Al-Cu-Cd 三元系平衡状態図に就いて

- A 1 隅 の 平 衡 状 態 図

山 田 正 夫 橋 浦 弘 志

A Study on the Diagram of Alrich Al-Cu-Cd Alloy

Masao YAMADA Hiroshi HASHIURA

The diagram of Al-rich side of Al-Cu-Cd alloys is studied by means of thermal analysis. In this ternary system θ phase based on the intermetallic compound Cu Al₂ of the binary alloys constructs a quasi-binary diagram with pure Cd. This quasi-binary diagram showes one monetectic reaction (583°C) and one eutectic reaction (320°C).

All over this ternary system Al-CuAl₂-Cd any other intermetallic conpounds may be not in existence and so the diagram showes a simple ternary monotecto-eutectic reaction (543°C) and ternary eutectic reaction (320°C).

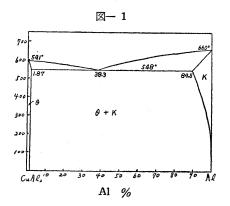
I 著 言

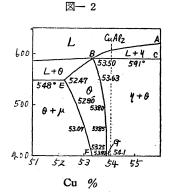
著者の一人及び二三の研究によつて Al-Cu 合金の時効性に及ぼす微量 Sn, In, Cd 添加の影響が極めて特異性を示すことが知られている。しかしてこの機構解明にはこれ等の元素を含む Al-Cu三元系の状態図,特にその Al 隅の状態図を知ることは極めて必要なことである。

Al-Cu-Sn 系については著者の一人を始め相当研究がなされ、ほぼ決定されたと云つても過言では無い。しかるに Al-Cu-Cd 系及び Al-Cu-In系の状態図について は殆んど報告されたものが無い。かかる理由により著者等は Al-Cu-Cd 系状態図を決定する意味に於て本研究を行つた。 先づ Al 隅を知る為に本三元系を Al-CuAl $_2$ -Cd 三元系として取扱つて見た。

Ⅱ Al-CuAl₂ 擬二元系状態図

Al-Cu 二元系状態図は非常に多くの研究結果が 報告せられ 殆んど完成している。 Al-CuAl₂ 二元系を図ー1に 示 した がこれは D. Stockdale, I. Obinata, G. Wassermann, C. Hisatune, W. Hume-Rothery 等の研究結果を岩瀬及び岡本両博士が集録したものより採つた。

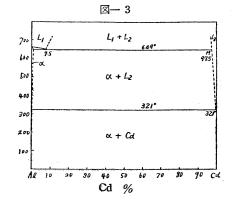




 $CuAl_2$ 固溶体 θ 相の溶解度については D. Stockdale の精密な研究があり図ー 2 に示す通りである。 $CuAl_2$ の正確 な組成は Cu 54.1%であり、これは図に示す如く θ 相の限界の僅か外側に相当する。しかしながら今後は慣習に従い θ 相と $CuAl_2$ は等しいと見做す。

Ⅲ Al-Cd 二元系状態図

B. Blumenthal, M. Hansen の状態図によれば木二元系は図-3に示す様に偏晶反応を含む簡単な



状態図となり固体 Al 中への Cd の溶解度は 極めて 僅か で偏晶温度 649° C に於て 約 1%以下であり、 共晶温度 321° C に於ては約 0.2%程度としている。図の M点は本 状態図に於ては不明であつたので表 -1 の試料について

熱分を析を行ったが、そ の熔融点は同じく表-1 に示す通りとなった。即 ちM点は図示の如く 約 97.5%と推定される。

表一1					
Cd %	溶融点°C				
95	648				
96.5	649				
98	322				

Ⅳ CuAl2-Cd 擬二元系状態図

本系平衡状態図は未だ研究されて居らないので実験によってこれを決定した。

先づ電解鋼と 99.99 % Al 地金を使用し、クリプトル炉にて黒鉛坩堝中で熔解し、Cu Al。合金を作製した。

酸化防止の為木炭粉末にて表面を被覆した。試料は全部で約 $1 \, \mathrm{kg}$ を熔製したが極めて良く合金し分析結果は $\mathrm{Cu}\ 53.5$ %であつた。 この $\mathrm{Cu}\ \mathrm{Al}_2$ と $\mathrm{Cd}\$ 地金を種々の割り合に配合して熱分析試料とした。

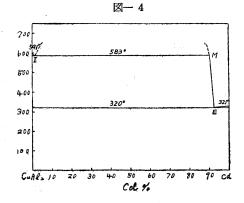
配合割り合は表-2に示す通りであるが、使用した Cd 地金は99.95%の純度のものを用いた。実験方法としては普通の熱分析法を用い、試料の全量は約 $30\sim60$ gr とした。

実験結果を表―2に示し、これより本擬二元系平衡状態図を示すと図--4の如くになる。

表一2 組成および熱分析結果

組	成 %	熱	変 化 点	°C
Cd	Cu Al ₂	第1変化点	第2変化点	第3変化点
1	99	587	584	
2	98	587	583	
3	97	587	7	1
5	95		583	
7	93		585	
10	90		583	
15	85		582	
20	80		583	320
25	75.		585	320
30	70		583	321
35	65		583	318
40	60	1	583	318

図-4 によると、これは Al-Cd 系状態図 と同様に偏晶反応を含む簡単な状態図となり θ 和への Cd の溶解度は殆んど無い。 又図の



50	50	582	319
70	30	585	320
80	20	583	320
83	17	585	320
87	13	582	320
90	10	583	320
93	7		320
95	5		321
97	3		321
		 Dr. Committee	

偏晶点 I 点及びM点はそれぞれ 583°Cに於て約 2% Cd 及び91% Cd となる。共晶点E点は 230°C に於て 92% Cd と推定され得る。尚共晶 温度は A1-Cd 系状態図の 共晶温度より 1°C 低いのみである。

▼ Al-CuAl₂-Cd 三元系状態図

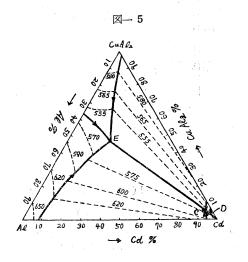
本実験試料及び実験方法は総べて前節で述べた Cu Al₂ Cd 擬二元系平衡状態図の場合と全く同様である。分析試料の組成配合割り合及び熱分析結果を表一3 に示す。

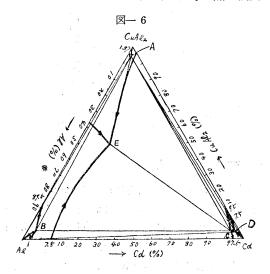
組 成 % 熱 変化点℃ 組 成 % °C 熱 変化点 第 第 Αl Cu Al₂ 第 CdΑl Cu Al, Cd 変化点 変化点 変化点 変化点 変化点 変化点 3 0 3 43 2

表-3 組成及び熱分析結果

40	30	.30	577	543	320	1	3	96		320
50	20	30	630	542	310	1	2	97		320
60	10	30	630	542	318					

以上の結果よりその第1変化点は二液相分離面以下の液相面即も初晶面を示すものと思われので、その等温状態図を示すと図-5の通りになる。この図と表-3の結果より図-6の如き綜合状態図が得られる。本状態図に於ては,Al-Cd 系状態図及び Cu Al_2 -Cd 系状態図からも予想される如く非常に広範囲に汎つて三元偏共晶反応面が存在する。その為図-6に於けるA, B, C, Dの各点は実際はもつと各濃度線に密着する筈であるが図では拡大して示してある。尚これ等の点の濃度は





表一4 濃度%

	Al	Cu Al ₂	Cd
Α	2	97	1
В	96.5	2.5	1
C	2	2	96
D	1.5	1.5	97
E	30	47	23

表一4に示すが、これは推定値であつて、確定的な値を知る為には更に多数の試料による実験を必要とするであろう。しかしながらこの非常に広範囲に汎る三元偏共晶反応面の存在こそ本三元系状態図を特色づけるものである。又第三熱変化点に対応する三元共晶反応面はその各構成二或分系状態図より考えて当然本三元系状態図の殆んど全面を覆うべきである。しかるに本状態 図の Al-CuAl₂ 系濃 度 軸 に沿う数個の合金組成の試料がこの第3熱変化点を示さなかつたのは、恐らく

三元共晶点のD 点が極めてCd rich の側にある為,その熱変化量が少く冷却曲線上に屈曲点としては現われ得なかつた為と思われる。結局本三元系平衡状態図は543°C に於ける三元偏共晶反応,即ち

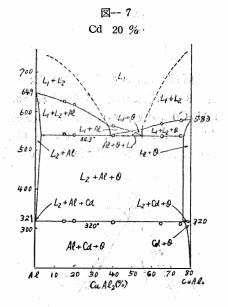
$L_1 \subseteq L_2 + Al + \theta$

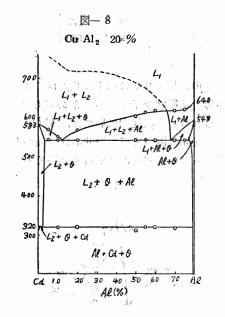
と,320℃に於ける三元共晶反応,即ち

$L_2 = Al + \theta + Cd$

の二つの不変系反応を持つがその何れも極めて広範図に汎つて居り三元固溶範囲と云うものが殆んど無いことが判る。特に三元共晶 温度が Al-Cd 系二元共晶温度 及び Cu Al_2 -Cd 系二元共晶温度と 殆んど等しいか或は全く等しいと云うことは更にこの辺の事情をよく現わしていると思われる。

最後に Cd 20%及び Cu Al_2 20%の各縦断面状態図を図ー7及び図ー8に示し実験による変化点を Plot した。





Ⅵ 結 論

Al-Cu-Cd 系三元平衡状態図の Al rich 側の様相を知る為,本系を Al-Cu Al $_2$ -Cd 三元系として取扱い,普通熱分析法によつて図一 6 に示す様な状態図を得た。この三元系を構成する三つの二元系 状態図の内,Al-Cd 系及び CuAl $_2$ -Cd 系の状態図に於ては 液相に於ける 二液相分離 が認められ,その為三元系に於ても極めて広範囲に汎り二液相分離をなす。本三元系の不変系反応は 543 °C に於ける三元偏共晶反応と 320 °C に於ける三元共晶反応の二反応である。

文 献

- (1) 山田他:日本金属学会誌,17 (1953) 53,18 (1954) 350
 - (2) 小野, 幸田: 古河電工 (金属), 7 (1940) 42
 - (3) H. K. Hardy: J. Ivst. Metals. 78 (1950) 169
 - (4) 山田他:日本金属学会誌, 17 (1953) 394
 - (5) 佐藤, 矢島:日本金属学会誌, 8 (1944) 14
 - (6) 岩瀬, 岡本:二元系平衡状態図