

Soft Mold 法による Mg 単結晶の製作

柴田 昇 松島 成夫

Production of Magnesium Single Crystals by Soft Mold Method

By Noboru Shibata and Shigeo Matsushima

We produced magnesium single crystals using magnesia as "soft" mold material, that is, we tamped magnesia powder around the magnesium specimens previously machined to the desired shape and size, then placed them in the furnace and they were grown to single crystals by lowering temperature method. The temperature gradient of the furnace was between 5°C/cm and 10°C/cm and the cooling rate was about 60°C/hr. Under these conditions, yield of single crystals was above 90 per cent. Examinations of the produced single crystals showed that the strain introduced into the specimens during the growth and the subsequent handling was very small, and that the orientation of the grown single crystals indicated no significant preference.

熔融法によって高純度金属単結晶を製作する際に、種々注意すべき事項があるが、その中でも重要な事は、1.酸化や mold 物質による contamination を防ぐこと、2. mold 物質と試料金属との熱膨張率の差によって試料に入る歪みを小さくすること、3.単結晶化と同時に試料に必要な形、大きさに成形して、単結晶化後の取扱いを少なくして、その間に入る歪みをさけること等である。このような条件に適した mold として、試料金属自身の酸化物粉末を、成形された試料のまわりに固くつめこんだ "soft mold" が考えられ、T. S. Noggle¹⁾ はアルミナ粉末を soft mold として、Al 単結晶の製作を行った。Mg 単結晶製作の場合には、その激しい化学活性のため、融点以上では普通の磁製 mold は皆おかされるので、グラファイト薄膜を coating した鉄製 mold しか用いられない。従って Mg 単結晶製作の場合には、マグネシア粉末を soft mold として用いることが一番適当であると考えられるので、我々は以下のような方法で Mg 単結晶を製作した。

1. 単結晶製作法

試料は 99.9%Mg 押出帯材から、長さ 50mm、断面が 5×5mm の角棒を成形し、その一端は第 1 図の如く尖らせておく。試料はアルコールでいたマグネシア粉末をそのまわりに塗つ

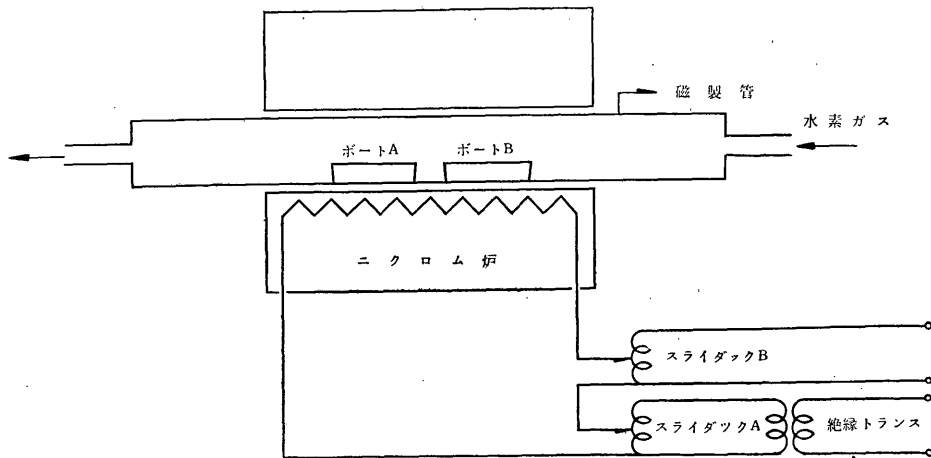
た後、磁製ポートに入れ、そのまわりにマグネシアを固くつめ込む。その時試料が磁製ポートに直接触れないように、又マグネシア中の porosity が出来るだけ少くなるようにしておくことが試料の形をよく保つために必要である。ポートにはステンレス・スチール製のカバーをか



第1図 試料と mold

け、マグネシアや試料の熱膨張によって mold にひびが入るのを防ぐ。このカバーに小さな穴を三つあけ、その中に熱電対の先端を入れて、試料近くの温度を測定する。

単結晶製作法は、試料が炉かを移動させる Bridgman 法では試料に振動を与えやすいので、原理的に D. C. Jillson²⁾ の方法と同じ温度降下法を用いた。装置の略図は第2図に示してある。炉はニクロム炉で、試料近くでは大体 $5^{\circ}\text{C}/\text{cm} \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配を有し、炉中には耐気性の磁製管が入れてあって、その中に試料を入れたポート A が置かれている。炉の結線は第2図に示されているように、スライダック A とスライダック B を直列につなぎ、スライダ



第2図 単結晶製作装置略図

ック A には絶縁トランス C を通して、10ボルト程度の電圧をかける。試料温度が Mg の融点以上に達したら、スライダック A をモーターで回転させて炉電流を減少させて温度を下げる。温度降下速度は単結晶成長に重要な因子であるが、長時間かけて冷却すると、試料が酸化や蒸発の影響を強く受けるので、我々の場合 $40^{\circ}\text{C}/\text{hour} \sim 60^{\circ}\text{C}/\text{hour}$ の比較的早い温度降下速度を用いた。この程度の温度勾配、温度降下速度での成功率は90%程度である。

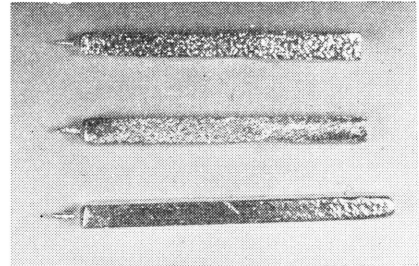
Mg は融点以上で非常に高い蒸気圧を有するため、真空中での熔融が不可能であるから水素気中で熔融した。第2図のポート B には Mg 金属片が入れてあり、試料よりも高い温度の部分にあるので、容易に蒸発して Mg 蒸気圧を高めて試料自身の蒸発をおさえ、又この蒸気は水素

ガス（市販ボンベづめのを用いた。）中の酸素を取除く役目をも果している。

炉が室温迄下った後、ボードを取り出してそれを水に浸することによって、容易に試料を mold から取り出す事が出来る。これを 18% HCl 中で約 10 秒間化学研磨したものが第 3 図に示してある。

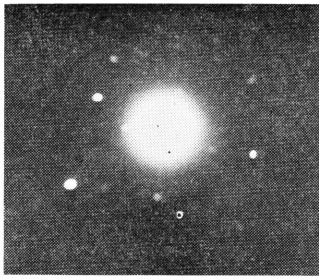
2. 製作された試料について

製作された試料の方位は、背面反射 Laue 写真から Greninger chart³⁾ を用いて決定された。現在迄のところ試料数が少なく決定的なことは云えないが、試料方位には特に著しい preference は認められないようである。ただ basal plane が試料軸方向と平行に近いような方位をもつものは殆どなく、試料軸と垂直な面と basal plane が 30° 以下の角をなすものが大部分である。このことは、六方金属に於ては結晶が basal plane 方向に成長し易く、温度降下法に於ては熱の流れが試料軸と垂直な方向近くにあることを考え合せると当然と思はれる。



第 3 図 Mg 単結晶

試料の Laue spot のひろがりや形から見て、試料中には X 線で検出できる程度の歪みの存在は認められない（第 4 図）。実際試料を 400°C で 3 時間焼鈍した後の Laue spot も焼鈍前のものと殆ど変らない。又顕微鏡による表面観察によっても、すべりや双晶の marking は殆ど認められない。これらの事から試料の歪みはかなり小さいものと思はれる。



第 4 図 試料の背面反射 Laue 写真

試料, フィルム間距離 30mm
ピンホール径 1mm
30KV, 8mA, 3時間露出

酸化, 蒸発, 研磨による試料の重さの減少は, 現在の程度の大きさの試料で約 5% である。試料の底面では変形はみとめられず, 表面張力によって edge がまるみをおびることも殆どないが, 上面では mold にひびが入るために凹凸が出来たり, すが入ったりすることがまれに生じる。表面の滑かさは大抵良いが, 時にあばたの著しいことがある。これは mold のマグネシアをつめこむ速さとその固さに関係しているようである。試料の純度の検査は行っていないが, 不純物は主としてマグネシア中の不純物が直接試料に入りこむか, 不純物酸化物が Mg によって還元されて

試料に入りこむことが考えられるが, マグネシア中の不純物から考えて, 試料純度に影響を及ぼす程入りこむとは考えられない。

以上のことから soft mold 法によって歪みが少なく, contamination を殆どうけない, 成形された Mg 単結晶を比較的容易に製作できることがわかったが, その形状特に表面の滑かさを良

くよすことと試料中に入るすをさける点に今一步の改善が望ましいと思う。

この研究に際して **Mg** 帯材を世話して下さった神戸製鋼日野谷一郎氏，旭化成青山耕三氏，有益な助言，示唆を与えられた化学教室今井壮一教授，物理教室沼田正助教授に感謝の意を表す。又常に著者の研究を御鞭達下さった物理教室土肥重政教授にも合せて感謝の意を表す。

文 献

- 1) T. S. Noggle: Rev. Scie. Instr. **24** (1953) 184.
- 2) D. C. Jillson: Trans. AIME. **188** (1950) 1005.
- 3) A. B. Greninger: Trans. AIME. **117** (1935) 61.

(昭 34. /2. 26 受付)