

航空研究所彙報

第七十八號

昭和六年二月

デュラルミンの時効硬化と其機構に就て

所員 本多光太郎

小久保定次郎

Kôtarô Honda and Sadajirô Kokubo: On the Age-Hardening Mechanism of Duralumin. With a view to clarify the mechanism of age-hardening of duralumin, the following physical properties of alloys containing copper or magnesium silicide have been examined under various conditions of heat-treatments: Density, electrical resistance and hardness. Dilatation and thermal change, during a slow heating of quenched specimens were also observed. Some experiments were made on quenched duralumin. The observed facts in these experiments do not agree with the conclusions obtained from the precipitation theory by Merica and others.

A solid solution theory which is a modified form of Dr. S. Konno's is proposed, by which all observed facts regarding the age-hardening of aluminium-copper and aluminium-magnesium silicide alloys were satisfactorily elucidated, and also the age-hardening in the case of quenched duralumin has been explained as a combined effect of CuAl_2 and Mg_2Si dissolved in solid aluminium.

§ 1. 緒 言

本研究の目的は軽合金デュラルミンの焼入後の時効硬化の原因及び其機構を探究するに在る。此合金は1909年に Willm⁽¹⁾ の発見せるもので普通次の如き複雑なる組成を有する。

<i>Cu</i>	3.5~4.5 %
<i>Mg</i>	0.4~0.8 %
<i>Mn</i>	0.4~1.0 %
<i>Si</i>	0.2~0.8 %
<i>Fe</i>	0.3~1.3 %
<i>Al</i>	残 餘

(1) A. Willm, Metallurgie, 8 (1911), 225.

之等諸要素の中、鐵は工業用アルミニウム材料中に不純物として始めから存在せるものであつて、アルミニウムに對して殆んど溶解しない、⁽¹⁾ 従てデュラルミンの時効硬化には與らないのみならず、却つて熱處理の効果を多少減殺する。⁽²⁾ 滿庵は鑄物の結晶粒を小ならしむると同時に、焼入前の加熱に於ける結晶粒の成長を妨げる作用をなし、合金の強さを増す。⁽³⁾ 従て、少量の滿庵を添加すればデュラルミンの機械的性質を若干良くし、且つ、時効硬化には悪影響を及ぼさない云ふことになつてをる。⁽⁴⁾ 而して、主としてデュラルミンの時効硬化に與るものはマグネシウム(或は Mg_2Si) 及び銅(或は $CuAl_2$) であることは學者の一致して認むる處である。普通のデュラルミンを 500° 以上の温度で適當な時間加熱すれば、添加せる銅及びマグネシウムはアルミニウム内に溶解して固溶體を作り、此状態より急冷すれば過飽和固溶體として常温迄持來たされる。⁽⁵⁾ 此過飽和固溶體は、常温又は稍々高き温度に於て、時間と共に變化し、従て合金の諸性質にも亦變化を生ずる。之即 時効現象であつて、本研究の目的である。

此時効問題は單に工業的方面のみならず學術的にも亦興味深い問題であつて、爾來幾多の學者によつて研究せられ、種々の假説が提出せられてをる。即ち、焼入に因て生じたる過飽和の固溶體より溶解物質が微細なる粒子として析出して時効硬化の原因をなすことを考ふる所謂微粒子析出説、上記の過飽和固溶體内に於ける或物理的或は化學的變化に因るものとする説、此固溶體の變態に因つて硬化を生ずるものとする説等がある。之等諸説の中、最後の固溶體變態説はアルミニウムの變態を豫想したもので、Leon Guillet, Jean Durand, Jean Galibourg⁽⁶⁾ 等の提唱せるものである。彼等は示差熱分析、熱膨脹測定等に依てアルミニウムの變態を確めむとしたが、何れも成功しなかつた。其後多くの學者の研究の結果は概ね、アルミニウムは融解點以下に於ては變態點を有しないといふに一致してをる。⁽⁷⁾ 従て、アルミニウム合金の時効現象をその變態に歸せんとする

- (1) A. G. C. Gwyer, Zeits. anorg. Chem., 57 (1908), 113; Chem. Zentralb., 79 (1) (1908), 1033; N. Kurnakow, A. Grigoriero, Journ. Russ. Physico. Chem. Soc., 59 (1918), 270; Journ. Inst. Met., 29 (1918), 666; Zeits. anorg. Chem., 125 (1922), 207; Journ. Soc. Chem. Ind., 42 (1923), 146 A; M. G. Corson, Aluminium and its Alloys, (1926), 48.
- (2) E. H. Dix, Am. Soc. Test. Matls., 25 (2) (1925), 120; Chem. Abst., 19 (1925), 2803; Journ. Inst. Met., 35 (1926), 538.
- (3) R. S. Archer and Z. Jeffries, Trans. Am. Inst. Min. & Met. Engrs., 71 (1925), 828; G. M. Corson, Am. Inst. Min. & Met. Engrs., pamphlet No. 1655-C-E; Journ. Inst. Met., 37 (1927), 452.
- (4) E. H. Dix & W. D. Keith, Am. Inst. Min. & Met. Engrs., 73 (1927); 金屬の研究, 4 (1927), 拔萃 444.
- (5) M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 29 (1923), 507; Tec. Rep. Adv. Com. Aero., 2 (1922), 450.
- (6) L. Guillet, J. Durand et J. Galibourg, Compt. Rend., 169 (1919), 508.
- (7) 本多, 五十嵐, 金屬の研究, 2 (1925), 306; W. Guertler u. L. Anastasiadis, Zeits. Phys. Chem., 132 (1928), 149; M. Haas, Zeits. Metallk., 19 (1927), 404; A. Müller, Zeits. Metallk., 19 (1927), 414; A. Schulze, Zeits. Phys., 49 (1928), 146; Bericht, Zeits. Metallk., 20 (1928), 262; A. J. Alichanow, Zeits. Metallk., 21 (1929), 127.

説は最早過去に屬するものご考へて差支無い。

微粒子析出説の最初の主唱者は米國の Merica, Waltenberg, scott⁽¹⁾ 等である。當時彼等はデュラルミンの時効硬化を、化合物 $CuAl_2$ のアルミニウムに對する溶解度の温度による相違に基づくとし、高温に於てアルミニウム内に溶解せる $CuAl_2$ が焼入によつて過飽和固溶體となり、この過剰の $CuAl_2$ は時効中に超顯微鏡的の微粒子となりて析出せられてデュラルミンの硬化を生ずる。また、この析出せる微粒子は常温時効に於ても徐々に凝集して、其大きさが或値に達する迄硬度を増し、其後は却つて硬度を減ずるものごした。即ち、時効硬化は母體より析出せる微粒子ご、之が凝集して其大きさを増すことによるものごした。而して、デュラルミンの他の添加要素マグネシウムは、アルミニウム内に不純物ごして存在する硅素ご化合して Mg_2Si を作り合金の硬度を増すも、時効硬化には與らないご考へた。此説に於ては、析出せる $CuAl_2$ の粒の大きさが或一定の大きさに達したごき合金は最大硬度に達するものご考へたが、合金の硬度が單に粒子の分散によりて増加するものごすれば、分散度が大なれば大なる程（固溶體に至る迄）硬度が大であるべき筈である。Jeffries⁽²⁾ は此矛盾を免れんごしてか次の如き假定を設けてデュラルミンの時効硬化を説明した。即ち、アルミニウムの結晶より析出せる $CuAl_2$ 分子ご母體ごの間には殆んど粘着力 (adhesion) が無く、 $CuAl_2$ 粒子が或一定の大きさに達したごきに最大の粘着力が生ずるご假定し、又アルミニウム内に介在せる過剰の $CuAl_2$ 分子は寧ろ母體の凝集力 (cohesion) の欠陥ごなるごした。斯様に假定すれば、過剰の $CuAl_2$ が析出して或一定の平均の大きさに達したごきに、凝集力及び粘着力が最大ごなり、従て合金の硬度は最大値に達するごころなるも、 $CuAl_2$ 粒子が或一定の大きさに達するごきに最大粘着力を生ずる所以を説明してゐないから分散説に關する矛盾を説明したごは云はれない。其後同氏は Archer⁽³⁾ ご共に更に此方面の研究を續け、1921 年に次に記す如き微粒子ごり干渉説 (slip-interference theory) を提出した。即ち、金屬の變形はそれを構成する結晶粒の或結晶面に沿ふて起るごりに依て生じ、結晶方向の異なる結晶粒が互に相接してをる場合には、各結晶は互に干渉してごりに對する抵抗を増加する。従て、多結晶試片の硬度は大であるご云ふ Tammann 及び Heyn の説を一層擴張して、若しごり面間に他の相が原子的或は膠質的の粒子ごして分散してをれば、それが恰かも “key stone” の作用をなして、其面に沿ふて生ずるごりを妨害するご考へた。而して、一般にはこの “keying material” の分散度の大なる程、従て粒子の小なる程、ごり干渉の度は大であるべきである。但し、デュラルミンの場合に於ける實驗的事實を説明するためには、その硬化に與る處の $CuAl_2$ 粒子が或一定の大きさ (即ち膠質的な分子の集團) のごきに “keying

(1) P. D. Merica, R. G. Waltenberg & H. Scott, Sci. Rep. Bureau of Standards, No. 347 (1919); Amer. Inst. Met. Eng., (1919), 913; P. D. Merica, Chem. & Met. Eng., 26 (1922), 881.

(2) Z. Jeffries, Journ. Inst. M.t., 22 (1919), 329.

(3) Z. Jeffries & R. S. Archer, Chem. & Met. Eng., 24 (1921), 1057.

material” としての効果が最大であつて、粒子が之よりも小なるも亦大なるも “keying material” としての効果は反て減少するをきた。Merica⁽¹⁾ はこの文字通りの意味の “keying action” に據る説明の正當でないことを指摘して、迂り干渉の原因を母體結晶面間に生じた母體と著しく性質の異なる相の薄層、即ち分子の集團の大なる凝集力に歸する方がより合理的であると論じてをるが、之は一種の非結晶質説 (amorphous theory) に據らむとするもので、硬化現象の説明をしては最早黄昏に向ふの感がある。

英の Hanson 及び Gayler 等は Rosenhain の指導の下に、National Physical Laboratory に於て、諸種のアルミニウム合金に就て秩序的の研究をなし、1920~1923 年に涉り其結果を發表してをる。⁽²⁾ 彼等は時効硬化の説明としては Jeffries の所説を肯定してをるが、デュラルミンの時効硬化の著しき所以は Mg_2Si の存在によりてアルミニウムに對する $CuAl_2$ の溶解度が減少する爲であるとして、 Mg_2Si の存在を重要視する點に於て米國の學者等の説と異なつてをる。

微粒子析出説に賛同する者に尙獨の Sander, Guertler, Meissner,⁽³⁾ 佛の Portevin, LeChatelier⁽⁴⁾ 及び田邊氏⁽⁵⁾ 等がある。由來析出説はデュラルミンの時効中に起る機械的性質の變化の研究から生れたもので、比較的簡明に機械的性質の變化を説明し得るため遍く人口に膾炙したのであるが、デュラルミンの時効中に起る物理的性質變化は微粒子析出説に據りては説明し難い點がある。

今野博士⁽⁶⁾ は 1918~1921 年に涉りて輕合金デュラルミンに就て研究し、焼入後の時効硬化を恰も鋼の焼入硬化の場合の如く變化の中間物の性質に歸した。其後本論の著者の一人(本多)は多少此説を變更して時効硬化は過飽和固溶體内に生ずる或物理的變化に歸した。即ち、固溶體内に於ては、マグネシウム及び硅素は原子としてアルミニウムの空間格子内の安定なる位置に分布せられてをる。従て、之が冷却の際化合物として分離するためには、マグネシウム及び硅素の原子は、先づ Mg_2Si として分離するに都合のよい不安定なる他の位置をとり、次に Mg_2Si として分離する。今、分離せる Mg_2Si とアルミニウムとの混合状態を α 、之が溶けたる安定なる固溶體を γ 、マグネシウム及び硅素原子が位置を變化せる後の不安定なる固溶體を β と名づける。高温に於て安定なる γ 状態に在るデュラルミンを室温迄急冷すれば、一部は不安定なる γ として残り、一部は β となる。而して、常温に於ては、 $\beta \rightarrow \alpha$ の變化は合金の大なる粘性の爲めに進行し得ないが、 $\gamma \rightarrow \beta$ の變化は常温に於ても徐々に進行する。デュラルミンの常温時効硬化は此 $\gamma \rightarrow \beta$ の變化、換言すれば固溶體

(1) P. D. Merica, Chem. Met. Eng., 26 (1922), 881.

(2) D. Hanson & Marie L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 24 (1920), 201; 26 (1921), 321; 27 (1922), 267; M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 28 (1922), 213; 29 (1923), 507; 30 (1923), 139.

(3) K. L. Meissner, Zeits. Metallk., 17 (1925), 77.

(4) A. Portevin et F. LeChatelier, Rev. Metal., 21 (1924), 233.

(5) 田邊, 鐵と鋼, 11 (1925), 437.

(6) 今野, 金屬の研究, 2 (1925), 13; 理科報告, 11 (1922), 269.

より化合物 Mg_2Si の析出する前の物理的變化に基くものである。また、高温に於ては $\beta \rightarrow \alpha$ の變化も進行し、化合物 Mg_2Si は固溶體 β より析出して硬度の減少を生ずる。従て、 100° 附近の時効に於ては、始めは硬度を増し後却つて減少するのであるを考へた。

杉浦博士⁽¹⁾も亦“デュラルミン及び類似合金の時効或は焼戻による硬度の理論的考查”に於て、焼入せられたる合金は時効中に、

- (1) 固溶體中に起る處の一種の變化、
- (2) 焼入によりて過飽和せしめられたる固溶體より化合物の分離、

の二つの變化の一又は両者が同時に起るものも考へ、之を第一及び第二變化と稱し、アルミニウム—銅合金及びデュラルミンの焼入後の時効硬化は、主として第一變化に因るものもなし、諸種の實驗によりて析出説の不合理を指摘してをられる。Karnop 及び Sachs⁽²⁾等も亦アルミニウム—銅合金單結晶の時効現象の研究に於て、此合金の時効硬化は、固溶體より $Cu Al_2$ を析出する前の或牽制せられたる状態 (Zwangszustand) への變化に因るを論じてをるが、之等は今野氏及び著者の一人の説も類似してをる。また、獨の Fraenkel, Seng, Lenz, Scheuer⁽³⁾等は、デュラルミンの時効中に起る電氣抵抗の變化が、恰かも之を増加せしむる作用も之を減少せしむる作用もこの合成結果の如く見られる所より、デュラルミンの常温及び 100° 以上に於ける時効硬化を、固溶體內に於ける一種の化學的變化も、固溶體より化合物の析出もこの合成効果に歸した。即ち、焼入直後は固溶體であるが、各元素は甚だ化合力強く、従て、常温に於ても化合して $Cu Al_2$ となりて安定なる固溶體をなす。常温時効中に於ける電氣抵抗及び硬度の増加は此作用に因るもので、高温時効に於ける電氣抵抗の減少及び硬度増加の一部は Merica 等の説く如く、化合物の分離分散に因るものも考へた。

上記の諸説を總合するに、合金が焼入硬化及び時効硬化を呈するためには、添加物の溶解度が温度の昇るに従ひて急に増加し、従て、高温より急冷するも溶解物質の析出が全部又は一部阻止せられることが必要條件であるが、焼入硬化及び時効硬化が、果して固溶體より微粒子の析出及び其凝集の爲であるか或は微粒子が析出する前の物理的或は化學的變化の爲であるかが議論の分る所である。従て、此問題は固溶體より溶解物質の析出する機構及び之も合金の諸性質との關係を探究して解決すべきである。

本研究は此見解の下に着手したのであるが、デュラルミンの組成は前記の如く複雑して時効硬化の原因及び其機構を探究する目的の材料としては不適當である。依て先づ、デュラルミンの時効

(1) 杉浦, [デュラルミンの研究並に單一固溶體合金の健率及低温度軟過による硬化効果に就て]. (1925), 59.

(2) R. Karnop u. G. Sachs, Zeits. Phys., 49 (1928), 480.

(3) W. Fraenkel, R. Seng u. R. Lenz, Zeits. Metallk., 12 (1920), 225 u. 427; W. Fraenkel u. E. Scheuer, Zeits. Metallk., 14 (1922), 49 u. 111; Testing, 1 (1924), 33; W. Fraenkel, Zeits. Metallk., 18 (1926), 189; W. Fraenkel u. A. L. Marx, Zeits. Metallk., 21 (1929), 2.

硬化に最も重要な役割をなす要素の銅及び Mg_2Si を別々にアルミニウムに加へたる $Al-Cu$ 及び $Al-Mg_2Si$ 二元合金に就て精密なる實驗を行ひ、各合金の時効硬化の原因及び其機構を採研し、然る後にデュラルミンに就てなしたる實驗結果を考察して、此合金の時効硬化現象を説明するここにした。

§ 2. アルミニウム—銅合金

アルミニウム—銅系合金は鑄物用合金として最も重要な地位を占め、澤山の實用合金が製出せられてをる。No. 12 合金⁽¹⁾ (8% Cu , 92% Al) は其代表的なものであるが、尙此外に Lynite No. 122 (9.25~10.75% Cu , 他要素 2% 以下, 殘餘 Al ; piston 用及び高温用鑄物) 及び Lynite No. 109 (11.5~13.5% Cu , 他要素 0.7% 以下, 殘餘 Al ; pressure casting 用) 等が有る。⁽²⁾ また、1~6% Cu 合金は容易に壓延され、4% Cu 合金は板材として多く用ひられる。⁽³⁾ “25 S” 合金 (4% Cu 及び少量の Mn 及び Si を含む) も其一例である。如斯此系合金は廣い範圍に涉つて實用に供されてをる。加之、此系合金は熱處理に依て一層其性質を改良し得られる。⁽⁴⁾ 従て、既に澤山の研究が發表せられてをるが、其多くは工業的の利用を目的として行つたものである。依て著者等は前述の目的の下に、此系合金に就て更に統系的實驗を繰返して行ふここにした。

實驗材料としては工業用純アルミニウムに重量 12% 以下の銅を添加せる 7 種の合金を用ひ、焼入後の種々の熱處理による合金の比重、電氣抵抗及び硬度の變化並に熱の出入を精密に測定した。

I. 比重の測定

(H) 試料及び測定の方法

試料の製作順序は次の通りである。No. 4 の黒鉛坩堝を用ひ、クリプトル電氣爐で約 1 匁のアルミニウムを熔かし、之に豫め作つてをいた 50% Al , 50% Cu の母合金を適當量だけ添加し、炭素棒で充分によく攪拌して後、内徑 2 吋、肉の厚さ 0.5 吋の圓壩形鐵鑄型に鑄込んだ。熔融温度及び鑄込温度は出来るだけ低くした。

- (1) R. J. Anderson, Chem. Met. Eng., 23 (1920), 883; Aluminium, 5 (1923), 6; H. C. H. Carpenter & C. A. Edwards, Eng., (1907), 259; J. Soc. Chem. Ind., 26 (1907), 206; Inst. Mech. Eng., (1-2) (1907), 57-388; Eng., 83 (1907), 127 & 158; W. Broniewski, Compt. Rend., 149 (1909), 853.
- (2) Circular of the Bureau of Standards, No. 346 (1927), 170.
- (3) F. Regelsberger, Zeits. f. Angew. Chem., 37 (1923), 235.
- (4) W. G. Corson, Aluminium and its Alloys, by D. Van Nosstrand Co.; P. D. Merica & C. P. Karr, Amer. Soc. Test. Matls., 19 (2) (1919), 298; Z. Jeffries & W. Gibson, Am. Inst. Min. & Met. Eng., 64 (1921), 270; R. S. Archer & Z. Jeffries, Am. Inst. Min. & Met. Eng., 71 (1925), 828; D. H. Ingal, Journ. Inst. Met., 32 (1924), 41.

比重及び硬度の測定用としては、此様にして作つた鑄物を冷間鍛錬して直径 22 耗の丸棒をなし(銅含量の多いものは途中 1 回或は 2 回約 400° に加熱する)、直径 20 耗長さ 200 耗の試片に旋盤仕上した。各試料の組成は第 1 表に示してある。

第 1 表
Al-Cu 合金試料の分析表 (重量%)

試料記号	銅	鐵	矽素	アルミニウム (差量)
Al	0.04	0.252	0.028	99.680
AC 20	2.04	0.244	0.037	97.681
AC 40	4.07	0.209	0.032	95.684
AC 60	6.06	0.27	0.042	93.628
AC 80	8.45	0.30	0.098	91.152
AC 100	10.00	0.26	0.071	89.669
AC 120	12.83	0.39	0.075	86.705

比重の測定には普通の水浸法を採用し、試片を吊す緒は極く細い銅線を用ひた。此線の重量と水の表面張力との和は 0.008 gr. 内外で、比重の計算には勿論その補正を加へた。水の温度は 0.1° の目盛のしてある水銀寒暖計を用ひて毎回観測し、アルミニウムの線膨脹係数を 25.5×10^{-6} として、何れも温度 15° のときの比重に換算した。

試片の表面は綺麗に磨き、ベンゾール及びエーテルで注意して洗淨し、比重の測定に際して試片に直接手を觸れないことにした。實測の際特に注意すべきは、水面に浮遊せる微細なる塵埃が試片を懸吊せる線に吸着せられると、急に其表面張力の値が變つて來て、測定結果に意外の誤差を來すことである。

(B) 實 験

各種の合金から夫々 30 箇宛の試片を作り、鍛錬のまゝの状態に於ける夫等の比重を測定し、箇々の試片の比重が夫々 30 箇の試片の平均比重に近いものを 12 箇だけ選び、その實測値を第 2 表に示してをいた。第 2 表を見るに、箇々の値と平均値との偏差はアルミニウムが最小で、銅含量が増すに従つて増大する。之は明に試片を作るに用ひた鑄物の材質が一様でなかつた爲で、銅含量の多い程健全なる鑄物を得ることが困難になることを實證するものである。而して、この材質の不揃一なる主因は鑄造の際の偏折であるを考へられる。

銅含量と比重とは直線的な關係を有する、第 1 圖。圖中・は上記 12 箇の試片の平均比重を示し、×は試片番號 3~6 の 4 箇の試片を最後に 500° に 20 時間保持して後 2 日間に室温迄徐冷せるときの平均比重である。一般に後者は前者よりも稍大なる値を有するが圖に於ては殆ど一致してをる。

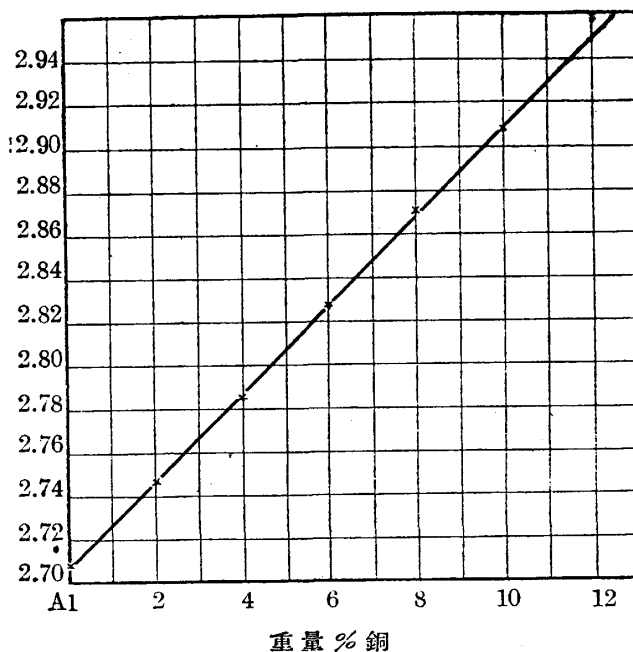
第 2 表

アルミニウム—銅合金の比重
(鍛錬せるもの, 温度 15°)

Aluminium			2 % Cu Alloy			4 % Cu Alloy			6 % Cu Alloy		
Specimen No.	Weight in air (gr.)	Density	Specimen No.	Weight in air (gr.)	Density	Specimen No.	Weight in air (gr.)	Density	Specimen No.	Weight in air (gr.)	Density
1	17.64366	2.70768	1	17.91526	2.74574	1	18.31009	2.78424	1	18.56991	2.82509
2	17.51089	2.70770	2	17.85903	2.74605	2	18.28988	2.78388	2	18.36882	2.82544
3	17.40492	2.70766	3	17.64807	2.74617	3	18.25158	2.78362	3	18.34411	2.82443
4	17.31200	2.70784	4	17.59158	2.74618	4	18.14145	2.78407	4	18.31982	2.82618
5	17.29699	2.70765	5	17.49844	2.74570	5	17.99716	2.78361	5	18.23944	2.82556
6	17.22664	2.70763	6	17.45595	2.74603	6	17.95286	2.78412	6	18.13299	2.82590
7	17.67728	2.70770	7	17.76422	2.74596	7	18.30617	2.78366	7	18.34803	2.82586
8	17.52775	2.70779	8	17.75813	2.74590	8	18.25113	2.78384	8	18.28531	2.82608
9	14.44011	2.70780	9	17.69250	2.74616	9	18.13526	2.78421	9	18.13506	2.82489
10	17.44001	2.70772	10	17.65503	2.74605	10	18.10454	2.78377	10	18.11748	2.82602
11	17.40517	2.70767	11	17.53530	2.74575	11	17.90429	2.78418	11	18.10696	2.82572
12	17.23770	2.70778	12	17.39288	2.74610	12	17.83715	2.78363	12	18.06465	2.82530
Mean Density	2.70772±0.00001		Mean Density	2.74598±0.00003		Mean Density	2.78390±0.00005		Mean Density	2.82554±0.00010	

8 % Cu Alloy			10 % Cu Alloy			12 % Cu Alloy		
Specimen No.	Weight in air (gr.)	Density	Specimen No.	Weight in air (gr.)	Density	Specimen No.	Weight in air (gr.)	Density
1	18.90298	2.86913	1	18.92682	2.90710	1	19.53623	2.95659
2	18.54058	2.87014	2	18.85267	2.90860	2	19.37856	2.95704
3	18.47965	2.86999	3	18.82651	2.90706	3	19.32592	2.95550
4	18.30588	2.87041	4	18.71863	2.90501	4	19.26951	2.95782
5	18.25543	2.86911	5	18.69630	2.90543	5	19.22921	2.95680
6	18.24115	2.86843	6	18.68863	2.90782	6	19.09835	2.95643
7	18.23896	2.86791	7	18.91883	2.90626	7	19.30205	2.95728
8	18.19392	2.86970	8	18.72296	2.90479	8	19.23683	2.95601
9	17.96019	2.86782	9	18.69809	2.90883	9	19.22783	2.95640
10	18.17339	2.86950	10	18.63788	2.90932	10	19.19382	2.95836
11	18.11409	2.86946	11	18.54387	2.90702	11	19.00539	2.95560
12	—	—	12	18.47834	2.90510	12	18.86389	2.95715
Mean Density	2.86924±0.00020		Mean Density	2.90686±0.00030		Mean Density	2.95675±0.00017	

次に、第2表の試片番號 1~6 の6箇の試片を豫め 545° に保つてをいた鹽槽爐に入れ⁽¹⁾、此温度に 30 分間保熱後 15° の水中に投入し、直ちに表面を磨き直し、洗淨して比重を測定した。其後 10 日間室温時効せしめて再び比重を測り、更に同じ試片を電氣爐にて順次に、60°、100°、150°、200°、250°、300°、350°、400°、500° 等の温度に夫々 6 時間宛保熱して爐中放冷せしめ、其都度同様にして比重を測定した。夫等の試片を更に 250° に 6 時間保熱後爐中放冷せしめて比重を測定し最後に試片番號 3~6 の 4 箇をまつて、500° に 20 時間保熱後 2 日間に室温迄徐冷せしめて夫等の比重を測定した。第3表及第2圖は其結果である。



アルミニウム—銅合金の比重と銅含量との關係

第 1 圖

第 3 表

アルミニウム—銅合金の熱處理による比重の變化

A, Aluminium

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
As forged	2.70768	2.70770	2.70766	2.70784	2.70765	2.70763	2.70769
Quenched from 545° +	2.70779	2.70775	2.70770	2.70779	2.70772	2.70766	2.70774
Aged 10 days at room temp.	2.70762	2.70763	2.70772	2.70779	2.70774	2.70766	2.70769
Heated for 6 hours at 60°	—	—	—	—	—	—	—
〃 100°	2.70765	2.70766	2.70768	2.70784	2.70766	2.70764	2.70769
〃 150°	—	—	—	—	—	—	—
〃 200°	—	—	—	—	—	—	—
〃 250°	2.70767	2.70766	2.70770	2.70784	2.70764	2.70760	2.70768
〃 300°	2.70763	2.70768	2.70771	2.70781	2.70764	2.70760	2.70768
〃 350°	2.70768	2.70768	2.70771	2.70777	2.70765	2.70768	2.70770
〃 400°	2.70765	2.70770	2.70766	2.70784	2.70766	2.70775	2.70771
〃 500°	2.70764	2.70770	2.70768	2.70782	2.70765	2.70773	2.70770
〃 250°	2.70760	2.70772	2.70767	2.70782	2.70761	2.70769	2.70768
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°	—	—	2.70771	2.70788	2.70761	2.70777	2.70774

(1) 此際鹽槽の温度は少しく低下するが、約 20 分にして再び 545° になる。

第 3 表 (續)

B, 2% Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
As forged	2-74574	2-74605	2-74617	2-74618	2-74570	2-74603	2-74598
Quenched from 545°	2-74600	2-74630	2-74639	2-74633	2-74599	2-74638	2-74623
Aged 10 days at room temp.	2-74609	2-74632	2-74645	2-74640	2-74609	2-74647	2-74647
Heated for 6 hours at 60°	2-74581	2-74615	2-74617	2-74620	2-74580	2-74617	2-74605
" 100°	2-74581	2-74614	2-74623	2-74622	2-74582	2-74623	2-74608
" 150°	2-74586	2-74615	2-74626	2-74625	2-74600	2-74626	2-74613
" 200°	2-74532	2-74549	2-74565	2-74560	2-74519	2-74531	2-74543
" 250°	2-74256	2-74284	2-74298	2-74297	2-74274	2-74281	2-74282
" 300°	2-74300	2-74337	2-74347	2-74348	2-74323	2-74339	2-74332
" 350°	2-74457	2-74476	2-74487	2-74489	2-74450	2-74472	2-74472
" 400°	2-74583	2-74600	2-74606	2-74606	2-74577	2-74599	2-74595
" 500°	2-74563	2-74610	2-74627	2-74624	2-74565	2-74610	2-74600
" 250°	2-74503	2-74554	2-74544	2-74545	2-74489	2-74540	2-74546
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°	—	—	2-74643	2-74658	2-74627	2-74633	2-74640

C, 4% Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
As forged	2-78424	2-78388	2-78362	2-78407	2-78361	2-78412	2-78392
Quenched from 545°	2-78483	2-78449	2-78425	2-78474	2-78411	2-78467	2-78452
Aged 10 days at room temp.	2-78464	2-78437	2-78415	2-78447	2-78406	2-78451	2-78437
Heated for 6 hours at 60°	2-78456	2-78422	2-78404	2-78433	2-78387	2-78441	2-78424
" 100°	2-78468	2-78431	2-78408	2-78445	2-78396	2-78466	2-78436
" 150°	2-78492	2-78457	2-78431	2-78467	2-78418	2-78494	2-78460
" 200°	2-78244	2-78209	2-78189	2-78227	2-78178	2-78224	2-78212
" 250°	2-77624	2-77584	2-77569	2-77609	2-77563	2-77609	2-77593
" 300°	2-77712	2-77669	2-77649	2-77689	2-77650	2-77703	2-77679
" 350°	2-78082	2-78041	2-78028	2-78062	2-78027	2-78079	2-78053
" 400°	2-78411	2-78378	2-78357	2-78401	2-78349	2-78403	2-78383
" 500°	2-78499	2-78460	2-78430	2-78499	2-78427	2-78511	2-78471
" 250°	2-78212	2-78178	2-78150	2-78192	2-78149	2-78202	2-78180
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°	—	—	2-78516	2-78535	2-78541	2-78551	2-78536

第 3 表 (續)

D, 6 % Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
As forged	2-82509	2-82544	2-82443	2-82618	2-82556	2-82590	2-82543
Quenched from 545°	2-82545	2-82593	2-82523	2-82564	2-82606	2-82626	2-82591
Aged 10 days at rood temp.	2-82530	2-82588	2-82516	2-82644	2-82599	2-82618	2-82583
Heated for 6 hours at 60°	2-82535	2-82573	2-82522	2-82640	2-82605	2-82620	2-82582
// 100°	2-82548	2-82591	2-82531	2-82655	2-82621	2-82633	2-82596
// 150°	2-82615	2-82647	2-82548	2-82667	2-82619	2-82655	2-82624
// 200°	2-82375	2-82411	2-82312	2-82472	2-82414	2-82455	2-82408
// 250°	2-81276	2-81308	2-81186	2-81357	2-81306	2-81335	2-81295
// 300°	2-81374	2-81408	2-81307	2-81455	2-81390	2-81393	2-81401
// 350°	2-82071	2-82105	2-82005	2-82168	2-82104	2-82137	2-82098
// 400°	2-82358	2-82397	2-82289	2-82432	2-82378	2-82408	2-82377
// 500°	2-82540	2-82579	2-82475	2-82639	2-82577	2-82545	2-82559
// 250°	2-82178	2-82207	2-82109	2-82249	2-82194	2-82232	2-82195
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°	—	—	2-82637	2-82707	2-82671	2-82701	2-82704

E, 8 % Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
As forged	2-86913	2-87014	2-86999	2-87041	2-86911	2-86843	2-86954
Quenched from 545°	2-87038	2-87132	2-87116	2-87164	2-87041	2-86981	2-87079
Aged 10 days at room temp.	2-87013	2-87115	2-87088	2-87135	2-87084	2-87011	2-87074
Heated for 6 hours at 60°	2-87030	2-87134	2-87109	2-87149	2-87019	2-86952	2-87066
// 100°	2-87058	2-87153	2-87135	2-87172	2-87055	2-86985	2-87093
// 150°	2-87059	2-87167	2-87144	2-87189	2-87055	2-86983	2-87100
// 200°	2-86663	2-86761	2-86746	2-86788	2-86657	2-86580	2-86699
// 250°	2-85597	2-85706	2-85670	2-85707	2-85597	2-85523	2-85633
// 300°	2-85680	2-85782	2-85760	2-85805	2-85678	2-85603	2-85718
// 350°	2-86324	2-86430	2-86404	2-86473	2-86360	2-86286	2-86380
// 400°	2-86792	2-86883	2-86827	2-86899	2-86795	2-86737	2-86822
// 500°	2-86987	2-87092	2-87043	2-87102	2-86986	2-86925	2-86989
// 250°	2-86639	2-86741	2-86715	2-86760	2-86623	2-86552	2-86672
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°	—	—	2-87106	2-87152	2-86994	2-86973	2-87056

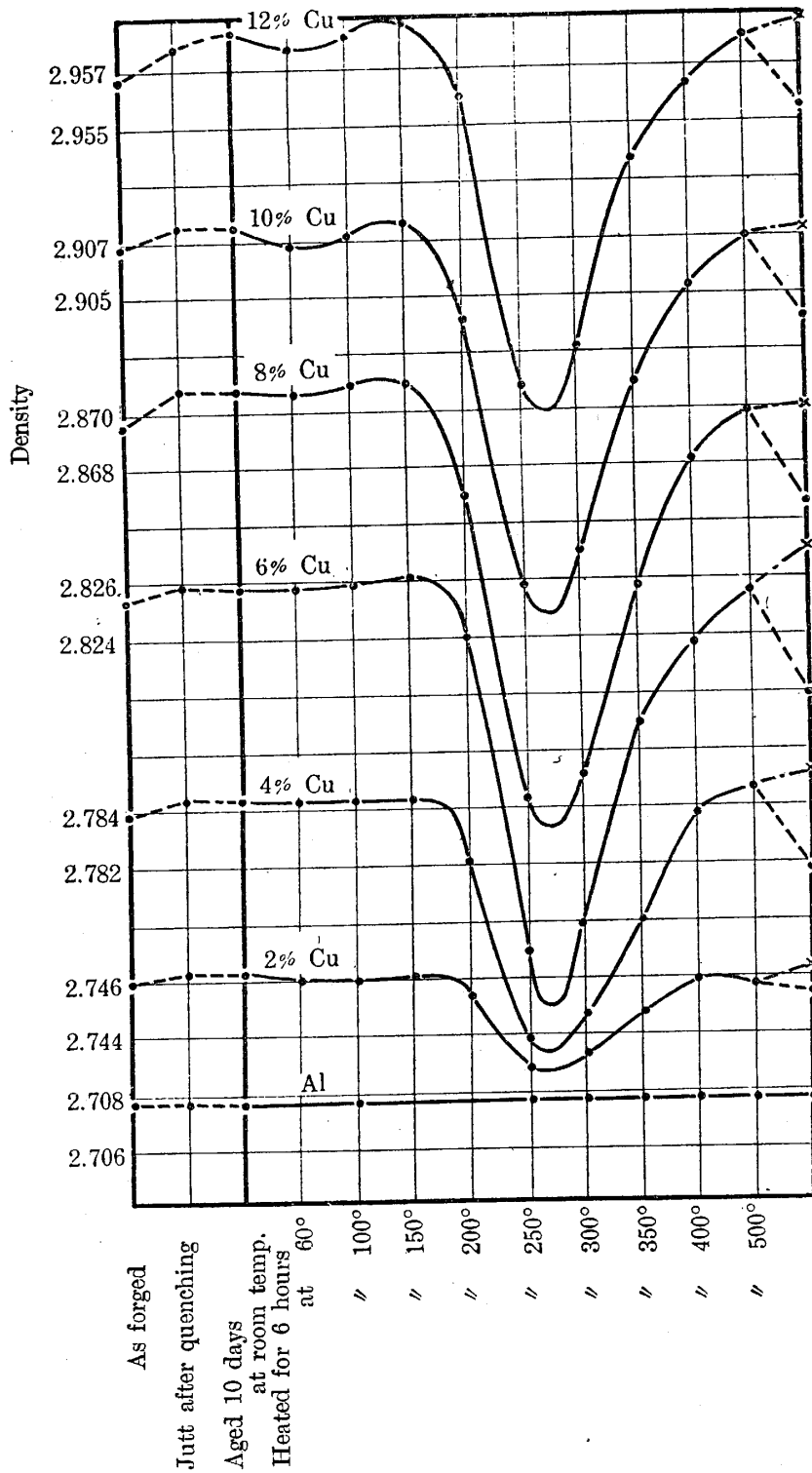
第 3 表 (續)

F, 10 % Cu Alloy

Treatments	Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
As forged		2-90710	2-90860	2-90706	2-90501	2-90543	2-90782	2-90684
Quenched from 545°		2-90771	2-90914	2-90786	2-90581	2-90620	2-90852	2-90754
Aged 10 days at room temp.		2-90782	2-90936	2-90788	2-90545	2-90604	2-90859	2-90752
Heated for 6 hours at 60°		2-90704	2-90857	2-90738	2-90482	2-90538	2-90803	2-90687
" 100°		2-90737	2-90888	2-90742	2-90549	2-90576	2-90817	2-90718
" 150°		2-90798	2-90931	2-90790	2-90595	2-90634	2-90862	2-90768
" 200°		2-90467	2-90608	2-90449	2-90237	2-90290	2-90531	2-90430
" 250°		2-89492	2-89658	2-89510	2-89313	2-89363	2-89605	2-89490
" 300°		2-89623	2-89779	2-89639	2-89413	2-89464	2-89719	2-89606
" 350°		2-90232	2-90372	2-90226	2-90014	2-90065	2-90296	2-90201
" 400°		2-90573	2-90699	2-90559	2-90348	2-90392	2-90624	2-90532
" 500°		2-90735	2-90888	2-90721	2-90526	2-90563	2-90797	2-90705
" 250°		2-90452	2-90600	2-90448	2-90242	2-90285	2-90529	2-90426
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°		—	—	2-90823	2-90598	2-90642	2-90834	2-90724

G, 12 % Cu Alloy

Treatments	Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
As forged		2-95659	2-95704	2-95550	2-95782	2-95680	2-95643	2-95670
Quenched from 545°		2-95772	2-95848	2-95694	2-95891	2-95790	2-95741	2-95783
Aged 10 days at room temp.		2-95845	2-95901	2-95755	2-95936	2-95836	2-95793	2-95844
Heated for 6 hours at 60°		2-95821	2-95894	2-95750	2-95876	2-95761	2-95711	2-95802
" 100°		2-95842	2-95903	2-95761	2-95901	2-95786	2-95725	2-95820
" 150°		2-95892	2-95962	2-95828	2-95958	2-95827	2-95766	2-95872
" 200°		2-95643	2-95706	2-95532	2-95675	2-95545	2-95495	2-95599
" 250°		2-94631	2-94696	2-94527	2-94655	2-94529	2-94491	2-94588
" 300°		2-94757	2-94809	2-94670	2-94803	2-94697	2-94622	2-94726
" 350°		2-95413	2-95471	2-95326	2-95460	2-95336	2-95291	2-95383
" 400°		2-95686	2-95735	2-95583	2-95714	2-95606	2-95551	2-95646
" 500°		2-95857	2-95909	2-95757	2-95886	2-95764	2-95708	2-95814
" 250°		2-95616	2-95660	2-95519	2-95638	2-95502	2-95455	2-95565
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°		—	—	2-95895	2-95972	2-95828	2-95770	2-95866



アルミニウム-銅合金の比重と熱処理との関係

第 2 圖

上記種々の熱処理を施した場合の比重の變化の有様を見るに、工業用純アルミニウムの場合を除いては、何れも、

(1) 545°より焼入せるものゝ比重は鍛錬のまゝのものゝそれよりも稍(0.02~0.04%程)大である。但し、アルミニウムの比重の變化は實驗誤差の範囲内である。

(2) 焼入後の時効温度が常温乃至150°の場合には大なる比重の變化は起らない。温度對比重曲線は一般に60°附近に極小が現はれ、しかも銅含量の多い程曲線の曲りが大きい。而して大體に於て、150°で時効させたものゝ比重は焼入直後よりも僅かに増加してをる。

(3) 150°以上に加熱すれば比重は急に減少し、270°附近で極小となり、其後温度と共に再び増大する。500°から爐中放冷したものは焼入直後のと大差が無い。

(4) 500°から爐中放冷したものを更に250°に6時間保持後爐中放冷せしめるに其比重は減少する、然し、270°に於ける極小値に比較すれば遙かに大きい。

(5) 約270°に於ける極小比重と焼入直後の比重との差、即ち、比重の全變化は第8圖(a)に示す如く銅含量と共に直線的に増し、銅6%以上は直線的に減少する。

上記の如き熱処理による比重の變化が材料の歴史によつて異なるか否かをみるために、別に準備せる2, 4, 6, 及び10%銅を含む4種のアルミニウム—銅合金より、前と同形同大の試片を各6箇宛作り、545°に30分間保熱後室温の水中に焼入れ、20日間室温時効せしめて後、250°に6時間保持して室温迄爐中放冷し、次に400°に6時間保持して同様室温迄爐中放冷し、更に之を500°に6時間保持して室温迄爐中放冷した。是等各操作毎に比重を測定した結果は次の様である。焼入後20日間室温時効せしめたときの比重は、鍛錬のまゝのときのそれよりは稍大きく、250°に6時間保持後徐冷すれば比重は著しく減少し、後者と焼入直後の値との差は銅含量に對し(5)に記したと同様な關係が有る。400°に保持すれば比重は再び増加し、500°では更に若干増加して、何れも焼入直後の値よりも稍小なる値迄復歸する。

上記の操作を施した試片を、再び545°に30分間保熱後水中に投入し、最初の場合と全く同様に種々の熱処理を施し、其各階梯に於ける比重を測定した。第4表は其實測値である。此場合にも、各操作に對する比重の變化の有様は、最初の場合と全く同様である。約言すれば、第2圖の温度對比重曲線は焼入回数に關係無く常に同一形狀ををる。Chevenard 及び Portevin⁽¹⁾が4.3%銅、0.80% 滿庵及び0.38% 硅素を含むアルミニウム合金試片を525°より20°の水中に焼入れ、種々の温度に保持してその長さの變化を示差熱膨脹計を用ひて測定せる結果を、著者の比重測定結果とは定性的にはよく一致してをる。唯兩氏の實驗では常温から150°迄の間試片は漸進的に收縮して、60°附近に於ける比重の減少に相當する點が現はれてゐない。

(1) M.M.P. Chevenard et A. Portevin, Compt. Rend., 3 (1928), 144.

第 4 表

アルミニウム—銅合金の熱処理による比重の變化
(再焼入, 溫度 15°)

A, 2% Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
Cooled slowly from 500°	2-74566	2-74537	2-74559	2-74506	2-74589	2-74495	2-74542
Quenched from 545°	2-74606	2-74581	2-74603	2-74562	2-74642	2-74549	2-74607
Aged 10 days at room temp.	2-74607	2-74577	2-74604	2-74551	2-74635	2-74548	2-74587
Heated for 6 hours at 60°	2-74561	2-74539	2-74565	2-74516	2-74598	2-74502	2-74547
" 150°	2-74575	2-74545	2-74562	2-74516	2-74597	2-74503	2-74550
" 200°	2-74507	2-74532	2-74550	2-74496	2-74564	2-74473	2-74520
" 250°	2-74287	2-74260	2-74292	2-74241	2-74325	2-74231	2-74273
" 300°	2-74340	2-74312	2-74332	2-74284	2-74366	2-74275	2-74318
" 350°	2-74482	2-74453	2-74477	2-74385	2-74469	2-74283	2-74435
" 400°	2-74597	2-74569	2-74583	2-74538	2-74612	2-74518	2-74569
" 500°	2-74572	2-74544	2-74563	2-74564	2-74598	2-74501	2-74549

B, 4% Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
Cooled slowly from 500°	2-78432	2-78510	2-78591	2-78611	2-78552	2-78490	2-78531
Quenched from 545°	2-78500	2-78581	2-78660	2-78685	2-78623	2-78568	2-78603
Aged 10 days at room temp.	2-78518	2-78606	2-78684	2-78700	2-78647	2-78589	2-78624
Heated for 6 hours at 60°	2-78560	2-78599	2-78671	2-78698	2-78635	2-78573	2-78616
" 150°	2-78585	2-78666	2-78746	2-78767	2-78702	2-78638	2-78684
" 200°	2-78381	2-78469	2-78554	2-78579	2-78512	2-78455	2-78492
" 250°	2-77800	2-77862	2-77949	2-77966	2-77902	2-77843	2-77887
" 300°	2-77834	2-77915	2-77996	2-78011	2-77956	2-77895	2-77934
" 350°	2-78285	2-78379	2-78442	2-78479	2-78406	2-78351	2-78390
" 400°	2-78506	2-78573	2-78642	2-78658	2-78599	2-78530	2-78585
" 500°	2-78535	2-78609	2-78686	2-78705	2-78658	2-78601	2-78632

第 4 表 (續)

C, 6 % Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
Cooled slowly from 500°	2-82481	2-82561	2-82644	2-82588	2-82619	2-82579	2-82579
Quenched from 545°	2-82558	2-82630	2-82718	2-82650	2-82687	2-82641	2-82647
Aged 10 days at room temp.	2-82561	2-82647	2-82725	2-82660	2-82697	2-82654	2-82567
Heated for 6 hours at 60°	2-82514	2-82597	2-82671	2-82615	2-82642	2-82605	2-82607
// 150°	2-82535	2-82610	2-82698	2-82630	2-82661	2-82627	2-82627
// 200°	2-82224	2-82304	2-82385	2-82322	2-82358	2-82315	2-82318
// 250°	2-81247	2-81329	2-81400	2-81347	2-81371	2-81328	2-81337
// 300°	2-81333	2-81410	2-81493	2-81432	2-81468	2-81427	2-81427
// 350°	2-81913	2-81997	2-82076	2-82017	2-82041	2-81997	2-82007
// 400°	2-82338	2-82416	2-82497	2-82434	2-82467	2-82426	2-82432
// 500°	2-82574	2-82630	2-82716	2-82655	2-82684	2-82649	2-82651

D, 10 % Cu Alloy

Treatments \ Specimen No.	1	2	3	4	5	6	Mean Density
Cooled slowly from 500°	2-91364	2-90986	2-90935	2-90794	2-90708	2-91083	2-90978
Quenched from 545°	2-91514	2-91212	2-91161	2-91027	2-90921	2-91240	2-91179
Aged 10 days at room temp.	2-91516	2-91217	2-91167	2-91020	2-90936	2-91209	2-91177
Heated for 6 hours at 60°	2-91527	2-91226	2-91172	2-91042	2-90922	2-91201	2-91182
// 150°	2-91535	2-91234	2-91180	2-91044	2-90937	2-91235	2-91194
// 200°	2-91156	2-90880	2-90833	2-90708	2-90598	2-90883	2-90843
// 250°	2-90345	2-90044	2-89990	2-89752	2-89656	2-89954	2-89947
// 300°	2-90390	2-90112	2-90065	2-89925	2-89841	2-90148	2-90080
// 350°	2-91002	2-90706	2-90653	2-90519	2-90418	2-90716	2-90669
// 400°	2-91410	2-91114	2-91062	2-90920	2-90829	2-91128	2-91077
// 500°	2-91903	2-91600	2-91552	2-91412	2-91317	2-91619	2-91567

II. 電気抵抗の測定

(A) 時効による電気抵抗の變化

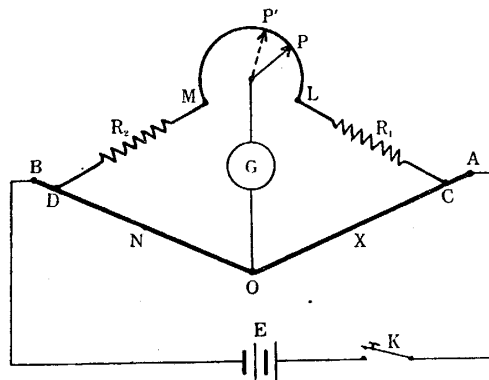
測定法 電気抵抗があまり小さくない場合には、電位計を用ひて其抵抗を測定するのが最も普通に行はれる方法である。然し、時効中に起る變化の如く、極く少しの抵抗の變化を測定するには、電位計法は特別の注意を要する。加之、抵抗が時々刻々變化しつゝある場合に、短時間内に起る變

化の様態を調べる目的には、此方法は全然不適當である。故に著者は第3圖の如き方法を用ひた。圖に於て R_1, R_2 は抵抗箱、 X は試片、 N は試片と同形同大且つ同一組成の標準片で、豫め充分に焼鈍してある。今、 K を押して回路に電流を通ずるも電流計 G の振れない様な P の位置を求め、此時に於ける CLP, PMD, DNO 及び OXC の抵抗を夫々 R_1, R_2, N 及び x_0 とすれば、

$$\frac{x_0}{N} = \frac{R_1}{R_2} \dots\dots\dots(1)$$

なる關係がある。次に、 x_0 が δx だけ増加した爲に P を P' に移したときに K を閉じて電流計が振れなかつたとする。今、 PP' 間の抵抗を δR とすれば、

$$\frac{x_0 + \delta x}{N} = \frac{R_1 + \delta R}{R_2 - \delta R} \dots\dots\dots(2)$$



第 3 圖

(1) 及び (2) より、

$$\frac{x_0 + \delta x}{x_0} = \frac{1 + \frac{\delta R}{R_1}}{1 - \frac{\delta R}{R_2}}$$

$\frac{\delta R}{R_2}$ は通常 $\frac{2}{100}$ 内外の値であるから、この二乗以上の項を消去すれば、

$$\frac{\delta x}{x_0} = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \left(1 + \frac{\delta R}{R_2} \right) \delta R \dots\dots\dots(3)$$

となる。此方法に依れば、試片を焼入してより一定時間後の試片の抵抗を標準として、任意時間經過後の電氣抵抗の變化の割合を 0.005% 迄正確に、しかも容易に求むることが出来る。若し抵抗の變化が小なれば、

$$\frac{\delta x}{x_0} = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \delta R \dots\dots\dots(4)$$

なる式を用ひることが出来る。

此方法は極く少しの抵抗の變化を測定するには至極便利である。測定中に若し C, D 及び O

の接續部に於ける接觸電氣抵抗が變化すれば、之が誤差の一原因となる。故に、之等接續部の抵抗は、出来る丈け小ならしめるに同時に、實驗中變化しない様に工夫するを要する。然し、 R_1 及び R_2 を適當に大きくしてをけば、 C 及び D に於て少し位の抵抗の變化があつても、其影響は小さい。此實驗に於ては常に $R_1 + R_2 = 400$ ohm で、 R_1 及び R_2 は略ほ 200 ohm 宛になつてをる。また、 R_1 及び R_2 なる抵抗箱の温度が異なれば、其影響も亦誤差の一原因となるから、兩抵抗箱は附近の電燈其他から發する輻射を避けて、常に同一温度に保つ様にしなければならない。長時間に渉る測定であるから、室温の變化による接續線の抵抗の變化をも亦考慮する必要がある。此故に、 CL 間及び DM 間の接續線は太さ及び長さの等しいマンガニ線を用ひた。 C 、 D 及び O なる接續部の電氣抵抗を小さくし、且つ、實驗中不變ならしめるに同時に、試片の取付け及び取外しを便にするために適當なる接續子を用ひた。接續子は砲金鑄物の腕に取付け、エボナイト板で腕と接續子との間及び接續子間を電氣的に絶縁しておく。

測定中標準片及び試片の温度を一定に保つために定温装置を用ひ、螺線狀のニクロム線に電流を通じて箱内の油を加熱し、温度調節器に依て其電流を加減するやうにした。標準片及び試片を取付けた腕は此油槽を貫通してをる銅管内に挿入される様になつてをる。此装置に依て油槽の温度を $\pm 0.1^\circ$ の範圍で一定に保つこは容易であつた。

試料 試料は凡て 25 耗丸、長さ 320 耗の鐵型鑄物を次の様に處理して作つた。

- (1) 直徑 7 耗の丸棒に鍛鍊して長さ 230 耗宛に切り、 $350^\circ \sim 400^\circ$ の鹽槽で充分に焼鈍した。
- (2) 更に直徑 3 耗になる迄壓延し、試料の硬軟に應じ適宜 $350^\circ \sim 400^\circ$ に加熱しつつ、直徑 1 耗の線に引く。(3) 此線を再び $350^\circ \sim 400^\circ$ の鹽槽で充分に焼鈍し、長さ 204 耗に切斷し、兩端より 2 耗の處に標線を付け、直徑約 1 耗の螺旋狀に卷く(二標線間の長さは丁度 2 米になる)。(4) 三度び 350° の鹽槽内にて 20 時間保熱後室温迄徐冷する。斯様にして後室温に 2 週間以上放置する。

實驗 極く少しの抵抗の變化を長時間に渉り測定するのであるから、室温の變化が如何に測定値に影響するかを前以て確めておく必要がある。このために先づ豫備實驗として、 AO 、 BO 間(第 3 圖)に同一のものを取付けて數回實驗を繰返した。最初の數分間は多少抵抗の變化が認められるが、其後は殆んど變化しない。この最初數分間の少しの抵抗の變化は、取付の際二つの試片の温度が極く少しく異なるためである。之に依て、試片を取付けてより數分の後には、多少の室温の變化があつても、實測値には影響しないこがわかる。

次に、前記(4)の處理を施した同一組成の試片を上記の装置に取付けて P の讀みをこり、其一方を取外して豫め所定の温度 545° に保つておいた鹽槽に入れ、其温度に 30 分間保熱後水中に投入し、直ちに其水分を取去りて出来る丈け速かにもこの装置に取付け、試片が油槽の中央に来る迄移動させ K を閉ぢて P の讀みをこる。試片を焼入してより此最初の讀みをこる迄の時間は 3~4 分である。其後時々讀みをこり、(4) 式に依て計算せる抵抗變化の割合を第 5 表に示しておいた。前に

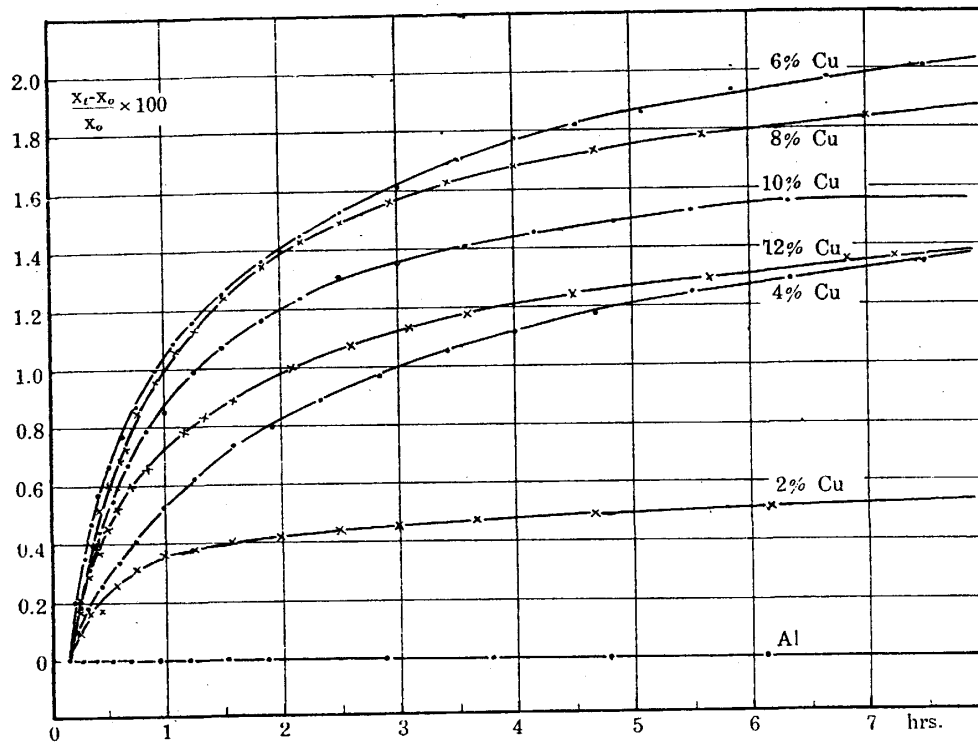
も述べた如く、初めの數分間は試片と標準片との間の少しの温度の差による偏差が生ずるころもあるので、焼入後 10 分間経過した時の抵抗の値を標準とし、之を x_0 で表はしてある。第 4 圖に示した如く、時間對抵抗曲線は滑かで、變化は初め速かに後徐々に最大値迄増加するところが認められる。表及び圖には記入してないが、長時間の時効に於ては抵抗は極大値を有する。而して、圖からも大體想像される如く、銅含量の多い程短時間で極大値に達する。銅含量が 1% 以下では焼入後電氣抵抗の變化は殆んど起らないが、2% 銅以上 6% 銅迄は、銅含量の多い程焼入後一定時間内に變化する割合が大きい。6% 銅以上では抵抗變化の割合は銅含量の多い程却つて減少する。焼入後 10 分間経過した時刻から起算して、焼入後 7 時間経過する間に、電氣抵抗の變化した割合と銅含量との關係は、銅含量が 6% 迄は直線的に増加し、それ以上では再び直線的に減少する。

第 5 表

アルミニウム—銅合金の焼入後の時効中に於ける電氣抵抗の變化

(時効温度 $30^{\circ}\pm 0.1^{\circ}$ 焼入 10 分間後の抵抗を x_0 とす)

Aluminium		2% Cu Alloy		4% Cu Alloy		6% Cu Alloy		8% Cu Alloy		10% Cu Alloy		12% Cu Alloy	
Time after Quench'g	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quench'g	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quench'g	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quench'g	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quench'g	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quench'g	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quench'g	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$
10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000
15	〃	15	0.099	15	0.097	13	0.197	15	0.211	15	0.190	15	0.172
22	〃	20	0.163	20	0.183	17	0.349	20	0.376	20	0.329	20	0.287
30	〃	27	0.168	27	0.258	21	0.468	25	0.515	25	0.442	25	0.375
40	-0.002	35	0.265	35	0.340	25	0.564	30	0.602	32	0.566	30	0.454
55	〃	45	0.317	45	0.408	30	0.666	37	0.726	40	0.679	35	0.516
1 ^h 10	-0.001	1 ^h 0	0.359	1 ^h 0	0.515	37	0.777	45	0.844	50	0.787	42	0.589
30	〃	15	0.384	15	0.621	45	0.873	55	0.958	1 ^h 0	0.849	50	0.657
2 5	-0.000	35	0.403	35	0.740	55	0.995	1 ^h 5	1.056	15	0.988	1 ^h 0	0.725
3 5	-0.002	2 0	0.422	55	0.799	1 ^h 5	1.088	15	1.128	30	1.070	10	0.782
4 0	〃	30	0.411	2 20	0.886	15	1.159	30	1.236	50	1.163	20	0.829
5 0	〃	3 0	0.455	50	0.970	30	1.250	50	1.344	2 10	1.240	35	0.892
6 50	〃	40	0.470	3 20	1.046	50	1.366	2 10	1.426	30	1.311	2 5	0.996
		4 40	0.488	4 0	1.115	2 10	1.452	30	1.493	3 0	1.353	35	1.074
		6 10	0.507	40	1.176	30	1.526	55	1.560	35	1.410	3 5	1.132
				5 30	1.245	3 0	1.614	3 25	1.627	4 10	1.451	35	1.178
				6 20	1.295	30	1.703	4 0	1.679	50	1.492	4 30	1.241
						4 0	1.774	40	1.730	5 30	1.523	5 40	1.293
						30	1.819	5 35	1.782	6 20	1.549	6 50	1.356
						5 5	1.855	7 0	1.839	7 50	1.580	7 15	1.361
						50	1.936						
						6 40	1.981						
						7 30	2.014						



焼入せるアルミニウム—銅合金の時効中に起る電気抵抗の變化
時効温度 $30^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$

第 4 圖

(B) 焼戻による電気抵抗の變化

比重の測定に用ひた試片より直径1耗の線を作り、長さ210種に切断し、両端より5種宛の處に標線を附し、直径約1種の螺線狀に巻きたる試片に就て實驗を行つた。

電気抵抗の測定には電位計を用ひて常に上記の二標線間の電位差を測定し、試片を通る電流の値は試片と直列に接続した既知の抵抗線の二定點間の電位差から決定した。試片及び抵抗線は 0° の恒温槽内に保持して、常に 0° に於ける抵抗の値を以て比較するこゝにした。試片は比重測定の場合と同様の熱處理を施し、各處理毎に上記の方法で電気抵抗を測定した。第6表及び第5圖は其結果で、抵抗變化の大要は次の様である。

- (1) 一般に、焼入せるものの電気抵抗は焼鈍せるもののそれよりも著しく大きい。而して、兩者の差は比重及び時効による電気抵抗の變化の如く、銅含量に對して規則正しく變化する。
- (2) 焼入せる合金の電気抵抗は、常温に於ても、長時間の時効によりて極大値を経て後減少する。
- (3) 焼入せる合金を室温時効後種々の温度に6時間宛保持せる場合のその電気抵抗は、保熱温度 120° 迄は温度の上昇するに従て徐々に減少するも、それ以上の温度に於ては急に減少する。

この抵抗の急に減少し始める温度は銅含量の多い程低い（第5圖参照）。

（4）抵抗は 350° 附近に於て極小となり、其後再び増加する。此増加は冷却速度が充分に小ならざる爲に多少焼入効果が現はれるからである。此事は 500° より爐中放冷せしめたものを更に 500° に 20 時間保熱せる後、2 日間に室温迄緩慢に冷却せしめた場合の抵抗（第5圖の最後の點）が、350° 附近の極小の値に略ほ等しいここからも明瞭である。即ち、約 250° 以上の保熱による電気抵抗の變化は餘り大きくなく、冷却速度を充分に小さくすれば、温度對抵抗曲線は鎖線の如き傾向をこるものも考へられる。

（5）工業用純アルミニウムの場合にも、抵抗は 200° 附近より稍減少して、300° 附近にその極小値を有するが、此小なる抵抗の變化はアルミニウムに存在する不純物の影響によるものも解される。⁽¹⁾

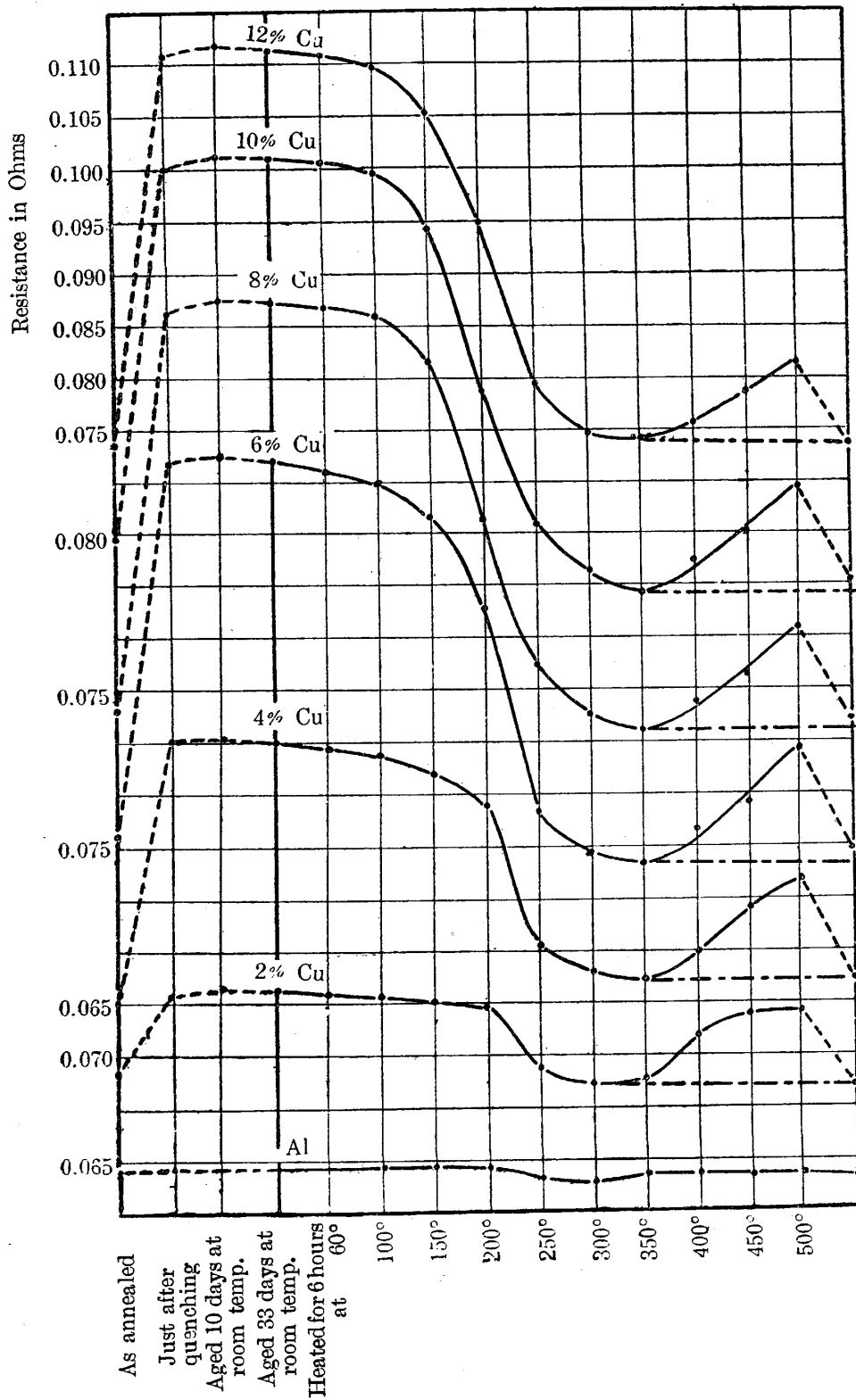
第 6 表

アルミニウム—銅合金の熱處理による電気抵抗の變化

（温度 0° に於ける値, Ohm 單位）

Treatments	Specimens No.	Aluminium	2% Cu Alloy	4% Cu Alloy	6% Cu Alloy	8% Cu Alloy	10% Cu Alloy	12% Cu Alloy
Thoroughly annealed		0-064446	0-068562	0-066092	0-076430	0-073224	0-075993	0-073692
Quenched at 545°		0-064341	0-075769	0-090144	0-111901	0-111102	0-114981	0-110943
Aged 10 days at room temp.		—	0-076554	0-090296	0-112644	0-112445	0-116122	0-111870
Aged 33 days at room temp.		—	0-076389	0-090045	0-112137	0-112200	0-115941	0-111303
Heated for 6 hours at 60°		—	0-075989	0-089405	0-111166	0-111712	0-115458	0-110885
“ 100°		0-064438	0-075743	0-088779	0-109974	0-110835	0-114423	0-109668
“ 150°		0-064447	0-075079	0-086737	0-106747	0-106511	0-109209	0-105102
“ 200°		0-064307	0-074686	0-083876	0-098006	0-091563	0-093564	0-094805
“ 250°		0-063121	0-068717	0-070339	0-078398	0-077442	0-080731	0-079300
“ 300°		0-062715	0-067155	0-067712	0-074503	0-072740	0-076319	0-074454
“ 350°		0-063556	0-067680	0-067005	0-073283	0-071015	0-074316	0-073836
“ 400°		0-063528	0-071821	0-069692	0-076598	0-074031	0-077309	0-075301
“ 450°		0-063418	0-073852	0-073932	0-078971	0-076406	0-079951	0-078284
“ 500°		0-063542	0-074130	0-076665	0-084400	0-080985	0-084283	0-081075
Cooled in 2 days after keeping for 20 hours at 500°C.		0-063165	0-067002	0-067043	0-074975	0-072221	0-075359	0-073415

(1) 本多及五十嵐, 金屬の研究, 2 (1925), 306。



アルミニウム-銅合金の電気抵抗と熱処理との関係

第 5 圖

III. 硬度の測定

アルミニウム—銅系合金に於ける種々の熱処理が、硬度及び機械的性質に及ぼす影響、及び之と銅含量との關係に就ては従來澤山の研究があるが⁽¹⁾、同一條件の下に夫等が如何様に關係してをるかをみるために、著者も亦一應實驗するこゝにした。

試片は比重測定の際除外した 18 箇の中、各合金に就き夫々 6 箇宛をこり、夫等に比重測定の場合と全く同様な熱処理を施し、その各階梯に於て硬度を測定し、其結果を第 7 表及び第 6 圖にまゝめておいた。表示せる數値は、各試片に就き 3 回宛測定したものの平均値、即ち、18 箇の値の平均である。また、第 7 圖には諸種の狀態に於ける硬度と銅含量との關係が示してある。鍛錬せるものの硬度は、2% 銅迄は急に増加し、其後は緩慢に略ほ直線的に増加する。400° で 6 時間焼鈍せる合金の硬度も略ほ同様に變化してをるが、曲線の傾きは前の場合よりも小である。これは明に此合金の加工に因る硬化の割合が銅含量の多い程大きいこゝを示してをる。

焼入硬化、室温時効硬化及び 150° に於ける焼戻硬化は、何れも 6% 銅迄は急激に増加するが

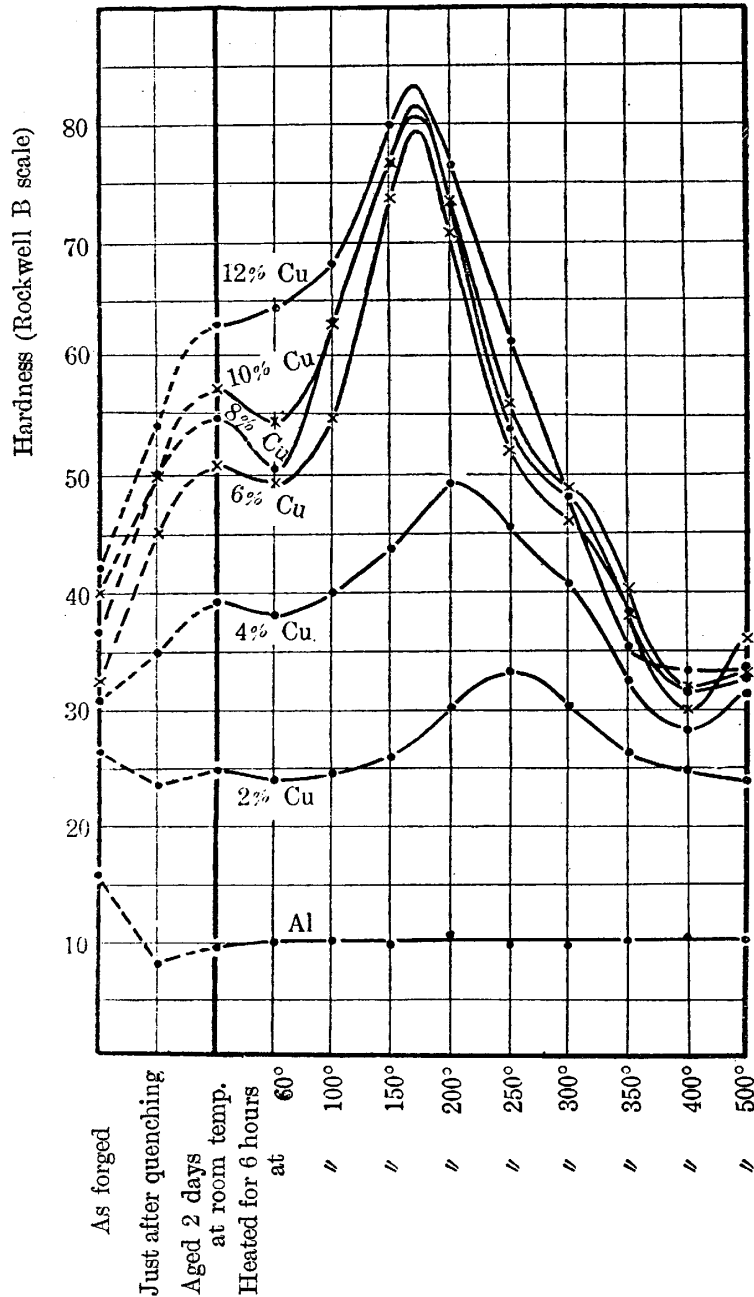
第 7 表

アルミニウム—銅合金の熱処理による硬度の變化

(Brockwell B Scale)

Treatments	Specimens No.	Aluminium	2% Cu Alloy	4% Cu Alloy	6% Cu Alloy	8% Cu Alloy	10% Cu Alloy	12% Cu Alloy
As forged		15.5	26.3	30.7	32.4	36.5	39.8	41.9
Quenched at 545°		8.0	23.3	34.7	45.1	50.2	50.0	54.3
Aged 20 days at rra temp.		9.3	24.8	39.2	50.9	54.9	57.4	63.0
Heated for 6 hours at								
60°		9.8	23.9	38.0	49.3	50.4	54.5	64.5
100°		9.9	24.5	39.8	54.9	63.4	62.9	68.2
150°		9.6	25.7	43.6	73.7	76.4	76.7	79.9
200°		10.6	30.0	49.2	70.7	73.1	73.5	76.5
250°		9.6	33.0	45.4	51.9	53.8	56.0	61.5
300°		9.5	30.1	40.6	45.8	48.0	48.9	48.0
350°		9.9	26.0	32.3	37.9	38.2	40.1	35.2
400°		10.2	24.6	28.1	29.8	31.3	31.6	32.7
500°		10.0	23.7	31.2	35.8	32.4	33.0	33.4

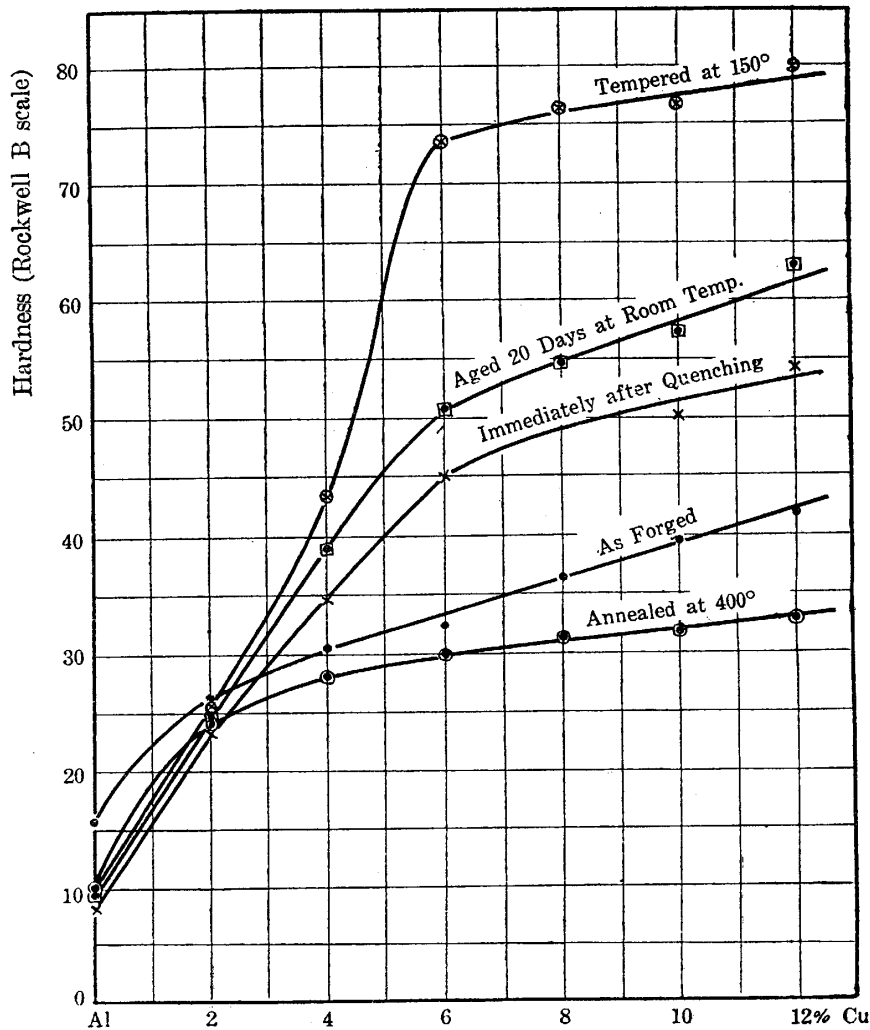
(1) P. D. Merica, R. G. Waltenberg & H. Scott, Bureau of Standards Sci. Pap., No. 34 (1919); L. Guillet, J. Durand et J. Galibourg, Compt. Rend., 169 (1919), 508; 田邊, 鐵と鋼, 2 (1926), 6, 437; 杉浦, 前掲; 高橋清, 金屬の研究, 4 (1927), 123; 松山寛慈, “輕合金の研化” (1928).



アルミニウム—銅合金の硬度と熱処理との関係
第 6 圖

それ以上銅の量が増すも硬化の度はあまり増さない。田邊氏の實驗⁽¹⁾に於ては、硬度増加の割合は銅4%で極大に達し、それ以上の含銅合金では略同一であるといふことになつてをるが、これは焼入温度(500°に30分加熱投水)が低かつたためであらう。

(1) 田邊, 鐵と鋼, 11 (1925), 437; 13 (1927), 560.



アルミニウム—銅合金の熱処理に因る硬度の變化と銅含量との關係

第 7 圖

焼入後の室温時硬に於ては合金は一般に硬化するが、之を 60° に 6 時間保持するに却つて若干の軟化を示す。此ものを更に 100° に保持すれば硬度は再び増大し、保熱温度 170° 附近に於て最大値に達し、 200° 以上に於ては硬度は急激に減少する。而して、保熱時間を一定にせる場合の、温度對硬度曲線(第 6 圖)の最大値に對應する温度は、銅含量の多い程多少低温の方に片寄つてをる。又、此合金の最大硬度に達する温度は、保熱時間が長ければ長い程益々低温の方へ移動する。例へば、保熱時間を 30 分とすれば 250° で最大値に達し⁽¹⁾、1 時間とすれば 200° 附近で最大値に達する⁽²⁾。尙嚴密に云へば、試片の大きさ、焼入温度、焼入の速さ、焼入前の加熱の時間等も亦多少の影響を及ぼす。

(1) 田邊, 前掲.

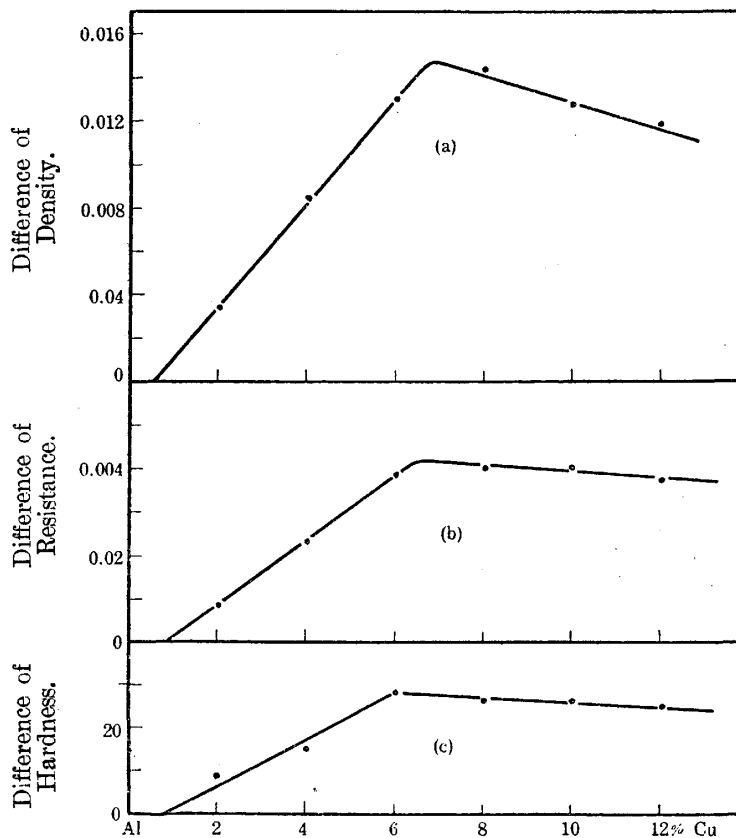
(2) D. Hanson & M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 29 (1923), 491.

響がある。

IV. 時効硬化と溶解度との関係

第8圖を見るに、焼入後室温時効せしめたものを順次に種々の温度に6時間宛保持せる場合に於ける比重の變化 (a), 電気抵抗の變化 (b), 硬度の變化 (c) 等は、何れも銅 0.5%より6%迄は銅含量に略ほ比例して増し、6%以上では却つて減少する。

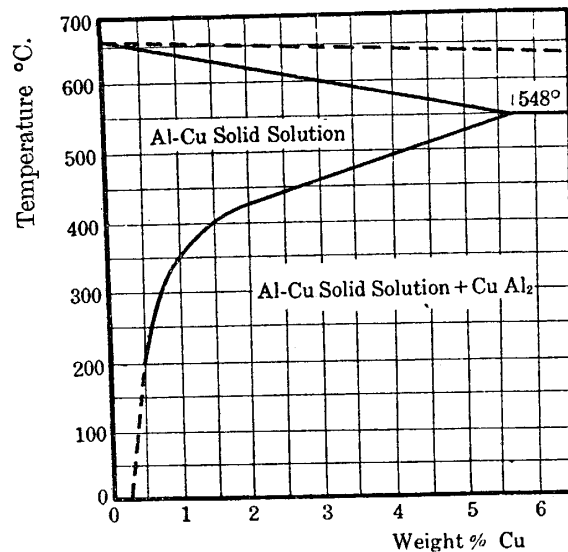
固態アルミニウムに対する銅の溶解度と温度との関係は、研究者⁽¹⁾によつて多少異なるが、Dix



- (a): Difference of density between the maximum and minimum values.
 (b): Difference of electric resistance between the maximum and minimum values.
 (c): Difference of hardness between the maximum and minimum values.

第 8 圖

(1) H. Carpenter & M. C. Edwards, Eighth Report to the Alloys Research Committee of Inst. Mech. Engrs., 72 (1907); Merica, Waltenberg & Freeman, Sc. Pap. No. 337, U. S. Bur. Standards, (1919); Merica, Waltenberg & Scott, Trans. A. I. M. E., 64 (1920), 341; Rosenhain, Archbutt & Hanson, Eleventh Report to Alloys Research Committee of Inst. Mech. Engrs., (1921), 200; 大谷及逸見, Journ. Soc. Chem. Ind. (Japan), 24 (1922), 1353; 田崎, 金屬の研究, 2 (1925), 490.



Al-Cu 二元系の Al 側に於ける状態

第 9 圖

及び Richardson⁽¹⁾の研究によれば第 9 圖に示す如くである。即ち、共晶温度 548° に於ける銅の溶解度は約 5.7% で、之より 400° 迄溶解度は急激に減少し、400° 以下ではその減少の割合著しく減じ、常温に於ては僅かに 0.5% 以下である。

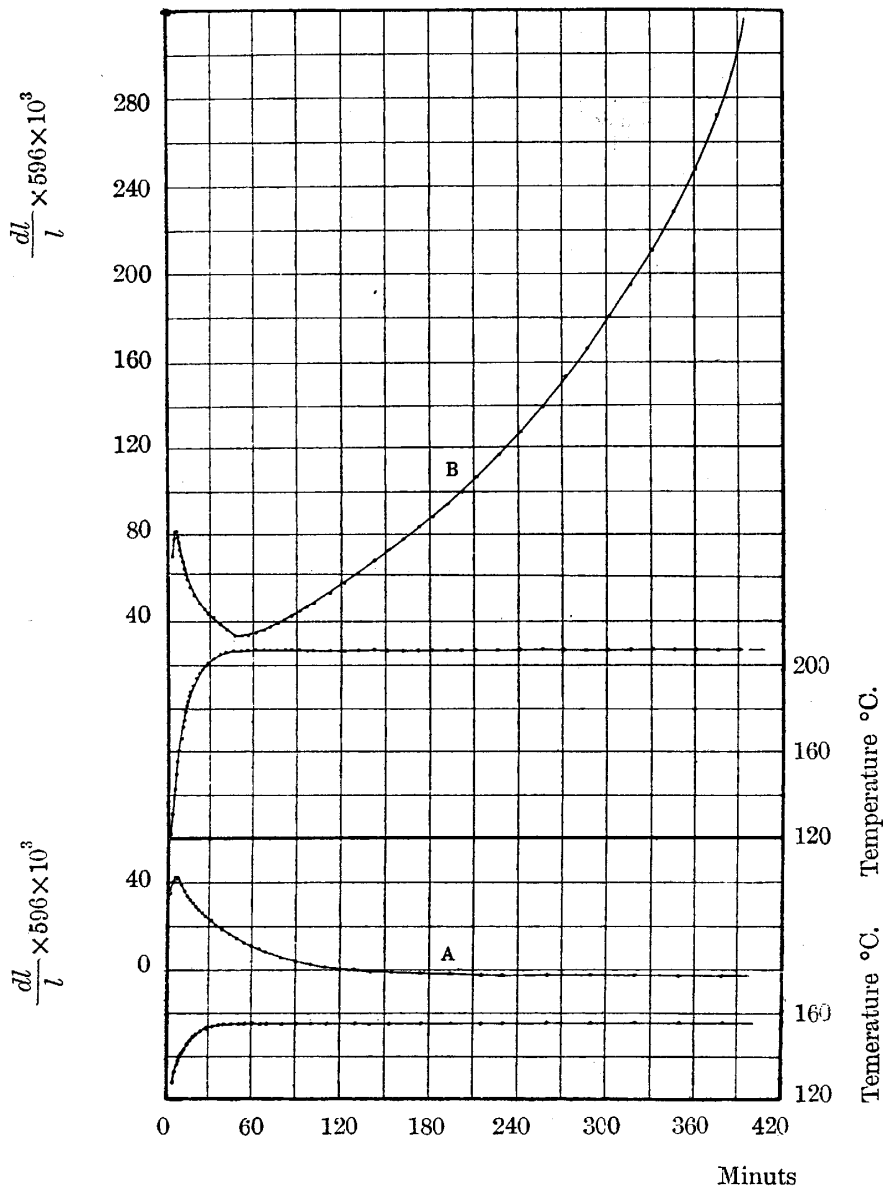
如斯、添加元素の溶解度が温度の降下と共に著しく減少する合金を、高温より急冷して過飽和の状態に在らしめたる後、常温又は種々の温度に保持すれば、其合金の諸性質が其温度及び保温時間によりて変化すること前記の如くなるは當然豫期せらるる所である。

V. 示差熱膨脹計試験

焼入後の時効中に於ける體積の變化の有様を一層明瞭にする爲に、前記の試料を用ひて此實驗を行つた。示差熱膨脹計は本所に於て製作せるもので、其倍率を 2980 となした。試片は直径 5 耗、長さ 200 耗の丸棒となし、中性體としては米國標準局製の純アルミニウム (99.95% Al 品位のもの) にて試片と同形同大のものを作り、豫め充分に焼鈍して後用ひた。此合金は一般に焼入後室温乃至 150° の時効に於ては時間の経過と共に、初めは急に終は徐々に、收縮する。第 10 圖 A は 6% 銅合金を 545° に 1 時間加熱後水中に焼入れ、直ちに 155° の恒温槽内に於て時効せしめた場合の長さの變化を示すものである⁽²⁾。圖に於て、横軸は焼入後の時間を表はし、縦軸は尺度の讀みで長さ

(1) E. H. Dix & H. H. Richardson, Trans. Inst. Min. Met. Eng., 73 (1926), 560.

(2) 合金の銅含量と性質變化の割合との關係は前實驗に於て既に明瞭であるから、茲には單に 6% 銅合金のみに就て述べる。



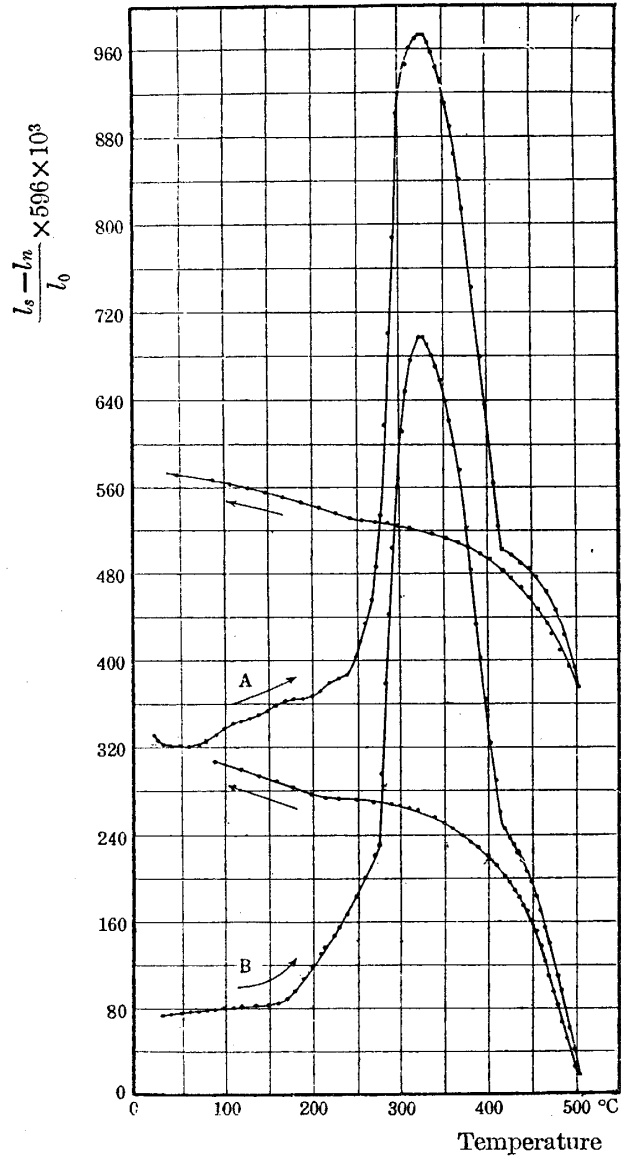
焼入せる 6% 銅合金の時効による長さの變化

第 10 圖

の變化に比例する量を表はす⁽¹⁾。また、下方の曲線は試片の温度を表はすもので、温度は取付後約 30 分で略ほ一定温度に達する。

第 10 圖 B は焼入の直後 207° に於ける時効による長さの變化を示すものにして、試片は始め收

(1) 始めの数分間は温度の變化が急激な爲に試片と中性體との熱膨脹率の相違に基く偏差が現はれる。曲線が始め少しく上方に向つておるのは其ためである。



6% 銅合金の加熱による長さの變化

曲線Aは焼入後室温時効せしめたるもの

曲線Bは焼入室温時効後 150° に6時間保持せるもの

l_s は試片の長さ

l_n は標準片の長さ

l_0 は試片の最初の長さ

第 11 圖

縮して後著しく膨脹する⁽¹⁾。しかも其膨脹の割合は時間と共に増加する。曲線 A と B とを比較すれば、時効温度が 155° の場合に數時間を要せし變化が、207° に於ては僅かに 1 時間以内で完了したこゝが明かになる。

第 11 圖 A 及び B は、6%銅合金に就て夫々焼入後、10 日間室温時効せしめたる試片を、室温時効後更に 150° に 6 時間保持して爐中放冷せる試片を、室温より 505° 迄徐々(毎分約 2.5° の速さ)に加熱せる場合の長さの變化を示すものである。室温時効せしめたるものの温度對膨脹曲線(第 11 圖曲線 A)に於ては、四段の變化が認められる。其第一は 50°~270° に現はれる不規則なる膨脹で、第二は 270° 附近より生ずる急激なる膨脹、第三は 330°~420° に生ずる急激なる收縮、第四は 420° 以上に生ずる收縮である。又、室温時効後 150° に 6 時間保持せるものの温度對膨脹曲線(第 11 圖曲線 B)は豫想さるる如く、約 150° 迄は何等の變化も現はれないが、150°~270° に於て膨脹を示し、其後は前の場合と同様の變化をする。

上記 420° 以上に於ける第二段の收縮は一旦析出せる $CuAl_2$ が再びアルミニウムに溶解して固溶體となるための變化を考へられるものであるから、可逆的變化であるべきだが實際も亦さうである⁽²⁾。但し、此合金の反應速度は甚だ緩慢であるから、毎分 2.5° の加熱或は冷却速度では各温度に對應する平衡状態に達し得ない、従て實際冷却曲線上に現はれる如く完全に可逆的ではない。

焼入後の加熱に於ける温度對膨脹曲線の上に二段の膨脹及び收縮のあるこゝは、著者の識る範圍に於ては未だ知られてゐなかつた。

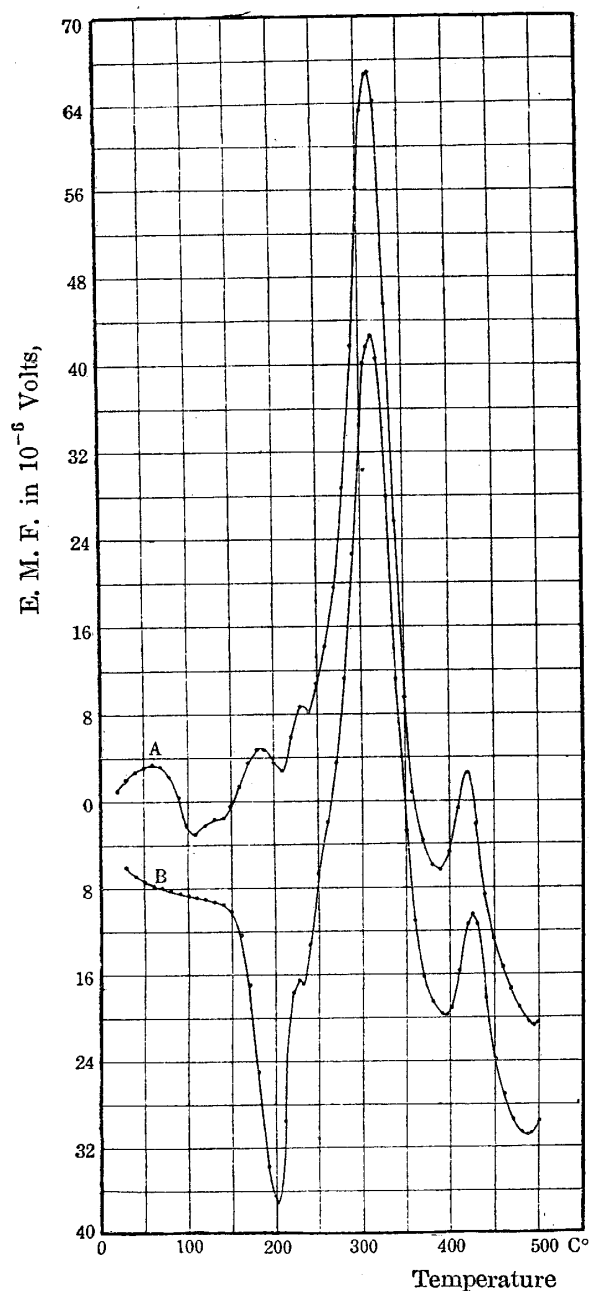
此實驗に於ては、曲線は約 325° で極大に達し、比重測定の場合には約 270° に於て最小比重となつてをる。この兩者は相對應すべきものであるが、加熱速度の大なる相違により見掛上約 55° の温度の差を示すのである。

VI. 熱 分 析

金屬及び合金内に起る物理化學的變化の研究に於ては、熱分析の結果は甚だ重要な資料であるが、輕合金の時効に伴ふ熱變化を研究せる學者は甚だ少ない。著者は 6%銅合金の試片を、中性體として前同様米國標準局製の純アルミニウムを豫め充分に焼鈍して用ひて實驗を行つた。試片は豫め 545° に 1 時間保熱後水中に焼入し、室温に於て 10 日間時効せしめたもの、及び室温時効後更に 150° に 6 時間保温して室温迄爐中冷却せしめたものを用ひて、何れも室温より 500° 迄徐々

- (1) 圖に示した振れは、示差熱膨脹計の鏡面を中心とし、鏡面と尺度との水平距離を半径とする圓弧狀の目盛に換算してある。故に、ここに與へた數値は其大小に拘らず常に鏡面の回轉角、従て試片の長さの變化に比例する。而して、試片の長さは 20 厘、裝置の倍率は 2980 である。
- (2) M. Haas u. H. Hecker は Chevenard Differentialdilatometer を用ひて著者のと異なる實驗結果を得た、従て其説明も亦相違しておる。Zeits. Metallk., 21 (1929), 166 参照。

加熱（毎に分 2.5° の割合）して熱變化を測定した⁽¹⁾ 第12圖の曲線 A は室温時効せしめた試片に



焼入せる 6% Cu 合金の熱分析曲線

曲線 A は焼入後室温時効せしめたもの

曲線 B は焼入室温時効後 150° に 6 時間保持せるもの

第 12 圖

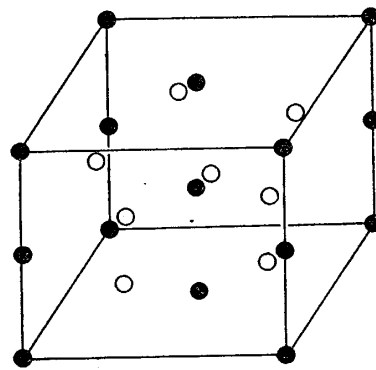
- (1) 此精密なる測定は佐藤助教授に依頼して實測の勞を煩はしたもので、同氏の御厚意を深謝する次第である。尙實驗装置及び試片の形狀等は凡て同氏の「焼入炭素鋼の熱分析」に於けると全く同じである。金屬の研究, 9 (1928), 174 参照。

就ての實驗結果で、曲線 B は室温時効後 150° に 6 時間保温せる試片に就ての結果である。圖の横軸は加熱温度を示し、縦軸は示差熱電對に生ずる動電力で、試片と中性體との間の温度差に對應する量である。焼入後室温時効せしめたる試片の曲線 A には四段の變化が認められる。即ち、室温～ 250° に於ける不規則なる熱の發生、 250° ～ 330° 及び 400° 附近に於ける熱の發生並に 430° 以上に於ける熱の吸收がそれである。また、室温時効後 150° に 6 時間保温せるものに於ては、 150° 附近迄は殆んど熱の出入は無いが、 150° ～ 250° に於て熱の吸收が現はれ、其後は前の場合と同様な變化をする。

VII. アルミニウム銅固溶體より $CuAl_2$ の析出する機構

化合物 $CuAl_2$ は 4.37 の比重を有し、體心正方型結晶をなし、その單位格子は 4 箇の分子より成り、格子常數は $a=6.04\text{\AA}$ 、 $c=4.86\text{\AA}$ である⁽¹⁾。結晶を構成する銅及びアルミニウム原子の位置は第 13 圖に示してある。圖に於て●は銅原子、○はアルミニウム原子の位置を表はす。

今第 14 圖に示す如く、アルミニウムの面心立方格子のアルミニウム原子の一部を銅原子で置換へて、 $[0\bar{1}1]$ の方向に伸張し、 $[011]$ の方向に壓縮し、内部のアルミニウム原子の相對位置を少しく變化すれば上記の $CuAl_2$ 結晶の單位格子が出来る。アルミニウムの固溶體結晶内に於て、母體結晶格子を成可く攪亂することなく、化合物 $CuAl_2$ の結晶が生成し發育する爲には、上の如く母體格子のアルミニウム原子が先づ銅原子によつて適當に置換せられ、ここに集合せる銅原子の數の増すに従て漸次に此化合物に特有なる空間格子に變化することを考へるが最も合理的である。而して、

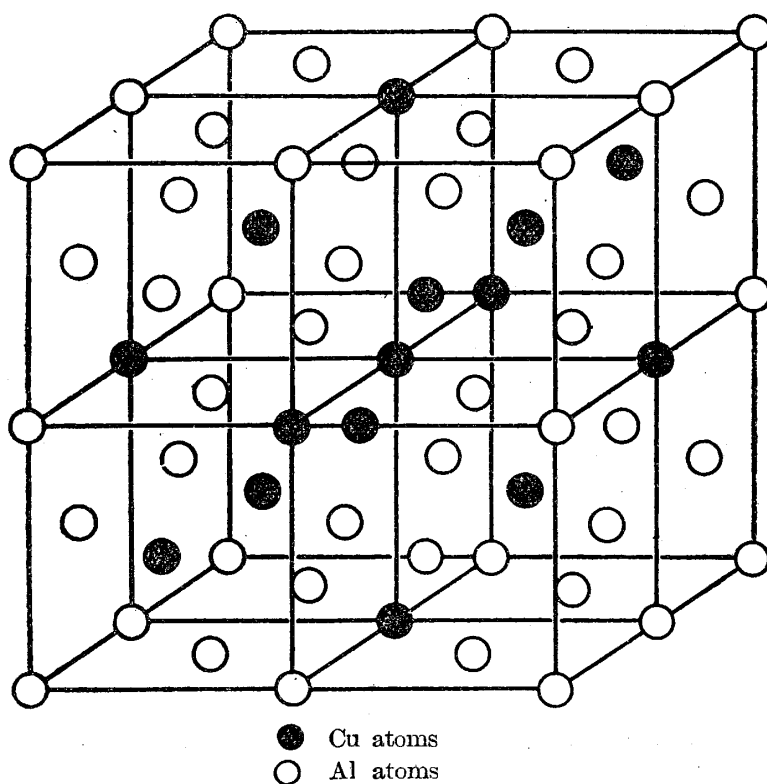


Unit cell for compound $CuAl_2$

● Cu atoms
○ Al atoms

第 13 圖

(1) E. R. Jette, G. Phragmen & A. F. Westgren, Journ. Inst. Met., 31 (1924), 193; J. B. Friauf, Journ. Amer. Chem. Soc., 49 (1927), 3107.

アルミニウム—銅固溶體より Cu Al_2 を析出する直前の原子の配列

第 14 圖

固態アルミニウムに溶解し得る銅の最大量は 5.7% (約 2.5 原子%) であるから、アルミニウム結晶の単位格子の數約 10 箇に對して銅原子は僅かに 1 箇の割合である。従て、固溶體より CuAl_2 粒子を析出するには、銅原子は空間格子内を或距離丈け移動して集合しなければならない。故に析出及び凝集操作は次の三段に區分して考へるこゝが出来ゝ。即ち、始め統計的に一樣に分配せられて母體アルミニウムの格子内に在る銅原子は先づ、(a) 其位置より化合物を作りて析出するに都合よき位置に集合する。此變化は銅原子とアルミニウム原子との位置の交換によりて行はれる。次に、(b) 是等原子は化合物として析出し、所々に化合物の小集團を作り、所謂膠質的粒子を爲す。終に、(c) 是等の膠質的粒子は次第に集合して此化合物に特有なる空間格子即ち結晶形を整へる。勿論原則としては之等三操作は相重なりて連続的に進行すべきである。此中、(a) 操作は固溶體中に起る變化で、溶解金屬の析出にあらざるこゝは明かである。(b) 操作は析出現象で、之がために固溶體は分解して分散系となる。又、(c) 操作は單に凝集現象で、化合物に特有なる結晶の發育である。

合金を高温より徐々に冷却する場合には、上記の三操作は連続的に進行して、所謂析出作用

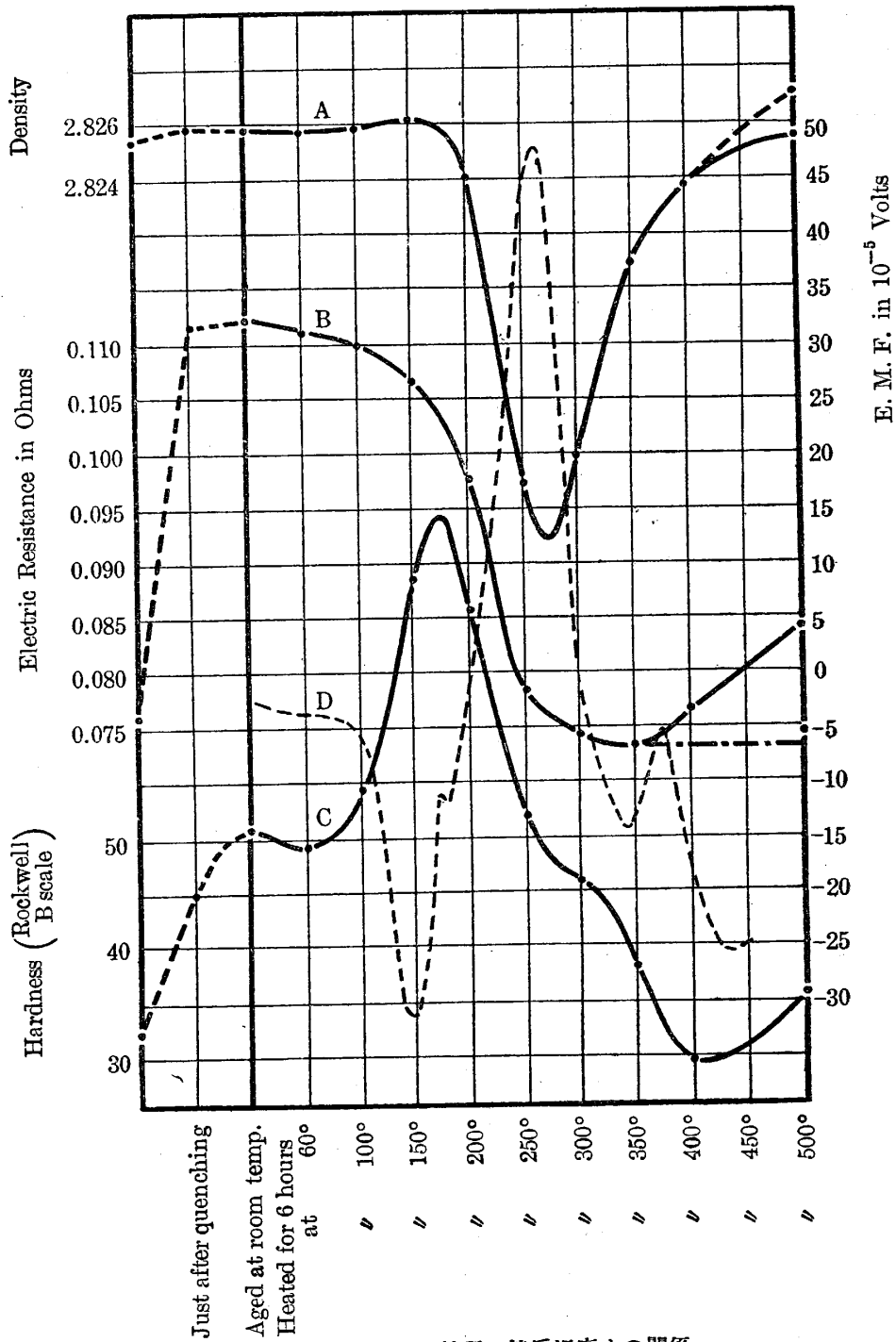
が完全に行はれる。若し冷却が十分に緩慢なれば析出粒子は母體結晶粒の境界に現はるべきも、然らざる場合、換言すれば冷却速かにして原子が結晶粒の境界迄移動する時間を有しない場合には析出は結晶粒内の所々に現はれる。

VIII. 試験結果の説明

第 15 圖は 6%銅を含むアルミニウム合金の焼戻温度に對する前記諸性質の變化を示すものである。尙熱分析曲線 D をも加へてをいた。此曲線は試片を常温より徐々に加熱せる場合の熱變化を示すものであるが、他の比重曲線 A、電氣抵抗曲線 B 及び硬度曲線 C は何れも試片を各温度に 6 時間宛加熱せる場合のものである。依て比較の便宜上 D 曲線は 55° 丈け左方に移して表はしてある (V 参照)。又、比重、抵抗、硬度の曲線を比較すべき熱分析曲線は第 12 圖の曲線 A よりも寧ろ B である、依て、第 15 圖には B 曲線を加へてをいた。

今第 15 圖の曲線 A、B、C 及び D を比較するに、D 線の第一變化 (即ち熱の吸収) に對する比重及び電氣抵抗の變化は比較的小であるが、硬度は此間に増加して最大値に達する。D 線の第二變化、即ち著しき發熱を伴ふ變化に於ては比重、抵抗及び硬度は共に著しく減少する。又、270°~400° 間に於ては、電氣抵抗及び硬度は共に緩慢に減少し其後少しく増加するが、比重は之に反して著しく増加する。また、熱分析曲線には此間に於て第二の小發熱が認められる。

扱て、アルミニウム-銅合金を高温度に於て平衡状態に達せしめたる後充分徐々に冷却する場合には、第 7 節に述べたるが如き機構によつて溶解度曲線に沿ひ化合物 $CuAl_2$ を析出して、低温に於て安定なる平衡状態即ち固溶體を $CuAl_2$ の混合物に變化する。而し乍ら、高温度より急冷して過飽和の状態に在る合金を常温時効又は人工時効せしむる場合に、前記の析出操作がどの程度迄進行し得るか問題となる。析出説に従へば、焼戻せる合金は時効中に $CuAl_2$ の微粒子を析出し、且つ粒子は徐々に成長し、粒子が一定の大きさに達したときに合金は最大硬度を呈するを考へる。即ち、第 15 圖の C 曲線の極大に達する點 (約 170°) に於ては、析出物は膠質的粒子の臨界分散度に達するをしなければならぬ。従て、固溶體より $CuAl_2$ の析出及び臨界分散の現象は、常温乃至 170° に於て進行する變化に相當し、析出粒子の臨界分散度を越ゆる成長は 170°~270° 間の比重、電氣抵抗、硬度等の著しき減少を伴ふ變化に相當しなければならぬ。此説に對して著者は次の如き反對意見を主張する。(1) 析出説に従へば $CuAl_2$ 粒子が徐々に成長するに際し、粒子の臨界分散度を境として其前後に於て全く反對の熱の吸収及び發生を容認しなければならぬ不合理を生ずる。又、溶解度曲線に沿ふて生ずる微粒子の析出は發熱を伴ふもので、微粒子の凝集は表面エネルギーの減少となるから發熱を伴ふ筈である。故に 170° 以下に於て微粒子の析出及び凝集を生ずるならば熱の發生を見るべきであるが、事實は反對に熱の吸収を示してをる (第 15 圖曲線 D)。(2) 170° 以下及び第二の 170°~270° の温度範圍に於て若し微粒子の凝集が生ずるをすれば、此間



6% 銅合金の諸性質と焼戻温度との関係

- A: Density curve,
- B: Electric resistance curve,
- C: Hardness curve,
- D: Thermal analysis curve.

第 15 圖

に於て比重の増加を見るべきであるが事實は之に反対である。(3) Dix 及 Richardson⁽¹⁾ の顯微鏡試験の結果に據るに、4.05%の銅を含むアルミニウム—銅合金を、540° に長時間加熱後水中に焼入して均一なる固溶體組織となつたものは、200° に2週間以上も保持しなければ顯微鏡下に $CuAl_2$ の析出せらるゝところが認められない。従て、焼入後の常溫時効又は 150° の數時間の時効に於ては析出は殆んど起らないと考へられる。Chevenard, Portevin, Waché⁽²⁾ 等も亦、アルミニウム—銅合金の 170° 以上に於ける著しき膨脹は化合物 $CuAl_2$ が析出するためであつて、此溫度以下の時効に於て生ずる收縮は明かに化合物の析出に因るものではない。従て、此合金に於ては化合物 $CuAl_2$ の析出以外に、著しき硬化を伴ふ處の他の作用が存在するを考へられると論じてをる。以上は従來の析出説に有力なる反證を與ふるものである。

以下今野博士及び著者の一人の硬化説に基ける著者等の説を述べやう。焼入硬化は一般に行はれてをる如く過飽和固溶體の成立によつて説明せられる。而して、此過飽和固溶體は常溫に於ても自ら溶解物の一部を析出せんとする傾向を有するが故に、順序として先づ前記 (a) 操作、即ちアルミニウム空間格子内に於ける銅原子の移動進行を多少見るべきで、之が所謂常溫時効硬化を生ずるのである。銅の原子容はアルミニウムのそれよりも小であるから、銅原子の至る所常に格子の收縮を伴ひ、アルミニウム原子の之に代る所必ず膨脹を伴ふ。加之、その收縮及び膨脹は格子内比較的極部に限られ、比重の變化の小なるに拘らず格子の歪甚大にして、之が著しき硬化作用を生ずるのである。之と同時に合金の電氣抵抗も亦多少増加すべきであるが實驗の結果もそうなつてをる。60° に於ける焼戻により硬度及び電氣抵抗の多少減少するは、上記の作用を普通の意味に於ける焼鈍作用との合成結果である。⁽³⁾

焼入後の常溫乃至 170° 間の時効に於ては、前記 (a) 操作は比較的容易に進行し得るも、(b)

- (1) E. M. Dix & H. H. Richardson, 前掲。
- (2) P. Chevenard et A. Portevin, *Compt. Rend.*, 3 (1928), 144; P. Chevenard, A. Portevin et X. Waché, *Journ. Inst. Met.*, Advance Copy, No. 502 (1929).
- (3) 田邊氏は膠質化學的見地により次の如き説明をなしておる。即ち、アルミニウム—銅合金に於ては、焼入によつてアルミニウムと $CuAl_2$ との固溶體が多くなる、此固溶體はアルミニウムと $CuAl_2$ との混合物よりは硬い(焼入硬化)。然るに時効中に $CuAl_2$ が膠狀質となつて分離析出するから其界面張力のために更に硬くなる(常溫時硬化)。焼戻によつて初め分離した $CuAl_2$ が凝固する即ち散亂度が減ずるから軟くなる(60° 附近に於ける軟化)。然るに更に焼戻溫度を上昇すると共に $CuAl_2$ は溶解し始めて量は減ずるが實際微粒子は分離分散して其散亂度が所謂 Maximum degree of Colloidalilty 或は critical dispersion に達し硬度はここに極大を示すのである(170° に於ける極大硬度)と。然るにこれよりも高い溫度例へば 250° に保持すれば、析出粒子は徐々に凝集して顯微鏡下に認め得られる様になることは一般に知られておる事實であるから、氏の説によれば連続的加熱に依つて粒子の大きさが週期的に變化することになるが、之は著者には了解し難い。加之、同氏の説に従ふとすれば電氣抵抗の變化は常に硬度の變化と並行することになるが事實は之に反する。

操作の進行は甚だ困難である、(c) 操作は勿論殆んど進行し得ない。即ち、此温度範囲に於ける時効硬化は、比較的容易に進行する處の (a) 操作を甚だ緩慢に進行する處の (b) 操作との合成効果である。此場合に於て、格子の歪に基因する處の硬度の増加は甚だ大であり、又、比重の變化及び格子の歪による電気抵抗の増加は小であるべきであるが、實驗の結果も亦そうなつてをる。150° に於て數時間時効せしめた試片を更に 150° 以上の温度に熱する場合には、(a) 操作は盛に進行して結晶格子の歪は著しく増大する、従て之にエネルギーを要すべきである。第 12 圖の曲線 B に於て 150° 附近に始まり 200° 附近に極大點を有する吸熱現象は之に因るものである。更に加熱温度の上昇すると共に (a) 及び (b) 操作は益々盛に進行して、吸熱は遂に著しき發熱に變ずる。第 15 圖の 170°~270° 間に於ける比重、電気抵抗及び温度の急激なる減少並に著しき發熱は (b) 操作の盛なる進行によるものである。

270° 以上の温度に於ては原子の熱的運動も相當に大であるから、(b) 操作によりて所々に生じたる微粒子は漸次凝集して化合物に特有なる空間格子を作り、(c) 操作が進行する。第 15 圖の 270° 以上に於ける比重の増加、電気抵抗及び硬度の減少は此操作に伴ふ現象である。(c) 操作は表面エネルギーの減少を伴ふから發熱を見るべきである、第 12 圖に於ける第二段の發熱或は第 15 圖の 380° 附近の發熱は之に相當する⁽¹⁾。

第 11 圖に於ける第四段の變化即ち最後の收縮或は第 15 圖の 430° 附近の熱の吸収は一旦析出せる $Cu Al_2$ の一部が再びアルミニウム内に溶解するものを考へられる。

尙次の四件を加へてをきたい。

(1) (b) 操作の盛に進行すると共に、母體結晶の格子常數は漸次増大してアルミニウムのそれに近づき、格子の歪は減退すべきである。Gayler 及び Preston⁽²⁾ の最近の報告に由れば、4.4 % 銅を含むアルミニウム-銅合金を 500° より焼入して室温時効せしめたものゝ格子常數は $4.031 \pm 0.002 \text{ \AA}$ で、X線スペクトルの幅はあまり擴げられてゐないが、此ものを 200° に 3 時間保持すれば硬度は増加し、スペクトル線は $4.03 \sim 4.04 \text{ \AA}$ の間に擴がり、格子の著しき歪が認められる。同じ温度に更に 21 時間保持すれば、格子常數は $4.01 \pm 0.003 \text{ \AA}$ となり、スペクトル線の幅は減少して格子の歪を減退を示す。其後更に 250° に 24 時間保持すれば、格子の歪は減退してスペクトル線の幅は減少するが、格子常數は變化しない。同じものを 480° より 9 日間に室温迄徐々に冷却すれば、格子常數は $4.0408 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ となり純アルミニウムのそれに全く同一になる。此事實は著者の實驗結果とよく一致する。即ち、200° に 3 時間保持せる場合の硬度の増加及び結晶格子の著しき歪は明に前記の (a) 操作に基き 200° に 3 時間以上保持せる場合の格子常數の増加 (即ち比重の

(1) この凝集作用に伴ふ發熱は元來 300° 以下に始まるべきものなるも、極大發熱曲線の急激なる下降のために蔽はれて現はれないのである。

(2) M. V. L. Gayler & D. Preston, Journ. Inst. Met., 41 (1929), 191.

減少)及び歪の減退は (b) 操作の生ずるによるものである。

(2) アルミニウム、銅及び $Cu Al_2$ の比體積は夫々 0.3693, 0.1126⁽¹⁾及び 0.229⁽²⁾ であつて、6%銅を含むアルミニウム合金の焼入状態に於ける比體積は 0.3539 である。故に添加せる銅の凡てが置換法に依て固體アルミニウム内に溶解してをるこすれば、此固溶體結晶の格子常数はアルミニウムのそれよりも約 0.2%程縮少してをるこになり、X線試験の結果こ一致する。また、添加銅の凡てが $Cu Al_2$ こなり、アルミニウムこ機械的混合物になつてをるこすれば、その比體積は 0.3537 で、實測せる値 (500° より 2 日間に室温迄徐冷せる場合の値) も亦 0.3537 こなり、兩者は全く一致する。

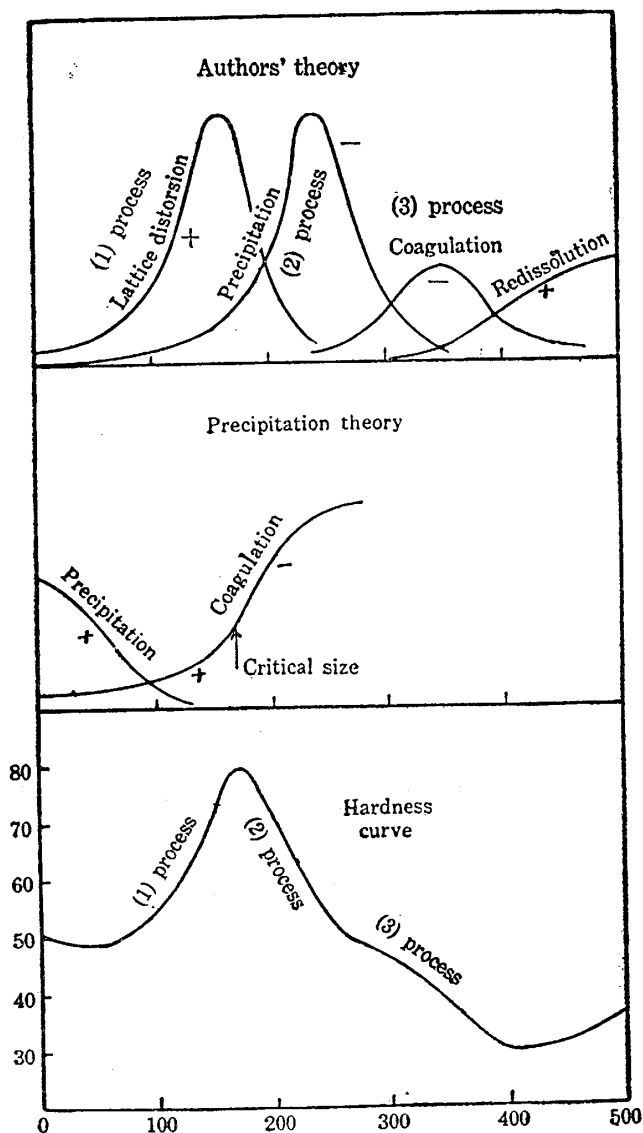
(3) H. Quincke⁽³⁾が種々のアルミニウム合金に就て、時効中に起る電氣抵抗こ硬度の變化の關係を研究せる結果に據れば、時効中に於ては電氣抵抗の増加する作用こ、反對に之を減少する作用こが相前後して生じ、常溫時効及び人工時効による硬化は第一の作用に基因するこ考へられる。又、著者の電氣抵抗測定の結果を觀るに、アルミニウム-銅合金の固溶體の電氣抵抗は混合體のそれよりも著しく大きい。従て、固溶體より溶解物質を析出する場合には其電氣抵抗は著しく減少すべきである。然るに、此合金の硬度の著しく増加する範圍に於ける電氣抵抗の變化は比較的小さく、しかも始め増加して後減少する。而して、電氣抵抗の著しく減少する範圍に於ては、硬度も亦急激に減少する。此事實は析出説に對する有力なる一つの反證である。

(4) 如上、著者の説に據れば諸種の實驗結果は容易に説明される。之を要するに、著者の説はアルミニウム-銅合金の時効硬化の主因は、過飽和固溶體の歪に存し、微粒子の析出は軟化原因であるこ云ふになる。第 16 圖は焼入せる合金を徐々に加熱する場合に生ずる各操作の進行の割合及び其範圍を圖示的に比較せるもので、圖中十及び一を附したのは夫等の範圍に於ける硬度變化の正負を示すものである。尙圖の下方に析出説によるもの及び硬度曲線を附加してをいた。150° 以下の長時間に涉る時効に於て、硬度は常に増加するが、電氣抵抗は此間に初め増加して最大値に達し其後徐々に減少する理由は第 16 圖を見れば容易に了解される。即ち、格子の歪により硬度は著しく増加するも之による電氣抵抗の増加はあまり大きくなり、また 150° 以下に於ける微粒子の析出量は甚だ少ないが、之が爲めに電氣抵抗は著しく減少する。故に格子の大なる歪のために硬度は常に増加するにも拘らず電氣抵抗は (a) 及び (d) 操作の合成効果こして初め少しく増加して後徐々に減少するのである。

(1) 五十嵐, 金屬の研究, 2 (1925), 517.

(2) J. B. Friauf, Journ. Amer. Chem. Soc., 49 (1927), 3107.

(3) Hertha Quincke, Inaug. Diss., (1927); 金屬の研究, 5 (1928), 輯録 142 頁參照。



第 16 圖

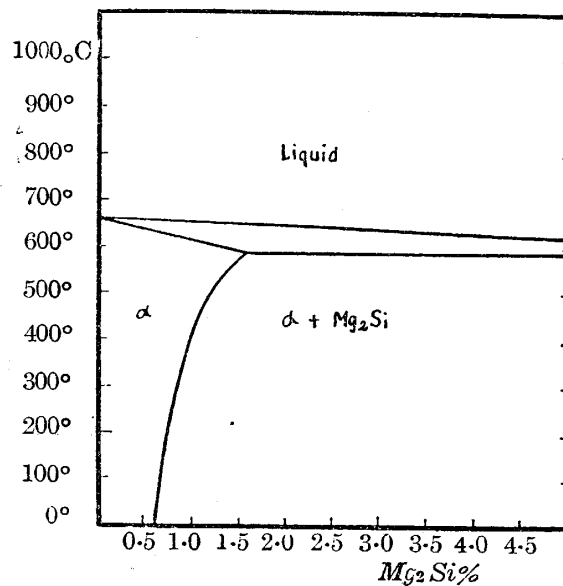
§ 3. $Al-Mg_2Si$ 合金

此系の合金に於て、マグネシウム及び硅素を化合物 Mg_2Si の割合で 1.25~1.75% 程添加したものは、特に熱処理によつて其機械的性質を著しく改良するここが出来る。⁽¹⁾合金“51S”(1% Mg , 1% Si) は其一例である。尙此外に Aludur⁽²⁾ Aldrey,⁽³⁾ Almelec,⁽⁴⁾ Montegal⁽⁵⁾ 等工業的に有用

- (1) Samuel Daniels, Inst & Eng. Chem., 18 (1926), 1280.
- (2) E. Heyn u. E. Wetzels, Zeits. Metallk., 14 (1922), 465; 田邊, 鐵と鋼, 13 (1928), 456, 560, 644, 842; Hallmann, Zeits. Metallk., 16 (1924), 333.
- (3) A. Fuchs, Zeits. Metallk., 14 (1927), 361.
- (4) E. Dusangey, Rev. gén. Élect., 21 (1927), 303.
- (5) A. Fuchs, Elektrizitätswirts., 27 (1928), 91.

なる合金が尠くない。(1) デュラルミンの時効硬化に於ても亦此化合物 Mg_2Si が重要な役目をなすところは既に述べた通りである。従て、此系合金の熱處理に關しては既に澤山の實驗的報告が有るが、(2) 時効硬化の原因及び其機構に關してはあまり深く追究されなかつた憾がある。換言すれば、合金の諸性質が各種の處理に依て如何様に變化するか就ては比較的精細に實驗せられてをるが、其原因に就ては満足なる説明が無い。

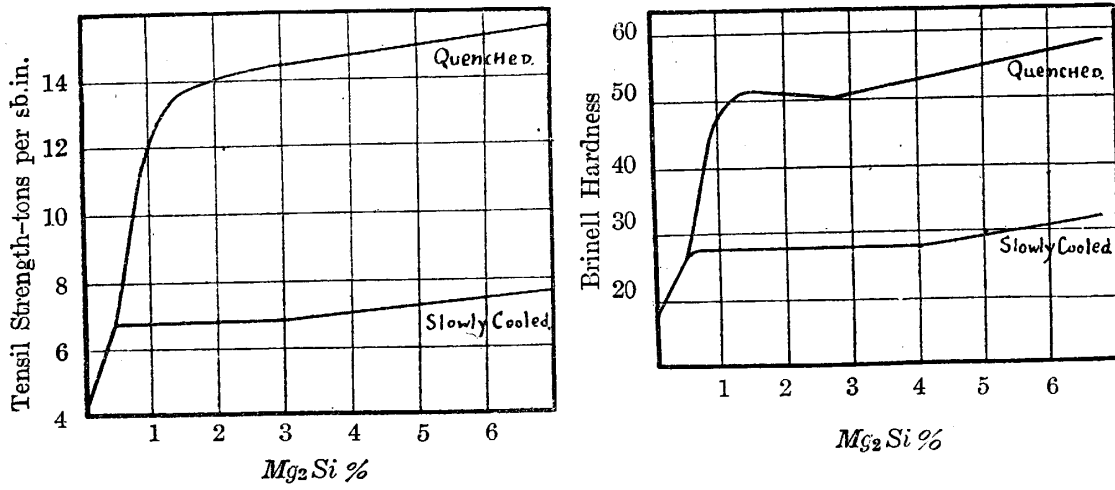
Hanson 及び Gayler (3) の研究に依れば、 $Al-Mg_2Si$ 二元系のアルミニウム側に於ける状態圖は第 17 圖に示す如くであつて、その共晶 (12.5% Mg_2Si) 温度は 590° である。而して、アルミニウムに對する Mg_2Si の固溶量は、 580° に於ては 1.6% (1% Mg , 0.6% Si) であるが、 350° に於ては 0.9% に減じ、 30° に於ては僅かに 0.5% を越えない。此合金系の熱處理による機械的性質の變化は、固態アルミニウムに對する Mg_2Si の溶解度が上記の如く温度の降下と共に減少するに固るもので、熱處理による硬度、抗張力及び電氣抵抗の變化と Mg_2Si 含量との關係は、第 18 圖及び第 19 圖に示す如く、高温に於ける Mg_2Si の最大固溶量附近迄は其量の増すと共に性質變化の割合も増加し、それ以上の Mg_2Si を含む合金に於ては性質變化の割合殆んど不變である。即ち、此合金



$Al-Mg_2Si$ 系の Al 側に於ける状態圖

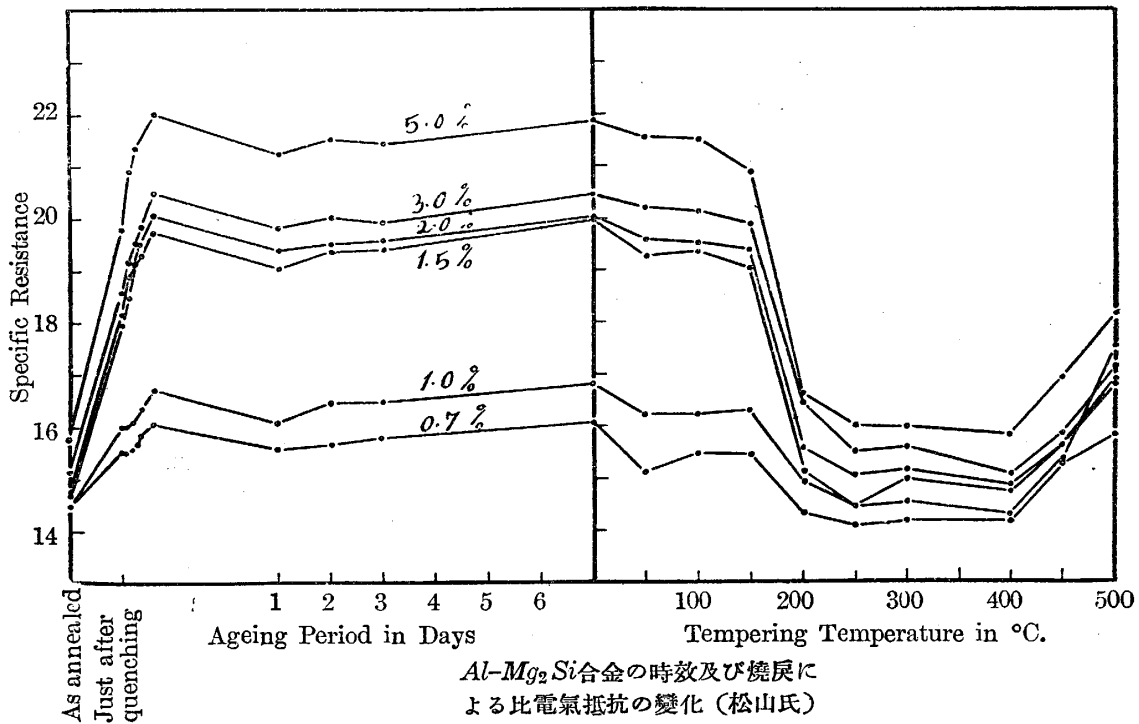
第 17 圖

- (1) 以上の諸合金は何れも Mg_2Si を主添加要素とせるアルミニウム合金であつて、適當なる焼入、焼戻及び加工に依て相當大なる伸びと強さを與へることが出来る。加之、是等合金は比電氣抵抗小さく且つ比較的腐蝕試験の成績良好である。従て、専ら送電線用合金として工業界に知られておる。
- (2) D. Hanson & M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 26 (1921), 321; M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 28 (1922), 213; E. Heyn u. E. Wetzal, 前掲; Hallmann, 前掲; 田邊, 前掲。
- (3) D. Hanson & M. L. V. Gayler, 前掲。



Al-Mg₂Si合金の抗張力及び硬度とMg₂Si含量との関係

第 18 圖



Al-Mg₂Si合金の時効及び焼戻による比電気抵抗の變化(松山氏)

第 19 圖

系に於ても亦時効中に起る性質變化の割合と Mg_2Si 含量との關係はアルミニウム—銅合金系の場合と略ほ同様であることが窺はれる。依て著者は Mg_2Si 約 1.1% 及び 1.5% を含む二種の合金に就て實驗を行ひ、特に時効中に於ける電氣抵抗の測定には 1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 2.0 及び 3.0 % の Mg_2Si を含む 6 種の合金を用ひた。實驗の方法及び装置は特に記載しなければ前のアルミニウム—銅合金の場合と全く同様である。

I. 時効中に起る電氣抵抗の變化

實驗に用ひた試料の組成は第 8 表に示してある。此合金の電氣抵抗は時効中に著しく變化するので (3) 式を用ひて $\frac{\partial x}{x_0}$ の値を計算した。

試片は 575° に 30 分間保熱後室温の水中に焼入した。時効温度は常に $25^\circ \pm 0.1^\circ$ に保ち、焼入後 10 分間經過したときの試片の電氣抵抗の値を x_0 とし、實測せる $\frac{\partial x}{x_0}$ の値を第 9 表及び第 20 圖に示しておいた。圖から明かな如く、時間對抵抗曲線は滑かで、變化は初め速かに後徐々に最大値迄増加する、此電氣抵抗の變化は Mg_2Si の含量多いもの程速かに進行するが、變化の割合は高温に於ける Mg_2Si のアルミニウムに對する最大溶解度迄は、其含有量の増すと共に略ほ直線的に増加し、それ以上の Mg_2Si を含む合金に於ては抵抗變化の割合はあまり變らない。此結果は松山寛慈氏の實驗結果とよく一致する⁽¹⁾。尙此合金系の電氣抵抗は、焼入後數日間の室温時効に於ては増加するのみであるが、室温時効後 200° に保持すれば、初め更に少しく増加して約 1 時間の後に最大値に達し、其後時間と共に漸次減少する⁽²⁾。

第 8 表
試料の分析表 (重量%)

Specimen	Magnesium	Silicon	Iron	Aluminium (difference)
AMS 11	0.707	0.437	0.028	98.828
AMS 13	0.822	0.473	0.057	98.648
AMS 15	0.988	0.526	0.109	98.377
AMS 17	1.083	0.620	0.115	98.182
AMS 20	1.359	0.702	0.103	97.836
AMS 30	1.809	1.074	0.120	96.916

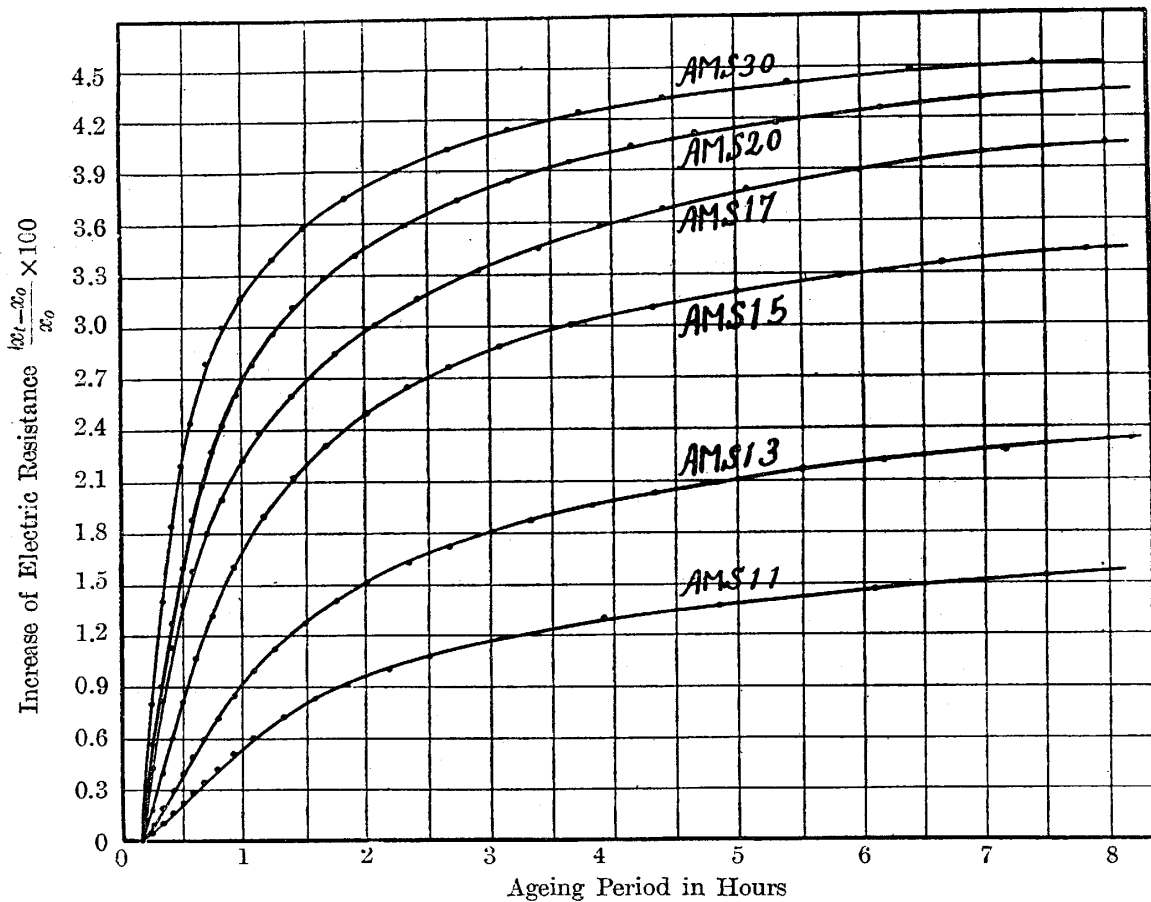
(1) 松山寛慈, “輕合金の硬化”

(2) M. L. V. Gayler & G. D. Preston, Journ. Inst. Met., 41 (1929), 191.

第 9 表

Al-Mg₂Si 合金の焼入後の時効による電気抵抗の變化
 (時効温度 20°±0.5°, 焼入 10 分間後の抵抗を x_0 とす)

AMS 11		AMS 13		AMS 15		AMS 17		AMS 20		AMS 30	
Time after Quenching	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quenching	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quenching	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quenching	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quenching	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$	Time after Quenching	$\frac{\delta x}{x_0} \times 100$
10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000	10 ^m	0.000
15	0.045	15	0.095	15	0.185	15	0.435	15	0.570	15	0.806
20	0.099	20	0.190	20	0.392	20	0.819	20	0.911	20	1.408
25	0.162	25	0.294	25	0.605	25	1.133	25	1.284	25	1.839
30	0.223	30	0.392	30	0.816	30	1.391	30	1.597	30	2.188
35	0.283	35	0.493	37	1.070	35	1.587	35	1.881	35	2.440
40	0.347	40	0.590	45	1.322	42	1.795	40	2.079	42	2.709
47	0.421	47	0.719	55	1.598	50	1.998	45	2.267	50	2.999
55	0.511	55	0.853	1 ^h 10	1.892	1 ^h 0	2.216	50	2.415	1 ^h 0	3.154
1 ^h 5	0.611	1 ^h 5	0.992	25	2.111	10	2.379	57	2.603	15	3.393
20	0.726	15	1.117	40	2.305	25	2.578	1 ^h 5	2.781	30	3.564
35	0.834	30	1.270	2 0	2.488	45	2.842	15	2.961	50	3.747
50	0.916	45	1.396	20	2.635	2 5	3.012	25	3.104	2 15	3.903
2 10	1.010	2 0	1.507	40	2.757	25	3.158	40	3.278	40	4.029
30	1.082	20	1.625	3 5	2.875	55	3.321	55	3.412	3 10	4.144
3 5	1.187	40	1.716	40	2.998	3 25	3.449	2 20	3.587	45	4.238
55	1.296	3 0	1.802	4 20	3.083	55	3.571	45	3.731	4 25	4.322
4 50	1.371	20	1.866	5 0	3.188	4 25	3.668	3 10	3.839	5 25	4.416
6 5	1.460	50	1.952	50	3.273	5 5	3.779	40	3.948	6 25	4.489
7 30	1.534	4 20	2.018	6 40	3.346	6 45	3.884	4 10	4.046	7 55	4.516
—	—	50	2.083	7 50	3.420	7 0	3.990	40	4.108	—	—
—	—	5 30	2.146	—	—	8 0	4.038	5 20	4.165	—	—
—	—	6 10	2.202	—	—	—	—	6 10	4.253	—	—
—	—	7 10	2.267	—	—	—	—	7 0	4.315	—	—
—	—	8 10	2.331	—	—	—	—	8 0	4.362	—	—

575° より水焼入せる Al-Mg₂Si 合金の時効による電気抵抗の變化

第 20 圖

II. 焼戻による電気抵抗の變化

試料は前記の AMS11 (Mg_2Si 約 1.1%) 及び AMS15 (Mg_2Si 約 1.5%) の二種の合金を用いた。試片は初め約 400° に數時間焼鈍して徐冷し、其後 20 日以上室温に放置したものを電気爐にて 575° に 30 分間加熱後室温の水中に焼入れ、10 日間室温時効せしめて後、電気爐にて 60°, 100°, 150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400°, 450°, 500° 等の温度に夫々 6 時間宛保持して室温迄爐中放冷せしめ、是等各操作毎に試片の電気抵抗を 0° に於て測定した。第 10 表第 2 列及び第 21 圖は其結果である。

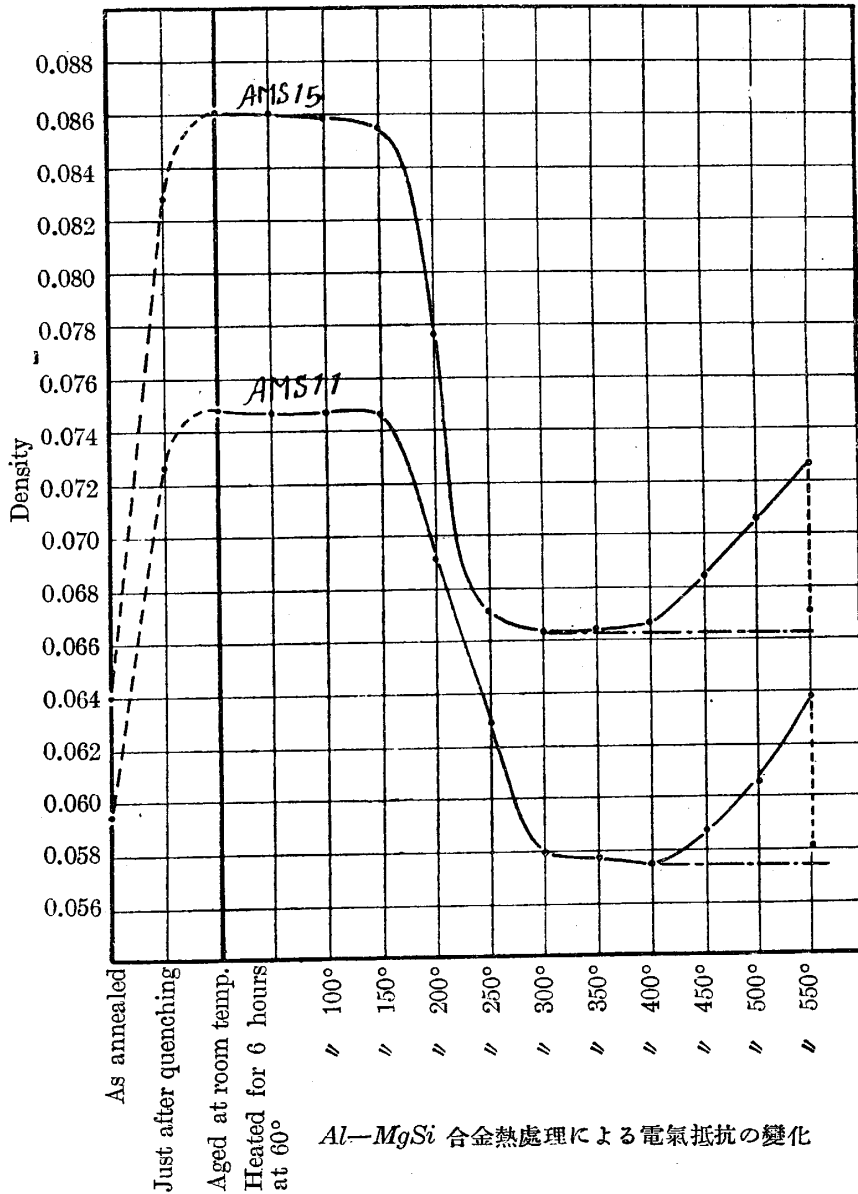
此合金の電気抵抗は焼入によつて焼鈍せるさきの値よりも著しく大きくなり、室温時効によつて更に増加する。室温時効後順次に種々の温度に 6 時間宛保持せる場合の電気抵抗の變化は次の様である。保熱温度 60°~150° 間の抵抗の變化は極く僅かであるが、150° 以上 250° 乃至 300° 間では急激に減少して略ほ焼鈍せるさきの値に復し、其後 400° 附近迄は殆んど變化無く、400° 以上

に於て再び若干の増加を示す(第21圖参照)。保熱温度 400° 以上に於て電気抵抗の再び増加するは、爐冷中却によりても尙多少焼入効果の生ずるためである。此事は 550° に6時間保持して後3日間に極めて緩慢に室温迄冷却せしめたときの値が、最小値に略ほ等しいここから明かである。故に、各温度より充分緩慢に冷却したとすれば、第21圖の温度對抵抗曲線は 400° 以上に於ては鎖線の如くなるものと解される。

第 10 表

Al-Mg₂Si 合金の熱處理による性質變化

Treatments	Resistance (at 0°)		Density (at 15°)				Hardness No.	
	AMS 11	AMS 15	AMS 11		AMS 15		AMS 11	AMS 15
Before quenching	0.05942	0.06595	2.6943±0.00002		2.6903±0.00001		26.7±0.2 29.8±0.2	
Quenched from 575°	7259	8282	2.6889±0.0003		2.6816±0.0010		26.1 1	30.1 2
Aged at room temp.	7479	8600	2.6884	3	2.6792	9	39.6 2	45.6 2
Heated for 6 hours at 60°	7460	8595	2.6881	2	2.6780	6	40.0 2	46.4 3
〃 100°	7466	8578	2.6886	3	2.6785	10	41.2 2	47.4 1
〃 150°	7444	8540	2.6881	4	2.6781	9	45.1 1	49.1 2
〃 200°	6910	7763	2.6882	4	2.6802	13	53.8 2	56.7 1
〃 250°	6290	6702	2.6886	4	2.6828	11	40.0 2	41.8 2
〃 300°	5785	6640	2.6889	3	2.6825	13	34.1 2	35.4 2
〃 350°	5777	6633	2.6877	4	2.6803	11	26.9 2	26.9 2
〃 400°	5737	6640	2.6864	4	2.6797	10	21.1 2	22.1 2
〃 450°	5874	6838	2.6858	4	2.6796	11	20.9 2	20.3 3
〃 500°	6057	7047	2.6860	4	2.6797	11	21.6 2	18.6 2
〃 550°	6379	7255	2.6862	4	2.6799	11	21.8 2	19.0 2
Cooled in 3 days from 550°	5812	6699	—	—	—	—	—	—



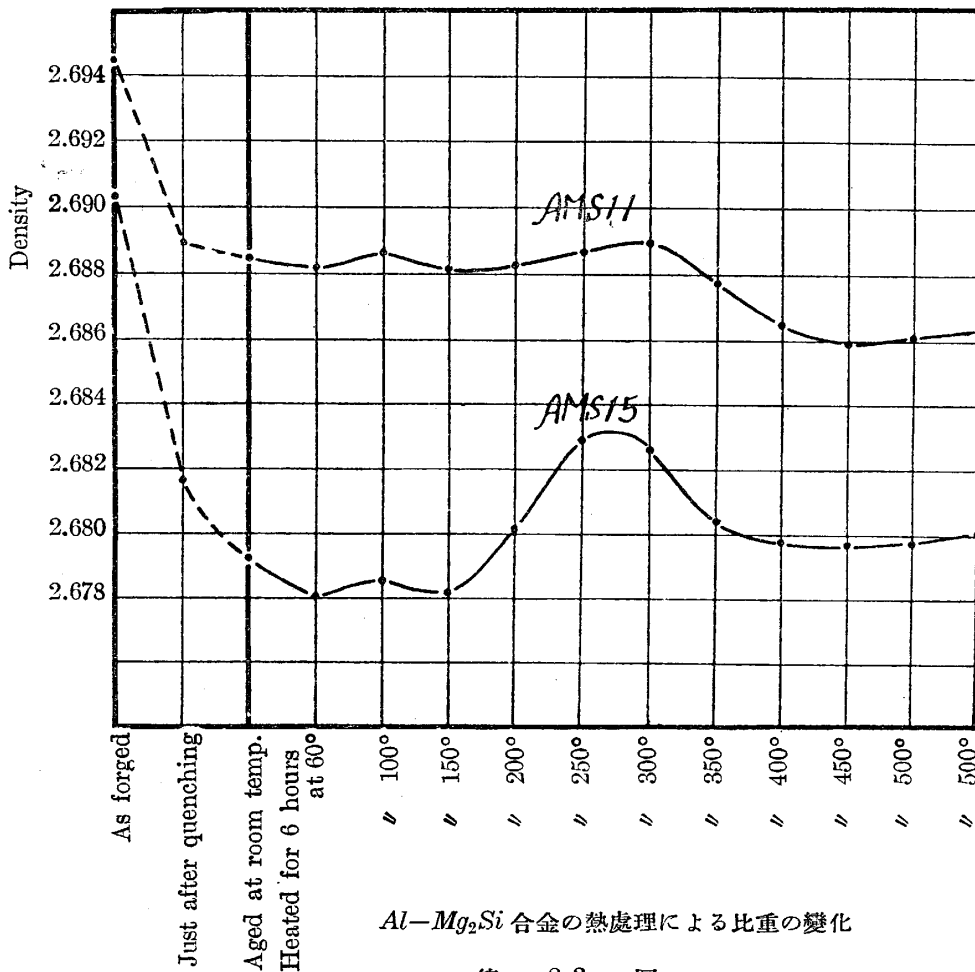
第 21 圖

III. 焼戻による比重の変化

比重及び硬度の測定には前記 AMS 11 及び AMS 15 の二種の合金の鐵型に鑄込める 2 吋丸棒を、冷間鍛錬して直径 27 耗さなし、更に之を直径 25 耗高さ 25 耗の試片に旋盤仕上して用ひた。兩合金試片は各 25 箇宛作り、鍛錬せる状態に於て夫等の比重を測定し、箇々の試片の比重が各 25 箇の試片の平均比重に近いものを 6 箇宛選び、前節に記した電氣抵抗測定の時と同様に、夫等に種々の熱處理を施して、試片の比重を測定し、15° に於ける値に換算して其増減を比較するここにした。

第10表第3列及び第22圖は其結果である⁽¹⁾。表示せる數値は6箇の試片の平均比重を示す。

此合金の比重は鍛錬せる状態のものが最大であつて、575°に1時間保熱後室温の水中に焼入せるものの値は前者よりも遙かに小さく、其後の熱處理によつても原の値に復歸しない。其原因は此合金が熔融の際に著しく瓦斯を吸収して鑄物に pinhole を生ずるためであるを考へられる⁽²⁾。従て、此系合金の鑄造に際しては熔融温度を高くしたり高温に長時間保持するこは特に避けなければならぬ。⁽³⁾



Al-Mg₂Si 合金の熱處理による比重の變化

第 22 圖

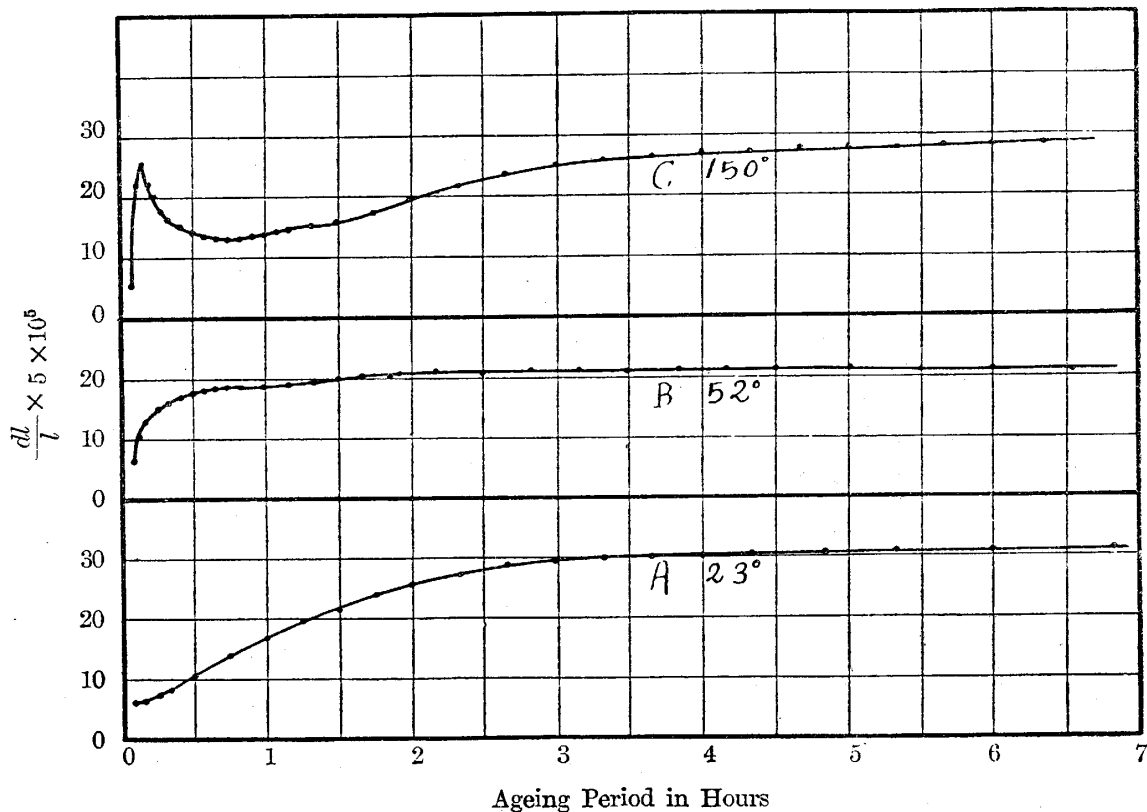
- (1) Gayler 及び Preston (前掲) は 1.08% の Mg_2Si を含む $Al-Mg_2Si$ 合金を 500° より室温の水中に焼入して後の常温時効及び人工時効中に起る比重の變化を測定した。其結果は著者のと實驗誤差の範囲内に於て一致してゐる。
- (2) 岩瀬教授の研究によれば、100 gr. のアルミニウムは 700° に於て既に 12 cc の窒素瓦斯を吸収し、900° に於ては吸収量 17.3 cc に達する (金屬の研究, 3 (1926), 119)。
- (3) 熔融温度及び灼熱時間と鑄物の pinhole との關係に就ては最近伊藤孝吉氏の研究 (未發表) がある。猶諸種のアルミニウム合金の Pinhole に関する多くの研究の中の一つ例へば N. F. Budge, Journ. Inst. Met., 42 (1929), 119 参照。

此合金の種々の熱処理による比重の變化の有様はアルミニウム—銅合金の場合と全く逆になつてをる。即ち、比重は焼入後の室温時効によりて減少し、 60° に6時間保持すれば更に減少し、保熱温度 100° に於て小極大を生じ、 150° 以上に於ては、 Mg_2Si 含量の多寡に從て、再び増大して $278^{\circ}\sim 300^{\circ}$ 附近に於て最大値に達し、其後は温度と共に減少する。而して、熱処理による比重變化の割合は Mg_2Si 含量の多いものの方が大である。

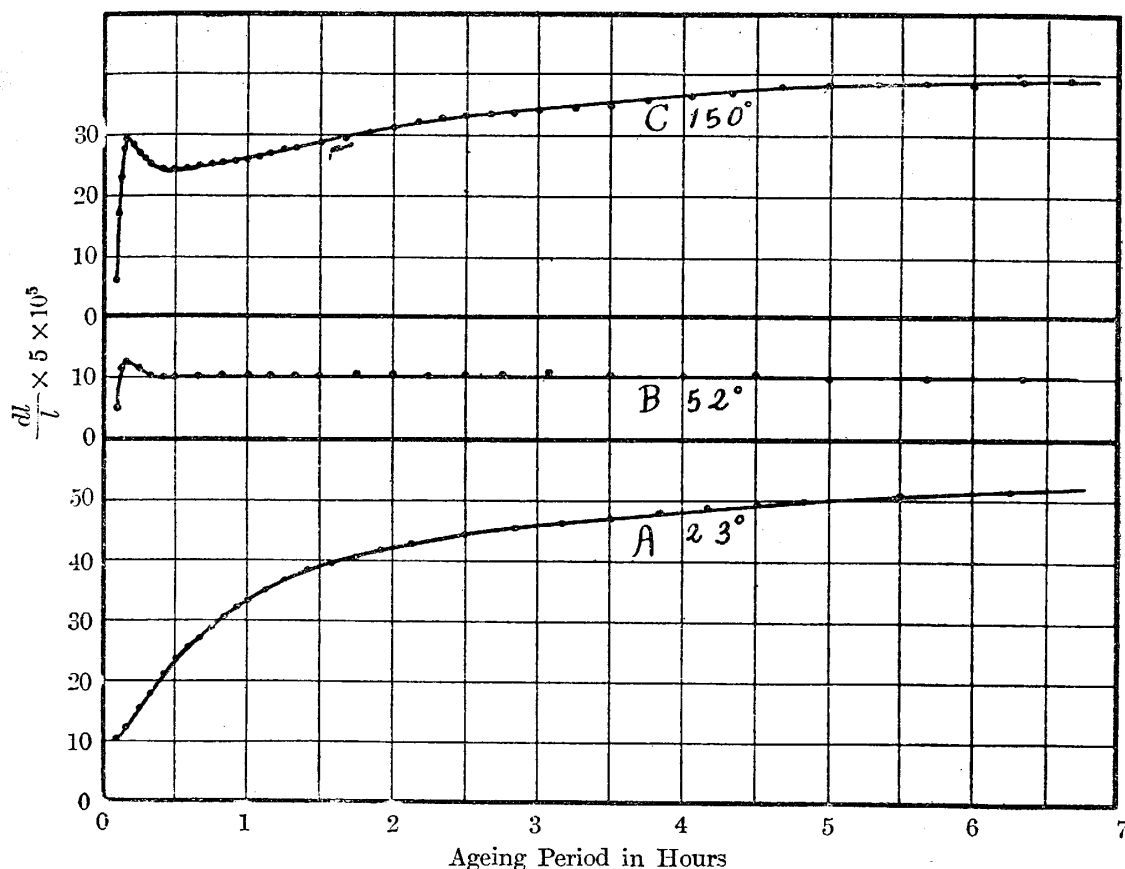
IV. 示差熱膨脹計試験

(A) 時効による長さの變化。

試片は前記 AMS 11 及び AMS 15 の二種の合金を用ひ、示差熱膨脹計の倍率は 2500 となし、中性體としては試片の一つを豫め充分に焼鈍して用ひた。試片は 575° に1時間保熱後室温の水中に焼入し、直ちに膨脹計に取付けて一定温度で時効せしめた。時効温度は 23° 、 52° 、及び 150° となし、時効中の温度の偏差は何れも $\pm 0.5^{\circ}$ の範圍内に止める様にした。第23圖の曲線A、B及びCは焼入せる AMS 11 合金試片を夫々 23° 、 52° 、及び 150° で時効せしめた場合の結果で、第24



燒入せる AMS 11 合金の時効による長さの變化



焼入せる AMS 15 合金の時効による長さの変化

第 24 圖

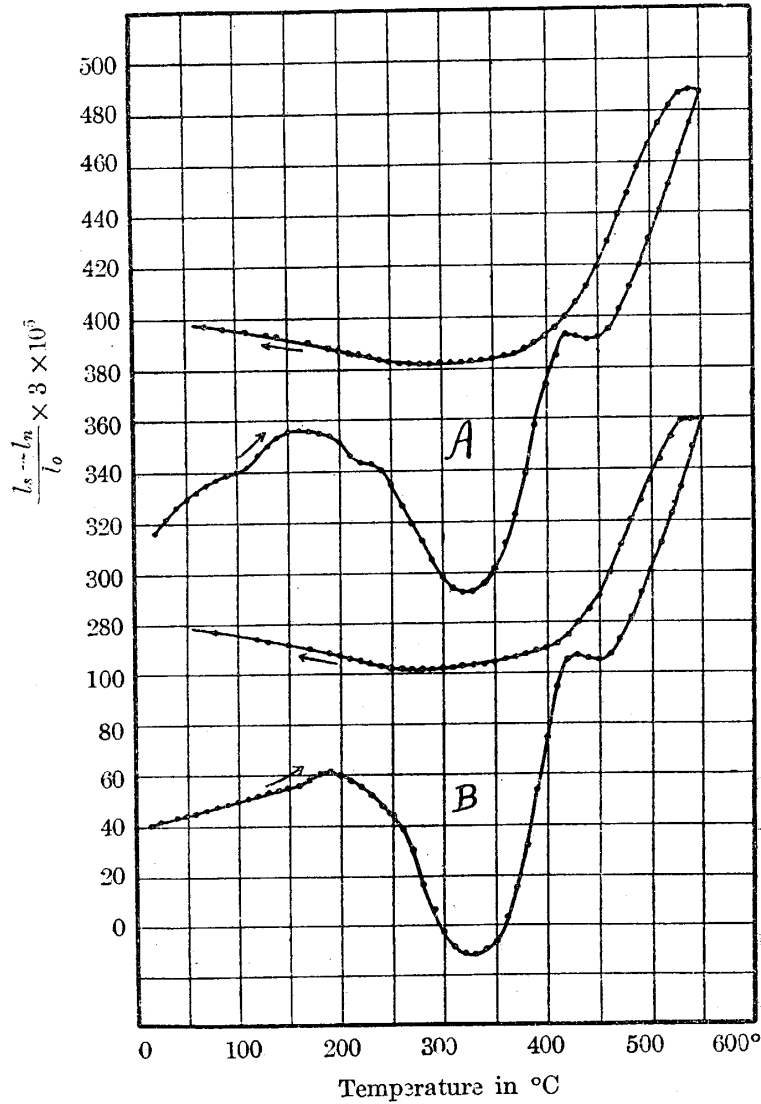
圖の曲線A, B 及び C は AMS 15 合金試片に就てのそれである。圖中横軸は焼入後の時間を表し、縦軸は試片の長さの変化を表す。

一般的に云へば、此合金は焼入後の 150° 以下の時効により三段の変化をなす。即ち第一段の膨脹に次いで第二段の收縮が起り、最後に第三段の膨脹が起る。而して、是等三段の変化は Mg_2Si 含量の多い程速やかに且つ低温で起るもののやうである。時効温度が 23° の場合には兩合金共第一段の膨脹のみが現はれるが、52° で時効せしめると、AMS 11 合金の方では第二段の收縮はあまり顯著でないが、AMS 15 合金の方では明かに之が認められる。しかも第三段の膨脹はまだ容易に進行し得ないために全體として長さの変化が最も小さく現はれる。時効温度が 150° の場合には兩合金共に第三段の変化が明かに認められる。前節に於て 100° 附近に比重の小極大の現はれるのは、此三段の変化によるものである。

(B) 焼戻による長さの変化

示差熱膨脹計の倍率を 1500 とし、米國標準局製の純アルミニウムを中性體として用ひた。第 25 圖の曲線 A は、AMS 15 合金を 575° より水焼入して室温時効せしめたものを、550° 迄徐々に

加熱（毎分約 2.5°C の割合）し，其温度より再び徐々に冷却せる場合の膨脹對温度曲線である。また同圖の曲線 B は，同じ合金を焼入して室温時効せしめたる後， 150° に 6 時間保持して室温迄爐中放冷せる試片に就てのそれである。曲線 A に於ては，室温より約 200° 附近迄の間に相次いで生ずる處の前記三段の變化に伴ふ不規則が認められるが，曲線 B に於ては，豫想される如く，此不規則は認められない。約 200° 以上に於ては兩曲線の趨勢は全く同一であつて，大體三つの區域に

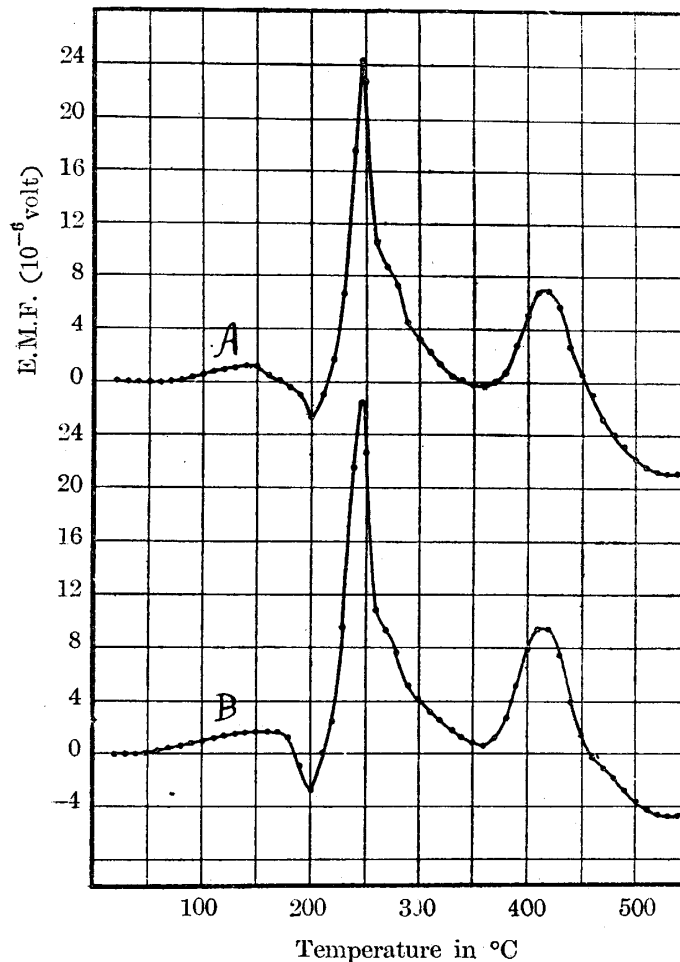


AMS15 合金の加熱による長さの變化
 曲線 A は焼入後室温時効せしめたるもの
 曲線 B は焼入室温時効後 150° に 6 時間保持せるもの

l_s は試片の長さ
 l_n は標準片の長さ
 l_0 は試片の最初の長さ (20 cm)

第 25 圖

分けられる。其第一は $200^{\circ}\sim 330^{\circ}$ 間に起る収縮で、第二は $330^{\circ}\sim 420^{\circ}$ に於ける略ほ同量の膨脹で、其第三は 450° 以上に於ける膨脹である。此第一段の著しき収縮及び第二段の膨脹は非可逆的変化であるここに注意すべきである。また最後の著しき膨脹は一旦析出せる Mg_2Si が再びアルミニウム内に溶解するための変化を考へられるものであるから、可逆的であるべきだが、實際もそうなつてをる。但し、此合金の反應速度は甚だ緩慢であつて、毎分 2.5° の加熱或は冷却速度では各温度に對する平衡状態には達し得ない、従て、實際曲線上に現はれてをる如く、完全に可逆的ではない。前記第 2 節の焼戻による電気抵抗の變化の項に於て、 400° 以上より爐中放冷せる場合に電気抵抗が再び増加するのは、多少焼入の効果が表示されるためであるを説明してをいたが、此事は上の事實からも實證される。また第 25 圖の曲線 A (或は B) の 325° 附近に於ける極小點は第 22 圖の比重對温度曲線の 275° 附近に於ける比重の極大點に對應すべきであるが、熱處理速度の相違のために此點に於て約 50° の温度差を示すのである。



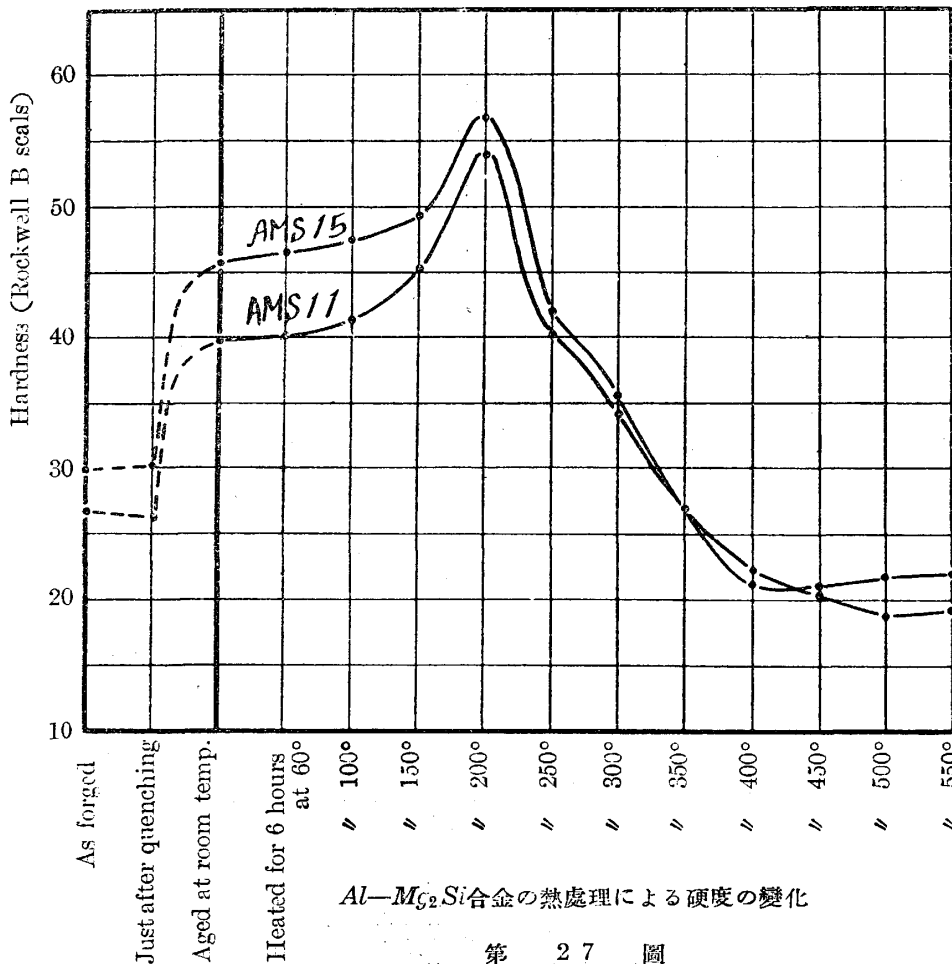
AMS 15 合金の熱分析曲線

曲線 A は焼入後室温時効せしめたるもの
 曲線 B は焼入室温時効後 150° に 6 時間
 保持せるもの

第 26 圖

V. 熱 分 析

第26圖の曲線Aは575°より水焼入せるAMS15合金を室温時効せしめて後、毎分約2.5°の割合で室温より550°迄徐々に加熱せる場合の熱現象曲線である。また同圖の曲線Bは、同じ合金を焼入して室温時効せしめたる後、更に150°に6時間保持して室温迄爐中放冷せる試片を同様に加熱せる場合のそれである。兩曲線の趨勢は略ほ同一である。室温より150°迄は熱の發生或は吸収はないが、150°乃至220°に於て熱の吸収が認められる。また、熱膨脹曲線の場合と同様に此場合に於ても大體200°~350°、350°~450°及び450°以上の三區域に分割せられる。其第一區域に於ては、200°附近に始まり約250°に極大點を有する急激なる發熱を、260°附近に於ける小發熱が認められる。之は明に前節の第一區域に起る收縮に伴ふものである。第二區域の發熱は前節の第二の膨脹に伴ひ、また第三區域の吸熱現象は一旦析出せる Mg_2Si の再溶解（前節の第三の膨脹）に伴ふものである。(1)



(1) 此熱分析はアルミニウム—銅合金の場合と同様に佐藤助教授に依頼して測定の勞を煩はしたものである。

VI. 熱処理による硬度の變化

AMS 11 及び AMS 15 合金に就て、比重測定の際除外した 19 箇宛の試片の中、各 6 箇宛をとり、比重測定のみを全く同様な熱処理を施し、其各階梯に於て夫等の硬度を測定し、其結果を第 10 表第 4 列及び第 27 圖に記してをいた。表示せる數値は各試片に就き 3 回宛測定した値の平均値即ち 18 回の平均値である。此結果は大體に於て Hanson 等の結果と一致してをる⁽¹⁾。アルミニウム—銅合金の室温時効硬化は比較的少なくて焼戻硬化の方が著しい、しかも、室温時効硬化後種々の温度で熱戻すれば一時少しく軟化して後著しく硬化する⁽²⁾。然るに、 $Al-Mg_2Si$ 合金に於ては之と反對に、常温時効硬化に比して熱戻硬化は比較的小である、且つ常温時効硬化後種々の温度で焼戻するも一時的の軟化を生じない (第 27 圖)。

VII. アルミニウム固溶體より Mg_2Si の折出する機構

此系合金に於て、添加要素マグネシウム及び硅素は、化合物 Mg_2Si 分子として所謂分子固溶體を作るか或は原子固溶體を作るかに就ては、未だ確定せる實驗的證明はなされてゐないが、Wassermann⁽³⁾ はアルミニウムにマグネシウム及び亜鉛を化合物 $MgZn_2$ の割合で添加してアルミニウム固溶體を作らしめたる場合には、マグネシウム及び亜鉛は化合分子としてでなく、箇々の原子としてアルミニウムの空間格子の或位置を占有するを X 線的に證明してをる。また、Anderson⁽⁴⁾ はデュラルミン内に於てはマグネシウム及び硅素は各元素に分解してアルミニウムの空間格子の或位置に存在するを論じ、今野博士⁽⁵⁾ も亦デュラルミンの時効硬化理論に於て、此合金に含有されるマグネシウム及び硅素は原子として統計的に一樣に母體結晶内に分附してをるを論じてある。著者も亦この原子固溶體説に賛成である。

扱て、化合物 Mg_2Si の結晶形は CaF_2 型 即ち硅素原子の面心立方格子内にマグネシウム原子の正立方格子を對稱的に挿入した形であつて、結晶の單位格子は 4 分子より成り、其格子常數は $a=6.39 \text{ \AA}$ である⁽⁶⁾。X 線試験の結果から計算した此結晶の比重は 1.95 ± 0.05 である。第 28 圖は化合物 Mg_2Si 結晶の單位格子の原子の位置を示すもので、圖中 ● は硅素原子を、また ⊙ はマグネシウム原子を表はす。今第 29 圖に示す如く、アルミニウムの面心立方格子のアルミニウム原子の

(1) W. Rosenhain, D. Hanson & S. L. Archbut, Eleventh Rep. to the Reserch Committee, Inst. Mech. Eng., (1921), 243.

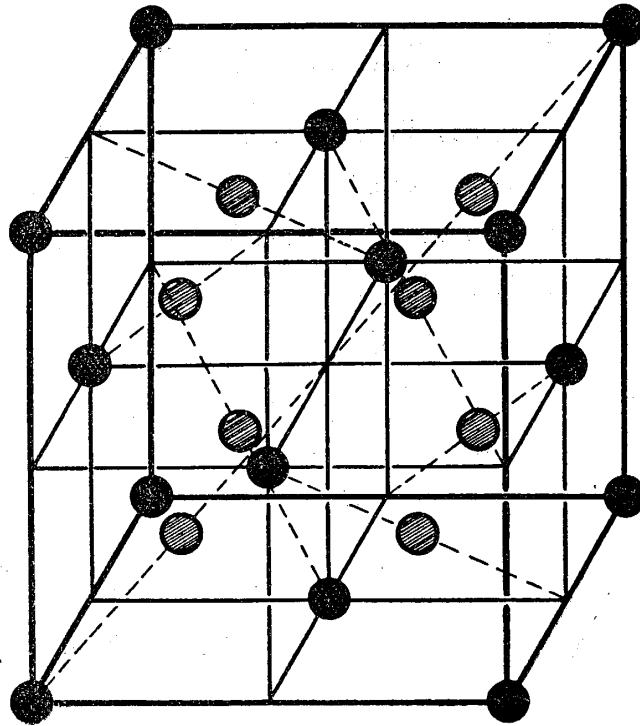
(2) D. Hanson & M. L.V. Gayler, Journ. Inst. Met., 29 (1923), 491; 田邊, 鐵と鋼, 11 (1926), 437.

(3) G. Wassermann, Zeits. Metallk., 22 (1930), 153.

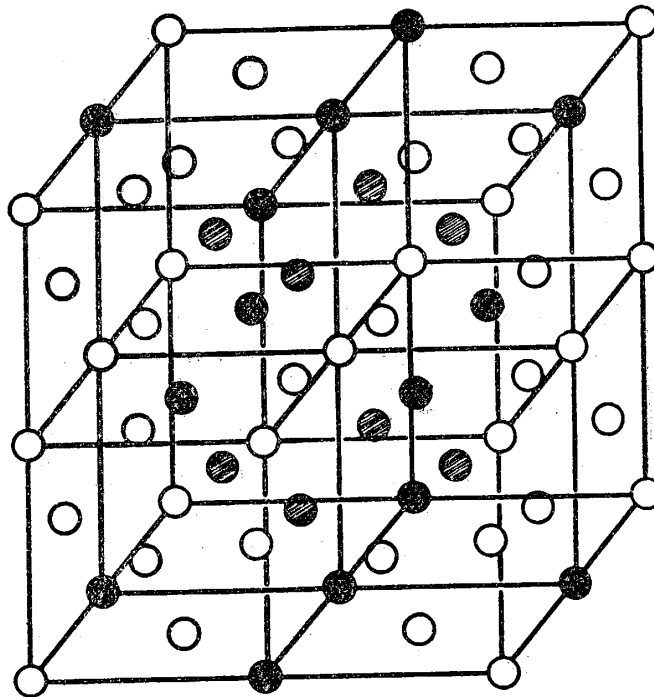
(4) R. J. Anderson, Journ. Frank. Inst., 201 (1926), 465; Met. Ind., 30 (1926), 99.

(5) 今野, 金屬の研究, 2 (1925), 13; 理科報告, 11 (1922), 269.

(6) A. Owen & G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. of London, 35 (1924), 341.



化合物 Mg_2Si 結晶の單位格子
 ● 硅素原子 ● マグネシウム原子
 第 28 圖



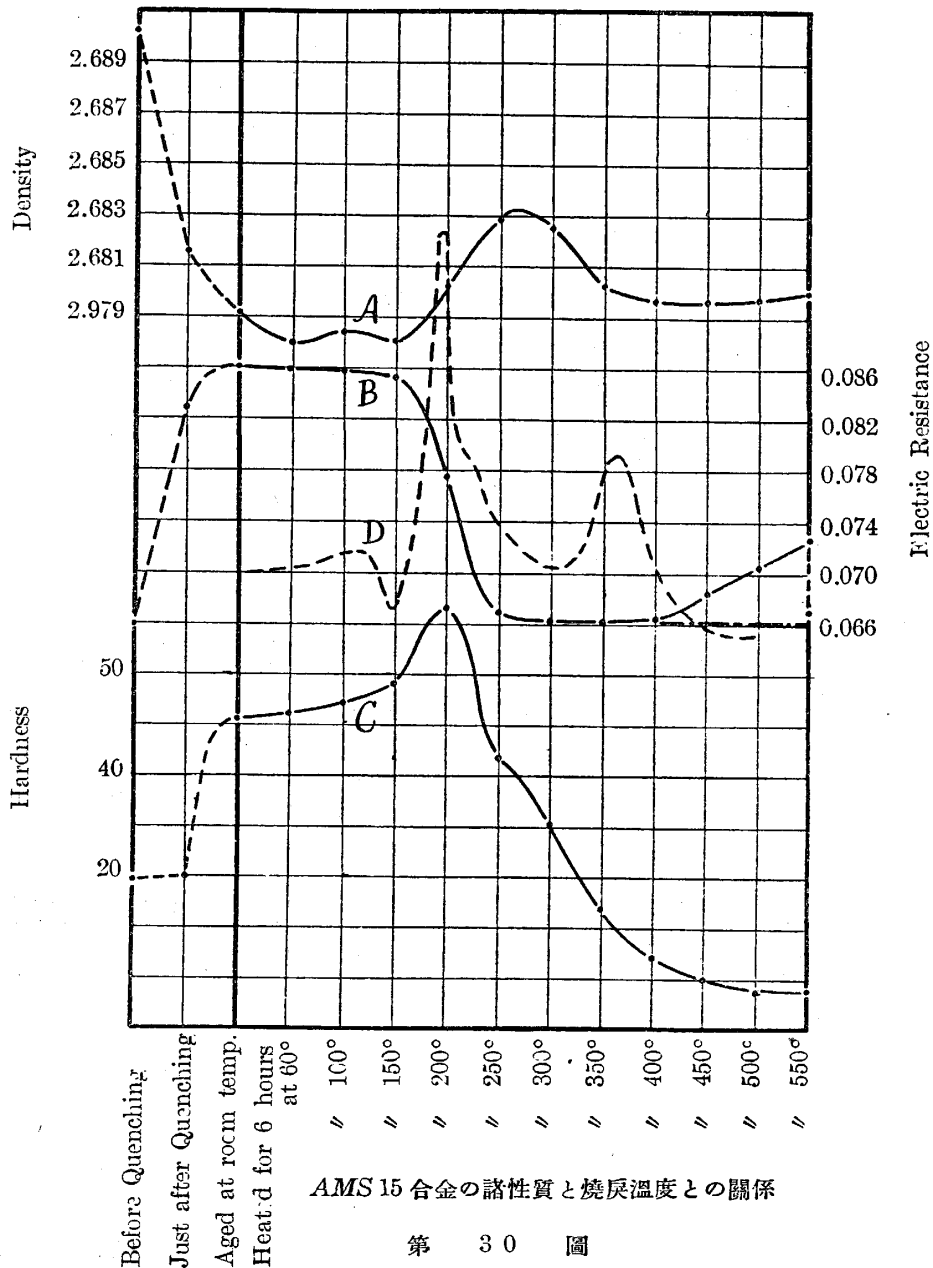
$Al-Mg_2Si$ 固溶體より Mg_2Si 粒子を析出する直前の原子配列
 ○ アルミニウム原子 ● 硅素原子 ● マグネシウム原子
 第 29 圖

一部をマグネシウム及び硅素原子で置換へ、[001]の方向に少しく収縮し、之を直角の方向に少しく膨脹せしめて(全體として約0.3%だけ體積を縮小させる)、中心に在るアルミニウム原子を一箇だけ排除すれば、化合物 Mg_2Si の結晶の單位格子が得られる。アルミニウムの固溶體結晶内に於て、母體結晶格子をなるべく攪亂するこなく、化合物 Mg_2Si が成生し發育するためには、上の如く母體格子のアルミニウム原子がマグネシウム及び硅素原子に由て適當に置換せられ、茲に集合せるマグネシウム及び硅素原子の数の増すに従て、漸次に此化合物に特有なる空間格子に變化するを考へるのが最も合理的である。而して、固態アルミニウムに溶解し得る Mg_2Si の最大量は1.6% (1.01% Mg , 0.59% Si) であつて、原子百分率にして1.12% Mg , 0.56% Si の割合である。即ち、アルミニウム結晶の單位格子の數約50箇に對して僅にマグネシウムは2原子及び硅素は1原子の割合で存在し得るのみである。従て、固溶體より化合物 Mg_2Si 粒子が析出するにはマグネシウム及び硅素原子は先づアルミニウム空間格子内を或距離だけ移動して濃度を増さなければならない。故に $Al-Mg_2Si$ 固溶體より Mg_2Si 粒子の析出及びその凝集操作は、 $Al-Cu$ 固溶體の場合と同様に、次の三段に區分するこが出来る。即ち、始め統計的に一様に分配せられて、母體アルミニウムの格子内或位置に在るマグネシウム及び硅素原子は先づ、(a) 其位置より移動して、化合物を作りて析出するに都合よき位置に集合する。此變化はマグネシウム及び硅素原子とアルミニウム原子との位置の交換によりて行はれる。次に、(b) 是等原子の集團は化合物として析出し、所々に化合物の小集團を作り、所謂膠質的粒子をなす。終に、(c) 夫等の膠質的粒子は次第に集合して、此化合物に特有なる空間格子即ち結晶形を整へる。勿論原則としては、之等三操作は連續的に或は一部相重なりて進行すべきである。此中(a)操作は固溶體内に起る變化で、溶解金屬の析出ではない。(b)操作は析出現象で、之が爲めに固溶體は分解して分散系となる。また、(c)操作は單なる凝集現象で、結晶の發育順序である。

VIII. 實驗結果の説明

第30圖はAMS 15合金を焼入後順次に種々の溫度に6時間宛保持せる場合の比重(曲線A)、電氣抵抗(曲線B)及び硬度(曲線C)の變化の關係を示すものである。尙比較のため熱分析曲線Dを附加してをいた。此熱分析曲線は試片を徐々に加熱せる場合のもので、前記三曲線とは熱處理の方法が異なつてをる。依て、比較の便宜上D曲線は50°だけ左方に移してある(IV参照)。また、比重、電氣抵抗及び硬度曲線を比較するためには、熱分析曲線は第26圖のA曲線よりも寧ろB曲線の方が適してをるから第30圖には之を加へるこにした。

第30圖の曲線A、B及びCを比較するに、此合金は焼入後の室温時効によりて著しく硬化するこ同時に其比重は減少し、電氣抵抗は反對に増加する。而し保熱溫度150°~200°間に於ける第二段の硬化に伴ふ比重及び電氣抵抗の變化は前こ全く反對である。



此合金の時効硬化に關して Hanson 及び Gayler⁽¹⁾ は, Merica 等⁽²⁾ の如く, 次の説明を與へてをる。即ち, 此合金は焼入直後に於ては添加物マグネシウム及び硅素は固態アルミニウム結晶内に溶解してをるが, 此不安定なる過飽和固溶體は常溫に於ても化合物 Mg_2Si の結晶を分離して安定なる混合體に變化する。而して, 時効硬化は此析出作用に因るものであつて, 析出物が或一定の大きさ (或は一定範圍内の大きさ) のまきに合金は最大硬度に達する。

(1) D. Hanson & M. L. V. Gayler, 前掲。

(2) P. D. Merica, R. G. Waltenberg & H. Scott, 前掲。

此合金は、焼入後の室温時効に於て著しく硬化し、其後の人工時効に於てはアルミニウム—銅合金の場合の如き大なる硬化が起らない。故に、析出説に従て此合金の硬化を説明せんば、化合物 Mg_2Si 粒子の析出は焼入後の室温時効に於て既に大部分進行し、 $150^{\circ}\sim 200^{\circ}$ 間の人工時効に於て夫等析出粒子は或一定の臨界分散度に達するをしなければならぬ。著者は著者並に他の實驗的事實に照して、析出説に對し次の反對意見を主張する。即ち、(1) 此合金の焼入せる状態（過飽和固溶體）に於ける電氣抵抗は、焼鈍せる状態（ α 固溶體と Mg_2Si との混合體）に於けるそれよりも著しく大（25% 以上）である。故に、過飽和固溶體より Mg_2Si を析出すれば其電氣抵抗は著しく減少すべきである。然るに、此合金は室温時効硬化に伴つて電氣抵抗は反對に少し増加する（第30圖曲線B）⁽¹⁾。(2) 一般に溶解度曲線に沿ふて生ずる粒子の析出は發熱を伴ふものである。又微粒子の凝集は表面エネルギーの減少なるから發熱を伴ふ筈である。故に、此合金の焼入後の常時効及び人工時効硬化が單に化合物 Mg_2Si 粒子の析出及び析出粒子の凝集に基くものであるならば發熱を伴ふべきであるが、 $150^{\circ}\sim 220^{\circ}$ に於ける著しい焼戻硬化の際には、反對に熱の吸収を示してをる（第30圖曲線D或は第26圖）。

著者は此合金の時効現象を次の如く説明する。一般に金屬及び合金の結晶格子に歪を興ふれば硬化する⁽²⁾。アルミニウム合金の焼入及び時効硬化も亦主として此合金の結晶内の歪に基くものである。Gayler 及び Preston⁽³⁾ の X 線試験の結果に依れば、1.08% の Mg_2Si を含むアルミニウム合金の焼入せる状態（即ち過飽和固溶體）に於ける結晶格子の歪は小である。之れ此合金の焼入直後の硬度が鍛錬のものに殆んど等しい所以である。而して、焼入に依て強制的に常溫迄持來たされたる過飽和固溶體は不安定にして、常溫に於ても溶解物の一部を析出して安定なる状態に近づかむとする傾向を有するが故に、順序として先づ前記 (a) 操作、即ちアルミニウムの空間格子内に於けるマグネシウム及び硅素原子の移動と部分的濃厚化を見るべきで、之が所謂常溫時効硬化の原因なるのである。マグネシウム及び硅素原子の部分的濃厚化は母體結晶格子の歪を誘發して、硬度を増すと同時に、電氣抵抗の増加及び比重の減少を伴ふのである。焼入後の常溫乃至 150° の時効に於ては、前記 (a) 操作は比較的容易に進行し得るも、(b) 操作の進行は甚だ困難である。(c) 操作は勿論殆んど全く進行し得ない。 $60^{\circ}\sim 150^{\circ}$ の焼戻による比重、電氣抵抗及び硬度の變化の小なるは、比較的容易に進行する處の (a) 操作と緩慢に進行する處の (b) 操作との相對効果が大部分互に打消すからである。 $150^{\circ}\sim 250^{\circ}$ の焼戻に於ては、比重は著しく増加し、電氣抵抗は著し

(1) 室温時効硬化に伴ふ電氣抵抗の増加は、微粒子析出による母體結晶粒の界面の増加によると説く者も有るが、著者は此説には賛成出来ない。蓋し、析出による抵抗の減少は著しくあるべきも、結晶粒の界面積の變化による抵抗の増加は之に比較して甚だ小であると考へられる。

(2) 本多, 金屬の研究, 3 (1926), 1.

(3) M. L. V. Gayler & G. D. Preston, 前掲。

く減少し、硬度は一時増加して 200° 附近に於て最大値に達し、其後急速に減少する。此温度範圍は (b) 操作即ち析出作用と (a) 操作とが相並んで盛に進行する區間で、合金は Mg_2Si 粒子を析出して分散系に變ずる。此析出操作は發熱を伴ふべきで、第 30 圖の曲線 D の著しき發熱は之に相當する。但し、こゝに注意すべきは此著しい發熱に先だちて少しではあるが熱の吸収が認められることである。Gayler 及び Preston⁽¹⁾ の實驗に依れば、焼入せる 1.08% Mg_2Si を含むアルミニウム合金の結晶格子の歪は 200° に 2 時間保持しても尙増加する傾向を有する。故に前記 $150^{\circ}\sim 200^{\circ}$ に於て硬度の極大を示すは (a) 操作の硬度増大効果と (b) 操作の減少効果との合成結果と考ふるが適當である。尙 150° 附近に於ける熱の吸収は (b) 操作に先だつて起る所の (a) 操作による結晶格子の著しい歪に要せらるゝエネルギーであることは明かである。

焼戻温度 250° 以上に於ては、(b) 操作によりて所々に生じたる化合物 Mg_2Si の微粒子は漸次凝集して化合物に特有なる空間格子を整へる。即ち、前記 (c) 操作が進行する。之と同時に母體の再結晶も亦進行して合金は發熱する。此操作は母體結晶の歪の消失となり硬度は著しく減少するが、相の變化に非ざるが故に、電氣抵抗の變化は甚だ小である。

尙一言附記しておきたいことは、此合金の比重は焼戻軟化する間に著しく増加して後減少する、即ち異狀變化をなすことである。一般に金屬の比重は其原子例の模様によつて異なるものである。従つて化合物 Mg_2Si の結晶が密配列でない場合には其比重は不規則な集合状態の場合よりも小であり得る。上記の比重の異狀變化も又原子配列の相異に販せられる。合金を高温より充分徐々に冷却する場合には、前記の三操作は順次に進行して析出が完全に行はれるが故に、焼入せる合金を徐々に加熱する場合の如き非可逆的な體積の異狀變化は起らない (第 25 圖参照)。

§ 4. デュラルミン

デュラルミンの時効硬化に關する諸説に就ては既に緒言の處で検討しておいた。また此合金の時効硬化に最も重要な要素の銅 ($CuAl_2$) 及びマグネシウム (Mg_2Si) が夫々アルミニウムに對する効果に關しては § 2 及び § 3 に於て精細に考證した。次に起る問題は兩者が同時にアルミニウム内に存在する場合即ちデュラルミンに於ける兩者の効果に關する問題であるが、之に關する研究報告は Willm が此合金を發見して以來實に夥しい數に達してをる。茲には夫等を一々引證する煩を避けて直に此合金の時効硬化の原因及其機構を論證し、併て析出説の當否を検討することにした。

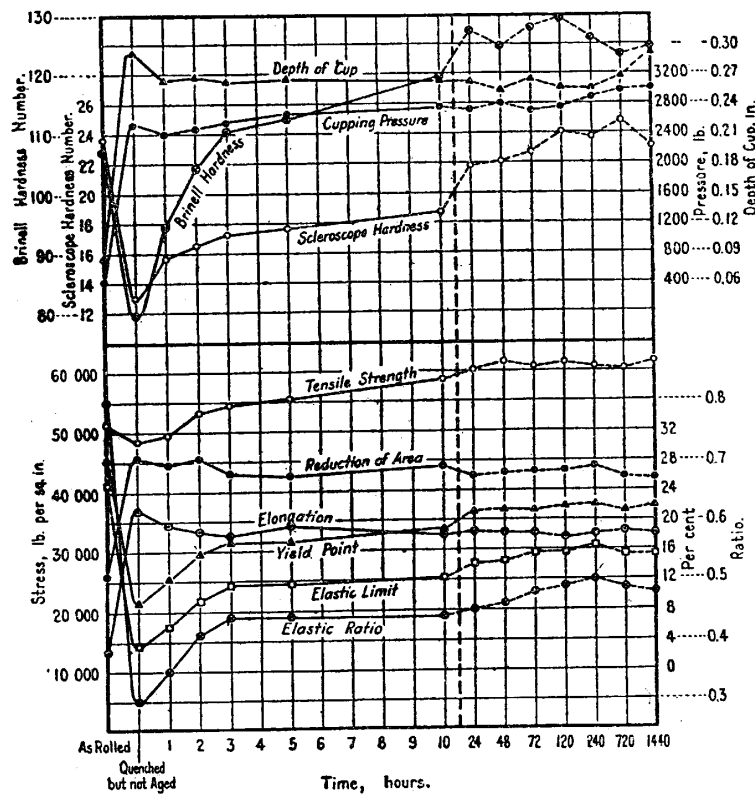
Anderson⁽²⁾ の研究によれば、 512° より水焼入せるデュラルミン鈹の常溫時効による機械的性質の變化は第 31 圖に示す如くである。即ち硬度に就て云へば、焼入後の 120 日間の常溫時効に於て、硬度は初め急に後徐々に増加して最大値に達し、其後は非常に徐々に軟化する。また、焼入

(1) M. L. V. Gayler & G. D. Perston, 前掲。

(2) J. R. Anderson, Proc. Am. Soc. Test. Matls., 26 (2)(1926), 349; Journ. Inst. Met., 37 (1927), 450.

後種々の温度に1時間宛保持せる場合の加熱温度對機械的性質の曲線は第32圖の如くで、硬度は約40°で最大値に達し、其後は温度の上昇と共に軟化する。著者の實驗に據れば、500°より水焼入せるデュラルミン⁽¹⁾の電気抵抗は、室温時効によつて時間と共に第33圖の曲線Aの如く變化する。焼入の直後50°で時効せしめた場合には第33圖の曲線Bが示す如く、電気抵抗は始め急に増加して數時間後に最大値に達し、其後は徐々に減少する。以上の實驗に依て焼入せるデュラルミンの常溫附近に於ける時効硬さは電気抵抗の増加を伴ふことは明かである。

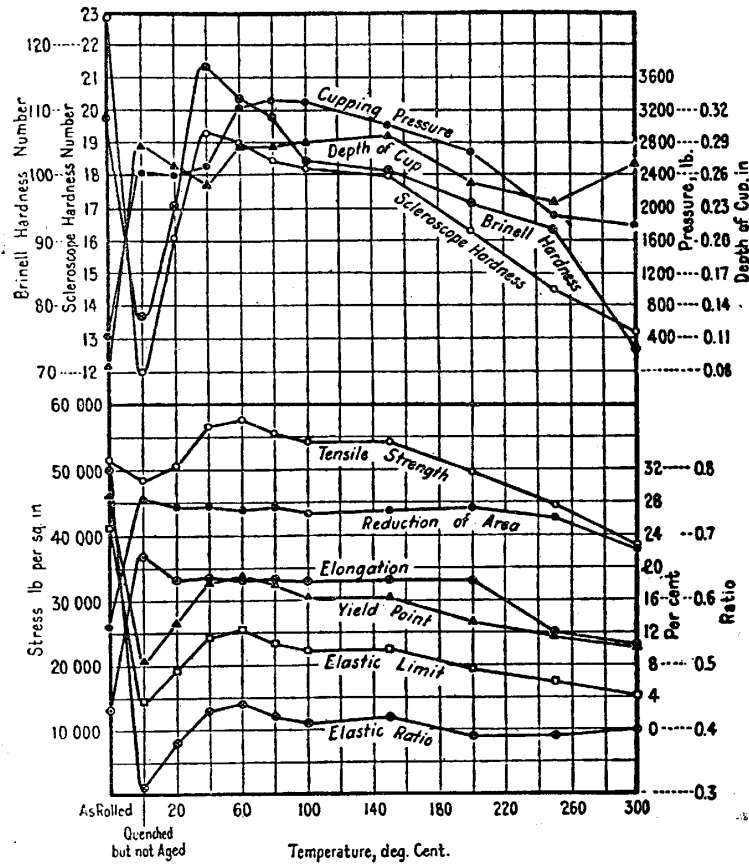
デュラルミンの焼入せる状態（過飽和固溶體）に於ける電気抵抗は焼鈍せるもの（ α 固溶體と析出粒子との混合體）のそれよりも著しく大きい⁽²⁾。故に若し、析出説の説⁽³⁾く如く、デュラルミ



512°より水焼入せる Duralumin 鈹の時効による
機械的諸性質の變化 (Anderson)

第 31 圖

- (1) 組成は Cu 4.00%, Mg 0.80%, Si 0.41%, Mn 0.46%, Fe 0.42%, Al 殘餘。以下著者の實驗に用ひたデュラルミン試料は何れも同一組成のもので、其實験方法及び装置は、特に記載せざる限り、Al-Mg₂Si 合金の場合と同じである。
- (2) 今野、前掲；後藤、福田、堀口及永井、航空研究所報告、3 (1928), 273.
- (3) P. D. Merica, R. G. Waltenberg & H. Scott, Bureau of Standards Sci. Pap. No. 372 (1919); H. C. Knerr, Trans. Am. Soc. Steel Treat., 3 (1922), 13; R. S. Archer, Trans. Soc. Steel Treat., 10 (1926), 718; Z. Jeffries, Journ. Inst. Met., 22 (1919), 329; R. S. Archer & Z. Jeffries, Am. Inst. Min. Met. Engrs., 71 (1925), 828; Min. & Met., 35 (1926), 534; Journ. Inst. Met., 36 (1926), 431.



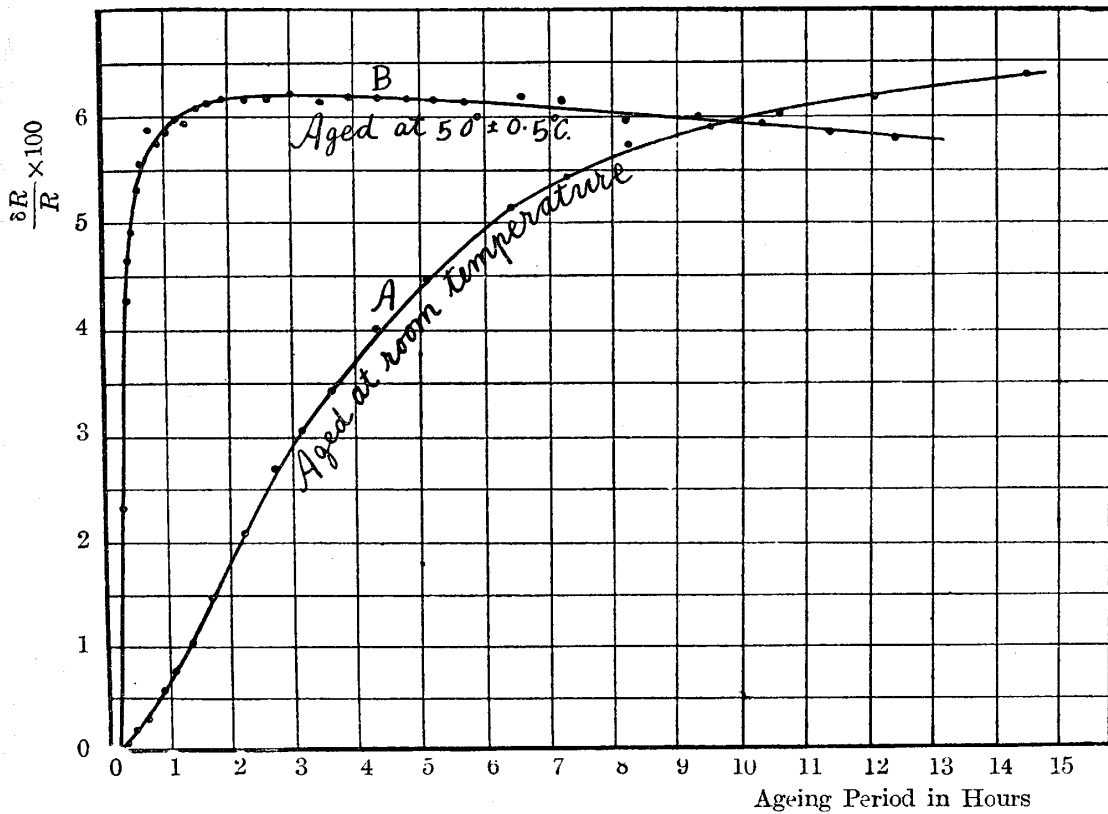
512° より水焼入せる Duralumin 鋁の種々の温度に於ける時効による機械的諸性質の變化 (Anderson)

第 32 圖

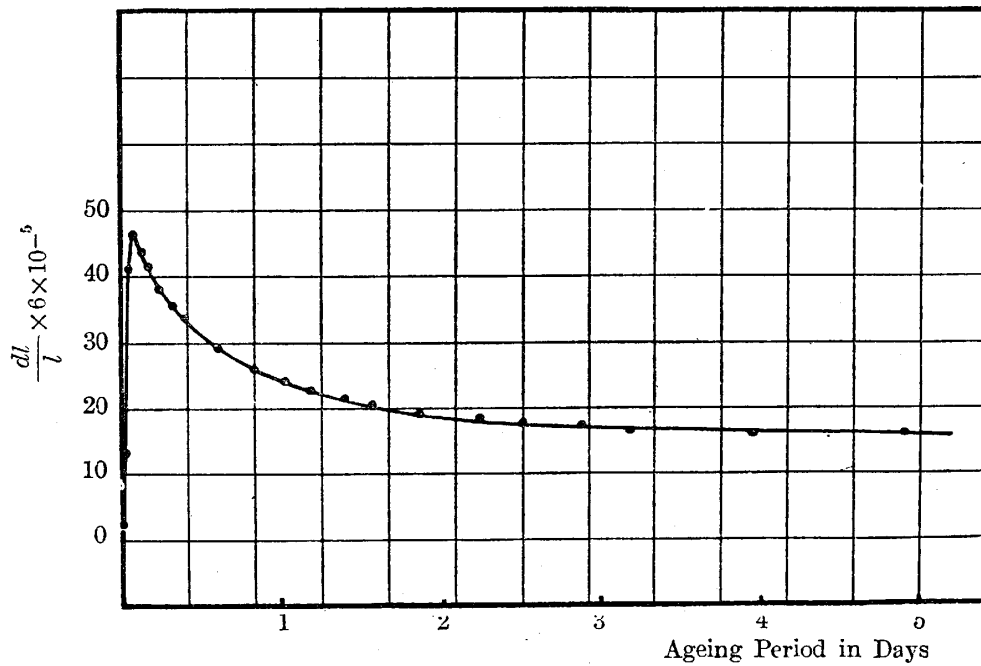
ンの時効硬化が過飽和固溶體より化合物 $CuAl_2$ (1) 或は Mg_2Si (2) の微粒子が析出するためであるならば、時効硬化と共に其電気抵抗は著しく減少すべきである。然るに、デュラルミンの常温附近に於ける時効硬化は上述の如く電気抵抗の増加を伴ふてをる。此事實は明かに析出説に對する一大障壁である。

次に、第 34 圖はデュラルミンを 500° より焼入して直ちに 30° で時効せしめた場合の膨脹對時間曲線で、第 35 圖は焼入後直ちに 85° で時効せしめた場合のそれである。兩曲線は同じ傾向を有し、時効温度が高くなれば變化が急速に進行することを示してをる。之に依て、デュラルミンは

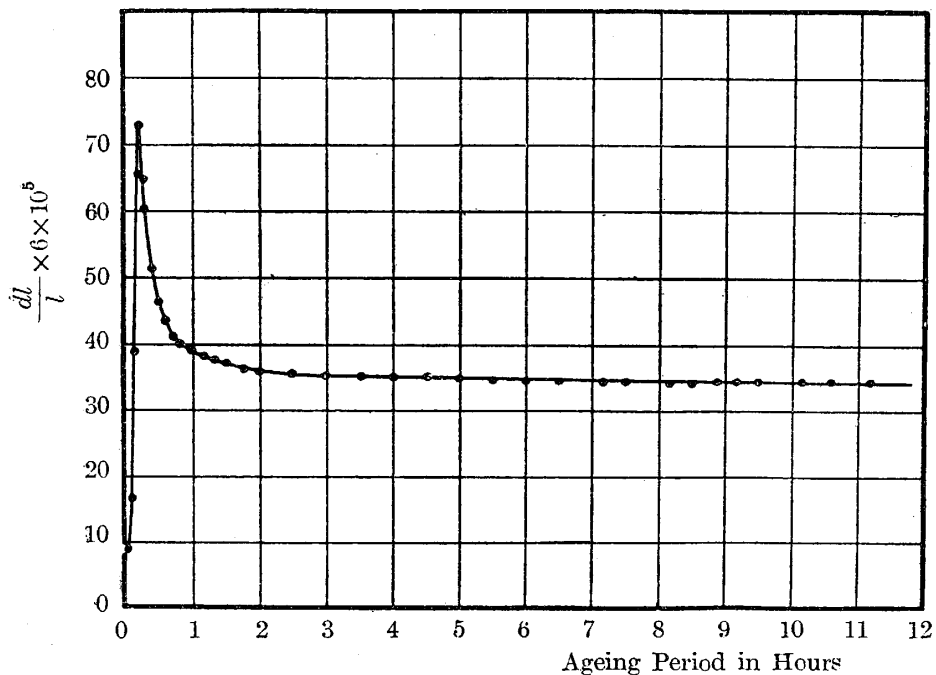
(1) Merica, Waltenberg & Scott, 前掲; Am. Inst. Met. Eng., (1919), 913; Merica, Chem. & Met. Eng., 26 (1922), 881.
 (2) D. Hanson & M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 24 (1920), 201; 26 (1921), 321; 27 (1921), 267; M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 28 (1922), 213; 29 (1923), 507; 30 (1923), 139.



焼入せる Duralumin の時効による電気抵抗の變化
第 33 圖

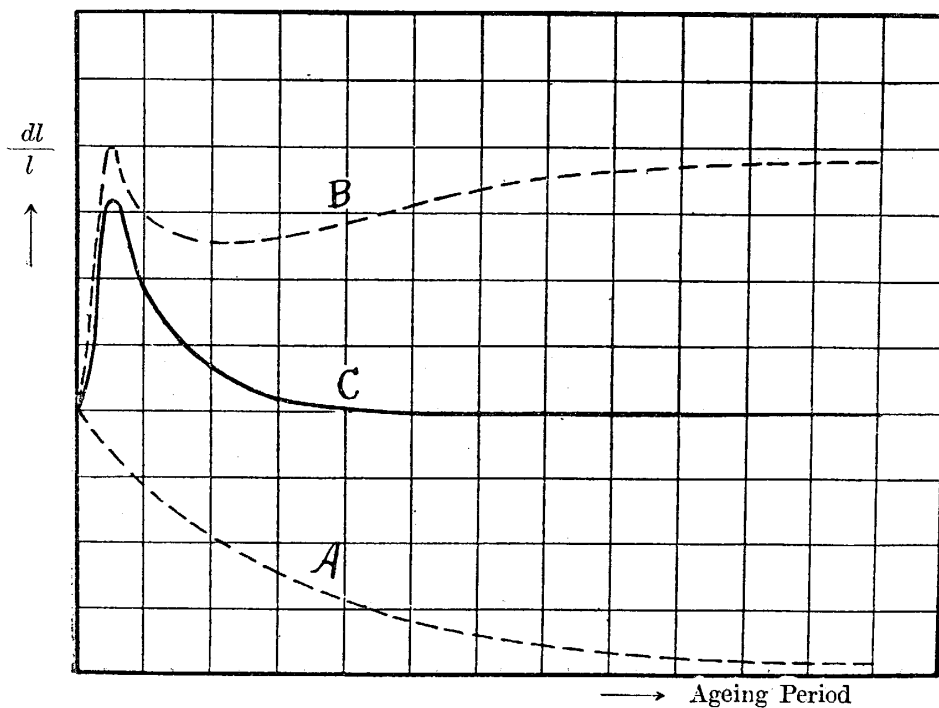


焼入せる Duralumin の時効による長さの變化
(時効溫度 $30^\circ \pm 1^\circ$)
第 34 圖



焼入せる Duralumin の時効による長さの變化
(時効溫度 $85^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$)

第 35 圖



- A Al-Cu 合金
- B Al-Mg₂Si 合金
- C Duralumin

第 36 圖

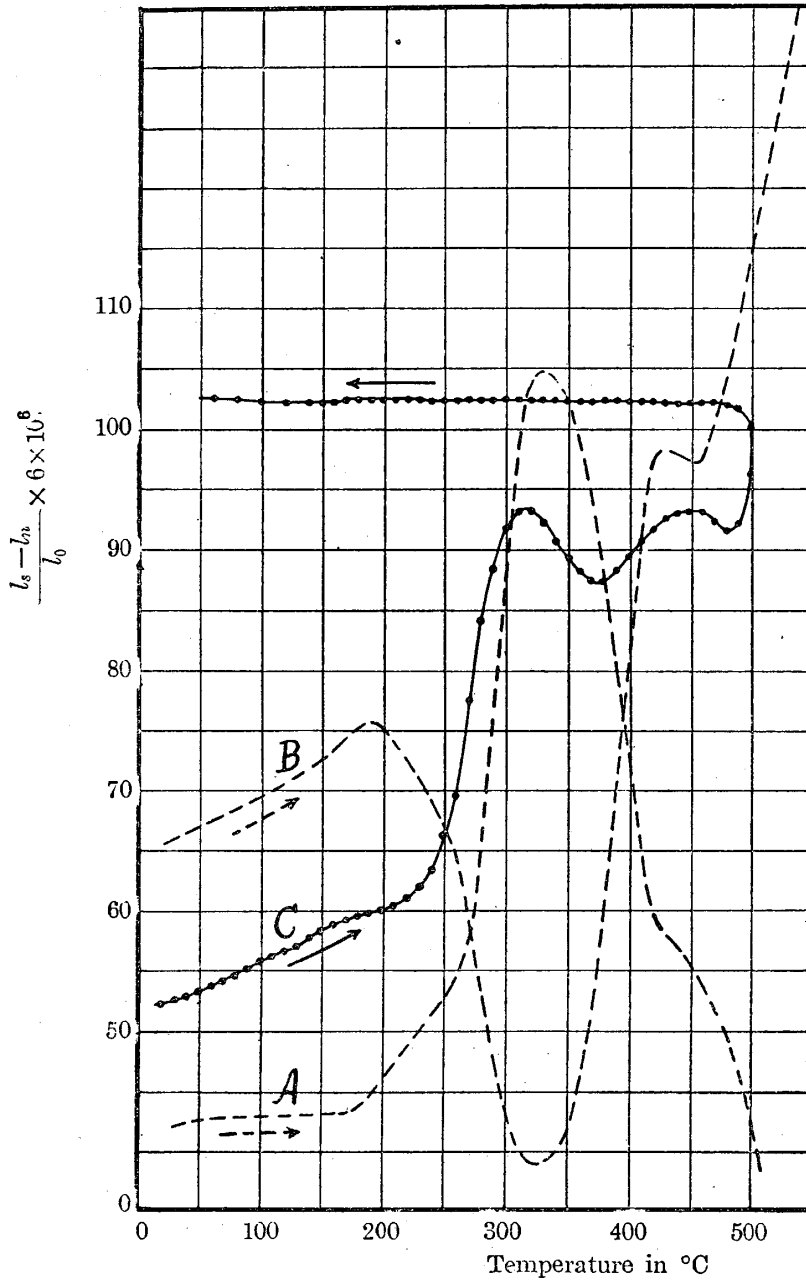
焼入後 100° 以下の時効に於ては最初急激に膨脹して後収縮するここがわかる。⁽¹⁾ 此結果は Heyn 及び Wetzal の實驗結果と一致する。⁽²⁾ 今此結果を $Al-Cu$ 及び $Al-Mg_2Si$ 合金の場合の實驗結果と比較してみやう。 $Al-Cu$ 二元合金は焼入後の室温乃至 150° の時効に於ては、始め速かに後徐々に収縮する。また、 $Al-Mg_2Si$ 合金は 150° 以下の時効に於て一般に始め急速に膨脹し、次に少しく収縮して後再び徐々に膨脹する。第 36 圖の曲線 A 及び B は夫々 $Al-Cu$ 及び $Al-Mg_2Si$ 合金の時効中に起る長さの變化を圖示したもので、何れも微粒子析出前の (a) 操作に伴ふ變化である。同圖の曲線 C は曲線 A 及び B を合成したもので、デュラルミンを 100° 以下の温度で時効せしめた場合の膨脹對時間曲線に相當してをる。故にデュラルミンの時効による長さの變化は此合金の固溶體より $CuAl_2$ 及び Mg_2Si を析出する以前の (a) 操作の合成効果とよく説明せられる。

焼入せる $Al-Mg_2Si$ 合金の時効に於ては、 Mg_2Si 粒子を析出する前の (a) 操作に因て、合金の電氣抵抗及び硬度は増加する。また、 $Al-Cu$ 合金の場合にも同様に (a) 操作に因て電氣抵抗及び硬度が増加する。故に、デュラルミンの時効硬化を過飽和固溶體より Mg_2Si 及び $CuAl_2$ を析出する前の (a) 操作の合成効果とすれば、此合金が硬化すると共に其電氣抵抗は當然増加すべきで、實驗とよく一致する。

デュラルミンの時効による長さの變化に對しては Mg の効果の方が Cu の効果よりも大である (第 36 圖参照)。故にデュラルミンの時効硬化に於ては、Gayler⁽³⁾ の想像せる如く、 Mg (或は Mg_2Si) の影響の方が Cu (或は $CuAl_2$) のそれよりも大であるを考へられる⁽⁴⁾。

次に、 500° より水焼入し、100 日間常溫時効せしめたデュラルミンを、常溫より徐々に加熱せる場合に起る長さの變化を精細に研究するために、示差熱膨脹計の倍率を 3000 となし、中性體には試片と同一組成のデュラルミンの豫め充分に焼鈍したものをを用ひて實驗せる結果は第 37 圖に C 曲線で表はしてある。圖の加熱曲線は、常溫乃至 220° 間に稍不規則なる膨脹を示し、 $220^{\circ} \sim 315^{\circ}$ 間に著しき膨脹を現はし、 $315^{\circ} \sim 375^{\circ}$ 間で収縮し、 $375^{\circ} \sim 450^{\circ}$ で再び少しく膨脹し、 450° 以上では初め僅かに収縮して後膨脹する⁽⁵⁾。猶、同圖の曲線 A は焼入せる $Al-Cu$ 合金の加熱曲線で、

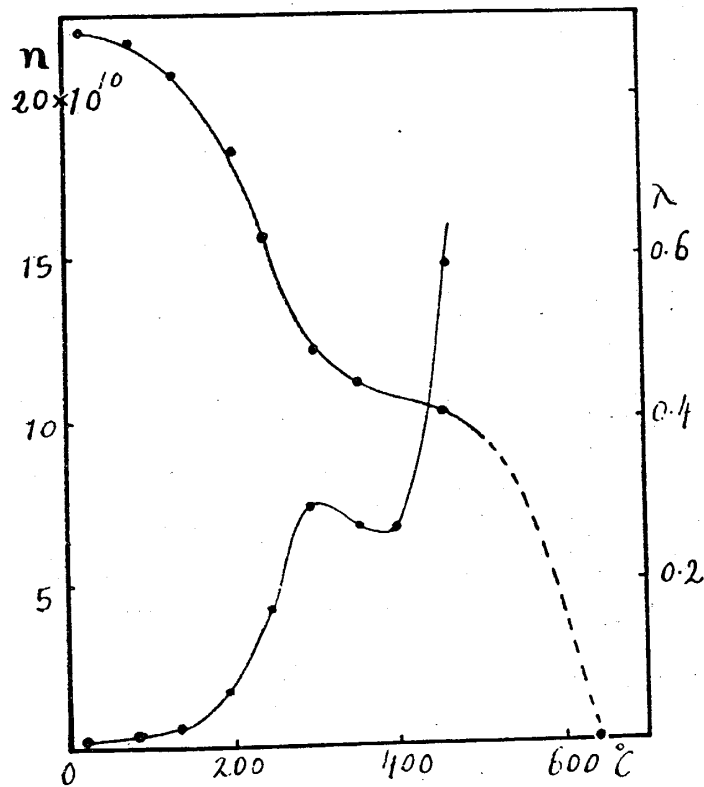
- (1) デュラルミンの銅含量を變へる (他の添加要素の量は一定) と曲線の形が變はる。而して、銅含量が 3.5% 以下になると、常溫時効に於ては單に膨脹するのみで第二の収縮は起らない。五十嵐, 理科報告, 12 (1923), 333.
- (2) E. Heyn u. E. Wetzal, Mitteil. Kaiser Wilhelm Inst. für Metallfors., 1 (1922), 19.
- (3) M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met., 28 (1922), 213.
- (4) 今野博士はデュラルミンの常溫時効硬化はマグネシウム及び硅素原子が Mg_2Si 化合物を作りて析出するために $Al-Cu$ 固溶體内に於て其位置を變るためであると説明せられた。金屬の研究, 2 (1925), 13.
- (5) 中性體として純アルミニウム或は銅を用ひた場合の熱膨脹曲線には之等の變化が不明瞭である。著者が純銀を中性體として行つた場合には上記の變化が稍明かに認められたが第 37 圖の C 曲線の如く明瞭ではなかつた。



焼入せる Duralumin の加熱による長さの變化 (曲線 C)
 中性體は試片と同一組成のものを豫め充分に焼鈍してある。
 l_s は試片の長さ
 l_n は中性體の長さ (20 cm)
 l_0 は試片の最初の長さ (20 cm)
 曲線 A 及び B は夫々焼入せる Al-Cu 及び Al-Mg-Si
 合金を加熱せる場合の長さの變化を示す。

第 37 圖

曲線 B は焼入せる $Al-Mg_2Si$ 合金に就てのそれである。但し此二曲線の高さの倍率は同一でない。今此 A, B 兩曲線を合成すれば明かにデュラルミンの加熱曲線と類似の曲線が得られる。故に焼入せるデュラルミンを加熱する際に生ずる一見甚だ複雑なる長さ (或は體積) の變化は、此合金内に含まるる銅 (或は $CuAl_2$) 及びマグネシウム (或は Mg_2Si) の影響の合成効果として容易に説明せられる。例へば、デュラルミンの加熱曲線 (第 37 圖の曲線 C) に於て、 230° 附近より生ずる異狀膨脹は同溫度附近より生ずる A 曲線の異狀膨脹、即ちアルミニウムの固溶體より $CuAl_2$ の析出、アルミニウム固溶體より Mg_2Si の析出による變化との合成効果を考へられる。 $Al-Cu$ 及び $Al-Mg_2Si$ 合金に於ては、溶解物質の析出即ち (b) 操作によつて合金の硬度及び電氣抵抗は共に著しく減少する。従て、デュラルミンの場合に於ても、上記の異狀膨脹に伴ひ硬度及び電氣抵抗は著しく減少すべきであるが、實際もさうなることは既に多くの實驗が示してをる。約 $300^\circ \sim 450^\circ$ 間に起る收縮及び膨脹は析出せる $CuAl_2$ 及び Mg_2Si 粒子の凝集及び母體の再結晶に伴ふもので、其後の長さの變化は之等析出物が再び溶解するためである。菊田博士⁽¹⁾の研究に據ればデュラル



Duralumin の Rigidity 及び Logarithmic Decrement の溫度による變化 (菊田氏)

第 38 圖

(1) 菊田, 理科報告, 10 (1921), 169.

ミンの Rigidity n 及び Logarithmic decrement λ と温度との関係は第 38 圖に示す如く、 300° ~ 400° 間に於て前者は其減少の割合を低下し、後者は此間で一時減少してをる。此變化は上記の如く $CuAl_2$ 及び Mg_2Si 粒子の成長並に母體の再結晶に伴ふ現象として了解せられる。

要するに、デュラルミンに種々の熱処理を施して生ずる處の諸性質の變化は、主として此合金内に含まれてをる銅 ($CuAl_2$) 及びマグネシウム (Mg_2Si) のアルミニウムに對する溶解度が温度によつて異なるに因るもので、兩者の影響の合成効果として完全に説明せられる。勿論兩者が固態アルミニウム内に共存する場合には、其相互の影響によりて、各が單獨に固態アルミニウム内に存在する場合は多少其効果を異にすべきであるが、大體に於て、兩者が共存する場合にも夫等が箇々單獨に固態アルミニウム内に存在するまきの特性を失はないと思考される。

焼入せるデュラルミンの硬度が焼鈍せるもののそれよりも大きいのは、焼入に因て生ずる過飽和固溶體の結晶格子の歪によるものである。而して、時効硬化は過飽和固溶體より Mg_2Si 及び $CuAl_2$ を析出する前の (a) 操作によつて格子の歪が増加するためであつて、電氣抵抗の増加も亦之に因るものである。時効温度が 50° の場合に、電氣抵抗が始め急速に増加して數時間にして最大値に達し、其後極めて徐々に減少する (第 33 圖の曲線 B) のは、此温度に於ては (a) 操作が盛に進行するに同時に (b) 操作も亦極めて徐々に進行し始めるからである。蓋し、(a) 操作に伴ふ空間格子の歪の増加に因る抵抗の増加は比較的小であるが、(b) 操作即ち析出に伴ふ抵抗の減少は著しいからである。

最後に、著者は本稿執筆中に Tammann⁽¹⁾の發表せる時効現象に關する最近の論文を讀んだが、同氏の説く處は次の如くである。析出微粒子の迂り干渉による硬化度は甚だ小なるものであつて、焼入せる合金の時効硬化の現象はこの析出説では十分に説明されない。濃度のあまり大ならざる過飽和固溶體より溶解物質が析出するためには、先づ夫等原子が結晶の或格子線或は格子面に集合しなければならぬ。而して、其附近の格子線或は格子面が殆んど全部夫等析出すべき原子で占められてをる處に最初の析出が生ずるものである。5% 以内の銅を含むアルミニウム合金は 20° に於ける時効によつて硬化するが、此温度に於てはアルミニウム内に於ける原子位置の交換は非常に遅いから銅原子の集合も亦著しく緩慢である。従て 20° の時効に於ては $CuAl_2$ の析出は考へられぬ。以上タンマン教授の説は明かに著者の説と一致してをる。

§ 5. 總 括

(1) 輕合金デュラルミンの焼入後の時効硬化に關する諸説を檢討し、本問題解決に適當なる實驗に論及した。

(1) G. Tammann, Zeits. Metallk., 22 (1930), Heft 11, 365.

(2) デュラルミンの時効硬化に必要な要素銅のアルミニウムに対する影響を明かにするために、0乃至12%の銅を含む7種のアルミニウム—銅二元合金に種々の熱処理を施し、因て生ずる處の比重、電気抵抗及び硬度の變化並びに焼入後の加熱による熱膨脹及び熱の出入を精密に觀測し、アルミニウム—銅固溶體より化合物 $CuAl_2$ の析出する機構を考へ、之に據て此合金の時効硬化の原因及び其機構を説明し、併せて此合金の時効硬化に関する析出説の不合理なるを論證した。

(3) デュラルミンの時効硬化に重要な役割をなす處の他の要素マグネシウムのアルミニウムに対する影響を明かにするために $Al-Mg_2Si$ 二元合金に就て $Al-Cu$ 合金の場合と同様な實驗を行ひ、 $Al-Mg_2Si$ 固溶體より化合物 Mg_2Si の析出する機構を考へ、之に據て此合金の時効硬化の原因及び其機構を説明し、併せて此合金の時効硬化に関する析出説の不合理なるを論證した。

(4) デュラルミンの熱理による性質變化に就て二三の實驗を行ひ、其結果及び從來の實驗的事實を此合金内に含有せらるゝ銅 (或は $CuAl_2$) 及びマグネシウム (或は Mg_2Si) のアルミニウムに対する箇々の影響の合成効果として説明し、且つ $Al-Cu$ 及び $Al-Mg_2Si$ 合金の時効硬化の機構よりデュラルミンの時効硬化の機構を明かにし、併せてデュラルミンの時効硬化に関する析出説の不合理なるを論證した。

以上の研究は析出説の不合理であり固溶體説のよく事實に符合するこゝを示すもので、之によつてデュラルミンの焼入硬化及び時効硬化の原因は明瞭になつたを考へて宜しい。己に緒論に於て述べた如く固溶體説は今より十三年前我金屬材料研究所の今野博士によつて始て提出せられ、其後歐米各國で盛に研究されたものであるが、之が再び我研究所に於て完成されたこゝは眞に愉快の至である。