包晶反応について (第 2 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 $\overline{LS}/\overline{SP}$ との関係 (2)*

坂 野 知 紀**

Tomonori Sakano: On The Peritectic Reaction (2nd Report). Relationship between the Process of the Peritectic Reaction and the Relative Position of the Three Phases on the Peritectic line (2).

The process of the peritectic reaction depending on the relative position, $\overline{LS}/\overline{SP}$, of the three phases on the non-variant system was studied for the $\overline{LS} < \overline{SP}$ peritectic system by the same method as in the 1st Report. From the result, it has been confirmed that the process of its reaction was decided by its $\overline{LS}/\overline{SP}$ value.

(Received November 21, 1954)

I. 緒 言

第 1 報において $\overline{LS} > \overline{SP}$ 型包晶系における包晶反応進行上の難易と不変系 3 相 “L, S, P” の相対的位置 $\overline{LS}/\overline{SP}$ との関係を明らかにした。本報にては第 1 報と同様の方法にて $\overline{LS} < \overline{SP}$ 型包晶系の包晶反応の性格を究明し、さらに $\overline{LS} < \overline{SP}$ 型包晶系においても $\overline{LS}/\overline{SP}$ の値によって反応進行に難易の生ずることを明らかにした。

II. 実験結果ならびにその考察

1. Mn-Sn 包晶系

Mn-Sn 系には 897° に包晶反応 $L + Mn_4Sn \rightleftharpoons Mn_2Sn$ があり、Fig. 1 の如く、包晶点が液相側に近い系である。その通常冷却過程における反応は Photo. 1 および 2 に示される如くほぼ完全に進行する。Photo. 1 は S-P 間組成に相当する Sn 40% 合金で、白地初晶内に帯状包晶の黒地が認められる。Photo. 2 も S-P 間組成 Sn 45% 合金で、白地初晶と帯状乃至多角形包晶の 2 相が存在する組織である。L-S 間組成に当る 53% Sn 合金の組織は示し

** 滋賀大学

* 1956 年 10 月本会広島大会 B 講演に発表

てないが、微細化組織で反応の完全進行が見られる。いまその S-P 間ならびに L-S 間の組成にそれぞれ相当する 40% Sn (A 合金と称する) ならびに 53% Sn (B 合金と称する) なる 2 種の合金について、次の如き熱処理操作による反応進行状況を調べた。

Fig. 1

- (1) 空冷 (2) 急冷(タンマン管のまま融体より焼入)
(3) 炉中冷却途中、包晶線以上 10° より空冷 (4) 炉中緩徐冷却途中包晶線以上 10° より急冷

(1) 融体より空冷の場合

Photo. 3 は合金 A を融体より空中放冷した時の組織で、白地初晶と黒地包晶なる 2 相よりなり、反応の完全進行を示す。Photo. 4 は合金 B の同一条件における組織で、地の大部分を占める灰色部は包晶 Mn_2Sn で、全域に亘って散在する白粒は少量の融液が低温度 (548°) で作った包晶生成物か、あるいは融液より直接晶出したものかは明らかでないが $MnSn$ である。それと密接した黒地は Sn である。この組織は 548° における包晶反応の不完全進行組織であるが、本包晶系については完全進行と見なされる。

(2) 急冷却の場合

タンマン管のまゝ水中焼入した合金 A, B は Photo. 5 及び 6 が示すように、反応は完全に進行している。前者にては初晶地内の他にその外側を取巻く如く包晶が現われ、反応遂行にかなり困難であることが察知される。後者でも包晶が初晶を蔽う如く現われるが、Photo. 4 と類似の反応を行つたことがわかる。

初晶の大きさが非常に小さいにも拘わらず、かえつて炉中冷却におけるよりも反応進行が困難であるのは、初晶の形状よりも包晶線上の通過速度による因子が反応進行上重要であることを暗示し、結局反応自体の困難であることを裏付けるものである。

(3) 炉中冷却途中、包晶線以上 10° より空冷の場合

Photo. 7 は合金 A のこの場合の組織で、炉中冷却の際の Photo. 1 と類似の様相を示し、白地初晶と棒状黒地包

晶よりなる。Photo. 5 と較べて上述の如く、 $LS < SP$ 型包晶反応進行には初晶の大きさよりも、包晶線上通過速度が重要な因子であることがわかる。また Photo. 1 と同様完全進行であることから、本系は包晶線上通過速度が空冷冷却による準急速にて反応は完全に進行することがわかる。Photo. 8 は合金 B の組織で、空冷時の進行状況と変化なく、この条件下でも反応は完全に進行する。

(4) 炉中緩徐冷却途中、包晶線以上 10° より急冷の場合

本包晶系の (1) (2) (3) 条件下に示す反応進行状況はどれも完全進行である。しかして炉中緩徐冷却途中包晶線以上 10° にて 10 min 保持後、急冷することによつて始めて反応の不完全進行が見られる。Photo. 9 はそれを示す。なお炉中徐冷却途中、包晶線以上に達して直ちに急冷した場合の反応進行状況は、完全進行であつて Photo. 10 はそれを示す。

Fig. 2 Progress of reaction under some cooling condition.

上記の実験結果に対する考察は次の通りである。

Fig. 2 は包晶線上を通過する冷却速度を横軸に、初晶出温度範囲の冷却速度を縦軸に取つて、それぞれの冷却条件における反応の進行状態を図示したものである。図より次の事柄が明らかにされる。

(1) 炉中冷却途中、包晶線以上に達して空冷した際の反応進行は炉中冷却および炉中冷却途中包晶線以上に達して焼入した反応進行状況から完全進行である。これは炉中冷却途中包晶線以上 10° より空冷した際の反応の完全進行 (Photo. 7) を裏付ける。

(2) 融体の空冷途中包晶線以上に達して急冷した際の進行状況は、融体の急冷乃至空冷による反応完全進行から見ても、あるいは炉中冷却途中包晶線以上に達して焼入した場合の反応進行状況から見ても完全進行である。

(3) 以上の考察より、本包晶系の反応進行上の難易は、初晶の核数の如何を問わず、かつ包晶線上通過速度の緩急を問わず、通常完全進行をなす。

(4) 初晶の核数を極度に小さくすることによつてのみ反応の完全進行を阻止することが出来る。勿論の場合包晶線上を通過する冷却速度は急速である。

II. Sb-Sn 包 晶 系

Sb-Sn 系には 425° および 246° に包晶反応が見られ、Fig. 3 にて判るように不変系 “L, S, P” 3 相点の位置的關係が何れも $\overline{LS} < \overline{SP}$ である。後者は包晶点が液相点に非常に接近した場合の包晶系である。これらの包晶系の種々な冷却過程による反応進行状況は次の如くである。

Fig. 3

1. 425° における包晶反応の進行状況

包晶反応 $L(50\%Sn) + P(11\%Sn) \rightleftharpoons S(35\%Sn)$ にて、Sn % 15, 23, 35, 46 の 4 種類の合金を選んで、下記冷却条件、すなわち (a) 炉中冷却、(b) 水中焼入、(c) 空中放冷、による反応進行状況を調べた。

(a) 炉中冷却による反応進行状況は、Photo. 11~13 に示される通り、いずれも完全進行である。写真は P~S 間組成 15, 23, 35 % Sn 合金で、整形白地は初晶で黒地は包晶である。

(b-1) 融体より炉中冷却の途中、包晶線以上 10° より水中焼入した際の反応進行状況は、(a) と同一試料による Photo. 14~17 にて示されいずれも不完全進行である。Photo. 14 は S-P 間組成 15% Sn 合金によるもので、整形の白地は初晶、黒地は包晶である。Photo. 15 は Photo. 14 と同様白地初晶と黒地包晶より成るが、濃黒色部は反応によるいわゆる包晶で、浅黒色部は融液より直接晶出した 2 次晶で、反応不完全進行組織である。Photo. 16 は S 点に近い組成の合金によるもので、矢張り白地は初晶、黒地は反応 2 次晶および晶出 2 次晶よりなる不完全進行組織である。組成が包晶点に近づくに伴って初晶の白地が減少するのは状態図から明らかである。Photo. 17 は L-S 間組成 46 % Sn 合金で、Photo. 16 と同様に不完全進行で白い初晶の残存が認められる。

(b-2) 融体より水中焼入した場合の進行状況は Photo. 18 の示す如く不完全進行で、これは 26 % 合金によるものである。

(c-1) 炉中冷却途中、包晶線以上 15° より空中冷却による場合、反応は不完全進行で、Photo. 19 および 20 はそれを示し、Photo. 19 は S-P 間 23 % Sn 合金で白

地初晶の周りを濃黒地包晶が取り巻き、その外側は包晶と晶出 2 次晶の混合相である。Photo. 20 は 35 % Sn 合金によるもので、白地初晶、濃黒地は反応 2 次晶、淡黒地は晶出 2 次晶である。

(c-2) 炉中冷却途中、包晶線に達して直ちに空冷した場合の反応進行状況は不完全進行である。

Photo. 21 は 15 % Sn 合金の組織で、白地は初晶で黒地の濃黒部は包晶で淡黒部は晶出 2 次相である。Photo. 22 は 46 % Sn 合金で、Photo. 21 と同様反応の不完全進行組織である。

以上の実験結果より反応進行の難易が次の如く明らかにされた。

(i) 初晶の核数の少ない時、包晶線以上の通過速度が緩慢であれば反応は完全進行する (Photo. 11~13) が、包晶線以上の通過速度が準急速であれば反応は不完全進行となる (Photo. 21, 22)。

(ii) 初晶の核数が可成り多い時、包晶線以上の通過冷却速度が緩慢であれば、反応は完全に進行し、準急速であれば反応は不完全進行となる (Photo. 11~13 および 19, 20 より)。急冷却の時は勿論不完全進行であり実験結果と一致する (Photo. 14~17)。

(iii) なお融体より急冷による反応の進行状況は、上記の実験結果より不完全進行であることが推察され、Photo. 18 によつて確かめられる。

本包晶系の反応完全進行条件は包晶線以上の通過冷却速度が緩慢であることで、初晶の核数による因子は微弱であることが実験結果より明らかにされ、包晶線通過速度による因子が反応進行を支配することがわかった。それは本包晶系における $\overline{LS}/\overline{SP}$ の値が 1 より小であつて、反応の進行自体の困難さによるものである。

2. 246° における包晶反応進行状況

包晶反応 $L(94\%Sn) + P(68\%Sn) \rightleftharpoons S(90\%Sn)$ の包晶点 S の両側に当る組成 80, 91 % Sn の 2 種合金の種々な条件下における反応進行状況は次の如くである。

(1) 融体より炉中冷却の途上包晶温度以上 15° より水冷した場合、Photo. 23 に示す如く反応は完全に進行する。すなわち整形白地初晶と黒地包晶よりなる。

(2) 融体より炉中冷却の途上包晶温度に達して直ちに空冷した場合は、Photo. 24~26 に示す如く反応は完全進行である。Photo. 24 および 26 は共にその S-P 間組成のもので、Photo. 25 は L-S 間組成のものの包晶微細組織である。

(3) 融体より空冷の場合の反応進行状況は完全進行で、Sn 80 % 合金による Photo. 27 がそれを示す。

(4) 炉中徐冷途中包晶温度以上 5° にて 10min 保持後、急冷した場合も Photo. 28 にて示される如く、反応は完全進行である。

以上の実験結果より次の事柄が明らかにされた。

(i) (1) による反応完全進行から融体急冷の場合も完全進行であることが推察され、(3) による完全進行も推察と

一致する。

(ii) (2) の反応完全進行から炉中冷却の場合もまた完全進行である。

(iii) 初晶出温度範囲の冷却速度が炉冷却以上に早い時もまた反応は完全進行であることはいうまでもない。

(iv) 本包晶系の反応進行上の難易は包晶温度通過速度の緩急を問わず、また初晶の核数の如何を問わず反応は完全進行する。

(v) 初晶の核数を極度に少なくして、かつ包晶線上通過速度を大にしても、本包晶系は完全進行を行うが、同一条件下において Mn-Sn 包晶系は不完全進行となる。従つて $\overline{LS} < \overline{SP}$ 包晶系においても $\overline{LS}/\overline{SP}$ の値につて、反応進行の難易を生じること

Table 1

Peritectic alloy	$\overline{LS}/\overline{SP}=K$	$\log_{10} K$	Peritectic Temp.	Suitable or unsuitable conditions.
Ag-Sn	+11.00	+1.04	480°	Rapid cooling
Mn-Sn	+ 1.40	+0.14	548°	Air cooling
Sb-Sn	+ 0.62	-0.20	425°	Furnace cooling
Sn-Mn	+ 0.18	-0.74	829°	Very slowly cooled, quenched from P. line (imperfect)
Sn-Sb	+ 0.06	-1.20	246°	Very slowly cooled, quenched from P. line (perfect)

示した。この表から次の事柄が総括される。

包晶系欄は中位の Sb-Sn 系より上位に向うほど、S 点が P 点に近寄る $\overline{LS} > \overline{SP}$ 型包晶系で、それより下位に向

がわかつた。

第1報および第2報に示した $\overline{LS} > \overline{SP}$ 型ならびに $\overline{LS} < \overline{SP}$ 型包晶系のそれぞれの反応進行状況を Table 1 に

うほど S 点が L 点に接近する $\overline{LS} < \overline{SP}$ 型包晶系である。その関係が $\overline{LS}/\overline{SP}$ 欄 K の値によつて示される。 $\log_{10} K$ は (+)(-) によつて $\overline{LS} < \overline{SP}$ 乃至 $\overline{LS} > \overline{SP}$ の何れの

型に属するかを現わしているに過ぎない。最終欄はそれぞれの包晶系の完全進行条件ならびに完全進行阻止条件が掲げられてある。その傾向から $\overline{LS} > \overline{SP}$ 包晶系は Ag-Sn 系, Mn-Sn 系の示す如く、反応進行上への重要因子が初晶の大きさであり、包晶線上通過速度の緩急を問わない。換言すれ

さを極度に大きくしなければならない。勿論包晶線上通過速度の急速なことはいうまでもない。

かくて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 $\overline{LS}/\overline{SP}$ との間に密接な関連性のあることが明らかにされ、 $\overline{LS}/\overline{SP}$ の値によって包晶反応進行上

Photo. 13 Sn 35
furnace cooled.
 $\times 50 \times \frac{2}{3}$

Photo. 14 Sn 15 quenched at 10° above P line.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 15 Sn 23
ditto.
 $\times 50 \times \frac{2}{3}$

Photo. 16 Sn 35
ditto.
 $\times 50 \times \frac{2}{3}$

Photo. 17 Sn 46 quenched at 10° above P line.
 $\times 50 \times \frac{2}{3}$

Photo. 18 Sn 23 melt quenched.
 $\times 600 \times \frac{2}{3}$

Photo. 19 Sn 23 air cooled at 15° above P line.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 20 Sn 35
ditto.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 21 Sn 15 air cooled from P line.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 22 Sn 45
ditto.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 23 Sn 80 quenched at 15° above P line.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 24 Sn 80 air cooled from P line.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 25 Sn 90 air cooled from P line.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 26 Sn 70
ditto.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 27 Sn 80
air cooled.
 $\times 50 \times \frac{2}{3}$

Photo. 28 Sn 80 10 min hold at 5° above P line and quenched.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

ば $\overline{LS} > \overline{SP}$ 包晶系の反応自体の容易であることを物語るものである。

$\overline{LS} < \overline{SP}$ 包晶系は S 点が L 点に可成り接近するといずれも完全進行を示し、それを阻止するためには初晶の大き

の難易を定性的に求めることが出来た。

終りに臨み京都大学岩瀬教授に御懇篤なる御指導を賜りましたことを心から感謝いたします。