Al および Al 合金の鑄造結晶粒微細化に関する研究 (第1報) Al の Ti 添加による結晶粒微細化機構について*

寺 井 士 郎**

Shiro Terai : Study on the Grain Refinement of Cast Al and Its Alloys (1st Report). The Mechanism of Grain Refinement of Super Pure Al by Small Addition of Ti.

On this first report, the mechanism of grain refinement of Al by a small addition of Ti was investigated. That is: (a) the effects of Ti contents on the grain size (b) the effects of casting and the melting condition on the grain size (c) the analysis of the precipitates extracted from the slowly cooled ingot and the casting solidified under centrifugal force were studied. The results obtained are as follows:—(1) The Ti content which refined the grain size markedly coincides with the contents at the peritectic point of the Al side diagram of Al-Ti system (0.15 % Ti). (2) The range of Ti content effective for grain refining of the castings solidified under centrifugal force and slowly cooled ingots is above 0.15 % Ti and the large amount of the precipitates extracted from this range is TiAl_3 , though TiC increased when the melt was treated by CCl_4 . (3) The grain size depends upon the super-heating temperature, especially in the case the melt is treated by CCl_4 , even if the casting temperature is constant. (4) According to (2) and (3), this effect seems to be based on the formation of TiC, and TiC is stable up to about 30° above the liquidus, because the grain size of the specimen cast up to this temperature is refined markedly. (5) As above mentioned, in the case of grain refining of super pure Al by small addition of Ti, both TiAl_3 and TiC may act as the nuclei during solidification.

(Received September 4, 1954)

** 住友金屬工業株式會社伸銅所

* 1953 年 10 月本會仙臺大會に發表

I. 緒 言

Al およびその合金の鑄造結晶粒を微細化することにより鑄造性、機械的性質、耐水圧性を向上せしめ得る事實は良く知られており、Al および Al 合金の結晶粒微細化に関しては多くの研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾が発表されているが、前述の項目に関しては系統的な物がなくまたその機構に関しても、Cibula⁽⁵⁾は添加元素として Ti を例にして、添加元素の一部が溶解中何らかの原因で炭化物を形成しこれが高温で安定であり、またその原子間距離が Al に類似していることから、凝固に際して核作用を行うと発表しているが、Crossley および Mondolfo⁽⁶⁾は同じく Ti による結晶粒微細化現象を例にとり、Al-Ti 系の Al 側の状態図で明らかなように凝固に際し包晶反應の結果 Al に先立つて析出する金屬間化合物 (Al-Ti 系の場合、TiAl₃ が包晶反應の結果晶出する) が核と成り微細化作用を行うものであると発表し微細化機構に対しても定説はない。

Table 1 Chemical composition of raw materials.

Chemical Comp.	Ti	B	Mn	Si	Fe	Cu	Mg	Al
Materials								
High purity Al	none	none	none	0.0028	0.0036	none	none	Bal.
Al-Ti hardener	1.71	none	none	0.0093	0.0096	none	none	Bal.
"	3.45	"	"	0.015	0.020	none	none	Bal.
Al-B hardener	none	0.35	none	0.079	0.025	none	none	Bal.
"	none	0.67	none	0.081	0.041	none	none	Bal.

Table 2 The effects of the Ti contents on the grain size of super pure aluminium.

Specimen	Ti Contents wt %	Without CCl ₄		With CCl ₄		
		Macro structure of grain	Average grain size mm	Macro structure of grain	Average grain size mm	
S-1	0.0013	C ⁽¹⁾	—	C ⁽¹⁾	—	(1)C: columnar grain
S-2	0.0026	C	—	C	—	
S-3	0.0053	C	—	C	—	(2)C+E: columnar grain + equiaxed grain
S-4	0.0100	C	—	C	—	
S-5	0.0210	C	—	C+E ⁽²⁾	3.2	measured only equiaxed grain
S-6	0.0425	C+E ⁽²⁾	3.2	C+E	2.2	
S-7	0.0950	C+E	2.5	C+E	1.87	(3)E: equiaxed grain
S-8	0.120	C+E	1.35	C+E	1.10	
S-9	0.150	E ⁽³⁾	0.40	E ⁽³⁾	0.41	—
S-10	0.190	E	0.22	E	0.19	
S-11	0.230	E	0.10	E	0.10	—
S-12	0.260	E	0.08	E	0.08	
S-13	0.30	E	0.06	E	0.06	—
S-14	0.350	E	0.06	E	0.06	
S-15	0.3800	E	0.06	E	0.06	—

著者は以上の諸點を明らかにする目的で本研究を行った。本報はその第 1 報で純 Al (99.99%) に對する Ti 添

- (1) M. D. Eborall, J. Inst. Metals, **76** (1949), 295.
- (2) V. De Pierre and H. Bernstein, Iron Age, **163** (1949), 20.
- (3) A. Cibula, J. Inst. Metals, **76** (1949), 361.
- (4) V. De Pierre and H. Bernstein, Trans. ASM, **43** (1951), 635.
- (5) Cibula, J. Inst. Metals, **76** (1949), 321.
- (6) F. A. Crossley and L. F. Mondolfo, J. Metals, **3** (1950), 1143.

加による微細化の機構について實驗検討した結果を報告する。

II. 試料および實驗方法

原料 Al として高純度 Al (99.99%) を使用し Ti の添加はアルミナで lining した黒鉛坩堝で Al を 1000° で溶解し、K TiF₆ を添加充分攪拌して製造した中間合金を添加する方法によつた。B の添加は上述と同様の方法で、KBF₄ を添加充分攪拌して製造した中間合金で添加する方法によつた。これら中間合金を使用し以下述べる各項目に必要な試料をアルミナ質タンマン管で 200 g ずつ溶解し、300 mm φ×110 mmh の金型に鑄造し結晶粒度測定用の試料とした。原料の化學分析結果の一例を Table 1 に示した。試料の溶解は既述の如く炭素との關係があるのでアルミナ質耐火物を使用して溶解したが (止むを得ない場合にはアルミナで充分 lining した黒鉛坩堝を使用した)、特に炭素の影響を検討する目的で CCl₄ を添加溶解した試料

Fig. 1-a Effects of the casting temperature on the grain size.

は黒鉛坩堝を使用した。結晶粒度の測定は上述の金型試料の中央部水平断面を測定した。すなわち 1 mm 以上の

結晶粒は直接肉眼で、1 mm 以下の微細結晶の測定には 20 ~ 100 倍の顯微鏡により測定した。なお柱狀晶と等軸晶の混合した試料の結晶粒度の測定は等軸晶の部分のみを測定した。

實驗の方法は溶解鑄造條件を變化させた場合の結晶粒變化、遠心力による析出物の分離、徐冷インゴットより析出物を電解抽出し分析を行つて結晶粒度と析出物の關係を検討したが、その詳細に関しては以下各項目で説明することとした。

III. 實 驗 結 果

1. Ti 含有量による結晶粒度の變化

Fig. 1-b Effect of the casting temperature on the grain size.

Fig. 2 Effect of the super heating temperature on the grain size of 0.15 % Ti: without holding at casting temperature.

有量とはよく一致している。

2. 熔解・鑄造の條件による結晶粒度の變化

(1) 鑄造溫度による結晶粒度の變化

同一 Ti 含有量の試料を鑄造溫度を一定 (200°) とし鑄造溫度を變化して鑄造した場合の結晶粒度の變化を、Fig.

Ti 含有量の異つた試料を熔解溫度 750°、鑄造溫度 720°で 200°に豫熱した金型に鑄造した場合の結晶粒の變化を Table 2 に示した。

Table 2 で明らかな如く、Al に Ti を添加することによって柱

状晶の一部が等軸晶に變化し始める Ti 含有量は CCl_4 處理を行わない場合には 0.04 % Ti であり、さらにすべてが等軸晶に變化するに要する Ti の含有量は 0.15 % Ti である。すなわち柱状晶が全くなくなるのは Ti 0.15 % でこの含有量附近での Ti の微量の變化の結晶粒度に與える影響は大きい。同一 Ti 含有量の試料 C を Cl_4 で處理した場合には、最初柱状晶から等軸晶に變化するに要する Ti 含有量は、0.12 % Ti で同一 Ti 含有量においても結晶粒度の微細化の程度は大きい。 CCl_4 を添加した場合においても微細化が急激に始まる Ti 含有量は 0.15 % Ti 近傍で、Al-Ti 系状態圖の Al rich zone の包晶反應點における Ti 含

1-a および Fig. 1-b に示した。すなわち、Fig. 1-a には 700~1030° に鑄造溫度を變化した場合の結晶粒度の變化

Fig. 3 Effect of the holding time at casting temperature (680°) on the grain size of 0.15 % Ti, 0.09 % Ti contained specimen super heated up to 900° before casting.

Fig. 4 Effect of super heating temperature on the grain size of 0.15 %, 0.09 % Ti contained specimen, holding 10 minuted at casting temperature after super heating.

を、Fig. 1-b には 700~680° に鑄造溫度を變化した場合の結晶粒度の變化を示した。0.15 % Ti を含有した試料は鑄造溫度の變化に伴つて結晶粒度は大きく變化し特に liquidus temperature 近傍では著しい微細化を示すが、0.09 % Ti および 0.04 % Ti

の試料の結晶粒の形状は常に柱状晶と等軸晶の混合であり、800°以上で鑄造した試料は柱状晶に變化する。0.09 % Ti および 0.04 % Ti の試料においても CCl_4 で處理すれば微細化の能力は増加し、0.15 % Ti の場合と同じく liquidus temperature 近傍の溫度で鑄造した試料の結晶粒度は微細化の傾向が強い。

(2) Super-heating による結晶粒度の變化

豫め熔湯を一定の鑄造溫度以上に過熱して置き、空氣中で鑄造溫度まで冷却し鑄造した場合の結晶粒度の變化を Fig. 2~4 に示した。Fig. 2 には 0.15

% Ti を含有した試料を 700~1030° に 10 min 間 super-heat した後 (たとし 750° 鑄造の試料の super-heat は

勿論 750° 以上の温度である), 680°, 700°, 750° の温度まで空气中で冷却し, これらの温度に達した場合たゞちに

Fig. 5 Effects of the mold temperature on the grain size of the 0.15 %, 0.09 % 0.04 % Ti contained specimen.

Fig. 6 Effects of the freezing ratio on the grain size 0.15 % Ti contained specimen.

super-heating の温度によつても変化するもので, Fig. 4 にその結果を示した (鑄造温度まで空冷後, その温度で 10 min の保持を行い最大の微細化を示す条件下で鑄造した場合の結晶粒度を super-heating temperature に對し prot して得た).

Fig. 4 によつて明らかに, super-heating した後空冷し鑄造温度に達してからたゞちに鑄造することなく, 10

鑄造した試料の結晶粒度の變化を示した.

Fig. 2 によつて明らかなように super-heating temperature の増加は同一の鑄造温度で鑄造した場合においても結晶粒度を粗大化する傾向を有し, かつ鑄造温度の高いほどこの傾向は強い. super-heating した後, 鑄造温度まで空冷した後に鑄造することなく一定時間保持して鑄造した場合の結果を Fig. 3 に示した.

Fig. 3 によつて明らかなように空冷後鑄造温度に達してから約 10 min 間の保持によつて再び結晶粒を微細化させ得る. この傾向は 0.15 % Ti, 0.09 % Ti, 0.04 % Ti 含有の各試料に認められ, いづれの試料においてもさらに長時間保持すれば再び結晶粒は粗大化する傾向を有する.

以上の傾向は

min 保持した試料は super-heating の温度の高い物ほど微細化する傾向を有するが 900° 近傍の温度で飽和状態

Photo. 1 Macro structure of the specimen (Contained 0.09 % Ti) solidified under centrifugal force from 685°.

(3) 鑄型温度變化による結晶粒度の變化

鑄型の温度を 100~600° まで變化せしめ, 一定の鑄造

Table 3 The difference of Ti contents between center and periphery of the casting solidified under centrifugal force.

Specimen	Ti contents wt %	
	Center of the casting*	Periphery of the casting**
0.095 % Ti-Al	0.019	0.20
0.15 % Ti-Al	0.020	0.31

* Coarse grain size ** Fine grain size.

Photo. 2 Macro structure of the slowly cooled ingot (cooling ratio 0.8°/min) Ti contents 0.15 % so-lidified from 900°.

す影響が多いかを検討するために (1) 項に述べた 0.15 % Ti~Al 試料と本項の 0.15 % Ti-Al の試料について

に達する. この場合も鑄造温度が 700° より低いものが非常に微細化の程度が大きく, また CCl₄ 処理を行うことによりこの傾向を増加することが出来る.

温度より鑄造した場合の結晶粒度の變化を Fig. 5 に示した.

すなわち, 鑄型温度の増加に伴つて結晶粒度は粗大化するがその變化の割合は Ti 含有量の多い試料ほど多くなつてゐる. 鑄型温度と鑄造温度のいづれが結晶粒におよぼ

鑄造の際熱分析を行い 700~660° (凝固完了まで) の時間を測定し温度差 1 hr で冷却速度を表わし結晶粒度の関係を求めた結果を Fig. 6 に示した。

Fig. 6 によると同一の冷却速度でも鑄造温度による結晶粒度の変化が非常に大きい影響を與える。

3. 遠心力による析出物の分離と結晶粒の關係

遠心力を與えつゝ試料を一定温度から凝固させることにより、Al と析出物の比重の差によつて析出物の分離が可能である。實驗の裝置として温度を適當に調節出来る管狀電氣爐の中で、100~700 r.p.m. に調節し得る鑄鋼ケースに裝置した内徑 50 mm の坩堝を回轉し遠心力を與えながら、30 min 間 685° に保持し、さらに遠心力を與えつゝ爐中冷却凝固せしめた。Photo. 1 にこのようにして得た試料の断面肉眼組織の一例として 0.09 % Ti 含有の試料を示した。中央部は粗大化し周邊部は微細化している。中央部周邊部の Ti 含有量の分析結果を Table 3 に示した。Table 3 により明らかに中心部の Ti 含有量は周邊部に比較し微量となつてゐるが、なお 0.02% Ti を含有している。

4. 徐冷インゴットの電解抽出による析出物の分離

Al-Ti, Al-Ti 系を CCl_4 で處理した試料、および Al-Ti-B 系の各試料をアルミナ質坩堝で熔解し、0.8°/min の割合で徐冷する。かくの如くして得たインゴットの断面マクロ組織を検討し、さらに 3 % HCl 水溶液中で 8 V, 0.1 A/dm² の條件でインゴットを陽極にして電解すると地の Al は溶出し析出物が殘留する。かくの如くして得た析出物を抽出し NaOH 3 % の水溶液で充分洗つてから化學分析を行なつた。

徐冷インゴットの組織の一例を Photo. 2 に示した。Al-Ti 系においては微細化の著しい底部と、微細化の中間程度の部分および粗大化部の三部に分けられる。Al-Ti 系 C を Cl_4 で處理した試料もほぼ同様の傾向を示し、Al-Ti-B 系においては微細化域と粗大化域の區別が前二者よりも一層明瞭に表われている。

次にこれら各部より抽出した析出物を分析した結果を Table 4 に示した。Al-Ti 系の微細化部分より抽出した析出物の大半は TiAl_3 に相當し底部の一部分に TiC の微量を認めた。Al-Ti- CCl_4 系においても抽出した析出物の大半は TiAl_3 であり底部に析出した析出物は TiC に相當するがその量は極めて微少であつた。また Al-Ti-B 系においては前二者と様相が異なり微細化部より抽出した析出物の大半は TiB_2 に相當する。 TiAl_3 の析出はほとんど認められなかつた。

IV. 考 察

以上實驗の結果、Ti の含有量と結晶粒度の変化に関しては CCl_4 の添加の有無にかゝらず、すべての結晶が等軸晶となり微細化が完全に行われるのは Ti 含有量が 0.15 % 近傍で、Al-Ti 系状態圖の Al 側の包晶反應點にお

る Ti 含有量とは一致した結果を示しており、 TiAl_3 の析出が微細化に關係がないと結論づけることは出来ない。また遠心力により析出物を分離した場合も周邊微細化域の Ti 含有量は包晶點における Ti 含有量以上であり、中心部の粗大化域の Ti 含有量は包晶點における Ti 含有量以下の Ti しか含有していない。またさらに徐冷したインゴットの微細化域より抽出した析出物の大半は TiAl_3

Photo. 3 Macro structure of the slowly cooled ingot (cooling ratio 0.8°/min) Ti contents 0.09 % B contents 0.15 % solidified from 900°.

で底部の一部より Ti が抽出されたのに過ぎず、かつこの部分は極く狭い範圍であるが結晶粒度は TiAl_3 の存在している部分より微細である事實より考へて、微細化の能力は TiAl_3 よりも強いものと思われる。以上の事實は Ti Al_3 が核として作用し微細

化に關係していることを説明するのに都合が良い。しかし同一鑄造温度で鑄造した場合においても super-heating の程度が相異すれば著しく結晶粒度の相異なる現象の説明は困難である。この場合熔湯中にある温度範圍で安定な核の生成が起つたものと考えねばならないが、問題はこの核の温度に対する安定度で super-heating の温度の高い程結晶粒が粗大化し、また super-heating により粗大化する傾向のある試料を liquidus temperature より 20~30° 上の温度で數分保持して鑄造した試料の結晶粒は著しく微細化する事實より考へて、liquidus temperature より 20~30° の温度で安定でそれ以上の温度では不安定であると考えられる。この核となる析出物の追及に關しては上述の現象が CCl_4 で熔湯を處理した場合さらに強調され、かつ徐冷インゴットの底部の微細化域からは TiC が抽出されることにより TiC であると考えられる。しかし TiC の生成は極めて困難である。徐冷インゴットにおける析出物の抽出で明らかに Al-Ti-B 系の場合には、微細化域より抽出せる析出物の大半は TiB_2 であり、その範圍は TiC に比し非常に大きい。

以上の如く、Al-Ti 系の鑄造結晶粒の機構は包晶反應の結果析出する TiAl_3 および熔解中何らかの原因で生成した TiC の兩者の同時影響によるものである。

V. 總 括

高純度 Al に Ti を添加した場合の結晶粒微細化に關し

Table 4 The chemical composition of the precipitant extracted from slowly cooled ingot.

Composition		Ti	B	C	Al	Estimated compound
Specimen						
A-Ti (0.35 %)	a	38.4	none	none	61.3	TiAl ₃
	b	78.7	none	bal	none	TiC
Al-Ti(0.35 %) treated CCl ₄	a	38.5	none	none	61.4	TiAl ₃
	b	78.6	none	bal	none	TiC
Al-Ti (0.09 %)-B (0.15 %)		69.2	31.6	none	none	TiB ₂

a: Extracted from the center of slowly cooled specimen.

b: Extracted from the bottom of. " ". The formation of TiC is very poor, though the melt was treated by CCl₄.

検討を加えた結果

(1) Al の結晶粒を急激に微細化する Ti の含有量は Al-Ti の Al 側の包晶點 (Ti 0.15 %) 近傍である。この關係は熔湯を CCl₄ で處理した場合も變化しない。

(2) 遠心力を與えつゝ凝固させた Al-Ti 系試料および徐冷した試料の結晶粒微細化域の Ti 含有量は包晶點以上の含有を示し、かつそれらの部分より抽出した析出物の大半は TiAl₃ であり、TiC は CCl₄ で熔湯を處理することに

より増加するが極めて僅少であつた。

(3) 同一鑄造溫度で鑄造した場合においても super-heating により結晶粒は變化する。Ti 含有量の多い試料にこの傾向は強く、また CCl₄ で處理した場合もこの傾向は増加する。

(2) 項と併せ考えて、TiC の生成に原因する物と考えられる。

(4) liquidus temperature より 20~30° 以上の溫度で鑄造せるものは待てに微細化が著しいことより (3) 項に述べた TiC の安定度は liquidus temperature より 20~30° の間で、それ以上の溫度では不安定となるもの

であろう。

(5) 以上の如く高純度 Al に Ti を添加した場合 TiAl₃ および TiC の両者は同時に結晶核作用を行うものと考えられ、この何れか一方と決定することは以上の事實と矛盾する。

(6) Al-Ti-B 系は Al-Ti 系と相異し微細化部分より抽出せる析出物の大半は TiB₂ であり、Ti-C より生成は容易であることを徐冷インゴットの核抽出より確めた。