

## 研 究

## 合金状態圖の新しい研究法

長 崎 誠 三 (東京工大)

久 松 敬 弘 (冶 金)

金属材料の問題についてもつとも大切な状態圖の決定のために、新しい手段が要求されて久しい。この要求に對して簡便な比熱測定法を中心とした一つの手段を提供した。本篇では Cd-Sn 二元系状態圖について従來のものとはべている。

合金の状態圖というもの、金属材料にとつて非常に重要な意味をもっていることはいうまでもない。合金の熔解・熱處理、加工等から金属の製錬にいたるまで、總て状態圖の知識をもとにして行われる。この状態圖は現在までのところ二元合金については、實用性のあるものほとんどについて、一應與えられていると見てよい。それに対して三元合金については實用上重要なある種のものについてだけ研究され、さらに四元以上のものになると理論的なり扱ひの域を出ていない現況である。

そこで一番研究の進んでいる二元合金の状態圖に話をかぎるとして、さて現在與えられている各種二元系について調べてみると、問題のないのは少いように思われる。それというのは現在までの合金状態圖の研究にあつてとられてきた方法が、かなりふたしかなものであり、また合金の状態圖に對する理論的な取扱い方<sup>(1)</sup>も或る程度試みられるようになってきて、そういう見方に立つてもう一度従來の二元合金状態圖集をみ直すといういろいろ氣になる點が見當る。筆者は比熱測定と常溫・高温 X 線廻折、常溫・高温の顯微鏡組織とによつて各種の二元合金(今までのところ主に低熔融合金)の状態圖を再検討しているが、今回は一例を Cd-Sn 二元系\* にとつて御報告する。

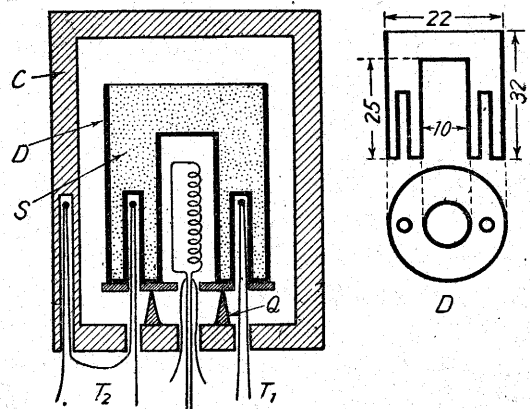
## I 従來の状態圖研究法

状態圖を決定するのに一番基礎になることは、合金を熔融状態から常溫までもつてくるときにおこる熱變化の檢出である。普通この目的には熱電對を利用して、試料を一定條件で加熱または冷却し、刻々變化する試料の溫度と時間との關係を調べる時間-溫度曲線による法と、もつと微小の變化を知るために中性體と試料とを同じ状

況のもとで加熱・冷却しながら兩者の溫度差を測定する示差曲線による熱分析とがよく使われる。これらの方法は熱變化の有無及び大小を定性的に示すことができる。

いま一例として共晶型の場合について考えると、液相線は時間-溫度曲線(一般に冷却曲線)の最初の曲りで求められ、共晶點の組成は(單位質量につき同一條件で)水平部分の長さの最大となる點として外挿二直線の交點で求められる。液相線決定についての問題はあとで論じるとして、共晶點の決定の手段は各組成の場合について共晶溫度

附近での熱の奪われ方が一定であることを前提としているわけだが、これはなかなか保證し難いことである。ことに固相における熱變化のように微小な場合\*、例えば共析點を示差熱分析によつて求める場合にこの方法がどの程度確かさをもっているかは後に實例で示すことができる。



第 1 圖

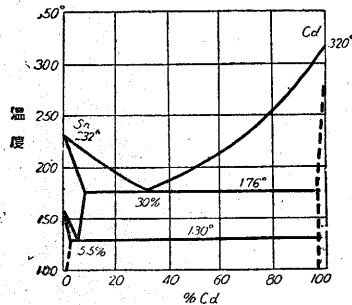
従來の状態圖決定法には上にのべた熱分析法を主體として、これに顯微鏡組織・X線廻折による相境界の判定と、主として固相内の變化に對して、電氣抵抗・熱膨脹等相變化に對する二次的な性質變化の測定法とを並用してきた。とくに溶解度限の決定には一定溫度に長時間保持・燒入・X線廻折というかなり手數のかかる手段がとられてきた。

\* 後で示すように共晶反應のエネルギーは一モル當り數千カロリの程度であるが、固相内の變態のエネルギーはたかたか數百カロリ程度である。

\* 日本金屬學會昭和 24 年秋期講演會で發表。

II 比熱測定法

われわれの状態図研究法が従来のもとの異なる点は、定性的な熱分析法に對して、熱變化を定量的にとらえる比熱測定法をつかっていることである。われわれの行っている比熱測定法は Sykes-Jones 法の改良型で詳細は原報告<sup>2)</sup>を見ていただくことにして、その概略だけを説明すると次のようなものである。第1圖において、Cは銅製の圓筒型容器で、中にはこれと相似形の薄肉鐵製の試料容器 D に試料 S を鑄込んだものが入っており、石英製の支え Q の上に置かれて C と絶縁されている。試料容器の中側には小さな加熱コイルが入っており、このコイルの電流と電壓とから入力が正しく分るようにしてある。T<sub>1</sub> は試料の溫度測定用熱電對、T<sub>2</sub> は試料と銅圓筒との溫度差をみるための示差熱電對である。このようなものを熱容量のごく小さい溫度均等度のよい電氣爐の中央に置いて、全體を必要に応じて真空中に引けるようにしたものが測定装置の概要である。加熱コイルで試料に適當な一定エネルギーを與えておき、與えたものの外部へ逃げることを完全に防げれば、それによる試料の溫度上昇速度を測つて比熱を直ちに求めることができる。



第 2 圖

そこで示差熱電對用の檢流計をみながら、電氣爐の入力を加減し、銅圓筒と試料との間に溫度差がないように調節する。この際 ±0.02°C 程度の溫度差以内に保つことは容易である。このような操作を行いながら試料の加熱速度を 1°C または 2°C おきに測つて行く。試料の重さ W、與えたエネルギーを Q カロリー/秒とし、試料がある一定微小溫度間隔 Δθ 上るに要する時間を Δt とすれば、比熱 C<sub>p</sub> は次の式で與えられる。

$$C_p = \frac{Q \times \Delta t}{W \times \Delta \theta}$$

この方法の特長は、操作が容易でデータの處理が、簡單であつて、1° おき又は 2° おきに比熱の値が求まり、測定に要した時間から直ちに内部エネルギーの變化が求められることである。

なお試料容器 D は表面に酸化物被膜をつくらせて、試料合金と鐵との作用がないようにした。試料は 100g 位入る。測定溫度ではたいして酸化しないので空氣中で測定した\*。測定は 2°C 毎に行つて、加熱速度は異常の

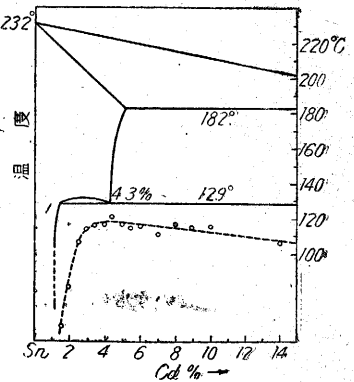
\* 200° 位までは真空中でも空氣中でも比熱の値はほとんど變らない。

ないところで普通 1°C に 30 秒かかる程度である。

III Cd-Sn 系状態圖

II でのべたような比熱測定を中心として筆者が行つた Cd-Sn 二元系状態圖の檢討に入るまえに、まず従來行われてきたこの系の状態圖研究について一通り眺めてみよう。1921 年 A. W. Kapp は第 2 圖に示すように、全體としては共晶型で、130° にある變態を錫の高温變態\*の共析反應とした。

その後 1932 年松山博士<sup>(3)</sup>が錫に高温變態がないことを確めたついでにこの系を研究して錫側の部分を第 3 圖のように變更した。この場合、129°C でおこる變態は、Al-Zn 系にもう一つの例が見出せるめづらしい

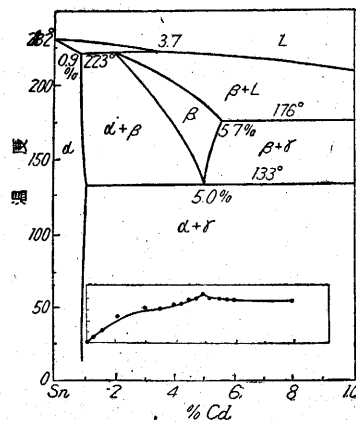


第 3 圖

もので、偏析變態と呼ぶべきものである。しかも系全體として見ると、きわめて小部分におこることになつて、いてそれだけでも非常に氣になるのであるが、普通の状態圖集にはこの型が採用されている。なお第 3 圖の状態圖の下のところに畫いた曲線は、この變態の反應熱の最大點を求めると行われた示差熱分析の停止時間と組成との關係を示したもので、この曲線から 4.3% Cd を最大點として決定しているのである。松山博士はこの變態を上のような型に決定するのに電氣抵抗、熱膨脹、X 線廻折の測定を行つている。變態點の溫度での電氣抵抗

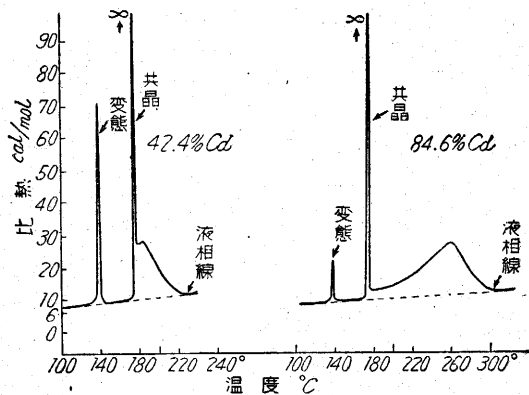
の變化の方向が、Cd 3.5% までと 4% 以上とで逆になることと、X 線廻折輪が 4% のもので常溫と變態點の上とで同じであるということから、上のような決定を下したのである。

筆者がこの系の檢討に手をつけたのは、この松山博士の状態圖に疑點をもつたからであ

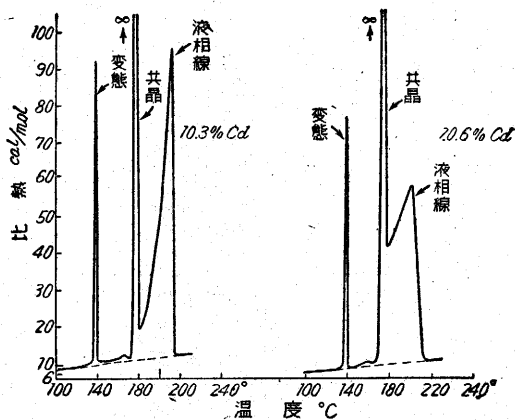


第 4 圖

\* 錫は 18°C で α→β の變態をするが昔から更に 160°C で γ 變態と云ふ説があつた。



第 5 圖



第 6 圖

つたが、その後 Hanson と Pell-Walpole の仕事のあることを知つたので、次にこれについてのべる。Hanson 等は 1935 年<sup>(4)</sup> この系の状態圖を檢討して松山博士の型を再認したが、さらに 1936 年この二元系に Sb が 1% 位加わつても、Sn の近くに包晶反應が現われることを見出し、再びこの二元系について、示差熱分析・電気抵抗・顯微鏡組織の精細な實驗を行つて、錫側について第 4 圖のような状態圖を與えた。<sup>(5)</sup> 圖の下側にあるのは共析點を求めるとにつかつた示差熱分析の停止時間の長さと組成との關係を示すものである。松山博士の場合も Hanson 等の場合もこのような曲線からそれぞれ變態熱最大の點として 4.3% Cd, 5.0% Cd を決定しているが、これには兩方とも都合よく少しとび出た點があつたからよかつたものの、ここだと決めてしまうには多大の勇氣を要することである。第 4 圖において、 $\alpha$  と  $\alpha + \beta$  との境界、 $\alpha + \beta$  と  $\beta$  との境界はいずれも焼入れ試片の電気抵抗と顯微鏡組織とから決定されたものである。この變態は焼入れても時間とともに反應が進行してしまうので、焼入直後の組織をみて  $\beta$  という新しい相のあることを認めているのである。

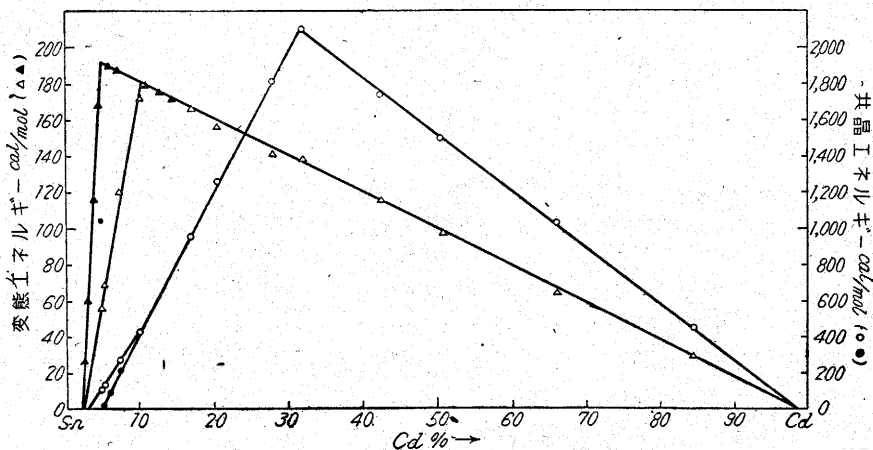
IV 著者の結果

先ず比熱—温度曲線をおめにかける。最初は、合金を試料容器に鑄造したままのものを加熱測定した場合で、第 5 圖は共晶點 (32% Cd) より Cd 側のもの、第 6 圖は共晶點より Sn 側のものである。共晶點を鑄にして

液相線のところでの比熱曲線の型の差に驚かれるであろう。もちろんいずれも一定した加熱速度 (異常のない部

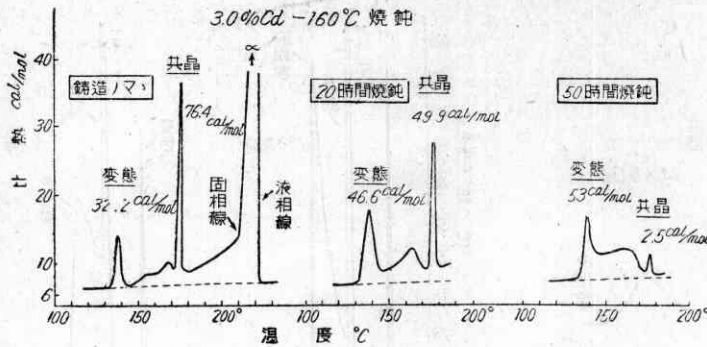
分で 1°C—30 秒) である\*。普通の熱分析の時間—温度曲線によるクニックは、第 6 圖のような比熱曲線の得られるような条件のときは正しい温度を示すであろうが、第 5 圖のような条件のもとでは異常比熱の開始する (冷却の場合) 點を示さず、異常極大の方へずれることが想像される。平衡態圖から計算すれば、1°C 當りの初晶の出る量は液相線のところで一番多いので、比熱曲線としては第 6 圖の型が期待されるが、この二つの型については、今後の問題として目下検討中である。なお Bi-Pb 系でも、共晶點を境として Bi を初晶とする側では第 5 圖の型、反対側の包晶反應による中間相を初晶とする側では第 6 圖の型の比熱曲線を得ている。<sup>(6)</sup> 一般に比熱測定は加熱しながら行われるが、このあとのものに対してとくに冷却しながら比熱測定を試みた (これは操作がすこし厄介になる) のでは、少し温度が低くずれて、形としては同じものが得られた。

さてこの比熱曲線から變態温度、共晶温度、液相線が



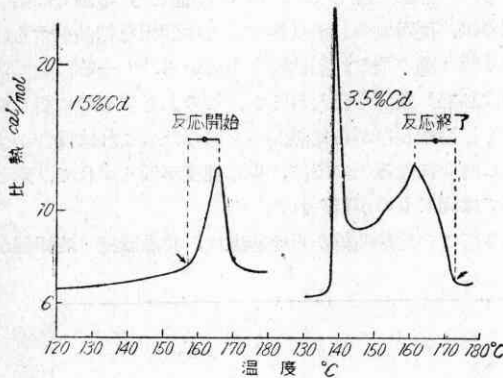
第 7 圖

\* この様な液相と固相との反應では平衡からのズレは比熱曲線の形にかなりの役割を演ずるのではないかと考えられる。



第 8 圖

求められるばかりでなく、異常比熱の部分積分する(測定に要した時間の和から)ことにより直ちに變態熱、共晶反應に要するエネルギーが求められるので\* これを各組成に對して示すと第7圖のようになる。圖の○、△で示したものが鑄造したままのときの測定値である。まず共晶の方(○印)についてみると、Sn 側溶解度限に近い點を除けば非常に美しく直線に乗っている。\*\* これによつて共晶反應エネルギー最大の組成としてののはつきりした意味をもつた共晶點が求められる。固相の變態のエネルギーの方(△印)も、これ又非常にきれいな直線から明瞭にエネルギー最大點が求められる。前に述べた二つの示差熱分析による結果と比較していただきたい。



第 9 圖

さてこの變態エネルギー最大點が 10.5% Cd であるということは、いままでの状態圖とは非常に違つた點である。このことを確かめるために、常溫・高温のX線廻折と、焼鈍したものの比熱測定を行つた。まず前とのつながりから比熱についてのべることにする。焼鈍時間の比熱曲線に及ぼす影響を例示する第8圖のようになる。\*\*\* こうして Cd% の低いものにつき 160°C で一週間焼

\* 普通の方法で比熱測定から變態熱等の内部エネルギー變化を求めようとすれば、比熱・溫度曲線の異常部分の面積を積分せねばならぬが、これは一次の相變化の様に潜熱或は非常に比熱が鋭くなる時は頗る精度が落ちる。

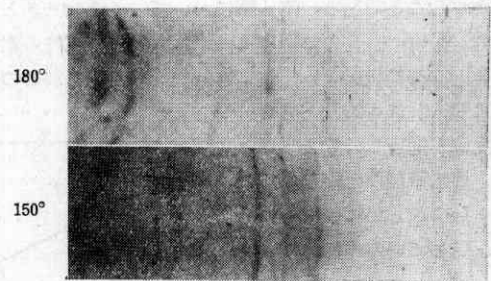
\*\* 状態圖の理論によれば横軸關係から濃度に對して反應エネルギーは直線的關係となる。

\*\*\* 圖には各反應のエネルギー値を記入してある。これによつてこの系の場合に焼鈍時間がどの位必要であるかが分つてくる。

鈍して再び共晶エネルギーと變態エネルギーとを求めて第7圖と一緒に示した。共晶の方についていうと(●印)、問題のSn 側溶解度限近くで直線上にきれいに乗ってくる。この直線がエネルギー零を切る點から、溶解度限として 5.0% が求められるこの直線關係から鑄造したままの試料でも直線を延長して溶解度限を決めることが可能であることがわかる。溶解度限の目安をつけるのに長時間

焼鈍の必要がないということは注目すべきことである。變態の方についていうと、10.5% Cd 以上のものについては前と同じで、それ以下のものは前のものよりもエネルギーが大きくなつてゐる\*。こうして鑄鈍試料についてエネルギー最大點が 5.0% Cd と決つてくると共に、この變態溫度における Sn 側固溶體の溶解度が 2.1% Cd と決定される。あとで述べるように變態點の上で新しい相の存在することがX線的に確められたので、相の境界を求めるために Cd% の小さいところをしらべた。結果の一例は第9圖に示す。これから相境界の溫度も求められて Hanson 等の状態圖の型となる。

次にX線廻折の4%の組成のものに對する常溫と 150 ± 2°C の廻折輪を第10圖に示した。これにより新しい相の存在を確めることができた。松山博士の4% Cd についての測定は、針狀試片に電流を通じて加熱し、その抵抗變化から間接的に溫度測定を行つたもので、筆

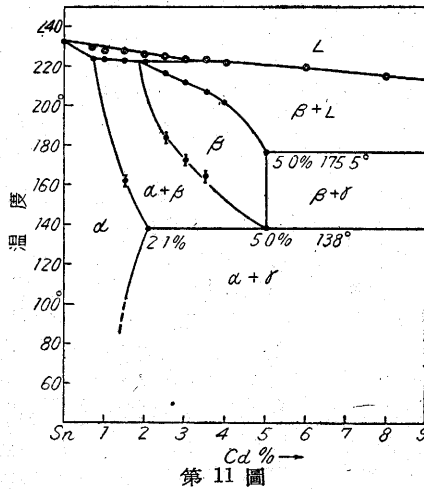


第10圖 青面反射X線寫眞 (Co.45kV5mA2.5hr.)

者の板狀試片に直接熱電對を當て溫度を測つたものほど確實でなく、おそらく溫度が上つていなかつたものと思われる。筆者は針狀試片についても板と同様な常溫とはちがう廻折輪を得ている。こうして得た状態圖を示すと第11圖のようになる。この系をみると原子%で\*\*5% Cd 以下のところに高温でだけ新しい中間相が現れているが、これは普通の金屬化合物とはかなり様子のちがつ

\* これ等のことは鑄造による平衡からの 'おれ' の問題に對して新しい考察の糸口を與えるものではなからうか。

\*\* この系では原子%と重量%とが少ししかちがわない。



第 11 圖

たものである。その結晶構造は複雑で目下解析を行つて  
いるが、筆者はこれ以前にわかれていた不純錫の高温變  
態と関係のあるものと考えて、他の Sn 合金についても  
考察を行つている。

む す び

以上述べたように、比熱測定を合金状態圖に適用す  
ることによつて、共晶點、共析點が非常に明瞭に定まる  
だけでなく溶解度限も固相間の境界線も求めることがで

きる。この比熱測定に X 線・顯微鏡を並用すれば、相變  
化に對して二次的である電氣抵抗・熱膨脹等の他の物理  
的手段によらなくても、一應正しい状態圖が比較的簡單  
な手段で得られる。しかも比熱測定は途中で指摘したよ  
うに、液相・固相間反應とか、鑄造によるずれとかの、  
今まで手段が考えられなかつたことに對して新しい問題  
を提出するようである。電位差計と檢流計が 2 臺あれば  
可能なことなので、廣くこの方法が金屬組織の研究に應  
用されて新しい結果の出てくることを期待するものであ  
る。長い間金屬組織の研究手段に對して新しいものが要  
望されて來たが、筆者はこの要求に對して一つの試みを  
提供した次第である。

終りに、いろいろ有益な御助言を賜つた當所大日方  
教授、一色教授、東京工大高木豊教授、また實驗に協力  
下さつた工大平林眞君及び冶金科學生藤田英一君に厚く  
御禮申上げる。(1949.12.20)

文 献

- (1) 高木 豊・長崎誠三：科學技術 6 (1947) 第 3 號, 13 頁。
- (2) 長崎誠三・高木 豊：應用物理 17 (1948) 104 頁。
- (3) 松山芳治：金屬の研究 9 (1932) 1 頁
- (4) D. Hanson & Pell walpole: J. Inst. Metals 56 (1935) 165 頁
- (5) D. Hanson & Pell-Walpole: J. Inst. Metals 59 (1936) 281 頁。
- (6) 久松・長崎：應用物理學會 (昭和 22 年講演)。

速報 19

再び齒車ポンプ齒先間  
隙の最良値について

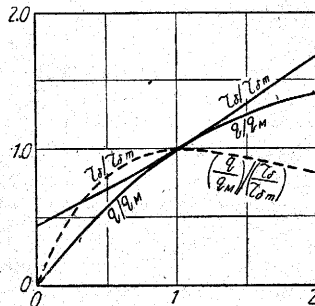
宮 津 純 (機械)

齒先間隙に最良の値があり、それが次の式であたえ  
られることは、すでに發表した。

$$\delta M = \left[ \frac{2\nu s U}{gh} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$\delta M$  = 最良間隙値  $\nu$  = 液體の動粘性係數  $s$  = 圓周に沿  
う間隙の長さ  $U$  = 齒先速度  $g$  = 二重力加速度  $h$  = ポ  
ンプ揚程。

ここにいう最良間隙とは、齒先にかかる剪斷抵抗力が  
最小となり、しかも吸込側から吐出側へ齒先の持ちこ  
む液量は最大となる間隙である。



齒先間隙は非常に小さく、齒先速度  $U$  と間隙  $\delta$  とに  
關するレイノルツ數  $U\delta/\nu$  は普通小さいので、この  
流れを層流と考えることは適當だと思われ  
る。しかし齒と齒との間では間隙がとぎれて、そこの流れは横に  
はみ出すので、實際に平行流になるとはいえない。そ

れを一様間隙中の平行流だと假定してすむとすれば  
實際の平均の状態は、あるいは亂流とみなす結果に近  
似するかもしれない。よつて、層流が亂流に變つたと  
して、それでも最良間隙が存在するかどうかをしらべ  
てみた。結果として、つぎのことがわかつた。

(1) 亂れの混合距離が、間隙の大小にかかわらず一  
定値をもつなら、剪斷抵抗力と持ち込み量とは、間隙に  
たいして、層流の場合と類似の變り方をする。最良の  
間隙値も定まり、つぎのようになる。

$$\delta M = \left[ (1.5aV)^2 s / gh \right]^{\frac{1}{3}}$$

ここに  $a$  は混合距離をあらわす

(2) 混合距離が間隙とともに増加するようなら、そ  
の様子は變つてくる。圖は混合距離を間隙値にひとし  
いとみなした結果であつて、 $q$  は持ち込み量、 $\tau\delta$  は齒  
先にかかる剪斷應力、 $qM$ 、 $\tau\delta m$  はそれぞれの基準値を  
あらわす。

間隙が増せば剪斷應力も持ち込み量も増す一方であ  
るから、上にのべた意味の最良間隙は存在しないこと  
となる。しかし、持ち込み量と剪斷應力との比を考慮  
すれば、その最大となる間隙は存在することがわか  
る。それはつぎの式によつてあたえられる。

$$\delta M = (1.5U)^2 s / gh$$

この値は前式に  $a = \delta M$  とおいてえられるものであ  
つて、前式のあたえる間隙とは、そのいずれも、中に逆  
流を生ずるか否かの限界間隙にあたつていて、という  
ところに共通性をもつている。混合距離の假定に問題  
はあり、最良という意味にちがいはあるが、要する  
に齒先間隙に最良の値が存在するという事は、層流  
亂流いずれの場合についても變らない、とみてよかる  
う。(1949.12.3)