研究論文

反応合成 TiB_2 粒子分散合金によるアルミニウムの
凝固結晶粒微細化

小橋 真*・塚原 広和**・長 隆郎*

Grain refining of the aluminum alloy by reaction synthesized TiB_2 -dispersed alloys

Makoto KOBASHI*, Hirokazu TSUKAHARA** and Takao CHOH*

Grain refining effects of TiB_2 dispersed alloys on aluminum were investigated. The TiB_2 dispersed alloys were synthesized by the reaction between titanium and AlB_2 , and were added to molten aluminum at 1273 K as the grain refining agents. Excess amount of titanium or aluminum was added to starting materials of the reaction for the purpose of controlling the adiabatic temperatures. In this paper, (1) distribution of TiB_2 particles in molten aluminum, (2) effects of TiB_2 distribution on the grain size and (3) mechanical properties of grain-refined aluminum are mainly dealt with. Since aluminum oxide forms at the inter-particle regions of TiB_2 , the dispersion of TiB_2 particles in molten aluminum is not homogeneous when aluminum was added in the starting materials. The excess titanium addition as a diluent, however, improves the distribution of TiB_2 particles. The average grain size of aluminum alloy is effectively reduced by adding the TiB_2 dispersed alloy. The grain refining effects are saturated by about 0.4 vol% addition of TiB_2 particles. The 0.2% proof stress of Al-2 mass%Mg alloy is improved by the grain refining.

Keywords: TiB_2 , grain refining, aluminum, mechanical property, distribution of particles

(Received March 13, 1996)

1. 緒 言

アルミニウム溶湯を鋳型に鋳込んだ場合、一般に鋳型壁からの結晶成長により凝固が開始するので、鋳物断面における組織は外周部に柱状晶、中心部に粗大な等軸晶が形成されやすい。よって、鋳物形状の複雑化に従い、厚さに部分的な差が生じ、冷却条件が変化するため結晶粒サイズが不均一になりやすい。そこで、鋳物の均一な特性を得るためには結晶粒の微細化、等軸化を行う必要がある。結晶粒微細化の方法としては、

- ・急冷凝固法、低温鋳込法等の凝固条件を変化させる方法
- ・凝固時に外部から超音波振動を与える方法
- ・不純物元素を添加することにより結晶核生成を促進する方法

等を挙げることができる^{1),2)}。鋳造により肉厚部品を製造する場合には、凝固条件の制御には限界があり、合金元素添加による不均質核生成作用を利用することが有効となる。アルミニウム合金の結晶粒微細化に大きな効果を発揮する合金元素としてはチタンおよびジルコニウムが代表的である。さらに、チタンとほう素、またはチタンと炭素といった二種類の元素の同時添加により、より顕著な結晶粒微細化効果が発現することも報告されてい

る^{3),4)}。チタンとほう素の併用添加による結晶粒微細化は、ほう化チタン (TiB_2) 粒子を高い濃度で含有する結晶粒微細化用母合金をあらかじめ製造し、これをアルミニウム合金溶湯に添加する方法が一般的に用いられる^{5)~7)}。

著者らは、新しい TiB_2 粒子分散合金の合成方法として反応合成を利用したプロセスを提案した⁸⁾。本報では、反応合成法によって製造した TiB_2 粒子分散合金を溶融アルミニウム合金に添加し、 TiB_2 粒子分散状態の観察および凝固結晶粒微細化効果の測定を行った結果を述べる。特に、(1) TiB_2 粒子の分散状態に及ぼす反応熱希釈材としてのアルミニウムおよびチタンの効果、(2) 凝固結晶粒微細化効果に及ぼす TiB_2 分散状態および分散量の影響、(3) アルミニウム合金の機械的性質（強度、ヤング率および0.2%耐力）に及ぼす結晶粒微細化の効果についてまとめた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 結晶粒微細化用母合金の反応合成

凝固結晶粒微細化用 TiB_2 粒子分散合金は、チタンおよびほう化アルミニウム (AlB_2) を出発材料とした反応により合成した。チタンと AlB_2 のモル比が 1:1 である混合粉末を準備し、これに反応熱希釈材としてアルミニ

* 名古屋大学工学部材料プロセス工学科（名古屋市）。Department of Materials Processing Engineering, School of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

** 名古屋大学大学院（名古屋市）。Graduate School of Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

ウムまたはチタン粉末を所定量添加した。希釈材の添加量は、 $[\text{Ti}, \text{AlB}_2]$ 混合粉末に対して重量比で35%となるように配合した。以下、本論文では、これらの混合粉末をそれぞれ、 $[(\text{Ti}, \text{AlB}_2)\text{-Al}]$ 系および $[(\text{Ti}, \text{AlB}_2)\text{-Ti}]$ 系混合粉末とする。この混合粉末3.0 gを圧力110 MPaでプレスし、直径16 mmの円柱状(高さ:アルミニウム希釈材は約10 mm, チタン希釈材は約6 mm)の圧粉体を作製した。この圧粉体をアルゴンガス中にてアーク放電により加熱し、反応合成を誘起した。なお、製造後の母合金組成を示すとアルミニウム希釈の場合は53.4 mass% TiB_2 , 46.6 mass% Al, チタン希釈の場合は53.4 mass% TiB_2 , 20.7 mass% Al, 25.9 mass% Tiとなる。

2.2 凝固結晶粒微細化能および機械的性質の測定

熔融アルミニウム中への TiB_2 粒子の分散は、以下に示す方法で行った。まず、純アルミニウムまたはAl-2 mass% Mg合金をMgOるつばを用いアルゴンガス中で溶解し、1273 Kにおいて先に製造した TiB_2 粒子分散母合金を所定量添加するとともに、溶湯の攪拌を1800 s間行なった。結晶粒微細化用母合金の添加量は TiB_2 の含有率が体積配合率で0~1%の範囲になるようにした。攪拌終了後、溶湯温度を1073 Kまで降温し、金属製鋳型(内径9 mm, 高さ200 mm, 温度473 K)に鋳造した。このときの凝固前(温度:950 K)における試料中央部での温度降下速度は22 K/sであった。

次に、凝固結晶粒サイズの測定方法を示す。まず、凝固後試料の断面を研磨後、2%ふっ化水素溶液で300~420 s間エッチングを施した。続いて、光学顕微鏡を用いて撮影した組織写真中に線分を引き、写真中の線分と交差する結晶粒の数を数えて単位長さ(試料上の実際の長さで1 mm)当たりの交差結晶粒数を算出し、結晶粒の大きさを定量的に評価した。測定に当たっては、組織写真の倍率にかかわらず、一回の測定につき測定線長さが、試料上の実際の長さで15 mm以上になるようにした。

鋳造後試料の機械的性質は、引張試験により行った。試料は旋盤加工を施し、平行部径4 mm, 平行部長さ20 mmの丸棒試験片を作製した。試験片はクロスヘッドスピード1 mm/minの条件で引張試験を行い、0.2%耐力、引張強度および縦弾性率を測定した。なお、ひずみ量の測定は、試験片平行部にひずみゲージを取付けて行った。

3. 結果および考察

3.1 TiB_2 粒子の熔融アルミニウム中への分散

3.1.1 $[(\text{Ti}, \text{AlB}_2)\text{-Al}]$ 系試料を用いた熔融アルミニウム中への TiB_2 分散

すでに示したように、反応熱の希釈材としてアルミニ

ウムまたはチタンを添加した $[\text{Ti}, \text{AlB}_2]$ 系混合粉末から反応合成により TiB_2 粒子分散合金を得ることができる。はじめに、 $[(\text{Ti}, \text{AlB}_2)\text{-Al}]$ 混合粉末から合成した母合金を熔融アルミニウムに添加し、 TiB_2 粒子の分散挙動を観察した結果を示す。なお、母合金の添加量はアルミニウム中の TiB_2 体積配合率が1.0%となるようにした。攪拌後、溶湯を金型に鋳造し、凝固後試料の断面組織を観察した。その結果、Fig. 1に示すようにアルミニウム中での TiB_2 粒子の分散が確認できた。しかしながら、これらの TiB_2 粒子の分散状態は不均一であり、凝集部が多数存在していた(Fig. 1中矢印部)。また、この凝集部分をさらに拡大し観察したが、粒子同士の溶着および結合は認められず、個々の粒子は独立して存在していた。そこで、この TiB_2 粒子凝集の原因を探るために、粒子間のマトリックス部分をエネルギー分散型X線アナライザにより分析した。Fig. 2に TiB_2 粒子間から検出された特性X線の分布を示す。アルミニウム以外に酸素の特性X線のピークも検出され、粒子間に Al_2O_3 が生成していることが明示された。この酸化物は試

Fig. 1 TiB_2 particles dispersed in aluminum, showing clusters of TiB_2 particles (indicated by arrows).

Fig. 2 Energy dispersive X-ray spectra (analysis was carried out at an inter-particle region in the cluster).

料合成時に雰囲気中の酸素により形成されたもの、および反応熱希釈材として使用したアルミニウム粉末表面に存在していた酸化皮膜によりもたらされたものと考えられる。E. M. Klier 等は、SiC/Mg 複合材料製造において、SiC 粒子を高い割合で含む母合金をあらかじめ製造し、これを希釈することによる複合材料製造プロセスを提案したが、この場合も反応生成物による粒子のブリッジングにより SiC 粒子の凝集が生じる可能性があることを示唆している⁹⁾。同様に、反応熱の希釈材としてアルミニウムを用いた場合にも反応合成時に生成した Al_2O_3 が TiB_2 粒子をブリッジングしてしまうので、熔融アルミニウム中への TiB_2 粒子分散が不均一になることが理解できる。

3.1.2 [(Ti, AlB_2)-Ti] 系試料による熔融アルミニウム中への TiB_2 分散

次に、反応熱希釈材として、チタンを用いた場合の TiB_2 粒子分散状態について示す。反応合成後の試料を熔融アルミニウムに添加し、凝固組織を観察した結果を Fig. 3 に示す。 TiB_2 粒子が均一に分散していることが明らかである。このように、チタンを希釈材として用いると、アルミニウムを用いた系よりも TiB_2 粒子の微細化および均一分散性の向上が観察された。ここで、[(Ti, AlB_2)-Al] 系試料を用いた場合の TiB_2 粒子凝集の原因が Al_2O_3 によるブリッジングであったことを考慮すると、チタン粉末を希釈材として用いた試料は粒子をブリッジングするような酸化物生成を免れていることが明らかである。チタンは、Ti-O 系平衡状態図¹⁰⁾に示されるように、高温で高い酸素溶解度を持つ。例えば、[(Ti, AlB_2)-Ti] 混合粉末を用い反応合成を行う際の断熱反応合成温度は約 1600 K と計算され、この温度における熔融チタンの酸素溶解度は 14 mass% である。よって、試料合成時に微量不純物として存在する酸素がチタン中へ溶解することが可能であり、 TiB_2 粒子は酸化物によるブリッジングを免れていることが理解できる。

3.1.3 母合金添加後の溶湯中チタンおよびほう素平衡濃度の推算

アルミニウム中の TiB_2 と平衡する Ti-B 系平衡濃度については、森棟ら¹¹⁾が $[\text{mass}\% \text{Ti}][\text{mass}\% \text{B}]^2 = \exp(3.92 - 2.69 \times 10^4/T)$ の関係を報告している。一方、本研究では、Al-2 mass%Mg 合金に母合金を添加しているが、この合金系に関する上記平衡関係については熱力学データが見当たらない。そこで、 $V_f = 1\% \text{TiB}_2$ になるように TiB_2 母合金を熔融純アルミニウムに添加した場合をもって近似し、森棟らの結果を用いて、 TiB_2 と平衡するチタンおよびほう素濃度を概算してみる。

温度 1273 K では、上記関係式から得られる濃度積の値は 3.352×10^{-8} となる。 TiB_2 は Ti : B = 1 : 2 のモル比

Fig. 3 TiB_2 particles dispersed in aluminum, showing the homogeneous distribution of TiB_2 particles.

で分解するので、アルミニウム希釈材を添加する場合には、初期濃度を零として、 $5.48 \times 10^{-3} \text{ mass}\% \text{Ti}$ および $2.47 \times 10^{-3} \text{ mass}\% \text{B}$ なる各平衡濃度を推算できる。したがって、ここでの TiB_2 分解量は添加量全体の 0.49% にすぎない低い値となる。

一方、チタン希釈材の場合には、母合金に含まれるチタンが溶解し、チタン初期濃度は 0.89 mass%Ti に達する。この値を考慮し、 TiB_2 分解に伴うチタン濃度増分を求めると、 $4.30 \times 10^{-4} \text{ mass}\% \text{Ti}$ となり、これが先に求めた初期濃度に加わることになるが、この増分は無視できるほど低い。したがって、事実上は 0.89 mass%Ti に対して $1.94 \times 10^{-4} \text{ mass}\% \text{B}$ が平衡する。

また本研究では、鑄造温度を 1073 K にしているの、この温度での濃度積 6.527×10^{-10} を用いて同様に平衡濃度を算出した。それによれば、アルミニウム希釈材では $1.47 \times 10^{-3} \text{ mass}\% \text{Ti}$ および $6.65 \times 10^{-4} \text{ mass}\% \text{B}$ となり、またチタン希釈材では TiB_2 分解に伴うチタン濃度増分は $6.00 \times 10^{-5} \text{ mass}\% \text{Ti}$ にすぎず、結局 0.89 mass%Ti に対して、 $2.71 \times 10^{-5} \text{ mass}\% \text{B}$ が平衡する。このように、いずれも TiB_2 の分解に伴って溶湯へ移行する。両成分量は平衡論的には低いことが明らかである。

3.2 凝固結晶粒微細化作用

3.2.1 凝固結晶粒微細化作用に及ぼす TiB_2 粒子分散状態の影響

反応熱の希釈材としてチタンを用いた場合にはアルミニウムを用いた場合と比較して、 TiB_2 粒子がより均一に分散することが示された。そこで、希釈材としてアルミニウムおよびチタンを用いて合成した試料による凝固結晶粒微細化作用の相違を観察した。Fig. 4 に、Al-2 mass%Mg 合金および結晶粒微細化を試みた試料の光学顕微鏡写真を示す。それによれば、 TiB_2 粒子が分散していない Al-2 mass%Mg 合金 (Fig. 4(a)) の凝固結晶粒は写真から明確に確認できるほどの大きさである。こ

Fig. 4 Macroscopic views of cross-sections of (a) Al-2 mass% Mg alloy, (b) TiB_2 added Al-2 mass% Mg alloy ($[(\text{Ti}, \text{AlB}_2)\text{-Al}]$ specimen) and (c) TiB_2 added Al-2 mass% Mg alloy ($[(\text{Ti}, \text{AlB}_2)\text{-Ti}]$ specimen).

れに比べて、 TiB_2 粒子を分散させた試料は、凝固組織の結晶粒が明らかに微細化されている (Fig. 4(b)および(c))。さらに、Fig. 4(b)と(c)を比較すると、Fig. 4(b)に示される凝固結晶粒よりも、Fig. 4(c)に示される凝固結晶粒の方がより微細である。この結果から、希釈材としてチタンを用いた試料の凝固結晶粒微細化能が、より強いことが明らかである。この理由としては、第一にチタンで希釈した試料中の TiB_2 粒子分散状態が均一であることが挙げられるが、それ以外にもチタンで希釈した系に生成する TiB_2 粒子がより微細であること、および前記3.1.3で示したように希釈材に含まれるチタ

ン自身に結晶粒微細化作用があることなども考えられる。

3.2.2 TiB_2 粒子分散量の影響

アルミニウム凝固結晶粒微細化作用に及ぼす TiB_2 分散量の影響を明らかにするために、純アルミニウム溶湯に TiB_2 の体積配合率が1.0 vol%以下の範囲で結晶粒微細化用母合金を添加した。ただし、この測定では、 $[(\text{Ti}, \text{AlB}_2)\text{-Ti}]$ 混合粉末から合成した試料を結晶粒微細化用母合金として使用した。母合金の添加量を変化させ、結晶粒微細化を試みた試料のマクロ断面組織を Fig. 5 に示す。それによれば、0.19 vol%の TiB_2 添加量でも凝固結晶粒微細化の効果が表れていることが明らかである。さらに、結晶粒の大きさを定量的に判断するために単位長さ当たりの結晶粒数を測定して、 TiB_2 配合率の影響を測定した。その結果、Fig. 6 に示すように本実験条件下では TiB_2 粒子の添加量が0.4 vol%程度までは TiB_2 添加量の増加とともに結晶粒サイズが減少しているが、それ以上では、効果がほぼ飽和することが示された¹²⁾。

3.3 機械的性質に及ぼす結晶粒微細化の効果

前節までの結果から、チタン粉末で希釈した反応合成 TiB_2 粒子分散合金の結晶粒微細化作用が大きいことを確認できた。そこで本節では、母合金添加による機械的性質向上の効果を測定した結果について述べる。Fig. 7 および Fig. 8 に Al-2 mass% Mg 合金の強度、ヤング率および0.2%耐力に及ぼす母合金添加量の影響を示す。Fig. 7 では、母合金添加量はアルミニウム合金中での TiB_2 体積率を用いて表わすことにした。それによれば、母合金添加によりわずかながら、強度およびヤング率の向上が見られる。次に、0.2%耐力に関しては、Hall-Petch の式¹³⁾に示される結晶粒微細化による降伏応力向上の効果を確認するために、平均結晶粒径の平方根の逆数を用いて整理した。それによれば、 TiB_2 粒子を添加していない系では、0.2%耐力は53 MPa程度であったのに対して、 TiB_2 を0.38 vol%添加するのみで73 MPaまで向上している。森本等は SiC/Al 系複合材料の強度・降伏応力等を測定し、粒子径数ミクロンからサブミクロンの SiC 粒子分散により、アルミニウムの結晶粒が微細化され、これが降伏応力上昇に大きく寄与することを報告している¹⁴⁾。同様に本報で示した結果からも、結晶粒微細化により降伏応力が向上することが確認できた。

4. 結 言

反応合成 TiB_2 粒子分散合金を母合金として、溶融アルミニウム中への TiB_2 粒子の分散を試み、凝固結晶粒微細化能および機械的性質向上への効果を測定し、以下

Fig. 5 Optical micrographs of cross-sections of the as-cast Al-2 mass%Mg alloy and TiB₂ added aluminum alloys.

Fig. 6 Grain number of Al-2 mass%Mg alloy as a function of the volume fraction of TiB₂.

Fig. 7 Mechanical properties of the specimens as a function of the volume fraction of TiB₂.

Fig. 8 0.2% proof stress of Al-2 mass%Mg alloy and TiB₂ added specimens.

に示す結果を得た。

(1) 反応合成体の熔融アルミニウム中への分散を試みた結果、反応熱の希釈材としてアルミニウムを使用した系では良好な TiB₂ の分散は得られなかった。しかしながら、チタンを用いて希釈した系では、粒径数 μm からサブ μm オーダの TiB₂ 粒子が均一に分散した。

(2) 希釈材としてアルミニウムを用いた試料では、反応合成後の凝集 TiB₂ 粒子間に Al₂O₃ が検出された。この Al₂O₃ は、原料として添加したアルミニウム粉末の表面および雰囲気中の酸素により生じたものと考えられる。

(3) 反応合成による結晶粒微細化用母合金を熔融アルミニウムに添加して凝固結晶粒のサイズを測定した結果、チタンを希釈材として添加した試料では、アルミニ

ウムを用いた試料と比較して、より良好な結晶粒微細化能が発現した。

(4) 反応合成により製造した結晶粒微細化用母合金添加による0.2%耐力の向上が認められた。

参考文献

- 1) 雄谷重夫, 佃 誠, 井上繁弘, 相山正孝: 鑄造技術講座 5, 非鉄合金鑄物, (鑄造技術講座編集委員会編), 日刊工業新聞社, (1967), 185.
- 2) 森棟文夫, 早瀬晴文, 新宮秀夫, 小林紘二郎, 尾崎良平: 軽金属, 26 (1976), 320.
- 3) J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: Met. Trans. 2 (1971), 465.
- 4) 馬場義雄, 浜田淳司: 軽金属, 24 (1974), 71.
- 5) M. M. Guzowski, G. K. Sigworth and D. A. Sentner: Met. Trans. A, 18A (1987), 603.
- 6) M. Jhonson and L. Backerud: Z. Metallkd., 83 (1992), 774.
- 7) J. V. Wood, P. Davis and J. L. F. Kellie: J. Mater. Sci. Tech., 9 (1993), 833.
- 8) 小橋 真, 塚原広和, 長 隆郎: 軽金属, (投稿中).
- 9) E. M. Klier, A. Mortensen, J. A. Cornie and M. C. Flemings: J. Mater. Sci., 26 (1991), 2519.
- 10) L. J. Murray and H. A. Wriedt: Binary Alloy Phase Diagrams, (ed. T. B. Massalski), ASM international, vol. 3 (1990), 2926.
- 11) 森棟文夫, 新宮秀夫, 小林紘二郎, 尾崎良平: 日本金属学会誌, 41 (1977), 444.
- 12) I. Maxwell and A. Hellawell: Act. Met., 23 (1975), 229.
- 13) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), 25.
- 14) 森本啓之, 岩村 宏, 安倍 睦, 芦田喜郎: 日本金属学会誌, 58 (1994), 973.