3% 珪素鐵および純鐵の單結晶の光像について*

山 本 美喜雄** 渡 邊 慈 朗**

Mikio Yamamoto and Jirō Watanabé: On Light Figures of Single Crystals of 3 Percent Silicon Iron and Pure Iron.

Light figures produced by the three principal crystallographic planes of single crystals of 3 percent silicon iron and pure iron, etched with various aqueous solutions of acids or salts, were observed and their suitability for the determination of crystal orientations by the light-figure method was examined. Distinct light figures suitable for applying to the orientation determination were obtained on silicon iron and pure iron crystals etched for a short time with 30 percent solution of ammonium persulphate and on pure iron crystals etched for a short time with saturated or 30 percent solution of ferric chloride.

(Received October 15, 1951)

3% 珪素鐵の單結晶は純鐵のそれと同一の結晶型と類似した強磁性をもち、しかもその製作が純鐵單結晶のそれよりも容易であるために、これまでしばしば磁氣的研究の對象とされて來た⁽¹⁾。われわれの研究室においても現在その磁區構造の研究を行つてゐるが、そのために多數の試料の結晶方向を迅速かつ正確に決定する必要に迫られた。結晶方向を決定するには種々の方法があるが、われわれはこれまで光像の方法をニッケル、銅、鐵、アルミニウム、Ni-Fe 合金、亜鉛および蒼鉛の結晶に應用して、良い成績を得た⁽²⁾。それで 3% 珪素鐵單結晶の方位決定にもこの方法を用いることにしたが、しかしそのために適當な光像とそれとを與える腐蝕法は未だ知られていない。そこで、われわれはまずこの單結晶の光像について研究した。一方、純鐵單結晶の光像はすでに著者の一人(山本)⁽³⁾によつて研究されたが、われわれは珪素鐵單結晶の光像の研究を指導すると同時に前研究を確め、さらにこれを擴張するためにこれについても同時に研究を行つた。

光像を觀察するための装置および手続きは前報⁽²⁾に記述

されてある。腐蝕に用いた試薬とその濃度⁽⁴⁾の種類は Table 1 に示す如くである。實驗はすべて常溫で行われた。使用した珪素鐵および純鐵の單結晶はいずれも再結晶法によつて作られたものである。珪素鐵單結晶は 50% 壓延して作つた 200×4×1 mm³ の薄板を 850° で 48 時間濕水素中で脱炭した後、1.6% の延伸を與えて 900° で 48 時間焼鈍して作られた⁽⁵⁾。その組成は Si 3.27%, C 0.06% および Mn 0.18% である。また純鐵單結晶は著者の一人(山本)が前研究⁽³⁾に用いたものと同一の材料および手続きによつて製作したものであつて、直徑約 4 mm の丸棒である。初期條件を同一にするために結晶試料を豫め濃硝酸で約 30 秒~1 分間腐蝕した。なお光像の色は珪素鐵および純鐵共に黃色である。

(1a) 100% HNO₃ 3% 珪素鐵單結晶を少量の熱湯を加えた濃硝酸に (35~40°) よつて腐蝕すると、僅か 20 秒間で {100} 面に鮮明な方位決定に適當な光點が見られる。しかし、{110} および {111} 面の光像は認められない。純鐵單結晶の場合には前研究⁽³⁾における同一の光像が觀察された。

(1b) 30% HNO₃ 珪素鐵の場合には約 3 分間の腐蝕によつて {100} 面に鮮明な方位決定のために適した圓環狀の光像 (Photo. 1)⁽⁶⁾が見られる。この光像は 5 分間の腐蝕において角環狀 (Fig. 1) に變化する。この場合にも {110} および {111} 面には全然光像が現われない。純鐵においては 30 秒間の腐蝕によつて {100} 面に疊けた光點、そして {110} および {111} 面には濃硝酸腐蝕の場

** 東北大學金属材料研究所

* 1950 年 4 月本會東京大會に發表

(1) たとえば、E. C. Stoner, *Ferromagnetism: Magnetization Curves*, Rep. Progr. Phys., 18 (1950), 83 参照。

(2) 山本, 本誌, 5 (1941), 214; Sci. Rep. Tôhoku Univ., 31 (1942), 121 (以上等軸結晶); 山本, 渡邊, 本誌, 13 (1949), No. 4; Sci. Rep. RITU, A-2 (1950), 270, (以上六方結晶); 本誌, B-15 (1951), 572 (三方結晶)。

(3) 山本, 本誌, 5 (1941), 324。

(4) 本研究では腐蝕液の濃度を便宜上、酸においては市販の濃厚なもの濃度を、また鹽では飽和水溶液のそれを 100% として表示した。用いた濃硝酸および濃鹽酸の絶対濃度はそれぞれ 61.3 および 36.4% である。

(5) 珪素鐵單結晶は高木(秀)および中村兩氏によつて製作された。

(6) 光像の寫眞および圖の説明は材料、腐蝕液、腐蝕時間および結晶面の順に記してある。

Table 1 Experimental Results on Light Figures of Single Crystals of 3 Percent Silicon Iron and Pure Iron.

No.	Etching Reagent*	Single crystals of 3 percent silicon iron							Single crystals of pure iron						
		Sharpness and Suitability of Light Figure Produced by			Optimum Etching Time	Form of Light Figure Produced by			Sharpness and Suitability of Light Figure Produced by			Optimum Etching Time	Form of Light Figure Produced by		
		{100}	{110}	{111}		{100}	{110}	{111}	{100}	{110}	{111}		{100}	{110}	{111}
1a	100 % HNO ₃	◎	×	×	20 sec	Spot	—	—	◎	×	×	20 sec	Photo. 1	Band	Three-arrows
1b	30 % "	◎	×	×	3 min	Photo. 1 & Fig. 1	—	—	◎	×	×	3 min	Spot and Photo. 1	"	"
2	100 % HCl	○	○	○	2.5 hr	Photo. 2	Fig. 2a	Fig. 2b	○	○	○	2 hr	Photo. 3a	Photo. 3b	Photo. 3c
3	HCl+CrO ₃ (95:5)	◎	○	×	15 min	Fig. 3a	Fig. 3b	"	○	◎	◎	3~7 min	Photo. 4	Figs. 4a & 4c	Figs. 4b & 4d
4	Saturated aq. sol. of CrO ₃	×	×	×	—	—	—	—	×	×	×	—	—	—	—
5a	100% aqua regia	×	×	×	—	Cross	Fig. 5a	Fig. 5b	×	×	×	—	—	—	—
5b	50 % "	○	○	○	1 hr	"	Fig. 6a	Fig. 6b	○	○	○	70 min	Cross	Fig. 5a	Fig. 5b
6a	100 % aq. sol. of HCl+HNO ₃ (1:1)	—	—	—	—	—	—	—	×	×	×	—	—	—	—
6b	50 % "	×	×	×	—	Cross	—	—	○	○	○	40~50 min	Cross	Fig. 5a	Fig. 5b
7a	100 % aq. sol. of HCl+HNO ₃ (1:2)	—	—	—	—	—	—	—	×	×	×	—	Spot and Cross	"	"
7b	50 % "	×	×	×	—	Cross	—	—	◎	◎	◎	7~10 min	Cross	"	"
8	HCl+HNO ₃ (1:3)	—	—	—	—	—	—	—	×	×	×	—	Spot and Cross	"	"
9a	Saturated (100%) aq. sol. of (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	×	×	×	—	—	—	—	×	×	×	—	—	—	—
9b	50 % "	◎	◎	◎	3.5 min	Photo. 5a	Photo. 5b	Fig. 7	◎	◎	◎	3.5 min	Photo. 6a	Photo. 6b	Photo. 6c
10a	Saturated (100%) aq. sol. of FeCl ₃ ·6H ₂ O	×	×	×	—	Cross	—	—	◎	◎	◎	3.5~5 min	Cross & Photo. 1	Fig. 5a	Fig. 5b
10b	50 % "	×	◎	×	6 min	—	Fig. 8	—	◎	◎	◎	20 min	Cross	"	Fig. 5b & 9

* Concentrations are expressed in relative to that of a commercial concentrated acid or a saturated aqueous solution of salts as 100 percent.

Photo. 1 Fe-Si, 30%
HNO₃, 3 min, {100}

Fig. 1 Fe-Si, 30% HNO₃,
5 min, {100}

合と同様の光像⁽³⁾が見られる。腐蝕時間3分では{100}面の光点の周りに極めて薄い十字矢が見られ、更に8分以上でこの光像は環状 (Photo. 1) に變る。珪素鐵および純鐵の兩者に對して、3分以上の腐蝕によつて得られる{100}光像は方位決定のために適する。

(2) 100 % HCl 珪素鐵を約2時間腐蝕すれば總ての主要結晶面に鮮明な光像が觀察される。{100}光像は Photo. 2 に示す如き十字形であり、{110} および {111} 光像はそれぞれ Figs. 2a および b に示す形状をもつ。純鐵の場合には2時間以上の腐蝕によつて Photos. 3a~c に示

{100}
Photo. 2 Fe-Si 100 %
HCl, 2.5 hr,

a. {100}

Photo. 3 Fe, 100 % HCl, 2hr.

b. {110}

c. {111}

す形をもつ鮮明な光像が観察される。その中 $\{100\}$ 光像 (Photo. 3a) は十字形である。

斯様に濃鹽酸腐蝕の場合には珪素鐵と純鐵の兩者に對し

Fig. 2 Fe-Si, 100 % HCl, 2.5 hr.

て鮮明な光像が観察されるが、しかしそれを得るためには 2 時間程度の長時間を要する。そこでこの腐蝕時間を短縮する目的で、濃鹽酸に無水クロム酸を少量添加してみた。

(3) $\text{HCl} + \text{CrO}_3$ (95:5) 珪素鐵の場合には 15 分間の腐蝕によつて Fig. 3a に示す如き鮮明な、そして方位決定に適する光像が、さらに 1 時間では $\{110\}$ 面にも Fig.

Fig. 3 Fe-Si, $\text{HCl} + \text{CrO}_3$ (95:5).

Fig. 4 Fe, $\text{HCl} + \text{CrO}_3$ (95:5).

3b に示す如き鮮明な光像が観察される。 $\{111\}$ 面には濃鹽酸腐蝕の場合と同様の光像 (Fig. 2b) が現われるが、しかし終始不鮮明である。純鐵に對しては 3~7 分間の腐蝕

によつて $\{110\}$ および $\{111\}$ 面に Figs. 4a および b に示す如き鮮明な、そして方位決定に適した光像が現われるが、しかし $\{100\}$ 面には 10 分以上腐蝕して始めて不鮮明

Photo. 4 Fe, $\text{HCl} + \text{CrO}_3$ (95:5), 1.5 hr, $\{100\}$.

Photo. 5 Fe-Si, 50 % aq. sol. of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3.5 min.

な光像が認められるにすぎない。 $\{110\}$ および $\{111\}$ 光像は 30 分以上の腐蝕によつて鮮明度を減少し、そして 2 時間ではそれぞれ Figs. 4c および d に示す形に變る。一方、 $\{100\}$ 光像は 1.5 時間で最も鮮明になる (Photo. 4.)

(4) CrO_3 の飽和水溶液 CrO_3 單獨によつては珪素鐵も純鐵も共に少しも腐蝕されず、従つて光像は全く見られない。

(5a) 100 % 王水 珪素鐵の場合には、短時間の腐蝕においては結晶表面が輝いて (blank etching) 光像は全く現われないが、15 分以上で不鮮明ながら $\{100\}$ 面に十字形、そして $\{110\}$ および $\{111\}$ 面にそれぞれ Figs. 5a および b に示す形状の光像が見られる。純鐵の場合にも短時間 (約 2 分) の腐蝕においては結晶表面が平滑になつて輝き、光像が全く見られない (blank etching) ことは前報⁽²⁾におけると同様である。しかし長時間腐蝕すれば三主要結晶面に不鮮明な光像が現われる。

(5b) 50 % 王水 珪素鐵においては 1 時間腐蝕して始めて鮮明な光像が観察される。 $\{100\}$ 光像は十字形であり、 $\{110\}$ および $\{111\}$ 光像はそれぞれ Figs. 6a および b

に示す形状をもつ。純鐵においては約 40 分間腐蝕して始めて珪素鐵の 100 % 王水腐蝕の場合と同一の光像が見られる。これ等の光像は腐蝕時間の増加とともに、鮮明度を

増して約 70 分において最も鮮明になる。

要するに $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ による純鐵と珪素鐵の腐蝕されるは大體において同様である。

(9 a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の飽和 (100%) 水溶液

珪素鐵においては短時間の腐蝕では結晶表面が輝き、また長時間では紫黑色に着色して光像は全く見られない。純鐵も始めは豫備腐蝕のみであり、15 分以上では blank etching を結果して、光像は全く見られない。この結果は前研究⁽³⁾と大體同様である。

a. {110}

b. {111}

Fig. 5 Fe-Si, 100 % aqua regia, 15 min.

a. {110}

b. {111}

Fig. 6 Fe-Si, 50 % aqua regia, 1 hr.

(6 a) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:1) の 100 % 水溶液, (7 a) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:2) の 100 % 水溶液, および (8) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:3) の 100 % 水溶液 王水, すなわち $\text{HCl} +$

Fig. 7 Fe-Si, 50 % aq. sol. of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3.5 min, {111}.

(9 b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の 50 % 水溶液 珪素

鐵の場合には、約 3.5 分間の腐蝕によつて {100}, {110} および {111} 面にそれぞれ Photos. 5 a および b ならびに Fig. 7 に示す如き鮮明なそして方位決定に適當な光像が觀察される。純鐵の場合には、約 3.5 分

a. {100}

b. {110}

c. {111}

Photo. 6 Fe, 50 % aq. sol. of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3.5 min.

HNO_3 (3:1), に引續き, HCl と HNO_3 の混合比を變えて純鐵について試験した。1:1 水溶液による腐蝕は 3:1 の場合と同様であつて、たゞ前者の腐蝕力が後者のそれより強いだけである。1:2 および 1:3 水溶液の場合には約 3 分までの腐蝕によつて不鮮明ではあるが、{100} 面に光點あるいはそれから薄い十字矢の出た光像、また {110} および {111} 面には Figs. 5 a および b の光像が見られる。

(6 b) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:1) の 50 % 水溶液および (7 b) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:2) の 50 % 水溶液 珪素鐵の場合には 1:2 水溶液に對しては 5~15 分間、また 1:1 水溶液に對しては 40~50 分間の腐蝕によつて {100} 面にやゝ量けた十字形の光像が觀察されるのみである。純鐵においては 1:2 水溶液による 7 分以上の腐蝕によつて 50 % 王水腐蝕の場合と同一の光像が見られるが、これ等は方位決定のために適當である。しかし 30 分以上では結晶表面が輝くようになって {110}, {100} および {111} 光像の順に光像が見られなくなる。1:1 水溶液の場合の光像の形状およびその變化の様子も大體同様である。

間の腐蝕によつて三主要結晶面にそれぞれ Photos. 6 a~c に示す如き鮮明なそして方位決定に適當な光像が見られる。しかしこれ以上腐蝕を繼續すれば、{100} 光像は單なる十字形に變るとともに鮮明度が減少し、さらに 3 時間に至れば光點になる。一方 {110} および {111} 光像は形状をほとんど變えないが鮮明度を減じ、遂に 3 時間に全く見られなくなる。

Fig. 8 Fe-Si, 50 % aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 6 min, {110}.

(10 a) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の飽和 (100%) 水溶液 珪素鐵の場合には結晶試料の表面が輝くと同時に滑らかになつて、{100} 面に不鮮明な十字形の光像が認められたにすぎない。純鐵の場合には、3.5~5 分間の腐蝕によつて 50 %

王水腐蝕の場合と全く同様の光像が観察される。これ等の光像は方位決定のために適している。2 時間までの腐蝕によつて $\{100\}$ 光像は圓環狀 (Photo. 1) に變化し、また $\{110\}$ 光像においては中心の圓が四角形から光點に變る

Fig. 9 Fe, 50 % aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 4.5 hr, $\{111\}$.

が、しかし $\{111\}$ 光像のみは常に同一の形状に止まる。なおこれ等の光像は4時間でほとんど認められなくなる。

(10 b) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の 50 % 水溶液 珪素鐵の場合には、約6分間腐蝕すれば $\{110\}$ 面に Fig. 8 に示す如き鮮明な、そして方位決定に適した光像が見られるが、 $\{100\}$ および $\{111\}$ 面には薄墨色の被膜が附着して光像は極めて不鮮明であるか、あるいは全く見られない。純鐵の場合には20分以上の腐蝕によつて總ての主要結晶面に鮮明な、そして方位決定に適した、光像が現われる。それ等の

形状は 50 % 王水腐蝕の場合に得られたものと全く同一である。4.5 時間腐蝕すると、試料によつては $\{111\}$ 面に Fig. 9 に示す如き形状の光像が見られる。

以上の實驗結果を總括して Table 1 に示した。表において◎印は鮮明でかつ結晶方向決定のために適した光像が得られることを、○印は光像は鮮明であるが結晶方向決定のためには餘り適しないことを、そして×印は光像が不鮮明であるか、あるいは全く観察されないことを示す。3 % 珪素鐵單結晶の結晶方向を決定するためには短時間で總ての主要結晶面に、鮮明な光像が得られる過硫酸アンモンの 50 % 水溶液による腐蝕が最適である。また鐵單結晶の結晶方向を決定するには總ての主要結晶面に鮮明な光像が得られる。過硫酸アンモンの 50 % 水溶液および鹽化第2鐵の飽和あるいは 50 % 水溶液による腐蝕が適當であるが、この中でも腐蝕時間の短かい點で前 2 者が最も優れている。

擧げするに當り、珪素鐵單結晶を惠與された高木秀夫學兄に感謝する。なお本研究に要した費用の一部は文部省科學研究費によつて支辨された。