



金属材料と35年

—大学における研究教育生活アラカルト—

35 Years with Metals and Alloys

— A La Carte of My Research and Educational Life at the Tokyo University —

西川 精 一*

Seichi NISHIKAWA

昭和55年3月26日の退官記念講演の内容をまとめたものである。東京帝国大学第二工学部から生産技術研究所にいたる約35年の研究教育生活の概略を回顧したものであって、その専門である非鉄金属材料の研究の推移を時代の要求との関連において、また工学的研究の基礎的な面と実社会における技術的な面との関わり合いにおいて述べたものである。具体的な内容は、鉛合金、アルミニウム合金、銅合金その他に関係した研究の概略である。

私には金属材料学およびその技術の今後の動向を正確に予見したり、将来あるべき姿を積極的に叫ぶだけの広い知識と卓見と勇気があるとはとても考えられない。したがって私の生活してきたごく限られた研究教育生活の記録を述べることによってその責を果たしたいと考えている。

それはあの大学紛争の時だったかと思うが、虚学と実学という言葉が大学人に、たびたび使われたことがあった。この言葉の使われ方は人によって、その意味する範囲は非常に異なっているものと考えられる。数学者は虚数と実数の世界に結びつけた考え方になるかも知れない。哲学者は形而上学と形而下学と書き直すかもしれない。また宗教人は大乘的と小乗的と表現するかもしれない。私は工学に従事する人間と考えているが、工学にも虚学的なものを実学的なものがある。それは、あるいは間違っているかも知れないが、工学の持つ科学的側面と技術的側面を指すものと考えている。工学でも物質を取り扱う分野では、この虚学的側面が特に強いように感じられる。大学での私の研究教育生活はこの虚学側で見た夢と実学側で技術との繋がりで苦心した経験の数々を記すことになる。

私は旧制高等学校での寮生活の影響も強かったせいか、あまり工学的な人間ではない。機械を組み立てるようなことより、物質の内部に潜む不思議なメカニズムに素朴な興味を感じるという体質の強い方である。それが理学部より工学部に指向した理由は、それほど深刻で真面目なものではなく、当時理学部には化学分析実験が入学試験項目に入っていたと思うが、試験間近にこれを練習し直すだけの心のゆとりと時間がなかったこと、また莫然

とした無機化学というより、金属に直接的な繋がりを感ぜさせる古典的な冶金学という言葉に魅力を感じたことなどであろう。

私が金属というものに触れ始めたのは1942年東京帝国大学第二工学部冶金学科に入学してからのことである。

冶金学の歴史から見ると、従来の金属を吹き分ける冶金学 (smelting) から構造用材料としての金属および合金の質的向上に大きな傾斜を示していた頃であった。ドイツ製と日本製の旋盤が比較され、その材質の相異がまだうんぬんされていたことを記憶する。鉄鋼材料では Davenport と Bain が共析鋼の T-T-T 曲線を発表したのが 1936 年であり、合金学では Hume-Rothery の Atomic Theory for Students of Metallurgy (第 2 版) が出たのが 1952 年である。またアルミニウムでいうならば、我が国の年産約 15 万トンが大部分軍用機用のジュラルミンに使用されていた時代である。

大東亜戦争はある意味では資源戦争とも考えられるが、当時資源的に完全に自給自足できるのは海水中の苦汁 ($MgCl_2 \cdot xH_2O$) を原料とするマグネシウムだけであるとの考えから、金属マグネシウムの製錬とその用途開発の研究が叫ばれていた頃である。大学の卒研で私がマグネシウムの溶解の問題をやらされていたのも、このような時代的背景があった。

1945年のあの悲惨な戦争の結末によって、日本におけるアルミニウムの製錬は禁止され、軍用機に使用されていたジュラルミンのスクラップを前にして、非鉄金属材料の研究者は、しばらくはすすべがない状態であった。このようなドラスチックな時代の変動が大学における研究にも無縁ではなく、当時の非鉄材料の研究の方向といえば、軽金属ならばスクラップアルミの再生利用、従来

* 東京大学名誉教授

表1 鉛合金の研究

1	Pb- アルカリ・アルカリ土類金属系合金の研究	1946 ~ 1951
2	Pb-Sb 合金の時効に関する研究	1954 ~ 1960 1967 ~ 1972
3	Pb 中 Sb の不純物拡散	1969 ~ 1972
4	Pb および希薄 Pb (Ag) 合金中での Ag の不純物拡散	1972 ~ 1975
5	Pb 中 Co の不純物拡散	1972 ~ 1975
6	水道用鉛管に関する調査研究	1977 ~

の古い金属材料である銅合金や鉛合金などへの復帰、戦後海外からの情報の入手と共に急に盛んになった亜鉛ダイカスト合金の研究の開始などであった。私の大学における研究のスタートもこの時代の影響を強く受けていたようである。

工業材料としての鉛の内需は現在年約30万トンであるが、その用途は新しい材料との競合の場で、また、その人体への有害性の問題の中で大きく変化してきている。鉛はその古い歴史の中で、その持ち味である柔軟性と自然環境下での耐食性が活用されているが、私が関係したのは表1にまとめて示してあるように軸受け合金、電線鉛被あるいは蓄電池用に広く使用されている Pb-Sb 合金などがその実学的な側面での主要なものであり、拡散に関係したものが、ややその虚学的な側面といえることができる。

鉛をベースにした軸受合金とえば Pb-Sn-Sb 系のホワイトメタルがその代表的なものであり、その性能および铸造性の向上の観点より必ず Sn を含んでいる。ところが、この Sn の資源は周知のように世界的には極めて局在し、先進諸国は、これを全面的に輸入により賄っている。日本ももちろん例外ではなく、その現在年間需要の約3万トンは、その大部分を東南アジアから輸入している。かつて第一次世界大戦の頃ドイツはこの Sn の欠乏から鉛をベースにした Sn を含まない軸受け合金の開発にその研究努力を集中したことがあった。その結果開発されたのが Ca, Ba, Na, K, などのアルカリおよびアルカリ土類金属を含む鉛合金であり、バーンメタル (Bahn Metal) などの名称で車輛軸受けなどに使用されたという歴史がある。終戦直後の我が国の情勢は物資欠乏の点で第一次大戦中のドイツと共通する点が多く、1946年我々がこの系統の合金を軸受け合金として取り上げ、研究をスタートさせたのにも、それなりの理由があったのである。Pb-Ca 系を主体にして研究を進めたが、この種の合金は一般に時効硬化現象を示す。その結果の1例を図1¹⁾に示した。铸造後特別の溶体化処理を施さなくとも、室温時効で約5日ほど放置すれば鉛としてはかなりの硬度が得られる。図2¹⁾に温度と硬度の関係において

従来のバビットメタルおよびホワイトメタルとの比較を示した。ホワイトメタルは 100 ~ 150 °C で急激に軟化するのに対し、Pb-Ca 合金の時効材は高い硬度を保持するというメリットがある。反面極めて活性に富んだ合金元素を含んでいるので、溶解時に酸化消失する傾向が強い。これがこの合金の最も大きい欠点であって実用化の際の難点とされている。1946年より開始した合金の溶融塩電解法による製造、時効の基礎研究、遠心鑄造法により軟鋼管内面に鑄造した軸受けの密着性、合金の耐摩耗試験、モーター用軸受けとしての性能実地試験などの一連の結果については生産研究¹⁾に公表した。けっきょくは日本でこの種の合金は車輛軸受けとして使用されずに終わったが、工学の実学的面で材料の製造から使用までのことを学び得たことは私にとって貴重な体験であった。また工学的に新しい材料を導入する場合の困難さは予想を絶するもののあることを痛感した。

Pb-Ca 合金は 1859年 Caron により見出だされ、その後軸受け材料などに使用されたこともあったが、鉛合金としてはそれほど重要視されるものではなかった。ところが最近充電時の水電解による水素の発生が少なく、使用中純水補給の不必要な M.F. (Maintenance Free) バッテリーが鉛蓄電池分野で問題にされ、アメリカではこの目的に Pb-Ca (0.1%程度) - Sn (微量) 合金、ヨーロッパでは主として低 Sb 系の Pb-Sb 合金が考えられている。これを受けていつものパターンであるが日本でも考慮され始めており、ひとつの研究がいつどこでどのような形で役に立つか全く予断を許さぬものであるのに驚き感深いものがある。

Pb-Sb 合金の研究は電線鉛被材料との関わり合いがその契機となっている。ただ、すべての研究者に共通していることであろうと思うが、客観的にはそれほど重要な問題ではないのに、一度とりかかると、いつの間にか夢中になって深入りしてしまっていることがよくある。私と Pb-Sb 合金との関係もまさにそのようなものであった。

従来鉛を硬化させる最も有効な合金元素は Sb と考えられ、その希薄合金はケーブルシース、水道鉛管などに、

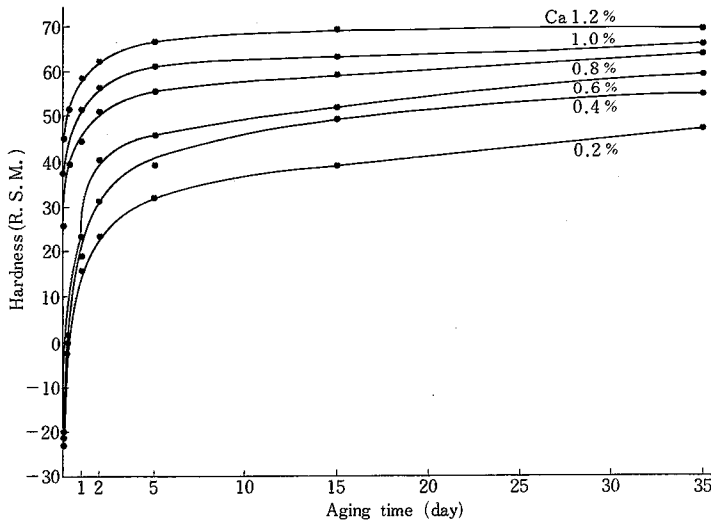


図1 鑄放しままのPb-Ca合金の室温時効

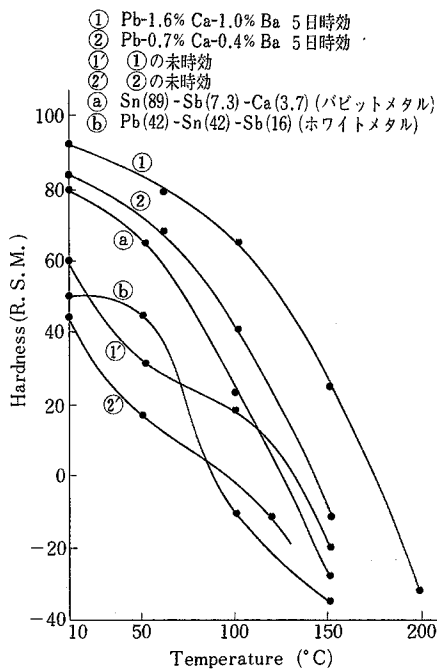
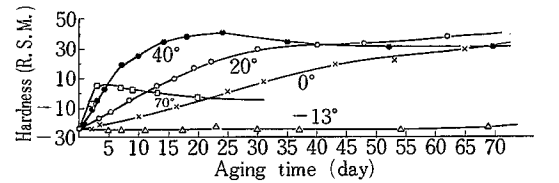
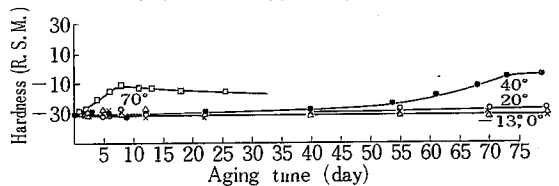


図2 Pb-Ca-Ba合金, バビットメタル, ホワイトメタルの高温硬さ

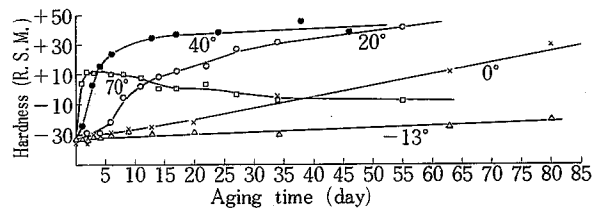
また高濃度合金は鉛蓄電池の極材料などに硬鉛 (hard lead) として極めて広い組織範囲で使用されていた。しかし、その析出硬化挙動に関しては多少の研究はあったが、高純度合金について基礎的に追求した報告はほとんど無かった。この研究をスタートさせた頃は半導体の利用開発が進み始め、金属および半導体材料の高純化のための帯溶融精製法 (zone melting refining) の技術が飛躍的發展を遂げた。その結果高純材料が入手できると



(a) 1% Sb (市販純度 Sb)



(b) 1% Sb (半導体用高純度 Sb)



(c) 1% Sb+0.0009% As : (半導体用高純度 Sb+0.0009% As)

図3 Pb-1% Sb合金の時効硬化

同時に、微量不純物の挙動が注目され、時効現象の研究においても trace elements の影響を基本的に見直す風潮にあった。

電気鉛の純度が99.99% upになったのはこれよりかなり前であるが、合金元素としてのSbの市販純度は一般に低く、99.7~99.5%程度と考えられる。主要な不純物はSn, Pb, As, Cu, Fe, Bi等であるが、この中で分離の最も困難なものはAsであり、分析の結果0.15~0.17%程度であったように記憶している。いま、かりにPb-1% Sb合金を考えた場合、上記の市販純度のSb地金

表2 微量添加元素の分類

Group	IB	II B	III B	IV B	VB	VIB
Long period						
1	Cu (1.28)	Zn (1.37)	Ga (1.39)	Ge (1.39)	As (1.48)	Se (1.6)
2	Ag (1.44)	Cd (1.52)	In (1.57)	Sn (1.58)	Sb (1.61)	Te (1.7)
3	Au (1.44)	Hg (1.55)	Tl (1.71)	Pb (1.75)	Bi (1.82)	

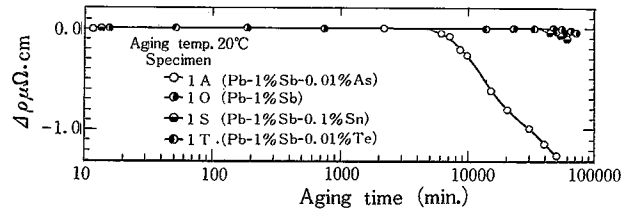
() : Goldschmidt's atomic radius for C.N. 12.

を使用すると約 0.001% の As は trace element として合金中に導入されることになる。研究が進行するにつれてこの程度の As の影響が極めて重要であることが図 3³⁾ に示したように明らかとなった。この As の例は極端に顕著な場合であるが、ただか 1% の添加量しかない合金元素の中の微量不純物と見過していたところに古い研究報告の問題点が潜んでいたことになる。この研究の少し前にイギリスでも H.K.Hardy 等が中心となって Al-Cu 合金の析出に及ぼす Sn, Cd, In などの影響が発表され注目を集めていた。以上のような背景の下で電気鉛に半導体用の高純度 Sb を合金元素として使用し、これに及ぼす表 2²⁾ にまとめた B 族元素の影響を検討した。つまり高純度 Sb が入手できなければ本研究はスタートできなかったわけであって、もし、あえて市販純度の Sb で強引に研究をスタートさせたとしたら、先人の冒した過ちを繰り返すだけであって、まさに機が熟し極めて幸運なことであったと痛感している。

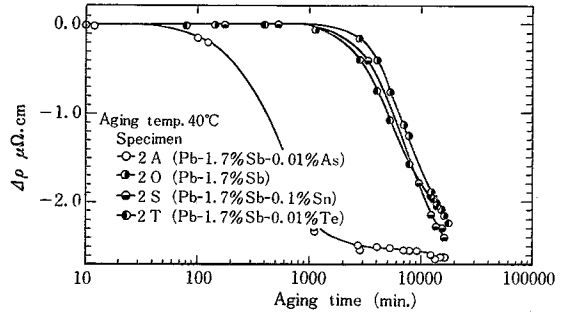
微量元素の影響を研究する場合はその添加量の検討があらかじめ極めて重要である。表 2 に示した点線内の元素は鉛に固溶しやすいグループであって、これは最大 0.1% までその添加の影響を見た。点線外のグループは鉛に固溶しにくいものであって Se, Te などの非金属も含み、これらは最大 0.01% まで考えた。

当時もまた現在でも trace elements effect に関して統一的な考え方が広く求められているが、一般合金学的常識で処理できる部分は別として、それは非常に困難であると思う。平衡論の立場から考えても、最少限 3 種の原子の相互作用を完全に理解することはむずかしいことであり、その上析出のカイネティクスも合わせ考えるとこれは至難のわざであろう。このような場合は多くの情報の集積と経験を通じての細かい個別判断の方が大ざっぱな統一された法則にまさる場合が多いと考えられる。以上がこの研究を通じての私の実感である。

As の強い Sb の析出促進作用を図 4³⁾ に示した。またこの As の作用の機構を解明する目的で行った研究結果の 1 例を図 5, 6⁴⁾ に示した。As の微量添加によって時

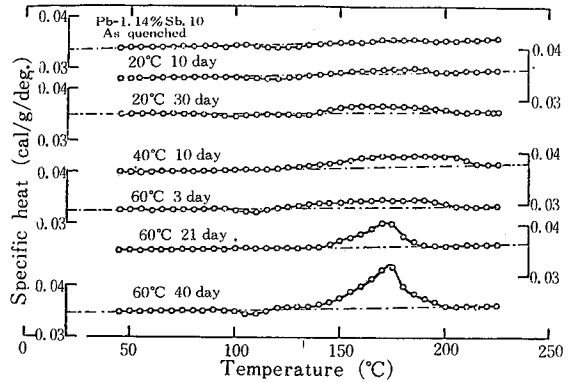


(a) Pb - 1% Sb 合金

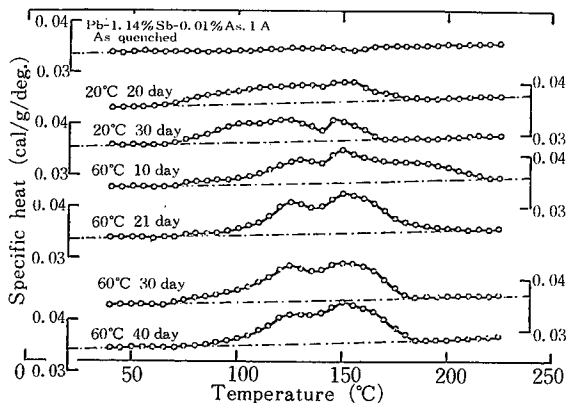


(b) Pb - 1.7% Sb 合金

図 4 Pb-Sb 合金の時効に伴う Δρ と不純物の関係

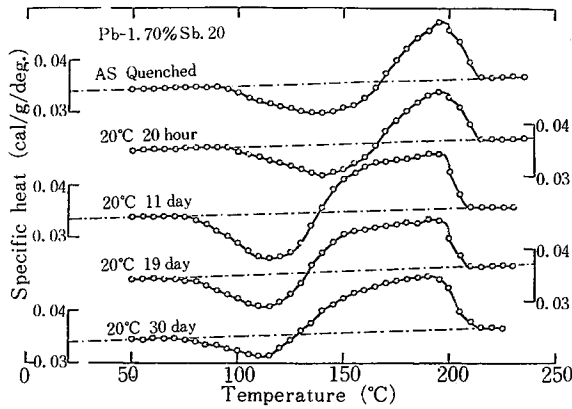


(a) Pb - 1% Sb 合金

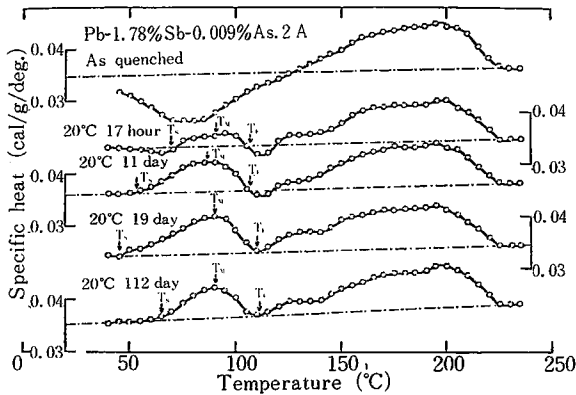


(b) Pb - 1% Sb - 0.01% As 合金

図 5 Pb - 1% Sb 合金の Cp - T 曲線に及ぼす As の影響



(a) Pb - 1.7% Sb 合金



(b) Pb - 1.7% Sb - 0.01% As 合金

図6 Pb-1.7% Sb 合金のCp-T曲線に及ぼすAsの影響効初期において、熱的に不安定なSbの析出状態のあることが、Asを含む時効試料のCp-T曲線の低温での吸熱(溶入現象)に示されている。この吸熱は微量のAsのみに関係したものでないことは熱量的にも指摘できることであり、この結果は本研究の成果の中で最も重要なもののひとつである。

SbとAsは極めて性格の近い元素であり、状態図的にも全率固溶体系であることにより、この初期析出物はAsを固溶したSbの微細析出物であることは、ほぼ間違いのないところであるが、X線小角散乱、透過電顕観察の行い難い鉛合金であるので、いまだその実体を確認するところまで進んでいないのが残念である。

先にケーブルシース材料の問題が、この研究の契機になったことを述べた。ここで少しこの研究の実学的側面に立ち戻って、両者の関係に触れておきたい。

当時大電力用のOFケーブルの鉛被材料としてはBritish Standard E合金(0.4% Sn, 0.2% Sb)が日本の電線メーカー各社で採用されていた。これが布設後短期

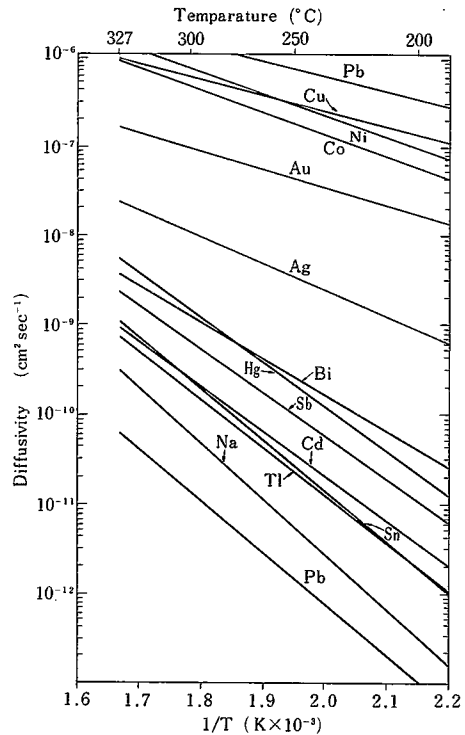


図7 鉛中での各種金属の不純物拡散恒数

間で鉛被の亀裂事故を頻発させた。調査の結果E合金の結晶粒界に問題のあることが判明した。ピーク時ケーブルの温度は40~50°Cに達するという苛酷な使用条件下で、E合金のシーム部に近い所でいわゆる粒界反応(grain boundary reaction)が進行し、粗大なSn・Sb化合物の層状析出を持つ純鉛に近い軟質の反応領域が網目状に形成され、結晶内部の強化部との強度差が拡大される傾向が見られる。このような組織では、必然的に熱疲労あるいはクリープに対し粒界部分に変形が集中して亀裂発生の原因となり易い。そこで粒内と粒界の強度差を緩和するとともに粒界反応の発生を少なくする目的で、Sb量を半減したE'合金(0.4% Sn, 0.1% Sb)が導入された。その結果事故が激減し、対策の正しかったことが実証された。この対策の基本になっている思想は、鉛のSbによる強化と粒界反応による劣化という2つの現象を、Sbの低減ということであまく調和させたところであり、Pb-Sb合金の基礎的研究を応用面にやや拡張した考え方が多少役に立ったことになっている。⁵⁾

過飽和固溶体よりの相分離反応では溶質原子の拡散現象が基本になっている。ところが鉛中での各種金属原子の拡散については非常にデータが豊富にあるのに、Sbの拡散については、Pb-Sb合金が重要な実用合金として古くから使用されているにもかかわらず、なぜか報告がなかった。そこで、¹²⁵Sbを用いて鉛中Sbの不純物拡散

表3 鉛中でのSb, Ag, Coの不純物拡散データ

Diffusant	D (m ² ·S ⁻¹)
¹²⁴ Sb	$2.9 \times 10^{-3} \exp(-92.88 \text{ kJ/RT})^{61}$
^{110m} Ag	$(3.94 \pm 0.66) \times 10^{-2} \exp(-59.45 \pm 0.62 \text{ kJ/RT})^{10}$
$\begin{matrix} {}^{60}\text{Co} \\ ({}^{59}\text{Co} \rightarrow {}^{60}\text{Co}) \\ (n, \gamma) \end{matrix}$	$9.0 \times 10^{-3} \exp(-46.4 \text{ kJ/RT})^{12}$
$D_{\text{Ag}}(x) \doteq D_{\text{Ag}}(0)(1 - bx)^{1.01}$	
Temperature (K)	b
404.7	1.11×10^4
448.6	1.67×10^3
494.0	3.88×10^2
566.2	4.68×10

表4 格子内高速拡散系

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

実験を行うこととした。得られた結果は表3⁹⁾に示した。この結果は不純物拡散理論として代表的な LeClaire の空孔拡散による理論的取扱⁷⁾からいっても、また Swalin の弾性歪理論⁸⁾から検討してもほぼ妥当な値である。

Pb-Sb合金の析出現象において、Asほどではないがそれと同一の方向でAu, Agがかなり強い影響を示した。これに対して同じ1価の貴金属元素ではあるが、CuはSbの析出にはほとんど影響を示さなかったのも不思議な実験事実であった。

従来鉛中での拡散挙動についてはAuに関して最も多くの研究報告があり、Ag, Cuについては極めて報告が少ない。

しかし、これら1価の貴金属原子は鉛中で極めて高速の格子内拡散を行うものと考えられている。図7に鉛中における各種金属の不純物拡散係数の大小を示した。また鉛-1価貴金属系に限らず、その他にもこのような高速拡散系と考えられるものが存在しているが、これらを参考のため表4の周期表にまとめた。表中実線で囲まれた金属は高速拡散の母相となるものであり、点線で囲まれたものは高速拡散を行う不純物元素である。なぜこの

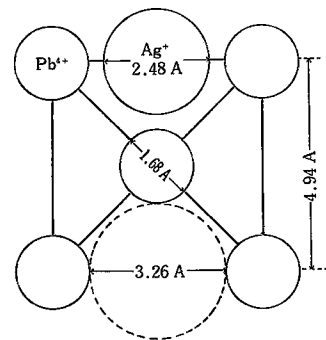


図8 鉛の格子間位置の大きさとAgの大きさの比較

ような現象が起こるか、その理由については現在も完全には解明されていないが、理解しやすい点をPb-Ag系について示してみよう。

図8に示したように鉛格子の格子間位置は極めて広く、Ag⁺のイオン半径は小さい。したがってAg⁺はこの格子間位置に入ったとしてもそれほど無理ではないことが

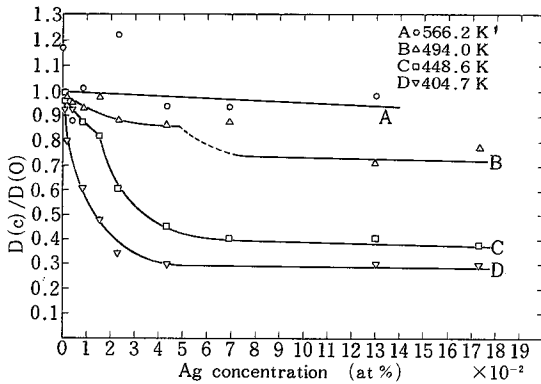
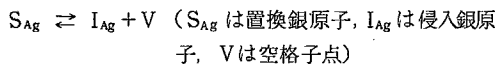


図9 Pb-Ag合金中でのAgの不純物拡散のAg濃度および温度依存性

幾何学的に想像される。もちろんこのほかにも種々複雑な電子論的考慮が必要とされるが、不純物原子Agはその一部分が侵入原子となり、空孔拡散を必要とする置換型原子よりも高速な拡散挙動を示すという解離拡散(dissociative diffusion)モデル⁹⁾がある。この場合の解離反応としては次に示すようなものを考えている。



この問題を検討する目的で純鉛中でのAgの不純物拡散、希薄なPb-Ag合金中でのAgの拡散恒数のAg濃度依存性などを研究したが、その結果を表3¹⁰⁾に示した。また濃度依存性の温度変化を図9に示した。この結果は従来の報告¹¹⁾と異なっているが、いずれが正しいかは今後の研究にまたねばならない。我々の研究結果も単純な解離拡散モデルではなく、 $I_{Ag}-V-I_{Ag}$ のようなsplit interstitialを考えているが、いまだ確信のもてる結論とは言い難いところがある。

表4から予想されることであるが、Pb-Co系もまた高速拡散系と考えられる。固相の鉛にCoを溶入させることは極めて困難であるが、ion implantation法によりこれを解決し、表3¹²⁾に示したように高速拡散系であることを確認した。これらの高速拡散に関する研究結果は、今後金属内部の点欠陥を研究する新しい研究手段によって、さらに深く検討されることを期待している。

在任中の最後の数年間は鉛の需要開発に関係した実学的側面において、極めて生々しい問題と取り組んできたが、この関係は今後も当分続きそうである。

最近都市開発が進み、水道鉛管がさまざまな問題を提供するようになった。かつてビニール管が水道管に導入された頃も、鉛管との間でその長短が論議されたこともあったが、本管から家庭への支管に分歧する部分では現在ももっぱら鉛管が使用されている。その部分に最近事故の多発が報告されている。事故の原因としては鉛管内面の水による腐蝕というよりは、埋設土壤中の複雑な腐

表5 アルミニウム合金に関する研究

1	不純アルミニウムの耐食性	1944 ~ 1951
2	原子炉用アルミニウムの共同研究	1957 ~ 1960
3	アルミニウム中へのZnの粒界拡散	1968 ~ 1978
4	粒界拡散式の検討	
5	Al-Zr合金の研究	1964 ~ 1977
6	Al-Ag, Al-Zn合金の初期時効	1975 ~
7	Al-Cu合金の応力時効	1977 ~

蝕物質による腐蝕、外部からの物理的原因による傷損、鉛工技術の低下による接合部の欠陥、水道水圧の上昇など幾つかの原因が重複している。要は大切な水を家庭に送る重要な動脈に対する注意の不足と、使用環境の悪化が元凶と考えられる。そこで少し遅きに失した感がないわけではないが、ローマの昔から使用されているのだという自負ムードから脱却して、鉛管の持つメリットとデメリットを正確に再確認する仕事を、日本鉛亜鉛需要研究会、全国鉛管鉛板協同工業組合が中心となって開始した。問題を整理してふたつにしぼり、鉛管内面より水道水中への鉛の溶出に関係したものと、土壌中での腐蝕を調査するための埋設試験とにして研究を進めている。前者の問題は世界的にはWHO, ILZROなどを中心として海外では系統的に調査もかなり進んでいるが、日本の水道水環境下でのまとまった報告はほとんどない。後者は都市における造成地土壌の複雑化と埋設環境の悪化に伴い、ますます多様化しているものである。また水道用鉛管には現在純鉛管と合金鉛管の2種類のJIS規格が制定されているが、その組成の見直しも現在進行中である。

私と鉛の関係はこのように古いが、このクラシックな金属からさまざまなことを吸収することができた。鉛はこのほかに超伝導遷移温度が高く、金属の低温物性の研究に適していることも付記しておきたい。虚学と実学の境をさまよう楽しみも十分味わうことができた。しだいにイメージダウンしてきているこの古い金属に今後力いっぱいの声援を送りたいと考えている。

私のアルミニウムに関する研究も時代を反映してスクラップアルミの再生利用からスタートしたことは先に述べたとおりである。終戦直前の我々の学生時代もアルミ資源の枯渇からすでに切削屑などの再生が盛んに行われ、現在の北区周辺にあった屑処理工場などへも出かけたことを記憶している。終戦後は飛行機などのスクラップが増加したため、再生アルミニウムにはFe, Siなどと同時にCuが不純物として増加した。そのため家庭用アルミニウム器具の耐蝕性が特に問題となった。アルミニウムの耐蝕性テストには昔から3%食塩水がよく使われていたが、このような中性塩水溶液中でのアルミの腐蝕はい

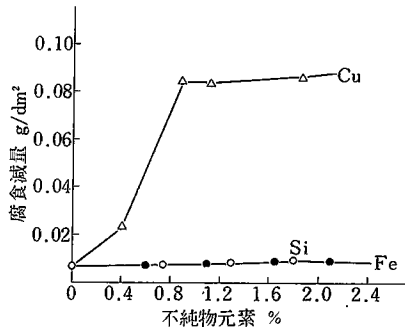


図10 シウ酸被膜の耐食性(1規定HCl中2hr浸漬)

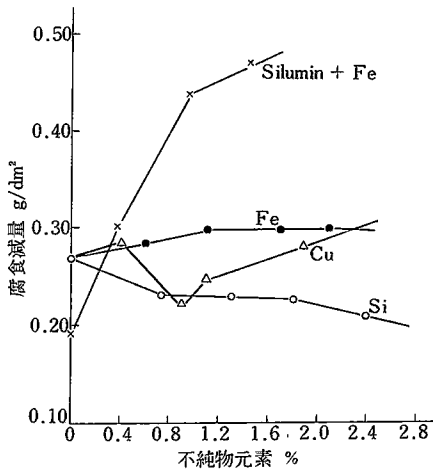


図11 硫酸被膜の耐食性(1規定HCl中2hr浸漬)

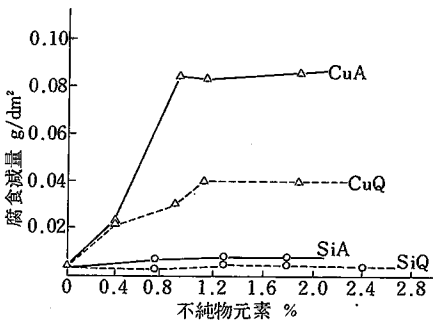


図12 シウ酸被膜の耐食性に及ぼす材料の熱処理の影響 (A: 350°C炉冷, Q: 450°C水冷, 1規定HCl中2hr浸漬)

いわゆる孔蝕 (pitting corrosion) であって、定性的には比較しやすいが定量化し難い性格をもっている。私は板の引張り試験片の平行部分の中央が水準線になるように試験片をぶら下げ、その腐蝕に伴う強さと伸び率の低下で耐蝕性を比較した¹³⁾現在でも割合に信頼度の高い結果が得られたものと考えている。

アルミの家庭用品は昔から陽極酸化被膜を被せた状態で使用されることが多い。不純物元素はこの被膜の色調を微妙に変化させたり、その耐蝕性に関係する。この方

面の調査も行った。その結果の幾つかを図10, 11, 12 に示した。¹⁴⁾このような古いデータが約35年たった現在、省資源の波に乗ってまた何かの役に立てばと考えている。

1950年代の後半から1960年代にかけては、我が国における原子炉の開発時代である。1957~1960年にかけて原子炉用アルミニウムの共同研究¹⁵⁾に参加した。原子炉燃料のウランのさや材としてのアルミニウムの成分決定がこの研究の主要目的であった。原子炉用としては高純アルミニウムを使用したいところであるが、高温の純水による酸化を主体とした腐蝕作用に対しては、高純アルミニウムは耐力がなく、むしろFe, Si, Niなどを少量含むアルミニウムの方がよいという一般的認識があった。Fe, Siなどを微量ずつ変化させた試料を、高温のオートクレーブ中で煮てその腐蝕増量を測定したり、純水中の溶存酸素量の影響などを調査したことを記憶している。

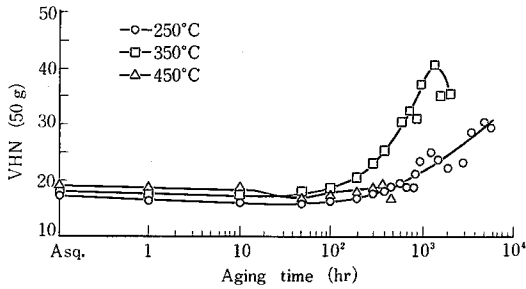
Al-Zr合金はHarringtonの報告¹⁶⁾以来、その再結晶温度が極めて高いことで注目を集めていた。この再結晶温度の上昇効果を、冷間加工による蓄積エネルギー (stored energy) の評価と、その加熱に伴う放出のプロファイルをCp-T曲線から求め、Zr微量添加による耐熱性の実体をさぐるというところから研究をスタートさせた。このstored energyの測定は、銅合金などではその精度は別問題として当時の熱量測定法で行われていた。均一な分布を持つstored energyを測定するためには試料は薄く、細かく、小さくする必要があり、その結果アルミニウムのような場合は試料内の熱含量が小さくなり、連続昇温式の断熱示差熱量計ではその変化を追いきれない。またアルミニウムのような低融点金属では加工を液室温度で行わないと、加工中の放出エネルギー量が大きくて十分な蓄積を確保できない。以上のような理由で、装置の改良をかなり行ったが成功しなかった。

その頃我が国の電線業界は世界的な銅価格の変動の厳しさなどから電線のアルミ化を進めていた。特に遠隔地よりの大電力送電の要求が高まると共に、各社競って高力、耐熱、高伝導アルミ線の研究を重点項目としていた。この要求にAl-Zr合金が合致していたところから、私の研究もスタートでは上記のような経緯はあったものの、Al-Zr合金の時効と再結晶の組織学的研究^{17), 18), 19)}に移行していった。この合金の特性を要約すると、図13^{19), 20), 21)}に示したように

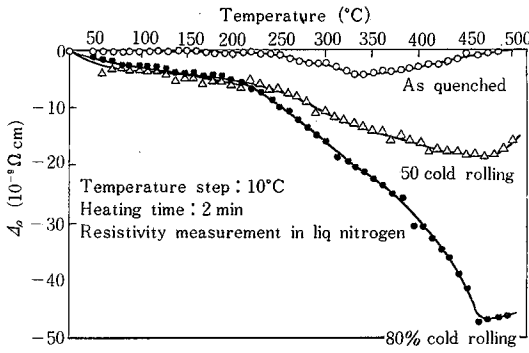
(1) 遷移金属の一般的特性として、Zr原子の格子内拡散は極めておそく、溶体化ままではその析出は非常に起こりにくい。

(2) 冷間加工の導入によってその析出は著しく促進される。すなわちその析出には転位拡散が優先する。

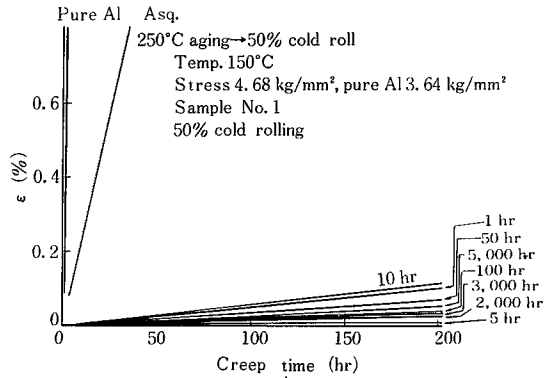
(3) したがってその耐熱性は加工と熱処理の適当な



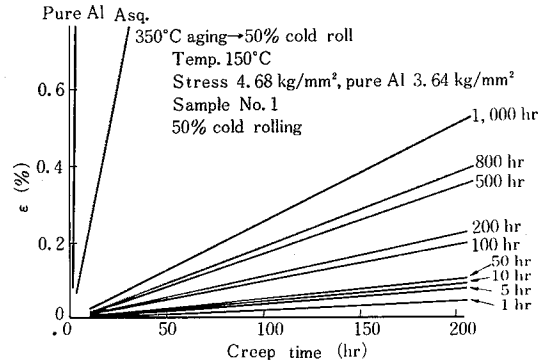
(a) Al - 0.25% Zr 合金の時効硬化 (640°Cで溶体化のまま)



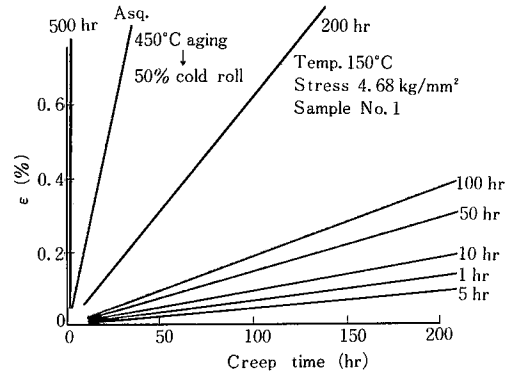
(b) Al - 0.29% Zr 合金の等時焼鈍に伴う $\Delta\rho$ の変化
図13 Al-Zr 合金の析出特性



(a) 250°C 予備時効



(b) 350°C 予備時効



(c) 450°C 予備時効

図14 Al-Zr 合金の耐熱性

組合せによって敏感に変化する。

以上の3点が重要なポイントであろう。

その耐熱性の1例を図14²¹⁾に示した。

最近、超々耐熱アルミ合金線なる名称で、引張り強さ 16.2 kg/mm² 以上、導電率 58.0% IACS 以上、連続使用最高温度 230°C、短時間使用最高温度 310°C といった性能がこの合金をベースにして開発されようとしている。また加工組織の温存が有利と考えられる場合は、各種のアルミニウム合金に Zr の微量添加が考慮されるようになっている。

一般に物性研究で表面と界面の問題は現象的にはおもしろいが取扱いの困難なものとしてきた。金属材料の結晶粒界も例外ではない。アルミ線材の表面にメッキされた Zn の加熱に伴う内部への侵入の様子を調査する機会があり、図15²²⁾のような組織を得たことがある。拡散温度によって図のように粒界拡散が非常に優先する場合と、粒内拡散とほとんど区別できない場合のあることを知り、粒界はおもしろいが近よらずと考えていたのに、このようにふとした機会から粒界拡散に深入りしてしまった。しかも協力者がたまたま数学に対する興味の深い人であったので、粒界拡散式の解析解を求めるようなところまで進んでしまった²³⁾

この研究を本格的に進めるためには、性格の明瞭な粒界をもったアルミニウムの双結晶の作製が必要である。

この研究もこの双結晶作製という技術的な面で現在は

ややストップしてしまった。しかし1980年からスタートした「拡散を基調としたアルミニウム合金の諸現象およびその応用に関する研究」という軽金属学会のグループ研究の分担課題のひとつになっているので、今後の研究担当者に期待すると共に、なんらかの形で協力を続けたいと考えている。

一般に時効の研究はアルミニウム合金において、その歴史が最も古く、Al-Ag、Al-Zn、Al-Cu、Al-Mg-Si、Al-Zn-Mg 系などにおいて極めて多くの研究が行われている。したがって現在は多少情報過多の感が深く、ど

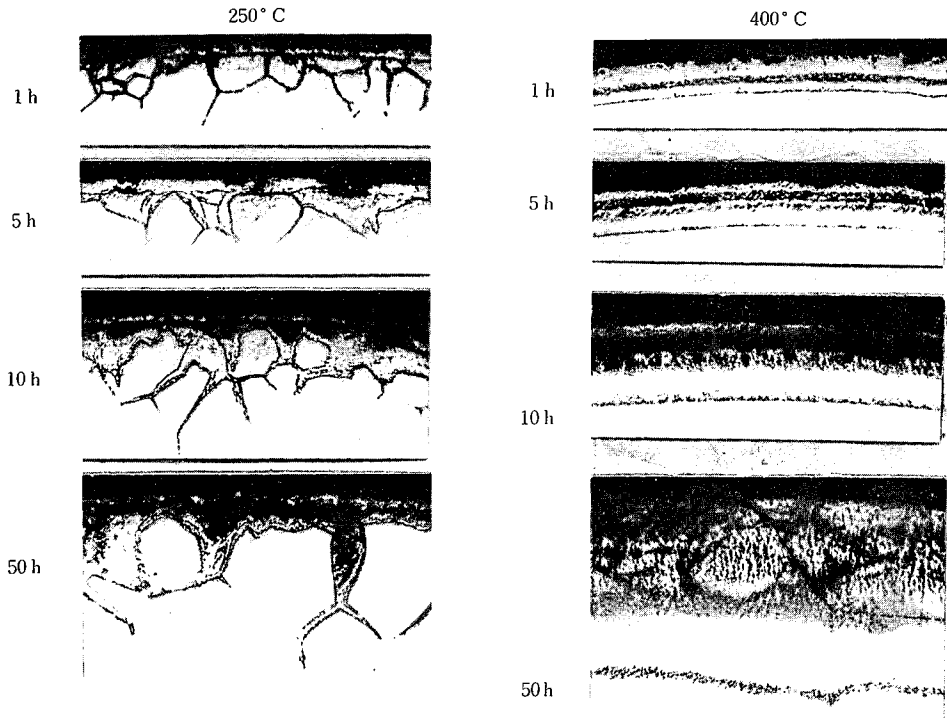


図15 垂鉛メッキ層の加熱に伴うアルミニウム中への拡散

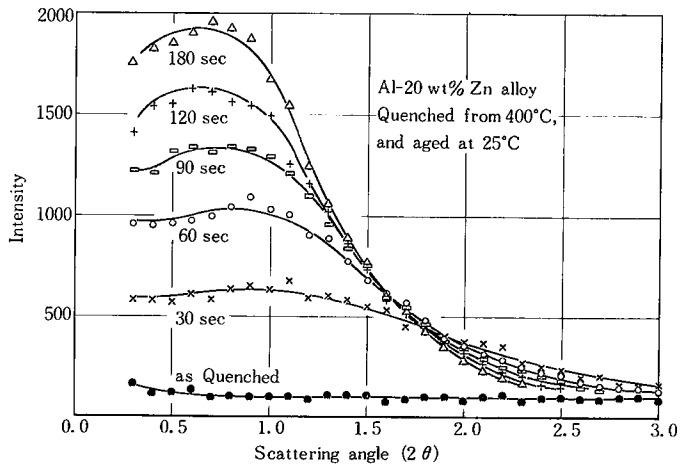


図16 Al-20 wt% Zn合金のX線小角散乱プロファイルの25°Cにおける変化

これから問題点を取り上げてよいか迷ってしまうような観
 さえある。一見権威者の定説として定着してしまっている
 ことも多く、これを再吟味しようとする人は少ない。
 研究者にとって最も警戒を必要とするのは、このような
 段階であって、物事の本質を把握するためには、このよ
 うな定説の再検討を行う勇気を持たねばならないことも
 ある。私がこのややドンキホーテ的幻想から、アルミニ

ウム合金の初期時効の研究をスタートさせたのは退官前
 数年である。

最も素朴な問題としては、いわゆるG.P.ゾーンの中
 味とその形成の機構、一般に観測される時効初期にお
 ける電気抵抗の異常増加の実態、いわゆる凍結空孔の挙
 動と溶質原子のclusteringの関係などに集約できる。

主要な解析手段はX線小角散乱、電気抵抗測定、陽電

子消滅実験などであり、また実験条件に可能なかぎりの注意を払って初期状態を確保するということが重要なポイントとなる。現在ある程度の成果は収めたが、いまだ前途程遠い段階にある。この研究を通じて痛感させられたことは、従来の理論の適用範囲を十分注意深く検討する必要のあること、またデータの解析方法についても、その限界をよく知って置くことの重要性である。

そのデータの一部を図16, 17に示した。

図16はAl-Zn合金の時効に伴うX線プロファイルの変化を示したものであって、極めて初期のある種の遷移段階を経て、そのプロファイルの形はいわゆるCahnのスピノーダル理論が適用できる段階に入るとを物語っている。

図17は各種の測定値の変化を時効時間を共通な横軸として対比させたものである。その分解はほぼ3段階に区分できる。第1段階はX線プロファイルの変化の少ない、主として陽電子の平均寿命 $\bar{\tau}$ にピークが現れ、電気抵抗のピークの現れる所である。第2段階はX線プロファイルの変化の急激な所、換言すれば散漫散乱の積分強度とギニエ半径の変化が急激な所であって、電気抵抗の急激な減少を示す所でもある。硬さの変化も最も急激である。また図16に示したCahn理論の適用可能範囲でもある。第3段階は積分強度およびギニエ半径の飽和する所であり、その初期には $\bar{\tau}$ の第2のピークと硬さのピークが存在する。またこの段階はポロド近似の成立する範囲であり、Cahnのスピノーダル理論は適用できない。今後さらに系統的データの集積を必要とするが、以上の結果はアルミニウム合金のG.P.ゾーン形成を含む初期時効の問題を理解する上で多くのことを示唆しているものと考えている。

Al-Cu合金は時効性アルミニウム合金としては最も研究報告も多く、実用的にも重要な合金系である。一度は研究対象として取り上げたいとは考えていたが、いまさら出る幕がないほど研究が進んでいるように見えるので長い間躊躇していたものである。この合金のG.P.ゾーンはCu原子の単原子層だと言われるほど、その形状は異方性が強く非対称である。その周囲の整合歪みも異方性の強いことが予想される。一方原子の拡散は外部からの電場、磁場、応力場、温度勾配などの影響を受けることも知られている。そこでAl-Cu系の析出を一軸方向の応力下で行うことは興味深かろうとかねがね考えていたが、やはり研究者は皆同じようなことを考えているようで、最近この研究も先を越されてしまった。遅ればせながら金属材料の機能化に関する研究との関係から実験²⁴⁾をスタートさせたが、持ち時間不足で退官してしまったような次第である。

一般に我々金属材料を専門とするものにとって銅合金は最も研究対象として変化に富み、その組織も非常に

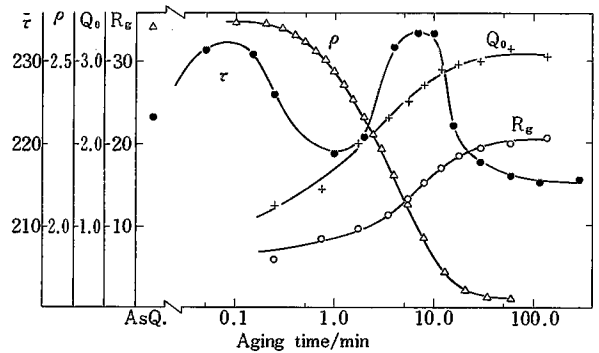


図17 Al-20 wt% Zn合金の25°Cにおける諸性質変化

R_g (ギニエ半径: Å), Q_0 (X線積分強度), ρ (電気比抵抗: $\mu\Omega \cdot \text{cm}$), $\bar{\tau}$ (陽電子平均寿命)

表6 銅合金の研究

1	Cu-Al-Mn合金の状態図	1949 ~ 1954
2	銅合金 α 固溶体の低温焼鈍硬化	1952 ~ 1956
3	Cu-Be合金の時効と添加元素の影響	1959 ~ 1962
4	Cu-Cr合金の時効と復元	1963 ~ 1980
5	Cu-Co合金の時効と復元	
6	Cu-Fe合金の時効と復元	
7	Cu-Ti合金の時効と復元	

表7 その他の研究

1	高炭素鋼のメッキ脆性	1962 ~ 1965
2	金属-金属間侵入型固溶体	1974 ~
3	非晶質合金の経年変化	

れいであって、光学顕微鏡の視野に特に親しみ深かった我々の世代にとっては捨てがたい分野である。特に私が最初に手がけたCu-Al-Mn合金の β 相は、低Mn側で平衡状態では $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ の共析反応を示すが、冷却速度によっては β' というマルテンサイト相になり、また β_1 という重格子を形成する。またCu₂·Al·Mn組成付近には強磁性を示すホイスラー合金がある。その組織は熱処理により千変萬化するといっても過言ではなく、当時金属組織の観察に導入されたばかりであった偏光光源を用いて、夢中にその組織を眺めていたことを思い出す。肝心の状態図に関する成果は少なかったが、私の若さをぶつけて熱中した銅合金であった。学会への報告など全く度外視して、ただ研究にのみ熱中できた唯一の対象であったかもしれない。

合金の実用性というものは時代と共に予期しない原因で変化するものである。ペリリウム銅は非鉄の時効性合金としてジュラルミンと共に代表的なもののひとつであ

る。最強の時効状態で 150 kg/mm^2 に近い性質を示すため、高級な非鉄ばね材料として群を抜き、かなりの強度を示す Cu-Ti 合金などはその陰にかくれて実用面では目立たない存在であった。ところが金属公害の風潮と共に Cu-Be合金は嫌われ、Cu-Ti 合金が最近浮かび上がってきている。

Cu-Co合金や Cu-Fe合金は強磁性粒子の析出ということで学問的には興味ある側面をもっているが、実用的には余り利用価値の少ない存在であった。ところが最近材料費の節約ということで、銅に少量の Fe を添加しその強度と耐熱性を多少改善した材料がエレクトロニクス関係に利用されているという。Cu-Fe 合金はその虚学的側面から考えても、今後メスbauer分光の解析精度がさらに改善されたならば、析出の初期過程を研究するのにも最適な対象であると私は考えている。つまりクラスター形成段階を精度高く追える数少ない系のひとつであると共に、析出粒子の強磁性化の機構もさぐれるという二重の興味がある。若い人々にぜひ研究を奨めたテーマのひとつである。

35年の長い研究生生活の中には種々変わったことがある。日常生活でも時々目は先を変えて気分を転換をはかることがあるように、何かのきっかけで意外な研究対象と取り組むような結果になってしまうことは、材料を取り扱う我々には割合と多いことである。私もメッキの問題から鋼材の水素脆性の勉強に熱中したことがあった。鋼材中の水素のことは昔から特殊強靱鋼に現れる白点 (white spot) あるいは毛割れ (hair crack) と呼ばれる欠陥の原因として知られている。また鉄道車輛に使われている大型の板ばねが赤錆だらけになっているのにメッキしない理由は、水素脆性による事故が怖いので、やたらに安全率を大きくとって間に合わせているのだと聞いている。このように金属材料の水素による脆化の問題は古い歴史をもっている。私の関係したメッキの問題は、飛行機の脚部になっているランディングギヤーは美観の点より超高張力鋼にメッキをして使用しているが、このメッキにカドニウムメッキを施して亜鉛メッキより水素による遅れ破壊 (delayed fracture) が少ないという理由の調査であった。私は特殊なカドニウムメッキの方が亜鉛メッキに比較して、ベーキング (baking) 後の脆化の少ないことを、ピアノ線の捻回試験、SK 5 の高炭素鋼の座屈押曲げ試験などによって示した²⁵⁾その間水素の鉄中あるいは広く金属中での存在のしかたについてかなりの期間勉強したが、多種類の欠陥構造と多くの不純物元素を含む材料内部における極めて複雑な実体を知り、それ以上の深入りを避けていた。最近の水素に関する研究ブームにいささか驚いているが、今後の成果に大きい期待を持って各方面の研究活動を眺めたいと考えている。また非晶質合金の研究も最近のブームのひとつであろう。

金属に非晶質状態のあることは、メッキでアモルファスニッケルなどの言葉が古くから使用されているように、かなり以前から知られていた。それが合金の液体急冷法で金属ガラスが製造されてから急にもり上がった感がある。

結晶体としての金属学を学んできた我々にとって、金属結晶の本質に触れる問題であると共に、その幾つかの特異な性質は、材料の高度利用の立場からも興味深い。従来私が最も関係の深かった経年変化²⁶⁾という面で、この問題に特に関心が深い。今後の研究の発展に期待したい。

私の約35年にわたる研究教育生活の概略をふりかえって眺めてみたが、料理のメニューのようなものになってしまった感がある。行間に散在する多少の味を拾っていただければ幸いである。

(1980年7月23日受理)

文 献

- 1) アルカリ金属を含む鉛軸合金：加藤正夫，西川精一，生産研究，3，No. 10 (1951)
- 2) 鉛-アンチモン合金の時効およびそれに及ぼす微量添加元素の影響に関する研究：西川精一，東京大学生産技術研究所報告，9，No. 2 (1960)
- 3) 鉛合金の時効に関する研究：円谷和雄，学位論文，1971
- 4) As を微量に含む Pb-Sb 合金の復元機構：円谷和雄，西川精一，日本金属学会誌，39，9 (1975) 197
- 5) Some Metallurgical Investigations on a Pb-Sn-Sb Alloy for Cable Sheathing：S. Nishikawa, N. Nagahima and T. Kasahara, 3rd International Conference on Lead, 1968；ケーブルシース用鉛合金に関する研究：吉田建夫，学位論文，1979
- 6) Diffusion of ^{124}Sb in Lead Single Crystal：S. Nishikawa and K. Tsumuraya, Phil. Mag., 26, 4 (1972) 941
- 7) On the Theory of Impurity Diffusion in Metals：A. D. Le Claire, Phil. Mag., 7 (1962) 141
- 8) A Model for Solute Diffusion in Metals Based on Elasticity Concepts：R. A. Swalin, Acta Met., 5 (1957) 443
- 9) F. C. Frank and D. Turbull：Phys. Rev., 104 (1956) 617；G. V. Kidson：Phil. Mag., 13 (1966) 247
- 10) 金属固間溶体における格子内高速拡散に関する研究：橋克之，学位論文，1977
- 11) B. M. Cohen and W. K. Worburton：Phys. Rev., B 12 (1975) 5682
- 12) Impurity Diffusion of Co in Pb：K. Kusunoki and S. Nishikawa, Scripta Met., 12 (1978) 615
- 13) 不純アルミニウムの耐蝕性について (第1報)：大日方一司，西川精一，日本金属学会誌，13 No. 8 (1949)，7；(第2報)，13，No. 8 (1949) 10
- 14) 不純なアルミニウムの陽極酸化被膜：西川精一，生産研

- 究, 3, No.11 (1951) 439
- 15) 原子炉用アルミニウム合金に関する研究: 原子炉用軽金属小委員会, 1960, 軽金属協会
- 16) R. H. Harrington, Trans. A. S. M., 41 (1949) 443
- 17) Al-Zr合金に関する研究(第1報)-Zr添加による再結晶温度上昇の一般的評価: 西川精一, 長島信雄, 沢口哲夫, 軽金属, 15, No. 1 (1965) 23
- 18) Al-0.3%Zr合金の再結晶特性について: 西川精一, 長島信雄, 沢口哲夫, 軽金属, 16, No. 6 (1966) 5
- 19) 純度の異なる Al-0.3%Zr合金の析出硬化とその再結晶特性について: 西川精一, 長島信雄, 沢口哲夫, 小林繁美, 軽金属, 18, No. 10 (1968) 517
- 20) 低濃度 Al-Zr合金の時効: 西川精一, 長田和雄, 梅津清, 小林繁美, 軽金属, 27, No.10 (1977) 493
- 21) Al-Zr合金の機械的性質に関する研究: 西川精一, 小林繁美, 軽金属, 24, No.12 (1974) 537
- 22) 亜鉛メッキしたアルミニウム線材の加熱に伴う性質変化: 西川精一, 小林繁美, 軽金属, 21, No. 2 (1971) 55
- 23) 純アルミニウム任意粒界に沿っての Zn の粒界拡散データの解析: 西川精一, 梅津清, 軽金属, 26, No. 1 (1976)
- 24) 一方向析出による合金材料の機能化に関する研究-Al-4%Cu合金の応力下時効: 長田和雄, 梅津清, 西川精一, 生産研究, 32, No. 3 (1980)
- 25) メッキによる水素ぜい性について: 西川精一, 金属表面技術, 16, No. 11 (1965)
- 26) 非晶質合金の構造と時効: 七尾進, 松崎明博, 徳満和人, 井野博満, 西川精一, 生産研究, 32, No. 3 (1980) 80

次号予告(1月号)

巻頭言

年頭にあたって.....石原智男

調査報告

1964年 新潟地震による新潟市の上水道およびガス施設の震災復旧(その1).....片山恒雄, 増井由春

研究速報

UBETの応用に関する研究(第4報).....木内学, 村田良美
-バルジ変形の解析(1)-

電縫管の成形に関する研究(第2報).....木内学, 新江文, 谷藤文夫
-フィンパス成形の検討(2)-

新しい梁モデルによる弾性床上の梁の解析(その1).....竹内則雄, 神川洋忠, 尾井一彦

網繊維の付着特性と網繊維補強コンクリートの曲げ性状との関係.....趙力采, 小林次, 西村男

マイクロコンピュータを利用したTSS用インテリジェント端末.....浜野香, 茅晶, 安藤友明, 藤友久

ブリュアン散乱によるO-キシレンの超高周波音速測定.....小高春江, 崔志, 根博, 岸勝, 雄

マイクロコンピュータ制御HPLCに関する研究.....高橋浩, 城野博, 高井信, 州治

¹³⁷Csからのガンマ線による後方散乱飽和厚さの測定.....斉藤秀雄, 佐藤乙丸

コンクリートからの後方散乱ガンマ線を低減させる表面材の研究(4).....斉藤秀雄, 佐藤乙丸

イオン結晶中のき裂進展と降伏強度.....小中大, 中村一夫, 鈴木大和, 敬愛