

# 青銅樹状晶の内部組織に就て

(第三回工學會大會講演)

篠田 軍治\*

## ON THE INTERNAL STRUCTURES OF DENDRITES OF BRONZE.

Gunji Shimoda

**SYNOPSIS:**—The internal structures of dendrites of bronze were studied by means of X-ray “Rückaufnahme” and obtained following results. When the alloys were solidified very slowly the stems of dendrites have nearly uniform compositions which do not much differ from those of annealed one. The distributions of compositions in the dendrites of alloys cast in the chill mould are nearly the same, but the crystal arrangements much differ. When the rate of solidification is not so rapid nor slow, as in the sand mould, X-ray photographs consist of Debye-Scherrer rings corresponding to the stems of dendrites and broad bands corresponding to the fillings of dendrites. The compositions of these stems of dendrites calculated from the lattice constant suggest the degrees of super-cooling and the edges of the bands correspond to the limit of solubility of Sn in  $\alpha$ -solid solution. When annealed 1 hr. at 800°C, these non-uniformness of the compositions almost disappear. The fracture surfaces of these cast alloys consist of Sn-rich side of the fillings of the dendrites.

### 目 次

1. 緒言
2. 鑄物の儘の状態
3. 焼鈍の影響
4. 折れ口
5. 總括

### 1. 緒 言

嘗て本誌に錫青銅の鑄物に現はれる樹状晶の内部組織を X 線に依つて研究した結果の一端を報告し<sup>1)</sup> 青銅樹状晶は初晶即錫の少い幹と充填物即錫の多い部分とより成り前者は X 線寫眞に明瞭な線となつて現はれ後者は幅広い帯となつて現はれ、其等の位置を測定すると樹状晶の幹や充填物の成分が決定されることを述べたが、實際に使つた試料は比較的錫の少い一種類だけに限られてゐたので充分内部組織を明かにしたとは云ひ難いので此處に前記の研究を補足し且又機械的性質と内部組織との關係を明にする第一歩として折れ口に關する研究を行ふことにした。

### 2. 鑄物の儘の状態

前回は主として錫のあまり多くない試料だけに就て實驗を行つたので今回は主として其れよりも比較的錫の多いものを採つた。そして凝固する時の條件を種々變へて試料を作り前回同様筆者の製作した X 線管を用ひて高角度廻折法 (Rückaufnahme) に依つて試料表面に X 線を當て之を高角度即後向きに廻折させて寫眞撮影を行つたのであ

る。其の結果次の第 1 表に示すやうな結果を得た。

第 1 表は大體冷却速度の順に並べたもので格子常數 A と書いたのは寫眞上に現はれた、線又は帯の位置と純銅に依る廻折線の位置との間の距離を測り銅の格子常數を  $3.610A$  として計算した値である。而して線は銅、青銅

第 1 表

番號	凝固條件	成分, 錫 %	組成分布 錫 %	格子常數分布 A
A	液相線と固相線の間を 1 時間かけて冷却させたもの	12.5	9.3~11.8	3.662~3.676
B 1	500°C に熱したインソライト製鑄型に鑄込んだもの	6.7	2.9~13.5	3.626~3.684
B 2	”	9.8	4.0~12.9	3.632~3.681
B 3	”	14.1	6.9~16.1	3.648~3.699
C	肉薄の金型の外にアスベストを巻いた型に鑄込んだもの	11.4	11.0~15.0	3.670~3.692
D	金 型	12.1	11.0~15.1	3.670~3.693

共に (331), (420) 面に依る二種の線が現はれるので此の値は兩者から求めた格子常數の値の平均値である。又組成分布錫%と示した値は格子常數の増加から求めた錫の組成を示し、計算には前回同様 Westgren の得た値、錫 13% で  $0.072A$ , 15% で  $0.082A$  だけ純銅よりも格子常數が増大するといふ結果を用ひた。數字の上に \* を示したのは \* で示された附近の格子常數、組成のものが寫眞に最も著しく、濃い線状となつて現はれ、組織の上では之が樹状晶の幹に相當するものであり之と他の數字との間は帯即充填物の格子常數、組成の範圍を現はしてゐるものである。又 \*\* で示されたものは特に此の附近の線が明瞭に現はれ帯は極めて薄くなつてゐる。

\* 大阪帝國大學

1) 本誌 20 (1934) 244



第1表から明かなやうに(A)のやうに冷却速度の遅いものは比較的一様な組成に近いものになつてゐるが未だ此の程度の冷却速度では完全な擴散が行はれず顯微鏡的組織でも粗い樹狀晶を呈して $\delta$ 晶も相當出てゐる。従つて樹狀晶の幹の成分も多少錫の少い方に移つてゐる筈であつて事實表に示した如くである。併し大部分は略一様な組成になつてゐて固溶體充填物に相當する帯の部分の強さは著しく弱い。

次に(B1, 2, 3)のやうに之よりも冷却速度が少し速くなるとX線寫眞に於ては充填物に依る帶狀の部分が多くなり、顯微鏡的組織に於ては樹狀晶が細かくなることが認められる。而してX線寫眞は前回報告の場合同様錫の少いものでは樹狀晶の幹に依る線と充填物による帯とが二つとも明瞭に現はれ其れ等の組成、格子常數は表に示した如くである。尤も顯微鏡的組織に於て $\delta$ が現はれ、X線圖にも多少 $\delta$ らしい線が見えることから見て充填物は幹よりも錫の多い $\alpha$ 固溶體と $\delta$ 若しくは其れに近いものとより成ると見做すべきである。而して充填物中の $\alpha$ 固溶體の成分は錫の少い方は幹の成分と一致するが錫の多い方は $\alpha$ 固溶體の錫の溶解度限界と完全には一致しない。之は或は擴散の影響に依るものかも知れないが帯の端の位置を定めることは相當困難なので測定の誤差に依るものと見做して大體帯の成分中錫の多い方の側は $\alpha$ 固溶體の錫溶解度限界まで達してゐると見て大した誤は無からうと思ふ。(B3)のやうに錫の比較的多いものは帯の強さが相當強くなり且其の幅が狭くなるので其れと樹狀晶の幹による線との境界が次第に明瞭を缺くやうになる。又前回同様状態圖に照して比較冷却速度の速い時でも固相線が平衡状態圖の其れと大差ないものとすれば液相線より約 $60^{\circ}\text{C}$ 過冷して凝固が始まつたものとなる。此の値は前報告の之よりも少しく冷却速度が速く凝固の温度範圍の狭いものの場合と大差ない。以

上のものよりも幾分冷却速度の速いものは之れと大差なく前報告に述べた處のものである。而して之等2者が大體普通の砂型鑄物に近いものであらう。

更に冷却速度が大になるとC列に示したやうなものが得られるが之は再び充填物に依る帯が薄く不明瞭になり且樹狀晶の幹に依る線との間の境界も明瞭を缺いて来る。

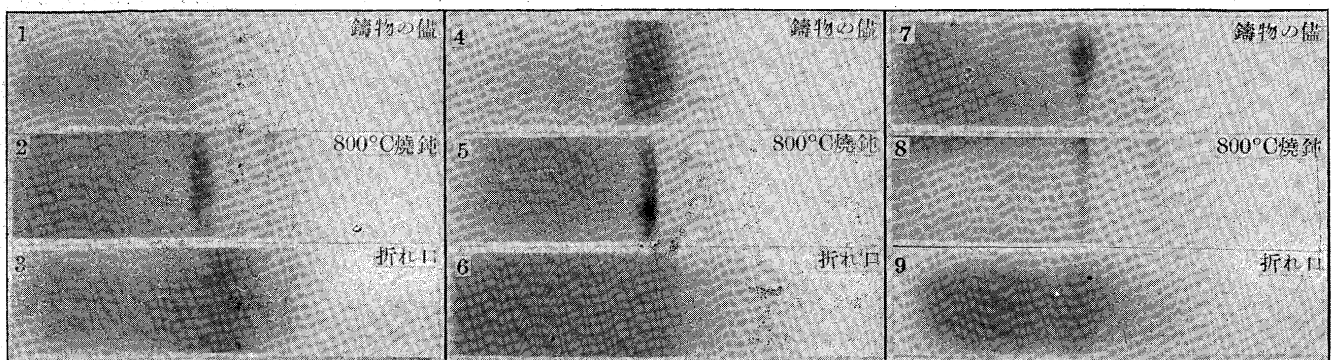
次に冷却速度を非常に速くして(D)のやうな金型鑄物になるとX線圖としては著しく強い線と極めて薄い充填物による帯とより成るものが得られる。之は、此の場合の冷却速度に於ける液相線——之は固相線と相當接近したものであらう——に達して大部分の液體が一時に凝固し、残りの液即凝固して充填物になる部分は極めて僅かしか残らない爲めであらう。斯様に狭い温度範圍で大部分のものが凝固して了ふのでX線圖に於ける強い線の組成は燒鈍して完全に一樣になつたものに比してあまり銅側に偏してゐない筈である。此の點、表及び寫眞から明かに認められる處である。

之れと第1表A列即充分徐々に冷却したものと比すると單に成分分布の上から見ると殆んど同じである。併し此れは大部分のものが一時に凝固して始めから大部分が一様な組成になつてゐるものであり、彼は凝固が温度の降下と共に徐々に起り而も凝固した時の成分は凝固温度に依つて異つてゐたものであらうが次第に擴散に依つて一樣になつたものである。又D列のものはX線圖に於ける線の出方は纖維狀構造を暗示してゐるに反し、A列の方はラウエ斑點狀に現はれることが多い。又顯微鏡的組織に於て樹狀晶が(D)の場合には(A)よりも遙かに微細になつてゐることは勿論のことである。併しながら成分分布は兩者略同一であるから若し此の兩者に機械的性質に於て差異が認められるものとするならば其れは主として樹狀晶の粗さ、構造等の差に歸すべきものであらう。

B 1

B 3

D



5.5 x 1.5 = 52 25

### 3. 焼鈍の影響

前報告にも焼鈍の影響に就て述べ 500°C 以上で焼鈍すると次第に幹と充填物との間の組成の差は少くなり之が X 線圖には線と帯の端との間の距離の減少となつて現はれて来るが顯微鏡的組織に於て略一様と見做されるものが得られても尙粒子内の組成は完全に一様にはならず之を一様にするには更に高い温度で焼鈍する必要があることを述べたが今回の試料に就ても之等の點は同様である。結果は第 2 表の如くである。

第 2 表

番 號	700°C 焼鈍		800°C 焼鈍	
	組成、錫%	格子常數 A	組成、錫%	格子常數 A
A	10.0~13.8	3.665~3.676	12.5	3.679
B 1	4.7~9.6(6.7)	3.636~3.663 (3.647)	6.7	3.647
B 2	10.5	3.658	9.8	3.664
B 3	12.5	3.679	14.1	3.688
C	11.0~12.9	3.670~3.681	11.4	3.672
D	12.1	3.677	12.1	3.677

第 2 表は 700° 及び 800°C で焼鈍した場合の結果を示し第 1 表に成分、錫%と擧げてあるのは 800°C 焼鈍の場合の格子常數から計算した値、即第 2 表の第 4 行目の値であつて 800°C に於て焼鈍したものは略一様な固溶體となり且線の幅も相當狭くなつてゐるので X 線圖から求めた組成を其の合金の組成と見做して差支ない。

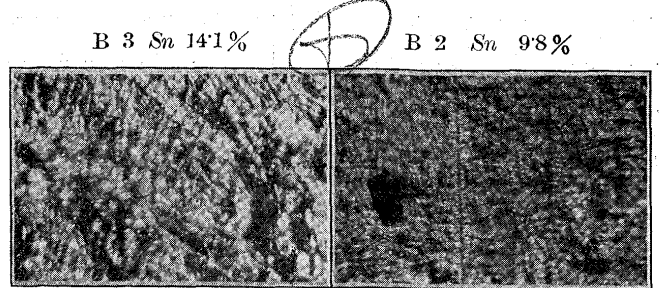
(A), (B 1) 及び (C) の 700°C 焼鈍の場合に組成及び格子數にある範圍を示してゐるのは之等のものは相當帯の幅が廣いことを意味し他のものも帯又は線は相當の幅を持つてゐるが特筆する程のものでも無いから強さの最大の處の組成、格子常數を擧げておいた。又 (B 1) の場合に括弧で示した値は X 線圖に於ける最大強度の處を示すものである。(B 3) に於て 700°C にて焼鈍したものの錫量が少く出てゐるのは  $\delta$  の線が出てゐる爲めであつて、此の程度の焼鈍温度では  $\beta$  と  $\alpha$  との間の擴散が未だ充分には行はれてゐないことを示す。而して此の點は  $\alpha + \delta$  の範圍の合金に於ても同様で鑄物の儘のものを 650°C 附近まで上げて後焼入したものに於ては通常  $\alpha$  の組成は錫の溶解度限界よりも少しく銅側に寄つたものが得られるのである<sup>1)</sup>。

### 4. 折れ口

樹状晶の折れ口に就ては飯高氏<sup>2)</sup>の研究があり氏は一般

<sup>1)</sup> 著書、水曜會誌 7(1932.367 第 1 表参照)  
<sup>2)</sup> 本誌、19 (1933) 37, 20 (1934) 99

に固溶體の樹状晶をなすものの折れ口は氏の第 3 型即ち樹状晶の幹や大枝の境界に沿つて折れる型に屬するものであることを見出してゐる。従つて折れ口に X 線を當てて反射させれば寫眞には充填物に依る線が比較的濃く現はれる



折れ口 ×20

筈である。結果は第 3 表に示したやうに (A), (D) のやうに固溶體充填物の少いものを除くと第 1 表に示した研磨した面から反射させた場合と反對の結果を與へてゐる。即研磨した面に於ては樹状晶の幹による線が強く現はれるに反し折れ口に於ては充填物による部分が比較的強く現はれ幹による反射は比較的弱い。

第 3 表

番 號	成分、錫%	組成分布 錫%	格子常數分布 A
A	$\delta$ 相	—	$\theta = 65^\circ 40'$
B 1	6.7	2.1~11.2*	3.621~3.672*
B 2	9.8	3.3~12.9*	3.628~3.681*
B 3	14.1	7.6~15.7*	3.652~3.697*
C	11.4	15.3	3.694
D	12.1	11.0	3.670

而して充填物に依る部分の端は略固溶體中、錫の最も多い部分と一致し而も此の部分の X 線反射が最も強い。之は破壊が主として錫の多い脆い部分を縫つて進むためであらう。併し X 線圖は全體として帶狀で反射の強い部分も研磨した面の樹状晶の幹の場合明瞭な線にはならず單に此の部分が最も強くなつてゐる帯の黒さが銅側に行くに従つて次第に減つて行く程度である。又  $\delta$  に依る線は (A) の場合を除くと今迄のものでは研磨した面の場合よりも現はれ方が少い。而して (A) に於ては顯微鏡組織を見ると比較的  $\delta$  の發達が著しい。

(D) の場合のやうに充填物の少いものでは充填物による線が明瞭に現はれないで寫眞は研磨した面の場合と大差ない。此の場合にも破壊は主として充填物の中を進むものであらうが充填物が少いために X 線は之を透して下の幹に達し幹から反射されるものが強く現はれる爲めであらう。

顯微鏡的組織に於ては上記のことを略裏書して折れ口を直接顯微鏡で見たものは樹状組織が現はれ、折れ口に直



角に磨いたものでは主として充填物の中を破壊が進んでゐることが窺はれ、前記の飯高氏の研究の場合と同様である。又(B3)のやうに充填物の組成が比較的錫の多い脆いものみの場合には破壊は幹に沿ひ(B1,2)のやうに充填物中に脆いものが少い時には幹を横切つて大枝に沿うて進み折れ口も著しく變形する傾向がある。尙之等内部組織と機械的性質との關係に就ては近く別に發表する豫定である。

## 5. 總 括

錫 6~14% を含む錫青銅の鑄物に現はれる樹狀晶を主として X 線に依つて研究して次の結果を得た。

1. 凝固の時間が非常に長い時には顯微鏡的組織と同様内部組織に於ても樹狀晶は略一様に近いものが得られる。
2. 砂型鑄物程度の冷却速度の時には樹狀晶の幹は略一

様な成分を有し、充填物中 $\alpha$ 固溶體に屬するものの成分は幹と $\alpha$ 固溶體の溶解度限界との間に略一様に分布してゐること。

3. 金型鑄物のやうに冷却速度の速い時には極めて遅い場合と同様略一様な組成の幹が著しく發達し、充填物は少いこと。

4. 以上のやうな組成の不均一は 800°C に 1 時間焼鈍することに依つて略消失すること。

5. 折れ口に X 線を當てて反射させて研究した結果、破壊は充填物の中を縫つて進むが其の有様は充填物中の成分分布に依つて多少趣を異にすることを知つた。

終りに本研究を爲すに當り田中晋輔先生の賜りたる御指導を深謝すると共に實驗中小島光弘君の爲した助力を謝す  
(昭和 11 年 5 月 1 日 阪大工學部應用理學教室にて)