

鐵・ニッケル・アルミニウム系合金の試料の
内部に於ける α -型結晶二相分離現象に就て

囑 託 木 内 修 一

§ 1. 緒 論

鐵・ニッケル・アルミニウム系耐久磁性合金の焼鈍試料を X 線分析して見るに體心立方晶干涉線の幅が廣つて Co 或は Fe の對陰極を使用せる場合 (022) $K\alpha$ 二重線の分離が困難になる事前述の如くである。これは従來の多くの研究により α -固溶體から γ -相の析出する準備状態によるものと考へられてゐたものであるがこの説明に種々の難點が存在してゐる。著者は先に上述の“diffuse”せる X 線干涉線は α -相から α' -相の分離する準備状態に基くものなりと考へて表面再結晶の方法により上述の新相 α' の X 線的分離に成功した。即ち、表面再結晶の方法により α 型結晶の二相分離現象が試料の表面層に於て觀察せられる事實より考察して焼鈍試料の内部に於て觀察せられる所の“diffuse”せる X 線干涉線は又 α -型結晶の二相分離現象に基くものなりと結論した次第である。併し乍ら、表面再結晶の方法により得られた所の新相 α' の分離は單に試料の表面層に於て起る變化に過ぎないのであつて、試料の内部に於ても果してかくの如き變化が起るか否かに就ては未だ問題が残されてゐるものと考へなければならぬ。

本研究は上述の問題を決定的に解決せんがために試みられたものであつてその結果加熱溫度を一定にして數千時間にわたる長時間焼鈍を行つた結果試料の内部に於ても α -型結晶の二相分離現象が十分に觀察せられるに至り、上述の試料の内部に於て觀察せられる所の“diffuse”せる X 線干涉線はケスター學說による γ -相の析出の準備状態によるものには非ずして、新相 α' の分離による α -型結晶の二相分離現象に基くものである事が明瞭となるに至つた。

§ 2. 試料の加熱方法に就て

従來の研究の結果によると本系合金試料の焼鈍過程を進行せしめれば進める程 X 線干涉線は一層“diffuse”するのみであつたが、これは未だ焼鈍不足のためと焼鈍過程に於ける加

- (1) W. Köster, Arch. Eisenhüttenwes., 7 (1933), 257; R. Glocker, H. Pfister, P. Wiest, Arch. Eisenhüttenwes., 8 (1935), 561; W. G. Burgers, J. L. Snoek, Physica, 2 (1935), 1064; L. Werestschiagin, G. Kurdjumow, Tech. Phys. U. S. S. R., 2 (1935), 431; etc.
- (2) 木内, 航空研究所彙報第152號 (1937), 179頁; 航空研究所報告第171號 (1938), 553頁; 航空研究所彙報第183號 (1939), 454頁.
- (3) 木内, 航空研究所彙報第184號 (1939), 482頁; 航空研究所報告第207號 (1940), 161頁.
- (4) 木内, 航空研究所報告第171號 (1938), 576頁; 航空研究所彙報第183號 (1939), 463頁.

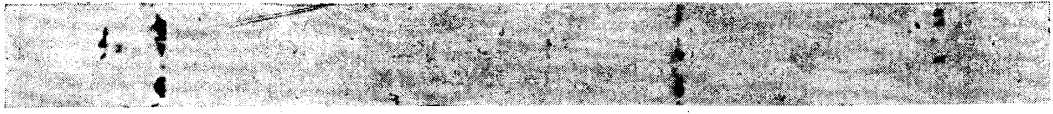


Photo. I a No. 160. Fe 60%, NiAl 40% $1000^{\circ} \times 100^h \rightarrow$ w. q. specimen fix etch 0.2 m.m. Co-ray

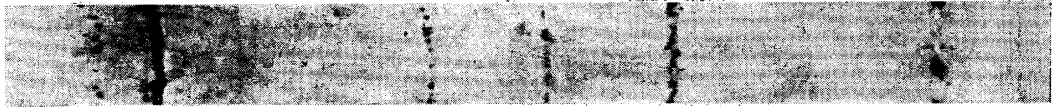


Photo. I b No. 160. Fe 60%, NiAl 40% $1000^{\circ} \times 200^h \rightarrow$ w. q. specimen fix etch 0.2 m.m. Co-ray

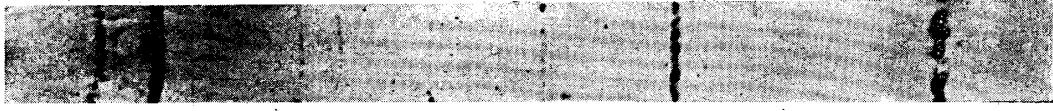


Photo. I c No. 160. Fe 60%, NiAl 40% $1000^{\circ} \times 300^h \rightarrow$ w. q. specimen fix etch 0.3 m.m. Co-ray

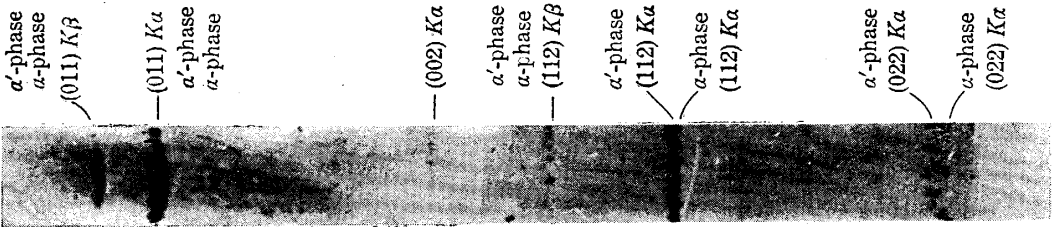


Photo. I d No. 170. Fe 70%, NiAl 30% $1000^{\circ} \times 300^h \rightarrow$ w. q. $1000^{\circ} \times 3500^h \rightarrow$ w. q. etch 0.3 m.m.



Photo. I e No. 165. Fe 65%, NiAl 35% $1000^{\circ} \times 300^h \rightarrow$ w. q. $1000^{\circ} \times 3500^h \rightarrow$ w. q. etch 0.3 m.m.

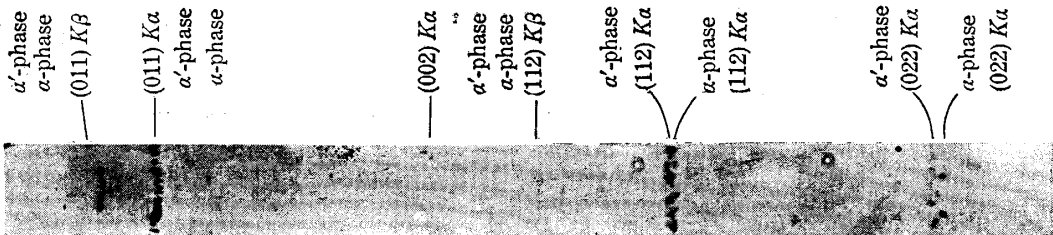


Photo. I f No. 170. Fe 70%, NiAl 30% $1000^{\circ} \times 3500^h \rightarrow$ w. q. specimen fix etch 0.3 m.m. Co-ray

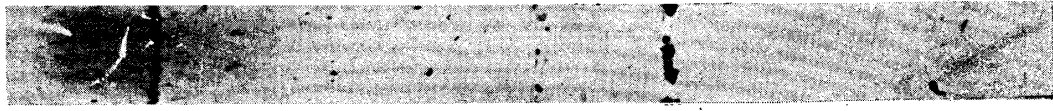


Photo. I g No. 165. Fe 65%, NiAl 35% $1000^{\circ} \times 3500^h \rightarrow$ w. q. specimen fix etch 0.3 m.m. Co-ray

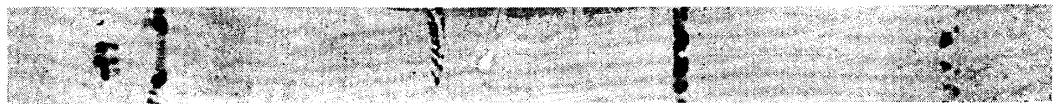


Photo. I h No. 160. Fe 60%, NiAl 40% $1000^{\circ} \times 3500^h \rightarrow$ w. q. - specimen fix etch 0.3 m.m. Co-ray

α' -phase
 α -phase
 $(011) K\beta$
 $(011) K\alpha$
 α' -phase
 α -phase
 $(002) K\alpha$
 α' -phase
 α -phase
 $(112) K\beta$
 α' -phase
 $(112) K\alpha$
 α -phase
 $(112) K\alpha$
 α' -phase
 $(022) K\alpha$
 α -phase
 $(022) K\alpha$

α' -phase
 α -phase
 $(011) K\beta$
 $(011) K\alpha$
 α' -phase
 α -phase
 $(002) K\alpha$
 α' -phase
 α -phase
 $(112) K\beta$
 α' -phase
 $(112) K\alpha$
 α -phase
 $(112) K\alpha$
 α' -phase
 $(022) K\alpha$
 α -phase
 $(022) K\alpha$

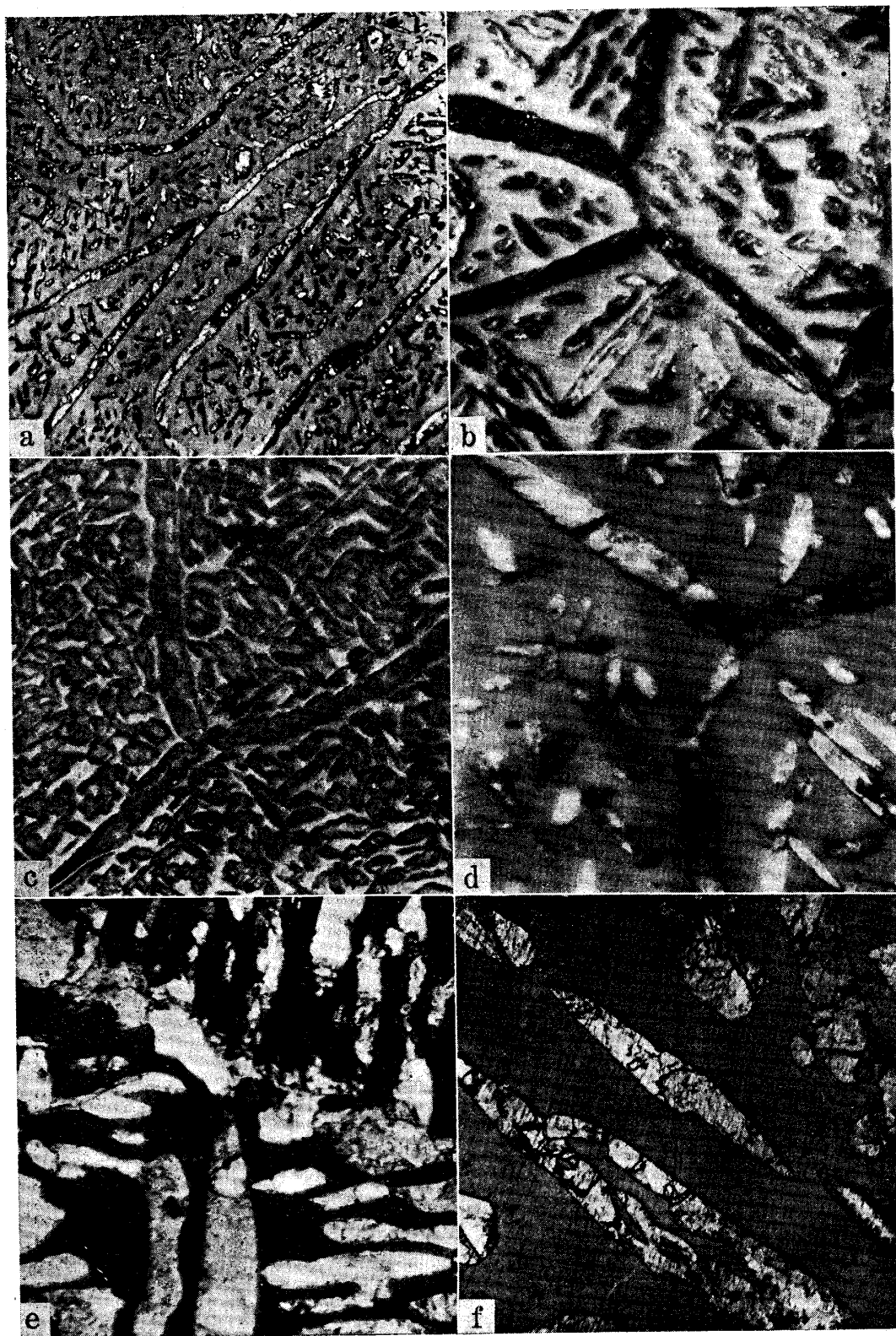


Photo. II. a-f. Microphotographs of the annealed Specimens.

熱温度の變動に依るものゝ如くである。即ち、室温に於ける平衡状態を得るためには焼鈍操作を繰り返し行へばよい様に考へられるがこれは三元合金に於ては必ずしも正しくない。本系合金に於てはその平衡状態圖より容易に想像せらるゝ如く $(\alpha + \alpha')$ 不均一系に於ける共軛線は温度の變化と共に廻轉を起す關係上、焼鈍操作を繰り返す事は試料の内部に於ける不均一濃度の成生を助長すると共に結晶粒の微細化を誘起する事になつて、X 線干涉線は焼鈍を繰り返せば繰り返す程一層 “diffuse” する程度を増すのである。又本系合金に於ては一定温度より焼入れを行ふ事により加熱操作を繰り返し行つても上述の温度の變化による共軛線の廻轉の影響を避ける事が出来ない。従つて本系合金の平衡状態を X 線分析により吟味するにあたり、加熱温度を嚴密に一定に保つておく必要が生じてくるのである。

一般に合金試料の内部に於ては原子の彌散が著しく遲滞せられて容易に平衡状態が實現せられない。更に、Fe 及び Ni を主成分とする合金に於ては Fe 及び Ni の原子半径が接近してゐるために原子の彌散が一層遲滞せられる。更に、同型結晶格子の二相分離の如き變化に於ては、異型結晶格子の析出の場合と趣を異にし、その反應が極めて緩漫に起るものであるから一層平衡状態が實現し難いのである。かくの如くして、本系合金の平衡状態を X 線的に研究する場合には著しき長時間加熱を必要とするのである。

温度を嚴密に一定に保つて長時間加熱を行つた試料に於ける X 線的研究結果は以下述べるが如くである。

§ 3. 長時間焼鈍による試料の内部に於ける α -型結晶の二相分離現象

1000° に於て 100 時間乃至 300 時間焼鈍せる試料の X 線寫眞は Photos. Ia-c に示すが如くであつて、此場合には X 線干涉線の分裂は起つてゐない。此系の合金に於ては原子の移動性が非常に減少してゐるので 1000° に於ける 100 時間乃至 200 時間の焼鈍では組織が容易に平衡状態に達しないものと考へられる。併し更に長時間焼鈍を行ふ事により組織が平衡状態に近よると試料の内部に於ても α -型結晶の二相分離現象が起る様になるのである。即ち 1000° に於て 3500 時間焼鈍せる試料の X 線寫眞は Photos. Id-h に於て示してある如く (022) Co $K\alpha_{12}$ 及び (112) Co $K\alpha_{12}$ は二重線のまゝ完全に分離を示してゐる。かくの如く焼鈍過程を進行せしめる事により試料の内部に於ても X 線干涉線の分離現象が十分に觀察せられる様になるのである。

長時間焼鈍を行ふにあたり試料は真空中に保ち又熔融ガラス中に封入して空気を遮斷して酸化を防ぐ様に工夫したが更に試料の成分變化の有無を調べるために化學分析を行つた。第 1 表に示してある如く長時間焼鈍により殆んど成分變化は起きてゐない事がわかる。

顯微鏡寫眞 (Photos. IIa-f) よりわかる如く上述の長時間焼鈍により結晶粒の成長は著しく起るが成分變化の起きた如き形跡は全然なく又 1300° より水中焼入れする事により常に均一組織が得られるのである。

(5) 木内, 航空研究所彙報第 191 號 (1940), 217 頁; 航空研究所報告第 203 號 (1940), 687 頁.

(6) 木内, 航空研究所彙報第 189 號 (1940), 160 頁; 航空研究所報告第 203 號 (1940), 655 頁.

(7) 木内, 航空研究所彙報第 191 號 (1940), 251 頁; 航空研究所報告第 203 號 (1940), 600 頁.

第 1 表

| | | No. 140 | No. 150 | No. 160 | No. 165 | No. 170 | No. 175 | No. 180 | No. 190 |
|--|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Charge Valus | Fe % | 40 | 50 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 90 |
| | NiAl% | 60 | 50 | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 | 10 |
| Results of Analysis after Casting | Ni % | 41.27 | 34.45 | 27.53 | 24.08 | 20.63 | 17.21 | 13.79 | 6.91 |
| | Al % | 18.85 | 15.78 | 12.58 | 11.25 | 9.43 | 7.83 | 6.38 | 3.23 |
| | C % | 0.02 | — | — | — | 0.03 | — | — | 0.03 |
| | Si % | 0.01 | — | — | — | 0.01 | — | — | 0.01 |
| Results of Analysis after Prolonged Annealing | Ni % | 41.35 | 34.35 | 27.67 | 24.10 | 20.59 | 17.31 | 13.81 | 6.87 |
| | Al % | 18.13 | 15.69 | 12.61 | 11.15 | 9.58 | 7.87 | 6.31 | 3.17 |
| | C % | 0.031 | 0.025 | 0.030 | 0.027 | 0.029 | — | — | — |
| | Si % | 0.012 | 0.013 | 0.015 | 0.018 | 0.015 | — | — | — |
| | P % | — | — | 0.003 | 0.005 | 0.003 | — | — | — |
| | S % | — | — | 0.002 | 0.001 | 0.001 | — | — | — |

長時間焼鈍による結晶粒の成長は X 線分析の上に於ても観察せられて X 線写真は点々とした斑點を示してゐる (Photos. Id-h). 分裂せる X 線写真上の斑點を詳細に吟味して見ると分離の程度は $\tan\theta$ (θ は閃光角) に比例してゐる事がわかる. かくの如くして試料の内部に於ても α -型結晶の二相分離現象の起る事が確められたのである.

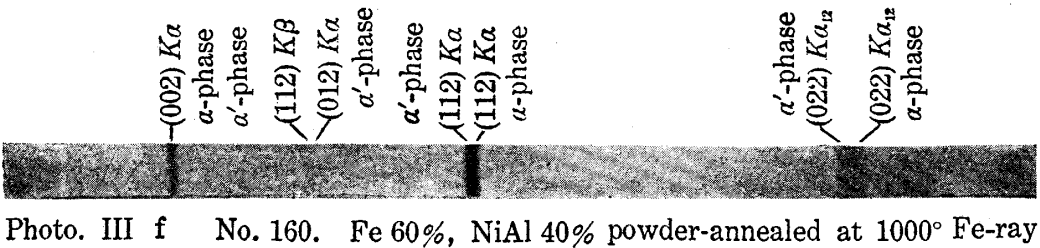
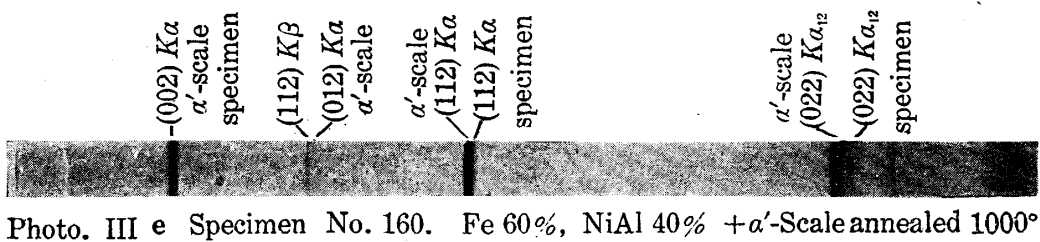
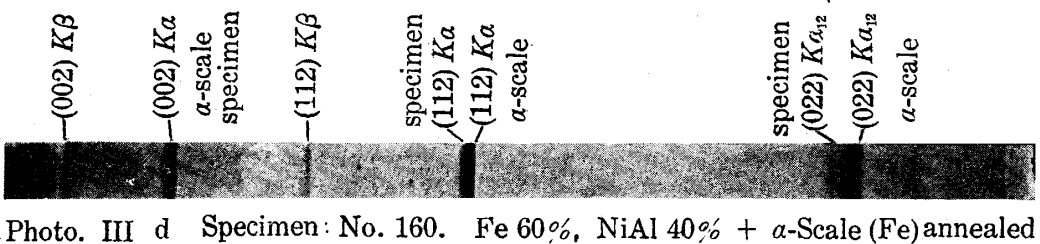
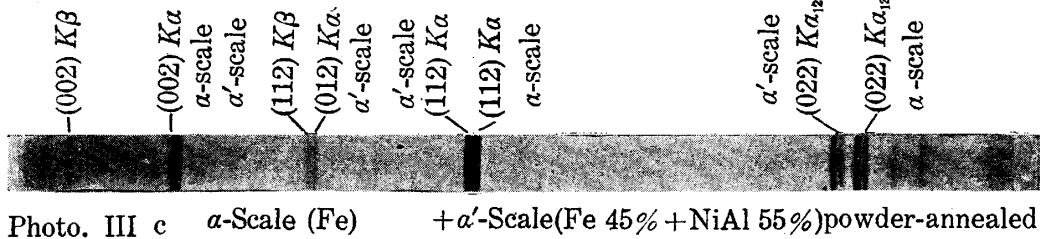
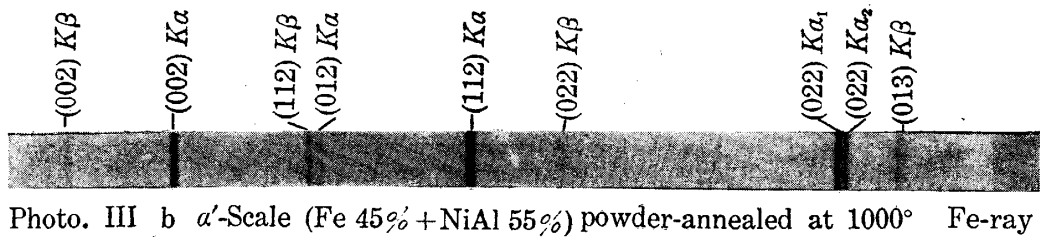
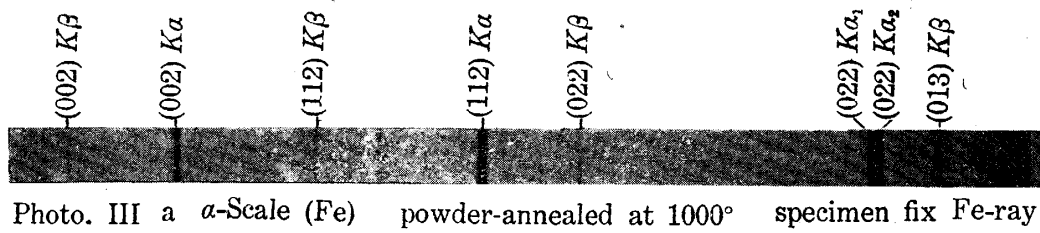
以上の研究結果より試料の表面層に於て従來観察せられてゐた所の α -型結晶の二相分離現象が又試料の内部に於ても十分に観察せられるに至つたので, 以前表面再結晶の方法による實驗結果より考察して試料の内部に於ける主要反應が $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ なりとした結論がそのまゝ正しい事がわかる.

上述 α -型結晶の二相分離現象の機構の研究は本系合金の磁氣的硬化の機構を闡明する上に必要な事であるが, それには先づ Fe-Ni-Al 三元系平衡状態圖を構成しておかなければならない. 以下 X 線研究による三元系新平衡状態圖に就て述べよう.

§ 4. 不均一相間の境界線の X 線的決定方法に就て

本三元系の平衡状態圖は顯微鏡試験, 熱膨脹試験, 磁氣分析等の結果より構成し得る事前に報告せる所⁽⁸⁾であるが, 又以下述べるが如く X 線分析によつて最も明快に得られるのである. 但し X 線分析の方法に於ては試料が完全に平衡状態に達してゐる事が必要條件である. 若し試料が少しにても平衡状態から外れてゐれば X 線干渉線が “diffuse” して相の決定が困難になる. 前述の如く本系合金の試料が完全に平衡状態に達するためには非常に長時間にわたつて嚴密に一定温度に於て繼續して加熱する事が必要である.

(8) 木内, 航空研究彙報第 191 號 (1940), 228 頁.



γ -相の存在は容易に X 線分析により観察する事が出来るが、 α -相と α' -相との識別は非に困難であつて数千時間にわたる長時間加熱を必要とするのである。但し茲に注意すべきは高温度に於ける長時間加熱の結果、著しき結晶粒の成長が起きて X 線写真は連続せる X 線干渉線を生ぜずして點々とした斑點を示す。従つて X 線分析によつて特定の相の存在を見出すのに困難を生じてくる。かくの如き事情のもとに不均一相間の境界線は主として格子常数の精密測定値によつて決定する事とした。

格子常数の精密測定は主として示差方法に依り標準試料の X 線干渉線をスケールとして入れて行つた。かくの如き方法により不均一相間の境界線が決定せられたのであるが上述の標準試料の格子常数は第 2 表に示すが如くである。

第 2 表

| | 成 分 | 格子常數 (Å°) |
|-------------------|------------------------|-----------|
| α - Scale | Fe | 2.8605 |
| α' - Scale | Fe (45%) + Ni Al (55%) | 2.8781 |
| γ - Scale | Fe (25%) + Ni (75%) | 3.5493 |

格子常数は以下の式によつて $K\alpha$ 二重線の波長の差より算出せられる。即ち、格子常数を a 、閃光角を θ 、X 線の波長を λ とすれば

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数})$$

依つて

$$\delta\theta = \left(\frac{\partial \sin \theta}{\partial \lambda} \delta\lambda + \frac{\partial \sin \theta}{\partial a} \delta a \right) \frac{1}{\cos \theta} = \tan \theta \left(\frac{\delta\lambda}{\lambda} - \frac{\delta a}{a} \right)$$

Fe $K\alpha$ 二重線に對しては $\frac{\delta\lambda}{\lambda} = 0.00207$ となつて格子常數測定値の精密度は $\tan \theta$ の値に依つて定まる。本研究に於ては $\tan \theta$ の値を大きくするために主として (022) Fe $K\alpha_1$ 及び (022) Co $K\alpha_1$ の干渉線によつて格子常數の測定を行ふ事とした。

§ 5. 三元不均一系に於ける新境界線の X 線的研究

W. Köster の提出せる Fe-Ni-Al 三元系平衡状態圖に於ては Fe-Ni 側の不均一系は單に α -相と γ -相とのみより成つてゐるが、本研究の結果この系の不均一相は複雑化されて W. Köster の所謂 ($\alpha+\gamma$)-相の領域は ($\alpha+\alpha'$), ($\alpha+\gamma$), ($\alpha'+\gamma$), 及び ($\alpha+\alpha'+\gamma$) の諸部分に分割せられるに至り、茲に新しい相の境界線が導入せられる事となつた。以下その X 線的決定方法に就て述べよう。

($\alpha+\alpha'$)-相と ($\alpha+\alpha'+\gamma$)-相との境界は直接 X 線的に容易に決定する事が出来る。例へば 55%Fe, 35%Ni, 10%Al を含有する試料 No. 565 は X 線分析の結果 γ -相の干渉線を示す。此試料は 600° より 1100° 迄の間の各温度より水中に焼入れると γ -相の X 線干渉

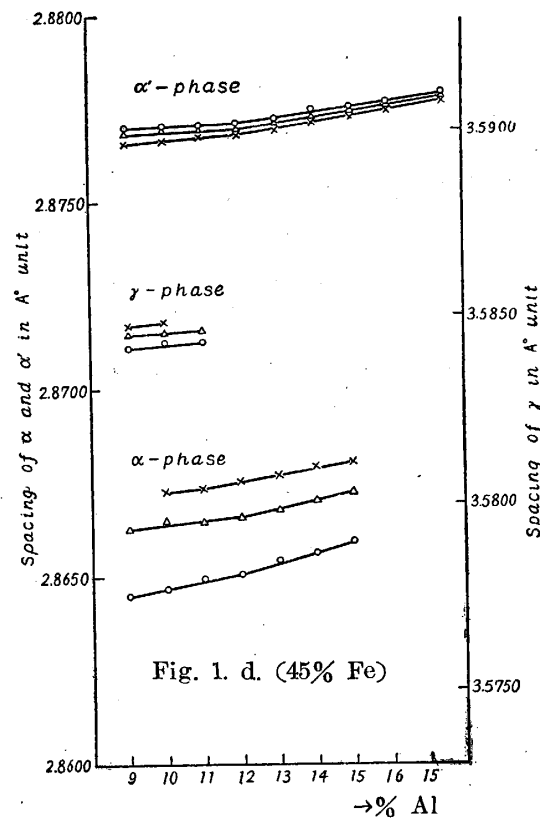
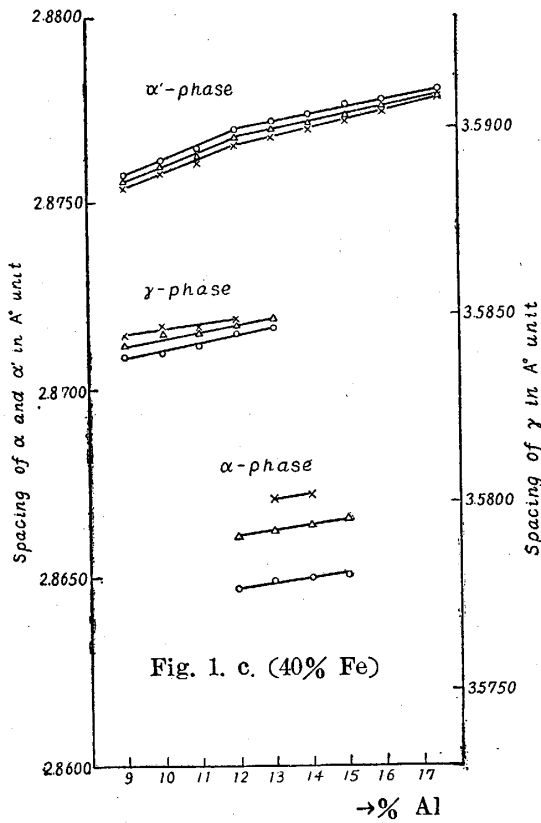
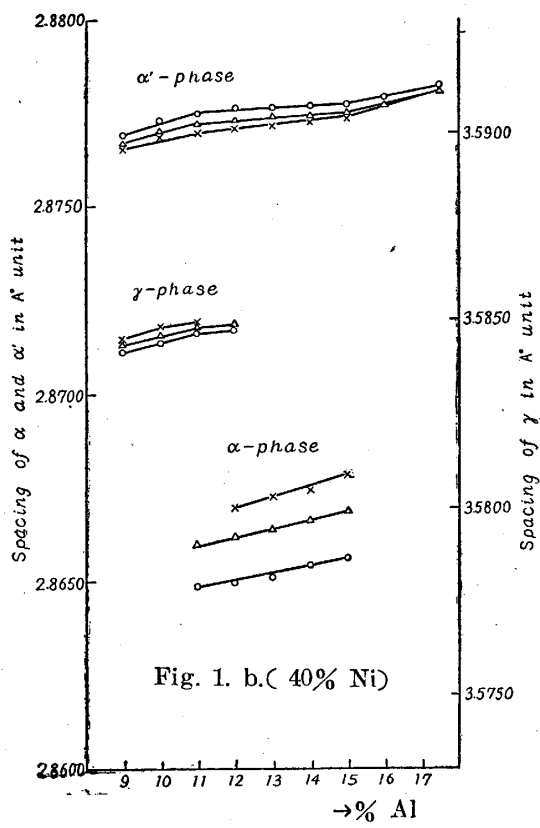
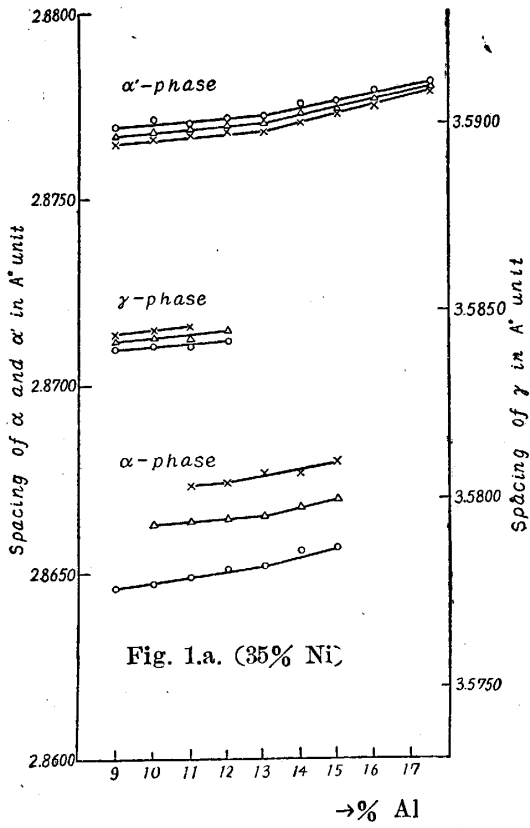
線を示すが、1200°以上の温度より焼入れると γ -相のX線干渉線が完全に消え去つてしまふ。又54%Fe, 35%Ni, 11%Alを含有する試料No. 566の焼鈍試料は γ -相の干渉線を示し、これを600°と900°との間の各温度より水中に焼入れた場合には依然として γ -相の干渉線を示してゐるが、これを1000°以上の温度より焼入れると γ -相の干渉線が完全に消え去つてしまふ。而して此場合の γ -相の示すX線干渉線の強度はAlの含量の増加と共に漸次減少を示し52.5%Fe, 35%Ni, 12.5%Alを含有する試料No. 567に於ては焼鈍試料も焼入れ試料も全然 γ -相の干渉線を示さない様になる。かくの如く、 $(\alpha+\alpha')$ -相と $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相との境界線は焼鈍試料及び焼入れ試料のX線分析結果より容易に決定する事が出来るのである。(第3表)

第 3 表

| | No. 544 | No. 545 | No. 546 | No. 565 | No. 566 | No. 567 | No. 575 | No. 576 | No. 577 |
|----------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Fe | 61% | 60% | 59% | 55% | 54% | 52.5% | 50% | 49% | 47.5% |
| Ni | 30% | 30% | 30% | 35% | 35% | 35% | 40% | 40% | 40% |
| Al | 9% | 10% | 11% | 10% | 11% | 12.5% | 10% | 11% | 12.5% |
| annealed | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ |
| 600°×I ^h →w.q. | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ |
| 700°×I ^h →w.q. | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ |
| 800°×I ^h →w.q. | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ |
| 900°×I ^h →w.q. | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ |
| 1000°×I ^h →w.q. | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ |
| 1100°×I ^h →w.q. | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ |
| 1200°×I ^h →w.q. | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'+\gamma$ | $\alpha+\alpha'$ |
| 1300°×I ⁿ →w.q. | $\alpha'(-\alpha)+\gamma$ | $\alpha'(-\alpha)$ | $\alpha'(-\alpha)$ | $\alpha'(-\alpha)$ | $\alpha'(-\alpha)$ | $\alpha'(-\alpha)$ | $\alpha'(-\alpha)+\gamma$ | $\alpha'(-\alpha)+\gamma$ | $\alpha'(-\alpha)$ |

$(\alpha+\alpha')$ -相と $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相との境界線は又次に述べる如く格子常数の精密測定値より決定する事が出来る。この場合試料は1000°に於て3500時間加熱して水中焼入れせられ、又1000°に於て3500時間加熱後更に700°に於て4000時間加熱し水中焼入れせられ、又他の試料は1000°に1000時間加熱後900°, 800°, 700°, 600°の各温度に於て500時間又500°, 400°, 300°の各温度に於て1000時間加熱せられて後徐冷せられてゐる。本系合金に於ては原子の動きが非常に緩慢であるのでかくの如き長時間加熱をする必要が生じたのであるが、化学分析の結果、目立つた成分変化の無い事が確められてゐる。

Niの含量35%の断面に於ける格子常数の変化は第4表並びに第1圖(a)に示すが如くである。焼鈍試料の α' -相の格子常数はAlの含量の増加と共に増加を示してゐる。その増加の程度はAlの含量12%以下に於ては極めて小さいが、Alの含量が13%以上になると第1圖(a)に示されてある如く格子常数の変化の割合が急激に増加する事がわかる。同様の変化が α -相の格子常数の上に於ても観察せられてゐるがこれは γ -相の消失する現象と關



○ Annealed

△ Quenched at 700° C

× Quenched at 1000° C

第 4 表

| | No. 564 | No. 565 | No. 566 | No. 566.1 | No. 567.1 | No. 567.2 | No. 568 | No. 568.1 | No. 569 |
|---------------------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|
| Charge Values | 56 | 55 | 54 | 53 | 52 | 51 | 50 | 49 | 47.5 |
| | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17.5 |
| Results of Analysis | 35.25 | 35.35 | 34.95 | 35.21 | 34.97 | 35.13 | 34.93 | 35.15 | 34.97 |
| | 9.07 | 9.98 | 10.59 | 11.91 | 13.05 | 14.03 | 14.91 | 15.89 | 17.95 |
| | 0.03 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0.01 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Annealed | 2.8645 | 2.8647 | 2.8650 | 2.8651 | 2.8655 | 2.8657 | 2.8660 | — | — |
| | 2.8770 | 2.8771 | 2.8771 | 2.8771 | 2.8773 | 2.8775 | 2.8776 | 2.8777 | 2.8780 |
| | 3.5841 | 3.5843 | 3.5843 | — | — | — | — | — | — |
| Quenched at 700° | 2.8663 | 2.8665 | 2.8665 | 2.8666 | 2.8668 | 2.8671 | 2.8673 | — | — |
| | 2.8769 | 2.8770 | 2.8770 | 2.8770 | 2.8772 | 2.8773 | 2.8775 | 2.8776 | 2.8779 |
| | 3.5845 | 3.5845 | 3.5846 | — | — | — | — | — | — |
| Quenched at 1000° | — | 2.8673 | 2.8674 | 2.8676 | 2.8678 | 2.8680 | 2.8681 | — | — |
| | 2.8766 | 2.8767 | 2.8769 | 2.8769 | 2.8770 | 2.8772 | 2.8773 | 2.8775 | 2.8777 |
| | 3.5847 | 3.5848 | — | — | — | — | — | — | — |

第 5 表

| | No. 574 | No. 575 | No. 576 | No. 576.1 | No. 577.1 | No. 577.2 | No. 578 | No. 578.1 | No. 579 |
|---------------------|---------------------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|
| Charge Values | Fe % | 51 | 49 | 48 | 47 | 46 | 45 | 44 | 42.5 |
| | Ni % | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | Al % | 9 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17.5 |
| Results of Analysis | Ni % | 39.85 | 39.93 | 40.18 | 40.25 | 40.15 | 39.87 | 40.21 | 39.85 |
| | Al % | 8.91 | 11.35 | 12.05 | 12.85 | 14.07 | 15.15 | 15.98 | 16.85 |
| | C % | 0.03 | — | — | — | — | — | — | — |
| | Si % | 0.01 | — | — | — | — | — | — | — |
| Annealed | Spacing of α in Å | 2.8646 | 2.8647 | 2.8649 | 2.8651 | 2.8652 | 2.8657 | — | — |
| | Spacing of α' in Å | 2.8769 | 2.8771 | 2.8770 | 2.8771 | 2.8772 | 2.8776 | 2.8779 | 2.8781 |
| | Spacing of γ in Å | 3.5840 | 3.5841 | 3.5841 | 3.5842 | — | — | — | — |
| Quenched at 700° | Spacing of α in Å | — | 2.8663 | 2.8664 | 2.8665 | 2.8666 | 2.8670 | — | — |
| | Spacing of α' in Å | 2.8767 | 2.8768 | 2.8769 | 2.8769 | 2.8770 | 2.8774 | 2.8776 | 2.8780 |
| | Spacing of γ in Å | 3.5842 | 3.5843 | 3.5843 | 3.5845 | — | — | — | — |
| Quenched at 1000° | Spacing of α in Å | — | — | 2.8674 | 3.8675 | 2.8677 | 2.8680 | — | — |
| | Spacing of α' in Å | 2.8765 | 2.8766 | 2.8767 | 2.8768 | 2.8772 | 2.8773 | 2.8775 | 2.8779 |
| | Spacing of γ in Å | 3.5843 | 3.5845 | 3.5846 | — | — | — | — | — |

第 6 表

| | No. 651 | No. 652 | No. 653 | No. 654 | No. 655 | No. 656 | No. 657 | No. 658 | No. 659 |
|---------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Charges Values | Fe % | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | Ni % | 51 | 50 | 49 | 48 | 47 | 45 | 44 | 42.5 |
| | Al % | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 15 | 16 | 17.5 |
| Results of Analysis | Ni % | 50.85 | 50.15 | 49.07 | 48.15 | 47.08 | 44.93 | 44.16 | 42.80 |
| | Al % | 8.90 | 9.87 | 10.57 | 11.85 | 12.89 | 14.87 | 15.93 | 17.39 |
| | C % | 0.03 | — | — | — | — | 0.03 | — | — |
| | Si % | 0.01 | — | — | — | — | 0.01 | — | — |
| Annealed | Spacing of α in Å | — | — | — | 2.8647 | 2.8649 | 2.8651 | — | — |
| | Spacing of α' in Å | 2.8758 | 2.8762 | 2.8765 | 2.8770 | 2.8772 | 2.8776 | 2.8778 | 2.8780 |
| | Spacing of γ in Å | 3.5839 | 3.5840 | 3.5842 | 3.5845 | 3.5847 | — | — | — |
| Quenched at 700° | Spacing of α in Å | — | — | — | 2.8661 | 2.8663 | 2.8666 | — | — |
| | Spacing of α' in Å | 2.8756 | 2.8760 | 2.8763 | 2.8769 | 2.8770 | 2.8774 | 2.8776 | 2.8779 |
| | Spacing of γ in Å | 3.5842 | 3.5845 | 3.5845 | 3.5847 | 3.5849 | — | — | — |
| Quenched at 1000° | Spacing of α in Å | — | — | — | — | 2.8671 | — | — | — |
| | Spacing of α' in Å | 2.8755 | 2.8758 | 2.8761 | 2.8766 | 2.8768 | 2.8772 | 2.8775 | 2.8779 |
| | Spacing of γ in Å | 3.5845 | 3.5847 | 3.5847 | 3.5849 | — | — | — | — |

第 7 表

| | No. 661 | No. 662 | No. 663 | No. 664 | No. 665 | No. 666 | No. 667 | No. 668 | No. 669 |
|---------------------|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Charge Values | Fe % | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| | Ni % | 46 | 45 | 44 | 43 | 42 | 40 | 39 | 37.5 |
| | Al % | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 15 | 16 | 17.5 |
| Results of Analysis | Ni % | 46.15 | 45.05 | 44.15 | 42.95 | 42.07 | 40.17 | 39.27 | 37.69 |
| | Al % | 8.79 | 9.78 | 10.97 | 12.13 | 13.07 | 14.95 | 15.89 | 18.15 |
| | C % | 0.03 | — | — | — | — | — | 0.02 | — |
| | Si % | 0.01 | — | — | — | — | — | 0.01 | — |
| Annealed | Spacing of α in \AA | — | — | 2.8649 | 2.8650 | 2.8652 | 2.8655 | — | — |
| | Spacing of α' in \AA | 2.8769 | 2.8773 | 2.8775 | 2.8776 | 2.8776 | 2.8777 | 2.8790 | 2.8782 |
| | Spacing of γ in \AA | 3.5841 | 3.5844 | 3.5846 | 3.5847 | — | — | — | — |
| Quenched at 700° | Spacing of α in \AA | — | — | 2.8660 | 2.8662 | 2.8664 | 2.8669 | — | — |
| | Spacing of α' in \AA | 2.8767 | 2.8770 | 2.8772 | 2.8773 | 2.8774 | 2.8775 | 2.8777 | 2.8781 |
| | Spacing of γ in \AA | 3.5843 | 3.5846 | 3.5848 | 3.5849 | — | — | — | — |
| Quenched at 1000° | Spacing of α in \AA | — | — | — | 2.8670 | 2.8673 | 2.8679 | — | — |
| | Spacing of α' in \AA | 2.8766 | 2.8769 | 2.8770 | 2.8771 | 2.8772 | 2.8774 | 2.8777 | 2.8781 |
| | Spacing of γ in \AA | 3.5845 | 3.5848 | 3.5849 | — | — | — | — | — |

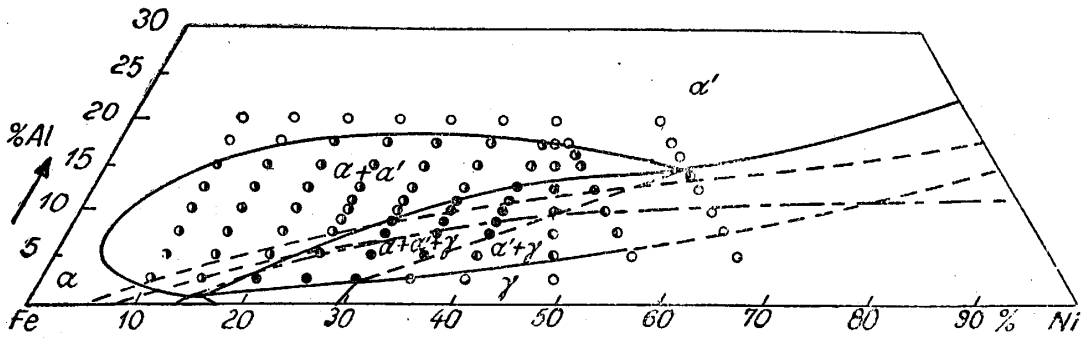


Fig. 2 a

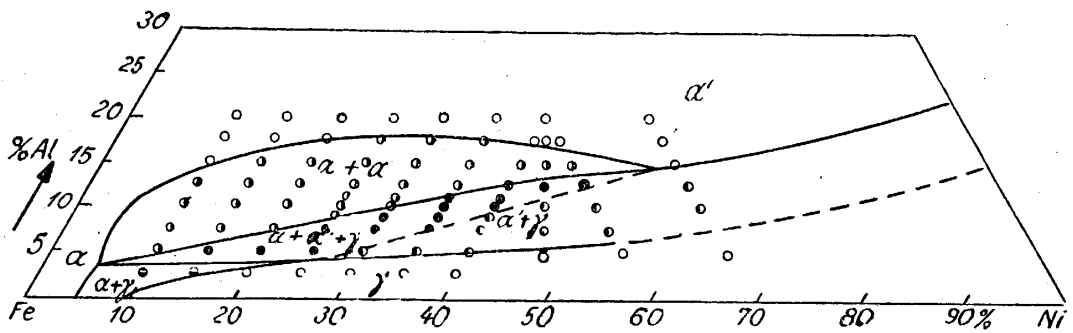


Fig. 2 b

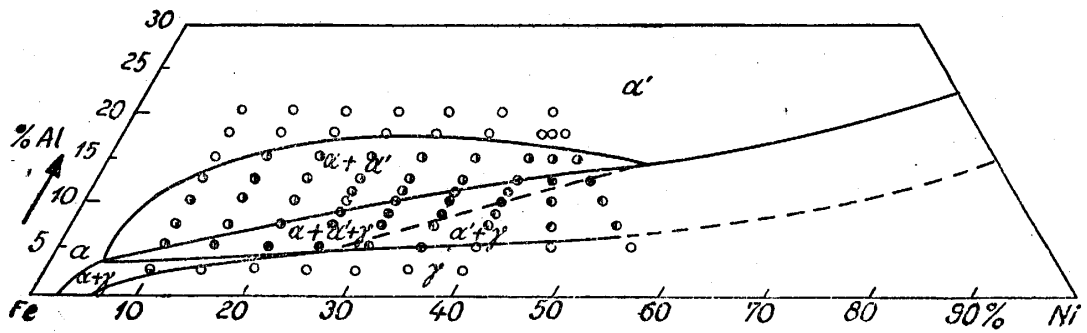


Fig. 2 c

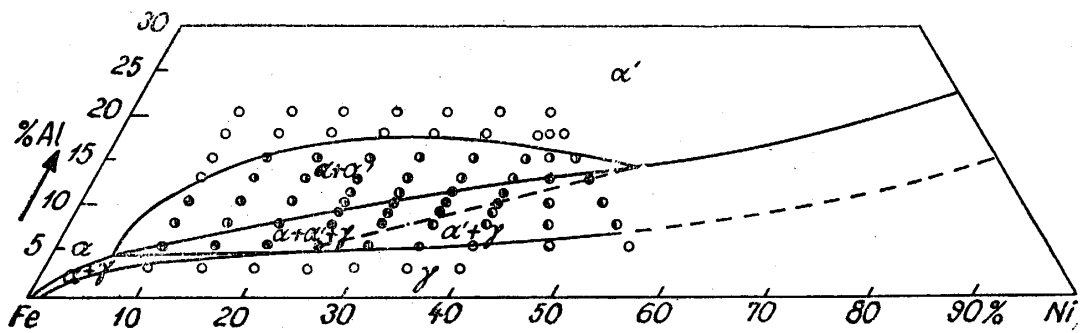
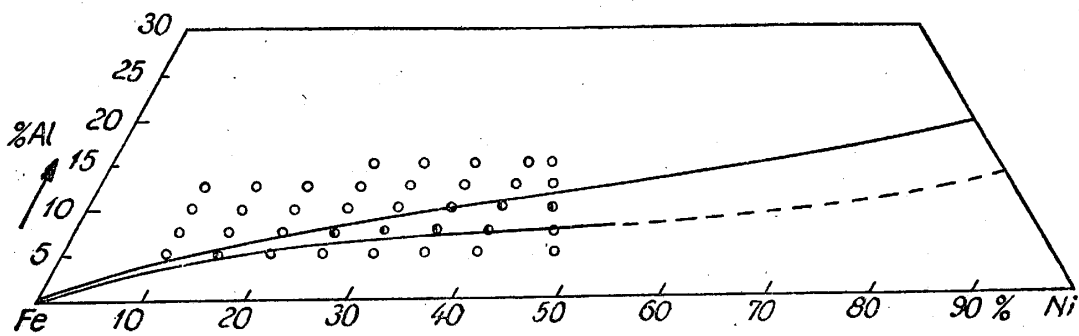
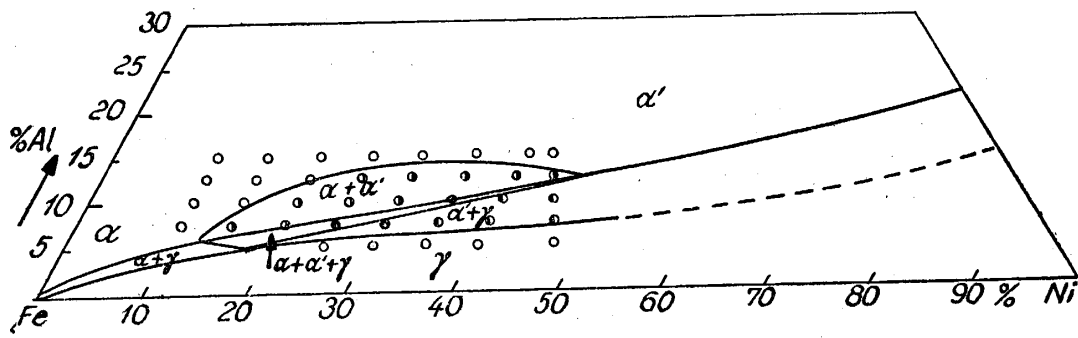
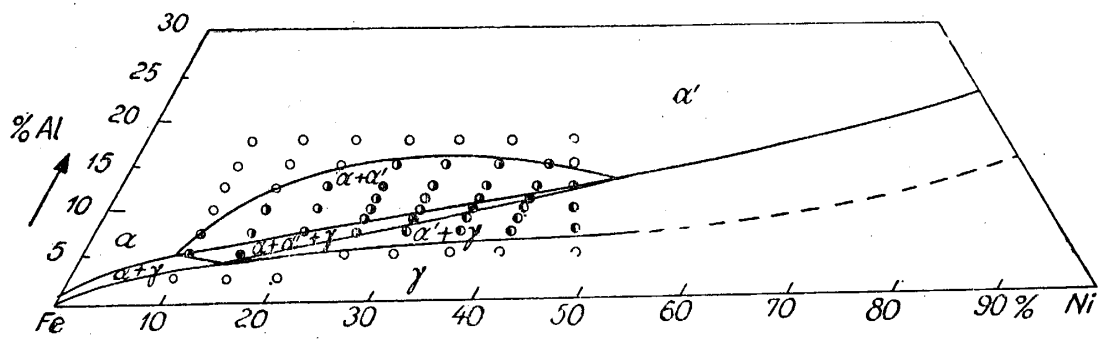
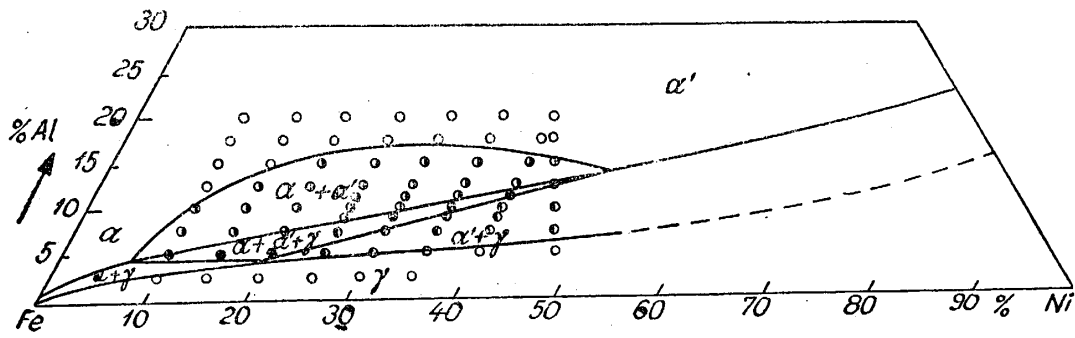


Fig. 2 d



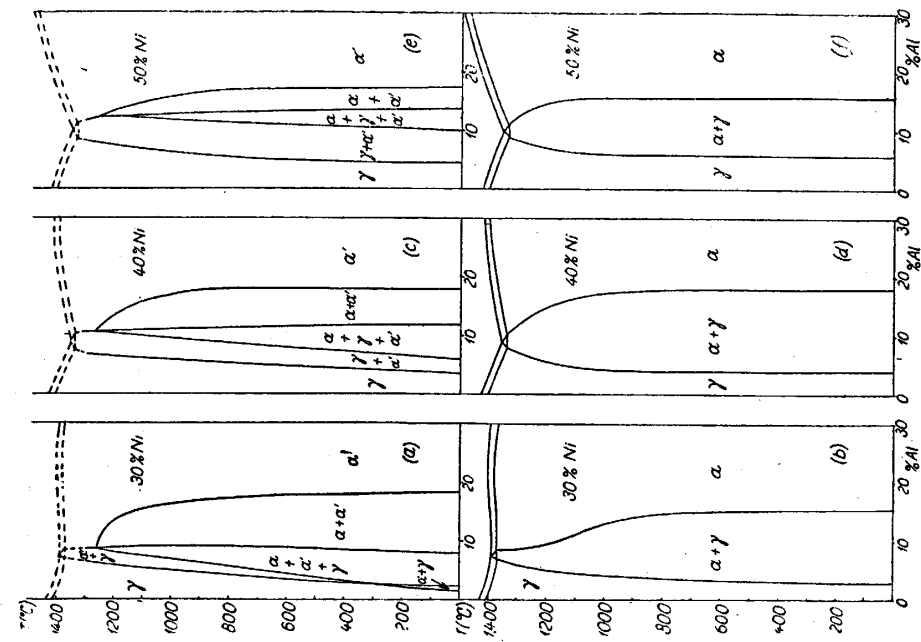


Fig. 5.
(a), (c), (e) The Writer
(b), (d), (f) W. Köster

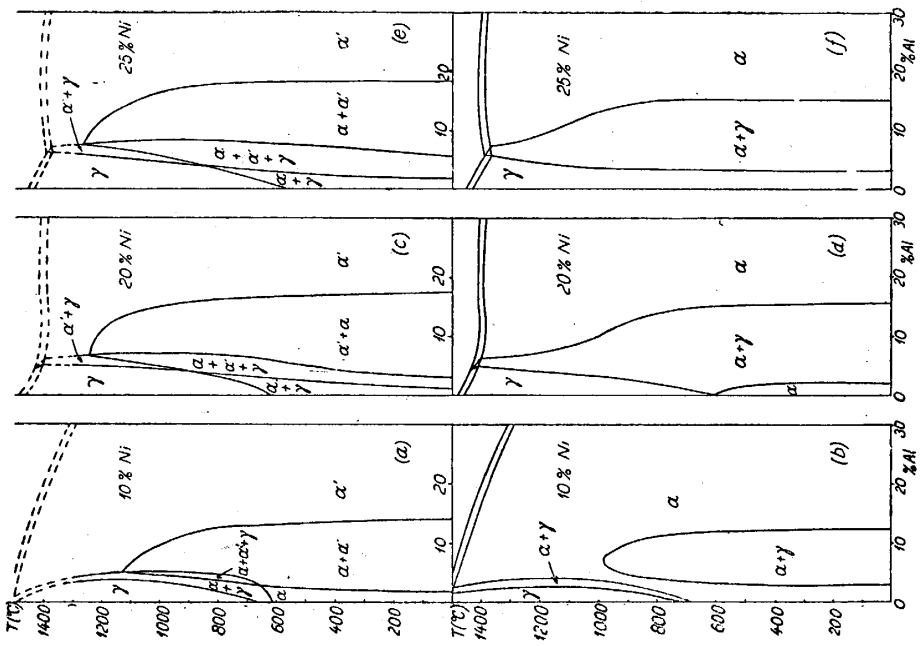


Fig. 4.
(a), (c), (e) The Writer
(b), (d), (f) W. Köster

聯してゐるものゝ如くである。さて、三元系に於て三相共存する領域に於ては格子常数は一定値を示すものと考へられ、上述の變化は室温に於ける $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相と $(\alpha+\alpha')$ -相との境界線を示すものと考へられるが、これは第3表の結果と一致してゐる事がわかる。700°より焼入れせる試料の α' -相の格子常数は12% Al に於て急激なる變化を示し、又同様の變化が α -相の格子常數の上に於ても觀察せられてゐるが、これは700°に於ける $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相と $(\alpha+\alpha')$ -相との境界線を示すものと考へられ、その結果は第3表に示すものと完全に一致してゐる。

同様の變化が40% Ni の断面に於ても觀察せられ(第5表, 第1圖(b)), かくの如くして決定せられた所の $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相と $(\alpha+\alpha')$ -相との境界は第3表の示す結果と完全に一致してゐる。かくの如くして格子常數の精密測定の結果より二相間の境界線の決定し得られる事がわかる。

40% Fe の断面に於ける格子常數は第6表に示してある。第1圖(c)に示されてある如く、焼鈍試料の α' -相の格子常數は Al の含量の増加と共に増加するが、Al の含量が12%以上になると格子常數の變化の割合が急激に減少する。これは $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ の三相共存する領域に入つたためと考へられる。かくの如くして $(\alpha'+\gamma)$ -相と $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相との境界線が決定せられるのである。又焼入れ試料の格子常數の變化を測定する事により高温度に於けるこの兩相間の境界線を決定する事が出来る。

45% Fe の断面に於ては焼鈍試料の α' -相の格子常數に於ける上述變化は第7表並びに第1圖(d)に示されてある如く11% Al に於て觀察せられてゐるが、これは室温に於ける $(\alpha'+\gamma)$ -相と $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相との境界線を示すものである。この兩相間の高温度に於ける境界線は焼入れ試料の格子常數の測定結果より決定する事が出来る。かくの如くして格子常數の精密測定値より $(\alpha'+\gamma)$ -相と $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相との境界を決定する事が出来るのである。

かくの如くして X 線分析により得られた所の不均一相間の新境界線は第2圖(a)-(d)及び第3圖(a)-(d)に示してあるが、この結果は以前著者によつて報告せられた所の熱膨脹試験、磁氣分析、顯微鏡試験による金相學的研究結果と一致してゐるものである。⁽⁹⁾

§6. X 線的研究による新平衡状態圖と α -型結晶の二相分離に於ける共軛線反應機構

上述の研究の結果構成せられたる三元系新平衡状態圖に於ては Fe-Ni 系の $(\alpha+\gamma)$ -相の領域は Ni-Ni Al 系の $(\alpha'+\gamma)$ -相の領域と相交つて $(\alpha+\alpha'+\gamma)$ -相を作つてゐる。この三相共存する領域に隣る所の $(\alpha+\alpha')$ -相の領域は三元系に於てのみ存在してゐて、その構成要素たる二元系に於ては全然缺除してゐる。又1200°以上の温度になると $(\alpha+\alpha')$ -不均一系が消失して Ni-Ni Al 系の $(\alpha'+\gamma)$ -相の領域は Fe-Ni 系より Fe-Al 系に移轉せる所の $(\alpha+\gamma)$ -相の領域に連續してしまつて三相共存する領域は全然現れて來ない。

第10圖(d)に示してある所の三元系平衡状態圖の空間模型は第2圖(a)-(d)及び第3圖(a)-(d)を合成する事により得られ、その断面状態圖は第4圖(a), (c), (e); 第5圖(a), (c), (e); 第6圖(a), (c); 及び第7圖(a), (c)等に示すが如くである。参考のため Köster

(9) 木内, 航空研究所報告, 第203號(1940), 687頁。

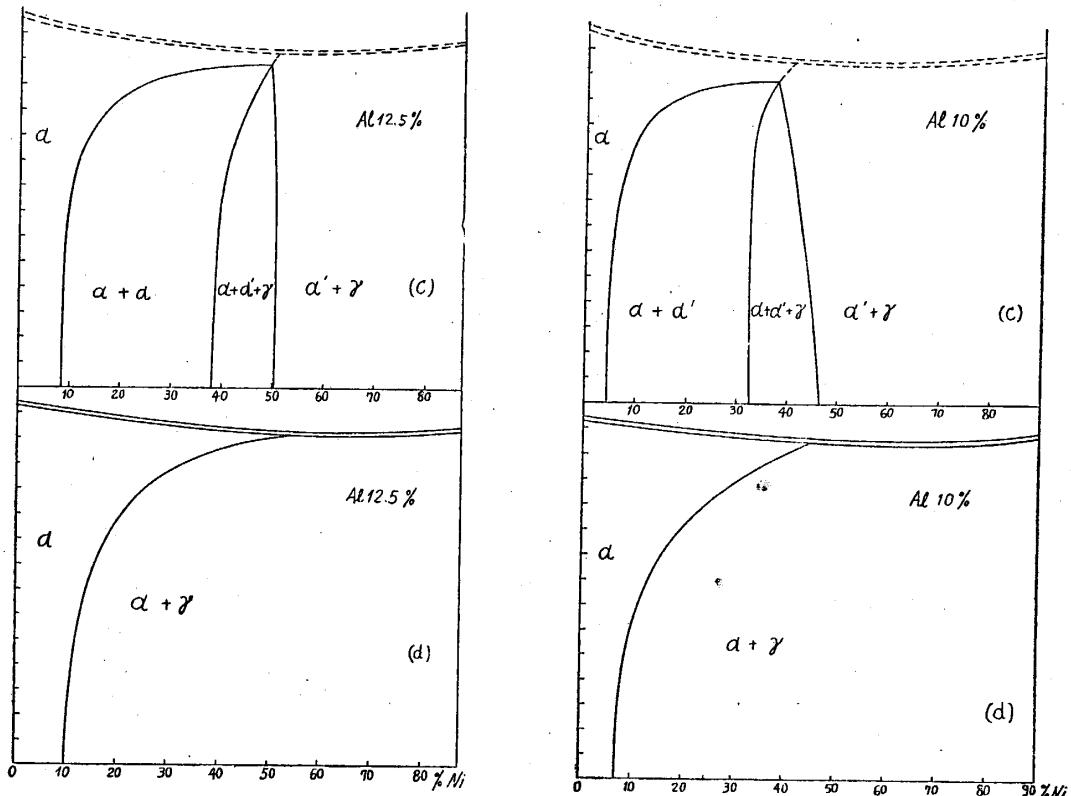


Fig. 6
(a), (c) The Writer

(b), (d) W. Köster

の得た結果をその下に轉載しておく。是等の断面状態圖よりわかる如く Fe-Ni-Al 三元系の平衡状態は從來の所説⁽¹⁰⁾に比べて Fe-側⁽¹⁰⁾に於て根本的に改變せられてゐる事がわかる。

かくの如くして X 線的に構成せられたる Fe-Ni-Al 三元系新平衡状態圖に於ては新變態 $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \alpha')$ に關聯して $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \alpha') \rightleftharpoons (\alpha + \alpha' + \gamma)$, $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \gamma) \rightleftharpoons (\alpha + \alpha' + \gamma) \rightleftharpoons (\alpha + \alpha')$, $\gamma \rightleftharpoons (\gamma + \alpha) \rightleftharpoons (\gamma + \alpha + \alpha') \rightleftharpoons (\alpha + \alpha')$, $\gamma \rightleftharpoons (\gamma + \alpha') \rightleftharpoons (\gamma + \alpha + \alpha') \rightleftharpoons (\alpha + \alpha')$ 等の新諸反應が導入せられてゐるか、是等の諸反應は以下述べるが如く、熱膨脹試験の上に於て十分に觀察する事が出来る⁽¹¹⁾。

例へば 5% Al, 15% Ni, 80% Fe を含有する試料 No. 304 は 600° 以下に於ては $(\alpha + \alpha')$ -相の領域にあるが、700°~1100° の溫度範圍に於ては $(\alpha + \alpha' + \gamma)$ -相の領域に又 1200° 以上に於ては $(\alpha + \gamma)$ -相の領域にある。此試料に於ては 600°~700° 間に於て $(\alpha + \alpha') \rightleftharpoons (\alpha + \alpha' + \gamma)$ 又 1100°~1200° 間に於て $(\alpha + \alpha' + \gamma) \rightleftharpoons (\alpha + \gamma)$ の反應が起る事が豫想せられるが第 8 圖 (b) に示す熱膨脹試験結果はその正しい事を示す。即ち、660° に於て觀察せられる變化は $(\alpha + \alpha') \rightarrow (\alpha + \alpha' + \gamma)$ の開始を示すものと考へられ又 1150° に於て $(\alpha + \alpha' + \gamma) \rightarrow (\alpha + \gamma)$ に相當する變化が觀察せられてゐる。ともかく 700°~800° 間に於て γ -相の形成の起る事は確かであつてこれは新反應 $(\alpha + \alpha') \rightarrow (\alpha + \alpha' + \gamma)$ ⁽¹²⁾ による變化を示すものである。5% Al, 17.5% Ni, 77.5% Fe を含有する試料 No. 305 に於ても同様の變化が觀察せられてゐる。そして、

(10) W. Köster, Arch. Eisenhüttenwes., 7 (1933), 257; Stahl u. Eisen. 53 (1933), 852.

(11) 木内, 航空研究所彙報 第 189 號 (1940), 157 頁; 航空研究所報告 第 203 號 (1940) 666 頁。

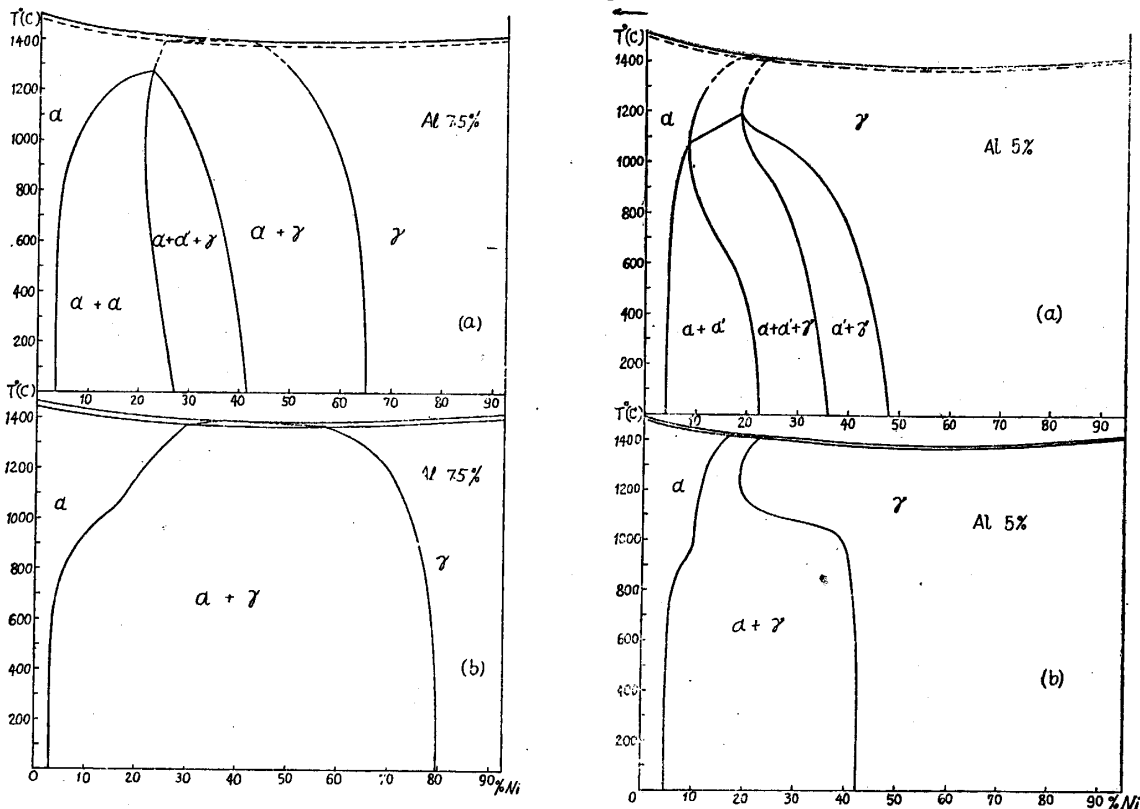


Fig. 7

(a), (c) The Writer

(b), (d) W. Köster

茲に形成せられる γ -相の分量は Ni の含量の増加と共に増加を示しこの事は新平衡状態圖の正しい事を示すものである。

又 5% Al, 20% Ni, 75% Fe を含有する試料 No. 306 は 400° 以下に於ては $(\alpha + \alpha')$ -相の領域にあるが、温度の上昇と共に $(\alpha + \alpha') \rightarrow (\alpha + \alpha' + \gamma)$ の変化による γ -相の形成を示す普通の加熱速度に於てはこの γ -相の形成は比較的高温度に於て起つてゐるが、一定温度に於て長時間加熱する事により試料は第 9 圖 (a) の ST 及び UV によつて示す如く時間の経過と共にどしどし収縮を示して γ -相の形成は 450° 附近に於て始まるものと想像せられ、これは新平衡状態圖による $(\alpha + \alpha') \rightarrow (\alpha + \alpha' + \gamma)$ に相當してゐる。此試料に於ては $(\alpha + \alpha' + \gamma) \rightarrow (\alpha' + \gamma)$ 及び $(\alpha' + \gamma) \rightarrow \gamma$ に相當する変化が 1000° 以上に於て觀察せられてゐてこれも新平衡状態圖の示す結果と一致してゐる。5% Al, 22% Ni, 73% Fe を含有する試料 No. 308 及び 5% Al, 24% Ni, 71% Fe を含有する試料 No. 310 に於ても $(\alpha + \alpha') \rightarrow (\alpha + \alpha' + \gamma)$, $(\alpha + \alpha' + \gamma) \rightarrow (\alpha' + \gamma)$, 及び $(\alpha' + \gamma) \rightarrow \gamma$ 等による変化が熱膨脹曲線上に於て觀察せられ、それ等は何れも新平衡状態圖の示す結果と一致してゐる。上述諸変化は何れも第 9 圖 (c) に於て示す如く Ni の含量の増加と共に減少を示してこれは X 線的研究による新平衡状態圖の正しい事を示すものである。又 5% Al, 27.5% Ni, 67.5% Fe を含有する試料 No. 312 及び 5% Al, 30% Ni, 65% Fe を含有する試料 No. 313 は室温に於て既に $(\alpha + \alpha' + \gamma)$ 相の領域にあるが、温度の上昇と共に $(\alpha + \alpha' + \gamma) \rightarrow (\alpha' + \gamma)$ の変化を示して $(\alpha' + \gamma)$ -相の領域に入り次いで $(\alpha' + \gamma) \rightarrow \gamma$ の変化を示して均一 γ -相の領域に入る。熱膨脹曲線上に於て觀察せられる所の上述諸反応は Fe-Ni-Al 三元系の平衡状態が W. Köster の提出せる如きものでな

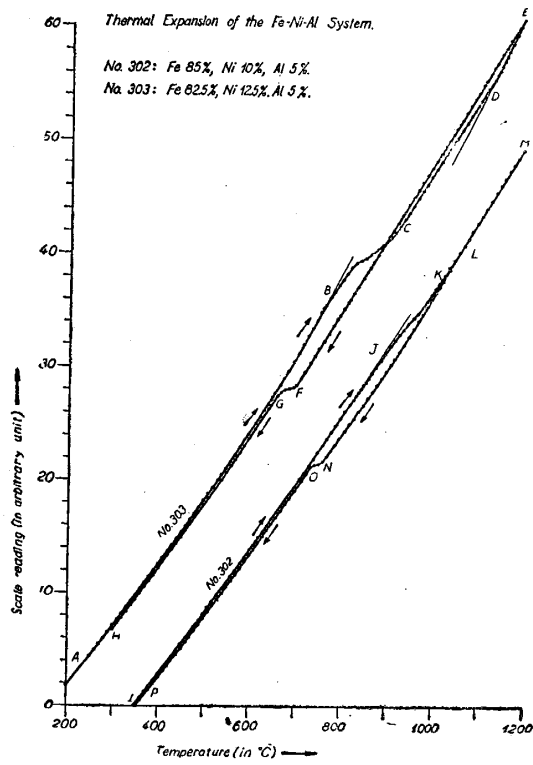


Fig. 8 a

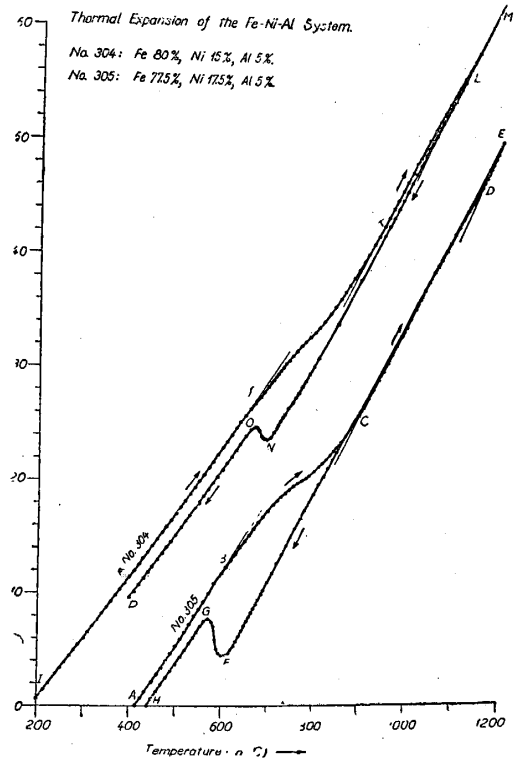


Fig. 8 b

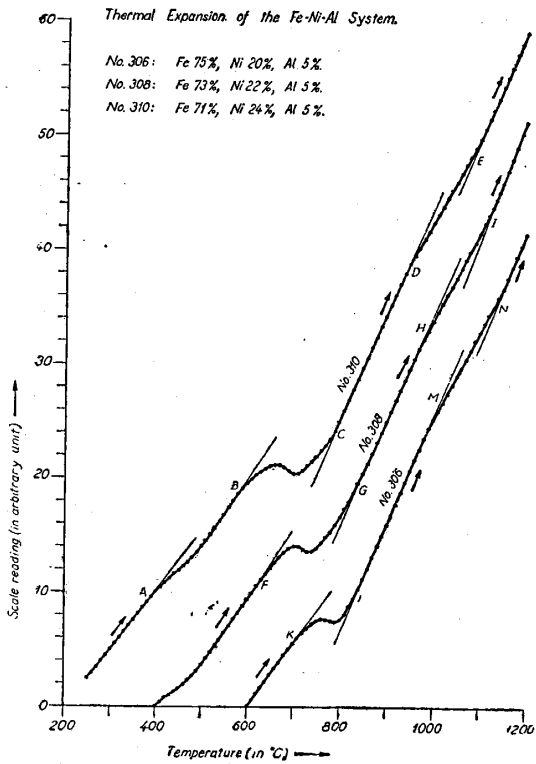


Fig. 8 c

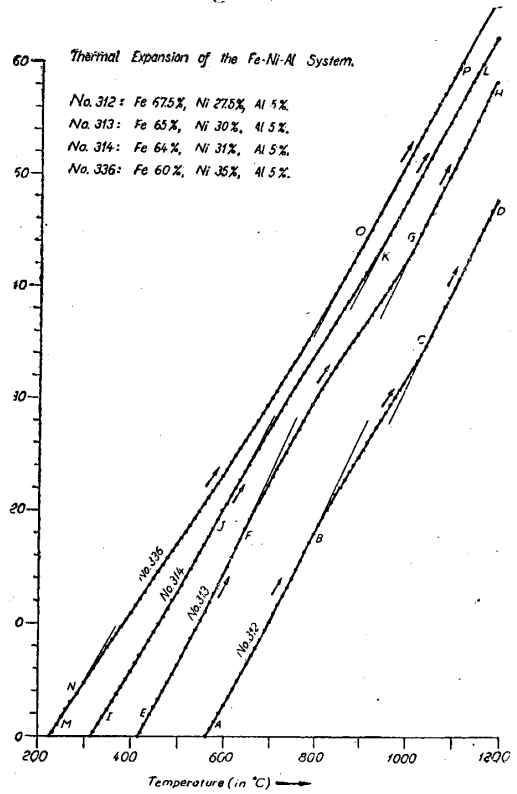


Fig. 8 d

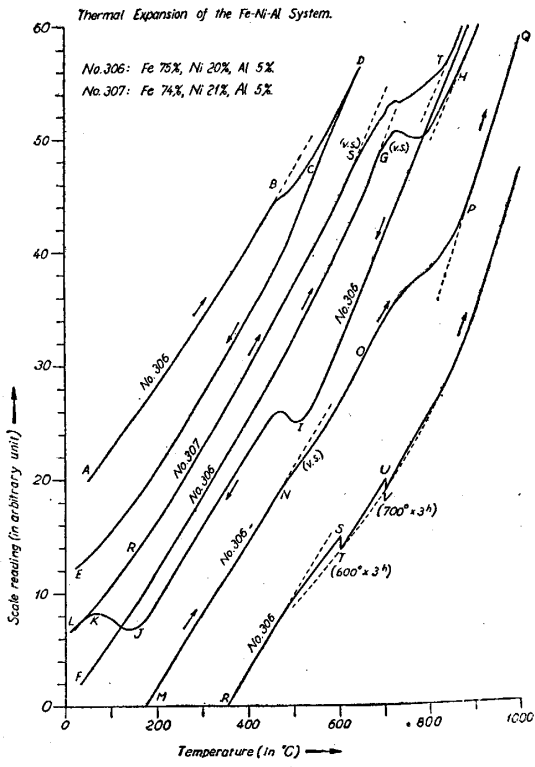


Fig. 9 a

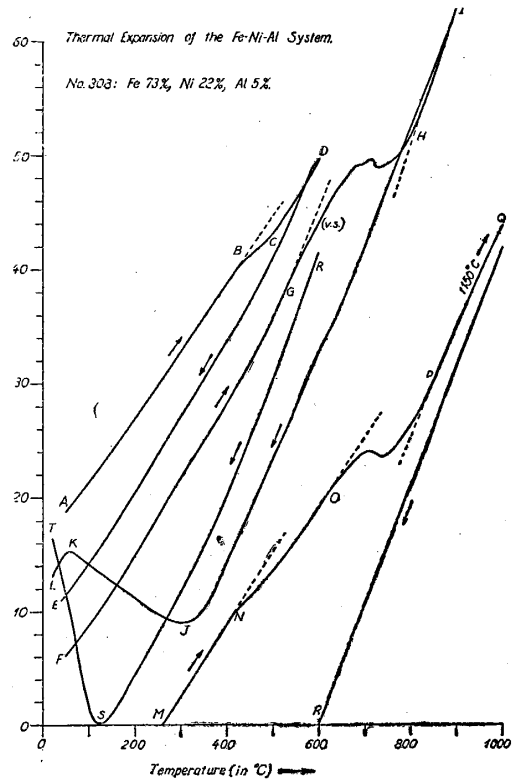


Fig. 9 b

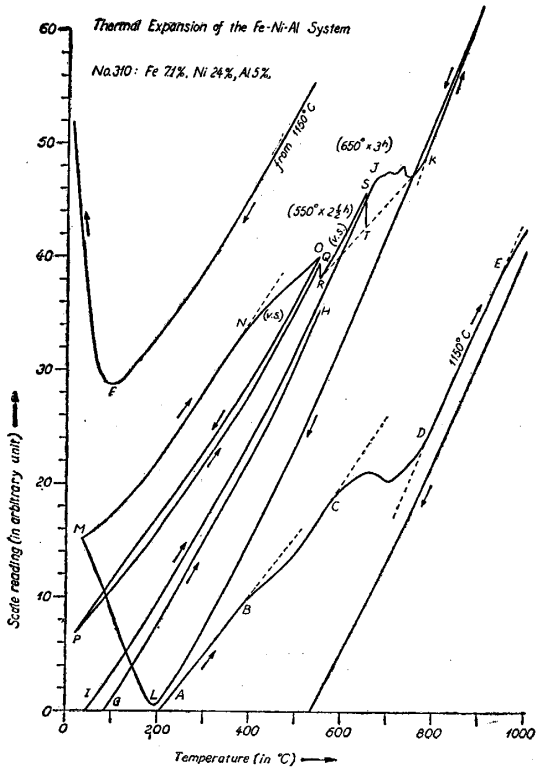


Fig. 9 c

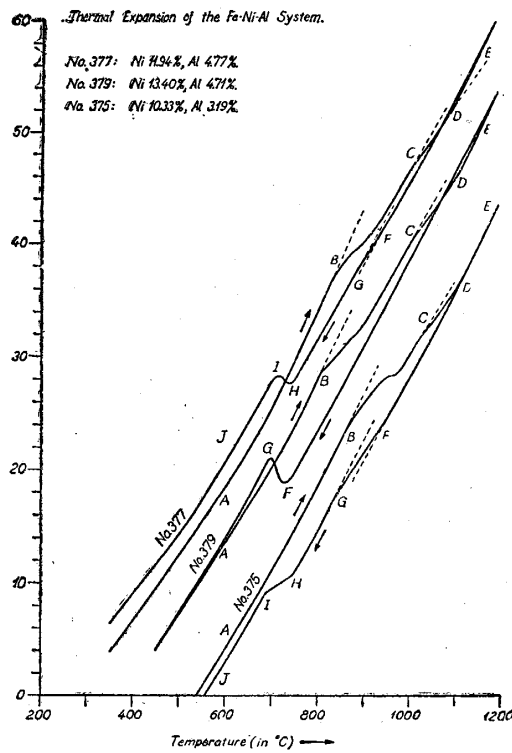


Fig. 9 d

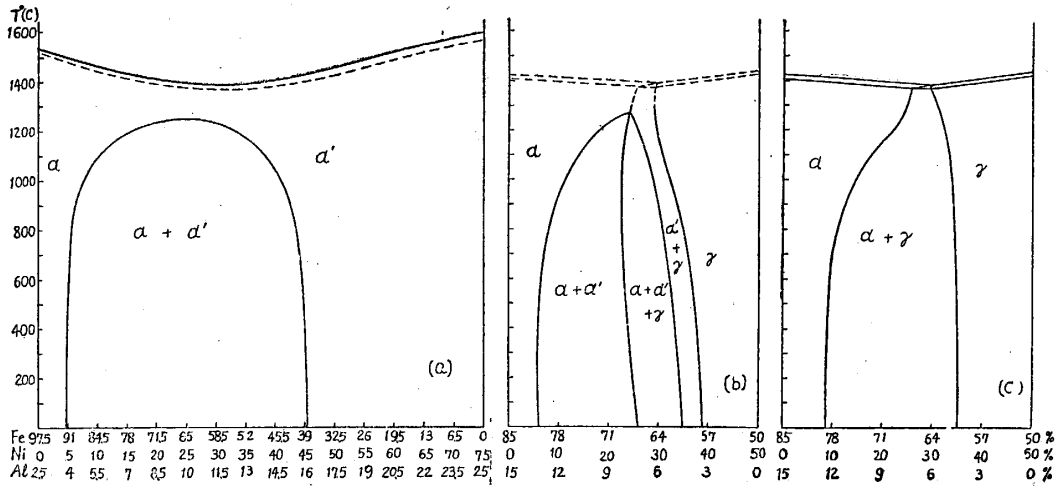


Fig. 10 a-c

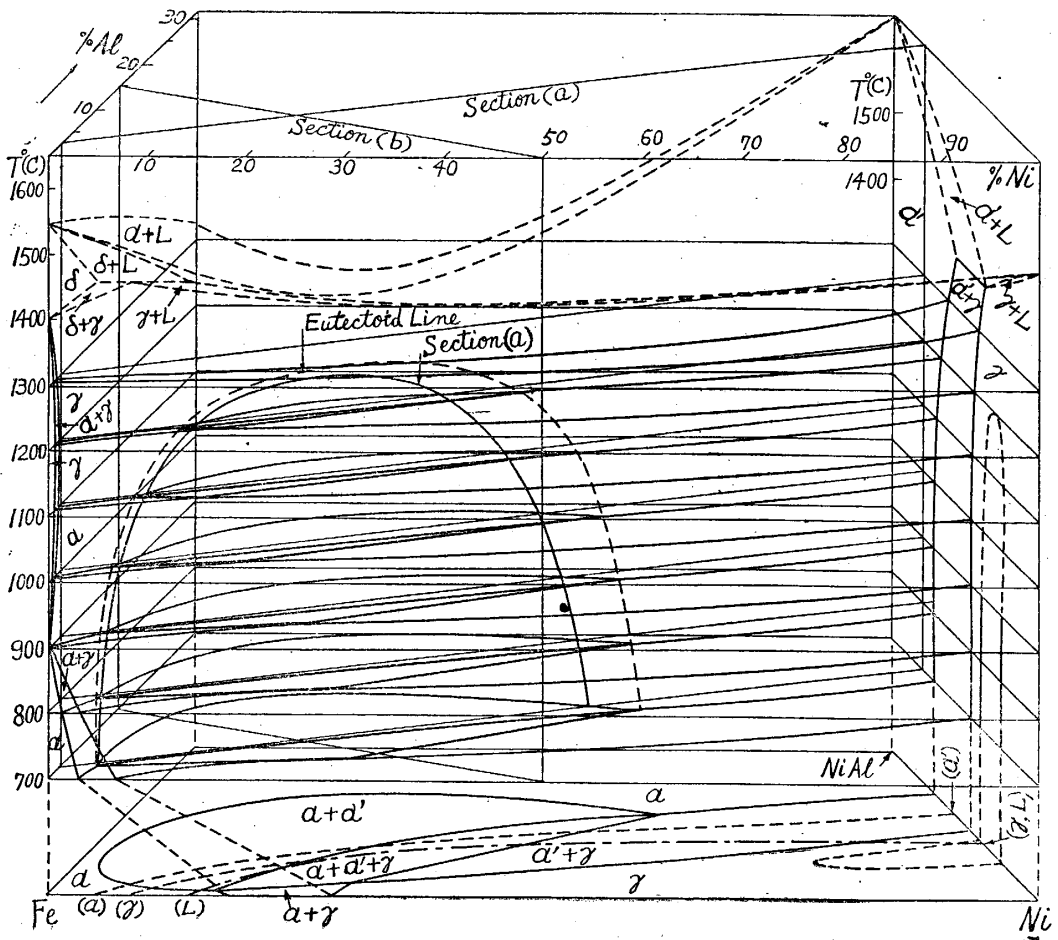


Fig. 10 d

く新平衡状態圖に従はなければならない事を示すものである。本系合金の磁氣分析結果も新平衡状態圖の正しい事を示してゐる。⁽¹²⁾

かくの如くして構成せられたる三元系平衡状態圖より α -型結晶の二相分離機構を説明する事が出来る。第2圖 (a)-(d) 及び第3圖 (a)-(d) より容易にわかる如く、例へば 65% Fe, 25% Ni, 10% Al を含有する試料に於ける共軛線反應面は 700°~1000° 間の温度に於て大體に於て Fe-Al 系に於ける (97.5% Fe, 2.5% Al) と Ni-Al 系に於ける (75% Ni, 25% Al) とを連結する断面内に存在するものと考へられ、その断面状態圖は第10圖 (a) に示すが如くなる。共軛線は常にこの断面内に於て存在するものとは限らず一般に温度の變化と共に廻轉を起すのであるが、この系の合金の磁氣的硬化機構を考察するにあつては 700°~1000° 間の反應が最も重要である。本系合金の高抗磁力の原因は第10圖 (a) に示す断面状態圖に依つて十分に説明がつくのである。

本系合金に於ける磁氣的硬化機構は從來 W. Köster によつて示された所の第10圖 (c) に示す断面状態圖により説明せられてゐた。⁽¹³⁾ 即ち、共軛線は Fe-Al 系の (85% Fe, 15% Al) と Fe-Ni 系の (50% Fe, 50% Ni) とを連結する断面内にあるものとせられてゐたのであるが、新平衡状態圖によれば、上述断面に於ける断面状態圖は第10圖 (b) に示すが如くなつて共軛線は決してこの断面内に於ては存在してゐない。かくの如く本系合金の磁氣的硬化機構は W. Köster の状態圖に依つては全く説明せられないのである。

W. Betteridge 等は⁽¹⁴⁾その磁氣的測定結果より本系合金の示す磁氣的諸性質を説明するためには新平衡状態圖を必要とする事を述べてゐるが、寧ろ新平衡状態圖による α -型結晶の二相分離現象は耐久磁石の成因と密接なる一般的關係を有してゐるのである。⁽¹⁵⁾

§ 7. 結 語

Fe-Ni-Al 系合金の試料の加熱方法を吟味して一定温度に於ける數千時間にわたる長時間加熱を行つた結果、先に表面再結晶の方法によつて試料の表面層に於て見出された所の新相 α' による體心立方晶 X 線干涉線の分離現象が試料の内部に於ても十分に觀察せられる事がわかつた。普通の熱處理による從來の研究結果によれば本系合金の焼鈍試料の X 線分析結果は單に體心立方晶 X 線干涉線が“diffuse”するのみであつて、これは R. Glocker, H. Pfister, P. Wiest; L. Werestschiagin, G. Kurdjumow; W. G. Burgers, J. L. Snoek 等の從來の研究によつて W. Köster の所謂 γ -相析出の準備状態によるものであると結論せられてゐたが、然らば焼鈍過程が進行するにつれて γ -相の X 線干涉線が現れてよい事に

(12) 木内, 航空研究所彙報 第188號 (1940), 93頁; 航空研究所報告 第203號 (1940), 702頁. W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. 171 (1939), 525.

(13) W. Köster, Stahl u. Eisen 53 (1933), 852; W. Steinhaus & A. Kussmann, Phys. Zeits. 35 (1934), 377.

(14) W. Betteridge, J. Iron & Steel Inst. (1939), May Adv. Copy No. 2; A. J. Bradley, W. L. Bragg, C. Sykes, J. Iron & Steel Inst., (1940), May Adv. Copy.

(15) W. Dannöhl & H. Neumann, Zeits. Metallkde., 30 (1938)217; H. Neumann, A. Büchner, H. Reinboth, Zeits. Metallkde., 29 (1937), 173; O. Dahl, J. Pfaffenberger, N. Schwartz, Metallwirtsch. 14 (1935), 665; N. Neumann, Metallwirtsch. 14 (1935), 778; H. Legat, Metallwirtsch. 16 (1937), 743; K. E. Volk, W. Dannöhl, G. Masing, Zeits. Metallkde., 30 (1938), 113; etc.

なる。又著者は先に上述の“diffuse”せる X 線干渉線は新相 α' の分離によるものであると考へて表面再結晶の方法により試料の表面層に於てこれを確める事に成功した次第であるが、果して試料の内部に於ても同様な変化が起るか否かは問題として残されてあつたわけである。然るに、本研究の結果焼鈍過程が完全に進行すれば試料の内部に於ても α -型結晶の二相分離現象の起る事が確められて茲に著者が先に表面再結晶の方法による實驗結果より結論した内容が正しいものである事が明瞭となるに至つたのである。

前報告に於て示されてあつた所の Fe-Ni-Al 三元系新平衡状態圖は主として熱膨脹試験、磁氣分析、顯微鏡試験等の結果により得られた所のものであるが、本研究に於ける一定温度に長時間加熱した所の試料に就て X 線分析を行つた結果、格子常數を精密に測定する事により又三元系新平衡状態圖が構成せられる事がわかつて、完全に一致した結果が得られてゐる。この三元系新平衡状態圖を吟味する事により、上述の α -型結晶の二相分離に於ける共軛線反應機構が明らかにせられ、その結果本系合金の示す所の磁氣的硬化の機構が結晶學的に明瞭となるに至つたのである。 α -型結晶の二相分離に於ける結晶軸間の關係に就ては後に述べる豫定である

本研究結果の一部は昭和 15 年盛夏研究のため本學に出張せられたる日立製作所今堀理學士に負ふ所大にして茲に記して厚く感謝の意を表す。尙本研究に援助せられたる日本學術振興會に厚く感謝の意を表す。