

急冷凝固した Al-Ti, Al-V 合金の機械的性質<sup>+)</sup>大橋照男<sup>\*)</sup>・鈴木和則<sup>\*\*)</sup>・市川理衛<sup>\*)</sup>金属工学教室  
(1971年9月13日受理)Mechanical Properties of Al-Ti and Al-V Alloys  
Solidified Rapidly

Teruo OHASHI, Kazunori SUZUKI and Riei ICHIKAWA

Department of Metallurgical Engineering  
(Received September 13, 1971)

Change in the solid solubilities of Ti and V in pure Al by rapid solidification and the mechanical properties of these binary Al alloys were investigated by means of resistometric method and compression test in varying temperature up to about 550°C. The results obtained were as follows:

(1) The solid solubility of each of the elements of Ti and V increased to about 0.6wt%, which was approximately two times as the each maximum equilibrium solid solubility.

(2) In the Al-Ti alloys, however, it was suggested that the maximum solid solubility of Ti in Al was at least 0.8wt%, according to the fact that the electrical resistivity increased by annealing at a temperature above 450°C.

(3) The temperature dependence of 0.2% yield stress  $\sigma_{0.2}$  of these alloys could be expressed by an equation of  $\sigma_{0.2} = A \exp(Q/RT) \epsilon^{\epsilon}$ , here,  $A$ : const.,  $Q$ : activation energy,  $R$  and  $T$ : have their usual meanings,  $\epsilon$ : strain, and the activation energy  $Q$  changed at a temperature of about one-half of the melting point of Al.

(4) It might be shown that high-temperature deformation, i. e., above at a temperature of one-half of the m.p., was controlled by a dislocation climb mechanism, in view of an activation energy obtained from the temperature dependence of the Zener-Hollomon parameter.

## I 緒 言

Ti および V は周期律表の VI 族および V 族の遷移金属に属する元素で、Mn, Cr, Zr などと同じく室温付近の平衡状態の下では Al 中への固溶量は極めて少なく、また高温における最大固溶限も他の実用 Al 合金系に比較すると小さい<sup>1)</sup>。しかしこのような合金でも均一液相領域の組成範囲は温度と共に著しく増大するので、このような温度からこれらの合金を急冷させると平衡最大固溶限よりもさらに高濃度の固溶体を得ることができ

る<sup>2)~4)</sup>。現在まではこれらの過飽和固溶体の金属組織学的な研究が多くなされてきたが<sup>5)~16)</sup>, bulk 試料による機械的性質の研究<sup>17)~23)</sup> はまだ少ない。ここでは Al-Ti および Al-V 系合金について急冷凝固によって得られた固溶体の組織および室温より約 600°C までの温度範囲での機械的性質について検討した結果をまとめた。

## II 実験方法

試料作成に用いた素材は 99.99% Al および 5.10% Ti-Al, 5.12% V-Al 母合金であり、各々所要の組成に

+) 日本金属学会昭和45年度秋期大会にて発表

\*) 金属工学教室。 \*\*) 名古屋工業大学大学院 (現在・神戸製鋼株式会社)

秤量配合し、大気中で flux を用いて溶解した。溶解には高純度アルミナルツボを用い、液相線上約150~200°Cの温度まで加熱溶解後、直径4mm、長さ130mmの棒状の試料が得られる水冷銅鋳型に溶湯を鋳込み急冷させた。この場合の冷却速度は最大約1000°C/sec位であると推測された<sup>23)</sup>。

固溶量は主として電気抵抗測定(0°Cで測定)によって求めた。機械的性質はインストロン型引張試験機によって圧縮試験を行なう方法で調べた。なお圧縮試験に用いた試料の形状は前述の4φの棒状試料を長さ6.0mmになるよう小型施盤で切削したものを用いた。この場合、 $d/l=0.67$  ( $d$ =直径、 $l$ =長さ)であり、ASTM規格1~0.4に当てはまるよう考慮した。

### III 結果および考察

Ti および V の濃度による電気抵抗の変化について Fig. 1 に示す、両方共約0.8wt%の濃度までは電気抵抗は濃度と共に直線的に増加し、それ以上の濃度になるとその増加はほとんど認められなくなる。これらの溶質元素による純Alの電気抵抗への寄与は粒界および格子欠陥などより十分大きいと考えられるので、このような電気抵抗の増加は固溶した溶質元素によるものと考えられ、電気抵抗の直線的増加からはづれる濃度は見掛上の固溶限界を示すと思われる。ここで図中の破線はTiおよびVとも平衡固溶限以下の微量添加したときの電気抵抗の増加率 ( $3.1\mu\Omega\text{-cm/wt\% Ti}$ ,  $4.3\mu\Omega\text{-cm/wt\% V}$ ) より得られた変化をそれぞれ示す。これらと本測定結果と比較すると Al-Ti 合金では  $2.3\mu\Omega\text{-cm/wt\%}$ 、Al-V 合金では  $3.4\mu\Omega\text{-cm/wt\%}$  となり本実験結果の方が電気抵抗の増加率は小さい。この原因として急冷凝固の状態ではデンドライト・セル内にマイクロ偏析が存在するためと、また凝固中に一部溶質が素地のAlとて第二相を形成して晶出するため固溶濃度が添加量より減少して

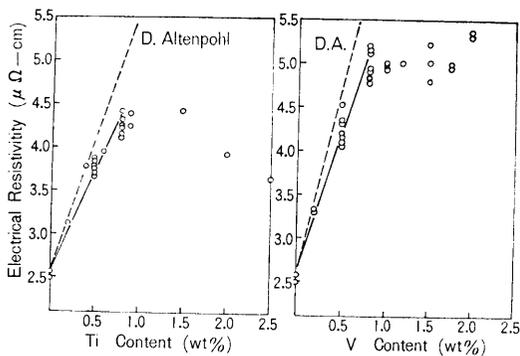


Fig. 1 Electrical resistivity vs. Ti (left) and V (right) content in Al solidified rapidly

いるこ値などが考えられる、なおこれらの鋳造組織について観察した結果から、電気抵抗より求めた固溶限以下でも偏所、晶出などが生じているため、添加された溶質元素がすべて均質に固溶することは困難であると思われる。ここで文献<sup>24)</sup>による電気抵抗上昇率から本実験結果より得られた固溶限を修正してみると、0.8wt%Tiで約0.6wt%Ti、0.8wt%Vで約0.6wt%Vとなる。これらはいずれも平衡状態での最大固溶限、すなわちAl-Ti合金では0.28wt%Ti<sup>25)</sup>およびAl-V合金では0.37

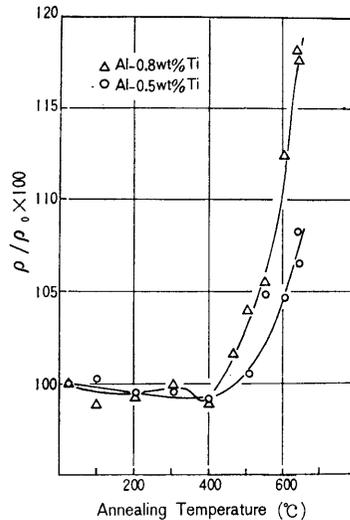


Fig. 2 Relative change in electrical resistivity of Al-Ti alloy after annealing at various temperatures for 1 hr;  $\rho_0$  for as-cast specimens and  $\rho$  for annealed specimens

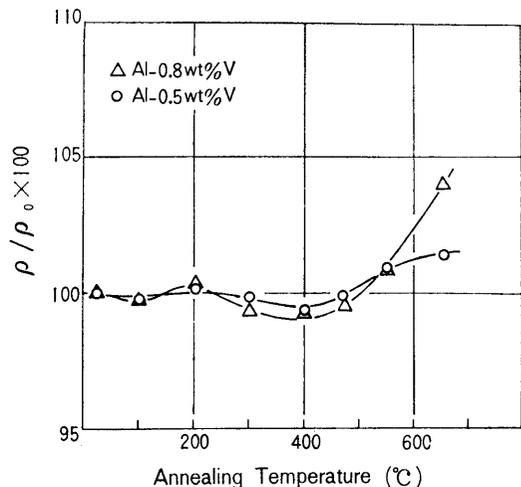


Fig. 3 Relative electrical resistivity change in Al-V alloy after annealing at various temperatures for 1 hr; for as-cast specimens and for annealed specimens

wt%<sup>25</sup>)よりも増大していることを示す。

次にこれらの急冷凝固試料について各温度で1時間焼鈍した後の電気抵抗の変化を温度の関数として Fig. 2, 3 に示す。Al-Ti 合金では (Fig. 2) 約 400°C までは電気抵抗の変化は認められないが、この温度を越えると急激に電気抵抗の上昇が起る。そしてこの傾向は融点近くまで継続する。Al-V 合金においても同様 (Fig. 3) 400°C 以上から電気抵抗は上昇するが、その程度は Al-Ti 合金に比較して著しく小さい。このような電気抵抗の上昇値として考えられる要因に、(1)凝固後に存在する第2相が分解して母相の Al に固溶する、(2)デンドライト・セル内のマイクロ偏析した溶質が均質化される、(3)析出があげられる。(3)のような場合は G. P ゾーンの如く溶質原子のクラスタリングが生じるときに相当するのが一般的な考え方であり、Al 合金においては 100°C 前後の低温度で起る現象である。したがって本実験結果のように高温でこのような現象が起ることは考えられないであろう。またこのような熱処理に伴う硬さの変化は Fig. 4, 5 に示すように大きな変化は生じなかった。

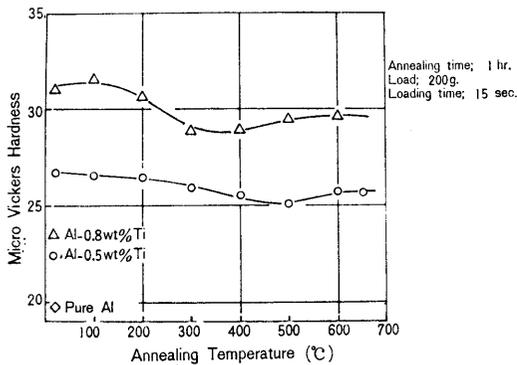


Fig. 4 Change in Micro-Vickers hardness of Al-Ti alloy after annealing at various temperatures for 1 hr

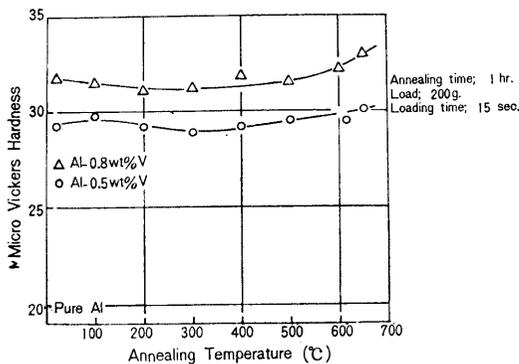


Fig. 5 Change in Micro-Vickers hardness of Al-V alloy after annealing at various temperatures for 1 hr

以上のような電気抵抗の増加についてさらに確認するため等温時効による電気抵抗の変化を求めた結果を Fig. 6, 7 に示す。Al-Ti 合金では 465°C 以上では電気抵抗の上昇が著しいが Al-V 合金ではその程度は Fig. 3 から期待されるように小さい。電気抵抗の増加が著しい Al-Ti 合金について、これが Ti の Al 中への溶解によるものと仮定してこの場合の活性化エネルギーを求めると約 50kcal/mol 前後となり、Al 中への溶質の拡散の活性化エネルギー値としては高い値であると思われるが、これは Ti が Al 中に溶解するとき化合物  $TiAl_3$  の分解を経ていると考えると妥当な値かも知れない。

400°C での時効においては長時間経過後わずかな電気抵抗の減少が認められた。これは 400°C 以下になると Ti, V とも固溶限が小さくなるため、急冷によって固溶されたこれらの溶質が析出することによって考えられるが、これらの過飽和固溶体は非常に安定であるためさらに低温度での時効析出による電気抵抗の測定は困難であった。

ここで Al-Ti 合金の場合、急冷後 645°C で 10 hr 焼鈍した後 400°C で等温時効を行なうと Fig. 8 のように

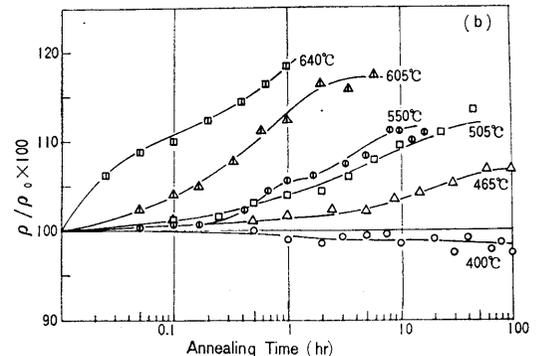
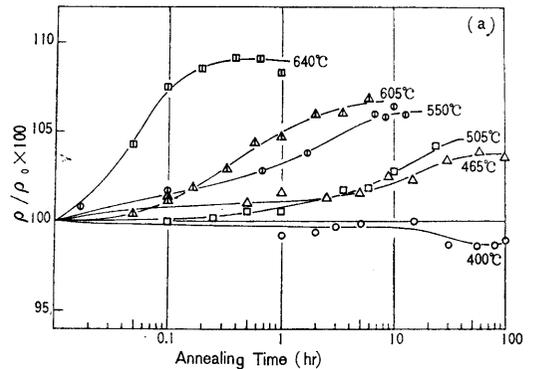


Fig. 6 Relative electrical resistivity change in Al-Ti alloy by annealing at various temperatures; (a) for Al-0.8wt% Ti alloy and for Al-0.5wt% Ti alloy

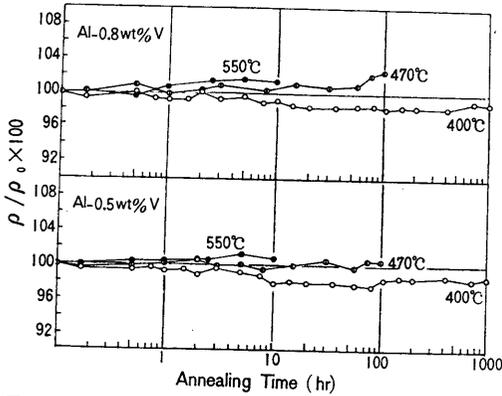


Fig. 7 Relative electrical resistivity change in Al-V alloy by annealing at various temperatures

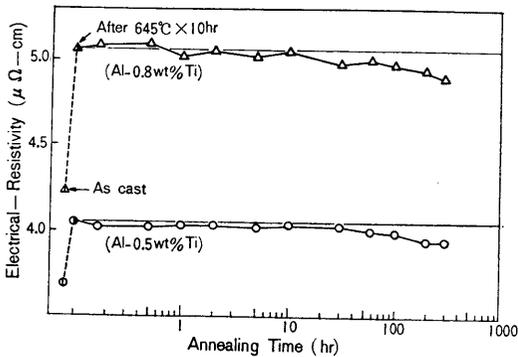


Fig. 8 Electrical resistivity change in Al-Ti alloy by annealing at 645°C for 10 hr and subsequently at 400°C

なる。始めの電気抵抗は凝固状態よりも Ti 含有量と共に増加し、時効時間と共にわずかに減少して行く。始めの電気抵抗の増加を文献<sup>3)</sup>の電気抵抗増加率から Ti の固溶量に換算すると添加濃度とはほぼ一致することから、645°C での Ti の Al 中への固溶量は少なくとも 0.8 wt% 以上あるもの値考えられる。Al-V 合金では高温から室温まで V の固溶量は変化しないこと<sup>26)</sup> から Fig. 3, Fig. 7 のように Ti のように固溶による電気抵抗の増加はほとんど認められなかったと思われる。

Fig. 9, 10 は Al-0.5, 0.8wt% Ti および Al-0.5, 0.8wt% V 合金の室温から 550°C 付近までの温度範囲の圧縮試験による 0.2% 降伏応力の変化を示す。この場合いずれも所定温度に 10 分間保持後圧縮試験を行ない、また昇温中および保持時間中での組織の変化は前述の結果より無視できるもの値した。同図に比較のために純アルミニウムの結果も同時に示した。Ti および V の添加により軟化傾向は著しく減少し、耐熱性の向上が認められる。これらの結果を絶対温度の逆数に対してプロットす

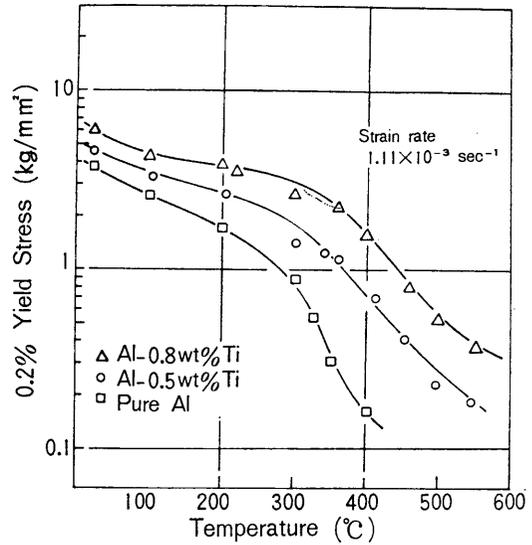


Fig. 9 0.2% yield stress vs. testing temperature for Al-Ti alloy

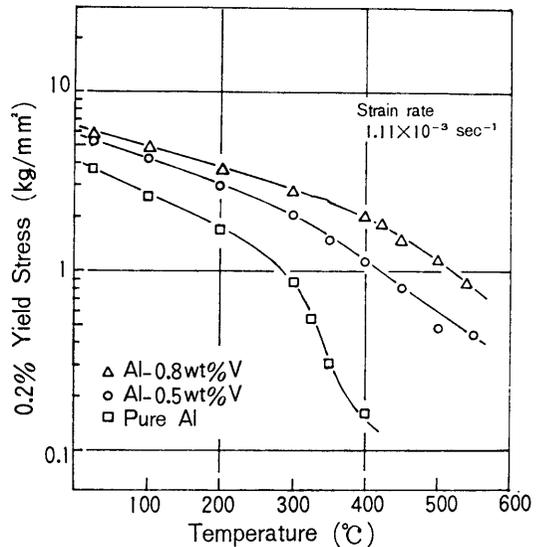


Fig. 10 0.2% yield stress vs. testing temperature for Al-V alloy

ると Fig. 11, 12 のようになり、Fe, Mo, W etc の b.c.c 金属に対して適応する関係<sup>27)</sup> で表わされることができた。ここで Al-0.8wt%Ti, Al-0.8wt%V 合金で atomic pct. でもほぼ同組成となる合金と純アルミニウムとの 3 種についての降伏応力の温度依存性を比較したものを Fig. 13 に示す。降伏応力は剛性率の温度依存性を消却するため、純アルミニウムの剛性率で割った値で表わした、この結果より Ti を含有する場合が温度上昇による軟化は最もゆるやかであることがわかる。

これらの直線の勾配は塑性変形に対する活性化エネルギー

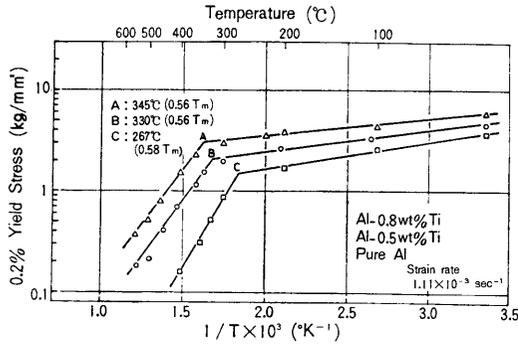


Fig. 11 Semilogarithmic plot of 0.2% yield stress vs. reciprocal absolute temperature for Al-Ti alloy

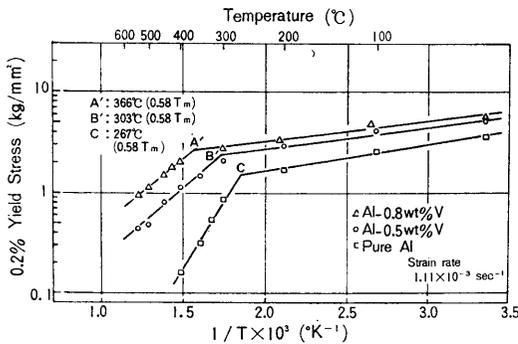


Fig. 12 Semilogarithmic plot of 0.2% yield stress vs. reciprocal absolute temperature for Al-V alloy

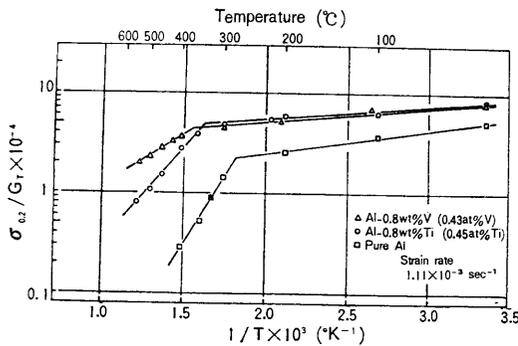


Fig. 13 Comparison of temperature dependence of 0.2% yield stress,  $\sigma_{0.2}$  divided by shear modulus  $G$  of pure Al, of Al-Ti alloy, Al-V alloy and pure Al

ギーを表わすが、この値がAlの融点  $T_m$  の約 0.5 倍の温度を境にして異なるのは変形機構が変わるためであり、このような2つの温度領域での変形機構は低温側では交差スベリによる機構<sup>28)</sup> が律速しており、高温側においては空孔の拡散による刃状転位の上昇運動<sup>29)</sup> が律

速している値考えてよいであろう。

ここで  $T > T_m$  なる高温側の塑性変形について検討してみると、Zener, Hollomon<sup>30)</sup> は一定歪  $\epsilon$  における塑性流動応力  $\sigma$  は歪速度  $\dot{\epsilon}$  と温度  $T$  によって次のように表わされることを示した。

$$\sigma = f \left( \dot{\epsilon} \exp \frac{dH}{RT} \right) |_{\epsilon}$$

$dH$  は活性化エネルギーであり、Fig. 11, 12 での活性化エネルギー  $Q$  値は  $Q = m dH$  の関係がある。ここで  $m$  は歪速度指数で、 $\sigma = C \dot{\epsilon}^m |_{\epsilon, T}$  で定義される量である。この関係を  $T > 0.5 T_m$  で得られた結果について適応させると Fig. 14, 15 のようになる。 $m$  の値は一般

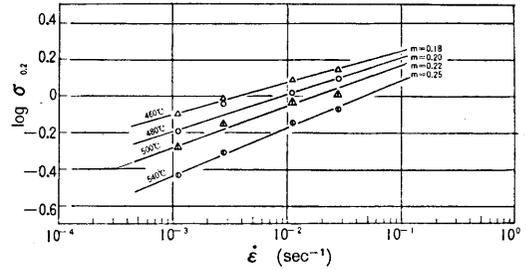


Fig. 14  $\log \sigma_{0.2}$  vs. strain rate  $\dot{\epsilon}$  in Al-Ti alloy for various temperatures

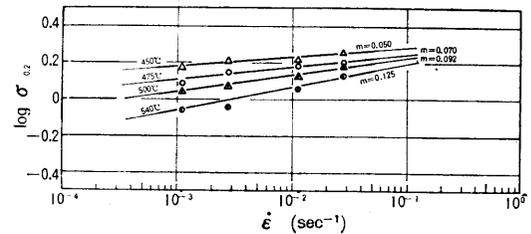


Fig. 15  $\log \sigma_{0.2}$  vs. strain rate  $\dot{\epsilon}$  in Al-V alloy for various temperatures

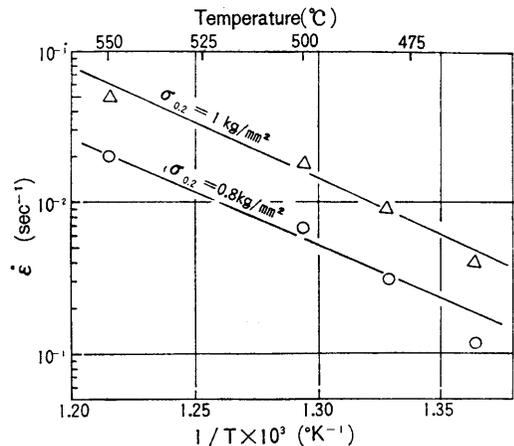


Fig. 16 Semilogarithmic plot of strain rate  $\dot{\epsilon}$  vs. reciprocal absolute temperature in Al-Ti alloy

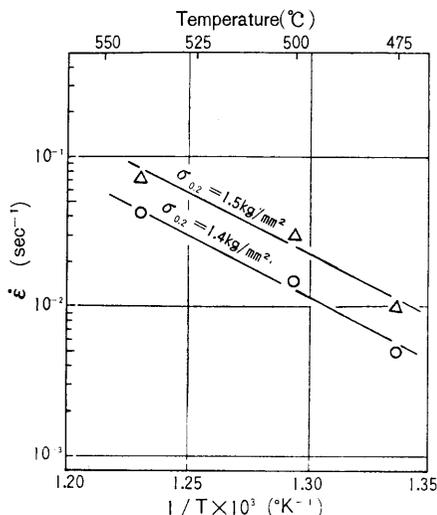


Fig. 17 Semilogarithmic plot of strain rate  $\dot{\epsilon}$  vs. reciprocal absolute temperature in Al-V alloy

に温度および歪によって増加するが、本実験結果においても同様の傾向を示した。また $m$ の値はVを含有する場合の方がTiを含有する場合よりも小さい。

上式における括弧内は Zener-Hollomon パラメーターであり、 $\ln \dot{\epsilon}$  vs.  $1/T$  の関係を Fig. 14, 15 から求めて図示すると Fig. 16, 17 のようになる。この勾配より  $JH$  をそれぞれ求めると Al-0.8wt%Ti 合金で 32.0 kcal/mol, Al-0.8wt%V 合金で 34.5 kcal/mol 値なり、これらの値は Al の自己拡散の活性化エネルギー<sup>31)</sup>にはほぼ等しい。このことから高温側における変形機構は転位の上昇運動が律速していることを示す。

## VI 総括

Al に Ti (VI 族) および V (Va 族) を添加した急冷凝固合金の組織と高温 (室温一約 550°C) での機械的性に質つて検討した結果をまねると次のようである:

1. 溶湯から急冷凝固によって得られた合金の Ti および V の添加にとまなり電気抵抗の上昇からこれら二元元素の固溶量は約 0.6 wt% まで増加し、平衡状態における最大固溶限の約 2 倍前後強制固溶されることができた。

2. しかし、Al-Ti 合金では 450°C 以上になると固溶限が急激に増大することが等時および等温焼鈍による電気抵抗測定から推測され、少なくとも 0.8 wt% Ti 以上はあると考えられた。

3. 高温圧縮試験から 0.2% 降伏応力  $\sigma$  は  $\sigma = A \exp \left( \frac{Q}{RT} \right)$  なる関係で表現でき  $A$ : 定数,  $Q$ : 活性化エネ

ルギ,  $P$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $\epsilon$ : 歪, 融点の約 1/2 の温度で  $Q$  の値は変化する。Zener-Hollomon パラメーターの温度依存性から融点の約 1/2 以上の温度での活性化エネルギーを求めると Al-0.8 wt% Ti 合金で 32.0 kcal/mol, Al-0.8 wt% V 合金で 34.5 kcal/mol となり、Al の自己拡散の活性化エネルギーにはほぼ等しく、転位の上昇運動が変形機構を律速していると考えられた。

終りに本実験に対して高純度アルミニウムを提供下さいました日本軽金属株式会社名古屋支店に心よりお礼申し上げますとともに、研究資金の一部を軽金属奨学会より得たことを記して謝辞とします。

## 参考文献

- 1) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys" Mc Graw-Hill (1958)
- 2) G. Falkenhagen u. W. Hofmann: Z. Metallk., **43** (1952), 69
- 3) 大日向, 畑, 山路: 日本金属学会誌, **17** (1953), 496
- 4) P. Duwez: Trans. ASM, **60** (1967), 607 など
- 5) L.M. Burov and N.I. Varich: Fiz. metal. metalloved., **16**, No. 4 (1963), 530
- 6) N. I. Varich et al: ibid., **18**, No. 3 (1964), 396
- 7) 市川, 大橋: 軽金属, **16** (1966), 304
- 8) P. Esslinger: Z. Metallk., **57** (1966), 12
- 9) 市川, 大橋: 名工大学報, **19** (1967), 417
- 10) 市川, 大橋: 軽金属, **18** (1968), 97
- 11) 市川, 大橋: ibid., **18** (1968), 277
- 12) M. Moss: Acta Met., **16** (1968), 321
- 13) A. F. Polesya, V.M. Pasal'sky, Fiz. metal. metalloved, **26**, No. 1 (1968), 115
- 14) O. Izumi u. D. Oelschlägel: Z. Metallk., **60** (1969), 845
- 15) 市川, 大橋, 池田: 日本金属学会誌, **34** (1970), 929
- 16) A. Tonejc: Metallurgical Trans., **2** (1971), 437
- 17) P. Esslinger: Z. Metallk., **57** (1966), 109
- 18) M. Moss and D.M. Schuster: Trans. ASM, **62** (1969), 201
- 19) H. Jones: Mater. Sci. Eng., **5** (1969/70), 1
- 20) 大橋, 市川: 日本金属学会誌, **34** (1970), 356

- 21) 市川, 大橋: 軽金属, **20** (1970), 435
- 22) 大橋, 市川: 日本金属学会誌, **34** (1970), 604
- 23) R. Ichikawa and T. Ohashi: Trans. JIM, **12** (1971), 179  
Published in Japanese in J. Japan Inst. Met., **34** (1970), 115
- 24) D. Altenpohl: "*Aluminium und Aluminiumlegierungen*" Springer-Verlag (1965)
- 25) L.F. Mondolfe: "*Metallography of Aluminium Alloys*" p. 45, John-Wiley & Sons (1943)
- 26) A. Roth: Z. Metallk., **32** (1940), 356
- 27) G.E. Dieter, Jr.: "*Mechanical Metallurgy*" Mc Graw-Hill (1961)
- 28) N. R. Borch, L. A. Shepard and J. E. Dorn: Trans. ASM, **52** (1960), 494; G. Schoeck and A. Seege, "*Defects in Crystalline Solids*" p.340, Physical Society (1954)
- 29) N. Mott: Phil. Mag., **44** (1953), 742; J. Weertman, J. Appl. Phys., **26** (1955), 1213; *ibid.*, **28** (1957), 362
- 30) C. Zener and J. Hollomon: J. Appl. Phys., **15** (1944), 22
- 31) T. G. Staebe, R.D. Gulliver, T. O. Orgurtani and R. A. Huggins: Acta Met., **13** (1965), 701