

銅合金の融液成長と固液界面の構造

富 満 広*・鎌 田 耕 治**

* 日本原子力研究所物理部 〒319-11 茨城県東海村

** 名古屋大学プラズマ研究所 〒464 名古屋市千種区不老町

(1982年11月2日 受理)

Solid-Melt Interface Structure and Growth of Cu Alloy Single Crystals

Hiroshi TOMIMITSU* and Kohji KAMADA**

* Physics Division Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki, Japan

** Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Furoh-choh, Chikusa-ku, Nagoya, Japan

(Received November 2, 1982)

Crystal-melt interface behavior during the growth of Cu-base solid solutions by the Bridgman method is discussed on the basis of experimental evidence obtained by neutron diffraction topography.

Advantages of neutron diffraction topography for the characterization of large single crystals, such as dealt with in this paper, are emphasized.

Evidence was observed of extremely regular crystal growth along $\langle 100 \rangle$ directions, irrespective of the macroscopic growth direction. This contrasts with the previously believed $\{110\}$ normal growth which is a conclusion of growth theory based on molecular kinetics at the solid-melt interface.

In consequence, we believe that the kinetics at the interface is a minor factor in the melt growth of metal single crystals. Revised melt-growth theory should include both the $\langle 100 \rangle$ growth and the formation of the regular structure as evidenced by neutron diffraction topography.

1. はじめに

結晶の成長は結晶と媒質との境界で行なわれる界面現象である。しかし、金属結晶の融液成長の場合、成長の舞台である界面を実験的に直接観察する事は非常に困難である。従って成長後の結晶のキャラクタライゼーションにより固液界面の形態を類推し、それから成長の機構を議論するのが大方の方向である。

界面での成長機構についてはよく知られている様に、付着成長、二次元核形成による成長、ラセン転位を媒介とした成長等が提案されている。しかしこれらの機構は、基本的には気相からの成長機構として考えられたもので、融液成長の様に媒質の構造が、X線回折や中性子回折の結果および融解に伴う巨視的な物性の変化などからもわかる様に、気相よりも固相に似た構造を持つ様な場合には必ずしも適当な機構とは考えにくい^{1),2)}。

しかし現在のところこれらの機構がほぼそのままの形で適用されている。

以下に述べる報告は、物質透過能の高い中性子線を利用し大きな銅合金単結晶のキャラクタライゼーションを基にして、一次固溶体合金のよく制御された状態での固液界面の様子と成長の機構を議論したものである。

合金単結晶を作成した事のある方は経験済みの事と思うが、単結晶表面に規則的な縞模様出来る事がある。銅単結晶の場合、この縞模様が予想に反して $\{100\}$ の面の跡に沿って出来ていた事が、この研究の動機になっている。面心立方金属ならば、恐らく最稠密の $\{111\}$ 面か、あるいは Jackson 流の成長理論から予想される原子的尺度で最も荒い結晶面である $\{110\}$ 面の跡が、優先的に観察される事を期待するからである。この研究の結果では、 $\{110\}$ 面が特に結晶の成長に関与している事が判明し、従ってその跡が表面の縞模様となって観察され

るわけであるが、その理由は必ずしも充分には解明されていない。恐らく銅や鉛のデンドライトが〈100〉方位に成長する事と同じ機構が働いている事と思われる。

合金結晶の一軸成長の場合、その成長速度や温度勾配に依存して固液界面が平面の場合、セル構造を持つ場合、さらに非常に規則的なデンドライト構造を持つ場合に分けられる。例えば Jin 等³⁾の Fe-8%Ni の場合はその典型的な例である。また1本のデンドライトも非常に規則的な構造を持つ事が知られている。このような形態上の規則性は固液界面での不安定性に起因するものとして理論的にも研究されている⁴⁾。しかしこれらの結果は、合金系や成長の条件が特に不安定性を起こし易い様に設定された実験結果であり、単純な純金属や固溶体での準静的な成長条件とは異なっている。以下に述べる事柄は、このような準静的な成長条件においても、固液界面において非常に規則的な構造を伴いながら結晶が成長している事を示している。

2. 中性子回折トポグラフィの効用

結晶中の欠陥構造の観察やキャラクタライゼーションの方法として、電子線、X線、 γ 線中性子線等が用いられる。Table 1⁵⁾ に後三者相互の比較を示してある。これを見ると、吸収係数、ビームの大きさ、照射体積等の点で、結晶の下部組織の様な比較的大きな広がりを持つ欠陥構造を、大きな結晶を使って、as-grown の状態で観察するには、中性子線が最適である事が理解出来る。我々は実際に直径 3 cm 程度の大きな結晶の下部組織を、熱中性子を用いた中性子回折トポグラフィ (以下 NDT と略称) により観察し⁶⁾⁻¹⁰⁾、固液界面の構造や成長の機構についての知見を得ている。

3. 銅合金の下部組織の中性子トポグラフィ観察

試料結晶は、ブリッジマン法でほぼ (110) 方位に、約 1 cm/hr の速度で成長させた Cu-5% Ge 合金で、直径

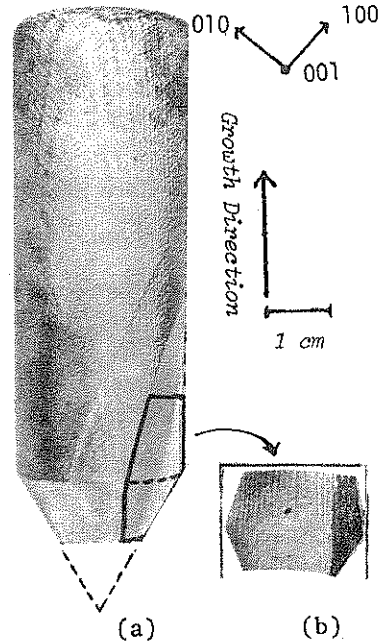


Fig. 1 (a) Optical photograph of the specimen crystal seen close to [001] direction, showing three kinds of striations with jagged profiles on the surface, parallel to [100], [010] and [110] directions corresponding to the traces of three kinds of {100}-planes at the crystal surfaces.

(b) Small-cut crystal, which was cut from the mother crystal as shown in the figure.

Table 1 Comparison of X-ray, neutron and γ -ray instrument and radiation properties.

| Parameter | X-ray diffractometer | Neutron diffractometer | γ -ray diffractometer |
|--|--|---|--|
| Wavelength range | $0.3 \text{ \AA} < \lambda < 3 \text{ \AA}$ | $0.6 \text{ \AA} < \lambda < 4 \text{ \AA}$ | $0.03 \text{ \AA} < \lambda < 0.2 \text{ \AA}$ |
| Angular range | $3^\circ < \theta_B < 89.9^\circ$ | $5^\circ < \theta_B < 85^\circ$ | $0.1^\circ < \theta_B < 1.7^\circ$ |
| Linear absorption coefficient for copper | 450 cm^{-1} (for $\lambda=1.45 \text{ \AA}$) | $\approx 0.4 \text{ cm}^{-1}$ (for $\lambda=1.5 \text{ \AA}$) | 0.807 cm^{-1} (for $\lambda=0.03 \text{ \AA}$) |
| Beam cross-section | $0.1 \times 8 \text{ mm}^2$ smaller possible | $10 \times 10 \text{ mm}^2$ smaller and larger possible | $0.2 \times 10 \text{ mm}^2$ |
| Volume irradiated | $\approx 1 \text{ mm}^3$ | $\approx 10^3 \text{ mm}^3$ | $\approx 20 \text{ mm}^3$ |
| Best angular resolution | 0.05 seconds | 10 seconds (0.05 seconds with additional equipment) | 1 second |

3 cm, 長さ 10 cm である。結晶表面には三種類の規則的な凹凸の縞模様が観察され (Fig. 1), 縞間隔は約 1 mm である。X線ラウエ写真により, この縞は三種類の {100} 面に平行な構造が結晶表面と交って作る跡であること, またこの試料結晶がモザイク性に富み, そのモザイク粒界には格子歪みが集中していることが推察された。

NDT 観察は原研二号炉 (JRR-2) の専用装置で行った。

まず, 試料結晶をその成長方向 [110] に平行な (001) 面が水平な入射平面内に存在するように設置して, 試料角を 1' ずつ送って回折強度曲線を記録したところ, 約 20' の角度外れを持つ二つの大きなピークと, これらから更に 1° および 2° 離れた二つの小さいピークを得た (Fig. 2 (a))。大きい二つのピーク位置でトポグラフを撮影したところ, (001) に平行な面を境にして試料の片側 1/3 の部分と残り 2/3 の部分とが別々に写った (Fig. 2 (b, c))。各々のトポグラフは水平な縞パターン

で構成されており, 縞の周期は, 表面観察と同じく, 約 1 mm であった。この水平縞は, (001) に平行な層構造 (以下(001)層と呼ぶ) の端視像 (edge-on view image) であることが推察された。また残りの二つの小ピークによるトポグラフでは, 孤立した一層ずつの (001) 層の端視像を得た (Fig. 2 (d, e))。このうちの一つの小ピークに on-Bragg にしたまま, 反射面 (220) の法線のまわりに 15° ずつ試料を傾けて撮影したトポグラフの像の変化を解析することにより, (001) 層構造が本試料中に実際に存在すること, その (001) 層には更に微細構造が存在することを確認した。

次にこの試料結晶を, その成長軸が鉛直になるように立てて, 002 反射のトポグラフを撮影したところ, 斜面に交わる二種類の縞パターンを得た。それぞれの縞は [100] および [010] に平行であることが確認された。

次に, 以上で観察した as-grown 結晶の一部を切り出した小片試料 (15×20×5 mm³, 第 1 図 b) について観察した。この場合, 試料・フィルム間の距離を数 mm に短縮できて, 位置分解能が数 10 μ m に向上したのと思われる。

その結果, 各々の (001) 層の端視像 (水平縞) は強弱強のコントラストをもつ二重線であり, 回折強度の弱い中央部分は, 結晶表面の凹凸に対応することがわかった。一方, 外側の回折強度の強い部分は凸縞に対応すること, またこの部分は隣接する (001) 層のそれと空間的に重複することがわかった。

次に, 一つの回折ピークのまわりで試料結晶を on-Bragg 位置から数分ずつ回転してトポグラフを撮影した。その結果, 入射角の小くなる側で像の二重性が明瞭になり, 逆に入射角の大きくなる側で不明瞭になり, 遂には一本の太い縞となることがわかった。この事実を詳細に観察して, 一枚の (001) 層の中心の回折強度の弱

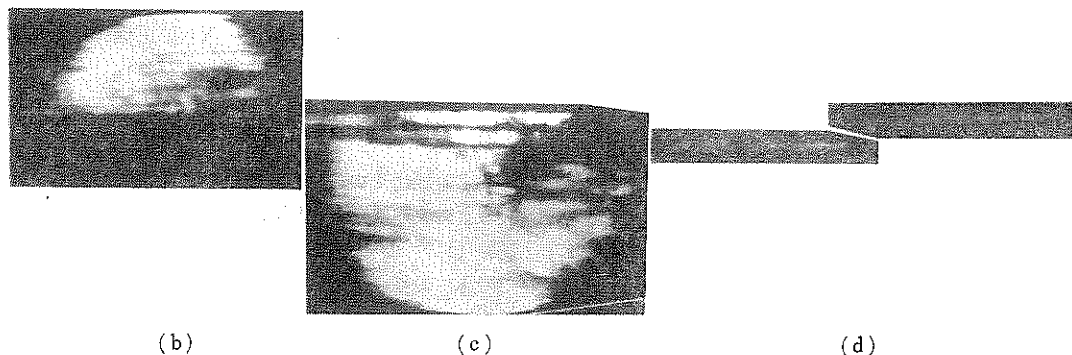
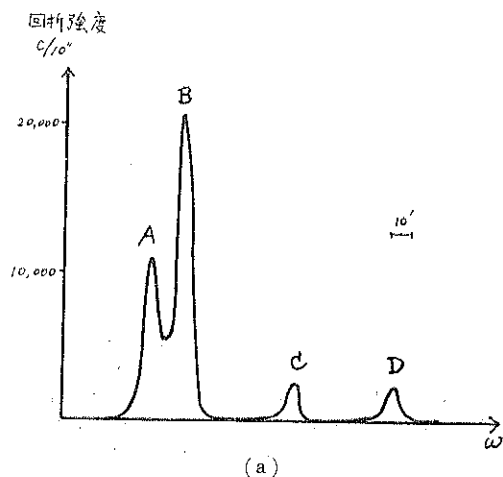


Fig. 2 The rocking curve of 220 reflection with 1.8 Å neutron beam monochromated by PG crystal of 24'-mosaicity with 2'-collimator, with four peaks (A, ..., D), as shown in (a). (b), (c), (d) and (e) show topographs taken at peaks A-D respectively. Exposure time was about 3 hours for each.

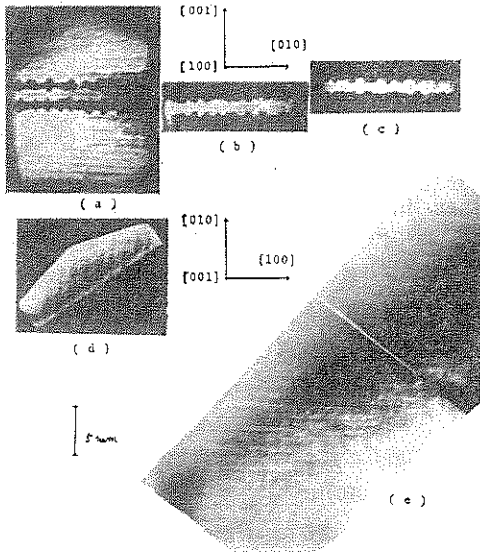


Fig. 3 220 topographs ((a), (b) and (c)) and 022 topographs ((d) and (e)) of the small-cut crystal (a)-(d) and of the as-grown crystal (e). All taken with 1.8 Å wavelength beam, giving the simultaneous edge-on topographs; see text.

い部分 (以下, これをZ層と呼ぶ) に比べ, その両面に付随している回折強度の強い部分の方が, 格子定数が約 0.1% 大きいという結論を得た。なお, この事実はX線マイクロアナライザによる Ge 濃度分布の観察結果, すなわち Z層部分は Ge 濃度最小 (約 4.5%) で, その付随する部分で濃度最大 (約 5.5%), とよく符合するものである。

さて, (001) 層の中心で Z層の表面に付随する部分の構造の直接的な観察は, 次のようにして行なわれた。すなわち, 約 1.8 Å の波長を用いる時, 銅結晶の 220 反射のブラッグ角は 45° になる。従って, (001) を水平な入射平面になるように試料を設置して, 入射線束を例えば [010] 方向に入れると, 220 反射した回折波は [100] 方向に進行し, 従って, (010) に平行な構造が存在すればそれは端視象 (縦方向の縞) で見えるはずである。実際, Fig. 3 a~c は, このような実験で得られたもので, 水平縞 (Z層の端視象) に垂直に付着している像が観察される。この (010) に平行な構造 (以下, Y板と呼ぶ) は, Z層の両表面に対称的かつ周期的 (周期約 1 mm) に付着していることがわかった (厚さ約 0.5 mm)。また, 一つの Z層に付着する Y板の間の空隙は, 隣接する Z層に付着する Y板でちょうど満たされることもわかる。同様の観察を, 試料設定方位を変えて行くと共に (d 図), as-grown の大きい結晶についても行った結果

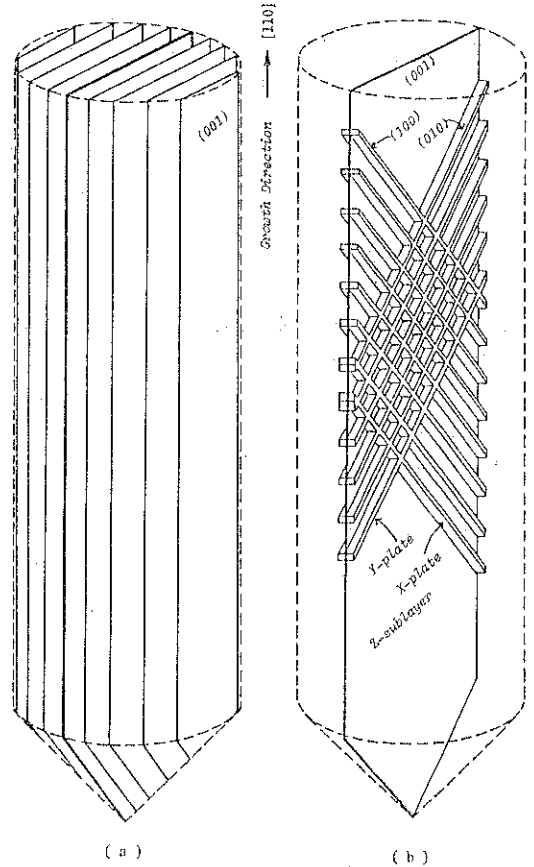


Fig. 4 A model of the layer-substructure of Cu-5% Ge single crystal obtained throughout the present study. It is composed of regularly arrayed(001)-layer (vertical planes extending throughout the crystal; dotted curves), parallel to the [100] growth direction, as shown in (a). Each (001)-layer has the fine-structures like fins attached to both sides of the central-sublayer (b); see text.

(e 図), (100) に平行な構造 (X板) も同様に存在することがわかった。

4. 固液界面のモデルと成長機構

以上の観察をまとめて, 本試料の下部構造のモデルは次のように記述できる (Fig. 4)。即ち, 本試料結晶は成長軸 [110] に平行な約 30 枚の (001) 層の積み重なりでできており (a 図), その厚さ, 周期とも約 1 mm である。一枚の (001) 層は更に微細構造をもっており, 中心に (001) に平行な Z層 (厚さ 0.1~0.2 mm) があり, その両表面に対称的に (100) や (010) に平行な X板, Y板 (厚さ, 間隔とも約 0.5 mm) が格子状に付着

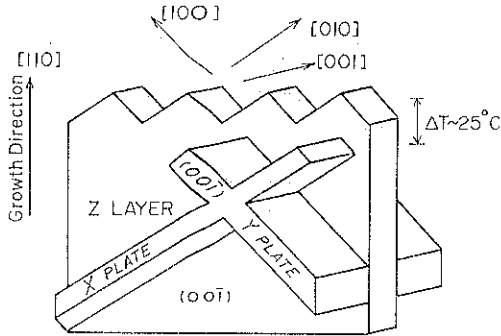


Fig. 5 Illustration of (001) layer structure, which is assigned to be a unit of the growth. The growth was speculated as follows; first of all Z layer starts to grow along approximately [110] direction, which is in the macroscopic temperature gradient, then X and Y plates start to grow perpendicularly to Z layer at the level where temperature is lower about 25°C than the top zig-zag plane of the Z layer. Note that the solid-melt interface is composed of (100) planes only.

している (b 図)。なお、中心の Z 層は結晶表面の凹溝に対応し、X 板、Y 板は凸溝に対応している。また Z 層は、X 板、Y 板に較べて、Ge 濃度が低く、格子定数が 0.1% 程度小さく、結晶完全性 (モザイク幅) がやや高い。このような構造モデルは X 線トポグラフィ観察とも符合し、また二次消費回折理論による回折強度計算でも支持された⁹⁾。

ところで、上述の {100} 層状下部構造は、Cu-5%Ge 合金の巨視的な成長に関して、次のような機構を示唆しているように思われる。

1. まず、一定間隔 (約 1 mm) を隔てて周期的に、巨視的な成長方向 ([110]) に平行で (001) の指数をもつ Z 層が成長する。
2. 次に、約 25°C の温度差に相当する分だけおくれ、各々の Z 層の両表面において対称的に、Z 層に垂直に、やはり一定間隔をおいて、(100) や (010) の指数をもつ X 板、Y 板が成長する。
3. このとき、X 板、Y 板の成長方向は、隣接する Z 層へ向かう {001} 成分と、Z 層に沿った {010}, {100} 成分とを併せもつ。

上記の機構による成長の途中図を想像すると、固液界面は {100} 面で囲まれた Fig. 5 の様なものになると思われる。ただしこの図は想像図で、Z 層の鋸歯状の構造は実験的に確認されたわけではないが、ブリッジマン法で成長させた結晶の上端面を見ると、これに近い形状を呈している場合が見られる。

以上述べて来た様な下部組織は、Cu-Al や Cu-Ni の一次固溶体合金においても観察されているが^{(6), (8), (10)}、細部においては必ずしも同じではない。特に Cu-Ni 合金の場合は 1 mm × 1 mm 程度の針状の構造が規則的に繰り返されており、Cu-Ge の板状の積み重ねとは異なっている。しかしいずれの場合にも共通している事は成長の単位が {100} 面、あるいは <100> 方位にのみ依存している事である。従って固液界面においても {100} 面が成長の主役を演じていると考える事ができる。この点は計算機実験の結果から予想される [110] 面成長とは矛盾するか、銅や鉛の急激な固化に伴う dendrite の成長が <100> 方位に進む事とは符合している。従って計算機実験で前提としている固液界面における原子付着の Kinetics は、融液成長の支配的な要因ではないと考えられる。

Al-Cu や Fe-Ni の様な析出型合金で観察されているセル構造、あるいは dendrite 構造は、固液界面に平行な断面においてのみ上述の規則構造との類似が見られるが、結晶学的な対称性が全く異なっている。

しかしこの様に非常に規則的な構造が現われる事に関しては、基本的な共通点を持った現象である事を予想させる。

5. おわりに

はじめに述べた様に、結晶成長の機構は結晶と媒質との界面における原子付着の Kinetics の問題に還元され、これ迄多くの著書、総合報告において詳細な解説がなされている。この小論では重複を避けてそれらには言及しなかったが、ここで述べた事柄は、これらの理論の結論の 1 つである面心立方構造の {110} 面成長とは矛盾している。著者はここでの結果を説明するためには全く別の種類の成長理論が必要だと考えている。恐らくそれは中性子回折トポグラフィ法で初めて見出された非常に規則的な成長模様と、{100} 面上の成長という事実を同時に満足する必要がある。

一方ここで述べた様な、一次固溶体合金単結晶のよく制御された成長の際に、規則的な内部構造が見られる事に関しては、著者の知る限りでは類似の報告が全く見当たらない。しかし著者らがこれ進行してきた実験の結果では、合金の種類によってその詳細に関する差こそ見られるが、これは銅合金に関しては一般的な現象と思われる。今後はその機構、さらに進んで金属の融液成長の機構についても考察をめぐらすつもりである。

文 献

- 1) 大川章哉: 結晶成長 (1977, 裳華房).

- 2) K. Kamada: *Prog. Crystal Growth* **3** (1981) 309.
- 3) I. Jin and G.R. Purdy: *J. Crystal Growth*, **23** (1974) 37.
- 4) 例えば, J.S. Langer: *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 1.
- 5) A. Freund and J.R. Schneider: in "Drei-Länder-Jahrestagung über Kristallwachstum und kristallzüchtung" Kernforschungsanlage Jülich, 17-19, September 1975.
- 6) H. Tomimitsu, K. Kamada and K. Doi: *Phil. Mag.* **38** (1978) 483.
- 7) H. Tomimitsu: *ibid* **43** (1981) 469.
- 8) 富満 広: JAERI-M Reprot 9930 (1982).
- 9) 富満 広: *日本結晶学会誌* **21** (1979) 181.
- 10) H. Tomimitsu, K. Kamada and K. Doi: Yamada Conference, 1982, Hakone.