ブリッジマン法による金属単結晶の作製と 表面処理研究への応用

渡 辺 徹*, 中 田 毅**

Fabrication of Metal Single Crystal by Bridgmann Method and Application of it for Investigation of Surface Treatment

Tohru WATANABE* and Takeshi NAKATA**

Key Words : Single Crystal, Bridgmann Method, Surface Treatment, Cu, Al

銅やアルミニウムなどの金属単結晶の作製方法の実際と、単結晶を使った表面処理技術、特にめっき技術と陽極酸化技術に関する研究例について解説する。

1. はじめに

めっき技術や陽極酸化皮膜など、表面を用いる技術はますます重要な技術となり、より高機能化が要求されてきている。形成される皮膜材料の特性が高機能化や高精密化をめざすとき、形成される膜そのものの結晶学的な構造について詳細に知らなければならない。結晶質材料のほとんどの物性は結晶の方位によって異なる（結晶異方性）からである。また膜そのものの構造の詳細が分かると、その膜の構造が素地材料の結晶学的構造の影響を強く受けていることがわかる。そのため、皮膜の結晶学的構造を制御しようとするれば、素地材料の構造から見直さなければならなくなる。金属材料のほとんどは結晶質である。めっき膜もそのような金属材料のものである。最近ではSiなどの半導体材料が単結晶を使っていることは有名であるが、金属の機械材料そのものを単結晶で作製している例もある¹⁾。例えばタービンのブレード材としてステンレスティールが用いられるが、そのスティールを単結晶で作製し、単結晶の変形抵抗の最も大きな方向を力のかかる方向に並べることによって、より強度の高い、また軽量化したタービンを作製し、タービンの高性能化に成功している²⁾。

本論文はこのような研究をする時の、単結晶の作製方法と、単結晶を用いた表面処理技術に関する研究の例に

ついて紹介する。

2. 単結晶の作製の原理^{3), 4)}

一般に金属単結晶の作製はブリッジマン法（一方向凝固）による。この方法を簡単に述べると、るつぼで金属を溶解し、そのるつぼを底の方から電気炉の外へゆっくり引き出すか、または電気炉を引き上げて、るつぼの底にできた一つの結晶核をゆっくり成長させる。このようにして融液全体を凝固させ、るつぼの内にロッド状の単結晶を作製する方法である。

このブリッジマン法の良いところは、熔融金属中の不純物元素は凝固したロッドの最上部に濃縮され、形成された単結晶は溶解する前の素材よりも必ず純度が上がることである。この純度の上がる原理は次のように金属の熱平衡状態図で説明できる^{4), 5)}。

例えば、図1(1)はA金属とB金属との熱平衡状態図の一部を示している。この図で、もしA金属の中に不純物元素であるB金属が $a_1\%$ 混入していても、最初に凝固する固体は必ず $a_2\%$ Bの純度の上がった組成のものである。そしてるつぼの下の方でA金属が凝固を始め、凝固界面が上へと移動してもそのつど凝固してゆく結晶はほぼ $a_2\%$ Bのものである。そして不純物元素であるB金属は上部の融液の中へ押しやられる。このようにして形成される単結晶は純度が上がり、 $a_2\%$ Bの単結晶ができ上がる。

しかし、試料の最上部はB金属が濃縮された固体である。それで、この部分を切り除いて、再度一方向凝固をさせると（図1(2)）、残存した不純物は再びロッドの最上部に濃縮され、 $a_3\%$ Bまで純化した固体ができる。こ

* 東京都立大学 工学部 (〒192-03 東京都八王子市南大沢1-1) Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Minami Osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03)

** 芝浦工業大学 (〒108 東京都港区芝浦3-9-14) Shibaura Inst. of Tech. (9-14, Shibaura 3-chome, Minato-ku, Tokyo 108)

図1 ブリッジマン法による単結晶作製時の金属の純度向上に関する熱平衡状態図からの説明

の操作を何度も繰り返せば、原理的には無限に純度の高い結晶ができる。

逆に、ブリッジマン法によって合金の単結晶を作製するには工夫がいることになる。というのは得られる固体は最初に入つて溶解した素材と異なった組成のものとなるからである。従って合金の単結晶を作製する場合は、熱平衡状態図を正確に読んで、作製したい合金組成に見あった、より濃度の高い組成の素材を用いる必要がある。例えばジュラルミン (Al-5wt%Cu合金) の単結晶を作製するには、原理的にはほぼ30wt%Cuの素材を用いなければならない、一回の一方凝固で作製しなければならないことを意味する。

さらにブリッジマン法では同素変態のある金属、たとえば純FeやCoの単結晶を作ることはできない。融液から常温に温度が下がる間に、鉄では1,400℃と910℃で、またCoでは422℃で結晶構造を変化させるからである。この場合はブリッジマン法を用いず、歪焼鈍法を

用いる。これは再結晶を用いるもので、加工歪を与えた金属を再結晶温度以上に加熱しておき、それを冷却した金属のスリットを通して冷却する方法である。この場合、板状の単結晶しか得られず、結晶方向も制御することはできない。

また前述した合金の単結晶を作製するには全率固溶体合金か、または例えばCu-Zn合金では33at%Zn以下、Ag-Znでは30at%Zn以下の固溶体の組織を持つ組成範囲のものでなければならない。逆に金属間化合物の単結晶の作製については熱平衡状態図を参考にするこのブリッジマン法で作製可能である⁹⁾。

3. 単結晶作製の実際

AlおよびCuの単結晶作製装置の作製や、それによる単結晶そのものの作製は比較的容易で、著者らはAlの場合は直径50mmのものも作製した。その装置を図2(a), (b)に示す。また、その装置による単結晶の作製

図2 ブリッジマン単結晶作製装置(a)とその写真(b)

図3 黒鉛るつぼの形状

は次のようである。

3. 1 るつぼの材質

るつぼの材質は黒鉛で、長さおよび内径は必要に応じて適当な大きさとする(図3)。著者らはCuでは直径20mm、長さ170mmのもの、Alでは直径50mm長さ170mmのものを作製した。さらに大きなもの、また板材など、形の違ったものも作製可能である。

黒鉛るつぼの壁面はできるだけ滑面がよい。るつぼはむくの黒鉛材料から旋盤によってえぐり出して作られるので、内部の表面状態を見ることは困難である。その時は一度金属を溶解し、凝固したロッドの表面を見ることによってるつぼの表面状態を見ることができる。あまりよくないことが多い。それで、エミリーペーパーで手で研磨して仕上げるとうい。

黒鉛るつぼの壁厚は3~5mm。るつぼの底のV字の角度は90度でも良いが、それ以下(鋭角)であればよい。得られる単結晶の成長方位は全く不定で、得られる試料の軸方位が何であるか出来て見なければ分からない。種結晶を用いて、得られる結晶の方位を任意に制御することも行われる⁴⁾。これはるつぼの底に結晶方位のわかった小さな細長い単結晶をセットし、電気炉で素材を溶解する時に、セットされた種結晶の一部(上部)を溶解し、その部分にこれから凝固させようとする溶けた金属素材を接触させて一方向凝固を開始させる方法である。このようにすれば種結晶と同じ方位の結晶を大きく成長させることができる。しかし実際には種結晶を作製する手間と、その種結晶の一部のみを溶解し、それを溶解した素材金属と接触させる技術の難しさを考えるとかなり面倒である。それで、方位は分からずとも、とにかく単結晶を得ておき、その結晶方位をラウエカメラで観察し、そこから必要な結晶方位の試料をゴニオステージを用いて切り出して得る方が容易である。

黒鉛るつぼは図2のように石英管の中に入れられ、石

英管内は真空に引かれる。真空にする目的は、溶解した金属が酸化されないためと、黒鉛るつぼが燃えないで、寿命を長くするためである。それには $1\sim5\times10^{-3}$ mm Hg程度(ロータリーポンプで引く程度)でよい。黒鉛るつぼは溶解した金属がしみ出さない程度にポーラスなもので、真空を引くとるつぼの壁面を通して、るつぼの底の部分も真空に引かれる。

3. 2 電気炉

使用する電気炉の特性をあらかじめ調べておく必要がある。また、電気炉に石英管を入れ、さらに溶解する金属の入ったるつぼを入れた状態での温度分布を見ると、かなり平坦である。金属の熱伝導の良さを考えると、高温に加熱している時にはるつぼに入っている素材全体が溶解していると考えられる。しばしば凝固した固体と融液との温度傾斜は急激なほど良いように書かれている⁶⁾が、実際にはゆるやかでもあまり問題はない。

3. 3 引き上げ速度

電気炉の引き上げ速度、即ち冷却速度と温度勾配と形成される結晶の構造との関係について堂山らは温度勾配が大きく、凝固速度は遅いほどよいと報告している⁶⁾。著者らの作った装置ではAlでは 4.3×10^{-2} mm/s、Cuでは 1.3×10^{-2} mm/sで行った。この速度はあまり厳密なものではなく、これを目安にするとうい。引き上げ時間は単結晶の長さに関係し、試料全体が凝固するまで引き上げる。冷却された単結晶は凝固時より体積収縮しているため、黒鉛るつぼから簡単に取り出すことができる。

3. 4 試料の判定と結晶面の出し方

得られた単結晶ロッドは、Cuの場合は希硝酸で、またAlの場合は20%水酸化ナトリウム溶液で表面を化学エッチングする。単結晶ができておらず、粒界がある場合は粒界が現れる。粒界が無く完全な単結晶であれば、単結晶ができていのかどうか判定しにくい。できている時はロッドを斜めにして回転させながら光沢の状態を眺めると周期的に輝きが変わり、単結晶らしいことが確かめられる。さらに確認するには、ロッドを高速カッターによって注意深く機械切断し、その断面を化学エッチングして粒界の有無を確認する。図4は実際に作製されたAlロッド(a)とその断面(b)、(c)である。(b)では周辺に粒界が見られ、(c)では中央部にも粒界が見られる。完全な単結晶ではこのような粒界は見られない。一回の引き上げで単結晶にならない場合は、2度3度と一方向凝固をさせて単結晶とする。その際、不純物が上部に濃縮されているので、ロッドの最上部はそのつど15mmほど削除する。

試料の切断面を化学エッチングして、粒界が無くなったと考えられる試料はラウエ写真によって結晶の成長方位を確認する。ラウエ写真の撮影方法や解析方法⁷⁾はここでは省略する。一般にロッドの成長方位は規則性

図4 作製されたAl単結晶(a)と、完全に単結晶になっていないものの断面構造(b), (c)

が無く、種結晶を使わない限り全く予測することはできない。それで、ロッドの軸に垂直な断面で測定し、そこから必要な結晶の方位の角度を予測し、ゴニオメーターのついた精密切断機で切断し、試料とする。ただ、機械切断するとき、ゴニオステージに単結晶試料を固定する方法が問題である。万力などで強く締め付けて固定すると、単結晶試料は純度が高く、軟らかいので、万力の当たった部分が変形し、せっかくの試料が台無しになる。それで、しばしば、軟らかいセラミック板の上に接着剤で固定し、高速カッターでセラミックス台の一部を切りながら切断する方法がとられる。著者らは、金属の帯で締め付けて固定する方法をとった。

高速カッターで切断できる最低の板厚は、金属の種類にもよるが、いずれにしても0.5mm以下は難しいだろう。機械切断した試料の表面は加工変質層や加工歪が約0.25mm厚で入っているの、その加工層は化学研磨か、電解研磨によって完全に溶解除去する必要がある。そうしないとラウエ写真の回折斑点が明瞭に現れない。またラウエ写真による結晶方位の判定は $\pm 2^\circ$ 程度の誤

差はやむをえない。

4. 単結晶の表面処理技術研究への応用

4.1 めっき技術

電析および無電解めっき法で析出する薄膜（いわゆるめっき膜）はいずれも金属薄膜である。そのため、素地材料が金属材料であればいずれの場合も金属結合によって密着し、めっき膜と素地金属とは結晶学的な整合をとる⁸⁾（エピタキシャル成長）。また、めっき膜は整合成長するため、厚さを増加させるとその表面形態も素地の結晶方位によって大きく異なる⁹⁾。例えば、図5は純銅多結晶板の表面(a)であり、銅の数十 μm 径の結晶粒がよく観察される。結晶の白黒のコントラストは結晶の方位の違いによる。(b)はその結晶粒の上に形成されたNiめっき膜であるが、素地の結晶粒の方向によって表面形態が異なっている。素地結晶の方位によっては大きな凹凸ができる場合もあるが、凹凸がほとんどできない方位もある。図6は素地が $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、および $\{111\}$ の表面を持つ純Cuの単結晶の上に電析法でAuをめっきしたときの、めっき膜の表面形態である。図中(a)~(d)はめっき時間の経過（膜厚増加）を示している。 $\{100\}$ 素地面上では初期には平板状のめっきであるが、時間とともにピラミッド状の結晶が成長している。また、 $\{110\}$ 素地面では長屋の屋根形の結晶が長く伸びている。また $\{111\}$ 素地面上ではステップや60度または120度の角度のキンクが見られる。しかし、いったいにめっき時間が経過しても（膜が厚くなっても）平板状のめっきが成長している。前二者（ $\{100\}$ 面と $\{110\}$ 面）はめっき時間とともに凹凸の激しい表面形態になるが、 $\{111\}$ 面ではめっき膜が厚くなっても光沢のあるめっきが得られる。このことはめっき膜の結晶が、素地金属と結晶学的に整合するためである。このことを知ると、めっき条件を選ばなくとも、素地の結晶方位を制御することによって、めっき膜の表面形態を制御できることになる。

さらに、めっき膜の結晶学的配向性についても工業的な意味から重要な研究テーマである。配向性を制御することができれば、硬さなどの機械的性質や磁氣的性質な

図5 純Cu多結晶板表面(a)とその上に形成された電析Niめっき膜の表面形態(b)

どの物理的性質、を制御することができる。例えば垂直磁気メモリーの作製はこの配向性を制御したものである。このような研究には素地に単結晶を用いるか、逆にアモルファスを使用すると便利である。一般に手に入る、圧延された多結晶金属板は、圧延集合組織^{10), 11)}を持っており、それを焼き鈍しても、焼き鈍し集合組織(再結晶集合組織)^{11), 12)}を持っている。これらは、多結晶の金属材料を圧延すると、ある結晶面が統計的に表面に出やすく、さらにそれを再結晶させても、やはり再結晶させたなりの結晶学的な面を表面に出す。このような集合組織の素地の上にめっきを行い、めっき膜の配向性についてX線回折法によって検討すると、めっき膜は素地に整合しているため、素地の集合組織をめっき膜の配向性と誤

認する危険性がある。

4. 2 Alの陽極酸化¹³⁾

金属の腐食電位などの化学的性質は金属の結晶学的な面によって異なる。例えば、Alの0.1M NaCl溶液中での電流-電位曲線は図7¹³⁾の如くで、曲線は{100}、{110}、{111}面の順でアノードックな方向にシフトしている。熱処理した多結晶試料は{110}面と{111}面の間である。またエッチング処理によるAlの表面の腐食形態も図8¹³⁾のように異なる。{111}面では三角錐状のピットができ、{110}面ではV字谷状の腐食孔、{100}面では4角形のピットとなる。この腐食孔の形状はfcc結晶では{111}面が最も安定な結晶面であるため、この{111}面を表面に出すためである。このことは図5のめっきの

図6 Cu単結晶表面に電析されたAuめっき膜の表面形態
(a)~(d)はめっき時間の経過(平均膜厚の増加)を示す。

図8 Al単結晶のエッチングによるピットの形状

図7 Al単結晶およびAl多結晶表面の0.1M NaCl溶液中電流電位曲線 (30°C)

図9 Al単結晶の化成時間と化成電圧の関係

場合と同様である。図9は定電流化成時の各結晶面における化成時間と化成電圧の関係¹³⁾である。このグラフから{111}、{110}、{100}面の順で化成電圧の低下がうかがわれる。以上のことから、Alの表面に形成される陽極酸化皮膜の形成状況もその金属の結晶方位によって異なることが推測される。事実皮膜の形成は{111}面において最も増大する結果が得られている¹³⁾。

5. おわりに

冒頭に書いたように、金属はほとんどの場合結晶質である。結晶はその結晶方位によって機械的、物理的、化学的性質を異にする。形成される膜の結晶異方性を知り、それを制御することができれば、より高機能な表面処理や機能材料の作製が可能となる。今後は表面技術のみならず、種々な工業用材料で単結晶を用いる試みも出てくると考えられる。

謝 辞

本論文を書くに当たり、多くの資料を提供して下さいました松澤繁光氏(エヌ・イーケムキャット(株))に深謝致します。
(1994-7-15 受理)

文 献

- 1) 太田芳雄, 中川幸也, 大友 暁, 雑賀喜規; 日本金属学会報, **24**, 462 (1985)
- 2) 出川 通; 日本金属学会報, **30**, 763 (1991)
- 3) 山本美喜雄; 日本金属学会誌, **18**, 519 (1954)
勇田敏男, 田頭孝介; 精密機械, **39**, 312 (1973)
- 4) 日本金属学会編集; 金属物性基礎講座, 第17巻, 結晶成長(丸善, 1975)
- 5) 日高義和; 日本金属学会報, **29**, 689 (1990)
- 6) 堂山昌男; 単結晶, p.13 (内田老鶴圃, 1990)
- 7) B. D. Cullity 著, 松村源太郎訳; X線回折要論 (アグネ, 1964)
- 8) 渡辺 徹; 金属表面技術, **39**, 440 (1986)
- 9) 渡辺 徹; 表面技術, **41**, 652 (1990)
- 10) 森井賢二, 中山 豊; 日本金属学会報, **25**, 404 (1985)
H. Hu, R. S. Cline and S. R. Goodman; Recrystallization, Grain Growth and Textures, ASM Seminar, p.295 (1965)
- 11) 野田龍彦; 日本金属学会報, **19**, 638 (1980)
- 12) 北川 孟; 日本金属学会報, **28**, 277 (1989)
- 13) 武 智弘; 日本金属学会報, **26**, 619 (1987)
- 13) 松澤繁光; 「アルミニウム陽極酸化皮膜の成長および孔食におよぼす結晶方位の影響に関する研究」東京都立大学工学部, 博士論文 (1980)
- 14) S. Matsuzawa, N. Baba and S. Tajima; *Electrochimica Acta*, **26**, 161 (1981)