

F. 結 び

前述の諸項に依り明らかなる如く疵不合の大半は氣泡疵、非金屬含有疵及びゴースト疵である。故に之等を少なくする事が目下の急務である。

疵夫々に就ての対策は既に前項に記したが、之は鍛鋼工場のみで解決し得ることは出来ない。製鋼工場方面の技術者と協力して1日も早く之等の缺陷を除去して製品の向上と生産費の低下に資したいものである。

共同調査の要點（各製鋼番號別に）

(1) 製鋼工場

- (イ) 装入物の吟味
- (ロ) 操業中スラッグの検査
- (ハ) 造塊時に於ける熔解鋼の溫度測定

(3) 分塊工場

- (イ) 均熱作業状態
- (ロ) 壓延溫度及び歩留り調査

(3) 鍛鋼工場

- (イ) 疵削り、鍛造、熱処理作業の調査
- (ロ) 疵不合車軸の状態調査分類

尙以上の疵車軸の大部分を占めてゐる氣泡疵、非金屬含有疵、ゴースト疵による疵不合車軸は果して如何なる缺點があるかは非常に難かしい問題である。疵車軸材と合格車軸材に就て物理的試験を比較して見ると何等其の間に甲、乙の差はないのである。

從來之等の疵が「錆の發生原因」、ホイールシート部では「磨損の原因」或は「使用中折損の原因」とかになる様に云はれてゐた。然し斯かる些細な「疵」に依る所謂疵不合車軸が實際使用して何等差支へがないと云ふ實證がある。

其れにはこうした僅かな疵の車軸を試みに製鐵所構内の貨車の車軸に使用して見たが、激しい運搬作業にも關らず此の疵のために折損事故を起した事はない。

勿論車軸と云ふものは、人命を預る大切なものなれば些細の缺陷あるものを使用することは出来ないと思ふものの實際的に使用して殆ど差支へなきものをその儘スクラップとして廢棄することは、注がれたる尊い勞力を考へ國家經濟上より考へて再考の餘地があると思ふ。

何等かの方面に於て使用することは出来ないものであらうか。

X線に依るアルミニウム合金の均質化と擴散に関する研究

篠田 軍 治*

X-RAY STUDIES ON THE ANNEALING AND DIFFUSION IN ALUMINIUM ALLOYS.

Gunji Shinoda.

SYNOPSIS:—Problems relating to the annealing of cast Al-alloys and diffusoin in super-duralclad plate were studied by X-ray focussing method using $Cu K\alpha$ radiation. When chill cast Al-alloy containing 4% Cu is gradually heated, the lattice constant becomes large at first and then small, and finally reaches a constant value at about 500°C. These changes correspond to the changes appeared in the dilatometric curve. The time required to obtain, as the value of the lattice constant, by heating at 500°C the mean of initial and final values about 0.4 hrs. These values become large by the addition of Mg: such as 0.5, 1.1 and 1.9 hrs for 0.5, 1.0 and 1.5% Mg respectively.

The inner part of the super-duralclad plate becomes uniform when annealed several hours at 500°C, but the surface layer does not become uniform and the values of its lattice constant are quite irregular even after being heated for 50 hrs. Also, broadening of (511) line of the surface layer begins at about 10 hrs and reaches the final value at about 20 hrs. Above results show that the diffusion does not take place uniformly and, in the surface layer, non-uniformness becomes noticeable by annealing.

I. 緒 言

不均質な固溶体内に成分の擴散が起れば原則として其の格子常数が變化する筈であるから X線分析に依て擴散

の有様を明にすることが出来る筈である。而してかゝる擴散現象を X線に依て研究することは筆者等¹⁾が金—銅合金に試みて以來多くの人々によつてなされてゐるが擴散現象に關聯した問題の中で工業的に重要な鑄造材の均質

* 大阪帝國大學工學部應用理學教室

¹⁾ 田中、篠田 水曜會誌 6 (1930) 4 號

化とか合板に関する研究のやうなものは從來あまり顧られてゐなかつた。されば本研究に於てはアルミニウム合金に就てかゝる問題をX線的に取り扱ふことにした。X線分析の方法は銅を對陰極とせる高角度廻折法 (Rückanfnahme) でX線はアルミニウム固溶體の(511)面から反射させた。

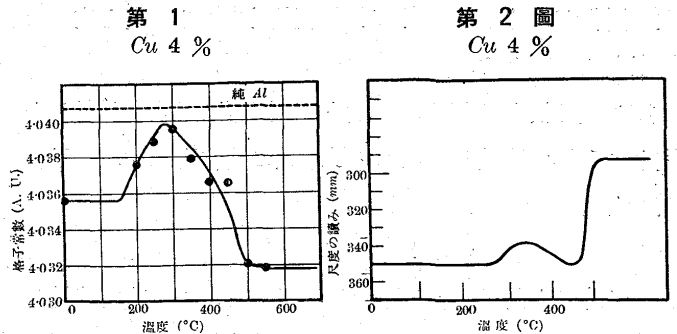
II. アルミニウム・銅合金鑄造材の均質化に及ぼすマグネシウムの影響

デュラルミン及び超デュラルミンの如き合金を加工するときには先づ鑄塊を均質化する必要がある。本研究ではアルミニウム銅合金鑄造材とこれにMgの添加されたものとの間には同一温度で焼鈍せる場合に均質化に要する時間には如何なる違ひがあるかを研究しデュラルミン及び超デュラルミンの製造に對する参考に資することにした。試料は金型鑄造材で

- 1) Cu 4%
- 2) Cu 4%, Mg 0.5%
- 3) Cu 4%, Mg 1%
- 4) Cu 4%, Mg 1.5%
- 5) Cu 4%, Mg 1%, Mn 0.5%

の配合のものであつた。而して均質化が完了したか否かを知るには筆者²⁾が嘗て銅合金樹狀晶に及ぼす焼鈍の影響を研究した時と同様な方法を採用し試料を種々の温度で焼鈍して其の格子常數の變化を測定した。アルミニウム合金の金型鑄造材及び焼鈍材は通常の方法でX線寫眞を撮影すると斑點のみが得られるので格子常數の測定には不便が多い。そこで最初Al・Cu合金の場合には粉の方法を用ひたがデバイ・シェラー環の幅が相當廣くなる缺點を生じたので後には大部分の試料を室溫で多少壓縮して歪を與へ連續

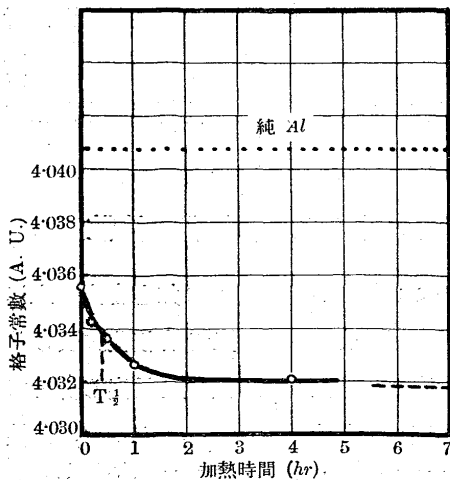
したデバイ・シェラー環が現はれるやうにした。尤も僅かな歪を與へただけでも環の幅は多少廣くなるが研究の目的には別に差支なかつた。



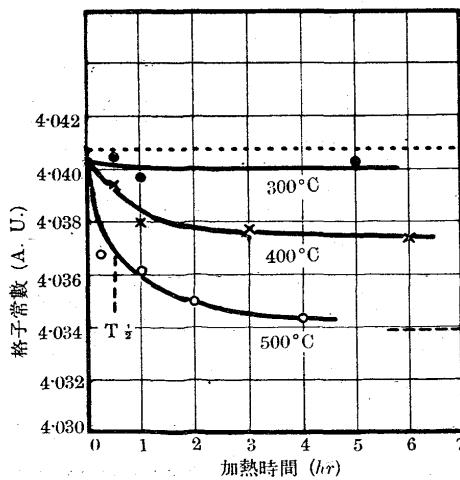
第1圖は銅4%を含む8箇の試料を毎分1°の割合で加熱し200°以上の温度に達して後50°おきに1箇宛焼入したものの格子常數變化を示す。又曲線の上方に點線で示したものは純アルミニウムの格子常數である。曲線から明かなやうに鑄造した儘のものでは格子常數は純アルミニウムよりも小で多少の銅が溶解されてゐるがこれを焼鈍すると200°附近から格子常數の増大を來し、純アルミニウムのそれに近づくが300°附近から一旦析出したCuAl₂が再びアルミニウム格子中に溶解され始め400°Cを超えると其の速度を増す。

これと同一の條件で鑄造した試料を徐々に加熱した際の示差熱膨脹曲線は第2圖の如く200°C餘りの所に始まり300°C附近に極大を有する小さな山があり、それに續いて450°C附近から500°C餘りの所までは急激な膨脹があつてそれから先は全く異常變化は無く一定に經過する。熱膨脹の方は試料全體に就てのものであるに反し格子常數の方は不均質な固溶體中の略々平均の成分に就て測定を行つてゐる

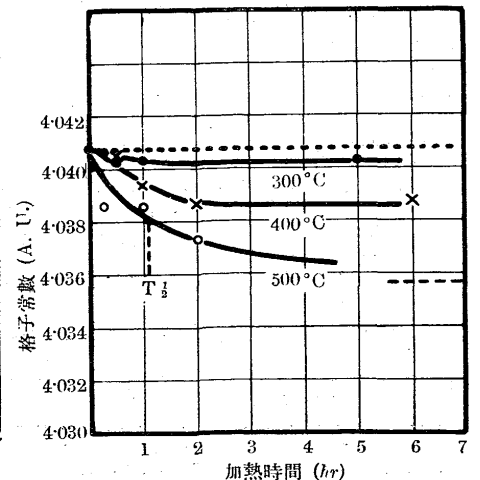
第3圖
Cu 4%, 500°C



第4圖
Cu 4%, Mg 0.5%



第5圖
Cu 4%, Mg 1%



²⁾ 本誌 20 (1934) 4 號, 22 (1936) 9 號, 日本金屬學會誌 2 (1938) 3 號

るので、これ等の間に完全な對應は期待し得ないが熱膨脹曲線の最初の山は格子常數溫度曲線の格子常數増大に對應し 450°C からの膨脹は格子常數の減少に對應し、格子常數の變化がなくなる溫度も亦異常膨脹の終る溫度と完全な對應をなしてゐる。

第3圖は同じく銅4% を含む試料を 500°C に加熱した爐中に入れて焼鈍した際の格子常數の變化を示す。格子常數は大體

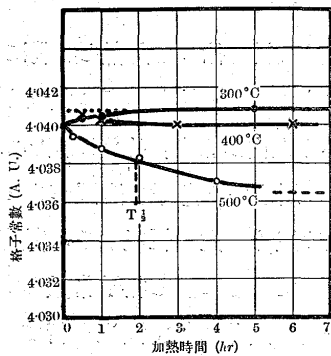
$$a_t = a_\infty + (a_0 - a_\infty)e^{-\lambda t}$$

の形で時間と共に變化してゐる。但し a_t は t 時間焼鈍して後の、 a_0 は鑄造の儘の、 a_∞ は充分時間經過して均質化して後の格子常數である。上式に於て格子常數が a_0 と a_∞ の平均の値に達するまでの時間即均質化が半分だけ進行するに要する時間を $T_{\frac{1}{2}}$ とすれば

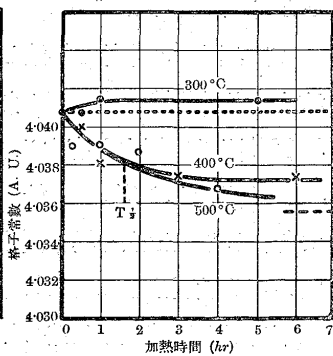
$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\lambda} \log \frac{1}{2} = \frac{0.7}{\lambda}$$

で與へられる。曲線から $T_{\frac{1}{2}}$ を求めると 0.4 時間を得て銅のみを含む Al 合金に於ては均質化は非常に速かであることを知た。

第 6 圖
Cu 4%, Mg 1.5%



第 7 圖
Cu 4%, Mg 1%, Mn 0.5%



4% の銅以外に Mg の加はつた場合は第 4~7 圖の如くである。第 4 圖は Mg が 0.5%, 第 5 圖は 1%, 第 6 圖は 1.5% 加はつたものであり第 7 圖は 1% の Mg の外に 0.5% の Mn の添加されたものである。圖の上の點線は純アルミニウム、下の點線は粉を 500°C で焼鈍して均質化したものの格子常數を示す。又測定に用ひた試料中には繰返し加熱されたものは 1 箇所も含まれてゐない。第 6 圖から明かなやうに Mg 1.5% を含むものは 300°C に加熱すると純アルミニウムと格子常數が殆ど一致するが之は此の溫度に於て僅かに溶解されてゐる銅と Mg の中、前者は格子を小にし後者は大にする作用を有するが、これ等兩者の作用が互に打ち消し合つたものと思はれる。Mn を含むものが 300°C の焼鈍によって其の格子常數が増大

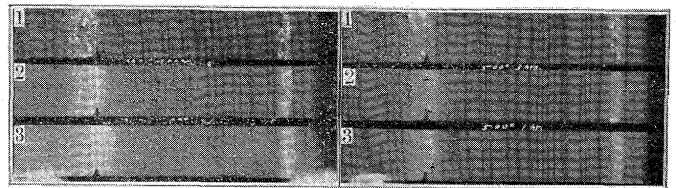
するのは Mg の作用がより著しくなつたことを示すものである。

これ等に就て前同様 500°C で焼鈍した場合の $T_{\frac{1}{2}}$ を求めると

0.5% Mg	1% Mg	1.5% Mg	1% Mg + 5% Mn
$T_{\frac{1}{2}} = 0.5 \text{ hrs}$	1.1 hrs	1.9 hrs	1.6 hrs

となり Mg 0.5% のものでは Mg を含まない場合と大差ないが 1% 以上含んだものでは著しく均質化が遅れることを知た。

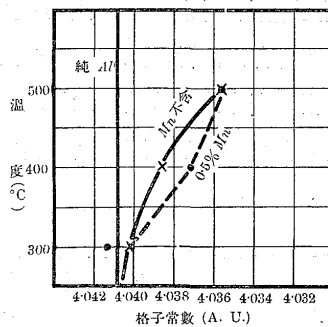
第 8 圖 Cu 4%, Mg 0.5% 第 9 圖 Cu 4% Mg, 1.5%



(1) 500° 3hrs (2) 1,500° 1hr (3) 鑄造のまま

以上の結論を更に確めるために撮影に際し全く加工を施さない板状試料に依て集注法 (focussing method) で撮影を行つたが其の結果は第 8 及び 9 圖の如くであつて Mg 0.5% のものでは 1 時間と 3 時間の焼鈍の間には線の變化は殆ど無く 1 時間の焼鈍によって均質化が相當進行してゐるのに反し Mg 1.5% のものでは第 9 圖の如く 1 時間の焼鈍では未だ鑄造した儘のものと大差なく均質化はあまり進んでゐないことが明かに認められる。

第 10 圖 Cu 4%, Mg 1%



第 10 圖は第 5 圖と第 7 圖とより求めたもので Mg 1% を含む試料に 0.5% の Mn を添加した時と然らざる時に於ける各溫度で 6 時間焼鈍した場合の格子常數を示すものであるが兩者の間には 300~400°C 附近の格子に相當な差があるので各成分の溶解の仕方が相當異なるものであらうと想像される。

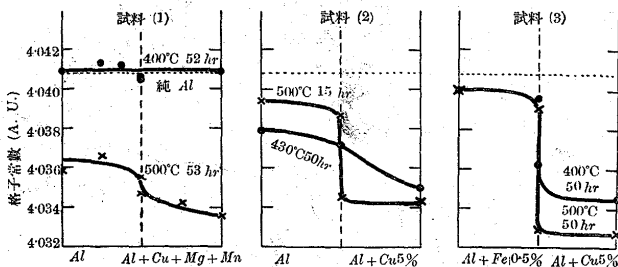
III. アルミニウム合金合板内の擴散

本研究はデュラルミン超デュラルミンの如き合金の上に腐蝕に對して抵抗強き Al 合金を被覆せる合板内に於ける擴散現象を明かにし腐蝕の原因をなす要素を見出し併せて合板製造上の参考に資するために行つたものであつて、X線分析の方法は集注法を採用したので X 線は 2cm x 3cm の試料の殆ど全面から反射された。

試料は最初厚さ 1.5mm の Al 板上に (1) 銅 4%, Mg 1%, Mn 0.5% (2) 銅 5% を含む Al·Cu 合金を流し込んだもの及び (3) Fe 0.5% を含む Al 板に Cu 5% を含む Al·Cu 合金を流し込んだものを用ひ次に厚さ 2mm の超デュラルクラッド板 (SDCR³) を用ひた。

先づ (1), (2), (3) の試料を境界面が中央に来るやうに厚さ約 2mm の板に仕上げ, 400 及び 500°C 附近で加熱したものを引き剥して後 X 線寫眞をとり格子常數を測定した結果は第 11 圖であり, 圖の縦の破線は合板の境界,

第 11 圖



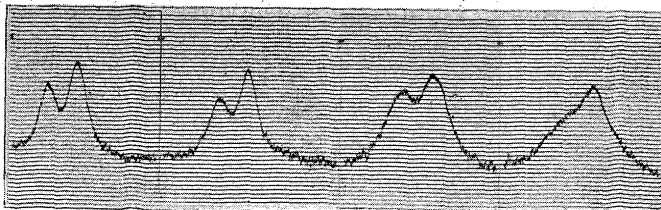
横の點線は純アルミニウムの格子常數を示すものである。第 11 圖の 500°C に加熱したものに於ては擴散の影響を認めることも出来るが結果は不規則で合板製造の際に Al 板も熔融するので凝固するまでの間に行はれた擴散の影響の方が大であると考へられる。第 12 圖は (3) の試料のマイクロフォトメーター曲線³⁾である。曲線から山の高さの半分の所の幅を測たものは第 1 表であつて, 擴散による平均質化の影響で合金部分の方が線の幅が廣くなつてゐた。

第 1 表 (倍率×2)

	Al 側		Al·Cu 合金側	
	外側	内側	内側	外側
K _{a1} , mm.	5.2	5.1	6.7	9.0
K _{a2} , mm.	4.9	6.0	9.0	—

次に超デュラルクラッド板に就ての實驗を行った。試料は厚さ 2mm の板でこれの片側を切削し被覆材側を内に向

第 12 圖 試料(3) 500°C 50hrs (×2 を縮寫す)



Al 側(外), Al 側(内), Al~Cu 合金側(内), Al~Cu 合金(外)

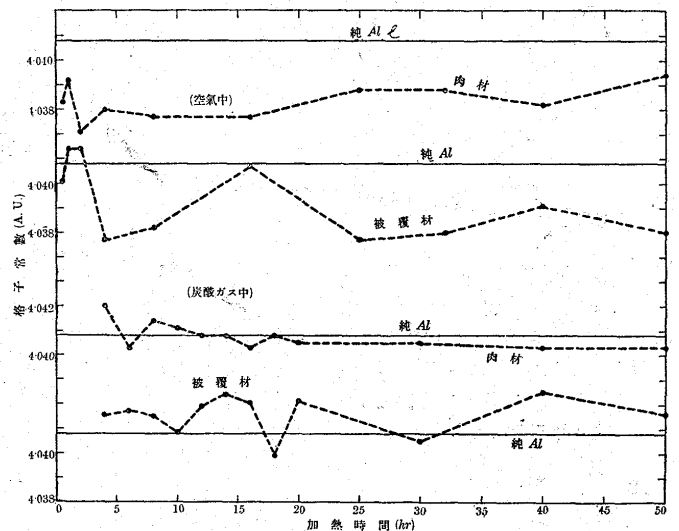
³⁾

	Cu	Mn	Mg	Fe	Si	Al
肉材	3.8—4.8	0.4—1.0	1.2—1.8	<0.6	<0.6	殘部
被覆材	<0.25	1.0—2.0	0.4—1.0	<0.6	<0.3	殘部

⁴⁾ ミクロフォトメーターは田中教授が谷口奨勵會の補助を得て購入せる理研B型を使用した。

けて直径 10cm (集注法カメラの直径) の圓弧狀に曲げ加熱急冷した。被覆材側の寫眞を取るには其の儘カメラに取付けたので、之には全く加工歪は加はつてゐなかつたが肉材の方の寫眞は試料を反對に曲げ返して肉材を内側にして取たので僅かではあらうが加工歪が存在し、之が何れの試料の格子常數の値にも同程度の影響を與へてゐるものと考へられる。結果は第 13 圖の如くであつて圖は 500°C に加熱した場合で横線は純アルミニウムの格子常數, 上方の 2 曲線は空気中で加熱した場合, 下方は炭酸ガス氣流中で加熱した場合である。空気中で加熱した場合には 30 時間以上経過すると表面が灰黒色になつた。又格子常數も概して最初の値より小になつた。これはマグネシウムの酸化により格子常數に及ぼす銅の影響が大になつたためと考へられる。

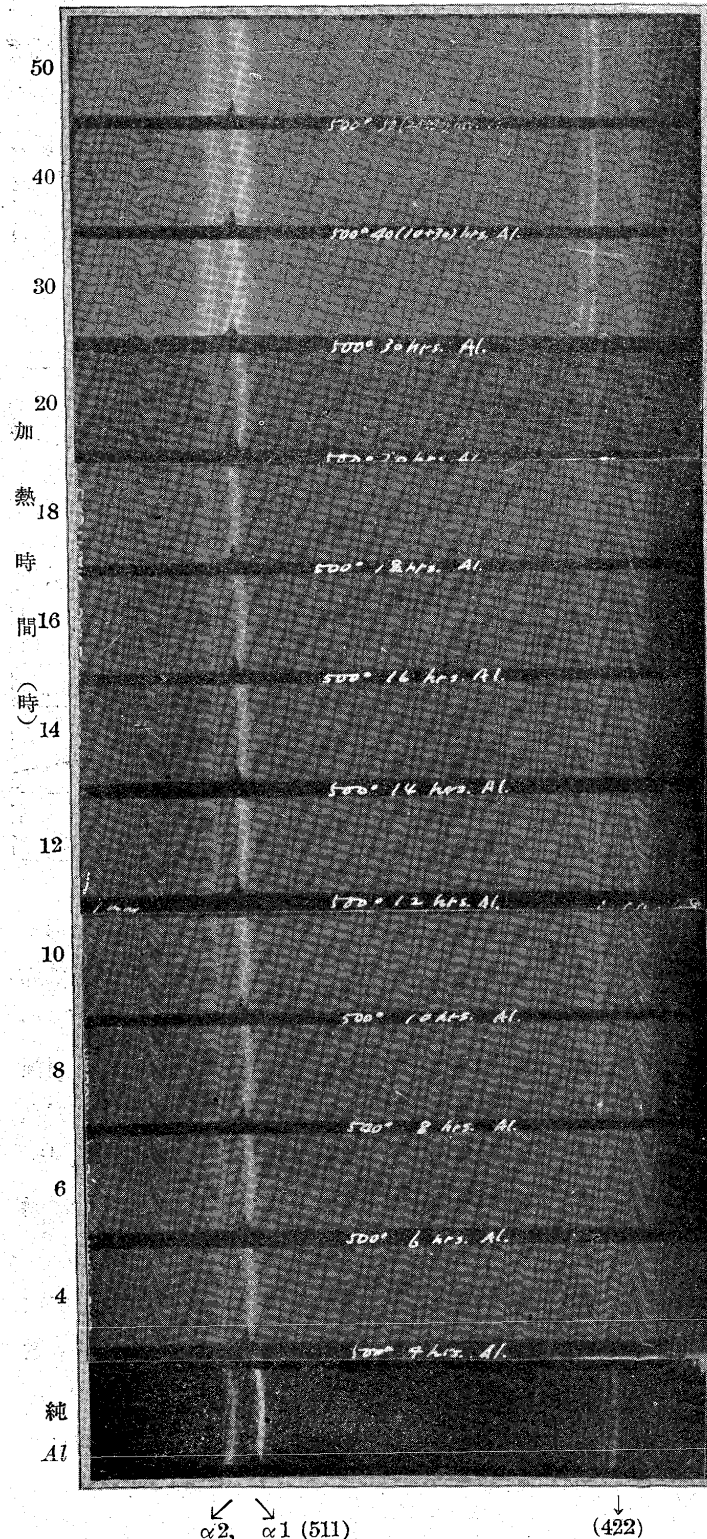
第 13 圖



第 13 圖の下圖は炭酸ガス中にて加熱した場合であつたから表面状態には何等の變化もなかつたが, 被覆材表面の格子常數變化の有様は極めて不規則であつた。又肉材の方も最初の中は格子常數の變動が激しかつたが充分時間經過後は一定になつた。従て此の方の最初の變動は均質化未完了の場所が存在するためと考へられる。肉材は Mg を相當多量含んでゐるので前節に述べたやうに均質化は相當長時間を要するのである。又肉材は境界面から約 1mm 離れた所を寫眞撮影したので被覆材側からの擴散の影響はない筈である。従て充分時間經過後一定になつた格子常數は均質化された超デュラルミンの格子常數を示すものであり, 其の値は純アルミニウムより僅かに小である。併しこれには前述の如く多少試料の彎曲による影響が入つてゐるものと思はれる。

被覆材の方は肉材と異て寧ろ 10 時間以上経過して後の方が格子常数の變動は著しく、50 時間程度の加熱では容易に一定にはならなかった。第 13 圖は温度による補正 (1° に就き線の動きは $1/30\text{mm}$) を施して 20°C の値に換算したものである。使用したカメラに於ては $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ とによる線間の距離は 3.52mm 、炭酸ガス氣流中で加熱し

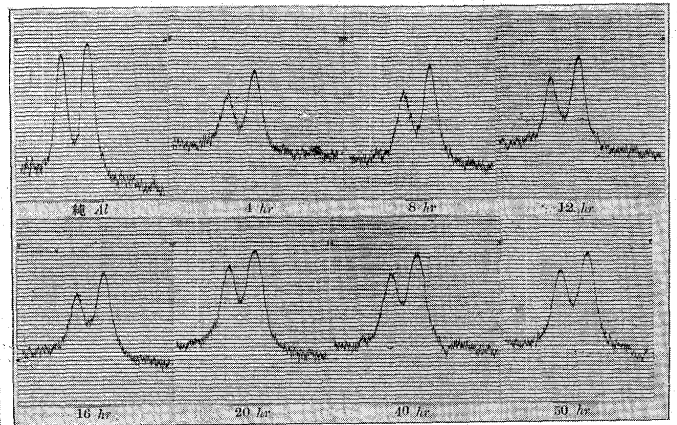
第 14 圖 超デュラルクラッド被覆材側
CO₂ 氣流中 500°C 加熱



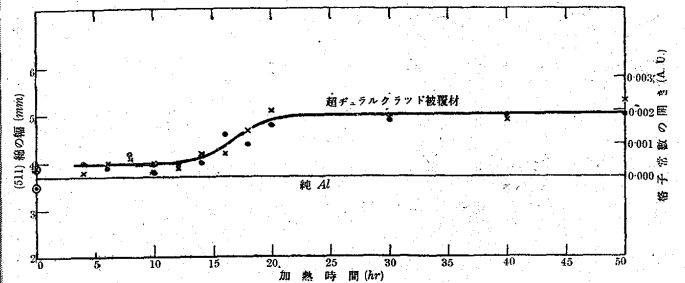
た場合の線の變動は 0.90mm に達するものもあつたので變動の主たる原因は誤差であるとは考へられない。又寫眞撮影の時間は 15 分間、試料は急冷後 10~18 時間経過したものであつた。従て斯かる格子常数の變動は被覆材が薄いので肉材部からの擴散の影響を受け、それも被覆材、境界面等の不均一によつて擴散狀況が異なるため、換言すれば擴散は決して一樣には行はれないためと考へられる。

第 15 圖

超デュラルクラッド被覆材側 CO₂ 氣流中 500°C 加熱 (511)
($\times 2$ 約 $\frac{1}{2}$ に縮寫す)



第 16 圖



上記の 10 時間以上経過した後に擴散の影響が著しくなることは得られた寫眞のデバイ・シェラー環の幅の變化からも認めることが出来る。第 14 圖は得られた寫眞、第 15 圖は其のマイクロフォトメーター曲線、又第 16 圖は曲線から山の高さの半分の所の幅を測定した結果を圖示したもので \times 印及び \bullet 印は夫々 $K_{\alpha 1}$ 及び $K_{\alpha 2}$ による線の幅を示す。又 \otimes 印及び \odot 印は純アルミニウムの値である。之は充分高温度で加熱した場合であるから線の幅の廣くなつたことは試料中に平均成分と異た成分をもつ部分の増加したことを示すものと考へられる。圖から明かなやうに此の種の不均質化は 10 時間餘りの所から現はれ始めてゐる⁵⁾。

従て以上の結果から超デュラルクラッド板に於ては 500°C 加熱することによつて肉材の方は均質化するが被

⁵⁾ Burkhardt 及び Sachs Metallwirts. 14 (1935) 1 の結果に比すると擴散の影響が遅く現はれてゐる。これは同氏等が被覆材として純アルミニウムを用ひてゐるためである。

覆材の方は10~50時間の加熱では相当広い面積に就ての平均の成分も狭い面積に就ての部分的成分も益と不均一になることを知た。又平均の格子常数は被覆材に於ては純アルミニウムよりも大であり、粒子の成長は30時間以上加熱したものに於て見られた。

従て超デュラルクラッド板に於ては粒子の粗大化も肉材中の銅の表面への拡散も相当起り難いと言ふことが出来る。

IV. 結 論

上記の実験結果から次の結論を得た。

1) 銅4%を含む $Al \cdot Cu$ 合金金型鑄造材を加熱する時には示差熱膨脹曲線とよく對應せる格子常数の變化が現はれる。

2) 銅4%を含む $Al \cdot Cu$ 合金鑄造材を $500^{\circ}C$ に加熱

する時は短時間で均質化が完了されるが、之に1%以上のマグネシウムが添加されると均質化に要する時間を著しく長くする。

3) 上記の合金にマンガンが添加されると $300 \sim 400^{\circ}C$ 附近に於ける各成分の溶解度に變化を生ずる。

4) 超デュラルクラッド板を $500^{\circ}C$ に加熱すると肉材の方は次第に均質化する。

5) 併し被覆材側に於ては拡散は決して一樣には行はれず加熱によつて肉眼的にも顯微鏡的にも益と不均質化する傾向がある。

6) 前記の傾向は50時間程度の加熱では容易に止まない。

終りに指導を賜りたる本學田中晋輔、京大西村秀雄兩先生に厚く感謝の意を表す。尙高村正治、小島光弘兩氏の實驗中の御助力を多謝する次第である。