

Al-Ti-B系微細化剤添加によるアルミニウム鑄造組織微細化に及ぼす TiB₂粒子サイズの影響*

皆川 晃広**

Effect of TiB₂ Particle Size on the Refinement of the Aluminum Cast Structure by Adding Al-Ti-B Grain Refiner*

Akihiro Minagawa**

The casting defects such as shrinkage porosities and hot tears are reduced by grain refinement in cast products. The Al-Ti-B grain refiner is added to the molten aluminum during a casting process to achieve the fine grain structure. The Al-Ti-B grain refiner shows a good grain refinement effectiveness, however the risk of increasing the inclusions is involved. Therefore, it is required to reduce the usage of the grain refiner. The optimization of the usage of the grain refiner is difficult, because the inoculation efficiency varies depending on the manufacturer, content and lots. Free growth model proposed by Greer suggests that the TiB₂ particle size distribution is one of the factors that change the inoculation efficiency. On the other hand, the effect of the particle size distribution have not been verified by experiment and/or calculation using multiple grain refiners. In this study, a grain size prediction model was developed in order to clarify the cause of the variation of the inoculation efficiency. The calculation results were compared with the experimental data which was obtained by TPI test.

Keywords: DC casting, grain refinement, grain refiner, TiB₂, grain size predict model

1. 緒言

アルミニウム合金のDC鑄造において、鑄造割れやポロシティといった欠陥を抑制するため、結晶粒を微細化させることが重要である。結晶粒を微細化させるためには、Al-Ti-B系を代表とする結晶粒微細化剤（以後、微細化剤と称す）を鑄造直前に溶湯中に添加する方法が知られている¹⁾。微細化剤を添加することで容易に微細な結晶粒を得ることが可能であるが、一方で微細化剤はTiB₂粒子の粗大な凝集体や、酸化物を含む場合があり、フィルタ寿命の低下や、品質不良の原因となり得る。したがって、微細化剤添加量を極力低減することが求められている。しかしながら微細化剤の微細化能は製造メーカ、ロットごとに変動しており、低い微細化能に合わせた添加条件にせざるを得ないのが現状である。この問題を解決するため、微細化剤添加

による結晶粒微細化メカニズムの解明が求められている。

これまで、微細化メカニズムに関する数多くの研究が報告されている。Fanら²⁾は微細化剤中のTiB₂粒子の表層には数原子のAl₃Ti層が存在しており、効果的な異質核として核生成に寄与すると報告している。StJohn³⁾らは、TiB₂粒子の中でも、結晶粒の成長界面の組成的過冷領域に存在するTiB₂粒子は異質核として寄与しないNucleation free zoneを提唱し、溶質元素の拡散距離およびTiB₂粒子の分散状態に応じて結晶粒径が決定されるとしている。またGreerら⁴⁾はMaxwellとHellawellのM-Hモデル⁵⁾に、全ての結晶粒がTiB₂粒子から核成長する仮定を加えたFree growth modelを提唱した。Free growth modelでは、結晶の成長挙動は過冷度とTiB₂粒子サイズに依存するとしている。これらの研究では、代表的な微細化剤を用いた場合の微細

* 本稿の主要部分は、軽金属, 71 (2021), 16-21に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), 16-21.

** (株)UACJ R&Dセンター 第三研究部

Research Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation

化剤添加量に応じた結晶粒径の変化を良く再現できているが、微細化能の変動要因については言及されていない。

そこで本研究では、TiB₂粒子サイズが微細化能の変動要因の一つであるか検証するため、微細化剤中のTiB₂粒子サイズの実測値を適用可能となるようにFree growth modelを拡張し、新たな結晶粒径予測プログラムを開発した。また製造メーカー、組成の異なる微細化剤を用いた鑄造試験結果と、結晶粒径の予測結果を比較し、その妥当性を評価した。

2. 実験方法

微細化剤ごとのTiB₂粒度分布の差による微細化能の変動を確認するため、四つの異なる微細化剤を用いて鑄造試験を実施した。使用した微細化剤一覧をTable 1に示す。鑄造試験として、一般的な微細化能評価試験であるAA-TP1試験⁶⁾(以後、TP1試験と称す)を実施した。ただし、TP1試験の規格では99.7%のアルミニウム地金を10 kg使用するのに対し、本試験では取り扱いの簡便さを優先し、5 kgとした。試験手順について説明する。全ての試験で同一ロットの純度99.7%のアルミニウム地金を供試した。黒鉛製の19番るつぽに地金を5 kg装入し、電気炉内で溶湯温度が715~725℃となるように加熱、保持した。所定量の微細化剤を溶湯に添加した瞬間を00:00(min:sec)とし、00:00~00:30の30秒間黒鉛棒で攪拌、00:30~09:15の間保持、09:15~09:30の15秒間黒鉛棒で再度攪拌、09:30~10:00の30秒間ひしゃく(鑄型)を溶湯中に浸漬、10:00になった瞬間にるつぽからひしゃくを取り出し、水冷装置に設置して冷却した。鑄造後の残湯からサンプルを採取し、発光分析に供試した。以上の手順で、各微細化剤につき、B量が1, 3, 5, 7, 10 ppmとなるよう5水準の試験を実施した。得られた鑄塊の水冷部下端から38 mm上部の水平断面を切り出し、研磨した。組織観察は電解エッチング後、偏光フィルタを通した光学顕微鏡により行った。マイクロ観察写真を用いて、面積計量法⁷⁾により結晶粒径を測定した。

Table 1 List of grain refiners used in the experiments.

	Manufacturer	Content (mass%)
Grain refiner A	X	Al-5Ti-1B
Grain refiner B	Y	Al-5Ti-1B
Grain refiner C	X	Al-5Ti-0.2B
Grain refiner D	Y	Al-5Ti-0.2B

3. 計算方法

3.1 結晶粒径予測モデル

本研究では、Greerら⁴⁾のFree growth modelにおける凝固界面の濃度分布の近似式を改良し、TiB₂粒子が微細な場合においても結晶粒径を計算可能とした。初めにFree growth modelについて説明する。

異質核を起点とした核生成が開始する臨界過冷度 ΔT_{fg} は以下の式で表される。

$$\Delta T_{fg} = \frac{4\sigma_{SL}}{\Delta S_V d} \quad (1)$$

ここで σ_{SL} は固相-液相の界面エネルギー、 ΔS_V は融解エントロピー、 d はTiB₂粒子の直径である。式(1)に示すとおり、臨界過冷度がTiB₂粒子直径に反比例するため、大きなTiB₂粒子から核成長を開始する。温度と溶質の拡散を比較した場合、温度の拡散係数が圧倒的に大きい。したがって、等温場での凝固をFree growth modelでは仮定している。その場合、過冷度 ΔT は以下の式で表される。

$$\Delta T = \Delta T_s + \Delta T_c \quad (2)$$

$$\Delta T_s = m(C_0 - C_{IL}) \quad (3)$$

$$\Delta T_c = \frac{2\sigma_{SL}}{\Delta S_V r} \quad (4)$$

ここで ΔT_s は組成的過冷度、 ΔT_c は曲率過冷度、 m は液相線勾配、 C_0 は初期濃度、 C_{IL} は凝固界面における液相の溶質濃度、 r は球状結晶の半径である。また等温場において成長する球状結晶の半径は以下の式から得られる。

$$r = \lambda_s (D_s t)^{1/2} \quad (5)$$

式(5)の両辺を時間 t で微分することで成長速度 V が導かれる。

$$V = \frac{\lambda_s^2 D_s}{2r} \quad (6)$$

ここで D_s は液相中の溶質拡散係数、パラメータ λ_s は不変サイズ近似により式(7)として得られる⁸⁾。

$$\lambda_s = \left(\frac{-S}{2\pi^{1/2}} \right) + \left(\frac{S^2}{4\pi} - S \right)^{1/2} \quad (7)$$

S は凝固界面の溶質濃度分布であり、以下の式で表される。

$$S = \frac{2(C_{IS} - C_0)}{(C_{IS} - C_{IL})} \quad (8)$$

ここで C_{IS} は凝固界面における固相の溶質濃度であり、 S は-2から0の値をとる⁵⁾。Free growth modelでは、式(3)および $C_{IS} = kC_{IL}$ を用いて S を以下の式から算出

している。

$$S = -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{m(k-1)(C_0 - \Delta T_s/m)} \quad (9)$$

ここで k は平衡分配係数である。これらの式を用いて算出された成長速度により、単位時間当たりの核成長量、潜熱量が算出される。この計算を各TiB₂粒子サイズにおいて所定の時間間隔ごとに繰り返すことで、結晶粒径が算出される。以上より、TiB₂の粒度分布および溶湯組成が結晶粒径を決定する重要な因子であるとわかる。しかしながら式(9)を用いる場合、 m 、 k 、 C_0 は一つの溶質の値のみ適用可能であるため、 C_0 が実際よりも非常に小さな値となる。Greerらが用いたTiB₂の粒度分布は、直径3 μm以上のTiB₂粒子が多く存在し、非常に小さい過冷度で計算が完結している。一方で、実際の微細化剤中のTiB₂粒子はほとんどが直径3 μm以下と微細であり、核生成に要する過冷度が大きくなるため、式(9)の分母が0に漸近し、計算ができないことになる。

そこで本研究では小径のTiB₂粒子でも計算可能とするため、式(9)の改良を試みた。直径3 μmのTiB₂を起点とした核生成に必要な過冷度は、式(1)より0.2℃程度となる。したがって、 $|\Delta T_s/m| \ll C_0$ となり無視できる⁹⁾。その結果、式(9)は以下のように近似される。

$$S = -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{m(k-1)(C_0 - \frac{\Delta T_s}{m})} \approx -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{mC_0(k-1)} = -2 \frac{\Delta T_s}{Q} \quad (10)$$

ここで Q は $Q = mC_0(k-1)$ であり、成長抑制因子と呼ばれる。この Q は複数の溶質の成分値を加算可能とされている¹⁰⁾。したがって、 $|S| \ll 1$ となり λ_s は以下のように近似される⁹⁾。

$$\lambda_s = \left(\frac{-S}{2\pi^{1/2}} \right) + \left(\frac{S^2}{4\pi} - S \right)^{1/2} \approx (-S)^{1/2} \quad (11)$$

本モデルでは式(10)、(11)を用いることでTiB₂粒子が小径である場合も計算可能とした。

3.2 計算における入力値

本計算で用いた物性値をTable 2に示す。全てGreerら⁴⁾の論文で用いられた値を引用した。各合金元素の液相線勾配、平衡分配係数、初期濃度をTable 3に示す。液相線勾配、平衡分配係数の値はGreerら⁴⁾の論文の値を引用した。初期濃度は実験に用いた地金の発光分析結果を適用した。この初期濃度に加え、添加量に応じて微細化剤由来のAl₃Ti分だけTi濃度を追加した。冷却速度はミクロ観察面における冷却曲線から算出した6.4 K·s⁻¹とした。

実験で使用した各微細化剤中のTiB₂の粒度分布を測定した。代表的なAl-5Ti-1B (mass%, 以後省略) およ

びAl-5Ti-0.2B微細化剤のロッド中心部における長手方向断面のミクロ写真をFig. 1に示す。アルミニウム母相中に非常に微細なTiB₂粒子と直径10~100 μm程度のAl₃Tiが存在していることがわかる。TiB₂の粒度分布を測定するため、長手方向中心断面を研磨した試料の表層付近および中心部において2視野ずつ5000倍のSEM像を撮影した。SEM像を用いてTiB₂粒子の粒度分布を測定した。粒子解析には画像解析ソフトImageJ¹¹⁾を用いた。研磨傷を測定しないよう、円相当径で0.3 μm以下の測定結果は除外した。一例として、微細化剤AのSEM像および粒子解析結果をFig. 2に示す。微細化剤ごとにTiB₂粒子の測定数は異なっていたが、最低でも900個以上の粒子を測定した。今回測定

Table 2 The material parameters used in the calculation⁴⁾.

Physical property value	Symbol	Units	Value
Solid-liquid interfacial energy	σ_{SL}	mJ/m ²	158
Entropy of fusion per unit volume	ΔS_V	J/K m ³	1.11×10 ⁶
Enthalpy of fusion per unit volume	ΔH_V	J/m ³	9.50×10 ⁸
Heat capacity of melt per unit volume	C_{PV}	J/K m ³	2.58×10 ⁶
Diffusion coefficient (Ti in Al)	D_S	m ² /s	2.52×10 ⁻⁹

Table 3 The solute element parameters used in the calculation⁴⁾.

Solute element	$m/(K/mass\%)$	$k/-$	$C_0/mass\%$
Fe	-2.925	0.03	0.10
Si	-6.62	0.12	0.03
V	9.71	3.33	0.0150
Ti	25.63	7.00	0.0044

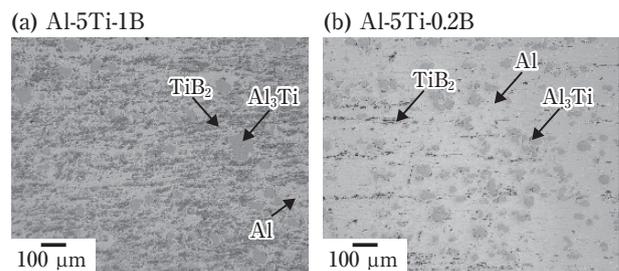


Fig. 1 Microstructures of the grain refiner.

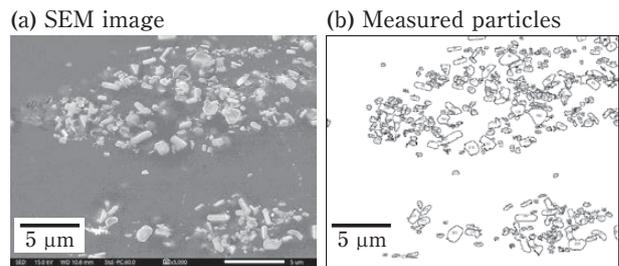


Fig. 2 Result of the image analysis.

した粒子直径は二次元断面写真から得られた値であるため、三次元の真球における直径に変換した¹²⁾。各微細化剤のTiB₂粒度分布をFig. 3に示す。全ての微細化剤において個数頻度のピークは0.4~0.6 μmであった。また分布は過去の報告¹³⁾と同様に、対数正規分布に従っていた。対数正規分布は以下の式を用いた⁷⁾。

$$f_x(x) = \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi} x} \exp \left\{ -\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2(\ln \sigma)^2} \right\} \quad (12)$$

ここで x はTiB₂粒子サイズ、 x_g はTiB₂粒子サイズの幾何平均値、 $\ln \sigma$ は $\ln x$ の算術標準偏差である。Fig. 3中の対数正規分布では四つの微細化剤全てのTiB₂粒子測定結果から算出した $x_g = 0.67$ および $\ln \sigma = 0.52$ を用いた。微細化剤A, B, DのTiB₂粒度分布は対数正規分布と一致しており、大きな差は見られなかった。一方で、微細化剤CのTiB₂粒子は最頻値付近の微小な粒子が多く、1 μm以上の粗大な粒子が他と比べ少なかった。

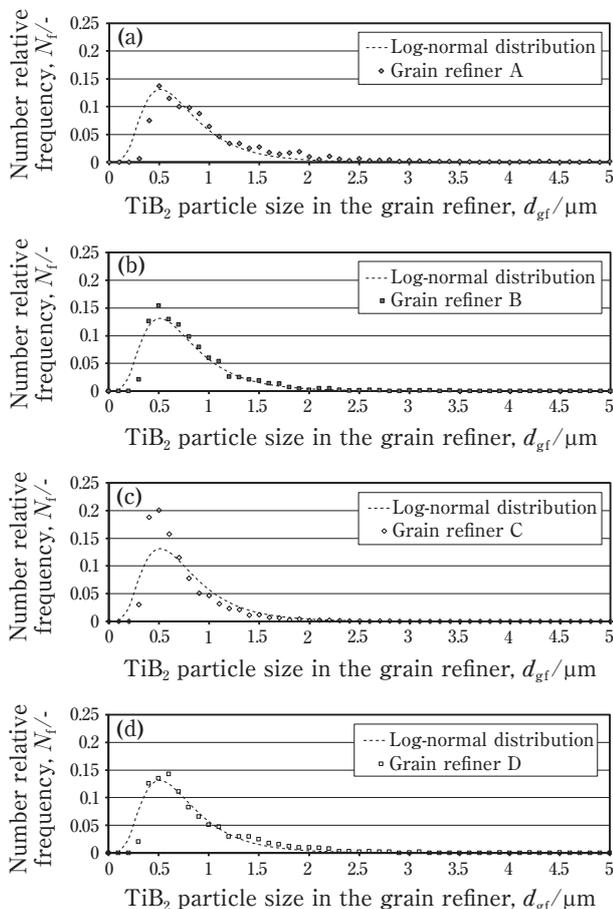


Fig. 3 TiB₂ particle size distributions and log-normal distribution ($x_g = 0.67$, $\ln \sigma = 0.52$).

3.3 計算フロー

Free growth mode¹⁴⁾と同様のプロセスで計算した。計算の対象は1 m³の体積を持つ溶湯である。各時間間隔において、初めに溶湯温度の変化から計算される。

$$T_{n+1} = T_n - R dt \quad (13)$$

ここで T_n 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。TiB₂粒子は初期の粒度分布幅 δd により細分化され、添加量に応じて d から $d + \delta d$ の範囲内の個数 $N(d_{gr})$ が計算される。各粒子サイズに対して、臨界過冷度が計算され、過冷度との大小関係が比較される。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で計算する。

$$r_{n+1} = r_n + V dt \quad (14)$$

ここで成長速度 V は式(6)から得られる。また成長量に応じて排出される潜熱も同時に計算される。

$$(q(d_{gr})\delta d)_n = N(d_{gr})4\pi r_{n-1}^2(r_n - r_{n-1})\Delta H_V \quad (15)$$

ここで ΔH_V は単位体積当たりの凝固潜熱である。全粒子に対して潜熱が計算され、次の時間間隔に移る際に潜熱の総和 q_{total}/C_{pV} が加算される。ここで C_{pV} 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。

4. 結果

実験で得られた結晶粒径とTi量との関係をFig. 4に示す。Ti量は微細化剤添加後の値である。微細化剤添加量をB量で統一したため、Al-5Ti-0.2Bである微細化剤C, Dを用いた条件でTi量が多くなっている。結晶粒径はTi量の増加に応じた曲線で整理されるように見える。一方で、各微細化剤添加時のTi量が同等となるTi

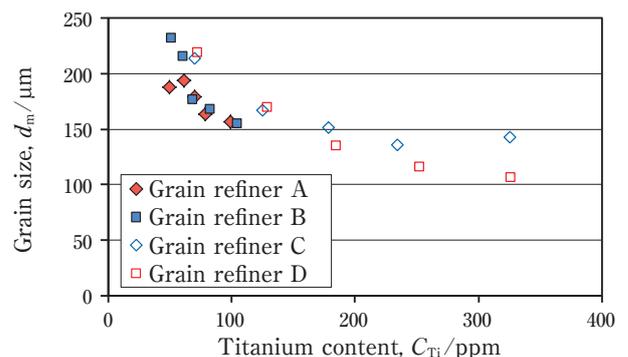


Fig. 4 Experimental results of TP1 test.

量70 ppmの結果に着目すると、B量が多い微細化剤A, Bを使用時に結晶粒径は約50 μm 微細となっていた。Al-5Ti-1Bである微細化剤A, Bを使用した結果を比較すると、最も添加量が少ないTi量50 ppmの条件でのみ微細化剤A使用時に約45 μm 微細となっていた。その他の条件では結晶粒径に差は見られなかった。続いてAl-5Ti-0.2Bである微細化剤C, Dを使用した結果を比較すると、添加量が多いTi量320 ppmの条件において、微細化剤D使用時に約35 μm 微細となった。その他の条件では大きな差は見られなかった。

実験で得られた結晶粒径と、本モデルで計算した結晶粒径の比較をFig. 5に示す。縦軸が実験値、横軸が計算値である。対角に引かれた点線は、実験値と計算値が1:1で対応する位置を示しており、プロットが点線に近いほど実験値と計算値が一致していると言える。計算値は実験値に比べ全体的に小さくなっており、平均で35 μm 小さく見積もられていた。一方で、微細化剤の種類によらず、微細化剤の添加量に応じた結晶粒径の変化は良く再現できていた。実験において、微細化剤A, B間、およびC, D間で結晶粒径の差が見られた条件をそれぞれ枠で囲った。結晶粒が微細となった微細化剤Aを用いた条件および、結晶粒が粗大となった微細化剤Cを用いた条件は、同微細化剤を用いた条件の微細化剤添加量に応じた粒径変化傾向から外れていた。

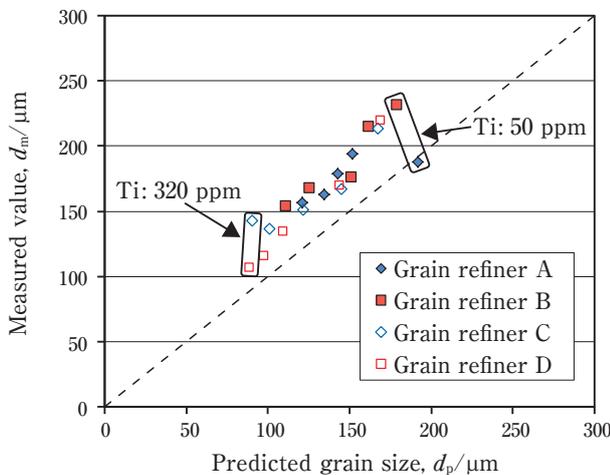


Fig. 5 Comparison of the grain size between the experiment and the calculations.

5. 考察

微細化剤添加量に応じた結晶粒径の変化を再現できていたことから、核成長条件およびTi量増加による成長速度変化のモデル化は妥当であると考えられる。しかしながら使用した微細化剤中のTiB₂粒度分布を用いた場合でも、微細化能に差が見られた実験結果を再現できなかった。TiB₂粒度分布以外で結晶粒径に影響し、かつ実験で変動する因子として冷却速度が挙げられる。そこで冷却速度のばらつきの影響について考察する。本実験装置を用いた場合、マイクロ観察面における冷却速度の実測値は平均が6.4 K/sであるのに対し、最大値は8.5 K/s、最小値は4.3 K/sであった。微細化剤A, B間、および微細化剤C, D間において微細化能に差が見られた条件について、冷却速度の最大、最小値を用いて再度計算を実施した。その結果、微細化剤A, B間で結晶粒径に約45 μm の差が見られた条件では、計算上、冷却速度により約40 μm 粒径が変動した。同様に、微細化剤C, D間で結晶粒径に約35 μm の差が見られた条件では、計算上、冷却速度により約24 μm 粒径が変化した。したがって、実験時の冷却速度のばらつきにより、結晶粒径に差が生じた可能性が示唆された。

続いて結晶粒径の計算値が実験値に比べ微小となった要因について考察する。今回はTiB₂単体粒子の直径を測定し計算に用いたが、Fig. 2に示すとおり、微細化剤中のTiB₂粒子は凝集している。凝集体はvan der Waals力による引力が作用しており、分散させるには強い剪断力を加える必要がある¹⁴⁾。しかしながら溶湯中で強い剪断力を加えることは難しく、分散していない可能性が高い。また乱流場では凝集が促進すると言われており¹⁵⁾、むしろ凝集体が粗大となる可能性も考えられる。本モデルではTiB₂粒子が均一分散していると仮定しているが、TiB₂粒子が凝集体として溶湯中でも存在する場合、粒子間距離を考慮する必要が生じる。StJohnら³⁾は核生成粒子を中心として、組成的過冷が生じる溶質の拡散距離の範囲内では新規の核生成は生じないモデルを提案している。TiB₂粒子が凝集体であると仮定すると、凝集体中の一つの粒子から核生成が開始された場合、凝集体を形成する他の粒子は溶質の拡散距離の範囲内に含まれるため、異質核として寄与することはできない。したがって、測定したTiB₂粒子の粒度分布に対し、凝集体を形成するTiB₂粒子数に応じて、核生成に寄与する粒子の割合が低下すると考えられる。その結果、結晶粒径の計算値が実験値に比べ微小となったと推察される。

6. 結 言

微細化剤中のTiB₂粒子サイズが微細化能に与える影響を調査するため、微細化剤中のTiB₂粒度分布の実測値を用いて結晶粒径を予測可能なモデルの開発および、実験結果との比較を行うことで、以下の知見を得た。

- (1) Free growth modelにおける凝固界面の溶質濃度分布を $1/Q$ の関数とすることで、微細なTiB₂粒子を有する場合でも、結晶粒径を予測可能となった。
- (2) 計算により得られた結晶粒径は全体的に実験値に比べ微小な値となっていたが、微細化剤添加量に応じた結晶粒径の変化は良く再現できていた。したがって、核生成開始条件、溶質元素による成長速度変化のモデル化は妥当であると推察された。
- (3) 微細化剤中のTiB₂粒度分布の差による、微細化能の差を再現できなかった。一方で、微細化能の差は冷却速度のばらつきによる結晶粒径の変化と近い値であり、実験的な要因で生じた差であると示唆された。
- (4) 結晶粒径の計算結果が実験値より小さくなった理由は、微細化剤中のTiB₂粒子の凝集体が溶湯中で分散していないことが原因と示唆された。TiB₂の凝集体を考慮したモデル化が今後の課題である。

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) D. H. StJohn, M. Qian, M. A. Easton and P. Cao: Acta Mater., **59** (2011), 4907-4921.
- 4) A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans and D. J. Bristow: Acta Mater., **48** (2000), 2823-2835.
- 5) I. Maxwell and A. Hellawell: Acta Metall., **23** (1975), 229-237.
- 6) Standatd Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners 2012, The Aluminum Association, (2012).
- 7) 高山善匡：軽金属，**44** (1994)，48-55.
- 8) H.B. Aaron, D. Fainstein and G.R. Kotler: J. Appl. Phys., **41** (1970), 4404-4410.
- 9) M. Qian, P. Cao, M. A. Easton, S. D. McDonald and D. H. StJohn: Acta Mater., **58** (2010), 3262-3270.
- 10) P. Desnain, Y. Fautrelle, J.L. Meyer, J.P. Riquet and F. Durand: Acta Metal. Mater., **38** (1990), 1513-1523.
- 11) C.A. Schneider, W.S. Rasband and K.W. Eliceiri: Nat. Methods, **9** (2012), 671-675.
- 12) 佐藤直子, 定松直, 足立吉隆：鉄と鋼，**100** (2014)，1182-1190.
- 13) 森棟文夫, 新宮秀夫, 小林紘二郎, 尾崎良平：軽金属，**28** (1978)，70-78.
- 14) 谷口尚司, 菊地淳：鉄と鋼，**78** (1992)，527-535.
- 15) 李 涛, 嶋崎真一, 谷口尚司, 上杉健太郎, 成田駿介：鉄と鋼，**101** (2015)，158-167.



皆川 晃広 (Akihiro Minagawa)
(株)UACJ R&Dセンター 第三研究部,
現 第二研究部