Al-B 合金の研究 (第1報)

Al-B 系状態図について

STUDY ON THE AL-B ALLOY (PART 1)

ON THE DIAGRAM OF THE AL-B ALLOY.

森 永 卓 一**
TAKUICHI MORINAGA

高 橋 恒 夫
TSUNEO TAKAHASHI

市 川 和 男
KAZUO ICHIKAWA

The diagram of the Aluminium-Boron system has been determined by means of the special thermal analysis and microscopic examination. In the Aluminium-side, there exist intermetallic phase AlB_2 , which has a small amount of solubility range to the Aluminium, and forms a eutectic with Aluminium at 649.8° and 0.56% Boron. On the hyper-eutectic composition, the liquidus line was suddenly risen up to a high temperature.

1 緒 言

この報告は Al-B 合金の研究の一部であるが、本合金の種々な現象、特に微細化現象の機構を追求する上に正確な状態図が必要となつた。然しながら後述するように信用のおける状態図がなかつたので、敢えて本系状態図の検討に着手したわけである。著者等の状態図によると(オ5図に示してある)、B 0.56% 附近に共晶点があつてこの温度は 650.0° である。Al の熔融点 660° から、この点につながる液相線があつて、 650.0° の共晶温度においてのAlに対する溶解度限は約 0.23 %位と推定された。共晶点以上での液相線の決定は非常にむづかしく、液出し法等を採用して分析技術を駆使すれば、明確になし得たかも知れないが、現在のところこの程度に止めておいた。然しながら検鏡から初晶として、 AlB_2 の存在すること及び従来の研究結果からも AlB_2 の初晶線の存在は確かで、余りにも急勾配であるために、本実験に用いたような装置では検出不可能であつたと解釈している。何れにせよ微細化機構の説明に都合の良い包晶反応系は Al 側には存在しないと云う点において、本研究は益々興味深いものにならう。

2 Al結晶粒微細化に関する従来の研究

古くは1929年に Tamman による古典的解釈がある。鑄造合金の結晶粒生成速度 N_c と結晶生長速度 V_c によ

り結晶粒度が決定されると云う考え方である。此の二つの要素は完全な均質液に適用され、ここで N_c は冷却速度に V_c は液の温度と物理的性質に影響される要素である。Al 及び其の合金の結晶粒は適当な処理によつて微細化されるが、その粒度の微細化に必要な合金元素はその量の多少により次の二組に分類される。

オ一は Al-Mg, Al-Cu 及び Al-Zn 合金のような合金に属する Mg, Cu, Zn 元素であり、これらの作用は結晶粒生長の抑制による微細化であり、オ二は、Ti, Cr, B のようなその極微少量により微細化作用のある元素で、これらは活性核による微細化作用を示すものである。

1938年には Nanthcott が銅合金の研究より濃度勾配による結晶生長抑制の理論を発表している。これは、鑄造の際凝固が始まると最初に凝固した附近の溶液の凝固点は中央部の熔液のそれより低いものとなり続いて生長が進むのが抑制せられ、中心部との濃度が一樣となつて生長が行われる状態である。最近になり Eborall と Cibula はこの濃度勾配の定律をアルミニウムに適用して、初期凝固金属と残液間の微細化のポテンシャルと液相線との関係を、この定律により半ば量的に表わそうと試みている。この結果は Al-Ti 合金や Al-Zr 合金のような液相-固相線が Al 側に正の傾斜を持つような合金にはよく適合するが、Al-Cu や Al-Zn のような液相-固相線の負の傾斜を持つ系には充分に適合しない。

1940年には Bustien は、結晶粒度と表面張力の関係を純 Al 及び Mg, Fe 更に Siなどを含有する Al 合金

* 本会28年度春期名古屋大会にて発表。

** 東京工業大学金属工学教室。
Tokyo Institute of Technology.

について報告している。それによると、純 Al が最大の表面張力を示して最大結晶粒をもち、7%Mg-Al 合金が最少表面張力で最少の結晶粒を示すことを報じている。これは、表面張力が結晶核粒子の生長を抑制すると云う見解にたっている。これらの要素は、ある程度は微細化を助長することもあり得ようが、最も主要な役割を演ずるのは矢張り不純物による核の作用である。結晶核は次の二つに分類出来る。一つは熔液の主要成分により形成される Kindred nuclei であり、他の一つは、不純物や不純物と熔液成分との化合物による Foreign nuclei である。

特定の元素を微小量添加して起る著しい微細化現象は1932年に朝戸氏によつて包晶微細化論なる名称で理論づけられている。これは Cu-Sb-Ag 合金等各種合金についての実験によるもので、その理論の大略は次の通りである。先ず熔液の冷却にともない初晶が晶出する。更に温度の降下に從つて初晶が残留熔液との間で包晶反応を行う。この包晶反応によつて初晶の少くとも一部はオ二次晶へと変化する。この反応の際初晶は分裂を起し、その分裂した初晶が各々オ二次晶の核となる。微少な樹状晶は容易に結晶分裂し、最も結晶粒微細化に効果的である。最近になり Crossley と Mondolfo¹⁾ が Al と包晶反応を行う Ti, W, Mo, Zr 及び Cr について各々の二元系合金を液相線上 100°C の温度に加熱させた試料の結晶粒と濃度との関係を図示しているが、これによるといずれも包晶反応を開始する濃度より急激に微細化が行われることが報告されている。結論として微細化を行わずには包晶反応の存在が前提条件であり、その際朝戸氏の云う初晶の分裂が見られなかつたことが述べられている。

この包晶微細化論の反論として、Eborall は、Al-Ti 合金を過熱した処著しく微細化が行われたこと、Cibula は、その合金に窒素ガスを吹込んだ結果結晶粒が粗大化していること等の事実から包晶微細化論によると凝固時に核が発生するのであるから熔融している時に、このような処理を行つても結晶粒度に影響が見られない筈であるのに、事実はそのようにならないし、又包晶反応を示す Al-Cr 合金では Cr による微細化効果のない事実よりして、この人達は包晶微細化論に異議を唱えている。

硼素が Al 及びその合金に添加されるとき、それは活性結晶粒微細化剤として作用する。Al-B 系の状態図は研究の余地があつて、1943年に Mondolfo によつて Al 側 100% の近傍に共晶点があることが報ぜられている。B の微細化作用は Cibula²⁾ によると金属間化合物 AlB₂ の形成により、それが核として作用すると云う説明がとられている。更に過熱によつて B の微細化の効果が損じないことが報ぜられている。

先に述べたように Al-Ti, Al-Zr 及び Al-B 合金等はいずれも核として金属間化合物 TiAl₃, ZrAl₃ 及び AlB₂ が核として作用するから、これらは Kindred nuclei に属するが、此の外に Foreign nuclei がある。1945年に Fox と Lardner が Al-Mg 合金が過熱により微細化する事実を発表している。熔液を過熱したものは過冷現象を示さないことから、Al-Mg 合金の過熱によりその中の不純物が高温で化合して粒子が形成され、これが結晶核になると云う説明である。更に DePierre と Bernstein³⁾ は1949年に熔湯温度を 730°C に保つ点以外は、Crossley と Mondolfo の実験と同様の方法で Al-Ti 及び Al-Zr 合金などの結晶粒度との関係を曲線で表わし、微細化が包晶反応の起る濃度以前に認められると云う結果よりして、包晶反応によつては完全な説明が出来ず、含有元素の融点及び溶解度等を考え、元素が安定なコロイド状粒子を形成し、これが直接核として作用するのであると報じている。

1949年に Cibula は微細化について系統的な発表を行っている。それによると微細化を起すのには次の二つの要素がある。

i 先に挙げた Northcott の濃度勾配機構による微細化

ii 熔液中に存在する粒子による微細化

この二つの微細化の機構が重なつて作用するとき顕著な微細化が起る。後者の粒子による微細化につき、B は別として Ti, Zr 及び Mo 等は Al 中で酸素、窒素、炭素及び水素と反応して、核粒子として作用することが考えられるが、核として作用するためには化合物は次の二つの基準に従うものでなくてはならない。即ち熔融 Al 中で安定であること、Al と結晶構造が類似していることの二点である。これ等の化合物の中で炭化物のみが安定であり、構造的にも Al の構造に近似する。炭化物は hexagonal lattice で原子半径も Al に近いのである。この構造上の問題は炭化物以外の金属間化合物についても考えられることで、金属間化合物の中 AlB₂ はこの要求に一致し、TiAl₃ 及び MoAl₃ はこれに反することも述べている。更に X線研究の結果結晶核粒子として TiC が認められている。しかし、この炭化物による結晶核説は先に述べた Crossley と Mondolfo により炭化物の生成が起ると、却つて炭化物のない場合より結晶粒が粗大化する事実も報告されていることに注意せねばならない。

前にも述べたように B による Al 及び Al 合金の微細化効果の著しいことが近年になり見出され、それに対する論議も大に行われている。Al に対する Ti, Zr, Mo, W 及び Cr などは、その状態図に示されるようにいずれも包晶反応を示し、それに対する微細化機構は朝戸氏の

包晶微細化論によつて一応の説明はつくのであろうが、Al-B 系状態図について調査したところ、次に述べるようにいずれも疑はしく先ず微細化機構の解明のオ一段階として Al-B 系状態図、特に Al 側近傍を調べることにした。

3 Al-B 系状態図に関する論文

1926年に P. Haenni は 8.5% B 迄の合金を研究し、Al の初晶線から外挿により共晶点を 15~18% B、共晶温度を 565° とし、B の Al への共晶温度に於ける溶解度限を 1.7% としている。後に Haenni, Meißner 及び Fuß 等によつて状態図の追加発表がなされている。1936年には W. Hofmann と W. Janich が研究を進めて次のような結果を報告している。

- (イ) AlB_2 は少くとも 0.2% B 以下で始めて晶出する。
- (ロ) Al 側に近接して共晶があるようでその共晶点も Haenni の 565° は余りにも低く過ぎ、600° 位ではないかと思う。
- (ハ) AlB_2 の液相線は Al 側に近接し、濃度増加に従い、液相線は急に上昇する。
- (ニ) AlB_2 は 熔液 + $\text{AlB}_{13} \rightarrow \text{AlB}_2$ の包晶反応により形成される。
- (ホ) Al への B 溶解度は決定されていない。

更に最近に至り 1943 年の Metals Handbook に W. L. Fink と L. A. Willey の二人によつて次のような発表がなされている。Al-B 系には少くとも二つの金属間化合物があり、 AlB_2 と AlB_{13} である。 AlB_2 は 1350° にて B%4 以下の濃度より AlB_{13} の包晶反応により形成される。 AlB_2 の液相線は 2% で 1300°、0.7% で 1100°、0.35% で 950°、0.17% で 785°、更に 0.09% で 730° を示す。又結晶構造は AlB_2 は hexagonal lattice で $a = 3.00\text{\AA}$, $c = 3.24\text{\AA}$, AlB_{13} は monoclinic lattice $a = 17.01\text{\AA}$, $b = 10.98\text{\AA}$, $c = 18.80\text{\AA}$, $\beta = 110^\circ 54' \pm 6'$ と報告されている。以上の事項を図示すると才 1 図に示すようになる。

4 実験方法

試料の Al-B 合金は硼砂の還元合金化により得られたものでその B 濃度は 0.9% である。B 濃度調整用として 99.99% の純 Al を使用した。熱分析は示差曲線法と逆速度曲線の二法によつて、示差曲線法は最初 Al-B 系合金が Ti, Mo 及び Cr 等と同じに包晶反応系状態図をもつのではないかと云う仮定のもとに、その熱変化も純 Al の融点以上にあるものとして、才 2 図に示すような装置の一方に中性体として純 Al を試料と同量使用して、その熱的变化を示差的に観察しようと

第 1 図

した。この装置を炉中に入れ 930° の高温より一定速度で冷却し、その変化をガルバノメーターとランプスケールにより拡大して測定した。この装置で熱電対の保護管は高温のため Al により浸され易く、特にシリカチューブと磁性管はその破損が甚しいために鉄製小管をアルミナにてライニングして使用した。この装置使用中後の結果の項で詳述するが Al 融点以上では熱変化を認めることが出来ず、それ以下の温度では中性体としての純 Al の熱変化が複合して現われるために中性体として低熔融金属の Pb を使用したりして、その測定には多くの苦勞がともなつた。更に示差熱分析の感度を増すために限られている炉に入る最大のタンマン管を使用して才 3 図のように中性体として磁性体を使用してその測定に当つた。熱分析の正確さを期するために、この示差熱分析に平行して逆速度曲線法によつて測定も行つた。この装置は何等普通のものとならないが、冷却速度を一定に保つために種々工夫を加えた。特に逆速度曲線法では冷却速度を

第 2 図

第 3 図

第 4 図

一定に保つことが重要で、又本実験のような広い温度区間での冷却速度の一定保持は困難で、実験では才4図に示すような食塩水の深度の変化にともなつて変る所謂水抵抗器を使用し、その電流を調節した。

5 結 果

熱分析の結果を表示すると才1表の如くなり、又これを図示すると才5図に示すようになり。

第 1 表

B 濃 度	熱 分 析 法	熱変化を認めた温度	
0.0	逆 速 度	660°	—
0.15	"	658.7	—
0.23	示 差	655.7	—
0.31	逆 速 度	655.0	651.0
0.35	示 差	656.0	649.0
0.45	逆 速 度	651.2	649.5
"	"	—	649.5
"	示 差	652.5	—
0.64	"	—	649.5
0.74	"	—	650.0
0.9	逆 速 度	—	650.0

第5図 著者等の状態図

0.15%B x100

写真 1

0.23%B x100

写真 2

0.54%B x100

写真 3

0.64 x100

写真 4

熱分析と共に顕微鏡組織を調べたが、これも Photo. 1~4 に示しておく。

B濃度が0.15%、0.23%、0.54%及び0.64%に限られたのは非常に研磨に熟練を必要とし、写真をとるのに適当な鏡面が仕上がらなかった理由による。0.64%のものは初晶 AlB_2 の板状結晶が見られ明らかに超共晶なることは顕微鏡の結果によつて判明した。これらの組織は炉冷試料を NaOHでetch にて倍率200で写した組織である。

以上の熱分析結果及び顕微鏡組織より明らかに Al と AlB_2 の間に共晶点がありその共晶温度は650°、共晶点は0.56%Bに相当することが判つた。

又Bの固体 Al に対する最大溶解度は熱分析のみでは正確のことは云えないが、約0.23%迄溶解度限があるものと思う。Al 熔液に対する AlB_2 の初晶線が熱分析によつて何ら熱変化を認めることが出来なかつたが、組織の上で初晶 AlB_2 の存在する事実及び今迄の人達の発表結果を参照すれば AlB_2 の初晶線の存在は確かで、余りにも急勾配なるためにその熱変化を本実験に用いた様な装置には認めることが出来なかつたのではないかと解釈する。熱分析を行つて見て微少の熱変化をも表示する示差熱分析装置として才6図のような物が適

第 6 図

当ではないかと思うので、ここに附記しておく。尙本研究は文部省の科学研究費によつて遂行した。Al-B 合金の母合金の調製は北陸軽金属K. K. の池野技術課長の好意によるもので感謝の意を表したい。

文 献

1. F. Crossely, L. Mondolfo, J. of Metals, 3 (1951), Dec. 1143.
2. A. Cibula, J. Inst. Metals, 76(1949), 321.
3. H. Berstein, J. of Metals, 4(1952), Sep. 926.