Ti-Al-V 3元系状態図の実験的再検討*

橋本健紀** 土肥春夫** 辻本得藏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 6(1985), pp. 410-416

Reexamination of the Ti-Al-V Ternary Phase Diagram

Kenki Hashimoto**, Haruo Doi** and Tokuzou Tsujimoto**

Structures of Ti-Al-V alloys have been examined by means of electron probe microanalysis and X-ray diffractometry after being annealed for 2.68 Ms at 1073 K or for 691 ks at 1273 K.

Two three-phase equilibriums, $Al_8V_5 + (V, Ti)Al_3 + (V)$ and $Ti_3Al + (\beta-Ti) + TiAl$, have been found, and isothermal diagrams at 1073 K and 1273 K have been reconstructed.

The titanium content in Al_8V_5 phase is about 5 mass% at 1273 K and 1 mass% at 1073 K. In the TiAl compound which contains vanadium up to the solubility limit, the axial ratio c/a varies from 1.012 to 1.050 with increasing aluminium content.

(Received October 20, 1984)

Keywords : phase diagram, titanium-aluminium-vanadium alloys, lattice parameter, intermetallic compounds, X-ray diffraction, electron probe micro-analysis

I. 緒 言

金属間化合物 TiAl は軽量耐熱材料として優れた性能をもつ素材であることは良く知られている。最近 Blackburn と Smith はバナジウム添加がこの化合物の常温における靱性を改善することを報告し、この化合物の実用化に大きい希望を与えた。しかし彼らは靱性向上の原因については何ら言及していない⁽¹⁾。

化合物 TiAl に及ぼすバナジウム添加効果を解明するためにまず必要となるのは Ti-Al-V 3 元系状態図であり、次にバナジウム固溶に伴う TiAl 相の物理的性質の変化を知ることである。現存する Ti-Al-V 3 元系状態図としては、Jordan と Duwez⁽²⁾、Farrar と Margolin⁽³⁾および辻

本⁽⁴⁾による報告がある。しかし前二者の報告は後述するようにに必ずしも信頼のおけるものではない。また辻本の報告は Ti 隅を中心に研究したものであり、TiAl 相に関しては何らの情報も与えない。

本研究では、TiAl 基合金に及ぼすバナジウム添加効果を考察する基礎資料を得るために、Ti-Al-V 3 元系状態図の再検討を行った。主に TiAl 相を中心とした組成領域の 1073 K および 1273 K における相平衡およびバナジウム元素の固溶に伴う TiAl 相の結晶構造変化について調べた。主な結果は、 $Ti_3Al + TiAl + (\beta-Ti)$ と $VAl_3 + Al_8V_5 + (V)$ の 3 相領域が見い出されたこと、および V が固溶することにより TiAl 相の軸比が 1.012~1.050 と大きく変化することである。

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

* 1983 年 10 月日本金属学会秋田大会に一部発表

II. 実験方法

1. 試料作成

純度 99.99% のアルミニウムと純度 99.8% のスポンジ・チタンおよび純度 99.7% のバナジウムを用い、これらを秤量の後プレス成形し、直径 40 mm、厚さ約 15 mm、質量 100 g のブリケットとした。

ブリケットを水冷銅ツボとタングステン電極を用いてアルゴン雰囲気中でアーク溶解した。その際、ボタン・インゴットを裏がえして 3 度溶解を繰返した。溶解による質量損失は最大 0.6% であった。作成した合金は Table 1 に示す 25 種類である。

ボタン・インゴットから約 8 mm × 8 mm × 12 mm の試料を切り出し、これを 6.7×10^{-3} Pa 以上に排気した透明石英管に封入した後、均質化処理を行って組織分析試料とした。1273 K 均質化材では 1273 K・691 ks (8 d) 加熱後、また 1073 K 材では 1273 K・86.4 ks (1 d) に続く 1073 K・2.68 Ms (31 d) 加熱後石英管を破り水焼入れた。代表的な幾つかの合金に対して、より短時間の熱処理 (1073 K 材: 1273 K・86.4 ks + 1073 K・2.1 Ms (24 d), 1273 K 材: 1273 K・518 ks (6 d))

Table 1 Nominal alloy compositions and phase constitutions.

α : (α -Ti), β : (β -Ti) or (V), α_2 : Ti_3Al , γ : TiAl , δ : TiAl_3 or VAl_3 , ζ : Al_5V_5 .

Specimen No.	Alloy composition (mass%)			Phase constitution	
	Ti	Al	V	1073 K annealing*	1273 K annealing**
1	88.0	7.0	5.0	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
2	86.0	9.0	5.0	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta$
3	84.0	11.0	5.0	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \alpha_2 + \beta$
4	80.0	15.0	5.0	α_2	$\alpha_2 + \beta$
5	70.0	20.0	10.0	$\alpha_2 + \beta$	$\alpha_2 + \beta$
6	65.0	25.0	10.0	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$
7	60.0	30.0	10.0	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$
8	60.0	35.0	5.0	γ	γ
9	55.0	42.5	2.5	γ	γ
10	52.5	42.5	5.0	γ	γ
11	37.5	52.5	10.0	$\gamma + \delta$	γ
12	10.0	50.0	40.0	$\delta + \beta$	$\delta + \zeta$
13	10.0	35.0	55.0	$\gamma + \beta$	$\gamma + \beta$
14	20.0	35.0	45.0	$\gamma + \beta$	$\gamma + \beta$
15	20.0	40.0	40.0	$\gamma + \beta$	$\gamma + \beta$
16	20.0	50.0	30.0	$\gamma + \delta + \beta$	$\gamma + \delta + \beta$
17	20.0	55.0	25.0	$\gamma + \delta + \beta$	$\gamma + \delta + \beta$
18	30.0	50.0	20.0	γ	γ
19	2.5	37.5	60.0	$\delta + \zeta + \beta$	$\zeta + \beta$
20	5.0	55.0	40.0	$\delta + \zeta$	$\delta + \zeta$
21	40.0	30.0	30.0	$\gamma + \beta$	$\gamma + \beta$
22	53.0	27.0	20.0	$\gamma + \beta$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$
23	10.0	45.0	45.0	$\delta + \beta$	$\delta + \zeta + \beta$
24	30.0	57.5	12.5	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$
25	7.5	40.0	52.5	$\delta + \beta$	$\delta + \zeta + \beta$

* annealed for 2.68 Ms (31 d) at 1073 K after heating for 86.4 ks (1 d) at 1273 K.

** annealed for 691 ks (8 d) at 1273 K.

を加えて各相の組成分析を行ったが、本報告で採用した組成とはほぼ一致した。したがって、今回の均質化熱処理時間は平衡相を得るための条件をほぼ充していると考えられる。

組織観察用試料 (検鏡試料) にはエメリー紙およびバフ研磨の後、硝酸 3、弗酸 1 の混酸に 4 倍の水を加えた液を用いて腐食を加えた。X 線回折には検鏡試料および歪取り焼鈍を加えた粉末状試料を用いた。

2. 相分析

組織観察では主に走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、2 次および反射電子像の撮影を行った。

X 線回折にはディフラクトメータを用い、Ni フィルターおよび波高分析器により単色化した $\text{CuK}\alpha_1$ 線の強度を計数した。格子定数の決定には $2\theta = 80^\circ \sim 137^\circ$ における回折線を用いた。角度補正には SiO_2 の回折線を利用した。

組成分析にはエネルギー分散型 X 線スペクトル分析器 (EDAX-9100) を付帯した走査型電子顕微鏡 (以後 EDAX と呼ぶ) を用いた。被分析試料の 3 mm × 3 mm の領域から生じる X 線スペクトルを 150 s 間計数する測定を 3 ケ所行い、その平均値に近いスペクトルを標準スペクトル強度とした。次に分析試料の配合組成を用いて、標準スペクトル強度と組成の関係を求めた。構成相の組成を求める点分析では、各相につき 3 点以上の測定を行い、標準スペクトル強度と対比した。なお、粒径が数 μm 程度の微小な相の場合、直径 5 μm 以上の粒子を選び点分析を行った。加速電圧は 20 kV であった。

III. 従来の状態図の検討

Ti-Al-V 3 元系状態図は Jordan ら⁽²⁾, Farrar ら⁽³⁾および辻本⁽⁴⁾によって報告されている。

Jordan らの報告では Ti-Al 2 元系として Ogden ら⁽⁵⁾および Bumps ら⁽⁶⁾の結果を用いており、この状態図では Ti_3Al 相が欠落している。また Al-V 2 元系としては Roth ら⁽⁷⁾および Brauer ら⁽⁸⁾の結果を用いており、Carlson ら⁽⁹⁾によって発見された Al_5V_5 相に関する記述が抜けている。従って Jordan らの 3 元系状態図は存在すべき相が同定されていない。

Farrar らの 3 元系状態図は、疑問点の多い Ence と Margolin⁽¹⁰⁾ の Ti-Al 2 元系状態図を基礎としている。Ence らが提案した 2 元系状態図の $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ と $[\text{Ti}_2\text{Al}]$ という化合物に対し、辻本と足立は前者 $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ は存在せず、後者 $[\text{Ti}_2\text{Al}]$ は実は Ti_3Al (α_2 相) と記すべきものであるとした⁽¹¹⁾。この提案は後に広く採用された。Margolin らも自らの見解を変更し、辻本らの状態図に近いものを再提案した⁽¹²⁾。従って、Farrar らの 3 元系状態図には現在認められていない $[\text{Ti}_2\text{Al}]$ 相を含むばかりでなく、現在の Ti_3Al 相とは異なっている $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ 相をも含んでいる。

辻本の 3 元系状態図は自ら提案した Ti-Al 2 元系状態図

に基づいて構成されている。しかし、相関係の解明は Al および V の組成域が 25 mass% 以下に限定されており、TiAl 相などに関する情報は与えない。

本研究では、Ti-Al 2 元系として $Ti_3Al + (\beta-Ti) \rightleftharpoons (\alpha-Ti)$ の包析反応の存在を明確にしている辻らの状態図⁽¹¹⁾および Farrar らの状態図⁽¹²⁾、Ti-V 2 元系としては Rudy⁽¹³⁾ の状態図、また Al-V 2 元系としては Carlson らの状態図⁽⁹⁾を用いる。

IV. 実験結果

1. 等温断面図

(1) 相と組織

X線回折によって同定された各合金の組織を Table 1 に示す。検出された相はいずれも 2 元系状態図に見られる相のみであり、その結晶構造は $(\alpha-Ti)$ (A3), Ti_3Al (D0₁₉), $TiAl$ (L1₀), $TiAl_3$ (D0₂₂), VAI_3 (D0₂₂), Al_8V_5 (D8₂), $(\beta-Ti)$ or (V) (A2) の 7 種であった。

3 相組織としては、 $(\alpha-Ti) + Ti_3Al + (\beta-Ti)$, $Ti_3Al + TiAl + (\beta-Ti)$, $TiAl + (Ti, V)Al_3 + (\beta-Ti, V)$, および $(Ti, V)Al_3 + Al_8V_5 + (V)$ の 4 種類が検出された。なお、 $TiAl_3$ と VAI_3 はともに同じ結晶構造に属し、かつ両者の組成域は連結している。以下特別な場合を除いて両者を $(Ti, V)Al_3$ と記し、省略名を δ 相とする。また $(\beta-Ti)$ と (V) は同一結晶構造でかつ連続固溶体を作る。Ti 側に属するものを $(\beta-Ti)$ と記し、V 側を (V) と記した。

Fig.1 (a)~(d) に代表的な 3 相組織を示す。

(a) では冷却途上にマルテンサイト変態を起こしている灰色の地が $(\beta-Ti)$ 相、黒い地が Ti_3Al 相である。また β 相と Ti_3Al 相の境界に見られる白い相および Ti_3Al 相中の白い粒子が $(\alpha-Ti)$ 相である。なお、この試料の X 線回折には $(\beta-Ti)$ 相の回折線が検出されるが、粉末化した試料では検出されない。

(b) では灰色の地が Ti_3Al 、マルテンサイト変態を起こしている光沢を持った白い相が $(\beta-Ti)$ 相、そして黒くクラックを含む部分が $TiAl$ 相である。この組織における $TiAl$ 相のクラックは組成像でもエッジ効果によりハレーションを生じる。なおこの試料では、検鏡試料および粉末状試料の両者で $(\beta-Ti)$ 相の回折線が検出される。

(c) では灰色の大きい粒子が $TiAl$ 相、黒い地が $(Ti, V)Al_3$ 相、黒地または $TiAl$ 相中の針状あるいは粒状の白い相が (V) 相である。この組織における $TiAl$ 相にはクラックは全く認められない。 $TiAl$ 相にクラックが形成される組成範囲については後に述べる。

(d) では白地が (V) 相、黒い部分が δ 相、そして灰色の部分が Al_8V_5 相である。この Al_8V_5 相と δ 相の平均原子番号の差は著しく小さいために、反射電子の検出器と試料間の距離を小さくすることにより始めて明瞭に識別される。

(2) 各相の組成域

同定された相構成を組成三角形に記入した場合、熱力学

Fig.1 SEM-photographs of Ti-Al-V ternary alloys.

(a) is a secondary electron image, and (b), (c) and (d) are backscattering electron images. (a) and (b) are taken from specimen of No.3 ($\alpha + \alpha_2 + \beta$) and No.6 ($\alpha_2 + \gamma + \beta$) annealed at 1273K, and (c) and (d) from No.16 ($\beta + \gamma + \delta$) and No.19 ($\beta + \delta + \zeta$) annealed at 1073 K.

的に矛盾のない隣接関係が得られた。したがって今回の研究では等温断面図の作成に最低限必要な合金種をすべて網羅していると考えられる。

1073 K における等温断面図を Fig.2 に示す。図中の 3 相領域は構成する 3 相の組成分析値、すなわちターミナル組成を結び決定された。曲線状の相境界線は関与する各相の分析値をなめらかに結んだものである。直線状の境界線の多くは、参考にした 2 元系状態図の 1073 K における各相の固溶限と今回定めた 3 相領域のターミナル組成を直線で結んだものである。

1273 K における等温断面図を Fig.3 に示す。相構成は 1073 K と全く同様である。1073 K に較べると、 $(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al} + (\beta\text{-Ti})$ 3 相領域の相の $(\beta\text{-Ti})$ 組成は約 3 mass% Ti-Al 側に移行しており、かつ 3 相領域は縮小している。

Fig.2 Isothermal diagram at 1073 K.

Fig.3 Isothermal diagram at 1273 K.

すなわち高温で安定な $(\beta\text{-Ti})$ 相領域が拡大している。一方、 $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl} + (\beta\text{-Ti})$ 3 相領域における $(\beta\text{-Ti})$ の組成は約 3 mass% V 側に移動しており、 $\text{TiAl} + (\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + (\text{V})$ 3 相領域では 5 mass% 程度 Ti-V 側に移行している。すなわち、V が多い組成域では $(\beta\text{-Ti})$ 領域は 1073 K に較べ僅かに縮小している。1073 K と異なる他の主な特徴は、 TiAl 単相領域が拡大していること、および $(\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + \text{Al}_8\text{V}_5 + (\text{V})$ 3 相領域が Ti 側に移行していることである。

なお、Fig.3 では $(\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + \text{Al}_8\text{V}_5 + (\text{V})$ 3 相領域に属する No.23 と 25 の試料の Al_8V_5 相が微細なため有効な組成分析値が得られず、代わりに同 3 相領域に隣接した組成をもつ No.12 の試料における Al_8V_5 相の分析値を同 3 相領域のターミナル組成として仮に用いた。このため同 3 相領域および Al_8V_5 単相領域を点線で示した。また高 Al 側の $(\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + \text{L}$ (融液) および L に関する点線は 2 元系状態図を基に推定して引いた境界線である。

2. 金属間化合物

以下では 1273 K 691 ks 焼鈍材に対して得られた知見を述べる。

(1) Ti_3Al 相

Fig.3 に見られるように、 Ti_3Al 単相領域では V 固溶に伴って Al 側および Ti 側溶解度限の Ti 濃度が低下する。また Al 側では多量の V を固溶する。V を最大限に固溶した Al 側 Ti_3Al 相の格子定数は $a=0.579 \text{ nm}$, $c=0.398 \text{ nm}$ であった。また V を溶解度限まで固溶した Ti 側のそれは $a=0.579 \text{ nm}$, $c=0.465 \text{ nm}$ であった。後者の格子定数は Ti 側にある化学量論組成の Ti_3Al 相に対する値⁽¹⁴⁾ $a=0.579 \text{ nm}$, $c=0.462 \text{ nm}$ にほぼ等しい。しかし前者では c 軸のみが大きく減少している。2 元系の Ti_3Al は Al 含有量を増すと a , c 軸ともに減少する。従って、後者に見られる c 軸のみの減少は V が多量に固溶するためと考えられる。

(2) Al_8V_5 相

Al_8V_5 相の格子定数を Fig.4 に示す。図中 $\text{Ti}=0$ の値は化学量論組成の格子定数⁽⁹⁾である。 Al_8V_5 相の格子定数は原子半径が最も大きい Ti 元素の固溶により増大する。この中で Ti を最も固溶した場合の格子定数 $a=0.9243 \text{ nm}$ は V-Al 2 元系の 1273 K における Al_8V_5 相の値⁽⁹⁾に近い。Carlson たちは、高温において格子定数が増大するのは Al 含有量が低温より高く、原子半径の大きい Al 元素が格子の膨張を引き起こすためであると推定した。Fig.4 はその推定が正しかったことを意味する。

(3) $(\text{Ti}, \text{V})\text{Al}_3$ 相

$(\text{Ti}, \text{V})\text{Al}_3$ (δ) 相の格子定数を Fig.5 に示す。×印は $\text{Al}_8\text{V}_5 + \delta$ 2 相, △印は $\text{Al}_8\text{V}_5 + \delta + (\beta\text{-Ti})$ 3 相, ●印は $\text{TiAl} + \delta + (\beta\text{-Ti})$ 3 相および○印は $\text{TiAl} + \delta$ 2 相の各領域に属する δ 相を意味し、 δ 単相領域の境界線上 (Fig.3) の δ 相の値である。なお、□印は V-Al 2 元系⁽⁸⁾および■印

は Ti-Al₂ 元系⁽¹⁵⁾の δ 相の値である。図からわかるように、TiAl₃ に V が固溶すると c 軸が減少し、VAl₃ に Ti が固溶すると主に a 軸が増大する。

Fig.4 Effect of solute atom on lattice parameter of Al₈V₅ phase.

Fig.5 Effect of solute atom on lattice parameter of (V,Ti)Al₃ (δ) phase. Each value is taken from the δ phase belonging to different phase fields of Fig.3; $\times$: δ +Al₈V₅, Δ : δ +Al₈V₅+ (β -Ti), $\bullet$: δ +TiAl+ (β -Ti), $\circ$: δ +TiAl. $\square$ and $\blacksquare$ are cited from V-Al and Ti-Al binary systems⁽⁸⁾ (15).

(4) TiAl 相

TiAl (γ) 相の格子定数を Fig.6 に示す。○, Δ , $\square$, $\blacktriangle$ および $\bullet$ 印はそれぞれ、Ti₃Al+ (β -Ti)+ γ 3 相, (β -Ti)+ γ 2 相, (V, Ti)Al₃+ (β -Ti)+ γ 3 相, (V, Ti)Al₃+ γ 2 相 および γ 単相領域に属する γ 相を意味する。

(β -Ti) と共存する γ 相では、 c 軸は組成変化によらず一定値を示すが、 a 軸は主に Al 濃度の増加に伴い減少する。すなわち軸比 c/a は Al 濃度の増加に伴い増大する。一方 γ 単相の場合、格子定数は低 V 側ではほぼ一定であるが、高 Al でかつ V が増すと主に a 軸が縮小し軸比が増大する。しかし Al 濃度が増加すると軸比が 1.01 から 1.05 に大きく変化することは両者に共通している。このような格子定数の大きな変化は Ti-Al 2 元系では見られず⁽¹⁶⁾, V が固溶することにより起こる特徴である。

Fig.3 に示されているように、Al 濃度が最も低い γ 相は Ti₃Al+ (β -Ti)+ γ 3 相領域に属する。Fig.6 からわかるようにこの γ 相の軸比は最も小さく、 $c/a=1.012$ である。したがって γ 相の軸比を 1 に近づける目的で V を添加した場合、この値以下に軸比を低下させることはできないと考えられる。

γ 相には検鏡試料作成過程において応力腐食割れが起こり、マイクロ・クラックが形成されることがある⁽¹⁷⁾。この点に注目して調べた結果、V 含有量にかかわらず 55 at%

Fig.6 Lattice parameter and composition of TiAl (γ) phase. Each value is taken from the γ phase belonging to different phase fields of Fig.3; $\circ$: γ +Ti₃Al+ (β -Ti), Δ : γ + (β -Ti), $\square$: γ + δ + (β -Ti), $\blacktriangle$: γ + δ , $\bullet$: γ .

以下の Al を含む γ 相にはマイクロ・クラックが形成され、以上では検出されることが判明した。

V. 考 察

Fig.2 の Ti 隅にある $(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al} + (\beta\text{-Ti})$ 3 相領域は文献 (3) および (4) に報告されている。しかし文献 (3) に示された $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ 相は後述するように実在しないものである。本実験で得られた $(\beta\text{-Ti})$ 相のターミナル組成は文献 (4) に図示された位置よりも 4~6 mass% Ti-Al 側に寄った値である。しかし文献 (4) の実験結果そのものは、本研究で得られたものに修正しても不自然ではない。本研究では組成分析により求めたターミナル組成であるから、 $(\beta\text{-Ti})$ 相の位置は文献 (4) よりもより正確に定められていると考えられる。

本実験で得られた $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl} + (\beta\text{-Ti})$ 3 相領域とはほぼ等しい位置および形状をなす $[\text{Ti}_2\text{Al}] + \text{TiAl} + (\beta\text{-Ti})$ および $(\alpha\text{-Ti}) + \text{TiAl} + (\beta\text{-Ti})$ の 3 相領域がそれぞれ文献 (3) および (2) において報告されている。後者の報告は Ti_3Al 相の存在がまだ識別されていない時期の報告であるから、 Ti_3Al を $(\alpha\text{-Ti})$ 相と誤認したと考えてよからう。また前者の報告では、かれらのいう $[\text{Ti}_2\text{Al}]$ を Ti_3Al 相と考えてよいと思われる。しかしこの点については以下のように検討した。

Ti-Al 2 元系において $[\text{Ti}_2\text{Al}]$ と $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ が共に存在すると仮定した場合、3 元系では更にもう一つの 3 相領域および二つの 2 相領域が検出される筈である。この点に注目して作成した No.1~No.7 の合金に対する分析結果では、 $[\text{Ti}_2\text{Al}]$ と $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ の両者が共存する形跡は全く認められなかった。すなわち、文献 (3) に従えば、試料 No.1 は $(\alpha\text{-Ti}) + [\text{Ti}_3\text{Al}] + (\beta\text{-Ti})$ 、No.2 は $[\text{Ti}_3\text{Al}] + (\beta\text{-Ti})$ 、No.3 は $[\text{Ti}_3\text{Al}] + [\text{Ti}_2\text{Al}] + (\beta\text{-Ti})$ 、No.4 と 5 は $[\text{Ti}_2\text{Al}] + (\beta\text{-Ti})$ 、No.6 と 7 は $[\text{Ti}_2\text{Al}] + \text{TiAl} + (\beta\text{-Ti})$ の各相領域に属する組成であるが、これらの試料の相構成は Table 1 に示すとうりであった。Table 1 の結果は、X線回折により確認されたばかりでなく、数千倍にまで拡大した SEM 組織像における構成相の数や構成相の組成分析値、すなわち 2 相組織では両相の組成は合金組成を狭み直線状のタイ・ラインを与えること、3 相組織ではターミナル組成が合金組成によらず一致すること、などにより確認されたものである。したがって、これら相構成の隣接関係を考慮すれば、合金組成を更に詳細に変えて調べたところで $[\text{Ti}_2\text{Al}]$ と $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ の両者が共存して検出されることはない結論される。

1970 年代に入って Blackburn⁽¹⁸⁾ および Martin⁽¹⁹⁾ らは Ti-Al 2 元系における

という包析反応は存在せず、 $(\alpha\text{-Ti})$ と Ti_3Al の共存領域は 40 at% Al の領域まで伸びており、2 つの包析反応、 $(\beta\text{-Ti}) + \text{TiAl} \rightleftharpoons (\alpha\text{-Ti})$ [約 1513 K (1240°C)] および $(\alpha\text{-Ti})$

$+ \text{TiAl} \rightleftharpoons \text{Ti}_3\text{Al}$ [約 1323 K (1150°C)] が存在すると主張した。一方 Swartzendruber ら⁽²⁰⁾、Kornilov ら⁽²¹⁾ は辻本らと同様に式 (1) の反応を支持した。Blackburn や Martin らの主張が正しければ、本研究で得た Ti-Al-V 3 元系等温状態図を説明するためには $(\alpha\text{-Ti}) + \text{TiAl} \rightleftharpoons (\beta\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al}$ という不変系反応が 1423 K と 1273 K の間で起こることが必要である。

$\text{TiAl} + (\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + (\text{V})$ 3 相領域は文献 (2) に報告されており、幾つかの点で一致、不一致が認められる。まず高温 (1255 K (1800°F)) における (V) ターミナルは低温 (1033 K (1400°F)) で Al 側に移行すること、および $(\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3$ の位置は固定していることは本研究結果と一致する。しかし (V) 相および TiAl 相のターミナル組成は文献 (2) より、それぞれ V 側および V-Al 側に約 5 mass% 寄った値である。文献 (2) では 1033 K および 1255 K における等温断面図が示されており、本研究より幾分低い温度の断面図であるにもかかわらず、均質化加熱時間はそれぞれ 1.2 Ms (14 d) および 605 ks (7 d) と本研究より短い。この事がターミナル組成の不一致をもたらした 1 つの理由と考えられる。

$(\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + \text{Al}_8\text{V}_5 + (\text{V})$ 3 相領域は本研究で初めて調べられた組成域である。文献 (2) においてこの 3 相領域を見落した理由は、彼らが参照した V-Al 2 元系状態図⁽⁷⁾⁽⁸⁾に Al_8V_5 相が欠落していること、および Al_8V_5 相の Ti 固溶量が少ないことが挙げられる。すなわち、X線回折や顕微鏡観察によって検出可能な量の Al_8V_5 相は、 Al_8V_5 相の組成に近い合金において形成される。しかし、文献 (2) ではこのような組成の合金は作成されていない。

VI. 結 言

長時間焼鈍した Ti-Al-V 3 元系合金の組織をエネルギー分散型 X 線スペクトル分析器を附帯した走査型電子顕微鏡および粉末法 X 線回折により調べ、1073 K および 1273 K における等温断面図の再検討を行うとともに、金属間化合物の組成依存性について調べた。得られた結果はつぎのようである。

(1) 検出された 7 種類の相はいずれも 2 元系状態図において報告されており、それらは $(\alpha\text{-Ti})$ (A3), Ti_3Al (D0₁₉), TiAl (L1₀), TiAl_3 (D0₂₂), VAl_3 (D0₂₂), Al_8V_5 (D8₂) および $(\beta\text{-Ti})$, (V) (A2) であった。

(2) 1073 および 1273 K において 4 種類の 3 相平衡が見い出され、それらは $(\beta\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al} + (\alpha\text{-Ti})$, $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl} + (\beta\text{-Ti})$, $\text{TiAl} + (\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + (\beta\text{-Ti})$ および $(\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + \text{Al}_8\text{V}_5 + (\text{V})$ であった。この中で $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl} + (\beta\text{-Ti})$ および $(\text{V}, \text{Ti})\text{Al}_3 + \text{Al}_8\text{V}_5 + (\text{V})$ は本実験によって初めて見い出された 3 相平衡である。

(3) Al_8V_5 相には 1073 K および 1273 K でそれぞれ 1 mass% および約 5 mass% の Ti が固溶し、格子定数は増

大する。TiAl 相はVを固溶することにより軸比 c/a が 1.012 から 1.050 へと変化する。

終りに臨み、EDAX による組成分析の際、本研究所原子炉材料研究部 山本 孝氏に御協力いただいたことを感謝します。

文 献

- (1) M.J. Blackburn and M.P. Smith : U.S. Patent, Oct. 13(1981), No.4294615.
- (2) B. C. Jordan and P. Duwez : Trans. ASM, **48** (1956), 783.
- (3) P.A.Farrar and H.Margolin : Trans. AIME, **221** (1961), 1214.
- (4) 辻本得蔵 : 日本金属学会誌, **32** (1968), 970; Trans. JIM, **10** (1969), 281.
- (5) H.R.Ogden, D.J. Maykuth, W. L. Finlay and R.I. Jaffee : Trans. AIME, **191** (1951), 1150.
- (6) E.S.Bumps, H.D.Kessler and M.Hansen : Trans. AIME, **194** (1952), 609.
- (7) A.Roth : Z. Metallk., **32** (1940), 356.
- (8) G.Brauer : Z. Metallk., **49** (1943), 208.
- (9) O.N.Carlson, D.J.Kenney and H.A.Wilhelm : Trans. ASM, **47** (1955), 520.
- (10) E. Ence and H. Margolin : Trans. AIME, **221** (1961), 151.
- (11) 辻本得蔵, 足立正雄 : 日本金属学会誌, **33** (1969), 606, 612; J. Inst. Metals, **95** (1967), 146.
- (12) P.A.Farrar and H.Margolin : AFML-TR-65-69, (1965).
- (13) E.Rudy : AFML-TR-65-2, (1969).
- (14) A.J.Goldak and J.G.Parr : Trans. AIME, **221** (1961), 639.
- (15) G.Brauer : Z.anorg. Chem., **242** (1939), 1.
- (16) R.P.Elliott and W.Rostoker : Acta Met., **2** (1954), 884.
- (17) 橋本健紀, 中野 理, 土肥春夫, 辻本得蔵 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 489.
- (18) M. J. Blackburn : *The Science, Technology and Application of Titanium*, Ed. by R.I. Jaffee and N.E. Promisel, Pergamon Press, (1970), p.349.
- (19) P. L. Martin, H. A. Lipsitt, N. T. Nuhfer and J. W. Williams : *Titanium '80, Science and Technology*, Ed. by H. Kimura and O. Izumi, The Metallurgical Society of AIME, (1980), p.1245.
- (20) L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, L. K. Ives and R. D. Shull : Mat. Sci. and Eng., **51** (1981), 1.
- (21) I. I. Kornilov, T. T. Nartova, S. P. Cherngshova : Russ. Metall., (Engl. Transl.), **6** (1976), 156.