研究論文

チョクラスキー法による Cu-Ge 包晶合金結晶の育成条件

今清水 雄 二,* 猪野熊 徹*

The Growth Condition of the Peritectic Crystal of Copper-Germanium Alloy by the Czochralski Method

Yuji IMASHIMIZU† and Toru INOKUMA†

The condition to grow the peritectic crystal of copper-germanium alloy by the Czochralski method is discussed based upon the known theories on the distribution of solute near the solid-liquid interface and the onset of constitutional supercooling during crystal growth from the stirred melt. It is proposed that the alloy crystal should be pulled at a controlled rate from a hyperperitectic melt. The pulling rate has to be higher than a minimum rate which is necessary for the steady growth of the peritectic crystal but needs to be lower than a maximum rate given by a critical rate resulting in constitutional supercooling at the same time. Pullings of the copper-germanium alloy rods were carried out under the predicted condition. It is shown that the investigation of the microstructures of the peritectic ζ phase which were formed in the pulled rods supports the above discussion.

Key Words : peritectic crystal, Czochralski method, steady state growth, hyperperitectic melt, critical growth rate, constitutional supercooling

1. 緒言

包晶合金では合金系および凝固条件に依存して多様な凝固組織が形成され[1, 2], ブリッジマン法による一方向凝固においては包晶相は一次相と交差的にバンド状に形成され[3~5], 包晶単相合金を得ることは難しい。そのため, 融液成長法によって酸化物超伝導体や準結晶のような包晶相の合金あるいは化合物の単結晶の製作がなされている[6, 7]ものの, その育成条件は必ずしも明かではない。

著者らはこれまでブリッジマン法に比べると研究例の少ないチョクラスキー法による包晶結晶の成長過程について知見を得るために, 過包晶組成の Cu-17.0 mass%Ge 合金の融液から3種類の異なる速度で棒状試料を引き上げ, 包晶相の成長組織を調べ検討した[8]。その結果, 低引き上げ速度 ($0.56 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) では一次 α 相が成長し包晶 ζ 相は殆ど成長しない。引き上げ速度を高く, $1.4 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ 以上にすると, 包晶 ζ 相粒の集団が成長するが, 引き上げ棒の太さの変化をとめない一次 α 相と交差的にバンド状に形成される。この包晶 ζ 相と一次 α 相の交差的なバンド状組織の形成は, α 相の固液界面において組成的過冷却により導入されるセル境界部分の Ge 濃化融液が包晶変態を伴い凝固するためである[8, 9]。また, ζ 相粒は連続的に成長せずに α 相が再び成長するのは, α 相に比べて Ge 濃度の高い粒集団の成長により固液界面における融液の Ge 濃度が低下することによると結論された。

このようにチョクラスキー法による Cu-17.0 mass%Ge 合

金の融液からの引き上げにおいても包晶 ζ 相は α 相と交差的にバンド状に集合した結晶粒組織として形成され, 包晶 ζ 相の結晶を育成することは難しい。包晶 ζ 相の単結晶を育成するためには固液界面において形成された包晶 ζ 相の結晶を連続的に成長させることが必要であるが, その条件についてはこれまで明らかにされていない。本研究では包晶相を定常的に成長させる条件を一般的に議論し, 次いで Cu-Ge 合金の包晶 ζ 相を連続的に成長させる条件について考察し, 実験的に検討した。

2. 包晶結晶育成の必要条件

2.1 包晶結晶育成の下限の引き上げ速度

包晶合金の典型例として Cu-Ge 系合金状態図[10]の関係する部分図を Figure 1 に示す, チョクラスキー法により過包晶組成 C_0 の Cu-Ge 合金融液から一定直径の合金棒を回転させながら引き上げるとき, Figure 1 に示される溶質組成 C_{ai} の α_i 結晶が引き上げ速度 R_{ai} にほぼ等しい(実際には融液面が低下するのでやや大きい)速度で成長するとする。 $C_{ai} < C_0$ であるので, 前進する固液界面の前方には溶質原子が排出され, 固液界面における融液組成 C_{Li} は沖合いのバルク組成 C_0 より高くなり界面前方の融液には溶質原子の拡散境界層が形成される。この固液界面近傍の溶質分布は模式的に Figure 2 の曲線 (a) のように図示される。

攪拌された不純な融液からの結晶成長における固液界面近傍の溶質分布に関しては Burton, Prim および Slichter[11]により理論式が与えられている。上記の過包晶組成の合金融液から α_i 結晶が R_{ai} の速度で定常的に成長するときの拡散境界層の溶質分布に対して, それと同様の式が近似的に適用されると仮定する。その場合, 固液界面における融液の組成は α_i 結晶と平衡する組成, Figure 1 における液相線組成 C_{Li} に相当し, 拡散境界層の溶質分布は融液中の溶質の拡散係数 D および拡散

平成19年8月27日受付;平成20年1月22日受理

* 秋田大学工学資源学部材料工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

† Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita, 010-8502, Japan

境界層の厚さ δ により次式で表される。

$$\frac{C_{Li} - C_{ai}}{C_0 - C_{ai}} = \exp\left(\frac{R_{ai}\delta}{D}\right) \quad (1)$$

ここで δ は融液の動粘性係数 ν および結晶の回転角速度 ω に依存し、

$$\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (2)$$

のように表される[11]。そうすると式(1)の関係より、チョクラルスキー法によって溶質組成 C_0 の融液から C_{ai} の α 結晶を一定速度で回転させながら引き上げるときの成長速度 R_{ai} は一般的に

$$R_{ai} = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_{Li} - C_{ai}}{C_0 - C_{ai}} \quad (3)$$

と表すことができる。同様にして、包晶温度における固溶限組成 C_{ap} の α 結晶および包晶組成 C_ζ の ζ 結晶を育成するときの引き上げ速度は、 C_{Lp} を液相線組成とすると、それぞれ、

$$R_{ap} = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_{Lp} - C_{ap}}{C_0 - C_{ap}} \quad (4)$$

$$R_\zeta = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_{Lp} - C_\zeta}{C_0 - C_\zeta} \quad (5)$$

と表され、また、対応する固液界面近傍の溶質分布は Figure 2 の曲線 (b) および (c) のように図示される。ここで R_{ap} と R_ζ との関係は、 $\Delta C_{La} = C_{Lp} - C_{ap}$ 、 $\Delta C_{0a} = C_0 - C_{ap}$ 、および $\Delta C_{\zeta a} = C_\zeta - C_{ap}$ とすると、 $\Delta C_{\zeta a} / \Delta C_{La} < \Delta C_{\zeta a} / \Delta C_{0a} < 1$ であるから、

$$R_\zeta = R_{ap} + \frac{D}{\delta} \ln \frac{(1 - \Delta C_{\zeta a} / \Delta C_{La})}{(1 - \Delta C_{\zeta a} / \Delta C_{0a})} > R_{ap} \quad (6)$$

である。以上より次のことが考察される。

Figure 1 の Cu-Ge 合金系の場合、組成 C_0 の融液から結晶を引き上げるとき、引き上げ速度が小さく $R < R_{ap}$ では固液界面近傍の Ge 濃度分布は Figure 2 の曲線 (a) のようになり、固液界面における $C_{Li} < C_{Lp}$ の融液からは $C_{ai} < C_{ap}$ の α 結晶が形成され、 ζ 相は成長しない。 $R = R_{ap}$ の成長速度では、Figure 2 の曲線 (b) のように C_{ap} の α 結晶が成長して固液界面の融液組成が C_{Lp} に達すると、包晶反応 $\alpha + Lp \rightarrow \zeta$ 、により ζ 相が形成・成長し、結晶の組成は C_{ap} から C_ζ へいわゆる包晶ジャンプする[12]。しかし、包晶ジャンプが起こるときには結晶組成の増大により融液に排出される溶質原子数は減少する。その結果、成長界面における融液組成は低下し $C_{Li} < C_{Lp}$ となると、 α 相が再び形成・成長するため、 R_{ap} の引き上げ速度では ζ 結晶は定常的に成長することはできない。すなわち、包晶反応により形成された ζ 結晶を連続的に成長させるためには、Figure 2 の曲線 (c) が示す固液界面近傍の溶質分布（結晶組成 C_ζ 、融液組成 C_{Lp} ）を維持して ζ 結晶が定常的に成長する速度 R_ζ 以上の速度で引き上げることが必要である。

2.2 包晶結晶育成の上限の引き上げ速度

一方、融液から合金結晶が成長するとき、固液界面は成長速度 R および融液側の温度勾配 G_L に依存して組成的過冷却によりセル状化する[13, 14]。チョクラルスキー法により攪拌された不純な融液から結晶が成長するさい、組成的過冷却を生じないように結晶を育成する条件は、液相線の勾配を m とすると、

Figure 1 Equilibrium phase diagram for copper-rich side of the Cu-Ge system.

Figure 2 Illustration for the distributions of Ge concentration near the solid-liquid interface when the Cu-Ge alloy rod is pulled from a hyperperitectic melt of composition C_0 .

$$\left(\frac{G_L}{R}\right) \geq \left(\frac{G_L}{R}\right)_c = -\frac{mC_0}{D} \frac{1-k}{k} k_e \quad (7)$$

と表される [15]。Cu-Ge 合金の引き上げでは、固液界面が組成的過冷却により溶質の濃化したセル状構造になることによって包晶相は形成されるが、連続的に成長しない [8]。したがって包晶相の結晶を定常的に成長させるには引き上げ開始後の一次 α 相の成長において組成的過冷却を生じないようにしなければならない。 $C_{ai} \leq C_{ap}$ の α i 結晶の成長に対するその条件は、式 (7) の関係より、 $k = C_{ai}/C_{Li} \approx C_{ap}/C_{Lp}$ および $k_e = C_{ai}/C_0 \leq C_{ap}/C_0$ とすると、

$$\left(\frac{G_L}{R}\right) \geq \left(\frac{G_L}{R}\right)_c = -\frac{m(C_{Lp}-C_{ap})}{D} \geq -\frac{m(C_{Li}-C_{ai})}{D}, \quad (8)$$

と表される。また、包晶反応により形成される C_c の包晶相の成長に対しては $k = C_c/C_{Lp}$ および $k_e = C_c/C_0$ とおくことにより、

$$\left(\frac{G_L}{R}\right) \geq \left(\frac{G_L}{R'}\right)_c = -\frac{m(C_{Lp}-C_c)}{D} \quad (9)$$

と表される。式 (8) および (9) において $C_{ap} < C_c$ であるから同じ温度勾配 G_L 下での成長を考えると、 $R_c < R'_c$ である。したがって、先行する一次 α 結晶の成長および二次 β 結晶の成長において組成的過冷却を生じないようにするには、式 (8) が与える上限の速度 R_c より低速度で引き上げることが必要条件となる。

2.3 包晶結晶を育成する引き上げ速度の推定

前節2.1および2.2の議論より、チョクラルスキー法により過包晶組成の融液からある直径の包晶結晶を（ある温度勾配 G_L の下で）育成するには、引き上げ速度 R を式 (5) が与える下限の速度 R_c と式 (8) が与える上限の速度 R_c との中間の大きさ、

$$R_c \leq R < R'_c \quad (10)$$

に設定することが必要である。したがって実際に包晶結晶を育成するには、下限の速度 R_c および上限の速度 R'_c の値を決定することが必要になるが、次のようにして推定される。

2.3.1 下限の引き上げ速度 R_c

Burton, Prim および Slichter [11] によれば、攪拌された溶質組成 C_0 の希薄合金融液から C_{ai} の結晶が成長するとき、固液界面における溶質の平衡分配係数を $k = C_{ai}/C_{Li}$ 、また有効分配係数を $k_e = C_{ai}/C_0$ とすると、式 (1) より有効分配係数に関する BPS の式、

$$k_e = \frac{k}{k + (1-k) \exp\left(-R \frac{\delta}{D}\right)} \quad (11)$$

が導かれる。したがって、もし包晶合金系の過包晶組成 C_0 の融液から凝固分率の小さい ($f \ll 1$) 範囲の結晶引き上げがなされ、引き上げ速度 R と成長する結晶の溶質濃度 C_{ai} との関係 $C_{ai}(R)$ が調べられるならば、有効分配係数の引き上げ速度依存性 $k_e(R) = C_{ai}(R)/C_0$ が得られる。そうするとその関係を式 (11) によって近似することにより、 D/δ の値は実験的に推定

され [8]、さらに式 (5) より包晶結晶育成の下限の引き上げ速度 R_c を予測することができる。また、その大きさは式 (5) より知られるように、 $C_0 (< C_{Lp})$ が大きいほど小さいと考えられる。

なお、 $C_0 > C_{Lp}$ の融液から $C_c > C_c$ の β 結晶が成長する過程が考えられるが、これは融剤引き上げ法による溶液からの結晶成長に分類される [16]。本論では過包晶組成 $C_c < C_0 < C_{Lp}$ の融液から包晶反応によって生成する包晶結晶の成長条件を検討対象とする。

2.3.2 上限の引き上げ速度 R_c

R_c の値は理論式 (8) によれば C_{ap} 、 C_{Lp} 、 m および D などの合金系固有の定数値と固液界面における温度勾配 G_L により決定される。温度勾配 G_L は所定のチョクラルスキー装置により引き上げる結晶の直径、長さおよび融液温度によりほぼ決まる。したがって R_c の値は、合金系ごとにある過包晶組成 C_0 の融液から所定の直径の結晶を引き上げるときに組成的過冷却により溶質偏析を生ずる臨界の引き上げ速度を調べることによって推定される。また、その値は式 (8) によれば C_0 に依存しないと考えられる。

3. Cu-Ge 合金の包晶と結晶の育成条件

3.1 Cu-17.0mass%Ge の融液からの引き上げ

これまで著者らによって、チョクラルスキー法により過包晶組成 Cu-17.0mass%Ge の融液から引き上げた棒試料における包晶と相の成長組織について報告 [8] されているが、その実験方法と結果は次のように要約される。

純度99.996%再電解銅および99.999%高純度ゲルマニウムを純化 Ar 気流中において溶解することにより Cu-17.0mass%Ge 合金融液0.1kg を調製し、単結晶引き上げ装置により純銅の [111] 方位の種結晶を用いて直径約 2~3 mm、長さ約30~50 mm の Cu-Ge 合金棒を 0.56×10^{-6} 、 1.4×10^{-6} および 2.8×10^{-6} m s⁻¹ の3種類の速度で引き上げた。そのさい、最初比較的高温（約1203 K）に保持した融液に種結晶を浸漬した後、融液温度をつば側壁に設置した熱電対により計測しつつ、融液が凝固しない温度範囲（液相線温度以上）を引き上げ速度に応じて緩やかに降下させ [8]、その後は一定に保持した。引き上げた棒状試料のほぼ中心軸を含む縦断面を研磨して腐食を施し、成長組織を光学顕微鏡により観察するとともに Ge 分布を定量分析した。

この実験により得られた包晶と相の成長に関するデータを Table 1 に示す。また、結果は次のようにまとめられる。

(1) 引き上げの初期には一次 α 相が成長し、引き上げ速度ごとに異なる距離 (Table 1 第3列 x^*) において粒状の二次 β 相が集团的に形成される。

(2) 引き上げ速度が比較的大きい場合、二次 β 相粒の集団はヴィデマンステッテン板状析出を含む α 相の成長に続いて形成されるが、 β 粒は連続的に成長せず α 相が再び成長し、一次 α 相と二次 β 相の交替的な成長組織が引き上げ棒の太さの変化をともない形成される。

(3) 引き上げ速度の大きい (2.8×10^{-6} m s⁻¹) 場合、 β 粒の外形は α 相に析出したヴィデマンステッテン板状組織に平行な層板構造を有し、 α 相と β 相の交替組織は引き上げ初期から短

Table 1 The data on the formation of the secondary ζ phase in the copper-germanium alloy rods that were pulled from the melt of 17.0 mass%Ge by the Czochralski method [8] and the evaluations of the parameter G_L/R which would be reached when a group of ζ grains was formed firstly.

Rod No.	Pulling Rate R [10^{-6} m s $^{-1}$]	Distance to the first ζ x^* [mm]	Melt temperature when the first ζ was formed T^* [K]	Temp.grad. G_L [10^3 K m $^{-1}$]	Parameter (G_L/R)* [10^9 K s m $^{-2}$]
1	0.56	25	1145	24	43
2		20	1160	32	57
3	1.4	15	1160	32	23
4		17	1152	28	20
5	2.8	1.6	1216	60	21
6		4.4	1208	52	19

* Corresponding to the experimental value of the parameter (G_L/R), which is expressed by Eq.(8) for a critical condition of the onset of constitutional supercooling.

い周期で形成される。

(4) ヴィデマンステッテン板状析出は融液成長した α 相の冷却過程において温度降下とともにGe溶解度が減少するために析出したと相[17]と考えられる。

(5) 融液から最初に成長する α 相のGe濃度の測定値と引き上げ速度との関係はBPS[11]による有効分配係数を表す式によって近似的に表され、固液界面における溶質原子の拡散係数 D と境界層の厚さ δ の比 D/δ の実験値として 0.51×10^{-5} m/s が推定される。

(6) 引き上げ速度の大きい場合に α 相に続いて成長すると粒の集団組織は、 α 相の固液界面において組成的過冷却により導入されるセル境界部分のGe濃化融液が包晶変態を伴い凝固した包晶組織である[8]。また、その後粒は成長せずに α 相が再び成長するのは、 α 相に比べてGe濃度の高い粒集団の成長により固液界面における融液のGe濃度が低下するためである。その結果 α 相と包晶と相の交番的な組織が形成されると考えられる[8]。

3.2 R_c および R_e の推定

Cu-Ge合金の包晶と結晶を育成するための下限および上限の引き上げ速度 R_c および R_e は、前節3.1の結果に基づく、2.3.1および2.3.2節に記した方法により次のように推定される。

Figure 1より、Cu-Ge合金系の包晶温度1097 Kにおいて平衡する3種類の相の組成は、 α 相： $C_{\alpha p}=13.5$ mass%Ge, L相： $C_{Lp}=19.5$ mass%Ge, ζ 相： $C_{\zeta}=14.4$ mass%Geである[10]。これらの数値と2.3.1に記した方法により決定した D/δ の実験値（前節3.1 (5)）を用いると、 $C_0=17.0$ mass%Geの融液から包晶と結晶を育成する下限の引き上げ速度として、式(5)より $R_c=3.4 \times 10^{-6}$ m s $^{-1}$ が推定される。

一方、17.0 mass%Geの融液からの引き上げでは、引き上げ速度によって異なる距離において組成的過冷却により粒の集団がバンド状に形成された。Table 1の第4列にその引き上げ距離における融液の温度 T^* （引き上げ時に近づき壁に設置した熱電対により計測）を示した。また、粒集団が形成されるとき固液界面の温度はほぼ包晶温度 $T_p=1097$ Kに等しいとし、引き上げ結晶によって持ち上げられる液柱の高さ[18]を $h=2$ mmと仮定して計算した固液界面における融液の軸方向温

Table 2 The evaluations of the minimum and maximum rates, R_c and R_e which specify the range of the pulling rate necessary for the continuous growth of the peritectic ζ crystal.

C_0 (mass%Ge)	R_c [10^{-6} m/s]	R_e [10^{-6} m/s]
17.0	3.4	1.5
18.7	0.87	1.5

度勾配 $G_L=(T^*-T_p)/h$ を第5列に、さらに G_L と引き上げ速度 R （第2列）との比 $(G_L/R)^*$ を第6列に示した。 R_c 相粒の集団は前述のように組成的過冷却を生じることにより形成されるから、 $(G_L/R)^*$ の値は同実験に用いた引き上げ装置により17.0 mass%Geの融液から直径2~3 mmのCu-Ge合金棒を引き上げるときに組成的過冷却を生ずる臨界値を表すと考えられる。実際、この理論値として、式(8)にFigure 1より知られる $C_{\alpha p}$ ならびに C_{Lp} の値および包晶温度 T_p における m の値 $(-29 \text{ K (mass\%)}^{-1})$ を代入し、 $D=2 \times 10^{-9}$ m 2 s $^{-1}$ [8]とおくと、 $(G_L/R)_c=87 \times 10^9$ K s m $^{-2}$ が得られる。Table 1の実験値 $(G_L/R)^*$ は理論値に比べて小さいが、両者とも概算値であることを考慮すればおよそ一致すると言える。

このように、同引き上げ装置により17.0 mass%Geの融液から直径2~3 mmのCu-Ge合金結晶を引き上げるときに前半部($x < 10$ mm)に組成的過冷却を生じない臨界条件はTable 1 (Nos. 3~6) 第6列より、 $(G_L/R) > (G_L/R)^* \approx 21 \times 10^9$ K s m $^{-2}$ と与えられる。また、一様な直径の合金棒を引き上げるために融液温度を最初高くして引き上げとともに降下させるが[8]、それにともない温度勾配は引き上げ距離とともに減少する。このことを考慮し、Table 1の第3および5列より、 $x < 10 \sim 15$ mmでは $G_L > 32 \times 10^3$ K m $^{-1}$ とのおくと、一様な直径の合金棒を引き上げるとき前半部に組成的過冷却を生じない上限の臨界速度として、 $R_e \leq 1.5 \times 10^{-6}$ m s $^{-1}$ が推定される。

3.3 包晶と結晶の育成条件

前節3.2で求めた包晶と相を引き上げる下限の速度 R_c と上限の速度 R_e をTable 2に示した。このように17.0 mass%Geの融液からの引き上げでは $R_c > R_e$ となり、式(10)の関係を満たさない。このことは包晶と相を定常的に成長させる引き上げ速度 $R \geq R_c$ では、引き上げ開始後の一次 α 相の成長において組成的過冷却を生じてしまい、連続的に一様な包晶と相を成長させることは困難であることを意味する。したがって包晶と相を育成するには、 R_e の値は式(8)によれば融液組成 C_0 によらないが、 R_c は式(5)から知られるように C_0 に依存して小さくなると考えられるから、

$$R_c < R_e = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \quad (12)$$

となるように C_0 を17.0 mass%より大きくすることが必要になる。すなわち、式(5)および D/δ の値 $(0.51 \times 10^{-5} \text{ m/s})$ [8]より、融液組成を $C_0 > 18.2$ mass%とすることが必要であると考察される。

4. Cu-Ge 包晶合金と結晶の育成条件の実験的検討

4.1 Cu-18.7mass%Ge の融液からの引き上げ

本研究では、チョクラスキー法により包晶結晶を連続的に育成する条件に関する前記の議論を検証するために、Cu-18.7 mass%Ge 合金の融液から引き上げを行い、包晶と相の成長組織を検討した。この場合、Table 2 のように $R_c = 0.87 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ および $R_c = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ が推定され、包晶と相が定常的に成長する下限の速度 R_c より高く、組成的過冷却を生じない上限の速度 R_c より低い速度による包晶と結晶の育成は可能であると推察される。

4.2 実験方法

先の実験 [8] と同様にして、初材料の純度 99.996% 再電解銅および 99.999% 高純度ゲルマニウムを高純度黒鉛るつぼに入れ、純化 Ar 気流中において高周波誘導加熱して溶解し Cu-18.7 mass%Ge 合金融液 0.1 kg を調製した。単結晶引き上げ装置 (国際電気 DP-150FB) により、先端径を約 1 mm に細めた純銅の [111] 方位の種結晶を用いて、回転速度を $\omega = 1 \text{ rad/s}$ として直径約 2~3 mm、長さ約 30~50 mm の Cu-Ge 合金棒を引き上げた。この実験では組成的過冷却を生じないように、Table 2 に示される下限と上限の間の速度で一樣な直径の棒状合金試料を引き上げることが必要である。そのために先の実験と同様に、融液温度をるつぼ側壁に設置した熱電対により計測し、種結晶を比較的高温の融液に浸漬した後、引き上げ速度に応じて融液温度を一定あるいは融液が凝固しない温度範囲 (液相線温度: 1126 K 以上) において緩やかに降下させた後一定に保持し引き上げた。引き上げた棒状試料の成長組織の観察は、先の実験 [8] と同様に、棒状試料のほぼ中心軸を含む縦断面をアルミナ研磨剤による研磨および過硫酸アンモニウム 10% 水溶液による腐食を施し、光学顕微鏡により行った。また、一部成長組織の Ge 分布を走査電子顕微鏡 (JSM-5400LV) により定量分析した。

4.3 結果および考察

本実験により引き上げた Cu-Ge 合金試料の引き上げ方向に平行な縦断面の全体および部分の顕微鏡組織写真を Figures 3, 4 および 5 に示す。また、Table 3 に引き上げ条件および二次相が最初に形成された引き上げ距離 x^* 、融液温度 T^* 、温度勾配 G_L 、および G_L/R の推定値を示した。

試料 I は、融液温度を 1170 K に保ち、引き上げ速度をゆるやかに (Table 3 の速度範囲を約 5 h かけて) 増大させた場合である。Figure 3 (a) のように引き上げとともに棒径は一樣に減少した。縦断面の前半部分では (b) のようにヴィデマンステッテン析出が高密度に形成され、二次相の形成は後半部 (c) でも明瞭ではない。この場合包晶と相は形成されずに $C_{\alpha\beta}$ よりやや低い Ge 濃度の α 相がおもに成長したと推察される。

試料 II は、棒径が減少しないように融液温度を約 1200 K から 1140 K まで緩やかに (約 7.5 K h^{-1} の速度で) 降下させつつ引き上げ速度を (Table 3 の速度範囲を約 5 h かけて) 増大させ、その後一定に保ち育成した場合である。Figure 4 (a) のように比較的一様な直径の棒が得られた。引き上げ前半部から中間部にかけては、同図 (b) のように最初はヴィデマンステッテン析出を高密度を含む一次相が成長し、続いてヴィデマン

Table 3 The data on the formation of the secondary ζ phase in the copper-germanium alloy rods which were pulled from the melt of 18.7mass%Ge and the evaluations of the parameter G_L/R which would be reached when a group of ζ grains was formed firstly.

Rod No.	Pulling Rate R [10^{-6} m s^{-1}]	Distance to the first ζ x^* [mm]	Melt temperature when the first ζ was formed T^* [K]	Temp.grad. G_L [10^3 K m^{-1}]	Parameter G_L/R [10^9 K s m^{-2}]
I	0.84 - 1.4	not observed	1170	37	26*
II	0.56 - 1.1	12	1163	33	33
III	0.84	10	1192	48	57

* Minimum value in the growth process of the rod.

テッテン析出組織に平行な外形を有する二次相粒が形成されているのが分かる。この点試料 I とは異なる。また、二次相粒は成長を停止してバンド状組織を形成する [8] ことなく、引き上げ方向に細長く成長し、(c) のように互いに合体し単相組織を形成している。しかし、その後棒径の低下とともに、(d) のように成長した二次相粒の間にヴィデマンステッテン析出を含む一次相がわずかに混在した組織となっている。これは引き上げ速度を増大させることにより固液界面が不安定化したためと

Figure 3 Microstructure of the rod I pulled from the melt of 18.7mass%Ge. (a) is a photograph of the overall structure of longitudinal cross section. (b) and (c) are the photographs of magnified images of the portions indicated by high and low inset frames in (a), respectively.

思われる。

試料Ⅲは引き上げ速度を $0.84 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ に保ち、融液温度を約1200 K から1170 K まで緩やかに（約 3.3 K h^{-1} の速度で）降下させた後一定に保持し育成した場合である。Figure 5 (a) は引き上げ棒の縦断面全体の組織写真、(b) はその一部を拡大した組織写真、(c) および (d) は一部の高倍率の組織写真である。これらの観察より、引き上げ速度は包晶と相が定常的に成長する下限の速度 R_c の予測値 (Table 2) よりわずかに低い、試料Ⅱと同様に、引き上げ初期にヴィデマンステッテン析出組織に平行な外形を部分的に有する細長い二次相粒が形成され、それらは合体していくつかの大きい結晶粒からなる単相組織を形成し成長することが分かる。この断面において半径方向に定量分析した結果によれば、引き上げ前半部の一次相と二次相が混在した部分の Ge 濃度は11.3~13.9 (mass%)、中間部単相組織の部分は13.5~15.3 (mass%) であった。

このように試料ⅡおよびⅢの成長組織におけるヴィデマンステッ

Figure 4 Microstructure of the rod II pulled from the melt of 18.7 mass%Ge. (a) is a photograph of the overall structure of longitudinal cross section. (b), (c) and (d) are the photographs of magnified images of the portions indicated by high, middle and low inset frames in (a), respectively.

ッテン析出を著しく含む一次相と二次相の形態的な特徴は、17.0 mass%Ge の融液から引き上げた Cu-Ge 合金棒に形成された包晶組織[8, 9]と同様であり、試料Ⅲの分析値は同引き上げ合金棒に形成された一次相および二次相の分析値[8]にほぼ一致する。また、Cu-Ge 合金状態図 (Figure 1) の包晶温度における α 相および δ 相の平衡濃度 (2.3節に記載) に対応し、それぞれ α 相および包晶と相であると考えられる。とくに試料Ⅲでは初期に形成された複数の包晶と相粒は Figure 5 (b) のように細長く大きく成長し合体して単相組織を形成している。Figure 5 (a) のように中間部において棒直径がわずかに減少した後増加したが、17.0 mass%Ge の融液から引き上げた場合[8]とは異なり、 δ 結晶は連続的に成長し単相組織を形成していることがわかる。これは、試料Ⅲの引き上げにおいて最初に二次と相が形成されるときの G_L/R の値 (Table 3) は組成的過冷却を生ずる臨界値の実験値 $(G_L/R)^*$ (Table 1) に比べて大きく、 δ 相は組成的過冷却によらずに形成され、定常的に成長したことによると推察される。

このようにチョクラルスキー法による Cu-Ge 合金の包晶と結晶の成長条件は、過包晶組成の融液から包晶結晶が定常的に成長する下限の速度より大きく、かつ組成的過冷却を生じない上限の速度より小さい速度で引き上げることを必要とする包晶結晶育成の一般的条件を支持すると考えられる。

Figure 5 Microstructure of the rod III pulled from the melt containing 18.7 mass%Ge. (a) is a photograph of the overall structure of longitudinal cross section. (b) is a magnified photograph of a part of (a). (c) and (d) are the micrographs in high and low inset frames in (b), respectively.

5. 結 言

チョクラスキー法により包晶相の結晶を育成する条件について、攪拌された融液からの結晶成長における固液界面の溶質分布および組成的過冷却に関する理論に基づいて議論した。包晶結晶を育成するには、引き上げ速度を過包晶組成の融液から包晶相が定常的に成長するある下限の速度より大きく、かつ組成的過冷却を生じない上限の速度より小さくする必要のあることが結論される。

従来の研究において、過包晶組成の Cu-17.0mass%Ge 合金の融液から引き上げた棒試料には包晶と相は一次 α 相と交番的にバンド状に形成されることが報告されているが、これは上述の議論によれば、包晶と結晶が成長する下限の速度が上限の速度より大きくなるためである。しかし、融液組成を 18.2mass%以上とするならば、下限の速度は上限の速度より小さく、包晶と結晶を育成することは可能であると考察される。

本研究では従来と同様の方法により、18.7mass%Ge の融液から、包晶と結晶が連続的に成長すると予測される速度で直径 2~3mm、長さ約 40mm の Cu-Ge 合金棒を引き上げ、成長組織を調べた。包晶と相の単相組織の棒試料が育成されることが示され、この結果は包晶結晶の育成条件に関する上述の議論を支持すると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたりご指導、ご助言頂きました秋田大学の渡辺慈朗名誉教授に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] D. R. Uhlmann and G. A. Chadwick: Unidirectional Solidification of Melts Producing the Peritectic Reaction, *Acta Metall.*, **9**, 835-840 (1961)
- [2] H. Fredriksson and T. Nylén: Mechanism of peritectic reactions and transformations, *Metal Sci.*, **16**, 283-294 (1982)
- [3] A. P. Titchener and J. A. Spittle: The Microstructures of Directionally Solidified Alloys That Undergo a Peritectic Transformation, *Acta Metall.*, **23**, 497-502 (1975)
- [4] K. Tokieda, H. Yasuda, I. Ohnaka: Formation of banded structure in Pb-Bi peritectic alloys, *Mater. Sci. Eng.*, **A262**, 238-245 (1999)
- [5] H. Yasuda, N. Notake, K. Tokieda, I. Ohnaka: Periodic structure during unidirectional solidification for peritectic Cd-Sn alloys, *J. Crys. Growth*, **210**, 637-645 (2000)
- [6] Y. Shiohara and A. Endo: Crystal growth of bulk high- T_c superconducting oxide materials, *Materials Science and Engineering R*, **19**, 1-86 (1997)
- [7] 蔡 安邦: 新合金の探索と単準結晶の作製, あたりあ, 第39巻, 第8号 629-634 (2000)
- [8] Y. Imashimizu, and J. Watanabé, Microstructures of Cu-Ge Alloy Rods Pulled from a Hyperperitectic Melt by the Czochralski Method, *Mater. Trans.*, **44**, 2070-2077 (2003)
- [9] Y. Imashimizu, J. Watanabé, M. Mohammad: Peritectic Structures In Copper-Germanium Alloy Rod Pulled From The Melt, *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3)*, 273-276 (The Japan Inst. Metals, 1999)
- [10] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, **1**, Cu-Ge (Copper-Germanium), ASM, Ohio, pp.919-921 (1986)
- [11] J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I Theoretical, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1987-1991 (1953)
- [12] C. H. L. Goodman: Fractional Fusion, *Research*, (London) **7**, 168-177 (1954)
- [13] H. Biloni, G. F. Bolling and G. S. Cole: On the Origin of the Cellular Solidification Substructure, *Trans. Metall. Soc. AIME* **236**, 930-935 (1966)
- [14] R. M. Sharp and A. Hellawell: Solute Distributions at Non-Planar, Solid-Liquid Growth Fronts, *J. Crys. Growth* **11**, 77-91 (1971)
- [15] D. T. J. Hurle: Constitutional Supercooling during Crystal Growth from Stirred Melts - I Theoretical, *Solid-State Electron.* **3**, 37-44 (1961)
- [16] 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック編集委員会」編: 結晶成長ハンドブック, 第Ⅲ編第2章 バルク結晶, 共立出版 p.270 (1995)
- [17] P. S. Kotval and R. W. K. Honeycombe: An F. C. C. $\rightarrow$ C. P. H. Transformation in the Copper-Germanium System, *Acta Metall.* **16**, 597-607 (1968)
- [18] R. G. Pohl: Cross Section of Pulled Crystals, *J. Appl. Phys.*, **25**, 668-669 (1954)