共析及び共晶合金における異常組織 (第 3 報) 三元共晶合金における異常組織*

長 崎 久 弥*

Kyūya Nagasaki : Abnormal Structure in Alloys of Eutectic or Eutectoid Type (3rd Report) Abnormal Structure in Ternary Alloys of Eutectic Type. The relations between the alloy composition, in which abnormal structure appears, and the position of eutectic or eutectoid point in binary alloys may be expected to apply to ternary alloys. This expectation was confirmed in the alloy system Cd-Bi-Sn.

In the alloy system Cd-Bi-Sn, if z is near to E , abnormal structure appears in the alloys of Bi-side, because Bz is longer than Az , and if z is near to E , it appears in the alloys of Cd-side, because Az becomes longer than Bz as is shown in Fig. 2.

(Received June 30, 1950)

I. 緒 言

二元共晶合金の異常組織はその系の共晶点の位置と密接な関係のあることは第 1 報⁽¹⁾により明かであるが三元系に

おいても共晶点の位置により異常組織の現われることが考えられるのでありこのことは二元系の場合を少くし拡張して三元系に適用すれば容易に理解される筈である。三元系における共晶には二つの場合の異常組織が考えられる。即ち一つは三元共晶前に起る二元共晶で他は三元共晶であるが本報告では三元系における二元共晶について考えることとする。

II. 三元合金における二元共晶の異常組織

A, B 及び C の三元共晶合金において例えば Fig. 1 の x のメルトを冷却すれば y に達して初晶 C を晶出し更に温度が降下すれば初晶 C は生長しつつメルトの組成は yz に沿つて変化し z に達すれば C+A の二元共晶が始まる。先に第 1 報⁽¹⁾に述べた二元系共晶の場合から類推してこの z における二元共晶に関しても z とこの共晶反応に平衡すべき成分を示す点との間の距離即ち Fig. 1 a においては a_2z と zC_2 , Fig. 1 b においては Az と zC の長さが問題になり長い方のものが初晶として出る場合に z において異常組織になることが容易に考えられる。

Fig. 1

Fig. 2 Cd-Bi-Sn Equilibrium Diagram.

Bi-Cd-Sn 三元系は Fig. 2 に示す如く簡単な三元共晶をなすものであり Bi-Cd 二元系においては共晶点 E_1 は Cd 側に近く $AE_1 > E_1C$ であり Bi 初晶のときに異常になることは第 1 報⁽¹⁾ Photo. 17 によつてわかるがこの Bi-Cd 系共晶点 E_1 は Sn が加わつて三元系になると Sn の量の少ない場合即ち z が E_1 に近いときには $Az > zC$ であるから

** 東京工業大学

* 1950年4月本会東京大会に発表

(1) 長崎, 本号, P. 16.

今迄述べた事柄が成立つならば純 Bi-Cd 系の場合と同様に Bi 初晶のときに異常組織となり Sn の量が多くなると $Az < zC$ となり Cd 初晶の場合に異常となり純 Bi-Cd 系の場合と逆になる筈であるが Photo. 1~4 による如く正にそうなっている。Photo. 1~2 は Bi-Cd 系に僅かに Sn を

ことゝすればこの線の位置は核の出来易さに関係し共晶点の如く二つの成分の溶解度曲線の交わる点においても必ずしも両成分に対する過溶解度曲線の位置は一致せず従つて両成分の核発生に難易がありいずれかの核の発生が先に起る。

加えた場合のものであり Photo. 4 は三元共晶点よりも僅かに Sn が少くしかも初晶が Cd の場合の炉冷組織であり黒色針状の初晶 Cd の附近に角張つた白色の Bi の結晶があり地が三元共晶になつているものであり Bi-Cd の二元共晶はその異常度が大きいので殆んど現われず Photo. 4 においては明瞭には現われていない。Photo. 3 は三元共晶点より僅かに Sn が少くしかも Bi 初晶の場合の炉冷組織で白色の大きな結晶は初晶 Bi でそれに接して直ちに二元共晶があり地が三元共晶になつているもので何等異常は認められない。Cd-Bi-Pb 系においても Cd-Bi-Sn 系の場合と全く類似しており Cd-Bi-Sn 系の Sn のかわりに Pb を考えればよい。即ち三元系における二元共晶においても純二元系の共晶の場合と同様の関係で異常組織の現われることがわかつたのである。

III. 考 察

共析合金における異常組織は鋼の場合により知られておりまた鋳鉄のブルアイ組織もこの異常組織と考えられる⁽²⁾。他の共析合金にも異常組織が存在すべきであり第 2 報⁽³⁾にこれを示したが、これらに関しては従来何等述べられていない。

また共晶合金における異常組織も多くの場合に認められるのであり第 1 報及び本報において示したのであるがこれらについてもまとまつた研究はなく何故この組織が現われるかについては全く考慮が払われていないといつても過言ではない。

以上のことは冷却に際して起る相変化は平衡状態図通りに直ちに起ると考えその本質について深い考慮が払われていないことを示すものであろう。

冷却によつての溶液からの晶出はまず核の発生がありその生長によつて起るのでありこの核発生は如何に冷却速度がゆるやかでも温度が溶質の溶解度曲線に達したのみでは起らず或る程度過冷されてはじめて起る。この核発生の起る温度と組成との関係を示すものを過溶解度曲線という

核発生に関しては未だ不明確な点が多いが一応次の如く考えられる。即ち核の発生はまず溶液中において溶質が核発生に必要なだけ拡散によつて集り次にこれが格子配列をとることによつて起り、このうち拡散の活性エネルギーの方が格子配列のための活性化エネルギーよりも大きく従つて核発生の難易は拡散によつて定まる⁽³⁾。

共晶線 PSK において例えば PS よりも SK の方が長いということは P の組成は K の組成よりも S の組成に近いことを示しているものであるから S の組成の溶液からの K の核の発生には P の核の発生よりも多くの拡散を必要とし従つて K の核発生の方が P の核発生よりも困難で K に対する過溶解度曲線は P に対する過溶解度曲線よりも S の組成においては低温側にあることになる。即ち共晶の場合両成分の核発生の難易を定める目安として PS と SK との長さを考えればよいことになる。

以上の如く考えて共晶変化を考えれば共晶点より遠い方の成分が初晶として出る場合に異常組織の現われることが当然のことであり、このことは既に Ar₁ 変態の機構の考察⁽³⁾の際に述べたことでありまた第 1 報から第 3 報までの実験結果はこのことを実証するものであろう。

IV. 結 言

鋼の異常組織の生成機構は明かにされているがこの場合超共析鋼にこの組織が現われ亜共析鋼に現れないがこの理由には誰も触れていない。著者は共晶線、共析線の PSK において S が P に近いか K に近いかによつて一方に異常組織が現われ他方に現れないことを各種の二元共晶及び共析合金について明かにしこれを三元合金に拡張して三元系における二元共晶においても二元系におけると全く同様の関係によつて異常組織が現われることを明かにした。

茲にいう異常組織とは異常鋼組織の如く初析または初晶の周りに共析、共晶に先行して第二晶が析、晶出して生ずる組織でこれを eutectic halo として取扱つたものもあつたが状態図的な関係が明かでないかつたものである。なお本研究ではこの他に第二晶が樹状晶としても晶出する場合を第 1 報に挙げこれらも同様なプロセスによるものであること

(2) 長崎, 本誌, 13 (1949), 1~7.

(3) 長崎, 本号.

を示した。

以上に示したように異常組織の生成と合金の組成や晶、析相及び共晶、析点の組成の間には一定の関係のあることが実証されたのであるが、この関係のうち晶、析出する結晶そのものゝ個性は含まれていない。このことは個性の影響が少いものとみる他はないがこれは合金類に限られたこと

か、他の塩類等にも成立つことであるか興味深い点であるが、本研究では主として上述の関係の確定に重点をおくこととした。

終りに御懇切な御教示を戴いた東北大学教授岩瀬慶三先生に厚く感謝します。なお本研究は文部省科学研究費によるものであることを附記して謝意を表します。