

# 銅、亞鉛系合金の状態圖に就て

今井 弘

此の報告は、東北帝國大學鐵鋼研究所に於て、本多先生の御指導の下に研究した結果でありまして、近く同大學理科報告に “On the Constitutional Diagram of the Copper-Zinc System” として載せられる筈であるが、今回同先生の御勧めによつて、茲に貴重な紙面を塞がせて頂いた次第であります。幸に先輩諸氏の御高教を仰ぐ事が出来ましたら私の光榮とする處であります。

## 一、緒言

銅、亞鉛系合金の状態圖に就いては既に多くの研究が繰返されて居るに關らず尙ほ議論が絶えない。殊に $\beta$ 固溶體の變態は此の合金の機械的性質の上に重大な影響を有して研究の中心となるに關らず未だ一定した學說が無い次第である。此の研究は電氣抵抗に依つて $\beta$ の變態の性質を試験せんとして始めたのであるが、更に同方法を用ひて溶解度曲線 (Solvability line)、及び結晶の始點 (liquidus)、終點 (solidus) の曲線をも求めたのである。

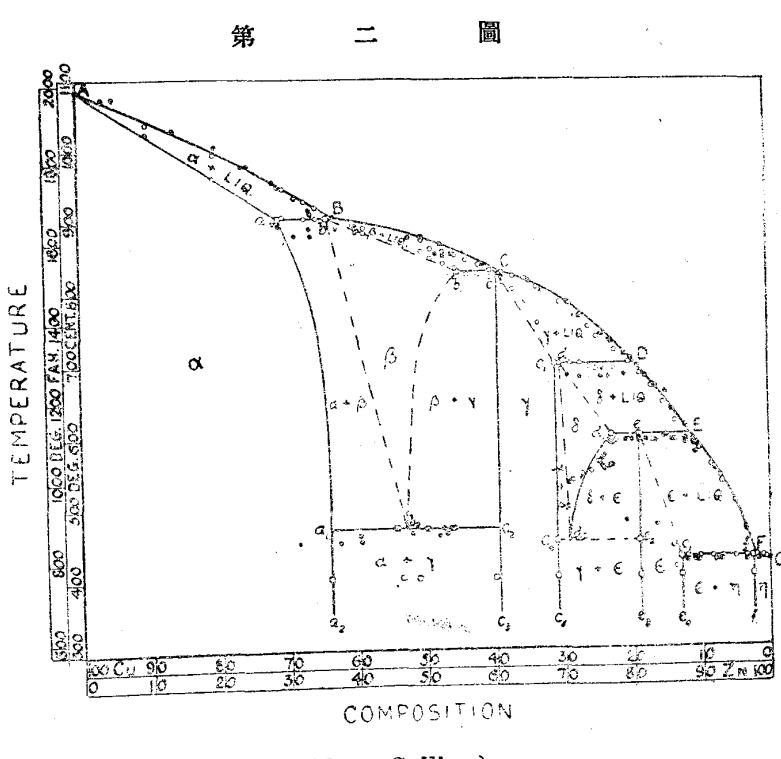
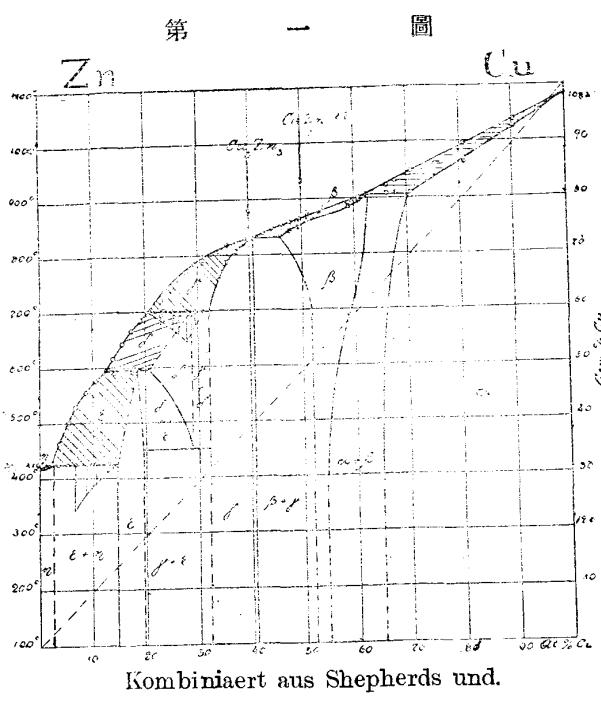
研究の内容は大要左の三項より成る、即ち、

- (1)  $\beta$ 固溶體の四七〇度に於ける變態、
- (11) 銅、亞鉛系の凝固溫度の區域 (freezing range)。
- 二、從來の研究

銅、亞鉛合金の状態圖に關する研究の起原としては、先づシャーピー、ライト及びガーティエ等 (Hoyt : Metallography II.) が數々られるが此等は孰れも極めて小部分に觸れたに過ぎない。凝固點及び定溫固線 (peritectic) を全成分に涉つて求めたのは、ロバート、オーステン氏を以て嚆矢とする。同氏は尙ほ亞鉛二五乃至四五%の範圍では四五〇度に於て擬共晶的變化が存在する事を見出した (Fourth Report to the Alloy Research Committee, 1897)。此の時以來此の擬共晶變化の有無に就いて慎重な研究が繰返され常に議論の中心になつたのである。最初に反對論を出したのはシャーピー氏であつたが、更に一九〇四年に、ショファード氏は此の合金の状態圖を完全に成立せしめた (J. Phys. Chem., 1904, 8, 421)。氏は熱分析によつて液線 (liquidus) を求め、又、顯微鏡試験を以て固線 (Solidus) を定めた。一九〇八年にはターフェル氏も同問題を研究し大體に於てショファード氏と類似の結果を得た (Metallurgy, 1908, 5, 342)。然し乍ら兩氏は共に四五〇度の擬共晶變態に於て熱の發生、吸收を認めずして同變態の存在を否定した。(第一圖)

一九一一年にカーペンター及びエドワード兩氏は精密な熱分析を試みた結果、銅四〇乃至六三%を含む合金には四七〇

度にて熱の發生及  
吸收の存する事  
を明瞭にした。(J)



る熱の發生は、 $\beta$  固溶體が  $\alpha$  及  $\gamma$  よりなる擬共晶的組織に分解するに因るものと考へた。然し此の分解は顕微鏡試験の上に何等明確な證明を得る事が出來なかつた。兩氏は其の原因を非常に微細な組織よりなる爲めとして説明を下したが反對論者は此の點を疑念の焦點として批判を加へた。其の結果、翌年發表された第二の論文 (J. Inst. Metal, 1912, 1, 70) に於て、四四五度にて長時間熱して此の分解の顯微鏡的證明を得る事に努め、兩氏は満足な結果を得たと考へたが他の學者は

之を完全な證明と認めない。次いで第三の論文 (J. Inst. Metal, 1912, 2) で擬共晶分解に及ぼす第三種元素の影響を發

驗したが、固溶體の分解と認むべき結果を得る事は出來なかつた。一九一四年には、ハドソン氏が興味ある研究を基礎として四七〇度に於ける熱の發生、吸收は、が、に同質異態の變化 (allotropic change) みなすに歸因すと說いた。(J. Inst. Metal, 1914, 2, 89)

のと結論を下した

臨界點の性質に就いて更に研究を進める事は重要な事と考えられる。

### 三、 $\beta$ 固溶體の變態研究に用ひし装置

$\beta$  固溶體の變態研究する目的に用ひた方法は、種々の高溫度に於ける電氣抵抗を測定し、抵抗溫度曲線の異常を求めたのである。常溫に於ける銅、亞鉛合金の電氣抵抗に就いては、既にマシーヤ (Guia: Chem. Comb. Among metals) ハーベ (Annalen der Physik, Wiedem, 1894, 52, 673)

ウハーベ (Annalen der Physik, Wiedem, 1899, 68, 705)、パッシン及ルッヤスキー (Zts. f. anorg. Chem. 1913, 82, 50) 等の諸氏によつて研究されて居る。然し是等は孰れも成分と電氣抵抗との關係より化合物の有無を研究するのが目的で著者の研究とは著しく其の目的を異にして居る。

此の研究に用ひた抵抗測定の裝置は、既に鐵鋼研究所に於て用ひられたものと同様であるから只だ次の略圖に就いて簡単な説明を加くる事に

する (Sci. Rep. 1917, VI, 210; 1918

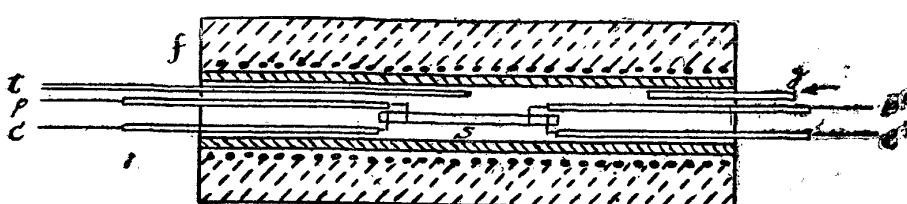


圖 III 第

第三圖に於て、S は長さ 10 粱、徑五粋の圓筒狀試料である。O-O は各真鍮の導線で之に一定の電流を通す。P-P' も電流計に連結されて試料八粋の長さに生ずる電位差を電位計で測定するのである。試料はニクローム抵抗電氣爐中で熱せられ、溫度は白金と白金ロヂウム合金の熱電對を以て測定される。爐内にはガス管を通じて炭酸瓦斯を送り試料の酸化を防ぐ。

試料は電氣銅及電氣亞鉛を適當に調合して電氣爐中で融解し徑五粋の鐵の型で鑄造したものである。其の故は亞鉛五〇% を超えると脆くなり到底所要の大間に細工する事が出来ないからである。

### 四、實驗の結果

實驗の順序は次の如くである。即ち、先づ常溫に於て試料に二、九七アムペアの電流を通じ二點間の電位差を電位計で測定する。次に爐に電流を通じて熱し、或る溫度上升する毎に前と同様の測定をして變態點以上の溫度に到る。冷却の際も亦同様に測定し、加熱及冷却曲線を作る。加熱、冷却共に極めて徐々に行ひ一分間に四乃至五度の緩速度を用ひた。

測定の結果は第一表及第一、第二の圖版に示す。

### 第一 表

試料番號	成 分 (wt. %)	顯微鏡組織	臨界溫度 (°C)
銅			
亞鉛			

1	61.43	38.57	$\alpha + \beta$	480	475
2	56.21	43.79	$\alpha + \beta$	475	470
3	52.30	47.70	$\beta$	475	470
4	51.40	48.60	$\beta$	480	480
5	48.88	51.12	$\beta + \gamma$	480	480
6	45.12	54.88	$\beta + \gamma$	480	475
7	42.80	57.20	$\beta + \gamma$	480	475
8	40.05	59.95	$\beta(\gamma) + \gamma$	475	470
9	38.98	61.02	$\gamma$	475?	475?
10	35.64	64.36	$\gamma$	?	?

圖版に示す如く、電氣抵抗は溫度の上昇と共に漸次、連續

的増加する。其の割合は臨界點に至る迄漸次加はるが臨界

點に至つて曲線は急激に方向を變へ殆んど直線的に増加する傾向を示す。此の抵抗溫度曲線の形は純鐵及ニッケルの場合と酷似して居る。斯の如く、抵抗增加の割合は決して急激に變化する傾向は見えない、即ち、此の變態は長き溫度の區域に涉りて連續的に進行するものと考へられる。即ち三〇〇度以下より漸次增加の度を加へ四八〇度に於て終る迄繼續されるのである。此の廣い溫度の區域中に特に或る一定の溫度で變態が進行したと認められる様な特殊な點を見出す事は出來ない。故に此の場合、純鐵のA<sub>2</sub>変化と同様に「變態點」と云ふ言葉を用ふる事は適當でない。抵抗溫度曲線が方向を變へる四八〇度、即ち變態の終る溫度を臨界點と稱すれば最も適當であると考へられる。

前掲の表の中、臨界溫度の欄に記した溫度は以上の考へ方によつて定めたものである、加熱の時も、冷却の時も曲線は

殆んど一致して臨界點も僅かに異なるに過ぎない。且又、亞鉛三九乃至六四%を含む合金に於ては臨界點の溫度殆んど一定で、其の平均は四八〇度である。

扱て、四八〇度以下に於て進行する此の連續的變態は如何なる性質を有するかを考へねばならぬ。ニッケル及び鐵のA<sub>2</sub>變態の場合に就て本多博士は種々な物理的性質の變化を研究せる結果次の様な結論を下された (Sci. Rep. 1915, 4, 169),

即ち、此の連續的變態は或る溫度に於て原子配列の變化を生ずるが如き所謂相の變化ではなし。此の結論は最近X線分析に依つて確證せられたが、(Westgren, Iron & Steel Institute, 1921, No. 1) 尚ほ本多博士の説に依れば、加熱の際のA<sub>2</sub>變態は、溫度の上昇と共に鐵原子が其磁氣軸の周圍に廻轉のエネルギーを得る現象である、即ち原子磁石の廻轉の結果其廻轉儀的作用の爲に鐵は其の磁氣感應度を減じ、廻轉速度が或る一定の値に達すれば其の感應度は殆んど消失して所謂非強磁性體となるのである。加熱或は冷却の際に吸收或は發生せらるゝ熱は原子の廻轉のエネルギーの變化に基くものである。一定の溫度に於て變態を生ずるので無く、廣き溫度の範圍に繼續する變態に於ては之に相當する物理的性質の變化も亦時間に關係なく、たゞ溫度の函數でなければならぬ。而して、事實は明かに之を證明して居る。即ち四八〇度に終る真鍮の連續的變態は正に鐵のA<sub>2</sub>變態と同種のものである事が知られる。此の變態が時間に關係なく只溫度の函數である事を證明

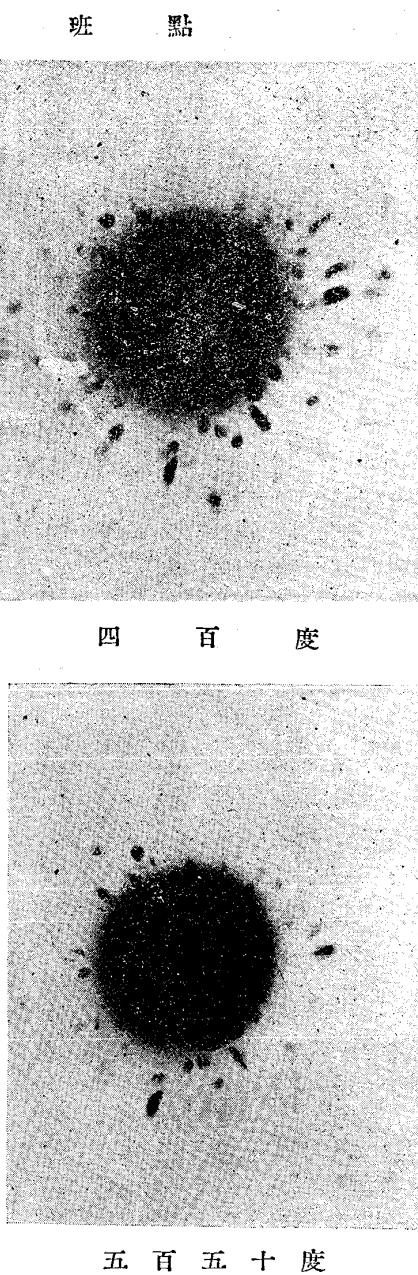
する爲に次の如き實驗を試みた。即ち、冷却の際に臨界點の以下で之に近き溫度數點に於て約、八〇分溫度を一定に保つた。即ち此の變態は時間に關係なくたゞ溫度の函數である。

せば、此の變態は原子配列の變化でなく原子の有する内部エネルギーの變化である。

X線試験に依つても同様の結論に達する事が出來た。亞鉛四八%を含み、固溶體のみからなる合金を試料とし、加熱及

冷却の間に次の各溫度、即ち

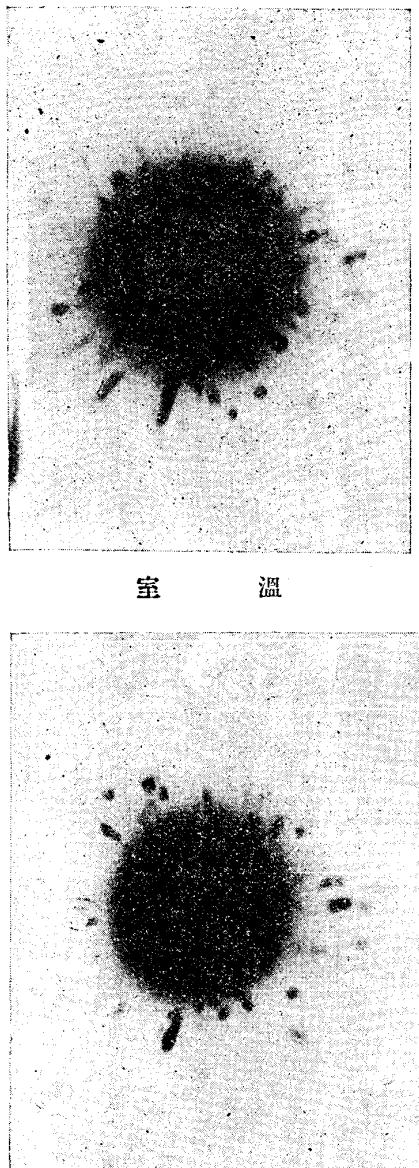
一八、三五〇、四〇〇、四五〇、五〇〇、五五〇、六〇〇、五〇〇、四五〇、一八度



に於て、ラウエの寫真を撮つたが、圖版に示す如く、斑點の配列の上に何等の變化を認める事が出來なかつた。故に此の臨界點に於ては空間格子の上に毫も變化がない、即ち相の變化を認める事が出來ない。

前記電氣抵抗の測定に用ひし試料は、

$\alpha$ 、及 $\gamma$ の各組織を含んで居る。故に上記の變態は何れの組織によるものであるかを決定せねばならぬ。此の目的の爲めに、亞鉛の含有量と變化の大きさの關係を吟味する必要がある。



此等の事實に徴して、次の様な結論を下す事が出来る、即ち、真鍮の四八〇度に終る連續的變態は、鐵のA<sub>1</sub>變態と同様に相の變化或は同質異態の變化ではない。之を原子的に表は

變態の大さを測る爲めに便宜上第四圖の如く、抵抗曲線abと變態終結後の直線に近い部分bcのなす角度 $\theta$ を用ひた。成分と $\theta$ の關係は第五圖に示す。

中は $\alpha$ 組織のみより成る合金では零である、故に此の組織は變態に少しも關係のない事が明瞭である。次に中は $\beta$ の量の增加に比例して増加する、故に此の變態は $\beta$ 組織と關係のある事は明かである。若しも此の變態が $\beta$ 組織のみに關係するものならば、 $\beta$ が減少しなが増加すると共に、即ち亞鉛の增加と共に中は減じなければならぬ。然るに事實は之に反して $\beta$ が消えて $\gamma$ のみになつても中は尙ほ大きな價を有して居る。故に $\gamma$ 組織も亦同じ變態をなすものと考へねばならぬ。 $\gamma$ 組織の區域に入ると中は急激に減少する、之は $\gamma$ 固溶體中に於ける濃度の變化の影響として考へる事が出来る。

$\gamma$ 組織を含む合金に於ては、更に二六〇度に於て他の變態を認むる事が出来る。之も亦四八〇度に於ける變化と同様の性質を有するものと考へられる。

カーペンター及エドワードは四八〇度に於ける變態を擬共晶組織に分解する變化であると考へたことは已に述べた。然し顯微鏡組織では遂に此の分解を認める事が出来ない。此の矛盾を避けんが爲め擬共晶組織は此の場合には非常に微細

中は $\alpha$ 組織のみより成る合金では零である、故に此の組織は變態に少しも關係のない事が明瞭である。次に中は $\beta$ の量の增加に比例して増加する、故に此の變態は $\beta$ 組織と關係のある事は明かである。若しも此の變態が $\beta$ 組織のみに關係するものならば、 $\beta$ が減少しなが増加すると共に、即ち亞鉛の增加と共に中は減じなければならぬ。然るに事實は之に反して $\beta$ が消えて $\gamma$ のみになつても中は尙ほ大きな價を有して居る。故に $\gamma$ 組織も亦同じ變態をなすものと考へねばならぬ。 $\gamma$ 組織の區域に入ると中は急激に減少する、之は $\gamma$ 固溶體中に於ける濃度の變化の影響として考へる事が出来る。

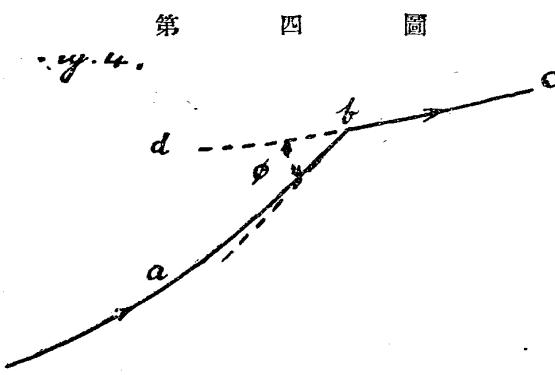
度で加熱或は冷却した時にも四八〇度以下に於て、著しい熱の吸收或は發生を認める事が出来るのは注意すべき事柄である、此の事實は少くも變態の大部分は普通の速度で加熱・冷却した場合にも進行することを證明して居る。

### 電氣抵抗試験の結果

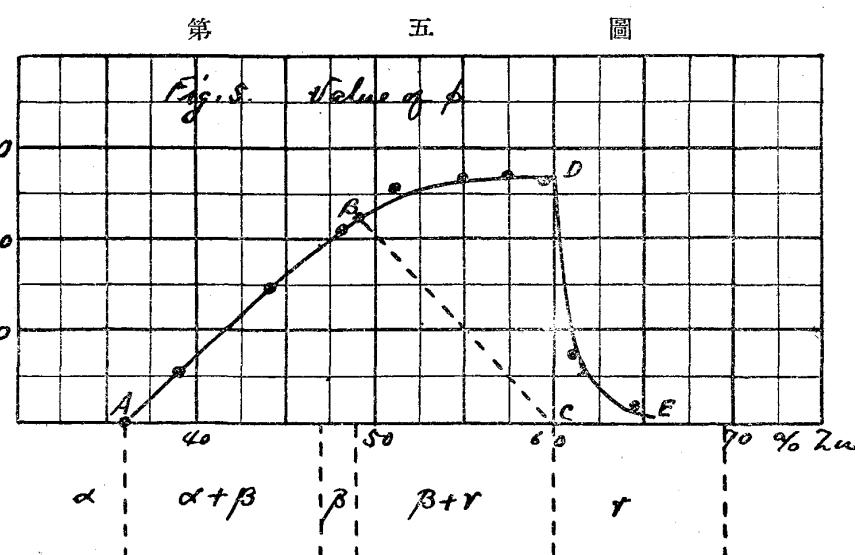
は、擬共晶説に對して、更に一つの反證を提供して居る。即ち、變態の進行する溫度に於て八〇分の間、溫度を一定に保つても比抵抗の價に變化を認める事が出來ない。若し擬共晶的變化が此の間に進行するならば、抵抗は幾分變化しなければならない。故に此の分解が非常に徐々であると云ふ説も亦信ずるに足りない。

### 五、熱 分 析

四八〇度以下で、或る溫度に涉つて連續的に進行する $\beta$ 組



第 四 圖



第 五 圖

織の變化の性質は前章に述べた通りである。加熱の際にはこの區域の溫度に於て原子は内部エネルギーを吸收し、之に反して冷却の際には内部エネルギーを放出すべきである。從て加熱及冷却の際に四八〇度以下の溫度で當然熱曲線上に異常變化を生ぜねばならぬ。此の熱曲線の異常に就いては已に充分に研究されて居る。特に、カーペンター及エドワードは此の方法により初めて具體的に變態の存在を論じて居る。著者も亦、電氣抵抗試験の結果と比較する爲めに一通りの熱分析を試みた。装置としてはリーズ、ノースラップ製の變態溫度指示装置を用ひて、示差熱曲線を作つた。併し此の熱分析は今の場合の様に廣い區域の溫度に涉つて起る變態を見出す方法としては決して適當な方法とは思はれない。

測定の結果は第二表及圖版第三に示す。

第  
二  
表

試料番號	成分(wt %)		顯微鏡		極大點		始又は終點	
	銅	亞鉛	組	組織	加熱	冷却	加熱	冷卻
12	59.36	40.64		$\alpha + \beta$	465	460	490	485
13	53.59	46.41		$\alpha + \beta$	465	460	490	480
14	51.11	48.89		$\beta$	467	465	500	490
15	46.98	53.02		$\beta + \gamma$	465	465	490	480
16	44.79	55.21		$\beta + \gamma$	465	465	500	480
17	40.41	59.59		$\gamma$	?	?	480 ?	480 ?

亞鉛三六乃至四七%を含む合金を溶解線以下迄冷却すると $\alpha$ 固液體は漸次 $\beta$ 固液體から遊離する。即ち、可逆反應、 $\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta$ は左から右に進み、加熱の際は右から左に進む。又、亞鉛四九乃至五五%を含む合金に於ては、可逆反應 $\beta \rightleftharpoons \beta + \gamma$ と生じ、同じく三〇乃至三六%を含む合金に於ては、可逆反應 $\alpha + \beta \rightleftharpoons \alpha$ を生ずる。此等の可逆反應を生ずる溫度、即ち溶解點は高溫度に於ける電氣抵抗を測定する事によつて求める事が出来る。

右の表によれば、變態は加熱と冷却の場合に殆んど一致する、而して熱發生の始まる溫度は電氣抵抗で測定した場合の變態の始まる溫度と殆んど一致する。然し熱吸收の終る點は

電氣抵抗の場合に比して約一〇度高い。此の相違の原因は熱の吸收の終つた時に試料の溫度は未だ正當の溫度に達しない、即ち、熱の傳播に相當の時を要するからである。尙又、圖版第三を見るに加熱の際の熱の吸收も冷却の際の發生も共に廣い範圍の溫度に涉つて徐々に進行する事が察せられる。要するに熱分析に現はれた $\gamma$ 組織の變態の性質は電氣抵抗で測定した結果とよく一致して居る。

圖版第三に於て、熱曲線の異常の大きさを觀察すると殆んど $\beta$ の量に比例して $\gamma$ 組織の成分为消滅する。此の事實は $\gamma$ も亦 $\beta$ と同様の變態をなすと云ふ意見と適合しない。然しこの變態に伴ふ熱量の變化は $\gamma$ の變態の場合に比し著しく小さいと考へれば敢て矛盾を生ぜぬ。

### 六、 $\beta$ 組織の溶解度曲線(Solubility lines.)

試験方法及裝置は $\gamma$ の變態を研究した場合と全く同一であつて、其の測定の結果は第三表及圖版第四に示す。

第三表

試料番號	成分(wt%)		溶解點	加熱 冷却	摘要
	銅	亜鉛			
34	66.80	33.20	857*	815*	$\alpha + \beta \rightleftharpoons \alpha$
35	64.93	35.07			
36	61.98	38.02	850*		
18	60.19	39.81	825	800	$\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta$
19	57.90	42.10	745	720	
50	54.30	45.70	605	585	
21	49.09	50.91	640	600	
22	48.10	51.90	710	690	
41	46.72	53.28		780*	$\beta \rightleftharpoons \beta + \gamma$
42	44.63	55.27		820*	

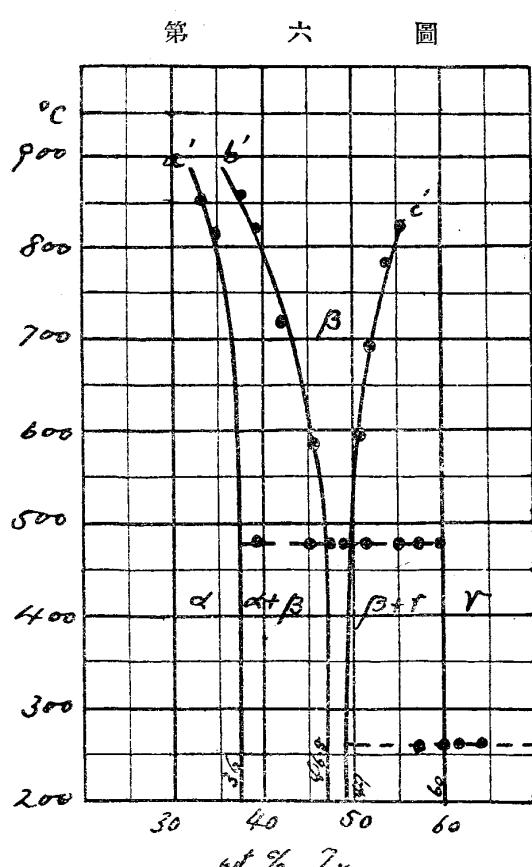
表中、\*印を附したものは次章に述ぶる實驗に由つて求めた數字である。(圖版第五及第六)

先づ  $\alpha$  及  $\beta$  よりなる合金を考ふるに、溫度が上昇して溶解線に接近するに従ひ、僅かな程度ではあるが抵抗の増加の度は漸次大きくなり、溶解線を超えると抵抗は殆んど直線的に増加する。抵抗の増加の度が漸次加はると云ふ事實は、溫度の上ると共に  $\beta$  の溶解線が左に傾いて居る事で説明される。即ち、溫度の上昇と共に  $\beta$  の量が増加する、而して  $\beta$  の比抵抗は高溫度に於て稍  $\alpha$  よりも大なる、従つて抵抗増加の程度は漸次増大するのである。

次に  $\beta$  及  $\gamma$  の合金に就て考へるに、溫度が上昇して溶解線に接近すると共に抵抗の増加する割合は著しく減少し、溶解線を超へると殆んど直線的に變化する。即ち、溶解線以下に

於ける抵抗溫度曲線は溫度軸に向つて彎曲して居る。此の事實は前の場合と同様に、溫度の上昇と共に  $\beta$  の溶解線が右に傾いて居る爲めに生ずるのである。何となれば、溫度の上昇と共に  $\gamma$  の量は減少する、然るに  $\gamma$  の抵抗は  $\beta$  の抵抗に比して殆んど二倍の大きさに達する、従つて抵抗増加の割合は著しく減ずるのである。

前記抵抗溫度曲線の曲折點を記録して、第六圖の溶解度曲線  $aa'$ 、 $bb'$ 、 $cc'$  が決定された。



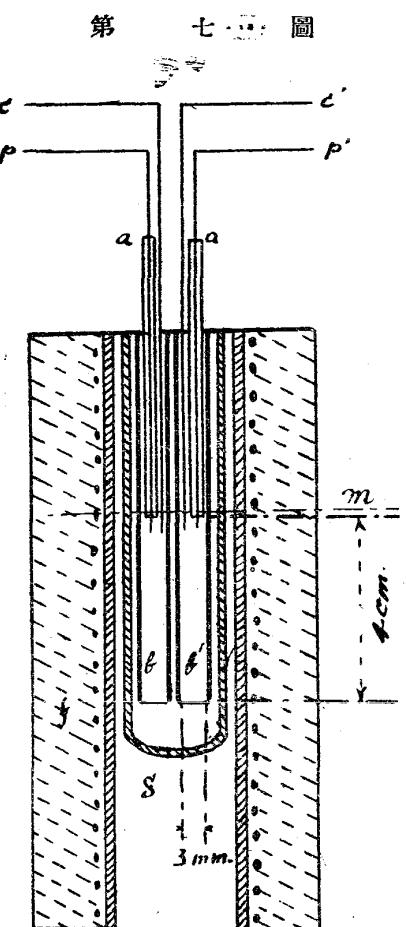
(Sci. Rep. 1921. 10, 57)

%まで及び得る事を示して居る (J. Inst. Metal. 1912, 1, 70)

### 七、銅、亞鉛合金の凝固溫度の區域

銅、亞鉛合金の成分と融解點との關係に就いては、ロバー、オーステンは先づ熱分析によりて液線の位置を決定し、次でシエフアード及ターフエルは其の不完全の點を補つた。第一圖はシエフアード及ターフエル兩氏の狀態圖を組合せたものである。然し此等諸氏の研究では未だ曲線の位置が十分に明瞭でない。ターフエル氏は熱分析に因つて初めて此の曲線の位置を求めたが、此の方法は固線の位置を見出すには不適當である。著者は電氣抵抗の測定に因つて新に液線固體の位置を決定した。

試験方法及裝置は、鐵鋼研究所に於て助教授今野清兵衛氏が鉛と錫及鉛と亞鉛の二元系合金の狀態圖の研究に用ひられた裝置と同様であるから、茲には極く簡単に説明を加へる



鐵線は亞鉛とは合金しないが銅には幾分溶解する。用ひた鐵線は徑○・五粍で融解せる合金に挿入した深さは約一粍、其の重量は約○・〇八瓦、試料の○・五%に過ぎない。而も實驗の後、針金は只表面を少しく冒されて居るに過ぎない所を見ると、凝固溫度に影響する程鐵の溶解する事はない。合金の溫度は白金及白金ロヂウム熱電對を以て測定する。

試験は、凝固點の上から下迄溫度の廣い範圍を加熱及冷却して抵抗對溫度の曲線を作つた。其測定の方法は全く固體の實驗の場合と同様で、一分間五度の速度で測定を行つた。斯くて求めた抵抗溫度の曲線の曲折點から凝固の繼續する溫度の區域を求めた。其の結果は第四表及圖版第五乃至第九に纏めてある。

第  
四  
表

試料 番號	成分(wt %)	鑄造狀 態の組	凝固の範圍 °C		他臨界點
			起始	終結	
29	100.0	0.00	Cu	1084	1084
30	90.20	9.80	α	1050	1035
					0
					15

31 84.10 17.90 " 1000 970 30

32 79.85 20.15 " 1030 995 35

33 75.21 24.79 " 970 940 30

34 66.80 33.20  $\alpha + \beta$  930 902 28  $857 \left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right. \leftrightarrow \alpha + \beta \leftrightarrow \alpha$

35 64.93 35.07 " 912 905 7 815  $\beta \leftrightarrow \alpha + \beta$

36 61.98 38.02 " 905 905 0 850  $\beta \leftrightarrow \alpha + \beta$

37 59.93 40.47 " 900 895 5

38 56.83 43.12  $\beta$  900 895 5

39 52.98 47.02 " 890 883 7

40 50.00 50.03 " 883 860 23

41 46.72 53.28  $\beta + \gamma$  880 850 30  $780 \left\{ \begin{array}{l} \beta \\ \gamma \end{array} \right. \leftrightarrow \beta + \gamma$

42 44.63 55.27 " 865 835 30 820  $\beta \leftrightarrow \beta + \gamma$

43 43.00 57.00 " 847 835 35 12

44 39.09 60.91  $\gamma$  835 835 0

45 37.50 62.50 " 825 800 25

46 36.08 63.92 " 820 790 30

47 35.19 64.81 " 815 760 55

48 33.20 66.80 " 810 715 95

49 29.55 70.45  $\gamma + \delta$  790 700 700 90

50 21.98 75.02  $\gamma + \epsilon$  750 660 702 90  $\left\{ \begin{array}{l} 560 \dots \delta \leftrightarrow \delta + \epsilon \\ 530 \dots \delta \leftrightarrow \delta + \epsilon \end{array} \right.$

51 23.05 76.95 " 740 622 700 118  $\left\{ \begin{array}{l} 570 \dots \delta \leftrightarrow \delta + \epsilon \\ 530 \dots \delta \leftrightarrow \delta + \epsilon \end{array} \right.$

52 17.90 82.10  $\epsilon$  680 570 585 110

53 12.01 88.00 " 600 425 585 175

54 9.52 92.18  $\epsilon + \eta$  540 425 425 115

55 0.00 100.00 Zn 419 419 0

す。

多くの場合には融體を冷却して凝固の繼續する間は電氣抵抗の急激に減少するを見る。爲めに凝固の開始及終了する溫度は極めて明瞭に知ることが出来る。

圖版第五の第二三乃至二七圖は  $\alpha$  組織の合金の曲線である。純銅は一定溫度で凝固し亞鉛の割合が増すに従ひ凝固溫度は漸次其の區域を増す。圖版第五の第一六乃至二一〇圖には、凝固の始點及終點の外に定溫固線がある、又、凝固の終點以下にある曲線の曲折點は  $\gamma$  が  $\alpha$  の中に溶解する溫度である。

圖版第六の第三一乃至三四圖は  $\beta$  組織の凝固溫度を示す。亞鉛四〇%附近の固線及液線は殆んど水平で其の溫度の差も極めて小である。然し亞鉛の増加と共に凝固點は下り、凝固の區域も漸次擴がつてくる。圖版第六の第三五圖には始點及終點の外に  $\gamma$  中に  $\gamma$  の溶解する點がある。圖版第七の第三六乃至三八圖は  $\gamma$  、  $\gamma$  の二組織よりなる合金の曲線で亞鉛の増加と共に、凝固の始點と終點とは次第に其の差を減する。第三七、三八圖は、始點終點の外に八三〇度に於て定溫固線に相當する點がある。第三六、三七の兩圖の固線以下に於ては溫度の降下と共に電氣抵抗は漸次增加して極大値に達し、後漸次減少する。今此の原因を考ふるに、 $\gamma$  及  $\beta$  間の溶解線は溫度の下ると共に左に傾いて居る、即ち漸次  $\gamma$  の量が増加する。然るに  $\gamma$  は  $\beta$  に比して其の比抵抗は頗る大きい。溫度の下降するに拘らず抵抗の増加する原因は實に茲にある。

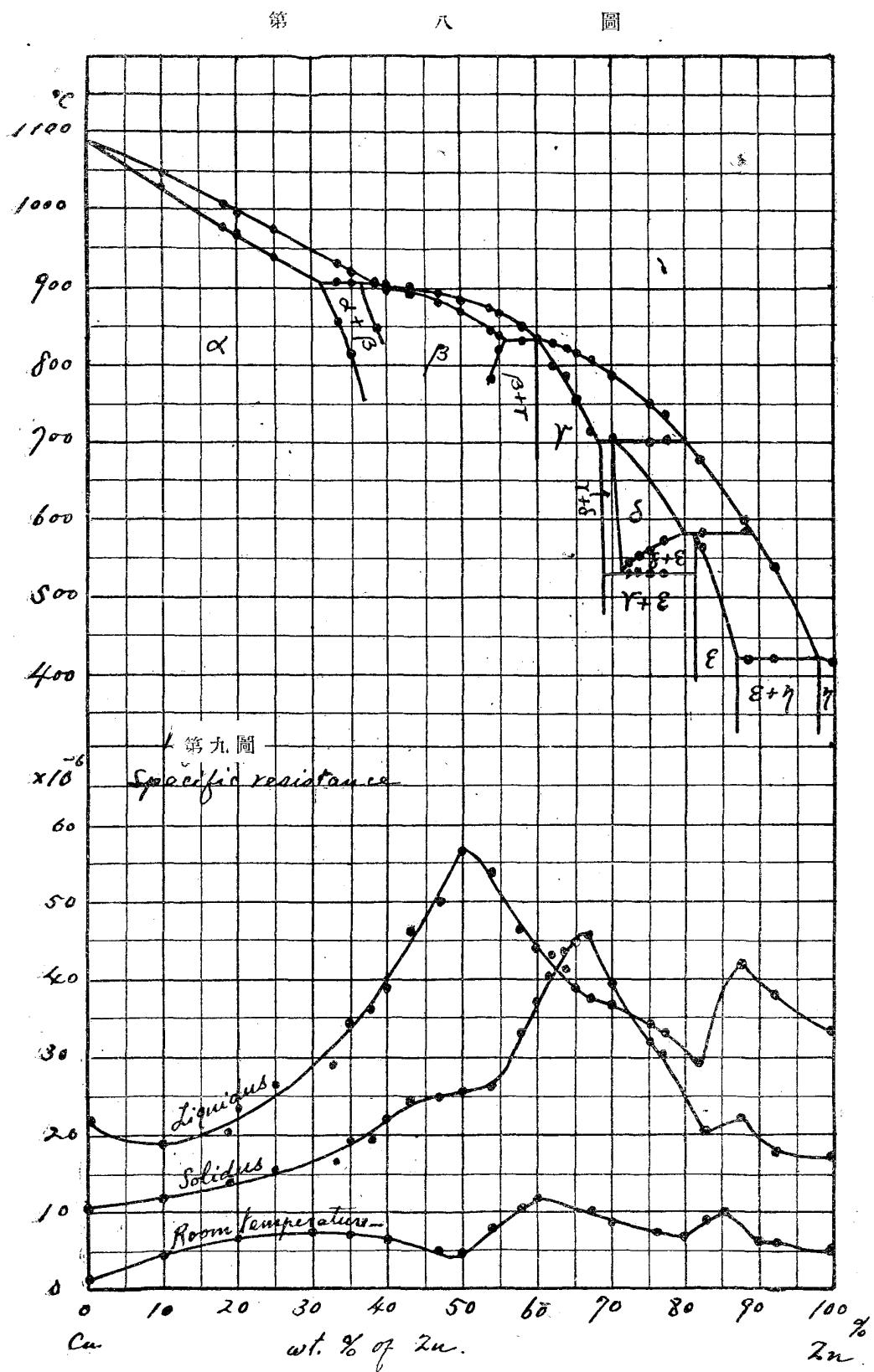
第九圖は凝固の始點、終點及常溫に於ける電氣抵抗と成分との關係を示し、第八圖は凝固點に近き部分の狀態圖を示す。

亞鉛六二乃至六七%を含む合金の曲線は圖版第七、第三九乃至四二圖に示した様に非常に複雑である。融解状態にある合金の抵抗は温度の下降と共に僅かに増加し、凝固點に達すると減少し始める。然し少しく減少したる後に再び増し始つ

て凝固の始めに減少する程度は少くなり、更に其の温度以下の増加の割合は著しく増大する。此の複雑な抵抗の変化を説明するに代表的の例として亞鉛六七%を含む合金を取る。(圖版第七、第四二圖)

極大點を過ぎて漸次下降する。亞鉛の割合が増加するに従つ

第九圖に示すが如く此の區域の成分に於ては、亞鉛の割合

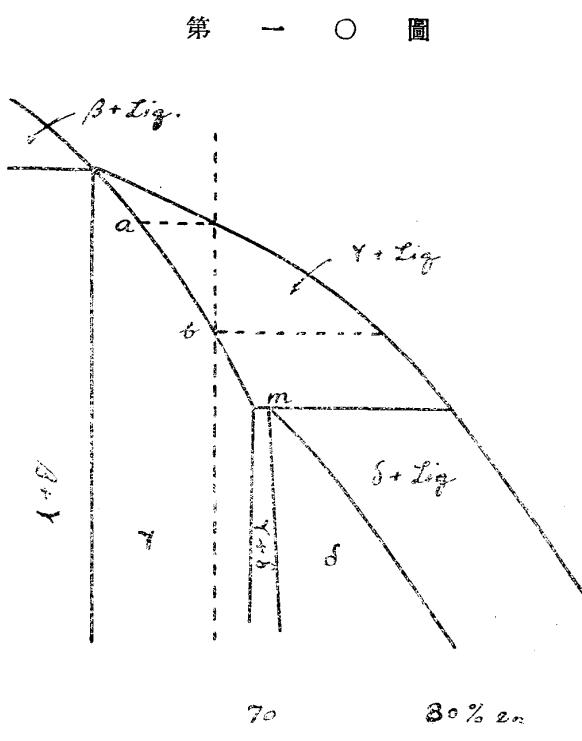


の増加するに従つて融解の始點に於ける液相の抵抗は減少し、其の終點に於ける固相の抵抗は著しく増加する。(勿論、此の曲線は等温に於ける比較ではないが液相の温度係数は頗る小さいから大體の議論にはかう考へてよい。)

亞鉛六七%を含む合金が凝固點に達して先づ分離する固體

じ抵抗は益々減少する。此の合金を冷却するとき、凝固が始まつて間もなく、抵抗が増加し始める原因は以上の説明によつて明瞭である。斯くの如く成分が變化して抵抗は増加するが一方に於ては、温度の低下によつて抵抗が減少する。此の二つの反対の作用あるが爲め、温度抵抗の曲線に極大點を生ずるのである。

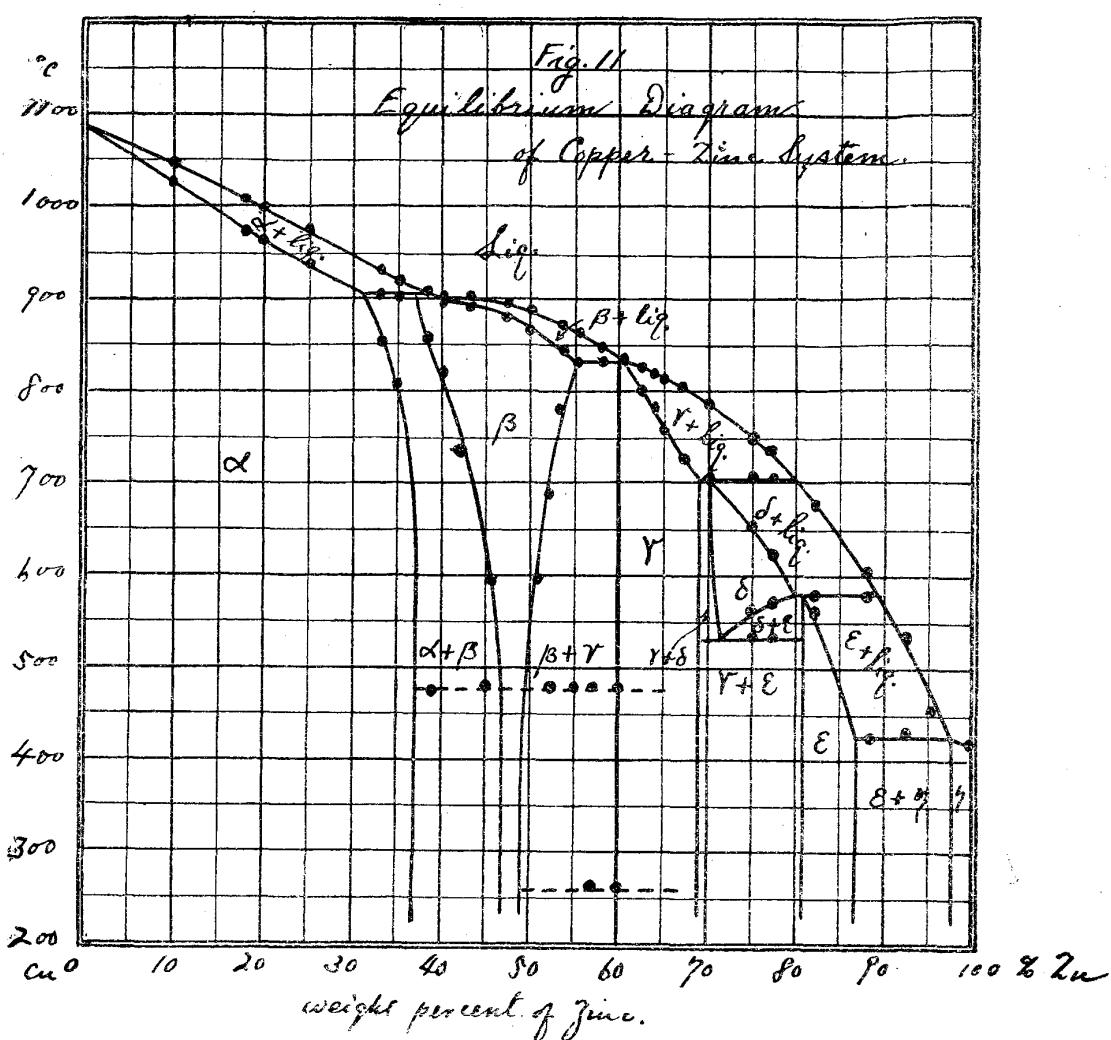
同様に亞鉛の更に少ない成分の合金にては、凝固點に於て抵抗の減少程度は増加し、更に低温にて抵抗の増加程度の減少することが説明せられる。何となれば、亞鉛の量の減少と共に最初分離する固體の成分が六〇%に接近するからである。蓋し此の濃度の亞鉛を含む合金は第九圖に示す様に固相の抵抗は液相に比して可成り小さい。



圖版第七、第四三圖は亞鉛七〇%を含む合金の曲線で、前同様温度の降下するに従ひ液相の抵抗は増加する。曲線LIPの部分は凝固を始めてより七〇〇度の定温固體に相當する點に至る迄の抵抗の増加で、此の區域に於ては固相の抵抗は、之と平衡状態にある液相に比して大きい。psの部分は定温凝固に伴ふ抵抗の減少で、引き續いて生ずる増加は第一〇圖mnに沿つて $\gamma$ の増加するによるのである。蓋し $\gamma$ は $\delta$ に比して大きな比抵抗を有するが故である。

濃度は第一〇圖のab線上に沿つて変化する。此の間に分離する固相の抵抗は、亞鉛の濃度と共に著しく増加し、液相よりも遙かに大きい。一方液相は量の減ると共に亞鉛の濃度も變定温固線の温度、凝固の終點、溶解點及擬共晶點に相當する、

第一圖



以上前章に求めた温度及抵抗曲線を詳細に吟味する時は、凝固の始點、定温固線、凝固の終點、溶解點及擬共晶點等の諸點は正確に決定される。次の狀態圖は斯くして求めた數字より作圖したものである。三七乃至六三%の亞鉛を含む合金の四八〇度に於ける變態は相の變化ではないから、他の相の變化を示す諸線と區別する爲めに點線を以て表したのである。(第一一圖)

### 八、結論

一、銅、亞鉛合金の狀態圖に就いて、主として電氣抵抗によつて研究した。結果は大體に於てシエフード及びターフェル氏の狀態圖(第一圖)に一致して居る。

二、從來論議の中心をなしたβ組織の變態に就いては、擬共晶的變化及び同質異態の變化と認むべき結果を得なかつた。而して電氣抵抗及びX線試験の結果は全然新しき結論に導いた、即ち四八

圖に示すが如き四五〇度に於ける擬共晶變化は認められない。圖版第八、第四六及四七圖は、L、P、Sの三點を有し、圖版第九、第四八圖はL及Sの二點を有する。圖版第九、第四九圖は亞鉛の曲線であるから勿論一定溫度で凝固する。

○度に於ける變態は、低溫度から四八〇度迄連續する變化で、所謂臨界點は冷却に際する變化の始點を示し、又加熱に際する其の終點を示す。此の變態の性質は鐵に於けるA<sub>1</sub>變態と同種の性質を有するものである。

三、γ組織も亦、四八〇度に臨界點を有し、他に二六〇度にも臨界點を有する。是等は皆γ組織の變態と同種のものである。

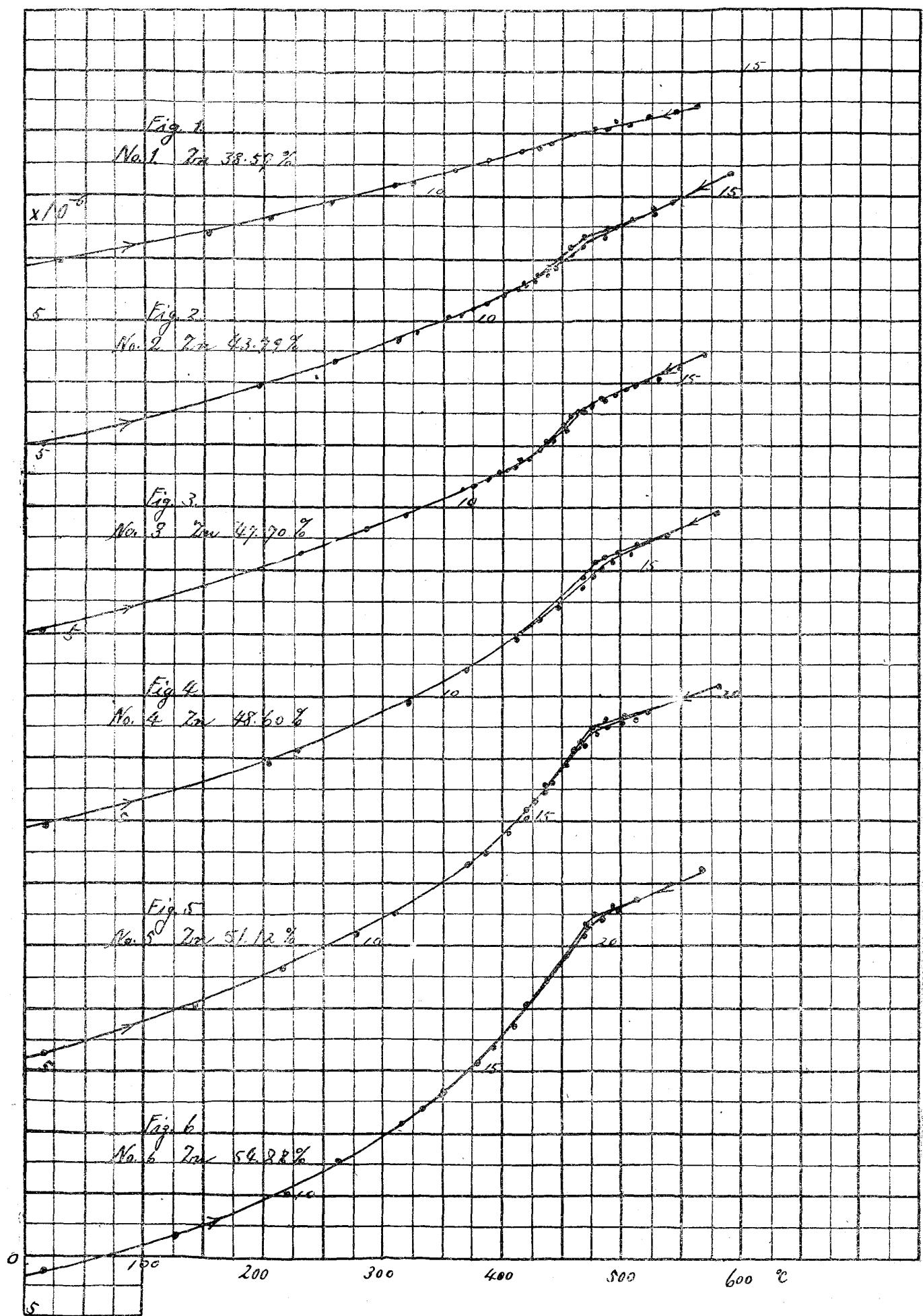
四、α、β及γを有する合金の高溫度に於ける溶解線を決定した。

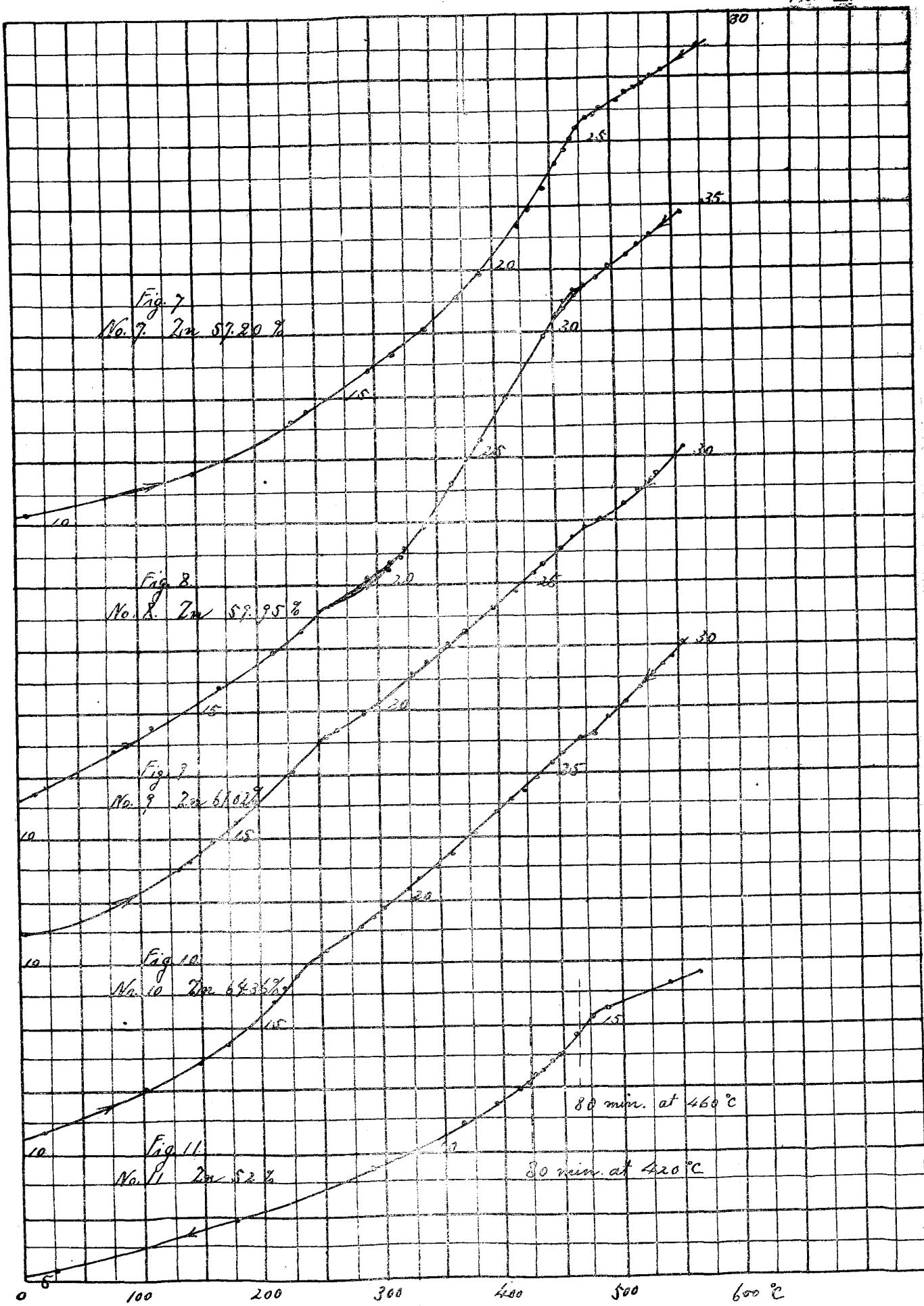
五、電氣抵抗の測定によりて液線及固線を決定した。β組織に於ては熱分析の結果に比して凝固の區域狭く、特に四六プラスの成分に於ては殆んど一定溫度で凝固する。

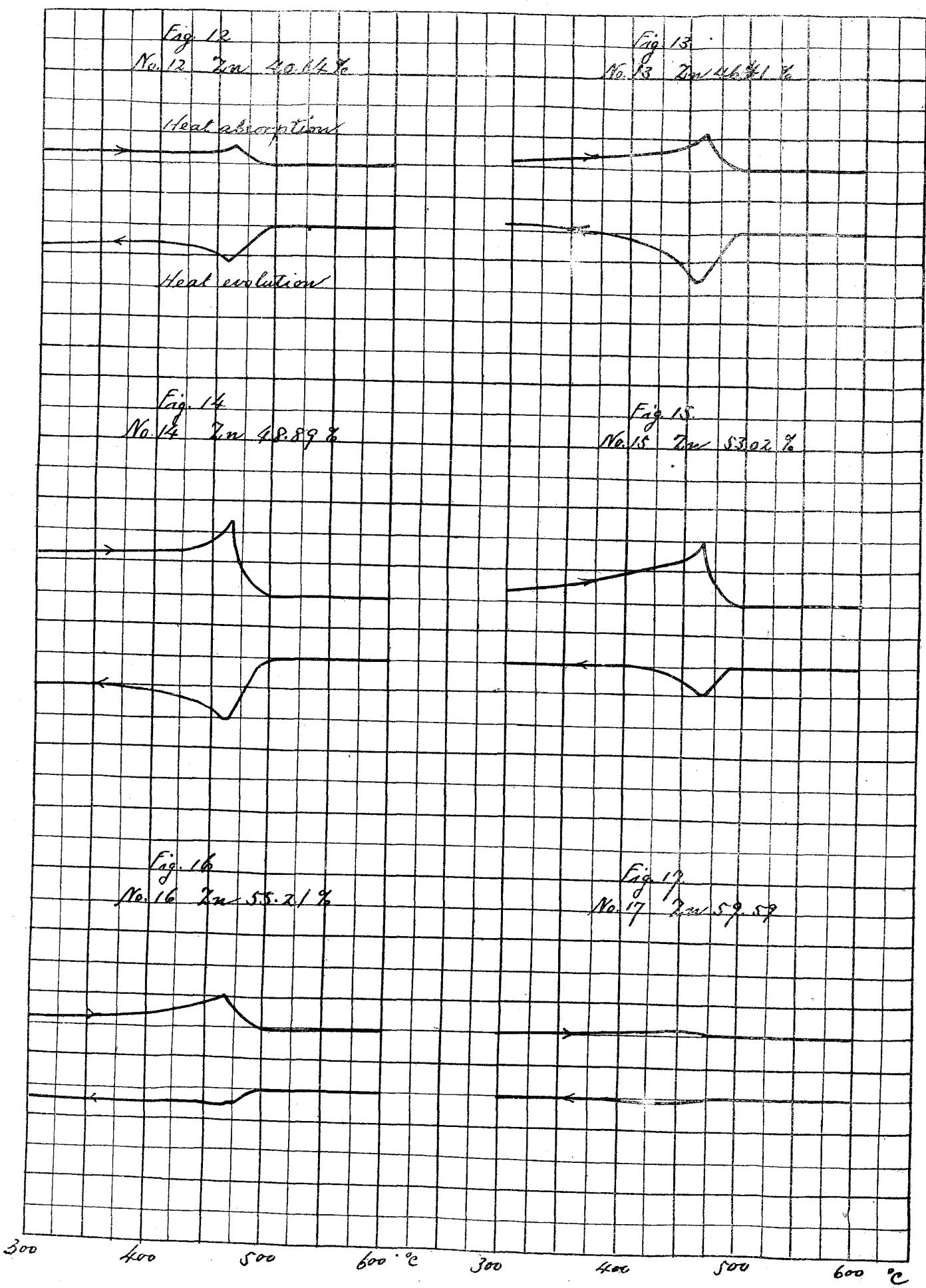
六、常溫、凝固の終點及始點に於ける抵抗と成分の關係を示す曲線を求めた。

七、δの擬共晶溫度を五三〇度に定めた。

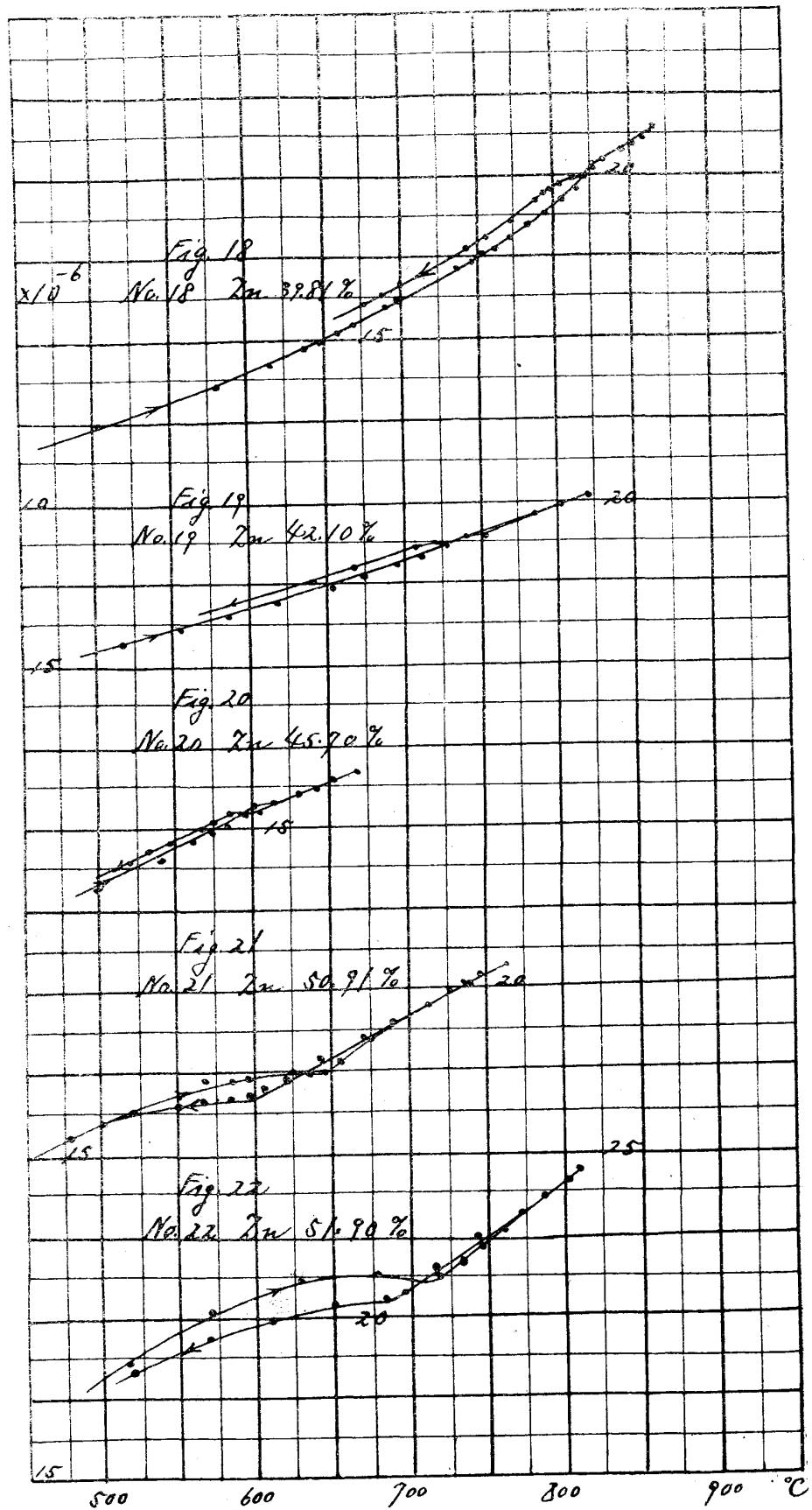
終りに臨み著者は此の研究に就て終始、懇篤に御指導下さつた、本多光太郎先生に謹んで御禮を申し述べます。尙ほ、助教授山田光雄氏はX線の寫眞を撮つて下され、又新井時寛氏は多くの熱分析曲線を取つて下された事に對して厚く感謝する次第であります。(完)



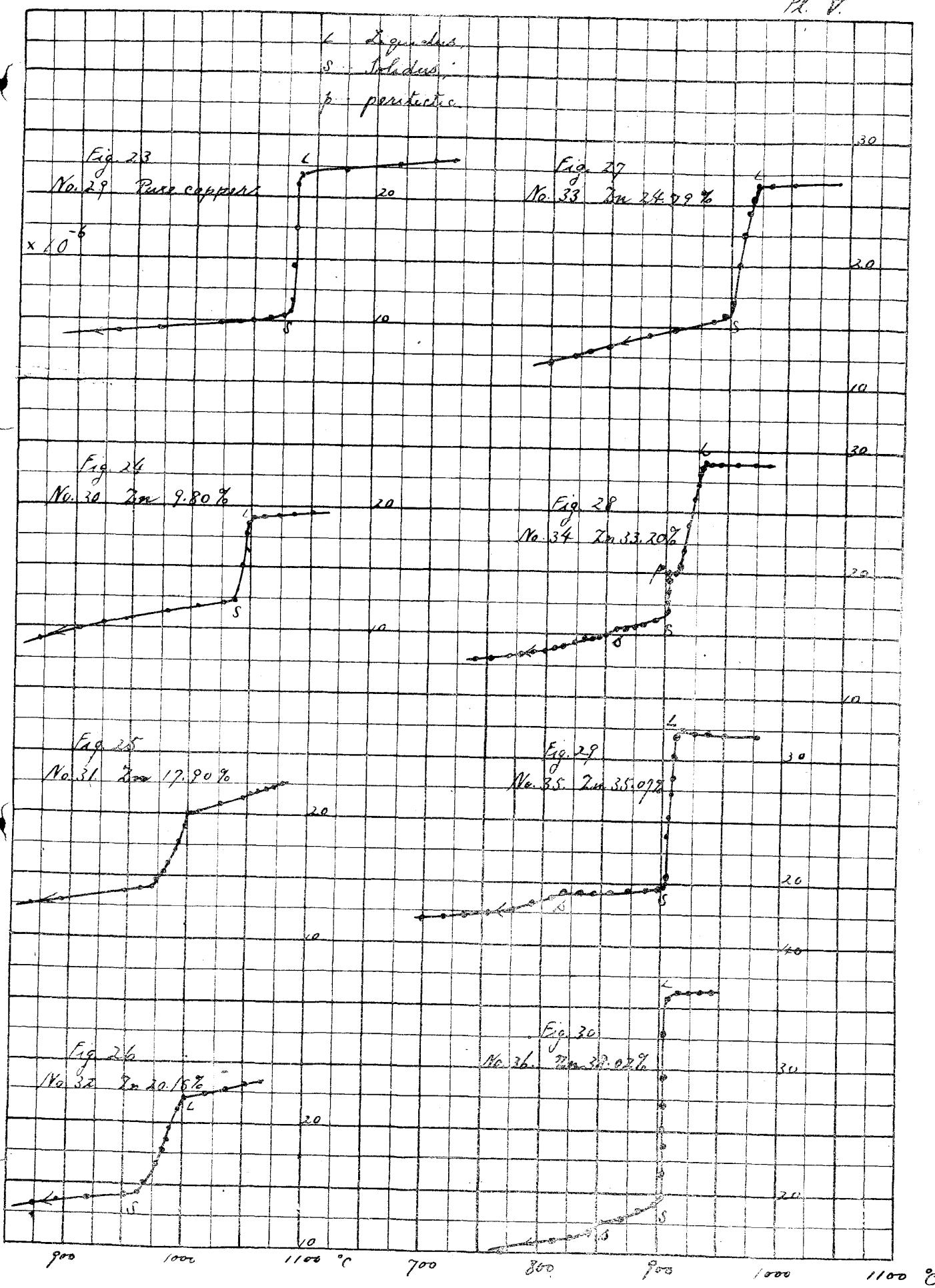


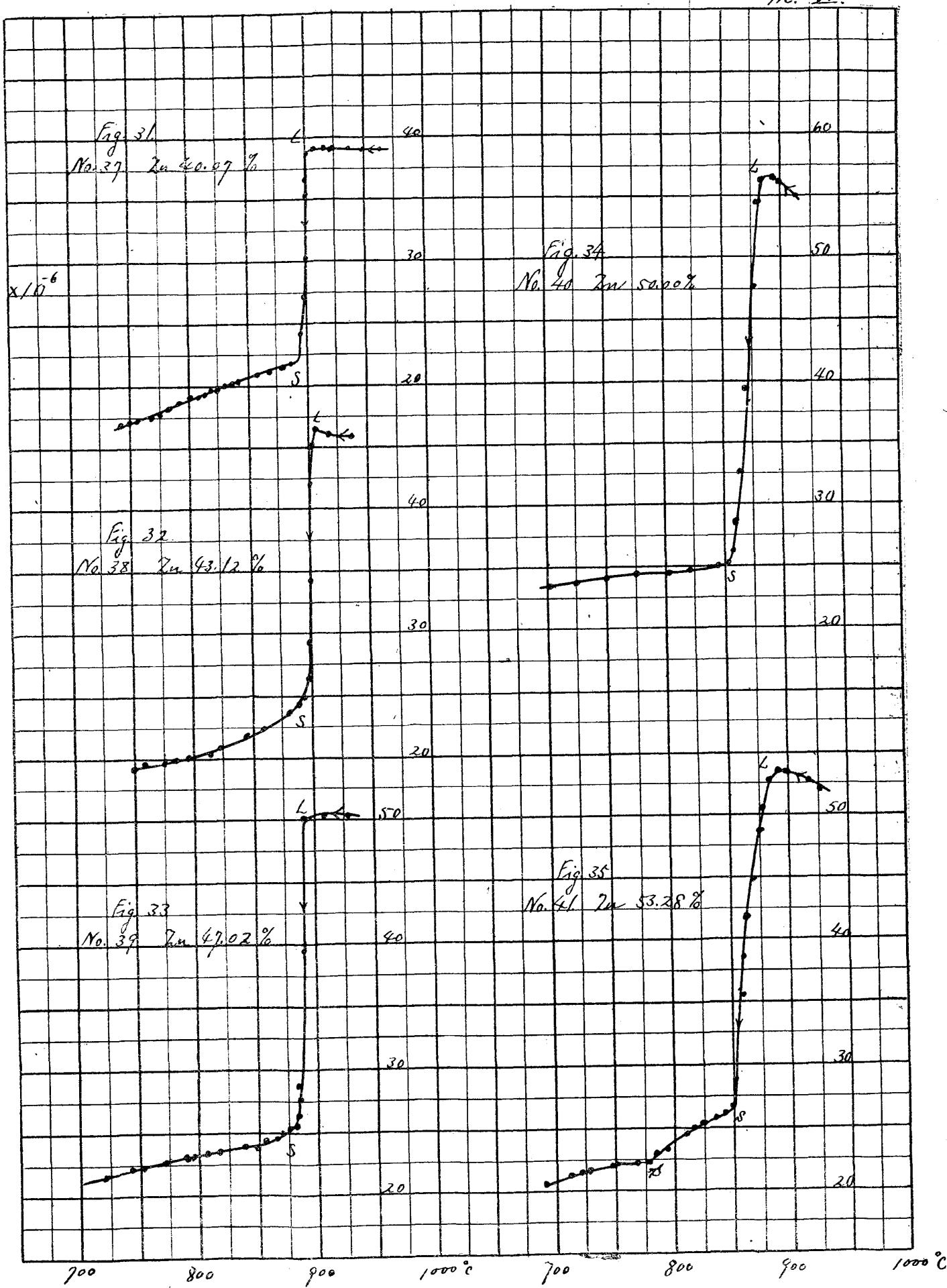


Pl. IV

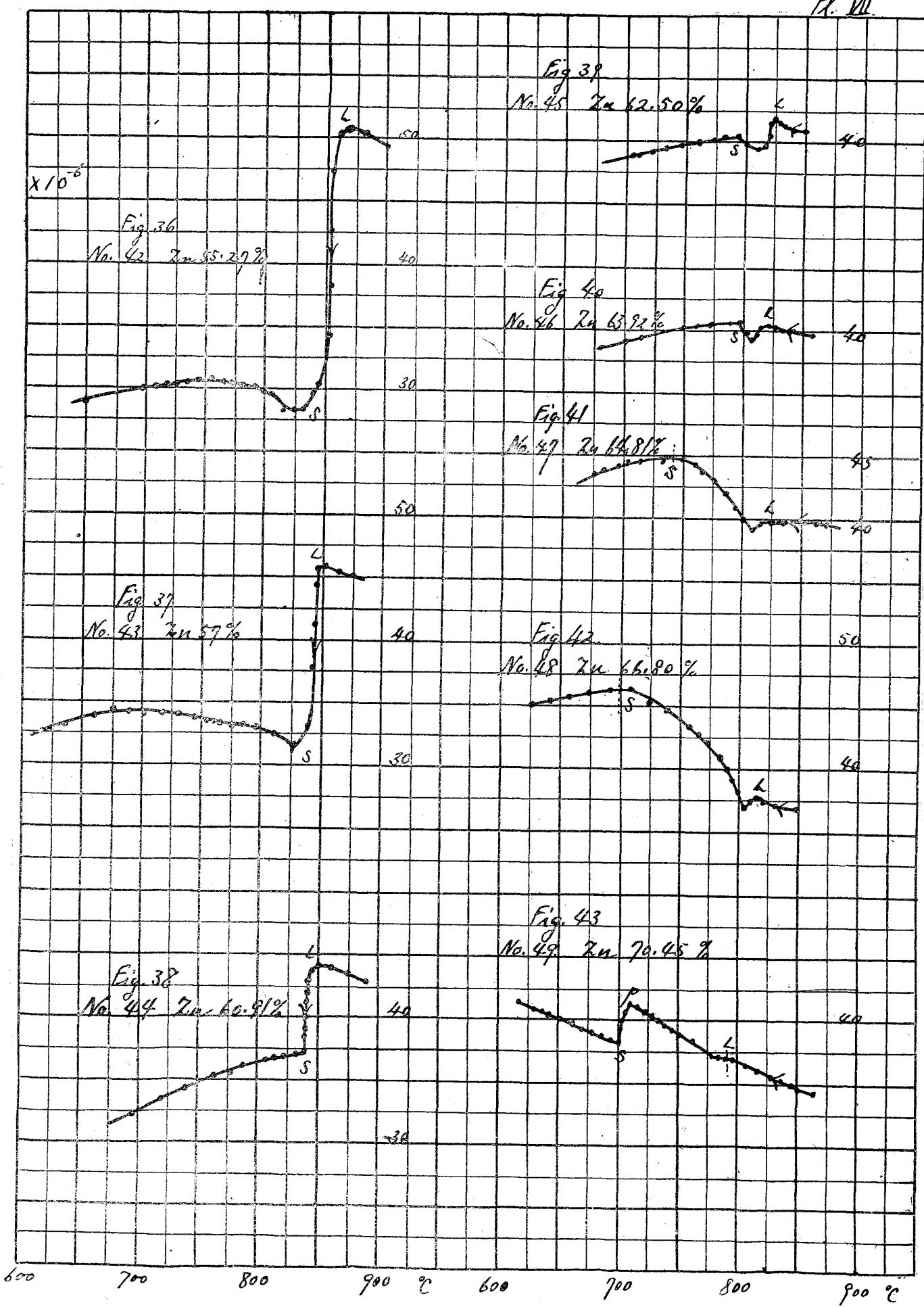


Pl. V.

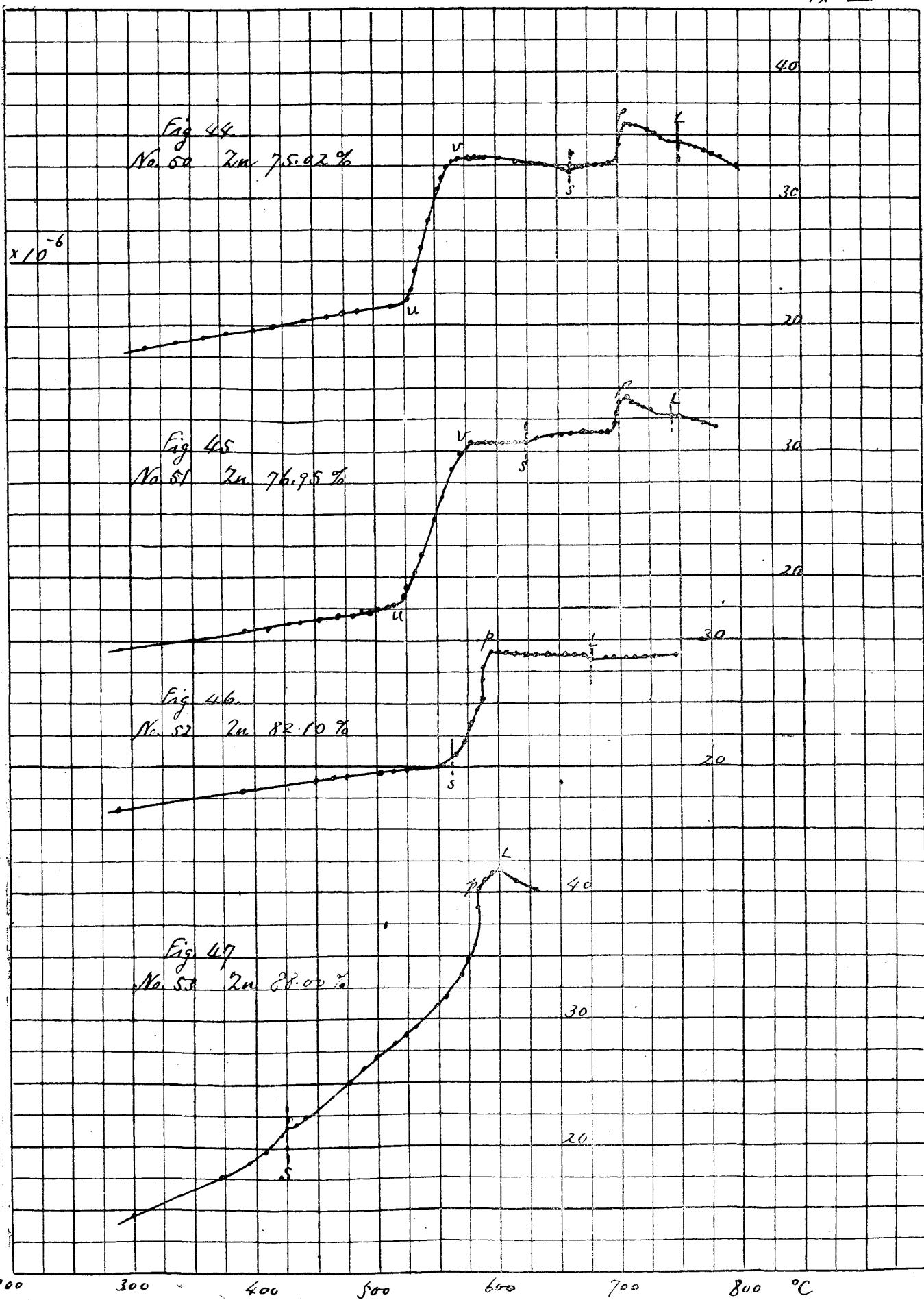




Pl. VII



Pl. VII



Pl. IX.

