形成された被覆層の厚さ、組成、格子常数を測定した結果次のことが明らかになった。

(1) 炭化物層は Nb 量の多い V-Nb-C 系の複合炭化物であり、V は母材近傍に多く、表面に近いほど少なくなっていた。

(2) 処理温度が高いほど、母材近傍の V は多くなったが、この V 量は処理時間には影響されなかった。

(3) 表面近傍の V 量は処理温度が高く、処理時間が長いほど少なくなる傾向があった。

(4) 複合炭化物層の成長速度および層成長のための活性化エネルギーは VC または NbC 単独層の場合とほぼ同じ値である。

(5) 層中 V の濃度変化は成長初期に形成された層中には V が多く、処理時間の経過とともに形成される層中の V が少ないために起こることがわかった。

文 献

- (1) I.N.Kidin, V.I.Andryushechkin, I.P.Gorbunov and A.M.Anuchkin : Steel in the USSR, **1** (1971), 914.

- (2) G.V.Samsonov : *Protective coating on Metals vol.2*, Institute of Powder Metallurgy and Special Alloys Academy of Science of Ukrainian SSR, Kiev USSR, (1970), 93.
- (3) H.Müller : Härtereitechn.Mitt., **29** (1974), 155.
- (4) 新井 透, 水谷正義, 小松 登 : 金属学会誌, **39** (1975), 247.
- (5) 新井 透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松 登 : **40** (1976), 925.
- (6) W.B.Pearson : *A Handbook of Lattice Specings and Structure of Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1958), 945.
- (7) T.B.Shaffer : *High Temperature Materials No. 1*, Plenum Press, New York, (1964), 156.
- (8) R.E.Hanneman, R.E.Ogilvie and H.C.Gatos : Trans.Met.Soc.AIME, **233** (1965), 691.
- (9) 新井 透, 水谷正義, 小松 登 : 未発表.
- (10) 成田貴一 : 金属学会会報, **8** (1969), 49.
- (11) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登 : 未発表.
- (12) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登 : 金属学会講演概要, (1975-10 月), 338.
- (13) 新井 透 : 未発表.

Al-Ti-B 系状態図の Al 側隅における液相面について

森 棟 文 夫* 新 宮 秀 夫**
小 林 紘二郎** 尾 崎 良 平**

Fumio Morimune, Hideo Shingu, Kojiro Kobayashi and Ryohei Ozaki : The Liquidus Surface of the Al-Ti-B System at the Aluminum Corner. In order to obtain the information on the grain refinement of Al cast grain, the liquidus surface of the Al-Ti-B system at the aluminum corner was investigated by a chemical composition analysis of the supernatant solutions and by the composition and structure analysis of the sediments separated in Al-Ti-B melts by the gravity segregation.

The results are summarized as follows.

(1) Both the liquidus curve and the peritectic-limit of $TiAl_3$ are little affected by the addition of boron to the Al-Ti system.

(2) Based on the result of the micro analysis using IMA, it is concluded that boron is excluded into the liquid phase on the formation of the $TiAl_3$ phase. It can therefore be concluded that the liquidus surface of the $TiAl_3$ phase constitutes an eutectic line with that of TiB_2 phase.

(3) The solubility product of the TiB_2 phase matches closely with those reported in the literature for the range of Ti : B ratio higher than that of the TiB_2 phase.

(4) Based on the assumption that the distribution coefficients of titanium and boron in aluminum are not different from those for the binary alloy, a simple calculation shows that the intersection line of Al and TiB_2 liquidus surfaces forms the peritectic reaction.

(5) The Ti : B ratio of TiB_2 particles in aluminum-base alloys is about 2.07 by weight and is smaller than the stoichiometric ratio (=2.22). These particles contain several weight per cent of aluminum.

* 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学工学部金属加工学教室 (Department of Metal Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

(6) According to the present information about the phase diagram, Al cast grains seem to nucleate directly on the TiB_2 particles in the composition range determined by the following inequality: $0 < \text{total Ti content} - 2.07 \times \text{total B content} < 0.15 \text{ (wt\%)}$.

(Received September 27, 1976)

I. 結 言

Al-Ti-B 系状態図の Al 側隅を明らかにすることはチタンおよびホウ素による Al の凝固結晶粒微細化現象を解明する上で基礎となり重要と考えられる。Mondolfo ら⁽¹⁾は $TiAl_3$ が Al の凝固核として有効であるとし、ホウ素の添加によって $TiAl_3$ 相の包晶限が低チタン濃度側に移動し、また $TiAl_3$ の液相線が急勾配になるため凝固結晶粒がもっとも微細化すると推定した。Hellawell ら⁽²⁾はチタンおよびホウ素の比較的低濃度領域での熱分析および組織観察の結果から状態図を考察し、添加されたホウ素はほとんど TiB_2 になるとした。そして Al の凝固に先立ち TiB_2 粒子界面で包晶反応が起き、界面に生成した $TiAl_3$ が Al の凝固核として作用すると推定した。Cibula⁽³⁾、Finch ら⁽⁴⁾は少量のチタンおよびホウ素を含む Al 溶湯の上澄液を採取分析し、各温度での TiB_2 相の溶解度積を求めた。そして Cibula⁽³⁾は希薄ホウ素濃度でも TiB_2 相が生成することより TiB_2 粒子が直接 Al の凝固核になると推定した。これらの推論の正否は $TiAl_3$ 相の包晶限および液相線勾配に与えるホウ素の影響を明確にすることにより評価できると考えられる。本研究はこの点に注目し実験的に検討するとともに TiB_2 液相面と $TiAl_3$ 液相面、また TiB_2 液相面と Al 液相面との境界線での固液反応が共晶反応であるか包晶反応であるかについても考察することを目的としている。

II. 実験方法

実験は主に Al 合金溶湯中での重力偏析を利用して行なった。実験用の各試料は Al-5% Ti-1% B 合金、高純度 Al (99.99% 純度) およびスポンジチタン (99.5%) を用いて作製した。また 900°C 以下での溶解にはアルミナるつぽを使用し、900°C 以上ではアルミナをコーティングした黒鉛るつぽを使用した。溶湯の上澄液の採取には小型アルミナるつぽを使用し、約 80 g ずつ取り出し金型に鑄込んだ。実験はまず Al の結晶粒微細化作用が起きるチタン、ホウ素濃度で行なった。720°C に保持した約 600 g の高純度 Al の溶湯に Al-Ti-B 合金を添加し、1 hr 後に攪拌して化学分析および熱分析のため一部を金型に鑄込んだ。さらに残りの溶湯を 720°C で 100 hr 以上静置保持後上澄液を採取分析し、長時間保持によるチタン、ホウ素濃度の変化を見た。上澄液の採取後、一部の溶湯はそのまま凝固させ、試料底部に見られる沈殿層をヤスリで削り出し水酸化ナトリウム水溶液で抽出した残渣の X 線回折を行なった。また沈殿層の EPMA による分析を行ない、大きな粒子について構成する各元素の特性 X 線強度比から補正計

算により各元素濃度を定量した。実験条件は加速電圧 15 kV、試料電流 0.015 μ A である。熱分析には各試料とも 10 g 使用し、1°C/min で冷却した時の冷却曲線より Al 相の凝固開始温度を読み取った。次に重力偏析を利用して Al-Ti-B 系における $TiAl_3$ の液相面を求める実験を行なった。この方法を採用したのは Fink 等の比較実験の結果が示す⁽⁵⁾ように熱分析法よりも信頼性があると思われたからである。溶湯は 670°C から 1390°C の間の適当な温度で保持し、その量は常に 600~800 g とした。溶湯中にスポンジチタンを投入していくと $TiAl_3$ が生成しだし底部に堆積するので、アルミナ棒を差し込んで十分な堆積層の存在を確認するまでスポンジチタンを投入した。またホウ素は生成した $TiAl_3$ 中にはほとんど固溶しないと思われるが⁽¹⁾⁽²⁾、少なくとも溶解試料中でホウ素濃度が 0.05% 以上になるように Al-Ti-B 合金を投入した。したがって溶湯底部には常に TiB_2 粒子が沈殿していると考えられる⁽⁴⁾。各保持温度で以上のように溶湯の組成を調整後、溶湯表面のスラグを取除き 20 hr 以上保持して上澄液を採取した。この採取試料中のチタン分析値を $TiAl_3$ 相の液相濃度とした。また 1315°C で採取した試料をイオンマイクロアナライザーで線分析し、組織中のホウ素の分布を調べた。 TiB_2 相の溶解度積の検討のためには先の沈殿実験における TiB_2 沈殿層を切り出し、800 g の高純度 Al 溶湯に添加し、Al-B 合金で成分調整したものを実験に供した。各温度での溶湯の保持は 700~1100°C 間では 100 hr 以上、1100°C 以上では 20 hr 以上行ない上澄液を採取分析した。また採取後高純度 Al を添加し溶湯の減少を補いつつ温度を変えて一連の実験を行なった。溶湯中の温度差は湯面と底部で 2°C 前後であった。試料の濃度分析には主に発光分光分析法(島津製 GQM-75)を使用し、PPM オーダーのチタン、ホウ素の分析時には低電圧アークで発光させた。試料中のチタン濃度が 6% を越えた時のホウ素濃度の分析は湿式分析によった。

III. 実験結果および考察

Fig.1 は Al-5% Ti-1% B 合金を水酸化ナトリウム溶液で抽出した際の残渣を X 線回折したものである。この組成では TiB_2 相および $TiAl_3$ 相が Al 母相中に含まれることがわかる。Fig.2 は Fig.1 における合金を Al 溶湯に添加攪拌後長時間保持した際の上澄液中のチタン、ホウ素濃度の変化を矢印で示したものである。いずれの場合も同じ傾向でチタン、ホウ素量が減少しており、その減少量の比は平均値で 2.07 である。Photo.1 は Fig.2 の実験において上澄液の採取後凝固させた残渣底部の断面における顕

微鏡写真であり、沈殿層が観察される。Fig.3にはこの沈殿層を水酸化ナトリウム溶液で抽出した際の残渣のX線回折図形を示す。この回折図形は化学量論組成の TiB_2 結晶

の図形に一致する。Fig.4は Photo.1における沈殿層中の粗大な粒子付近を EPMA で線分析したものである。粒子中にチタン、ホウ素、アルミニウムが検出されたが、鉄と珪素は検出されなかった。また Al の特性X線量の最も少ない所での特性X線の相対強度に対する補正計算を行なって各元素濃度を求めたがホウ素濃度が異常に大きな値を示した。これはホウ素に対する補正値に問題があるためと考えられたので、チタン原子の一部がアルミニウム原子と置換しておりホウ素は化学量論比だけ存在すると仮定して補正計算をやり直した。この結果を Table 1 に記

Fig.1 X-ray diffraction pattern ($\text{Co K}\alpha$ radiation) for particles extracted by NaOH-solution from Al-5% Ti-1% B alloy.

Fig.2 Changes of Ti and B contents in Al melts during a holding at 720°C .

Photo.1 Optical micrograph of the cross section of sedimented layer (formed at the bottom of a sample held over 100 hr at 720°C).

Fig.3 X-ray diffraction pattern ($\text{Co K}\alpha$ radiation) for particles extracted by NaOH-solution from the bottom of Al-0.2% Ti-0.04% B alloy. (held for a long time at 720°C)

Fig.4 Line analysis around a large sedimented particle.

Table 1 Result of quantitative analysis by EPMA.

	Relative intensity	Corrected value
Ti	0.460	66.2(wt%)
Al	0.015	2.1
B	0.143	31.7

す。Table 1 よりチタンとホウ素の重量比は 2.09 であり Fig. 2 における平均値 2.07 と近い値である。したがって Fig. 2 におけるチタン、ホウ素濃度の減少はアルミニウムを含む TiB_2 粒子が溶湯の静置保持によって沈殿したためといえる。Fig. 5 は Fig. 2 の実験に用いたと同じ合金試料の熱分析結果を示す。横軸には分析チタン濃度から TiB_2 組成成分を差し引いた溶解チタン濃度が目盛っている。この結果は Fink らの Al-Ti 系における結果⁽⁵⁾とよく一致する。したがって溶解チタン量に対する Al 相の液相線はホウ素によって変化しないと考えられる。Fig. 6 は主に TiAl_3 相と Al 相よりなる試料中でのホウ素の分布をイオンマイクロアナライザーで線分析したもので、チタンを 15.8% 含む試料は 1315°C より金型中に鋳込まれている。イオンマイクロアナライザーの計数値より判断してホウ素濃度は PPM オーダー程度と推定される。また線分析の結果は TiAl_3 相中のホウ素濃度が Al 母相中の半分程度であることを示しており、 TiAl_3 相の生成時にホウ素は溶湯中に排出される傾向にあると判断できる。排出されたホウ素は必然的に TiB_2 相を生成することになり TiB_2 相を含む液相から TiAl_3 相が生成する時の反応は共晶反応であると考えられる。またホウ素を含む高チタン濃度の溶湯での重力偏析を利用して求められる TiAl_3 相の液相線は TiB_2 相の液相面との境界線である共晶線を求めていることになる。Fig. 7 はこの共晶線を求めたもので 900°C 以下では Fink 等が Al-Ti 系について求めた TiAl_3 液相線⁽⁵⁾

Fig. 5 Results of thermal analysis in Al-Ti-B alloys.

Fig. 6 Result of line analysis using ion micro-analyzer for Al-15.8% Ti alloy with low boron content. (sample No. 13 in Table 2)

とよい一致を示しホウ素は TiAl_3 液相線や包晶限に影響を与えないことがわかる。Table 2 に 950°C 以上での実験値も示すが、これらの値に基づく液相線は Manchot らの熱分析による液相線⁽⁶⁾に比べ低チタン濃度側に存在する。この違いはホウ素に起因するものではなく、熱分析の際の溶湯の過冷および温度分布、また測定感度に由来する点が多いと考えられる。Table 3 は Al 溶湯中に TiB_2 相のみを含む時の各保持温度における上澄液中のチタン、ホウ素濃度を示す。また Table 4 にその際の不純物濃度を示す。Fig. 8 は Table 3 の分析値をもとに TiB_2 相の溶解度積を温度に対し図示したものである。 TiB_2 粒子の組成比よりチタンの比率が高い A グループの場合には Finch らの結果⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾と良い一致を示す。したがってチタンの比率が高い時 700~1000°C の温度範囲における TiB_2 液相面は次式で表わされる。

$$[\% \text{ Ti}] \times [\% \text{ B}]^2 = \exp\left(3.92 - 2.69 \times \frac{10^4}{T}\right) \quad (1)$$

Fig. 7 The determination of the liquidus curve of TiAl_3 by the sink-float method.

Table 2 Result of sedimentation experiments for determination of the liquidus curve of TiAl_3 .

No.	Temperature of sampling	Analyzed composition			
		Ti (wt%)	B (wt%)	Si (wt%)	Fe (wt%)
1	670 (°C)	0.16	<0.0005	0.05	0.03
2	685	0.18	<0.0005	0.07	0.03
3	703	0.22	<0.0005	0.09	0.03
4	723	0.25	<0.0005	0.10	0.03
5	745	0.33	<0.0005	0.23	0.08
6	789	0.46	<0.0005	0.24	0.08
7	840	0.70	<0.0005	0.24	0.08
8	926	1.25	<0.0005	0.17	0.11
9	977	1.9	<0.0005	0.17	0.11
10	1000	2.1	<0.001	0.17	0.11
11	1100	4.2	0.001	0.16	0.10
12	1200	8.4	0.002	0.20	0.12
13	1315	15.8	0.004	0.28	0.18
14	1350	21.6	0.006	0.25	0.20
15	1390	23.5	0.008	0.31	0.20

Table 3 Solubilities of Ti and B in ternary Al-Ti-B melts.

Group	Temperature of sampling	Analyzed composition	
		Ti(wt%)	B(wt%)
A	1300(°C)	0.027	0.012
	1170	0.017	0.0051
	1073	0.0082	0.0034
	983	0.0051	0.0018
	899	0.0037	0.0012
	830	0.0024	0.0006
	730	0.0016	0.0003
B	1251	0.006	0.011
	1110	0.003	0.0094
	1048	0.002	0.0089
	928	0.001	0.0087
	796	0.0006	0.0081
	691	0.0002	0.0077

Table 4 Impurity levels in ternary Al-Ti-B melts. (Group A, B)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
0.015±3	0.012±4	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001

Fig.8 Logarithmic plot of the solubility product against reciprocal of temperature.

一方ホウ素の比率が高くなるとBグループの結果が示すように溶解度積の温度依存性が小さくなってくると思われる。次に TiB₂ 液相面と Al 液相面とが交わる境界線で包晶反応と共晶反応のいずれが起きるかについて考察する。TiB₂ 液相面に沿って降下してきた液相が Al 液相面との境界線に達したとき包晶反応が起きるなら、Al 相のみを晶出しながら残液は Al 液相面へ移動していく。また共晶反応が起きるなら TiB₂ 相と Al 相を同時に晶出しながら残液は境界線上を移動していく。ところで3元系では固相晶出時の残液の移動方向を温度勾配から予測できないので

次のように考えた。まず TiB₂ 液相面と Al 液相面との境界線の接線を求めた。さらに Al 相が単独に晶出する時の液相の移動方向を分配係数とチタン、ホウ素濃度で示した。この方向が接線より Al 液相側にあるなら TiB₂ 相は晶出できないからそのまま Al 液相面を移動して行き包晶反応となる。またこの方向が接線より TiB₂ 液相面側にあるなら TiB₂ 相が同時に晶出して残液は境界線上を移動して行くと考えられ共晶反応となる。以下計算結果を記す。TiB₂ 液相面を表わす式(1)をチタン濃度 x (wt%), ホウ素濃度 y (wt%) として微分すれば次式が求まる。

$$\frac{dT}{dx} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right) \frac{dy}{dx}$$
$$= -\frac{T^2}{2.69 \times 10^4 x} + \frac{T^2}{1.35 \times 10^4 y} \cdot \frac{dy}{dx} \quad (2)$$

一方 Al 液相面を近似的に平面としてその液相面勾配を Al-Ti 系および Al-B 系状態図より $\partial T/\partial x = 5/0.15$, $\partial T/\partial y = -1/0.022$ (°K/wt%) とすれば Al 液相面について次式が成立する。

$$\frac{dT}{dx} = \frac{5}{0.15} - \frac{1}{0.022} \cdot \frac{dy}{dx} \quad (3)$$

TiB₂ 液相面と Al 液相面の境界線上では式(2)と式(3)が同時に成立する。したがって両式より dT/dx を消去すれば次式が求まる。

$$\left(1 + \frac{6.11 \times 10^5 y}{T^2}\right) \frac{dy}{dx} = \frac{y}{2x} - \frac{4.48 \times 10^5 y}{T^2} \quad (4)$$

式(4)は TiB₂ 液相面と Al 液相面の境界線上で、またその濃度平面への投影線上で成立する。ところで式(1)は TiB₂ 粒子の組成比よりチタンの比率が高い範囲で成立するから式(4)も同じ条件で成立する。したがって式(4)が成立するホウ素の濃度範囲を $0 < y < 0.0002$, また温度を $T = 660 \sim 665 + 273$ (°K) とおくと式(4)は近似的に次式で表わされる。

$$\frac{dy}{dx} \approx \frac{y(x-1)}{2x} \quad (5)$$

式(5)は先の液相面同志の境界線における接線の勾配を表わしている。式(5)は TiAl₃ 包晶限以下($x < 0.15$)で成立すればよいから接線の勾配について次の不等式が成立する。

$$\frac{dy}{dx} < -0.42 \times \frac{y}{x} \quad (6)$$

TiB₂ 粒子の組成比よりホウ素の比率が高い範囲では Fig.8 に示すように式(1)における勾配値が小さくなってくると考えられる。この範囲での境界線上のチタン、ホウ素濃度は $0.0002 < y < 0.022$, $x < 0.001$ であるから境界線における接線の勾配は近似的に次式で示される。

$$\frac{dy}{dx} \approx -\frac{y}{2x} \quad (7)$$

ところで液相から Al 相が晶出するときチタン、ホウ素はそれぞれ分配係数 K_x , K_y に従って固液間を移動すると仮定すれば重量 W なる液相から dW なる Al 相の晶出に対

し液相中のチタンの濃度変化 dx は次式で表わされる。

$$dx = dW(x - x_K) / W - dW \quad (8)$$

ホウ素に対する濃度変化 dy も式(8)と同様であるから dy/dx について次式が成立する。

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y(1-K_y)}{x(1-K_x)} \quad (9)$$

式(9)は Al 相が晶出するときの液相の濃度移動の方向を示している。ここで $K_x = 7.8^{(8)}$, $0 < K_y < 1$ とおけるから式(9)より次の不等式が導かれる。

$$\frac{dy}{dx} > -\frac{y}{6.8x} = 0.15 \times \frac{y}{x} \quad (10)$$

今 Fig.9 の液相面投影図において TiB_2 液相面を降下してきた液相が A 点において Al 相と TiB_2 相の液相面の境界線と接した時液相から Al 相が晶出したとすれば式(9)に従い残液中のチタン、ホウ素濃度は A-B ベクトル方向に移動する。この A-B ベクトルは式(5)で示される接線よりも Al 液相面側に存在する。したがって境界線での反応は包晶反応である。このことは Al 固相中に液相の 7.8 倍ものチタンが取り込まれるためホウ素がすべて排出されたとしても共晶反応にはならないことを示すともいえる。

以上のことより Al-Ti-B 系状態図の Al 側隅における液相面投影図は Fig.10 のように示される。Fig.10 において P 点は $TiAl_3$ 相の包晶限を示し、E 点は AlB_2 相の共晶点を示す。また T-Q は共晶線、Q-R は包晶限曲線と推定される。したがって Q 点の組成の液相は 3 元包晶反応を示すと考えられる。Fig.8 より T-Q-R-S 曲線は実際にはもっと座標軸に接近しているのがわかる。式(1)が $665^\circ C$ でも成立するなら Q 点でのホウ素濃度は 0.1 ppm 程度となる。Al-Ti-B 合金溶湯を高温から冷却していくと Fig.10 に示す Al 側隅では、まず TiB_2 相が晶出する

Fig.9 Diagrammatic representation of the direction to which the liquid composition shifts at the intersection line of Al liquidus and TiB_2 liquidus surfaces. The broken line shows the projection on the x-y plane of the tangent of the intersection line. The arrow A-B is the projection on the x-y plane of the direction of the liquid composition shift on the formation of solid aluminum from the melt.

Fig.10 The liquidus projection at the aluminum corner of the Al-Ti-B diagram. The lengths of E to R and Q to P are greatly enlarged. These lengths are expected to be less than 1 ppm.

ため液相中のチタン、ホウ素濃度は X-Q, Y-R に平行に減少していく。そして合金の組成が X-Q より右側の 1 の領域なら T-Q と接し $TiAl_3$ 相を晶出しながらか Q 点に向かって残液が移動する。X-Q, Y-R にはさまれた 2 の領域では Q-R と交わり Al 相が晶出する。したがって 2 の濃度域の合金で Al 凝固結晶粒が微細化するの TiB_2 粒子を凝固核として Al 相が核生成するためと考えられる。しかし TiB_2 界面における Al 相の核生成の容易さはぬれ性によって決まるのであり包晶反応であるか共晶反応であるかにはよらないと思われる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。3 の領域では AlB_2 相も晶出する。

IV. 結 論

Al の凝固結晶粒微細化現象についての知見を得るため Al-Ti-B 系状態図の Al 側隅における液相面を検討した。実験は主に重力偏析による固液分離を利用して行ない、次の結果を得た。

(1) $TiAl_3$ 相の液相線と包晶限は Al-Ti 系へのホウ素の添加によってほとんど影響をうけない。

(2) イオンマイクロアナライザーによる分析結果から、ホウ素は $TiAl_3$ 相の生成時に液相中に排出される傾向にあると考えられる。したがって TiB_2 液相面と $TiAl_3$ 液相面の境界線は共晶線であると推定される。

(3) TiB_2 相の溶解度積は TiB_2 相の組成比よりチタンの比率が高い組成域で従来の結果とよい一致を示した。

(4) Al 相晶出時の液相の組成移動の方向を分配係数で表わし、 TiB_2 液相面と Al 液相面との境界線上の組成の液相ではこの方向が Al 液相側を向いていることからこの境界線は包晶限曲線であるとした。

(5) Al 合金中に存在する TiB_2 粒子のチタンとホウ素の重量比は 2.07 程度であり、化学量論比の 2.22 より小さい。またアルミニウムを数パーセント含んでいる。

(6) 状態図についての本研究結果によれば Al 合金中のチタン、ホウ素濃度 (wt%) が次の不等式で示される範囲

内であれば Al の凝固結晶粒は TiB_2 粒子を凝固核として核生成すると思われる。

$$0 < \text{total Ti content} - 2.07 \times \text{total B content} < 0.15$$

最後に多数の試料の分析に便宜をはかられた昭和アルミニウム株式会社技術部、住友軽金属株式会社技術研究所、ならびにイオンマイクロアナライザーによるホウ素の分析を快く引き受けられた住友金属工業株式会社中研の藤野、村山両氏に感謝いたします。

文 献

- (1) J.A.Marcantonio and L.F.Mondolfo : Met. Trans., **2**(1971), 465.

- (2) I. Maxwell and A. Hellawell : Met. Trans., **3**(1972), 1487.
 (3) A. Cibula : Met. Trans., **3**(1972), 751.
 (4) N.J. Finch : Met. Trans., **3**(1972), 2709.
 (5) W.L. Fink, K.R. Van Horn and P.M. Budge : Trans. AIME, **93**(1931), 421.
 (6) W. Manchot and A. Leber : Z. anorg. Chem., **150**(1926), 26.
 (7) C.E. Ransley : Producing or Refining Aluminium, U. S. Patent No. 3, 028, 324, 3rd April (1962).
 (8) 梅田高照, 加藤 寛, 竹内宏昌, 藤田利夫 : 金属学会講演概要(1974-11月), 339.
 (9) J.A. Marcantonio and L.F. Mondolfo : J. Inst. Metals, **98**(1970), 23.
 (10) 中谷義三 : 鋳物, **48**(1976), 40.

熔融珪酸塩とフルオロベリリウム酸塩の間の 相応状態原理の成立とその応用

古 川 和 男* 大 野 英 雄*

Kazuo Furukawa and Hideo Ohno : Establishment of Corresponding-State Principle to Molten Fluoro-beryllates and Silicates and its Application. It was verified that in the complex ionic liquids of type AX-BX₂ such as alkali-fluoroberyllates or alkaliearth-silicates the corresponding-state principle is valid quantitatively under the following conditions: [A] between the following pairs, (i) LiF-BeF₂ and MgO-SiO₂, (ii) NaF-BeF₂ and CaO-SiO₂ and (iii) KF-BeF₂ and BaO-SiO₂, [B] in the composition region between 30 and 70 mol% in AX components, and [C] under the reduced absolute temperature scale with the factors 2.85 in the system (i), or 2.80 in the systems (ii) and (iii). Using the existing experimental data the following physical properties were confirmed to have the same values within experimental error in the corresponding states of both molten materials: (1) ionic packing density, (2) viscosity coefficient, and (3) equivalent conductivity. The liquid structure of both materials is also essentially the same in the corresponding state. Experimental work on molten fluoroberyllates is much easier than that on molten silicates due to the former's lower melting points and applicability of a Ni-alloy (Hastelloy-N) container. The improvement of scientific understanding of molten fluoro-beryllates will ultimately contribute to the development of science and technology concerning not only molten fluoro-beryllates but also molten silicates.

(Received October 2, 1976)

I. 緒 言

イオン性液体の構造・物性に関する研究は、アルカリハライド等の比較的単純な物質については、その構成イオンの幾何学的充填に関する考察に導かれて本質的な理解が次第に進められている⁽¹⁾。これはまた、電算機の進歩によるシミュレーション解析の援助も少しずつえられるようになって⁽²⁾。しかしさらに複雑なイオン性液体、例えば熔融珪酸塩スラグなどに対しては、応用面からも重要な問題であるにもかかわらず、その研究の進展は遅々としてお

り、まだ多分に現象論的段階に留まっているといつてよいように思われる⁽³⁾。

複雑な液体構造を解明するには、少くも定容条件下(即ち高圧下)での体系的な実験的研究が必要である⁽⁴⁾が、珪酸塩は高融点かつ腐食性であって、そのような実験は余りに困難である。

この障害を打開する一方法として、液体構造に強い相似性が知られており⁽⁸⁾、しかも低融点で Ni 系容器が使用できる熔融フルオロベリリウム酸塩の研究を活用することを考えてみたい[†]。この物質は、熔融塩燃料増殖発電炉⁽⁵⁾の

* 日本原子力研究所燃料工学部高温融体材料研究室 (Molten Materials Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki Prefecture)

† 最初、1975年10月金属学会札幌大会に発表(古川, 大野, 岩本, 綱脇, 梅咲: 金属学会講演概要, (1975-10月), 90)。