結晶方位を制御した Al-CuAl₂ ラメラ結晶の競争成長

西沢 昭人*・本間 梅夫**・雄谷 重夫***

Competitive growth of Al-CuAl₂ lamellar crystals having controlled crystallographic orientations

UDC: 669, 715'3:548. 52

Akito NISHIZAWA*, Umewo HONMA**
and Shigeo OYA***

Al-CuAl₂ lamellar eutectic crystals were epitaxially regrown unidirectionally from seed crystals with different combinations of stable crystallographic orientations. A stable orientation relationship in the Al-CuAl₂ lamellar is equivalent to that suggested by Kraft. A lamellar plate with stable orientation grows in the directions perpendicular to the heat and parallel to the lamellar interface, and then competitive growth among stable lamellar crystals occurs. The growing behavior of eutectic lamellar plate both in directions inverse and perpendicular to the heat flow is clarified using platelet growth models.

(Received October 14, 1982)

1. 緒 言

これまでのラメラ共晶成長についての結晶学的研究の多くは、一方向凝固によつて、核生成あるいは成長の方位優先性のみに依存して成長したラメラ結晶の観察に基づくものであつた。したがつて、ラメラ結晶の熱流方向に対して垂直な横方向への結晶方位が制御されておらず、そのためラメラ結晶の横方向への成長については明らかにされていない。

本研究では、当研究室で確立された組み合わせ種子結晶を用いる鋳塊の結晶方位制御方法を Al-CuAl₂ 共晶に適用し、ラメラ結晶の競争成長、特にラメラ結晶の熱流方向に対して垂直な横方向への成長による競争成長について結晶学的に検討を行った。

2. 実験方法

実験は、純度99.998 wt %の高純度アルミニウムと純度99.99 wt %の電解銅とで溶製した Al-33 wt % Cu 共晶合金を用いて行った。

2.1 ラメラ結晶の熱流方向に対して垂直な横方向への成長
種子結晶; Al-CuAl₂ 共晶合金を一方向凝固装置内の

内径約24 mm の断熱鋳型に鑄込み、チル板上から成長させ、その鋳塊上部の横断面で結晶方位を測定し、凝固界面の結晶方位が α 相(112), θ 相(123)に近い面で、ラメラ界面の結晶方位関係が $[11\bar{1}]\alpha \parallel [12\bar{1}]\theta$ であることを確認した。この安定したラメラ結晶の中のラメラ組織がほぼ同方向にそろっている部分を切り出し、それらを

Type	Crystal	Growth Plane {Z}		Direction {X}	
		α Al	θ CuAl ₂	α Al	θ CuAl ₂
I	A	(112)	n(123)	$[11\bar{1}]$	$[12\bar{1}]$
	B			L.I. $\perp$ {X}	L.I. $\perp$ {X}
II	A	(112)	n(123)	$[11\bar{1}]$	$[12\bar{1}]$
	B			L.I. $\parallel$ {X}	L.I. $\parallel$ {X}

n: near, L.I.: Lamellar Interface

Fig. 1 Combinations of crystallographic orientations in seed crystals Types I and II.

* 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).

** (株)ダイリサーチ横浜分室 (横浜市)。

Yokohama Branch, Dia Research Institute (Yokohama).

*** 早稲田大学鋳物研究所 (東京都)。

The Castings Research Laboratories, Waseda University (Tokyo).

Fig. 1 のように、再成長面 {Z} を一定、すなわち α 相 (112), θ 相 (123) に近い面とし、横方向 (XY 方向) のみを変化させて組み合わせ、種子結晶とした。この Type I, II の組み合わせ種子結晶を再成長させると、ラメラプレート (交互に配列している 1 枚の α あるいは θ 板状相) の枚数を増す成長 (核生成) と、ラメラプレートのラメラ面に平行な横方向 (熱流方向に対して垂直な方向) への成長とによる競争成長を観察することができる。種子結晶の形状は直径 20 mm、高さ 10 mm の円柱状であった。なお、結晶方位は X 線回折極点図測定法で決定した。

一方向凝固; 一方向凝固装置内の内径 20 mm、長さ 130 mm の断熱鋳型の底部に種子結晶を置き、チル板予熱温度 320°C とし、共晶溶湯を 700°C で注湯し、一方向凝固させた。凝固条件は、 $G/R \geq 2.0 \times 10^4 \text{ s/cm}^2$ とし、平滑界面で凝固させた。

2.2 ラメラ結晶のラメラ面に平行な横方向への成長による競争成長

種子結晶; ラメラ面に平行な横方向へのラメラプレート成長どうしを競争成長させるため、**Fig. 2** に示す種子結晶を用いた。この Type III 種子結晶は、組み合わせ

Type III

Type	Crystal	Growth Plane {Z}		Direction <X>	
		α Al	θ CuAl ₂	α Al	θ CuAl ₂
III-1	A	(112)	n(123)	[110]	[210]
	B			[110]	[210]
	C			[111]	[121]
	D			[111]	[121]
III-2	E	(112)	n(123)	[110]	[210]
	F			[110]	[210]
	G			[111]	[121]
	H			[111]	[121]

n: near, L.I.: Lamellar Interface

Fig. 2 Combinations of crystallographic orientations in seed crystals Type III.

面 (SS'断面) に対して両側の結晶のラメラ組織の向きが互いに 45° となるように組み合わせで作製した。この組み合わせには結晶学的に 4 種あり (**Fig. 5**, Type III-1, 2) それぞれの種子で 3 種の組み合わせを同時に同じ凝固条件のもとで競争成長させることができる。

一方向凝固; 2, 1 と同様、一方向凝固装置内の断熱鋳型底部に種子結晶置き、共晶溶湯を注湯し平滑界面で一方向凝固させた。

3. 実験結果および考察

3.1 Al-CuAl₂ 安定ラメラ結晶からの受け継ぎ成長

一方向に安定成長した Al-Cu 共晶の結晶方位関係を X 線回折極点図測定法で調べると、**Fig. 3** に示すように、ラメラ界面は (111) α // (121) θ で α 相の凝固方向 [112], θ 相の凝固方向 [123] に近い方向であり、Kraft¹⁾ が示した方位関係と等価な結果が得られる。この結晶方位には 5° ~ 10° のばらつきがある。

この実験では、この安定した結晶方位関係をもつラメラ結晶を種子結晶とし、受け継ぎ成長させた。**Photo 1** にその受け継ぎ部の縦断面ミクロ組織を示す。受け継ぎ境界部分には組織の乱れた帯域があるが、凝固が進むにつれて整ったラメラ組織となり、そのラメラ組織の方向および結晶方位は種子結晶のそれらと同じである。種子結晶と再成長部ではラメラ間隔が異なる。ラメラ間隔は成長速度によって定まり、種子部と再成長部では成長速

Fig. 3 Equilibrium crystal orientation stereogram of Al-CuAl₂ eutectic.

Photo 1 Photomicrograph of longitudinal section of seed-casting interface.

度が異なるからである。

3.2 ラメラ結晶の熱流方向に対して垂直な横方向への成長

ラメラの横方向への成長を結晶学的に観察しやすくするためには、ラメラ組織の向きを任意に設定でき、その向きおよび結晶方位が凝固とともに変化しないことが必要である。この Al-CuAl_2 の安定した結晶方位関係にあるラメラ結晶を組み合わせ、Type I, II および III の種子結晶とし、それらを競争成長させることによりラメラ結晶の横方向への成長を観察することができた。

Photo 2 に Type I の種子結晶を用いて一方向凝固させた鋳塊の各横断面マクロ組織を示す。種子結晶 A-B-A の各ラメラ組織の向きおよび結晶方位を受け継いで凝固が進むにつれて、両側の A 結晶から再成長したラメラ結晶は面積を増し、B 結晶から再成長したラメラ結晶の面積は減少する。これは A 結晶を受け継いだラメラ結晶のラメラプレートが凝固とともにラメラ面に平行な横方向 (Type I の Y 方向) へ成長したことを示す。また、**Photo 3** に Type II の種子結晶を用いて一方向凝固させた鋳塊の各横断面マクロ組織を示す。Type I と同様に、ラメラプレートがラメラ面に平行な横方向へ成長し、中央の B 結晶から再成長したラメラ結晶の面積が増す。

以上の観察結果から、安定結晶方位をもつラメラ結晶は、**Fig. 4** に模式的に示すように、各相のラメラプレートがラメラ面に平行な横方向 (熱流方向に対して垂直な横方向) へ成長することが明らかになった。

3.3 ラメラ結晶のラメラ面に平行な横方向への成長による競争成長

Type III の組み合わせ種子結晶を用いて、ラメラプレ

Photo 2 Transverse sections of Al-CuAl_2 lamellar crystals unidirectionally growing from seed crystal Type I.

Photo 3 Transverse sections of Al-CuAl_2 lamellar crystals unidirectionally growing from seed crystal Type II.

Fig. 4 Schematic illustration showing growth of each lamellar plate. (Arrows indicate growth directions)

Photo 4 Transverse sections of Al-CuAl_2 lamellar crystals unidirectionally growing from seed crystal Type III-1.

Fig. 5 Schematic illustrations of four combinations in seed crystals Type III-1, 2. (Arrows indicate directions of moving boundaries.)

ートのラメラ面に平行な横方向への成長どうしによる競争成長を観察した。Photo 4 に Type III-1 の種子結晶を用いて一方向凝固させた鋳塊の各横断面マクロ組織を示す。凝固進行に伴う粒界の移動を Photo 4 の右に模式的に示し、Fig. 5 に Type III-1, 2 の種子結晶での 4 種の組み合わせによる競争成長を図解的に示す。

4 種の組み合わせすべてで競争成長が起こり、矢印の方向に粒界がゆつくり移動する。矢印の長さは移動の速さを示す。(i) の組み合わせ (Type III-1, B-C) では、C 結晶の侵入により、粒界がゆつくり移動、(ii) の組み合わせ (Type III-1, B-D) では、B 結晶の侵入により粒界が速く移動、(iii) の組み合わせ (Type III-1, A-C) では、C 結晶の侵入により速く、そして (iv) の組み合わせ (Type III-2, E-G) では、E 結晶の侵入により粒界がゆつくり移動する。

3.4 ラメラプレートのプレートレット成長

前述の競争成長の結果は、Rossenberg, Tiller²⁾, Hellawell¹³⁾ らが優先成長方位の発達する機構を説明しているプレートレット成長モデルを用いて説明することができる。

Hellawell¹³⁾ らは、最密面が積み重なったプレートレットの成長モデルを使つて特定方位の結晶が優先成長する機構を説明した。プレートレット成長では、界面前方に正の温度勾配があり、平滑界面で成長するとき、Fig. 6 のように、最密面が固液界面に対し、より小さい角度で配列した結晶 II が横方向に拡張し、結晶 I を押し

のけて優先的に成長できるとしている*。Al-CuAl₂ ラメラ結晶の各相の最密面は α 相 (f. c. c.) が $\{111\}$ 、また θ 相 (b. c. t.) が $\{110\}$ である。 α 相の $\{111\}$ は 4 面あるが、ラメラプレートのラメラ面に平行な横方向への成長

Fig. 6 Diagram illustrating platelet growth in two adjacent grains of different orientations.

* [プレートレット成長のモデル⁴⁾]

Fig. 6 の最密面 (プレートレット) が界面に対して大きな角度を持った結晶 I と小さな角度を持った結晶 II との競争成長において、結晶 I は液相中に多数の原子収容部を持つので、結晶 II よりも大きな前進速度をもっている。平滑界面で成長するとき、界面前方で結晶が突出するのに必要な過冷が存在していないために、結晶 I は液相中に大きな前進速度を持つているにもかかわらず、結晶 II に先行することができない。その結果、成長が進むにつれて横方向への分速度の大きい結晶 II が拡張し、結晶 I を押しのけて進むようになる。

に関与する面は、ラメラ界面の $\{111\}$ と凝固界面でのラメラ組織の方向と平行にある $\{111\}$ を除いた 2 面である。また、 θ 相の $\{110\}$ は 2 面あり、そのうちの 1 面はラメラ面とほぼ平行にあるため、ラメラプレートの横方向への成長に関与する面は残りの 1 面である。

Fig. 7 に両相の凝固界面に平行な横断面およびラメラプレートに平行な縦断面でのプレートレットのトレースを図示する。細矢印の方向は、各プレートレットの成長方向を示す。 α 相の $\{111\}$ プレートレットの成長方向は凝固方向から約 28° 、 θ 相の $\{110\}$ プレートレットのそれは約 10° 傾いている。ラメラ面に平行な横方向への実際の成長は太矢印で示す成分となる。この太矢印で示す横への成長成分によつて、ラメラプレートはラメラ面に平行な横方向へ成長すると考えられる。また、ここで θ 相のプレートレットは片側にしか傾いていないが、それは常に両隣にある α 相の成長に伴つて反対の方向へも成長すると考えられる。

Fig. 8 に、Fig. 6 の結果をプレートレット成長モデルを用いて示す。Fig. 8 では、粒界部付近の横断面模式図に各プレートレットの成長ベクトル（細矢印）および粒界移動に実際関与するプレートレットの成長ベクトル、すなわち粒界に対して垂直な方向への成長成分（太矢印）を示し、この太矢印には結晶別に α_B 、 α_C 、 θ_C …の記号をつけた。各組み合わせで起こる競争成長は、太矢印で示す成長成分を両ラメラ結晶で比較すると明らかになる。ところで、この組み合わせでは粒界の移動に伴つて 2 種の競争成長を考える必要があり、それらは両ラメラ結晶の α 相どうし（このとき同時に θ 相どうし）による競争成長と、一方の結晶の α 相と他方の結晶の θ 相による競争成長である。

Fig. 7 Diagram illustrating platelet growth of lamellar plate. A fine arrow is true growth direction of each platelet. A bold arrow is growth element.

たとえば、(i)の組み合わせで両結晶の α 相どうし、 θ 相どうしが接触している場合、 α 相では α_B と α_C がまつつく同じで釣り合っているが、 θ 相では B 結晶の θ 相プレートレットに粒界側への成長成分がないため、 θ_C により C 結晶の θ 相が B 結晶へ侵出できる。C 結晶の θ 相が B 結晶側へ成長すると C 結晶の α 相もそれに伴つて成長し、全体として C 結晶が B 結晶側へ侵出し粒界は左へ移動する。また、B 結晶の α 相と C 結晶の θ 相が接触（同時に B 結晶の θ 相と C 結晶の α 相が接触）している場合、 α_B と θ_C の競争では α_B の方が θ_C より大きく、その差の分だけ B 結晶の α 相が C 結晶側へ侵出する力を持っている。同時に起こっている B 結晶の θ 相と C 結晶の α 相 α_C との競争では、B 結晶の θ 相プレートレットに粒界側への成長成分がないため、 α_C により、C 結晶の α 相が B 結晶側へ侵出できる。このとき、B 結晶の α 相による侵出力より C 結晶の α 相の侵出力 α_C の方が大きいいため、全体として C 結晶が B 結晶側へ侵出し、粒界は左へ移動する。

したがつて(i)の組み合わせの場合、プレートレット成長により 2 種の競争成長とも C 結晶が B 結晶側へ侵出成長できることがわかる。(ii)、(iii)および(iv)の組み合わせについても同様に実験結果をプレートレット成長モデルを用いて説明できる。

粒界の移動速さについても、Fig. 8 の太矢印で示した成長成分の大きさで比較することができる。各組み合わせで起こる 2 種の競争成長のうち遅い方が律速になり、それが粒界移動速さとなる。(i)、(iv)の組み合わせでは、 α 相どうし θ 相どうしの競争成長時の θ_C 、 θ_E が律速となり、ゆつくり粒界は移動、それに対し、(ii)、(iii)の組み合わせでは、 α_B と α_D の差、 α_A と α_C の差による侵出が律速となりこれらは θ_C 、 θ_E よりかなり大きいため粒界は速く移動する。

Fig. 8 Schematic illustrations showing platelet growths of four combinations in two adjacent lamellar crystals.

4. 結 論

Al-CuAl₂ ラメラ共晶は、一方向凝固させると最終的に安定した結晶方位関係、すなわちラメラ界面の結晶方位関係が(111) α // (121) θ で、各相の凝固方向が α <112> θ <123> に近い方向、をもつラメラ結晶になる。この安定したラメラ結晶を用いて、再成長面の結晶方位を一定としラメラ組織の方向のみを変化させた2種の組み合わせ種子結晶を作製し、これらの種子結晶を再成長させた結果、ラメラ結晶の熱流方向に対して垂直な横方向への成長の仕方が明らかにできた。

Al-CuAl₂ 共晶の安定結晶方位をもつラメラ共晶の熱流方向に対して垂直な方向への成長は、ラメラ面に平行な横方向に起こり、ラメラプレートの枚数を増すことは

ない。さらにこのラメラプレートの横方向への成長によって生じる、異なるラメラ組織の方向をもつ安定ラメラ結晶どうしの競争成長は、 α 相の{111}プレートレット、 θ 相の{110}プレートレットの成長を考えることにより説明できる。

参 考 文 献

- 1) R. W. Kraft: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), 65.
- 2) A. Rossenberg, W. A. Tiller: *Acta. Met.*, **5** (1957), 565.
- 3) A. Hellawell, P. M. Herbert: *Proc. Roy. Soc. A*, **269** (1962), 560.
- 4) D. Walton, B. Chalmers: *Trans. AIME*, **215** (1959), 447.