總 括

(1) Cr 4.81~33.10 %, C 0.02~0.04 % を含む Fe-Cr 合金 17 種に就て 1 % HgCl₂ 水溶液並に 10 % FeCl₃ 水溶液に依る腐蝕試験を行つた。

(2) 之等の合金試片がガラスフツクの輪に接觸した個所及びガラスフツクの底に接觸した個所に部分蝕が起り、特に FeCl₃ 水溶液に於て Cr 約 14~26 % を含むものは空洞状に腐蝕せられる。又點蝕、穿孔等の現象も多い。

(3) Fe-Cr 合金の 1 % HgCl₂ 水溶液に對する耐蝕性は Cr 約 13 % 附近及び Cr 約 22 % 附近に於て Cr 量對

腐蝕減量を示す曲線に急激な變化があり、其の附近に於て急に耐蝕性を増す、而して一般に Cr 量増すと共に耐蝕性を増し Cr 約 27.87 % 以上に於て殆ど不溶解となる。

又 10 % FeCl₃ 水溶液に對する耐蝕性に於ても Cr 約 14.02 % 及び Cr 約 25.95 % 附近に於て急激な變化を示し其の附近に於て急に耐蝕性を増す。而して Cr 33.01 % に於ては殆ど不溶解となる。

(4) Fe-Cr 合金に Mo を添加する時は 1 % HgCl₂ 及び 10 % FeCl₃ 水溶液に對する耐蝕性を著しく増加する。

終りに臨み本實驗の遂行に金屬材料研究所長村上教授の御懇篤なる御指導によることを深く感謝致します。

Cu-Ni-Si 三元全系平衡状態の研究

第 1 報 三元異相平衡の一新例, Cu-Si 二元合金に於て融體より初晶出するこゝなき γ 相が Ni の添加により融體より初晶出するに至る過程に就て

岡 本 正 三*

Masazô Okamoto: The Investigation of the Equilibrium State of the Whole System Copper-Nickel-Silicon. The Ist. Report. A New Example of Ternary Heterogeneous Equilibrium; On the Primary Crystallization of γ Phase, which in the Copper-Silicon System is produced by the Peritectoid Reaction $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$. The alloys of the ternary system copper-nickel-silicon are very useful industrially, such as Silicon Monel, Corson Alloy, etc., but the ternary system has not been studied systematically.

By means of microscopic examination and thermal, X-ray and dilatometric analyses the author has investigated the equilibrium state of the whole system, a part of which is reported in this paper.

Since γ phase of the copper-silicon system is formed on cooling by the peritectoid reaction $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ at 730°, it does not maintain equilibrium with liquid. However, when nickel is added to this binary system, the γ phase dissolves nickel and forms a ternary solid solution, which crystallizes primarily on cooling from liquid containing nickel more than 2% by weight.

In general, for the requirement of the primary crystallization of a phase, which does not maintain equilibrium with liquid in a binary system, from ternary liquid on addition of the third constituent, the nonvariant reactions except the following one are not considered to exist:

remelting and eutectoid reaction $s_1 \rightarrow L_1 + s_2 + s_3$

or remelting and peritectoid reaction $s_1 + s_2 \rightarrow L_1 + s_3$

both on cooling, where s and L indicate solid and liquid respectively.

In the heterogeneous equilibrium of the ternary system containing small amount of nickel with respect to the liquid, the every remelting reaction as above shown does not occur, and the peritecto-eutectoid reaction $\beta + \gamma \rightleftharpoons \kappa + \delta$ (795°~793°, 1~1.3% Ni, 8% Si) can be presumed to exist from the behaviour of the monovariant reactions $\beta \rightleftharpoons \kappa + \delta$ and $\kappa + \delta \rightleftharpoons \gamma$ starting from the copper-silicon system,

The preceding experimental results with the theoretical consideration lead to the conclusion that γ phase is primarily crystallized without such remelting reactions from ternary liquid.

The process in which the primary crystallization of γ phase takes place is as follows:— in Fig 13 (quantitative diagram) or in Fig. 18 (qualitative diagram)

and

In these reactions, when L is consumed, $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ for the former and $\beta + \gamma \rightarrow \delta$ for the latter on cooling. The monovariant curves $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ and $\alpha + \beta \rightarrow \kappa$ meet at B_2' , where the monovariant reaction $\alpha + \beta \rightarrow \kappa + \gamma$ occurs. If β , κ and γ are in coexistence after the completion of the latter reaction, the reaction of $\beta \rightarrow \kappa + \gamma$ takes place. The reactions $\beta \rightarrow \kappa + \gamma$ and $\beta + \gamma \rightarrow \delta$ form the following reaction, $[\beta]_{B_3'} + [\gamma]_{C_4'} \rightarrow [\kappa]_{J_2'} + [\delta]_{D_5'} \dots B_3' \text{ point } (795^\circ \sim 793^\circ, 1 \sim 1.3\% \text{ Ni, } 8.0\% \text{ Si})$ When γ is consumed in the preceding reaction, $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ may take place, and if β be consumed $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ occurs, and these two monovariant reactions fall into the respective nonvariant reaction in the copper-silicon system.

(Received November 22, 1937)

I. 緒 言

非鉄合金で最も有用なる合金の一つである Cu-Ni 合金が延展性に富むことは驚くべき程であつて例へば 20/80 の Ni-Cu 合金は鑄造の儘で 38mm より 0.25mm 位迄の常温加工が可能である。而も常温並びに高温の機械的強度と耐蝕性、耐熱性とが良好な調和を保つてゐるから、従來の使用中に缺陷を曝露し易い諸材料を漸時に駆逐して夫等につけて代らんとしてゐる。其の用途を瞥見すれば各種の交通機關の部分品、化學工業用材料より裝飾品等に至る迄頗る多方面に亘つてゐる。

又 Cu-Si 合金に就て見れば此合金は Sn の高價なること、其の產出量の漸減とに依つて Cu-Sn 青銅に代る傾向にある。此合金固有の特性にも注目すべき點が多く、現に Herculoy, Everdur, AR 合金等は機械的強度と耐蝕性とが共に優秀であつて鍛鍊用又は鑄造用合金として賞用せられてゐる。尙周知の如く Si の添加は Cu の導電性を減少することが比較的少く、且強度を著しく増加する處から導線としての用途がある。

次に Cu-Ni-Si 三元合金に眼を轉ずれば、Cu を主成分とする合金に所謂 Corson 合金, Tempaloy 等と呼ばれる熱處理硬化の著しい材料があり、此合金が導電性、強度及び價格の均勢を有する事に於て他の電線材料に比して著しく有利であることも亦周知の事實である。又本三元合金で Ni が多量に含有された合金には“Silicon monel”がある。之は monel metal 以上の強度と耐蝕性とを要

求せられる部分に工業的需要を有してゐる。

以上の如く Cu-Ni-Si 三元合金系には工業的に重要な合金が多く包蔵せられてゐるが此三元系平衡狀態圖に關しては未だ一として系統的研究がなされてゐない。

著者は此三元系平衡狀態圖を全系に亘つて詳細に研究した。此平衡狀態圖を決定することは極めて必要なことである。

本報は其の第一報で Cu-Si 二元系の Cu 隅に屬する部分に關するものである。

本三元系の構成二元系の一つたる Ni-Si 系は已に詳細に著者が研究した。Fig. 1 は之を示す。他の Ni-Cu 二元系は全率固溶體型の狀態圖を作ることは已に確定的

Fig. 1. The Ni-Si Binary Equilibrium Diagram.

* 東北帝國大學金屬材料研究所。

である。残りの Cu-Si 系に就ては多くの研究があり、五百旗頭博士、松山博士等の研究が最も詳細である。著者の三元平衡状態の研究に際しては最初は之に準拠したのであるが研究の進むにつれて Cu-Si 系を再検討し之を知悉する必要を生じたので之を行つた。

以下 Cu-Si 系に就て記する處は三元系の研究上特に注意すべき諸點に就て述べることにする。

II. Cu-Si 系平衡状態圖に関する文献の

概要及び同状態圖の再調査

(a) 本系状態圖に関する文献の概要

古く E. Rudorff⁽¹⁾ が此状態圖の決定を試みてから後 A. Sanfourche⁽²⁾, M. G. Corson⁽³⁾, 松山博士⁽⁴⁾, C. S. Smith⁽⁵⁾, 五百旗頭博士⁽⁶⁾, S. Arrhenius, A. Westgren⁽⁷⁾ 及び K. Sautner⁽⁸⁾ の諸家に依り研究が爲された。

此中 Arrhenius 及び Westgren は Smith の状態圖を基礎として X 線分析に依り相の種類を決定し状態圖の訂正をしたものである。Smith は Cu を主成分とする α 相の領域の決定に當つて數多の試料を種々の温度に長時間保持後其の温度から健淬して檢鏡した。又氏の逆示曲線の測定に於ては 4~7% Si の範圍に亘つて 830~800° の温度で冷却に際して小なる熱發生が認められた。氏によれば、此熱變化は上記の組織範圍で Si を増加すると共に減少し、而も之は α , β 兩相の何れにも現れざる熱變化であるから α , β 兩相の何れにも無關係なる熱變化であつて此變化の原因をなすものは α が多量の β を溶す際の發熱であるとした。即ち 852° に於ける $L + \alpha \rightarrow \beta$ の包晶反應に與かる α 相の Si 固溶量と 783° に於ける $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ の共析變化に與かる α 相の Si 固溶量との間には温度差が僅少なるにも拘らず著しい溶解度變化があり

之に歸因して上述の熱變化があるとしたのである。尙 Smith は高温に於て β 相の均一組織を得ることは困難であるとして、800° の健淬組織として明瞭に $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ の共析變化を経たものを示した。松山博士は Smith とは全く別個に本系を研究せられた。同博士は焼鈍試片の電気抵抗測定に依つて 10% Si 前後の試料が 800° に於て變態することを發見せられた。此の變態は Smith が普通の熱分析を行ふ程度の冷却速度では發見し得なかつた變態である。松山、Smith 兩氏の得た α 相の領域には多少差異がある。Arrhenius 等は 10.2% Si の焼鈍試料に於て ε なる新相を見出し、此相は 620° に於て $\gamma + \eta \rightarrow \varepsilon$ なる包析反應に依つて生成されたとした。Smith は此 620° の變化に就て Arrhenius とは異なる解釋を與へた。即ち Smith は Arrhenius 等の η 相に相當する ε 相に於て $\varepsilon \rightarrow \varepsilon'$ なる變態を認め、この變態が 620° に於て進行するとした。次に五百旗頭博士は熱分析、示差熱分析、熱膨脹、電気抵抗及び顯微鏡の諸方法を用ひて全系に亘つて詳細な測定を試みられた。同博士は Arrhenius 等が X 線的に發見して命名した ε 相を同氏とは別個に X 相として發見せられ、松山博士の發見せられた 800° の電気抵抗の變化を X 相が包析反應に依り生成せられる變化であることを明かにせられた。又 Smith が X 相の組成を有する試料を熱分析する際 800° の變化を逸し、その代りとして平衡状態に於ては當然消失すべき 710° の變化を得た理由を説明せられた。尙 Smith の示した ε 相の變態を $\varepsilon \rightarrow \varepsilon' \rightarrow \varepsilon''$ なる二段の變態として示された。

以上述べた諸家の研究に於ては β の共析變態は $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ なる變化であり γ の生成は $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$ なる包析變化であるとする點に就て殆ど一致してゐる。

併し乍ら、1931 年に K. Sautner は X 線的研究から Si 量約 6%, 温度 830°~700° に於て安定なる特殊相が存在することを示した。氏の與へた状態圖は相律に反するものではあつたが、最近の伊澤猛三郎學士の研究⁽⁹⁾ によれば此相は 830° より常温迄安定に存在することが認められ且其結晶構造は六方密格子とせられてゐる。

著者は Cu-Si 系平衡圖を再調査しその實驗結果に基いて Si 含量約 8% 以下の部分では伊澤學士の得られた結果と略同一の結論に達した。即ち、5.5% Si を含有す

(1) E. Rudorff, Z. anorg. Chem., **53** (1907), 216.

(2) A. Sanfourche, Rev. Met., **46** (1919), 246.

(3) M. G. Corson, Proc. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Metals Division (1927), 435. Iron Age, **119** (1927), 353.

(4) 松山, 東北帝大理科報告, **17** (1928), 665.

(5) C. S. Smith, Amer. Inst. Min. Met. Eng., Tech. Publ., No. 142, 1928, 1-25. J. Inst. Metals, **40** (1928), No. 2, 359.

(6) 五百旗頭, 金屬の研究, **8** (1931), 433.

(7) S. Arrhenius, A. Westgren, Z. phys. Chem., (B), **14** (1931), 67.

(8) K. Sautner, Folge 9 der Forschungsarbeiten über Metallkunde u. Röntgenmetallographie, München u. Leipzig.

(9) 日本金屬學會昭和 12 年 10 月講演會の講演。

る Cu-Si 合金に於て六方晶の特殊相が常温で略均一に生成せられることを X 線的に認めた。依つて伊澤學士の示されたる状態圖を参照して、Cu-Si 系状態圖として、Fig. 2 に示す如き状態圖を採用した。

Fig. 2. The Cu-Si Binary Equilibrium Diagram.

(b) 木系に関して三元系研究の参考となるべき諸點の再調査.

(1) 包晶反應 $L + \alpha \rightarrow \beta$ に與る α 相の組成は 4.5% Si と 4% Si との間である。850° より氷水中に健淬した 4.5% Si 合金の組織は No. 1 に示す如くであつて、其の地を成す α 相内には少しも固溶體組成のズレは見られず且之を基地として少量の β 相が現はれてゐる。4% Si 合金を同温度から健淬したものには β 相は現はれない。

(2) α 固溶體の常温に於ける Si の溶解度は、750° 5 hr., 600° 10 hr., 500° 10 hr., 400° 20 hr. なる焼鈍處理を経た試料の X 線の結果から 4.0% Si 迄の合金は均一なる α 相であり 4.5% Si に於て $\alpha + \kappa$ の共存することが確められた。寫眞 No. 2 は上記の焼鈍處理を施せる 3% Si の Cu-Si 合金の均一組織 α を示す。

(3) 前述した Smith に依つて發見せられた 830~800°, 4~7% Si に現はれる微少な熱發生は全熱分析でも之を注意して行へば認めることが出来る程度のものである。示差熱分析に依つて其の變化を見るに Fig. 3 に示す如くである。此微小なる熱發生は伊澤學士に依れば $\alpha + \beta \rightarrow \kappa$ なる包析反應に相當するものとなつてゐる。前述の如く多くの前研究者が何れも此反應の存在を見逃したのは、この反應熱が比較的小であることの外に顯微鏡的に α と κ とを識別することが、著者の實驗結果より

見るに、甚だ困難であるが爲であると考へられる。(2) 項に於て述べた α 相中の Si の溶解度を調べるにしても、 α と κ とが顯微鏡的に相互に識別することが困難なるに

Fig. 3. Some Differential Thermal Analysis Curves of Cu-Si Binary Alloys, the Cooling Rate being Approximately 20/min.

依つて X 線の結果に依つて之を決定したのである。Photo. No. 3 は 600° 24 hr. 焼鈍後常温迄 5 時間を要して徐冷せる、 κ と微量の γ とから成る組織を示す。

(4) β 相の組織に就

ては未だ均一相、或は均一相としての母體と見るべきものが示されて居らない。Si 含量を異にする數種の合金をとつて之を 850~810° にて健淬したものを示せば No. 4~11 の如くなる。即ち $\alpha + \beta$ の兩相より成る No. 4 では β 相はその安定なるべき温度 850° で健淬しても $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ の變化は容易に進行して粗大な組織となつてゐる。No. 5 は Si の増加により α 相を減じ殆んど β 相のみとなつたもので β 相の分解で生じた共析組織は前同様に粗い。此共析變化を阻止することは殆ど不可能と云つてもよい。著者の實驗に於て寫眞に示す組織以上に微細なるものは得られなかつた。Si 含量を更に増すと斯様に粗かつた組織も次第に微細になる。No. 6 及び No. 7 は 7.3% Si 合金で β 相の共析變化は著しく進行し難くなり、高温に於て均一であつた共析組織の母體 β が明かに見られる。No. 8 及び No. 9 は更に微細となつてゐる。No. 10, No. 11 では $\beta + \delta$ 兩相の共存組織が現はれてゐる。而して 9% Si となれば β 相は消失して均一なる δ 組織となる。No. 12 は δ 相を示したもので五百旗頭博士は本相も亦焼きの効き難いことを述べられて居られるが其の程度は β 相程ではないことが知られる。

% 以上となれば初晶としてスレート色の大きな Si 結晶が現はれ、地は ϵ と Si とより成る共晶である。

上述した各相の組織は Cu 側に於ける三元合金を檢鏡する際の基礎となるものである。

以上二元系の検討を終つて三元系平衡状態の實驗に移り、熱分析、檢鏡、熱膨脹、X 線分析等に依つて詳細なる研究を行ひ全系の平衡圖として Fig. 4 を作成した。

圖に見る如く本三元平衡状態は (1) Cu 隅に於て諸一變系曲線が錯綜してゐる、(2) 二元 Cu-Si 系にて初晶線をもたぬ γ 相が三元系に於て初晶面を有してゐる、(3) 三元化合物 ω を生ずる、(4) Cu-Ni₂Si は二元系を作らず、等の諸點によつて複雑を極めてゐる。

以下之等の諸點を區分して記述する事とした。これらの部分的記述も Fig. 4 に示す如き全系の状態圖を基礎とせるものであるから、局部的の研究に於て屢々遭遇する事のある不確實さは全然存在せないと考へられる。

III. γ 相が初晶出するに至る迄の融體 に関する三元合金の異相平衡

Ni が 5 % 迄の Cu-Ni-Si 三元系に於ける各初晶の分野を調べて見た結果は次の如くである。先づ熱分析に依つて初晶面の凹凸を窺へば Fig. 5-a, b に示す如くでこの内 Fig. 5-a は熱分析に依る初晶開始温度、Fig. 5-b

Fig. 6. The Composition of the Specimens taken for Thermal Analysis.

は之より求めた等溫線である。因みに全系の熱分析に供した試料の組成を一括して Fig. 6 に示しておく。熱分析は平均 5 秒に 1° の冷却速度をもつて行つた。斯様に Si 含量を一定とし或は Ni 含量を一定とした夥しい数の試料を熱分析したので、その結果から明瞭に初晶分野の區別が歸納出來たのである。即ち Fig. 5-a, b に示す如く Cu-Si 二元系の不變系反應 p_3' , p_4' は Ni が添加されると何れも僅少乍ら温度の上昇するのが

見られる。又 e_6' の $L \rightarrow \delta + \epsilon$ 共晶反應は Ni の添加に依り溫度を降下する。 e_6' も同様に降下となる。斯様に熱分析的には此組成範圍に於て六個の初晶面があることが想定せられる。此結論は檢鏡に依つても確められた。即ち銅製金型に鑄込又は空中冷却した多數の試料を顯微鏡下に觀察した結果は Fig. 5-c の如くで

Fig. 5-a. Primary Points.

Fig. 5-b. Isothermal Curves.

T_1' : 859°, 89.5 % Cu, 2.5 % Ni, 8.0 % Si,	p_3' : 856°, 92.5 % Cu, 7.5 % Si
T_2' : 835°, 89.0 % Cu, 2.0 % Ni, 9.0 % Si,	p_4' : 830°, 91.0 % Cu, 9.0 % Si
E_1' : 820°, 87.3 % Cu, 2.6 % Ni, 10.1 % Si,	e_5' : 823°, 90.2 % Cu, 9.8 % Si
	e_6' : 810°, 84.0 % Cu, 16.0 % Si

Fig. 5-a, b の結果とよく一致した (尙第 VII 章参照) 各初晶の分野は Table 1 に示す如くである。

以上の如く 検鏡に依つて $a'T_1'T_2'E_1'b'$ の界域に γ 相の初晶出することを知つたが此事實はゼーマンボーリン X 線寫眞の撮影に依つても確認せられた。即ち三元融體から γ 相の初晶出を見たとき顕微鏡的

Table 1. Primary Surfaces (Cf. Fig. 5).

Field	Primary Crystal
$Cu p_3 T_1 a'$	α
$p_3 T_1 T_2 p_4$	β
$p_4 T_2 E_1 e_5$	δ
$a' T_1 T_2 E_1 b'$	γ
$b' E_1 e_5 e_6 c'$	ϵ
$d' e_6 c'$	Si

Table 2. Mono-variant Curves (Cf. Fig. 5).

Curve	Reaction.
$a'T_1$	Binary Eutectic, $L \rightarrow \alpha + \gamma$
$T_1 T_2$	" " $L \rightarrow \beta + \gamma$
$T_1 p_3$	Binary Peritectic, $L + \alpha \rightarrow \beta$
$T_2 p_4$	" " $L + \beta \rightarrow \delta$
$T_2 E_1$	Binary Eutectic, $L \rightarrow \gamma + \delta$
$b'E_1$	" " $L \rightarrow \gamma + \epsilon$
$e_5 E_1$	" " $L \rightarrow \delta + \epsilon$
$e_6 c'$	" " $L \rightarrow \epsilon + Si$

No. 24, No. 25, No. 26 参照, 尙之等顕微鏡組織の詳細に就ては第 VII 章を参照されたい。又 $a'T_1', b'E_1'$ は初晶面の谷をなして現はれ組織的にも明瞭である (Photo. No. 27, No. 28, No. 29, No. 30 参照)。 $T_1'T_2', T_2'E_1'$ の

Fig. 5-c. Primary Crystals

Fig. 5-d. The Heterogeneous Equilibrium Concerning Melt.

α_2 : 940°, 95.2% Cu, 3.5% Ni, 1.3% Si	δ_1 : 820°, 89.1% Cu, 1.7% Ni, 9.2% Si
α_1 : 859°, 95.8% Cu, 0.2% Ni, 4.0% Si	ϵ_1 : 820°, 87.0% Cu, 1.4% Ni, 11.6% Si
β_1 : 859°, 90.0% Cu, 2.5% Ni, 7.5% Si	ϵ_4 : 832°, 85.4% Cu, 2.6% Ni, 12.0% Si
β_2 : 835°, 90.4% Cu, 1.1% Ni, 8.5% Si	ϵ_2 : 774°, 82.8% Cu, 3.2% Ni, 14.0% Si
δ_2 : 835°, 89.4% Cu, 1.8% Ni, 8.8% Si	

に決定された合金の X 線像は, 此検鏡結果を裏書して, Cu-Si 系の γ 相の夫れと同一の像を示すのである (第 VII 章参照)。

次に Table 2, Table 3 及び Fig. 5-d に一変系及び不変系反応を示す。Table

2 の一変系反応の内, $T_1'p_3', T_2'p_4',$

$e_5'E_1', e_6'c'$ の各反応は Cu-Si 系の夫より推定せられ且初晶面の高低關係, 組織の検鏡に依つても知られる (Photo. No. 23,

兩一變系反應は熱分析に於ける初晶面の凹凸及び之等の線を境として初晶の種類が變化すること及び T_1', T_2' 兩不變系反應の存在することから決定せられる (Photo. No. 31 参照)。

Table 3. Non-variant Points (Cf. Fig. 5)

Point	Temperature	Composition % by wt.			Reaction.
		Cu	Ni	Si	
T_1'	859	89.5	2.5	8.0	Ternary Peritectic, $L + \gamma + \alpha \rightarrow \beta$
T_2'	835	89.0	2.0	9.0	Ternary Peritectic, $L + \gamma + \beta \rightarrow \delta$
E_1'	820	87.3	2.6	10.1	Ternary Eutectic, $L \rightarrow \gamma + \delta + \epsilon$

次に不変系反應に就て述べれば, Table 3 に示した E_1' 點では γ, δ, ϵ の三相が共晶出する (Photo No. 32 参照)。又 T_1', T_2', E_1' は何れも熱分析に於て夫々反應水平面の擴がりを知ることが出来る。 T_1', T_2' の兩反應の完結後合金組成に依つては前者は α, β, γ 三相の共存組織となり後者は β, δ, γ 三相の共存状態となる (Photo. No. 33, No. 34 参照)

Table 4~7 は全熱分析に依つて求めた熱變化點と夫等に相當する反應の種類とを示したものである。

以上述べ來つた處によつて Cu-Si 側 Si 約 20%, Ni 5% 迄の範圍に就て融體に關する平衡關係は明白であり

Table 6. The Results of the Thermal Analysis of Cu-Ni-Si Alloys at the Section of 3 % of Nickel (Cf. Fig. 16).

Specimen No.	Composition, % by wt.			Primary crystallization	Binary eutectic, $P_1'T_1'$	Ternary peritectic, T_1'	Binary eutectic, $T_1'T_2'$	Ternary peritectic, T_2'	Binary eutectoid, $\beta \rightleftharpoons \gamma + \kappa$	Binary peritectoid, $\delta + \gamma \rightleftharpoons \epsilon$	Peritecto-eutectoid, $\beta + \gamma \rightleftharpoons \kappa + \delta$	Binary eutectic, $P_2'r_2'E_1'$	Ternary eutectic, E_1'	Peritecto-eutectoid, $\delta + \epsilon \rightleftharpoons X + \gamma$	Binary eutectic, $e_6'P_3'$
	Cu	Ni	Si												
996	95.5	3.0	1.5	1080	941	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
997	94.5	"	2.5	1055	910	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
998	94.0	"	3.0	1044	920	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
999	93.5	"	3.5	1030	919	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	93.0	"	4.0	1018	910	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1001	92.5	"	4.5	1003	905	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1002	92.0	"	5.0	989	898	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1003	91.5	"	5.5	974	894	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1004	91.0	"	6.0	952	882	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1005	90.5	"	6.5	934	876	851	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1006	90.0	"	7.0	911	869	845	—	—	—	—	773	—	—	—	—
1007	89.5	"	7.5	884	—	857	—	—	844?	—	—	—	—	—	—
1008	89.3	"	7.7	875	864	853	—	—	—	—	790	—	—	—	—
1009	89.0	"	8.0	865	—	854	—	—	812	—	—	—	—	—	—
1010	88.7	"	8.3	860	—	—	850	—	—	804	—	—	—	—	—
1011	88.5	"	8.5	859	—	—	845	—	—	—	786	—	—	—	—
1012	88.0	"	9.0	851	—	—	840	835	—	—	795?	—	—	—	—
1013	87.5	"	9.5	844	—	—	—	—	—	—	—	—	815	707	—
1014	87.0	"	10.0	838	—	—	—	—	—	—	—	—	813	—	—
1015	86.5	"	10.5	825	—	—	—	—	—	—	—	—	805	692	—
1016	86.0	"	11.0	834	—	—	—	—	—	—	—	825	819	—	—
1017	85.0	"	12.0	842	—	—	—	—	—	—	—	834	—	—	—
1018	84.0	"	13.0	849	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	764?
1019	83.0	"	14.0	834	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	759
1020	82.0	"	15.0	810	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	767
1021	81.0	"	16.0	790	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1022	80.0	"	17.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	775
1023	79.0	"	18.0	817	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	773

Table 7. The Results of the Thermal Analysis of Cu-Ni-Si Alloys at the Section of 5% of Nickel (Cf. Fig. 17).

Specimen No.	Composition, % by wt.			Primary crystallization	Binary eutectic, $P_6'P_1'$	Binary eutectic, $P_1'T_1'$	Ternary peritectic, T_1'	Ternary peritectic, T_2'	Peritecto-eutectoid, $\beta + \gamma \rightleftharpoons \kappa + \delta$	Ternary eutectic, E_1'	Binary eutectic, $P_2'r_2'E_1'$	Binary eutectic, $e_6'P_3'$	Peritecto-eutectic, P_3'	Peritecto-eutectoid, $\delta + \epsilon \rightleftharpoons \gamma + X$
	Cu	Ni	Si											
1024	93.5	5.0	1.5	1091	1079	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1025	92.5	"	2.5	1065	—	939	—	—	—	—	—	—	—	—
1026	91.5	"	4.0	1031	—	899	—	—	—	—	—	—	—	—
1027	90.0	"	5.0	1002	—	920	—	—	—	—	—	—	—	—
1028	89.0	"	6.0	967	—	910	—	—	—	—	—	—	—	—
1029	88.5	"	6.5	945	—	900	816	—	—	—	—	—	—	—
1030	88.0	"	7.0	922	—	895	—	—	—	—	—	—	—	—
1031	87.5	"	7.5	898	—	886	841	—	—	—	—	—	—	—
1032	87.0	"	8.0	—	—	885	860	—	—	—	—	—	—	—
1033	86.5	"	8.5	890	—	—	846	—	—	—	—	—	—	—
1034	86.0	"	9.0	888	—	—	—	820	794	—	—	—	—	—
1035	85.5	"	9.5	884	—	—	—	830	762?	—	—	—	—	—
1036	85.0	"	10.0	860	—	—	—	—	—	806	—	—	—	740
1037	84.5	"	10.5	845	—	—	—	—	—	815	—	—	—	—
1038	84.0	"	11.0	835	—	—	—	—	—	815	—	—	—	—
1039	83.0	"	12.0	837	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1040	82.0	"	13.0	837	—	—	—	—	—	—	812	—	—	—
1041	80.0	"	15.0	820	—	—	—	—	—	—	—	—	769	—
1042	78.0	"	17.0	789	—	—	—	—	—	—	—	780	770	—
1043	77.0	"	18.0	796	—	—	—	—	—	—	—	—	771	—
1044	76.0	"	19.0	824	—	—	—	—	—	—	—	780	765	—

従つて Cu-Si 系に於て現はれる κ 相が融體と平衡しないことも明かとなつた。この範圍の三元合金の融體に關する平衡關係に就て最も特徴とすべきは Cu-Si 系に於て初晶出せざりし γ 相が三元融體から初晶出し而も不變系の再融反應と考へられるべきものが見當らないことである。次には如何にして γ 相が融體と平衡するに至るかに就て理論的實驗的兩方面から考察を試みる事とする。

IV. 融體と平衡せざる二元系の固相が 三元系に於て初晶出するに至るた めの種々なる異相平衡に就て

γ 相の如く, Cu-Si 二元合金系に於て融體と平衡しない固相が第三元素の添加に依つて初晶出する, 換言すれば融體と平衡するに至る異相平衡に就ては一般に不變系反應として再融共析又は再融包析反應が存在する場合のみが知られてゐる。之等の場合に於ける可能なる異相平衡の數例を示せば次の如くである。

Fig. 7.

(a) Fig. 7 に於ける二元共晶線 $1'O'$ に沿ふて $\kappa + \delta$ の二相が共晶出され, その内 δ 相は温度が降下すれば共析反應を爲して $\kappa + \gamma$ を共析出する如き場合に此 γ 相が三元融

體と平衡するに至る過程には次の如き場合が考へられる。

$1'O'$: 二元共晶線, $(L)_{1'O'} \rightarrow [\kappa]_{2'b'} + [\delta]_{3'a'}$

$7'O'$: 二元再融線, $[\delta]_{8'a'} \rightarrow (L)_{7'O'} + [\gamma]_{9'c'}$

$4'a'$: 二元共析線, $[\delta]_{4'a'} \rightarrow [\gamma]_{5'c'} + [\kappa]_{6'b'}$

この場合に不變系反應として生ずるものは次の再融共析反應であつて三角形 $O'b'c'$ の範圍に於て之が起る。即ち,

O' : 再融共析點, $[\delta]_{a'} \rightarrow (L)_{O'} + [\kappa]_{b'} + [\gamma]_{c'}$

此反應の完結後に於ては,

$O'10'$: 二元共晶線, $(L)_{O'10'} \rightarrow [\gamma]_{c'11'} + [\kappa]_{b'12'}$

初晶面として, $1'O'10'$ より上では κ , $1'O'7'$ より右では

δ $10'O'7'$ より左では γ が夫々初晶出される事となる。

(b) (a) の場合と同様に共晶出される一成分 δ からの共析出により生ずる γ が初晶出するに至る過程として次の場合も亦可能である。(Fig. 8).

Fig. 8.

$1'O'$: 二元共晶線,

$(L)_{1'O'} \rightarrow [\kappa]_{2'b'} + [\delta]_{3'a'}$

$4'a'$: 二元共析線,

$[\delta]_{4'a'} \rightarrow [\kappa]_{5'b'} + [\gamma]_{6'c'}$

水平面 $O'a'c'b'$ に亘つて生ずる不變系反應は,

O' : 再融包析點,

$[\delta]_{a'} + [\kappa]_{b'} \rightarrow (L)_{O'} + [\gamma]_{c'}$

此温度以下に於て生ずる一變系反應は,

$O'10'$: 二元共晶線, $(L)_{O'10'} \rightarrow [\kappa]_{b'11'} + [\gamma]_{c'12'}$

$O'7'$: 二元再融線, $[\delta]_{a'8'} \rightarrow (L)_{O'7'} + [\gamma]_{c'9'}$

初晶を示せば $1'O'10'$ より上では κ , $1'O'7'$ より右では δ 又 $10'O'7'$ より左では γ が初晶出されることとなる。

(c) α 相より共析出される γ , β 兩相が三元合金の或組成範圍に於て何れも初晶出される如き場合として次の異相平衡關係が可能である (Fig. 9).

Fig. 9.

$1'O'$: 二元共析線, $[\alpha]_{1'O'} \rightarrow [\beta]_{2'b'} + [\gamma]_{3'a'}$

$4'c'$: 二元再融線, $[\alpha]_{5'o'} \rightarrow (L)_{4'c'} + [\beta]_{6'b'}$

仍て反應水平面 $O'a'b'c'$ に亘つて起る不變點 O' の反應は,

O' : 再融包析點, $[\alpha]_{O'} + [\beta]_{b'} \rightarrow [\gamma]_{a'} + (L)_{c'}$

此温度以下に於て進行する一變系反應は,

$c'10'$: 二元再融線, $[\alpha]_{O'11'} \rightarrow (L)_{c'10'} + [\gamma]_{a'12'}$

$c'7'$: 二元共晶線, $(L)_{c'7'} \rightarrow [\gamma]_{a'8'} + [\beta]_{b'9'}$

各初晶の初晶出される領域を示せば $10'c'4'$ より上では α , $4'c'7'$ より右では β , 又 $10'c'7'$ より下では γ が晶出されることになる。

(d) (c) の場合と同じく α より β と γ とが共晶出されるが兩相が初晶出されるに至る過程に次の如き場合も亦可能である (Fig. 10). 即ち,

Fig. 10.

$1'O'$: 二元共析線, $[\alpha]_{1'O'} \rightarrow [\gamma]_{2'b'} + [\beta]_{3'a'}$

$4'c'$: 二元再融線, $[\alpha]_{5'o'} \rightarrow (L)_{4'c'} + [\gamma]_{6'b'}$

$7'c'$: 二元再融線, $[\alpha]_{8'o'} \rightarrow (L)_{7'c'} + [\beta]_{9'a'}$

三角形 $a'b'c'$ の領域に亘つて生ずる不変系反應は,

O' : 再融共析點, $[\alpha]_{O'} \rightarrow [\gamma]_{b'} + [\beta]_{a'} + (L)_{c'}$

之に引續いて起る一變系反應は

$c'10'$: 二元共晶線, $(L)_{c'10'} \rightarrow [\gamma]_{b'12'} + [\beta]_{a'11'}$

依つて $4'c'7'$ より右では固溶體 α , $4'c'10'$ より左では γ , 又 $7'c'10'$ より左では β が初晶出される。

(e) 融體から共晶出される α , β 兩相の包析反應に依つて生ずる γ 相が三元融體から初晶出されるに至る過程として次の如き異相平衡關係が考へられる (Fig. 11).

Fig. 11.

$1'O'$: 二元共晶線, $(L)_{1'O'} \rightarrow [\alpha]_{2'a'} + [\beta]_{3'b'}$

$4'c'$: 二元包析線, $[\alpha]_{5'a'} + [\beta]_{6'b'} \rightarrow [\gamma]_{4'c'}$

之より生ずる不変系反應は,

O' : 再融包析點, $[\alpha]_{a'} + [\beta]_{b'} \rightarrow (L)_{O'} + [\gamma]_{c'}$

之に引續いて起る一變系反應は,

$O'7'$: 二元包晶線, $(L)_{O'7'} + [\alpha]_{a'9'} \rightarrow [\gamma]_{c'8'}$

$O'10'$: 二元包晶線, $(L)_{O'10'} + [\beta]_{b'12'} \rightarrow [\gamma]_{c'11'}$

而して $O'7'$, $O'10'$ の二つの一變系曲線は γ 相の固溶體領域の如何によつては何れも二元再融曲線となることがある。初晶面を示せば, $1'O'7'$ より上では α , $1'O'10'$ より下では β , 又 $7'O'10'$ より左では γ が初晶出されることになる。

以上種々の可能なる場合に就て考察を試みたが之等の何れの場合も融體と平衡せざる固相が初晶出する条件としては四相平衡の再融反應が存在してゐる。

然るに Cu-Ni-Si 系に於て γ 相が初晶出する過程を考ふるに Fig. 5 の實驗結果が示す如く再融不変系反應なくして γ 相が初晶出してゐる。次に斯かることが實驗結果と照合せて矛盾する處なく理論的に可能であるかどうかを吟味することとした。

V. Cu-Si 系の $\beta \rightleftharpoons \kappa + \delta$, $\kappa + \delta \rightleftharpoons \gamma$ 兩反應の Ni 添加に依る推移に就て

Cu-Si 系に存在する $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ の共析變化及び $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ の包析變化の兩者が Ni を添加されて一變系曲線となつて移動する状態を知ることは γ 相の初晶出過程を探索する上に於て重要である。夫れは此兩一變系曲線の會合する處に γ 相の初晶出が關係すると考へられるからである。之を知る爲に著者は融體より凝固後の固態に於ける變態迄の發熱温度を示差熱分析に依つて調べてみた。

其の結果を示す Fig. 12 を見るに少量の Ni が添加されると $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ の共析反應は極めて緩やかなる勾配をもつて上昇するが $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ の包析反應は急激なる温度上昇を示す。其上昇する有様より見るに此一變系曲線の温度は前の二元共析線の温度に近寄り兩反應は $793 \sim 795^\circ$ に於て、次章に於て述べる $\beta + \gamma \rightleftharpoons \kappa + \delta$ なる不変系反應を生ずると考へられる。

Fig. 12. Some Differential Thermal Analysis Curves of Cu-Ni-Si Alloys Containing Small Amount of Nickel.

VI. 固相間の異相平衡に関する考察

Cu-Si 二元系に存在する $\alpha + \beta \rightarrow \kappa$ なる包析反応に相當する冷却曲線上の發熱が微小である事は前述せる如くであるが Ni が添加されたる Cu-Ni-Si 三元合金に於てはこの發熱は殆ど見出し得ない程度のもとなる。又三元合金に於ても顯微鏡的に α 相と κ 相とを識別することは困難である。従つて 830° の $\alpha + \beta \rightarrow \kappa$ の變化の Ni 添加による推移に就ては深く實驗を行つて居らない。併し三元系に於けるこの κ 相の領域に就ては X 線的結果から大略の推測を爲すことを得た。又 α 相と共存する κ 相は特殊の顯微鏡組織を示⁽¹⁰⁾すから之に依つても κ 相の存在の有無が想定された。

前述せる如き融體の關與する異相平衡、 $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ 及び $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ の兩不變系曲線の推移並に合金の焼鈍組織 (X 線的研究を含む) よりして Fig. 13 の如き固相間の異相平衡が存在すると考へられる。此異相平衡關係に於ては Cu-Si 系に於ける 830° の $\alpha + \beta \rightarrow \kappa$ の反應は Ni の添加に依り約 820° 迄溫度を低下し

茲に於て $\beta + \alpha \rightarrow \kappa + \gamma$ なる不變系反應の存在することを想定ししある。

Ni 含量が夫々 1, 2, 3 及び 5% なる如き切斷狀態圖を

Fig. 13. The Process of the Heterogeneous Equilibrium in which the Primary Crystallization of γ -Phase, formed by the Peritectoid Reaction $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ in the Copper-Silicon System, from Ternary Liquid due to the Addition of Nickel.

(10) 岡本, 本誌 2(1938), 136.

主に検鏡と熱分析との結果に據つて描けば Figs. 14~17 に示す如くなる。Fig. 13 では各相の領域が著しく偏在してゐるから稍々複雑して見へる。依つて、定性的に之

と全く同一の異相平衡関係にある Fig. 18 を用ひて異相平衡の関係を述べれば次の如くである。

Fig. 14. The Sectional Diagram at 1% Ni.

Fig. 15. The Sectional Diagram at 2% Ni.

Fig. 16. The Sectional Diagram at 3% Ni.

Fig. 17. The Sectional Diagram at 5% Ni.

Fig. 18. The Qualitative Diagram showing the Process in which the Primary Crystallization of γ -Phase from Cu-Ni-Si Ternary Liquid.

同圖に於て三元包晶反應 T_1' の反應が完結して尙融體が残存する場合の其後に於ける凝固の過程は $T_1'p_3'$ 或は $T_1'T_2'$ によつて示される一變系曲線に沿つて進行するが逆に融體が全く消盡されて $[\beta]_{B_1'}$, $[\gamma]_{C_2'}$, $[\alpha]_{A_2'}$ の三相が共存すれば其後は温度の降下に伴つて $[\beta]_{B_1'B_2'} \rightarrow [\alpha]_{A_2'A_3'} + [\gamma]_{C_2'C_3'}$ なる二元共析反應が進行する。一方 Cu-Si 系に存在する $[\alpha]_{A_4'} + [\beta]_{B_5'} \rightarrow [\kappa]_{J_3'}$ なる不變系反應は Ni の添加に依つて $[\alpha]_{A_4'A_3'} + [\beta]_{B_5'B_2'} \rightarrow [\kappa]_{J_3'J_1'}$ なる一變系反應となり之が上記 $[\beta]_{B_1'B_2'} \rightarrow [\alpha]_{A_2'A_3'} + [\gamma]_{C_2'C_3'}$ の一變系曲線と會合する點 B_2' に於て $[\beta]_{B_2'} + [\alpha]_{A_3'} \rightarrow [\kappa]_{J_1'} + [\gamma]_{C_3'}$ なる不變系反應を生ずる。其の反應面は四邊形 $A_3'J_1'B_2'C_3'$ である。此反應の完結直後に於ては合金の組成に應じて $[\alpha]_{A_3'} + [\kappa]_{J_1'} + [\gamma]_{C_3'}$, $[\kappa]_{J_1'} + [\gamma]_{C_3'}$ 又は $[\beta]_{B_2'} + [\kappa]_{J_1'} + [\gamma]_{C_3'}$ が共存する事となる。而して最後に示した三相の共存する場合には温度の降下と共に $[\beta]_{B_2'B_3'} \rightarrow [\kappa]_{J_1'J_2'} + [\gamma]_{C_3'C_4'}$ なる共析反應が進行する。又三元包晶反應 T_2' が完結されて而も融體が消盡せられる場合を見るに此反應の完結直後に於て $[\beta]_{B_5'}$, $[\delta]_{D_4'}$, $[\gamma]_{C_5'}$ の三相共存となり之は温度の降下に伴つて $[\beta]_{B_5'B_3'} + [\gamma]_{C_5'C_4'} \rightarrow [\delta]_{D_4'D_5'}$ なる二元包析反應を生ずる。此一變系曲線が前記の $[\beta]_{B_2'B_3'} \rightarrow [\kappa]_{J_1'J_2'} + [\gamma]_{C_3'C_4'}$ なる曲線と會合する B_3' 點 (793~795°, 1~1.3% Ni, 8% Si) に於ては $[\beta]_{B_3'} + [\gamma]_{C_4'} \rightarrow [\kappa]_{J_2'} + [\delta]_{D_5'}$ なる包共析反應が生ずる。その不變系反應面 $C_4'D_5'B_3'J_2'$ の中三角形 $J_2'B_3'D_5'$ 内の合金は上記の不變系反應の完結後引續き $[\beta]_{B_3'B_4'} \rightarrow [\kappa]_{J_2'J_4'} + [\delta]_{D_5'D_6'}$ なる二元共析反應を爲し緩

かなる温度勾配をもつて Cu-Si 系の $[\beta]_{B_4'} \rightarrow [\kappa]_{J_4'} + [\delta]_{D_6'}$ なる不變系反應に合一する。又三角形 $C_4'D_5'J_2'$ 内の組成の合金にあつては $[\kappa]_{J_2'J_5'} + [\delta]_{D_5'D_7'} \rightarrow [\gamma]_{C_4'C_8'}$ で示される二元包析反應に依つて Cu-Si 系の $[\kappa]_{J_5'} + [\delta]_{D_7'} \rightarrow [\gamma]_{C_8'}$ の反應に向つて降下する。

Cu-Si 二元合金系に於ける X 相の Ni 固溶量に就ては詳細なる追求を爲して居らないがその固溶量は 1% Ni を下らぬものゝ如く, $[\delta]_{D_8'} + [\epsilon]_{F_4'} \rightarrow [X]_{G_1'}$ の反應は $[\delta]_{D_8'D_3'} + [\epsilon]_{F_4'F_3'} \rightarrow [X]_{G_1'G_2'}$ なる一變系曲線となつて温度を降下し, 他方 E_1' に於ける $(L)_{E_1'} \rightarrow [\delta]_{D_2'} + [\epsilon]_{F_2'} + [\gamma]_{C_6'}$ の反應の完結後は $[\delta]_{D_2'D_3'} \rightarrow [\gamma]_{C_6'C_7'} + [\epsilon]_{F_2'F_3'}$ なる共析反應が引續いて進行し, 兩一變系曲線は D_3' 點 (温度約 770°, 此温度は合金を種々の温度から健淬してその顯微鏡組織に X 相が生成せられるか否かにより推定した, 組成不詳) に於て $[\delta]_{D_3'} + [\epsilon]_{F_3'} \rightarrow [\gamma]_{C_7'} + [X]_{G_2'}$ なる包共析反應を生じ之に依つて $[\delta]_{D_3'}$ が過剰に残る合金に於ては爾後は $[\delta]_{D_3'D_1'} \rightarrow [\gamma]_{C_7'C_8'} + [X]_{G_2'G_3'}$ の二元共析反應をなして Cu-Si 系の相當する不變系反應に至ると考へられる。

以上の如く γ 相が初晶出するに至る迄の異相平衡には再融反應の存在することなく, 理論的に之を満足に説明することが出来, 而も固態に關する實驗の結果とも一致させる事が可能である。

尙上述した如き異相平衡の立體的觀念を一層明瞭にする切斷狀態圖を Fig. 18 に記入せる X-X, Y-Y, Z-Z 及び Q-Q 線上にとれば夫々 Figs. 19-a, b, c, d が得られ

Fig. 19-a. The Sectional Diagram X-X

Fig. 19-b. The Sectional Diagram Y-Y

Fig. 19-c The Sectional Diagram Z-Z.

Fig. 19-d The Sectional Diagram Q-Q.

る。之等の圖面に於て各線には夫々附號を記入して Fig. 18 の状態圖と對照して固態變化の内容を明瞭にした。從つて之等の切斷状態圖を茲に一々説明することは省略する。

γ が初晶出しない三元融體の Ni 含量は 2% 以下であつて實驗的に決定された 1% Ni の切斷状態圖は前に示した Fig. 14 の如くである。

VII. 實驗詳記

合金の熱分析に當つては所要配合組成の金屬をタンマ・炭素抵抗爐中に於て水素被覆の下に急速に熔解合金せしめ然る後之を豫め合金の融點附近迄加熱せられたるカンタル抵抗線爐に移して略 5 秒に 1° の冷却速度をもつて冷却し、發熱溫度を求めた。又第 V 章に於ける $\beta \rightarrow \kappa + \delta$, $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ 兩一變系曲線の Ni の添加に依る推移を調べる際の示差熱分析には、中性體として金屬銅を、示差熱電對としてアルメル・クロメル對を、又溫度測定用に Pt-Pt/Rh 對を使用して水素被覆の下に測定した。冷却速度は一分間に $3 \sim 4^\circ$ とした。其の曲線は前に掲げた Fig. 12 の如く、同圖中には發熱の溫度と反應の内容を附記して置いた。

顯微鏡試験に於ける各初晶の特徴を述べれば、先づ Cu に富む α 相は $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ 溶液或は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の NH_4OH 溶液によつて黃色乃至黃赤色を呈し、僅かに腐

蝕度を高めれば黑色三角形狀を成した腐蝕斑を生ずることが多い。Photo. No. 35 は $\alpha + \gamma$ の混合組織で基地は α 、又白色の粒狀を成す相は γ にして顯微鏡下に於て白味を帯びた青色を呈する。 κ 相は前述の如く顯微鏡に依つて α 相と區別することは困難であつて其の存在は X 線試験に依つて確めた。本相が融體と平衡せぬことは、融體に關する各一變系曲線が明瞭に決定されたことから明かである。次に三元 β 相に就て見るに Cu-Si 二元系に於ける β 相同様に高温から急冷しても低溫度に於ける變化は阻止出來ない。No. 36-a は 840° に於て又 No. 36-b は 830° に於て健淬して見た β 相の分解組織である。 δ 相は初晶としては可成に大きく發達する相であるが本相も急激なる健淬をしなければ分解してしまふ。半ば分解した δ 相の組織を示すと Photo. No. 37 の如くである。Cu-Si 二元合金系に於て一旦固態となつて後に生成される γ 相が三元融體から初晶出することに就ては、其の間に前述した如き複雑なる異相變化があつて、X 線分析によつてこの事實を再確認したのであるが最初に γ 相の初晶出することの想定を下したのは顯微鏡試験である。先づ充分焼鈍せられた合金を檢鏡すれば二元の γ 相は三元の γ 相となつて廣い組成範圍の均一固溶體となることが知られた。No. 38, No. 39 の寫眞は斯様な γ 均一組織である。三元 γ 均一相となつたものを固相面直下の溫度から氷水中に健淬してみるに γ 相は依然として γ 相であることに變りがない。即ち白味を帯びた淡青色の相が得られ焼鈍せるものと健淬せるものととの組織の變化は殆どない。健淬溫度を更に高めれば γ 相の他に融體を混じ組織的には黑色の斑點を有する γ 相となる丈である。斯様な組織は Photo. No. 40, 40-a, 41, 42 で明かである。顯微鏡的に斯く、 γ 相の三元融體との平衡は判然たるものがあるが之を再確認したのは X 線分析の結果である。之は後に述べることにして、續いて他の相及び諸相の混合状態の組織を示すこととする。三元 ϵ 相と、三元化合物 ω が共晶出されたものとの組織は No. 43 に示す如くである。この相は $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ 液によつて容易に腐蝕せられ紫、青、黄等腐蝕の條件に應じて種々に看色せられることは Cu-Si 二元系の ϵ 相と同様である。Si は板狀のスレート色を呈することは周知の事である。Photo. No. 26 は之が初晶として晶出され殘液は共晶 $\epsilon + \text{Si}$ となつて凝

固した組織で此二元共晶も亦 Cu-Si 二元系の共晶反応と類似して大部分が ε 相から成つてゐる。Photo. No. 23 は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 液にて數分間腐蝕せる初晶 α と β 相とから成る組織である。No. 24 は空中冷却した爲に β, δ 兩相共に低溫度に於ける分解反應を終つてゐるが兩相の存在はこの寫眞で明瞭に知られる。即ち δ 相は恰も基地の如くなつてその中は點々として分解が微細に進行してゐる。又 β 相は Cu-Si 二元系の場合の如くに彎曲した稍太い帯を成してゐてその分解度は δ の夫よりも大である。Photo. No. 25 は $\delta + \varepsilon$ の共存組織であつて δ 相は前述せる如く微細に分解してゐる。凝固直後は $\alpha + \beta + \gamma$ の三相共存であり更に低溫度になつて β を消失する合金の組織は Photo. No. 27 に見る如くであつて、この寫眞では α 初晶が樹枝狀に現はれてゐる。No. 28, 29 は、合金組成が γ 初晶面内に在つて γ が初晶出するもので $\alpha + \gamma$ の共存となつた組織を示す。No. 28 と同一組成の No. 29 では銅金型に鑄込んだ爲組織は著しく微細となつてゐる。X 線的に No. 27, 28, 29 の合金には殆ど κ 相の存在が認められない。No. 30 は大部分が ε 相であつて粒界に少量の γ 相の存在する組織である。No. 31 は $\beta + \gamma$ の混合組織であつて別に説明を要しない。次に No. 32 は 800° に於て健淬した $\varepsilon, \delta, \gamma$ 三相の共存する三元共晶組織である。前に掲げた數多の寫眞からも判る如く、この寫眞に於て白は γ 相、淡墨色は ε 、分解してゐて強く腐蝕されてゐる相は δ 相である。No. 33 では、 T_1' に於ける三元包晶反應 $L + \alpha + \gamma \rightarrow \beta$ に依つて凝固直後に α, β, γ の三相となつた組織で、云ふ迄もなく白色粒は γ 、地の分解せずして汚染されて見へる相は α 、又大きく分解せる相は β である。 T_2' の三元包晶反應 $L + \beta + \gamma \rightarrow \delta$ の完結に依つて $\beta + \delta + \gamma$ の三相共存となつた組織は Photo. No. 34 に示す如くである。この組織は 830° に於て健淬したもので白色粒 γ の地を成してゐる β と δ はその分解度及び分解の形から明かに區別せられる。 β は粗大に分解して黒く、 δ は微細であつて稍薄い。Photo. No. 44 は初晶として Si が晶出され次に二元共晶 $\varepsilon + \text{Si}$ を生じ最後に包共晶反應 $L + \varepsilon \rightarrow \text{Si} + \omega$ を爲して全體として $\text{Si} + \omega + \varepsilon$ より成つた組織である。

次に $a'T_1'T_2'E_1'b'$ (Fig. 5-d) の界域に γ 相が初晶出することの X 線的據點を示さう。X 線寫眞の撮影には

Fe を對陰極とし試料を廻轉してゼーマンボーリン寫眞を撮つた。其の X 線像を示すと No. 45~54 に示す如くである。之等の像に就ての相の判定、相當する顯微鏡組織等は夫々附記せる如くである。

之等の寫眞より明かなる如く健淬合金に於ても γ 相の干渉像が現はれ同相が初晶出することが知られる。

VIII 總 括

顯微鏡試験、熱分析及び X 線分析に依つて、Cu-Si 系に於て包析反應によつて生成される γ 相が Ni を添加されて Cu-Ni-Si 三元融體から初晶出するに至る過程を研究して、該相が再融反應なくして三元融體と平衡するに至る迄の過程を明かにした。

先づ Cu-Si 二元系平衡狀態圖を再調査して其の結果が Si 含量約 8% 迄の範圍では伊澤學士の得られた結果と略同一の結論に達し其他の範圍に就ては五百旗頭博士の提示された狀態圖と略一致するを認めた。同時に此系に現はれる諸相の組織的特徴を詳細に調べて Cu-Ni-Si 三元系の Cu-Si 側の檢鏡の基礎とした。

焼鈍合金の檢鏡に依り Cu-Si 二元系に存在する γ 相は Ni を固溶して廣範圍に亘る三元固溶體を生成することが知られた。又此三元固溶體をその合金の融點直下で健淬し之を檢鏡して該相が三元融體と平衡することを確認した。斯様に確められた檢鏡の結果は X 線分析に依つて誤りなきことを再確認した。次に熱分析によつて初晶面の凹凸を仔細に調べ各初晶の分野、不變系反應の性質、該反應の擴がりを明かにした。熱分析せる各試料は種々の熱處理を施して檢鏡した。之等の熱分析及檢鏡との結果 5% Ni 迄の組成範圍に於て融體の關與する異相平衡には不變系反應として再融反應の存在せざることを知つた。

依つて次には、Cu-Si 二元系の $\beta \rightarrow \kappa + \delta, \kappa + \delta \rightarrow \gamma$ の兩不變系反應が少量の Ni の添加に依り如何なる變化を示すかを示差熱分析によつて調べたるに $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ の二元共析線は緩かなる勾配をもつて僅かに上昇するが $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ の二元包析線は急勾配をもつて上昇し前記の二元共析線に迫り兩不變系曲線は $793 \sim 795^\circ$ に於て會合する。

以上の實驗結果を基礎とし之に理論的考察を加へて、 γ 相が三元融體より初晶出するに至る迄の異相平衡關係

を次の如く誘導した。即ち, Fig. 13 (定量的異相平衡関係) 又は Fig. 18 (定性的異相平衡関係) に於て,

(858°, 89.5% Cu, 2.5% Ni, 8.0% Si)

此反應で融體が消盡される組成の合金は其後温度の降下に伴ひ $\beta \rightarrow \alpha + \gamma \dots (1)$ の變化を爲す。一方 Cu-Si 系に存在する $\alpha + \beta \rightarrow \kappa$ の反應より出發する一變系曲線は B_2' 點に於て (1) の曲線と會合して此處に於て $\alpha + \beta \rightarrow \kappa + \gamma \dots (2)$ (2) の反應の完結後 β, κ, γ 三相の共存となつた合金は其後引續いて, $\beta \rightarrow \gamma + \kappa \dots (3)$ 他方融體の關與する別の平衡として $L + \beta + \gamma \rightarrow \delta \dots T_2' \text{ 點}$ (835°, 89.0% Cu, 2.0% Ni, 9.0% Si) 此反應が融體の消盡される如くに完結すれば引續いて $\beta + \gamma \rightarrow \delta \dots (4)$ 上記 (3) (4) の兩一變系曲線は會合して, $\beta + \gamma \rightarrow \kappa + \delta \dots B_3' \text{ 點}$ (795~793°, 1~1.3% Ni, 8.0% Si) B_3' 點の不變系反應で γ が消盡されれば $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ の二元共析反應

を爲して Cu-Si 系の $\beta \rightarrow \kappa + \delta$ に緩勾配を以て降下合一し, 又 β が消盡される場合は $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ の反應を爲して Cu-Si 系の $\kappa + \delta \rightarrow \gamma$ の變化に急勾配を以て降下合一する。

上述せる異相平衡関係は, 從來二元融體と平衡せぬ固相が三元融體と平衡する迄の異相平衡関係として $s_1 \rightarrow L_1 + s_2 + s_3$ 或は $s_1 + s_2 \rightarrow L_1 + s_3$ の如き再融不變系反應の場合のみが考へられてゐたに對し, 斯かる不變系反應を生ぜざる一新例である。

終りに臨み本研究の遂行に當つて終始懇篤なる御指導を忝うしたる岩瀬先生に對して謹んで拜謝すると同時に有益なる御助言と鞭撻とを賜つた武田先生に對して深厚なる謝意を表する。又 X 線寫眞の撮影及び其の判定の勞を御快諾下さつた西山博士に對しても厚く感謝の意を表する。

Microphotographs. and the Explanation.

- No. 1. $\text{Cu}_{95.5}\text{Si}_{4.5}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 100$ Quenched from 850° into Ice Water. $\alpha + \beta$ (decomposed).
 No. 2. $\text{Cu}_{97.0}\text{Si}_{3.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 100$ Annealed for 5 hours at 750°, 10 hours at 600°, 10 hours at 500° and 20 hours at 400°.
 No. 3. $\text{Cu}_{94.3}\text{Si}_{5.7}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 240$ Annealed for 24 hours at 600° and then Slowly Cooled to Room Temperature. $\kappa + \gamma$ (white).
 No. 4. $\text{Cu}_{98.4}\text{Si}_{1.6}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 850° into Ice Water, $\alpha + \beta$ (decomposed).
 No. 5. $\text{Cu}_{99.0}\text{Si}_{1.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 850° into Ice Water, α (small amount) + β (decomposed).
 No. 6. $\text{Cu}_{92.7}\text{Si}_{7.3}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 60$ Quenched from 850° into Ice Water. β (decomposed).

- No. 7. $\text{Cu}_{92.7}\text{Si}_{7.3}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 840° into Ice Water. β (decomposed).
- No. 8. $\text{Cu}_{92.4}\text{Si}_{7.6}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 340$ Quenched from 820° into Ice Water, β (decomposed). The Decomposed Structure of β becomes the Finer the More Silicon is Contained in the Alloy as seen in Photos. 5, 6 and 8.
- No. 9. $\text{Cu}_{92.0}\text{Si}_{8.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 340$ Quenched from 820° into Ice Water, β (decomposed).
- No. 10. $\text{Cu}_{91.7}\text{Si}_{8.3}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 820° into Ice Water, $\delta + \beta$ (decomposed).
- No. 11. $\text{Cu}_{91.4}\text{Si}_{8.6}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 810° into Ice Water, $\delta + \beta$ (decomposed).
- No. 12. $\text{Cu}_{91.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 790° into Ice Water. The Homogeneous δ Structure.
- No. 13. $\text{Cu}_{92.4}\text{Si}_{7.6}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 150$ Slowly Cooled from Melt to 750° and Quenched from that Temperature after Maintained at it for 10 min., Eutectoid Structure $\kappa + \delta$.
- No. 14. $\text{Cu}_{91.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 150$ Slowly Cooled in Furnace. Eutectoid Structure $\gamma + \delta$.
- No. 15. $\text{Cu}_{89.3}\text{Si}_{10.7}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 90$ Slowly Cooled in Furnace. Unstable, Three Phase Coexisting Structure, $\varepsilon + X + \delta$ (decomposed).
- No. 16. $\text{Cu}_{89.3}\text{Si}_{10.7}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Annealed for 11hrs at 780° , Homogeneous X Structure.
- No. 17. $\text{Cu}_{88.7}\text{Si}_{11.3}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 90$ Quenched from 790° into Ice Water. $X + \varepsilon$.
- No. 18. $\text{Cu}_{87.5}\text{Si}_{12.5}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 60$ Quenched from 790° into Ice Water. ε (transformed).

- No. 19. $\text{Cu}_{92.0}\text{Si}_{8.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 60$ Annealed for 2 hrs. at 700° and then Furnace Cooled. γ
- No. 20. $\text{Cu}_{91.7}\text{Si}_{8.3}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 60$ Annealed for 2 hrs. at 700° and then Furnace Cooled. γ
- No. 21. $\text{Cu}_{93.2}\text{Si}_{6.8}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 75$ Furnace Cooled from Melt to 750° and Quenched at that Temperature after Maintained for 30 min. $\kappa + \delta$.
- No. 22. $\text{Cu}_{87.5}\text{Si}_{12.5}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 100$ Heated for 8 hrs. each at 600° and 500° , and then Slowly Cooled to Room Temperature.
- No. 23. $\text{Cu}_{92.0}\text{Ni}_{1.0}\text{Si}_{7.0}$ Etched with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NH}_4\text{OH}$ Solution, $\times 90$ Quenched from 830° into Ice Water. $\alpha + \beta$ (decomposed).
- No. 24. $\text{Cu}_{90.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Si}_{8.5}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 100$. Air Cooled. β (decomposed, black part) + δ (decomposed, white part).
- No. 25. $\text{Cu}_{89.0}\text{Ni}_{1.0}\text{Si}_{10.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 400$. Air Cooled. $\delta + \varepsilon$ (both decomposed).
- No. 26. $\text{Cu}_{80.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{18.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 80$. Air Cooled. $\text{Si} + \varepsilon$ (decomposed).
- No. 27. $\text{Cu}_{88.0}\text{Ni}_{5.0}\text{Si}_{7.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 200$. Air Cooled. $\alpha + \gamma$ (white).
- No. 28. $\text{Cu}_{84.0}\text{Ni}_{7.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 300$. Air Cooled. $\gamma + \alpha$
- No. 29. $\text{Cu}_{84.0}\text{Ni}_{7.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 100$. As cast into a Copper Mould. $\alpha + \gamma$
- No. 30. $\text{Cu}_{84.7}\text{Ni}_{3.0}\text{Si}_{12.3}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 100$. Air Cooled. $\gamma + \varepsilon$ (decomposed).

No. 31. $\text{Cu}_{90.0}\text{Ni}_{2.0}\text{Si}_{8.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$. Quenched from 840° into Ice Water. $\gamma + \beta$ (decomposed).

No. 32. $\text{Cu}_{87.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}_{10.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 300$. Quenched from 800° into Ice Water. Ternary Eutectic Structure of δ , γ and ϵ .

No. 33. $\text{Cu}_{90.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}_{7.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 160$ Quenched from 840° into Ice Water. $\alpha + \gamma + \beta$ (decomposed).

No. 34. $\text{Cu}_{89.5}\text{Ni}_{2.0}\text{Si}_{8.5}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 270$ Quenched from 830° into Ice Water. β (decomposed), δ (decomposed) and γ (white).

No. 35. $\text{Cu}_{87.0}\text{Ni}_{6.0}\text{Si}_{7.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 160$ Annealed for 4 hrs. at 700° and for 8 hrs at 600° and then Slowly Cooled. $\alpha + \gamma$ (globular).

No. 36-a. $\text{Cu}_{92.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_{7.2}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 150$ Quenched from 840° into Ice Water. β (decomposed).

No. 36-b. $\text{Cu}_{91.0}\text{Ni}_{1.0}\text{Si}_{8.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 80$ Quenched from 830° into Ice Water. β (decomposed).

No. 37. $\text{Cu}_{90.0}\text{Ni}_{1.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 160$ As cast into the Copper Mould. δ (decomposed).

No. 38. $\text{Cu}_{90.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Si}_{8.5}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 50$ Annealed for 3 hrs. at 700° and then for 4 hrs. at 600° Homogeneous γ Structure.

No. 39. $\text{Cu}_{88.0}\text{Ni}_{3.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 50$ Annealed for 3 hrs. at 700° and then for 4 hrs. at 600° Homogeneous γ Structure.

No. 40. $\text{Cu}_{88.0}\text{Ni}_{3.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 750° into Ice Water. Homogeneous γ Structure.

No. 40-a. $\text{Cu}_{85.0}\text{Ni}_{6.0}\text{Si}_{9.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 120$ Quenched from 810° into Ice Water. Homogeneous γ Structure.

- No. 41. $\text{Cu}_{75.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Si}_{10.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 200$ Quenched from 920° into Ice Water. $\gamma + \text{Melt}$.
 No. 42. $\text{Cu}_{70.0}\text{Ni}_{20.0}\text{Si}_{10.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 110$ Quenched from 930° into Ice Water. $\gamma + \text{Melt}$.
 No. 43. $\text{Cu}_{83.5}\text{Ni}_{3.5}\text{Si}_{13.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 110$ Quenched immediately after Solidification. $\varepsilon + w$.
 No. 44. $\text{Cu}_{75.0}\text{Ni}_{5.0}\text{Si}_{20.0}$ Etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution, $\times 160$ As cast into the Copper Mould. $\text{Si} + \varepsilon + w$ (the most black part).

The Explanation of Photos No. 45~54 are Given in Next Page.

The Explanation of the X-Ray Photographs.*

- No. 45. $\text{Cu}_{91.7}\text{Si}_{8.3}$ Annealed for 2 hrs. at 700° , γ , (20).
 No. 46. $\text{Cu}_{90.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Si}_{8.5}$ Annealed for 3 hrs. at 700° and 4 hrs. at 600° , γ , (38).
 No. 47. $\text{Cu}_{88.0}\text{Ni}_{3.0}\text{Si}_{9.0}$ Annealed for 3 hrs. at 700° and for 4 hrs. at 600° , γ , (39).
 No. 48. $\text{Cu}_{88.0}\text{Ni}_{3.0}\text{Si}_{9.0}$ Quenched from 750° into Ice Water, γ , (40).
 No. 49. $\text{Cu}_{84.5}\text{Ni}_{6.0}\text{Si}_{9.5}$ Annealed for 3 hrs. at 700° and for 4 hrs. at 600° , γ .
 No. 50. $\text{Cu}_{80.0}\text{Ni}_{10.0}\text{Si}_{10.0}$ Annealed for 4 hrs. at 700° , γ .
 No. 51. $\text{Cu}_{75.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Si}_{10.0}$ Quenched from 850° into Ice Water, γ .
 No. 52. $\text{Cu}_{73.0}\text{Ni}_{16.0}\text{Si}_{11.0}$ Annealed for 8 hrs. at 700° , γ .
 No. 53. $\text{Cu}_{70.0}\text{Ni}_{20.0}\text{Si}_{10.0}$ Quenched from 930° into Ice Water, γ , (42).
 No. 54. $\text{Cu}_{91.0}\text{Si}_{9.0}$ Quenched from 790° into Ice Water, δ , (12).

* The Figure in () shows the Number of the Microphotograph Corresponding to Each X Ray Photograph.

超デュラルミンの研究 (第2報)

亜鉛の影響に就て

西村 秀雄*

Hideo Nishimura: An Investigation of Super-duralumin (II) (Influence of Zn). The alloys containing Cu and Mg in the proportion 4 : 1 to 2 : 2 and Zn were prepared and the effects of Zn upon the ageing properties of these alloys in chill-cast or rolled conditions were examined.

The alloys containing Cu and Mg in the proportion 4 : 1 or 4 : 1.5 were found to age-harden well at the room temperature, even if Zn is added, but the alloys containing Cu and Mg in the proportion 2 : 1.5 or 2 : 2 were observed not to age-harden so much as the former, and they showed somewhat a tendency of incubation. These alloys, however, were markedly hardened by tempering at 150° .

To ascertain these differences of ageing phenomena between these alloys, differential dilation curves were obtained on the quenched alloys. The irregular change of the dilatation observed in these alloys was explained from the equilibrium diagram of Al-Cu-Mg-Zn, and the expansion and contraction below 100° was considered to be due to the separation of S-compound of Al-Cu-Mg system found by the author, and the contraction continued to about 250° and the subsequent marked expansion were probably due to the separation of MgZn_2 .

(Received December 1, 1937)

序 言

亜鉛はデュラルミンの如き合金に加へられて使用せられて居らない。之は其の性質に好影響を與へないものと考へられた爲である。又亜鉛を多く含みマグネシウムを同時に含む合金は時期割の現象が生じて、信頼性に乏しい材料であることから、之も使用せられずして居つたものである。然るに最近我が國に於て亜鉛及マグネシウ

ムを含む合金が、優秀なる機械的性質を示すものなることが提唱せられて世人の注目を惹くに到つた。著者は既にかゝる合金の信頼性に缺くことを實驗的に知つて、既に發表をなして居る。一方に於て Al-Mg-Zn 系状態圖の研究は我が國及海外に於ても最近發表せられて、Mg 及 Zn の Al に於ける固溶度の大きいことは明かにせられて居るが、Al 固溶體と平衡すべき相に就ては研究者によつて一致して居らない。

* 京都帝國大學工學部採礦冶金學教室。

(1) 西原, 水曜會誌, 5 (1929), 783.