ニッケル単結晶下部組織のX線的研究

前 田 繁 男*

Shigeo Maeda: X-ray Studies on Sub-structures in Single Crystals of Nickel.

An examination was carried out by the X-ray diffraction microscopy with respect to misoriented sub-structures in the crystals which had been grown from the melt in the [001] direction. It is found that within the range of the lowering speed from 1 to 10 mm/min, the specimen consists of the two types of sub-structure whose boundaries extend together in the direction parallel to the [001] axis. One type of sub-structure is that which is termed "striations" and the other is the sub-structure, developed by branching off of sub-boundaries during the growth. A mechanism of the latter formation is discussed on the basis of the fact that super-cooling liquid exists inside the groove which is formed at the solid-liquid interface meeting the sub-boundary.

(Received August 29, 1961)

I. 緒 言

よく知られているように熔融凝固法で作った金属単結晶は、凝固過程において生じた数種の下部組織を含んでいる。現在これらの下部組織はその素因より、不純物の不均一な分布によるものと、転位の特殊な配列によるもの、すなわち、相互に結晶方位差をもつ下部組織とに大別されている。

本報においては、種々の成長条件のもとで作ったニッケル単結晶のX線の観察から、主に後者に属する下部組織の性質を調べ、顕微鏡による観察結果⁽¹⁾と対照してその成因について考察した。

II. 実 験 方 法

試料として純度 98.51 %†, および 99.21 % ニッケルを使用した。その分析値を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of specimens. (%)

Ni	Co	C	Fe	Cu	Mn	Mg
98.51	0.85	0.02	0.21	0.01	0.22	0.18
99.21	0.78	0.002	0.002	0.002	tr.	tr.

実験は [001] 方向に成長させた棒状単結晶について行なった。試料の製作、研磨等は前報⁽¹⁾と同様な方法を用いたが、しかし、この製作方法では、試料と坩堝との膨張係数が異なるために、凝固後に発生する歪、あるいは磁製管から試料を取り出す際の不注意な取扱いによる歪などを考慮しなければならない。この点を確かめるために、磁製管の代りに Fig. 1 に示すような soft-mold 法⁽²⁾を利用した特殊な坩堝を使用した。すなわち、アルミナ粉末に水を加えて泥状にしたものをモリブデンの容器に流し込み、この中に予め成型した短冊型の試料と、その下端に接して [001]

方向の種の結晶とを短冊の側面が (100) 面になるように埋め、モリブデン板で蓋をする。これを air bath 中にて一

度乾燥した後、磁製管を用いた場合と同様

な方法で結晶成長を行なう。できた単結晶は最初に成型した形を保ち、またアルミナ粉末から容易に離すことができるから電解研磨のみにより観察面が得られる。

下部組織の観察にはX線回折顕微鏡法と透過型単色器を用いる方法とを併用した。前者は Berg⁽³⁾, Barret⁽⁴⁾ によって発展したもので、その後西山⁽⁵⁾⁽⁶⁾ によってさらに詳細な研究がなされている。著者は西山と同様な装置を用い、[001] 方向に成長させた試料の側面(100)面を、(204)の反射面によって観察した。X線は銅-K α を用い、入射方向に垂直な面内での焦点の見掛けの大きさは $0.4 \times 2.6 \text{ mm}^2$ である。本方法は主に下部組織の形態を観察する目的で使用したから、下部組織の外形が

Fig. 1 Schematic diagram of a crucible made by the soft mold technique.

明確に、また比較的大きな方位差をもつ下部組織も同一乾板に写ることが望ましい。このため、試料面内で試料軸に垂直な回転軸を、焦点から 20 cm の距離において焦点の短軸と平行に置いた。この場合、試料面の反射可能範囲は 10 mm, 試料軸方向の感度は 1° , また乾板上で試料軸に直角な方向の分解能は、回転軸より 10 mm の位置で 8μ

* 京都大学化学研究所

(1) 高木, 前田, 中井: 本誌, **21** (1957), 658.

† 前報⁽¹⁾に使用した試料と同純度のものであり、前報の純度 99.36 % は Ni+Co の値である。

(2) T. S. Noggle: Rev. Sci. Instr., **24** (1953), 184.

(3) W. Berg: Naturwiss., **19** (1931), 391.

(4) C. S. Barrett: Trans. AIME, **161** (1945), 15.

(5) 山本, 土居, 西山: 応用物理, **24** (1955), 368.

(6) 山本, 西山: 応用物理, **24** (1955), 234.

となり、これは $1'$ 以下の方位差に相当する。以下の写真で成長方向は左から右へ、また X 線は逆方向から入射している。写真で白い部分が X 線の強いところであり、試料軸に直角な黒い線は試料面に引いた疵で、このずれから大体の方位差を知り得る。

後者は加藤⁽⁷⁾により考案された方法で、彎曲水晶片を透過させることによつて特性 X 線 (銅-K α) を収斂し、試料面上に尖鋭な線状の形で入射させ、入射位置における結晶の乱れを反射 X 線に垂直に置かれた乾板上の反射像のずれから求めた。試料面は X 線回折顕微法の場合と同じ (100) 面、用いた反射面は (200) 面で、収斂 X 線が試料軸に直角になるように入射させた。この場合試料軸および試料面内でこれと直角な軸の回りの方位差、 $\Delta\phi$, $\Delta\theta$ は次式で与えられる。

$$\Delta\phi = \frac{\Delta x}{2L \sin \theta}, \quad \Delta\theta = \frac{\Delta y}{L}$$

ここで Δy , Δx は試料軸方向およびこれと直角方向の反射像のずれ、 θ は Bragg angle, L は試料面から反射像までの距離である。

III. 実 験 結 果

一般に細胞組織は成長速度が遅くなるとでき難くなる。ニッケルにおいても降下速度が 0.5 mm/min 以下になると、試料上端に見られる細胞は急速に大きくなり、同時に形も不規則となる⁽¹⁾。この降下速度範囲で成長させた試料では、その側断面の X 線回折顕微法による観察から、分解能の範囲内で大部分の領域は完全であるが、局所的に 1°

Photo.1 X-ray micrograph on the side surface. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 0.35 mm/min 99.21 % pure Ni.

程度の比較的大きな方位差をもつ島状の下部組織が認められる (Photo.1)。同様な下部組織はまた soft-mold 法を用いて作った試料においても観察される。

降下速度が 1 mm/min に近くなると、約 1 mm 間隔で、 1° 程度の方位差をもつ小角度亜境界が試料軸にほぼ平行に現われる (Photo.2)。この小角度亜境界は従来報告されている下部組織とは異なり、成長過程にある小角度亜境界が分裂することによつて発生する (例えば Photo.2, 矢印の位置)。新たにできた 2 条の小角度亜境界は最初試料軸とある傾きをもつて成長し、両者の間隔が 1 mm 位に達した後に試料軸にほぼ平行に成長する。

降下速度が 1 mm/min を越える試料ではさきに述べた

小角度亜境界とは別に、顕微鏡にて観察される線状組織の境界に沿つて現われ、成長とともに一定の角度まで徐々に

Photo.2 X-ray micrograph on the side surface. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 1.0 mm/min 99.21 % pure Ni.

方位差を増す亜境界が観察される (Photo.3 矢印の位置)。この亜境界は、Teghtsonian⁽⁸⁾ らおよび小山⁽⁹⁾ が錫について観察した筋 (striation) に相当すると考えられる。Photo.3 の試料の亜境界の方位差についてはさらに透過型単色器

Photo.3 X-ray micrograph on the side surface. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 2.2 mm/min 99.21 % pure Ni.

を用いて調べた (Photo.4)*。写真で各反射像に付けた番号は、試料軸に直角に試料の一端から他端に向つて配列した下部組織の順序を示すが、小角度境界は、例えば像 5 と 6、あるいは 9 と 10 の間隔によつて示されるように試料

Photo.4 X-ray photograph taken by the use of transmission type monochromator. The specimen used is the same as that in photo.3.

軸の回りに 1° 前後の方位差をもつが、また小角度亜境界の間にあつて、筋に対応する亜境界は数分の方位差をもつことが判る。Photo.3 の試料よりも早い降下速度の試料では、筋組織は線状組織の境界の殆んどすべてに沿つて現われる (Photo.5)。この試料の試料軸に垂直な切断面の X 線回折顕微像では顕微鏡像と一致した細胞間に方位差が認められるが、同時に数個の細胞を含み、その外形に沿つてさらに大きな方位差をもつ亜境界が観察される (Photo.6)。

Table 2 は Photo.5 の試料について、Photo.4 の場合と同

(8) E. Teghtsonian, B. Chalmers: Can. J. Phys., **30** (1952), 388.

(9) 小山: 本誌, **22** (1958), 544.

* 1, 2 および 13 の像が縦に伸びているのは、試料の外形が彎曲しているためである。

(7) N. Kato: Acta Met., **5** (1957), 237.

様な方法で測定した亜境界の方位差 (a) および成長方向に沿って 3 mm 間隔毎に調べた方位差 (b) の値を示す。小角

Photo.5 X-ray micrograph on the side surface. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 6.3 mm/min 99.21 % pure Ni.

Photo.6 X-ray micrograph on the sectional surface, (001). Lowering speed, 6.3 mm/min 99.21 % pure Ni. Line appearing on the left side are due to the reflection on the side surface.

Table 2 Orientation differences between the sub-structures on the side surface of the specimen. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 6.3 mm/min 99.21 % pure Ni.

(a)								
Width of sub-struct. (mm)	0.18	0.40	0.36	0.40	0.38	0.38	0.21	0.10
$\Delta\phi$ (min)		+24	-55	-22	+2	+164	-97	+95
$\Delta\theta$ (min)		+3	+8	-3	-1	-4	+10	-7

Continued from the above rows

Width of sub-struct. (mm)	0.10	0.13	0.50	0.10	0.10	0.10	0.18	0.36
$\Delta\phi$ (min)	-2	-25	-32	-2	+8	-156	-24	+111
$\Delta\theta$ (min)	+3	+3	-2	+6	+1	-10	-14	0

(b)				
Distance along growth direct. (mm)	0	4	7	10
$\Delta\phi$ (min)	+164 -97	+172 -93	+174 -89	+174 -91
$\Delta\theta$ (min)	-4 +10	-9 +10	-5 +10	-5 +9

度亜境界は試料軸の回りに ($\Delta\phi$) 3° 近い方位差を示すが、筋の方位差もまた増加し、数分から小角度亜境界に近い値のものが見出される。なおここで示した方位差を、個々に

筋あるいは小角度亜境界と対応づけてはいないが、前者に属すると思われる方位差は数分程度のものを除いて、それぞれ $25'$, $50'$, $100'$ のいずれかに近い値をとり、2 倍の比率で増加する傾向があると考えられる。一方 $\Delta\phi$ に較べて試料軸に直角な軸の回りの方位差 ($\Delta\theta$) は小さく、 $10'$ 以下に過ぎない。また $\Delta\phi$, $\Delta\theta$ とともに、回転方向の符号をも考慮した場合、一方向の方位差の和は他の方向のそれにほぼ等しいが、隣接した亜境界の個々の組についてはこのような関係は成立しない。Table 2(b) は亜境界の方位差が成長とともに数分以内で不規則に変化することを示すが、さらにこの変化以内で方位差が一定していることから、Table 2(a) に示した方位差は与えられた降下速度での定常値であることが確かめられる。上述の結果は 99.21 % の試料について示したが、98.51 % の試料においても同様な結果が得られた。しかし、降下速度にともなう筋組織の方位差の変化は低純度の試料の方がより顕著である。ここで観察された亜境界はまた成長方向に関して大きな異方性を示し、試料軸が (100) 面内で [001] 方向に数度傾けて成長させた試料では試料軸方向にあると考えられる温度勾配には関係なく、[001] 方向に一致して現われる (Photo.7)。なお、[001] 方向の亜境界が存在する場合には、前述の島状組織は発生しないことが以上の写真等において注目される。

Photo.7 X-ray micrograph on the side surface. [001] axis is inclined at 6 degrees to the direction of growth. Lowering speed, 2.2 mm/min 98.51 % pure Ni.

既報の如く⁽¹⁾、98.51 % の試料では降下速度が 10 mm/min に達すると試料側面の線状組織は消え、平均径 0.3 mm の粒状組織が現われるが、X 線回折顕微像においてもこれと対応した粒状組織が見られ、粒相互の間に数度以下

Photo.8 X-ray micrograph on the side surface. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 9.78 mm/min 98.51 % pure Ni.

の方位差が観察される (Photo.8)。一方 99.21 % の試料では 10 mm/min 以上の降下速度においてもなお線状の亜

境界が観察される。しかし、その間隔は 10 mm/min 以下の場合とは逆に降下速度の増加とともに直線的に増加し、

Photo.9 X-ray micrograph on the side surface. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 11 mm/min 99.21 % pure Ni.

同時に方位差も平均に大きくなる。また同じ回転方向の方位差をもつ小角度亜境界が多くなり、少数の逆方向のものに方位差の急な増加が見られる (Photo.9)。さらに降下速度が増加しても粒状組織は現われず、[010] および [010] 方向に階段状に広がりながら成長する樹枝状組織が発達してくる (Photo.10)。樹枝状晶間の方位差は大きく、数度

Photo.10 X-ray micrograph on the side surface. Direction of growth, [001]. Lowering speed, 25.4 mm/min 99.21 % pure Ni.

Photo.11 X-ray photograph taken by the use of transmission type monochromator at the line a-b in photo.10.

におよぶこともあるが、樹枝状晶内の結晶は完全で、透過型単色器を用いて調べた結果、少くとも $1'$ 以上の方位差は認められなかった (Photo.11)。

IV. 考 察

小角度の亜境界をもつ下部組織の発生原因としては、凝固過程における転位の発生、ならびにその配列機構と関連して、(1) 熱歪および坩堝と試料間の熱膨張係数が異なるために生ずる歪。(2) 不純物の不均一な分布にともなう発生する歪。(3) 過飽和の格子空孔の凝縮によってできた転位の特殊な配列。(4) 種の結晶に含まれている亜境界の成長。(5) 樹枝状成長の結果として樹枝状晶間にできる亜境界、などが知られている。以下において、ここで観察さ

れた下部組織の成因について考察を行つてみる。

遅い降下速度で現われる島状の下部組織はその形状から凝固後の歪によつて生じたと考えられ、従つて前記 (1) または (2) の原因があげられる。現在の実験条件では、試料軸に平行な一軸性の温度勾配が得られるから、熱歪は発生し難い。また坩堝の壁による影響は soft-mold 法の使用によつて除き得るから (1) の原因は重要でない。一方試料の降下速度が遅い場合には、帯状組織 (banding) として知られた不純物の偏析層が成長方向に垂直にできることが予期される。このような領域は凝固後に前記 (2) に相当した歪を発生する。著者の用いた試料では低純度のため、この効果が大きく現われたものと思われる。

1 mm/min 以上の降下速度になると試料軸に平行な小角度亜境界が観察されるが、この小角度亜境界は Photo.2 で述べたような特別な性質をもち、その発生機構については前記の因子のみでは説明できず、次の如く考えられる。

Bolling と Tiller⁽¹⁰⁾ は亜境界近傍の固-液相界面の形を熱力学的平衡式 (1) の解より求めた。

$$T(\infty, 0) - T(x, y) = -(\gamma_{SL}/\Delta S) \cdot y''[1+y'^2]^{-3/2} \quad (1)$$

ここで ΔS は単位体積当りの融解のエントロピー、 γ_{SL} は単位面積当りの固-液相間の界面エネルギーである。いま γ_{SL} が等方的で温度勾配および小角度亜境界が y 軸に沿っている場合には、固-液相界面は Fig.2(a) のような形の凹みを作る。凹みの固相面は適当な曲率をもつて融点

Fig.2 Schematic representation of development of sub-structures at the solid-liquid interface.

$T(\infty, 0)$ より低い温度 $T(x, y)$ で融液と平衡しているから、図中斜線の部分に過冷却領域ができる。結晶がこのような凝固面をもつて成長している場合には、成長途中である種の原因、例えば降下速度の一時的な増加が起ると、小角度亜境界の極く近傍は過冷却度が大きいから、この部分より樹枝状成長が始まる。樹枝状成長の速度は大きく、また成長中に結晶方位を変化するから、もとの固-液相界面の底の一部に沿つて、 y 軸とある傾斜をもつた小角度亜境界ができる。この傾斜した小角度亜境界に平衡する固-液相界面は Fig.2(b) のような形をとり、結晶成長の進行とともに小角度亜境界は一時的に矢印の方向に成長する。し

(10) G.F. Bolling and W.A. Tiller: J. App. Phys., 31 (1960), 1345.

かし、小角度亜境界の両側の結晶の固-液相界面は、(1) 式の解から融点の位置において互に異なつた界面エネルギーをもたなければならないが、両者の結晶方位差は小さく、それ故に同じ程度の界面エネルギーをとろうとする。すなわちこの固-液相界面の形は準安定な状態にあり、結晶成長の間に Fig.2(a) の形に戻ろうとする。従つて最初試料軸に傾いて成長した小角度亜境界は凝固が進むにつれ再び試料軸に平行になる。

小角度亜境界のできる降下速度で、低融点金属の場合と同様にニッケルでも筋組織が存在することが判る。一般に筋組織はこの実験においても見られるように、結晶成長中に成長方向の回りの方位差を増加するが、このような性質の解釈と関連してその発生機構が前記 (3) の原因によつて与えられている。さらに現在の観察は線状組織の原因の一部を説明する。すなわち、筋は常に線状組織の境界に一致して現われており、このことから線状組織は現在の X 線顕微法の分解能以下のものも含めて、筋組織が現われたものと考えられる。実際に、前記 (3) の機構に従つて格子空孔

の拡散距離から求めた筋間の間隔は、線状組織の巾と等しいことを示し得る。しかし、線状組織はまた皺組織としての挙動をも示し、その成因はさらに複雑で一層の考察は不純物境界の観察結果とともに別の機会に報告する。

99.21 % の試料では 10 mm/min 程度の降下速度から小角度亜境界の巾は急に広くなるが、すでにこの降下速度から早い降下速度で観察されるような樹枝状成長が始まるためと考えられる。98.51 % の試料では明瞭な樹枝状晶は見られないが、10 mm/min の降下速度で急に粒状組織を生じている。この粒の径は同程度の降下速度で成長させた 99.21 % に見られる小角度亜境界の巾にほぼ等しく、おそらく低純度のために起る樹枝状成長の特殊な場合と思われる。さらに樹枝状晶間の方位差に関する規則性、あるいは樹枝状晶内の完全性などは興味ある結果であるが今後の問題である。

終りに臨み、本研究について終始御指導をいただいた京都大学高木秀夫教授に深謝します。