Al-Fe-Ti 系 状 態 圖 と ア ル ミ ニ ウ ム 地 金 中 の Fe 及 び Ti の 偏 析 に 就 て

西 村 秀 雄* 松 本 英 太 郎*

Hideo Nishimura and Eitaro Matsumoto: The Equilibrium Diagram of the Al-Fe-Ti System and the Segregation of Fe and Ti. The Al side or corner of the equilibrium diagrams of Al-Ti and Al-Fe-Ti alloys was studied by thermal analysis, and solubility limits of Ti and Fe in liquid Al at various temperatures were determined.

In the Al-Ti system, there is a peritectic point at 0.05 % Ti and at 665°. In the equilibrium diagram of Al-Fe-Ti system, there exist three primary surfaces, (Al), FeAl_3 and TiAl_3 , and an invariant point at 658°, the reaction being $\text{L} + \text{TiAl}_3 \rightleftharpoons \text{FeAl}_3 + (\text{Al})$.

The segregation of TiAl_3 in Al is also discussed.

(Received June 10, 1940)

序 言

アルミニウム地金に Fe 及び Ti が同時に含まれた場合、これ等が如何なる状態で存在して居るかはアルミニウム地金の研究として大切なことである。本研究は Al-Fe-Ti 系合金の Al 側状態圖を決定し、Fe 及び Ti の存在状態を明かにしてこれを報告するものである。

I. Al-Ti 系 状 態 圖

Erkelens⁽¹⁾ は Al と Ti とは Al_4Ti なる化合物を造つて Al には固溶せずとし、又 Manchot-Leber⁽²⁾ は Al_3Ti が生じ Al の熔融點が共晶點と一致するものとした。Fink, van Horn 及び Budge⁽³⁾ は Al 側に 2 段の熱的反應があるとし、第 1 段は 665° にて生じ、

なる包晶反應をなすが、第 2 段は 659.8° で Al が凝固するものとしたのである。その後 Fink⁽⁴⁾ はかかる 2 段の變化はなく、

の包晶反應が生じ、Al には Ti が約 0.3% 固溶するものとした。

著者は先づ示差熱分析で Al 側を調べたが、その結果は Fig. 1 及び Fig. 2 の如くである。これを見ると TiAl_3 の初晶溫度が Fink の状態圖に比して多少低く出るのは、たとへ TiAl_3 が析出してこれが Al より比重が大なる爲直ちに沈降する爲であることを明かにしたので偏析を利用して液相線を決することにした。

使用材料として地金は佛蘭西製純度 99.992% のものを使用し、Ti は日滿アルミニウム株式會社製 Ti-Al 合金 (Ti 6% Si 0.18% Fe 0.13%) を用ひた。偏析に使用せる容器はアルミナ製ジンターコールド (内径 18 管長 100) にして、偏析爐は Fig. 3 の如きものを使用し北辰製溫度調節器に依つて所要溫度の前後 1° の範圍に保つた。

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

* 京都帝國大學工學部

(1) Met. u. Erz., **20** (1923), 206.

(2) Z. Anorg. allg. Chem., **150** (1925), 26.

(3) J. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr., Tech. No. **393** (1931), 18.

(4) Met. Eng., **421** (1931).

先づ Al 中に Ti をその温度に於ける溶解推定量よりも約 30% 過剰に加へこれを所定温度に迄冷却して十分に偏析せしめたる後上層部を取り出して分析試料とした。而して 1000, 900° に於ける偏析度測定に際しては 3 時間, 800, 750, 700° の時はそれぞれ 5 時間宛所定温度に保持し、又凝固点のそれに對しては液の流動性が悪く生成せる微晶の沈降に相當の時間を要する事を考慮して

Table 1

	Melt: P. + (1~2)°	700°	750°	800°	900°	1000°
Ti %	0.048 0.062	0.081 0.096	0.293 0.774	1.969		
	0.052 0.066	0.087 0.191	0.358 0.820	2.537		
	0.058 0.075	0.158 0.215	0.367

Fig. 4

約 20 時間凝固と熔解を (融点) $\pm 5^\circ$ の範囲内で繰り返して偏析を完了せしめた。斯くして得たる試料の分析結果を Table 1 に示し、従つて Fig. 4 の如き Al-Ti 系状態圖が得られた。これにより包晶点の Ti 量は約 0.05% と推定せられる。但し原田氏⁽⁵⁾の研究に依つて Al に對する Ti の固態溶解度は約 0.2% とした。

II. Al-Fe-Ti 系状態圖

Al-Fe-Ti 系状態圖を調べる積りで Ti 0.5% 迄で, Fe 1.0% 1.5% 2.0% 2.5% 3.0% 4.0% 6.0% を含む断面に相當する合金を造り、その熱分析を行つたが Fig. 5 にその數例を示す如く初晶の析出温度を求めること不可

Fig. 5

(5) 水曜會誌, 9 (1938), 543.

能にして不變点のみが明かにせられ, Fe 2.0% 以上のものに至つて漸く初晶温度が判明した。又試料の化學分析を行ひたる結果は Fe の添加量に大體一致せしも Ti の分析結果は區々にして含量は著しく異なり、この實驗結果のみでは Al-Fe-Ti 系状態圖の Al 側全體にわたつて決定し得ざる事を知つた。尤も熱分析施行後は Ti の偏析著しく、分析試料の局部的不均一の爲と看做して状態圖の決定は配合分量に據つたものである。Table 2 は状態圖作製に當り使用した試料の分析結果にして、示差熱分析の一部を Fig. 6 に、これに基いて出來上つた断面状態圖を Fig. 7 に示して居る。

Table 2

Specimen No.	Fe %		Ti %	
	Charge	Analysis	Charge	Analysis
37	2.5	2.62	0.02	0.036
38	"	2.43	0.05	0.054
39	"	2.53	0.10	0.054
40	"	2.67	0.12	0.049
41	"	2.89	0.15	0.055
42	"	2.64	0.2	0.045
43	"	2.58	0.3	0.032
44	"	2.69	0.5	0.064
45	"	2.43	0.75	0.41
46	3.0	3.24	0.02	0.042
47	"	3.24	0.05	0.048
48	"	3.00	0.10	0.103
49	"	3.17	0.12	0.103
50	"	2.94	0.15	0.050
51	"	3.03	0.20	0.098
52	"	3.31	0.30	0.050
53	"	3.26	0.50	0.077
54	4.0	3.93	0.02	0.043
55	"	4.28	0.05	0.047
56	"	4.23	0.10	0.098
57	"	4.13	0.12	0.075
58	"	4.09	0.15	0.110
59	"	4.55	0.20	0.27
60	"	4.38	0.30	0.47
61	"	4.33	0.50	1.15
62	6.0	6.55	0.02	0.115
63	"	5.63	0.05	0.068
64	"	5.73	0.10	0.053
65	"	5.73	0.12	0.168
66	"	6.19	0.15	0.286
67	"	6.20	0.20	0.207
68	"	5.89	0.3	0.453
69	"	6.07	0.50	0.485

茲に於て再び Al-Ti 系合金の場合と同様に偏析を利用し兩者相俟つて状態圖の決定をせんとした。實驗操作は殆ど前項同様にして, Fe は電解鐵を以て中間合金を作りこれに添加した。容器はタンマン管 (内徑 20 管長 100) を用ひ、管の珪酸類が還元されて Al 中へ溶解することを防ぐ爲にその内面を鹽化アルミニウム飽和溶液で潤して灼熱する方法を繰り返して、内面に約 0.5mm のアルミナ層を形成せしめた。

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

先づ過剰の Ti を含む Al に Fe を 1.5% 迄種々の割合に添加し、凝固點、700, 750, 800° に於ける溶解度を分析に依り Table 3 及び Fig. 8 の如く決定した。これに依つて TiAl₃ の初晶面が大體判明した。

次に 2.5% を含む Al に Ti を漸次多く添加せる試料の融點に於ける偏析度を

測定して Fe の共晶點に及ぼす Ti の影響をみた。その結果は Table 4 及び Fig. 8 に示す通りである。これによつて FeAl₃ 及び Al の初晶面の境界が明かとなつた。

更に Fe 及び Ti を共に過剰に添加して兩者を同時に偏析せしめ Table 5 の如き結果を得これも Fig. 8 に示した。

顯微鏡組織

完全に初晶を析出せしめるため、5分/1° の冷却速度を以て徐冷凝固せしめた試料を縦に 2 分しその研磨面を觀

察した。その内 Ti 及び Fe の双方を同時に偏析せしめたものの顯微鏡組織は Photo. 1~3 に示す如く殆ど Al と FeAl₃ の共晶のみにして、FeAl₃ の初晶らしきものは極く稀に見當つたが、TiAl₃ の初晶は完全に沈下してゐることを明かにした。

Photo. 4, 5 には下部に偏析して居る TiAl₃ の狀況を示した。但し前者は共晶として FeAl₃ のみを、後者は Si をも含有した場合である。

以上熱分析と偏析結果を總括して Fig. 9 に示す如き状態圖が得られる。圖に於て (Al), FeAl₃, TiAl₃ の初晶區域がそれぞれ AGEF, BGFEF 及び CPEF で示され、PE, FE, EG はそれぞれ

Table 3

Melt. P.	Fe %	0.248	0.250	0.302	0.375	0.574	0.588	0.592	0.750	0.899	0.947	0.996	1.112	1.300	1.481	1.563	1.790
	Ti %	0.042	0.035	0.079	0.086	0.061	0.032	0.064	0.054	0.028	0.044	0.096	0.039	0.044	0.070	0.049	0.079
700°	Fe "	0.197	0.227	0.256	0.523	0.641	0.774	0.838	1.022	1.353	1.428						
	Ti "	0.155	0.091	0.075	0.097	0.066	0.083	0.108	0.090	0.098	0.112						
750°	Fe "	0.213	0.222	0.513	0.538	0.772	0.878	1.065	1.148	1.432	1.432						
	Ti "	0.187	0.213	0.177	0.164	0.136	0.145	0.153	0.163	0.169	0.173						
800°	Fe "	0.261	0.513	0.674	0.778	1.047	1.115	1.322	1.445								
	Ti "	0.254	0.232	0.225	0.287	0.286	0.293	0.213	0.271								

Table 4

Ti %	0.0000	0.0000	0.011	0.013	0.029	0.032	0.041	0.045	0.048	0.053	0.057	0.060	0.070	0.079
Fe %	1.9713	2.1735	2.188	2.217	2.010	2.094	2.108	2.140	2.137	2.083	2.137	1.995	2.096	1.877

Photo. 1 ×120

Photo. 2 ×120

Photo. 3 ×120

Photo. 4 ×120

Photo. 5 ×120

Table 5

Fe %	1.976	2.075
Ti %	0.085	0.092

Si の 影 響

普通地金には Si が含有せられるから、その影響も併て試験したが Table 6, Fig. 10 に示す如く Si は Ti の偏析度を幾分減少せしめてゐる様である。

Fig. 9

を示し、E 點は

を示した。而して E 點は熱分析に依り 658° と考へられる。

Fig. 10

結 論

(1) 熱分析に依つて Al-Ti 系合金の状態圖を求めんとしたが不十分なる點も考へられるので、更に偏析作用を利用してその溶解限度を測定することに依り液相線の一部を決定し兩結果相俟つてこれを完成した。

Table 6

Si 0.2%	Fe%	0.000	0.000	0.244	0.550	0.616	0.950	0.992	1.343	1.700
	Ti %	0.051	0.063	0.060	0.036	0.059	0.036	0.493	0.069	0.062
„ 0.45 „	Fe „	0.000	0.000	0.202	0.503	0.643	0.962	1.105	1.341	1.648
	Ti „	0.059	0.061	0.050	0.038	0.065	0.040	0.094	0.058	0.021
„ 0.8 „	Fe	0.000	0.000	0.217	0.551	0.652	0.965	1.033	1.377	1.600
	Ti „	0.057	0.072	0.065	0.061	0.047	0.073	0.064	0.103	0.070
„ 1.5 „	Fe „	0.000								
	Ti „	0.070								

(2) Al-Fe-Ti 系合金の Al 側状態圖を得んとして鐵含有量一定の種々なる断面の熱分析を施行したが、低含量の試料では完全にこれを決定し兼ねるので、更に偏析度の測定をなしてこの目的を達した。尙 Si の影響も一部分調査した。

Mg-Al 合金の時期割れに就て*

北 原 五 郎**

Goro Kitahara : On the Season Cracking of Mg-Al Alloys. The phenomena of season Cracking in Mg-Al alloys have been investigated. The result obtained are summarized as follows :— Season Cracking always takes place along the Crystal boundaries of alloy, and hence stress alone is not the Cause of it. It does occur less in the air and water but are noticeable in Chloride aqueous solutions, such as brine water. Season Cracking does not occur in all the Mg-Al alloys : Alloys to be susceptible to season cracking must contain a certain amount of Mg, in other words, it occurs in the alloys which are temper hardenable, except in the state which are quenched or tempered at temperatures higher than 250°. By quenching and tempering, a structural change takes place with physical and chemical changes, which accompanies with precipitation of particles discernible under the microscope. These changes attain the maximum degree at a range of 175~200°, at which the season Cracking is also the greatest. The season cracking in Mg-Al alloys can be greatly lessened by adding Mn or Cr to them.

(Received June 27, 1940)

I. 緒 言

Mg-Al 系合金は強靱に加ふるに耐蝕性及び可溶性共に良好なる爲内外共に飛行機工業方面に耐蝕用合金として使用せられて居る。最近は強力輕合金合せ板の表皮材として又被熔接材としての利用が注目されて居る。然るに本系合金にはある特殊な条件のもとで海水中に放置すれば時間の経過と共に時期割れを生ずる傾向がある。これに關しては未だ系統的な研究はなく只斷片的な研究が一二あるに過ぎない。仍つてここに著者が本系合金の時期割れの現象及びその原因を闡明する爲に行へる研究結果の大要を録して参考に供する。

II. 時期割れの發生

7% Mg-Al 合金の板厚 0.5mm の壓延板を造り 430°

焼入 150° 焼戻處理せるものに付き時期割れ試験を行つた。試験材の機械的性質は抗張力 32kg/mm² 降伏點 (永久變形 0.2%) 15kg/mm² 伸 25% を示した。

Fig. 1

(1) 上記熱處理試材より幅 25mm, 長さ 180mm の試片を採取しその兩端を持ちて彎曲し兩端から略 15mm 内外の個所を銅線又は糸にて緊縛し海水中に放置せるに Fig. 1 の右に示せる如く投海水後數十分にして破壊した。

(2) 次に彎曲せる試片の結び目の間隔

を 48, 75, 105, 120 及び 135mm に變化し海水中に於て

** 住友金屬工業株式會社銅鋁研究部

* 本研究は昭和 14 年 10 月九州に於て開催された本學會第 6 回講演大會に於て發表したものである。