Al-Mo 系 平 衡 状 態 圖

山 口 珪 次* 清 水 恭 治*

Keiji Yamaguchi, Kyozi Simizu: The Equilibrium Diagram of the Al-Mo System. The equilibrium diagram of the Al-Mo (Al side) System is determined as shown in Fig. 1. Purity of material employed is given in Table I. As the ordinary thermal analysis was not seemed sensitive enough to determine the liquidus curve and the peritectic temperature, the former was determined by the chemical analysis of liquid phase which was in coexistence with the primary compounds; and the latter was determined from microstructure of specimens quenched from a supposed range of temperature. Solubility of Mo in solid Al could not be detected by back reflection X-ray analysis nor by the change of hardness after quenching and tempering. Composition of intermetallic compound was estimated by the chemical analysis of insoluble constituents of Al-Mo alloys.

(Received August 21, 1940)

I. 緒 言

本系の Al 側に於ける平衡状態図に就いては未だ研究せられたるものが少い。その内 1922 年 H. Reimann⁽¹⁾の発表せる状態図が最も新らしい。同氏は MoS_2 を Al に依つて還元すると同時に Al-Mo 合金を直接製造する方法を採つた爲に、多量の Fe, Si 等の不純物の混入を免かれなかつた。

著者等は純度の高い材料を用ひて本系の再検討を試みたのである。即ち熱分析、熔融法、顕微鏡組織、硬度及び X 線分析、化学分析に依り Mo 0~5% の範囲の Al-Mo 合金に就き 1000°以下に於ける状態図を定め、又 2 種の化合物の組成を決定した。これ等の結果を綜合した平衡状態図を Fig. 1 に示す

Fig. 1 The equilibrium diagram of the Al-Mo system.

に示す

Fig. 1 に於て 703° は次の包晶反応が行はれる不変点である。

Reimann もこれと同様の状態図を提出してゐるが、703°を 735°に MoAl_5 を MoAl_4 としてゐる。尙 MoAl_3 に該当する化合物の組成は決定してゐない。

II. 試料の調製

使用せる Al 地金は 99.8% のもので Mo は特殊輕合

* 大阪帝國大學工學部冶金學教室

(1) H. Reimann, Z. Metallk., 14 (1922), 119.

金株式會社製の Al-Mo 中間合金 (Mo 10.37%) を用ひた。Table 1 は不純物の分析結果である。Mo の定量には容量分析法より正確度の高いと考えられる重量分析法を採用した。

Table 1 The results of chemical analysis of raw materials.

	Si	Fe	Cu	Mo
Al	0.11%	0.16%	<0.005%	—
Al-Mo hardener	0.71%	0.58%	<0.005%	10.37%

III. 液相線の決定

アランダムセメントを内塗りした黒鉛坩堝に試料 24g を溶解し、電位差計を使用して熱分析を行ひ、結果を逆示曲線にて圖示せるも、實驗範囲内の合金にては、加熱、冷却曲線共に、初晶の析出及び包晶反應に相當すべき變化が明瞭でなく、只完晶點として純 Al の熔融點 660° と同温度を示すに過ぎなかつた。

これ等の熱分析した試料の縦断面を見ると初晶として析出した化合物は殆ど底に沈んでゐるので、次にこの性質を利用して所謂熔融法⁽²⁾に依る液相線の決定を試みた。

Fig. 2 Apparatus for taking out liquid phase from Melt by Suction.

即ちアランダムセメント内塗りの黒鉛坩堝に Mo 約 4% の試料 100g を溶解し 12分/10° の割合で冷却しながら 50° 毎に、所望温度に 1 時間保持し、その温度で析出した結晶を凡て底へ沈ませた後、上部の均一な融液から、Fig. 2 の如き装置を用ひて、所要重量の分析試料を吸上げ Mo の定量

(2) 堀燾爾, 鐵と鋼, 3 (昭 11), 195.

に供した。1 回に吸上げた試料の重量は約 2g で、0.5~2g を分析に用いた。Table 2 はその分析結果である。

Table 2 The results of chemical analysis of melt.

temp.	1000	945	896	851.5	801	749.3	701
Mo %	3.25	2.42	1.91	1.24	0.72	0.43	0.22

Fig. 2 に於て、A は 1L の試薬壺でこれに 3 本の硝子管を封じ、それぞれゴム管を以つて、アスピレーター、水柱マノメーター及び試料を吸上げるための熱電対用磁製保護管 (内径 3mm) に連結する。分析試料を採取するには、先ずコック P_1 , P_2 を開きアスピレーターで減圧し、水柱マノメーターに h mm の水柱差を與える。次に P_1 を閉じ、 P_3 を靜かに開けば、比重の関係より約 $h/3$ mm の高さの融液が磁製管 P に吸上げられる。この磁製管を破壊して試料を取出すのである。

この試料を磁製管に吸上げる操作に於て注意すべきは、沈降した化合物が夾雜しないかと云ふことであるが、これは融液の容積と磁製管の内径との関係、磁製管先端の位置、コック P_3 の開け方等に依つて異なるも、今試験管内に着色せる水と油との薄層を上下に作り、内径約 3mm の硝子管を以つて表面よりアスピレーターにて靜かに吸ひ上げる時は、兩層が同時に吸上げられることがない⁽³⁾と云ふ事から注意して行へば、底部が攪亂されて、沈降した化合物が混入して来る恐れはないものと判斷出来る。

IV. 包晶温度の決定

前節に述べた如く包晶温度は熱分析では決定出来なかつた爲試料を熔融状態より急冷し、顯微鏡で觀察し、包晶組織の有無から包晶温度を推定した。試料は所要温度に 1 時間保持したる後、水中に急冷し、研磨、檢鏡した。Table 3 にその主なる結果を示す。以上の結果より包晶温度を 703° と定めた。これは Reimann の與へた 735° より可成り低い値である。

Table 3 Determination of peritectic temperature.

Mo %	0.7	1.2	2.3	2.8	4.32	4.93
peritectic reaction observed	699.5 ± 1.5	700 ± 1	699.5 ± 2.5	699.5 ± 2.5		701.5 ± 0.5
not observed	707.5 ± 2		705 ± 2		707 ± 2	

Photo. 1~5 は代表的顯微鏡寫眞である。0.5% HF 水溶液に 15 秒浸漬すると、包晶の外部組織は黄色に、内部は水色に着色し、明かに判別することが出来た。

(3) 上村、鐵と鋼、1 (1939)、25.

包晶反應に與かる融液の組成は液相線と包晶温度との交點によつて定めたところ Mo 0.24% となつた。この點より Mo の多い 0.3% の合金は徐冷するも Photo. 4 Mo 0.5% の場合と等しく、包晶組織が見られるが、0.2% Mo の合金は Photo. 5 に見る如く、包晶點以下にて存在する化合物のみ析出することから 0.24% の數値は眞値に近いものと考へられる。

V. Mo の Al 中への固溶度

Mo の Al 中への固溶度に就いては、熱分析では判定することが出来ない爲、次の方法をとつた。即ち Mo 0, 0.1, 0.2% の 3 種の合金を作り、それぞれ 700° より直径 10mm の丸棒に金型鑄造

Photo. 1 Mo 3% 750° × 1 hr. Q
0.5% HF × 100 Photo. 2 Mo 2.3%
705° ± 2° × 1 hr Q Photo. 3 Mo 2.3%
699.5° ± 2.5° × hr Q Photo. 4 Mo 0.5% slowcooled
0.5% HF × 100 Photo. 5 Mo 0.2% slowcooled
0.5% HF × 100

し、これより高さ 10mm の試片 2 個宛を切り出し焼鈍、焼入、焼戻を行

つて、硬度の変化を見たるも Table 4 に示す如く、固溶度の影響によると思はれる硬度変化は認められなかつた。

Table 4 Change of Hardness by heat treatment.

Mo %	Hardness R (wt 10.8 kg)		
	annealed 470°×2 hrs	quenched from 640°×5 hrs aged 48 hrs	tempered 150°×4 hrs aged 7 days
0	91.5	89	89.3
0.1	93	91.5	91
0.2	95	94	93

更に Mo 0.2% の合金を徐冷して化合物を底に沈降させ、上部より四角な試片を切り出し、六面を鏡して化合物なきを確かめたる後化学分析せるに、Mo 0.1% となつたが、同一試片に就き背面反射法にて X 線寫眞を撮りたるも、純 Al の寫眞と比較して何等差異が認められなかつた。以上の結果を綜合して Mo は Al 中に殆ど固溶しないと思はれる。

VI. 化合物の組成

状態圖に見る如く包晶温度の上下に 2 種の化合物が存在するがその組成は次の如くして決定した。即ち化合物のみを試料より溶別し、化学分析に依つて Mo 含有量を知り、豫め組成より計算した Mo 量と比較して最も近似せる化合物の組成を採つた。

今 Mo 2% の合金に就いて 1 つは 800° に 1 時間加熱後水中に急冷し、鏡して包晶組織の見えないものと、他の 1 つは 690° に 5 時間保持し包晶反應を十分進行させたものを作り、それぞれ 10% HCl 水溶液にて処理すれば、化合物のみを溶別することが出来る。この化合物を水洗乾燥し分析せる結果を Table 5 に示した。表中 (b) は 690° に 5 時間加熱したものであるが、包晶反應はこの程度では完了するまでには至らなかつた。終欄に推定した化合物の組成を掲げたが、(b) に示す化合物の分析値が MoAl_5 として計算した Mo 量より多いのは包晶

Table 5 Composition of compounds.

kinds of specimens		Mo contents of compounds		Estimated composition of compounds
		from chemical analysis	from calculation	
a	800°×1 hr Q. in water	52.68 %	54.23 % from MoAl_3	MoAl_3
b	690°×5 hrs slow cooled	42.32 %	47.1 % from MoAl_4 41.55 % " MoAl_5	MoAl_5

反應未完了のため包晶の内部に (a) に示す如き Mo 含有量の多い化合物を含むため、包晶反應進行の度合に依つて分析値が異なる筈である。

以上の結果を比較して、包晶温度以上で析出する化合物の組成を MoAl_3 、以下にて析出する化合物の組成を MoAl_5 と推定した。Reimann は MoAl_5 の代りに MoAl_4 の組成を與へてゐる。

以上 2 種の化合物の X 線寫眞を Photo. 6 に示したが、これからも同種の化合物でないことが明に判る。

兩種の化合物とも形は板状で高温より急冷した場合は Photo. 1 の如くさゝら状に

Photo. 6
690°×5 hrs. 800°×1 hr Q

Photo. 7 Compound from slowcooled Al-Mo(3%) alloy separated chemically. ×22

析出する。Photo. 7 は Mo 3% の熱分析試料より溶別法で得た化合物の寫眞で、この場合は 2 種の化合物が包晶の形で存在してゐる筈である。

VII. 總 括

Mo 0~5% の範圍の Al-Mo 合金に就き、熱分析、密融法、顯微鏡組織、硬度、X 線及び化学分析により 1000° 以下に於ける平衡状態圖を定め且 2 種の化合物の組成を推定した。結果を要約すれば

- (1) 熱分析では完晶點 660° を示すに過ぎなかつた。
- (2) 化合物の沈み易き性質を利用して液相線を決定した。
- (3) 包晶點は長時間その温度に保つた後急冷した試料の組織中の包晶の有無に依つて、703° と決定した。
- (4) 硬度及び X 線分析より Mo は Al 中に殆ど固溶しないものと考へられる。
- (5) Al と溶別した化合物の化学分析により包晶點以上にて析出する化合物の組成を MoAl_3 、以下にて析出する化合物の組成を MoAl_5 と推定した。

終に中間合金を與へられた特殊輕合金株式會社堀口貞雄氏に謝意を表したい。