研究報告

アルミニウムおよびアルミニウム基合金の成長双晶

—アルミニウムおよびアルミニウム基合金の成長双晶の研究への序説（第1報）—

渡辺修一郎*・本間 梅夫**・雄谷 重夫***

Growth twin crystals of aluminum and aluminum-base alloys

—Introduction to studies on growth twin crystals in aluminum and aluminum-base alloys (1st Report)—

UDC 669.715-14: 548.23

WATANABE Shuichiro*, HONMA Umeo** and OYA Shigeo***

This is the 1st progressive report on the growth twin crystals in aluminum and aluminum-base alloys, and describes the morphology of them.

A growth twin crystals in cast aluminum is found in the form of thin plate $30 \sim 100\mu$ in thickness in which a planar twin plane lies between both boundary surfaces. It originates near the cooling end of the cast block and grows in the direction parallel but opposite to the heat flow, accompanying multiplication or paralleled piling of new growth twin crystals. The (111) planes conjugate the twin plane and facted (100) planes grow at an angle 54.7° from the twin plane. It is therefore determined that preferred growth occurs on the (112) plane macroscopically.

The growth twin dendrite in multi-phase alloys such as aluminum-magnesium alloy has a similar crystallographic orientation. Both the columnar and growth twin crystals have similar dislocation density. Dislocations and/or faults, however are dispersed in the former homogeneously, while they are concentrated in the latter on the twin plane. Other features of the growth twin crystal include crystallographic stability at elevated temperature, normal segregation of solutes such as magnesium and lesser coring.

(Received Mar. 11, 1969)

1. まえがき

アルミニウムおよびアルミニウム合金の連続あるいは半連続鋳造が普及して以来、それらの鋳塊にしばしば偶発的に生成する成長双晶が注目されるようになってきた。現在、この成長双晶は、アルミニウムおよびアルミニウム合金の鋳塊において、柱状晶および等軸晶と並んで、代表的な組織の1つに分類できる。

これまで、成長双晶についていくつかの研究^{1)~10)}が報告されてきたが、それらはほとんど断片的なもので、系統的な研究は数少なかった。その主な原因は成長双晶の

生因が不明であり、その生成を経験的あるいは偶発的要因に依存して、完全な組織の制御ができなかったからである。現在、われわれの研究室において、アルミニウムおよびアルミニウム合金の成長双晶について、一連の研究が続けられている。それは成長双晶の生因、双晶成長の機構、諸性質、この組織の作成と制御の方法、および成長双晶をもつ鋳塊から加工された材料、たとえば圧延板、の性質に関連している。この論文はその最初の報告にあたり、成長双晶の主として結晶学的な組織の問題を扱っている。

“成長双晶”を意味する単語としては玄武岩状の結晶

* 早稲田大学理工学部大学院（現日本軽金属総合研究所）School of Science and Engineering, Waseda University.

** 三菱化成工業株式会社商品研究所 The Products Development Laboratories, Mitsubishi Chemical Industries Ltd.

*** 早稲田大学鋳物研究所（新宿区、東京）The Casting Research Laboratories, Waseda University (Shinjiku, Tokyo).

(basaltic crystal), 放射状晶, 羽毛状晶, および成長双晶等が用いられているが, ここでは“成長双晶”を用いることとする。

2. 実験と考察

2.1 成長双晶のマクロ的形態

連続鋳造, 半連続鋳造, そしてときには静置の鋳造のアルミニウムおよびアルミニウム合金鑄塊中に, しばしば成長双晶の偶発的発生が認められる。すなわち商業純

度アルミニウムの半連続鋳造スラブおよび底面がチルされ, そして側部が断熱された一方向性凝固の Al-Mg, Al-Si および Al-Cu-Si 合金鑄塊断面に現われた成長双晶は **Photo. 1, 2** および **3** に示されるようである。

連続鋳造アルミニウムの断面では, 鑄型壁にそつた表面チル層を除いて, しばしば成長双晶断面全体をしめることがある (**Photo. 1**)。このような場合, 断面はいくつかの成長双晶群でしめられ, そしてこの群は熱流にそつて並んだ板状結晶が互いに平行に集合したものである。連続鋳造品では, 成長双晶は一般に, 底面から数十 cm の中心線近くで, 両側壁から斜めに伸びた柱状晶先端が接し合う近くに核生成し, 板状結晶の増殖を伴いながら, 熱流の逆方向に成長している。一般に, 純アルミニウムは連続あるいは半連続鋳造の場合だけ成長双晶

(a) Cross section

(b) Longitudinal section

Photo. 1 Macroscopic appearances of growth twin crystals in a semi-continuous cast slab of commercial pure aluminum. $\times 1/6$

(a) Transverse section

(b) Longitudinal section

Photo. 2 Growth twin crystals in semi-continuous cast aluminum. $\times 5$

(a) Al-8% Mg Alloy

(b) Al-5% Si Alloy

(c) Al-5% Cu-5% Si Alloy

Photo. 3 Profiles of growth twin crystals in castings of aluminum-base alloys solidified unidirectionally. $\times 2/3$

組織を示すことがあるが、静置鋳造ではほとんど成長双晶を晶出させない。

底部チルから一方向性凝固されたアルミニウム合金塊に生じる成長双晶は、いわゆる“Feather Crystal”⁶⁾，“Fiederkristall”³⁾の名称のように、底面のチル層近くから上方に向つて扇形に開いた形態を示し、しばしば柱状晶の成長を抑え、頂部からの冷却で生じた等軸晶の生成でその成長を止められている。これらの成長双晶は半連続鋳造の純アルミニウムの場合ほど整然としてはいないが、やはり **Fig. 1** は概観的に示されるように、板状結晶の集合である。

2.2 成長双晶のミクロ的形態

成長双晶は前述のように薄い板の集合組織と認められる。そこで、この組織の諸断面でのマイクロ組織が光学顕微鏡および電子顕微鏡によって観察された。この組織はおそらく方位性の強いものと考えられるから、**Fig. 2** に示されるように、3つの断面を規定することが便利である。

Photo. 4 に半連続鋳造純アルミニウム中の成長双晶の顕微鏡組織が示される。これらの検鏡面はつぎのよう

Fig. 1 Schematic illustration of growth twin crystals.

に処理されている；i) 過塩素酸溶液で電解研磨，ii) 10% 酸性ソーダ溶液に30～40 sec 間浸漬，そして iii) 転位現出用の腐食液¹¹⁾ (塩酸50%，硝酸4%，ふつ酸3%)に30～120sec 浸漬。これらの処理によつて、図に示されるように、結晶小面が現われ、この結晶の双晶面および方位性が明瞭に示される。純アルミニウムでの成長双晶はほぼ平面に近い結晶粒界をもつ厚さ約30～50 μ の平板結晶の集合で、個々の結晶のほぼ中心には粒界よりもさらに平らな双晶面が存在する。双晶面を中心にして、結晶小面(100面)は約55°の角度で整列している。**Photo. 5**には、同じ成長双晶組織諸断面のカーボン・レプリカによる電子顕微鏡写真が、柱状晶断面のそれ(**Photo. 6**)と対比して、示されている。柱状晶が立方形のモザイク状を呈するに対し、成長双晶では、前述のように、双晶面を狭んで、結晶小面が約55°の角度で対称に並んでいる。双晶面はほとんど完全な平面に近いもので、そこには欠陥はほとんど見出されない。

Photo. 7 に半連続鋳造純アルミニウムの双晶および柱状晶横断面のピット腐食像を示す。柱状晶横断面は、図で明かなように、(100)面で構成され、粒界には転位あるいは欠陥が並んでいるが、その他の部分の転位分布は比較的均一である。一方、成長双晶断面は(11N)

Fig. 2 Representative three sections of a cast block solidified unidirectionally.

(a) Transverse Section

(b) Normal Section

(c) Parallel Section

Photo. 4 Micrographs of growth twin crystals in representative three sections in semi-continuous cast aluminum.
×500

Photo. 5 Electron-micrographs of growth twin crystals in representative three sections in semi-continuous cast aluminum. $\times 10,000$

Photo. 6 Electron micrograph columnar crystal in semi-continuous cast aluminum. transverse section. $\times 5,000$

(a) Transverse section (b) Normal section

Photo. 8 Micrographs of growth twin crystals in a solid solution alloy (Al-10 at.% Mg). $\times 50$

(a) Columnar crystal (b) Growth twin crystal

Photo. 7 Dislocation-etched figures in cross sections of semi-continuous cast aluminum.

面であり (多くの証拠が (112) 面であることを示している。), しかも双晶面をはさんで三角形のピットが対称に位置するから、双晶面に対して結晶方位が対称に変化

して、その横断面は双晶面の両側とともに (112) 面でなければならない。この図および **Photo. 4** および **5** の結晶小面の配列状態から、成長双晶の結晶配列は概観的に **Fig. 3** のようになる。すなわち双晶面で (111) 面が共有され、この面に対して 55.4° の角度で (100) 面が伸び、そして巨視的な優先生長面は (112) 面となる。また、成長双晶での転位あるいは欠陥は双晶面および粒界に並び、その他の部分では分布密度が低い。ピット数による転位密度は成長双晶および柱状晶でほとんど等しく、約 $15 \times 10^{-4}/\text{cm}^2$ である。

成長双晶をもつ単一固溶体型合金の例として、Al-10 at.% Mg 合金の顕微鏡組織を **Photo. 8** に示す。結晶粒界および双晶面の関係は純アルミニウムでのそれと類似しているが、それらは純アルミニウムの場合ほど平らではない。第2相は当然粒界に並んでいるが、ときには双晶面に析出していることもある。

デントライト組織を表わす合金が成長双晶をもつ場合の例として、2元 Al-Mg 合金が選ばれ、その鑄塊の成長双晶晶出部の諸断面で、マイクロ組織および結晶方位

が求められた。渡辺、本間および雄谷¹²⁾、および Seemann ら¹³⁾によれば、この合金はマグネシウム 10~18 at. %でもつとも成長双晶を生じやすい系に属している。方位の決定は背面反射ラウ工法によった。

これらの結果は Fig. 4 に図示される。これらのデンドライト組織は一般の柱状晶および等軸晶のそれとは非常に異なっている。すなわち、柱状晶および等軸晶でのデンドライトは基本的は各次の枝が相互に 90° の角度をなしているに対し、成長双晶でのデンドライトの枝は相互に鋭角をなしている。横断面 (Fig. 4(a)) では、板状の結晶粒中に双晶面の投影をはさんでV字形のデンドライトが一列に並び、デンドライトの間隙は双晶面を含まない共晶によって埋められている。このV字形デンドライトは2つの (100) 方向に成長したデンドライトの枝の投

Fig. 3 Projectional representation of crystallographic orientation in growth twin crystal.

影である。直角断面 (Fig. 4(b)) では、デンドライトが双晶面の投影に対して約 50° の角度をなして、粒界まで伸びている。これらの板も (100) 方向に成長したデンドライト枝の投影である。平行断面では、デンドライトが双晶面に平行に長く伸び、そして2つのデンドライト優先成長方向があり、それらはそれぞれ熱流方向と 54.7° の角度をなしている。それらの方向は (100) の投影として

Fig. 4 Dendritic morphologies and crystallographic orientation of growth twin crystals in the Al-16 at.% Mg alloy in representative sections.

の(110)であり、熱流方向は(112)である。したがって巨視的な成長方向は(112)になる。

そこで、デンドライト組織をもつ合金系では、純アルミニウムの場合のような完全な平板結晶は想定できないが、純アルミニウムでの結晶小面の方角関係がデンドライトの枝の方向に置き換えられればよい。また、第2相が初晶デンドライト中の双晶面とは無関係であることは興味ある事実である。

2.3 成長双晶中の溶質分布

Al-10at.%Mg, Al-2 at.%Cu および Al-10 at.%Zn 合金の、成長双晶あるいは柱状晶が支配している一方向性凝固鑄塊で、巨視的および微視的な溶質の分布が求められた。前者は鑄塊の熱抽出方向断面の中心線にそつた局部発光分析によつて、そして後者は成長方向の直角断面のX線マイクロアナリシスおよび偏析出現のための腐食の行なわれた断面の顕微鏡観察によつて試験された。

発光分析された組織およびそれらの対応位置でのマグネシウム量を、柱状晶および成長双晶について、Fig. 5 および Fig. 6 に示す。成長双晶鑄塊では、底部チル層の近くに逆偏析が示され、チルから約 1 cm 上部の成長双晶にかかる位置から上では、正偏析が示される。一方、柱状晶鑄塊では、2 段階の逆偏析が示される。Al-10 at.%Mg 合金のように広い凝固温度範囲をもつ合金では、一般に逆偏析が外層および内層（ここではそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 のチル端および上部に相当）に生じることが知られている¹⁴⁾。外層での逆偏析は主として凝固収縮に対する

残留液相の累進的補填に基づき、そして内層での逆偏析は凝固収縮に対して補給されるべき残留液相の不足により生じると考えられている¹⁵⁾。したがって、この逆偏析は結晶偏析の程度に依存する。成長双晶晶出の場合、逆偏析が正偏析に置き変わる事実は、そこで直接には成長双晶特有の成長機構に起因し、成長双晶の比較的平らな凝固界面のため結晶偏析が少ないことによる。

Photo. 9 および Fig. 10 に、Al-10 at.%Mg 合金の柱状晶および成長双晶の吸収電子線像および溶質マグネシウムの線走査像が示す。成長双晶では、溶質分布が均一で結晶偏析はほとんど認められないが、柱状晶では、粒界にマグネシウム基相が析出しやすく、その付近での結晶偏

Grain Boundary

(a) Absorbed electron image of columnar crystal. $\times 1,000$

(b) Line scanning image of magnesium. full scale 3×10^4 c.p.m.

Photo. 9 Microanalysis of columnar crystal in Al-10 at.% Mg Alloy.

Fig. 5 Macroscopic segregation solute magnesium along growing direction of columnar crystals solidified unidirectionally.

Fig. 6 Macroscopic segregation in solute magnesium along growing direction of growth twin crystals solidified unidirectionally.

析が著しい。柱状晶および成長双晶をもつ Al-2 at.% Cu 合金の組織をそれぞれ **Photo. 11 (a)** および **(b)** に、そして成長双晶組織の Al-10 at.% Zn 合金の組織を **Photo. 12** に示す。固溶限の高い合金でも、また析出相をもつ合金でも、同じ冷却条件で凝固した柱状晶と成長双晶とでは、前者のデンドライト・セルは細かく、後者はあらい。結晶偏析は前者で著しく、後者では少ない。デンドライト・セルから推定できるように、そしてこれに続く報告で明らかにされるであろうように、成長双晶で結晶偏析が少ないことは成長時での界面形態に起因する。たとえば、商業純度のアルミニウムで成長双晶が成長する場合、界面は六角セル状であるが、同じ条件の柱状成長の場合、界面はデンドライト状で凹凸がはげしい。同じ理由から、成長双晶では逆偏析が生じ難い。

2.4 成長双晶の安定性

成長双晶の結晶学的な安定さを確かめるため、半連続鋳造の商業純度アルミニウム鋳塊に生じた成長双晶および柱状晶が融点直下で長時間真空中で加熱され、その間の組織変化が観察された。真空度は 10^{-5} mmHg, 加熱温

度 620°C, そして加熱時間 0~24 hrs. であった。

加熱前後の組織を **Photo. 13** に示す。成長双晶は加熱によって全く変化しないが、柱状晶は 12~16 hrs. 以上

Photo. 12 Coring of solute zinc Al-10 at.% Zn alloy. $\times 100$

(a) Absorbed Electron Image of Growth Twin Crystal. $\times 500$
(b) Line Scanning Image of Magnesium. Full Scale 1×10^4 c.p.m.

Photo. 10 Microanalysis of growth twin crystal in Al-10 at.% Mg alloy.

(a) Columnar crystals (b) Growth twin crystals

Photo. 11 Coring of solute copper in Al-2 at.% Cu alloy. $\times 100$

As cast Heated
(a) Columnar crystals

As cast Heated
(b) Growth twin crystals

Photo. 13 Change in microstructures during heating at 620 C for 24 hrs. of semi-continuous cast aluminum. $\times 100$

の加熱で結晶粒界にそつて黒いネットワークが生じる。ただし、母体の α 固溶体粒子自体はほとんど変化しない。X線マイクロアナリシスによると、このネットワークには鉄が凝集している。アルミニウムの柱状晶組織では、620°Cでの加熱の間に主要不純物の鉄が粒界近くに集まつて低融点の共晶を形成し、それが溶融するともおもわれる。

したがつて、成長双晶は非常に安定な組織であつて、ここでも、溶質分布の項で示された結晶偏析の少ないことが実証されている。一方、柱状晶の粒界は熱的に成長双晶ほど安定でなく、結晶偏析が大きいので、粒界が低融点の相を含んでいる。ただし、粒界の近くを除くデンドライトの母体は成長双晶と同じように安定である。

2.5 その他の性質

アルキメデス法による密度測定では、柱状晶および成長双晶はともに密度 2.68 g/cm^3 で全く同じであつた。成長方向に垂直な横断面でのマイクロ・ヴィッカーズかたさは柱状晶が鋳造のままで平均25, 620°C, 24 hrs.の加熱後平均21, そして成長双晶ではそれぞれ平均24および19であるが、とくに結晶形による差は認められない。成長双晶をもつ純アルミニウム鋳塊の引張試験では、明確な方位性による相違が認められ、双晶面に平行方向での引張強さ 9.6 kg/mm^2 , 伸び32%, そして破断面はせん断型, また双晶面に垂直の方向での引張強さ 5.8 kg/mm^2 , 伸び55.1%, そして破断面はナイフエッジである。

3. 結 論

半連続鋳造および一方向性凝固の静置鋳造による純アルミニウムおよびアルミニウム基合金の鋳塊に生じる成長双晶の特性はそれがもつ結晶の方位性に帰結される。純アルミニウムおよび均一固溶体合金では、完全な平面に近い双晶面で(111)面が共有され、その面に対して微視的な優先成長小面(100)面が 54.7° の角度で両側に鏡面対称に成長し、隣接の優先成長小面と合致する位置で平らな結晶粒界を形成する。したがつて、巨視的な成長面は(111)双晶面に直角の(112)面となる。この平板状の双晶化結晶は、成長に当つて、その横方向への面積を上げ、そしてそれに平行した新しい双晶化結晶の増殖を伴う。こうして、いわゆる“羽毛状”が形成される。そこで、一つの成長双晶群は全体としても前述の方

位関係を維持するため、他の型の結晶とくらべて著しく強い方位性を示す。2相合金では、第2相は双晶となることなく、 α 固溶体が双晶化した特性的なデンドライトが生じる。ここでは、純アルミニウムでの結晶小面の関係がそのままデンドライトの枝の関係となり、したがつて、各次の枝のなす角度が 54.7° になる。柱状晶および成長双晶はほとんど同じ転位密度をもつが、前者の転位そして／あるいは欠陥は粒界以外では比較的均一であり、一方、後者のそれは粒界と平らな双晶面に集る。成長双晶のもつ特性的な方位関係の成立過程すなわち成長過程が、おそらく、この結晶の特性を決定する、たとえば比較的平らな凝固界面に起因する溶質の正偏析の傾向および少ない結晶偏析、そしてより安定な結晶粒界。

参 考 文 献

- 1) J. Herenguel; Rev. Metallurgie, **45** (1948), 139.
- 2) K. T. Aust, F. M. Krill and F. R. Morral; J. Metals, (1952), 865.
- 3) M. Schipper and W. Roth; Z. Metallkunde, **47** (1956), 78.
- 4) 吉沢, 中尾; 軽金属 (1963), 1.
- 5) 大辻, 小林; 軽金属 (1961).
- 6) B. Chalmers; Principles of Solidification, (1964).
- 7) W. D. Walter, C. M. Adams and H. F. Taylor; Trans. AFS., **62** (1954).
- 8) M. J. Bueger; Amer. Miner., (1954).
- 9) J. W. Cahn and G. W. Sears; Acta Met., (1945).
- 10) H. Zeiger; Z. Metallkunde, **52** (1961), 632.
- 11) L. C. Lovell, F. L. Vogel and J. H. Werrick; Metal Progress, (1959), 96.
- 12) 渡辺, 本間, 雄谷; 軽金属学会第30回春期大会 (1966).
- 13) H. J. Seemann und F. Stavenow; Z. Metallkunde, **52**(1952), 10.
- 14) 安田; 鋳物, **28** (1956), 12, 890.
- 15) D. E. Adams; J. Inst. Metals, **75** (1948-49), 805.