

アルミニウム・亜鉛系 β 固溶體の共析變態に就て

(日本鐵鋼協會第 10 回講演大會講演)

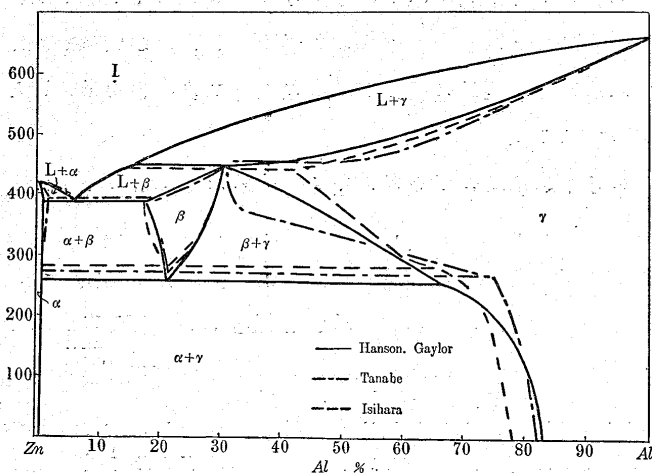
今井 弘¹⁾
萩谷 正己

I. 緒 言

著者等は曩に $Cu-Sn$ 系の β 固溶體の共析變態に就て研究をした²⁾。本論文は之に續き $Al-Zn$ 系 β 固溶體の共析變態に就ての探究を試みたものである。

Al-Zn 系状態圖 $Al-Zn$ 系の状態圖は屢々問題にされる。本研究で取扱ふ β 組織の如きも、一定成分の金屬間化合物 Al_2Zn_3 とするもあり³⁾、一方ある範圍まで濃度の異なり得る固溶體とするもある⁴⁾。此の兩種の見解は今日まで兩種の状態圖となつて残されて居るが、近來は固溶體とする考が有力である。第 1 圖は β を固溶體とする状態圖⁵⁾ 3 種を重ね合はせたものである。

第 1 圖



β 固溶體の共析變態 β 固溶體は大體 $Al 21\%$ 270°

¹⁾ 旅順工科大学 冶金研究室

²⁾ 今井、大日方：旅順工科大学紀要、3 (1930), 117.

今井、萩谷：同上、4 (1931), 99.
5 (1932), 77.

³⁾ Rosenhain and Archbutt: Trans. Royal Soc., 212 (1912), 315.

⁴⁾ Hanson and Gaylor: Inst. Metal, 27 (1922) 267.

⁵⁾ Hanson, Gaylor: 前掲

田邊：鐵と鋼、9(1923), 623.

石原富松：東北理科報告、13(1925). 4;15(1926), 117.

に共析變態點を有し、極めて徐ろに冷却すれば鮮かな波來土的組織を見ることが出来る。此の β は焼入れても間もなく $\alpha+\gamma$ に分解するほど不安定であるものと信ぜられて居る。Hanson-Gaylor は其の不安定さを研究した。 β の状態から焼入れると間もなく著しい自然發熱が起つて試料の温度上昇は約 50° に達し其の後次第に冷却する。此の著しく急激な發熱は何等の躊躇なく β の共析分解熱とされたのである。尙ほ同氏は焼入後の硬度變化を試験して時間-硬度曲線を求めた結果、殆んど時間-温度曲線に並行なことを認めた。即ち硬度の増加は β が著しく細かい組織に分解する爲めであり、次いで起る硬度減少は分解によつて出來た α 及 γ 粒の凝集によるものと解釋されて居る。田邊氏も亦 β 組織の研究をした結果、焼入後の自然發熱に並行して著しい收縮の起ることを認めた。然し硬度の増加は之に遅れて殆んど著しい收縮の終つた頃に漸く硬度の極大點に達することを認めた。同氏の説明によれば温度が上昇し長さが收縮するのは β 固溶體の膠狀質的に分解する爲めであつて、其の散亂度がある極限に達するに至つて最高硬度が示され、やがて凝膠するに及んで軟化が始まるものと解されて居る。

其他 Fraenkel 及其の同人¹⁾ 等が此の問題研究の主眼とするは化合物 Al_2Zn_3 の分解速度を具體的に明確にせんとするにある。

要するに $Al-Zn$ 系 β 固溶體が極めて不安定であり、焼入れても直ちに著しい變化を起すことは甚だ特異な事實であるが、之を以て直ちに $\beta \rightarrow \alpha+\gamma$ の變態を終了すると見ることは穩當でない。五十嵐の研究にたれば²⁾ 焼入れた $Al-Zn$ 合金を加熱焼戻した場合の示差膨脹曲線に於て 100° 以下及 200° 以上に 2 段の變化が認められて居る、同氏は 100° 以下の第 1 變化を以て $\beta \rightarrow \beta+\alpha$ 或は $\beta \rightarrow \beta$

¹⁾ Fraenkel u. Goetz: Zeits Metallk., 17 (1925), 12
Fraenkel u. Wachsmuth: 同上, 22 (1930), 163.

²⁾ 五十嵐：東北理科報告、12(1924), 333.

+γ 即ち溶解限度による析出とし 200° 以上から始まり變態溫度まで次第に著しくなる第2變化が β→α+γ 即ち共析分解であると解された。之によればβの焼戻分解は變態點近い溫度迄加熱せねば終らないことになつて Hanson-Gaylor, 田邊氏等が焼戻後數分にして自然分解すると解釋するものとは著しい相違である。結局此の問題に就ては未だ探究が不完全である。著者等の研究は焼戻後の時効成熟及び焼戻によつて起る變化を更に詳しく試験したもので、其の結果は従來一般に信ぜられるやうに焼戻後の短時間で分解を終るのではなく、變態點近い溫度まで焼戻を行はないと常態に復し得ない。其の間の變化も亦決して簡単なものではない。就中 100° の焼戻によつて極め異色ある中間状態の存在することを認め得た。

II. 實驗方法及び試料

實驗に用ひた試料はメルクの Zn 及び米國標準局の Al を以て第1表に示した合金を作つた。先づ鑄造した試料を 350° で 48 時間焼鈍の上毎分 3° 速度で冷却した。此等の試料によつて次記の測定を行つた。

- 1) 自然發熱による溫度上昇及發熱量 2) 電氣抵抗の變化 3) 長さの變化

第 1 表

試料番號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al%	57.90	38.22	29.40	26.61	23.10	20.18	17.90	13.35	21.26	18.38
Pb%									1.63	0.50

尚、硬度をも測定した。特に 10% 毎に試料を調製し上述の如き焼鈍を行つたが、更に標準組織を得る爲めに 350° に 72 時間焼鈍後毎分 3° の速度で變態點を過ぎた 230° に下し、再び 48 時間保持して後爐内で徐冷した。

III. 自然發熱の現象

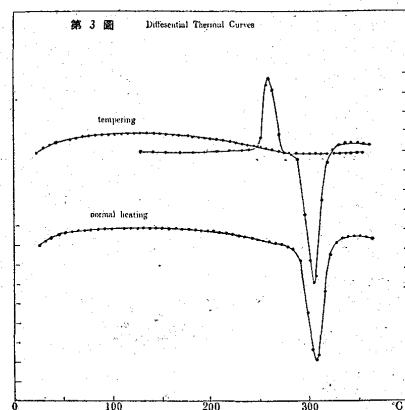
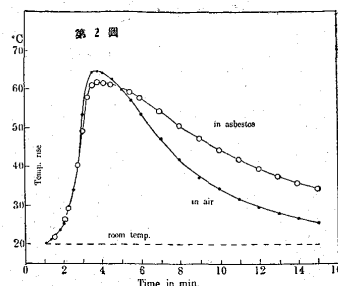
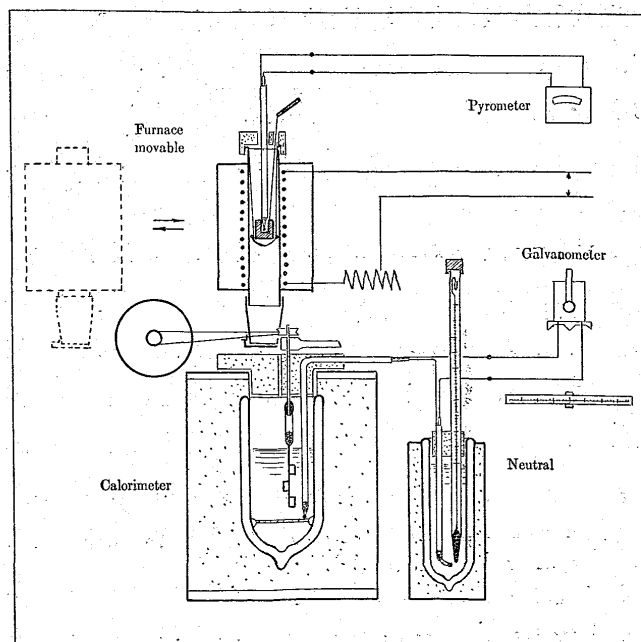
時効による溫度上昇 共析點に近い Al 20.13% の試料に就て試験した。徑 10mm 長さ 20mm の圓柱形試料の軸に沿つて徑 5mm 長さ 10mm の孔を穿ち之に Cu-Cu·Ni の熱電對を挿入し、其溫度變化を鏡電流計によつて測定した。試料を焼入れた時、冷却する迄に約 30 秒、更に乾燥及び据えつけに 30 秒を費したから測定は約 1 分後から始められた。第2圖は得られた時間-溫度曲線を示す。曲線の1つは焼戻後空中に晒したもので、他は石綿に包んだものである。焼戻後1分頃から自然發熱による著しい溫度上昇が始まり 3.5 分後には極大點に達する。此の溫度上昇は大

體常溫以上 45~50° であつて Hanson-Gaylor 及び田邊氏等の得られた結果とよく一致する。此の著しい發熱現象を直ちに β→α+γ の分解熱とせられたのであるが、此の急激な發熱によつて直ちに常態に復するものであるか、或は其以後に更に變化がありはせぬかと云ふことによつては更に吟味さるべきものである。

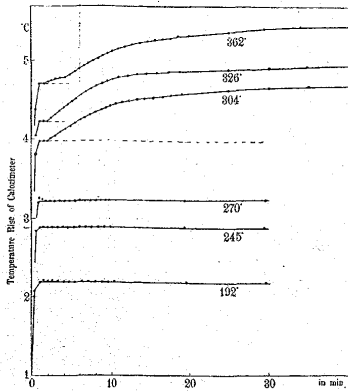
焼戻による示差熱分析曲線 溫度上昇を試験したのと同じ成分の試料を同じく 320° から水中に焼入れて後 20 分から（即ち急激な自然發熱が大體終つた後）毎分 5° の速度で徐熱し示差熱分析を行つた。此の焼戻曲線を焼鈍試料の加熱曲線と比較するに（第3圖）何等の相違を認められない。併し之によつて必ずしも焼戻による熱變化がなかつたとは云へない示差熱分析では徐々の熱變化は明示されないからである。

時効による自然發熱量の測定 時効による徐々の發熱現

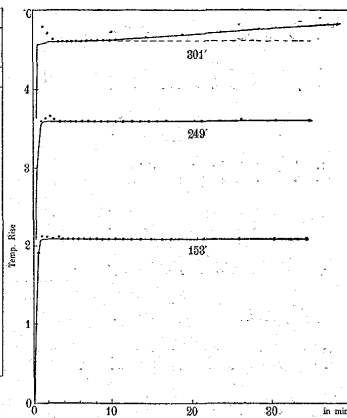
第 4 圖



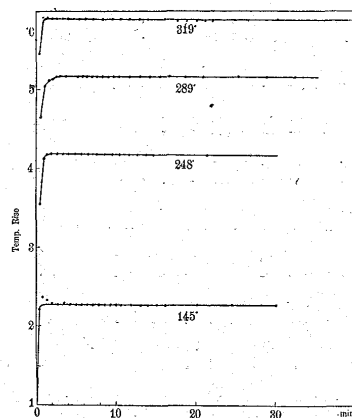
第 5 圖



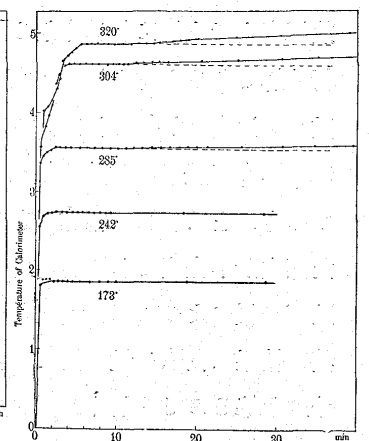
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



象の有無を試験する爲めに熱量計による測定を行つた。第4圖は用ひられた装置を示すものである。熱量計としては1lの水を満した Dewar 瓶に厚い木蓋をかぶせ周囲は綿厚く包んだ。此の中に挿入されたガラスの攪拌棒を毎秒1回の速度で回轉させた。熱量計の温度變化を精細に測定する爲めに同じく水を満した Dewar 瓶を比較體として用ひ此の2つの Dewar 瓶の温度差を $Cu-Cu \cdot Ni$ 示差熱電對と鏡電流計によつて測定した。試料を豫熱する電気爐は動かし得る様にし、試料を落す時だけ熱量計の上に持つて來た。爐熱が熱量計に影響しない爲めである。熱量瓶及び攪拌棒其他の水當量は合計 25 grs で 1,000 cc の水に比して可成り小さいものである。測定に先ち熱量計の温度を室温よりも2~3°低くして置いた。熱した試料を投入すると温度は上昇して殆んど室温と差が無くなる。従つて1時間以上測定をつゞけても殆んど室温の影響は認められなかつた。試料は投入後一度熱量計と釣合ふ温度迄冷却されるが、やがて自然發熱を起して熱量計の温度を上昇させる。第5~8圖は求めた時間-温度曲線である。但し31.27 grs 試料で測定した温度上昇或は發熱量を 100 grs にとつて換算したものである。

第5圖——試料は Al 20.18%, 徑 20 mm, 長さ 20 mm 192°, 245°, 270°, 304°, 326°, 362° の各温度に20分保つて熱量計に投入した。熱量計の温度は試料投入後急速に上昇するが、1分後には大體落付く。加熱温度が共析變態點以下即ち 270° 以下の時は30分後迄も温度變化は認められない。即、加熱された試料の潜熱が熱量計に及ぼす影響は1分にして終ることを示すものである。然るに變態點以上の温度から投入した場合には約2分後から著しく温度上昇が始まり40分後に至つても尙未だ止まらない。即

ち焼入後の自然發熱現象は2分後から急激に始まり次第に徐々にはなるが40分後迄繼續する。

第6圖——Al 38.22% の試料について 153°, 249°, 301° の各温度で試験した。變態點以上の温度 301° の場合にのみ發熱が見られる。但し第5圖の場合に比べると遙かに遅れて10分後に初めて見られ其の進行は極めて徐々である。蓋し Al の含有高い程此の時効現象の遅れることを示すものである。

第7圖——Al 57.90% の試料について 145°, 248°, 289°, 319° の各温度で試験した。此の場合に40分後に至る迄發熱の認められないのは Al 含有量が餘りに高いからである。

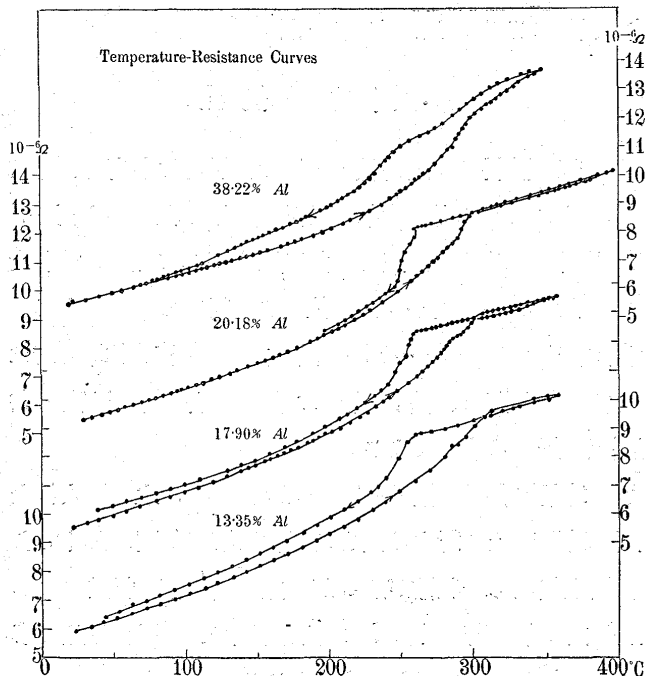
第8圖——第5圖の試験に於て微弱ではあるが發熱が2段に起るやうな傾向が認められた。そこで發熱の影響を一層鋭敏に見る目的で更に細い試料を用ひて見た。第5圖の場合には徑 20 mm 長さ 20 mm の試料1個を用ひたが此の試験では徑 5 mm とし目方を近似にする爲めに長さ 20 mm に切つたものを13個 (20.75 gr) を用ひた。成分は同じく Al 20.18% で共析點に近いものである。投入温度 173° 及び 242° の場合は前試験同様に時効による發熱は認められない。然し試料が細いだけに潜熱の放出が早いことが見られる。一方變態點以上の 304° 及び 320° の場合は一度熱量計の水溫と平均して後直に急激な發熱が起り4~6分にして殆んど終るかに見えるが10~15分後に至つて再度の發熱を認めることが出来る。此の第2次發熱は第一次に比し徐々ではあるが40分後に至るまで殆んど直線的に繼續してゐる。此の事實は從來認められなかつたものでβ組織の分解が決して單純でないことを示すものである。上述の試験結果から見るに共析變態點に近いβ合金を變態點

以上から焼き入ると直ちに著しい自然發熱を起す。然し 10~15 分後に更に第 2 次の發熱が起ることは著しい事實である。第 1 變化は極めて急激に起つて數分にして大體終るが第 2 變化は 10~15 分後に始まり進行は徐々であるが 40 分に至つても未だ減退を示さない。従つてこれに伴ふ全發熱量は第 1 次發熱に比べて敢て劣らぬ程度のもので推量されるのである。

IV. 電氣抵抗の變化

1) 焼鈍試料の溫度抵抗曲線——高溫で電氣抵抗を測定する装置は著者等が常に用ふる通りのものである¹⁾。試料

第 9 圖



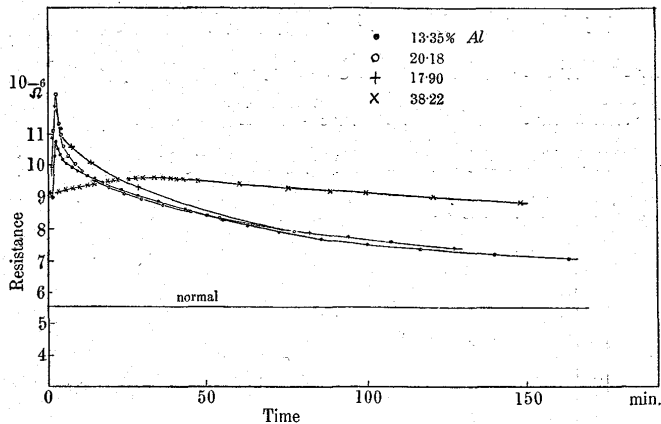
は徑 5mm 長さ 100mm に鑄造して前述の如く焼鈍したのものについて毎分 3° の速度で加熱及び冷却して抵抗の變化を測定し第 9 圖の溫度-抵抗曲線を求めた。加熱に際しては 280°~300° 間に於て抵抗の異常増加があり、冷却の際は 260°~240° 間に減少が認められる。此等の變化は β 組織の共析變態に屬するものなること勿論であるが、毎分 3° の緩徐な溫度變化に對しても可なり廣い溫度區域に亘つて變態の進行することが認められる。即ち此の溫度に於ても變態は決して簡単に完了し得ない事を示してゐる。Al 20.18% の試料に對する冷却曲線を見るに變態點附近が階段的に見える、其の形狀は決して偶然的のものではなく繰返しての試験に同一傾向が認められる。著者等は之を

1) 今井：鐵と鋼 8 (1922) 326.

以て變態の階段度變化の一證據と考へたい。尙ほ Pb 0.5% を加へると更に複雑なる階段を示すことを認め得た。

2) 時効による抵抗の變化——焼鈍した試料を 320° に

第 10 圖

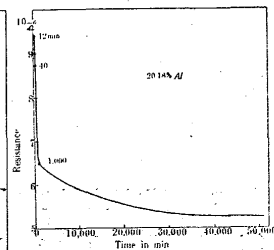
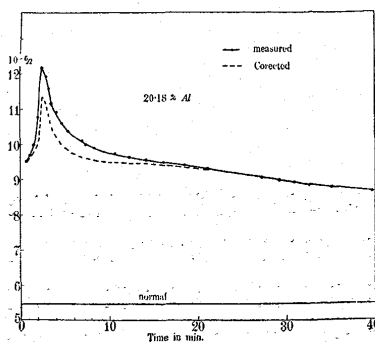


30 分加熱し 20° の水に焼入れて後時効による抵抗の變化を測定した。第 10 圖はその結果である。測定は焼入れ後 40 秒に始めたが直ちに著しい抵抗の増加が始まり、極大點に達すると今度は逆に初め急に後に緩やかな減少が起る。此の變化は共析變態點に近い合金に最も著しく Al 含有量の増す程、變化が遅れることは前述の自然發熱現象と同様である。第 10 圖の Al 20.18% 合金に對する曲線を擴大して第 11 圖の實線に示した。異常に急激な増加は 1 分を越へて著しくなり 2.5 分で極大點に達する。減少は 6 分頃迄著しく其後は緩やかになる。然し約 15 分頃から再び僅かながら減少速度の増加が認められる。今第 9 圖により抵抗の溫度係數を推定し、第 2 圖に依る溫度上昇を考慮に入れて補正したるものが第 11 圖の點線である。即ち時効に依る溫度上昇の影響を消した結果 15 分後に始まる減少速度の再増加が明かにされた。この第 2 次的抵抗變化は先に述べた時効による第 2 次自然發熱と同一の原因に依ることは明かである。

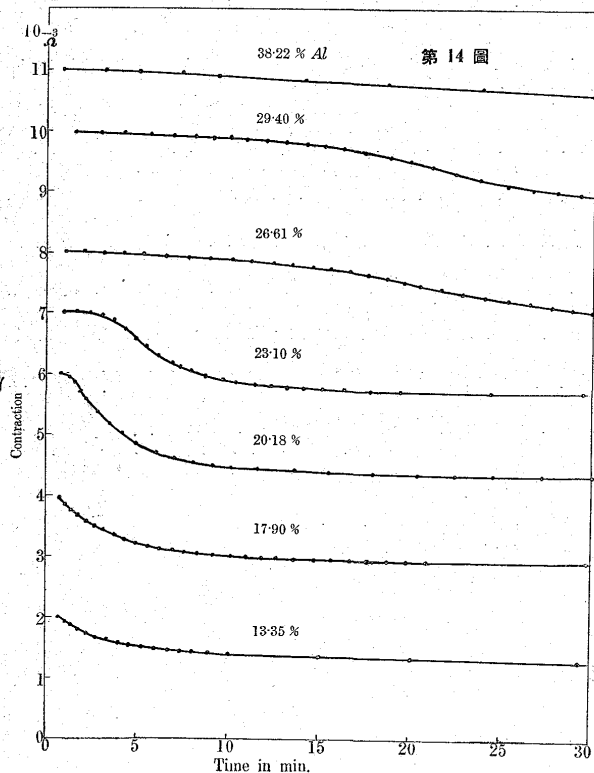
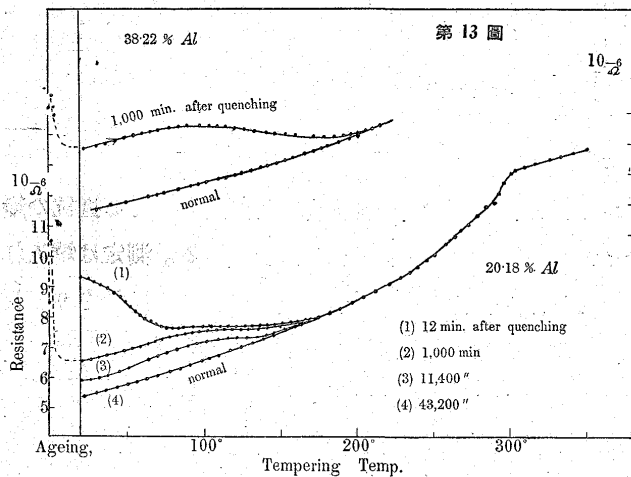
さて時効による自然發熱と電氣抵抗の測定は何れも同様

第 11 圖

第 12 圖



の焼鈍と焼入を行つたものであるし、試料の大きさも同一であるから其結果は直接比較して大誤ない。自然發熱による極大温度は焼入後約3.5分で起るが、電気抵抗の極大點は稍早く2.5分にあり3.5分後には抵抗減少速度が最大である。故に抵抗減少と發熱が同一原因に依るもので β の結晶格子に著しい變化があつたものと考へられる。従つて抵抗の増加は格子變化に先だつ格子の歪と推定される。さて此の變化の終つた時の抵抗の値を見るに焼入直後の値に近く之を焼鈍状態に比すれば殆んど2倍近くも高い。當然後に



来るべき變化が豫期さるべきであつて、約15分後に始まる第2次變化は徐々ではあるが永く繼續する大きい變化と考へられるのである。即ち第12圖に示される様に1日間程は着々と抵抗を減じ約1ヶ月の後初めて焼鈍状態の抵抗

に等しくなる。

3) 焼戻による抵抗の變化——Al 20.18%の試料を前同様に處理し焼入後室温 20° に於て12分、1,000分、11,400分、43,200の各時間に時効成熟せしめた後、之を毎分3°の割合で加熱焼戻した。第13圖は求められた温度—抵抗曲線である。20°に於ける時効12分のもは加熱を始めても尚ほ抵抗の減少を續けるが特に40°~60°間で著しい。温度を高められただけに戻る傾向が促進されたものである。時効時間の長い程第12圖に示したやうに抵抗の減少は進行してゐるからそれだけに焼戻の効果は遅れて来る。然しいづれの場合も約170°に於て標準曲線に合する。たゞ時効が1月近いものは抵抗の値は既に常態の値に戻つてゐることが示されて居る。

V. 長さの變化

1) 焼鈍試料の膨張曲線——用ひた装置は著者等が常に用ひるものである¹⁾。電気抵抗試験に用ひたものと同一の焼鈍試料を毎分3°の速さで加熱及冷却して長さの變化を測定した、第15圖(●)は單位長さに對する變化である。加熱に際しては290°~310°間に於て膨脹し冷却の時は260°~240°間で收縮する。この變化は勿論 β 組織の共析變態に屬するものである。

2) 時効による收縮——320°から20°の水に焼入れた試料の時間経過に對する長さの變化は第14圖の如くである。焼入後直ちに收縮が起るが、此の變化は共析點に近い試料に於て最も著しくAlの含有量が高い程遅れる此の事實は10年前に田邊氏が認めたところである²⁾。

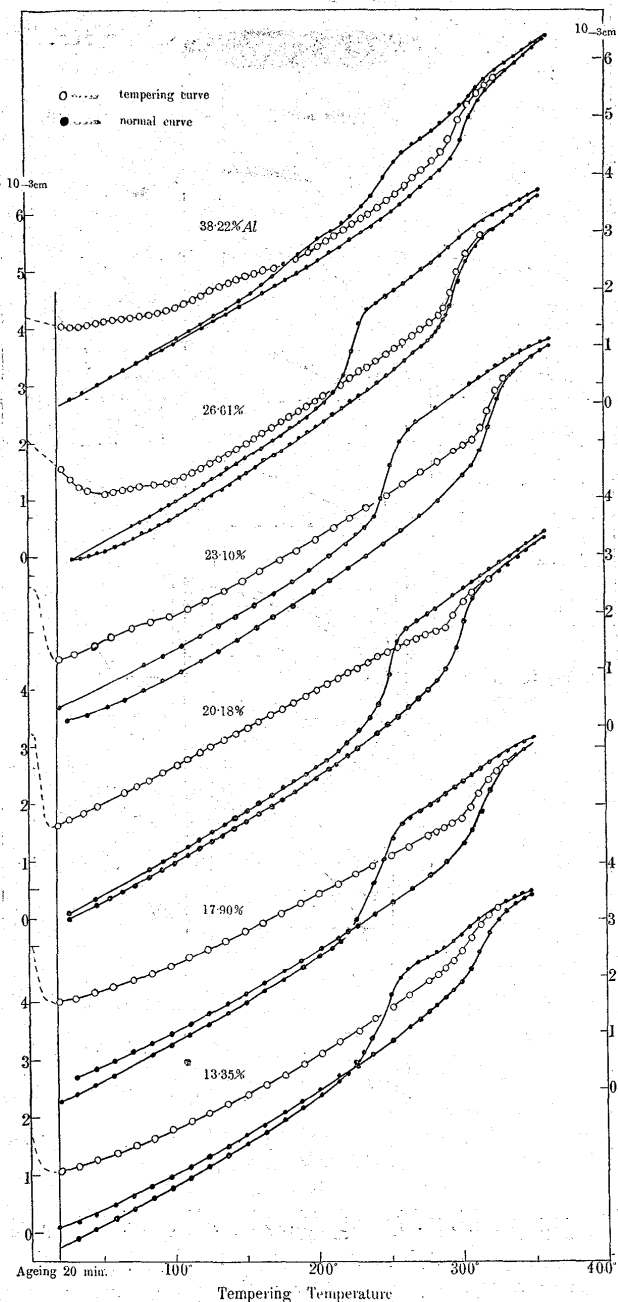
3) 焼戻による收縮——前同様に焼入れて20分を経過せしめて後毎分3°の速さで加熱焼戻した。第15圖(○)はその結果である。Alの含有量の高い試料は常温時効が遅れるだけに100°以内の焼戻効果として著しい收縮が認められる。共析點に近いAl 20.18%の試料は短時間の時効によつて、著しい收縮は既に済んでゐるが尚ほ焼戻によつて微弱な收縮は繼續する。然し常態に復するは容易でなく變態點に近づいて漸やく著しい收縮を起す。その時は既に加熱變態が始つて居る。此の事實は10年前五十嵐氏によつて認められたところである³⁾。

1) 今井、萩谷：旅順工科大学紀要 5(1932) 77

2) 田邊：前掲

3) 五十嵐：前掲

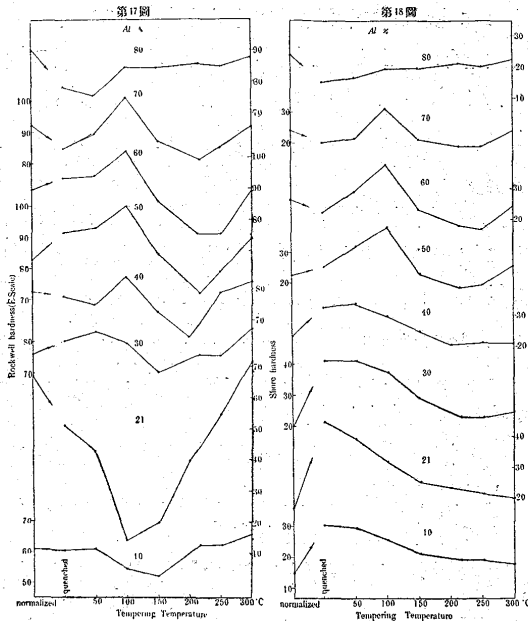
第 15 圖



VI. 硬 度 の 變 化

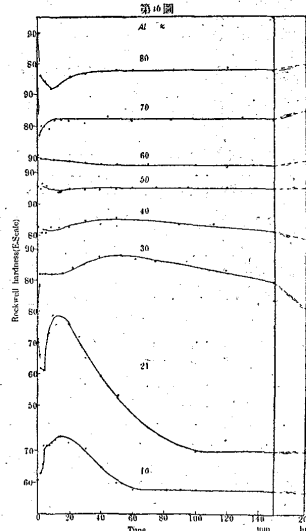
1) 時効による硬度の變化——硬度試験に對しては特に Al 10% 毎に試料を調製した。先づ 25mm の圓棒に鑄造した後常態化する爲めに 350° に 72 時間加熱後毎分 3° の速さで 230° 迄徐冷し、此の溫度に於て更に 48 時間保持した後爐中徐冷を行つた。かくして常態化した試料を前同様に 320° に再熱し 20° の水に焼入れた後時間の経過に對する Rockwell-E 硬度の變化を測定した。第 16 圖はその結果である。Al 50% 以上の試料に於ては $\gamma \rightarrow \gamma + \beta$ 或は $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha$ の溶解度に關する時効變化が現れる筈で

あるが 2.5 時間の経過では確たる傾向が現れてゐない。焼入後 20 分内外に於ける變化は稍不規則であり再吟味を要するものであるが本研究の主要目的に直接關係しないから省略した¹⁾。

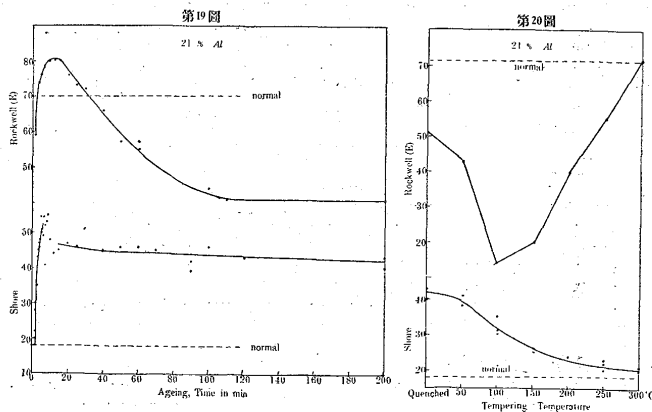


Al 30~40% の試料の場合には焼入後約 1 時間で極大點を示す。此の傾向は共析點に近い Al 21% の場合に最も著しく且焼入後極めて短時間で極大點を見る。

焼入直後は常態よりも硬度が低いが直ちに急激な増加を起して 15 分後に極大點に達しやがて急速に減少して 100 分後には甚だ軟い状態に到達する。その後の變化は 20 時間後に至るまで著しくはない



2) 焼戻による硬度變化——焼戻による Rockwell (RE) 及び Shore (S) の兩硬度の變化を測定した。第 17 圖及第



¹⁾ 此の問題には西村氏の研究がある 京大工科紀要、3(1924)、133.

18 圖は其の結果である。Al 50% 以上を含む試料の場合には R_E 及 S の兩硬度共全く並行してゐる。100° に於て極大を示し 200° で極小を示してゐるが此の變化は多分に $\gamma \rightarrow \gamma + \beta$ 或は $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha$ の溶解限度が關係するものと考へられる。 S -硬度は Al 40% で變化の傾向が變るが R_E -硬度は 30% にならないと變らない。共析點に近い Al 21% の試料になると兩硬度の傾向が全く異なる事は最も注目し得る事である。 S -硬度は焼戻温度が高くなるに従つて軟化するが變態温度まで焼戻さなくては常態の硬度に復さない。 R_E -硬度は同じく高温迄常態に復さぬが 100° に於て非常に低い極小硬度を示し其以上の焼戻温度によつては次第に硬度を回復する。

此の様に S -及び R_E -兩硬度が著しく異なる傾向を示すことは見逃せない事實であるから特に Al 21% の試料に就いて再吟味することとする。

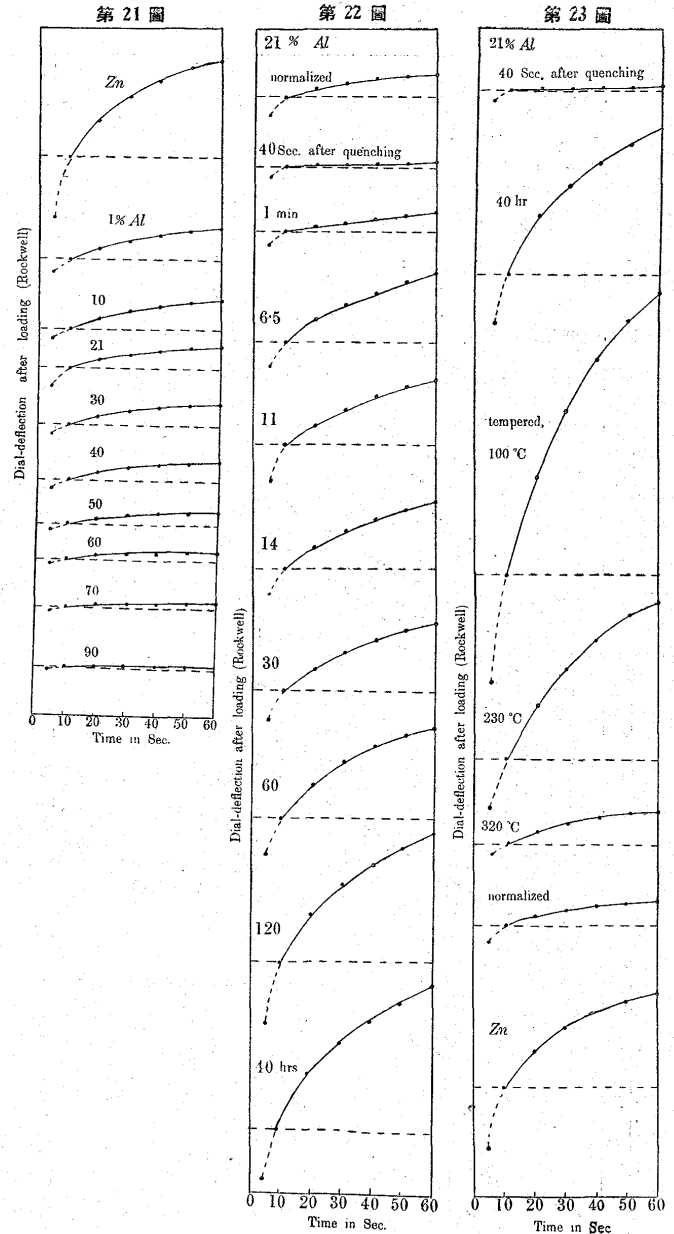
3) Al 21% 試料の Rockwell 及び Shore 硬度の吟味——共析點に近い Al 21% の試料について時効及び焼戻による Rockwell 及び Shore-硬度の變化を纏めて吟味した。第 19 圖及び第 20 圖がそれである。

S -硬度に就いて見るに焼入直後は常態の硬度に異ならないが極めて急激に硬化して 10 分以内で極大點に達し直ちに幾分の軟化を見せるが、その後の常温時効による軟化は甚だしく緩慢である。之を焼戻することによつて軟化は促進されるが變態點に到るまで遂に常態に復し得ない。

R_E -硬度は其の傾向全く異り焼入直後は常態よりも稍軟く直ちに軟化して 15 分後に極大點に達して後 100 分に到るまでの軟化は甚だ顯著である。之を焼戻せば 100° に於て極めて低い極小點に達し殆んど純粹な Zn に近い硬度を示すが其以上の温度に焼戻することによつて再び硬化し變態温度に近くなつて漸く常態の硬度に復す。

極大硬度が自然發熱現象の極大點や時効收縮に遅れることは田邊氏によつても既に認められてゐるが同氏の研究は此の變化を以て終りその後の變化に及んで居られない。又長さの變化が變態點近く焼戻されて初めて常態に復することは五十嵐氏によりて認められた事であるが、著者等の同様の實驗及び硬度試験の結果とよく合致するものである。然し同氏は其以前の變化に就て充分吟味して居られない。其の中間即ち 100° 附近の温度に焼戻することによつて著しい特徴のある中間状態が現れるのである。即ち S -硬度は何等特色なく常態に復する順路にあつて相當硬い時に R_E -硬度は想像外の軟い状態を見せるのである。此の異色ある相違を解くには荷重速度と變形速度の關係を吟味する必要がある。

4) 荷重速度と變形速度——Rockwell 硬度試験の様に一定の靜壓を加へた時の變形の進行速度は材料によつて相當異なるものであるが Zn の如きものは此の變形が甚だ永く繼續する。その原因としては Zn が甚だ軟い金屬であるか



ら加へられた壓力に對する變形の及ぶ區域が廣い故に時間を要するのの一因であるが、一方 Zn の變形面は甚だ限られてゐるので變形の進行速度が鈍いことは最も可能の事である。著者等は Al 21% の試料に認めた S -及び R_E -兩硬度の異なる傾向の主因として結晶型と變形能力を考へるものである。

Al-Zn 系に於て成分の異なる試料の Rockwell 硬度を測定する場合に、荷重後 5 秒以後の目盛變化を記録して見ると第 21 圖の様になる。即ち Al の側の試料は荷重後 5 秒以内に殆んど變形を終るが Zn の變形は 1 分後猶相當盛んに進行しつゝあることが見られる。今 Al 21% 合金を焼入れて後時効及焼戻による變形速度の變化を吟味すると第 22 及び第 23 圖の如くなる。焼入直後に於ては Al 側合金と同様に非常に變形が早い、時効が進む程遅くなる。然し 2 時間後から 40 時間に至る間では變化は著しくない。(此の傾向は硬度の値に於ても同様である。)然るに之

を 100° に焼戻して變化を促進すると極めて變形の遅い状態を出現する。此の時は即ち前に述べて極めて R_E -硬度の低い状態であつて之を純粹の Zn に比すると幾分硬度は高いが、變形速度は遙かに遅いのである。 200° 以上焼戻温度を高める程再び變形は早くなつて常態に近づく。

要するに以上の試験結果によれば $Al-Zn$ 系 β 組織は従來信せられた様に焼入後間もなく分解して常態に復しうるものではない。常溫時効及び 100° 以下の焼戻に依つては寧ろ常態の硬度及び變形速度から遠ざかり純粹の Zn に類する極めて軟い變形の遅い中間状態に到達するもので、少くともその分解の大部分はより高い温度の焼戻によつて起り、その温度が變態點に近づいて漸やく常態に復し得るものと云へる。

VII. 結 論

$Al-Zn$ 系の β 固溶體は $21\% Al$, 270° に $\beta \leftarrow \alpha + \gamma$ の共析變態點を有する。共析點に近い合金を變態點以上 β の状態から焼入れると5分以内で非常に急激な發熱を起し温度が 50° も上昇する。此の現象が異常に大きいだけに $\beta \leftarrow \alpha + \gamma$ 即ち共析分解熱と解せられてゐる。固溶體の分解が常溫に於て而も數分間に完了するとすれば實に稀有の例とすべきであるが此の發熱現象のみを以て分解を了したものと斷定することは出来ない。著者等は焼入後約2ヶ月以内の時効成熟並びに共析點迄の焼戻に伴ふ種々なる性質の變化を吟味した結果、少くとも3段の變化過程を認めることが出来た。即ち β の分解機構は従來の説の如く簡單なものではない。試験は $Al-Zn$ 系各種の成分に就て行はれたが特に共析點に近い $Al 20\sim 21\%$ の合金に對する結果を纏めて見るに、先づ充分に焼鈍した試料を 320° から水中に焼入れ常溫時効並びに焼戻効果は次の如くである。

第一變化 (1) 焼入後直ちに發熱を始め3.5分で最高温度に達して後降下す。温度上昇は約 50° に及ぶ(第2圖)、(2) 焼入後1分より急激な收縮あり漸次緩になる(第14圖)、(3) 焼入後直ぐより電氣抵抗急に増加し2.5分極大値に達して、次いで減少、3分過ぎ最も急激に下り後漸次緩になる(第11圖)、(4) 焼入直後は常態よりも軟いが急速に硬化して約13分後に極大値に達す(第16圖)。

第二變化 (1) 焼入後15分以後緩慢ながら繼續的の發熱が起る(第2圖)、(2) 收縮は極く微弱(第15圖)、(3) 焼入後15分以後電氣抵抗は再び幾分の減少速度を加へ(第11圖) 常溫で約1ヶ月後(第12圖) 又毎分 5° の漸昇加熱の焼戻によれば約 150° で(第13圖) 常態に復す。(4) 焼入後15分以後硬度減少し常態よりも遙かに軟くなり(第19圖) 100° に1時間の焼戻を施せば殆んど純亞

鉛に近い硬度(第20圖)に達す。

第三變化 (1) 焼入、常溫時効後毎分 5° の加熱焼戻を行へば微弱ながら收縮あり、温度高まると共に次第に著しくなつて共析變態に近き温度に著しき收縮を示すも未だ全くは常態に復せず(第15圖)、(2) 150° 以上の焼戻によつて硬化するが焼戻温度が共析變態點に達せねば常態に復さない(第20圖)、(3) 發熱(第8圖)と電氣抵抗變化(第9圖)は認め得なかつた程度である。

以上の觀測結果によれば $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ の分解は少くも3段に進む。著者等は之を $\beta \rightarrow \beta' \rightarrow \beta'' \rightarrow \alpha + \gamma$ とする。第1段變化 $\beta \rightarrow \beta'$ は従來 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ の分解と解せられて居たものである。異常な發熱と收縮を考へれば著しい状態の變化であることは認められるが、其後に來る變化を考へれば之を以て分解を終つたとは考へられない。電氣抵抗も容積も未だ常態とは非常な相違がある。尙ほ此の第1變化としたものには急激な抵抗減少に先つて急激な抵抗が含まして居る。其の因は β' 状態に移る前の固溶體内の變化によるものである。第2段變化 $\beta' \rightarrow \beta''$ に伴ふ性質の變化は従來吟味されて居ない。此の變化は徐々に進行するので眼立たないが發熱量も抵抗の變化も第1變化に比すべき大きいものである。第1變化では硬度増加を見たのに對して第2變化で著しい軟化を示し、焼入れた状態よりも、焼鈍した状態よりも遙かに軟く、純亞鉛に近い異常な軟かさである。特に注意すべきは其の變形能の變化である。 β 固溶體はアルミニウム側の γ 同様に面心立方格子に屬することが知られて居るが、此の状態では變形面多く荷重に對して速やかに變形を終る。然るに亞鉛の場合は六方晶系で變形面が限られて居る爲め荷重に對する變形が著しく遅い。第2變化による β'' 中間状態は亞鉛よりも一層變形が遅れる事から β'' の結晶系は亞鉛の如く變形面の制限が甚だしいものと推測出来る。此の $\beta' \rightarrow \beta''$ の變化に伴つて著しい硬度變化のあると共に更に變化の甚だしいことは重要なことである。第3段變化 $\beta'' \rightarrow \alpha + \gamma$ によつて硬度は増し、若干收縮して常態に復する。此の分解を終つたものは普通に焼鈍されたものと同様に變形が速かである。尙ほ注目すべきは Rockwell 硬度によれば常態 $\alpha + \gamma$ が硬く中間状態は遙かに軟い然るに Shore 硬度は全く其の逆である。此の大きい開きは上述の變形能と荷重速度の關係によるものである。

要するに共析變態 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ の機構は少くも3段に起るものと考へられる。第1變化は焼入後10分以内に急激に起り、第2變化は2ヶ月以上の常溫時効又は 100° の焼戻によつて徐々に進行する。最後の分解は共析變態 270° に近い温度迄完了し得ない。