アルミニウムおよびアルミニウム合金の成長方位と 凝固界面の組織形態との関係

高橋 恒夫*・神尾 彰彦*・手塚 裕康*

Relation between growth direction and morphology of solid-liquid
interface in unidirectionally solidified aluminum
and its alloys

UDC 669.715-14:548.52:548.735

TAKAHASHI Tsuneo*, KAMIO Akihiko*, TEZUKA Hiroyasu*

The solid-liquid interface structures unidirectionally growing in $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions were examined in 99.997% Al, Al-Zn and Al-Ti alloys. The interface successively transforms from planar to hexagonal cellular in accordance to the constitutional undercooling regardless of crystallographic orientation. Little preferability is found in the cellular growth direction. The interface of grain having a growth orientation near $\langle 111 \rangle$ morphologically transforms at an earlier stage, because the $\{111\}$ plane grows slowest and easily entraps the solute built-up at the interface. Elongated cells are formed on the growing interfaces of $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ orientations. They are most regular in $\langle 110 \rangle$ orientation and less regular in $\langle 100 \rangle$. The elongated cells formed on the $\{110\}$ growing interface become regular hexagonal cells with changing freezing conditions.

(Received July 27, 1977)

1. ま え が き

一方向凝固したアルミニウムおよびアルミニウム合金の固相-液相界面の組織形態は、界面の液相側の温度配勾、凝固速度および初期溶質濃度に支配される。著者らはこれまで、アルミニウムおよびアルミニウム合金の凝固界面の観察において、温度 G の減少および凝固速度 R の増加あるいは初期溶質濃度 C_0 の増加と共に、界面の組織形態は平滑な面からくぼみ、不定形セル、長形セルそして六角形セルへと遷移し、それらの組織遷移が、アルミニウムではほぼ一定の G/R 値、アルミニウム合金においてはほぼ一定の $C_0 \cdot R/G$ 値のもとで起こることを報告した^{1)~3)}。組織形態が遷移する臨界凝固条件近くのもとでは、1つの固相-液相界面において異なった組織形態が共存することがしばしば観察された。そこで本報告では、種々の成長方位をもつ結晶を一方向凝固させ、種々の方位の固相-液相界面の組織形態における遷移過程を明らかにする。

2. 実験方法

縦形一方向凝固装置^{2),3)}により、99.997% Al (0.001 wt % Fe, 0.002 wt % Si), Al-Zn 合金 (0.1~0.5 wt % Zn) および Al-Ti 合金 (0.01~0.05 wt % Ti) を種々の G/R 値あるいは $C_0 \cdot R/G$ 値のもとで一方向凝固させ、デカンテーション法により固相-液相界面の組織形態を観察した。鋳型は電極黒鉛を加工して製作した内径25mm、深さ110mmの円筒形で、特別な操作を施さずに凝固させた場合には、試料中の結晶粒の数は2~10個であった。また、予め作製した $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ に近い方位をもつ種子結晶を同時に2~3個鋳型底部に設置し、特定の方位をもつ結晶を成長させ、各方位の結晶における組織形態の遷移挙動を調べた。

デカンテーション後、凝固界面上の付着層の影響を除去するため、界面を軽く研磨し、組織腐食を行なった。100 μm のコリメータをもつマイクロラウエカメラを用いて、背面反射ラウエ法により、各結晶粒の成長方位を

* 東京工業大学工学部金属工学科 (東京都)。Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology (Tokyo).

決定した。

3. 結果および考察

固相-液相界面の組織形態が平滑な面から六角形セルを形成する種々の凝固条件 G/R 値のもとで、種子結晶を用いずに一方向凝固させた99.997%アルミニウムにおいて、各組織形態を示す結晶粒の成長方位を **Fig. 1** に示す。平滑な面の組織形態は、 $\langle 111 \rangle$ から $\langle 100 \rangle$ 方位近くの広い成長方位の結晶において観察され、不定形セル、六角形セル形態の形成も特定な成長方位をもつ結晶に限定されない。**Fig. 2** は、図に示す3つの方位の結晶を不定形セルが形成される凝固条件 G/R 値のもとで成長させた時の固相-液相界面の組織形態を示す。この G/R 値のもとでは、成長方位が $\langle 100 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ に近い結晶ならびに $\langle 213 \rangle$ に近い結晶とも、くぼみとそれらが連結して短い溝を形成した不定形セルを示す。

以上のように、競争成長があまり起こらない凝固条件のもとでは、鋳型底面で核生成し、成長した種々の方位をもつ結晶はすべてそのまま熱流にほぼ平行に上方へ成

Fig. 1 Stereographic projection of growth directions of solid-liquid interfaces in 99.997% aluminum. ○ planar interface, △ irregular cell interface, ○ elongated cell interface, □ hexagonal cell interface.

A, B, C: irregular cell

Fig. 2 Morphologies and growth directions of three grains of a solid-liquid interface in 99.997% aluminum solidified under freezing conditions for irregular cell interface.

$$G/R = 4.5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C. sec/cm}^2$$

長する。成長と共に凝固界面の液相側へ不純物が濃縮し、与えられた G/R 値にしたがつて組成的過冷が生じ、その過冷度の大きさに応じて界面に濃縮された不純物が固相側にトラップされ、組織形態が形成される。したがって、平滑面、不定形セル、長形セル、六角形セルは特定な成長方位を持たないと考えられる。

一方、組織形態の遷移のための臨界凝固条件近くのもとでは、同一凝固界面において結晶粒により異なつた組織形態の共存が観察された。**Fig. 3** は、成長方位が $\langle 100 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ に近い方位の2つの結晶を $G/R = 1.9 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C. sec/cm}^2$ のもとで成長させた99.997%アルミニウムの組織形態と成長方位を示す。この G/R 値は組織形態が長形セルから六角形セルへ遷移する臨界の凝固条件で、 $\langle 100 \rangle$ 方位に近い成長方位をもつ結晶は湾曲した長形セル形態を示し、 $\langle 111 \rangle$ 方位に近い結晶は長形セル壁がくびれて連結した六角形セル形態を示す。99.997%アルミニウムにおいて、成長方位が $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ に近い3つの結晶を不定形セルから長形

A: elongated cell B: hexagonal cell

Fig. 3 Morphologies and growth directions of two grains of a solid-liquid interface in 99.997% aluminum solidified under freezing conditions for morphological transition from elongated cell interface to hexagonal cell interface. $G/R = 1.9 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C. sec/cm}^2$

A: irregular cell
B: elongated cell
C: elongated cell

Fig. 4 Morphologies and growth directions of three grains of a solid-liquid interface in 99.997% aluminum solidified under freezing conditions for morphological transition from irregular cell interface to elongated cell interface.

$$G/R = 3.5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C. sec/cm}^2$$

セルに遷移する $G/R = 3.5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ のもとで成長させた場合の各結晶の組織形態を Fig. 4 に示す。〈100〉方位の結晶における界面ではくぼみが分散した形態を示しているが、〈110〉方位の結晶では、くぼみが連結し、長形セルに遷移しつつある状態を呈している。一方、〈111〉方位の結晶においては、長形セルがほぼ完全に形成され、セル壁は、その長さは短い、比較的規則性のある配列を示している。すなわち、{111} 成長界面では組織形態の遷移が早く進行し、{100} 成長界面では遅くなる。Fig. 5 は Al-0.025 % Ti 双結晶の成長方位と固相-液相界面近傍の形態を示す。界面の組織形態は両結晶とも不定形セルから長形セルへ遷移しつつある状態を呈しているが、セル壁の溝は〈100〉に近い成長方位の結晶で浅く、〈111〉から 18° 離れた結晶では深い溝を形成しており、1つの固相-液相界面において、結晶の成長方位の差異により成長面にトラップされる溶質量に差があることが示される。このように、組織形態が遷移する凝固条件のもとでは、1つの固相-液相界面に種々の成長方位の結晶をもつ試料の組織形態は結晶の成長方位によって異なり、〈111〉に近い方位の結晶において組織変化がいくぶん早く起こる。

Rosenberg ら⁴⁾ は帯溶融精製した鉛を一方向凝固させ、平滑な凝固界面で成長させた場合の優先成長方位は〈111〉で、 $5 \times 10^{-4} \text{ wt } \%$ 銀を添加し、凝固界面の組織形態が十分にセル状になると優先成長方位は〈100〉になると報告している。一方、Hellawell ら⁵⁾ は、不定形セル、長形セル、六角形セルなどのセル状組織形態を示す結晶の成長方位には特定の優先性がないことを示した。Morris ら⁶⁾ は、アンチモンを 75~400 ppm 含有した鉛において、平滑な界面が不安定となつて界面形態が変化する場合、界面の結晶学的方位が大きな影響をもつことを示した。すなわち、成長方位が〈100〉あるいは〈111〉方向に近い結晶の界面ではくぼみが形成され、〈110〉方向に近い結晶では平滑な界面から直接長形セルが形成された。また、Sharp ら⁷⁾ は、界面が平滑面からくぼみの

Fig. 5 Morphologies of a solid-liquid interface and growth directions of two grains in Al-0.025% Ti alloy solidified under freezing conditions for morphological transition from irregular cell interface to elongated cell in interface.

形態に遷移する場合、くぼみの形成には特定な方位関係はないが、{110} 面の界面ではくぼみは長形セルに発達し、{100}および{111}面の界面ではくぼみは六角形セルに発達するとしている。

これらの現象に対して、Sharp らは、組織形態の成長方位による差は固相-液相界面エネルギーの異方性に相応するものであろうと推察している。Morris らは、最密の{111}面は表面エネルギーが最も低く⁸⁾、最も遅い成長速度をもつ⁹⁾ので、界面での成長面と{111}面とがなす幾可学的形態に依存して、{100}成長面では六角形セル、{110}成長面では長形セルが形づくられるとしている。

前述したように、本実験では、平滑面からの組織変化は、結晶界面の成長方向にかかわらず、くぼみの形成であり、その後の組織変化は{100}、{110}および{111}成長界面とも、くぼみが連結した不定形セル、続いて長形セル、そして次に六角形セルである。各組織形態は、固相-液相界面での溶質の濃縮に伴う組成的過冷の度合に応じて形づくられ、したがって、各形態にはデンドライトのような優先成長方位は存在しない。一方、最密面である{111}面の成長速度は{110}、{100}面と比較して最小で、成長時における過冷度が最大である¹⁰⁾ことから、{111}成長界面での溶質の濃縮が最も大きく¹¹⁾、組成的過冷も最大となるため、凝固条件が組織形態の遷移する条件のもとでは、{111}成長面での組織形態の移行が早く起こると考えられる。

Fig. 6 は Al-0.1% Zn 合金の長形セル形態の固相-液相界面を示す。成長界面は10の結晶からなり、それらのうちいくつかの結晶の成長方位を図中に示す。すべての方位の結晶において長形セルが観察される。成長方位が〈110〉方向に近く、〈110〉から 7° および 13° 離れた E および D 結晶では、より長いセル壁をもち、整列度の高い長形セルが形成している。しかし、セル壁は完全な直

Fig. 6 Elongated cell morphology of grains having various growth directions in Al-0.1% Zn alloy.

線ではなく、全体的に波状に湾曲している。 $\langle 110 \rangle$ から 16° 、 $\langle 111 \rangle$ から 24° 離れた $n\langle 321 \rangle$ 方位のB結晶においても、セル壁の整列度はひじょうに高い。成長方位が $\langle 111 \rangle$ 方向に近く、 $\langle 111 \rangle$ から 12° 離れたC結晶では、亜結晶粒界が形成されているためセル壁の長さは短く、また、湾曲度が大きい。部分的に整列度がひじょうに高い長形セルが観察される。 $\langle 100 \rangle$ から 4° 離れたA結晶では、他の方位の結晶と比較するとセル壁の整列度はひじょうに低い。この試料の凝固条件 Co·R/G値のもとでは、 $\{100\}$ 成長面の長形セルは湾曲した2~4枚の短いセル壁が並行しており、不定形セルが十分に発達して長形セルへ移行した状態を示し、セルの長手方向にはいくつかの方向が存在する。しかし、 $\{100\}$ 結晶成長面においても、Co·R/G値が適当であるならば、整列度が高く、ひじょうに長い長形セルが形成されうる。

Fig. 6 に示された各成長方向の結晶におけるセル壁の方位関係を Fig. 7, 8 および 9 に示す。Fig. 7 は $\langle 110 \rangle$ 方位に最も近い成長方向をもつ結晶Eの Laue 解析の結果をステレオ投影図に示したもので、ステレオ投影面は成長方向 G.D. に垂直である。ステレオ投影図上に記された $\langle 110 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ のトレースで示されるように、セル壁が成長界面と交わって形成される長形セルの

Fig. 7 Stereographic projection showing the orientation of elongated cell in grain E having near $\langle 110 \rangle$ growth direction. Stereographic projection plane is perpendicular to growth direction. ● pole of $\{100\}$ plane, ■ pole of $\{110\}$ plane, ▲ pole of $\{111\}$ plane.

長手方向は $\langle 110 \rangle$ とほぼ平行であり、セル壁は $\langle 100 \rangle$ と直交している。Fig. 8 に示す $\langle 111 \rangle$ 方向に近い結晶Cにおいては、セル壁の直線性が悪い。長形セルの長手方向は $\langle 110 \rangle$ 方向からずれている。 $\langle 100 \rangle$ 方向に近い結晶Aの長形セルはいくつかの方向に並んだ短いセル壁の集団からなっているため、Fig. 9 に示すように、それらのうち2つ (A, B) のセル・グループの方位関係

Fig. 8 Stereographic projection showing the orientation of elongated cell in grain C with near $\langle 111 \rangle$ growth direction. Stereographic projection plane is perpendicular to growth direction.

Fig. 9 Stereographic projections showing the orientation of elongated cell in grain A with near $\langle 100 \rangle$ growth direction. Stereographic projection planes are perpendicular to growth direction.

を調べた。Aのグループでは、長形セルの長手方向は $\langle 110 \rangle$ 方向から約 17° ずれて整列しており、一方、Bのグループのそれは約 7° ずれている。すなわち、 $\langle 100 \rangle$ 結晶の長形セルは、セルの長手方向が $\langle 110 \rangle$ に整列したものと大きくずれたものが混在している。いずれの方位の結晶においても、長形セルの長手方向は $\langle 110 \rangle$ 方向であるが、セル壁の直線性とその整列度が悪いいため、 $\langle 110 \rangle$ 方向からいくぶんずれており、そのずれ角は成長面によって、また1つの成長面においても場所によってひじょうに異なっている。ただし、 $\{100\}$ 成長面においては $\langle 110 \rangle$ 方向のみでなく、いくつかの方向が存在する。

facet成長する結晶においては、界面で組織的過冷による乱れが生じると、平滑な面はうねりを生じ、界面の傾斜が最密面の $\{111\}$ に達したとき facet 成長が進行し、facet で構成されたセルの間隙に溶質が濃縮されて組織形態を形成する¹²⁾。 $\langle 110 \rangle$ 成長方向の結晶では、facet は $\langle 110 \rangle$ 成長方向と 54.7° をなす2つの $\{111\}$ 面で構成されるため、 $\langle 110 \rangle$ の界面に突出した頂部の稜線とその間隙の底部の溝が平行で、かつ $\langle 110 \rangle$ 方向に直線的に配列し、長い溶質富の溝をもつセル形態が形成される。一方、 $\langle 100 \rangle$ 成長方向の結晶では、facet が $\langle 100 \rangle$ 成長方向と 35.3° 傾いた4つの $\{111\}$ 面で構成され、 $\langle 100 \rangle$ 界面に突出した4角錐形状を示すセル形態を形成するため、底部の溝は整列した直線ではなくなる。

Fig. 10 Morphological transition from elongated cells to hexagonal cells in Al-0.1% Zn single crystal having $\langle 110 \rangle$ growth direction. Freezing interface were anodized with HFB_4 aq. and striations were observed which are parallel to the $\langle 100 \rangle$ direction of the interface.

各方位の固相-液相界面におけるこのような形状は結晶学的方位関係から、facet 成長を示さない金属においても生じると考えられる。したがって、Fig. 6 に示されるように、 $\{110\}$ 結晶界面では整列度が高く、長いセル壁が形成され、 $\{100\}$ 結晶界面ではセル壁は湾曲しやすい。

Fig. 10 は $\langle 110 \rangle$ 結晶の成長界面における長形セルから六角形セルへの遷移挙動を示している。結晶界面はデカンテーション後1.8%ほうふつ化水素酸水溶液中で陽極酸化処理を施された。この処理により、 $\{110\}$ 面では $\langle 100 \rangle$ 方向に平行なストリーションが生成する¹³⁾。長形セル壁は $\langle 100 \rangle$ ストリーションと直交しており、Fig. 7 に示されたように、長形セル壁は $\{100\}$ 面からなり、 $\{110\}$ 成長界面と直交し、その交線方向は $\langle 110 \rangle$ 方向である。

$\langle 110 \rangle$ 結晶の長形セルにおいても、Fig. 10 に示されるように、Co·R/G 値の増加により、長形セル壁のノード部でくびれが生じ、それらが連結して、規則的な六角形セル形態が形成される。 $\{110\}$ 成長面における六角形セルの2辺は $\langle 100 \rangle$ ストリーションと平行で、これらのセル壁は $\{110\}$ 面からなる。

4. 結 言

一方向凝固したアルミニウムおよびアルミニウム合金の成長界面の組織形態は、凝固条件G/R値の減少あるいはCo·R/G 値の増加により固相-液相界面で乱れが生じると、成長方位に関係なく、平滑面上にくぼみが生じ、界面での溶質の濃縮あるいは枯渇の度合に応じて、不定形セル、長形セル、六角形セルへと順次遷移する。そして、各セル組織は特定な優先成長方位をもたない。

各組織形態の形成のための臨界凝固条件のもとでは、組織形態の変化は、固相-液相界面の結晶方位に依存し、溶質が最も濃縮あるいは枯渇して成長時の過冷が最大の $\{111\}$ 成長面で早く起こる。

長形セル形態は $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 結晶のすべての成長面で形成される。セル壁の配列の規則度はG/R および Co·R/G 値に依存するが、その規則度は $\langle 110 \rangle$ およびそれに近い成長方位をもつ結晶でひじょうに高い。 $\langle 100 \rangle$ 結晶の成長面ではセル壁は短く、湾曲しやすく、配列の規則性は低い。

参 考 文 献

- 1) 高橋, 神尾, 小島, NG. Trung: 軽金属, **20** (1970), 611.
- 2) 高橋, 神尾, 小島, NG. Trung: 軽金属, **21** (1971), 463.
- 3) 高橋, 神尾, NG. Trung: 軽金属, **25** (1975), 134.
- 4) A. Rosenberg, W. A. Tiller: Acta Metallurgica,

- 5 (1957), 565.
- 5) A. Hellowell, P. M. Herbert: *Proc. Roy. Soc.*, **A269** (1962), 560.
 - 6) L. R. Morris, W. C. Winegard: *J. Crystal Growth*, **5** (1969), 361.
 - 7) R. M. Sharp, A. Hellowell: *J. Crystal Growth*, **11** (1971), 77.
 - 8) J. K. Mackenzie, A. J. W. Moore, J. F. Nicholas: *J. Phys. Chem. Solids*, **23** (1962), 185.
 - 9) G. Wranglen: *Acta Chem. Scand.*, **9** (1955), 661.
 - 10) J. C. Brice, P. A. C. Whiffin: *Solid-State Electronics*, **7** (1964), 183.
 - 11) J. A. Spittle, M. D. Hunt, R. W. Smith: *J. Crystal Growth*, **3-4** (1968), 647.
 - 12) W. Bardsley, J. S. Boulton, D. T. J. Hurle, "The Solidification of Metals", p. 93, The Iron and Steel Institute, London (1968).
 - 13) 高橋, 村上: 軽金属, **25** (1975), 327.