象の過程と良く合致することを認めた。

(8) 斯くの如く X 線分析を加ふることに依り、本合金系の時効硬化現象の過程を更に明確に説明することが出来た。即ち常温 $\sim 150^{\circ}$ は第1段の析出硬化現象の準備過程にして、前記 $150\sim 600^{\circ}$ に互る階段的變化の過程中 $150\sim 250^{\circ}$ では第1段の析出硬化現象を示し、 $250\sim 350^{\circ}$ では所謂時効の停滯期に相當する。更に $350\sim 450^{\circ}$ は第2段の析出硬化現象の準備過程にして、 $450\sim 600^{\circ}$ に

於ては第2段の析出硬化現象を示す。 600° 以上は析出粒子の凝集並に再溶解の過程にして、次第に安定な固溶體に復歸するものにして、本合金の時効硬化現象は2段の硬化に依つて移行することを確認した。

(9) 以上の2段の硬化現象は過飽和固溶體に惹起する局部的析出並に全面的析出と更に局部的析出相の凝集に起因するものと推論した。

Al 地金の繰返し熔解と熔湯處理に就いて (第2報)*

森 永 卓 弑** 須 田 勉** 久 保 田 登**

Takuity Morinaga, Tsutomu Suda and Noboru Kubota : A-Study on the Refining of Bath Aluminium. (2nd Report). In order to improve the properties of the bath-aluminium by remelting, the effects of holding, puddling, air-bubbling and nitrogen-treatment of the melt have been investigated, and it is found that the last treatment is most effective; the aluminium thus treated shows the highest impact value.

(Received October 5, 1942)

I. 緒 言

曩に著者の一人は第1報⁽¹⁾に於て國產 Al 地金の品質の改善に就いて實驗を行ひ、種々の重要な結果を發表した。それ等の中の二三の結果を挙げると次の様である。即ちこれ等の處理に依り衝撃値は著しく改善され、試験片の折れ方及び破面に著しい變化が現れる。從つて國產 Al 地金の曲げに弱い原因はこれ等の處理が充分でなかつたと云へるし、一方比重の變化からも衝撃値の場合と同様に、これ等の處理の効果が良く認められ、電解地金の比重は低いが、これ等の處理に依り比重は略々正常の値に回復して来る。熔湯處理中のマクロ組織の變化は、從來の説と相違するが、これは使用 Al 地金の前歴に支配されるものと説明して置いた。本報告に於ては、主として熔湯處理過程中に於ける流動性の變化、熔湯處理を促進せしめる意味に於て熔湯を攪拌した場合、空氣及び N_2 瓦斯を吹込んだ場合の效果に就いて報告したい。

II. 熔湯處理を多量の熔湯 Al の處理に應用した結果

多量の熔湯 Al に著者等の熔湯處理を應用した結果⁽²⁾

** 滿洲輕金屬製造株式會社研究部

* 昭和 17 年 10 月本會第 12 回富山大會に發表。

(1) 森永, 松尾, 齋藤, 本誌, 6 (1942), 223.

は第1圖の如くである。保持温度は 750° で、保持時間 0 は裝入時を示し、以下 1/2, 1, 2, 3 及び 4 時間毎に試料を採取して衝撃値と比重の變化を求めたもので、第1報

第1圖 保持温度 750°

で報告した結果と同様な結果が得られた。即ち保持時間と共に衝撃値は改善され、比重は保持時間 1 時間迄は急激に上昇し、それ以上の時間

では極めて徐々ではあるが、比重は正常の値に回復して来る。現場作業に應用した場合には保持時間の経過と共に夥しい鏽滓が湯面に浮び、長い間には爐内に固い鏽滓が附着して、Al 熔湯中の第1種以外の不純物が除去されることが判る。

III. 熔湯處理過程中に於ける流動性の變化

熔湯處理に依り第1種以外の不純物が除去されるものであるから、粘性が減少することは推定出来る。Al の粘

(2) 本實驗結果は成型工場鹽谷氏の援助に依ることを附記する。

性は温度の高くなる程減少し、逆に流動性は大となるわけであるが、保持時間が一定であれば、流動性の變化は熔湯處理に依る影響として取扱はれても良い。電解地金 200g を電氣爐にて 700°, 750°, 800° 及び 850° の各温度に 1/2, 1, 2, 3 及び 4 時間保持して、常温の黒鉛鑄型に鑄造して、流動性を測定した結果を第 2 圖及び寫眞 1~4 に示す。700° の場合は保持時間と共に流動性は漸次良くなるが、750° の場合には保持時間 2 時間で流

第 2 圖 静止保持に依る衝撃値と流動性の變化

寫眞 1 保持温度 700°

寫眞 2 保持温度 750°

寫眞 3 保持温度 800°

寫眞 4 保持温度 850°

動性は最大となり、それ以上の保持時間では減少して来る。この傾向は 800° 及び 850° に於ても同様な傾向を示すも、2 時間保持に依る流動性の最高値は保持温度の高い程大となつてゐる。流動性の減少は恐らく酸化物の増加に依るもので、衝撃値に於ても 800° 及び 850° の保持のものにはこの傾向が認められる。熔湯處理過程中的進行程度が流動性に良く現れるから、敢て衝撃試験を行はずとも、處理途中の湯を汲出して流動性を測定すれば處理の完全か不完全かを判定出来るし、又この方法は非常に簡単に行ひ得るから現場作業に於ては非常に便利な方法である。

IV. 熔湯處理効果を促進せしめる方法

熔湯を一定温度に一定時間静止するだけでも Al の品質は非常に改善されて来ることは、前實驗で明らかであるが、さらに改善を迅速に行ふ方法として、次の 3 種類の方法を試みた。

- (1) 熔湯を攪拌する、(2) 熔湯に乾燥した空気を吹込む、(3) 熔湯に N₂ 瓦斯を吹込む

以上の外に Al 及びその合金の熔解には Cl₂ 瓦斯及び

ZnCl₂ 等がよく使用され、これ等のものが効果的であることは良く知られてゐるが、電熱式反射爐には不適であるので本実験では使用しなかつた。実験方法を簡単に記述すれば次の様である。攪拌の場合の攪拌棒は径 8mm の密封石英管を使用し、その廻轉速度は毎分 25 回位で、空氣及び N₂ 瓦斯等は H₂SO₄ 及び CaCl₂ の洗滌管を通して水分を除去し、更に加熱した蛇管を通して使用した。吹込み量は空氣及び N₂ 瓦斯ともに毎分 40～50cc で、空氣及び瓦斯量はバルブに依つて、可及的同一に調節した。

(1) 保持温度 700° の場合の衝撃値の變化

第 3 圖に實驗結果を示す。先づ攪拌に依り衝撃値は、

第 3 圖 保持温度 700°

靜止の場合よりも急速に上昇して来るのは、第 1 種以外の不純物の除去が靜止の場合より早く行はれるためであるが、熔解量を考慮に入れると攪拌に依る場合の効果が著しく現れぬ。これの主要な原因は保持温度が低いためであると考へられる。この事實は保持温度 750° 及び 800° の場合の實驗に依り明らかにされる。次に空氣吹込みの結果は、非常に迅速に衝撃値が上昇するが、保持時間 1/2 時間の處に極大値が現れ、それ以上の保持温度では衝撃値は却つて急激に低下して来る。

(2) 保持温度 750° の場合の衝撃値の變化

第 4 圖は保持温度 750° の場合の實驗結果である。靜

第 4 圖 保持温度 750°

止の場合には明らかに熔解量の影響が現れる。即ち熔解量の少い方が比較的早く衝撃値が上昇する。攪拌したものは保持温度 700° の場合よりも、衝撃値の上昇も早く、保持時間 1 時間で最大値に達し、それ以上の保持時間よりも幾分低下の傾向があるも、空氣爐吹込みの場合に比すると著しいものではない。空氣吹込みの場合は 1/4～1/2 時間で衝撃値は最高値を示し、これを保持温度 700° の場合に比すると幾分早く、保持時間よりも保持温度の影響が著しいことが判る。1/2 時間より幾分低下し、それ以上の保持時間では 700° の場合と同様に急激に衝撃値は減少するものである。

(3) 保持温度 800° の場合の衝撃値の變化

第 5 圖は保持温度 800° の場合の實驗結果で靜止の場

第 5 圖 保持温度 800°

合の結果は、保持温度 750° の時の結果と同様に熔解量の少いものゝ、衝撃値の上昇が、熔解量の多い場合のそれより早い。攪拌した場合は衝撃値は 1 時間で最大値に達し、これ以上の保持時間に於ても殆ど變化ないが多少低下する傾向があるし、この場合の衝撃値の上昇傾向は保持温度 750° の場合より、更に迅速に進行してゐることが判る。空氣吹込みの場合は保持温度 750° の場合と同様に 1/4～1/2 時間衝撃値は最高値を示し、それ以上の保持に依り衝撃値の減少が認められるし、又この場合には保持温度の如何にかゝらず不純物の除去は迅速に進むが、逆に空氣を吸収して行く恐れもあるわけで、殊に保持温度の高い程、衝撃値の低下が著しくなることから容易に推定される。尙、熔湯と空氣と接觸してゐる場合には 800° 迄は空氣を殆ど吸収しない實驗結果が得られてゐるが、本實驗の如く熔湯中に空氣を吸込む場合とは全く別に取扱はれるべき問題であることは云ふまでもない。

(4) 空氣吹込みに依る場合の比重の變化

衝撃試験片のときの切斷部分の各々に就いて比重を測定した結果を總括すると第 6 圖の如くなる。比重は各温度ともに 1/4～1/2 時間で最大となり、1 時間及び 2 時

間となると比重は減少し始める。保持温度に依る比重の減少度には著しい相違は認められないが、大體に於て保持温度の低い程比重の減少は少い結果となり、衝撃値對保持時間曲線の傾向と良く一致してゐる。

第 6 圖 空気吸込み

保持温度の低い程比重の減少は少い結果となり、衝撃値對保持時間曲線の傾向と良く一致

(5) N_2 瓦斯吹込みに依る場合の衝撃値と比重の變化

Cl_2 瓦斯と同様に N_2 瓦斯は Al 及びその合金の脱瓦斯用として昔から使用されてゐるものであるが、 Cl_2 瓦斯と趣を異にし、露出せるニクロム線を侵さないこと、空氣の如く吸収されて比較的有害な影響を與へないこと等から、本實驗の目的には最も適したものと想はれる。第 7 圖は實驗結果を示し保持温度 700° では、 $1/4 \sim 1$ 時間に

第 7 圖 N_2 瓦斯吹込み

於て衝撃値は 9.5 kg-m/cm^2 に達し、今迄の何れの場合よりも良好な結果を示すが 3 時間に及ぶと衝撃値は約 7 kg-m/cm^2 に減ずる。保持温度 750° の場合も保持温度 700° の場合と略々同様であるが衝撃値の減少が 1 時間目頃より始り、保持温度 800° の場合は $1/2$ 時間より衝撃値は減じ、前二者に比べて、各時間の衝撃値が比較的低くなる。然しながらこれを静止の場合に比較すれば (但し保持温度 800° の場合を除く) 2

第 8 圖 N_2 瓦斯吹込み

時間迄の處理に於ては遙かに効果的であることが判る。特に N_2 瓦斯處理の 1 時間以上のもの、鑄塊は、その表面が著しく黄金色を呈し、恐らく窒化物の生成に依るものであらう。かくの如き色が現れると衝撃値が減少し始めるから、實際操業上の一つの目安になると想はれる。第 8 圖は比重の變化を示すもので、保持温度の低い程比重の減少は少いが、空氣吹込みの場合と異なる點は保持時間が長くなるも比重の減少は僅少なることである。

V. 熔湯處理過程中に於ける結晶粒の變化

從來の研究に依れば、再溶解すみの Al は最高加熱温度の高い程結晶粒は大きくなる。即ち最高加熱温度が 900° , 800° 及び 700° の順に結晶粒は微細化される事實が發表されてゐる。然しながら結晶粒の大小を支配する因子は最高加熱温度のみに依存するものでなく、Al 中の不純物にも影響されるもので、この實例は第 1 報に於て報告した通りである。本實驗中静止、空氣吹込み及び N_2 瓦斯吹込み等の結晶粒度に及ぼす影響を調べた。先づ豫備實驗の意味で試みた結果を補足して見よう。從來の研究に使用された Al の純度は $99.5 \sim 99.8\%$ 程度のものである⁽³⁾。更に高純度の Al、即ち 99.99 程度の Al を使用して、最高加熱と結晶粒度との關係を求めたら、どうなるだらうかと考へてゐた。この結果は寫眞 5 に示す様に、最高加熱温度と結晶粒度との關係が甚だ不明瞭になつて来る。最高加熱温度 900° のものは、從來の研究通り結晶粒は大きく、最高加熱温度 800° のものに於ても前者と略々同様な結果が得られる。然るに最高加熱温度 700° のものに於ては、結晶粒は微細化されないのみか、依然として粗大な結晶粒である。次に著者等は第 1 種不純物の影響を明らかにせんとし、充分再溶解した Al に就いて、Si/Fe の比を 0.31 , 0.53 , 0.98 及び 2.07 の 4 種に變化して、最高加熱温度の影響を調べて見た。實驗結果は寫眞 6 a ~ d に示す様に Si/Fe の比に關係なく、最高加熱温度の高い程結晶粒度は大きく、最高加熱温度の低い程結晶粒は微細化してゐる。以上の結果からも、結晶粒の大小を支配する因子は最高加熱温度ばかりでなく、他の因子が影響することが判つた。

(1) 保持温度 800° で静止の場合

保持温度 800° で各時間保持した場合のマクロ組織は寫眞 7 に示す如くで、保持時間の長短に關係なく結晶粒は非常に良く發達し、保持時間の長短に依る影響は殆ど認められないが、幾分保持時間の長い方が結晶粒が大きい様に觀察される。

(3) 山口, 太田, 本誌, 6 (1942), 5.

900° 1/2 時間

800° 1/2 時間

700° 1/2 時間

写真 5 高純度 Al と最高加熱温度の関係

800° 1/2 時間

700° 1/2 時間

写真 6 (a) Si/Fe 0.31

800° 1/2 時間

700° 1/2 時間

写真 6 (b) Si/Fe 0.53

800° 1/2 時間

700° 1/2 時間

写真 6 (c) Si/Fe 0.98

800° 1/2 時間

700° 1/2 時間

写真 6 (d) Si/Fe 2.07

保持時間 1/4 時間

1/2 時間

1 時間

2 時間

3 時間

写真 7 保持温度 800°, 静止

保持時間 1/4 時間

1/2 時間

1 時間

2 時間

写真 8 保持温度 800°, 空気吹込み

保持時間 1/4 時間

1/2 時間

1 時間

2 時間

3 時間

写真 9 保持温度 800°, N₂ 瓦斯吹込み

(2) 保持温度 800° で空気吹込みの場合

写真 8 に示す如く、静止の場合と異なり結晶粒は大きくなく、静止の場合の保持温度 700° のときの結晶粒の大きいさの程度である。各保持時間に對する影響も多少認められるも著しいものではない。

(3) 保持温度 800° で N₂ 瓦斯吹込みの場合

空気吹込みの場合と同様に結晶粒は大きくなりぬ。各保持温度に於けるマクロ組織は写真 9 に示す如くで、結晶粒は、同一保持温度で静止した結果と著しく相違し、結晶粒は微細化されてゐることが判る。

以上の結果から結晶粒の大小を支配する因子の一つとしては、先づ最高加熱温度である。實驗的證明は後に残される問題であるが、最高加熱温度が低い場合には、熔液の分子は異方性であると考え、温度が高くなると熔液の分子は等方性に變化するが、一旦等方性に變化したものは冷却條件には無關係とするならば、異方性の分子は等方性の分子より結晶核の生成能力が大きいから、結晶核の数は、熔液の最高加熱温度にのみ關係するわけである⁽⁴⁾。従つて最高加熱温度の高いものが結晶粒が大きく、これに反して最高加熱温度の低いものが結晶粒が微細化される原因の説明はつくわけであるが、高純度 Al の

場合、空気を吹込んだ場合及び N₂ 瓦斯を吹込んだ場合の説明が困難となる。著者等はこれ等の事實を假りに次のやうに考へて見よう。工業用 Al が常に最高加熱温度の影響を受けるのは、含有される不純物 (Si 及び Fe) の影響によるためであらう。これ等の不純物は最高加熱温度が高くなると、初めて完全に熔體に溶込んで分子の異方性になる傾向に何等關與しなくなると考へると、高純度 Al の如く不純物が微量である場合は、最高加熱温度が低くとも、容易に熔湯に溶込んで行き、熔湯の等方性になる傾向が阻害されないためであると解釋出來よう。空気吹込みの場合及び N₂ 瓦斯吹込みの場合には、高純度 Al の場合とは逆な現象を呈することを明らかにしたが、この場合には最高加熱温度の高低に拘らず、分子が等方性になることが、常に機械的作用 (空気及び N₂ 瓦斯の熔湯中を通過することを意味する) により、阻害されるため、このことは Al 合金の熔湯に機械的振動⁽⁵⁾を與へることにより、結晶の微細化が起るのと同じ作用に基づくものと考へられる。

VI. 總 括

以上の實驗結果を總括すると次のやうである。

(4) Othmer, Tammann 及び Schaum 等の説に依る。

(5) 森永, 本誌, 4 (1940), 216.

(1) 第1報での熔湯処理法を、多量の電解 Al 地金の再熔解に應用して、研究室で得た結果と同様な効果を挙げ得る。この處理により Al 地金の品質は著しく向上し高級鍛鍊用素材として申分ないものが得られる。

(2) 熔湯處理過程中的流動性の變化を測定した處、Al 地金の品質の改善に伴ふ流動性の變化は明瞭に現はれ、保持溫度 700° を除く以外は流動性に極大點が認められる。この極大點を境として、再び Al の品質は低下して行くから、この點を目標として操業すれば良いことになる。流動性の測定は簡単に行ひ得るから、操業途中時々湯を汲み出して流動性を見れば、處理途中の経過の狀況が判然とする。従つて或る一定の流動性を示した時の諸性質を豫め決定して置けば、この時の流動性を得たとき出湯すれば、品質の改善された優良な Al 地金を得られるわけで現場作業の指針として差支へない。

(3) 熔湯處理効果を促進する意味において、熔湯の攪拌、熔湯に空氣及び N_2 瓦斯を吹込んで見た。後の三つの場合、何れも靜止の場合より迅速に第1種以外の不純物の除去が行はれ、衝撃値及び比重も $1/4 \sim 1/2$ 時間の保持で最大となるが、空氣吹込みの場合以外は保持時間が比較的長くなつても、上記諸性質の低下は比較的僅少な結果が得られる。然しながら空氣吹込みの場合にはこれと反して、諸性質の低下が激しい。この原因は直接空氣を吹込むために、保持時間が長くなると熔湯中に空氣が多少吸収されるためと考へられるし一方空氣吹込みにより Al の品質は迅速に改善されて行くが、處理時間が過度になると却つて Al の品質を害するばかりでなく、延いては Al を基とする合金の不良品の有力な項目であるピンホール發生の原因となる。従つて空氣吹込み法は、非常に注意を要し、現場に實際應用するには、充分な豫備實驗

を必要とする。 N_2 瓦斯は古くから、 Cl_2 瓦斯及び $Zn Cl_2$ 等と同様に、瓦斯抜きに用ひられて、優秀である結果が立證されてゐる。本實驗においても N_2 瓦斯の吹込みは非常に優秀な結果を得た。衝撃値の最高點は、保持時間 $1/4 \sim 1/2$ 時間の範圍にあつて、 $9 kg-m/cm^2$ 以上に達し、不純物の除去に顯著な効果がある。保持溫度が $700 \sim 750^{\circ}$ の範圍で、吹込み時間2時間以内であれば、大した考慮を要しないことが判る。然しながら保持溫度 800° になると、空氣吹込みの場合と同様な傾向を示して来るが、その程度は空氣吹込みの場合程激しくはない。ともあれ N_2 瓦斯吹込みは、 Cl_2 瓦斯使用を忌避する再熔解爐には危険性もなく、入手も容易で甚だ効果的な、脱不純物瓦斯である。攪拌による効果も、空氣及び N_2 瓦斯吹込みの場合に比して、不純物除去の迅速の程度は劣るけれども、現場において容易に實施し得る點は、他の方法よりも寧ろ有利である。然しながら攪拌の巧拙により、表面に浮んだ滓を再び熔湯中に混入する懸念があるから、この點は特に注意を要する。

(4) 熔湯處理過程中的結晶粒の大きさを調べ、結晶粒の大きさを支配する因子は、最高加熱溫度、Al 中の不純物及び空氣及び瓦斯吹込み等による機械的影響等が挙げられる。即ち從來の最高加熱溫度のみを考慮に入れた説の外に、實驗結果から結晶粒の大小を支配する因子は Al 中の不純物も他の一つの因子で、さらに空氣及び瓦斯を吹込む場合には、機械的攪拌に似た作用を受けて、結晶粒の微細化が起り得ることを立證した。

終りに御教示を賜はつた大日方博士に感謝の意を表すると共に、實驗に御援助を賜はつた大須賀、北村、土岐の三君に深謝する。(研6, 第30號)

Al 合金押出棒材の研究 (第5報) 押出材の特異性能に就いて

小 崎 正 秀*

Masahide Kosaki: A Study on the Extruded Rods of Aluminium Alloys. (The Fifth Report: On the Peculiar Mechanical Properties of Extruded Materials). The present author has sometimes reported on the peculiar mechanical properties of extruded Aluminium alloys. From these experiment reported here it is concluded that the peculiarities are mainly caused from the fibre structure of extruded materials. It will be inferred also that this fibre structure, which extruded materials possess, is produced in the stage of hot working among the extruding process, and can not be distinguished by the solution heat-treatment. If another deformation process, such as forging or rolling, is applied, the recrystallization temperature is lowered, and then the excellent properties disappear by the solution heat-treatment.

This inference on the relation between the peculiar properties and the fibre structure is reinforced by the knowledge of the relation between the mechanical properties and the orientation of crystal observed by Karnop and Sachs.

(Received October 28, 1942)

* 住友金屬工業株式會社伸銅所研究部