

鉄，鉄合金単結晶の製作法*

田岡忠美**・武内朋之**・竹内伸***

Preparation of Single Crystals of Iron and Iron Alloys.

Tadami TAOKA, Tomoyuki TAKEUCHI and Shin TAKEUCHI

1. ま え が き

単結晶を用いて材料の諸性質，とくにそれらの結晶方位依存性を観察することは，材料の諸特性を基礎的に理解するために，欠くことのできないことである。普通の材料は，沢山の小さな結晶粒から構成されているが，これらの多結晶体の性質は，結晶粒の大きさ，集合組織などをなかだちとして，個々の結晶粒の性質と深く結びついている。単結晶で得られた知識が，その後の鉄鋼材料の性質の理解を深め，さらにその特性の向上に大きな貢献をした一例としては，40年前に本多と茅によつておこなわれた，鉄単結晶の磁化曲線の測定¹⁾をあげることができる。

現在，鉄および鉄合金の単結晶は，多くの場合，上の磁気的性質の外に，機械的性質の測定のために作られている。機械的性質の測定の場合には，一つの試験片で同じ実験を繰り返すことができない。機械的性質の温度依存性，変形速度依存性，あるいはそれらの結晶方位に対する変化を系統的に調べる場合には，同一方位あるいは決められた一連の方位をもつ多数の単結晶試験片が必要になる。このためには，できるだけ大きな単結晶を作ることが重要になってくる。

普通，金属の大きな結晶は，液相からの凝固過程をうまく制御して作る場合が多いが，鉄のように変態点をもつ結晶および変態点はなくても合金の場合には，凝固法で完全な結晶を成長させることは，不可能ではないにしても，いろいろな問題がある。そのため，多くの場合，鉄および鉄合金の単結晶の成長は，固相でのひずみ焼鈍法でおこなわれている。

一般的にいつて，大きな結晶を成長させるということは，理論的にも実験的にも，その条件が十分におさえられておらず，言葉に表現できない多くの経験にたよっている面が，今なお相当多く残っている。ひずみ焼鈍法の場合でも，いろいろの文献に書かれている工程を忠実におこなえば成功する，というものではない。

金属単結晶の製作については，藤原²⁾および山本³⁾によるすぐれた解説があり，その中でも，鉄およびその合金の単結晶に関して詳しく述べられているから，大要を理解するのに非常に参考になる。ここでは，筆者らがここ数年間おこなってきた鉄および鉄合金の単結晶の製造に関する経験を主にして，また多くの人々のデータを参考にしながら，現在，どの程度の大きさ，完全度，および方位などをもつた結晶が，どのようなやり方で作られているのかについて，まとめてみた。そのため多くの部分は，ひずみ焼鈍法について述べられており，凝固法そ

他による単結晶の成長については最後に簡単に述べることにする。

2. ひずみ焼鈍法（再結晶法）

2.1 原理と素材の前処理

まず，ひずみ焼鈍法で大きな結晶を作るさいに重要な一般的なことがらについて述べる。

再結晶という現象は非常に多くの要素，たとえば (i) 材料の中に含まれている不純物の種類と量，(ii) 添加元素，(iii) 再結晶前の材料の加工集合組織，(iv) 再結晶をおこなうときの雰囲気，加熱速度および時間などの諸条件で影響をうける。一般的にいつて，再結晶という現象を，形式的に，核発生とその成長という2つの段階に分けて考えることは，極めて複雑な現象をあまりに簡単に眺めすぎる場合が多い。しかし，ひずみ焼鈍法という結晶粒の異常成長を利用して大きな結晶を作るという場合には，一応 (i) 成長する結晶の核の数と (ii) その結晶の粒界の移動速度，の2つに分けて考えることは，便利である。

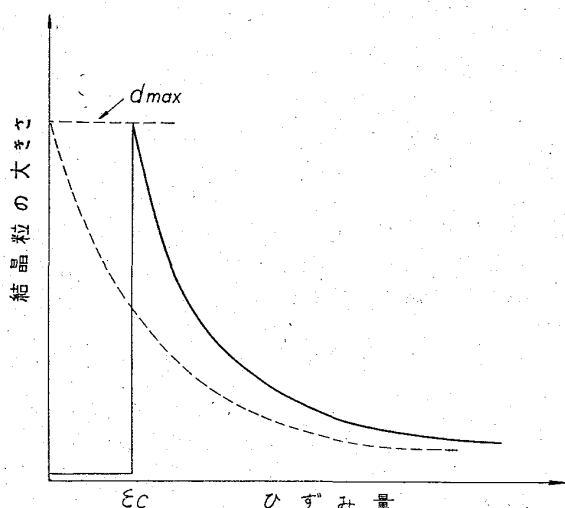
ひずみ焼鈍法とは，安定した小さな結晶粒の再結晶集合組織をもつ板または棒に，数パーセントのひずみを与え，次に高い温度で焼鈍する際に見られる結晶粒の異常成長を利用して，大きな結晶粒または単結晶を作る方法である。このような，結晶粒の異常成長があらわれるときには，与えるひずみ量と最終焼鈍後の結晶粒の大きさの間には，模型的に示して，第1図の実線のような関係がある。前ひずみの量がある限界の値 ϵ_c よりも小さいときには，これを焼鈍しても結晶粒の成長はほとんど起らないが，ひずみ量が ϵ_c を越すと非常に大きな結晶粒があらわれ，さらにひずみ量が増すと結晶粒は次第に小さくなる。最大の結晶粒のあらわれる条件のときには，結晶粒の大きさが数 cm になることもある。

第1図のような曲線は，いろいろなひずみを与えた材料を，ある温度で一定の時間焼鈍したときに見られるものであり，その温度および時間が変れば曲線の形も変わる。ひずみ量が ϵ_c よりも大きくなると，結晶粒の大きさが小さくなることは，発生する核の数が増すことである。また， ϵ_c 以下のひずみのときでも異常成長した結晶が見られ，それがまだ試料の全体を覆いつくしていない場合がある。このようなときには，結晶の成長速度が

* 昭和40年10月5日受付

** 金属材料技術研究所 理博

*** 金属材料技術研究所



第 1 図 ひずみ焼鈍をおこなうときのひずみ量と結晶粒の大きさの間の模型的な関係

おそく、与えられた焼鈍時間内ではまだ十分に大きくならなかつたことを示している。このようなときには、さらに長時間焼鈍すれば、 ϵ_c がひずみ量の小さい方に移動するであろう。

この種の異常成長は、特殊な一次再結晶組織をもつ珪素鋼板では、ひずみを与えなくても観察される場合がある。これは 2 次再結晶と呼ばれているが、ある意味では第 1 図の点線で示されたように、ひずみ焼鈍の際の限界ひずみ量 ϵ_c が零でも異常成長のおこる特殊な例と考えることができる。このような結晶粒の異常成長は、一応安定した再結晶組織が、結晶粒界とかその中の高い転位密度のために、比較的高い自由エネルギーをもっているため、欠陥の非常に少ない結晶が周りのマトリックスとの間の自由エネルギーの差を駆動力として、それを食って成長していくことである。単結晶を作るさい、あらかじめひずみを与えてから焼鈍することの意味は、多結晶マトリックスに適当な量の転位を導入して、その自由エネルギーを増してやることである。ここで、適当な量のひずみ、というのは、多結晶マトリックスの中の核の発生数が非常に少なく、しかも異常成長する結晶粒の粒界の移動速度をできるだけ大きくするということである。

第 1 図のような説明では、ひずみを受けたマトリックスが、異常成長する結晶粒に食われる以前に、ひずみの回復が起らないような理想的な場合には、いくらでも大きな結晶粒が得られるはずである。しかし、実際にはそうはいえない。特に純度の高い鉄またはその合金では、この種の回復が比較的低い温度で速やかにおこる。そのために、前ひずみ量をできるだけ小さくし、そして最終焼鈍の時間を十分に長くすることで、大きな結晶粒が得られるというわけにはいかない。実際、ある材料で第 1 図のような実験をおこなって得られる最大の結晶粒は、材料の純度、ひずみを与える前の再結晶集合組織および結晶粒の大きさで決められてしまう。あるマトリックスの中に大きな結晶が異常成長していくときには、マトリックスの集合組織と成長する結晶の間の方位関係で、特定の方位のものが大きな成長速度をもつことがある。こ

のことは、特定の方位の単結晶を作るためには、ひずみを与える前の再結晶集合組織、さらにそれ以前の加工集合組織を、意識的に調節しておくことの重要性を示している。このような注意は、とくに高純度の材料のときに大切である。

要するに、ひずみを与える前の再結晶集合組織が、ひずみ焼鈍で大きな結晶を成長させるのに、ふさわしくない特性を持っているときには、前ひずみの量および最終焼鈍の条件をどのように変えてみても、希望するような大きさの結晶を成長させることはできない。

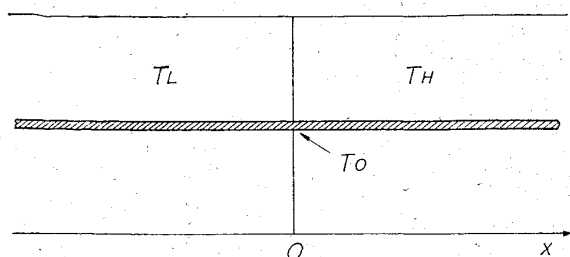
結晶を成長させるさい、(i) すでに試験片の形またはそれに近い形にした素材にひずみ焼鈍をおこなって単結晶にするやり方と、(ii) 大きな結晶を作っておいて、それから試験片を切り出すやり方がある。(i) の場合には、ひずみを与えた沢山の素材を、同時に均一な温度の炉に入れて最終焼鈍をおこなえばよい。そして単結晶に成長したものを選んで試験をすればよい。このやり方で、もしうまく行けば一度に大量の試験片が得られるが、できる結晶の方位は、一般に優先方位をもっており、また、特定のきちんとした方位の試験片を得ることは、ほとんど不可能である。

(ii) の場合には、普通、試料の一端から、試料に大きな温度勾配をつけることのできるような炉の中に、ゆつくりと入れてやり、試験片の全体にただ一つだけの結晶を成長させる、というやり方がおこなわれる。このように試料の一端から加熱してやるということは、ひずみを受けた地の中に異常成長する結晶の核が発生する前に、片側から成長してきた結晶によつて、全体を覆いつくしてしまうためである。うまい素材を見つければ、この方法によつて、厚さが 1~2 mm、巾が 50 mm、長さが 300 mm 程度の大きさの板を単結晶にすることができる。

このような巨大な結晶を得るためには、ひずみを与える前の素材として、いろいろな加工および熱処理工程を経て作られた、いろいろな結晶粒および集合組織をもつものを作り、その中で異常成長を最も起しやすい材料を選ぶ必要がある。この場合、大きな結晶が成長するかどうかわからない多くの試験片をすべて温度傾斜炉（次節で述べる）を通して最終焼鈍をおこなって最適条件を選ぶことは、非常に時間がかかる。一般的にいって、最終焼鈍を均一な温度分布を持つ炉でおこなったときに、小さな結晶しかできないような材料では、温度傾斜炉を通して、絶対に巨大結晶は成長しない。それで、小さな試験片（例えば 20×200 mm 程度）に所定のひずみを与えて、均一な温度分布の炉で焼鈍したあとの結晶粒の大きさが、1~2 cm よりも大きくなるかどうかで、まず加工工程の良否を判定することができる。筆者らの経験では、この試験で 1 cm 以上の結晶粒のできない素材では温度傾斜炉を通して、上に述べたような大きな結晶を得ることはできなかつた。

2.2 温度傾斜炉

はじめに、温度傾斜炉の特性が、どのような要素で決められるかについての、半定量的な考察を行なう。この特性のうちで最も重要なものは、細長い板の一方を加熱し、他方を冷却することのできる炉に試料を入れたときに、試料にどのような温度勾配ができるか、ということ



第2図 温度傾斜炉の模型図

である。いま、第2図に示すように、原点を境にして2つの室があり、その内部は、左側が低温 (T_L)、右側が高温 (T_H) のそれぞれ一様な温度に保たれていたとする。これに板厚が t なる細長い板が挿入されたときに、この板にできる温度分布を考える。板の各部の位置を x であらわすと、 $x = \infty$ では板の温度が T_H 、 $x = -\infty$ では T_L であることは当然である。その間は単調に変化するから、原点 ($x=0$) では T_0 であつたとする。

熱伝導の公式から、板にできる温度勾配 (dT/dx) は板の単位巾を流れる熱流 J に比例する。すなわち、

$$-\kappa t \frac{dT}{dx} = J(x) \dots \dots \dots (1)$$

である。ここで、 κ は材料の熱伝導率である。一方、板の単位表面を通して単位時間に流入する熱量を \dot{Q} とすると、これは熱量の保存則から

$$\frac{dJ(x)}{dx} = \dot{Q} \dots \dots \dots (2)$$

でなければならない。炉と試料の間の熱の伝達は、熱輻射、およびガスの対流と伝導があつて、かんたんには取り扱えないが、ここでは試料表面への熱の流入 \dot{Q} は、試料温度と炉内温度の差に比例すると仮定する。すなわち

$$\dot{Q} = C(T_H - T) \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 C は炉から試料への熱伝達率である。

(1), (2), (3) 式から次の式が得られる。

$$-\kappa t \frac{d^2T}{dx^2} = C(T_H - T) \dots \dots \dots (4)$$

今、高温側だけを考え、 $x=0$ の点における試料温度を T_0 とすると、(4)式は $x>0$ において次の解をもつ。

$$T - T_0 = (T_H - T_0) \left\{ 1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{C}{t\kappa}} x\right) \right\} \dots \dots \dots (5)$$

温度傾斜炉を用いて結晶を成長させるときに重要な量は、すでに単結晶になつた部分と、まだそれに食われていない多結晶の部分との境界における温度勾配である。今、その点における温度を T_G とすると、(5)式より、その点における温度勾配は、

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_G = \sqrt{\frac{C}{t\kappa}} (T_H - T_G) \dots \dots \dots (6)$$

となる。

(6)式にあらわれるおのおののパラメータの温度勾配におよぼす影響を眺めてみると、次のようになる。

(1) 炉から試料への熱伝達率は大きい方がよい。このことは、炉内を真空にするよりも、たとえば水素のような熱伝導率の大きなガスで満たしたほうが、温度勾配は大きくなる。

(2) 単結晶の成長端の温度 T_G と炉内温度 T_H の差は大きいほうがよい。変態点をもたないような合金鉄のときには、炉内温度をその材料の融点近くまで上げることができるから ($T_H - T_G$) を 300°C 程度にすることは容易である。しかし、純鉄などの変態点のある材料では、 T_H は最高が約 900°C でおさえられるから、($T_H - T_G$) を 100°C 以上にすることはできない。

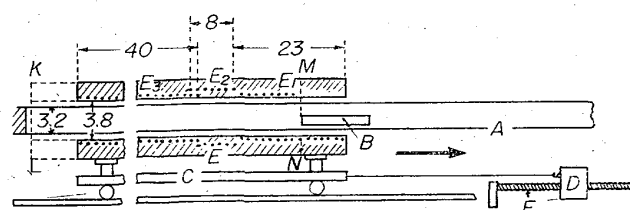
(3) 材料の熱伝導率は、小さいほど大きな温度勾配がつけられる。すなわち、純鉄では合金鉄に比べて、熱伝導率が大きいから、大きな温度勾配は作りにくい。

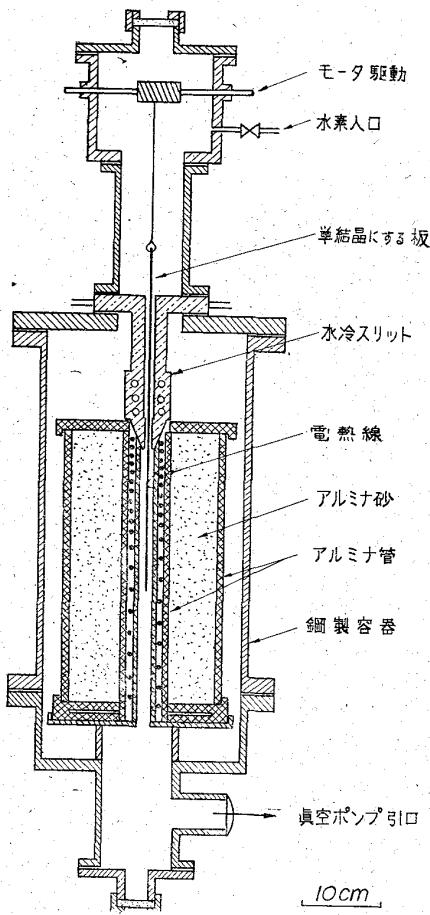
(4) 板厚も材料の熱伝導率と同じような影響をもっている。すなわち、厚板や棒状の試料で特に純鉄の場合は温度勾配を大きくすることはむずかしい。

試料の中にできる温度勾配は、大きければ大きいほど、単結晶の成長端の先で、別の結晶の成長核が発生しにくくなるから、大きな結晶は作りやすくなる。しかし、あまり大きな温度勾配をつけすぎると、一つ良くないことがあらわれる。これは合金鉄など、熱伝導率の小さな材料のときに見られる。温度勾配が大きくなると、試料の熱膨張の場所的な相異のために、板の低温側では引張り応力、高温側では圧縮応力が、次第に大きくなる。そして、この熱応力がある値以上になると、板の高温部が座屈を起す。そうすると、始め平面状の板を挿入してもこれが単結晶になつたあとには、彎曲した板になり、さらに、成長方向に沢山の小傾角粒界が入つてしまう。例えば 3% Si-Fe 合金の 0.6mm の厚さの場合、巾を 50mm にして後に述べる温度傾斜炉を通すと、上述のような現象がおこつた。細長い板の長さ方向に温度勾配がある場合、その中の熱応力の大きさは、温度勾配が増せば大きくなり、また板の巾が大きくなれば大きくなる。温度勾配のつきやすい材料で巾の広い単結晶板を作るときには、試料内の温度勾配を必要以上に大きくすることは、さげなければならない。

つぎに、実際に使われた炉の実例を示す。第3図は、藤原²⁵⁾によつて考案された、細長い板または棒状の単結晶を成長させるために用いられた移動炉である。炉は決められた一定の速度で動くようになっていた。このような型の炉では、数多くの小さな試験片を、同時に焼鈍できるという利点はあるが、温度勾配をある程度以上に大きくすることはできない。同様な形式で、炉心の一端を水冷して、試料を移動させるもの⁶⁾もあるが、横型であるため、試料を保持する台が必要なために、温度勾配がややつきにくい。

縦型の炉の中に、試料をゆつくりと降下させていく、方法の温度傾斜炉は、DUNN と NONKEN⁷⁾によつて作られ、珪素鋼の大きな単結晶を作るために用いられた。われわれの研究室では、これをいくらか改良して、第4図

第3図 移動炉の例 (藤原²⁵⁾)



第 4 図 温度傾斜炉

にした吊線ですつして、それは上部の回転ドラムに巻きつけてある。

この炉を用いて、純鉄および 2.8% Si-Fe 合金の 1 mm の厚さの板にできた温度分布を測定した結果が第 5 図である。試料の温度は、それぞれの板に点溶接した熱電対で測定した。単結晶の成長端の温度は、珪素鋼のと

に示すような温度傾斜炉を過去数年間使ってきているので、これについて詳しく説明する。

炉の加熱は、カンタル線またはニクロム線で行なう。純鉄専用のときには、ニクロム線で十分である。炉のすぐ上には、水冷された銅製のスリット(断面は2~4 mm×55 mm)が置いてある。これらの全体は、鋼製の容器の内部に収められており、その内部は乾燥水素で満たされている。真空ポンプは容器内の空気を水素に(またはその逆)置き換えるためにだけ使っている。試料は細いニクロム線を数本束

きは約 900°C、純鉄では約 800°C であり、その温度における温度勾配は、珪素鋼では約 150°C/cm ($T_H=1150^\circ\text{C}$)、および純鉄のときは 35°C/cm ($T_H=865^\circ\text{C}$) であつた。試料の最高温度は、水冷スリットの下端から約 10cm のところであつた。この炉の試料を駆動させる回転軸から水冷スリットの下端までの距離は 430 mm になつており、ほぼこれだけの長さの板を用いて、単結晶を成長させることができる。このような長い板を用いるときには、ひずみを与える前の焼鈍をする炉として、この程度の長さの試料を均一な温度で焼鈍することのできる炉を用意しておく必要がある。

試料を温度傾斜炉の中に降していく速度は、普通 0.5~2cm/hr 程度が用いられる。そのため、一枚の板の全体を通すには、十数時間から数十時間を必要とする。このためには、炉は終夜無人運転をしても、水素ガス、電源、あるいは断水などによる危険あるいは事故が絶対におこらないような設計にしておくことが望ましい。そして長時間タイマーなどにより、炉および試料駆動が自動的に停止するようにしておく、便利である。

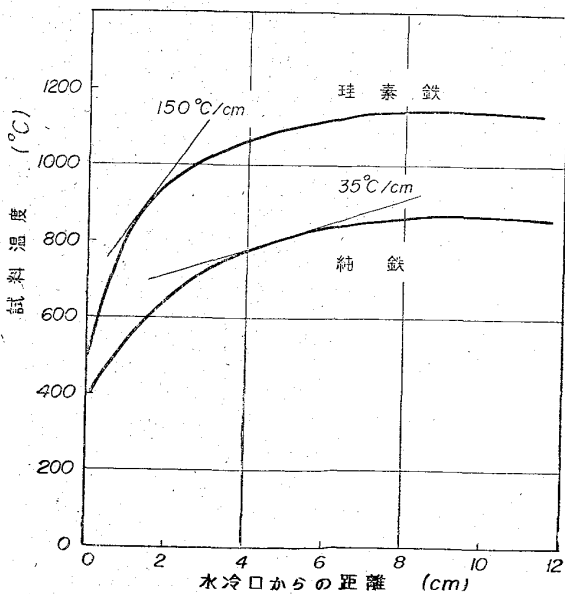
その他の型温度傾斜炉として、さらに高温で使える形式のものも報告されている⁸⁾。なお、浮遊帯溶融精製装置の高周波誘導電流加熱と試料移動機構をそのまま用いて、3% Si-Fe 合金の 12 mm の直径の棒状の単結晶を作つたという報告もある⁹⁾。

2.3 特定の方位の結晶の成長

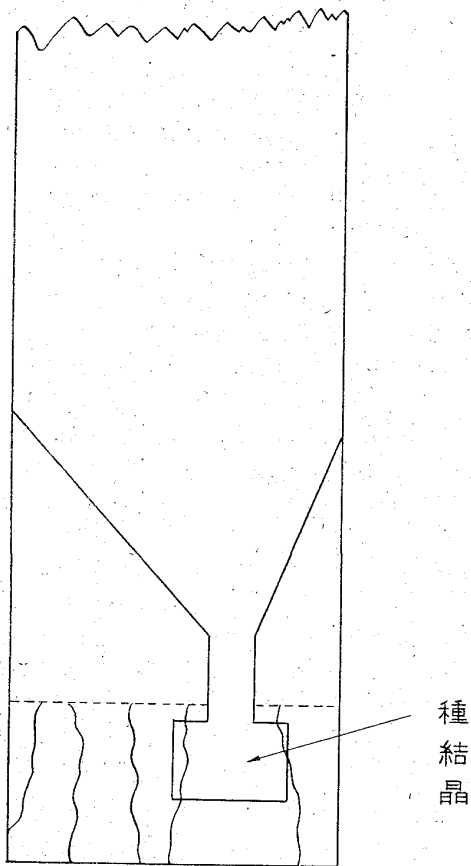
板面が特定の結晶面に一致する結晶、あるいは板面と成長方向が共に特定方位をもつような結晶を、成長させる方法について述べる。試料の一端から単結晶を成長させていく場合に、始めその一端に種結晶を作り、これを希望する方位に回転してやつて、全体をこの方位をもつ単結晶に成長させることは、始め藤原ら¹⁰⁾によつておこなわれた。彼らは始めアルミニウムで成功し、さらに純鉄の線もこの方法で単結晶にした¹⁰⁾。後に DUNNら¹¹⁾は、珪素鋼の大きな寸法の板にも応用した。

特定の結晶方位をもつた板状結晶を成長させるためには、まず試料の一端にいくつかの種結晶を作つておき、その中の適当な方位をもつ結晶粒を選んで、これを第 6 図のように切り出す。次に、その首の部分の曲げて、その種結晶が試料板に対して所定の方位になるようにしてやる。この種結晶が板の全体に成長すれば、目的が達せられたことになる。

種結晶を作るためには、前ひずみを与えた板を温度傾斜炉の高温の部分に、ゆつくりと約 10cm 位入れてやればよい。素材が大きな結晶の成長に適した素性をもっているときには、約 5cm 巾の板で、数コの種結晶が成長する。できた種結晶の方位は、X線のラウエ写真をとつて方位を決めてもよいが、単結晶を日常的に作る際には、これは時間と労力の上で、かなり大変である。われわれのところでは、種結晶の方位は光像法^{11)~13)}で決定している。(第 4 節参照)この方法で結晶の方位は、ほぼ 1~2° の精度で決定できる。ひずみ焼鈍法で、長さが 30cm 位の大きさの結晶を成長させるときには、その始めの部分と終りの部分では、1~2° 程度の結晶方位の回転が見られるから、種結晶の方位決定の精度は、この程度で十分である。



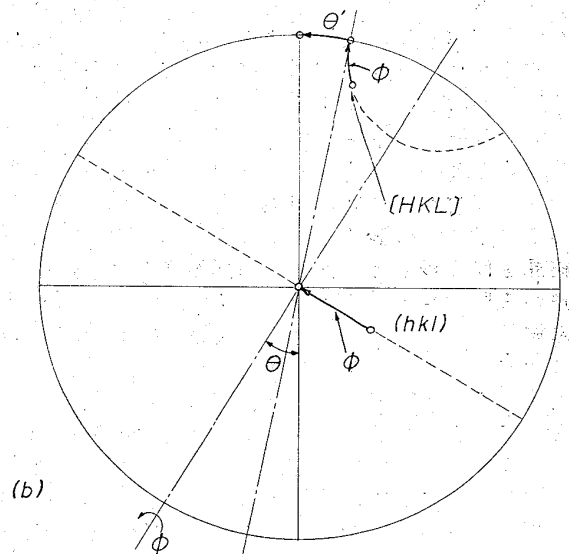
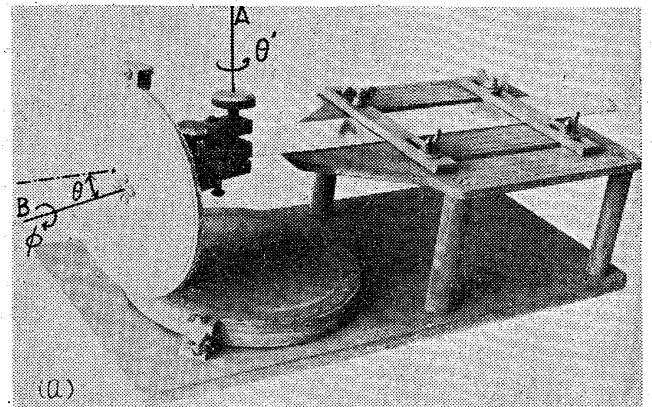
第 5 図 純鉄および珪素鉄の 1 mm の厚さの板を温度傾斜炉に入れたときにできる温度分布



第6図 種結晶の切り出し方

数コの種結晶の方位が決つたら，その中から，なるべくわずかの無理のない回転で特定の方位になるような結晶を選んで切り出す。種の切り出しは，糸鋸または，グラインダー型的高速切断機でおこなう。ただし，そのままでは，切断部の強く加工された場所から，成長する結晶の核が発生するから，これは完全に除かなければならない。この操作は，加工された切断部を除いて，試料の全面をビニールテープまたは適当な耐酸性のもので覆つて，濃硝酸，あるいは HF (30%) と H_2O_2 (50%) の 5:95 の混合液にひたして，加工層を溶かし去る。取り除く量は，切断部から $0.1 \sim 0.3$ mm 程度で十分である。また，材料によつては試料を成型する際に，剪断機で切断した部分から，成長する結晶の核が現われることがあるから，板の両側も取り除く必要がある場合もある。

次に，切り出した種結晶を，所定の方位に回転させる。このためには，第7図(a)のような装置を用いると便利である。これは，種結晶をつかむ部分が，垂直軸 A および A のまわりに回転する台に固定された水平軸 B で，それぞれ任意の回転ができるようになっていいる。いま，成長させたい方位が (b) のウルフネットに示すような (hkl) [HKL] であつたとする。すなわち，試料面が (hkl) で長さの方向が [HKL] の結晶を成長させるためにはまず B 軸が，試料軸に対して θ の角度になるように A 軸を回転させた状態で，種結晶をつかむ。次に，A 軸は固定して，B 軸を ϕ だけ回転させる。この操作で種結晶の (hkl) 面を，試料面と一致させることができる。最後に B 軸を固定して，A 軸のまわりで θ' だけ回

第7図 a) 種結晶を回転させる装置
b) 回転軸の説明図

転させると， (hkl) 面は試料面に一致したままで，種結晶の [HKL] 軸を試料軸に一致させることができる。これらの θ ， ϕ ， θ' の大きさは，種結晶の方位と成長させようとする結晶の方位の関係から，ウルフネットとポーラーネット (Polar net) を用いて，作図的に求めることができる。経験によると，種結晶の回転角として， ϕ を 30° 程度にすると，この曲げた部分で新しい結晶が発生しやすい。また， ϕ が零のとき，最後の θ' を少し曲げるためには，首の部分をも十分細くしておかないと，大きなひずみが入り，種がうまく成長しない。

珪素鉄などの硬い材料のときには，首の部分に赤熱でいどにガスバーナーで加熱して曲げるのが良い。純鉄は室温で曲げても，失敗することはほとんどない。純鉄の場合に，板面だけが特定の結晶面に一致していればよいときには，光像法の測定台の上で，光像の動きを見ながら，種結晶を回転させることができるから，回転角を計算する手続を省くこともできる。

以上は板状の試料についてであつたが，次に，棒の場合について簡単に述べておく。直径が $1 \sim 3$ mm 程度なら，上に述べたのと同じような方法で，種結晶を任意の方位に向けることができる¹⁰⁾。さらに太い場合，種結晶を棒の一端に融接して成功したという例が Si-Fe 合

金で報告¹⁴⁾されている。また、純鉄について、特定の方位を持つ種結晶を試料の一端に押しつけて、焼結させると同時に種結晶と同じ方位の結晶を成長させることができたという報告もある⁹⁾。これも棒の場合に使えるかもしれない。

3. 鉄単結晶の製作

1924年に EDWARD と PFEIL¹⁵⁾が、脱炭した軟鋼板に巨大な結晶を成長させて以来、今日まで、多くの人々により、鉄の単結晶の製作について、多くの経験が重ねられてきている。しかし、多くの研究者は、ただ希望する大きさの結晶ができさえすればよい、といったやり方で作っているようであり、それぞれが、はたして材料の再結晶特性を考慮に入れて、最適条件をおさえているかどうかについては疑問の点がある。そのため、多くの人々のいろいろな作り方を、表にして示しても統一がなく、あまり意味がないようである。

しかし、多くの経験を整理してみると、2つの方法に分類することができる。これらの単結晶製作法の基本的な相違は、材料の再結晶特性の相違に起因している。おのおのの方法の代表的な例は、第1に脱炭した軟鋼から単結晶を作る場合と、第2に電解鉄またはこれに準ずる純鉄から単結晶を作る場合である。これまでに作られた鉄単結晶の代表的と思われる4種類の素材の組成を、表1に示す。AおよびDは、それぞれ軟鋼および電解鉄の代表である。そして、それぞれの再結晶特性は非常にことなっている。BおよびCは、中間的な性質を持つており、再結晶特性から見ると、BはAに近く、CはDに近い性質をもっている。以下、単結晶製作の実例について述べるが、一応、軟鋼に類する鉄と、電解鉄に類する鉄の2つに分けて話しを進める。

3.1 軟鋼から出発した単結晶

脱炭した軟鋼のひずみ焼鈍の際の再結晶特性は、先述の EDWARD と PFEIL¹⁵⁾によつて、くわしく調べられているから、まずこれについての要約をする。

彼等は、表1のAに示す組成の厚さ3mmの熱延板から切り出した幅25mm、長さ100mmの平行部をもつ板状試験片を用いている。まず925°Cで2日間湿水素中で焼鈍して、顕微鏡の下では、パーライトおよびセメントライトが完全に見えなくなるように脱炭した。この材料を、1.0~20パーセントの間のいろいろな引張りひずみを与えたあと、850°Cおよび880°Cで数日間焼鈍した。850°Cで焼鈍したものは、5%のひずみを受けたものでは、表面まで数mmの大きさの結晶粒ができた。3~4%のものでも、表面を深くエッチすると、大きな結晶が成長していた。880°Cで焼鈍したものは、2.75%伸ばしたもので数cmの大きさの結晶粒が成長した。彼らはさらに、脱炭のための焼鈍の温度を850°C

から1050°Cの間で変えて、いろいろな結晶粒度のものを作り、上と同種の試験をおこない、次の結果を得た。

(i) 最大の結晶粒を成長させることのできる限界ひずみ量 ϵ_0 は、結晶粒が小さいほど、小さくなる。

(ii) 結晶粒の大きさが、ある値よりも大きくなると、異常成長は起らなくなる。

(iii) 最大の結晶粒は、始めの結晶粒が中間的な大きさのときに成長する。

以上のような系統的な観察から、最も大きな結晶を成長させるための条件として、次の結論を出した。

(i) 脱炭後の結晶粒の大きさは120コ/mm²位がよい。これは950°Cで2日間脱炭処理をおこない、あと除冷(950°Cから100°Cまで12hr)して得られる。

(ii) 炭素は完全に取り除く必要がある。

(iii) 3.25%の伸び変形を与える。

(iv) 最終焼鈍は、Ac₃にかからない、できるだけ高い温度(~880°C)で3日間行なう。

この結論は、EDWARDらの用いた鉄についてあてはまるものであるから、用いる素材が変われば、上の条件も少しは変わるはずである。実際彼らは、Aの組成よりもPおよびSの含有量が倍ぐらいの鉄では、大きな結晶が成長しなかつた、といっている。しかし、彼らの結果は、軟鋼から出発した材料で、ひずみ焼鈍をおこなう際の、再結晶特性の基本的な傾向をはつきりとおさえているであろう。

本多と茅¹⁾は、6×70×260mmの寸法の厚板を上とほぼ同じやり方で、大きな結晶粒のものに成長させた。彼らは、これから[100]、[110]および[111]軸をもつ単結晶を切り出して、鉄の磁気異方性を測定したことは有名である。

GENSAMER と MEHL¹⁶⁾の報告によると、EDWARDの方法では、棒状試料に大きな結晶を成長させることができなかった。そして、少し修正した方法を用いた。GENSAMERらは直径が約12.5mmの丸棒を用い、これを980°CでN₂雰囲気中で2日間焼鈍し、次に750°Cにして湿水素中で2週間保持した。そのあと、ひずみ焼鈍を行なつた。最終焼鈍は、880°Cに保持された炉の中に、試料をゆつくりと降下させていく方法を用いた。ただし降下速度は記述されていない。このようにして、ほぼ18mm(3/4インチ)ていどの長さの棒状結晶を成長させた。

軟鋼またはアームコ鉄を用いて大きな結晶を成長させることは、その後も多くの人々^{12)20)~25)}によつて、なされている。これらに共通していえることは、最終焼鈍はすべて、Ac₃点直下で数日間焼鈍して、2~3cmの大きさの結晶を成長させていることである。このように、非常に長い時間かけて最終焼鈍をおこなうということは、異常成長する結晶の成長速度が、非常にゆつくりしてい

第1表 単結晶の製造に用いられた鉄の代表的な4つの組成。(重量パーセント)

	C	Si	Mn	S	P	O	Ni	文 献
A	0.13	0.023	0.44	0.028	0.020	—	—	EDWARD & PFEIL ¹⁵⁾ 16)
B	0.005	0.16	0.087	0.007	0.002	0.004	0.006	武内 (未発表)
C	0.005	0.006	0.004	0.004	0.003	0.01	0.04	STEIN & LOW ¹⁷⁾
D	0.002	<0.001	0.001	0.003	0.001	0.01	0.003	TAKEUCHI ¹⁸⁾

ることを意味している。これは、脱炭した軟鋼の再結晶粒が、 α 域での焼鈍に対して、非常に安定であるためと考えられる。

軟鋼から出発して大きな結晶を成長させるとき、しばしば、試料の表面に多結晶の領域が一層ていど残ることがある。この原因は表面層の結晶組織が異なり焼鈍の際表面層だけがすみやかに回復するためと考えられるが、はつきりしたことは判らない。このような事情は、純度の高い鉄でも、少し様子はことなるが、現われる。

われわれのところでは、電解鉄から作った純鉄と称する 1 mm の厚さの冷延板で、単結晶を作ったことがある。この分析値は表 1 の B であり、Si および Mn がかなり多かつた。この板を 850°C で焼鈍して、数パーセントの引張り変形を与えたあと、880°C ぐらいで 1 日以上焼鈍すると、表面の多結晶の層の下に大きな結晶が成長した。また、この冷延板をさらに冷延して、0.8 mm の板にしたあと、上と同じ処理をしたときには、数時間の最終焼鈍で、試料表面に多結晶の層または島結晶を含まない 1~2 cm の結晶粒のものが得られた。この材料は、 α 相の中での焼鈍に対して、結晶粒は非常に安定であり、脱炭した軟鋼のそれとよく似ていた。

藤原および山下のグループの用いた純鉄⁶⁾¹⁰⁾²⁶⁾ もその再結晶特性を眺めて見ると B の試料とよく似ている面が多い。

3.2 純鉄の単結晶

純度の高い鉄から単結晶を成長させることが、むつかしいということは、昔からいろいろな人によつていわれている。ALLEN²⁷⁾ らは、1956 年に表 1 の C とほぼ同じ純度の鉄の線に 30 mm 位の長さの結晶を成長させた。また、EDMONDSON²⁸⁾ も同じ材料で成功している。カルボニール鉄を原材料とした純鉄についても、直径 3 mm の線で、数 cm の長さの結晶が得られている²⁹⁾³⁰⁾。これらは、比較的小さい結晶であり、またその製造条件も詳しく吟味がされていないので、決められた方位の大きな結晶を作るためには、あまり参考にならない。

STEIN と Low¹⁷⁾ は、Ferrovac E という商品名の純鉄を用いて約 2×25×300 mm³ の寸法の板に、任意の方位をもつ単結晶を成長させるのに成功した。その材料の分析値の一例が表 1 の C に示されている。彼等は、単結晶の製造工程についてかなり詳しく述べている。それによるとまず直径 25 mm の丸棒から出発し、冷延で 4 mm (0.15 in) の板にし、これを 925°C に 2 hr 保持したあと、水中に急冷し、次に 2 mm の厚さまで冷延した。これを 825°C で 3 hr 水素中で焼鈍したあと炉冷し、非常におそい引張り速度 (~1%/hr) で 2~3.5% 伸ばした。この材料を用いて種結晶から成長させる方法で、ほとんどすべての方位の結晶を成長させたと述べている。

彼らはさらに、この鉄に関しては上の製造条件が最適であると主張している。すなわち、925°C の中間焼鈍をはぶいて、直接 2 mm の厚さの板にしたときには、沢山の島結晶を含むものしか成長しなかつたこと、さらに上記の板でも数パーセントの引張りの前の焼鈍温度は、800°C 以下では大きな結晶が成長せず、また 830°C 以上では島結晶の多いものしか成長しなかつたといっている。

Ferrovac E という鉄は、そのカタログによると、焼鈍状態で冷間加工ができる。しかし、電解鉄を真空中で何も添加せずに作った材料では、一般に、焼鈍状態で非常にろく、冷間加工できない。Ferrovac E は本来、直流磁性材料用の純鉄として市販されているものであるから、磁気的性質を害しないような微量の元素が添加されているのであろう。

著者らの一人は最近、昭和電工製の再電解鉄から出発して、1~2×45×350 mm の寸法の大きな単結晶を成長させるための条件を系統的に調べた¹⁸⁾。溶解は 1 回に 7 kg を、脱酸の目的でまず 100 mmHg の水素中で溶解し、そのあと真空中で铸造した。分析値は表 1 の D であり、酸素がまだかなり残っている。

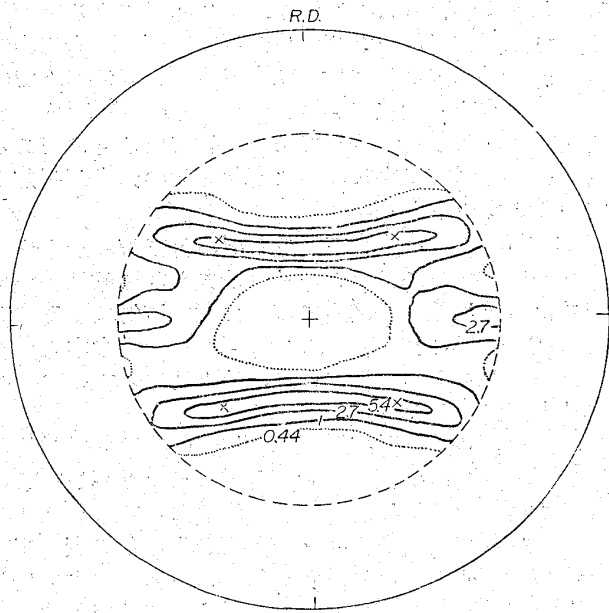
われわれの純鉄の単結晶作りの初めの頃は、常識的な方法で作られた冷延板 (3 mm の厚さまで熱延し、そのあと 1 mm まで圧延したもの) を使った。この材料について、前焼鈍温度、引張り量などをいろいろに変えて、大きな結晶を成長させることを試みたが、どのようにしても期待するような大きな結晶を得ることはできなかつた。また、STEIN と Low の方法も試みたが、これでは 1 cm 以上の径の結晶を成長させることもできなかつた。

そこで、最終板厚になるまでの工程を、広範に変えた材料を作り、これらがどのようなひずみ焼鈍特性をもつかを、系統的に調べることにした。この実験のためには温度傾斜炉を用いずに、2.1 節の終りで述べたような、小さな試験片で、最終焼鈍は均一な温度分布の炉を用い水素中 3 hr 行なつた。そのあとの結晶粒が 1~2 cm 以上になるものについてだけ、温度傾斜炉を用いて成長させた。

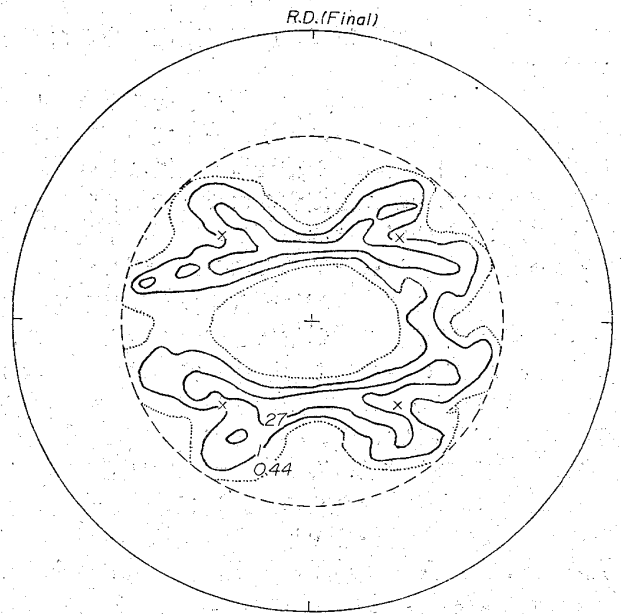
第 1 段階としては、最終板厚になるまでの圧延率が、ひずみ焼鈍特性におよぼす影響を調べた。その結果は、最大の圧下率 (厚さ 25 mm から 1 mm まで) を与えたもので、最大の結晶粒が成長し、しかも大きな結晶の中で板面が (100) 面に一致する結晶では、その表面に島結晶がほとんど残らないことを見出した。(なお、上記圧延は、材料の割れを防ぐために、始め 600°C 位に予熱してから圧延を始め、次第に冷延に持ちこんだ。) この材料を用い、実際に 1×40×400 mm の大きさの (100) [011] 方位の結晶を温度傾斜炉の中に 2 cm/hr の速度で降下させて、成長させることができた。他の方位の結晶で大きく成長するものもあつたが、それらは島結晶が多くて、実験に使うためにはやや不適当であつた。また、このときの前焼鈍温度は 850°C が最適であり、引張り変形はリユース帯が試料の全面を覆うまで (5~6%) 与えた。

この強圧延で作った素材で、数枚の大きな (100) [011] 結晶を作ることができたが、この方法は圧延の開始温度、冷延率、あるいは不純物のわずかな相違によつて、(100) 面をもつた結晶が成長しない場合が多く、成功率は非常に低かつた。

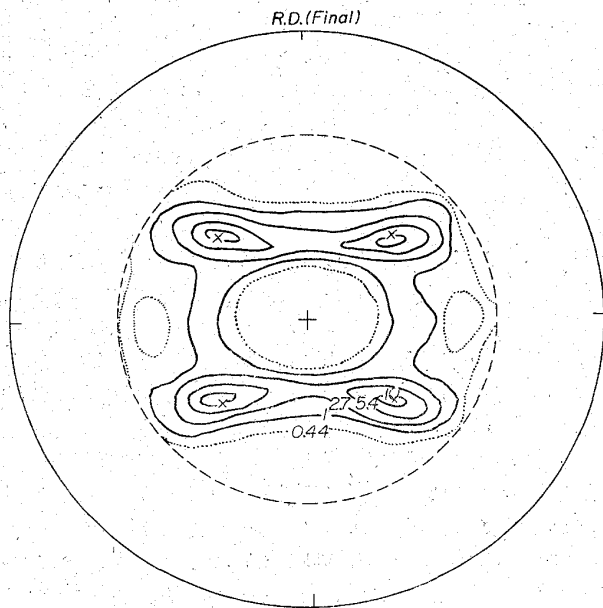
以上の経験から、ひずみ焼鈍のあとの大きな結晶の優先方位が、冷間圧延直後の集合組織とほぼ一致していることに気がついた。もし、この関係が正しければ、冷延板の集合組織をあらかじめ単結晶に近い集合組織にしておけば、その方位の単結晶は成長しやすいはずである。



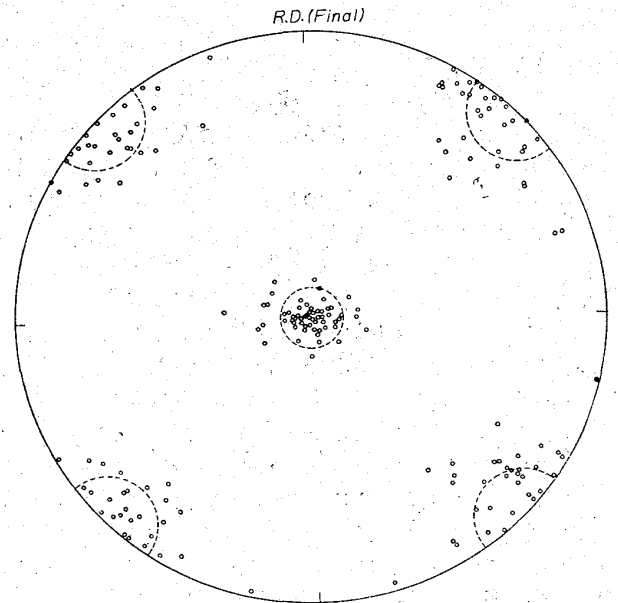
第8図 純鉄の25mmの板を1mmまで圧延したあとの(110)極点図 (TAKEUCHI¹⁸)



第10図 第9図に示したクロス圧延した板を880°Cで3hr焼鈍した再結晶材の(110)極点図 (TAKEUCHI¹⁸)



第9図 純鉄の25mmの板をまず4mmまで圧延し、次に横方向に1mmまで圧延した板(クロスロール)の(110)極点図 (TAKEUCHI¹⁸)



第11図 クロス圧延で作った材料のひずみ焼鈍をしたあとの結晶粒の優先方位を(100)極で示したもの。材料の処理は(1)25→5mm圧延、(2)5→2mmクロス圧延、(3)850°C、3hr前焼鈍、(4)7.5%引張り、(5)850°C、3hr最終焼鈍。(TAKEUCHI¹⁸)

鉄を強圧延したあとの集合組織は第8図であるから、このような材料を、横向きに50%程度圧延すれば、ほぼ(100)[011]をもつ鋭い集合組織になることが、体心立方格子のすべり系から予測できる。このことを確めたものが第9図である。この、クロス圧延をした材料を880°Cで前焼鈍したあとの再結晶集合組織は第10図である。

この高い圧下率で、しかも圧延の最後のところでクロス方向に圧延したものを、前焼鈍してから数パーセントの引張り変形を与え、850°Cで3hr水素中で最終焼鈍したものの大きな結晶は、例えば第11図に示すように

非常に鋭い(100)[011]の優先方位をもつていた。クロス圧延の部分の圧延率を、50%から80%の範囲内で変えたものでも、また最終板厚が1mmでも2mmのものでも、ひずみ焼鈍後の大きな結晶の優先方位は、第11図とほとんど同じであつた。クロス圧延の方法で作った2mmの厚さの板を(100)[011]方位の単結晶に、温度傾斜炉を用いて、2cm/hrの速度で成長させた一例を写真1に示す。

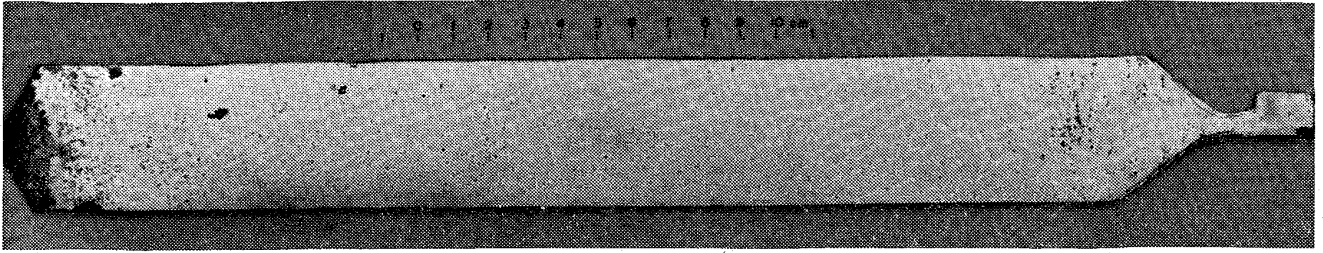
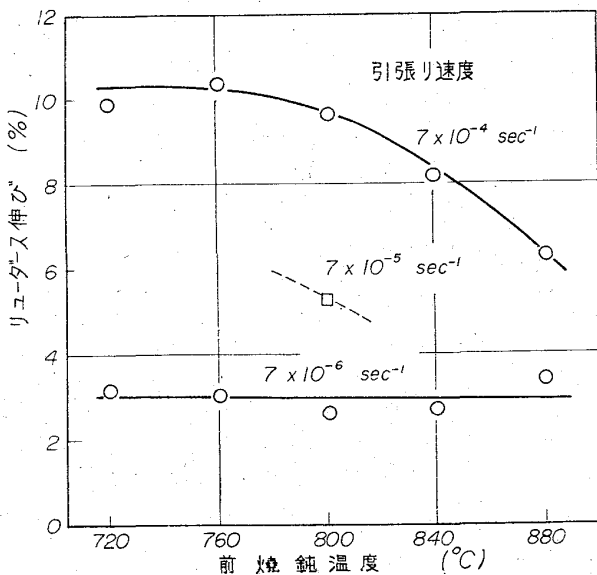


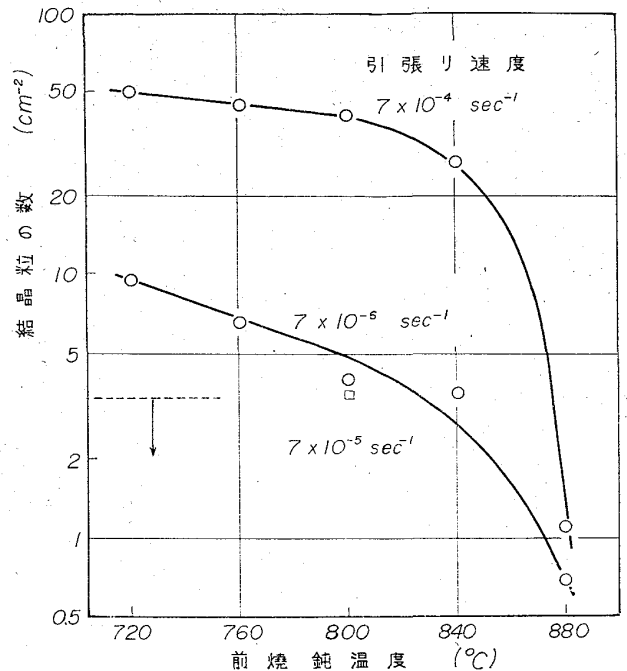
写真1 (100)[011]方位に成長した2mm厚の純鉄単結晶板。製造工程は(1)25→5mm圧延，(2)5→2mmクロス圧延，(3)840°C，3hr，前焼鈍，(4)3.6%引張り，(5)温度傾斜炉(移動速度2cm/hr)。×1/3 (TAKEUCHI¹⁸⁾)

電解鉄程度，またはそれ以上の純度の鉄は，前焼鈍をしたあとの再結晶粒は不安定である。すなわち，焼鈍温度が高いほど，そして焼鈍時間が長くなるほど，結晶粒は大きくなる。また，微細な結晶粒のものは得られにくい。例えば，加工度の小さいものでは(50~70%)700°C程度の焼鈍でも0.1mm以上の大きさの結晶粒ができる。しかも，いずれの場合でも，大きな結晶粒と小さな結晶粒が入り混り，結晶粒のそろった再結晶組織を得ることは，ほとんど不可能である。さらに特徴的なことは， γ 域に少しでも上げてから冷却すると，数mmの大きさの結晶粒になることがある。 γ 域で焼鈍して微細な結晶粒を得るためには，STEINとLOWが行なつたように，水中に急冷しなければならない。

鉄は，純度が高くなると，一般的にいつて加工硬化が小さくなるから，それに対応して，リューダース帯が試料の全面を覆うまでの伸びが大きくなる。単結晶にしようとする試験片を，あらかじめ様なる変形を与えるためにはどうしてもリューダース伸び以上の伸びを与えなければならない。この伸びの量は第12図に示すように，前焼鈍温度だけでなく，引張り速度にも強く依存する。さらに，第12図の各々の試料を850°Cで3hr焼鈍したあ



第12図 クロス圧延で作った純鉄板の焼鈍後のリューダース伸びにおよぼす前焼鈍温度と引張り速度の影響。材料は(1)25→3mm圧延(2)3→1.1mmクロス圧延 (TAKEUCHI¹⁸⁾)



第13図 ひずみ焼鈍をしたあとの結晶粒の大きさにおよぼす前焼鈍温度と引張り速度の影響。試験は第12図のものを用いておこなつた。(TAKEUCHI¹⁸⁾)

との結晶粒の大きさが，第13図に示してある。この図から判るように，ひずみ焼鈍したあとの結晶粒の大きさは伸びの量だけでなく，その前焼鈍の温度にも強く依存する。このような事情とは別に，大きな結晶が成長するような高い温度の前焼鈍をすると，ひずみ焼鈍後の大きな結晶の表面に残る島結晶の数が増加する。クロス圧延で作った板で単結晶を作る場合でも大きくて，しかも島結晶のほとんどない単結晶を作るためには，前焼鈍の温度，引張りの量およびその速度などは，いろいろな条件で試してみても，最適条件を選ばなければならない。

以上は圧延の最後の段階でクロス圧延を含む，強圧延で作った板から単結晶を作る方法であつたが，これでは第11図のように(100)[011]方位の結晶しか成長させることができなかった。別の方位の結晶を成長させるためには，これとは異つた圧延集合組織をもつ板を用意する必要がある。そこで，25mmの板から圧延を始め，50%の圧延と中間焼鈍(800°C)を数回くり返して，1mmの厚さの板を作つた。この材料のひずみ焼鈍特性を調べた結果，ひずみ焼鈍後の再結晶粒は，前焼鈍を780°C

でおこなつたもので最大になつたが、すべての結晶の表面は、小さな島結晶が沢山残つた。なお中間焼鈍を γ 域でおこなつて急冷することは、何れの場合でも大きな結晶を成長させるのには不適當であつた。

以上のような結果から、表1のDに示したような組成の純鉄では小さな結晶(大きさ1~3cm)でしかも島結晶の残つているものならばかなり色々な方位のものができ、大きくてしかも島結晶の非常に少ない結晶としては、(100)[011]方位のものしか成長させることができなかった。

3.3 超高純度の鉄結晶に対する見通し

鉄の単結晶を用い、その機械的性質を基礎的な立場から調べるためには、できるだけ高純度の結晶を得ることが望ましい。しかし、ひずみ焼鈍法で単結晶を作るとは、純度が上れば上るほど困難になるようである。これはひずみの回復が低い温度でおこるからである³¹⁾³²⁾。純度の高い鉄を、ひずみ焼鈍法で大きな結晶に成長させるためには、このような回復現象をできるだけおさえることが必要であろう。前節に述べたDの組成の鉄でも鋭い圧延集合組織を与えたもので、やつと成功したということは、低加工度のものの再結晶組織に比べて、非常に安定であつたからだと考えられる。STEINとLow¹⁷⁾(表1C)の用いた鉄は、最終圧延率が低い(~50%)。それにもかかわらず、いろいろな方位の結晶が成長したということは、この鉄の前焼鈍後の再結晶集合組織が無秩序に近いものであつたにもかかわらず、かなり安定なものであつたということであろう。おそらく、微量の金属不純物元素がこの役割をはたしたものと推定される。微量の不純物で、鉄のひずみ焼鈍特性が良くなり、しかも単結晶を成長させたあとで、それが簡単に取り除くことができれば、都合がよい。0.01%程度の炭素および窒素を含む鉄では、それを含まないものに比べて、再結晶速度がかなりおそくなるといわれている³³⁾³⁴⁾。なお、Hu³²⁾らの報告によると、帯精製した高純度の鉄ではひずみ焼鈍をおこなつても大きな結晶は全く成長しないが、0.01%の窒素を添加したものでは、かなり大きな結晶が成長したと報告している。

われわれのところ最近、再電解鉄の真空溶解の際、炭素で脱酸をおこない約0.01%の炭素を残留させた素材から出発して、前節と同じ方法で板状素材を作りそのひずみ焼鈍特性を調べた。これによると、これまでの炭素量の小さいものよりも、単結晶の成功率がかなり改善されるようである。しかし現在まだ断定できるデータは得られていない。

以上のことから、さらに高純度の鉄単結晶を作るためには、第1に素材に適当な量のCまたはNを添加しておくこと、第2に最終の板厚または寸法になつた状態における集合組織をうまく調整しておくことが必要であろう。ひずみ焼鈍法で大きな結晶が成長するかどうかは、実際に高純度の鉄で試して見る以外に結論を出すことはできない。

ことによると、高純度の帯精製した鉄を単結晶にするには、再結晶法よりも、むしろ5節で述べる凝固法の方が現実的かも知れない。

4. 鉄合金単結晶の製作

一口に鉄合金といつても非常にいろいろな種類のものが存在するが、ここで取扱うのはすべて室温で固溶体を形成するものに限ることにする。実際今までで作られている鉄合金単結晶は、みな置換型固溶体合金に限定されている。また合金濃度も主として10%位までの二元系のフェライトであるが、オーステナイト系のステンレスについても少しふれることにする。

二元系鉄合金を状態図から分類すると、open γ field type (Fe-Mn, Fe-Ni), closed γ field type (Fe-Si, Fe-Al), expanded γ field type (Fe-C, Fe-N), contracted γ field type (Fe-Nb) に分けられる³⁵⁾が、今まで主として作られている珪素鋼、アルミ鉄などはいずれもclosed γ field type のものである。珪素鉄、アルミ鉄はいずれも実用鋼として広く用いられていることから、多くの単結晶を用いた研究があるが、いつぼうこれらの単結晶が作り易いということは、上述の型の合金であることに基いている。すなわち閉じた γ 領域の外側の濃度の合金では、融点まで変態点が存在しないため高温での焼鈍が可能であり、従つて特に温度傾斜炉を用いなくても十分高温で長時間加熱することによつて、かなり大きな結晶粒を得ることができる。適当な前処理をほどこせば、1,200~1,300°C程度の焼鈍でもいわゆる2次再結晶によつて1cm径ぐらいの結晶粒を得ることは困難ではない。またこの種の変態点のない合金については、次節に述べる凝固法によつて単結晶を作ることができる。しかし十分大きな、完全でしかも任意の希望する方位の単結晶を作るには温度傾斜炉を用いたひずみ焼鈍法が便利である。

ひずみ焼鈍法によつて最終的に大きな単結晶が得られるか否かは、2節で述べたように多くの因子が関連し合つているが、純鉄の場合と同じように、鉄合金の場合にも最も重要で決定的な要因は、ひずみ焼鈍以前の処理条件である。純鉄の場合とやや重複するが、鉄合金単結晶の製作条件について特徴的な事柄を順次述べることにする。

まず試料の純度あるいは組成の問題がある。現在まで作られている例は、商用鋼級のものおよび電解鉄級の純度のものである。C, N等侵入型不純物がかなり多い場合には単結晶にする以前に湿水素処理を行なうのが普通であるが、0.01%程度であれば、単結晶を成長させる過程の高温処理で1桁近く落ちるのが普通である。合金単結晶の場合に特に問題になるのは、高温での熱処理により合金濃度や純度の変化が起ることである。この点については後述する。なお、とくに高純度の鉄合金についての単結晶の製作例は今のところ見当らないが、おそらく純鉄と同様にその再結晶の挙動から類推して純鉄ほどでないにしてもかなり難かしいものと思われる。

4.1 素材の前処理について

単結晶を成長させる前の最終的な素材の状態としては結晶粒の大きさが試料全体に一樣であり、十分に安定化した組織を作ることが必要である。安定化した組織という意味は、最終焼鈍後更に焼鈍時間を増しても結晶成長が起らず、またごく僅か変形して焼鈍しても境界移動が

起らない状態，すなわち normal grain growth が阻止された状態を意味する．このような組織は，通常かなり高温で長時間焼鈍することによつて得られる．しかし単結晶の成長には粒界エネルギーが大きな役割を果しているため，1 mm 以上の大きな結晶粒にすることは好ましくないが，一方あまり小さな粒度の場合は一般に一次再結晶組織が安定化した状態となつていないことが多い．安定化していない場合には，せつかく前ひずみを与えても単結晶が成長する温度以下のところで，地の結晶の normal grain growth によつて前ひずみのエネルギーが完全に取り除かれてしまつて，単結晶の成長の駆動力が無くなるため成功しない．再結晶組織の安定化の原因として，不純物による場合と集合組織による場合が考えられているが，後者の場合には作られた単結晶は 2 で述べたように多かれ少なかれ方向性を持ち全く無秩序な方位の結晶を作ることには出来ない．板の単結晶を作る場合，くり返し圧延によつて素材を作ることはこの場合に相当している．任意方位の単結晶を作るには，今までの例では冷延せずに熱延板を焼鈍した状態から作るのが良いようである．この場合注意すべきことは，一般に焼鈍した熱延板は表面と内部で粒度がかなり異なるため（表面に細粒層がある）板の両面を機械的あるいは化学的に取り除いて一様な粒にしなければならない．そうしないと表面の細粒の部分では再結晶温度が低いので板の両面から結晶が成長するので 2 層の結晶になつてしまう．

なお線状の素材を線引きで作り，単結晶を成長させた場合には，冷延した板の場合ほどでないにしても成長方向に結晶方位の方向性がある．

4.2 前ひずみについて

純鉄の場合と異なり，鉄合金においては多くの場合リューダース伸びが見られない．すなわち引張りの初期から，試料一面に一様な変形が進行する．従つて，純鉄のように前ひずみ量がリューダース伸びで限定されることがなく，最適のひずみ量を任意に選ぶことができる．このことは，合金の場合に単結晶を作り易い一つの原因である．何%の前ひずみ量が最も適当であるかは，全く個々の合金でことなり，1%の場合もあれば10%の場合もあり一般的なことはいえない．ただ純鉄の項でも述べたように，素材の結晶粒が小さい試料ほど前歪量は小さくてよい，という原則は成り立つが，これは単結晶の成長の駆動力を考えれば当然のことであろう．最も適当な歪量を求めるには 2.1 で述べたように，素材を 1%，2%…10% 位まで 1% 間隔で変形した小片を普通の炉で適当な高温で焼鈍して，最も大きな結晶粒の得られる所を選べばよい．この場合に最大の結晶粒が 1 cm 程度でなければならないことは前述の通りであるが，さらに温度傾斜炉で焼鈍した場合の単結晶の成長の可能性の可否を見分ける方法として，変形した部分としない部分（引張の際チェックにかまれていた所）で極端な結晶粒の大きさの差があるか否かを見ることである．変形しない部分ではあまり結晶成長が起つていず，それに対し変形した部分での結晶成長が大きければ必ず成功する．なお前ひずみを引張りの代りに，圧延で加えるということは，歪量が小さい場合，試料全体に均一にしかも定められた歪を加えるということが難しいためあまり好ましくない．

合金濃度が高く，室温でもろい合金に対しては，歪焼鈍法が適用できないわけであるが，普通の引張り速度ではもろくても非常に低速の変形では伸びる場合がある．またある程度高い温度で引張するのも一つの方法であろう．

4.3 温度傾斜炉での最終焼鈍

A₃ 変態をする合金では，当然のことながら炉の最高温度を変態点以下にしなければならない．変態点のない合金については，最高温度を融点近くまで上げられるわけであるが，普通 1,100°C~1,200°C にすれば十分である．試料の移動速度は 1cm/hr 程度が用いられて成功している．雰囲気は試料の酸化を防ぐため，還元性雰囲気が当然用いられるが，高温で焼鈍する場合真空中では試料からの昇華が盛んになるため，精製された流水素ガス中が最も好ましい．

4.4 特定方位の単結晶

種結晶の方位を光像法で決め，2.3 で述べたような方法で希望する方位に曲げて成長させればよい．しかしどの方位でもそれが成長してくれるとは限らない．すなわち，その素材が元来どのような方位の結晶も成長出来るような性質を具備していなければならない．素材の結晶組織自体が強い集合組織を形成している場合には，成長できる単結晶の方位は限定されてしまう．素材を作る過程で，何回も冷間圧延をくり返している試料では，大体そのようになつているためいくら種結晶を曲げて，特定の方位のものしか成長しないのが普通である．

4.5 実例

鉄合金の場合は，純鉄に比べて，表材の組織に関する外は，共通した厳密な条件はないので，個々の合金について処理条件等を例示することにする．

4.5.1 珪素鉄

(イ) 3.25Si 0.025%C 商用純度 (DUNN, NONKEN²⁾)
2.5% mm 厚の熱間圧延板より (1) 970°C で 0.5~1.25 mm 厚さまで熱延→870°C で 15~20hr 水素中焼鈍→2.5% 引張，(2) 50%~70% 冷間圧延→850°C で 20 min 大気中焼鈍→スケール除去→14%冷間圧延→850°C で 1hr 水素中焼鈍→2.5% 引張，以後 (1)，(2) 共温度傾斜炉（最高温度 1150°C，950°C での温度勾配 385°C/cm）中を 1cm/hr の速度で降下させる．(1) の方法ではいろいろの方位の単結晶が出来るが，(2) では板面が (110) 面のものしかできない．

(ロ) 3%Si, 0.01%C, カーボニル鉄を真空溶解 (KADEČKOVÁ, ŠESTÁK³⁾)

熱間鍛造により 12 mm φ の棒にする．（結晶粒の大きさ 0.3 mm）→浮遊帯域溶融装置を用いて 1300°C に加熱し，15 mm/hr の速度で移動させる．希望方位の単結晶を作るのに種結晶を棒に溶融させて付ける．

(ハ) 4.5%Si, 0.008%C, 電解鉄を真空溶解 (田岡他)

1200°C で熱間圧延した 2.4 mm 厚の板→870°C 20hr 乾水素中焼鈍→板の両面より 0.5 mm グラインダーで研削→極めて低速度で 1~2% 引張→温度傾斜炉（最高温度 1150°C，900°C での温度勾配 150°C/cm）で 1.4 cm/hr で降下させる．いろいろの方位のものができる．

4.5.2 アルミ鉄合金

(イ) 2%Al, 0.0015%C, 電解鉄真空溶解

(Hu, CLINE³⁶)

1,000°C で鍛造→1,000°C で 13 mm 厚まで熱間圧延→900°C で 1.3 mm まで熱間圧延 (1~2 パス後再加熱しながら)→900°C 30min 焼鈍, 0.04 mm 径のかなり一様な結晶粒となる。→2.5%引張→約 0.13 mm 板の表面層を強腐食して取り去る。→DUNN, NONKEN の方法で希望方位の単結晶を得る。

(ロ) 0.5%, 2.5%, 4.1%, 5.9% 各 Al-Fe, 電解鉄大気溶解, (山本, 宮沢³⁷)

鋳塊より鍛造により 5 mm φ の棒にする。→3 mm φ に線引き→900~970°C で湿水素中で 1 日脱炭処理, 結晶粒度は上記の組成順に 140, 360, 360, 200/mm²→それぞれ 2.5~3.5%, 2.0~3.0%, 2.0~3.0%, 2.0% 引張→乾水素中で, 0.5% Al-Fe は 800°C で, 外のもの は 1,000°C で 2 日間焼鈍。その結果成長方向がほぼ無秩序な方位の 10cm 前後の長さの単結晶が得られる。

4.5.3 ヴァナジウム鉄合金

(イ) 1.9%V, 0.004%C, 電解鉄真空溶解(田岡他)

1.7 mm 厚の 1200°C での熱間圧延板→800°C 5hr, 乾水素中で焼鈍→板の両面より約 0.35 mm グラインダーで研削→強腐食→2.5% 引張→温度傾斜炉中を 1.4 cm/hr で降す。いろいろの方位のものができる。

(ロ) 9.6%V, 電解鉄真空溶解(田岡他)

2.3 mm 厚の熱延板→65%冷間圧延→850°C 1 hr 乾水素中で焼鈍→12.5%冷間圧延(板厚 0.7 mm)→850°C 3 hr 乾水素中焼鈍→2.0% 引張→温度傾斜炉中を 1.4 cm/hr で降す。かなり色々な方位のものができる。

4.5.4 燐鉄合金 0.15%P-Fe (HONEYCOMBE³⁸)

結晶粒が 700/mm² になるように焼鈍→引張試験片状に化学的に成形する。→3% 引張→温度傾斜炉 (最高温度 880°C) 中を 1cm/hr で移動させる。

以上は closed γ field type の合金で, 0.5% Al-Fe, 0.15% P-Fe を除いては, いずれも A₃ 変態をしない合金である。open γ field type の合金として 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 各%の Ni および Pt の鉄合金に関する報告³⁹がある。製造工程はすべて共通で, 浮揚溶解後, 750°C で真空中または純水素ガス中での中間焼鈍をはさみ, 圧延および線引きで 1.4 mm φ の線にする。→660°C で湿水素中焼鈍→10%引張→温度傾斜炉 (最高温度は変態点直下)中を 3.2 mm/hr の速度で移動。成長方向は [100] に近いものが多く [111] に近いものは存在しない。

最後にステンレスについての例をあげると, Fe-20Cr (フェライト), Fe-20Cr-20Ni および Fe-18Cr-8Ni (オーステナイト) につき LEGGETT⁴⁰等によると,

70%冷間加工→1,000°C 1hr 焼鈍→2.5%引張→1,350°C できる限り早く急熱し 100 hr 保持。(Fe-20Cr の場合は 1,200°C でよい。) その結果 2.5~5cm の長さの単結晶を得る。オーステナイト系ステンレスでは, 焼鈍双晶を抑制するのが難しいようである。

4.6 成長した単結晶について

純鉄単結晶で問題になる, 取り残される島結晶については, 高温で焼鈍できる合金では殆んど取り除けるので

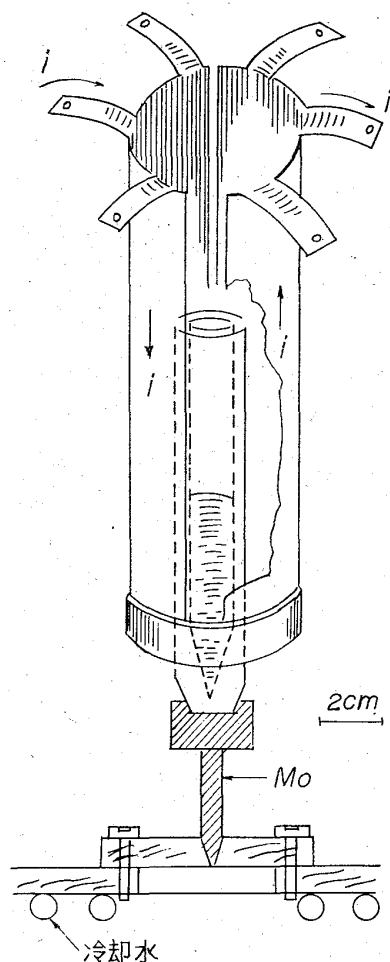
問題にならない。合金鉄の場合特に問題になるのは, 高温の焼鈍に伴って起る, 合金濃度の変化あるいは純度の変化である。例えば 3% Si-Fe においては, 素材の状態と単結晶に成長して 1,150°C で 10hr 程度水素中で焼鈍された状態とでは, 後者で約 0.1% の Si 量の減少が見られまた C 量もかなり減少している。また 1.9% V-Fe では, 約 20cm の長さの単結晶の上部 (高温で焼鈍されていない所) と下部 (1,150°C で 15hr 焼鈍された状態) では降伏応力が 4.89kg/mm² から 4.48kg/mm² と約 10% も減少する現象が現われる。これらの部分を更に 1,250°C で 9hr 焼鈍すると, さらに大きく降伏応力は減少するが, 実験誤差の範囲で一致し, 共に 3.85 kg/mm² となる。この場合, 化学分析では V 量は変わっていないことから, 他の不純物量の変化が主な原因と考えられる。このような現象を避けるためには, 単結晶の各部分の焼鈍条件を一定にするため, 単結晶の上端まで温度傾斜炉の高温部を通過させて, 下まで降せばよいわけである。

以上は鉄合金単結晶を歪焼鈍法で作る話であるが, 最近変態点のない合金を凝固法で作ることがかなり行なわれ成功している。特に大きな棒状の単結晶を作る場合は後者の方が有利であろうが, 単結晶の質の点からは前者が優れると思われる。

5. 凝固法その他による単結晶の製作

溶解した金属の一端から, 融解点以下に徐々に冷却しながら, 初めに凝固した結晶を核として大きい結晶に成長させる凝固法は, 単結晶を製作する方法として古くから最も広く利用されてきた。ブリッジマン法⁴¹, あるいはタンマン-ブリッジマン法として知られているこの方法が, 鉄や鉄合金には最近まであまり用いられていなかったのは, i) 純鉄では A₃ 変態があるため, ii) 鉄, 鉄合金共に融点が高いため, である。しかし磁性を測定するための球形試料や棒形試料を得るためには, 大きいブロック状の単結晶が必要で, そのためにはこの方法が歪焼鈍法より優れている。最近, 高温にたえる高純度のアルミナ, マグネシアなどのるつぼができ, また高周波誘導加熱の浮遊帯溶解装置が発達するにつれて, 特に変態のない Si-Fe や Al-Fe の単結晶が製作されるようになった。また希望する方位の単結晶も, 種結晶を適当な方向に融接しそれを成長させることによつて容易に作るできるようになった。

一般に, 凝固法による単結晶製作炉としては i) 融点の上と下にまたがる温度傾斜を持つこと, ii) この温度傾斜の位置の試料に対する移動速度を調節する機構を備えること, である。その移動速度は, 結晶の成長速度に応じて選ばなければならないが, 普通 10~100 mm/hr の間で調節されている。結晶の成長方向による適当な移動速度は, 3.2% Si-Fe について測定された例⁴²があり融点付近で 100°C/cm の温度傾斜炉で, 三主要軸 [100], [110], [111] 方位に対し, それぞれ 10 mm/min, 5 mm/min, 0.4 mm/min と報告されている。[100] 方位の結晶成長が速いことは, 鉄や鉄合金の柱状晶が [100] 方位に成長していることから分るが, 方位によつて相当の違いがみられる。一端に, できればただ 1 個の結晶核を



第14図 Bridgman 法による単結晶製作炉の一種 (近角⁴⁴⁾)

水が沸騰して危険なこともあるので注意する必要がある。熱源として、スリットを入れた円筒型のタンタルを用い、電流加熱により高温まで安定に動作させている。Mo 線や W 線を用いたものでは⁴³⁾、 $1,500^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱の時はあまり長時間使用されない。融点以上に熱した後、電流を温度自動制御器で徐々に減少していけば、結晶は下部の先端から成長して容易に大きな結晶になると報告している。また彼は Co のように相変態のあるものもこの方法で作っている。まず高温の f. c. c. で単結晶を作り、変態を起す温度の近くで再び冷却速度を適当に制御すれば、h. c. p. 結晶への変態も下方から起り、かなり大きな単結晶ができると報告している。Ni や Co を含めて十数種類以上の Fe 合金、Ni 合金、Co 合金を作っている。この種の方法で、最も注意すべきことは、温度傾斜の方向を試料の軸方向、すなわち結晶の成長方向に一樣にすること、少なくとも中心軸まわりの対称性をよくして側面からの熱放射を均一にし、側面からの凝固核の発生を妨ぐことである。

同じ考え方で、熱源として高周波誘導電流 ($\sim 10\text{kC}$) を用いた例を第15図に示す。HALL⁴⁵⁾はこの炉を用い 1%以上の Al-Fe 合金、3%以上の Si-Fe 合金の単結晶を作っている。この場合、先端の尖つたアランダムるつぽは、タンタルのサセプターの中に入れられ、水冷した銅ブロックの上に置かれたモリブデンの棒に支えら

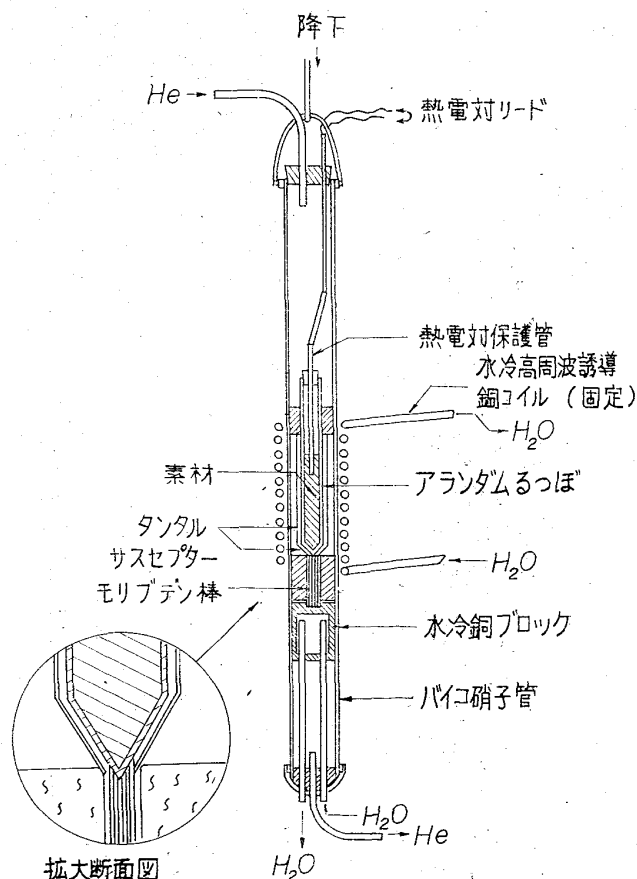
発生させたいため、るつぽの端は第14図のようにするどくとがらしてある。

温度傾斜をもつ炉としては、いわゆるタンマン炉⁴²⁾ Mo, W, Ta等の抵抗加熱炉⁴³⁾、高周波誘導加熱炉が用いられるが、後の二例について述べておく。

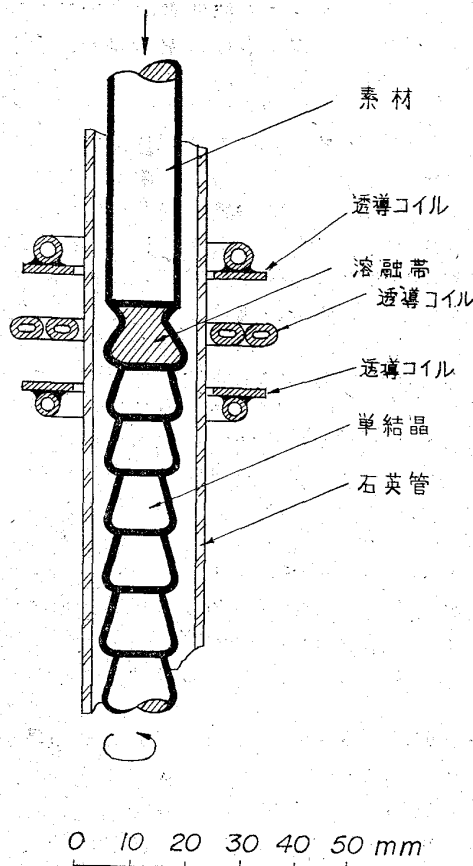
近角⁴⁴⁾は Bridgman 法で種々の高融点合金単結晶を作るのに、温度、温度傾斜、移動速度の調節が容易で確実な第14図に示されるような炉を作った。まずるつぽは先端をとがらせ、水冷した金属に接触させた Mo の支持棒の上におく。ある場合には水冷した銅のブロックの上に直接お

れている。サセプターは高周波電源で加熱され、間接的に試料を加熱し、温度ならびに温度傾斜の安定をはかっている。溶解した金属を入れたるつぽは、下方に $1/4 \sim 1/3 \text{ in/hr}$ の速度で降される。るつぽからの不純物の混入を防ぐために、最近浮遊帯溶融装置を用いて、単結晶を作る方法が行なわれつつある。第16図は KADEČKOVÁ⁴⁶⁾らが Si-Fe 合金単結晶の製作に用いた炉の要点を示してある。この場合 Fe 合金は比重が大きいため溶融帯が変形し溶融帯の体積が周期的に変化して単結晶の成長速度が変り、合金の成分が一樣でなくなることが多い。これを防ぐため、彼等は最初が多結晶に正方形の断面をもつた材料を用いてよい結果を得ている。第17図に示す (b) のように円柱と角柱の試料をつなぎ合せてこの方法で単結晶を作った結果、その外形は (a) 図のようであつた。円柱の部分は周期的に変形しているのに対し、角柱の部分は元のままの形である。この装置では図に示されているように、誘導コイルは2巻きの中央コイルの上下に1巻きの補助コイルでできており、 450 kC の高周波電源を用い、下の単結晶の部分は毎分60回で回転している。このようにして直径 12 mm の円柱、 $11 \times 11 \text{ mm}^2$ の角柱の 3% Si-Fe の単結晶の作製に成功している。

なお浮遊帯溶融装置を用いて、純鉄の単結晶を作った報告がある。HILLMANN と MAGER⁴⁷⁾はカーボニル鉄の直径 6, 8, 10 mm の素材を帯溶融精製法を数回繰返すことにより純化、特に C, N, O_2 などのガス不純物を



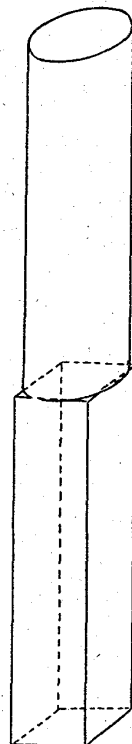
第15図 高周波電源による凝固法単結晶成長炉 (HALL⁴⁵⁾)



第16図 浮遊帯溶融装置による単結晶の成長 (KADEČKOVÁ et al⁴⁶⁾)

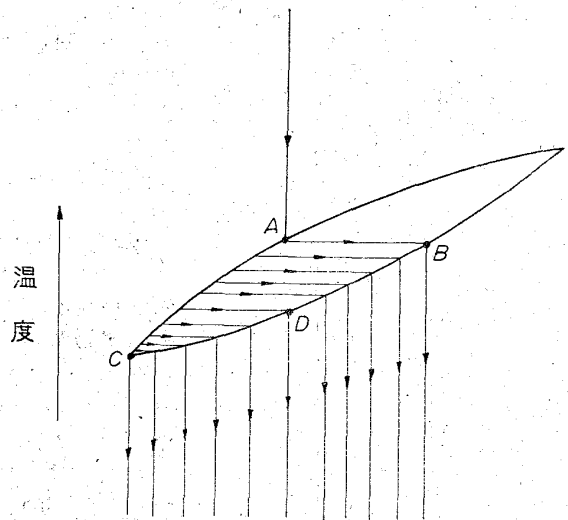


(a)



(b)

第17図 第16図の装置で作った 3% Si-Fe の素材の形(b)と単結晶に成長した後の形(a)



第18図 固相、液相線を通して冷却するとき、凝固する固体の成分

数 ppm 以下に減少させた。次に同じ装置により 2~3 mm/min の速度で帯溶融帯を繰返し移動させることによつて 100~200 mm の鈍鉄の単結晶の製作に成功している。最終単結晶の外形を一樣にするため高周波誘導コイルの形を工夫している。出来上つた単結晶は矢張りモザイク粒界を含んでおり、方位も [001] にかたよつている。結晶成長方位により断面が特徴的な多角形をしていることは結晶成長の機構から興味深いことである。

合金を凝固法で単結晶を成長させる時、しばしば表面に樹枝構造、内部に組成の異なつた部分からなるスケルトン構造があらわれる。これは第18図のような液相線と固相線を持つ合金では原理的に避けられないことである。すなわち A の成分を持つ溶融合金の温度を上から、A まで下げてくると、B の組成の凝固が始まり、残りの溶融合金の成分は順次左にずれて、最後に C の成分になる。この成分の異なつた結晶が、最初の B 組成の樹枝状結晶を順次太らせ樹枝構造を造る。組成に敏感な性質の測定をする試料としては、このような現象は致命的である。これを完全に除くには、融点直下で数時間、時には数百時間焼鈍しなければならない。理想的には C 点より徐々に温度を上げて、A 組成の固相線の温度 D で固相での拡散により成分が一樣になるまで保たねばならない。

なお、このようにしてできた単結晶は、いろいろの性質の測定に応じて、例えば磁性測定の場合の球状試料のように特殊な形に成形しなければならない。主題を離れるので割愛するが近角⁴⁴⁾の解説を参照されたい。

6. 単結晶の方位決定と完全性

6.1 方位の決定

できた単結晶は、表面に酸化層があればそれを酸で除去した後できるだけ低傾角結晶粒界まで見えるような腐食をすることが必要である。腐食液として構造ピットのものであり、表面での光の反射によつて粒界を検出すれば方位差が数度の低角粒界までは見分けられる。鉄および数%の鉄合金では硝酸水溶液が普通用いられるが、後述の光像法用の腐食液を用いれば最も感度よく粒

第2表 光像法のための腐食法

金 属	腐 食 法	得られる鮮明な光像の面
純 鉄	40% HNO ₃ で十数秒腐食後 FeCl ₃ ·6H ₂ O 飽和水溶液+HNO ₃ +H ₂ O(2:1:10)で数秒から数十秒腐食	(100) および (110)
3% Si-Fe	(1), HCl+H ₂ O ₂ +H ₂ O(1:2:7)で数秒から数十秒腐食後 FeCl ₃ ·6H ₂ O 飽和水溶液+H ₂ O+C ₂ H ₅ OH(4:2:4)でほぼ同時間腐食	(100) および (110)
	(2), 30% HNO ₃ で強腐食後 50%(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ で数分腐食	(100)
10% V-Fe	HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +H ₂ O(1:1:3)で十数秒腐食	(100)
3% Al-Fe	HCl+H ₂ O ₂ +H ₂ O(1:3:6)で約30秒腐食後 FeCl ₃ ·6H ₂ O 飽和水溶液で数十秒間酸化膜が取れるまで腐食	(100) および (110)

界が検出できよう。

精度のよい方位決定法として，X線回折によるラウエ写真の解析が最も一般的である．1 mm 以上程度の厚さの試料では反射法，1 mm 以下のものでは透過法が用いられる．ラウエ写真の解析方法は Barrett の教科書⁴⁸⁾等を参照されたい．ただし解析に際して用いるウルフネットは十分正確なものを用いないと，解析の途上で 0.5 度位の誤差が生ずることはまれでない．なお，透過ラウエ写真の解析には，Majima, Togino によるチャート⁴⁹⁾を用いると便利である．これには 5 度間隔に種々の面の透過ラウエ斑点とその指数が示してあるので，その中から最も類似したパターンを見出せば，直ちにラウエ斑点に面指数を付けることができる．これに習熟すれば 1 枚のラウエ写真は 15 min 位で正確に方位の決定が可能である．

次にさらに簡便な方位決定法として光像法がある¹³⁾．これは適当な腐食液によつて，試料表面に結晶面に特有な食孔を作り，暗室で平行な細光束を反射させて，その反射像の対称性と方向から結晶面を決める方法である．この場合，十分精度のよいゴニオメーターであれば，腐食法の良否によつて精度がきまる．表 2 に示す腐食液を用いてうまく腐食すれば，X線によるのと同程度（1 度以内）の精度で方位を決めることも可能である．また局部的な方位の変化，あるいは島結晶の方位等を決める場合には傾角顕微鏡⁵⁰⁾を用いるとよい．この場合も精度は腐食法の良否にかかっている．なお当然のことながら，大きな単結晶については数カ所方位を測定することが必要である．

6.2 単結晶の完全性について

単結晶といつても非常に種々の欠陥を含んでおり，理想的な完全結晶にはほど遠い．大きく分けると i) 不純物，介在物，あるいは，合金の場合には偏析，合金濃度の不均一（例えば凝固法による単結晶の場合）など ii) 結晶学的な欠陥（転位，粒界など）に分けられる．前者は素材の時にある程度運命づけられたものであるが，単結晶にした後に，均一化処理，脱炭処理，高温真空での純化などによりある程度改善することができる．むしろ特に高純度の単結晶を得たい場合には，最初から高純度の素材ではひずみ焼鈍法でうまく単結晶ができないことから，単結晶にしてから後に純化した方がよいこともあり得る．C量を 10⁻³ ppm にした STEIN 等の実験⁵¹⁾は

この一つの例である．

結晶学的な欠陥を更に分類すると，a) 粒界（島結晶）b) 小傾角粒界，c) 亜粒界あるいはモザイク粒界 d) 地に一樣に分布する転位である．（点欠陥は殆んど問題にならない．）

a) 島結晶は純鉄単結晶中には多かれ少なかれ存在し，いかにしてこれを少なくするかが 3 で述べたように難しい問題である．一般に，特に試料表面近くに多いのが普通である．島結晶は大体百ないし数百ミクロンの大きさであり，体積的には極く少量のこれらの島結晶も，脆性の実験などでは非常に重要な役割りを演ずることがあるので注意を要する．島結晶の方位は，地の単結晶の方位と双晶関係にあるともいわれているが，{100}<011>方位の単結晶板について調べた結果は試料面と {100} 面が 10~20 度程度の低角粒界の結晶粒が殆んどで，特に双晶関係にはないという結果がある⁵²⁾．また三原，山下による PURON の単結晶についての結果も，方位関係が双晶関係にあるものは一つもなかつたと報告している⁵³⁾．

b) 小傾角粒界．ここでいう小傾角粒界とは，マクロエッチによつては，非常に注意しなければ見分けがつかないような 1 度から 2 度の方位差を持つ粒界をさす．大きな板の単結晶の場合に，10 cm 位離れた所の方位を比較すると，大体 2 度程度の差があるのが普通であるが，これは主としてこの種の粒界に基くものである．3 で述べたように，巾の広い板の素材から単結晶を作る場合には，温度勾配による熱膨張の差のための曲りで，成長方向に平行に長く伸びた数本の小傾角粒界ができる．一般にこの種の粒界は単結晶の成長方向に平行にできるのは単結晶の成長の過程から当然のことであるが，このため単結晶板の縦方向と横方向で性質が異つてくることを注意しなくてはならない．

c) 亜粒界またはモザイク粒界．これは上述の小傾角粒界よりさらに低角度の数分という方位差を持つ境界である．溶液から作った単結晶では，一般にモザイク構造が顕著であるが，ひずみ焼鈍法で作った結晶にはあまり存在しない．その検出には次に述べる転位の腐食孔を出して見ることもできるが，発散 X 線法⁵⁴⁾⁵⁵⁾を用いると相互の方位差が分ると同時に試料内部の立体的構造まで分るため非常に有用である．この方法は点源から発生した発散 X 線を試料の測定したい部分に当て，ラウエ写真を取るわけであるが，ラウエ斑点自体が結晶の反射面の構

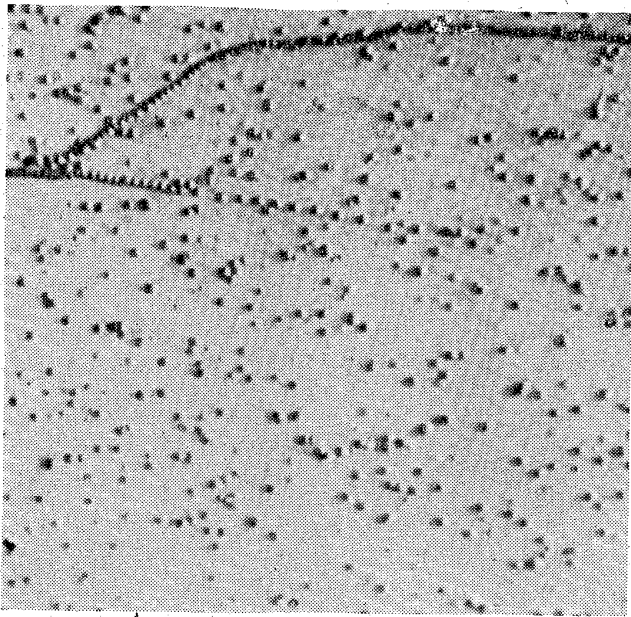


写真2 化学腐食による純鉄単結晶の(100)面の転位孔
×2,000 (武内⁶⁰⁾)

造を示す模様となる。その模様の形と境界のずれの量から結晶内部のモザイク構造が知れるわけである。なおこの外に、Berg-Barrett 法⁵⁶⁾、Lang 法⁵⁷⁾、Schulz 法⁵⁸⁾など X線による結晶の微細構造の研究手段があるが他を参照されたい。

d) 地に一樣に存在する転位は、単結晶の作り方にもよるが、大体 $10^7 \sim 10^8 / \text{cm}^2$ 位存在する。1,300°C 位の高温で焼鈍できる合金では、単結晶を作った後に長時間焼鈍することによつて一桁以上下げることができる。転位の観察⁵⁹⁾は化学腐食あるいは電解腐食によつて転位の腐食孔を出して顕微鏡で見ると、薄膜にして透過電子顕微鏡観察をするかである。著者等が行なっている腐食による転位孔の出し方を下に例示する。

純鉄の(100)については⁶⁰⁾、 $\text{HF}(50\%)3\text{cc} + \text{H}_2\text{O}_2(30\%)80\text{cc} + \text{水}15\text{cc}$ 中で化学研磨 $\rightarrow \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 20\text{g} + \text{エタノール}40\text{cc} + \text{水}40\text{cc} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 数 mg 中で 10~15sec 腐食。

3% Si-Fe については⁶¹⁾ $\text{CrO}_3 25\text{g} + \text{氷酢酸} 135\text{cc} + \text{水} 7\text{cc}$ 中 10~20°C で電解研磨 (電流密度約 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ になるように電圧をかける。約 20~40V) \rightarrow 電圧を一桁下げて 5~10min 電解腐食。

純鉄の一例を写真2に示す。

7. む す び

鉄および鉄合金の単結晶の製法として、特にひずみ焼鈍法による方法を中心に著者らの経験を元にして具体的に述べてきた。この方法は、大きい単結晶を作りそれから同一組成、同一方位、同一構造の試料を多数切り出すことに適し、相変態のないものには特に適用し易く、固相のままに結晶成長させるので、次のような特徴をもっている。

- i) 任意に整形された大きい材料が用いられる。
- ii) 単結晶が比較的完全
- iii) 凝固法のように単結晶製作中になるつばからの汚染

がない。

- iv) 鉄合金に適用され易く、合金元素の分布が変り難い。

この方法の単結晶成長を左右するものはひずみ焼鈍前の組織であることを強調しておきたい。

次に凝固法も、漸次相変態のない鉄合金に適用されつつあり、特に特殊の形の試料を作りたい時は、ブロック状または太い棒の単結晶が作れるので便利である。

何れの方法にしても、単結晶の製作は旧くから行なわれながら、原理的にも、技術的にも、素材の性質、調整、成長条件に敏感で、テキスト通り実験すれば必ず成功するというものではない。特に完全な単結晶を得ようとすると、非常にデリケートな技術を必要とする。

単結晶製作に成功するコツの第一は、まず自らスタートすることである。第二にコツコツ条件をととのえて行く外ない。この小著がこれからよい単結晶を製作して、種々の基礎的研究をしようとしている読者の手引きとなれば幸いである。

文 献

- 1) K. HONDA and S. KAYA: Sci. Rep. Tohoku Univ., 15 (1926), p. 721~753
- 2) 藤原武夫: 日本物理学会誌, 10 (1955), p. 355~364
- 3) 山本美喜雄: 「金属単結晶の製作と方位決定」(1957), 日本会属学会
- 4) 山本美喜雄: 日本物理学会誌, 18 (1963), p. 438~448
- 5) T. FUJIWARA and T. HUDITA: J. Sci. Hiroshima Univ., A8 (1938), p. 293~296
- 6) S. DOHI and T. YAMASHITA: Memoirs of Defence Academy, 1 (1957), p. 13~16
- 7) C. G. DUNN and G. C. NONKEN: Metal Progress, 64 (1953) 6, p. 71~75
- 8) J. LEWIS and S. HUANG: Rev. Sci. Instrument, 34 (1963), p. 271~273
- 9) S. KADEČKOVÁ and B. ŠESTÁK: Brit. J. Appl. Phys., 15 (1964), p. 1161~1163
- 10) 藤原武夫, 辰本英二: 広島大学理科紀要, 13 (1944) p. 235~237
- 11) C. S. BARRETT and L. H. LEVENSON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 137 (1940), p. 76~84
- 12) 山本美喜雄: 金属学会誌, 5 (1941), p. 324~333
- 13) 山本美喜雄, 渡辺慈朗: 金属物理, 5 (1959), p. 196~204
- 14) D. E. SWETS: J. Appl. Phys. 33 (1962), p. 1893~1894
- 15) C. A. EDWARDS and L. B. PFEIL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 109 (1924), p. 129~147
- 16) C. A. EDWARDS and L. B. PFEIL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 112 (1925), p. 79~110
- 17) D. F. STEIN and J. R. Low, JR.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 744~746
- 18) T. TAKEUCHI: Trans. Japan Inst. Metals,

投稿中

- 19) M. GENSAMER and R. F. MEHL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 131 (1938), p. 372~384
- 20) A. N. HOLDEN and J. H. HOLLOMON: J. Metals, 1 (1949), p. 179~185
- 21) H. SCHWARTZBART and J. R. LOW, JR: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 185 (1949), p. 473~479
- 22) W. H. PAXTON and A. T. CHURCHMAN: Acta Met., 1 (1953), p. 473~479
- 23) W. H. PAXTON and I. J. BEAR: J. Metals, 7 (1955), p. 989~994
- 24) J. J. COX, G. T. HORNE and R. F. MEHL: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 118~131
- 25) B. JAOUŁ and D. GONZALEZ: J. Mech. Phys. Solids, 9 (1961), p. 118~131
- 26) 村田 晃, 土肥祥壯: 日本金属学会誌, 25(1961) p. 324~328
- 27) N. P. ALLEN, B. E. HOPKINSON and J. E. MCLENNAN: Proc. Roy. Soc. (London) A234 (1956), p. 221~246
- 28) B. EDMONDSON: Proc. Roy. Soc. (London) A264 (1961) p. 176~197
- 29) M. EVERS: Z. Metallkunde 52 (1961) p. 359~364
- 30) B. L. MORDIKE and HAASEN: Philosophical Magazine, 7 (1962), p. 459~474
- 31) T. TAOKA, K. SUZUKI, A. YOSHIKAWA and M. OKAMOTO: Acta Met., 13 (1965), p. 1311~1319
- 32) H. HU and H. H. PODGURSKI: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1113~1116
- 33) G. VENTURELLO and C. AUTONIONE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1433~1439
- 34) C. ANTONIONE, G. DELLAGATTA and G. VENTURELLO: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 700~710
- 35) Hume-Rothery and RAYNOR: "The Structure of Metals and Alloys" The Institute of Metals, London (1956)
- 36) H. HU and R. S. CLINE: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 784~797
- 37) Y. YAMAMOTO and R. MIYASAWA: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A6 (1954), p. 333~342
- 38) R. W. K. HONEYCOMBE: Metallurgical Rev. 4 (1959), p. 1
- 39) H. H. KRANZLEIN, M. S. BURTON and G. V. SMITH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 64~70
- 40) R. D. LEGGETT, R. E. REED and H. W. PAXTON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 679~680
- 41) P. W. BRIDGMAN: Proc. Nat. Acad. Sci. 58 (1923), p. 166; *ibid*, 60 (1924) p. 306
- 42) H. TAKAGI, S. NAKAMURA, Y. NAKAMURA, J. HAYASHI, K. FURUKAWA and M. ASO: Jour. Phys. Soc. Jap., 9 (1954), p. 204~208
- 43) H. TAKAGI and M. KOYAMA: Bulletin. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 32 (1954), p. 28~29
- 44) 近角聡信: 単結晶作成法 (日本物理学会, 単結晶作成法講習会テキスト) (1965), p. 91~96
- 45) R. C. HALL: J. Metals, 9 (1957) p. 1267~1269
- 46) S. KADEŤKOVÁ and B. ŠESTÁK: Brit. J. Appl. Phys 14 (1963), p. 927~928
- 47) H. HILLMANN und A. MAGER: Z. Metallkde, 51 (1960), p. 663~666
- 48) C. S. BARRETT: "Structure of Metals"
- 49) M. MAJIMA and S. TOGINO: Sc. Pap. I.P.C.R., 7 (1927), p. 259~
- 50) T. TAOKA, E. FURUBAYASHI and S. TAKEUCHI: Jap. J. Appl. Phys. 4 (1965), p. 120~128
- 51) D. F. STEIN, J. R. LOW JR and A. U. SEYBOLT: Acta Met., 11 (1963), p. 1253~1262
- 52) 岩山健三: 私信
- 53) 三原昭, 山下忠美: 第11回応物連合講演会予稿集 (1964年春季) 2, p. 126
- 54) T. FUJIWARA: Memo. Def. Academy, 2(1963), p. 127~145
- 55) T. FUJIWARA, S. DOHI and J. SUNADA: Jap. J. Appl. Phys, 3 (1964), p. 129~131
- 56) C. S. BARRETT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min, Met & Pet. Eng., 161 (1945), p. 15~64
- 57) A. R. LANG: J. Appl. Phys., 29 (1958), p. 597~598
- 58) L. G. SCHULZ: J. Metals, 6 (1954), p. 1082~1083
- 59) S. AMELINCKX: "The Direct Observation of Dislocations" 1964, Academic Press, New York and London.
- 60) T. TAKEUCHI: J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965), p. 942~954
- 61) C. E. MORRIS: Metal Progress, 56 (1949), p. 696~699