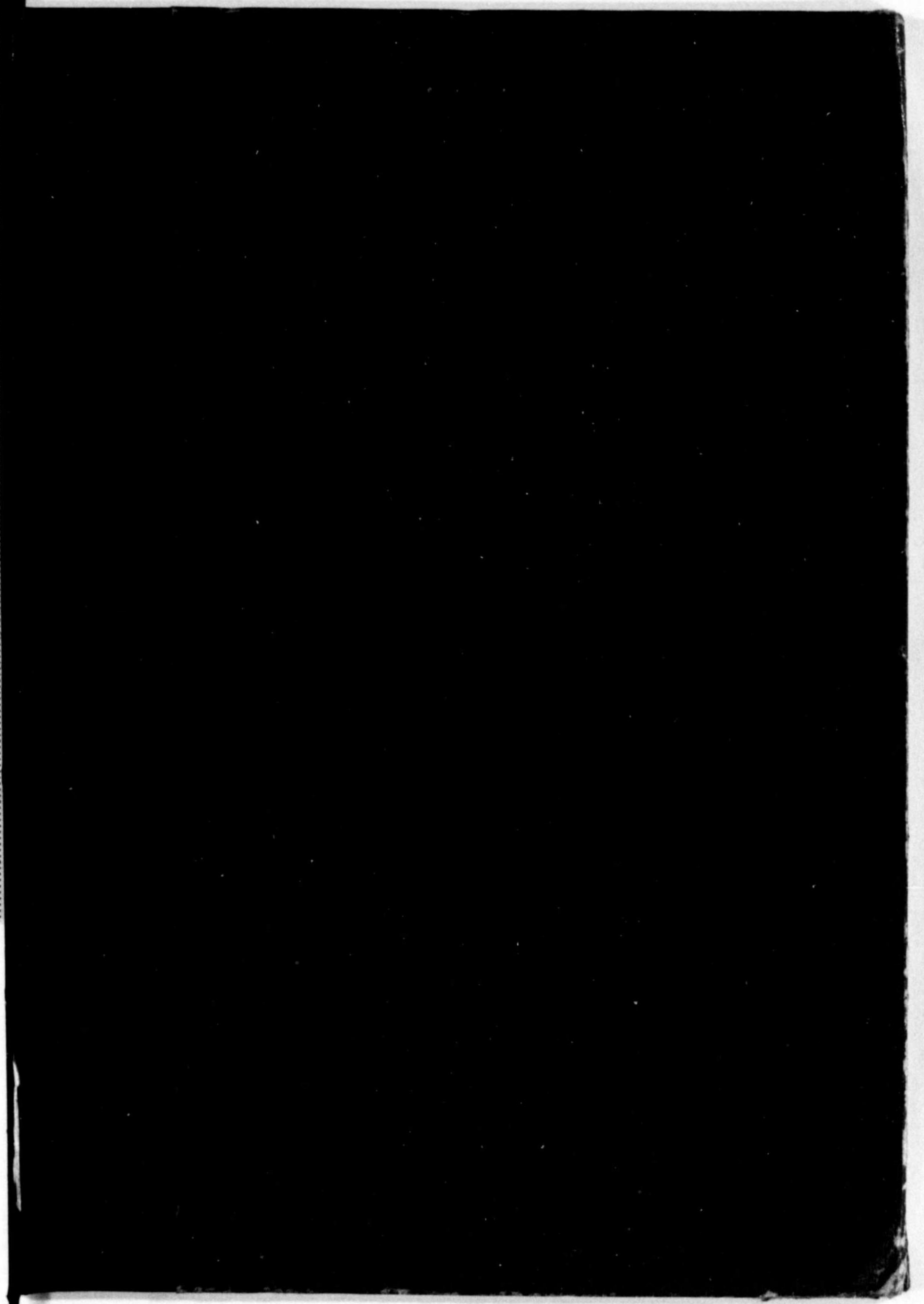
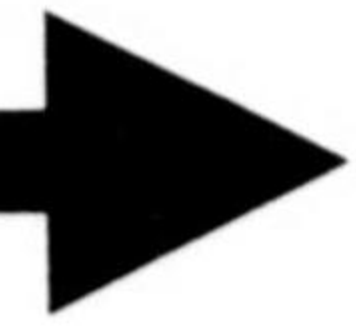


始



563.6

E59

2175

⑦ 5436  
E59

# 金屬の組織と熱處理



東北帝國大學教授  
金屬材料研究所 員

理學博士

遠 藤 彦 造



院

795  
181

1

## 序

金屬及び合金の組織と熱處理を斯くの如き小冊子に纏めることの至難なることはよく判つてはゐるが、本書の目的は表題に關するあらゆる合金につき記述して工業技術家諸氏の利便に供するのが目的ではなく、寧ろ金屬合金學の初心者にこの學問の概念を供し、併せて理論化學、材料學、化學機械學方面への交渉知識の基とせんために簡単に諒解し易い様に纏めるのにあつたのである。

金屬材料研究所で毎年夏に催される講習會は今年で二十回目で全國より來つて受講するものは近年四五百名にも達し、金屬合金に關する學問の普及が如何に多くの方面から要望せられてゐるかがこれで判る譯である。私はこの講習會には第一回目より關與してゐるが、斯界に於ける世界的權威本多光太郎先生の御統率の元に金研の諸博士の講義が先生の學風を多分に紹介してゐることは世に定評のあるところである。本多先生の炭素鋼の組織と熱處理、村上、石原兩教授の合金の状態圖を初め、小久保博士の輕合金とその時効硬化其他教授の諸講義は初心者並に技術家の礎基知識として必ず具備しておかねばならぬことは勿論のことである。

長友桐生高工應用化學科長、平田文夫博士の懇請により私は同校上級生に化學機械の金屬材料學を講ずるに際し、先づ金屬の豫備知識としてその組織と鋼及びヂュラルミンの熱處理更に合金の状態圖を講義してゐる。その講義は上記先生と諸博士のものを多分に参照して作り、本書はこれに若干の補足をして専門學校、大學初年級の人達に金屬合金の組織

學の入門書として提供せるもので、偶々書院々主の依頼のあつたのを幸に書き上げてみたのである。故に本書によつて幾分でも初學者諸氏に益する所があつたとすれば本多先生以下諸博士の御蔭である。更にこれによつて明快に諒解して戴けたならば私の幸これに過ぎるものはない。

昭和十六年七月三十日

著者識す

## 目 次

### 前 編 金 屬 の 組 織

<b>第一章</b>	<b>金屬組織學上の用語とその意味</b> . . . . .	1
I.	各用語の意味 . . . . .	1
<b>第二章</b>	<b>一成分系</b> . . . . .	6
II.	水及び純鐵の狀態變化 . . . . .	6
(1)	蒸氣、水及び氷の平衡狀態圖 . . . . .	6
(2)	純鐵の $\alpha, \gamma, \delta$ 狀態と磁氣變化 . . . . .	7
III.	金屬結晶の組織と顯微鏡組織 . . . . .	8
(1)	樹枝狀組織の生成 . . . . .	8
(2)	純金屬の顯微鏡組織 . . . . .	10
IV.	融體より固體の晶出する過程と結晶粒の大小 . . . . .	18
(1)	晶出過程と Tammann の説 . . . . .	18
(2)	結晶粒の大小 . . . . .	21
V.	金屬粒内の滑走帯と双晶 . . . . .	24
VI.	加工と焼鈍による再結晶 . . . . .	28
<b>第三章</b>	<b>二成分系</b> . . . . .	34
VII.	機械的混合物、固溶體及び金屬間化合物 . . . . .	34
(1)	固溶體の原子の配列 . . . . .	34
(2)	金屬間化合物 . . . . .	37
VIII.	二成分系に於ける溫度と濃度の圖示 . . . . .	39

(1) 温度と濃度 . . . . .	39
(2) 重量濃度と原子濃度の関係 . . . . .	41
IX. 合金の熱分析 . . . . .	42
(1) 合金の重要性と状態圖決定法 . . . . .	42
(2) 熱分析 . . . . .	44
(3) 電気抵抗測定法 . . . . .	50
(4) 熱膨脹の測定法 . . . . .	53
X. 溶解度曲線 . . . . .	60
XI. 融體より固溶體への凝固變態 . . . . .	65
XII. 二成分の共晶反應 . . . . .	79
(1) 融體に於て完全に溶解するも固體に於ては全く溶解度 を持たぬ場合 . . . . .	79
(2) 融體に於て總ての割合に溶解するが固體に於ては相互 に溶解度に或限度のある場合 . . . . .	88
XIII. 二成分の包晶反應 . . . . .	96
XIV. 二成分化合物 . . . . .	103
(1) 化合物の組成が融點曲線上に一つの極大點を示す場合 . . . . .	103
(2) 融點曲線上に極大を示さない場合 (包晶反應) . . . . .	106
XV. 二成分が融體に於て完全に溶解しない場合 . . . . .	115
(1) 二成分が如何なる割合に於ても溶解しない場合 . . . . .	115
(2) 融體の或範囲内で完全に溶解しない場合 (偏晶反應) . . . . .	116
(3) 二成分間に化合物 $A_m B_n$ を作り、これが融體に於て 成分金屬と唯一部分溶解する場合 . . . . .	121

(4) 固體に於ては二成分間に化合物を作るも熔融するとき は分解して二種の融體となる場合 . . . . .	121
XVI. 固體で變態を持つ場合 . . . . .	122
(1) 同素體を持つ成分が固溶體を作らない場合 . . . . .	123
(2) 同素體を持つ成分が固溶體を作る場合 . . . . .	124
XVII. 二元状態圖の應用と練習 . . . . .	132
<b>第四章 三成分系 . . . . .</b>	<b>136</b>
XVIII. 三成分系の濃度圖示法と三元状態圖 . . . . .	136
XIX. 三成分系に於ける溶解度面 . . . . .	137
XX. 融體から固溶體として凝固するときの三元状態圖 . . . . .	142
XXI. 三元共晶反應を生ずる三元系状態圖 . . . . .	143
XXII. 包晶及び共晶反應を生ずる三元系状態圖 . . . . .	152

## 後編 熱處理

<b>第五章 鋼の性質と熱處理 . . . . .</b>	<b>155</b>
XXIII. 鐵炭素系の状態圖 . . . . .	155
XXIV. 鋼の變態 . . . . .	159
(1) 鋼の定義 . . . . .	159
(2) 鋼の $A_1$ 變態 . . . . .	161
(3) 鋼の $A_{cm}$ 變態 . . . . .	165
(4) セメントタイトの $A_0$ 變化 . . . . .	165
(5) 鋼の變態に伴ふ諸性質の變化 . . . . .	166

XXV. 鋼の標準組織	167
(1) 標準組織と顕微鏡試験	167
(2) 鋼の組織状態圖	174
(3) 鋼の麻留田組織	175
XXVI. 鋼の焼鈍と加工	176
(1) 焼鈍	176
(2) セメントタイトの球状化と黒鉛化	179
(3) 加工	181
(4) 鋼の機械的性質と加工との関係	183
XXVII. 鋼の焼入	189
(1) 焼入	189
(2) 鋼の焼入に伴ふ大洲田, 麻留田, 吐粒洲及び粗粒酸組 織	190
(3) 本多博士の焼入理論	193
(4) $\alpha$ 麻留田と $\beta$ 麻留田	195
(5) 大洲田より麻留田への變化の機構	196
(6) 焼入液	198
(7) 麻留田の硬度と比容	198
(8) 焼入による變態點の降下と焼入状態圖	201
XXVIII. 鋼の焼戻	203
(1) 焼戻	203
(2) 焼戻に伴ふ組織の變化と物理的性質の變化	203
XXIX. 鑄鐵の概念	210

第六章 チュラルミンの時効硬化現象	214
XXX. チュラルミン	214
XXXI. チュラルミンの熱處理	215
XXXII. 航空機用材としての本邦チュラルミン材の規格とアル チュール	221
XXXIII. チンクチュラルミン	223
XXXIV. 超チュラルミン	224
XXXV. チュラルミン系合金の時効硬化	227
XXXVI. Al-Cu 系合金の時効硬化の機構	231
XXXVII. Al-Mg <sub>2</sub> Si 系合金	237

## 前編 金屬の組織

### 第一章 金屬組織學上の用語と

#### その意味

##### § I. 各用語の意味

**系 (system)** 一種又は二種以上の物質からなつてゐるものを、それ以外の物から分離して考へるとき、そのものを一つの物體系と名づける。

**均一系 (homogeneous system) と不均一系 (heterogeneous system)**

機械的方法をもつてしては如何なる方法を施すとも、物質を異る部分に分つ事が出来ない時、その物質は均一であると云ふ。而して一つの物質系が一種の均一なものからなつて、どこの部分をとつても皆同一物質なるとき、それを均一系と云ふ。之に反して一つの物質系が二種以上の均一な部分からなつてゐる時に、それを不均一系と名づける。

**相 (phase)** 一つの不均一系に於て各均一な部分を相と云ふ。相はその種態によつて氣相、液相、固相の三態がある。相が一種又は二種以上の物質からなつてゐるときに、純相又は溶相と呼ばれる。溶相が氣體、液體、固體であるかによつて氣溶體、液溶體、固溶體と呼ぶ。この相に就て卑近な例を述べてその概念を明かにしよう。今燐をとつてくるとこれは固相である。燐には黄燐と赤燐があり、硫黄にも亦結晶形を異にした二つの固相がある。斯く單一物質で二種以上の固相を持つものが多くある。斯く同一物質でも相として異なるものがあるので、この語字の必要なる所以が自



ら知れよう。次に御影石をとるとこれは一つの固體であるが、雲母と長石と石英の三相からなつてゐる。砂糖水をとると一つの液相である。これを冷却して氷が晶出すると固相と液相とになる。油を水に入れてよく振盪するとエマルジョンを作るが、長く放置すると分れて二層になる。これは二つの液相の共存する例である。これらの説明によつて判る様に、相とは一つの系に於て均一な部分を云ふ、その部分とは一部分であつてもよく又全部であつてもよい事は勿論である。一つの液相が二つ以上の成分からなるときが液溶體即ち溶液 (solution) である。砂糖水、食鹽水の如きものである。一つの固相が二つ以上の成分からなるとき固溶體 (solid solution) と云ふ。砂糖水は液體であるが、これが固相で起つた場合で、一つの固體が他の固體物質を溶解せる相である。合金にはこの例が非常に多い。

**相の状態** 一つの相の状態は温度、壓力及び相を組成してゐる物質の濃度によつて定まる。これらの状態を表す諸量を状態量と云ふ。

**化學變化と不均一系反應** (chemical reaction in heterogeneous system) 相の變化は化學變化である。而してこの化學變化が不均一系に於て行はれるときに不均一系反應と云ふ。

**不均一系平衡** (equilibrium in heterogeneous system) 一つの不均一系に於て各相が時間的に不變であるときに、この不均一系は不均一系平衡にあると云ふ。不均一系平衡の各相の温度壓力は皆相等しく、且つ不均一系の平衡はその各相の分量には關係がない。

**平衡の移動** (transition of equilibrium) 平衡が移動することに就てはルシャテリ- (LeChatelier) の法則がある。即ち一つの平衡系にある變化を起さんとすれば、之に對抗する方向に影響を生ずる。例へば平衡系の温度

を高めんとすれば吸熱變化を起し、降下させんとすれば發熱變化を起す。

**成分** (component) 一つの不均一系の成分とは不均一系平衡の各相の組成を表すに必要にして且つ十分なものを云ふ。

**一成分系** (one component system) 一つの系が一つの成分からなつてゐるときにその系を一成分系と云ふ。

**一元系** 一つの系が一種の金属元素からなつてゐるときにその系を一元系と云ふ。即ち一元系は一成分系である。

**二成分系** (two component system) 一つの系が二つの成分からなつてゐるときにその系を二成分系と云ふ。一つの系が二種の金属元素からなつてゐるときにこの系を二元系 (binary system) と云ふ。二元系は普通には二成分系である。同様に一つの系が三つ又は四つの成分からなつてゐるときに、この系を三元系 (ternary system)、四元系 (quaternary system) と云ふ。

**變數** (variable) 一つの系の平衡状態を左右する温度、壓力、各相中の各成分の濃度は互に函数的な關係、即ち一定の規則的な關係を有する。一つの状態を  $\phi(p, T, c)$  で表はす事が出来る。例へば理想氣體に於ては如何なる氣相に於ても  $PV=RT$  なる方程式があり、この共通した一ヶの状態として方程式を一般に  $f(p, T, v)=0$  で表すと、 $p, T, v$  の中の何れか二つは獨立した變數と云ふ。即ち氣體と云ふ状態を變ずることなしに自由にかへ得ることが出来る。 $p$  と  $T$  とに如何なる數値を興へてもこの方程式を満足し得る様な  $v$  は存在する。茲に  $p$  は壓力、 $T$  は絶對温度、 $v$  は容積、 $c$  は濃度を表はす。

**自由度** (degree of freedom) 一つの不均一系に於て存在する相の種

類及び数を變化せしめないで、相互に獨立にその値を變じ得る變數の數を自由度と云ふ。この獨立變數が一つならば1自由度二つあれば2自由度と呼ぶ。

**不變系 (nonvariant system)** 一つの系が自由度0なるときにその系を不變系と云ふ。不變系に於ては總ての變數の値が定まつてゐる。不變系反應では各相の状態は變化せぬ。

**一變系 (monovariant system)** 一つの系が自由度1なるときその系を一變系と云ふ。一變系に於ては變數の中の一つが定まれば残りの變數の値は皆一義的に定まる。

**二變系 (divariant system)** 一つの系が自由度2なるときにその系を二變系と云ふ。二變系に於ては變數中の任意の二つが相互に獨立に變ずることが出来る。しかし變數中の二つが定まれば残りの變數の値は皆一義的に定まる。

**三變系 (trivariant system)** 一つの系に於て自由度3なるときその系を三變系と云ふ。

**凝縮系 (condensed system)** 一つの系の壓力以外の變數が壓力によつて變化しない理想的な系を凝縮系と云ふ。氣相を無視し得る系は凝縮系と見なされる。普通金属組織學に於て取扱はれてゐる範圍は凝縮系と見なされる。

**相律 (phase rule)** 一つの系の成分の數Cと平衡してゐる相の數Pとを知ると、自由度Fは次の關係式によつて定めることが出来る。

$$F=C+2-P \quad \text{但し凝縮系に於ては}$$

$$F=C+1-P$$

即ち或系の恒壓平衡に於て自由度は成分の數に1を加へ、相の數を減じたものに等しいと云ふ規則を生ずる。この關係を相律又は相則と云ふ。相則は一つの便法であつて法則ではない。この相則は取扱ひさへ正しくすると理窟なく自由度と相との關係を知ることが出来る。この關係を知ることは次の状態圖を作る上に最も重要な意義をもつものである。計算機を正しく使用すれば理窟なしに計算出来るのと同じ様なもので、一個の便法即ちルールでプリンシプルではない。

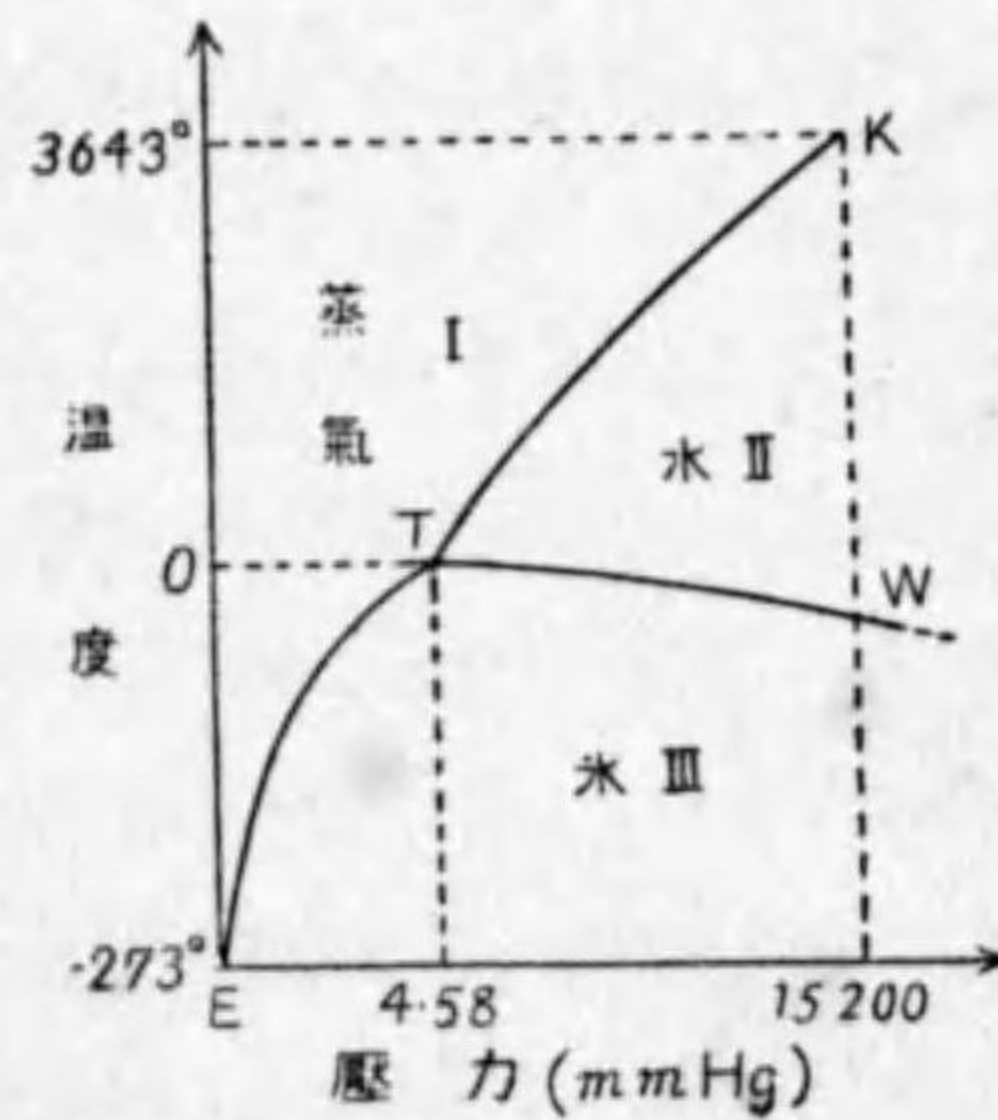
**状態圖 (equilibrium diagram)** 互に獨立な各状態量を座標として幾何學的空間を考へ、この空間に於ける相の状態變化を幾何學的に圖示せるものを云ふ。これが果して何の役目をするかを略述してみるならば次の如くである。一つの物質を持つて來て、このものに溫度の變化を與へてみる。或はこれに他の物質を添加してみる。斯くすると色々の相が出現して來る。斯様に平衡の状態で現はれて來る各相の存在界域を一つの系に就て研究し、これを圖示したものが状態圖である。而して一つの相の存在する範圍は變態點で限られてゐるから、状態圖は一つの系に現はれる變態點を圖示したものであると云つてもよい。一般に一成分系の變態點は水の零度の凝固點と100°の沸騰點とか、純鐵の900°、1400°、融解點1530°の如きもので、簡單であるから特に圖示する程の必要は起らない。故に状態圖と云ふと必然的に二元、三元或はそれ以上の系に限られることになる。純金属に他の元素を配合して合金とすると別種の相を新しく生ずる。このものが合金としてよい性質を具備して居て、原の純金属より遙に實用的價値が高くなることが多い。故に實用金属合金の殆ど總てが合金で、従つて吾々の取扱ふ状態圖も亦二元系以上のものとなる。

## 第二章 一成分系

## § II. 水及び純鐵の狀態變化

## (1) 蒸氣、水及び氷の平衡狀態圖

常溫常壓に於て水は液體であるが、溫度を  $100^{\circ}$  以上にすると蒸氣となり、零度以下にすれば氷又は雪となる。一般に一つの狀態になつて存在する。斯く一物質の分子若くは原子の集合狀態が變化する事を變態と名づける。特に固體から液體に變る變態を融解と名づけ、液體から氣體に變る事を沸騰と云ふ。今變態を起す様にするために溫度を上昇せしめたり又は降下せしめる代りに壓力を變へても變態せしめ得る。例へば



第 1 圖

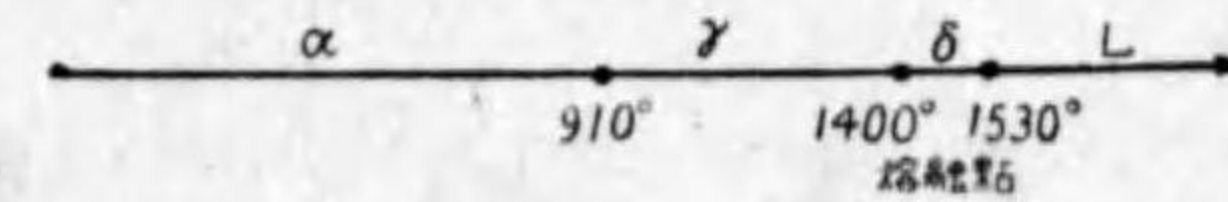
水の沸騰點は 1 氣壓で  $100^{\circ}$ 、2 氣壓にすると  $120^{\circ}$  に上昇し、3 氣壓にすると  $130^{\circ}$  に昇る。同様に融解點又は凝固點も壓力の相違で幾分は下る。たゞ壓力の影響は溫度のそれに比して遙に小さく、金屬組織學上に於ては壓力の影響は普通にはないものと見做してゐる。上記水の變態する様子即ち沸騰及び凝固の現象が溫度又は壓力

の變化によつて如何に變るか、これを圖で示したものが第 1 圖の如きもので狀態圖と云ふ。

圖に於て溫度と壓力の變化で水の沸騰點が如何に變るかを TK 線が示し、更に氷の融解點の移動を TW 線が示し、更に氷の昇華點の移動する有様を TE 線が示す、氷は水に變らず直接に蒸氣に變る事が出来る、この現象は昇華と名づけられてゐる。TE 曲線は固體即ち氷の蒸氣壓曲線、TK は液體即ち水の蒸氣壓曲線で、これら線上の溫度に相當する氷又は水は常にその點で示された壓力の蒸氣と共存してゐる。TK、TW、TE の三線で三つの界域に分たれ、I の界域は常に氣體の狀態で存在し、II は液體の狀態で存在し、III では固體の狀態で存在する。故に各線上の溫度と壓力で即ち TK 上では水と蒸氣、TW 上では水と氷、TE 上では氷と蒸氣が同時に存在して平衡する。而して三線の交點 T 點の溫度は零度、壓力は水銀柱で 4.58 耗で、この點で水と氷と更に蒸氣の三つが同時に共存し得る。この點を triple point と名づける。TK 線は k 點で止めてあるが、この點は  $364.3^{\circ}$ 、壓力水銀柱 15200 耗に相當し、これ以上の溫度と壓力では水と蒸氣の區別がなく沸騰を起すことなく何時とはなしに變化する。斯くの如き點を臨界點と名づける。TW 線は W 點以上に延長し得る。即ち固體と液體との間には斯様な臨界點が存在しないからである。

(2) 純鐵の  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  狀態と磁氣變化

前項は水の狀態圖を略述したのであるが、純鐵に就て云へば第 2 圖の如くである。こゝに壓力は溫度の變化に比しその影響極めて小で殆ど無視してよい、仍て實際問題として壓力を大氣壓として殆ど溫度の



第 2 圖

みによつて状態を變へる。即ち純鐵は $1530^{\circ}$ で融解し、 $2450^{\circ}$ で沸騰する。圖に於て固體内に於て二つの變態點  $A_4$ ,  $A_3$  として表はされてゐる。純鐵は  $900^{\circ}$  以下では  $\alpha$  鐵と呼ばれる相から成立してゐるが、 $900^{\circ}$  を超へると  $\gamma$  鐵なる相に變態する。この  $900^{\circ}$  が  $A_3$  點で、更に  $1400^{\circ}$  を超へると  $\delta$  鐵なる相に變態する。この  $1400^{\circ}$  が  $A_4$  點で、夫々  $A_3$  變態、 $A_4$  變態と名づけられる。更に加熱すると  $1530^{\circ}$  で熔融する。この熔融點と更に沸騰點も變態點なる事は上述の如くであるが、普通固體内の變態點のみを變態點と云ひ、融解點、沸騰點そのまゝの名稱を用ひてゐる。鐵の如き強磁性體を加熱すると或温度で急にその磁性を失ふ。これは相の變化を伴はないものであるから磁氣の變態點又はキューリー (Curie) 點と名づける。 $\alpha$  鐵内の  $A_2$  點はこの點で、Fe-C 系でセメンタイト ( $Fe_3C$ ) の磁氣變態點を  $A_0$  點と名づける。

### § III. 金属結晶の組織と 顯微鏡組織

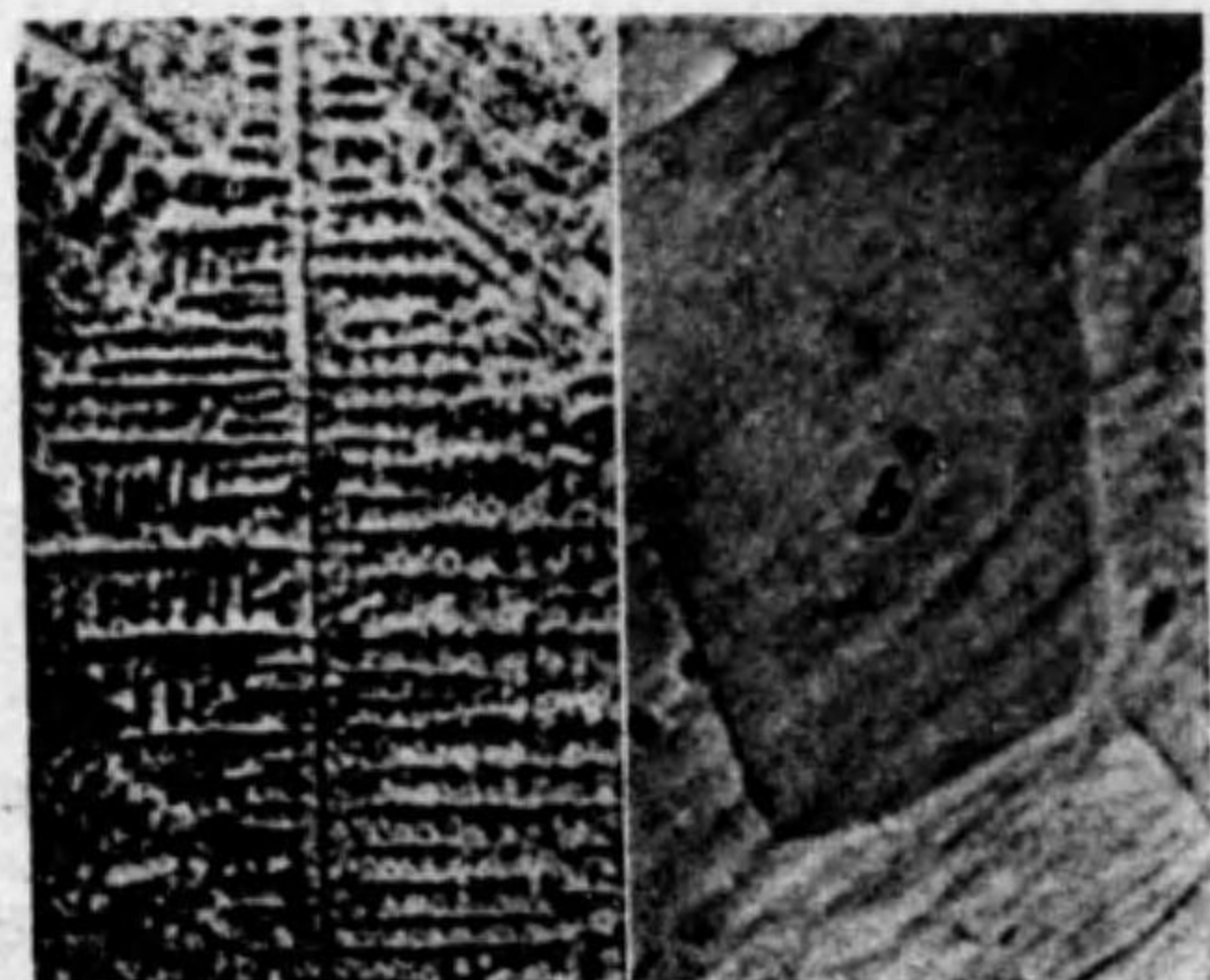
#### (1) 樹枝狀組織の生成

後述する所ある如く融體から結晶が晶出して遂に凝固する。その後の結晶は互に多角形的であるが、融體中で發達しつつあるものは必ずしも鑛物學で見られる様な多面體ではない。實際融體が凝固するには不規則の集合體より規則的集合體に變態するのであるから、全部分子が一時に列ぶとは考へられない。幾つかの分子が先づ配列して所謂核 (nucleus) を作り、他の分子がこれに従つて列ぶのであるから、この順序をふんで進行するのに或時間を要する。従つて時間を要する現象には遅れを生じ

易いものであるから、液體の凝固はその凝固點に達しても凝固が始まらず融解點即ち凝固點よりも遙に低い温度になつてもなほ液體の状態を保つ。この現象が過冷却 (supercooling) である。この過冷却の度合の少いとき後述の結晶速度曲線が未だ最大に達せぬ様な部分では多面體的の結晶になるが、過冷却の度の著しく大になるに従つて結晶熱の傳導が大きく影響する様になる。結晶面の中心では熱の傳導が悪いために發達が遅れ、結晶の角點又は稜では傳導が速かに起る結果としてその部分が著しく發達する。従つて核がある大きさに達するまでは多面體的に發達し、傳導の影響が大きく効く様になると樹枝狀 (dendritic) に發達する。今微細結晶が正八面體の形を有すると考へると、その成長は六ヶの方向に於て起る。そしてその方向は結晶の軸と一致する。この結晶の骨格は眞の結晶質であり多くの正八面體の結晶面を持つ。故にその立體角の或ものに於て更に成長が始まり、それに直角に第二の枝が出来、引き續き各枝より第三、第四の小枝が出来て骨格の間隙を充たすのである。この組織は一般的に肉眼的にも見られるもので小さくても 10 倍とか 20 倍の顯微鏡下でよく判る。斯様な大きな内眼的のものをマクロ組織 (macrostructure) と云ふ。この樹枝狀組織は一つの結晶粒を作るものであるが、樹枝狀の枝間の部分は決して空間ではなく最後の低熔融 (幾分不純物を多く含有せる部分) の融體がこの部分に結晶して充實する。この樹狀組織の幹と枝とは元より同一の核から發達したものであるから、離れてはゐても原子配列の方向は同一であるべきである。この間を埋める最後の融體も勿論同一方向に配列する。たゞ樹枝と枝間を埋める部分とは含有不純物の量に差違があるので肉眼的に樹枝狀に見へるのである。又違つた

樹枝状の枝は互に隣接するものと交錯するので、一つの枝間に他の樹枝の枝が突き出て交錯すると、枝同志は違つた粒に属する。この交錯する部分を顕微鏡下に見ると結晶粒として現はれて明暗がある、この組織を樹枝状組織 (dendrite or dendritic structure) と名づく。その例は冬期窓硝子上に於ける氷の結晶、アルミニウム、カドミウム又は亜鉛、錫等の鑄塊の表面に於てよく見られる。Photo. 1 はその例を示したものである。時として樹枝状の間隙を充たすことが樹状品の発達と同速度で進行する場合があると、その樹状品を認めることが困難となる。又樹状品の軸と結晶軸とは必ずしも一致するものではなく、正八面體の場合に於ては一致しても立方體の場合には一致せぬ。

樹枝状組織は肉眼的に樹體を見た組織であり、結晶粒は顕微鏡的に見た末梢組織の一部分の部分的の葉を見てゐるに過ぎない。故に肉眼的組織の大小は顕微鏡的組織の粗密とは一致しない。



Cu-Zn 固溶體合金の樹状組織。  
×26  
Photo. 1. (a)

Cu-Zn 固溶體の均一固溶組織。  
×26  
Photo. 1. (b)

(2) 純金属の顯微鏡組織

融體の凝固した後の結晶は互に多角形の境界をもつて接してゐるが、融體中で発達しつつあるものは必ずしも鑛物學上の多面體では



純アンチモンの樹状組織。  
Photo. 1. (c)



10%Sn 0.7%P  
鑄青銅の鑄造組織。×100  
Photo. 1. (d)



純銅の樹状組織, 不純物を多く固溶した銅で周圍をかこむ。×100  
Photo. 1. (e)

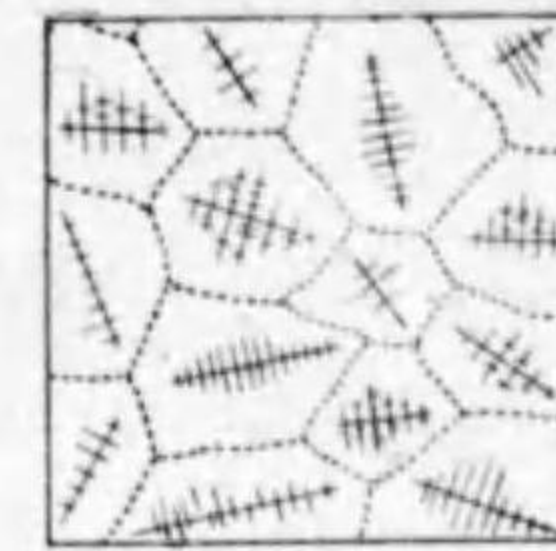
ない。核がある大きさに達するまでは多面的に発達するが、傳導の影響が大きくなると樹状の発達を見ることは前述の如くである。鑛物學上の結晶は正しい面を見ることが多いが、結晶が発達するときに障害物があつて、これに禍されて正しい結晶の出來ない場合がある。しかし結晶自體の本質は外形はどうであつても内部の分子原子の配列の如何に係るものである。

融體の過冷却によつて融體が凝固點に達しても凝固が始まらずに遙に低い温度でなほ液體の状態を保つ。この現象は水にも、純金属アンチモ

ンにも起り、特に  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  に著しく、この酸化物が常温になつても結晶に變態しない。ガラスはその例で、硬さは硬くとも分子配列が不規則である。これを固體結晶と區別するために非晶質 (amorphous) と呼び、粘稠度の極めて高い液體である。故にガラスを切つて八面體にしてもこれは結晶とは云へぬ。これに反して水晶は石英ガラス  $\text{SiO}_2$  が規則的に正しく配列しその結果六方晶形の形が現はれる。これは自然の儘で特有の形に發達したもので、分子又は原子が規則的に配列してゐるから結晶である。故に水晶の破片は外見はどうであらうとも結晶であることに間違ひはない。御影石の一片をとつて見ると、石英、長石、雲母等の礦物が勝手に集合した状態にある。石英は必ずしも六方晶系を示してゐない。長石も長石特有の外形を示さず互に邪魔した形で集まり、その結果多角形的の境界をもつて不規則的に接してゐる。しかし各礦物そのもの實質は結晶に相違ない。これを礦物的結晶と區別して岩石は結晶質であると云つてゐる。金属合金もこの結晶質に屬するもので、 $1/10000$  乃至  $1/1000$  耗の小結晶 (microcrystal) の集合である。實際顯微鏡下で見ると金属も結晶質なることは無数の結晶粒 (crystal grain) 又は結晶子 (crystallite) が集まつてゐることで判る。

純金属の凝固した面をよく研磨して適當に腐蝕して之を檢鏡すると、網状に廣がつた細い線で境せられた多くの不規則な多角形の集合せることが見られる。この組織を粒状組織と云ふ。この組織の成因は純金属が凝固するとき所々に核即ち結晶の中心になるものを生じ、それより結晶し初め、夫々の一定方向に進行して成長し、樹枝状の發達をなすことは前述の如くである。而して各結晶の枝は漸次に接近し相干涉して或限界に

達し遂にその成長が停止せられ、それ以後は凝固現象が各結晶の枝間に起り、この空隙は充たされる。その結晶の成長の有様は第3圖に示した如くである。實線は凝固體の軸の断面を表はし、點線はこれ等の結晶の成長の衝突によつて出來た境界で、顯微鏡組織に於て見られる網状はこれらの境界である。

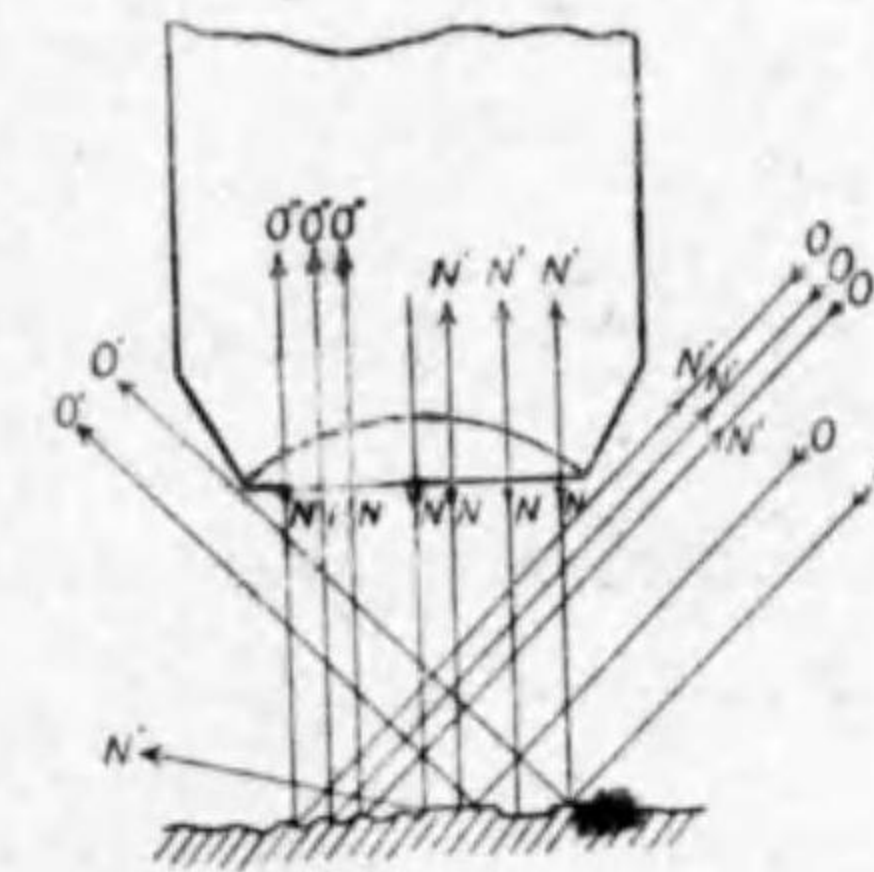


第3圖

この粒の境界は腐蝕され易い。その原因として考へられる理由は種々ある。先づ微量の他元素が

こゝに存在することによる場合がある。一般に不純物の痕跡をも除去することは非常に困難であり、又固態に於て溶解しない不純物は粒の内部よりもこの部分に集り易いのである。故に腐蝕液に浸すと異種の物質間に流電氣作用があつて一層速に腐蝕せられる。又凝固の際に起る收縮によつて粒の境界に微細な空隙が出来る爲に、これらの附近に於ける腐蝕が容易になることがある。次に又不純物や空隙がなくとも、粒の境界は垂直の照明の下では黒線として見られる。

何故ならば粒は不均一に腐蝕され、隣接多面體の面は多少とも異なる水平面上にあると見なされる。特に粒の相接する部分に於ては兩粒間に流電作用があつて一層よく腐蝕されるので、少しく

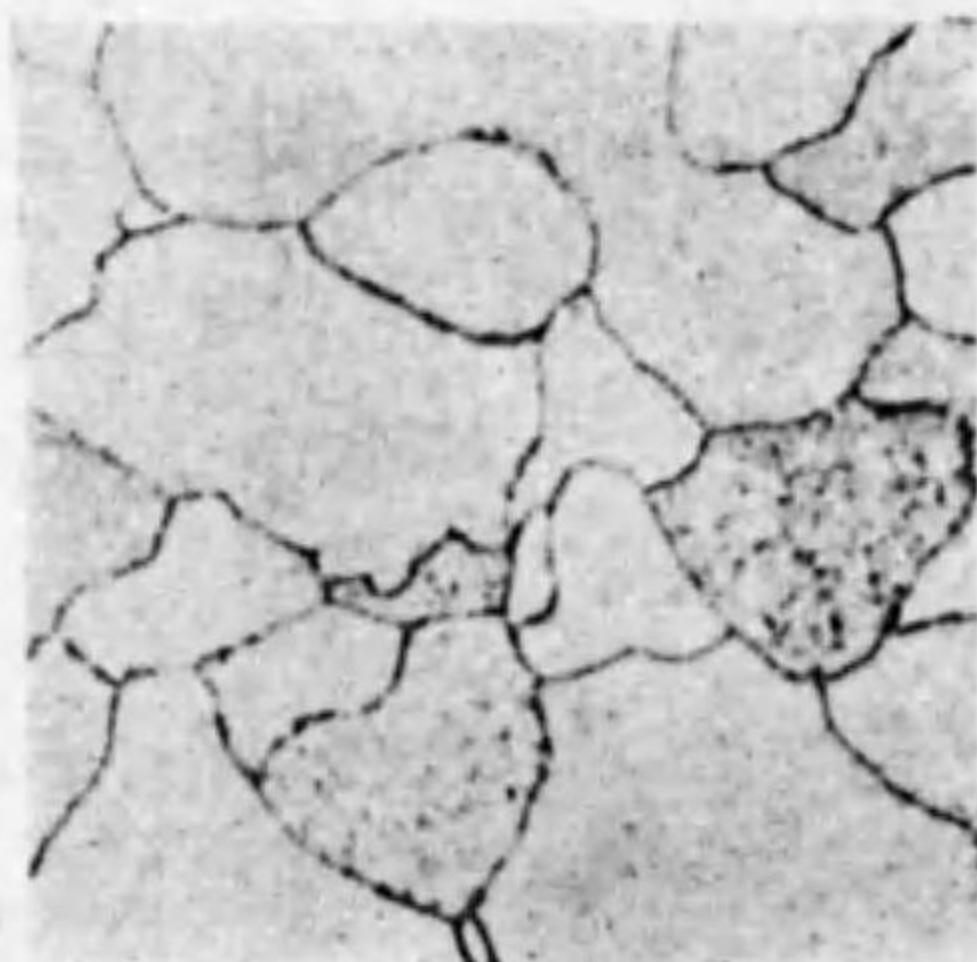


第4圖

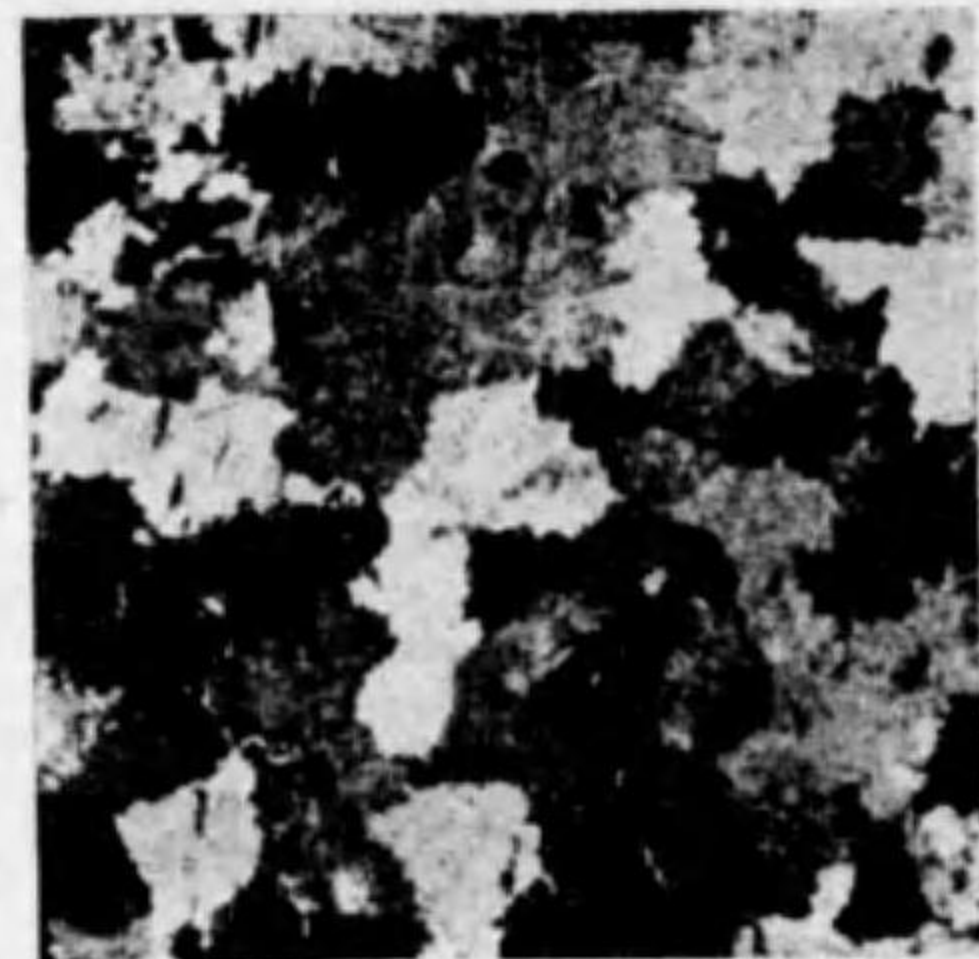
傾斜せる面が出来る。斯様な傾斜面は垂直に投射した光線を顯微鏡の鏡筒の外に反射するためである。今若し斜に投射した光線を用ひるなら

ば、この部分はその方向によつては明るく現はれる筈である。この関係は第4圖の圖解で自ら明かである。圖に於て N は垂直照明に於ける光線の進路を示し、O は傾斜照明に於ける光線の進路を示す。従つて各結晶粒は前述の如く鍍物學上不完全結晶で、その外觀は隣接する粒子の存在によつて決定せられる。故に各粒は夫々結晶軸を異にする結晶である。この事は次の (A)~(C) の事實によつて知ることが出来る。

(A) 腐蝕度が異なることによる。研磨面を軽く腐蝕すると各粒の境界が黒く現はれ、更に深く腐蝕すると微細結晶面が現はれ、Photo. 2. に示す如く各粒によつてその腐蝕の程度及び明暗の度が違ふ。斯様に



純鐵の結晶粒間を示す。×560  
Photo. 2. (a)

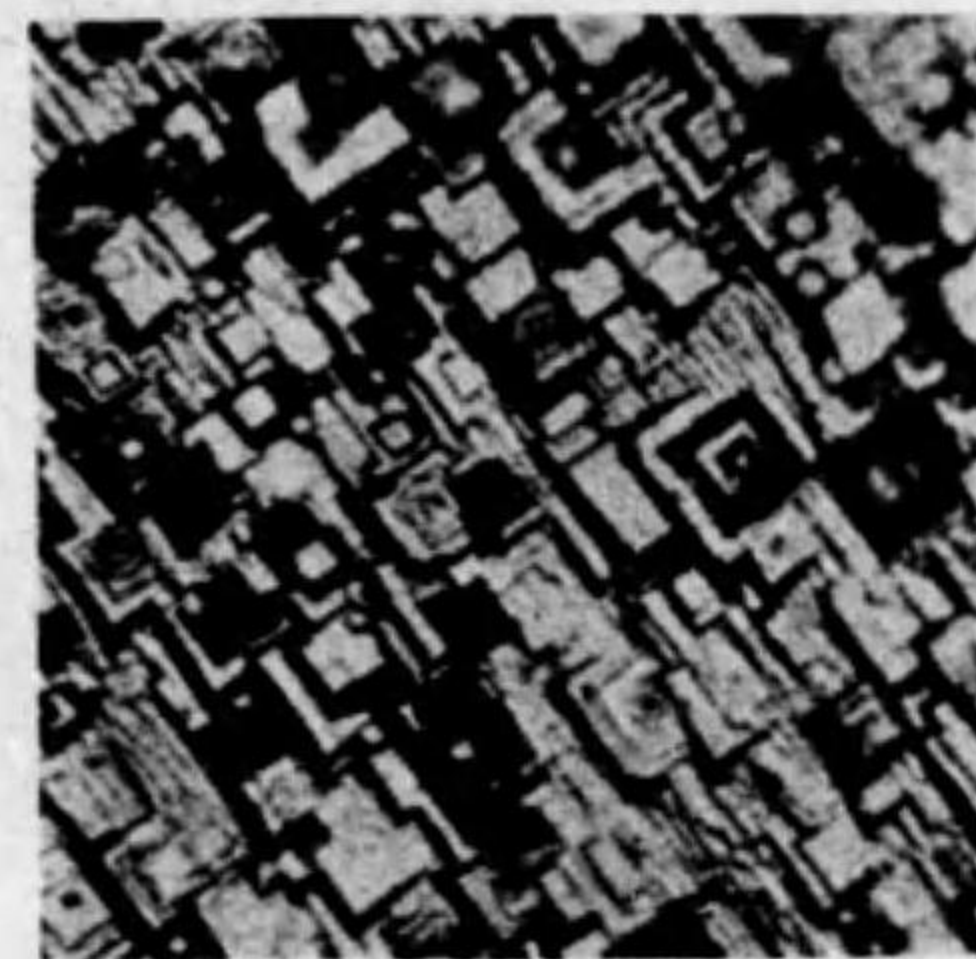


純アルミニウムの鑄造組織、  
結晶粒の腐蝕を示す。實物大。  
Photo. 2. (b)

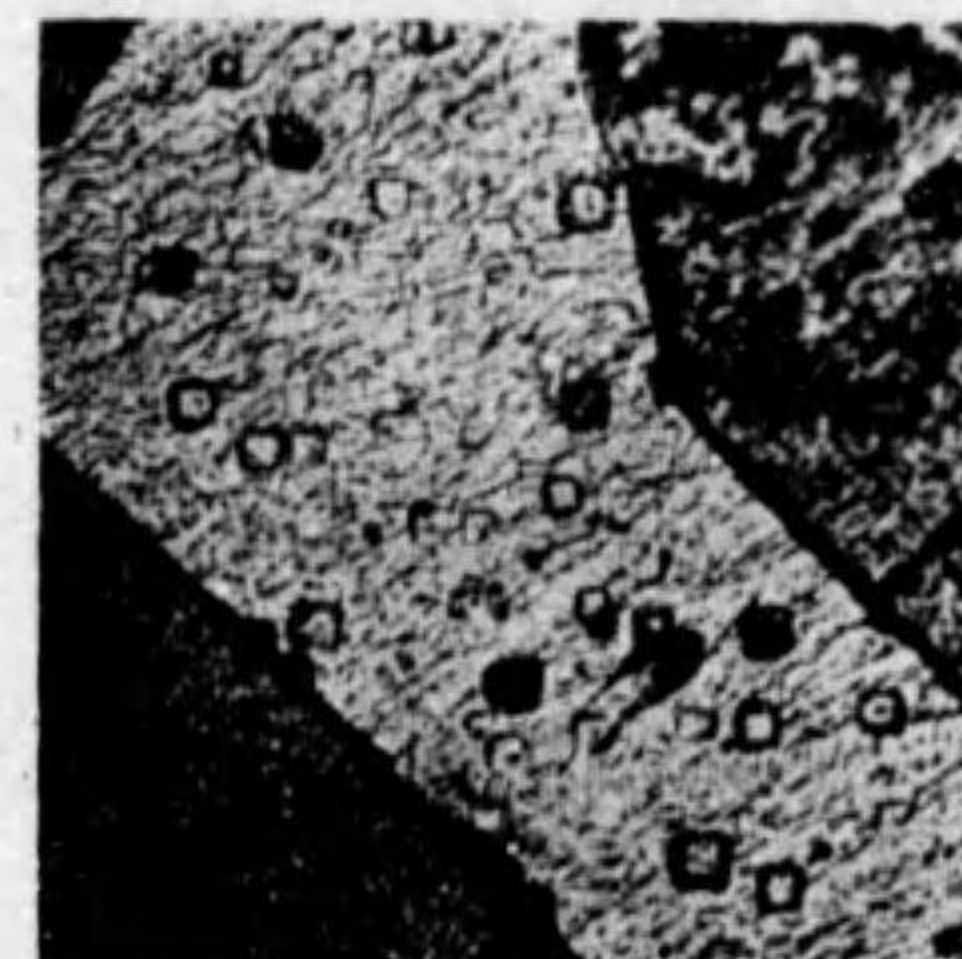
腐蝕の差異が出来るのは腐蝕剤の作用は純金属に対しても或程度までは選擇的で、結晶の方向によつて違ふためである。各粒は研磨面によつて種々の断面が現はれ、これが軸に対する傾斜が違ふために試薬に

溶解する速度が違ふのである。

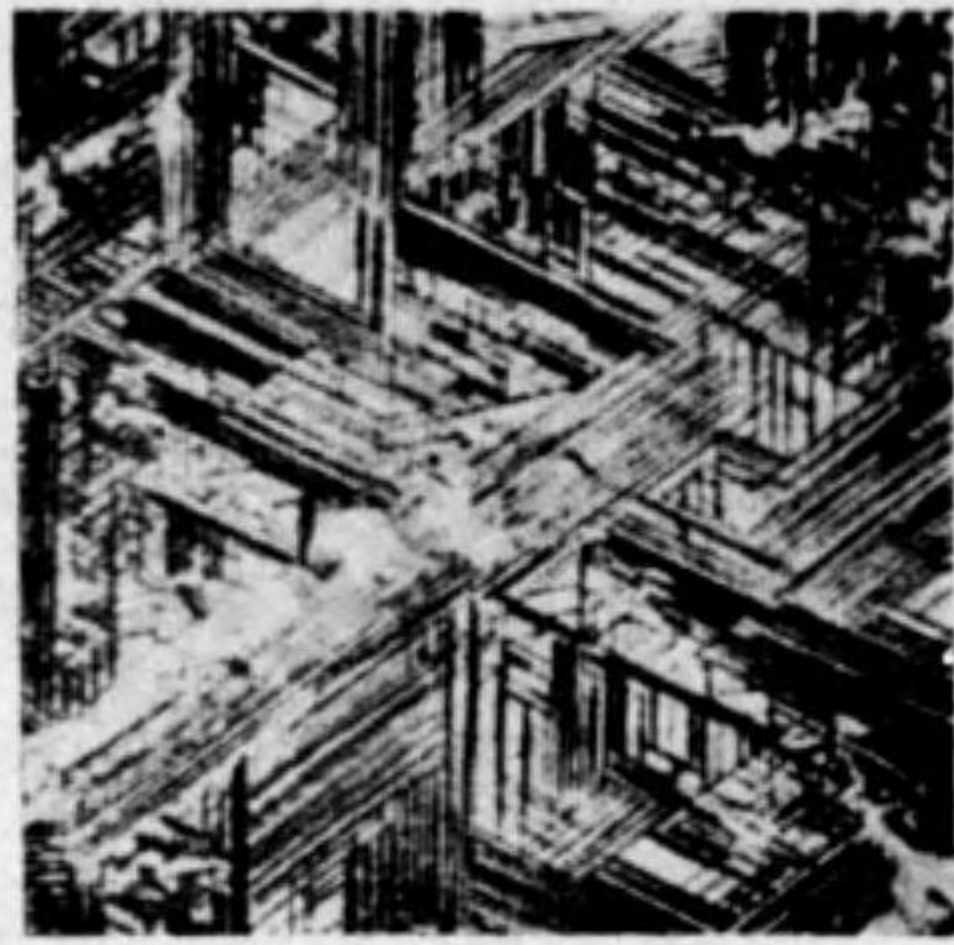
純金属の研磨面を強く腐蝕して各多角形を傾斜光線で照すと、その明暗は一層著しく違つてくる。Photo. 2. (b) で見られる様に或粒は明るく又他の粒は中間の明るさである。又光の方向を一定に保つて顕微鏡の試料臺を廻轉すると、その明暗の差は照明の如何によることが判る。試料を廻轉すると前に明るくあつた所が暗くなり、前に暗黒であつた所が明るくなり又他の部分に於ては明暗の度を變へる。又深く腐蝕した金属を垂直照明で見ると、各多角形の表面は規則正しい形態を呈して幾何學的圖形の多くを認める。これが所謂腐蝕像 (etching figure) と呼ばれるものである。その形は三角、四角、六角形等色々で、その形状は物質の結晶形によるし又断面の方向によつても違ふ。Photo. 3. (a)~(b) はその例を示したものである。斯様に腐蝕像は一般に多數の分離した淺



銅の腐蝕像と結晶粒、過硫酸  
アンモニウム 10% の溶液で  
10~50 分間腐蝕。×200  
Photo. 3. (a)

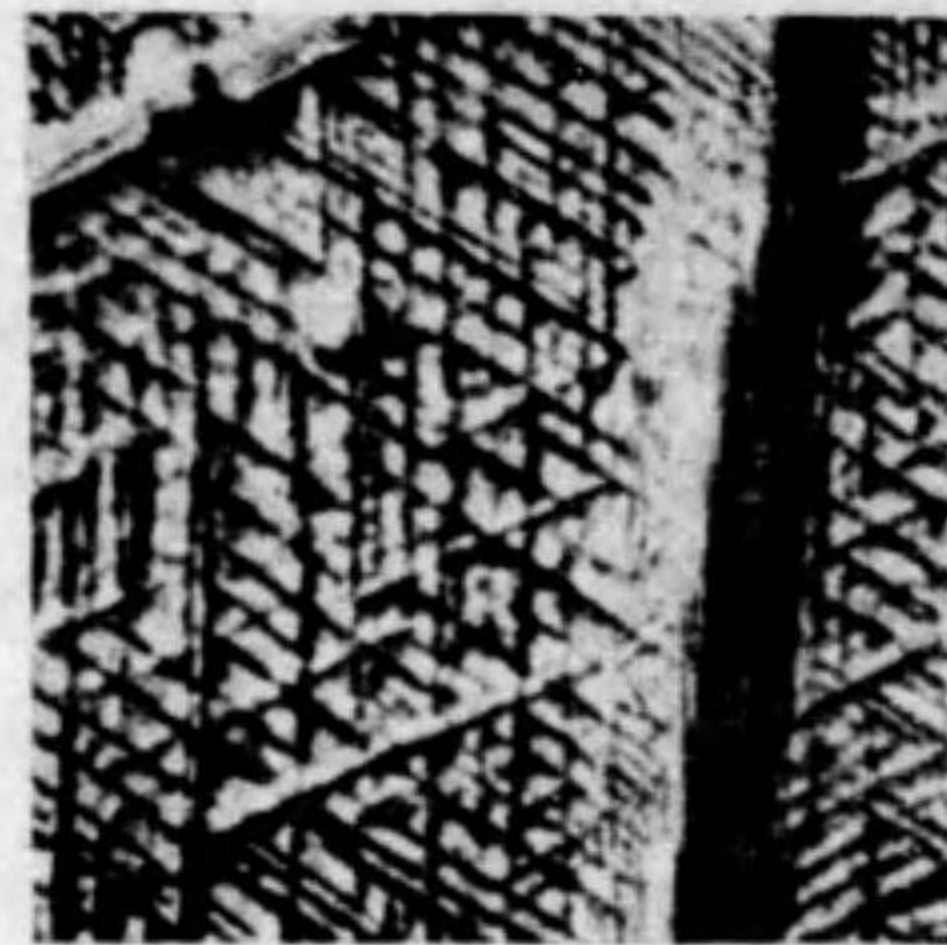


純銅の結晶粒を 10% の過硫酸  
アンモニウムで 10 分間腐蝕  
したときの腐蝕像。×200  
Photo. 3. (b)



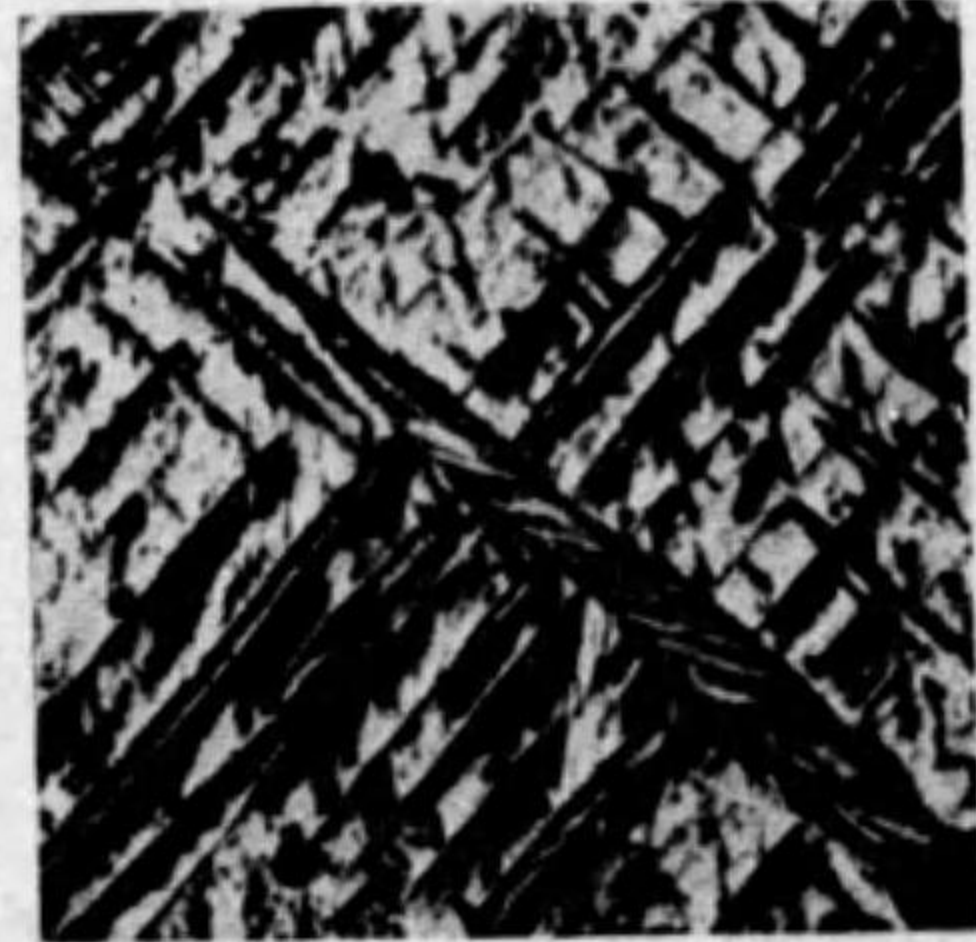
金-マグネシウム合金の固溶体の組織, 臭化物の鹽酸溶液で腐蝕. ×100

Photo. 3. (c)



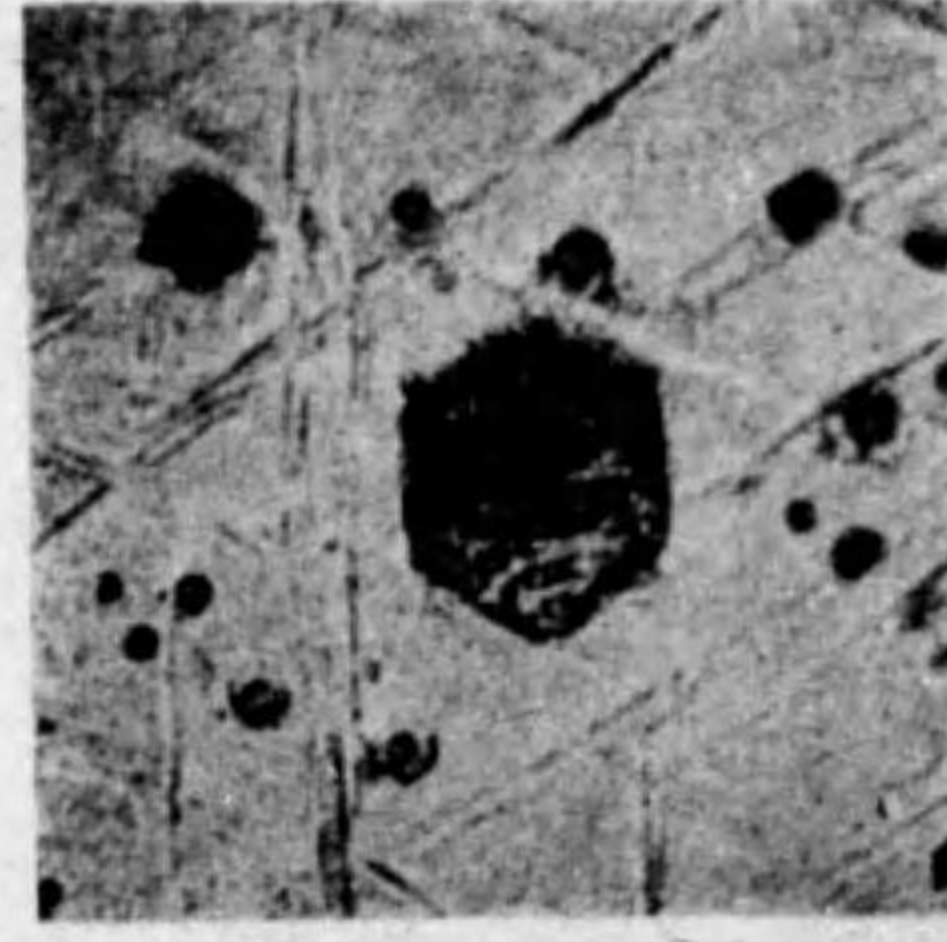
銅-錫合金の固溶体の組織, アンモニア溶液で腐蝕. ×465

Photo. 3. (d)



粗亜鉛の結晶の組織, 濃厚クロム酸溶液で30分間腐蝕. ×60

Photo. 3. (e)



粗亜鉛結晶の腐蝕像, 濃厚クロム酸溶液で60分間腐蝕. ×400

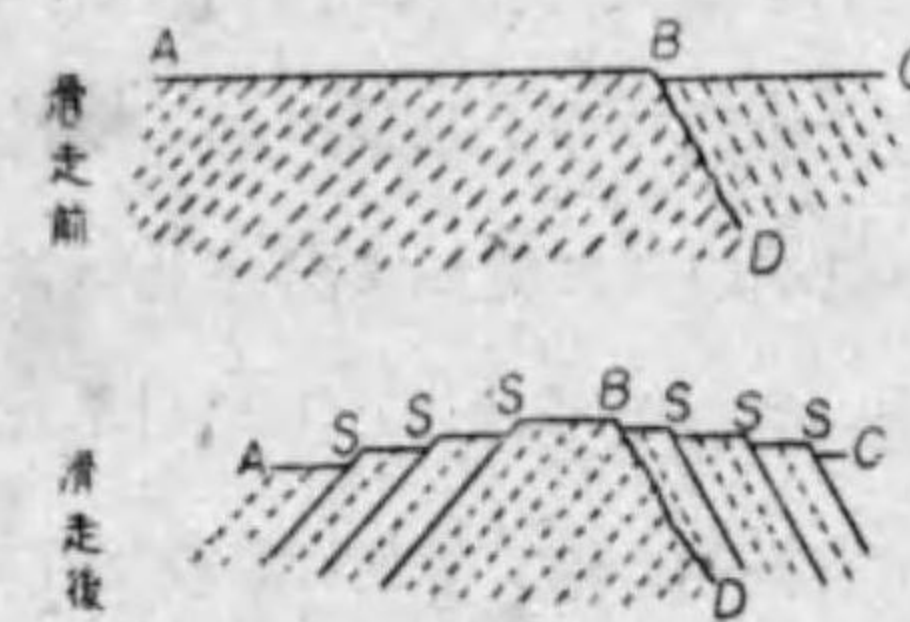
Photo. 3. (f)

い小孔となつたり, 層状になつたり或は又スレート屋根葺状に階段状をなして配列した類似形をなして現はれる. この腐蝕像の大きさは多角形の大きさに比して常に小さく, 多面體に於ける圖形は總て同一の方向を持

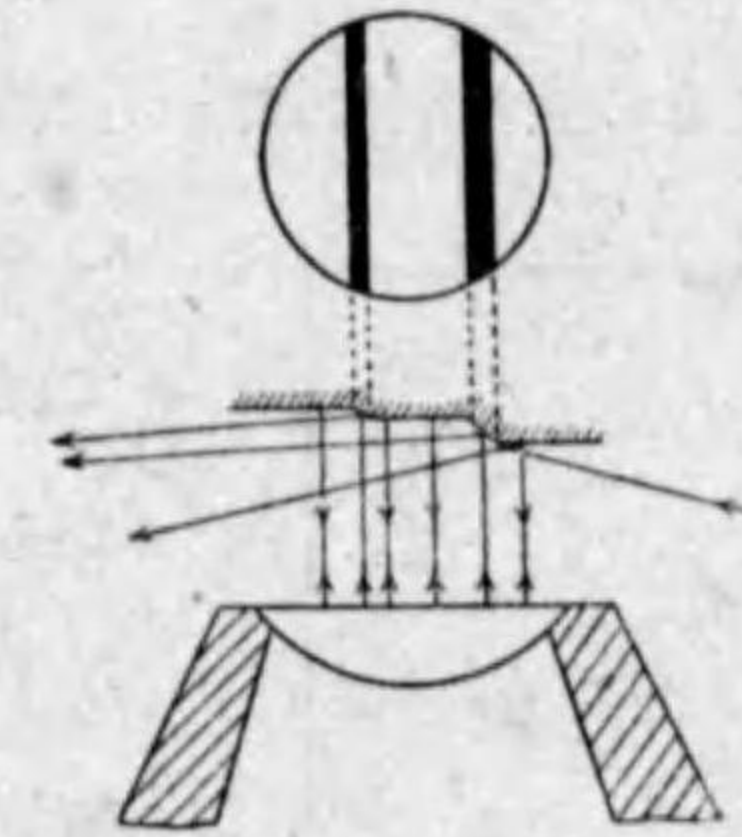
つ. 但しその方向は各多面體によつて違ふ. このことから知れる様に不規則な各多面體の粒は同一方向の結晶なることが知れる.

(B) 金属の多角形の粒面に屢々双晶 (twin) が現はれることがある. Photo. 5 に示す様に層の或部分は明るく他の部分は暗く現はれる. 仍で試料臺を廻轉すると明暗が反對になる. 而して各粒によつてその双晶面の方向が違ひ, 同一の粒では常に平行する. これによつても各粒は結晶の方向が違ふことが判る.

(C) 歪力を加へて滑走帯 (slip band) を生ぜしめると寫眞 Photo. 4 に示す様に各粒によつてその方向が違ふ. 金属に歪力を加へるときは, 結晶の劈開面又は滑走面に沿つて滑り變形をする. 第5圖はその状態を示



第 5 圖



第 6 圖

したものである. その滑走帯の方向はその劈開面の方向を示すものである. この滑走帯が暗く見へる譯は第6圖に圖示せる如くである. 垂直照明による光線は滑走で生じた傾斜面からは顯微鏡に入つて來ぬため, 決して裂罅ではない. 又この線が第5圖に示した様に表面に於ける階段であることは試料を廻轉しつゝ傾斜光線で檢鏡すると暗い部分と明



るい部分が變ること知れる。但しこれは再び研磨すると消失してしまふ。これが双晶とは違ふ所である。故に粒によつて滑走帯の方向が違ふのは劈開面が違ふこと即ち結晶の方向が違ふことを示すものである。

#### § IV. 融體より固體の晶出する過程 と結晶粒の大小

##### (1) 晶出過程と Tammann の説

融體より固體の晶出に關する Tammann の説は最も基本的であるから、こゝに故教授の研究とその説を詳述してその概念を知ることによらう。樹枝状組織の生成に就て前述せる如く融體から先づ結晶の核を作り、次にその核の周に結晶が沈積生成する二段の過程で固體が晶出する。こ



第 7 圖

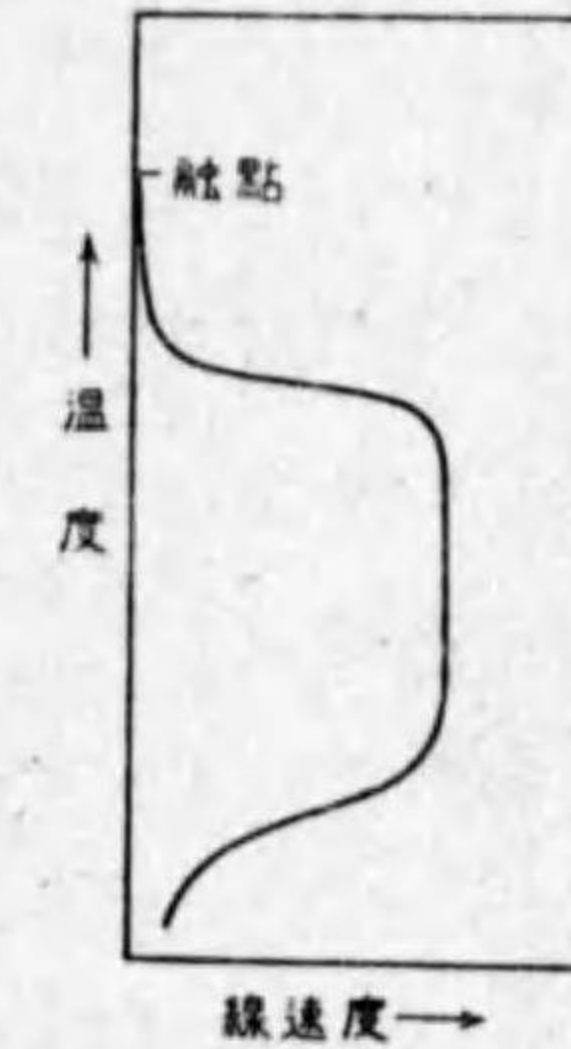
の結晶核の發生は融體の分子運動が弱るに従つて衰へ、分子間隔が迫るに従つて出來易いことから當然に温度の影響をうけることは明かである。Tammann が有機物に就て研究し定めた所で、第 7 圖に示す如く極大をもつ曲線として現はれる。核は不規則に配列し運動してゐた融體の分子が幾つか偶然に固體配列に近い位置に來た時に出來るもので、凝固點を降ればこゝかしこに斯様な核が發生し、一旦發生した以上はこの配

列に一層多くの安定性を見出すから、又元の不規則の配列に戻らうとはせぬ。仍て單位質量の液の中で單位時間に幾つの核が發生するかはプロ

バビチリーの問題で、融體そのものの特性である。多く發生するもの少く發生するもの色々で、Tammann は核の發生數をもつて自己の結晶能力の大小 (force of spontaneous crystallization) を定めた。

核が發生すると核として附近にある融體分子を糾合しその配列に強制する力が出來る。この力が orientierungskraft で、これによつて核は段々と増大して結晶として發達する。各結晶に於てその成長する速度は方向で違ふ。各方向に於ける成長の速度は實驗的には決定することは困難であるが、その平均速度は容易に決定し得る。これを凝固の線速度 (linear velocity) と云ふ。核の發生と結晶の成長と自ら別個の事柄で、結晶速度即ち線速度は分子運動の衰へるに従て弱る可きであるから、温度と共に漸減すべき性質のものである。即ち之も過冷却の度によつて變化し、凝固點の直ぐ下ではその線速度は比較的小で、温度が降下するに従て

増大し、或點で最大値に達し更に温度が下ると減少する。この最大値は金属の場合に於ては可成りに高い。しかし又不規則配列から規則配列に變るに當つて結晶熱 (heat of crystallization) を出し、水では 1 瓦に 80 cal. に相當する。この熱の傳導が速かなれば結晶は早く成長發達し、傳導が遅ければ結晶面の温度が高まり却つて成長をおくらす様な場合も出來る。従つて結晶成長の速度は融體の過冷温度の外に結晶熱の



第 8 圖

傳導の如何に影響され、結局は第 8 圖の示す曲線の如き傾向をもつて變化する。

これらの二つの因子即ち結晶の核の数と線速度とは凝固の起る難易を支配する。若し最大核数及び最大線速度が小さければ、その温度範囲を少く速に冷却すれば途中で変化させずに過冷せしめることが出来る。斯くして低温に達すると変化の速度が遅くなるから比較的安定な過冷状態にして長く保つことが出来る。その例として珪酸鹽、ガラス等の非結晶質のものがある。これに反して最大核数と最大線速度の一方又は両者が高いときは、その温度範囲に於て凝固が急速に進行するから之を阻止することが非常に困難で、金属の如きものは高温から水中に入れて急冷しても無定形の非結晶質を得ることが出来ない。故に結晶の品出が阻止せられるかどうかは最大核数及び最大線速度と冷却速度との関係による。又最大核数及び最大線速度とその温度範囲の相互間の関係にもよる。



第9圖

例へば温度—核数曲線と温度—線速度曲線との比較的位置が第9圖曲線の1の場合の如く、核数の最大な温度が線速度の最大な温度範囲内にある場合には、この温度範囲に於ては、結晶發達の速度は非常に速かであるから、液體を無定形物質として常溫に持ち來たす事は困難である。而して核数が多くなるほど且つ又線速度が大なるほど一層困難となる。即ち無定形状態とするには非常に急速な冷却速度を必要とする。

又若し曲線2の様に核数の最大な温度が線速度の小さな温度であるときは、冷却で容易に核の最大な温度以下に、過冷状態を持ち來すことが出来る。殊に核数及び線速度の一方又は兩者

が共に小さいときに一層容易である。金属では融體を急冷しても無定形金属は得られない。それは結晶核の生成速度又は線速度が余程大であるためと考へられるからである。更に換言すると熔融金属を過冷することは可能であるが、容易に準安定 (metastable) の極限に達するため急冷しても容易に結晶が品出すると考へられる。

又固體に於ける變態でも同様で、或純金属は急冷しても高温度で安定な状態を常溫に持ち來すことは困難であるが、これに或る元素を溶解するときは急冷で高温度で安定な状態を常溫に持ち來すことが出来る。然るときこれは不安定状態であるから、これを熱すると容易にその温度に於て安定な状態に変化する。この場合には混在する元素が重要な作用をなす。例へば純粹な $\gamma$ 鐵は之を急冷してもその状態を常溫に持ち來すことは出来ないが、之に炭素を加へると急冷によつて $\gamma$ 鐵が變化したる一の不安定な状態麻留田 ( $\alpha$ 鐵に炭素を溶解したもの) が得られる。又マンガンの適量を加へると割合に冷却速度は遅くともよく $\gamma$ 鐵を常溫に持ち來すことが出来る。これは斯様な元素を加へたために核の生成速度及び變態の線速度が小さくなつたためであると考へられる。

## (2) 結晶粒の大小

金属が融體から凝固するときに結晶の品出する中心となる核の出現が一樣で、その成長が各軸の方向に於て等しい速度で進行するならば、凝固した物質は精確に多面體になる筈である。然るに實際の場合には、核は一樣な間隙で出来るものではない。又相隣る結晶核の軸の方向は同一でないから生ずる多面體は形とその大きさが違ふのが當然である。

又結晶粒の形状は冷却表面に對する方向でも多少は違ふ、實際に融體

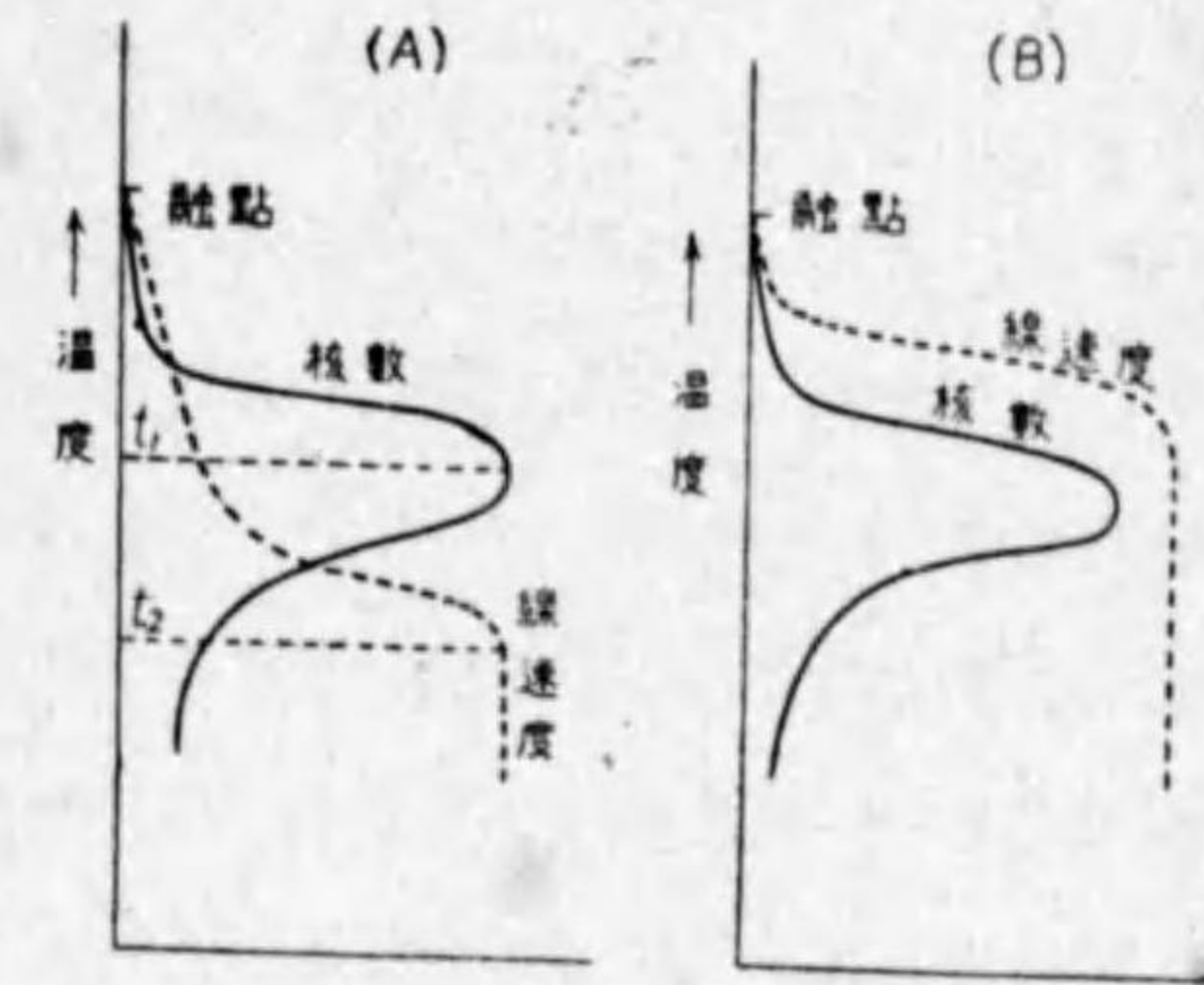
を鑄型に注入して冷却するとき、結晶の発達する中心は初め冷却面に多く生じ、それから発達するので冷却表面に平行の方向へは多数の結晶骨格が生成するので結晶の発達は妨げられるが、内部の方はなほ温度が高く結晶核もない。従つて発達を妨げるものがないので、容易に発達することが出来る。故に外部の結晶骨格の主なる発達は冷却表面に直角の方向で起る。その結果は各結晶粒が細長い形状になる。従つて鑄型の隅角を直角にすると二つの隣接した側面から発達するところの二系列が直角の二等分線に沿ふて相會してゐる。この部分は脆弱である。即ちこの部分は容易に分離せられる。この事實は又不純物がこゝに集り粒の粘着を妨げることにもよる。故にこの缺點を避けるために鑄型の隅は圓くするか八角にする。

次に粒の大きさに大小の差異が出来る譯も Tammann の説で説明出来る。即ち核の生成速度が遅いときは結晶発達の中心は勝手の所で起るから結晶中心間の距離には大差があり、結晶粒の大きさが不規則で不同のものとなる。特に線速度が大きいときは一層著しい。之に反して核の生成速度が早いときは多数の核が出来るから結晶粒の大きさは小さくなり、大小の差が少くなる。特にこの傾向は線速度が小さいほど著しい。何ぞなれば線速度が小さいときは、結晶の晶出時間は長くなるから、その間に更に多数の核を生ずるので粒の大きさは一層小さくなる。従つて一樣になると考へられる。大きな粒を得ようとすれば凝固点附近の核の成長速度の遅い温度の範囲を除々と冷却すればよろしい。小さい粒を得るにはこの附近を早く冷却して結晶核数の最大な温度まで過冷してこゝで急に凝固せしめればよい譯である。

一方又結晶粒の大きさに冷却速度が影響する。即ち結晶発達の線速度の最大な温度が核数の最大な温度よりも高いか又は低いかによつて違ふ。

第10圖の(A)の場合の如く核数の最大な温度  $t_1$  が線速度の最大な温度  $t_2$  よりも高温度のと

きは、核数の大きな温度に於て多数の核が出来ても線速度が小さいために発達し難く、なほそれよりも低い温度に達し、線速度が大きい點になつて容易に結晶の成長発達が進む。故に核数の最大な



第 10 圖

温度  $t_1$  まで過冷するほどの冷却速度までは、冷却速度が増すに従つて核数が増すから一層低い温度でそれが発達し細粒組織が得られる。それ以上に冷却速度を増すときは却つて核の生成が少くなる。故にこの範囲内即ち  $t_1$  以下まで過冷する様な急速冷却をするときは却つて核の少い融體を低温度に持ち來り線速度の最大範囲に於て発達せしめることとなるので、少数の大なる結晶粒を生ずることになる。或程度までは冷却速度を増すに従つて核は小さくなるが、それ以上に速かに冷却すると却つて大きくなる。かゝる例は一般的でない。

之に反して (B) の場合の様に核数の最大な温度が線速度の最大な温度範囲内にあるときは、冷却速度を増すに従つて過冷を増し、核数及び線速度共に増加するので、核数の最大な温度に於て結晶速度が非常に早

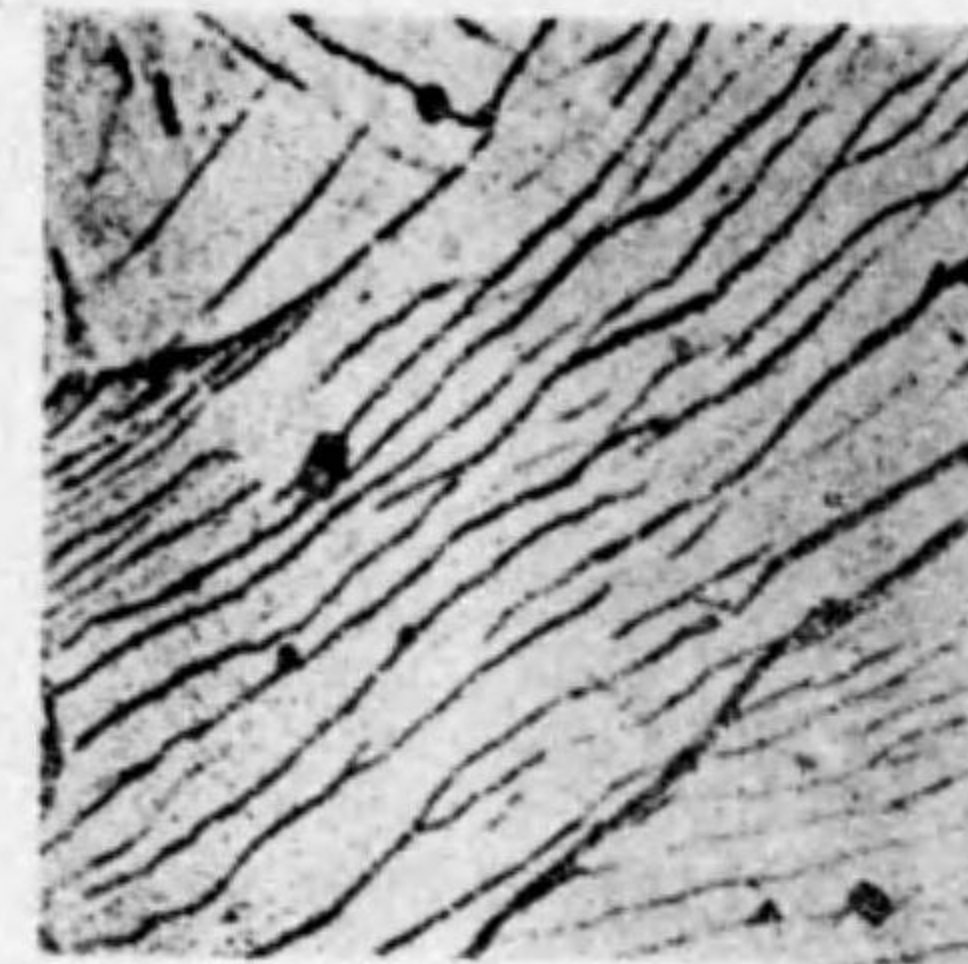
く、従つて急冷によつてもその温度以下に過冷することは困難である。(A) の場合の様に急冷によつて核数が少くなるほど、急に冷却することが実験上出来ないで、若し出来たとしたならば無定形となるであらう。従つて (A) の場合の様に或程度以上冷却速度が早ければ、却つて結晶粒が大きくなると云ふ様なことはない。常に急冷の方が緩冷よりも微細な粒を生ずる。この場合が吾々の通常経験する所であつて、一般に急冷した金属は緩冷した金属よりも細粒組織を持つものである。

以上は他の影響を考へない場合の考察で、実際の場合には色々の条件が入つて来るので、この曲線で表はされた様な簡単なものではない。例へば凝固点で融體を攪拌するか又は衝撃を與へるときは核の生成を著しく助ける。又塵埃其他の物質が核の作用をするから結晶の發達及び粒の大きさの上にも影響を與へる。

### § V. 金属粒内の滑走帯 (slip band) と双晶 (twin)

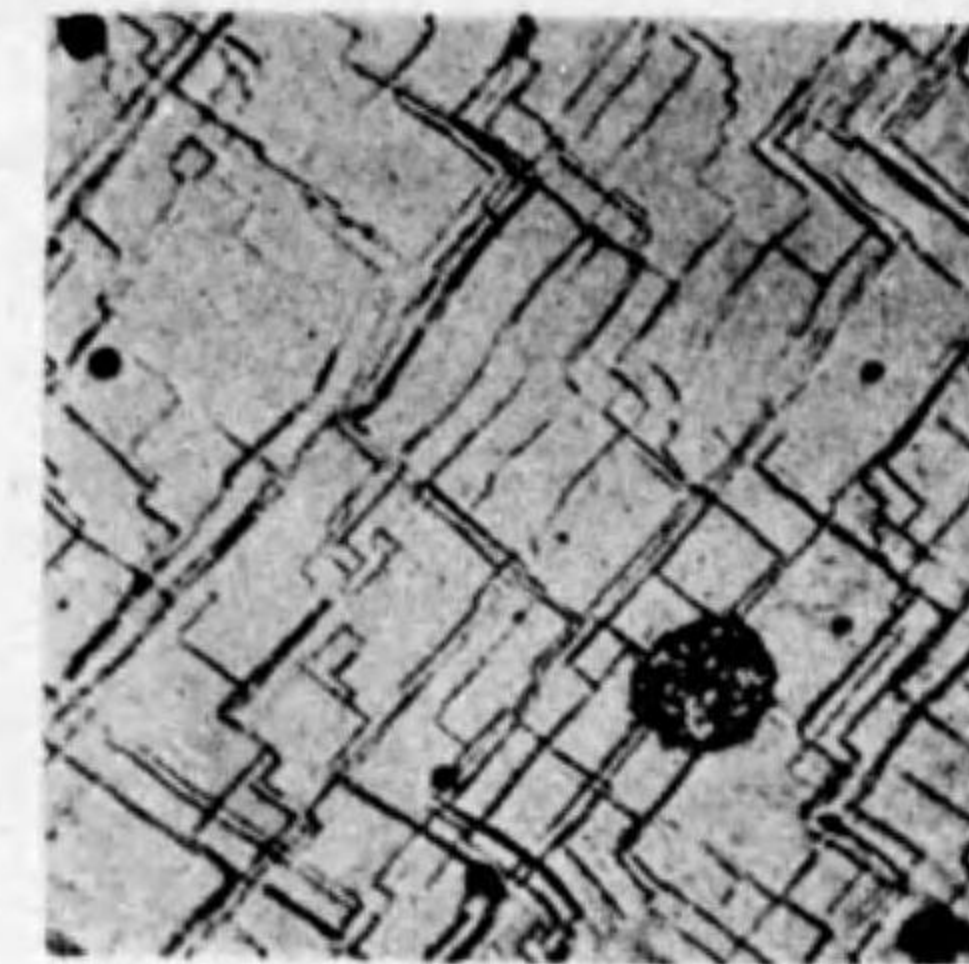
金属及び合金が岩石鑛物と比較して遙に優秀な性質を具備してゐる點は延性と展性に富んで粘性變形が出来ることにある。金属が變形することは結晶質の變形で、結晶内部の原子の規則的配列即ち空間格子が破壊されるのではない。非結晶のガラスが高温で變形する様子は液體の流動する様に粒子や分子が流動するのでこれとはその趣を異にする。結晶の變形とは結晶面即ち格子面のあるもので歪りが起る。この歪りが積算して變形をする。故に結晶の滑走 (slipping or translation) と云ふ。一つの結晶粒内でも格子面の種類で歪りを起し易い面と起し難い面があり、

又歪り易い面に於ても亦歪り易い方向と歪り難い方向がある。この歪り易い面とその歪りを起す方向は各金属にそなはつた特質である。鑛物例



純鐵の研磨面に現はれた歪による歪り面を示す。×800

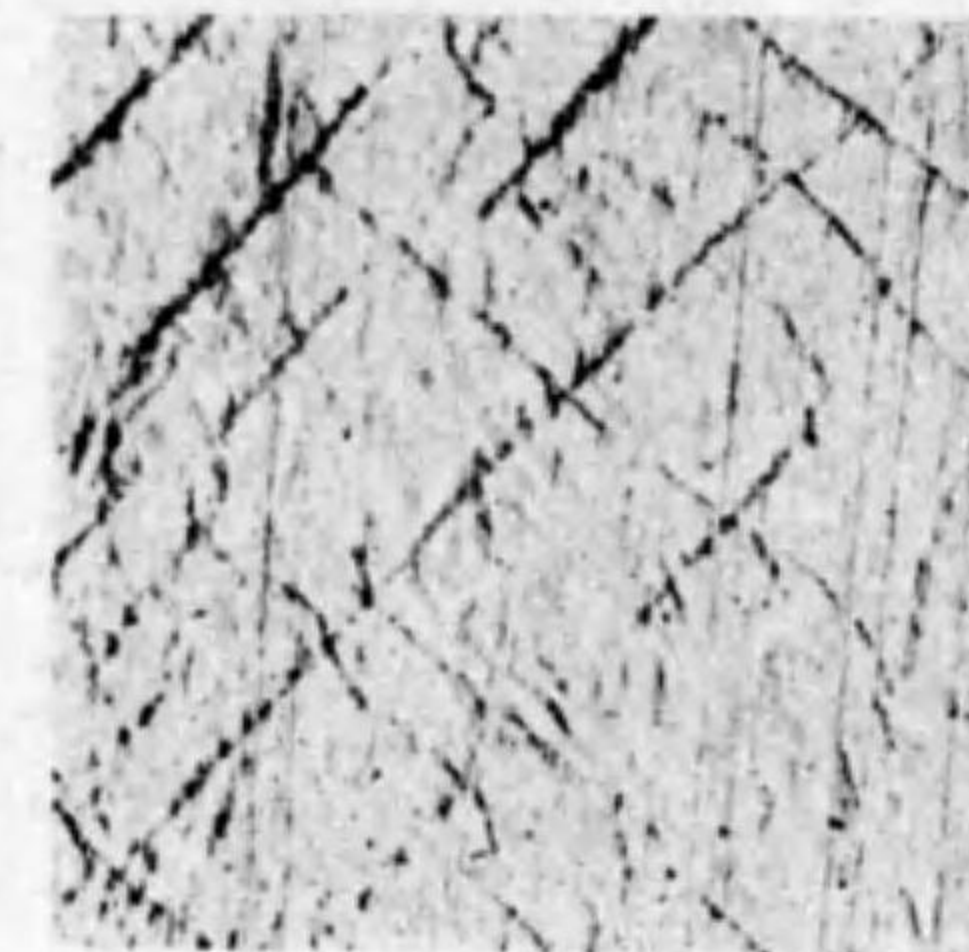
Photo. 4. (a)



眞鐵のα固溶體の研磨面のまゝで腐蝕せぬ面に於ける歪り面を示す。×180

Photo. 4. (b)

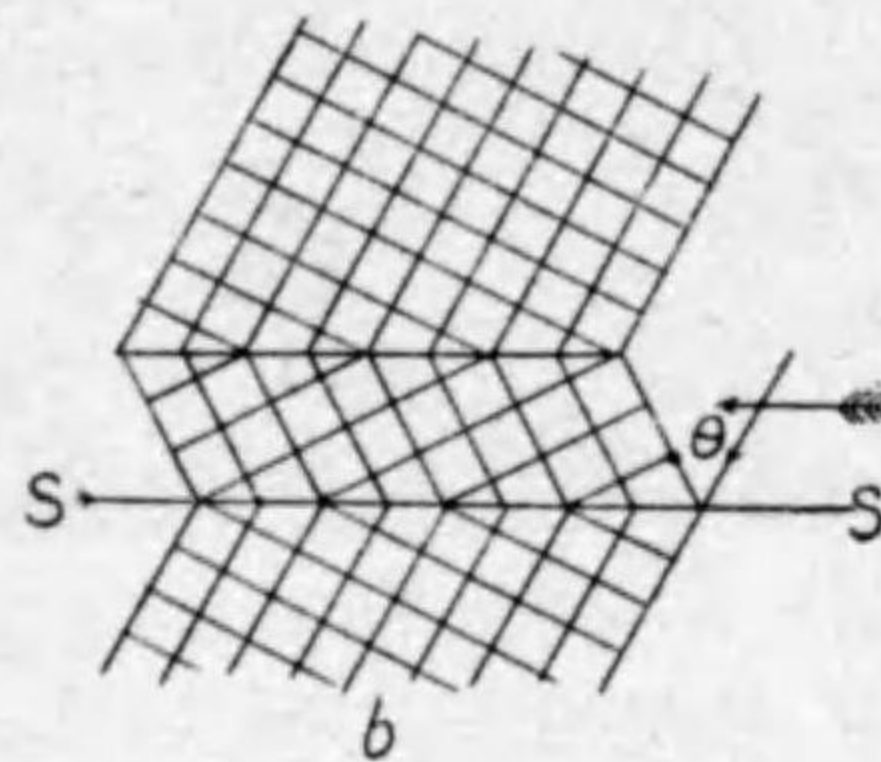
へば方解石の様なものに歪力を加へると、歪りを起さずに結晶面に沿つて劈開してしまふ。劈開しない即ち破壊しないで歪りを起しながら兩部分が凝集力で連結してゐることが、金属の粘性變形の特質である。多結晶體では軸の方向の違つた數多の結晶が集合してゐるので、結晶粒お互は自由に歪り得ない結果彎曲し、彎曲しながら定



アルミニウム試片を研磨のまゝで腐蝕せぬ面に於ける歪り面を示す。×45

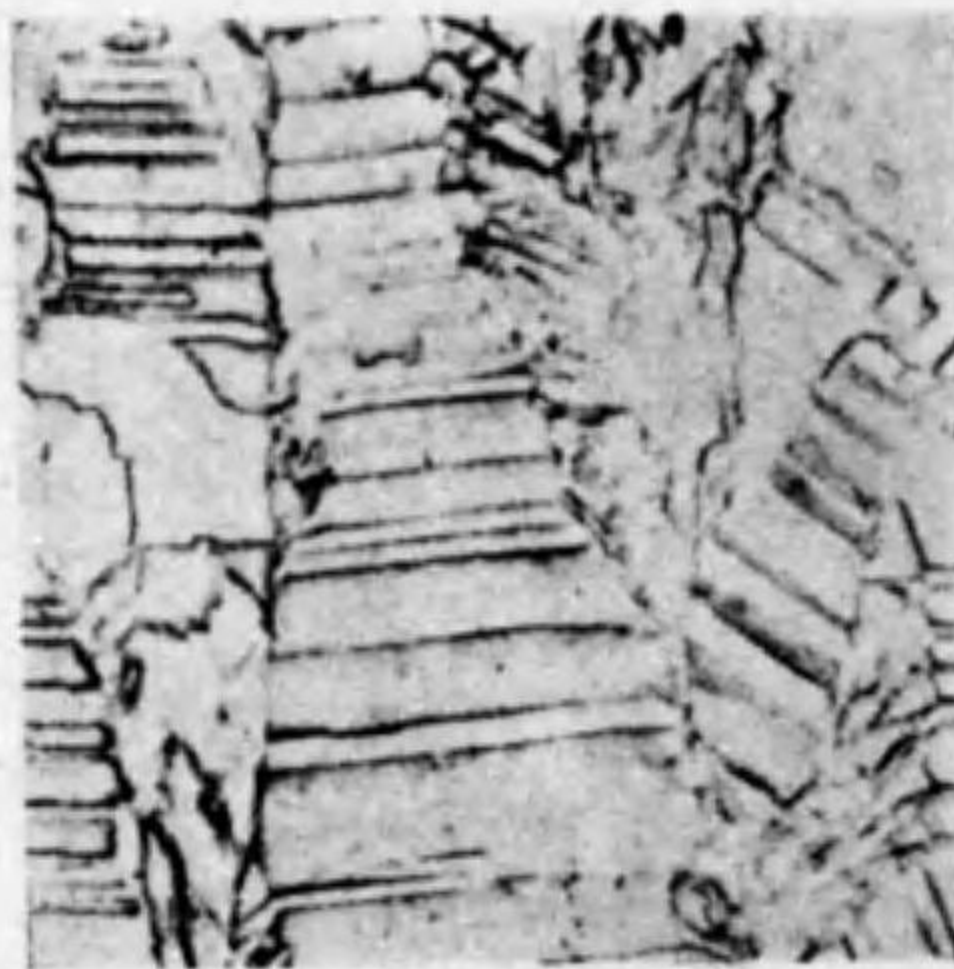
Photo. 4. (c)

つた方向に迂りを起して變形する。Photo. 4 (a) に示したものは純鐵の表面の研磨面に歪を加へた時現はれた迂りで、段階が出来、その段階の斜面は光を散亂するので黒く線となつて見へることは既述せる所があつた。これが結晶の滑走帯 (slip band) である。Photo. 4 (b), (c) も同様夫々眞鍮とアルミニウムに於ける滑走帯を示したものである。



第 11 圖

結晶が加工によつて變形することは結晶面の滑走によつて起るほかに、尙ほ一つ違つた起り方がある。それは第11圖に於て矢印の方向に切線歪力が加はつた場合に、中間層の原子が左方に  $\theta$  角だけ移動して丁度 ss 線に對し對稱の形



電解銅の双晶を示す。過硫酸アンモニウムのアンモニウム水溶液で腐蝕す。×250

Photo. 5 (a)



7:3 眞鍮の常溫壓延したものを750°で半時間焼鈍したものを鹽化第二鐵水溶液で腐蝕す、双晶を示す。×100

Photo. 5 (b)



アルミニウム青銅の  $\alpha$  結晶粒に於ける双晶線。アンモニア水溶液をしませたもので研磨す。×190

Photo. 5 (c)



アルミ青銅の二つの隣れる  $\alpha$  結晶粒の内にある双晶線と粒界を示す。×350

Photo. 5 (d)



弱い變形を興へた錫試片の組織、双晶線を示す。鹽素酸カリの鹽酸溶液で腐蝕す。×6

Photo. 5 (e)



(e) の双晶線を一層擴大せるもの。腐蝕液は (e) と同じ、×210

Photo. 5 (f)

をとる。この時起る原子の移動即ち迂りは何時でも必ず対稱の位置まで迂つて安定化する。これが双晶 (twin) である。Photo. 5 は各種のものに現はれたものを示したもので、滑走帯は單なる表面の段階によつて現はれるので、表面を研磨しなせば再び見ることは出来ないが、この双晶は結晶の内部まで起つてゐる變化であるから、再研磨して腐蝕すれば再び現はれる。この事柄は § III (2) で既述せる所があつた。この双晶に二種があつて、加工によるもの (mechanical twin) と焼鈍によるもの (annealing twin) とがあり、前者は亜鉛、蒼鉛、アンチモン等の如く加工によつて直ちに現はれるものを云ひ、後者は銅、ニッケルの如く一般に面心立方格子の金属で加工した後に焼鈍をして初めて現はれるものを云ふ。一般に體心立方格子をもつ金属には双晶が現はれないことが經驗上知れてゐる。

斯様に金属の粘性變形は結晶の迂りに始まり、變形が進むにつれて愈迂りや彎曲が増大し、その結果結晶が破碎されて顯微鏡で見ても粒は見られない。極めて激しい加工を受けたものでは結晶粒は一般に全體としてある一つの方向に揃つてゐることが見られる。これは迂りが起るに従つて迂り面及び迂りの方向が段々外力の方向に並行するからである。

### § VI. 加工と焼鈍による再結晶

金属は多角形な多数の粒子で隣り合つて出来てゐることは今迄に屢々述べて来た所である。決して正しい面で接してゐないので複雑な面で隣接し、各粒内で原子配列は一定してゐる。従つて二つの粒子間では原子配列が連続することは出来ない。故に原子配列の違つた二つの方向に發

達して来たものがこゝで衝突して粒界が出来たものであると考へると、一つの結晶粒界には二つの粒の原子配列に屬さぬ不安定な原子が存在する。一般に固體結晶に於ても融體の場合に於てもその表面の勢力 (energy) の最小になる様な形態をとつて安定する。故に粒界に不安定な配列にある原子は、その原子にある活動力を外から與へれば、一つの結晶から一層安定な面をもつ結晶に配列せんとする。然るに既述せる所ある如く、純金属でも不純物を含有し、これが粒界に集積して相隣る粒の隔壁となる。従つて直接に接觸してゐない原子が配列し變る機がないと見なければならぬ。若しこれに加工、歪力を與へて不純物の隔壁を破壊し温度を上昇せしめて活動力を與へてやれば、安定な面を持つた結晶は不安定の面を持つた隣の粒を侵食して増大する。單に温度を上昇し不純物の隔壁がその表面張力で粒状に縮むと結晶粒が直接に接することになり、前同様結晶の侵食による増大が起る。又若し結晶粒が加工されてゐてその格子に歪を受けてゐると常態に於けるより多くの勢力 (energy) を潜在するので結晶の生成が速かになる譯である。

數%の弱い加工を受けた金属を水素を通じ、酸化を防いで焼鈍をすると、結晶の著しい生成が起つて全體として大きな結晶粒のものが出来る。若し激しい加工を受けてゐると、結晶粒に迂りが起るので顯微鏡的に見てもその組織が見られない様な粒の破碎攪亂がある。これを前同様焼鈍すると、原子が自由な活動を起し顯微鏡でも見られなかつた非常に微細な結晶間に侵食成長が行はれて遂には元の結晶組織に恢復する。これを再結晶 (recrystallisation) と云ふ。故に結晶の成長と再結晶とは同一機構で起る現象である。Photo. 6 はこの間の關係を示したものである。



弱く変形をした錫の焼鈍前の研磨面の組織，鹽素酸カリの鹽酸溶液で腐蝕す。×3.5

Photo. 6. (a)



(a) の試片を 200°C に 1/4 時間加熱したもの，結晶 B が新しく生成し，結晶粒 A は再結晶す。(a) と同じ腐蝕液。×3.5

Photo. 6. (b)



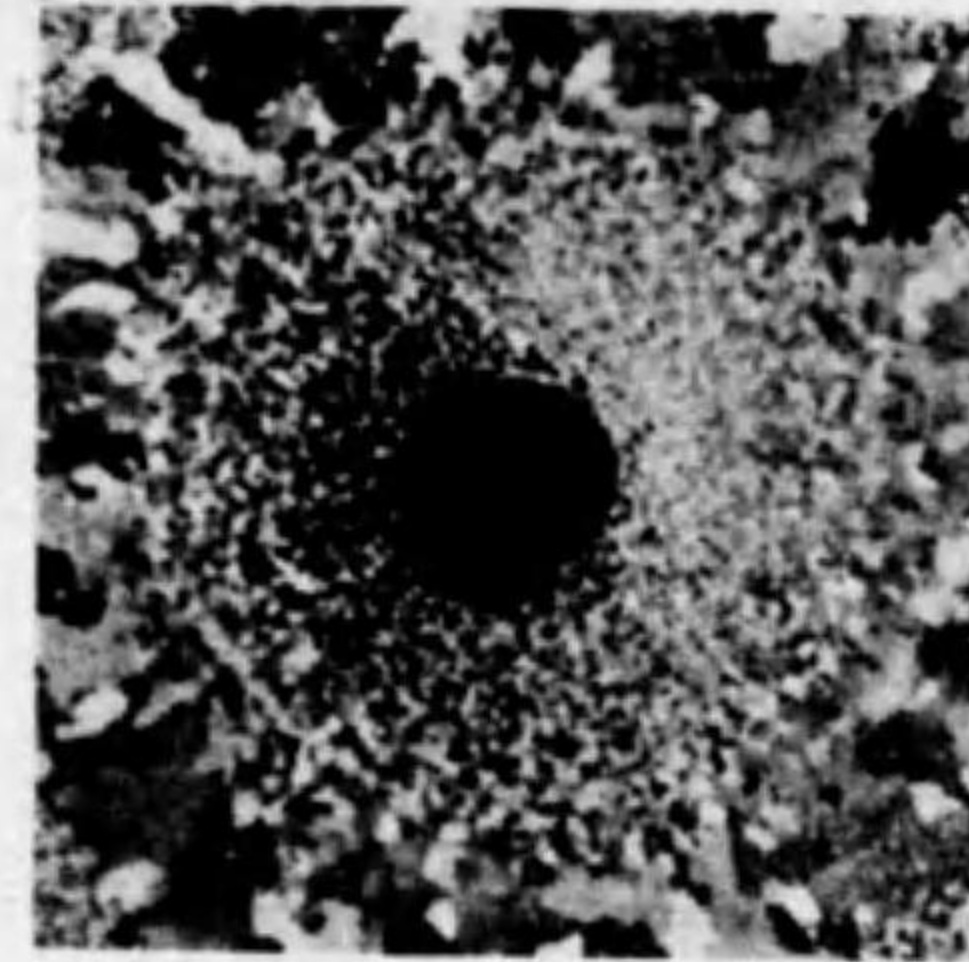
同一試片を更に 210°C に 3 時間つづけて加熱した。再結晶した粒 A に隣る小粒の B は大きくなる。×3.5

Photo. 6. (c)



同一試片を更に 220°C に 20 時間加熱すると粒 B は愈々大となる。×3.5

Photo. 6. (d)



純鐵にポンチで穴をあけて加工すると，歪のかゝる程度が穴を中心として場所によつて違つてくる。220°C で再結晶させる。鹽素酸カリの鹽酸溶液で腐蝕す。×18

Photo. 6. (e)



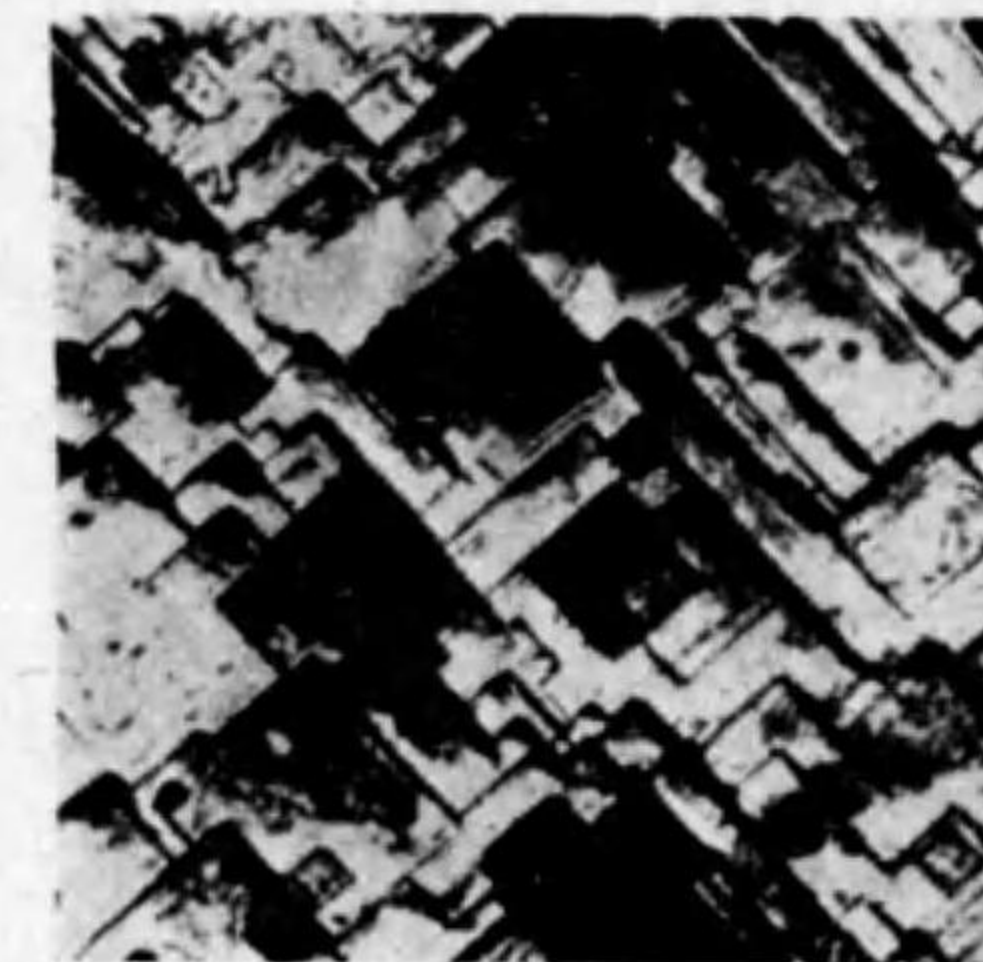
アルミ青銅の α 粒中に於ける再結晶で起る双晶，アンモニア水をしませたもので研く。

Photo. 6. (f)



純鐵の再結晶組織，過硫酸アンモニウム 1:10 で腐蝕す。×11

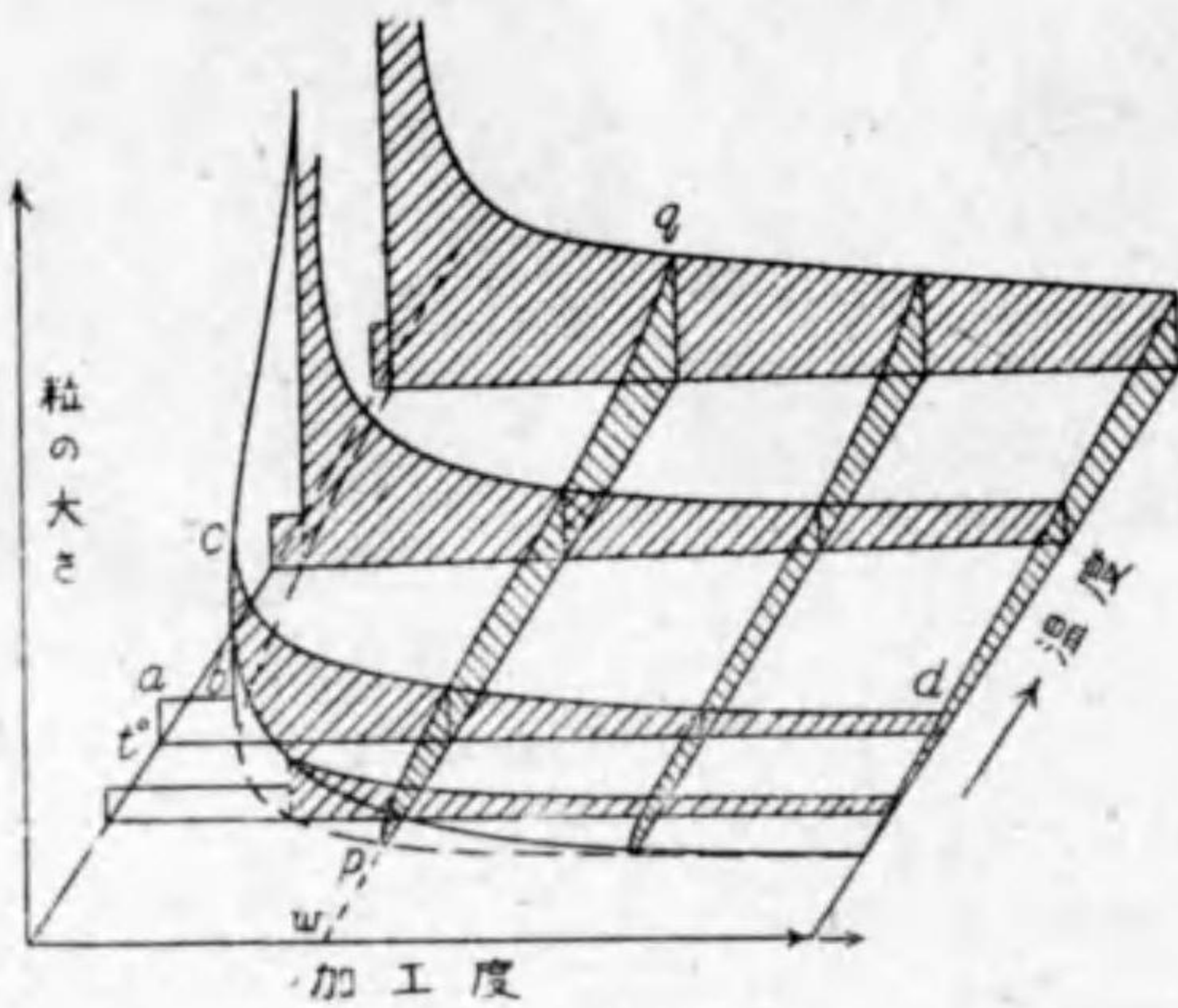
Photo. 6. (g)



(g) と同一試片の結晶粒内の腐蝕像，鹽化銅アンモニウム 1:12 で深く腐蝕す。×700

Photo. 6. (h)

第12圖は粒の大きさ、加工の程度及び加熱温度の關係を示したもので、種々の程度に加工したものを  $t^\circ$  に一定時間加熱すると abcd



第 12 圖

に示す曲線が得られる。a b 間はこんな程度の加工を受けても結晶の成長が起らぬこと、即ち粒の大きさは一定であることを示してゐる。b% 以上加工されると初めて結晶の成長が起つて、これから以後は再結晶で元の結晶組織が得られる。故に粒の大きさは加工によつて破られ細くなること、再結晶で成長することの兩者の差で現はれる。又加工度が  $w\%$  と云ふ歪を受けたものを加熱すると、 $p^\circ$  までは新結晶粒が生れないが、 $p^\circ$  以上の温度に上昇すると始めて新しい結晶が生れて来る。そして温度の高いほど結晶粒は増大する。結晶の成長し始まる臨界點、再結晶の始まる臨界點が點線で描かれてゐる。加工の進むにつれてこの點線は加工度に並行してゐるから、この中の最低の温度即ち激しく加工した金属の再結晶

開始の温度をその金属の再結晶温度と名づける。例へば W が  $1000^\circ$ 、Mo が  $900^\circ$ 、Ni が  $600^\circ$ 、Pt が  $450^\circ$ 、Fe が  $450^\circ$ 、Au, Ag, Cu が何れも  $200^\circ$ 、Al と Mg が  $150^\circ$ 、Zn が  $18^\circ$ 、Pb, Sn, Cd が常温以下となつてゐる。



### 第三章 二成分系

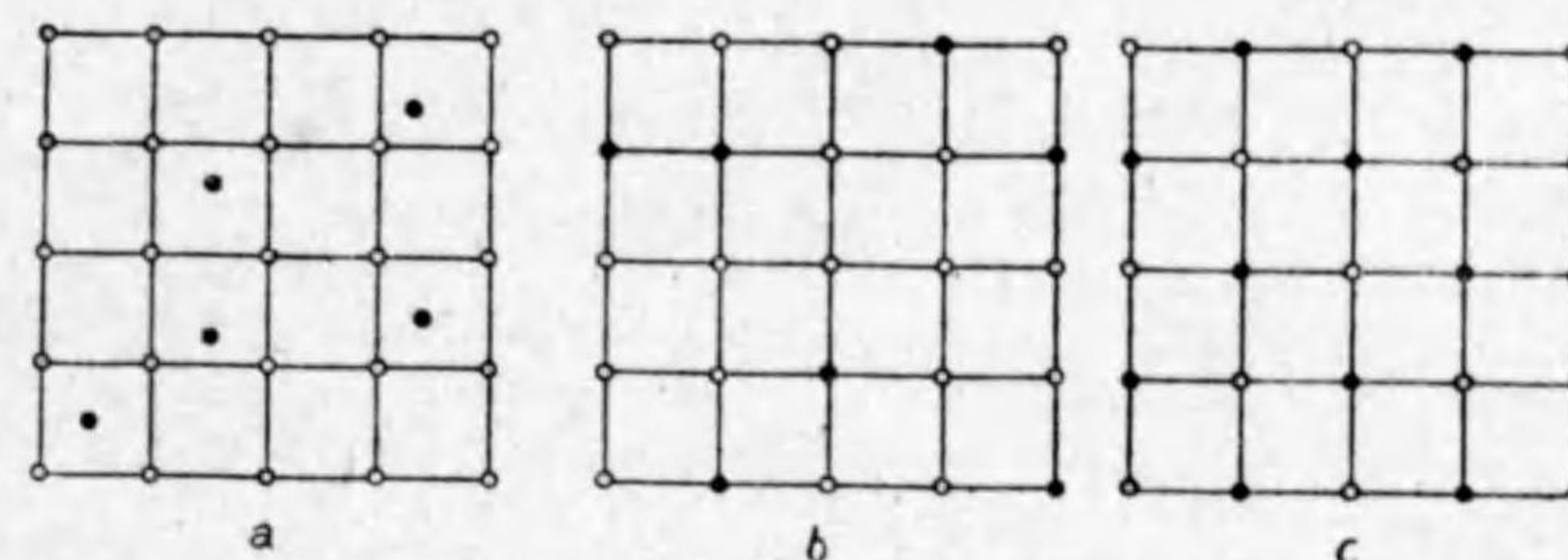
#### § VII. 機械的混合物、固溶體 及び金屬間化合物

合金は二種以上の金屬が極めて細かく混つた物と、互に化合物を作る場合と、更に又固溶體として溶け合つたものがある。合金は一般に熔融し合せてから凝固せしめるが、熔融したときから既に水と油の様に二層に分れて融合しないものがある。このとき二つの金屬は合金しないと云ふ。銅と鉛、亜鉛と鉛とは合金しない例である。合金は固體と固體の接着でも、固體と瓦斯體とでも又融體と融體とでも何れの場合でも合金することもせぬこともあつて色々である。これは主に兩者の親和力 (affinity) によるもので、この原子間と引力とも見られる親和力が極めて大なるときに兩者は化合物を作り、弱いときには互に溶け合ふ位の程度でとゞまり、一層弱いときには混合物となる。親和力が全くなければ合金しない。故に合金の組織としては遊離の元素か金屬間化合物か又は固溶體の組織が現はれる。遊離元素の本體については説明するまでもないが、現はれる組織の形狀、大きさについては種々で、後述の如く夫々につき説明するところがある。

##### (1) 固溶體の原子配列

金屬の結晶は原子が規則正しく配列した原子集合體である。固溶體に於ても同様で、たゞ純金屬と違ふところは溶媒金屬中に多少の溶質金屬を溶かしてゐる事である。この溶媒金屬結晶はその原子が空間格子上に

規則正しく配列してゐるが、これに異種の溶質金屬の原子が入るとすれば、前者の格子空間の何れの場所に位置するか問題となる。それには第13圖に示す様な三通りの場合が考へられる。(a)の如く溶媒格子の間

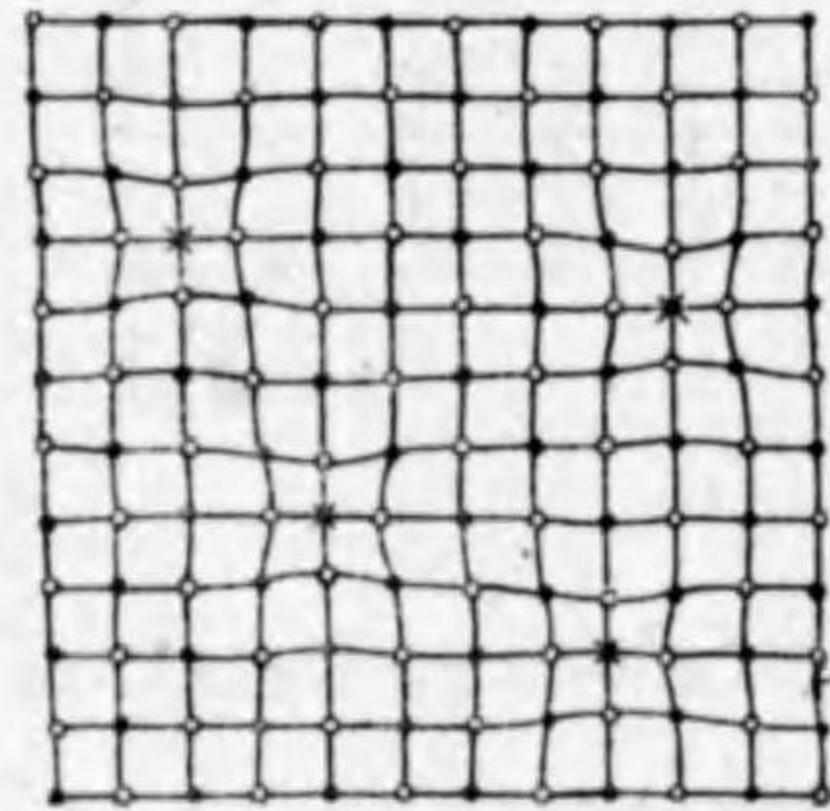


第 13 圖

に溶質原子が勝手な位置に入る場合と、(b)の如く溶媒原子の位置を不規則的に置換した場合と、(c)の如く規則的に置換した場合とが考へられる。X線的研究の結果によると、(a)の如き場合は非常に少く、鐵に炭素が溶けた場合の様に、一方の原子が小さいとき混入するものがあるが極めて稀である。多くの場合に (b) か (c) の場合で、(c) の場合は化合物であるから、固溶體の大多數は (b) の様に不規則的置換であると見なしてよい。

純金屬は色々の原子配列をもつが、其一つに就て或る結晶面上の配列を見ると、各原子は恰も碁盤目の上に規則正しく位置してゐる。この規則正しい配列の出來てゐるのは何故かと云へば、原子と原子との間には一様な牽引及び反撥作用があつて、この兩方の力が丁度平衡した所に原子が位置するからである。ところが斯様な配列を保つた原子の或ものを異つた原子が置換したとすれば、始めの溶媒原子間相互の間の力とは違つた力がこの溶媒溶質兩原子間に働く様になる。この力が以前のものより

も大であつたり又は時として小であつたりする。従つて溶質原子の周囲に於ける空間格子には必ず多少の歪が生ずる。引力が大であれば原子間の距離即ち格子のパラメーターは収縮するし、小さければ膨脹となる。一般にその歪は溶質原子に近い所で最も甚だしく、遠ざかるに従つて小となり、そして全體に及んで居ると考へられる。第14圖はその一つの場合を想像して描いたものである。このパラメーターの膨脹収縮は即ち密度の變化であるから、固溶體のX線分析或は比重の測定によつて結晶全體としての平均の歪を見出すことが出来る。但し歪の配置を知ることは出来ない。



第14圖

次に空間格子が斯様に歪めば、一方に於て結晶の滑走するのが妨げられるから硬さを増し、他方では自由電子の移行が困難になるから電気傳導度を悪くする。従つて工業的の電熱抵抗線には二種又は三種の金属の固溶體が使用せられるのが普通である。

更に溶解限度につき一言するならば、溶液にも溶解度がある様に、固體結晶にも全體に固溶體を作らないもの、ある程度まで固溶體を作るもの或は總ての割合に固溶體を作るものがある。この項の初めに述べた如く、兩種原子の親和力の大小がこの溶解度を支配すると同時に原子の大きさにも關係する。溶質原子と溶媒原子の大きさが大體に於て似てゐると溶解度が大きく、非常に違ふものは置換に不便で従つて溶解度は小さい。次にもう一つの因子として考へられることは兩金属原子の空間格子型である。

總ての割合でお互に固溶するためには兩金属が全然同型の配列をもつものが最もよい。全然別種の格子のものでは總ての割合に溶け合ふことは不可能である。

更に固溶體の溶解度は温度によつて變る。溶液に於ては温度の上昇と共に溶解度を増すが、合金の場合は必ずしもそうであるとは限らない。温度が昇つて却つて減るものがある。

## (2) 金属間化合物

二つ以上の金属が簡単な割合で結合して新しい物質をつくり、成分金属と違つた性質を持つものを云ふ。即ち金属間化合物も倍数比例の定律に従つて化合し、混合物とは全く違つた物理的及び化學的性質をそなへてゐる。

金属間化合物は一般にある範囲内に於て安定で、或温度で分解するものが少くない。これを純粹に分離することは困難なもの多く、多くの場合化學分析だけでその組成を決定することが出来ない。固體合金に於て見られる金属間化合物が融體に於て存在するかどうかは明かでないが、多くは融體に於て大部分解離してゐると考へられてゐる。

一般に化合熱が小さいので結合力が弱いから固體で多く存在する。更に金属同志正原子價のみをもつものが化合するので非常に不自然に思はれる。而して一般の原子價に従つて結合しないことが特徴である。例へば  $\text{CuAl}_2$  と云ふ化合物が Al を3價とみると Cu は6價となり普通の1價2價のものとは違ふ。

又前述の如く化合物は第13圖の(C)の場合の如く規則的置換であるが、分子の觀念が現はれてゐない。其上に金属間化合物も亦固溶體を作

り、分子を作る原子が他の溶質原子で置換される。故に金属間化合物と固溶體とは十分判然と區別し得ない。X線分析によつてもその判別に困難を感じることもある。その例として真鍮に於ける $\beta$ と名づけられる状態がCuZnなる化合物を溶媒とした固溶體であるのか若くはCuとZnの特殊な固溶體であるのか決定されない様なことを挙げ得る。

金属間化合物の性質として、元來金属同志の結合であるから、その親和力即ち引力は強いことを表はしてゐる。故に硬く又二種原子が複雑な格子配列をするので滑走も起り難く従つて變形し難い。換言すれば脆いことになる。CuAl<sub>2</sub>の硬さはブリネル300に近いが、Cuは40位、アルミニウムは25位である。

更に又異種金属間の親和力が極めて強いことは單なる混合物よりも密度を増し又融解點を上昇せしめる。金属間化合物の融解點は屢々成分金属の融點より高い。

これらの事柄より二元合金系に於て或特殊成分のものが次の條件を具備してゐるとき、これを兩金属間の化合物と考へることが出来る。

- (a) 或一定の組成に於て固體合金の全部が均一な物質即ち單相からなること。
- (b) この組織成分を分析すれば兩成分金属が近似的に簡単な比を持つこと。
- (c) その組成は状態圖の融點曲線上に一つの極大點に相當し、その組織の合金はこの溫度に於て全部凝固すること。
- (d) その組織成分の物理的性質即ち色、硬さ、密度、電氣傳導度と化學的性質即ち試薬に對する作用等が成分金属よりも著しく違ふこと。

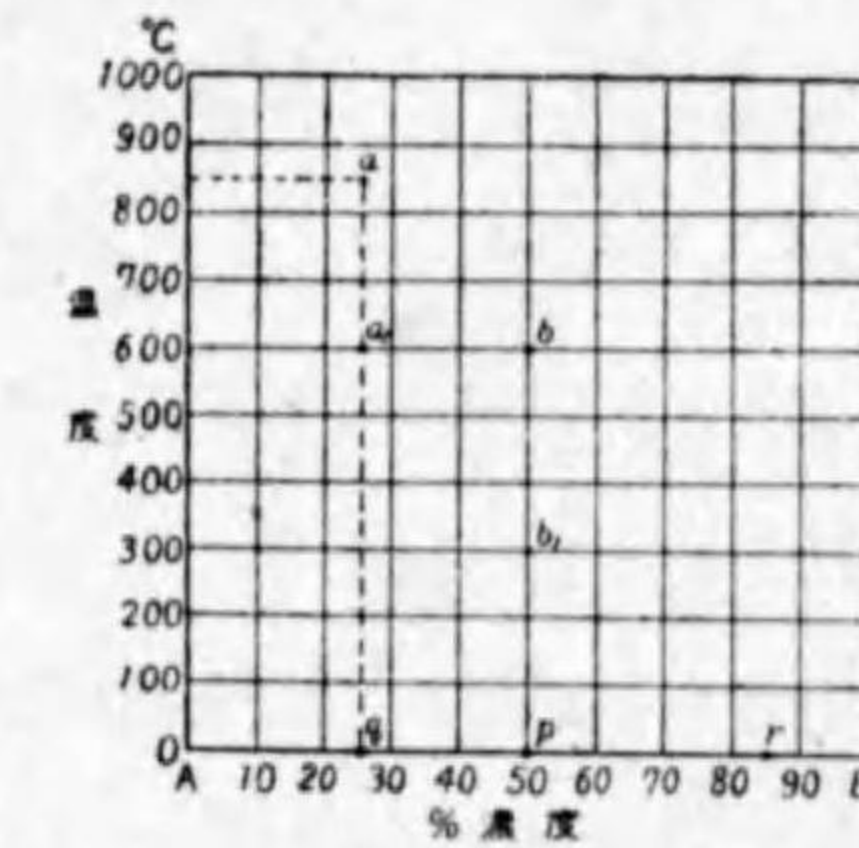
但し融點曲線上に極大を示さない化合物の存在する場合も少くない。又固溶體を作る場合に於ては融點曲線上に極大點があつても、化合物でない場合もあるので、その決定に困難を來たす場合が少くない。斯様な場合には物理的性質の測定と化學的検査と相俟つて化合物の存否を決定すべきである。

### § VIII. 二成分系に於ける溫度と濃度の圖示

#### (1) 溫度と濃度

状態圖は相の所在を示す圖であるが、その位置を表はすには二元系に於ては方眼紙を持つて來て、高さをもつて溫度を、横の距離で濃度を表はすものと定め、この溫度對濃度面上に相と相との境界を描く、而してどの相はどんな溫度範圍、どんな濃度に亘つて存在するかと云ふことを表はす様にする。

第15圖は上述の溫度對濃度の面で、高さには0より1000までの目盛りがあり、その上に°Cと記してあるのは攝氏の意味である。即ちこの目盛りは0°より100°おきに



第 15 圖

1000°までである。しかしこれは零下何百度から上は何千度まで必要なだけ目盛りを作つてよいことは當然である。更に圖の横軸には%濃度と書いてある。この濃度 (composition 又は concentration) とは成分の濃

さ即ち配合の割合で、%は百分率即ち全量の百分の一を単位とせること、従つて%濃度は成分配合の割合を百分率で表はしたものである。A 點は A なる純金属それ自身で全部 A から出来てゐる。即ち A=100% で B=0% である。同様に B 點は B=100%, A=0% の意味である。従つて第 15 圖で A=0, B=100 と考へて、この目盛を左から右によむと 0, 10, 20, …… , 90, 100 となる。これで % B 即ち B の濃度が表はされる。B が判れば A はその残りであるから、A の濃度は云ひ表はす必要はない。圖に於て五つの點 a, a<sub>1</sub>, b, b<sub>1</sub>, r 點に就て述べれば、a と a<sub>1</sub> は共に 25% B, 従て 75% は A から出来てゐる合金である。a の温度は 850°C, a<sub>1</sub> は 600°C である。b と b<sub>1</sub> とは共に 50% B 即ち同一合金で、A と B の半分半分の割合に出来てゐる。b は a<sub>1</sub> と同温度の 600°C, b<sub>1</sub> は 300°C である。又 r 合金の濃度は 85% B で温度は 0°C である。更に繰り返して q 點, r 點及び p 點の組成に就て述べてみると、A B の長さを 100 とすると p 點の A 濃度は Bp% で、B 濃度は Ap% である。次に p なる組成のものが q なる組成物と r なる組成物とから出来てゐるとすれば、q 組成物の量と r 組成物の量との割合は、長さ pr と長さ pq との割合である。即ち「左のものは求むるものから右の距離、右のものは左の距離」に相當する量で出来てゐる。この量的の關係は槓杵關係 (lever relation) にあつて如何なる場合でも、どんな精密な計算にも應用せられるものである。この關係は説明するまでもなく明かであるが、幾何學的にも代數學的にも容易に證明し得られる。後者で證明してみるならば、q の x 割と r の y 割とを合して (x+y) だけの p が出来るから

$$xq + yr = (x+y)p$$

然るに (x+y) は全量であるから、 $x+y=1$

$$\text{これを解くと、} \quad x = \frac{p-r}{q-r} = \frac{r-p}{r-q} = \frac{\text{長さ } pr}{\text{長さ } qr}$$

$$y = \frac{\text{長さ } qp}{\text{長さ } qr}$$

上の場合は混合する場合を考へたのであるが、分離する場合にはこれと正反對に考へればよい譯である。p% のものが q% と r% のものに分れるならば、q は長さ pr, r は長さ qp に相當するだけ生ずる。この關係は状態圖を理解する上に最も必要なことで、必ずよく覺へておかなければならないことである。故にもう一度繰り返して書いてみると次の如くである。

大なる%數 - 合金の%數 = 小なる%のものが生ずる量

合金の%數 - 小なる%數 = 大なる%のものが生ずる量

## (2) 重量濃度と原子濃度の關係

前項ではたゞ濃度と述べたが、同じく百分率で表はされる濃度にも、容積濃度、重量濃度及び原子濃度等の種類がある。容積濃度は瓦斯とか液體等を取扱ふときには便利である。温度が與へられてゐると、その温度に於ける各成分の比重から直ぐに重量濃度に換算することが出来る。しかしこれは吾人には不用である。合金の場合には主として重量濃度を用ひるが、理論的の計算をなさんとする時にこの原子濃度を用ひた方が便利である。従つて各種二元状態圖に於てこれによつたものを屢々見うけるのである。原子%と云ふのは原子の数の百分率で、金属は總て一原子、一分子と考へてゐるから、1 瓦原子量の中には Avogadro の恒數と

云つて  $6.06 \times 10^{23}$  個の原子数がある。従つて重量%で A 成分の濃度を  $n$  とすば B 成分の濃度は  $(1-n)$ 、この各々の中にある A, B 原子の数は A の原子量を  $M_A$ , B の原子量を  $M_B$  とすれば  $n / \frac{M_A}{6.06 \times 10^{23}}$  及び  $(1-n) / \frac{M_B}{6.06 \times 10^{23}}$  個である。故に原子%は次式で與へられる。

$$\begin{aligned} \text{A の原子濃度} &= \left\{ \frac{n}{\frac{M_A}{6.06 \times 10^{23}}} \div \left( \frac{n}{\frac{M_A}{6.06 \times 10^{23}}} + \frac{1-n}{\frac{M_B}{6.06 \times 10^{23}}} \right) \right\} \times 100 \\ &= \frac{\frac{n}{M_A}}{\frac{n}{M_A} + \frac{1-n}{M_B}} \times 100 \end{aligned}$$

$$\text{B の原子濃度} = \frac{\frac{1-n}{M_B}}{\frac{n}{M_A} + \frac{1-n}{M_B}} \times 100$$

但し 100 を乗じたのは百分率とするためである。

次に原子濃度で  $m\%$  B のものを重量濃度に換算するに A の原子量を  $M_A$ , B の原子量を  $M_B$  とすれば

$$\text{B の重量に相当したもの} = mM_B$$

$$\text{A の重量に相当したもの} = (100-m) M_A$$

$$\text{故に B の重量濃度} = \frac{mM_B}{mM_B + (100-m)M_A} \times 100$$

こゝで 100 を乗じたのも百分率とするためである。

## § IX. 合金と熱分析

### (1) 合金の重要性と状態圖決定法

合金と云ふのは二種以上の金属から出来てゐて、金属光澤を有し、熱

電気の良導體即ち金属的性質を持つものである。又非金属を含むものでもこの金属的性質を持つならば、これを合金の中に入れるのが普通である。炭素と鐵との合金である鋼はその適例である。

金属元素の数は限りがあるので、これだけで吾人の欲する總ての種類 of 性質を得ることは到底出来ない。仍でこれらの金属元素を適當に配合して合金にすると、その成分及び割合に應じて吾人の要求する色々の性質のものを作ることが出来る。これが合金の必要なる所以である。又合金の性質は單にその成分割合によつて變るのみならず、同一の成分で同一の割合のものでも鍛鍊、壓延、焼入、焼戻、焼鈍等の熱鍊の如何によつても著しくその性質即ち硬さ、強靱性、延伸等が變化する。その理由は組織と構造の相違によるものであるから、顯微鏡的にその組織を検せねばならぬ。又焼入焼戻等熱鍊の合理的溫度を決定すべき重要問題は、何れもこの組織構造の變化から先づ解決すべき問題である。更に又 A 金属に B 金属が固溶して固溶體を作ると、少量の B 金属の添加でその硬さ、傳導度等が著しく變化する。一方 A と B が機械的に混合して混合物を作るときには、それらの性質の變化は大して著しいものではなく、添加量に從つて徐々に増減があるに過ぎない。斯様に合金の組織構造如何即ち成分金属がどんな状態で存在するかは、その合金の性質に密接な關係のあるものであるから、合金の研究にはどうしてもこの組織構造を知らねばならない。而してこの組織構造が常溫に於けるものと同様高溫に於ける各溫度のそれを十分に知つておかねばならない。これが研究は前述の状態圖の決定である。故に合金は高溫に於ける溶液の化學でもある。

今融體から冷却してゆく間に起る變化即ち融體から固體の晶出凝固の

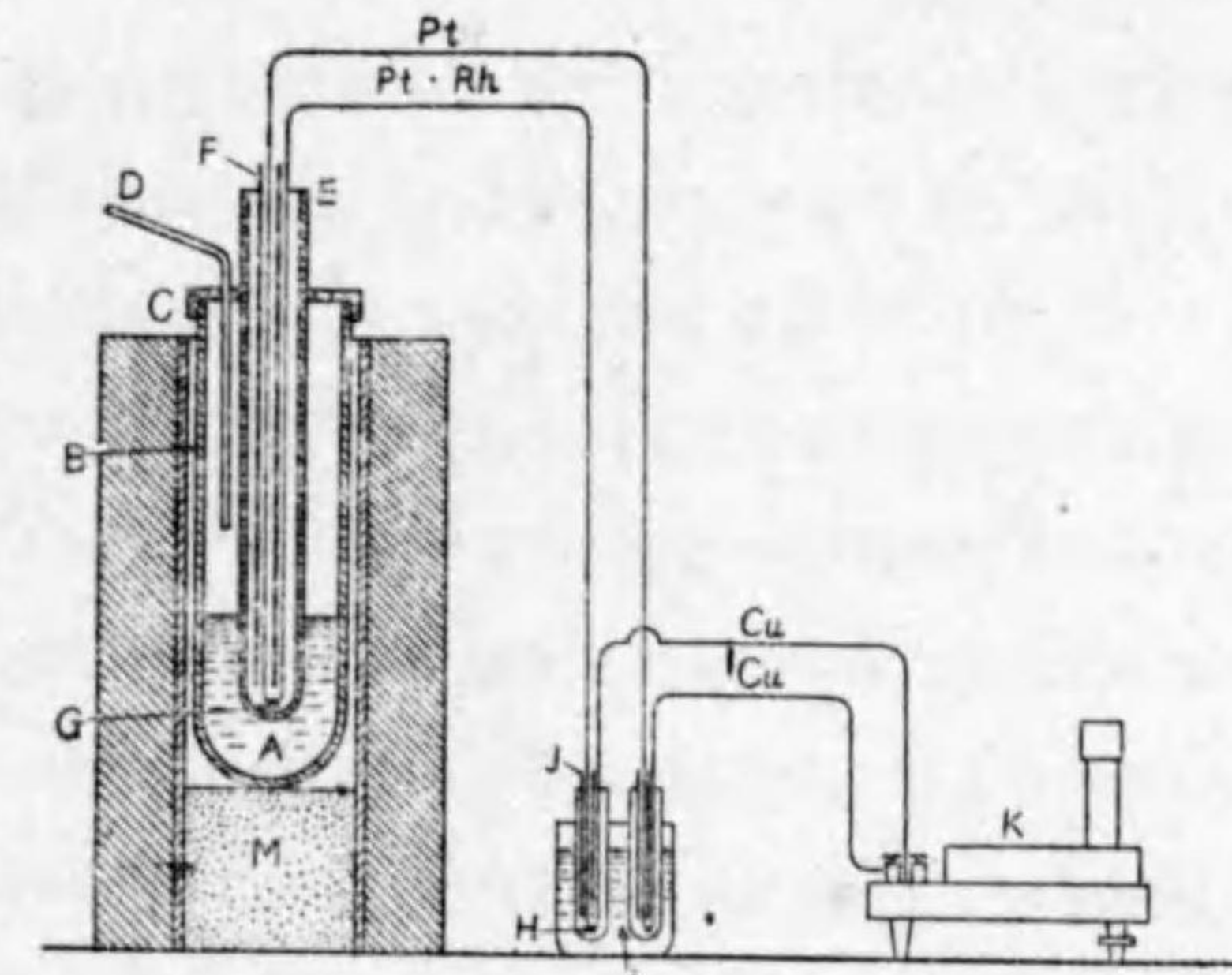
完結、固態に於ける變態等には必ず熱の發生又は吸収を伴ふものであるから、一定の状況の下で冷却しつゝ高温度計でその温度の變化を測定すると、その状態の變化する温度では冷却速度が異なる筈である。斯く熱の變化で状態の變化を研究する方法が熱分析 (thermal analysis) で、前世紀の終りに始まり、現世紀の始に獨逸の故 Tammann によつて大成された。常溫に於ける合金の構造は顯微鏡で知ることが出来、高温に於けるものは熱分析で、冷却曲線をとつて知ることが出来るのである。更に又 X 線的研究、電氣及び熱の傳導度、膨脹收縮曲線、磁氣分析等の物理的性質の變化を測定することも亦合金の構造を研究する上に重要な方法である。この方面の研究は、本多先生のこの三十年間に於ける御研究によつて著しく發展せるもので、世界の金属學界に於ける大なる貢獻なりと謂ふべきである。勿論世界に於けるこの方面に活動せる研究者も多いが、先生に肩を並べる學者に獨逸の Tammann、英國の Desch, Rosenhain、佛國の Guillet、瑞典の Benedicks 等がある。

## (2) 熱分析

物質はその相又は成分に於て或變化が起ると必ず多少の熱變化を伴ふものである。従つて加熱又は冷却の際に吸熱又は發熱の現象が起ると、その系に於て或變化の起つたことが知られる。相の變化に伴ふ熱變化は常に冷却の際には熱の發生、加熱の際には熱の吸収になる。故に一樣な割合で加熱又は冷却をする場合に、相の變化が起れば温度の上昇又は降下の速度に遲滯が起る。熱分析はこの熱變化の現はれる温度又は温度の區間を求めらるにある。

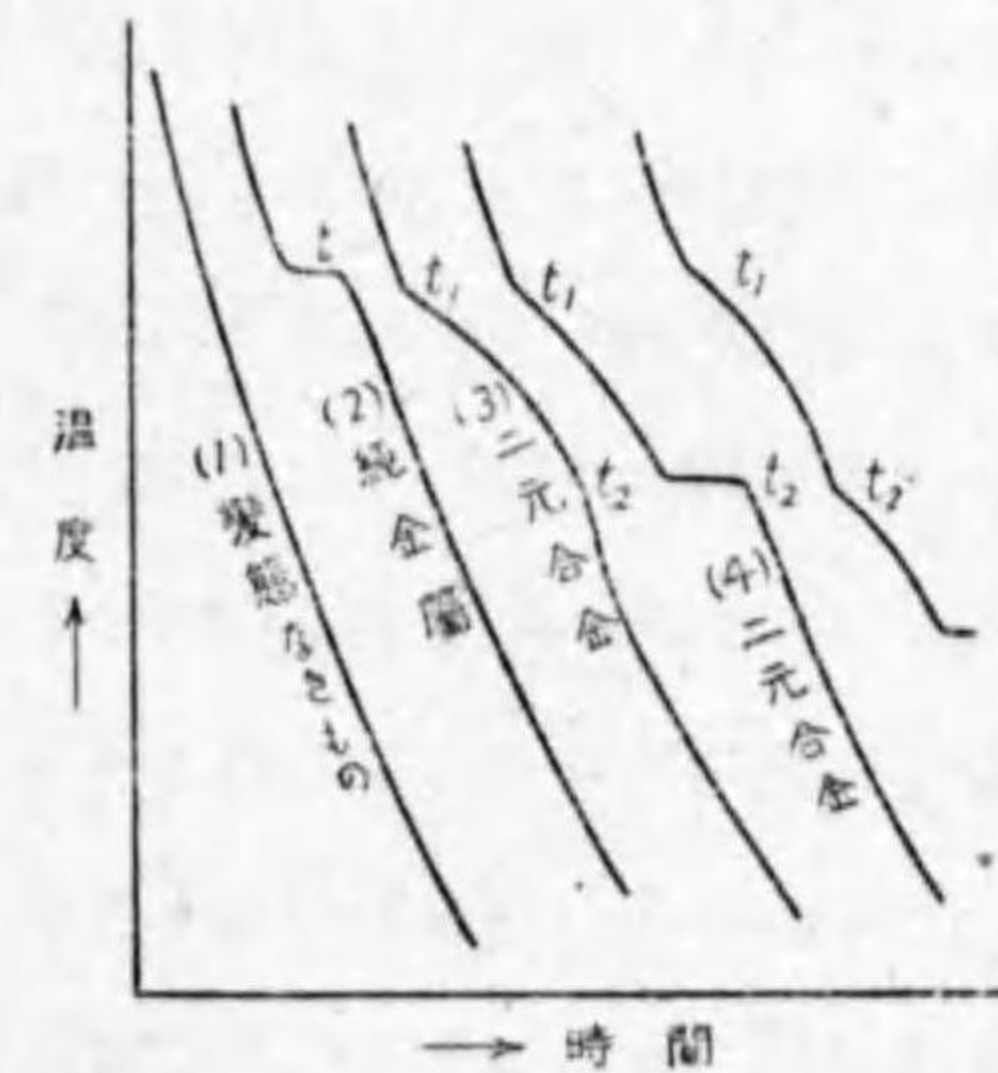
### (A) 時間對温度曲線

この曲線を求めるには第 16 圖の如き装置を使用し、適當な濃度に配合した合金 A の 30 瓦とか 100 瓦とかを坩堝 B 又は熔融管にとり、之を



第 16 圖

電氣爐 L で熔融し、その全量の中央部に熱電對の熱接點 G が來る様に固定し、ミルボルトメーター K で變化する温度を 5 秒又は 10 秒置き、時に或は數十分置きと云ふ様に一定時間毎に温度をよみとる。そして方眼紙をとり、高さの方に温度、横の方は時間と云ふことにして、上で得



第 17 圖

た温度を記入して行けば、金属の種類に應じて第 17 圖の様な曲線が得

られる。これを冷却曲線 (cooling curve) と云ふ。温度の下つたものを一定の速度で加熱しつゝ同じ方法を行ふと冷却曲線とは正反對に右上りの曲線が得られる。これは加熱曲線 (heating curve) と呼ばれる。第16圖に於て高温で空氣の酸化を防ぐためには熔融鹽又は炭素で覆ふか水素又は窒素を通ずるか又は真空爐を用ふるとよい。瓦斯を通ずるときには圖の如く三孔を持つ蓋 C をおき、中央に熱電對を入れ、B 側孔 D より瓦斯を導入する。爐は合金を入れた部分が十分に温度の均一なものを用ひ、部分による温度差が大ではいけない。

尙ほ一般に冷却曲線の示す變態點と加熱曲線の示す變態點との間には一般に多少の開きがあり、冷却曲線の示すものの方が眞に近い。しかし冷却及び加熱を極めて徐々にやると両者は殆ど一致するもので、その平均値をとつて變態點とすればよい。

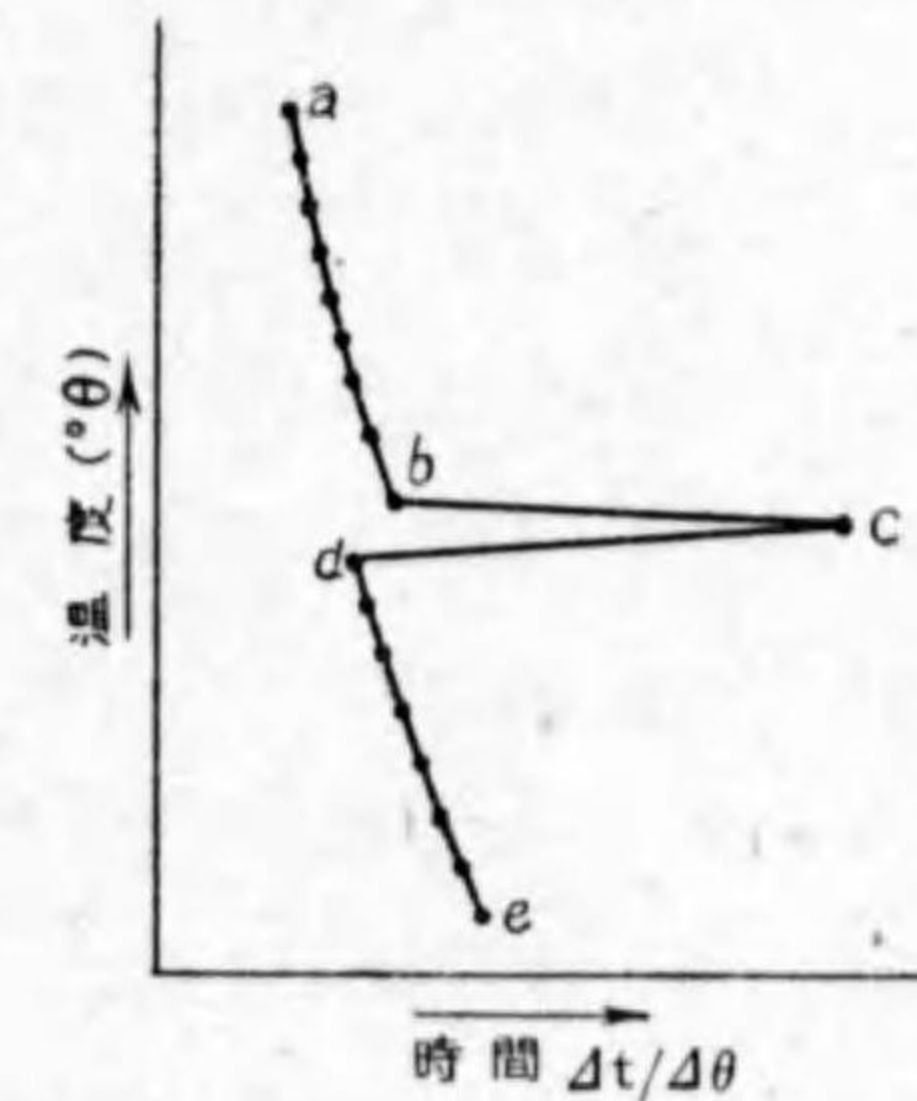
第17圖は數種の冷却曲線を示したもので、曲線 (1) は何等の變化も起らない場合、曲線 (2) は純金属の變態する模様で、始めの間は前曲線と同様に温度が下りつゝあるが、温度が  $t$  に來て變態が起ると、それによる發熱のために温度は下り得ずして一定に保たれる。そして變態が終ると又前同様に冷却して行く。即ち  $t$  度は求める變態點である。曲線 (3)、(4) は二元合金の場合に起り得るもので、曲線 (3) は變態が  $t_1$  と  $t_2$  度との廣い範圍に亘つて起ることを示してゐる。即ち  $t_1$  度から變態熱が出始めるから曲線の傾斜が緩くなる。然るに變態が  $t_2$  度で終ると發熱の原因がなくなるから、曲線はまた普通の傾斜に戻る。曲線 (4) は變態が  $t_1$  より起りつゝあるが、 $t_2$  度來ると第二次反應が一定温度で起り、これが終ると傾斜は又もとに復する場合である。次に曲線 (5) は  $t_1$  で

第一次、 $t_2$  では第二次、そして  $t_3$  度になつて第三次反應が一定温度で起る場合であつて、これは三元合金に特有なものである。第二次第三次の反應に就ては後述する所がある。上のことは單に一つの變態點に關して述べたことで、純金属や合金に幾つもある變態があると、その都度斯様なことが繰り返へされて、曲線は頗る複雑なものとなつて行くのである。

### (B) 逆速度曲線

凝固點に於ける如き變態は發熱が大であるから冷却曲線に明かにその變態點を認め得るが、固體に於ける變態ではある場合に時間温度の冷却曲線に明瞭に現はれない事がある。仍でこの逆速度曲線又は次の示差曲線をとつて明瞭にこの變態を出す場合がある。この曲線は試料が連続せる一定間隔の温度  $\Delta\theta$  を降下するに要する時間  $\Delta t$  を測定し、 $\Delta t/\Delta\theta$  (又は單に  $\Delta t$ ) を温度  $\theta$  軸に對して横軸に示すと得られる曲線である。温度の變化が一樣である間は  $\Delta t$  も連続

的で急激な變化はないが、若し途中で熱變化が起ると冷却又は加熱の速度に遲滯が起る。故にその温度間隔を通過する時間  $\Delta t$  は急に大きくなるために鋭敏に接點が現はれる。熔融純金属を冷却して引きつゞき一定温度間隔を降下する時間  $\Delta t$  を求め、温度  $\theta$  と  $\Delta t$  の關係を圖示すると、凝固點に達する時に



第 18 圖

は、その冷却速度が遅くなり、従つて  $\Delta t/\Delta\theta$  は急に大となる爲に第18圖

に示す様に b 點に於て接點を生ずる。融體が全部凝固してしまふと冷却速度が大となるから急に d 點に復し、c 點で頂點が出来るから熱變化の存在を明瞭にすることが出来る。

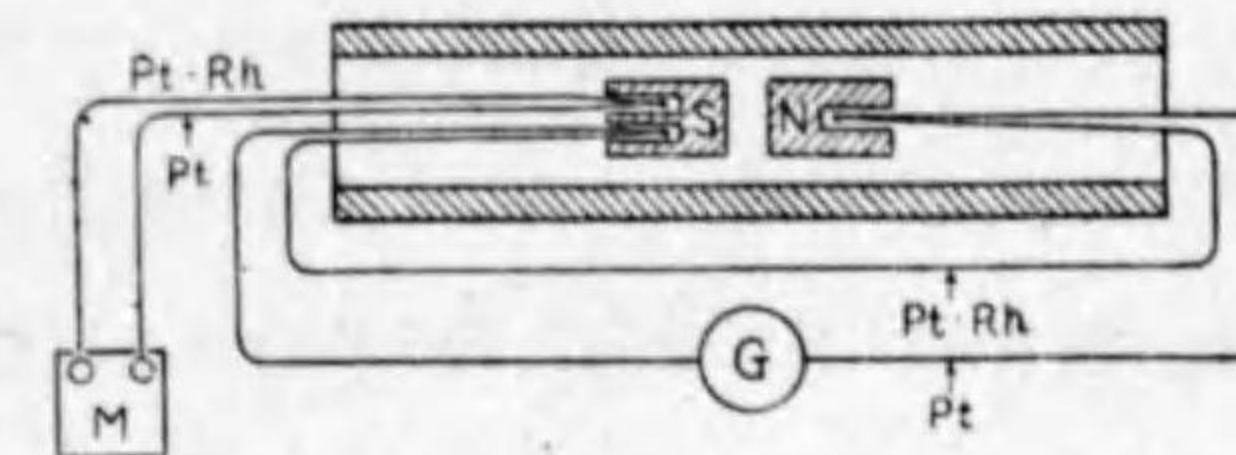
### (C) 示差曲線

上の二方法は外界の影響が冷却曲線上に不規則な變化となつて現はれる缺點を持つ。例へば爐が外界のために一樣に冷却しないとき、冷却曲線上に不規則な變化を示す。又試料が變態點に達して發熱しても爐の冷却のために熱電對の上に現はれる變化が減少されたり又は現はれなかつたりすることさへある。この缺點を除くためにこの示差曲線を求める。それには先づ變態點を持たぬことの知れてゐる標準體となる金属と試料とを同一の形にして同一狀況となして加熱又は冷却し、兩者の差を測定する。若しも試料と標準體との熱容量及び放熱性が同一で、これを爐の温度の一樣な部分に置くと、變態點以外に於ては兩者は常に同一の温度を保ちつゝ冷却又は加熱されるが、變態點に達すると試料は發熱又は吸熱し、標準體にはかゝる變態がないために兩者の間に温度差が出来る。實際の場合に於ては試料と全く同一の熱容量を持つ標準體を得ることは出来ないために、兩者の間に多少の温度差を生ずることは免れない。しかし試料の變態點に達すると急に温度差が著しくなるために、容易にこの點を知ることが出来るのである。而して前述の様な外界の狀況の變化は試料も標準體も同時に影響されるので冷却又は加熱曲線上には影響すること少く、少量の熱變化でも著しく現はれ、しかもその起る温度を正確に知ることが出来る。

この曲線を求めるには二つの熱電對を用ひなければならない。一つは

試料の温度を測定するもの、他は試料と標準體との温度差を測るものである。後者を示差熱電對と呼ぶ。第 19 圖はこの連結方法を示したもので他に色々の考案も出来る。

圖で S は試料、N は標準體、M は試料の温度を測るミリボルトメーター、G は温度差を測る

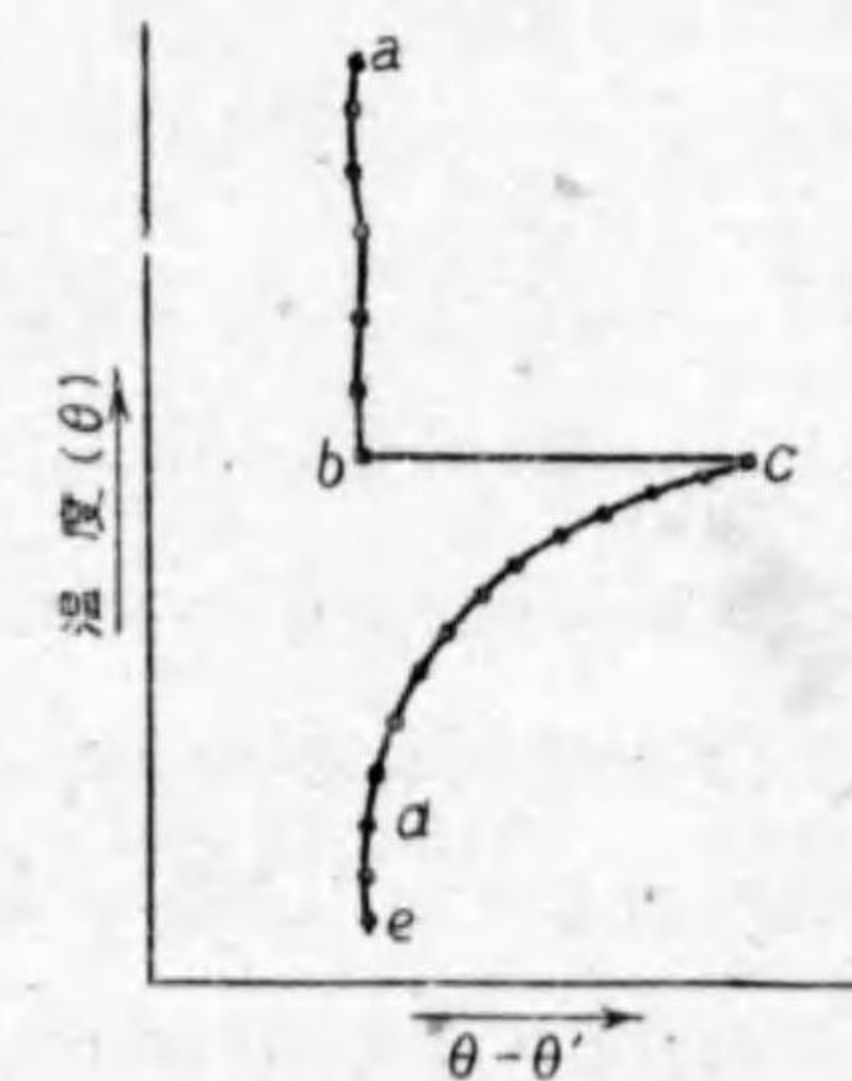


第 19 圖

反照電流計 (mirror gal-

vanometer) である。示差熱電對は二つの白金線の上に白金ロウチム合金の短い線を連結し、その二つの接點を夫々試料と標準體とに接觸せしめて熱接點とし、白金の他端を反照電流計に連結する。而して兩接點に温度差が生ずると直ちに鏡が振れるのである。斯様にして試料の温度  $\theta$ 、試料と標準體との温度差  $(\theta - \theta')$  を求め、この關係を方眼紙上に描くと第 20 圖の様な冷却曲線が得られる。

これが示差曲線である。圖に於て b 點で試料は或量の發熱を起し、温度差が c に増加したことを示す。この b 點に相當する温度は熱變化が起り始める温度を現はす。又一般に c 點より以下に於ては温度差が恢復することは稍遅いものである。標準體として普通に用ひられるものは白金、磁器、ニッケル ( $350^\circ$  以上)、25% Ni 鋼等である。



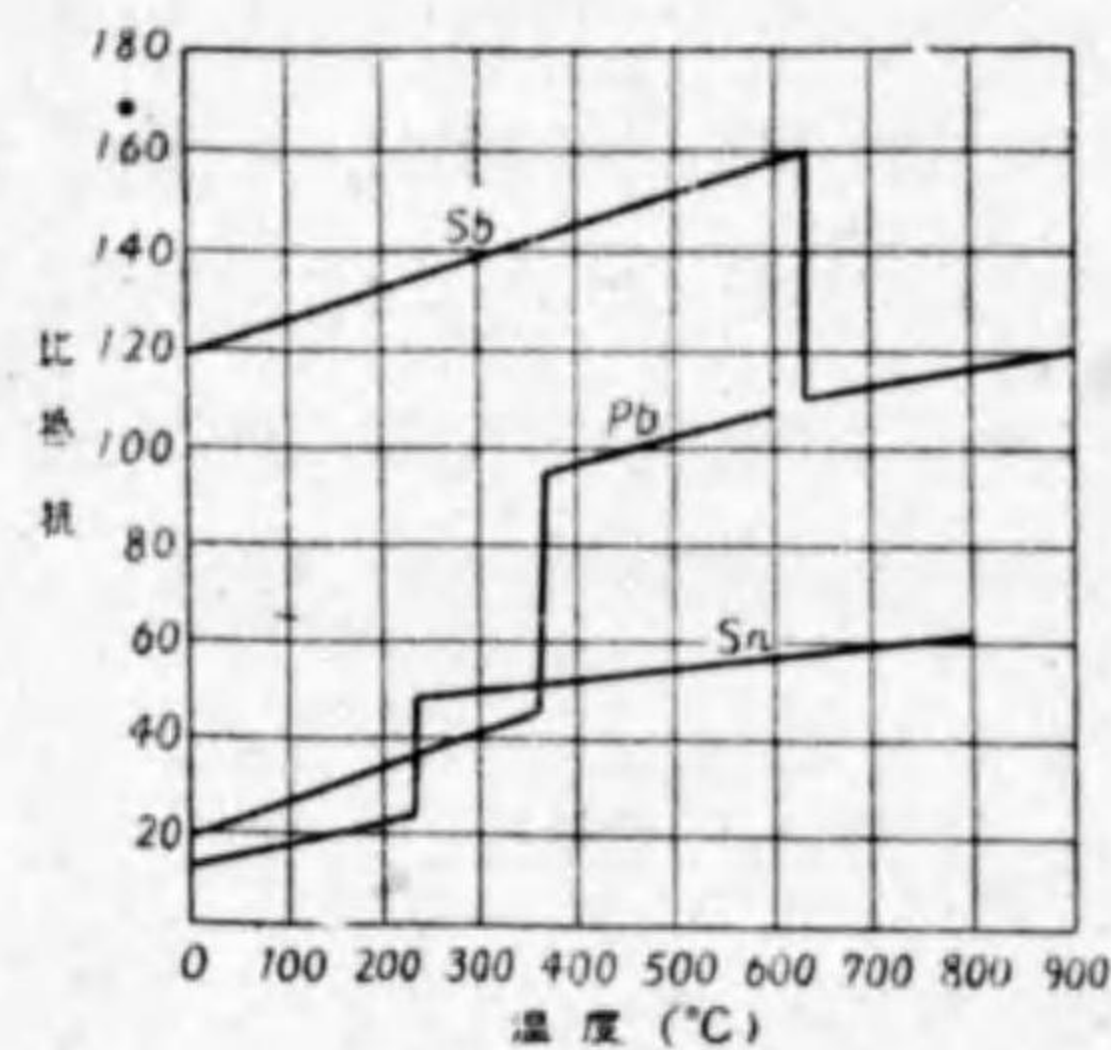
第 20 圖



## (3) 電気抵抗測定法

前項(1)で既述せる所ある如く、合金の電気抵抗又は電気伝導度はその内部構造と密接な関係を持つものであるから、その測定は金属組織學上重要なものの一つである。

合金の熔融又は凝固に際しても亦電気抵抗は不連続的な変化が起る。又固溶體合金に於て變態をなす場合にも同様な変化が起るから、色々の組織の合金に就て温度對比抵抗又は温度對比傳導度の曲線を求めると、その合金の平衡状態の變化を知ることが出来る。第21圖はSb, Pb及び



第 21 圖

Snの融點に於ける電気抵抗の不連続的な變化を示したもので、これから知れる様に、金属の電気抵抗は融解點までは連続的に増加するが、融解に際して不連続的に増加するものと減少するものがある。多くの金属及び合金は前の場合に屬するが、Sb, Bi及びKは後の場合の例である。一般に金属及び合金の電気抵抗は比抵抗をもつて表はすのが通例である。この比抵抗は物質の1立方厘米の抵抗をオームで表はしたもので、これを $\rho$ で表はし、試片の全抵抗をR、その長さをL、断面積をqとすれば $\rho = R \frac{q}{L}$ である。而してオームの法則によると $R = \frac{E}{I}$ であるから、この抵抗は次の式で計算し得る。即ち $\rho = \frac{E \cdot q}{I \cdot L}$ 比電気傳導度は比抵抗の逆数であるから、抵抗を測定して求めることが

出来る。

又金属及び合金の電気抵抗は温度の上昇と共に増加し、その抵抗に及ぼす温度の影響は次式で表はし得る。

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

茲に $R_t$ と $R_0$ は夫々 $t^\circ$ と $0^\circ$ に於けるその物質の抵抗を表はし、 $\alpha$ と $\beta$ は物質に特有な恒数である。温度の範圍が狭い場合には $\beta=0$ と見なして $R_t = R_0 (1 + \alpha t)$ で、 $t^\circ$ の抵抗の値を計算することが出来る。

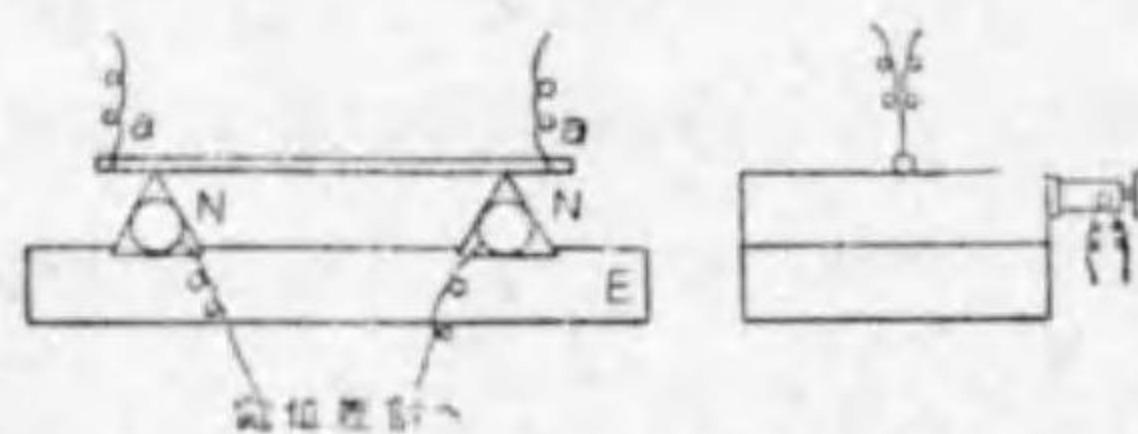
又ある温度範圍の電気傳導度の減少或は抵抗の増加を百分比で表はした電気傳導又は電気抵抗の温度係数は、合金の構造研究上に重要な効果を與へる。或る場合には温度係數對組成曲線を描く方がその傳導度對組成曲線よりも一層明瞭に變化を與へることがあるからである。

この電気抵抗を測るときにも亦種々の外界の影響を考へに入れねばならない。温度測定は特に重要な影響をもつ。又試料に含有せられる不純物、特にこれが固溶し得る様なものであるときその影響は著しい。次に又試料の加工度即ち壓延、鑄造及び焼鈍その他の熱處理の程度によつても抵抗の値が違つて來る。今試料の内部に空隙とか氣泡の様なものが存在するときには、温度—抵抗曲線を求めてその變態點又は融點を測定するには特に問題とはならないが、組成と比抵抗との關係を求めて、合金の内部構造を研究する段になると不都合を來たす。この場合には各部均一な試料を作らなければならない。そのため試料を細線に牽引するか又は細棒に鍛造して内部を均一な充實したものにすることが必要である。しかし實際の場合には合金の或組成のものが脆くて加工をすること

の出来ないものが少くないのである。この場合には鑄造試料をよく研磨して用ひるのが通例である。

合金の電気抵抗測定の方法は試片に一定の電流を通じたときに或二点間の電位差を精密に測定しオームの法則で抵抗の値を計算する。特に電位計を用ひるときは細微な電位差をも精密に測定し得るから、この方法が便利である。

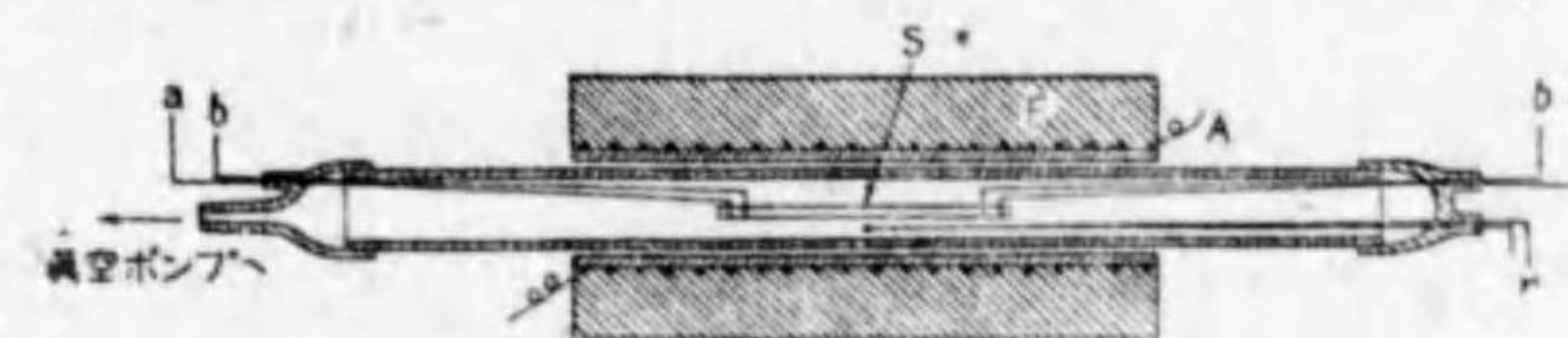
固體合金の常温に於ける測定には直径5耗長さ8乃至10種の棒状試片をとつて、第22圖の如きエポナイト板Eに金属製α双形NNを取り付



第 22 圖

けた臺上に載せ、棒の両端に近く aa に電池から導線を固く結びつけ、1 アンペア又は 0.1 アンペアの電流を通じ電流計によつて精密によむ。又双端より電位計のターミナル EMF の (+) 及び (-) に接続し、この二点間の電位差を電流計で精密によめば、この二点間の抵抗を算出し得る。しかし試片を流れる電流の方向が一方のみに限られてゐると試片並に導線の熱電流の影響で測定値に誤差を生ずるから、これを除くために試片に通ずる電流の方向を換へて二回の測定を行つてその平均値をとるのがよい。次に温度による抵抗の變化を測定するには第23圖の如く、試片Sの両端に近く電流の導線 aa を結び、そのやゝ内側に電位差測定用の導線を結びつけたまゝ石英管又は緻密な磁製管 A 中におさめ、試片の中央部に熱電對 T の熱接點をおいて、この管を管状電気爐 F の中に入れ、管を密閉して真空ポンプに連絡せしめ内部が真空になる

のを待つて徐々に温度を上げ、一定温度毎に上記の如くして二回宛電位差を測定すればよい。この電気抵抗は温度の影響を受け易いから加熱用



第 23 圖

の電気爐は試片の長さ以上の範囲に於て温度の分布が均一のものを用ひ、試片の各部が一樣に熱せられる様に注意を拂ふことが肝要である。

#### (4) 熱膨脹の測定法

物質は温度の上昇と共にその容積を増大するもので、加熱の間に相の變化がなければ或温度  $t^\circ$  に於けるその容積は次の式で求められる。

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

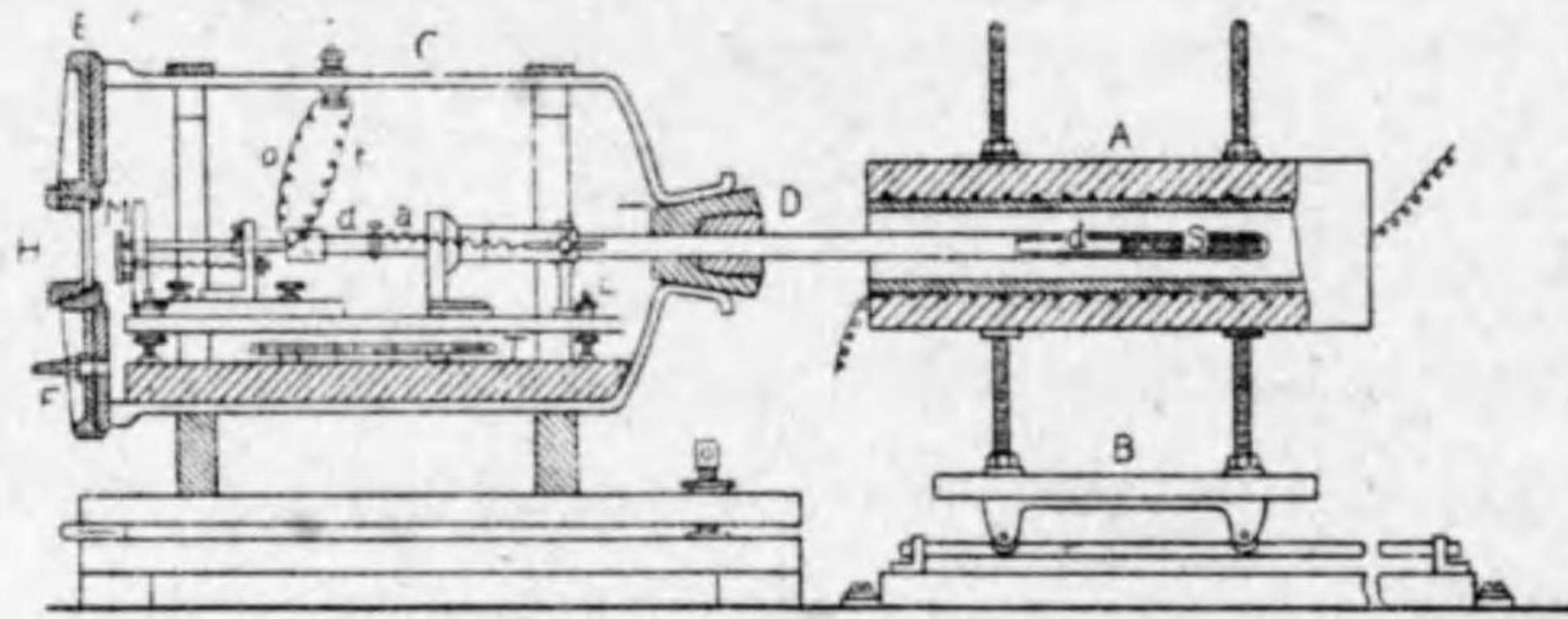
茲に  $V_t$ ,  $V_0$  は  $t^\circ$  と  $0^\circ$  に於ける夫々の容積、 $\alpha$ ,  $\beta$  はその物質特有の恒数で、容積の膨脹係数である。一般に  $\alpha$  は  $\beta$  に比して大で、 $t^\circ$  が余り高温にならない内は  $V_t = V_0 (1 + \alpha t)$  で表はされる。同様に線膨脹も温度の函數で  $L_t = L_0 (1 + A t)$  で表はされる。普通の合金に對してこの線膨脹係数 A は  $10^{-5}$  程度のものである。

今一つの物質を加熱又は冷却するとき内部に相の變化が起ると、これに容積の變化が伴ふものであるから、熱膨脹の測定も亦變態點の決定には甚だ有用な方法である。特に固體に於ける變態は一般に熱變化が微小であり且つその進行も遅いので熱分析では明瞭に決定し難い場合が多

い。斯様な場合にこの方法が有効に應用せられてゐる。

(A) 全膨脹計

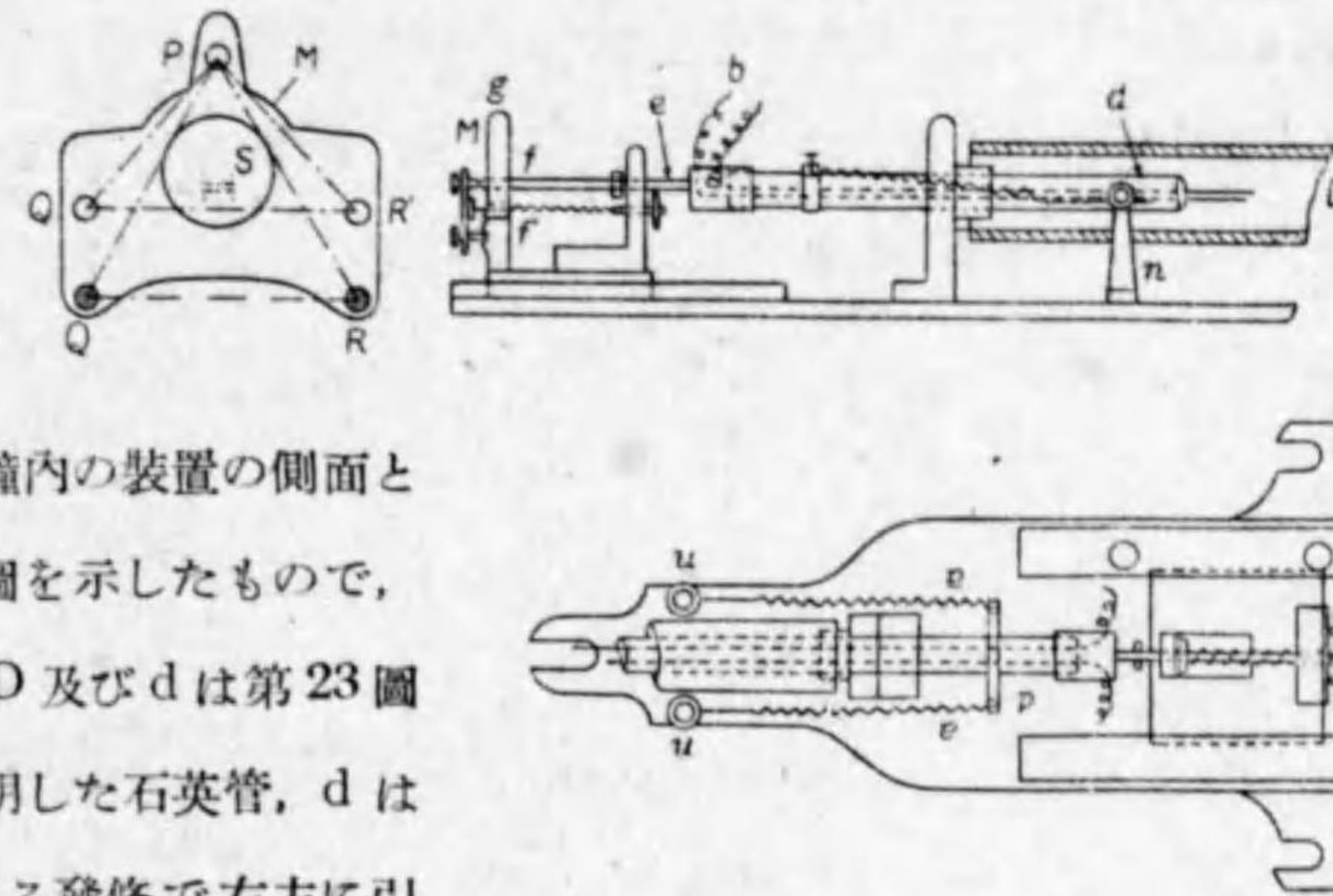
普通一般に線膨脹を測定する。次の第23圖は本多先生の考案になる



第 23 圖

もので、合金の測定に極めて便利に使用せられる。圖に於て A は細長い管状電気抵抗爐で、普通加熱管の内径は約 20 耗、長さ約 45 種である。この爐は臺 B の上に固定されこの臺は軌條の上を水平に動かすことが出来る。C はこの膨脹計の主要部を装置した硝子鐘であつて、その一端には先端を閉じた外径約 15 耗の石英管 D を氣密に取付け、この管内には測定すべき試片 S を挿入する。又この試片はこの管内に挿入せる他の細い石英管 d に依つて管 D の先端に押し付けられる。試片の大きさは普通直径 5~7 耗、長さ 15 種位のものを用ひる。E は硝子鐘の蓋で硬煉油等で氣密に瓶に取付ける。F は真空ポンプへの接続口で、高温に於ける測定に際し試片が酸化しない様に常に内部を真空にする。H は蓋 E に取付けられた硝子窓で、次に述べる様に、硝子鐘 C 中の鏡の傾きを望遠鏡と尺度で測定し得る様に取付けたものである。L は鐘内の装置を木臺

に取付ける螺子で、bb は温度測定用の熱電對で石英管 d の中を通し、その熱接點は試片 S に接してゐる。冷接點は硝子鐘に取付けたターミナル c で、これは硝子鐘の外側でミリボルトメーターに接続する。この冷接點の温度を知るために鐘内に水銀寒暖計 T を横へておく。第 24 圖は

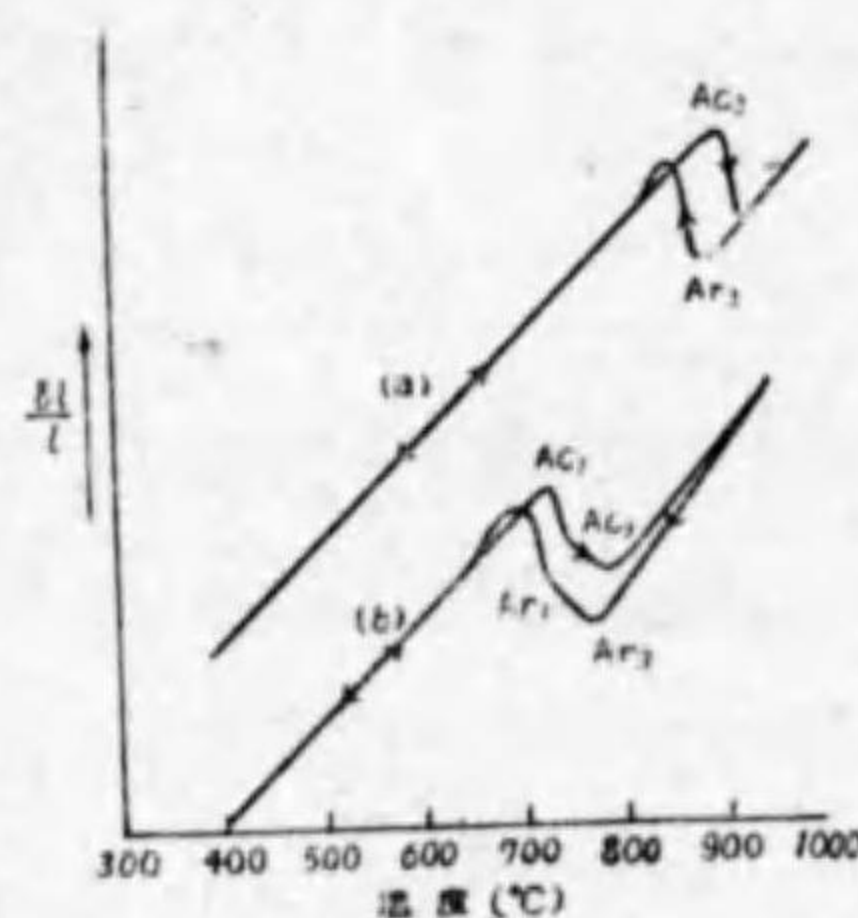


第 24 圖

硝子鐘内の装置の側面と平面圖を示したもので、圖で D 及び d は第 23 圖で説明した石英管、d は aa なる發條で右方に引かれ従つて試片を管 D

の先端に押し付けてゐる。nn はこの發條を取付けた眞鍮製の柱で臺の上に樹てある。e は眞鍮製のピンで發條 f で石英管 d の右端に附けたエポナイト製の帽子に押付け、その右端は反射鏡を取付けた臺 M の脚に接する。反射鏡の臺 M は左上の圖の如く P, Q, R の三脚を有する。この脚は螺子で長さを自由に加減し得る。下の二つの脚 Q と R は g に掘つた溝にはめ込み、上脚 P はピンの左端に接する。S は鏡の臺 M に取付けた鈎で、これに發條 f を掛けて鏡の臺を右方に引いてゐる。今試片が加熱されて膨脹するときは、その膨脹は d 及び e を經て鏡の脚 P を

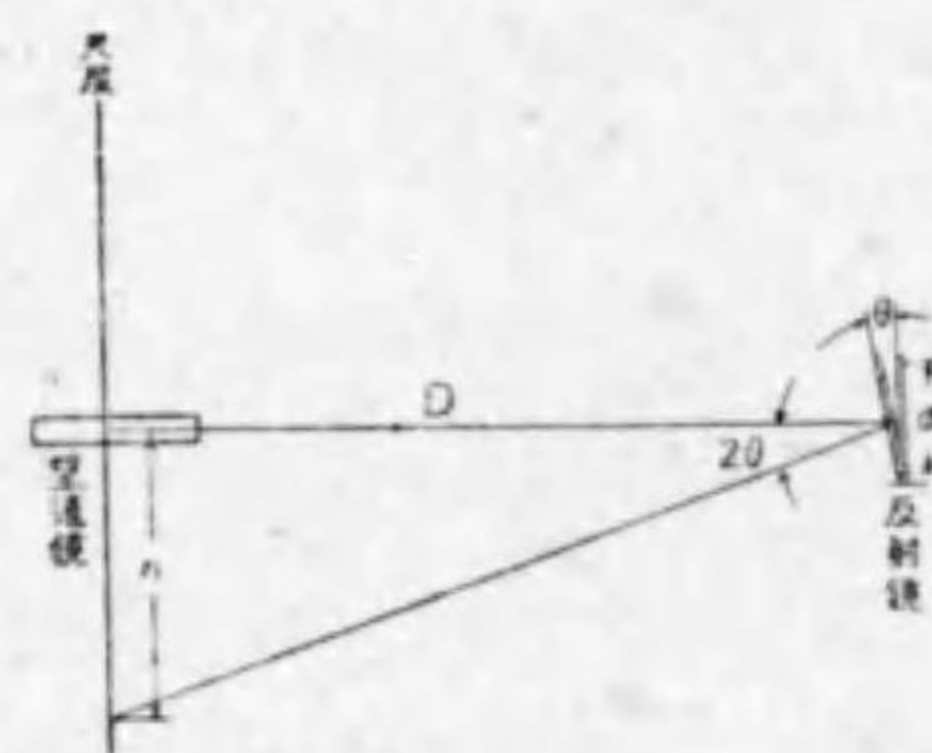
押すことになる。この時鏡は Q 及び R を支點として前方に傾く。又 Q' 及び R' は螺子孔で Q 及び R の脚をこれに取付けると、支點と P 點との距離を短くしてこの装置の感度を大きくすることが出来る。實測の際には試片 S が爐の温度の均一な個所におかれる様に注意して石英管 D を爐中に入れる。次に硝子鐘内を真空にした後で、爐を加熱しながら温度と鏡が反射する尺度の目盛を同時によみとる。目盛は膨脹に比例するから温度對膨脹曲線を作ることが出来る。第 25 圖の (a) は純鐵について求めたもので、900° 附近に現はれる加熱の際の急激な收縮 (冷却す



第 25 圖

るときは急激な膨脹) は鐵の  $A_3$  變態點を示してゐる。(b) の方は低炭素鋼に就て求めたもので  $A_3$  變態の外に  $A_1$  變態の存在も認められる。

この装置によると次の如くして膨脹係數をも求めることが出来る。即ち第 26 圖で  $D$  = 鏡と尺度との距離、 $n$  = 尺度の讀みの差、 $d$  = 鏡の臺の脚 P と Q-R との垂直距離 (第 24 圖参照)、 $\theta$  = 鏡の傾斜角、 $L$  = 試片の長さ、 $\delta L$  = 試片の長さの變化、とすると試片の單位の長さによつて膨脹の割合  $\frac{\delta L}{L}$  は次の如くして求め得る。



第 26 圖

$$\delta L = d \tan \theta \approx d \theta, \quad n = D \cdot 2\theta \quad \therefore \frac{\delta L}{L} = \frac{nd}{2DL}$$

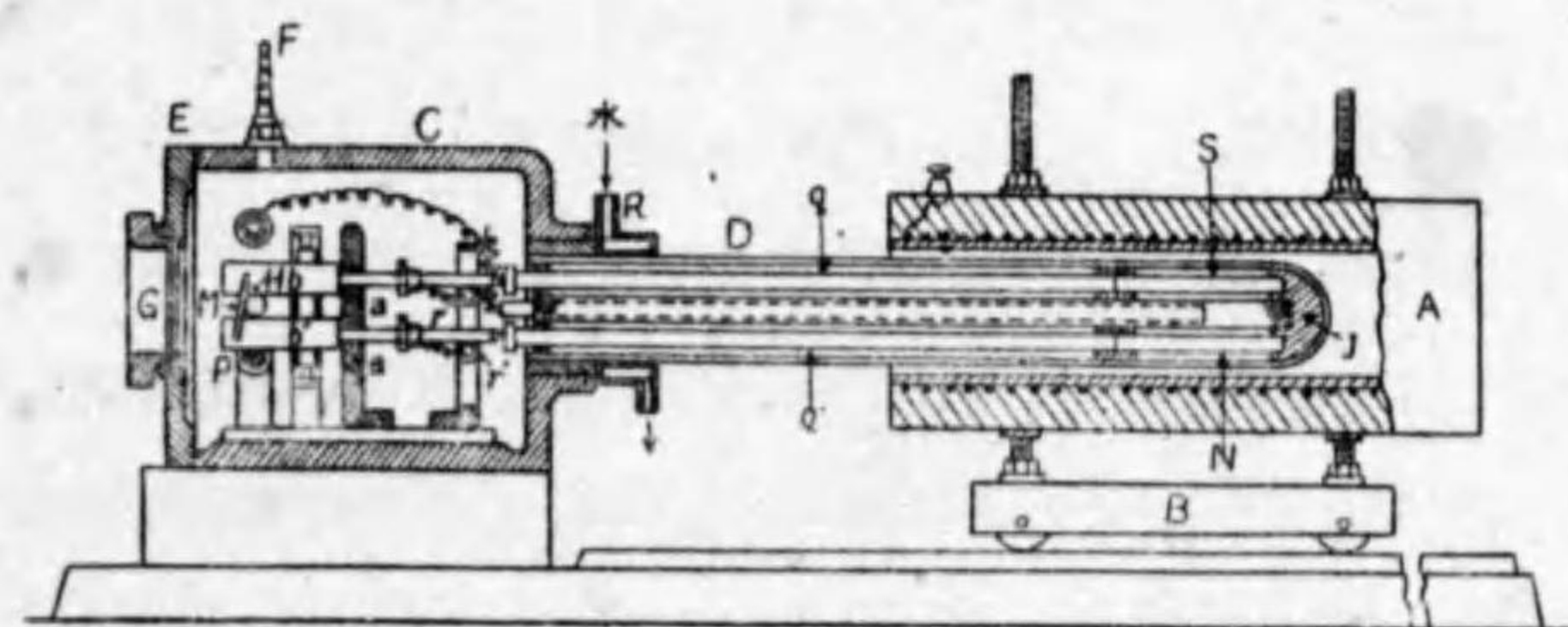
こゝで鏡の脚の垂直距離を短くすると、即ち  $d$  を小さくすると  $\frac{\delta L}{L}$  は小さくなる。換言すれば小さい膨脹も大きい膨脹の場合と同様に尺度が振れることになる。故に感度が大きくなる譯である。次に  $\delta L$  の膨脹を生ずるための温度變化を  $\delta t$  とすると、その温度に於ける膨脹係數  $\alpha$  は次式で求め得る。

$$\alpha = \frac{\delta L}{L \delta t} = \frac{nd}{2DL \delta t}$$

#### (B) 示差膨脹計

示差熱膨脹計による測定では試験すべき試片棒と標準體の膨脹とを比較して觀察する。故に外界の状況の變化が試片と標準體の双方に同様に影響するので膨脹の微小な變化をも明瞭に出現せしめ得る。故に余り大きな膨脹變化を測定するには不向きである。一般に全膨脹計では完全に觀察し難い様な微細な膨脹變化を測定する場合に有効である。

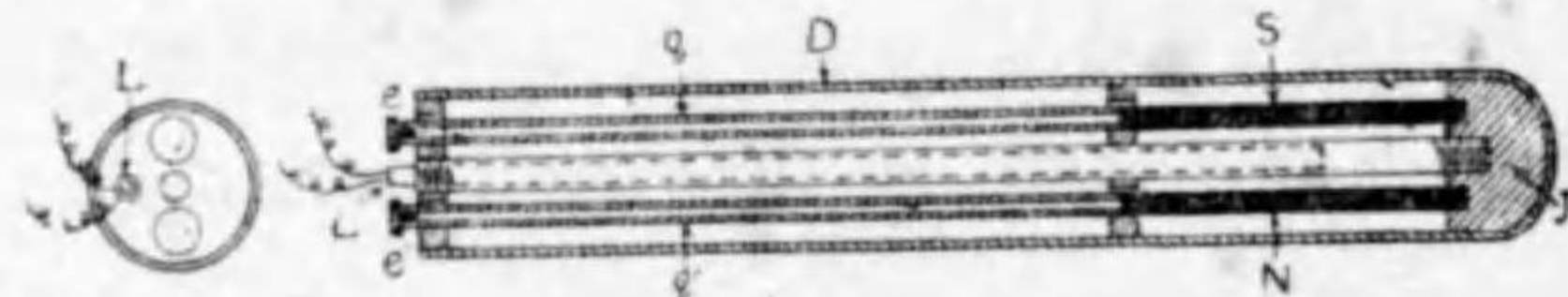
第 27 圖は本多先生と今野博士の作つた装置で、A は管狀抵抗爐で



第 27 圖

臺 B の上に固定せられ、B は軌條の上を水平に移動し得る。C はこの主要部分を入れた眞鍮の箱、D は試片と標準體を入れて加熱する石英管で、其

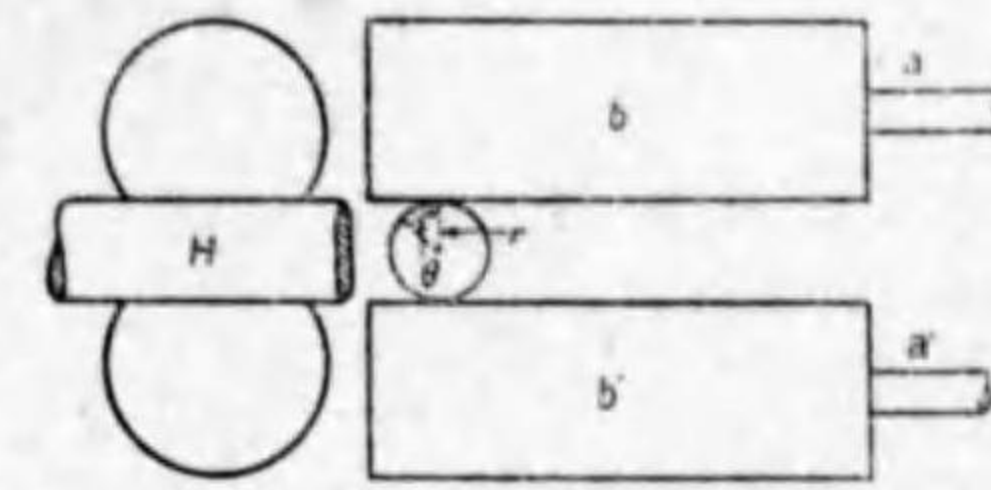
直径約3mm, 長さ30mmで先端を閉じてある。Rは冷却装置で、これは石英管Dが箱Cに封蝟をもつて気密に固着してあるから、加熱中この部分を十分に冷却するために取付けたものである。EはCの蓋で同じく真鍮で造られ、硬煉油で箱に気密に取付ける。又Gは蓋にあけた硝子窓で、箱の中の鏡の傾きを外部より観察し得る様にしたもの、Fは真空ポンプへの連結口で、加熱の際は箱Cと石英管D内を真空にする。Kは熱電対を外部に導くためのターミナルである。第28圖はこの膨脹



第 28 圖

計の主要部分の構造で石英管D内の装置を擴大圖示したものである。Sは試験棒、Nは標準體、Jはこれ等を支へる装置で高温度に耐へる金属で出来てゐる。その右端は石英管の閉端に押し付けられ左端は丁度箱Cの壁の面まで来てゐる。qとq'は細い石英管で、その右端は夫々試験棒及び標準體に接し、左端には金属製の帽子ee'が取付けてある。試片と標準體を加熱するときは、これ等は右方に伸び得ないから左方にのみ伸びて、石英管q及びq'を左方に押すことになる。Lも亦細い石英管でこれは熱電対の保護管である。その右端は試験棒と標準體の中央まで延びてゐる。第27圖でaa'は金属棒で各rとr'なるローラーの上に載せられ、右端はq及びq'なる石英管の帽子ee'に接し、左端は特殊の形をしたbとb'に固定せられてゐる。bとb'は第29圖に示す様に相對する

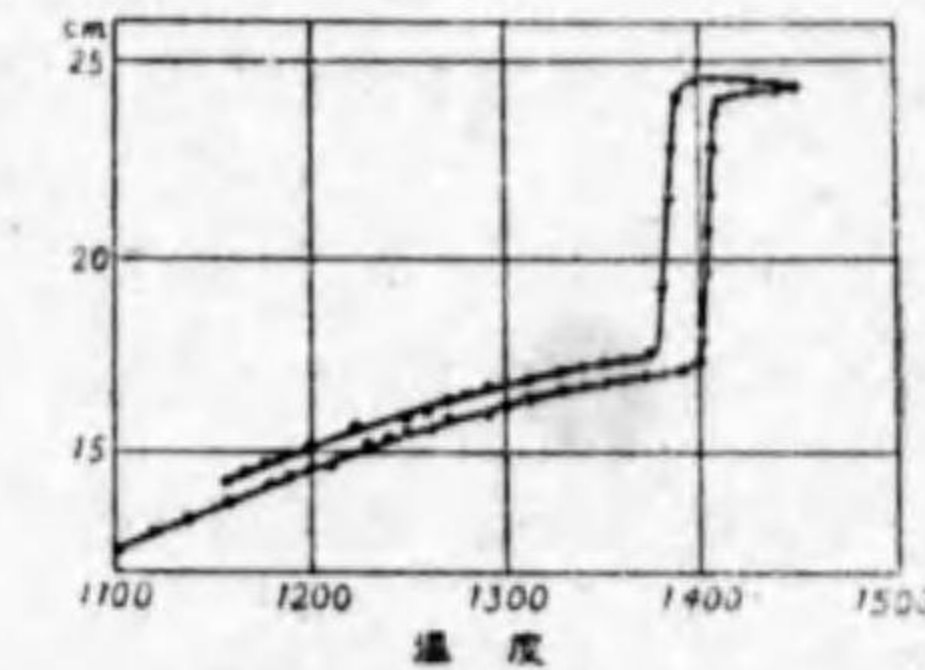
面が平面で、その間に鏡Mの柄Hが挟まれてゐる。この柄は真鍮製で、その断面は完全な圓形に仕上げられてゐる。又b'は更に他のローラーpの上に載せられ、aとa'には各弱い發條が付けてあつてこれ等を右方に押しつけてゐる。今SとNを加熱すると兩者の膨脹が同様ならば伸びはqとq'及びaとa'を経てbと



第 29 圖

b'に傳はるが、bとb'は相對的に移動しないから鏡の柄は廻轉しないが、試験棒に異常膨脹又は收縮が起るときは、bとb'の相對的の位置が變化するから、その相對的の動きに比例して鏡の柄Hが廻轉する様になる。従つて鏡Mも亦廻轉するから尺度と望遠鏡を用ひて、鏡の反射する尺度を測定し同時に溫度を読むならば示差膨脹曲線が得られる。

第30圖はこの装置によつて得た純鐵のA<sub>1</sub>變態點附近の曲線を示したものである。



第 30 圖

以上は(2)の熱分析、(3)の電氣抵抗測定法、(4)の熱膨脹測定法の三

方法のみを記述したが、この外に常溫に於ける密度、高温の熱天秤による密度測定法と融解又は凝固の際の容積變化測定法、熱起電力測定法、磁氣測定による磁氣分析、化學的の極電位測定法とX線分析法は何れも状態圖決定に有要なる手段方法であるが、これらの記述は本書本來

の目的から離れるので、これを避けて他の適当な参考書に譲ることにする。

### §X. 溶解度曲線

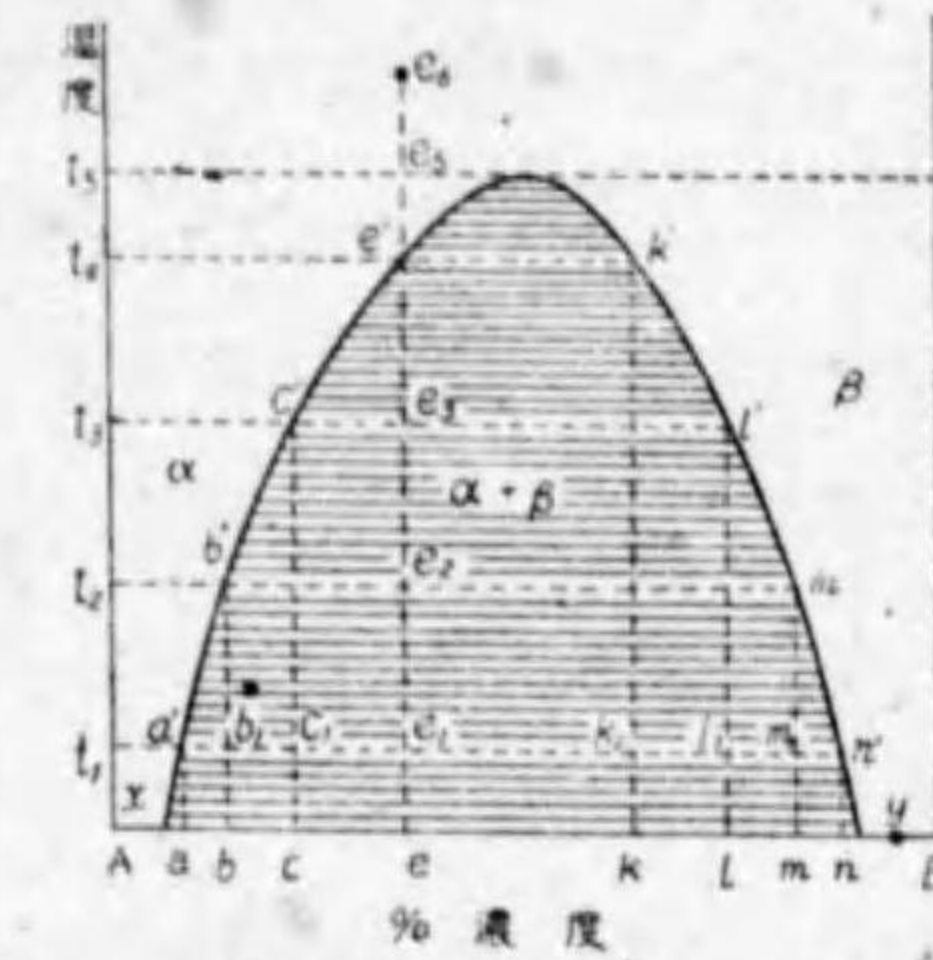
成分 A と B の二金属の融體に於ける相互の溶解度に就て考察してみると次の三つの場合がある。

(1) 兩金属が總ての割合に溶解して、一様な溶液を造る場合。例へば水とアルコールの様に如何なる割合にも混合して完全に溶解して均一な溶液となる。

(2) A, B 兩金属は互に一部分溶解し、ある組成の合金に於ては二つの溶液が二層になつて分れる。この二つの溶液を共軛溶液 (conjugate solution) と呼ぶ。例へば水とエーテルの様なもので、水に少量のエーテルを加へるか、又はエーテルに少量の水を加へた時には一様な溶液となるが、或量以上に水とエーテルを混合すると完全に一様な溶液とならずに、水にエーテルの飽和した溶液とエーテルに水の飽和した溶液の二層となる。この或量と云ふ溶解度限は温度によつて違ふ。この共軛溶液の相互溶解度は一般に温度が昇るに従つて増加するから、兩者の組成は漸次に接近して遂には或温度に於て兩者の組成は全く同一となる。この温度を臨界温度 (critical temperature) と呼び、この温度以上で兩金属は均一な溶液を造る。

(3) A, B 兩金属が全く溶解しない。如何なる割合に混合しても兩金属は分離して存在する場合。例へば水と油の様なもので兩者は全く溶解しない。

第31圖は以上の(2)の場合を示した状態圖で、更にこの圖に就て説明してみよう。一定温度  $t_1$  に於て A の融體に B の融體を溶して行くと、始めの中は溶けて均一な液溶體 ( $\alpha$  と名づける) となるが、その濃度が  $a\%$  に達すると飽和點に達し、これ以上は溶けることが出来ない。A も亦 B 中に溶けて液溶體 ( $\beta$  と名づける) を作るが、A が増加して B が稀薄となり、その濃度が  $n\%$  となると、この場合も飽和液溶體を生じて、溶解度の限度に達する。a と n の中間



第 31 圖

の  $b \dots m\%$  の混合物は上下二層に分れるが、上層は總て A 側の飽和液溶體 a 即ち  $\alpha$  である。下層の方は何れも B 側の飽和液溶體 n と等しいもので  $\beta$  である。混合物の濃度が A より B に順次近づくに従つて上層即ち a 飽和液溶體は次第にその量を減じ、下層即ち b 飽和液溶體はそれに應じて規則正しく増加する。  $t_2, t_3, t_4$  と温度を上昇せしめ同じ操作を繰返すと、A 中に溶ける B の量及び B 中に溶ける A の量が増加し、兩方の飽和溶液の濃度は次第に相接近する。しかしその他のことは前の場合  $t_1$  の温度のときと同様である。温度が一層上昇して  $t_5$  になると、左右から接近して來た飽和點が一致して兩液溶體は同一物となり判定し得なくなる。即ち  $t_5$  では二液相の共存する範圍がなくなり、A と B とはその濃度の如何にかゝらず制限なく溶け合ふ様になる。これが前述の臨界點で、この温度以上に於ては總てが均一で何の變化もない。各温度

$t_1, t_2, t_3, t_4$  度から横線を引き、各温度に對應する各飽和液溶體の濃度%の個所から縦に垂直線を引き、兩者の交點をつなぎ合せると  $a'b'c'e'$   $k'l'm'n'$  曲線を得る。これがこの系の状態圖で、この曲線は A, B 兩純金屬の相互の溶解度を示すもので溶解度線 (solubility curve) である。 $t_1$  で  $a'$  と  $n'$ ,  $t_2$  で  $b'$  と  $m'$  等が二種飽和液溶體の共存するもので、共軛溶液 (conjugate solution 又は liquid) と名づけること上述せる如くである。第 31 圖でハツチの部分は總て二相に分れることを示したもので、ハツチは状態圖には不必要である。A 側に生じた液溶體を  $\alpha$ , B 側に出来る液溶體を  $\beta$  と名づけたのは單に習慣に従つたのみのものである。この状態圖に於て x 點 y 點は曲線外にあるから常に均一相で、如何に温度を上下せしめても曲線内には入り得ぬから常に均一である。然るに a, b, c, e... 點は低温では曲線内にあるから不均一であるが、温度を上昇せしめると曲線の外に出るからこの時は均一となる。

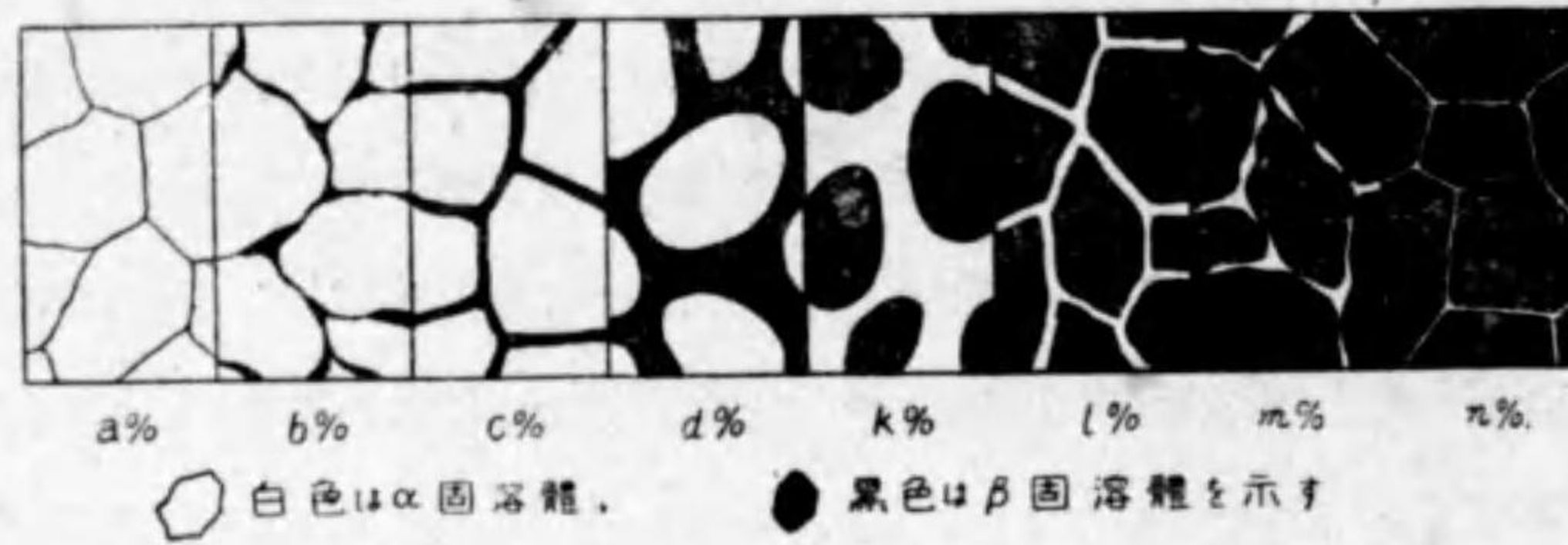
次に曲線内にある二液相の上層と下層との量的關係は濃度に應じて規則正しく變化してゐる。b 濃度のものの  $t_1$  度に於ける分量は即ち  $b_1$  點の分量は  $a'$  飽和液溶體と  $n'$  飽和液溶體とに分れ、この共軛溶液  $a'$  と  $n'$  の量は  $b_1n'$  の長さと  $a'b_1$  の長さの比に相等しい。 $c_1, e_1, k_1, l_1, m_1$  點に於ても同様桿杆關係にあるから、濃度が  $a'$  から  $n'$  に近づくに従つて共軛溶液の一方  $a'$  の量は  $b_1n', c_1n', \dots, l_1n', m_1n'$  と次第に減少する。一方他の  $n'$  の量はこれとは反對に  $a'b_1, a'c_1, \dots, a'l_1, a'm_1$  の様に増加してゐる。一定温度の共軛溶液と濃度の關係はこの状態圖でよく現はされてゐる。次に任意のもの例へば e をとる。そして高温から低温へ温度を降下せしめると状態が變化する。 $e_0$  は e 組成で高温に

あつて  $\alpha$  の均一相であるが、 $e_0$  を通つて  $e'$  點で曲線上に來ると、液は分れて  $e'$  以上の  $\alpha$  液相と  $k'$  以下の  $\beta$  液相となる。即ち  $e_0$  點に來ると  $c'$  と  $l'$ ,  $e_2$  點で  $b'$  と  $m'$ ,  $e_1$  點では  $a'$  なる  $\alpha$  液相と  $n'$  なる  $\beta$  液相とに分れる。この事柄を連続的に考へると、 $e'$  點で分れ始めた共軛溶液の一方は温度の降下と共に左側曲線  $e'a'$  に沿つて漸次に濃度をかへてゆく。他方の共軛溶液は右側曲線  $k'n'$  に沿つて濃度を變へる。更に温度變化と共軛溶液の量との關係は、 $e'$  點では  $e'$  が  $e'k'$  の長さ、 $k'$  が零である。又  $t_3$  度で  $e_3$  中の  $c'$  は  $e_3l'$  の長さ、 $l'$  は  $c'e_3$  の長さに相等しい。各温度に於ける關係も同様である。即ち温度が降下するに従つて右側の液は零から始まり  $c'e_3, b'e_2, a'e_1$  と増し、これに對して左側の液は始め 1 即ち全部であつたものが、 $e_3l', e_2m', e_1n'$  の割合に減少してゆく。

この様な状態圖を示す合金は一般に二成分の融點が相當に違ふもの、比重の差の大なるもの、金屬と非金屬等のものにこの例が多い。Fe-Cu, Cu-S, Bi-Al, Pb-Cr 等の二元系で或濃度の間でこの平衡状態圖にある。これらの臨界點は比較的高温にあるのと余り有用でないので研究されてゐない。Zn-Pb は  $418^\circ$  以上の温度で 0.09~99.0%Pb 間に二相を生じ、 $940^\circ$  を臨界點に持つ。

**固體の相互溶解度** 以上 A, B は融體であつたが、これが固體に於ける溶解度に就ても上と同様なことが云ひ得る。 $\alpha$  液溶體を  $\alpha$  固溶體、 $\beta$  液溶體を  $\beta$  固溶體と考へれば、第 31 圖をそのまま使用し得る。固體に於て一相のみからなるときは、その組織は既述せる所ある如く多角形の結晶粒の集りであつて大體一樣に見へる。二相から出来てゐるときは液

體の場合の様に二層には分れないで、腐蝕度即ち明暗の度の違ふ二種の相が場合に應じて適当な配列に混在してゐる點が異なる。第32圖は温度



第 32 圖

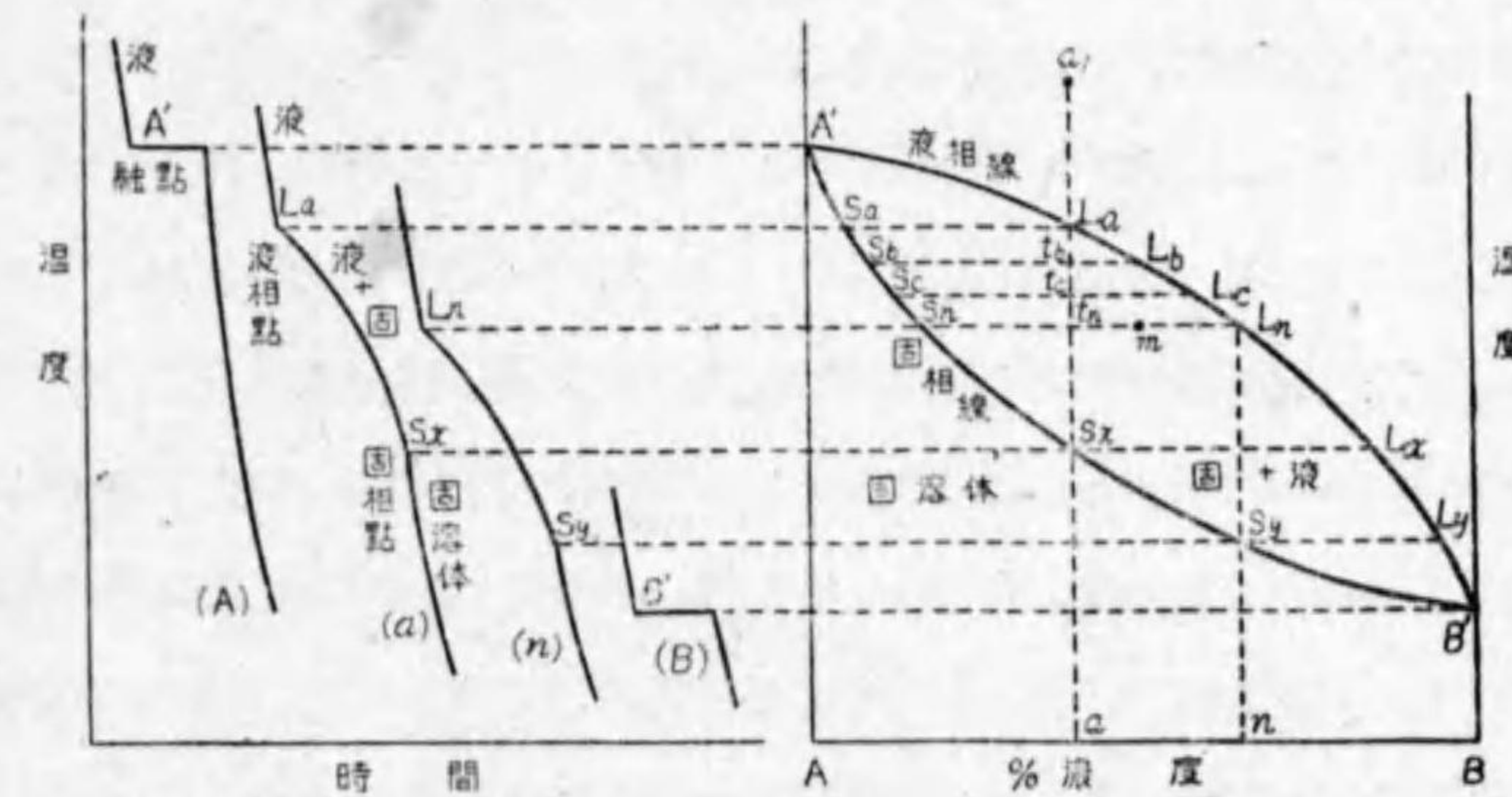
$t_1$  に於ける a, b, ..., m, n に相當する組織を圖示したもので、たゞその意味の了解に便せんがために判りよく混合二相の配列を示したに過ぎない。而して濃度の變化に伴ふ相の量の變化も示してある。更にこの固體の場合に於ては温度を上げ臨界點に近い部分のものをつとて見ると、均一な部分と不均一な部分との境界は非常に微妙で判別し難いことが多い。故に檢鏡のみでは到底決定し得ないので、他の物理的方法を併用することが多い。又この曲線に相當する變態は1相が析出するにしても消失するにしても連続的に起るので熱變化としては極めて僅少である。従つて一般に熱分析の曲線には明瞭に現はれない。電氣抵抗の變化或は熱膨脹の變化が一般に用ひられる。例へば x% 合金の温度による抵抗の變化を測定すると即ち抵抗と温度の關係曲線を求めると、 $\alpha + \beta$  平衡區域 xx' 間の温度による抵抗變化は或る曲線で求められるが、或温度 x' 點以上は均一  $\beta$  固溶體となりその抵抗増加となる。即ち x' 度以上で別の曲線が求められ、この變態點 x' 度 に相當する所に折點を生ずる。

種々の配合の合金について同様な折點を求めると容易に溶解度線を定め得るので、状態圖をきめることが出来る。固溶體では完全に第31圖の様な臨界點まで備へた合金は殆どなく、多くのものは臨界點に達するまでに融解してしまふ。但し臨界點以下の溶解度が共軛する状態圖をもつものは相當に例が多い。

### § XI. 融體より固溶體への凝固變態

#### 融體でも固體でも全率に互に溶解する合金

成分 A と B とが融體に於ても固體に於てもある温度範圍では總ての割合に溶解し合ふ様な場合の二元合金の状态圖は第33圖の右に示した如く簡單なものの一つである。即ち液相としても固相としても常に均



第 33 圖

一相であるから、それらの温度を上下しても液溶體自身或は固溶體そのままとしては何の變化をも示さない。故にこの場合に起り得るのは液溶



體から固溶體への變態即ち凝固現象(温度を下から上昇すれば融解)あるのみである。この状態圖を求めるとは濃度の色々違ふ多くの合金を作つて、その熱分析をなし、それ等の凝固點附近を研究してみると第33圖左圖の様な色々の冷却曲線が得られる。Aの融體(液溶體)を冷却してゆくと、その曲線は或る傾斜で降下してゆくが、凝固點A'に來ると凝固による發熱のために曲線は一時水平に保たれる。そして凝固が終り發熱が止むと曲線は再びある傾斜で降下してゆく。又Bの融體を見ると、その凝固點B'は前のものより低い點で起つてゐるが、曲線の形はAに於けると全く同様である。この事實はA及びBの凝固がA'又はB'の様な一定温度で行はれると云ふことを示すもので、AとBとが共に純粋な成分の場合である。然るに合金となると冷却曲線の様子が大分に違つてゐる。即ちa%合金のものは温度 $L_a$ と $S_x$ との間に於て曲線の傾斜が特に緩くなつて、この間連続的に發熱のあつたこと、換言すれば合金の凝固は $L_a$ に始まり $S_x$ に終ることを示してゐる。n%合金のものについても同様で、凝固の温度は $L_n$ と $S_y$ との間に於て始終してゐる。斯様に凝固温度にある範圍があるときこの範圍を凝固の間隔(期間)(solidification interval)と云つてゐる。次に反對に固溶體を加熱して融解せしめるならば、合金は上と逆の徑路をたどつて融解の間隔(melting interval)を示すことは當然である。斯くして色々の合金の冷却曲線でA;  $L_a, S_x$ ;  $L_n, S_y$ ; Bの點を求め、これ等を連結するならば、上下に相對應する二つの曲線を得る。この上の曲線は液溶體が凝固し始める温度を示すもので、液相線(liquidus)と云ひ、下のものは凝固の終りを現すものでこれを固相線(solidus)と呼んでゐる。この状態圖に

よつて液相から固相への變態は次に説明する如く移つてゆくものと考へられる。

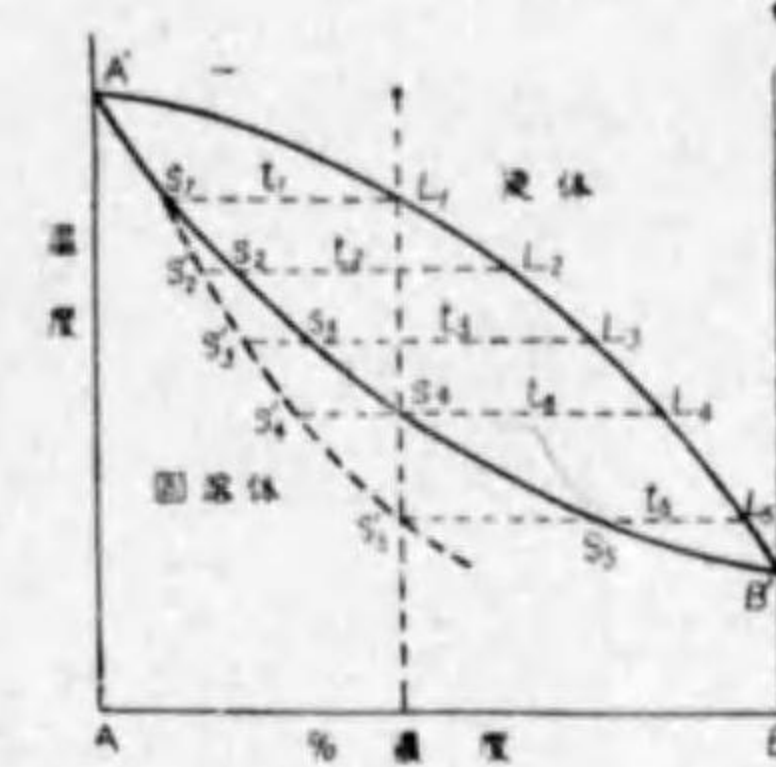
a%合金の凝固過程  $a_1$  點の位置にある合金は液相線以上の高温にあるので全部液溶體である。温度の降下に從つて液相線上の $L_a$  點に來たとする。初めてこゝで固溶體を晶出し、これより液相と固相とが共存し始める。そしてその固溶體の濃度は $S_a$  點の濃度をもつものが結晶して出る。決して液溶體と同一組成のものではない。何故に $S_a$  が晶出するかと云ふ譯は、液相 $L_a$  と同温度にある固相は $S_a$  かその左方AA'軸に至るまでに終始存在する固溶體である。しかしこの中の任意濃度の固溶體が晶出すると云ふ勝手なものではない。それは液相 $L_a$  から固相を晶出し固液二相が相接して存在してゐるのである。從つてこの兩者は互に他のものによつて飽和せられなければならない。換言すれば兩者の濃度は出来るだけ接近したものでなければならない。圖に於て $L_a$  はこの温度でB中に最も多くAを溶解せる液溶體でこれ以上も早その濃度は變へられないから固溶體の方から $L_a$  に接近して來ねばならない。然るにこの温度でA中最大多量のBを固溶するものは $S_a$  である。故に $L_a$  より晶出する固溶體は $S_a$  以外にはない。仍でもう一度初めより云ひかへると、 $a_1$  の温度が下つて $L_a$  になると、液溶體は飽和の状態に達するので、結晶の晶出が始まる。晶出してくるものも亦この温度に於ける飽和固溶體 $S_a$  であると云ふことになる。更に合金の温度が $L_a$  より降下して $t_b$  になると、液溶體の濃度は $L_b$ 、固溶體は $S_b$  になる。兩者共に最も接近した飽和溶相であるからである。同様に温度が $t_c, t_n, S_x$  と下ると液溶體の濃度は $L_c, L_n, L_x$  となり、固溶體の濃度は $S_c, S_n, S_x$  と變化して

ゆく。即ち液溶體は液相線に沿つて  $L_a$  より  $L_x$  まで、固溶體は固相線上を  $S_a$  より  $S_x$  へと、兩相は互に平衡を保ちながら濃度を變へてゆく。そして遂に合金の温度が固相線上  $S_x$  に來ると全部凝固して均一固溶體  $S_x$  となり、これ以上温度が降下しても何の變化もなく  $a$  まで下りゆくに過ぎない。更にこの合金が例へば  $t_n$  度に於ける固液兩相の量の關係は既に判る様に、液相  $L_n$  の量 =  $S_n t_n$  の長さ、固相  $S_n$  の量 =  $t_n L_n$  の長さで表はされる。序に任意の温度  $t_n$  で  $S_n$  と  $L_n$  とに分れるものは  $a\%$  合金のみと限つたものではなく、その濃度が  $S_n$  と  $L_n$  との間にある様なものならば、如何なものでもよい譯である。たゞ固相と液相の量の比は違ふことは勿論である。

以上のことをくどい様であるがもう一度述べてみると、 $a$  組成の合金が温度が下つてゆくに液相以上では液溶體であるが、丁度液相線に達したときから固溶體を晶出し始め、温度が降下するに従つて液溶體はその量を減じ、結晶はその数と大きさを増してゆく。そして固相線に相當する温度になるまで、合金は全部均一な固溶體になつてしまふ。これ以下の温度では何等變化をも生じない。凝固を終つたときと同じ状態で常溫まで冷却される。注意として述べるが、液相線と固相線との間で融體と結晶とが恰も同じ濃度であるかの様に見へてもこれは間違ひであることを知つてもらいたい。今迄の説明は冷却のときのことを述べたが、加熱の場合融解の經過は圖を下より上へと見てゆけばよい譯である。

**冷却速度の變化による固相に於ける均一組織の違ひ** 第34圖に於て實線は第33圖の右圖と同様で平衡状態を示す曲線である。黒點の組成の合金を冷却して温度  $t_1$  に達すると、 $l_1$  で凝固し始めるものは先づ固溶

體  $S_1$  を晶出する。温度が  $t_2$  になると液相は減少して  $l_2$  となり、固溶體の方はその濃度  $S_2$  となる。液相は  $l_3, l_4$  となり、固相は  $S_3, S_4$  と變化して  $t_4$  度で全部凝固して固溶體  $S_4$  のみとなる。この事實は前述と少しも違はない。ここに注意すべきことは、始め  $t_1$  度で固溶體  $S_1$  が晶出し、 $t_2$  度で  $S_2$  が晶出する。次に  $S_3, S_4$  になると述べたが、この固溶體は中心が  $S_1$ 、その外側が  $S_2$ 、その外が  $S_3$ 、その又外側が  $S_4$  となつて晶出すると思ふのは間違ひである。温度が降つて  $S_1$  から  $S_2$  に來たと云ふのは、 $S_1$  は既に消失して全部  $S_2$  にな



第34圖

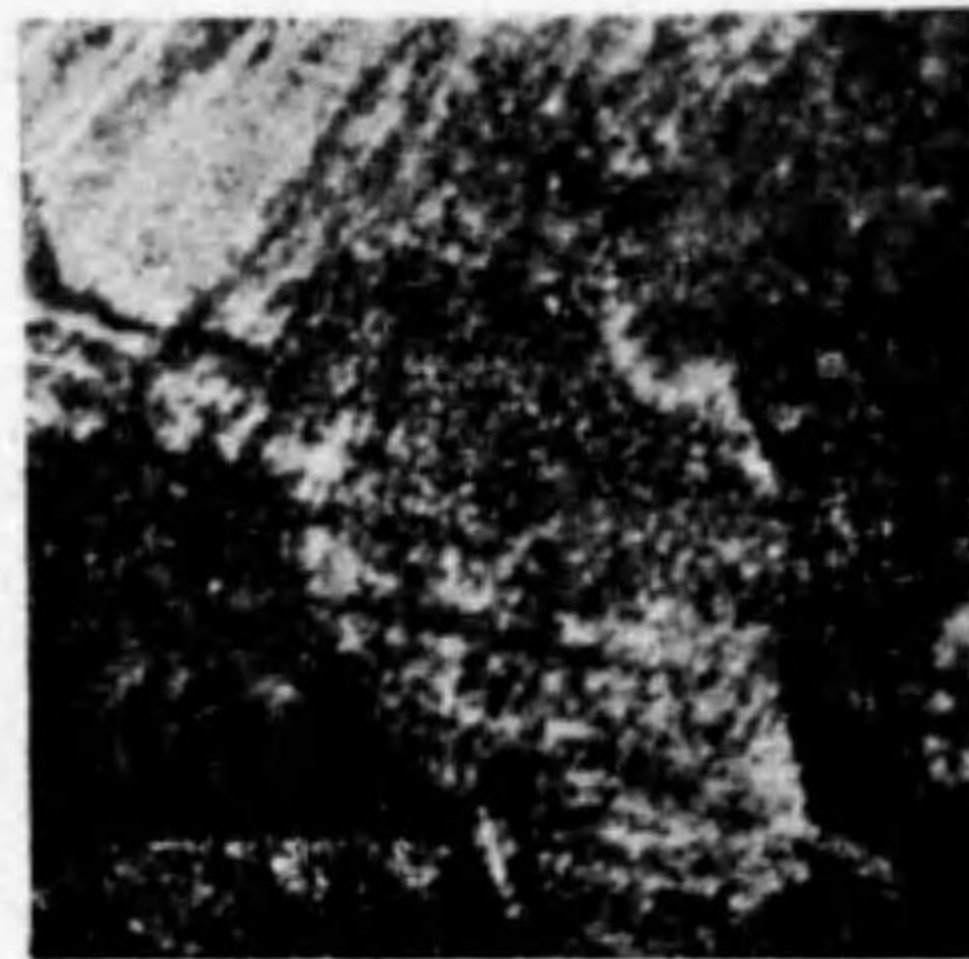
つてしまふことである。更に  $S_3$  になつてしまひ遂に  $t_4$  度で全部  $S_4$  なる均一な固溶體のみになつてしまふことを意味してゐる。この事柄は絶対に間違へてはならない。 $S_1$  が初めて晶出し  $t_2$  度で全部  $S_2$  になつてしまふ理由は  $t_1$  度から少しでも温度が降下すると、液溶體から適當な成分が  $S_1$  の周で附着し、この  $S_1$  と附着したものとに擴散が行はれる。そして平衡状態に到達するまで擴散現象が續行されるのである。 $S_1$  に液相から附着するので液相の濃度も變化し  $S_2$  になりきつた固溶體と  $L_2$  の液相とが平衡する。同様にして  $S_2$  に到達すると考へればよい。以上の説明は平衡の状態にあると考へての理屈である。然るに實際に於ては冷却速度を非常に緩かに十分に平衡に達せしめる様即ち固相で十分擴散が行はれ得る様にして曲線をとればよろしいのであるが、冷却が速かになり勝ちである。即ち固相で固

溶體と周囲の液相との擴散が十分に行はれないで凝固してしまふので、前記間違ひであると云つた組織が現はれる。初めの  $S_1$  晶出につきその周に  $S_1$  と違つた組織の固溶體が圍繞してゐる。Photo. 7 の様な組織が得られる。状態圖に示す様に進めば一様な固溶體であるべきものが



固溶體の樹狀組織を示す。左の方は右のものより一層強くアンモニア水でしたしたもので腐蝕す。×100.

Photo. 7 (a)



純パラジウム、濃硝酸で腐蝕す。×70.

Photo. 7. (b)



30%Cu+70%Pd, 稀薄硝酸で腐蝕してから再び研磨す。×70.

Photo. 7. (c)

寫眞の如く初めの初晶が樹狀に出来て白く、後から結晶した部分が腐蝕され易く黒く見へてゐる。なほ初晶が黒く心となり、周囲が白く見へることもある。更に白い部分も中間の灰色になつて見へるので、これらの組織は決して均一相であるとはどうしても云へない。斯様な組織を結晶に起る偏析 (crystal segregation) と呼んでゐる。前述の



70%Fe+30%Mn.

濃厚ピクリン酸又は鹽酸のアルコール溶液で腐蝕す。×40.

Photo. 7. (d)

如く凝固のとき冷却速度を十分擴散し得る様緩かにしてやれば均一となるべきものである。この出来てしまつた組織を均一のものにしようと思ふならば、合金成分の固相線の直下で長時間焼鈍を行つて擴散せしめるとよい。固相線をこすと一部融解するのでどうしても均一相は得られないから、この點も十分意味を理解して焼鈍を行ふべきである。

今状態圖を決定する實際問題として顯微鏡組織に現はれる不均一な二相が實際に異なる二相か、一つの固溶體の冷却速度の速かなる爲に起つた上記の如き見かけに現はれた二相かを決定することは相當に困難である。上記の如く焼鈍を行ふにしても適當な溫度が判らず長時間を要して中々に決定し得ない。しかし一般に純然たる二相ではその腐蝕度を異にすることは今一つの固溶體と同様であつても、兩者の境界が非常に明瞭

に判然と區別し得る。これに反し固溶體の場合では腐蝕度に差は見へても境界は判然せず模湖となつてゐることが多いので大體は見當がつく。但しこれとて濃淡の差が大きいときは間違つた判断になることもある。斯様な場合には X 線分析を應用して相がいくつ存在するかを検するのが一番よい方法である。

こゝでもう一度第 34 圖を見ることにする。普通の冷却速度では合金は平衡を保ちながら冷却しない。故に斯くして求めた熱分析曲線からでは正常な平衡状態圖は得られない。即ち温度  $t_1$  では  $S_1$  が晶出するが、擴散が不十分であると温度が  $t_2$  になつても、固溶體の方には  $S_1$  から  $S_2$  までの濃度の變つたものが生ずるであらう。しかしその平均はどうしても  $S_2$  にはならない。従つてその濃度は  $S_1$  と  $S_2$  その中間假りに  $S_2'$  の如きものである。次に更に温度が  $t_3$  になると固溶體の平均の濃度は  $S_3'$  に来るであらう。斯くして温度はたとへ正しい固相點  $S_4$  に来ても、合金は未だすつかり凝固しきれずに、液相  $S_4'/S_4$  だけを残して固溶體は  $S_4L_4$  の分量になつてゐる。そして合金が完全に全部凝固し終るのは圖で  $S_5'$  點であると云ふことになる。即ち  $S_4S_5'$  に相當するだけこの合金の固相點が下に現はれる。これは冷却の速度が速かなればなるほどこの温度降下は大となる。このことから判る様に、熱分析の冷却速度は出来るだけ遅くするとよい。但し發熱現象があつてもこの熱が分散してしまつて温度時間曲線に何の變化をも示さぬほど遅くしたのでは意味がない。この固相線に相當する折線は兎角明瞭に現はれ難いものであるから他の方法を併用して求めるのが普通である。

**固相線、液相線と原子格子のパラメーター** 金属を加熱するとその

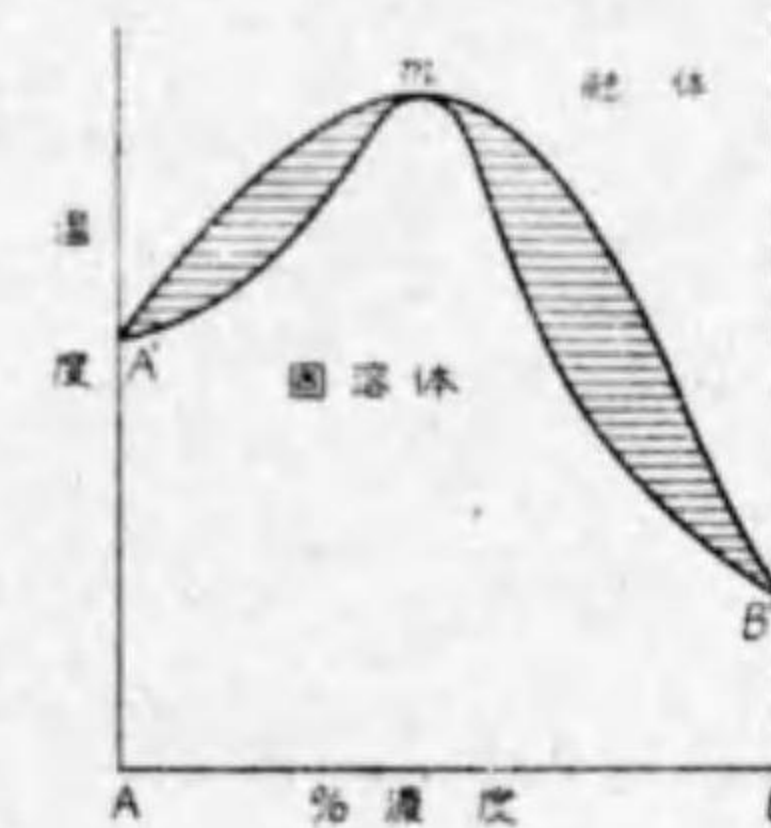
原子間隔のパラメーターが膨脹し歪を起す。温度が高くなるほどこれが増大するが、このパラメーターが規則的配列にある固體に於て無制限に膨脹することは出来ない。温度をなほも上昇せしめてゆくと遂にその極限值に達し配列が破壊され、その温度で安定な配列に變るとすれば、それが金属の變態である。又その温度で一時に原子間の相互結合力が断たれて無秩序の状態になれば、その時は融解である。金属の膨脹は各部分一様に起り、極限值に達するときも亦同時であるから變態は恒温で起るものである。然るに固溶體の融解現象に就て考へて見るに、溶媒原子が溶質原子のために局部的に歪を受けてゐるので、これを熱すると歪の最大にかゝる所が最も早くパラメーターの極限值に達するので、最も早く融解し始める。斯くすると固溶體で溶質の多い歪の大きい部分が融解すると残る固溶體の濃度は小となる。従つて歪の程度が減少して來るから極限值に達する温度が上昇する。斯くして融解は濃度の大きな部分から小さな部分に進んで遂に全部に及ぶ。斯く考へると固溶體の場合に於ける融點の降下と固相線並に液相線の出來る譯が知れる。この理論には違つた原子の存在がパラメーターの膨脹を起すと云ふことを念頭に置いてゐる。之に反して溶質原子が入るとパラメーターの收縮を起すと考へると反對の結果となる。即ち加熱によつて始め收縮するから固溶體を熱して溶媒金属の熔融點に達してもパラメーターの膨脹は未だ極限に達するに十分の余裕がある。従つてそれよりも高温で初めて極限值に達するが、そのとき融解を始めるのは收縮の最小の部分即ち溶質原子の少い稀薄の部分からである。そして最も濃度の大きな部分の融解してしまふ温度は更に一層高い温度である。即ちパラメーターの收縮が融點の上昇

を起因せしめる。實際多くの實例がこの事實を證明してゐる。第34圖でAにBを加へると原子間隔が大となり反對にBからAに行くに従つて小となるものとして考へると上のことが適用し得られる。

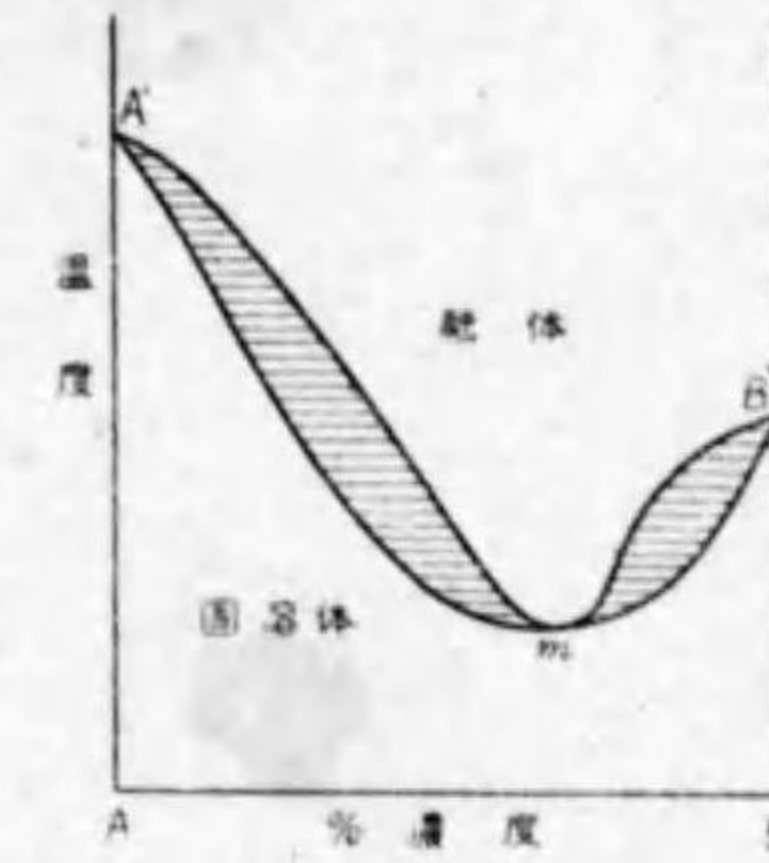
**固溶體と融液との平衡** 第33圖の右に於て合金aを加熱して $t_n$ に持つて來ると、この合金は濃度 $S_n$ なる固溶體と $L_n$ なる液溶體とからなつてゐる。その固溶體の格子間隔は極限値の膨脹状態にあつて融液と平衡してゐる。今ここに溶質Bの少しを入れてみると合金の濃度は $m$ となる。溶質は融液中に溶けて一時その濃度を増す。従て固溶體の一部が溶けて融液中に入り稀釋して舊の濃度に回復せしめる。そして初めて平衡が回復する。このとき何故に固溶體が融解して行くかと云へば、平衡状態にある固溶體と液溶體とは常に原子交換が行はれてゐる。而して一方より他方へとお互に移る原子の數と種類が相等しいので、兩相の濃度に變化を來たさない。然るに液溶相は新たに溶質を増すのでその濃度を増加した結果は溶質原子の壓力が増し、融液より固溶體に入りこむ溶質原子の數が大となる。即ち結晶の表面で濃度を増す。濃度を増すことは格子の間隔の膨脹になる。これまでで歪の極限に達してゐた固溶體は少し時間的の裕余なく融解し始めなければならなくなる。そしてこの融解現象は液相の濃度が舊に復するまでつき、舊に戻つて止む。この事實は二つの合金aとmとはその濃度を異にしてゐるが、それ等を構成する二相の濃度には變化のないことを説明してゐるものであり、且つ固體が融體に溶解する過程をも示すものである。

**溶解度** 上記の如く固溶體になると、即ちA金属にBなる溶質金属が溶解するとAの格子に歪を起す。しかし原子配列は變らない。若しA

とBが總ての割合にお互に固溶するとすれば、二成分は同種の原子配列を持つてゐなければならない。但し同種の配列を持つ金属は全率に固溶するとは云へない。同種の配列のA, B兩金属でもその格子間隔の大きに或程度以上の差があるとき、全率に固溶しないで兩固溶體の中間區域に於て不均一の區域を生ずる。又違つた配列の兩金属でも勿論或程度溶解

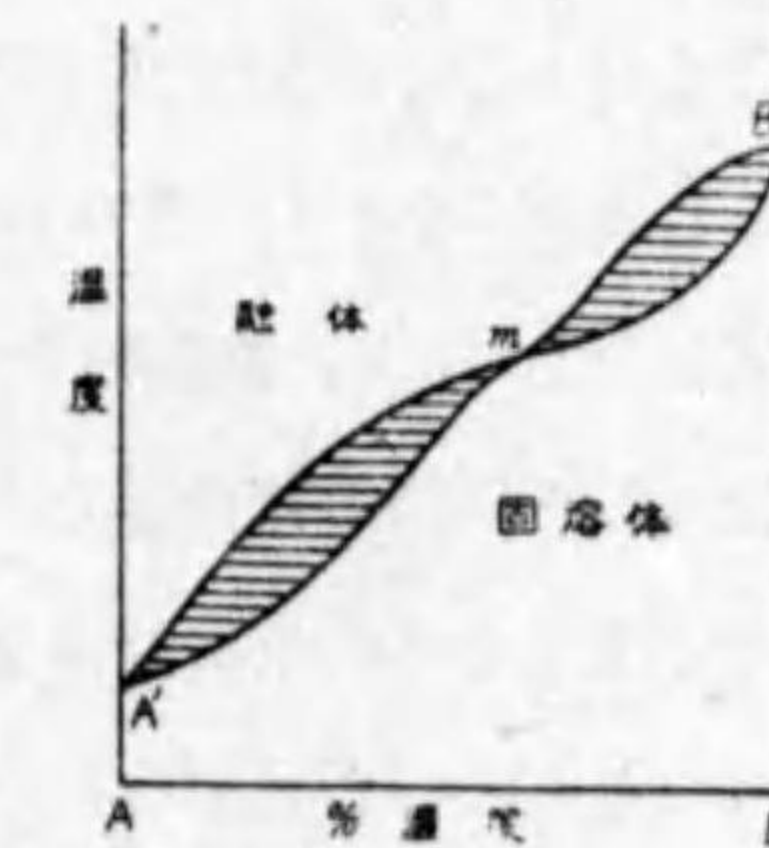


第35圖 (a)



第35圖 (b)

し得る。斯様な場合の溶解度も亦格子の歪の極限値に達することが早い遅いかで定まるものである。故に溶解度の大きなものは小さな歪を與へ、小なるものは大なる歪を與へると見なしてよい。但しこの際溶媒金属の耐へ得る歪は一定であると假定しての言葉である。溶解度以上に溶

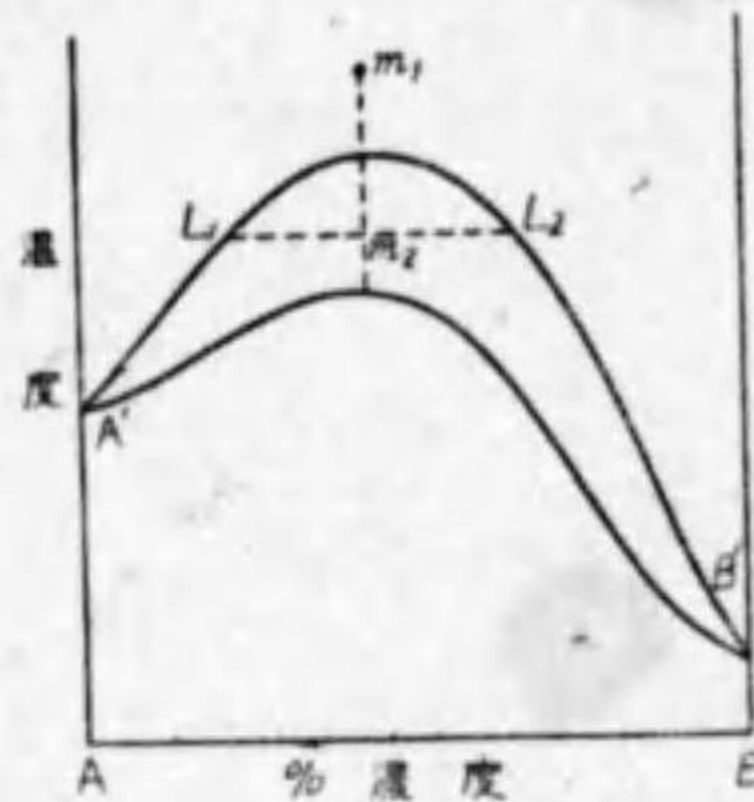


第35圖 (c)

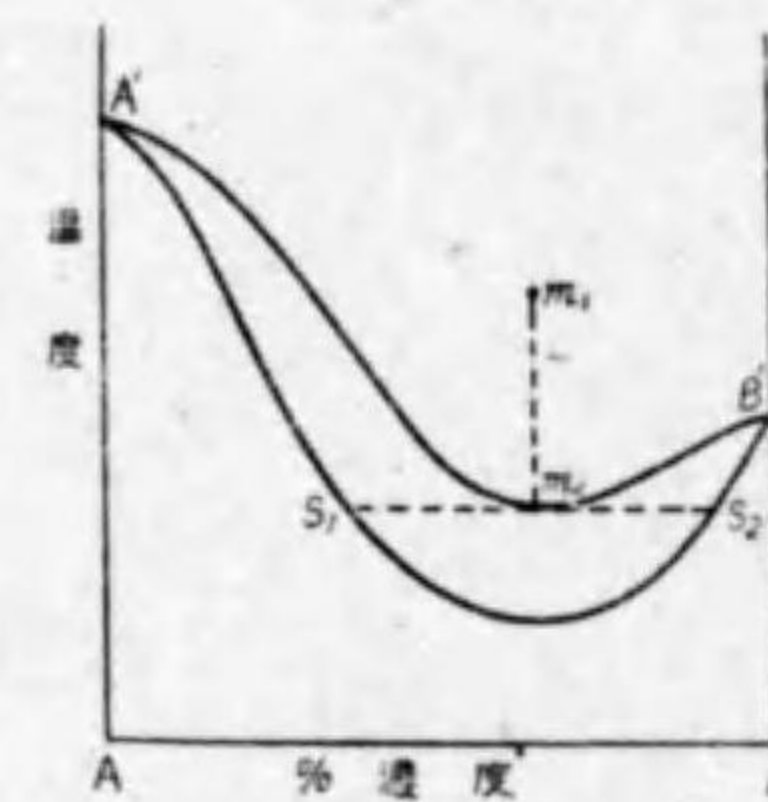
質を添加すると又違つた相が現はれる。第31圖を固相の場合として考へて冷却してゆく際の溶解度の變化を見れば自ら知れるであらう。

**液相線と固相線とが接する三つの場合** 第35圖 a, b, c の状態圖は

第33圖に示す状態圖の特別な場合で、液相線と固相線が極大或は極小を示して、その點で必ず相接してゐる。cも亦液相線と固相線の變曲點(point of inflexion)を持ち互にこの點で相接してゐる。この組成の合金だけは純金属と同じく一定温度で凝固し、凝固區間を持たないのが普通である。何故かと云へば、若し第36圖 a, b の如き液相線も固相線



第36圖 (a)



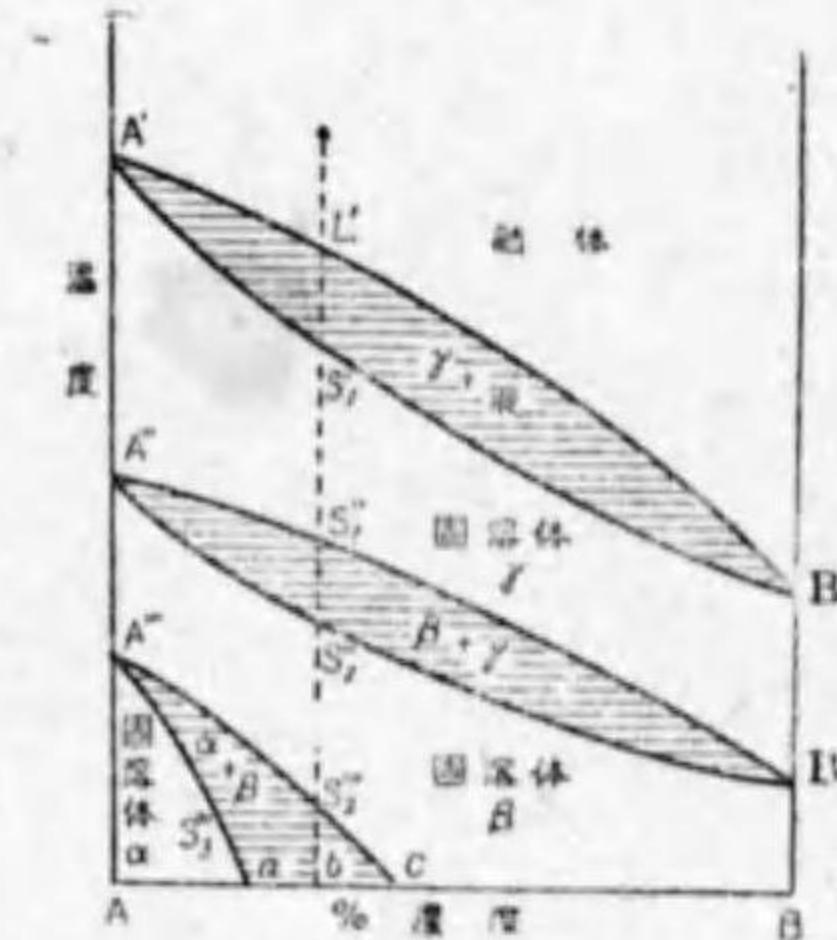
第36圖 (b)

も上記のものと同様に極大點も極小點も持つが互に接してゐない場合を考へてみる。第36圖 a の方で  $m_1$  を冷却して  $m_2$  に持つて來ると、この温度で例の如く  $L_1 L_2$  線を引き  $L_1, L_2$  點を求めてみる。この横線は普通の場合には液相と固相の兩曲線と交はる。然るにこの場合の交點  $L_1, L_2$  は共に液相線上にある。故に共存する相は二つの液相である。而して本合金は液相でも固相でも必ず均一のものであるべきであるにも拘はらず液相が二つになると考へるのは不合理である。又第36圖 b に於ては  $m$  點でかゝれた横線は固相線と二點で交はる。即ち液體  $m_1$  は  $m_2$  温度で同時に  $S_1$  と  $S_2$  の固溶體を晶出することになる。これも固相が均一でなく二つの違つた固溶體が共存するので不合理となる故に第36圖の如き

状態圖は存在を許さぬもので、液相線上に極大又は極小を持てば、固相線はこの點に於て必ず前者に接しなければならない理屈である。

(附) 固溶體より固溶體への變態 (§XIV. 参照)

前述の第33圖は液溶體から固溶體へ凝固する場合の状態圖であるが、固溶體から違つた固溶體へ變態する場合にも全く同様の状態圖が得られる。この際液溶體又は液相と云ふ代りに固溶體と、又凝固と云ふ代りに變態と云ひかへればよく、液相線、固相線と云はずに變態線と云ひかへればよい。第37圖はこの場合の状態圖を例示したもので、A, B は二つの純金属、A', B' は夫々の融解點で勿論變態點である。A なる成分には  $\alpha, \beta, \gamma$  と云ふ同素態があつて A'', A''' を夫々の變態點とする。B 成分に於ても亦  $\beta, \gamma$  と名づける同素態があつて B'' をその變態點とすれば、A, B 成分が總ての割合に固溶體を作る以上は、



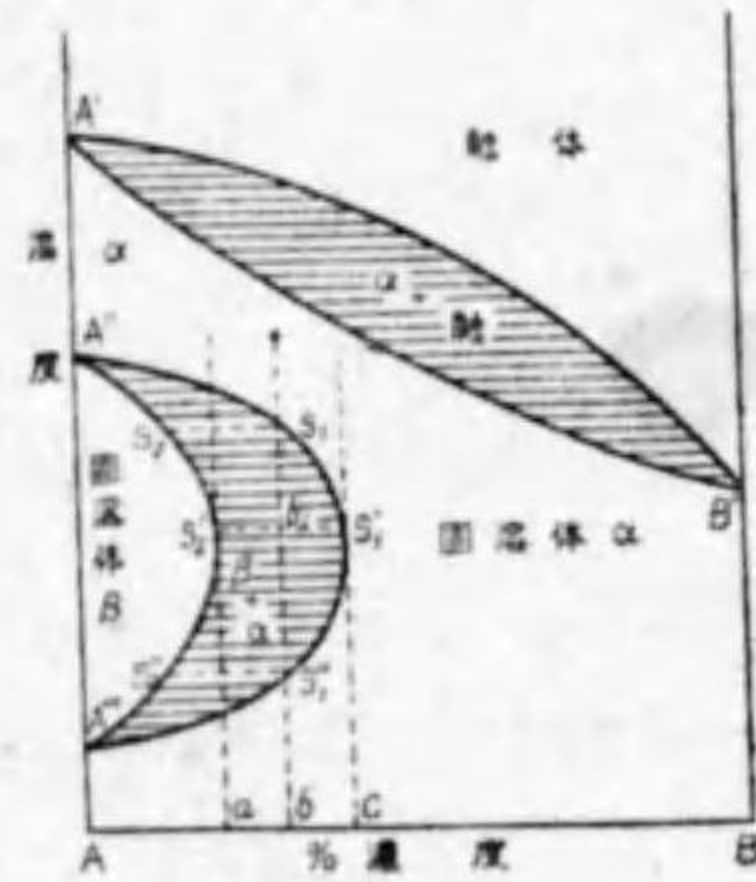
第37圖

A の  $\gamma$  と B の  $\gamma$  とは同型の原子配列を持ち、A の  $\beta$  と B の  $\beta$  とも又同型の原子配列を持つてあらうと考へられる。従つて均一  $\gamma$  固溶體が均一  $\beta$  固溶體に変態するときの過程は、第33圖の場合と全く同様である。即ち A'' S<sub>1</sub> B'' は變態開始線であると同時に  $\gamma$  に対する  $\beta$  の溶解度線、A'' S<sub>2</sub> B'' 線は變態の終了線であると共に  $\beta$  に対する  $\gamma$  の溶解度線である。この二變態曲線の間の中では  $\beta$  と  $\gamma$  の二つの固溶體の二相が共存し平衡してゐる。B 成分には B' と云ふ變態點が常溫以

上に於てない。即ち $\alpha$ 型の同素體が常温以上で存在しない。常温以下にあるかも知れない。この際は $A''$ 点から出る $A''S_2''c$ と $A''S_3''a$ の間はその一部分だけを状態圖中に現はしてゐる。 $A''S_3''a$ は $\alpha$ に対する $\beta$ の溶解度線を示し、 $A''S_2''c$ は $\beta$ に対する $\alpha$ の溶解度線である。

#### 同一成分の二つの變態點が連結される場合

成分Aには $A''$ と $A'''$ なる二つの固相に於ける變態點があるが、Bにはこれに相當する變態點がないときは第38圖の様な平衡状態圖となる



第38圖

ことがある。これは特別な場合で、 $A'A''$ の状態が固溶體 $\alpha$ によつて $A'''A$ なる状態と連結してゐる。故に $A'A''$ と $A'''A$ とは全く同性質のもので、中間の $A''A'''$ のみが違つた同素體である。斯様な實例は鐵の變態で、 $\alpha$ 鐵を熱し $A_3$ 變態點に達すると鐵は $\alpha$ より $\gamma$ に變化する。更に加熱すると $A_4$ 變態點に達して $\gamma$ より $\delta$ の状態に變はるのであるが、この $\delta$ は $\alpha$ と等しい原子配列で決して同素體ではなく同一のものであるから再び $\alpha$ に戻つたと見てもよいことになる。

鐵合金で三日月形のループを描く状態圖を持つものに Fe-Cr系、Fe-Si系、Fe-V系、Fe-W系がある。圖に於てaより少い濃度の合金を高温から冷却すると、變態區域の上部を通過して $\alpha$ 固溶體より $\beta$ 固溶體に變る。而して冷却が更に進んで温度が降下すると再び變態區域の下部を通過のとき $\alpha$ 固溶體に戻る。b成分の合金では $S_1$ 點で $\alpha$ 固溶體より $S_2$ に相當する $\beta$ 固溶體を析出し始め、 $b_1$ 温度に来るまでに $\alpha$ は減じ

て $S_2b_1$ となり、 $\beta$ は増加して $b_1S_1'$ となる。このとき $\beta$ 固溶體の最大量が存在する。而して温度が更に降下すると前とは反對に $\alpha$ を増加し、 $\beta$ は次第に減じてゆく。 $S_1''$ 點に来るときは合金は全部 $\alpha$ に戻つてゐる。cより濃度の大きな合金はこの變態過程を示さないことは圖から明らかである。

第33圖の實例： Pt-Au系、Pt-Cu系、Au-Pd系、(Photo.7. b c d)

Ag-Pd系、Cu-Ni系、Ni-Co系、

第35圖aと全く同じものはないが、或る濃度範圍で液相線に極大點を生ずるもの、實例： Au-Zn系、Ni-W系、Li-Cd系、

ある濃度範圍の固溶體中で極大點をもつもの、實例： Au-Zn系、

Au-Cu系、Mg-Cd系。

第35圖bの様に液相線に極小點を持つ實例： Au-Cu系、

Fe-V系、Ni-V系の一部、Ni-Cr系、Ni-Mn系、

Co-Mn系。

第36圖の様に液相線と固相線とが途中で接する實例： Mg-Cd系、

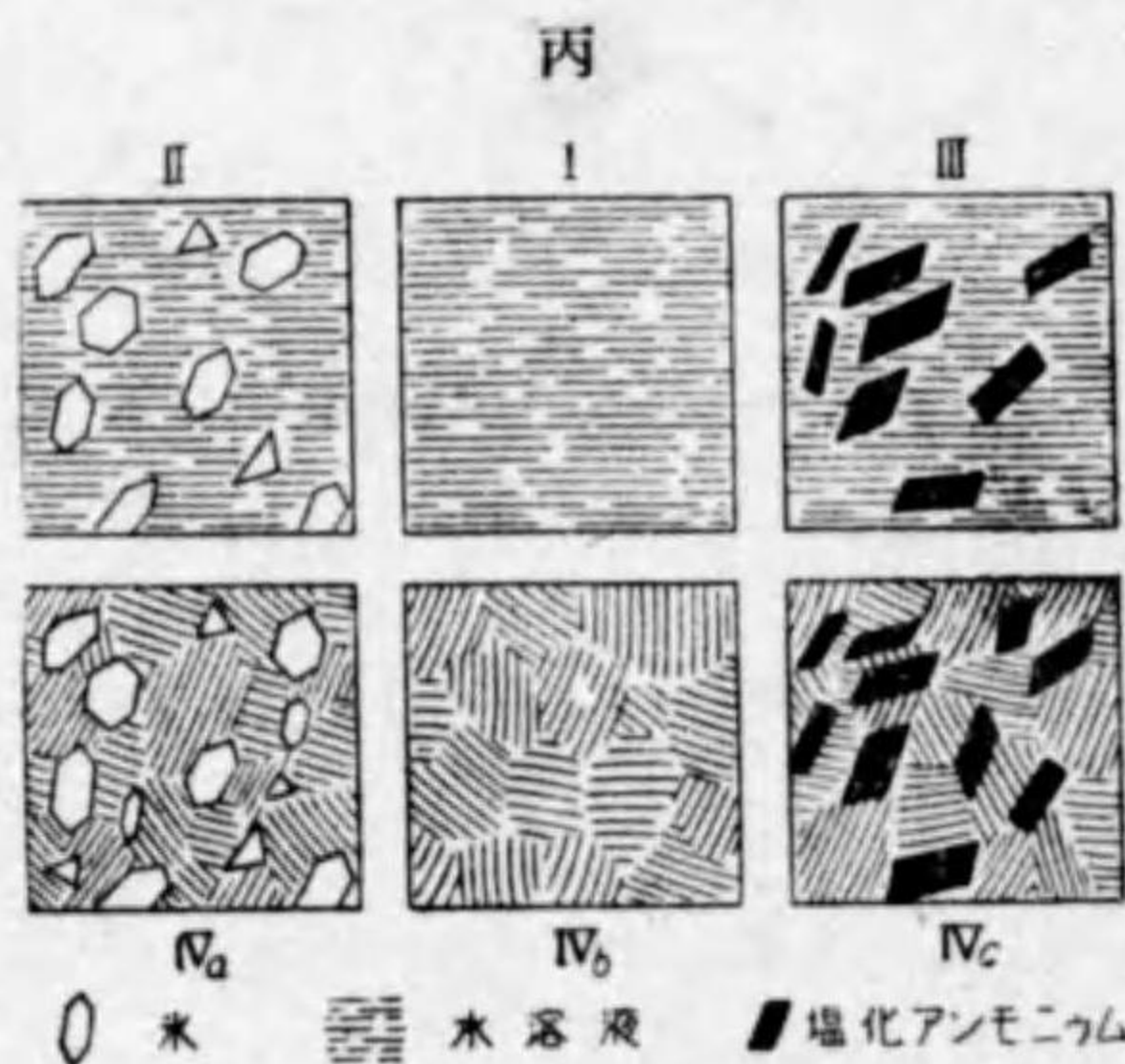
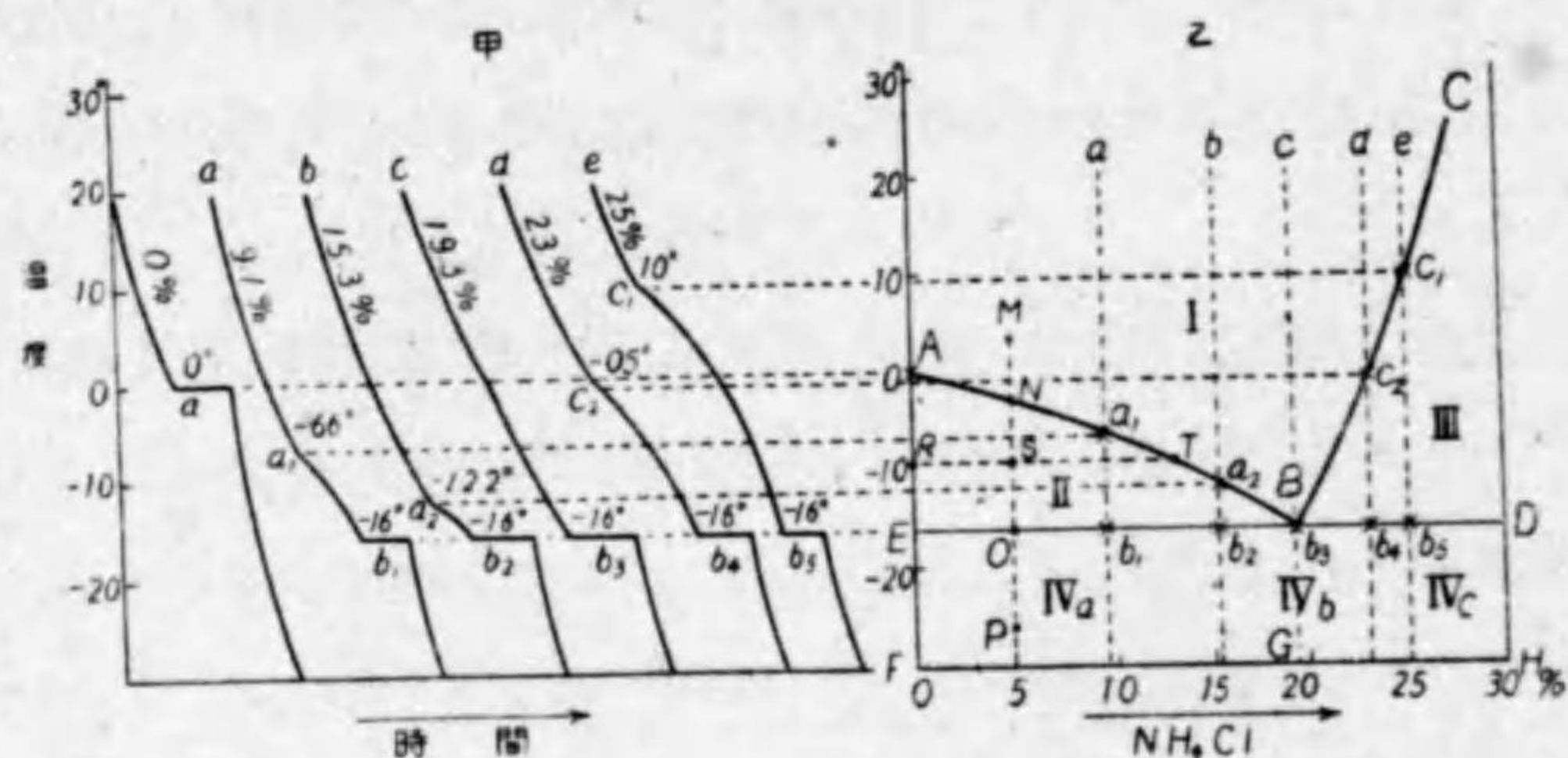
Li-Cd系の一部。

## §XII. 二成分の共晶反應

### (1) 融體に於て完全に溶解するも固體に於ては全く溶解度を持たぬ場合。

この様な合金の凝固の過程は鹽類水溶液の場合と全く同様である。茲に鹽化アンモニウムの水溶液の例をとつて説明してみよう。この水溶液の色々な濃度例へば (a) 9.1% (b) 15.3%, (c) 19.3%, (d) 23% 及び

(e) 25% の各溶液をとつて、これ等を寒剤で冷却しながら冷却曲線をとつてみる。第39圖の甲の様な各種のものが得られる。純水の冷却曲線



第 39 圖

は  $0^{\circ}$  で停點を示してゐる。これは水の氷點で凝固點である。9.1% の溶液 (a) は  $0^{\circ}$  で停點を示さない。  $-6.6^{\circ}$  になつて折點  $a_1$  を示し、それから以下の冷却曲線は  $a_1$  點までの速度よりは緩かになり、  $-16^{\circ}$  に達して停點  $b_1$  が現はれる。それ以下では再び普通で冷却してゆく。15.3% 溶液 (b) に於ては最初の折點  $a_2$  は更に降下し  $-12.2^{\circ}$  となり、停點  $b_2$  は同様に  $-16^{\circ}$  である。たゞこの停點に於ける停止時間は  $b_1$  よりも長くかゝる。19.3% の溶液 (c) に於ては  $-16^{\circ}$  で停點  $b_3$

は  $0^{\circ}$  で停點を示してゐる。これは水の氷點で凝固點である。9.1% の溶液 (a) は  $0^{\circ}$  で停點を示さない。  $-6.6^{\circ}$  になつて折點  $a_1$  を示し、それから以下の冷却曲線は  $a_1$  點までの速度よりは緩かになり、  $-16^{\circ}$  に達して

を持つのみで、この停止時間はこの系の溶液中で最も長い。更に 23% の溶液 (d) になると、  $-0.5^{\circ}$  で折點  $c_2$  を示し、その外は他の溶液同様  $-16^{\circ}$  で停點  $b_4$  を示す。25% 溶液 (e) になると最初の折點  $c_1$  點は更に高くなり、  $10^{\circ}$  で起る。そして停點は同様に  $-16^{\circ}$  である。これ等の曲線を見ると、溶液中の鹽化アンモニウムの量が變化するに従つて最初に現はれる折點は異なるが、停點は常に一定温度  $-16^{\circ}$  で起るのが見られる。又折點は鹽化アンモニウムの濃度を増すに従つて漸次に降下し、19.3% に於て全くなくなり、更に濃度を増すと再び高く現はれて来る。今これ等の折點と停點を連結してみると、第39圖の b の様な状態圖となる。折點の連結により二つの曲線 AB と BC を得。停點を連結すると一つの水平線 EBD となる。而してこれ等状態圖に於ける曲線と直線の意味は、冷却曲線の折點と停點に於ける變化を知れば了解出来る。純水の  $0^{\circ}$  の停點は水の氷結によるためである。溶液 (a) の折點  $a_1$  に於ける溶液の變化は、  $-6.6^{\circ}$  以上で清澄液であつたものが、この温度以下では少しく混濁し、容器の側壁に結晶が生ずることで知られる。更に温度が降下するとこの混濁即ち微細な結晶が愈々増加する。この微晶は母液と分離して試験すると純粋な氷であることが判る。又溶液 (b) に就ても同様で、  $a_2$  點以下に冷却した後生ずる混濁も亦氷の晶出によることが判る。従つてこれ等  $a_1, a_2, \dots, a_n$  なる折點は溶液から純粋な氷の晶出することに基因することが明かである。同様に溶液 (d) と (e) に就ても折點  $c_2$  及び  $c_1$  で冷却速度の遅くなるのは、結晶の晶出による。この晶出せるものを母液から離して分析してみると、鹽化アンモニウムの純粋な結晶なることが知られる。故に折點  $c_n, \dots, c_2, c_1$  は溶液を冷却するとこの



温度で純鹽化アンモニウムの晶出し初めることを示す。19.3% 溶液より濃度の少い溶液の冷却曲線上の折點は溶液より純粋な氷の晶出を示し、19.3% より濃厚な溶液の冷却曲線の折點は純粋な鹽化アンモニウムの晶出を示すものである。故に第39圖乙に於てBより左方の溶液は曲線ABに相當する温度に達して氷を晶出し、Bより右方の溶液は曲線CAに相當する温度に達して鹽化アンモニウムを晶出する。換言すれば曲線ABは氷の初晶(primary crystallisation)が晶出する温度を表はし、曲線BCは鹽化アンモニウムの結晶が晶出する温度を示し、これ等を初晶線と呼ぶ。而してB點は二つの曲線ABとBCの交點であるから、この點に相當する溶液即ち19.3%の鹽化アンモニウムの水溶液は、この點で兩方の結晶即ち氷と鹽化アンモニウムとを同時に晶出しなければならない。實際停點 $b_3$ で凝固した固體を擴大してみると、氷と鹽化アンモニウムの混合物であることが判る。そしてその割合は溶液に於ける割合80.7:19.3である。この組成の溶液は他の組成のものとは違つて唯一つの停點を示すのみである。この混合物を共晶(eutectic)と云ひ、この温度を共晶點(eutectic point)と呼ぶ。他の溶液例へば(a)溶液も $-16^\circ$ で停點を示す譯は、次の如く考へれば當然である。先づ $-6.6^\circ$ で純粋な氷を晶出し始める。そして或量の水が氷として溶液から晶出すると、残りの液は水の量を減じ、従つて鹽化アンモニウムの濃度を増すことになる。故にその溶液を冷却してゆくにつれて氷の量を増し、溶液の濃度は次第に濃厚になり、 $-16^\circ$ に達して液は共晶の濃度 $-19.3\%$ となる。仍で今度は同時に氷と鹽化アンモニウムを晶出するのである。逆に溶液(d)と(e)の様に鹽化アンモニウムの含有量

が共晶濃度19.3%より大なるときは、曲線BCに相當する折點で純粋な鹽化アンモニウムの結晶を晶出し始め、温度が降るに従つてその晶出する量が増すから、溶液中の鹽化アンモニウムの量は減少し、その濃度は漸次にB點に近づき、 $-16^\circ$ に達して全部共晶として凝固する。故にこの系の溶液は丁度共晶の濃度に相當するものの外は、總て初晶の晶出に相當する折點の外にこの共晶の晶出に相當する停點を示す。以上の事實から曲線AB、BC及び水平線EBDの意味は又次の如く考へることが出来る。即ちABは氷と溶液とが共存するときの温度と濃度の關係を表はす。鹽化アンモニウムの増すに従つて下方に曲つてゐるのは、濃度が増すに従つて氷の晶出する温度の降ることを示すものである。BCは鹽化アンモニウムと溶液とが共存するときの温度と濃度の關係を表はす。鹽化アンモニウムの増すに従つて上方に曲つてゐるのは、濃度が増すに従つて鹽化アンモニウムの晶出する温度の昇ることを示してゐる。更に換言すれば、鹽化アンモニウムの水に対する溶解度が温度の降るに従つて減少する關係を表はすものである。又EBDは共晶Bを晶出する温度、即ち氷と鹽化アンモニウム及び溶液が同時に存在し得る温度を示す。而してこれが一つの水平線であるのは、この温度が一定なることを表はしてゐる。相律より考へても三相共存するので自由度は零である。即ち温度をかへると1相若くは2相は消失してしまふ。故に曲線ABよりも高温度では如何なる混合物でも全部均一な融體であり、水平線EBD以下の低温度では總て氷と鹽化アンモニウムの固體混合物である。又この兩者の間にある濃度及び温度の混合物は、一部分固體を晶出し残餘は液狀を保つてゐる。これらの曲線は二つ以上の相の平衡を

保つて共存する関係を示すので平衡圖 (equilibrium diagram) とも云ふことが出来る。第36圖乙の状態圖に於て I, II, III 及び IV の如く四つの區域又は界域に分けると、各區域の成分は次の如くである。

I 區域 ABC 以上: 單一水溶液

II 區域 ABE: 氷+水溶液

III 區域 CBD:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ +水溶液

IV 區域 EBD 以下: 氷+ $\text{NH}_4\text{Cl}$

この IV 區域は濃度で更に細分すると次の如くである。

IV<sub>a</sub> EBG: 初晶氷+共晶

IV<sub>b</sub> BG: 共晶

IV<sub>c</sub> BGHD: 初晶  $\text{NH}_4\text{Cl}$ +共晶

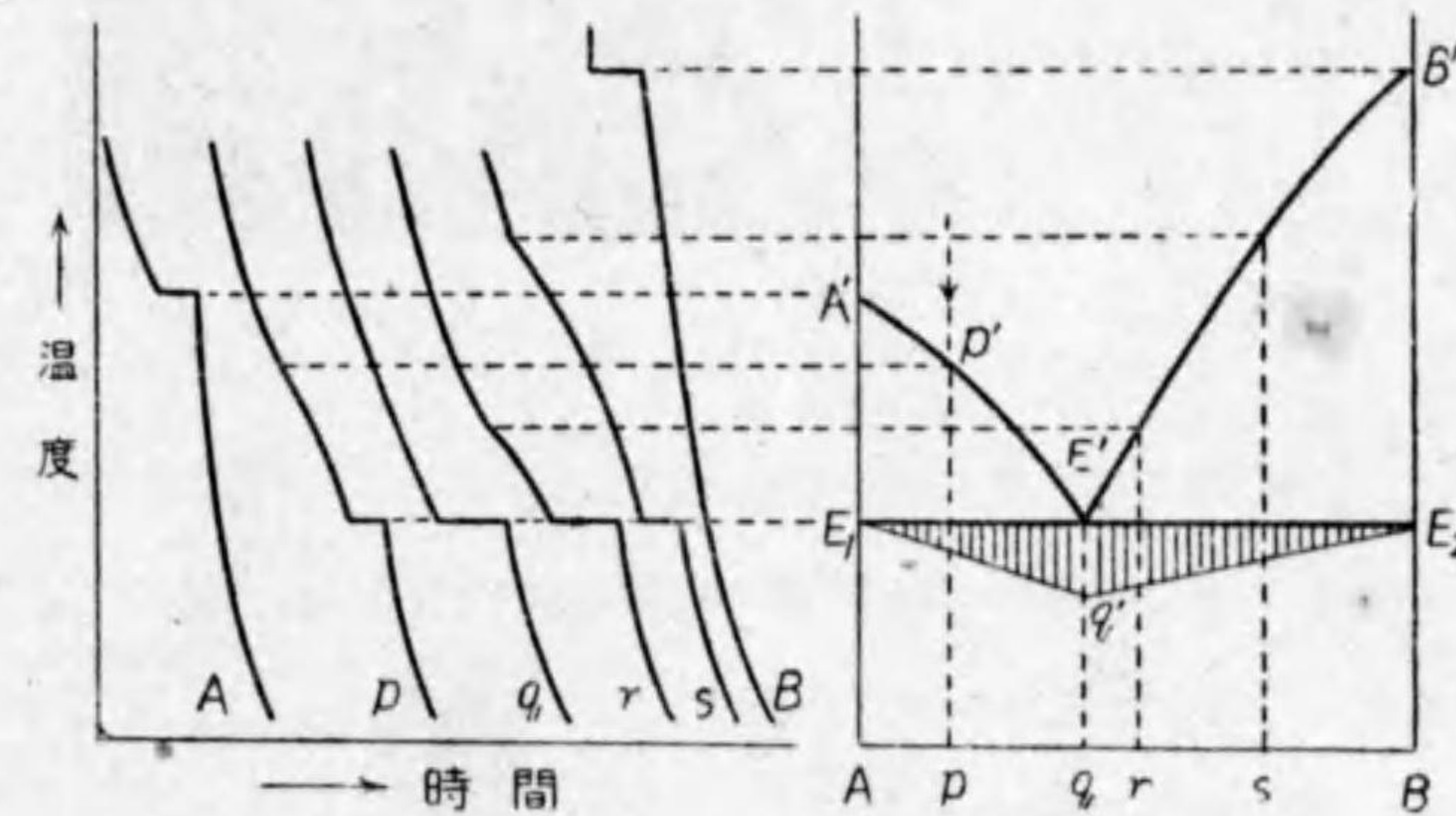
これ等の組織を圖にして表はしたものが第39圖丙である。

この状態圖に於ける加熱の際の變化は、冷却の際の變化と逆の経路で融解までたどることが出来る。5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合物に就て見ると、 $-25^\circ$  で全く凝固せる状態は、第39圖乙で P 點によつて表はされる。これを加熱して 0 點即ち  $-16^\circ$  に達するときは一部分液化し始め、19.3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の液を生ずる。更に温度が昇るに従つて液體の量を増し、その濃度は氷を融解して漸次稀薄となる。そして温度が S になるとき溶液の濃度は S 點を過ぎる水平線が曲線 AB と交はる點 T で表はすことが出来る。溶液の濃度は B 點より曲線 AB 上を A 點に向つて變化する。更に温度が昇るときは混合物中に含まれる氷は母液に溶解し、これを稀釋して N 點に達すると氷の全部が溶液となり、一樣な溶液を得るに到る。この際状態圖の水平線 EBD、曲線 AB と BC は次の意味を持つ。即ち

EBD は共晶の融解及び之に氷の溶解し始める温度を表はし、AB は溶液中に氷が溶解し終る温度、BC は溶液中に鹽化アンモニウムが溶解し終る温度を表はす。換言すれば曲線 ABC に相當する温度に達すると全部融解して一樣な溶液となる。この意味で AB と BC を融解曲線 (melting point curve) と呼ぶ。

更に又種々の濃度と温度に於ける組織成分間の量的關係は前章と同様で、第39圖乙に於て 5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の溶液を冷却して S 點に達したとき、品出した氷の量と残る溶液の量の割合は ST と RS の長さの比に相當する。

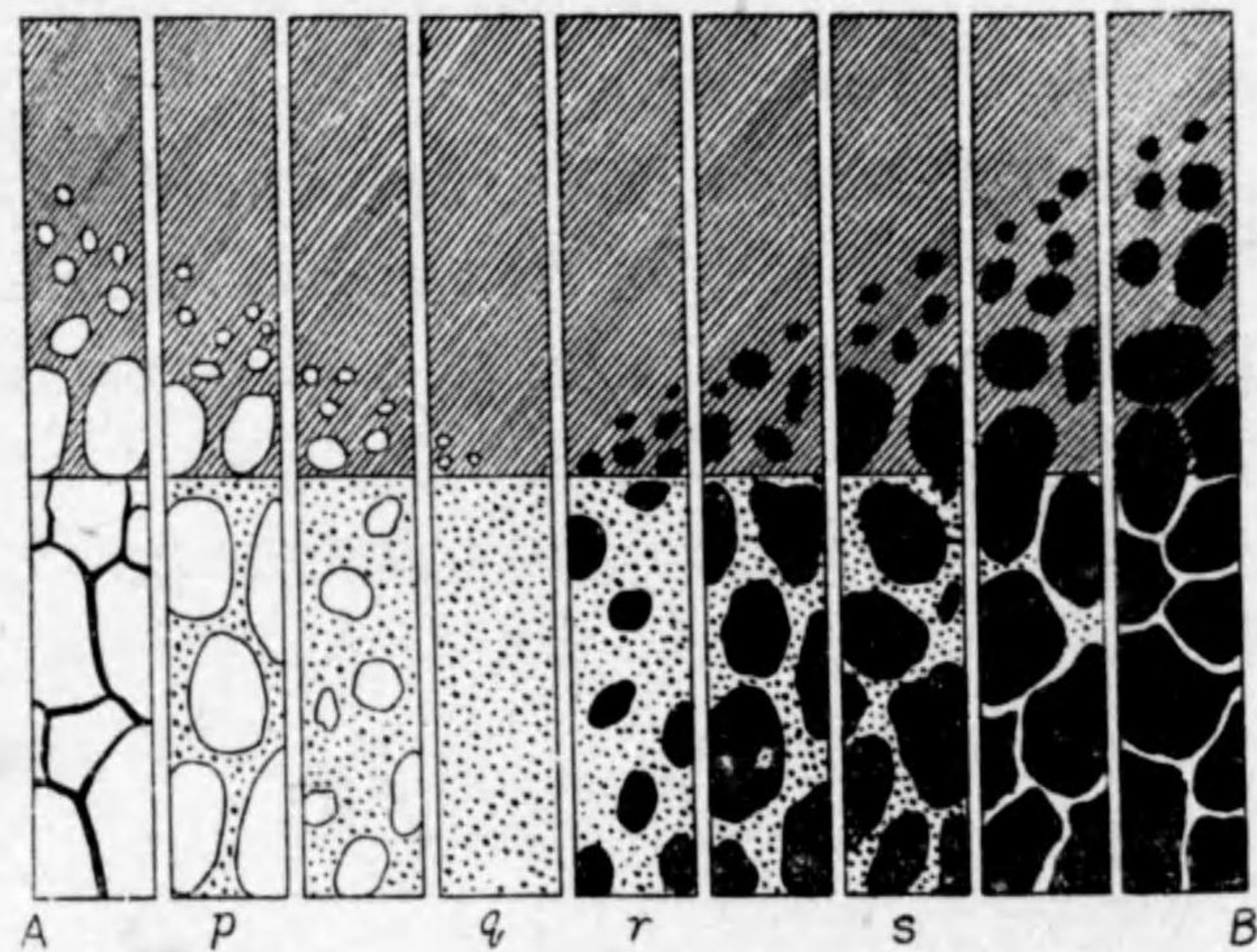
第40圖は A, B 二つの金属について同様な状態圖を示したもので、各



第 40 圖

合金の冷却曲線に於て、合金 p, q, r, s で停點の停止時間の長さを状態圖の方に  $E_1 E' E_2$  の水平線の下に垂直にとつて表はした。A, B は純金属であるから共晶を示す停點なく、従てその時間も零で、夫々  $E_1, E_2$  の

点で示されてゐる。この圖の説明と、p合金の冷却凝固の過程についてはここに再び説明をせぬ。凝固前と凝固後の有様を簡単にA, B 兩金属とp, q, r, s合金につき描くと第41圖の如くで、初晶は大きく、普通は



第 41 圖

樹枝状に發展する。圖では樹枝状にかくのが面倒なので塊状に示してある。共晶は AB 二成分が微細に種々の模様混合する。而してこの共晶反應を式で書くと次の如くである。

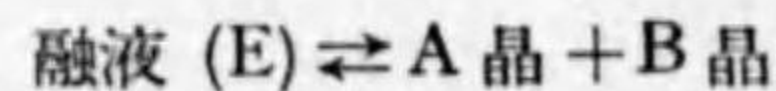
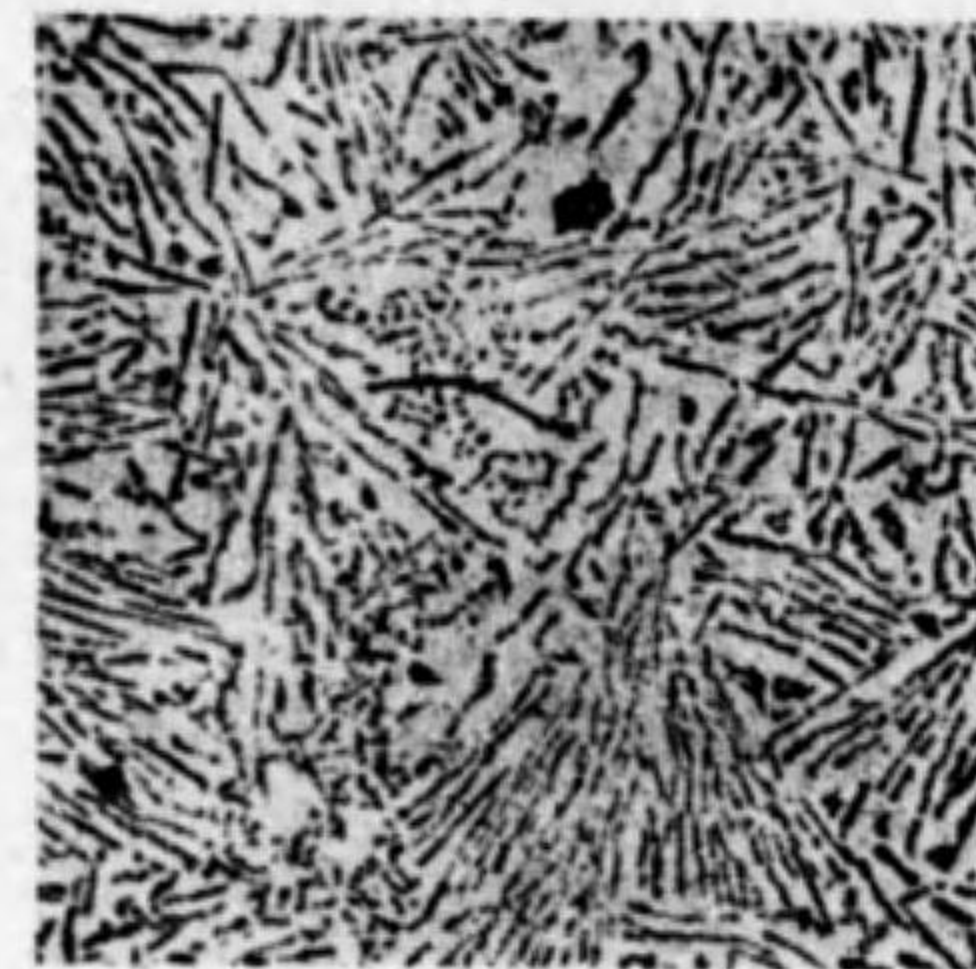


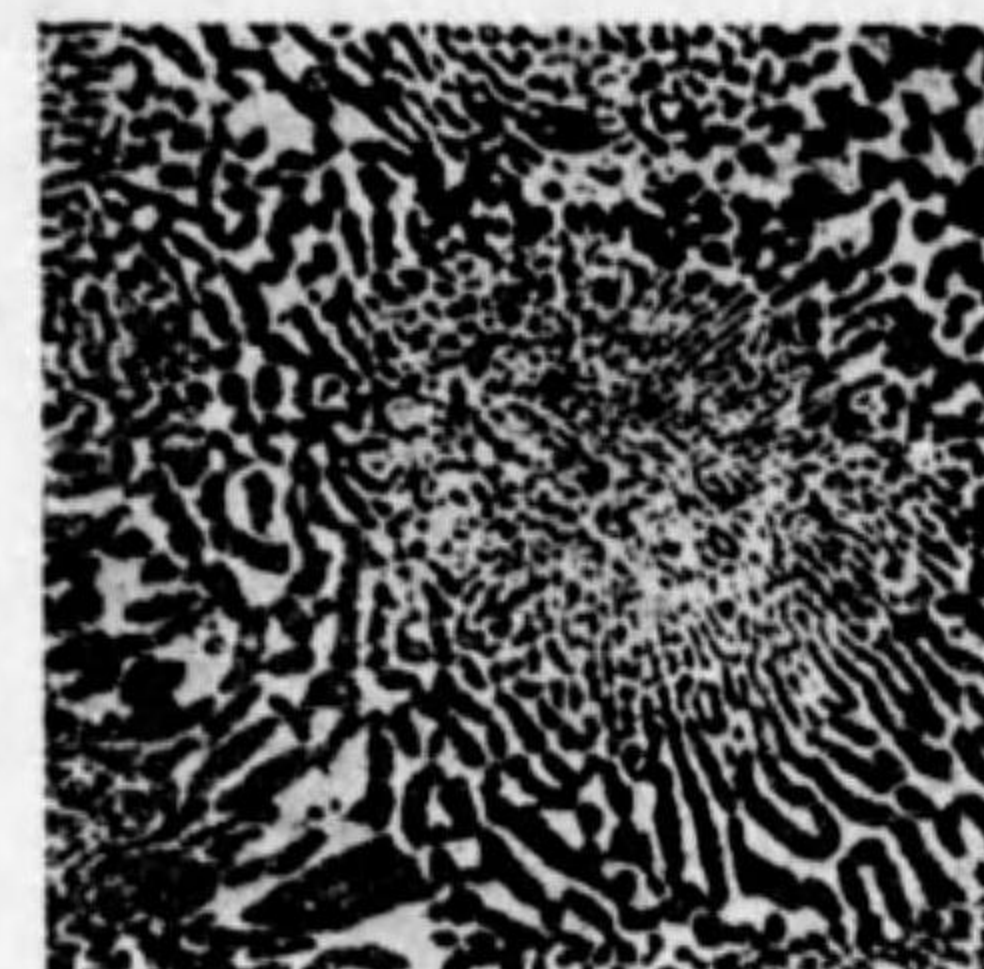
Photo. 8 の (a) は Al-Si 系, (b) は Sn-Pb 系, (c) は Fe-C 系, (d) は灰鉄に於ける燐化物の共晶組織を示したものである。

以上は A, B 二成分が均一融體から兩晶に凝固する場合の狀態圖であつたが、若し A には A', B には B' なる變態點があり、變態點以上で

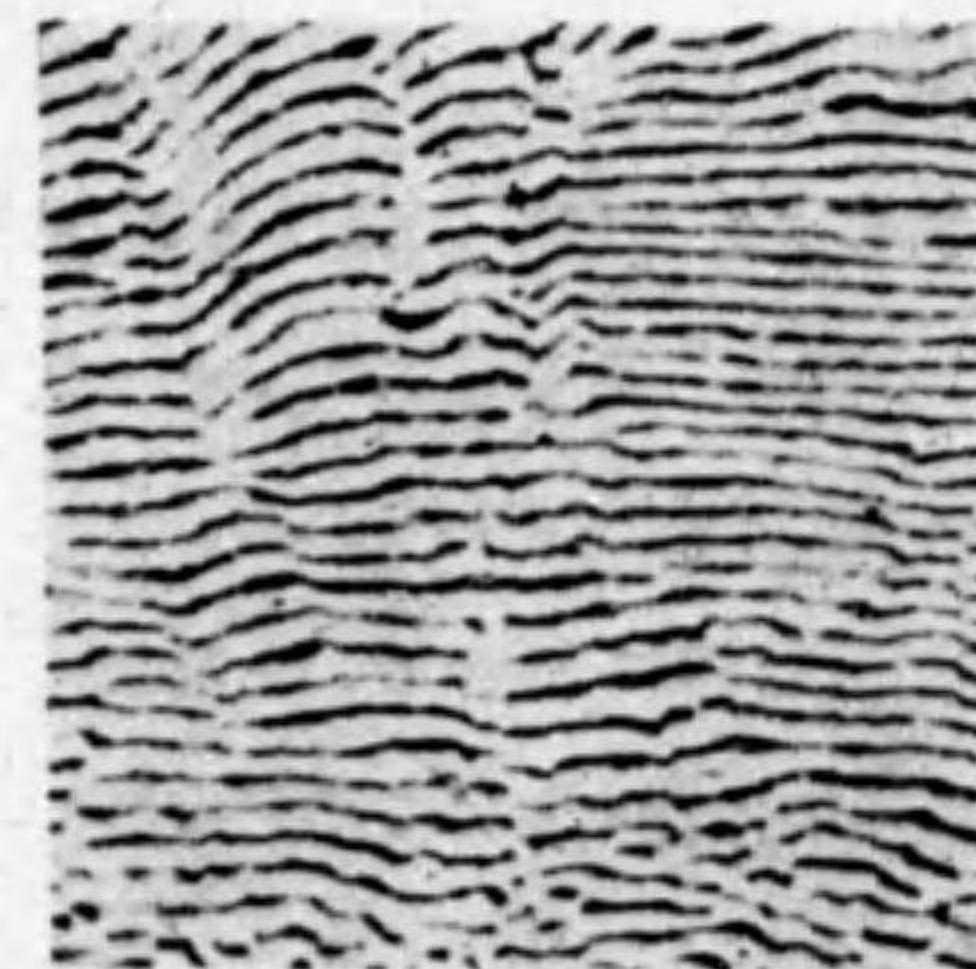
は均一な固溶體を作るが、變態點以下では全く固溶體を作らないとすれば、この場合の狀態圖も第40圖と全く同様である。この際には固體に對して晶出と云はずに析出と云ひ、初晶線の代りに初析線、共晶線の代りに共析線、共晶點の代りに共析點と名ける。故に共析點に於ける平衡



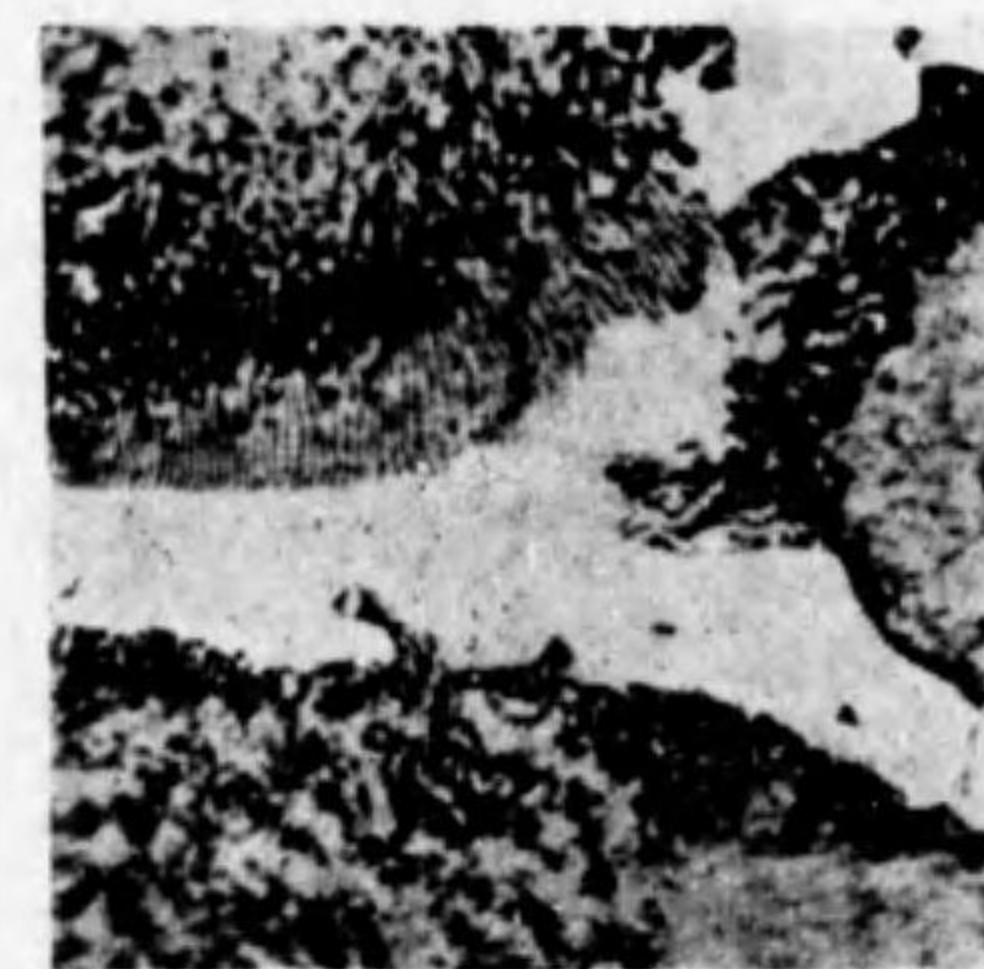
Si 13.2% を含む Al-Si  
合金.  $\times 100$   
Photo. 8. (a)



Sn 60.5% を含む Sn-Pb  
合金.  $\times 100$   
Photo. 8. (b)

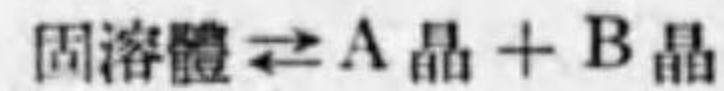


0.85% C 鋼の層状波來土.  
 $\times 1000$   
Photo. 8. (c)



灰鉄中の  $\text{Fe}_3\text{P}$  と大洲田の共晶  
組織の縁, 白色結晶は  $\text{Fe}_3\text{P}$ .  
Photo. 8. (d)

即ち共析変化は次式で示さる。



この場合には初析晶は初晶の様に融體中で自由に晶出するのと違つて固體中で析出するものであるから勝手な自由な形、例へば樹枝状の形をとらない。もとの固溶體の結晶粒の境界に網目に析出するのが普通である。共析晶は大體共晶と同様に層状或は粒状の微細な混合組織となる。鐵とセメントイトの共析晶はよく見られるものである。この状態圖を示す二元合金には Al-Ge 系, Ba-Pb 系, Be-Si 系, Bi-Cd 系, Bi-Cu 系, Bi-Hg 系, Hg-Zn 系, Na-Rb 系, Sn-Zn 系等がある。

**(2) 融體に於ては總ての割合に溶解するが固體に於ては相互溶解度に或限度のある場合**

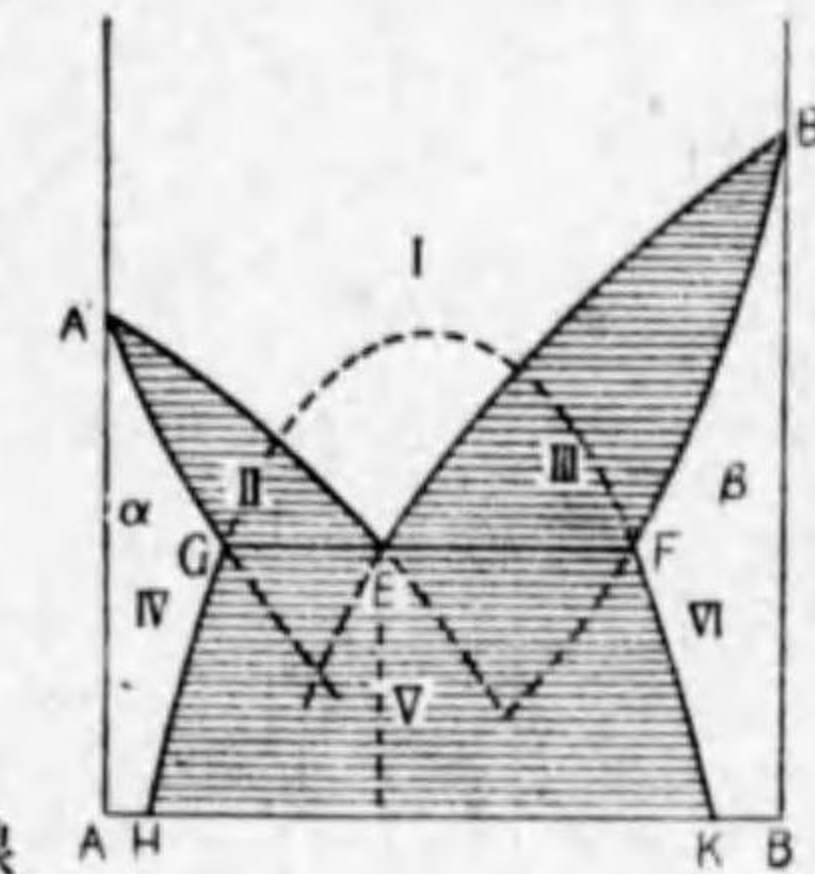
本章 § XII に於ては共晶反應を取扱ふ場合であるから、二種の固溶體  $\alpha, \beta$  が融體より晶出するとき共晶を作る場合である。これとは別に包晶 (peritectic) を作る場合も (2) の項目に於て考へられるが、これは章を別にして次に記述する所がある。

**(A) 二種の固溶體が共晶として晶出する場合 (次章 § XIII と對照)**

A, B 二成分が融體としては均一に溶け合ふが、固體としてはある限度迄お互に固溶體を作る場合は第 42 圖の様な状態圖が得られる。これは第 40 圖の特殊の場合で、§ X, § XI 章の状态圖の組合せから出來てみると見て差支へない。HGFK 線は § X の固體に於ける溶解度線であり、A'GEA' と B'FEB' は § XI の固相線と液相線とよりなるループである。常溫では B は A に AH%, A は B に BK% 固溶する。GEF は本章 (1) の状態圖の共晶線と同一のもので、E 濃度の融體と

G 濃度の  $\alpha$  固溶體, F 濃度の  $\beta$  固溶體の三相が共存して平衡を保つてゐる。これを圖とならべて略記すると次の如くである。

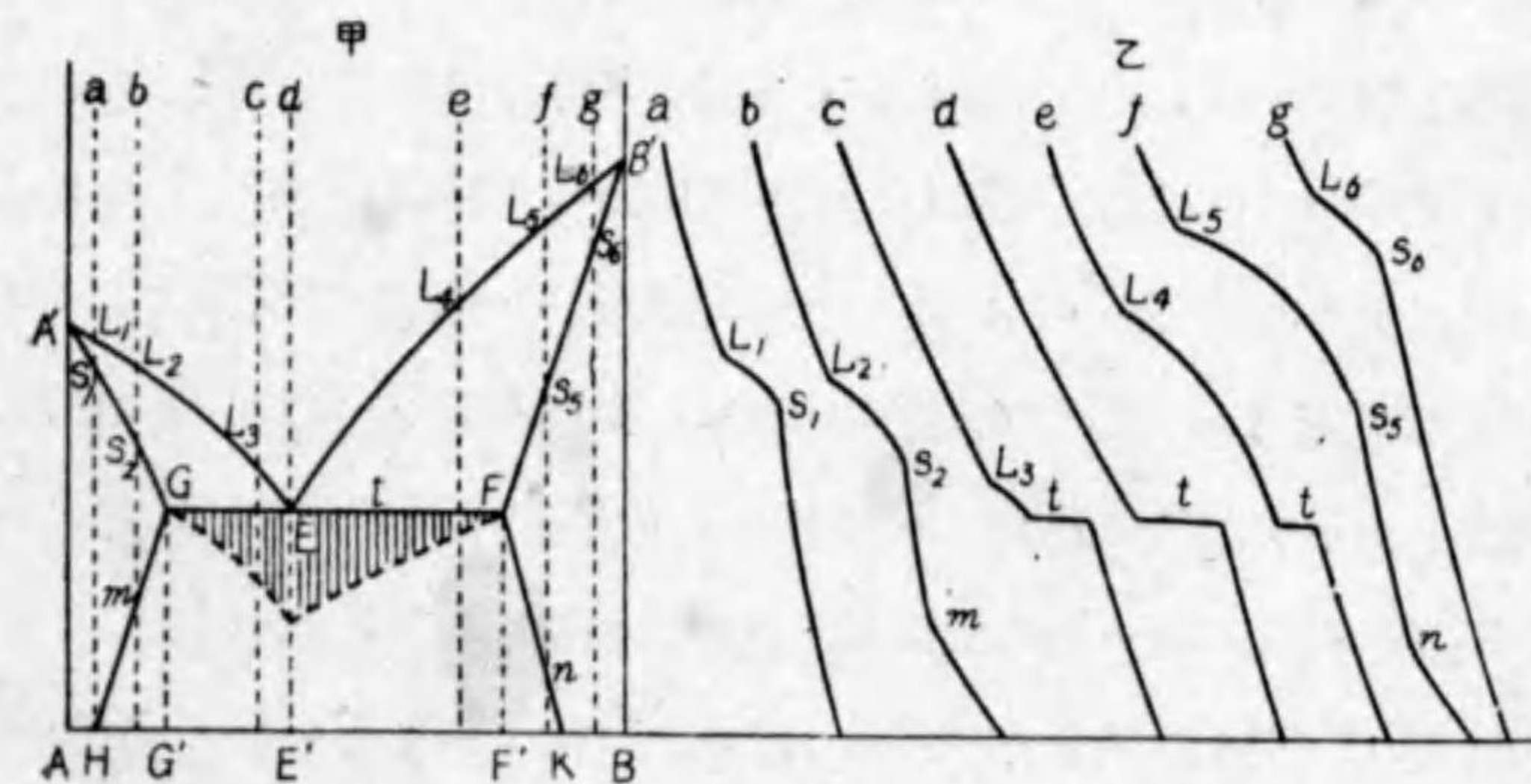
- 曲線 A'E:  $\alpha$  固溶體に對する液相線
- 曲線 A'G:  $\alpha$  固溶體に對する固相線
- 曲線 B'E:  $\beta$  固溶體に對する液相線
- 曲線 B'F:  $\beta$  固溶體に對する固相線
- 點 E : 共晶點
- 直線 GF: 共晶線
- 曲線 GH:  $\alpha$  固溶體に於ける  $\beta$  の溶解度線
- 曲線 FK:  $\beta$  固溶體に於ける  $\alpha$  の溶解度線



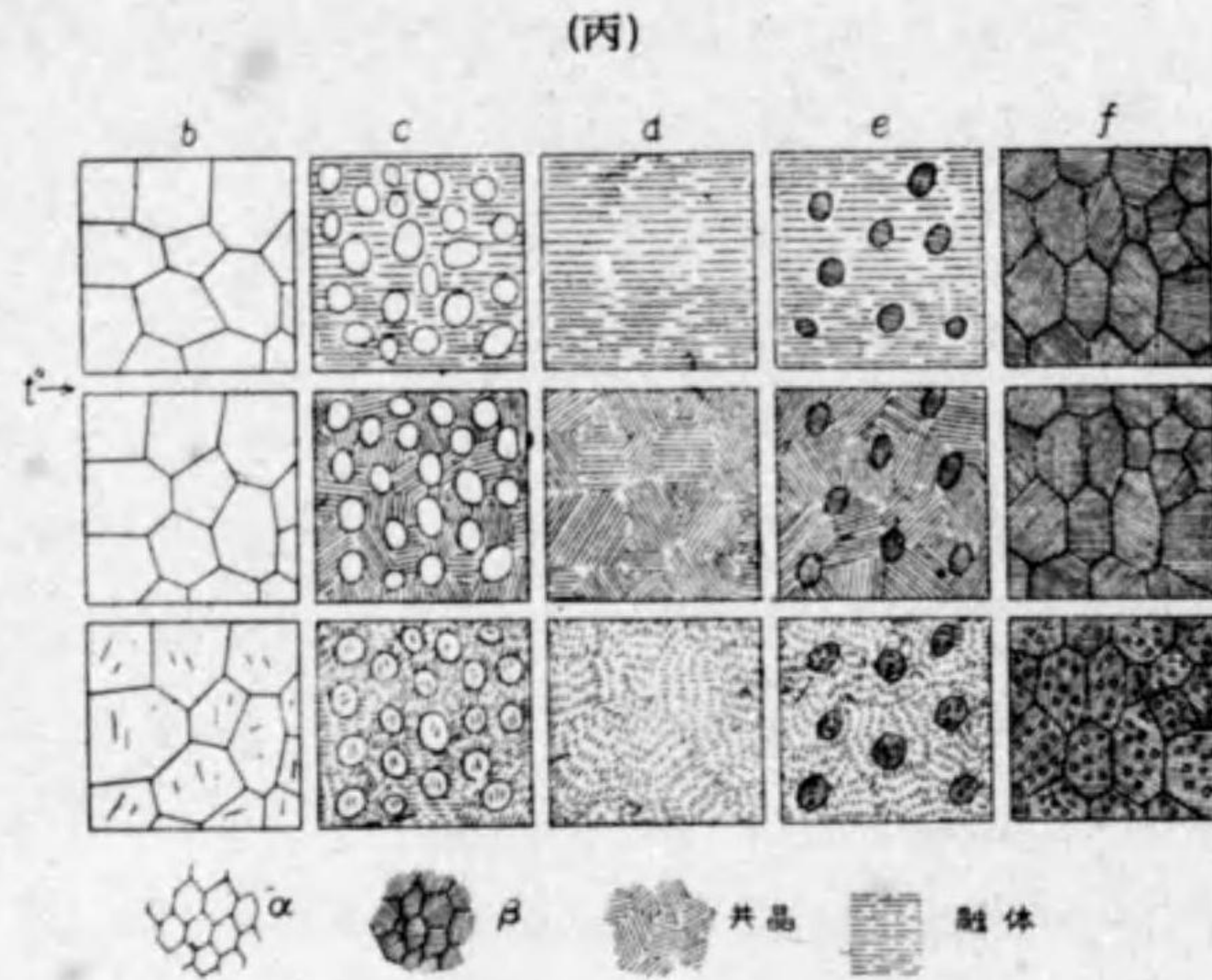
第 42 圖

區域 I は融體, 區域 II は融體 +  $\alpha$  固溶體, 區域 III は融體 +  $\beta$  固溶體, 區域 IV は  $\alpha$  固溶體, 區域 V は  $\alpha$  固溶體 +  $\beta$  固溶體, 區域 VI は  $\beta$  固溶體。

この状態圖の各組成の合金について第 43 圖甲乙に示した如く夫々の



第 43 圖



第 43 圖

冷却曲線をとつて凝固の過程とその顕微鏡組織の概略を記述してみると次の如くである。

(a) AH間の組成を持つ合金。融體から冷却するとき $L_1$ 點に達して $\alpha$ 固溶體を晶出し始める。それより温度が降るに従つて固溶體の組成は固相線A'Gに沿つて變化し、残りの融體の組成は液相線A'Eに沿つて變化する。温度が $S_1$ に來ると全部凝固して一様な固溶體となる。更に温度が降下しても組織の變化はない。従て冷却曲線は第43圖の乙に於てaに示す様に $L_1$ 及び $S_1$ の二つの折點を示すのみで、常溫に於ける顕微鏡組織は均一な $\alpha$ 固溶體のみから出來てゐる。

(b) HG'間の組成を持つ合金。融體を冷却するとき(a)の場合と同様に $L_2$ 點に達して $\alpha$ 固溶體を晶出し始め、その組成は温度の降下する

につれて固相線A'Gに沿つて變化し、融體の組成は液相線A'Eに沿つて變化する。温度が $S_2$ に達すると全部一様な $\alpha$ 固溶體となる。温度が更に降つてm點に達すると今度は $\beta$ 固溶體を析出し始め、温度が降るに従て $\alpha$ 固溶體の組成は溶解度曲線GHに沿つて變化する。従てその冷却曲線はbに示す様に $L_2$ 、 $S_2$ 及びmの三ヶ所で折點を見る。又顕微鏡組織は一度一様な $\alpha$ 固溶體となつた後で $\beta$ 固溶體が析出してゐる。故に常溫に於ては $\alpha$ 固溶體の地に $\beta$ 固溶體が析出した組織を見る。第43圖丙でbに見る如くで、針狀に表はしたものは析出した $\beta$ 固溶體のつもりである。

(c) G'E'間の組成を持つ合金。融體を冷却して $L_3$ 點に達すると $\alpha$ 固溶體を晶出することは前同様である。それから温度が降るにつれて固溶體の組成は固相線に沿つて變化しG點に達し、融體の組成は液相線に沿つてE點に達する。G點は $\alpha$ 固溶體の成分がBに就て飽和した組成を表はし、E點は共晶點であるから、これより冷却するときは融體Eは共晶として凝固してしまふ。同時に發熱があるので全部が凝固するまで温度は一定である。故にその冷却曲線は第43圖乙のcに見られる如くで、その共晶温度tに於て水平部分を表はす。この共晶は成分Bに就て飽和した $\alpha$ 固溶體Gと成分Aに就て飽和した $\beta$ 固溶體Fとから出來てゐる。それから更に温度が降るときは、固溶體Gからは溶解度曲線GHに沿つて $\beta$ 固溶體を析出し、固溶體Fからは曲線FKに沿つて $\alpha$ 固溶體を析出する。この變化は共晶温度から始まるので冷却曲線上には特別に折點を表はさない。顕微鏡組織に於てはこの變化が明かに現はれるのであつて、丙圖cに見られる様にこの共晶温度以下の變化のため

に一度共晶温度に於て出来た共晶はその形状を變ずる。又初晶  $\alpha$  固溶體の地から  $\beta$  固溶體の析出を見るのである。

(d) 組成  $E'$  に相當する合金。共晶温度の  $t$  に於て全部凝固して共晶を作る。故にこの冷却曲線は  $t^\circ$  で一停點を持つだけである。しかし共晶を作る固溶體  $G$  と  $F$  は溶解度の變化に従て相互に  $\alpha$  と  $\beta$  を析出する。故に一度出来た共晶組織は變化する。常温に於ける顯微鏡組織は丙圖  $d$  に示す如く全部が共晶の崩壊したものとなる。

(e)  $E'F'$  間の組成を持つ合金。融體を冷却すると、 $L_4$  點に於て晶出し始めるものは今度は  $\beta$  固溶體である。そして温度の降下するに従てその組成は固相線  $DF$  に沿つて變化し、融體の組成は液相線  $B'E$  に沿つて變化する。温度が  $t$  に達すると固溶體の組成は  $F$  點で表はされ、融體の組成は  $E$  點で表はされる。 $E$  は共晶點であるから、これを冷却して熱をとると共晶を晶出し、發熱するので一定温度を保ち全部凝固する。凝固が全部終ると温度は降下してゆく。その降下の際に初晶  $\beta$  固溶體からは漸次に  $\alpha$  固溶體を析出し、共晶を作る飽和固溶體  $F$  と  $G$  は夫々  $\alpha$  と  $\beta$  固溶體を析出するが、前述の如く冷却曲線上には折點を特別に表はさない。乙圖  $e$  に示す様に  $L_4$  點の折點と、 $t^\circ$  停點を持つのみである。顯微鏡組織は丙圖  $e$  に示す様に、共晶點の直下では  $\beta$  固溶體の初晶と共晶とから出来てゐるが、常温に於ては初晶  $\beta$  には析出する  $\alpha$  固溶體が小圓として表はしてある様に、析出が認められる筈である。その他の共晶は前同様その個有の組織の變化をしてゐる。

(f)  $F'K$  間の組成を持つ合金。融體を冷却すると  $L_6$  點で  $\beta$  固溶體を晶出し始め、 $S_6$  點で全部  $\beta$  固溶體となる。それから更に温度が降下し

て  $n$  點に達すると、漸次  $\beta$  固溶體からは  $\alpha$  固溶體が析出する。その冷却曲線は乙圖  $f$  に見る様に  $L_6, S_6$  及び  $n$  の三ヶ所で折點を示す。顯微鏡組織は丙圖  $f$  に見る様に  $\beta$  固溶體の地に  $\alpha$  固溶體の析出せる組織のみで、共晶の變化したものはも早現はれない。

(g)  $KB$  間の組成を持つ合金。  $L_6$  點で  $\beta$  固溶體を析出し始め、 $S_6$  點に来て全部凝固して一様な  $\beta$  固溶體となる。それから温度が降下しても變化を起さない。故にその冷却曲線は乙圖  $g$  に見る様に  $L_6$  と  $S_6$  點で折點を示すのみである。又顯微鏡組織は全部一様な  $\beta$  固溶體のみからなつてゐる。

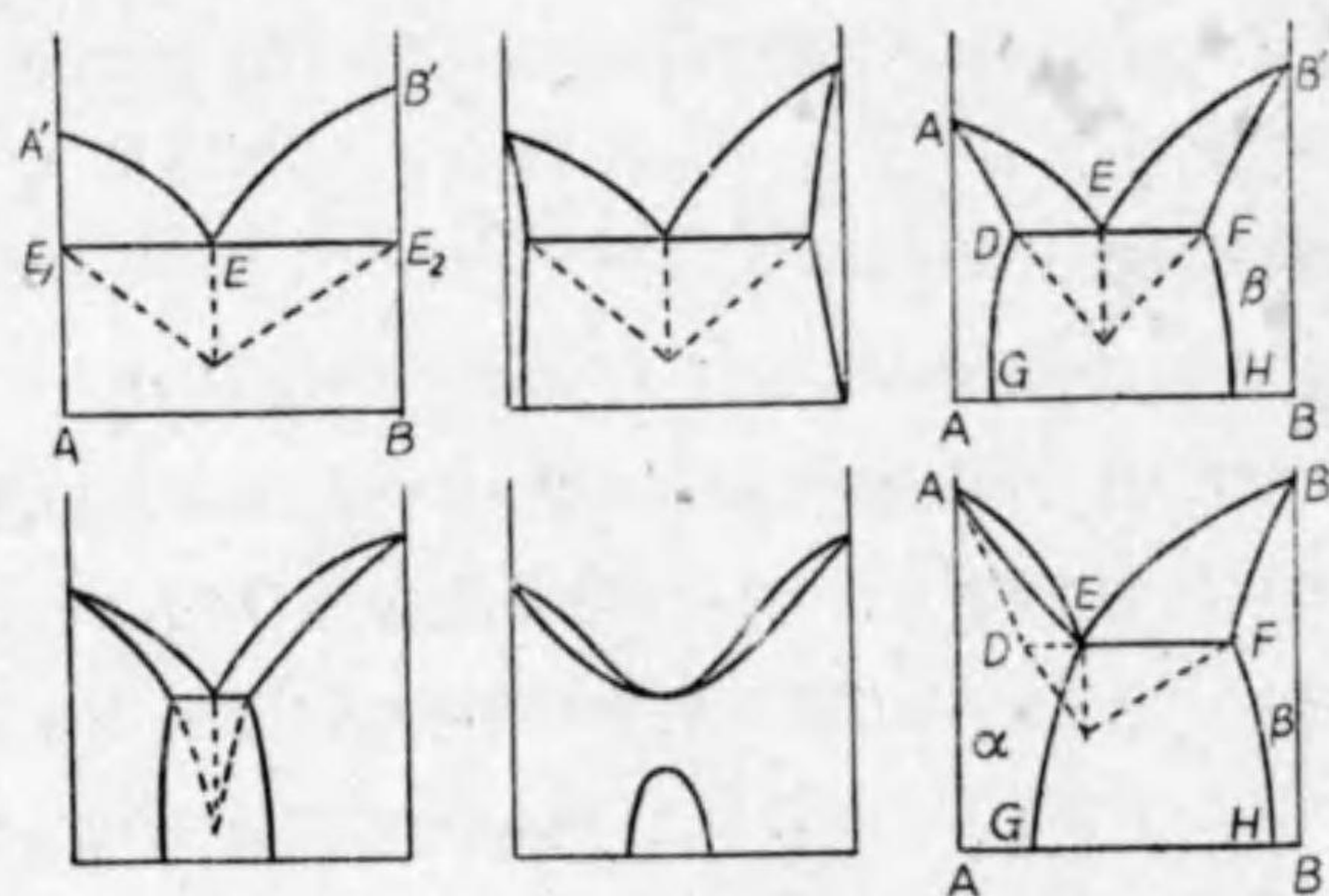
#### 冷却速度の影響

この状態圖を示す合金の冷却は十分に緩かにしたときのもので、融體が凝固する際に晶出する固溶體と残る融體とが完全に平衡を保つ様に十分に徐々にした場合である。今若しこの冷却速度を少しく早くすると、区域  $IV$  と  $VI$  の合金は一様な固溶體となるべき筈のものが、不均一な組織となつて現はれることがある。又この範囲内の合金はその組成を表はす點を過ぎる垂線と固相線との交點に於て全部一様な固溶體となり、融體の全部が消失すべき筈であるものが、§XI 章に於て既述せる様に、固溶體に於ける擴散速度が小さいために凝固區間が廣くなり、その點で全部凝固しないで、融體の一部は共晶點  $E$  に達して共晶を晶出する様になる。即ち冷却速度が早いときは、全部一様な固溶體となるべき合金も共晶の晶出を見ることもある。故に状態圖の上で共晶の現はれる範圍を廣く見あやまる様なことが屢ある。従て固溶體の飽和濃度即ち第42圖の  $F$  點と  $G$  點を定めるには十分に徐々に融體を冷却するか、又は共晶温度附

近に於て長く加熱し焼鈍して一様な固溶体となるかどうかをよく見きめることが肝要である。本章 (2) の状態図を示す实用合金の例を掲げると次の如くである。即ち

Ag-Cu 系, Al-Sn 系, Al-Si 系, Sn-Bi 系, Pb-Bi 系, Pb-Cd 系, Zn-Cd 系等である。

第 42 圖に於て  $\alpha, \beta$  の兩固溶体の溶解度が増減した兩極端を考へると第 44 圖に示す様になるであらう。即ち減じた極限では第 40 圖とな



第 44 圖

り, A, B の二成分が固體では全く溶け合はない場合である。又増加した極限は第 35 圖乙となり, これに別に溶解度曲線第 31 圖が加つたものに過ぎない。

#### 共晶點が變態點となる場合

第 44 圖の最後の圖は共晶點が變態點となる場合である。この圖の上列第三の圖で D 點が共晶點 E に極めて近く現はれる場合を考へると, その極限に於ては下列の第三の圖となる。この場合は E 點より左方の

合金は, 融體より液相線と固相線との間を過ぎて  $\alpha$  固溶体となるが, E 點より右方に特に EF 間の合金であると, 先づ液相線 B'E に達して  $\beta$  固溶体として晶出し, 液は B'E に沿つて E 點に来る。E 點では A' から来る液相線と固相線とが再び相會してゐる。このことは液相の濃度とそれより生ずる固相濃度との等しいことを示すものである。従てこの際 E 液は共晶反應を起さないで己と同濃度の均一固溶体となる。E 點から更に温度が降下すると, 一度 E 點で均一な  $\alpha$  固溶体となつたものも EG 線に沿つて他の固相即ち  $\beta$  固溶体を析出し不均一となることは云ふまでもない。

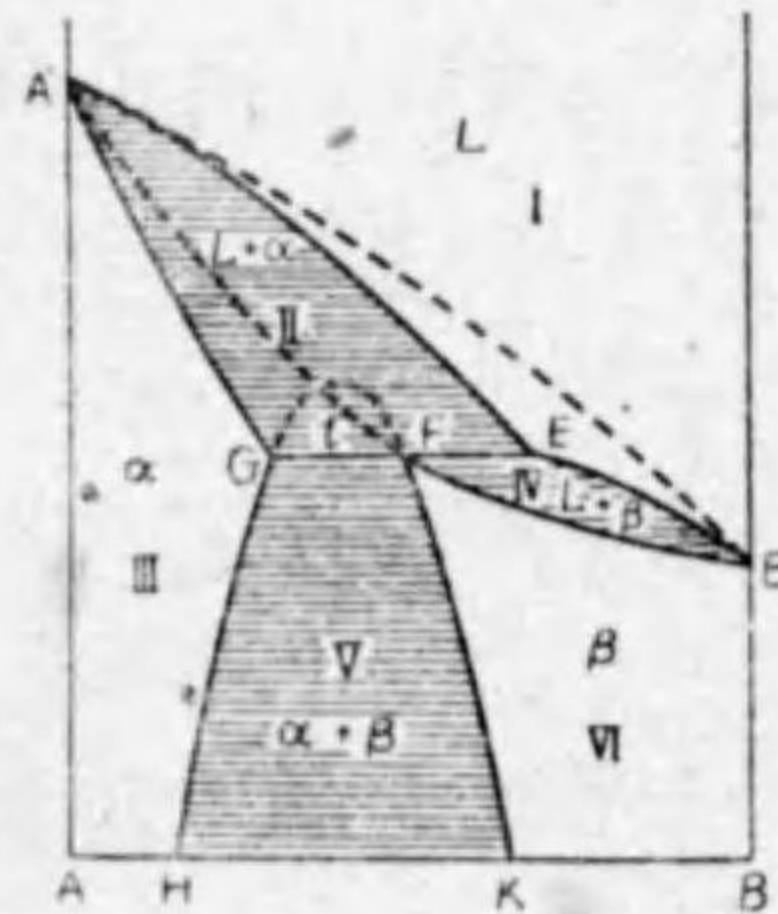
斯様に E 點に於ける變化は共晶ではなく, 液相から固相への變態である。しかしそれは上の様にして容易に共晶反應から導かれるものであるが, 更に上記のことを次の如く述べると一層明かとならう。即ち固相線の端を E から少しく離して D まで持ち來たすと, E に於ける反應は共晶となるから, E 液より生ずる固相 D と F の量は夫々 F は DE の長さ, D は  $EF = (DF - DE)$  の長さで, F の量と D の量の和は 1 であるから, D は  $(1 - F)$  で, D 點が E 點に近づいて DE の長さが小さくなると, F 相の量は次第に小となる。F の量が小となるならば夫に應じて D の量は 1 に近づく。故に D と E が極めて接近すれば, 共晶とは云ふものゝその中に於ける F の量は極めて微量で殆ど全部が D 相と考へてよい。従て斯様な共晶と上記の變態とは實際的に區別はつかない。そして D 點が遂に E 點に一致すると F 相は完全に零となる。固相 D 即ち固相 E は 1 即ち全部となるのである。斯様に考へるとこの場合の變態と共晶反應とは餘り違つたものではない。

## § XIII. 二成分の包晶反応

§ XII の (2) に於ける条件に従ふ場合の一つとして次のものがある。

(B) 二種の固溶體の一方が包晶として生ずる場合 (前章 (2) の (A) を対照)

第 45 圖はこの条件に従ふ合金の状態圖を示すもので、これは見様によつては點線で示した様に、第 31 圖の状態圖と第 33 圖の状態圖とを組合せたものと考へることが出来る。今 A なる成分に富む固溶體を  $\alpha$  とし、B に富むものを  $\beta$  と名づければ、この状態圖上の曲線と直線及びその上の反應に就て述べると次の如くである。

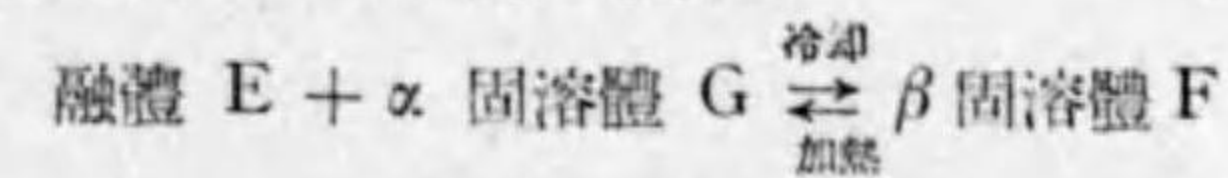


第 45 圖

曲線 A'E:  $\alpha$  固溶體に對する液相線  
 曲線 A'G:  $\alpha$  固溶體に對する固相線  
 曲線 E'B':  $\beta$  固溶體に對する液相線  
 曲線 F'B':  $\beta$  固溶體に對する固相線  
 直線 GE: 轉移點又は包晶溫度  
 曲線 GH:  $\alpha$  固溶體に於ける  $\beta$  の溶解度線  
 曲線 FK:  $\beta$  固溶體に於ける  $\alpha$  の溶解度線  
 點 G: 轉移點に於ける  $\alpha$  固溶體の飽和點  
 點 F: 轉移點に於ける  $\beta$  固溶體の飽和點

圖で知れる様に成分 A に B を加へるとその融點は漸次に降る。又成分 B に A を加へるとその融點は漸次に上昇する。そしてその兩者が會する所が轉移點である。即ちこの溫度以上では  $\alpha$  固溶體が安定で、この溫度以下では  $\beta$  固溶體が安定である。そしてこの溫度で兩固溶體がその

安定度を異にするのである。従て冷却に際してはこの溫度で融體 E と  $\alpha$  固溶體 G とが作用して  $\beta$  固溶體 F を作り、加熱に際しては  $\beta$  固溶體 F が  $\alpha$  固溶體 G と融體 E とに分解するのである。故にこの轉移點に於ける變化は次の如くに表はし得る。



斯様に冷却するとき固體と融體とが作用して他の固體を生ずる反應を包晶反應 (peritectic reaction) と云ふ。包晶と云ふのは斯様な反應で出来た固體は前に存在した固體を包んでその周圍に生ずるからである。次に状態圖の區域に於ける組成を記すると、區域 I は融體、區域 II は融體 +  $\alpha$  固溶體、區域 III は  $\alpha$  固溶體、區域 IV は融體 +  $\beta$  固溶體、區域 V は  $\alpha$  固溶體 +  $\beta$  固溶體、區域 VI は  $\beta$  固溶體。

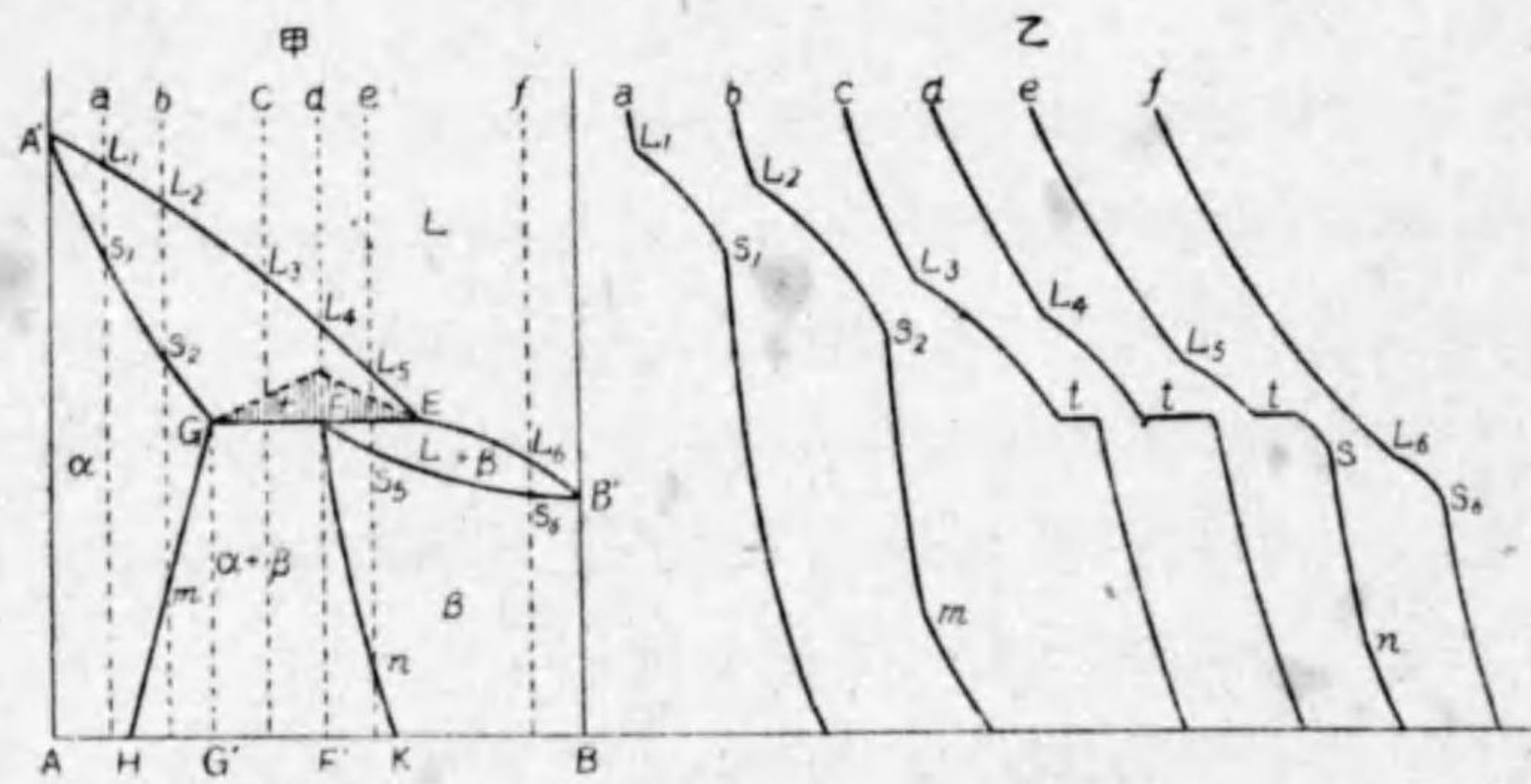
凝固の過程と顯微鏡組織をこの合金の各種のものに就て略述すると次の如くである。

(a) AH 間の組成を持つ合金。融體から冷却すると  $L_1$  點で  $\alpha$  固溶體を晶出し始める。それよりなほ溫度が降るに従つて固溶體の組成は固相線 A'G に従て變化し、融體の組成は液相線 A'E に沿つて變化する。斯くして溫度  $S_1$  に達すると全部が凝固して一様な  $\alpha$  固溶體となる。更に溫度が降下しても組織の變化はない。従てその冷却曲線は第 46 圖乙 a に示す様に、 $L_1$  及び  $S_1$  に於て二つの折點を見るのみである。顯微鏡組織は丙圖 a に示す様に、全部が一様な  $\alpha$  固溶體で、凝固した後は常溫になるまで變化しない。

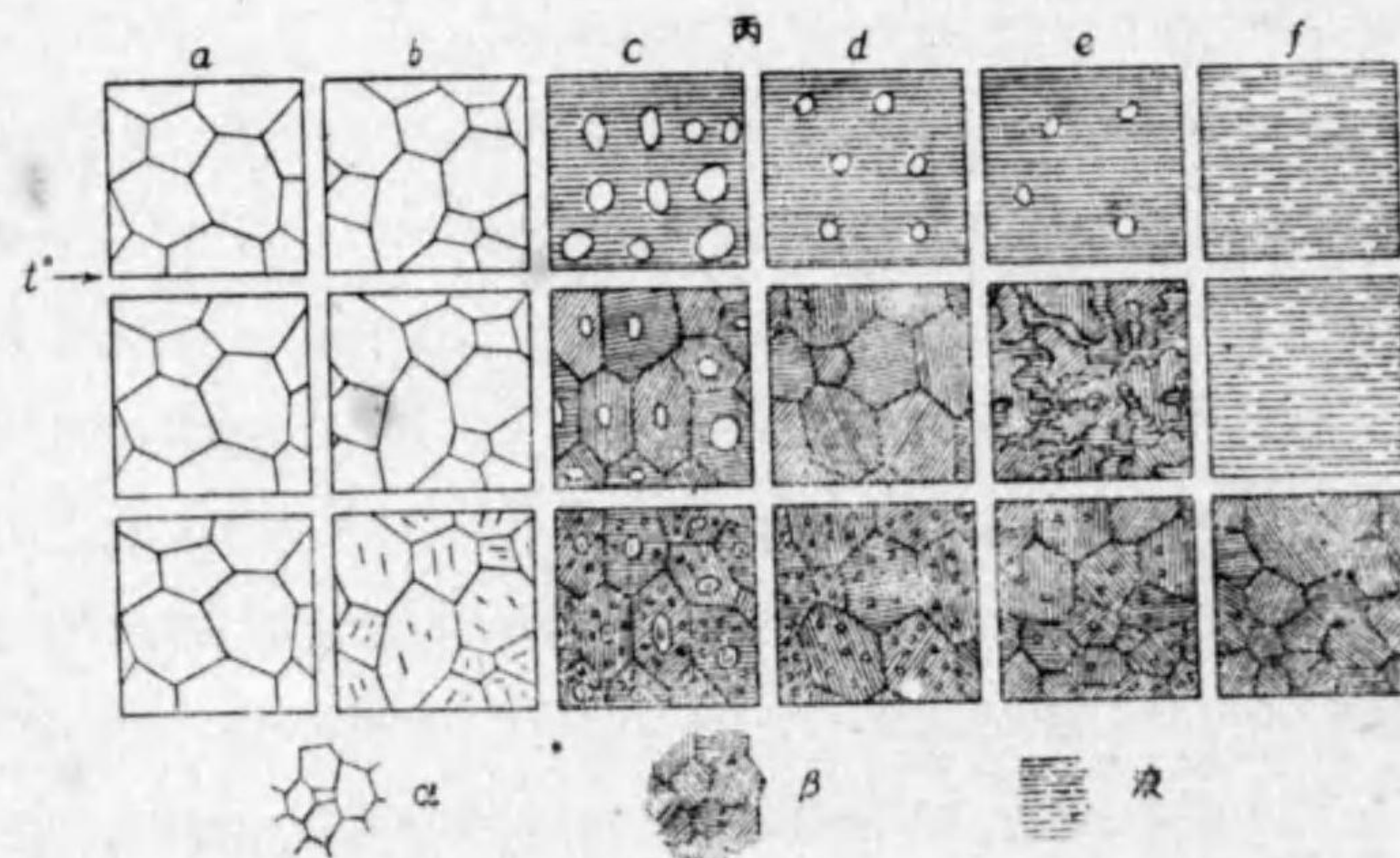
(b) HG' 間の組成を持つ合金。融體を冷却すると  $L_2$  點で  $\alpha$  固溶體を晶出し始め、 $S_2$  點で全部が凝固して  $\alpha$  固溶體となることは前のものと



同様であるが、更に温度が降つてm 點に達するとβ 固溶體を析出する。従て冷却曲線では第46圖乙 b に見る様に、L<sub>2</sub>、S<sub>2</sub> 及び m に於て折點を示す。又顯微鏡組織は丙圖 b に見る様に、常溫ではα 固溶體よりβ 固溶體の析出した組織となる。



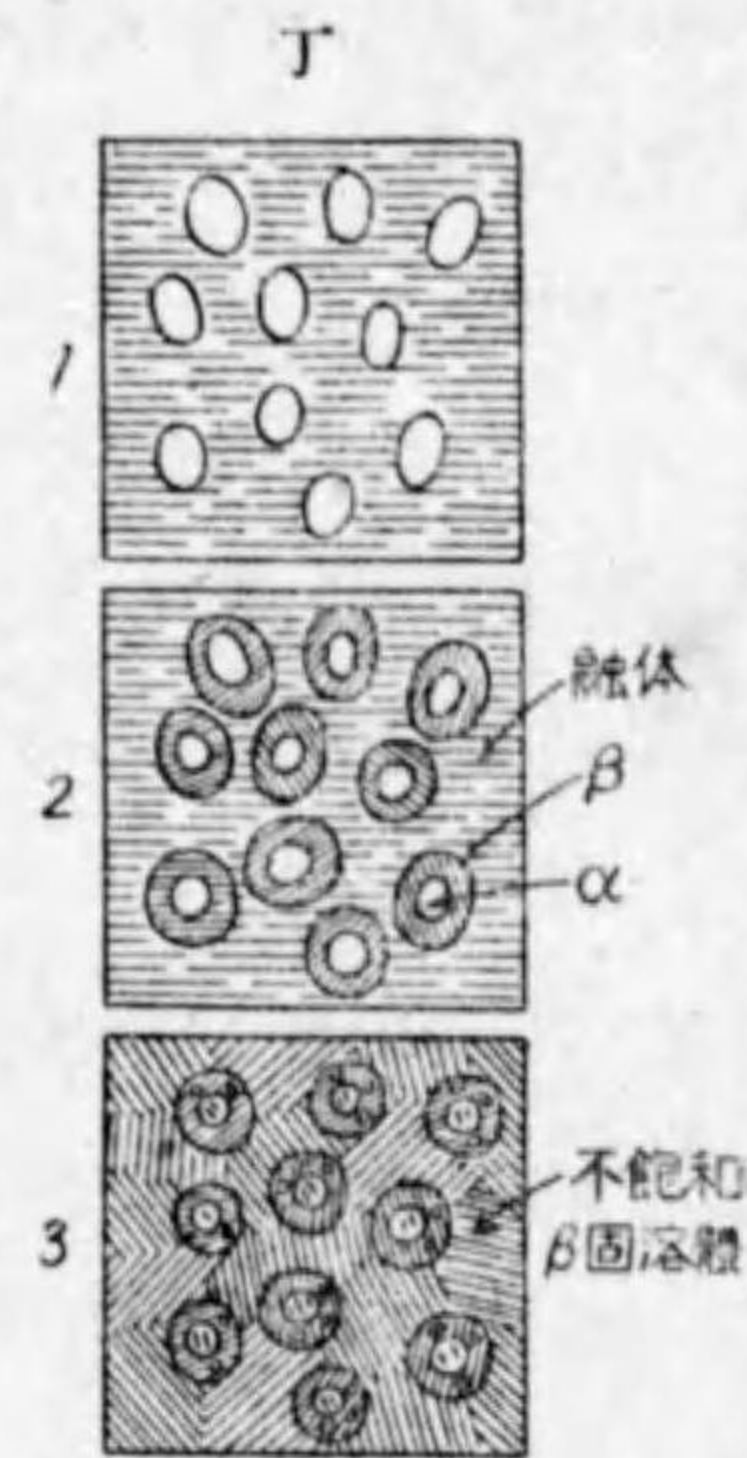
第 46 圖



第 46 圖

(c) G'F' 間の組成を持つ合金. 冷却してゆき L<sub>3</sub> 點に達するとα 固溶體を晶出し凝固し始め、温度が降るにつれて固溶體の組成は固相線 A'E に従て變化し、融體の組成は液相線 A'G に従て變化し、融體の組成は液相線 A'E に沿つて變化する。温度が t° に達すると固溶體の組成は G となり、融體の組成は E となり、前述した反應によつて両者が相作用してβ 固溶體 F を形成する。即ち包晶反應をする。この温度で更に熱をとると包晶反應を起し、發熱してβ 固溶體を生ずるために融體又はα 固溶體の一方が消費せられてしまふまでは一定の温度を保つ。そして G'F' 間の組成を持つ合金では、β 固溶體 F の組成よりも成分 A に富んでゐるから包晶反應をする結果融體 E の

全部が消費し盡して、なほ余分のα 固溶體 G が残存する。故に包晶反應の完結した後では、この合金は全部凝固してα 固溶體 G とβ 固溶體 F とよりなる。更に温度が降ると固溶體 G は溶解度曲線 GH に沿つてβ 固溶體を析出し、固溶體 F は曲線 FK に沿つてα 固溶體を析出する。但しこの變化は包晶點 t° より引きつゞき起るので、冷却曲線上には特別に折點を見せない。故にこの合金の冷却曲線は乙圖 c に見る様に折點 L<sub>3</sub> と t° に於ける停點とを示すだけである。又顯微鏡組織の變化は丙圖 c に示す様に、t° 以上に於ては晶出するα 固溶體と融體とからなるが、t° で包晶反應を完結した後では過剰にα 固溶體とその周圍に



第 46 圖

全部が消費し盡して、なほ余分のα 固溶體 G が残存する。故に包晶反應の完結した後では、この合金は全部凝固してα 固溶體 G とβ 固溶體 F とよりなる。更に温度が降ると固溶體 G は溶解度曲線 GH に沿つてβ 固溶體を析出し、固溶體 F は曲線 FK に沿つてα 固溶體を析出する。但しこの變化は包晶點 t° より引きつゞき起るので、冷却曲線上には特別に折點を見せない。故にこの合金の冷却曲線は乙圖 c に見る様に折點 L<sub>3</sub> と t° に於ける停點とを示すだけである。又顯微鏡組織の變化は丙圖 c に示す様に、t° 以上に於ては晶出するα 固溶體と融體とからなるが、t° で包晶反應を完結した後では過剰にα 固溶體とその周圍に

生じた固溶體となり、それから温度が降下して常温に達すると、 $\alpha$  固溶體からは  $\beta$  が析出し、 $\beta$  固溶體からは  $\alpha$  を析出した組織となる。圖で小さく針状にかいたものは  $\alpha$  固溶體から析出した  $\beta$  固溶體を示し、小さい球状にかいたものは  $\beta$  固溶體から析出した  $\alpha$  固溶體を表はしたつもりである。

(d) 組成 F に相當する合金。融體が冷却してゆき  $L_4$  點に来ると  $\alpha$  固溶體を晶出し始め、温度が  $t$  に下るとこゝで包晶反應を起し、 $\alpha$  固溶體 G と融體 E と作用して  $\beta$  固溶體 F を生ずる。そしてこの合金の組成は F に相當するのであるから、この反應の結果は融體と固溶體 G の両者が同時に消失して全部  $\beta$  固溶體となつてしまふ。更に温度が降下するときは、曲線 FK に沿つてその溶解度を變ずることは前と同様である。従てその冷却曲線は乙 d に示す様に  $L_4$  の折點と  $t^\circ$  に於ける停點とを持つだけで (c) の場合と同様であるが、たゞ  $t^\circ$  に於ける水平部分が長く、その長さはこの組成の合金で最長となる。又顯微鏡組織の變化は丙圖 d に示す様に、 $t^\circ$  で反應完結した後は一様な  $\beta$  固溶體となるが、それより温度が降下するに従て  $\alpha$  固溶體を析出するので常温では  $\beta$  固溶體より  $\alpha$  固溶體の析出せる組織が見られる。

(e) FK 間の組成を持つ合金。融體が冷却して  $L_5$  點になると  $\alpha$  固溶體を晶出し始め、温度が更に降下して  $t^\circ$  に達すると包晶反應を起すことは前述の (c) と (d) の場合と同様である。但しこの場合に於てはその合金の組成が包晶反應で生ずる  $\beta$  固溶體 F よりも成分 B に富んでゐるので、この反應の結果固溶體 G は全部消費し盡されて固溶體 F となり、なほ餘分の融體 E を殘存する。故に包晶反應の完結した後はこ

の合金は固溶體 F と融體 E とから出来てゐる。更に温度が降下すると固溶體 F は固相線 FB' に沿つて變化し、融體 E は液相線 EB' に沿つて變化し、 $S_5$  點に達して全部凝固して一様な  $\beta$  固溶體となる。更に一層温度が降下して  $n$  點に達すると飽和となるために、それより  $\alpha$  固溶體を析出して常温に来る。故にこの合金の冷却曲線は乙圖 e に示す様に複雑な形をとる。 $L_5$  點より  $t^\circ$  までは  $\alpha$  固溶體の凝固區間、 $t^\circ$  の水平部分は包晶反應、それから  $S_4$  までは  $\beta$  固溶體の凝固區間、又折點  $n$  は  $\beta$  固溶體から  $\alpha$  固溶體の析出による。顯微鏡組織は丙圖 e に示す様に、 $t^\circ$  で包晶反應完結の後でも  $\beta$  固溶體と融體とからなつてゐるが、常温になると (d) の場合と同様に  $\beta$  固溶體から  $\alpha$  固溶體の析出した組織となる。

(f) KB 間の組成を持つ合金。 $L_6$  點に於て融體より  $\beta$  固溶體を晶出し始め、その組成は固相線 FB' に沿つて變化する。又融體は液相線 EB' に沿つて變化し、 $S_6$  點に達すると全部凝固して一様な  $\beta$  固溶體となる。そしてそれ以下では特別に變化を起さない。故に冷却曲線は乙圖 f に示す様に  $L_6S_6$  間の凝固區間に於て方向に異常變化があるのみである。又顯微鏡組織も常温の組織は唯一様な  $\beta$  固溶體を示すのみである。

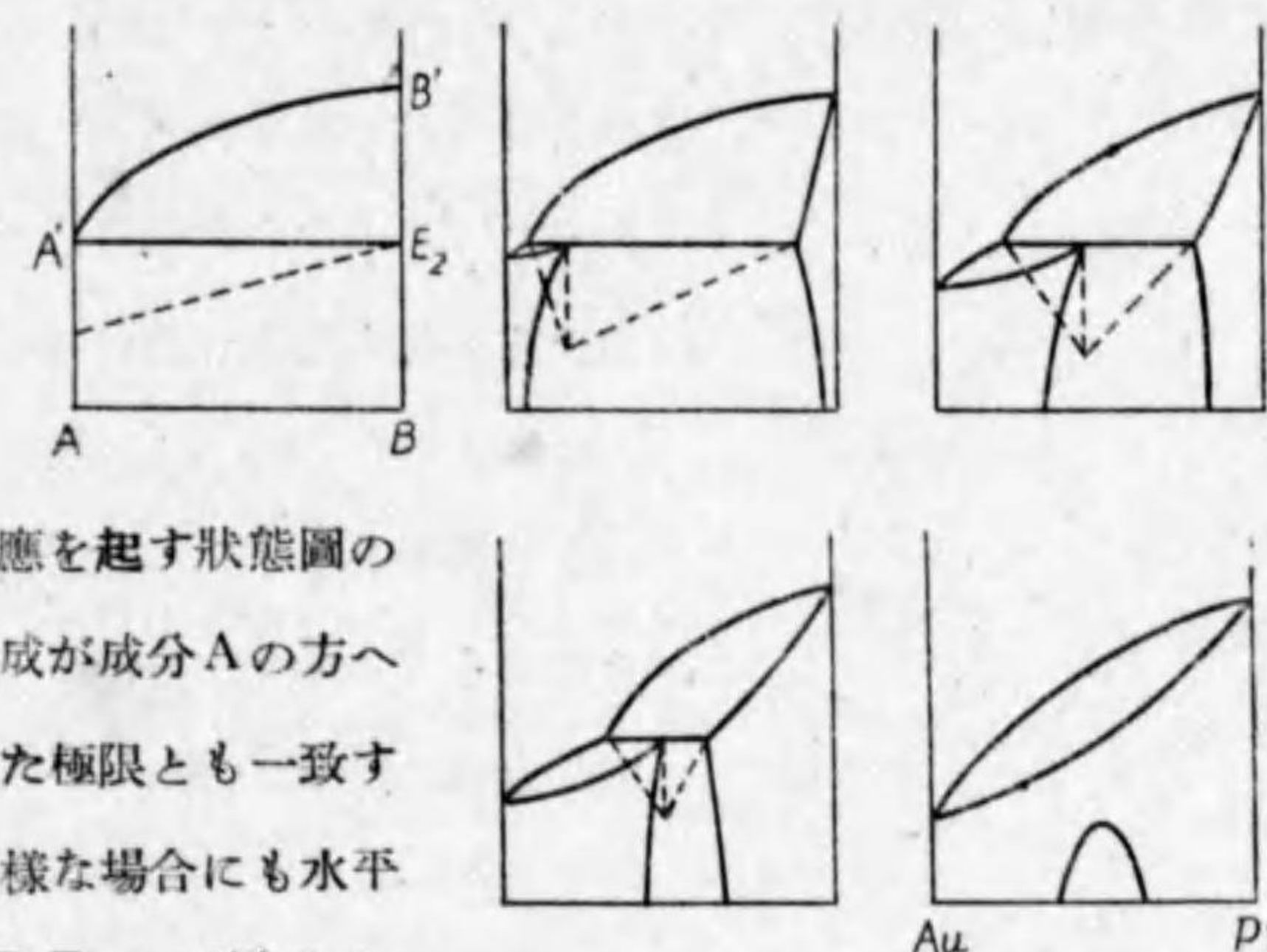
**冷却速度の影響** 上記の事柄は冷却速度を十分緩かにして平衡を保つことを條件にして述べたものであるが、普通に冷却してゆくと平衡状態に達しない。斯様な場合には第 45 圖の區域 III と VI の合金に於ては一様な  $\alpha$  又は  $\beta$  固溶體となるべきではあるが、その凝固區間を通る時間が十分遅くないと不均一な組織となる。この事實は二三既述せる所があつた。

本合金で特に注意すべきことは、包晶反応の進行は極めて遅いことである。この反応は前述の様に融體から晶出した固溶體と残存する融體との間の反応であるから、兩者の接觸面で即ち固溶體の表面で起る。そして反応生成物は固溶體を包圍して融體との接觸を妨げるから反応の進行は愈遅くなるばかりである。故にこの反応を完結せしめ様とするには極めて長時間を要する。殊に EG 間の中間 F に近い組成の合金に於て著しい。従て GF 間の合金では  $t^{\circ}$  で包晶反応の完結後は融體が全部消失すべき筈であるが、その不完全のためになほ融體 E を残存せしめる。従て  $\alpha$  と  $\beta$  の兩固溶體と融體の E の三相が共存することになる。又 FE 間の合金では包晶反応の結果  $\alpha$  固溶體 G は全部消失すべき筈であるが、その不完全のために前同様三相が共存する。第 46 圖の丁圖はその組成の合金を稍速に冷却した場合の組織の變化を了解し易く圖示したものである。(1) は包晶反応前の組織、(2) は包晶反応の一部分が進行した所を示すもの、更にこれを冷却すると  $\alpha$  固溶體は溶解度曲線 GH に沿つて  $\beta$  固溶體を析出し、 $\beta$  固溶體は曲線 FK に沿つて  $\alpha$  固溶體を析出し、融體は凝固して不飽和の  $\beta$  固溶體となる。故に常温の顯微鏡組織は丁圖の (3) に示す様に  $\beta$  晶を析出せる  $\alpha$  固溶體は  $\alpha$  晶を晶出せる  $\beta$  固溶體によつて包圍せられ、その他の地は  $\alpha$  晶を析出せぬ不飽和の  $\beta$  固溶體とからなつてゐる。又固溶體から溶質の析出する反応は冷却速度が早いと完全に起り難いことが普通である。

この状態圖を示す合金としては例が余り多くないが、Hg-Cd 系、Pt-Ag、系 Fe-Au 系等がある。

第 45 圖の  $\alpha$  及び  $\beta$  の溶解度の増減した極限は第 47 圖の様になる。

即ち増加した極限は本章の初めに既述せる如く第 33 圖と第 31 圖の組合せたものとなり、減じた極限は左端の如くなる。これは又第 40 圖の



第 47 圖

共晶反應を起す状態圖の共晶組成が成分 A の方へ近寄つた極限とも一致する。斯様な場合にも水平線  $E_1E_2$  は不變系で、共存する三相は  $A'$  點で

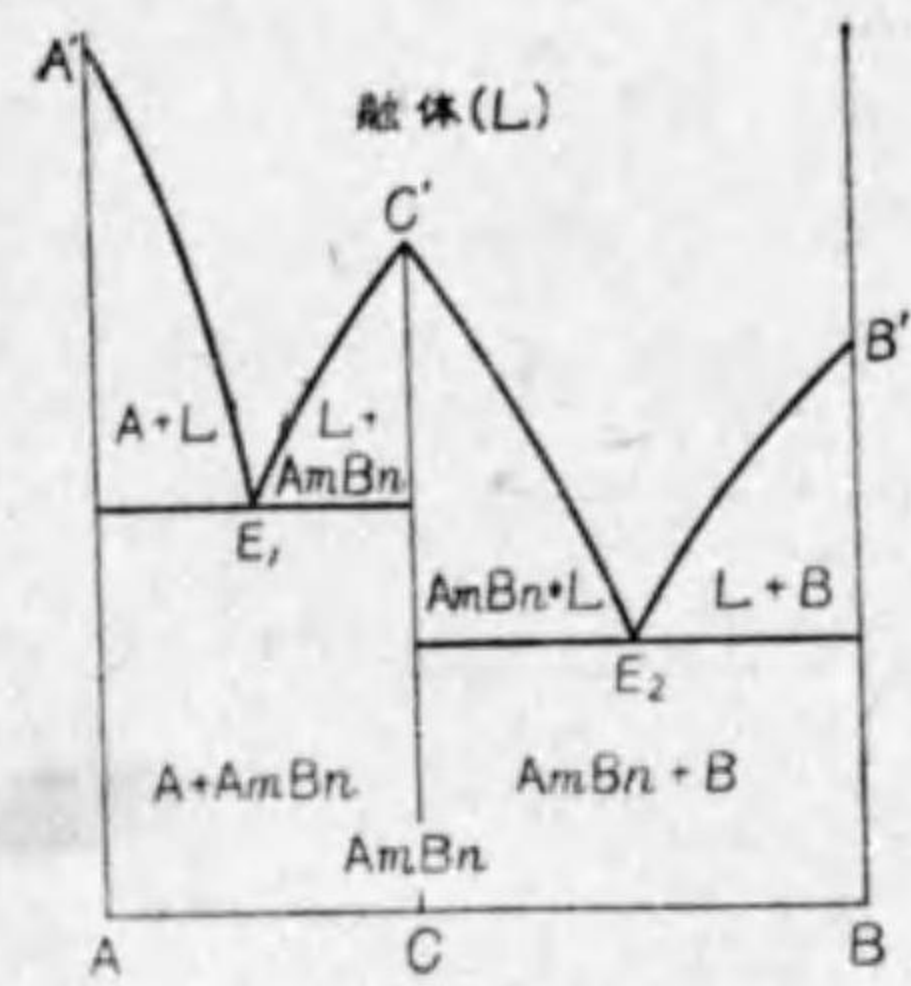
示される液相及び固相即ち成分 A の融體  $L_A$  及び固體 A と  $E_2$  點で示される成分 B の固體とで、この時に起る變態は  $L_A \rightarrow A$  である。これは第 45 圖の  $\alpha$  に相當する量が點 E と F とが一致したために零になつた極限であることから明かである。即ちこの場合の不變點は成分 A の熔融點に外ならない。

#### § XIV. 二成分化合物

##### (1) 化合物の組成が融點曲線上に一つの極大點を示す場合

A と B の二成分の間に  $A_m B_n$  と云ふ一つの金属間化合物が出来る場合を考へる。化合物の原子間の引力は即ち親和力は強いので出来たも

のであるからその融解点も従て一般に高いのが普通である。この化合物がそれに特有の融解点を持ち、A成分ともB成分とも固溶体を作らないとすれば第48圖の様な状態圖が出来る。化合物は一定の温度で融解し、



第 48 圖

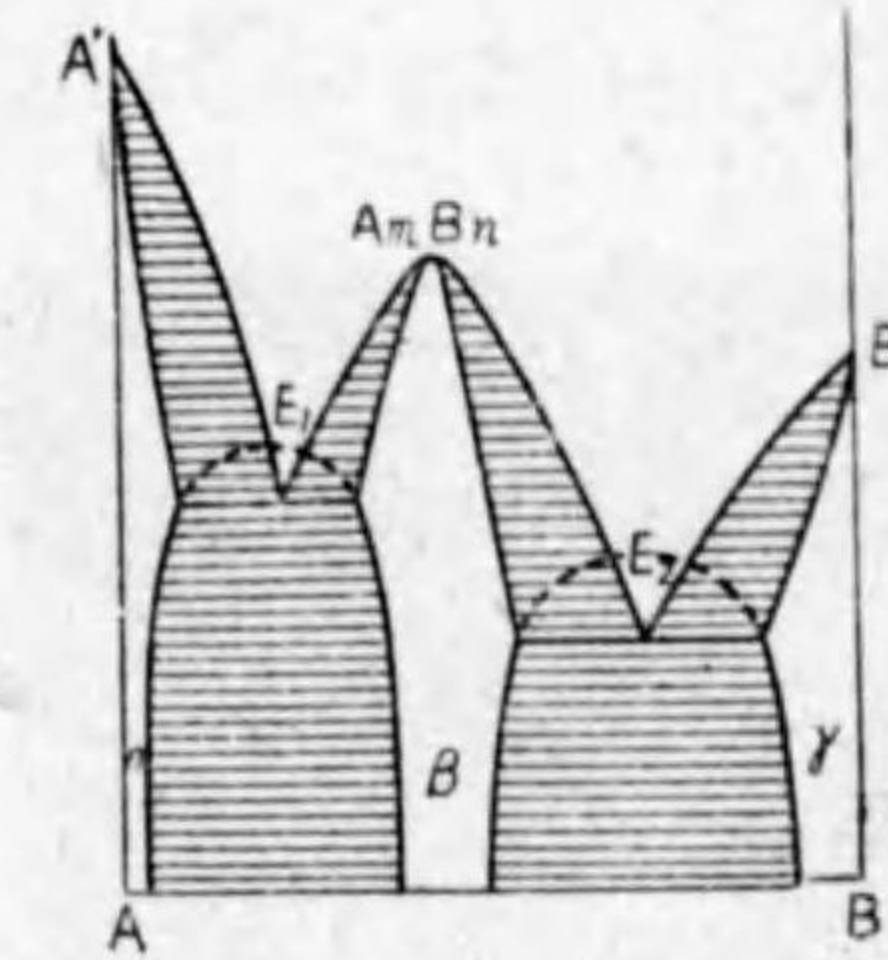
液相線にはこれに相當して極大點が出来る。この化合物が若し融解した後でも少しも解離しなければこの極大は極大でなく、二つの曲線の交點となる筈である。しかし既述せる所ある如く、金属間化合物は一般の無機化合物に較べて親和力が弱く、融解すると一般にその一部分の分子が解離し、解離度は温度の上昇に從て

増大するのである。故に金属間の化合物があると液相線は圖の様に尖つたものとならず圓味を持つた極大として現はれ、その融解點は化合物特有のものに較べて幾分は下つてゐる。解離の有無に拘はらず融體としては均一な一相である。凝固すると  $A_m B_n$  と云ふ特有な一箇の相となつてゐる。故に固體としては  $A_m B_n$  を一箇の成分と見なすことが出来る。仍で  $A_m B_n$  を境として状態圖を二つに分けると、左方は A と  $A_m B_n$  からなる系であり、右方は  $A_m B_n$  と B とからなる系と考へればよい。斯くすれば第40圖の場合と全く同様の状態圖となる。この圖で  $E_1$  と  $E_2$  が夫々 A と  $A_m B_n$  又は B と  $A_m B_n$  との共晶點、液相線以上は總て均一な融體で、液相線以下は各々二相が共存し平衡する區域である。A から C までの組成の合金は總て A 晶と化合物とからなり、C から B までの

組成の合金は總て化合物と B 晶とからなつてゐる。

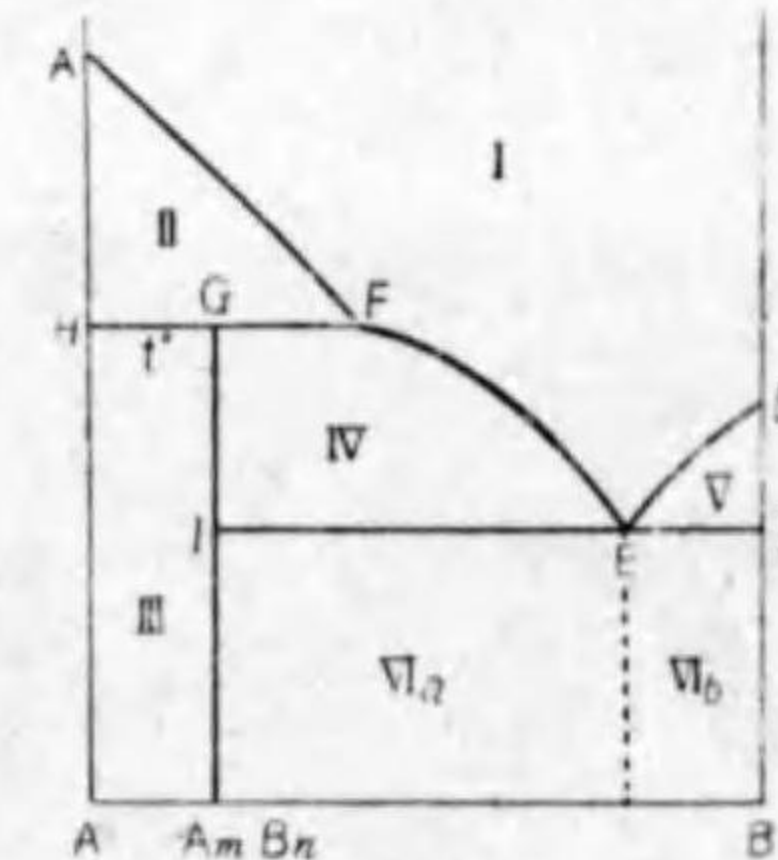
今若し化合物が固體として A 成分とも又 B 成分とも或程度の固溶體を作るならば、第49圖の様に  $\alpha, \beta, \gamma$  と云ふ三つの固溶體區域が出来る。

$\alpha$  固溶體は A 晶に化合物  $A_m B_n$  が溶けた固溶體、 $\beta$  固溶體は化合物中に A 若くは B の溶けた固溶體、 $\gamma$  固溶體は B 成分に化合物  $A_m B_n$  の溶けたものである。 $A_m B_n$  を境として状態圖を左右に二分すると、各々は第42圖の場合と全く同一のものとなる。但し  $A_m B_n$  點では液相線と固相線が相切して第35圖甲の場合とも見られる。極大點が組成上に於て倍數比例の定律に合



第 49 圖

ふならば化合物と見るのが妥當であり、この定律に相當しないときには第35圖甲の場合と見るのがよい。故に液相線に極大が出来ても必ずしも化合物であるとは限らない。化合物が出来ても後章述べる状態圖の様に必ずしも極大が生ずるとは限らないことは既述せる所があつた。



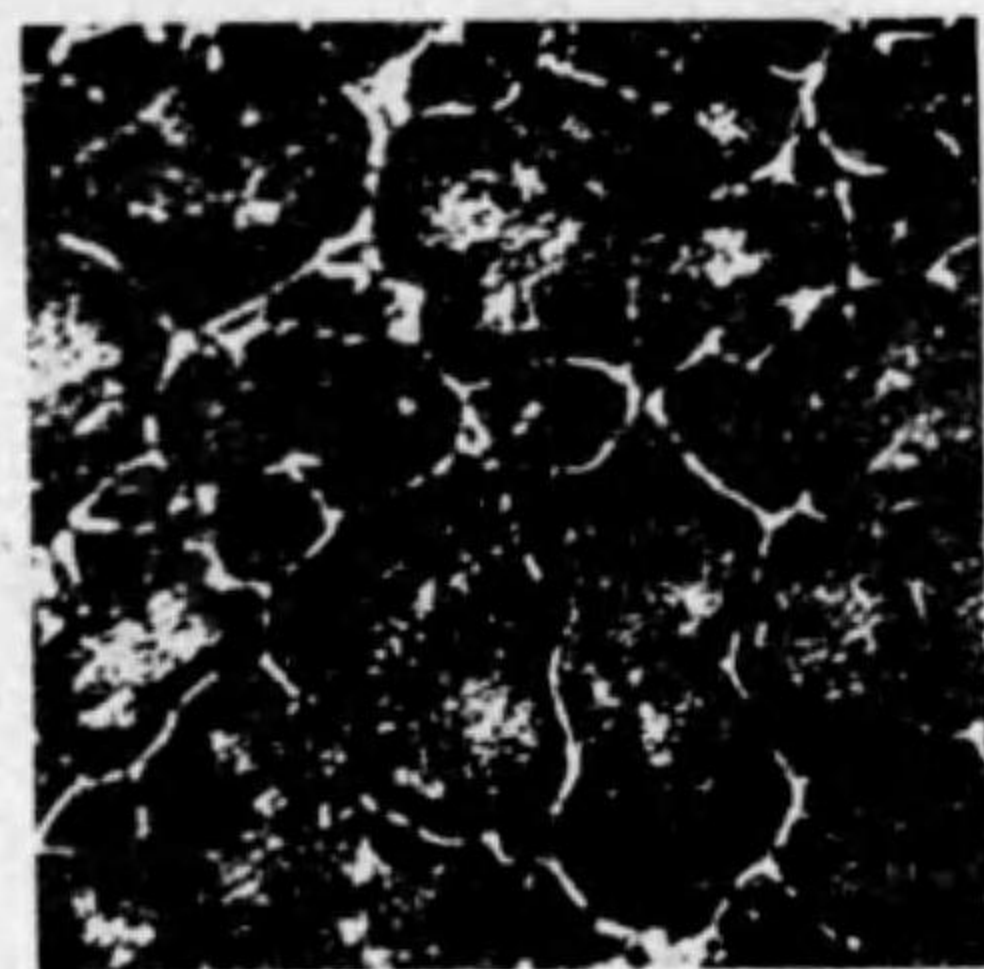
第 50 圖

Photo. 9 は Mg-Sn 系の状態圖の各成分の顯微鏡寫眞で、 $SnMg_2$  (70.95% Sn) の化合物を生じ、マグネシウムと錫と夫に大體 38.7% Sn

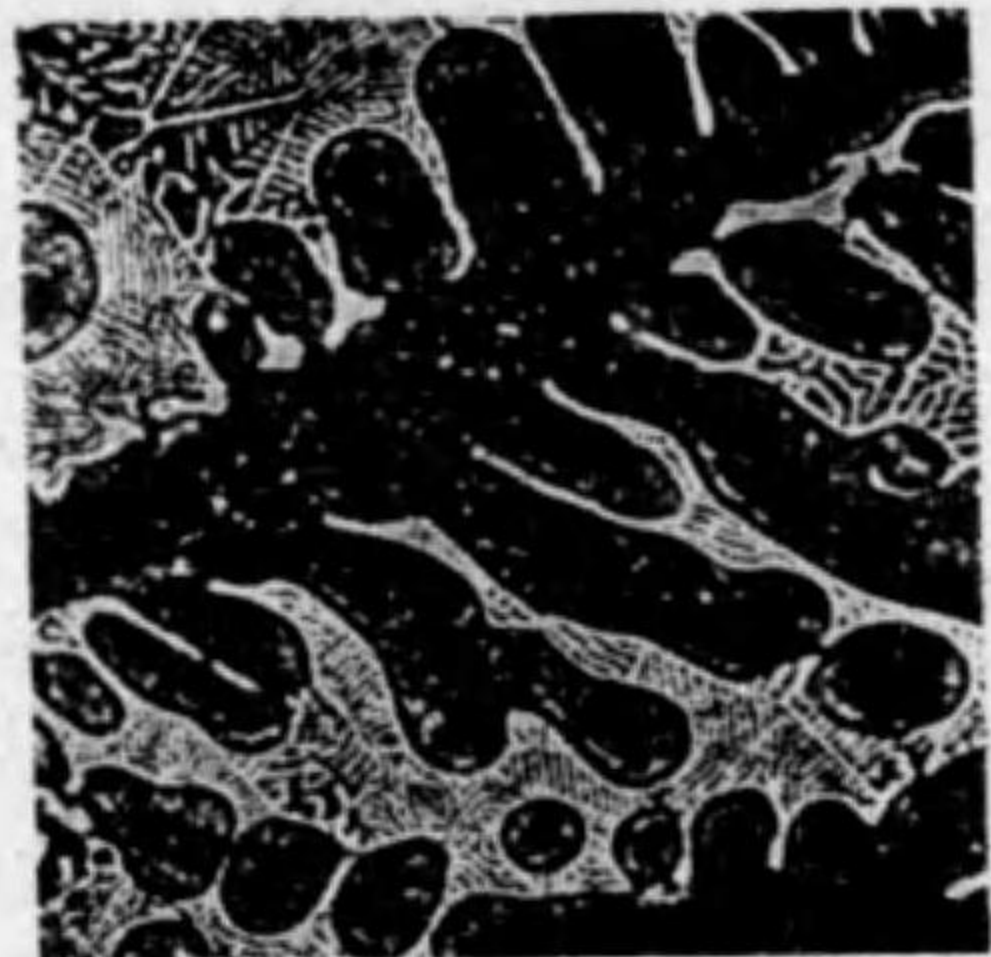
564.8° と 97.5% 210° の共晶点を持つてゐる。

(2) 融点曲線上に極大を示さない場合 (包晶反応)

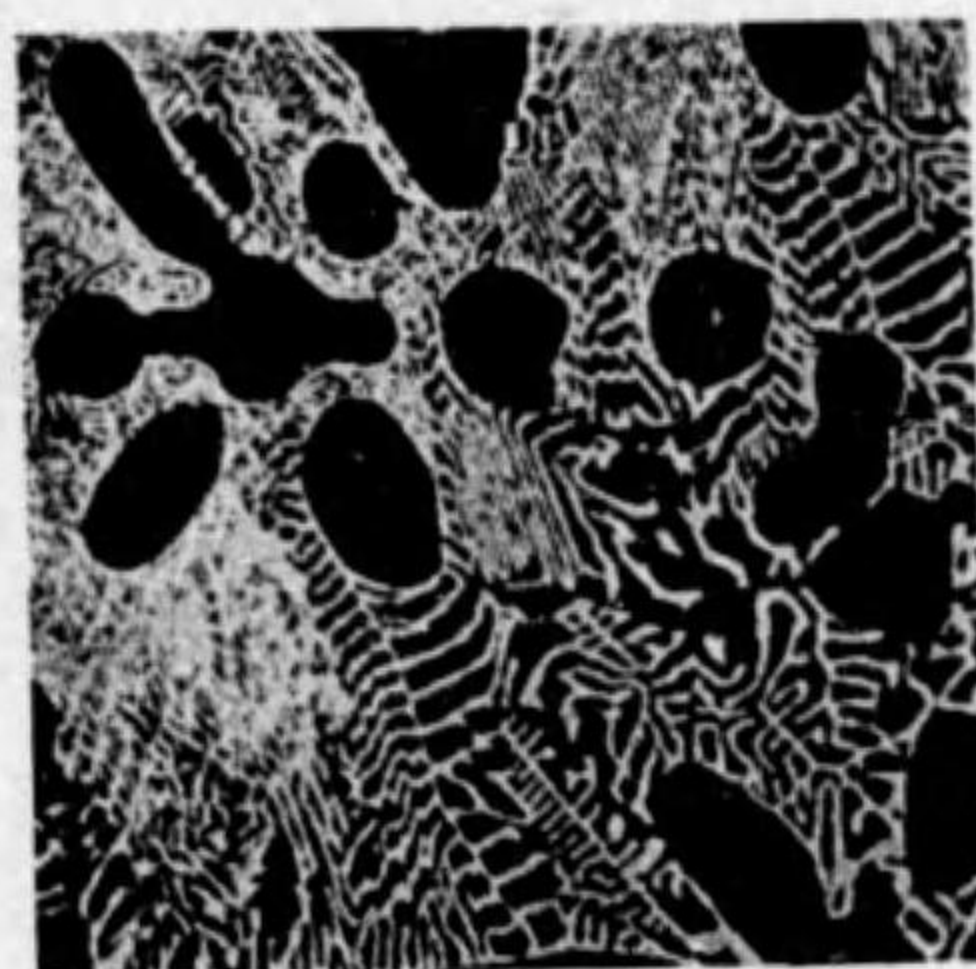
化合物が融点曲線上で極大を示さないものは、一定の融融点を持たないので、融解に際して分解する場合である。そしてこの場合に、その化合物が固溶体を作らないとすれば、その状態図は第50圖に示す様なもの



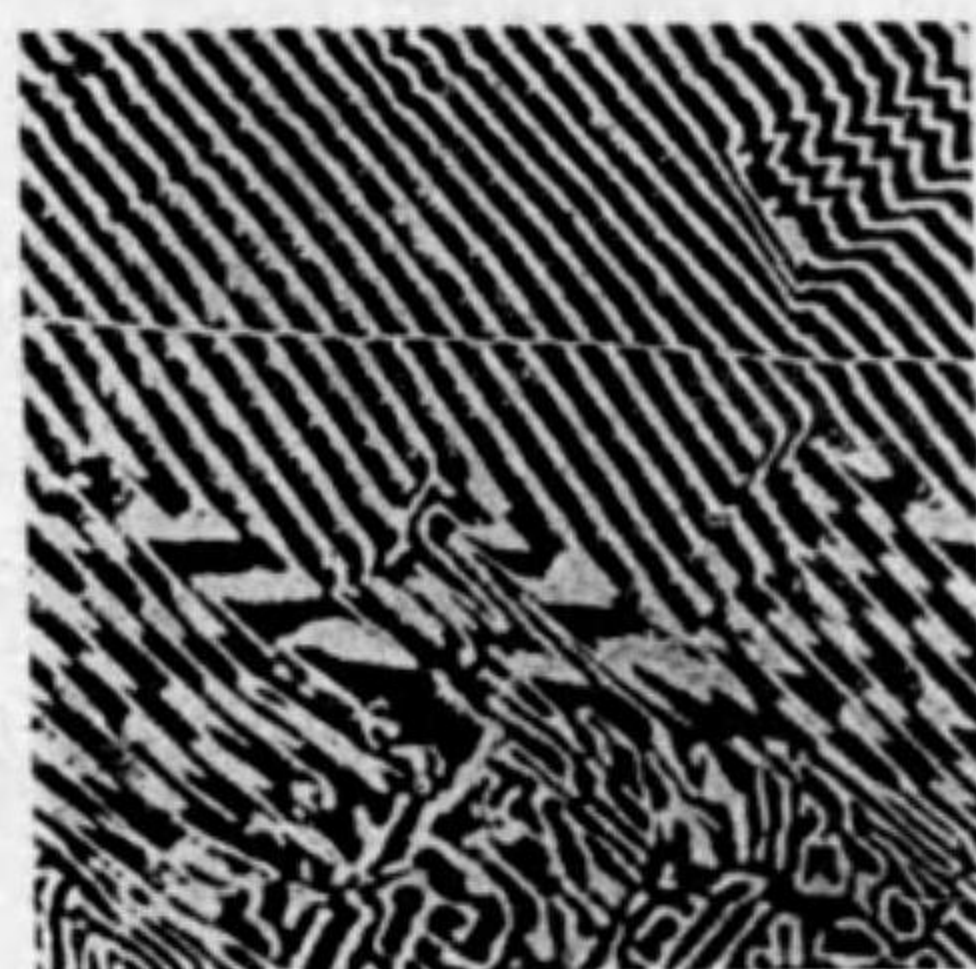
Sn-Mg 合金で 10% Sn. ×70  
Photo. 9. (a)



24% Sn. ×100  
Photo. 9. (b)

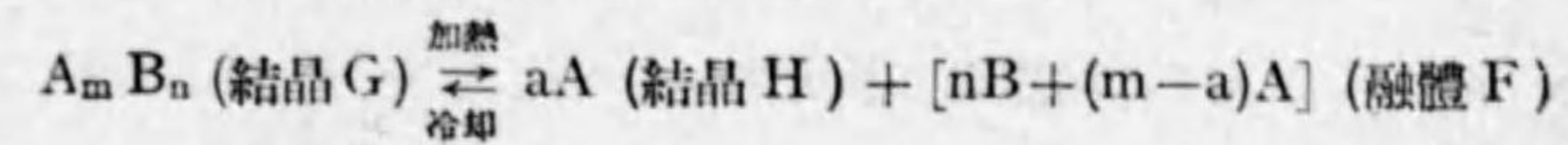


30% Sn. ×100  
Photo. 9. (c)



39% Sn. ×170  
Photo. 9. (d)

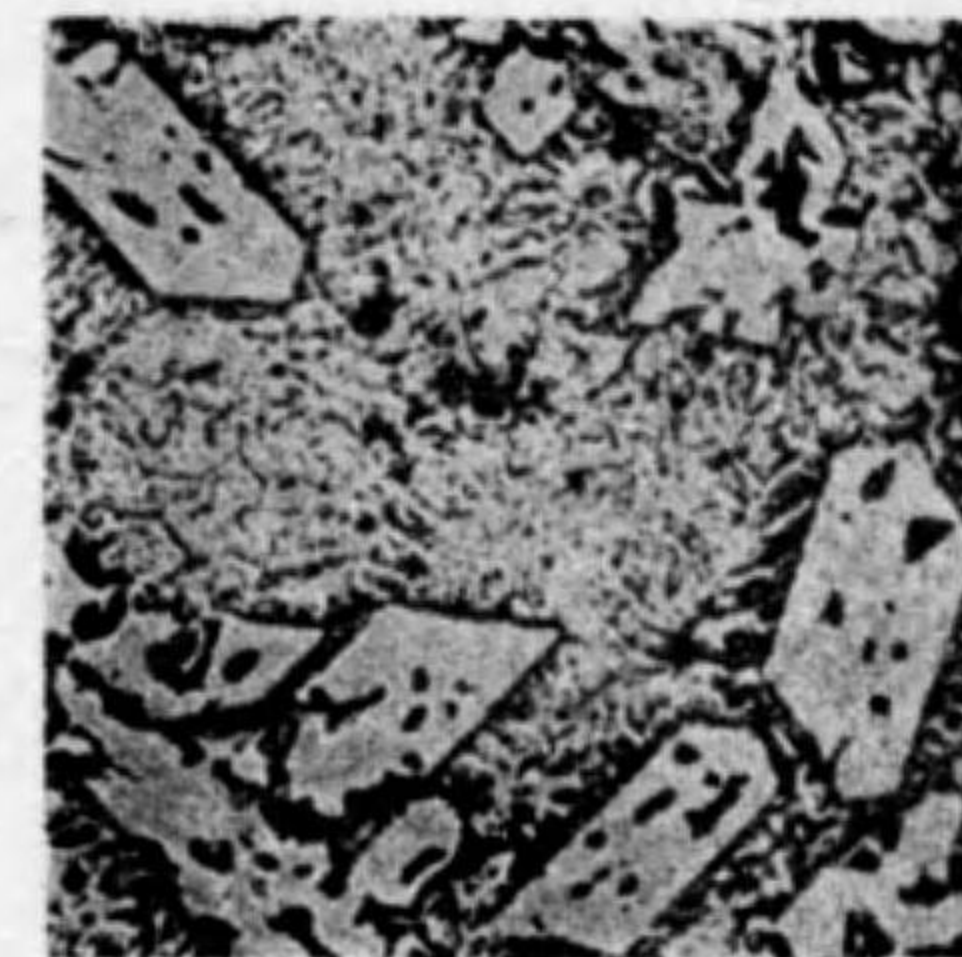
となる。化合物  $A_m B_n$  が融融点以下の温度  $t^\circ$  で分解するものとすれば、その  $t^\circ$  で次の反応が行はれる。即ち



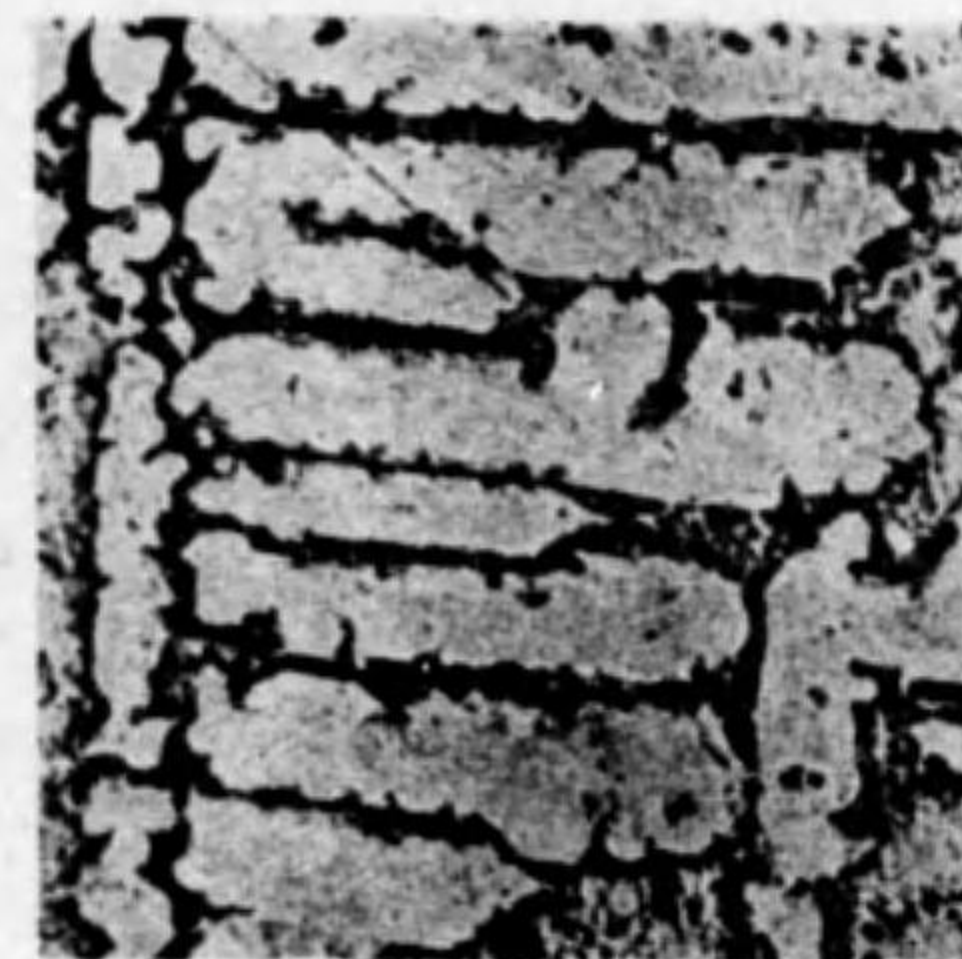
この  $a, m, n$  は成分 A 又は B の原子数を表はす。この反応は加熱のときは左方から右方へ進み、冷却のときは右方から左方へ進むのであるか



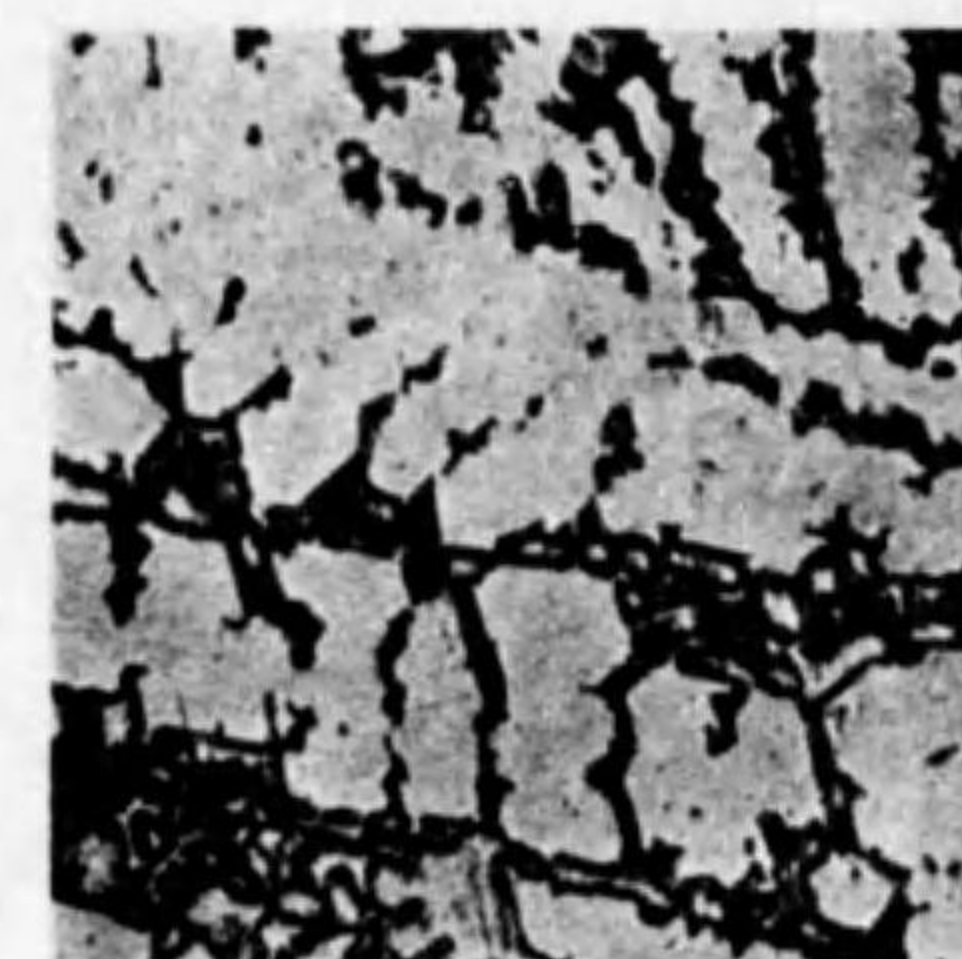
42% Sn. ×70  
Photo. 9. (e)



46% Sn. ×70  
Photo. 9. (f)

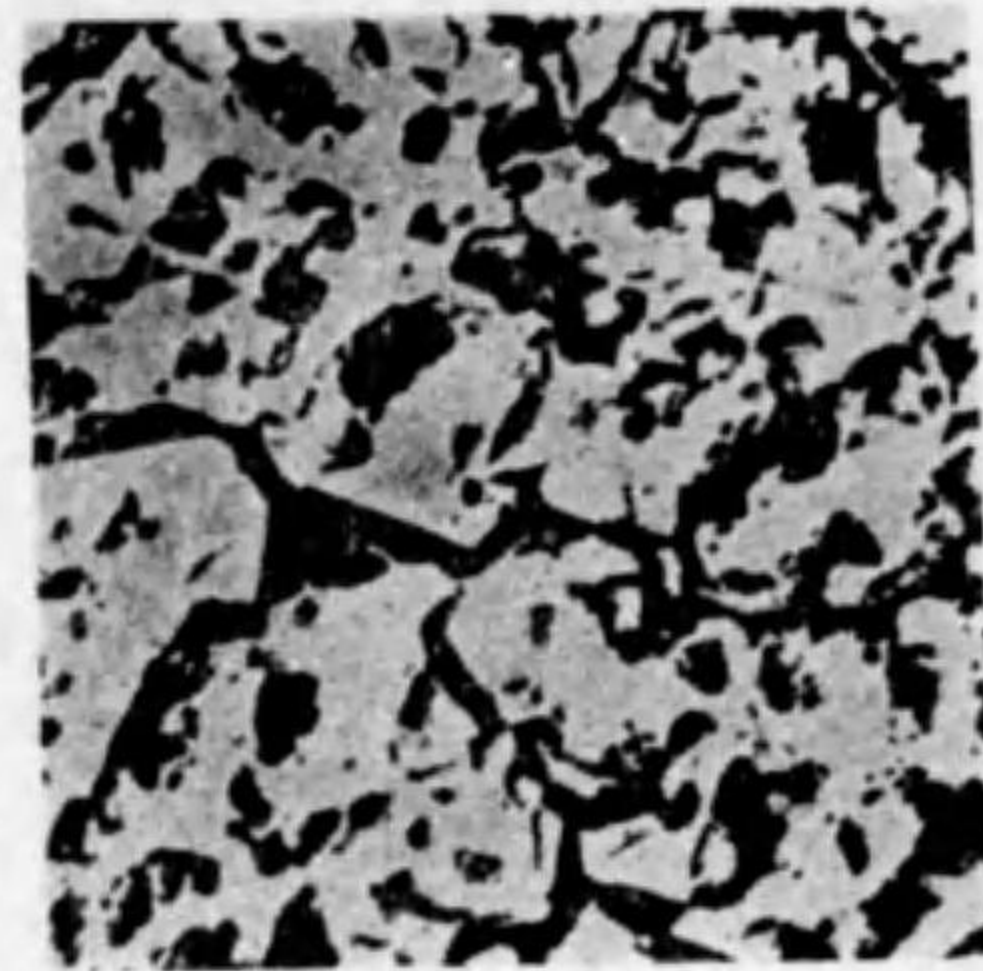


50% Sn. ×70  
Photo. 9. (g)

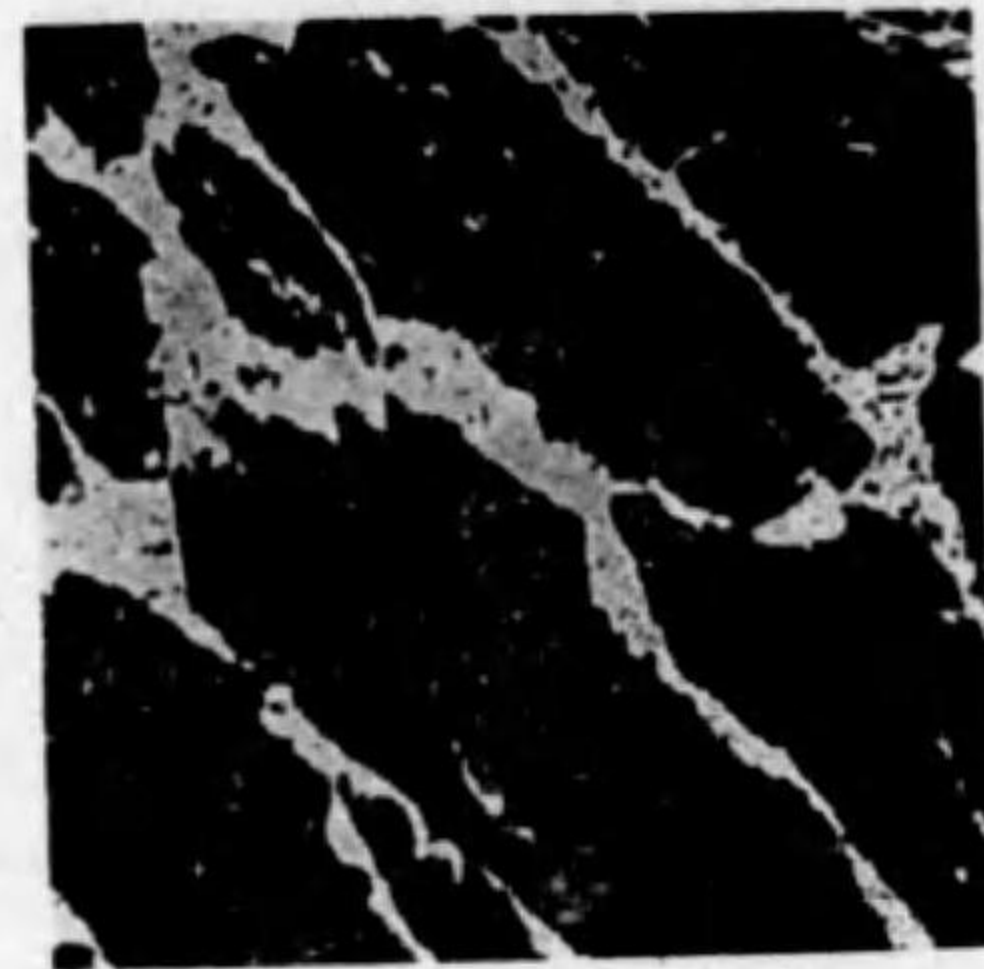


56% Sn. ×60  
Photo. 9. (h)

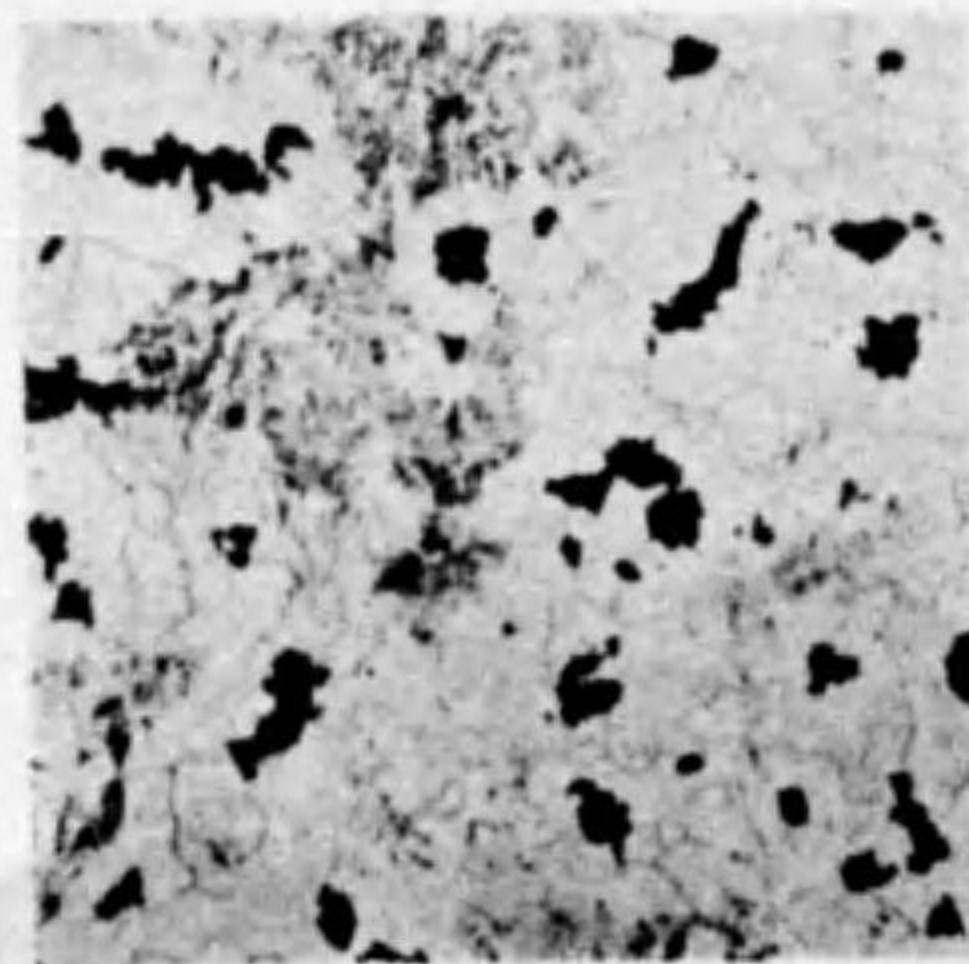
ら、この温度以上では A が安定である。又それ以下では化合物  $A_m B_n$  が安定となり、この温度で融體と A,  $A_m B_n$  の三者が共存して平衡を保つ。故に  $t^\circ$  以上では融體より品出するものは A で、 $t^\circ$  以下に於ては化合物が品出する。この温度で安定度を變へるものであるから、この温度は一つの轉移點 (transition point) である。従て化合物の組成を持



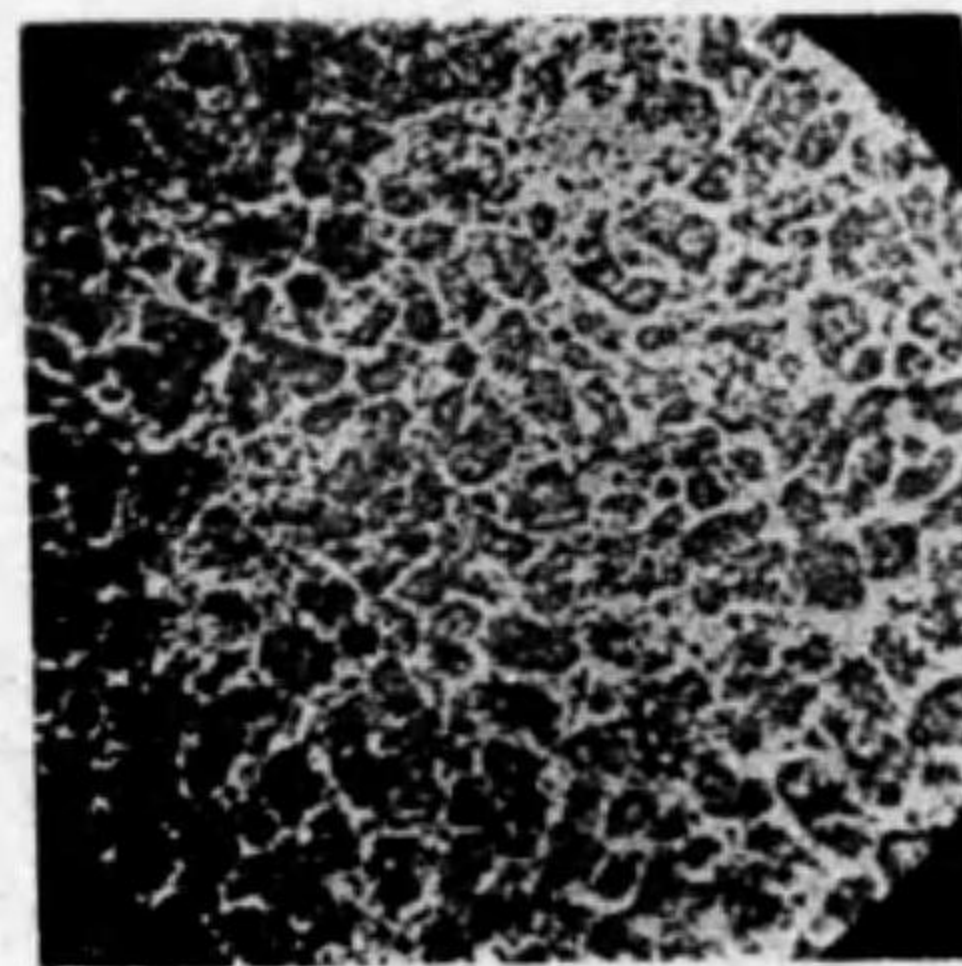
62% Sn.  $\times 70$   
Photo. 9 (i)



83% Sn.  $\times 40$   
Photo. 9. (j)



91% Sn.  $\times 45$   
Photo. 9. (k)

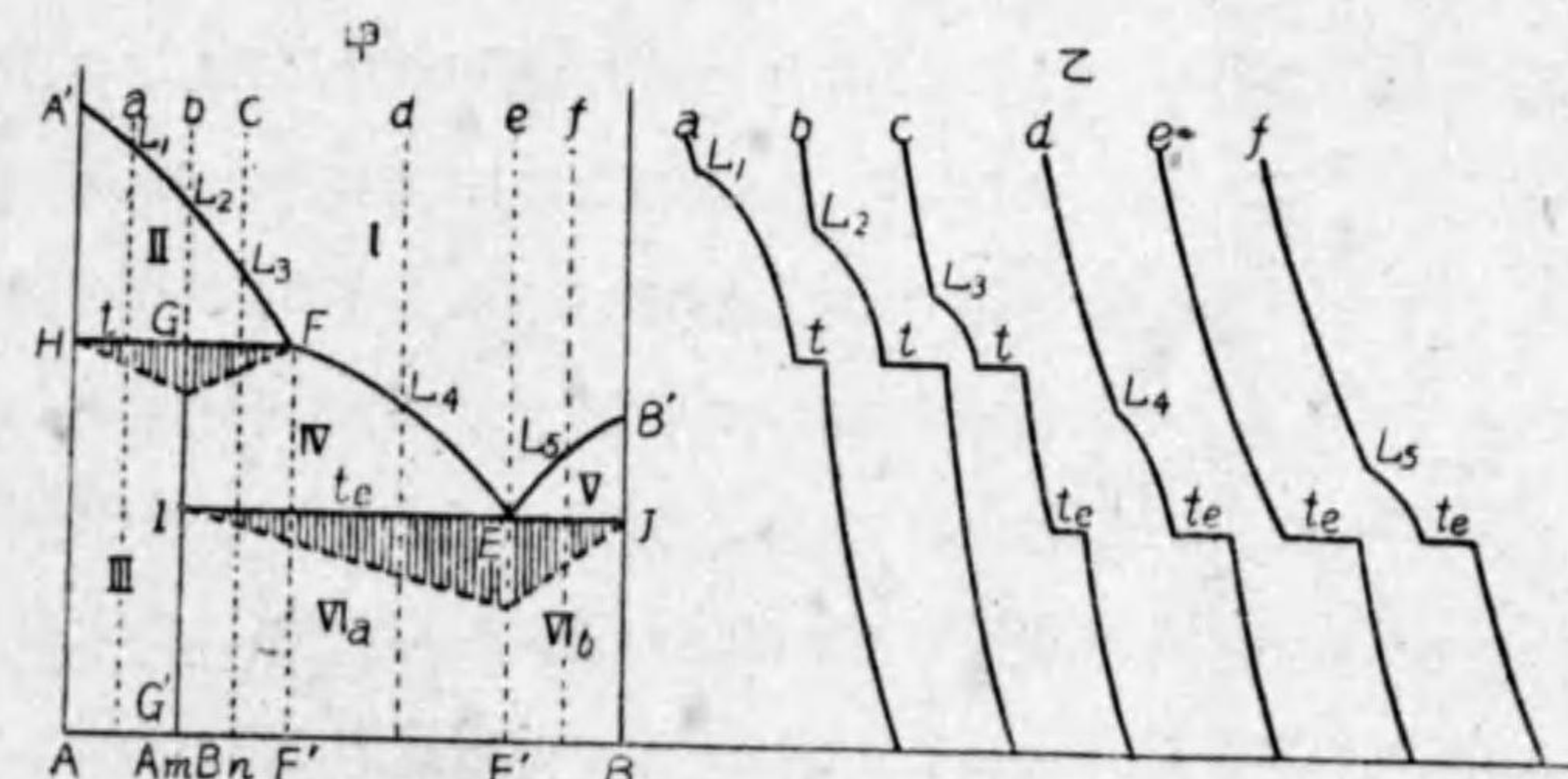


99% Sn.  $\times 50$   
Photo. 9. (l)

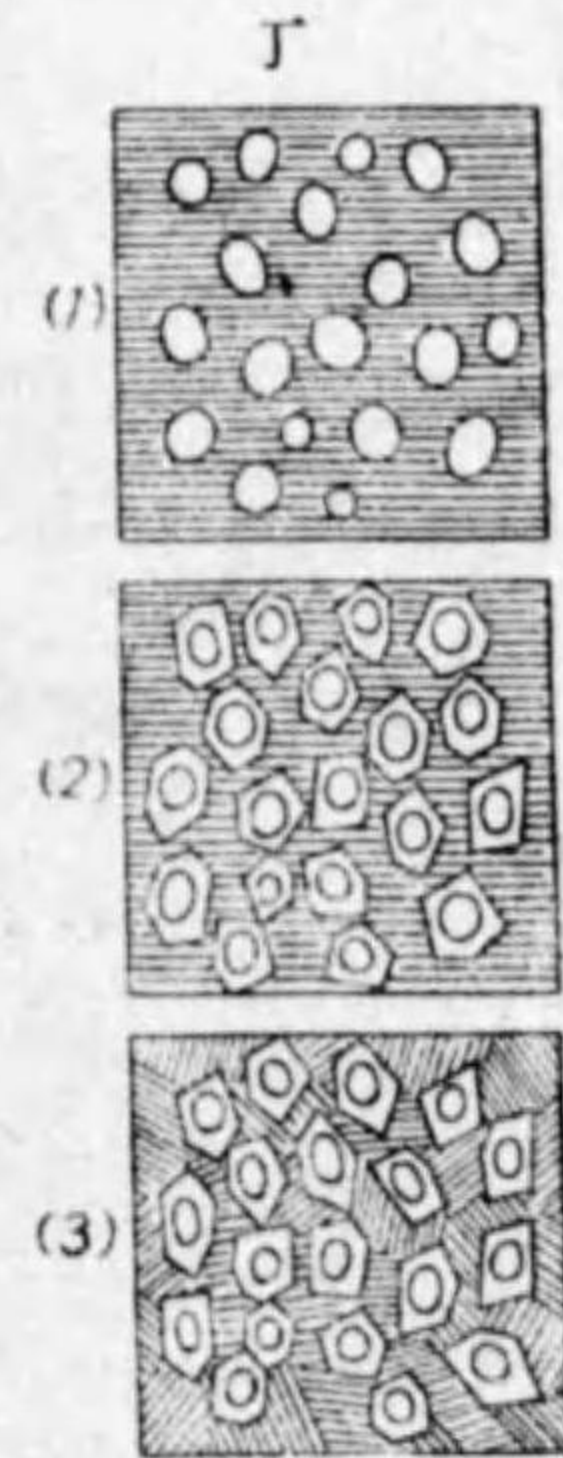
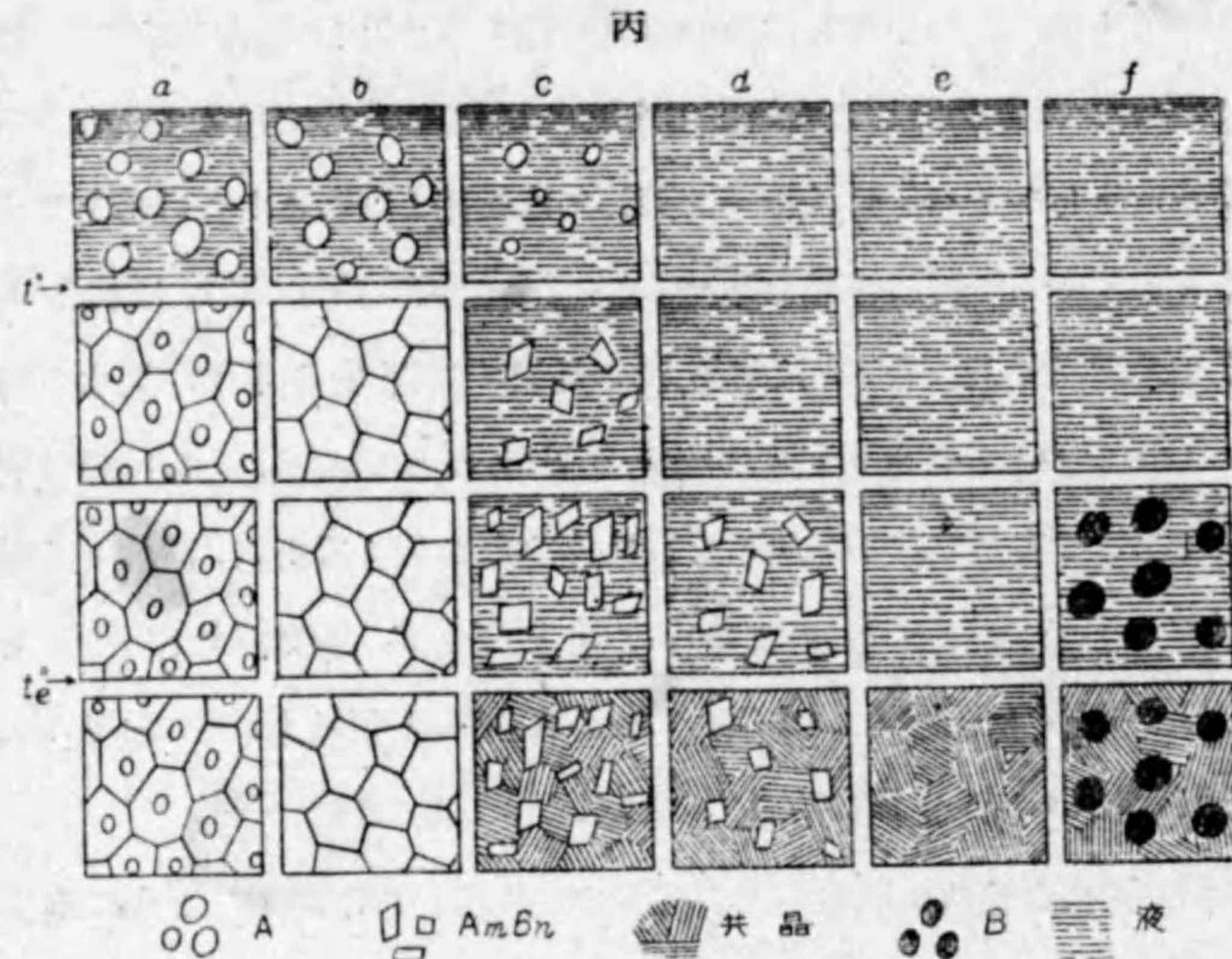
つ合金でも融體から冷却してこの温度に達するまでは化合物を生じない。始めに A を品出しこの温度で上記の反應をなして始めて化合物を生ずる。そしてこの反應は冷却に際しては融體と固體とから固體を生ずるのであるから一種の包晶反應である。第 50 圖で曲線  $A'F$  は初晶 A,  $FE$  は初晶化合物,  $B'E$  は初晶 B の品出する温度を示す。又水平線  $HF$  は上記の包晶反應,  $IJ$  は成分 B と化合物  $A_m B_n$  との共晶反應の温度を示すもので、各區域の組織成分は次の如くである。區域 I は融體, 區域 II は融體と A, 區域 III は A と  $A_m B_n$ , 區域 IV は融體と  $A_m B_n$ , 區域 V は融體と B, 區域  $VI_a$  は  $A_m B_n$  と共晶 E ( $A_m B_n + B$ ), 區域  $VI_b$  は B と共晶 E ( $A_m B_n + B$ ).

● 凝固の過程と顯微鏡組織 この種合金の融體から冷却するとき起る凝固の過程と顯微鏡組織の變化は、くどい様ではあるが練習と考へて第 51 圖に示す様に六種の合金について記述してみよう。

(a)  $AG'$  間の組織を持つ合金。融體を冷却するときは  $L_1$  點で結晶



第 51 圖



A を晶出し始め、融體は曲線 A'F に沿つて變化し包晶點の  $t^\circ$  に達すると融體の組成は F 點となる。こゝに於て融體は既に晶出してゐる A と作用し、包晶反應を起して化合物の  $A_m B_n$  (G) を生ずる。そしてこの際に發熱があるから輻射傳導で熱を失つても、この反應の進行中は一定の溫度を保つ。この範圍内の合金は化合物に相當するよりも A の量が多いのであるから、既に晶出してゐる結晶 A は融體の全部を消費して化合物を作り、なほ余分の A が殘存すること

になる。故にこの合金はこの溫度で全部凝固してしまふ。それより溫度が降下しても更に變化は起らない。故に斯様な合金の冷却曲線をとると、第 51 圖乙 a に示す様に、 $L_1$  點で折點、 $t^\circ$  で停點が現はれる。又その顯微鏡組織の變化の様を模寫すると丙圖 a の様に、 $t^\circ$  以上では結晶 A と融體とよりなり、 $t^\circ$  以下では結晶 A とこれを包圍する化合物  $A_m B_n$  とよりなる。斯様に化合物が初晶 A を包圍してゐるのは、轉移點  $t^\circ$  で既に晶出せる結晶 A と融體と作用し、その結晶の表面で化合物が生成せられるためである。

(b) 化合物  $A_m B_n$  の組成に相當する合金。上と同様に  $L_2$  點で結晶 A を晶出し始め、包晶點  $t^\circ$  に來てこの包晶反應を起して化合物を生ずる。但しこの場合には合金の組成が丁度化合物の組成に等しいので、合金の全部がこの溫度で化合物に變化して凝固する。故にこの冷却曲線は第 51 圖乙の b に示す様に、折點  $L_2$  と停點  $t$  とを持つだけである。そして (a) の場合より  $L_2$  點は低く、 $t^\circ$  で示す停點の時間の長さは長く現はれる。又顯微鏡組織は丙圖 b に示す様に、包晶點で全部化合物に變るから、 $t^\circ$  以下に於ては全部が均一な單相となるべき筈で、多面體の集合となる。

(c) G'F' 間の組成を持つ合金。初晶 A の晶出する溫度は更に下り  $L_3$  點となる。 $t^\circ$  に來て包晶反應を起し、化合物を生ずることは (a) と (b) の場合と同様である。たゞこの場合には合金の組成は化合物に相當するよりも B に富んでゐるので、包晶反應の結果既に晶出せる初晶 A の全部を消費してなほ余分の融體を残す。従て更に溫度が降下すると、融體 F は化合物を晶出し曲線 FE に沿つてその組成を變ずる。そして遂に

共晶点 E に達して化合物と B を共晶として同時に晶出し全部凝固する。故に冷却曲線は乙 c に示す様に初品の晶出による折点  $L_3$  と包晶点及び共晶点に於ける二つの停点を示す。又顕微鏡組織の變化は丙圖 c に見る様に、 $t^\circ$  以上では初品 A と融體である。 $t^\circ$  で A は全部消費せられて化合物に變化するから、 $t^\circ$  以下では化合物と融體に變化し、共晶点に來て融體は全部共晶に變るから、共晶温度以下では化合物と共晶とからなる。

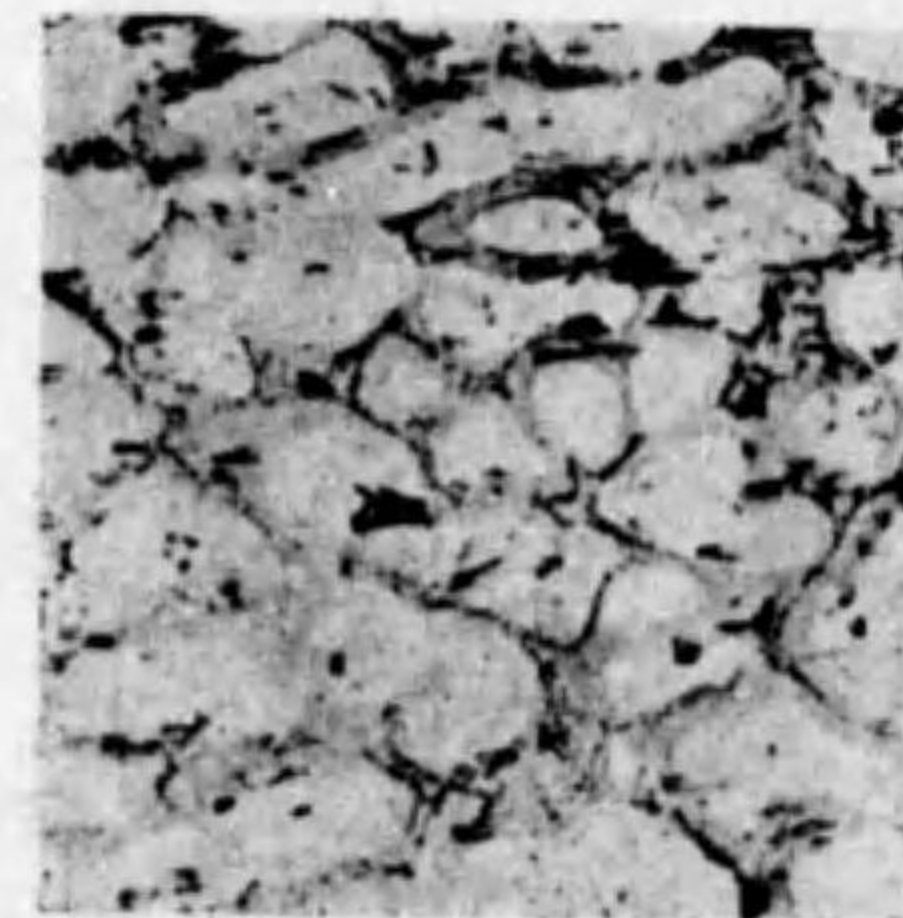
(d) F'E'間の組織を持つ合金。合金の B の含有量が F' 以上のものであれば、初品の晶出温度は包晶点以下になるから、初めに A 品を晶出することなく、 $L_4$  点に達して初めて化合物を晶出し、融體は曲線 FE に沿つて變化し、共晶点 E に來て全部凝固する。故にその冷却曲線は乙圖 d に示す様に、初品の化合物の晶出による折点と共晶反應による停点を示すのみである。顕微鏡組織の變化は丙圖 d に示す様に、常温で組織は合金 (c) と同様で、唯初品の量が少いのみである。

(e) 組織 E' に相當する合金。この場合にはその組織が共晶の濃度に相當するので、融體を冷却するとも初品を晶出しない。共晶点に達して一定温度を保ち全部凝固してしまふ。故にその冷却曲線も乙圖 e に示す様に唯一つの停点を示すのみで、顕微鏡組織は共晶点以下で全部共晶組織である。

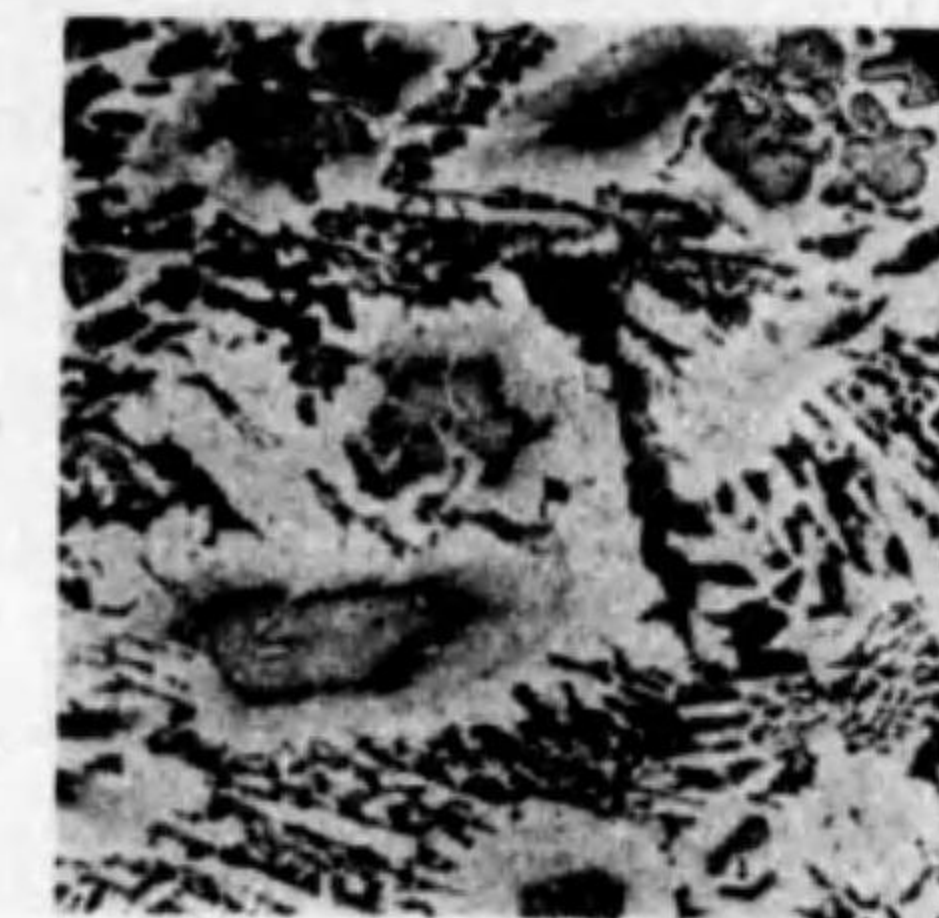
(f) E'B 間の組織を持つ合金。 $L_5$  点で初品 B を晶出し、融點曲線 B'E に沿つて變化し、共晶点に來て全部凝固する。故にその冷却曲線は乙圖 f に見る様に、 $L_5$  点に於ける折点と共晶の停点を示すのみである。又顕微鏡組織の變化は丙圖 f に示す通りで、常温では初品 B

と共晶とからなつてゐる。

**冷却速度の影響** § XIII 章の包晶反應の場合で既述した様に、AF'間の組成を持つ合金に於ては、冷却速度の影響が組織成分の上に著しく現はれる。即ちこの範囲内の合金は融體から冷却するに當つて、先づ初品 A を晶出し、包晶点に達して A と作用して化合物を生ずる。この反應は融體と固體との反應であるから、この温度に十分の時間保持せしめなければ化合物の生成が完結されない。故にこの化合物の組成に相當するよりも B の含有量の少い合金であると、前に説明した様に A と化合物とになる筈であるけれども、包晶点に於ける反應が完結しないときには融體が残存し、従つて更に冷却すると共晶を作るのである。第 51 圖丁の (1) は包晶点以上の組織、(2) は包晶反應の完結しない組織、(3) はそ



Fe-Si 合金 28.5%Si.  
Photo. 10. (a)



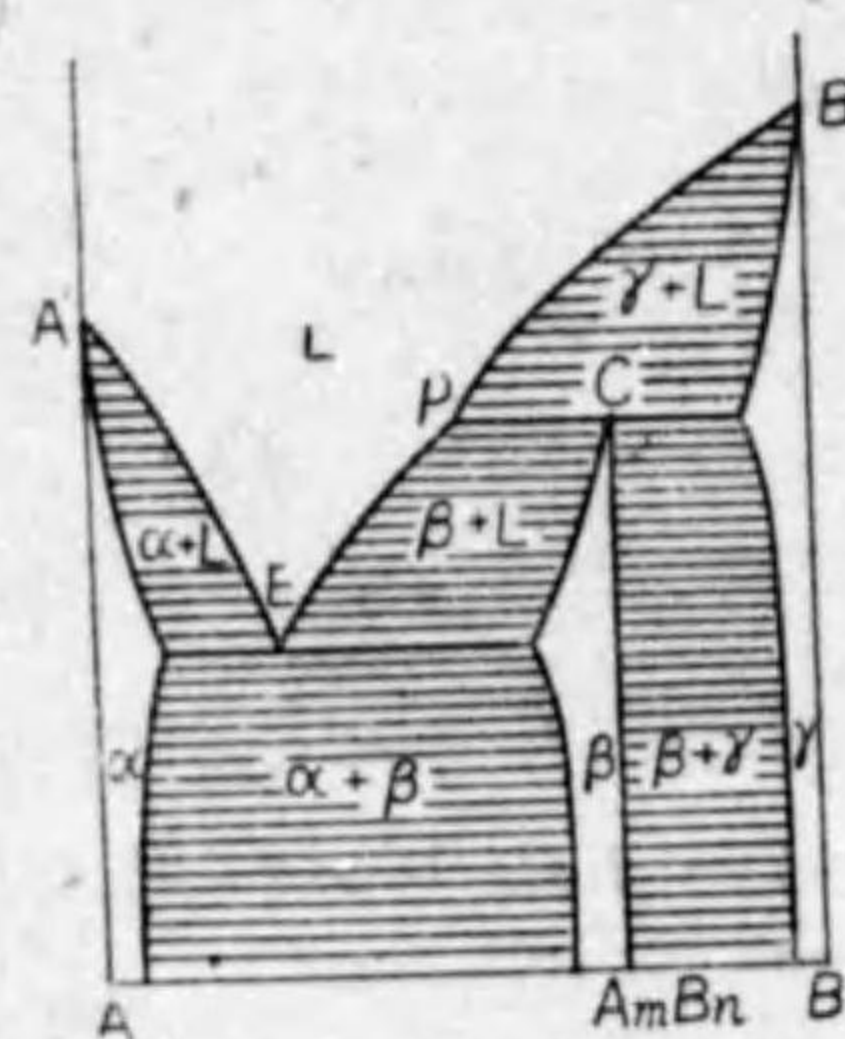
Fe-Cr-C 合金 15%Cr 5.5%C.  
Photo 10. (b)

のまま常温に冷却したために融體から共晶を生じて A 品と、化合物と更に共晶の三種の組織を示す。又 G'F'間の合金に於ては包晶反應の結果 A 品は全部費消されつくす筈であるけれども、冷却速度が十分に遅



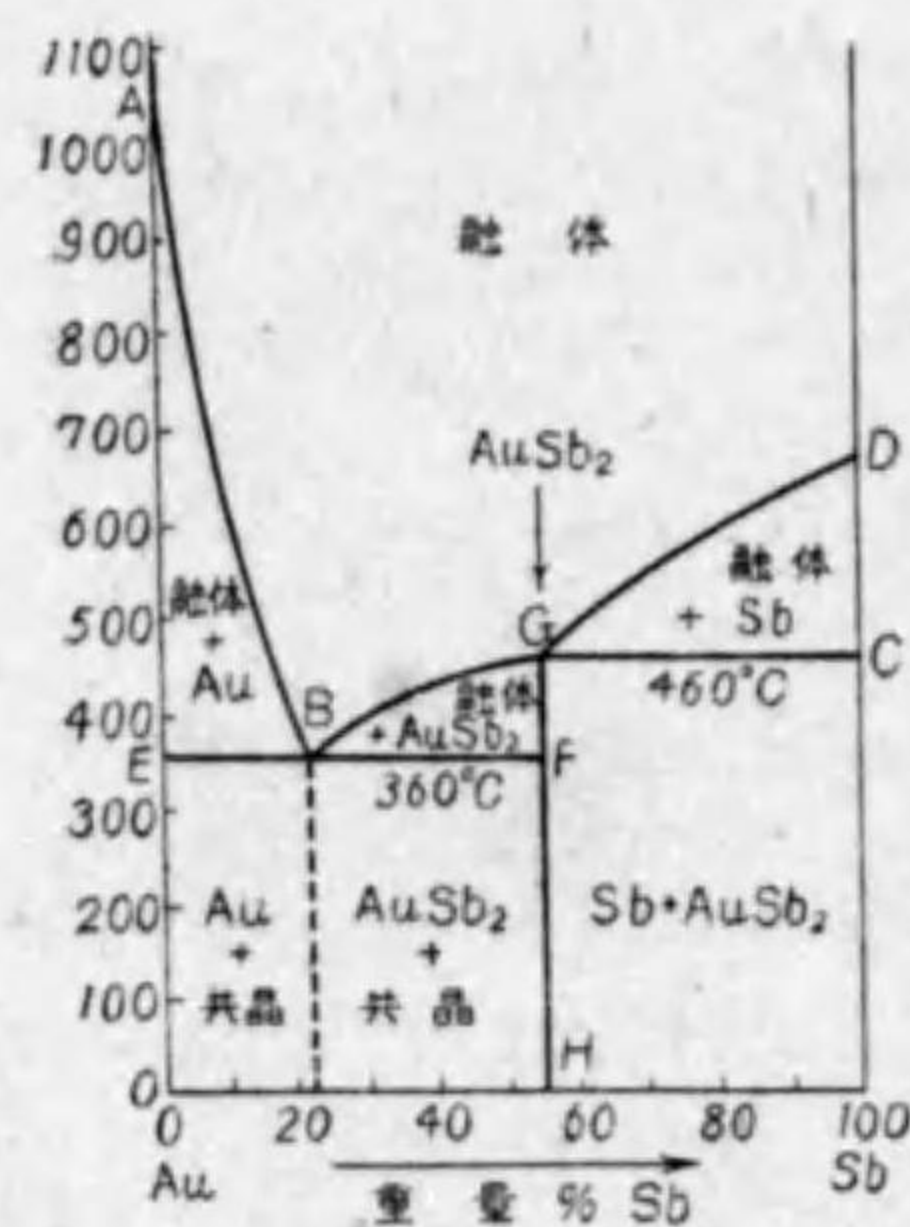
くないときは包晶点以下に於てもなほ A 品を残存し、顕微鏡組織を見ると、丁圖 (3) の様に三種の組織が現はれる。斯様な例は屢々見られる現象で **Photo. 10** はその實例である。

更に又兩成分の金属の密度が著しく違ふときは、冷却速度を遅くすると融體と晶出せる結晶との密度の差で上下に分離する。従つて如何に速度を遅くしても十分に化合が起り得ないこともある。但し F' 點に相當するよりも多量の B を含有する化合物に於ては、その冷却速度の影響はたゞその結晶の大きさに關係するのみで、上記の様な組織成分に變化を來すことはない。この状態圖を示す二元合金の實例としては Na-Bi 系, Au-Pb 系, Au-Sb 系, Pt-Sn 系, Ag-Sn 系等がある。三元合金であるが Al-AgMg (化合物) 系も同様な例である。



第 52 圖

若し A, B 二成分も化合物  $A_m B_n$  も固體で或程度の溶解度を持つならば第 52 圖の様な状態圖になる筈である。β は化合物  $A_m B_n$  に A 成



第 53 圖

分若くは B 成分の固溶したもので、この近くの組成を持つ合金の凝固する様子は第 46 圖の (e) 組成の合金と大體同様である。

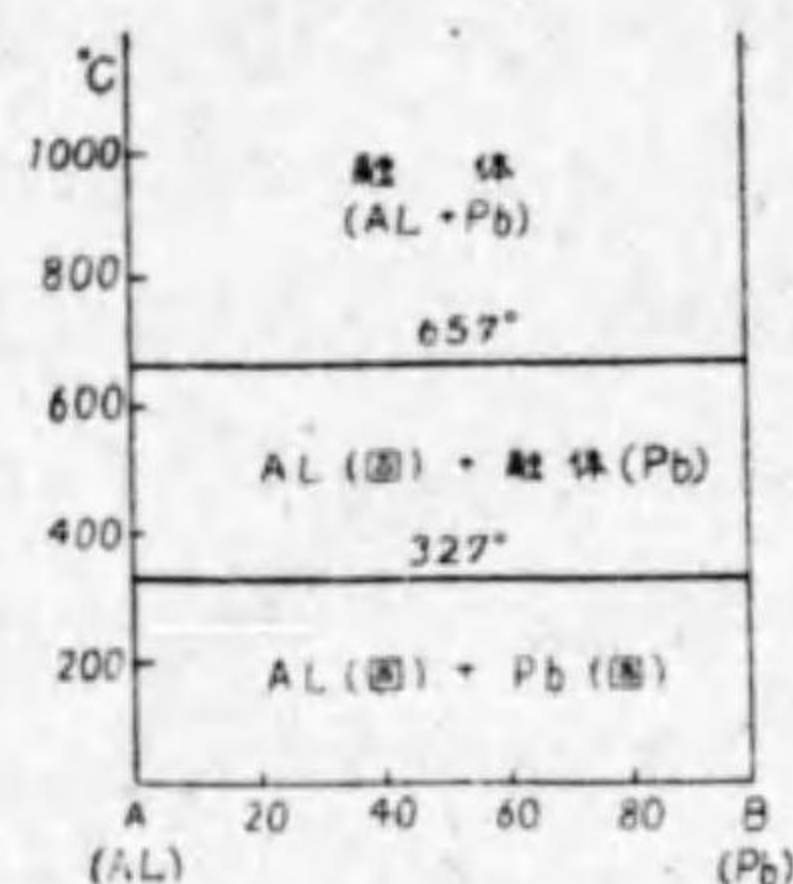
第 53 圖は Au-Sb 系の状態圖で化合物  $AuSb_2$  を生じ、この組成が丁度融點曲線上の折點 C と一致する場合である。この化合物は分解しないで熔融するが、その融點は極大を示さない。第 48 圖と第 50 圖の場合の中間のものである。24% Sb までの融體は初品として Au を晶出し、24~55% Sb は初品として  $AuSb_2$  を晶出し、何れも残液は 360° に到つて共晶 B を晶出して凝固する。55% Sb 以上のものは融體から初品 Sb を晶出し、融體の組成は曲線 DC に沿つて變化し、460° の C 點に來て一定温度で残液が全部化合物として凝固する。55% Sb 即ち化合物  $AuSb_2$  に相當する合金は C 點で全部凝固して均一な化合物の單相となる。そして何れの組成に於ても包晶を起すことなく又その化合物の融點は融點曲線上に極大に相當してゐない。

### § XV. 二成分が融體に於て完全に溶解しない場合

#### (1) 二成分が如何なる割合に於ても溶解しない場合

二つの成分金属 A と B が融體に於て全く溶解しないときには、兩者の密度の差によつて上下二層に分離する。故にこれを冷却すると各成分は他の成分のために融點が影響せられることなく、各固有の融點で凝固する。従て冷却曲線上常に各成分の融點に相當する温度で停點が現はれる。故にこの状態圖は兩成分の融點を過ぎる二つの水平線となる。第 54 圖はこの種のもので、A 成分をアルミニウム、B 成分を鉛とする Al-Pb

系の状態図で、各状態の区域は圖に示した通りである。顕微鏡組織は二つの層からなり、各純粹の成分金属である。但し融點に於て兩成分が完

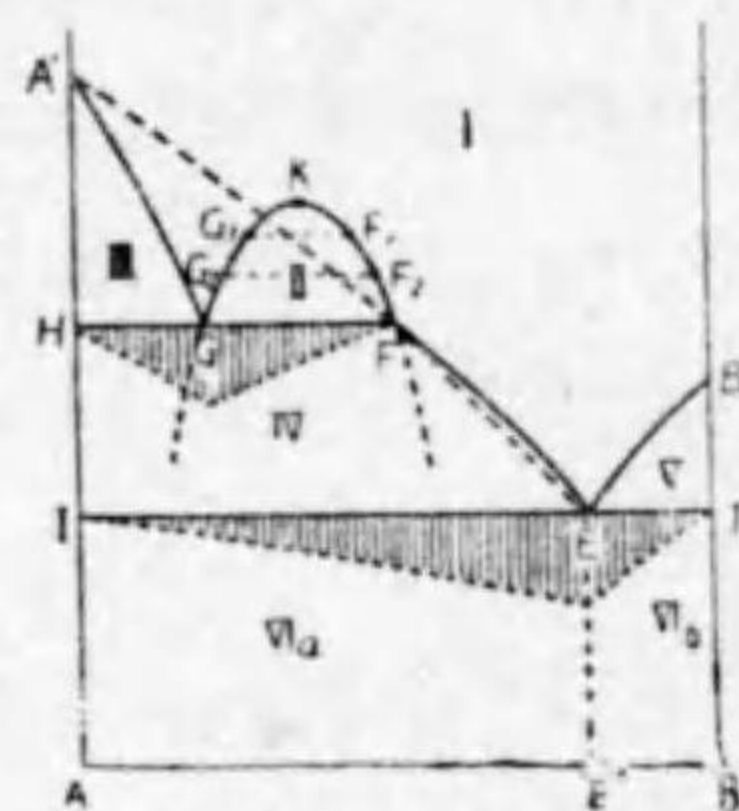


第 54 圖

全に分離するだけ十分に長い時間放置せられないときには、一方の成分が他の成分の間に混合する。又融體に於て溶解しない例は少く、通常は多少溶解するので、斯様な場合には融體に於て如何に長期間放置しても一方の成分が他の成分の中に存在するのである。

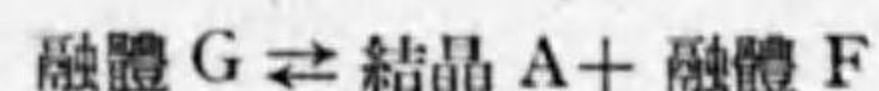
### (2) 融體の或範圍内で完全に溶解しない場合 (偏晶反應)

二成分 A と B とが融體としても均一に完全に溶解しないで、或温度 K 以下では溶解限度があつて二つの液相に分れ、固體としては全然固溶體を作らないと云ふ様な場合には第 55 圖の様な状態圖が出来る。この状態圖は點線で示した様な第 31 圖の溶解度曲線と第 39 圖の單純な共晶状態圖とを組み合わせた場合に相當する。従つて F 點より右方の組成を持つ合金は第 39 圖と全く同様の経過をもつて凝固する。F 點より左方に於ては、區域 FKG は完全に溶解しない二種の融體の共存する範圍であつて、各温度に於て共存する兩融體の組成はその温度を表はす點を過



第 55 圖

ぎる水平線がこの區域の境界線 FKG と交はる所の點即ち F, G, F<sub>1</sub>, G<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, G<sub>2</sub>,...等で表はされる。そしてこれ等の各融體はお互に飽和したもので、これは共軛融體 (conjugate melt) と云ふ。この共軛融體の組成が温度の昇るに従つて接近するときは圖に示されてゐる様に遂に K 點で一致するに到る。このときこの温度以上では融體は完全に溶解して單一な液相となる。曲線 A'G は融體から成分 A の晶出を示す線である。故に融體を冷却して温度 t° に達すると融體の濃度は G となり、更に冷却すると融體 G より成分 A を晶出する。その結果は A の含量の少ないものとなり、その組成は G 點よりも右方の點で表はされなければならない。しかし GF 間の濃度の融體は完全に溶解しない。G 及び F の二融體よりなるものであるから、融體 G から A が晶出すれば融體 F に變化しなければならない。故に t° では次の反應が起る。

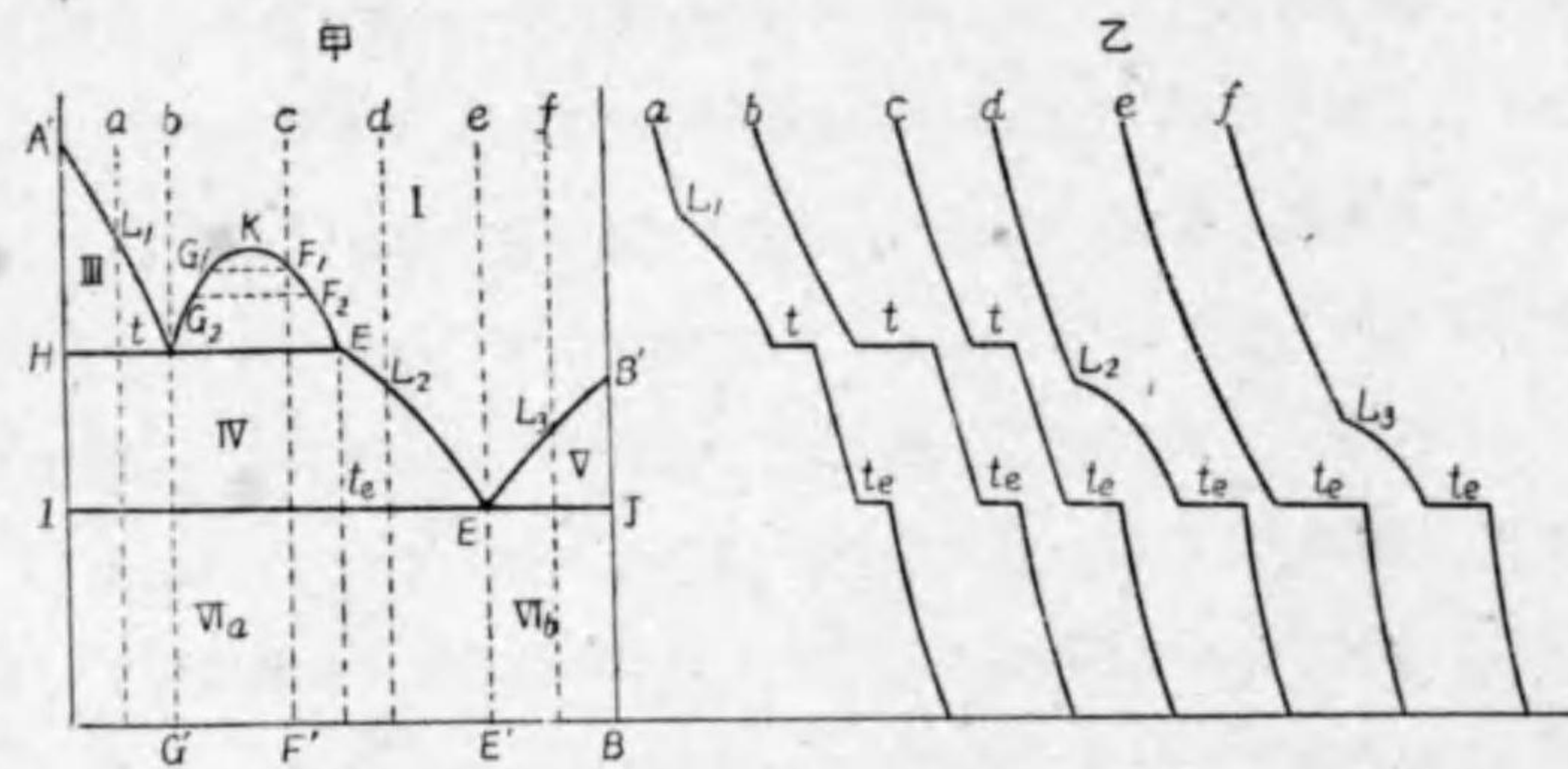


冷却の際は左方から右方に進み、加熱の際は右方から左方に進む。即ち共軛融體の一方が他方に變化するものであつて、一種の轉移點と見られるものである。これを偏晶反應 (monotectic reaction) と云ふ。各區域の相を述べると、區域 I は融體 (一種)、區域 II は融體 (二種)、區域 III は融體と A、區域 IV は融體と A、區域 V は融體と B、區域 VI は A と B で、區域 IV<sub>a</sub> は A と共晶、IV<sub>b</sub> は B と共晶で、自ら明かである。

### 凝固の過程と顕微鏡組織

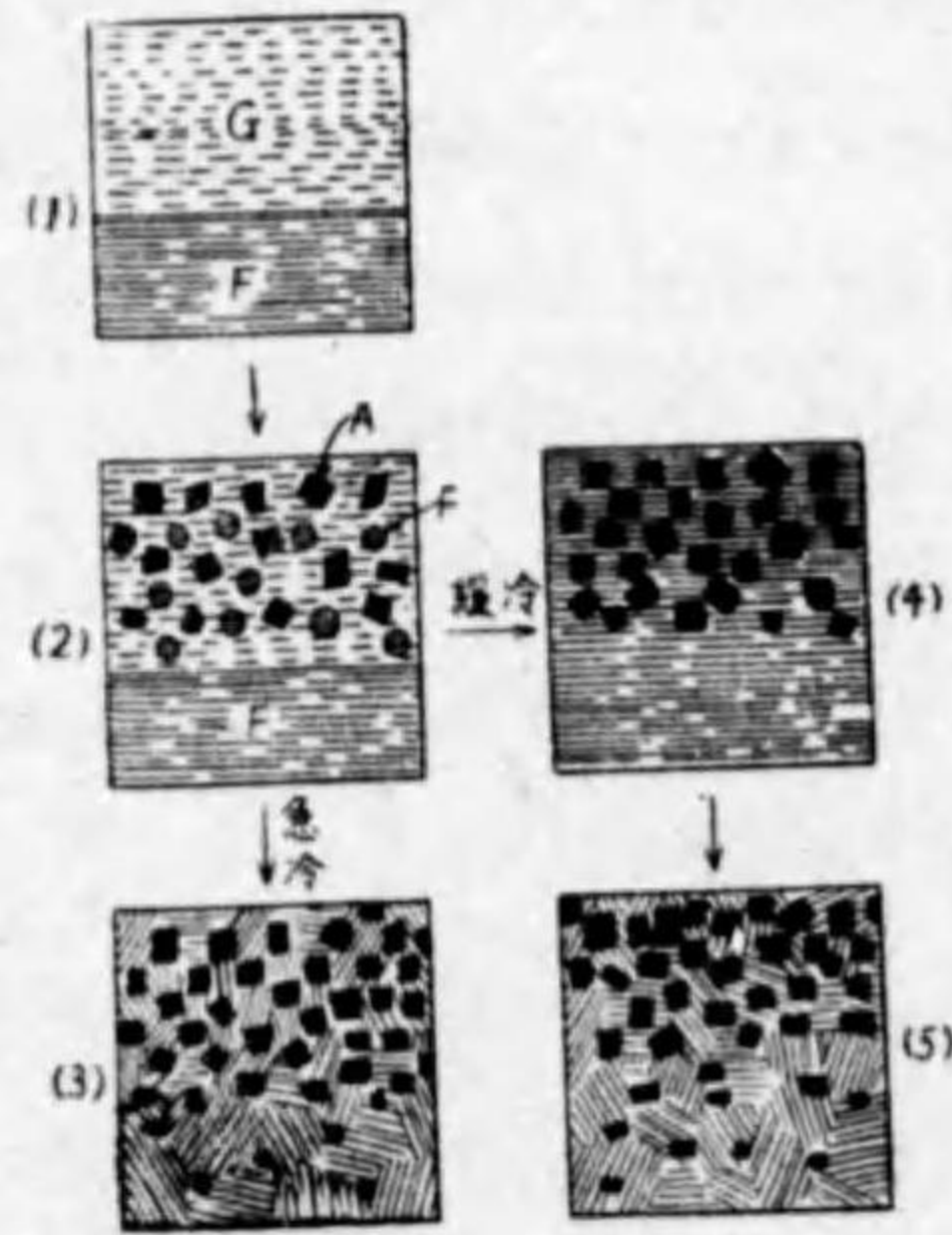
(a) AG' 間の組成を持つ合金。融體を冷却するときは L<sub>1</sub> 點で成分 A を晶出し始める。温度が降下するに従つて A の晶出が経續し融體は

A'G に沿つて變化し、温度  $t^\circ$  になつて融體の組成は G となる。茲で更に熱をとると上記の偏晶反應を起して成分 A を分離し、融體 F を生ずる。而して融體 G の存在する間はこの變化は一定の温度で起る。融體 G の全部が A を晶出して F に變化し終ると温度は降り、更に A の



第 56 圖

(丙)



第 56 圖

晶出するに従つて融體は曲線 FE に沿つて變化し、E 點に達すると共晶として全部凝固する。故に冷却曲線は第 56 圖乙の a に示す様に一つの折點と二つの停點を示す。折點  $L_1$  は A の晶出し始める點、 $t^\circ$  に於ける停點は上記の偏晶反應、 $t_e^\circ$  に於ける停點は共晶反應に相當するものである。故にこの範囲内の合金の顯微鏡組織は初

晶 A と共晶とからなる。

(b) 組成  $G'$  に相當する合金。温度が  $t^\circ$  に来て A を晶出し始め、上記偏晶反應によつて融體 G が F に變化する間は一定の温度を保ち、全部が變化してしまふと更に A を晶出し、融體は共晶點にまで達する。こゝで全部凝固することは前の場合と同様である。冷却曲線は乙圖 b に示す様に偏晶反應と共晶反應に相當する二つの停點を示すのみである。顯微鏡組織も前と同様初晶 A と共晶とからなつてゐる。

(c) 組成  $G'F'$  間の合金。この範囲の合金は單相の融體から冷却する途中で二相の融體となる區域 FKG 内を通過するから、この區域に於ては二種の融體が分離する。即ちこの境界線上の一點例へば  $F_1$  に於ては二つの共軛融體  $F_1$  と  $G_1$  とになる。そして温度が降下するに従つて一方の融體  $F_1$  より F に變化し、他方の融體は  $G_1$  より G に變化し、温度が  $t^\circ$  に達して共軛融體 F と G とになる。こゝで更に熱を取ると上記の偏晶反應を起して融體 G は A を晶出して F に變化し、全部が變化し終ると更に A を晶出して融體は E に達し共晶として全部凝固する。冷却曲線は二種の融體に分離する點で殆ど發熱現象がなく、たゞ  $t^\circ$  と  $t_e^\circ$  に於て二つの停點を示すだけで、乙圖 c の如く冷却曲線 b に比して  $t^\circ$  に於ける停點は短く、 $t_e^\circ$  に於ける停點は長い。この範囲の顯微鏡組織の變化は第 56 圖丙に示す様に、區域 FKG 内では二種の融體に分離する。今 A 成分が B 成分よりも輕ければ成分 A に富んだ融體 G は、B に富む融體 F よりも輕いので、丙圖 (1) に示す様に二層に分れ、G は上層に浮ぶ。温度が  $t^\circ$  になつて偏晶反應を起すと融體 G からは成分 A を晶出して融體 F が出来る。こゝで融體 G と F とはお互に溶解しな

いので水と油の様に混在してゐる。故にこの温度では(2)に示す様に上層には結晶Aと二種の融體FとGとが混在する。このとき生成する融體Fが沈下するだけ十分に遅く冷却すると、偏晶反応の進行と共に融體Gは消費せられて融體Fとなつて沈下するので、反応の完結の後(4)に示す様に融體Fの上層に結晶Aの浮んでゐる組織となる筈である。故にこれを更に冷却すると融體よりAを晶出し残りの液は共晶點に達して全部固結する。故に常温に於ては丙圖(5)に示す様に初晶Aと共晶とからなつてゐる。但し初晶Aは上方に集り、下方には共晶が多い組織となる。この變化は徐々に兩者の間に判然とした境界が見られる譯のものではない。しかし若し偏晶反應の附近の冷却速度が十分に遅くないときは融體Fが沈下する時間がなく(2)に示す様に上層に浮んだまゝその位置で更にAを晶出し、残りの液は共晶となる。故にこの場合には(3)に示す様に、融體で二層をなしてゐた境界が固體になつた後でも稍明かに見られる。即ち上層にはAの結晶が多く下層は著しく少い。

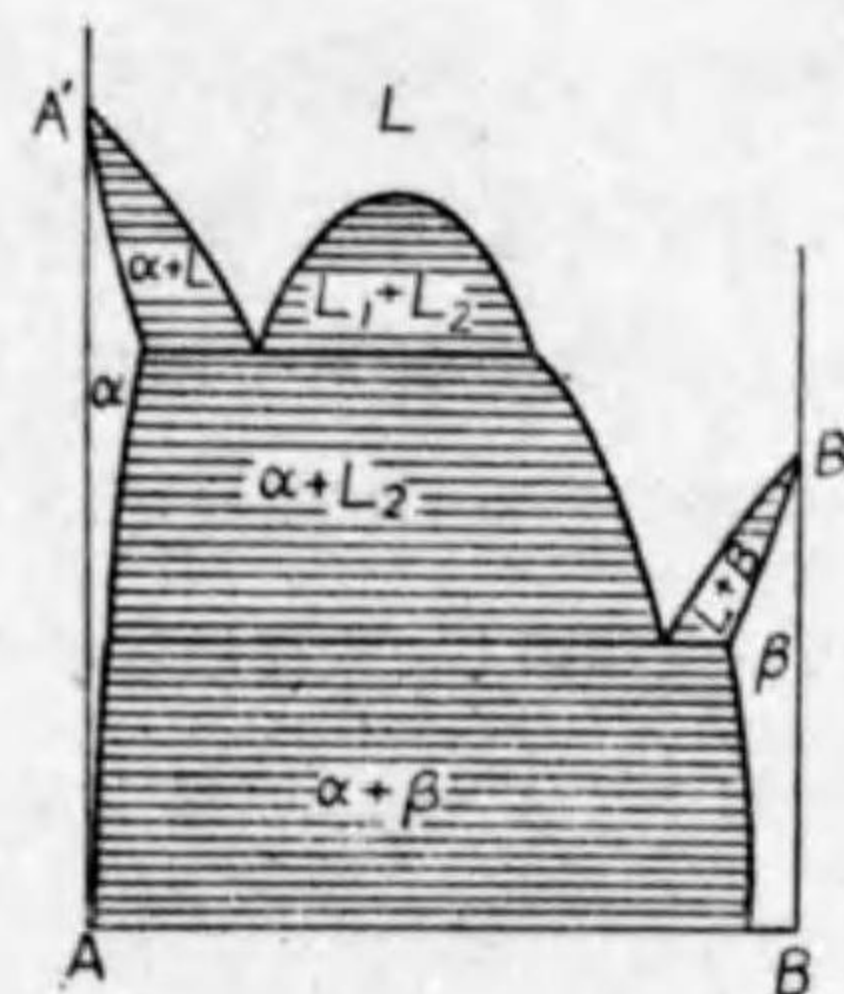
この範圍の合金の均一な組織を得るには單相融體の範圍から二相融體の範圍を急速に冷却して二層に分れる暇をなからしめるか、又は偏晶點附近に於てよく融體を攪拌して直ちに冷却する必要がある。

組成のFより右のもの(d)(e)(t)は單純な共晶狀態圖であるからこゝに説明を繰り返さないことにする。

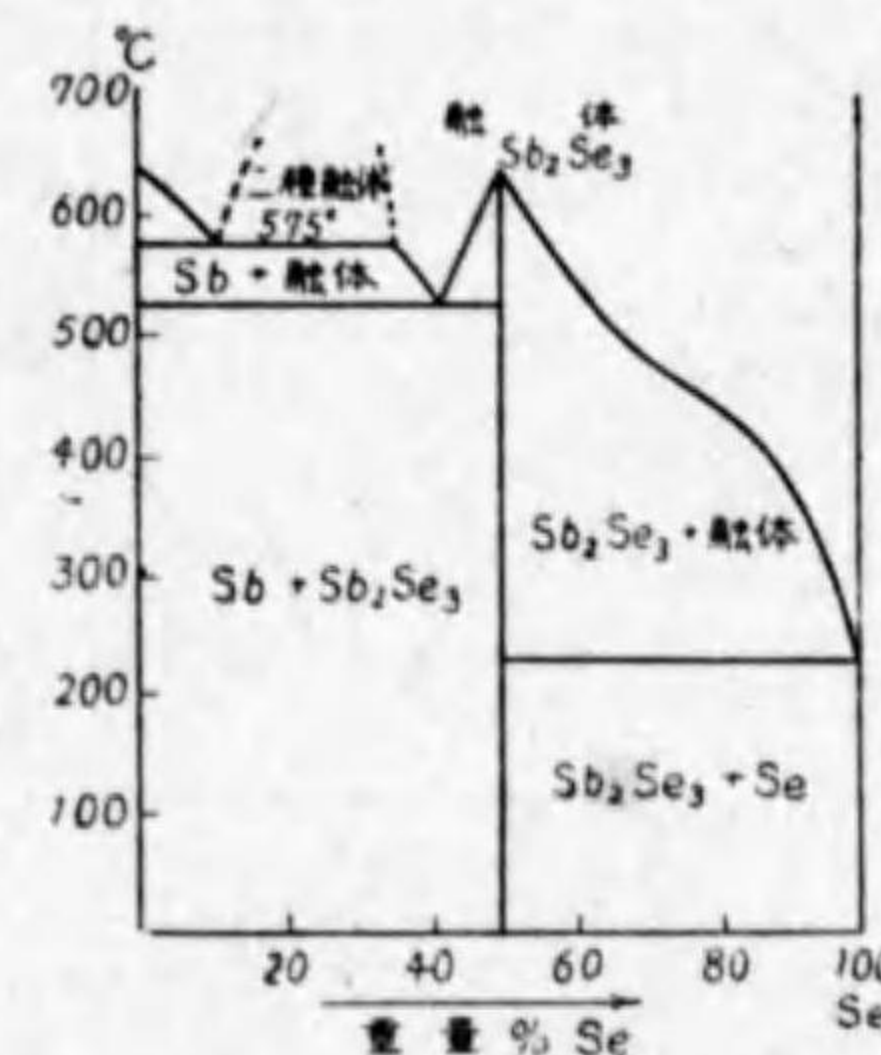
この狀態圖を持つ二元合金としてPb-Cu系、Pb-Zn系がある。Pb-Cu系では15~60%Cuの融體では完全に溶解しないで二種の融體を作り、953°で偏晶反應を起す。又鉛はその融點附近で僅に0.06%Cu

を溶解し純鉛よりも1°低い點で析出する。

第57圖は第56圖の場合に於てA,Bがお互に或程度迄固溶體を作るときの狀態圖で、既に度々同様の變化を述べたから茲にはこの説明



第57圖



第58圖

を省く。

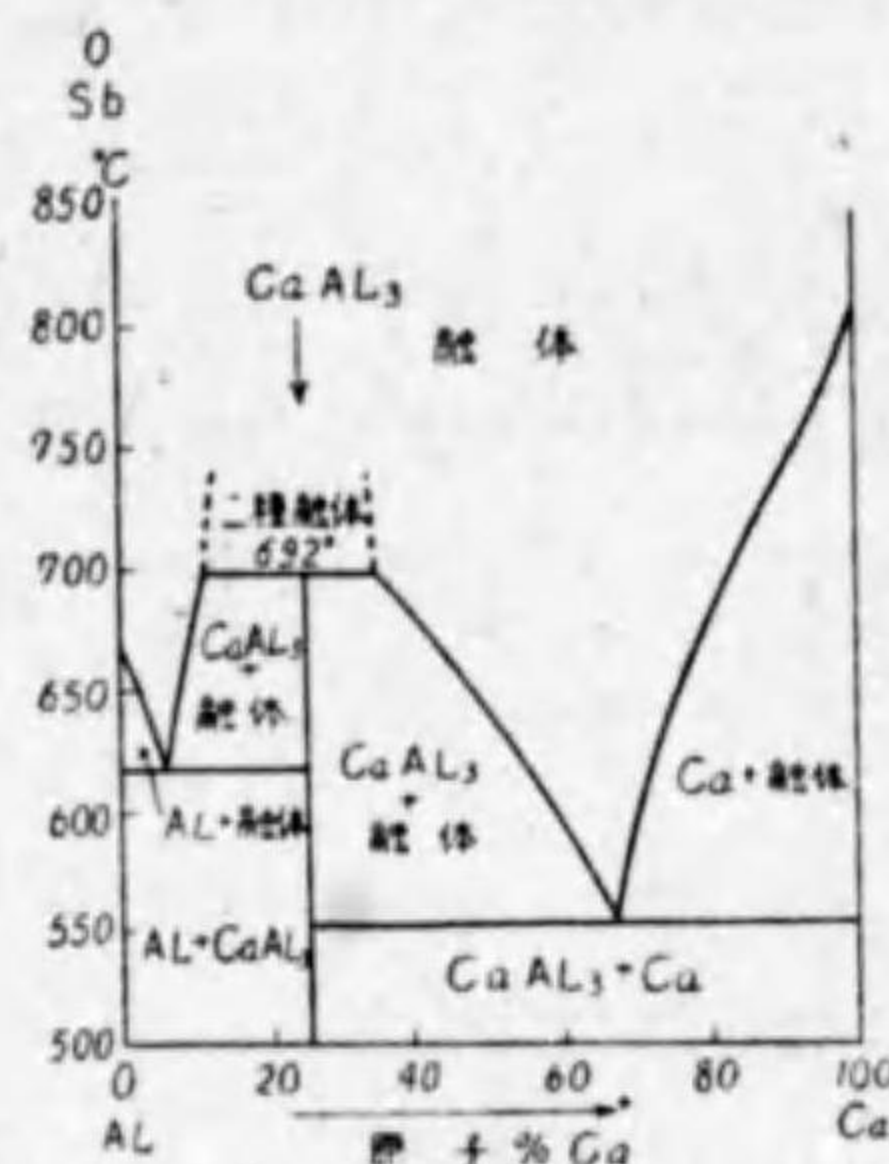
(3) 二成分間に化合物  $A_m B_n$  を作り、これが融體に於て成分金属と唯一部分溶解する場合。

この場合の狀態圖はAをアンチモン、Bをセレンとすると、 $A_m B_n$ 化合物は  $Sb_2 Se_3$  に相當し、 $Sb_2 Se_3$  がSbと唯一部分溶解する第58圖の様なものである。11~35%Seの範圍に於て二種の融體を作る。而してこれが575°で偏晶反應を起すので、この温度で狀態圖上に水平線を現はす。他の部分については説明を省く。

(4) 固體に於ては二成分間に化合物を作るも熔融するときは分解して二種の融體となる場合。

この條件に適する狀態圖を持つ二元系に第59圖の様なAl-Ca系が

ある。この場合には固体に於ては  $\text{CaAl}_3$  なる化学式に相当する化合物が存在するが、これを加熱すると  $692^\circ$  で熔融すると同時に分解して二種の融體となる。そしてこの温度で



第 59 圖

存在する共軛融體は夫々 12%Ca と 34%Ca のものである。故にこの範圍内の融體は二液相からなり、冷却の際には一定温度  $692^\circ$  で両者が結合して固体化合物  $\text{CaAl}_3$  を作るため、ここに状態圖上に水平線を示す。12%Ca 以下又は 34%Ca 以上の合金では完全に溶解して一液相となる。その組成に従つてアルミニウム、

化合物又はカルシウムの初品を晶出し残りの液は共晶點に達して共晶を作る。第 58 圖と第 59 圖で二種の融體からなる區域の境界線が點線で表はされてゐるのは、この境界線で熱の變化が殆ど認められない位に小さいので熱分析では求め得られないからである。

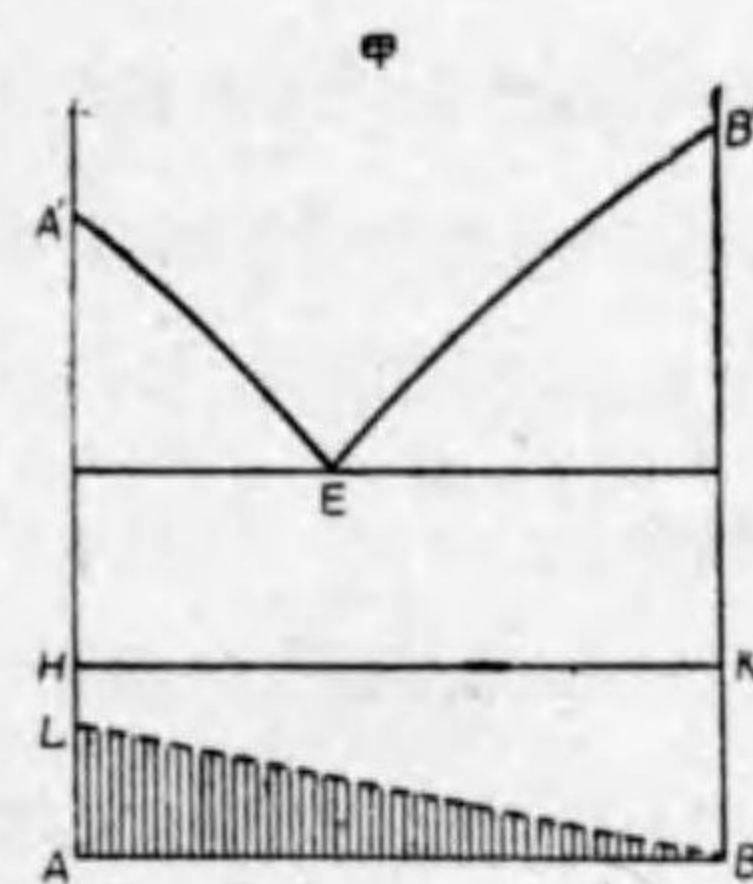
§ XVI. 固体で變態を持つ場合

成分金属の一方又は両者に或は化合物に同素體 (allotropy) を持つときは、冷却曲線上にその變態點に相當する所で發熱現象が起り、状態圖の上では一つの直線又は曲線となつて現はれる。そしてその變態點はその成分金属又は化合物が他の成分金属又は化合物と固溶體を作らないときは常に一定の温度に於て起るので、状態圖の上で水平線となつて現はれ

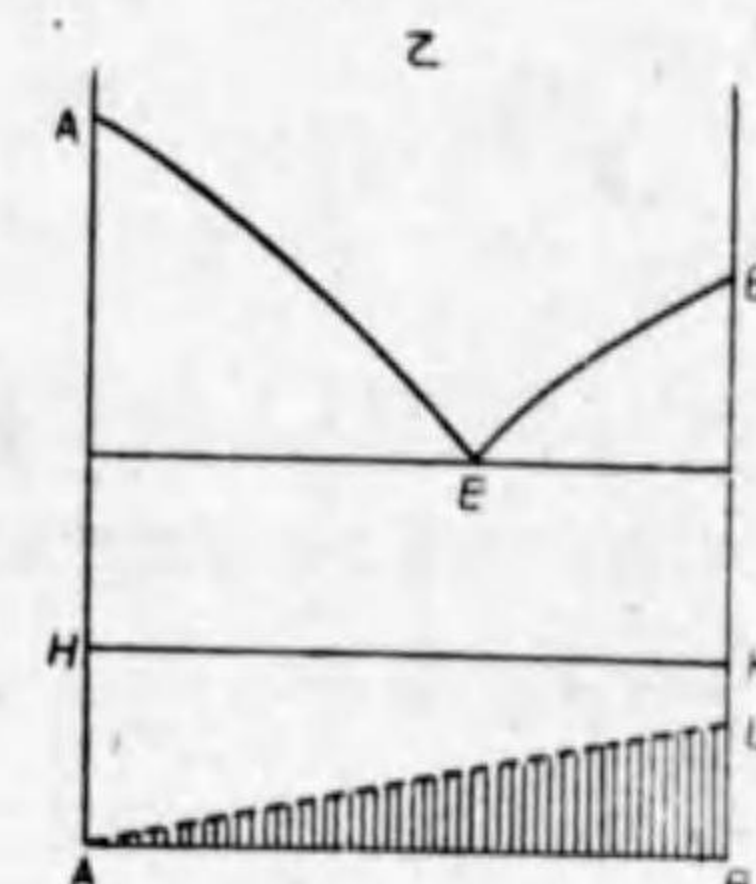
るが、固溶體を作るときはその組成に従つて變態點も變化し、状態圖の上で曲線となつて現はれる。

(1) 同素體を持つ成分が固溶體を作らない場合

成分金属 A 及び B 又は化合物の何れも同素體を持つことがある。而して冷却曲線を取り、その發熱現象があつた時何れの組織成分が變態を起したかを知るには、各合金の組成と發生熱量の關係を検すれば判る。即ち各合金の單位量で生ずる熱變化は、その變態を持つ組織成分の

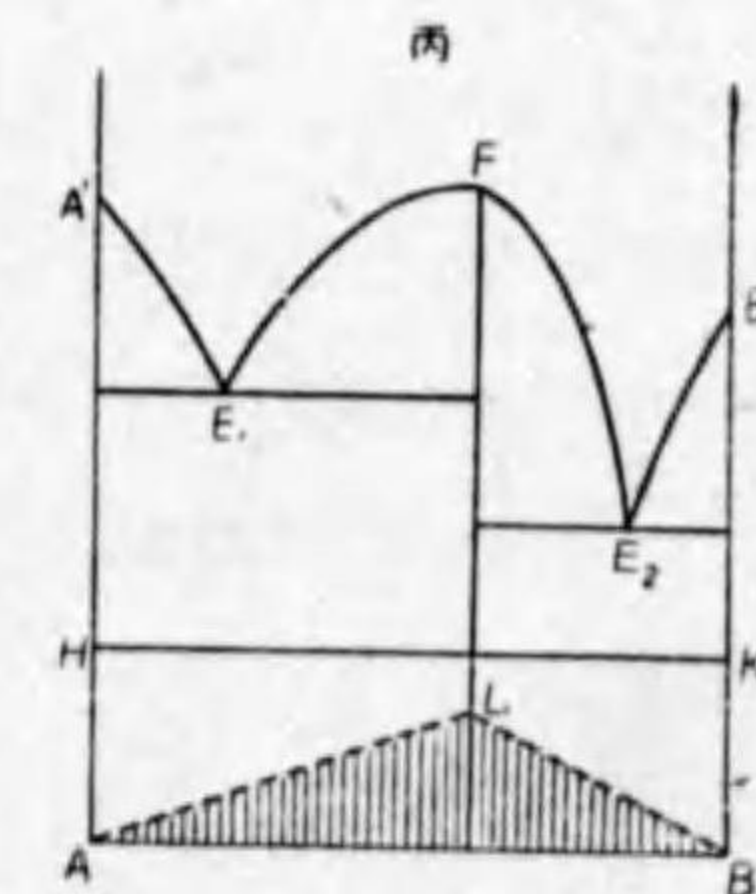


第 60 圖



第 60 圖

ものが最大であるから、その熱量に比例する長さを縦軸にとつて表はすと、その長さの最大な組成のものが變態を起したものである。第 60 圖 甲、乙、丙で融體が凝固した後 H K の一定温度で熱變化を起したとすれば、その量に比例した長さを縦



第 60 圖

軸にとつてその一端をつらねれば甲圖では BL, 乙圖は AL, 丙圖では ALB を得る. これによつて熱量の最大な所からして, 甲圖では成分 A, 乙圖では B, 丙圖では化合物に變態のあることが知られる.

合金が凝固した後で起る熱變化には, 固體成分の間に起る化合物の生成によることがある. 然るときその熱量は生ずる化合物の組成で最大であるから, これでその組成を知ることが出来る. しかしこの反應は極めて緩慢に進行するものでなかなか完結し難い.

この状態圖で甲又は乙に相當するものに Al-Tl 系があり, Tl は  $227^{\circ}$  に  $\alpha$  と  $\beta$  の變態がある. 又丙圖に類似したものに Co-Sn 系があり, Co-Sn 化合物に  $520^{\circ}$  に  $\alpha$  と  $\beta$  の變態がある. 又別に  $\text{Co}_2\text{Sn}$  なる化合物があるもこれは變態を持たない.

## (2) 同素體を持つ成分が固溶體を作る場合.

二成分金属を A, B とし, A の同素體を  $A_{\alpha}$  と  $A_{\beta}$ , B の同素體を  $B_{\alpha}$ ,  $B_{\beta}$  とすると,  $A_{\alpha}$ ,  $A_{\beta}$  と  $B_{\alpha}$ ,  $B_{\beta}$  とが固溶體を作るに際し總ての割合に於て溶解する場合もあるし, 又或範圍内に於て一部分溶解するに過ぎない場合もある. 兩金属が固體に於て總ての割合に溶解しない場合には, 凝固の際に共晶反應又は包晶反應を起すと同様に, 固溶體に於ても兩成分の同素體相互間に於て固溶體の生成が或範圍内に限られるときは, 固溶體の變態に際して同様の變化を起す, 共晶に相應するものを共析晶 (eutectoid) 又は dystectic) と云ひ, 包晶に對應するものを包析晶 (metatectic) 反應と云ふ.

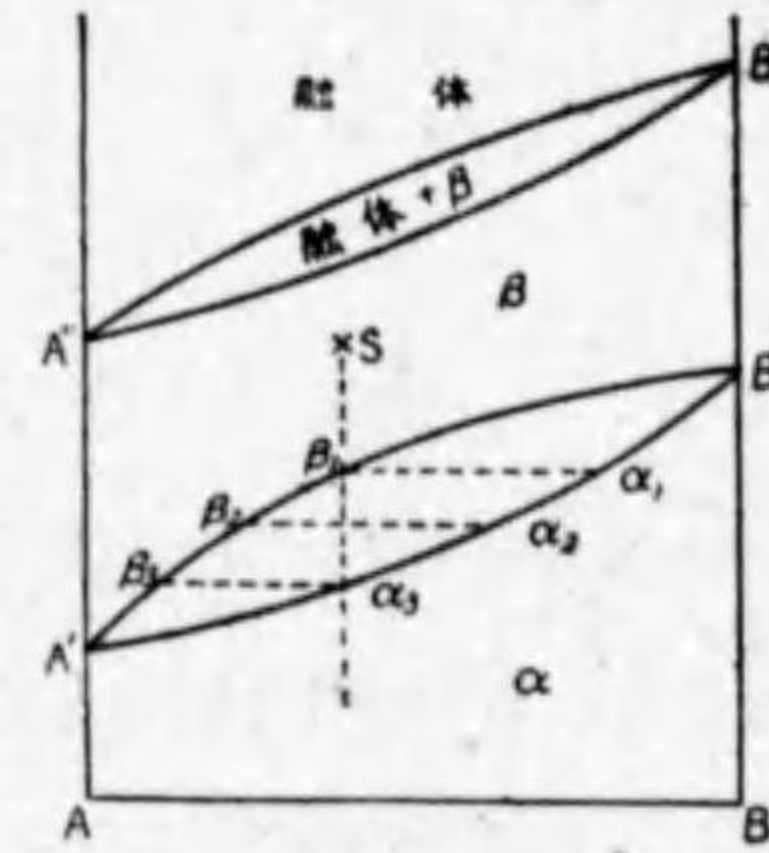
次に成分 A に B が加はると  $A_{\alpha} \rightarrow A_{\beta}$  への變態が上昇することもあれば又下降することもある. 又この變態點曲線が固相線と交はる場合もあ

るから, 同素體を持つ成分が固溶體を作る場合の状態圖は色々のものが出来る.

## (A) 二成分 A, B が夫々變態點 $A'$ と $B'$ を持ち, $A_{\alpha}$ と $B_{\alpha}$ 又 $A_{\beta}$ と $B_{\beta}$ とは總ての割合に固溶する場合.

この状態圖は第 61 圖に示す. A の變態點  $A'$ , 融點  $A''$ , B の變態點  $B'$ , 融點  $B''$  で, 變態點より高温に於て  $\beta$  が安定でそれより低温で  $\alpha$  が安定である. 兩方の  $\beta$  は總ての割合に固溶した  $\beta$  固溶體を作り, 兩方の  $\alpha$  は同様全率固溶の  $\alpha$  固溶體を作つてゐる.

今  $\beta$  固溶體の S を冷却する. 變態點  $\beta_1$  に來て  $\alpha$  固溶體を析出する, その組成は  $\alpha_1$  點のものである. 温度が更に降るに従つて残余の  $\beta$  固溶體は  $\beta_1\beta_3$  に沿つて變化し,  $\alpha$  固溶體の組成は  $\alpha_1\alpha_3$  に沿つて變



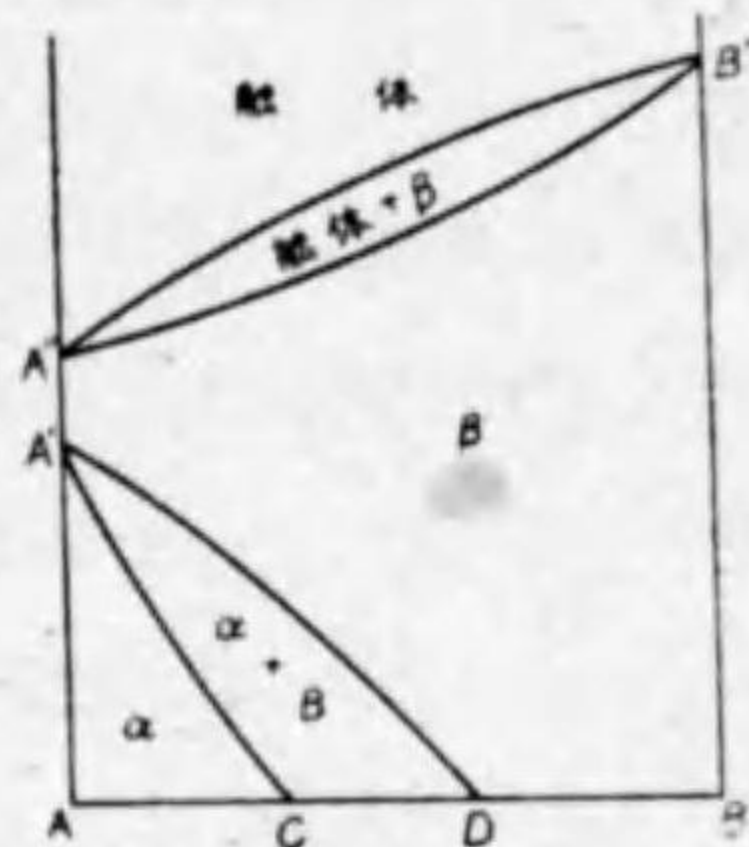
第 61 圖

化する.  $\alpha_3$  點に達すると初めて全部  $\alpha$  固溶體となる. 固溶體の凝固に際して凝固區間がある様に, この場合には變態區間が存在する. 曲線  $A'\beta_1B'$  は冷却に際し變態の始まる温度,  $A'\alpha_1B'$  はその終る温度を表はし, この兩者の間が變態區間である. 第 33 圖の状態圖と同じ意味にすれば析出過程も明かである.

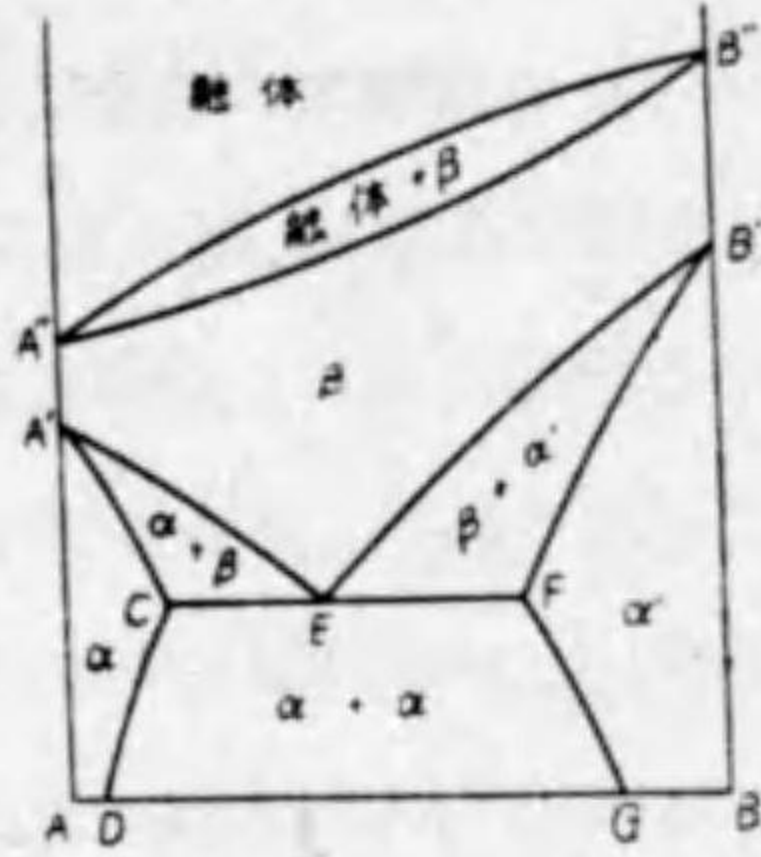
## (B) 成分の一方が變態を持たないか又は變態點が常溫以下にある場合.

第 62 圖はこの状態圖を示したもので, 成分 A は  $A'$  變態點を持つが, B はこれを持たない.  $A_{\beta}$  は成分 B と總ての割合に固溶體  $\beta$  を作るが,

A<sub>2</sub>はBとは或範囲内に於てのみ固溶体αを作る。故にAC間の組織を持つ合金は前述の(A)同様にβよりαに変化をするが、CD間の合



第 62 圖



第 63 圖

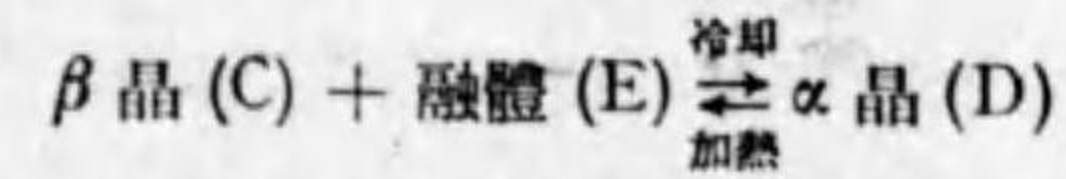
金はβを冷却しても常温で全部αに変化することなく、αとβの混合物となる。BD間の組成を持つ合金は常温でも少しもαを生じないで全部均一なβ固溶体である。Fe-Ni系、Fe-Cr系はこの状態図を示す。

(C) 兩成分 A<sub>β</sub> と B<sub>β</sub> は總ての割合に固溶するが、A<sub>α</sub> と B<sub>α</sub> とは相互溶解度に限界のある場合。

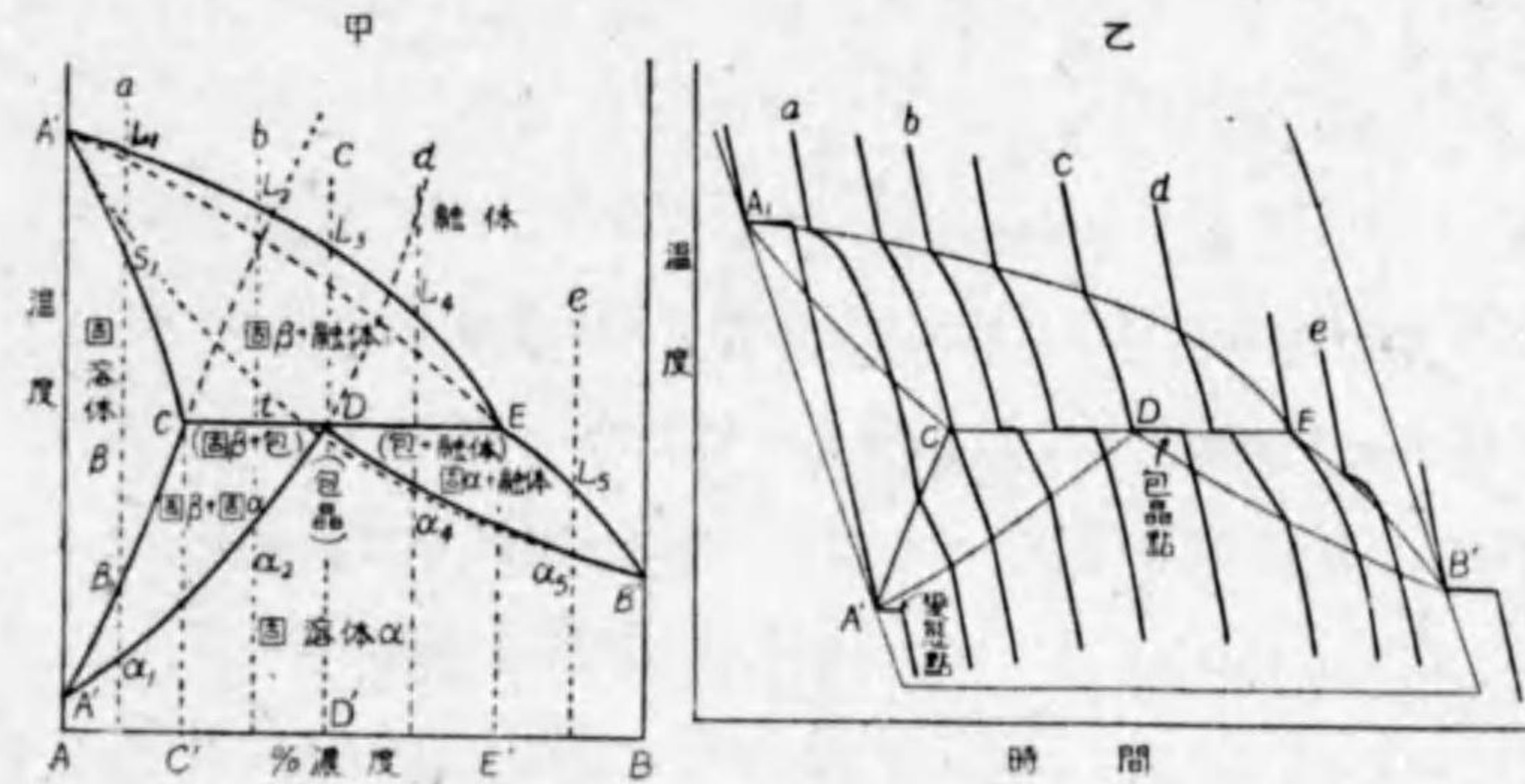
第63圖はこの状態図を示すもので、β固溶体よりα固溶体へ變化する過程は第43圖に示したものと同様である。AにBを加へるに従つて變態の始まる温度、即ちβ品の固溶体からα品の析出し始まる温度がA'よりEに降下し、又BにAを加へるときはβ品からα'品の析出はB'点よりEに降下する。故にE点ではβ品からα品とα'品とが同時に析出する。恰も融體から共品の品出すると同様で、この結晶を共析晶(eutectoid)と云ひ、この點を共析點(eutectoid point)と云ふ。

(D) 變態點が上昇して固相線と交はる場合。

包晶反應を起す状態圖の一例として第64圖にこの場合を示す。この圖は點線で示した様な二つの第33圖に類するループの交叉して出來をもつと考へることが出来る。成分Aの變態點A'は成分Bが加はるに従つて漸次に上昇して固相線とC點で交はる。この温度をt°とすると、t°でα、βの兩形態と融體とが共存することになる。即ち次の平衡がなり立つ。



加熱によつて右邊から左邊へ進み、熱を去ると左邊から右邊へ進行する。そしてこの反應は固體と融體とが作用して固體を作るので包晶反應である。第64圖甲で曲線と直線の持つ意味は次の如くである。



第 64 圖

- 曲線 A'E: β品に對する液相線(初晶線)
- 曲線 A'C: β品に對する固相線(完晶線)
- 曲線 E B': α品に對する液相線(初晶線)
- 曲線 D B': α品に對する固相線(完晶線)

- 点 C:  $\beta$  晶に於ける  $\alpha$  晶の飽和点 (包晶点に於て)  
 点 D:  $\alpha$  晶に於ける  $\beta$  晶の飽和点  
 直線 CE: 包晶線  
 曲線 CA':  $\beta$  晶の  $\alpha$  晶に變態し始める温度 ( $\alpha$  晶の初析線)  
 曲線 DA':  $\beta$  晶の  $\alpha$  晶に變態し終る温度 ( $\alpha$  晶完析線)

(a) AC 間の組成を持つ合金. 融體を冷却し  $L_1$  点に来て  $\beta$  晶を晶出し始める. 温度が降下すると固相の組成は固相線  $A''C$  に沿つて變化し, 又液相の方は液相線  $A''E$  に沿つて變化し, S 点に達すると全部凝固して均一な  $\beta$  固溶體となる. それから更に温度が降下して  $\beta_1$  点に達すると  $\alpha$  晶を析出し始め, 温度が降下するに従つて  $\alpha$  晶の組成は曲線 DA に沿つて變化し, 又  $\beta$  晶の組成は曲線 CA' に沿つて變化し,  $\alpha_1$  点に来て全部  $\alpha$  晶となる.

(b) CD 間の組成を持つ合金.  $L_2$  点で凝固し始め, 温度の降下に従つて融體は液相線に沿つて變化し, 固相  $\beta$  晶は固相線に沿つて變化し,  $t^\circ$  に達すると融體の組成は E,  $\beta$  晶の組成は C となる. ここで包晶反應を起して  $\alpha$  晶 D を作る. そしてこの合金は  $\alpha$  晶 D に相當するよりも成分 A に富んでゐるから, この反應の結果融體は全部消費せられて,  $\beta$  晶 C と  $\alpha$  晶 D となる. 更に温度が下ると  $\beta$  晶 C は曲線 CA' に沿つてその組成を變じ,  $\alpha$  晶 D は曲線 DA' に沿つて變化し, 遂に  $\alpha_2$  点に達して全部  $\alpha$  晶となる.

(c) D 点の組成に相當する合金. (b) の場合と同様に變化し,  $t^\circ$  に達し包晶反應を起す. その結果  $\beta$  晶と融體とは全部反應して  $\alpha$  晶 D になる.

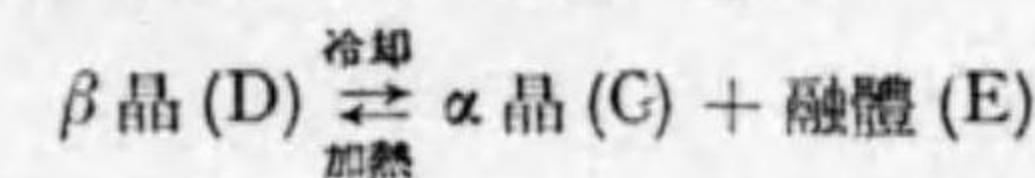
(d) DE 間の組成を持つ合金. 前同様の變化をなし  $t^\circ$  で包晶反應を起すが, この場合は合金の組成が D 点に相當するよりも成分 B に富んでゐるから, この反應の結果  $\beta$  晶は全部消費し盡されて融體 E と  $\alpha$  晶 D となる. 更に温度が降ると融體 E は液相線 EB' に沿つて變化し,  $\alpha$  晶 D は固相線 DB' に沿つて變化し  $\alpha_4$  点に達して全部  $\alpha$  晶に變る.

(e) EB 間の組成を持つ合金.  $L_5$  点に於て  $\alpha$  晶を晶出し始め,  $\alpha_5$  点で全部  $\alpha$  固溶體となる.

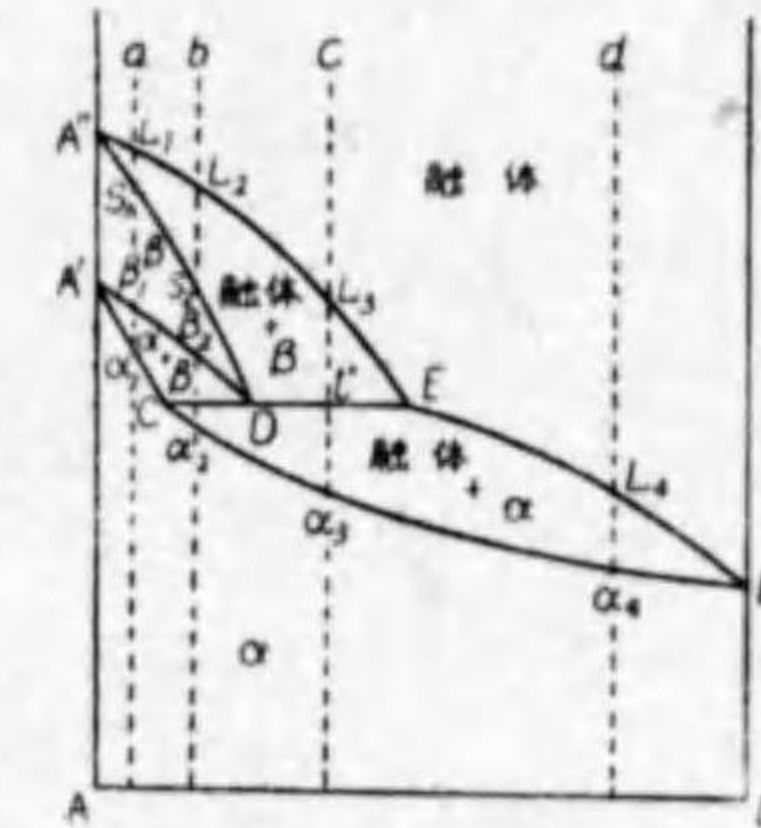
この状態圖と類似のものは少いが, 斯様な變化の一部が多く鉄合金系の一部即ち鐵の  $A_4$  變態と融點の所に起るものである.

#### (E) 變態点が降下して固相線と交はる場合. (再融反應)

この場合の状態圖は第 65 圖に示す如くである. 成分 A の變態点 A' は成分 B を加へるに従つて降下し, 固相線と D 点に於て交はる. この温度を  $t^\circ$  とすると  $\alpha$  と  $\beta$  の形態と融體とがこの温度で共存することとなる. 即ちこの温度で次の變化が起る.



この變化で熱を去ると左邊より右邊に進み, 熱すると右邊より左邊へ進む. 即ち凝固した  $\beta$  固溶體は冷却に際して  $\alpha$  固溶體に變化すると同時にその一部分は融



第 65 圖

體となる. 故にこの變化を再融反應と呼び, この點を再融點と云ふ. 圖の各曲線の意味は次の如くである.

曲線 A''E:  $\beta$  晶に對する液相線 (又はその初晶線)



- 曲線 A''D :  $\beta$  晶に対する固相線 (又は完晶線)  
 曲線 A'D :  $\beta$  晶の  $\alpha$  晶に変態し始める温度 ( $\alpha$  晶の初析線)  
 曲線 A'C :  $\beta$  晶の  $\alpha$  晶に変態し終る温度 (完析線)  
 直線 CDE : 再融線  
 曲線 EB' :  $\alpha$  晶に対する液相線 (又はその初晶線)  
 曲線 CB' :  $\alpha$  晶に対する固相線 (又は完晶線)

(a) AC 間の組成を持つ合金. 融體を冷却して  $L_1$  點に達すると凝固し始め  $\beta$  晶を晶出し,  $S_1$  點に於て全部凝固して  $\beta$  晶となる. 温度が降つて  $\beta_1$  點に達すると漸次  $\alpha$  晶に変化し  $\alpha_1$  點に於て全部  $\alpha$  晶になる.

(b) CD 間の組成を持つ合金. 融體を冷却して  $L_2$  點に達すると凝固し始め,  $S_2$  點に於て全部凝固して  $\beta$  晶となることは (b) の場合と同様である. 温度が更に降下して  $\beta_2$  點に於て  $\beta$  晶を析出し始め, 温度の降下に從つて  $\beta$  晶の組成は初析線 A'D に沿つて變化し, 又  $\alpha$  晶の組成は完析線 A'C に沿つて變化し, 温度が  $t^\circ$  に達すると  $\beta$  晶の組成は D,  $\alpha$  晶の組成は C 點となる. こゝに於て前記の再融反應を起して  $\beta$  晶 D は融體 E と  $\alpha$  晶 C とに分解する.  $\beta$  晶の全部が分解し終ると  $\alpha$  晶 C と融體 E とになり, 更に温度の降下に從つて  $\alpha$  晶は固相線 CE' に沿つて變化し, 又融體は液相線 EB' に沿つて變化し, 遂に  $\alpha_2$  點に達して全部凝固して  $\alpha$  晶になる.

(c) DE 間の組成を持つ合金.  $L_3$  點に於て  $\beta$  晶を晶出し始め, 温度の降下に從つて  $\beta$  晶は固相線 A''D に沿つて變化し, 又融體は液相線 A''E に沿つて變化し, 温度が  $t^\circ$  に於て  $\beta$  晶の組成は D となり, 融體の組成は E となる. (この際に若し合金の組成が D 點に相當したもの

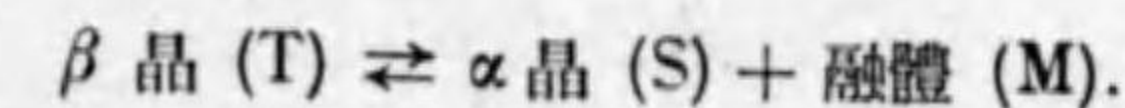
ならば, この點で融體は消失して全部  $\beta$  晶の D となる.) こゝに於て再融反應を起し  $\beta$  晶の D は  $\alpha$  晶 C と融體とに分解する. その結果この合金は融體 E と  $\alpha$  晶 C とになり, それ以後は (b) の場合と同様に變化し,  $\alpha_3$  點に達して全部凝固して  $\alpha$  晶になる.

(d) EB 間の組成を持つ合金.  $L_4$  に於て凝固し始め  $\alpha_4$  點で全部凝固して  $\alpha$  晶となる.

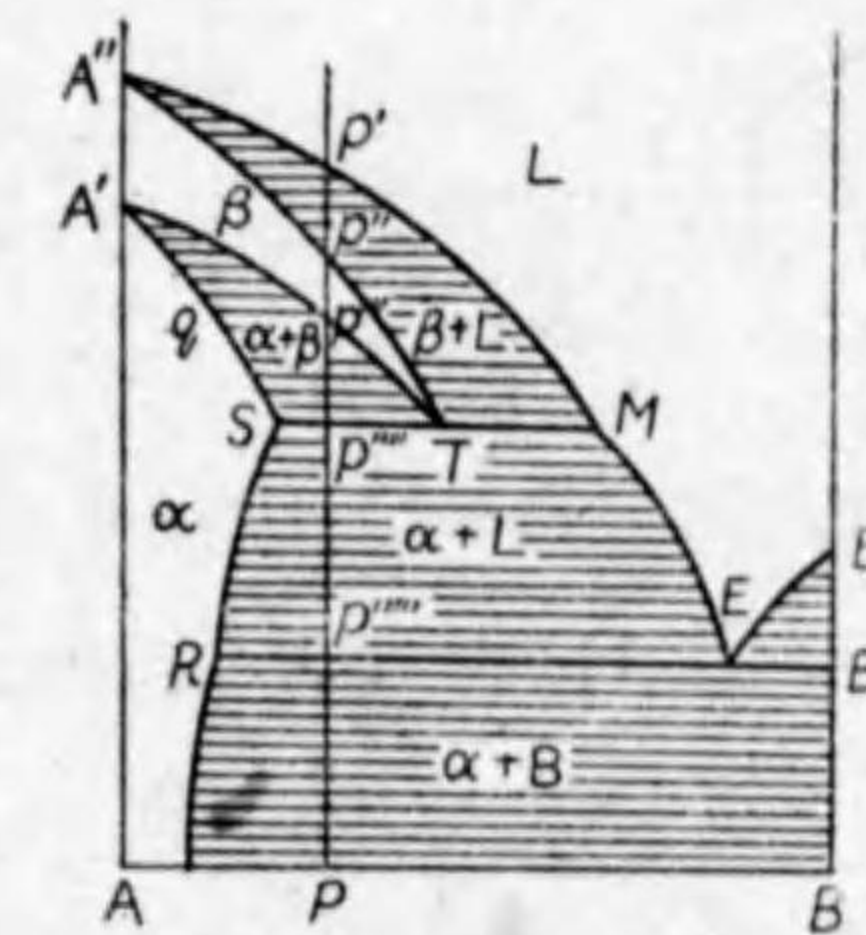
この様な再融反應を起す例は多くないが, Cu-Sn 系合金に於て起ることがある.

第 66 圖も再融現象を持つ状態圖で, STM 線で起る變化はこれである.

A 成分に  $\alpha, \beta$  の二つの同素體があつて, A' 點で變態する. 今組成の p% の合金を融體から冷却すると p' で  $\beta$  晶を凝固し始め, p'' で全部  $\beta$  晶に凝固する. 更に  $\beta$  が p''' 點に降下すると, これから q 濃度の  $\alpha$  晶が析出し始め,  $\alpha$  晶の組成は qS に沿つて,  $\beta$  晶は p'''T に沿つて變化する. T に達して  $\beta$  晶は次の如く  $\alpha$  晶 S と融體 M とになる.



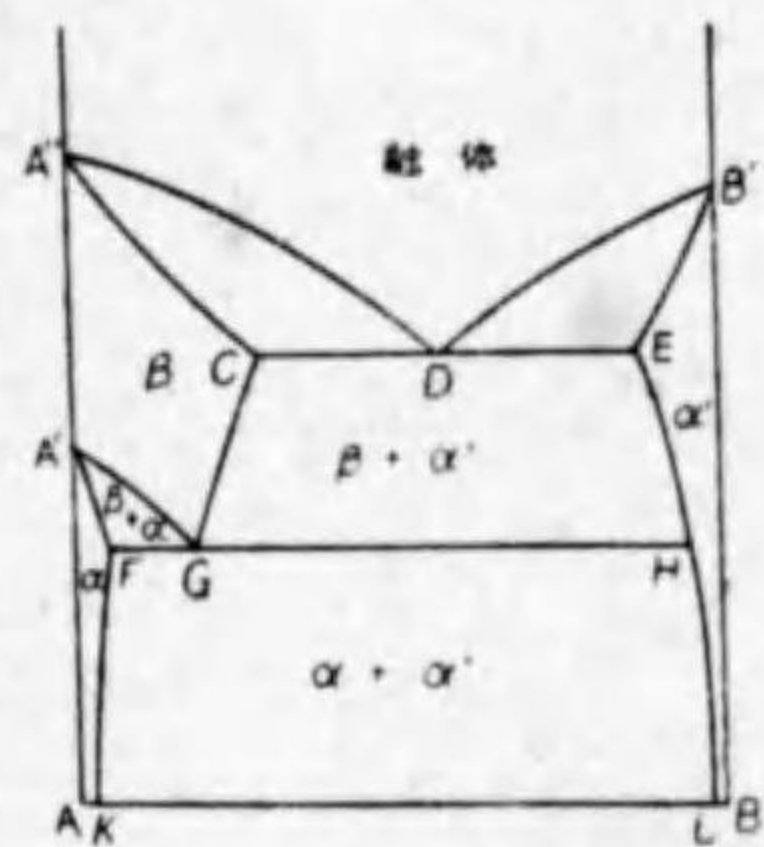
第 57 圖の融體の溶解度線がこの圖では A''M, A''T と云ふループになつただけの違ひである. 上記の反應を終つた後は初晶として  $\alpha$  が繼續晶出し, 融體は E 點に達して  $\alpha$  固溶體 R と B 晶とを同時に晶出する.



第 66 圖

(F) 兩成分金属は相互溶解度に或限界を持ち、變態點に於て更に溶解度を變ずる場合。

成分 A の  $\beta$  形態が成分 B を溶解して  $\beta$  固溶體を作り、成分 B は成分 A を溶解して  $\alpha'$  固溶體を作る。又成分 A の  $\alpha$  形態は成分 B を溶解して  $\alpha$  固溶體を作るが、その溶解度は  $\beta$  形態よりも少い。第 67 圖はこの



第 67 圖

の場合の状態圖を示す。この圖に於て  $\beta$  固溶體を冷却するときは  $\alpha$  又は  $\alpha'$  固溶體を析出し、一定の溫度 FGH で共析品を析出する。即ち共析線で  $\beta$  晶 G が  $\alpha$  晶 F と  $\alpha'$  晶 H とに分解する溫度である。D 點は共晶點、G 點は共析點である。曲線 CG と EH 及び FK と HL とは互に共軛溶解度曲線で、CG は  $\beta$  晶中に於ける  $\alpha'$  晶の、EH は  $\alpha'$  晶中に於ける  $\beta$  晶の夫々の溶解度曲線である。又 HL は  $\alpha'$  晶中に於ける  $\alpha$  晶の、FK は  $\alpha$  晶中に於ける  $\beta$  晶の夫々の溶解度曲線である。又 HL は  $\alpha'$  晶中に於ける  $\alpha$  晶の、FK は  $\alpha$  晶中に於ける  $\alpha'$  晶の夫々の溶解度曲線である。他の曲線の意味は既に明かであるから説明は略す。

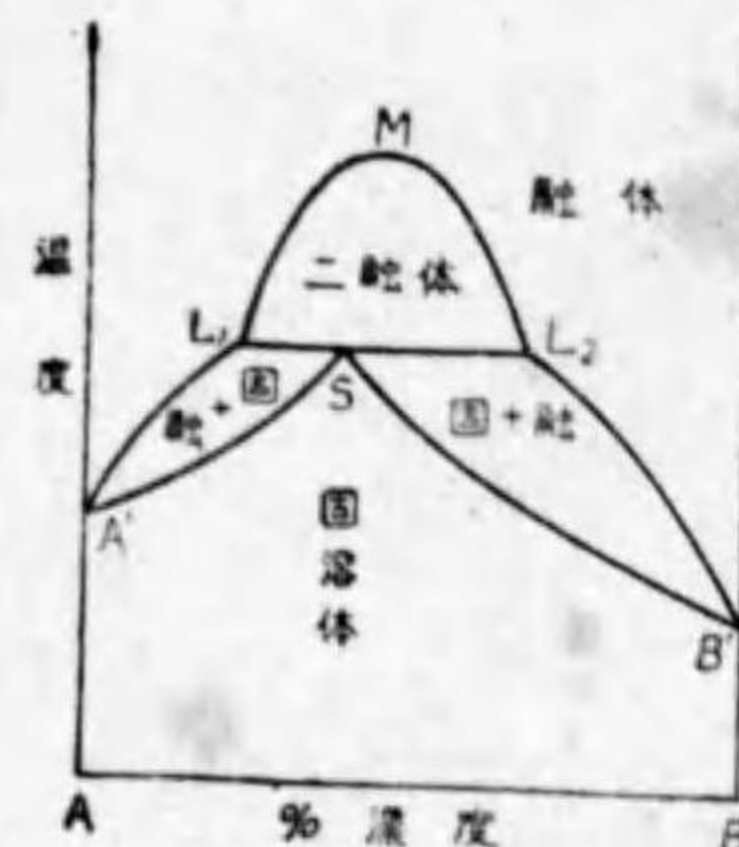
### § XVII. 二元状態圖の應用と練習

#### 二つの融體から一つの固相を生ずる場合

この場合の状態圖の形は包晶反應の場合と似てゐるが反應は違ふ。

第 68 圖はその一つで、 $L_1$  と  $L_2$  との間の組成をもつ合金を高溫度から

冷却すると曲線  $L_1ML_2$  上に到つて二液相を生ずる。水平線  $L_1L_2$  の溫度では各濃度は  $L_1$  と  $L_2$  とになつてゐる。これ等の合金の中でその組成が S に相當したものは、同溫度で二つの融體  $L_1$  と  $L_2$  とからなり、一つの固溶體 S を生ずる。この反應は恒溫で起り兩融體は固溶體を作るために全部消費盡されて合金の凝固は終る。然るに  $L_1$  と S との間の組成のものは、同様に S を生ずるが反應の途中で  $L_2$  を消費しつ



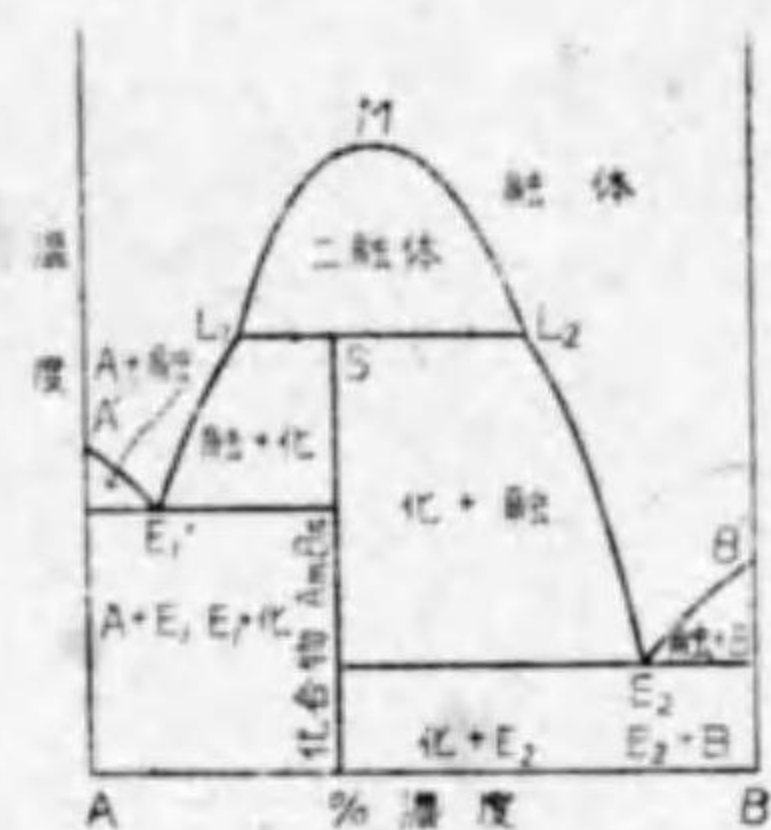
第 68 圖

くし後に  $L_1$  液を残す。又 S と  $L_2$  の間の組成のものは  $L_1$  を消費し盡し過剰の  $L_2$  を残す。従つてそれ等は固相線 SA' 或 SB' を通過して初めて凝固を終る。そして加熱の場合は自ら逆で、S 點上に来る固相は一定の溫度で二つの液相に分れる。尙同様の事柄が固溶體の間で起るとき、それは二つの固相から一つの固相を生ずることになる。これは包晶反應の所で述べた peritectoid であつて新しいものではない。

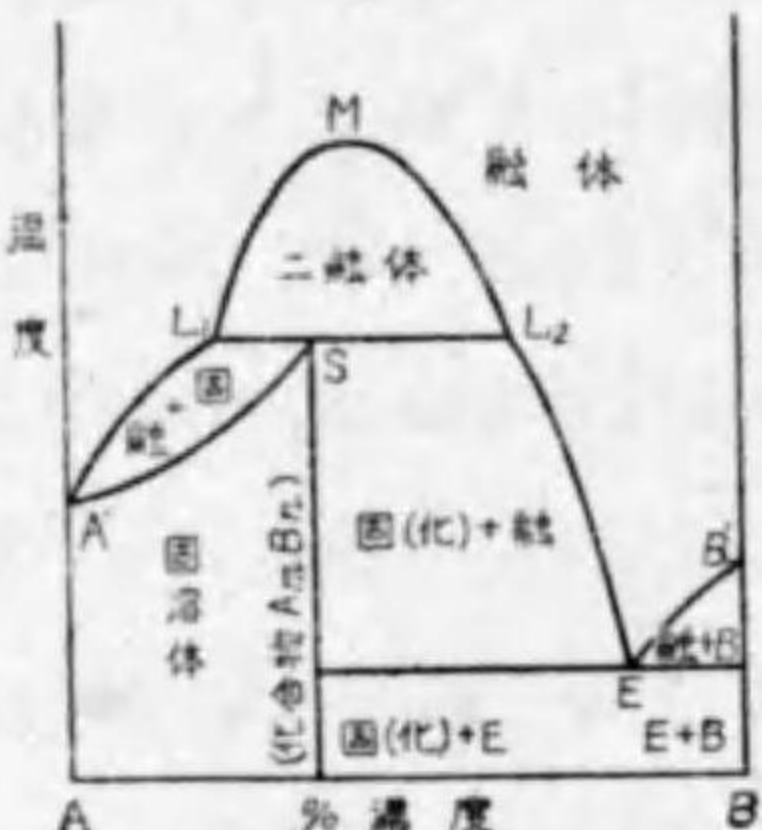
二つの液相から合成される固相が全く固溶體を作らない化合物であると、その状態圖は第 69 圖の様になる。これは第 68 圖より容易に導かれる。又第 48 圖の極大點上に一つの溶解線を加へることによつても得られる。又化合物が成分 A のみを溶解して B を溶解しないものであると、第 70 圖の様な状態圖となる。そして斯様な合金の凝固過程については既に明かであるから説明の必要はないであらう。

以上 § X 乃至 § XVI に亘る二元状態圖の説明は相當に多岐に擴つ

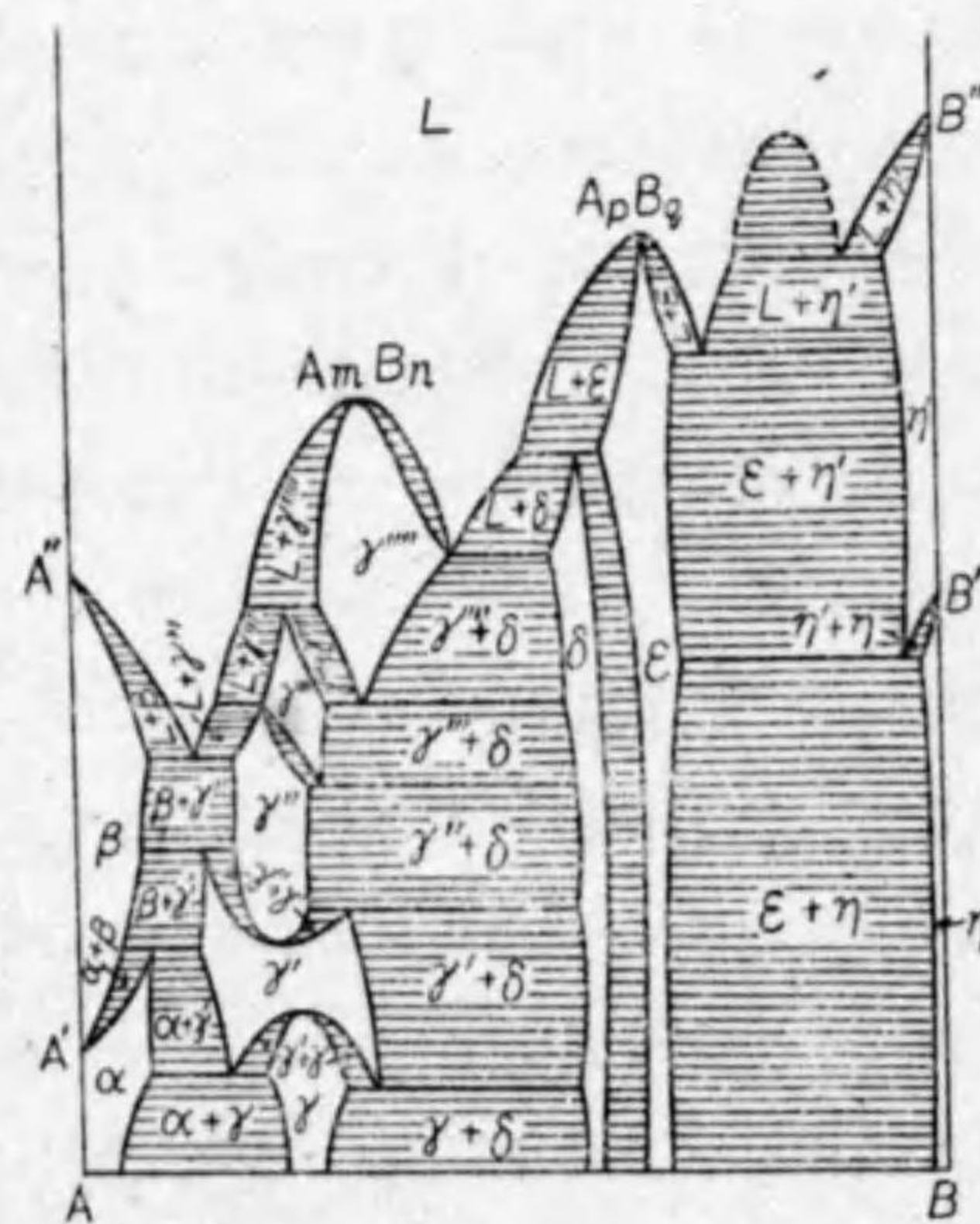
たが、その要點とする所は僅に各章の數種の基礎的反應に過ぎない。既知の數百に亘る状態圖は各その形こそ異なるが一つとして上記説明の外に



第 69 圖



第 70 圖



第 71 圖

相の合成される反應を除いた他の場合を殆ど網羅した複雑な状態圖を

出てゐない。又考だけの上で可能とされる事柄も皆この中に含まれてゐる。故に二元状態圖は以上の説明に盡されてゐる。たゞ多くの場合各章に述べた事項を上下に或は左右に幾回も繰返へした組合せに過ぎない。故に著者はここに實際に於て殆ど遭遇しない所の再融反應と二液相より一固

組み立てゝ見たものが第 71 圖である。

圖中で均一相の存在する區域は白色で示してあるが、不均一の區域は横にハッチを入れてある。共晶や共析品の記入がしてないが、これらは何れも夫々の水平線の兩端に於ける二相から成立つもので自ら明かだ、不均一の部分に包含せしめておいた。この圖は一見極めて複雑であるが、部分部分に分けて見れば極めて簡單である。一定點で一つの均一相から他の均一相に變る變化として、化合物の示す融點の極大と液相線或は同様の平衡線上に於ける極大及び極小がある。又二相の共存を生ずるものに溶解度曲線、液相線、固相線等がある。又三相の平衡には共晶、偏晶乃至包晶の様なものがあるが何れも今迄に説明されたものばかりである。圖中で水平にハッチを入れてある區域は何れもハッチの兩端にある二相が共融する異相平衡の區域である。又  $A_m B_n$  及び  $A_p B_q$  は何れも特有の熔融點を持つ金属間化合物で、どちらも A 或は B を固溶して  $\gamma'''$  及び  $\epsilon$  なる固溶體を作る。 $\gamma'''$  から  $\gamma''$  に變態するループの左端は殆ど一點になつてゐるが、理論上一點である譯がなく、包晶反應によつて融體と  $\gamma'''$  から  $\gamma''$  を生成する。たゞこの温度で平衡する  $\gamma'''$  と  $\gamma''$  の組成濃度が殆ど一點に接近しただけのものである。實際の状态圖にも屢々この種の極限的のものが現はれて来る。 $\gamma''$  から  $\gamma'$  への變態は極小を持つたループで變化し、 $\gamma'$  から  $\gamma$  への變態は極大をもつループで變つてゐる。この圖中の如何なる水平線をとつても三相以上が同一温度で共存し平衡し得ない譯で、若しも四相が共存する様な圖があるとすればそれは誤りである。しかしその圖は平衡状態圖ではなく、不安定な相が混在するので、十分に燒鈍して平衡状態にすればその中の相は當然消失すべきものである。

## 第四章 三成分系

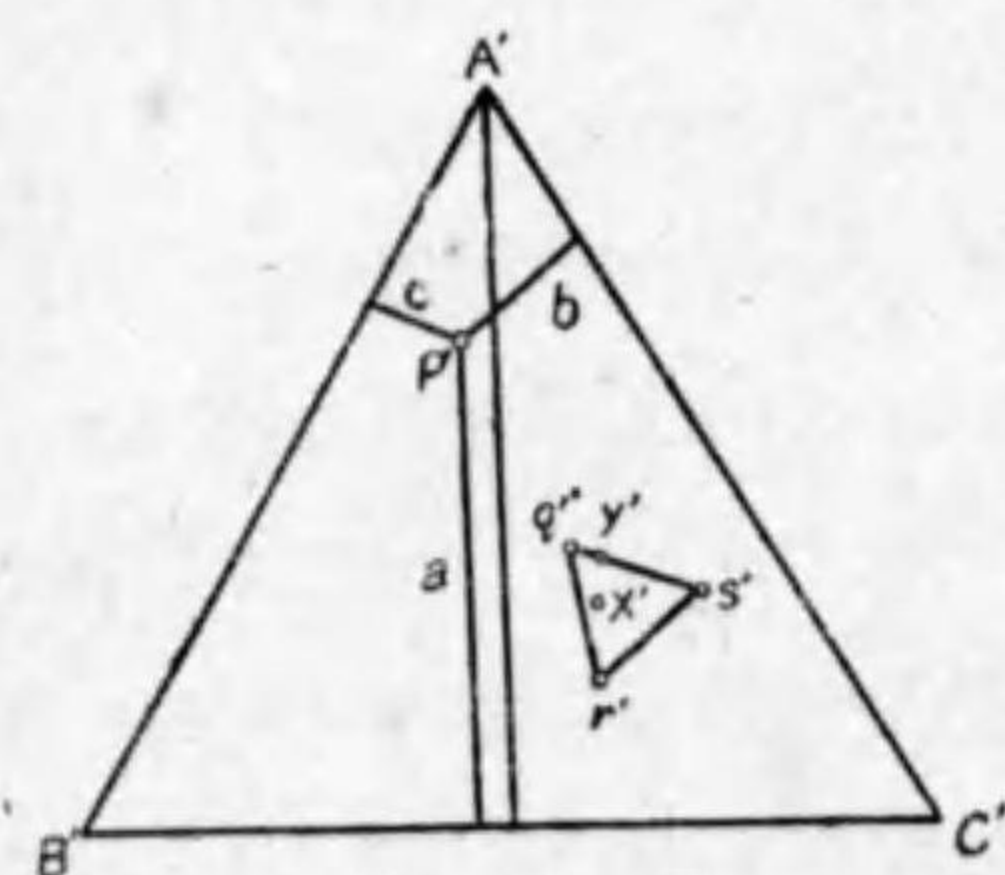
### § XVIII. 三成分系の濃度圖示法と三元状態圖

三つの成分 A, B, C からなる系に於て, A, B, C の量をそれぞれ  $g_1, g_2, g_3$  互とすれば, A 成分の濃度は次の如くして求め得られる.

$$\text{A 成分の濃度 重量\%} = 100g_1 / (g_1 + g_2 + g_3)$$

$$\text{A 成分の濃度 モル\%} = 100g_1 M_2 M_3 / (g_1 M_2 M_3 + g_2 M_1 M_3 + g_3 M_1 M_2)$$

上記の式で  $M_1, M_2, M_3$  は A, B, C の分子量である. A, B, C の三つの成分からなる系の種々の組成を表はすには通常第 72 圖に示す様な



第 72 圖

三角形  $A'B'C'$  で示す. この  $A', B', C'$  點は純成分を表はし, 三角形の各邊は各二成分系の種々の組成を表はし, 三角形内の點は三つの成分を含む系の組成を表はす. 今三角形の高さ  $h$  を 100 とすれば,  $p'$  點に相當する組成の A の濃度は  $a\%$ , B 濃度は  $b\%$ , C 濃度は  $c\%$  である. 次に  $y'$  組成のものが  $q'$  組成のものと  $S'$  組成のものから出来てゐるとすれば,  $y'$  は  $q'S'$  上にあつて,  $y'$  を作る  $q'$  組成のものと  $S'$  組成のものとの割合は  $y'S'$  と  $q'y'$  の長さの比となる. 次に  $X'$  組成のものが  $q', r', S'$  なる三つの組成

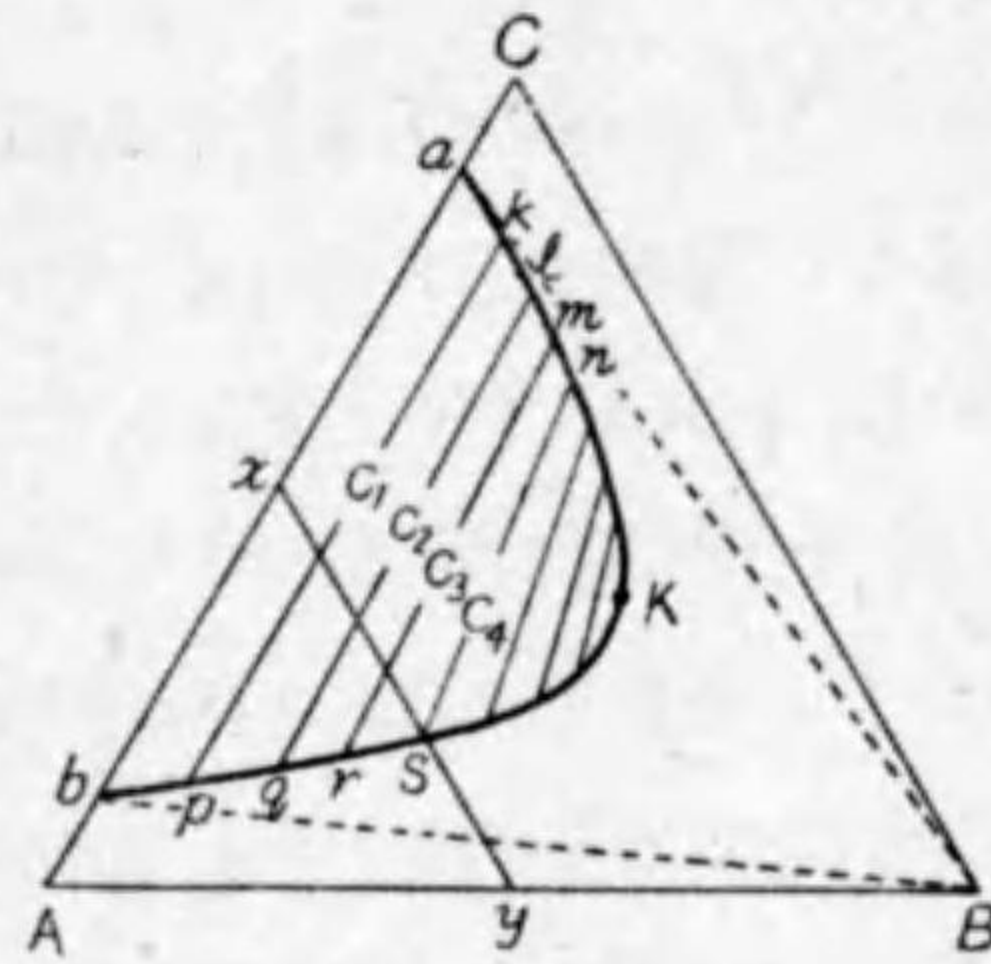
のものから出来てゐるとすれば,  $q', r', S'$  點の組成のものの量的の關係は  $q', r', S'$  點にそれぞれ, その點に相當する組成のものを吊したときの重心が  $X'$  點となる様な量の割合である.

三元状態圖は三つの金屬元素からなつてゐる系の種々な組成を示す正三角形面と, これに垂直な溫度軸とをもつて作製せられた空間に, 相の状態變化を描いたものが三元状態圖である. 三元系は三成分系であるから成分の数は 3 である. 故に相律から  $F=4-P$  となる. 従つてこの系が一つの相からなつてゐるときは  $F=3$  で三變系である. 斯様な相の状態は體積空間となる. 系が二相からなつてゐるときは  $F=2$  で二變系となり, 相の状態は面で表はされる. 系が三相からなつてゐるときは  $F=1$  で一變系となり, その相の状態は線で表はされる. 相の数が 4 であると  $F=0$  となり不變系で, 斯様な相の状態は點で表はされる.

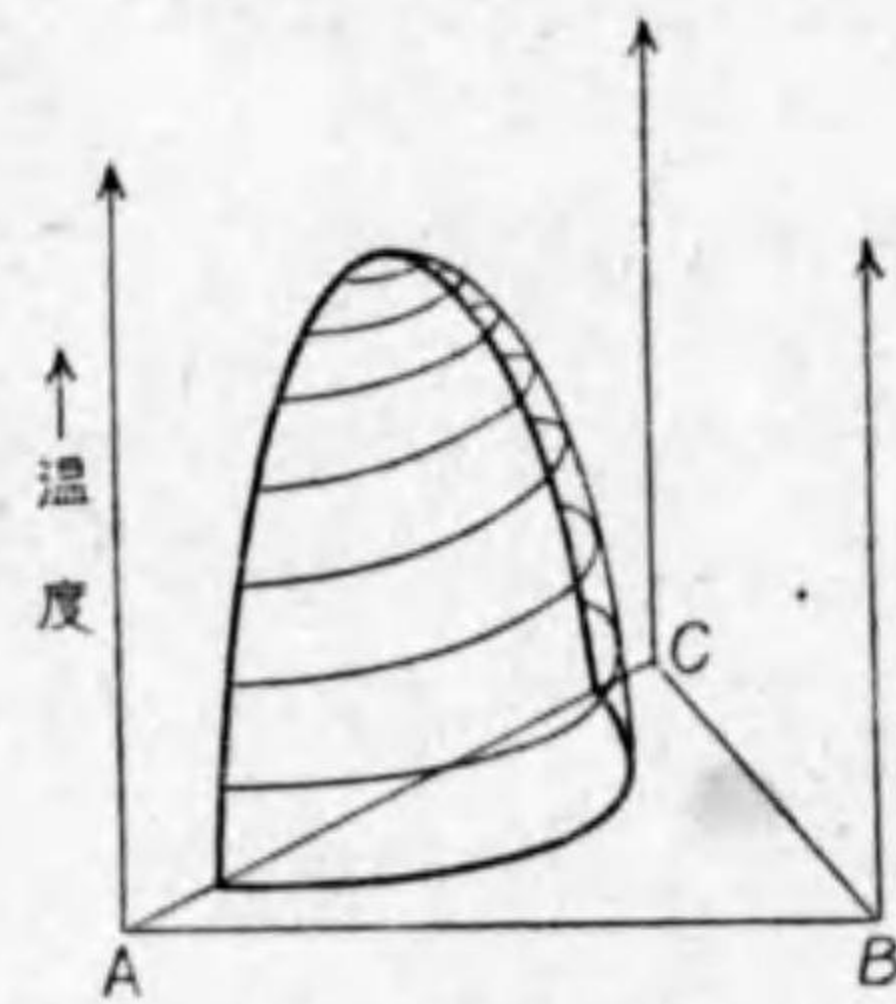
§ XIX. 三成分系に於ける溶解度面

二成分系に於て融體が均一の相とならずに二相に分れ共軛溶液を作つたと同様に, 三成分系に於ても亦融體が均一とならずに二液又は三液に別れて平衡を保つことがある. 第 73 圖はその例で, 溫度  $t$  では A と B, B と C は完全に溶け合ふが, A と C とは  $a, b$  二液に別れるものとする. この  $a, b$  二液に第三成分 B が加はつた時にその濃度はどの様にも變り得る. どこまでも濃度が變らなければ點線で示す通りになる. しかし AB, BC が完全に溶け合ふのであるから, AC 間にある溶解限度は B が加はるにつれて漸次狭められ, 遂には均一な一つの液相となると考へるのが普通である. 故に  $C_1$  組成のものでは  $p$  と  $k$  に,  $C_2$  組成の

ものは  $q$  と  $l$ ,  $C_3$  組成のものは  $r$  と  $m$  液とに別れ,  $K$  なる臨界点に来て遂に均一な溶液となる.  $pk, ql, rm, Sn$  は共軛線で, その両端は平衡する二液の濃度を示してゐる. 曲線  $akb$  は  $t^\circ$  に於けるこの系の溶解度線で, 温度が變ると又違つた溶解度線が出来る. 温度によつて色々違つて出来る溶解度線の相違も又色々であるが, この場合にも温度の上昇につれて溶解度が増して遂に或温度で完全に均一な溶液となるのが普通である. 故に色々な温度について第73圖の様な溶解度線を定め, これを空間的に示すと第74圖の様な溶解度面が得られる. この溶解度面の外では總て均一な一相として平衡を保つものであるから自由度は3で, 温度を變へても又  $A$  の濃度,  $B$  の濃度をどの様に變化しても完全な液相として存在する. 溶解度面に包まれた空間即ち溶解度面の内部は液が平衡を保つのでその自由度は2で, 温度を變へても二液として平衡し又同一温度面中に於て二液を平衡させたまいでその濃度をかへ得



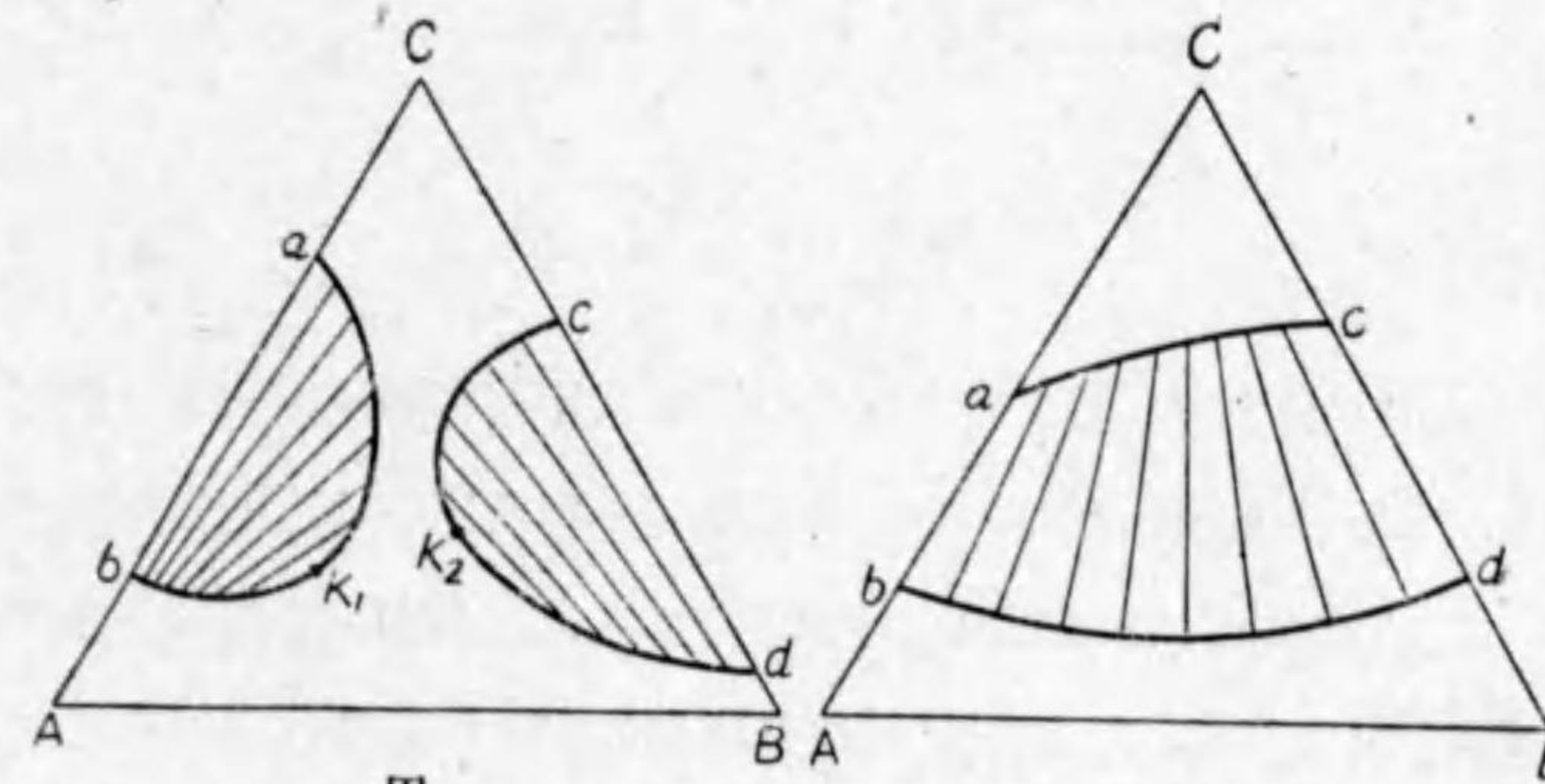
第 73 圖



第 74 圖

る. 温度が定まり同時に  $A$  若くは  $B$  のどちらかの濃度の一つが定まるとそれ以上は變化せしめることは出来ない. 何となれば温度を定めると第73圖の様な溶解度曲線が得られて,  $A$  濃度を  $xy$  線で定めれば, その時共存する液は  $aKb$  線と  $xy$  線との交点の濃度をもつものの外になく,  $S$  が定まると共軛する  $n$  液は定まつてしまふからである. 2自由度と云ふのはこゝにその意味を持つ. 又若し  $A$  と  $C, B$  と  $C$  との間に溶解限度があり,  $A$  と  $B$  は完全に溶解し合ふ場合は二つの溶解度面が出来,  $t^\circ$  に於ける溶解度曲線は第75圖(甲)の  $ak_1b, ck_2d$  の二つの

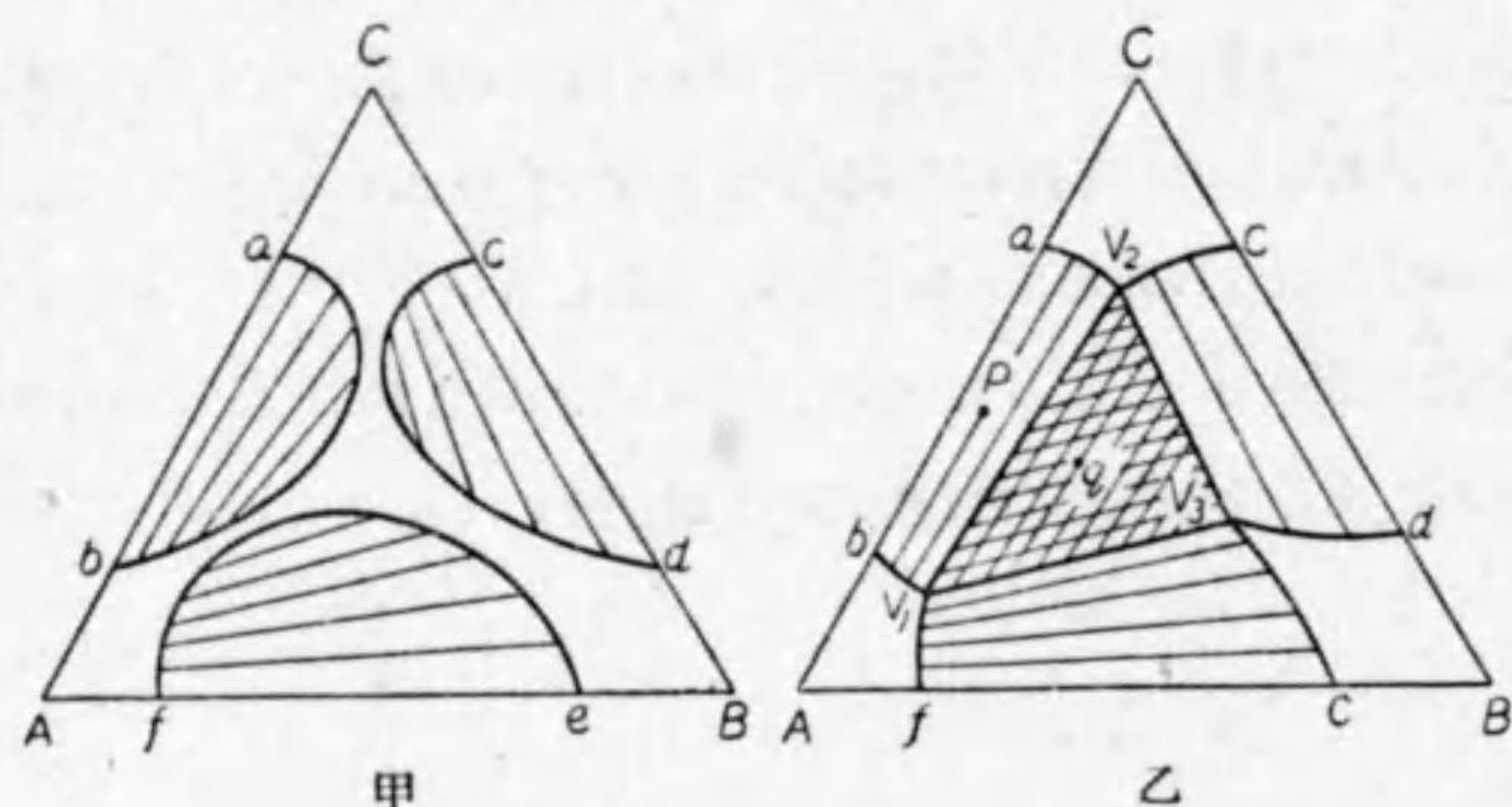
曲線となる. 更にこの二曲線が交はる場合は第75圖(乙)の様に  $t^\circ$  に於ける溶解度曲線は  $ac, bd$  の二つの線となり, 各濃度の液に対する共軛線は圖に示す様にして表はされる. 更に又若し  $AB, AC, BC$  の各二成分系に於て溶解限度がある場合を考へると第76圖に示す様になり, 溶解度面が三つ出来る. そして  $t^\circ$  に於ける溶解度曲線は第76圖(甲)



第 75 圖

る. 温度が定まり同時に  $A$  若くは  $B$  のどちらかの濃度の一つが定まるとそれ以上は變化せしめることは出来ない. 何となれば温度を定めると第73圖の様な溶解度曲線が得られて,  $A$  濃度を  $xy$  線で定めれば, その時共存する液は  $aKb$  線と  $xy$  線との交点の濃度をもつものの外になく,  $S$  が定まると共軛する  $n$  液は定まつてしまふからである. 2自由度と云ふのはこゝにその意味を持つ. 又若し  $A$  と  $C, B$  と  $C$  との間に溶解限度があり,  $A$  と  $B$  は完全に溶解し合ふ場合は二つの溶解度面が出来,  $t^\circ$  に於ける溶解度曲線は第75圖(甲)の  $ak_1b, ck_2d$  の二つの

ab, cd, ef で表はされる. 更にこれらの溶解度面が互に交はる様になると  $t^\circ$  の溶解度曲線は第76圖(乙)の様になる. この(乙)圖の白区域は

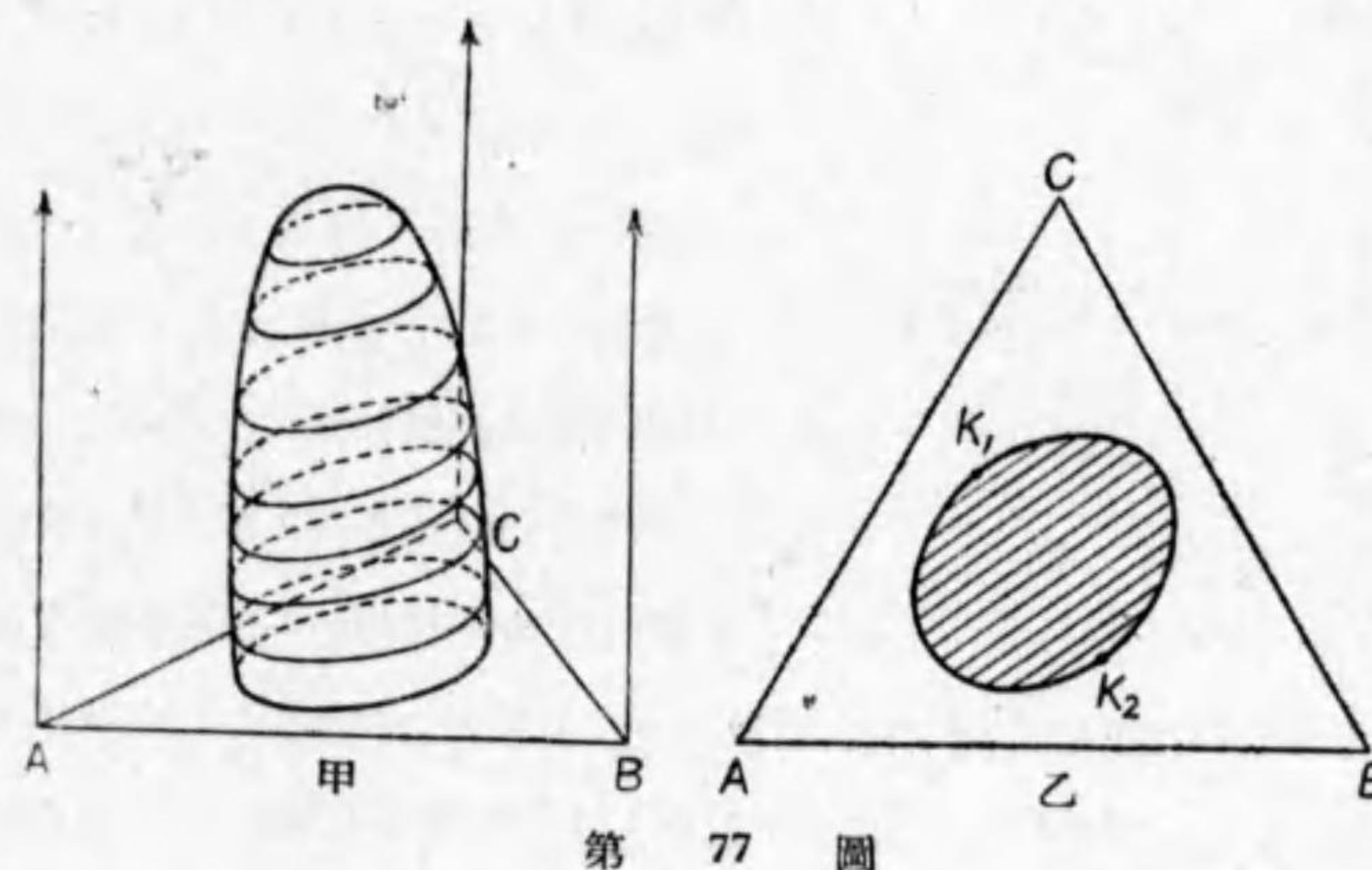


第 76 圖

溶解度面外の空間で, 換言すればこの温度で不飽和融體の一相の平衡する区域で, その自由度は3である. 共軛線をかいた区域は溶解度曲面内の空間で二液相が共存平衡し自由度は2である. 三角形  $V_1 V_2 V_3$  内は飽和の融體で,  $V_1, V_2, V_3$  が互に共軛平衡する区域で三相の平衡する所. その自由度は1である. これら  $V_1, V_2, V_3$  點は溶解度面の交點で各種温度の總體的のものは溶解度面の交切線である. 故にこの三角形  $V_1 V_2 V_3$  は空間的に見ると三角形のパイプである. 従つて温度を色々にかへても飽和した三液が共存する様な組成は必ず存在する. 但し温度が  $t^\circ$  と定まると, 飽和液の濃度は三角形パイプを  $t^\circ$  の水平面で切つたとき出来る三角形の角點で表はされる. 故に温度を一つ指定してしまへば同時に濃度は定まり, これ以外の濃度の液を共軛平衡させない. 即ち自由度

は1である.  $p$  組成の合金はこの温度で共軛線の兩端に相當する濃度の二液からなり, 又  $q$  組成の合金はこの温度で,  $V_1, V_2, V_3$  の三飽和液からなり, その量的關係は,  $q$  を重心とする配分である.

次に又三成分系の各二成分系は完全に溶け合ふが, 三成分の固體としては溶解度に限度がある場合を考へて見ると, 第77圖(甲)の如く, その  $t^\circ$  に於ける溶解度線は第77圖(乙)の如くなる. 甲圖は上記溶解

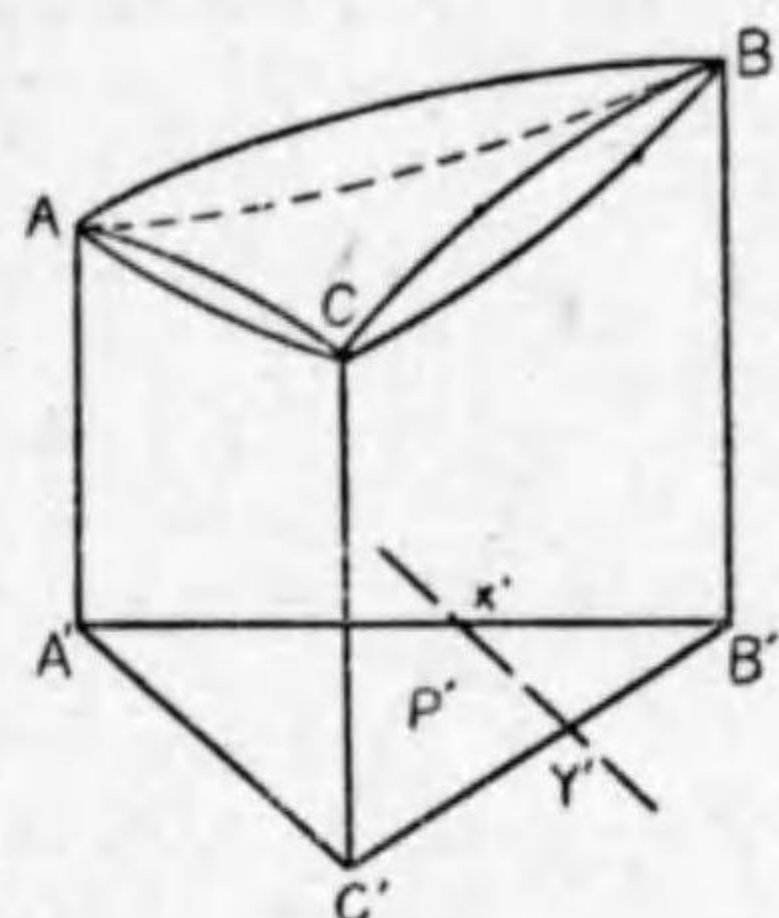


第 77 圖

度曲線を色々温度について求め, これを連続せしめたものである. 溶解度面内の組成の合金を, 上方の均一溶液区域帯から冷却するならば, 曲面に交はる點から二液に別れ, 温度の降下と共に二液の濃度は變化する. その濃度の變り方は全く自由である. 以上の三成分系の溶解度を固體に就て考へたのであるが, 固體の溶解度に就てもその關係は同一である.

### § XX. 融體から固溶體として凝固するときの三元状態圖

第78圖はこの場合の状態圖で各二元系の液相線で圍まれてゐる曲面を液相面、初晶面、溶解度面などと呼び、 $P_M$  と記す。各二元系の固相線で圍まれてゐる曲面を固相面と呼び、 $E$  と記す。 $P_M$  より上部は均一の液相、 $E$  より下方では均一な固溶體、 $P_M$  と  $E$  との二つの面で圍まれた部分は液相と固相との二つの相が共存する。今  $p'$  組成に相當する合金の晶出経過を考へてみると、 $P_M$  までは均一液相であるが、更に温度が降下すると液相からは固溶體を晶

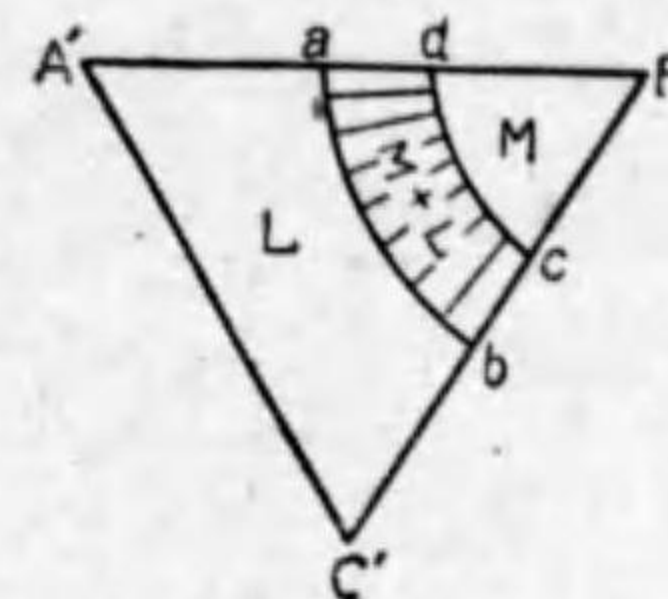


第 78 圖

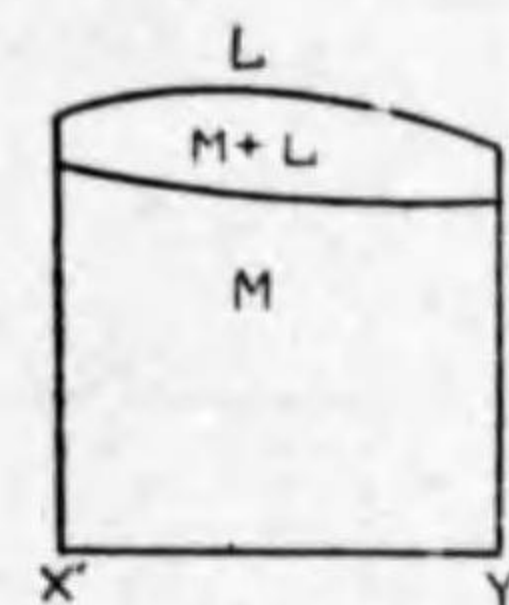
出する。そして温度の降下と共に液相及び固相は液相面及び固相面上を變化し、 $p'$  合金の温度が固相面になると液相は消失して  $p'$  なる組成の均一な固溶體として凝固する。これから更に温度が降下しても變化がない。次に液相面に極大及び極小點がある場合は、液相面と固相面とは極大及び極小點で接し、この組成に相當する合金は一定温度で凝固する。

三元系状態圖を濃度面に水平なる平面で切ると各種反應面と交叉して出来る交線の圖形は恒温度の三元系状態圖であつて、これを恒温状態圖と云ふ。第79圖は第78圖の或温度の恒温平衡圖である。各區域の共

存相は圖中に示してある通りである。二つの相が共存する區域中に占める線分の兩端は平衡せる二相の状態を示す。第80圖は第78圖の濃度面上の  $X'Y'$  線分を含み濃度面に垂直な平面で切斷するとき、各種



第 79 圖



第 80 圖

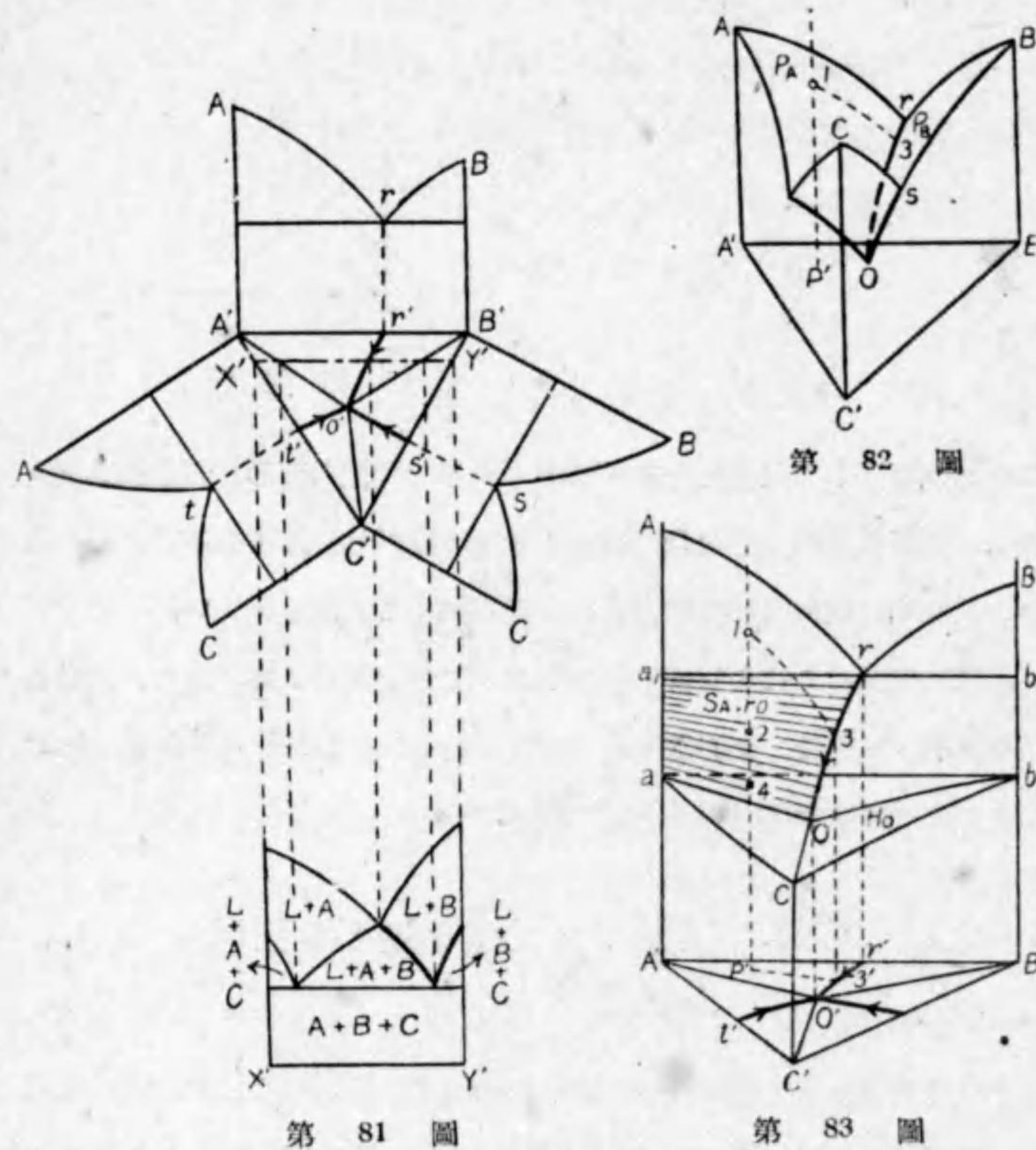
反應面と交叉して出来た交線の圖形である。斯様な圖形を切斷状態圖と云ふ。切斷状態圖は各合金の變化を起す温度が知られるのみで、そのときの共存相の組成は切斷状態圖のみでは知ることが出来ない。

三元状態圖はこれを立體的に圖示することが困難であるから、通常各種反應面、反應線、反應點を濃度面に投射せる圖形を切斷状態圖の助けによつて三元系状態圖を表現してゐる。

### § XXI. 三元共晶反應を生ずる三元系状態圖

一つの液相から三種の固相が同時に晶出する反應を三元共晶反應と云ふ。この反應中は一種の液相と三種の固相との四つの相からなつてゐるから不變系反應である。故にこの反應中は温度が一定で各相の組成も不變である。第81圖は各元素が皆純粹に晶出する場合で、平衡圖の形は

唯一つである。第82圖と第83圖とは説明の了解を容易ならしめるために描いた反應面圖で、この平衡について以下述べることとする。第81圖で區域 A'r'o't', 區域 B'r'o's' 及び區域 C't'o's' は夫々 P<sub>A</sub> (即



ち A の初晶面), P<sub>B</sub> 及び P<sub>C</sub> の投影區域である。曲線 r'o', s'o' 及び t'o' は夫々 r<sub>o</sub>, s<sub>o</sub>, 及び t<sub>o</sub> なる一變系曲線の投影せるもの、點 o' は

o なる不変點の投影せるものである。

P<sub>A</sub> 上の液相は温度の降下によつて A 品を晶出し、液相の状態は P<sub>A</sub> 上を變化する。このことを次式で表はす。

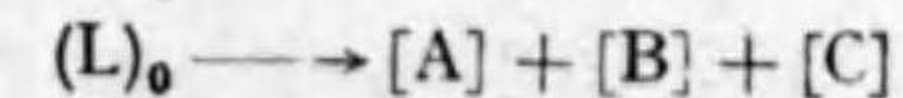


P<sub>B</sub>, P<sub>C</sub> 上の液相に就ても同様である。曲線 r<sub>o</sub> は P<sub>A</sub> と P<sub>B</sub> との交叉線で、この交叉線上の液相は温度の降下によつて A と B とを共に晶出し、r<sub>o</sub> 上を o' の方に變化する。これを次式で表はす。



斯様な反應を二元共晶出反應と云ふ。この曲線 r<sub>o</sub> に關する二元共晶反應面は S<sub>A-ro</sub> (線分的一端が A 軸上に、他端が曲線 r<sub>o</sub> 上にあるごとくして濃度面に水平運動をなしたときに作る面) と S<sub>B-ro</sub> との二つである。S<sub>A-ro</sub> 上の合金は r<sub>o</sub> 上の液相と A 品との二つの相から出來てをり、又 S<sub>B-ro</sub> 上の合金は r<sub>o</sub> 上の液相と B 品とから出來てをり、何れも温度の降下によつて液相は上式の二元共晶出反應をなす。曲線 s<sub>o</sub>, 曲線 t<sub>o</sub> に就ても同様なことが云へる。

點 o' は P<sub>A</sub>, P<sub>B</sub>, P<sub>C</sub> なる三つの面の交點で吸熱作用によつて三元共晶反應をなす。これを次式で表はす。



この點 o' に關する三元共晶反應面は H<sub>0</sub> で、o' 點に於ける濃度面に水平な面である。この投影區域は A'B'C' となる。

初晶面から上部の空間區域は一つの均一な液相、P<sub>A</sub> から S<sub>A-ro</sub> 及び S<sub>A-to</sub> までの空間區域は液相と A 品との二相が共存する。S<sub>A-ro</sub> と S<sub>B-ro</sub> との二つの面から H<sub>0</sub> までの空間區域は液相と A 品と B 品との三相が

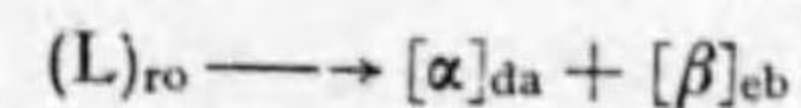


共存する。H<sub>0</sub>以下の空間区域はA晶とB晶とC晶の三固相が共存する。

組成A'r'o'区域内の合金はP<sub>A</sub>, S<sub>A-ro</sub>, H<sub>0</sub>なる三つの面の投射区域中にあるから、この区域内の合金は温度が降下してP<sub>A</sub>に到り、これから更に温度が降下すると液相からはAを晶出し、液相の状態はP<sub>A</sub>上を曲線r<sub>0</sub>の方向に変化し、合金の温度がS<sub>A-ro</sub>上になると液相の状態は曲線r<sub>0</sub>上のものとなる。これから更に温度が降下すると液相からはAとBとを共晶として出し液相の状態は曲線r<sub>0</sub>上をo点の方に變化する。合金の温度がH<sub>0</sub>上に來ると液相の状態はo点となる。こゝで三元共晶反應をなして凝固する。この反應中は温度は一定である。凝固後更に温度は降下するが變化はない。故に常温に於ける組織は、初晶出のAと、共晶出のA, Bよりなる二元共晶と、三元共晶反應によつて出る所のA, B, Cよりなる三元共晶とからなる。組成A'o'線分間の合金はP<sub>A</sub>とH<sub>0</sub>との二つの面の投射区域に屬するのみであるから、この線分間の合金はP<sub>A</sub>上に來て、これから温度が降下するとAを初晶出し、合金の温度がH<sub>0</sub>上に來ると液相の状態はo点となり、こゝで液相は三元共晶反應をなして凝固する。故に常温に於ける組織は初晶AとA, B, Cよりなる三元共晶とから出來てゐる。組成r'o'曲線間の合金は均一液相から先づAとBとを共晶出し、液相の状態が點oとなると、こゝで三元共晶反應をなして凝固する。故に組織はA, Bよりなる共晶とA, B, Cよりなる三元共晶とから出來てゐる。その他の濃度区域の合金に就ても同様に説明することが出来る。各区域の晶出經過を簡単に表の様にして纏めると次の如くなる。

欠

即ち  $P_a$  上の液相は温度の降下によつて  $\alpha$  を晶出し、この際液相の状態は  $P_a$  上を、固相の状態は  $E_a$  上を變化する。曲線  $da$ 、曲線  $ro$ 、曲線  $eb$  の投射せるものが曲線  $d'a'$ 、 $r'o'$ 、 $e'b'$  である。この一變系曲線の反應は次式の如くして表はすことが出来る。

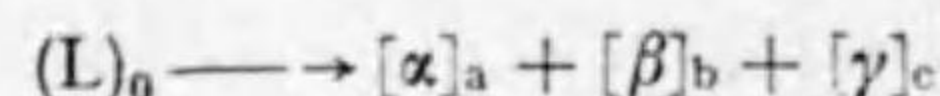


即ち曲線  $ro$  上の液相は温度の降下によつて  $\alpha$  と  $\beta$  とを同時に晶出し、この際液相の状態は曲線  $ro$  上を  $o$  の方向に、 $\alpha$  の状態は曲線  $da$  上を  $a$  の方向に、 $\beta$  の状態は曲線  $eb$  上を  $b$  の方向に同時に變化する。上式の様な反應を準二元共晶反應と云ふ。この準二元共晶反應に關係する反應面には  $R_{ro-da}$  (線分的一端が曲線  $ro$  上に、他端が曲線  $da$  上にある様にして線分が濃度面に水平運動をなしたときに生ずる面)、 $R_{ro-eb}$ 、 $R_{da-eb}$  の三つの面がある。 $R_{ro-da}$  上の合金は  $ro$  上の液相と  $da$  上の  $\alpha$  相との二つの相から出來てをり、温度の降下によつて上式の準二元共晶反應をする。即ち液相からは  $da$  上の  $\alpha$  と  $eb$  上の  $\beta$  との二つの固相を共晶出する。そして温度の降下と共に液相は  $\alpha$  と  $\beta$  とを共晶出しつゝ  $ro$  上を  $o$  の方向に、 $\alpha$  は  $da$  上を  $a$  の方向に、 $\beta$  は  $eb$  上を  $b$  の方向に變化する。この際既存の  $\alpha$  も共晶の  $\alpha$  と同一の變化をする。上述のことから區域  $r'o'a'd'$  の合金は温度が降下して  $R_{ro-da}$  上に達し、これより準二元共晶反應をし始める。同様なことが  $R_{ro-eb}$  に就ても云へる。 $R_{da-eb}$  は準二元共晶反應にあづかる二つの固相線がつくる面であるから、區域  $d'a'b'e'$  の合金はこの面に達すると準二元共晶反應を終止し、液相が消失して  $\alpha$  と  $\beta$  との二固相となつて凝固する。

$o, a', b', c'$  の四つの點は不變點で、 $o$  點の液相は冷却によつて  $a$  點の  $\alpha$

# 欠

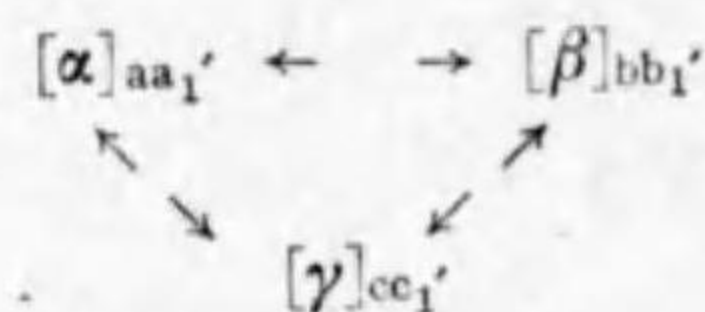
と、b 点の  $\beta$  と、c 点の  $\gamma$  との三固相を共晶化する三元共晶反応をする。この反応は次式で表はされる。



この反応をする三元共晶反応面  $H_0$  は、o 点に於ける濃度面に水平なる平面で、その投影区域は  $a'b'c'$  である。 $K_{\alpha \rightarrow \beta}$  は  $\alpha$  から  $\beta$  なる共軛晶を析出する面を表はし、その投影区域は  $d_1'd'a'a_1'$  である。この面上の合金は  $\alpha$  で、温度の降下によつて  $\alpha$  から  $\beta$  を析出し、温度の降下と共に  $\alpha$  と  $\beta$  とは共軛的分離反応をする。この際  $\alpha$  の状態は  $K_{\alpha \rightarrow \beta}$  上を、 $\beta$  は  $K_{\beta \rightarrow \alpha}$  上を同時に變化する。この反応を次の如くに表はす。



曲線  $aa_1'$ ,  $bb_1'$ ,  $cc_1'$  なる一變系曲線の投影せるものは  $a'a_1'$ ,  $b'b_1'$ ,  $c'c_1'$  であつて、この一變系反応を共軛晶共析反應と云ひ次の如くに表はす。



この  $\alpha, \beta, \gamma$  なる三固相の平衡の温度の降下によつて生ずる變化は互に他を析出し、三相間に平衡を保ちつゝ  $\alpha$  は  $aa_1'$  上を  $a_1'$  の方へ、 $\beta$  は  $bb_1'$  上を  $b_1'$  の方へ、 $\gamma$  は  $cc_1'$  上を  $c_1'$  の方へ移動する。この共軛晶共析反應に関する面には  $R_{aa_1',bb_1'}$  (線分的一端が  $aa_1'$  上に、他端が  $bb_1'$  上にある様にして線分が濃度面に水平運動をなしたとき生ずる面で、この面の投影区域は  $a_1'a'b_1'b_1'$  である)、 $R_{bb_1',cc_1'}$ ,  $R_{cc_1',aa_1'}$  の三つがある。 $R_{aa_1',bb_1'}$  上の合金は  $aa_1'$  上の  $\alpha$  と  $bb_1'$  上の  $\beta$  との二

相から出来てゐて、温度が降下すると  $\gamma$  を析出し、 $\alpha, \beta, \gamma$  の三相間に共軛晶共析反應をする。この面を共軛晶共析反應面と云ふ。他の二つの面に就ても同様に説明することが出来る。

圖の中で鎖線でかいてあるものは、常温に於ける恒温平衡圖で、区域  $A'd_1'a_1'k_1'$  は  $\alpha$ 、区域  $d_1'e_1'b_1'a_1'$  は  $\alpha + \beta$ 、区域  $a_1'b_1'c_1'$  は  $\alpha + \beta + \gamma$  の共存である。

以上で各種類の反應面を述べた。各濃度区域の合金の晶出及び析出經過はそこに投影されてゐる各種の反應面を見れば明かで、平衡状態圖で知ることが出来る。

濃度の区域	反應面	反應	共存する相
$c'h_1'c_1'g_1'$	$P_\gamma$	初晶出	$L\gamma$
	$E_\gamma$	凝固	$\gamma$
$h_1'h'l_3'c_1'$	$P_\gamma$	初晶出	$L\gamma$
	$E_\gamma$	凝固	$\gamma$
	K	共軛晶析出	$a\gamma$
$h's'm_3'l_3'$	$P_\gamma$	初晶出	$L\gamma$
	$R_{hcs_0}$	準二元共晶出	$L\gamma a$
	$R_{hcka}$	凝固	
	(K)	共軛晶析出	$\gamma a$
$c_1'l_3'c'$	$P_\gamma$	初晶出	$L\gamma$
	$E_\gamma$	凝固	$\gamma$
	K	共軛晶析出	$a\gamma$
	$R_{cc_1',aa_1'}$	共軛晶共析出	$a\beta\gamma$
$l_3'm_3'x_3'c'$	$P_\gamma$	初晶出	$L\gamma$
	$R_{hcs_0}$	準二元共晶出	$L\gamma a$
	$R_{hcka}$	凝固	$a\gamma$
	(K)	共軛晶析出	$a\gamma$
	$R_{cc_1',aa_1'}$	共軛晶共析出	$a\beta\gamma$

濃度の区域	反応面	反 應	共存する相
$c'x_3'o'$	$P_\gamma$	初 晶 出	$L\gamma$
	$R_{hcs0}$	準二元共晶出	$L\gamma a$
	$H_0$	三元共晶出	$L a \beta \gamma$
$g_1'g'n_2'c_1'$	$(R_{cc_1aa_1}$	共軛晶共析出	$a \beta \gamma)$
	$P_\gamma$	初 晶 出	$L\gamma$
	$E_\gamma$	凝 固	$\gamma$
$g'n_2'm_2'u'$	$K$	共軛晶析出	$\beta\gamma$
	$P_\gamma$	初 晶 出	$L\gamma$
	$R_{gc-ub}$	準二元共晶出	$L\gamma\beta$
$c_1'c'n_2'$	$R_{gef1}$	凝 固	$\gamma\beta$
	$(K$	共軛晶析出	$\gamma\beta)$
	$P_\gamma$	初 晶 出	$L\gamma$
	$E_\gamma$	凝 固	$\gamma$
$n_2'm_2'x_2'c'$	$K$	共軛晶析出	$\beta\gamma$
	$R_{cc_1bb_1}$	共軛晶共析出	$a \beta \gamma$
	$P_\gamma$	初 晶 出	$L\gamma$
	$R_{ge-no}$	準二元共晶出	$L\gamma\beta$
$c'x_2'o'$	$R_{gc-fb}$	凝 固	$\gamma\beta$
	$(K$	共軛晶析出	$\gamma\beta)$
	$R_{cc_1bb_1}$	共軛晶共析出	$a \beta \gamma$
	$P_\gamma$	初 晶 出	$L\gamma$
$c'x_2'o'$	$R_{gc-uo}$	準二元共晶出	$L\beta\gamma$
	$H_0$	三元共晶出	$L a \beta \gamma$
	$(P_{cc_1bb_1}$	共軛晶共析出	$a \beta \gamma)$

第86圖は各二元系の共晶温度よりも低く、三元共晶温度より高いある温度の恒温平衡圖を示したものである。

### § XXII. 包晶及び共晶反應を生ずる 三元系状態圖

三成分系の一辺 BC 間には第87圖に示す様な包晶反應が起り、他

ない。

欠

欠

## 後編 熱處理

### 第五章 鋼の性質と熱處理

#### § XXIII. 鐵-炭素系の状態圖

純鐵には固態に於ける相  $\alpha, \gamma, \delta$  と融態との4相が存在し、各々一定の變態點と結晶形を有し又性質を異にするが、今之に炭素を加へると其變態點は添加せる炭素量

と共に漸次に變化する。

又炭素の溶解度は  $\alpha, \gamma, \delta$

鐵夫々異り、温度の高低

によつても亦變化する。

又鐵の熔融點も炭素の加

はるに従つて漸次降下

する。是等の狀況即ち温

度及び添加せる炭素の濃

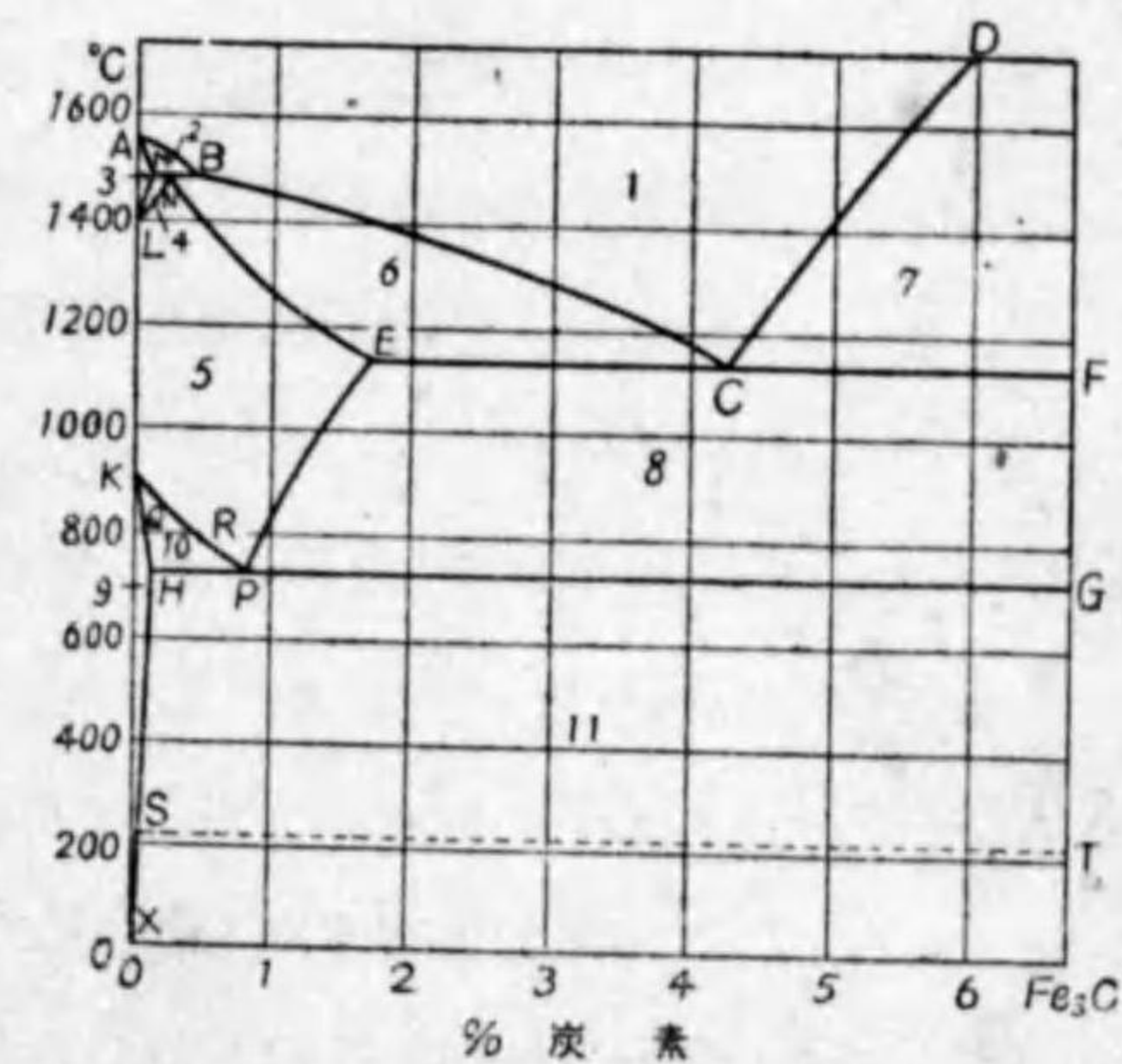
度によつて鐵-炭素系合

金の組織換言すればその

合金を作る組織成分が如

何に變化するかを圖に示したものが状態圖 (Equilibrium diagram) である。

第 88 圖は鐵-炭素系の状態圖の一部で、鐵とセメント系の平衡状態を表はし、縦軸は温度、横軸は炭素量を表はしたものである。



鐵-炭素系合金の状态圖

第 88 圖

第 88 圖に示された各点及び線の意味を簡単に記述すれば次の如くである。

A.....純鉄の熔融点 (1530°C)

L.....鉄の  $A_4$  変態点  $\delta \rightleftharpoons \gamma$  (1400°C)

AB..... $\delta$  固溶體に対する液相線 (又は初晶線) で鉄炭素融體より  $\delta$  固溶體の晶出し初める温度を示す曲線である。又右方に降下せる事は炭素量が増すに従つて  $\delta$  固溶體の晶出し初める温度が降下する事を表はす。

AM..... $\delta$  固溶體に対する固相線 (又は完晶線) で炭素量 0.07% 以下の鋼に於て  $\delta$  固溶體の晶出が完結する温度を示す曲線である。右方に降下する事は 0.07% まで炭素が増すに従つて  $\delta$  固溶體の晶出の完結する温度が降る事を表はす。

LM..... $\delta$  固溶體より  $\gamma$  固溶體に変化し初める温度を示す曲線である。

LN..... $\delta$  固溶體より  $\gamma$  固溶體に変化し終る温度を示す曲線で、この両者が右方に上れる事は炭素量が増すに従つて  $A_4$  変態の始点と終点とが上昇する事を示す。

MNB.....包晶線で次の包晶反應の起る温度を表はすものである。  
 $B$  (融體) +  $M$  ( $\delta$  固溶體)  $\rightleftharpoons$   $N$  ( $\gamma$  固溶體)  
 1487°C で炭素量 0.07~0.36% の合金に起る。

BC..... $\gamma$  固溶體に対する液相線 (又は初晶線) で冷却に際して融體より  $\gamma$  固溶體が晶出し初める温度を示す。

NE..... $\gamma$  固溶體に対する固相線 (又は完晶線) で融體より  $\gamma$  固溶體が晶出し終る温度を示す。この兩曲線が右方に下れる事は炭素量が増すに従つて  $\gamma$  固溶體の晶出する温度と終る温度が共に降下する事を表はす。

CD.....セメンタイト  $Fe_3C$  の初晶線で融體よりセメンタイトの晶出し始める温度を示す。随つて又この曲線は融點に於けるセメンタイトの溶解度曲線で、その右方に上昇する事は温度の上昇と共に炭素又はセメンタイトの溶解度が増加する事を示す。

又曲線 AB, BC 及び CD は加熱に對して固體が全部熔融し終る温度を表はす所の融解曲線である。

C.....共晶點で炭素量は 4.3%, 温度は 1130° である。 $\gamma$  固溶體 E (炭素量 1.7%) とセメンタイトが融體より同時に晶出する點である。

E.....1130° に於ける  $\gamma$  固溶體で  $\gamma$  鐵にセメンタイトの飽和せる點で炭素量は 1.7% である。

ECF.....共晶線で 1130° に於て炭素量 1.7% より 6.67% のセメンタイトに相當する點まで擴る。而してその水平なる事はこの範圍内の合金は同一温度に於て共晶をつくる事を意味する。

EP.....セメンタイトの初析線で  $\gamma$  固溶體よりセメンタイトの析出し始める温度を示す曲線である。随つて又  $\gamma$  固溶體に於けるセメンタイトの溶解度曲線でもある。之を  $A_{cm}$

線と呼んでゐる

K ..... 鐵の  $A_3$  變態點  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$   $910^\circ\text{C}$

KP .....  $\alpha$  固溶體の初析線でその右方に下れる事は  $\gamma$  固溶體より  $\alpha$  固溶體の析出即ち  $\gamma$  より  $\alpha$  に變態し始める溫度が炭素量を増すに従つて降下する事を示す。

P ..... 共析點で溫度は  $727^\circ$ 、炭素量は  $0.9\%$  である。  $\alpha$  固溶體とセメンタイトとが  $\gamma$  固溶體より同時に析出する點である。

HPG ..... 共析線で溫度は  $727^\circ$ 、炭素量は  $0.1\%$  より  $6.67\%$  の間に擴つてゐる。即ち總ての鐵炭素合金はこの溫度に於て共析品を析出する。

KH ..... 炭素量が  $0.1\%$  以下の鋼に於て  $\gamma$  固溶體より  $\alpha$  固溶體の析出し終る溫度を示す。

HX .....  $\alpha$  固溶體中に於けるセメンタイトの溶解度曲線である。但し  $\alpha$  固溶體中に於けるセメンタイトはその溶解度は極めて小さくはあるが常溫に於て炭素量  $0.01\%$  以下で、共析溫度に於ては約  $0.035\%$  位溶解すると考へられてゐる。即ち溫度が降下するに従つて溶解度は少しく減少するからこの曲線は少しく左方に傾いてゐる。

QR .....  $A_2$  變化の點で  $\alpha$  固溶體が磁氣的變化をなす溫度である。

ST .....  $A_0$  變化の點でセメンタイトが純鐵の  $A_2$  變化と同様に磁氣的變化をなす溫度である。兩者共に變態ではないから之を點線で表してある。

次に是等の曲線によつて區分せられた各状態の區域の組織成分を示すと次の如くである。

區域 1....融 體	區域 6.... $\gamma$ 固溶體 + 融體
” 2.... $\delta$ 固溶體 + 融體	” 7....セメンタイト + 融體
” 3.... $\delta$ 固溶體	” 8....セメンタイト + $\gamma$ 固溶體
” 4.... $\delta$ 固溶體 + $\gamma$ 固溶體	” 9.... $\alpha$ 固溶體
” 5.... $\gamma$ 固溶體	” 10.... $\alpha$ 固溶體 + $\gamma$ 固溶體
	” 11.... $\alpha$ 固溶體 + セメンタイト

茲に  $\gamma$  固溶體を Austenite 又は大洲田と呼んでゐる。而して固溶體とは水に砂糖が溶けて全部一樣な砂糖水が出来る如き現象が固體の状態に於て起る場合で、即ち固體の鐵にセメンタイトが溶解して原子的に混合した等質の物質が出来たものを云ふ。随つて如何に擴大度の異なる顯微鏡を使用しても鐵とセメンタイトとを區別する事は出来ない。一般に二物質が斯くの如き状態に混合するとき之を固溶體と呼んでゐる。故に大洲田は  $\gamma$  鐵にセメンタイトの溶解した固溶體の鋼である。

## § XXIV. 鋼 の 變 態

(1) 鋼の定義 鋼の定義については今なほ議論せられてゐる。從來二様の説があり、その一は鋼の性質又はその製造法によつて定義せるもので、その二は成分を主として定義したものである。例へば熔解によつて製造せられ且つ可鍛性を有する鐵の一種又は焼入によつて硬度を増すものを鋼と名づけた。しかれども焼入によつて硬度を増すと云ふも之に程度があり、又焼入後の硬度は炭素量と共に連続的に増加するものであ

れば、鋼を定義する事は困難である。現今に於ては鐵を全く含まない他の合金も亦焼入によつて硬化するものが多々あるから、愈々もつてこの定義はよくない事が知れる。次に又製造法による定義も現今に於てはその製鋼法が日月と共に改良せられてゆくから、同一成分の材料でも鋼と呼ばれたり又は呼ばれなかつたりする事が當然起る譯である。それ故に成分を主とした定義によるのがよく、鋼とは炭素の含有量の少い鐵合金とすればよい。本多博士の説に従へば、鋼には鐵に存在しない變態がある故に、この變態(後述の  $A_1$  變態)によつて鋼のもつべき炭素の最低量を定めて之を 0.035% とした。即ちこの  $A_1$  變態の大きさは炭素の量にほぼ比例して減少し、炭素量が零にならない前にこの變態は消失する。即ち炭素 0.035% 以下には之が存在しない。但しこの量は變態温度  $727^\circ$  の下に於て、鐵が  $\alpha$  固溶體として溶解しうる炭素の最大限である事は前述の状態圖によつても知れる。斯くの如き理由によつて、鋼の含有すべき炭素の最低限は 0.035% と決定せられたが、次に最高限の方は上記状態圖によつて知れる如く、鐵が高温で溶解し得る炭素の最高量が 1.7% であるから之をもつて最高限とした。即ち鋼とは炭素を 0.035~1.7% を含有せる合金であると定義せられた。

斯くの如く鋼は鐵炭素の合金であるが、状態圖より知れる如く、炭素はセメンタイトとして鐵と機械的に混合してゐる。このセメンタイトは脆くはあるが極めて硬いものであるから、鋼は炭素量の多いものほどセメンタイトの量が多くなり、随つて硬さを増すものである。即ちセメンタイトの多少によつて硬度が異なるので、この硬度によつて鋼を分け、最も軟いものを極軟鋼 (0.2% 以下)、その次のものを軟鋼 (0.2~0.5%C)、

之より硬いものを硬鋼 (0.5~1.0%C)、更に硬いものを極硬鋼 (1.0%C 以上) と呼んでゐる。随つてこの分類は極めて大約のものでその間に判然たる界はない。

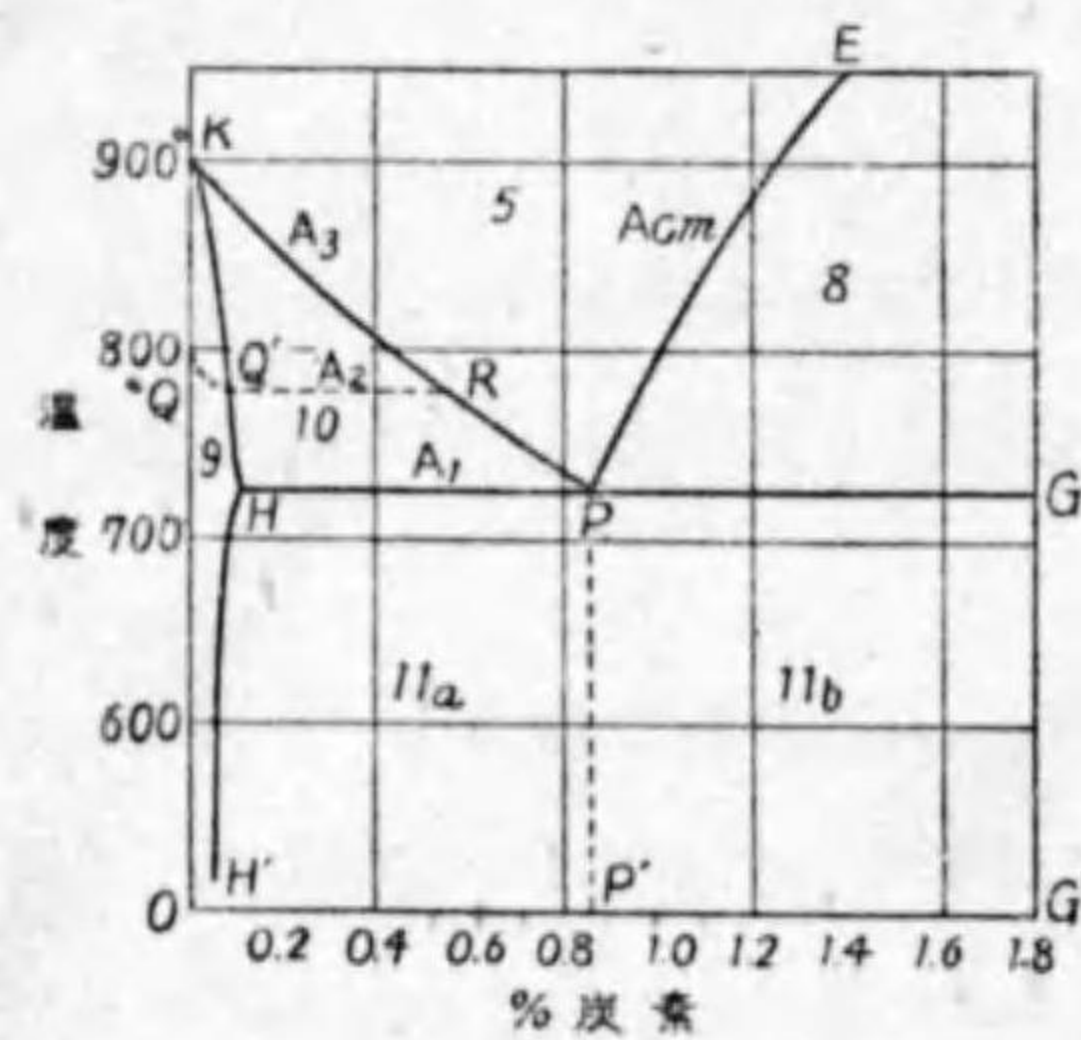
(2) 鋼の  $A_1$  變態 鋼の  $1400^\circ$  以上に於ける加熱及び冷却の過程については茲には省略するが、炭素量 0.36~1.7% の合金についてその過程を略述すると(状態圖参照)、0.36% 以上の鋼は融體より凝固する際には  $\delta$  固溶體を晶出しない。BC 線に交はる點  $l$  の温度に達して  $\gamma$  固溶體を晶出し始める。その時の組成は  $l$  より濃度の横軸に平行せる線を描き之と NE との交點を  $s$  とすれば、 $s$  をもつて表はされる。それより温度が降下するに従つて、 $\gamma$  固溶體の組成は固相線 NE 上に於て E の方に變化し、融體の組成は液相線 BC 上に於て C の方に變化し、同時に融體の量は減じて固體の量を増す。今  $l$  より温度の縦軸に平行線を引き NE との交點を  $t$  とする。温度がこの  $t$  まで降下すると全部凝固して一様な  $\gamma$  固溶體となる。鋼とは融體より凝固後に一様な固溶體になるものであつた。

今 0.9%C の  $\gamma$  固溶體をとつて考へ、之が更に冷却して  $730^\circ$  の HPG 線に達すると固溶體よりセメンタイトを析出し、組成は H に相當する  $\alpha$  固溶體となる( $\alpha$  固溶體はセメンタイトの溶解量僅に 0.035% であるから始ど純鐵である。純鐵を地鐵又はフェライト ferrite と名づける) 更に温度が降下すれば  $\alpha$  固溶體は HH' 線に沿つてセメンタイトを析出し、常温に於ては純鐵とセメンタイトの機械的混合物となる。即ち  $730^\circ$  の上に於ては均一組織の固溶體であり、下に於ては  $\alpha$  固溶體(炭素量僅に 0.035% であるから純鐵と見なす)とセメンタイトの機械的混合物



である。この変化は變態であるから之を  $A_1$  變態と名づける。 $A_1$  變態は鋼には存在するが純鐵には存在しない譯である。

この  $A_1$  變態は機械的混合物から固溶體になる變化であるから物理的性質も亦この温度で不連続的に變化する。而してこの變化は含有炭素量によつて多少の差異がある。即ち炭素量 0.9% の鋼では混合物は一定の温度で全部が固溶體になるが、炭素含有量が 0.9% 以下の鋼に於ては 730° で鐵の全部が固溶體とならないで、炭素 0.9% の濃度に相當する鐵が溶けて残りの鐵は温度の上昇と共に次第に溶けるものである。又炭素含有量 0.9% 以上の鋼に於ては 730° でセメントイトの全部が固溶體とならないで、炭素 0.9% の濃度に相當する炭化物は鐵中



第 89 圖

に溶け、残りの炭化物は温度の上昇と共に次第に溶けるものである。以上の溶解の様子は状態圖の一部第 89 圖によつて示されてゐる。但しその過程については混亂を避けるため茲には記述しない。この炭素量 0.9% の鋼を特に共析鋼 (eutectoid steel) と名づけられ、0.9% 以上と以下の鋼ではその冷却の過程が異なるので、0.9% 以上の鋼を超共析鋼 (hyper-eutectoid steel)、0.9% 以下の鋼を亞共析鋼 (hypo-eutectoid steel) と名づける。

この  $A_1$  變態の温度即ち變態點は炭素の量に無關係であるが、加熱と

冷却の場合に多少其値を異にする。即ち加熱の場合には約 740°、冷却の場合には約 710° で、平均 730° と見なしておくものである。

純鐵の  $A_3$  變態は 910° であるが、鋼に於ては前述の状態圖によつて明かな如く、この變態の始まる温度は炭素の増加すると共に低下し、炭素量 0.9% 以上になれば一定に 730° となる。第 89 圖の KP 線はその模様を示してゐる。又炭素量が 0.9% 以上のものゝ變化は PE 曲線が示す如く  $\gamma$  固溶體を冷却すればセメントイトは PE 線上より分離し始め、固溶體の成分は次第に P に近づき、730° に於て残りの固溶體は全部機械的混合物に變化する。

一般に變態點は加熱と冷却の場合に於て全く一致する事がなく、常に多少の差異がある。即ち加熱の場合には冷却の場合よりも高く現はれるものである。而して加熱温度が高く又その温度におく時間が長ければ冷却に際して變態點は多少低く現はれる。又加熱冷却速度が早ければ早いほど加熱の際の變態點と冷却の際の變態點との差が著しくなる。逆にその速度が遅ければ遅いほど両者は近づき、遂には全く一致すべき性質のものである。仍て兩者を實際作業上區別するために加熱の場合には c (chauffage, 加熱) の文字を附して  $Ac_1, Ac_3, Ac_4$  とし、冷却の時には r (refroidissement, 冷却) の文字を附して  $Ar_1, Ar_3, Ar_4$  と表はしてゐる。勿論  $A_2$  にも  $Ac_2, Ar_2$  があつてよい譯である。この Ac と Ar の温度範圍を臨界範圍 (critical range) 又は變態範圍 (transformation range) と呼んでゐる。

$A_1$  變態を X 線分析によつて研究すると、 $A_1$  點以上に於ては原子配列は面心立方型で  $\gamma$  鐵の配列であるが、 $A_1$  點以下に於ては體心立方型

で $\alpha$ 鐵の配列である。而して $A_1$ 點以下に於てはセメントイトも分離して存在するものであるが、X線では認め難い。故に $A_1$ 變態は $\gamma$ 鐵の原子配列が $\alpha$ 鐵の原子配列に變化する點である事が知れる。又 $A_1$ 點以上より徐々に冷却して $A_1$ 變態を十分に起らしめた後に、之を鹽酸中で電解して鐵を溶解し其殘留物を分析すると鐵と炭素とがセメントイト $Fe_3C$ なる化學式に相當して結合してゐる事が知れる。然るに $A_1$ 點以下より水中に焼入し之を同様に電解すると多量の炭化水素を生じ、鐵を溶解した殘留物は主に遊離炭素である。是等の事實より前者にあつては炭素はセメントイトとして遊離状態に存在してゐるが、後者にあつては炭素は鐵に溶解して固溶體となつてゐるために、セメントイトを分離する事が出来なかつた。即ち $A_1$ 點以下に於ては鐵は $\alpha$ 状態となり、炭素はセメントイトとして分離して存在してゐる。故に $A_1$ 變態は(1)鐵が $\gamma$ 鐵より $\alpha$ 鐵に移る變化即ち $A_3$ 變態と同一性質の變化と(2)炭素が固溶體より遊離状態のセメントイトに移る變化とが同時に起るものである事が知れる。

本多博士の説によると二つの獨立した變化が精密に同時に起るとは考へられないから、この二つの變化は階段的に引續いて起るものであらうと云はれてゐる。而してこの二つの變化の中何れが先に起るか云へば次の理由によつて(1)が起り、次で(2)が起ると考へられてゐる。

若し鐵の原子配列が面心立方型より體心立方型に變化すれば炭素を溶解してゐる $\alpha$ 鐵となるが、状態圖より知れる如く、 $\alpha$ 鐵は元來炭素を殆ど溶かし得ないから、その必然的の結果として第2の變化が起らなければならない。随つて(1)より(2)の順序になると考へられる。之に反

して(2)より(1)になる變化は不合理である。何故かと云へば、 $\gamma$ 鐵は多量の炭素を溶解する性質をもつものであるから、冷却の際にその大部分がある温度に於て一時に分離するには原子内か原子間にある變化が起らなければならない。夫故に炭素の分離が先づ起つて然る後に原子の配列の變化が起ると假定する事は不合理であると斷定せられた。随つて $A_1$ 變態は次の如き變化である。

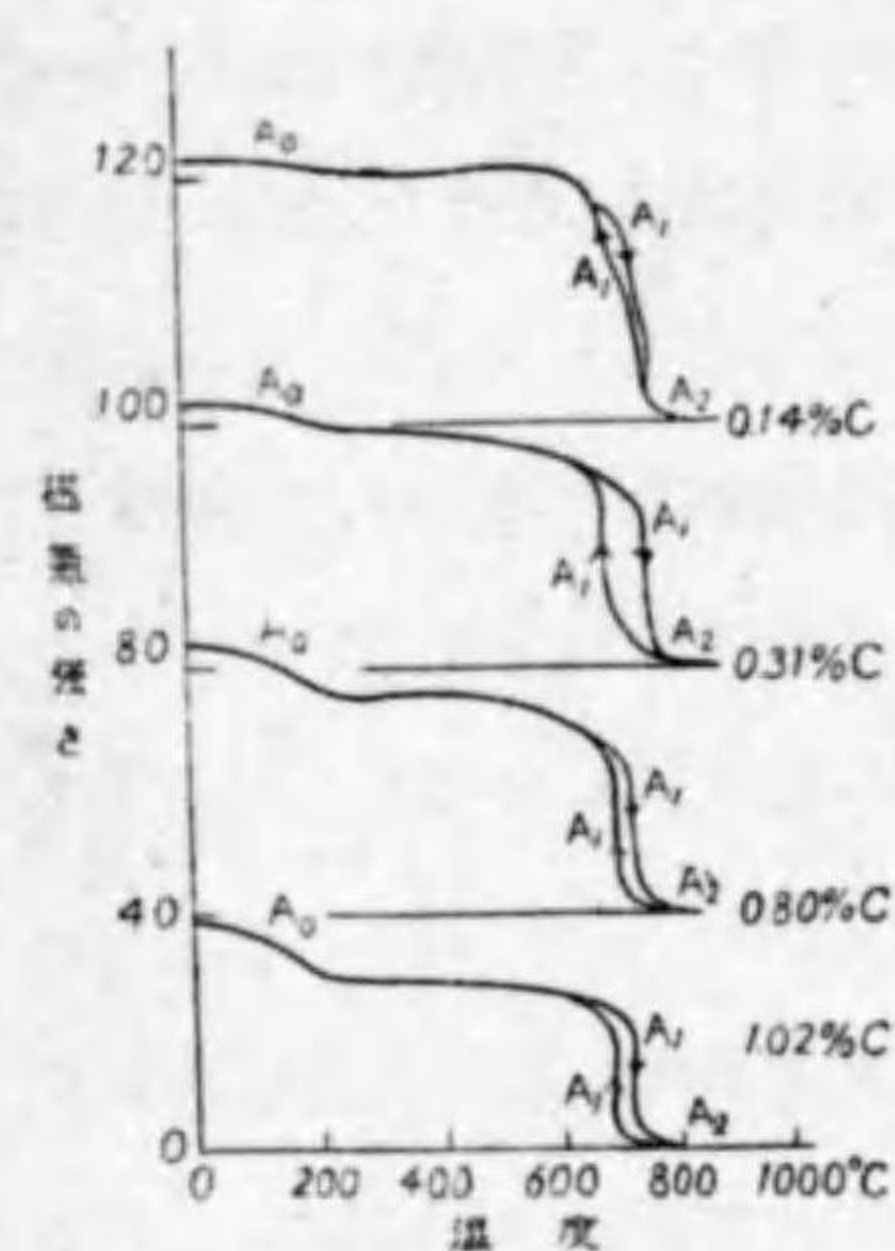
炭素を溶かせる面心立方型の鐵より炭素を過飽和に溶かせる體心立方型の鐵に變化し、次で之が地鐵とセメントイトに分解する事。

この本多博士の説は後章に述べる所の鋼の焼入れに重要な關係をもつものである事をわすれてはならない。

(3) 鋼の  $A_{cm}$  變態 鋼の電氣抵抗が温度と共に如何に變化するかその電氣抵抗温度曲線をとるときに、炭素量が0.9%以上1.7%以下の炭素を含有する鋼に於ては $A_1$ 點よりも高い温度に於て變化の起る事が認められる。而してこの點は炭素量が増加するに従つて上昇し、其變化點と炭素量との關係は前記第89圖の状態圖上に曲線PEによつて表されてゐる。之を $A_{cm}$ 變態と呼んでゐる。この變態の本性は如何なるものと云へば、これは顯微鏡組織の變化によつて研究すればよく判るもので、 $\gamma$ 固溶體即ち大洲田よりセメントイトの析出し始める點である。即ち大洲田中に於けるセメントイトの溶解度曲線又はセメントイトの初析線に相當する點であるから之を $A_{cm}$ をもつて表はすのである。

(4) セメントイトの  $A_0$  變化 1915年に本多博士は各種の鋼について磁氣分析を行ひ、第90圖に示された様な結果を得られた。即ち縦軸は磁氣の強さに比例せる磁力計の鏡の偏りを表はし、横軸には温度を示

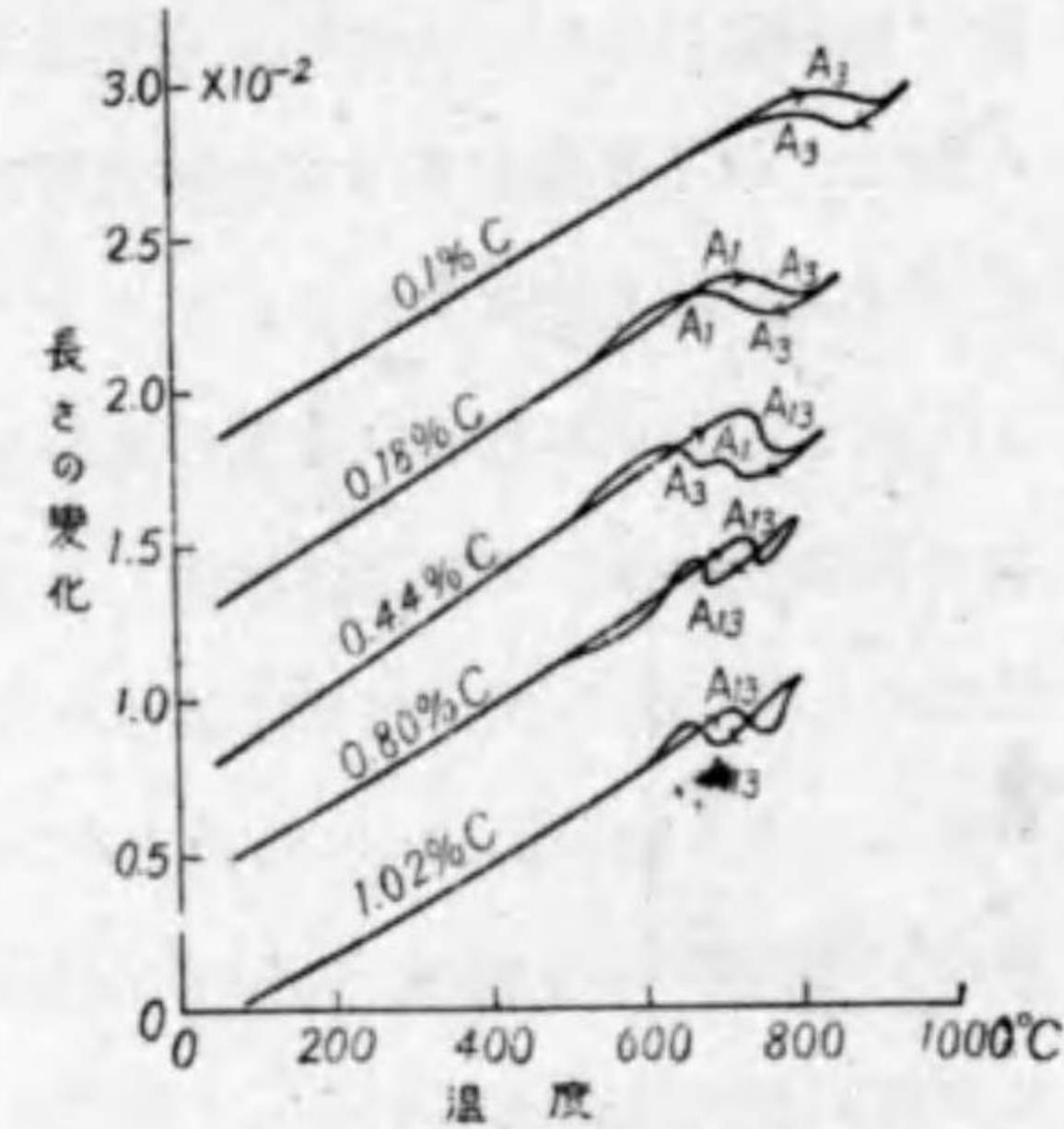
したもので、セメントは鐵の如く強磁性體で其飽和磁氣の強さは鐵の約2/3で、200°に於て明かに變化を見出された。この變化が鐵のA<sub>2</sub>變化と同性質のもので、熱膨脹曲線等に於ては少しも見えない。隨



磁氣曲線  
第90圖

つて同博士は之をA<sub>0</sub>變化と名づけられた。状態圖ではA<sub>2</sub>變化と同様に點線で表はしてゐる。之より先1898年にRoberts-Austenは鋼の冷却に際して550~600°に於て微小な熱發を認め、又1904年にCarpenterとKeelingもこの點を認めて之をA<sub>0</sub>變化と名づけたが、今日殆ど用ゐられてゐない。

(5) 鋼の變態に伴ふ諸性質の變化 變態點に於て諸性質例へば熱膨脹、電氣抵抗、熱分析、磁氣の強さ、熱電動力、硬度、抗張力、彈性等總て變態點に於て著しい變化を現はすものである。しかれどもその變化する大さはその變態の性質によつて特異性がある。第91圖は本多博士の研究



熱膨脹曲線  
第91圖

になる熱膨脹測定結果で、縦軸は膨脹を、横軸には温度をとつて各種の鋼の膨脹曲線を示したもので、0.18% Cの鋼の曲線に於てA<sub>3</sub>點とA<sub>1</sub>點とは明かに二段に起つてゐる。0.44% C鋼の加熱曲線に於てはA<sub>3</sub>點とA<sub>1</sub>點との區別は見わけ難いが、冷却の場合にはよく現はれてゐる。炭素量が更に増加するとA<sub>3</sub>變態とA<sub>1</sub>變態とは合してゐる。A<sub>3</sub>とA<sub>1</sub>變態は長さの變化には著しく現はれるが、A<sub>2</sub>變化は長さの變化には殆ど現はれない。又第90圖の磁氣曲線を第91圖の曲線と比較してみると、磁氣の強さの變化と熱膨脹の變化と一致しない事が知られる。但し變態温度の一致しない事は加熱と冷却の速度が異なるためで、第90圖の曲線は第91圖の曲線より遙に徐々に加熱及び冷却したものである。A<sub>3</sub>變態點の熱膨脹變化は著しかつたが、磁氣の變化には殆ど認められない。尤も精密な方法で測定すれば明かに現はれる。之に反してA<sub>2</sub>變化の點は熱膨脹の變化には殆ど見えなかつたが、磁氣の變化には極めて著しく現はれる。又A<sub>1</sub>變態點は兩曲線ともによく現はれてゐる。

其他電氣抵抗、熱分析曲線、抗張力、硬度等何れも是等の變態點に於て急變するものである。但し物理的性質の種類によつてその變化の程度は異なる。之によつて逆に變態點を定める事が出来る譯である。

## § XXV. 鋼の標準組織

(1) 標準組織と顯微鏡試験 標準組織とは鋼を鍛鍊して900°又はそれ以上の温度(第88圖の状態圖のγ固溶體の範圍)に熱して數十分間その温度に保ち、然る後に加熱爐中に於て徐々に冷却したもの、組織を云ふてゐる。900°近くに數十分も加熱せられるため鍛鍊其他によ

つて起る歪は除去せられ、又鑄造によつて得られた粗な組織は小さくなり、成分は平衡の状態に達したものと考へられる。

この組織を見るには顕微鏡を用ひる。即ちその鋼の表面をよく研磨して之に反射光線を當て顕微鏡で見るのであるが、そのまゝでは視野がたゞ輝つて見えるだけで何も見えない。仍でこの研磨せる表面を稀薄酸又は其他の試薬をもつて数秒間腐蝕せしめてから之を見ると、組織成分によつて腐蝕せられる程度が異なるから、その組織はよくわかる。純鐵の如きものでも酸による腐蝕の度合は一樣にはならず **Photo. No. 11 (a)** の顕微鏡寫眞に示された如く多角形の集合よりなつてゐる。一般に純粋な金屬は皆斯くの如く多面體の集合で各粒の境界線が黒く著しく腐蝕せられてゐる。之は純鐵でも極く微量の不純物の混入する事はまぬかれなから、鐵が凝固する際にこの不純物は粒の境界面に集まつて容易に腐蝕せられるのである。今鐵がその融體より凝固する時を考へれば、數個の核を中心として結晶し始め漸次にその結晶は發達してゆく。而して不純物の多い所は一般に低温まで融液の状態になつてゐて凝固し難いものであるから、鐵の結晶の發達と共に段々に周圍に押しやられる。しかも結晶中心核は無數にあるから、押しやられた不純物は各結晶の中間に挟まれる譯になる。随つて寫眞の如く多角形の境界が結晶粒間に出来る。この多角形は一定の結晶軸をもつてはゐるが、結晶形には無關係である。随つて酸に腐蝕せられる度合は結晶の方向によつて違ふものであるから、更に酸を強く作用せしめると各粒によつて腐蝕の程度が異なる。上述の如き多角形的の組織は純鐵のみならず固溶體を作る合金に共通せる組織である。實際鋼の $\gamma$ 固溶體の組織も之と同様で、之を冶金學上オー

テン組織 (austenitic structure) と名づけてゐる。オーステンとは有名な英國冶金學者の名であるが、本多博士は之を大洲田組織と名づけた。その譯は其組織が地圖で見ると様な洲の境界或は河口にある洲の集りの様であるからである。原語と形狀とを表はして誠に妙を得た譯語である。次に炭素が混在した鋼に於ては鐵の粒子間の黒く腐蝕せられ易い部分が現はれ、之が 0.9% C までは含有炭素量と共に増大し、0.9% に於ては白色部分は消失して全部黒く一樣に腐蝕せられ易い部分のみとなる。この白色部分は $\alpha$ 鐵で、黒色の部分は鐵とセメントイトが密に混在する部分で、そのために腐蝕せられ易いのである。炭素量の少い低炭素鋼に於てはよく見わけ難いが、この部分を倍率の大なる顕微鏡によつて擴大してみると眞珠の輝の如く極めて美しい層をなしてゐるので、之を金相學上眞珠様 (pearly) 組織即ちパーライト (pearlite) と名づけてゐる。本多博士は **Photo. No. 11 (b)** に示された如く、この組織が波打際の砂に彫まれた模様似た所から之を波來土と譯されてゐる。このものに於て白く光つてゐる鐵の部分を地鐵 (ferrite) と名づけてゐる。炭素量が極めて少量なる時は波來土の部分は所々に散在するに過ぎないが、炭素量が漸次に増加すれば波來土の部分を増し、同時に地鐵の形は小さくなり、段々と網狀に連つてくる。炭素量が 0.9% 弱になると地鐵の結晶がなく全部波來土となる。

鋼中の地鐵は比較的に大なる結晶となり、一相よりなつて純鐵とも見られるものであるから酸によつて容易に腐蝕せられない。然るに波來土中の鐵は容易に腐蝕せられて黒く見える譯は、波來土は地鐵とセメントイトが細密に層をなしてゐるので、この二成分間に局部的の電流作用が

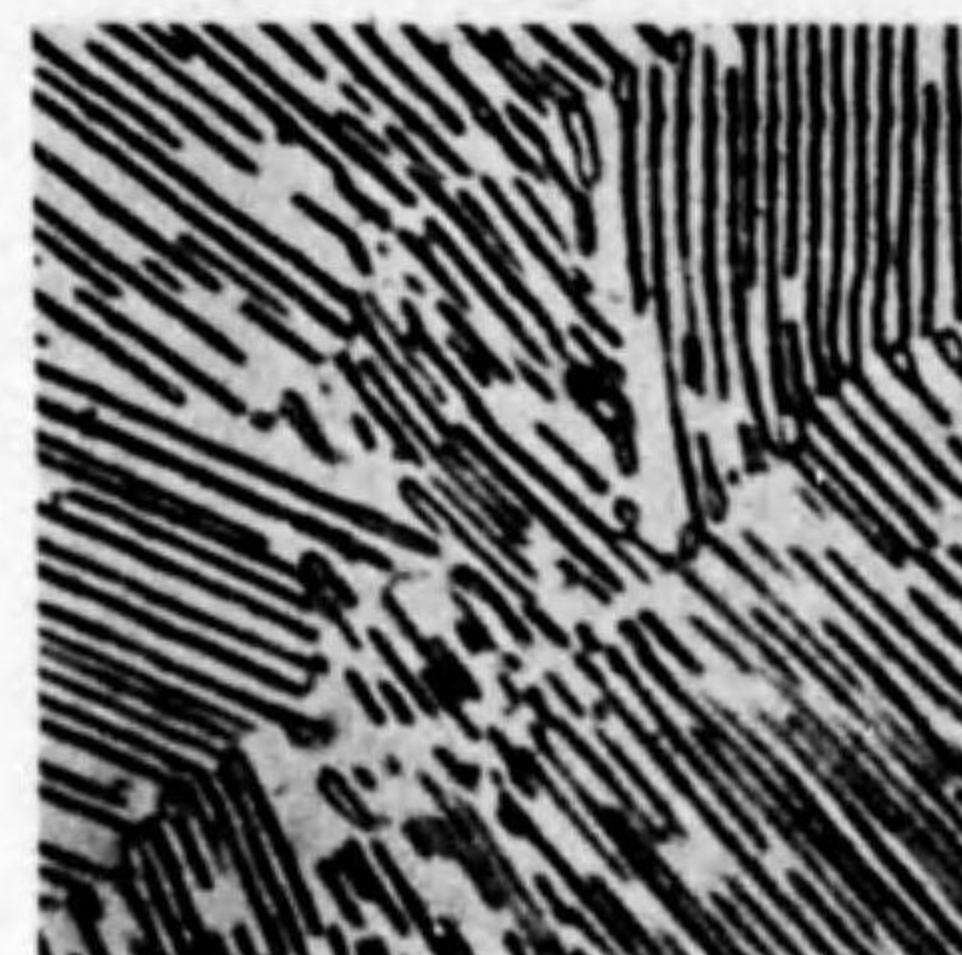
起るためである。セメンタイトは極めて酸に腐蝕せられ難いもので、地鉄に對して遙に電氣的陰性のものである。この両者が密に接觸せるため、之を酸に浸す時はその接觸部分に於て地鉄が溶解するのである。即ち波來土は地鉄の一部分が腐蝕せられて黒くなり、其餘の地鉄とセメンタイトが白く現はれる。この二成分の接觸面が極めて多いために地鉄の腐蝕せられる量が多く、残りのセメンタイトが少いので波來土全部が腐蝕せられた如く黒くなる。更に炭素量が 0.9% 以上になると、波來土の外に白色の網狀が現はれるが、之はセメンタイトで、之も炭素量の増加と共に増大する。即ち炭素が多くなると網狀以外に波來土中にも針狀のセメンタイトが現はれて来る。このセメンタイトを波來土中のセメンタイトと區別するために初析セメンタイト (primary cementite) 又は遊離セメンタイトと名づけ、波來土のものを波來土セメンタイト (pearlite cementite) と呼んでゐる。

茲に顯微鏡寫眞を見て注意すべき事は、上述の如く鋼を腐蝕すると波來土の部分黒く腐蝕せられ、初析セメンタイトも初析地鉄も同様に白く残つてゐる。0.6~0.7% C の鋼に於ける網狀白色地鉄と、1.1~1.4% C 鋼に於ける網狀白色セメンタイトとは一寸區別し難い事が屢々起る。大體はその形狀で區別が出来る。即ち地鉄の方は線が太く凸凹が著しいが、セメンタイトの方は線が細く直線的である。この形狀によつて區別し難い時にはピクリン酸曹達 (ピクリン酸 2 瓦 苛性曹達 25 瓦 水 75 立方寸) のアルカリ溶液の中に入れて 3~5 分間煮ればセメンタイトは黒色又は赤褐色となるが (Photo. No. 11. (j)) 地鉄は着色しない事によつて判別する事が出来る。



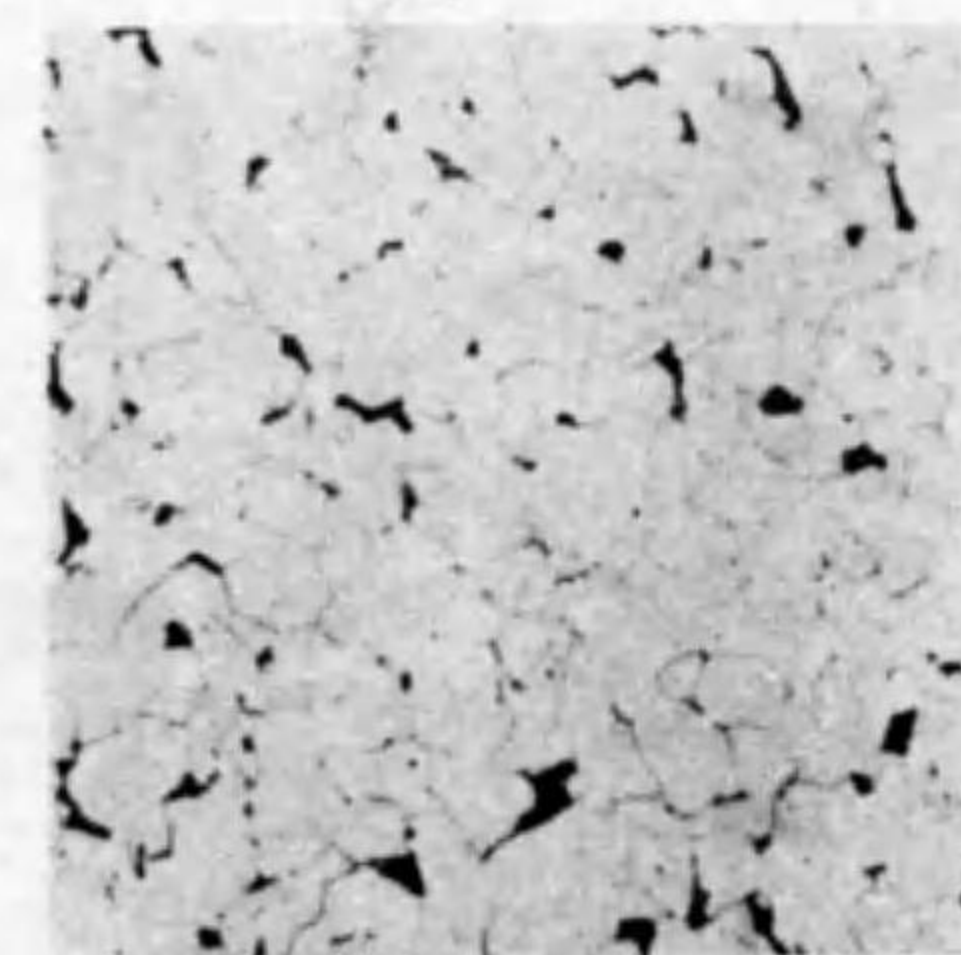
棒狀の瑞典鐵，フェライトの粒と之を横切る不純物の線條を示す。稀硝酸にて腐蝕す。×250

Photo. 11. (a)



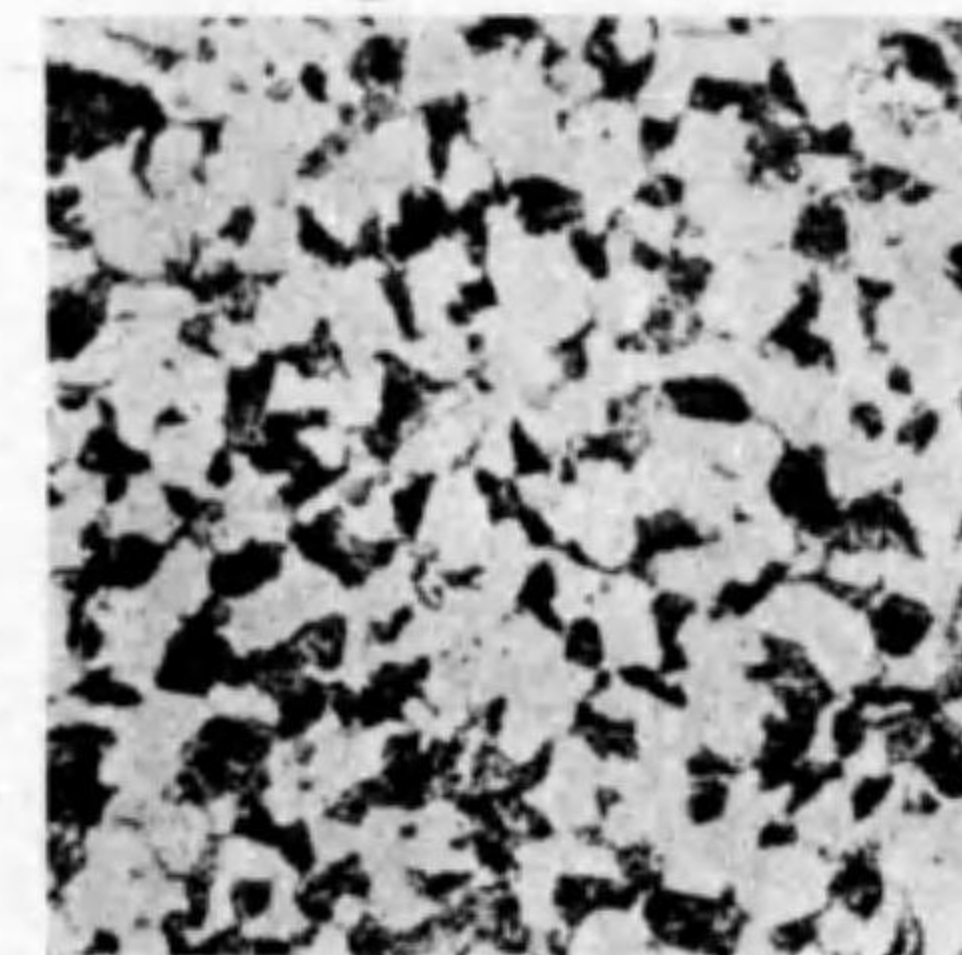
0.89% C の共析鋼，焼鈍後緩冷せるもので層狀の波來土を示す。不純物少しも存在せず，1% 硝酸のアルコール溶液にて腐蝕す。×100

Photo. 11. (b)



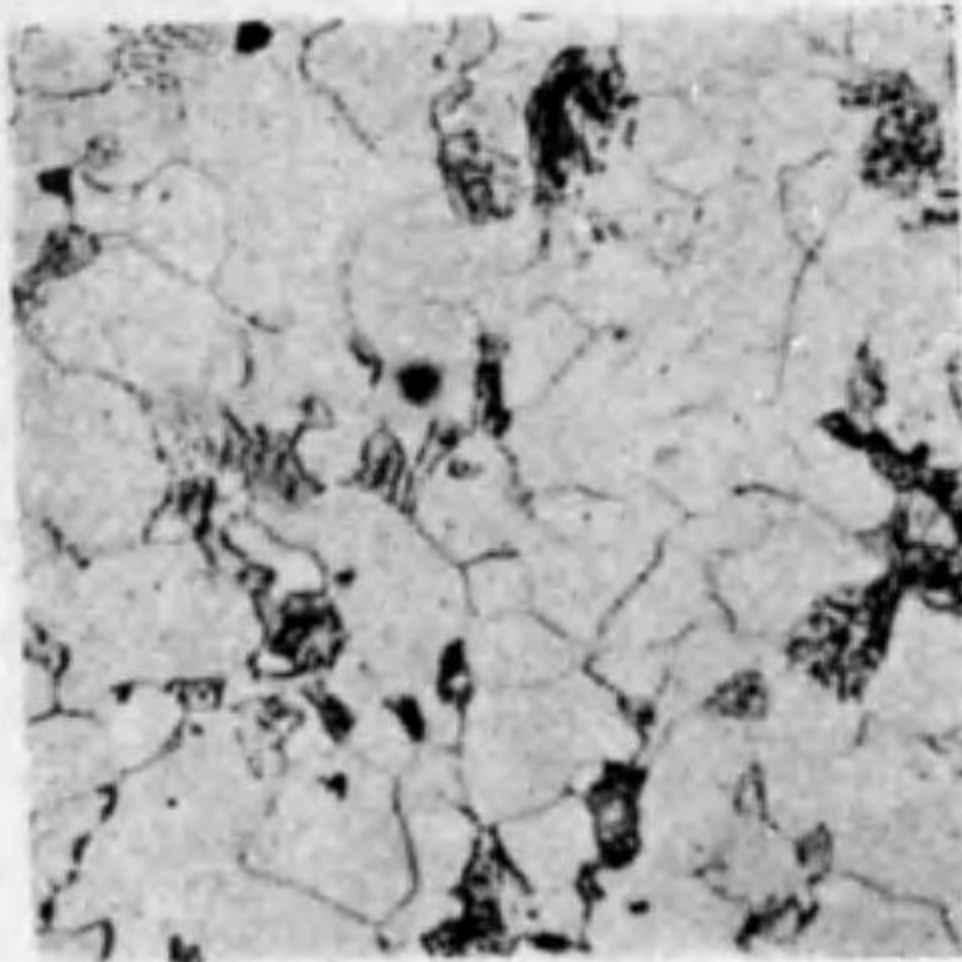
0.15% C 鋼，標準化せる組織を示す。白色部はフェライト，黒色部は波來土を示す。1% 硝酸のアルコール溶液にて腐蝕す。×100

Photo. 11. (c)



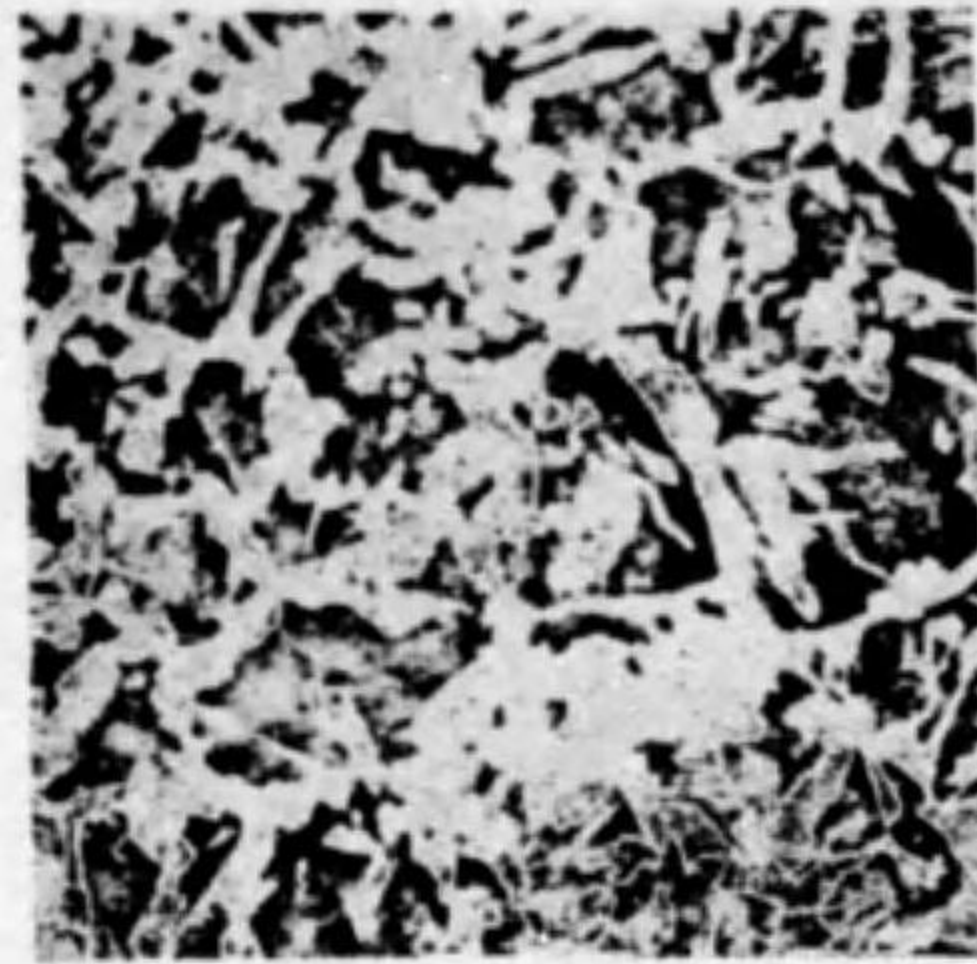
0.3% C 鋼，標準化せる組織を示す。炭素量を増加すると波來土の部分多くなる。腐蝕液同上。×100

Photo. 11. (d)



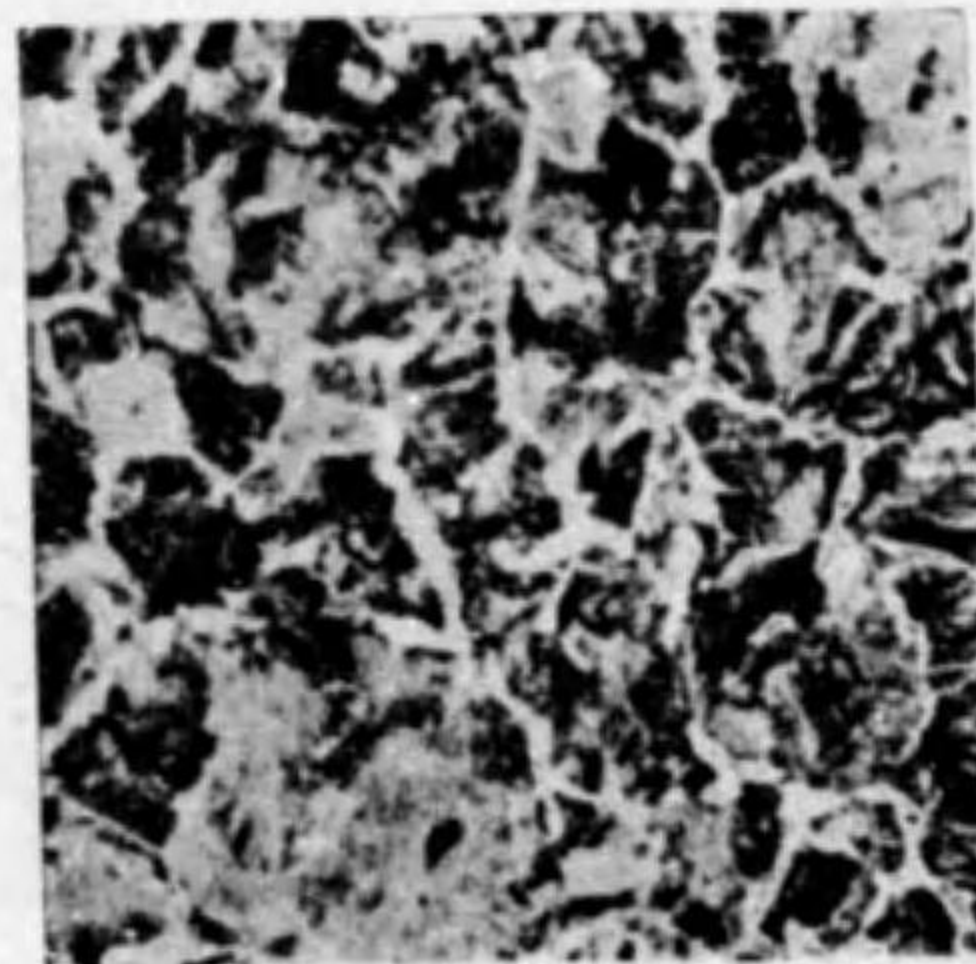
0.3% C 鋼, 焼鈍した組織を示す。フェライトも波来土も集合して地を大にする。腐蝕液同上。×100

Photo. 11. (e)



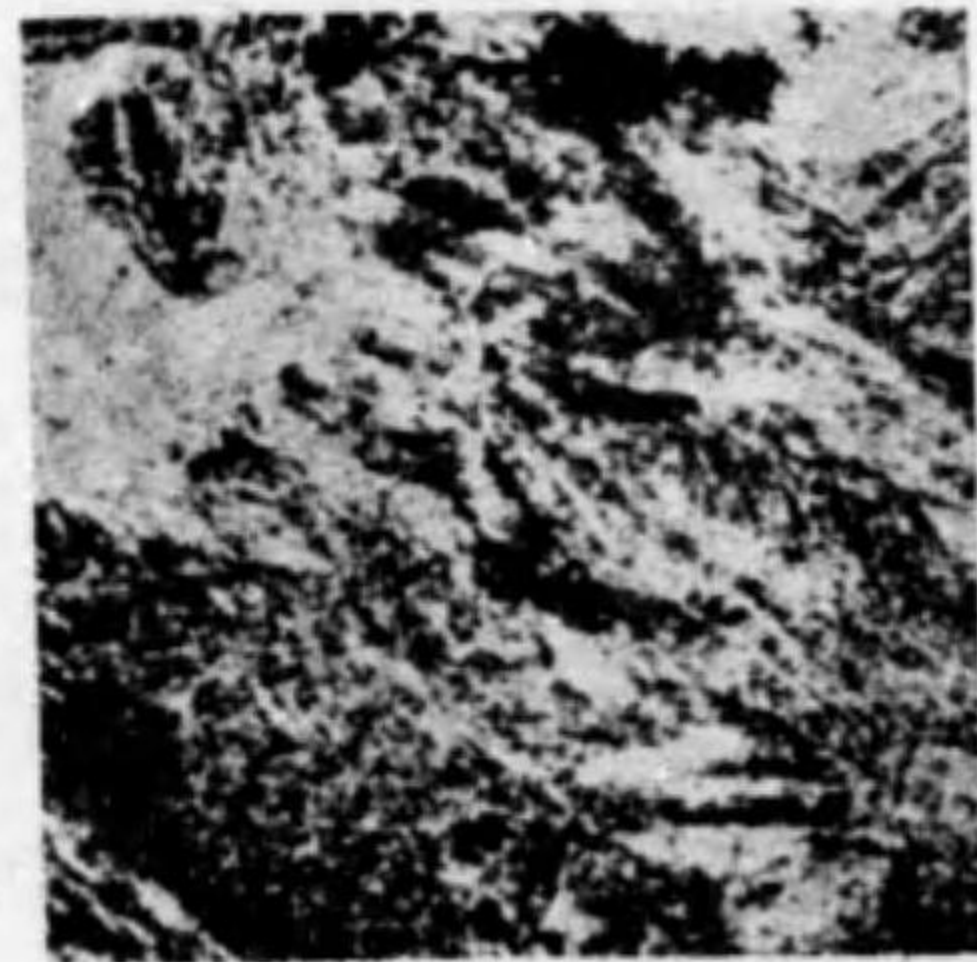
0.45% C 鋼, 標準化せる組織を示す。波来土の地益々多くなる。腐蝕液同上。×100

Photo. 11. (f)



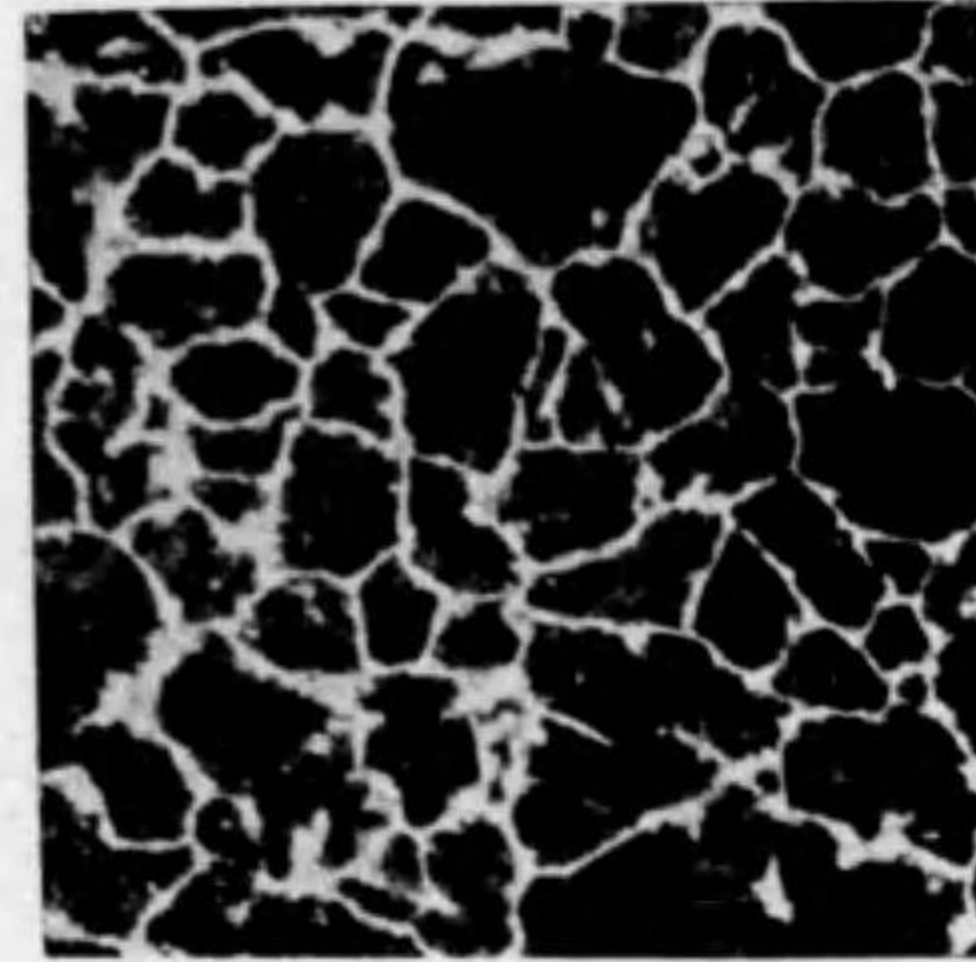
0.6% C 鋼, 標準化せる組織を示す。フェライトの地は網状となり波来土の地一層増大す。腐蝕液同上。×100

Photo. 11. (g)



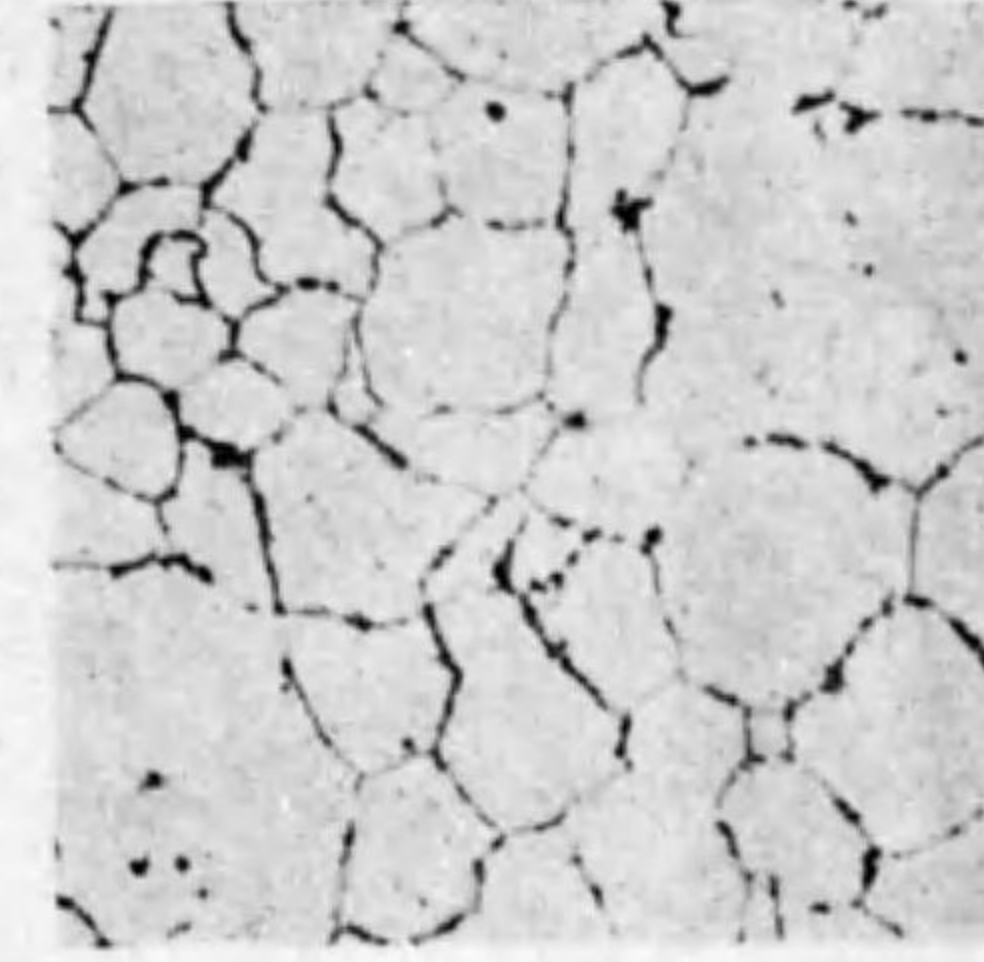
0.9% C 鋼, 標準化せる組織を示す。全部波来土よりなる。白色に見へる地もよく見れば全部波来土よりなる。腐蝕液同上。×100

Photo. 11. (h)

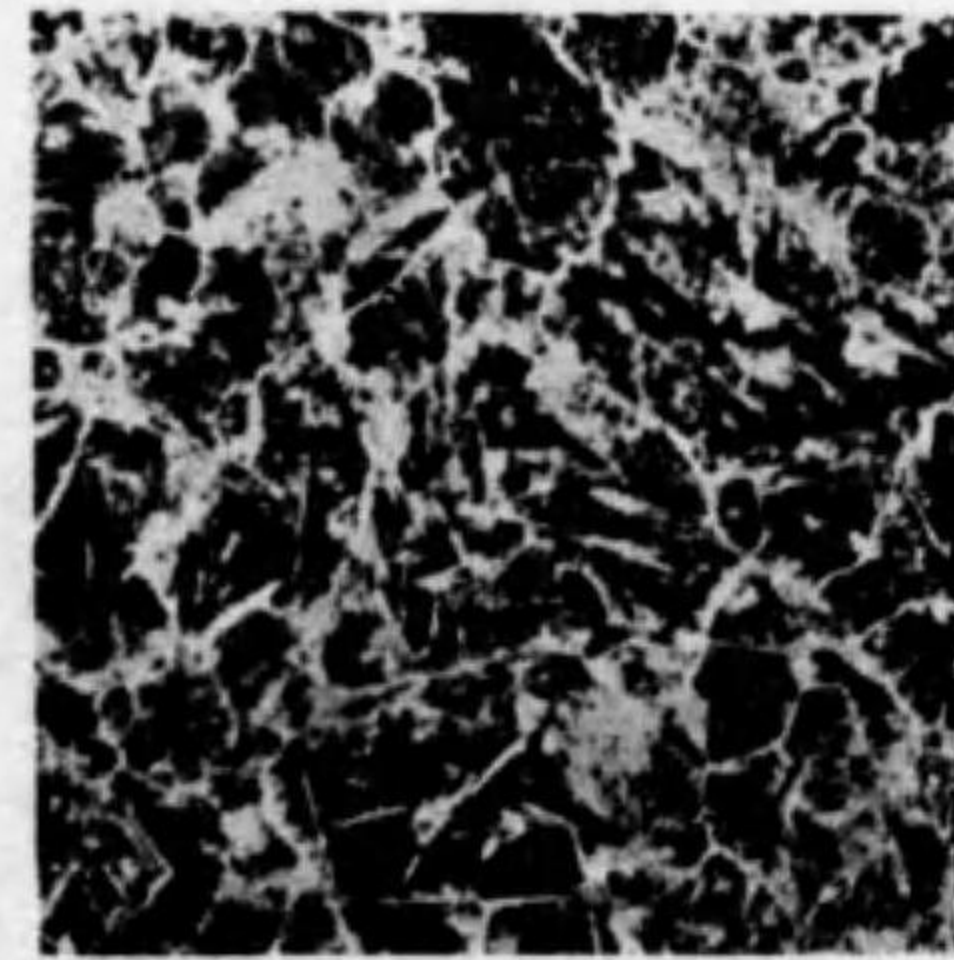


1.2% C 鋼, 標準化せる組織を示す。白色部はセメンタイトで網状を呈す。黒色部は波来土を示す。2% 硝酸のアルコール溶液にて腐蝕す。×100

Photo. 11. (i)

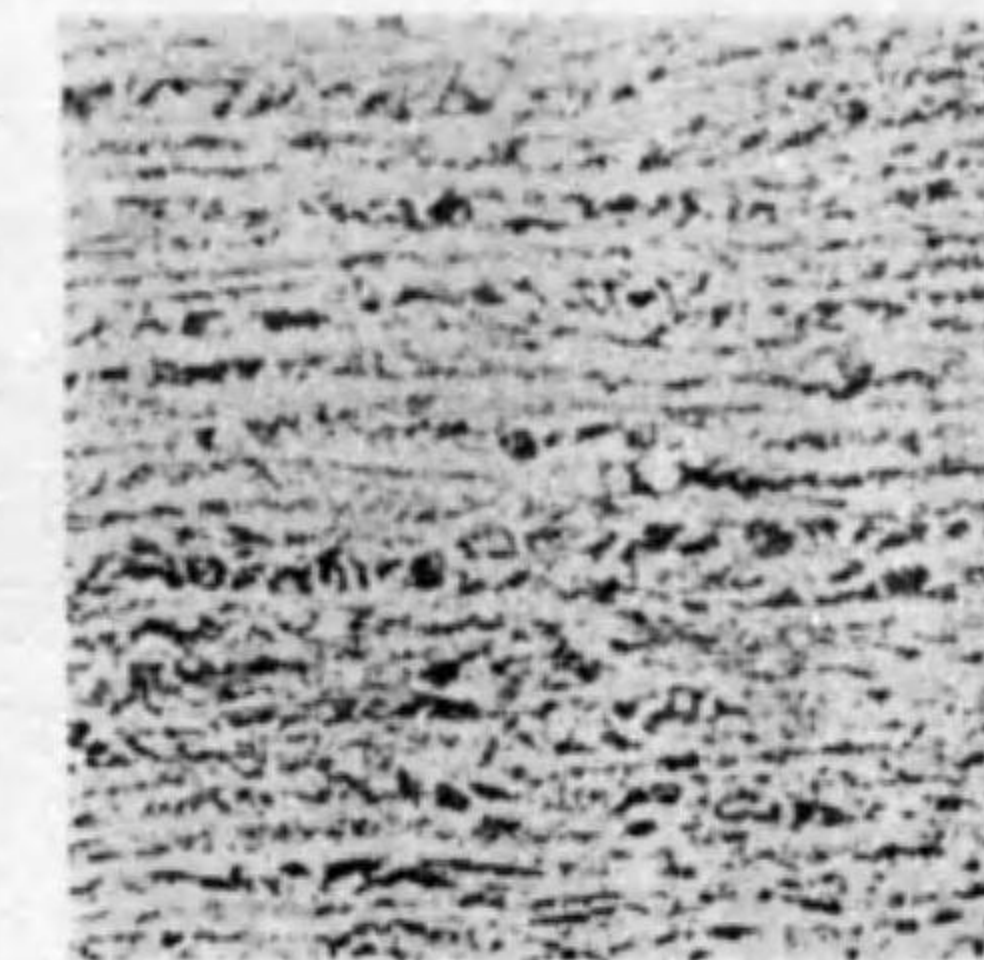


1.2% C 鋼, (i) と同じものをピクリン酸曹達のアルカリ溶液中で煮沸して腐蝕したもの。セメンタイトは黒色となる。波来土中のセメンタイトも黒くなるが100倍では之が現はれない。フェライトは黒くならない故にセメンタイトとフェライトを斯くして區別する事が出来る。×100 Photo. 11. (j)



1.47% C 鋼, 標準化せる組織を示す。セメンタイトは網状に白く現はれる。腐蝕液は (i) と同じ。×100

Photo. 11. (k)



0.2% C 軟鋼板, 縦断面を示したもので、組織が横に走り、壓延された方向が之でよく示されてゐる。1% 硝酸のアルコール溶液にて腐蝕す。×100

Photo. 11. (l)

斯くの如く炭素量が 0.9% 以下の鋼は Photo. No. 11 (c~h) までに示した如く、その顕微鏡組織を見る事によつて含有炭素量を判定する事が出来る。少しく経験すれば誤差を 0.05% 以内の精確度をもつて知る事が出来るから、下手な化学分析に比較して遙に優秀な方法である。Photo. No. 11 (c) は 0.15% C 鋼を、(d) は 0.3% C 鋼を標準化したもので、(e) は 0.3% C 鋼を焼鈍をしたもの、(f) は 0.45% C、(g) は 0.6% C、(h) は 0.9% C、(i) は 1.2% C 鋼を標準化したものである。(i) に於てはセメントイトが白色網状となつて現はれてゐる中の黒地は波來土である。(c)~(h) までは 1% 硝酸のアルコール溶液で腐蝕したものであるが、(i) は硝酸 2% のものを使用した。更に (j) は (i) のものと同じものでピクリン酸曹達のアルカリ溶液で煮たもので、前記白色のセメントイトの網状は黒色となつて現はれてゐる。波來土の中のセメントイトは非常に細くこの位の倍率寫眞にては之が認められない。

(k) は 1.47% C 鋼を標準化したもので、セメントイトの針状が波來土の地の中にも現はれてゐる。上記寫眞は皆 100 倍である。

(2) 鋼の組織状態圖 鋼の状態圖又はその一部を示せる第 89 圖に於ける状態區域を顕微鏡組織で之を表せば次の如くなる。

區域 5....大洲田	區域 10....大洲田+地鉄
,, 8....大洲田+セメントイト	,, 9....地鉄
,, 11....地鉄+波來土	,, 11....セメントイト+波來土
(0.9% C 以下)	(0.9% C 以上)

第 89 圖に於ける  $A_3$  線 KP と  $A_{cm}$  線 EP は大洲田より夫々地鉄又はセメントイトを析出する温度を示す事は前述の通りであるが、是等は又

# 欠

# 欠

機械的混合物である。又炭素量の大なる鋼材はその冷却速度を遅くしないと延性の小さな硬いものとなる恐れがある。

次に鑄造のままのものは組織が粗大であるから之を改良するには鍛錬するとよいが、之が出来ないものは同様に焼鈍をする。この場合にはその適当な温度に十分に長く保たなければならない。

茲に注意すべき事は、鋼を過熱してその融点近くまで熱すると上記の如くその組織は粗大となるのみならず、その結晶粒が離れてその間に酸化物の薄膜を生じ、極めて脆いものとなる。斯くの如く処理せられた鋼を通常燃焼鋼 (burnt steel) と名づけられてゐる。この現象は加熱中に空気が鋼の中に侵入して鋼中にある炭素と作用して一酸化炭素を生じ、之が高温で大洲田の結晶粒を離間する原因となる。又酸素が多い時にはその間に酸化膜を作る。斯くの如き現象は高炭素鋼には起り易く、低炭素鋼には起り難い。この譯は高炭素鋼に於ては液相線 NE と固相線 BC が低温に降下してゐる、即ち熔融し始める温度が低いからである。斯くの如き燃焼鋼は焼鈍しても、も早元通りに恢復する事は出来ないから廢棄しなければならない。

(2) **セメンタイトの球状化と黒鉛化** セメンタイトは標準組織に於ては波來土となつて層状になつてゐるか又は結晶粒の境界に網状となつて現はれるものであるが、この状態は決して安定なものではなく、或熱処理を行ふと圓くなる。この現象をセメンタイトの球状化 (spheroidising of cementite) と呼んでゐる。斯くの如くセメンタイトが球状化した波來土を特に粒状又は球状波來土 (granular or globular pearlite) と名づけてゐる。上記熱処理とは  $A_1$  點以下で長く焼鈍をするか又は  $Ac_1$  點よ



り少しく高い温度まで熱して冷却する場合である。後述の粗粒組織のものを  $600^{\circ}$  以上  $A_1$  点以下で長く焼鈍するとセメンタイトは容易に球状化するが、波來土のセメンタイトは波來土がよく發達してゐるとその球状化が困難で、 $680^{\circ}$  附近に數百時間も焼鈍しなければ起らない。波來土のセメンタイトを球状化するには  $Ac_1$  点  $730^{\circ}$  に達せしめ、層状セメンタイトの一部を溶解せしめて小島となしてから球状化すればよい。即ち炭素量が  $0.9\%$  以下の場合には  $Ac_1$  点以上  $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 、 $0.9\%$  より  $1.6\%$  に於ては  $Ac_1$  点以上  $50^{\circ}\sim 100^{\circ}$  に 20 分間も放置すれば得られる。これが理論については茲には省略するから詳細は本多博士の該論文又は村上博士の鐵及び鋼の顯微鏡組織について参照せられたい。

鋼を  $A_1$  点の上下  $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$  の間に反覆加熱冷却するとよく球状化する。斯く球状化したものは鋼の強さ、硬さ及び彈性限を減じ、延性をまし、磨滅に対する抵抗をます。随つて工具鋼、安全剃刀の刃に之を應用するとよいものが得られる。

次に超共析鋼を焼鈍すると屢々黒鉛が地鐵に圍まれて現はれる事がある。同一炭素量の鋼であるものは黒鉛が早く現はれ、あるものはその出方が遅い事がある。實際長く焼鈍しても仲々黒鉛の現けれない事もある。尤も加熱中に一度黒鉛が出始めるとその黒鉛化は時間と共に進行し、時間が長ければ長いほど黒鉛と地鐵の量を増して波來土の量を減ずる。〔黒鉛の周圍に地鐵が存在する譯は、セメンタイトが高温度に於て安定な黒鉛に變じ、大洲田中に溶解してゐる殘餘の炭素は  $0.9\%$  以下となるために、冷却の時に初析地鐵が黒鉛の周に生ずるためである。更に  $Ar_1$  点に於て殘餘のものは波來土となる。斯くの如くセメンタイトが高温度で

分解しその炭素が黒鉛に變ずる事をセメンタイトの黒鉛化 (Graphitisation) と呼んでゐる。黒鉛の現はれてゐる鋼は再び加熱して焼入しても十分に硬化しない。随つて工具用には適しない。この黒鉛化の理論については本多博士の有力な説があるが之と反對なものもあり、現今に於てもなほ議論せられる所があつて未だ確定し難いと云ふ者もある。

(3) 加工 加工は  $A_1$  点以上に於ける高温加工と  $A_1$  点以下の低温加工とに區別する事が出来る。この低温加工は多く常温に於て行ふから之を常温加工と云つてゐる。加工とは鍛錬するとか壓延するとか機械的作業を行ふ事で、この作業の温度が  $A_1$  点以上と以下に於て行ふと鋼の組織又は諸性質に及ぼす影響が著しく異なるのである。

(i) 高温加工 鋼を  $A_1$  点以上に於て靜に加熱すればその結晶粒は成長するが、之に機械的の作業を施すと結晶粒の成長は妨げられると同時に歪も受ける。即ち加工時間が長く加工の程度が大なれば結晶粒の小なる細微組織となる。この加工の終る温度が  $A_1$  点より可成高ければ加工細微結晶は再び成長するが、加工の終る温度が  $A_1$  点に極めて近い或は  $A_1$  点以下なれば其細微結晶は成長する時間の餘裕のないためそのまゝに残る譯である。即ち高温加工が鋼の組織に及ぼす影響は加工の終る温度に大なる関係をもつものである。高温加工をうけたもので共析鋼は波來土が小さい。加工の終る温度が  $A_1$  点より可成高ければ波來土は發達してゐるが、 $A_1$  点に近い場合には大洲田粒が小さくなつてゐるため波來土の發達も不十分である。

亞共析鋼は大洲田粒が小さくなつてゐるためにこれより析出する地鐵は大きくなり得ないで細小なものとなる。波來土も亦極めて細微で容易

に黒く腐蝕せられる。加工の終る温度が高ければ大洲田も稍々大となり網状組織も出るが、一般には地鉄は小で網状も見られない。

超共析鋼も同様に初析セメンタイトが大洲田粒の境界に出て網状となるが、加工の終る温度が高ければ網状は見えるが、その温度が低ければセメンタイトの大きさも小さく、網状も見わけ難くなる。

加工によつて微細な組織となれるものは粗大なるものよりも硬度が大で強靱性に富んでゐる。波來土が粒状になつて金相學上の所謂粗粒組織となつて波來土より延性に乏しいが、硬度、抗張力、強靱性、弾性限が大である。この組織をうるには高温加工をして粒を細くして、空中冷却によつて  $A_1$  點を早く冷却せしめればよい。高温加工は上記の結果のみならず結晶粒間に存在する間隙を密着せしめる効果があり炭素鋼に有効である。

(ii) 常温加工 波來土、地鉄及び初析セメンタイトに變形を與へるに過ぎない。即ち加工の方向にその成分を引き延ばすものであるから、斯くの如き鋼は延展性を減じて脆くなる。而して加工の温度が低いほどその影響が大きい。即ち加工すると鋼の抗張力、弾性限、硬度を増加すると同時に又その密度を増加する。其代りに延展性は減少して脆くなる。

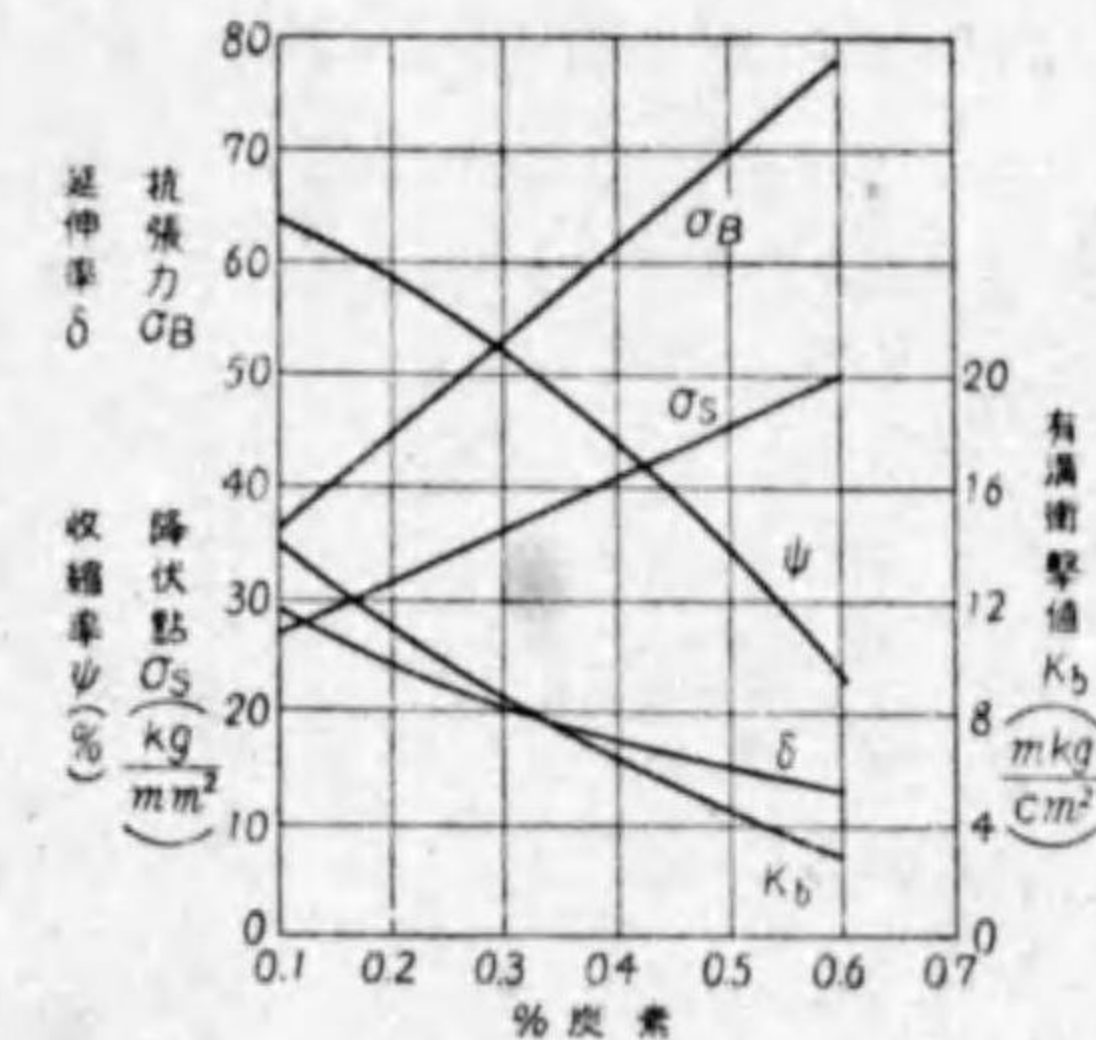
鐵は加工によつて硬度を増し強靱性を大にする事が出来るもので、高温加工なれば延性を相當にもつものであるから、用途によつては加工して機械的性質を良好にする方がよい。但し加工の終る温度は  $A_{r1}$  點以下にならぬ様に注意しなければならない。加工によつて鋼の機械的性質を變へる事が出来る以外に又焼入焼戻によつてもその組織と性質とを變へる事が出来る。

Photo. No. 11 (l) は 0.2% C の軟鋼板 (m) は 0.5% C 鋼を壓延したものの組織を示し、(n) は 0.75% C, 0.75% Mn 鋼の線を常温で引き延したもので、波來土が變形せる所を示したものである。(o) は上記の線を 500°C で半時間焼鈍したものでセメンタイトは凝集し始め、地鉄が再結晶し始めた所を示したもので、更に (p) は上記の線を 650°C に半時間焼鈍したもので、地鉄の地へセメンタイトの小粒が出来た所を示したものである。(q) は同様なものを標準化したもので、波來土と地鉄は典型的に現はれてゐる。

(4) 鋼の機械的性質と加工との關係 鋼の機械的性質と加工との關係に就て更に項を別にして、鋼の機械的性質が加工によつて如何に變化するか、その關係を圖示してみよう。

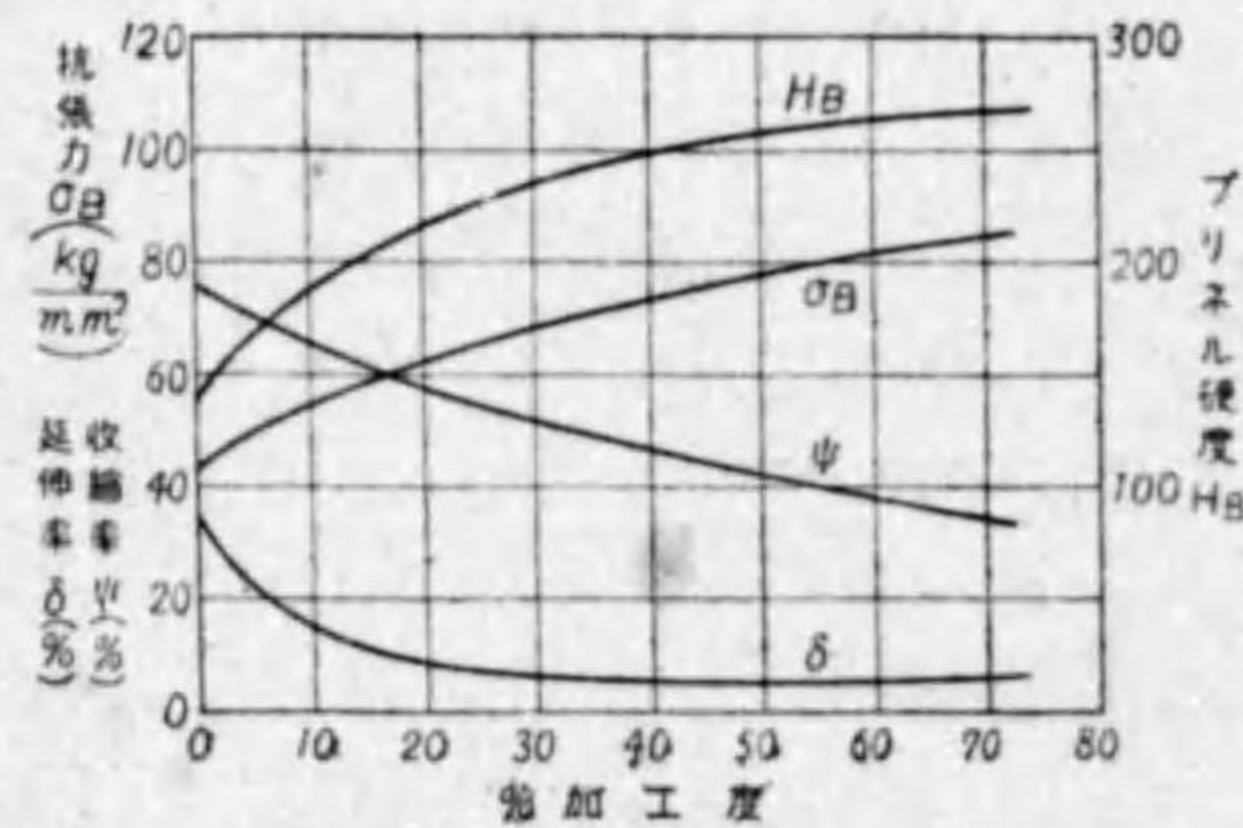
標準状態にある鋼は  $\alpha$  鐵とセメンタイト ( $Fe_3C$ ) の機械的混合物で大抵の性質は  $\alpha$  鐵とセメンタイトの性質の平均値即ち混合法則で比重、電氣抵抗、熱膨脹、比熱等を求める事が出来る。

機械的性質として抗張力、延伸率、降伏點及び收縮率は第 93 圖に示す如くで、是等を夫々  $\sigma_B$ ,  $\delta$ ,  $\sigma_s$ ,  $\psi$  の記號で示し、是等が炭素量の増加と共に如何に變化するかを示したものである。圖から知れる様に 0.9% C 鋼まではその機械的性質が略々炭素の増加と共に直線的に變化



第 93 圖

する。炭素の増加と共に強さを増し、伸びを減ずる事が判る。而して圖には示されてゐないが、 $\alpha$ 鐵とセメントイトが最もよく密に混じた組織即ち共析鋼がその強さ最大である。次に炭素量を0.9%よりなほ一層増加すると強さは急激に下り、伸びも低い。その譯を少しく記述してみると、共析鋼まではセメントイトが $\alpha$ 鐵と波來土組織を示し、この組織中25~99 $\mu$ mと云ふ程の極めて薄い片狀膜を形成してゐるので、この組織中のセメントイトは周圍にある $\alpha$ 鐵と一緒によく變形出来るのである。然るに0.6%C以上の超共析鋼になるとセメントイトが増し、波來土中のセメントイトの外に更に網狀の初析セメントイトが現はれてくる。之が完全に結晶の變形する能力をなくするからである。

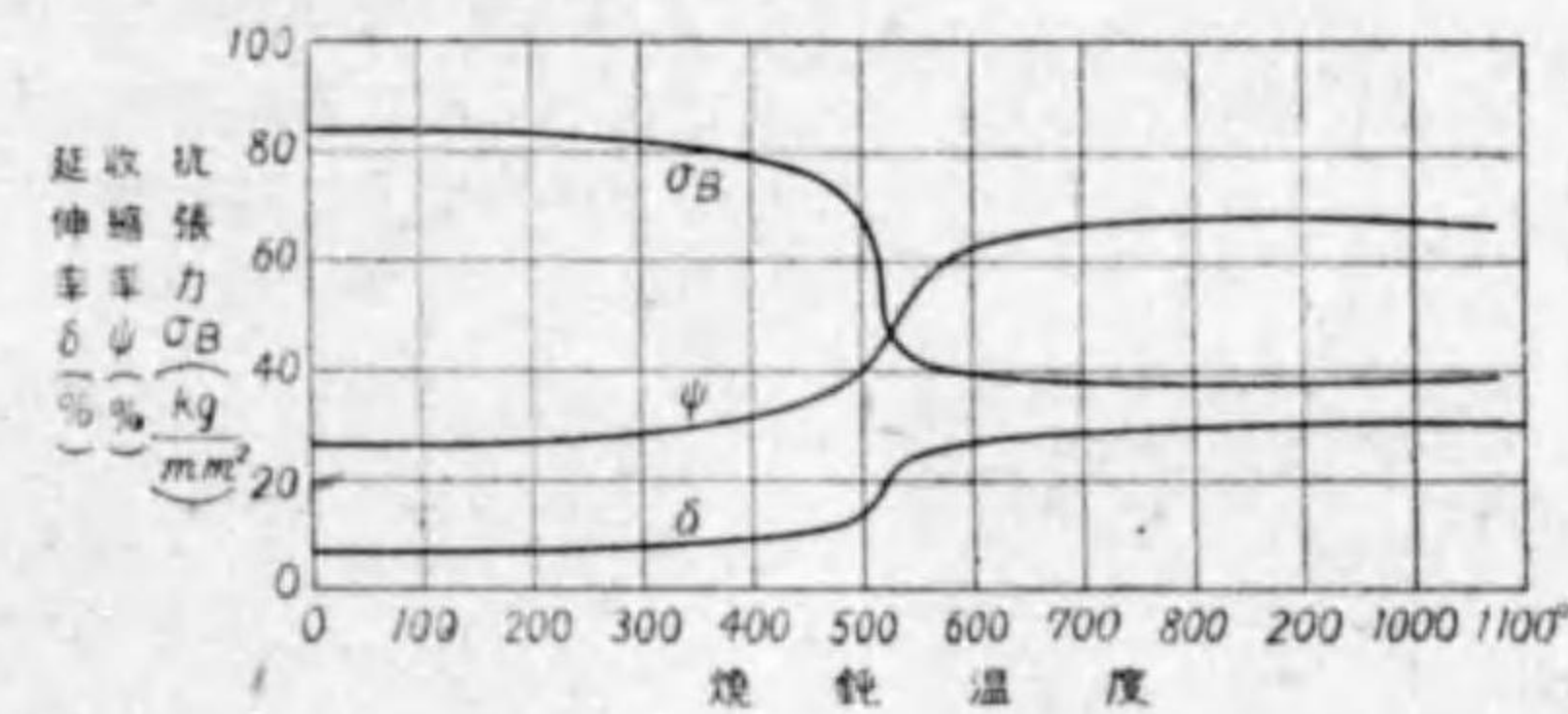


第 94 圖

普通鋼は含有炭素量0.1~0.6%迄のものが造船、建築、鐵道、鐵管に用ひられるが、その中でも0.2~0.3%程度のものが最も多い。更に之を焼入れ又は焼戻を行つて調質し、その抗張力、延伸率及び硬さを著しく増大せしめる事が出来る。尤もこの調質する鋼材は一般に0.4~1.7%Cのものが多く、又鋼は常溫加工によつてもその強さを増す事が出来る。

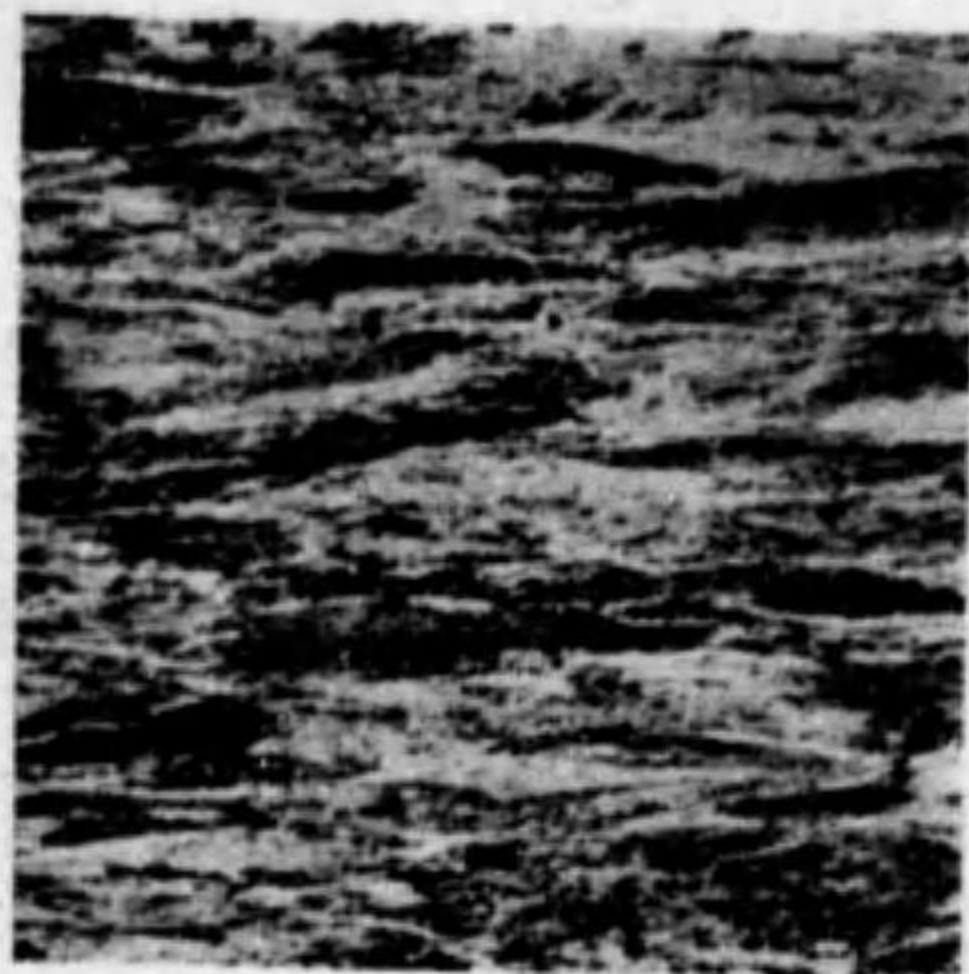
一般に高炭素鋼は焼入してから焼戻を行つて使用してゐる理由はセメントイトを球狀にして粘さを出させる、即ち變形する性質を附與するために特別に熱處理を行ふのである。

例へば丸棒で極く僅かに牽引したのもでも標準状態のものより10~15kg/mm<sup>2</sup>も強く、強く加工したものでは約3倍も抗張力を増大せしめると見て間違はない。常溫加工による強さの變化を0.1%C鋼について見ると第94圖の如くで、斯様に常溫加工をしたものを更に焼鈍すれば鋼材は軟化する。今焼鈍溫度によつて軟化する状態を0.1%C極軟鋼について見ると第95圖の如くである。この圖より知れる如く、500°~550°が再結晶の最も盛に起る溫度である事がよく判り、600°からは先に再結晶したものが成長し始める事が知れるから、加工によつて生じ



第 95 圖

た歪を除去するには600°~650°で焼鈍を行へばで十分にその目的を達する事も之によつて知る事が出来る。純鐵又は之に近いものを5~20%の常溫加工したものを長い時間焼鈍をすると甚しく大きな結晶を生じて實用にならなくなる。この5~20%の常溫加工を臨界加工度と呼んでゐる。故に最後に焼鈍を行ふ前に必ずこれ以上の加工即ち30%以上の加工をして大きな結晶の生ずる事を防ぐ事が肝要である。



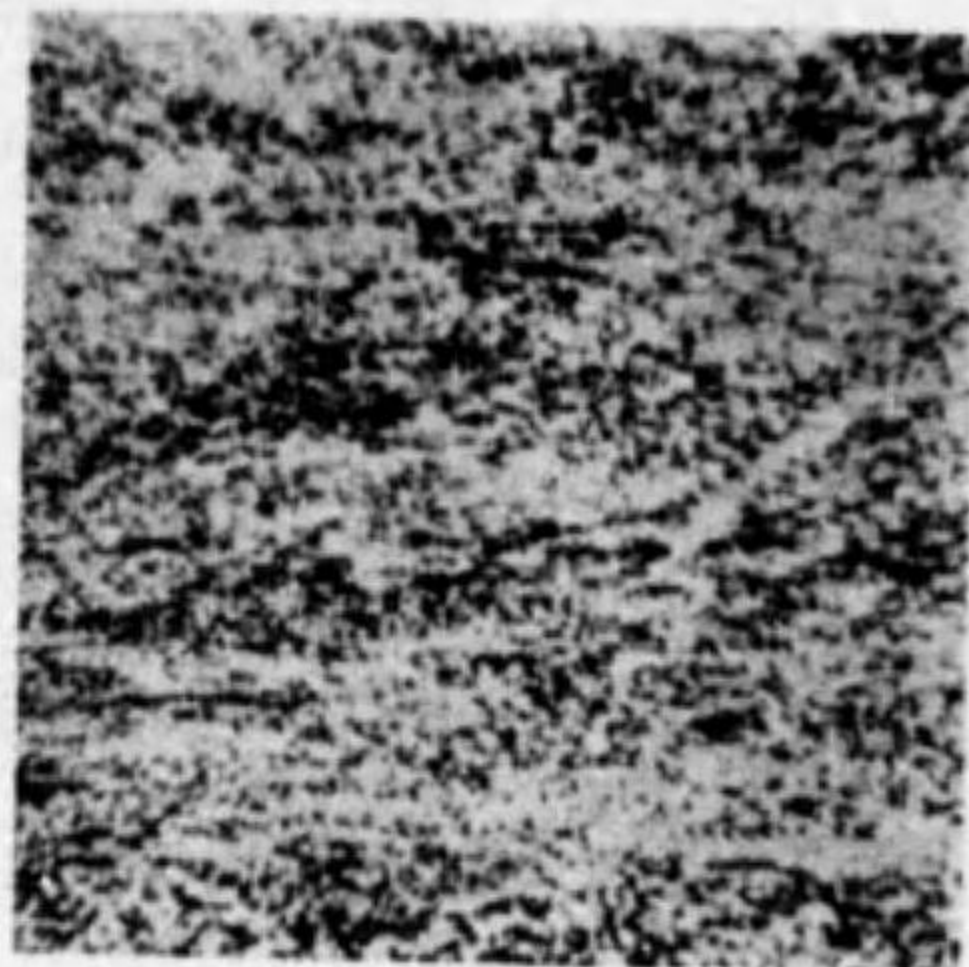
0.5% C, 1.0% Mn 鋼, 縦断面で緊張の方向を示す. 腐蝕液同上.  $\times 100$

No. 11. (m)



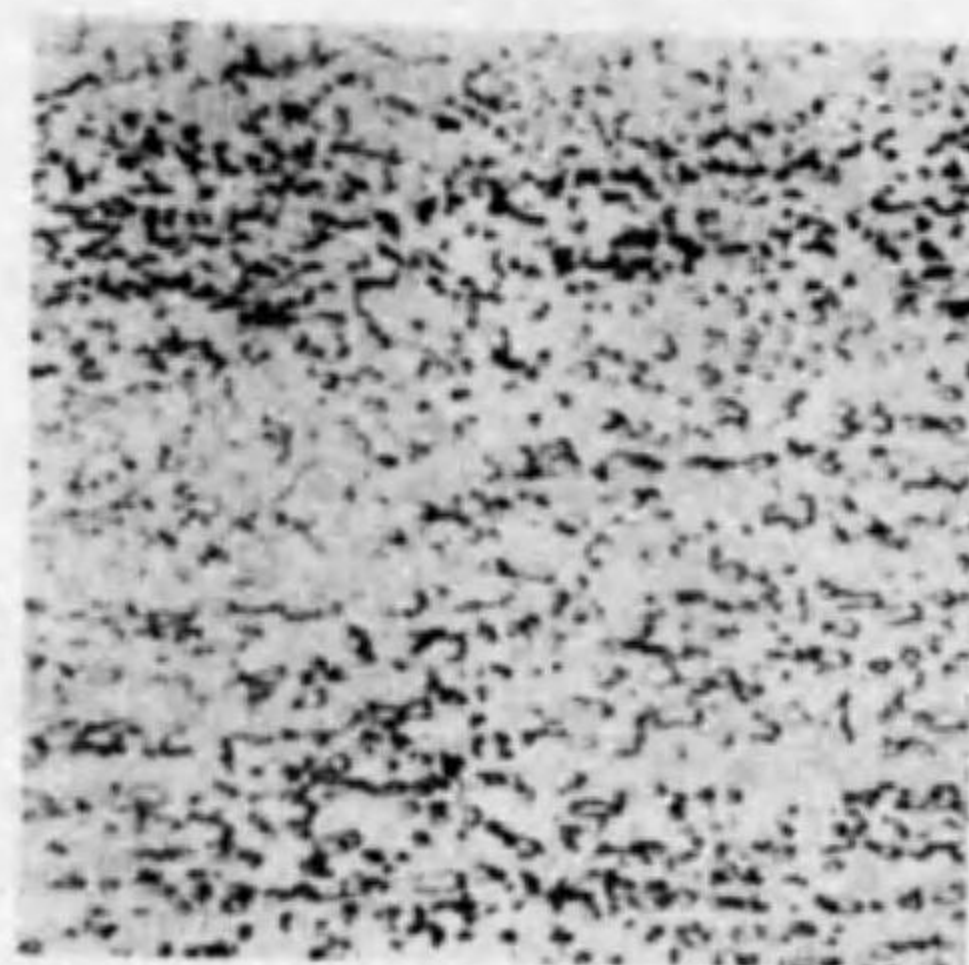
0.75% C, 0.75% Mn の常温延伸した鋼の針金, 縦断面で粗粒珠及び細い層状波来土が著しく變形せられてゐる事を示す. 抗張力100噸/時<sup>2</sup>, 腐蝕液同上.  $\times 100$

No. 11. (n)



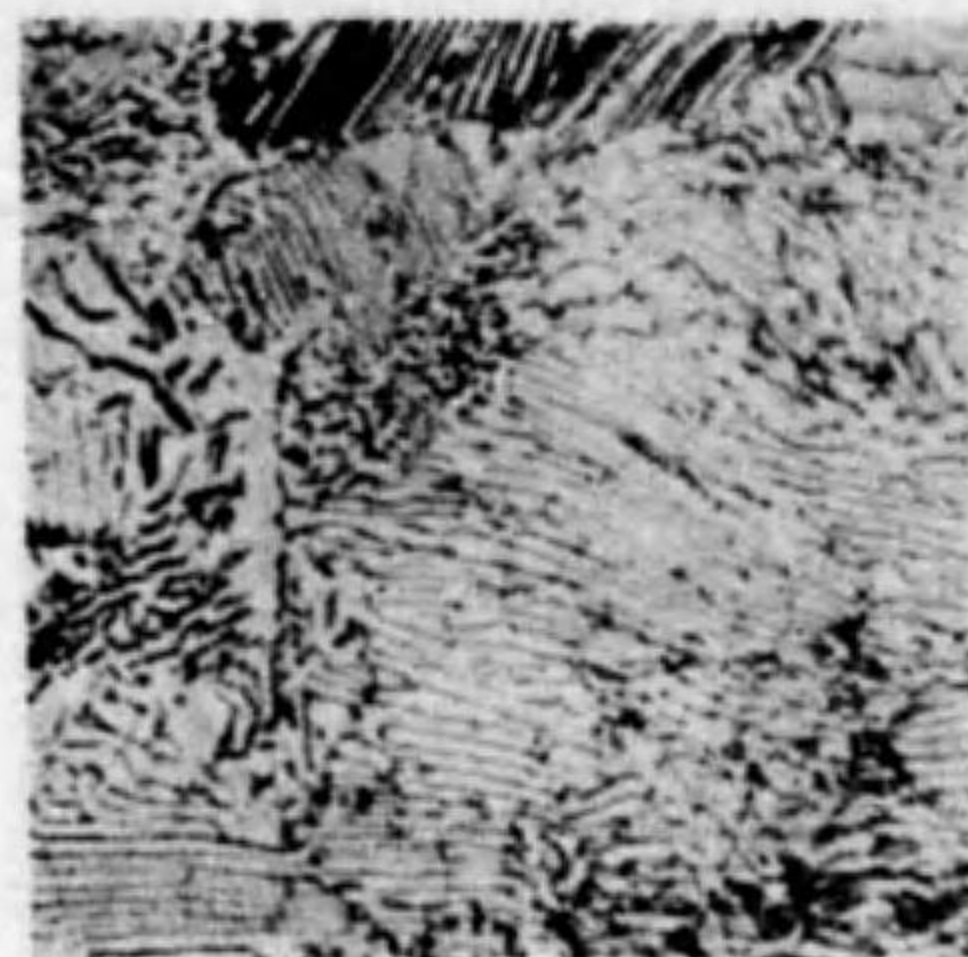
(n) と同じ針金を 500°C に半時間再加熱し空中冷却せるもので, セメントは凝集し, フェライトは再結晶し始める. フェライトの他にセメントの細粒が存在する事を示す. 抗張力 780 噸/時<sup>2</sup>,  $\times 1000$

No. 11. (o)



同上針金を 650°C に半時間再加熱し空中冷却せるもので, セメントは益々凝集し, フェライトは完全に再結晶する. 抗張力 53 噸/時<sup>2</sup>,  $\times 100$

No. 11. (p)



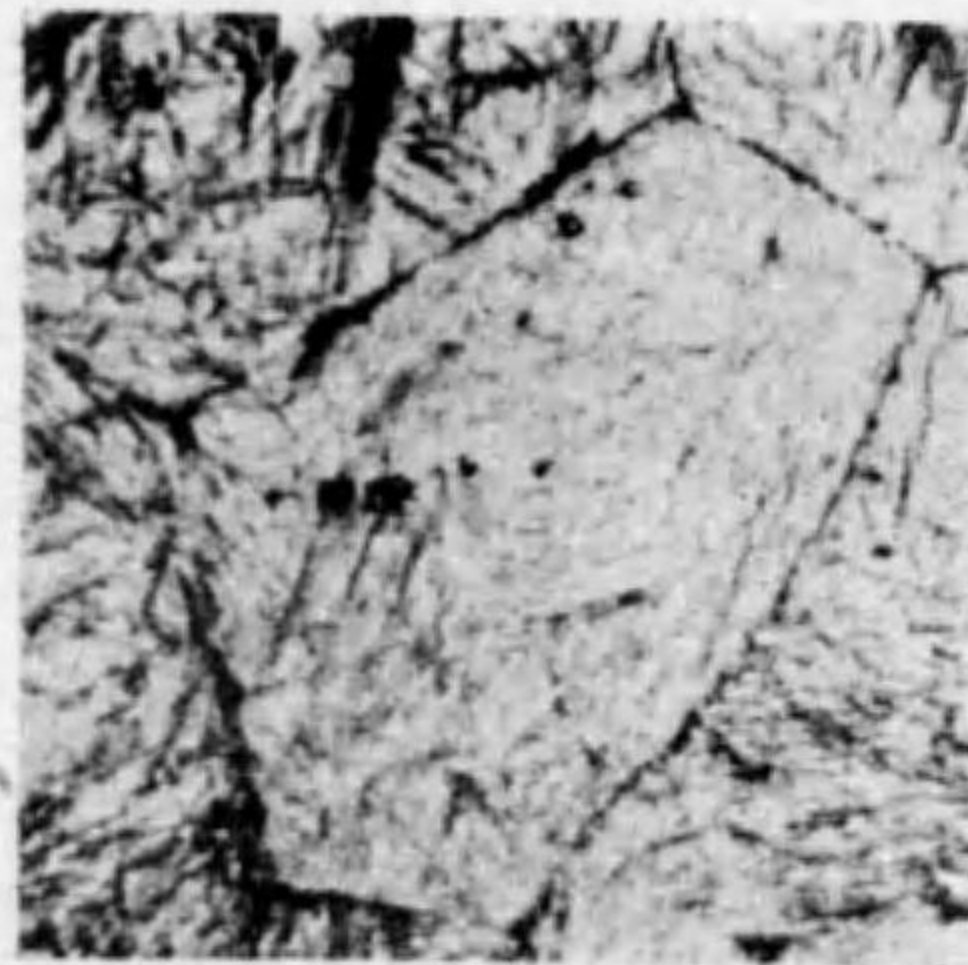
同上針金を標準化したもので, 層状波来土と少量のフェライトを示す. 抗張力48噸/時  $\times 1000$

No. 11. (q)



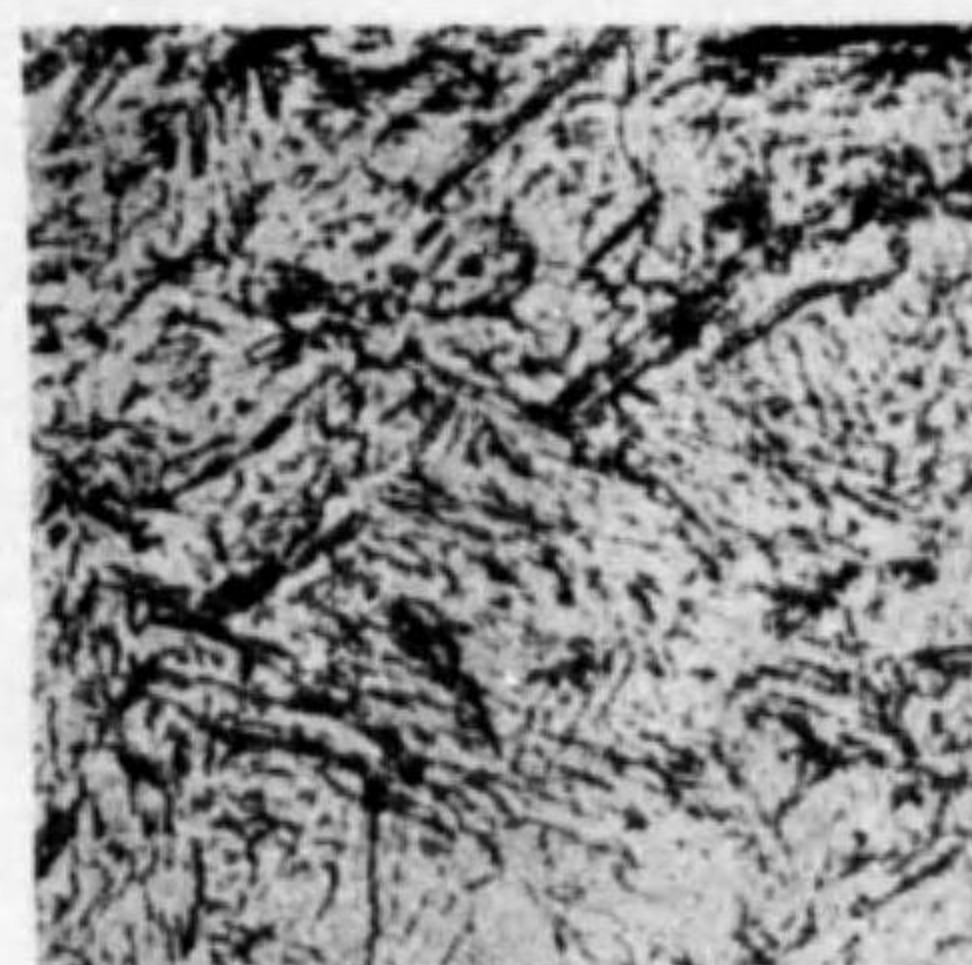
0.5% C, 24.4% Ni 鋼, 大洲田組織を示す. 帯状のものは双晶を現はせるものである. 1% 硝酸のアルコール溶液で腐蝕す.  $\times 1000$

No. 11. (r)



1.2% C, 3.0% W 鋼, 1200°C に加熱して 750°C 迄は緩冷し, 其後空中冷却せるもので, 大洲田の粒内に麻の葉の如き麻留田組織を示す. 腐蝕液同上.  $\times 500$

No. 11. (s)



10.6% C 鋼, 800°C より水中焼入せるもので, 麻留田の葉状の針の一部分が壊れて吐粒洲となる事を示す. Troostite-martensite とも稱すべき組織である. 腐蝕液同上.  $\times 100$

No. 11. (t)