Ti-Al-Co 3 元系のチタン側における 固相反応について*

辻 本 得 蔵** 足 立 正 雄***

Tokuzou Tsujimoto and Masao Adachi: Reactions in Solid in the Titanium-Rich Region of the Ternary Titanium-Aluminium-Cobalt System. The structures of titanium (30~87 wt%)–aluminium (< 60 wt%)–cobalt (< 60 wt%) alloys have been examined by optical microscopy and X-ray diffraction analysis, after annealing in the range 600°~1300°C. Isothermal sections of the ternary system for this range have been established, and a partial titanium–aluminium–cobalt ternary diagram containing > 30 wt% titanium has been proposed in consideration of the experimental results on reactions with melt in the titanium-rich region and a reaction in solid in the titanium-rich corner of this system. The invariant reactions in this system are as follows:

- (1) 1270°C, Melt + γ (TiAl) $\rightleftharpoons$ α_2 (Ti₃Al) + θ (Ti_{1+x}Al_{2-x}Co (0 ≤ x ≤ 1))
- (2) 1240°C, Melt + $\alpha_2 \rightleftharpoons \beta + \theta$
- (3) 1040°C, Melt + (Ti, Al)Co $\rightleftharpoons$ Ti₂Co + θ
- (4) 1005°C, Melt $\rightleftharpoons \beta + \text{Ti}_2\text{Co} + \theta$
- (5) 1003°C, $\beta + \theta \rightleftharpoons \alpha_2 + \text{Ti}_2\text{Co}$
- (6) 775°C, $\beta + \alpha_2 \rightleftharpoons \alpha + \text{Ti}_2\text{Co}$.

(Received December 2, 1968)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においてはチタンを 15% 以上含む範囲の Ti-Al-Co 3 元系合金に見られる液相が関与する反応を述べた。本報告ではチタンを 30~87%, アルミニウムとコバルトをそれぞれ 60% 以下含む合金を用いて等温断面図を作成し、本合金系で行なわれる固相反応を検討した。また前報で述べた液相が関与する反応を確認した。またチタン隅の固相反応を述べた前の報告⁽²⁾と合わせてチタンを 30% 以上含む範囲の Ti-Al-Co 3 元系平衡状態図を作成した。

Ti-Al 2 元系平衡状態図としては液相が関与する部分は Ence ら⁽³⁾の結果を用いた。固相反応が関与する部分では著者らの結果⁽⁴⁾を用いた。 $\beta + \alpha_2 \rightleftharpoons \alpha$ 反応温度は 1175°C とした。Ti-Co 2 元系平衡状態図としては Orrell ら⁽⁵⁾と Fountain ら⁽⁶⁾の結果を用いた。

II. 試 料 と 実 験 方 法

本実験には前報⁽¹⁾に記した試料の一部を使用した。簡単に述べれば、純度 99.8% のスポンジ・チタン, 99.5% のコバルト, 99.99% のアルミニウムを用い、アルゴン・アーク溶解炉で 20 g のボタンを作製した。合金組成はアルミニウムおよびコバルト含有量が 4~5% 間隔になるようにした。

熱処理はアルゴンを封入した石英管中で行なつた。焼入れの際には石英管の一端に取りつけたガラス部分を破つて試料を直接水冷することとした。焼入れ前の加熱時間は 1000°C 以上の温度から焼入れた試料に対してはつぎのとおりである。1300°C: 1 時間; 1200°C: 4 時間; 1100°C: 8 時間; 1000°C: 1 週間。1000°C 以下の温度から焼入れた試料は 1000°C で 1 週間保持した後、50°C ごとに下に示したそれぞれの時間保持しながら焼入れ温度まで冷却し、その温度でさらに保持の後焼入れた。冷却および焼入れの際各温度で保持した時間はつぎのとおりである。950°C: 1 週間; 900°, 850°C: 2 週間; 800°, 750°, 700°, 650°, 600°C: 1 ケ月。したがって、たとえば 900°C から焼入れた試料の熱処理はつぎのとおりである。1000°C で 1 週間加熱 → 950°C に冷却 → 950°C で 1 週間加熱 → 900°C に冷却 → 900°C で 2 週間加熱 → 焼入れ。

実験方法としては焼入れ試料の顕微鏡観察と X 線分析によつた。

顕微鏡観察のための研摩は機械研摩法によつた。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 からなる混合液と弗酸 10 cc を水で薄めて 100 cc とした液を用いた。前者の腐食液を本報告では A

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

*** 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 2 報)

(1) 辻本, 足立: 本誌, **33** (1969), 606.

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

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

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

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

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

Fig. 1 Partial isothermal sections of the titanium-aluminium-cobalt system at : (a) 1300°, (b) 1200°, (c) 1100°, (d) 1000°, (e) 800°, and (f) 600°C. Symbols show quenched structures as : $\square$ single-phase, $\triangle$ two-phase, $\circ$ three-phase. Solid symbols show structures containing melt at annealing temperatures, $\times$ specimens deformed or melted down at annealing

液, 後者の腐食液をB液と名づける。その他A液で腐食した後, 苛性カリ 20 g, 過酸化水素(濃度 30%) 80 cc, 水 20 cc から成る液で再腐食する処理も行なつた。この腐食液をかりにC液とよぶ。このうちA液を最も多用した。後に示す顕微鏡組織はA液により腐食したものである。

X線分析には熱処理した試料から粉末を作製した。この際もろい試料はメノー製乳鉢で粉末にし, またチタン側の碎けない試料はやすりですり落した後, 磁石で鉄粉を除去した。これらの粉末試料は真空にした直径 3 mmφ の石英

Photo.1 Ti-29.6% Al-1.9% Co alloy quenched from 1300°C. Liq. + α_2 structure
($\times 100$)

Photo.4 Ti-12.9% Al-34.6% Co alloy quenched from 1100°C. Liq. + θ structure
($\times 500$)

Photo.2 Ti-22.5% Al-17.4% Co alloy quenched from 1200°C. β + θ structure
($\times 200$)

Photo.5 Ti-2.0% Al-25.5% Co alloy quenched from 1000°C. β + Ti_2Co structure
($\times 63$)

Photo.3 Ti-26.2% Al-13.8% Co alloy quenched from 1200°C. α_2 + β + θ structure
($\times 100$)

Photo.6 Ti-14.7% Al-29.2% Co alloy quenched from 1000°C. α_2 + Ti_2Co + θ structure
($\times 100$)

Photo.7 Ti-11.7% Al-14.1% Co alloy quenched from 800°C. α_2 +Ti₂Co structure ($\times 200$)

Photo.8 Ti-18.7% Al-17.9% Co alloy quenched from 800°C. α_2 + θ structure ($\times 200$)

Photo.9 Ti-26.2% Al-13.8% Co alloy quenched from 1000°C. α_2 + γ + θ structure ($\times 250$)

管に封入し、再び焼入れ温度に 30 分程度加熱し、水焼入れした。対陰極には銅を用い、ニッケル箔を試料とフィルムの間に挿入した。

III. 実験結果と考察

1. 相の識別

本 3 元系に存在する相は α , α_2 (Ti₃Al), β , γ (TiAl), Ti₂Co, (Ti, Al)Co および新しく見出した 3 元化合物 θ (Ti_{1-x}Al_xCo ($0 \leq x \leq 1$)) である。それぞれの相は X 線分析により確認できた。面心立方格子に似た結晶構造をもつ θ 相を除いて、結晶構造はこれまでの研究結果と一致した。 α と α_2 相はともに稠密六方構造のみを示し、 α_2 相の重格子からの回折線は観察できなかったから、 α と α_2 相の間を X 線分析により区別することは困難であった。

本実験に用いた腐食液“A”は (Ti, Al)Co と θ 相を茶色に着色したが、他の相を着色しなかった。腐食液“B”は β 相を赤または青に、 θ 相を茶色に着色した。また強腐食したときには Ti₂Co を黒く着色したが他の相は着色しなかった。A 液で腐食した後 C 液で腐食すると、 α_2 相は薄赤く着色し、 β 相は着色しなかった。また α_2 相は β 相よりも、わずかであるが偏光に強く反応するという性質も利用して α_2 相と β 相の区別を行なった。

2. 等温断面図について

等温断面図を Fig.1 に示す。1300°C では α_2 相が融液と平衡していた。これを Photo.1 に示す。ここで地は α_2 相であるため、冷却途上でマルテンサイト変態をしない。1300°C で α_2 相が存在することは Ti-Al 2 元系として Bumps らの状態図より、Ence らの状態図が実験結果に一致することを示している。

1200° と 1100°C においては β - θ , α_2 - θ の間に平衡が存在した。これを示す顕微鏡組織を Photo.2 および 3 に示す。Photo.2 で白い部分が β 相、黒い部分が θ 相である。この合金には融液は見られない。Photo.3 は 3 相組織で、白い地が α_2 相、黒い相が θ 相、黒い θ 相に連らなつて地と区別される白い相が γ 相である。Photo.4 は θ -融液の平衡を示すもので、地は θ 相である。この合金の融液は急冷途上で θ 相をさらに析出し、その後共晶的に凝固している。

1000°C では液相は存在しない。Photo.5 は成分が 3 元共晶 融液 $\Rightarrow \beta$ +Ti₂Co+ θ に比較的近い合金であるが、地の β と Ti₂Co 粒子の 2 相組織である。

1000°, 800°C では 1100°C 以上の温度とは異なり、 β と θ 相が平衡せず、 α_2 と Ti₂Co が平衡していた。このことは X 線分析と顕微鏡観察により確認した。顕微鏡組織の一例を Photo.6, 7 に示す。Photo.6 で、地は θ 相、やや色のついた相は α_2 相、 α_2 相に連らなっている白い小さい粒子は Ti₂Co と考えられる。Photo.7 は α_2 と Ti₂Co の 2 相平衡を示したもので、地は α_2 相である。

α_2 と θ の 2 相組織を Photo.8 に示す。ここで色のついた組織が α_2 相である。Photo.9 は Photo.8 の α_2 相

Fig. 2 Projected view of the titanium-rich region of the Ti-Al-Co ternary equilibrium diagram. Lines represent, in order of their decreasing breadth, mono-variant reaction lines with melt and in solid, invariant reaction planes and the equilibrium at 600°C. Invariant reactions represented by solid line show reactions with melt, and by broken line reactions in solid

に対応する部分が α_2 と γ 相に分解した 3 相組織である。

3. 3 元 状 態 図

以上述べた結果にもとづいて作成した 3 元状態図と各反応を Fig. 2 と 3 に示す。前報で述べたように金属間化合物 θ 相と γ 相の間、(Ti, Al)Co 相と θ 相の間は擬 2 元系を形成し、それぞれ擬共晶反応 液相 $\rightleftharpoons \gamma + \theta$ 、擬包晶反応 液相 + (Ti, Al)Co $\rightleftharpoons \theta$ を示す。図において実線は液相が関与する反応であり、点線は固相反応である。Fig. 3 に記した各不変系の反応温度は前報の結果⁽¹⁾⁽²⁾および等温断面図

から決定したものである。また Fig. 3 でかつこを付した記号は Fig. 2 の記号と対応している。

IV. 結 論

- (1) 高温で α_2 相は液相と平衡する。
- (2) チタンを 50% 以上含む範囲の Ti-Al-Co 3 元系には六つの不変系反応が存在する。
 - (a) 1270°C, 融液 (29% Al, 21% Co) + γ (37% Al, 1% Co) $\rightleftharpoons \alpha_2$ (29% Al, 0.5% Co) + θ (30% Al, 31% Co)

Fig.3 Invariant reactions in the titanium-rich region of the Ti-Al-Co ternary system. Solid lines represent reactions with melt, and broken lines represent reactions in solid. Notations in parenthesis correspond to Fig.2

- (b) 1240°C, 融液 (20% Al, 23% Co) + α_2 (28% Al, 1% Co) + Ti₂Co (1% Al, 38% Co) + θ (17% Al, 36% Co)
 $\rightleftharpoons \beta$ (22% Al, 10% Co) + θ (23% Al, 31% Co)
- (c) 1040°C, 融液 (6% Al, 34% Co) + (Ti, Al) Co (5% Al, 54% Co) $\rightleftharpoons$ Ti₂Co (1% Al, 38% Co) + θ (17% Al, 33% Co)
- (d) 1005°C, 融液 (6% Al, 28% Co) $\rightleftharpoons \beta$ (8% Al, 18% Co) + Ti₂Co (1% Al, 38% Co) + θ (17% Al, 36% Co)
- (e) 1003°C, β (13% Al, 14% Co) + θ (17% Al, 32% Co) $\rightleftharpoons \alpha_2$ (24% Al, 2% Co) + Ti₂Co (1% Al, 38% Co)
- (f) 775°C, β (2% Al, 85% Co) + α_2 (14% Al, 0.8% Co) $\rightleftharpoons \alpha$ (8% Al, 0.5% Co) + Ti₂Co (0.5% Al, 38% Co)