Photo. No. 31. 73.90 % Cu. Annealed (Nos. 4 and 18) and heated for 7 hrs. at 455° and quenched in water. Etch: Grard reagent No. 2(dil.). $\times 400$.

Photo. No. 32. 75.66% Cu. Annealed (Nos. 4 and 12). Etch: Grard reagent No. 1. $\times 400$.

$\alpha + (\alpha + \delta)$

Photo. No. 33. 77.94 % Cu. Annealed (Nos. 7, 23 and 26). Etch: Grard reagent No. 1. $\times 400$.

$\alpha + (\alpha + \delta)$

Ni-Si 合金の X 線的研究

大澤 典美* 岡本 正三*

A. Ôsawa and M. Okamoto: An X-Ray Analysis of the Alloys of the Nickel-Silicon System.

An X-ray analysis has been carried out for the alloys of Ni-Si throughout the whole system. The results obtained are summarised in Table II and some powder photograms of the phases existing in this system are shown in Photos. 1~10.

(Received March 25, 1938)

1. 緒 論

著者の一人は先に⁽¹⁾ Ni-Si系合金の平衡状態を研究し Fig. 1 に示す如き結果を得た。此の研究の結果に依れば此の合金系に存在する金属間化合物は $\text{Ni}_3\text{Si}(\beta)$, $\text{Ni}_5\text{Si}_2(\gamma)$, $\text{Ni}_2\text{Si}(\delta \text{ 又は } \theta)$, $\text{Ni}_3\text{Si}_2(\epsilon)$, $\text{NiSi}(\eta)$, $\text{NiSi}_2(\zeta)$ の 6 種で此内 $\beta(\text{Ni}_3\text{Si})$ は 1120° と 1040° とに變態を有し(これに關する X 線的研究は別に報告する)又 θ 相は純粹なる場合冷却に際して 1214° で δ 相へ變態する。更に又 ζ 相には 981° に變態がある。

此の合金の X 線的研究としては B. Blumenthal-M. Hansen⁽²⁾ 兩氏の研究と B. Borén⁽³⁾ のものとがある。

Blumenthal-Hansen の兩氏は長時間焼鈍した試料を用ひて α 相に於ける Si の溶解度を $1100\sim 800^\circ$ の温度範圍に亘つて決定し、 1100° に於て 7.5% の Si が固溶せられ、 800° に於て 16 日間焼鈍したものは其の固溶限は約 6.1% Si であるとした。B. Borén の X 線的研究に依ると本系に存在する多くの相の内 NiSi が FeSi と同様立方結晶で、 $a=4.437\text{Å}$ で Space Group が T_4 、單位格子中に 4 NiSi を含むとすで他の相の結晶構造は決定して居ない。

著者等は各相の均一なる組織を有する試料に就て X 線分析、比重の測定を爲し夫等の結晶構造を決定せんと試みたが各相は何れも非常に多くの干渉線を有し従つて單結晶に依る實驗以外に確實なる結晶型を求める方法はないが之も不成功だつたので多結晶試験に就て最も可能性を有する結晶型を推定した。

使用した X 線の波長は Fe, Cr, Co の對陰極より出る X 線でカメラは普通の Debye-Scherrer 型(直徑 55 mm)の外 Seemann-Bohlin camera (直徑 7, 10, 17 cm) 及び

* 東北帝國大學金屬材料研究所。

(1) 岡本, (鐵と鋼, 22(1936), 869. 参照) 近く發表の豫定。

(2) B. Blumenthal, M. Hansen, 未公表の研究, (1932), M. Hansen 著, Der Aufbau der Zweistofflegierungen より採る。

(3) B. Borén, Ark. Kem. Mineral Geol., 11 a, Nr. 10(1933), 1.

Fig. 1. Nickel-Silicon Diagram.

Seemann 型の Back-reflection camera (直径 10 cm) を使用した。

2. 実験の結果

(a) α 相

直径 10 cm の Back-reflection 型 Camera により Fe 対陰極より出る X 線を用いて α 相の格子常数を求めた。此の場合の試料の熱処理は 1100°-2 hr, 900°-5 hr, 800°-20 hr, 700°-20 hr の加熱後爐中に於て徐冷したものである。film 上で測定した線は (222) と (311) の K_{α_1} と K_{α_2} の都合 4 本で此の平均を取つた。Table 1 は其の結果を示し Fig. 2 は之を圖示したものであつて大體重量率で 5% (10 At.%) Si が常溫に於ける α 相の均一範圍にある。尙 Dahl-Schwartz⁽⁴⁾ 兩氏によれば過飽和 α 固溶體から異相の析出する速度は極めて緩慢であつて、500° に於ける Si の溶解度は 4.6 Wt. % Si 以下であるとされてゐる。

Table 1. Lattice Constant of α-Phase.

At. % Si	0	2.07	4.09	6.07	8.00	9.90	11.76	13.58	17.12
Lattice Const. Å	3.516 ₉	3.516 ₂	3.513 ₆	3.511 ₁	3.510 ₆	3.510 ₀	3.509 ₃	3.509 ₆	3.509 ₁
Phase	α	α	α	α	α	α	α+β ₁	α+β ₁	α+β ₁

(4) O. Dahl, N. Schwartz, Metallwirtsch., 11(1932), 277.

Fig. 2. Lattice Constant of α-Phase.

(b) β₁ 相 (Photo. No. 1)

β 相には二度の變態があり $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ は 1040°, $\beta_2 \rightleftharpoons \beta_3$ は 1120° に於て起る。茲には常溫の β₁ に就てのみ研究した。試料は 13.0% Si を含有する合金を 1050°-30 hr, 900°-30 hr, 700°-20 hr の焼鈍處理

後爐中で徐冷したもので、この熱處理に依つて均一なる

Table 2. β₁-Phase (13.0 Wt. % Si)

Intensity	Indices (hkl)	1/d ² _{hkl} Å ²	
		obs.	calc.
vvw	(100) β	0.0823	
vw	(100)	0.0817	0.0818
vw	— ?	0.0938	
w	(110)	0.1627	0.1632
m	(111) β	0.2443	
vs	(111)	0.2444	0.2458
wm	(200) β	0.3262	
ms	(200)	0.3262	0.3271
vw	(210)	0.4085	0.4089
mw	(211)	0.4894	0.4907
mw	(220) β	0.6542	
vw	(221) β	0.7368	
s	(220)	0.6549	0.6542
ms	{ (311) β	0.8984	
	{ (221)	0.7375	0.7360
w	(222) β	0.9820	
w	(310)	0.8169	0.8178
s	(222)	0.9820	0.9813

β₁ 相が得られる。波長は Fe と Cr とで實驗した結果 Table 2 に示す如き結果となつた。各線を満足する自乗式は

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 0.081,77_5 (h^2 + k^2 + l^2)$$

格子常数は $a = 3.496_9 \text{ Å}$

測定した比重は $\rho = 7.905, 13.0\%$ Si の平均原子量は 51.40 である故単位格子中に含まれる原子数は

$$N = \frac{3 \cdot 497 \times 7.905}{51.40 \times 1.65} = 3.967 \approx 4 \text{ 原子}$$

即ち、単位格子中に 4 原子含有された面心立方格子である。(100) (110) (210) (211) (221) (310) 等の線は Ni と Si とが規則正しく配列した爲に生じた Überstruktur の線と見れば良い。単位格子中に 4 原子の Ni と Si との原子が含有される故 Si : Ni = 1 : 3 即ち一原子の Si と三原子の Ni が含まれ面心立方格子の配列を爲す故夫々の原子の坐標は

$$\text{Si } (000); 3\text{Ni } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

となり恰も Cu_3Au の配列と同一になる。Si と Ni の原子番號は 14 と 28 で Si : Ni = 1 : 2, Cu と Au の原子番號は 29 と 79 で Cu : Au = 29 : 79 = 1 : 2.7 となる。 Cu_3Au の各線の強さと Ni_3Si との場合を比較して見ると Table 3 に示す如くなり原子番號の比も反射面の強さも大體同様故 Cu_3Au と Ni_3Si とは同様の原子配列を爲すものと見られ Space group は O_h^1 で 1 Si の對稱は O_h , 3 Ni の

Table 3. Intensity of Lines from Face-Centred Lattice of β_1 -Phase.

Indices	(100)	(110)	(111)	(002)	(210)	(211)	(220)	(221) (003)	(310)	(311)	(222)
Ni_3Si	vw	w	vs	ms	vw	mw	s	vs	w	vs	s
Cu_3Au	vw	w	vs	s	m	mw	vs	ms	w	vs	vs

對稱は D_{4h} である。

(c) γ 相 (Ni_5Si_2) (Photo. No. 2)

此の相は液相より直接固化する安定なる化合物である。計算の結果は Table 4 に表示せる如く Orthohexagonal の干渉線を示す。此の干渉線の関係は大體次の様な Hexagonal の自乗式で満足される。即ち、

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 0.022,6_5 (h^2 + hk + k^2) + 0.010,51_6 l^2$$

上式の恒數より格子常數を求めると

$$a = 7.673_3 \text{ \AA}, c = 9.751_6 \text{ \AA}, c/a = 1.270_8$$

然るに No. 10, 11 の m. s., 37 の s 線が説明されない。それで之を Orthohexagonal に改めると自乗式は

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 0.005,66_3 h^2 + 0.169,9_6 k^2 + 0.010,51_6 l^2$$

$$\text{従つて } a = 13.28_9 \text{ \AA}, b = 7.672_1 \text{ \AA}, c = 9.751_6 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 1.732 : 1 : 1.271$$

単位格子中の原子の數は

$$N = \frac{13.29 \times 7.67 \times 9.75 \times 7.452}{50.15 \times 1.65} = 89.74 \approx 90$$

即ち、単位格子中に 90 原子を含有する故大體 13 分子の Ni_5Si_2 を含むと云ふてよろしからう。

(d) δ 相 (Ni_2Si) (Photo. No. 3)

Ni_2Si の 1214° に於ける同素變態に依つて生ずる δ 相も亦 γ 相に劣らず非常に複雑で、Table 5 に示す如く各干渉線は次の如き斜方體の式で満足される。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 0.018,3 h^2 + 0.010,2 k^2 + 0.020,2 l^2$$

之より格子常數を求めると

$$a = 7.39_2 \text{ \AA}, b = 9.90_2 \text{ \AA}, c = 7.03_6 \text{ \AA}$$

此の試料 (18.79% Si) の比重は 7.267 である故単位格子中の原子數は

$$N = \frac{7.39 \times 9.90 \times 7.04 \times 7.267}{48.72 \times 1.65} = 46.56 \approx 48 \text{ 原子}$$

故に 16 分子の Ni_2Si が包含される事になる。

(e) θ 相 (Photo. No. 5)

Ni_2Si の θ

相は Si を固溶して廣範圍の固溶體を作り、Si 含量の

増加と共に θ 相より δ 相への變態溫度を降下する。 θ 相は 806° 以上で安定な相で此の溫度以上より焼入した 23% Si 附近の合金は顯微鏡下に均一組織として見られる。Photo. No. 10 は 1100° より焼入した 23.0% Si の合金を共析溫度の上下 $850^\circ, 675^\circ$ 及び常溫に於て撮影せるものである。此の撮影に使用したカメラは眞空に出来てゐて film 枠を移動せしむる事により 4 枚撮影する事が出来る。寫眞でも判る如く 850° と焼入の儘は同一性質の干渉線を示して居る。

故に 23.0% Si 合金を 1100° より焼入した後粉碎して X 線分析すると Photo. No. 5 の如き干渉線を示し此の計算は Table 6 (a) の如くなる。干渉線中には ε 相に相當する弱線が多數存在する故 Table には之等の線を除いてある。此處に現はれた ε 相の線は θ 相が粉碎に際して一部共析變化して生じたものと考へられる。

Table 4. γ -Phase(16.0 Wt. % Si).

No. of Lines	Hexagonal Form				Orthohexagonal Form		
	Intens- ity	Indices (<i>hkl</i>)	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} ÅÅ		Indices	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} calc.	The other Indices
			obs.	calc.			
1	w	(200)	0.0906	0.0906	(220)	0.0907	(400)
2	vw	(003)	0958	0946	(302)	0931	
3	vw	(103)	1169	1173	(411)	1181	(203)
4	vw	(202)	1328	1327	(222)	1328	(402)
5	m	—	1493	—	(412)	1497	(501)
6	vw	{ (113) (210)	1601	{ 1626 1586	{ (420) (130)	1586 1586	(023), (031), (510), (420), (313)
7	vw	—	1752	—	(230)	1756	(104)
8	vw	—	1960	—	(032)	1950	
9	vw	(212)	2000	2007	(422)	2007	(330), (512), (132)
10	ms	—	2186	—	(304)	2193	(610)
11	ms	—	2299	—	(611)	2313	
12	w	(114)	2376	2363	(024)	2363	(503)
13	vvs	(204)	2588	2589	(224)	2590	(404)
14	vvs	(220)	2715	2718	(105)	2686	(620)
15	vw	(221)	2812	2823	(015)	2799	(621), (041), (015)
16	vw	(303)	3000	2985	(603)	2985	
17	mw	—	3196	—	(702)	3196	(034), (042), (622)
18	mw	{ (312) (115)	3332	{ 3366 3309	{ (712) (315)	{ 3366 3309	(025)
19	vw	(223)	3665	3664	(623)	3664	(800), (440)
20	w	(401)	3731	3729	(801)	3729	(604), (703)
21	mw	(106)	4009	4013	(206)	4013	
22	vw	—	4179	—	(343)	4179	(035)
23	w	—	4300	—	(820)	4304	(730), (150), (306)
24	w	—	4358	—	(051)	4352	
25	vw	(411)	4857	4862	(911)	4862	
26	w	—	5148	—	(830)	5153	(450)
27	s	(404)	5310	5307	(804)	5307	(804), (017), (045), (036)
28	vw	—	5470	—	(740)	5493	
29	mw	(413)	5696	5703	(913)	5703	
30	m	(306)	5826	5825	(606)	5825	(317), (1010), (027)
31	vw	—	5925	—	(054)	5931	(10,1,1)
32	w	(207)	6054	6059	(407)	6059	
33	mw	(620)	6341	6342	(10,2,0)	6343	(840)
34	vw	(421)	6445	6447	(10,2,1)	6447	(914)
35	w	(503)	6608	6609	(10,0,3)	6609	
36	mw	(217)	6730	6739	(517)	6739	(008)
37	s	—	6836	—	(027)	6833	(454), (834)
38	m	(510)	7027	7022	(11,1,0)	7022	(750)
39	m	—	7240	—	(308)	7240	(905), (308)
40	w	(512)	7440	7443	(11,1,2)	7443	(806), (318), (028), (806)
41	w	—	7572	—	(363)	7572	
42	w	(208)	7640	7636	(408)	7636	
43	mw	(334)	7808	7799	(934)	7799	(455)
44	vs	(424)	8034	8025	(10,2,4)	8025	(056)
45	vs	(600)	8150	8154	(12,0,0)	8154	(508)
46	vw	(505)	8293	8292	(10,0,5)	8292	(518)
47	w	—	8458	—	(10,1,5)	8462	
48	s	(009)	8518	8518	(009)	8518	(11,3,1)
49	mw	(602)	8585	8575	(12,0,2)	8575	(109), (727)
50	w	(514)	8708	8705	(11,1,4)	8705	
51	w	(407)	8770	8777	(807)	8777	(308), (608)
52	vw	—	8904	—	(760)	8891	
53	w	—	9020	—	(309)	9028	
54	w	(603)	9109	9100	(12,0,3)	9100	
55	w	(119)	9205	9198	(319)	9198	(029), (428), (10,0,6), (048), (409)
56	vs	(209)	9439	9424	(409)	9424	

Table 5. δ -Phase (19.3 Wt. % Si).

Intensity	Indices (<i>hkl</i>)	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} Å	
		obs.	calc.
s	(012)	0.0913	0.0910
mw	(201)	0940	0934
m	(022)	1220	1216
s	(221)	1342	1342
w	(122)	1395	1399
vw	(230)	1667	1650
vs	(013)	1924	1921
vw	(113)	2113	2103
m	(023)	2233	2226
ms	(240)	2362	2364
m	{(042) (302)}	2432	{2440 2455}
vs	(203)	2548	2550
vw	(040)	2626	2632
m	{(150) (033)}	2727	{2730 2736}
vs	(400)	2930	2928
vw	(401)	3132	3131
vw	{(052) (420)}	3354	{3358 3356}
ms	{(043) (303)}	3450	{3450 3465}
w	(060)	3663	3672
w	{(160) (430)}	3838	{3855 3846}
vw	{(034) (422)}	4135	{4150 4144}
w	(350)	4209	4197
w	{(053) (224)}	4376	{4368 4372}
w	{(044) (304)}	4863	{4864 4879}
ms	{(015) (135)}	5142	{5152 5151}
vs	{(115) (360)}	5313	{5315 5319}
ms	(025)	5460	5458
w	{(054) (334)}	5784	{5780 5797}
ms	(532)	6312	6301
vw	(460)	6604	6600
m	{(045) (305)}	6690	{6682 6697}
m	{(611) (064)}	6880	{6892 6904}
vw	{(550) (363)}	7131	{7125 7137}
vw	(016)	7362	7374
s	{(055) (335)}	7605	{7600 7615}
ms	(026)	7678	7680
ms	(534)	7720	7725
m	{(206) (290)}	8009	{8004 7994}
mw	(380)	8168	8175
vs	(083)	8347	8346
vs	{(603) (226)}	8407	{8406 8412}
w	{(065) (534)}	8727	{8722 8725}
mw	(480)	9449	9456
ms	(084)	9553	9560

Ni-Si 二元合金系の θ 相は多量の Cu を固溶し得て廣範
圍の均一領域が生ずる⁽⁵⁾. 59.5 % Ni, 20.5 % Si, 20 % Cu

Table 6 (a). θ -Phase
(23.0 Wt. % Si, 77.0 Wt. % Ni).

Intensity	Indices (<i>hkl</i>)	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} Å	
		obs.	calc.
mw	(100)	0.0920	0.0925
mw	(101)	1333	1341
vw	(002)	1657	1665
mw	(102) β	2587	—
m	(110) β	2773	—
vvs	(102)	2583	2590
s	(110)	2775	2774
w	(202) β	5370	—
ms	(202)	5365	5364
w	(211)	6871	6890
mw	(212) β	8140	—
w	(104)	7617	7587
s	(212)	8139	8139
s	(300)	8320	8323
w	(301)	8740	8739
w	(220) β	1.1090	1.1098
s	(114)	9436	9436

Table 6 (b). θ -Phase
(59.5 % Ni, 20.5 % Si, 20.0 % Cu).

Intensity	Indices (<i>hkl</i>)	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} Å	
		obs.	calc.
mw	(100)	0.0883	0.0897
mw	(101)	1284	1305
ms	(102) β	2523	—
m	(110) β	2668	—
vvs	(102)	2520	2528
vs	(110)	2685	2692
vw	(200)	3590	3589
vw	(201)	4000	3997
w	(202) β	5227	—
s	(202)	5220	5220
vw	(004) β	6545	—
ms	{(004) (212) β }	6531	6524
vw	{(211) (300) β }	7957	—
vw	{(211) (300) β }	6671	6688
mw	(114) β	8126	—
vs	(212)	9249	—
s	(300)	7913	7911
vw	(220) β	8075	8075
vs	(114)	1.0770	1.0766
vw	(204)	9212	9216
vw	(204)	1.0100	1.0113

の如き三元合金の θ 相では共析温度は低下し焼入効果も
充分であり且脆弱にして粉末とし易いから之には ε 相の
線は見られず非常に簡単な干渉線を示して居る。之を計
算したものは Table 6 (b) である。

θ 相は六方格子で干渉線を満足する自乗式は 23.0 % Si
の Ni-Si 合金では

(5) Cu-Ni-Si の状態図は近く著者の一人が報告の豫定。

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.092,48_0(h^2 + hk + k^2) + 0.041,63_7 l^2$$

$$a = 3.797_0 \text{ \AA} \quad c = 3.892_3 \text{ \AA}, \quad \frac{c}{a} = 1.290_7$$

次に測定した此の合金の比重は割目があるので大體の値を出すと 6.85 であつた故單位格子中の原子数は

$$N = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{3.797^2}{3.893} \times 3.893 \times 6.85}{46.95 \times 1.65} = 5.4 \approx 6 \text{ 原子}$$

恐らく焼割の爲比重が小さく出たものと考へられる故單位格子中に 6 原子を含む即ち $2\text{Ni}_2\text{Si}$ を含むと云ふのが本當であらう。6 原子とすると比重は 7.596 となる。

Table 6 (b) の三元合金の θ 相の自乗式は

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.089,7_2(h^2 + hk + k^2) + 0.040,77_2 l^2$$

$$a = 3.855_1 \text{ \AA}, \quad c = 4.952_5 \text{ \AA}, \quad \frac{c}{a} = 1.284_3$$

兩者の格子常數を比較すると $\frac{c}{a}$ は餘り變化しないが a 軸と c 軸とは 20% Cu の溶解により非常に大きくなつて居る。

(f) ϵ 相 (Ni_3Si_2) (Photo. No. 6)

此の相は固態に於て θ, η 兩相の包析反應 (845°) に依つて生ずる。800° にて 10 時間焼鈍處理を施せるものゝ干涉線は Photo. No. 6 の如く依然非常に複雑してゐる。

Table 7 は其の計算の結果を示すもので大體六方晶型の自乗式

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.022,918(h^2 + hk + k^2) + 0.010,909 l^2$$

$$a = 7.627_1 \text{ \AA}, \quad c = 9.574_0 \text{ \AA}, \quad \frac{c}{a} = 1.255_3$$

により満足されるが尙説明し得ぬ干涉線があるので之を Orthohexagonal に改めた。即ち自乗式は

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.022,918 h^2 + 0.017,188,5 k^2 + 0.010,909 l^2$$

により全部説明される。依つて之より格子常數を求めると

$$a = 6.605_4 \text{ \AA}, \quad b = 7.627_2 \text{ \AA}, \quad c = 9.574_0 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 0.866_4 : 1 : 1.255_3$$

此の試料の測定比重は 6.32 であつた故單位格子中の原子数を求めると

$$N = \frac{6.605 \times 7.627 \times 9.574 \times 6.32}{40.85 \times 1.65} = 45.23 \approx 45 \text{ 原子}$$

即ち單位格子中に 9 (Ni_3Si_2) が含有されて居る。

Table 7. ϵ -Phase (24.3 Wt. % Si).

Orthorhombic				Hexagonal
Intensity	Indices (hkl)	1/d ² _{hkl} ÅÅ		Indices
		obs.	calc.	
w	{(021) (200) β	{ 0.0809 985	{ 0.0797 —	{(111) (200) β
vw	{(120) (200)	{ 891 —	{ 917 917	{(200) (003)
m	(003)	984	982	(003)
w	{(201) (121)	{ 1035 —	{ 1026 1026	{(201) —
vw	(013)	1152	1154	—
mw	{(202) (122)	{ 1361 —	{ 1353 1353	{(202) (210)
w	(220)	1599	1605	(210)
vw	{(004) (132) β	{ 1731 2208	{ 1745 —	{(004) (301) β
vw	{(014) (203)	{ 1914 —	{ 1917 1899	{(203) (104)
mw	{(104) (024) β	{ 1981 2413	{ 1974 —	{(114) β (300)
mw	{(222) (302) β	{ 2037 2481	{ 2041 —	{(300) (302) β
w	(231) β	2577	—	(213) β
mw	(132)	2199	2212	(301)
w	(311)	2335	2344	—
vs	(024)	2432	2433	(114)
vvs	(302)	2498	2499	(302)
vs	{(223) (231)	{ 2580 —	{ 2587 2573	{(213) (204)
w	(204)	2661	2662	(204)
s	{(320) (040) (133)	{ 2751 — —	{ 2751 2750 2758	{(220) — (310)
mw	(015)	2892	2899	—
mw	{(105) (140)	{ 2967 —	{ 2956 2979	{(310) —
s	(034)	3297	3292	—
vw	(224)	3345	3350	(214)
w	(330)	3584	3610	—
vw	(400)	3664	3667	(400)
vw	(304)	3800	3808	(401)
mw	(332)	4053	4046	—
vvw	(402)	4135	4103	(402)
vvw	(225)	4306	4332	(215)
vvw	(403)	4634	4649	(403)
vvw	(052)	4728	4733	(314)
w	(424) β	6090	—	(324) β
vw	(405) β	6488	—	(421) β
mw	(017)	5512	5517	(216)
vw	(432)	5649	5640	—
w	(343)	5787	5795	(413)
w	(510)	5928	5902	—
m	(424)	6104	6100	(324)
vvw	(433)	6217	6196	—
vvw	(335)	6325	6337	—
s	{(405) (161)	{ 6519 —	{ 6494 6526	{(421) (332)
vw	(062)	6613	6624	(503)
m	(503)	6712	6712	(422)
vvw	(442)	6835	6853	—
vw	{(018) (063)	{ 7155 —	{ 7154 7170	{(333) (307)
ms	{(307) (109) β	{ 7435 9058	{ 7408 —	{(307) (109) β
m	(406)	7601	7594	(406)
m	(028)	7769	7750	—

Table 7. ϵ -Phase (24.3 Wt. % Si) (continued).

Orthorhombic				Hexagonal
Intensity	Indices (<i>hkl</i>)	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} ÅÅ		Indices
		obs.	calc.	
vw	(029) β	9460	—	(119) β
s	(208)	7886	7899	(208)
mw	{(047) {(444)	8134	{ 8095 { 8162	{(424)
m	(601)	8353	8359	(601)
w	(610)	8417	8422	(505)
w	{(602) {(170)	8660	{ 8625 { 8651	(602)
mw	{(027) {(009) {(264)	8858	{ 8858 { 8836 { 8850	{(009) {(514)
vs	{(109) {(308)	9054	{ 9065 { 9045	{(109) {(308)
vs	(029)	9489	9524	(119)

(g) η 相 (NiSi) (Photo. No. 4)

此の相は單獨に液相より晶出するもので Borén の研究に依ると其の結晶は Fe-Si 系の FeSi 化合物と isomorphous で $a=4.438\text{Å}$ の等軸結晶であると言ふて居る。

併し Borén の言ふ如くであれば其の干渉線は非常に簡単なものであるが我々の場合は非常に複雑で寧ろ Ni-Si 系中では一番複雑な干渉線を示して居る。Table 8 は計算の結果を示してゐる。

各干渉線を満足する自乗式は正方向格子である。

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.017,07_0 (h^2 + k^2) + 0.014,00_0 l^2$$

$$a=7.653_8\text{Å}, \quad c=8.451_4\text{Å}, \quad \frac{c}{a}=1.104_4$$

32.82 % Si 合金の測定比重は 5.633 である故単位格子中の原子数を求めると

$$N = \frac{7.654^2 \times 8.451 \times 5.633}{42.65 \times 1.65} = 39.63 \approx 40$$

大體単位格子中に 40 原子含有されて居ると見られる。故に 20 分子の NiSi を含むことになる。

(h) ζ 相 (NiSi₂) (Photo. No. 7)

Si 相と液相とは 993° に於て包晶反應して ζ' 相を生じこの ζ' は 981° に於て變態して ζ 相となる。試料を 990° 附近の溫度に保持すれば此の包晶反應は漸次進行して ζ 相の量を増加するが均一なる ζ 相を得ることは容易でない。一旦凝固後は固態に於ては長時間の加熱を行つても容易に進行しない。茲に使用した試料に於ても Si 相を核

Table 8. η -Phase (32.5 Wt. % Si).

Intensity	Indices (<i>hkl</i>)	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} ÅÅ	
		obs.	calc.
w	(200)	0.0699	0.0683
vw	(201)	0828	0823
vw	(112)	0908	0901
w	(202) β	1240	—
s	(202)	1240	1242
vw	(113) β	1612	—
m	(221)	1515	1510
m	(113)	1602	1601
vw	(301)	1678	1676
vw	(311)	1848	1847
vw	(104) β	2411	—
m	(114) β	2571	—
m	(400) β	2744	—
w	(104)	2418	2411
s	(114)	2575	2581
vvs	(400)	2735	2731
m	(303)	2794	2796
w	{(411) {(105) β	3044 3691	3042 —
s	(402)	3286	3291
vw	(323)	3465	3479
m	(105)	3666	3671
m	(304)	3776	3776
m	(115)	3841	3841
w	(314)	3934	3947
vw	(500)	4259	4268
w	(501)	4395	4408
vw	(423)	4663	4674
w	{(404) {(442) β	4960 6000	4971 —
m	{(106) {(405) β	5171 6252	5211 —
m	{(334) {(226) β	5323 6446	5313 —
vw	(503)	5515	5528
vw	(441)	5602	5602
vw	{(206) {(425) β	5729 6920	5723 —
m	(442)	6020	6024
vw	(600)	6135	6145
m	(405)	6241	6231
s	(226)	6445	6448
vw	(514)	6660	6678
vw	(620)	6813	6828
s	(425)	6961	6968
s	(326)	7268	7259
m	(603)	7402	7405
vw	(207)	7547	7543
w	{(406) {(505)	7768	{ 7771 { 7768
vw	{(534) {(730) β	8033 9862	8044 —
w	(227)	8231	8226
vw	(543)	8244	8259
m	(604)	8386	8385
vw	(550)	8540	8535
w	(702)	8924	8904
vw	(108)	9141	9131
vw	{(118) {(506)	9305	{ 9301 { 9308
vs	(642)	9436	9436
vw	(407)	9592	9591
m	(208)	9645	9643
s	(730)	9900	9901

として ζ 相が周圍に存在し、尙其の ζ 相を圍繞して $\eta+\zeta$ の共晶が存在してゐたが、顯微鏡的に ζ 相が最も多量にして他の相が非常に少ないものを使用した。斯様に此の包晶反應の進行は遅々たるものであるが $\zeta' \rightarrow \zeta$ の變態は速かに起るらしい。

前述した試料に就て X 線分析し、又比重の測定をして 4.5 を得た。試料は尙多少氣泡質であるから比重の價は大略の數字である。

X 線干涉線は非常に複雑で之を Si と比較して見ると線の強度の強いものは大體兩者一致するが Si の (333) の

線が二本に分れ (400) 線は非常に強度を増加して居る。而して各線間隔を比較すると大體一致するも NiSi₂ の各線は混在する Si の線より一様に反射角の大きい方にずれてゐる。以上は強度の強い Si 線に對應する線のみに就てあるが尙之等の強力な線間に澤山の強弱の線が存在する。之等の線は NiSi (η) 相の線とも一致しない故 Si 格子に Ni が溶解した爲に生じた Überstruktur の線と見るべきである。Table 9 は各干涉線を満足する自乗式に就ての計算値と觀測値との比較を示したものである。尙 Si の干涉線は省いてある。

Table 9. ζ -Phase (49.0 Wt. % Si).

Intensity	Indices (<i>hkl</i>)	Rhombohedral (hexagonal co-ordinate axes)		Diamond Lattice		Body Centred Cubic	
		1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} Å ²		calc.	Indices	Σh^2	1/ <i>d</i> ² _{<i>hkl</i>} calc.
		obs.	calc.				
s	{(220) (204)}	0.1024	{0.1007 0.1022}	0.1035	(111)	8	0.1008
mw	{(311) (303)}	1132	{1134 1142}				
m	(402)	1495	1514				
mw	(321)	1623	1638				
mw	(215)	1657	1659				
w	(421)	2395	2393				
s	(226)	2552	2555				
mw	(333)	2649	2653				
vvs	{(512) (504)}	2764	{2773 2785}	2761	(220)	22	2772
m	(520)	3260	3274				
mw	(327)	3699	3695				
vs	{(434) (336)}	3788	{3792 3810}	3796	(311)	30	3780
vw	(443)	4383	4415				
mw	{(606) (802) β }	{4533 5523 β }	{4550 5520}				
vw	(541)	5150	5164				
w	(630)	5279	5289				
s	(802)	5515	5520	5522	(400)	44	5544
w	(804)	6068	6059				
w	{(707) (53')}	6220	6213				
w	{(537) (812)}	6290	{6296 6299}				
m	(641)	6426	6423				
s	(642)	6549	6552	6557	(331)	52	5552
vw	(553)	6664	6682				
mw	(5,1,10)	6892	6887				
m	(903)	7202	7189				
mw	(734)	7315	7318				
vvs(<i>K</i> _{a1})	(4,3,11)	8281	8291	>8283	(422)	66	8316
s(<i>K</i> _{a2})	"	8286					
vw	(906)	8341	8343				
vw	(2,1,14)	8971	8987				
mw	{(10,0,4) (660)}	9070	{9081 9066}				
{ vs(<i>K</i> _{a1}) m(<i>K</i> _{a2}) }	{(10,1,0) (752)}	{9311 9315}	{9318 9322}	>9318	(333)	74	9324
s(<i>K</i> _{a1})	(5,4,10)	9402	9406				
mw	(3,1,14)	9500	9490				
mw	(842)	9605	9574				

Table 9 の最後の二列は體心立方格子として取扱つたもので

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.012,6(h^2 + k^2 + l^2), \quad a = 8.91 \text{ Å}$$

之を六方格子に改算すると

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.008,4(h^2 + k^2 + hk) + 0.004,2l^2$$

となる。之を更に改めて稜體に改算したのが我々の場合に都合よく、結局次の如き自乗式を得た。

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.008,394_6(h^2 + hk + k^2) + 0.004,285_3l^2$$

之より格子常数を求めると

$$a = 12.60_3 \text{ Å}, \quad c = 15.27_6 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 1.212_1$$

例の如く單位格子中の原子数を求めると

$$N = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2} \times 12.60^2 \times 15.27 \times 4.5}{38.34 \times 1.65} = 148.8 \approx 149 \text{ 原子}$$

表に示されてゐる面指數の關係より此の六方格子は稜體である事が判る。故に稜體の格子常数は

$$a_{rh} = a \sqrt{\frac{1}{3} + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{1}{9}} = 8.881_1 \text{ Å}$$

$$2 \sin \frac{\alpha}{2} = 1 / \sqrt{\frac{1}{3} + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{1}{9}}$$

$$\text{即ち } \alpha = 90^\circ 23' 6''$$

即ち格子常數 8.88 Å なる大體立方結晶に近い稜體である。此の稜體に含まれる原子数は六方格子の $\frac{1}{3}$ である故 50 原子になる。之

を Ni と Si 群に分ると Si: Ni=34:16=17:8

即ち 重量率で 50.43% Si となる。比重の値が不確實故

Si: Ni=2:1 とすれば此の稜體には 54 原子即ち 18 分子の NiSi₂ が含まれる事となり比重は 4.90 になる。おそらく後者が正しいものであらう。

Table 9 の最後より 3, 4 列は強い Si に合致する線のみに就て金剛石格子として計算したもので此自乗式は

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.034,512(h^2 + k^2 + l^2)$$

で之より格子常数を求めると $a=5.382_9 \text{ \AA}$ となり、純 Si の $a=5.436_1 \text{ \AA}$ と比較すると非常に小さい。

要するに NiSi₂ は稜體で $a=8.881_1 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ 23' 6''$ なる格子常数を有し單位格子中に 18 分子の NiSi₂ を含有する。而して移動基型 (Translationsgruppe) は Γ_{rh} で Space Group は $C^4_3, C^5_{3v}, C^6_{3v}, C^2_{3i}, D^7_3, D^5_{3d}, D^6_{3d}$ の何れかである。若し又 $a=5.383 \text{ \AA}$ なる立方結晶とし $\rho=4.9$ とすれば $N=12$ 原子となり 8 原子の Si と 4 原子の Ni となる。即ち 8 原子で造つた金剛石型格子に餘分に 4Ni 原子が浸入した形で、換言すると體心格子の一邊を二倍すると 8 ヶの體心格子がある事となり之に含まれる原子数は都合 16 原子となる。此内より 4 原子取去つた型である。金剛石型と大した變化がない故恐らく $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ の 4 原子を取去つたものであらう。金剛石型には尙 $(0\frac{1}{2}0)$, $(00\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ の 4 原子丈多い。

(i) ζ' 相 (Photo. No. 8)

Borén は NiSi なる化合物をもつて Ni-Si 系に存在する最も Si に富む相と見做したが此の系には NiSi₂ が存在することは前項に於て述べた如くである。此 NiSi₂ は又 981° に於て ζ↔ζ' の變態を爲す。試料を ζ' 相の安定なる温度の 990° に正確に保持して後氷水中に急冷して此ものに就て X 線分析すると大體 ζ 相の寫真と同様で唯異なる處は Si の線が非常に強力となり弱線に多少の變化あるを認めるのみで果して焼入により ζ' が存在するか否やは疑はしい。寧ろ焼入は効果がないものと見るべきであらう。

(j) Si 相 (Photo. No. 9)

純 Si の格子常数を求めてみると Table 10 に示を如く各干渉線は $K\alpha$ では $\frac{1}{d^2_{hkl}} = 0.034,28_3(h^2 + k^2 + l^2)$ で満足され、之より格子常数を求めると直徑 10cm の back

Table 10. Si-Phase.

Intensity	Indices (hkl)	1/d ² _{hkl} Å ²	
		obs.	calc.
m	(111) β	0.1024	
vs	(111)	0.1020	0.1028
ms	(220) β	0.2737	
vs	(220)	0.2732	0.2743
w	(311) β	0.3766	
s	(311)	0.3764	0.3771
vw	(400) β	0.5494	
vw	(331) β	0.6520	
m	(400)	0.5487	0.5485
ms	(331)	0.6516	0.6514
w	(422) β	0.8243	
w	(333) β	0.9261	
vs(a ₁)	(422)	0.8229	0.8228
vw	(440) β	1.0989	
s(a ₁)	(333)	0.9257	
m(a ₂)	(333)	0.9259	>0.9256

reflection 型カメラでは $a=5.409_3$, 普通の powder method のカメラでは $a=5.400_9 \text{ \AA}$ となり Neuburger⁽⁶⁾ の表では $a=5.417_{3\pm 5} \text{ \AA}$ で何れも少し小さく出て居る。

Si に對する Ni の固溶範圍を見る爲に Si に各々 2, 4% の Ni を添加した試料に就て直徑 10cm の back reflection 型カメラで格子常数を求めた。測つた線は (422) と (333) の $K\alpha_1, K\alpha_2$ の四線で此の平均の値は夫々 $5.409_3, 5.411_3, 5.410_1$ で格子常数は純 Si よりも増加して居る。故に常溫及び高温で多少の Ni の溶解すべき事が判る。

3. 結 論

Fe, Co, Cr の波長の X 線を用ひ各種のカメラに依り Ni-Si 合金に現はれる金屬間化合物を X 線分析して Table 11 に示す如き結果を得た。

終りに臨み岩瀬教授の御配慮と御忠言に對し厚く感謝の意を表する。又村田孝君の熱心なる助力に對しても感謝する次第である。

(6) M. C. Neuburger, Z. Krist., **93**(1936), 1.

Table 11. Summary of the Results of X-Ray Investigation on Ni-Si Alloys.

Phase	Chemical Formula	Wt. % Si	Crystal Class and Lattice Constant $\text{\AA}$		No. of Atoms in Unit Cell	Micro-Structure	Note
α		0~5	Face centred cubic	$a=3.516_9 \sim 3.510_0$	4	Homog.	Lattice constant decreases linearly
β_1	Ni_3Si	13.0	Face centred cubic	$a=3.496_9$	4	Homog.	"Überstruktur" of the type of AuCu_3
γ	Ni_5Si_2	16.0	Orthohexagonal	$a=13.28_9, b=7.672_1, c=9.751_6$ $a:b:c=1.732:1:1.271$	91	Homog.	
δ	Ni_2Si	19.3	Orthorhombic	$a=7.39_2, b=9.90_2, c=7.03_6$ $a:b:c=0.6465:1:0.7106$	48	Homog.	
θ	Ni_2Si	23.0	Hexagonal	$a=3.7970, c=3.892_8, \frac{c}{a}=1.290_7$	6	Homog. by quenching from 1100°	The distribution of lines is same at low and high temp.
ϵ	Ni_3Si_2	24.3	Orthorhombic	$a=6.605_4, b=7.627_2, c=9.574_0$	45	Almost Homog.	
η	NiSi	32.5	Tetragonal	$a=7.653_8, c=8.451_4, \frac{c}{a}=1.104_4$	40	Almost Homog.	
ζ	NiSi_2	49.0	Rhombohedral	$a=8.881_1, \alpha=90^\circ 23' 6''$	54	$\text{Si} + \zeta + \eta$	Lines of Si are mixed weakly
ζ'	NiSi_2	49.0	The lines of Si and ζ appeared strongly by the specimen quenched into ice water from 990°				
Si		about 100	$a=5.409_3$. Probably 1~2% of Ni are soluble at high temperature

Photo. No. 6.

 ϵ (24.3 Wt. % Si)

Photo. No. 7.

 ζ (49.0 Wt. % Si)

Photo. No. 8.

 ζ' (49.0 Wt. % Si)

Photo. No. 9.

Si

Photo. No. 10. Photographs of an Alloy containing 23 % of Silicon taken at Various Temperatures.

(a) Taken at room temperature after quenched from 1100°.

(b) Taken at 850° (above the eutectoid temperature).

(c) Taken at 675° (below the eutectoid temperature).

(d) Taken after cooled to room temperature.

低温度に於ける Ni-Cu 合金の熱膨脹に就て (第 2 報)

低温度に於けるニッケルの膨脹係數と内部エネルギー

伊 藤 恒 三*

Tunezô Itô : Thermal Expansion of Ni-Cu Alloys at Low Temperatures, [II], Thermal Expansion Coefficient and Internal Energy of Ni at Low Temperatures. The internal energy of nickel at low temperatures were calculated and explained reasonably by taking contributions from electrons and ferro-magnetism into consideration, which were overlooked by Eucken and Werth who failed therefore to express the specific heat of nickel by the Debye's function containing terms of constant characteristic temperature.

The relation among specific heat, energy and expansion coefficient was also explained on the basis of the Grüneisen's theory as in the case of copper, previously reported.

(Received April 8, 1938)

* 東北帝國大學金屬材料研究所.