研 究

鐵及びアルミニウムの單結晶の光像*

山 本 美 喜 雄**

Mikio Yamamoto: Light Figures in Single Crystals of Iron and Aluminium. Single crystals of iron and aluminium were prepared by the method of recrystallization and etched for different time-intervals with aqueous solutions of various concentrations of acids and salts. Light figures produced when light was allowed to fall on their three principal crystal planes (100), (110), and (111) were observed and photographed, and the suitability of the observed figures for determining the orientation of the said metal crystals with the "method of light figures" was examined.

As found in the previous investigation of light figures in single crystals of nickel and copper, the symmetry characteristics of the light figure are naturally invariable, but their geometrical form changes variously with etching conditions, namely, the etching reagent and the time and temperature of etching.

Clear light figures were observed on (100) planes by a short-time etching of several minutes, namely, the light figures suitable for the determination of the crystal orientation were obtained, in cases of iron single crystals etched with concentrated nitric acid and hydrochloric acid, dilute (10 and 20 percent) solutions of ammonium persulphate, and 70 percent solution of ferric chloride, and also in cases of aluminium crystals etched with concentrated aqua regia and hydrochloric acid, and 10 percent solution of ferric chloride. When iron crystals were etched with 50 percent (in relative concentration) nitric acid, 50 and 5 percent (in relative concentration) aqua regia, 10 percent solution of iron ammonium alum, and 5 percent solution of cupric ammonium chloride, and aluminium crystals were etched with dilute (2 and 5 percent) hydrofluoric acid, clear light figures could be observed only after a long-time etching. In the other cases of etching, indistinct light figures were obtained or the characteristic light figures could not be observed at all, even by a long-time etching.

(Received June 12, 1941)

I. 緒 言

金屬單結晶は通常の多結晶材料に於ては見る事の出来ない特異な又興味ある現象を現はすが、腐蝕された状態に於て觀察される光像の現象もその一つである。この現象は夫自身に於て頗ぶる興味多いものであるのみならず、又それが示す對稱性に依つて金屬單結晶の結晶方向を決定し得るといふ重要な應用をもつ。曩に著者はニッケル及び銅の單結晶に就て光像の現象を研究した結果を發表し⁽¹⁾、又光像に依る結晶方向の決定方法に就ても詳細に記述した⁽²⁾。本報に於ては、引續いて行つた鐵及びアルミ

ニウムの單結晶の光像に關する研究の結果を報告する。

鐵の單結晶の光像に關しては、Tammann 及び Botschwar⁽³⁾ が 10% 過硫酸アンモン水溶液に依つて 1 時間腐蝕した場合に觀察した光像に就て記述して居る。又、高木博士は、金屬材料研究所に居られた當時、鐵の單結晶に就て二、三の場合の光像を觀察され⁽⁴⁾、且つそれ等を用ひて結晶方向の決定を試みられた。一方、アルミニウムの單結晶の光像に關しては、Tammann 及び Botschwar⁽³⁾ は腐蝕液の種類及び腐蝕時間を如何に變へても光像を觀察する事が出来なかつたと述べて居る。併し、著者は、後述の實驗結果の示す如く、容易に種々の腐蝕條件に於てその光像を觀察した。

II. 鐵及びアルミニウムの單結晶の製作

本實驗に於ける試料として用ひられた鐵及びアルミ

** 東北帝國大學金屬材料研究所

* 本研究は昭和 15 年 10 月 14 日京都市に於て開かれた日本金屬學會第 8 回講演大會に於て發表されたものである。

(1) 山本, 東北帝大理科報告, 29 (1940), 113; 本誌, 4 (1940), 368. 以下に於てはこの報告を第 1 報として引用する。尚, 山本, 科學, 10 (1940), 501; 應用物理, 10 (1941), 199 參照。

(2) 山本, 本誌, 5 (1941), 214. 後述に於てはこの報告を第 2 報として引用する。

(3) G. Tammann, A. A. Botschwar, Z. anorg. allg. Chem., 175 (1928), 121.

(4) 著者宛の私信に依れば、高木博士は硫酸第 2 鐵の濃度及び溫度を異にした水溶液を用ひて腐蝕を行つた。その實驗結果は近く發表されるであらう。

ウムの單結晶は共に、通例の如く、再結晶法⁽⁵⁾に依つて作られたものである。鐵單結晶の製作に當つては、初材料として 0.13% の炭素を含む瑞典鋼を用いた。まづ、それを鍛鍊した後直徑 4mm に線引して長さ 35cm に切り、水素氣流中に於て 1000° に 7~10 日間加熱する事に依つて脱炭を行つた；脱炭處理後の炭素量は、化學分析に依れば、0.03% である。次に、これを引張試験機に掛けて 3.0~3.5% の延伸を與へた後、再び水素氣流中に於て 880° に⁽⁶⁾ 2 日間加熱する事に依つて再結晶せしめた。最後に、このものを濃硝酸⁽⁷⁾ に依つて數分間腐蝕して結晶の成長状態を検する。アルミニウム單結晶の初材料は 99.9% の純度のものであつて、これをまづ直徑 3mm に線引して長さ 25cm の棒に切斷した後、真空中で⁽⁸⁾ 550° に 3 時間加熱して加工に依る歪力を除去した；次に、これを引張試験機に掛けて 1.5~2.5% の延伸を與へた後、再び真空中で 550° に 20 時間加熱して再結晶せしめ、最後に稀弗酸⁽⁹⁾ を用ひて數分間腐蝕する事に依つてその結晶化の様子を調べた。

上述の手續きに依つて出来る丈け大きな且つ完全な單結晶が得られる様努力した事は云ふ迄もない。併し乍ら、既に第 1 報に於ても述べた如く、光像のみを研究する爲には必ずしも完全に單一な結晶を用ひる必要はなく、いはば出來損ひのもの、即ち二、三の粗大な結晶粒より成る試料を用ひて十分であつて、以下に於て述べる實驗結果の大部分はその様な結晶試料を用ひて得られたものである。

III. 實驗結果

光像を観察する爲の装置並びに光像を直接寫眞印畫紙に焼付ける方法に就ては、第 1 報に於て詳細に記述したから、こゝには繰返して述べない⁽¹⁰⁾。たゞ、本實驗に際しては装置を optical bench 上に配置し、又光像の寫眞を撮る際には結晶試料を複圓測角器に取付ける⁽¹¹⁾ 様にし

て、種々の操作に多大の便宜を得た。

實驗の手續きは第 1 報に於て述べた通りである。結晶試料に對して豫備腐蝕を行ふ事も亦同様であるが、鐵單結晶に對する豫備腐蝕は濃硝酸⁽⁷⁾ に依り、又アルミニウム單結晶の夫は稀弗酸⁽⁹⁾ に依つて、共に數分間腐蝕するのである。尙、光像の色は鐵及びアルミニウムの單結晶の兩者に於て共に一般に黃色であつた。

(A) 鐵單結晶の光像

鐵單結晶の腐蝕に用ひた試薬は 100, 50 及び 5% 硝酸⁽¹²⁾, 100 及び 5% 硫酸, 100 及び 5% 鹽酸, 100, 50 及び 5% 王水, 過硫酸アンモンの 10 及び 20%, 並びに飽和水溶液, 硫酸第 2 鐵の 5 及び 20% 水溶液, 硫酸第 1 鐵の 10% 水溶液, 鹽化第 1 鐵の 70% 水溶液, アンモニウム鐵明礬の 10% 水溶液, 鹽化銅アンモンの 5% 水溶液, 硫酸ニッケルの 20% 及び飽和水溶液, 鹽化第 1 ニッケルの 20% 水溶液, 硫酸コバルトアンモンの飽和水溶液, 苛性加里の 50% 水溶液, 硼酸の飽和水溶液, 並びに鹽化マグネシウムの 20% 及び飽和水溶液の 27 種類である。

(1) 100 及び 50% 硝酸. Photo. 1 a 及び b⁽¹³⁾.

鐵の單結晶は常溫の濃硝酸に依つては少しも腐蝕されないが、濃硝酸を直接加熱するか、或ひはそれに少量の熱湯を加へる事に依つて、その溫度を 35~40° に高めると激烈な腐蝕が始まる。斯様にして 1~2 分間腐蝕すると(豫備腐蝕), (100) 面に於ては鮮明な圓環狀の光像(Photo. 1 a), (110) 面に於ては不鮮明な直線狀(帶狀)の光像, 又 (111) 面に於ては夫程鮮明ではない三ツ矢形の光像(Photo. 1 b) が觀察される。これ等の光像は 50% 硝酸に依つて短時間(約 5 分) 腐蝕した場合に於ても得られ、而も却つて何れの結晶面の光像も鮮明に現はれる。併し乍ら、濃硝酸に依つて腐蝕された場合の結晶試料の表面は平滑であるに對し、50% 硝酸に依つた場合に於ては稍粗鬆になる事に注意すべきである。

結晶方向を決定する爲に用ふるには (100) 面の圓環狀の光像が最も適當であつて、著者は屢々この光像を用ひて居る。併し、結晶試料の表面の法線が [100] 軸に對して相當の傾きをもつ場合には圓環が三ヶ月形となつて現はれるから、斯様な光像に依る結晶方向の決定の正確度は劣る事は云ふ迄もない。

(2) 5% 硝酸.

稀硝酸に依つて鐵單結晶を腐蝕すると、直ちにその表

(5) H. Schoeneck, H. Verleger, Metallwirtsch., 18 (1939), 576; (鐵譯) 本誌, 4 (1940), 27, 168, 222 參照.

(6) 加熱溫度が A_3 變態點 (約 910°) を超えぬ様注意する必要がある。

(7) 濃硝酸に少量の熱湯を加へたもの、即ち少しく稀釋且つ加熱したもの、を用ひると、腐蝕が速やかに行はれて而も表面が平滑になり、結晶粒の異同も亦頗ぶる明瞭に判別され得る様になる。

(8) アルミニウムは、周知の如く、比較的酸化し難いものであるから、高度の眞空を用ひる必要はない。

(9) 2% 程度の濃度の弗酸を用ひた。5% 以上の濃度の弗酸に依つては、後述の如く、往々 blank etching を結果する。

(10) 第 2 報には又裝置の寫眞を示してあるから參照されたい。

(11) 結晶試料の測角器への取付け方は第 2 報に記述してある。

(12) 本報に於ては、第 1 報に於けると同様、一般に酸類の濃度を便宜上、市販の所謂「濃厚な」ものの夫を假に 100% として、相對的に表はしてある。本研究に於て用ひられた濃硝酸、濃鹽酸及び濃硫酸の眞の濃度は夫々 61.3, 39.1 及び 95.6% である。

(13) Photo. 1 a~15 b の寫眞は全部纏めて末尾に示してある。

面に淡墨色の被膜を生じ、且つ肌が粗鬆になる。従つて、特有の光像は觀察されるが、併し餘り鮮明ではない。

(3) 100 及び 5% 硫酸。

濃硫酸に依る腐蝕に於ては、結晶試料の表面に淡墨色の被膜を生じ、豫備腐蝕に特有の光像が腐蝕時間の増加するに従つて次第に不鮮明になるが、併し約 2 時間の後には何れの面に於ても光像が殆んど觀察されぬ様になる。

稀硫酸に依る腐蝕の場合にも結晶試料の表面に淡墨色の被膜を析出し、又その他の様子も上述の濃硫酸の場合と大體同様である。併し乍ら、1 日以上腐蝕を繼續すると特有の光像が現はれるが、それ等は何れも不鮮明であつて而も腐蝕時間と共に却つて判然としなくなる。

(4) 100% 鹽酸。Photo. 2 a~e.

鐵單結晶の濃鹽酸に依る腐蝕は相當に烈しく、約 10 分間の腐蝕に依つて Photo. 2 a~c に示す如き形狀をもつ、相當に鮮明な光像が得られる。(100) 面の光像は十字形であつて、その上、Fig. 1 の寫生圖の示す如く、その中央部に同様に十字形の、併し小さな、花瓣狀の形が見られるのであるが、これは寫眞に於ては判別出來難い。更に腐蝕を繼續すると、光像の鮮明度も次第に増大し約 1 日經過すると最高に達する。その途中約 40 分に於て光像の形狀が稍變化し、(100) 面の光像は單純な十字形 (Photo. 2 e) になり、又 (110) 面の夫は Photo. 2 d に示す如き形に變るが、(111) 面の光像のみ

Fig. 1 Sketch of the light figure on (100) planes of iron single crystals, etched with concentrated hydrochloric acid for some ten minutes.

は終始大體に於て同様に止まる。この場合に於て得られる (100) 面の光像は、本實驗に於て見出だされたところの、結晶方向の決定の爲に最も適當した光像の一つである。

(5) 5% 鹽酸。

稀鹽酸に依つては 1 日以上腐蝕しても鮮明な光像は得られない。

(6) 100% 王水。

鐵單結晶を濃厚な王水で腐蝕すると直ちに blank etching を結果し、従つて光像は全然觀察されない。

(7) 50% 王水。Photo. 3 a 及び b.

この場合には約 5 分間の腐蝕に依つて、(100) 面に於ては前述の濃鹽酸に依る短時間の腐蝕の場合に得られた光像 (Photo. 2 a; Fig. 1) と同様の形狀をもつ光像が觀察され、又 (110) 及び (111) 面に於ては夫々 Photo. 3 a 及び b に示す如き光像が見られる。これ等の光像は腐蝕時間の増加と共に次第に鮮明になり、約 1 時間半に至つて

最高の鮮明度に達する。結晶方向の決定の爲には (100) 面の光像が適當しては居るが、併し鮮明度の點に於ては寧ろ (110) 面の橢圓形の光像が優越して居る。

(8) 5% 王水。Photo. 4 a~d.

5% に稀釋した王水に依つて鐵單結晶を腐蝕すると、約 5 時間後に Photo. 4 a~c に示す如き光像が觀察される。(100) 面の光像 (Photo. 4 a) は暈けた光點であり、(110) 面のそれ (Photo. 4 b) は帶狀を成す。これ等に對して (111) 面に於ける光像 (Photo. 4 c) は最も鮮明であり、三角形と三ツ矢形の重なり合つた形を現はすが、腐蝕が進行すると共にその三角形の部分が次第に不鮮明になつて、約 12 時間に至ると遂に三ツ矢形の部分のみが残る (Photo. 4 d)。この場合に得られる光像の中では (111) 面の光像が結晶方向の決定の爲に適當して居る。

(9) 過硫酸アンモンの 10% 水溶液。Photo. 5 a 及び b.

この場合の腐蝕に於ては、約 5 分間經過すると Photo. 5 a 及び b に示すところの光像がそれぞれ (100) 及び (111) 面に於て觀察される；(110) 面に於ては光像は現はれない。(100) 面の光像は十字形であつて、その腕の先端が特に輝いて見えるのであるが、Photo. 5 a に於てはその腕の一つが判然として居ない。又、(111) 面の光像 (Photo. 5 b) は三角形をなすが、これに於てもその頂點が特に輝やく。これ等の光像の鮮明度は腐蝕時間と共に増大して、約 1 時間に至つて最大に達する。併し、更に腐蝕を繼續して約 3 時間に至ると、上述の光像は形狀の全然異なる而も不鮮明な光像に變化する。即ち、(100) 面の光像は中心に光點をもつ圓環狀のものとなり、又今迄光像の觀察されなかつた (110) 面に帶狀の光像が現はれ、これに對して (111) 面に於ては光像が觀察されなくなる。尙、この第 2 次の光像群も約 5 時間に至ると全く不明瞭なものになる。

この場合の光像は、緒言に於て述べた如く、既に Tammann 及び Botschwar⁽³⁾ に依つて觀察されたものであつて、彼等は 1 時間の腐蝕に依つて (100)、(110) 及び (111) 面に於てそれぞれ十字形、帶狀及び三ツ矢形の光像を得た。これに對して、著者の得た結果は 1 時間の腐蝕に依つては (110) 面に於て光像が觀察されない點が相違するのみであつて、他の主要結晶面に於ける光像の形狀に於ては一致して居る。そして、約 3 時間の腐蝕に依つて始めて (110) 面に帶狀の光像が現はれるが、併しこの時には (100) 面の光像は圓環狀となり、一方 (111) 面のそれは見られなくなる。

結晶方向の決定の爲には、比較的短時間の腐蝕に依つて得られる (100) 面の十字形の光像が本研究に於て見出だされた最適なもの一つである。尙、この場合の腐蝕

に於ては、結晶試料の表面に淡黒色の被膜を生ずるが、これは布片に依つて容易に拭き取られる。

(10) 過硫酸アンモンの 20% 水溶液. **Photo. 6 a~c.**

この場合に於ける腐蝕の様子は上述の 10% 水溶液に依る場合のそれと大體似て居て、矢張り結晶試料の表面に容易に除去し得られるところの黒色の被膜が析出される。約 5 分間腐蝕すると Photo. 6 a~c に示す如き光像が各主要結晶面に於て觀察される。(100)面の光像(Photo. 6 a)は十字形であつて、これと(111)面の光像とは前述の 10% 水溶液に依る短時間の腐蝕の場合に觀察された對應する光像(Photo. 5 a 及び b)とそれぞれ殆んど同様である。これ等の光像は腐蝕時間の増加と共に益々鮮明になるが、併し約 40 分経過すると結晶試料の表面が粗鬆になると共に形状の全然異なる而も不鮮明な光像が現はれる。この第 2 次の光像群の形状は **Fig. 2** の寫生圖に見る如くである。更に腐蝕を繼續すると、光像の形状は尙 2 回變化して、結局約 1 日に至ると(100)面に於ては單純な十字形、(110)面に於ては帶狀、そして(111)面に於ては小さな光點狀の光像が觀察される。尙、この段階に於ては、始め圓環形であつた結晶試料が殆んど角棒の如くなる⁽¹⁴⁾。

Fig. 2 Sketch of the light figures observed on the three principal crystal planes of iron single crystals, etched with 20% aqueous solution of ammonium persulphate for some 40 minutes.

結晶方向の決定の爲には、短時間の腐蝕に依つて得られる(100)面の十字形の光像(Photo. 6 a)が本實驗に於て見出だされた最適なもの一つである。

(11) 過硫酸アンモンの飽和水溶液。

この試薬に依る場合には直ちに烈しい反應が起り、結晶の表面は blank となつて、光像は全然觀察されない。

(12) 硫酸第 2 鐵の 5% 水溶液. **Photo. 7 a 及び b.**

この試薬に依つて鐵の單結晶を腐蝕すると、その表面に淡墨色の被膜が析出して固着し、このものは布片で拭つても僅かしか除去されない。従つて鮮明な光像は觀察されないが、2 日間腐蝕すると(100)面に於ては十字形の光像(Photo. 7 a)、又(110)面に於ては直線狀の光像(Photo. 7 b)が現はれる；(111)面に於ける光像は觀察されない。併し、これ等も 3 日に至ると全く不明瞭なも

のになり、結局この場合に得られる光像は何れも結晶方向の決定の爲には餘り適當して居らない。

(13) 硫酸第 2 鐵の飽和水溶液. **Photo. 8.**

この場合に於ける腐蝕の様子は前述の 5% 水溶液の場合のそれと大體同様であつて、矢張り結晶試料の表面に黒い被膜が固着する。たゞ、腐蝕の進行速度が速やかであつて、約 10 分間の腐蝕に依つて(100)面に於ては不鮮明な十字形の光像、又(111)面に於ては Photo. 8 に示す如き鮮明な三角形の光像が觀察されるが、併し(110)面に於ては光像は見られない。これ等の光像も約 1 時間腐蝕を繼續すると不明瞭になる。結晶方向の決定の爲には、寧ろ(111)面の三角形の光像が適當して居る。

(14) 硫酸第 1 鐵の 10% 水溶液。

この試薬に依る腐蝕に於ては、約 20 分間後に前述の硫酸第 2 鐵の 5% 水溶液の場合と同様の光像(Photo. 7 a 及び b)が觀察される；(100)面の光像が觀察されない事も亦同様である。結晶方向の決定の爲には(100)面の光像が適當して居る。

(15) 鹽化第 2 鐵の 70% 水溶液. **Photo. 9 a~f.**

この場合には、約 5 分間の腐蝕に依つて Photo. 9 a~c に示す様な形状の、鮮明な、光像が觀察される。これ等の光像は腐蝕時間の増加と共に鮮明度を一層増すが、同時に又その形状を變化する。光像の鮮明度は約 50 分間の腐蝕に於て最大に達し、その後結晶試料の表面が稍粗鬆になると共に低下する。以上の事は Photo. 9 a~f に相互に比較する事に依つて諒解され得るであらう。尙、(100)面の光像(Photo. 9 c)は、本實驗に於て見出だされたところの、結晶方向の決定の爲に最も適當した光像の一つである。

(16) アンモニウム鐵明礬の 10% 水溶液. **Photo. 10 a~g.**

この水溶液に依つて鐵單結晶を約 2 時間腐蝕すると、Photo. 10 b~d に示す光像が 3 主要結晶面に於て觀察される。これ等の光像の中、(100)及び(110)面のそれ(Photo. 10 b 及び c)は既に約 15 分間の腐蝕に依つて不鮮明乍ら現はれるのであるが、一方この腐蝕時間に於ける(111)面の光像は、2 時間に於けるもの(Photo. 10 d)とは異なり、鮮明な三角形のものである(Photo. 10 a)。更に腐蝕時間を増加すると、總ての主要結晶面に於ける光像の形状が變化するが、併し新たに現はれる光像は何れも餘り鮮明ではない。Photo. 10 e 及び f に示す光像はそれぞれ約 32 時間の腐蝕に依つて得られる(100)及び(110)面の光像である。結晶方向の決定の爲には、比較的短時間の腐蝕に依つて觀察され得るところの(111)面の三角形の光像(Photo. 10 a)が最も適當して居ると云ひ得るであらう。

(14) 蝕像の現象の典型的な例。この現象に就ては第 2 報に於ける記述を参照されたい。

(17) 鹽化銅アンモンの 5% 水溶液. Photo. 11 a~f.

この場合には約 4 分間の腐蝕に依つて Photo. 11 a~c に示す如き比較的鮮明な光像がそれぞれ (100), (110) 及び (111) 面に於て観察される。(100) 面の光像 (Photo. 11 a) に於ては小圓の周圍から十字形の射線の出で居るのが見られるのであるが、寫眞にはよく現はれて居らない。これ等の光像は腐蝕の進行と共に次第に變形して、約 40 分に至ると Photo. 11 d~f に示す如くなるが、その後は約 4 時間に至つても變りがない。結晶方向の決定の爲には (100) 面の光像が適當である。尙、この場合に於ては結晶試料の表面に朱赤色の被膜を析出するが、これは容易に剝脱される。

(18) 硫酸ニッケルの 20% 及び飽和水溶液、鹽化第 1 ニッケルの 20% 水溶液、及び硫酸コバルトアンモンの飽和水溶液。

これ等の試薬に依つて鐵單結晶を長時間腐蝕しても、結晶試料の表面に黑色の被膜を生ずるのみで、特有の光像は観察されない。

(19) 苛性加里の 50% 水溶液及び硼酸の飽和水溶液。

鐵單結晶をこれ等の水溶液の中に數日間浸して置いたが、殆んど腐蝕されず、従つて特有の光像を観察する事は出来なかつた。

(20) 鹽化マグネシウムの 20% 及び飽和水溶液。

鹽化マグネシウムの 20% 水溶液に依る腐蝕に於ては、豫備腐蝕に特有の光像が次第に不鮮明になり、そして約 1 日間腐蝕するとこの場合に特有の光像が観察される様になる。併し乍ら、それ等の光像は何れも不鮮明であつても、約 5 日に至つても同様である。

飽和水溶液に依る腐蝕も亦緩慢であつて、約 3 日間の腐蝕に依つて豫備腐蝕に特有な (100) 面の圓環狀の光像 (Photo. 1 a) が正方環狀に變る位の變化が起るに過ぎない。

結局、何れの場合に於ても結晶方向の決定に用ひ得る様な光像は得られない。

(B) アルミニウム單結晶の光像

アルミニウム單結晶の腐蝕に用ひた試薬は 2 及び 5%⁽¹⁵⁾ 弗酸、100 及び 50% 王水、100 及び 5% 鹽酸、100% 硫酸、100 及び 50% 硝酸、鹽化第 2 鐵の 10 及び 70% 水溶液、アンモニウム鐵明礬の 5% 水溶液、鹽化加里の飽和水溶液、鹽化第 1 鐵の飽和水溶液、鹽化銅アンモンの 5% 水溶液、過硫酸アンモンの飽和水溶液、及び苛性曹達の 10% 水溶液の 17 種である。

(1) 2 及び 5% 弗酸. Photo. 12 a~c.

アルミニウム單結晶を 2% 弗酸に依つて約 20 分間腐蝕すると (豫備腐蝕), Photo. 12 a~c に示す光像がそれぞれ (100), (110) 及び (111) 面に於て観察される。(100) 面の光像 (Photo. 12 a) は十字形、(110) 面のそれ (Photo. 12 b) は獨樂の如き形、そして (111) 面のそれは 2 組の三ツ矢が互ひに 60° の角度を成して重なり合つた形を示す。これ等の光像は餘り鮮明ではなく、而も腐蝕時間を増加して約 45 分以上になると却つて不鮮明になる。結晶方向の決定の爲には、(100) 面の十字形の光像が他の主要結晶面のものに較べて適當であると云ひ得る程度である。

5% 弗酸に依る腐蝕に於ては、短時間の腐蝕に依つて 2% 弗酸の場合に於けると同様の光像が観察されるが、併し長時間腐蝕すると blank etching を結果して光像は全然見られなくなる。尙、5% 以上の濃度の弗酸に依る腐蝕は直ちに blank etching を惹き起す。

(2) 100% 王水. Photo. 13 a~f.

この試薬に依るアルミニウム單結晶の腐蝕は烈しいものであるが、結晶試料の表面が美しく輝く様になる。約 5 分間の腐蝕に依つて、(100) 及び (110) 面に於ては Photo. 13 a 及び b に示す如き光像が観察されるが、併し (111) 面に於ては光像は見られない；(100) 面の光像は角環狀である。腐蝕時間を少し増加して約 20 分に至ると、光像の形狀が急に變化し、そして (111) 面に於ても光像が現はれる (Photo. 13 c~e)。更に腐蝕を繼續して約 30 分に至ると、(100) 面の形狀が三度變つて、腐蝕時間 20 分に於ける光像 (Photo. 13 c) の十字形の腕が太く且つ短くなる (Photo. 13 f)。その後は約 1 時間腐蝕しても光像は形狀は變らない。この場合に得られる (100) 面の光像は、本研究に於て見出だされたところの、結晶方向の決定の爲に最適なもの一つである。

(3) 5% 王水。

アルミニウムの單結晶は稀薄な王水に浸して 4 日間置いても殆んど腐蝕されず、従つて特有の光像は得られない。

(4) 100% 鹽酸. Photo. 14.

この場合には約 5 分間の腐蝕に依つて、(100) 及び (110) の 2 主要結晶面に於てそれぞれ十字形及び直線狀の光像が見られる；(111) 面に於ては光像は観察されない。腐蝕時間を増加すると共に光像の形狀は稍變化し、約 35 分に至ると前述の 100% 王水に依つて同一時間腐蝕した場合に得られた光像 (Photo. 13 d~f) と同様の光像が現はれる。更に約 4 時間に至ると、(100) 面の光像は著しく鮮明になると共に Photo. 14 に示す如き形狀をとる。その後は腐蝕時間を 2 日に増加しても光像の形狀には變化がないが、ただ結晶試料の表面が稍粗鬆になる。結晶方向

(15) 弗酸の濃度は絶対濃度である。

Photo. 7b. Fe, (110), 5% aq. sol. of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 days.Photo. 8. Fe, (111), 20% aq. sol. of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 30 min.Photo. 9a. Fe, (110), 70% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 min.Photo. 9b. Fe, (111), 70% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 min. Photo. 9c. Fe, (100), 70% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 min.Photo. 9d. Fe, (110), 70% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 min.Photo. 9e. Fe, (100), 70% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 hr.Photo. 9f. Fe, (111), 70% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 hr. Photo. 10a. Fe, (111), 10% aq. sol. of $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 1 hr.Photo. 10b. Fe, (100), 10% aq. sol. of $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 2 hr.Photo. 10c. Fe, (110), 10% aq. sol. of $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 2 hr.Photo. 10d. Fe, (111), 10% aq. sol. of $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 2 hr. Photo. 10e. Fe, (100), 10% aq. sol. of $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 32.5 hr.Photo. 10f. Fe, (110), 10% aq. sol. of $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 32.5 hr.Photo. 11a. Fe, (100), 5% aq. sol. of $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5 min.Photo. 11b. Fe, (110), 5% aq. sol. of $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5 min. Photo. 11c. Fe, (111), 5% aq. sol. of $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5 min.Photo. 11d. Fe, (100), 5% aq. sol. of $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 min.Photo. 11e. Fe, (110), 5% aq. sol. of $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 min.Photo. 11f. Fe, (111), 5% aq. sol. of $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 min.

Photo. 12a. Al, (100), 2% (abs.) HF, 20 min.

Photo. 12b. Al, (110), 2% (abs.) HF, 20 min.

Photo. 12c. Al, (111), 2% (abs.) HF, 20 min.

Photo. 13a. Al, (100), 100% aqua regia, 5 min.

Photo. 13b. Al, (110), 100% aqua regia, 5 min.

Photo. 13c. Al, (100), 100% aqua regia, 22 min.

Photo. 13d. Al, (110), 100% aqua regia, 22 min.

Photo. 13e. Al, (111), 100% aqua regia, 22 min.

Photo. 13f. Al, (100), 100% aqua regia, 35 min.

Photo. 14. Al, (100), 100% HCl, 35 min.

Photo. 15a. Al, (100), 10% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 min. Photo. 15b. Al, (110), 10% aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 min.

Photo. 16. Al, (100), special case. See the text.

の決定の爲には、(100)面の光像が本實驗に於て見出だされた最適なものゝ一つを成す

(5) 5% 鹽酸.

アルミニウムの單結晶は稀鹽酸に依つては殆んど腐蝕されず、5日間腐蝕しても特有の

光像は觀察されなかつた。

(6) 100% 硫酸.

濃硫酸に依る腐蝕に於ては、結晶試料の表面に被膜を生じ、不鮮明な光像が見られるに過ぎない。

(7) 100 及び 50% 硝酸.

周知の如く、アルミニウムは濃硝酸に依つて腐蝕されないが、50% 硝酸に依つても殆んど同様である。沸騰し

つゝある濃硝酸に依つては腐蝕されるが、併し直ちに blank etching を結果する。結局、何れにしても特有の光像は得られない。

(8) 鹽化第2鐵の 10% 水溶液. Photo. 15 a 及び b.

この場合には約 4 分間の腐蝕に依つて、(100) に於ては四角形様の光像 (Photo. 15 a) を、又 (110) 面に於ては直線狀の光像を觀察し得るが、(111) 面に於ては光像は見られない。更に腐蝕を繼續して約 10 分に至ると、これ等の光像の形が變化して、(100) 面の光像は單純な十字形になり、又 (110) 面のそれは前述の 100% 王水に依つて約 20 分間腐蝕した場合に得られたもの (Photo. 13 d) と全く同様の形を示すが、併し (111) 面の光像は依然として觀察されない。その後、腐蝕時間が約 2 時間に達すると何れの面の光像も不鮮明になる。この場合に得られる (100) 面の光像は、本研究に於て見出だされた、結晶方向を決定する爲に最適なものゝ一つである。

(9) 鹽化第2鐵の70%水溶液.

この試薬の中にアルミニウム単結晶を浸すと烈しい反應が起り、結晶試料の表面に被膜を生ずる。この被膜は容易に剝脱されるが、併し結晶の表面は blank で光像は全然觀察されない。

(10) 鐵明礬の5%水溶液及び鹽化加里の飽和水溶液.

兩者の場合の腐蝕は共に緩慢であつて、1日以上腐蝕しても特有の光像を觀察し得なかつた。

(11) 鹽化第1鐵の飽和水溶液及び鹽化銅アンモンの5%水溶液.

これ等の試薬に依つては腐蝕は行はれるが、併し判然とした光像は得られない。

(12) 過硫酸アンモンの飽和水溶液.

過硫酸アンモンの水溶液は、第1報に於けるニッケル及び銅の單結晶の場合に於ても、又本報に於ける鐵の單結晶の場合に於ても、鮮明な光像を作り出したが、併しアルミニウムの單結晶の場合に於ては常溫或ひは沸騰して居る飽和水溶液でも腐蝕を起さない。

(13) 苛性加里の10%水溶液.

アルミニウム單結晶はこの試薬に依つて相當に烈しく腐蝕されるが、併し明瞭な光像を觀察する事が出來ず、而も約40分間腐蝕すると blank etching を結果する。

尙、鹽化銅アンモンの5%水溶液に依つて約1時間腐蝕された結晶試料及び鹽化第2鐵の10%水溶液に依つて約2時間腐蝕されたものに改めて豫備腐蝕を行つたところ、その(100)面に於て Photo. 16 に示す如き菊花状の光像を觀察した。併し、他の主要結晶面に於ける光像は豫備腐蝕に特有のもの (Photo. 12 b 及び c) であつた。

(C) 實驗結果の考察及び總括

以上の實驗結果に對する一般的な結論としては、既に第1報に於てニッケル及び銅の單結晶の光像に關して述べた事柄が殆んどその儘當てはまる⁽¹⁶⁾。要するに、「光像の對稱性は云ふ迄もなく不變であるが、併しその形狀は腐蝕條件、即ち腐蝕液の種類、その溫度、及び腐蝕時間、に依つて多様に變化する。」

又、觀察された光像が光像法に依つて結晶方向を決定する爲に適するか否かに就て調べた結果を總括すれば、Table 1 及び 2 に示す如くである。これ等の表に於て、◎は數分程度の短時間の腐蝕に依つて(100)面に於て鮮明な、從つて結晶方向を決定する爲に適當した、光像が得られる事⁽¹⁷⁾を、○は鮮明な光像は觀察されるが、併しその爲には長時間の腐蝕を要する事を、△は長時間腐蝕しても不鮮明な光像が得られるに過ぎないことを、そして×は特有の光像が全然觀察されないことを示す。

Table 1 Experimental results on light figures of single crystals of iron. ◎ means that clear light figures are observed on {100} planes by a short-time etching, namely, light figures the most suitable for determining the crystal orientation can be obtained, and ○ that clear light figures can be observed only after a long-time etching. △ means that only indistinct light figures are observed, and × that characteristic light figures cannot be observed at all, even by a long-time etching.

Etching reagent	Result
100%* HNO ₃	◎
50%* "	○
5%* "	△
100%* H ₂ SO ₄	×
5%* "	△
100%* HCl	◎
5%* "	△
100%* aqua regia	×
50%* "	○
5%* "	○
10% aq. sol. of (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	◎
20% " " "	◎
saturated " " "	×
5% " " " Fe ₂ (SO ₄) ₃	△
20% " " "	△
10% " " " FeSO ₄ ·7H ₂ O	△
70% " " " FeCl ₃ ·6H ₂ O	◎
10% " " " Fe(SO ₄) ₃ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	○
5% " " " Cu(NH ₄) ₂ Cl ₄ ·2H ₂ O	○
20% " " " NiSO ₄ ·7H ₂ O	×
saturated " " "	×
20% " " " NiCl ₂ ·6H ₂ O	×
saturated " " (NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	×
50% " " " KOH	×
saturated " " H ₃ BO ₃	×
20% " " " MgCl	△
saturated " " "	△

* In relative concentration.

Table 2 Experimental results on light figures of single crystals of aluminium. As for ◎, ○, △ and ×, see the explanation in Table 1.

Etching reagent	Result
2% HF	○
5% "	○
100%* aqua regia	◎
5%* "	×
100%* HCl	◎
5%* "	×
100%* H ₂ SO ₄	△
100%* HNO ₃	×
50%* "	×
10% aq. sol. of FeCl ₃ ·6H ₂ O	◎
70% " " "	×
5% " " " Fe(SO ₄) ₃ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	×
saturated " " KCl	×
saturated " " FeCl ₂ ·4H ₂ O	△
5% " " " Cu(NH ₄) ₂ Cl ₄ ·2H ₂ O	△
saturated " " (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	×
10% " " " NaOH	△

* In relative concentration.

(16) 第1報, IV, C 參照.

(17) 一般に光像法に對して適當な光像を得る爲の腐蝕法の具備すべき條件に就ては第2報を參照されたい。

IV. 總 括

再結晶法に依つて作つた鐵並びにアルミニウムの單結晶を種々の濃度の酸類及び鹽類の水溶液に依つて種々の時間腐蝕して、その3主要結晶面(100), (110) 及び(111)に於ける光像を観察し、そしてそれ等の光像が光像法に依つて結晶方向を決定する爲に適するか否かを調べた。前のニッケル及び銅の單結晶の光像に関する研究⁽¹⁾に於て見出だした如く、光像の對稱性は勿論不變であるが、併しその形狀は腐蝕條件、即ち腐蝕液の種類、その温度、及び腐蝕時間、に依つて多様に變化する。

鐵單結晶を濃硝酸、濃鹽酸、過硫酸アンモンの稀薄(10及び20%)水溶液及び鹽化第2鐵の70%水溶液で腐蝕した場合、並びにアルミニウム單結晶を濃厚な王水、濃鹽

酸及び鹽化第2鐵の10%水溶液に依つて腐蝕した場合には、數分程度の短時間の腐蝕に依つて(100)面に於て鮮明な光像が得られる、即ち光像法に依つて結晶方向を決定する爲に適当な光像が得られる。又、鐵單結晶を50%⁽¹²⁾硝酸、50及び5%王水、鐵明礬の10%水溶液及び鹽化銅アンモンの5%水溶液に依つて腐蝕した場合、並びにアルミニウム單結晶を稀薄な(2及び5%⁽¹³⁾)弗酸で腐蝕した場合には、鮮明な光像は觀察されるが、併しその爲には長時間腐蝕する事を要する。その他の試薬に依る場合には、長時間腐蝕しても不鮮明な光像が得られるに過ぎないか、或ひは特有の光像を全然觀察し得ない。

終りに、著者は本研究を指導された前東北帝國大學總長本多光太郎博士に對して厚く感謝するものである。

酸化鐵の高温に於ける比熱に就て*

海 野 三 朗**

Saburo Umino: On the Specific Heats of Iron Oxides at High Temperatures.

(1) Heat contents of some iron scales ranging from

27.53 to 55.37% Ferrous oxide

68.32 to 39.88% Ferrous ferrite

0.19 to 0.55% Metallic iron

and

3.22 to 4.36% Impurities

are measured by the method of mixture at different high temperatures, and the heat content-temperature relations of Ferrous oxide FeO and Ferrous ferrite Fe_3O_4 have been obtained by calculation therefrom. The apparent and true specific gravities of these scales were 5.275 and 5.303 respectively as the mean values. As the softening temperature of one scale 1356° was obtained.

(2) The mean specific heat of iron scale at high temperatures increases with the heating time and temperature.

(3) The heat conductivity of iron scale is small in the range of low temperature but increases gradually with the rise of temperature.

(4) As the Curie point of Ferrous ferrite Fe_3O_4 590° was obtained from the heat content temperature curve of iron scale.

(5) The magnetic transformation in Ferrous ferrite takes place in a range 190-200° or so, and the heat of transformation is about 15.34 calories per unit mass. This heat is about 4.33 times greater than that of A_2 transformation in pure iron.

(6) By the method of calculation, the heat contents and specific heats of Ferrous oxide FeO and Ferrous ferrite Fe_3O_4 in the temperature range 100-1100° were obtained from the heat content-temperature relation of iron scale.

(7) The mean specific heat of Ferrous oxide FeO is always greater than that of Ferrous ferrite in the temperature range 100-1100°, but in the true specific heat in the range of magnetic transformation is opposite. Both of these true specific heats, except that in the range of magnetic transformation of Ferrous ferrite, are represented approximately by the following equations.

** 日本製鐵株式會社

* 本文は昭和14年4月6日本會第5回東京大會での講演である。