炭化チタン含有の有無による Al-Ti 微細化用合金の 微細化能の違いについて*

森棟 文夫**・早瀬 晴文***・新宮 秀夫****
小林 紘二郎****・尾崎 良平****

The difference in the grain refining capacity of Al-Ti
grain refiners with and without TiC*

UDC 669.715'295-14 : 548.23 : 546.822'261

MORIMUNE Fumio**, HAYASE Harubumi***,
SHINGU Hideo****, KOBAYASHI Kojiro**** and OZAKI Ryohei****

The difference in the grain refining capacity of Al-Ti grain refiners with and without TiC is examined.

As a result of experimental investigations by EPMA, X-ray diffraction analysis, electrical conductivity measurement and grain counting for cast samples prepared under various thermal conditions, the following conclusions were obtained;

- (1) TiC particles are effective in refining Al grains, particularly when high content of Ti is dissolved in Al melt.
- (2) TiC particles are fairly stable in Al melt but decompose gradually during isothermal holding. The rate of decomposition is strongly temperature dependent.
- (3) TiAl_3 particles can act as the nucleation center for Al when they exist in the liquid but the rate of dissolution of these particles is much faster than the rate of decomposition of TiC.
- (4) The refinement due to the crystal-multiplication can be promoted by the existence of Ti in solution in certain freezing conditions.

(Received February 13, 1976)

1. 緒 言

アルミニウムの溶湯に微量のチタンを添加すると、凝固結晶を微細な等軸晶にすることができる。この現象は工業的にも利用され、工業用アルミニウムの場合、0.01~0.03 wt% Ti 濃度でよく微細化することが知られている。また、この原因について従来から数多くの研究が成されており、以下のような微細化の機構が提案されている。Crossley と Mondolfo は状態図に対応させて結晶粒度を調べた結果、包晶反応によりアルミニウムの凝固に先だって生成する TiAl_3 が凝固核になって微細化すると結論した¹⁾。 TiAl_3 とアルミニウムの関係は近年結晶方位関係からも討論されてきている^{2),3)}。しかしアルミニ

ウムの結晶粒微細化は包晶限 (0.15 wt% Ti) 以下でも認められ、包晶限以下での微細化機構を解明する必要がある。Cibula は Al-Ti 溶湯に炭素を接触させると凝固結晶粒がより細くなることより、チタンの一部が炭化チタンを生成して溶湯中に分散し、凝固核として働くとした⁴⁾。Cibula らはさらに Al-Ti 微細化用合金中に炭化チタンが含有される可能性について検討している^{5),6)}。最近、Cissé らは EPMA を使用してアルミニウムの花柄状デンドライトの中心に炭化チタンを認め、炭化チタンが凝固核になる例として報告している⁷⁾。また、チタンを添加するとアルミニウムのデンドライトは細くなり枝の根元がくびれるところから、この枝が溶断して沈降し、別の場所で次々等軸晶に成長するという結晶増殖作

* 日本金属学会第76回春期大会 (50-4) にて一部発表した。

** 京都大学研究生 (京都市)。Postgraduate, Kyoto University (Kyoto)。

*** 京都大学大学院 (京都市)。Graduate School, Kyoto University (Kyoto)。

**** 京都大学工学部 (京都市)。Faculty of Engineering, Kyoto University (Kyoto)。

用説もある⁸⁾。大野らは鋳型側壁、および湯面に生成するデンドライト幼芽が根元を残して分離をくり返すことを主張している⁹⁾。さらに微細化用合金中の TiAl_3 が溶湯中に長時間溶け残り凝固核として作用するという説がある^{10), 11)}。

本研究では微細化用合金の作製条件による微細化能の違いに注目し、微細化用合金中での炭化チタンの存在の有無を検討した。さらに微細化用合金の微細化能を種々の条件で比較することによって炭化チタンの核生成能の評価および炭化チタンの熱的安定性の検討を行なった。またこの結果微細化用合金の添加直後には溶け残りの TiAl_3 による微細化作用が存在すること、および長時間保持の溶湯中に炭化チタン以外のなんらかの凝固核が存在することが明らかになった。さらに凝固核を含まないようにした溶湯を用いて結晶増殖作用の存在を確かめた。

2. 実験方法

A-Ti 微細化用合金としては炭素るつぼ中 1400°C でアルミニウムにスポンジチタン (純度 99.5 wt%) を投入し溶製したもの (市販品) とアルミナるつぼ中 1200°C で溶製したものの二種類を使用した。各微細化用合金中の介在物を調べるため、研磨面を EPMA で観察した。また、各合金をヤスリで削り水酸化ナトリウム溶液で溶解抽出し、残渣を X 線回折にかけた。さらにこの二種類の微細化用合金を高純度アルミニウム (純度 99.995 wt%) に添加して保持時間、保持温度に対する微細化能を比較した。高純度アルミニウムの溶解はアルミナるつぼで行ない、 720°C に保った溶湯に微細化用合金の添加後、5分、10分、30分、1 時間で溶湯の一部を炭素鋳型に鋳込んでいきそれぞれ試料とした。鋳込み前には常に温度降下を防ぎながら十分に攪拌した。さらに 720°C での長時間保持の影響については一方向凝固で試料を作製した。一方向凝固は 800°C に加熱した中空の耐火煉瓦を水冷銅板上に置いて鋳型とし、ただちに溶湯を鋳込んで上表面

Fig. 1 The outline of the melting condition before casting Al-0.1%Ti alloy.

を 800°C の耐火煉瓦で保温して凝固させた。また、 850°C での長時間保持の影響を調べた。 850°C で保持した溶湯の一部を逐時取り出しいったん 720°C で 1 時間保持した後一方向凝固させた。各試料の温度履歴の概略を Fig. 1 に示す。鋳込み前にはいずれも十分攪拌を行なった。

試料の結晶粒観察は縦断面を研磨後、タッカー試薬で腐食して行なった。粒数は凝固方向に平行に数えた。試料中のチタン濃度等は発光分光分析法および吸光光度法 (JIS-H-1359) で分析した。また、試料の電気伝導度を磁気感應テストコイル装置で測り、溶解チタン量の目安としチタン濃度との比較を行なった。炭化チタンを含む試料について分散する炭化チタンを顕微鏡で観察し単位面積あたりの数を数えた。その際かたまつて存在する炭化チタンはそれ全体を一つに数えた。また、研磨面上の炭化チタンを EPMA で観察し、Ti-K α 線像を利用してアルミニウムのデンドライトとの関係を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 微細化用合金中での炭化チタンの存在の有無

Photo 1 は炭素るつぼ中で溶製した微細化用合金の組織写真および EPMA 像で、 TiAl_3 の針状結晶とともに黒く微細な炭化チタンの存在が確認できる。炭化チタンは溶湯中のチタンとるつぼの炭素が反応して生成したと考えられるが、微細化合金の抽出残渣の X 線回折では Fig. 2 に示すように回折ピークの位置が高角度側にずれてお

Photo 1 Optical micrograph and X-ray images of Al-5wt%Ti refining alloy melted in graphite crucible at 1400°C and chill-cast.

Fig. 2 X-ray diffraction pattern (Co $K\alpha$ radiation) for particles extracted by NaOH-solution from Al-5wt%Ti refining alloy.

り、化学量論より炭素量が少なくなっていると考えられる。格子定数を算出し、Storms のデータ¹²⁾に従えば、 $C/Ti = 0.6$ (原子比) であるといえる。また窒素の固溶によっても回折ピークは高角度側にずれるが、窒素の $K\alpha$ 線はアルミニウムとチタンの $K\alpha$ 二次線に妨害されるため、EPMA で確かめることはできなかった。酸素は EPMA では検出されなかった。ところで自由エネルギーの関係より TiO はアルミニウム溶湯中に存在できない。またアルミニウム溶湯中でチタンの活量は負に偏倚していると考えられ、 TiN より AlN が安定であると思われる。Photo 2 にはアルミナるつぼ中で溶製した微細

化用合金の組織写真および EPMA 像を示す。この場合炭化チタンは確認されなかった。

3.2 炭化チタンを含まない微細化用合金の高純度アルミニウムへの添加

Photo 2 に示す微細化用合金を 720°C のアルミニウム溶湯に添加し、5分後、10分後、30分後、1時間後に分けて溶湯の一部を鋳込み、試料断面の結晶組織を観察した。Fig. 3 に各添加チタン濃度ごとの粒数変化を示す。 $0.02\%Ti$ ではいずれの試料とも柱状晶域より成るが、 $0.06\%Ti$ では5分、10分で鋳込んだ試料に微細な等軸晶域が見られる (Photo 3)。 $0.1\%Ti$ ではいずれの試料とも等軸晶域より成るが、やはり5分、10分で鋳込んだ試

O.M.

Ti $K\alpha$

Photo 2 Optical micrograph and Ti- $K\alpha$ image of Al-5wt%Ti refining alloy melted in alumina crucible at 1200°C and chill-cast.

Fig. 3 The effect of holding time (after the addition of the refiner free from TiC to high-purity Al melt held at 720°C) on the grain size of cast alloys.

料に微細な等軸晶域がみられる。このようにすぐに鑄込んだ試料の方が組織の微細であるのは分散している未溶解の TiAl_3 が凝固核として作用するためと思われる。

Photo 4 は微細化用合金添加後 5 分で鑄込んだ試料中に存在した TiAl_3 とその周りのチタンの分布を捕えたものであり、 TiAl_3 を凝固核としてアルミがデンドライト成長した例と思われる。試料研磨面の観察によると 30 分以上保持した場合には TiAl_3 は確認されなかった。**Fig. 4** は試料断面の電気伝導度、チタン濃度の変化を溶湯の保持時間に対し示す。同じ溶湯から採取した試料は同じ分析濃度を示すが、電気伝導度は急激に変化し、一定値になっている。この電気伝導度の減少は溶湯中に分散した TiAl_3 の溶解に対応すると考えられる。**Fig. 5** は 0.1% Ti の溶湯を **Fig. 3** におけるよりもさらに長時間 720°C で保持し、逐時溶湯の一部を一方向凝固するように鑄込んだ場合の粒度変化およびチタン濃度について示す。長時間保持により凝固組織は粗くなっているが、チタン濃度はほぼ一定である。また **Photo 5 (a)** には 720°C で 15 時間保持後鑄込んだ試料断面の組織 (b) には 850°C で 1

Photo 3 Cast structure of Al-0.06wt%Ti alloy free from TiC , (a) held 5 min at 720°C and (b) held 1 hr at 720°C.

Photo 4 The undissolved TiAl_3 in Al-0.1wt%Ti alloy, held 5 min at 720°C after the addition of Al-Ti refiner.

時間保持後、いったん 720°C におとしてから鑄込んだ試料断面の組織を示す。溶湯の過熱処理の影響は一方向凝固組織で明瞭であるが、これは 720°C では長時間溶湯中に存在しているなんらかの凝固核が 850°C では早急に消滅するためと考えられる。また (b) の組織が柱状晶よりなることからこの凝固条件では結晶増殖作用は働かないといえる。これに対し炭素型への鑄込みでは結晶増殖作用が有効に働くため (a) と (b) の組織に大きな差が現われなかったと考えられる。ところで 720°C 程度では数時間の保持でも微細な TiAl_3 が溶け残っていると説^{9),10)}があるが、**Fig. 5** に示すように 30 時間も存在する凝固核としては別の物質を考える必要があると思われる。

Fig. 4 The effect of holding time (after the addition of refiner to high-purity Al melt held at 720°C) on both electrical conductivity and Ti content of cast alloys.

Fig. 5 The effect of holding time on the cast structure of high-purity Al-0.1%Ti alloy free from TiC , held at 720°C.

Photo 5 Cast structure of Al-0.1wt%Ti alloy free from TiC, (a) cast after holding 30 hr at 720°C. and (b) held 1 hr at 850°C and cast at 720°C.

3.3 炭化チタンを含む微細化用合金の高純度アルミニウムへの添加

Photo 1 に示す微細化用合金を720°Cの溶湯に添加し、先と同様に溶湯の一部を鋳込んでいき試料断面の結晶組織を観察した。**Fig. 6** に各添加チタン濃度ごとの粒数の変化を示す。炭化チタンを含まない場合に比べ、よく微細化している。これは炭化チタンが凝固核として有効であるためと考えられる。また各濃度とも保持時間5分の試料がその後に鋳込んだ試料より結晶粒が粗く、Fig. 3 における変化と異なっている。これは急速に消滅する

Fig. 6 The effect of holding time on the grain size of high-purity Al-Ti alloy with TiC, held at 720°C.

TiAl₃ に対して炭化チタンは安定であり、また Fig. 4 に示すように溶解チタン量が保持時間とともに増すためより十分な組成的過冷により炭化チタン上での核生成頻度が増すためと考えられる。**Photo 6** に0.06% Ti での結晶組織を示す。Photo 3 に比べよく微細化している。**Fig. 7** に炭化チタンを含む0.1% Ti の溶湯を720°Cで保持し、逐時溶湯の一部を一方向凝固した場合の粒数変化を示す。炭化チタンを含まない場合 (Fig. 4) と比べ凝固組織は微細であり、柱状晶域も狭い。**Fig. 8** は0.1% Ti の溶湯を850°Cで保持し、逐時溶湯の一部をいったん720°C

Photo 6 Cast structure of Al-0.06wt%Ti alloy with TiC, held 1 hr at 720°C.

Fig. 7 The effect of holding time on the cast structure of high-purity Al-0.1%Ti alloy with TiC, held at 720°C.

Fig. 8 The effect of holding time on the cast structure of high-purity Al-0.1%Ti alloy with TiC, cast at 720°C after holding at 850°C.

おとしてから一方凝固した場合の粒数の変化を示す。850℃で保持した場合炭化チタンの影響は明瞭であり、Photo 5(b)と同じ溶解条件で微細な等軸晶組織が得られる。Fig. 9はFig. 7, Fig. 8の各試料の炭化チタン数を数え、保持時間に対し対数表示したもので、保持時間が長いほど炭化チタンの数が減少していること、また保持温度の高い方が早く減少していることがわかる。Fig. 9に示す炭化チタンの挙動はFig. 7, Fig. 8の粒数変化に対応していると考えられ、炭化チタンが凝固核として有効であることを示している。ところで炭化チタンの沈殿による減少は鋳込み前に溶湯をたえず攪拌している点から無視でき、凝集やオストワルド成長による減少は顕微鏡観察より否定される。したがって炭化チタンの減少の主因は溶湯中での分解にあると考えられる。

Photo 7は試料研磨面をEPMAで面分析したもので炭

Fig. 9 The effect of holding time of Al-0.1%Ti melt on the number of TiC in the cast samples.

Photo 7 Optical micrograph and X-ray images of Al-0.1wt%Ti alloy using high-purity Al and the refiner with TiC.

化チタンを凝固核としてアルミニウム相が成長したと思われる例である。

3.4 微細化用合金の工業用純度アルミニウムへの添加

Fig. 10は720℃の溶湯に微細化用合金添加後、1時間で鋳込んだ時の添加チタン量と粒数の関係を示す。工業用純度アルミニウム(99.8%)への添加は高純度アルミニウムに比べ少量で有効であるが、炭化チタンを含む方がやはり効果的である。工業用純度アルミニウムの場合添加チタン量が少量でよいのは、不純物として含まれる鉄、けい素等の不純物が溶解チタンによる組成的過冷領域の生成を助けているためと思われる。

4. 結 論

微細化用合金の作製条件による微細化能の違いに注目し、効果的な微細化用合金中に炭化チタンが存在することを認めた。さらに炭化チタンを含む場合と含まない場合の二種類の微細化用合金の微細化能を種々の条件で比較して、次の結果を得た。

- (1) 炭化チタン粒子は結晶粒の微細化に有効であるが、これは溶解チタンによる組成的過冷領域においてアルミニウムの凝固核として作用するためと考えられる。
- (2) 炭化チタンは熱的にかなり安定であるが、溶湯中で次第に分解し、また温度が高いほど早く分解する。
- (3) 未溶解の TiAl_3 は凝固核として作用するが、溶湯への溶解は早く、720℃では30分以内に消滅する。
- (4) 結晶増殖作用は溶解チタンに助けられ、適当な凝固条件下で有効に作用する。
- (5) 工業用純度アルミニウムの微細化には高純度アルミニウムに比べ少量添加でよい。

最後に多数の試料の分析に便宜をはかられた昭和アルミニウム(株)技術部、ならびに(株)神戸製鋼所坂本氏に感謝

Fig. 10 The difference in grain refining capacity between Al-Ti refining alloy with TiC and that without TiC. Held for 1 hr at 720℃ after the addition of refiner.

いたします。

参 考 文 献

- 1) F. A. Crossley, L. F. Mondolfo: Trans. AIME, **191** (1951), 1143.
- 2) A. Marcantonio, L. F. Mondolfo: J. Inst. Metals, **98** (1970), 23.
- 3) J. Cissé, G. F. Bolling: J. Crystal Growth, **13/14** (1972), 777.
- 4) A. Cibula: J. Inst. Metals, **17** (1949) 351.
- 5) A. Cibula: J. Inst. Metals, **80** (1951-52), 1.
- 6) 中尾, 村上, 大家: 軽金属学会 第45回 大会概

要, (1973), 31.

- 7) J. Cissé, H. W. Kerr, G. F. Bolling: Met. Trans., **5** (1974), 633.
- 8) K. A. Jackson, J. D. Hunt, D. R. Uhlmann, T. P. Seward III: Trans. AIME, **236** (1966), 149.
- 9) 大野: 金属凝固学, 地人書館 (1973).
- 10) 三田村, 印南, 楚山: 軽金属学会 第48回 大会概要 (1975), 6.
- 11) 高橋, 神尾, 星野: 同上 (1975), 7.
- 12) E. K. Storms: The Refractory Carbides, Academic Press, (1967), 8.