Ti-Al-Co 3 元系のチタン側の液相が関与する 反 応 に つ い て*

辻 本 得 蔵** 足 立 正 雄***

Tokuzou Tsujimoto and Masao Adachi: Reactions with Melt in the Titanium-Rich Region of the Ternary Titanium-Aluminium Cobalt System. Melting points and cast structures of titanium (> 15 wt%)-aluminium (< 55 wt%)-cobalt (< 70 wt%) ternary alloys were examined, and reactions with melt were discussed. The results obtained are as follows:

- (1) Two ternary compounds (Ti, Al) Co and $Ti_{1+x}Al_{2-x}Co$ ($0 \leq x \leq 1$) (θ phase) are observed.
- (2) Two pseudo-binary systems, θ -(Ti, Al)Co with the pseudo-peritectic reaction and θ -TiAl(r) with the pseudo-eutectic reaction, are observed.
- (3) The following four invariant reactions with melt exist in order from the higher temperature reaction;

(Received December 2, 1968)

I. 結 言

Ti-Al-Co 3 元系平衡状態図は、チタンを 85% 以上含む範囲の固相反応⁽¹⁾を除いて報告されていない。本報告では 15% 以上のチタン・55% 以下のアルミニウム、70% 以下のコバルトを含む範囲の 3 元合金に対して行なつた融点測定結果、鑄造組織の顕微鏡観察結果を述べ、それから本 3 元系の液相反応を検討する。

Ti-Al 2 元系状態図としては液相が関与する部分は全面的に Ence ら⁽²⁾の提案した状態図を使用した。理由は

Bumps ら⁽³⁾の提案した状態図では本 3 元系に対する実験結果と一致しないからである。佐藤らの提案した状態図⁽⁴⁾は彼らのいう α_2 と δ 相が同一とすべし Ence らの状態図と本質的に一致するが、液相 + $\beta \rightleftharpoons \alpha_2$ 、液相 + $\alpha_2 \rightleftharpoons \beta$ の反応の起こる温度と組成が本 3 元系に対する実験結果と一致しなかつた。なお固相反応には著者らの結果⁽⁵⁾を用いた。

Ti-Co 2 元系状態図としてはコバルト含有量 55% までは Orrell ら⁽⁶⁾の結果を用い、コバルト含有量が 55% を越える範囲に対しては Fountain ら⁽⁷⁾の結果を用いた。

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 金属材料技術研究所; 現在、京都大学工学部 (National Research Institute for Metals, Tokyo, Present address: Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1963 年 4 月本会東京大会に発表; Ti-Al-Co 3 元系状態図の研究 (第 1 報)

(1) 辻本, 足立: J. Inst. Metals, **95** (1967), 146.

† 本報告ではすべて重量 % を用いる。

(2) E. Ence and H. Margolin: Trans. AIME, **221** (1965), 151.

(3) E. S. Bumps, H. D. Kessler and M. Hansen: Trans. AIME, **194** (1952), 609.

(4) 佐藤, 黄, 近藤: 本誌, **23** (1959), 456.

(5) 辻本, 足立: J. Inst. Metals, **94** (1966), 358; **96** (1967), 221.

(6) F. L. Orrell and M. G. Fontana: Trans. ASM, **47** (1955), 554.

(7) R. W. Fountain and W. D. Förgeng: Trans. AIME, **215** (1959), 998.

Co-Al2 元系状態図としては Hansen によりまとめられたもの⁽⁸⁾を用いた。

II. 試料と実験方法

本実験には純度 99.8% のスポンジ・チタン，純度 99.5% のモンド法により作られたコバルト，純度 99.99% のアルミニウムを用いた。アルゴン雰囲気中で溶解を 2 度繰返したスポンジ・チタンのブリネルかたさは荷重 1500 kg で 94 であつた。スポンジ・チタンとコバルトの分析値を Table 1 と Table 2 に示す。

溶解にはタングステン電極と水冷銅ルツボを用いる小型アルゴン・アーク溶解炉を用いた。溶解したボタンの重量は 20 g とし，アルミニウムおよびコバルト含有量が 4~5% 間隙になるように秤量した。均一にするために試料の上下を反転して 4 回以上溶解を繰返した。作製した合金はその分析値を Table 3 に示す。この際分析はコバルトとアルミニウムのみ行ない，残部はチタンとした。Table 3 で小

数点以下の値を示していない，いくつかの試料は配合組成を示す。

実験方法としては融点測定と鑄造組織の顕微鏡観察，X 線分析によつた。

融点測定にはモリブデン加熱板の間に試料の薄片をはさんで直接通電により加熱し，溶け落ちの温度を光高温計で測定し融点とする方法⁽⁹⁾をとつた。実験は 10^{-4} mmHg 以上の真空で行なつた。アルミニウムの蒸気がのぞき窓に付

Table 1 Chemical analysis of titanium sponge (wt%)

Ti	Fe	Cl	N	C	Mg	Si	Mn
99.8	0.02	0.05	0.003	0.006	0.03	0.005	0.001

Table 2 Chemical analysis of cobalt (wt%)

Co	Fe	Ni	S	C	Si	Mn
99.54	0.11	0.16	0.008	0.010	0.016	0.007

Table 3 Composition and melting point of fabricated Ti-Al-Co ternary alloy

Composition	melting pt. (°C)	Composition	Melting pt. (°C)	Composition	Melting pt. (°C)
Ti-2.0% Al-13.4% Co	1370	Ti-14.5% Al-17.6% Co	1305	Ti-27.1% Al-5.9% Co	1462
Ti-2.3% Al-17.6% Co	1260	Ti-15.0% Al-21.4% Co	1260	Ti-26.2% Al-9.9% Co	1393
Ti-2.0% Al-21.4% Co	1101	Ti-14.5% Al-25.4% Co	1120	Ti-26.2% Al-13.8% Co	1324
Ti-2.0% Al-25.5% Co	1020	Ti-14.7% Al-29.2% Co	1150	Ti-25.3% Al-17.3% Co	1245
Ti-2.2% Al-30.0% Co	1100	Ti-12.9% Al-34.6% Co	1300	Ti-29.6% Al-1.9% Co	—
Ti-2.0% Al-38.1% Co	1150	Ti-16.6% Al-39.0% Co	—	Ti-32.4% Al-5.8% Co	1378
Ti-1.9% Al-41.6% Co	1260	Ti-16.5% Al-44.1% Co	—	Ti-29.4% Al-14.7% Co	1302
Ti-1.9% Al-45.8% Co	1350	Ti-14.3% Al-50.9% Co	1458	Ti-29.8% Al-19.6% Co	1317
Ti-1.9% Al-49.9% Co	1465	Ti-15% Al-55% Co*	—	Ti-30.0% Al-24.8% Co	—
Ti-2.8% Al-53.6% Co	1510	Ti-14.3% Al-60.4% Co	1525	Ti-32.6% Al-28.4% Co	1430
Ti-4.3% Al-49.0% Co	—	Ti-15.0% Al-65.4% Co	1650	Ti-29.4% Al-36.0% Co	1470
Ti-4.8% Al-60.8% Co	1520	Ti-17.4% Al-1.9% Co	1575	Ti-30% Al-40% Co*	1423
Ti-4.0% Al-9.4% Co	1560	Ti-19.1% Al-9.6% Co	1500	Ti-29.6% Al-44.8% Co	1420
Ti-5.5% Al-13.9% Co	1388	Ti-18.0% Al-14.6% Co	—	Ti-30.0% Al-50.3% Co	1450
Ti-6.9% Al-17.8% Co	1290	Ti-18.7% Al-17.9% Co	1385	Ti-35.6% Al-2.0% Co	1420
Ti-6.4% Al-21.9% Co	1128	Ti-17.2% Al-22.4% Co	1245	Ti-32.7% Al-5.9% Co	1310
Ti-5.6% Al-29.2% Co	1004	Ti-18.2% Al-25.3% Co	1246	Ti-37.5% Al-10.8% Co	1318
Ti-6.3% Al-33.5% Co	1020	Ti-18.8% Al-29.1% Co	1340	Ti-31.5% Al-14.6% Co	1270
Ti-6.4% Al-36.1% Co	1174	Ti-18.9% Al-32.6% Co	1385	Ti-35.1% Al-19.4% Co	1280
Ti-5.2% Al-42.9% Co	1270	Ti-19.4% Al-41.5% Co	1430	Ti-35.0% Al-24.8% Co	1376
Ti-5.2% Al-47.0% Co	1390	Ti-19.3% Al-44.0% Co	—	Ti-34.2% Al-31.0% Co	1380
Ti-10.4% Al-10.4% Co	1430	Ti-20% Al-50% Co*	—	Ti-35% Al-35% Co*	1400
Ti-11.7% Al-14.1% Co	1375	Ti-20.5% Al-54.4% Co	1552	Ti-35.7% Al-39.9% Co	1360
Ti-10.6% Al-18.2% Co	1280	Ti-20.4% Al-59.3% Co	1765	Ti-40.9% Al-4.2% Co	1358
Ti-10.7% Al-21.1% Co	1260	Ti-21.9% Al-6.0% Co	1494	Ti-39.9% Al-9.5% Co	1345
Ti-10.4% Al-26.7% Co	1067	Ti-22.7% Al-9.8% Co	1434	Ti-40.4% Al-12.8% Co	—
Ti-10.6% Al-30.5% Co	1020	Ti-22.3% Al-13.7% Co	1392	Ti-41.0% Al-19.2% Co	1295
Ti-10.3% Al-34.6% Co	1070	Ti-22.5% Al-17.4% Co	1297	Ti-39.7% Al-25.8% Co	1332
Ti-10.7% Al-38.9% Co	1250	Ti-23.0% Al-22.6% Co	1242	Ti-39.9% Al-30.1% Co	1300
Ti-10.1% Al-42.5% Co	1355	Ti-25.0% Al-25.7% Co	1260	Ti-39.7% Al-35.3% Co	1305
Ti-14.9% Al-44.0% Co	1385	Ti-20.1% Al-29.5% Co	1380	Ti-45.7% Al-4.3% Co	1470
Ti-9.7% Al-49.9% Co	1425	Ti-24.6% Al-34.9% Co	—	Ti-43.8% Al-9.2% Co	1350
Ti-10% Al-55% Co*	1552	Ti-24.5% Al-40.9% Co	1425	Ti-43.9% Al-13.6% Co	1360
Ti-11.5% Al-58.8% Co	1528	Ti-24.9% Al-45.2% Co	—	Ti-45% Al-20% Co*	1265
Ti-13.2% Al-1.9% Co	1570	Ti-23.9% Al-50.8% Co	1477	Ti-53.3% Al-4.7% Co	1510
Ti-13.8% Al-6.0% Co	1533	Ti-24.4% Al-55.6% Co	1645	Ti-46.8% Al-9.6% Co	1322
Ti-15.0% Al-10.1% Co	1520	Ti-26.3% Al-2.0% Co	1567	Ti-55.4% Al-5.0% Co	—

* Nominal composition

(8) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1958), 79.

(9) 村上，木村，西村：京都大学工学部紀要，19(1957)，302.

着するのを避けるため、しや熱板の小さい穴から試料をのぞくようにし、この小さい穴の下に排気口をもつてきた。このようにしてのぞき窓への蒸着は完全に阻止できた。

顕微鏡観察のための研磨は機械研磨法によつた。腐食液としては弗酸(濃度 47%) 20 cc, 硝酸(濃度 60%) 20 cc, グリセリン 40 cc から成る混合液を用いた。

X線分析は粉末法により対陰極には銅を用いた。蛍光 X 線をしや断するために、ニッケル箔を、試料とフィルムの間に入れた。X線分析用試料を作製するのに、もろい試料はメノー製乳鉢で粉末にし、もろくないチタン側合金はやすりですり落した粉末から鉄分を磁石で除去して試料とした。

III. 実験結果

1. 融点について

融点測定結果を Table 3 に示す。Fig.1 は Table 3 の結

果を等高線で示したものである。Fig.1 と Table 3 から Ti-2.0% Al-25.5% Co, Ti-5.6% Al-29.2% Co, Ti-6.3% Al-33.5% Co, Ti-10.6% Al-30.5% Co 合金の範囲が最も融点が低く、最終的に液相はここで消えることがわかる。また Ti-41.0% Al-19.2% Co, Ti-35.1% Al-19.4% Co, Ti-29.8% Al-19.6% Co 合金のところに融点の低い谷があり、この谷は Ti-23.0% Al-22.6% Co, Ti-18.2% Al-25.3% Co, Ti-17.2% Al-22.4% Co 合金のところをへて最も融点の低い部分へ連なっていること、Ti-32.7% Al-5.9% Co, Ti-29.4% Al-14.7% Co, Ti-31.5% Al-14.6% Co 合金の近傍および Ti-37.5% Al-10.8% Co 合金の近傍に融点が少し低下した部分があることがわかる。

またチタン-コバルト 2 元系側のコバルト含有量 55% のところから Ti-20.4% Al-59.3% Co 合金に向かつて融点が上昇しており、これに連なつて 1450°C の等高線が Ti-29.4% Al-36.0% Co 合金に伸びている。ここに何らかの反応が存在すると考えられる。

2. 鑄造組織について

鑄造組織の顕微鏡観察から Ti-Co 2 元系に存在する TiCo 相(チタン 45%, コバルト 55%)と Co-Al 2 元系に存在する CoAl 相(コバルト 69%, アルミニウム 31% を基準とし、固溶範囲をもつ化合物)を結ぶ範囲が単相であることが判明した。この化合物を (Ti, Al)Co 相と記す。この単相範囲に近い組織を Photo.1 に示す。

また Ti-18.9% Al-32.6% Co 合金から Ti-35% Al-35% Co 合金にかけて (Ti, Al)Co 相と平行して単相範囲が存在していることが判明した。これを θ 相と記すこととする。ここで Ti-18.9% Al-32.6% Co 合金は Ti_2AlCo の組成に対応しており、Ti-35% Al-35% Co 合金は $TiAl_2Co$ に対応している。この化合物においても (Ti, Al)Co 相と同様にチタン原子とアルミニウム原子は互いに交換できるものと思われる。すなわち θ 相は $Ti_{1+x}Al_{2-x}Co$ ($0 \leq x \leq 1$) と記してもよいであろう。 θ 単相ま

Fig.1 Liquidus surface represented by isothermal lines, cast structures by symbols, mono-variant reaction lines with melt by broad lines pointed by arrow to the direction of decreasing temperature, and invariant reaction by a, b, c and d

Δ: (Ti, Al)Co primary, □: θ primary, ○: r primary, *: Ti_2Co primary, ●: eutectic structure a: $L + r \rightleftharpoons \alpha_2 + \theta$, b: $L + \alpha_2 \rightleftharpoons \beta + \theta$, c: $L + (Ti, Al)Co \rightleftharpoons Ti_2Co + \theta$, d: $L \rightleftharpoons \beta + Ti_2Co + \theta$

たは θ 相の初晶を示す顕微鏡組織を **Photo. 2~4** に示す。
また θ 相と (Ti, Al)Co 相の間には擬包晶反応があるこ

いため拡散が十分行なわれなかつたものと考えられる。
Photo. 7 は θ 相と γ 相の間の擬共晶を示す組織である。

Photo.1 Ti-15.0%Al-65.4%Co alloy. Primary (Ti, Al)Co ($\times 200$)

Photo.2 Ti-18.9%Al-32.6%Co alloy. θ structure ($\times 500$)

Photo.3 Ti-29.4%Al-36.0%Co alloy. θ structure ($\times 50$)

と, θ 相と γ 相の間には擬共晶反応があることが判明した。これを示す顕微鏡組織を **Photo. 5~7** に示す。Photo. 5 は初晶 (Ti, Al)Co 相が多く, 樹枝状晶の間隙を θ 相が埋めている。Photo. 6 は初晶 (Ti, Al)Co 相が少なく, 大部分を占める地は θ 相である。ここで包晶反応の特徴である牛の目状の組織が見られなかつたのは, 冷却速度が非常に速

Photo.4 Ti-39.7%Al-35.3%Co alloy. Primary θ ($\times 200$)

Photo.5 Ti-15%Al-55%Co alloy. Pseudo-peritectic structure of primary (Ti, Al)Co and θ ($\times 50$)

Photo.6 Ti-19.4%Al-41.5%Co alloy. Pseudo-peritectic structure of primary (Ti, Al)Co and θ ($\times 100$)

鋳造組織の顕微鏡観察から γ , θ , Ti_2Co , (Ti, Al)Co の各相が初晶として晶出する範囲は容易に決定できた。観察結果を Fig.1 に示す。Photo. 8 は γ 相の初晶を示すもので, 残りは θ 相と γ 相の共晶組織である。Photo. 9 は鋳造後

の冷却中に α_2 相が析出したことを示すもので、 α_2 相は初晶ではないと考えられる。 β 相と α_2 相が初晶として晶出する範囲は初晶の形状が不明確であり、決定できなかった。上に述べた各相の分析は鑄造試料を X 線分析することにより確認した。

Photo.7 Ti-35.1%Al-19.4%Co alloy. Pseudo-eutectic structure of θ and γ ($\times 500$)

Photo.8 Ti-39.9%Al-9.5%Co alloy. Primary γ and pseudo-eutectic structure of θ and γ ($\times 100$)

Photo.9 Ti-32.4%Al-5.8%Co alloy. Precipitated α_2 ($\times 100$)

3. X 線分析結果

Ti_2Co 相の X 線分析は Duwez ら⁽¹⁰⁾, Orrell ら⁽⁶⁾の結果と一致して単位胞の大きい面心立方格子 ($a=11.30 \text{ \AA}$) であ

ることを示した。

(Ti,Al)Co 相は Duwez ら⁽¹⁰⁾, Laves ら⁽¹¹⁾, Orrell ら⁽⁶⁾, Ekman⁽¹²⁾, Bradley ら⁽¹³⁾の結果と一致して体心立方格子であることを示した。

TiAl 相 (γ 相) の X 線分析は Duwez ら⁽¹⁴⁾, Bumps ら⁽³⁾, Ogden ら⁽¹⁵⁾によって示された面心正方格子であることを示した。回折線の巾は広がっていた。

α_2 (Ti_3Al) 相の X 線分析は稠密六方格子のみを示し、Ence ら⁽²⁾⁽¹⁶⁾, Anderko ら⁽¹⁷⁾, Crossley ら⁽¹⁸⁾, Goldak ら⁽¹⁹⁾によって示された化合物の重格子からの回折線は見出せなかった。チタンとアルミニウムは X 線に対する反射係数が似ているから、化合物の重格子からの回折線は非常に弱いものと思われる。

新たに見出した 3 元化合物 θ 相 ($\text{Ti}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{Co}$ ($0 \leq x \leq 1$)) に対して得た回折結果を Table 4 に示す。この化合物の結晶構造は単位格子の大きい面心立方格子に似ているが、詳細は別に報告するつもりである。

Table 4 d-spacings and intensities of diffraction lines for θ phase

d (Å)	Intensity
3.480	medium
2.998	weak
2.446	medium weak
2.308	strong
2.121	very strong
1.996	weak
1.810	medium
1.564	medium weak
1.502	medium
1.419	weak
1.226	medium
1.207	weak

specimen : Ti-18.9% Al-32.6% Co alloy quenched from 1000°C

- (10) P. Duwez and J. L. Taylor : Trans. AIME, **188** (1950), 1173.
- (11) F. Laves und H. J. Wallbaum : Naturwiss., **27** (1939), 674.
- (12) W. Ekman : Z. Phys. Chem., **B 12** (1930), 57.
- (13) A. J. Bradley and C. S. Cheng : Z. Krist., **A 99** (1938), 480.
- (14) P. Duwez and J. L. Taylor : Trans. AIME, **194** (1952), 70.
- (15) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay and R. I. Jaffee : Trans. AIME, **191** (1951), 1150.
- (16) E. Ence and H. Margolin : Trans. AIME, **209** (1957), 484.
- (17) K. Anderko, K. Sagel und U. Zwicker : Z. Metallk., **48** (1957), 57.
- (18) F. A. Crossley and F. W. Carew : Trans. AIME, **209** (1957), 43.
- (19) A. J. Goldak and J. G. Parr : Trans. AIME, **221** (1961), 639.

IV. 考 察

初晶面の境界は液相が関与する一変系反応線である。この一変系反応線に融点測定の結果を参照して温度低下の方向を矢印で示すと Fig.1 のようになる。Fig.1 と鑄造組織から液相が関与する反応の概略が明らかになる。すなわち 3 元化合物 θ 相が関与する反応として、融液 $\rightleftharpoons \theta + \gamma$ と融液 $+(Ti, Al)Co \rightleftharpoons \theta$ が存在し、前者の融液は Ti-Al 2 元系にある反応 融液 $+ \alpha_2 \rightleftharpoons \gamma$ から出発する融液と Fig.1 の a 点で反応し、その液相部分は ad に沿って下がると考えられる。その際 Ti-Al 2 元系にある反応 融液 $+ \beta \rightleftharpoons \alpha_2$ から出発する液相と ad の間のいずれかの点 b で反応すると考えられる。液相が関与する一変系反応線の方向と ad 線上の組織が共晶であることから考えれば、融液の組成 a 点、b 点における反応はつぎのようである。

融液の組成 a: 融液 $+ \gamma \rightleftharpoons \alpha_2 + \theta$

融液の組成 b: 融液 $+ \alpha_2 \rightleftharpoons \beta + \theta$

融液の組成 b における反応の後も残る液相は d 点に向かつて下がる。

一方反応 融液 $+(Ti, Al)Co \rightleftharpoons \theta$ から出発する液相は Ti-Co 2 元系にある反応 融液 $+(Ti, Al)Co \rightleftharpoons Ti_2Co$ から出発する液相と c 点で反応し、その液相部分は d 点に下がる。これらの一変系反応線の方向から考えて融液の組成 c における反応は

融液の組成 c: 融液 $+(Ti, Al)Co \rightleftharpoons Ti_2Co + \theta$

である。融液の組成 c における反応の後も残る液相は d 点に向かつて下がる。

d 点は最も融点が低いところであるから 3 元共晶と考えられる。d 点では融液の組成 b および c における反応で生成した二つの液相と、Ti-Co 2 元系にある反応 融液 $\rightleftharpoons$

$\beta + Ti_2Co$ から出発する液相が反応する。この反応は

融液の組成 d: 融液 $\rightleftharpoons \beta + Ti_2Co + \theta$

である。

Fig.1 からわかるように、組成 a は Ti-29% Al-21% Co 近傍で、融点は 1240°C 程度である。組成 b は ad 線上にあるはずであるが α_2 相の初晶が明瞭でないので成分および融点は判らない。組成 c は Ti-6% Al-34% Co 近傍で、融点は 1040°C 程度である。組成 d は約 1005°C、Ti-6% Al-28% Co 近傍と考えられる。

V. 結 論

(1) 金属間化合物 $TiCo$ と $AlCo$ は連続固溶体 (Ti, Al)Co を作る。3 元化合物 $Ti_{1-x}Al_xCo$ ($0 \leq x \leq 1$) (θ 相) が存在する。

(2) θ 相と (Ti, Al)Co および $TiAl$ (γ 相) の間には擬 2 元系が存在し、それぞれ擬包晶反応および擬共晶反応を示す。

(3) 融点測定と鑄造組織の観察から、本 3 元系 (Ti 15% 以上, Al 55% 以下, Co 70% 以下) において液相が関与する不変系反応は高温から順につぎのようであると考えられる。

1270°C, 融液 (29% Al, 21% Co) $+ \gamma \rightleftharpoons \alpha_2 + \theta$

融液 $+ \alpha_2 \rightleftharpoons \beta + \theta$

1040°C, 融液 (6% Al, 34% Co) $+(Ti, Al)Co \rightleftharpoons Ti_2Co + \theta$

1005°C, 融液 (6% Al, 28% Co) $\rightleftharpoons \beta + Ti_2Co + \theta$

1005°C における不変系反応によつて本 3 元系に存在する液相はすべて消失する。