

表面硬化用ニッケルクロム鋼の鋼塊4本につき其破断組織、マクロ組織等を調べ、更に充分丁寧に仕上げたる面上に於て40倍實體顕微鏡により地金疵の原因と思はるゝ非金屬性介在物 pin hole 等の種類、分布状態等に関して詳細に調べた。鑄型から急冷作用を受けた鑄型に直角に發達せる所謂“Transkristallisations Zone”の部には非金屬性介在物も pine hole も著しく少い。非金屬性介在

物の顯微鏡組織を見ると酸化鐵が主成分である事は確かだ。珪酸鹽や硫化物ではない。又注型温度では熔融状態である事も確であるが如何なる原因で出来るものであるかは確實ではない。

本研究は名古屋市株式會社大同電氣製鋼所研究部に於て行つた。研究結果の發表を許可せられたる同社に對し深厚なる謝意を表する次第である。

## 銅、珪素、アルミニウム合金の平衡状態圖

(第一編、各二元系合金の状態圖)

久 恒 中 陽\*

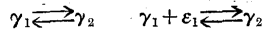
ON THE CONSTITUTION OF ALLOYS OF COPPER, ALUMINIUM AND SILICON. (I)

By. Chiyo Hisatsune.

**SYNOPSIS:**—For the first report of this ternary equilibrium diagram, the investigation of binary Cu-Al diagram was carried out by means of differential thermal analyses, electric resistance method, microscopic examination; and a new equilibrium diagram has been ascertained.

The liquidus of this system consists of 8 branches corresponding to the separation of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma_1$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\eta_1$ ,  $\theta$ , and  $\kappa$ .

The  $\gamma_2$  phase is formed by the following reactions according to the concentration of alloys:



The former reaction takes place at 780°-873°C in the range of 84.5-82 per cent. copper as it has been observed by Stockdale. The latter is found by the present writer to occur at 873°C in the range of 82-79 per cent. copper.

The existence of newly found  $\delta$  and  $\zeta$  phases is ascertained; the  $\delta$  being formed by the peritectoid reaction  $\gamma_2 + \epsilon_2 \rightleftharpoons \delta$  at 686°C; and the  $\zeta$  by the peritectoid reaction  $\epsilon_2 + \gamma_1 \rightleftharpoons \zeta_1$  at 590°C. These phases form some range of solid solution, whose solubility decreases as temperature falls.

The eutectoid reactions  $\epsilon_2 \rightleftharpoons \gamma_2 + \zeta_1$  and  $\zeta_1 \rightleftharpoons \delta + \zeta_2$  take place at 560°C and 530°C respectively.

Each of the  $\epsilon$  and  $\eta$  phases shows a polymorphic transformation. Among them the polymorphic change of  $\eta$  phase is evident, but that of the  $\epsilon$  phase is somewhat indistinct.

The  $\theta$  phase crystallizes directly from the melts, and forms a narrow range of solid solution.

Brief considerations on the binary diagrams of aluminium-silicon and copper-silicon were also given.

### [A] 銅、アルミニウム二元系平衡圖

Cu 並 Al 兩金屬は非鐵金屬材料として重要な地位を占めて居るものであるからして此等兩金屬の平衡状態圖に關しても澤山の研究報告<sup>1)</sup>があるが最近に於ける顯著なものとしては Carpenter and Edwards<sup>2)</sup>, Curry<sup>3)</sup>, Gwyer<sup>4)</sup>,

Stockdale<sup>5)</sup>及び田崎正浩氏<sup>6)</sup>等の状態圖を挙げ得られる

以上の中信頼し得られるのは田崎氏、Stockdale, Curry の三者の結果であつて此等三者の結果と雖も猶相違點を發見し得られ何れが正しきや判別に苦しむ箇所が二三ある。其の最も甚しき箇所は Al 16~50% の範圍即ち Stockdale の  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$  及  $\theta$  相の存在する範圍である。著者は Cu, Al, Si 三元系合金の状態圖を研究するに先き立ちて此の Cu, Al 合金の状態圖の不明の箇所を明にし次に三元系の研究に進んだのである。尙此二元系合金に就いては

\* 京都帝大工學部探鑛冶金學教室

<sup>1)</sup> LeChatelier, Bul. Soc. d'Encour [4] 10 (1895) 573.

Guillet, Rév. de Met. (1905) 568.

Campbell and Mathews, J. Amer. Soc. 24 (1902) 253, 26 (1904) 1290.

<sup>2)</sup> Proc. Inst. Mech. Eng., 1 (1907).

<sup>3)</sup> J. Phys. Chem., 11 (1907) 425.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem., 57 (1908) 117.

<sup>5)</sup> J. Inst. Metals, 31 (1924) 275.

<sup>6)</sup> 金屬の研究、第二卷 (1925) 491.

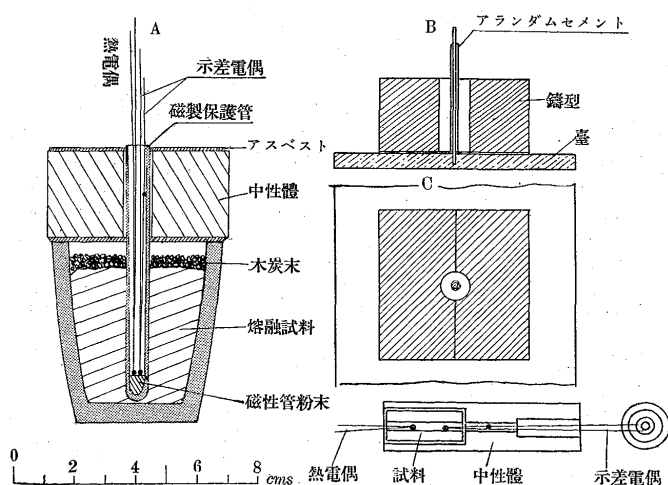
Preston,<sup>7)</sup> Westgren & Phragmén,<sup>8)</sup> 大日方氏<sup>9)</sup> Bradley & Jones<sup>10)</sup> 等による X 線分析の研究があるが此等諸氏の研究は狭い範囲の研究か或は全系に亙る研究であつても前述の状態圖に基いて行つたものであるから未だ完全とは云ひ得ない。

**I. 使用材料及び試料製作** 使用材料としては電氣銅及び純度 99.8% Al を用ひて合金を製作した。Al 含有量 30% 迄の合金は先づ配合量大半の Cu を熔解し次に Al を添加し最後に残りの Cu を入れて合金した、又 Al 含有量 30 乃至 50% の合金は先づ Cu, Al (70:30%) 中間合金を熔解し之に Al を添加した。斯の如くして作つた熔融物をよく炭素棒で攪拌して均一となし次に述べる方法に依つて示差熱分析法を行つたのである。熔解並に分析の際は總て試料の酸化を防ぐために木炭粉末にてよく被覆を施した。熱分析終了後直ちに試料を再熔解し鑄型に鑄込んだ、鑄型としては顯微鏡試験に供するもの、電氣抵抗測定用鑄型並びに固態熱分析用鑄型の 3 種のものを使用し夫々同時に作つた。

顯微鏡試験用試片より分析に供する試料を採取し銅を電氣分解法によりて定量し残分を總てアルミニウムと假定した。

**II. 實驗方法** 熱分析としては 2 種の方法を採用した即ち先づ液相、固相線の決定を主とし同時に固態の變化も測定する凝固現象の測定法と他の一つは固態内に於ける變化のみを決定する固態熱分析とである。兩熱分析法の外に

第 1 圖



電氣抵抗、檢鏡試験等をも併せ行つた。

(a) 熱分析 :—

(1) 凝固現象測定示差熱分析 :— 示差熱分析法としては普通に使用される方法と大して違つたものではないが其の装置は大體第 1 圖(a)に示すが如きものである。

圖に示すが如く黒鉛坩堝内の試料を其熔融點以上約 100°C 位に加熱し徐々に冷却して示差曲線をとつた。示差對はアルメル・クロメル線を用ひ温度は Pt-Pt-Rh 對を使用した。冷却速度は毎分約 5°C 位であつて必要に應じては 3°C 位にして測定した。

(2) 固態間の研究 :— Al 含有量 15% 以上の合金は硬く脆き性質を有するを以て第 1 圖(C)に示すが如き中空試料を機械仕上げにより製作する能はざるを以て最初は試料を粉末に破碎して中性體の形も色々工夫を施して實驗を行つたが何れも満足なる結果を得られなかつた。其れ故著者は第 1 圖(B)に示すが如き特別の鑄型によりて長さ 25mm、直徑 10mm の中空圓筒試料を鑄造した。之を第 1 圖(C)の如き中性體の内に入れて示差熱分析を行ひ正確な結果を得るに到つたのである。第 1 圖(B)の中心にある棒は直徑約 1mm の鋼線にして之にアランダムセメントを塗布してよく乾燥し外型を組立てて合金を鑄造したのである。斯くすると中心に約 1.5~2.0mm の中空のある圓筒試料が容易に得られる。之を(C)圖の如きニッケル製中性體に入れ温度對、示差對を装置して此等を電氣爐中に徐々に加熱して測定を行つた。

(b) 電氣抵抗測定 :— 直徑 6mm、長さ 100mm の試料を金型に鑄込み充分よく焼鈍して加熱による電氣抵抗の變化を測定した。測定方法は普通に使用されて居るものである加熱冷却の兩曲線を取つたのであるが加熱は毎分 1°C 冷却は 3°C の割合で抵抗の變化を測定した。試験は酸化を防ぐため總て真空中で行つた。

(c) 檢鏡試験 :— 檢鏡試片としては既述の如く冷却曲線をとりし試料を再熔解し直徑 8mm、長さ 100mm の金型試料を作り其を長さ約 10mm 位に切斷して使用した。

試片は所要温度に相當長時間加熱し冷水中に焼入して檢鏡を行つた。

腐蝕劑として試料の成分によりて種々變へなければ正しい組織を呈しない範囲があるので次の如きものの場合場合に應じて用ひた。現在迄此系合金に使用された腐蝕液としては鹽化第二鐵鹽酸アルコール溶液 (30 gr. FeCl<sub>3</sub> + 20 cc

7) Phil. Mag. 12 (1931) 980.

8) J. Inst. Metals, 31 (1924) 193.

9) Mem. Ryojun Coll. Eng., 3 (1931) No. 4.

10) J. Inst. Metals, 51 (1933) 131.

第 1 表

組成%(分析)							組成%(分析)						
Cu	Al	停止或は變化點					Cu	Al	停止或は變化點				
94.96	5.00	1,068	—	—	—	—	76.81	殘分	942	—	845	—	570
94.02	殘分	1,058	—	—	—	—	76.35	"	932	—	843	—	575
91.98	"	1,042	1,037	—	—	—	76.10	23.72	925	—	846	—	583
90.08	"	1,041	970	—	—	528	75.80	殘分	920	—	848	—	590
88.87	"	1,048	—	—	—	531	75.41	24.42	914	—	850	—	584
88.01	"	1,050	—	—	—	535	75.00	殘分	906	830	585	554	—
85.93	13.87	1,048	1,037	826	780	528	74.00	"	890	848	610	590	562
85.40	14.50	1,045	—	782	—	528	73.10	"	865	840	617	584	550
84.70	殘分	1,043	970	780	—	—	72.20	"	852	—	620	589	580
84.10	"	1,037	—	780	—	—	72.02	"	845	—	622	584	550
83.68	"	1,035	960	795	—	—	71.16	"	828	—	625	584	—
83.40	"	1,034	1,020	846	795	—	70.60	"	823	—	620	582	550
83.10	"	1,032	1,018	950	838	—	70.42	"	813	—	622	584	549
82.60	"	1,026	1,020	—	860	—	70.00	29.77	813	—	622	584	549
82.41	"	1,025	1,020	—	865	—	69.13	殘分	798	—	623	586	550
82.15	"	1,020	—	—	866	—	68.00	"	777	—	624	586	550
82.00	17.92	1,018	—	875	—	—	66.95	"	756	—	624	583	550
81.50	殘分	1,016	—	870	—	—	65.80	"	738	—	623	588	540
81.00	"	1,010	958	875	—	—	63.20	"	696	—	628	593	530
80.70	"	1,007	—	876	—	—	61.50	"	670	—	623	591	540
80.50	"	1,005	—	873	—	—	60.12	"	655	—	624	591	—
80.10	"	1,000	—	875	—	—	59.08	"	643	—	624	591	—
80.00	"	994	958	865	—	—	57.32	"	624	—	—	593	—
79.80	"	993	960	850	—	—	56.72	"	620	—	—	591	—
79.48	"	988	950	855	—	—	55.77	"	600	—	—	592	—
79.16	20.73	984	958	852	678	—	54.84	"	602	—	—	592	—
79.00	殘分	982	960	851	675	—	54.77	"	600	—	—	592	—
78.80	"	981	950	848	676	—	54.22	"	596	—	—	592	—
78.00	"	968	958	852	680	—	53.84	"	592	—	—	590	—
77.42	"	955	—	846	670	—	52.10	"	590	—	—	545	—
77.03	"	950	—	850	670	563	48.80	"	587	—	—	547	—
							44.28	"	584	—	—	548	—
							40.03	"	572	—	—	548	—

濃鹽酸+950cc アルコール) であるが之は Cu 80% 以上含有の合金に良い結果を與へる。然し 80~70% の合金に對しては餘り適當でない、それには次の如きものがよい。

(1) 鹽化第二銅 10grs+鹽化マグネシウム 20grs+濃鹽酸 20cc+アルコールを以て 1,000cc とする) 又は (2) 沃度溶液 (1.2grs 沃度+1.2grs 沃化加里+1.2cc 水+97cc アルコール) を以て先づ最初に腐蝕し次に 10%硝酸アルコール溶液にてよくこすつて銹を綺麗に取る。

尙 70~80% 含銅合金には硝酸アルコール溶液中にて電解腐蝕を行ふても良好な結果が得られた。

III. 熱分析結果

(a) 凝固現象の研究 :- 熱分析を Al. 5~50% 合金に就いて行つた。16~30% Al, 84~70% Cu 範圍のものは 0.3% おきに 30~50% Al 範圍のものは 1% 或はそれ以上おきに合金を配合した、而して全重量は各成分に應じて 120~200grs 使用した。冷却曲線より得た變化點は第 1 表に示し、其等の二三を第 3 圖に掲げてある。又此等の結果を第 2 圖中に O を以て記入して置いた。

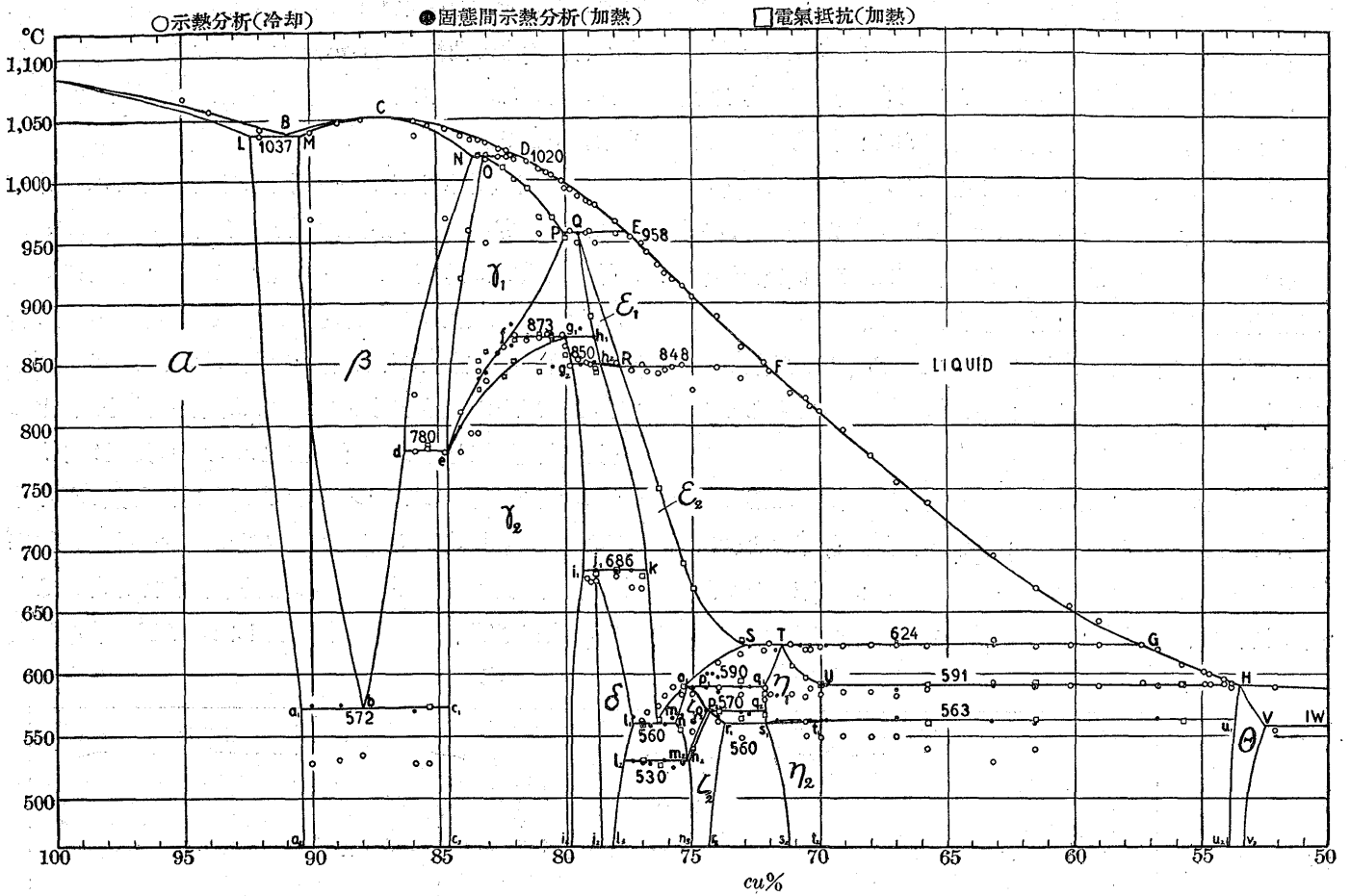
此等の結果より考察すれば凝固曲線は大體 Stockdale の結果と一致して居る。次に不變系反應に關する諸相並びに溫度を記すれば第 2 表の如くなる。

第 2 表

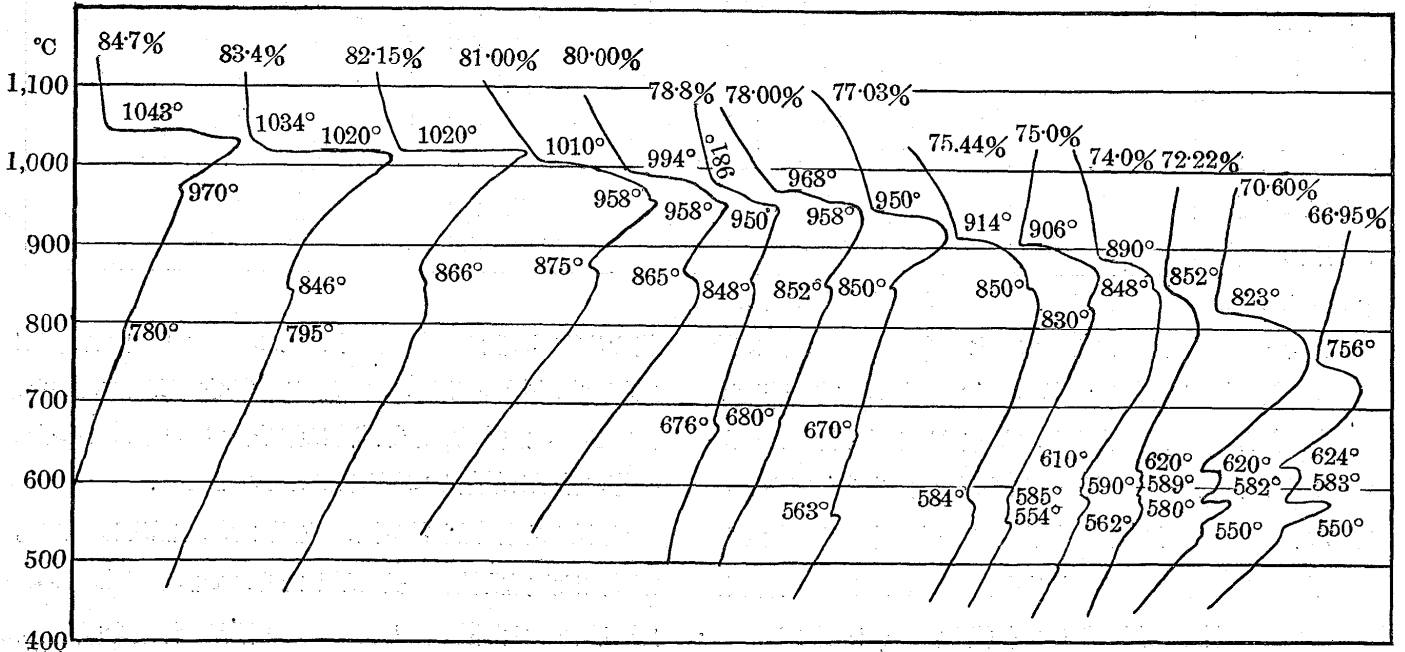
不變系線	反應	溫度(°C)	範圍(Cu%)	
LBM	共晶反應	$\alpha \rightleftharpoons \alpha + \beta$	1,037	92.4~90.4
NOD	包晶反應	$\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma_1$	1,020	83.7~82.0
PQE	包晶反應	$\alpha + \gamma_1 \rightleftharpoons \epsilon_1$	958	80.0~77.6
RF	同素變態	$\alpha + \epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$	848	77.5~72.0
STG	包晶反應	$\alpha + \epsilon_2 \rightleftharpoons \eta_1$	624	73.0~57.3
UH	包晶反應	$\alpha + \eta_1 \rightleftharpoons \theta$	591	70.0~53.5
VIW	共晶反應	$\alpha \rightleftharpoons \theta + \kappa$	548	52.5~5.7
a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> c <sub>1</sub>	共析反應	$\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma_2$	572	90.3~84.5
de	共析反應	$\gamma_1 \rightleftharpoons \beta + \gamma_2$	780	86.4~84.5
fg <sub>1</sub> h <sub>1</sub>	包析反應	$\gamma_1 + \epsilon_1 \rightleftharpoons \gamma_2$	873	82.2~78.9
g <sub>2</sub> h <sub>2</sub>	同素變態	$\gamma_2 + \epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$	850	79.8~78.5
i <sub>1</sub> j <sub>1</sub> k	包析反應	$\gamma_2 + \epsilon_2 \rightleftharpoons \delta$	686	79.2~76.8
l <sub>1</sub> m <sub>1</sub> n <sub>1</sub>	共析反應	$\epsilon_2 \rightleftharpoons \delta + \zeta_1$	560	77.4~75.7
l <sub>2</sub> m <sub>2</sub> n <sub>2</sub>	共析反應	$\zeta_1 \rightleftharpoons \delta + \zeta_2$	530	77.8~75.2
o <sub>1</sub> p <sub>1</sub> q <sub>1</sub>	包析反應	$\epsilon_2 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_1$	590	75.4~72.2
o <sub>2</sub> p <sub>2</sub> q <sub>2</sub>	包析反應	$\zeta_1 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$	570	74.4~72.1
r <sub>1</sub> s <sub>1</sub>	同素變態	$\zeta_2 + \eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$	560	73.8~72.1
t <sub>1</sub> u <sub>1</sub>	同素變態	$\theta + \eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$	563	70.0~53.7

第 2 圖に於て明かなる如く凝固期間に於ける不變系反應に關しては是亦 Stockdale の結果と一致するも多少著者の状態圖に於ては解釋を異にして居る點がある。

第 2 圖



第 3 圖



ガルバノメーターの振れ

1,037°C 及び 848°C に於ける反應 (LBM) 融態  $\rightleftharpoons \alpha + \beta$  及び融態  $+ \epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$  (RF) は明らかに認められるを以て現在迄多數の研究者によりて報告されて居るが 1,020°C 及び 958°C に於ける反應は Stockdale 並びに田崎氏等によつて決定されたものであつて兩氏は其の反應に與る諸相に就いて異つた解釋を下されて居られるが後述する固態に於ける研究を併せ考へるならば前者は融態  $+ \beta \rightleftharpoons \gamma_1$  (NOD), 後者は融態  $+ \gamma_2 \rightleftharpoons \epsilon_1$  (PQE) とした方が良いと思はれる。850 或は 848°C ( $g_2h_2$ RF) に現れる熱効果は相當顯著なものであるが檢鏡試験に於て此  $g_2h_2$  RF 線上下の溫度より焼入せしもの、相違は認め難し、此熱効果は多分  $\epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$  なる同素變態のために起るものであらうと想像される。

STG 及び UH で示される 2 つの不變系反應は第 2 表に於ては包晶反應としてあるが顯微鏡試験の結果によれば包晶反應特有の Enveloping を認める事が出来なかつたが熱分析に於て熱効果が一定溫度に於て顯著に現れ液相線の G, H に於

て析點を認むるを以てこの兩線 STG 及び UH に於ては包晶反應を生じ其反應も特殊なものと考へた。

次に  $\theta$  ( $CuAl_2$ ) 化合物が融態より直接に析出するものなりや又は

融態  $+ \eta_1 \rightleftharpoons \theta$  の反應によりて生じるものなりやの點に就いて未だ判然とした解決が與へられて居ない。故に著者は  $CuAl_2$  化合物附近の合金を取りて詳しく熱分析を行つたのであるが其内の二三を示せば第 4 圖の如きものである。即ち丁度  $CuAl_2$  化合物に相當する成分のものは融態より凝固完了する迄約 5°C の溫度差がある。而して其合金を 500°C に長時間充分焼鈍して組織を検すれば明らかに 2 相よりなり完全な單相はそれよりもむしろ Al 側によつた合金即ち  $CuAl_2$  よりも銅分の少くない合金 (53.35

% Cu) に認められる。この單相を呈する合金は殆んど熔融範圍を有せず、直接融態より凝固する事を知つた。著者はこのものを  $\theta$  相と名付ける事にする。第 4 圖 53.84% Cu 合金の冷却曲線で明らかなる如く  $\theta$  相附近の銅分の多い側のものは凝固中に屢々過冷現象を呈する事は注意すべき事柄である。

(b) 固相間の變化 :— 固相間の變化に就いては未だ明らかならざる點多々存在して居る其の中で Stockdale の結果と大いに異なる點は 2 つに大別することが出来る。即ち efg<sub>1</sub>h<sub>1</sub> 線に沿ふて起る反應と Al を 20 乃至 30% 含有する合金中の諸相の平衡關係が如何様であるかと云ふ事である。以上の 2 點を明かにするため試料の成分に應じて充分長時間焼鈍を行つた。焼鈍としては 16 乃至 20% Al 含有の合金に就いては先づ 900°C に 5 時間加熱し爐中冷却して 500°C に再び一週間焼鈍した。又 21 乃至 54% Al 含有合金は 580°C に 10 時間加熱し爐中冷却により 500°C とし此溫度に 10 日間焼鈍した。以上の熱處理を

第 3 表

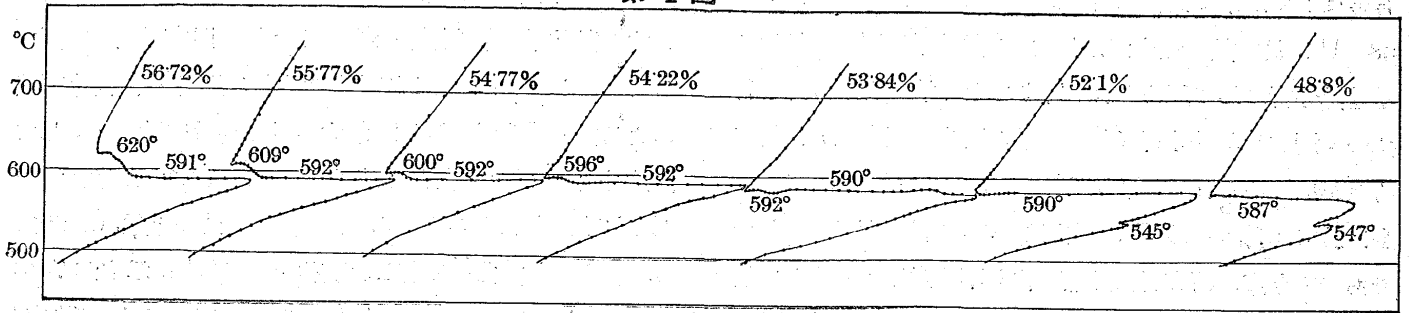
Cu%	變化點並停止點(°C)					
	575 (530)	—	—	—	—	—
90.08	575 (530)	—	—	—	—	—
88.87	576 (560)	—	—	—	—	—
85.93	570 (510)	—	—	—	—	—
84.10	800 (780)	—	—	—	—	—
83.40	840 (838)	—	—	—	—	—
83.10	842 (830)	—	—	—	—	—
82.60	860 (838)	—	—	—	—	—
82.15	883 (880)	865	—	—	—	—
81.50	872 (870)	—	—	—	—	—
81.00	872 (872)	—	—	—	—	—
80.70	878 (872)	860	—	—	—	—
80.50	876 (870)	848	—	—	—	—
80.00	873 (870)	958	—	—	—	—
79.48	850 (848)	880 (870)	958	—	—	—
78.80	686 (680)	853 (880)	870	—	—	—
78.00	684 (678)	—	—	—	—	—
77.42	530 (528)	566 (560)	686 (681)	—	—	—
77.03	528 (528)	560 (560)	—	—	—	—
76.67	528 (530)	558 (565)	—	—	—	—

括弧内の數字は冷却線の際の變化、停止點なり

施せる全部の試料を恒温槽中に入れ 250°C 1 箇月焼鈍し之等を熱分析に使用したのである。熱分析は既述の如き方法である。加熱及び冷却速度は毎分約 3°C 位であつた。其等の結果を總括して第 3 表に示してある。

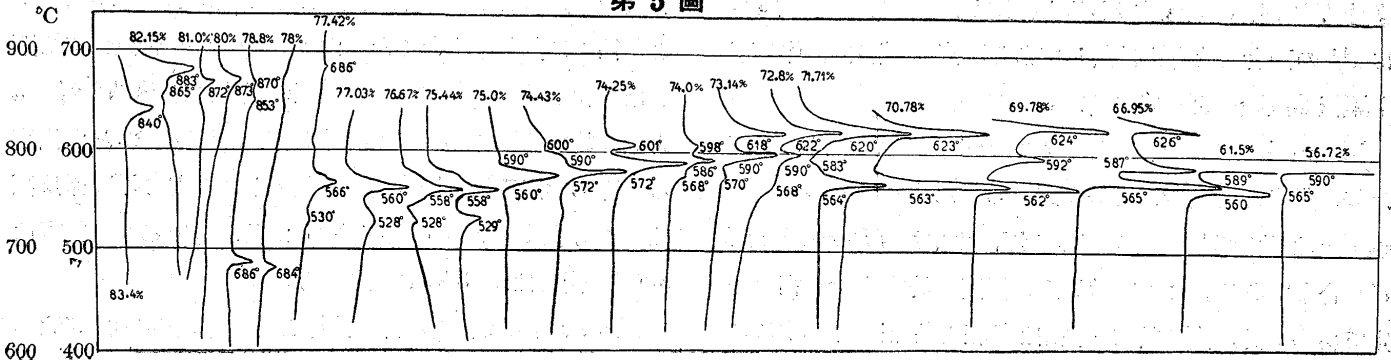
又此等の變化點を第 2 圖に●記號を以て記入してある。第 5 圖は加熱曲線の一例を示したものである。Al 18~21% 含有合金は加熱に際し約 870°C 附近に顯著な熱の吸收が存在する。Cu 量が此範圍より増加するに従ひこの熱効果の現れる溫度が次第に下降する。此の熱効果に就いては

第4圖



ガルバノメーターの振れ

第5圖



ガルバノメーターの振れ

Stockdale は結晶内に起る原子の排列の相違による一種の polymorphic Transformation が 16~21% Al 合金に存在すると云つて居るが著者の実験結果より推斷すればこの種の polymorphic Transformation は 16~18% Al 合金の範囲に存在すると思はれる。即ち第2圖の ef 線で示される變化であつて此線の上下の如何なる温度より焼入するも顯微鏡組織は何等變化がない、たゞ熱分析に於て熱の發生吸収が認められるのみである。然れども 18~21% Al 合金になると其趣を大いに異にして居る、即ち fg<sub>1</sub>h<sub>1</sub> 線によつて示される包析反應  $\gamma_1 + \epsilon_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  が存在しこの不變系反應の生じる温度は約 873°C である。第5圖の熱分析曲線中 80% 及び 81% Cu 合金に於て認められるが如く不變系を示す温度を鋭敏に現さず温度範囲を示して居る、この點よりすれば不變系反應とせず Stockdale の如く polymorphic Change と思はれるも後に述べるが如く顯微鏡試験を併せ考へるに此變化は一種の包析反應となす方が理論的であり且つ事實とよく一致する。即ち fg<sub>1</sub>h<sub>1</sub> 線よりも高温度にある fPQh<sub>1</sub>g<sub>1</sub> 範囲及び g<sub>1</sub>h<sub>1</sub> 線以下の g<sub>2</sub>g<sub>1</sub>h<sub>1</sub>h<sub>2</sub> 範囲の合金の組織は 2 相よりなり fg<sub>1</sub> 線以下の範囲及び fPOe 範囲の合金の夫等は均一相よりなつて居る。されば著者は 873°(fg<sub>1</sub>h<sub>1</sub>) に起る反應は  $\gamma_1 + \epsilon_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  なる變化であるとしたのである。但し  $\gamma_1$  と  $\gamma_2$  の共存す

る efg<sub>1</sub>e 範囲は熱分析、檢鏡試験によりて決定することが出来なかつたが eg<sub>1</sub> 線は理論的に引いて置いた。この線は efg<sub>1</sub> 線に極く接近して存在するか又はこの時に生じる熱効果が甚だ渺ないために實驗には現れないのだらうと思ふ。

Cu を約 79% 含有する合金は Stockdale に依れば 865° 及び 846°C に熱効果があると報告されて居るが著者も 873° 及び 850°C に 2 つの變化の存在するのを發見した。此等の中前者は包析反應  $\gamma_1 + \epsilon_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  によるもので後者は  $\epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$  なる一種の同素變態に起因して居る熱効果である。此同素變態は g<sub>2</sub>h<sub>2</sub>RF' に於て起るものであつて熱分析によれば其熱効果を明かに認めらるゝも顯微鏡組織による  $\epsilon_1$  及び  $\epsilon_2$  の判別は出来難い。

次に 80~70% Cu 合金に於て筆者は新しき相を 2 つ發見する事が出来今迄此範囲に於ける幾多の疑問を解決することが出来た。其一つは  $\delta$  相であり他は  $\epsilon$  相である。前者は 686° に於ける ij<sub>1</sub>jk 線にて現はされて居る包析反應  $\gamma_2 + \epsilon_2 \rightleftharpoons \delta$  によつて生じる。ij<sub>1</sub>jk 線の水平範囲は 79.2~76.8% Cu である。此 686°C の變化の存在する證明とし第5圖の加熱分析曲線を見れば自ら明かである、例へば 78.8% 及び 78% Cu 合金の曲線に於ける 686 及び 684°C の熱効果は此不變系反應を示すものである。此反應を示す温度は加熱曲線に於ては殆んど 686°C の一定温度を各

合金は示すが冷却曲線に於ては多少温度差があり。678°~681°C に於て熱の發生がある。此の熱効果は固態に於ける示差熱分析に於て認められる許りでなく液態より冷却を行ひつゝ測定した熱分析(凝固現象の研究の項参照)に於ても明かに認められる。即ち第1表の79.16~77.03% Cu 合金に於て 670~680°C の變化はこの包析反應を示すものであつて今迄の研究者は此熱變化を不注意にも見逃して居たのである。此熱効果の最大を示す合金は 78.8% Cu のものであることよりして筆者は  $\delta$  相の組成を示す  $j_1$  點は多分 78.8% Cu 附近であると推定した。 $\delta$  相は Cu 並びに Al の兩者とも多少溶解してある程度の固溶體を作る事を顯微鏡試験によりて知つた。

$l_1m_1n_1$  線は二元共析反應  $\epsilon_2 \rightleftharpoons \delta + \zeta_1$  を示す此の反應は既に幾多の研究者によつて認められたものであつて其反應温度は 560°C である。又其水平範圍は 77.4~75.7% Cu 合金である。この直線以上の温度に於ては  $\epsilon_2$  相が安定であつて此温度に於て  $\epsilon_2$  相は  $\delta$  相と  $\zeta_1$  相に分解する。

包析反應  $\epsilon_2 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_1$  を示す直線  $o_1p_1q_1$  は示差熱分析により明かに認めることが出来る其反應温度は 590°C であつて水平範圍は 75~72.8% Cu である。

水平線  $o_2p_2q_2$  は  $\zeta_1 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$  なる包析反應をなすものであるが此れが存在は熱分析の結果より推定したものであつて顯微鏡試験には何等變化を認められない。是れは次に述べる  $l_2m_2n_2$  線と同様  $\zeta$  相の同素變態 ( $\zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$ ) に起因する不變系反應である。 $l_2m_2n_2$  線は共析反應  $\zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2 + \delta$  を示すもので熱分析に於ては 530°C 附近に於て明かに認められ且つ  $m_2$  點附近に於て熱効果が最大にしてそれより銅分の多い側即ち  $l_2$  點に向ふに従ひ微小となる。此變化は顯微鏡的には證明し得ないもので既述の如く  $\zeta_1 \rightleftharpoons$

$\zeta_2$  による同素變態に依るものである。

次に熱効果の最も顯著なものは  $\eta$  相の同素變態に起因するものにして  $s_1t_1$  線は此變態を示す(第9圖)此同素變態による熱の發生及び吸收の最大の點は約 70% Cu にして此成分より Cu の含有量が増加すれば熱効果が急激に減少し 73% Cu 位になると殆んど認め難くなる。即ち 66.95% Cu 合金の加熱曲線は著しき變化を 565°C に示すが 72.8% Cu のそれは極微少の變化を示し  $\eta_1 + \zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$  570°C の變化と一致して現はれて居る。併し之に反して Al の含有量の増加による熱効果の減少は極く僅にして 70% Cu より徐々に熱効果少なくなるが 61.5% Cu 合金にても顯著な變化を 560°C に示す。 $\theta$  相の近く即ち 56.72% Cu 合金に於ても明かに 565°C に於て認めることが出来る。即ち  $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$  同素變態に起因して生じる不變系反應は 2つ存在する。 $r_1s_1$  及び  $t_1u_1$  がそれ等であつて前者は 560°C 後者は 563°C に於て起る。

74~72% Cu 合金の加熱曲線を見るに  $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$  による  $r_1s_1$  (560°),  $o_2p_2q_2$  なる  $\zeta_1 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$  (570°) 反應並びに  $o_1p_1q_1$  なる  $\epsilon_2 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_1$  包析反應(590°) が連続的に發生し且つ  $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$  による熱効果の程度が銅の含有量により急激なる消長あるため此範圍の合金は 3 段の變化を明瞭に示さざれども熱分析、顯微鏡試験並びに電氣抵抗測定により上記 3 不變系反應の存在することを知る。

### VI. 電氣抵抗測定結果

(a) 加熱曲線 :— 熱分析によりて得たる不變系反應の存在を確かめるために電氣抵抗を加熱しながら測定した、又ある種の合金に就いては此測定を固相線決定の手段として採用し熱分析結果の不備を補つた。

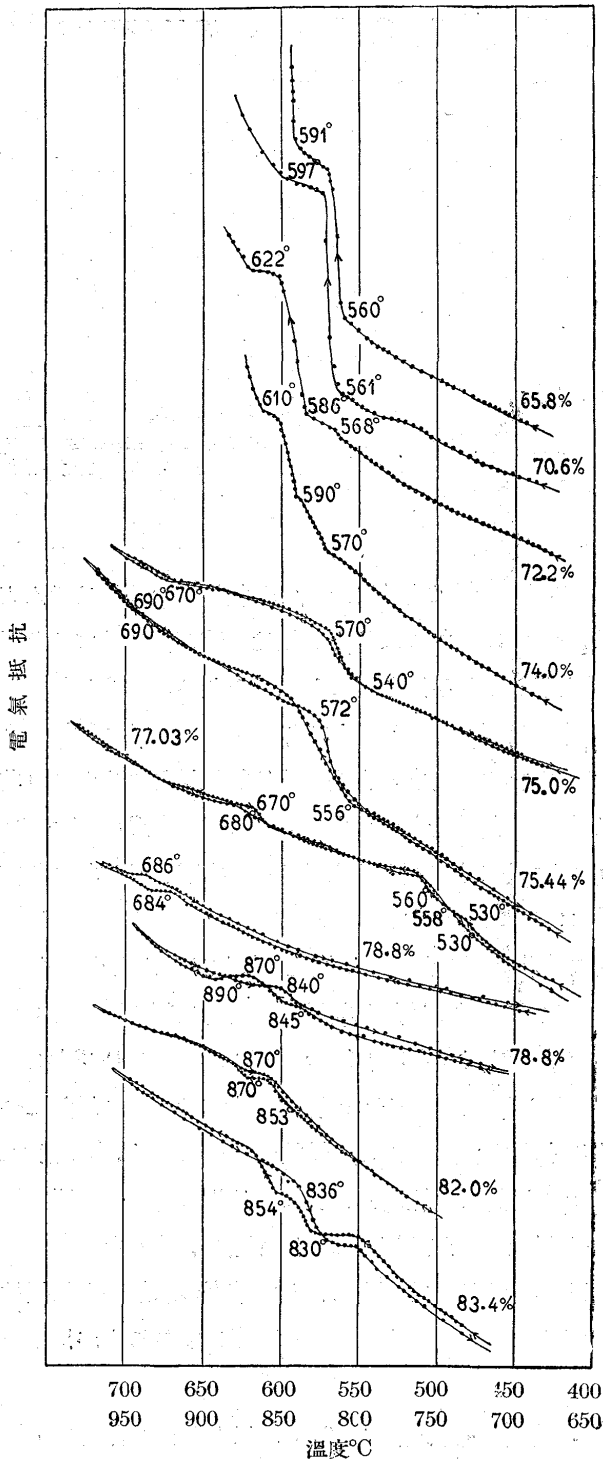
測定結果は第4表に示してある、此等の結果を第2圖の

第 4 表

Cu%	變化點並停止點(°C)						Cu%	變化點並停止點(°C)					
85.40	574	(538)	784	(780)	—	—	76.35	527	563	(560)	750	—	—
84.10	816	(800)	920	—	—	—	75.44	556	(572)	690	(690)	—	—
83.40	830	854	(836)	1,020	—	—	75.00	—	—	—	—	—	—
83.10	840	860	(840)	1,020	—	—	74.00	540	(570)	670	(675)	—	—
82.41	840	866	(860)	1,010	—	—	73.10	570	590	610	—	—	—
82.00	853	870	(870)	1,000	—	—	72.20	565	595	628	—	—	—
81.50	872	(868)	995	—	—	—	71.16	568	586	622	—	—	—
81.00	844	(850)	876	(878)	970	—	70.60	563	608	—	—	—	—
80.50	850	(870)	970	—	—	—	70.00	561	597	—	—	—	—
80.00	858	(876)	956	(958)	—	—	65.80	563	590	—	—	—	—
78.80	684	(686)	845	(840)	890	(870)	61.50	560	591	—	—	—	—
78.00	686	(686)	850	(857)	—	—	55.77	564	593	—	—	—	—
77.03	530	(530)	560	(558)	680	(670)	—	561	591	—	—	—	—

括弧内の數字は冷却の際の變化、停止點を示す

第 6 圖



状態圖に□なる記號を以て示しておいたが温度-抵抗曲線の數例を示せば第6圖の如きものである。

電氣抵抗測定によりて得られた結論の概略は次の如きものである、 $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  なる同素變態及び  $\gamma_2 \rightleftharpoons \gamma_1 + \epsilon_1$  なる包析反應による變化の状態は熱分析に於けると略同様である例へば 83.4% Cu 合金の曲線を見るに加熱に於ては 830 及び 854°C に於て抵抗の急激な増加を認めるが冷却に際して 836°C に於て急激なる減少を現はして居る。

加熱に於ける第1の變化は同素變態  $\gamma_2 \rightleftharpoons \gamma_1$  の開始温度で第2の變化はその終りを示すものであらう。冷却に際しては2段に現れざるも、ある程度の温度範圍をもつて現れて来る。

82% Cu 合金に於ては加熱の場合は殆んど1段にしか現れない、第1の變化は 853°C に極めて僅かに現はれるに過ぎないが第2の變化は明かである。此變化は  $\gamma_2 \rightleftharpoons \gamma_1 + \epsilon_1$  なる包析反應によるもので加熱の場合も冷却の場合も 870°C に變化が認められた。此合金に於ても冷却の際は1段しか變化が現れなかつた。

新相  $\delta$  の成生する包析反應  $\delta \rightleftharpoons \epsilon_2 + \gamma_2$  は抵抗温度曲線に於ても明らかに認められることが出來た。即ち 78.8% 及び 77.03% Cu 合金の曲線を見れば此變化が 680~686°C の範圍に於て加熱冷却とも存在して居ることがわかる

77.03% Cu 合金の曲線に於て 530 及び 560°C 附近に變化のあるのを見る、之れは  $\zeta_1 \rightleftharpoons \delta + \zeta_2$  及び  $\epsilon_2 \rightleftharpoons \delta + \zeta_1$  なる共析反應を夫々示すのであつて既に熱分析に於ても認められて居るものである。

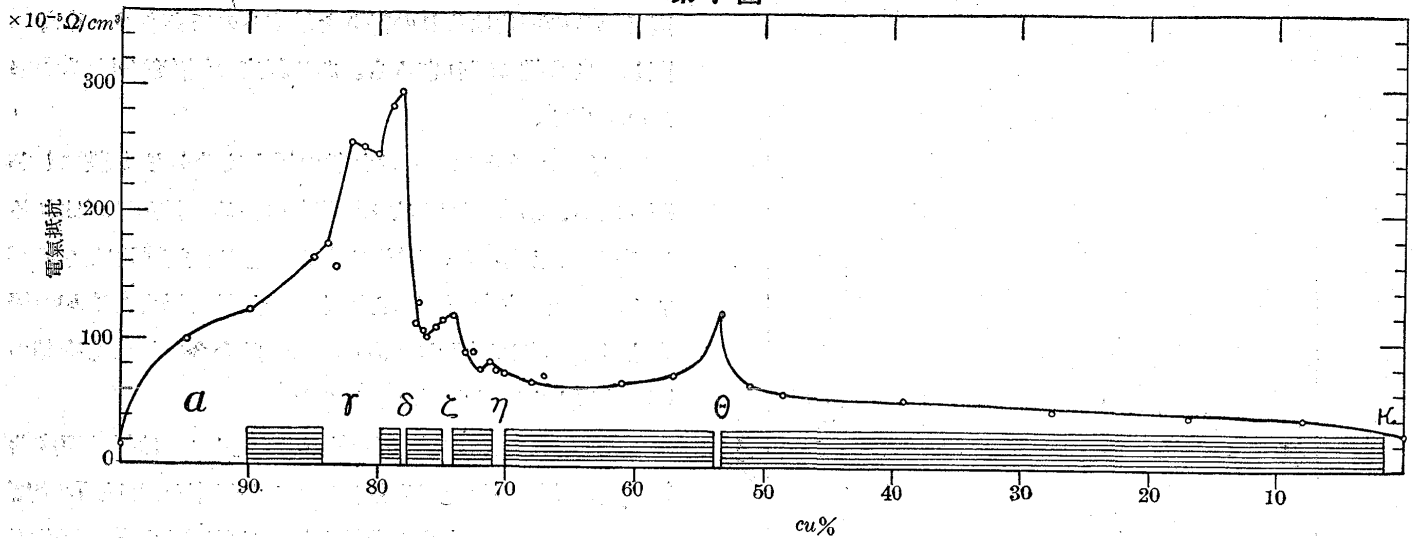
$\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$  變態による電氣抵抗の變化は甚だ顯著であつて 70.6% Cu 合金の加熱曲線の 561°C の變化は之に示して居る、同曲線の 597°C は固相線即ち融態の生じ始める温度である。 $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$  變態による抵抗の變化は著しく熱分析による熱効果と同様である。この變化は 73.5~53.5% Cu 合金に認められ 70% Cu より Al 増加するに従ひ徐々に變化の程度減少するが 70% より Cu の含有量多くなると急激に減少する。

固相線 OP 及び RS の決定に此抵抗温度曲線測定法を採用した、大體抵抗温度曲線より求められた固相線は顯微鏡試験とよく一致して居る。

(b) 室温に於ける電氣抵抗 :— 金屬間化合物は概して特有の電氣的性質を有して居るもので其等の電氣的諸性質を調べることによりて逆に金屬間化合物の存在の證明となす場合もある。普通測定される電氣的性質としては電氣傳導度及び電氣抵抗の温度係數である。Cu-Al 二元系全般に互つて Broniewski が 1912 年に比傳導度並に温度係數を研究して居る。彼によると四つの中間化合物が存在すると云ふ、即ち  $Cu_3Al$  (87.5% Cu),  $Cu_3Al_2$  (77.82% Cu),  $CuAl$  (70.11% Cu) 及び  $CuAl_2$  (53.97% Cu) である。彼は此等の化合物と状態圖との間の關係に就いて何等の言及もして居ないし又今迄の状態圖とは一致しない



第 7 圖



所がある。されば筆者は第 2 圖に示すが如き状態圖特に新相  $\delta$  及び  $\zeta$  が電氣的性質測定によりて證明せられるや否やを試験するため全系に互る合金の比抵抗を測定したのである。此目的の爲の試料としては直径 6mm、長さ 100mm の金型鑄造試料を III-(B) の固相間の熱分析試料を焼鈍せし時と同様に充分長時間焼鈍し合金が完全に室温に於ける平衡状態になる様にした。斯の如き試料の比抵抗を 18~20°C に於て測定したのである。測定結果は第 5 表に掲げて置いた、此等の組成、比抵抗の關係を圖示すれば第 7 圖の如きものである。

第 5 表

Cu%	電気抵抗 $\times 10^{-6} \Omega/cm^3$	Cu%	電気抵抗 $\times 10^{-6} \Omega/cm^3$	Cu%	電気抵抗 $\times 10^{-6} \Omega/cm^3$
98.00	1.726	77.03	11.30	68.00	6.89
95.90	10.05	76.35	10.79	67.00	7.28
90.08	12.42	76.10	10.22	61.50	6.69
85.40	16.48	75.44	11.15	57.32	7.32
84.10	17.57	75.00	11.68	53.35	12.34
83.10	15.80	74.00	12.02	51.00	6.46
82.00	25.69	73.10	9.13	48.50	5.87
81.00	25.29	72.20	9.23	39.05	5.38
80.00	24.72	72.00	7.76	27.50	4.55
79.80	24.38	70.60	8.39	16.80	4.07
78.80	28.49	70.40	7.76	8.24	3.82
78.00	29.80	70.00	7.59		

第 7 圖に於て  $\alpha$  固溶體 (Cu に Al の溶解したものは 98% Cu の  $1.726 \times 10^{-6} \Omega/cm^3$  より Al の加はるにつれ抵抗を増加し約  $12 \times 10^{-6} \Omega/cm^3$  となる。其曲線は組成軸に對し凹形の U 字形をなして居る。次に  $\alpha \times \gamma$  相の範圍では Al の増加に従ひ直線的に抵抗が増加する。

$\gamma$  相範圍に於ては矢張り横軸に對し急な凹形の抵抗曲線を呈し 82% Cu 附近が凹形の谷で  $25.69 \times 10^{-6} \Omega/cm^3$

である。尙 Al が増加して  $\gamma + \delta$  相範圍のものは殆んど直線的で、次に  $\delta$  相になると此相は固溶體内に於ては急激な凹線を呈し V 字形を逆にした形となる。最も比抵抗の大なるものは 78% Cu 合金であつて  $29.8 \times 10^{-6} \Omega/cm^3$  である。 $\zeta$  相に相當する合金にも比抵抗増加の山があり其最高比抵抗は約 74% Cu 合金で  $12 \times 10^{-6} \Omega/cm^3$  である。

$\eta$  相に於ても矢張り比抵抗は V 字形を呈し其の最高は  $9.23 \times 10^{-6} \Omega/cm^3$  である。

$\eta + \theta$  相範圍の合金の比抵抗の變化は殆んど少く  $\theta$  相になると又急激に増加し其増加の割合は頗る顯著なものである。其最高は 53.35% Cu 合金であつて  $12.34 \times 10^{-6} \Omega/cm^3$  となつた。 $\theta + \kappa$  の範圍のものは Al の増加につれ次第に抵抗を減じ殆んど直線的に變つて行く。 $\kappa$  相 (Al に Cu の溶解せし範圍) に於ては比抵抗は U 字形に變ることと思はれるが此範圍にては實驗を省略した。

以上の如く比抵抗測定によりて筆者の状態圖と比抵抗の關係はよく各相の存在の證明を裏書きすることが出來たのである。

**V. 顯微鏡試験** 85% Cu 以上を含む合金の  $\alpha$ ,  $\beta$ , 及び  $\gamma$  相の範圍に就いては Stockdale の研究結果とよく一致して居るので多少異つて居る箇所を記述すれば次の如きものである。

(a) 87~72% Cu 合金の 700°C 以上に於ける組織:— 焼鈍焼入實驗による結果を示せば第 6 表の如きである。寫眞 1 は 84.1% Cu 合金を 905°C に 30 分加熱し直ちに水中へ焼入れしたもので  $\gamma_1$  結晶の周圍に黄色の  $\beta$  相が少し許り存在して居るのを示す。即ち第 8 圖の  $\theta$  線決

第 6 表

Cu%	焼入温度 (°C)	加熱時間 (h)	相	摘 要	Cu%	焼入温度 (°C)	加熱時間 (h)	相	摘 要
85.93	900	1.0	$\beta$	殆んど均一固溶體	80.85	945	0.5	$\gamma_1$	均一固溶體
	850	1.0	$\beta + \gamma_1$			900	2.0	$\gamma_1 + \varepsilon_1$	
	800	1.0	$\beta + \gamma_1$		80.50	945	0.5	$\gamma_1$	均一固溶體
85.10	960	1.0	$\beta$	920		24.0	$\gamma_1 + \varepsilon_1$		
	900	1.0	$\beta + \gamma_1$	900		2.0	$\gamma_1 + \varepsilon_1$		
	800	1.0	$\beta + \gamma_1$	850		8.0	$\gamma_2$		
84.10	990	0.5	$\beta + \gamma_1$	殆んど均一固溶體	800	4.0	$\gamma_2$	均一固溶體	
	905	0.5	$\gamma_1 + \beta$						
	900	1.0	$\gamma_1$						
	850	1.0	$\gamma_1$						
	820	1.0	$\gamma_1$						
83.68	975	1.0	$\gamma_1 + \beta$	均一固溶體	80.00	940	0.5	$\gamma_1 + \varepsilon_1$	均一固溶體
	960	2.0	$\gamma_1$			900	18.5	$\gamma_1 + \varepsilon_1$	
	900	2.0	$\gamma_1$			850	1.0	$\gamma_2$	
						800	4.0	$\gamma_2$	
83.40	970	1.0	$\gamma_1$	均一固溶體	79.80	900	18.5	$\gamma_1 + \varepsilon_1$	均一固溶體
	960	2.0	$\gamma_1$			860	10.0	$\gamma_2 + \varepsilon_1$	
	820	6.0	$\gamma_2$			840	10.0	$\gamma_2$	
	800	4.0	$\gamma_2$			820	20.0	$\gamma_2$	
83.10	990	1.0	$\gamma_1$	均一固溶體	79.48	800	4.0	$\gamma_2$	均一固溶體
	960	2.0	$\gamma_1$			770	8.0	$\gamma_2$	
	900	2.0	$\gamma_1$			740	4.0	$\gamma_2$	
	820	6.0	$\gamma_2$			720	20.0	$\gamma_2$	
82.41	900	2.0	$\gamma_1$	均一固溶體	79.16	860	10.0	$\gamma_2 + \varepsilon_1$	均一固溶體
	850	1.0	$\gamma_2$			840	10.0	$\gamma_2 + \varepsilon_2$	
	800	4.0	$\gamma_2$			820	20.0	$\gamma_2$	
						800	4.0	$\gamma_2$	
82.00	1,000	1.0	$\gamma_1$	均一固溶體	78.80	770	8.0	$\gamma_2$	均一固溶體
	970	1.0	$\gamma_1$			800	4.0	$\gamma_2$	
	900	2.0	$\gamma_1$			770	8.0	$\gamma_2$	
	850	1.0	$\gamma_2$			740	4.0	$\gamma_2$	
	800	4.0	$\gamma_2$			720	20.0	$\gamma_2$	
81.50	926	8.0	$\gamma_1$	均一固溶體	78.00	900	18.5	$\varepsilon_1$	分解したる $\varepsilon_1$
	900	2.0	$\gamma_1$			885	5.0	$\varepsilon_1$	
	880	1.0	$\gamma_1 + \varepsilon_1$			800	4.0	$\gamma_2 + \varepsilon_2$	
	850	1.0	$\gamma_2$			940	0.5	$\varepsilon_1 + \text{融態}$	
81.00	920	24.0	$\gamma_1$	均一固溶體	77.03	885	0.5	$\varepsilon + \text{融態}$	融態僅に現る 分解したる $\varepsilon_2$
	900	18.5	$\gamma_1 + \varepsilon_1$			810	4.0	$\varepsilon_2$	
	850	1.0	$\gamma_2$			740	4.0	$\varepsilon_2 + \gamma_2$	
	800	4.0	$\gamma_2$			810	0.5	$\varepsilon_2 + \text{融態}$	
						800	4.0	$\varepsilon_2$	融態現る 分解したる $\varepsilon_2$
						710	20.0	$\varepsilon_2 + \gamma_2$	

定の一例を示したものである。

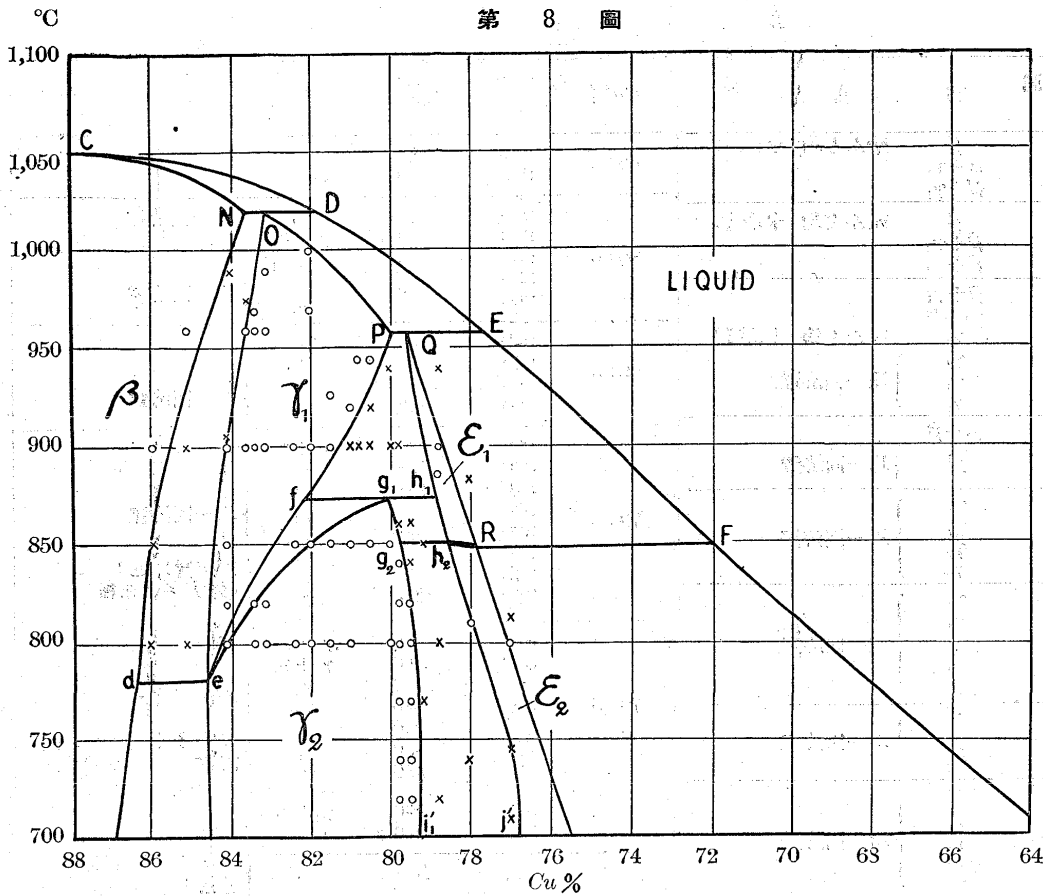
$\gamma_1$  相と  $\gamma_2$  相との組織的判別は仲々困難であつて ef 線上下の温度から焼入した合金の組織は全く同一であつて  $\gamma_1$  と  $\gamma_2$  とは同素変態相である。此例として寫眞 2 及び 3 を示して置いた。寫眞 2 は 83.1% Cu 合金を 900°C に 2 時間加熱し焼入せしものにして均一  $\gamma_1$  相を示す、寫眞 3 は 83.4% Cu 合金を先づ 900°C に加熱し 600°C 迄爐内冷却し同温度に 120 時間加熱後水中焼入したもので均一  $\gamma_2$  相を示して居る。

$\gamma_1$  相と  $\varepsilon_1$  相との共存する範囲即ち fPQh<sub>1</sub>g<sub>1</sub> に就いては特に不変系反應  $\gamma_1 + \varepsilon_1 \rightleftharpoons \varepsilon_2$  の存在の最も重大な條件となるを以て特に注意して焼入試験を行つた。Stockdale によれば fg<sub>1</sub> 上下の温度に於ても寫眞 2 及び 3 の如く均一相である可きである。然れども詳細に此範囲の組織を驗べると 2 相よりなつて居ることがわかつた。寫眞 4 及び

7 は此 2 相の組織を示したものである。前者は 80.5% Cu 合金を 920°C より水中へ焼入したもので大きい  $\gamma_1$  結晶と分解した  $\varepsilon_1$  結晶の少量とが存在する。丁度第 8 圖の Pf 線に接近した組織である。此 Pf 線に就いても焼入試験によつて圖の如き形をとる事を確めた。Pf 線以上の温度になると  $\gamma_1 + \varepsilon_1$  2 相のものが再び均一固溶體となる事は理論と事實とがよく一致して居ることを物語つて居る。寫眞 5 は 81.5% Cu 合金の  $\gamma_1$  均一固溶體を示す。880°C になると寫眞 4 と同様な 2 相の組織を呈する。

$\gamma_1 + \gamma_2$  相の區域 (efg<sub>1</sub>) は熱分析の項に於て既に述べた如く顯微鏡試験によりて確めることが出来なかつた。 $\gamma_2$  と  $\gamma_1$  との区分は 2 相共存の場合は判然としないが個々獨立に存在する時は  $\gamma_2$  結晶は  $\gamma_1$  結晶より粒が小さく腐蝕剤に對して濃淡の差を大きく現す様である。寫眞 6 は 81.0% Cu 合金を 600°C に長時間焼鈍した  $\gamma_2$  結晶を示すもので

第 8 圖



金を 800°C より焼入したもので矢張分解した基地と灰色の別の結晶とによりなつて居る、前者は  $\epsilon_2$  相で後者は  $\gamma_2$  相である。

以上の結果を状態圖に記入すれば第8圖の如くなつた。圖中○は均一相 ×は2相共存の區域を示したものである。

(b) 86~65% Cu 合金の 740~400°C に於ける組織 :— 80~70% Cu 合金の平衡状態圖は満足なものなかつたのは此範圍に於ては極く僅少な範圍に於て幾多の相が存在して居たからである。

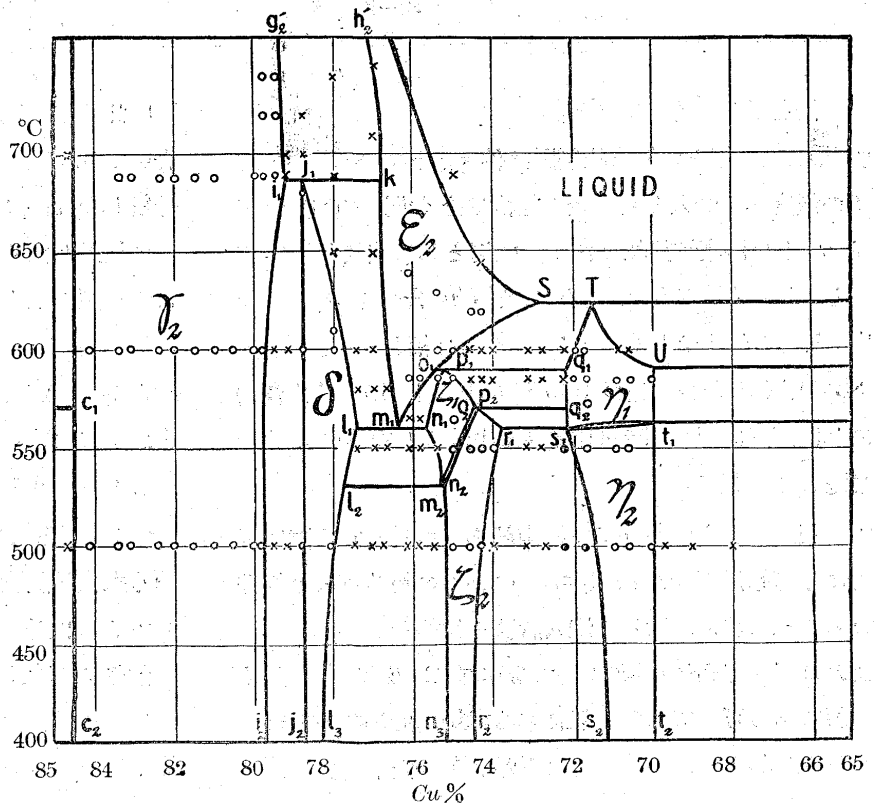
あるがこの附近の合金は此寫眞よりも一層小さい均一結晶の集合よりなる組織を呈せるものがある。

寫眞7は 79.8% Cu 合金を 900°C より水中へ冷却したもので  $\gamma_1$  相と  $\epsilon_1$  相とが殆んど等量存在して居る。同合金を 860°C より焼入すれば寫眞8の如き組織となる。此の場合に於ては白い基地は  $\gamma_2$  晶で針状又は細長い塊状をなして分解した組織を呈して居るのは  $\epsilon_1$  晶である、即ち  $g_1 g_2 h_1 h_2$  區域の組織を示したのである。此同じ合金を 840°C 以下に熱すると均一な  $\gamma_2$  固溶體となる。此附近の  $\gamma_2$  相は條が多く現れて完全な固溶體でないことを物語つて居る。

$\epsilon_1$  及び  $\epsilon_2$  相は低溫度になるに従ひ非常に不安定で分解し易い性質を有し均一の組織を得ることが出来ない。寫眞9及び10は此の代表的なものである。即ち寫眞9は 78.8% Cu 合金を 885°C から食鹽水中に焼入したもので分解した  $\epsilon_1$  結晶を示して居る、寫眞10は同一合

Stockdale は此範圍に  $\delta, \epsilon, \eta$  の 3 金屬間化合物が存在すると報告し田崎氏は  $\delta, Cu_5Al_3, \epsilon$  及び  $CuAl$  の 4 つが存在すると發表せられて居る。此等の諸相の中筆者の研

第 9 圖



第 7 表

Cu%	焼入温度 (°C)	加熱時間 (h)	相	摘 要	Cu%	焼入温度 (°C)	加熱時間 (h)	相	摘 要
84.70	700 500	120 1ヶ月	$\gamma_2 + \beta$ $\gamma_2 + \alpha$		75.86	585 565 550 500	120 40 20 4日	$\epsilon_2$ $\epsilon_2 + \zeta_1$ $\delta + \zeta_1$ $\delta + \zeta_2$	共晶組織(やゝ粗粒)
84.10	600 500	120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	75.40	630 600 585 550 500	30 120 120 20 1ヶ月	$\epsilon_2$ $\epsilon_2$ $\zeta_1$ $\zeta_1 + \delta$ $\zeta_2 + \delta$	殆んど $\epsilon_2$ のみ 條痕の多い組織
83.40	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	75.00	600 585 565 550 500 688	120 120 40 20 1ヶ月 10	$\epsilon_2$ $\zeta_1$ $\zeta_1$ $\zeta_1$ $\zeta_2$ $\epsilon_2 + \text{融態}$	條痕の多い組織
83.10	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	74.57	620 600 585 550 500	100 230 120 20 4日	$\epsilon_2$ $\epsilon_2 + \eta_2$ $\zeta_1 + \eta_1$ $\zeta_2$ $\zeta_2$	條痕の多い組織
82.41	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	74.30	620 600 585 550 500	100 230 120 2 4日	$\epsilon_2$ $\epsilon_2 + \eta_1$ $\zeta_1 + \eta_1$ $\zeta_2$ $\zeta_2$	條痕の多い組織
82.00	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	74.00	600 585 550 500	120 120 20 1ヶ月	$\epsilon_2 + \eta_1$ $\zeta_1 + \eta_1$ $\zeta_2 + \eta_2$ $\zeta_2 + \eta_2$	條痕の多い組織
81.50	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	73.14	600 585 550 500	120 120 20 4日	$\epsilon_2 + \eta_1$ $\zeta_1 + \eta_1$ $\zeta_2 + \eta_2$ $\zeta_2 + \eta_2$	條痕の多い組織
81.00	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	72.80	600 585 550 500	120 120 20 4日	$\epsilon_2 + \eta_1$ $\zeta_1 + \eta_1$ $\zeta_2 + \eta_2$ $\zeta_2 + \eta_2$	條痕の多い組織
80.50	600 500	120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$	均一固溶體	72.20	600 585 550 500	120 120 20 1ヶ月	$\eta_1 + \epsilon_2$ $\eta_1 + \zeta_1$ $\eta_2 + \zeta_1$ $\eta_2 + \zeta_2$	殆んど均一にして widmanstätten 組織を呈す
80.00	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	條痕多き固溶體	72.00	600 585	230 120	$\eta_1$ $\eta_1$	殆んど均一にして widmanstätten 組織を呈す
79.80	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2$ $\gamma_2$	條痕多き固溶體	71.71	600 585 572 550 500	230 120 60 20 4日	$\eta_1$ $\eta_1$ $\eta_1$ $\eta_2$ $\eta_2$	均一固溶體 widmanstätten 組織を呈す
79.48	688 600 500	240 120 1ヶ月	$\gamma_2$ $\gamma_2 + \delta$ $\gamma_2 + \delta$	條痕多き固溶體	70.92	600 585 550 500	05 120 20 4日	$\eta_2 + \text{融態}$ $\eta_1$ $\eta_2$ $\eta_2$	$\eta_2 + \text{融態}$ 細く分解した組織
79.16	700 688 600 500	80 240 120 1ヶ月	$\gamma_2 + \epsilon_2$ $\gamma_2 + \epsilon_2$ $\gamma_2 + \delta$ $\gamma_2 + \delta$		70.60	600 585 550 500	05 120 20 1ヶ月	$\eta_2 + \text{融態}$ $\eta_1$ $\eta_2$ $\eta_2$	分解した組織
78.80	700 680 600 500	80 130 120 1ヶ月	$\gamma_2 + \epsilon_2$ $\delta$ $\delta$ $\delta$	殆んど均一固溶體 (双晶を示す)	70.00	585 500	120 1ヶ月	$\eta_1$ $\eta_2$	分解した組織
78.00	690 650 610 600 500	240 60 180 120 1ヶ月	$\gamma_2 + \epsilon_2$ $\delta + \epsilon_2$ $\delta$ $\delta$ $\delta$	均一固溶體 (双晶を示す) 殆んど均一相に近し	69.78 69.13 68.00	500 500 500	1ヶ月 1ヶ月 1ヶ月	$\eta_2 + \theta$ $\eta_2 + \theta$ $\eta_2 + \theta$	
77.42	600 580 550 500	120 120 20 1ヶ月	$\delta + \epsilon_2$ $\delta + \epsilon_2$ $\delta + \zeta_1$ $\delta + \zeta_2$	殆んど $\delta$ 相に近し 粗粒共晶を示す					
77.03	650 600 580 550 500	60 120 120 20 1ヶ月	$\delta + \epsilon_2$ $\delta + \epsilon_2$ $\delta + \epsilon_2$ $\delta + \zeta_1$ $\delta + \zeta_2$	共晶組織(細粒)					
76.67	580 550 500	120 20 4日	$\delta + \epsilon_2$ $\delta + \zeta_1$ $\delta + \zeta_2$	共晶組織(細粒)					
76.10	640 585 565 550 500	20 120 40 20 1ヶ月	$\epsilon_2$ $\epsilon_2$ $\epsilon_2 + \zeta_1$ $\delta + \zeta_1$ $\delta + \zeta_2$	共晶組織					

究によれば筆者の結果とよく一致するものもあれば一致しないものも存在する。筆者は既に熱分析、電気抵抗測定等の実験によつて以上の諸相の存否を確かめ尙新相  $\delta$  並に  $\zeta$  の存在を述べたのであるが顕微鏡試験によりても之等の存在を明かにすることが出来た。顕微鏡試験の結果は第7表に掲載し此等の結果を第9圖に圖示して置いた。

$\gamma_2$  相の區域に就いては多くの研究者によつて随分異つた結果を發表して居るが筆者は此範圍決定に用ふる試料を先づ  $900^\circ\text{C}$  に1時間加熱し爐中にて徐々に爐冷し  $500^\circ\text{C}$  になつてから1ヶ月間自働恒溫調整装置によりて其溫度に充分焼鈍し次いで水焼入れを行つて檢鏡した。此結果  $\gamma_2$  の範圍は  $500^\circ\text{C}$  に於て  $84.5\%$  から  $79.8\%$   $\text{Cu}$  迄である  $84\sim 80\%$   $\text{Cu}$  合金は完全な固溶體をなして居るが  $80\sim 79.8\%$   $\text{Cu}$  範圍のものは條痕の甚しく多い組織を呈して居る。此條痕の生成の原因は溶解度の減少に伴ふためと思はれる、即ち  $\gamma_2$  と  $\gamma_2 + \delta$  相の境界の傾斜即ち  $i_1 i_2$  線は多分第9圖の如く溫度の降下に從ひ左側即ち銅側に接近して居ると思はれる。

$i_2 i_1 j_1 j_2$  範圍は Stockdale に依れば均一な  $\gamma_2$  相になつて居る筈であるが寫眞 11 及び 12 に明かなる如く 2 相  $\gamma_2 + \delta$  よりなつて居る。此事實は筆者の状態圖の正しいことを證明するものであつて寫眞 11 は  $79.48\%$   $\text{Cu}$  合金の  $500^\circ\text{C}$  1ヶ月焼鈍後焼入せるもので條痕多き  $\gamma_2$  相と  $\delta$  相とを示して居る。寫眞 12 は  $79.1\%$   $\text{Cu}$  合金の同様に熱處理をせしものにして  $\delta$  相と  $\gamma_2$  相の 2 相共存組織を示して居る。

$\delta$  相は包析反應  $\gamma_2 + \varepsilon_2 \rightleftharpoons \delta$  によりて生じるもので其組織は寫眞 13~16 に示してある。寫眞 13 は  $78.8\%$   $\text{Cu}$  合金を  $680^\circ\text{C}$  より焼入したものを鹽化第 2 銅溶液で腐蝕した組織にして綺麗な双晶を呈する均一相を示して居る。寫眞 14 は同じ合金を  $500^\circ\text{C}$  より焼入し沃度溶液にて腐蝕せしものなるが之も亦均一固溶體を示して居る。腐蝕劑によりて其組織の現れ方に多少變化あれども均一相なることは同一である。寫眞 15 は  $78\%$   $\text{Cu}$  合金を  $610^\circ\text{C}$  より焼入し鹽化銅溶液にて腐蝕せしものにて寫眞 13 同様双晶を示す均一  $\delta$  相である。此合金を寫眞 14 の合金と同様に處理すれば寫眞 16 の如くなる。多少  $\delta$  相が分解した様に見える

このため第9圖の  $l_1 l_2 l_3$  線の傾斜を銅側に接近するものと記して置いた。

Bradely 及び彼の協同研究者は X 線研究の結果  $\gamma_2$  相

の内に多少原子の排列位置の異つた  $\delta'$  相が存在して居ると報告して居るが彼等の云ふが如く  $\gamma_2$  と  $\delta'$  とは同一物でなく筆者の研究の如く全然異つた別個の新相である。この  $\delta$  相は既述の如く  $686^\circ\text{C}$  にて生成するもので後日 X 線分析の結果を報告する豫定である。

$g_2 i_1 j_1 k h$  範圍に於ては  $\gamma_2$  相が  $\varepsilon_2$  相と共存する、寫眞 17 は寫眞 13 の合金 ( $78.8\%$   $\text{Cu}$ ) を不変系反應  $\delta \rightleftharpoons \gamma_2 + \varepsilon_2$  を示す  $i_1 j_1 k$  線以上に加熱せし場合の組織にして灰白色の  $\gamma_2$  晶と黒色の分解した  $\varepsilon_2$  晶とよりなつて居る。寫眞 18 は  $78\%$   $\text{Cu}$  合金を  $720^\circ\text{C}$  より焼入せしもので  $\gamma_2$  晶と  $\varepsilon_2$  晶とは殆んど等量存在して居る。此等寫眞 17, 18 及び 13, 15 より  $i_1 j_1 k$  線より以上の溫度では 2 相よりなり以下では均一相よりなることを知る。

$j_1 k m_1 l_1$  範圍は  $\delta$  相が  $\varepsilon_2$  と平衡にある可きである。 $j_1 l_1$  は多分第9圖の如く多少  $\delta$  相側に對して凸形になつて居るらしく  $k m_1$  線は共析水平線  $l_1 m_1 n_1$  に垂直である。寫眞 19 は  $77.42\%$   $\text{Cu}$  合金を  $600^\circ\text{C}$  に 120 時間加熱し水中へ焼入れしたもので  $\delta$  相の基地に黒色の  $\varepsilon_2$  晶が點在して居るのを認める、即ち  $j_1 l_1$  線に近い組織である。 $\varepsilon_2$  晶は  $560^\circ\text{C}$  以下にては不安定であつて  $\delta$  と  $\zeta_1$  に分解する。 $\varepsilon_2$  晶の共析變態による共析晶の代表的のものは寫眞 20 である。之は  $76.1\%$   $\text{Cu}$  合金を  $500^\circ\text{C}$  に1ヶ月焼鈍したものである。

$l_3 l_2 l_1 m_1 n_1 m_2 n_2 m_3$  の範圍の合金は總て此共析晶を呈して居る。此範圍は  $500^\circ\text{C}$  に於て  $77.6\%$  から  $75.5\%$  迄であつて Tripple point  $m_1$  は約  $76.4\%$   $\text{Cu}$  である。之は熱分析によつて最大を示す點である。

$75.4\%$   $\text{Cu}$  を含む合金を  $630^\circ\text{C}$  から焼入すると寫眞 21 の如き  $\varepsilon_2$  晶のみが得られる。此  $\varepsilon_2$  晶は見掛上均一に見えるのが高い倍率によれば矢張り細く分解して居る。元來  $\varepsilon_2$  晶の  $m_1$  より銅分の多いもの即ち超共析晶のものは非常に分解し易いが亞共析晶のもの即ち  $m_1$  より銅分の少ない  $Al$  側によつた  $\varepsilon_2$  晶は分解し難い傾向がある。寫眞 21 は此例であるが 22 も同様な組織を呈する。寫眞 22 は  $76.1\%$   $\text{Cu}$  合金を  $585^\circ\text{C}$  より即ち  $o_1 m_1$  線以上の溫度から焼入した  $\varepsilon_2$  晶を示す。同じ合金を  $565^\circ\text{C}$  から焼入すると寫眞 23 の如くなる、之は  $o_1 m_1 n_1 p_1$  範圍の組織で黒褐色の  $\varepsilon_2$  晶基地中に白色の  $\zeta_1$  晶が存在して居る。

$\zeta_1$  相は  $590^\circ\text{C}$  に於て包析反應  $\varepsilon_2 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_1$  によつて生じる。此相は常に條痕の多く現れた分解した組織を呈して

居る。この分解した組織の原因として考へられるのは  $\zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$  の変態と  $\zeta_2$  相が Cu 並に Al を溶解する範囲が温度の降るに従ひ減少するための2つによるのである。寫眞 24 は此の條痕の多い  $\zeta_2$  晶を示して居る。G. D. Preston が X 線分析によつて六方晶形の相があると報告して居るが筆者の  $\zeta_2$  相が多分其に相當して居ると思はれるが此點に關し今後の研究をなす豫定である。 $\zeta_2$  相は非常に條痕の多い組織を有して居るため其固溶範囲を顯微鏡的に決定することは困難であるが多分第9圖の如き形をとるものと思はれる。

$So_{1p_1q_1}T$  範圍の合金は  $\varepsilon_2$  晶と  $\eta_1$  晶との共存せるものであるが寫眞 25 はこの2相を示してゐる。寫眞 26 は 73.14% Cu 合金を 585°C から焼入したもの、寫眞 27 は同合金を 500°C より焼入したものにして夫々  $\zeta_1 + \eta_1$ ,  $\zeta_2 + \eta_2$  の2相共存を示す。即ち  $p_1o_2p_2q_2q_1$  及び  $r_1r_2s_2s_1$  區域の組織である。之等の區域は今迄の研究等によれば均一固溶體の組織であると考へられる所で明に2相共存の複雑な組織を呈して居ることを知つた。

寫眞 28 は 72.2% Cu 合金を 600°C から焼入した組織で殆んど均一な  $\eta_1$  晶の結晶粒界に僅かながら  $\varepsilon_2$  晶の存在するを認められる。即ち  $Tq_1$  に極く近い組織である。

同じ合金を 500°C から焼入したものは寫眞 29 の如く均一な  $\eta_2$  相となる、而して面白い事には綺麗な Widmann-stätten 組織を呈して居る。之は溶解度曲線  $s_1s_2$  が温度降下とともに急激に變化して居るためと思はれる。この  $s_1s_2$  の傾きを驗べるとは仲々困難なため筆者は大體第9圖の如き形をとるものであるとした。圖中  $\odot$  印は Widmann-stätten 組織を呈するものの記號である。

寫眞 30 は 70.92% 銅合金を 585°C から焼入した均一な  $\eta_1$  相を示して居る。此合金を 600°C 迄加熱すると融態が生じ始める、寫眞 31 は  $\eta_1$  結晶の堺に融態の存在する組織である。

寫眞 32 は 70% 銅合金を 500°C に1ヶ月加熱した組織で分解した  $\eta_2$  相を示して居る。之と同じ組織は 70.92~70.0% 銅合金に於て認められる。この分解した  $\eta_2$  の組織の範圍と寫眞 29 の Widmann-stätten 組織との中間に  $\eta_2$  の溶解度を示す曲線  $s_1s_2$  が存在すると假定して置いたが此點は向後の研究に委ねることにした。

寫眞 33 は 68% 銅合金を 500°C に長時間焼鈍せる組織にして分解した灰色の  $\eta_2$  晶に褐色の  $\theta$  晶が存在して居

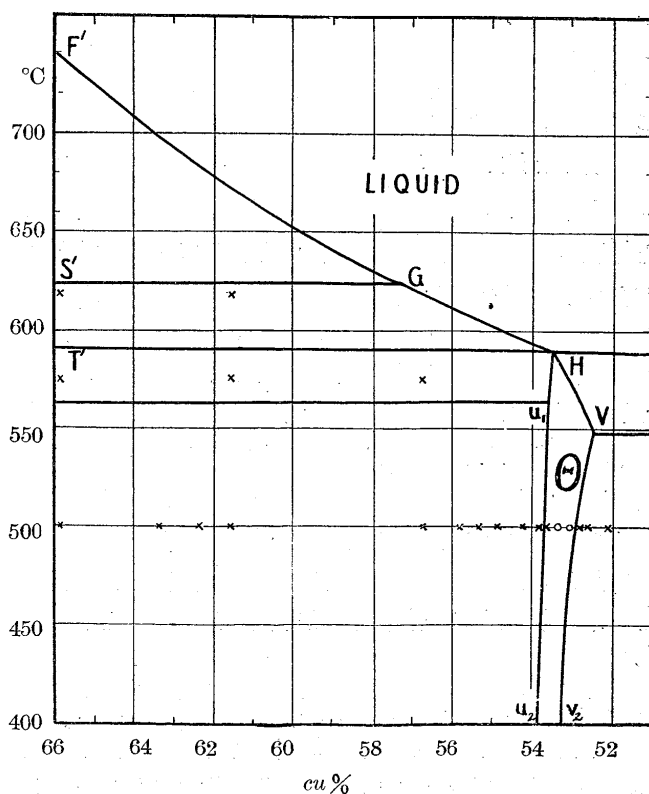
る。この  $\theta$  相は 69.78% 銅合金に就いても明瞭に認めることが出来るので  $\eta_2$  相の右側の極限は 70% であることを知る。

第 8 表

Cu%	焼入温度 (°C)	加熱時間 (hr)	相	摘	要
65.80	618	50	$\varepsilon_2 + \text{融態}$		
	585	4 日	$\eta_1 + \theta$		
	500	10 日	$\eta_2 + \theta$		
	爐中冷却		$\varepsilon_2 + \eta_2 + \theta$	初晶 $\varepsilon_2 + \text{少量の } \eta_2 \text{ 及び } \theta$	
63.30	500	10 日	$\eta_2 + \theta$		
	爐中冷却		$\varepsilon_2 + \eta_2 + \theta$		
62.30	500	10 日	$\eta_2 + \theta$		
	爐中冷却		$\varepsilon_2 + \eta_2 + \theta$		
61.50	618	50	$\varepsilon_2 + \text{融態}$		
	585	4 日	$\eta_1 + \theta$		
	500	10 日	$\theta + \eta_2$		
	爐中冷却		$\varepsilon_2 + \eta_2 + \theta$		
56.80	585	4 日	$\eta_1 + \theta$		
	500	10 日	$\theta + \eta_2$		
	爐中冷却		$\eta_2 + \theta$	棒状初晶 $\eta_1 + \text{二次點晶 } \eta_1 + \theta$	
55.72	500	10 日	$\theta + \eta_2$		
	爐中冷却		$\eta_1 + \theta$	棒状初晶 $\eta_1 + \text{點晶 } \eta_1 + \theta$	
54.77	500	10 日	$\theta + \eta_2$	棒状 $\eta_1$ 晶と點状 $\eta_1$ 晶が $\theta$ 晶基地中に存在す	
54.27	500	10 日	$\theta + \eta_2$		
53.73	500	10 日	$\theta + \eta_2$		
53.52	500	10 日	$\theta + \eta_2$		
53.35	500	10 日	$\theta$	均一固溶體	
53.00	500	10 日	$\theta$		
52.78	500	10 日	$\theta + \kappa$		
52.56	500	10 日	$\theta + \kappa$		
52.16	500	10 日	$\theta + \kappa$		

(c) 66~52% 銅合金の 400°C 以上の組織 :- この範圍の合金は  $\eta_2$ ,  $\theta$ , 及び  $\kappa$  の存在する區域であつて Stockdale の最近の結果とよく一致して居るを以て簡単に記述すれば第8表の如くなり之を状態圖中に記入すれば第10

第 10 圖



圖の如くなる。

顯微鏡試験の結果  $\theta$  相は僅かであるが固溶體を作り  $CuAl_2$  なる化合物でなく  $CuAl_2$  より少しく  $Al$  の多い 53.35~53% 銅附近に存在して居る液態より直接凝固することを知つた。 $CuAl_2$  なる化合物に相當する合金は  $\theta$  晶と  $\eta_2$  晶の 2 相よりなつて居る。

$\epsilon_2$  晶は F'G 線に沿ふて凝固し始めるのであるが鑄物の組織を見ると丸味のある初晶を呈するが GH 線に沿ふて析出し始める  $\eta_1$  晶は棒状の初晶となる、このため FGH 線の G 點の位置は正確に知ることが出来た。寫眞 34 は 63.2% 銅合金の熱分析試料の組織で丸味のある分解した

$\epsilon_2$  初晶と細い點狀に散在する  $\eta_1$  二次晶とが黒色の基地  $\theta$  晶中に存在して居る。この點狀の  $\eta_1$  結晶は 66% から 53.8% 銅合金に於て必ず見られる現象であつて山口珪次博士も  $Al, Cu, Fe$  三元系合金の研究に於て同じ組織を掲載せられて居る。此の點狀結晶は如何なる場合即ち液態より急冷した時及び最も徐々に冷却した時兩者にても認められる。寫眞 35 は 56.8% 銅合金を金型鑄造せしもの、寫眞 36 は同じ合金を最も注意して凝固期間を爐中にて

徐々に冷却したものの組織である。兩者とも棒状の  $\eta_1$  初晶と點狀の  $\eta_1$  晶と  $\theta$  基地の  $\theta$  晶が存在して居る、前者の方が多少不規則であるが後者の組織は恰も共晶の如き觀を呈して居る。此點狀  $\eta_1$  晶は TH 線 (融態 +  $\eta_1 \rightleftharpoons \theta$ ) 以上に加熱すれば多少變化を來すに非ずやと思考し 65.8% 及び 61.5% 銅合金を融態と共存する 618°C に 50 時間加熱し食鹽水中に焼入して組織を検べしに何等熱處理以前と變化がなかつた。筆者は此點狀晶生成に對して満足な解決を與へることが出来なかつたが熱分析曲線(第 4 圖)に於て認められる 563°C に於ける TH 反應を行ふ際甚しき過冷現象を呈する結果斯如き結晶を生成すると思ふのである。

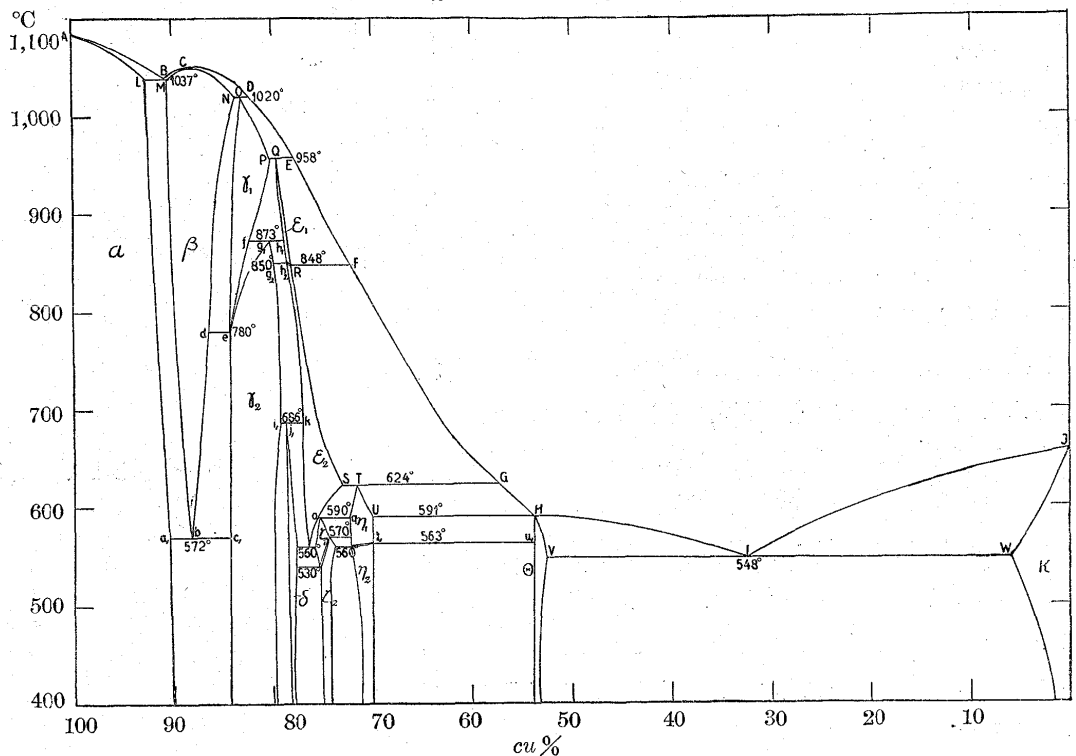
**IV. 平衡狀態圖** 以上の實驗結果を綜合して  $Al-Cu$  二元系平衡狀態圖を畫けば第 11 圖の如くなる。圖中銅及び  $Al$  各金屬の固溶體、並に金屬間化合物の名稱に關し

てはギリシヤ文字を用ひて銅側より順次名付けてある。即ち  $\alpha$  は  $Cu$  に  $Al$  の溶解したものを  $\kappa$  は  $Al$  に対する  $Cu$  の固溶體を示す。 $\eta$  及び  $\theta$  相は  $CuAl$  及び  $CuAl_2$  と呼ばれて居た相であるが其存在範圍生成反應の異なることは既に述べた通りである。第 11 圖それ自身が明らかに本研究の結論を與へて居るが次に簡単に結論を述べることにする

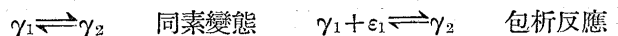
**VII. 結論**

(1)  $Cu \cdot Al$  二元系の平衡狀態圖に關しては未だ疑問の點不備な點があつて完全に解決が出来て居なかつたが筆者は熱分析、電氣抵抗測定、顯微鏡試験等を行つて第 11 圖に示す新狀態圖を得た。

第 11 圖



- (2) 液相線は 8 つあつて夫々  $\alpha, \beta, \gamma_1, \epsilon_1, \epsilon_2, \eta_1, \theta, \kappa$  相を晶出する。
- (3) 固態に於ては 13 の相が存在し平衡關係を保つて居る。各相の名稱は  $\alpha, \beta, \gamma_1, \gamma_2, \delta, \epsilon_1, \epsilon_2, \zeta_1, \zeta_2, \eta_1, \eta_2, \theta$  及び  $\kappa$  である。
- (4)  $\gamma_2$  相は其組成によつて次の 2 つの反應によつて生成する。



前者は 84.5~82% 銅合金により 780~873°C に於て行はれる。後者の反應は 82~80% 銅合金が 873°C なる一定溫度に於て行ふものである。

(5) 新相  $\delta$  及び  $\zeta$  の存在を確めた。 $\delta$  相は 686°C に於ける包析反應  $\gamma_2 + \epsilon_2 \rightleftharpoons \delta$  によつて生成し  $\zeta_1$  相は 590°C に於ける包析反應  $\epsilon_2 + \eta_1 \rightleftharpoons \zeta_1$  によつて生じる。此兩相ともある程度の固溶體範圍を有し其固溶體限度は溫度の降下

に従ひ減少する。

(6) 共析反応  $\epsilon_2 \rightleftharpoons \delta + \zeta_1$  及び  $\zeta_1 \rightleftharpoons \delta + \zeta_2$  は夫々 560°C 及び 530°C に於て起る。

(7)  $\epsilon$  及び  $\eta$  相は同素變態を有して居る。  
 $\epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$ ,  $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$  此等の中  $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$  の變態は甚しく顯著に認められるが  $\epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$  なる變態は多少明かでない。

(8)  $\theta$  相は直接融態より析出し少しの凝固範圍を示さない。又  $\theta$  相は少量ではあるが固溶體範圍を有して居る。

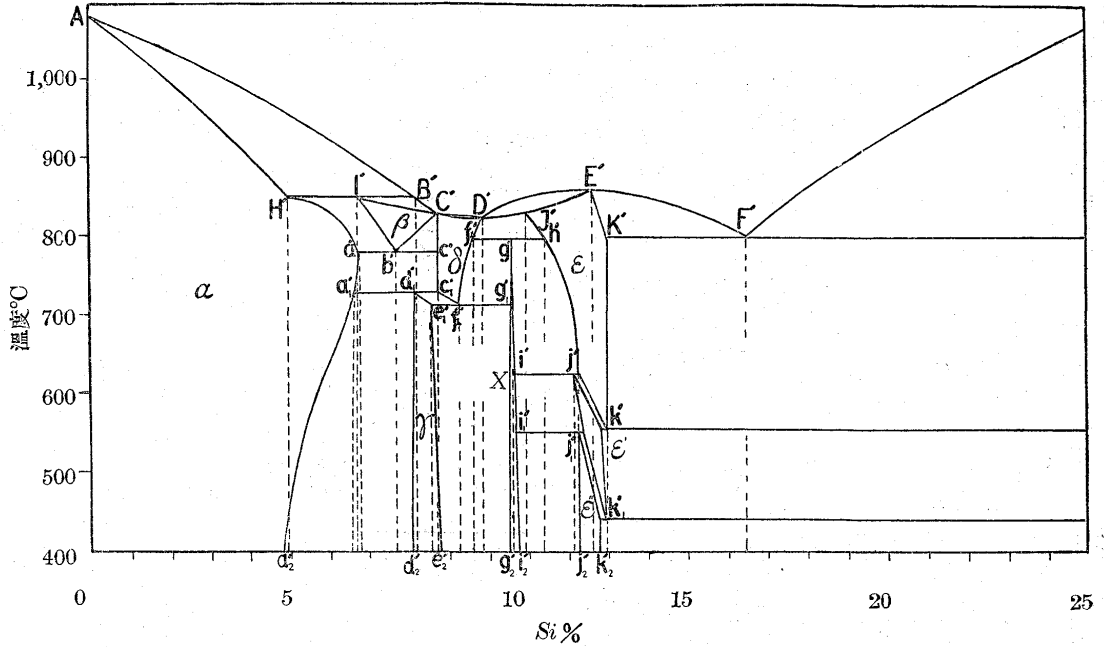
(9) 室温に於ける電氣抵抗を測定し之と状態圖との關係を検べた。

[B] Al 珪素二元系状態圖

Al, Si 合金は輕合金として重要な位置を占めて居る殊に共晶合金は改良を施して盛んに用ひられておる故に其状態圖の研究も古くから随分澤山ある

Fraenkel<sup>11)</sup> の最初の報告以來最近迄の研究で信頼出来るものは Rosenhain, Archbutt 及び Hanson<sup>12)</sup> (1921) Edwards<sup>13)</sup> (1923), 大谷博士<sup>14)</sup> (1925) Gwyer 及び Phillips<sup>15)</sup> (1926), Köster 及び Müller<sup>16)</sup> (1927), Dix 及び Heath<sup>17)</sup> (1928) 等である。

筆者も且つて 1924 年に第 12 圖<sup>18)</sup> に示す状態圖を發



第 12 圖

表したのであるが其後の上記研究者は總て筆者の結果と殆んど同じである。もつとも當時は Al 側の固溶體範圍に就ては研究しなかつたが凝固現象の結果は正しいと信じる。

第 13 圖

即ち Al, と Si との共晶溫度は 578°C で其組成は 11.62% Si である。

[C] 銅、珪素二元系平衡状態圖

Cu, Si 二元系合金の用途としては未だ無いが珪素の添加が銅合金に有益な性質を與へるため此系合金の状態圖は相當研究されて居る。即ち Rudolfi<sup>19)</sup> が 1907 年に最初に研究したのであるが主として液相線のみの研究であつた其後 Sanfourche,<sup>20)</sup> Corson<sup>21)</sup> 松山博士<sup>22)</sup> 等の研究があつたが 1929 年に Smith<sup>23)</sup> が詳細なる研究を行つた。彼の状態圖を其後五百旗頭博士<sup>24)</sup> が熱分析電氣抵抗測定、顯微鏡試驗等を行つて訂正せられた。五百旗頭博士の状態圖は第 13 圖に示すが如きものであつて同氏の發見になる新相 X 及び  $\epsilon$  相の 2 つの同素變態  $\epsilon \rightleftharpoons \epsilon'$ ,  $\epsilon' \rightleftharpoons \epsilon''$  以外の點は大體 Smith の結果と同一である。

筆者は本状態圖の知識を正確に認識するため熱分析、顯微鏡試驗を行つたのであるが五百旗頭博士の結果とよく一致したるを以て此二元系に於ては同博士の状態圖に依ることにした。(未完)

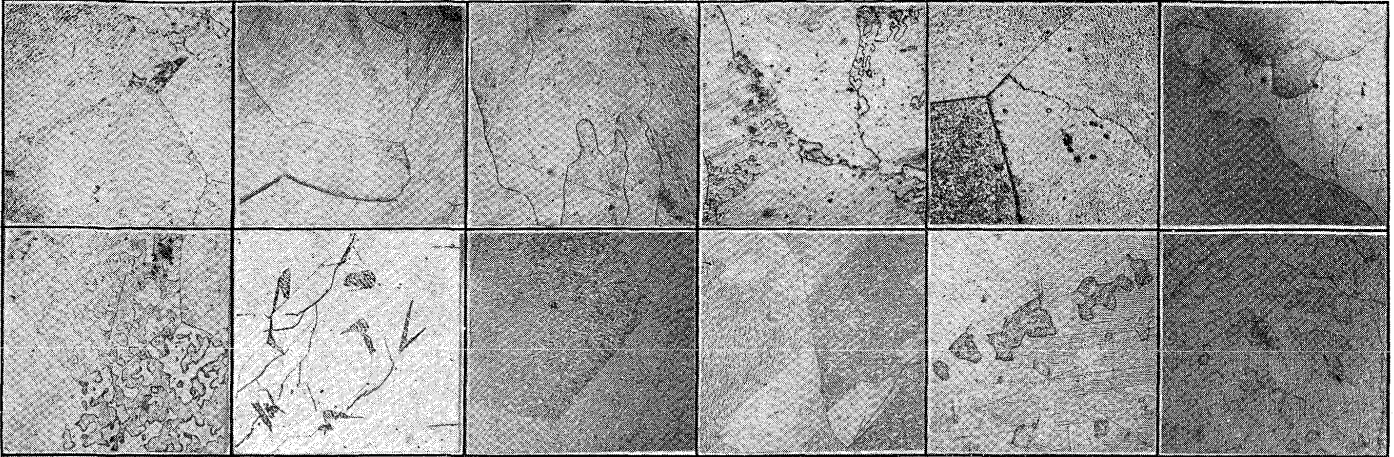
11) Z. anorg. Chem., 58 (1908) 154  
 12) Eleventh Report of Alloy Research Committee of Mechanical Engineers (1921)  
 13) Chem. & Met. Eng., 28 (1923) 165.  
 14) 金屬の研究 2 (1925) 212.  
 15) J. Inst. Metals, 36 (1926) 283  
 16) Z. Metallkunde, 19 (1927) 52.  
 17) Am. Inst. Min. Met. Eng. Metal Division, (1928) 164  
 18) 水曜會誌 4 (1924) 456.

19) Z. anorg. Chem., 53 (1907) 216  
 20) Rev. Met. 16 (1919) 246  
 21) Proc. Inst. Metals Div. (1927) 435  
 22) 金屬の研究 3 (1926) 86  
 23) Amer. Inst. Min. Met. Eng., (1929) 414.  
 24) 金屬の研究 8 (1931) 433.



第 9' 圖 (寫眞は記入倍率のものを寸法にて 0.65 に縮寫)

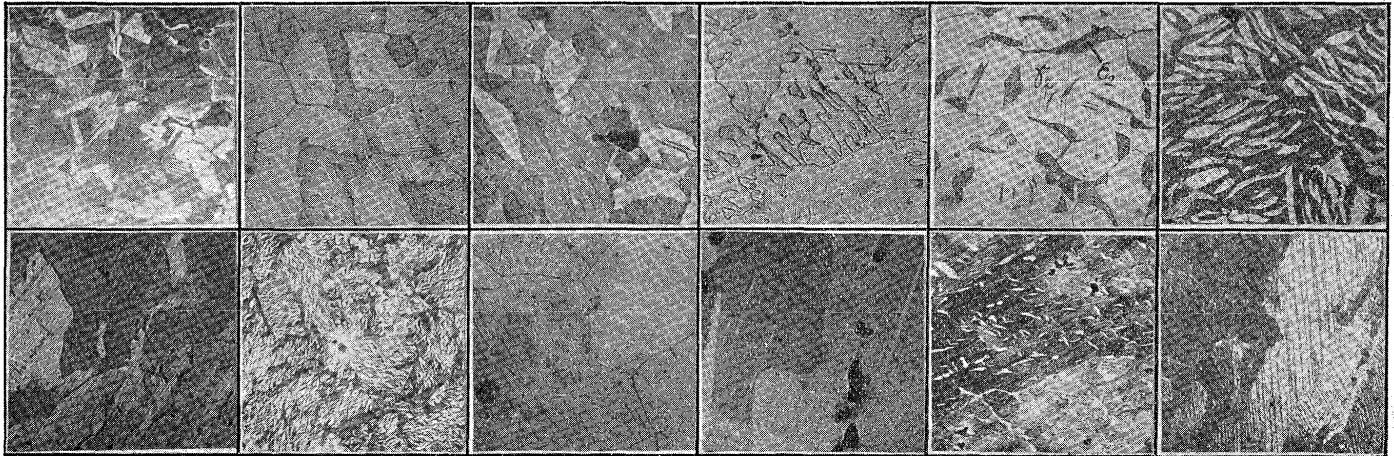
- ① 84.1% 銅 905° 焼入  $\gamma_1 + \beta \times 100$     ② 83.1% 銅 900° 焼入  $\gamma_1 \times 100$     ③ 83.4% 銅 800° 焼入  $\gamma_1 + \varepsilon_1 \times 100$     ④ 80.5% 銅 920° 焼入  $\gamma_1 + \varepsilon_1 \times 100$     ⑤ 81.5% 銅 926° 焼入  $\gamma_1 \times 100$     ⑥ 81.0% 銅 600° 焼入  $\gamma_2 \times 100$



- ⑦ 79.8% 銅 900° 焼入  $\gamma_1 + \varepsilon_1 \times 100$     ⑧ 79.8% 銅 800° 焼入  $\gamma_2 + \varepsilon_1 \times 100$     ⑨ 78.8% 銅 885° 焼入  $\varepsilon_1 \times 100$     ⑩ 78.8% 銅 800° 焼入  $\gamma_2 + \varepsilon_2 \times 100$     ⑪ 79.48% 銅 500° 焼入  $\gamma_2 + \delta$     ⑫ 79.1% 銅 500° 焼入  $\delta + \gamma_2 \times 100$

第 9'' 圖

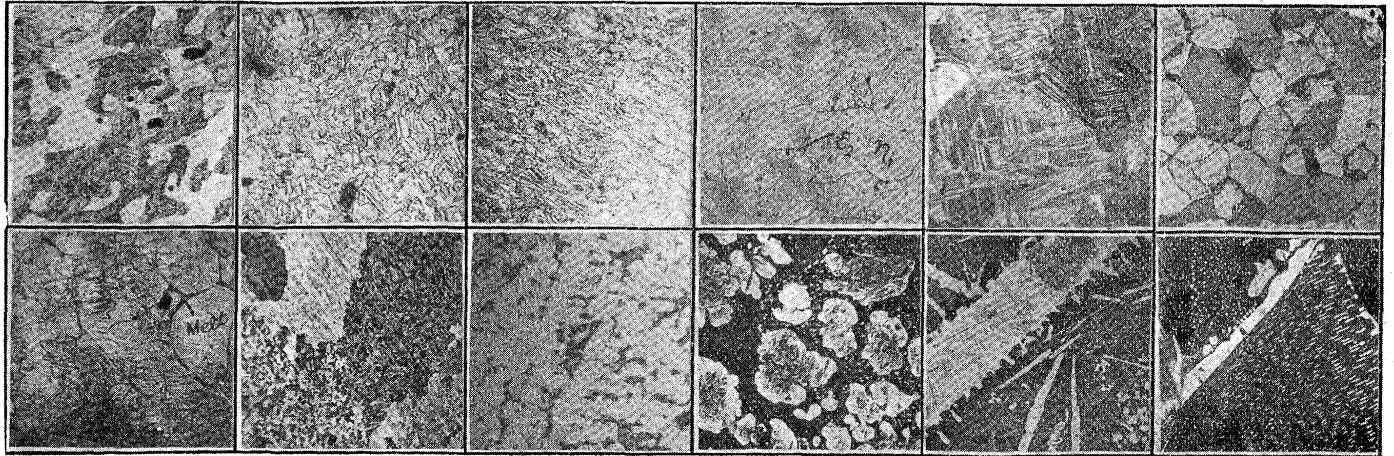
- ⑬ 78.8% 銅 680° 焼入 双晶  $\delta \times 100$  (第二鹽化銅溶液)    ⑭ 78.8% 銅 500° 焼入 双晶  $\delta \times 100$  (沃度溶液)    ⑮ 78.0% 銅 610° 焼入 双晶  $\delta \times 100$  (鹽化第二銅溶液)    ⑯ 78.0% 銅 500° 焼入 分解した  $\delta \times 100$  (沃度溶液)    ⑰ 78.8% 銅 720° 焼入  $\gamma_2 + \varepsilon_2 \times 100$     ⑱ 78.0% 銅 720° 焼入  $\gamma_2 + \varepsilon_2 \times 100$



- ⑲ 77.42% 銅 600° 焼入  $\delta + \varepsilon_2 \times 100$  (鹽化第二銅溶液)    ⑳ 76.1% 銅 500° 焼入  $\delta + \zeta_1 \times 100$  (二元共析組織)    ㉑ 75.4% 銅 630° 焼入  $\varepsilon_2 \times 100$     ㉒ 76.1% 銅 585° 焼入  $\varepsilon_2 \times 100$     ㉓ 76.1% 銅 565° 焼入  $\varepsilon_2 + \zeta_1 \times 100$     ㉔ 75.0% 銅 500° 焼入  $\zeta_2 \times 100$

第 9''' 圖

- ㉕ 74.25% 銅 600° 焼入  $\varepsilon_2 + \eta_1 \times 100$     ㉖ 73.14% 銅 585° 焼入  $\zeta_1 + \eta_1 \times 100$     ㉗ 73.14% 銅 500° 焼入  $\zeta_2 + \eta_2 \times 100$     ㉘ 72.2% 銅 600° 焼入  $\eta_1 + \varepsilon_2 \times 100$     ㉙ 72.2% 銅 500° 焼入  $\eta_2 \times 100$  (Widmanstätten 組織)    ㉚ 70.92% 銅 585° 焼入  $\eta_1 \times 100$



- ㉛ 70.92% 銅 600° 焼入  $\eta_1 + \text{融態} \times 100$     ㉜ 70.0% 銅 500° 焼入 分解してゐる  $\eta_2 \times 100$     ㉝ 68.0% 銅 500° 焼入  $\eta_2 + \theta \times 100$     ㉞ 63.2% 銅、爐中冷却  $\varepsilon_2 + \eta_1 + \theta \times 80$     ㉟ 56.8% 銅、全型鑄物  $\eta_1 + \theta \times 150$     ㊱ 56.8% 銅、爐中冷却  $\eta_1 + \theta \times 80$