

# ブリッジマン法による, $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金単結晶の作成

東京大学物性物性研究所合成室 北澤恒男

kitazawa@issp.u-tokyo.ac.jp

## [1] はじめに

物質の結晶構造を決め、磁氣的性質などの物性を測定するためには単結晶が必要である。単結晶を作成するためにはいろいろな方法があるが、図1と2のようなブリッジマン法は、他の方法に比べて作成が簡単で良質の試料が作れることから大学の実験室でよく使われている。我々は今までにさまざまな金属や酸化物の単結晶を作成してきたが、最近横浜国大からCu-Ni-Fe合金系の単結晶作成を依頼された。しかし、ブリッジマン法によって作成された試料では相分離が進行して単結晶化が不可能であったが、更に熱処理等の追加処理を施すことによって、ほぼ単結晶と考えられる試料を作成できた。



図1 ブリッジマン

## [2] $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金単結晶の作成

### (1) 坩堝と試料の固着

金属の単結晶を作成するためには、坩堝が必要である。試料との反応を防ぐために、アルミナやグラファイト、石英などがよく使用される。しかし、実際に高温で作成すると坩堝壁と試料が反応し、坩堝から取り出せなくなることがよく起こる。取り出すためには、坩堝をハンマーで叩き壊さなければならなくなり、中の単結晶の質は下がる。このような固着現象のために、ブリッジマン法では良質の単結晶を得ることはできないといわれていた。



図2 その内部

しかし最近、固着の原因は原料や坩堝や周りの雰囲気に含まれる微量の水分が高温で複化合物を生成させ、それが結晶と坩堝との間を結合させている事が明らかになった。つまり、生成要因の微量水分をなんらかの方法で除けば、良質の単結晶作成は可能ということである。水分除去の方法はいろいろあるが、我々は坩堝を1300°Cの高温で真空脱ガスを5時間行った後で、単結晶を作成した。その結果固着は起こらず、中の単結晶はすりと出てきた。図3と4の場合は酸化したために取り出しにくかったが、坩堝を冷やすことでとることができた。



図3 銅の単結晶

### (2) 試料の酸化

金属の単結晶を作成すると図3や図4のように酸化することがよくある。図3は銅の多結晶であり、図4は $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5$ である。酸化の原因はブリッジ



図4  $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5$

マン炉のリークだと思い、その場所を捜したが判らなかった。「少し位のリークはどれでもあるのだから、酸化は当然」と思い込んでいた。しかし、何回か作成しているうちに原料や作成条件、それに使用炉は全く同じなのに、図5のように突然酸化しなくなり、その表面に金属光沢が見えだしたので驚いた。よく考えたら 原料の作成段階で何かが変わったことに気づき、横浜国大にきいてみたら「民間の会社に、真空中で電子ビーム溶解によって脱ガスをしてもらい、その後に長い棒に切断した」ということだった。酸化の原因は、原料にもあるということである。



図5  $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$

### (3) ブリッジマン炉による作成

この研究の目的は、金属内部に磁性元素を熔質として個溶させ、析出により銅母相中にナノメートルレベルに分散させた材料の組織と物性を調べることである。そのためにはどうしても単結晶が必要ということになり、周りの専門家にきいたところ、「状態図がなければ難しい。そんなものはないだろうから、この系は無理だろう。」ということだった。



図6  $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_5$

とにかく、出来るかどうかわからなかったがやってみることにした。図6は改良後に作成されたもので、育成温度は1350℃、試料の降下速度は1mm/hである。全体が少し酸化されているが、その表面には大きな結晶境界が見られた。しかし、その断面を見ると図7のように相分離を起こし、中心に低温相が存在しその周りに高温相が広がっていた。この相分離をどのように無くすかを検討したが、この物質の性質なので普通にやったら無理だということがわかった。半ば、やけになり、試しに降下速度を10mm/hに上げ、クエンチさせることにした。



図7 その断面

図8は、エレクトロンビーム炉内で金属の原料を脱ガスさせた後に、作成したもので試料の降下速度は10mm/hである。その表面にはきれいな金属光沢が見え、殆ど酸化していない。そして内部の相分離も薄くなり、これを更に熱処理等の追加処理を施すことによって、ほぼ単結晶と考えられる試料を作成でき、初めて実験に使用できた。



図8  $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$

### [3] まとめ

これまで出来にくいと思われていた  $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$  合金単結晶をブリッジマン法と急冷法（クエンチ）、その後の熱処理によって作成することができた。そのためには、事前にエレクトロンビーム炉で金属の原料を脱ガスさせることによって、試料の酸化を防ぐことが必要である。また、坩堝と試料の固着を防ぐためには、試料の融点とほぼ同じ温度で坩堝壁から微量水分を取り除くことが大切である。