

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20560691

研究課題名（和文）機能設計に基づく高性能鋳造用結晶粒微細化剤の開発と微細化機構究明

研究課題名（英文）Development of High-Performance Grain Refiners based on Interface Engineering and Study on Grain Refining Mechanism

研究代表者

渡辺 義見（Yoshimi WATANABE）

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50231014

研究成果の概要（和文）：鋳造時に用いられている結晶粒微細化剤の微細化機構を究明する目的で、Al-Ti および Al-Ti-B 系添加剤による Al 鋳造材組織微細化のための鋳造条件最適化と微細化挙動を調査した。その成果を元に材料設計技術と機能設計に基づき新規結晶粒微細化剤を提案した。放電プラズマ焼結法により作製した Al-Al₅CuTi₂ 合金は鋳造 Al に対して結晶粒微細化能を有することがわかった。また、Al 切削屑の添加によっても微細化が進行することが見出された。加えて、結晶粒微細化剤製造に適用可能な巨大ひずみ法を提案した。

研究成果の概要（英文）：

Grain refinement performance of Al cast using machining chips and new grain refiner contains L1₂ type Al₅CuTi₂ intermetallic particles are studied. It is found that the machining chips and L1₂ type Al₅CuTi₂ intermetallic particles act as the grain-refiner, since the lattice registry towards Al is zero and 3%, respectively. Finite element analysis of severe plastic deformation of difficult-to-work material by novel equal-channel angular pressing at ambient temperature is also carried out. This novel equal-channel angular pressing method can be applied for fabrication of grain refiners.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：材料組織学，鋳造工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：鋳造，結晶粒微細化剤，巨大ひずみ加工，金属間化合物，界面エネルギー，不整合度，切削屑，放電プラズマ焼結(SPS)

1. 研究開始当初の背景

鋳造製品の機械的性質は凝固時の組織に強く依存するため、凝固組織の結晶粒微細化は機械的性質確保のため重要となる。一般に、冷却速度を速くし、過冷却度を大きくすれば、核形成のための活性化エネルギーが小さくなる。これにより、核形成が容易となり、生

成する結晶数が増加するため組織が微細化される。しかしながら、通常の鋳造製品では、鋳造欠陥発生防止の観点などから、高い冷却速度を与えることは困難である。凝固組織の微細化を達成するため、工業的には異質核生成による初晶結晶相の微細化が行われている。

現在、ほとんどの Al 合金鋳物の製造において、Al-Ti や Al-Ti-B および Al-Ti-C など、Al-Ti 系の結晶粒微細化剤が使用されている。添加する結晶粒微細化剤の量は Ti 濃度で 0.05mass% から 0.15mass% 程度であり、Al-Ti 二元系平衡状態図の包晶温度の液相線が 0.12mass% であるため、鋳造時に Al_3Ti 相が固相であるか溶解しているかは不明である。そのため、Al-Ti 合金結晶粒微細化剤添加による微細化機構として、a) 異質核作用説、b) 包晶反応説および c) α -Al 相の成長抑制説などが報告されている。また、Al-Ti-B 合金結晶粒微細化剤は Al-Ti 合金結晶粒微細化剤と比較して微細化効果が高いことが知られており、 TiB_2 化合物表面に溶湯中の Ti が偏析し、 Al_3Ti 相を生成させ、有効な異質核となると考えられている。しかし、Al-Ti-B 結晶粒微細化剤についても、これ以外にも結晶粒微細化効果の発現機構に関しては諸説があり、どの機構が主に作用するかを確認する実験結果は今のところない。この結晶粒微細化効果の発現機構の詳細を解明することは、単に凝固工学に新しい知見をもたらすのみならず、新たな結晶粒微細化剤を提案・開発する上で極めて重要である。

2. 研究の目的

我々は、既存の Al-Ti および Al-Ti-C 結晶粒微細化剤に繰返し押し出し(ECAP)による巨大ひずみ加工を施すことにより、結晶粒微細化剤中の異質核が破砕され、有効に働く異質核の数が劇的に増加するため、微細化能力が向上することを見いだしている。同手法では、同一体積分率かつ異なる粒径の Al_3Ti 粒子を導入することが可能なため、添加量、鋳造温度、保持時間を変化させ系統立った鋳造実験を行えば、溶解中の Al_3Ti 粒子の挙動が解明できる。そこで本研究では、市販の Al-Ti 結晶粒微細化剤に異なる手法により ECAP による巨大ひずみ加工を施し、破砕された Al_3Ti 粒子を詳細に調査した。この加工結晶粒微細化剤を用いて系統立った鋳造実験を行った。加えて、市販のワイヤタイプおよび Waffle タイプの Al-Ti-B 系結晶粒微細化剤による Al 鋳造材組織微細化のための鋳造条件最適化と微細化挙動に関して研究を行った。さらに、 Al_3Ti 粒子のオストワルド成長を調査することにより Al/ Al_3Ti 界面エネルギーを評価した。溶湯中において有効な不均質核となる物質の条件として、母材金属結晶との原子配列の不整合度が小さいことが必要であることが知られている。従来の Al-Ti 系合金結晶粒微細化剤において不均質核となる Al_3Ti は $D0_{22}$ 構造を有し、fcc 構造を有する Al と不整合度が小さいため(約 5%)、有効な α -Al 結晶粒の不均質核物質になる。これに対し、 $L1_2$ 構造

を有する $(Al,Y)_3Ti$ の中には、 Al_3Ti と比較して格子定数が Al と近い、すなわち不整合度が小さいものがある。そのため、その $(Al,Y)_3Ti$ 粒子を不均質核として利用すれば、従来微細化剤よりも高い微細化性能を発揮する可能性がある。さらには、Al 粒子そのものを核として使用すれば、不整合度はゼロとなる。そこで、本研究では、不整合度が 3% である $L1_2$ 構造を有する Al_3CuTi_2 と Al 切削屑を選択し、それらを用いた鋳造実験を行った。

上記のように、本研究では、市販 Al-Ti および Al-Ti-B 合金結晶粒微細化剤の性能評価を行うと共に巨大ひずみ加工による性能向上に関する研究、 $L1_2$ 構造 Al_3CuTi_2 金属間化合物を利用した結晶粒微細化剤の製造とその性能評価に関する研究、および Al 切削屑を利用した結晶粒微細化に関する研究に大別される。以下では、これらについて説明する。

3. 研究方法

3.1 市販 Al-Ti および Al-Ti-B 合金結晶粒微細化剤の性能評価と性能向上

市販の Al-5mass%Ti 系合金結晶粒微細化剤に圧延および ECAP にて加工を施し、異なる Al_3Ti 粒子分布を有する複数の微細化剤を作製した。ECAP 加工としては、ルート A とルート Bc を採用した。ルート A は各パス毎、同じ方向にせん断変形が導入されるため、集合組織になりやすい。これに対し、ルート Bc では、各パス毎に試料を 90 度ずつ回転させて変形を行うため、均質ひずみの導入が可能である。その後、148.8g の純 Al インゴットを 750°C で溶解し、1.2g の微細化剤を Al 溶湯中に添加した。微細化剤を添加して溶湯を攪拌した後、任意の時間だけ溶湯を保持して鋳造を行った。作製した Al 鋳造材の底面から 5mm の位置で切断した。その切断面の組織写真を用いて、 α -Al の結晶粒径を linear intercept 法にて測定し、微細化剤の微細化性能を調査した。実験手順を図 1 にまとめる。

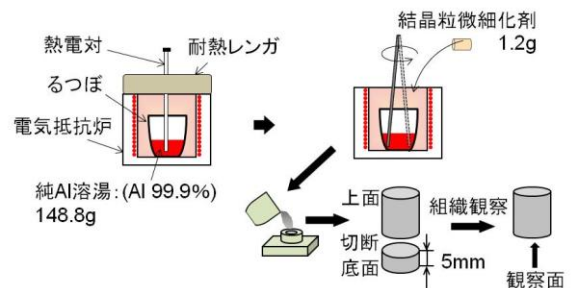


図 1 結晶粒微細化剤を用いた鋳造実験の模式図。

市販のワイヤタイプおよび Waffle タイプの

Al-Ti-B 系合金結晶粒微細化剤において、種々の鋳造実験を行うことにより鋳造条件最適化と微細化挙動に関して研究を行った。鋳造実験は上記 Al-Ti 系合金結晶粒微細化剤の実験に準じる。

市販のワイヤタイプの Al-5mass%Ti-1mass%B 合金結晶粒微細化剤における Al₃Ti 粒子のオストワルド成長を調査することにより Al/Al₃Ti 界面エネルギーを評価した。熱処理温度は、600°C、630°C および 650°C、熱処理時間は 0~4.84×10⁶s である。粒子径算出方法については、Al₃Ti 粒子が球状で存在していると仮定し、観察面における Al₃Ti 粒子の面積から算出した。

3.2 L1₂ 構造 Al₃CuTi₂ 金属間化合物を利用した結晶粒微細化剤

まず、アーク溶解により L1₂ 構造 Al₃CuTi₂ 金属間化合物を作製した。試料原料には、バルク状の Al-40mass%Cu 合金、粉末状の純 Al (99.7%) および純 Ti (99.9%) を用いた。その後、作製した試料に対し、真空中にて 1100°C、1 時間で均質化処理を施した。アーク溶解ままおよび均質化処理後のそれぞれの試料に対し、粉末 XRD により結晶構造について評価した後、SEM・EDS を用いて組織観察および組成分析を行った。

次に、アーク溶解および均質化処理を通して得られたバルク状の Al₃CuTi₂ 単相試料をハンマーにより粉砕した。これを粉末状の純 Al (99.9%) と体積分率 10% で攪拌混合した後、放電プラズマ焼結によりバルク状の Al-Al₃CuTi₂ 結晶粒微細化剤を作製した。このとき、成形圧力は 45MPa、昇温速度は 1.67°C/s、焼結温度は 500°C、保持時間は 300s である。作製した結晶粒微細化剤に対し、粉末 XRD による相鑑定を行った後、SEM・EDS を用いて組織観察および組成分析を行った。

作製した結晶粒微細化剤を用いて鋳造実験を行った。750°C の純 Al 溶湯 148.8g に対し、作製した結晶粒微細化剤を 1.2g (添加量 0.8mass%) 添加した。結晶粒微細化剤添加直後は 30s 攪拌し、一定時間保持した後に鋳型に注湯した。このときの保持時間は、0s、120s、210s、300s および 600s と変化させた。各条件下で作製した Al 鋳造材に対し、断面組織観察を行った後、Mean Linear Intercept 法を用いて α-Al 結晶粒の平均結晶粒径を算出した。

3.3 切削屑添加による結晶粒微細化

本実験では、純度 99.7% の Al を供試材とした。まず、高さ 100mm、直径 50mm の円柱材を鋳造により製造し、この Al 鋳造材に対して旋盤加工を施した。回転数および送り、それぞれ 460rpm および 16mm の条件とし、切込厚さを 0.2mm、0.4mm および、0.6mm に

変化させて 3 種類の螺旋形状切削屑を作製した。切込厚さによって螺旋の形状は異なっていた。その後、作製した切削屑を、アセトンによって脱脂し、切削屑の長さが 20mm 以内になるように切断した。

作製した切削屑を利用して重力鋳造を行った。鋳造条件を表 1 に示す。本実験では、切込厚さが異なる切削屑を用い、かつ切削屑の添加量を変化させて鋳造を行った。まず、金型内部に切削屑を添加した。このとき、中央部の φ10mm の領域には湯道確保のため、切削屑を添加しない領域を設けた。添加量の多い条件においては、上部より力を加えて切削屑を圧縮し、装填した。切削屑を添加後、金型上部の蓋をねじにより固定した。そして、純度 99.7% の Al インゴット 200g を 750°C にて溶解した後、金型に鋳込んだ。なお、冷却方法は空冷とした。

表1 切削屑を用いた実験の鋳造条件。

Sample No.	Used machining chips		Mold temperature, T/°C
	Depth of cut, z/mm	Amount, M/g	
1	Non		23
2	0.2	10	
3		16	
4	0.4	10	
5		16	
6	0.6	10	
7		16	
8	0.2	16	

4. 研究成果

4.1 市販 Al-Ti および Al-Ti-B 合金結晶粒微細化剤の性能評価と性能向上

まず、Al-Ti-B 系合金結晶粒微細化剤による Al 鋳造材組織微細化のための鋳造条件最適化と微細化挙動に関して研究を行った。その結果、Al-5%Ti-1%B 添加剤内の Al₃Ti 粒子の大きさによって、Al 鋳造材の最適な鋳造条件が変化した。最も微細化した条件はワイヤタイプの結晶粒微細化剤を用いて、保持時間が 0.5 分としたときであった。Waffle タイプでは保持時間が 2.5 分以降から、ワイヤタイプでは保持時間が 1.5 分以降からフェーディング現象が見られた。最も微細化したワイヤタイプの保持時間が 0.5 分の条件で作製した鋳造材において、ビッカース硬さが最も高いことも認められた。

次に Al-Ti 合金結晶粒微細化剤への巨大ひずみ加工における加工経路が Al₃Ti 粒子の分布に及ぼす影響について調査した。結果を図 2 に示す。2 方向からせん断ひずみを導入する

ルート A で加工を施した Al-Ti 合金結晶粒微細化剤には、40 μm 以下の粒子直径を有する Al_3Ti 粒子が分布していた。一方、4 方向からせん断変形を導入するルート Bc にて加工を施した結晶粒微細化剤には、25 μm 以下の Al_3Ti 粒子が分散していた。ルート A は Al_3Ti 粒子を広い範囲の粒子直径分布をもって微細化する効果がある。また、ルート Bc は、 Al_3Ti 粒子を微細化しながら粒子直径分布を均一にすることが可能であることが分かった。

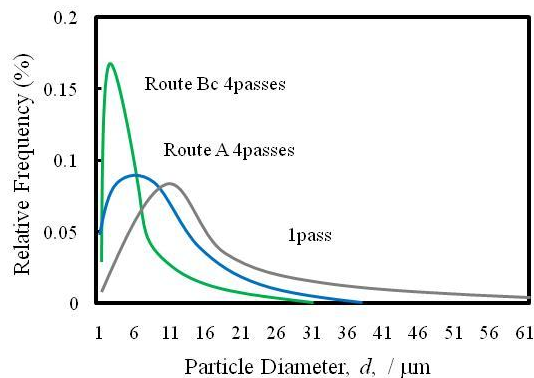


図2 異なる加工経路により巨大ひずみを導入した結晶粒微細化剤における Al_3Ti 粒子分布。

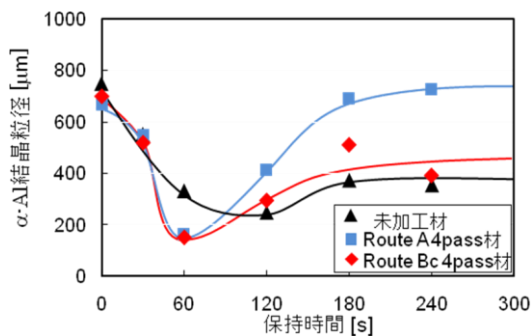


図3 ECAP 加工を施した Al-Ti 合金結晶粒微細化剤を用いた鋳造実験。

これらの現象は、Al 鋳造材の結晶粒を微細化するために最適な Al-Ti 合金結晶粒微細化剤の製造方法に適用することが期待できる。図3に ECAP 加工を施した Al-Ti 合金結晶粒微細化剤による鋳造結果をまとめる。未加工 Al-Ti 合金結晶粒微細化剤を用いた場合、保持時間 120s で最も $\alpha\text{-Al}$ 結晶粒径が微細となった。最適な保持時間での、 $\alpha\text{-Al}$ 結晶粒径は 250 μm であった。ECAP で 4pass 加工を施した微細化剤を用いた場合、保持時間 60s で最も $\alpha\text{-Al}$ 結晶粒径が微細となった。保持時間 60s での、 $\alpha\text{-Al}$ 結晶粒径はルート A 4pass 加工微細化剤では 163 μm であり、ルート Bc 4pass 加工微細化剤で 153 μm であった。ECAP 加工を施した微細化剤を用いることで、Al 鋳造品を作製する時間を短縮することが可

能となった。加えて、ECAP 加工を施すことで結晶粒微細化剤の微細化性能が向上した。ECAP 加工によって Al_3Ti 粒子が破碎され、 Al_3Ti 粒子の粒子直径が減少、粒子数が増加したためと考察した。ここには詳細は省くが、圧延でもある程度の異質核の破碎が行えることがわかり、この結晶粒微細化剤を用いると、微細化能が向上した。

Al-5mass%Ti -1mass%B 合金結晶粒微細化剤における Al_3Ti 粒子のオストワルド成長を調査したところ、 Al_3Ti 粒子の成長速度は非常に遅く、粗大化しにくいことが分かった。オストワルド成長における LSW 理論を適用し、Al/ Al_3Ti 界面エネルギーを見積もると、通常の系におけるそれに比べて非常に小さいことがわかった。このように、界面エネルギーが小さい系において良好な結晶粒微細化能を示すことが見出された。このことは、さらに小さな界面エネルギーを有する物質に対し、より高い結晶粒微細化能が発現されることを示唆し、以下の L1_2 構造 Al_5CuTi_2 金属間化合物を利用した結晶粒微細化剤および切削屑添加による結晶粒微細化研究の動機となった。

4.2 L1_2 構造 Al_5CuTi_2 金属間化合物を利用した結晶粒微細化剤

アーク溶解ままの試料において、 Al_5CuTi_2 母相中に微小な第二相が観察された。そこで、均質化処理を施したところ、第二相は消滅した。均質化処理後の試料の XRD 回折図形では、ほぼ Al_5CuTi_2 のピークパターンを示していた。この結果より格子定数を算出すると、 $a=0.3917\text{nm}$ となり、これは Pearson の著書における値とよく一致していた。作製した微細化剤の SEM 組織写真において、微細化剤中に粉末化した Al_5CuTi_2 粒子が観察された。また、明確な界面が観察できたことから、 Al_5CuTi_2 粒子は Al 母相と反応していないことがわかる。この結果は、低温・短時間で焼結を行うことにより、Al 鋳造材の不均質核となる L1_2 型金属間化合物 Al_5CuTi_2 が反応せずに試料中に残存し、 Al_5CuTi_2 を有する微細化剤を作製することができたことを示している。

得られた Al- Al_5CuTi_2 結晶粒微細化剤を用いて鋳造実験を行った。結晶粒微細化剤を添加しなかった Al 鋳造材においては、等軸晶や柱状晶を有する通常の凝固組織が観察されたのに対し、結晶粒微細化剤を添加した Al 鋳造材の組織では、一部で柱状晶が観察されるもののほぼ均一であり、全体として微細となっていた。また、微細化剤無添加の Al 鋳造材において柱状晶であった領域の結晶粒も、ほぼ等軸化されていた。この結果より、本研究で作製した Al- Al_5CuTi_2 結晶粒微細化剤を添加することで、Al 鋳造材の結晶粒微細

化が達成されることがわかった。

図4は、保持時間と α -Al結晶粒径の平均結晶粒径との関係を示したグラフである。 α -Al結晶粒径は、保持時間を長くするに従って小さくなり、保持時間5分で最小となっている。しかしながら、5分以上保持した場合、保持時間を長くするにつれ、 α -Al結晶粒径は大きくなっている。これは、長時間保持することにより、不均質核となる粒子が一部で溶湯中に溶け込み、微細化効果が低下したためであると考えられる。この結果より、本研究で作製した微細化剤は、保持時間に対してAl-Al₃Ti 従来微細化剤と同様の挙動を示すことがわかった。

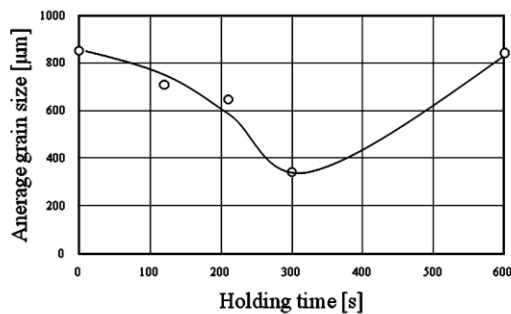


図4 L1₂ 構造 Al₅CuTi₂ 金属間化合物を利用した結晶粒微細化剤を用いた鋳造実験における保持時間と α -Al結晶粒径の平均結晶粒径との関係。

4.3 切削屑添加による結晶粒微細化

鋳造材の組織写真より、切削屑を利用していない鋳造材は、外周部が柱状晶、内部が等軸晶の組織を有しており、粗大な組織を有していた。これに対して、切削屑の添加を行って作製した全ての試料においては、微細な結晶粒が観察された。一般的に、結晶粒微細化剤を利用した場合、鋳造組織全体が微細化される。一方で、切削屑を添加した場合は、試料の一部のみが微細化されていた。すなわち、切削屑は、通常の結晶粒微細化剤を使用した場合よりも微細化効果が低いことがわかった。

切削屑添加による結晶粒微細化能を定量的に議論するために、観察面における結晶粒の数を計測し、それを観察面の面積で除した値を図5に示す。図のように、いずれの試料も切削屑を利用することで結晶粒は約50%までに微細化していた。試料2と3、試料4と5および試料6と7の比較により、微細化能は添加した切削屑の増加に伴い強まることが分かる。試料2と4と6および試料3と5と7の比較により、切削屑作製時の切込厚さ、すなわち切削屑の寸法の変化によっても微細化能が異なることも見いだされた。しか

し、切削屑の寸法の影響に関しては系統だった影響は見いだされていない。結晶粒微細化の要因としては、残存切削屑による核生成効果と切削屑による拔熱効果が考えられる。この要因に関して議論するため、切削屑をAl線材およびステンレス鋼線材を用いたモデル実験を行ったところ、Al線材を用いたモデル実験においても、線材添加量の増加に伴い微細化能が向上した。添加したAl線材の表面積が増加するにつれて、鋳造材の結晶粒径は小さくなるが、線材表面積が同一であるにも関わらず、添加量が異なる試料においても微細化能の差異があった。有効な核生成サイトとして働かないSUS304線材（不整合度が11.3%）を用いた鋳造材においても結晶粒微細化が生じた。しかし、Al線材に比べてその効果は小さかった。したがって、切削屑添加による鋳造材の結晶粒微細化は、添加した切削屑の拔熱効果と、残存切削屑の核生成サイト効果の重畳によるものと結論した。

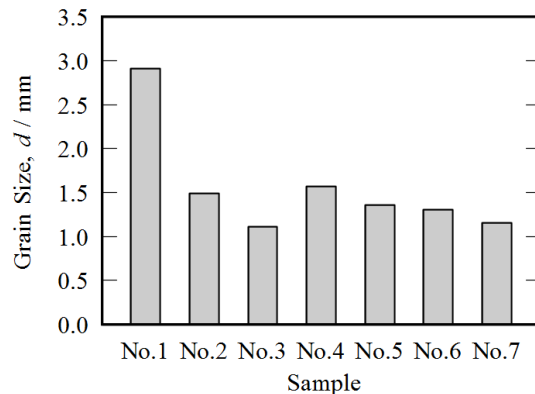


図5 切削屑添加した鋳造材における結晶粒径。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① S. Jamian, Hisashi Sato, Eri Miura-Fujiwara and Yoshimi Watanabe, Finite Element Analysis of Severe Plastic Deformation of Difficult-to-work Material by Equal-Channel Angular Pressing at Ambient Temperature, *Jpn J. Appl. Phys.*, **50**, No. 1, 01AJ06-1-01AJ06-5 (2011), 査読有り。
- ② Yoshimi Watanabe, Kenichi Tabushi, Hisashi Sato, Eri Miura-Fujiwara, Grain Refinement Performance of Al Cast using Machining Chips, *Materials Science Forum*, **654-656**, 1444-1447 (2010), 査読有り。
- ③ 渡辺義見, 田伏賢一, 佐藤尚, 伊藤智啓, 大矢泰正, 切削屑を利用した遠心鋳造法のアリミニウムでの検証, 日本金属学会

誌, 75, No. 5, 320-326 (2011), 査読有り.

[学会発表] (計 12 件)

- ① Yoshimi Watanabe, Kenichi Tabushi, Hisashi Sato, Eri Miura-Fujiwara, Grain Refinement Performance of Al Cast using Machining Chips, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7), (2010 年 8 月 5 日).
他 11 件

[図書] (計 1 件)

- ① 渡辺義見, 三浦博己, 三浦誠司, 渡邊千尋著, コロナ社, 「図でよくわかる機械材料学」, 2010 年 2 月発行, 総ページ数 219.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: 難加工材の強ひずみ加工法

発明者: 渡辺義見, 佐藤尚

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-130259

出願年月日: 2009 年 5 月 29 日

国内外の別: 国内

名称: 切りくずを利用した鋳造材の組織微細化方法および鋳造材

発明者: 渡辺義見, 佐藤尚, 田伏賢一

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-233614

出願年月日: 2009 年 10 月 7 日

国内外の別: 国内

名称: 鋳造用結晶粒微細化剤およびその製造方法

発明者: 渡辺義見, 佐藤尚, 松岡雄大

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-013269

出願年月日: 2011 年 1 月 25 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 鋳造用結晶粒微細化剤及びその製造方法

発明者: 渡辺義見, 張 作貴

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特許第 4691735 号

取得年月日: 2011 年 3 月 4 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://watanabe-sato.web.nitech.ac.jp/index.html>
に実験結果の一部を紹介

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡辺 義見 (Yoshimi WATANABE)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50231014

(2)研究分担者

佐藤 尚 (Hisashi SATO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50402649

(3)連携研究者

なし