Ti-Fe-Mn 3 元合金平衡状態図の研究 (第 3 報)*

Ti-Fe-Mn 3 元合金状態図における固相間の平衡関係について

村 上 陽太郎** 圓 城 敏 男**

Yôtarô Murakami and Toshio Enjyô: Investigation of the Ti-rich Ti-Fe-Mn Alloy System (3rd Report). On the Solid Equilibrium Relation in Ti-Fe-Mn System. The solid equilibrium relation in the Ti-Fe-Mn system was investigated by X-ray analysis, microscopic examination and electric resistance measurement. The range of the ternary solid solution of $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})_2$ was found to be very large as shown in Fig. 1. The TiFe phase in the binary Ti-Fe system has also a wide range of solubility which extends to TiMn phase in the binary Ti-Mn system, which has no solid solubility in the ternary system. The α -Ti, TiFe and TiMn phases give rise to a ternary eutectoid at about 550°, although the nonvariant point is not determined. From the results in the present paper and the previous 1st and 2nd reports, the general equilibrium relations of this system as summarized in Table 5 was obtained.

(Received January 28, 1956)

I. 緒 言

Ti-Fe-Mn 3 元合金平衡状態図の Ti 15% 以上の範囲における液相面については前報⁽¹⁾において報告したが、さらにそれらの固相間の平衡関係について顕微鏡組織の観察、X 線解析および電気抵抗測定を行って検討した。

II. 実験試料

本実験に用いた試料は前報⁽¹⁾と同一のものである。

III. 実験方法

1. 顕微鏡組織の観察および X 線解析

熔解したボタンを小片にした後、石英管中にアルゴンと共に封入し、まず 1000° に 100 hr 保持して組織を均一化した後、等温断面図をうるため 950°, 900° には 50 hr, 850°, 80° および 750° には 70 hr, 700° には 90 hr, 650° には 166 hr, 600° には 200 hr, 550° には 1000 hr, 500° には 1300 hr の如く、低温になるほど保持時間を長くしてできるだけ平衡状態に近くなるようにした。上記の時間保持しながら温度を下げ、所定の温度で石英管の一端を碎いて水焼入れを行つた。これらの試料を前報と同様に顕微鏡観察を行つた。1000° より水焼入れを行つた試料については前報と同様に X 線解析を行つた。

2. 電気抵抗の測定

試料の寸法は約 5×2×25 mm で 1000° 熱間圧延またはこの寸法の溝をアーク炉の水冷銅坩堝にほりその上で熔解した、これら試料を 1000° で 100 hr 保持した後、20 日間で 500° まで徐冷し、25 日以上 500° に保持した後、0.5°/min の定速度で加熱しながら電位差計で電流、電圧を測定する方法により電気抵抗の変化を調べた。導線には W 線を用い、試料と W 線の接着は点熔接によつた。

IV. 実験結果並びに考察

1. TiFe₂-TiMn₂ 間の平衡関係について

2 元系の TiFe₂ と TiMn₂ とを結ぶ線を中心としてその両側の成分をもつ Ti 含有量約 20~55 wt% の試料について各温度で焼鈍したのち水焼入れを行い、顕微鏡組織観察および X 線解析を行つた。顕微鏡組織については写真を示して前報で一部説明した如く、これら両相を結ぶ線を中心として極めて広い範囲にわたって単相の領域が存在している。

1000° より水焼入れしたこれら試料を前報と同様の方法で X 線解析を行つた結果を Table 1 に示した。これらはいずれも TiFe₂, TiMn₂ と同様に MgZn₂ 型の六方晶型を示し、その合金組成が変化するにつれて格子常数も連続的に変化している。Fig. 1 に示す如き TiFe₂ と TiMn₂ を結ぶ大略直線上の試料について、Table 1 の a, c および c/a の値を縦軸に Fig. 1 における各試料成分の位置と対応させて横軸に各試料の点をとると Fig. 2 の如く格子常数は略々直線的に変化する。従つて 2 元系の TiFe₂ と TiMn₂ 相は 3 元系において全率固溶の擬 2 元系をなすことがわかる。またこの TiMn₂ と TiFe₂ を結ぶ直線に交わる数本の直線上にのるかまたはそれに近接する組成の合金について同様に合金成分と格子常数を両軸にして図示し、単相の範囲をきめた。これらの格子常数の変化からきめた結果に顕微鏡組織観察の結果を考え併せ 3 元系状態図における 1000° の固溶範囲を決定し、これを Fig. 1 に示した。

2. TiFe 相について

TiFe 相は CsCl 型の体心立方構造を有し、Ti-Fe 2 元合金平衡状態図において若干の固溶範囲⁽²⁾をもっている。TiFe を基点とし、Mn 含有量を種々変化させた 3 元合金

** 京都大学工学部冶金学教室

* 1955 年 4 月, 1956 年 4 月, 1957 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 村上, 円城: 本誌, 22(1958), 265.

(2) 村上, 木村, 西村: 京都大学工学部紀要, 19(1957), 302.

Table 1 Chemical analysis and the lattice parameters of the specimens of $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})_2$ phase.

Specimen No.	Chemical analysis			Lattice parameter (Å)			Specimen No.	Chemical analysis			Lattice parameter (Å)		
	Ti (wt %)	Fe (wt %)	Mn (wt %)	a	c	c/a		Ti (wt %)	Fe (wt %)	Mn (wt %)	a	c	c/a
2025	55.7	20.0	24.0	4.846	7.945	1.639	6010	28.6	60.5	11.0	4.790	7.822	1.633
4015*	42.9	39.8	remai	4.796	7.842	1.635	5515	29.3	53.4	17.4	4.793	7.835	1.635
3025*	43.1	28.7	28.1	4.816	7.885	1.637	5020	27.2	49.2	23.5	4.797	7.845	1.635
2530	41.7	24.3	33.6	4.844	7.940	1.639	4525	28.1	43.4	remai	4.799	7.850	1.636
1540	42.1	13.5	remai	4.844	7.929	1.637	4030	27.8	37.8	"	4.811	7.880	1.638
1045	42.8	9.6	"	4.854	7.956	1.639	3634	28.4	33.5	"	4.796	7.860	1.639
1542	39.8	14.0	"	4.843	7.930	1.637	3337	26.3	31.8	"	4.792	7.865	1.641
5505*	39.7	55.9	"	4.793	7.824	1.632	2842	27.1	26.7	"	4.808	7.882	1.639
5010*	38.9	49.5	11.5	4.796	7.835	1.634	2248	25.7	20.9	53.3	4.804	7.875	1.639
4515*	38.6	43.5	remai	4.799	7.843	1.634	1060	36.8	13.7	remai	4.836	7.934	1.641
4020	38.4	38.8	"	4.815	7.865	1.633	0565	25.7	4.3	"	4.810	7.887	1.640
3525	37.4	34.8	"	4.818	7.888	1.637	3934	25.6	36.5	37.5	4.785	7.840	1.638
3030	37.6	28.2	"	4.833	7.918	1.638	3637	24.9	33.9	remai	4.788	7.857	1.641
2535	37.2	23.7	"	4.838	7.928	1.639	7005	24.8	70.8	"	4.784	7.815	1.634
2040	37.6	18.1	"	4.840	7.930	1.638	6510	24.7	64.0	"	4.788	7.820	1.633
1545	36.4	15.9	"	4.832	7.917	1.638	6015	24.4	58.0	"	4.791	7.830	1.634
1050	36.8	9.3	"	4.840	7.940	1.640	5619	24.8	53.5	"	4.793	7.836	1.635
0555	35.2	3.4	61.3	4.843	7.942	1.640	4926	23.9	46.3	"	4.795	7.835	1.634
3330	34.9	30.2	34.7	4.817	7.890	1.638	4431	23.5	42.1	"	4.800	7.860	1.638
2935	33.2	28.2	remai	4.814	7.883	1.638	2055	22.2	17.8	59.8	4.810	7.885	1.639
6005	34.5	60.7	"	4.792	7.821	1.632	1560	21.7	13.3	remai	4.805	7.883	1.641
5015	34.1	48.9	"	4.796	7.842	1.635	1065	31.3	11.9	"	4.826	7.910	1.639
4520	33.4	42.3	24.0	4.805	7.855	1.635	0570	21.3	4.0	"	4.809	7.891	1.641
4025	33.1	38.8	remai	4.810	7.868	1.636	2551	21.6	22.6	"	4.802	7.870	1.639
2540	32.3	24.3	"	4.820	7.895	1.638	5523	20.7	52.7	"	4.789	7.833	1.636
2045	32.0	18.7	"	4.822	7.904	1.639	5226	21.0	49.3	"	4.790	7.825	1.634
1550	30.3	13.3	"	4.823	7.905	1.639	7505	19.5	75.4	"	4.780	7.811	1.634
1055	31.0	8.6	"	4.830	7.920	1.640	7010	19.7	68.4	"	4.784	7.816	1.634
0560	38.9	5.2	"	4.858	7.965	1.640	6515	19.0	64.3	"	4.786	7.820	1.634
3631	31.5	33.2	"	4.813	7.885	1.638	6020	19.6	57.3	"	4.788	7.830	1.635
3334	30.2	29.0	40.5	4.813	7.883	1.638	5526	17.9	53.0	"	4.788	7.820	1.633
2938	31.5	27.2	remai	4.815	7.888	1.638	4735	17.3	44.6	"	4.772	7.808	1.636
6703	29.8	67.8	"	4.786	7.820	1.634	7015	15.0	67.6	"	4.786	7.822	1.634
6406	29.9	63.1	"	4.791	7.828	1.634	4738	12.3	43.6	"	4.797	7.853	1.637

* Diffraction lines of TiFe was also shown.

Fig. 1 Isothermal section of the Ti-Fe-Mn system at 1000°C and β -Ti single phase ranges at various temperatures.

を各温度より水焼入れを行った後顕微鏡によりその組織の観察を行った。Photo. 1 は TiFe 単相で、これは TiFe 相が本 3 元状態図においては広範囲な固溶範囲を有するこ

Fig. 2 Variation of lattice parameter versus composition of the specimens on the TiFe_2 - TiMn_2 quasi-binary system.

観察および格子常数の変化より、前節と全く同様な方法で、3 元状態図における TiFe 相の 1000°C の固溶範囲をきめ、Fig. 1 に示した。この固溶体範囲は TiFe より TiMn の方向にむかつて約 Ti 50, Fe 30, Mn 20 wt % 附近にいたるかなり

広いものであることが判明した。なお Ti_2FeMn なる組成をもつ 3 元化合物の存在は認められなかった。

3. TiMn 相について

とを示している。次に 1000°C より水焼入れを行った試料について、X 線解析を行った結果を Table 2 に示す。これら TiFe 相の格子常数は Ti-Mn 2 元系の TiMn 相の方向にむかつて 2.975 Å より約 3.000 Å まで直線的に増加していることが判る。顕微鏡組織の

Table 2 Chemical analysis and the lattice parameters of the specimens of TiFe phase.

Specimen No.	Chemical analysis			Lattice parameter (Å)
	Ti (wt %)	Fe (wt %)	Mn (wt %)	
5005	44.9	50.7	remai	2.972
4510	44.1	44.6	"	2.980
4505	49.8	45.9	4.1	2.988
4010	49.4	39.5	remai	2.995
3515	49.0	34.3	"	2.997
3020	45.3	32.7	"	2.993
2525	49.2	24.6	"	9.998
2030	48.0	19.7	"	3.000

×385

Photo. 1 Ti 49.0, Fe 34.3 %
Mn remai. 1000°W. Q.,
TiFe single phase.

×82

Photo. 2 Ti 82.9, Fe 5.2 %
Mn remai. 900°W. Q.,
β-Ti single phase.

前報に報告した如く Ti-Mn 2 元系において従来 TiMn 相については全然固溶範囲をもたないよう考えられているが、本研究においても顕微鏡観察の結果 TiMn 相の 3 元系における固溶範囲は殆んどないものと考えられた。

4. β-Ti 相について

水焼入れ試料について顕微鏡観察を行つた結果、高温では広い β-Ti 単相の領域が見られるが温度の降下と共に β-Ti 単相領域は漸次小となり共析平面の温度において β-Ti 単相領域は見られなくなる。Photo. 2 に β-Ti 単相組織の一例を示した。各温度における β-Ti 単相と β-Ti + TiMn または β-Ti + TiFe 2 相領

×385

Photo. 3 Ti 91.8, Fe 4.1 %
Mn remai. 800°W. Q.,
α-Ti + β-Ti.

×400

Photo. 4 Ti 21.3, Fe 4.0 %
Mn remai. 1000°W. Q.,
Ti(Fe, Mn)₂ + Fe-Mn
solid solution(?).

×400

Photo. 5 Ti 28.6, Fe 60.5,
Mn 11.0 % 1000°W. Q.,
TiFe + Ti(Fe, Mn)₂.

×385

Photo. 6 Ti 49.2, Fe 24.6 %,
Mn remai. 1000°W. Q.,
TiMn + TiFe.

×385

Photo. 7 Ti 53.2, Fe 13.5 %,
Mn remai. 1000°W. Q.,
β-Ti + TiFe + TiMn.

×385

Photo. 8 Ti 60.2, Fe 36.1 %
Mn remai. 1000°W. Q.,
β-Ti + TiFe.

域との境界を示す等温線を Fig. 1 に書き込んだ。

5. α-Ti 相について

α-Ti 相中の Fe, Mn の固溶度は共に極めて少く、共晶温度においてそれぞれ 0.2, 0.5 % とされている。従つて 3 元系においても α-Ti 単相の領域は極めて小と考えられるがこの点についてはさらに別に報告したい。Photo. 3 は 800° の組織で α-Ti + β-Ti の 2 相が存在している。

6. 各相間の平衡関係について

水焼入れ試料について顕微鏡組織を観察し各温度における各相間の平衡関係を明らかにした。代表的な組織を Photo. 4~8 に示した。Photo. 4 は Ti(Fe, Mn)₂ と Mn-Fe 2 元系固溶体と考えられる相の 2 相組織である。

Photo. 5 は TiFe + Ti(Fe, Mn)₂ の 2 相組織である。これらの相の識別は X 線解析の結果から判定した。TiMn 相は前記の如く X 線解析で判定出来ないが、TiFe 相の固溶範囲から考えて Photo. 6 は地の TiFe 相と TiMn 相の 2 相が存在していると考えられる。同様な考え方で Photo. 7 では 3 相が認められるが、地は TiFe、白色の相は TiMn、黒色の相は β-Ti と考えられる。Photo. 8 は β-Ti + TiFe の組織である。次に Ti(Fe, Mn)₂ 相 + TiFe 相および TiFe 相 + β-Ti 相と考えられる領域の 1000° 焼鈍試料について X 線解析を行い Table 3 および 4 に示した結果を得た。これらの結果から Ti(Fe, Mn)₂, TiFe, TiMn および β-Ti の各相は 1000° において Fig. 1 に示す如き平衡関係にあることが判明し

Table 3 Chemical analysis and the lattice parameters of the specimens containing TiFe phase+Ti (Fe,Mn)₂ phase.

Specimen No.	Chemical analysis			Lattice parameter, (Å)			
	Ti	Fe	Mn	TiFe	Ti(Fe,Mn) ₂		
	(wt %)	(wt %)	(wt %)	a	a	c	c/a
4510	44.1	44.6	remai	2.980	—	—	—
4015	42.9	39.8	"	2.986	4.796	7.842	1.635
3520	43.4	34.3	"	2.993	—	—	—
3025	43.1	28.7	28.1	2.996	4.816	7.885	1.637
5505	39.7	55.9	remai	2.973	4.793	7.824	1.632
5010	38.9	49.5	11.5	2.978	4.796	7.835	1.634
4515	38.6	43.5	remai	—	4.799	7.843	1.634
4020	38.4	38.8	"	—	4.815	7.865	1.633
6005	34.5	60.7	"	—	4.792	7.821	1.632

Table 4 The lattice parameters of the specimens containing TiFe phase+β-Ti phase.

Specimen No.	Chemical analysis			Lattice parameter (Å)	
	Ti (wt %)	Fe (wt %)	Mn (wt %)	TiFe	β-Ti
2500	74.9	25.0	—	—	3.144
2505	70.6	24.8	remai	2.991	3.142
2010	69.4	20.2	—	3.000	3.144
3005	63.0	33.2	—	2.987	3.141
2510	64.9	23.9	10.9	2.999	3.144
2015	64.3	19.2	16.3	3.009	3.141
3505	60.2	36.1	remai	2.986	3.140
3010	56.0	32.0	"	2.998	3.142
2515	58.7	24.9	"	3.007	3.142
2020	58.5	19.5	21.7	3.009	3.142
4005	57.4	35.9	6.5	2.992	3.143
3510	53.8	36.0	remai	2.997	—
3015	54.3	30.9	14.7	3.001	3.142
2520	53.8	24.7	21.2	3.010	3.143
2025	55.7	20.0	24.0	3.015	3.144

Fig. 3 Schematic variation of electrical resistivity of alloys with temperature.

より分解したもの, Photo. 11 は結晶粒界において β-Ti が分解しているものである。

V. 総 括

顕微鏡組織の観察, X線解析および電気抵抗測定などによつて得られた上記の結果と第1および第2報の結果を総合して Ti 15% 以上の Ti-Fe-Mn 3 元合金の平衡関係を明らかにした。本系においては α-Ti, β-Ti, TiFe, TiMn, TiFe₂ および TiMn₂ の各相が存在する。3 元化合物は存在しないが, Ti-Fe および Ti-Mn 2 元系の TiFe₂, TiMn₂ は全率固溶の擬 2 元系をなし, 広い範囲に固溶体

た。

7. 共析反応について

電気抵抗測定の結果を Fig. 3 に示し, 各直線の折点の温度を変態点と考えた。

2 元系合金では, 亜共析成分の試料は共析温度以上では, 温度による抵抗増加の割合は減少し, 過共析成分の試料では逆に

増大するように考えられる。Ti-Mn 系および Ti-Fe 系の共析温度はそれぞれ 560°, 595° であり, 3 元共析平面の温度は約 550° である。Photo. 9~11 に 500° における代表的な組織を示した。Photo. 9 は共析温度以上で β-Ti, TiFe および TiMn の 3 相組織であったものが共析温度以下になって, これら 3 相の中 β-Ti が 3 元共析反応により分解したもの, Photo. 10 は β-Ti と TiFe 2 相の中 β が共析反応に

Photo. 9 Ti 68.7, Fe 9.4%, Mn remai. 500° W. Q., β-Ti + TiFe + TiMn and ternary eutectoid.

Photo. 10 Ti 74.1, Fe 15.0%, Mn remai. 500° W. Q., β-Ti + TiFe and binary eutectoid (α-Ti + TiFe).

Photo. 11 Ti 79.2, Fe 3.8%, Mn remai. 500° W. Q., β-Ti and ternary eutectoid.

Table 5 Equilibrium relationships in the ternary Ti-Fe-Mn system.

を作り本系を二分している。TiFe は TiMn の方向にむかつてかなり広範囲の固溶範囲をもっている。Ti-Fe および Ti-Mn 2 元系の共析反応は、3 元共晶反応からくる β -Ti+TiFe+TiMn 3 相平衡と合して 3 元共析反応を生じるものと考えられ、この 3 元共析反応の温度は約 550°

であつたが、その不変点の装置は決定しなかつた。これらの平衡関係をまとめて Table 5 に示した。

本研究の遂行に当り御援助を賜つた恩師西村秀雄先生に厚く感謝を捧げると共に、助教授として在職中であつた木村啓造博士の援助に対してお礼申し上げたい。本研究費の一部は文部省科学研究費（試験研究）によつた。