包晶反応について (第1報)

包晶反応進行上の難易と不変系平衡3相 “L, S, P” の相対的位置 LS/SP との関係*

坂 野 知 紀**

Tomonori Sakano: On the Peritectic Reaction (1st Report). Relationship between the Process of the Peritectic Reaction and the Relative Position of the Three Phases on the Peritectic Line. Regarding the peritectic reaction, few fundamental researches, especially microscopic and systematic investigations are found. We cannot say that the perfect process always takes place on the peritectic reaction ($L_{(Liquid)} + P_{(Solid)} \rightleftharpoons S_{(Solid)}$), for it is the heterogenous reaction which occurs between the liquid and the solid. In fact, it frequently shows in the binary or ternary peritectics that the grain-refined structure results as its ideal process and the so-called peritectic structure in which the primary is enveloped by the secondary, results as its imperfect process. The author's object in this article is therefore to examine these different appearances, and to understand metallurgically the reason for this phenomena from the diagrammatic point of view. This report regards the relationship between the process of the peritectic reaction and the relative position of the three phases on the peritectic line, on the occasion of the LS/SP type's binary system.

(Received November 21, 1956)

I. 緒 言

包晶反応の本性に関しては、岩瀬、朝戸および那須⁽¹⁾の報告がある程度で、それに関する文献、殊に顕微鏡組織的研究は殆んど見られない。

包晶反応は $L + P \rightleftharpoons S$ なる式にて示される如く、液相 (L) と固相 (P) との異相反応で、常に状態図通り理想的に進行するとは考えられない。実際に包晶反応のより完全進行の場合としては、包晶微細化現象が、また不完全進行の場合としては、包晶が初晶を囲む所謂包晶組織が、それぞれ二元或いは三元合金において、屡々見受けられる。

Photo. 1 a~c はそれぞれの例である。

かくの如く包晶反応が完全に近く進行する場合と、不完全進行する場合とがあるが、かかる包晶反応進行上における特異性が、包晶系自体の内部的因子によるものか、或いは包晶系の受ける外部的因子によるものか、まだ何等知られていない。著者は包晶反応を状態図の見地から金相学的に究明せんと企てた。

包晶反応の有する因子として

- (i) $L + P \rightleftharpoons S$ なる包晶反応に関与する初晶の形状大きさ。
- (ii) 包晶線 LSP 附近の冷却速度。
- (iii) 包晶線上の液相点 (L), 包晶点 (S) および初晶点

(P) の相対的位置関係 ($\overline{LS} / \overline{SP}$)

が挙げられる。(i) および (ii) は外部的因子によるものであつてその状態を変え得るが (i) はまた (ii) に依存する面もある、(iii) は内部的因子に属し、包晶合金系それぞれの持つ個有のものである。

もし (iii) による不変系平衡3相 L, S, P の相対的位置関係 $\overline{LS} : \overline{SP}$ が、包晶反応進行上の難易、換言すれば包晶反

応のより完全進行或いは不完全進行を決定する因子であれば、すべての包晶合金系は $\overline{LS} / \overline{SP}$ の値によつてその進行の有様がある程度決定的のものである。

Photo. 1-a Zn 88-Mg
furnace-cooled.

Photo. 1-b Sb 85-Co
furnace-cooled.

Photo. 1-c Ag 64, Zn 22
air-cooled.

** 滋賀大学学芸学部

* 1956年10月本会広島大会B講演に発表

(1) 岩瀬, 朝戸, 那須, 日本化学会誌, 57(1936), 310

II. 包晶反応進行の難易と不変系平衡3相の相対的位置 $\overline{LS}/\overline{SP}$ との関係

包晶反応の難易と $\overline{LS}/\overline{SP}$ との関係は Fig. 1, 2 に示

Fig. 1

Fig. 2

す如く包晶線 L, S, P において、包晶点 (S) の位置が初晶点 (P) 側に、或いは液相点 (L) 側のいずれかに偏することによって $\overline{LS}/\overline{SP}$ の

反応進行上への寄与が、それぞれ異なつて来ることから帰納される。すなわち $\overline{LS} < \overline{SP}$ なる包晶系においては平衡3相の組成関係は P が S 並びに L に離れており、しかも S が L に近い関係にあるから、包晶反応によつて L の組成に近い S を生成するのである。従つて融液より直接の晶出二次晶 ($L \rightarrow S$) の生成し易いことなどを併せ考えると反応自体は起り難い。これに反して $\overline{LS} < \overline{SP}$ なる包晶系においては P と S との組成が近いことから包晶反応は容易であり、それは S が P に近づくほど優勢である。従つて組成関係から $\overline{LS} > \overline{SP}$ なる包晶系が $\overline{LS} < \overline{SP}$ なる包晶系よりも反応の容易であることが推察される。

一方反応に関与する初晶と融液との量的関係は、状態図より明らかに $\overline{LS} < \overline{SP}$ なる包晶系においては固相量 (初晶) $>$ 液相量であり、 $\overline{LS} < \overline{SP}$ なる包晶系においては固相量 (初晶) $<$ 液相量であるから、一定量の融液に対する初晶量は $\overline{LS} < \overline{SP}$ なる包晶系に比べて、 $\overline{LS} > \overline{SP}$ なる包晶系の方が多量であり、従つて反応量の関係から $\overline{LS} < \overline{SP}$ 包晶系の方が反応の容易であることが予期される。上述によれば、包晶反応進行の難易は $\overline{LS} > \overline{SP}$ 並びに $\overline{LS} < \overline{SP}$ いずれの包晶系においても、相反関係にある組成と反応量とより来る両因子によつて支配され、かつそれらの優劣は包晶線上にある包晶点の位置によつて定まる。

かくて包晶反応進行上に現われる特異性を不変系平衡相 “ L, S, P ” の相対的位置 $\overline{LS}/\overline{SP}$ たる内部的因子のみに帰着せしめることは出来ないが、その性格上の因子として重要な役割

を有することが思考され、かゝる仮定の下に包晶点 S によつて分類される包晶合金系の内、適切なるものを選んでその実際の進行状況を検討した結果、上述の関係の成り立つこ

とを明らかにした。

III. 実験結果並びにその考察

1. Mn-Sn 合金

Mn-Sn 系は 548° において、 $L + Mn_2Sn \rightleftharpoons MnSn$ なる包晶反応が起り、Fig. 3 によれば包晶点 S は初晶点 P 側に近い。その通常の冷却過程は Photo. 2~5 に示され、不完全進行による所謂包晶組織を現わす。かくの如き不完全進行を呈す $\overline{LS} > \overline{SP}$ 包晶系について外部的因子である

Fig. 3

種々の冷却速度によるその反応進行状況を調べて、本包晶系の有する性格を見究め、さらに、その反応の難易を定めんとするものである。Mn-Sn 合金の種々な

る冷却条件下による反応進行状況は次の如くである。

(1) 炉中冷却による場合

その際の反応進行状況はいずれも不完全進行で、Sn 60, 75, 85 および 90 wt % なる4種の合金について Photo. 2~5 がそれを示す。すなわち黒地初晶 (Mn_2Sn) の周囲を、包晶 $MnSn$ 白地が取囲んでいる様子が見られる。濃黒地は融液よりの晶出二次晶乃至 Sn である。

Photo. 2 はその $S-P$ 間組成 60% Sn 合金の組織である。Photo. 3~5 は $L-S$ 間組成 75%, 85%, 90% Sn 合金の組織である。90% Sn 合金では反応に関与する初晶量の少ないにも拘らず、Photo. 5 に示す如く初晶が樹枝状として包晶内に残存していることが見られる。

(2) 融体より空冷せる場合

×100 ×100 ×100 ×100
Photo. 2 Sn 60 furnace-cooled. Photo. 3 Sn 75 ditto. Photo. 4 Sn 85 ditto. Photo. 5 Sn 90 ditto.

Photo. 6~9 は上記に示したそれぞれの組成の融体を空中放冷 (タンマン管のまま) した時の組織で、いずれも包晶反応の完全進行*が見られる。すなわち **Photo. 6** は S-P

液が現われ、初晶粒の大きさも **Photo. 6** よりも小さいはずであるが、大きいのは後者では完全に近い反応進行であるに反して、前者では反応の充分行われていないことを示

すものである。

Photo. 11~12

はそれぞれ L-S 間組成 75% および 85% Sn 合金の組織で、いずれも白い包晶の中心には初晶の残留せるを認められ、**Photo. 10** と同様不完全進行を示す。

(4) 融体より空冷途上、包晶線 560° より焼入せる場合

この際の反応進行状況は S-P 間並びに L-S 間両組成共に不完全進行である。**Photo. 13~15** はそれを示す。**Photo. 13** は S-P 間組成 60% Sn 合金のその際の組織で、塊状灰黒色地初晶が白地包晶によつて包まれ、融液より直

間組成 60% Sn 合金で灰黒色粒は初晶、白地は包晶であり、**Photo. 2** の如く未反応融液の濃黒地は現われない。

Photo. 7 は L-S 間組成 75% Sn 合金で白地包晶と黒地 Sn よりなる。**Photo. 8** も **Photo. 7** と同様 L-S 間組成 85% Sn 合金で、反応の完全進行が見られる。白地包晶の中心部には初晶が消滅している。**Photo. 9** は殆んど液相点 L に近い組成の 90% Sn 合金で、白地包晶、黒地 Sn よりなる微細化組織で反応の完全進行によるものである。

(3) 融体より急冷せる場合

タンマン管のまま融体より焼入した場合の反応進行状況は不完全進行にて、**Photo. 10~12** はそれを示すものである。**Photo. 10** は S-P 間組成 60% Sn の融体の急冷組織で、粒状初晶の周りに白い斑点、或いは輪廓としてわずかながら包晶が生成され、その外側は Sn にて埋められる。空冷組織 **Photo. 6** と比べると多量の黒地の未反応融

接晶出せる二次晶が樹枝状に発達し、また発達せんとする様子が見られる。黒地は Sn である。**Photo. 14** は L-S 間組成 75% Sn 合金で、S-P 間組成の **Photo. 13** と同様、灰黒色初晶が包晶によつて包囲され、その進行状況は 85% Sn 合金、**Photo. 15** にも見られる

(5) 炉中冷却途上、包晶線より空冷せる場合

Photo. 16 は S-P 間組成 60% Sn 合金を炉中冷却途中、包晶線に達して直ちに空冷せる時の組織で、塊状初晶 (灰黒色地) が包晶 (白地) によつて包まれ不完全進行を示す。**Photo. 17** は L-S 間組成 75% Sn 合金で **Photo. 16** と同様白い整形二次晶が初晶を包囲せる様子が見られ、反応不完全進行を示す。

本実験 (5) は包晶線上通過速度が実験 (2) と同一条件 (空冷却) にして、初晶晶出温度範囲の冷却速度を異にせる場合で、その進行状況は予め実験 (1) より反応不完全進行を推察され、実際の反応進行状況 (5) によつて確かめられる。

* より完全に近い進行を意味する。

上述せる一聯の実験結果から $LS > SP$ 包晶系の性格が判つた。

(i) 初晶の核数が少ない時には、包晶線上通過速度が緩慢であつても、反応の完全進行は行われない。従つて初晶の核数が反応進行上重要な因子であることが炉中冷却による反応進行状況から判る。

(ii) 初晶の核数を適度ならしめる時は、(a) 包晶線通過速度がかなり早くても（空冷却）反応の完全進行が行われる。（b）急冷却では完全進行が行われない。

(iii) 如何に初晶の核数をさらに大ならしめても、包晶線上通過速度が急速なる時には、不完全進行となる。従つて包晶線上通過速度が反応進行上の因子となることが融体急冷より判る。

以上、考察 (i)ii(iii) より、本包晶系は (ii) より初晶の核数を適度ならしめれば、包晶線上通過速度がかなり早くても（空冷却）反応の完全進行へ持ち来ることが出来る。

2. Ag-Sn 合金

$LS > SP$ 包晶系において包晶点 S が初晶点 P にかなり接近せるものに包晶温度 480° なる Ag-Sn 系 (Fig. 4) がある。

本包晶系の反応進行の難易を 1. Mn-Sn 系と同じ操作に

Fig. 4

によつて定め、さらに、 $LS > SP$ 包晶系においても LS/SP の値によつて実際にその反応進行上の難易を生ずるか否かを検討した。その結果、状態図的考察 II の正しいことが

実証された。

本包晶系の種々なる冷却速度による反応進行状況は次の如くである。

(1) 炉中冷却による場合

Photo. 18 はその S-P 間組成 75 % Ag 合金の組織であり、濃黒地は

Photo. 18 Ag 75 furnace-cooled. $\times 150$

Photo. 19 Ag 52 ditto. $\times 400$

Photo. 20 Ag 75 air-cooled. $\times 200$

Photo. 21 Ag 60 air-cooled, quenched from P line. $\times 600$

初晶、微細化粒状黒灰色地は包晶にして、その地をなす白地は晶出二次晶 Ag_3Sn である。反応の不完全進行を示すそれは、L-S 間組成 52 % Ag 合金の組織 Photo. 19 によつて確められる。すなわち白地二次晶には未反応初晶が残存しており、大部分の地を占める濃黒地は共晶である。

(2) 融液より空冷による場合

Photo. 20 に示される如くこの場合の反応は完全進行である。組織は S-P 間組成 75 % Ag 合金によるもので、濃黒地初晶と灰黒色地包晶よりなり、同一組成による Photo. 18 に見られる白地晶出二次晶は認められない。

(3) 融体より空冷、包晶線上から急冷せる場合

Photo. 21 はその L-S 間組成 60 % Ag 合金のその際の組織で、白い粒状包晶 (Ag_3Sn) と黒地共晶とよりなり、殆んど反応の完全進行を示す。

(4) 炉中冷却途中、初晶析出温度範囲より急冷せる場合

Photo. 22 はその S-P 間組成 75 % Sn 合金の炉中冷却途中、包晶温度上 20° より急冷せる際の組織で、反応の不完全進行を示す。すなわち大部分の地を占めるものは微細化包晶で、白地は融液よりの晶出二次晶 (Ag_3Sn) であり、それに隣接して初晶の濃黒地が認められる。Photo. 23 は L-S 間組成 52 % Ag 合金の炉中冷却途中、包晶線上附近 5° より急冷せる際の組織である。一見、白地包晶と黒地共晶より成る反応完全進行を示すかに見えるも、反応は完全阻止に近い進行である（詳細は後報に譲る）。

(5) 包晶温度上附近にて保持せる場合

Photo. 24 および Photo. 25 は L-S 間組成 60 % Ag 合金の炉中冷却途中、包晶温度上 5° にて 5 min 間保持し、前者はそれより炉中冷却、後者は水中急冷せる場合の組織である。Photo. 24 は不完全進行を示し、初晶が包晶反応による二次晶と接している部分と融液より直接晶出せる二次晶と接している部分とがある。黒地が初晶であり、白地が二次晶、それはさらに外縁の白い輪廓を形成せる包晶二次晶と内側の晶出二次晶 (Ag_3Sn) とから成る。Photo. 25 は一見、反応の完全進行組織の如く見えるが、明らかに反応の殆んど完全阻止によるものである。黒地は初晶にして、白地は融液よりの晶出二次晶である。

上記一聯の実験結果より、 $LS > SP$ 包晶系 Ag-Sn の反応進行の難易が明らかにされた。

(i) 初晶の核数が少ない時には、包晶線上通過速度が緩慢であつても、反応は不完全進行であることが (1) より明

×200
Photo. 22 Ag 75 furnace-cooled, quenched from P line.

×200
Photo. 23 Ag 52 furnace-cooled, quenched at 5° above P line.

×200
Photo. 24 Ag 60 hold for 5 min above P line & furnace-cooled.

×150
Photo. 25 Ag 60 hold for 5 min at 5° above P line & quenched.

らから (5) によつて確かめられる。従つて初晶の大きさが反応進行上の支配的因子である。

(ii) 1より炉中冷却途中、包晶線上より空冷乃至急冷による反応進行状況は不完全進行であることが推察され、(4)によつて確かめられると同時に (4) による Photo. 21並びに Photo. 23 のそれぞれの反応進行上への判定の助けになる。

(iii) 初晶の核数がかかなり多い時には、包晶線上通過速度が準急乃至急速のいずれの場合においても反応の完全進行が行われることが (2) (3) によつて明らかにされ、これから、

融液急冷の際の反応完全進行も推定される（こゝにても初晶の大きさが反応進行上の支配的因子となる）。

(iv) 以上、本包晶系は初晶の核数がかかなり多ければ、包晶温度通過速度の如何を問わず、反

応の完全進行がなされ、初晶の核数が小となれば、包晶温度通過速度が緩慢なる場合でも反応は不完全進行である。かくて核数のみが本包晶系反応進行の支配的因子となり、反応自体は (I) Mn-Sn 系に比して、さらに容易なることを指示するものである。

本研究は京都大学理学部化学教室金相学研究室で行つたもので、岩瀬教授に対して心から厚くお礼申上ます。なお当研究室の各位に対して深く感謝の意を表する次第です