(2) 硝子状セレンを 100° 以下の各温度で種々なる時間加熱した際の金屬化進行状況を明らかにした。その結果金屬化する量は加熱時間の 3 乗に比例することが確められた。

(3) セレンの融體を凝固点以下の種々なる温度に過冷して發生した結晶球の成長する速度を測定した。その結果、この速度は 140° 以下に過冷した場合は高温度程大であり、140°~170° では略々一定で最大値を示し、170° 以上に於ては高温度程減少する。

(4) この場合發生した結晶核数は約 90° に過冷したとき最大値を示した。

(5) 結晶核数並に結晶成長速度と過冷度との綜合關係を求めた。この結果結晶成長速度の最大なる温度範囲と結晶核数の最大なる温度とは一致しないために、熔融セレンは容易に室温迄過冷するのである。更にこの結果から結晶能力 ($K.G. \times K.Z.$) を求めた所約 120° に最大値を有する。これに依り從來知られてゐる 120° 附近が最も結晶し易い事實を説明することが出来た。

本研究を遂行するに當り研究費その他の援助を與へられたる電元工業株式會社々長石井元氏に對し深甚なる感謝の意を表すと共に、實驗上助力せられたる並木順十郎及び熊谷良三の兩氏に深謝する。

β-アルミニウム青銅の機械的性能に及ぼすMnの影響について*

太 郎 良 績**

Isao Tarôra : On the Effect of Mn Addition upon the Mechanical Property of β-Aluminium Bronze. The tensile strength and hardness of β-Al bronze increase and elongation decrease when it is quenched and tempered. The tempering effect of this kind is most remarkable when it tempered at 350°. The tensile strength and hardness decrease above 350° in the temperature range. But the elongation increases. The tempering effect increases with the addition of Mn, but not over 6%. The mechanical property of β-Al bronze is influenced by three factors, namely the quantity of Al and Mn contents and the tempering temperature, so it is difficult to describe in brief the effect Mn addition has on the β-Al bronze, however in short the mechanical property of β-Al bronze can be remarkably improved by Mn addition, especially by 5% Mn addition.

(Received February 1, 1948)

I. 緒 言

實用アルミニウム青銅を金屬組織學的觀點から分類すると、α-アルミニウム青銅と β-アルミニウム青銅とに二大別することが出来る。前者はα相のみから成る組成のものであつて熱處理性を有しないことは言を俟たない。後者はβ相が關與する組成のものであつて常溫に於ける標準組織は共析組織を有するのを原則とする。この種の合金はβ相の持つ共析變態に起因する熱處理性を有する。即ち高温からの冷却速度の如何、或は焼入焼戻の如何によつてその機械的性能が異なるのである。この熱處理性については、熱處理條件と性能との關係は兎に角として、熱處理性を有すると言ふ點に於いては、Cu-Al 二元系であらうと或は又第三、第四の添加元素を含む合金であらうと異なることはない。このやうにβ-アルミニウム青銅が熱處理性を有すること、又その強度がα-アルミニウム青銅に比して著しく優れてゐることから、實用アルミニウム青銅としては殆んど全くβ-アルミニウム青銅が用ひられてゐる現状である。

β-アルミニウム青銅は Cu-Al 二元系合金として用ひられるが、又 Fe, Mn, Ni 等を單獨に或は同時に添加して

性能の向上を圖るのである。

β-アルミニウム青銅の機械的性能に及ぼす Mn の影響に關する研究結果を瞥見しよう。Al 10~11% を含むものに Mn を添加するとその量が多くない間は展延性を損ふことが少くて抗張力、降伏點、衝擊抗力を増大するが、その量が多過ぎると脆弱となり加工に耐え得なくなると云ふ⁽¹⁾。一般に 1% 以下加へられてゐる有様でこれ以上多量に加へても効果は少いとされてゐる。⁽²⁾ Rosenhain & Lantsberry は Al 10% を含む合金には 2~5% Mn を添加するのを適當とし⁽³⁾、又 Heussler は Al の含有量が Mn の半量の合金を作り Mn 16% に達する迄の合金は使用し得ると述べてゐる⁽⁴⁾。

このやうに Mn の添加許容範圍については異論があり、そのいづれを執るべきか簡単に付決められぬものがある。なほ又、多量の Mn を添加した合金が實用に耐え得るとしても、その性能が僅かに實用に耐え得る程度であるか、或は又 Mn の添加に値する程度に性能の向上を來し得ないものならば、敢て多量の Mn を添加使用する必要はな

(1) 後藤、合金學、(銅及銅合金)、347。

(2) 今井、銅及銅合金、102。

(3) Rosenhain, Lantsberry, A. R. C. 9 Rep.

(4) Heussler, Verlandl, d. Ver. Z. Förd. Gewerbell., (1903), 277。

いわけである。合金の實用性を論ずるに當つては先づ要求性能を明示しない以上論議に時を費すの(無用)のことである。世運の進展と共に合金に課せられる要求も亦變化してゆくのであるから、初めてアルミニウム青銅の性能に及ぼす Mn の影響を究明する必要も起つてくるわけである。更に又、前述したやうに β -アルミニウム青銅は熱處理性を有するのであるが、それに對して Mn の添加が如何様に影響するものであるか、この點に關する系統的の研究は遺憾ながら今日に至るまで充分なものを指摘することが出来ない。

以上述べたやうな理由により、著者は Cu-Al 二元系及び Mn 添加量 9% に至る Cu-Al-Mn 三元系 β -アルミニウム青銅の専ら熱處理條件と機械的性能との關係を究明したのである。

II. 試料の調製

電氣銅、Cu-Al 母合金 (50%Al)、Cu-Mn 母合金 (40% Mn) を同時に黒鉛坩堝に入れ酸素加熱坩堝で溶解した。溶解量は 10kg. で鑄造前食鹽と水晶石から成る混合熔劑を投入し攪拌した。熔湯は適當の溫度で 75mm 角の金型鑄塊に鑄造した。鑄型を水平面に對し大凡 30° 位傾斜させこれに徐々に熔湯を注ぎ込んで鑄造した。作業に充分の注意を拂ひ追注ぎを丁寧に、注ぎ湯の跳ねなどなく收縮孔のない健全な鑄塊を手輕に得ることが出来る。鑄塊は 750~650° で鑄造し徑約 25mm の丸棒にした。熱處理は筒形ニクロム線捲抵抗爐で行つた。焼入、焼戻は試料を所定の溫度に加熱してある爐内、裝入し試料が所定の溫度になつてから所定の時間保持した後水中冷却を行つた。抗張試験片は測定部の徑 14mm で JES に準據して仕上げた。ブリネル硬度は抗張試験片の根部で測定し、試験條件は球徑 10mm 荷重 3,000kg. 負荷時間 15sec とした。

試料の記號と化學組成を Table 1~4 に示す。

III. 實驗結果

(1) Cu-Al 二元系合金の性能

供試合金の記號と組成を Table 1 に示す。すべて亜共

Table 1 Chemical Composition of Cu-Al Binary Alloys.

Mark of Specimen	Cu%	Al%	Fe%	Si%
Z 1	90.25	9.63	0.06	0.04
Z 2	89.66	10.25	0.05	0.04
Z 3	89.47	10.44	0.04	0.04
Z 4	89.00	10.00	0.04	0.04
Z 5	88.10	11.80	0.06	0.04

析組成合金であつて、750° 焼入状態の組織は Z1~Z3 は初析 α を有し Z4~Z5 は針狀組織のみから成る。

これ等の合金を鍛造後 650° に 1 時間焼鈍したもの(水冷)及び 750° に焼入後 250~600° に焼戻した場合の機械的性能の變化を Fig. 1 に示す。

抗張力は焼戻溫度が低い間は焼戻溫度の上昇につれて幾分増大する。焼戻溫度 400° 以上に於ては急激に低下する。Al が極度に多い Z5 に於ては 450~500° に極小を示す。

延伸率は焼戻溫度の上昇と共にやゝ低下し 400~450° で極小を示す。Al 量の多いものは高温に焼戻することによつて延伸率が著しく大きくなる。

Fig. 1 Mechanical Properties of Cu-Al Binary Alloys.

硬度は焼戻溫度が低い間は焼戻溫度の上昇と共に僅かに増大するが、400° 以上では相當大きく低下する。Al 量の極度に多い Z5 では 450° で極大を示しその増加率は他のものに比べるとやゝ大きい。

これを要するに二元系 β -アルミニウム青銅に於ては焼戻による抗張力、硬度の向上は殆ど期待することが出来ない。Al 量が過ぎて多くない 10% 程度のものでは共析溫度近くに焼戻することによつて大きな延伸率を得ることが出来るが、抗張力、硬度の低下を避けることが出来ない。

750° 焼入状態に於ける機械的性能と Al 量との關係を Fig. 1 から概観すると、抗張力、硬度は Al 量の増加と共に増大するが Al 量が著しく多くなると却つて低下する。延伸率は Al 量の増加と共に低下する一方である。750° 焼入状態に於ける最高抗張力及び硬度は大凡 Al 含量 10.5% で得られる。但しこのとき延伸率は著しく小さい、相當の太いサイズの延伸率と抗張力、硬度を併有せしめるには Al 量を 10% とするのが適當である。

陸海軍航空材料規格には 600~650° 焼鈍材の規格が規定されてあつた。この處理を受けたものの性能は Fig. 1 に、

も併示してあるが、改めてその機械的性能と Al 量との関係を示すと Fig. 2 のやうになる。この関係は 750° 焼入

くなると抗張力は低下する。抗張力が極大を示す焼入温度は 350~400° である。

Fig. 2 Relationships Between Mechanical Properties and Aluminium Content of Cu-Al Binary Alloys Annealed at 650°.

のもののそれと同様であつて、抗張力は Al 10.5% で最大で硬度は Al 11% で最大である。延伸率は Al の増加するに従ひ低下する一方で Al 量の少い間は急激に低下し Al 量 10.5% 以上では著しく小さくなる。その性能が航空機規格を容易に満足する組成範囲は Al 9.5% 附近で 10% を越してはならないことが判る。

(2) 2%Mn 系合金の性能

供試合金の記号と組成を Table 2 に示す。すべて亜共

Table 2 Chemical Composition of Cu-Al-2%Mn Alloys.

Mark of Specimen	Cu%	Al%	Mn%	Fe%	Si%
N 1	88.64	8.93	2.21	0.07	0.04
N 2	88.32	9.40	2.18	0.06	0.04
N 3	87.79	9.80	2.10	0.07	0.04
N 4	86.62	10.91	2.19	0.06	0.06
N 5	87.03	10.48	2.22	0.07	0.04
N 6	86.41	11.47	1.75	0.17	0.05
N 7	86.02	11.92	1.75	0.22	0.04

析組成合金であつて 750° 焼入状態の組織は N1~N3 は初析 α を有し N4~N7 は針状組織のみから成る。

これ等合金の鋳造材を 750° から水中に焼入れた後 250~600° に 1 時間焼入した場合の機械的性能を Fig. 3 に示す。

抗張力は焼入温度が低い間は焼入温度の上昇と共にやゝ増大する。この増加は Al 量 10~11% に於て著しく、Al 量が少いものでは殆んど認められない。焼入温度が高

Fig. 3 Mechanical Properties of Cu-Al-2%Mn Alloys.

延伸率は焼入温度 400° までは焼入温度の上昇と共に低下する。焼入温度が更に高くなると延伸率は大きくなる。Al 量の多いものでは 400° までは焼入温度の上昇と共に低下し、450° に於て少しく回復し 500° では再び下り 550° ではまた増加する。即ち延伸率-焼入温度曲線で 450° に山が出来るのである。

硬度は焼入温度 400° までは焼入温度の上昇と共に増大する。然し焼入温度が高くなると著しく減少する。Al 量の著しく少いものでは低温に焼入した場合の硬度の増加は認められない。Al 量が多いものでは 450° に硬度の小さな谷がある。これは延伸率に於ける 450° の山に相應するものである。延伸率に山が生じ硬度に谷が生ずることは分解の進行が α の析出によつて始まり次いで δ の析出が急激に起るためである。即ち δ の析出が起つた温度 500° で延伸率に谷を生じ硬度に山を生ずるのである。二元系に於てこのことが認められないのは、Mn が含まれてゐないために分解の進行が速くて焼入 1 時間で凡そその温度に於ける最終状態に達するためである。(6)

(5) この現象については本誌に発表の予定。

總體的に觀察すると、抗張力、硬度は Al 量の増加と共に増大し著しく Al 量が増すと却つて低下する。延伸率は Al 量の増加と共に低下する一方である。抗張力、硬度、延伸率を併有せしめるためには Al 10% 附近を適當とする。

(3) 5%Mn 系合金の性能

供試合金の記號と組成を Table 3 に示す。すべて亜共

Table 3 Chemical Composition of
Cu-Al-5%Mn Alloys.

Mark of Specimen	Cu%	Al%	Mn%	Fe%	Si%
M 1	85.41	8.86	5.31	0.22	0.10
M 2	84.57	9.50	5.34	0.49	0.06
M 3	84.70	9.87	5.30	0.45	0.05
M 4	84.05	10.31	5.36	0.21	0.06
M 5	83.10	10.93	5.24	0.44	0.12
M 6	82.92	11.25	5.27	0.45	0.08
M 7	82.41	11.64	5.35	0.47	0.08

析組成合金で 750° 焼入状態の組織は M1 及び M2 は初析 α を有し M3~M7 は針狀組織のみから成る。

これ等合金の鍛造材を 750° から水中に焼入れた後 250~500° に 1 時間焼戻したもの及び鍛造材を 500° に 1 時間焼戻したものの機械的性能を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Mechanical Properties of Cu-Al-5%Mn Alloys.

抗張力は焼戻温度が低いときは焼戻温度の上昇と共に増大する。焼戻温度が高くなると焼戻温度の上昇と共に低下

する。抗張力の極大は焼戻温度 350° にある。Al 量が著しく多いものは焼戻による變化量が小さい。

延伸率は抗張力と逆の關係にあり焼戻温度 350° で最小値をとる。

硬度は抗張力と同様の關係にあり焼戻温度 350° 乃至 400° で最大値をとる。Al 量が少い場合は 350° で最大値をとり Al 量が多くなると最大値を示す温度がやゝ高温にずれる。Al 量の著しく多いものは焼戻効果が甚だしく小さい。

抗張力、硬度の最大、延伸率の最小を與へる 350° 焼戻及び軟質の 500° 焼戻、500° 焼鈍材について、代表的に性能と Al 量との關係を示すと Fig. 5 のやうになる。350°

Fig. 5 Relationship Between Mechanical Properties and Aluminium Content of Cu-Al-5%Mn Alloys.

焼戻に於ては抗張力、硬度は Al 量 10% までは幾分増大し、Al がより多くなると Al 量の増加と共に著しく低下する。延伸率は Al 量の増加と共に低下する一方である。500° 焼戻、500° 焼鈍材は Al 量 10% で抗張力が最大である。延伸率は Al 量の増加と共に低下する一方である。硬度は Al 量の増加と共に増大するがその程度は大きくはない。

(4) 8% Mn 系合金の性能

供試合金の記號と組成を Table 4 に示す。すべて亜共析組成合金で 750° 焼入状態の組織は H1~H3 は初析 α を有し H4, H5 は針狀組織のみから成る。

Table 4 Chemical Composition of Cu-Al-3%Mn Alloys .

Mark of Specimen	Cu%	Al%	Mn%	Fe%	Si%
H 1	83.29	7.88	3.54	0.25	0.10
H 2	82.68	8.30	8.64	0.25	0.10
H 3	82.38	8.65	8.63	0.21	0.12
H 4	81.75	9.24	8.70	0.20	0.09
H 5	81.28	9.79	8.63	0.20	0.09
H 6	80.89	10.19	8.60	0.21	0.11

Fig. 6 Mechanical Properties of Cu-Al-3%Mn Alloys.

これ等合金の鍛造材を 750° から水中に焼入れた後 250 ~ 650° に 1 時間焼戻したものと及び鍛造材を 500° に 1 時間焼戻したものの機械的性能を Fig. 6 に示す。

焼戻による性能の變化の有様は 5% Mn 系のそれと殆んど全く同様である。即ち個々については兎に角、大観すると事新しくこの系の合金について云々する程のものはない。焼戻温度 350° に於て抗張力、硬度は最大を示し延伸率は最小を示す。

IV. 總 括

(1) Cu-Al 二元系に於ては低温度焼戻効果は顯著には現はれないが、2% Mn の添加によつてやゝ大きくなり、5% Mn 及び 8% Mn の添加によつて更に著しくなる。

(2) 二元系に於ては抗張力、硬度は低温度焼戻によつて少しく増加しその最高値は 350~400° で得られる。延伸率は逆にこの温度で最小となる。2% Mn 系に於ては低温度焼戻によつて抗張力、硬度は二元系に比較するとやゝ大きく増大し 350~400° で最高値が得られる。延伸率は逆にこの温度で最小となる。5% Mn 及び 8% Mn 系に於ては低温度焼戻によつて抗張力、硬度は著しく増加し 350° で最高値が得られる。延伸率は逆にこの温度で最小となる。

(3) これ等焼戻材の機械的性能は焼戻温度、Mn 含量及び Al 含量の 3 因子に影響を受けるから、機械的性能に及ぼす Mn 含量の影響を Al 含量の異なる合金を通じて、且つ各焼戻温度を通じて簡潔に鳥瞰的に表現することは困難であるが、Fig. 1, Fig. 3, Fig. 4 及び Fig. 6 を概括して観察すれば、Mn は抗張力、硬度を著しく増大せしめることを知る。この影響は 5% Mn の添加によつて著しく大きく現れてゐるが、1% 程度まで多量に加へてもより顯著にはならない。

本研究の遂行に對し御指導を賜つた今井弘博士及び發表の機會を與へられた當社幹部に厚く謝意を表する。

アルミナと酸化コバルトとの高温反應*

橋本 宇一** 青谷 薫*** 山中 藤彦***

Uichi Hashimoto, Kaoru Aotani and Fujihiko Yamanaka : On the Reaction between Alumina and Cobalt Oxide at High Temperature. There are many compounds for pigments, in which blue pigment known as Cobalt-Blue is mainly cobalt aluminate produced by the reaction between alumina and cobalt oxide at high temperature. We considered this reaction and the results obtained as follows.

(1) The compound production at about 1000° is indigo-blue cobalt aluminate ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). the reaction proceeded by the diffusion. It is clear that this reaction, Janders diffusion formula can be applied.

(2) The existence of this compound is ascertained through the X-ray analysis, the lattice constant of the spinell type cubic lattice is 8.03Å.

(3) In this reaction activation energy of diffusion is 10000 cal.

(Received January 12, 1948)