Ti および Ti-B によるアルミニウム鑄造組織の微細化におよぼす第3元素の影響*

佐々木光夫** 藤田 良武** 山田 始**

Effects of other elements on grain refining of cast structure of Aluminum by the addition of Ti or Ti-B*

(UDC 669.294'774: 620.18)

SASAKI Mitsuo** FUJITA Yoshitake** YAMADA Hajime***

Many studies have already been made on grain refining of cast structure of aluminum, and Ti and Ti-B have widely been used as the most effective grain refiners.

However, few investigations were made on the effects of the presence of small amounts of other elements on grain refining of aluminum by these refiners.

Accordingly, these studies were undertaken to achieve the effects of Fe, Si, Cu, Mg, Zn, or Zr on grain refining of aluminum by the addition of Ti or Ti-B.

The results obtained were as follows:

(1) The effects of grain refining by Ti and Ti-B were enhanced by the presence of Fe, Si, Cu, Mg, Zn or Zr. Among these, Si was the most effective, and Mg was the second.

(2) A relation was given between the amounts of Ti and Si or between Ti and Mg required for the grain refining of cast structure of aluminum.

For instance, grain refining of 99.99% Al was markedly enhanced by the presence of Si (over 0.65%) or Mg (over 0.8%) for 0.01% of Ti, and it was also enhanced by the presence of Si (over 0.05%) or Mg (0.1%) for 0.05% of Ti.

(3) The effects of grain refining by the addition of Ti alone were remarkably weakened when casting temperature was high, whereas the effects by the addition of Ti-B less depended upon the temperature. When Si or Mg was added together with Ti, the results were almost the same as that of Ti alone; but the critical casting temperature, at which a conspicuous weakening of grain refining was seen, was higher than that of Ti alone.

(Received Dec. 29, 1965)

1. 緒 言

アルミニウムの鑄造組織微細化に関しては従来より多数の研究があり, Ti および Ti-B が有効な微細化剤として広く使用されている。しかし, これらの微細化効果

Table 1 Chemical composition of specimens.

Purity (%)	Chemical composition (%)					
	Fe	Si	Cu	Mg	Zn	Al
99.99	0.001	0.003	0.002	trace	tr.	remainder
99.8	0.067	0.046	0.002	tr.	tr.	rem

におよぼす第3元素の影響についてはアルミニウム合金としての報告^{1,2)}は見られるが, 不純物程度の少量の影響についてはほとんど明らかにされていない。

したがって本報においては, Ti および Ti-B の微細化効果におよぼす第3元素の影響として, 通常アルミニ

Table 2 Melting and casting conditions of test specimens.

Melting		Holding		Cooling	Casting	
temp. (°C)	alloying temp. (°C)	temp.	time		temp. (°C)	mold temp.
750	720	720°C	5 min.	air cool	700	300°C

* 軽金属学会第29回秋期大会にて発表

** 東洋アルミニウム株式会社 研究課, 製板課 Toyo Aluminium K.K.

*** 同 所 研究課長 工博 ditto Dr. Eng.

Photo. 1 Effects of Si and Mg on the grain size of 99.8% Al-0.007% Ti-0.001% B alloy.

Fig. 1 Effects of Si, Fe, Cu, Mg, Zn and Zr on the grain size of cast structure in 99.8% Al-0.007% Ti-0.001% B alloy.

Fig. 2 Effects of Si, Cu, Mg, Zn and Zr on the grain size of cast structure in 99.8% Al-0.013% Ti-0.003% B alloy.

ウム中に存在する不純物 Fe, Si, Cu, Mg および Zn, また Ti につく微細化効果を有する Zr などの影響について調べた。

その結果, Si および Mg は Ti および Ti-B の微細化効果を著しく助長することが明らかとなったのでつぎにこれらの結果について報告する。

2. 試料および実験方法

用いた試料は 99.8% 純度のアルミニウムおよび 99.99% 高純度アルミニウムで, これらの分析値は **Table 1** に示す。

溶解量はそれぞれ 150 g とし黒鉛のつぼを用い, とくに明示しない場合には **Table 2** に示す条件にて溶解, 鋳造を行ない, 押湯部を除いた寸法が $35\text{mm}\phi \times 50\text{mm}$ の金型に鋳造して試料とした。

結晶粒の測定は, 試料底部の影響を除くため底から 20 mm の位置を切断し, この断面を旋削し Keller の腐食液にて結晶粒を現出し, その拡大写真を撮り試料面のすべての結晶粒の数を測定した。結晶粒の大きさは, 柱状晶も含め単位面積 (1cm^2) 当りの結晶粒の数で表わすことにした。

Photo. 2 Effects of Si and Mg on the grain size of 99.99% Al-0.03% Ti alloy.

Fig. 3 Effects of Si on the grain size of cast structure in 99.99% Al-Ti and 99.99% Al-Ti-B alloys.

3. 実験結果

Fig. 1 は 99.8% Al-0.007% Ti-0.001% B の casting microstructure に およぶ Fe, Si, Cu, Mg, Zn および Zr の影響を示す。図において明らかなように、これらの元素はいずれも Ti-B の微細化効果を助長する。しかし、その効果は Si, Mg が著しく、Cu, Zr, Fe, Zn の順に小さくなる。とくに Si, Mg の効果は著しく約 0.15% 以上の Si によつて微細化は著しく助長される。**Photo. 1** はこの状況を示す。これに対して Zr は単独の場合には Ti につぐ微細化効果を有するが、Zr による微細化の助長効果

Fig. 4 Effects of Mg on the grain size of cast structure in 99.99% Al-Ti and 99.99% Al-Ti-B alloys.

は Si, Mg に比して非常に弱い。また Fe もその効果は乏しい。

Fig. 2 はさらに Ti-B が多くなつた 0.013% Ti-0.003% B の場合であるが、この場合もほとんど同じ傾向を示す。しかし微細化に必要な Si および Mg の量は Ti-B の少ない場合よりも幾分少量ですむようになり、約 0.1% の Si より急激な微細化が起り、約 0.3% の Si 量ではば最高値に達する。

これらの第 3 元素の影響は Ti の場合にも認められることが予備実験の結果明らかとなつたので、とくに微細化の助長効果が著しい Si, Mg について、アルミニウム中の他の不純物の影響がほとんど無視できる 99.99% 高

Fig. 5 Relation between Ti and Si on the grain refining of cast structure in 99.99% Al.

Fig. 6 Relation between Ti and Mg on the grain refining of cast structure in 99.99% Al.

Fig. 7 Effects of casting temperature on the grain size of cast structure in 99.99% Al-Ti, 99.99% Al-Ti-Si, 99.99% Al-Ti-Mg and 99.99% Al-Ti-B alloys.

純度アルミニウムを用いてTiの微細化におよぼすSi, Mgの効果をさらに系統的に調べた。

Fig. 3 は 99.99% 高純度アルミニウムに対する Ti の

微細化効果におよぼす Si の効果を示す。また比較のため 0.02% Ti-0.003% B に対する効果を点線で示した。図において明らかなように Ti の微細化に対する Si の助長効果は Ti-B の場合と同じように著しく、Ti 量が多くなるほど少量の Si でその効果が現われる。

Fig. 4 は同じく Mg の効果を示すものであるが、Mg も Si とほとんど同じ傾向を示す。**Photo. 2** は 99.99% Al-0.03% Ti の場合の微細化におよぼす Si, Mg の効果の状況を示す。

微細化効果に対する Ti と Si 量、および Ti と Mg 量との関係を求めるためこれらの結果を Al-Ti-Si および Al-Ti-Mg の結晶粒の関係図として図示すると **Fig. 5** および **Fig. 6** に示すような関係となる。このうち結晶粒度 100 個/cm² 以上のものを一応微細結晶粒とみなすと、微細結晶粒のえられる Ti と Si 量との関係は図に示すように 0.055% Ti と 0.75% Si とを結ぶ直線関係となる。すなわち 0.01% Ti に対しては 0.65% 以上の Si, 0.05% Ti に対しては 0.05% 以上の Si によって微細化が著しくなる。また、Mg については微細化に必要な量は Si よりもやや多くなり、0.055% Ti と 1.0% Mg とを結ぶ直線関係となる。すなわち 0.01% Ti に対しては 0.85% 以上の Mg, 0.05% Ti に対しては 0.1% 以上の Mg が必要となる。

4. 考 察

以上のように Si, Mg は Ti あるいは Ti-B によるアルミニウム鑄造組織の微細化を助長する効果を有することが明らかとなったが、次にその機構について、以下の

Fig. 8 Effects of Ti and Si on the grain size of cast structure in 99.99% Al. The grain size is given by the number of grains per sq.cm.

実験結果とともに考察する。

Ti による微細化効果は溶解、 casting 温度が高くなると著しく減退することは多数の実験結果によって明らかにされているが、**Fig. 7** は Al-Ti, Al-Ti-Si, Al-Ti-Mg および Al-Ti-B 合金の casting 組織微細化におよぼす casting 温度の影響を示す。この場合の溶解温度は 900°C 以下の casting 温度のときはすべて 900°C 一定とし、種々の casting 温度まで 5°C/min. の速度で冷却し、所定の casting 温度に達してから常温の金型に casting した。(ただし casting 温度 900°C 以上の場合の溶解温度は casting 温度に同じとした) この結果、Ti と Ti-B との間には著しい相違が認められ、Ti 単独の場合は casting 温度が高くなるとその微細化効果は著しく減退するが、Ti-B の場合には casting 温度が高くなっても微細化効果の著しい減退は起らない。これに対して、Si あるいは Mg が Ti に加えられた場合には B とは異なり casting 温度が高くなると微細化効果の著しい減退を起し、Ti 単独の場合とほとんど同じ挙動を示す。

Ti-B による微細化の機構に関しては、溶湯中できわめて安定でしかもアルミニウムと類似した格子常数を有する金属間化合物 TiB_2 の核生成に起因することは多くの研究^{3,4,5)} によつて認められている。Ti-Si, Ti-Mg については Ti と Mg との間に形成される化合物については明らかではないが、Ti と Si との間には Ti_5Si_3 , $TiSi$, $TiSi_2$ なる化合物が存在し⁶⁾、Si による Ti の微細化助長の効果として、 TiB_2 のようにこれらの金属間化合物の核作用が一応考えられる。しかし、前述のように Ti に Si が添加されても B とは異なり casting 温度の影響に対して Ti 単独の場合と同じような挙動を示すことにより、また **Fig. 8** に示すように casting 組織の微細化に対し前記化合物の影響はとくに認められないことによって Si, Mg の効果は B のように Ti との化合物による核作用とは考えにくく、これらが添加されても本質的には Ti の微細

Fig. 9 Effects of casting temperature and Ti on the grain structure in 99.99% Al-Ti alloy.

化機構は変わらないものと推察される。

一方、Ti の微細化機構に関しては従来より多数の研究がなされているにもかかわらずその機構に関しては現在なお確立されていない。しかし、その代表的な説としては Cibula⁷⁾, Bernstein⁸⁾ らによる TiC の核説と Grosley, Mondolfo⁹⁾ らによる包晶反応説である。**Fig. 9** は微細化におよぼす Ti 量と casting 温度との関係を求めたもので (溶解温度は 900°C 以下の casting 温度に対してはすべて 900°C 一定、900°C 以上の場合には casting 温度に同じとし、種々の casting 温度まで 5°C/min の速度で冷却して casting)、Cibula が強調しているように casting 組織の微細化は包晶点以下の Ti 量で起る。さらにまた、微細化が著しく減退する casting 温度は Ti 量の増加とともに高くなる。図の曲線 AA は粒状晶が現われはじめる casting 温度、換言すれば Ti の微細化効果が消滅する casting 温度である。このような特定の温度が包晶点以下の溶湯領域に認められることは、包晶反応による $TiAl_3$ により微細化が起るという説よりも Cibula の提唱する核説の方が有利であり、曲線 AA の温度より粒状晶が現われることはこの温度より

Fig. 10 Effects of casting temperature on the appearance of equiaxed grains in 99.99% Al-Ti and 99.99% Al-Ti-0.3% Si alloys.

微細化に必要な核が形成されると見なすことができる。また、見方によっては曲線 AA は微細化に必要な核の溶解に対する溶解度とも見ることができる。

しかし、包晶点以下の Ti 量で微細化が起ることに對しては Eborall¹⁰⁾ 等が提唱しているように、特異な傾斜の液相、固相線のために凝固の際に急激な濃度こう配が生じ、このため結晶粒の成長が抑制され微細化するという説も成り立つ。この説に立脚すれば前述の微細化に対し特定な鑄造温度 AA が存在する理由としては、鑄造温度の相違によって生ずる液相—固相の冷却速度の相違に帰因するものと考えざるをえない。したがってこれを確かめるため、鑄型温度を 500°C に変え粒状晶の現われはじめる温度を調べた結果が図の点線で示す曲線 A'A' である。これによると鑄型温度を 500°C として鑄造後の冷却速度を遅くした場合においても、常温の鑄型に鑄造した場合よりは多少その温度は高くなるが、ほとんど同じ傾向の限界温度 A'A' の存在が認められる。また、Ti の微細化効果におよぼす凝固速度の影響に関しては中尾

氏²⁾ の 0.015~0.15% Ti の一方凝固の実験結果もあり、これによっても Ti の微細化効果に対する凝固速度の著しい影響は認められていない。

以上のことよりすれば—Ti の微細化機構としては核説が最も適当と思われる、溶湯中に微細化に必要な核が存在し、アルミニウム溶湯に対して前述の AA のような溶解度を有するものと考えられる。そして、Si, Mg による Ti の微細化助長効果は本質的には Ti の微細化機構を変えるものではないが、この溶解度を Ti の低濃度側に移行するためと考察される。事実 Ti に 0.3% Si が加えられた場合には、前述の粒状晶の現われはじめる鑄造温度 AA は Fig. 10 の BB に示すように低 Ti 側に移行する。

5. 総 括

以上の結果を総括すると、

(1) Ti あるいは Ti-B によるアルミニウム鑄造組織の微細化効果に対して Fe, Si, Cu, Mg, Zn および Zr の存在は微細化効果を助長する。その効果は Si が最も著しくついで Mg, Cu, Zr, Fe, Zn の順となる。

(2) 微細化に必要な Ti と Si との関係は 99.99% Al-Ti-Si 関係図においては 0.055% Ti と 0.75% Si とを結ぶ直線関係となる。また Mg については Si よりもややその量が多く、0.055% Ti と 1.0% Mg とを結ぶ直線関係となる。例えば、0.01% Ti に対しては 0.65% 以上の Si あるいは 0.8% 以上の Mg、0.05% Ti に対しては 0.05% Si または 0.1% 以上の Mg の存在によつて微細化は著しく助長される。

(3) Ti 単独の場合には鑄造温度が高くなるとその微細化効果は著しく減退するが、Ti-B の場合には鑄造温度が高くなっても微細化効果の著しい減退は起らない。これに対して Si あるいは Mg が Ti に加えられた場合には Ti 単独の場合と同じような挙動を示す。しかし、微細化効果が消滅する鑄造温度は Ti 単独の場合よりも高くなる。

参 考 文 献

- 1) 中谷, 清水: 軽金属 No. **62** (1963), 42
- 2) 中尾, 古沢: 軽金属 No. **53** (1962), 30
- 3) A. Cibula : J. Inst. Met. **80** (1951~52), 1
- 4) W. Thury : Z. Metallkde. **56** (1955), 488
- 5) 寺井 : 日本金属学会誌 **19** (1955), 689
- 6) Hansen : Constitution of binary alloys, p. 1197
- 7) A. Cibula : J. Inst. Met. **76** (1949), 321
- 8) H. Bernstein: J. Metals, **6** (1954), 603
- 9) F. A. Grossley, L. F. Mondolfo: J. Metals, **3** (1950), 1143.
- 10) M. D. Eborall: J. Inst. Met. **76** (1949), 295.