セレンの基礎的研究(第1報)^{***}森 永 卓 一^{*} 千 早 正^{**}鹽 田 信 雄^{**} 小 野 崎 長 英^{**}

Takuiche Morinaga, Tadashi Chihaya, Nobuo Shiota and Chōei Onozaki :

The Fundamental Research on Selenium (I). In the present investigation, the authors have determined some metallographical properties of Se by means of micrography, impact, twisting and corrosion tests. The results obtained are as follows:—

(1) The velocity of nucleation of vitreous Se increases with increasing pressure.

(2) The impact and twisting values increase with increasing temp. up to 120~125°, which fact corresponds to the change of vitreous Se to metallic one.

(3) The incubation times observed in the corrosion test, decrease in proportion to the lapse of time for heating.

(Received June 29, 1949)

I. 緒 言

本文においては半導体セレンの核の発生、並にその成長速度に及ぼす加圧一段処理効果の顕微鏡組織、衝撃試験による検討を行い、併せて金属化処理試料の振り抵抗と腐蝕試験を行った。

II. 試料の調製及び実験方法

(1) 顕微鏡試験

試料は金型に約 300° で鑄造し、これに単純な荷重を加える。試料の径は 5mm で、これに加える荷重は 5, 30 及び 50kg/cm² の 3 種類とし、120° における処理効果を見ることがし、時間は 30kg/cm² 以外の試料については 20 min 以内の測定結果である。同時に高温における組織の変化を調べた。

(2) 欠溝比較衝撃試験

ガラス状セレンの結晶化に伴ふ靱脆性の變化を小型衝撃試験機により求めた。試験片は標準型でないのは、切削性不良のためかゝる方法を選んだのであるが、衝撃値の絶対値を求めるのではなく、變化の様相を見たいためである。

(3) 金属化処理試料の振り試験

著者の一人⁽¹⁾が既に發表した装置によつて試料の径 5 mm, 長さ 30mm のものを使用し、50kg/cm², 10min の処理後、前記装置で變化を求めて見た。掴み金具に試料の取り付けが困難であるが、試料の掴み金具を豫め低温で加熱して置けばさまで難事ではない。

(4) 腐蝕試験

ガラス状セレンより金属化の進行に伴ふ瓦斯發生量を求めて見た。溶液は 70% NHO₃ のアルコール溶液を使用し、この際發生する瓦斯は NO₂ である。尚試験温度は 25° とした。この温度はセレンと NHO₃ との最適の反應温度で

ある。

III. 各試験による結果

一段処理温度における時間、結晶核の発生及び成長に就いては、既に佐藤及び金子兩氏⁽²⁾の研究がある。著者等の検鏡においては温度上昇速度 3°/min., 倍率を 100 倍とした。90° 迄は變化が認められない。94° に及ぶと白點の發生が認められて来る。同時に年輪上核の急速な發生現象を示し、100° において少量の中央突起状結晶が認められ、その周囲に徑細なアバタ状の凹凸を多數生じて来る。これが 110° において次第に年輪状を呈しつつ、115° で急速な成長が起り、142° において地に大なる白圓を認める。次に 200°, 5min の処理後、液體酸素に浸漬した試料は極めて靱性に富み、組織には長い結晶様のものが認められるが判然としない。X 線分析によつてもこの變化は認められない。要するに金属化セレンの組織の變化は相當複雑なよう

で再検討を行ふ豫定であり、本報告においては定性的な説明に止めて置く。壓力、處理時間に対する衝撃値の關係は Fig. 1 に示すごとくなる。20min の處理では顕微鏡的

Fig. 1 Relation between the Absorption Energy and the Treating Time Caused by the Impact Test.

* 富山大學工學部 ** 茨城大學工學部。

***昭和24年4月 本會東京大會に發表

(1) 鹽田, 本會誌投稿中。

(2) 佐藤, 金子, 本誌, 12(1949), 27.

には完全な結晶化をなすよう で衝撃値も高くなる. $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧状態において, 5min の処理時間で既に中位の結晶粒の存在が認められ, 10min では著しく衝撃値を高め, 一部中央に $5\sim 6$ ケの連鎖状白球を認めるも外周は完全な結晶化が行われている. $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧においては, 2min で極めて微細な白點の散在が見受けられ, 5min 処理では $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の試料よりも稍々小さな結晶粒が多数存在している. 何れもこれ迄の衝撃値はガラス状セレンのそれに大差ない. 7min に至り多量の結晶が生れ隣接結晶と重疊して大きく見え衝撃値も高まり 10min で顕微鏡的には完全結晶化の状態に達する. 20min においては表面は完全に灰白色を呈し衝撃値も急激に増大し, $2\frac{1}{2}\text{hr}$ を境として衝撃値は低下し始めそれ以上の時間に對してはガラス状セレンと殆ど同一の衝撃値になる. $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧では 5min 処理で微小な白體の多数が認められ, 10min で完全結晶部分と多くの結晶粒の存在が認められた. Fig. 2 は振り抵抗を求めた結果で, 圖中ガラス状セレンは $77\sim 80^\circ$

Fig. 2 Relation between the Reading Scale and the Temp. Caused by the Twisting Test.

を境として急速な軟化現象を呈する. 20g 以下の荷重においては凡てこれに等しい曲線を書く. 金屬處理化したものは $120\sim 125^\circ$ 附近より振り抵抗が減少し, 或る軟化區間において再び抵抗の増加を來しつつ 210° 前後に至り完全な振り抵抗の激減を示して來る. 金屬 Al に對する傾向も附記しておいた. Fig. 3 は 7min , 20min 及び 4hr の 3 試料についての瓦斯發生量對時間の關係を示すものであつて, 處理時間の増加と共に發生初期における所謂誘發期間

Fig. 3 Relation between the Time and the Corrosibility Caused by HNO_3 Solon.

が次第に消滅して寧ろ逆の傾向を示している. 尚又處理時間と共に一定の發生區間を境とする腐蝕速度の顯著化が認められて來る.

IV. 總 括

一般的に壓力を増加すると一段處理時間の函數として, 核發生速度の増大, 結晶粒の減少及び完全金屬化時間が短くなる. 衝撃値は核の發生, 成長の初期區間においては殆んどガラス状セレンのそれに等しく, 相隣接粒子の増加に比例してこの値を増大するが, 或る處理時間を境として急激に衝撃値は減少するのは方向性の配位確率が増加するためであらう. Fig. 1 において 125° 前後で再結晶を開始し殆んど同一溫度附近で内部歪は除去されて方向配位の狀態に入るものと思われる. 一般に金屬では内部歪除去には或る溫度區間があつて方向配位にも或る程度の振り抵抗を減少せしめつつ進行するものである. 即ち歪の除去と方向の配位, 方向配位と結晶の成長の重疊したものと考えられるがセレンにはこの傾向がない. 又方向配位の溫度範圍が金屬に比して著しく大きいことも判る. 従つて一段處理に長時間を要するものと解釋され, 212° の振り抵抗の減少は, 結晶成長の現象であつて, X 線分析によつても同様な結果が得られる.

終りに臨み, 高純度セレン⁽³⁾を提供下された日立研究所島氏に厚く感謝する.

(3) Metallic Impurity. 10^{-6}Pb .