

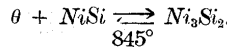
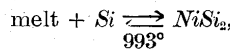
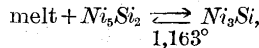
# ニッケル-珪素系平衡状態圖

岡本正三\*

## THE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF THE SYSTEM NICKEL-SILICON.

Masazô Okamoto.

**SYNOPSIS:**—The equilibrium Diagram of the system nickel-silicon has been thoroughly investigated by means of thermal, microscopic, X ray, and magnetic analyses, and a new diagram has been proposed. In this system there exist six compounds, i.e.,  $Ni_5Si_2$ ,  $Ni_2Si$ ,  $NiSi$ ,  $Ni_3Si$ ,  $NiSi_2$ , and  $Ni_3Si_2$ . The first three primarily crystallise from liquid, the melting points of which being respectively 1,255°C, 1,285°C, and 992°C, while the next three are formed by the following peritectic or peritectoid reactions:



$\theta$  is a solid solution of the crystal type of  $Ni_2Si$  containing 23.5 per cent. silicon, and the compound  $NiSi_2$  undergoes an allotropic change at 981°C.

### I. 緒言

特殊鋼及び輕合金の著しい發達に挾撃せられて久しく振はなかつた銅合金は、鐵を含むアルミ青銅及び時効性銅合金の出現によって再び見直されて來つゝある。前者は包晶反應微細化<sup>1)</sup>を爲し、後者は焼戻硬化を爲すものである。本研究は此趨勢に順應して開始せられたるものにして M. G. Corson に依り最初に發見された所謂コルソン合金の時効硬化現象を探究する第一歩として、其析出硬化成分と稱される  $Ni_2Si$  なる化合物に關係ある  $Ni-Si$  系平衡圖を決定せるものである。本系に就ては古く W. Guertler, G. Tammann<sup>2)</sup> 兩氏の報告せる状態圖(第1圖)あ

るも尙研究の餘地を残してゐる。

### II. 實驗方法

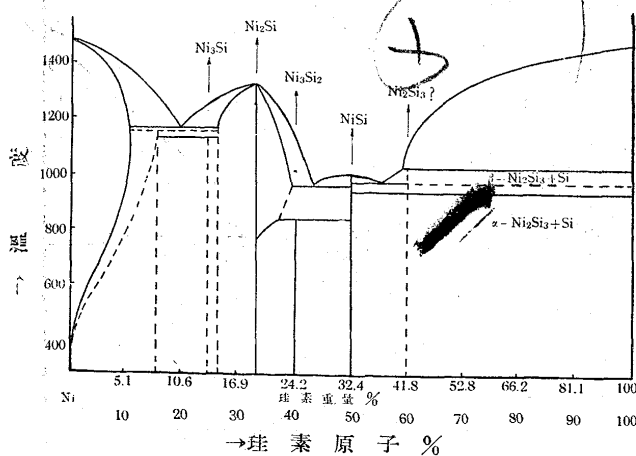
原料には Mond Nickel と金屬珪素とを使用した。其純度は次の如くである。

Ni 99.89%

Si 98.69% (0.84% Fe, 0.17% Al, 0.16% Ca, 0.04% Mg)

實驗は熱分析、檢鏡、X 線分析及び磁氣分析によつた。熱分析を行ふにはタンマン爐中で水素被覆の下に上記純度の  $Ni$  と  $Si$  とを磁製管中に熔融合金せしめて、タンマン爐中に於て、或は之をニクロム抵抗爐中に移して冷却曲線を求めた。而して試料の或るものは其加熱曲線をとつた。顯微鏡試験は上記の熱分析を行へる約 70 個の試料に就て種々の熱處理による相の變化を詳細に確め、必要に應じては新しく熔融せる合金に就て顯微鏡組織を査べた。更に檢鏡試料の數個に就て X 線寫眞の撮影を行つた。又磁氣分析を行つて  $Ni$  の磁氣變態點の  $Si$  添加に依る降下及び  $Ni$  の固溶體に於ける  $Si$  の溶解度限を査べた。以上各種の方法に於て試料の組成を必要に應じて可なり細かく變へた事によつて充分なる結果が得られたから、電氣抵抗測定其他の方法を併用する必要を認めなかつた。

第1圖  $Ni-Si$  系平衡状態圖  
(G. Tammann u. W. Guertler)



### III. 新状態圖

本實驗に依て著者の得たる状態圖は第 2-a, b 圖に示す如くで、W. Guertler 及び G. Tammann 兩氏によ

\* 東北帝國大學金屬材料研究所岩瀨研究室

<sup>1)</sup> 朝戸、金屬の研究 9 (1932), 392; 10 (1933), 488.

<sup>2)</sup> W. Guertler u. G. Tammann, Zeits. anorg. Chem., 49, 1906, 98.

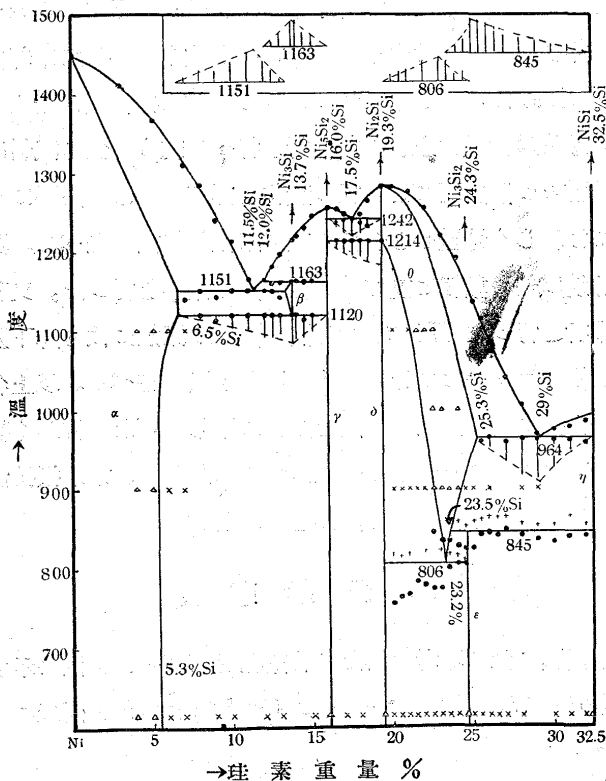
第1表 熱分析測定値

| 組成    |      | 熱變化點の性質とその溫度 |       |       |       |    |    |    |       | 組成    |       | 熱變化點の性質とその溫度 |     |    |       |      |    |       |    |
|-------|------|--------------|-------|-------|-------|----|----|----|-------|-------|-------|--------------|-----|----|-------|------|----|-------|----|
| 重量%   | 原子%  | 初晶           | 包晶    | 共晶    | 變態    | 共晶 | 初析 | 包析 | 共析    | 重量%   | 原子%   | 初晶           | 包晶  | 共晶 | 變態    | 共晶   | 初析 | 包析    | 共析 |
| 0     | 0    | 1,450        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | —     | 25.5  | 41.6  | 1,115        | —   | —  | —     | 960  | —  | * 843 | —  |
| 3.0   | 5.7  | 1,411        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | —     | 26.0  | 42.3  | 1,085        | —   | —  | —     | 964  | —  | * 845 | —  |
| 5.0   | 9.8  | 1,366        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | —     | 26.5  | 43.0  | —            | —   | —  | —     | —    | —  | * 842 | —  |
| 7.0   | 13.0 | 1,310        | —     | 1,141 | —     | —  | —  | —  | —     | 27.0  | 43.6  | 1,039        | —   | —  | —     | 960  | —  | * 864 | —  |
| 8.0   | 15.0 | 1,285        | —     | 1,150 | —     | —  | —  | —  | 1,120 | 28.0  | 44.8  | 1,006        | —   | —  | —     | 964  | —  | * 849 | —  |
| 9.0   | 16.5 | 1,239        | —     | 1,142 | —     | —  | —  | —  | 1,112 | 29.0  | 46.2  | 967          | —   | —  | —     | 963  | —  | * 865 | —  |
| 10.0  | 18.8 | 1,213        | —     | 1,151 | —     | —  | —  | —  | 1,119 | 30.0  | 47.2  | 974          | —   | —  | —     | 963  | —  | * 842 | —  |
| 11.0  | 20.2 | 1,164        | —     | 1,150 | —     | —  | —  | —  | 1,119 | 31.0  | 48.5  | 978          | —   | —  | —     | 961  | —  | * 856 | —  |
| 12.0  | 22.0 | 1,164        | —     | 1,150 | —     | —  | —  | —  | 1,118 | 32.0  | 49.7  | 985          | —   | —  | —     | 957  | —  | * 836 | —  |
| 12.5  | 22.7 | 1,182        | 1,160 | 1,150 | —     | —  | —  | —  | 1,122 | 33.0  | 50.6  | 992          | —   | —  | —     | —    | —  | * 854 | —  |
| 13.0  | 23.8 | 1,195        | 1,162 | 1,142 | —     | —  | —  | —  | 1,118 | 34.0  | 52.0  | 991          | —   | —  | —     | 967  | —  | * 832 | —  |
| 13.75 | 25.0 | 1,215        | 1,162 | —     | —     | —  | —  | —  | 1,120 | 35.0  | 53.0  | 985          | —   | —  | —     | 965  | —  | * 840 | —  |
| 14.0  | 25.3 | 1,219        | 1,164 | —     | —     | —  | —  | —  | 1,121 | 36.0  | 54.0  | 978          | —   | —  | —     | 966  | —  | * 866 | —  |
| 14.5  | 26.0 | 1,230        | 1,161 | —     | —     | —  | —  | —  | 1,114 | 38.0  | 56.1  | —            | —   | —  | —     | 966  | —  | * 841 | —  |
| 15.0  | 26.8 | 1,245        | 1,163 | —     | —     | —  | —  | —  | 1,120 | 40.0  | 58.1  | 985          | —   | —  | —     | 964  | —  | * 856 | —  |
| 16.0  | 28.6 | 1,255        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | —     | 41.0  | 59.1  | * 995        | —   | —  | * 965 | —    | —  | —     | —  |
| 16.5  | 29.1 | 1,254        | —     | 1,237 | 1,214 | —  | —  | —  | 757   | 42.0  | 60.1  | 995          | —   | —  | —     | 963  | —  | —     | —  |
| 17.0  | 30.0 | 1,247        | —     | 1,242 | 1,214 | —  | —  | —  | * 818 | 43.0  | 61.0  | 1,027        | 993 | —  | 980   | 961  | —  | —     | —  |
| 17.5  | 30.6 | —            | —     | 1,242 | 1,213 | —  | —  | —  | 765   | 44.0  | 62.0  | 1,044        | 989 | —  | 981   | 960  | —  | —     | —  |
| 18.0  | 31.5 | 1,247        | —     | 1,237 | 1,213 | —  | —  | —  | * 815 | 45.0  | 63.0  | 1,059        | 989 | —  | 977   | 962  | —  | —     | —  |
| 18.5  | 32.1 | 1,263        | —     | 1,231 | 1,213 | —  | —  | —  | 768   | 47.0  | 65.0  | —            | 993 | —  | 981   | 963  | —  | —     | —  |
| 19.3  | 33.3 | 1,283        | —     | —     | 1,213 | —  | —  | —  | * 818 | 49.0  | 66.7  | 1,109        | 993 | —  | 979   | +960 | —  | —     | —  |
| 20.0  | 34.4 | 1,281        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | 778   | 50.0  | 67.5  | —            | 992 | —  | 980   | +961 | —  | —     | —  |
| 20.5  | 35.0 | —            | —     | —     | —     | —  | —  | —  | * 822 | 54.0  | 71.0  | 1,170        | 990 | —  | 979   | +958 | —  | —     | —  |
| 21.0  | 35.7 | 1,276        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | 774   | 57.0  | 73.5  | —            | 996 | —  | 979   | +960 | —  | —     | —  |
| 21.5  | 36.5 | —            | —     | —     | —     | —  | —  | —  | 834   | 60.0  | 75.5  | 1,235        | 997 | —  | 977   | +957 | —  | —     | —  |
| 22.0  | 37.0 | 1,253        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | * 856 | 62.0  | 77.3  | —            | 997 | —  | 980   | —    | —  | —     | —  |
| 22.5  | 37.7 | —            | —     | —     | —     | —  | —  | —  | 828   | 65.0  | 79.5  | 1,276        | 990 | —  | 973   | —    | —  | —     | —  |
| 23.0  | 38.5 | 1,218        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | 806   | 68.0  | 81.8  | 1,295        | 993 | —  | 981   | —    | —  | —     | —  |
| 23.5  | 39.1 | —            | —     | —     | —     | —  | —  | —  | * 853 | 70.0  | 83.0  | 1,305        | 991 | —  | 973   | —    | —  | —     | —  |
| 24.0  | 39.7 | 1,191        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | 826   | 85.0  | 92.0  | 1,375        | 969 | —  | —     | —    | —  | —     | —  |
| 24.5  | 40.4 | —            | —     | —     | —     | —  | —  | —  | * 811 | 100.0 | 100.0 | 1,417        | —   | —  | —     | —    | —  | —     | —  |
| 25.0  | 41.0 | 1,136        | —     | —     | —     | —  | —  | —  | * 859 |       |       |              |     |    |       |      |    |       |    |

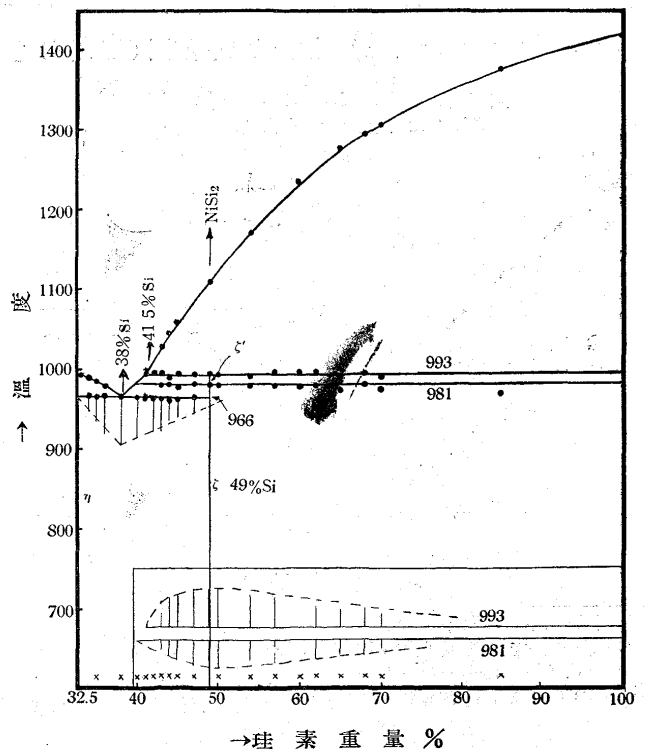
\* 印は加熱曲線による測定値

+印は焼鈍により平衡状態に接近するに従ひ加熱曲線にて該反應量を減少す、平衡状態にては此組成の合金には存在せざる熱變化也。

第2-a圖 Ni-NiSi系平衡状態圖



第2-b圖 NiSi-Si系平衡状態圖



31 x 24 = 744

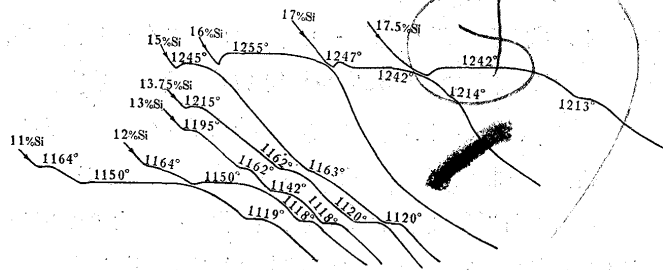
29 x 25 = 725

る第1圖と大勢に於て一致せるも尙可成の相違がある。第2圖に於て△印は檢鏡結果による均一相、×印は二相混合物組織を示す。又●及び+印は夫々冷却加熱兩曲線上に見る發吸熱點である。熱分析による測定値を表示せば第1表の如く、本状態圖決定の實驗根據は第2圖中に明かなるも尙主要なる二三の點を次に述べよう。

(1) α 固溶體の溶解度及びその磁氣變態點:— Ni は Si を固溶する、これを α と名づける。α 固溶體の各溫度の溶解度は燒鈍試料を檢鏡して決定した。又常溫の溶解度限は燒鈍試料の檢鏡と磁氣分析とに依つて定め、併せて α 固溶體の磁氣變態點を決定した。(第 6-a, b 圖) 而して檢鏡結果と磁氣分析の結果とは良く一致した。1,151~1,120°C に於ける α 固溶體の範圍は 6.5% Si に及び其の常溫に於ける溶解度は 5.3% Si である。寫眞 1 は 4% Si 合金の燒鈍組織にして均一相 α を示す。

(2) β (Ni<sub>5</sub>Si) 固溶體と其共析變態:— 融體の共存に於て α と共存する固相の何ものであるかに就ては 1,163, 1,151 及び 1,120°C に於ける恒溫變化の本體を突止める必要があ

第3圖 11~17.5% Si 合金の冷却曲線の一部



る。之等の溫度に於ける熱發生は何れも恒溫の下に現はれ(第3圖)不變系變化を示す。此變化の中、最高溫の 1,163°C の發熱は第 2-a 圖中に示してある如く 13.75% Si にて最大となり 12% Si より左には現はれず又 13.5~16% Si の組成範圍では 1,163°C 及び 1,120°C の發熱は見られるが中段の恒溫變化なる 1,151°C の發熱は見られない。1,120°C 及び 1,163°C に於ける不變系反應量が 1,151°C の不變系反應の現はれざる 13.7% Si の組成の合金に於て最大となる處より推して此邊の組成に特殊相 β の存在する事が想像される。13.7% Si 合金の檢鏡結果では寫眞 2 の如き β 均一擬似相(強腐蝕、擴大に依り共析晶たる事を知るも、α γ と異なり β → α + γ なる共析變態の母體と見られる)を發見し、之を良く燒鈍すれば寫眞 3 の如く β 相の分解せる共析組織が見られる。均一にして完全に 1,120°C の共析變化を阻止せる β 相を得んとして半融溫

度迄加熱せる小試片を氷水中に燒入れて其組織を查べたるに多角状を呈する各結晶粒の内部はマルテンサイトの組織となつて居て β 相の共析變化を完全に阻止する事は出来なかつた。上述する處より β 相の存在及びその共析變態は確實である。

(3) α, β 兩固溶體の共晶反應:— β 固溶體の存在が明かとなれば融體と α と β との共存は確實であり、圖に依つて之が共存であることも略想像される。即ち Ni に Si を増加すると共に 1,151°C の反應量は大となり 11.5% Si の添加量に於て最大の發熱となる。之を檢鏡すれば Si の増加に伴ひ共晶組織の部分を増加し 11.5% Si にて α + β 共晶のみの組織となる。寫眞 4 は 11% Si 合金の爐中冷却に見る初晶 α と α + β 共晶とより成る組織を示す。寫眞 5 は 11.5% Si 合金の殆んど α + β 共晶のみとなれるもの、又寫眞 6 は初晶 β と、α + β 共晶とよりなる組織を示す。而して共晶を成す一成分が β 相なることは寫眞 4, 5, 6 の白色を呈する β 相の部分を稍々強く腐蝕して後之を擴大して檢鏡すれば前述の寫眞 3 に示す如き共析變化が微細に現はれてゐる事で判る。

(4) 融體と γ (Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>) との包晶反應:— 13.7% Si の合金に於て 1,163~1,120°C の溫度範圍に β 均一相がある事は前に述べた處であつて、β 相が融體と γ 相との 1,163°C に於ける包晶反應により生成されることは容易に推察される。凝固直後平衡状態では γ + β の二相共存となるべき 14% Si 合金をとりて之を融體より冷却して 1,190°C に至り此溫度より氷水中に急冷せるもの、組織は寫眞 7 に示す如くである。この組織を見るに良く發達した棒状の初晶 γ の間に層状に挟まれた融體は急冷の爲めに 1,163°C の恒溫變化の一部のみを起し、殘餘の融體は β の二次初晶と α + β 共晶とになつて凝固してゐる。即ち γ 相に接する微細組織は包晶反應生成物 β が後に共析變態を起せるもの、又 γ 相に接する事なく β 相に挟まれて稍々粗大組織を示す部分は α + β 共晶であつて γ の棒状晶以外の部分は上記燒入溫度に於て融體であつた部分である。此組織から 1,163°C の恒溫變化は融體と γ と β との三相の關與する包晶反應であることが知られる。

(5) γ (Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>) と θ (Ni<sub>2</sub>Si) との共晶反應:— 之は熱分析及び常溫の檢鏡より容易に肯定出來特別の事はない。又 θ → δ の變態に依る水平線は此部分が γ と θ との混合物なることを裏書してゐる。γ (寫眞 8)、δ (寫眞 11) が何

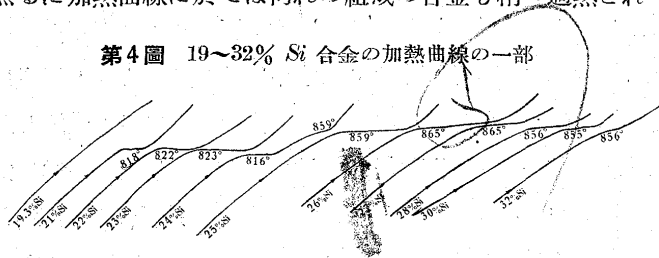


れも固溶體を作らない事は之又常溫檢鏡より知られた。寫眞 9 は 16.5% Si 合金の空冷組織にして棒狀の初晶  $\gamma$  と  $\gamma+\theta$  共晶とよりなる。又寫眞 10-a,b は 17.5% Si 合金の  $\gamma+\theta$  共晶組織を示す。

(6)  $\theta \leftrightarrow \delta$  變態:—  $\delta$  相はコルソン合金の析出硬化成分とされてゐる化合物である。熱分析に於て 1,214°C に現れる不變系反應の量は 16% Si より 19.3% Si 迄 Si の増加と共に大となる。尙檢鏡に當つて  $\theta$  相は容易に腐蝕されるが  $\delta$  相の腐蝕には時間を要する。X 線寫眞に於ても兩者は別個の相であることが明かにされた。尙 19.3% Si 以上の Si 含量の合金に於て  $\theta$  は固溶體を作り 1,214°C の變化が Si の増加と共に溫度を低下することも其の變態の存在を裏書してゐる。寫眞 12 は 23% Si 合金の 1,000°C 焼入に見る均一組織  $\theta$  を示す。  $\theta$  相は容易に生長して粗大な組織を示す相である。

(7)  $\theta$  相の共析反應及び  $\theta+\eta(NiSi) \rightarrow \epsilon(Ni_3Si_2)$  包析反應:—  $Ni_2Si$  なる化合物の高溫に於ける同素體は Si を固溶して  $\theta$  なる相を作ることは、此化合物の變態が Si の加ると共に變化すること(1,100~900°C の檢鏡による)より知られる。19.5%~33% Si の合金に就て冷却曲線と、充分焼鈍せる試料の加熱曲線とを叮嚀にとれば其熱變化點は第 2-a 圖に見られる如くである。冷却曲線上の不變點は、亞共析組成の合金では過冷し易くて一定溫度とはならぬ。然るに加熱曲線に於ては何れの組成の合金も稍々過熱され

第 4 圖 19~32% Si 合金の加熱曲線の一部



て熱變化を認めるが其吸熱點は夫々略一定溫度を示し、反應量の組成による増減(第 2-a 圖に示す停止時間)及び 23.5%~24.3% Si の組成範圍の二段の溫度停止は何れも明瞭に現れ(第 4 圖)、檢鏡に於ては  $\epsilon$  相の存在が確認せられた。寫眞 13 は  $\theta$  相よりの初析  $\delta$  晶と微細なる  $\delta+\epsilon$  共析晶とよりなる 23% Si 合金の組織、寫眞 14 は  $\theta+\eta \rightarrow \epsilon$  なる包析反應に依つて生ずる  $\epsilon(Ni_3Si_2)$  を示し 24.3% Si 合金に當る。共析晶は 806°C に於て、包析晶は 845°C に於て生ずるものである。  $\epsilon$  相が存在せねば 806°C の變化は 24.3~32.5% Si の合金にも現はれるべきである事勿論である。又  $\delta+\epsilon$  の二相混合物範圍に於て、亞共析、超共

析兩組織中の各相の形狀は稍々違つて現れるが此の兩者が同種の混合物なることは熱分析、常溫に於ける組織の檢鏡結果及び X 線分析の結果により確められた。又第 2 圖の  $\theta$  固溶體の範圍より焼入すれば均一なる  $\theta$  相が得られ(寫眞 12) 徐冷すれば  $\theta$  相は消失して  $\delta$  と  $\epsilon$  との二相組織となることも共析變化の存在を裏書してゐる。寫眞 15, 16 は 27% Si 合金を一方は 900°C より焼入れ、他方は焼鈍せるものゝ組織である。  $\theta$  相は Si の添加に依つて次第に腐蝕され易くなる。寫眞 17, 18 は 32% Si 合金の初晶  $\eta$  と  $\eta+\theta$  共晶とよりなるものを一方は王水に依り、他方は鹽化第二鐵液にて腐蝕せるものである。

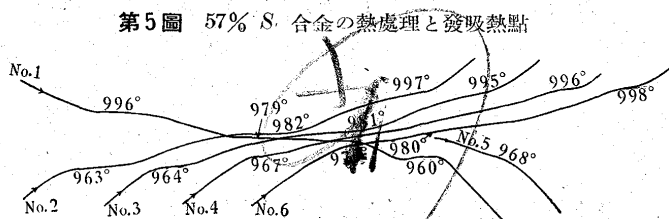
(8)  $\theta(25.3\% Si)$  と  $\eta(NiSi)$  との共晶反應:— 第 2-a 圖に於て 19.3%~32.5% Si の合金は 29% Si の組成を中央として兩側に次第に融點を上昇し、29% Si の合金の融點 964°C は此組成を中央として左右にその恒溫變化量を減少する。25% Si 附近の合金の熱分析と焼入組織の檢鏡とよりして共晶を成す二成分の一は 25.3% Si の  $\theta$  相である事を知る。他の成分が  $\eta$  相であることは容易に判る。

(9) 49% Si 合金の  $\zeta'(NiSi_2)$  相の存在と共同素變態、  $M \rightarrow \eta+\zeta$  共晶反應及び  $\zeta'$  相の生成せられる包晶反應に就て:— 第 2-b 圖に於て 32.5~100% Si の合金の初晶線は 3 種なる如く、その内左端は  $\eta$ 、右端は Si の夫れであることは容易に知り得るも、その中間に於ける初晶に就ては 993° 及び 981°C の相接近せる恒溫變化の存在よりしてその決定が困難である。殊に 966°C に於ける恒溫變化すらも 10 秒に 1°C 程度の冷却速度によつて行つた熱分析曲線上には 46% Si 以上の合金に於ても現れる。併し 49% Si を超へて尙現はれる 966°C の恒溫變化が共晶變化である事はその溫度と共晶組織の存在とから肯定せらるべく、従つて第 1 圖に示される如くに解釋する事は出来ない。 993 及び 981°C の兩變化の量の最大となる組成は第 2-b 圖に示す如く何れも等しく約 49% Si の處に在る。之等の溫度に於て Si に變態もないのであるから、當然之等の變化は 49% Si 合金に因るものであり、その高溫變化を包晶反應に依つて Si と融體とより  $\zeta'(49\% Si; NiSi_2)$  が生ずるもの、低溫の方を  $\zeta' \rightarrow \zeta$  の同素變態と假想し得る。果して然らば所謂包晶組織及び  $\zeta' \rightarrow \zeta$  變態を確認する事を得るや否や、この點に就て 993°C の反應の進行の様子を吟味するに此反應の進行は可なり徐々たるもので 49% Si 以上の Si 含有の合金に於ても 966°C の變化を示すものが



可なりある。斯様に此反應の進行も遅く且明瞭な包晶組織も得難いのであるが、斯かる合金を980°C附近の半融状態(平衡ならば全部凝固の筈のもの)に於て十分に焼鈍して、出来る丈平衡に近からしめるとその後の冷却に於て966°Cの變化及び初晶Siの量が減少し、黄褐色のζ(ζより變態)の量が増加する。例へば斯様な焼鈍による之等の變化の消長は第5圖の曲線に示す如くである。従つて993°Cの變化をSiと融體とより包晶反應によりζを生ずるものと

第5圖 57% Si 合金の熱處理と發熱點



- No. 1 融體を爐中緩冷
- No. 2 No. 1 の試料を冷却後直ちに加熱
- No. 3 950° にて 70 時間真空焼鈍せるものを加熱
- No. 4 950° にて 200 時間真空焼鈍せるものを加熱
- No. 5 980° 2 時間保持後爐中緩冷
- No. 6 No. 5 の試料を加熱

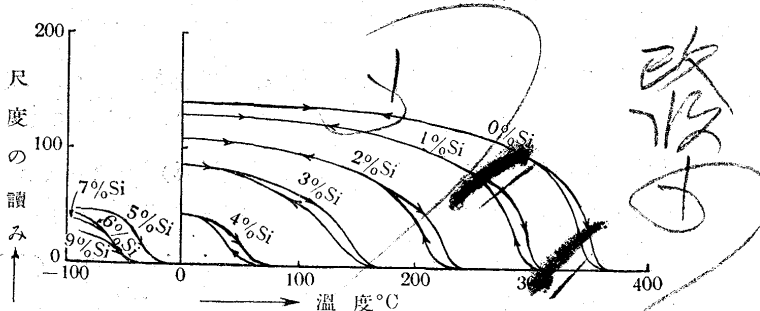
定められる。ζ→ζ'の變態は、ζ'の安定溫度範圍が僅かに10°C 位の狭範圍であるに因るか、又は此變態の進行し易き爲か、ζ' 状態で充分焼鈍して急冷しても ζ' を得ることが出来ず、得られるものは常にζである。之がζでありζでない事は η 初晶、η+ζ 共晶合金の組織中のζの腐蝕され具合から判定される。981°Cの變化は993°Cの夫れが一部流れて低く出るのはあるまいかとの疑は無用である。即ち三段の恒温變化は各組成の合金を通じて何れも一定溫度を示す事は第2-b 圖中にも見られる處であり、且又共晶溫度上の兩變化が 49% Si に於て何れも最大となること等は三段變化の存在を證明するに充分である。以上の事實から ζ'→ζ の變態の存在を決定したのである。寫眞 19 は 38% Si 合金の η+ζ 共晶組織にして強く腐蝕せられてゐる相がζである。Si 量約 45% 以上の組成の合金の顯微鏡組織は爐中冷却状態或は固相として存在する溫度での焼鈍では平衡状態に達し得ずして常に青白色の Si、淡褐色の ζ 相及び淡褐色の ζ 相中に存在する場合多くて Si と接することの少い η+ζ 共晶とよりなる。種々の熱處理後の焼入組織と、冷却に於ける發熱點の消長とは可なり良く一致した。

#### IV. 磁氣分析及び X 線分析

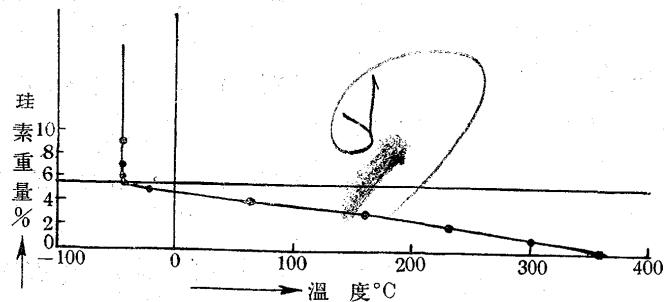
熱分析及び顯微鏡組織に就ては前節に於て其主要點を述べたから次に磁氣分析及び X 線分析に就て概要を述ることとする。

(1) 磁氣分析 0~9% Si を含有する合金 9 種類を金型に鑄込み徑 5mm, 長さ 70mm に仕上げ 1,100°C にて 5 時間真空焼鈍をなせる後 900°C 迄徐冷し同溫度に 12 時間保持せるものを試料として磁氣分析を行ひ磁氣變態點の降下を測定し、併せて α 相に於ける Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> の溶解度限を查べた。0°C 以下の低溫を得るには液體窒素を用ひ、低溫度の磁氣變態點の測定には試料と熱電對とを一端を封じた硝子管中に納め全體を液體窒素中に浸漬して冷却後直ちに磁化コイル中に挿入して溫度の上昇と磁氣の減少と

第6-a圖 0~9% Si 合金の磁氣分析曲線



第6-b圖



を測つた。其測定値は第2表の如く之を圖示すれば第6-

第2表 磁氣變態點測定値

| 珪素重量%  | 0   | 1   | 2   | 3   | 4  | 5   | 6   | 7   | 9   |
|--------|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| 變態溫度°C | 360 | 300 | 230 | 160 | 65 | -20 | -45 | -45 | -45 |

a, b 圖に示す如くなる。6% 以上 Si を増すも磁氣變態點は -45°C なる一定の値を示し α 相に於ける Si の溶解度は常溫にて 5~6% である事が判る。著者は之を顯微鏡組織と合せ考へて常溫溶解度を 5.3% Si と推定した。

(2) X 線分析 20~24.5% Si の範圍の合金の燒鈍組織は 23.2% Si の組成を界として亞共析、超共析合金の共析晶の形が異なる事は前述せる處であるが X 線的には 19.5~24% Si の範圍の合金は δ+ε の二相混合物であつて熱分析による測定結果と完全に一致する。又 θ 相と δ



相とが別個の相である事、 $\zeta \rightarrow \xi$  の同素變態の存在する事に就ても X 線的に證明せられた。

本系状態圖に見る各相の結晶構造、格子常數及び常溫に於ける $\alpha$ 相の範圍等は目下計算中にして之等は後日報告する事とする。

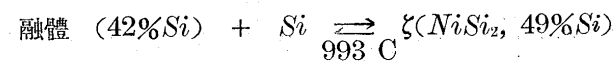
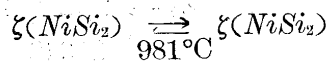
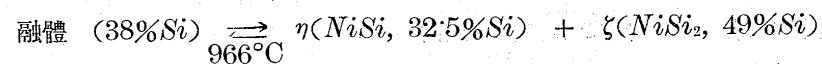
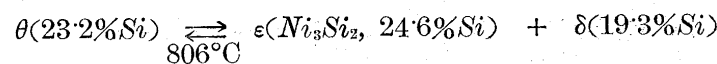
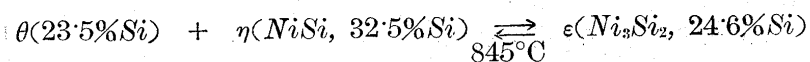
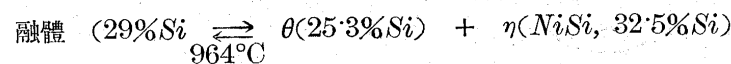
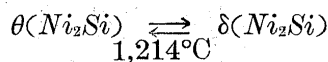
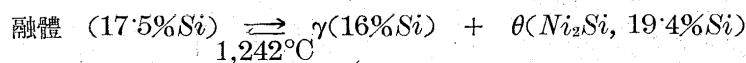
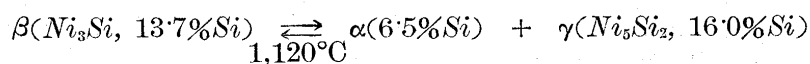
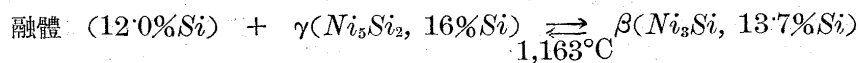
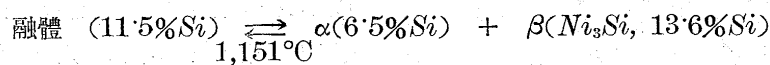
## V. 總 括

コルソン合金の時効現象を説明する第一歩として、其析出硬化成分と云はれる  $Ni_2Si$  なる化合物に關係ある  $Ni-Si$  二元系平衡圖を決定した。實驗方法は全熱分析、檢鏡、

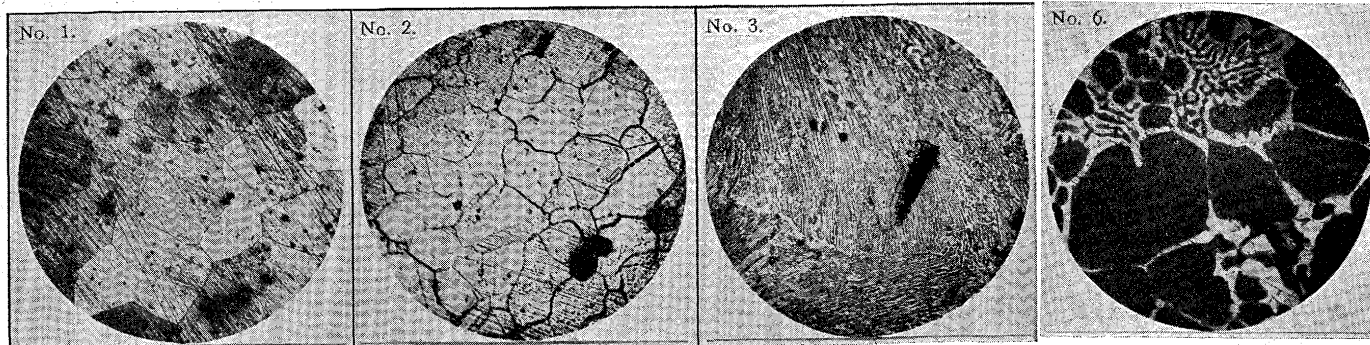
X 線分析及び磁氣分析である。 $Ni$  に於ける  $Si$  の溶解度限は常溫に於て 5.3%、1,150°C に於て約 6.5% である。本系には包晶反應に依つて生成される化合物  $Ni_3Si$ 、 $NiSi_2$  包析反應に依つて生成される  $Ni_3Si_2$  の他に融點を有する化合物  $Ni_5Si_2$  (融點 1,255°C)、 $Ni_2Si$  (1,285°C)  $NiSi$  (992°C) の計 6 個の化合物が存在する。本系に見る不變系反應を列擧すれば次の如し。

本研究は岩瀬先生並びに武田先生の御懇篤なる御指導に依り遂行された、兩先生に深甚なる謝意を表します。

### 不 變 系 反 應

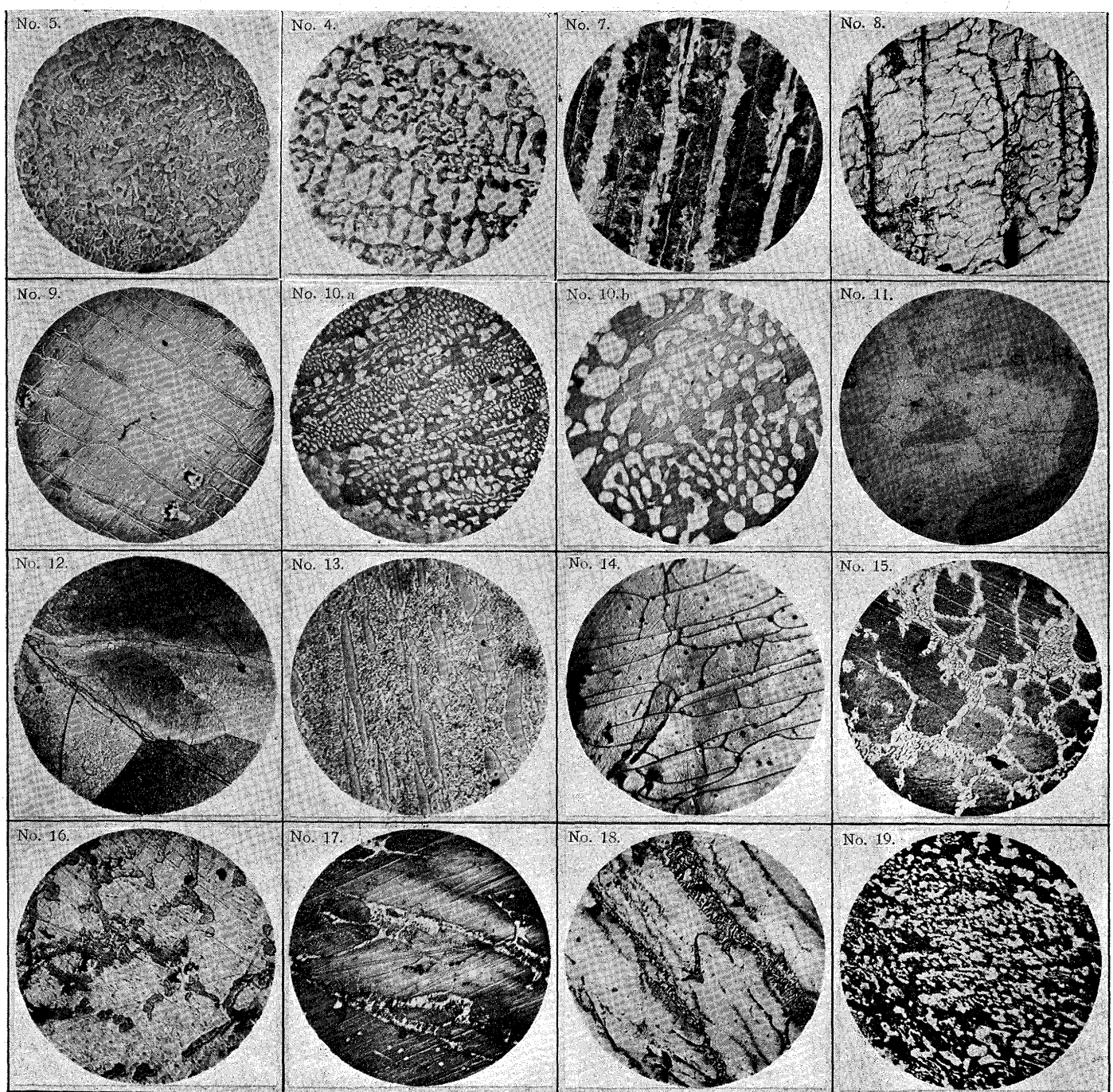


寫眞 No. 1~19. (次頁へ續く)



57X71 = 40.47

(美)



**No.1** 96% Ni, 1,100° にて5時間焼鈍後 900° にて12時間保持し爐中冷却せるもの。均一α相, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×120) **No.2.** 86.25% Ni, 1,160° にて2時間焼鈍後其温度より焼入せるもの。均一擬似相 β, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×100) **No.3.** 86% Ni, 1,100° にて2時間焼鈍後爐中緩冷却せるもの。βの分解せる共析晶 α+γ, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×400) **No.4** 89% Ni, 融體を空中冷却せるもの。初晶 α と共晶 α+β, 王水にて腐蝕(×150) **No.5** 88.5% Ni, 融體を空中冷却せるもの。共晶 α+β, 王水にて腐蝕(×100) **No.6** 87.5% Ni, 融體を空中冷却せるもの。初晶 β と共晶 α+β, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×120) **No.7** 86% Ni, 1,190° にて焼入せるもの。γ(白色), β及び共晶 γ+β, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×80) **No.8.** 84% Ni, 融體を爐中冷却せるもの。均一なる γ相, 王水にて腐蝕(×120) **No.9.** 83.5% Ni, 融體を空中冷却せるもの。初晶 γ と共晶 γ+θ, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×100) **No.10a.** 82.5% Ni, 融體を空中冷却せるもの。共晶 γ+θ, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×120) **No.10.b** 82.4% Ni, 融體を空中冷却せるもの。共晶 γ+θ, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×400) **No.11.** 80.5% Ni, 融體を爐中冷却せるもの。均一なる δ相, 王水にて腐蝕(×120) **No.12** 77% Ni, 1,000° に10分保持後同温より焼入。均一θ固溶體。鹽化第二鐵液にて腐蝕(×60) **No.13.** 77% Ni, 700° にて5時間焼鈍せるもの。初析晶 δ と共晶 δ+ε, 王水にて腐蝕(×200) **No.14** 75.7% Ni, 800° にて10時間焼鈍せるもの。均一ε相, 王水にて腐蝕(×150) **No.15** 73% Ni, 融體から緩冷後 900° にて焼入。初晶 θ(黑色) と共晶 θ+η, 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×100) **No.16** 73% Ni, No.15 に示される試料を 820° にて8時間焼鈍せるもの。ε と η(黑色) 鹽化第二鐵液にて腐蝕(×100) **No.17** 68% Ni, 融體を空中冷却せるもの。初晶 η(黑色) と共晶 η+θ, 王水にて腐蝕(×100) **No.18,** 68% Ni, No.17 に示す試料を鹽化第二鐵液にて腐蝕せるもの。初晶 η と共晶 η+θ(黑色)。(×100) **No.19** 62% Ni, 融體を爐中冷却せるもの。共晶 η+ζ(黑色)。鹽化第二鐵液にて腐蝕(×100)