日本金属学会誌

B-第 14 卷 第 10 号

研 究

熔液の吸上げによる金属単結晶の製作について*

山本美喜雄** 渡辺慈朗**

Mikio Yamamoto and Jirô Watanabé : On the Production of Metallic Single Crystals by Sucking from Melt.

The preparation of single crystals of zinc, bismuth and white tin by sucking from melt was tried with a simple apparatus and procedure. Single crystals 5 mm in diameter and 5~7 cm in length of bismuth and tin could readily be produced with percentage of success of 40 and 60 percent, respectively, though zinc single crystals were not obtained. Orientations of crystals prepared by this method prefer such directions that the rod axis is inclined by about 80 degrees to the trigonal axis for bismuth and by about 85 degrees to the tetragonal axis for tin. It was found that the suction method had a possibility of general application to the production of metallic single crystals.

(Received May 30, 1950)

I. 緒 論

金属熔液を徐々に凝固させることによつて単結晶を得るいわゆる緩徐凝固法には(1) Tammann⁽¹⁾-Bridgman⁽²⁾の方法, (2) Kapitza⁽³⁾の方法, (3) Czochralski⁽⁴⁾-Gomperz⁽⁵⁾の方法(引上法), 及び(4) 吸上げ法の4種の方式がある。(1)は熔液を容れた坩堝を垂直に置いた炉を通して緩やかに降下させることによつて, 或いは坩堝を炉内に静止させて炉温を下から逐次低下させることによつて, 単結晶を得る方法である。(2)は水平に置かれた加熱板或いは炉によつて金属を熔融した後一端から逐次冷却して単結晶を得る方法である。(3)は前2者と趣を異にし, 坩堝内から熔液の紐を引上げ上部から逐次凝固させて単結晶を得る方法であつて, 通常引上げ法と呼ばれている。(4)は(3)と似ているが, 坩堝内の熔液を適当な材料の管の中に吸上げ上部から徐々に凝固させることによつて単結晶を得る方法である。これ等の4種の方法の中で始めの三つの方法は既に多くの金属に対して用いられているが, 最後の吸上げ

法に関しては著者の知る限りにおいて僅かに Chalmers⁽⁶⁾によつて錫単結晶の製作に應用された簡単な報告があるに過ぎない。即ち, Chalmers は錫(純度 99.987%)の 300°(熔融点 232°)に保持された熔液を, 上端を毛細管に引き伸ばした硝子管の中に吸上げた後, この硝子管を 30 cm/hr の速度で引上げて直径 5 mm, 長さ 6 cm の単結晶を得た。なお, その棒軸方向は多くの場合 [001] 軸は殆んど垂直であつた。実はわれわれも本研究を殆んど完了した後この Chalmers の記述を知つたのである。そこでわれわれは第一に吸上げ法によつて容易に金属単結晶を製作し得るのか否か, 及び第二に製作し得る場合の成功率と結晶方向の分布並びにそれ等に対する製作条件の影響を知るために, まず熔融点が高くかつ結晶格子型式の異なる亜鉛, 蒼鉛及び白錫の3金属について若干の簡単な実験を行つた。

II. 材料, 実験装置及手続き

実験に用いた材料は片山の粒状亜鉛(純度約 99.99%; 熔融点 419°), 篠崎の塊状蒼鉛(SI)(純度約 99.98%; 熔融点 267°), 小西の粒状蒼鉛(KI)(純度約 99.99%; 熔融点 266°), 及び製作者不明の粒状錫(純度約 99.89%; 熔融点 231°)である。

実験装置は極めて簡単なものであつて, 金属を熔融するための小型の管状ニクロム炉と金属熔液を硝子管内に吸上げるための水流ポンプとから成り, 硝子管はゴム管によつて水流ポンプに繋がれている(Fig. 1)。炉は二つの滑車を通して起動器に連結され, 一定の速度で降下するようにしてある。熔融金属の温度を測定するために, アルメル-

**東北大学金属材料研究所

*昭和24年11月, 本会名古屋大会に発表

(1) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 2 版 (1921), 12 巻, I. Obreimow 及び L. Schubnikow, Z. Phys., 25 (1924) 31 参照。

(2) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Art. Sci., 60 (1925), 306; 63 (1929), 351.

(3) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. (London), A 119 (1928), 358.

(4) J. Czochralski, Z. phys. Chem., 92 (1918), 219.

(5) E. v. Gomperz, Z. Phys., 8 (1922), 184.

(6) B. Chalmers, Proc. Phys. Soc., 47 (1935), 733.

クロメル熱電対を坩堝の側方からその底部の近くに挿入して、間隙を石綿粉末で埋めたが、金属を熔融して一定温度に30分保持すると温度計は熔液の温度を指示する。なお、電気炉としては No. 19 及び No. 20 の2個を使用し、亜鉛及び蒼鉛の場合には専ら後者を、錫の場合には主として前

る。硝子管の下部毛細管は金属熔液の表面に生ずる酸化物の吸上げ並びに吸上げられた熔液の冷却時における滴下を防止するためなるべく細くすることが望ましいが、しかし一方において水流ポンプの吸上げ能力及び金属熔液の比重によつて制限される。それで、亜鉛に対しては0.01~0.02 mm, また蒼鉛及び錫に対してはそれよりも太い0.03 mmにしなければならなかつた。これ等の硝子管は使用前にまずクロム酸混液によつて、次に流水によつて、充分洗滌して内面の汚物を除去した後、加熱して内壁に附着している水分を完全に取除く必要がある。それは汚物の存在は新しい結晶核を発生させ、また水分の存在は気泡を形成する原因となるからである。

さて、吸上げ法による単結晶製作の実験を行うには、まずタンマン管内で適当量の金属を熔融して、金属の熔融点よりも70~80°高い一定温度に保持した後、熔液表面に浮遊する酸化物を除去する。なおその後熔液表面を薄い熔融パラフィン層で覆えば爾後の酸化の抑制に極めて有効である。

Fig. 3 Form of glass tubes used.

Fig. 1 Apparatus used for the preparation of metal single crystals by the suction method.

Fig. 2 Temperature distribution in furnaces used.

者を用いたが、これ等の炉の各実験温度（亜鉛に対しては490°, 蒼鉛に対しては350°及び錫に対しては300°）における温度分布及び各金属の熔融点近傍の温度勾配 G はFig. 2(a)及び(b)に示す如くである。

硝子管としては亜鉛及び蒼鉛の場合には内径5 mm, 肉厚1 mmの軟質のものを、また錫の場合には内径4.5~5.0 mm, 肉厚0.25~0.30 mmの硬質のものをを用いた。その形状はFig. 3に示す如く、下部を毛細管に引き伸ばしたもの(A型)と更に上方の部分をも毛細管に引き伸ばしたもの(B型)の2種類である。なおFig. 3に記入した寸法から知られる如く、吸上げられる熔液の長さは5~7 cmであ

る。硝子管の下部毛細管は金属熔液の表面に生ずる酸化物の吸上げ並びに吸上げられた熔液の冷却時における滴下を防止するためなるべく細くすることが望ましいが、しかし一方において水流ポンプの吸上げ能力及び金属熔液の比重によつて制限される。それで、亜鉛に対しては0.01~0.02 mm, また蒼鉛及び錫に対してはそれよりも太い0.03 mmにしなければならなかつた。これ等の硝子管は使用前にまずクロム酸混液によつて、次に流水によつて、充分洗滌して内面の汚物を除去した後、加熱して内壁に附着している水分を完全に取除く必要がある。それは汚物の存在は新しい結晶核を発生させ、また水分の存在は気泡を形成する原因となるからである。

(7) 硝子管の予熱が不十分であると、吸上げられ金属熔液が急速に凝固するため結晶の表面にpitsを生ずる。

(8) 熔液を吸上げる速度は水流ポンプに流す水の量に依つて調整されるが、この速度が早過ぎれば熔液が硝子管の予熱部分を超えて吸上げられるために、また遅過ぎる場合には硝子管の温度が低下し過ぎるために、吸上げられた熔液が急速に凝固して気泡を生ずる。

蒼鉛は僅かの歪力で容易に双晶を形成するから、結晶の取扱いには特に注意しなければならない。

III. 実験結果

(1) 亜鉛

まず、亜鉛について、A 型の硝子管を用いて炉温 490° (熔融点における炉温勾配 51° C/cm) において吸上げた後、手で硝子管を上昇させて (上昇速度平均 20 cm/hr) 冷却する手続きによつて 10 回実験した。しかし何れの場合にもインゴットの上端部において数個の結晶粒が形成され、そして下方に向つて並行して成長したために、単結晶は得られなかつた。これは結晶速度よりも早く冷却されたことを示すものであるから、温度勾配の小さな炉と適当な冷却速度を用いれば単結晶を作り得る可能性がある。

(2) 蒼鉛

次に蒼鉛について材料、硝子管の形状、炉温 (従つてまた温度勾配) 並びに冷却方法及び速度を変えて実験を行つた。その結果は Table 1 の (a) に示す如くであつて、稍

おいては表に記載されている以外の条件、即ち炉の温度勾配と硝子管の予熱し方が成功率を強く支配する因子となつていのである。特に吸上げ後の冷却速度が成功率に殆んど影響していないことは吸上げ終了と同時に熔液の上端部は凝固を始めており、従つてその熔液が単結晶として成長し得るか否かが決定されていることを示す。なお A 型の硝子管を用いた場合に、吸上げられた熔液の上端が、略々炉の上端に達して (Fig. 1 参照) しかも半球状に凝固するようにすれば、この部分において常に完全に一つの結晶粒の形成を確実にすることが出来た。

かようにして製作された 35 個の蒼鉛単結晶 (直径 5 mm, 長さ 5~7 cm) の結晶方向を光像法⁽⁹⁾によつて決定した結果は Fig. 4 に示す如くである。これによれば結晶は棒軸と [111] 軸とのなす角度 θ が大きく、則ち完全劈開面 (111) が試料軸に平行に近く、しかも [211] 軸に近い方向に成長し易く (θ の分布の極大は 80° の近傍にある)、そして $\theta < 35^\circ$ の方向には殆んど全く成長しない。なお、結晶

Table 1 Experimental results on the preparation of single crystals of bismuth and white tin by the suction method.

(a) Bismuth single crystals (Diameter 5 mm ; length 5~7 cm)

Material	Form of glass tube	Furnace temperature (°C)	Furnace	Cooling		Number of prepared ingots	Number of single crystals obtained	
				Method	Speed (cm/hr)		Perfect	"Imperfect"
SI	A	400	No. 20	by hands	ca 20	10	4	1
KI	〃	350	〃	〃	〃	15	3	2
	B	〃	〃	〃	〃	10	3	1
	A	〃	〃	by clock-work	23.8	10	3	5
	〃	〃	〃	〃	44.4	10	2	1
	B	〃	〃	〃	23.8	20	3	3
	〃	〃	〃	〃	44.4	10	3	1
Total						85	21	14

(b) Tin single crystals (Diameter 4.5~5.0 mm ; length 5~7 cm)

Form of glass tube	Furnace temperature (°C)	Furnace	Cooling		Number of prepared ingots	Number of single crystals obtained	
			Method	Speed (cm/hr)		Perfect	"Imperfect"
A	300	No. 20	by hands	ca 30	10	0	0
B	〃	〃	〃	〃	10	1	2
〃	〃	No. 19	by clock-work	5.9	10	4	2
〃	〃	〃	〃	10.1	10	3	2
〃	〃	〃	〃	23.8	10	3	3
Total for furnace No. 19 alone					30	10	7
Total					50	11	9

* Imperfect single crystals are those which consist mainly of a single grain and contain one or two minute grains.

く良 (一二の小結晶粒を含むもの) の単結晶を含めれば、単結晶の得率は平均 40% であつて、しかもこの実験の範囲では製作条件による成功率の相違は殆んど無い。もつとも製作条件が全然成功率に影響しない訳でなく、この実験に

方向の分布に対する製作条件の影響は製作結晶数が少ないため明瞭でない。

(9) 山本及び渡辺, 金属学会 1949 年秋季講演会講演概要. 詳細は近く本誌に発表される。

(3) 白 錫

最後に、白錫について炉温勾配、硝子管の形状並びに冷却方法及び速度を変えて実験した結果を Table 1 の (b) に総括した、まず温度勾配の大きな炉 (No. 20; 亜鉛及び蒼鉛の場合に用いたもの) を用いた場合には、A 型の硝子

Fig. 4 Distribution of crystal orientations of bismuth single crystals prepared by the suction method.

管で 10 回実験して 1 回も成功しなかったが、しかし B 型の硝子管の場合には 30% 成功した。なお、この後者の場合は Chalmers⁽⁹⁾ の実験に対応するものである。次に、温度勾配の小さな炉 (No. 19) と B 型の硝子管を用いた場合には冷却速度の如何に拘らず 50~60% の成功率を得た。この冷却速度が成功率に殆んど影響しない点は蒼鉛の場合と同じである。

なお、吸上げ法によつて製作した 20 個の錫単結晶 (直径 4.5~5.0 mm; 長さ 5~7 cm) の結晶方向を光像法⁽¹⁰⁾ によつて決定した結果は Fig. 5 に示す如くである。前述の蒼鉛単結晶の場合と同様、棒軸と [001] 軸との成す角度 θ が大きく (殆んど 70° 以上)、しかも [100]-[110] の中間の方向をもつ結晶が多く (θ の分布の極大は 85° の近傍にある)、そして $\theta < 40^\circ$ の結晶は全然ない。この θ の大きな方向の優越は Chalmers⁽⁹⁾ の観察と一致する。

(10) 光像による錫単結晶の結晶方向の決定については別に報告する。

IV. 結 論

吸上げ法による単結晶の製作は亜鉛に対しては簡単に成功しなかったが、蒼鉛に対しては平均 40%, また錫に対しては平均 60% という相当高い成功率が得られ、この方法が充分実用し得る可能性をもつことが証明された。なお、製

Fig. 5 Distribution of crystal orientations of tin single crystals prepared by the suction method.

作条件を改善する (特に温度勾配小さい炉を用いる) ことによつて亜鉛単結晶も製作することが出来、また蒼鉛及び錫の場合には成功率を向上させることが出来ると思われる。上述の如く亜鉛、蒼鉛及び錫の順に成功率が大きくなっていることは第一に熔融点とその順に低くなるから炉の温度勾配が小になり (Fig. 2 参照)、従つて冷却速度が緩徐になるためである。しかし実験も上記の順に行つたから経験による実験技術の向上もある程度影響しているであろう。最後にこの方法によつて製作された蒼鉛並びに錫の単結晶の結晶方向の分布は共に著しい優越方向を現わし、 θ の分布の極大がそれぞれ $\theta = 80^\circ$ 及び 85° の近傍にあつて、しかもそれぞれ $\theta < 35^\circ$ 及び 40° のものは全然無い。しかし、製作条件を変えれば (特に温度勾配を小さくすれば)、優越方向の程度を緩和して θ の小さな結晶をも製作し得る可能性があると考えられる。

最後に、本研究は文部省科学研究費の補助の下に行われたものであることを附記する。