

熔融法に依る岩塩及び塩化銀單結晶の製作について

On the Method of the Production of Single Crystals in Sodium Chloride and Silver Chloride by Melting Method.

鹽田 信雄 (Nobuo SHIOTA)
小野崎 長英 (Chōei ONOZAKI)
今給黎 高俊 (Takatoshi IMAGIRE)

Abstract :—Many investigations have been carried for the making of single ionic crystal by the melting method utilizing the difference of the temperature in the cooling process. But in these methods, there are some following defects: the use of such expensive material as platinum, and the labourous continuous observation throughout the full process of experiment. In this paper we report an easier and quicker method than the former by the application of travelling furnace or crucible method such as we have frequently applied in the production of metal single crystal.

(1) 緒 言

熔融法に依つて單結晶を製作する場合には操作法の如何を問はず総てが温度勾配を利用して始めて巨大な單結晶は作り得られる。其の操作法は大別して次の如きものがある。① 炉及び坩堝を固定した儘で炉自体に温度勾配をつける。② 空冷又は水冷せる筒の先端に白金棒をつけ、それを熔融試料面に接触後、徐々に引揚げる。③ 結晶の核を②同様に接触して引揚げる等の方法である。①は極めて慎重に行つても所定の單結晶を製作する確實性に乏しい。②は高價な白金棒を使用することで望ましくなく、之を他の金属で置換へた場合には試料は常に着色(赤桃色)、失透されることを免かれぬ。仮令、表面にアルミナやマグネシヤを塗布してもその効果は現れない。③は操業時間が長く、その間常に操業中の監視が必要である等、不便な点を多分に有してゐる。今迄に行はれた單結晶製作の行程は殆んどが以上の様なものであり、それ等の文献は内田氏等の論文⁽¹⁾に詳しい。我々は金属單結晶の製作に屢々用いられて居る移動炉法、或いは坩堝移動法を應用して簡便且つ比較的迅速に單結晶を作り得たので此処に總括して報告する次第である。

(2) 實驗装置及びその方法

実験装置は Fig. 1 (a) に示す如く縦型の坩堝移動法と固定炉に温度勾配を付したの
から構成されてゐる。

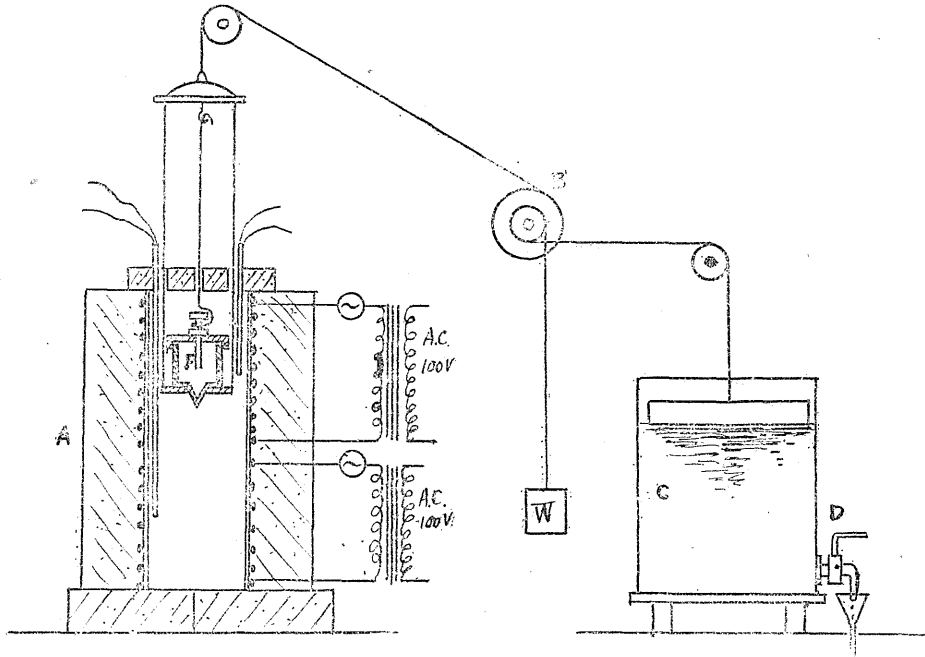
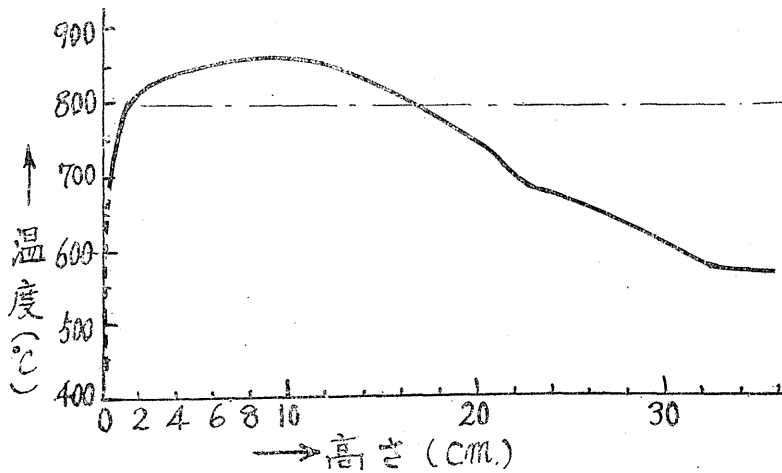


Fig. 1 (a)



(b)

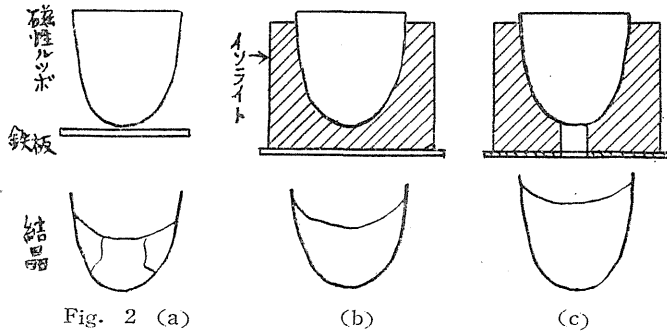
固定炉 A は二つの電源に依つて上, 下方の炉体を適当な温度に逆調節される様にしてあ
る。例へば岩塩の製作過程に於ける温度分布曲線は Fig. 1 (b) の如くである。B の部分
は坩堝の上下移動を円滑に行ふ為の滑車と二個の軸を共有するプーリイを示す。そして一
方側のプーリイに捲かれた糸は炉体内の坩堝支持装置と連結され, 他方は一端が水槽 C に
他端が坩堝とのバランス W に連結されてゐる。又水槽 C の下端コック D を加減する

ことで坩堝の移動速度を 1 cm/hr. 以下にすることも可能である。我々の実験では 5~7 cm/hr. 程度が適当であつた。坩堝の中央上端より挿入された磁性棒 F は単一結晶化が完了した後に坩堝を炉の上方熔融温度箇所へ引揚げると結晶の外壁が熔けて磁性坩堝と分離される様にしたものである。これはイオン結晶が比較的低温で割れを生じ易く、且つこの際磁性坩堝が破損すること及び歪の入りぬ試料を容易に採取する爲のものである。方法として最後に、云ふ迄もないことであるが、潮解性ある岩塩等の結晶を熔融試料に追加投入することに依つて爆発することを避ける様にしなければならない。

(3) 実験結果

a) 坩堝支持装置：

b) の項で述べる坩堝の形状と同時に支持装置を兼ねた外壁保温の状態如何に依つても単結晶製作に可成りの難易があることが認められる。Fig. 2 (a), (b) 及び (c) にその一例と製作試料の形状を示した。



(a) は直接に鉄板支持台上に坩堝を保持した場合で所期の単結晶は製作し難く、偶々鉄板と坩堝間隙が酸化鉄層で固着される爲に膨脹率の差に依つて坩堝に龜裂が発生し坩堝外に試料が流出することがある。(b) は周囲をインセライトで掩つた場合である。(a) よりは確實性があるけれど試料中心部分の凹面が甚しく立方体或ひは直方体試料を採取する場合(之等の試料を実験に供する場合にその均一性を要求される場合が多い。)不経済且つ困難な点を有して居る。(c) はインセライトの下端の中央を切抜いた状態で炉内の温度変化に敏感に即應する如くしてあり、上部の凹面も甚しくなく良好である。

b) 坩堝の形状：

熔融試料を冷却するに当つて坩堝の局部から結晶の核を発生せしめてそれが安定に成長してゆく爲には蒸発皿の如く下端の平滑であることは望ましくない。Fig. 3 図は我々の実験に用ひた磁性坩堝の一例を示す。

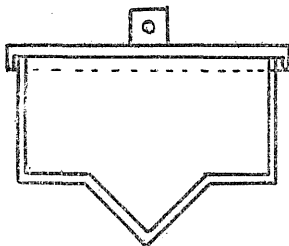


Fig. 3

尙、釉薬を塗布しない磁性坩堝では熔融試料が浸透し盡して了ふから注意する必要がある。

c) 歪の除去と研磨：

結晶を固着した磁性棒から取離すには、塩化銀の場合には結晶に近い部分を石綿の隔板で光を遮断して Fig. 4 の如くバーナーで熱するとボトリと取れる。岩塩の場合には感光して組織や強度の変化を來さないから隔板の必要のない

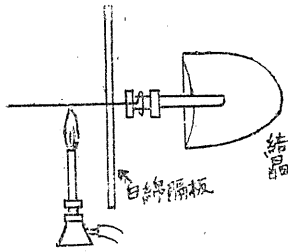


Fig. 4

いことは勿論である。斯かる操作を行ふ前に炉中で適度の“鈍し”を行はなければ常温に持來す迄に破壊する恐れがあり、破壊を免かれても結晶中に内部歪力の存在してゐることがラウエ斑点より認められる。岩塩では $550^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 間で2日間の長時間焼鈍しをする必要があると云はれてゐるが⁽²⁾, 塩化銀では $350^{\circ}\text{C}\sim 4.00^{\circ}\text{C}$, 岩塩では上述の温度で約半日程度の焼鈍を行ひ 20°C/hr. の冷却速度で炉冷すれば可成りの程度迄完全に歪は除去される様に想はれる。次に試料をマイクロメーター程度の精度に迄、直

方体或ひは立方体形状に爲す爲には細かい金剛砂と水とを適度に混合して硝子面上で研磨すればよい。研磨操作中に生じた歪力は岩塩では 700°C , 塩化銀で 400°C , 2 hr. 程度の焼鈍後 20°C/hr. の冷却速度で徐冷して除去する。塩化銀単結晶の製作過程では余り高温 ($>500^{\circ}\text{C}$) に上げて感光せしめない様、融点直上で結晶化を行はしめる様にすることが必要である。

d) 塩化銀粒子製作上の注意:

塩化銀の析出反應を完全に行はしめる爲に食塩の互当量を硝酸銀のそれに比し少々多い位に加へる。例へば硝酸銀 10 g を 50 c.c の蒸留水中で溶解した溶液を攪拌しつつ、食塩 4.2 g の溶液を投入してゆく。濾紙で塩化銀の析出粒子を採取する場合には、数回蒸留水で水洗後乾燥して試料に供すべきである。之は塩化銀析出粒子に吸着して居る硝酸ナトリウムを完全に除去する爲であつて、この操作を怠ると単結晶試料製作後にも潮解性が取れず供試材として不適當な結果に終る。

(4) 總 括

以上、岩塩及び塩化銀結晶の熔融法に依る製作の一方法について記述したのであるが、之等は偏光計の製作及び感光機構の研究等に幾多の關聯性を有して居ると同時に Fig. 5

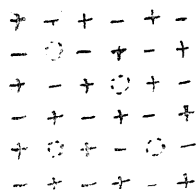
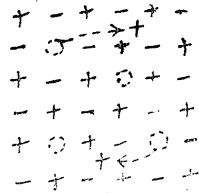


Fig. 5 (a)
NaCl



and (b)
AgCl

(a) 及び (b) に示す如く之等のイオン結晶は格子欠陥を包含する代表的様式を示すものであつて、(之等を確実に認知することは最近の X 線の技術に依つて爲されたものであるが⁽³⁾) 固体の変形様式を検討する上からも將來幾多の示唆を與へるものと考へられる。

(昭和26年10月15日受付)

参 考 文 献

- (1) 内田, 八木: 應用物理 16 (1947) 65
- (2) I. W. Obreimow & L. W. Schubnikoff: Zeits f. Phys. 41 (1921) 907
- (3) C. R. Berry: Phys. Rev. 82 (1951) 422