

# Al-Ti-B系結晶粒微細化剤におけるTiB<sub>2</sub>凝集体サイズと微細化能の関係\*

皆川 晃広\*\*, 古田 将吾\*\*\*, 尾村 直紀\*\*\*\*  
村上 雄一朗\*\*\*\*, 常川 雅功\*\*

## Relationship between TiB<sub>2</sub> Agglomerate Size and Grain Refinement Effectiveness of Al-Ti-B Grain Refiner\*

Akihiro Minagawa\*\*, Shogo Furuta\*\*\*, Naoki Omura\*\*\*\*  
Yuichiro Murakami\*\*\*\* and Masanori Tsunekawa\*\*

In order to reduce the risk of the casting defects, fine grains are required in the aluminum DC casting process. It is commonplace to use the grain refiner as a means of obtaining the desired grain structure. Typical grain refiners are Al-Ti-B system. In this study, TiB<sub>2</sub> agglomerates in Al-Ti-B grain refiner were observed by multiscale X-ray computed tomography (CT), which has Micro-CT and Nano-CT. The grain size of cast sample with grain refiner was calculated by grain size prediction model with TiB<sub>2</sub> agglomerate size distribution. The predicted grain size and measured grain size showed good agreement in case that assuming free growth will initiate on larger TiB<sub>2</sub> agglomerate prior. Additionally, the TiB<sub>2</sub> agglomerates at the center or boundary of  $\alpha$ -Al grains were observed by multiscale X-ray CT. The TiB<sub>2</sub> agglomerates at the center of grain were larger than these at the grain boundary. Therefore, the assumption of free growth will initiate on larger TiB<sub>2</sub> agglomerates was estimated to be valid. From these results, it was estimated that the grain refinement effectiveness of grain refiner was varied by the TiB<sub>2</sub> agglomerate size distribution, and it can be calculated by grain size prediction model with TiB<sub>2</sub> agglomerate size distribution.

**Keywords:** DC casting, grain refinement, grain refiner, TiB<sub>2</sub> agglomerate, grain size prediction model

### 1. 緒言

アルミニウム合金の casting において、铸塊中の結晶粒を微細化させることは casting 割れ等の casting 欠陥を抑制するために重要である。工業的には結晶粒微細化剤（以後、微細化剤）を casting 直前に溶湯へ添加することで結晶粒を微細化させている<sup>1)</sup>。微細化剤の中でも Al<sub>3</sub>Ti 粒子及び TiB<sub>2</sub> 粒子を含む Al-Ti-B 系微細化剤は、少量の添加で結晶粒を微細化させることが可能であるため一般

的に用いられている。

Al-Ti-B系微細化剤添加によるアルミニウム合金の結晶粒微細化メカニズムに関しては多くの研究が報告されている。Fanら<sup>2)</sup>は高分解能電子顕微鏡 (HRSTEM) を用いて微細化剤中の TiB<sub>2</sub> 粒子を観察し、六方晶である TiB<sub>2</sub> 粒子の (0001) 面に Al<sub>3</sub>Ti の二次元化合物が存在していることを明らかにした。Al<sub>3</sub>Ti 二次元化合物は  $\alpha$ -Al との整合度が高いため、Al<sub>3</sub>Ti の二次元化合物を有する TiB<sub>2</sub> 粒子は高い微細化能を示すと推定された。ま

\* 本稿の主要部分は軽金属 71 (2021), 409-414 に掲載。

The main parts of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), 409-414.

\*\* UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター プロセス研究部

Process Technology Research Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

\*\*\* 豊橋技術科学大学, 機械工学系

Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology

\*\*\*\* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 博士 (工学)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Ph.D. (Eng)

たGreerら<sup>3,4)</sup>はMaxwellとHellowellが提唱した結晶粒の成長に関する物理モデルであるM-Hモデル<sup>5)</sup>に、臨界過冷度以上に冷却されたTiB<sub>2</sub>粒子から $\alpha$ -Al核が自由に成長を開始(以下、自由成長)する仮定を加えたFree growth modelを提唱した。Free growth modelではサイズが大きいTiB<sub>2</sub>粒子ほど自由成長を開始するために必要な臨界過冷度が小さい。そのため冷却速度と潜熱放出量の熱的なバランスで、自由成長を開始する最小のTiB<sub>2</sub>粒子サイズが決定される。したがって1  $\mu$ m以下の微小なTiB<sub>2</sub>粒子の大部分は核生成に寄与しないと予測され、添加されたTiB<sub>2</sub>粒子個数に対して結晶粒数が非常に少ない事実を矛盾なく説明出来ている。Free growth modelではTiB<sub>2</sub>粒子単体から自由成長すると仮定しているが、Furutaら<sup>6)</sup>は微細化剤を添加した鋳塊の結晶粒をX線コンピュータ・トモグラフィ(CT)で観察し、核生成サイトと考えられるTiB<sub>2</sub>粒子が凝集体を形成していることを明らかにした。また著者はFree growth modelをベースとして、全ての溶湯成分の成分値、平衡分配係数そして液相線勾配を考慮した結晶粒径予測モデルを開発した<sup>7)</sup>。そして微細化剤中のTiB<sub>2</sub>粒子の凝集体(以後、TiB<sub>2</sub>凝集体)の粒度分布を結晶粒径予測モデルに適用することで、これまで原因が不明であった市販微細化剤の微細化能の優劣を再現可能であると報告した<sup>8)</sup>。しかしながら、配向性を有する市販の微細化剤中のTiB<sub>2</sub>凝集体サイズが断面観察により二次元測定されているため、粒度分布の測定精度が低く計算結果の信頼性が十分とは言えない。

金属中粒子の複雑な三次元形状の測定にはX線CTによる非破壊観察が有効であると知られている。近年、放射光を利用した高分解能なX線CT技術の発達によりサブミクロンのvoxel(三次元画素)サイズで粒子の三次元形状を測定することが可能となっている<sup>9)~15)</sup>。そこで本研究では、TiB<sub>2</sub>凝集体サイズが微細化能に与える影響を明確にすることを目的とし、X線CTにより微細化剤中のTiB<sub>2</sub>凝集体の三次元サイズを高精度で測定した。また測定結果から粒度分布を算出し、結晶粒径予測モデルに適用することでTiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布が微細化能に与える影響を検証した。

**Table 1** Experimental conditions of AA-TP1 test.

Parameters	Values	Unit
Base metal	99.7	mass%Al
Amount of melt	5	kg
Melt temperature	991	K
Grain refiner	Al-5Ti-0.2B	mass%
Addition rate of grain refiner	0.35	mass%
Holding time	10	min
Cooling rate	6.4	K $\cdot$ s <sup>-1</sup>

## 2. 実験方法

### 2.1 観察試料

TiB<sub>2</sub>凝集体サイズを測定する微細化剤として、市販の直径10 mmのロッド状Al-5Ti-0.2B (mass%, 以後省略)を用いた。ロッド長手方向の直交断面の中心部から直径0.6 mm $\times$ 10 mmの試料を切り出し、X線CTによる撮像に供試した。また併せてAA-TP1試験<sup>16)</sup>(以後、TP1試験)により作製した鋳塊もX線CTによる撮像に供試した。TP1試験条件をTable 1に示す。TP1試験の規格では溶湯量は10 kgであるが、今回は取扱の簡便さを優先し5 kgとした。なお、溶湯量が5 kgの場合でも微細化能評価は可能であることを確認している<sup>7,8)</sup>。その他の試験手順の詳細は既報<sup>7)</sup>を参照されたい。TP1試験ではAl99.7mass%の地金を溶解した溶湯にAl-5Ti-0.2B微細化剤を0.35mass%、Ti量換算で175 ppm分を添加した鋳塊を作製した。TP1試験に供試した微細化剤は、X線CTで観察したものと同ロットである。TP1試験の規格で定められた観察面である鋳塊の水冷却部下端より38 mm上部の中心部付近から直径0.6 mm $\times$ 10 mmの試料を切り出し、X線CT観察に供試した。アルミニウム合金をX線CTで撮像する際、ガリウムを粒界に拡散させることで粒界を明瞭に可視化出来ることが知られている<sup>17)</sup>。そこで本試験においても、観察直前に323 Kの熔融ガリウムに試料を浸漬し、粒界にガリウムを拡散させた。

### 2.2 X線CTによる観察条件

放射光施設SPring-8のビームラインBL20XUでX線CTによる観察を実施した。BL20XUはTakeuchiら<sup>18)</sup>により開発された投影型のマイクロCTと、結像型のナノCTを組み合わせたマルチスケールX線CTの機構を有することが特徴である。マルチスケールX線CTでは、広い視野のマイクロCTで撮像後、より高分解能で観察したい領域を指定してナノCTで撮像が可能である。今回の撮像条件をTable 2に示す。マイクロ

**Table 2** Scanning conditions of Micro-CT and Nano-CT.

Parameter	Micro-CT	Nano-CT
X-ray energy	20 keV	20 keV
Scintillator	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Tb <sup>3+</sup>	Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Ce <sup>+</sup>
Detector	C12849-SY69701 Hamamatsu Photonics	C13440-20CU Hamamatsu Photonics
Detector area	2048 $\times$ 2048 pixel	1024 $\times$ 1024 pixel
Exposure time	50 ms	500 ms
No. of projections	1800	1800
Voxel size	(0.459 $\mu$ m) <sup>3</sup>	(42.1 nm) <sup>3</sup>

CT, ナノCT共に20 keVの単色X線を用いて観察した。マイクロCTのvoxelサイズは(0.459 μm)<sup>3</sup>, 検出画素数は2048×2048ピクセルであり, ナノCTのvoxelサイズは(42.1 nm)<sup>3</sup>, 検出画素数は1024×1024ピクセルである。マイクロCT, ナノCT共に180度回転で1800枚の透過像を撮像した。

微細化剤ロッドの表層付近, 1/4d<sub>g</sub>部(d<sub>g</sub>:直径), 1/2d<sub>g</sub>部の三箇所をマイクロCTで撮像後, 撮像視野中心付近のTiB<sub>2</sub>粒子が存在している箇所をナノCTで撮像した。またTP1試験により得られた鋳塊を, 複数の結晶粒が視野内に入るようにマイクロCTで撮像した。

### 2.3 結晶粒径予測モデルによる計算

これまでTiB<sub>2</sub>凝集体を起点としたα-Alの核生成挙動は明らかになっていない。TiB<sub>2</sub>単体粒子を起点とした核生成挙動に関する物理モデルとして, 核成長を開始した粒子周囲の溶質濃度が高い領域において新たな核生成は生じないと提唱したInterdependence model<sup>19)~21)</sup>, 及び前述のFree growth modelが知られている。これら二つのモデルより凝集体を起点とした核生成挙動は, 凝集体を形成する中でも最大径を有するTiB<sub>2</sub>単体粒子から核成長を開始し, その他粒子は核生成には寄与しないと推定される。またTiB<sub>2</sub>凝集体の体積が大きいほど構成する粒子数が多く, 大きなTiB<sub>2</sub>粒子を含む可能性が高いため優先して核生成に寄与すると考えられる。したがって今回は, ナノCTにより得られた微細化剤中のTiB<sub>2</sub>凝集体の測定データを体積と相関がある球相当径で整理し, 結晶粒径予測モデルにおける初期粒度分布として適用した。また比較のため, 同微細化剤中のTiB<sub>2</sub>粒子単体の粒度分布<sup>22)</sup>を用いた計算も実施した。TiB<sub>2</sub>粒子単体の粒径はロッド長手方向と平行断面におけるSEM観察画像を用いて, 画像解析ソフトImageJ<sup>23)</sup>の粒子解析により算出された。粒子解析では, TiB<sub>2</sub>粒子を楕円フィッティングした場合の長軸長さを粒子径として測定した。二次元断面で粒子径を測定する場合, 三次元形状のある断面における粒子径を測定しているため真の粒径とは異なる値となる。そこで真球の切断面積の平均値から算出された, 二次元断面の粒子径と真の粒子径の関係式を用いて, 得られた粒径を三次元の真球における直径<sup>24)</sup>に変換し, 計算に用いた。

ここで今回用いた結晶粒径予測モデルの概要について簡単に説明する。なお本モデルの詳細については既報<sup>7)</sup>を参照されたい。結晶粒径予測モデル<sup>7)</sup>では, 1 m<sup>3</sup>の体積を持つ溶湯の温度変化から結晶粒径を計算する。各時間間隔における溶湯温度の変化は以下の式(1)

で計算される。

$$T_{n+1} = T_n - Rdt \quad (1)$$

T<sub>n</sub>はn回目の時間間隔後における溶湯温度, Rは冷却速度である。TiB<sub>2</sub>粒子は粒度分布幅δdにより細分化され, 添加量に応じてdからd+δdの範囲内の個数N(d<sub>gr</sub>)が計算される。各粒子サイズに対して, 臨界過冷度ΔT<sub>ig</sub>が計算され, 過冷度との大小関係が比較される。臨界過冷度ΔT<sub>ig</sub>は以下の式(2)で求められる。

$$\Delta T_{ig} = -\frac{4\sigma_{SL}}{\Delta S_V d} \quad (2)$$

σ<sub>SL</sub>は固相-液相の界面エネルギー, ΔS<sub>V</sub>は融解エントロピー, dはTiB<sub>2</sub>粒子の直径である。過冷度が臨界過冷度を超えた場合, 結晶粒の成長量を以下の式(3)で計算する。

$$r_{n+1} = r_n - Vdt \quad (3)$$

r<sub>n</sub>はn回目の時間間隔後における結晶粒の半径, Vは成長速度であり以下の式(4)から得られる。

$$V = \frac{\lambda_s^2 D_s}{2r} \quad (4)$$

D<sub>s</sub>は液相中の溶質拡散係数, λ<sub>s</sub>は固液界面における溶質濃度分布から決定されるパラメータである。また成長量に応じて排出される潜熱が全粒子に対して計算され, 次の時間間隔に移る際に潜熱の総和q<sub>total</sub>/C<sub>pV</sub>が溶湯温度に加算される。ここでq<sub>total</sub>は全潜熱量, C<sub>pV</sub>は比熱である。以上のプロセスを繰り返し, 凝固が完了したところで計算を終了する。計算終了時における核成長した結晶粒の平均粒径が予測値となる。

結晶粒径予測モデルによる計算に用いた物性値をTable 3に示す。Greerらの論文<sup>3)</sup>から物性値を引用した。TP1により得られた鋳塊の化学成分及び各元素の液相線勾配, 平衡分配係数をTable 4に示す。Greerらの論文<sup>3)</sup>から液相線勾配と平衡分配係数を引用した。化学成分値はTP1試験における微細化剤添加前の溶湯から採取した試料の発光分光分析結果である。鋳塊中

Table 3 Material parameters used in calculation<sup>3)</sup>.

Physical property value	Symbol	Units	Value
Solid-liquid interfacial energy	<i>s</i>	J·m <sup>-2</sup>	158×10 <sup>6</sup>
Entropy of fusion per unit volume	ΔS <sub>V</sub>	J·K <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup>	1.11×10 <sup>6</sup>
Enthalpy of fusion per unit volume	ΔH <sub>V</sub>	J·m <sup>-3</sup>	9.50×10 <sup>8</sup>
Heat capacity of melt per unit volume	C <sub>pV</sub>	J·K <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup>	2.58×10 <sup>6</sup>
Diffusion coefficient (Ti in Al)	D <sub>S</sub>	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	2.52×10 <sup>-9</sup>

**Table 4** The solute element parameters used in calculation<sup>3)</sup>.

Solute element	m/(K mass%)	k/-	C <sub>0</sub> /mass%
Fe	-2.925	0.03	0.10
Si	-6.62	0.12	0.03
V	9.71	3.33	0.015
Ti	25.63	7.00	0.004

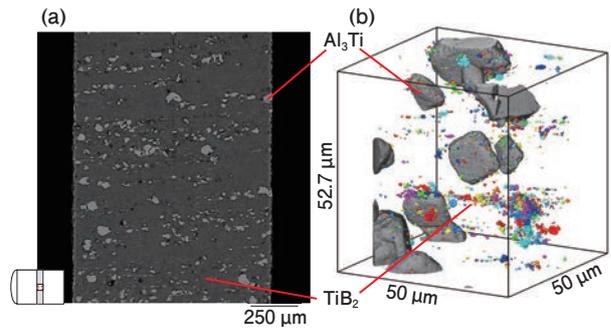
のX線CTで観察した箇所の冷却速度を実測した結果、平均値が6.4 K/s、最小値が4.3 K/s、最大値が8.5 K/sであった。計算では冷却速度の平均値、最小値、最大値の三条件をそれぞれ用い、実験起因による結晶粒径のばらつき範囲を求めた。

計算結果と比較する鋳塊の結晶粒径をマイクロCTによる観察結果から算出した。測定誤差を少なくするため試料表面に存在し、全体像を観察出来なかった結晶粒を除外し、球相当径の平均値として結晶粒径を求めた。

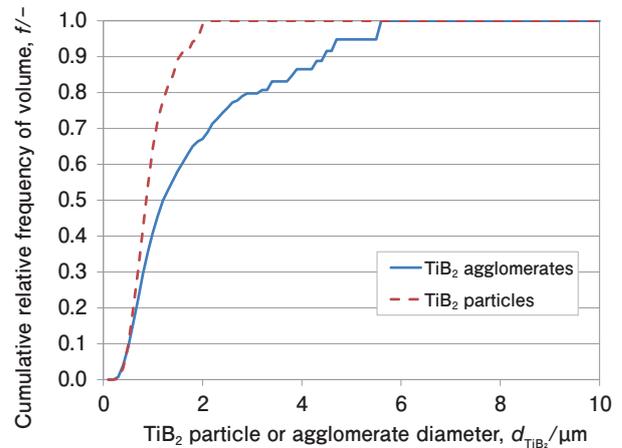
### 3. 結果

微細化剤の1/2d<sub>g</sub>部をマイクロCT及びナノCTで撮像した結果をFig. 1に示す。Fig. 1(a)はマイクロCTにより得られた断層像であり、紙面の左右方向がロッドの長手方向に対応している。直径10~100 μmのAl<sub>3</sub>Ti粒子が全体に分散して存在していた。TiB<sub>2</sub>粒子は長手方向に沿って分布しており、製造工程で延伸されたような傾向が見られた。また径方向には均等に分布しておらず、偏在していた。Fig. 1(b)はナノCTにより得られたAl<sub>3</sub>Ti粒子及びTiB<sub>2</sub>粒子の三次元像である。灰色の粗大な粒子がAl<sub>3</sub>Ti粒子であり、様々に配色された微小な粒子がTiB<sub>2</sub>粒子である。TiB<sub>2</sub>粒子の配色は凝集体毎に異なっている。Al<sub>3</sub>Ti粒子は等軸粒ではなく、若干偏平した形状であった。多くのTiB<sub>2</sub>粒子は凝集体を形成しており、一部粗大な凝集体が存在していた。微細化剤添加量が同じであっても、微細化剤中に存在するTiB<sub>2</sub>粒子及び凝集体の体積分布により、溶湯中に導入されるTiB<sub>2</sub>粒子の個数が大きく変化することになる。そのためTiB<sub>2</sub>粒子及び凝集体の粒度分布を体積の累積度数分布で整理した。SEM画像から求めたTiB<sub>2</sub>粒子単体及びX線CTにより求めたTiB<sub>2</sub>凝集体の累積度数分布をFig. 2に示す。TiB<sub>2</sub>粒子単体の最大径は直径2.0 μmであるのに対し、TiB<sub>2</sub>凝集体の最大径は直径5.5 μmであり大きく異なっていた。

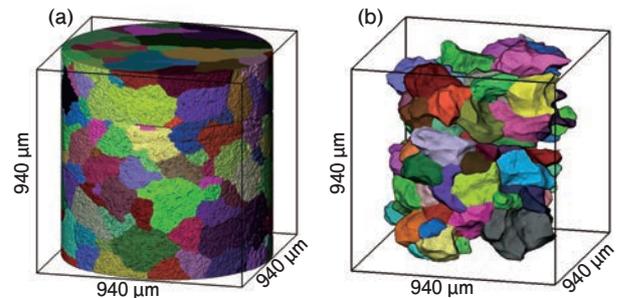
マイクロCTによる前記TPI試験で作製した鋳塊の観察結果をFig. 3に示す。ここでは結晶粒毎に配色を変えている。Fig. 3(a)は観察領域全体の三次元形状、Fig. 3(b)は試料表面に存在した結晶粒を除いた三次元



**Fig. 1** Microstructure of Al-5Ti-0.2B grain refiner ((a) slice image obtained by Micro-CT, (b) three-dimensional image obtained by Nano-CT).



**Fig. 2** Comparison of TiB<sub>2</sub> size distribution measured as agglomerates and particles.



**Fig. 3** Three-dimensional shape of grains in cast sample ((a) overall view, (b) exclude grains in boundary area).

像である。結晶粒は等軸粒であり、境界部を除いた結晶粒の観察数は98個、平均球相当径は152 μmであった。ちなみに、同試料の平均結晶粒径を二次元断面組織から切片法<sup>25)</sup>で測定した場合、ASTM E112-60Tで定められた $D=1.13\bar{l}$  ( $D$ は平均結晶粒径、 $\bar{l}$ は平均切片長さ)で算出すると95 μmであった。平均結晶粒径を準正14面体における、内接する球の直径と定義し導出された $D=1.78\bar{l}$  (Rostoker & Dvorak<sup>26)</sup>)を用いて算出した場合、平均結晶粒径は149 μmとなり、マイクロCTにより得られた球相当径と近い値であった。

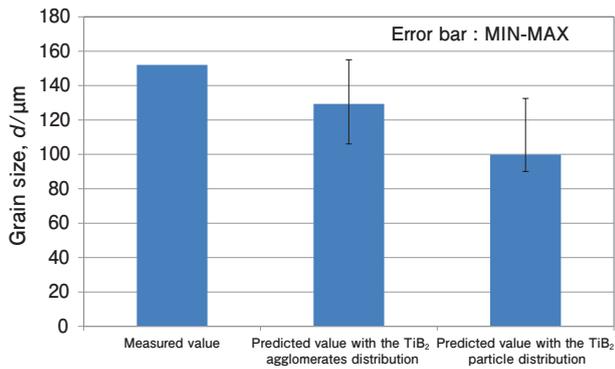


Fig. 4 Comparison of grain size between measured and predicted values.

TiB<sub>2</sub>凝集体及び粒子単体の粒度分布を結晶粒径予測モデル<sup>7)</sup>に適用し、鋳塊の結晶粒径を計算した。マイクロCTによる鋳塊の結晶粒径の実測値と計算による予測値の比較結果をFig. 4に示す。予測に用いた冷却速度はTP1試験における鋳塊実体の実測値である。予測値は冷却速度の平均値である6.4 K/sを用いて計算した結果であり、また予測値のエラーバーが示す最小値及び最大値は、それぞれ冷却速度の最大値、最小値である8.5 K/s、4.3 K/sで計算した結果である。TiB<sub>2</sub>単体粒子の粒度分布を用いた場合には、実験起因で生じる結晶粒径のばらつきを考慮した最大値でも実測値より小さい値となっていた。一方で、TiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布を用いた場合には計算精度が向上し、実験値と予測値は良く一致していた。したがって微細化剤中のTiB<sub>2</sub>粒子単体よりも、TiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布の方が微細化能の評価に適していると言える。

#### 4. 考察

微細化剤中のTiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布を用いることで結晶粒径予測モデルの計算精度が向上したことから、TiB<sub>2</sub>凝集体サイズが微細化能に影響を与えていると考えられる。今回の計算では、TiB<sub>2</sub>凝集体の球相当径を代表径として計算した。この場合、サイズが大きいTiB<sub>2</sub>凝集体から優先して核生成に寄与することになる。しかしながら、これまで核生成に寄与した結晶粒内のTiB<sub>2</sub>凝集体と、核生成に寄与せず粒界もしくはデンドライト間に押し出されたTiB<sub>2</sub>凝集体のサイズを比較した例は無い。そこで、モデル化の妥当性を検討するために高分解能X線CTを用いて、結晶粒内及び結晶粒界に存在するTiB<sub>2</sub>凝集体を観察した。

SPring-8のBL20XUのマルチスケールX線CTにより、TP1試験により得られた鋳塊を観察した。観察には3章で観察した鋳塊の試料を供試した。核生成に寄

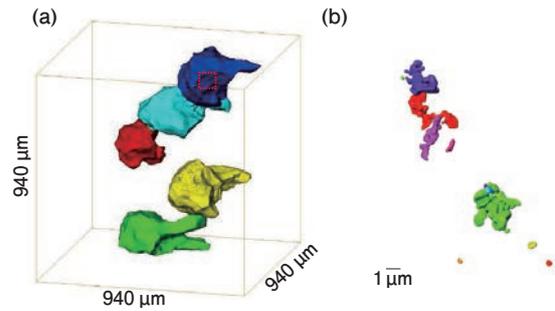


Fig. 5 Measured grains and TiB<sub>2</sub> agglomerates ((a) grains obtained by Micro-CT, (b) TiB<sub>2</sub> agglomerates in the center of grain obtained by Nano-CT).

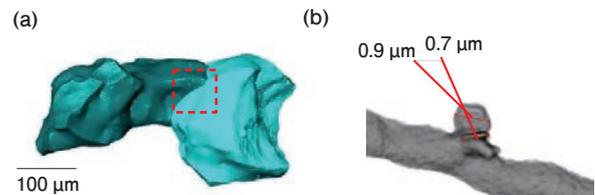


Fig. 6 Measured area of grain sizes ((a) grain boundary obtained by Micro-CT, (b) example of measured TiB<sub>2</sub> agglomerates obtained by Nano-CT).

与したTiB<sub>2</sub>凝集体の観察では、初めにマイクロCTで鋳塊中の結晶粒を撮像後、結晶粒中心に観察領域を絞りナノCTで撮像した。撮像した結晶粒数は5個である。核生成に寄与しなかったTiB<sub>2</sub>凝集体の観察では、マイクロCTで鋳塊を撮像後、二つの結晶粒の間や三つの結晶粒の三重重点など4箇所をナノCTで撮像した。撮像結果から結晶粒内及び結晶粒界に存在したTiB<sub>2</sub>凝集体のサイズを算出し、仮説通り結晶粒内のTiB<sub>2</sub>凝集体のサイズが大きい傾向を示すか検証した。

核生成に寄与したと推定される結晶粒中心付近に存在したTiB<sub>2</sub>凝集体の三次元形状をFig. 5に示す。Fig. 5(a)はマイクロCTによる観察結果であり、赤い点線で囲った領域をナノCTで観察した結果がFig. 5(b)である。結晶粒中心付近でTiB<sub>2</sub>凝集体及び粒子が複数観察された。他の結晶粒中心付近でも複数のTiB<sub>2</sub>凝集体と粒子が観察され同様の傾向であった。続いて核生成に寄与しなかったと推定される結晶粒界で観察されたTiB<sub>2</sub>凝集体及び粒子の観察結果をFig. 6に示す。Fig. 6(a)がマイクロCTによる結晶粒の撮像結果であり、赤い点線で囲った領域をナノCTで撮像した結果がFig. 6(b)である。TiB<sub>2</sub>粒子の特徴である六角形平板形状の粒子が観察された。結晶粒界に存在するTiB<sub>2</sub>凝集体及び粒子は、晶出物やガリウムと接触しており分離出来なかった。そのため、結晶粒界で観察されたTiB<sub>2</sub>凝集体及び粒子は三次元的に取り得る最大長さを手動で計

**Table 5** Comparison of the TiB<sub>2</sub> agglomerate size at the grain center and the grain boundary.

TiB <sub>2</sub> agglomerate size, d <sub>TiB<sub>2</sub></sub> /mm	Number of TiB <sub>2</sub> agglomerates or particles	
	Grain center	Grain boundary
0.0-1.0	104	32
1.0-2.0	27	10
2.0-3.0	3	0
3.0-4.0	3	0
4.0-5.0	1	0
5.0-	3	0

測し粒径とした。比較する結晶粒内のTiB<sub>2</sub>凝集体及び粒子は、それぞれ分離出来ていたため最大長さと同等の値となる最大フェレット径を計測し、粒径とした。そして、結晶粒内及び結晶粒界におけるTiB<sub>2</sub>凝集体サイズの度数分布を0～5μmまで1μmずつ区切り整理した。結果をTable 5に示す。結晶粒界に存在したTiB<sub>2</sub>凝集体は2μm以下であったが、結晶粒内では5μm以上の粗大なTiB<sub>2</sub>凝集体も存在していた。したがって、大きなTiB<sub>2</sub>凝集体から優先して自由成長するという仮定は妥当であると判明した。

結晶粒径予測モデルでTiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布を用いた場合に計算精度が向上した理由について、TiB<sub>2</sub>凝集体を起点とした核生成挙動と合わせて考察する。TiB<sub>2</sub>粒子のα-Alと整合度が高い面は(0001)面であるが、結晶粒内で観察されたTiB<sub>2</sub>凝集体を構成する粒子及び、周囲に存在したTiB<sub>2</sub>粒子は統一された方向を向いていなかった。そのためTiB<sub>2</sub>凝集体全体がα-Alと整合することは不可能である。Furutaら<sup>27)</sup>は、Al-10mass%Cu合金鑄塊の結晶粒内に存在するTiB<sub>2</sub>凝集体をX線CTで撮像し、更に撮像したTiB<sub>2</sub>凝集体及びTiB<sub>2</sub>凝集体を含む結晶粒の結晶方位を後方散乱電子回折(EBSD)により分析した。その結果、TiB<sub>2</sub>凝集体を構成する中で最もサイズが大きいTiB<sub>2</sub>粒子が、高確率でα-Alと整合度が高い方位を示したことを報告している。したがって、結晶粒径予測モデルにTiB<sub>2</sub>凝集体の球相当径を代表径として粒度分布を適用すると、自由成長が開始する臨界過冷度を実際よりも小さく見積もることになる。一方で、結晶粒界より結晶粒内で観察されたTiB<sub>2</sub>凝集体の方が粗大であり、サイズの大きいTiB<sub>2</sub>凝集体から優先して核生成に寄与する傾向が見られた。そのため、粗大なTiB<sub>2</sub>凝集体ほど低過冷度で自由成長を開始する大きいTiB<sub>2</sub>粒子を含む傾向があると推察される。以上より、TiB<sub>2</sub>凝集体の球相当径を代表径として、その粒度分布を結晶粒径予測モデルに適用した場合、(2)式により自由成長を開始する臨界過冷度を低めに算出されるが、自由成長を開始するTiB<sub>2</sub>凝集体の順序及び、その個数は正しく計算されると考えられる。その

結果、単位時間当たりの潜熱放出量の計算精度が向上し、結晶粒径の予測精度が向上したと推察された。

## 5. 結言

高分解能X線CTによる三次元観察により、微細化剤中のTiB<sub>2</sub>凝集体サイズを精緻に測定し、TiB<sub>2</sub>凝集体サイズと微細化能との関係を検証した。TiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布と微細化能の関係を定量的に評価するため、結晶粒径予測モデルに粒度分布を適用し計算した。モデルではTiB<sub>2</sub>凝集体を起点とした核生成は、大きなTiB<sub>2</sub>凝集体から優先的に自由成長すると仮定した。TiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布を用いて結晶粒径を予測した結果、TiB<sub>2</sub>粒子単体の粒度分布を用いた場合に比べ、結晶粒径の予測精度が向上し実測値と良く一致した。結晶粒内、粒界におけるTiB<sub>2</sub>凝集体をマルチスケールX線CTにより観察した結果、TiB<sub>2</sub>凝集体は結晶粒界より結晶粒内で粗大である傾向が見られた。したがって、大きなTiB<sub>2</sub>凝集体から優先して自由成長するという仮定は妥当であると判明した。以上より、TiB<sub>2</sub>凝集体の粒度分布は微細化能に影響を与えており、結晶粒径予測モデルを用いることでその影響を定量化可能であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 松尾 守：軽金属, **44** (1994), 510-525.
- 2) Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, T. Qin, X. R. Zhou, G. E. Thompson, T. Pennycook and T. Hashimoto: Acta Mater., **84** (2015), 292-304.
- 3) A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans and D. J. Bristow: Acta Mater., **48** (2000), 2823-2835.
- 4) T. E. Quedsted and A. L. Greer: Acta Mater., **53** (2005), 2683-2692.
- 5) I. Maxwell and A. Hellawell: Acta Metall., **23** (1975), 229-237.
- 6) S. Furuta, A. Minagawa, I. Matsui, Y. Murakami, N. Omura, A. Takeuchi, K. Uesugi and M. Kobayashi: Materialia, **10** (2020), 100663.
- 7) 皆川晃広：軽金属, **71** (2021), 16-21.
- 8) A. Minagawa and M. Piper: Light Metals 2021, ed. by P. Linus, (2021), 844-849, 本誌 **9** (2022), 25-30.
- 9) G. Requena, P. Cloetens, W. Altendorfer, C. Poletti, D. Tolnai, F. Warchomicka and H.P. Degischerr: Scr. Mater. **61** (2009), 760-763.
- 10) A. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Uesugi: J. Phys. Conf. Ser. **186** (2009), 012020.
- 11) A. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Uesugi: AIP Conf. Proc. **1365** (2011), 301-304.
- 12) H. Toda, Z. A. B. Shamsudin, K. Shimizu, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Nakazawa, Y. Aoki and M. Kobayashi: Acta Mater. **61** (2013), 2403-2413.
- 13) T. Li, S. Shimasaki, S. Taniguchi, K. Uesugi and S. Narita: ISIJ Int., **53** (2013), 1958-1967.
- 14) E. Maire and P. J. Withers: Int. Mater. Rev. **59** (2014), 1-43.

- 15) H. Toda, A. Takijiri, M. Azuma, S. Yabu, K. Hayashi, D. Seo, M. Kobayashi, K. Hirayama, A. Takeuchi and K. Uesugi: *Acta Mater.*, **126** (2017), 401-412.
- 16) Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners 2012. The Aluminum Association. (2012).
- 17) T. Ohgaki, H. Toda, I. Sinclair, J.-Y. Buffière, W. Ludwig, T. Kobayashi, M. Niinomi and T. Akahori: *Mater. Sci. Eng. A*, **427** (2006), 1-6.
- 18) A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, F. Yoshinaka and T. Nakamura: *Microsc. Microanal.*, **24** (2018), 106-107.
- 19) M.A. Easton and D.H. StJohn: *Acta Mater.*, **49** (2001), 1867-1878.
- 20) M. Easton and D. StJohn: *Metall. Mater. Trans. A*, **36** (2005), 1911-1920.
- 21) D.H. StJohn, M. Qian, M.A. Easton and P. Cao: *Acta Mater.*, **59** (2011), 4907-4921.
- 22) A. Minagawa: *Light Metals 2020*, ed. by T. Alan, (2020), 988-993, 本誌 **8** (2021), 16-21.
- 23) C.A. Schneider, W.S. Rasband and K.W. Eliceiri: *Nat. Methods*, **9** (2012), 671-675.
- 24) 佐藤直子, 定松 直, 足立吉隆: *鉄と鋼*, **100** (2014), 1182-1190.
- 25) 高山善匡: *軽金属*, **44** (1994), 48-55.
- 26) W. Rostoker and J.R. Dvorak: *Second Edition Interpretation of Metallographic Structures*, Academic Press, New York, (1977), chap. 6.
- 27) S. Furuta, A. Minagawa, Y. Murakami, N. Omura, A. Takeuchi, M. Uesugi and M. Kobayashi: *Materialia*, **28** (2023), 101763.



皆川 晃広 (Akihiro Minagawa)  
UACJ マーケティング・技術本部  
R&D センター プロセス研究部



古田 将吾 (Shogo Furuta)  
豊橋技術科学大学, 機械工学系



尾村 直紀 (Naoki Omura)  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
博士 (工学)



村上 雄一郎 (Yuichiro Murakami)  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
博士 (工学)



常川 雅功 (Masanori Tsunekawa)  
UACJ マーケティング・技術本部  
R&D センター プロセス研究部