論 文

錫単結晶における下部組織について (第1報)*

高木 秀夫** 小山 昌重*** 藤平 秀清***

Hideo Takaki, Masashige Koyama and Hidekiyo Fujihira: Studies on Line Structures in Single Crystals of Tin (1st Report). Line structures termed "corrugations" and "striations" by Chalmers et al., were studied microscopically with single crystals of tin of the purity of 99.87 % grown from the melt, in which the [110] direction was parallel to that of the temperature gradient. The same line structure as corrugations was observed on the side surface of the specimens, and the so-called cell structure was also observed on both the free top surface and the etched sectional one. However, it is noticeable that the line structure observed on the $(\bar{1}\bar{1}0)$ plane was irregular despite its regularity on the (001) plane, and further that a tortoise-shell pattern was observed on the (110) plane, probably owing to the low purity of specimens. It was also found that the striation boundaries coincided always with the corrugation boundaries on the side surface of the specimens.

(Received February 16, 1955)

I. 緒 言

金属単結晶に下部組織 (line structure) の現れることは大分古くから知られている。1934年 Buerger⁽¹⁾ は熔融状態から凝固させて作った亜鉛単結晶において、1° 内外の方向差を有する下部組織を観察し、これを "Lineage structure" と名づけた。その後多くの研究者⁽²⁾ により種々の金属について研究され、この下部組織をわずかな不純物の偏析に原因するものと考えた。ただ、Pond 等⁽³⁾ のみは完全に純粋な金属でも現れるものと考えた。最近 Chalmers 等⁽⁴⁾ は特に錫について系統的な研究を行い、凝固させた状態の自由表面で、わずかな不純物に基因すると考えられる波板状に現れる下部組織の各峯 (ridge) を皺 (corrugation) と呼んだ。これは柱状細胞の束の側面である。彼等⁽⁵⁾ は不純物が完全に母金属に固溶する場合について、この皺組織の発生機構を、凝固直前の液相における不純物の偏析およびその擴散によると説明した。

なお、この皺組織の外に、筋 (striation) と命名してい

るいま一つの下部組織を発表している⁽⁴⁾。たとえば錫の場合、鹽化第二鐵と鹽酸との混合溶液で腐蝕すると始めて現れるものである。一應その発生機構として vacancy disk から発生した双狀轉位の特殊な配列よりなると説明しているが、これには多くの問題があろう。前記の多くの研究者は、line structure としてこの皺組織を、また一部の研究者は筋組織を観察しているようである。なお皺ならびに筋の兩組織の關係はあまり明らかでない。

著者等は Bridgman 法によつて製作された錫単結晶について下部組織 (皺組織) が見られること、その方向および間隔が成長速度と純度に大きく依存することをすでに報告した⁽⁵⁾。その後 Chalmers らの研究に刺戟され詳細に研究した。今回はまず、[110] 方向が結晶成長方向すなわち試料軸方向に平行な場合の觀察結果、ならびに皺組織と筋組織との關係について報告する。

II. 實驗方法

使用した錫は、純度 99.87 % の市販の試薬一級品で、これを豫め空氣中で化學分析用坩堝に熔融しておき、内徑 5 mm のガラス管の先を細くした先端から吸い上げ凝固させた。つぎにこの細い先端部に、豫め結晶方向の判つた單結晶の種を入れかえて下端を封じ、さらにガラス管の中を 10⁻² mm Hg 程度の眞空にひき、上端をも封じた。かくして單結晶製作中の酸化を防ぎ、かつ腐蝕せずに行う表面觀察を容易にした。

皺組織と筋組織との關連性の研究には、筋の現れ易い (001) 面を廣く出すため、Fig. 1 に示す如き圓筒管のガラ

** 京都大學理學部 *** 京都大學化學研究所

* 1954 年 4 月本會東京大會に發表

(1) M. J. Buerger, Z. Krist., **89**(1934), 195.

(2) M. Renninger, *ibid.*, **89**(1934), 344; A. B. Greninger, Am. Inst. Mining Met. Engrs., **117**(1935), 75; M. Smialowski, Wiadomości Instytutu Metaloznawstwa, **3**(1936), 212; 山本, 本誌, **7**(1943), 3; B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., **A**, **196**(1948), 64; A. J. Goss and S. Weintraube, Nature, **167**(1951), 349; R. B. Pond and S. W. Kessler, J. Metals, **3**(1951), 1156.

(3) J. W. Rutter and B. Chalmers, Can. J. Phys., **31**(1953), 65.

† この種の下部組織の見られている金属には、錫、鉛、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、銀、銅、インジウム、ビスマス、アンチモンなどがある。

(4) E. Teghtsoonian and B. Chalmers, Can. J. Phys., **29**(1951), 370.

(5) H. Takaki, M. Koyama and H. Fujihira, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **31** (1953), 337.

ス鑄型を使用し、錫の試料軸方向が $[110]$ 方向に平行で、しかも (001) 面が楕圓柱の短徑に垂直になる如く、單結

Fig. 1 Glass tube mould of special design, used to investigate the striation.

晶の種から成長させた。結晶を成長させる方法は、試料に多少の振動を與える不利はあるが、前回の研究⁽⁵⁾と同様試料の入ったガラス管を細いモリブデン線で吊り下げ、豫め錫の凝固點より 70° 高く保持されたニクロム線電氣爐 (温度勾配は $13^\circ/\text{cm}$ である) 中を一定速度で降下させた (降下速度の範圍は 0.7 mm/min から 35 mm/min であった)。

ガラス管から試料を取り出す方法は、腐蝕して觀察する場合には弗化水素酸中に沈漬してガラスをぼろぼろの状態にし、指先で軽くこすり取つたが、腐蝕せずに觀察する場合は、弗化水素酸處理が出来ないため、やむをえず出来るだけ歪の入らぬように注意してガラスを破壊し、試料の取り出しを行つた。試料の觀察にはつぎのような方法を採用した。

1. 皺組織の觀察方法

(1) 腐蝕せずに觀察する方法

ガラス管の内壁と錫との間に隙間の出来る部分があるが、特に試料の上端、すなわち最後に凝固する部分から 2 cm 位の範圍は、全周囲にわたつて隙間が出来るので、これらの部分で、凝固したままの状態を觀察した。

(2) 50% 硝酸溶液で腐蝕して觀察する方法

ガラス管の内壁と錫の間に隙間のない部分では、そのままでは皺組織は見えにくいため、50% 硝酸溶液で腐蝕して皺組織を出した (腐蝕すると柱狀細胞の束の側面でなくなり任意の縦断面になるが、これも以後皺組織と呼ぶことにする)。

2. 皺組織と筋組織との同時觀察の方法

(1) 表面觀察の方法

過鹽素酸 50cc、氷醋酸 130cc の割合の電解液で、圓筒鉛管を陰極にして、常温 (約 15°) で電解研磨後、硝酸溶液および鹽化第二鐵と鹽酸との混合溶液* で連續腐蝕し、まづ皺組織を、つぎに筋組織を重ねて現出させることに成功した。

(2) X線解析の方法

0.1° 目盛の水銀塞暖計から切り出した、長さ 7 cm のガラス棒の小孔を slit に利用して、兩組織の隣同士の方向差を X 線的に調べた。すなわち前述の方法で兩組織を現出させた試料の一部分を再び電解研磨して X 線を入射せしめ、残りの部分は照射位置の推定に用いた。なお試料と乾板との距離は 50 mm とした。

* Chalmers 等が筋組織の檢出に使用した腐蝕液で、鹽化第二鐵 10%, 鹽酸 10%, 残り水の割合である。

III. 實驗結果

1. 皺組織の觀察結果

(1) 腐蝕せずに觀察した結果

Photo. 1, 2 に示す如く、試料側面においては、棒軸方

$\times 50 \times 3/4$

Photo. 1 Lowering speed, 0.7 mm/min . Microstructure of side surface, (001) .

$\times 50 \times 3/4$

Photo. 2 Lowering speed, 6.2 mm/min . Microstructure of side free surface, (001) .

向に平行な皺の谷が見られる。その間隔は結晶を成長させる時の降下速度の大なるほど狭くなり、Chalmers 等の結果と定性的に變りはない。ただ純度が悪いため後者に較べて巾が廣くなつた**。

Fig. 2 Corrugation spacing vs. lowering speed, when the direction of growth is parallel to $[110]$.
 $\times$ — Mean value of corrugation spacing on (001) .
 $\triangle$ — Mean value of corrugation spacing on (110) .
 $\circ$ — Mean value of corrugation spacing on (001) by Chalmers.

均値を示す。

試料上端面においては、柱狀細胞の束の上端に相當する網目狀の細胞模様 (cell structure) が現れるが、各細胞の形は不規則で、横長の矩形に近い

ものが多い。注目すべきことは、不規則な各細胞が數個群をなして龜甲形の深い溝で圍まれていることで、これまでは報告されていない。細胞の大きさは、前述の皺の谷の間隔の場合と同じく、降下速度の増加と共に小さくなり、同時に龜甲形の大きさも小さくなる (Photo. 3, 4)。X 線解析の結果では、この龜甲形の縦長の方向は $[001]$ 方向に、また小細胞の横長の方向は、 $[110]$ 方向に平行である。 $[001]$ 方向側の側面に見られる皺は互に平行で亂れは少ないが (Photo. 1, 2), $[110]$ 方向側の側面のそれは大體平行であるが、亂れていてその間隔も (001) 面のそれに較

** この外温度勾配のゆるやかなこと、および使用容器の相異による熱傳導度のちがひも關係している。

べて狭い。この傾向は全降下速度にわたって見られる (Fig. 2).

×50×3/4
Photo. 3 Lowering speed, 0.7mm/min. Microstructure of top free surface, (110).

×50×3/4
Photo. 4 Lowering speed, 4.5mm/min. Microstructure of top free surface, (110).

(2) 硝酸溶液による腐蝕結果

(1)で観察されたと同じ皺組織が全側面に明瞭に現れ、皺の谷の間隔や降下速度との関係、またその平行の規則性については、(1)と全く同じであった (Photo. 5 は [110] 方向側の皺組織の乱れを示す).

(1)の場合には明瞭には見えなかったが、硝酸溶液で腐蝕すると、11 mm/min 以上の降下速度から、樹枝状晶の発生しているのが見られ (Photo. 6), しかもその主幹

×50×3/4
Photo. 5 Lowering speed, 10mm/min. Microstructure of side surface etched with HNO₃ sol., (110).

×50×3/4
Photo. 6 Lowering speed, 20mm/min. Microstructure of side surface etched with HNO₃ sol., (001).

(primary skeleton) は、皺組織の細胞柱の中央から出發している (Photo. 6 の矢印 C は皺の谷の終點間近を、矢印 d は樹枝状晶の主幹の始點を示す). 樹枝状晶の主幹は、隣接の皺を次第に抑制して斜め上方へと巾廣く發達し、降下速度の増加と共に樹枝状晶は數も増すが、むしろその巾の増大する傾向の方が強い。さらに速度を増すと、別の結晶方向の結晶すなわち異方位結晶粒 (stray crystal) が發達して来る。

試料を切斷し、歪の入った部分を腐蝕し去つてから、硝酸で腐蝕すると、上端の自由表面と同様の模様が発分不鮮明に現れるが、龜甲形に相當する模様の方が、小細胞に較べて現れ易い。前述の混合溶液で腐蝕すると、側面では皺組織はほとんど現れない。横断面では皺組織は龜甲形に相當する模様が不明瞭ながら現れ、筋組織は全く現れない。

2 皺組織と筋組織との同時観察の結果

(1) 表面観察の結果

前記の方法に従い、1mm/minの降下速度で作った試料の (001) 面における肉眼組織の一例を Photo. 7a, 7b* に、また Photo. 7a の顯微鏡組織を Photo. 8a, 8b** に示す。Photo. 8 の C は皺の谷を、また S は筋の境界を示すが、筋は皺の 1

(a) 1×2/3 (b) 1×2/3
Photo. 7 Macrostructures of striations on (001) etched with HNO₃ and the mixed sol. of FeCl₃ and HCl. Lowering speed, 1mm/min.

倍ないし數倍の巾を持ち、著者等の觀察した範圍では筋の境界は必ず皺の谷と一致している[†]。なお筋の巾は場所によつて増減するが、その境界はそこでも必ず皺の分岐點に沿つて彎曲し (Photo. 8a の矢印), また Photo. 8b に示す如き複雑なところもある。試料の横断面では、電解研磨、腐蝕の操作

(a) ×20×3/4

(b) ×20×3/4

Photo. 8 Microstructures of striation and corrugations on the specimen shown in Photo. 7(a).

によつても筋組織が現れない。このことは (110) 面ではわずかな方向の相違による腐蝕度の差がないことを意味している。

(2) X線解析の結果

×2
Photo. 9 X-ray back reflection pattern from corrugation boundary.

Photo. 7a に示した試料の筋およびその兩側部に數ヶ所表面撮影を行つたが、皺の境界の結果を Photo. 9 に、また筋の境界のそれを Photo. 10 に示す。X線束の試料面における大きさは約 0.4mm φ, Photo. 7a に示す試料

* Photo. 7b の試料は [110] 方向が試料軸に對し少し右に傾いている。

** 兩寫眞はそれぞれ Photo. 7a の異なる部分を示す。

† ごく最近 Hulme は亜鉛單結晶について、X線顯微鏡法を利用して、横断面においてこれと同じ結果を發表した。K. F. Hulme, Acta Met., 2(1954), 810.

の筋の巾は 0.8mm, 皺の巾は 0.25 ないし 0.27 mm であるから, いずれの撮影においても X 線は常に皺の境界

Photo. 10 X-ray back reflection pattern from striation boundary.

に當っている。Photo. 7a に見られる筋の左右の境界では Photo. 10, また筋の左側, 中, および右側ではいずれも Photo. 9 の如き寫眞がえられた。ラウエ斑點の分裂から, Photo.

9 で 30' 以内, Photo. 10 で約 2° の方向差となるが, 筋の境界の兩側は [100] 方向を軸とした迴轉關係にあり, しかも左右の境界でその迴轉方向は逆向で方向差は等しい。

IV. 考 察

皺組織すなわち柱狀細胞の生因についてはつぎの如く説明されている。不純物の偏析に基因しておこる凝固點の降下により, のちに柱狀細胞の中心部になる部分は, のちにその境界となる周邊部より高い温度にて凝固し, その結果, 液相側に偏析された不純物はその周邊部に擴散する。不純物濃度の異なる周邊部は中心部よりおくれて凝固し, かくしてその境界に不純物の多い柱狀細胞が形成される。凝固中の凝固面は, 各中心部において液相側に突出した凹凸面を形成している。

さて著者等の場合の試料上端面の自由表面, あるいは横断面に見られた細長細胞, およびそれが數個集つて出来る龜甲形の網目模様の生因を考えて見よう。この細長細胞の細長の方向は $[1\bar{1}0]$ 方向であり, 龜甲形の長い方向は $[001]$ 方向であることは, 結晶特有の異方性を導入して説明しなければならない。いま結晶成長の機構として指數の低い (110) 面が成長面であると假定し, この面に 1 原子層が一層づつ積重ねられて行くことによつてその面の垂直成長が生ずると考える。その面内に 1 原子層が出来るには面内の成長核から 1 原子層段階の前進速度を考える必要がある。著者等の場合 $[1\bar{1}0]$ 方向と $[001]$ 方向との二つの前進速度を考え, 前者が後者より大きいと假定する。突出部の液相側に偏析された不純物は液相中であるから, 一應周囲に一樣に擴散する。従つて中心部のすぐ隣接した固相部は中心部よりおくれて一樣に凝固してよい筈であるが,

$[001]$ 方向の前進速度が非常に小さいと, その 1 原子層の島は $[1\bar{1}0]$ 方向に長い細長形となつて行く。すると $[001]$ 方向には過冷却の部分が出来, 新しく突出部の出来る可能性を生じ, 結局細長細胞の集りが出来る。つぎに $[1\bar{1}0]$ 方向に擴散された不純物は $[1\bar{1}0]$ 方向を中心として巾廣く擴散して行くから, $[100]$ 方向に隣り合つた細長細胞の $[1\bar{1}0]$ 方向への段階の前進を場所によりはばむ傾向が生じる。この結果 $[001]$ 方向に隣り合つた細胞は, $[1\bar{1}0]$ 方向に前進する段階を揃えることになり, 龜甲形が現れる。これに反して, 高純度の場合には細長細胞とならず, 六角前後の正多角形に近い網目模様がみられるが, この場合は $[1\bar{1}0]$ 方向と $[001]$ 方向の前進速度が等しいことになる。すなわち $[001]$ 方向の段階の前進速度が不純物によつて著しく小さくなると考える。

皺組織と筋組織の同時觀察により, 筋の境界は必ず皺の境界にあることから, 兩組織ともそれぞれ固有の柱狀細胞が考えられる。そして筋の一柱狀細胞は, 幾本かの皺の柱狀細胞の集りからなつている。そこで皺組織と筋組織が凝固と共に同時に出来たか, あるいは皺組織がさきに出来て, 後に筋組織が生じたかは興味ある問題である。Chalmers 等や Hulme は後者の考えを持ち, 凝固後温度の降下と共に過剰の空孔は集合して特定の結晶面に偏平なる空洞を形成し, この結果双狀轉位が生じ, これの移動集積によつて筋組織が生じるとしている。そのとき轉位は不純物の多い皺組織の境界につかまると考えた。しかしつかまらぬ境界が皺の柱狀細胞の數本にまたがること, 著者らの場合に, 筋組織の現れるのが 1 本程度で, 試料断面のごく一部にしか見られないことはこの説に都合のわるいように考えられる。著者らは筋組織を多く觀察出来なかつた。また發生初期のものを全然觀察していない。Chalmers らの結果を見れば, その發生初期において筋組織が細くなつてゐることから, たまたま結晶方向の大ききくづれた (2° 程度) 皺の柱狀細胞が親となつてふえ, 數本の柱狀細胞の束となつたとも考えることが出来る。また筋組織の場合は, 細胞方向の偏差に特定の回轉軸があるといわれているが, この點も今後注目すべき點である。なお著者らの場合, (001) 面においては筋の検出が容易であつたが, (110) 面においては筋の断面は見られなかつた。しかし適當な腐蝕液を選定すればその検出も可能であらう。この筋の断面の問題に関しては目下 X 線的に検討している。

最後に, 本研究は主として文部省科學研究費によつて行われたことを附記する。