

是に依れば約二五%の銅を有するものに於ては一、七七%の差を示す、即ち此場合急冷せられて鋼棒に附着したる部分に銅の量小なるを示せり、之れ本報告に示したる金型に急冷鑄造したる場合と同じ事なり、即ち兩者を比較するに金型鑄造の場合に凝固に際し先づ急冷せらるゝ部分は外周部にして、熔融合金に鋼棒を突き入れたる場合には中心部に同じ現象起るなり、即ち此の二つの場合共に急冷さるゝ程度激しき部分に銅の量小なり、是れに依り急激なる温度の勾配も亦逆析出の原因なる事を推察し得。

六 結 論

本實驗に依りて示されたる事實のみにては逆析出なる現象

に決定的に論及するの材料としては不充分なり、第四節に述べたる諸先輩の意見の他に尙種々と討議する人あり。斯くの如く諸説未だ纏まらず著者も亦共に本現象に關し何等其の本性を明にするが如き實驗を爲し得ざるを大いに遺憾とし、茲に諸先輩に事實を紹介し何等か決定的の御教示あらん事を希ふなり。

本實驗に依りて得たる事實の結論は次の如し。

- (1) 逆析出は急冷すればする程激しく起る、即ち温度の勾配大なる部分に多く起る。
- (2) 逆析出は大體合金の凝固區域と平行して起る。

(完)

金屬固溶體と金屬化合物に就て

田邊友次郎

目 次

- 一、緒 言
- 二、金屬の空間格子
- 三、固溶體の構造と其性質
- 四、化合物の構造並に中間固溶體
- 五、結 論

一、緒 言

我々の如く金屬の研究に従事して居るものには勿論金屬合

金の製造乃至は冶金に携つて居らるゝ方々にとつても亦金屬の固溶體並に化合物と云ふことは相當に興味も深く且つは必要な概念であらうと思はれるので次に之等の事に就て現今行はるゝ考を綜合して述べて見たいと思ふ。一體我々が有する合金の智識は最近數年の間に固溶體に關する新說によつて非常に深められた氣がする。元來學術界に於ては其進歩發達は先づ理論に初まり、實際問題之れに従ふを常とする。(勿論染色の如きは反對の様にも思はれるが)然るにやがて種々の實

驗の結果之れ迄行はれた説は拋棄され漸く新説が之れに代らんとする勢となる。固溶體の場合が丁度それで化合物に至つては未だ未だ其處迄には立ち到つて居らぬと思はれる。

二、金屬の空間格子

最初便利のために今迄知られた金屬の空間格子に就て總合的説明を加へることにする。カール、ベツケルが最近之れに關して簡潔に要領よく説いてゐるので彼の記述を拜借する。

(K. Becker Z.f. Metallkunde, 1923. Bd. 15, S. 303)

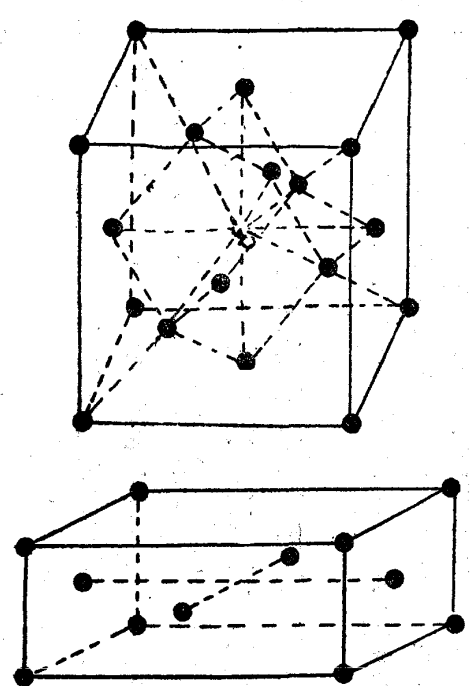
金屬は第八族を除いて各族類似の空間格子を有してゐる。第一表にこれ迄の結果を總括して示した。尙第二表は同質異體を有するものに就て示した。表中の空間格子の略字は次の如し。

f.c.c.=face-centered cubic, b.c.c.= body-centered cubic, f. tetr.= face-centered tetragonal, b. tetr.= body-centered tetragonal, h.c.p.= hexagonal-close-packed, rhomb.= rhombohedral, hex.= hexagonal, tet.= tetrahedral cubic.

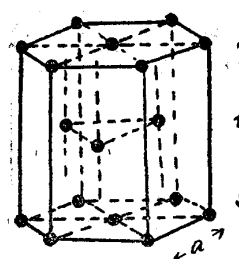
第 一 表

族 列	元 素	空 間 格 子	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d
I a	Li (1)	f.c.c.	3.50	3.02	0.533
	Na (2)	〃	4.30	3.72	0.541
	K (3)	〃	5.20	4.41	0.932
I b	Cu (4)	f.c.c.	3.61	2.55	8.89
	Ag (5)	〃	4.06	2.87	10.60
II a	Au (6)	〃	4.07	2.88	19.30
	Cu (7)	f.c.c.	5.59	3.95	1.525
	Be (8)	h.c.p.	2.283	4.47	2.283	1.827
II b	Mg (9)	〃	3.23	5.25	3.23	1.675
	Zn (10)	〃	2.670	4.966	2.670	7.04
III b	Ga (11)	〃	2.960	5.60	2.960	8.74
	Hg (12)	〃	3.84	7.24	3.84	14.15
	Al (13)	f.c.c.	4.07	2.88	2.66
	In (14)	f.tetr.	4.58	4.86	3.25	7.42
	Tl (15)	〃	4.75	5.40	3.37	11.02
	C (16)	tet. c.	3.52	1.53	3.57
	Ti (17)	h.c.p.	2.97	4.72	2.97	4.35
	Zr (18)	〃	3.23	5.14	3.23	3.23
	Ce (19)	f.c.c.	5.12	3.64	6.86
	Th (20)	〃	5.12	3.64	11.30
IV a	Si (21)	tet. c.	5.38	1.218	2.37
	Ge (22)	tet. c.	5.63	1.218	5.36
	Sn (23)	f.c.c.	6.46	2.80	5.75
	Pb (24)	〃	4.91	3.47	11.37
IV b	V (25)	b.c.c.	3.04	2.63	5.96
	Ta (26)	〃	6.2	2.833	17.09
V a	Sb (27)	rhomb.	6.2	2.95	6.60 (α=87°34')
	Bi (28)	〃	6.52	3.11	10.1 (α=86°55')
	Cr (29)	b.c.c.	3.895	2.508	7.07
	Mo (30)	〃	3.143	2.72	10.16
VI a	W (31)	〃	3.18	3.75	18.75
	U (32)	不明
VIII	Fe (33)	b.c.c.	2.87	2.48	7.75
	Co (34)	f.c.c.	3.554	2.514	8.66
	Ni (35)	〃	3.540	2.505	8.72
	Ru (36)	h.c.p.	2.686	4.27	2.640	12.56
	Rh (37)	f.c.c.	3.820	2.700	12.18
VIII	Pd (38)	〃	3.950	2.795	11.40
	Os (39)	h.c.p.	2.714	4.32	2.714	22.75
	Ir (40)	f.c.c.	3.805	2.690	23.15
VIII	Pt (41)	〃	3.930	2.780	21.23

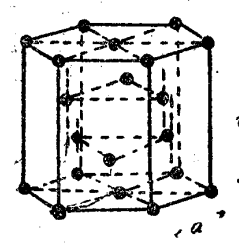
第一圖
tetragonal Cubic. (diamond)



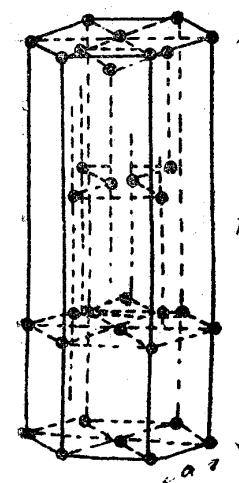
one type of body-centered tetragonal. (white tin)



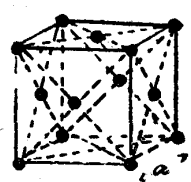
hexagonal Close-packed.



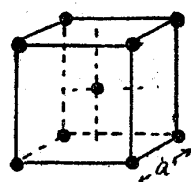
rhombohedral.



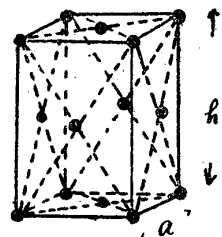
hexagonal.



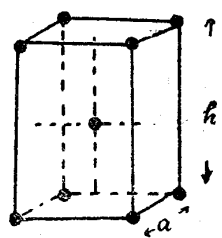
face-centered Cubic.



body-centered Cubic.



face-centered tetragonal.



body-centered tetragonal.

元 素	晶 格	a (Å)	c (Å)	d (Å)	b
Co. (42)	hex.	2.514	4.11	2.514	8.66
Ni (β) (43) = Ni (α)					
Fe (β) (44) = Fe (α)					
Fe (β) (45) = Fe (α)					
Fe (γ) (46)	f.c.c.	3.63	...	2.58	7.63
Sn (white) (47)	b.tetr.	5.84	3.16	...	7.20

Co (II) (48) hex. 3.65 5.96 3.65 6.65
 C (Graphite) (49) rhomb. 4.48 ... 1.45 2.12 (α=68°26')

a は單位體の縁の長さ(即ちパラメーターと稱するもの) h は正方晶及斜方晶の高さ、e は原子間の最短距離、d は空間格子から計算した比重である。空間格子の種類を第一圖に示した。之れ迄研究された三九の原素に就て見ると一五の面心立方晶、九の體心立方晶、九の六方晶、二の正方晶、二のダイヤモンド晶及二の斜方晶を得て居る。

セリウムは立方晶形と六方晶形の二種がある。後者が前者の同質異體かどうかは明でない。Ni(β)はハルによればNi(α)の同質異體で體心立方晶($a \parallel 1.760 \text{ \AA}$, $c \parallel 1.390 \text{ \AA}$, $d \parallel 9.07$)である。(Hull Phys. Rev., Vol.14. 1919. P.59)然るにウエーフェルによると α と β とは同一だとされてゐる。(第二表参照)

空間格子から計算した比重と實測の比重とは可成の相違がある。これは比重の測定には種々の第二義的の實驗誤差が入るからであると思はれる。ハルの方法によると先づ誤差は〇・五%と信ずべし理由があるのに普通の比重測定では先づ二%の誤差を見なくてはならぬ。

次に第一表、第二表の參考文書を掲げて置く。

- (1) Bijvoet & Karssen, Proc. Amst. Bd. 23, 1922, S. 1363.
- (2) Hull, Phys. Rev. 1917, p. 1061.
- (3) Keenan, Proc. Nat. Acad. Am. Bd. 8, 1922, S. 254.
- (4) Scherrer, Phys. Z. Bd. 19, 1918, S. 23.
- (5) Vegard, Intl. Mag. Vol. 31, 1916, p. 83.
- (6) " " " " Vol. 32, 1916, p. 65.
- (7) Hull, Phys. Rev. Vol. 17, 1921, p. 92.
- (8) Koehn, Phys. Rev. Vol. 20, 1922, p. 82.
- (9) Bohlin, Ann. Phys. Bd. 61, 1920, S. 421.
- (10) Hull, Phys. Rev. Vol. 17, 1921, p. 571.
- (11) " " " " Vol. 17, 1921, p. 571.
- (12) Alzon & Aminoff, Geol. Foren, Stockholm, 1922, S. 121.
- (13) Scherrer, Phys. Z. Bd. 19, 1918, S. 23.
- (14) Hull, Phys. Rev. Vol. 17, 1921, p. 571.
- (15) Becker u. Ebert, Z. f. Phys. Bd. 16, 1923, S. 165.
- (16) Debye u. Scherrer, Phys. Z. Bd. 18, 1917, S. 267.
- (17), (18), (19), (20) Hull, Phys. Rev. Vol. 18, 1921, p. 38

- (20) Bohlin, Ann. Phys. Bd. 61, 1920, S. 421.
- (21) Debye u. Scherrer, Phys. Z., Bd. 17, 1916, S. 267.
- (22) Hull, Phys. Rev., Vol. 29, 1922, p. 113.
- (23) Bijl u. Kolkmeijer: Proc. Amst. Bd. 21, 1919, S. 494. Mark, Polyani u. Schmidt, Nat. Vol. 11, 1923, p. 256.
- (24) Vegard, Phil. Mag., Vol. 32, 1916, p. 65.
- (25) Hull, Phys. Rev., Vol. 20, 1922, p. 113.
- (26) Becker & Ebert, Z. f. Phys., Bd. 16, 1923, S. 165.
- (27) James & Tunstall, Phil. Mag., Vol. 40, 1920, p. 233. Ogg, " " " " Vol. 42, 1921, p. 163.
- (28) Ogg, Phil. Mag., Vol. 42, 1921, p. 163. James, " " " " Vol. 42, 1921, p. 193.
- (29) (30) Hull, Phys. Rev., Vol. 17, 1921, p. 571.
- (31) Debye, Phys. Z., Bd. 18, 1917, S. 483.
- (32) Becker u. Ebert, Z. f. Phys., Bd. 16, 1923, S. 165.
- (33) Westgren u. Lindh, Z. Phys. Chem., Bd. 98, 1921, S. 181.
- (34) - (42) Hull, Phys. Rev., Vol. 12, 1921, p. 571.
- (43) Wover, Mitt. K. W. f. Eisenforschung, Bd. 3, 1922, S. 17.
- (44) - (46) Westgren u. Lindh, Z. Phys. Chem., Bd. 98, 1921, S. 181.
- (47) Bijl u. Kolkmeijer, Proc. Amst., Bd. 21, 1921, S. 494. Mark, Polyani & Schmidt, Nat., Vol. 11, 1923, p. 256.
- (48) Hull, Phys. Rev., Vol. 18, 1921, p. 38.
- (49) Debye u. Scherrer, Phys. Z. Bd. 18, 1917, S. 297.

之等の參考文書を通覽すれば明かなる如く金屬の空間格子の研究は悉く一九一六年以降で如何に斯學が發達して幾何も無しかを知ることが出來やう。

三、固溶體の構造と其性質

我々は鋼のオーステナイトは鐵と炭素との又七三眞鍮は銅と亜鉛との固溶體であると云ふが一體之れはどういふことを意味するの。一般的に云ふと或相 (phase) が他の一相に

變ずる際壓力或は溫度を變ずると其變化が進むに従つて原相の性質が變ずる場合があつて斯かる時は此の相を溶相 (solution) といふ。若し又斯る時に一定の性質を保つてゐるものがあれば之を純相 (pure phase) といふ。換言すれば溶相とは一般に種々の物質を混じて得らるゝ均一性のもので總べて其の性質は成分の濃度に依つて連續的に變ずるものと解される。(最近タンマンの研究によれば合金の固溶體は化學藥品に對して或一定の影響極限 Einwirkungs grenze を有して連續的には變らなす、この事は後に詳説する) 而して溶相が固體なる時に之れを固體 (solid solution) といふ、此の考へは一八九〇年フアントホフに依つて初めて唱へられたのである固體に非結晶質と結晶質との區別がある様に固溶體にも亦二種の區別がある。硅酸と種々の硅酸鹽類との溶相である硝子は非結晶質の固溶體だし金屬合金は一般に結晶質の固溶體である。併し固體は凡て結晶體或は結晶質であつて非結晶質の物質は假令固體の如く硬くても固體と見做さずに粘性の極めて大なる液體と考ふれば硝子の如きは極めて粘性の強い液體で分子相互の位置は雜然としてゐる。然るに固體の原子は悉く其結晶形に相當する空間格子 (space lattice) に沿ふて排列せられ整然とした秩序を有してゐる。斯かる考へからすれば固溶體にも一種しかない譯である。一般に金屬固溶體は平衡状態にある時は組成が均一で即ち溶媒及溶質兩金屬が總べての結晶中に同一割合に存在してゐる結晶の聚合體と云ふ事が出来る。

次に固溶體の物理化學的見解に就て一言する。フアントホフ (Z. Pavs. Chem., Bd. 5, S. 322, 1890) が初めて固溶體の

説を提出した時彼は稀薄なる固溶體には稀薄溶液の定律を適用し得ることを唱へた。根據とする所は固溶體も稀薄な時は容積と熱量との變化は先づないと考へて宜いから假令直接滲透壓が認められずとも宜いと云ふにある。併し乍ら分子或は原子が溶液とは異つて整然と排列されてゐる場合には稀薄溶液の定律は其儘適用は出来ないといつてゐるキユースターの如きもある。滲透壓に關係ある擴散の現象は金屬合金にはよく認められる。

固體溶媒に溶質を溶解する時でも認められる筈である蒸氣分壓の減少、濃度による蒸氣壓の變化等も固體鹽類の固溶體に於ては不完全乍ら認められてゐる。又鹽類の固溶體に於ては電氣解離も行はれるらしい。併し合金に於ては全然否定されてゐる。要之現今の物理化學が固體間の反應其他に對し殆んど解決を與へ難いと同様に固溶體に就ても多くを云ふべく發達はしてゐない。

金屬固溶體の性質をよく知るにどうしても内部構造をX線分析によつて知る外はない。最近に至つて固溶體の事が曲りなりにも多少とも知れるに至つたのは全くX線分析の御蔭である。

例へば α 真鍮をX線分析して見ると得られたパターンは一種で銅と等しい面心立方格子である (Andrews, Phys. Rev., 1921. Vol. 18, p. 245, Bain. Chem. & Met. Eng., 1922. Vol. 28, p. 21) そして少しも亞鉛の六方晶形格子を表はさなす。換言すると銅の原子のあるものが亞鉛の原子によつて置き換へられてゐる。若し α 真鍮の結晶格子が銅と等しい大いさを持つてゐるとしたならば亞鉛原子は銅原子より僅か乍らも重

いから、眞鍮の比重は銅よりも大でなければならぬ。然るに實際は比重は軽くて結晶格子の大きさは亜鉛の量の増加に従つて増してゐる。結晶格子の測定値と銅及亜鉛の原子の重量から計算した比重即ち亜鉛原子の置換 (substitution) を假定した比重と實測した比重とはよく一致する。

即ち固溶體は一般に溶媒たる結晶格子を有して居て溶質の原子は溶媒の原子を置換してゐる。この事は Vegard, Bain, Kirchner, Owen, 等によつて種々の固溶體を作る合金に就いて實證された事であつて一般的には正しいと見なければならぬ。

然し乍らこの單一な置換 (simple substitution) だけで説明出来ぬ場合がある之は Bain, Rosenhain 等に依つて既に暗示されてゐたが最近ウェストグレンが實際の場合に就いて證明した。(Westgren anh Phraguren, Nature, 1924, Vol. 113, p. 122; J. Inst. Met., 1924, Advance Copy)

彼等はデバイシエラーの方法で precision camera を用ひて行つたのである。その結果に依ると鋼のオーステナイトは從前の考への如く鐵原子の炭素原子に依る單一置換から出來てはゐない。炭素の空間格子中の位置は不明ではあるけれど兎に角單一置換から出來てはゐない。オーステナイトの炭素含有量の如何に依つて鐵に相當するパターン上の線の位置に相違がある。之れに類似の事は又アルミ青銅の固溶體即ち一六—二五%アルミニウムに就ても云ひ得る。之等は複雑置換 (Complex substitution) とも稱するべきものである。單一置換は溶質と溶媒の原子の比溶量に差が多い程行はれ難いと想像されるので前記炭素の外燐の如きも鐵とは單一置換に

よる固溶體は作り得られまいと思はれる。尙 Norbury の研究 (Engineering, Vol. CXII, No. 3030, p. 627, 1923) によると銅に於ける硅素、鉛に於けるナトリウムの如き化學的親和力の強いものは溶質原子は恐らくは單一置換に依らずして溶媒とは異つた空間格子を有する化合物の分子の形狀で固溶體中に存在するであらうと。斯る考へは恐らくは相當に反對されるであらうけれど、さりとて今の状態にては無稽の言説として一概に斥ける事も出来まいと思はれる。

鋼のマルテンサイトは鐵と炭素との固溶體であるとして (Westgren, J. Iron & Steel Inst., No. 1, 1921, No. 1, 1922; Jeffries & Archer Chem. & Met. Eng. Vol. 24, 1921, p. 1057)

併し乍ら前記のオーステナイトの例に見る如く其炭素の状態は果して如何單一置換にあらざるは勿論、進んでセメント状のコロイド微粒子となつて存在してゐるやも計り難い。従つてマルテンサイトを鐵と炭素との獨立したる相なりとするには至大の疑問を挾むものである。従つて又議論紛紛今に至つて決せざる鋼の焼入論に就いても本多先生の有名なステツプド、トランスフォーメーション論には他の根據を外にしても俄かに同じ難い様に思はれる。

本文を草し終つてケミカル、アブストラクト二月二十日號を見るとゾーニングの研究が出てゐる。(Zorning, Army Ordnance, 4, 1923, p. 77) 彼の一・一%炭素鋼のX線研究の結果によれば『(一)マルテンサイトは鐵及び鐵の混合よりなり鐵の含有割合はマルテンサイト組織がトルースタイトに近づくと従つて減ずる。即ち鐵の量は増加する。(二)トルース

タイトは α 鐵のみよりなる。(三)ソルバイトに至ては α 鐵と微細なるセメントタイト粒との混合よりなる。(四)パーライト及セメントタイトよりなるよく軟化した鋼は α 鐵とセメントタイトよりなる。(五) γ 鐵の空間格子は γ 鐵が幾分存在してゐる限り餘り歪を受けない様に思はれる。併しマルテンサイト中には α 鐵は多分何程か歪みを受けてゐるらしい。そしてこの歪は組織がソルバイトに近づくにつれて減少する』と。望ましきは更に精密なるマルテンサイト組織の研究である。

次に缺漏部のない即ち全系に亘る完全なる固溶體は同種類の間格子を持つてゐるものに限つてつくりやすい。併し乍ら空間格子が同種類であつても必ずつくとは限らない(銀と銅の如き)従來缺漏部のない固溶體を作ると全相學的に云はれてゐたニッケル(面心立方)とクロリウム(體心立方)の合金はクロムの含量六五乃至九三%の間は兩結晶形の混合であることがベトンの實驗で明かとなつた、眞實の意味の即ち金相學的にもX線的にも完全なイソモルフィスムのものには銅—ニッケル、銅—金、銀—金の如き少數で他の金相學的にはイソモルフィスムである。鐵—コバルト、鐵—マンガ、コバルト—クロム、銅—マンガ、マンガ—ニッケルの如きはX線的には完全なる缺漏部なき固溶體ではない。

於是筆者は Guentler の次の言葉を思ひ出す。(Guentler Metallographie) 彼は曰く『全然結晶形の等しきものをイソゴニスムス (Isogonismus) と云ひ固溶體を作る能力あるものをシンモルフィスムス (Symorphismus) と云ふ。そしてこの兩者を兼ね備へてゐる中初めて眞の意味のイソモルフィスム

ムス (Isomorphismus) と云ふ』と。斯るタームの使用の可否は暫く措くも約百年前ミツチエルニヒによつて提唱された同品の定律に源を發する之等のタームが初めて意味をなすのを見るのは興味深いと思ふ。

二元系合金の全く安全に溶解し合ふ固溶體の比重は兩金屬の比重から計算したるものに近いものを得るのを原則とする様である。例へば銅—金系に於けるが如し。

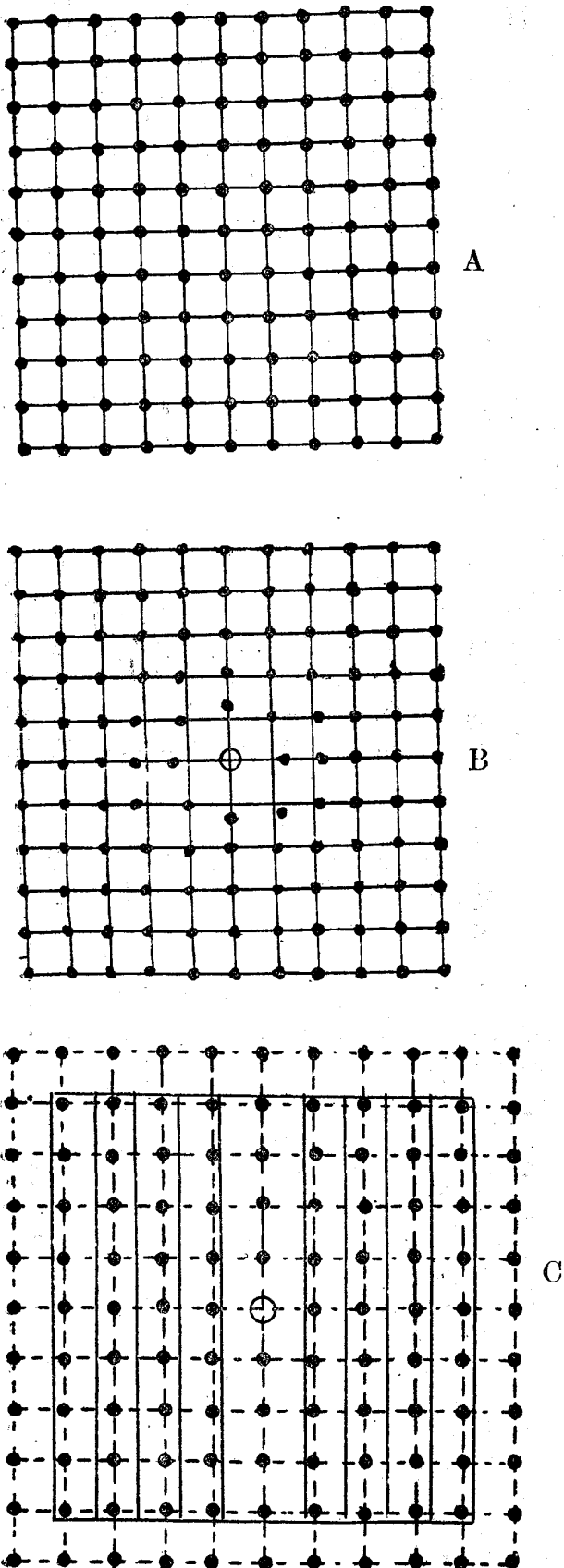
銅と亞鉛、錫及アルミニウムの固溶體即ち α 固溶體の比重の實測値は混合律に依つて計算したものよりも大である。そしてX線による計算値は實測値によく一致する。眞鍮の場合の實測値と計算値とを掲ぐれば次の如し。

第 三 表

銅 %	比 重 實測値(當所在藤氏)	計算値
94.91	8.8585	8.82
89.86	8.7983	8.72
84.97	8.7329	8.62
79.92	8.6623	8.52
74.35	8.5922	8.42
69.55	8.5269	8.33
67.73	8.4989	8.29
63.86	8.4215	8.28
61.92	8.4127	8.23

即ち α 眞鍮の空間格子は銅よりも比容積の大なる亞鉛を含むがために銅の空間格子よりも膨脹したと思はれる。 α 青銅 α アルミ青銅の場合も同様である。併し空間格子の大きさの増加は原子の容積の計算によるものよりも少い。即ち亞鉛三〇%原子を含む眞鍮は計算によると八・八七%だけ増加せなけ

第二圖



金屬固溶體と金屬化合物に就て

ればならないのに六・八%しかない。又五原子%錫では九・三%の四・六%、又一八・八%アルミでは七・五%の二・八%しか増加しない。(ヘーンの研究による)之れを以つて見ると異種の原子間にはある牽引力を有する事を知るのである。以上の例は何れも溶媒原子よりも容積の大なる溶質原子が加はる場合である。然らば斯る場合に計算値以上に格子の膨脹を來たさないならば容積の小なる場合には計算値以下の收縮を來すかと云ふに必ずしもさうではない。例へば銀—亜鉛の如きはその收縮は計算以上である。よくは分らないけれど固體溶解度に制限のある以上の如き場合には固溶體は計算より以上に格子は收縮するもの様である。

ローゼンヘーンの假定 (Rosenhain, Chem. & Met. Eng., Vol. 25, 1921, p. 243; Nature, No. 2823, Vol. 112, p. 832, 1923; J. Inst. Met., 1923, No. 2) によると固溶體をつくる時に

は必ず空間格子に或る種の歪みを起すものである。そしてこの歪みの性質は溶媒及溶質の原子によるもので膨脹の時もあれば收縮の時もある。そして重に局部的の時もあり、一般的事もある。溶質原子が溶媒原子よりも大なる時膨脹的歪みを起した場合の有様を圖示すると次の如くなる。第二圖(A)は立方格子のプリンシパルプレーン上の原子の配列、これが靱性強い格子であるとする。第二圖(B)の如くなり、脆いもの中では第二圖(C)の如くなる。更にローゼンヘーンはこの歪みに一定の極限があるとする。以上の假定は未だX線の證明はないけれ共大體に於てありさうに思はれる。ゼフリース (Jeffries, Chem. & Met. Eng., 1923, p. 923) は脆い金屬と靱い金屬との歪みの差があるのはどうもうけとり兼ねる。靱性は永久的變形の後に現はるべきものであるからと云つてゐる。

ローゼンヘーンは以上の假定を以て固溶體に於ける溶融點の間隔の存在を巧みに説明してゐる。即ち曰く『純粹なる金屬の歪みのない格子は熱によつて膨脹し遂に制限的格子の長さとなつて溶融する。然るに固溶體の場合には歪みがあるから、制限値以上に膨脹してゐる部分即ち溶質原子に富んでゐる部分が先づ溶融し富んでない部分が最後に溶融する。之れ溶融間隔のある所以であつて溶質原子が格子を膨脹する場合即ち眞鍮の如きは溶融點は亞鉛の添加につれて低下し反對に收縮する時は、銀—パラジウム、銅—ニッケルの如く溶融點の上昇を來す』と。

ローゼンヘーンは尙この歪みの假定を以てある溶媒に及ぶある溶質の硬度上の影響と溶媒が溶質をとかし得る程度との關係を説明してゐる。即ち『溶質度は空間格子の歪みの程度によるもので歪みの程度の大なる程溶解度は少く硬度は近似的に溶解度に逆比例する。従つて飽和してある溶媒の固溶體の物理的性質は溶質の如何を不問互に等しかるべき筈である。併し乍ら充分の平衡に達するのが困難であるがために實際は等しい値を示さない』と。併し乍ら斯る事が一般的に云ひ得るや否やは頗る疑問であるが銅及アルミを元とした二元素合金の飽和固溶體に近いものの機械的性質を第四表に示した。銅合金の當所の松田博士のデータ、アルミ合金は筆者の實驗値である。

第四表

合金	溶質の%	最高張力 (T/C)	伸張率% (T=27°)	硬度 (ブリーネル)	摘要 (硬化温度)
Cu-Fe	3.15	21.7	27	71	300°C
	2.32	20.8	30	71	

Cu-Sn	13.11	30.2	67	80	700°C
	12.07	28.5	63	80	
Cu-Al	92.26(Cu%)	31.2	58	74	700°C
	91.10(Cu)	31.1	60	73	
Cu-Zn	67.70(Cu)	21.1	61	50	700°C
	65.40(Cu)	21.1	65	53	
Al-Cu	1.97	10.53	26.5	35.63	350°C
	17.46	18.37	22.5	73.5	
Al-Zn	20.02	20.47	22.8	82.0	350°C
	1.23	7.81	35.0	—	
Al-Si					300°C

ゼフリースは固溶體の硬度の増加の原因を異種原子間の牽引力及溶質及溶媒の原子容積の差に基づく滑走面の粗になるために起る滑走に對する抵抗によるとなしてゐる。(Jeffries, Chem. & Met. Eng., 1921, Vol. 24, p. 1057)

最近ノーベリー(前掲)は二元素銅合金の硬度と比重を測定して次の如き結論に達してゐる。

『固溶體が溶質の單一置換によつて出來てゐる場合は硬度の増加は一般に溶質と溶媒との原子容積の差に比例する。併し銅—硅素、鉛—ナトリウムの如く互に親和力が強くして化合物の分子の形状で固溶體をつくつてゐるものは上記一般則は適合し難い。』彼は銅とアルミ、亞鉛シリコンマンガ、ニッケル、銀、錫等の合金を作り之等の平均原子量を含有量と個々の金屬の原子量から計算し之れを實測値で割つて平均原子容積を見出した。そして銅の原子容積と合金のそれとの差を銅と合金の硬度の差に對してとつて見ると大略直線となる。以上の事をゲーヘルの行つた鉛合金にも試みたのである。

以上述べた様に重にX線的研究によつて固溶體の構造が可成り明かになつた。然るに之等と相並んでタンマンは有名な影響極限 (Einwirkungs grenze) の説を提唱して、固溶體の化學的並に電氣化學的性質からその原子の空間格子中に於ける位置を説明したのである。(G. Tammann, Z.f. anorg. u. allg. Chem., Bd, 1071, 919; "Die chemische u. galvanische Eigenschaften von Mischkristallreihen u. ihre Atomverteilung", 1919, 及氏の金相學の第二版及第三版にもあり)

彼は上記單行本の序に述べて曰く『ミツチエルリヒのインモルフィスムスの定律の提唱後あだかも百年今日この書を發行し得て欣幸に堪へない。從來固溶體の組織と物理的諸性質との關係は只連續的に變ずるに過ぎないで内部構造の如何を説くことは出来なかつた。然るに化學的性質の研究によつて内部構造を多少ともに云々することが出来るのである。丁度有機炭素化合物の構造が物理的性質の探究のみでは聊かも得る所がなかつたのに化學的にそれ等を分解、置換して見てその構造が明になつたのに比すべきではないか』と。如何にも彼の説は卓見でX線の研究の結果に類似してゐるのである。彼は銅—金、銀—金、等の固溶體の化學的及電氣化學的性質を測定して之等の諸性質と組成との曲線を引いて見ると合金の種類及藥品の種類等によつて差はあるけれど必ずモルの組成に於て不連續點を見出した。これより端緒を得てプロバビリテイの法則を應用して兩種原子の空間格子の位置をインタペレートした。斯る影響極限は融液から急に冷却した固溶體或は電氣分解によつて得たもの等の様によく平衡に達しないで原子の位置が亂雜に流れてゐる場合或は温度が高くし

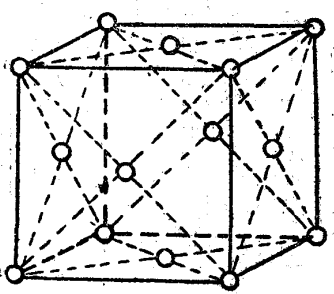
て原子の運動が自由で所謂 Platzwechsel-place interchangeがある時には起らない。反之合金が充分の軟化を経て平衡に達し所謂 Normale Atomverteilung (ノルマルな原子配列) でありプラツウエクセルがない時にはより陰極的な原子の守護作用 Schutzwirkung のために上記の如き極限を示すものである。種々の固溶體に就て抵抗極限を示せば次の如し。

第 五 表

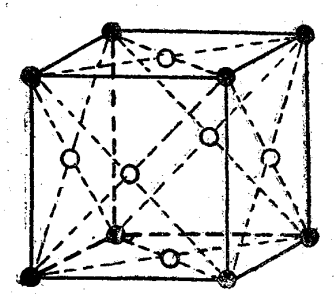
Ag-An	2/8	4/8	Mol An.
Cu-An	1/8	2/8	Mol An.
Fe-V	4/8	4/8	Mol V
Fe-Si	2/8		Mol Si
Mn-Ag		6/8	Mol Ag
Mg-Ag		7/8	Mol Ag
Zn-Ag	2/8		Mol Ag
Zn-An		4/8	Mol An
Pt-An		4/8	Mol Pt
Pt-Ag		4/8	Mol Pt
Pd-Cu		4/8	Mol Pd

ベーンはX線的研究によつて銅—金固溶體の空間格子を掲げてゐるが全くタンマンのノルマル配列である。(第三圖参照)

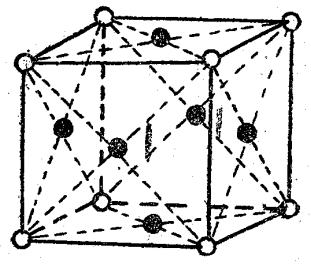
第 三 圖



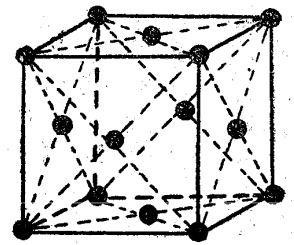
100% An.



75% An.
25% Cu.



25% An.
75% Cu.

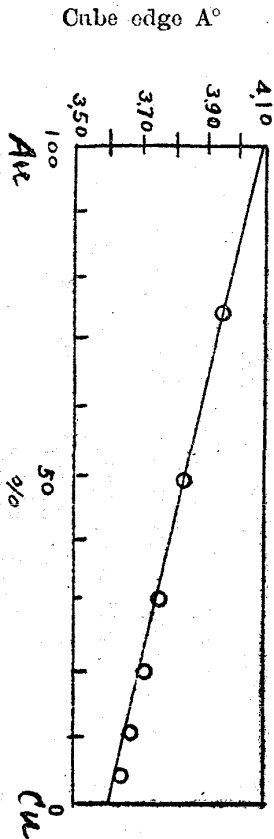


100% Cu.

ベツケルは曰くタンマンの考ふる如きスタチックの原子配列を有する固溶體に就いてX線の研究によつて云ひ得ることは同種の空間格子を有するものにあつては格子の恆數は比重或は原子容積等の如く兩原子の含有量の殆んど直線的函數であると云ふ事である。之は既にヘガードが $Kel-KB_2$, K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl-NH_4Br の諸系に就て實證し (Vegard. Z.f. Physik, Bd.5, 1921, S.17) キルヒナーが銅—金系に就て實證した。(Kirchner, Ann. Phys., Bd. 6), 1922, S.59)

第四圖

(第四圖参照)



次に固溶體の電氣傳導度に就て述べる

固溶體の電氣抵抗は一般に純金屬よりも大でしかも溫度係數が一般に小なるを常とするのでレジスタンスアロイとして

工業上重要なものである缺漏部のない固溶體では電氣傳導度と組成との關係は一般にU形で表され硬度組成曲線の丁度反對であること等は古くから知られた事實である。けれども固溶體の電氣傳導度の理論的方面は決して明かではない。これは金屬の傳導度其ものに就いても理論的には甲論乙駁で一向に分つてゐない現狀であるから無理もないと思はれる。(K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen, 1922 を見よ)

古くは一八六一—六四年に Mathiessen が二元系元金に關して次の如き一般的定律を出してゐる。

$$\frac{p_m}{p} = \frac{P_m}{P}$$

こゝに p_m は混合律によつて計算したる合金の傳導度、 p は其實測値、 P_m は混合律によつて計算した溫度係數、 P は實測の溫度計數である。

Liebenow (1897) によつても同様の事が論ぜられてゐる。之等は實驗的に多數の合金に實證されてゐる。只溫度係數が負數の時にはあてはまらない。Guerlier は之れに關して研究し大體に於て前の定律が妥當で溶解度に制限のある固溶體に就ても (例へば鐵—金) あてはまることを實驗してゐる。(Guerlier Z. f. anorg. Chem., Bd.51 S.397, 1906; Pd.54. S. 56. 1907; Z.f. Phys. Chem., Bd. 104, S. 397, 1923)

固溶體の電氣抵抗は一般に次の式で表はされる。即ち

$$R_A = R_M + \Delta R \dots \dots \dots (1)$$

こゝに R_A は實測の R_M は混合律によつて計算せるもので R は固溶體なるが故に生ぜる抵抗である。 ΔR をグエートラーは次の如しとした。

$$\Delta R = KC(1-C) \dots \dots \dots (2)$$

Cは一つの成分の組成、Kは當該系に就いての恒數である。
(1) 式は次の如くなる。

$$\frac{\Delta R_A}{\Delta t} = \frac{dR_A}{dt}, \quad \frac{d^2 R}{dt^2} = 0 \dots \dots (3)$$

即ちマチーセンの式である。尙 ΔR は温度には無關係であることが分る。之等のことに關しても色々と説明してあるが何れも完全とは云ひ難い。

次にブリツヂマンの gap theory による説明を述べる。金屬の傳導度は兎に角自由電子が通過するために起ると解されるのであるが彼 (Bridgman, Phys. Rev., 1921, Vol. 17, p. 16) によると電子が傳導體の原子の内部を通過するときには少しも抵抗を受けない。電氣抵抗はすべて電子が原子から原子へと移る際に起るものである。従つて純金屬が絶對零度附近で抵抗が零となるのは原子と原子とがよく接觸するためである。然るに固溶體では異種の原子が存在するために必ずやこゝに歪が起つて隣同志の原子間がピツタリとしない、こゝに所謂間隙 (gap) が生じこのために固溶體の電氣抵抗は混合律によるものよりも増大する。又溫度係數が小なのは元々原子と原子との間に不完全な接觸部があるのだから溫度が變じやうとも餘りこれには關係しないためであると。ローゼンヘーの説明も要するに之れに似たもので矢張り格子の歪に原因を置いてゐる。

四、化合物の構造並に中間固溶體

デッシ (Desch, Intermetallie Compounds, 1914) の記載によれば金屬化合物が初めて學界に問題となつたのは Rudberg

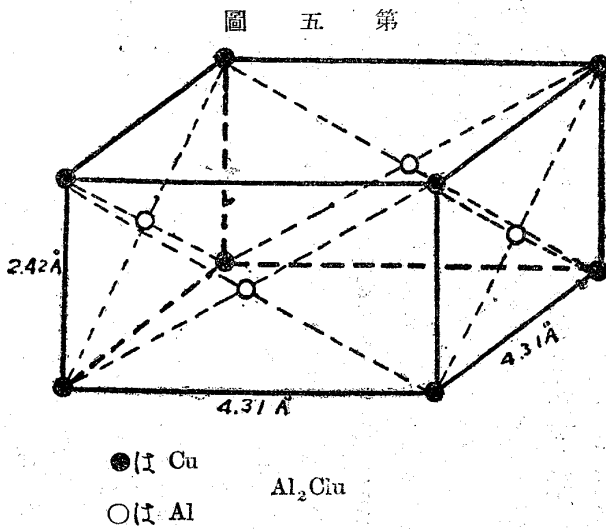
が一八三〇年今日で云ふ共晶を誤まつて化合物となしたに初まり漸次研究されて化學的操作によつて分離せんとしたが不成功に終り金相學の發達に伴つて狀態圖が完備するに至つて狀態圖上の極大融點並に性質組成曲線上の顯著な不連續性を示す點でしかもダルトンのマルティプロポーションの法則を充す組成のものを以て一般に化合物なりと見做すに至つた。現今に於ては斯くの如くにして化合物なりと見做されてゐるものが約三百はあらうと思はれる。

其構造を云々するに至つたのは最近數年前に過ぎない。イン (Bain, Chem. & Met. Eng., Vol. 28, p. 21 & 63, 1923) の研究による『CuZnは面心立方格子を有しCu₂SnはHexagonal-close-packed lattice である。一般に化合物は成分金屬よりもシンメトリの度が低く従つてスリップ及トランスレーション、プレインをつくる能力が少くために脆性が強いのでCuZnの加きは其の例外なり』と。然るにベツケル等 (Becker u. Ebert, Z. Phys. f. Bd. 16, S. 165 1923) の研究によるとシンメトリの大小と化合物たることとは必然的關係はないらしい。ベツケルによるとCu₂Zn₃Mg₄Al₃は亞鉛、マグネシウム共に六立晶だのに面心立方格子を有しCu₂Al₃CuAl₁は成分金屬が面心立方なのに多分テトラゴナル或はヘキサゴナルである。NiAlはCsJ形の最も簡單な立方格子でCu₂Al₁Ni₂Wの如く一般に化合物と思はれたものは多分固溶體であるらしいと。

ローゼンヘーンはオウエン及びプレストン (Owen & Preston) によつて定められたAl₂Cuの構造より言及して一般に化合物に於ては其の或成分の原子間の距離はそれが單獨にあ

48
 る場合の距離よりも著しく接近せしめられてゐる。そして又固溶體に於けるが如く任意に或溶媒子を溶質原子を以て置換することは出来ないらしいと云つてゐる。オウエンに依つて定められた Al_2Cu の構造は第五圖に示す如きものである。併し最近ウエストグレンの研究によると中々こんな簡單なものではなくて Axial ratio 0.805 の Tetragonal でエレメンタリー、プリズムは體心で Al_2Cu の四分子を含むと云ふ。(J. Inst. Met., 1924, Advance Copy)

尙同研究によれば Al_2Cu は丁度この組成より以上に銅を含んでも或はアルミを含んでもパラメーターには變化はない。



金屬化合物は一般に固溶體を作る時化合物それ自身としては入らない様にこれ迄は考へられてゐる、即ち單一置換の方則から行けば然るべきであらう。併し乍ら既述の如く複雑な置換も研究されてゐるのであるからこの點は今後の研究を俟つべきで何とも斷

言は出来ない。
 次に金相學上極めて重大な問題である所謂中間固溶體と稱さるべきものに就いて述べたい。

ある A B 二種の液體があるとする。A 中に B は b% とけ B 中に A は a% とけるとする。そしてならば A B 間に或る種の化學變化を起して化合物等を生じない以上 a% b% の中間に於て完全にとけ合ふ層の出来る理由はなく事實に於ても亦斯る事は見出されてゐない。然るに金屬間にはこの種のことをガラにあるので例を掲ぐるまでもないが例へば眞鍮、アルミ青銅、青銅、アルミ亜鉛等の β の如きである。之迄はこれ等は何れも化合物があつてこれが兩成分にとけ合つて斯る固溶體を作つてゐるのであると考へられてゐた。然るに前述のシングユーラーポイントの存在してゐない場合も澤山あつて斯る時には説明の仕様がなく要するに「かゝるもの」として取扱はれてゐた。否今でも取扱はれてゐる、然るにクルナコー(Kurnakow)は重に顯微鏡的試験並に電氣抵抗の測定によつて斯る中間固溶體中に化合物を示すべき所謂ダルトン點(Dalton'sche Punkt)のないものがあることを實證しこれに可變組成化合物 (Verbindungen veränderlicher Zusammensetzung oder Bertholide) なる名稱を附してゐる。これ迄彼によつて實驗されてゐるものは Ti-Bi 系の γ (Z.f. Anorg. Chem., Bd. 83, 1913) Fe-Si 系の Lebeauit (Z.f. Anorg. u. allg. Chem., Bd. 123, 1922) Al-Fe の α (Ditto, Bd. 125, 1922) 等や Cu-Zn の β 等も然るべしと云つてゐる。

デッシの如きは電氣抵抗を測定せる試料の不完全なるによるものなるべしと云つてゐるけれども然し簡單には片づけられない問題であると思ふ。一八〇一—一八〇八年に亘つて佛國の有名な化學者 Proust と Berthollet の間に化合物は果して一定不變の組成を有すべきものなりや否やに就いて議論が上

下されこれを否とする後者の敗北に歸して有名なるダルトンの定律が發表されて以て現今に至り、爾來化合物の發見されたもの三〇〇、〇〇以上の上つてゐる。

然るにこゝに述べてゐる中間固溶體に至つては果してタルナコーの説明の如きが正しいのか否か即ちベルトレイの説も穴勝棄つべきものでないのかどうかは中々決せらるべきでなく只々X線の研究を俟つて知るべきである。

最近石原氏（金屬の研究第壹卷第參號一九二四年）がアルミ亞鉛系の β に就いてX線的研究（ラスウエパターン）をなし β と常溫に於ける $\alpha + \gamma$ との區別がつき兼ねる事を報告してゐられる。

又ウエストグレン（J. Inst. Met., 1924, Advance Copy）はアルミ青銅の β に就いて研究した。これによると β は溶融點直下では兎に角均一な相である。併し乍らこれを健淬したものは高溫度に於けるものとは異つた構造を與へ α 、 δ 以外第三相の存在を暗示してゐるかに見える。ローゼンヘーンは眞鍮の β 、 γ の如きは何れも化合物を元としてゐるものではなくて云ひ得べくんば銅の Allotrope lattice を元としてゐるのではなからうかと云つてゐる。即ち銅の空間格子が最早やある量以上の亞鉛原子を取入れる事が不可能になつて次のある格子に變じ更にある量の亞鉛を含有する様になる。これも相當理由ある解釋ではあるが確たる證明はない。

五、結 論

以上で表題の概念について大體に説いたと思ふが要之現今の我等の智識では金屬の固溶體及化合物に就いて知る所は餘り多くはない。従つて固溶體と化合物の區別も只大體に過ぎ

ないので劃然と區別することは不可能である。X光線分析其他の方法が更に進歩して固溶體及化合物の構造が判然としたならば現在の合金狀態圖は驚くべき改變をして合金の物理的化學的の性質の不明な點も明かとなる相違ない。

（大正十三年四月九日住友合資會社伸銅所研究課に於て稿）