2 相 混 合 組 織 と 超 塑 性

堀 茂 徳* 古 城 紀 雄**

1. は じ め に

焼きなました純金属の引張破断伸びは室温でせいぜい数10%から100%までである。2相合金になると第2相の種類、量、形状、分布状態などにもよるが、合金の強さは一般に高くなり延性はおちる。たとえば、成分金属では大きい延性をもっている銅および銀でさえも、それらの共晶合金になると層状組織でなくて結晶粒を微細な等軸晶組織に調整したとして、室温での伸びが大きな局部収縮を伴って20%にも達しなくなる⁽¹⁾。実用されている多くの2相合金では、一般にそれ自体延性の低い金属間化合物とか2次固溶体の第2相を含んでいるので、このような2相混合組織(microduplex structure)の合金の延性は極めて低い通有性をもっているといえる。

ところが、Zn-Cu-Al3元共晶合金では、高温で異常に大きい伸びをもつことが古く Rosenheim により報告された⁽²⁾。また、Bi-Pb 共晶合金では同じく高温で2000%にも及ぶ伸びが記録⁽³⁾されている。その後ソ連をはじめ欧米の研究者たちによって、高温で著しい延性をもつ超塑性現象が、多くの共晶および共析合金で見出され、今日まで、これらの2相合金について超塑性の現われる変形条件の研究が積み重ねられてきた。そして最近では、超塑性を成形加工に応用⁽⁴⁾する試みがなされ、すでに実用されているものもあるのが現状である⁽⁵⁾。

超塑性は引張試験で異常に大きい伸びがでる性質であって、金属、合金に内在する特性にもついて現われるものである。超音波付与のもとで、または静水圧下で金属が大きい延性を示すことがあるが、これらは超塑性から除かれる。

室温では大きい強さをもつ混合組織の合金が、高温になると超塑性を示すことは理論的な興味のみならず、成形加工への利用、金属材料の高温での使用などの問題で実用上の深い関心をひいている。ここでは超塑性に好都合な2相混合組織の合金の特に高温超塑性について、これまでの研究を整理したい。

2. 超塑性の種々相

超塑性は引張りで異常に大きい伸びを呈する性質に与えたので、その現象は多様で、今日までいくつかの類別がなされている。それらは(1)微細結晶粒超塑性、(2)歪硬化型塑性、(3)変態超塑性などがある。以下それらの概要をみよう。

(1) 微細結晶粒超塑性

細かい等軸結晶粒の金属および合金は、およそ $0.5T_m$ (T_m は絶対温度で表わした融点)以上の一定温度で、比較的小さい歪速度の変形によって超塑性を現わす。その際の変形応力は非常に小さい。均一で微細な結晶粒組織は2相混合組織の合金に限らず単相金属についても作れるから、この超塑性は単に共晶および共析合金のみでなく純金属、1次固溶体合金にもみられるものである^{(6)~(8)}。しかしながら微細組織は変形温度で安定でなければならないので、混合組織の合金の方が一般に超塑性にとって好都合なものとなる。

超塑性の変形応力は歪速度に大きく依存し、次式で示される。

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

K および m は変形温度、結晶粒度など試料と試験条件の因子に依存する。 m は歪速度感受性指数である。いま試料の断面積を A 、荷重を P とすると、変形の前後に体積一定であると仮定できるなら

$$dA/dt = -(P/A)^{1/m} / A^{1-m/m} \quad (2)$$

と書くことができる。式(2)は m が大きくなると断面の減少に伴う断面減少速度の増加率が小さくなり、局部収縮への抵抗をもち大きな伸びをもつ可能性のあることを示している。図1⁽⁹⁾は種々の合金についての m の値と伸びとの関係を示す。伸びの低い側のデータは定応力クリープ試験から求めたものである。破断伸びはもともと再現性が良いとはいえないし、延性の理想的尺度であるともいえない。伸びが大きいと試験片の長さ方向の温度制御が困難であり、また、変形中の試料の結晶粒の変化および一定クロスヘッド速度の試験の下では、変形中に歪速度が低下し、これらのことによって m の値が変化する。しかし、それらは図中のバラツキの中に含まれ、

* 大阪大学教授；工学部金属材料工学科

** 大阪大学助手；工学部金属材料工学科
Microduplex Structure and Superplasticity ; Shigenori Hori, Norio Furushiro (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)
1975年6月25日受理

図1 種々の合金の m 値と伸びとの関係⁽⁹⁾.

m の値は伸びのおよその尺度をあらわしているようにみえる。

(2) 歪硬化型塑性

一般に金属は $(0.3 \sim 0.5)T_m$ 以下の温度で変形すると硬化し、真応力 - 真歪曲線はつぎのようにかける。

$$\sigma = C \varepsilon^n \quad (3)$$

これは Ludwik-Hollomon の式で、 C は定数、 n は歪硬化係数である。いま n が大きいと局部収縮の進展を抑え、大きい伸びをもたらすことになる。そして $\varepsilon = n$ で局部収縮がおきることになる⁽¹⁰⁾。普通金属の n の値は $0.1 \sim 0.3$ の程度であるが、変形によって応力集中をうけた領域が構造変化などでみかけ上 n が高くなるような場合には、伸びが大きくなる。Fe-Cr-Ni 合金などにみられるマルテンサイト変態誘起塑性⁽¹¹⁾ (TRIP という) はこの例にあげられる。ひずみの増加と共にマルテンサイトが次第に生成する場合に、 n はひずみと共に連続的に上昇し、いわゆる TRIP が生じる。変態量には限度があるので、TRIP の伸びの量は当然制限される。これとは別に、Ag-Au 合金では低温で次々に変形双晶が進んで 200% 近い伸びを生ずることが報告⁽¹²⁾ されている。ただ、これらの歪硬化型塑性は大きい n の値に由来しており、金属の n 値は温度が高くなると小さくなるので、高温超塑性とは機構が異なる。TRIP はまた変形応力が大きく、歪速度が必ずしも小さくなくても現われるようで、現象的にも他の超塑性とは異なるものである⁽¹³⁾。

(3) 変態超塑性

負荷応力の下で、変態温度を上下する熱サイクルを与えて相変態を進行させると、局部収縮なしに大きい伸びをもたらす。これは変態超塑性といわれている。この現象は相変態点を含む材料を高温で使用するときに変形が低応力でおこることが考えられ、材料の高温使用に当たって留意すべきであると共に、この特性を材料の成形加工などに応用する試みがなされる⁽¹⁴⁾。

ウランを変態点の上下で熱サイクルをかけると著るしい変形をする⁽¹⁵⁾。また、熱膨張係数の結晶方位依存性が大きい多結晶ウランの領域で熱サイクルを施したときにも超塑性挙動を現わす⁽¹⁶⁾。この他にも過飽和固溶体からの析出、およびその溶解を負荷状態下でくり返すと異常ひずみが発生するという⁽¹⁷⁾。

変態超塑性による伸びの値はサイクル数と共に増加し、低い負荷応力でおこり加熱速度も一般に低い。また一般に応力と歪速度の関係として変態超塑性は記述されるが、その場合に一定の温度区間を限ってひずみ速度を設定しているので、本来は変態のおこる速度と伸びとの関係にもとづいていると考えられる⁽¹⁴⁾。

延性の低い鋳鉄でも変態超塑性があり⁽¹⁸⁾、工業上の利用に興味もたれるが、変態超塑性は最近井口によって本会報⁽¹⁴⁾に詳述されているので、ここではこの程度にとどめておく。以下恒温超塑性とも称される混合組織の超塑性について述べることにする。

3. 超塑性の一般的特徴

(1) 変形応力、温度、歪速度の関係

一般に超塑性材料では $\log \sigma$ と $\log \dot{\varepsilon}$ とは図 2⁽¹⁹⁾ のように、シグモイドル曲線を描く。式(1)から

$$m = d \log \sigma / d \log \dot{\varepsilon} \quad (4)$$

図2 Al-Cu 合金の変形応力と歪速度感受性におよぼす歪速度の影響⁽¹⁹⁾。

であるから、 m の値は図の曲線の勾配から求められる。 m の値の他の求め方に歪速度を $\dot{\varepsilon}_1$ から $\dot{\varepsilon}_2$ にかえる Backofen の方法^{(20) (21)}もある。

$$m = \log(\sigma_2/\sigma_1) / \log(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1) \quad (5)$$

これについては、 m の値は応力、歪速度に依存するので十分でないという指摘^{(22) (23)}もあるが、簡便な方法で多く用いられている^{(24) (25)}。

多くの超塑性材料^{(21) (26) ~ (28)}では、図2にみるような3つの領域にわけられる。I および III の両域は m 値が小さく通常の塑性域である。I の領域は拡散クリープが支配的であるといわれ、Nabarro-Herring 理論で歪速度が説明されている⁽²⁸⁾。しかし低応力域では実験データが少なく詳しいことは明らかでない。領域IIIは結晶粒

内に転位密度が高く⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、転位の上昇機構によるクリープが重要である⁽³¹⁾。領域Ⅱは典型的な超塑性域である。

等軸粒組織の Al-Cu 共晶合金を変形温度をかえて応力-歪速度関係を求めると図 3⁽²⁶⁾が得られる。変形温度が上ると曲線は次第に低下し、 m 値は高くなる。そして m の最大になる歪速度は次第に高歪速度側にずれてゆく。

図 3 ひずみ速度と応力(a), m の値(b)との関係の温度による変化⁽²⁶⁾。

(2) 組織変化

共晶合金の層状組織は微細であっても超塑性を示さない。しかし Al-Cu 共晶合金を 520°C、初期歪速度 $2.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ で引張ると、鋳造試料でも 150% を越える伸びを示した⁽³²⁾。これは高温引張によって、ゲージ長さ中の限られた領域で層状組織がこわされて、アルミニウムに富む α 相と金属間化合物の θ 相が粒状化し等軸結晶粒に変わったためである。図 4⁽³²⁾は σ - ϵ 曲線およびそれに対応する m - ϵ の関係を示す。約 30% ひずみで層状組織の一部は等軸結晶粒に変化していた。すなわち、層状組織が等軸粒組織にかわるにつれて m 値が高くなり、約 0.6 に達した。その後はひずみが増加しても m の値はほとんど変わっていない。超塑性は結晶粒が微細であり、かつ等軸性が必要である。そこで予め全

図 4 520°C, $\dot{\epsilon} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ での σ - ϵ , m - ϵ 曲線⁽³²⁾。

ゲージ長さにわたり等軸粒組織にしておくと、ゆうに 1000% を越える伸びが記録される。等軸粒組織は数百%の変形後にも、ほぼもとの状態を保っている⁽³²⁾⁽³³⁾。

図 5⁽³⁴⁾は Al-Cu 合金の合金組成と一定歪速度での伸びおよび m との関係である。各試料は押し後、535°C で種々な時間加熱して α および θ 相の平均結晶粒面積を同程度になるようにしてある。 $(\alpha + \theta)$ 2 相領域において伸びおよび m 値が高くなり、共晶組成の合金で最大を示している。この合金系では α , θ 相の容積比が共晶組成ではほぼ等しい。したがって、 α/α および θ/θ 界面積よりも α/θ 界面積が大きく、共晶組成で最大となる。

Pd-Cd 合金は単純共晶合金で、共晶組成は Pb 側に偏倚し、成分金属の相互の固溶限が小さい。Srinivasa らの研究⁽³⁵⁾によると、Pd-Cd 合金の超塑性伸びの最大は共晶組成よりずれて Pd, Cd 両相の容積比が同程度になるような組成で得られた。また、Cu-10% Al 合金は 540°C 以上で $(\alpha + \beta)$ 2 相混合組織になる。図 6⁽³⁶⁾はこの合金の各温度における伸びを測ったものである。伸びの最

図 5 Al-Cu 合金の組成と伸びおよび m 値の関係⁽³⁴⁾。

大値は 700°C であった。本合金の α/β の量比は 700°C で 1:1 となる。さらに Sagat ら⁽³⁷⁾は 46 黄銅についての研究でも、 α/β 比が 1:1 となる 625°C で最大伸びが得られた。

超塑性変形で結晶粒は等軸性を保ち、粒成長が少ないといわれる。その結果をみよう。図 7⁽³⁴⁾は Al-Cu 合金における押出後 535°C に加熱して α, θ 相の等軸粒組織にして、 10^{-4}sec^{-1} の歪速度で引張ったときの、それぞれのひずみにおける平均粒面積の変化である。共晶組成の合金でも、ひずみと共に α, θ 相とも、わずかに粒成長している。亜共晶合金になると、地質である α 相の粒成長が著しい。超塑性変形では歪速度が低いので高温に保持される時間が長くなり、粒の成長が大きいともみられるが、いま 520°C でそれぞれのひずみ量まで変形

図 6 Cu-10% Al 合金の伸びと変形温度との関係、 $\dot{\epsilon}=5.3 \times 10^{-4}\text{sec}^{-1}$ ⁽³⁶⁾。

図 7 平均粒面積のひずみによる変化⁽³⁴⁾。

するのに要した時間だけ無負荷で同じ温度に保った場合の、粒面積の変化を図中 () 内に記してある。この結果をみると、各試料は 520°C の引張り前に 535°C で均質化加熱を施こしているの、その後の 520°C 保持での粒成長が低い。したがって超塑性変形中に粒成長が促進されることになる。共晶合金でもひずみ量が増すと粒は大きくなり、800% のひずみを与えたととの粒面積の数倍にもなった⁽³⁴⁾。

つぎに、変形中の粒の形状の変化の様相をみると図 8⁽³⁴⁾となる。縦軸は引張方向の粒径 $D_{//}$ の直角方向のそれ $D_{\perp}$ に対する比をとっている。亜共晶試料では、引張方向への形状の変化が特に 380°C で著しいが、温度が高いときおよび共晶組成の合金では少ない。このように超塑性域での変形により等軸粒が保持されることは際立った組織の特徴である。

図 8 結晶粒の方向性 ($D_{//}/D_{\perp}$) のひずみによる変化⁽³⁴⁾。

変形中に形成されるキャビティについての観察結果をみると、変形の初期から形成されるとするもの⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、数百%の変形でも大きなキャビティのみられないとするもの⁽³⁴⁾など種々である。Cu-10% Al 合金では、10% のひずみからキャビティがみられた⁽³⁶⁾。46 黄銅試片の 600°C 変形中の組織観察⁽³⁷⁾では、平均キャビティサイズは歪速度が増すと減少し、 α, β の粒界三重重点にクサビ状でなく丸味をもって存在した。これらのキャビティが早くから形成されても、互いに連結する速さは超塑性状態ではおそい。

4. 超塑性の変形機構

金属の強さは低温では Hall-Petch の関係に従って結晶粒径が小さいと高い。ところが、図 9⁽³⁷⁾でわかるように、超塑性状態では細粒試料の方が粗粒のそれよりも変形応力が低い。粒界面積を増すと応力が低下することになる。また、図 10⁽³⁴⁾に示すように、高温でも Al-Cu 合金の α 相の変形抵抗は θ 相のそれよりはるかに低いと考えられる⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾にもかかわらず、共晶合金の変形応力の方が亜共晶合金のそれより著しく低い。特に低速側で顕著である。これらのことは超塑性変形では結晶粒界すべりを考える重要なよりどころである。このことを直接的に確かめるための実験がなされた。予め表面にスクラッチを入れた試料を変形後に観察すると、スクラッチに“くい違い”ができています⁽³⁴⁾。結晶粒界に沿ってストリェーションバンドが観察できる。いま粒界すべりによるひずみ ε_{gb} を Stevens の方法⁽⁴⁰⁾に従ってスクラッチのくい違いから求め、Al-Cu 共晶合金の 40% ひずみについて ε_{gb} の試料の平均ひずみ ε_t に対する比を調べた。結果⁽³⁴⁾は 520°C 引張時に $m=0.7$ でその時の $\varepsilon_{gb}/\varepsilon_t=0.7$ 、引張温度を 440°C と下げると $m=0.45$ と

図9 Cu-40% Zn 合金の 600°C における細粒、粗粒試料の応力に対するひずみ速度の関係⁽³⁷⁾

図10 組成の異なる合金の 520°C での応力 - ひずみ速度の関係⁽³⁴⁾

なり、 $\varepsilon_{gb}/\varepsilon_t=0.50$ 、また 380°C 引張りでは $m=0.23$ で $\varepsilon_{gb}/\varepsilon_t=0.35$ であった。すなわち、超塑性状態で試料のひずみにおける結晶粒界すべりの寄与が約 70% に達している。Lee⁽⁴¹⁾も Mg-Al 共晶合金について同様の実験を行ない、類似の結果を得ている。これらのことから、結晶粒界すべりは超塑性の主要な変形機構であると考えられる。ただ結晶粒界すべりはもとより試料の全変形量を占めてはいないし、より高いひずみにおける粒界すべりの寄与を定量的に求めることができ難い。この機構の難点はすべりを単一変形過程としてカバーできない点にある。そこで粒界すべりにくり返し調整機構を同時に考える必要があると指摘されてきた。

Mukherjee⁽³¹⁾は結晶粒界すべりが進行するとき、粒界面上の大きな突起のところがすべりの抵抗となり、ここが転位の発生源となる。そして、この転位は結晶粒の反対側の粒界に集積され、この堆積した先頭の転位から順々に粒界とか、または粒界に沿って適当な消滅場所に上昇してゆくとした。それで粒界すべりの速さは、これらの転位の上昇運動の速度に支配されることになり、応力の平方に比例し、結晶粒径の平方に逆比例する式を導出した。

$$\dot{\varepsilon} = 2a D_b \sigma^2 (b/d)^2 1/GkT \quad (6)$$

ここで a は粒界すべりの単位長さ、 D_b は粒界拡散係数、 d は結晶粒径、 b はパーガースペクトル、 G は剛性率である。このモデルは図 11⁽²⁸⁾のように Al-Zn 合金の実験結果とよい一致をしている。しかし、 $\dot{\varepsilon} \propto \sigma^2$ は $m=0.5$ となって従来の他の研究結果⁽²⁶⁾⁽³⁴⁾⁽⁴⁰⁾と合致していない。

図 8 にみられるように、変形中に結晶粒が成長し結晶粒界移動のあることがわかる。Holt ら⁽⁴¹⁾は粒界すべりによって生ずるキャビティの形成などを調整する機構と

図11 Al-Zn 合金の歪速度の実験値と理論値との関係⁽³¹⁾

して、粒界移動の役割が大きいとしている。ただ 2 相混合組織の合金の超塑性において、両相の容積比が等しくなる組成で m が大きく⁽³⁴⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾粒成長が小さいことから、この考え方の適応範囲は制約される。

最近、Grant ら⁽²³⁾は Al-Cu 共晶合金の変形を広いひずみ速度範囲について研究し、転位の運動、粒界すべりおよび拡散による定常クリープ速度に関する Langdom⁽⁴²⁾の取扱いに従い、変形中に等軸性が保たれる条件を重視して全歪速度は

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_g + \dot{\epsilon}_{LD} + \dot{\epsilon}_{gD} \quad (7)$$

が成立するとした。ここに $\dot{\epsilon}_{LD}$ は格子拡散に、 $\dot{\epsilon}_{gD}$ は粒界拡散にもとづく歪速度である。 $\dot{\epsilon}_{gD}$ が他の項に比べて大きいという条件から次式を提示した。

$$d\dot{\epsilon} = \left(\frac{\beta b^2 D_L}{G k T} \right) \sigma^2 \quad (8)$$

ここで D_L は格子拡散係数で k はボルツマン定数である。この式は最近提案された粒界すべりは粒界転位に負うという Ashby らのモデル⁽⁴³⁾から導かれたものの定数項を除くとそれによく類似している。Grant たちは $d\dot{\epsilon} \propto \sigma^2$ の関係がこれまでの実験結果によくあうことを確かめている。これは従来からの $\dot{\epsilon} \propto d^{-2}$ の実験結果とは異なるものである。

ここで、変形試料の電顕観察の結果を簡単にみておくと、この分野での研究は非常に少ない。Sagat ら⁽³⁷⁾は 4% 黄銅を 600°C で 6% 変形した後、水冷した試料で、粒内の転位密度が焼鈍状態のものとはほとんど変わらないと述べている。転位のタンブルやセル形成がみられなかった。Nuttall ら⁽⁴⁴⁾も Zn-Al 共析合金の 255°C 500% 変形後の組織観察で類似の結果を得ているが、除荷したあと冷却後に組織観察するまでに何らかの転位分布の緩和がありそうにも思われる⁽⁴⁵⁾。Fike ら⁽⁴⁶⁾は Zn-Al 共析合金の薄膜試料につき、250°C 変形の電顕直接観察しているが、試料の厚さによるバルク材との対応を懸念している。困難ではあるが断面中に何個かの結晶粒を含む厚い試料についての観察が必要であろう。

5. 超塑性の利用のために

2 相混合組織の合金の超塑性を塑性加工の分野に利用する立場からみると、成形能が飛躍的に大きいこと、しかも極めて小さい力で加工を行なうことができるなどの利点があり、加えて成品は加工後にも微細な等軸結晶粒をもつので、機械的性質が等方的であるという特徴をもっているといえよう。固溶度に大きい温度依存性のある合金では、高温成形後に時効処理すると機械的性質が改善される⁽⁴⁷⁾。また共析合金では成形加工後の熱処理で単相組織に改善することもできる。

最近、成形加工の分野では、加工速度が大きくなっ

た。この点、超塑性の歪速度は低いのが難点である。これらの対処として 2 つの視点があるように思われる。1 つは超塑性の歪速度を高くする試みである。歪速度は結晶粒の微細化、変形温度の上昇によりもたらされる。Zn-Al 共析合金を高温から急冷した 0.5 μ の微細粒試料では 5 sec⁻¹ の歪速度で 1000% 以上の伸びが得られた⁽⁴⁸⁾という。つぎに、成形加工では、このような高い伸びをもつことを要請されないのが普通で、伸びのいくらかを犠牲にすればより高い成形速度にできる。そして複雑な形状の薄肉成品の成形加工の分野に利用するみちがひらけるであろう。ここで引張変形のみでなく、他の多様な加工法についても超塑性の変形挙動を確かめることが必要と思われる。

超塑性の合金設計については、等軸な微細結晶粒をもち、組織が高温で安定であるために、混合組織の合金で両相の界面積が大きいことが指針となろう。粒界移動を抑制すること、および変形中のキャビティの形成を抑えるために、添加元素の効果を検討することも必要である。Smith ら⁽⁴⁹⁾によれば、Fe-4% Ni-3% Mo-1.6% Ti 合金で少量の B を添加するとキャビティの形成を抑えるのに有効であった。4% 黄銅に対する Co, Cr, Fe および P などの添加も研究されている。

最後に、低応力で大きい変形をする超塑性をもつ合金を高温で使用する際に、使用温度、負荷の大きさ、結晶粒度などと超塑性条件との関連を十分に検討しておかねばならない。高温に使用される構造材料は自然発生的に複相合金が多いので特に留意すべきであろう。

文 献

- (1) H.E.Cline and D.Lee : Acta Met., **18**(1970), 315.
- (2) W. Rosenheim, J. L. Hanghton and K. E. Bingham : J. Inst. Metals, **23**(1920), 261.
- (3) C.E. Pearson : J. Inst. Metals, **54**(1934), 111.
- (4) 武井英雄 : 金属学会会報, **12**(1973), 815.
- (5) T.J. Headley, D. Kalish and E.E. Underwood : *Ultrafine Grain Metals*, Ed. by J.J. Burke and V. Weiss, Syracuse Univ. Press, Syracuse, New York, (1970), 325.
- (6) S. Floreen : Scripta Met., **1**(1967), 19.
- (7) H.E.Cline and T.H. Alden : Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 710.
- (8) 松木賢司, 山田正夫 : 金属学会誌, **37**(1973), 448.
- (9) D.A. Woodford : Trans. ASM, **62**(1969), 291.
- (10) J. D. Lubahn : Trans. Met. Soc. AIME, **163**(1946), 277.
- (11) V.F. Zackey, E.R. Parker, D. Fahr and R. Busch : Trans. ASM, **60**(1967), 252.
- (12) H. Suzuki and S. Barrett : Acta Met., **6**(1958), 156.
- (13) 田村今男, 牧 正志 : 金属学会超塑性シンポジウム予稿集, 東京, (1972), 13.

- (14) 井口信洋：金属学会会報，**13**(1974)，125。
(15) G.W.Greenwood and R.H.Johnson：Proc.Roy. Soc.London，**283 A**(1965)，403。
(16) R.C.Lobb, E.C.Sykes and R.H.Johnson：Metal Sci. J., **6**(1972)，33。
(17) 井口信洋：軽金属，**21**(1971)，613。
(18) 田中雄一，井川克也：金属学会誌，**37**(1973)，321。
(19) C.P.Culter, J.W.Edington, J.S.Kallend and K.N.Melton：Acta Met., **22**(1974)，665。
(20) W.A.Backofen, I.R.Turner and D.H.Avery：Trans. ASM, **57**(1964)，980。
(21) D.H.Avery and W.A.Backofen：Trans. ASM, **58**(1965)，551。
(22) J.Hedworth and M.J.Stowell：J.Mater.Sci., **6**(1971)，1061。
(23) G.Rai and N.J.Grant：Met. Trans., **6 A**(1975)，385。
(24) K.Nutall：J.Inst.Metals, **99**(1971)，291。
(25) G.R.Yoder and V.Weiss：Met. Trans., **3**(1972)，675。
(26) D.L.Holt and W.A.Backofen：Trans. ASM, **59**(1966)，755。
(27) M.J.Stowell, J.L.Robertson and B.M.Watts：Metal Sci. J., **3**(1969)，41。
(28) H.E.Cline and T.H.Alden：Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967)，710。
(29) A.Ball and M.M.Hutchison：Metal Sci. J., **3**(1967)，1。
(30) H.W.Hayden, R.C.Gibson, H.F.Merrick and J.H.Brophy：Trans. ASM, **60**(1967)，3。
(31) A.K.Mukherjee：Mater.Sci.Eng., **8**(1971)，83。
(32) S.Hori and N.Furushiro：Tech. Rept. Osaka Univ., **23**(1973)，75。
(33) R.J.Lindinger, R.C.Gibson and J.H.Brophy：Trans. ASM, **62**(1969)，230。
(34) 堀 茂徳，古城紀雄，川口清一：軽金属投稿中。
(35) S.Srinivasa Rao, O.Sivakesavam, S.H.Gbude and R.V.Tamhankar：Trans. Indian Inst. Metals, **23**(1970)，44。
(36) D.M.R.Taplin and S.Sagat：Mater.Sci.Eng., **9**(1972)，53。
(37) S.Sagat, P.Blenkinsop and D.M.R.Taplin：J.Inst.Metals, **100**(1972)，268。
(38) R.P.Carreker and W.R.Hibbrd：J.Metals, **9**(1957)，1157。
(39) 美馬源次郎，山根寿己，林 千秋：金属学会誌，**32**(1968)，224。
(40) R.N.Stevens：Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966)，1762。
(41) D.L.Holt：Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968)，25。
(42) T.G.Langdom：Phil.Mag., **22**(1971)，689。
(43) M.F.Ashby and R.A.Verrall：Acta Met., **21**(1973)，149。
(44) K.Nuttall and R.B.Nicholson：Phil. Mag., **17**(1968)，1087。
(45) G.J.Davies, J.W.Edington, C.P.Culter and K.A. Padmanabhan：J.Mater. Sci., **5**(1970)，1091。
(46) K.D.Fike and H.J.Rack：Trans. ASM, **62**(1969)，537。
(47) 古城紀雄，須磨光夫，堀 茂徳：軽金属学会 46 回春季大会講演概要集，金沢，(1974・5)，71。
(48) 氏家信久，高橋功夫：金属学会講演概要，(1973・10)，303。
(49) C.I.Smith and N.Ridley：Metals Tech., **1**(1974)，191。

× × ×

談 話 室

標準物質・標準試料・・・・

機器による化学分析が広く実施されてくると“機器そのものが標準となって正確な分析値を与えてくれるような信仰”を持つ人ができたりする。

しかし機器分析はひとたび標準試料や標準物質が無くなると「岡にあがった河童」よろしくほとんど役にたたなくなる。この標準試料・標準物質ならびに標準パターンは機器で得られる信号を目盛化し，目的成分の量に換算し定量化したり，同じく目的成分の定性に現在のところ必ず必要である。

標準試料については，わが国では鉄鋼協会の標準試料委員会が古くから多種・多様な鉄鋼ならびに製鉄原料の標準試料を提供して来ている，アメリカではNBSの分析用ならびに各種物性測定用の標準試料が世界的に有名である。1971年ハイデルベルグでの国際分光学会のエクスカージョンで，NBSのRainsが私に「NBSでは“ま

ぐろ”の標準試料をとくにHgのためにだすから買わないか」と言ってにやりとした。当時わが国ではHg汚染が大きく取りあげられていたし，すでに木の葉，トマトの葉，牛の肝臓などの生化学用標準試料を売りだしているNBSにとってはまぐろの標準試料作製は簡単なことかも知れない。

この標準試料自身の分析の基礎はつきつめると，重量分析か容量分析となる。重量分析は原理上標準物質を必要とせず，分析の最終結果はSI基本単位のkgに行きつく。一方容量分析は標準溶液の濃度を標準試薬(または標準物質)を用いて決定するため，その純度が問題となる。その標準物質の純度決定の基準としてファラデー定数(電子の電荷×アボガドロ数=96486.7±0.5 A・S/mol)がとりあげられようとしている。しかし不安定な化学種や特殊な条件下での測定に対しては標準物質が得られない場合があり，その検討がわれわれの仕事の大きな一部をなしている。

いずれにせよ“便利な装置”があると，とかく物質が基準であるという原則を忘れがちであることに気がつけたい。(東北大学金属材料研究所 広川吉之助)