

然し乍ら固形炭素と共存する場合は高温度になるに従ひ脱酸率が急に増大する、即ち固形炭素が TiO_2 の理論的還元量より以上にあり、同時に窒素瓦斯が充分なる場合は $1,100^\circ C$ 以上の温度に於て其の上昇と共に脱酸率は急激なる増加をなす。

4) 窒素瓦斯は $1,050^\circ C$ 位より、他の強力なる還元劑と共存すれば TiO_2 が TiO 迄の低級酸化物に還元する時其のチタンと直接結合して TiN を構成すると同時に其れが脱酸作用として働く。

5) 通常二酸化チタンの還元機構は $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$ の順に還元進行し、此等の中間化合物の安定なるものを認めず $1,600^\circ C$ 附近の高温度に於ても金属チタン迄の還元は困難なるを知つた。

6) TiO_2 の白色は還元によりて Ti_2O_3 の帯青黒色より TiO の帯赤褐色に變化する従つて是等各種の還元化合物の混合状態にありては其の混合色を呈する。

7) X線及熱天秤によりて還元化合物の固相間の關係を明白にした。

8) 二酸化チタンの還元生成物に對し特殊の分析法を研究し其の還元試料の定量的分析結果により各化合物を知り逆に脱酸率を算定する事を可能ならしめた。

終りに臨んで依名譽教授の御指導下さつた事に對し感謝の意を表すと共に本實驗の遂行に當り御努力下さつた遠間駒五郎氏に對し其の勞を謝し本研究の一部の費用を御援助下さつた啓明會に對し深く御禮申上ぐる次第である。

内部組織研究用の新しき X 線管と其應用

(日本鐵鋼協會 第 10 回講演大會講演)

篠田 軍 治^{*}

NEW X-RAY TUBE FOR INTERNAL STRUCTURE ANALYSIS AND ITS APPLICATION.

Gunji Shinoda

SYNOPSIS:—The author constructed a new X-ray tube which is very convenient to take Debye-Scherrer photographs of large angle of reflection. It is an electron tube made from brass and its anticathode is a flat copper or iron block and X-rays are reflected by the specimen, which is set as close as to the window of the X-ray tube, and travels through the back side of the anticathode and reach to the photographic plate. As the distance between the source of the X-ray beam and the specimen is only about 2 cms, we can take a photograph within a few minutes.

With this new X-ray tube, the author investigated the age-hardening of duralumin and obtained the following results: (a) the lattice constant of duralumin becomes large when it was quenched and aged at room temperature and its amount finally reaches to 0.040%. The increase of the hardness number is almost parallel to the dilatation of the lattice, (b) in the artificial aging at 100° , the lattice contracts and, at the final state, the contraction reaches to 0.210% and, the change of the lattice is also parallel to the increase of the hardness number.

The author also studied the concentration of Sn in the dendrite of the cast bronze containing 5.5% Sn. Its Debye-Scherrer photographs show (a) the maximum of the intensity corresponds to 3.9% Sn, (b) between 3.9% Sn and 15% Sn, there exists no maximum and the intensity is almost uniform showing uniform distribution of each compositions and (c) when it is annealed the change of the breadth of the band spectrum appears at about 500° and at 800° the breadth becomes almost equal to that of pure Cu

目 次

- I. 緒 言
- II. X線管の構造
- III. デュラルミンの時効硬化
- IV. 青銅の樹状晶

I. 緒 言

大なる反射角を利用するデバイ・シエラー法は X 線分

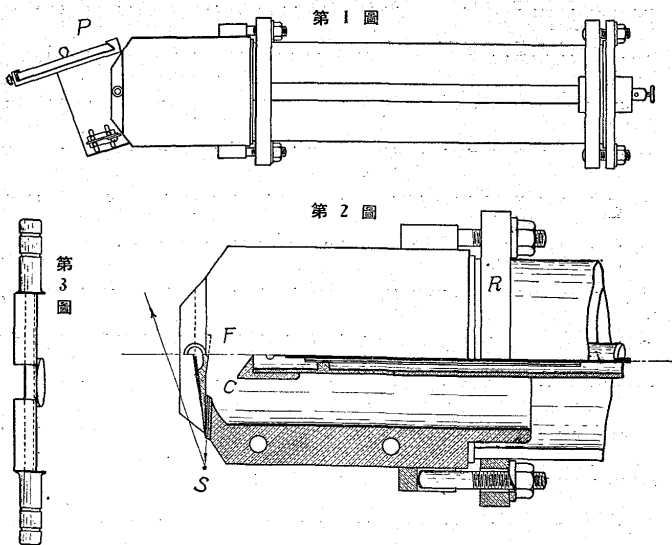
析の方法の中で現今材料學上最も應用の廣いものである。然るに此の方法に於ては 90° に近い反射角を利用する爲めに寫眞板が X 線管と材料との中間に来るので試料と X 線の出る光源との距離が相當大になつて、寫眞撮影に可成りの時間を要するといふ缺點がある。此の缺點を除く方法は種々あらうが其等の中で比較的實行し易いのは試料と對陰極との距離を出来るだけ接近させることである。其の爲めには對陰極を試料と寫眞板との中間に置いたならよいの

* 大阪帝國大學工學部

である。斯かる見地から筆者は嘗て對陰極から出た X 線が窓を通つて外に出て、窓の直前にある試料に當つて反射され再び X 線管の中に入り對陰極の表面に近い所を通つて反對側の窓から外に出て寫眞板に當るやうな構造をもつた X 線管を試作して見たが X 線管の内壁から出る二次 X 線を防ぐのが相當困難であつた爲め充分な結果を擧げることが出来なかつた。其處で次に嘗て第 10 回講演大會に於て發表したやうな X 線管を作り相當好結果を擧げたが今回は其れに更に改良を施したので改良せるものの構造並びに得たる結果の中の二三を報告することにする。

II. X 線管の構造

X 線管は第 1 及び第 2 圖の如きもので主として眞鍮で作られた electron tube であつて嘗て發表¹⁾せるものと大差ないが、主として對陰極部に改良を施したものである。X 線管の對陰極側(胴體)は圖のやうに $5.5 \times 5.5 \times 10 \text{ cm}^3$ の眞鍮角塊を一端から削り抜いて徑 3.4 cm の孔を開け、其の先を半球形にし、他端は平らに削つて此の穴の一部が中央に現れるやうにした。對陰極は第 3 圖の如きもので $4 \times 5.5 \times 0.7 \text{ cm}^3$ の銅又は鐵板で前述の穴を掩つて X 線管の平らな端に固定されるのである。而して其の一面には圖のやうに徑 1.5 cm の傾斜した突起があり之が前述の穴の中央部に入り込み、此處に陰極からの電子流が焦點を結んで X 線の光源となるのである。



X 線は矢印のやうに對陰極と眞鍮角塊との間に開けられたスリットを通つて外に出て試料 S に當つて反射され對陰極の後側を通つて寫眞板に達するのである。此の時に對

陰極が反射 X 線を遮る怖れがあるので第 2 圖のやうに斜に溝を掘り溝の S 側は出来るだけ尖らしたのである。斯くすると溝は水を通す孔に達するので此の部分だけ特に孔を広げて孔の切口の面積を小さくしないやうにし、孔の上を鉛の薄い板で掩つて水の洩れないやうにした。電子流の焦點に當る部分が少し突起してゐることと、水を通す孔の背後を鉛板で掩つたこととが前の X 線管の對陰極と異なる點で前者は前の X 線管では焦點の部分の壁があまり薄すぎるため鐵などでは直に孔が空いて了ふ怖れがあるのを防ぎ、後者は X 線が對陰極の壁を透し、水の中を通つて直接寫眞板に達するのを防ぐためである。斯かる對陰極を使ふと焦點と試料との距離 2.5 cm 程度で銅の $K\alpha$ が Al の (511) 面から反射される時のやうに反射角が 83° の場合でも別に對陰極が邪魔にはならないので、大きな反射角を利用する X 線管として充分使用することが出来るのである。又對陰極を X 線管に固定するにはピセインを水蒸気で融かし對陰極に薄く塗り付けて之を接合劑として X 線管に附着させ 4 個のボルトで締めつけるやうにした。又 X 線の出る窓は前の X 線管同様にセロファン箔を利用した

陰極と對陰極との間の絶縁には外徑 5 cm 長さ 18 cm の肉厚の硝子管を用ひた。前のものよりも僅か 5 mm 長くなつただけであるが此のために眞空度が多少悪くなつた時に硝子の表面を傳つて放電が起るやうなことが著しく減少した。そして此の硝子管を陰極及び對陰極側と接続するには前同様、管の兩側に眞鍮環 R を付け厚さ 1 mm のゴムの環を通して之をパツキングとしてボルトで締めつけるやうにした。陰極には前同様、圖の C のやうな銅の帽子をかぶせ之に幅 2 mm 長さ 6 mm 位の穴をあけタングステン纖維からの電子流が此處から出るやうにした。そして此の電子流を對陰極に鋭い線焦點を結ばせるために C の對陰極側を圖のやうに V 字型にして此の附近の電力線が全部内側に向くやうにした。

寫眞装置も前同様で管球に取付け、取枠 P は上下に働いて連続的に 4 枚の寫眞が撮れるやうにした。此の装置に於ては試料と對陰極とは約 2 厘位迄接近させることが出来るが此の程度の距離で銅の $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ とが別々に別れた寫眞を 40 k.V. 10 m.A. 整流装置無しで 2 分以内で撮影することが出来た。

III. デュラルミンの時効硬化

¹⁾ 應用物理 2 (1933) 216

Gayler 及び Preston¹⁾ は Al に富む Al~Cu 合金の焼戻硬化の現象を X 線を用ひて研究し硬化に伴つて最初は $CuAl_2$ を析出する結果、格子の著しい歪を起し最大硬度に達すると大體析出を終つて Al に富む固溶體の格子常数は略々純 Al の其れと一致して來ると報告してゐる。又其の後デュラルミンの時効硬化の場合も研究²⁾ したが此の方は殆んど變化が現れなかつたと言つてゐる。

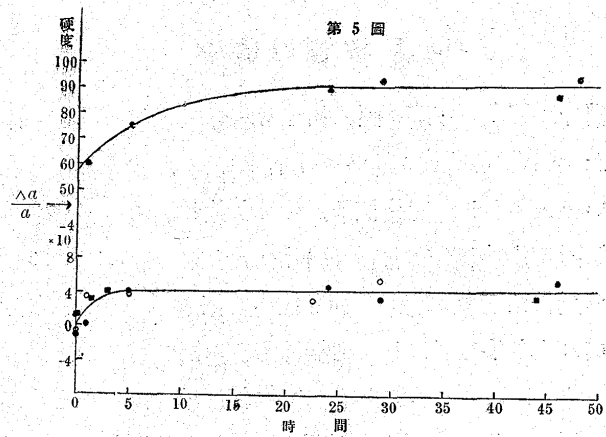
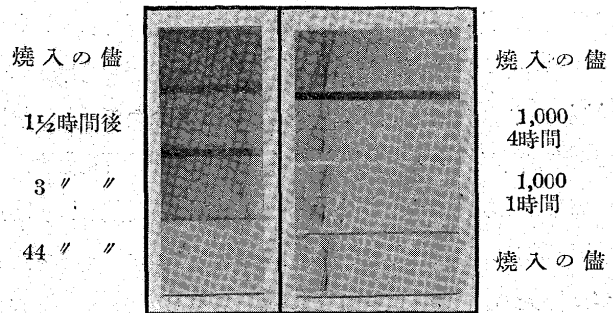
Hengstenberg 及び Wassermann³⁾ は主として光度計を用ひて研究し時効したものは焼入した儘のものに比してデバイ・シェラー環の強度が幾分増し且其の附近の Streustrahlen によるカブリも減少するといふ結果を得て、之から硬化が起る時には銅原子の Entmischung が起るのであると述べてゐる。併し此の變化の程度は極めて僅かで充分信を措くには足らないものと思はれる。

筆者は 2,3 年前から X 線に依つて各種金屬の熱膨脹係數を測定してゐるが、其の方法は相當大きな粒子から示性 X 線を反射させて生じた小さなスペクトル線 (Spot) のズレを利用するのである。此の方法に依るとスペクトル線の幅が非常に狭いために僅かの格子の變化も容易に測定出来るのである。時効硬化の場合にも格子變化は極めて小さいものと考へられるから斯かる方法を利用するのが便利である。

其處でデュラルミン鋁を 525° に 1 時間保ち水中に焼入して直ちにカメラに取付け、其の儘試料の位置を動かさずに寫眞を撮つたのである。結果は第 4 圖の如くで焼入したものでは粒子が相當大きくなつてデバイ・シェラー環は連續したものにならず小さなスペクトル線の集りになつた而して焼入した儘のものと時効させたものとを比較すると一見少しも變化が起つてゐないやうであるが各スペクトル線の位置をコンパレーターで測つて見ると時効したものは (511) 面に於て $1/10\text{mm}$ 程位置がズレてゐる。第 5 圖の下の曲線は之から計算した格子常數の變化を示し圖は 3 種の記號で示したやうに 3 種の試料に就て行つた結果である之から時効に伴ふ格子變化の平均を出すと 4.0×10^{-4} 即ち 0.04% の膨脹となつて通常の膨脹計を用ひた場合の 10^{-5} 程度に比すると遙に大きい。併し此の結果は單に Al に富む固溶體の格子常數の變化を測定したのみであるから膨脹計による處の試料全體の膨脹の値とは必ずしも一致す

るものでは無からう。又第 5 圖の上の曲線は同一試料に就ての松村硬度數を示す。

第 4 圖 (511) 第 6 圖 (422)



次に同一試料を 0.2mm 程の厚さに壓延し之を同じく 525° に 1 時間保つて後焼入し熱膨脹係數を測定する際に用ひる装置¹⁾ に固定し 100° の水蒸氣を通して焼戻硬化させ格子の變化を測定した。勿論此の實驗に於ても試料の位置は全然動かさず X 線管に取付けた儘一定時間加熱し冷却して後撮影を行つた。其の結果は第 6 圖及び第 7 圖の下の曲線の如くで測定は主として (420) 面からの反射によるものであるが著しい格子の收縮を示してゐる。而して其の程度は定常状態に達したものは焼入した儘のものに比すると 2.10×10^{-3} 即ち 0.21% だけ格子が小さいといふことになる。斯くの如く格子が收縮するのは疑もなくデュラルミン中に存在する Al よりも大きな原子が固溶體から析出するため、云ひかへれば Mg_2Si が析出するためである又此の場合にも硬度は第 7 圖の上の曲線のやうに略々格子變化と同じやうな傾向をたどつてゐる。

未だ Mg_2Si の格子常數の測定結果には充分正確なものが無いので、上の結果から焼戻に際し Mg_2Si が何%析出するかを正確に計算することは出来ないが従來の測定結果即 Mg_2Si (O_h^5 , $Z=4$, $a_w=6.39$, $d=2.77$) を基礎とし

¹⁾ J. Inst. Metals 41 (1929) 191.

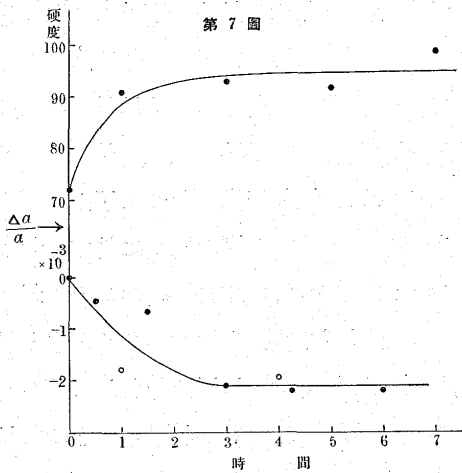
²⁾ *ibid* 48 (1932) 197

³⁾ Z. Metallkunde 23 (1931) 114.

¹⁾ 京都帝國大學理學部紀要、未刊

て比重の變化を無視して計算すると Mg_2Si が約 2% 析出することになつて少し大き過ぎる結果を得る。従つて従來信ぜられてゐるやうに未だ斯かる低温度の焼戻では Mg_2Si が析出するのみで小さい原子より成る處の $CuAl_2$ の方は全然析出しないものと見て差支あるまい。尤も此處に析出と言つたのは、第 6 圖を見れば明かなやうに寫眞は單にスペクトル線が少しズレてゐるだけで他には全く變化は無いから、單に固溶体内に Mg_2Si の分子又は核が現れたといふ程度のことである。

以上の結果の中で前者即室温時効の方は試料と寫眞板との距離 4.5cm 後に於ては 5cm で入射 X 線と寫眞板との間の傾きは前者は直角後者は 83° であつて撮影には共に 10m.A. で 2 分を要した。



又試料の焼入した儘の状態に於ける格子常数は純アルミニウムに比すると 0.0033 A だけ小さかつた。

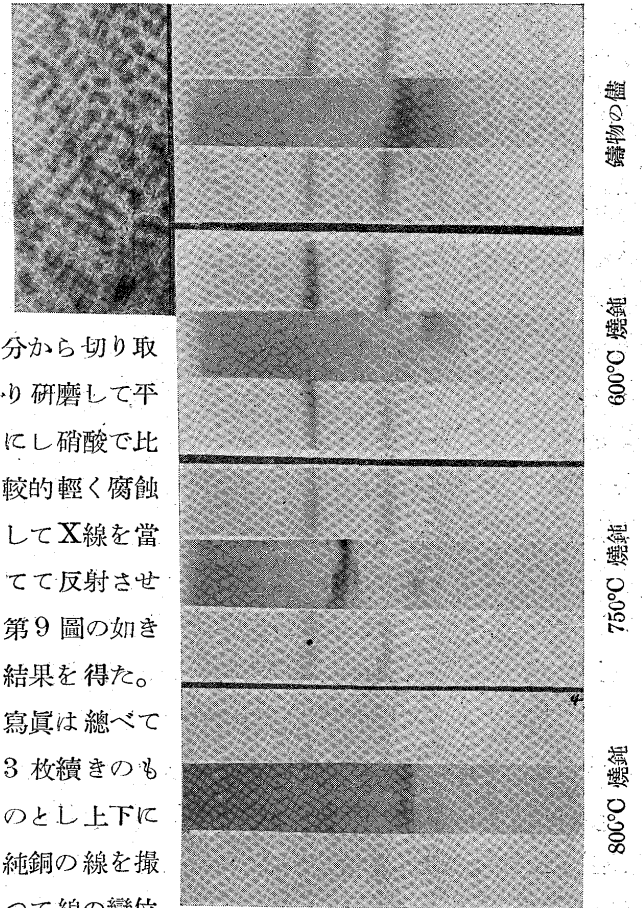
IV. 青銅の樹状晶

青銅鑄物の鑄放しのものに樹状組織が発達してゐることはよく知られたことである。そして此の樹状組織は明かに始めに錫の組成の少い樹幹の部分が凝固し、次に其の周りに次第に錫の濃度の高い部分が凝固して行つて出来たものである。従つて鑄放しの儘のものに X 線を當ててデバイ、シェラー法で寫眞を撮れば各濃度に相當する線が重なり合ふから幅の廣い線即帶狀スペクトルのやうなものが得られる筈である。そして之を焼鈍すればある温度に達すると次第に此の帶の幅が狭くなつて終には線になる筈である。又此の帶が線に變るのに伴つて當然樹状組織も消失する筈である。筆者は嚮きに此の樹状晶の纖維状組織を研究¹⁾して金型鑄物に於ては鑄放しの儘では著しい纖維状組織が冷却の方向に発達してゐるが 750° で焼鈍すると殆ど消失し之れ以前に樹状組織の方は消失することを認めた。其處で

此の度は之等の現象と固溶體組成の變化との間の關係を求むる爲めに次のやうな實驗を行つた。

用ひた鑄物は Sn 5.5% を含むもので厚さ 7mm 徑約 5cm の盤狀に耐火煉瓦上に鑄たものであつて其の顯微鏡組織は第 8 圖の如きものである。試料は主として中央の部

第 8 圖 第 9 圖



分から切り取り研磨して平にし硝酸で比較的軽く腐蝕して X 線を當てて反射させ第 9 圖の如き結果を得た。寫眞は總べて 3 枚續きのものと上下に純銅の線を撮つて線の變位

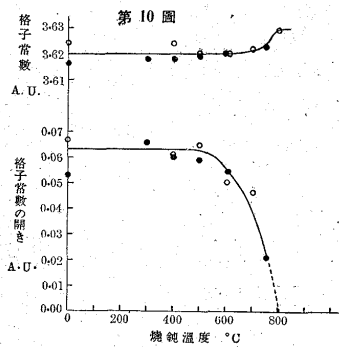
即格子變化を容易に測定し得るやうにした。又 X 線は銅の $K\alpha$, 反射は (331) 及び (420) 面を利用し露出は 5~7m.A. で銅は 5 分、青銅は 8 分掛けた。試料と寫眞板との距離は 5cm 入射 X 線と寫眞板との傾は 83° であつた。

第 9 圖から明かなやうに青銅の線は銅よりも右側即反射角の小さい方に相當強いのが一本現れ其の右側に帶狀に相當幅廣く擴がつてゐる。此の強い線は明かに最初に凝固した部分即樹の幹に當る部分によるものであるが、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ とによる線が 2 本に分れてゐない處を見るとやはり幹の中にも多少の濃度の差があるものと思はれる。又右側の帶狀の部分は後に凝固した錫の濃度の多い部分に依るのであつて光度計にかけたのでは無いから確かなことは云へないが、帶の部分の反射の強度には殆んど變化が無く幹

¹⁾ 水曜會誌 5 (1927) 472

の周圍に各濃度の層が一様に分布してゐることを示し、特に幹の濃度に近いものが多いといふやうなことは無い。之を 300° から 500° 位に焼鈍しても變化は無いが之以上の温度で焼鈍すると帯の幅は次第に狭くなつて 800° に焼鈍すると殆んど銅の線と同じ位の幅になつて一様な組織になつて了つたことを示すのである。

第 10 圖の下の曲線は帯の幅から計算した格子常數の開きと焼鈍温度との關係を示すものである。そして實驗は 2 種の試料に就いて行ひ共に 2 枚宛寫眞を撮つて其の平均をとつたものである。圖から明かなやうに顯微鏡的組織に於て樹狀組織に變化の起り始める 500° 位から格子常數の開きは次第に減少し始め青銅鑄物の焼鈍温度 750° になると最初の 1/3 以下になるのである。而して此の温度になると纖維狀組織が殆んど消滅することは筆者が嘗て報告した處である。¹⁾ 鑄物の儘の



ものも 500° 位までの温度で焼鈍したのも最初に凝固した部分による強い線の位置には變り無く銅の格子常數を 3.600 Å とすれば共に 3.620 Å であつて Cu よりも 0.02 Å だけ大きい。之を Westgren²⁾ 及び Phragmen の得た値即 15% Sn で Cu よりも 0.082 Å, 13% Sn で 0.072 Å だけ大きいといふ結果を用ひて計算すると最初に凝固した部分の組織は Sn 3.9% となる。又此の位の温度範圍では第 10 圖によると帯は 0.63 Å の幅をもつから最も濃度の大きなものの格子常數は 3.683 Å 即 Westgren の結果と比較すると 15.1% となる。α 固溶體に於ける Sn の溶解度は略 15% であるから之は α 固溶體の端に相當

する。而して第 8 圖の顯微鏡寫眞を見れば分るやうに僅かではあるが δ が出てゐるから樹狀晶内の Sn の濃度範圍は最初に凝固した組織から α の溶解度限までの組成のものを總べて含んでゐる筈である。そして之は實驗の結果によつて裏書された處である。

焼鈍が進むにつれて固溶體の濃度範圍が減少することは前述の如くであるが之に伴つて多少強い線の位置も變位して來る筈である。之は第 10 圖の上の曲線に示す如くで帯の幅の減少よりも相當遅れ樹狀晶が殆んど完全に消失するやうな温度になつて始めて明瞭に現れて來て 800° になると 3.629 Å になる。而して之は前述の如く錫 5.5% に相當するのである。斯くの如く焼鈍と共に帯の幅即濃度の開きが兩側から次第に狭くなつて終に充分高い温度で焼鈍したもものでは一様な組織になつて了ふのである。

前述の如く鑄物の儘の状態に於ては錫 3.9% のものが多い、云ひかへれば此の組成のものが最初に凝固して樹狀晶の幹を形づくつてゐるのである。之を状態圖と比較して若し融體が凝固に際し過冷却をして此の組成の α が融體と平衡の状態にあるやうな温度になつて始めて凝固が始まるものとすれば約 50° の過冷に當り此の温度に於ける融體の組成は 10% Sn となるから δ の現れるのは當然のことと思はれる。

猶又 δ の量が極めて僅かなので寫眞には現はれなかつたが β の (321) による線の現れる附近が相當カブツてゐたことから見ると鑄物に現れる δ は β の相當分解の進んだものかと思はれる。¹⁾ 此の點に就ては更に錫の組成の多いものに就て研究を進め β の焼戻に際して現はれる種々の内部構造との比較を試みる積りである。

終りに臨み終始御懇篤なる御指導を賜れる田中晋輔先生に厚く感謝の意を表する。

(10月25日 大阪帝國大學工學部 應用理學教室にて)

¹⁾ 前出

²⁾ Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 175 (1928) 80

¹⁾ 筆者、水曜會誌 7 (1932) 367