

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06875

研究課題名(和文) Al-Ti系微細化剤中のAl₃Tiヘテロ凝固核の形状変化に基づく微細化能向上研究課題名(英文) Improvement of grain refining performance of Al-Ti refiner by changing the shape of Al₃Ti heterogeneous nucleation site particles

研究代表者

渡邊 義見 (WATANABE, Yoshimi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50231014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：Al-Ti微細化剤中のAl₃Tiの結晶対称性は低く、形状を変化させれば微細化能も変わることが予想される。板状Al₃Tiを含むAl-Ti合金の多軸鍛造により粒状Al₃Ti粒子を含む試料を、放電プラズマ焼結により球状Al₃Ti粒子を含む試料を作製した。これらに対してレーザ照射を行い、部分的に溶融、凝固させることでAl₃Ti粒子の形状変化について調査した。次に固液共存温度への加熱による、Al-Ti系微細化剤中の初晶Al₃Tiの形状変化についても調査を行った。また、D022構造を有するAl₃TiおよびL12構造化したヘテロ凝固核上でのアルミニウムの凝固の分子動力学シミュレーションを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミニウムの密度は、鉄や銅と比較しておよそ1/3であり、自動車や鉄道を代表とした輸送機器に使用することで、地球温暖化ガス排出量削減が可能である。この為には、アルミニウムおよびその合金の強度向上が望まれおり、一つの解決法として鑄造時の微細化剤添加による組織制御がある。本研究で、Al₃Tiヘテロ凝固核による微細化機構の原理原則の一端が究明でき、これを発展させることにより、将来優れた微細化剤を提供することが可能となり、地球温暖化抑制に寄与できる。

研究成果の概要(英文)：It is known that Al₃Ti phase in Al-Ti refiner is an effective catalytic substrate for solidification of alpha aluminum. However, since the Al₃Ti phase has a tetragonal D022 structure with lattice constants of $a = 0.3851$ nm and $c = 0.8608$ nm, different planes of Al₃Ti phase have different lattice misfit between aluminum. Moreover, it is reported that the shape of Al₃Ti in Al-Ti refiner is platelet and wide plane of the platelet has the relatively large lattice misfit between aluminum. Therefore, the dominant face of Al₃Ti platelets in Al-Ti refiner is not the best plane for heterogeneous nucleation. In this study, the effects of morphologies of the Al₃Ti particles on refining performance of the Al-Ti refiner is investigated. Improvement of grain refining performance of Al-Ti refiner by changing the shape of Al₃Ti heterogeneous nucleation site particles is carried out.

研究分野：材料組織学、材料強度学

キーワード：アルミニウム 鑄造 結晶粒微細化剤 ヘテロ凝固核 界面マッチング 結晶構造 異方性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Al₃Ti は対称性が低い D0₂₂ 構造を有し、ヘテロ凝固核として用いた場合、面によって Al 結晶相との界面マッチングが異なる。そこで、固液共存温度への加熱により、Al-Ti 系微細化剤中の初晶 Al₃Ti の形状を変化させ、Al 結晶相とのマッチングの高い面の占有率を増加させる。この目的のため、二段急冷装置を新たに開発し、①合金の完全溶解、②固液共存温度までの急冷とその温度にての保持、③急冷凝固を達成する。また、種々の形状の Al₃Ti 粒子をヘテロ凝固核とした微細化剤添加による鑄造実験を行い、形状変化による微細化能向上について議論する。最終的には、工業的に用いられている Al-Ti-B 微細化剤にも同様な処理を施し、簡単な加熱処理により既存の微細化剤の更なる微細化能向上を図る。

2. 研究の目的

Al およびその合金の結晶粒を微細化する目的で Al-Ti 系微細化剤を添加することが広く行なわれており、これに関する研究報告も多い。代表的な微細化剤は Al-5mass%Ti-B であり、同微細化剤中には Al₃Ti 粒子と TiB₂ 粒子が存在する。添加による微細化機構に関しては、種々の理論が提案されているが、我々は Al₃Ti 粒子の凝固におけるヘテロ凝固核としての役割に注目し、研究を進めている。ここで、Al は対称性の高い fcc 構造を有し、その格子定数は $a = 0.4049 \text{ nm}$ であるが、Al₃Ti は対称性が低い D0₂₂ 構造を有し、その格子定数は $a = 0.3851 \text{ nm}$ 、 $c = 0.8608 \text{ nm}$ である。Al と比較した場合、Al₃Ti は a 軸方向([100]方向および[010]方向)では 5%縮んでいるのに対し、 c 軸方向([001]方向)には 6%伸びた結晶構造であることがわかる。また、微細化剤中の Al₃Ti 粒子は板状であり、その板面が(001)を有することもわかっている。Al₃Ti 粒子による微細化能は面ごとに異なるため、形状により微細化能が変化することが予測される。

界面マッチングのみによって Al-Ti 合金中の Al₃Ti 粒子の形状が決定するのであるのならば、Al₃Ti 粒子の形状は棒状になるべきであるが、実際は板状である。これは、液相中での晶出 Al₃Ti 相の[001]方向の成長が $\langle 100 \rangle$ や $\langle 110 \rangle$ と比較して遅いためと考えられているが、実証する実験は行われていない。本研究では、溶融・凝固を行った Al-Ti 合金における初晶 Al₃Ti の形状変化に及ぼす因子を詳細に調査し、種々の形状の Al₃Ti 粒子を含む微細化剤を製造する。この微細化剤添加を行った鑄造実験を行い、ヘテロ凝固におけるヘテロ凝固核と結晶相との界面マッチングの影響に関して議論する。我々は、Al-Ti 合金中の Al₃Ti 粒子の形状を変える研究として、Al-Ti 合金に繰返し押し出し法(ECAP)の様な巨大ひずみを印加する研究や、ガスアトマイズで作製した球状 Al₃Ti 粒子をヘテロ凝固核とした鑄造実験などを手がけてきたが、本実験では、微細化剤への種々の塑性加工や溶解・凝固の加熱処理による形状変化について調査する。これにより、単に Al-Ti 合金中の初晶 Al₃Ti の形態評価が行えるのみならず、この技術の応用により、市販の微細化剤に簡単な加熱処理を施すことにより微細化能向上も達成できる。

3. 研究の方法

Al-Ti 微細化剤に巨大ひずみ加工を施すと微細化剤内部の Al₃Ti ヘテロ凝固核粒子が粉碎し、それによってヘテロ凝固核粒子の数密度が増える。また、同時に板状形状から粒状形状に変化させることが可能である。そこで、まず Al-Ti 微細化剤へ MDF (Multi Directional Forging, 多軸鍛造)加工を施し、粒子形状の変化について調査した。また、加工により微細化能が向上するかについて、微細化剤添加による鑄造実験を行い、微細化能向上について議論した。次に、圧縮試験に伴う Al₃Ti 粒子の組織変化を同一視野観察にて調査し、Al₃Ti 粒子破壊プロセスの解明を行った。また、板状粒子を含むモデル材として板状 β -AlFeSi 粒子を含有する材料を選択し、種々の塑性加工に伴う粒子粉碎について調査した。加熱に伴う粒子形状変化についても調査した。レーザによる部分溶融実験、および液相一相温度までの加熱による完全溶融と固液共存温度での保持実験を行った。前者の実験にはレーザ加熱積層造形装置を、後者の実験には小型真空遠心鑄造装置を用いた。また、後者の実験を専用的に行える装置の開発も行った。さらに、ヘテロ凝固能の性能評価として、分子動力学 (MD) シミュレーションおよび簡便な性能評価法の提案を行った。加えて、幾つかの微細化剤の微細化能調査を鑄造実験により行った。

4. 研究成果

4.1 Al-Ti 微細化剤への MDF 加工による Al₃Ti 粒子形状の変化と微細化能向上

まず、Al-Ti 微細化剤へ MDF 加工を施し、加工に伴う Al₃Ti 粒子の形状変化を調査した。そして、MDF 加工を施すことで微細化能が向上するか否かについてを議論した。MDF を施した微細化剤を添加したものは微細化および均質化していた。実験の結果より、MDF を施した微細化剤を添加することで鑄物の平均結晶粒径が大幅に小さくなっていった。すなわち、板状 Al₃Ti 粒子を含む微細化剤に MDF を施すことで、Al₃Ti 粒子の形状を板状から粒状に変化させ、微細化能を向上させることが可能であることが分かった。MDF を施すことで微細化剤の性能が向上する要因は 2 つ考えられる。1 つは、MDF によって板状 Al₃Ti 粒子が破壊および分裂し、Al₃Ti 粒子の数密度が上昇する点にある。数密度が上昇することで、ヘテロ凝固核が増加し、微細化能が向上する。もう 1 つは、MDF によって板状 Al₃Ti 粒子が破壊および分裂し、アルミニウムとの界面マッチングの高い(001)_{Al₃Ti} の面積占有率が低下したことで、微細化能が向上したと考え

られる。そこで、次の研究項目では、アルミニウムとの界面マッチングの高い(001)_{Al₃Ti} 発生のみカニズムに関して調査した。

4.2 Al-Ti 微細化剤の加工による Al₃Ti ヘテロ凝固核粒子の粉碎

Al-Ti 微細化剤に巨大ひずみ加工を施すと微細化剤内部の Al₃Ti ヘテロ凝固核粒子が粉碎し、それによってヘテロ凝固核粒子の数密度が増える。また、同時に板状形状から粒状形状に変化させることが可能である。これまで、Al-Ti 微細化剤への加工に伴う Al₃Ti 粒子の破壊メカニズムは、完全に破壊した Al₃Ti 粒子に対する組織観察にて議論されてきた。そのため、微細化剤への加工に伴う Al₃Ti 粒子の破壊プロセスについては不明な点が多い。そこで、本項目では、Al-Ti 微細化剤への圧縮試験に伴う Al₃Ti 粒子の組織変化を同一視野観察にて調査し、Al₃Ti 粒子破壊プロセスの解明を試みた。

圧縮試験前の Al-5mass%Ti 微細化剤における板状 Al₃Ti 粒子にはクラックが生じていない。一方、圧縮試験後の微細化剤中の板状 Al₃Ti 粒子にはクラックが生じており、圧縮試験によって Al₃Ti 粒子が破壊していた。そこで、結晶学の観点から破壊プロセスを検討した。その結果、Al₃Ti 粒子には変形双晶が発生しており、かつクラックが変形双晶に沿って伝播していることが分かった。また、{112}_{Al₃Ti} トレースはクラックに対して平行であることから、{112}_{Al₃Ti} を界面とした変形双晶の双晶界面に沿ってクラックが伝播することが考えられる。そこで、本研究では、Al₃Ti 粒子に生じたクラックの伝播過程を明らかにするために、シリアルセクションングにて Al₃Ti 粒子を 3 次元可視化した。3 次元構築像から、観察面と破壊面の角度は $\theta_{3D}=89.7^\circ$ であった。そこで、Al₃Ti 粒子の観察面方位(5 2 5)と低指数面である {110}_{Al₃Ti}、{111}_{Al₃Ti}、{112}_{Al₃Ti} および(001)_{Al₃Ti} とのなす角度を計算した結果、{112}_{Al₃Ti} が測定値に最も近い角度となった。ゆえに、Al₃Ti 粒子の破壊面は {112}_{Al₃Ti} であり、かつ Al₃Ti 粒子に生じたクラックは {112}_{Al₃Ti} の双晶界面に沿って進行することが明らかである。よって、Al-Ti 微細化剤への加工に伴う Al₃Ti 粒子の破壊プロセスは、変形双晶が発生した後、双晶界面である {112}_{Al₃Ti} に沿ってクラックが伝播し、破壊に至ると結論づけた。また、新たに発生する面はアルミニウムとの界面マッチングが高いため、加工によって板状 Al₃Ti 粒子を粉碎すると、単にヘテロ凝固核の数密度が増加するのみならず、ヘテロ凝固能の高い面の割合が増加することも見いだされた。

4.3 種々の塑性加工による板状の β -AlFeSi 粒子の粉碎

研究成果 4.1 で示したように、圧縮加工により Al-Ti 微細化材中の板状 Al₃Ti ヘテロ凝固核粒子を粉碎すると、新たに発生する界面はアルミニウムとのマッチングが高いことが見いだされた。そこで、本研究では巨大ひずみ導入法として、ECAP (繰返し押し出し法)、MDF 加工および異周速圧延を採用した。ここで異周速圧延とは、互いに周速の異なるロールを用いた圧延である。両ロールでロールと材料の速度が同じとなる中立点位置が異なるため、それらの間にはさまれた領域では両表面で摩擦の方向が逆となり、材料は厚さ方向全体にせん断変形する。したがって、異周速圧延では等速圧延のような圧縮変形のみでなく、せん断変形を伴う。本研究ではモデル材料として Al-7mass%Si-1mass%Fe 合金を使用し、上記巨大ひずみ導入法により板状 β -AlFeSi 金属間化合物粒子の破碎を試みた。そして、 β -AlFeSi 粒子の長軸長さを測定することで破碎状態を調査した。板状 Al₃Ti が初晶である Al-Ti 微細化剤のモデル材料として、板状の β -AlFeSi が晶出した Al-7mass%Si-1mass%Fe 合金を採用した実験を行った。

ECAP 加工の場合、1 パス目の加工中に試料自体が破断した。これは、試料がせん断変形する際、母相である Al と β -AlFeSi の延性の差によってポイドが発生し、これらが成長、結合したことによると考えられる。これに対し、1 パスあたりに導入するひずみ量が 0.67 である MDF 加工材では、3 パスまでの加工に成功した。 β -AlFeSi 粒子は MDF 加工を施すことで破碎しており、加工回数の増加に伴い β -AlFeSi 粒子が微細となった。ここで、 β -AlFeSi 粒子の長軸長さは 12.6 μ m から 3 パスの加工により 2.9 μ m まで減少した。さらに加工回数の増加に伴い、粗大な β -AlFeSi 粒子が減少し、微細な β -AlFeSi 粒子が増加していた。また、分布幅も加工回数の増加に伴い狭くなっている。これは、粗大な β -AlFeSi 粒子の方が加工によって破碎されやすいためであると考えられる。

一方向圧延はクロス圧延に比べて β -AlFeSi 粒子をより破碎していた。また、一方向圧延では圧延方向が変わらないため、常に同じ方向にせん断変形する。一方で、クロス圧延では圧延方向を 90°回転させるため、せん断変形が生じる方向も 90°回転する。そのため、一方向圧延の方が大きなせん断ひずみ量を与えることができ、 β -AlFeSi 粒子を効果的に破碎できることがいえる。また、両面圧延は片面圧延に比べて β -AlFeSi 粒子をより破碎した。片面圧延では常に同じ方向にせん断変形が生じるのに対して、両面圧延では毎回逆方向にせん断変形が生じる。このことから、 β -AlFeSi 粒子の破碎には同じ向きの応力よりも、逆向きの応力を繰返し施す方が有効であると考えられる。過去の研究において、Al-5mass%Ti 微細化剤に等速圧延を施すと、板状 Al₃Ti ヘテロ凝固核粒子の長手方向が加工方向に配向することが報告されている。一方で、本研究ではどの加工においても、破碎した β -AlFeSi 粒子の配向は見られなかった。したがって、ヘテロ凝固核粒子の破壊法として有効であると結論できる。

シリアルセクションング法により作成した両面一方向加工の異周速圧延材の β -AlFeSi 粒子の 3 次元構築像より、 β -AlFeSi 粒子が完全に割れている箇所と途中で割れが止まっている箇所が存在していることが確認できる。これは、異周速圧延では 1 パスあたりに導入されるひずみ量が小さいため、完全に割ることができなかったものと考えられる。また、 β -AlFeSi 粒子が圧延方向に

のみ破碎されており、幅方向に対しては破碎されていない。異周速圧延では圧縮変形だけでなくせん断変形を生じることから、板状金属間化合物粒子の破碎にはせん断変形の影響がより大きいと考えられる。

4.4 Al-Ti 微細化剤の部分レーザー照射による Al_3Ti 粒子形状の変化

Al-Ti 微細化剤中の Al_3Ti 粒子の形状を制御することで、微細化剤の性能を向上させることが出来る。 Al_3Ti 粒子の形状を制御する方法の一つとして、上記塑性加工による破碎の他、熱処理によるものが考えられる。そこで、球状 Al_3Ti 粒子をガスアトマイズにより作製し、アルミニウムと混合して放電プラズマ焼結することで球状 Al_3Ti 粒子を含む微細化剤を作製した。また、粒状 Al_3Ti 粒子を含む微細化剤としては MDF 加工を施した試料を利用した。粒状 Al_3Ti 粒子を含む微細化剤と球状 Al_3Ti 粒子を含む微細化剤に対してレーザー照射を行い、部分的に溶融した。レーザー照射によって試料の一部を部分的に溶融することで、溶融領域が試料のサイズに対して極めて小さくなるため、溶融部分を急冷することが出来る。そこで、これら試料にレーザー照射を施し、加熱の影響による粒状 Al_3Ti 粒子および球状 Al_3Ti 粒子の形状変化を調査した。なお、レーザー照射にはレーザー加熱積層造形装置を用いた。

レーザー照射によって加熱されたことで、球状 Al_3Ti 粒子が分解され始めていることがわかる。 Al_3Ti 粒子が分解したことにより母相アルミニウム中に拡散したチタンは新たに板状 Al_3Ti 粒子を形成したと考えられる。このように、加熱により Al_3Ti 粒子の形状を制御できることが見いだされた。そこで、次の研究項目では、加熱温度を変化させ、その温度での保持時間を変更することで、 Al_3Ti 粒子の形状変化が如何に影響を受けるかについての調査を行った。

4.5 Al-Ti 微細化剤の固液共存温度保持における Al_3Ti 粒子形状の変化

微細化剤 Al-5mass%Ti, Al-3mass%Ti および Al-1mass%Ti を液相単相まで完全溶解した後に、固液共存状態にて保持を行い、鋳込んだ。組織写真を元に保持温度と Al_3Ti 粒子形状の関係を調べた結果、Al-Ti 微細化剤の鋳造において、液相単相から急冷した場合には微細な Al_3Ti 粒子が見られ、固液共存状態から急冷した場合には微細な Al_3Ti 粒子および粗大な Al_3Ti 粒子が存在していた。微細な Al_3Ti 粒子について、どの条件においても保持時間 0~10 s 間では長さおよび厚さが近い値をとる。これは保持したことによって系が平衡状態に近づいたためであると考えられる。微細な Al_3Ti 粒子について、保持時間 0 s において Al-3mass%Ti の試料中の Al_3Ti 粒子の長さおよび厚さは、Al-5mass%Ti を用いた試料のものより大きくなる傾向にあることが見いだされた。しかし、Al-1mass%Ti の試料中の Al_3Ti 粒子の長さおよび厚さは保持時間 0 s において最も小さくなった。粗大な Al_3Ti 粒子について、Al-5mass%Ti, 保持温度 900 の条件で作製した試料中の Al_3Ti 粒子の長さは保持時間による影響が小さかった。一方で、それ以外の条件では緩やかな上昇傾向にあった。粗大な Al_3Ti 粒子について、Al-5mass%Ti, 保持温度 900 の条件で作製した試料中の Al_3Ti 粒子の長さはどの保持時間においても比較的大きくなったが、Al-5mass%Ti, 保持温度 1000 の条件で作製した試料中の Al_3Ti 粒子の長さはどの保持時間においても短くなったことより、濃度による長さへの影響は小さいと考えられる。粗大な Al_3Ti 粒子について、Al-5mass%Ti を用いた試料では保持時間 0~10 s 間で厚くなっているのに対して、Al-3mass%Ti を用いた試料では変化量が小さくなっていった。粗大な Al_3Ti 粒子について、どの条件においても保持時間 10~60 s 間での厚さの変化は小さかった。粗大な Al_3Ti 粒子について、濃度が高いほうが厚くなる傾向があり、さらに、保持温度が低いほうが厚くなる傾向にあることがわかった。粗大な Al_3Ti 粒子について、保持したことによって Al-3mass%Ti を用いた試料ではアスペクト比が上昇するが、Al-5mass%Ti を用いた試料では低下する傾向にある。粗大な Al_3Ti 粒子について、Al-3mass%Ti, 保持温度 900, 保持時間 0 s の条件で作製した試料の Al_3Ti 粒子が最もアスペクト比が小さくなった。これに対して保持時間 10~60 s 間では、Al-5mass%Ti を用いた試料の方がアスペクト比は小さくなった。

4.6 ヘテロ凝固核粒子の均一分散性とアルミニウム鋳造材の微細化能

ヘテロ凝固核粒子の均一分散性と微細化能との関係を検討する目的で、 $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ ヘテロ凝固核粒子を大量にアルミニウム母相に分散させた微細化剤を作製し、それをアルミニウム溶湯に添加することにより微細化能を調査した。微細化剤としては、Al-5vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$, Al-10vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$, Al-20vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$, Al-30vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$, Al-40vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ および Al-50vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ の 6 種類を用意した。

混合粉末を攪拌 10 min, 攪拌 1 hr, 攪拌 5 hrs およびステアリン酸を添加して攪拌 1 hr として作製した Al-40 vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 微細化剤の X 線 CT による内部欠陥解析を行った。Al-40 vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 微細化剤の内部に欠陥が検出されていた。しかしながら、(ステアリン酸添加なしの Al-40 vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 微細化剤とステアリン酸添加ありの Al-40 vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 微細化剤を比較すると、内部欠陥に大きな差があることが確認できた。これは、ステアリン酸を添加することで Al-40 vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 微細化剤中の $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 粒子の均一分散性が向上したことで、アルミニウム母相が全体に行き渡るため、空孔が減少したと考えられる。

微細化剤中の $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 粒子の分散状況を知るために、森下指数 I を用いて調査を行った。その結果、ステアリン酸添加ありの Al-40 vol% $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 微細化剤では、 $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 粒子が規則分布になっていることが見いだされた。このように、アルミニウム粒子と $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 粒子の混合粉末作製段階にステアリン酸を添加することで Al- $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 微細化剤中の $Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti$ 粒子の均一分散性を高められる。

Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti 粒子の均一分散性を变化させた Al-40 vol% Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti 微細化剤の微細化能を調査したところ、混合粉末の攪拌時間を単純に変化させて作製しても、その微細化能にほとんど差が見られなかった。これと比較して、ステアリン酸を添加した Al-40 vol% Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti 微細化剤では、平均結晶粒径が小さくなり、微細化能が向上している。これは、Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti 粒子の凝集が抑制されたことで、凝集による Al_{2.7}Fe_{0.3}Ti 粒子の溶湯中での数密度の減少が抑えられたためであると考えられる。このことから、微細化剤中のヘテロ凝固核の均一分散性と微細化能の相関性が確認でき、均一分散性を向上させることでよりヘテロ凝固核の作用を高めることが可能となると考えられる。

4.7 分子動力学 (MD) シミュレーションによる Al-Ti 微細化剤を添加したアルミニウム凝固の核形成挙動

ヘテロ凝固理論において、微細化能はヘテロ凝固核物質と凝固金属の間の格子整合と格子不整合に基づいて広く議論されてきている。しかし、上記の微細化実験を含め、実験観察の空間スケールは原子スケールよりもはるかに大きく、また不純物や原子スケールの表面凹凸など、他の多くの要因により、実際の微細化能を予測することは困難であった。そこで、MD シミュレーションにより Al-Ti 微細化剤を添加したアルミニウム凝固の核形成挙動の調査を行った。

(001) 表面の Al 結晶の成長速度は、最密充填表面のそれよりも大きくなっていった。(100) 結晶の格子点上の吸着原子は、(111) 表面の場合は 3 つの接点を持っているのに対し、隣接原子とは 4 つの接点を持つ。最表面の吸着原子と原子間の結合距離は両表面で同じ ($3a/2$, ここで a は格子定数) であるため、(100) 表面への吸着原子の吸着は (111) 表面の吸着よりも安定している。その結果、(111) 面よりも (100) 面に固相形成が起こりやすくなり、面方位によって成長速度に差が生じる。したがって、Al₃Ti の (100) 平面上の Al 結晶の成長速度は、(111) 面上のそれよりも大きくなる。一方、この方位依存性と比較して、成長速度に対する格子定数の影響は小さいことが見いだされた。Al メルトからの結晶成長開始時の D0₂₂-Al₃Ti の (112) 面の調査より、半球形状の Al 結晶のアイランドではなく、異方性を持つ小さなアイランドが見られた。Al₃Ti 表面の原子の配列が原子論的な観点からの成長挙動の支配的な要因であると考えられる。アイランド構造は、Al₃Ti 表面の一部に Al 吸着原子が局所的に付着し、続いて 2 番目と 3 番目の層が積み重なって形成される。また時々、既に付着した Al 吸着原子の脱離も観察される。一方、そのような核形成は L1₂-Al₃Ti の (111) 面のいたるところに現れ、その面での平面成長をもたらすことが見いだされた。

4.8 アルミニウム用微細化剤の性能評価法の提案

微細化剤の微細化能には溶湯温度、溶湯量、保持時間や冷却条件などの多くの条件が影響を与えると考えられているため、ヘテロ凝固核の性能評価を行うためには統一された評価手法が必要となる。結晶粒微細化剤の微細化能評価手法の一つとして、アメリカのアルミニウム協会が策定した AA-TP1 (Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners; TP-1 試験) がある。TP1 試験の鑄造手順は以下である。

- 1) アルミニウム 10 kg を坩堝に入れ、電気炉内で 718±5 °C まで昇温して安定させる。
- 2) 鑄型を 316 °C に予熱する。
- 3) 冷却装置に 3.8 L/min の流量で水を流す。
- 4) 溶湯に微細化剤を添加し、黒鉛棒を用いて 30 s 間攪拌する。
- 5) 攪拌後、溶湯を静置し、再度黒鉛棒を用いて 15 s 間攪拌する。
- 6) 予熱した鑄型を溶湯に 30 s 浸漬し、引き上げることで溶湯を直接すくう。
- 7) 冷却装置を用いて水冷する。このとき、鑄型の底 25 mm のみが水中に沈む。
- 8) ロッド状微細化剤の場合、静置時間を 45 s、225 s および 525 s に変えることにより、計 2 min、計 5 min および計 10 min の試料を得る。なお、ワッフル状微細化剤の場合、計 30 min、計 60 min および計 120 min の試料を作製する。
- 9) 十分な時間水冷したのち底面から 38 mm の位置で切断し、平均結晶粒径を測定する。

TP-1 試験は現時点で最もよく整備されたアルミニウム微細化剤の微細化能評価試験といわれているが、大型の設備導入が必要であり、実験のたびに多量のアルミニウム溶湯を坩堝ごと廃棄する必要があるなど、簡便な評価試験とは言えないのが現状である。そこで、アルミニウム溶湯量を、従来の TP-1 試験で必要とされる 10 kg から、300 g に削減した小規模 TP-1 試験の確立を目指した。従来の TP-1 試験と比較しうる小規模 TP-1 試験での評価法は以下となる。

- 1) 添加する微細化剤の量を x g としたとき、(300- x) g のアルミニウムを坩堝に入れ、電気炉内で 718 °C まで昇温して安定させる。
- 2) 鑄型を予熱炉内に設置し、718 °C に予熱する。
- 3) 冷却装置に 3.8 L/min の流量で水を流す。
- 4) 溶湯に微細化剤 x g を添加し、総溶湯量を 300 g とする。保護管に挿入された熱電対を用いて 30 s 間攪拌する。
- 5) 攪拌後、溶湯を一定時間静置し、再度保護管に挿入された熱電対を用いて 15 s 間攪拌する。
- 6) 予熱炉内の鑄型に坩堝から溶湯を鑄込む。
- 7) 鑄型を冷却装置に移動し、これを用いて水冷する。このとき、鑄型の底 25 mm のみが水中に沈む。
- 8) 十分な時間水冷したのち底面から 18 mm の位置で切断し、平均結晶粒径を測定する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshimi Watanabe, Syusuke Taniai and Hisashi Sato	4. 巻 58
2. 論文標題 Fabrication of Grain Refiners with a High Volume Fraction of Al ₂ .7Fe _{0.3} Ti Heterogeneous Nucleation Site Particles by Spark Plasma Sintering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SAAC04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/aaea69	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 鍵本亮, 山田素子, 佐藤尚, 渡辺義見, 山中昇	4. 巻 68
2. 論文標題 繰返し押出加工, 多軸鍛造, 等速圧延および異周速圧延によるAl-7%Si-1%Fe合金中の板状 -AlFeSi	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 軽金属	6. 最初と最後の頁 673-676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2464/jilm.68.673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sarath Babu Duraisamy, Hisashi Sato, Tadachika Chiba and Yoshimi Watanabe	4. 巻 6
2. 論文標題 Fragmentation Process of Platelet Al ₃ Ti Particles in Compressed Al-Al ₃ Ti Alloy Observed by Serial Sectioning and EBSD Analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 096575-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2053-1591/ab2fc0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takuya Fujinaga, Yoshimi Watanabe and Yasushi Shibuta	4. 巻 182
2. 論文標題 Nucleation Dynamics in Al Solidification with Al-Ti Refiners by Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 109763-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.109763	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 岩田壮一郎, 渡辺義見, 山田素子, 佐藤尚, 嶋崎真一
2. 発表標題 小型TP-1試験に基づくアルミニウム用結晶粒微細化剤の評価
3. 学会等名 日本金属学会 2020年春期講演(第166回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshimi Watanabe
2. 発表標題 Heterogeneous Nucleation of Aluminum on Al ₃ Ti Phases with Tetragonal D0 ₂₂ Structure and L1 ₂ Modified Structure
3. 学会等名 CCE-2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sarath Babu Duraisamy, Hirohito Tsubouchi, Hisashi Sato and Yoshimi Watanabe
2. 発表標題 The Microstructure Evolution and Grain Refining Performance of Al-Al ₃ Ti Alloy by Equal-Channel Angular Pressing and Multi-Directional Forging
3. 学会等名 14th International Aluminium Conference (INALCO2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺義見, 鍵本亮, 山田素子, 佐藤尚, 嶋崎真一
2. 発表標題 TP-1試験の小型化とそれを用いた結晶粒微細化剤の評価
3. 学会等名 軽金属学会 第137回秋期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshimi Watanabe
2. 発表標題 Grain Refining Performance of Cast Aluminum by L12 Modified (AlxMe1-x)3Ti Heterogeneous Nucleation Site Particles
3. 学会等名 The 8th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坪内寛仁, 佐藤尚, 渡辺義見, 中野禅
2. 発表標題 Al-Al3Ti微細化剤への部分レーザー照射による粒子形状変化
3. 学会等名 軽金属学会東海支部「特別講演会およびポスター講演会」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sarath Babu Duraisamy, Hisashi Sato, Yoshimi Watanabe
2. 発表標題 Spatial Distribution of Spherical Al3Ti Particles in Al-Al3Ti Composite by Equal-Channel Angular Pressing and Multi-Directional Forging
3. 学会等名 Materials Science & Technology 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺義見
2. 発表標題 ヘテロ凝固核粒子添加による金属の組織制御と3Dプリンティングへの応用
3. 学会等名 第21回力学量標準トレーサビリティ・ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 尚, 高山滉平, Sarath Babu Duraisamy, 知場三周, 渡辺義見
2. 発表標題 Al-Al3Ti複相材料への多軸鍛造に伴うAl3Ti粒子破壊挙動に及ぼすAl3Ti粒子形状の影響
3. 学会等名 日本金属学会 2019年春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺義見
2. 発表標題 アルミニウムの異質核凝固における相界面の役割
3. 学会等名 日本金属学会 2019年春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺義見, 谷合秀介, 知場三周, 佐藤尚, 福田泰行, 青柳光幸, 眞壁英一
2. 発表標題 Al-Al2.7Fe0.3Ti微細化剤におけるヘテロ凝固核の高体積分率化
3. 学会等名 軽金属学会 第134回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤尚, 中村文哉, 知場三周, 渡辺義見
2. 発表標題 異質核と改良剤を含む組織微細化剤によるAl-Si亜共晶合金鑄造材の組織微細化メカニズム
3. 学会等名 軽金属学会 第134回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hisashi Sato, Akihiro Mori, Mariko Kitagawa, Duraisamy Sarath Babu, Tadachika Chiba and Yoshimi Watanabe
2. 発表標題 Three-dimensional analysis for distribution change of platelet Al ₃ Ti particles in Al-Al ₃ Ti composite deformed by asymmetric rolling process
3. 学会等名 3DMS 2018 (4th International Congress on 3D Materials Science) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺義見, Sarath Babu Duraisamy, 坪内寛仁, 山田素子, 佐藤尚
2. 発表標題 Al-Ti微細化剤の微細化能に及ぼすAl ₃ Ti粒子形状の影響
3. 学会等名 日本鑄造工学会 第172回全国講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀甲真, 佐藤尚, 渡辺義見, 知場三周
2. 発表標題 鑄造AlにおけるAl ₃ Ti異質核粒子近傍の微細組織評価
3. 学会等名 軽金属学会東海支部 ポスター講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鍵本亮, 渡辺義見, 佐藤尚, 知場三周, 山田素子, 嶋崎真一
2. 発表標題 TP-1試験に準ずるAl結晶粒微細化剤小規模評価法の提案
3. 学会等名 軽金属学会第135回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田素子, 中村文哉, 佐藤尚, 知場三周, 渡辺義見
2. 発表標題 組織微細化剤を添加したAl-8%Si合金鑄造材微細組織に及ぼす鑄造条件の影響
3. 学会等名 軽金属学会第135回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久田 慶, 佐藤 尚, 山田 素子, 知場 三周 , 渡辺 義見
2. 発表標題 鑄造材と同一組成の母相を有するAl-Si鑄造材用組織微細化剤の性能評価
3. 学会等名 日本鑄造工学会 東海支部若手鑄造エンジニア懇話会フォーラム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sarath Babu Duraisamy, Hisashi Sato, Tadachika Chiba and Yoshimi Watanabe
2. 発表標題 Spatial Distribution Change of Spherical Al ₃ Ti Particles in Severe Plastic Deformed Al-Al ₃ Ti Composite Fabricated by Spark Plasma Sintering
3. 学会等名 ISPlasma2019 / IC-PLANTS2019 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hisashi Sato, Kohei Takayama, Sarath Babu Duraisamy, Tadachika Chiba and Yoshimi Watanabe
2. 発表標題 Effect of particle shape on fragmentation behavior of Al ₃ Ti particles in Al-Al ₃ Ti composite deformed by multi-directional forging
3. 学会等名 ISPlasma2019 / IC-PLANTS2019
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺義見, 佐藤尚
2. 発表標題 L12構造化した(Al1-xMx)3Ti金属間化合物粒子をヘテロ凝固核としたアルミニウム鑄造材の結晶粒微細化
3. 学会等名 日本金属学会 2017年秋期講演大会(第161回), 北海道大学
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshimi Watanabe and Hisashi Sato
2. 発表標題 Grain Refinement of Aluminum Cast by Heterogeneous Nucleation Sites of L12 modified Al3Ti
3. 学会等名 The 2nd International Conference on Light Materials - Science and Technology (LightMAT 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshimi Watanabe and Hisashi Sato	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Taylor & Francis, London, UK	5. 総ページ数 1232
3. 書名 Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	知場 三周 (Chiba Tadachika) (10780356)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (13903)	

