真空溶解したアルミニウムの結晶組織*

大園 洋 仁 前田 裕 司 松阪 菊 生 紀 隆 雄

広島国際学院大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 3 (2001), pp. 143-146
© 2001 The Japan Institute of Metals

Crystal Structure of Aluminum Melted in High Vacuum

Hiroto Osono, Hiroshi Maeta, Kikuo Matsusaka and Takao Kino

Faculty of Engineering, Hiroshima Kokusai Gakuin University, Hiroshima 739-0321

To make a highly perfect aluminum crystal, high purity aluminum was melted in high vacuum of 2×10^{-7} Pa for 2 h using a cold-crucible induction furnace. The surface of as-melted ingot had a metallic luster and heavy oxidization was not observed on the surface. In the ingot, a large cylindrical-single crystal with a diameter of 60 mm and a length of 40 mm grew and dislocation density in the crystal was about 10^7 m^{-2} . Purity of the melted aluminum was estimated to be near 99.9999% from the residual resistivity ratio. A large amount of highly perfect aluminum crystal with ultra-high purity was produced by only melting of melting once, under an ultra-high vacuum.

(Received October 27, 2000; Accepted December 4, 2000)

Keywords: ultra-high purity aluminum, large single crystal, low dislocation density, highly perfect aluminum crystal, ultra-high vacuum melting, cold-crucible induction furnace

1. 緒 言

アルミニウムの超高純度化は、これまで橋本等により精力的に行われてきており、既に残留抵抗比約10万のアルミニウムが得られている¹⁾。そして、それを用いた研究で、アルミニウム中における電気抵抗の異方性²⁾や、パリスティック効果³⁾等が報告されている。我々も転位密度の低いアルミニウム中における原子空孔生成について調べ、原子空孔が熱平衡濃度になるまでには300℃付近で数時間以上必要であること⁴⁾、また、塩酸には弱いとされてきたアルミニウムの耐食性が、純度向上とともに著しく向上すること⁵⁾等を報告してきた。このようにアルミニウムの純度が向上すると、従来考えられていた性質とは異なる性質が現れる。一方、安彦等は真空溶解による鉄の高純度化に成功し、特にガス不純物や炭素が軽減できることを報告⁶⁾している。

本研究では、試料の溶解を坩堝と非接触で行えるコールド・クルーシブルを備えた超高真空溶解炉を用い、超高純度、単結晶、低転位密度の良質なアルミニウムを得ることを目的とした。

2. 実 験 方 法

溶解に用いた素材は、純度99.999%のアルミニウム(住友化学工業社製)で、その形状は直径60 mm 高さ100 mmの円柱であった。溶解による素材表面からの不純物の溶け込みを最小限に抑えるために、素材は4エタノール+1過塩素酸

中で電圧17 V, 10 min間の電解研磨を行った。そして蒸留水、エタノール、アセトンの順に洗浄し、さらにアセトンで拭拭した。

超高真空溶解炉(アルバック・ファイ社製)の真空槽の最高到達真空度は 2.7×10^{-8} Paで、コールド・クルーシブルの内部の寸法は直径70 mm, 深さ130 mmであった。溶解中の真空度は 2.7×10^{-8} Paから熔融直前に一旦 4×10^{-6} Paまで劣化したが、約6 min間で 2.0×10^{-7} Paに回復した。溶解は22 kHz, 570 V, 78 kWの高周波加熱で約2 h行い、その後約10 min間かけて徐々に電力を下げた。なお、熔融アルミニウムの温度は測定できなかったが、熔融アルミニウムは暗赤色を呈していた。

溶解処理したアルミニウム塊は放電加工により分割した。分割したアルミニウム塊とその一部を切り出した厚さ3 mmの板は、希釈した王水と弗酸の混合液で化学処理し、結晶粒を観察した。板の一部は電解研磨後塩酸と硝酸の混合液で化学処理し、走査電子顕微鏡による転位ピットの観察結果から転位密度を求めた。さらに 1×10^{-4} Paの真空中で、170℃と270℃の間を 30°C h^{-1} の速度で温度を昇降し、6回のサイクル焼鈍後の転位密度を求めた。また、板の一部は3 mmの角棒に切り出し、電解研磨後500℃-3 hの焼鈍を 1×10^{-4} Paの真空中で行い、室温と液体ヘリウム温度での電気抵抗を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 素材の表面処理

素材の一部を電解研磨、洗浄した後、プラズマ固体発光分

* 2000年10月2日日本金属学会秋期大会において発表

光分析装置で表面付近を分析した結果を Fig. 1 に示す. 縦軸は発光の相対強度, 横軸はアルゴンによるイオンエッチング時間である. エッチング時間と深さとの関係は, 表面分析の後, 試料の深さを表面粗さ計で測定した. その結果エッチング速度は 50 nm s^{-1} であった. Fig. 1 によると, エッチング時間にして 0.2 s 付近までは炭素とイオウの付着層があり, それは深さに換算すると 10 nm 程度である. この厚さと素材の半径 30 mm との比率は 3×10^{-7} であり, 本研究の表面処理法により, 素材表面からの不純物の溶け込みが殆ど無視できる程度にまで清浄化できたことが分かった.

3.2 溶解中のアルミニウム

溶解中のアルミニウムをコールド・クルーシブルの側面から観察した結果を Fig. 2 に示す. アルミニウムの最下部はコールド・クルーシブルの底に接触し固化していたものと思われる. しかし, 大部分のアルミニウムは溶解し, コールド・クルーシブルからの磁場により試料中心部へ押され, その上部は Fig. 2 に示すように, コールド・クルーシブルの上方に突き出た. このようにアルミニウムは坩堝壁と非接触の状態での溶解できた.

超高真空中での溶解でアルミニウムが多量に蒸発し, 試料の目減りと真空槽の汚染を懸念していたが, 溶解処理後の真空槽内壁は左程汚染されていなかった.

Fig. 1 Depth profile at the cleaned surface of the base aluminum.

Fig. 2 Photograph of the aluminum during the melting.

3.3 結晶粒と転位密度

Fig. 3(a)に溶解処理後のアルミニウム塊の外観を示す. 表面は全面金属光沢に輝いており, 白く混濁した部分は全く見られなかった. これは素材の表面処理がより適切であったこと, また超高真空中で溶解できたことによるものと考えられる.

アルミニウム塊を分割し, 化学処理により明確となった結晶粒の外観を Fig. 3(b)に示す. アルミニウム塊の最下部の結晶粒は数 mm 程度の大きさであるが, それ以外は粗大化しており, 特にアルミニウム塊の上部は直径 60 mm , 長さ約 40 mm の円柱状単結晶となっていた. このように大きな単結晶が形成されたのは, 純度が向上したこと, また, 溶解した素材が直径 60 mm , 長さ 100 mm であったので, 溶解後の冷却が徐々に内部に及んだことによるものと思われる.

転位密度は場所により異なっていたので, 転位密度を求めた場所を Fig. 4 に小文字のアルファベットで示す. Fig. 4 には大文字のアルファベットで長方形を示してあるが, これらは「3.4純度の評価」で用いる. それぞれの場所における転位密度を Table 1 に示す.

溶解後厚さ 3 mm の板に切り出した状態(As melted)における転位密度はアルミニウム塊の下部から上部に向けて増加しており, 上部の中央が最大となっている. これは溶解後電力を徐々に下げる際に, 下部, 側面そして中央部の順に冷却され, その順に固化が起こったものと考えると矛盾は無い. サイクル焼鈍によって転位密度はさらに減少した. 特に中央部(f, g)は $1/20$ まで減少し, 全体的に 10^7 m^{-2} 程度で大体同じ転位密度となっている.

我々は以前残留抵抗比 2.5×10^4 (純度 99.9999% に相当)のアルミニウムを用いた実験で, サイクル焼鈍した厚さ 0.5 mm , 幅 1.5 mm の試料の転位密度は 10^7 m^{-2} 程度であり, この程度の転位密度になると温度を約 300°C に上げても, 原子空孔が熱平衡濃度に達するまでには数時間を要すること, また, その時間は転位密度に依存することを報告した⁴⁾. 本研究の超高真空溶解により得られた試料は, 以前の報告に使

Fig. 3 Photographs of the aluminum-ingot melted for 2 h (a) and the crystal grain in the ingot (b).

Fig. 4 Samples for the observation of etch pits and the measurement of the electrical resistance. Small characters in the figure show the region in Table 1 and large characters show the sample in Table 2.

Table 1 Dislocation density at the region shown in Fig. 4.

Region	Dislocation density, $D(\text{m}^{-2})$	
	As melted	After cyclic-annealing
a	6×10^6	6×10^6
b	1×10^7	1×10^7
c	5×10^7	2×10^7
d	5×10^7	2×10^7
e	6×10^7	2×10^7
f	5×10^8	3×10^7
g	8×10^8	4×10^7

用した試料と同様の性質を持つものと思われ、しかもそれは大きな単結晶であった。以前の試料作成は圧延、予備焼鈍そしてサイクル焼鈍の手順を踏むもので、かなりの時間を要したが、今回は短時間の超高真空溶解で良質なアルミニウム試料を大量に得ることができた。また、溶解後に Table 1 の a のように転位密度が $6 \times 10^6 \text{ m}^{-2}$ の部分もあったことは、低転位密度の単結晶を用いる今後の研究にとって大きな意義を持つものと考えられる。

3.4 純度の評価

純度の評価は電気抵抗の残留抵抗比で行った。電気抵抗測定用試料を切り出した部分は Fig. 4 に大文字のアルファベットと長方形で示してある。それぞれの試料の残留抵抗比を Table 2 に示す。なお、素材の残留抵抗比は 8×10^3 であった。

試料 A と B は Fig. 4 に示すように、アルミニウム塊の最下部から約 10 mm までの部分である。この部分は溶解の初期に一旦溶け、すぐにコールド・クルーシブルの底に接触したところであり、接触部分はその後の溶解中も固相であったものと思われ、結晶粒も小さい部分である。A と B の残留

Table 2 Residual Resistivity Ratio (RRR) of the sample at the part shown in Fig. 4.

Sample	A	B	C	D	E	F
RRR	6×10^3	7×10^3	9.4×10^3	1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4

抵抗比は $6 \sim 7 \times 10^3$ であり、両者とも素材より低下している。このアルミニウム塊は 2 h 溶解したが、アルミニウム塊の最下部はコールド・クルーシブルと接触していたので、接触部からの汚染の可能性もある。したがって、今後の溶解は真空度と最下部に形成される固相の出現時間等との兼ね合いから、もっと短時間で良いものと考えられる。

アルミニウム塊の最下部から約 40 mm 付近までは試料 C であり、残留抵抗比は 9.4×10^3 で素材よりやや向上した。そして、最下部から 40 mm 以上離れた上部の試料 D, E, F の残留抵抗比は 1.3×10^4 で全て同じであった。これらのことから、アルミニウム塊最下部の結晶粒の小さい部分(約 20 mm)より上の部分は全て残留抵抗比 1.3×10^4 の均一な純度であると思われる。溶解後の純度が最下部の部分を除いて均一であることは、前に述べたサイクル焼鈍後の転位密度が全体的に同じであったことと一致する。

素材の残留抵抗比 8×10^3 と溶解後の残留抵抗比 1.3×10^4 の比は約 0.6 であり、溶解後の残留抵抗率は素材より約 40% 減少したことになる。一方、素材の残留抵抗比 1.3×10^4 のアルミニウムを溶解した結果、内部の様子は残留抵抗比 8×10^3 の素材の場合と全く同様であった。ただし、素材の純度が良かったので、溶解後の残留抵抗比は 1.9×10^4 に向上し、純度 99.9999% に相当するアルミニウム塊が得られた。この場合、溶解後の残留抵抗率は素材より約 30% 減少したことになる。このように素材の純度が異なる場合でも、超高真空溶解により純度は確実に向上するものと思われる。今後はさらに残留元素の詳細な分析を行い正確な純度の評価を行う予定である。

4. 結 言

アルミニウムを超高真空中で溶解することによって、次の結果を得た。

- (1) 溶解は $2.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ の超高真空中で行うことができた。
- (2) 溶解後には転位密度 $1 \times 10^7 \text{ m}^{-2}$ 程度の大きな単結晶が得られた。また、中には転位密度 $6 \times 10^6 \text{ m}^{-2}$ の部分もあった。
- (3) 溶解後の残留抵抗比はアルミニウム塊の最下部を除く大部分が 1.3×10^4 の一定値で、純度の均一な塊が得られた。
- (4) 純度の良いアルミニウム素材からは純度 99.9999% に相当する残留抵抗比 1.9×10^4 の試料が得られた。
- (5) 以上のような超高純度、低転位密度の単結晶、いわゆる、より完全に近い良質なアルミニウム結晶が得られた。

本研究に使用したアルミニウム素材をご提供いただいた住友化学工業に深く感謝致します。超高真空溶解炉は本学のハイテク・リサーチ・センターに設置された装置であり、その

管理と運転を藤井和行センター技術員が行っていることを付記し謝意を表する。また、実験を手伝った本学工学部学生であった上野豪士、横山進也両君に謝意を表する。本研究経費の一部は科学研究費補助金(平成10年度～平成12年度, 課題番号10650656)により支弁されたものである。

文 献

- 1) E. Hashimoto and Y. Ueda: Mater. Trans., JIM **35**(1994) 262-265.
- 2) E. Hashimoto, Y. Ueda and H. Yamasaki: J. Phys. Soc. Jpn. **66**(1997) 1253-1256.
- 3) Y. Ueda, K. Sakoh and E. Hashimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **65**(1996) 3442-3444.
- 4) H. Osono, E. Hashimoto and T. Kino: Philos. Mag. A **77**(1998) 1147-1160.
- 5) K. Matsusaka, H. Osono and T. Kino: Mater. Trans., JIM **41**(2000) 203-209.
- 6) K. Abiko, T. Nakajima and S. Takaki: Phys. Status Solidi (a) **167**(1998) 347-355.