

$\theta_1, 727^\circ$, 熔態 $\Rightarrow\gamma_t + \epsilon_s + Si$, $\theta_2, 980^\circ$, 熔態 $+\gamma_a + \beta \Rightarrow \gamma_t$,
 $\theta_3, 910^\circ$, 熔態 $+\gamma_a \Rightarrow \epsilon_{1a} + \gamma_t$, $\theta_4, 840^\circ$, 熔態 $+\epsilon_{1a} \Rightarrow \gamma_t + \epsilon_{2a}$,
 $\theta_5, 760^\circ$, 熔態 $+\gamma_t \Rightarrow \epsilon_{2a} + Si$, $\theta_6, 608^\circ$, 熔態 $+\epsilon_{2a} \Rightarrow \gamma_1 + Si$,
 $\theta_7, 573^\circ$, 熔態 $+\gamma_1 \Rightarrow \theta + Si$, $\theta_8, 522^\circ$, 熔態 $\Rightarrow \theta + \kappa + Si$.

5) 1 變系反應曲線、熔態 $\Rightarrow\gamma_t + Si$, は約 780°C に極大點を有し此點より溫度が下り O_1 及び O_5 兩不變化點へ合致する。

6) $Cu-Si$ 及び $Cu-Al$ 兩系の β 相は互に連續固溶態を作る。 β 相は $\alpha + \gamma_t$ 相に分解する。此の 1 變系反應は $Cu-Si$ 系より $Cu-Al$ 系に向つて溫度が次第に降下するが途中に極小點が存在する。

7) $Cu-Si$ 側近に於いて $\gamma_t + \gamma_s \Rightarrow X + \alpha$, 及び $\gamma_t + X \Rightarrow \alpha + \epsilon_s''$, なる不變系反應が存在する。是等の溫度は夫々

675° 及び 495°C である。

8) $Cu-Al$ 2 元系と殆んど同溫度に於て $\gamma_t + \epsilon_{2a} \Rightarrow \delta + Si$, $\epsilon_{2a} \Rightarrow \delta + \zeta_1 + Si$, $\zeta_1 \Rightarrow \delta + \zeta_2 + Si$, $\epsilon_{2a} + \eta_1 \Rightarrow \zeta_1 + Si$, $\zeta_1 + \eta_1 \Rightarrow \zeta_2 + Si$, なる五つの不變反應及び $\eta_1 \Rightarrow \eta_2$ なる同素變態による不變系反應が存在する。

9) $C-Si$ 2 元系の $\epsilon_{2s} \Rightarrow \epsilon_s'$, $\epsilon_s' \Rightarrow \epsilon_s''$ なる二つの同素變態による 3 元不變系反應が四つ存在し其溫度は 600° , 550° , 585°C 及び 525°C である。

10) Cu に対する Al 及び Si の固溶範圍を検鏡試験によつて決定した。(完)

稿を終るに臨んで筆者は恩師齋藤大吉、西村秀雄兩先生の懇篤なる御指導に對して衷心より感謝します。

アルミニウム—亜鉛系合金の X 線的研究

(日本鐵鋼協會第 15 回講演大會講演)

大 日 方 一 司 *
 萩 谷 正 巳 **
 一 村 重 幸 *

X-RAY STUDY OF THE ALUMINIUM-ZINC SYSTEM

Ichiji Obinata, Masami Hagiya and Sigeyuki Itimura.

SYNOPSIS:—The $Al-Zn$ alloys covering the range of the β and the γ field have been studied roentgenographically with both ordinary and precision cameras, with which the powder photograms of the alloys have been taken not only at room-temperatures but also directly at high temperatures.

From the lattice constant-concentration curves obtained, it is confirmed that the β phase is merely a continuation of the γ phase; the solid solubility of zinc in the latter phase has been determined.

By adding a small amount of Mg in the alloy, the intermediate stages during the decomposition of quenched β due to aging have been studied. The results showed that the eutectoid-transformation of the β phase is simply a process of decomposition into α and γ , which are in the equilibrium concentration, and that no intermediate metastable phase exists during the process. It should be noticed, however, that the lattice constant of quenched β decreases anomalously during aging and that the complete decomposition of the said phase is hardly attainable at ordinary temperature. The complicated changes in physical properties of the quenched alloys due to aging have been explained crystallographically.

I. 緒 言

$Al-Zn$ 系合金の状態圖に關しては古くから澤山の研究結果がある^{1) 2)} 細部に涉つては異論も多いが、大體に於て第 1 圖に示した様に、この系には α , β , γ の 3 固溶體が

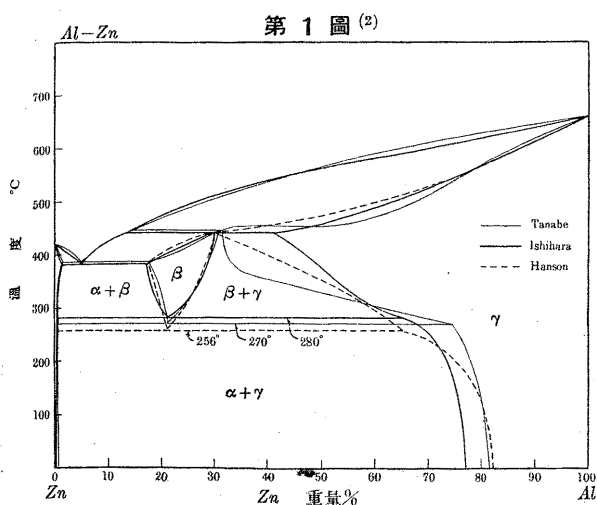
存在する。之等のうちで、 α 及び γ 固溶體は夫々 Zn 並に Al を基準とするものであるから、その結晶構造も Zn 型 (六方晶系密格子) 並に Al 型 (面心立方格子) 以外のものではないが、 β 固溶體は 270°C 以上の高溫に於てのみ安定な相で、焼入れにより之を常溫に過冷し難い事が知られてゐる³⁾。従つてその結晶構造も永く不明であつた。

* 旅順工科大学冶金學教室 ** 滿洲化學工業株式會社

¹⁾ W. Rosenhain and S. L. Archbutt: Trans. Roy. Soc. Bd. 211, 1912, 315.

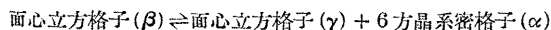
O. Bauer und O. Vogel: Intern. Metallogr. 8, 1916, 101.

²⁾ D. Hanson and M. Gayler: J. Inst. Met. 27, 1922, 267.
 田邊友次郎: 鐵と鋼 9, (1923), 623.
 石原 富松; 東北理科報告 13, (1925), 4; 15, (1926), 117.



第 1 圖 (2)

然るに Schwarz 及び Summa 兩氏³⁾は、極微量の Mg を添加した β 組成の焼入合金に就いて X 線分析を施行し、本相も亦 γ 相と同様な面心立方格子に属する事を決定した。蓋し微量の Mg 或は Cd の添加に依つて β 相の變態速度を遅延せしめ得るからである⁴⁾。其後 Owen 及び Iball⁵⁾ Kennedy⁶⁾ Schmid 及び Wassermann⁷⁾ 氏等は高温に於ける X 線分析を施行して、直接に Schwarz 及び Summa 兩氏の結果を確證した。併も Schmid 及び Wassermann⁷⁾ 兩氏の結果に依れば、 β 相は γ 相の單なる延長に過ぎずして、決して之を異相とは見做し難い事が明かである。従つて Al 21%、270° に於ける共析變態は



を以て書き表はし得可く、結晶學的には、面心立方格子中から 6 方晶系密格子に属する相が析出し、或は之に溶解するだけの變化に過ぎない。

然るに今井博士並に著者の一人⁸⁾の研究に依ると、共析組成の合金の時効に伴ふ物理的諸性質の變化は極めて複雑であつて、少くとも 3 段の變化より成る事が明かである。本報告の目的は、焼入合金の時効に伴ふ結晶學的の變化を追究し、以て本合金の共析變態の機構を明かにせんとする

³⁾ M. v. Schwarz und O. Summa: Metallwirtsch., 11, 1932, 369.

⁴⁾ W. Fraenkel und W. Goetz: Z. Metallk., 17, 1925, 12.
W. Fraenkel und J. Spanner: 同上, 19, 1927, 58.

W. Fraenkel und E. Wachsmuth: 同上, 23, 1930, 163.

⁵⁾ E. A. Owen and I. Iball: Phil. Mag., 17, 1934, 433.

⁶⁾ G. Kennedy: Met. and Alloys, 5, 1934, 106, 112.

⁷⁾ E. Schmid und G. Wassermann: Z. Metallk., 26, 1934, 145.

⁸⁾ 今井弘、萩谷正巳: 鐵と鋼, 20, 1934, 718.
鐵と鋼, 22, 1936, 37.

にあるが、必要上、比較的廣範圍に涉る組成の合金に對しても X 線的研究を行つた。

II. 實驗方法並に試料

試料の調製に使用した原料は、夫々米國標準局製の Al 並にメルクの Zn で、その組成は第 1 表に示した通りである。表中太數字は分析の結果を示し、然らざるものは調合の割合である。鑄造試料は、均一化の目的を以て凡て 380°C に 2 日間加熱し、之を徐冷した後更に夫々の熱處理を行つた。試料の形狀は、普通の粉末法用としては徑 1mm 前後、精密法用としては徑 5mm 及び 8mm の棒状であつた。

X 線分析の方法は次の 4 種類で、いずれの場合にも Cu の κ 系特性線を利用した。従つて κ_{α} 線の波長としては

普通の粉末法: $\kappa_{\alpha} = 1.539 \text{ \AA}$

精密法: $\kappa_{\alpha 1} = 1.53740 \text{ \AA}$

$\kappa_{\alpha 2} = 1.54123 \text{ \AA}$

第 1 表

試料記號	Zn%		Mg 重量%	試料記號	Zn%		Mg 重量%
	重量	原子			重量	原子	
A 1	0	0	0	E 1	79	60.8	0
A 2	7.22	3.1	0	E 2	79	60.8	0.03
A 3	18.53	8.6	0	E 3	79	60.8	0.05
A 4	28.26	14.1	0	E 4	79	60.8	0.06
A 5	39.58	21.3	0	E 5	79	60.8	0.07
A 6	54.86	33.3	0	E 6	79	60.8	0.08
A 7	53.56	32.3	0.1	E 7	79	60.8	0.1
M 1	60	38.2	0	E 8	79	60.8	0.3
M 2	60	38.2	0.1				

を用ひた。

常溫粉末法—普通の圓筒状フィルムを用ふる方法で、フィルムの直徑 (D) は 55.3mm であつた。

高温粉末法—著者等⁹⁾が Ag-Al 系合金の研究に使用したものと全く同様である。(D=60.11mm)

常溫精密法—細隙と試料との中間に、入射 X 線に對して垂直に廻轉する板状フィルムを置き、この上に後方反射線のみを印刻せしめる方法で、著者等の屢々使用するものである¹⁰⁾。試料からフィルム迄の距離 (A) は 50, 60, 及び 80mm の 3 種であつた。

高温精密法—試料を小型電氣爐内に於て加熱しつつ精密

⁹⁾ 大日方一司、萩谷正巳: 金屬の研究, 12, 1935, 419.

¹⁰⁾ I. Obinata und E. Schmid: Metallwirtsch., 12, 1933, 101.

伊澤猛三郎、大日方一司: 旅順工大記要、井上記念號 1934, 235. 尚以上 X 線分析法の詳細に關しては大日方一司: 金屬, 6, 1936, 2 乃至 4 號を参照の事

寫眞を撮影する方法で、電気爐並に試料廻轉臺の構造は高温粉末法の場合と同様である。試料からフィルム迄の距離は 60 及び 80mm の 2 種であつた。

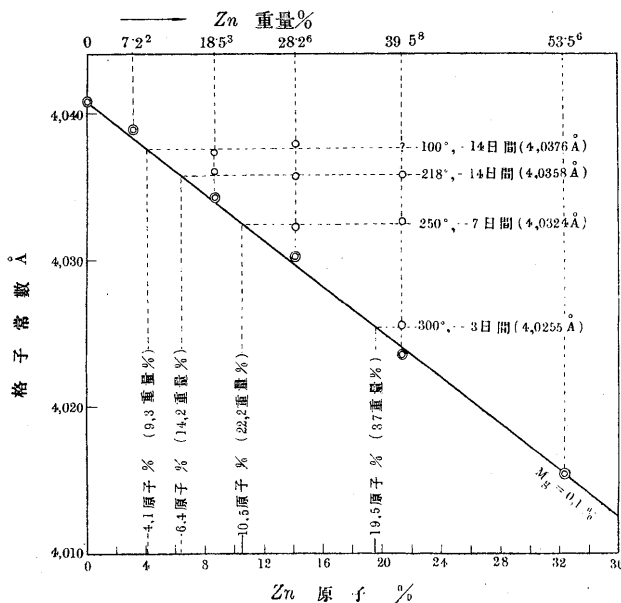
III. γ 相

γ 相の範囲内に屬する試料 A1 乃至 A7 を 400° に 7 日間加熱後水中に焼入れ、常溫精密法に依つてその格子常數を求めた。蓋し β 相は γ 相と同一格子型を保有す可きが故に、共析分解過程の研究に對しては、先づ Zn の添加量に伴ふ格子常數の變化を知つて置く必要があるからである。

寫眞版第 1 圖は以上の結果で Al の (333) 若しくは (115) 格子面及び (224) 格子面に基く一對の反射線の位置は Zn の添加量に應じて次第に内側に移動する事が知られる。即ち Zn の添加量と共に γ 相の格子常數は次第に減少するもので、その關係を圖示すれば第 2 圖を得る。

Zn 含有量の高い二元合金 (A 6) の場合には、精密寫眞上の各反射線は散亂して、精確な格子常數を決定し難い。そこで Mg 0.1% を添加した試料 (A 7) から得られた値を以て、之を二元合金の格子常數とした。その結果も第 2 圖に示した様に Mg を含まない試料の格子常數—濃度曲線の延長上によく一致する事が知られる。即ちこの程度の Mg の添加は、格子常數の上には著しい影響を與ふる事なく、併もよく焼入後に生ずる内部變化を阻止し得る事が知られる。Zn 60 重量 % を含む合金 (M 1 及び M 2)

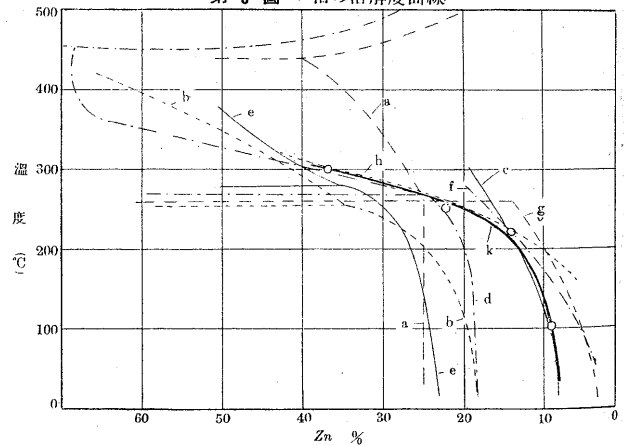
第 2 圖 γ 相の格子常數—濃度曲線



の場合にも Mg の添加に依つて明瞭な反射線は得られるけれども、格子常數があまりに縮少する結果(333)若しくは (115) 格子面に基く反射線が 90° 以上となつて現はれ難い。従つて斯様な合金の格子常數の精密な決定は困難であつた。

次に各試験を 100° (水の沸點) 218° (ナフタレンの沸點)、250° 及び 300°C の各温度に 3 乃至 14 日間加熱後水中に焼入れ、同様にして格子常數を求めて見ると、第 2 圖上部右方に横書きして置いた様な數値が得られる。之等の値は當該各温度に於ける飽和 γ 相の格子常數を示してゐるわけであるから、曩に求めた格子常數—濃度曲線と比較すれば、容易に各温度に於ける Zn の溶解度限を決定する事が出来る。斯様にして求められた Al 對する Zn の溶解度限は、第 2 圖下方に數値として記入して置いた通りで第 3 圖には之を溶解度曲線として従來の結果と對比して置いた。即ち Al 對する Zn の溶解度限は、常溫に於て

第 3 圖 γ 相の溶解度曲線¹¹⁾



約 8%、共析温度 270°C に於て 27~28% 程度である。以上の結果は大體に於て Schmid 及び Wassermann 兩氏¹¹⁾の結果と一致する。但し低温に於ける溶解度曲線の形はむしろ Sander 及び Meissner 兩氏¹¹⁾の結果に近い。

- ¹¹⁾ a) O. Bauer und O. Vogel: 前掲
 b) D. Hanson and M. Gayler: 前掲
 c) W. Sander und K. L. Meissner: Z. Metallk., 14, 1922, 385.
 d) 田邊友次郎: 前掲
 e) 石原富松: 前掲
 f) H. Nishimura: Mem. Coll. Eng., Kyoto Imp. Univ., 15, 1926, 209.
 g) W. L. Fink and K. R. van Horn: Amer. Inst. Min. Met. Eng., Tech. Publ. No. 474, 1932.
 h) E. Schmid und G. Wassermann: 前掲
 k) 著者等

IV. β 相

焼鈍した共析組成の合金 (E1) を採り、之を高温粉末法用装置に取り付けたまゝ夫々 20°C, 210°C 及び 320°C に於て粉末寫眞を撮した。20°C 及び 210°C の場合にはいづれも α 並に γ 兩相から成り、廻折線の位置の僅少な移動以外には著しい變化を認め難い。之に反して 320°C の場合には、廻折圖形は全々變化し、面心立方格子に屬する β 一相のみと成る。

次に試料 E1 を 320°C に加熱しつつ高温精密法 (A=80mm) に依つて直接 β 相の格子常數を決定した。その結果は $a=4.021 \text{ \AA}$ であつた。又 Mg 0.1% を添加した焼入合金 (E7) に就いて常溫精密法 (A=50mm) を施行し、常溫に於ける β 相の格子常數を求めたるに $a=3.994 \text{ \AA}$ を得た。但し最後の場合には (333) 若しくは (115) 格子面に依る廻折線は反射角 90° 以上となつて現はれ得ないから (224) 並に (024) 格子面に基く一對宛の反射線を利用して格子常數を補正した。従つて常溫に於ける格子常數の値は、前者に比して稍不正確なるを免れ得ない。然し乍ら第4圖に示した様に、この値も亦曩に求めた γ 相の格子常

數—濃度曲線の延長上に横はる事が明かである。又第4圖上方に示した様に 320°C に於ける β 相の格子常數の値もやはり同溫度に於いて求めた A1 及び A4 合金の γ 相の格子常數の値とほゞ同様な直線的關係にある事が知られる

以上の結果は、明かに β 相は γ 相の延長に過ぎざる事を裏書きするもので β 並に γ 兩相の共存範囲内に於ては濃度の相異なる同種の2固溶體 (面心立方格子) が互に共軛してゐるわけである。

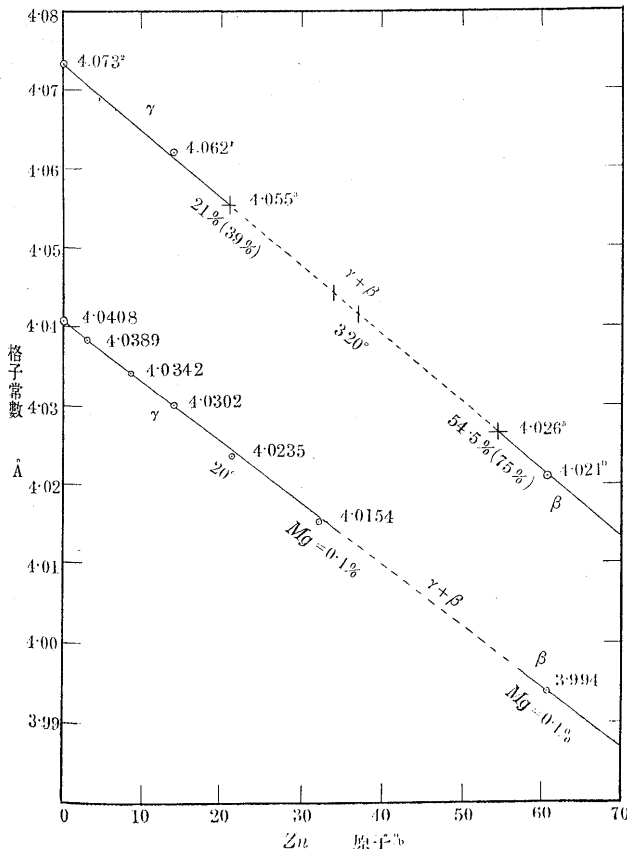
試みに Zn 約 55 及び 60% を含む試料 (A6 及び M1) を採り、之を 320°C に加熱しつつ精密寫眞 (A=60mm) を撮影せるに、格子常數 (平均値) 夫々 4.055^3 \AA (γ) 並に 4.026^5 \AA (β) なる2種の面心立方格子に屬する一對宛の反射線が、ほゞ相等しい強さに現はれる。之等の格子常數の値を、第4圖に示した 320°C に於ける格子常數—濃度曲線上に記入して互に共軛する γ 相並に β 相の濃度を求めて見ると、夫々 Zn 39% (γ) 及び Zn 75% (β) に相當する事が知られる。斯様にして求められた γ 相の溶解度限も、第3圖の結果とよく一致する。

V. 共析分解過程

常溫粉末法に依る時效の研究—Mg を含まない共析組成の合金 (E1) を 320°C に加熱後水中に焼入れ、直に圓形暗箱に装置して粉末寫眞を撮影した。この場合の廻折圖形は焼鈍試料の場合と殆んど同様で、既に α 及び γ 兩相に分解したつてゐる。撮影終了迄には焼入れ後少くとも2時間を要する結果、今井博士並に著者の一人¹²⁾の見出した第1變化並に第2變化は殆んど進行し盡してゐるものと見られる。同一試料を2日及び10日間時效せしめた場合の廻折圖形も焼入れ直後のものと殆んど同様であつた。但し時效に依り廻折線は幾分明瞭となつて来る。

斯様に純二元系合金を以てしては、焼入れ直後短時間内に起る變化の本性を探究し難い。そこで變態速度を遅延せしめる目的を以て微量の Mg を添加した各種合金を採つて、時效に伴ふ廻折線の變化を調べる事とした。第2表は以上の實驗に従つて得られた定性的の結果を總括したもので、各種試料の焼入れ直後並に常溫時效後の廻折線の種類とその相對的の強さとを比較した。β 並に γ 相に屬する廻折線の多くは α 相の廻折線と重なり、明瞭に之を分離し得ない。従つて之等の3相が共存する場合の各廻折線の強さの決定

第4圖 常溫並に 320°C に於ける格子常數—濃度曲線



¹²⁾ 今井弘、萩谷正巳：上掲

第2表 微量の Mg を添加せる共析合金の常溫時效に伴ふ廻折線の變化(燒入溫度: 370°~380°C)

試料記號	Mg 添加量%	時效日	粉末寫眞上に現はれた廻折線の種類とその強さ		
			β	α	γ
E 2	0.03	0	最弱	強	弱
"	"	2	"	"	"
E 3	0.05	0	弱	強	弱
"	"	1	最弱	"	"
"	"	3	"	"	"
E 4	0.06	0	強	中強	最弱
"	"	1	弱	中強	弱
"	"	2	最弱	"	"
"	"	3	"	"	"
"	"	6	"	"	"
"	"	8	"	"	"
"	"	15	"	"	"
"	"	26	"	"	"
E 6	0.08	0	最強	なし	なし
"	"	1	中強	中強	最弱
"	"	2	弱	強	弱
"	"	3	最弱	"	"
"	"	4	"	"	"
"	"	6	"	"	"
"	"	10	"	"	"
"	"	15	"	"	"
"	"	22	"	"	"

はかなり難事であつたが、例へば (002) β , (022) γ 或は (201) α の様な獨立した廻折線を基準として之を比較した。(寫眞版第2圖参照)

第2表の結果から明かな様に Mg 0.08% を添加した合金の場合には、燒入に依り β 相を常溫に過冷し得る。然し乍ら1日間の常溫時效に依つて既に大部分分解を了し、2日以後22日間の時效ではあまり顯著な變化を見ない。この間の廻折線の變化は寫眞版第2圖に面白く見られるであらう。Mg の添加量が之よりも少い場合には、燒入後2時間餘りの間にかなりの分解が進行するもので、以後の時效現象は先の場合と大差ない。

いづれにしても本合金の時效過程は結晶學的には比較的簡単な變化であつて Al 青銅¹³⁾ 或は錫青銅¹⁴⁾ の共析變態に際して現はれる様な、擬安定な中間相の存在は之を認め難い。但し此處に注意すべき事は β 相の分解は燒入當初に於て甚だ旺盛であつて、時日の経過と共に著しく緩慢となり、20 數日間の時效に依つては未だ分解を完了し盡さない事である。

常溫精密法に依る時效の研究 以上は時效に伴ふ廻折線形の變化を定性的に吟味したのであるが、此處には更に進んで、この間に於ける各相の格子常數の變化を定量的に研

究せんとして、精密法に依り同様の實驗を試みた。得られた精密寫眞の多くは、廻折線が散亂して $K_{\alpha 1}$ 及び $K_{\alpha 2}$ 線に基く一對の廻折線を分離し得ない場合が多く、従つて燒鈍試料の場合の様な精密な數値を得られる事は稀であつた。然し乍ら時效に伴ふ格子常數の變化を知り、又廻折線散亂の度合から結晶内部の變化を推定するには便利であつた。以下順次各種試料の精密寫眞から得られた結果を記録する

試料 E 1 ($Zn=79\%$, $Mg=0$): 寫眞版第3圖に示した様に、燒入直後と雖既に分解を完了してゐる。但しこの場合の廻折線は著しく散亂し、特に最内部の $\gamma(333)$, (115) 線の如きは殆んどその存在を認め得ない。1日間の常溫時效に依つて廻折線はいづれも明瞭となるが、線の位置は、時效時日の如何に拘はらず變化がない。試みに時效20日後の精密寫眞から α 並に γ 兩相の格子常數を求めて見ると夫々次の通りである。

$$\alpha \text{ 相}(D_{\text{oh}}^{\text{h}}): a=2.6587 \text{ \AA}, c=4.934^{\text{h}} \text{ \AA}$$

$$\gamma \text{ 相}(O_{\text{h}}^{\text{h}}): a=4.038^{\text{h}} \text{ \AA}$$

即ち α 相の格子常數は純亜鉛の格子常數に近く、又上記 γ 相の格子常數も、第2圖の結果と比較すれば $Zn 3.5$ 原子-%或は8重量%に相當し、常溫に於ける飽和 γ 固溶體の格子常數に一致する事が判る。

次に同一試料を燒入後、之を 60° , 80° , 100° 及び 150° C に夫々1時間宛加熱し、急冷後精密寫眞を撮影したが、寫眞版第3圖に示した様に、いづれも常溫時效20日間のものと大差ない。又得られた格子常數の値も下記の通りで、實驗誤差の範圍内に於て先の値と一致する。

燒入溫度	α 相	γ 相
100°	$a=2.658^{\circ} \text{ \AA}$	$a=4.037^{\circ} \text{ \AA}$
	$c=4.933^{\circ} \text{ \AA}$	
	$c=2.658^{\circ} \text{ \AA}$	
150°	$a=4.934^{\circ} \text{ \AA}$	$a=4.038^{\circ} \text{ \AA}$

以上の事實から、燒入後 β 相の分解に依つて生ずる α 並に γ 相も、燒鈍試料内に共存する兩相と全く同様であつて何等特殊のものではない事が知られる。

試料 E 2 ($Zn=79\%$, $Mg=0.03\%$) 及び E 3 ($Zn=79\%$, $Mg=0.05\%$): この場合も先の場合と殆んど同様で燒入直後と雖も既に殆んど分解したつてゐる。相違する點は、廻折線が明瞭となる迄に要する時間が幾分遅れる事であるが、それとても2日後にはかなり鮮明な寫眞が得られる。

試料 E 4 ($Zn=79\%$, $Mg=0.06\%$) 及び E 6 ($Zn=$

¹³⁾ 大日方一司: 日本鐵業會誌, 59, 1934, 649,

¹⁴⁾ 伊澤猛三郎: 第3回工學大會, 鐵鋼協會部會講演

写真 1 γ 相の精密写真(A=80 mm)
(焼入温度: 406°C)

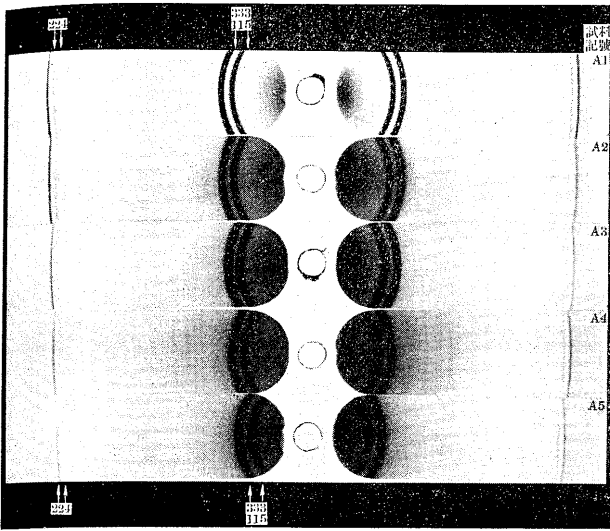
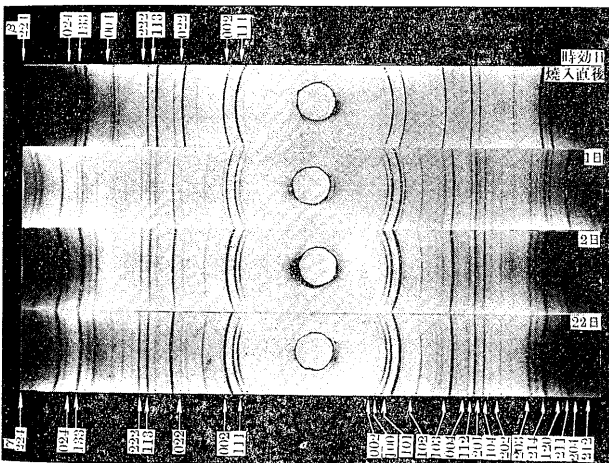


写真 2 E 6 合金の常温時効に伴ふ廻折線の變化
(常温粉末法: D=55.3 mm) (焼入温度: 320°C)



79%, $Mg=0.08\%$): 焼入直後の試料の精密写真上には β (224) 線が最も強く (024) 線が弱く、併もいづれも散乱した状態に於て現はれる。時効と共に α (211) 及び (212) 線並に γ (224) 線が現はれ始めるけれども、その過程は前節第2表の結果と殆んど同様である。但し精密写真上に於ける廻折線は常に散乱し 66 日間の時効後と雖も遂に明瞭な廻折線を得るに至らなかつた。

写真版第4圖には E 6 合金の時効に伴ふ精密写真の變化を示す。之等の写真は試料を焼入後、同一精密法用装置に取付けたまゝにして放置し、時日の経過 (0, 1, 2, 5, 8, 15, 22 及び 66 日) と共に時々撮影したものであるから試料の取付け方の相違に基く誤差は入つてゐない。

従つて廻折線は散乱して不明瞭ではあるけれども、その相對的位置の相違に依つて格子常數の變化を比較する事は

写真 3 E 1 合金の時効に伴ふ精密写真の變化
(A=50 mm) (焼入温度: 32°C)

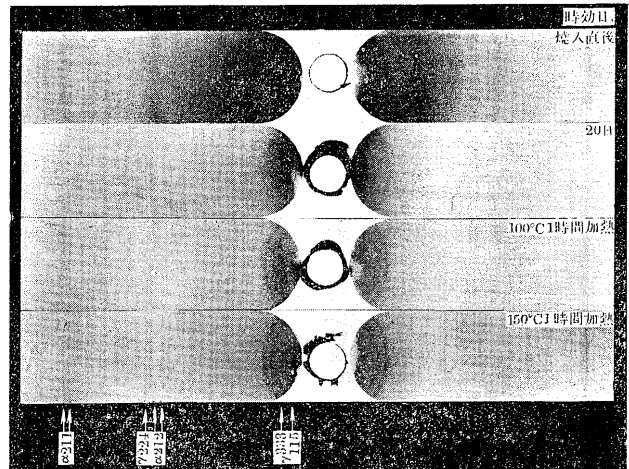
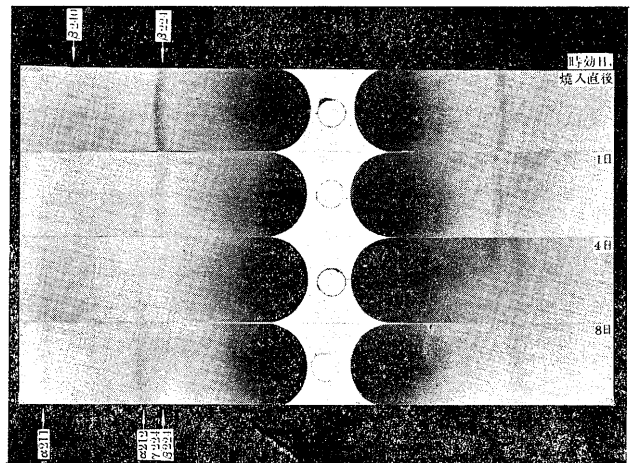


写真 4 E 6 合金の時効に伴ふ精密写真の變化
(A=60 mm) (焼入温度: 320°C)



容易である。写真版第4圖を見るに、焼入後1日目の写真上に現はれてゐる β (224) 線の位置は、焼入直後のものに比べてかなり内側に移動してゐる事に気付く。4日目以後の写真に於ては、この線は極めて微弱とはなるが、注意して見ると、更に内側に収縮してゐる事が判る。即ち β 相の格子常數は、時日の経過と共に著しく収縮するものである

第3表 時効に伴ふ β 相の格子常數の變化

試料記號	Mg添加量%	時効日	β 相格子常數 \AA
E 4	0.06	0	3.99 ²
"	"	1	3.97 ³
"	"	66	3.97 ³
E 6	0.08	0	3.99 ³
"	"	1	3.98 ⁶
"	"	4	3.97 ⁹
"	"	8	3.97 ⁴

焼入直後の写真上に現はれてゐる (224) 並に (024) 線を基準として格子常數を補正し、各時効階程に於ける β 相の

格子常数を計算すれば、第3表の結果を得る。

試料 E 7 ($Zn=79\%$, $Mg=0.1\%$) 及び E 6 ($Zn=79\%$, $Mg=0.3\%$): いづれの試料についても先の場合と同様に、焼入後 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30 及び 40 日目毎に精密寫眞を撮影したが、凡て β 相に屬する廻折線のみであつた。焼入直後のものは廻折線 (β 相: $a=3.994 \text{ \AA}$) がやや明瞭であるが、時効と共に幾分散亂する。然し乍ら常溫時効に依つては、先の場合に見出された様な格子常数の顯著な縮小は認め難い。

次に焼入試料を 40° , 60° , 80° , 100° 及び 150°C に夫々 1 時間宛加熱し、急冷後精密寫眞を撮影した。いづれの試料の場合にも結果は殆んど同様で 80°C 附近より分解を開始し 100°C に於ては極めて顯著で 150°C に於ては殆んど之を完了する。分解と共に廻折線は次第に散亂し、同時に β 相の格子常数の縮小を伴ふ事は E 4 及び E 6 合金の常溫時効の過程と全く同様である。

試料 M 1 ($Zn=60\%$, $Mg=0\%$)、及び M 2 ($Zn=60\%$, $Mg=0.1\%$): 共析溫度以上に於ては、之等の合金はほぼ等量の β 並に γ 2 相から成る。従つて之等の合金に就ては β 相の分解過程のみならず過飽和の γ 相から α 相が析出する変化をも同時に觀察し得る筈である。

Mg を含まない試料 (M 1) の場合には、焼入直後に於て (焼入溫度: 320°C) 既に α 及び γ 兩相に分解し、併も γ 相の格子常数は、廻折線散亂のために精密な數値を得難いけれども、凡そ $a=4.038 \text{ \AA}$ に相當し、ほぼ常溫に於ける平衡値に等しい。従つてその後の時効過程に於ても、廻折線が幾分明瞭となる以外には殆んど變化がない。共析合金 (E 1) の場合と多少異なる所は、廻折線が稍々明瞭となる迄に約 10 日間の時効を必要とする點で、この事は Zn 含有量の低い合金程時効に伴ふ物理的諸性質の變化が遅れると言ふ事實¹⁵⁾と一致する。

$Mg 0.1\%$ を含む試料 M 2 を 320°C から焼入した場合には、明瞭な一對宛の γ (115), (333) 及び (224) 線並に β (224) 線が現はれる。然も γ (115), (333) 格子面の反射に基く廻折線の反射角は $\kappa_{\alpha_2}: 84^\circ 50'$, $\kappa_{\alpha_1}: 83^\circ 30'$ 附近であるから、この線と (224) 線とを用ひて精密な格子常数の補正を行ひ得る許りでなく、之等の補正曲線を利用して β 相の格子常数をも精密に決定する事が出来る。

第4表に示した様に、焼入直後試料 M 2 内に共存する

γ 並に β 兩相の格子常数は夫々 4.0212 \AA 及び 3.9969 \AA であつて、第2圖の格子常數—濃度曲線と比較すれば、焼入溫度 320° に於ける飽和兩相の組成に概當する事が知られる。其後 30 日間の常溫時効に依つては、兩相の格子

第4表 試料 M 2 の時効に依る格子常數の變化
(焼入溫度: 320°)

II	時効 加熱溫度	格子常數 \AA		格子常數より求められる固溶體の濃度 $Zn\%$	
		γ	β	γ	β
0		4.0212	3.9969	44.6	75.7
1		4.0213	3.9966	—	—
3		4.0212	3.9965	—	—
10		—	—	—	—
30		4.0212	3.9961	—	—
0		4.0226	3.9958	42.5	76.5
	50	4.0210	3.9933	—	—
	80	4.0203	3.9931	—	—
	100	} 解析線散亂のため格子常數不明	}	}	}
	125				
	150				
	175				
	200	4.0369	—	11.2	—
	250	4.0329	—	21.2	—

常數は殆んど變化しない、但し 10 日目位から廻折線は幾分散亂するが、30 日後と雖尙一對の κ_{α_1} 及び κ_{α_2} 線を識別し得る。

次に同一試料を 320° から焼入れ、之を順次 50° , 80° , 100° , 125° , 150° , 175° , 200° 及び 250° に 1 時間宛加熱し、人工時効に依る兩相の格子常數の變化を調べた。その結果も第4表に示した通りである。焼入直後の試料内に於ける兩相の格子常數が先の場合と相違してゐるのは、焼入溫度の不同に依るためである。然し乍ら常に同一試料を反復焼戻したわけであるから、人工時効に伴ふ格子常數の變化を知るには差支へない。

加熱溫度 80°C 迄は、廻折線の鮮明度に顯著な變化を認め得ないが 100°C 以上となると全く散亂してフィルム全體として黒くなる。 175°C 以上に於ては再び明瞭となるが明瞭となつた場合の γ 相の格子常數は、いづれもほぼその溫度に於ける飽和 γ 相の格子常數に一致し β 相に屬する廻折線は既に消失する。第4表の結果から明かな様に、分解に先立ち γ 並に β 相の格子常數は僅乍ら收縮する。この事實は、先に E 4 及び E 6 合金の場合に見出された β 相の顯著な異常收縮の前提とも見らる可きもので、過飽和の γ 相も亦 α 相析出に先立ち收縮するものである。 β 相が γ 相の延長に過ぎざる以上、分解過程の斯様な類似性も當然考へ得られる所である。

¹⁵⁾ 今井弘、萩谷正己: 前掲

VI. 共析分解過程に対する考察

以上の実験に依つて、本合金の共析分解過程は結晶學的には比較的簡単な變化であつて、擬安定な中間相の如きものは存在しない事が明かである。従つて本合金の時効過程に於ける物理的諸性質の複雑な變化も、畢竟 α 並に γ 兩相の析出に伴ふ過渡的現象に外ならない。この間に於ける結晶學的特異の現象として著者等の見出し得た事實としては、兩相析出開始と共に、或は開始に先立ち β 相の格子常数が異常に收縮する事、並に常溫時効を以てしては、容易に β 相の分解を完了し得ない事の 2 項が挙げ得られる。更に又、格子の歪、微細粒子の析出(廻折線の散亂)析出粒子の凝集(廻折線の鮮鋭化)等の内部變化もあつて之等の諸因子が複雑な諸性質の變化を結果するものであらう。曩に今井博士並に著者の一人¹⁶⁾の見出した時効過程に於ける 3 段の變化を以上の X 線的研究結果と對比すれば結晶學的には夫々次の様な變化の階程に相當するものと考へられる。

即ち第 1 變化は α 及び γ 兩相の析出が極めて旺盛な時期に相當し、この階程に於ては β 相の結晶格子は異常に收縮すると同時に著しく歪む。従つて全體として顯著な發熱が起り、收縮する事は當然であるが β 格子の異常收縮並に歪み、微細粒子の析出並にそれに伴ふ格子の歪み等が結局電氣抵抗並に硬度急増の原因となるものであらう。

第 2 變化は析出が緩慢な時代で、析出に基く硬化作用に比して析出粒子の凝集に基く軟化の傾向が著しい結果と考へられる。第 3 變化は畢竟平衡状態への復歸であつて、僅少な殘溜 β 相の分解に基因する變化であらう。

以上の考案は、微量の Mg の添加に依つて時効に伴ふ諸性質の變化を時間的に遷延せしめた場合の結果を基準と

¹⁶⁾ 今井弘、萩谷正己：前掲

した事を附言する。X 線的方法に依つては、撮影にかなりの時間を必要とする結果、純二元合金に就て、焼入直後最少時間内に起る諸變化を直接探究し難いからである。

VI. 總 括

1) γ 相の格子常数は Zn の原子 % と共に直線的に減少する。この関係を利用して X 線的に γ 相の溶解度曲線を定めた。常溫に於ける Zn の溶解度限は約 8% 附近である。

2) β 相も亦 γ 相と同様な面心立方格子に屬し、その格子常数は γ 相の格子常數-濃度曲線の延長上に在る。従つて β 相は、結晶學的に獨立した異相とは見做し難く、 γ 相の連続に他ならない。

3) β 相は焼入に依り永く之を常溫に過冷し得ない。少くとも 2 時間後には α 並に γ 兩相に分解し、併もこの場合析出する兩相の濃度は、常溫に於ける溶解度限に相當する。

4) 微量の Mg の添加に依つて β 相の分解を抑制し、時効過程に際する結晶學的の變化を研究した。 Mg 0.06 乃至 0.08% を添加した合金は、焼入後數日間に涉つて徐々に β 相の分解が起る。然し乍らこの間、中間相の如きものの存在は之を認め得ない。

5) 時効過程に際する特異の現象としては、分解に先立ち、或は分解開始と共に β 相が異状收縮を生ずる事、並に常溫時効を以てしては β 相の分解が完了しない事の 2 項を挙げ得られる。之等の結果に基き、本合金の時効過程に際する物理的諸性質の變化の原因を考察した。

終りに臨み、本研究に對して帝國學士院より研究補助費の交附を受けたるを以て、附記して感謝の意を表す。(旅順工科大学金屬材料研究報告第 24 號)