3次元結晶方位を制御した純アルミニウム 多結晶鑄塊の作製のための成長条件

須藤 亮*・秀野 晃**
本間 梅夫***・雄谷 重夫****

Growth condition for preparation of polycrystalline pure aluminum cast bar
having crystallographic orientation three dimensionally controlled

UDC 669.71-176:548.5

SUDO Akira*, HIDENO Akira**, HONMA Umewo*** and OYA Shigeo****

Polycrystalline high purity aluminum was epitaxially regrown from seed crystals having various combinations of crystallographic orientations. Stable growth of a grain potentially depends on a preferred orientation during solidification. Grains preferentially grow in $\langle 100 \rangle$ direction under the solidification condition in which the solid-liquid interface forms hexagonal cells. The preference of $\langle 100 \rangle$ orientation is emphasized under the conditions in which the interface forms broken cells and dendrites. These facts lead to successful preparation of polycrystalline aluminum having crystallographic orientations three dimensionally controlled.

(Received October 7, 1977)

1. 緒 言

成長双晶の種子結晶をエピタキシャルに成長させ、3次元結晶方位の整列した多結晶アルミニウムおよびアルミニウム合金鑄塊の作製が可能となり¹⁾、このような鑄塊を用いて、種々の結晶方位からの圧延および再結晶集合組織形成の過程が解明されてきた^{2)~4)}。しかし、これらの鑄塊は双晶面を持ち、この面に関して結晶方位が鏡面对称に変化し¹⁾、しかも基本的には優先成長面 $\{112\}$ 面およびこれに直交する $\{111\}$ と $\{110\}$ 面で構成される6面体である。このため、より一般的な方位関係を持ち、任意に3次元結晶方位を制御した多結晶鑄塊の作製が望まれている。さらに、このような鑄塊を得ることによって、凝固時の組織形態に及ぼす結晶方位の影響について調べることも容易になる。そこで本研究では、種子結晶として、単結晶から切り出した $\{100\}$ 、 $\{110\}$ および $\{111\}$ 面を任意に組み合わせ、これらの面をエピタキシャルに成長させ、3次元結晶方位の整列した多結晶アルミニウ

ム鑄塊の作製を試みた。

2. 実験方法

使用した純アルミニウムは99.998 wt% 純度で、不純物としてはSi:0.0004 wt%, Fe:0.0004 wt%, Cu: 0.0012 wt% である。

2.1 種子結晶の形状

種子結晶はFig. 1に示したように、あらかじめ作製した単結晶を所定の方位に切り出し、これらを交互に組み合わせた円柱で、直径2.5 cm、高さ1 cmである。Fig. 1には単結晶の組み合わせをも示す。ここで、種子結晶1~3は成長方向(Z方向)が同じで、これに垂直の方向(X-Y方向)だけ異なる2種類の単結晶を交互に組み合わせたものである。種子結晶4は成長方向の異なる3種類の単結晶を順次組み合わせたものである。

2.2 種子結晶の表面処理

結晶方位を完全にエピタキシャルに受け継がせるための種子結晶の表面処理法を求めるため、種子結晶表面に

* 早稲田大学大学院理工学研究科 (東京都)。Graduate School of Science and Engineering, Waseda University (Tokyo).

** 早稲田大学大学院理工学研究科 (東京都)。現在、古河アルミニウム工業㈱ (日光市)。Graduate School of Science and Engineering, Waseda University (Tokyo). Presently at the Furukawa Aluminum Co., Ltd. (Nikko).

*** 三菱軽金属工業㈱ (横浜市)。Research Laboratories, Mitsubishi Light Metals Industry Ltd. (Yokohama).

**** 早稲田大学鑄物研究所 (東京都)。The Castings Research Laboratories, Waseda University (Tokyo).

Specimen	Crystal	Regrowing plane {Z}	Direction <X>
1	A	{100}	<100>
	B	{100}	<110>
2	A	{110}	<100>
	B	{110}	<110>
3	A	{111}	<112>
	B	{111}	<110>
4	A	{100}	<100>, <110>
	B	{110}	<100>, <110>
	C	{111}	<112>, <110>

Fig. 1 Combinations of crystallographic orientations in seed crystals.

次に示す4種類の処理を施し、チル板の予熱温度を 280 ~ 450℃に変化させ、800℃の純アルミニウム溶湯を注湯し、一方向凝固させた。

- (i) 過塩素酸、エチルアルコール溶液中で電解研磨。
- (ii) エメリーペーパーで # 1000 まで研磨し、そのまま放置。
- (iii) 電解研磨後、ほう酸・ほう砂溶液中で陽極酸化処理し、極めて薄いバリヤー型陽極酸化皮膜を形成させる。
- (iv) 電解研磨後、硫酸・しゅう酸溶液中で陽極酸化処理し、厚い多孔質陽極酸化皮膜を形成させる。

Photo 1 にこうして得られた鋳塊の種子表面付近の縦断面組織を示す。電解研磨した種子結晶を用いると、チル板予熱温度 280 ~ 450℃のすべての範囲で、Photo 1(a) のように、種子結晶方位を完全にエビタキシャルに受け継いで成長する。バリヤー型陽極酸化皮膜を表面に形成させた種子結晶を使用した時も、チル板予熱温度 400℃以上で Photo 1 (b) のように、種子結晶の方位が受け継がれる。しかし、エメリーペーパー研磨後放置の種子結晶の方位は受け継がれにくく、さらに多孔質陽極酸化皮膜を形成させた種子結晶では全く方位は受け継がれない。

一般に種子結晶の方位をエビタキシャルに受け継がせ

るためには、注湯の際、種子結晶上部がいつたん再溶解する必要がある。このとき、注入された溶湯の流れによって種子結晶表面の酸化皮膜が除去されるであろう。しかし、Photo 1 (a) および(b) では、種子結晶表面の薄い酸化皮膜が完全に残っているにもかかわらず、この酸化皮膜を介して、種子結晶の方位が受け継がれている。すなわち、種子結晶表面の加工層を除いた後に生じる極めて薄い酸化皮膜は、種子結晶からの方位の受け継ぎを妨げてはいない。そこで本実験では、種子結晶からのエビタキシャル成長の条件として、種子結晶表面は加工層を除くために電解研磨し、鋳造時のチル板予熱温度を 320℃、注湯温度を800℃とした。

2.3 一方向凝固

Fig. 2 に一方向凝固装置を示す。縦型環状炉内の内径 2.5 cmφ、長さ 15 cm の断熱鋳型底部に種子結晶を置き、鋳型上部より純アルミニウム溶湯を注湯する。炉および鋳型は固定したままで、チル板を水冷あるいは空冷することによって一方向凝固させた。凝固条件は鋳型内4か所にクロメル-アルメル熱電対を挿入して測定し、チル板を水冷した場合の凝固速度 R は 0.72 cm/min、空冷した場合は 0.53 cm/min であつた。固液界面前方の液

Photo 1 Interface profiles between seed and regrown crystals.

Fig. 2 Apparatus for unidirectional solidification.

相中の温度勾配 G は水冷, 空冷の場合とも約 $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ であった。凝固進行中の固液界面組織はショックデカンテーションを行ない観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 結晶粒の安定性

Photo 2 は $\{100\}$ を成長面とし, 成長方向に対して垂直な X 方向の方位を $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ と交互に変化させた一方凝固鑄塊のマクロ組織を示す (Fig. 1 の試料 1 参照)。凝固速度 $R = 0.72\text{ cm/min}$, 0.53 cm/min のどちらの鑄塊とも, 種子結晶の方位, 形状を受け継いでいて, 鑄塊上部まで安定に成長している。このように, $\{110\}$ を成長面とした場合, 成長を妨害する余分な結晶の発生がひじょうに少なく, 整った板状結晶粒を持つ鑄塊が得られる。

$\{100\}$ を成長面とし, X 方向の方位を交互に $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ に変化させた鑄塊のマクロ組織を **Photo 3** に示す。凝固速度 $R = 0.72\text{ cm/min}$ の鑄塊では, 凝固途中で新しく発生した余分な結晶のため, やや結晶粒が乱れているが, $R = 0.53\text{ cm/min}$ の鑄塊では, 各結晶粒が種子結晶の方位, 形状を保って, 板状に安定して成長しており, $\{100\}$ を成長面とした鑄塊 (Photo 2) と差はみられない。

$\{111\}$ を成長面とし, X 方向の方位を交互に $\langle 112 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ に変化させた鑄塊のマクロ組織を **Photo 4** に示す。この場合, 種子表面から種々の距離における鑄塊の横断面組織を示す。この方位では, 各結晶粒が凝固途中で発生した余分な結晶によって著しく成長を妨げられてい

る。とくに $R = 0.72\text{ cm/min}$ の鑄塊では, 結晶粒の乱れが激しく, 鑄塊上部では全く種子結晶の方位, 形状が維持されていない。

以上のように, 成長方位を一定とし, これに垂直な方位を交互に変え組み合わせ, 一方向凝固させると, $\{100\}$ を成長面とした鑄塊が最も安定して成長し, 続いて $\{110\}$, $\{111\}$ の順である。また, 凝固速度が遅い場合 ($R = 0.53\text{ cm/min}$) の方が, より安定な結晶粒が得られる。さらに, 成長方向に垂直な方位 (X - Y 方向) の違いによる成長の優先性は, マクロ的にはほとんど差が認められない。

Photo 5 は $\{100\}$, $\{110\}$ および $\{111\}$ の 3 主要面を同時に成長させ, 各成長面の優先成長性を比較したものである。

Photo 3 Surfaces and longitudinal sections of unidirectionally solidified bars. Regrown plane; $\{110\}$, (specimen No. 2—see Fig. 1).

Photo 2 Surfaces and longitudinal sections of unidirectionally solidified bars. Regrown plane; $\{100\}$, (specimen No. 1—see Fig. 1).

Photo 4 Surfaces and cross sections of unidirectionally solidified bars. Regrown plane; $\{111\}$, (specimen No. 3—see Fig. 1).

る。凝固速度 $R = 0.72 \text{ cm/min}$ の鋳塊では, $\{100\}$ を成長面とする結晶が最も優先的に成長し, 鋳塊上部ではほとんど $\{100\}$ で占められている。次に $\{110\}$ を成長面とする結晶の優先成長性が強く, これら両者の間の優先成長性の差は比較的小さい。 $\{111\}$ を成長面とする結晶は優先成長性が極めて弱く, $3 \sim 5 \text{ cm}$ 成長した段階で, 他方位の結晶によつて成長が妨げられ, 消え去っている。

Photo 5 Surfaces and longitudinal sections of unidirectionally solidified bars. Regrown planes; $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{111\}$, (specimen No. 4—see Fig. 1).

凝固速度が遅い場合も ($R = 0.53 \text{ cm/min}$), $\{100\}$ の優先成長性が強く, 続いて $\{110\}$, $\{111\}$ の順であるが, その差は小さくなり, $\{110\}$ を成長面とする結晶も鋳塊最上部まで伸び, さらに $\{111\}$ を成長面とする結晶も種子表面から約 12 cm まで成長している。

このように, 本実験の凝固条件範囲内では, $\{110\}$ を, 成長面とする結晶が最も優先的に成長し, 続いて $\{110\}$ $\{111\}$ の順であつた。この順序は, 成長方位を一定とし, これに垂直な方位 (X - Y 方向) を交互に変えて成長させたとき (Photo 2 ~ 4) の結晶粒の安定性の順序と一致している。したがつて優先成長性の強い結晶を組み合わせた方が, 結晶粒の安定した多結晶鋳塊を容易に得ることができる。また, 凝固速度を遅くすると ($R = 0.53 \text{ cm/min}$), 各方位の優先成長性の差が小さくなり, すべての結晶粒が安定して成長しやすくなる。

3.2 固液界面形態と優先成長方位

アルミニウムなどの f. c. c. 金属が凝固する際, 固液界面がデンドライト状に成長する場合には $\langle 100 \rangle$ が優先成長方位になると言われている⁵⁾。しかし凝固条件 G/R の値がやや大きく, 六角形セル界面で成長する場合には, まだ明確にされていない⁵⁾⁻⁷⁾。そこで本実験では Photo 2 ~ 5 の鋳塊と同様の凝固条件 ($R = 0.72$ および 0.53 cm/min) で種々の方位の結晶を一方向凝固させ, 凝固途中でショックデカンテーションを行ない, 固液界面組織を求めた。Photo 6 にこれら固液界面組織を示す。

$R = 0.72 \text{ cm/min}$

$R = 0.53 \text{ cm/min}$

100 μ

Photo 6 Structure of decanted interface.

凝固速度 $R = 0.72 \text{ cm/min}$ の鋳塊の固液界面はブロークンセルおよび一部六角形セル組織を示し、凝固速度 $R = 0.53 \text{ cm/min}$ の鋳塊の固液界面は六角形セルおよび一部長形セルを示している。このように本実験の凝固条件では、デンドライト界面ではなく、セル状界面で凝固が進行していたにもかかわらず{100}を成長面とする結晶が優先的に成長していた。

Photo 7 は固液界面がデンドライト状組織で成長するように、不純物を多く含んだ純アルミニウム（純度99.8 wt%Al）を一方向凝固させた鋳塊の長手断面マクロ組織を示す。{100}を成長面とする結晶が極めて強い優先成長性を示し、他の方位の結晶は凝固開始点から1～2 cmの位置で完全に消失している。

以上のように、純アルミニウムの凝固では、固液界面が六角形セルで成長する凝固条件の下でも、 $\langle 100 \rangle$ 方向に成長する結晶が比較的優先的に成長し、ブロークンセル、さらにはデンドライト状界面へと凝固条件が変化するにしたがつて、この傾向がより顕著になる。

Photo 7 Longitudinal section of unidirectionally solidified aluminum 99.8wt% purity. Regrown planes; {100}, {110} and {111}, (specimen No. 4—see Fig. 1).

4. 結 言

種子結晶を用いて、3次元結晶方位の整列した純アルミニウム多結晶鋳塊の作製を試みた。この際、種子結晶表面を電解研磨し、加工層を取り除くことによつて、容易に種子結晶の方位、形状を受け継がせることができた。

固液界面が六角形セル組織で成長する凝固条件のとき、成長方位を一定とし、これに垂直な方位を交互に変化させると、{100}を成長面とする鋳塊の結晶粒が最も安定して成長し、続いて{110}、{111}の順となる。{100}、{110}および{111}を同時に成長させると、{100}を成長面とする結晶が優先的に成長し、{111}の結晶が最も優先成長性が弱い。この傾向はデンドライト界面で成長する際、一層顕著に現われ、ブロークンセル、六角形セル界面となるにつれて、優先成長性の差が小さくなり、各結晶粒が比較的安定に成長しやすくなる。

参 考 文 献

- 1) 松井, 本間, 雄谷: 軽金属, **19** (1969), 287.
- 2) 別宮, 本間, 雄谷: 軽金属, **22** (1972), 211.
- 3) 別宮, 本間, 雄谷: 軽金属, **22** (1972), 221.
- 4) 藤原, 坂井, 本間, 雄谷: 軽金属, **24** (1974), 498.
- 5) D. Walton, B. Chalmers: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215** (1959), 447.
- 6) A. Rosenberg, W. A. Tiller: *Acta Met.*, **5** (1957), 565.
- 7) A. Hellawell, P. M. Herbert: *Proc. Roy. Soc. (A)*, **269** (1962), 560.