Ni-Cu 合金單結晶の光像現象と腐蝕によつて develop される結晶面について*

山本 美喜雄** 渡 邊 慈 郎**

Mikio Yamamoto and Jirô Watanabé : On the Light-Figure Phenomenon and Crystal Planes Developed by Etching in Single Crystals of Nickel-Copper Alloys.

The light-figure phenomenon has been observed with single crystals of nickel-copper alloys containing 20~80 percent copper, etched with various reagents, and information regarding the crystal planes developed by etching and the suitability of light figures to the orientation determination have been obtained. Etching with boiling saturated aqueous solution of ferric chloride produces distinct light figures, suitable for the orientation determination, for all of alloy crystals, while any other reagent reveals only indistinct or no light figure. The crystal planes developed by etching with ferric chloride solution are, beside the $\{lm0\}$ ($l/m < 1.5$) and nearly $\{111\}$ planes commonly developed in all alloy crystals, the $\{610\}$ and $\{811\}$ planes in 20 %Cu crystals, locally the $\{610\}$ and $\{811\}$ planes and locally the $\{510\}$ planes in 30 %Cu crystals, the $\{510\}$ planes in 40~70 %Cu crystals, and the $\{310\}$ planes in 80 %Cu crystals, indicating that crystal planes of lower indices may be developed in alloy crystals of higher copper content.

(Received June 21, 1954)

光像現象は腐蝕によつて結晶表面に develop された小結晶面によつて投射光線が反射されることによつて起るものであり、従つて光像の形はその小結晶面の配置の結晶學的な對稱性に對應する。この故にそれを單結晶の方位決定のために應用することが出来る⁽¹⁾と同時に逆に光像の形から腐蝕によつて develop される小結晶面およびその配置についての知識を得ることが出来る⁽²⁾。今回、われわれは Ni-Cu 合金單結晶の光像現象を觀察し、そして腐蝕によつて develop される結晶面について興味ある知識を得た。

用いた結晶試料は 20, 30, 40, 60, 70 および 80 % Cu を含む 7 種の合金を、Bridgman の方法によつて、直徑約 3 mm, 長さ數 cm の圓棒に單結晶化したものである。試験すべき腐蝕液としては著者の一人 (山本) による Ni および Cu の單結晶の光像の研究⁽³⁾の結果を考慮して、濃硝

酸+鹽化第 2 鐵 (重量比 6:4), 鹽化第 2 鐵の飽和水溶液 (常溫および沸騰), 鹽化第 2 鐵+濃鹽酸 (重量比 1:1), 過硫酸アンモンの飽和 (常溫および沸騰) および 20 % 水溶液を擇んだ。結晶試料は初期條件を同一にするために濃硝酸+鹽化第 2 鐵 (6:4) によつて約 30 秒間豫備腐蝕を施した後、所定の腐蝕液中に浸漬し、適當な時間の經過ごとに引き上げて光像を觀察するとともに必要に應じてその形をスケッチするかあるいは寫眞屋密着印畫紙 (利根 F 2) に直接焼付けた (焼付時間は最長 5 分)。また、この場合同時に種々の光像の對稱中心あるいは主な光點の間の角度を前研究におけると同様の手續⁽⁴⁾によつて測定して develop される結晶面を調べた。

まづ、豫備腐蝕に用いた (1) **conc. $\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6:4)** はいづれの合金結晶をも劇しく腐蝕するが、しかし結晶表面が輝くようになつて光像は全然見られない。この試薬は Ni および Cu を含むすべての Ni-Cu 合金に對して白腐蝕 (blank etching) を結果する。次に、(2) **$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の飽和水溶液 (沸騰)** について試験したが、この試薬の場合にのみ明確な光像を得た。その實驗結果は後で改めて詳述する。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の飽和水溶液を沸騰する面倒を省くために (3) **$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の飽和水溶液 (常溫)** について試験したが、この場合にはいづれの合金結晶に對しても不鮮明な光像しか見られなかつた。そこで、腐蝕力を強めるために (4) **$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{conc. HCl}$ (1:1)** について調べたが、この場合には 20 および 30 % Cu 合金結晶に於て不鮮明ながら光像が見られたにすぎず、その他の合金結晶では光像はいづれも極めて不鮮明であつた。

(4) 山本および渡邊, 本誌, B 15 (1951), 54; Sci. Rep. RITU, A4 (1952), 127.

** 東北大學金屬材料研究所

* 1954 年 4 月本會春季大會において發表。

- (1) 山本, 本誌, 5 (1941), 214; Sci. Rep. Tōhoku Univ., 31 (1943), 121; 物理學講演集, 3 (1943), 193. 山本および渡邊, 本誌, 17 (1953), 5 および 9 (以上等軸結晶). 山本および渡邊, 本誌, 13 (1949), No. 4; Sci. Rep. RITU, A 2 (1950), 270 (以上六方結晶), B 15 (1951), 572; Sci. Rep. RITU, A 5 (1953), 135 (以上三方結晶); 本誌, 17 (1953), 113; Sci. Rep. RITU, A 7 (1955), 印刷中 (以上正方結晶).
- (2) 山本および渡邊, 本誌, 17 (1953), 68; Sci. Rep. RITU, A 7 (1955), 印刷中 (Sn); 本誌, 17 (1953), (Zn); 金屬學會 1954 年秋季大會 (新居濱) に於ける講演 (Bi).
- (3) 山本, 本誌, 4 (1940), 368; Sci. Rep. Tōhoku Univ., 21 (1941), 113; 應用物理, 10 (1941), 199; 本誌, 6 (1942), 535.

最後に、(5) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の飽和(常温および沸騰)および20%水溶液は Ni および Cu 単結晶において鮮明な光像を現わす⁽³⁾にもかかわらず、それらの合金の結晶については不鮮明な光像を現はすにすぎない。

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の飽和水溶液(沸騰)による腐蝕の場合の実験結果

(i) 20% Cu 合金結晶

この合金結晶においては僅か 30 秒間の腐蝕によつて 3 主要結晶面に鮮明なそして方位決定のために適した光

腐蝕時間を増加すると、{100} 光像ではまず四角形の邊の中心の {610} 光點が、次に頂點の {811} 光點が消失して、3.5 分では Photo. 1 c および Fig. 1 d に示す如き形に変化する。この変化は {811} および {610} 面が安定でなくて、長時間の腐蝕では [801] 晶帯に属する vicinal faces が develop されることを示す。{110} 光像では直線を中心の近傍のみがやや鮮明になるが(Fig. 1 e)、この光像の對稱中心と鮮明な直線部分の終端との間の角度の測定値は $12^\circ 01'$ であつて、 $\{110\}/\{320\} = 11^\circ 19'$ と一致する。従

つて {100} 面は特に $l/m < 1.5$ において安定であることが知られる。

なお、{111} 光像では三矢が全く認められなくなる。

(ii) 30% Cu 合金結晶

この合金結晶においても約 30 秒間の腐蝕によつて主要結晶面に鮮明なそして方位決定のために適した光像が觀察された。それらの形および

Photo. 1. Light figures of 20% Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 1 Light figures of 20% Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

像が觀察された。{100} 光像は、Photo. 1a および Fig. 1a に示す如く、頂點および邊の中央に鮮明な光點をもつ四角形を成す。その邊の中點の光點から外側に出ている薄い矢は {110} 光像を指向し、頂點からの矢は {111} 光像につながる。この光像の對稱中心と頂點および邊の中點の光點との間の角の測定値はそれぞれ $9^\circ 50'$ および $9^\circ 24'$ であつて、それらは計算値 $\{103\}/\{811\} = 10^\circ 01'$ および $\{100\}/\{610\} = 9^\circ 28'$ と一致する。従つて、この {100} 光像は {811} および {610} 面の development によつて作られることが知られる。

{110} 光像は、Photo. 1b および Fig. 1b に示す如く、直線の兩側に小さな弧をもつ形である。この直線の兩端には {100} 光像に對應する薄いひれが見られ、そして直線の兩側の弧は {111} 光像に一致する。この光像の形は {100} 面 (l および m 不定) が develop されていることを示す。また、{111} 光像は、Fig. 1c に示す如く、中空の光點であり、その周囲に {100} 光像を指向する極めて薄い 3 本の矢が見られる。この光像の形から {111} に極く近い結晶面の組が develop されていることが知られる。

Photo. 2 {100} light figure of 30% Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 30 sec.

Fig. 2. {100} light figure of 30% Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 30 sec.

それを作り出す結晶面は 20% Cu 合金結晶におけると全く同一である。たゞ、この合金結晶の試料の {100} 表面において局部的に Photo. 2 および Fig. 2 に示す如き四角形の光像が觀察された。この光像の對稱中心と四角形の頂點の光點との間の角度は $11^\circ 56'$ であつて、計算値 $\{100\}/\{510\} = 11^\circ 19'$ と一致する。腐蝕時間を増加すると、

{100} 光像は鮮明度を減じ、そして7分以上では Photo. 2 および Fig. 2 の形のものだけが見られるようになる。

{110} および {111} 光像の變化の様子は 20 % Cu 合金結晶の場合と同様であつた。以上の結果から 30 % Cu 合金結晶においては {610} および {811} 面 (あるいはそれ等の代りに {510} 面), ならびに {100} 面および {111} に極く近い結晶面が develop されるが, この中 {510} 面は {610} および {811} 面より一層安定であり, また {100} 面は $l/m < 1.5$ のものが安定であることが知られる。

(iii) 40, 60, および 70 % Cu 合金結晶

40 および 60 % Cu 合金結晶では 3.5 分, 70 % Cu 合金結晶の場合には 5 分間の腐蝕によつてそれぞれ鮮明なそして方位決定のために適した光像が得られた。{100} および {110} 光像は 30 % Cu 合金結晶のそれら (Photo. 2 および Fig. 2) ならびに Photo. 1b および Fig. 1b) と

Photo. 3. {111} light figure of 40% Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 3.5 min.

Fig. 3. {111} Light figure of 40% Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 3.5 min.

光像に對應する3個の小さな弧をもつ形である。これらの光像の形状および鮮明度の腐蝕時間による變化の様子は 30 % Cu 合金結晶の場合とほぼ同様であつた。従つて, これ

Photo. 4. Light figures of 80 % Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 1 min.

Fig. 4. Light figures of 80 % Cu alloy crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 1 min.

らの合金結晶においては {510}, {100} 面および {111} に極く近い面が develop されており, この中 {100} 面は $l/m < 1.5$ のものが安定であることがわかる。

(iv) 80 % Cu 合金結晶

最後に, 80 % Cu 合金結晶では 1 分間の腐蝕によつて鮮明なそして方位決定に適した光像が見られた。

{100} 光像は Photo. 4a および Fig. 4a に示す如き四角形を成し, その頂點から出る矢はそれぞれ

{110} 光像を指向する。この光像の對稱中心と頂點の光點との間の角度の測定値は $18^\circ 08'$ であつて, 計算値 $\{100\}/\{301\} = 18^\circ 26'$ とよく一致する。{110} 光像は Photo. 4 b および Fig. 4 b に示す如き形をもち, 中央の直線の上下の點は {100} 光像の {310} 光點に對應し, そして兩側の光點は {111} 光像に一致する。中心の特に鮮鋭な部分は (110)-(320) である。また, {111} 光像は 40~70 % Cu 合金結晶において見られたと

全く同形 (Photo. 3 および Fig. 3) であつた。従つて, この合金結晶では {310}, {100} ($l/m < 1.5$) および

a {100}, 1min.

b {110}, 1min.

c {100}, 4min.

Photo. 5. Light figures of Ni crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 5. Light figures of Ni crystals etched with boiling sat. aq. sol. of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

全く同じであり, そして {111} 光像は, Photo. 3 および Fig. 3 に示す如く, 中空の三角形の小光點の周りに {110}

{111} に極く近い面が develop されるわけである。

なお、われわれの以前の研究⁽⁵⁾によれば、Ni 単結晶もこの試薬の比較的短時間の腐蝕によつて鮮明なそして方位決定のために適した光像を現わす。すなわち、1 分間では {100} 光像は Photo. 5a および Fig. 5a に示す如き四角形の邊の中點にのみ光點をもつ形であり、{110} 光像は Photo. 5b および Fig. 5b に示す如き形を、そして {111} 光像は 20 % Cu 合金結晶に見られたと同じ形 (Fig. 1c) をもつ。この中、{100} 光像は 4 分間の腐蝕において Photo. 5c および Fig. 5c の形に變化する。これらの光像の形は上述の Ni-Cu 合金単結晶のそれと類似しているが、光像の對稱中心乃至光點間の角度の測定によれば {100} 光像の第 1 (Fig. 5a) は {611} 面、そして第 2 (Fig. 5c) は {410} 面の development によるものであり、また {110} および {111} 光像はそれぞれの {110} および {111} に極く近い面が develop されていることを示す。なおまた、Cu 単結晶をこの試薬によつて腐蝕した場合には {100} 面に鮮明な光點が見られるのみで、{110} および {111} 面の光像は見られない。従つて、Cu 結晶においては {100} 面のみが develop される。

要するに、20~80 % Cu を含む Ni-Cu 合金単結晶においては沸騰しつゝある鹽化第 2 鐵の飽和水溶液による數分以下の腐蝕によつて鮮明なそして方位決定のために適した光像がすべての主要結晶面において得られる。しかし、そのための最適腐蝕時間は組成によつて幾分異なり、Ni および Cu を多く含む結晶においてそれぞれ短かく中間のものでやゝ長い。また、光像の色は Cu 量の少い結晶では黄色であるが、Cu 量が増加するとともに次第に赤橙色に變化する。さらに、この試薬による腐蝕において develop される結晶面は

Ni: {611}, 後で {410}, および {111} に極く近い面,
20 % Cu-Ni: {610}, {811}, {100}, および {111} に

(5) 山本および渡邊、未發表。

極く近い面,

30 % Cu-Ni: {610} および {811}, あるいはその代りに {510} のみ, ならびに {100} および {111} に

極く近い面,

40~70 % Cu-Ni: {510}, {100}, および {111} に極く近い面,

80 % Cu-Ni: {310}, {100} および {111} に極く近い面,

Cu: {100},

但し $l/m < 1.5$

であることが知られた。すなわち、Ni 結晶を除けば、20 % Cu 以上の合金結晶では Cu 量の増加とともに次第に低指數の結晶面が develop されることが知られる。

總 括

20~80 % Cu を含む Ni-Cu 合金単結晶を種々の試薬によつて腐蝕して 3 主要結晶面 {100}, {110} および {111} 面の光像の形およびその腐蝕時間による變化を觀察し、そしてそれらの光像法による方位決定に對する適否および腐蝕によつて develop される結晶面を調べた。沸騰しつゝある鹽化第 2 鐵の飽和水溶液による數分以下の腐蝕によつて得られる光像のみが鮮明でそして方位決定のために適當であつて、その他の腐蝕液の場合には光像はいづれも不鮮明であるかあるいは全然觀察されない。沸騰しつゝある鹽化第 2 鐵の飽和水溶液による腐蝕において develop される結晶面は合金結晶の組成によつて異なり、20 % Cu 合金結晶では {610}, {811}, {100} (特に $l/m < 1.5$ の面が安定) および {111} に極く近い面、30 % Cu 合金結晶ではこの外に場所によつては {610} および {811} 面の代りに {510} 面、40~70 % Cu 合金結晶では {510}, {100} (特に $l/m < 1.5$ の面が安定) および {111} に極く近い面、そして 80 % Cu 合金結晶では {310}, {100} 面 ($l/m < 1.5$) および {111} に極く近い面である。すなわち、Cu 量の増加とともに低指數の結晶面が develop される。