

鉄針状結晶(ウイスキー)の製造と若干の性質について

Studies on the Production of Iron Whiskers and the Properties of Iron Whiskers

大蔵明光*・金子恭二郎**

Akimitsu OKURA and Kyojiro KANEKO

鉄 Whisker は微小繊維状単結晶で、完全結晶構造に近く、理論強度に近い強さをもち、しかも酸化しにくく、高温強度も大きく、電磁気的性質もすぐれ、各種の特性を有するので注目をされている。そこでこの小論では、これらの鉄 Whisker の製造の基礎と、製造した鉄 Whisker の成長方向、および引張実験に関する特性などについて検討した結果を述べる。

1. ま え が き

微小繊維状単結晶であるところのウイスキーは大別して2つに分かれる。第1は金属ウイスキーで、第2は非金属ウイスキーである(金属酸化物・炭化物を含む)。いずれの場合も結晶構造は完全結晶に近く、したがって強度についてみれば理論的強度に近い値をしめし、金属ウイスキーの場合であれば電気的特性、耐熱、耐酸性の点でもすぐれているので注目されている。

ウイスキーの強度は種々の金属、金属酸化物、炭化物により異なる。またウイスキーの長さ、太さ、成長方向によっても異なる。なかでも鉄ウイスキーの強度は金属ウイスキー中でも著しく大きく^{1),2)}、引張り強さが1300 kg/mm²以上のものが測定されている。これに比較して同じ金属でも銅、銀などのウイスキーの引張り強さはかなり低く、それぞれ331 kg/mm² および176 kg/mm²程度である²⁾。

ウイスキーは製造が比較的困難で、結晶が微小であるから、これを直ちに利用する可能性は現在のところかなり制限されている。しかし、それでもウイスキーはすぐれた性質をもっているので諸外国ではその実用化研究が進められつつある³⁾⁻⁶⁾。

ウイスキーの製造には多くの方法があり^{6),7)}、また塩化鉄のガス還元による鉄ウイスキーの生成に関する報告も多くおこなわれている⁸⁾。

塩化鉄のガス還元による鉄ウイスキーの生成の際には塩化鉄に混入する添加物がウイスキーの形成に大きな作用をおよぼし、とくに $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を加えるとウイスキーの成長が良好におこなわれることが報告されている⁸⁾。しかし $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の添加量が具体的にいかなる場合にもっとも有効であるのかについては報告されていない。

Gorsuch⁹⁾は、長いウイスキーは普通成長開始時には、酸化物粒であったと思われる鉄粒群から発生しているのを観察しているが、添加酸化物がウイスキーの成長にどのような機構で影響をおよぼすのかについては明らかに

していない。結局 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ は鉄ウイスキーの核ないしは成長になんらかの役割りを果していると結論している。

塩化鉄のガス還元による鉄ウイスキーの成長の際、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の添加がはたす役割りについては、いまだ明らかにされていない点が多いので、この点の解明を試みた。

従来報告によれば、鉄ウイスキーの長さは長いもので3 cm ないし5 cm であるとされている。著者らはさらに長いウイスキーの生成の可能性についても試み、鉄ウイスキーの製造に必要な、基礎資料を得ることができた。

またこのような製造装置により、生成した鉄ウイスキーの機械的性質についても検討を加えてみた。Brenner⁹⁾は1956年に注目すべき実験をおこない、またその後他の人¹⁰⁾によっても報告されている。

吉田¹¹⁾らはインストロン型の引張り試験機を用いて応力-ひずみ曲線を得て、運動学的実験をはじめおこなった。著者らもインストロン型の試験機により室温での強度、および20~230°Cの温度範囲での応力-ひずみ曲線を得てfcc金属に比較しあまり研究されていないbcc遷移金属である鉄ウイスキーの機械的な性質を定性的、定量的に実験をおこなってみた。ここでは以上のごとく比較的優れた性質をもちながら、いまだ十分な研究がおこなわれていないところの鉄ウイスキーの製造と若干の性質について著者らの実験結果にもとづき検討を加えてみることにする。

2. ウイスキー製造に関する実験

(1) 実験装置および実験方法

ウイスキー製造の原料としては市販されている $\text{FeCl}_2\text{nH}_2\text{O}$ を主原料としてもちい、添加物として市販の Fe_2O_3 、インド産赤鉄鉱、ネパタ産赤鉄鉱、キリブル産磁鉄鉱を250 meshに粉砕し使用した。

$\text{FeCl}_2\text{nH}_2\text{O}$ および添加鉄石の化学組成を表1に示した。

図1に実験に使用した装置を示す。炉は15kVの横型シリコニット炉で反応管には直径50 mm ϕ 、長さ100 cmの不透明石英管を使用した。反応部の温度は、 P_1-P_4 の熱

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 東京大学工学部冶金学科

表1 添加物の化学組成

	T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	P	S	Cu		SO ₄	Zn	Cu	Fe ⁺⁺
C. P. Fe ₂ O ₃	70.0										FeCl ₂ ·nH ₂ O	0.02	0.02	0.01	0.3
インド産 Fe ₂ O ₃	63.50	4.08	2.46	0.14	0.20	0.11	0.16	0.039	0.007	0.005					
キリブル産 Fe ₂ O ₃	61.70	2.09	4.80	0.17	0.50	0.13	0.09	0.075	0.022	0.009					
ネバタ産 Fe ₂ O ₃	60.90	5.93	1.55	1.25	1.37	0.09	0.05	0.219	0.09	0.022					
ロオンピン Fe ₂ O ₃	59.80	5.13	3.07	0.39	0.53	0.14	0.41	0.054	0.023	0.060					

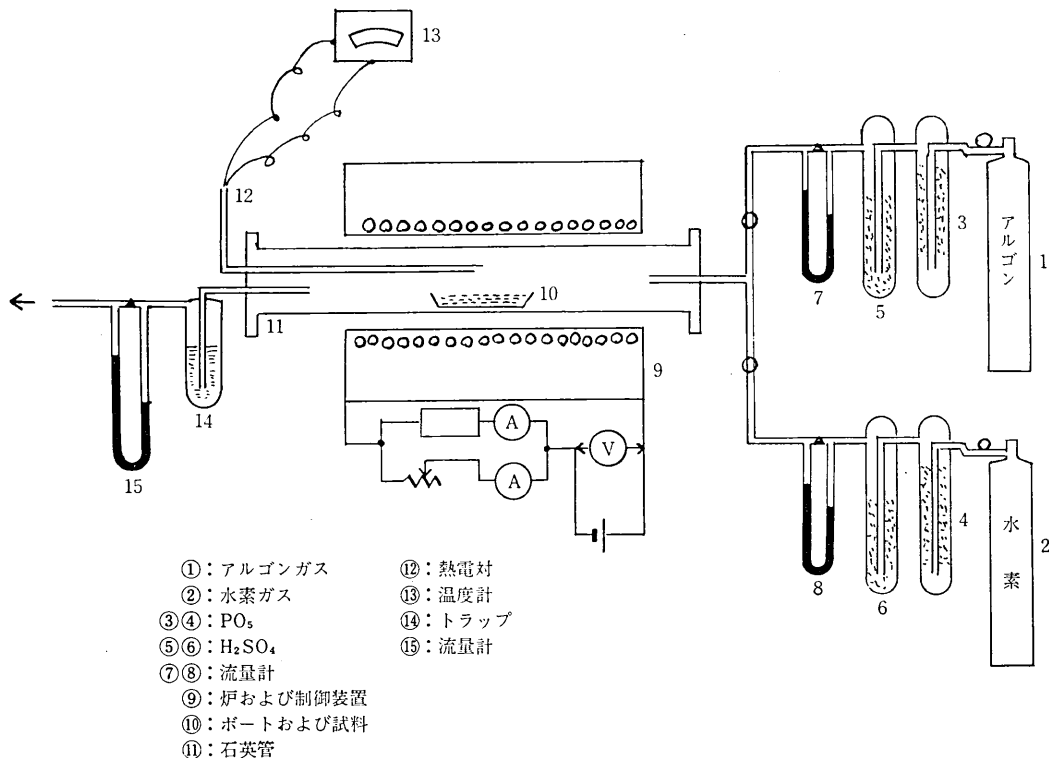


図1 実験装置の概要図

電対により測定し、あわせて炉の温度調節は自動調節器により ±2°C の温度範囲で調節できる。

還元温度は実験的に求めたウィスカー生成のもっとも良好な温度範囲 677°C~750°C を選んで実験をおこなった。

なお、FeCl₂ の蒸気圧とウィスカーの生成量との関係を調べるために最適温度を含む 600°C~900°C の温度範囲で実験をおこない、反応容器には Degussa 製アルミナポート、西村工業製アルミナポート、また普通市販されている亜鉛鉄板を塩酸処理して亜鉛を除いた鉄板製ポート、ニッケル板製ポート、18-8 ステンレス鋼板製ポートの5種についてそれぞれ実験をおこなった。この生成容器は工業化の場合重要な意味をもつ。

添加物の量は、それぞれ重量割合で 1%、10%、20%、30%、40%、50% で添加物量がウィスカーの生成におよぼす影響を調べた。

以上の実験はいずれの場合も FeCl₂nH₂O をポートに入れ、炉内に装入してアルゴンガス中で昇温し、所定の

温度に達してから水素ガスに切換えて還元を行なう方法をもちいた。

(2) 実験結果

1) ポートの種類と添加物の量との関係

Degussa 製アルミナポート中で FeCl₂nH₂O のみを還元した場合には、立体顕微鏡でウィスカーの生成は観察されなかった。しかし FeCl₂nH₂O に添加物として Fe₂O₃ をそれぞれ 1%~50% 添加すると、ウィスカーの生成量に差はあるが、それぞれウィスカーの生成が観察された。

図2に異なった二種のポートと添加物量、ウィスカーの生成状況を示した。この結果からもわかるように、添加物量 15% の場合がウィスカーの生成がもっとも良好であり、西村工業製アルミナポートの場合もほぼ同様の結果を得た。生成ウィスカーの写真を写真1, 2に示す。

図2中には鉄製ポートを用いた場合の実験も示してある。図中からもわかるごとくウィスカーの生成量は鉄製ポートを用いた時、添加物量の多少に左右されることな

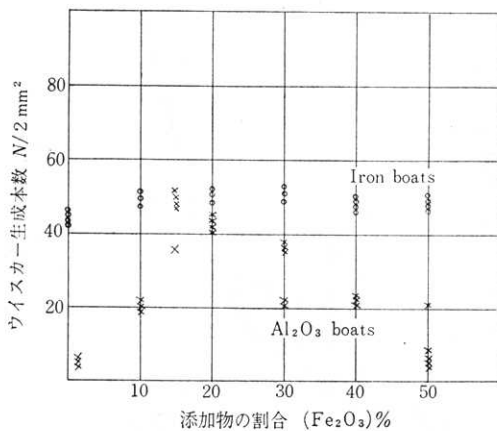


図2 Fe₂O₃ 添加量とウイスキー生成量との関係

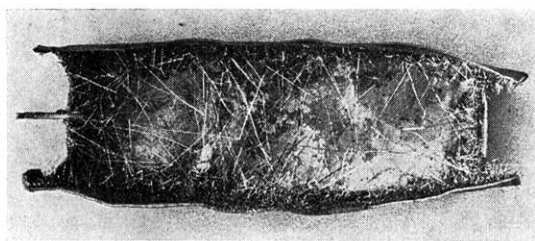


写真1 ボートに生成した鉄ウイスキー ×1/2



写真2 ボート壁面に種々の方向で生長した鉄ウイスキー (生成条件は 677°C, 水素 300 cc/min) ×20

く生成し、アルミナ系ボートに添加物を加えた場合の最高値にはほぼ等しい値を示している。以上の実験結果によれば、アルミナ系ボートの場合には添加物の混入が必要であることがわかる。添加物として Fe₂O₃ を混入する場合その混入量の増大にともなってウイスキーの生成傾向も大きくなるが、15% の混入量を最高値としてそれ以上増加しても生成量は増加せず、むしろ逆に減少の傾向を示している。

ニッケル板製ボート、ステンレス鋼板製ボートも鉄製ボートとはほぼ同様の生成傾向を示した。

2) 添加物の種類の影響

とくにアルミナ系ボートには添加物としての酸化鉄が必要であることが明らかとなったが、その酸化鉄の形態によってウイスキーの生成状態が異なるか否かを知る必

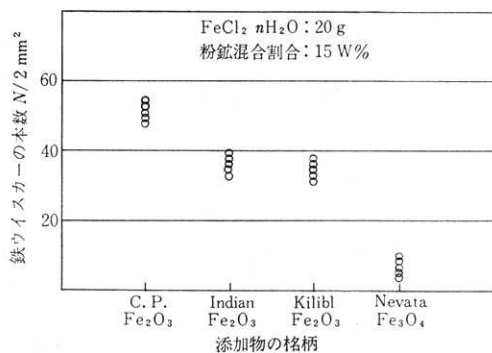


図3 鉄ウイスキーの生成量と添加物(鉱石)の種類との関係

要から、表1に示した銘柄の鉄鉱石をそれぞれ使用し実験をおこなった。その結果を図3に示す。

キリブル産赤鉄鉱、インド産赤鉄鉱を添加物として使用した場合はほとんどウイスキーの生成量に差はなく、30~40 本/2mm² であり、試薬の Fe₂O₃ につぐ良好の値を示している。

磁鉄鉱であるところのネバタ産鉄鉱石は、他の赤鉄鉱に比較し、ウイスキーの生成量が著しく少なく、長さ、太さも赤鉄鉱系に比較し短かく、細い傾向を示した。

3) 反応温度および流量の影響

反応ガス流量と生成量との関係については明かな関係は得られないが、ガス流量と生成ウイスキーの径との間には一定の関係がある。これらの結果を図4に示す。ガ

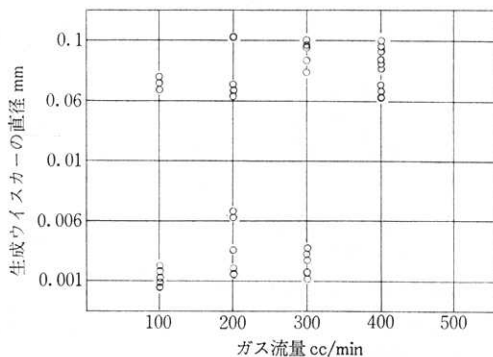


図4 還元ガス流量と生成ウイスキーの直径との関係

ス流量の増加に従ってウイスキーの径も増大する傾向を示している。この場合の基準としては、ウイスキーの長さ5 mm 以上で 2mm² あたりを対象として図示した。図から明らかなごとく、反応ガス流量が 400 cc/min 以上になるとほとんどのウイスキーの径は 0.06 mm 以上となる。

FeCl₂nH₂O の反応完了時間を次のごとく設定した。すなわち、FeCl₂nH₂O の反応炉前後のガス流量の差が零になった時点完了時点とし、この時点と温度との関係について調査し、その結果を図5に示した。図示したごとく一定の関係があり、温度上昇とともに反応完了時間は短くなり、850°C においては約 30 min で完了する

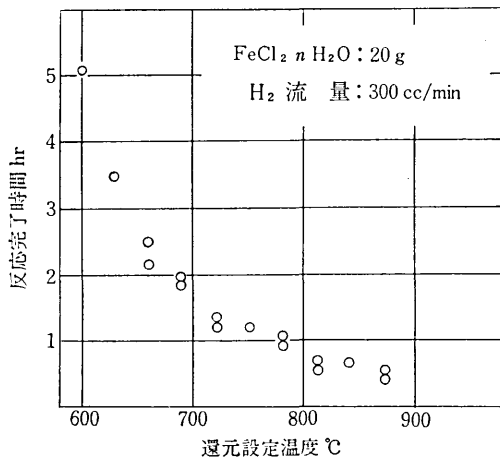


図5 鉄ウイスキアの生成完了時間と温度との関係

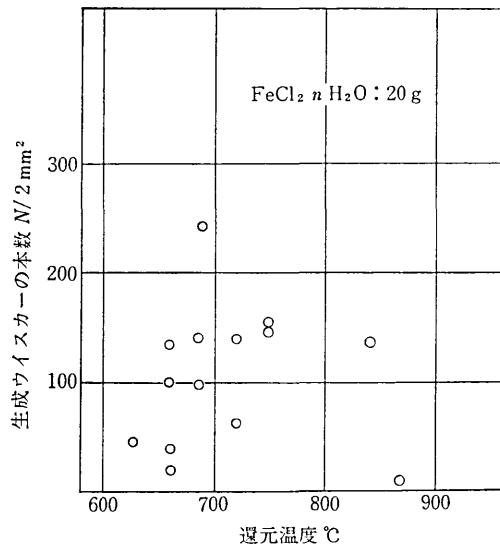


図6 各温度における生成ウイスキアの長さ 10 mm, 径 0.003 mm 以上の分布

が 600°C においては 5 hr を要する。

図6に各温度と長さ 10 mm, 径 0.003 mm 以上のウイスキアの生成分布を示した。

650°C~750°C の温度範囲に多くのウイスキアが分布していることが図からもわかる。

図7にウイスキアの生成量と FeCl₂ の蒸気圧との関係を示した。ここで使用した蒸気圧は流動法によって求めた値を使っているので見掛けの蒸気圧である。

蒸気圧は温度上昇にしたがって高くなるが、ウイスキアの生成量は蒸気圧が高くなるにしたがって低下し、もっとも多くを生成する範囲は、FeCl₂ 蒸気圧 10 mmHg の範囲であることがわかる。

4) ウイスキアの形状について

反応ガス量, 反応温度によっても若干異なるが, 700°C, 300 cc/min の条件下で製造した代表的ウイスキアを X 線回折により調べ, その結果を表2に示した。

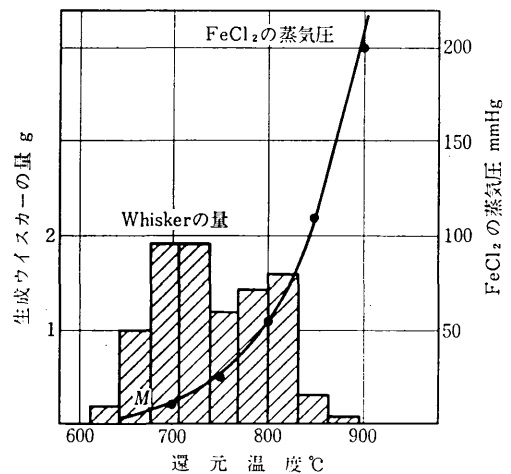


図7 鉄ウイスキアの生成量と反応温度および FeCl₂ の蒸気圧との関係

表2 鉄ウイスキアの成長方向と断面形状

試料番号	方向	面	断面形状	広さ(μ)
24	<110>	(100)	板状	50×200~300
36	<100>	(100)	正方形	80×80
44	<110>	(100)	板状	40×200~300
47	<100>	(100)	板状	10×50
49	<100>	(100)	矩形	15×30
52	<100>	(100)	正方形	30×30
53	<100>	(100)	矩形	60×150
56	<100>	(100)	矩形	70×100
57	<100>	(100)	正方形	100×100

一つのポート中には種々の断面形状のウイスキアが生成する。比較的長い 4 cm~8 cm のウイスキアの成長方向は <110> で, またその断面形状は板状を呈している。一方 4 cm 以下のウイスキアには <100> 方向のものが多く, 断面形状は矩形か, あるいは正 4 角形を呈している。

断面形状が 6 角形, 3 角形を呈するウイスキアの多くは <111> の成長方向をもっている。これらの形状の異なるウイスキアの生成機構については後に考察を試みる。

5) 考えられる反応について

ウイスキアの成長が気相成長であると考え、FeCl₂ の蒸気と反応性ガスとの間の化学反応がウイスキア成長の鍵をにぎることになる。

FeCl₂ 分子の内部エネルギーが熱平衡分布の状態であると仮定すると, 内部エネルギーの高い状態にある分子のみが反応し, 生成系に移行する。エネルギー平衡分布は E₀ の反応エネルギーより高い状態にまで広がっていると考えることができる。

高エネルギー分子が, 分子の振動数に比例する速度 K_e で生成系に移っていくとすると, 分子に含まれる基準振動子の数を S, この分子エネルギーを ε, ε+dε をもつ確立は poisson 分布式

$$F(\epsilon) d\epsilon = 1/(S-1)! \cdot (\epsilon/RT)^{S-1} \exp(-\epsilon/RT)^{d\epsilon/RT} \quad (1)$$

であたえられる。

一方、 S 個の縮退した基準振動のうちの一つが E_0 以上のエネルギーをもち、残りの $(S-1)$ 個の振動子 ($\epsilon - E_0$) 以下のエネルギーが分配される。

その確率は、 $\{(\epsilon - E_0)/\epsilon\}^{S-1}$ であることが統計力学的に示される。

これをもとに K_ϵ をつぎのようにとると、

$$K_\epsilon = \begin{cases} 0 & \epsilon < E_0 \\ v \{(\epsilon - E_0)/\epsilon\}^{S-1} & \epsilon \geq E_0 \end{cases} \quad (2)$$

となる。ただし、 v は S 個の振動子に共通の振動数である。

poisson 分布式と (2) とから速度定数を計算すると

$$K^* = \int_0^\infty K_\epsilon \cdot F(\epsilon) d\epsilon \quad (3)$$

$$= v / (S-1)! \cdot \int_{E_0}^\infty (\epsilon - E_0/RT)^{S-1} \exp(-\epsilon/RT) \cdot d\epsilon/RT \\ = v \cdot \exp(-E_0/RT) \quad (4)$$

となる。

また、Von't Hoff の式に従って K_p を求めてみると

$$[\text{Fe}] \cdot [2\text{HCl}] / [\text{FeCl}_2] \cdot [\text{H}_2] = K_p \quad (5)$$

$$d \ln K_p / dT = Q/RT^2$$

$Q = E$ とおくと

$$d \ln K_p / dT = E/RT^2$$

$$K_p = \gamma \exp(-E/RT) \quad (6)$$

となる。

この結果、(4)式と(6)式とはまったく同型となり、Arrhenius の式と一致する。

ここで $\ln K_p$ と $1/T$ を図示すると図 8 に示す結果を得る。これから活性化エネルギーを求めると $E = 25.6$ kcal/mol となる。

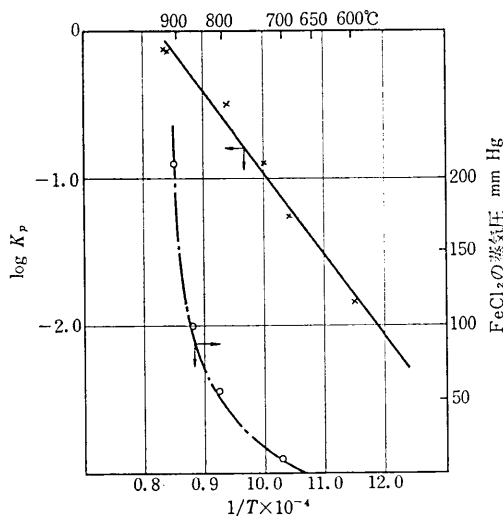


図 8 反応恒数 K_p と $1/T$ との関係および蒸気圧

また、 χ の値を計算すると $7.0 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1} / \text{mol}$ となり (6) 式に代入して

$$K_p = 7.0 \times 10^{10} \exp(25.600 \text{ cal}/RT) \quad (7)$$

をうる。

(3) 考察

ボートの種類と添加物の影響について考察をすると、図 2 に示したごとく鉄板製ボートの場合ではウイスキーの生成量が添加量に左右されることなくほぼ一定値を示している。

アルミナ系ボートの場合は添加鉍石 15~20% にもっとも良好なウイスキーの生成範囲があることがわかる。

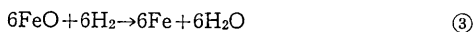
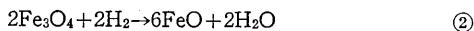
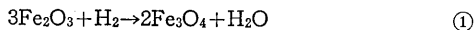
このようなウイスキー生成の差違は反応初期の核の形成と、形成以後の成長の機構が問題となるのでこの点について考察をおこなう。すなわち FeCl_2 の水素ガス還元による鉄ウイスキーの成長は、ボート壁に吸着した FeCl_2 蒸気、あるいはすでに吸着し反応をおえているところのウイスキーの核に吸着した FeCl_2 の蒸気は水素の到着と同時に反応をおこし、 Fe となりその表面のもっとも結晶を組むのに適したところ (エネルギーの高いところ) に組みこまれ成長していくと考えられる。そこで結晶の核の形成がどのようにしてできるかが問題となる。多くの文献では生成させようとする物質側の表面に露呈した転位、結晶粒界の不整、双晶等が核になりうることを指摘している。この考え方にもとづくとアルミナ系ボートの場合、結晶の格子常数の違い、転位 (セラミックス内の転位) の存在形態の違いによってウイスキーの生成素地としては不適當であるといえる。

したがって、アルミナ系ボートにおいては FeCl_2 の反応によって生成した Fe が壁面に二次元的に形成され、ウイスキー生成のための核形成を容易にしていると考えられる。

実験の際にはボート中の FeCl_2 の量がボートの容積によって制限される。たとえば 20 g の $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中の鉄量 5.6 g は、使用したアルミナ系ボートの表面積に比較しきわめて少なく、ボート壁面に薄膜状の二次元的な鉄膜を形成するのに消費され、ウイスキーの成長には供給されていない。したがって顕微鏡観察ではウイスキーの核となりうる立方体あるいは三角錐、多角柱状の鉄が壁面に観察されるのみである。

アルミナ系ボートでも酸化鉄を混入することにより、二次元的素地の形成を補い、きわめて良好に成長する。しかし図 2 に示したごとく混入比が 15% 程度において、もっともその影響が大きき、すなわち鉄量にして約 2g、20% 混入で約 3g となり、 Fe_2O_3 添加の場合はその Fe のすべてが二次元的鉄の形成と核形成に供給されることがわかる。

混入酸化鉄は溶解した FeCl_2 中に点在し、反応開始とともに



この過程を経て鉄になる。しかし①の反応において H_2O の生成を伴うので②の反応以降の反応よりも



④の反応が先行する一方



⑤の反応も進行しウィスカー生成に必要な Fe ができる。この場合ウィスカーの成長は反応容器前後の H_2 流量差から $P_{\text{HCl}} < P_{\text{H}_2}$ の条件においてもっとも良好であるといえる。

図3から見て Fe_2O_3 系鉱石が有利であることは、酸化鉄の被還元性の点からみても明らかである。とくに Fe_3O_4 系鉱石の還元実験からも知られるごとく、 Fe_3O_4 系鉱石は $400^\circ\text{C} \sim 570^\circ\text{C}$ の温度範囲においてもっとも還元性が良く、 700°C 以上においては極めて悪い。すなわち(2)の反応に従って FeO を生成する反応過程を経ると還元率100%に到達するのに長時間を要するという点である。したがってウィスカーの生成に寄与する点が少ない。すなわち未還元状態が続くため FeCl_2 自身のFeによる核形成が先行し、 Fe_2O_3 系鉱石と異なり、核形成に寄与しないので添加の効果が現れないといえる。

アルミナ系ポートに比較し鉄板製ポートの場合は二次元的な鉄薄膜の形成は必要なく、素地としての鉄板面に核を生成し、ウィスカーは成長する。しかし市販鉄板を 800°C で熱処理した後ポートを製作し、ウィスカーを生成せしめるとあまり良い生成分布を示さなかった。この熱処理をした鉄板を再び圧延し、使用した場合にはウィスカーの良い生成分布を示した。これらの事実から類推をすると熱処理によって、鉄板内の歪み、あるいは結晶不整などが取り除かれたため、ただちに鉄板面がウィスカーの核になりえなかった結果といえる。

ガス流量とウィスカーの形状についてみると、反応ガス 100 cc/min 、 200 cc/min においては比較的小径のウィスカーが成長するのに対し、 400 cc/min の流量になると大径のウィスカーが生成する傾向にある。

顕微鏡観察によると壁面に生成した多くの核が観察される。これは鉄原子の供給によって以後ウィスカーに成長するもので、この段階ですでにウィスカーの形状(太さ、断面形状)が規定されていると考えられる。

図7に FeCl_2 の蒸気圧と温度、ウィスカーの量の関係を示したが、ウィスカーの成長は FeCl_2 の蒸気圧にきわめて深い関係をもっていることがわかる。すなわち FeCl_2 の融点は 677°C であり、その温度以上では温度上昇とともに蒸気圧は高くなる。しかしウィスカーの成長量は蒸気圧に比例的に増加することなくむしろ低下している。この原因については FeCl_2 の蒸気が反応管内に充満

し炉内の温度勾配により、低温部には再結晶して付着する。もし 800°C あるいは 900°C におけるごとく高い蒸気圧の場合、未反応のまま炉外に搬出されることもあり、そのためウィスカーの成長に寄与しないといえる。

実験結果によると $677^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 近傍でもっとも多くの FeCl_2 分子がウィスカーの成長に寄与する臨界範囲があるといえる。

ウィスカーの成長方向と断面形状とは密接な関係がある。これは二次元的な核生成が最後まで影響し、最後のウィスカーの形状を決定する。生成ウィスカーを電解研磨法により 2μ の厚さの試料を作成し、電子顕微鏡により観察したが転位の存在は確認できなかった。このことは、とりまなおさずウィスカーの成長の機構が問題となるわけで、今日までの理論で述べられていたラセン転位で説明することが困難になる。最近 V. L. S. (Vaper Liquid Solid process)法によってウィスカーの成長機構を説明していることが試みられているが、鉄ウィスカーの場合は先端成長であることからこの理論は適用できない。

実験途中でポート内を顕微鏡で観察すると、ウィスカーの核となりうる二次元的層が観察できる。壁面に種々の形状をした立方体、三角柱、多角柱を呈する鉄が存在し、その中には鉄が互いに接着して双晶に類する形をもつもの、また中心部が凹状を呈する立方体が観察される。

これらはいずれも以後鉄分子、あるいは原子の供給があればウィスカーとして成長するものであるといえる。

3. 鉄ウィスカーの性質

前記のごとくして生成した鉄ウィスカーを分光分析により組成を調査した結果、不純物としては Cu: 13.0, Cr: 2.0, Sn: 0.5, Ti: 0.1 ppm であった。この不純物はもちろん、製作育成する原料であるところの $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、また育成容器によっても左右される。この分析結果は Degussa 製アルミナポートにより育成したもので、容器からの不純物でなく原料であるところの $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中の不純物が濃縮しウィスカー中に介在したものと考えられる。

生成したウィスカーをインストロン型の引張り試験機に取り付ける。この場合の接着剤はセルロイドをアセトンで溶かして作り、約 10 min で固化するよう調整した。

ここでは成長方向と強度との関係、および特にウィスカーの大きさの効果と温度(不活性ガス下)との間にあらわれるセレーション、および温度依存性を示した上部、下部降伏点について検討を加えてみる。

(1) 実験装置と実験方法

図9に示す引張試験装置をもちいて調査した。試料の周囲は温度、湿分の影響を考慮して乾燥アルゴンガス中で試験できるよう工夫した容器中でおこなった。したが

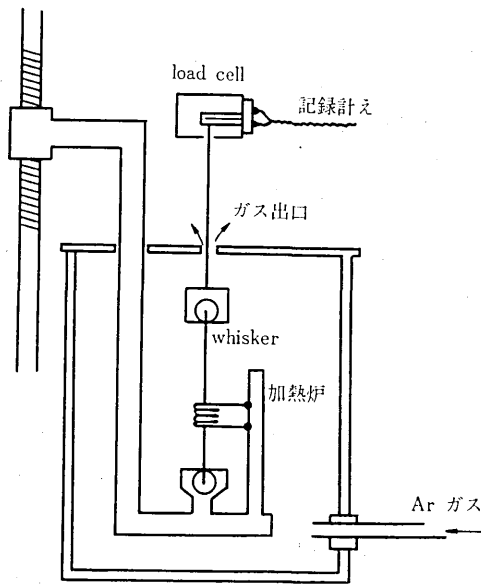


図9 引張試験装置の概要図

って常温での実験と、高温中での実験条件とは温度以外は同様であると考え。使用したウィスカーは生長方向と応力との関係の測定には $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ のものもちいて 50 回の平均値で表わした。なおセレーションと大きさ効果についての実験試料は $\langle 100 \rangle$ の成長方向と 4 つの $\{100\}$ の側面をもつウィスカーを選択して資料とした。

直径(断面積の平方根)を 750 倍の金属顕微鏡によって測定し、それらは $10 \sim 30 \mu$ が最も多く、長さは $2 \sim 30 \text{ mm}$ と変化し、引張速度は毎分 $0.1 \sim 1.0$ の範囲でおこなった。 $75 \sim 230^\circ\text{C}$ の実験では接着剤の温度に対する制限からニクロム線による局部加熱でおこなった。応力-ひずみ曲線を書く記録計の感度は、応力の上昇に対しては十分に働いたが、急激な応力落下に対しては追いつけなかった欠点はまぬがれなかった。

(2) 結果

1) 強度

図 10 に Brenner の結果と著者らの結果を比較し図示した。Brenner の場合にはウィスカーの製造条件およびウィスカー中の介在元素が明らかにされていないが、おそらくアルミナ系ポート中に純粋 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を添加し製造したものと思われる。

図でわかるごとく、著者らの結果とはほぼ同様の結果を示しているが、著者らもちいたウィスカーは Fe 系ポート中で製造せる $10 \mu \sim 30 \mu$ の範囲の比較的径の大きなものである。Brenner によれば、図中の点線は

$$\sigma = 1630/d(\mu) - 50 \text{ kg/mm}^2 \quad (d < 25 \mu)$$

で表わされる。著者らの使用した $d > 25 \mu$ ウィスカーでもほぼ同様の結果となる。

次に伸び率についての結果を図 11 に示した。この場

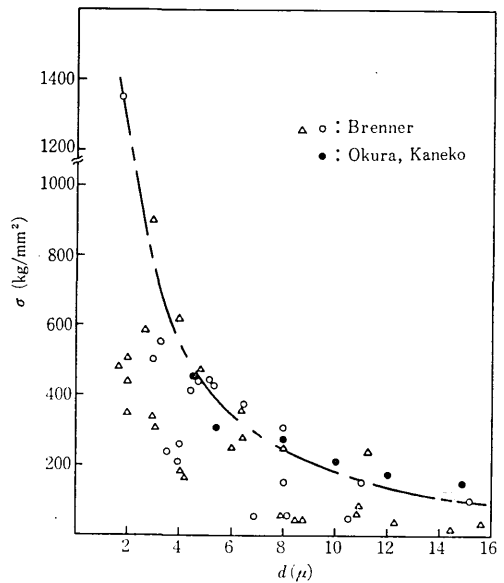


図 10 鉄ウィスカーの強度に対する寸法効果 (Brenner, Okura, Kaneko)

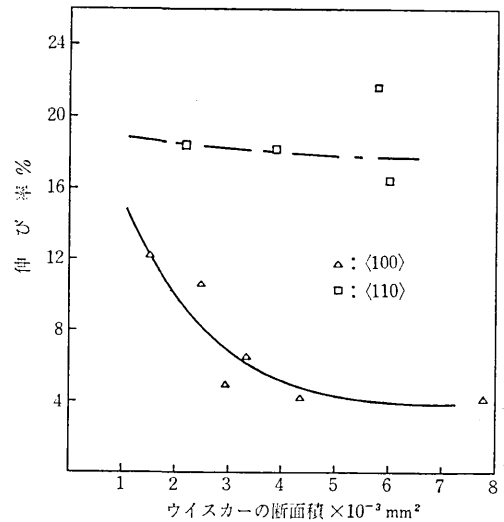


図 11 ウィスカーの伸び率と断面積との関係 (成長方向の異なるウィスカーについて)

合は、成長方向とウィスカーの径の差によって伸び率が異なり、特に $\langle 110 \rangle$ 方向のものはほぼ直線的に $16 \sim 20\%$ の伸び率を示し、 $\langle 100 \rangle$ のものはその限りでなく、径の変化に対して急激な伸び率の変化を伴っていることがわかる。

2) $20 \sim 230^\circ$ の範囲における塑性

金属の降伏に関する研究は、Johnston-Gilman の理論および結晶粒径を関数とする Petch の式などが中心となって議論されているが、ここで著者らの実験結果であるところの応力-ひずみ曲線をもとに検討を加えてみる。

室温時でのウィスカーの直径によって、変化する応力-ひずみ曲線の 3 つの例を図 12 に示した。直径のもっとも細い 4.9μ の場合 (a)、弾性変形領域は 3% に達し、

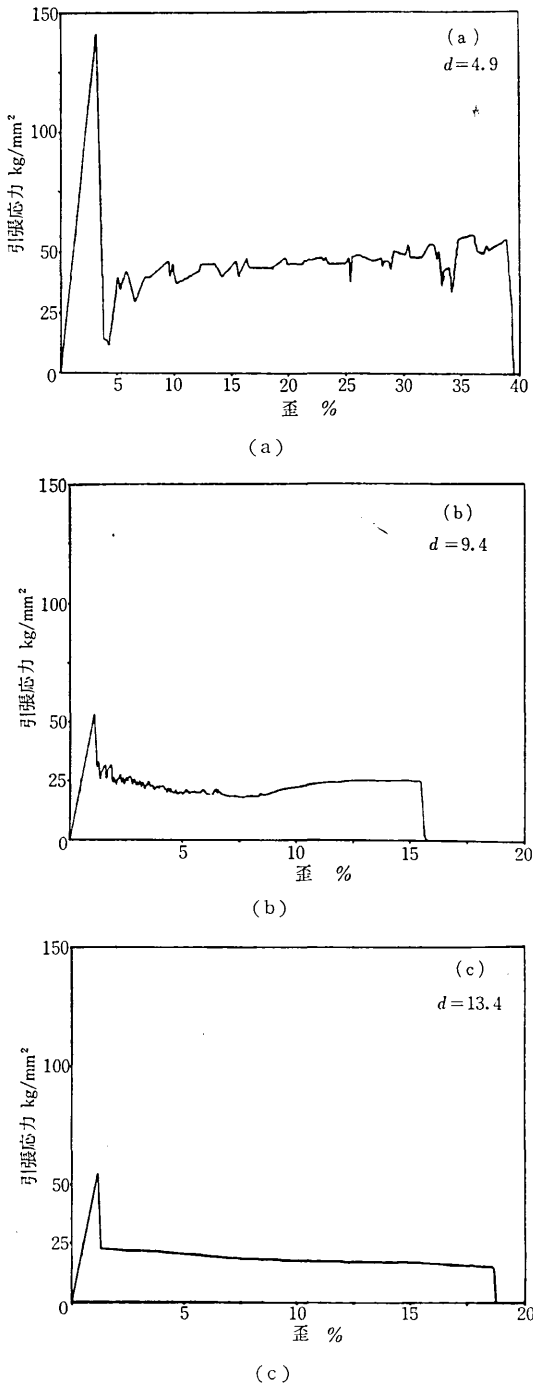


図 12 径がことなるウイスキアの室温における応力-ひずみ曲線
引張方向 (100), ひずみ速度: 0.1~1.0

降伏の後、流動的なセレーションを示しながら 40% 近くまで伸び、破断した。破断後の試料はわん曲していた。

直径 9.4 μ の試料 (b) では、約 1% で降伏し、降伏後からは 3% まで上に凸なセレーションを示し、さらに流れのような変形を 8% まで行ない、その後静かな応力で 15% まで変形し破断した。

直径 13.4 μ (c) の応力-ひずみ曲線を次に示した。試料の直径がこれより大きい場合の応力-ひずみ曲線は、これと定性的に全く同様である。約 1% で上部降伏点に達し、その後加工硬化を示すことなく静かな応力の塑性変形を伴ない 15~25% まで行ない、破断した。室温においては上部降伏点を顕著に示した後加工硬化のない塑性変形領域に入り、約 10 μ を境に、それ以下の径のウイスキーは激しいセレーションを示し、10 μ 以上では静かな応力曲線を示している。

次に 75, 120, 170, 230 $^{\circ}$ C のそれぞれについて引張り試験を行なった。写真 3 に各温度の直径約 20 μ の応力-ひずみ曲線を示した。この曲線からわかることは、高温になるに従って、降伏後セレーションをより顕著に示した。このセレーションは室温の場合と同様にウイスキーの直径が大きくなるに従ってなくなる傾向を示した。

この場合は試料を局部加熱 (直径 3 mm, 厚さ 2 mm のニクロム線ヒーターを使用) のため伸び率に関する値は誤差を含むため示さないが、純鉄の弾性定数がこの温度範囲に関して大きく変化しないことから¹²⁾、応力-ひずみ曲線の横軸の目盛りは、75 $^{\circ}$ C の場合を除いて、ほぼ等しいと考えられる。

なお、75 $^{\circ}$ C では室温に比較して定性的には変化を表現していないが、120 $^{\circ}$ C 以上ではセレーションを顕著に表現している。このセレーションは、小さきみな波で漸増し、周期的に急激な落下をする特徴がある。この周期的な応力の落下は高温になるにしたがってより明確になっている。

3) 顕微鏡によるすべり段と方位

200 $^{\circ}$ C で変形したウイスキーを写真 4, 5 に示した。写真では破壊した先端および破断まで変形した時のすべり段である。すべり段は 1 つだけのすべり系でない、複雑なすべり変形の結果であるが、巨視的にはすべり方向が一定している。破断後の試料を X 線によって引張方向が $\langle 100 \rangle$ 、4 つの側面が $\{100\}$ であることを確認した後、4 面のすべり線を観察し写真 6 に示した。その結果、すべり方向が $\langle 111 \rangle$ 、巨視的に見たすべり面が $\{112\}$ であった。大きなすべり段は昇温時の応力-ひずみ曲線でセレーションを明確に示す時に観察され、巨視的に見てすべて $\{112\}$ 面の方位であった。

4) 応力-ひずみ曲線とすべり段の対応

170 $^{\circ}$ C において、29.3 μ の径のウイスキーを引張り途中でクロスヘッドを止め、そのときの応力-ひずみ曲線と顕微鏡によって観察した変形後の試料を対応させた写真を、写真 7, および 8 に示した。写真 7 の応力-ひずみ曲線には、降伏、記録装置が追うことのできない応力の急激な落下が 6 回あらわれ、それに対応する周期的な大きい波をみることができる。またこの曲線に対応する顕微鏡での試料観察では、写真 6 に示すような大きなす

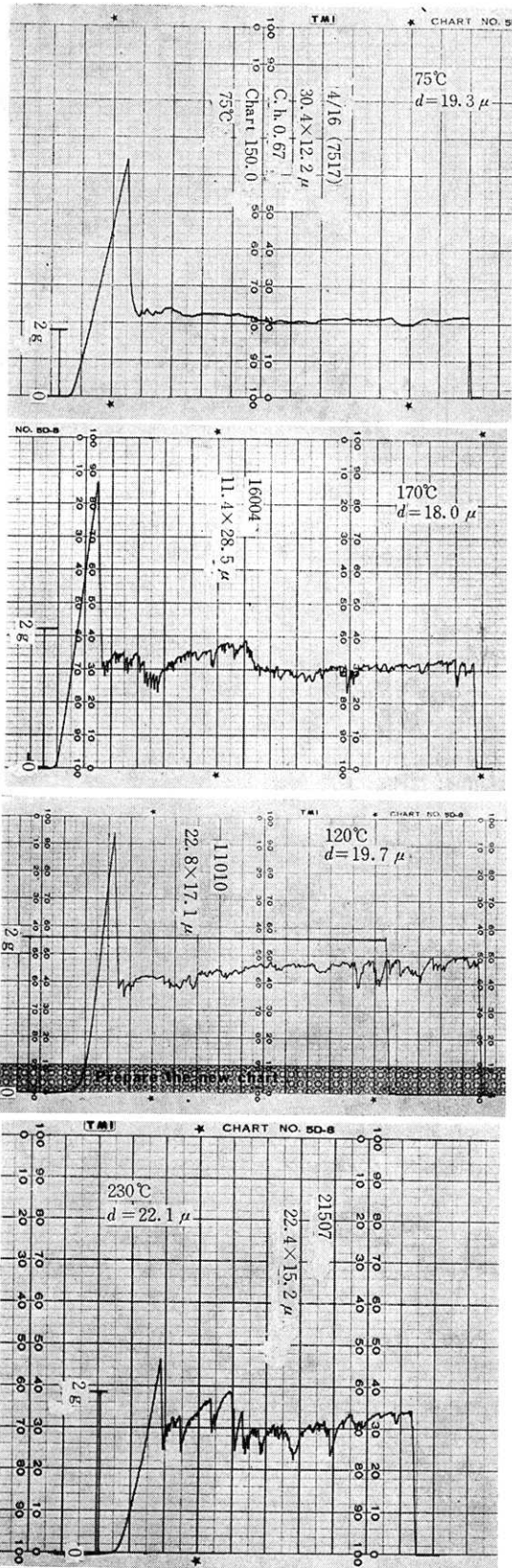


写真3 試料径約 20 μ の試料の応力-ひずみ曲線の温度による変化を試験したチャート

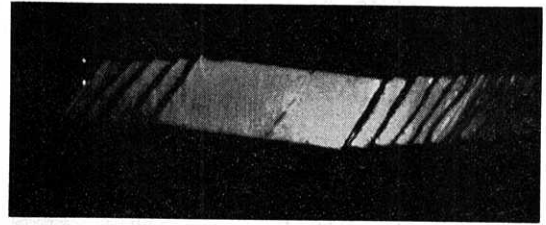


写真4 200°C で変形、破断した試験片の外観
大きな変形段は応力-ひずみ曲線のセレーションに対応している。表面段は単一すべり系でなく、複雑なすべり系を示唆する。(径: 30 μ × 630)

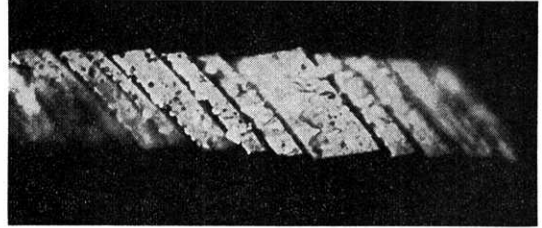


写真5 200°C の引張試験における破断部 (×760)

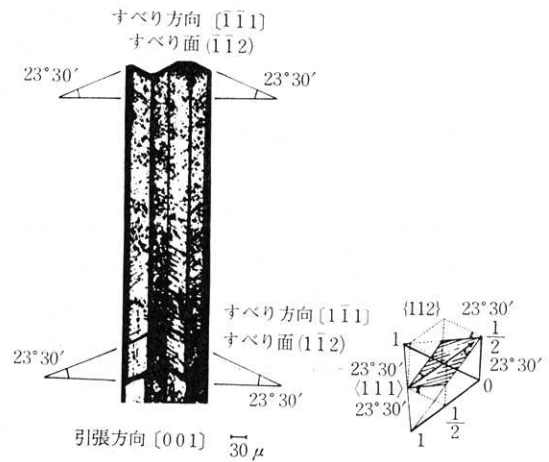


写真6 200°C で変形したときの表面すべり段とすべり線成長方向 $\langle 100 \rangle$, 側面 $\{100\}$, すべり方向および面はマクロには $\{111\}$, $\{112\}$

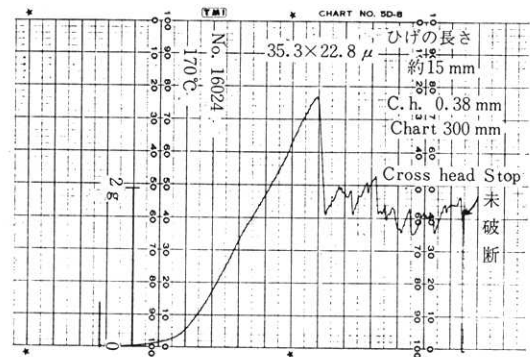


写真7 写真8と対応する応力-ひずみ曲線
降伏度6個のするどいセレーションが現れている。
試料径: 28.4 μ
べり段が6つあらわれている。このことから、現象的に

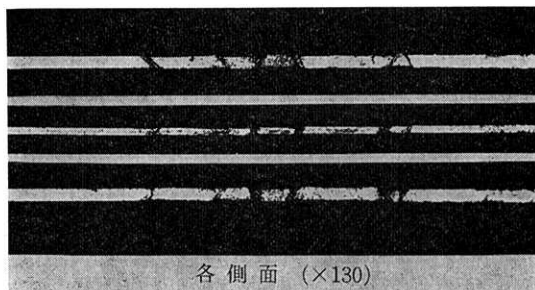


写真8 写真7に示した試料の側面の外観、6個の大きい変形帯が観察される。このような大きいすべり段は最初のセレーション以前には観察されない

セレーションとすべり段とが一致することが明らかになった。しかし径 40.8 μ のウィスカーを同じ条件下で実験してみたが、この場合、応力-ひずみ曲線には細い試料のような顕著なセレーションはあらわれず、変形した試料の顕微鏡観察でも、多様なすべり線が見られたのみで大きなすべり段は見られなかった。

これらによって、応力-ひずみ曲線で応力が大きく急激な落下が試料の大きなすべり変形と対応することが確認された。また直径 20 μ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 以上で顕著にあらわれたセレーションも、室温と同様にウィスカーの径が大きくなるに従ってあらわれなくなる。

5) 引張り応力と温度の関係

ウィスカーのような結晶特有の上部降伏応力および降伏直後に塑性変形を開始する下部降伏応力(あるいは流れ応力)を今までに得た曲線から求めてみる。セレーションのあらわれた場合は、降伏直後の応力上昇を開始する以前の点から求めた。図 13 および図 14 に上部降伏

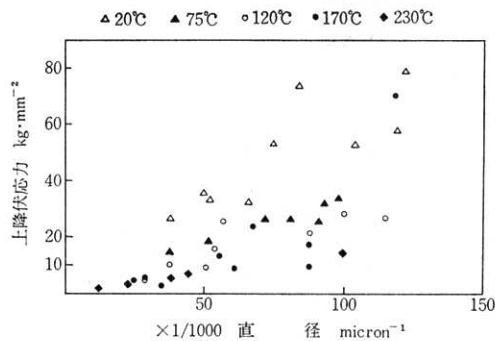


図 13 上部降伏応力と試料径の逆数との関係 (径は断面積の平方根とした)

応力、下部降伏応力を直径の逆数を横軸としてそれぞれ示した。若干のばらつきがあるが、各温度についてよい直線関係のあることから、最少自乗法によって次式の係数 A, B, C および D を求め表 3 に示した。

$$\sigma_{uY} = A1/d + B \quad (8)$$

$$\sigma_{lY} = C1/d + D \quad (9)$$

ここで、 σ_{uY} : 上部降伏応力, σ_{lY} : 下部降伏応力, その単位は kg/mm^2 , d : ウィスカーの直径, 単位は μ で

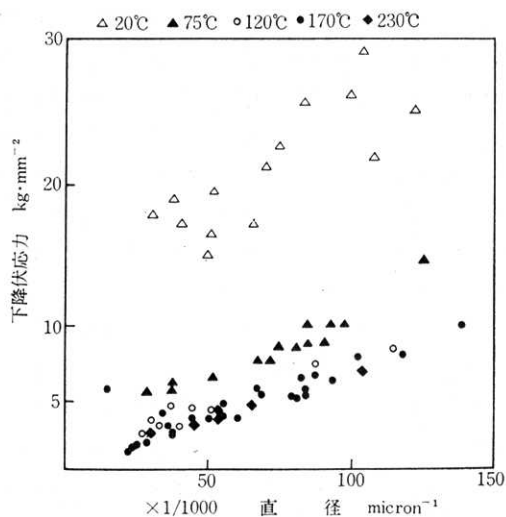


図 14 下降伏応力と試料径の逆数との関係の試験温度による変化 (径は断面積の平方根とした)

表 3 図 13, 14 から最小自乗法によって、 $\sigma_{uY} = A(1/d) + B$, $\sigma_{lY} = C(1/d) + D$ 式から A, B, C, D を求めた表

温度	20 $^{\circ}$	75 $^{\circ}$	120 $^{\circ}$	170 $^{\circ}$	230 $^{\circ}$
A	650.3	280.9	259.0	165.1	149.1
B	0.6	4.9	0.4	1.0	0.6

($\sigma_{uY} = A(1/d) + B$ として図 13 より求めた値, σ_{uY} : 上部降伏応力, d : 試料径, A, B: 常数)

温度	20 $^{\circ}$	75 $^{\circ}$	120 $^{\circ}$	170 $^{\circ}$	230 $^{\circ}$
C	137.3	88.7	67.6	68.9	55.2
D	11.2	2.0	0.9	0.3	0.6

($\sigma_{lY} = C(1/d) + D$ として図 14 より求めた値, σ_{lY} : 下部降伏応力, d : 試料径, C, D: 常数)

ある。

(8)(9) 式および表 3 によって計算した平均値としての上部降伏応力, 下部降伏応力を図 15, 図 16 にそれぞれ示した。

直径の平均が約 20 μ であることから図 15, 図 16 の降伏応力の対数を縦軸に、絶対温度の逆数を横軸にとり、図示したものが図 17 である。この関係は上部降伏応力であるがよい直線関係を示していることから、次式によって上部降伏応力の見掛けの活性化エネルギーを求めてみた。

$$\sigma_{uY} = K \exp\{-E_{uY}/RT\} \quad (10)$$

ここで E_{uY} : 活性化エネルギー, K: 定数, R, T: 一般に使用される常数と絶対温度である。

これによると $E_{uY} = 2.2 \text{ kcal/mol}$ であった。

下部降伏応力は 2本の直線をあらわし、20~75 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では勾配が急となり、120 $^{\circ}\text{C}$ ~230 $^{\circ}\text{C}$ の間では温度依存性が明らかにあらわれていない。

10 μ および 30 μ の応力を同様にプロットした場合、それぞれの上部降伏応力は 1本の直線で表わされ、下部

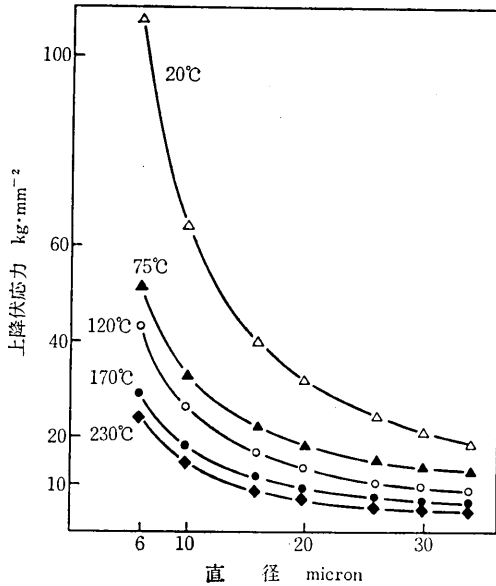


図 15 上降伏応力と試料径との関係の温度による変化 (各点の値は図 13 を用い $\sigma = A/d + B$ として求めた。σ: 平均上降伏応力, d: 試料径, A, B: 定数)

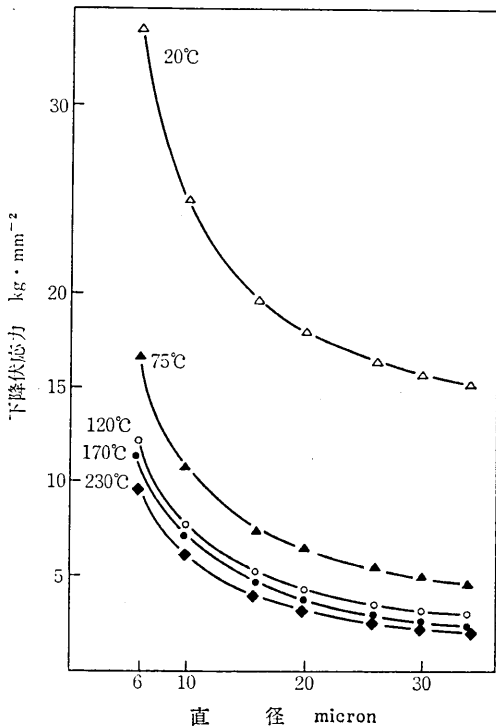


図 16 下降伏応力と試料径との関係の試験温度による変化 (各点の値は図 14 より $\sigma = C/d + D$ として求めた。σ: 平均下降伏応力, d: 試料径, C, D: 定数)

降伏応力はセレーションのあらわれる温度を交点に、ほぼ 2 本の直線によってあらわすことができる。

(3) 考察

1) 強度について

生成ウィスカー中に一本の転位も含まない。もっとも

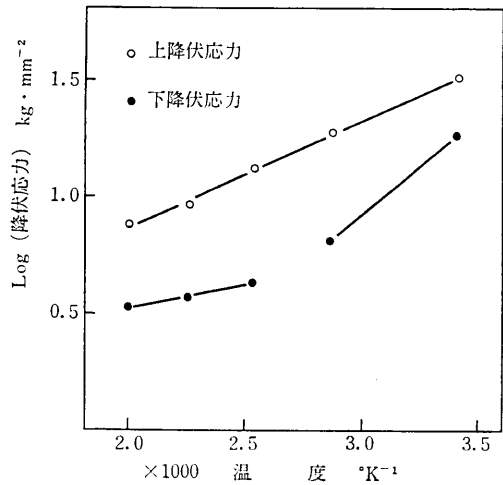


図 17 降伏応力の対数と試料温度の逆数 ($1/^\circ\text{K}$) との関係 (試料径: 20μ , 直線の勾配から計算された活性化エネルギー: 2.2 kcal/mol , 下降伏応力の場合セレーションが生じる温度になると勾配が変化する)

理想的な結晶である場合を考えると、鉄の原子間力に基づく shear 強度は、

$$J_m = G/2\pi \quad G: \text{shear modulus}$$

で表わされる。しかし現在の一般のウィスカーではそれの約 1/5 程度の強度しか示していない。これはやはり太さ、長さにもとづく表面積の増加によるマイクロクラックの存在確率の高さに原因するか、転位密度によると考えられる。マイクロクラックの場合は、その部分に引張応力が集中応力をまねき局部的に $\sigma' (\gg \sigma)$ の応力がかかり、クラックが伝播し破断する形をとると類推できる。

実際のウィスカーは成長方向によって表面積も異なりと共に、表面清浄度も異なる。すなわち成長方向が $\langle 111 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ のものは極めて清浄度の高いものであるが、 $\langle 110 \rangle$ の成長方向をもつものは 2 面の清浄度が低く、マイクロクラックの原因となりうる。この場合の強度は当然低い値を示す。もちろん転位密度にも依存すると考えられるが、実測をおこなっていないので、この観点からの検討はさしひかえる。

2) すべり帯とセレーション

吉田ら¹⁹⁾による銅ウィスカーの引張り試験において、加工硬化の始まる以前のセレーションは、次のように説明されている。新しいすべり帯の形成は、その中で起こる高速度の転位と早い転位増殖によって、応力を一応落下させるが、しだいに加工硬化して次のすべり帯が形成されるまで応力は高くなる。一方 Keh らは鉄と鋼の変形を運動力学的に論じ、彼らの実験に表われた $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲のセレーションが、少量の侵入型固溶元素によると結論している。

一般に bcc 金属の変形の現象は、そのすべり系の複雑さによって、fcc 金属から区別されている。しかし、著

者らの実験は鉄ウィスカーの変形が、大きさの効果によってセレーションを示すという点では銅のひげ結晶と定性的にかなりよく一致があることを示した。

Coleman¹⁵⁾は鉄ウィスカーを 77°K および室温で曲げたことによって変形し、焼鈍した後の試料を腐蝕することによって {110} 面の明確なすべり帯と大きく変形した {112} 面の変形帯を示している。また計算によれば¹⁶⁾、鉄中の二重交差すべりは転位間距離が 120 Å で発生する ($J=10 \text{ kg/mm}^2$)。

bcc 構造の金属が塑性変形する場合、次のような構造が一般的に考えられる。応力がかかると、剪断応力のより高いすべり面で最初にすべり変形が起こるが、他方、他のすべり系の面においても比較的になすべりが進行する。さらに二重交差すべりも発生する。その結果として、大きな変形帯が単一なすべり系だけでなく複雑なすべり変形として形成される。しかし、その変形帯の複雑さは変形する試料の大きさが小さくなれば、大きなものに比べてより単純になると考えられる。bcc 金属の変形現象をそのように考えると、鉄ウィスカーのセレーションを加工硬化領域の以前にリュードス変形を示した銅ウィスカーと同じように考えても大きな誤りではないと言える。

さらに、この考えを昇温時における実験結果についても適用してみることにする。

20 μ における応力-ひずみ曲線は 120°C 以上でセレーションをあらわし、一方、下部降伏応力は 120°C を境に、その温度以下において強い温度依存性を示し、以上ではほとんど温度に対して独立である。すなわち、セレーションをあらわさない温度範囲と比べて、セレーションをあらわす温度範囲では変形帯はより単純と考えられ、結果として変形応力は転位運動の障害の少なさから低くなると思われる。そして変形が変形帯だけで近似的に進行するようになると、変形応力は近似的に単一なすべり面の剪断応力と一致し、鉄単結晶の弾性係数¹⁷⁾が大きな温度依存性を示さないように、ほとんど温度に関して独立であると考えられる。

炭素あるいは窒素などの鉄中における侵入型元素の挙動は、Keh らの報告によって明らかにされつつあり、それらの侵入物を含んでいる可能性は鉄ウィスカーの場合にも注意されなければならない。しかし彼等が用いた試料の大きさが約 0.5 mm の直径であることは、著者らの実験とは大きく異なっている。

鉄ウィスカーの昇温時の応力挙動は、直径が大きくなるに従って消える傾向を示し、前図の 75°C のような応力-ひずみ曲線を示すようになった。これらの結果から、ウィスカーの示したセレーションが Keh らのいうところの不純物の効果によるものでなく、より純度が高く、より完全な結晶における大きさの効果であろうと考えら

れる。

3) 上部降伏応力

室温での引張り試料を顕微鏡によって観察した結果、鉄ウィスカーの塑性変形はリュードス変形であった。またその結果は、他のウィスカーにおいても確認されている。したがって降伏以前の試料は均一に伸びていると考えられ、上部降伏応力はリュードス帯の形成のための応力であろうと推測される。

リュードス帯の形成の機構がどのようなものであっても、室温の観察が昇温時にも適応できると考えれば、上部降伏応力の見掛け上の活性化エネルギー 2.2 kcal/mol はリュードス帯の形成のためのエネルギーであると考えられる。

4. ま と め

塩化鉄 FeCl_2 からの水素還元による鉄ウィスカーの生成と、生成ウィスカーの若干の性質を研究調査した結果、以下のような結論をうることができた。

1) 鉄板製ポートを使用する場合、添加物としての酸化鉄 (Fe_2O_3) を混入しなくてもウィスカーの生成は良好に行なわれる。

2) アルミナ系ポートの場合は、酸化鉄を混入しないと FeCl_2 中の Fe はポート壁面の二次元層の形成に消費され、ウィスカーの成長に寄与しない。

3) 酸化鉄の混入の場合、 Fe_3O_4 系鉱石よりも Fe_2O_3 系鉱石がよい結果を示し、しかも混入率として重量パーセントで 15~20 が最適である。

4) ガス流量の制御によってウィスカーの太さの調節が可能である。

5) ウィスカーの生成は、温度に対する依存性もあるが、むしろ温度変化に伴う FeCl_2 蒸気圧に左右され、10 mmHg 近傍がもっともよい結果を示す。

次に性質についてまとめると次のことが言える。

6) ウィスカーは室温によって、直径 15 μ 近傍で応力 40 kg/mm^2 以上の強度を持ち、中には直径 4 μ 以下のウィスカーが 450 kg/mm^2 以上の上部降伏応力を示し、塑性変形なく破断した場合がよくある。

7) 応力-ひずみ曲線には、上に凸なセレーションがあらわれ、それはウィスカーの直径および温度に依存するものであると言える。

8) セレーションは、すべり方向 <111>、巨視的に見た {112} 面の大きなすべり変形と対応した。

9) 下部降伏応力 (流れ応力) は、セレーションのあらわれる領域では温度依存性が弱く、セレーションのあらわれない領域では強かった。

10) 上部降伏応力の活性化エネルギーは 2.2 kcal/mol であった。

5. む す び

以上にのべてきた人体の数値表現とその自動処理が衣服構成など人間工学上の課題にどのような役割を果しうるかをまとめてみよう。

(1) 写真測量を行なうことにより複雑な人体の動きとその形状を正確に記録し測定することができる。

(2) 人体を滑らかに連続する曲面群で表現することにより、人体のもつ各種の幾何学的な変化を数値的および視覚的にとらえることができる数値人体モデルをコンピュータの中に記憶しておく。

(3) 本研究で用いた曲面あてはめの手法によれば、人体の計測にあたっては人体表面上の点の空間座標が与えられるだけでよい。そのため、体の表面に線を描く必要はなく、小さなバンソウ縞を貼りつけるだけでよいので測定の準備がきわめて簡便である。

(4) 数値人体モデルを用いてさらに人体の展開図を作成することができる。種々の動きをしたときの人体展

開図を描くと、人体の動きをその展開図上での動きとしてとらえられる。また展開図の作成にあたっては、いかなる展開軸に対する展開図も、展開軸の入力データを与えるだけであとは自動的に描画してくれる。

(5) 人体の展開図を作成すると同時に人体表面積を数値積分により計算することができる。人体の動きにより人体表面積の微小変化をとらえることもできる。

(6) 人体のある部位の動きと他の部位との相対関係を展開図上でしらべることができる。これは衣服構成を考える場合、人体をどのように展開したらよいか、および衣服のゆるみ量を割り出す上で基礎的な資料となる。

以上人体の数値表現とその自動処理に関して基礎的な研究の成果をのべてきたが、人間工学上の問題に対して本研究で示した手法はきわめて有効であると考えられる。

最後に本研究に用いた写真撮影および測定に協力してくださったお茶の水大学家政学部被服構成学研究室の方々および東大生産技術研究所丸安研空室の方々に感謝の意を表す。

(1971年6月24日受理)

(p. 12 よりつづく)

おわりに、この研究は故雀部高雄教授の示唆されたものである。(1971年6月22日受理)

文 献

- 1) Z. Gyulai, *Z. Phys.* 138 (1957) p. 317
- 2) S. S. Brenner, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) p. 1484
- 3) *Carborundum Co. reports.* 4 (1965) p. 72
- 4) S. S. Brenner, *J. Metals.* 11 (1962) p. 809
- 5) エゴーフ著: 「強さと硬さ」東京図書. 1965
- 6) ラビノヴィッチ著: 「金属の構造と強さ」東京図書 1965
- 7) 橋口: 「固体物理」1966, p. 12
- 8) P. D. Gorsuch, *AIME.* 1959, p. 771
- 9) A. W. Cochardt et al., *Naturwissenschaften* 42 (1955) p. 342
- 10) R. S. Wagner & W. Ellis, *Trans. met. Soc. AIME.* 233 (1965) p. 1053
- 11) G. W. Sears, *Acta Metallurgica.* 3 (1955) p. 361
- 12) K. Yoshida, M. Yamamoto & T. Onozuka *J. Phys. Soc. Japan* 22 (1967) p. 668
- 13) K. Yoshida, et al. *J. Phys. Soc., Japan* 24 (1968) p. 1099
- 14) A. S. Keh, et. 「Dislocation dynamics, edited by A. R. Rosenfield et. al.」(McGraw-Hill New York 1958) p. 239
- 15) R. V. Coleman, 「Growth and perfection of crystals」(John Wiley & Sons, New York, 1958) p. 239
- 16) 鈴木秀次: 「転位論入門」(アグネ, 東京, 1967) p. 113
- 17) K. Kawamura *Tohoku Univ. Sci. Rep.* (1) 25 (1936) p. 364