

論 說

鐵-アルミニウム-珪素系平衡状態圖

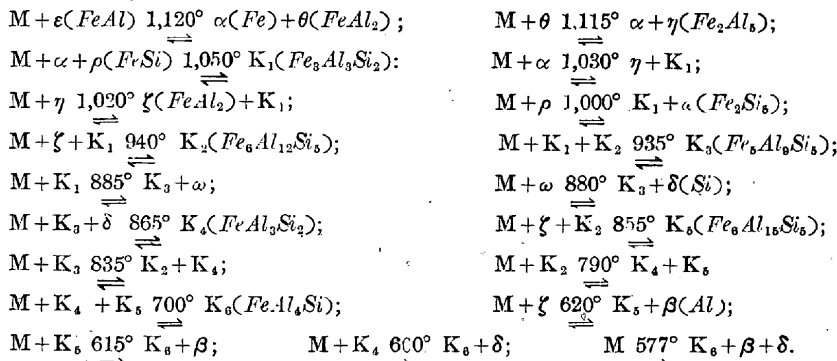
(第3回日本工學大會講演 昭和11年4月)

武 田 修 三*
六 碓 賢 亮*

THE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF Fe-Al-Si SYSTEM.

Shuzo Takeda & Kensuke Mutuzaki

SYNOPSIS:—By means of microscopic observation as well as thermal, X-ray, magnetic and dilatometric analyses, the constitution of ternary alloys of Fe-Al-Si system was thoroughly investigated, and the equilibrium diagram of the whole system was determined. In this system, there exist six phases of ternary compound, corresponding approximately to the chemical formula, $Fe_3Al_3Si_2$, $Fe_6Al_{12}Si_5$, $Fe_3Al_6Si_5$, $Fe_6Al_{15}Si_6$ and $FeAl_4Si$, respectively, all being formed by a ternary peritectic reaction. There occur the following nineteen nonvariant reactions:—



The changes of A_2 points in α -phase and the binary peritectoid reaction, $\alpha + \rho(FeSi) \rightleftharpoons \sigma(Fe_2Si_2)$, were also studied.

| | |
|-----------------|--------------------|
| 目 次 | |
| I 緒 言 | V 熱分析結果 |
| II 各二元系状態圖 | VI 顯微鏡的研究 |
| a) Fe-Al 二元系状態圖 | a) 各相の識別 |
| b) Fe-Si 二元系状態圖 | b) 顯微鏡組織 |
| c) Al-Si 二元系状態圖 | VII 磁氣分析及其他の實驗 |
| III 三元系平衡状態圖 | a) 磁氣分析試驗 |
| a) 平衡状態圖の解説 | b) 熱膨脹試驗 |
| b) 三元化合物 | c) X 線的研究 |
| c) 總合状態圖 | VIII 従來の研究及本研究との比較 |
| IV 試料の調製及實驗方法 | IX 總 括 |

I. 緒 言

Fe-Al-Si 三元系に於ては Fe 側に耐酸耐熱合金, 荷装用ダストコアー(センダスト)等の有用合金があり, 又 Al 側に於ては Fe 及 Si がその不純物として重大なる影響を及ぼす爲に古くから問題視されてゐた. 然るに, 本系の状態圖に關しては未だ一貫せる研究なく, 専ら Al 側に關してのみ 10 數年來幾多の研究が繰返されて居るが, 何れも斷片的か或は不完全であつて, 現在猶確定して居ない. 蓋し, 斯くの如く研究者によつて著しく結果が異なるのは, 本系に多數存在すると云はれてゐる三元化合物に對する認識の相異に基くもので, 而も従來の如く, Al 側に偏した範圍のみの研究ではその本性を把握するに不充分である. 依て筆者等は茲に全系に亘る詳細なる研究を行ひ, 諸三元化合物の本性を明らかにし, 以て全系平衡状態圖を構成せん

* 東北帝大金屬材料研究所

と企てた。

II. 各二元系状態圖

a) Fe-Al 二元系状態圖 Fe-Al 系状態圖の研究は 1895 年に Robert Austen¹⁾ によって始めてなされ、其

第 1 表 Fe-Al 二元系熱分析結果

| 合金 | | 初晶點 | | 不變點(三元系の一變系反應) | | | |
|------|------|--------|----|----------------|----|-------|----|
| Fe% | Al% | 溫度°C | 初晶 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 |
| 100 | 0 | 1,530† | α | — | — | — | — |
| 90 | 10 | 1,528† | 〃 | — | — | — | — |
| 80 | 20 | 1,473† | 〃 | — | — | — | — |
| 70 | 30 | 1,362† | 〃 | — | — | — | — |
| 60 | 40 | 1,238† | 〃 | 1,225 | 1 | 1,094 | 4 |
| 55 | 45 | 1,201† | ε | 1,136* | — | 1,101 | 〃 |
| 52 | 48 | 1,165† | 〃 | 1,147 | 2 | 1,094 | 〃 |
| 50 | 50 | 1,156† | θ | — | — | — | — |
| 49 | 51 | 1,157† | 〃 | — | — | — | — |
| 47 | 53 | 1,157† | 〃 | — | — | — | — |
| 45 | 55 | 1,156† | 〃 | — | — | — | — |
| 43.5 | 56.5 | 1,153† | η | — | — | — | — |
| 41 | 59 | 1,151† | ζ | — | — | — | — |
| 30 | 70 | 1,118 | 〃 | 651 | 30 | — | — |
| 20 | 80 | 1,017 | 〃 | 650 | 〃 | — | — |
| 10 | 90 | 840 | 〃 | 650 | 〃 | — | — |
| 5 | 95 | 760 | 〃 | 650 | 〃 | — | — |
| 4 | 96 | 705 | 〃 | 648 | 〃 | — | — |
| 3 | 97 | 662 | 〃 | 644 | 〃 | — | — |
| 2 | 98 | — | 〃 | 644 | 〃 | — | — |
| 1 | 99 | 651 | β | — | — | — | — |

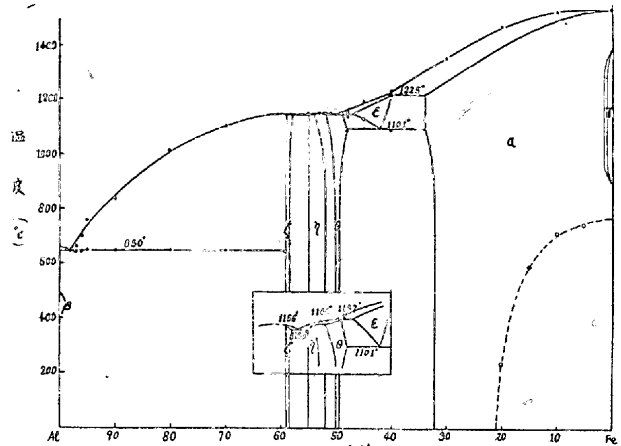
* ε 相の θ 相に対する溶解度變化

† 武田一八卷の實驗値

後 Gwyer,²⁾ Kurnakow, Urasow, 並 Grigorjew,³⁾ 及び Gwyer 並 Phillips⁴⁾ 等によって研究が繰返されたが、1927 年に發表された。伊澤氏並村上博士⁵⁾ の研究により 49~59% Al の範圍を除き他は略々確定的となつた。次いで大澤博士⁶⁾ は詳細なる X 線及び檢鏡試験の結果、同系に 4 個の化合物 FeAl(ε), FeAl₂(θ), Fe₂Al₅(η) 及び FeAl₃(ζ) が存在する事を認め、本系状態圖を完成された。

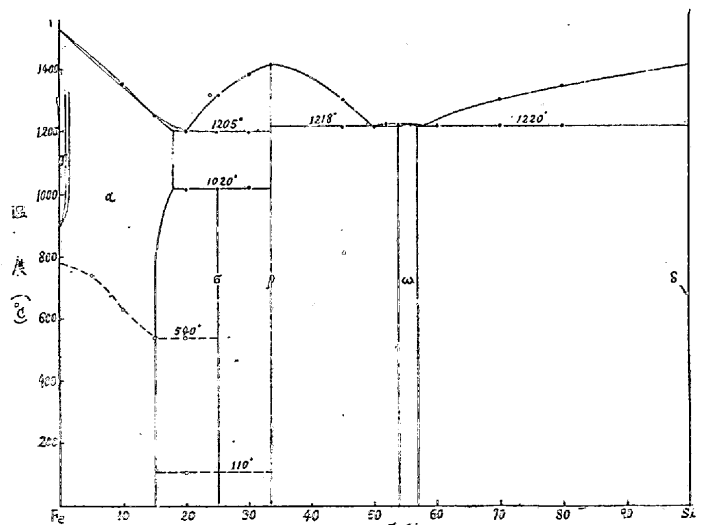
第 1 圖及第 1 表は筆者等の補足的實驗の結果を示す。但し 0~59% Al の範圍は筆者の一人と八卷信郎氏並兒玉藤雄氏の協同研究に成る Fe-Ni-Al 系状態圖⁷⁾ の實驗値を摘録した。之を大澤博士によって修正せられた伊澤氏並村上博士の状态圖と對比するに反應溫度に於て若干の相異を見るに過ぎない。

第 1 圖 Fe-Al 二元系状態圖



b) Fe-Si 二元系状態圖 Fe-Si 系状態圖は Guertler 並 Tammann⁸⁾ に依て初めて研究されて以來、引續き Gontermann⁹⁾, Kurnakow 並 Urasow¹⁰⁾, Phragmén¹¹⁾, 村上博士等¹²⁾ によって多數の研究が發表された。夫等の結果によれば Fe₃Si₂(σ), FeSi(ρ) 及 FeSi₂ なる 3 個の化合物が存在する事は一致してゐるが、化合物 FeSi₂ の生成反應に就て異論が多く、融體より初晶出すと云ふもの、FeSi 或は Si と融體との包晶反應で生ずとするもの等がある、最近 Haughton 並 Becker¹³⁾ は詳細なる研究の結果、該化合物 (ω) は Fe₂Si₃ なる化學式を有し、液相より初晶出するものとした。筆者等の熱分析結果も、Haughton 並 Becker の状態圖と一致し、第 2 圖及第

第 2 圖 Fe-Si 二元系状態圖



1) Robert-Austen: Proc. Inst. Mech. Eng., (1895), 238.
 2) Gwyer: Z. anorg. chem., 57(1908), 126.
 3) Kurnakow, Urasow & Grigorjew: Z. anorg. chem., 125 (1922), 207.
 4) Gwyer & Phillips: Journ. Inst. Metals, 38(1927), 29.
 5) 伊澤, 村上: 金屬の研究, 4(1927), 467.
 6) 大澤: 金屬の研究, 10(1933), 277, 431.
 7) 武田, 八卷, 兒玉: 日本鐵鋼協會第 12 回講演大會(1934)にて發表, 近日公刊の豫定

8) Guertler & Tammann: Z. anorg. Chem., 47(1905), 163.
 9) Gontermann: Journ. Iron & Steel Inst., (1911), 421.
 10) Kurnakow & Urasow: Z. anorg. Chem., 123(1922), 89.
 11) Phragmén: Journ. Iron & Steel Inst., 114(1926), 397.
 12) 村上: 金屬の研究, 2(1925), 751.
 13) Haughton & Becker: Journ. Iron & Steel Inst., 121 (1930), 315.

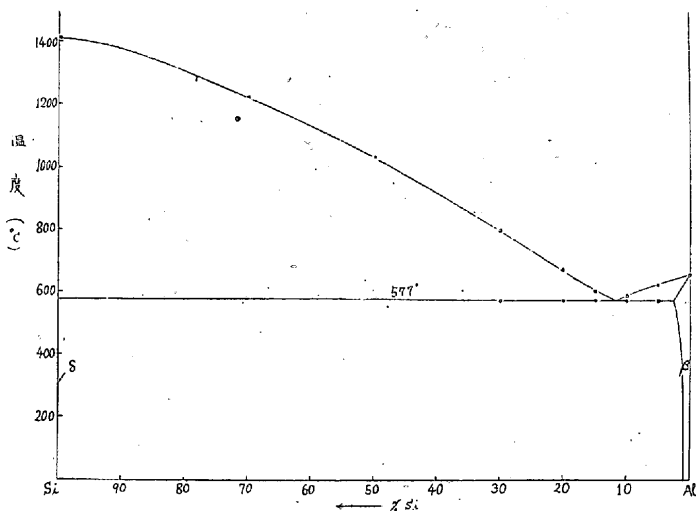
第2表 Fe-Si 二元系熱分析結果

| 合金 | | 初晶点 | | 不變点(三元系の一變系反應) | | | |
|------|------|-------|----|----------------|----|-------|----|
| Fe% | Si% | 溫度°C | 初晶 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 |
| 90 | 10 | 1,355 | α | — | — | — | — |
| 85 | 15 | 1,254 | — | — | — | — | — |
| 80 | 20 | — | — | 1,205 | 7 | 1,016 | γ5 |
| 75 | 25 | 1,322 | ρ | 1,202 | " | 1,120 | " |
| 70 | 30 | 1,387 | " | 1,201 | " | 1,025 | " |
| 66.6 | 33.4 | 1,418 | " | — | — | — | — |
| 55 | 45 | 1,302 | " | 1,217 | 13 | — | — |
| 50 | 50 | — | — | 1,219 | " | — | — |
| 48 | 52 | 1,222 | ω | — | — | — | — |
| 46 | 54 | 1,223 | " | — | — | — | — |
| 44 | 56 | 1,222 | " | — | — | — | — |
| 40 | 60 | 1,220 | δ | — | — | — | — |
| 30 | 70 | 1,303 | " | 1,219 | 20 | — | — |
| 20 | 80 | 1,347 | " | 1,220 | " | — | — |

2表に示す如く Fe₂Si₅ 化合物の附近で、明かに液相線の極大点を示して居る。

c) Al-Si 二元系状態圖 Al-Si 系状態圖に就いては古くから Fränkel¹⁴⁾, Rosenhain, Archbutt 並 Hanson¹⁵⁾, Edwards¹⁶⁾, 大谷博士¹⁷⁾, Gwyer 並 Phillips⁴⁾ 等に依り、全系或は Al 側の溶解度に関して多くの研究が

第3圖 Al-Si 元素状態圖



行はれ、その結果は本系が単一共晶型をなす事に一致して居る。但し、その共晶組成及共晶温度には多少の差異があるが、大體 11.6% Si, 577°C が確からしく、本研究に於ても此の値を採用した。第3圖及第3表は筆者等の熱分析によって得られた初晶温度を示すもので Gwyer 並 Phillips の實驗値と略ぼ一致してゐる。

¹⁴⁾ Fränkel: Z. anorg. chem., 58(1908), 384.

¹⁵⁾ Rosenhain, Archbutt & Hanson; Eleventh Report of Alloy Research Committee of Mechanical Engineers (1921)

¹⁶⁾ Edwards: Chem. & Met. Eng., 28(1923), 165.

¹⁷⁾ 大谷; 金屬の研究, 2(1925), 117.

第3表 Al-Si 二元系熱分析値

| 合金 | | 初晶点 | | 不變点 | |
|-----|-----|-------|----|------|----|
| Al% | Si% | 溫度°C | 初晶 | 溫度°C | 反應 |
| 100 | 0 | 659 | β | — | — |
| 95 | 5 | 628 | " | 576 | 34 |
| 90 | 10 | 591 | " | 576 | " |
| 85 | 15 | 609 | δ | 577 | " |
| 80 | 20 | 677 | " | 577 | " |
| 70 | 30 | 800 | " | 577 | " |
| 50 | 50 | 1,033 | " | — | — |
| 30 | 70 | 1,225 | " | — | — |
| 0 | 100 | 1,414 | " | — | — |

III. 三元系平衡状態圖

Fe-Al-Si 系状態圖に就いては Al 側に就てのみ從來多くの研究が發表せられてゐるが、之等に関しては後章(VIII)に於て本研究結果と比較して詳述することとし、以下便宜上、本研究に由て得たる状態圖を先に説明しやう。

a) 平衡状態圖の解説 第4圖は本系平衡状態圖の細部を擴大し半定性的且解説的に圖示したものである。本

第4表 全系の相とその符號

| 符號 | 相 | 符號 | 相 |
|----|------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------|
| M | 融體 | ρ | [FeSi]二元化合物 |
| α | α(δ)-Fe の三元固溶體 | ω | [Fe ₂ Si ₅]の三元固溶體 |
| β | Al の三元固溶體 | σ | [Fe ₃ Si ₂]二元化合物 |
| γ | γ-Fe の三元固溶體 | K ₁ | [Fe ₃ Al ₃ Si ₂]三元化合物 |
| δ | Si 元素 | K ₂ | [Fe ₆ Al ₁₂ Si ₅]三元化合物 |
| ε | [FeAl] を母體とする高温相 | K ₃ | [Fe ₅ Al ₅ Si ₅]の三元固溶體 |
| θ | [FeAl ₂]の三元固溶體 | K ₄ | [FeAl ₃ Si ₂]三元化合物 |
| η | [Fe ₂ Al ₅]の三元固溶體 | K ₅ | [Fe ₆ Al ₁₅ Si ₅]の三元固溶體 |
| ζ | [FeAl ₃]の三元固溶體 | K ₆ | [FeAl ₄ Si]三元化合物 |

第5表 各相の初晶範圍と固相面

| 相 | 液相面 | 固相面 |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| α | ADO ₁ O ₂ O ₃ I | Aα(d-1-2-4-3-i) |
| β | BHO ₁₆ O ₁₇ O ₁₈ L | Bβ(h-16-17-19-1) |
| δ | CKO ₁₀ O ₁₁ O ₁₃ O ₁₅ L | — |
| ε | DO ₁ E | ε(d-1-e) |
| θ | EO ₁ O ₂ F | θ(e-1-2-f) |
| η | FO ₂ O ₄ O ₆ G | η(f-2-4-5-g) |
| ζ | GO ₅ O ₇ O ₁₂ O ₁₆ H | ζ(g-5-7-12-16-h) |
| ρ | IO ₃ O ₆ J | — |
| ω | JO ₆ O ₈ O ₁₀ K | α(j-6-8-10-k) |
| K ₁ | O ₈ O ₉ O ₉ O ₉ O ₆ | — |
| K ₂ | O ₇ O ₈ O ₁₃ O ₁₄ O ₁₂ | — |
| K ₃ | O ₈ O ₉ O ₁₀ O ₁₁ O ₁₃ | K ₃ (8-9-10-11-13) |
| K ₄ | O ₁₁ O ₁₃ O ₁₄ O ₁₅ O ₁₈ | — |
| K ₅ | O ₁₂ O ₁₄ O ₁₅ O ₁₇ O ₁₆ | K ₅ (12-14-15-17-16) |
| K ₆ | O ₁₆ O ₁₃ O ₁₆ O ₁₇ | — |

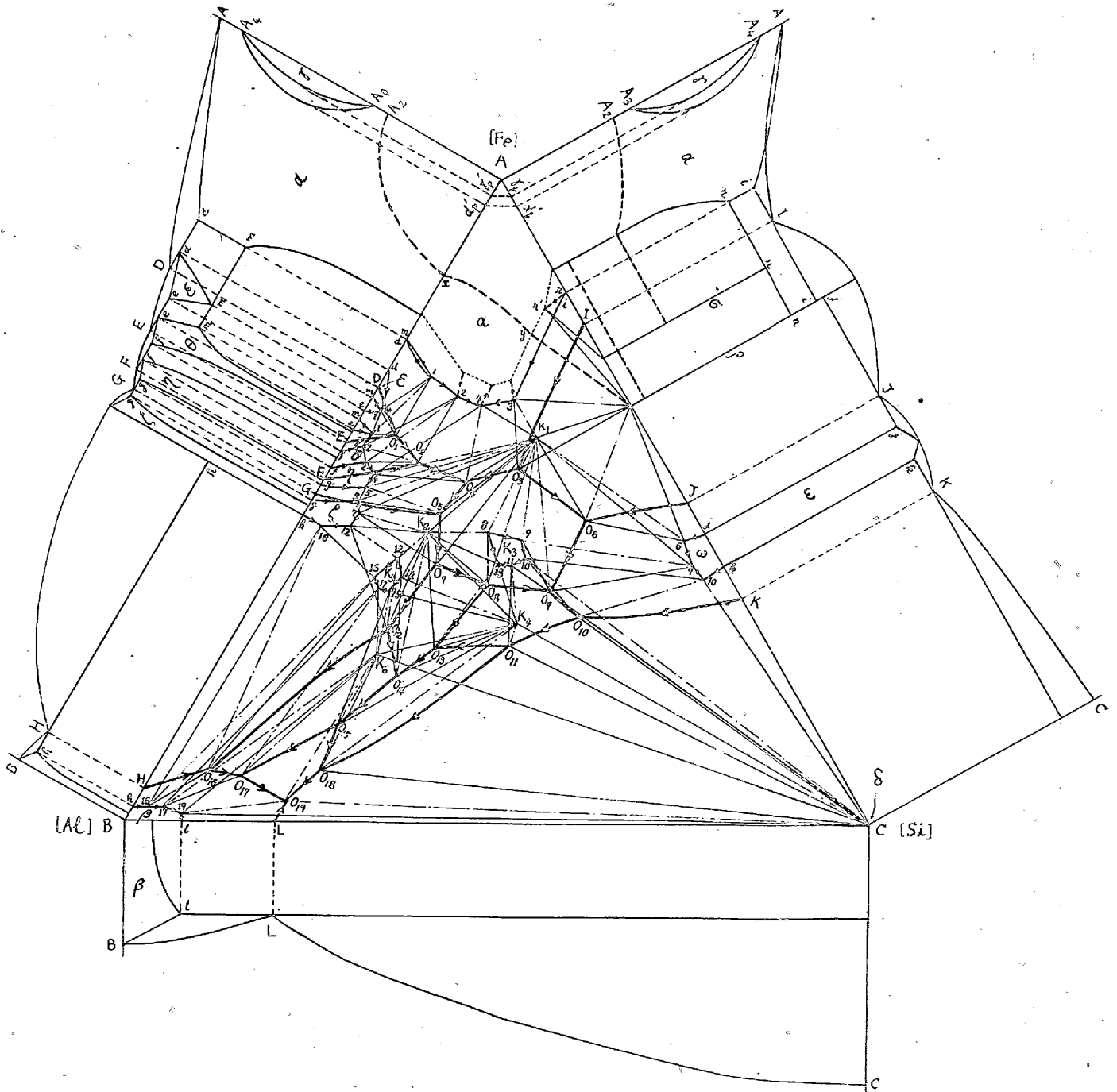
系には6個の三元化合物、7個の二元化合物、4個の成分金属相、計17個の異固相が存在し、而もその何れの組合せによるも全系は分割されない。今説明の便宜上、之等の各相に對し第4表に示す如き符號を付する事とする。

初晶面は、圖に於て明らかなる如く、 γ 及 σ 相以外の各相に相當して15個の範圍に區劃され、殆んど溶解度を有せざる ρ 、 K_1 、 K_2 、 K_4 、 K_6 及び δ -相以外の各相は夫々液相面に相當する固相面を持つ。之等を表示すれば第5表の如くなる。

一變系反應曲線は $Fe-Al$ 系及 $Fe-Si$ 系の各不變點よ

り三元系に向て溫度降下し、夫々包共晶反應及三元包晶反應を繰返しつつ、 Al 側に進み、最後に $Al-Si$ 系二元共晶點の極く近くで三元共晶反應をやる。第6表は之等一變系及不變系反應の經過の順に列記したもので、第4圖と對應して全系の反應が了解される。同表に於て中央の欄は不變系反應點及びその反應を示し、反應溫度の順にI乃至XIXの番號を付してある。又その左の欄は不變系反應よりも高温に於て成立する一變系反應曲線及其の性質を表はし、右の欄は不變系反應後に生ずる一變系反應線或は固相の三相三角形を示す。更に ϵ 相及 σ 相に關する固相間の一

第4圖 $Fe-Si$ 系 平衡狀態圖



表

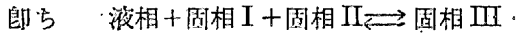
第 6 表 不 變 系 及 一 變 系 反 應

| 不 變 系 番 號 | 一 變 系 (高 溫) | | 不 變 系 反 應 | 一 變 系 (低 溫) | |
|--------------|-------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| | No. | 反 應 | | 反 應 | No. |
| I | 1 | $M(DO_1) \pm \alpha_{(d-1)} \rightleftharpoons \epsilon_{(d-1)}$ | $M(O_1) + \epsilon_1 \rightleftharpoons \alpha_1 + \theta_1$ | $M(O_1O_2) \rightleftharpoons \alpha_{(1-2)} + \theta_{(1-2)}$ | 3 |
| | 2 | $M(EO_1) + \epsilon_{(e-1)} \rightleftharpoons \theta_{(e-1)}$ | | $\epsilon_{(1-m)} \rightleftharpoons \alpha_{(1-m)} + \theta_{(1-m)}$ | 4 |
| II | 3 | $M(O_1O_2) \rightleftharpoons \alpha_{(1-2)} + \theta_{(1-2)}$ | $M(O_2) + \theta_2 \rightleftharpoons \alpha_2 + \eta_2$ | $M(O_2O_4) \rightleftharpoons \alpha_{(2-4)} + \eta_{(2-4)}$ | 6 |
| | 5 | $M(FO_2) + \theta_{(f-2)} \rightleftharpoons \eta_{(f-2)}$ | | $\Delta \alpha_2 \theta_2 \eta_2$ | |
| III | 7 | $M(IO_3) \rightleftharpoons \alpha_{(i-3)} + \rho$ | $M(O_3) + \alpha_3 + \rho \rightleftharpoons K_1$ | $M(O_3O_4) + \alpha_{(3-4)} \rightleftharpoons K_1$ | 8 |
| | | | | $M(O_3O_6) + \rho \rightleftharpoons K_1$ | 9 |
| IV | 6 | $M(O_2O_4) \rightleftharpoons \alpha_{(2-4)} + \eta_{(2-4)}$ | $M(O_4) + \alpha_4 \rightleftharpoons \eta_4 + K_1$ | $\Delta \alpha_3 \rho K_1$ | |
| | 8 | $M(O_3O_4) + \alpha_{(3-4)} \rightleftharpoons K_1$ | | $M(O_4O_5) \rightleftharpoons \eta_{(4-5)} + K_1$ | 10 |
| V | 10 | $M(O_4O_5) \rightleftharpoons \eta_{(4-5)} + K_1$ | $M(O_5) + \eta_5 \rightleftharpoons \zeta_5 + K_1$ | $\Delta \alpha_4 \eta_4 K_1$ | |
| | 11 | $M(GO_5) \rightleftharpoons \pm \eta_{(g-5)} + \zeta_{(g-5)}$ | | $M(O_5O_7) \rightleftharpoons \zeta_{(5-7)} + K_1$ | 12 |
| VI | 9 | $M(O_3O_6) + \rho \rightleftharpoons K_1$ | $M(O_6) + \rho \rightleftharpoons \omega_6 + K_1$ | $\Delta \eta_5 \zeta_5 K_1$ | |
| | 13 | $M(JO_6) \rightleftharpoons \rho + \omega_{(j-6)}$ | | $M(O_6O_9) \rightleftharpoons \omega_{(6-9)} + K_1$ | 14 |
| VII | 12 | $M(O_5O_7) \rightleftharpoons \zeta_{(5-7)} + K_1$ | $M(O_7) + \zeta_7 + K_1 \rightleftharpoons K_2$ | $\Delta \rho \omega_6 K_1$ | |
| | | | | $M(O_7O_{12}) + \zeta_{(7-12)} \rightleftharpoons K_2$ | 15 |
| VIII | 16 | $M(O_7O_9) + K_1 \rightleftharpoons K_2$ | $M(O_8) + K_1 + K_2 \rightleftharpoons K_{3(8)}$ | $M(O_7O_9) + K_1 \rightleftharpoons K_2$ | 16 |
| | | | | $\Delta \zeta K_1 K_2$ | |
| IX | 14 | $M(O_6O_9) \rightleftharpoons \omega_{(6-9)} + K_1$ | $M(O_9) + K_1 \rightleftharpoons K_{3(9)} + \omega_9$ | $M(O_8O_9) + K_1 \rightleftharpoons K_{3(8-9)}$ | 17 |
| | 17 | $M(O_8O_9) + K_1 \rightleftharpoons K_{3(8-9)}$ | | $M(O_8O_{12}) \pm K_2 \rightleftharpoons K_{3(8-13)}$ | 18 |
| X | 19 | $M(O_9O_{10}) \rightleftharpoons K_{3(9-10)} \pm \omega_{(9-10)}$ | $M(O_{10}) + \omega_{10} \rightleftharpoons K_{3(10)} + \delta$ | $\Delta K_1 K_2 K_{3(8)}$ | |
| | 20 | $M(KO_{10}) \rightleftharpoons \omega_{(k-10)} + \delta$ | | $M(O_{10}O_{11}) \rightleftharpoons K_{3(10-11)} + \delta$ | 19 |
| XI | 21 | $M(O_{10}O_{11}) \rightleftharpoons K_{3(10-11)} + \delta$ | $M(O_{11}) + K_{3(11)} + \delta \rightleftharpoons K_4$ | $\Delta K_{3(10)} \omega_{10} \delta$ | |
| | | | | $M(O_{11}O_{13}) + K_{3(11-13)} \rightleftharpoons K_4$ | 22 |
| XII | 15 | $M(O_7O_{12}) + \zeta_{(7-12)} \rightleftharpoons K_2$ | $M(O_{12}) + \zeta_{12} + K_2 \rightleftharpoons K_{5(12)}$ | $M(O_{11}O_{18}) \pm \delta \rightleftharpoons K_4$ | 23 |
| | | | | $\Delta K_{3(11)} \delta K_4$ | |
| XIII | 18 | $M(O_8O_{13}) \pm K_2 \rightleftharpoons K_{3(8-13)}$ | $M(O_{13}) + K_{3(13)} \rightleftharpoons K_2 + K_4$ | $M(O_{12}O_{16}) + \zeta_{(12-16)} \rightleftharpoons K_{5(12-16)}$ | 24 |
| | 22 | $M(O_{11}O_{13}) + K_{3(11-13)} \rightleftharpoons K_4$ | | $M(O_{12}O_{14}) + K_2 \rightleftharpoons K_{5(12-14)}$ | 25 |
| XIV | 25 | $M(O_{12}O_{14}) + K_2 \rightleftharpoons K_{5(12-14)}$ | $M(O_{14}) + K_2 \rightleftharpoons K_4 + K_{5(14)}$ | $\Delta \zeta_{12} K_2 K_{5(12)}$ | |
| | 26 | $M(O_{13}O_{14}) \rightleftharpoons K_2 + K_4$ | | $M(O_{14}O_{16}) \rightleftharpoons K_4 + K_{5(14-16)}$ | 26 |
| XV | 27 | $M(O_{14}O_{16}) \rightleftharpoons K_4 + K_{5(14-16)}$ | $M(O_{15}) + K_4 + K_{5(15)} \rightleftharpoons K_6$ | $\Delta K_3(13) K_2 K_4$ | |
| | | | | $M(O_{15}O_{17}) + K_{5(15-17)} \rightleftharpoons K_6$ | 27 |
| XVI | 24 | $M(O_{12}O_{16}) + \zeta_{(12-16)} \rightleftharpoons K_{5(12-16)}$ | $M(O_{16}) + \zeta_{16} \rightleftharpoons K_{5(16)} + \beta_{16}$ | $\Delta K_4 K_{5(15)} K_6$ | |
| | 30 | $M(HO_{16}) \rightleftharpoons \zeta_{(h-16)} + \beta_{(h-16)}$ | | $M(O_{16}O_{17}) \rightleftharpoons K_6 + \beta_{(16-17)}$ | 28 |
| XVII | 29 | $M(O_{15}O_{17}) + K_{5(15-17)} \rightleftharpoons K_6$ | $M(O_{17}) + K_{5(17)} \rightleftharpoons K_6 + \beta_{17}$ | $\Delta \zeta_{16} K_{5(16)} \beta_{16}$ | |
| | 31 | $M(O_{16}O_{17}) \rightleftharpoons K_{5(16-17)} + \beta_{(16-17)}$ | | $M(O_{17}O_{19}) \rightleftharpoons K_6 + \beta_{(17-19)}$ | 29 |
| XVIII | 23 | $M(O_{11}O_{18}) \pm \delta \rightleftharpoons K_4$ | $M(O_{18}) + K_4 \rightleftharpoons K_6 + \delta$ | $\Delta K_5(17) K_6 \beta_{17}$ | |
| | 28 | $M(O_{15}O_{18}) + K_4 \rightleftharpoons K_6$ | | $M(O_{18}O_{19}) \rightleftharpoons K_6 + \delta$ | 30 |
| XIX | 32 | $M(O_{17}O_{19}) \rightleftharpoons K_6 + \beta_{(17-19)}$ | $M(O_{19}) \rightleftharpoons K_6 + \beta_{19} + \delta$ | $\Delta K_4 K_6 \delta$ | |
| | 33 | $M(O_{18}O_{19}) \rightleftharpoons K_6 + \delta$ | | $\Delta K_6 \beta_{19} \delta$ | |
| | 34 | $M(LO_{19}) \rightleftharpoons \beta_{(l-19)} + \delta$ | | | |

| | | | | | |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|--------------|-----|----------------------------------------------------|-----------|
| No. | 固相一變系反應 | 結 果 | No. | 固相一變系反應 | 結 果 |
| 4 | $\epsilon_{(1-m)} \rightleftharpoons \alpha_{(1-m)} + \theta_{(1-m)}$ | Fe-Al 二元系に終る | 35 | $\alpha_{(n-n')} + \rho \rightleftharpoons \sigma$ | 常溫迄溫度降下す。 |

變系反應線を加へると、全系に 35 個の一變系反應が存在し、その各々に No.1~35 の番號を付して不變系反應との關係を示すこととした。

本三元系の特徴とする所は、前述の如く 6 個の三元化合物が存在し、之等が全て三元包晶反應



なる不變系反應によつて生ずる事で、かゝる不變點に於ては 1 本の一變系曲線より 2 本の一變系曲線を生ずる事になる。不變系反應 III, VII, VIII, XI, XII 及 XV は何れも斯る三元包晶反應を行つて夫々 K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 及 K_6 なる三元化合物を生ずる。

以上 6 個の三元包晶反應及三元共晶反應 (XIX) を除く外の不變系反應は、全部、液相 + 固相 I \rightleftharpoons 固相 II + 固相 III なる包共晶反應である。又固相の前に ± の符號を有した一變系反應は、反應の途中に於て同じ固相が共晶より包晶若しくは其逆の變化を行ふもので、上部の符號が高温に於ける反應を示して居る。最後に三元共晶反應によつて全系が凝固し終るのであるが、其後 Fe 側の合金は固相間の變態と若干の溶解度變化を行ひつゝ常溫に降下する。

固相間の反應としては Fe 固溶體に於ける $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ の變態 ϵ 相の共析變化及 σ 相の包析反應が存在する。 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 變態は兩二元系に於て共に loop をなし Wever 並 Heinzel¹⁸⁾ に依れば、 γ 相の極限は Fe-Al 系では 0.95% Al, Fe-Si 系では 1.75% Si で、三元系に於ては之等兩者を略々直線的に結んで得られる envelop を形成する。第 4 圖に於ける γ_p, γ_a' 及 α_p, α_a' がその投影である。

ϵ 相は不變系反應 I に依て α, θ 相と共に三相三角形 ϵ, θ, α 、として凝固を終り。其後一變系反應曲線 ϵ, ϵ_m に沿ふて共析晶 $\alpha + \theta$ を析出しつゝ溫度降下し、Fe-Al 二元系の共析反應點に達する。

σ 相は Fe-Si 二元系に於て α, ρ 兩相より包析反應により生ずるもので、その反應溫度は Al の添加と共に急激に降下する。即ち、一變系反應曲線 $\alpha_n \alpha_n'$ は直ちに常溫に下て α_n' 點に至り、 α, ρ 及 σ 相の三相共存三角形 $\alpha_n' \sigma' \rho'$ を作る。

又 α 相の磁氣變態 A_2 點は Al 及 Si の添加に伴て溫度降下し、第 4 圖に於ける曲線 $\alpha_x \alpha_x'$ 上の合金に於て常溫に達する。従て $\alpha + \rho$ 及 $\alpha + \sigma$ 二相範圍 $\alpha + \rho + \sigma$ 三相範圍の合金は、夫々の共存 α 相に相當する磁氣變態點を

持つ。尚 σ 相の磁氣變態は同相が溶解度を有せぬ爲に、二元系に於けると同一である。

b) 三元化合物 本系に存在する 6 個の三元化合物は前述の如く全部三元包晶反應によつて生ずる爲に、融液より冷却した儘では反應が終結し難く、概ね三相或はそれ以上の多相よりなる。仍て之を夫々の三元包晶點の直下で長時間焼鈍して均一相となし、その化學式を決定した。大略の化學式並びに組成は第 7 表に列記せる如くである。

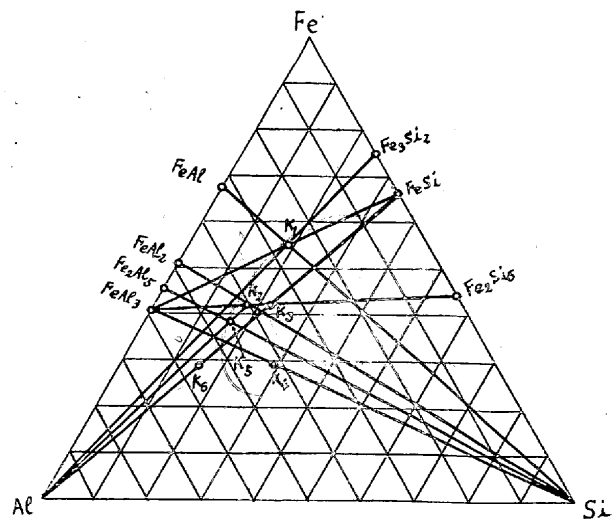
第 7 表 三元化合物の化學式と組成

| 三元化合物 | | 組 成 % | | | 溶 解 度 |
|-------|-------------------|-------|------|------|-----------|
| 符號 | 化 學 式 | Fe | Al | Si | |
| K_1 | $Fe_3Al_3Si_2$ | 55.0 | 26.6 | 18.4 | — |
| K_2 | $Fe_6Al_{12}Si_6$ | 41.9 | 40.5 | 17.6 | — |
| K_3 | $Fe_6Al_9Si_6$ | 42.2 | 36.7 | 21.1 | 2~3% |
| K_4 | $FeAl_3Si_2$ | 28.9 | 41.9 | 29.2 | — |
| K_5 | $Fe_6Al_{15}Si_6$ | 38.1 | 46.0 | 15.9 | Al 側に約 5% |
| K_6 | $FeAl_4Si$ | 29.1 | 56.3 | 14.6 | — |

第 8 表 三元化合物の組合せ

| 三元化合物 | | 組 合 せ |
|-------|-------------------|---------------------------------------------|
| 符號 | 化 學 式 | |
| K_1 | $Fe_3Al_3Si_2$ | $FeAl_3 + 2FeSi, FeSi_2 + 3Al, 3FeAl + 2Si$ |
| K_2 | $Fe_6Al_{12}Si_6$ | $4FeAl_3 + Fe_2Si_6, 6FeAl_2 + 5Si,$ |
| K_3 | $Fe_6Al_9Si_6$ | $3FeAl_3 + Fe_2Si_6, 5FeSi + 9Al,$ |
| K_4 | $FeAl_3Si_2$ | $FeAl_3 + 2Si,$ |
| K_5 | $Fe_6Al_{15}Si_6$ | $3Fe_2Al_3 + 5Si, Fe_6Al_{12}Si_6 + 3Al,$ |
| K_6 | $FeAl_4Si$ | $FeSi + 4Al,$ |

第 5 圖 三元化合物



又以上の各三元化合物は第 5 圖に示す如く、種々の二元化合物或は元素の組合せとも考へることが出来、之を表示すれば第 8 表の如くなる。檢鏡の結果、此内の K_3 及 K_5

¹⁸⁾ Wever & Heinzel: M. K. W. I. Eisenforsch., 13(1931), 193

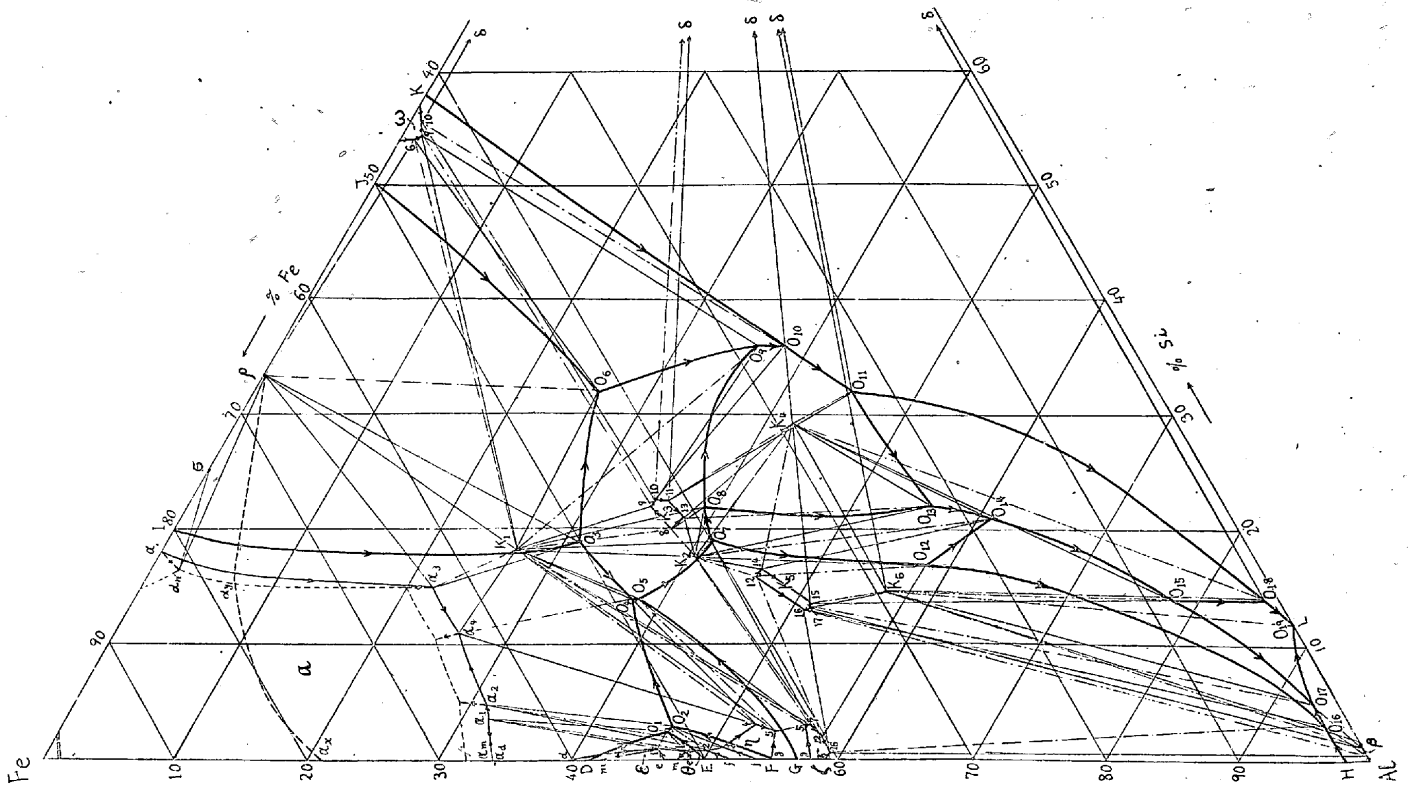
相は相當廣範圍に亘る固溶體を作り、而も前者は溫度に由る溶解度の變化が著しきことを認めるが、他の K_1, K_2, K_4 及 K_6 は殆ど溶解度を有せない。

c) 總合状態圖 本三元系平衡状態圖を濃度面に投影せる總合状態圖は、第6圖の如くなる。又第7圖は初晶面とその等溫線圖を示し、第8圖は凝固直後の固相平衡を示す。

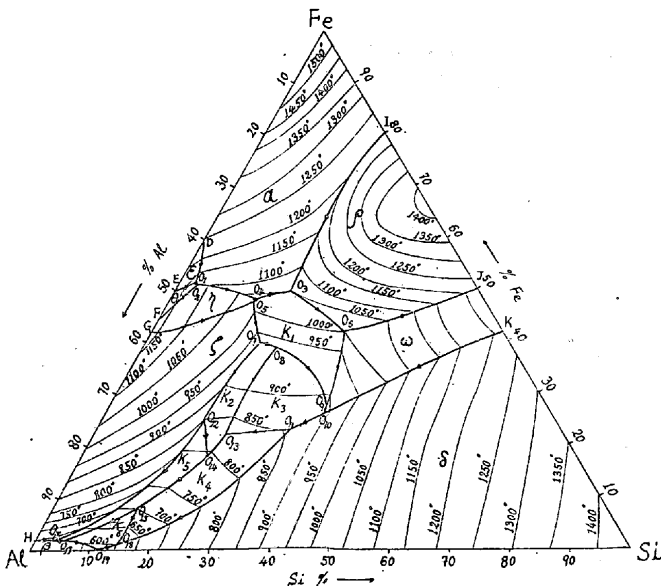
以上は主に熱分析結果及顯微鏡組織より決定したのであ

るが、只 Al 側に於ては反應の進行が遅く且不完全な爲に、冷却曲線丈では平衡の判定に誤謬を生じ易く、依て此範圍は寧ろ顯微鏡組織に重點を置いた。即ち、先づ爐中冷却又は鑄造せる試料を檢鏡して、その初晶を判別し、初晶範圍從て一變系曲線の進行方向を推定した。次に之等を燒鈍して得た平衡状態の試料に就き加熱曲線をとる。二、三の反應點を確め、常溫に於ける平衡状態を参照してその反應の内容を明かにしたのである。

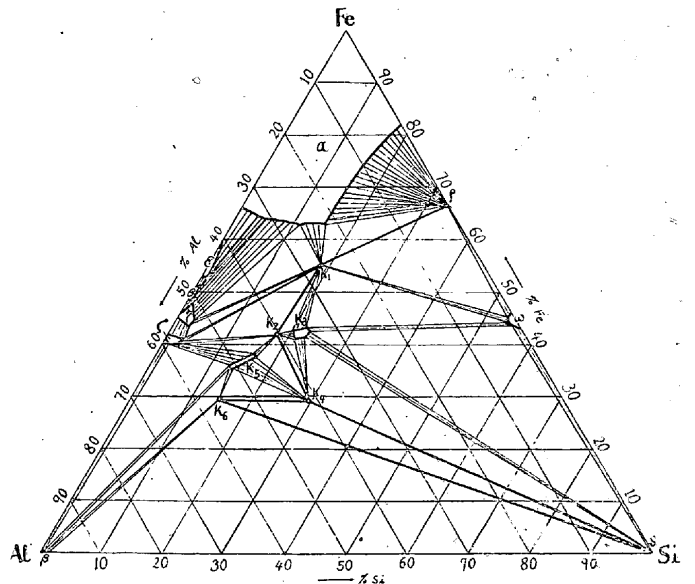
第6圖 Fe-Al-Si系曲線總合状態圖



第7圖 初晶面等溫線



第8圖 凝固直後の固相平衡



第9表 不變系反應溫度及組成

| 不變系反應 | 不變點 | 溫度 (°C) | 組成 (%) | | |
|-------|-----------------|---------|--------|------|------|
| | | | Fe | Al | Si |
| I | O ₁ | 1,120 | 51.5 | 46 | 2.5 |
| II | O ₂ | 1,115 | 51 | 46 | 3 |
| III | O ₃ | 1,050 | 50 | 31 | 19 |
| IV | O ₄ | 1,010 | 48.5 | 37.5 | 14 |
| V | O ₅ | 1,020 | 48 | 38 | 14 |
| VI | O ₆ | 1,000 | 42 | 26 | 32 |
| VII | O ₇ | 940 | 40 | 41 | 19 |
| VIII | O ₈ | 935 | 39 | 39 | 22 |
| IX | O ₉ | 885 | 28 | 36 | 36 |
| X | O ₁₀ | 880 | 26 | 38 | 36 |
| XI | O ₁₁ | 865 | 23 | 45 | 32 |
| XII | O ₁₂ | 855 | 25 | 58 | 17 |
| XIII | O ₁₃ | 835 | 22 | 56 | 22 |
| XIV | O ₁₄ | 790 | 18 | 61 | 21 |
| XV | O ₁₅ | 700 | 8 | 78 | 14 |
| XVI | O ₆ | 620 | 2 | 95 | 3 |
| XVII | O ₁₇ | 615 | 2 | 93 | 5 |
| XVIII | O ₁₈ | 600 | 1 | 85 | 14 |
| XIX | O ₁₉ | 577 | — | 88.4 | 11.6 |

新しくして決定した各不變系反應の溫度及不變點(液相)の組成は第9表に示す如くである。

以下本平衡状態圖を得たる實驗結果につき述べる事とする。

IV. 試料の調製及實驗方法

本研究に於ては原料として、電解鐵、アルコア社製純アルミニウム及杉林製金屬珪素を使用し、豫め約 34 % Si (FeSi) 及び 55% Si (Fe₂Si₆) の Fe-Si 系母合金と約 60% Al (FeAl₃) の Fe-Al 系母合金とを高周波電氣爐を用ひて調製した。試料は之等元素及母合金をその組成に應じて適當に配合し、タンマン爐を用ひて磁製管中に熔解後直ちに熱分析を行た。熔解並びに熱分析の間は全て水素を通じ、更に金屬の表面を NaCl で覆ふて酸化を防いだ。但 800°C 附近に變化點の存在すと思はれる合金の熱分析は NaCl を用ひずに水素氣流中のみで行た。

熱分析試料は Fe 側に於て 30g, Al 側に於て 15g 位とし、タンマン爐の均一溫度部分に適當せる容積を與へた。冷却速度は 5 秒又は 10 秒間に 2~3°C の割合であつた。Pt-Pt-Rh 熱電對は Fe, Ni, Ni-C 共晶 Cu, NaCl 及 Sb の凝固點と比較して溫度の補正を行た。

檢鏡試驗に於ては、熱分析後の全試料によりその緩冷組織を檢し、別に 4mm 直徑の金型に鑄造せる試料を調製し、之を真空中で長時間焼鈍して平衡組織を觀察した。鑄造試料は微細組織を有する爲に燒鈍の際擴散が迅速に行はれる。之を適當なる變化點の直下迄加熱して、前に不完全平衡の爲に流れて生じた低融相又は組織(三元共晶等)が

熔けた状態、即ち一部熔融状態で 10~50 時間燒鈍することにより、始めて反應が充分に進行し安全な平衡状態に達せしめることが出来た。

其他 Fe 側 α 固溶體の Curie 點を見るために金型に鑄造後、高溫度に長時間燒鈍して樹狀組織を崩したる棒狀試料に就き磁氣分析を行ひ、又 σ 相の包析反應に對して熱膨脹試驗、更に三元化合物を確めるために X 線試驗等を行た。

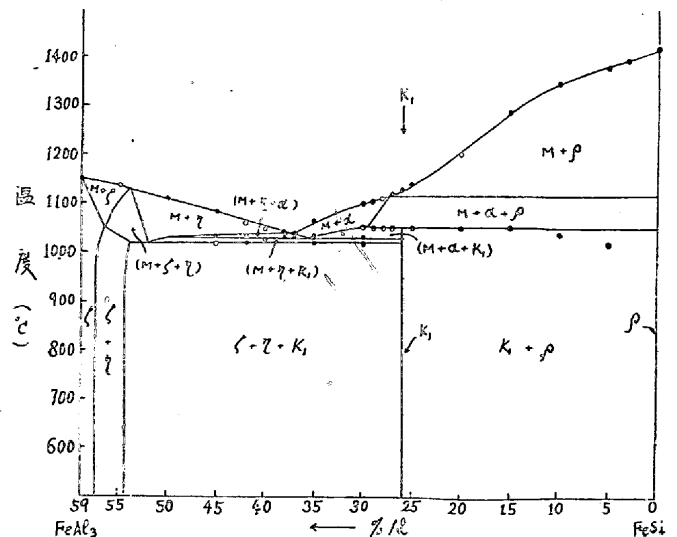
V. 熱分析結果

各二元系に就て補足的實驗を行た結果は、前述の第 1~3 圖及第 1~3 表に示す如く從來の狀態圖と略一致する値を得た。

第10表 FeAl₃-FeSi 系熱分析結果

| 合金 Al% | 初晶點 | | 一變系一反應點 | | 不變系反應點 | | | |
|--------|-------|----|---------|----|--------|-----|-------|----|
| | 溫度°C | 初晶 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 |
| 59 | 1,151 | ζ | — | — | — | — | — | — |
| 55 | 1,135 | " | — | — | — | — | — | — |
| 50 | 1,110 | " | — | — | — | — | — | — |
| 45 | 1,083 | " | — | — | 1,033 | IV | 1,018 | V |
| 42 | 1,061 | " | — | — | 1,032 | " | 1,020 | " |
| 40 | 1,049 | " | — | — | 1,028 | " | — | — |
| 38 | 1,042 | " | — | — | 1,012 | " | — | — |
| 37 | 1,038 | α | — | — | 1,032 | " | — | — |
| 35 | 1,014 | " | 1,032 | 8 | 1,030 | " | 1,020 | V |
| 30 | 1,102 | " | 1,150 | " | 1,036 | " | 1,020 | " |
| 29 | 1,106 | " | — | — | 1,050 | III | — | — |
| 28 | 1,110 | " | — | — | 1,050 | " | — | — |
| 27 | 1,121 | ρ | — | — | 1,050 | " | — | — |
| 26 | 1,129 | " | — | — | 1,050 | " | — | — |
| 25 | 1,140 | " | — | — | 1,050 | " | — | — |
| 20 | 1,204 | " | — | — | 1,050 | " | — | — |
| 15 | 1,291 | " | — | — | 1,050 | " | — | — |
| 10 | 1,349 | " | — | — | 1,040 | " | — | — |
| 5 | 1,381 | " | — | — | 1,020 | " | — | — |
| 3 | 1,394 | " | — | — | — | — | — | — |
| 0 | 1,419 | " | — | — | — | — | — | — |

第9圖 FeAl₃-FeSi 切斷狀態圖



三元系に入る前に先づ以て Fe-Al 及 Fe-Si 二元系に於て融液より獨立に初晶出する化合物相互間、或は之等化合物と第三元素との間に準二元系が存在するや否やを確める爲に、各線上の組成を有する數種の合金に就て熱分析及檢鏡試験を行た。然る處 FeAl₃-FeSi 系以外の凡ての組合せに於ては、完全に準二元系が存在しない事を知た。又 FeAl₃-FeSi 系とても三元化合物の K₁ 相が存在し、一見準二元系をなす如く思はれたが、詳細なる實驗の結果第 10 表及第 9 圖の如くなり、組織上からも三

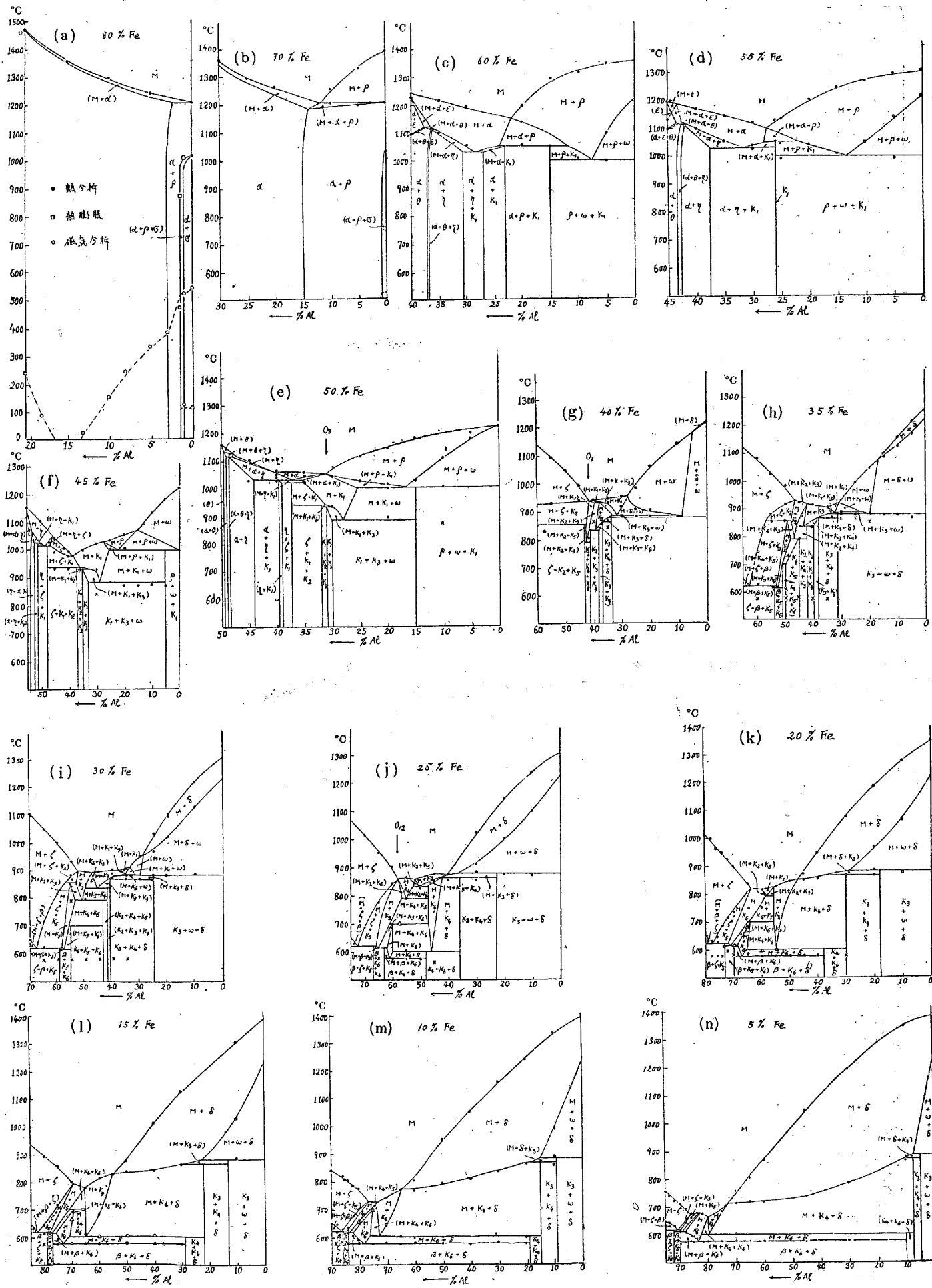
元系の一切断面である事が判明した。結局、本系には準二元系平衡は成立せず、平衡を分割して考へることは出来ない。

全系に對しては、大體 Fe 含有量を一定とした切断面に就て通常 5% 或は 10% の間隔で測定し、Al 側にては必要に應じて 1~2% 置きに實驗した。第 11 表は之等熱分析の結果を示し、第 10 圖 (a)~(n) は同表の (a)~(n) 組に相當する Fe 含有量一定なる切断面状態圖を示す。

第 11 表 三元合金熱分析結果 (1)

| 合金 | | 初晶點 | | 一變系 | | 不變系 | | 固相反應 | | 合金 | | 初晶點 | | 一變系 | | 不變系 | | | |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 列 | 組成 | 溫度 °C | 初晶 | 溫度 °C | 反應 | 溫度 °C | 反應 | 溫度 °C | 反應 | 列 | 組成 | 溫度 °C | 初晶 | 溫度 °C | 反應 | 溫度 °C | 反應 | | |
| a) | 80F20A 80F15A 80F10A 80F5A 80F15A 80F1A 80F0A | 1,473 1,375 1,295 1,240 — — — | α " " " — — — | — — — — — — — | — — — — — — — | — — — — — — — | — — — — — — — | — — — — — — — | — — — — — — — | f) | 45F55A 45F50A 45F45A 45F40A 45F35A 45F30A 45F25A 45F20A 45F15A 45F10A 45F5A 45F0A | 1,156 1,110 1,046 1,000 1,003 1,028 1,036 1,057 — 1,137 1,184 1,223 | η " " " K ₁ " " " — ω " " | — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — — |
| † 熱膨脹試験より | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| b) | 70F30A 70F25A 70F20A 70F10A 70F5A 70F0A | 1,362 1,295 1,264 1,250 1,325 1,387 | α " " ρ " " | — — — — — — | — — — — — — | — — — — — — | — — — — — — | — — — — — — | — — — — — — | g) | 40F55A 40F50A 40F45A 40F40A 40F35A 40F30A 40F25A 40F20A 40F10A 40F0A | 1,097 1,051 996 942 947 956 987 1,068 1,147 — | ζ " " K ₁ " " ω " " — | 930 937 — — — 919 910 907 — 1,220 | 15 " — — — 14 " " " 20 | — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — |
| c) | 60F40A 60F35A 60F30A 60F20A 60F15A 60F10A 60F5A | 1,238 1,215 1,191 1,197 1,291 1,315 1,345 | α " " ρ " " " | 1,225 1,101 1,053 1,136 — — 1,098 | 1 6 " 7 — — 13 | — — — — — — — | — — — — — — — | — — — — — — — | — — — — — — — | h) | 35F60A 35F55A 35F50A 35F45A 35F40A 35F35A 35F30A 35F25A 35F20A 35F15A 35F10A 35F5A | 1,081 1,026 982 921 914 — 931 993 1,044 1,097 1,154 1,212 | ζ " " K ₂ K ₃ — ω " " δ " " " | 743 880 915 — — — — — — 1,085 1,124 1,170 | 27 15 " — — — — — — 20 " " " | — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — — — |
| d) | 55F45A 55F40A 55F35A 55F30A 55F25A 55F20A 55F15A 55F10A 55F5A 55F0A | 1,201 1,170 1,146 1,120 1,137 1,201 1,245 1,268 1,293 1,302 | ε α " " ρ " " " " " | 1,136 (ε-θ) 1,100 1,055 1,037 — 1,040 1,008 1,050 1,138 1,217 | — 6 " 8 — 9 — 13 " " | — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — | i) | 30F70A 30F65A 30F60A 30F55A 30F50A 30F45A 30F40A 30F35A | 1,108 1,052 1,000 933 895 897 902 907 | ζ " " " K ₃ K ₃ " K ₁ | 651 714 816 881 — — — — | 30 27 " 15 — — — — | — — — — — — — — | — — — — — — — — | — — — — — — — — | — — — — — — — — |
| e) | 50F50A 50F45A 50F40A 50F35A 50F30A 50F25A 50F20A 50F15A 50F10A 50F5A 50F0A | 1,156 1,099 1,061 1,054 1,075 1,110 1,143 1,176 — 1,192 1,219 | θ η α " ρ " " " " ρ " | — — 1,044 1,043 1,041 1,024 1,016 1,025 1,105 1,178 — | — — 6 8 9 — — 13 " " — | — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — | — — — — — — — — — — — | | | | | | | | | |

第 10 圖



第 12 表 三元合金熱分析結果 (II)

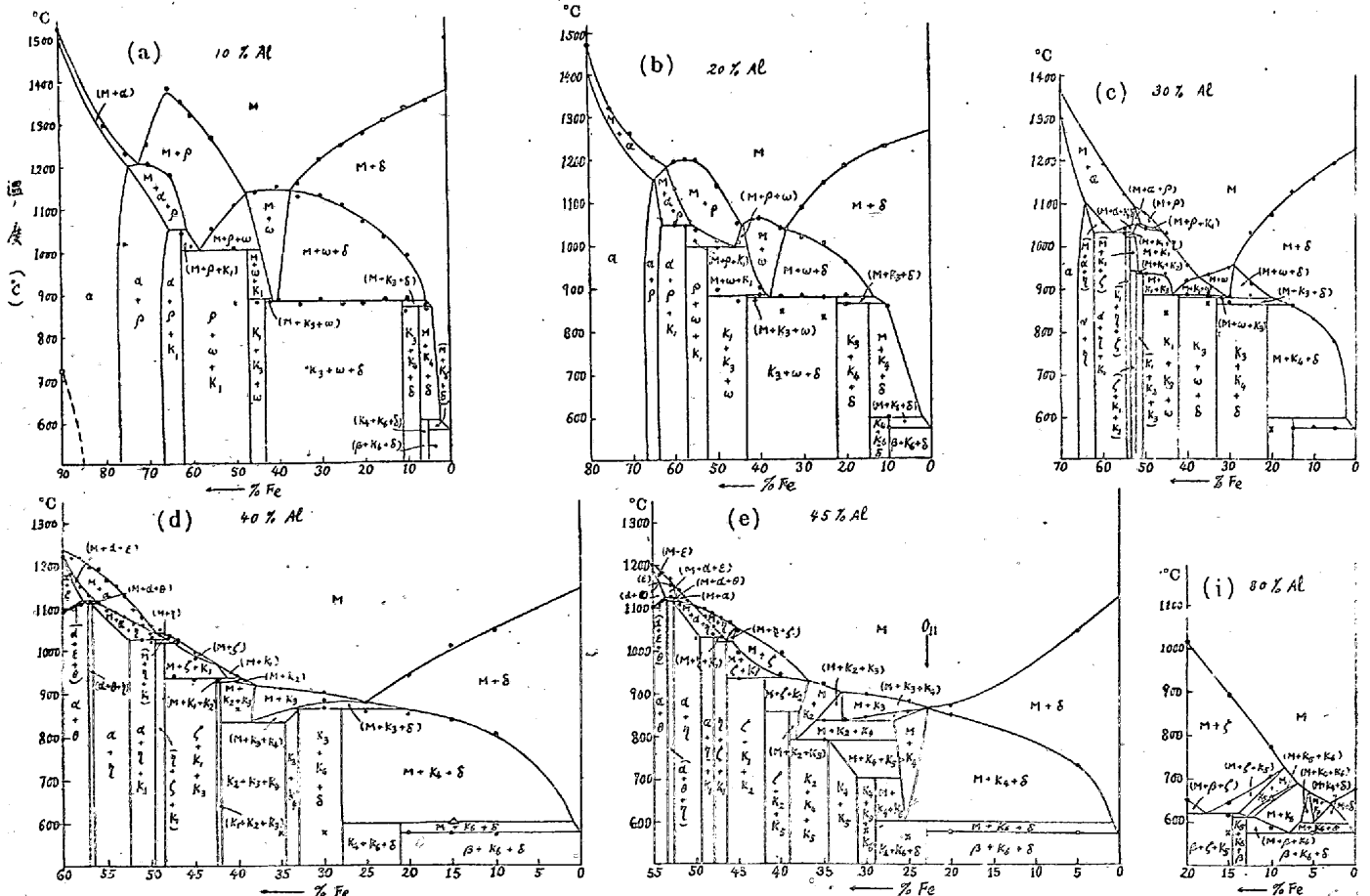
| 合金組 成 | 初 晶 點 | | 一 變 系 | | 不 變 系 | | 固 相 反 應 | | 合金組 成 | 初 晶 點 | | 一 變 系 | | 不 變 系 | | 固 相 反 應 | |
|---------|-------|------------|-------|----|-------|------|---------|--------|--------|------------|----------|-------|-------|-------|-------|---------|----|
| | 溫度°C | 初晶 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 | | 溫度°C | 初晶 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 | 溫度°C | 反應 |
| 10A 15S | 1,230 | α | — | — | — | — | — | — | 50A 1S | 1,143 | θ | — | — | — | — | — | — |
| 10A 25S | 1,380 | ρ | 1,178 | — | — | — | — | 50A 2S | 1,134 | η | — | — | — | — | — | — | |
| 20A 5S | 1,325 | " | — | — | — | — | — | 50A 3S | 1,132 | " | 1,082 | 11 | — | — | — | — | |
| 20A 15S | 1,210 | " | — | — | — | — | No. | 50A 4S | 1,120 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 40A 1S | 1,223 | α | 1,182 | I | — | — | 1,104 | 4 | 50A 6S | 1,098 | " | 1,012 | 12 | — | — | — | |
| 40A 2S | 1,223 | " | 1,156 | " | 1,113 | I+II | — | — | 50A 7S | 1,084 | ζ | 1,007 | " | 942 | VII | — | — |
| 40A 3S | 1,199 | " | 1,131 | " | 1,118 | — | — | 30A 2S | 1,374 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 40A 4S | 1,195 | " | — | — | 1,113 | — | — | 35A 2S | 1,272 | α | — | — | — | — | 1,117 | No. | |
| 40A 6S | 1,157 | " | 1,092 | 6 | — | — | — | 43A 2S | 1,185 | " | 1,157 | 1 | 1,120 | I+II | — | 4 | |
| 40A 7S | 1,131 | " | 1,082 | " | — | — | — | 46A 2S | 1,160 | ϵ | — | — | 1,120 | " | — | — | |
| 40A 8S | 1,102 | " | 1,067 | " | — | — | — | 47A 2S | 1,148 | " | 1,126 | 5 | 1,118 | " | — | — | |
| 40A 9S | 1,082 | " | 1,061 | " | 1,030 | IV | — | 48A 2S | 1,150 | θ | 1,130 | " | 1,119 | " | — | — | |
| 40A 11S | 1,050 | η | 1,039 | " | — | — | — | 49A 2S | 1,151 | " | 1,130 | " | — | — | — | — | |
| 40A 12S | 1,038 | " | 1,035 | 11 | — | — | — | 51A 2S | 1,140 | η | — | — | — | — | — | — | |
| 40A 13S | 1,027 | ζ | 1,027 | 12 | 940 | VII | — | 52A 2S | 1,141 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 45A 1S | 1,179 | ϵ | — | — | 1,115 | I+II | — | 53A 2S | 1,140 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 45A 2S | 1,166 | " | 1,152 | 1 | 1,112 | " | — | 54A 2S | 1,139 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 45A 3S | 1,139 | α | 1,104 | 6 | — | — | — | 55A 2S | 1,136 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 45A 4S | 1,115 | " | — | — | — | — | — | 56A 2S | 1,135 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 45A 6S | 1,097 | η | 1,078 | 6 | — | — | — | 57A 2S | 1,130 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 45A 7S | 1,086 | " | 1,053 | " | 1,032 | IV | — | 59A 2S | 1,120 | " | — | — | — | — | — | — | |
| 45A 8S | 1,078 | " | — | — | 1,027 | " | — | | | | | | | | | | |
| 45A 9S | 1,064 | " | 1,037 | " | — | — | — | | | | | | | | | | |

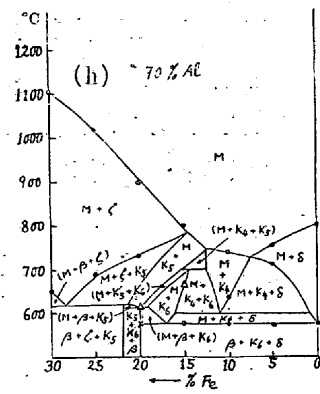
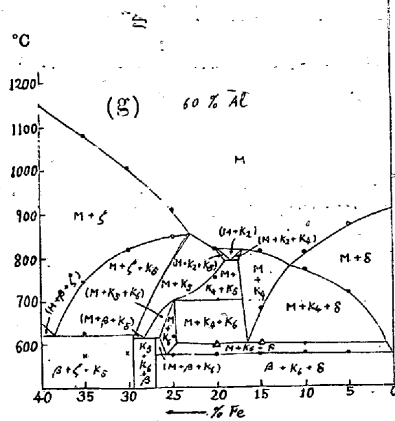
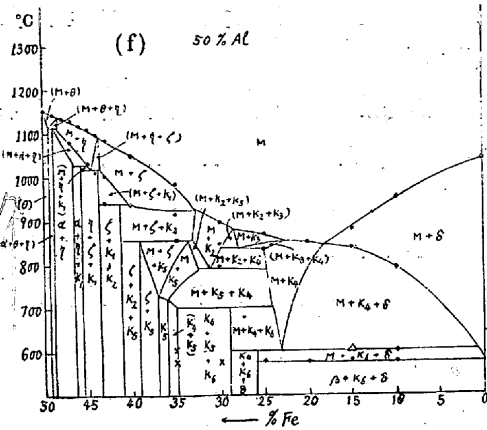
で、配合組成をその儘、分析結果と見て大した差支ないと思てゐる。

以上の熱分析結果を總括して 19 個の不変系反應を決定

したが、之等の中にはその反應組成範圍が僅少な爲、或は反應速度が非常に緩慢な爲、又は 2 個の不変系反應が温度的に近接乃至重複する爲、等により熱分析結果のみで決す

第 11 圖





第 13 表 不変系反応の熱分析結果

| 不変系反応 番號 | 熱分析結果 | | 不変系反應 番號 | 熱分析結果 | |
|-------------|------------|----|-------------|------------|----|
| | 決定溫度 °C | 分類 | | 決定溫度 °C | 分類 |
| I | 1,120 | B | XI | 865 | A |
| II | 1,115 | | XII | 855 | D |
| III | 1,050 | A | XIII | 835 | D |
| IV | 1,030 | C | XIV | 790 | D |
| V | 1,020 | | XV | 700 | E |
| VI | 1,000 | A | XVI | 620 | B |
| VII | 940 | B | XVII | 615 | |
| VIII | 935 | B | XVIII | 600 | E |
| IX | 885 | | XIX | 577 | A |
| X | 880 | | | | |

ることは困難で、理論的に推定したものもある。即ち、各不変系反応をその識別の難易によって分類すると第 13 表 A, B, C, D 及 E の如くなり、不変點の決定溫度(第 2 欄)に對し、熱分析にて觀測した溫度範圍は第 4 欄の如くである。

同表に於て A, B 及 C なる符號を有する 9 個の各組は何れも熱分析結果による各切斷狀態圖からして不変系反應である事が直ちに諒解し得たものであるが、此の中 A 類の不変系反應は、不變點の溫度、組成及反應範圍等が他の反應と相當隔て居る爲に、最も判然と區別出來、狀態圖考察の基礎をなした。

B なる各組は本系不変系中、判別に最も困難を感じたものである。即ち、2 個の不変系反應が溫度的にも、組成上にも非常に接近し、且熱變化が重複するので、一見 1 個の不変系の如くであるが、後述の檢鏡結果、或は一變系反應、不変系反應範圍等、種々の理論的考察によって、2 個の不変系に區別した。而して之等の互に極めて近接する兩不変系反應の溫度を實驗上知ることは困難であるが、兩反應を認め且之を區別する爲に何れも兩者間に 5°C の溫度差を付

することとした。

以下 B 類各組に就き、その識別の根據となつた考察について略記しやう。第 11 圖(d)に屬する 40% Al の合金に於て 1,120°C 附近の不変系溫度を境として、之より高溫度の一變系變化點を有するものは α+ε 包晶(後に共晶)組織を示すに對し、之より低溫度の一變系變化點を有するものは α+η 共晶組織を呈す。從て、此の溫度附近に於て ε 相及包晶 η 相の母體たる θ 相は消失せねばならぬ。結局、不変系反應 I(M+ε ⇌ α+θ) 及 II(M+θ ⇌ α+η) が重複したものと考へられる。この事は又第 12 圖の如く 2% Si, 47~50% Al の合金に於て、θ-η 包晶一變系反應に相當する變化點が同不變點附近迄進んで居る事、其他、初晶範圍、顯微鏡組織等からも立證される。

不変系反應 VII (M+ζ+K₁ ⇌ K₂) 及 VIII (M+K₁+K₂ ⇌ K₃) は 940°C 附近の變化を行つた合金が夫々三元化合物 K₂ 及 K₃ 相なる 2 個の新相を生ずる事により區別されたもので (ζ+K₁+K₂) 及 (K₁+K₂+K₃) の兩三相範圍の存在及其の組織より、新化合物は K₂ 相次で K₃ 相の順に生ずるものと斷定した。

又 887~875°C の溫度範圍に存在する不変系反應 IX (M+K₁ ⇌ K₃+ω) 及 X (M+ω ⇌ K₃+δ) に就ては、それが液相と固相 K₁, K₃, ω 及 δ の 5 相が關係する反應であらう事は、初晶範圍からも明瞭であるが、さて兩不変系を區別する事は相當困難にして、後述の如き燒鈍組織による常溫の三相三角形より推定した。

620°C 附近に於て起る不変系反應 XVI (M+ζ ⇌ K₅+β) 及 XVII (M+K₅ ⇌ K₆+β) は、β-相と ζ, K₅ 及 K₆ 各相との共晶反應が變化する點で、組織の上からも著しい差異があり、溫度こそ接近してゐるが、識別は比較的容易であつた。

次に C 類不変系反應 IV (M+α ⇌ η+K₁) 及 V (M

$+ \eta \rightleftharpoons \zeta + K_1$) は B 類の如く不変點の溫度は接近して區別し難いが、兩反應を共に行ふ合金に於て屢々明瞭に二段の熱變化が現はれた。第 9 圖及第 10 表の 30~45% Al の合金に之等二段變化が見られる。

D なる分類に屬する反應は、反應組成範圍が狭く且初晶、二次晶が粗大に晶出するため、その關與する包晶反應は自然不完結になり勝ちで、切斷狀態圖の上にも數點を印すに止まる。併し主に初晶範圍並びに一變系反應による組織等よりその性質が確定せられた。

更に K_6 相を生ぜざる E 類の不變系反應 XV ($M + K_4 + K_5 \rightleftharpoons K_6$) 及 XVIII ($M + K_4 \rightleftharpoons K_6 + \delta$) は、其の反應速度が緩慢で、通常の熱分析冷却速度では反應が進行し難い。依て主に燒鈍試料の加熱曲線によつて決定した。例へば、不變系反應 XV の反應溫度は大部分 K_6 相となした 25F 57.5A 合金の燒鈍試料について加熱曲線を測定した結果、一度 705°C 迄過熱して後 700°C に可成の停止點を生じ、最も完全と思はれる爲、他の數點は參考に止めて 700°C と決定した。

尙、初晶範圍より誘導された一變系反應曲線の位置、或は不變系反應範圍等からも不変點が求められるが、その組成に相當する溫度と熱分析より求められたる不變系反應の溫度とは、よく一致した値を示す。

以上、不變系反應の判別を一通り述べた。一變系反應に對しても、熱變化の不明瞭なもの及全然現はれないもの等があるが、之等は各切斷圖から容易に知られる。

又 Fe 含有量約 40% 以下の Al 側の合金に於ては、數多き諸反應が比較的長い溫度範圍に互て次ぎ々々に起り、且包晶反應が多い爲に、各一變系又はは不變系反應が完了せず。その結果、融液は次第に平衡範圍外に流れ、實際は三元共晶反應をやらない筈の合金に於ても屢々三元共晶反應の熱變化が現はれる。従て熱分析冷却をした儘の之等合金の組織が三相以上の數相から成ることは珍らしくなく、熱分析結果に對して一應の吟味を必要とする。即ち熱分析結果の表に於て括弧を附した測定値は上述の如き不完全平衡の爲に生じた顯著な熱變化で、切斷狀態圖中には×印を附してある。尙、加熱によつて得た觀測値は△印を附して冷却のそれと區別した。

VI. 顯微鏡的研究

a) 各相の識別 熱分析後、爐中冷却せる試料並びに鑄造後燒鈍せる試料を用ひて顯微鏡的研究を行ひ、その形

狀及種々なる腐蝕液に對する着色度等によつて、次の如く各相を識別し得た。

1) α 相 α 鐵固溶體は、美しい多角形結晶粒を示し初晶として生ずる時は丸味を持た樹狀晶を形成する。Al 及 Si の添加と共に酸に腐蝕され難くなるが、而も尙 10% 硫酸水溶液にて電解腐蝕する時には、全系を通して一番よく着色され、更に油浸にて檢鏡する時は黄色を呈して、他の相と明瞭に區別される。又 η 相及 K_1 相に對して相當の溶解度變化を有することが組織の上から知られる。

2) σ 相 (Fe_3Si_2) σ 相は僅々 2% 内外の Al の添加に依て消失する爲に、 α 相及 ρ 相と共存するのみである。その形狀は、二元系に於けると同様に、 $\alpha + \rho$ 共晶組織の變化した微細な結晶粒をなすものと、初晶 ρ 相を包晶せるものとの二種あつて、何れも顯著な特色を示す。酸に對しては α 相より腐蝕され難いが ρ 相よりは着色し易い。之を油浸にて檢鏡する時は灰色をなし ρ 相とは識別し難いが、 α 相とは明瞭に區別される。

3) ρ 相 ($FeSi$) ρ 相は酸、アルカリ共に腐蝕され難く、之と共存する α 相や三元化合物とは容易に區別される。 ω 相とは油浸にて檢鏡の際、 ρ 相が灰色に、 ω 相が橙色に見える爲に區別される。その形狀は、二元系に於て特に Fe 側に向ては、三角形結晶の初晶粒をなして居るが、Al の添加と共に且 Si 側に向ふにつれて丸味を帶て來る。

4) ω 相 (Fe_2Si_3) 化合物 Fe_2Si_3 の三元固溶體 ω 相は、 ρ 相と同様に酸、アルカリ共に他相に比して腐蝕され難く、初晶としては柱狀に晶出し、研磨の儘又は油浸にて檢鏡する時は、若干赤味を及びた橙色を呈する爲に、他の各相と區別される。

5) δ 相 (Si) δ 相は、研磨の儘又は油浸で見るとは特異の青色を有するので明瞭に識別出来る。

6) ϵ 相 ($FeAl$) ϵ 相は高温に於てのみ安定な相であるが、後に共析反應を行つて α 相と θ 相との美しいパライト狀組織を生ずる爲に、特に燒入の如き處理を行はれないでも容易にその存在範圍を推定することが出来る。

7) θ 相 ($FeAl_2$) θ 相は Si を少量添加すると消失し、 α 相、 η 相及 $\alpha + \eta$ 二相平衡範圍との間に存在する。而して α 相とはピクリン酸曹達の煮沸腐蝕によつて着色するので區別出来るが、 η 相には酸、アルカリの何れを用ひても同程度に侵されて一寸區別し難い。併し、10% 硫酸水溶液で電解腐蝕した際の着色の差異によつて之等二相

が存在する事は認められる。結局 θ 相が ϵ 相の共析組織の一部分をなす事、又は後述の如き η 相と α 相との組織的關係等により兩者を判別する外ない。

8) η 相 (Fe_2Al_5) 前述の如く三元系に於て η 相は α 相と廣範圍に互て共存する爲に、二元系に於て識別稍困難とされた θ, η 及 ζ の三相は、その存在範圍が合金の組成の上からも判然と區劃される。その θ 及 ζ 相との區別は硫酸電解腐蝕で着色差を生ぜしめて後、主に組織的立場から推察するに止まるが、他の隣接する α 相及 K_1 相とは、ピクリン酸曹達で極めて容易に着色する事によって區別される。又組織的に見て、 η 相の均一相は多角形の結晶粒をなし、且 α 相に對して大なる溶解度變化を示す。

9) ξ 相 ($FeAl_3$) ξ 相は平衡状態に於て三元化合物 K_1, K_2 及 K_5 と共存するが、更に不完全平衡状態に於ては他の殆んど凡べての三元化合物と共存してゐる。夫等三元化合物とはピクリン酸曹達の煮沸腐蝕に依て、 K_6 相以外の各相よりも容易に着色する事で區別され、又 10% 硫酸水溶液の電解腐蝕によれば K_1 相、 K_3 相に次いで強く腐蝕される。その形状は η 相と共存する場合を除いては主に棒状の初晶として存在し、且太い Crack を有し、往々にしてその周圍を三元化合物が包晶して居り、一見して明瞭である。

10) β 相 (Al 固溶體) β 相は他の各相と異なり、無光澤の軟質表面を有する爲に研磨の儘でも明瞭に區別されるが、アルカリで腐蝕する時は強く侵されて一面に腐蝕像を生ずる。

以上の如く、二元系の各相は一般に三元系の化合物と明瞭に識別される。次に三元系化合物相互間の區別に就て述べる。

11) K_1 相 ($Fe_8Al_3Si_2$) K_1 相は全系を通じて α 相に次いで 10% 硫酸電解によって強く着色されるもので、ピクリン酸曹達で全然着色せぬ事と相俟て、隣接の共存各相と完全に區別される。且 α 相及 ρ 相と共存する場合には、完全に之等を包晶して典型的な三元包晶組織を示し、又初晶として存在する時は、爾後の包晶反應の爲に、所謂、喰はれた形状を呈す。

12) K_2 相 ($Fe_6Al_{12}Si_5$) K_2 相は酸、アルカリ共に ζ 相よりも侵され難いが、ピクリン酸曹達で強く腐蝕する時は結晶粒によって着色の差異を有する大なる結晶粒を示す。此の點で他の各相と判別し得るが、 K_3 相も亦同性質を有するので K_3 相との區別は赤血鹽アルカリ溶液で電解

腐蝕した際に、 K_3 相は容易に着色するが K_2 相は着色迄に相當長時間を要する事で知られる。又 K_3 相は温度による溶解度變化大で、殊に K_2 相を Widmannstätten 式に析出する特色も兩者の區別として重要である。

13) K_3 相 ($Fe_5Al_9Si_5$) K_3 相は前述の如く、ピクリン酸曹達にて結晶粒により着色差異を生ずる事、及赤血鹽アルカリ溶液にし容易に着色する事、等によつて K_1 相及 K_2 相と區別されるが、更に前者の性質によつて K_4 相と區別され、 K_5 相とは 10% 硫酸水溶液の電解腐蝕によつて K_3 相がより強く着色するので識別される。形状の上からも K_2 相に對する著しい溶解度變化、初晶が柱状且直線的輪廓を有する點等の特徴を有す。

14) K_4 相 ($FeAl_3Si_2$) K_4 相は 10% 硫酸電解腐蝕によつては相當に着色されるが、ピクリン酸曹達によつては全然腐蝕されず。又油浸で檢鏡する時は他の各相に比して純白色を呈する、等により識別される。而も往々にして融液が平衡範圍外に流れて生じた三元共晶組織が之等 K_4 相の柱状晶の隙間を埋めて居る事も一つの判別となる。

15) K_5 相 ($Fe_6Al_{15}Si_5$) K_5 相はピクリン酸曹達によつて着色するが、 K_6 相又は ζ 相程烈しくなく、10% 硫酸電解腐蝕にても着色するが、全系を通じて K_6 相に次いで侵され難い。形状の上からも大なる特色を有し ζ 相及 K_2 相と存在する時は必ず之を包晶し、又自身は K_6 相によつて包晶される。焼鈍して得られる相は極めて微細な多角形の結晶粒をなし、ピクリン酸曹達によつて着色差異を示めさせない。此の點で接近して存在する K_2 相と區別出来る。

16) K_6 相 ($FeAl_4Si$) K_6 相は三元共晶組織の一相あり、常に δ 相と隣接した針状結晶をなす。ピクリン酸曹達にて ζ 相と同程度に強く腐蝕される事が此の相を判定するに必要にして且充分なる資料である。尙 10% 硫酸水溶液によつて電解腐蝕する時は、他の化合物の何れよりも腐蝕され難い。

以上簡單の爲に、基礎となるべき 10% 硫酸水溶液の電解腐蝕法と、ピクリン酸曹達の煮沸腐蝕法とに就て各相の識別方法を述べたが、此の他に、電解腐蝕と同結果を與へる Merica 溶液、前述の赤血鹽アルカリ溶液、主に $Fe-Si$ 側に就て王水、結晶の境界を明瞭に現はす弗化水素等がそれぞれの特色をもつて役立た。

更に、酸で腐蝕したものは、酸化皮膜の厚さに依てその色が著しく變化する爲に、着色度の大小によつて相を識別する事は出来るが、色自體によつて相を判定する事は誤

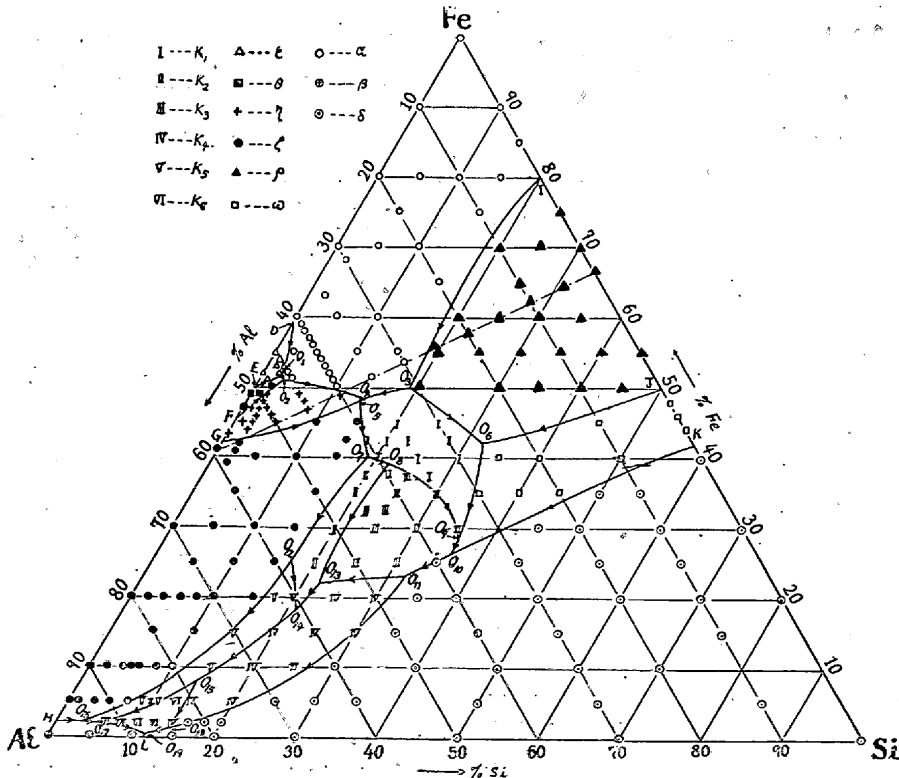
第 14 表 顯微鏡寫眞試料一覽表

| 寫眞 No. | 合金組成% | | | 熱處理 | 腐蝕液 | 倍率 | 存在相 | 寫眞 No. | 合金組成% | | | 熱處理 | 腐蝕液 | 倍率 | 存在相 |
|--------|-------|------|-----|------|-----------|-----|-----------------------------|--------|-------|------|------|------|-----------|-----|---------------------------|
| | Fe | Al | Si | | | | | | Fe | Al | Si | | | | |
| 1 | 65 | 20 | 15 | 爐中冷却 | 5%硝酸アルコール | 100 | α | 25 | 28 | 41 | 31 | " | 10%硫酸電解 | 250 | K_4, δ |
| 2 | 58 | 40 | 2 | " | " | 200 | α, θ | 26 | 31 | 44 | 25 | " | " | 200 | K_4, K_6 |
| 3 | 57 | 40 | 3 | " | 10%硫酸電解 | 400 | α, θ, η | 27 | 38 | 38 | 24 | 燒鈍 | " | 200 | K_2, K_4 |
| 4 | 54 | 45 | 1 | " | " | 200 | α, θ | 28 | 30 | 55 | 15 | 爐中冷却 | " | 100 | ζ, K_2, K_4, K_6 等 |
| 5 | 49 | 50 | 1 | " | " | 200 | θ, η, α | 29 | 37 | 46.5 | 16.5 | 燒鈍 | ピクリン酸曹達煮沸 | 400 | K_4, K_6, K_8 |
| 6 | 48 | 50 | 2 | " | " | " | η, α | 30 | 38 | 39.5 | 22.5 | " | 10%硫酸電解 | 200 | K_2, K_4, K_6 |
| 7 | 44 | 53 | 2 | " | " | 100 | $\eta(\alpha)$ | 31 | " | 41 | 21 | " | " | " | K_2, K_4 |
| 8 | 75 | 1 | 24 | 燒鈍 | " | 300 | ρ, σ, α | 32 | " | 43 | 19 | " | " | " | K_2, K_4, K_6 |
| 9 | 70 | 10 | 20 | 爐中冷却 | " | 100 | ρ, α | 33 | 30 | 50 | 20 | " | ピクリン酸曹達煮沸 | 150 | K_4, K_6, K_8 |
| 10 | 55 | 27 | 18 | " | " | 75 | $\alpha, \rho, K_{1, \eta}$ | 34 | 10 | 80 | 10 | 爐中冷却 | " | 75 | ζ, K_6, K_8 , 三元共晶 |
| 11 | 60 | 20 | 20 | 燒鈍 | " | 400 | α, ρ, K_1 | 35 | 30 | 50 | 20 | " | " | 100 | K_2, K_4, K_6, K_8 |
| 12 | 52 | 40 | 8 | 爐中冷却 | " | 200 | α, η, K_1 | 36 | 10 | 76 | 14 | " | " | " | K_6, K_8 , 三元共晶 |
| 13 | 49 | 40 | 11 | " | " | 100 | " | 37 | 5 | 75 | 25 | " | " | 75 | K_4, δ, K_6 , 三元共晶 |
| 14 | 45.5 | 10 | 4.5 | " | " | 200 | $\eta, K_1(\alpha)$ | 38 | 10 | 50 | 40 | " | " | 50 | δ, K_4 , 三元共晶 |
| 15 | 44 | 50 | 6 | " | " | 100 | η, ζ, K_1 | 39 | 5 | 82 | 13 | " | 10%硫酸電解 | 100 | K_6, δ , 三元共晶 |
| 16 | 60 | 5 | 35 | 燒鈍 | " | 400 | ρ, σ, K_1 | 40 | 30 | 65 | 5 | 燒鈍 | " | " | ζ, K_6, β |
| 17 | 40 | 20 | 40 | 爐中冷却 | " | 100 | ω, K_1, δ, K_4 | 41 | 20 | 70 | 10 | " | " | " | K_6, K_8, β |
| 18 | 45 | 20 | 35 | " | " | " | ζ, K_1, K_2 | 42 | 10 | 80 | 10 | " | ピクリン酸曹達煮沸 | " | $K_6, \beta, (\delta)$ |
| 19 | 4.3 | 39 | 18 | 燒鈍 | ピクリン酸曹達煮沸 | " | K_1, K_2 | 43 | 10 | 50 | 40 | " | " | " | δ, K_6, β |
| 20 | 42.5 | 38.5 | 19 | " | 赤血鹽アリカリ電解 | 200 | K_1, K_2, K_3 | 44 | 25 | 45 | 30 | " | " | " | K_4, K_6, δ |
| 21 | 41.5 | 37.5 | 21 | " | ピクリン酸曹達煮沸 | 100 | K_3 | 45 | 2 | 98 | 0 | 爐中冷却 | " | " | ζ, β |
| 22 | 41 | 36 | 23 | 鑄造 | 10%硫酸電解 | 75 | K_1, K_2, K_4 | 46 | " | 94 | 4 | " | " | " | K_6, β |
| 23 | 30 | 15 | 55 | 燒鈍 | " | 400 | ω, δ, K_3 | 47 | " | 92 | 6 | " | 10%硫酸電解 | " | K_6, β , 三元共晶 |
| 24 | 30 | 25 | 45 | " | " | 200 | δ, K_3 | 48 | " | 82 | 16 | " | " | " | 三元共晶 |

謬を生ずる恐れがある。然るに之を油浸して檢鏡する時は酸化皮膜の色が消失して相自體の固有の色が現れるので、之によつて或程度迄相の鑑定を補ふ事が出来る。

以上の諸方法に依て、爐中冷却試料の初晶を識別して得た初晶範圍は第 13 圖の如くである。Al 側の一變系反應曲線の二、三は、之から決定したものである。

第 13 圖 初晶範圍



b) 顯微鏡組織 本系には數多の相が存在するために各初晶、二次晶、三次晶は多種多様であるが、夫々特色ある組織を呈す。而も融液が低温度に流れた不完全平衡状態のものは一層複雑な組織を示し、その判定に相當惱まされるが、之を燒鈍して平衡状態に近づければ、多くの場合比較的簡単な組織に變化する。之等の組織を精細に觀察し、熱分析結果と對比して各反應を推定し、状態圖を構成したのである。

以下、便宜上全系を略ぼ $FeAl_3-FeSi$ 線及 $FeAl_3-Si$ 線に依て三部分に大別し、假に夫々 Fe 側、三元化合物範圍及 Al 側と名付けて、各範圍の代表的合金の反應及組織に就て説明を進める事とする。

尙、顯微鏡寫眞に示した合金の組成、熱處理及腐蝕液、倍率等を一括すると第 14 表の如くなる。

1) Fe 側の顯微鏡組織 大體に於て $FeAl_3-FeSi$ 線より Fe 側は不變系反應 I 乃至 IV が關係する範圍で $\alpha-Fe$ の三元固溶體 α 相が廣く存在して、之と各相との組織的關係が明瞭に觀測される。

寫眞 No. 1 は、均一 α 相範圍の合金 65 F 20 A の爐中冷却組織で、均一なる

α 相を示してゐる。此の合金は略ぼその溶解度限に近く、常温に於ける溶解度曲線は、之より兩二元系の溶解度限に至る間、凡そ直線的に變化すと考へられる。

寫眞 No.2 は、着色せる α 相と地をなす白色 θ 相との二相より成る合金 40 A 2 S の爐中冷却組織で、初晶 α 相を晶出後包晶反應によつて ε 相を晶出して凝固を完了したもので、その後 ε 相は共析反應に由て $\alpha + \theta$ のパーライト状組織に分解して、高温度に於ける ε 相の存在範圍を明瞭に示す。又 α 相中の微細結晶は凝固後溶解度變化により析出した θ 相である。

寫眞 No.3 は、合金 40 A 3 S の組織で、共析組織が存在しない。従て包共晶反應 I をやらないで、初晶 α 、共晶 $\alpha + \theta$ 、次に包共晶 $\alpha + \eta$ を晶出したものである。即ち、塊状の初晶 α 相に對し、濃く着色せる θ 相及淡色の η 相が夫々共晶及包共晶の地をなす。更に α 相からは θ 及 η 相の微晶が析出してゐる。

斯くの如く α, θ, η の三相範圍が存在する事は 1,120°C 附近の不変點が前記 I 及 II の兩不変系に分割される事、及不変系反應 I に於て ε 相が消失する如き包共晶反應が起る事を立證する。尙、反應に於て ε 相が消失する爲には、 $\alpha - \varepsilon$ 一變系反應曲線が包晶型より共晶型に變化すべきことを示唆する。

寫眞 No.4 は、合金 45 A 1 S の爐中冷却組織で、初晶 ε 相が廣く $\alpha + \theta$ 共析組織となつて現れ、更にその結晶粒の間に着色せる α 相が存在する。この α 相は共晶反應 $M \rightarrow \varepsilon + \alpha$ によつて晶出したものである。

寫眞 No.5 は θ 相初晶範圍の合金 50 A 1 S の爐中冷却組織で、灰色の初晶 θ 相が大きく發達し、その周圍に $\theta - \eta$ 包晶反應によつて白色の η 相を、更に不変系反應 II 又は $\alpha + \eta$ 共晶反應によつて黑色の α 相を晶出したものである。 θ 相の初晶範圍は ε 相と同様極めて狭く、更に Si 含有量を 1% 増加せる合金 50 A 2 S は η 相の初晶範圍に入る。

寫眞 No.6 がそれで、白色の初晶 η 相の境界を埋める着色相は $\alpha + \eta$ 共晶反應によつて晶出した α 相である。又 η 相中には溶解度變化によつて析出した α 相の針状晶が見られる。

寫眞 No.7 は、合金 53 A 2 S の爐中冷却組織で、均一なる初晶 η 相として凝固したる後、溶解度變化に依て α 相を析出してゐる。この様に溶解度變化の大きいことは η 相の特徴の一つである。

一方 $Fe - Si$ 側に於ては α, ρ 二相が廣範圍に互て平衡

し、その共晶一變系によつて兩初晶範圍が區別される。

寫眞 No.8 は σ 相即ち包析化合物 Fe_3Si_2 に 1% Al を加へた合金 1 A 24 S の焼鈍組織で、淡色の樹状組織をなす初晶 ρ 相を晶出したる後 $\rho + \alpha$ 共晶を生じたるものである。但し此の共晶組織は其後の長時間焼鈍によつて大部分黑色の σ 包析相に變化して居り、白色に残る部分が α 相である。此の包析點は僅々 2% Al 位で常温に下り、それ以上は廣範圍に互て α, ρ 二相が共存する。

寫眞 No.9 は、之等 α, ρ 二相範圍内の合金 70 F 10 A の爐中冷却組織で、白色をなせるが大部分初晶 ρ 相、地をなす着色晶が共晶 α 相である。

更に Al 及 Si 量を増加すると初晶又は共晶として晶出せる α 及 ρ 相を、三元包晶化合物 K_1 相を以て包晶する不変系反應 III が起る。

寫眞 No.10 は、 $FeAl_3 - FeSi$ 線上の三元化合物 K_1 相に近い合金 27 A 18 S の爐中冷却組織である。樹状組織の崩れた如く點在する黑色結晶粒の列は α 相（初晶及共晶）、同じく白色相は ρ 相（共晶）で、地をなす灰色相が III なる三元包晶反應によつて生じた三元化合物 K_1 相である。之が三元包晶である事は寫眞の如く K_1 相が α 及 ρ 相を完全に包圍せることで首肯出来る。尙 K_1 相の間隙を埋めた境界線の不鮮明な白色相は、該三元包晶反應が完結しないで融體が平衡範圍外迄流れて生じた η 相である。

寫眞 No.11 は、合金 60 F 20 A の焼鈍組織で、白色の ρ 相（初晶及共晶）、太い境界線を有し浮出て見える α 相（共晶）及地をなす灰色の K_1 相（三元包晶）なる三相よりなる。

寫眞 No.12 は、合金 40 A 8 S の爐中冷却組織で、多數の析出物を有する着色相は初晶 α 相、地をなす白色相は α 相と共晶出せる η 相、而して α 相を包晶する灰色の細い輪廓は包共晶反應によつて生じた K_1 相である。斯くの如く、 K_1 相が α 相と共存する時は完全に之を包晶するを特徴とし、そのより著しい例は次の組織に見られる。

寫眞 No.13 は、合金 40 A 11 S の爐中冷却組織で η 相（白色）を初晶出の後、共晶 $\eta + \alpha$ （黑色）、次いで包共晶 $\eta + K_1$ （灰色）を生じたものである。左隅の微細なる粒状晶が共晶 α 相で、灰色の K_1 相が此の α 相を一々包晶してゐる。右隅の大なる K_1 晶中にも α 相の微晶が見られるがその量は極めて少ない。

寫眞 No.14 は、合金 50 A 4.5 S の爐中冷却組織で、白色の初晶及共晶 $\eta + \alpha$ の η 相が大部分の地を占め、余は之

と灰色 K_1 相との包共晶 I 及共晶より成る。又 K_1 相中に特に濃い黒色の浮出た相は、寫眞 No. 13 と同様に η 相と共晶出した α 相である。かゝる $\eta+K_1$ 共晶組織を示す合金に 1.5% の Si を増加する時は、完全に α 相が消失し、 η と包晶反應が關係して來る。

寫眞 No. 15 は、合金 50 A 6 S の爐中冷却組織を示し、初晶 η 相(灰色)に次で η と包晶反應によつて ζ 相(白色)を生じたもので η 及 ζ 相中に存在する黒色相は夫々包共晶反應 V 及 $\zeta+K_1$ 共晶反應によつて生じた K_1 相である。

2) 三元化合物範圍の顯微鏡組織 此の範圍は大略 $FeAl_3-FeSi-Si$ 内に亘り、6 個の三元化合物が生ずる。即ち $FeAl_3-FeSi$ 線上に K_1 相 $FeAl_3-Si$ 線上に K_4 相その範圍内に K_2, K_3 及 K_5 相、更に範圍外であるが少しく Al 側寄りに K_6 が存在し、不變系反應 III~XV が關係する。但此の内不變系反應 III~V は既に 1) 項に於て述べた故、茲では VI 以下に就て説明する。

寫眞 No. 16 は、合金 60 F 5 A の爐中冷却組織で、初晶 ρ 相(灰色)を晶出後 $\rho+\omega$ 共晶反應によつて ω 相(白色)を、次に不變系反應 VI によつて K_1 相(黒色)を生じたものである。

寫眞 No. 17 は、合金 40 F 20 A の爐中冷却組織で ω 相が白色棒状に初晶出し、次に共晶 $\omega+K_1$ を晶出したのであるが、この K_1 相は次に包共晶反應 IX に於て消失して灰色結晶の K_3 相に變化し、更に包共晶反應 X によつて淡く見える δ 相を生じたものである。而もこの包共晶反應を以て凝固を了り $\omega+K_3+\delta$ の三相となるべきものであるが反應が完了しなかつた爲に融體が O_{11} 點迄流れ、不變系反應 XI により三元包晶 K_4 相を生じて居る。 K_3 と δ 晶の間を埋める白色相がそれである。

三元包晶反應 VII 及 VIII は溫度、組成共に接近し熱分析にては區別し得ないが、組織的には次の如き状態が觀察される。

寫眞 No. 18 は、 $\delta+K_1$ 共晶—變系曲線 (O_5O_7) 上或ひは若干 ζ 初晶範圍に偏したる合金 45 F 40 A の爐中冷却組織で、多くの crack を有する白色の ζ 相と灰色の K_1 相が散在し、その地を三元包晶反應 VII で生じたらしい黒色の K_2 相で埋めた三相範圍を示す。

寫眞 No. 19 は、焼鈍せる合金 43 F 39 A をピクリン酸曹達で腐蝕せるもので、同液で全然着色されない喰はれた如き針状の初晶 K_1 相と、地をなす三元包晶 K_2 相との二

相よりなる。尙、 K_2 相は大なる結晶粒を示し且結晶粒によつて着色の差異を生ずる。

寫眞 No. 20 は、合金 38.5 A 19 S の焼鈍組織で K_2 相と K_3 相を區別する爲に赤血鹽アルカリ溶液で電解腐蝕した。灰色の微粒結晶が初晶 K_1 相、白色の柱状晶が K_1-K_2 包晶反應によつて生じた K_2 相、黒色をなすのが三元包晶反應 VIII によつて生じた K_3 相である、尙 K_3 相中に Widmannstätten 組織に析出せる針状の白色相も亦 K_2 相である。即ち K_3 相は特に K_2 相に對し大なる溶解度變化を示すものゝ如く、常溫に於ける同相の均一範圍は三元包晶三角形 ($O_8K_1K_2$) の外側にはみ出して居る。

寫眞 No. 21 は、合金 41.5 F 37.5 A の焼鈍組織で、均一なる K_3 相よりなり、ピクリン酸曹達にて煮沸腐蝕する時は K_2 相と同様に大なる結晶粒を示し、且粒によつて着色の差異を生ずる。尙、同試料の化學分析の結果は 41.51% Fe , 37.44% Al , 21.05% Si であり、略々化學式 $Fe_5Al_9Si_5$ に相當する。

以上寫眞 No. 18~21 に見る如く、明らかに ($\zeta+K_1+K_2$) 及 ($K_1+K_2+K_3$) の三相平衡範圍が存在し、且 K_2 相と K_3 相が顯著なる特色をもつて區別される事は、不變系反應 VII 及 VIII の成立を裏書す。

寫眞 No. 22 は、 K_1 相初晶範圍に屬する合金 41 F 36 A の鑄造組織で、黒色の初晶 K_1 相が灰色の包晶 K_3 相によつて包まれ、次いで白色の K_4 相を生じたものである。併し、此の場合 K_1, K_3, K_4 三相が共存する事は平衡状態としては不合理である。即ち K_1-K_3 包晶反應後、初晶 K_3 共晶 $K_3+\delta$ を晶出し、更に不變系反應 XI に由て三元包晶 K_4 を生じて、結局大部分の K_3 相と微量の δ 及 K_4 相より成るべきであるが K_3 相の包晶が K_1 相を完全に包み反應の進行を阻止する爲に、爾後 K_3 相を初晶出し更に K_3-K_4 包晶反應により K_4 相を生じたものと思はれる。

かゝる不完全平衡状態は Al 側に近づくにつれて多くなる爲に、熱分析結果は凡べてを採り上げず、一々組織と對照して検討する必要がある。例へば同合金に於ても 947°C の K_1 相初晶點、932°C の K_3 包晶點迄は平衡状態と考へられるが、次の 844°C の變化點は不完全平衡状態の K_3-K_4 包晶—變系 (865~835°) 曲線上の一點を示すもので、切斷状態圖に於て \times 印で示されある。

不變系反應 IX 及 X 附近の合金は、前述の如く、熱分析でも、組織的にも通常の冷却速度では平衡に達せぬ爲に兩反應の性質及區別は判然しないが Fe 含有量 30% に一定

せる合金に就て長時間焼鈍した組織より側面的に之を決定した。

寫眞 No. 23 は、合金 30 F 15 A の焼鈍組織で、灰色針狀の初晶 δ 相に接して黑色の ω 相 (共晶 $\delta + \omega$) 及白色の K_3 相 (包共晶 $\delta + K_3$) が存在する。かゝる三相の共存範囲は同切断面上の 5~25% Al の合金に現れる。従て不変系反應 X は、液相 $+\omega \rightleftharpoons K_3 + \delta$, なる包共晶反應であることが推定される。又、之より高温に於て存在する不変系反應 IX は ω, K_1, K_3 の三相が關係する事を知る。

寫眞 No. 24 は、合金 30 F 25 A の焼鈍組織で、灰色の K_3 相の地と初晶、共晶及包共晶として晶出せる δ 相との二相からなり、共晶として晶出した ω 相は全く消失して失つてゐる。

三元化合物 K_4 相は $FeAl_3-Si$ 線上に存在し、更に同線上には廣く ($K_4 + \delta$) 及 ($K_4 + K_5$) の二相範囲を生ずる爲に、嘗て此の上に準二元系が存在すと考へられた位である。併し、熱分析結果及初晶の判定等より、その不當である事が容易に立證される。

寫眞 No. 25 は、同線上の 31% Si を含む合金 41 A 31 S の焼鈍組織で、化合物 $FeAl_3Si_2$ (K_4 相) より 1% 位 Si 側に偏したものであるが、同相に溶解度が存在せぬ爲に、猶相當量の微細な δ 相が認められる。尙 δ 相初晶範囲に於ける $\delta + K_4$ 二相平衡組織は、寫眞 No. 24 と類似する。

寫眞 No. 26 は、合金 31 F 44 A の焼鈍組織で、白色の K_4 相と黑色の K_5 相の二相平衡を示す。急冷試料なるが故に結晶の過程は明かでないが、初晶 K_3 を晶出後包共晶反應に由て K_4 相を生じ、更に包共晶反應 XIII に由て $K_4 + K_5$ を生じ K_3 相を消費し盡したものであると思はれる。

寫眞 No. 27 は、合金 38 F 38 A の焼鈍組織で、白色初晶の K_3 相が大きく發達し、その殘部を灰色の包晶 K_4 相に埋めてゐる。以上寫眞 No. 24, 25 及 27 に見る如く δ , K_3, K_4 が夫々二相づゝ平衡する。従て之等三相の共存範囲がある筈で、三元包晶反應 XI は之等三相と融體 O_{11} との四相平衡である。

寫眞 No. 28 は、合金 30 F 55 A の爐中冷却組織で、三元包晶反應 XII を立證する。即ち、白色の δ 相と黑色の K_2 相が夫々初晶及共晶として晶出の後、三元包晶反應 XII に由て生じた濃い灰色の K_5 相が之等兩相を包晶し更に融體が流れて淡い色の K_6 相乃至三元共晶組織を示してゐる。尙試料は硫酸 10% 水溶液の電解腐蝕せるもので δ 相は最も強く着色して青白色を呈し K_2 相は濃い紫色

K_5 相は赤褐色 K_6 相は淡黄色に順次腐蝕度を減少するので、檢鏡の際は明瞭に各相が區別される。但し、此の合金に限らず一般に、本系合金に於ける腐蝕の強弱の程度と寫眞の濃淡の程度とは、必ずしも一致しない。

寫眞 No. 29 は、No. 28 の如き鑄造組織を有する合金 37 F 46.5 A を、焼鈍によつて略々均一なる三元化合物 K_5 相に再結晶せしめたもので、ピクリン酸曹達によつて一樣に着色し、非常に微細な龜甲狀の多角形結晶を示すのがその特徴である。尙、結晶粒の境界に少量散在せる白色相は K_4 相である。

次に Fe 含有量 38% に一定せる 38~43% Al 合金の焼鈍組織を見るに、夫々 ($K_3 + K_4$), ($K_3 + K_2 + K_4$), ($K_2 + K_4$) 及 ($K_5 + K_2 + K_4$) なる順序に二相及三相範囲を示し、之等の三相平衡範囲の存在より不変系反應 XIII 及 XV が立證される。即ち

寫眞 No. 30 は、合金 38 F 39.5 A の焼鈍組織で、灰色の初晶 K_3 相、黑色の包晶 K_4 相及白色の包共晶 (XIII) K_2 相の三相より成る。

寫眞 No. 31 は、合金 38 F 41 A の焼鈍組織で、No. 30 と同様、白色の K_2 相と黑色の K_4 相との二相より成る。

寫眞 No. 32 は、合金 38 F 43 A の焼鈍組織で、白色の K_2 相、黑色の K_4 相及灰色の K_5 相の三相より成る。その結晶過程は、初晶 K_2 相を晶出後、共晶 $K_2 + K_3$, 次に包共晶反應 XIII に由て K_3 相を消費して包共晶 $K_2 + K_4$ を生じ、引續き共晶 $K_2 + K_4$ を晶出し最後に包共晶反應 XIV に由て包共晶 $K_4 + K_5$ を生ずるものと思はれる。

寫眞 No. 33 は、合金 30 F 50 A の焼鈍組織で、灰色の K_5 相、白色の K_4 相及黑色の K_6 相の三相よりなる。この K_6 相は三元包晶反應 XV により生じたものであるが結晶過程は同合金の爐中冷却組織 (No. 35) に於て述べる。

以上寫眞 No. 23~33 に示す如き焼鈍組織を各合金に就て觀察の結果、常溫の三相平衡三角形が得られるが各相の溶解度變化が僅少な爲、其の儘、各不変系反應直後の三相三角形と考へ、諸三元化合物を主體とする不変系反應 IX~XV の性質を推定したのである。

3) Al 側の顯微鏡組織 本項に於ては Al 側、即ち $FeAl_3-Si$ 線より Al に至る範囲に就て述べる。從來 Al 側に関しては多くの研究があり、特に顯微鏡的に種々なる三元化合物の存在が主張されて居るが、之等は要するに、本研究に於いて確定した K_4, K_5 及 K_6 の各相に他ならな

い。従て、從來提出せる顯微鏡組織も、以下述べんとするものと比較的よく一致してゐる。

先づ各初晶範圍の合金の爐中冷却組織を見るに、 ζ -初晶範圍の合金は Fe 含有量大なる時は ζ - K_2 包晶一變系に進み No.28 の如き組織を示すが Fe 量の小なる時は ζ - K_5 包晶一變系曲線に至り、從來問題視されて居た二重包晶組織を示す。

寫眞 No.34 は、合金 10 F 80 A の爐中冷却組織で、二重包晶の最核心をなす結晶が ζ 相の初晶で、其後融體は ζ - K_5 包晶一變系曲線に達して白色の K_5 相を生じ ζ 相を包圍する。平衡状態では此の包晶反應によつて ζ 相が消失して後初めて K_5 相の初晶反應に移るのであるが、包晶反應に有り勝ちの様子に包晶が初晶を完全に包圍する爲に、核心の ζ 相を殘存した儘 K_5 相の初晶反應が進行する。次に K_5 - K_6 包晶反應により包晶 K_6 相を生じ、再び K_5 相を殘した不完全平衡状態にて初晶 K_6 相、共晶 $\beta+K_6$ 及三元共晶 $\beta+K_6+\delta$ を生ずる。第一包晶 K_5 相を包圍する第二包晶、即ち二重包晶の外廓層及 Al の地に散在する黑色相が K_6 相で、地は共晶 $\beta+K_6$ 及三元共晶 $\beta+K_6+\delta$ より成る。尙同試料を焼鈍せる平衡組織は寫眞 No.42 の如く、大略 K_6 相と β 相の二相となる。斯くの如く各包晶反應が極めて進行し難く、平衡から離れて凝固する爲に熱分析結果のみでは平衡を云々出來ないのである。

寫眞 No.35 は、No.33 と同一組成の合金 30 F 50 A の爐中冷却組織で、幅廣き柱狀の K_2 相。それを圍む灰色の K_5 相、地の大部分を成す白色の K_4 相及 K_4 相と K_5 相の間を埋める黑色の K_6 相（但し K_4 相中の黒き部分は孔）より成り K_2 相を初晶出後引續き共晶 K_2+K_4 、包共晶 (XIV) 及共晶の K_4+K_5 を晶出し、最後に三元包晶反應 XV に由り K_6 相を生じたものである。尙 K_2, K_4, K_5 及 K_6 の四相より成るのは平衡が完了しなかつた爲で、充分に焼鈍すれば No.33 の如く K_2 相が消失する。

寫眞 No.36 は、 K_5 相初晶範圍の合金 10 F 76 A の爐中冷却組織で、淡灰色柱狀の K_5 相を初晶し、之を包圍して濃灰色の K_6 相を生じ、引續き稍々太き針狀の K_6 相を初晶出し、最後に地をなす β 相、細かい針狀の δ 相及微量の K_6 相よりなる三元共晶を晶出したもので、消失すべき K_6 相は猶相當量殘存する。

寫眞 No.37 は、 K_4 相初晶範圍の合金 5 F 75 A の爐中冷却組織で、白色の K_4 相を初晶せる後灰色の δ 相を K_4 相との共晶として晶出し、次に K_4 相に接觸して包共晶反應

XVIII 及共晶反應 ($O_{15}O_{18}$) に依て $\delta+K_6$ (黑色) を最後に三元共晶を晶出したものである。此の場合 K_4 相が殘存せるは、包共晶反應 XVIII が完結しなかつた爲である。

此の不變系反應 XVIII は、共晶 $\delta+K_4$ を晶出後同反應に至る合金では起り難く、而も温度、組成共に三元共晶點に接近せる爲、該反應に與る融體が少量なる時は共晶 $\delta+K_4$ を晶出しつゝ過冷して包晶反應を行はず、即ち K_6 相を生ぜず三元共晶に達する。但し包晶反應 $O_{15}O_{18}$ に至る合金に於ては比較的容易に K_6 相を生ず。

寫眞 No.38 は、 δ 相初晶範圍の合金 10 F 50 A の爐中冷却組織で、灰色棒狀の初晶 δ 相に次いで白色棒狀の K_4 相を共晶出し、次に上記の如く包共晶反應 XVIII を行はず三元共晶を生じたものである。かくの如き不完全平衡は熱分析にも現はれるが、之が平衡組織でないことは寫眞 No.43 に見る如く、焼鈍により K_4 相が消失し K_6 相を生ずることによつて明らかである。

寫眞 No.39 は、 K_6 相初晶範圍の合金 5 F 82 A の爐中冷却組織で、白色棒狀の初晶 K_6 相、共晶 $K_6+\delta$ として生じたる特色ある灰色多角形の δ 相及三元共晶より成る。

以上の如く各合金の初晶は、爾後の包晶反應等によつて消失し難く、略ぼ殘存し且相互の區別が容易につく。従て之等初晶範圍を區劃する事によつても Al 側の一變系曲線を想像し得ること前述の如くである（第 13 圖）。

次に之等の試料を焼鈍する時は、平衡状態の組織に變化し、寫眞 No.40~44 の如く $Al-Fe$ 側より順次 ($\zeta+K_5+\beta$)、($K_5+K_6+\beta$)、($K_6+\delta+\beta$) 及 ($K_6+\delta+K_4$) なる三相共存範圍が得られ、之等の事實より不變系反應 XVI~XIX を立證することが出来る。尙、焼鈍は前述の如く半融状態で行た爲に、從來の研究者が行た $550^\circ C$ 附近の焼鈍より遙かに效果的であつた。

寫眞 No.40 は、合金 30 F 65 A の爐中冷却試料を焼鈍した組織で、 K_5 及 β 三相より成り、灰白色 ζ 相は黑色の廣く發達した K_5 相によつて喰はれた形を示し、その間隙を若干の白色 β 相で充してゐる。因みに、焼鈍前の原試料は初晶 ζ 相、包晶 K_5 相、包共晶 $K_5+\beta$ (XVI) を生じ、更に反應が完結しないで包共晶 $K_6+\beta$ (XVII)、三元共晶迄も有して居たものである。

寫眞 No.41 は、合金 20 F 70 A の焼鈍組織で、焼鈍前は ζ, K_5, K_6 の二重包晶を示して居たのが、焼鈍により最核心をなした ζ 相が消失し K_5, K_6 及 β 相の三相となつ

たものである。黒色の粒状晶が K_5 相、それを象眼した灰色晶が K_6 相、地が主として β 相である。尙 β 相中に三元共晶の針状 δ 相が若干残存してゐるが、之は焼鈍が猶不充分なりしによる。

寫眞 No.42 は、寫眞 No.34 と同一合金 10F80A を焼鈍したもので β 相も K_5 相も共に消失して、二重包晶組織の外層をなした黒色の K_6 相が再結晶して成長して居る。又、地をなす β 相中には三元共晶の δ 相が存在するがその量極めて微量で判り難い。

寫眞 No.43 は、寫眞 No.38 と同一合金 10F50A を焼鈍したもので、前に存した白色棒状の K_4 相が消失して灰色針状の δ 相と黒色の K_6 相（主として K_4 相であつたもの）及地をなす β 相との三相より成る。

寫眞 No.44 は、鑄造状態で初晶 K_3 相、包晶 K_4 相、共晶 $K_4+\delta$ 及三元共晶より成て居た合金 25F45A の焼鈍組織で、焼鈍によって K_3 が消失し、地の大部分を成す白色の K_4 相と黒色の K_6 相及灰色の δ 相の三相より成る。

最後に Al の不純物として Fe 及 Si が影響する範囲に於て見られる組織、即ち β 相と夫々 ζ, K_5, K_6 及 δ 相との共晶組織の一例を挙げる。何れも Fe 含有量約 2% に一定せる合金の爐中冷却組織である。

寫眞 No.45 は、Fe-Al 二元系の合金 2F98A に於ける羽毛状共晶と呼ばれる $\beta+\zeta$ 共晶組織で Fe-Al 二元系より不変點 O_{16} に至る迄の共晶は同一の形状を示す。

寫眞 No.46 は、合金 2F4S に見られる $\beta+K_5$ 共晶組織で、俗に Chinese Script (支那文字共晶) と呼ばれ、古くから問題視されてゐたものである。

寫眞 No.47 は、Si 量を若干増加した合金 2F6S の組織で、 $\beta+K_6$ 共晶及三元共晶より成る。微細組織は三元共晶で、他はすべて $\beta+K_6$ 共晶である。即ち、共晶 K_6 相は地をなす β 相中に長き針状に發達し、他の共晶に比して粗大な組織を示す。

寫眞 No.48 は、 δ 相初相範囲の合金 2F16S に於ける三元共晶組織の部分のみを示す。微細な針状の δ 相が配列する Al-Si 二元系の共晶組織と殆んど同一であるが、注意して見ると僅少の K_6 相が針状に散在してゐる。特にピクリン酸曹達で煮沸するとより強く腐蝕されるので δ 相と區別する事が出来る。故に之を三元共晶反応と見なしたのであるが、従來の二元系と雖も不純物として Fe を相當含むで居る爲に嚴密な事は云はれない。従て、第9表に於て

も不変點の組成及温度を二元共晶點と一致せしめた。

VII. 磁氣分析及其他の實驗

a) 磁氣分析試驗 Fe 側に於ける強磁性 α 固溶體及 σ 相の磁氣分析結果は、第 15 表の如くである。各二元系

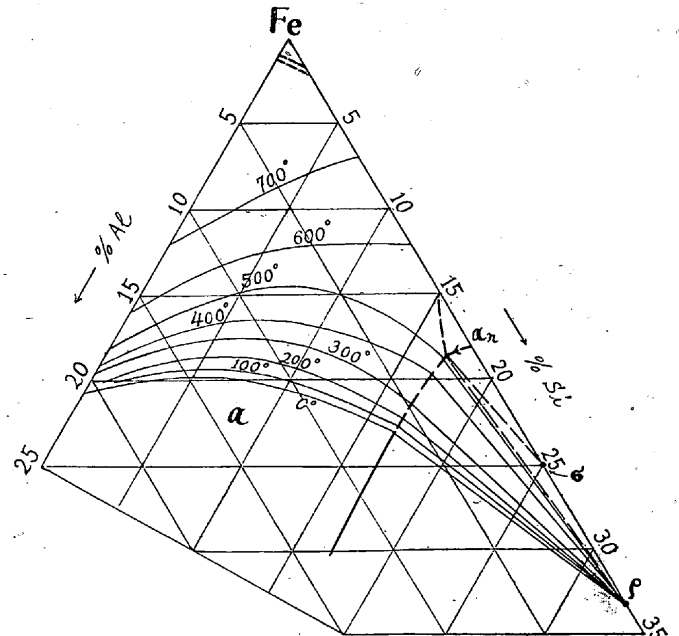
第 15 表 磁氣分析結果

| 合金(%) | | | α 相變態點 °C | 合金(%) | | | α 相變態點 °C | σ 相變態點 °C |
|-------|----|----|---------------------|-------|-----|------|---------------------|---------------------|
| Fe | Al | Si | | Fe | Al | Si | | |
| 95 | 0 | 5 | 740 | 80 | 0 | 20 | 540 | 110 |
| " | 3 | 2 | 750 | " | 1 | 19 | 540 | 120 |
| " | 5 | 0 | 750 | " | 1.5 | 18.5 | 470 | — |
| 90 | 0 | 10 | 630 | " | 3 | 17 | 380 | — |
| " | 3 | 7 | 650 | " | 5 | 15 | 330 | — |
| " | 5 | 5 | 670 | " | 8 | 12 | 240 | — |
| " | 8 | 2 | 700 | " | 10 | 10 | 150 | — |
| " | 10 | 0 | 720 | " | 13 | 7 | 常溫 | — |
| 85 | 0 | 15 | 540 | " | 15 | 5 | — | — |
| " | 3 | 12 | 520 | " | 18 | 2 | 85 | — |
| " | 5 | 10 | 500 | " | 20 | 0 | 240 | — |
| " | 8 | 7 | 450 | 75 | 1 | 24 | 520 | 110 |
| " | 10 | 5 | 490 | " | 2 | 23 | 500 | — |
| " | 13 | 2 | 570 | " | 3 | 22 | 330 | — |
| " | 15 | 0 | 645 | " | 5 | 20 | 常溫 | — |
| 82 | 5 | 13 | 395 | — | — | — | — | — |
| " | 8 | 10 | 360 | — | — | — | — | — |
| " | 13 | 5 | 480 | — | — | — | — | — |

に於ける磁氣變態點は第 1 圖及第 2 圖に示す如く、前研究者の結果より少しく高温度に位する。即ち Fe-Al 系に於ける強磁性の消失する組成は Al 側に偏し Fe-Si 系に於ける飽和 α 相の磁氣變態點は 540°C 又 σ 相のそれは 110°C となつてゐる。

第 14 圖は之等の結果より α 固溶體の A_2 點等温線を畫いたもので A_2 點は Al の添加に俱て始め緩慢に降下し、

第 14 圖 磁氣變態等温線



後次第に急激となり、常温附近では非常に険しい傾斜を示す。又 $\alpha + \rho$ 及 $\alpha + \theta$ なる二相共存範囲の等温線は、理論上夫々 ρ, σ 相を通る直線として引かれ α, ρ 及 σ 相の三相範囲は大略 520°C の一定温度を示す。

更に等温線は、一樣に *Fe* 側に向て彎曲する。従て、*Fe* 含有量一定なる切断面に於ては A_2 曲線に極小點が現はれる。例へば、第10圖(a)の80% *Fe* 切断面に見る如く15% *Al* 附近は非磁性體となつてゐる。

σ 相は固溶體を作らぬ爲に、その磁氣變態温度も變化なく、同相を含む全ての合金に於て一定の變態點 110°C を示す。

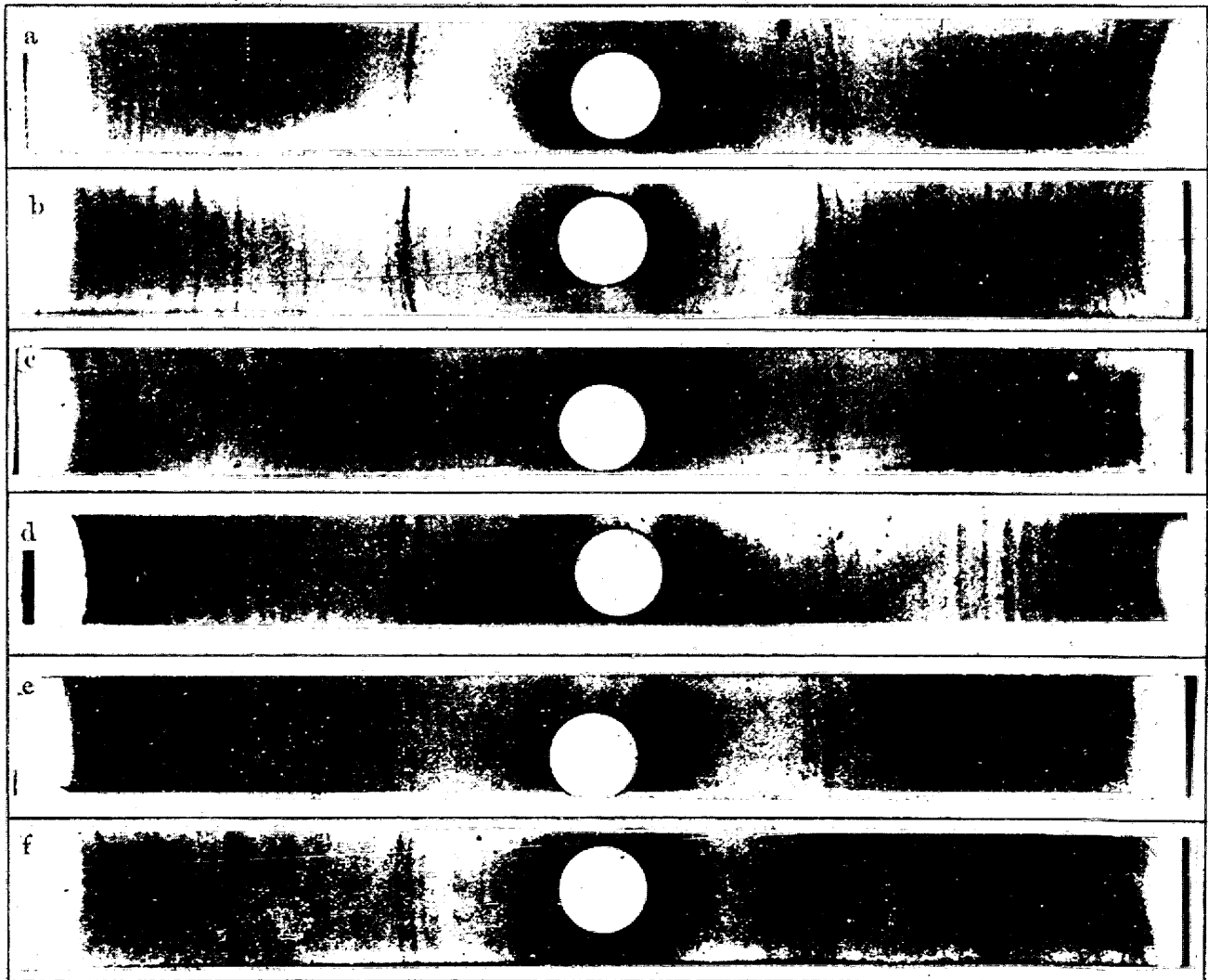
尙、往々にして、 α 固溶體の熱處理如何に由つて、その磁氣-温度曲線上に段階が現れる。それは Bradley¹⁹⁾ 等の提唱せし Fe_3Al 其他の重格子の生成に基因するものと

想像されるが、之等に就ては更に詳細に研究する豫定である。

b) 熱膨脹試験 *Fe-Si* 二元系に於ける σ 相の包析反應温度が *Al* の添加に依て如何様に降下するかを知る爲に、同範囲の合金に就て熱膨脹試験を行つた。此の變化は冷却に際して收縮を行ふものであるが、反應が仲々進行せぬ爲にその量は二元系に於ても極く僅少であり、更に僅かな *Al* の添加によつて常温迄急激に温度降下する爲に、三元系に於ては顯著な變化は得られなかつた。80% *Fe* の第10圖(a)切断面に示せる測定點は、冷却曲線に於ける傾斜の變化する析點を取つたものであるが、尙二、三の疑問の點が存在する。

但し組織的にも2~3% *Al* を添加する事によつて σ 相が消失する事は明らかである爲、茲には二、三の實驗によ

第15圖 各三元化合物のX線廻折線



a) K_1 相(55F 26A 19S 合金) c) K_3 相(41.5F 37.5A 21S 合金) e) K_5 相
b) K_2 相(42.3F 40.7A 17S 合金) d) K_4 相(28.6F 41.9A 29.5S 合金) f) K_6 相(25F 60A 15S 合金より分離)

¹⁹⁾ Bradley & Jay; Journ. Iron & Steel Inst., 125 (1932), 339; Proc. Roy. Soc., A. 136 (1932), 210.

つてその傾向を確める程度に止めた。

c) X線的研究 前述の如く、検鏡試験によつて6個の三元化合物を決定したが、之等相互間及之等と各二元系の化合物との間の差異を確める爲に、X線的研究を行った。試料は検鏡用に焼鈍せる合金の中から殆んど均一相のものをとり Fe 線に對するデバイ・シエラー寫眞を撮た尙 K_6 相は均一相が得られ難かつた爲に大部分 K_6 相よりなり少量の β 相を含む合金 25 F 60 A の焼鈍試料を鹽酸で處理し、殘渣の K_6 相に就て廻折寫眞をとつた。

その結果は第 15 圖の寫眞の如く、各三元化合物によつて異なる干涉線を示してゐる。但し之等の結晶型に就ては決定するに至らなかつた。

VIII. 従來の研究及本研究との比較

本三元系に關する従來の研究は、主に Al 鑄塊に於ける不純物の影響として Fe, Si の存在する際の異常組織について行はれたもので、從て古くから Al 側の狭範圍についてのみ多く研究され、全系に亘る研究は皆無である。從て全系を取扱たのは本研究が最初であり、就中本研究に由て新に見出した三元化合物 K_1, K_2 及 K_3 相は、未だ嘗て言及されなかつたものである。

Fe 側の状態圖的研究としては、僅かに Wever 並 Heinzel¹⁸⁾ の α - γ 變態に關する論文があるのみで、それに由ると α - γ 變態は兩二元系に於ける loop が連続して空間になつてゐる。この事は理論的にも當然想像されるから、本研究に於ては、此の部分の實驗を省略し、兩氏の結果を共儘採用した。

之を除くすべての前研究は Al 側に限られて居り、以下之等を歴史的に順を追ひ紹介しつゝ本研究との比較を行ふ事とする。

1919年、Hanson 並 Archbutt²⁰⁾ が Al 及其合金の顯微鏡組織と題して Fe は化合物 $FeAl_3$ として存在し Si は屢々單體として現はれると述べて居る如く、當時迄は Al を含む二元系の相以外は考へられて居なかつた。

然るに同年 Merica, Waltenberg 並 Freeman²¹⁾ は Si 0.2% 以上を含む Al の鑄塊に於て $FeAl_3$ と類似の新成分が現はれる事を認め、之を“X成分”と名付けた。而じて Si を含む二元共晶點 576°C の外に、X成分に關係

する 610°C の不變點が存在する事、同成分が Al に對して若干の溶解度變化を示す事等を認めた。

續いて Wills²²⁾ は $FeAl_3$ と共に現れる“steel gray constituent”は $Fe-Si$ 系の化合物 $FeSi$ の如きもので Al と“chinese script”と呼ぶ特異の共晶組織を示すと發表した。之等が後年屢々引用されたる“X成分”及“chinese script”の語源をなすものである。尙時を同うして別個に發表した上記 Merica 等及 Wills の新成分が同一物であるか否やは疑問であるが、Wills の“steel gray constituent”が本研究に於ける K_6 相である事は其の共晶組織によつて明らかである。

最初の系統的研究は Rosenhain, Archbutt 並 Hanson¹⁵⁾ によつて 1921 年に發表された。即ち Fe 及 Si を約 1~8% 迄變化した 25 種の試料について熱分析及検鏡試験を行ひ、X成分の出現する 600°C 少し上の不變點と、三元共晶點 570°C とを認めて5個の切斷状態圖を構成した。

又、1923年に Dix²³⁾ は鑄造、焼入、焼鈍の各組織について研究の結果 $FeAl_3$ と Al の共晶は曲た針狀の組織を示し、約 2% Fe に於て均一なる共晶組織を示す。又 Fe 及 Si を略等量に含む合金は X成分と Al との支那文字共晶を生ずと述べてゐる。更に熔融 Al と化合物 $FeSi$ を反應せしめた組織より、X成分が $FeSi$ とは別のものである事を認めた。

最初の三元状態圖は 1927 年に Gwyer 並 Phillips⁴⁾ によつて發表された。その研究範圍は今迄の研究よりも廣範圍に亘り、且詳細を極め Fe 20%, Si 30% 迄及んで居る。主に熱分析及検鏡試験によつて状態圖を構成したのであるが、同論文に於て特に 8°C/min の冷却速度に於ける組織と斷つて居る如く、平衡關係を全々無視した切斷状態圖を與へてゐる。從て、その顯微鏡組織も數多の相よりなる不完全平衡状態のものであるが、之等の各相を識別して $FeAl_3, Si$ の他に三元系に於て β, δ 及 X 相なる三成分が現はれる事を認め、第 16 圖に示す如き初晶範圍を區劃した。更に之等初晶範圍と熱分析結果とを總合して5個の不變點と之に關係する相とを決定して居るが、その反應の性質及固相の組成には論及して居ない。尙 Gwyer-Phillips 其他以下に述べる諸研究結果と著者等の状態圖とを比較の爲、一括して第 17 圖に示してある。

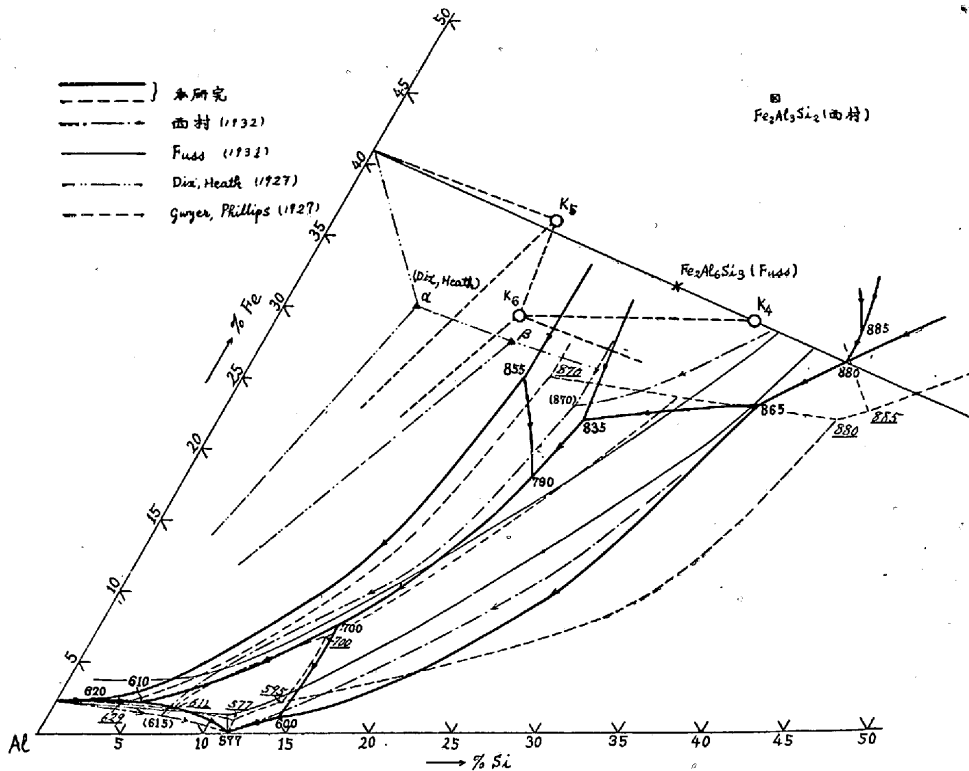
²⁰⁾ Hanson & Archbutt: Journ. Inst. Metals, 21(1919), 291.

²¹⁾ Merica, Waltenberg & Freeman: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 64(1921), 3.

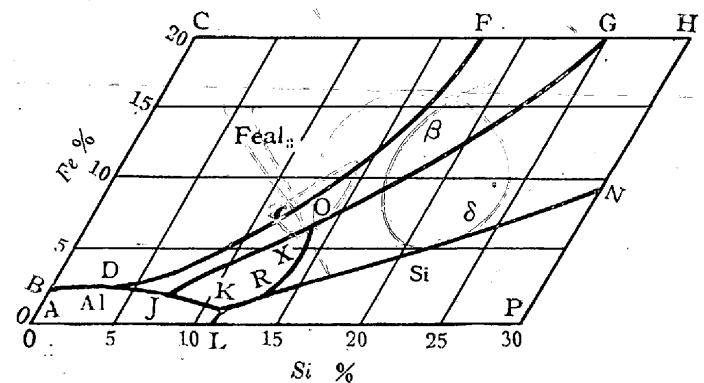
²²⁾ Wills: Metal Industry (British), Nov. 21(1919)

²³⁾ Dix: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 69(1923), 957.

第17圖 前研究との比較



第16圖 gwyer-phillips の状態圖



第17圖に見る如く Gwyer-Phillips の状態圖は、著者等のそれと比較的よく一致し、不變點の溫度及組成に於て若干の差異があるのみである。惟ふに、兩者が此の如く一致してゐるのは、檢鏡試験に於ける各相の識別が一致した爲で、之を著者等の同範圍に於ける爐中冷却組織と比較する時は、同氏等の β, δ 及 X なる各相は、夫々著者等の K_5, K_4 及 K_6 相に相當する事を知る。又 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度に於ける組織圖と雖も、初晶と融體とは常に平衡状態を持する故、初晶範圍によつて區劃された一變系反應曲線が平衡状態のそれと一致する事も當然である。但し一變系反應以下の状態は、切斷状態圖に見る如く、兩研究の結果は甚だしく異て居る。

同年 Dix 並 Heath²⁴⁾ は長時間焼鈍せる合金を檢鏡した結果、三元系に α, β なる二相の存在を認め Fe 側より順次に $(\text{FeAl}_3 + \text{Al} + \alpha)$, $(\text{Al} + \alpha + \beta)$, 及 $(\text{Al} + \text{Si} + \beta)$ なる三相範圍が存在すとした。併し、均一相が得られないとの理由で、兩相の組成は決定してゐないが α 相は支那文字共晶をなし β 相は Gwyer 等の X 相であると述べてゐる。此の結果は、第17圖に見る如く著者等の焼鈍によつて得た三相範圍と全く同じ傾向を示し、特に兩氏の β 相は著者等の K_6 相と組成の上からもよく一致してゐる。兩氏の α 相は著者等の K_5 相に相當するもので、その Al に對する方位

即ち二相平衡範圍は略一致してゐる。

1931 年に至り、Fuss²⁵⁾ は若干の熱分析及檢鏡試験により Fe_2Al_3 と Si の間に準二元系が成立し、その線上に Fe_2Al_3 の包晶として $\text{Fe}_2\text{Al}_6\text{Si}_3$ なる化合物が生ずとして簡単な状態圖を發表した。其後 1934 年に刊行された同氏の著書²⁶⁾によれば FeAl_3 初晶を包む二重包晶組織を認め、第一包晶を同氏の $\text{Fe}_2\text{Al}_6\text{Si}_3$ 、第二包晶を Gwyer 等の X 成分として、第17圖の如き状態圖を構成してゐる。その Al 側は主に従來の研究結果を總合したもので、而もその意味が判然して居ない。尙、同氏の $\text{Fe}_2\text{Al}_6\text{Si}_3$ なる組成は、合金 30 F 45 A 附近のもので、その焼鈍組織は寫眞 No.26 に見る如く明らかに二相より成る故、その化學式も信頼出來ない。

最後に 1932 年、西村博士²⁷⁾ は Fe, Si 共に 30% 以内の合金に就き示差熱分析及檢鏡試験によつて研究され第17圖の如く状態圖を簡單化された。即ち、従來 X 成分と呼ばれた三元化合物は $\text{FeAl}_3 \cdot \text{FeSi}_2$ なる化學式に相當し、融體と成分不明なる x 相との包共晶反應 $(M + x \rightleftharpoons$

²⁴⁾ Dix & Heath: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Tech. Publ. No. 30, (1927)
²⁵⁾ Fuss: Z. Metallk., 23 (1931), 231.
²⁶⁾ Fuss: "Metallographie des Al und Seiner Legierungen" (1934).
²⁷⁾ 西村: 鐵と鋼, 18(1932), 849

$FeAl_3 \cdot FeSi_2 + FeAl_3$) によて生ずる. この他にも顯微鏡的に二, 三の別相が見られるが, 焼鈍によつて變化する故に之を不安定相とし, 結局 Al 側には三元化合物として唯一つ $FeAl_3 \cdot FeSi_2$ のみが存在すとされた. 而して不変點としては X 成分の關係する $870^\circ C$ の不変點 ($M+x \rightleftharpoons FeAl_3 \cdot FeSi_2 + FeAl_3$) 及 $FeAl_3$ 相が消失する $615^\circ C$ の不変點 ($M + FeAl_3 \rightleftharpoons Al + X$) を認め, 且三元共晶點は $577^\circ C$ の $Al-Si$ 二元系の共晶點に一致すとされた.

以上, 諸研究を通覽するに, 熱分析結果に重點を置いた研究は, 顯微鏡的に存在する二, 三の相が焼鈍により減少或ひは消失する事より, 之等を不安定相として平衡圖外に置き, 概して簡單な状態圖を與へて居る. 又 Gwyer-Phillips 等は, 顯微鏡組織を重視し複雑な切斷状態圖を與へて居るが, 各相の本質を明らかにして居ない. 蓋し,

斯くの如く從來の研究結果が區々で, 特に三元化合物に對する見解が異てゐるのは, その研究範圍が Al 側に偏した爲に各相の安定範圍を見出し得なかつたことに歸因する.

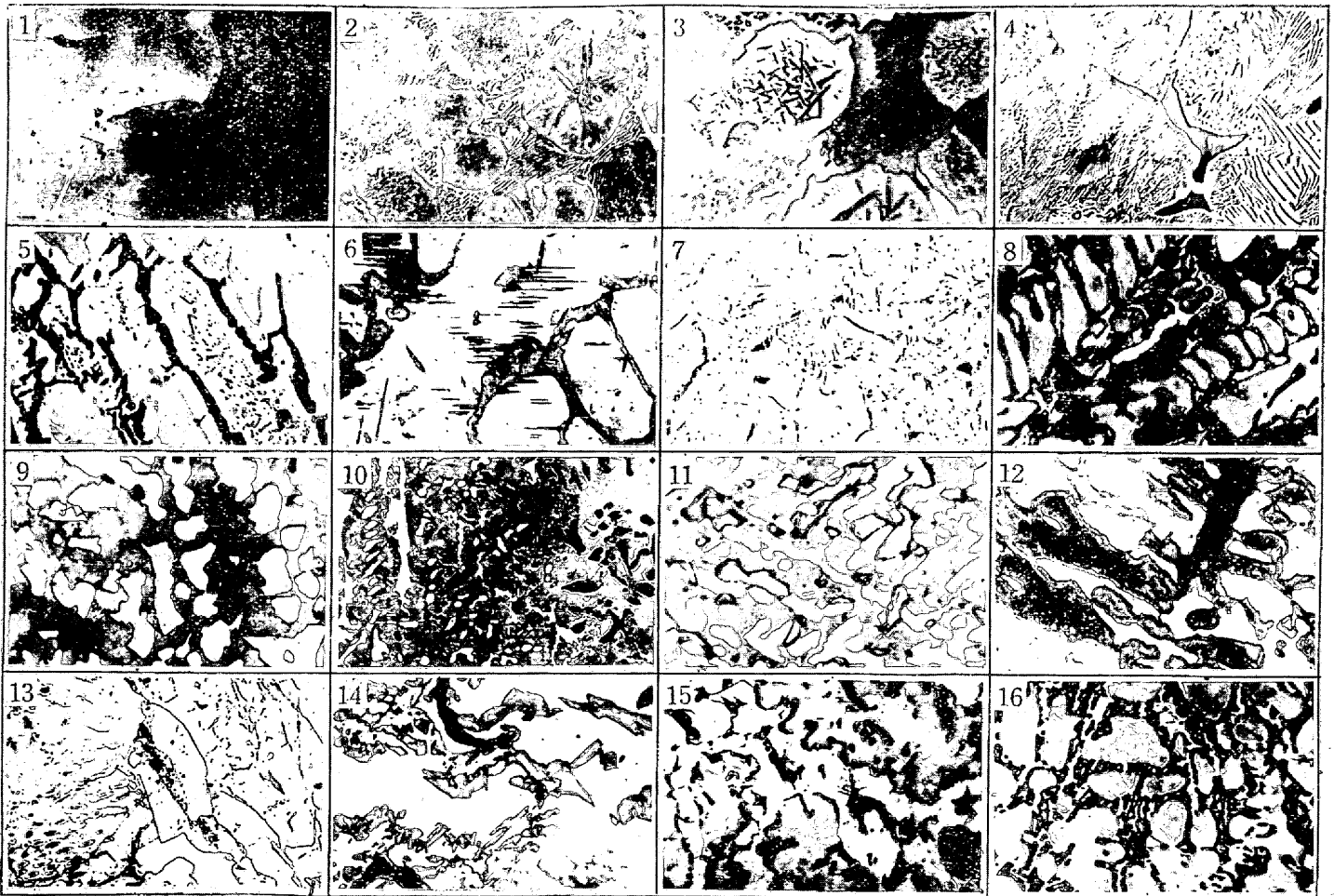
之を要するに Al 側に於ける著者等の結果は, 第 17 圖に見る如く, その初晶範圍に於て Gwyer 並 Phillips の研究と一致し, 焼鈍組織に於て Dix 並 Heath の結果と類似してゐる. 併し, 著者等はその爐中冷却組織に於ける所謂不安定相をも平衡状態圖の上から説明し, 夫々 K_3, K_6 及 K_4 相なる三元化合物に相當する事を認め, その本性を明らかにした.

IX. 總 括

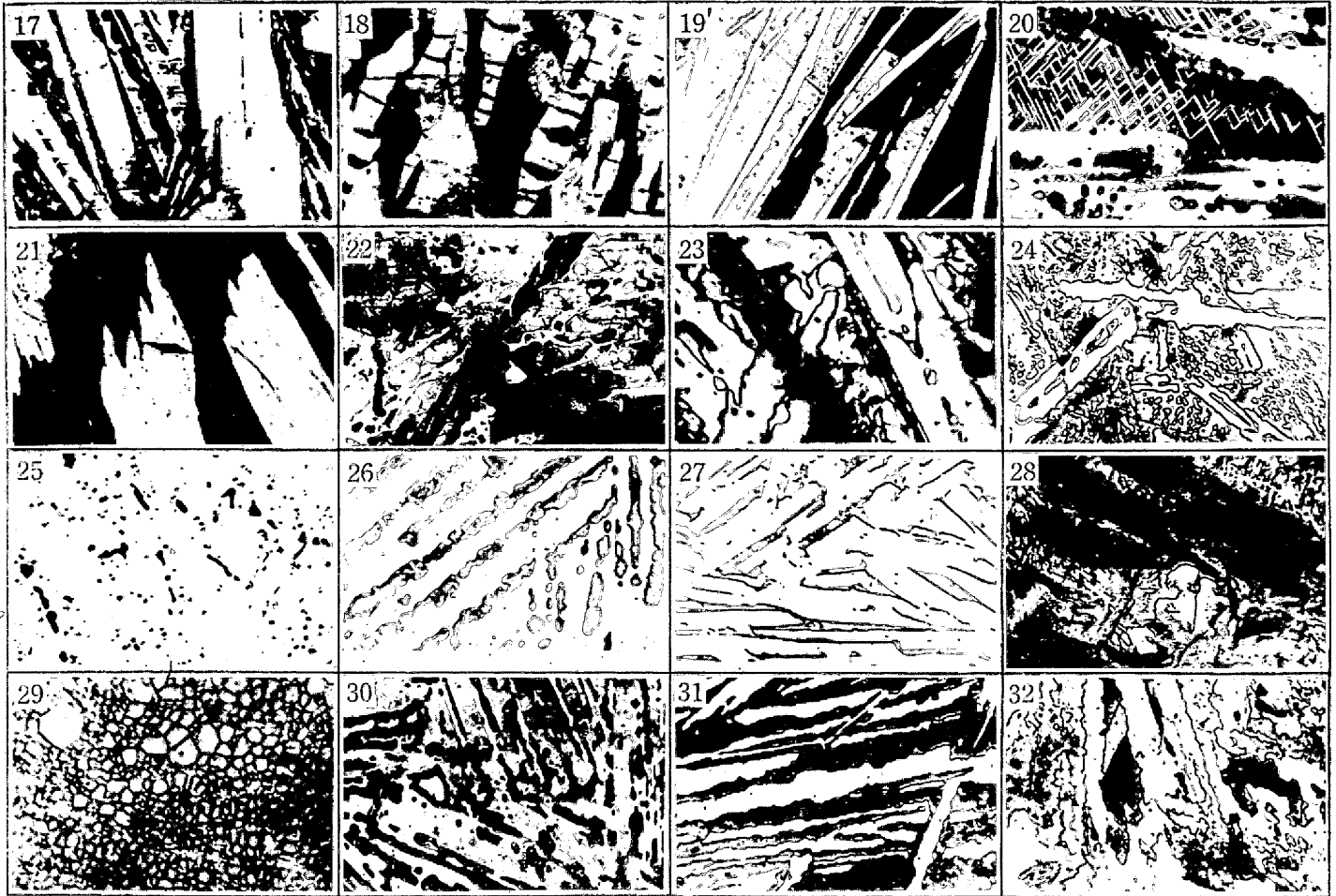
本研究を總括すると次の如くなる.

1) 主に熱分析及檢鏡試験によつて $Fe-Al-Si$ 三元系の全系に亘る詳細たる研究を行ひ, 種々の切斷状態圖,

顯微鏡寫眞 No.1~No.48 ($Fe-Al-Si$ 系状態圖)



| | | | |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| No. 1 65F20A (爐冷) ×100 | No. 2 40A 2 S (爐冷) ×200 | No. 3 40A 3 S (爐冷) ×400 | No. 4 45A 1 S (爐冷) ×200 |
| No. 5 50A 1 S (爐冷) ×200 | No. 6 50A 2 S (爐冷) ×200 | No. 7 53A 2 S (爐冷) ×100 | No. 8 1 A24 S (燒鈍) ×300 |
| No. 9 70F10A (爐冷) ×100 | No.10 27A18 S (爐冷) × 75 | No.11 60F20A (燒鈍) ×400 | No.12 40A 8 S (爐冷) ×200 |
| No.13 40A11S (爐冷) ×100 | No.14 50A4 5 S (爐冷) ×200 | No.15 50A 6 S (爐冷) ×100 | No.16 60F 5 A (燒鈍) ×400 |

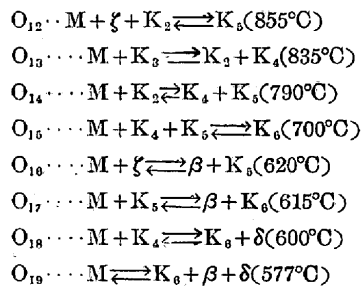
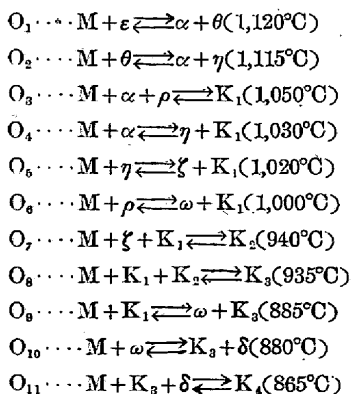


| | | | |
|----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| No.17 40F20A (爐冷) ×100 | No.18 45F40A (爐冷) ×100 | No.19 43F39A (燒鈍) ×100 | No.20 38'5A19S (燒鈍) ×200 |
| No.21 41'5F37'5A (燒鈍) ×100 | No.22 41F36A (鑄造) ×75 | No.23 30F15A (燒鈍) ×400 | No.24 30F25A (燒鈍) ×200 |
| No.25 41A31S (燒鈍) ×250 | No.26 31F44A (燒鈍) ×200 | No.27 38F38A (燒鈍) ×200 | No.28 30F55A (爐冷) ×100 |
| No.29 37F46'5A (燒鈍) ×400 | No.30 38F39'5A (燒鈍) ×200 | No.31 38F41A (燒鈍) ×200 | No.32 38F43A (燒鈍) ×200 |

總合狀態圖を構成し、本系に生ずる種々の反應を明らかにした。

2) 本系には6個の三元化合物が存在し、何れも三元包晶反應、即ち、融體+固相 I + 固相 II \rightleftharpoons 固相 III なる反應に由て生ずる。之等の化學式は大略 $Fe_3Al_3Si_2$, $Fe_6Al_{12}Si_6$, $Fe_5Al_9Si_2$, $FeAl_3Si_2$, $Fe_6Al_{15}Si_5$ 及 $FeAl_4Si$ に相當し、夫々 K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 及 K_6 と名付けた。

3) 本系には次の如き19個の不変系反應が存在する。

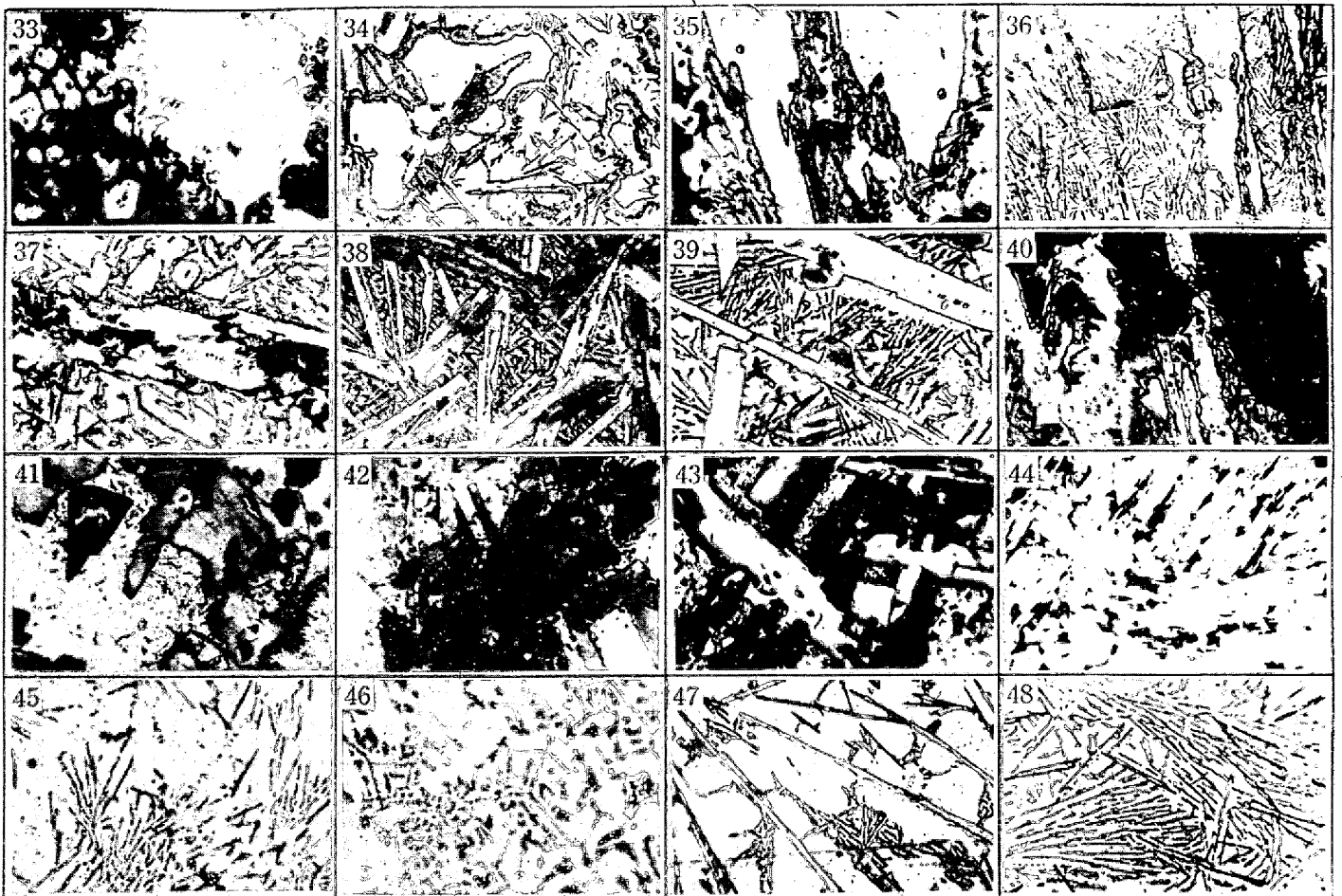


4) Al 側には Al-Fe 側より順次 (Al + ζ + K_5), (Al + K_5 + K_6), (Al + K_6 + Si) なる三相共存境界が存在する。

5) Fe 側合金の磁氣分析を行ひ、 A_2 點の等溫曲線を定めた。

6) 從來議論區々であつた Al 側の諸三元化合物及不安定組織に對して、平衡狀態圖の上から解釋を與へ、その本性を明らかにした。

終りに筆者等は X 線寫眞を撮て戴いた大澤博士に深甚な謝意を表す。



| | | | |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| No.33 30F50A (焼鈍) ×150 | No.34 10F80A (爐冷) × 75 | No.35 30F50A (爐冷) ×100 | No.36 10F76A (爐冷) ×100 |
| No.37 5 F75A (爐冷) × 75 | No.38 10F50A (爐冷) × 50 | No.39 5 F82A (爐冷) ×100 | No.40 30F65A (焼鈍) ×100 |
| No.41 20F70A (焼鈍) ×100 | No.42 10F80A (焼鈍) ×100 | No.43 10F50A (爐冷) ×100 | No.44 25F45A (焼鈍) ×100 |
| No.45 2 F98A (爐冷) ×100 | No.46 2 F 4 S (爐冷) ×100 | No.47 2 F 6 S (爐冷) ×100 | No.48 三元共晶組織 ×100 |

高速度鋼の新らしい見方

(日本鐵鋼協會第 22 回講演大會講演 昭和 14 年 9 月)

菊池 麟 平*

A NEW VIEW OF HIGHSPEED STEELS.

Rimpei Kikuchi.

SYNOPSIS:—The cutting efficiency of high-cobalt highspeed steels was examined on sample tools which had been prepared by proper melting, forging and heat treatment. The result of the experiment revealed the following points:

- 1) As concerns the cutting efficiency of the highspeed steel, the most economical composition contains about 15% Co, and about 20% W, which also meets the requirement for the saving of valuable resources such as Co and W and corresponds to the analysis of the Japanese current specification.
- 2) The use of vanadium is not necessary and so better to be excluded from the specification.
- 3) The carbon content should be determined in relation to the Co. The former should be decreased when the latter enhanced. It is not suitable to specialy the constant amount of C as in the present specification.
- 4) The low-C highspeed steel is most recommended for highspeed cutting tools of the weld-on or brazed tipped types and precision cutting types.
- 5) It is most proper to decrease the Co content for saving the valuable metal. However, the present study suggests an alternative whether to save Co or to enhance its content together with the increase of the C, thus improving the cutting efficiency and bettering the ease in hot working.

* 日本高周波重工業株式會社