一方向凝固におけるアルミニウム合金中の Ti の 結晶粒微細化効果*

金子 純一**

Grain refinement by titanium in the unidirectionally
solidified aluminum alloys*

UDC 669.715'721'5:620.194

KANEKO Junichi**

Grain refinement by Ti in unidirectionally solidified aluminum alloys were studied under the condition to suppress crystal multiplication. Alloys with different Cu and Ti contents were unidirectionally grown from melts at a constant rate by using seeds of pure aluminum single crystals, and the number of grains was examined. The results obtained are as follows:

- (1) When the alloys were Ti-free, single crystals were grown from the seeds with the $\langle 100 \rangle$ direction, the preferred orientation in dendritic growth. When Ti was added to the alloys, growth of the crystals formed from the seeds was hindered by many newly crystallized grains at the growing interface.
- (2) As the Ti content and the solidifying rate increased, the number of the grains increased.
- (3) Grain refinement effect of Ti was suppressed when the melt was superheated. However, when both Ti and B were present in the melt, the grain refinement was still observed.
- (4) Grain refinement action of Ti was not affected by types of solid-liquid interface morphology which depended on the Cu contents.
- (5) Smaller grains were formed near the surfaces, when the alloy contained Ti.
- (6) When 0.05% Ti was added to the Al-CuAl₂ and Al-NiAl₃ eutectic alloys, the solidifying interface took the cellular structure. However, grain refinement effect of Ti was not observed in these eutectic alloys.

These results were considered to clarify heterogeneous nucleation due to a Ti compound when the Ti containing alloys were solidified in the absence of crystal multiplication. The mechanism to explain the grain refinement effect by such a Ti compound was also discussed.

(Received Feb. 12, 1973)

1. 緒 言

鋳塊における結晶粒の微細化をはかる手段としては、不均一核生成の核になる物質を添加する方法と凝固条件を適当に設定して凝固中に結晶の増殖 (crystal multiplication) を促進する方法に分けられよう。しかし、実際の鋳造ではこの両方法を合せて応用しながら鋳塊の結晶粒の微細化をはかっている場合が多い。アルミニウム合金に結晶微細化剤として微量の Ti を添加した場合の結晶微細化の機構については、これまでに到達可能な過冷却度をしらべる実験などによつて、たとえば化合物 TiAl₃ が固相アルミニウムの核生成を容易にする顕著な効果があると報告されている¹⁾。このほか、このような化合物として TiB₂²⁾, TiC³⁾ なども考えられている。し

かし、結晶粒微細化作用を与える Ti 化合物が何であるかについては依然として議論の余地を残しているようである⁴⁾。一方、このような微細化剤の添加のない合金においても鋳造条件によつて鋳塊の結晶粒度は大きく影響される。この種の要因としては、合金組成、溶湯の温度とその分布状態や時間変化、鋳型への溶湯の注入から凝固完了に至るまでの溶湯の流動状態、鋳型の熱伝達特性などが考えられ、種々の実験に基づいた要因解析によりいくつかの鋳塊における結晶粒の生成機構が提案され検討されてきている⁵⁾⁻¹¹⁾。このうち、凝固初期に固体の一部が分離されて溶湯中を移動したものが結晶粒の核になる機構は結晶の増殖といわれており、種々の実験により鋳塊の凝固時における結晶の増殖機構が検討されてきている。

* 軽金属学会第42回春期大会 (47-5) にて一部発表した。

** 科学技術庁金属材料技術研究所 (東京都) National Research Institute for Metals (Tokyo)

ところでアルミニウム合金に微量の Ti を添加して凝固させると微細な結晶粒の鑄塊をえることができるが、それが単に Ti による固相アルミニウムの核生成作用に起因するものであるか、または結晶の増殖が促進されたためであるかを個々の場合について検討する必要があるように思われる。極端な場合として、Ti の効果をすべて結晶の増殖機構によるものであるとした報告も見られるが^{12), 13)}、実際には、たとえば Moritz¹⁴⁾ がアルミニウム合金の半連続鑄造においても Ti の必要添加量は鑄造条件、とくに鑄型内での溶湯の流動状態によつて変化することを示していることからわかるように、両方の効果が重なり合っている場合が一般的と思われる。Ti による結晶微細化効果の機構を明らかにするためには、このような点をさらに検討することが必要であり、それには結晶の増殖をできるだけ抑制した凝固条件のもとで Ti の添加の影響をしらべることが必要である。

そこで、本研究においては一方凝固法により種子結晶を用いて単結晶を成長させる方法を応用して、凝固速度、温度勾配をコントロールした条件で凝固を行ない、アルミニウム合金への Ti 添加の効果をくわしくしらべた。この方法により、従来は Ti の有無による凝固時の

核生成挙動を比較していたのに対して、優先方位へのデンドライトの成長と Ti 添加による結晶粒の核生成の効果を直接比較することもできた。

2. 実験方法

本実験で種子結晶として用いたのは 99.99% の高純度アルミニウムの単結晶で、その結晶方位は立方晶金属のデンドライトの優先成長方位である $\langle 100 \rangle$ のものである。また、非優先成長方位のものとして $\langle 110 \rangle$ および $\langle 112 \rangle$ 方位の種子結晶も比較のために一部用いた。これら種子結晶として用いた単結晶は Bridgman 法により成長させたもので、その結晶方位は X 線背面反射ラウエ法により測定した結果、所定の方位より約 2° 以内であったものを使用した。

試料に用いた合金は Cu と Ti の含有量を変化させた系統の合金と Al-CuAl_2 および Al-NiAl_2 の共晶ベースの合金に分けられるが、これら合金組成の分析値を Table 1 に示す。これらの合金は、Al, Cu および Ni は 99.99% 純度のもより溶製し、Ti および B は母合金 ($\text{Al-6wt.\%Ti}$ および $\text{Al-5\%Ti-1\%B}$) で添加した。これらのうち、共晶ベースの合金については種子結晶を用いずに、試料の冷却端近くの一部を除いて溶解したのちに一方凝固させた。

一方凝固に用いた装置は Fig. 1 に示されるような横型の Bridgman 炉である。黒鉛ボート中に合金鑄塊と種子結晶を装入したものを透明石英管に入れて加熱し、冷却端側に位置した種子結晶の一部までが溶解したのを肉眼で確認してから合金との界面を接合させた。それから炉を一定速度で移動させて一方凝固させた。界面の接合には耐火セメント（カーボランダム社製ファイバーフラックス）を塗布した鋼線を用いて界面の酸化被膜を機械的に破ることによつて行なつたので、本実験ではす

Table 1 Alloy compositions (wt.%)

alloy	Cu	Ni	Ti	B
A-0	—	—	—	—
A-1	—	—	0.10	—
B-0	0.51	—	—	—
B-1	0.53	—	0.11	—
C-0	4.49	—	—	—
C-1	4.67	—	0.10	—
C-2	4.38	—	0.26	—
C-3	4.32	—	0.49	—
C-4	4.44	—	0.10	0.022
E-0	32.85	—	—	—
E-1	32.85	—	0.059	—
N-0	—	6.26	—	—
N-1	—	6.48	0.050	—

Fig. 1 A schematic drawing of the horizontal Bridgman furnace used in this work.

Fig. 2 Temperature distribution in the melt before starting unidirectional solidification. (a) high temperature gradient and (b) low temperature gradient

Photo 1 Micrographs of the cross section of the Ti free specimen of alloy C-0 grown from the $\langle 100 \rangle$ seed with growth rates of (a) 34.6 and (b) 8.65 cm/hr.

すべての場合、種子結晶と合金試料は結晶としての連続性がえられたものと考えられる。溶解および一方向凝固はアルゴン雰囲気中で行なつた。凝固速度として用いたのは 1.73, 8.65 および 34.6 cm/hr で、これは工業的に鋳造される際の鋳塊の凝固速度よりずっとおそい範囲にある。実測された凝固時の界面近傍での温度勾配は、黒鉛ボートの冷却端を水冷した銅ブロックを接触させて冷却した場合 $21 \sim 24^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、またこれを用いないときは $16 \sim 18^\circ\text{C}/\text{cm}$ であつた。一方向凝固開始時の黒鉛ボート中の合金溶湯の温度分布の測定結果を **Fig. 2** に示す。このように、黒鉛ボートの一端を水冷した場合に溶湯の温度勾配が急になるばかりでなく、炉の中央部付近で溶湯の温度がかなり高くなっている。本報告では特に記述されているとき以外はすべて一端を水冷した高温温度勾配のもとに一方向凝固を行なつた。

試料の大きさは $6 \times 6 \text{ mm}$ の正方形断面で長さ 20 cm のもので、凝固終了後、断面および垂直平行面の組織観察を行なつた。結晶粒の大きさの指標として、 $6 \times 6 \text{ mm}$ 断面内の結晶粒の数をとつて示した。

3. 実験結果および考察

3.1 Ti 無添加の合金

Ti の添加のない合金、A-O, B-O および C-O の合金では $\langle 100 \rangle$ 方位の種子結晶よりいずれの凝固速度においても単結晶として成長した。Al-4.5 wt.%Cu 合金 (C-O) の場合、デンドライト組織をもつた単結晶がえられたが、その断面の顕微鏡組織を示したのが **Photo 1** である。この場合試料表面は (100) 面に平行であるので、デンドライトが表面に平行に板状に成長しているの

が示されている。このように、Ti の添加しない合金においては、凝固速度のはやい方がデンドライトが微細になつていだけで、凝固速度によらず $\langle 100 \rangle$ 方位の種子結晶から単結晶が成長しており、凝固中に固相の核生成は全く起こらなかったことがわかる。

つぎに合金 C-O について、種子結晶の方位をデンドライトの優先成長方位でない $\langle 110 \rangle$ および $\langle 112 \rangle$ としたとき、種子結晶から成長した結晶粒はそのまま成長をつづけないで、5~7 個程度の新しく生成した結晶粒によつて置き換えられた。これらの結晶粒はいずれもデンドライトの優先成長方位に近い方位をもつたもので、これらが成長をつづけて柱状晶となりそれ以上の新

Fig. 3 Number of grains in the Ti free and Ti added specimens grown from the seed crystals having the different crystallographic orientations. Growth rate was 8.65 cm/hr.

しい結晶粒の生成は起らなかった。**Fig. 3** にこの場合の結晶粒の数の変化を種子結晶からの距離に対して示した。また、この場合凝固速度の増加によって結晶粒の数は増加する傾向を示した。

3.2 Ti 添加の影響

Fig. 3 には合金 C-O に 0.1% の Ti を添加した合金 C-1 についての結晶粒の数も示されている。このように、0.1% の Ti の添加によって、同一の凝固条件と比較した場合に、結晶粒の数は大きく増加している。一方、この図からもわかるように、種子結晶よりはなれた

Photo 2 A micrograph showing the seed-alloy junction and the grain structures in alloy C-1 at a growth rate of 34.6 cm/hr.

試料の加熱端近傍では、結晶粒の数は Ti の添加によってほとんど増加していない。また、種子結晶の方位の影響は Ti を添加した合金では示さなくなっている。

Photo 2 は合金 C-1 の試料を 34.6 cm/hr の速度で凝固させたものについて $\langle 100 \rangle$ 方位の種子結晶と合金試料との接合部付近の組織を示したものである。この写真で示されるように、純アルミニウムの種子結晶から成長したデンドライトは優先成長方位のものであるにもかかわらず、すぐに凝固界面近傍で生成した多数の結晶粒によって置き換えられてしまう。また、その後の結晶組織はどちらかというと等軸晶的であることから、新しい結晶粒の生成が絶えず起こって結晶粒の数を多数に維持している。しかし、新しい結晶粒の生成は凝固の進行にともなって段々と起こりにくくなり、そのために結晶粒の数は **Fig. 3** に示したように減少して、新しい結晶粒の生成を起さなくなつたときに本実験では結晶粒の数は 10 以下になるものと思われる。また、 $\langle 110 \rangle$ や $\langle 112 \rangle$ 方位の種子結晶を用いても、 $\langle 100 \rangle$ 方位のものを用いたときと結晶粒の数はほぼ同じ変化を示している。いずれにせよ、Ti の添加による新しい結晶粒の生成はデンドライトの優先方位への成長よりもさらに優先して起こることがこの結果より明らかにされた。Ti 無添加のとき結晶粒の生成を起さなかったこと、および後述の実験

Photo 3 Grain structures of different parts of alloy C-1, at a growth rate of 34.6 cm/hr. Distance from the seed crystal is (a) 2, (b) 4.5, (c) 7 and (d) 14 cm, respectively.

結果などより、Ti の添加した合金での新しい結晶粒の生成は本実験では Ti 化合物による固相アルミニウムの不均一核生成によるものと考えられるが、この核生成に要する過冷却が固相アルミニウムのデンドライト成長に要する過冷却とほぼ同じかあるいはそれより小であることを示唆している。

Photo 3 は合金 C-1 の試料を 34.6 cm/hr で凝固させたものについて異なる位置での断面の結晶組織を示したもので、種子結晶から遠くなるにしたがって結晶粒の数が減少していく様子がわかる。このような加熱端近傍の試料の Ti による結晶微細化作用の消失については後で考察を加える。

Al-4.5%Cu 合金をベースにして Ti の添加量を変化させたときの結晶粒の数の変化を示したのが Fig. 4 である。Ti の添加量が増加するにしたがって結晶粒の数は増加している。0.1% Ti と 0.02% B を同時に添加した

合金 C-4 では、結晶粒の数の試料内の位置による変化はほとんど示していないことから、核生成効果の試料内位置による変化を示さないことがわかる。また、0.1% Ti を 0.3% に増加させるよりもむしろ 0.02% の B を添加した方が大きな結晶粒の微細化効果がえられている。

3.3 凝固条件の影響

合金 C-1 および C-4 の試料について結晶粒度におよぼす凝固速度の影響を示したのが Fig. 5 である。凝固速度の増加によって結晶粒の数は増加し、結晶粒度が細かくなることが示されている。凝固速度による試料断面の凝固組織の変化を示したのが Photo 4 で、凝固速度の増加によってデンドライトアームの間隔が減少すると同時に結晶粒の平均的な大きさも小さくなっている。

Fig. 2 に示したような炉内の溶湯の温度分布や温度勾配の相違による結晶粒度の変化を合金 C-1 の試料について示したのが Fig. 6 である。同一の凝固速度で比較

Fig. 4 Number of grains in the Al-4.5%Cu alloy specimens containing different amount of Ti under growth rates of (a) 8.65 and (b) 34.6 cm/hr.

Fig. 5 Number of grains in the specimens unidirectionally solidified at different growth rates. (a) alloy C-1 and (b) alloy C-4

Photo 4 The grain and dendrite structures of alloy C-1 at the section, 4.5 cm apart from the seed crystal under growth rates. (a) 1.73, (b) 8.65 and (c) 34.6 cm/hr.

したときに、温度勾配が低くしたがって凝固冷却速度*のおそい方が結晶粒が細いことになる。凝固速度に関してはデンドライトアームの間隔と結晶粒度がほぼ平行に変化するのように見受けられたが、デンドライトアームの間隔は凝固冷却速度によって決まると考えられるので¹⁵⁾、必ずしもそうでないことがわかる。一方、同一の試料内では凝固点近傍での冷却速度はほぼ等しいにもかかわらず、種子結晶より遠ざかるにつれて結晶粒の数は減少していることから、この原因は溶湯の高温保持によって固相アルミニウムの核生成を助ける化合物の溶解に

よるものと考えることができよう。もう一つの可能性としてアルミニウム中のTiは平衡定数が1よりも大きく、一方向凝固によってマクロ的な偏析を起こして最終凝固部である加熱端近傍でのTi濃度が低くなることもありうる。これをチェックするために、1.73 cm/hr で凝固させた合金 A-1 (Al-0.10%Ti) の試料の種子結晶近傍と加熱端近傍から化学分析試料を採取してTi含有量を分析した結果、両試料で同一の分析値がえられた。したがって、このような一方向凝固において、溶湯の高温保持によるTiの結晶微細化作用の消失を起こすことが確かめられた。またFig. 4に示されるように、TiとBを同時に添加したときには、このような溶湯の高温保持による結晶粒の微細化作用の消失は起こらない。このことはこれまでの報告²⁾とも一致するものである。

Fig. 6 Number of grains in the Ti containing specimen alloy C-1, solidified under different temperature gradients in the melt at a growth rate of 34.6 cm/hr.

Fig. 7 Number of grains in the specimens with the addition of 0.1% Ti containing different amount of Cu. Growth rate was 8.65 cm/hr.

* 凝固冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) は凝固速度 (cm/sec) $\times$ 温度勾配 ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) によって与えられる。

3.4 合金組成の影響

Ti の添加量を 0.1% と一定にして, Cu 含有量を変化させた合金, すなわち合金 A-1(0%), B-1(0.53%) および C-1(4.67%) について 8.65 cm/hr で一方向凝固させたときの結晶粒の数を比較したのが **Fig. 7** である。このように, 結晶粒の数は Cu 含有量によつてほとんど変化しないことがわかつた。このことは, Cu の含有量の変化によつて生じる Cu のマイクロ偏析の変化に対応するような凝固中の固液界面の形態の変化によつて Ti による結晶粒の微細化作用は影響されないことを示している。一般に種々の結晶の増殖機構はアルミニウムに Cu のような合金元素を添加するにしたがつてますます促進される¹⁰⁾と考えることができる。しかるに, このような実験結果をえたことは, 本実験における一方向凝固では結晶の増殖はほとんど起こっていないか, あるいは, 0.1% の Ti の添加によつてそれがほぼ支配されてしまうものと考えることができよう。しかし, 結晶の増殖作用は溶湯の高温保持によつて影響されないものと考えられる。ここで注意しなければならないのは, 鑄造温度を高温にすることと高温保持をすることを区別することである。この区別はこれまでの研究報告では必ずしも明らかになされているとはいえないが, 本実験のように凝固冷却条件を同一にして高温保持の影響をしらべたときに, えられた結晶粒度の差は結晶の増殖機構によつて説

明することができないことが明らかである。したがつて, 本実験では結晶の増殖はほとんど起こっていないこと, Ti による結晶の微細化は結晶の増殖作用の促進によるものではないことが結論される。

3.5 共晶ベースの合金

Al-CuAl₂ 共晶合金 (Al-33%Cu) および Al-NiAl₃ 共晶合金 (Al-6.2%Ni) とこれに 0.05% の Ti を添加した合金について一方向凝固を行なつて, 凝固組織におよぼす Ti 添加の影響をしらべた。Al-CuAl₂ 共晶合金の一方向凝固組織はアルミニウム固溶体と CuAl₂ 相が交互に層状に配列した組織を示し, Al-NiAl₃ 共晶合金ではアルミニウムのマトリックス中に NiAl₃ 相が凝固方向に棒状に配列する。このような共晶合金に 0.05% の Ti を添加した場合の一方向凝固組織を **Photo 5** および **Photo 6** に示す。このように凝固組織から凝固界面がセル状になったことがわかるが, いずれも柱状晶的に成長方向に伸びた結晶粒より成つており, 新しい結晶粒の生成は起こらないことを示している。

合金 N-1 の試料について, 断面内の Ti のマイクロ偏析状態を X 線マイクロアナライザーで面走査させてしらべた結果, Ti の濃度はセルの内部, すなわち **Photo 6 (a)** で NiAl₃ 相が細かく密に分布しているところで高いことがわかつた。このことは, Ti の偏析状態から考える

Photo 5 Microstructures of the unidirectionally solidified Al-CuAl₂ eutectic alloy with 0.05% Ti at a growth rate of 34.6 cm/hr. (a) Cross section and (b) longitudinal section.

Photo 6 Microstructures of the unidirectionally solidified Al-NiAl₃ eutectic alloy with 0.05% Ti at a growth rate of 34.6 cm/hr. (a) Cross section and (b) longitudinal section.

Photo 7 A micrograph of the cross section near the surface of alloy C-3, showing the coarse TiAl_3 particles formed on the surface and the finer grains near the surface.

と、Ti の添加によつて凝固界面がセル状化する挙動は、共晶合金でも他のアルミニウム合金でも類似したものではないかと考えられる。それにもかかわらず、Ti の微量添加による結晶粒の微細化効果は coupled growth をする一方向凝固による共晶合金と他のアルミニウム合金とは全く異なつた挙動を示している。これは、Ti 添加による結晶粒の微細化作用が結晶の増殖機構によるものではないことを再び示しているものと思われる。共晶合金の coupled growth の場合、結晶粒の核生成がマトリックスを形成する相の核生成のみによつてなされるのではなく、満足される方位関係のもとに二相が同時に核生成する coupled nucleation によつてなされることを示唆している。したがつて、アルミニウムの固相のみの核生成を容易にする Ti の添加は、このような場合には結晶粒の微細化効果をもたらさないものと考えられる。

3.6 考 察

以上の実験結果より、アルミニウム合金に微量の Ti の添加による結晶粒の微細化作用が結晶の増殖機構によるものではないことが次の3点より明らかにされた。すなわち、(1) Ti 無添加ではデンドライトの優先成長方位 $\langle 100 \rangle$ の種子結晶より単結晶として成長する凝固条件でも、Ti の添加により多数の結晶粒が生成したこと、(2) 同一の凝固条件でも溶湯を高温保持したものでは Ti 添加による結晶粒の微細化作用が消失したこと、(3) Al-0.1% Ti に異なる量の Cu を添加したとき、および共晶合金に 0.05% の Ti を添加したときの凝固界面の形態変化に対応する結晶粒度の変化が認められなかつたことである。したがつて、本実験の場合、Ti 添加による結晶粒の微細化作用は何らかの Ti 化合物が固相アルミニウムの核生成を容易にする不均一核生成機構によるものと結論される。また、この場合の不均一核生成はデンドライトの優先成長方位への成長よりもさらに優先して起こることから、その臨界核の形成エネルギーがほとんど不

要であるものと考えられ、このような化合物として溶融アルミニウムとの界面エネルギーが高く、固体アルミニウムとの界面エネルギーが低いことが必要条件になる¹⁷⁾。このような条件を満たす Ti 化合物として TiAl_3 ^{17), 18), 19)}, TiB_2 ²⁰⁾, TiC ²¹⁾ などがこれまでに考えられている。

Photo 3 および 4 からわかるように、Ti を添加した合金試料では同じ断面内で結晶の大きさの分布は不均一であり、試料の表面近くで結晶粒は細くなつていく。合金 C-3 (Al-4.32% Cu-0.49% Ti) を 8.65 cm/hr で凝固させたものの試料表面近くの断面組織を示したのが **Photo 7** である。合金 C-3 は Ti 添加量が 0.5% であるので、初晶の TiAl_3 相粒子が光学顕微鏡下でこのように容易に観察されるが、このように表面で初晶の TiAl_3 相が生成しており、試料の上面、底面、側面の区別なく、表面近傍の結晶粒が細くなつていく。このことは TiAl_3 相が溶湯中の試料表面近くで優先的に生成することを示しており、その結果表面近傍の結晶粒が細くなつていくと考えると、結晶粒の微細化作用の原因となる Ti 化合物は TiAl_3 であることを示唆するように思える。

つぎに、この化合物が溶解前から生成していたものであるか、あるいは溶融状態から初晶として生成したものであるかを確かめるために、合金 A-1 を Al-Ti 二元系状態図での Al 固溶体の一相領域の 630°C で 45 hr、また合金 C-1 を 540°C で 72 hr あらかじめ加熱したものを一方向凝固させた結果、加熱を行なわないものと結晶粒度の差は認められなかつた。このことより、結晶粒の微細化作用が TiAl_3 相によるとすると、この化合物は凝固前に溶湯中に初晶として生成したものと考えられる。固相アルミニウムの核生成を容易にする Ti 化合物は溶湯との界面エネルギーが高いことになり、この化合物が溶湯中で初晶として核生成する際に困難が伴う。したがつて、この化合物は溶湯の表面酸化膜などに不均一核生成を起こすと考えられよう。このようにして溶湯の表面で優先して生成した初晶の TiAl_3 相に固相アルミニウムが不均一核生成して、このような結晶粒度の分布がえられるものと考えられる。

Al-Ti 系状態図における TiAl_3 相の液相線については、Davies らが従来の状態図よりもつと Al 側に位置しているのではないかと考察しており¹⁹⁾、本実験の結果もこの考えを支持しているように考えられる。また、Al-Ti-B の Al 隅の状態図を考へて、Ti と B の同時添加の効果を B による溶融アルミニウム中の Ti の溶解度の減少に帰する^{20), 21)} ことによつて本実験の結果を一応説明することができる。

4. 総 括

結晶の増殖を抑止した凝固条件でアルミニウム合金へ

の Ti の添加による結晶粒の微細化効果を一方向凝固法によつてしらべた。えられた結果をまとめるとつぎのとおりである。

- (1) Ti 無添加の合金ではいずれの試料も優先成長方位である $\langle 100 \rangle$ の種子結晶より試料全体が単結晶として成長した。 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 112 \rangle$ 方位が凝固方向に一致した種子結晶を用いた場合は優先方位の結晶粒がいくつか生成して、それらが置き換つて成長した。
- (2) いずれの合金でも Ti の添加により、 $\langle 100 \rangle$ 方位の種子結晶より成長した結晶は凝固界面近傍で核生成した新しい多数の結晶粒によつてすぐに置き換えられ、たえず新しい結晶粒を生成しながら凝固が進行した。また、種子結晶の方位を $\langle 110 \rangle$ や $\langle 112 \rangle$ にしても試料中の結晶粒の数に変化は認められなかった。このことは、Ti の添加によつて、優先方位のアルミニウム固相の成長よりも、凝固界面近傍での核生成とその成長の方が起こり易くなることを示している。
- (3) 凝固速度の増加および Ti 添加量の増加によつて結晶粒の数は増加した。
- (4) Ti 添加した合金でのアルミニウム結晶粒の核生成は種子結晶より離れた加熱端近傍では認められなかった。この原因は Ti のマクロ偏析によるものではないことが化学分析によつて示された。また、凝固中の温度勾配を低くすると結晶粒の数は増加した。したがつて、これは加熱端近傍で溶湯が高温保持されたために Ti の微細化作用が劣化したためと考えられる。Ti と B を同時に添加したときはそのような挙動を示さなかった。
- (5) 同一の Ti 添加量と凝固条件で Cu 含有量の異なるものを比較した場合は、結晶粒の数に差は認められなかった。このことは、Cu 量の変化による凝固界面の形態の変化によつて Ti の微細化効果は影響されないことを示している。
- (6) 同一断面内では常に試料表面近くの結晶粒が細く、核生成が均一に起こらずに表面近くで優先的に起こると思われた。初晶の TiAl_3 相が容易に観察される 0.3% Ti 以上の試料では、 TiAl_3 相が圧倒的に表面近傍に分布していた。これより、アルミニウムの核生成を助ける Ti 化合物が TiAl_3 であり、これが溶湯中で表面に不均一核生成して初晶として生成すると考えられる。
- (7) Al-CuAl₂ および Al-NiAl₃ の共晶合金に 0.05% の

Ti を添加した場合、結晶粒の微細化効果は認められなかった。一方、Ti 添加により凝固界面はセル状に変化し、Ti 濃度はセル内部で高いことがわかつた。アルミニウム合金でも共晶合金の一方向凝固のように coupled growth をするときは Ti の微細化作用は起こさないことがわかつた。

参 考 文 献

- 1) J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: J. Inst. Metals, **98** (1970), 23.
- 2) A. Cibula: J. Inst. Metals, **80** (1951-52), 1.
- 3) A. Cibula: J. Inst. Metals, **76** (1949-50), 321.
- 4) E. L. Glasson and E. F. Emley: *The Solidification of Metals*, ISI (London), Publication 110 (1968), 1.
- 5) W. C. Winegard and B. Chalmers: Trans. ASM, **46** (1954), 1214.
- 6) B. Chalmers: J. Australian Inst. Metals, **8** (1963), 255.
- 7) K. A. Jackson, J. D. Hunt, D. R. Uhlmann and T. P. Seward: Trans. AIME, **236** (1966), 149.
- 8) R. T. Southin: Trans. AIME, **239** (1967), 220.
- 9) T. F. Bower and M. C. Flemings: Trans. AIME, **239** (1967), 261.
- 10) S. O'Hara and W. A. Tiller: Trans. AIME, **239** (1967), 497.
- 11) G. S. Cole and G. F. Bolling: Trans. AIME, **245** (1969), 725.
- 12) 鈴木, 中村, 坂本: 日本金属学会誌, **34** (1970), 808.
- 13) 大野, 茂木, 吉江: 軽金属学会第 42 回春期大会講演概要 (1972), 15. および大野, 早田: 日本金属学会誌 **33** (1969), 1049.
- 14) D. Moritz: Z. Metallk., **60** (1969), 752.
- 15) T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings: Trans. AIME, **236** (1966), 624.
- 16) G. S. Cole and D. F. Bolling: Trans. AIME, **239** (1969), 1824.
- 17) P. B. Crosley, A. W. Douglas and L. F. Mondolfo: *The Solidification of Metals*, ISI (London) Publication 110 (1968), 10.
- 18) F. A. Crossy and L. F. Mondolfo: Trans. AIME, **191** (1951), 1143.
- 19) I. G. Davies, J. M. Dennis and A. Hellawell: Met. Trans., **1** (1970), 275.
- 20) J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: Met. Trans., **2** (1971), 465.
- 21) I. Maxwell and A. Hellawell: Met. Trans. **3** (1972), 1487.