

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560909

研究課題名(和文) 界面設計による革新的結晶粒微細化剤の開発と発現機構解明

研究課題名(英文) Grain Refinement of Aluminum Casting by Heterogeneous Nucleation Sites with Smaller Lattice Disregistry

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) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：結晶対称性が高く、不整合度の小さいL12構造Al5CuTi2金属間化合物粒子を、アーク溶解によって得たバルク状試料の粉碎あるいはガスアトマイズ法により得た。これらを異質核とする微細化剤を放電プラズマ焼結により作製し、アルミニウムの鑄造実験を行ったところ、高い微細化能が見いだされた。また、アルミニウムあるいは黄銅を用い、切削くずを利用した微細化実験も系統的に行い、不整合度が大きい場合に比べ、小さいあるいはゼロの場合には高い微細化能を発揮することを見いだした。加えて、このアイデアは鑄造マグネシウムの結晶粒微細化にも適用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Grain refinement plays a vital role in cast and wrought aluminum alloys. The grain refiners introduce particles which heterogeneously nucleate the primary alpha-aluminum. It is well known that Al3Ti particle is commonly used as heterogeneous nucleants for aluminum alloy casting. If a substance with a smaller misfit for aluminum is used as a heterogeneous nucleants such as L12 intermetallic compounds, it should be possible to get better grain refining performance. In this study, optimum conditions for grain refiners using Al5CuTi2 intermetallic compound particles with L12 structure and machining chips of pure Al were investigated. It is found that The L12 type Al5CuTi2 particles can become favorable heterogeneous nucleation sites for aluminum cast, since disregistry between these intermetallic compounds and aluminum is small.

研究分野：材料組織学 材料強度学

キーワード：鑄造 異質核 結晶粒微細化 金属間化合物 ガスアトマイズ法 不整合度 放電プラズマ焼結 アーク溶解

1. 研究開始当初の背景

微細化剤添加による鋳造材の結晶粒微細化機構には、幾つかの説が提案されているが、異質核作用説が微細化機構の主要因であると仮定した場合、異質核の数密度を増加させる、あるいは異質核物質と鋳造材との界面エネルギーを下げることにより微細化能は向上できる。本研究では、主に後者に着目し、微細化能向上を試みた。

2. 研究の目的

通常、鋳造 Al 合金用として用いられている結晶粒微細化剤は Al-Ti-X (X=B, C) であり、特に不整合度の小さい Al_3Ti 異質核の役割が重要視されている。しかし、 Al_3Ti は $D0_{22}$ 構造の正方晶格子であるため、不整合度と微細化能との詳細な議論がしがたい。本研究では、立方晶系の $L1_2$ 構造金属間化合物あるいは fcc 構造の金属・合金を異質核として利用し、不整合度と微細化能との関係を詳細に議論する。上記異質核を添加した鋳造実験の結果を元に、最高のパフォーマンスを発揮できる革新的結晶粒微細化剤の材料設計を行う。

3. 研究の方法

$L1_2$ 構造の金属間化合物と fcc 構造の金属・合金を異質核として利用し、鋳造 Al および Cu 合金の結晶粒微細化を行う。 $L1_2$ 構造の金属間化合物粒子をアーク溶解したバルク試料のハンマー粉砕あるいはガスアトマイズ装置によって作製し、これらを Al あるいは Al 合金とともに低温・短時間にて放電プラズマ焼結し、微細剤を得る。また、fcc 構造の金属・合金の凝固核としては、Al および Cu 合金の切削屑を利用した不整合度ゼロの核の微細化能を調査する。異質核の粒径、体積分率、個数(数密度)と形状を系統立てて変化させた鋳造実験を行い、微細化能の発現原理を考察する。そして、その新規理論に基づいて、新しい微細化剤の材料設計に発展させる。

4. 研究成果

(1) $L1_2$ 構造の異質核を有する微細化剤

$D0_{22}$ 構造の Al_3Ti 金属間化合物に第三元素 Y を加えた場合、 $L1_2$ 構造の $(Al,Y)_3Ti$ 金属間化合物になる。この時、Y の添加により格子定数を変化させることが出来ると同時に、結晶の対称性が良くなるため、結晶学的に等価な面が増える。これにより、不整合度の小さな面を多数有する異質核粒子が選択できることになる。ここで、Y を Cu とした Al_3CuTi_2 の格子定数は $a=0.3927\text{nm}$ であり、Al との不整合度は 3% と小さい。したがって、 $L1_2$ 構造 Al_3CuTi_2 金属間化合物を異質核とすれば、優れた微細化能が期待できる。しかし、この $L1_2$ 構造 Al_3CuTi_2 金属間化合物は、固相の Al 中に平衡状態で存在できない。低温かつ短時間での製造プロセスを採用すれば、具現化が可能と考え、このアイデアを確認するため放電

プラズマ焼結(SPS)法を採用した。そして、アーク溶解により作製したバルク状の $L1_2$ 構造 Al_3CuTi_2 金属間化合物を均質化処理後にハンマーにより粉砕した。この粉末粒子と粉末状の純 Al とを混合し、放電プラズマ法により低温かつ短時間の条件にて焼結し、微細化剤を作製した。

図 1 は、作製した Al-10vol% Al_3CuTi_2 微細化剤の SEM 組織写真である。微細化剤中に粉末化した Al_3CuTi_2 粒子が観察される。また、明確な界面を観察できることから、 Al_3CuTi_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、放電プラズマ法により、低温かつ短時間で焼結を行うことにより、Al 鋳造材の異質核となる $L1_2$ 型 Al_3CuTi_2 金属間化合物が反応せずに試料中に残存することを示している。

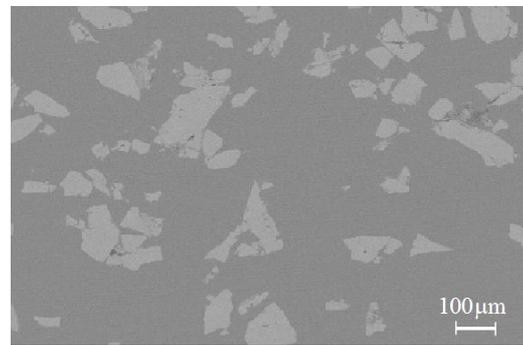


図 1 Al_3CuTi_2 をハンマーで粉砕し、アルミニウム粒子とともに放電プラズマ法により焼結して得た新規微細化剤の組織写真。

作製した微細化剤を用いて、以下の鋳造実験を行った。750 の純 Al 溶湯 148.8g に対し、作製した微細化剤を 1.2g (添加量 0.8mass%) 添加した。微細化剤添加直後、30 秒間溶湯を攪拌し、一定時間保持した後に鋳型に注湯した。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る。一方、微細化剤を添加した Al 鋳造材の組織は、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る。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る。

保持時間と α -Al 結晶粒の平均結晶粒径との関係を図 2 に示す。 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、異質核粒子が分解し、微細化効果が低下したためであると考えられる。さらに、Al-20vol% Al_3CuTi_2 微細化剤を用いて、同様な実験も行った。異質核の量を統一するため、添加量を 0.6g (0.4mass%) としている。結果を図 2 に示すが、最小の粒径が得られる最適保持時間が異なるものの、同様の結果が得られている。

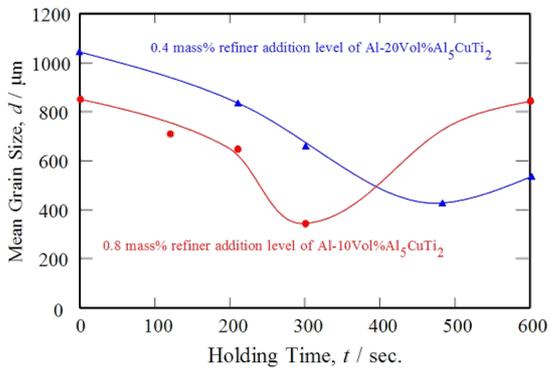


図2 新規 Al- Al₅CuTi₂ 微細化剤添加後の保持時間と鋳造材の α-Al 結晶粒径との関係 .

ガスアトマイズ法により作製した球状かつ L1₂ 構造の Al₅CuTi₂ 金属間化合物粒子を用いて鋳造 Al 用の微細化剤を製造し、その微細化能も調査した。ガスアトマイズ法により L1₂ 構造の球状金属間化合物粒子が作製できた。この粒子は第二相を若干含有するものの、概ね Al₅CuTi₂ の化学量論的組成を示している。この粒子を用いて 500 の焼結温度にて作製した Al-10%volAl₅CuTi₂ 微細化剤を作製した。その組織写真を図3に示す。球状 Al₅CuTi₂ が Al に均一に分散した添加剤の作製ができることが見いだされた。

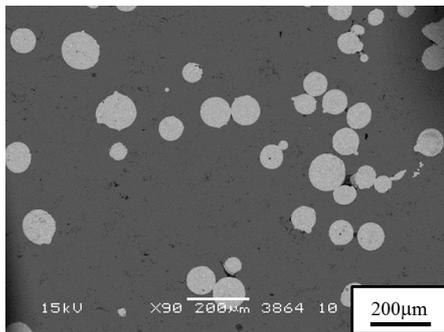


図3 ガスアトマイズにより作製した Al₅CuTi₂ 金属間化合物粒子を用いた微細化剤の組織写真 .

微細化剤の X 線回折結果を図4に示す。微細化剤中の体積分率で 90%を占めるアルミニウムのピークが強く表れているものの、L1₂ 構造の Al₅CuTi₂ 金属間化合物のピークも確認できる。このことから SPS によりアルミニウムの焼結は進行したが、アルミニウムと Al₅CuTi₂ 金属間化合物との間に反応は生じていないことがわかる。このように、アルミニウム中に球状 Al₅CuTi₂ 金属間化合物粒子を含有する結晶粒微細化剤が作製できた。この微細化剤を用いて鋳造実験を行ったところ、Al 鋳造組織の微細化が確認された。この微細化剤において、最適保持時間は 300 秒であった。これは、アーク溶解で作製し、均質化後にハンマーで粉砕した Al₅CuTi₂ 金属間化合物粒子を使用した微細化剤の結果と一致する。微細化剤の微細化能は、ハンマーで粉砕した粒子を含有する微細化剤に比較すると、やや劣っ

ていたが、粒子形状の差あるいは第二相の存在によるものであると考えられる。

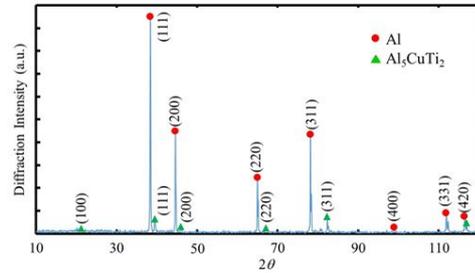


図4 Al₅CuTi₂ 金属間化合物粒子を有する微細化剤の XRD パターン .

(2) 圧延加工を施した Al-Ti 合金微細化剤による Al 鋳造材の微細化挙動

微細化剤中の第 2 相粒子を微細化し数密度を増加させれば、Al 鋳造材の α-Al 結晶粒微細化は促進されるはずである。工業的に応用可能な冷間圧延を Al-Ti 合金微細化剤に施し、それを用いて Al 鋳造材における組織微細化の促進を試みた。未変形の微細化剤には粗大な Al₃Ti 板状粒子が観察されるが、冷間圧延を施した微細化剤中の Al₃Ti 粒子は破碎され、数密度が増加している。しかし、圧延率が増加するにつれて、数密度変化は小さくなっている。これは圧延中に Al₃Ti 粒子長手方向が圧延方向へ配向するためである。

そこで、この圧延率の変化に伴う Al₃Ti 粒子配向の変化について調べたところ、Al₃Ti 粒子長手方向は、変形が進行するにつれて圧延方向に近づくことが見いだされた。圧延率の増加に伴い Al₃Ti 粒子を微細化するためのせん断変形が Al₃Ti 粒子に対して生じにくくなり、Al₃Ti 粒子寸法の変化が小さくなった。

圧延加工を施した Al-Ti 合金微細化剤を用いて Al 鋳造材を作製し、微細化挙動を調査した。その結果を図5に示す。Al 鋳造材の α-Al 結晶粒径は圧延率の増加に伴い減少した。これより、微細化剤への冷間圧延は Al 鋳造材の組織微細化を促進することが分かった。

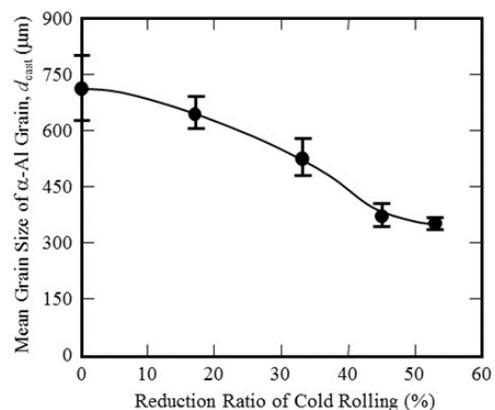


図5 圧延率の変化に伴うアルミニウム鋳造材の α-Al 結晶粒径変化

(3) 切削屑を利用した不整合度ゼロの核

Al 切削屑を配した金型に Al 溶湯を注入するという遠心鑄造実験を行うと、切削屑の存在により鑄造材の結晶粒微細化が認められる。図 6 (a)に切削屑を添加した鑄造材、図 6 (b)に同一鑄造条件にて切削屑を添加せずに作製した鑄造材のマクロ組織を示す。ここで、図の右側がパイプの外側に相当する。切削屑を投入した鑄造材では、全体的に結晶粒が微細化している。このように、切削屑を投入することにより、鑄造組織の微細化が見いだされた。

結晶粒が微細化した要因としては、添加した切削屑が Al 溶湯の熱を奪い、凝固を促進させた事と、Al 溶湯が凝固する際に、残存した切削屑が不整合度ゼロの核生成サイトとして作用した事によると考えられる。この要因を詳細に調査すべく、純 Al 線材を配置した金型へ Al 溶湯を流し込む、というモデル実験を行った。このモデル実験では、任意の位置に線材が配置できるので、溶湯注入による線材の融解に関する議論できる。得られた鑄造材試料の組織観察写真を図 7 に示す。図 7 (a) は線材を用いていない鑄造材、図 7 (b) および (c) は直径 1mm の純 Al 線材をそれぞれ 5g および 10g 用いた鑄造材、図 7 (d) および (e) は直径 2mm の純 Al 線材をそれぞれ 5g および 10g 用いた鑄造材の結果である。これら各組織写真の右上半分に線材を配した位置を示す。Al 線材を用いたことで、結晶粒が微細化したことが分かる。また、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、鑄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る。切削屑添加による鑄造材の結晶粒微細化は、添加した切削屑による抜熱効果と、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。

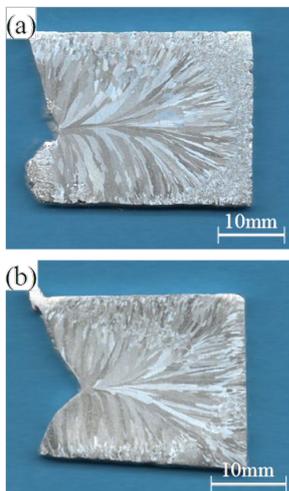


図 6 (a)切削屑を添加して作製した遠心鑄造材、(b)同一鑄造条件にて切削屑を添加せずに作製した遠心鑄造材のマクロ組織写真。

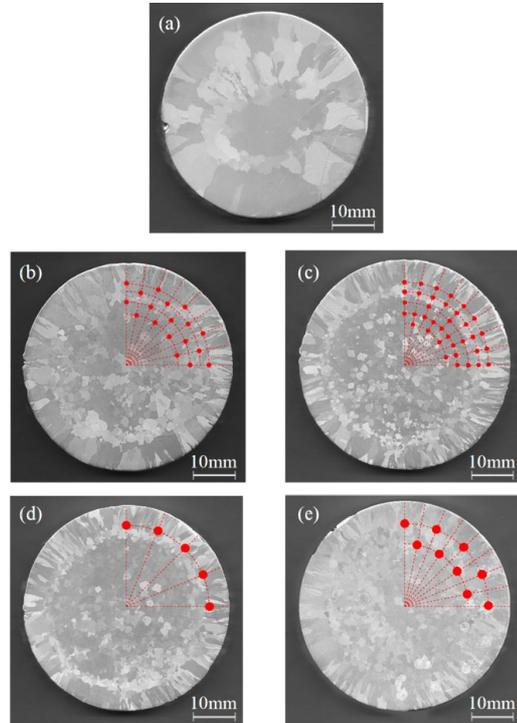


図 7 (a)線材を用いていない鑄造材、(b)直径 1mm の線材を 5g、(c) 直径 1mm の線材を 10g、(d)直径 2mm の線材を 5g、および(e)直径 2mm の線材を 10g 用いた鑄造材のマクロ組織写真。

この切削屑添加による遠心鑄造材の組織微細化効果を詳細に調査することを目的とし、Cu-Zn 二元系合金での遠心鑄造実験も行った。本実験に使用した溶湯は、初晶が α 相の α 黄銅である溶湯 A および初晶が β 相の $\alpha+\beta$ 黄銅である溶湯 B であり、使用した切削屑は α 黄銅の切削屑 a および β 黄銅の切削屑 b である。溶湯 A に切削屑 a および切削屑 b を添加した鑄造材をそれぞれ Aa 鑄造材および Ab 鑄造材、溶湯 B に切削屑 a および切削屑 b を添加した鑄造材をそれぞれ Ba 鑄造材および Bb 鑄造材と表記する。作製した遠心鑄造材の母相の結晶粒径を測定し、パイプ肉厚方向の位置ごとの粒径として整理した結果を図 8 に示す。ここで、図 8 の横軸において、0.0 および 1.0 はそれぞれ遠心鑄造材のパイプ最内周部およびパイプ最外周部に相当する。Aa 鑄造材および Ab 鑄造材を比較すると、Ab 鑄造材に比べ、Aa 鑄造材の母相が微細になっていることが分かる。また、同様に、Ba 鑄造材に比べ、Bb 鑄造材の母相が微細になっている。このように、切削屑と初晶の結晶構造が同じ鑄造材における母相の結晶粒径は、切削屑と初晶の結晶構造が異なる鑄造材のそれと比較して微細化していた。 α 相と β 相との平面不整合度は 10%以上であるため、この差は初晶と同一結晶構造の切削屑が凝固核として働いたためと考えられる。これに対し、切削屑と初晶の結晶構造が同じ鑄造材、および異なる鑄造材において、析出相の粒子径に差が見られなかった。したがって、切削屑の添加に

よる析出相の微細化は、切削屑の抜熱による冷却速度の増加によるものと結論される。

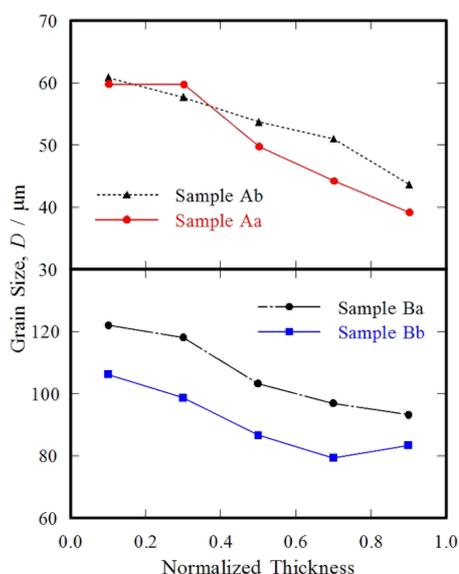


図8 溶湯 A に切削屑 a および切削屑 b を添加した遠心铸造材 (Aa 铸造材および Ab 铸造材), および溶湯 B に切削屑 a および切削屑 b を添加した遠心铸造材 (Ba 铸造材および Bb 铸造材) の結晶粒径分布. ここで, 横軸は遠心铸造材パイプの肉厚を規格化したものであり, 0.0 および 1.0 はそれぞれ遠心铸造材パイプの最内周部および最外周部を示す.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

Y. Watanabe, Y. B. Gao, J. Q. Guo, H. Sato, S. Miura and H. Miura, Heterogeneous Nucleation of Pure Magnesium on Al_3Ti , TiC , TiB_2 and AlB_2 Particles, *Jpn J. Appl. Phys.*, **52**, No. 1, 01AN04 (7 pages) (2013).

田伏賢一, 佐藤尚, 渡辺義見, 切削屑添加による铸造アルミニウムの結晶粒微細化, *軽金属*, **63**, No. 4, 147-154 (2013).

大矢泰正, 船瀬貴広, 佐藤尚, 渡辺義見, 切削屑を添加した遠心铸造法による高力黄銅パイプの開発, *铸造工学*, **85**, No. 5, 273-279, (2013).

Y. Watanabe, Y. Oya and H. Sato, Novel Centrifugal Casting Method by using Machining Chips, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **38**, No. 1, 21-26 (2013).

Y. Watanabe, K. Yamanaka, T. Kunimine, H. Sato, Grain Refinement of Al Cast by Al_5CuTi_2 , $Al_{22}Fe_3Ti_8$ and $Al_{67}Ni_8Ti_{25}$ Intermetallic Compounds with $L1_2$ Structure, *Proceedings of The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2297-2305 (2013).

H. Sato, K. Ota, H. Kato, M. Furukawa, M. Azuma, Y. Watanabe, Z. Zhang and K. Tsuzaki, Grain Refinement of As-Cast Pure Al by Cold-Rolled Al-Ti Alloy Refiner, *Materials Transactions*, **54**, No. 9, 1554-1561 (2013).

渡辺義見, 船瀬貴広, 佐藤尚, 大矢泰正, α および β 黄銅切削屑を利用した遠心铸造材の組織微細化, *日本金属学会誌*, **78**, No. 2, 61-67 (2014).

渡辺義見, 佐藤尚, 小さい不整合度を有する異質核によるアルミニウム铸造材の結晶粒微細化, *軽金属*, **64**, No. 4, 157-163 (2014).

K. Yamanaka, H. Sato and Y. Watanabe, Grain Refinement of Al Cast by Novel $Al-Al_{2.5}Cu_{0.5}Ti$ Refiner Fabricated by Cold Pressing, *Mater. Sci. Forum*, **783-786**, 276-281 (2014).

K. Yamauchi, T. Kunimine, H. Sato and Y. Watanabe, Grain Refinement of Al_3Ti Dispersed Aluminum Matrix Composites by Reaction Centrifugal Mixed-Powder Method, *Materials Transactions*, **56**, No. 1, 99-107 (2015).

〔学会発表〕(計 53 件)

新規異質核を利用したアルミ铸件用微細化添加剤の開発

大島直起, 山中邦香, 國峯崇裕, 佐藤尚, 渡辺義見

日本铸造工学会, 第 160 回全国講演大会講演概要集, 65, (2012). ほかに計 53 件

〔図書〕(計 1 件)

渡辺義見, "4 章. 遠心力を用いた傾斜機能材料製造法, p.76-106, 図解 傾斜機能材料の基礎と応用", 上村誠一, 渡辺義見 編著, コロナ社, (2014).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 6 件)

名称: 母材結晶粒が微細化された複合材料およびその製造方法

発明者: 山内和也, 國峯崇裕, 佐藤尚, 渡辺義見

出願人: 国立大学法人名古屋工業大学
種類: 特許

番号: 特願 2013-076507

出願年月日: 平成 25 年 4 月 2 日

国内外の別: 国内

名称: Al 粒子と Ti 粒子を用いた铸造 Al 用結晶粒微細化剤および当該微細化剤を用いた铸造材の製造方法

発明者: 渡辺義見, 佐藤尚, 山田素子
出願人: 国立大学法人名古屋工業大学
種類: 特許

番号: 特願 2014-153765

出願年月日: 平成 26 年 7 月 29 日

国内外の別: 国内

名称：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，井上絢太，真壁英一，青柳光幸

出願人：国立大学法人名古屋工業大学，株式会社真壁技研

種類：特許

番号：特願 2013-231357

出願年月日：平成 25 年 11 月 7 日

国内外の別：国内

名称：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，平子孝明

出願人：国立大学法人名古屋工業大学

種類：特許

番号：特願 2014-094548

出願年月日：平成 26 年 5 月 1 日

国内外の別：国内

名称：アルミニウム合金鑄造材用組織微細化剤

発明者：佐藤尚，中尾将也，山田素子，

渡辺義見，塚本英明

出願人：国立大学法人名古屋工業大学

種類：特許

番号：特願 2014-151393

出願年月日：平成 26 年 7 月 25 日

国内外の別：国内

名称：金属間化合物粒子の製造方法、これを利用した鑄造アルミニウム用結晶粒微細化剤およびその製造方法、これらを利用したアルミニウムあるいはアルミニウム合金鑄造材の製造方法

発明者：渡辺義見，佐藤尚，浜田貴行

出願人：国立大学法人名古屋工業大学

種類：

番号：特願 2014-229371

出願年月日：平成 26 年 11 月 12 日

国内外の別：国内

取得状況（計 2 件）

名称：微細粒子粉末が複合化された微細粒子複合材料の製造方法

発明者：渡辺義見，佐藤尚

出願人：国立大学法人名古屋工業大学

種類：特許

番号：第 5077933 号

出願年月日：2007 年 5 月 17 日

取得年月日：2012 年 9 月 7 日

国内外の別：国内

名称：化合物粒子が傾斜分散した傾斜機能材料およびその製造方法

発明者：渡辺義見，佐藤尚

出願人：国立大学法人名古屋工業大学

種類：特許

番号：第 5527655 号

出願年月日：2010 年 3 月 5 日

取得年月日：2014 年 4 月 25 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡辺 義見 (WATANABE, Yoshimi)

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 (SATO, Hisahsi)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50402649