

棒となし焼鈍したるもの及び焼入焼戻したるものにつき、牽引及び衝撃試験を行ひたる成績は第十五圖の如し。

25 噸炭素鋼鑄塊の横斷面第七圖に示したる材料の同一部分を焼鈍したるものにつき、ブリネル硬度を測定したる結果は第十六圖の如くにして、此の硬度示線の高低は第七圖に於ける偏析物の含量に應ぜざることを觀るべし。

#### 第四章の括約

大鋼塊の位置、大きさ、成分其の他特殊の處理に依りて、偏析が其の濃淡の度を異にすること、並に材力強度に及ぼす影響の實例を記したり。

## 焼戻硬化するアルミニウム合金の研究 (III)

田邊友次郎

### 第四章 熱處理によるアルミニウム、Al-Cu 合金、Al-Mg 合金及デュラルミンの溶解度の變化

前數章に亘つてアルミニウム二元合金の重なるものに就き加工及熱處理による機械的、物理的諸性質の變化を説いた。本章に於ては熱處理が酸に對する溶解度に及ぼす影響を攻究する。

デュラルミンの焼入焼戻が溶解度に及ぼす影響に就ては既に<sup>(45)</sup>Fraenkel の研究があり、近くは<sup>(46)</sup>Meissnerがラウタル (Lautal) 及デュラルミンに就て二三の實驗を發表してゐる。併しこれらは何れも斷片的なものに過ぎない。

依つて著者はこれらの系統的研究を行つた。

以下に記す溶解度試験は別に斷りのない以上すべて次の如くして行つたものである。

試料は 30×60mm の大きさに切り上端に 1.5 mm の穴を穿ち熱處理後發熱せざる様注意して研磨紙 000 番迄丁寧に研磨した。かくしたものをエーテルを以て洗滌し同種のもの 2 枚宛を硝子フックを以て 1 立の酸中に懸垂し常溫で一定期間放置して引き上げ、刷毛を以て軽くこすり乍ら水洗しアルコールで脱水し乾燥後秤量した。そして重量減を元の表面積で除したものを以て溶解度 (mg/cm<sup>2</sup>) とした。

#### 1) 軟化によるアルミニウムの溶解度の變化

常溫壓延した工業用アルミニウム板(99%Alのもの、厚さ 2mm、常溫壓延による厚さの減少率 60%) を各種の溫度に 30 分宛加熱投水し軟化による溶解度變化の有様を試験した。その結果は Table XL 及 Fig. 54 (PL.XXIV) の如くである。

Table XL.

軟化温度°C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>		軟化温度°C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	
	(1)	(2)		(1)	(2)
壓延のみ	29.72	21.51	350	8.21	1.94
100	29.03	20.00	400	4.39	1.60
150	27.23	16.05	450	4.80	1.20
200	24.27	14.65	500	5.52	0.84
250	23.87	11.43	550	4.10	0.53
300	8.13	7.14	600	2.04	0.42

備考 使用酸 = 1% 鹽酸 腐蝕時間 = 24 時間 温度 = 23—25°C

(1) 表面を10%苛性曹達及10%硫酸で洗滌し清浄ならしめたもの

(2) 表面を 000 番迄研磨したもの

軟化温度の上昇と共に溶解度を減ずるのは一般加工金属の通有性であつてアルミニウムも亦其例に漏れない。これは加工によつて歪即ち勢力を與へられ、ためにより陽極的になつてゐたものが軟化によつて歪を除去されてより陰極的になるためである。350°C 以上更に溶解度を減ずる傾向のあるのは含有不純物が固溶體となるのも一原因であらう。

次に純粹なるアルミニウム (99.64% Al, 2mm) の壓延度約40%なるものを取り前同様 30 分宛の軟化を行ひ 1%硫酸中で腐蝕試験を行つた。其結果を Table XLI 及 Fig.55 (PL. XXIV) に示した。(抗張力及伸長率の變化をも併記した) 大體工業用アルミニウムの場合と大差なく機械的性質の軟化による變化とよく一致してゐる。

Table XLI.

軟化温度°C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸長率 (50 m/m)%	軟化温度°C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸長率 (50 m/m)%
壓延のみ	6.14	12.5	8	350	5.65	8.0	32
100	6.11	12.2	8	400	5.65	8.3	32
150	6.00	12.0	9	450	5.26	8.4	36
200	5.95	12.2	9	500	4.75	8.4	35
250	5.85	11.7	10	600	4.60	8.2	34
300	5.59	10.5	13	650	4.54	—	—

備考 21日間、28—30°C.

## II) Al-Cu 合金の溶解度

Al-Cu 合金の二三種を取り熱処理による溶解度の變化を見た。

(1) 軟化、焼入及焼戻による溶解度の變化

6% Cu 合金 (C6 合金、第二篇第一章参照) の常溫壓延板 (2mm) を取り 30 分宛次の熱処理を行ひ 1%鹽酸 (15—23°C) 中にて 24 時間の腐蝕試験を行つた。

i) 軟化——常溫壓延板を各種の温度に加熱し投水した。

ii) 焼入——常溫壓延板を 350°C に 2 時間加熱 徐冷したものを各種の溫度に加熱し投水した。

iii) 焼戻——常溫壓延板を 550°C に 30 分加熱し投水の上 5 日間の常溫時効をなし各溫度に加熱投水した。

實驗結果は Table XLII 及 Fig. 56 (PL. XXIV) の如くである。

Table XLII.

溫度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>			溫度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>		
	軟化	焼入	焼戻		軟化	焼入	焼戻
常溫	45.82	35.50	0.63	300	38.45	35.32	36.90
100	44.32	35.60	1.42	350	36.07	31.81	28.77
150	45.47	34.50	11.61	400	16.75	14.30	21.55
180	—	—	35.62	450	3.69	1.61	6.27
200	44.35	35.30	55.80	500	1.43	0.87	1.20
220	—	—	63.00	550	0.70	0.82	1.27
250	39.27	35.00	62.60				

軟化によつて溶解度を減じ焼入のきく溫度以上 (350°C 以上) に焼入すれば溫度の高い程益々減少する焼入時効したものを焼戻すれば次第に溶解度を増加し 220—250°C に於て即ち焼戻硬化度の極大なる溫度で極大を示し其極大値は同溫度に於ける焼入試料のそれよりも大である。かかる事實は未だ發表されてゐない。

次に 550°C から焼入し時効したものを 150°C に長時間焼戻を行ひ時間の長い程溶解度の増加するのを認めた。實驗値は Table XLIII 及 Fig. 57 (PL. XXIV) に示すが如くである。

Table XLIII.

焼戻時間(時間)	溶解度 (mg/cm <sup>2</sup> )	焼戻時間(時間)	溶解度 (mg/cm <sup>2</sup> )
1	19.21	5	42.05
2	33.82	6	43.12
3	36.07	7	48.82
4	40.50	8.5	55.25

尙 0.1% 硫酸中長時間の腐蝕試験を行ひ焼戻溫度 200°C に於て溶解度の極大を示すことを知つた。この場合焼入溫度は 550°C で時効の上 1 時間宛各溫度に焼戻した。結果は Table XLIV 及 Fig. 58 (PL. XXIV) に示した如くである。

Table XLIV.

焼戻溫度 °C	溶解度 (mg/cm <sup>2</sup> )			
	10 日	20 日	32 日	55 日
常溫	1.42	2.65	4.27	6.45
100	1.31	2.60	4.34	6.67
150	1.37	2.74	4.64	7.02
200	1.40	3.04	5.28	8.16
250	1.39	2.77	4.44	6.79

300	1.38	2.70	4.45	6.79
350	1.45	2.81	4.60	7.02
400	1.43	2.83	4.47	6.76
450	1.37	2.70	4.36	6.54
500	1.38	2.75	4.23	6.37

備考 20日後に液を新にした

次に含銅量の異なるものに就き実験した。即ち No. 4 (4.3% Cu) 及 No. 8 (8.23% Cu) に合金の常温圧延板 (2mm) をとり 350°C に4時間軟化した後一半を 500°C に1時間加熱投水の上1週間常温時効し他の一半と共に各温度に1時間加熱後焼入した。以上の如き焼入及焼戻を行つたものを取り、1%硫酸中に於て溶解度試験を行つた。それらの結果は Table XLV 及 Fig. 59 (Pl. XXIV) に示すが如くである。

Table XLV.

温度 °C	(No. 5) 溶解度 mg/cm <sup>2</sup>				(No. 8) 溶解度 mg/cm <sup>2</sup>			
	焼入		焼戻		焼入		焼戻	
	7日	21日	7日	21日	7日	21日	7日	21日
常温	2.45	7.00	1.98	5.33	2.54	8.02	2.30	6.16
100	2.40	7.10	1.94	5.29	2.59	7.94	2.34	6.57
150	2.42	7.02	1.98	5.73	2.50	7.98	2.31	6.68
200	2.49	7.15	2.05	6.59	2.56	8.05	2.40	7.97
250	2.35	6.50	1.91	5.60	2.48	7.50	2.23	6.32
300	2.25	6.35	2.02	5.33	2.40	7.15	2.33	6.04
350	2.14	5.98	1.98	5.17	2.37	6.71	2.29	5.59
400	2.10	5.65	1.99	5.18	2.30	6.56	2.27	5.80
450	2.19	5.50	1.97	5.28	2.27	6.40	2.27	5.96
500	1.97	5.22	1.90	5.12	2.25	6.00	2.22	6.02

これらの合金に於ても 6% Cu 合金の場合と同様の結果を與へる。只焼戻せるもの、極大値が當該温度から焼入せるものよりも大となることがない。併しこれは本質的の差違と目すべきものではない。

(2) 時効による溶解度の變化

Al-Cu 合金を焼入して常温に放置する際溶解度は如何に變化するかを見るために一二の実験を行つた。

実験 1:

No. 8 合金を30分間 530°C に加熱投水し直ちに 5%苛性曹達及 5%硫酸を以て表面を清淨にした。かくしたものを毎日2枚宛とり1立の 5%硫酸液中に 28°C で2時間浸漬して其減量を測定した。實驗結果は Table XLVI 及 Fig. 60 (Pl. XXV) に示した。

実験 2:

No. 4 合金を 14 枚とり 2 枚宛毎日 500°C に 30 分宛加熱投水し發熱しない様細心の注意を以て 000 番迄研磨しエーテルで清淨ならしめた。かくて 2 日目に至り同種のもの 2 枚宛 (即ち同日に焼入せるもの) を 3% 硫酸 1 立中に懸垂し 24 時間常溫に於ける腐蝕試験を行つた。其結果は實驗 1 と併記した。

これからの試験によつて Al-Cu 合金は時効によつて溶解を減少することが明かである。

Table XLVI.

時効日數	No. 8		No. 5		時効日數	No. 8		No. 5	
	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>		溶解度 mg/cm <sup>2</sup>			溶解度 mg/cm <sup>2</sup>		溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	
20 分 (No. 8)	1.44	3.92	3 日	1.12	3.62	4 "	1.10	3.63	2 時間 (No. 5)
1 日									
2 "	1.10	3.64	6 "	1.13	3.67				

## (3) 總括

以上の實驗結果を要約して次の如く云ひ得るのである。

- 1) 常溫加工せる Al-Cu 合金を軟化すれば其溶解度を減ずる。
- 2) 焼入溫度の高まるにつれて次第に溶解度を減ずる。
- 3) 焼入せるものを焼戻することによつて溶解度を増加し機械的及物理的性質が極大又は極小を示す點に相當して溶解度の極大を示す。
- 4) 焼入後常溫に時効することによつて溶解度を減少する。

## III Al-Mg 合金の溶解度

Al-Mg 合金二種に付軟化、焼入及焼戻の影響を検した。使用合金は常溫壓延せる 2mm の板で其組成は次の如くである。

	Si %	Mg %	(Mg <sub>2</sub> Si%)
No. 1	0.35	0.53	0.95
No. 2	0.67	0.91	1.60

## (1) 軟化による溶解度の變化

常溫壓延板を 30 分宛加熱投水して 1% 硫酸中の溶解度を測定した。日數は 14 日、溫度は 28—32°C であつた。實驗結果は Table XLVII 及 Fig. 61 (PL. XXV) に示すが如くである。

Table XLVII.

軟化溫度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>		軟化溫度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	
	No. 1	No. 2		No. 1	No. 2
壓延のまゝ	14.57	19.96	200	14.00	17.45
100	14.40	19.63	225	13.61	16.94
125	14.61	18.59	250	13.91	19.62
150	14.48	16.57	300	12.30	15.73
175	14.36	17.25	350	11.65	13.72

こゝに注目すべきは軟化によつて溶解度を減少する以前に明かに溶解度極小の點を示すことでこの極小點は強度の極大を示す點に相當してゐるのである。(第一章参照)

常溫加工せる7:3眞鍮が低溫軟化によつて硬化することはよく知られてゐるが溶解度に及ぼす其影響を調べたものはない。よつて Al-Mg<sub>2</sub>Si 合金の低溫軟化に關聯して次の實驗を行つた。

常溫壓延せる 0.71mm 眞鍮板(66.82%Cu)をとり 60×30mm に切り 2 枚宛各溫度に 30 分宛加熱投水し、000 番迄研磨、洗滌の後同種のもの 2 枚宛を 5%硫酸 1 立中に懸垂し 28 日間常溫に於て腐蝕試験を行つた。尙又切斷面積 12mm<sup>2</sup>、標點距離 50mm の抗張力試験片に就ても同様の軟化をなし抗張力試験を行つた。これらの實驗結果は Table XLVIII 及 Fig. 62 (PL. XXV) の如くであつて、Al-Mg<sub>2</sub>Si 合金の場合と同様に低溫硬化に相當して溶解度の減少を來たすことを知つた。

Table XLVIII.

軟化溫度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸長率 %	軟化溫度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸長率 %
壓延のまゝ	6.44	38.5	44	350	6.00	37.9	49.5
100	6.45	38.1	44	400	5.75	37.5	50.5
125	6.40	38.3	45	450	5.73	37.1	56.0
150	6.43	38.3	46	500	5.90	34.8	62.5
175	6.44	39.1	46	550	6.20	34.2	67.0
200	6.35	39.5	47	600	6.42	34.2	69.0
225	6.30	38.7	47	650	6.50	33.5	71.5
250	6.39	38.1	47.5	700	6.07	32.5	67.0
275	6.51	38.8	45	750	6.09	30.1	61.0
300	6.46	38.6	47	800	6.15	28.6	54.0
325	—	38.7	46.5				

低溫度軟化による硬化現象は未だ充分説明されてゐないので従つてこれに伴ふ溶解度の變化も説明出來ない。併し加工によつて出來た歪の不均一な分布が溫度を高めたために均一になり、従つて局部電流の生成を減じ溶解度を減少するのではあるまいか。こゝには只これだけのことを述べて深入りするのを避ける。

(2) 焼入及焼戻による溶解度の變化

No. 1 及 No. 2 合金の 400°C に 4 時間軟化したものを取り一半は 500°C から焼入時効せしめ他の軟化したものと共に各 2 枚宛各溫度に加熱投水し 1%硫酸中の溶解度を測定した。加熱時間は 30 分及 6 時間の 2 種で前者の腐蝕試験の時の溫度は 13—15°C、後者は 27—32°C 位であつた。これらの結果を Table XLIX 及 Fig. 63 (PL. XXVI) 並に Table I 及 Fig. 64 (PL. XXVI) に示した。

以上の實驗結果によつて、Al-Mg 合金は Al-Cu 合金と等しく焼入によつてその溶解度を減ずるが焼戻によつては Al-Cu 合金と異なり更に益々溶解度を減じ焼入時効したものよりも溶解し難くなる。これはこれ迄何人も發見しなかつたことで理論的にも興味あれば又第二篇第四章に説く Aldur

系合金を實際使用する場合大いに参考となるべきことである。

Table XLIX.

温度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>			
	No. 1		No. 2	
	焼入	焼戻	焼入	焼戻
常温	2.61	1.98	3.50	2.67
	5.50	4.00	7.95	6.58
100	2.64	1.97	3.53	2.63
	5.47	4.03	7.83	6.43
150	2.64	1.91	3.56	2.60
	5.47	3.90	7.80	6.30
200	2.58	1.89	3.48	2.58
	5.40	3.89	7.70	6.35
250	2.60	1.90	3.41	2.50
	5.40	4.01	7.62	6.17
300	2.59	2.39	3.36	2.00
	5.26	5.33	7.70	5.88
350	2.56	2.36	3.24	2.61
	5.38	5.24	7.65	6.46
400	2.45	2.30	3.10	2.96
	4.93	4.86	7.25	7.30
450	2.16	2.23	2.95	2.95
	4.41	4.63	7.14	7.00
500	1.86	1.98	2.72	2.70
	3.79	3.96	6.62	6.60

備考 加熱時間=30分溶解度の上段は7日、下段は14日目の減量を示す

Table L.

温度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>			
	No. 1		No. 2	
	焼入	焼戻	焼入	焼戻
常温	3.96	2.83	4.36	3.30
	7.36	5.10	8.22	6.22
100	4.01	2.80	4.46	3.17
	7.51	5.07	8.24	6.11
150	4.08	2.70	4.21	3.21
	7.64	5.00	8.05	6.00
200	3.93	2.60	4.25	2.60
	7.50	4.78	8.15	4.91
250	4.00	3.21	4.32	2.79
	7.60	6.54	8.07	5.29
300	3.95	3.46	4.30	2.80
	7.37	6.95	8.00	5.49
350	3.81	3.93	4.25	3.80
	7.20	7.30	7.80	7.66
400	3.65	3.70	3.91	3.98
	6.98	7.03	7.31	7.40
450	3.29	3.35	3.60	3.60
	6.08	6.03	6.77	6.76
500	2.77	2.81	3.21	3.21
	5.07	5.04	6.15	6.11

備考 加熱時間=6時間、溶解度の上段は7日、下段は14日目の減量を示す

### (3) 時効による溶解度の變化

No. 2 合金をとり時効の溶解度に及ぼす影響を試験した、実験 1 及 2 の方法は Al-Cu 合金の場合に等しい。結果を Table LI 及 Fig. 65 (Pl. XXVI) に示した。即ち Al-Cu 合金と等しく時効によつて溶解度を減少する。

Table LI.

時効日数	実験 1		時効日数	実験 2	
	(溶解度 mg/cm <sup>2</sup> )			(溶解度 mg/cm <sup>2</sup> )	
15 分 (1)	0.68	3.54	3 日	0.47	2.94
2 時間 (2)			4 "	0.46	2.95
1 日	0.56	3.21	5 "	0.45	2.89
2 "	0.50	3.05	6 "	0.47	2.92

### (4) 總括

以上の実験によつて得た結果に就き注目すべき點を記せば次の如くである。

- 1) 常温加工せるものを軟化すれば溶解度は一度極小の點を通過し然る後に減少する。この極小點は強度極大點に略々相當する。
- 2) 7:3 眞鍮に於ても同様に低温軟化による硬化は溶解度の減少を伴ふ。
- 3) 焼入によつて溶解度を減少する。
- 4) 焼戻によつて溶解度は更に減少し機械的及物理的性質が極大若しくは極小を示す點に於て極小を示す。
- 5) 時効によつて溶解度は減少する。

IV デュラルミンの溶解度

當社製デュラルミン板を 350°C に 1 時間軟化したるものを取り一半を 500°C に 30 分加熱投水時効の上他の一半のものと共に夫々 2 枚宛各温度に 30 分間加熱投水し 7 日の後 1%硫酸中の溶解度を測定した。其結果を Table LII 及 Fig. 66 (PL. XXVII) に示した。焼入焼戻のデュラルミンの溶解度に及ぼす影響は大略 Al-Cu 合金の如く Al-Mg 合金の影響がないかに見ゆるは注目すべき現象である。

Table LII.

温度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>				温度 °C	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>			
	焼入		焼戻			焼入		焼戻	
	7 日	14 日	7 日	14 日		7 日	14 日	7 日	14 日
常温	2.60	6.25	1.75	3.42	300	2.40	5.42	2.48	5.14
100	2.58	6.05	1.75	3.45	350	2.29	5.08	2.08	4.05
150	2.45	5.83	1.80	3.46	400	1.92	3.90	1.85	3.60
200	2.48	5.80	2.27	4.65	450	1.79	3.65	1.75	3.35
250	2.45	5.63	2.47	5.08	500	1.68	3.40	1.72	3.25

次に時効の溶解度に及ぼす影響を試験した。500°C に 30 分加熱後 5%苛性曹達及 5%硫酸で洗滌し 5%硫酸 1 立中に 3 枚宛浸漬し 26°C で 3 時間宛試験した其結果は Table LIII, Fig. 67 (PL. XXVII) の如くである。

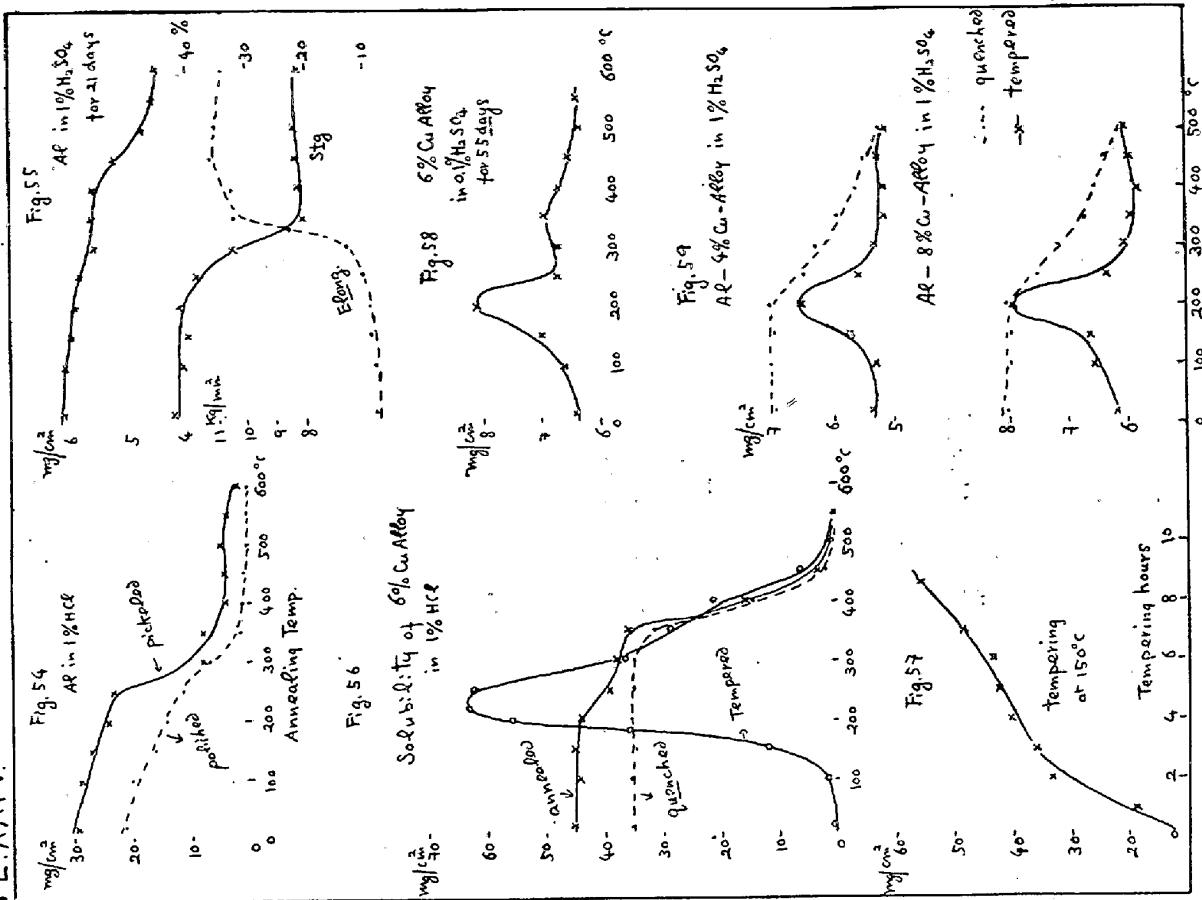
Table LIII.

時効日数	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>	時効日数	溶解度 mg/cm <sup>2</sup>
30 分	12.52	4 日	11.07
1 日	11.22	5 "	11.10
2 "	11.11	6 "	11.08
3 "	11.05	7 "	11.03

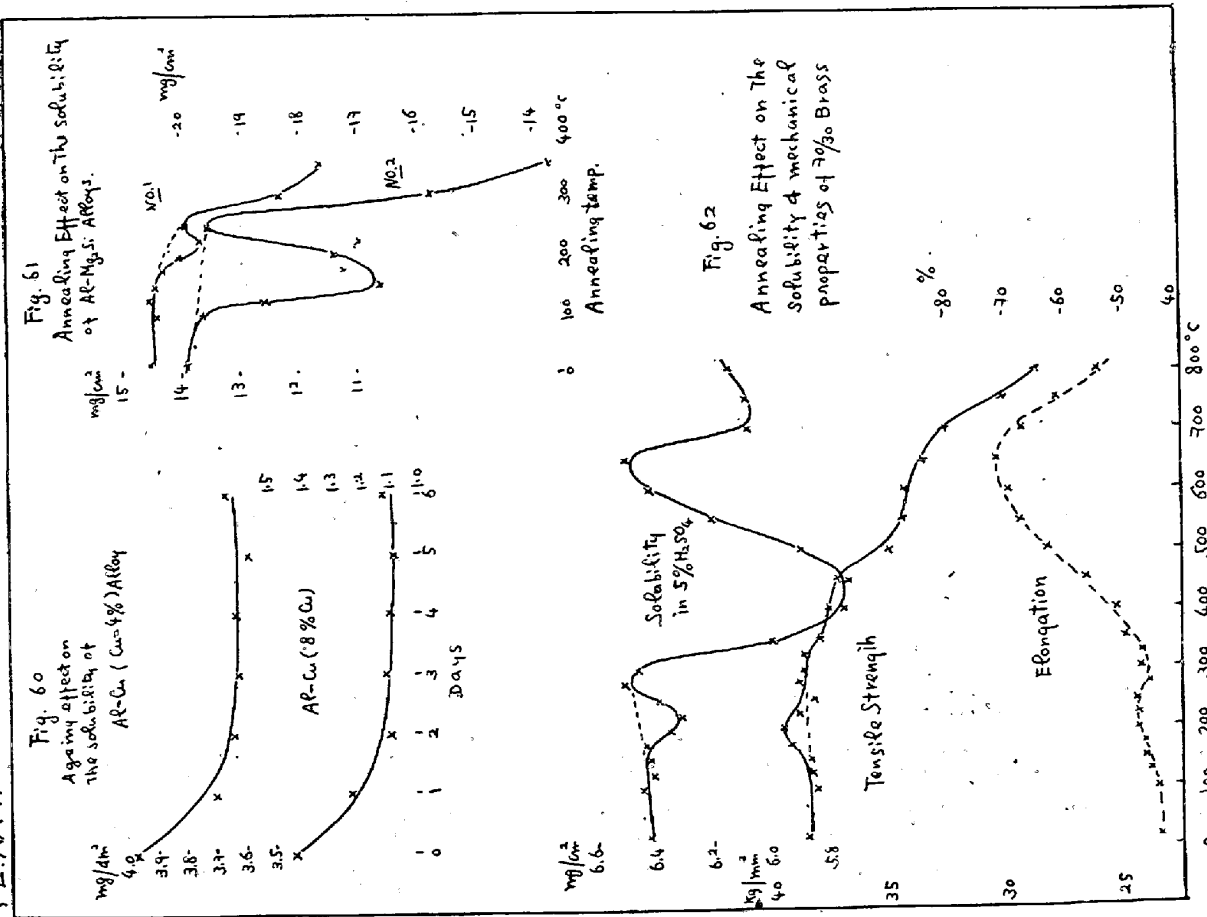
又 Mylius<sup>(47)</sup> の所謂熱的鹽酸試験 (die Thermische Salzsäure-Probe) によつて時効の影響を試験した。熱的鹽酸試験とは Mylius がアルミニウムの腐蝕試験に用ひた方法で鹽酸にアルミニウムが溶解する際に溶解度に比例して發熱する事を應用せるものである。今發熱の際に達する最高温度を T °C、室温を t °C とし T に達するに要する時間を π 分とすれば“平均温度上昇率” $\frac{T-t}{\pi}$  を以て溶解度



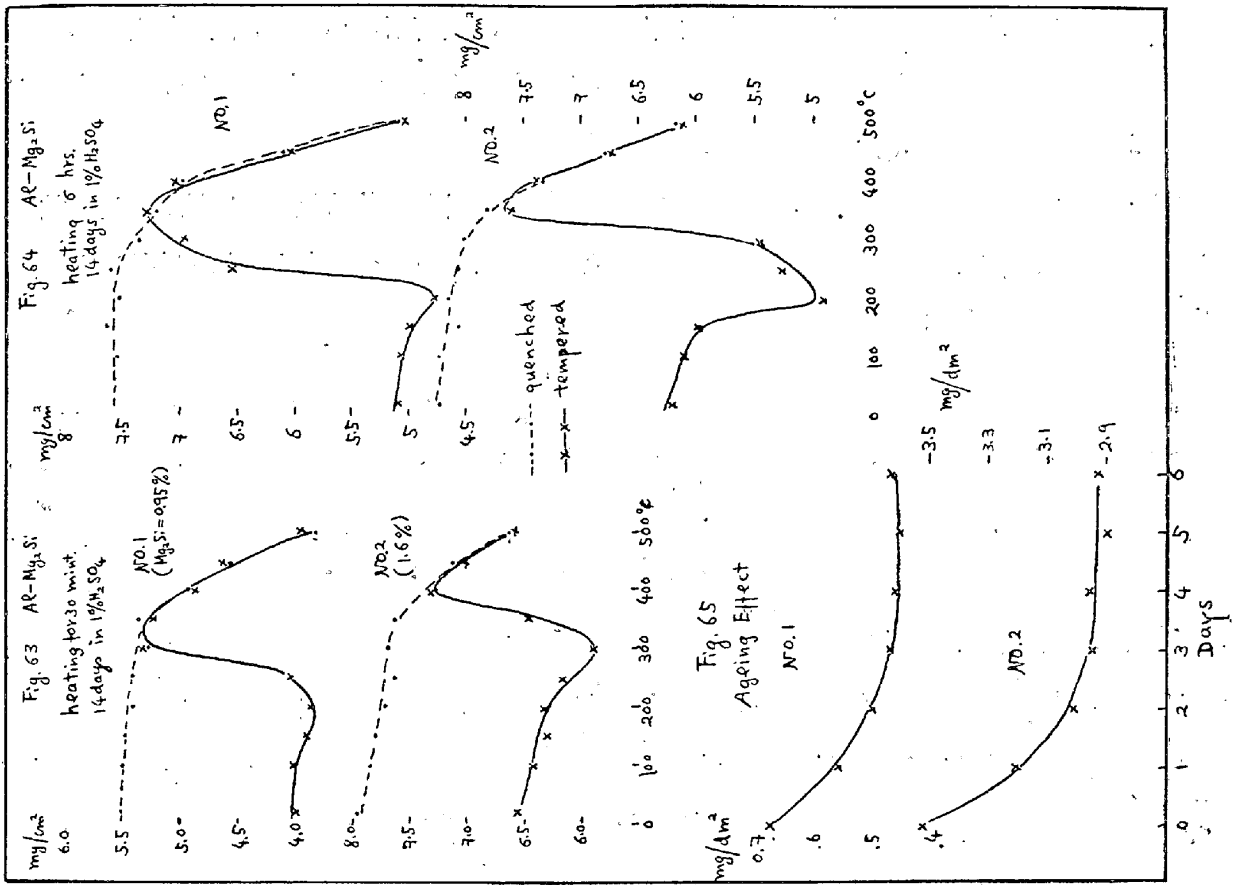
PL XXIV



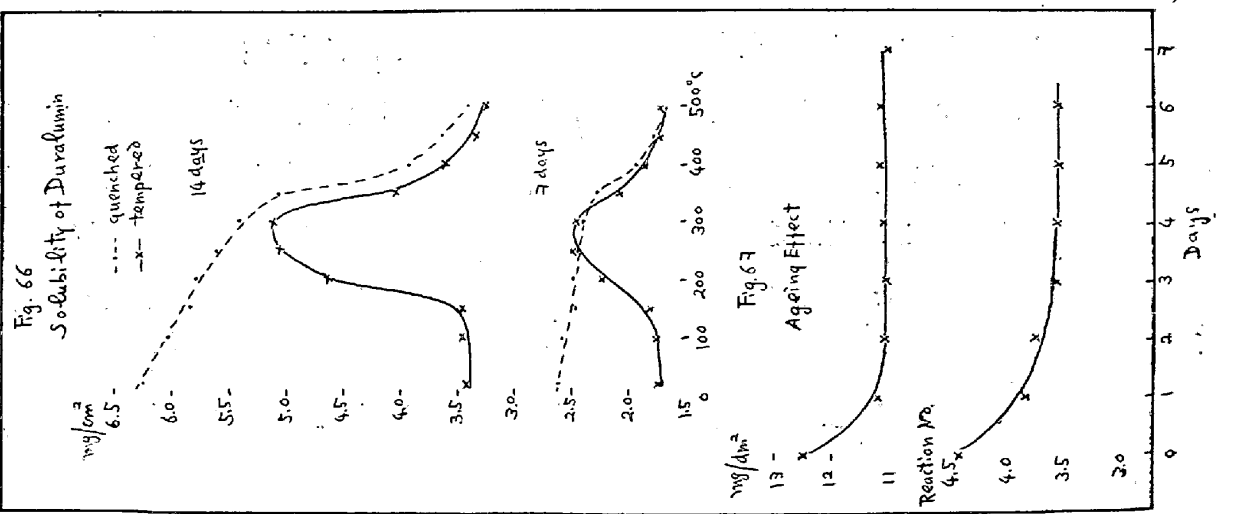
PL XXV



PLXXXVI



PLXXXVII



を表すことが出来る。之を“反應數”と呼ぶ。

試験に供したデュラミン板の大きさは  $1.7 \times 10 \times 40$  mm で  $500^\circ\text{C}$  に 30 分加熱投水し 5 %苛性曹達及 5 %硫酸で洗滌して用いた。反應試験器は長さ 17cm、内徑 1.8cm の試験管を用ひ 10 %鹽酸 15 c.c. を盛りコルク栓を通じて液中に挿入した水銀寒暖計によつて温度を測定した。室温は精確に  $19^\circ\text{C}$  たらしめた。

實驗結果は Table LIV, Fig. 67 (PL. XXVII) の如く焼入後時効するに従つて反應數を減少するのである即ち何れの實驗によるもデュラミンは Al-Cu, Al-Mg 兩合金の如く時効によつて其溶解度を減少することを知つた。

Table LIV.

時 效 日 數	反 應 數	時 效 日 數	反 應 數
20 分	4.43	4 分	3.56
1 "	3.87	5 "	3.56
2 "	3.79	6 "	3.57
3 "	3.58		

以上を總括すれば次の如し。

- 1) デュラミンの焼入及焼戻温度對溶解度曲線は Al-Cu 合金の夫れに酷似する。
- 2) 焼入後の時効によつて溶解度を減少する。

#### 第四章 文 獻

45. Fraenkel: Z. f. Metallkunde, Bd. 12, 1920, S. 225 & S. 427; Bd. 14, 1922, S. 49.
46. Meissner: Z. f. Metk., Bd. 17, 1925, S. 369; Met. Ind. (London) Vol. xxviii, 1926, PP. 363, 391 and 439.
47. Mylius: Z. f. Anorg. Chem., Bd. 114, 1920, S. 27; Z. f. Metk. Bd. 14, 1922, S. 233; Bd. 16, 1924, S. 81.

#### 第五章 眞鍮の焼戻硬化に関する二三の實驗

著者はアルミニウム合金の焼戻硬化を論ずるに當り同じく溶解度が温度と共に低下するために起る  $\alpha+\beta$  眞鍮の焼戻硬化に関する二三の實驗を行ひ次章に述べんとする焼戻硬化の理論の補ひとした。

眞鍮の硬度と状態圖との關係に就ては著者は既に前報文に詳細論ずる處があつた。<sup>(48)</sup> 又眞鍮の焼戻硬化に就ては Homerberg & Show 及 Williams & Homerberg,<sup>(49)</sup> Ellis & Schemnitz<sup>(50)</sup> によつて主として硬度、強度及顯微鏡組織による研究があるが其他の性質に對しての研究の發表されたものがない。

よつて次の如き組成の眞鍮に就き焼入焼戻の諸性質に及ぼす影響を研究した。何れの試料も直徑 13mm の壓延棒である。

No.	Cu %	Pb %	Fe %	No.	Cu %	Pb %	Fe %
1	60.20	0.02	0.02	2	58.09	0.02	0.02
1'	60.04	0.28	0.15	3	56.30	0.02	0.02

I. 焼入及焼戻による硬度の變化

Nos. 1, 2, 3 から厚さ 1cm の試料を切り出し 700°C に 3 時間、450°C に 7 時間加熱徐冷し十分に軟化した。これらの試料を取り 100~820°C の各温度に 1 時間宛加熱投水した。次に各合金の  $\beta$  相から焼入を行つたものを順次高温度に 1 時間宛の焼戻(投水)を行つた。 $\beta$  相から焼入を行つたものは常温時効しても少なくとも 1 ヶ月間は時効硬化現象を認め難い。

以上の熱処理を行つたもの、ブリネル硬度(10mm、500kg)を測定し此等を Table I.V 及 Fig. 68 (Pl. XXVIII) に示した。

以上の實驗により  $\alpha+\beta$  眞鍮は  $\beta$  相から焼入し更に高温度に焼戻すと焼入したものよりも非常に硬くなり焼戻硬化度は銅の含有量の大きなる程即ち  $\alpha$  の量の多いもの程大なることを知つた。こゝに注目すべきは母體なる  $\beta$  よりも軟い  $\alpha$  が析出するために硬化することである。(第六章参照)

Table I.V.

加熱温度 °C	No. 1		No. 2			No. 3	
	焼入	820°C から焼入して焼戻	焼入	750°C 焼入後焼戻	850°C 焼入後焼戻	焼入	700°C から焼入後焼戻
常温	63.8	104.0	68.8	110.0	106.0	76.8	100.4
100	64.0	107.0	69.4	108.2	104.0	77.6	100.5
150	—	109.0	69.0	106.2	106.6	—	100.0
200	65.4	109.3	68.9	108.2	108.2	79.0	100.0
230	—	110.0	—	—	—	—	—
250	—	173.1	69.0	109.0	107.4	—	99.1
280	—	160.5	—	133.0	—	—	—
300	65.4	135.7	71.2	134.8	130.0	80.9	98.0
350	—	124.0	—	120.0	116.0	—	103.4
400	64.6	108.0	72.3	110.5	111.5	80.3	99.4
450	66.0	96.2	—	105.0	105.0	82.4	95.1
500	68.8	88.4	76.4	99.2	101.5	83.0	96.8
550	69.2	85.0	—	95.0	—	84.0	96.3
600	71.8	79.4	82.1	88.4	87.8	91.8	100.8
650	—	—	90.4	—	—	98.8	99.8
700	81.2	83.5	106.6	106.7	—	100.2	—
750	—	—	109.7	—	—	98.5	—
800	—	—	112.5	—	—	—	—
820	104.0	—	—	—	—	—	—
850	—	—	107.0	—	—	—	—

備考

No. ( $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ ) の温度 °C

1	770
2	675
3	625

次に普通工業用 4: 6 眞鍮 (No. 1', 厚さ 1cm) に就て種々の條件の下で焼戻作用を研究した。一括し

て Table LVI に掲げる。Table LVI (II) の實驗によりブリネル硬度約 170 を得るには焼戻温度 200°C ならば 6 時間、250°C ならば 2 時間、320°C ならばわづかに 10 分で其目的を達するのを知つた。又同表(III)の實驗は焼入焼戻を連続的に行つた一例を示す。

Table LVI.

(I)			(II)		
加熱温度 °C	焼入	820°C から 焼入後焼戻	焼戻温度 °C	時間	ブリネル 硬度
常溫	69.4	106.0	250	10 分	113.0
100	69.7	107.2	280	"	142.8
150	—	109.5	300	"	158.0
200	70.0	109.7	320	"	174.5
230	—	156.0	350	"	156.5
250	—	157.2	400	"	135.0
280	—	157.0	200	4.5 時間	142.0
300	70.0	157.1	"	6 "	170.0
350	—	142.0	"	7 "	174.5
400	71.3	128.2	250	2 "	170.0
450	73.9	111.5	(III) 820°C から熔融せる鉛又はソルダー中に焼入 し其温度に保持せるもの		
500	—	94.5	温度 °C	時間	ブリネル 硬度
550	—	87.0	450	1 時間	86.1
600	79.3	83.1	310	"	102.0
700	—	92.8	250	"	105.0
備考	加熱時間 1時間		210	"	127.0

## II 焼入及焼戻による抗張力及伸張率の變化

No. 1' から切斷部の面積約 65mm<sup>2</sup> の抗張力試験片を切り出し硬度の場合と同様に 1 時間宛の熱處理を施し抗張力試験を行つた。結果は Table LVII 及 Fig. 69 (PL. XXIX) の如く焼戻によつて抗張力は硬度同様に變化し伸長率及面積縮小率は非常に減少するのである。焼戻温度 150°C に於ける抗張力の低下は恐らく焼入による歪が除れるためであらう。(但しこの眞因は研究中なるを以て後報する機会があらう)

Table LVII.

加熱温度 °C	焼入			820°C から焼入して焼戻		
	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸長率 %	面積縮小率 %	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸長率 %	面積縮小率 %
常溫	37.9	55	67	43.5	21.0	27
100	—	—	—	37.8	14.5	22
150	—	—	—	36.1	12.5	21
200	38.2	55	67	40.9	14	22
250	—	—	—	51.1	8	18
300	38.0	55	63	50.9	12	18

350	—	—	—	49.3	23	33
400	38.5	54	65	46.4	27	40
500	38.4	53	66	41.5	42.5	53
600	39.2	50	63	40.8	46.5	51
700	44.1	43	49	43.1	40.5	43.5
820	43.5	21	27	—	—	—

備考 標点距離=50mm

### III 焼戻による顕微鏡組織の変化

$\alpha + \beta$  真鍮を  $\beta$  相なら焼入して焼戻を行へば温度の高まるにつれて過飽和の  $\beta$  固溶體から  $\alpha$  が微細なる結晶となつて現はれる。これらの状態を Photos. 1-24 に示した。

No. 1 合金に就て見るに 230°C 迄は倍率を高くしても (1,000倍) 焼戻による  $\alpha$  の析出は認められない (Photo. 1 に見ゆる  $\alpha$  は焼入の際冷却速度の小なりしたために析出せるもの) 250°C になると  $\alpha$  が非常に微細なるものとなつて析出する。(Photo. 3) そして硬度が頗る大となる。焼戻温度の高まるに従ひ  $\alpha$  の凝集を生じ硬度の減少を來たす。

こゝに注目すべきは硬度極大を示す附近にてはその組織が何となく明瞭を缺くものがある (Photos. 2, 13 及 14) これ恐らくは析出  $\alpha$  が“膠狀質”大の粒子なることを意味するものではあるまいか。又これを擴大度を増加して見ると長方形の結晶が相交錯して所謂 Widmanstätten Structure を示してゐる。No. 2 合金 (Photos. 14 & 15) に明瞭に現れてゐる。

No. 3 の 350°C に焼戻せるもの (Photo. 20) は可成り微細に  $\alpha$  が析出してはゐるが散亂度の小なるのと析出量の少いために硬化度が微弱である。又其組織はワイドマンステーツテン組織をなしてゐない。かく考へると析出  $\alpha$  が微細であるといふこと以外に其組織も硬化度に多少の関係があると思はれる。

No. 1 を 500°C に焼戻したものは (Photo. 10) よく軟化したものに比し著しく  $\alpha$  の量を増加してゐる。これ 500°C に焼戻せるものゝ比電気抵抗が著しく大なる原因であると考へられる。(次節参照)

### IV 焼入及焼戻による電気抵抗の變化

No. 1 合金を硬度の場合と同様に1時間の熱処理を施したものを旋盤を以て一様に約 4.8mm の直径に仕上げ(長さは15cm)比電気抵抗を測定した。其結果は Table LVIII 及 Fig. 70 (PL. XXX) に示した。

Fig. 70 は面白い結果を示してゐる。 $\alpha$ 、 $\beta$  の比電気抵抗に於ては  $\sigma_\alpha > \sigma_\beta$  であるから焼入温度の高まるにつれて即ち  $\alpha$  の量の減するに従つて  $\sigma$  は減少する。又焼戻の場合は温度の上昇に伴ひ  $\alpha$  が析出するために  $\sigma$  を増加し(顕微鏡下で  $\alpha$  の析出が認められない範圍でも  $\sigma$  は僅かではあるが増加することから見て實際  $\alpha$  は析出してゐるものと思はれる)  $\alpha$  がある散亂度に達した時  $\sigma$  が極大に達する。更に  $\alpha$  が凝集すると  $\sigma$  を減じ温度が上昇して  $\alpha$  の析出量が増加すればそれに伴つて  $\sigma$  も増

加し、ある點 (500°C、前節参照) で極大となりやがて  $\beta$  の量の増加につれて減少する。

硬度極大の點で比電気抵抗も亦極大を示すことは從來發見されなかつたことで Al-Cu 及 Al-Mg 兩合金の場合と其軌を一にしてゐる。

Table LVIII.

加熱溫度 °C	比電気抵抗(10 <sup>-9</sup> ohm)		加熱溫度 °C	比電気抵抗(10 <sup>-9</sup> ohm)	
	焼 入	焼 戻 (820°C 焼入)		焼 入	焼 戻 (820°C 焼入)
常溫	6.255	5.685	350	—	6.030
100	6.230	5.690	400	6.250	6.410
150	—	5.698	450	—	6.470
200	6.240	5.705	500	6.200	6.580
230	—	5.850	550	—	6.490
250	—	6.100	600	6.050	6.225
280	—	6.040	700	5.940	6.070
300	6.220	6.045	820	5.685	—

#### V 焼入及焼戻による比重の變化

No. 1 合金の長さ 2cm のものを取り硬度試験と同様に熱處理を施し表面を發熱せざる様注意して表皮を 0.5mm 程削りとり比重を測定した。結果は Table LIX 及 Fig. 71 (Pl. XXX) に示した如くである。

Table LIX.

加熱溫度 °C	比 重 (20°C)		加熱溫度 °C	比 重 (20°C)	
	焼 入	焼 戻		焼 入	焼 戻
常溫	8.4040	8.4226	300	8.4040	8.4232
100	8.4038	8.4222	350	—	8.4180
150	—	8.4203	400	8.4046	8.4155
200	8.4041	8.4186	500	8.4060	8.4090
230	—	8.4180	600	8.4160	8.4175
250	—	8.4283	700	8.4200	8.4205
280	—	8.4220	820	8.4226	—

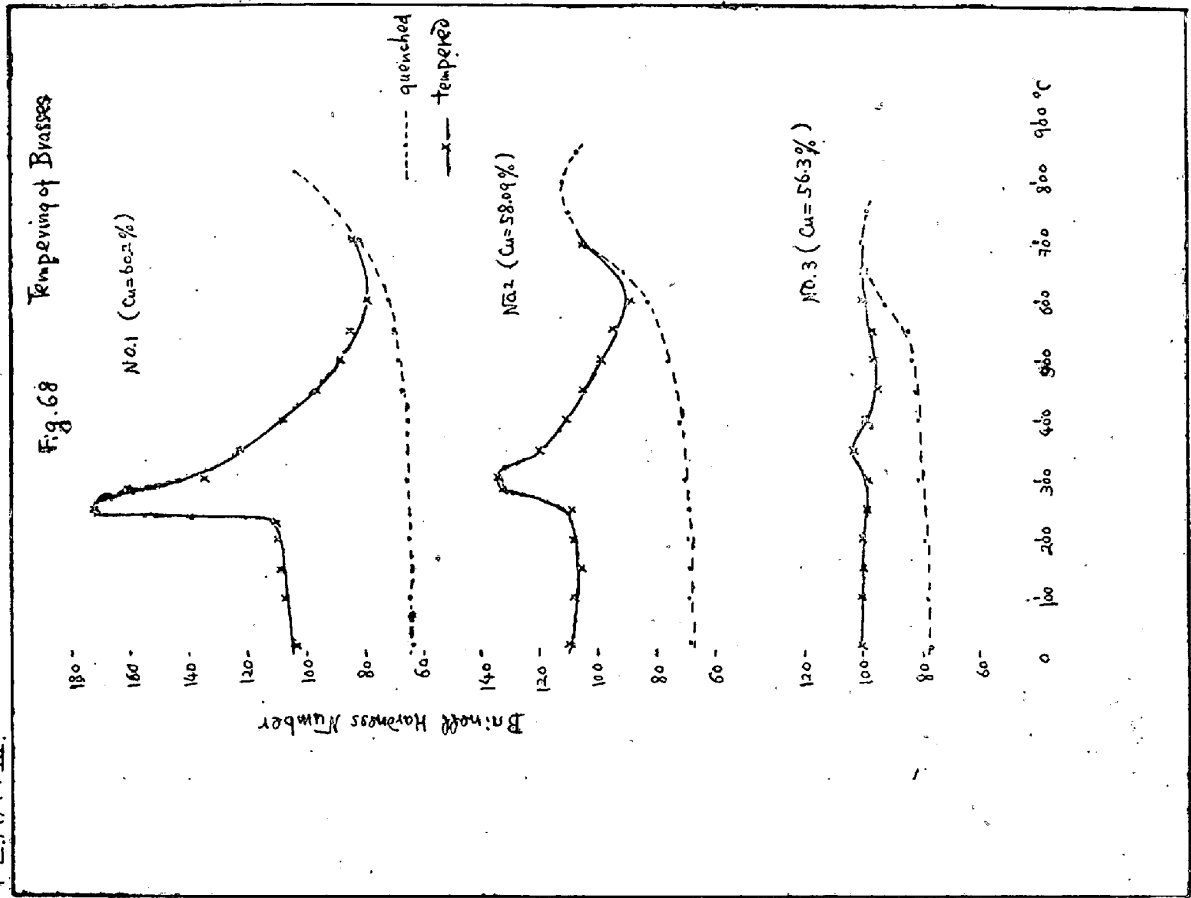
Fig. 71 に示すが如く比重も硬度極大を示す點で極大を示してゐる。これは換言すれば比重の小なる  $\alpha$  が、ある散亂度に達した時比重を増加することを示すもので頗る注目に價する現象である。

#### VI 焼入及焼戻による溶解度の變化

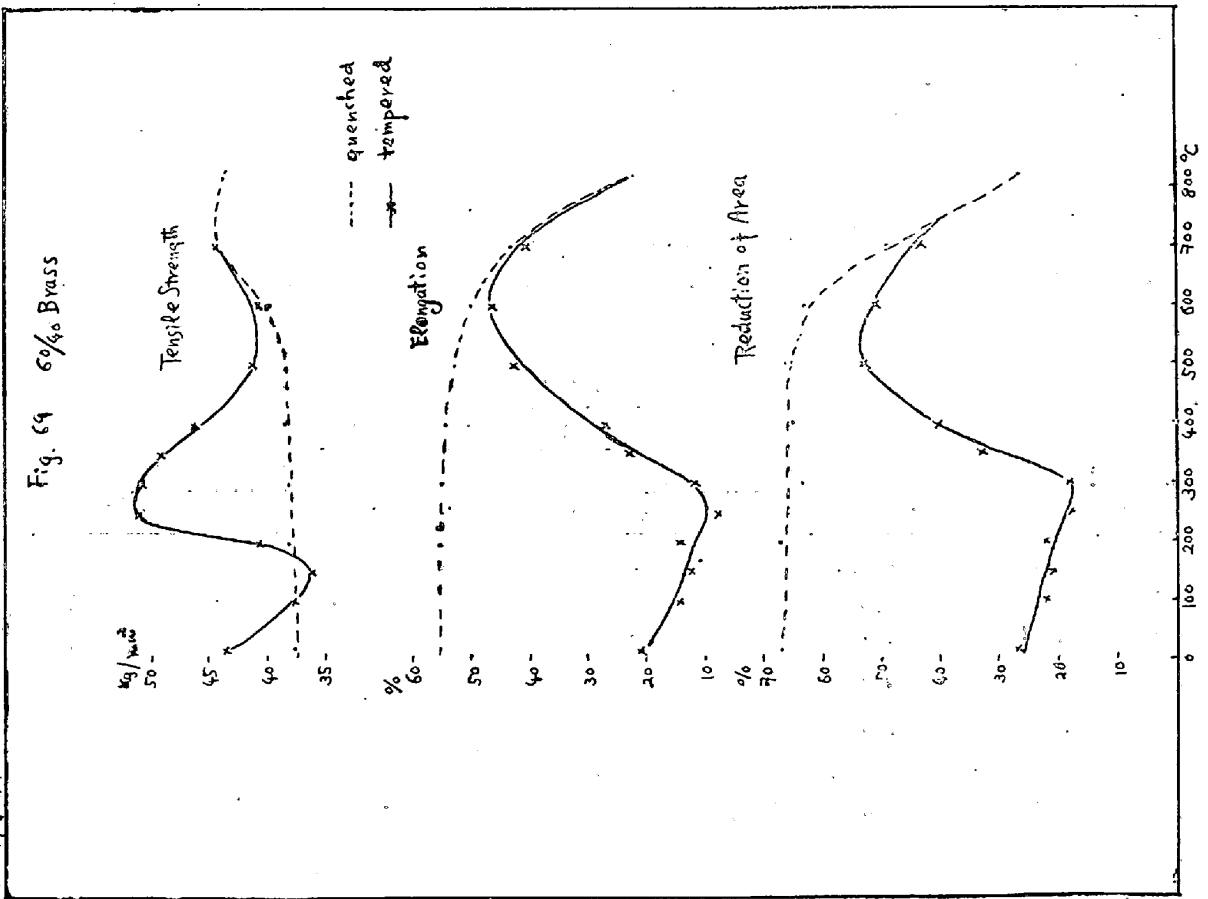
No. 1 合金棒を前記諸試験同様の熱處理を施し直径 10mm、長さ 60mm の棒に仕上げ 1% 鹽酸 1 立中に 2 本宛懸垂し常溫にて腐蝕試験を行つた。其結果は Table LX, Fig. 72 (Pl. XXX) に示すが如くである。

焼入溫度の高まるにつれて溶解度を減少し焼戻によつては極大硬度を示す點で溶解度の極大を示し  $\alpha$  の量が最も多い點で極小を示してゐる。

PLXXVII



PLXXIX





PL. XXX.

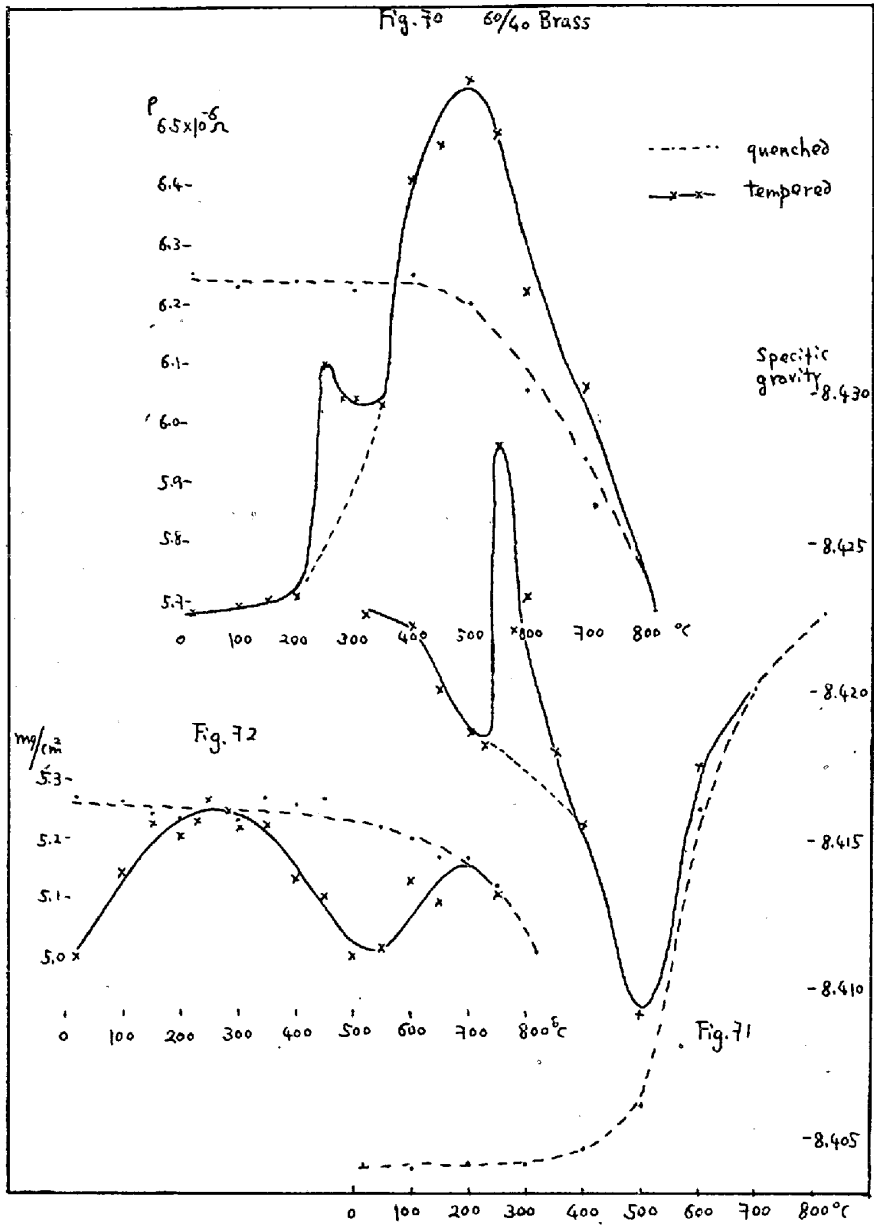


Table LX.

溶解度  $\text{mg}/\text{cm}^2$

加熱溫度 °C	燒 入		燒 戻	
	7 日	14 日	7 日	14 日
20	2.54	5.27	—	—
100	2.58	5.26	2.28	5.14
150	2.57	5.24	2.37	5.23
200	2.57	5.23	2.45	5.20
230	—	—	2.39	5.23
250	2.48	5.18	2.50	5.27
280	—	—	2.39	5.24
300	2.49	5.23	2.43	5.22

350	2.54	5.28	2.40	5.23
400	2.52	5.26	2.33	5.13
450	2.45	6.27	2.30	5.10
500	2.40	5.15	2.23	5.00
550	2.45	5.22	2.25	5.08
600	2.41	5.20	2.39	5.13
650	2.45	5.17	2.36	5.09
700	2.29	5.17	2.33	5.22
750	2.34	5.12	2.30	5.11
820	2.22	5.02	2.25	5.03

## VII 総 括

以上の諸実験を要約すれば次の如し。

- 1)  $\alpha + \beta$  真鍮を  $\beta$  相から焼入し更に焼戻する時は過飽和固溶體  $\beta$  から  $\alpha$  が微粒子となつて析出し其散亂度がある程度に達すると強度、硬度が極大となり伸長率及面積縮小率は極小となる。
- 2) 以上の機械的性質の極大又は極小に相當して比電気抵抗、比重及溶解度(鹽酸)は極大を示す。
- 3) 焼戻による以上諸性質の變化は前數章に於けるアルミニウム合金の焼戻による性質の變化に酷似してゐる。

## 第五章 文 献

48. Tanabe: J. Soc. Chem. Ind. Japan, Vol. 27, No. 2, 1924.
49. Homerberg & Shaw; Williams & Homerberg: Trans. Am. Inst. Min. & Met. Engrs., Vol. LXX, 1924.
50. Ellis & Schemnitz: Do. Vol. LXXI, 1925.

## 第六章 焼戻硬化に関する理論的考察

本章に於ては第三、第四及第五章の実験結果に元づき、主として焼戻硬化の原因を探究したいと思ふ。

それには著者がこれ迄も使用し以下にも使用せんとする言葉の意味を限定して置く必要がある。

“時効”(ageing)とは焼入後常溫に放置することを云ひ“焼戻”(tempering)とは焼入後常溫よりも高く完全軟化溫度よりも低い溫度に加熱することを意味する、従つて前者による硬化を“時効硬化”(age-hardening)後者によるものを“焼戻硬化”(temper-hardening)と稱する。

従來ある學者はこの兩者を全然別種の作用に元づくものなりとなし又ある研究者は同一なりと主張してゐる。著者は以下順次述べんとする理由により之を全然同一視せんとするものである。従つて焼戻による硬化を主として考察するものではあるが時効による硬化をも併せて考慮することもあらう。

### I 焼戻による諸性質の變化の説明

先づ第三章に於て得た Al-Cu 及 Al-Mg 兩合金の焼戻溫度と諸性質との關係曲線に就て考へる。

今 Al-Cu 及 Al-Mg 兩合金に於てよく軟化した状態を  $\alpha$ 、焼入の上充分硬化し盡したものを  $\beta$ 、焼

第五章附圖

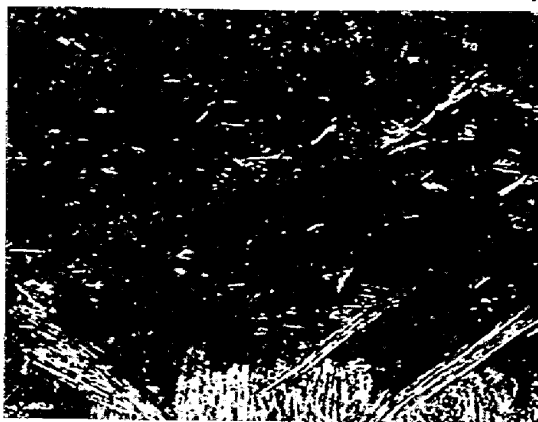
Photo. 1



約 × 150

Brass No. 1  
(60.2%Cu)  
quenched at 820°C  
and tempered at 230°C

Photo. 2



約 × 150

Do.  
tempered at 250°C

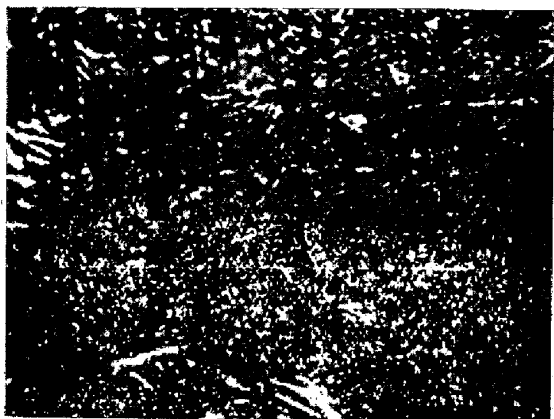
Photo. 4



約 × 150

Brass No. 1'  
(60.04%Cu)  
(0.28%Pb)  
quenched at 820°C  
and tempered at 320°C  
for 10 mint.

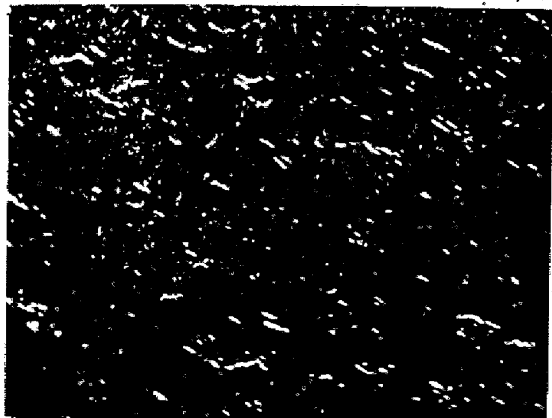
Photo. 3



約 × 280

the same as Photo. 2

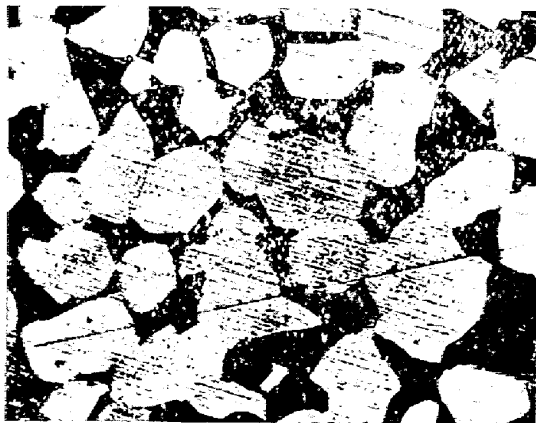
Photo. 5



約 × 740

the same as Photo. 4

Photo. 6



約 × 150

Brass No. 1  
well annealed & quenched at 250°C

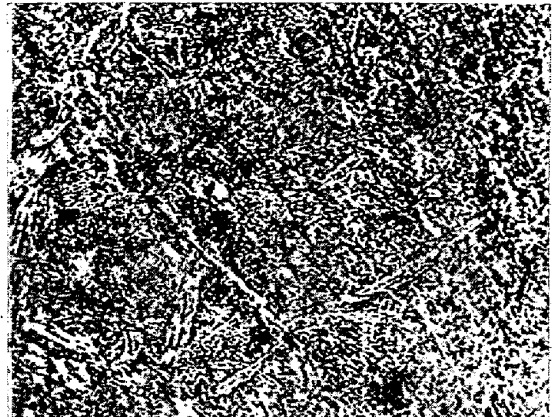
Photo. 7



約 × 150

Brass No. 1  
tempered at 300°C

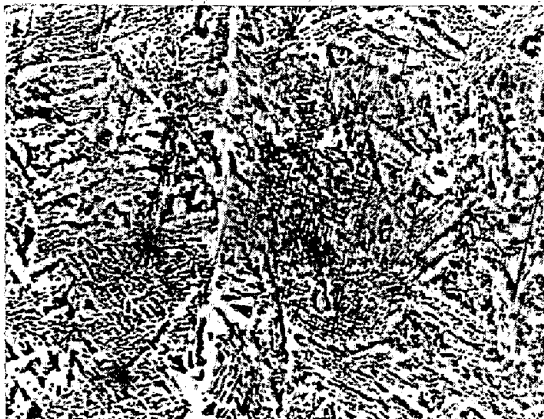
Photo. 8



約 × 150

Do.  
tempered at 400°C

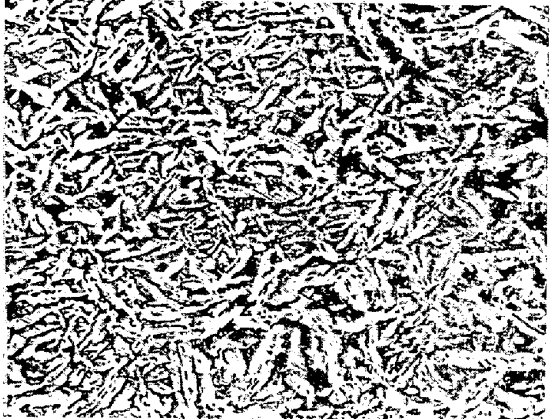
Photo. 9



約 × 150

Brass No. 1  
tempered at 500°C

Photo. 10



約 × 150

Do.  
tempered at 600°C

Photo. 11



約 × 150

Brass No. 2  
(58.09%Cu)  
quenched at 750°C

Photo. 12



約 × 150

Do.  
tempered at 250°C

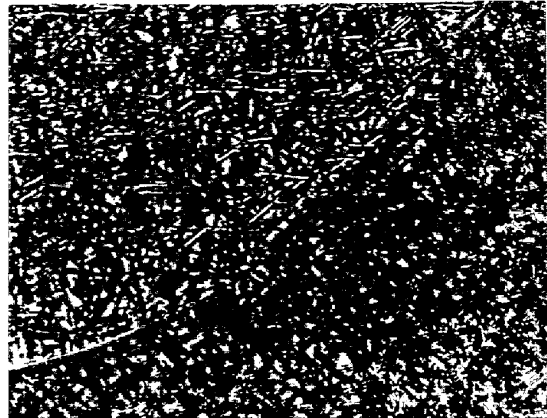
Photo. 13



約 × 150

Brass No. 2  
tempered at 280°C

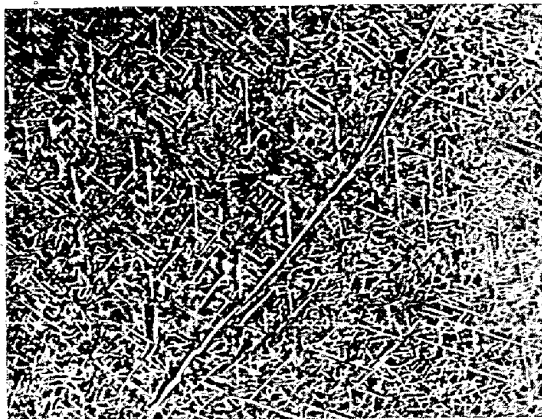
Photo. 14



約 × 150

Do.  
tempered at 300°C

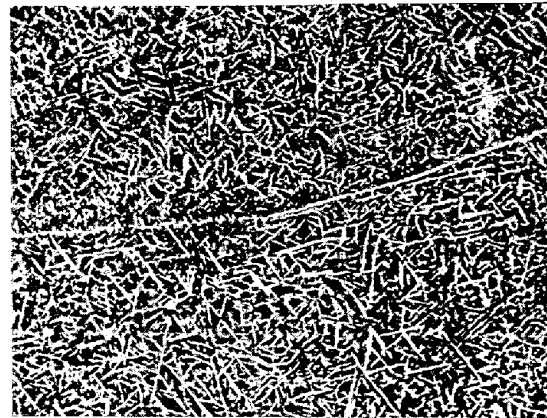
Photo. 15



約 × 150

tempered at 350°C

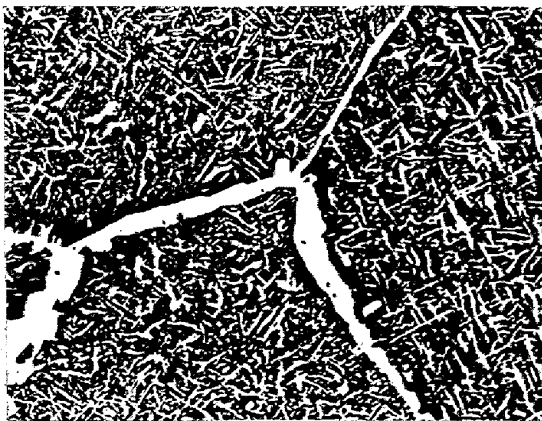
Photo. 16



約 × 150

tempered at 400°C

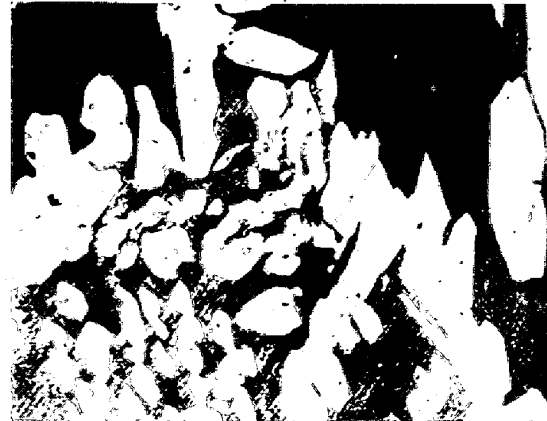
Photo. 17



約 × 150

Brass No. 2  
tempered at 500°C

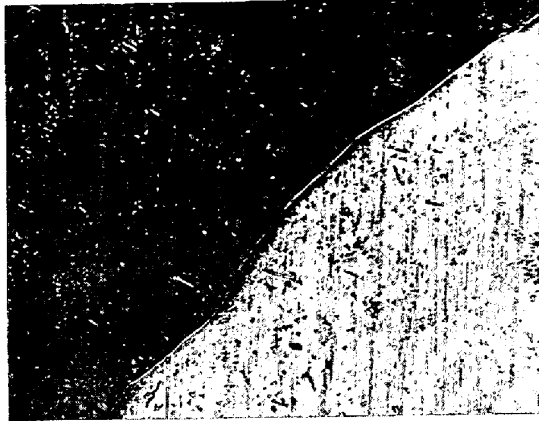
Photo. 18



約 × 150

Do.  
tempered at 600°C

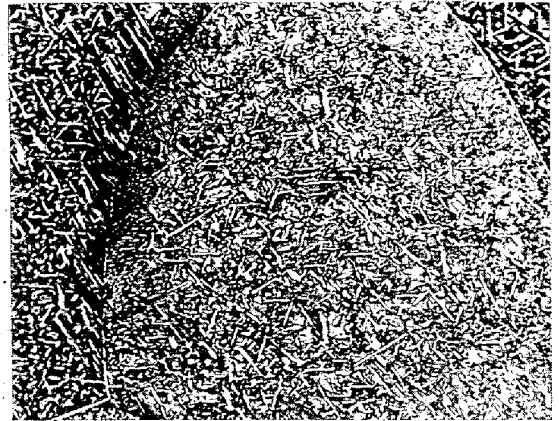
Photo. 19



約 × 150

Brass No. 3  
(56-30%Cu)  
quenched at 700°C & tempered at 300°C

Photo. 20



約 × 150

Do.  
tempered at 350°C

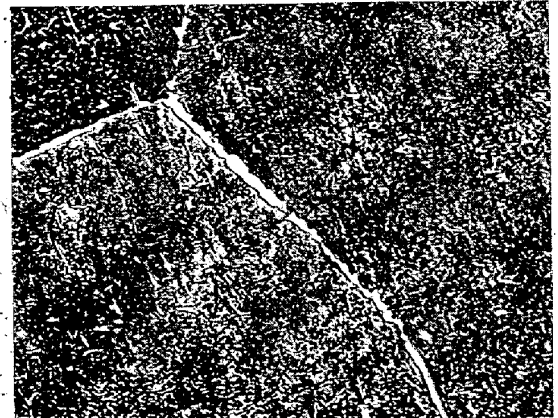
Photo. 21



約 × 150

Brass No. 3  
tempered at 400°C

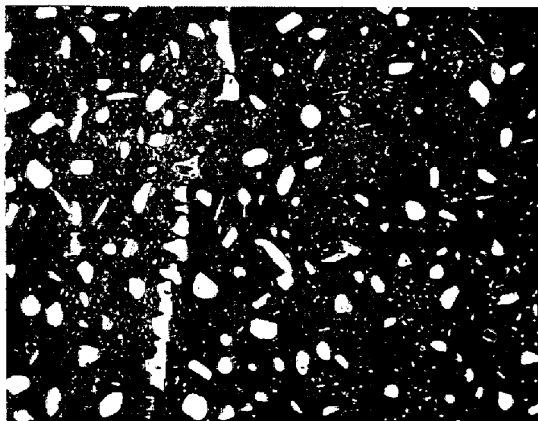
Photo. 22



約 × 150

Do.  
tempered at 450°C

Photo. 23



約 × 150

tempered at 500°C

Photo. 24



約 × 150

tempered at 550°C

(注意: 焼戻温度は断りのない以上すべて1時間である)

Fig. 73 Al-Cu

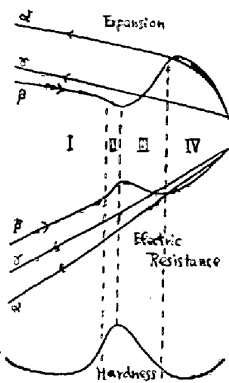
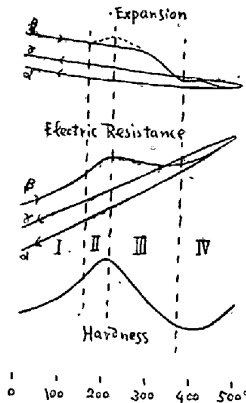


Fig. 74 Al-Mg



入直後のものを  $\gamma$  と命名する。

Al-Cu 系に於ては各状態の比容積( $v$ )の大小の關係に於て、

$$v_a > v_\gamma > v_\beta \dots\dots\dots (1)$$

比電氣抵抗( $\sigma$ )に於て、

$$\sigma_\beta > \sigma_\gamma > \sigma_a \dots\dots\dots (2)$$

又硬度( $H$ )に於ては、

$$H_\beta > H_\gamma > H_a \dots\dots\dots (3)$$

なりとし、Al-Mg 系に於ても同様に夫々次の如き關係にあるとする。

$$v_\beta > v_\gamma > v_a \dots\dots\dots (4)$$

$$\sigma_\beta > \sigma_\gamma > \sigma_a \dots\dots\dots (5)$$

$$H_\beta > H_\gamma > H_a \dots\dots\dots (6)$$

Figs. 73 & 74 に Al-Cu 及 Al-Mg 系の電氣抵抗、熱膨脹、硬度の燒戻曲線を圖式的に示したが圖中(I)の溫度範圍では幾分( $\beta \rightarrow \alpha$ )の反應が行はれ(II)では主として( $\gamma \rightarrow \beta$ )、(III)は( $\beta \rightarrow \alpha$ )、(IV)で( $\alpha \rightarrow \gamma$ )の各反應が行はれると考へる時はこれらの燒戻曲線はよく説明さるゝのである。因みに常溫時効したものは實際上  $\beta + \gamma$  である。

硬度極大點に於て比電氣抵抗曲線は極大に、膨脹曲線は極小又は極大(これは不明瞭ではあるが)に達する。即ち其點に於ては  $\beta$  のみか或はこれに非常に富んでゐる譯である。この點以下で Al-Cu 合金の硬度が減するのは幾分( $\beta \rightarrow \alpha$ )とも考へらるゝがこれは主として(III)に於て行はるゝものであるから、極大硬度以下に於ける軟化は  $Al_2Cu$  粒子の幾分の凝集と燒入歪の除去によるものだらう。Al-Mg 合金に於てこの軟化のないのはこれらの影響以上に( $\gamma \rightarrow \beta$ )の作用が進行するためと考へられる。

以上の如く考ふる時はこれら燒戻曲線の意味を比較的簡單に説明出来る。

次に  $\alpha$ 、 $\beta$  及  $\gamma$  とは如何なるものであるかを見るに  $\alpha$  は I [固溶體( $Al + Al_2Cu$ )又は( $Al + Mg_2Si$ )] + II [ $Al_2Cu$  又は  $Mg_2Si$ ] である。I 及 II の量は合金の組成によつて異なる。又  $\gamma$  は I のみか或は合金の組成によつては II の量が  $\alpha$  に於けるよりも小なるものである。

最後に問題となるのは  $\beta$  であつて以上の説明では  $\beta$  は  $\alpha$  及  $\gamma$  の中間に出来るもので、本多博士の鋼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  $\beta$  固溶體に相當する。但しこの場合は鋼及デュラルミン(著者はデュラルミンに變態ありとは考へないが)の如く變態によるものでなくて單に溶解度曲線の形狀(即ち溫度の下降に伴つて溶解度は減少する)に元づくもので重大なる相違はあるが狀態圖上の相の限界を基本としてゐる點は全く等しい。

以上の如く考察すれば時効硬化は( $\gamma \rightarrow \beta$ )の進行を意味し燒戻硬化は一層この反應の進行の程度の高

いものを示すに外ならぬ。従つて時効硬化と焼戻硬化とは量的の差であつて質的の差ではないと云ふ結論に達する。

然らば  $\beta$  とは柳々何であるか？ 著者は過飽和固溶體から析出した化合物の微粒子が臨界散亂度に達したものと見る。以下論を進めるに従つて分明するであらう。

次に一言すべきは熱処理と溶解度との關係である。第四章に既述した如く Al-Cu, Al-Mg 兩合金、デュラルミンは焼入温度の上昇に伴ひ即ち化合物の固溶體に溶入る量の大なる程溶解度を減少する。又常温時効によつて溶解度を減少する。このことはあたかも常温時効によつては化合物が析出分離しないかの如く思はれる。焼戻の場合は Al-Cu と Al-Mg とでは其趣を異にし前者は焼戻によつて溶解度を増加し(デュラルミンも同様)、後者は反つて之を減少する。故に Al-Cu の焼戻硬化は化合物の析出を伴ひ Al-Mg に於ては、化合物の分離はないものゝ如く察せられる。併しこれらの實驗は單に硫酸又は鹽酸中の重量減丈けを取扱ひ詳細なる化學作用は知るに由なく従つて之を以て直ちに化合物の析出の有無を決定することは出来ない。

沉んや膠狀質大に分離した場合の如きは普通の場合と異なる溶け方をするかも知れない。

要するに溶解度は將來種々の溶液に對する作用を研究した上でないと多く語ることは出来まいと思はれる。

## II 時効硬化又は焼戻硬化に關する諸説の大別と其等の検討

理論を進める上からデュラルミンの時効硬化に關する諸議論の重なるものを一瞥する。

先づデュラルミンの時効硬化の主原因が  $Mg_2Si$  の固體アルミニウムに於ける溶解度が温度の低下に伴ひ減少することに歸すべきことは既に解決したと見てよい。

<sup>(51)</sup> Merica の理論(彼は主原因を  $Al_2Cu$  に置いてゐるが)に従へば次の如くである。「焼入によつて得たデュラルミンの過飽和固溶體を常温に放置すると溶解してゐた化合物  $Al_2Cu$  が微細なる粒子となつて析出し其析出が増すに従ひ硬さを増加する。最大の硬化は  $100^\circ C$  にある時間放置することによつて達せられ時間の経過に伴ひ微粒子が凝集して其大いさを増加すれば硬度はやがて低下する。微粒子がある一定の大いさ即ち原子的と顯微鏡で見得る最小限度との中間の時に最大硬度を與へる」と。

<sup>(52)</sup> Teffries & Archer は稍前述のものとは異なるが最大硬度を與へる散亂度を臨界散亂度 (critical dispersion) と稱し所謂滑行阻止説 (slip interference theory) によつて硬化を説明せんと試みた。

<sup>(53)</sup> Hanson & Gayler の詳細なる研究によればデュラルミンの時効硬化は主として  $Mg_2Si$  の分離析出によるものであるとなし硬化の機構に就てはほぼ米國學者と其見解を一にして居る。

Hanson & Gayler の研究を總括すれば次の如くなる、即ちデュラルミンの硬化は次の二段に起る。(i) 時効硬化は  $Mg_2Si$  の分離析出による。(ii) 焼戻硬化は先づ微細に析出した  $Mg_2Si$  が凝集して硬度を減じ更に高温になれば  $Al_2Cu$  が析出して更に硬化する。(但し(ii)の焼戻硬化の最初の軟化は著者の研究により明かなる如く全く  $Al_2Cu$  に元づくものであり更に高温で硬化するのは  $Al_2Cu$  及



Mg<sub>2</sub>Si 兩者によるものであらう。

Fraenkel 及其共同研究者<sup>(45)</sup>はデュラルミンの電気抵抗は焼入後の常温時効によつて硬化に伴つて増加し焼入後 100°C に焼戻すれば硬度は増加するにも拘らず電気抵抗は減少すること及常温時効せるものと 100°C に焼戻せるものとの硫酸に対する耐腐蝕力は前者が大なることを見出した。よつて彼等は次の如く述べてゐる。即ち時効硬化とは焼入直後は不安定なる固溶體が常温時効中に化合物をつくり之が再び固溶體にとけ入つて安定なる固溶體をつくるのである。又 100°C に於ける焼戻では化合物が分離するのであつて時効硬化と焼戻硬化とは本質的に異なるものであると。

杉浦博士<sup>(25)</sup>の硬化論を概説すれば次の如し。硬化の原因は (i) 固溶體中に起るある變化 (たとへ變化が起つても其固溶體は依然として固溶體) と (ii) 化合物の分離析出の二者による。時効硬化は主として (i) が主要原因をなし、焼戻硬化は (i) 及 (ii) が併起するものである。

最後に今野博士<sup>(41)</sup>の説は本多博士の鋼の焼入理論を應用したもので時効硬化の主要原因は鋼のマルテンサイト<sup>(38)</sup>に比すべき β 固溶體 (Al+Al<sub>2</sub>Cu+Mg<sub>2</sub>Si なる固溶體であるが Mg<sub>2</sub>Si を析出するに都合よき状態をなすもの) の生成にある。本多博士の鋼の焼入理論に同意し難いことは著者は既に前論文に詳細述べたからこゝに再説しない。

以上の諸説を大別して二とすることが出来る。

I) 時効硬化及焼戻硬化を化合物の析出分離によるとするもの

II) 時効硬化は化合物の析出によるのではなくある種の間固溶體の生成又は固溶體內の或種の變化によるとするもの

著者は次項に於て I 説に膠質化學的考察を加味する事によつて現存の時効又は焼戻硬化現象が比較的簡單によく説明出来ることを述べるであらう。

### III 微粒子の析出と焼戻硬化

I) 説を非難するものは其論難の筆を、(1) I) 説の信奉者が析出粒子の大きさによつて硬くもなり又軟くもなると説く點と、(2) 化合物の分離があるにも拘らず常温時効によつて電気抵抗の増加する事實とに集中してゐる。そしてこれに對し充分の反駁が加へられてゐない。よつて以下に少しくこの點に就て考へて見る。

I) 析出粒子の大きさによつて硬度に差違のあることの可能性

著者は既に第二章 Al-Zu 系の β の時効硬化(参考論文(33)参照)を論ずるに當り金屬化合物又は金屬固溶體が微細なる粒子即ち其大きさが膠狀質の範圍にあり其の界面張力が増加すればこれが硬化の主原因となるだらうと説いた。勿論金屬が固體金屬の溶媒中にあつて溶體中に於けるが如く膠狀質状態にあるとの確證はない。只その析出粒子の大きさが膠狀質の大きさの範圍にあると云ふのである。

近時 Andrew & Hay<sup>(54)</sup>はデュラルミンの時効硬化を化合物が膠狀質状に析出するにありとしてゐる。此等は膠狀質が電荷を帯びた非結晶質と考へてゐるが非結晶質なりとの論には與みし難い。<sup>(55)</sup>

兎に角一般散亂系に於ては散亂度の増加とともに種々の性質を變ずるものであるが就中界面の増加の割合は非常に著しい。従つて界面張力の増加も甚しい譯で例へば石油に1%石鹼溶液を混じ之を只極めて微細に分散させるのみで頗る粘硬なものとなる。又散亂度に従つて散亂系の諸性質が週期的に變ずることも古くから知られてゐる。<sup>(56)</sup>

固溶體合金からある化合物又は他の固溶體が分離析出して其散亂度が一定の度に達した時、例へば硬度の極大の時、之を既述の臨界散亂度<sup>(52)</sup>、又は極大膠質度 (Maximum degree of colloidality, Alexander による) と呼ぶ。かゝる觀念は決して空想として排斥さるべきでなく、Alexander<sup>(57)</sup> はある程度迄實證してゐるのである(類推ではあるが)臨界散亂度は物質によつて必ずしも一様であることを要しない。

一相をなす金屬又は合金は其結晶粒子の小なる程硬いことは一般に知られ、最近 Augus & Summers<sup>(58)</sup> の研究によれば銅、青銅及眞鍮に於てはブリネル硬度と結晶面界の面積とは直線的に變化する。<sup>(59)</sup> 本多博士は其金屬硬化論中 Cu-Ni 合金の例をとり固溶體硬化の一原因を結晶粒の微細化に歸してゐられる。これらは何れも結晶の細い程硬いと云ふのであるが次の三例はある結晶の大いさに於てある性質が極大値を示してゐる即ち Edwards & Pfeil<sup>(60)</sup> は鐵の抗張力及降伏點は結晶粒のある大いさに於て極大を表すことを報告し、横田氏<sup>(61)</sup> は軟鋼の結晶粒のある大いさで繰返し打撃數が極大になると云つてゐる。

かく考ふれば粒子の散亂度の如何により硬度が増減することの必ずしも無論據ならざるを知るのである。

## 2) 化合物又は他の固溶體の分離析出による電氣抵抗の増大の可能性

II) 説を奉ずるものはこれ迄多くの合金は其成分が固溶體をつくる時はそれが聚合體である時よりも電氣抵抗が増加するを常とするから、こゝに論じつゝある輕合金の場合にも時効によつて電氣抵抗が増加するのは化合物の分離とは考へ難いと説く、しかしあらゆる場合に然りとは斷言出来ない。アルミニウム青銅の  $\beta$  は  $\alpha + \gamma$  よりも電氣抵抗は小である。<sup>(62)</sup>

第三章に述べた Al-Cu 及 Al-Mg 兩合金系にあつては、其電氣抵抗による焼戻曲線上夫々明かに極大を示してゐる。最近 Fraenkel<sup>(63)</sup> も類似の現象を報告してゐる。彼の實驗結果によると Aldur (Al-Mg 合金、第二篇第四章参照) を 530°C から焼入し 167°C で時効せしめると電氣抵抗は漸次増加して 30 分で極大に達する。又 Al-Zn 合金(21%Al) を擬共晶溫度以上から焼入し常溫に放置すると 5—6 分後に電氣抵抗の極大を示す。(第二章 Al-Zn 合金の時効硬化の際の硬度及長さの變化の極大に相當するものである)

これらの事實を説明するに Fraenkel は次の如く云つてゐる。即ち「高溫時効即ち焼戻に於ても化合物の析出のみならず、他の電氣抵抗を増加する様な反應も行はるゝのである」と。

Fraenkel の如く化合物の析出あれば必ず電氣抵抗が減ずるものと考ふればこそ以上の如き複雑なる假定を設けねばならぬが、著者の如く散亂度の如何によつて電氣抵抗の増加必ずしも故なしとせざ

るものにとつては以上の如き事實は寧ろ當然と見られる。

第五章に行へる 4:6 眞鍮の焼戻に於ても  $\sigma_\alpha > \sigma_\beta$  であるから焼戻によつて比電氣抵抗の増加は怪しむに足りないとしても硬度極大の時  $\sigma$  も亦極大を示すと云ふ事實は  $\alpha$  の微粒子の散亂度がある程度の時比電氣抵抗が極大を示すと考へなくては説明の仕様がな。

又固溶體から微粒子が析出すれば母體固溶體の空間格子は何程かの歪を受けるであらうから、ために原子間を通過する電子が障害を受け電氣抵抗が増加するとも考へられる。

こゝに一言すべきは杉浦博士も既に論ぜられたことであり(著者も第二篇第四章 Aldur 系合金の研究の項に再言するが)、又 Meissner<sup>(64)</sup> の Lantal 合金の研究、Metallbank 及 Aluminium Industrie A. G. の焼戻による電氣抵抗減少法にもある如く、焼戻硬化は必ずしも電氣抵抗の増加を伴はないかに見ゆる場合がある。併しこれは機械的性質が物理的性質に“lag”した場合と考ふべきで本質的の差違とは考へられない Al-Zn 合金( $\beta$ )の如きはよく一致すること既述の如くである。

Dean<sup>(65)</sup> の Pb-Sb 系の時効の研究を見るに電氣抵抗は時効によつて減少する許りであるが硬度、強度は極大を経てから減少する。これらも前述の“lag”によるか或は電氣抵抗の極大が小さくて測定を逸したものであらう。

最後に金屬及合金の結晶粒の微細化による電氣抵抗の増加に關して述べ散亂度の如何により電氣抵抗の増加の可能性を證明する一助としたい。

Weimarn<sup>(66)</sup> は既に早く金屬及合金の電氣抵抗を膠質化學的見地から述べてゐる。從來この研究は殆んど顧みられてゐないが、著者は多分の眞實性あるものと信するが故にこの際其大略をあげる。彼は曰く「一般散亂系に於て其散亂度  $\frac{\omega}{v}$  ( $\omega$ =表面積、 $v$ =體積)が大となる時は全系の單位體積の勢力は單位體積の内面的勢力に  $\frac{\omega}{v} \cdot g$  ( $g$ =表面の勢力)を添加したものとなる。又一般に散亂度が増加すると其性質は溶體に近づく。金屬の電氣抵抗は一般に固體から溶體になる時増加し溫度係數は減少する。故に純粹金屬が結晶粒が増加すると境界面が増加するので勢力を増加し従つて比電氣抵抗は増加し溫度係數は低下する。尙この理論は純粹金屬のみならず聚合體にも適合する」と。彼の考を直接證明する實驗結果はないが金屬の結晶粒が減少すると比電氣抵抗を増加することに就ては次の如き報告がある。

Thompson<sup>(67)</sup> は鐵の結晶粒が増大すると比電氣抵抗が減少することを述べ、Davey<sup>(68)</sup> は銅の單一結晶は  $0.662 \times 10^7$  Mhos の比傳導度であるが、多結晶(800°C に 30 分軟化したもの)のものは同じく  $0.584 \times 10^7$  Mhos であると云つてゐる。

### 3) 焼戻硬化と時効硬化とを本質的に區別するの不可なること

時効硬化と焼戻硬化とに質的差違のないことは既に述べたが重大なことであるから更に一言を加へて本章を終る。

元來常溫と云ひ、高溫と云ふも何等質的の差のないことは明かで、Al-Zn, Pb-Sb 合金等には常溫

は其焼戻温度に相當し、Al-Al<sub>2</sub>Cu, Al-Mg<sub>2</sub>Si, Al-Li<sub>3</sub>Al, Al-Mg<sub>2</sub>Zn, デュラルミン等の如く焼戻温度の相當高いものにとつては常温に於て焼戻さるゝ量はさまで大でなく更に鋼、眞鍮、アルミニウム青銅等にとつては尙少い、要するに合金の種類により焼戻温度の如何により焼戻温度は異なるのである。デュラルミンの如きも常温では時効硬化をするが、液體空氣の如き低温では先づ永久に硬化しないと云はれてゐる。

#### IV 總 括

以上説ける處を約言すれば次の如くなる。

- 1) 焼戻硬化或は時効硬化現象はある過飽和固溶體から化合物若しくは他の固溶體が微細なる粒子となつて析出するために起る。
- 2) これによつて硬化するのは析出粒子が變形による滑行を阻止するためでもあらうけれど又其析出する粒子が母體よりも軟いものである時は滑行阻止説によつて説明するに困難を覺ゆるから膠質化學的考察をも必要とする。
- 3) 析出粒子の散亂度がある臨界に達した時極大硬度を與ふることは膠質化學的見地よりすれば少しも無理ではない。
- 4) 但し著者は析出粒子其者が普通の意味に於ける膠狀質なりとは斷言するものではない。只其大いさが膠狀質の範圍に屬すると云ふに過ぎない。かく考へると類推によつて實驗事實を説明するに便宜であると云ふのである。

#### 第六章 文 獻

51. Merica: Sci. Pap. Bureau of Stand., No. 347, 1919.
52. Jeffries & Archer: Chem. & Met. Eng., Vol. 24, 1921, p. 1057.
53. Hanson & Gayler: J. Inst. Met., Vol. 26, 1921; Vol. 28, 1922; Vol. 29, 1923; Vol. 30, 1923.
54. Andrew & Hay: J. Inst. Met., Vol. xxxiv, 1925.
55. Zigmondy: Kolloidchemie, 1922.
56. Wo. Ostwald: Die Welt des vernachlaessigten Dimensionen, 1922.
57. Alexander: J. Am. Chem. Soc., Vol. 43, No. 3, 1921.
58. Augus & Summers: J. Inst. Met., Vol. XXXIII, 1925.
59. Honda: "Kinzoiku no Kenkyu," Vol. 3, No. 1, 1926.
60. Edwards & Pfeil: J. Iron & Steel Inst., Vol. CXII, p. 79, 1925.
61. Yokota: J. Soc. Mechn. Engrs. (Japan,) Vol. XXIX, No. 112, 1925.
62. Matsuda: Sci. Rept. Tôhoku Imp. Univ., Vol. XI, No. 4, 1922.
63. Fraenkel: Z. f. Metallkunde, Bd. 18, 1926. S. 189.
64. Meissner: Z. f. Metallkunde, Bd. 17, 1925, S. 369.
65. Dean: J. Ind. & Eng. Chem., Vol. 17, 1925, p. 1246; Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng., 1926 (Advance copy).
66. Weimarn: Int. Z. Metallog., Bd. III, 1913, S. 67.
67. Thompson: Phi. Magaz., Vol. 31, 1916. p. 359.
68. Davey: Phys. Rev., Vol. 25, 1925, p. 245; J. Inst. Met., No. 1, 1925, p. 301.