

特殊硬アルミニウム合金の研究とアル ミニウム合金の反淬硬化理論に就て

田邊友次郎

I. 緒 言

著者は前報文「アルミニウム亜鉛系合金の研究」(鐵と鋼、第九年第九號、大正12年; J. Inst. Met., No. 2, 1924) に於て時効硬化理論に就て論ずる處あつたが頃日特殊硬アルミニウム合金の製造に就て實驗研究をなすに當り再び此の種の研究を試みたるものを總括して本論文を得たのである。之は大正13年7月既に完結してゐたのであるが事故のため發表が遅延して今日に至つたものである。

II. 特殊硬アルミニウム合金の研究

近時アルミニウム輕合金の進歩發達の著しいものがあるのは人の皆よく知る處であるが就中優秀なものとしては何と云つてもデュラルミンに止めをさす。併しデュラルミンは相當に高價であるから比較的安くして併かも物理的化學的並に機械的性質のさまで劣らないものを得ることが出来ればデュラルミンの代用として又はデュラルミン程の優秀なものを必要としない場合に用ふれば一舉兩得であらう。この希望に對してある點迄満足の結果を與ふるらしく思はれるのは最近發賣された獨逸のアルデュール (Aldur) である。これは同國の特許であつて一名を特殊硬アルミニウム (Spezial Hart-Aluminium) と稱されミュンヘンの Leichtmetall Studien und Verwertungs-Gesellschaft から發賣されてゐる。

(1) 特殊硬アルミニウム合金の性質

製造業者の云ふところに従ふとアルデュールは第一表に示す様な種類と性質とを有してゐる。

第 一 表

種 類	最高緊張力 kg/mm ²	伸 長 率 ($e=11.3\sqrt{f}$)%	種 類	最高緊張力 kg/mm ²	伸 長 率 ($l=11.3\sqrt{f}$)%
533 A (軟)	16-22	27-20	570 D	38-41	20-14
533 A (硬)	18-32	7-4	570 E	45-50	5.5-3.5
533 B	22-27	25-15	533 L	27-30	—
533 D	25-31	15-10	比 重(20°C) :	533印	2.70
533 E	30-40	6-3.5		570印	2.70
570 B	29-32	30-25	比電氣抵抗 :	$3.0-3.5 \times 10^{-6}$ オーム	

當研究課絹川技師の獨逸製品に就て行はれた試験報告を見ると次の様である。

第二表

試料	成分%	状態	最高緊張力 kg/mm ²	伸長率% (50m/m)	ブリネル硬度	比重
533 D	Si = 0.80 Mg = 0.41 Fe = 0.41	其儘	30	11	83	2.73
		400°C 軟化	13	29	24.5	
(比電氣抵抗は其儘で 3.28×10^{-6} オームである。)						
570 D	Si = 0.96 Mg = 0.41 Fe = 0.37	其儘	37.8	8.6	107	2.71
		400°C 軟化	11.6	23	25	

尙 Heyn (Z. f. Metallkunde, 1922, Bd. 14, S. 465) が研究したアルデュール試料の性質は第三表の如くである。

第三表

試料	成分%	状態	弾性限(0.2%) kg/mm ²	最高緊張力 kg/mm ² ($e=11.3\sqrt{f}$)	伸長率%	断面収縮率 %	ブリネル硬度 (10mm.100kg)
板 (2,25mm)	Si = 0.69 Fe = 0.44 Mg = 0.42	其儘	25.1	28.4	12.7	32	—
		255°C 軟化	4.4	11.3	21.1	60	—
丸棒 (13mm)	Si = 0.75 Fe = 0.44 Mg = 0.49	其儘	25.0	30.0	14.1	31	—
		其儘	26.6	29.7	9.0	—	77.9
丸棒 (30mm)	Si = 0.74 Fe = 0.43 Mg = 0.46 Cu = 0.03	其儘	3.8	9.9	25.3	—	25.1
		350°C 軟化	3.8	9.9	25.3	—	25.1

第二表及第三表に見るが如くアルデュールなる合金は工業用アルミニウムに約0.5%のマグネシウムを添加した組成で相當に強大な緊張力及硬度を有してゐることが分る。斯る緊張力硬度は前記の如き成分の合金を以てしては單なる冷質壓延又は單なる健淬時効のみでは決して得られないことは著者が二元系工業用アルミニウム合金の研究(未發表)より見て疑ふの餘地はない。アルデュールの特許によれば(1) 本法は鑄造し軟化したる金屬及合金の硬度緊張力並に工具を以てする加工の容易さを増大せしむるために緊張力及硬度の減少を來たさざる溫度以下にて空氣中又は空氣を遮斷して當該金屬及合金の硬度の増加を來たす迄加熱するものとす。(2) 前條の處理をアルミニウム及アルミニウムを主成分とする合金に適用するにはその加熱溫度を160°C以下とし此の溫度に數時間乃至數日間加熱して所期の硬度に達せしむ。

と云ふにある。(最近 Hallmann (Z. f. Metallkunde, 1924, Bd. 16, S. 433-435) の記述によれば160°Cに於ける反淬硬化による旨を明記してゐる。)

Heyn は冷質加工した又軟化したマグネシウムを含む二三の合金に就て特許にある様に低温軟化を行つたがアルデュールの如き強大な硬度を附與することが出來ず反之デュラルミンに於ける様に健淬

時効の後に更に冷質加工を行ふ時は大略所期の目的を達する旨を報告してゐる。又 Guertler (Z.f. Metallkunde 1923, Bd. 15, S. 288) は健淬時効の後に 160°C で長期の反淬を行へば硬度が非常に健淬することを述べてゐる。

Al-Mg, Al-Cu 並にデュラルミン系合金が反淬硬化するの事實は既によく知れてはゐるが其の理論的説明に至つては未だ充分なものがないと思ふ。依つて著者はアルデュール系軽合金を組織的に研究して其の最も有利なる製造法を發見し併せて反淬硬化現象の理論的研究を企圖し大略終了するを得たのでこゝに報告するのである。

(2) 製造法の研究

製造法の研究は一般には必要が少いと思はれるので簡単に記述したいと思ふ。99%品位のアルミニウムを用ひ Mg=0.5%, Si=0.5-2.0% の數種の合金を製造し適當の溫度にて熱壓延を行つて板にした。之等の板を用ひて次の實驗を行つた。

製造法第一：520°C 及 580°C に加熱投水し充分常溫で時効せしめた上冷質壓延して2耗の板とした。之等の板の機械的性質を記すれば第四表の如し。

第 四 表

	弾性 限 $\left(\frac{3}{1000}\right)$ kg/mm ²	最高緊張力 kg/mm ²	伸長率(50mm) %	ブリネル硬度 (2mm) (20kg)
520°C に健淬時効の 上冷質壓延せるもの	32-35	36-39	5-6	97-98
同 上、580°C	31-41	36-47	5-7	97-114

尙冷質壓延率並に健淬溫度 (500°C—600°C) を加減して最高緊張力 30—40kg/mm² 伸長率10—15%のものを容易に得られる。又冷質壓延後低溫軟化することによつて緊張力を減少せしめずして伸長率を多少増加せしめ得る。

製造法第二：冷質壓延のみを行つた2耗の板を用ひて健淬及反淬による機械的性質の改良を講じた。520—580°C に加熱投水して常溫時効すると硬度を増加するが更に之れを焼戻すと又著しく硬化する。最適反淬溫度は 200°C なることを認めた。即ちアルデュールの特許に記載されてあるよりも高溫度なるを可とすることを發見した。反淬時間は試料の大いさ並に其成分に依つて長短はあるが7時間で充分である。第五表にかくして得たものの機械的性質を記す。尙完全に軟化したものをも併記する。

第 五 表

	弾性 限 $\left(\frac{3}{1000}\right)$ kg/mm ²	最高緊張力 kg/mm ²	伸長率(50mm) %	ブリネル硬度 (2mm) (20kg)
反淬硬化したもの	20-31	25-38	10-12	75-110
400°C に軟化したもの	7-7.6	12-13	30-35	26-28

即ち第一製造法によるもの程緊張力はないけれども伸長率に於て勝る。又腐蝕に對しても第一製造

法によるものよりも優秀である。因みに腐蝕に対する抵抗力はデュラルミンと大差ない。

次に特筆すべきことは反淬硬化による此の種合金の電気抵抗の小なることである。電気抵抗に対する実験結果を総合すると次の如くである。健淬に依つて電気抵抗は増加する。時効によつて更に増加するけれども其の量はさまで大でない。200°C に7時間反淬すると抵抗は減少して軟化したものに近づく。これは硬度及緊張力が反淬によつて異常の増加を來たすに對して矛盾する様であるが必ずしも然らず、電気抵抗は屈硬度緊張力等の機械的性質に先つて變化することがあるのでこの場合でも100—120°C に反淬すると増加することを認めた。反淬硬化したものの比抵抗は

$$3.2-3.5 \times 10^{-6} \text{ オームでデュラルミンの } 4.8-5.0 \times 10^{-6} \text{ オーム}$$

に比し良好の成績と云はなければならぬ。故に電気工業上廣い用途を有し現に獨逸ナウエンの無線電信所のアンテナに用ひられて非常な成功を収めてゐる。

次に注目すべきはこの種合金は健淬の際必ずしも投水の必要なく空中放冷で充分な點である。これはアルミマグネシウム合金の特質で實際製造の場合に若し空冷で事が足りるならば其操作の簡単な點で經費の節減の著しいものがあらうと思はれる。

(3) 總 括

(1) 成分は Mg=0.5%, Si=0.5—2.0% を可とする。即ちシリコンを多量に含む不純なるアルミニウム程良好の結果を擧ぐる。(2) 500—600°C に健淬し常溫時効の上冷質壓延するか又は 200°C に反淬するかによつて次の如き優秀な合金を得る。

弾性 限 $\left(\frac{3}{1600}\right)$ kg/mm ²	最高緊張力 kg/mm ²	伸長率(50mm) %	ブリネル硬度 (2mm) (2kg)
20—40 比重(15°C)=2.7—2.75	25—47	5—15	75—114

(3) 反淬硬化によるものは比電気抵抗(15°C)= $3.2-3.5 \times 10^{-6}$ オームでデュラルミンに比し非常に低い。(4) 健淬は必ずしも投水によらなくとも空中放冷で充分である。

III アルミニウム合金の反淬硬化理論

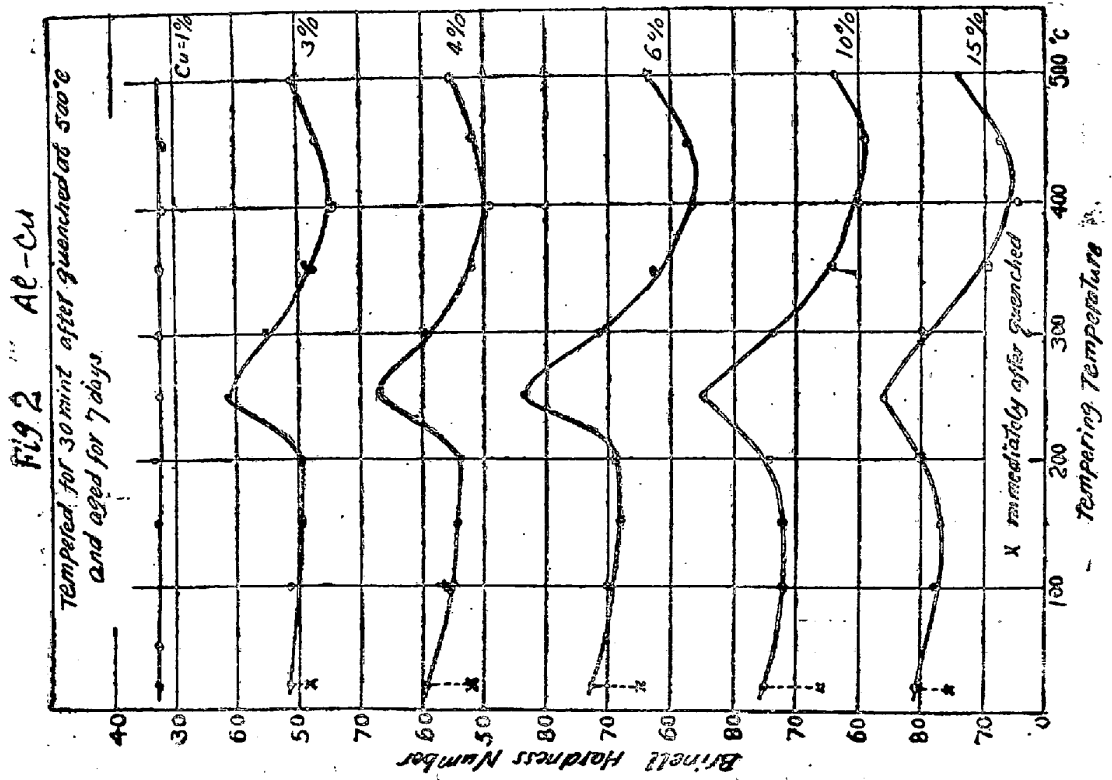
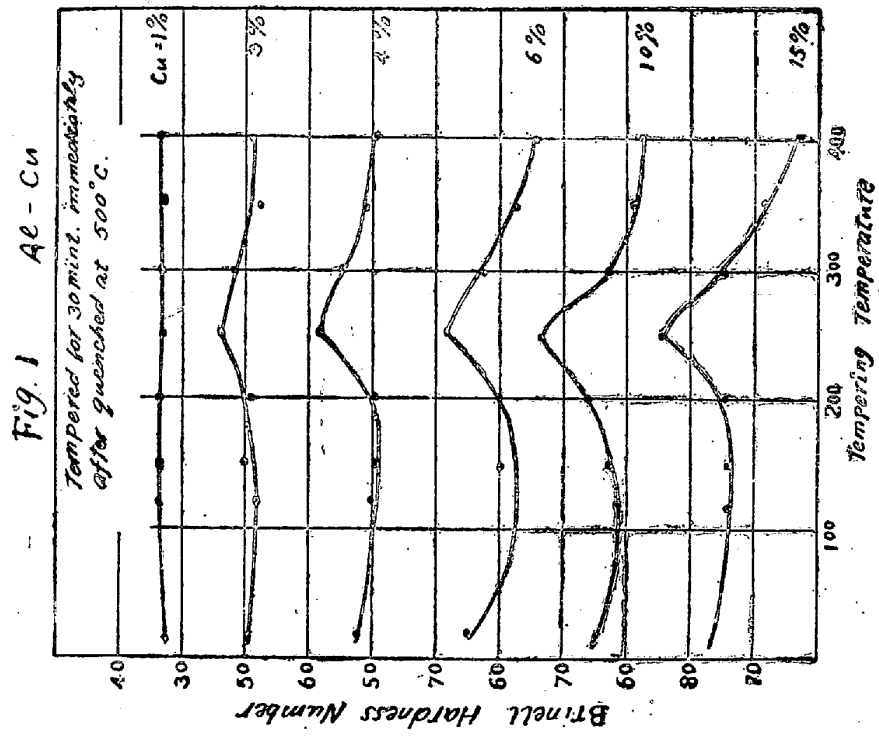
アルデュールの第二製造法はアルミマグネシウム合金が健淬時効の上反淬に依つて硬化するの事實を應用したものであるが其反淬硬化現象をやゝ一般的に研究せんがために主としてアルミマグネシウム及アルミ銅に就て實驗した。参考のために住友輕銀に就ても二三實驗した。

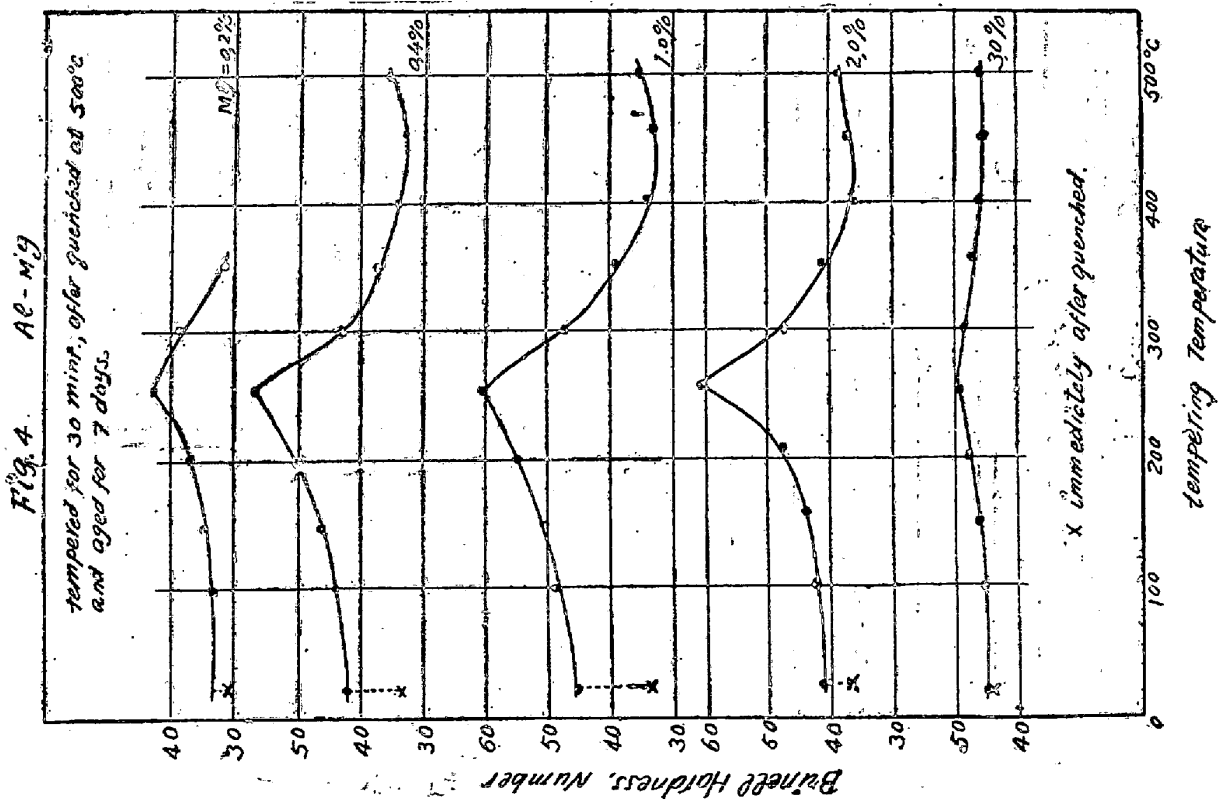
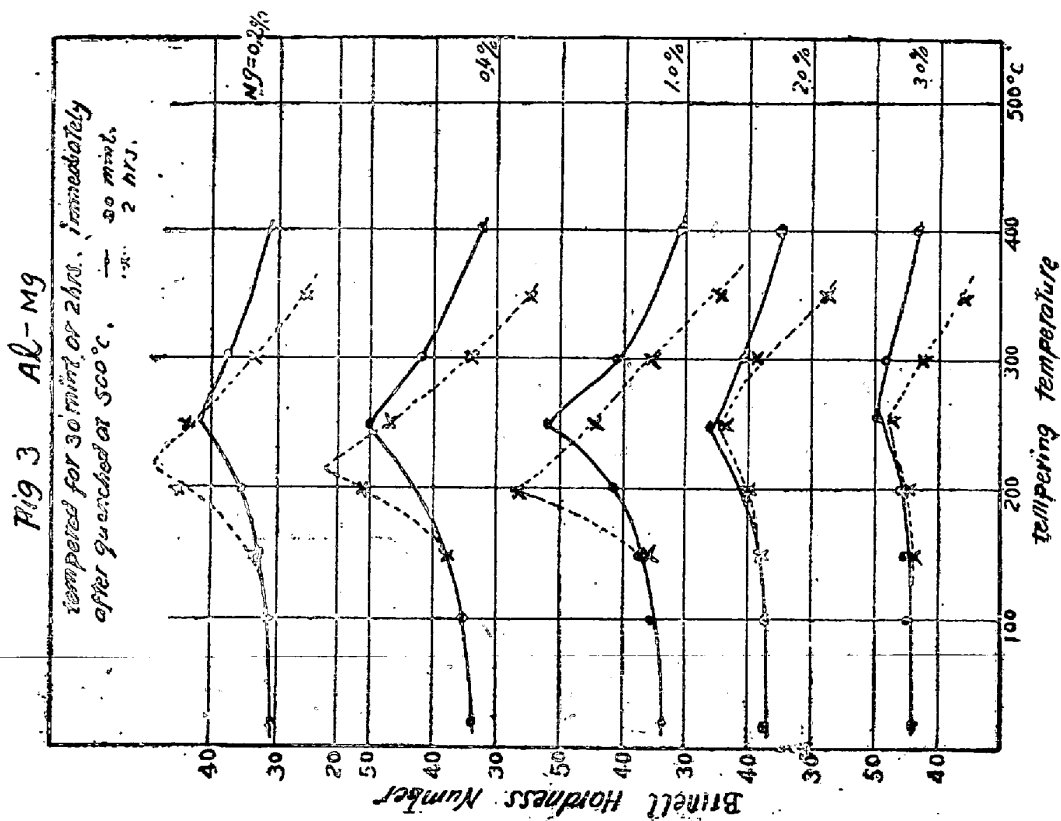
(1) 反淬に伴ふ硬度の變化

この實驗に使用した試料は押出し棒で其組成は第六表の如し。

第 六 表

Al—Mg合金		Al—Cu合金		Al—Mg合金		Al—Cu合金	
番號	Mg%	番號	Cu%	番號	Mg%	番號	Cu%
MO2	0.18	C1	1.05	M2	1.98	C 6	6.05
MO4	0.43	C3	2.91	M3	3.07	C10	9.98
M1	1.00	C4	4.01			C15	14.70





住友輕銀

Cu 3.99% Si 0.46% Mg 0.40% Fe 0.56% Al 殘部

使用アルミは硅素鐵共に約 0.5% を含む工業用のものである。

アルミ銅合金：500°C に30分加熱投水の上一部は直ちに 50°C 置きに種々の温度に30分加熱投水して直ちに硬度を測り他の一部は一週間時効の上同様の焼戻を行ひ硬度を測定した。結果は第七表及第一及第二圖の如し。尙表中の硬度はブリネルで荷重 500 珎で30秒10耗の球を用ひた。

第七表 アルミ銅合金の反淬

(a) 500°C に健淬直後

試料番號	健淬直後	反 淬 温 度 °C						
		120	150	200	250	300	350	400
C 1	32.5	34.0	34.0	33.8	33.2	33.0	33.0	33.5
C 3	49.3	48.5	50.0	49.0	53.7	52.0	47.4	48.5
C 4	52.0	50.0	49.0	48.6	58.0	54.5	50.5	49.7
C 6	65.0	55.2	60.0	59.8	68.0	62.5	57.3	54.0
C10	64.7	61.0	62.0	65.5	73.0	62.0	59.0	57.0
C15	76.0	74.0	73.0	74.0	84.0	73.8	68.0	63.0

(b) 500°C に健淬、一週間時効

試料番號	時効	反 淬 温 度 °C								
		100	150	200	250	300	350	400	450	500
C 1	33.0	32.5	33.0	33.0	32.0	32.5	32.0	31.8	32.0	32.5
C 3	51.5	51.0	49.0	49.0	61.0	54.9	48.6	44.5	47.0	51.0
C 4	59.0	56.0	54.0	54.0	66.8	65.0	51.5	48.5	51.5	54.5
C 6	72.3	69.7	68.0	68.3	83.0	72.0	63.0	56.5	57.0	63.0
C10	75.0	72.0	71.7	74.0	84.9	73.5	64.0	60.0	59.8	63.5
C15	80.7	77.0	76.7	80.0	85.7	80.0	68.6	64.7	67.5	74.0

アルミマグネシウム合金：健淬温度は 500°C 及 580°C，反淬作業は前同様。結果は第八表、第四及第五圖に示す。

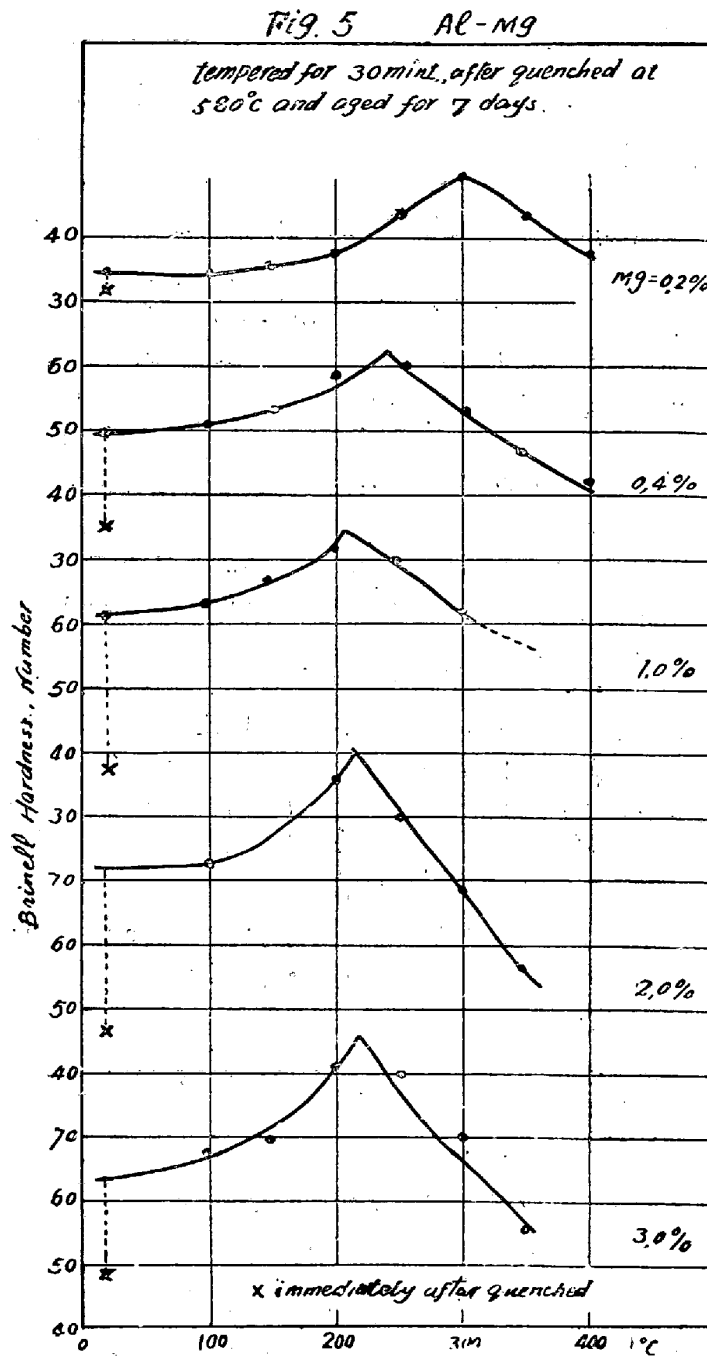
第八表 アルミマグネシウム合金の反淬

(a) 500°C に健淬直後

試料番號	健淬直後	反 淬 温 度 °C						
		100	150	200	250	300	350	400
M02	30.5	31.2	32.0	34.5	41.2	37.0	—	30.3
		—	33.0	45.0	43.5	34.0	25.0	—
M04	33.0	35.0	37.0	40.5	49.0	41.3	—	32.0
		—	37.0	51.0	46.5	35.0	25.0	—
M 1	33.0	35.0	37.0	40.5	51.3	41.0	—	30.0
		—	36.0	56.0	45.0	37.0	24.0	—
M 2	37.0	37.0	38.2	40.0	45.5	41.0	—	34.0
		—	38.3	40.0	44.0	39.0	28.0	—

M 3	44.0	45.0	45.0	46.0	48.5	48.0	—	43.0
			43.5	45.5	47.0	42.5	36.0	—

(上段は加熱30分、下段は2時間)

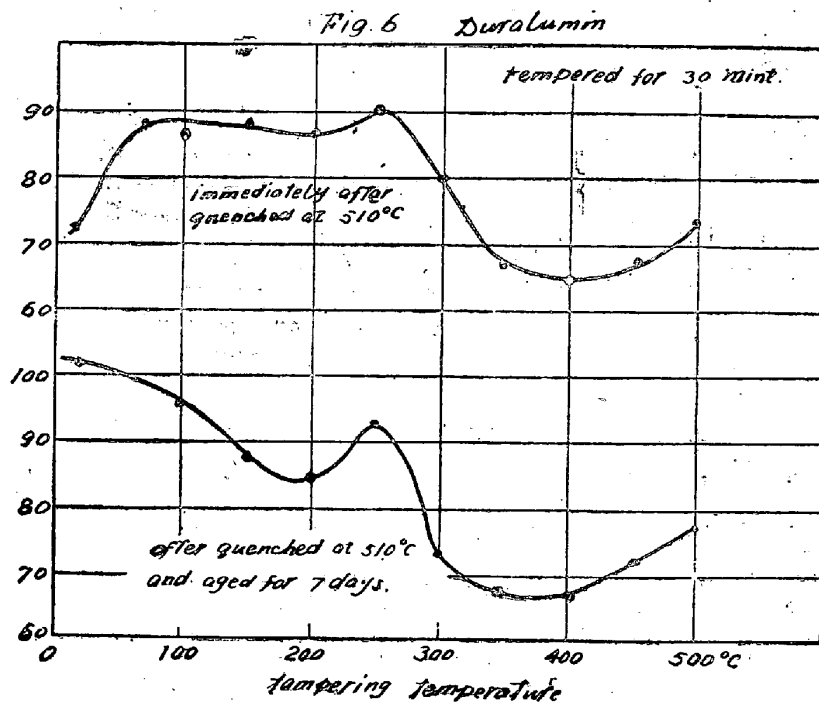


(b) 500°C に健淬、一週間時効

試料番號	時効	反 淬 温 度 °C								
		100	150	200	250	300	350	400	450	500
M02	33.4	33.5	34.0	36.2	41.8	33.5	31.0	—	—	—
M04	42.0	43.2	46.0	49.5	55.0	40.5	36.0	33.0	32.5	34.2
M 1	45.5	49.0	50.5	55.0	59.5	45.3	38.7	33.4	33.0	34.3
M 2	41.0	42.0	43.5	47.5	60.3	46.5	40.3	35.5	36.0	37.5
M 3	45.0	45.3	46.0	47.0	49.8	47.5	46.0	45.0	45.0	45.4

(c) 580°C に健淬、一週間時効

試料番號	健淬直後	時効	反 淬 温 度 °C						
			100	150	200	250	300	350	400
M02	31.5	34.5	35.0	35.7	37.0	43.5	48.8	43.0	39.0
M04	35.0	49.5	51.0	52.0	58.0	60.5	52.5	46.5	41.8
M 1	37.0	61.0	63.0	66.0	72.5	69.5	61.0	—	—
M 2	46.0	71.5	73.0	73.0	85.5	80.0	70.0	56.0	—
M 3	48.0	63.0	67.0	69.0	80.0	80.0	70.0	55.0	—



(%) 硬度HV →

住友輕銀：健淬温度は 510°C、結果は第九表及第六圖の如し。

第九表 住友輕銀の反淬

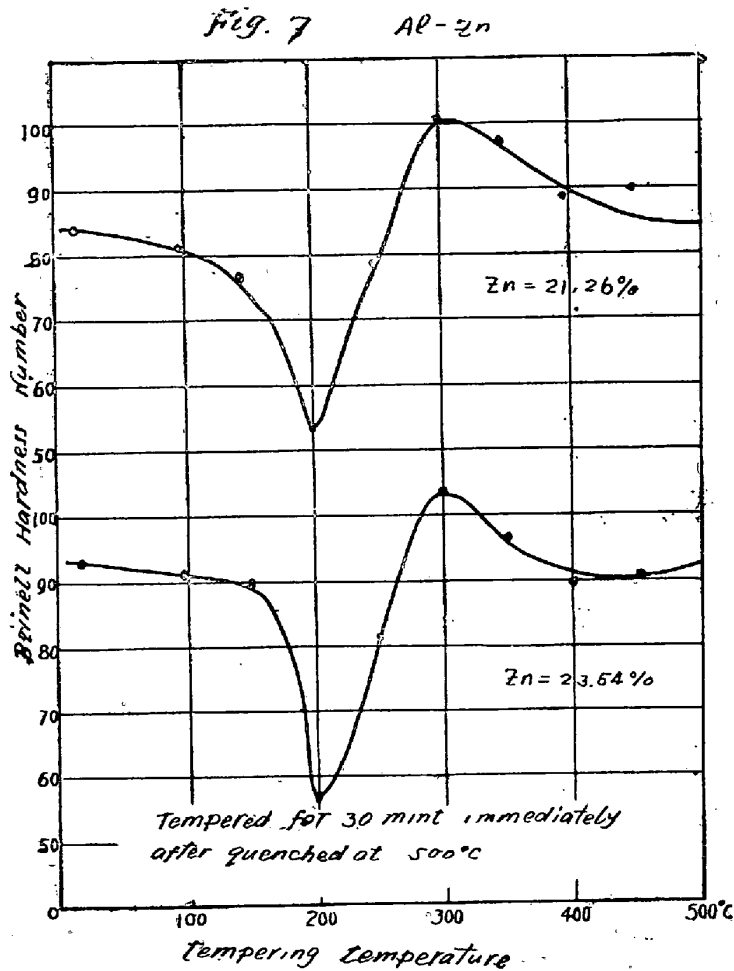
(a) 510°C に健淬直後

健淬直後	反 淬 温 度 °C									
	70	100	150	200	250	300	350	400	450	500
73.0	88.0	87.0	88.2	86.0	90.0	80.0	66.8	65.0	67.0	73.0

(b) 510°C に健淬、一週間時効

時効	反 淬 温 度 °C									
	100	150	200	250	300	350	400	450	500	
102.0	96.0	88.3	84.5	92.5	73.0	67.3	67.0	71.5	77.0	

尙追加としてアルミ亜鉛合金の壓延板を以て 500°C にて健淬、直ちに反淬して見た。試料は亜鉛含有量 21.26%(Z22), 23.54%(Z24) の二種類である。結果は第十表及第七圖に示すが如くである。



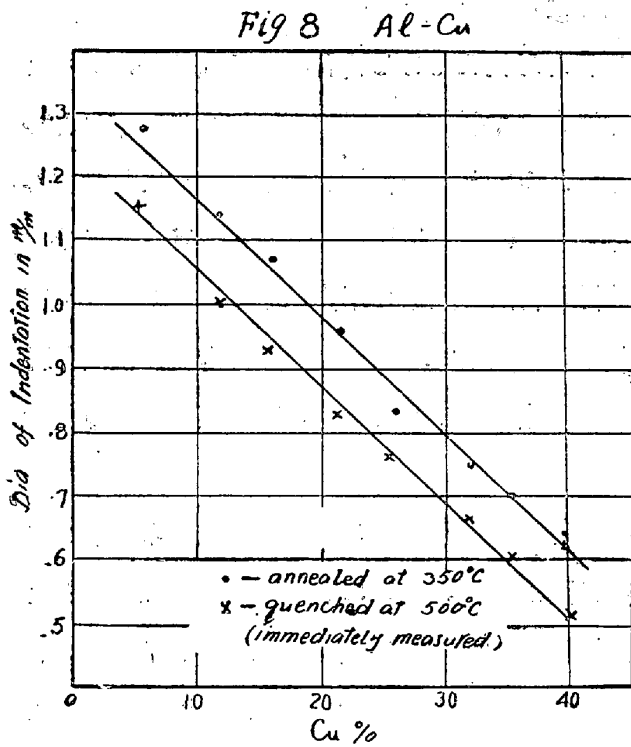
第十表 アルミ亜鉛合金の反淬

(500°C に健淬直後)

試料番號	健淬直後	反 淬 温 度 °C								
		100	150	200	250	300	350	400	450	500
Z22	84.0	81.4	76.4	53.0	78.0	100.0	96.9	88.0	89.5	84.0
Z24	93.0	91.8	90.0	56.0	80.0	103.0	95.0	88.0	90.5	92.0

扱て以上の實驗結果を吟味して見るに先づアルミ銅合金(第一及第二圖)は銅約3%から健淬によつて硬度を増加し時効によつて更に増加する。時効せしめたものを順次高温度に焼戻すれば約200°C迄は硬度を減少しそれより以上に温度を昇せば硬度は反つて増加し250°Cで極大に達する。そして極大値は時効せしめたものよりも大である。健淬直後に焼戻を行つた場合も同様だけれども250°C附近にての硬化の度合は時効後焼戻したものよりも遙に少い。Hanson and Gayler (J. Inst. Met., 1923, No. 1)は2.5—5%Cuのアルミ銅合金に就て健淬時効の上一時間の焼戻を行ひ170°Cで硬度が減じ200°Cで極大に達することを報告してゐる。併し彼等の結果は可成不揃であり且つ始めの硬度の減少それから増加等に就いて何等説明するところがない。

元來アルミ銅合金がアルミ中に於ける化合物 Al_3Cu の温度に對する溶解度の差違に依り健淬に依



つて硬度を増加する事はよく知られた事實であつて著者の研究によれば銅15%位迄は健淬によつて硬度を増加する。そして増加の割合は銅4%で極大に達しそれより以上の含銅合金では大略同一である。銅40%迄の鑄物に就て行つた結果を記載すれば第十一表及第八圖の如く40%に到つても矢張り大略同一の割合に硬度の増加を來たすのを知るのである。飯高氏（工業化學會誌第二十七編第一冊大正13年1月）によればアルミ銅鑄物は約10%で健淬硬化は止み時効は之等の合金には殆んどないとなつてゐるが決して然らず。後に説く電氣抵抗の實驗に依つても著者の結果は裏書されると思ふ。

第十一表 アルミ銅鑄物

試料 番號	Cu %	5耗、50耗のプリネル試 験の凹みの直徑(耗)		試料 番號	Cu %	5耗、50耗のプリネル試 験の凹みの直徑(耗)	
		軟化(350°C)	健淬直後(500°C)			軟化(350°C)	健淬直後(500°C)
1	5.26	1.27	1.15	5	25.69	0.83	0.76
2	11.52	1.14	1.00	6	31.91	0.75	0.67
3	15.18	1.07	0.93	7	34.75	0.70	0.60
4	20.86	0.96	0.83	8	39.64	0.63	0.50

次にアルミマグネシウム合金の反淬溫度對硬度曲線を見るとアルミ銅とは異なり反淬による軟化はなくて反淬溫度の上昇に伴つて増加し 250°C (500°Cに健淬せる時) 或は 200—220°C (580°Cの時) で極大に達する。焼戻時間を永くすれば極大値に達する溫度は低くなる(第三圖)。健淬直後の反淬硬化は時効せるものの硬化よりも小なることはアルミ銅の場合と同様である。アルミマグネシウム合金が健淬時効によつて硬化し反淬によつて更に硬くなる事實は既に隠れもない。(例へば 11th Report of the Alloy Research Committee の如し) そしてかゝる現象が化合物 Mg_2Si のアルミに對する溶解度に基づくことも既知のことである。

デュラルミンが反淬によつて初めは軟化し更に溫度が昇れば反つて硬度を増し 250°C 附近で極大に達するが時効したものより硬くはならないと云ふことも知れてゐる。著者の實驗でも確められたのであるがこれが理論的説明は Gayler (J. Inst. Met., 1923, No. 2) 以外見當らない。アルミ亜鉛合金は著者が既に詳しく其時効硬化に就いて論ずるところがあつた。(J. Inst. Met., No. 2, 1924; 鐵と鋼第九年第九號、大正12年) こゝにはアルミ銅等と類似の場合をとつて反淬硬化を見たのであるが初め

軟化し温度の上昇につれて硬化し健淬したものよりも硬くなるのである。(第七圖)

以上の如く是等の合金は何れも反淬硬化の現象がある。即ち何れもある化合物或は固溶體のアルミニウムに對する溶解度の温度に對する差違によつて健淬によつて硬化し時效によつて更に反淬によつて益々硬化する。これ迄の時效硬化の理論に従へば健淬によつてある固溶體が出来るか又は其量が多くなるからそしてこの固溶體は硬いものであるから健淬したものは軟化したものよりも硬い。又時效によつて過飽和の固溶體から微細の化合物又は他の固溶體が析出分離して滑走面干渉によるか或は膠質化學的見地に從へば界面張力に依つて更に硬度を増加すると説いてゐる。この際化合物の析出を否とし反つて化合物乃至固溶體が生成するとなすものもある。著者はアルミニウム亜鉛系に就て膠質化學的見地に立つて是れを説明した。

今反淬硬化現象を説明するに當り如何なる見地に立つを可とするか。斯る問題を解決するに當つてはどうしても金屬固溶體並に化合物の内部構造を知るの必要がある。然るにこれらの事は現今のところさまで分明ではない。(著者の前報文「金屬固溶體と金屬化合物に就て」一鐵と鋼、第十年第九號、大正13年—参照のこと) 然らば我等はどんな程度でこの問題をうち切るべきであるか。以下主としてアルミ銅及アルミマグネシウム合金に就て電氣抵抗及示差膨脹の實驗によりこれらに解決を與へたいと思ふ。

(2) 反淬に伴ふ電氣抵抗の變化

本項及次項の實驗に用ひた試料の組成は第十二表に示すが如く使用アルミニウムは Aluminium-Industrie A. G., Neuhausen のもので鐵硅素を各 0.18% 含むものである。又使用硅素は98%以上の品位である。

第十二表

アルミ銅合金		Al-Mg ₂ Si合金		アルミ銅合金		Al-Mg ₂ Si合金	
番號	Cu%	番號	Mg ₂ Si%	番號	Cu%	番號	Mg ₂ Si%
1	2	1	0.5	7	15	6	工業用アルミ 0.25
2	3	2	1.0	8	21	7	工業用アルミ 1.00
3	4	3	2.0	9	32		
4	5	4	3.0	10	35		
5	6	5	4.0	11	50		
6	11		Mg%				

アルミ銅合金: 500°C に30分加熱投水し一晝夜の後 250°C を 1—1.5時間の速度で加熱並に冷却し乍ら電氣抵抗を測つた。結果は第九圖の如く銅 3—6% の合金では約 300°C 附近から軟化のために抵抗の減少を來たすのが分る。こゝに注目すべきはこの以前 200°C 附近から漸次抵抗を増加して260—280°C 附近で極大に達することである。今野博士のデュラルミンの研究 (Sci. Rept., Vol. XI, No. 4, 1922) にも斯る曲線があるがこの脹みはない。著者は明かに認むるを得た。軟化の始まる温度は銅の含有量の増加に伴ひ次第に低くなり又異常脹みも含銅量 10—20% 以上のものには認められない。

Fig. 9 Al-Cu (Electric Resistance)

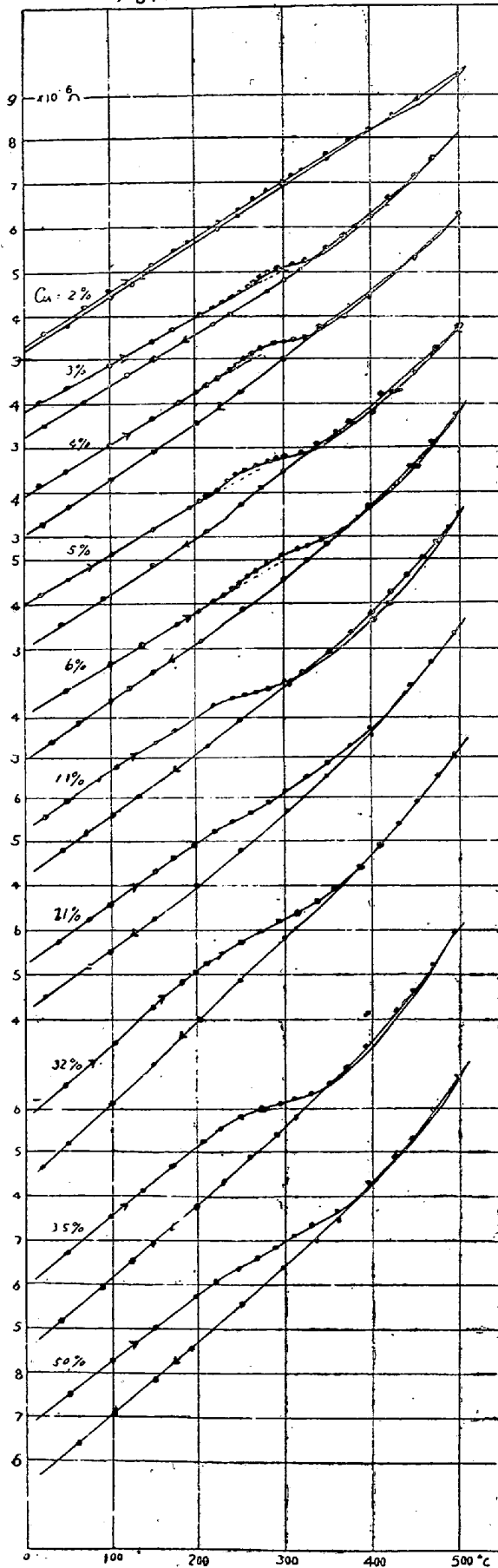


Fig. 10 Al-Mg (Electric Resistance)

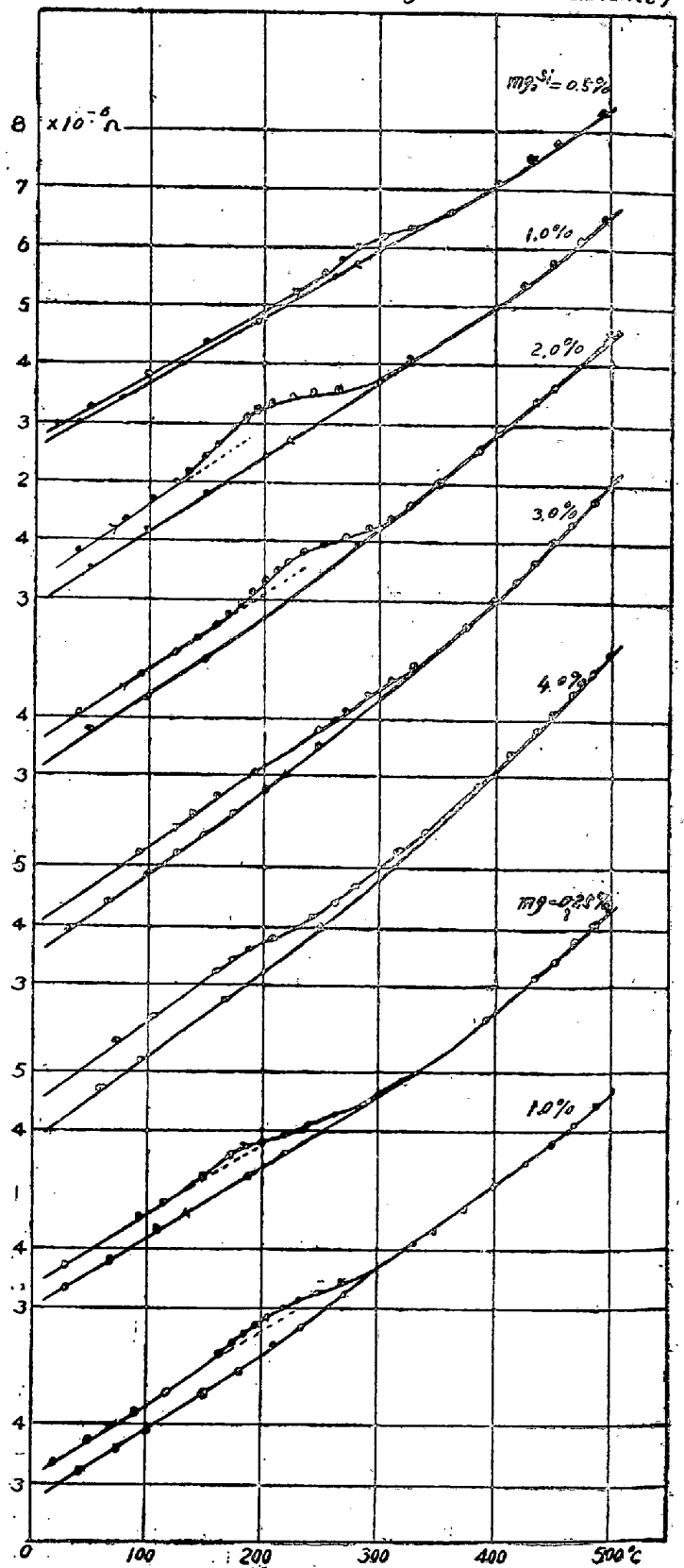
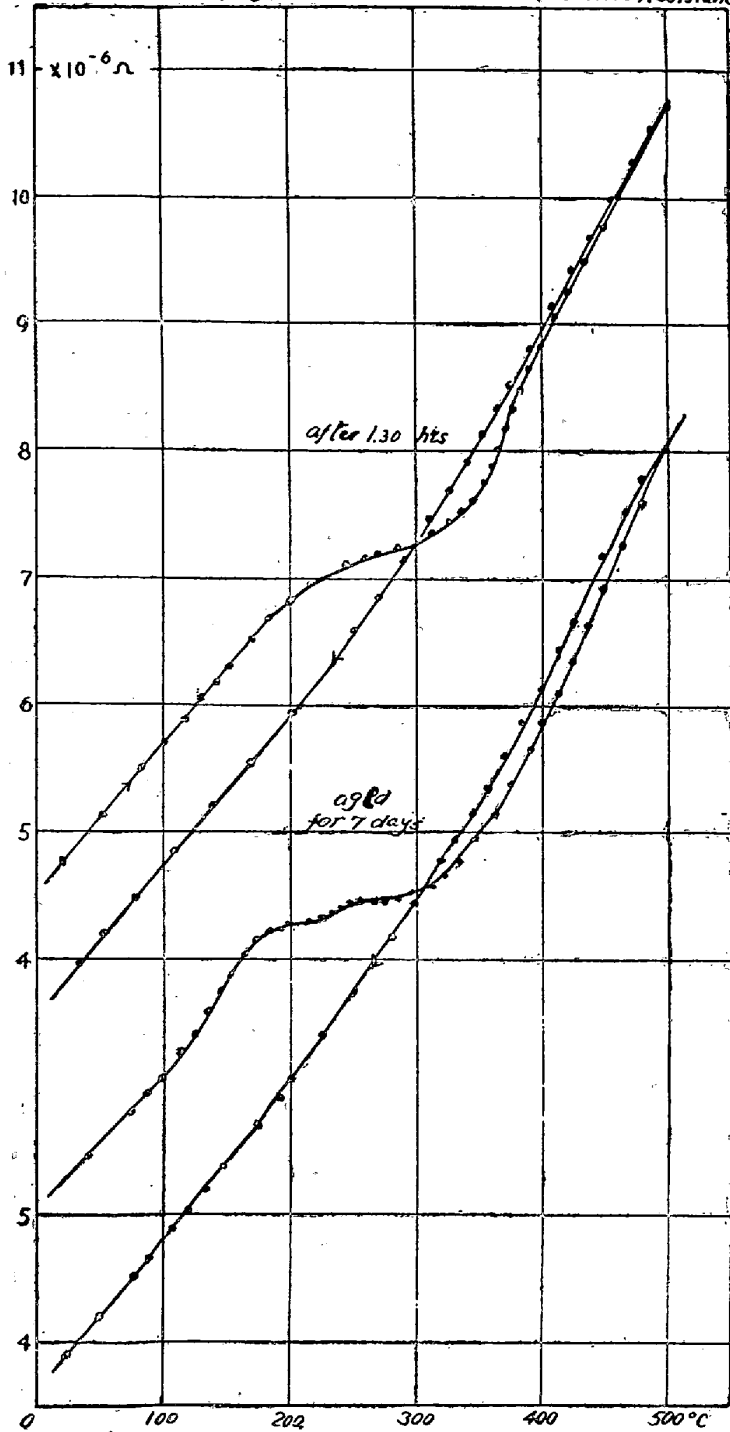


Fig. 11 Duralumin (Electric Resistance)



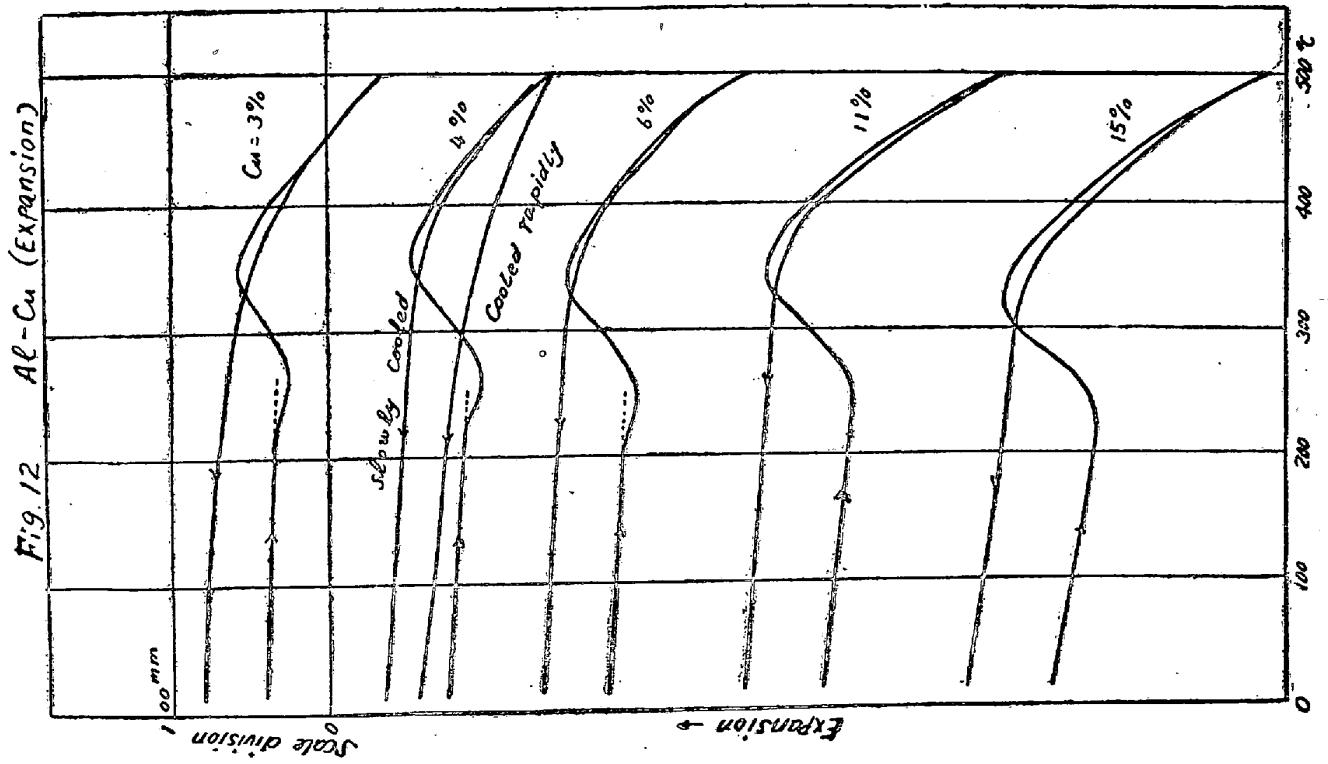
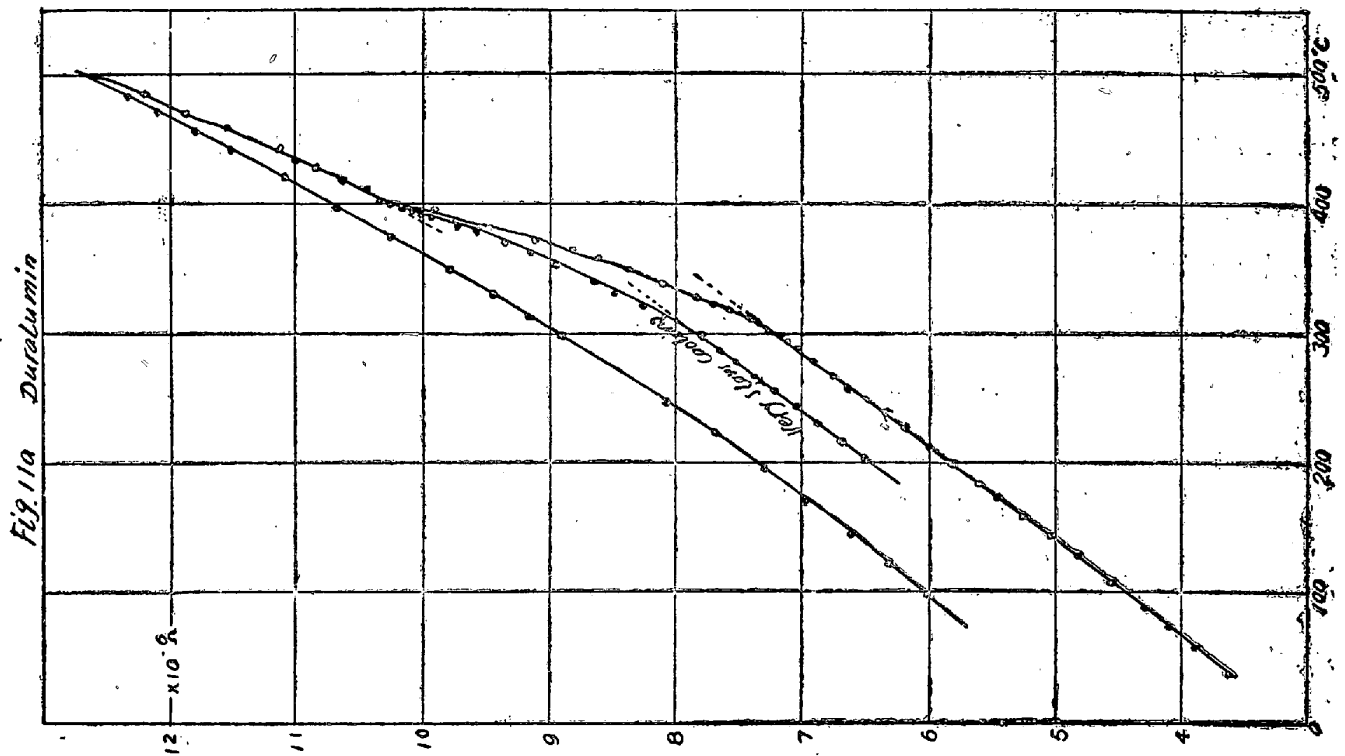
そしてこの脹みは含銅量4—5%のもので最大となるらしい。即ち 500°C に於ける Al_2Cu の溶解度と一致する。五十嵐氏(金屬の研究、第一卷第五號、大正13年)はアルミ銅合金の時効の際の長さの收縮が4%位で極大となることを報告して居られるが彼此對照すると相似の點を認むることが出来る。

アルミマグネシウム合金：熱處理其他前と同様。Al-Mg₂Si 合金の結果(第十圖)を見ると矢張り脹みが出來て 200—230°C で極大となりその度合は1%Mg₂Si で最も大きい。即ち Hanson and Gayler (J. Inst. Met., 1921, NO. 2) の Al-Mg₂Si の状態圖の 500°C に於ける溶解限界に大略相應する。3%以上ではこの脹みは認められない。工業用アルミを使用した Al-Mg-Mg₂Si 合金でも同じく認め得られる。

デュラルミン：住友輕銀(組成は第一表を見よ)を使用し 520°C に30分加熱投水した。結果は第十一圖に示した。

時効した後の加熱曲線を見ると 100°C 附近から抵抗は異常の増加をなし 190°C 附近で極大となりそれから減少し更に増

加して 260°C 附近で方向轉換をする。即ち今野博士(前掲)、結城、桑野二氏(東京工業試験所報告第十八回第五號大正12年10月)の如く二段の變化を認め得た。時効の充分でないものは二段は認め難い。尙 320°C に3時間軟化したものに就て加熱冷却曲線(第十一圖a)をとつて見ると 310°C に始まり 400°C に終る變化を認めた。これは既に今野博士の發見された通りである。曲線の形狀より見て何等かの變態なることは疑を容れない。



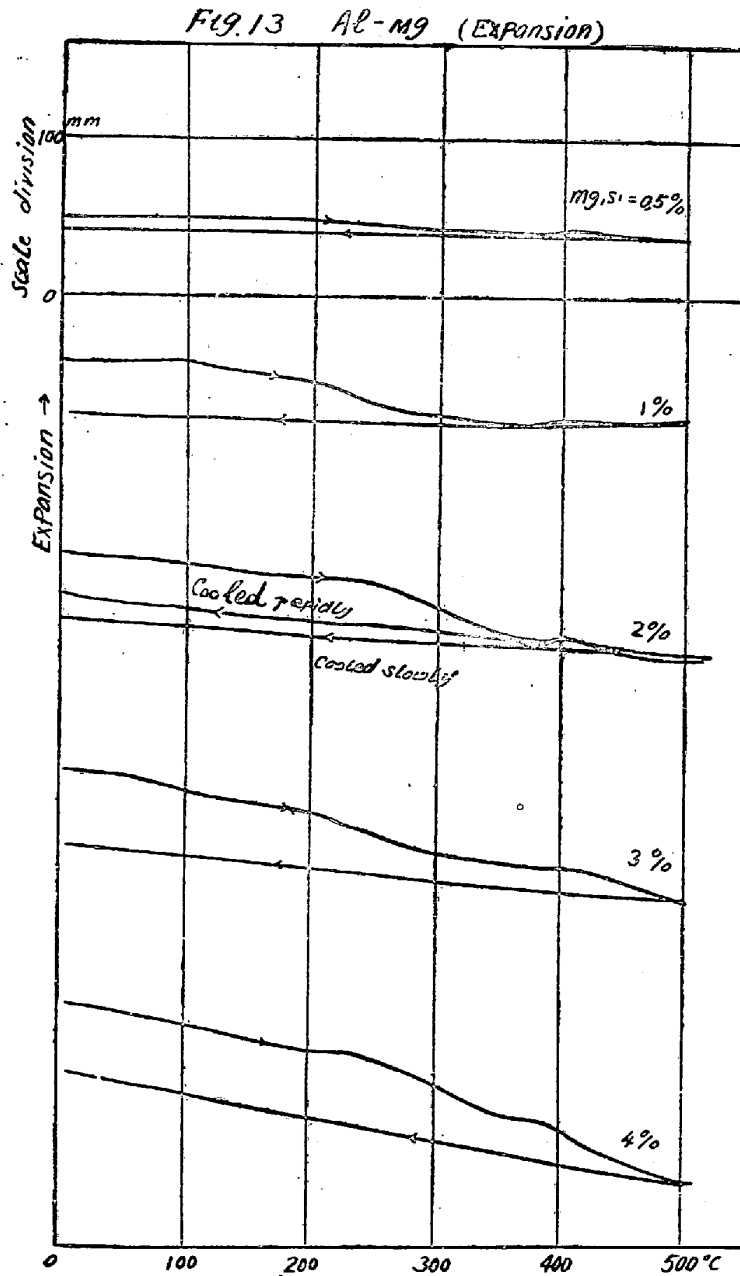
(3) 反淬に伴ふ長さの變化

使用の示差膨脹計は當課五十嵐技師の設計になるもので試料の長さは 5種、標準體としては最純のアルミニウムを使用した。(U. S. Bureau of Standards 製) 試料は電氣抵抗測定用のものに等しい。

SI-SI。はスケール上に約 2.6×10^3 倍に表はされる。熱處理其他は電氣抵抗の場合に等しい。

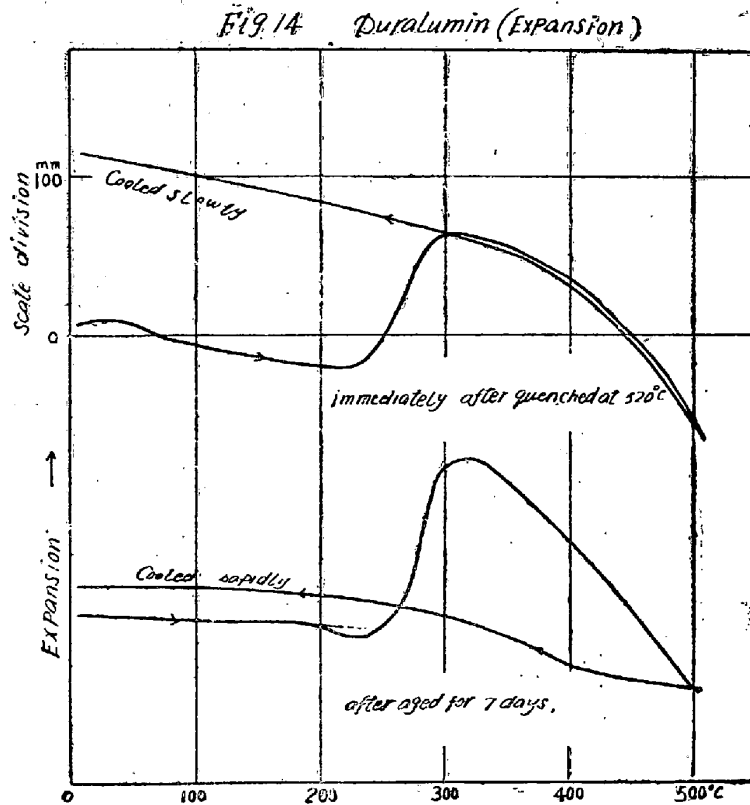
又アルミ銅合金：結果は第十二圖に示した如く約 200°C 附近から異常に收縮し始め $250-260^{\circ}\text{C}$ 附近で極小に達しそれから膨脹し約 300°C で極大となり更に收縮する。最後の收縮は Al_2Cu の溶解に基づくものと考へられる。電氣抵抗と同様に 250°C 附近の脹みは 4%Cu で最も大きくなるらしい。10以上ではこの異常收縮は認められない。

アルミマグネシウム合金：結果は第十三圖の如し。1% Mg_2Si に就て見ると軟化開始の異常變化は



220—250°C に於て認められるが電気抵抗の如く脹みは認められず 400°C 附近に異常膨脹を見るが何に基づくか明かでない。Portevin and Chevenard (J. Inst. Met., 1923, No. 2) の曲線に大體似て居るが彼等には 400°C の異常膨脹はない。

デュラルミン：時効したものは殆んどアルミ銅と等しき曲線を與へた。健淬後間もないものは異常収縮を與へない。



(4) 反淬硬化理論

扱て以上の如き實驗結果を如何にして説明すべきであるか。今アルミ銅及アルミマグネシウム合金に於てよく軟化したものを α とし、健淬し充分時効し盡したものを β とし、健淬直後のものを γ とする。

そしてアルミ銅にては、比容積(v)に於て $v_\alpha > v_\beta < v_\gamma$

比抵抗(ρ)に於て $\rho_\alpha < \rho_\beta > \rho_\gamma$

又硬度(H)に於て $H_\alpha < H_\beta > H_\gamma$ なりと假定する。

同様にアルミマグネシウムに於ても夫々に $v_\alpha < v_\beta > v_\gamma$ $\rho_\alpha < \rho_\beta > \rho_\gamma$ $H_\alpha < H_\beta > H_\gamma$

なりとする。

第十五及第十六圖には電気抵抗と熱膨脹の曲線の關係を圖式的に示してあるがそれと硬度の反淬曲線を對照して見ると圖中 (1) の溫度範圍では幾分 $\beta \rightarrow \alpha$ の反應が行はれ (2) では主として $\alpha \rightarrow \beta$, (3) は $\beta \rightarrow \alpha$ (4) では $\alpha \rightarrow \gamma$ の各反應が行はれると考ふる時は等反淬曲線はよく説明し得るのである。

Fig. 15 Al-Cu

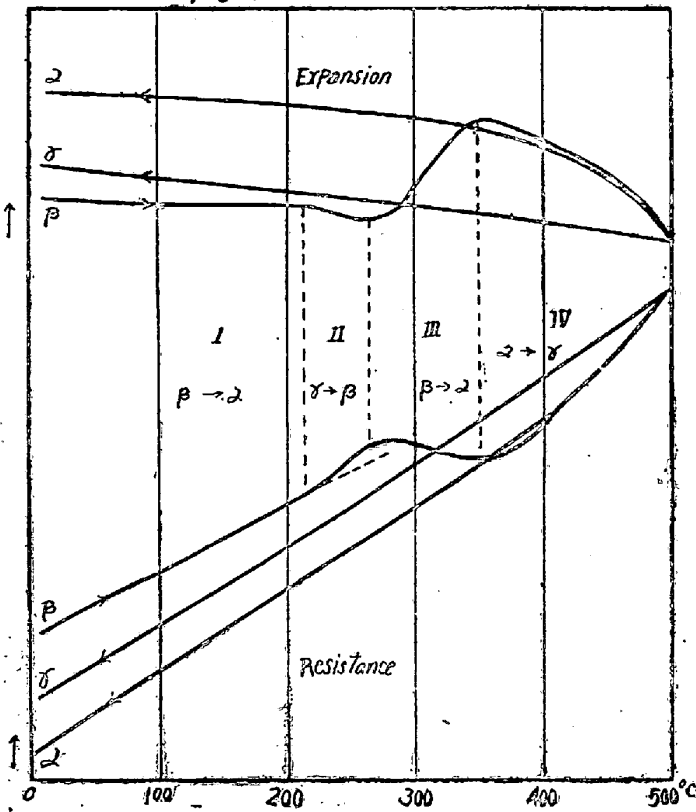
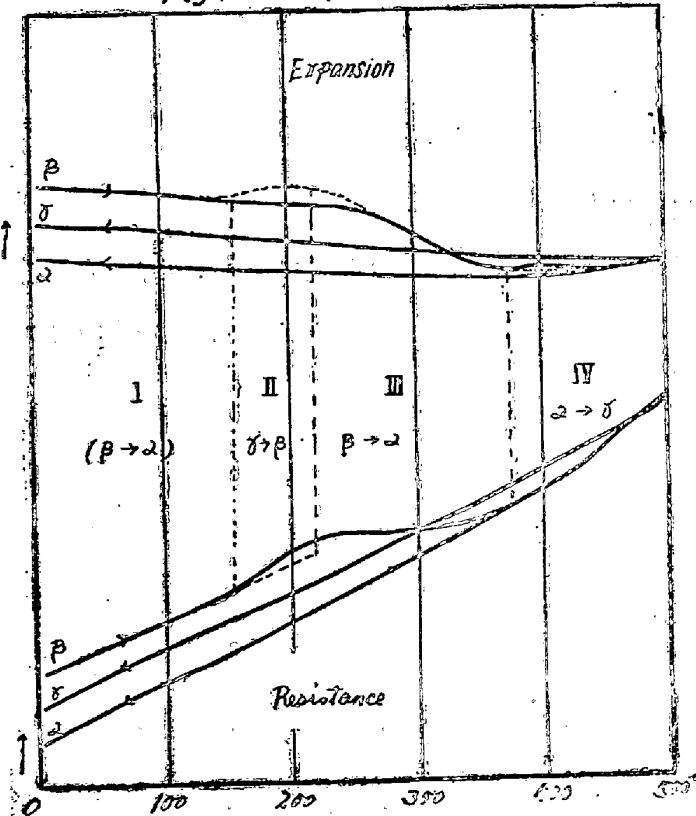


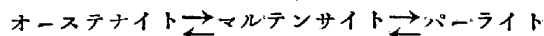
Fig. 16 Al-Cu



(只アルミマグネシウム合金の熱膨脹曲線は不幸にして甚だ不明瞭である) 各曲線の異常膨みの頂點で合金は殆んど β になり硬度が極大となるのである。此の點以下の温度でアルミ銅合金が硬度を減ずるのは $\beta \rightarrow \alpha$ が幾分行はれるとも考へられるが電気抵抗及熱膨脹曲線では明かでない。故にこの軟化は一般に信ぜらるゝ如く Al_2Cu 粒子の凝固 (Coalescence) によるものと考へらる。アルミマグネシウムに於ては Mg_2Si 粒子の凝固は行はれ難く又たとへ行はれるとも硬度に影響を及ぼす程度でなくそれ以上に $\gamma \rightarrow \beta$ の反應が進んで硬度が増加するものと思はれる。

因みに常温時効したものはすつかり β になり切ることは出来なくて $\beta + \gamma$ なりと考へられる。之等の合金は健淬によつて軟化したものよりも電気抵抗及硬度を増加し、時効によつて更に増加することは著者の研究其他によつて明かであるが長さの變化に就ても五十嵐技師 (前掲) の研究によればアルミ銅は時効によつて長さを收縮しアルミマグネシウムは反之膨脹する。即ち健淬によつて得た γ が常温に放置することによつて漸次 β に變化し其のために電気抵抗及硬度を増し長さは合金の性質によつて増し或は減するのである。扱て以上の考察では α と γ との中間に β なるものが出来るとして説明したのであつて β は本多博士の鋼の焼入理論に於けるマルテンサイト、今野博士のデュラルミンに於ける β 固液體に相

應するものである。しかし乍ら此の場合は鋼及デュラルミンの如く變態に伴ふものではなくて單に溶解度曲線に基づくもので此の點可成重大な相違はあるが平衡圖上の相の限界を元としてゐる點は全く同一である。本多博士は鋼の焼入理論に於て A_1 變態を



なる階段的變化なりとせられマルテンサイトは一つの安定なる獨立相なりとの見解をとらる。博士の御考によれば「かく考へても決して相律に抵觸しない。なんとなれば相律は平衡の場合にのみ應用せらるべきものでマルテンサイトは平衡状態に於ては變化し去つて全く現はれないからである」と。換言すれば可逆的の A_1 變態の場合にはマルテンサイトは事實生じないで只健淬なる不可逆的操作を行つた場合にのみマルテンサイトが生ずる。併し可逆的なる加熱冷却の際にも必ずマルテンサイトを通過してオーステナイト又はパーライトになると考ふべきであると云ふことになる。著者は可逆的なる加熱冷却の際にも必ずマルテンサイトを通過するものならば、そしてマルテンサイトが安定なる獨立相ならば、かゝるマルテンサイトを考ふことが立派に相律に違反すると思ふ。もし又可逆的 A_1 變態の際にはマルテンサイトは全然存在しないものであると云ふならば、健淬の如き不可逆的操作に依て平衡圖上存在の範圍の全然なく而かも安定なる獨立相が得らるゝとはどうしても考へられない。

近重博士 (Z. Anorg. u. Allg. Chem., Bd. 124, 1922) はマルテンサイトとパーライトとは決して可逆的に變化し得られないことを指摘して本多博士の説に反對せられ Rosenhain (J. Iron & Steel Inst., No. 2 1924), Scheil (Z. Anorg. u. Allg. Chem., Bd. 139, 1924) 等は熱力學の見地から反對してゐる。

マルテンサイトの本性に關しては Westgren (J. Iron & Steel Inst., No. 1, 1921; No. 1, 1922) Jeffries & Archer (Chem. & Met. Eng., Vol. 24, 1921) 等によつて兎に角 α 鐵の格子を有する事は明かになつた。併し乍ら炭素の存在状態及位置に就ては確定しないのであつて Bain (Tran. Am. Inst. Mining & Metg. Eng., Vol. LXX, 1924) の如きマルテンサイトを健淬直後のものと暫く放置したものによつて區別して考へ、又本多博士 (金屬の研究第二卷第一號, 1925; Rév. de Met., 22^o An., Feb., 1925) はスペクトル線の擴散によつて炭素原子は α 鐵の格子の面上にありと假定せられてゐる。尙又 Heindlhofer (Phy. Rev., Vol. 24, 1924) の如きは X 線分析によつてマルテンサイトは α 鐵原子を置換してゐる炭素と α 鐵との固溶體と微粒子狀のセメントイトとの混合物なりとしてゐる。こゝに注目すべきはオーステナイト中の炭素の位置も明瞭でないことで γ 鐵の格子なることは明かであるが炭素原子は鐵原子を置換はしてゐないらしい。否 Wever (St. u. E. Bd. 45, 1925; Mitt. K.-Wilm. Inst. Eisenforschung. 6, Lief. 1, 1924) の研究によれば之れは確かな事實と見て良い。

斯くの如くマルテンサイトの本性が明かならざる以上之れを獨立した安定なる相とすべき確證はない筈である。

又本多博士はデュラルミンの場合に於ても時効したものが焼入直後のものよりも電気抵抗が大であ

ること並にマルテンサイトがパーライトよりも大である事を以て何れをも固溶體であるとせらるゝが固溶體であるからとて必ずしも混合物よりも電気抵抗が大であるとは限らない。アルミ青銅の β は $\alpha + \gamma$ よりも電気抵抗は小である。(T. Matsuda, Sci. Rept., Vol. XI, No. 4, 1922) 況んや焼入、焼戻の如き方法で得られた中間體に於ては一般的方則の適用の可否は疑問である。

Rosenhain の見解に従へばある固溶體を焼入して時効せしむる場合の如くその固溶體から他の相が微粒子或は膠狀質狀となつて析出する時はその固溶體の格子は非常な歪を受け、ために原子間を通過する電子が妨害され従つて電気抵抗を増すことが出来ると。相當傾聴すべき説と思はれる。若しマルテンサイトが安定なる獨立相なりとの動すべからざる證左があがつたとしたならば鐵炭素系の状態圖は少なくとも A_1 線に關してはマルテンサイト存在の區域を與ふべく改變の必要があると信ずる。殊にマルテンサイトに二種あることも略々確定されてゐるが斯くなれば益々不都合である。Hanemann の改變圖も提出されてゐるけれども之れは本多博士の御説の如く焼入の如きで平衡に達するとは考へられない。しかし乍らマルテンサイトが獨立相であつて平衡圖上に存在しないといふのは Hanemann の改變圖以上に不合理と思はれる。只マルテンサイトにして不安定なる中間體ならば二種はさて置き幾百幾千のマルテンサイトありとも差支へない。

要之相の限界が一本の線なる事が明かなる場合それが溶解度なりとも又は擬共晶變態なりとも健淬或は反淬によつて平衡圖上存在範圍の皆無なるものが得られた場合之等のものを直ちに獨立安定なる相とするは或は謬見ではあるまいか。

アルミ銅：アルミマグネシウム合金の時効及反淬によつて得らるる β は勿論不安定なる物質で決して獨立相にあらざること鋼のマルテンサイトと一般である。此の種現象の徹底的説明は更に進んで β の本體何者ぞと云ふにあらうけれども既述の如く我等の智識はこれを許さない。

併し乍ら假りに著者が抱懷する膠質化學的見解を下して見るならば次の如くなる。即ちアルミ銅合金に於ては健淬によつてアルミと Al_2Cu との固溶體が多くなり之れはアルミと Al_2Cu との混合物よりも硬い。然るに時効中に Al_2Cu が膠狀質となつて分離析出するから其の界面張力のために更に硬くなる。反淬によつては初め分離した Al_2Cu が凝固するから即ち散亂度が減するから軟くなる。然るに更に反淬温度を上昇すると共に Al_2Cu は溶解し始めて量は減するが(この際粒子の Mobility が相當大なりと假定すれば) 其際微粒子は分離分散して其散亂度が所謂 Maximum degree of Colloidality 或は Critical dispersion に達し硬度はこゝに極大を示すのである。

アルミマグネシウムの場合も同様であるが只 Mg_2Si の反淬による凝固が硬度に影響する程甚しくないか或は又全然ないかの相違である。

Critical dispersion を假定するの空想的なるを非難するものもあるけれども膠質化學的に實證されたことであつて決して不都合ではない(著者のアルミニウム亜鉛系合金の研究参照)

最近 William & Homerberg (Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng., Vol. LXX, 1924) は四六

眞鍮を β 状態から焼入し之れを 250°C に焼戻すと α が微粒子となつて析出し焼入したものよりも驚くべく硬いものになることを報告してゐる。こゝに注意すべきは α は β より軟いものであることである。この説明の如きも膠質化學の見地よりすれば極めて易々たるを見るのである。

(5) 總 括

こゝに反淬硬化理論の研究を總括すること次の如し。

(1) 輕合金アルデュールの製造法の一つである反淬硬化の根本原理を説明せんがためにアルミ銅及アルミマグネシウム合金の反淬硬化を組織的に研究した。

(2) 電氣抵抗並に熱膨脹による反淬曲線上ある新事實を發見した。

(3) 教授本多博士の階段的變態理論の形式を借りて反淬硬化を説明するを便宜とするが其内容には重大なる差違あるを説き博士の説に反對の意見を述べた。

(4) 更に膠質化學の見地より反淬硬化を説くの可なるを論じた。

此の報告を終るに當り種々有益な助言を賜つた杉浦課長並に松田博士に對し又この研究に興味を有せられ其發表を御許可下さつた藤本審査部長並に古田支配人に對し深謝の意を表す。尙又本論文全部に亘り校閲の勞をお執り下された恩師九大教授金子博士に厚く御禮を申しあげる。

(大正十四年四月三十日 住友合資會社伸銅所研究課にて稿了)

印度製鋼業保護法實施の效果

（五月八日在カルカッタ岩手總領事）

英領印度に於て製鋼業保護法實施以來昨年四月一日より本年三月三十一日に終る財政年度中に於ける關稅收入は頗る多額に上り 2,157.5 萬留比を超ゆるに至れり同保護關稅は前年六月十三日より實施せられたるものなるが同年十二月三十一日迄に於て既に 710 萬留比の關稅收入あり其後三箇月間に其前六箇月半の間の收稅總額より著しき増加をなせり。同關稅は輸入鐵類に頗る重稅を課す事となりしにも拘らず印度に於ける鐵鋼鐵類の輸入額は何等減少の跡を見るに至らず却て其種類に依りては従前よりも其輸入額増加を來すに至れり。元來印度に輸入せらるゝ鐵類は主として歐洲大陸より供給せらるゝものなるが同年度中白耳義よりの鐵類輸入は前年度の 8,000 噸に對し約 5,000 噸の輸入ありしのみにて約 3,000 噸の減少をなせり。尙鐵鑛を除く鐵類の輸入總額は 1.7 萬噸に對し約 1.4 萬噸にして、鋼鐵類は 20 萬噸に對し 22.8 萬噸に達せり。而して鐵及鋼の輸入額は 54 萬噸に對し 62.67 萬噸を超ゆるに至れり、斯くて 1924—25 年度の輸入總額中鐵鋼を除く鐵類 4,456 噸、鋼鐵 11.67 萬噸、鐵及鋼 27.8 萬噸即ち各々其輸入總額の約 $\frac{1}{3}$ 並に $\frac{1}{2}$ 及 $\frac{1}{2}$ に當る額は保護關稅の賦課を受けたるものなり。