

報告番号 ^{*} 甲-第 2012 号

主論文の要旨

題名

Real Time X-Ray Topographic Study of Growth Mechanism of
Metallic Single Crystals from the Melt

(融液からの金属単結晶の成長機構に関する
実時間X線回折顕微法的研究)

氏名 小林 達正

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

小林 達正

融液からの結晶の成長機構の解明は、学問上興味のもたれる課題であるばかりでなく、完全性の高い結晶を育成する技術を改善する上でも重要な問題である。しかし、融液からの結晶成長の機構に関してこれまでに数多くの実験あるいは理論による研究が行なわれてきたにもかかわらず、その環境相である融液の構造が完全には理解されていないがために、気相、溶液相および固相からの成長ほごには機構の解明は明確になっていない。

融液からの結晶の成長機構を解明する上で最も有効な実験は、融解および凝固過程における固液界面の形態および界面形態に及ぼす格子欠陥、特に転位の影響を直接かつ動的に観察することである。しかし、これまでに行なわれた固液界面の形態の動的観察は、光学的手法によるものが大部分であり、それは金属のような光に対して不透明な物質に対しては十分な効果を期待できない。

融解および凝固課程における固液界面の形態および界面形態に及ぼす転位の影響を直接かつ動的に観察できる手法の主なものとして、透過型電子顕微鏡法およびX線回折顕微鏡法(X線トポグラフ)がある。この中で、透過型電子顕微鏡法による観察は、高倍率かつ高分解能での観察が可能である反面、視野が狭く、成長速度が非常に小さい場合に限られること、薄膜試料

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

小林 達正

を用いなければならぬこと等のために、通常の成長とはかけ離れた状態を観察する可能性が大きい。これに対し、近年、強力なX線源およびX線テレビシステムが開発されたことで可能となったX線トポグラフィーによる実時間観察の手法は、観察倍率が低く、したがって低位の観察には完全性の高い結晶が必要とされるが、mmオーダーの厚い結晶を用いることができ、また、成長速度雰囲気等においてもより実際に近い条件下での成長過程の観察が可能である。しかし、これまで金属の融解および凝固過程をX線トポグラフィーで観察した報告例は皆無であった。

そこで本研究では、X線トポグラフィーにより金属単結晶の融解および凝固過程を実時間観察し、金属の融液からの結晶成長機構を解明することとした。

試料としては、一般的な金属であるアルミニウムと結晶学的異方性の強い金属であるカリウムを選定した。Jacksonの理論によれば、固液界面の原子的尺度での荒さを表わすパラメータ α が2より小さければ荒れた面での付着成長が、2より大であれば滑らかな面での沿面成長が起るものと予想されている。アルミニウムでは、すべての面に対し α が2より小さく、したがって荒れた界面上での付着成長が期待される。一方、カリウムでは、(010)面の α は2.24であり他の面の α は2以下である。したがって、(010)面

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

小林 達正

での成長に限り滑らかな界面上での沿面成長が期待されてよいが、他の面では荒れた界面上での付着成長が起るものと期待される。

以下に、各章ごとに本研究の要旨を述べる。

まず第一章では、融液からの結晶成長の機構の解明のためにこれまで実施された従来の研究の不備な点を明らかにし、本研究の目的を述べた。

本研究では、まず、アルミニウムおよびガリウム単結晶の融解および凝固過程における界面の形態と成長速度、温度勾配、格子欠陥特に転位の影響を直接かつ動的に観察し、これまでに提唱されているいくつかの理論との対決を行ない、融液からの成長機構を解明することを第一の目的とした。

また、融液からの結晶成長のもう一つの大きな課題としては完全度の高い結晶の育成があり、そのためには格子欠陥、特に転位の発生機構を解明し、発生を抑制する必要がある。そこで、本研究では、アルミニウムおよびガリウムについて、成長時の固液界面近傍の結晶内における転位の発生とその形態およびそれらに及ぼす成長速度の影響を把握することにより、これらの金属結晶における転位の発生機構を解明することも目的とした。

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

小林 達正

さらに、合金材料において一般的にみられるデンドライト成長の研究に、前例のない実時間X線トポグラフィーを適用することを試み、Al-Mg 2元系合金を対象としてそのデンドライト形態に及ぼす成長速度、合金組成、成長方向 および凝固後の焼鈍、冷却過程の影響についても新しい知見を得るために研究を進めた。

第二章では、固液界面の形態の観察から成長機構を解明するためには成長条件を厳密に規制する必要があり、そのために新たに開発した種類の実時間X線トポグラフィー用一方向凝固炉の構造及び性能について述べた。

ついで、本研究で使用したX線トポグラフィー・テレビシステムの構成について説明し、本システムの性能を述べた。本研究で使用したX線トポグラフィー・テレビシステムの水平方向の分解能は $20\mu\text{m}$ 、垂直方向の分解能は $25\mu\text{m}$ である。

第三章では、純度99.99% および99.999%アルミニウム単結晶および純度99.9999%カリウム単結晶をまず作製し、それらの融解および凝固過程を観察して次の結果を得た。

アルミニウムに関しては、

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

小林 達正

(1) 融解および凝固過程において固液界面は常に試料の等温面に沿っている。

(2) 成長過程において固液界面に転位が交差しても、界面の形態および成長速度は変化しない。

ガリウム に関しては、

(1) 融解過程においては、固液界面は常に等温面に沿っている。

(2) 成長過程においては、Jacksonのパラメータ μ が 2.24 である (010) 面以外に μ が 1.12 である (110) 面 (111) 面にそってフセットが観察された。(110) 面, (111) 面は、Jacksonの理論によれば付着成長が起こると予想される面であり、したがってフセットは出現しないと予想される面である。

(3) フセット成長している固液界面に転位が交差しても界面の形態は変化しない。

以上の観察結果について検討した結果、アルミニウムおよびガリウムの固液界面のマイクロ構造および成長機構は次の様に考えられる。

アルミニウム について

(1) 成長過程での固液界面のマイクロ構造は、原子的尺度で荒れた界面である。

(2) 成長は一般に付着成長である。

ガリウム について

(1) 成長過程での固液界面のマイクロ構造は、原子的尺度で滑らかな界面と考えられるが、界面への転位の直接交差

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

小林 達正

をさまたげる境界層が存在すると思われる。

(2) 成長は浴面成長であり、二次元核形成の速度は界面上での原子の移動速度と同程度である。

また、カリウムにおいては、 α が2以上の面の他にフセットが見られないはずの2以下の面にフセットが観察されたことから Jackson の理論は修正の必要があることが指摘され、第2隣接原子をおあたりに考慮することにより実験事実をよく説明することが示された。

第4章においては、アルミニウム単結晶およびカリウム単結晶の成長過程における固液界面近傍の転位の形態およびそれに及ぼす成長速度の影響を特に観察し、成長過程に起因する転位の発生機構について研究した。

まず、アルミニウムについては、温度勾配；1 K/mm, 成長速度 9 $\mu\text{m/s}$ で成長中の固液界面に接した結晶部分に約1 mmの幅の無転位の領域が存在し、この無転位領域は界面の移動と共にその幅が一定のまま移動することが観察された。さらに成長過程で成長速度を20 $\mu\text{m/s}$ から42 $\mu\text{m/s}$ に急に変化させると短かい潜伏期間において結晶内に大量の転位が発生することが観察された。一示、

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	小林 達正
------	-----	---	----	-------

ガリウム では、完全性の高い種子結晶から成長した結晶は、無転位成長した。

以上の観察結果に基づき、従来転位発生モデルとして提唱されている主な二つのモデル、すなわち過飽和原子空孔の凝集機構によるモデルおよび融液からの転位の継承によるモデルについて検討した。そして、アルミニウムおよびガリウムにおける転位の発生は、過飽和原子空孔の凝集によるものとの結論を得た。しかし、転位は成長直後の高温の結晶内でも発生することから、成長直後の結晶内には平衡濃度以上の原子空孔が存在するものと考えられ、冷却速度に依存してそれが顕在化してくるものと思われる。

第5章では、アルミニウムに0.5～4.0 at.%のマグネシウムを添加したAl-Mg二元系合金のデンドライト形態とマグネシウム濃度、成長速度および試料の温度勾配の方向の関係、凝固後の焼鈍あるいは冷却によるデンドライト形態の変化について研究し、以下の結果を得た。

- (1) 凝固直後のデンドライトの1次アームと2次アームの角度は常に 90° となるのではなく、1次アームの成長が遅くかつマグネシウム濃度が低い程小さい角度をなす。

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

小林 達正

- (2) 温度勾配の方向が $\langle 100 \rangle$ 以外の結晶方位となるように成長させた場合、1次アームは常に $\langle 100 \rangle$ 方向に成長するが、枚数の等価な1次アームの中で温度勾配の方向に最も近い1次アームが優先的に成長し、他の1次アームは2次アームと同様の挙動をする。
- (3) デンドライトアームの融解過程と凝固過程は可逆的には起らず、一度凝固させた後に再度融解させた場合融解は2次アームで優先的に起る。したがって、1次アームと2次アームの間のマグネシウム濃度の差は、従来考えられているよりも大きいと思われる。
- (4) 凝固直後の冷却過程では、まずデンドライトアームの格子のぬじれが発生し、続いて結晶全体のアーム形態が変化する。これらのアーム形態の変化は、結晶の収縮あるいはマグネシウム原子の偏析によるものと考えられる。
- (5) 凝固直後に融点直下の温度で恒温焼鈍を行なうとデンドライトアームの形態が変化する。このアーム形態の変化は溶質のマグネシウムの拡散によるものと思われる。

また、上記の様にデンドライトアームの形態は凝固直後の冷却あるいは焼鈍によって変化することから、凝固後室温まで冷却してから静的に観察する方法では、凝固直後とは大きく異なる形態を観察する可能性があり、注意が必要である。