Photo. 24 η (separated from alloy B 50 C) (Cr-ray).

Photo. 25 ζ (separated from alloy C 30 C) (Cr-ray).

は夫々 69.96% Cr 及び 79.37% Cr であつた。これによつて Cr 炭化物は相當量の Ni を固溶するもので、Fig. 4 に於ける ζ_4 點は約 70% Cr, η_2 點は約 80% Cr に存在する事を知つた。

VIII. 總 括

1. Ni-Cr-C 三元系合金の全系に亘つて、熱分析及び顯微鏡試験を行ひ、Fig. 4 に示す如き状態圖を決定した。
2. 本系には三元化合物を生ぜず、固態に於いては γ 相 (Ni 固溶體), α 相 (Cr 固溶體), 黒鉛 (G) 並びに 4 種の Cr 炭化物 ϵ , η , ζ , κ が存在する。
3. 本系には次の不變系反應が存在する。

(a) 融體 (M_1)	$\rightleftharpoons \alpha + \gamma + \epsilon$	(1305°)
(b) 融體 (M_2)	$+ \eta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$	(1315°)
(c) 融體 (M_3)	$+ \eta \rightleftharpoons \gamma + \zeta$	(1260°)
(d) 融體 (M_4)	$\rightleftharpoons \gamma + G + \zeta$	(1240°)
(e) 融體 (M_5)	$+ \kappa \rightleftharpoons G + \zeta$	(?)

4. Ni の磁氣變態點は、Cr 及び C が同時に固溶する事によつて單獨に固溶する場合より一層急激に溫度を降下する。

5. X 線分析を行ひ炭化物の識別を確實にした。

終りに臨み X 線試験によつて炭化物の判別に多大の御助力を與へられた大澤博士並びに同研究室諸賢に對し深甚なる謝意を表する次第である。

Cu-Si 系 κ 相の共析變態に就て

高 本 信 次 郎*

Nobujirō Takamoto: Confirmation of $\alpha + \gamma$ Eutectoid in Cu-Si System. By microscopic examination the domain of the new κ phase adjacent to α in the Cu-Si system is determined. The κ phase decomposes at 555° into $\alpha + \gamma$ on drastic annealing and, the eutectoid composition is 5.13% Si. The decomposition below 555° is extremely slow unless the samples are cold-worked. Therefore to determine the solubility curve of γ to α solid solution, the specimens should be annealed at least for 7 days after the cold-working.

(Received February 25, 1940)

Cu-Si 系の状態圖に就ては最近伊澤氏⁽¹⁾が新相 κ を發見せられて從來の状態圖に重大な訂正を加へられたが、筆者は數年來 Cu-Mn-Si 合金の研究を進めつゝある中この κ 相が低温で長時間焼鈍する事によつて分解する事を認め、Cu-Si 二元系に就て顯微鏡的に再吟味を行つたからその結果を簡単に報告し度いと思ふ。

κ 相の分解に関しては既に伊澤氏も之を認められて囊

に提出せられた状態圖の一部を訂正し度いと本誌第 2 卷第 2 號の寄書に述べて居られるが、この變化の本質並びに分解溫度等に関する詳細はその後御發表がない様である。

極めて最近 C. S. Smith⁽²⁾ 及び A. G. H. Andersen⁽³⁾

(2) C. S. Smith, Metals Techn. A. I. M. E., 6 (1939), No. 4.

(3) A. G. H. Andersen, Metals Techn. A. I. M. E., 6 (1939), No. 7.

* 東北帝國大學工學部金屬工學科

(1) 伊澤, 日本金屬學會誌, 2 (1938), 400.

の研究が發表されたがその結果を見ると筆者の場合と定性的には殆ど一致して居る。

先づ實驗の結果を總括して Fig. 1 に示して置いた。筆

Fig. 1 Cu-Si Diagram.

者は主として α 固溶體の溶解度曲線と κ 相の存在區域に就て専ら顯微鏡的に研究し、その他の平衡關係を示す曲線は伊澤氏の結果を引用した。

即ち κ 相は 555° に於て共

析變化を起して $\alpha + \gamma$ となり、その共析組成は Si 5.13% である事を確めたのである。

檢鏡に使用した試料は何れも原料として棹銅と 99.0% の Metallic Silicon を配合し各 200g を徑 30mm のタンマン管で熔製し、そのまゝ藁灰中で緩冷した後約 700° の赤熱状態で鍛造して徑 15mm の丸棒に仕上げ、一旦冷却してから再び 700° に加熱、30 時間の焼鈍を行ひ、次に之を軽く常溫鍛鍊して徑 12mm の丸棒に仕上げた素材から採つた。

Photo. 1~11 は Si 含量と熱處理による顯微鏡組織の變化を示したものである。即ち Photo. 1 は Si 4.62% 合金を 600° に 168 時間加熱した後氷水中に焼入れたもので α 單相から成り、同じ熱處理を施した Si 5.70% 合金は Photo. 2 に示す通り κ 單相から成る。 α と κ との識別は相當困難ではあるが適當な試薬を用ひればその腐蝕の度合と色調から區別する事が出来る。試薬としては從來の $H_2O_2 + NH_4OH$ 溶液に適當量の KOH を添加したものが一番よい。

Photo. 3 は Si 5.13% 合金を 600° に 168 時間加熱した後氷水中に焼入れた場合で之は $\alpha + \kappa$ 區域の典型的な組織である。 κ は α の双晶面に沿つて層狀に發達し所謂 Widmannstätten 組織を呈するが、之は極めて安定な組織で容易に崩れない。例へば Photo. 5 は Si 5.13% 合金を 800° に 1 時間加熱した後炭火を埋めた藁灰中で出来る支け除々に冷却した試料であるが、明かに $\alpha + \kappa$ の層狀組織から成り、この程度の冷却速度ではこの $\alpha + \kappa$ 共存相が常に常溫まで持ち來される事を示して居る。

又 Photo. 4 は Si 5.70% 合金を同じく 800° に 1 時間加熱後藁灰中で除冷したもので大部分は κ 相であるが部分的に $\alpha + \kappa$ の層狀組織が現はれてゐる。これは明かに未だ平衡に達してゐない證左で且つ κ 相も亦容易に常

溫まで持ち來す事が出来ることを示してゐる。

然るにこれらの試料を 550° 以下の低溫で約 1 週間焼鈍すればこの層狀組織は完全に分解して全然違つた組織を現はす。即ち Photo. 6 は Si 5.13% 合金を 400° に 168 時間焼鈍した後氷水中に焼入れたもので、 α の地に γ の微粒子が一面に分布してゐる。 γ は常に青色を帯びてゐるから、この組織が $(\alpha + \kappa)$ の層狀に發達した κ が長期の焼鈍によつて球狀化したものでない事は一見して明かである。焼鈍溫度を稍高く 550° にした場合は Photo. 7 に示す如く、大部分は $\alpha + \gamma$ の共析組織であつたが部分的に $\alpha + \kappa$ の層狀組織を現はした。

仍で一旦完全な共析組織になつた Photo. 6 の試料を折半して、これを 560° に 144 時間焼鈍した處 Photo. 8 に示す通り再び $\alpha + \kappa$ の層狀組織に戻つた。他の試料に就ても同様の結果を得たのでこの共析變態の溫度は 555° 附近であらうと推定する事が出来る。

次に Si 含量が 4.62%, 4.80%, 5.10%, 5.13%, 5.32%, 5.40%, 5.70%, 5.96%, 6.05% なる 9 種の試料に就て同様の檢鏡を行ひ、この共析點は Si 5.13% である事を確めた。Photo. 6 はこの共析組織である。Photo. 9 は Si 5.70% 合金を 400° に 168 時間加熱した後氷水中に焼入れたもので $(\kappa + \gamma)$ 區域で析出する初析の γ が棒狀に現はれ他は一面に典型的な $(\alpha + \gamma)$ 共析組織になつてゐる。

Photo. 10 は Si 6.05% 合金に同様な熱處理を行つて得た組織で明かに κ の分解を示してゐる。これは伊澤氏の狀態圖に従へば κ 單相となるべき試料である。猶 Photo. 11 は Si 5.96% 合金を 800° に 1 時間加熱した後 600° まで爐中冷却し、この溫度に 6 時間保つてから氷水中に焼入れた場合で γ が κ の粒界に沿つて析出し、明かに $(\kappa + \gamma)$ 區域である事を示す。この組織も焼入れするまでもなく相當緩慢に冷却しても容易に常溫まで持ち來す事が出来る。

以上簡單ながら各區域の顯微鏡組織によつて κ 相の共析變態と α 固溶體の溶解度曲線を略ぼ明かにし得たと

Photo. 1 Si 4.62% alloy, quenched after 168 hrs. annealing at 600°.

× 300

Photo. 2 Si 5.70% alloy, quenched after 168 hrs. annealing at 600°.

× 300

思ふ。

κ 相の共析變化はその反應速度が意外に遅く、普通の熱處理では常に高温組織が常温に於て認められるため、従來の混迷の因をなしてゐた。例へば 400° の焼鈍では少く共 1 週間の加熱を行はなければこの反應は完了しない、而も焼鈍前軽く常温加工を加へて置く事が必要である。

Zn 15% を含む所謂シルジン青銅が $350\sim 500^\circ$ の長期加熱によつて著しい脆性を呈する事は數年來問題になつてゐるが、この κ 相の共析變態に基く γ 相の析出がその原因であらうと信ずる。

($\alpha + \kappa$) の特異な層狀組織に關しては C. S. Smith に

依れば α 相と κ 相とはその表面エネルギーが殆ど等しいため α の面心立方格子の双晶面に稠密六方格子の κ が安定的に介在して容易に球狀化しないものと推定される。Cu と Si との原子容が殆ど等しい事から面心立方格子の正八面體の面と六方格子の底面とが廣い溫度範圍に亘つて又廣い組成範圍に亘つて事實上合致するであらう事は容易に想像出来る。

終りに本研究に對し御懇篤なる御指導を賜つた濱住松二郎先生に厚く御禮申し上げると共に、實驗の遂行に當り助力を惜しまれなかつた藤田道義君に感謝の意を表します

Photo. 3 Si 5.13% alloy,
quenched after 168 hrs.
annealing at 600° .
 $\alpha + \kappa$ $\times 300$

Photo. 4 Si 5.70% alloy,
very slowly cooled after
1 hr. at 800° Almost κ ,
partly $\alpha + \kappa$. $\times 300$

Photo. 5 Si 5.13% alloy,
very slowly cooled after
1 hr. at 800° .
 $\alpha + \kappa$ $\times 300$

Photo. 6 Si 5.13% alloy,
quenched after 168 hrs.
annealing at 400° .
 $\alpha + \gamma$ $\times 300$

Photo. 7 Si 5.13% alloy,
quenched after 144 hrs.
annealing at 550° . Partly
decomposed $\alpha + \kappa$. $\times 300$

Photo. 8 The same specimen
as Photo. 6 quenched after
144 hrs. reannealing at 560° .
 $\alpha + \kappa$ $\times 300$

Photo. 9 Si 5.70% alloy,
quenched after 168 hrs.
annealing at 400° .
 $\alpha + \gamma$ $\times 300$

Photo. 10 Si 6.05% alloy,
quenched after 168 hrs.
annealing at 400° .
 $\alpha + \gamma$ $\times 300$

Photo. 11 Si 5.96% alloy,
quenched after 6 hrs.
annealing at 600° .
 $\kappa + \gamma$ $\times 300$