亜鉛單結晶の光像(第2報⁽¹⁾)

弗酸或いは鹽類水溶液によつて

腐蝕された亜鉛單結晶の光像*

山本美喜雄** 渡邊慈朗**

Mikio Yamamoto and Jirō Watanabe: Light Figures of Single Crystals of Zinc, Part II. Light Figures of Zinc Single Crystals Etched with Hydrofluoric Acids or Aqueous Solutions of Salts.

Following the first report,⁽¹⁾ we have observed light figures produced by the three principal crystallographic planes $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ of zinc single crystals, etched for different time-intervals with hydrofluoric acids or aqueous solutions of various salts, and examined the suitability of those figures for the determination of crystal orientations by the method of light figures. The results obtained are summarized in Table 1 of the text.

Distinct light figures of hexagonal symmetry are observed on $\{0001\}$ planes by a short-time etching with concentrated (40 percent) hydrofluoric acid, with a saturated aqueous solution of cupric chloride, with mixtures of saturated aqueous solutions of sodium sulphate and of chromic acid anhydride (95:5~80:20), or with dilute aqueous solutions of ammonium persulphate; these figures are suitable for determining an angle between the axis of a specimen crystal and the hexagonal axis $\langle 0001 \rangle$. While light figures of digonal symmetry on $\{11\bar{2}0\}$ or $\{10\bar{1}0\}$ planes obtained by etching with any one of the above-mentioned reagents are not so suitable or unsuitable for determining angles between the axis of a crystal and the digonal axes of the first kind $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, owing to the indistinctness or the inadequate form of the figures or the long etching-time required. Reagents other than those mentioned above produce indistinct light figures or nothing.

(Received June 27, 1949)

さきに著者は亜鉛單結晶を種々の酸或いはアルカリの水溶液によつて腐蝕した場合に観察される光像について研究した⁽¹⁾。その結果、亜鉛單結晶の結晶方向を光像法によつて完全に決定する、即ち結晶試料の幾何學的軸の六方軸 $\{0001\}$ に對する角度 θ のみならず、第1種の二方軸 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}\bar{1}0\}$ 及び $\{1\bar{1}20\}$ に對する角度 α 、 β 及び γ をも決定する爲には、沸騰しつつある苛性加里の飽和水溶液で20分間腐蝕した場合に観察される底面 $\{0001\}$ 及び2次面 $\{11\bar{2}0\}$ 或いは $\{10\bar{1}0\}$ の光像が最適であることが見出された。實際それ等の光像を用いて亜鉛結晶の結晶方向を決定したところ、1/10度の正確度で決定することが出来るといふ極めて良好な成績を得た⁽²⁾。併し、これ等の光像を得る爲には20分という割合長い腐蝕時間を要し、又腐蝕劑を加熱する面倒を伴ふ。そこで、特により短かい腐蝕時間で完全な結晶方向決定の爲に適した光像を得る目的と更に變つた形狀の光像が観察されるかも知れないといふ期待を以つて前研究に引續き、まずその補足として弗酸によつて、續いて種々の鹽類の水溶液に依つて亜鉛單結晶を腐蝕した場合の光像に

ついて研究を行つた。その結果、第二の目的乃至期待はある程度満足されたが、併し第一の目的は達せられなかつた。これで著者は亜鉛單結晶の光像とそれによる結晶方向の決定に關する研究を一應完結することにする。

さて今回の研究においては腐蝕劑として(1)弗酸の外には、鹽として(2)鹽化亜鉛、(3)鹽化第二銅、(4)鹽化ニッケル、(5)鹽化第一鐵、(6)鹽化第二鐵、(7)硫酸第一鐵、(8)硫酸曹達、(9)硫酸曹達+無水クロム酸、及び(10)過硫酸アンモンの何れも水溶液を用いた⁽³⁾。その濃度はTable 1に示してあるが、ただ便宜上弗酸の濃度は濃弗酸のそれ(40%)を100%として、又鹽類水溶液の濃度はその飽和水溶液のそれを100%として相對的に表わしてあることに注意されたい。結晶試料は第1報⁽¹⁾におけると同じものである。なお腐蝕は全部常溫で行つたが、ただ特定の腐蝕劑で腐蝕する前に必ず結晶試料に豫備腐蝕(濃硝酸(61.4%)による數秒間の腐蝕)を施し表面をblankにし、その初狀態を一定に保つた。次に、まず個々の腐蝕劑についての研究結果を簡単に述べる：

(1a) 100% HF 數分間腐蝕すると、 $\{0001\}$ 面においては鮮明な光點の周圍に薄い六矢のある光像(Fig. 1⁽⁴⁾)及び

(3) 弗酸以外の鹽類の選擇には別に意味がない。

(4) 光像の寫生圖及び寫眞の明暗は實際のそれと逆になつてゐる。またそれ等の説明は主要結晶面、腐蝕劑及び腐蝕時間の順に記してある。

** 東北大學金屬材料研究所

* 1949年4月本學會春季講演會(東京)に於て講演

(1) 第1報:山本, 渡邊, 本誌, 13(1949), No. 3, (1頁)。猶、山本, 渡邊, 科學, 19(1949), 184 参照。

(2) 山本, 渡邊, 本誌, 13(1949), No. 4.

Table 1 Experimental results on light figures of zinc single crystals, etched with hydrofluoric acids or aqueous solutions of various salts.

The mark $\odot$ denotes a distinct light figure suitable for the determination of crystal orientations, $\circ$ a distinct figure, but less suitable, $\triangle$ a distinct figure, but unsuitable, and $\times$ an indistinct or no figure.

No.	Etching Reagent*	Sharpness and Suitability of Light Figure on			Optimum Etching Time	Form of Light Figure on		
		{0001}	{11 $\bar{2}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 0}		{0001}	{11 $\bar{2}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 0}
1a	100% HF	$\odot$	$\times$	$\times$	5~10 min.		—	Fig. 4
1b	50% "	$\odot$	$\times$	$\times$	3~5 min.		—	"
1c	5% "	$\times$	$\times$	$\times$	—		—	—
2a~c	Saturated (100), 50 and 5% aqueous solutions of ZnCl_2	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
3a	Saturated aqueous solution of CuCl_2	$\odot$	$\times$	$\times$	5~20 min.	Fig. 2 & 1	—	—
3b	5% "	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
4a & b	Saturated (100) and 5% aqueous solutions of NiCl_2	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
5	Saturated aqueous solution of $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
6a & b	Saturated (100) and 5% aqueous solutions of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
7a & b	Saturated (100) and 5% aqueous solution of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
8a & b	Saturated (100) and 5% aqueous solutions of Na_2SO_4	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
9a	Mixture of saturated aqueous solutions of Na_2SO_4 and of CrO_3 (95 : 5)	$\odot$	$\circ$	$\triangle$	>5~10 min.	Fig. 2	Fig. 3	Fig. 4
9b	" (92 : 8)	$\odot$	$\circ$	$\circ$	>1 min.	Fig. 2 & 1	Fig. 3, 5 & 7	Fig. 4, 6 & 8
9c	" (90 : 10)	$\odot$	$\circ$	$\circ$	>3 min.	"	Fig. 5 & 7	Fig. 9, 6 & 8
9d	" (87 : 13)	$\odot$	$\circ$	$\circ$	>2 min.	Fig. 10	Fig. 3	Fig. 4
9e	" (85 : 15)	$\odot$	$\circ$	$\circ$	>1 min.	"	Fig. 11 & 3	Fig. 12 & 4
9f	" (80 : 20)	$\odot$	$\circ$	$\circ$	>2 min.	"	"	"
9g	" (50 : 50)	$\circ$	$\triangle$	$\triangle$	—	Fig. 2	Fig. 3	Fig. 4
10a	Saturated aqueous solution of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
10b & c	50 and 5% "	$\odot$	$\times$	$\times$	10~20 min.	Fig. 2	—	—

* Concentrations are expressed in relative to that of a concentrated hydrofluoric acid (40 percent in true concentration) or of a saturated aqueous solution of each salt, which are taken as 100 percent.

Photo. 1⁽⁵⁾が、又{10 $\bar{1}$ 0}面においては直線状の光像(Fig. 4)が観察されるが、結晶表面が灰白色に着色する爲に光像の輪廓は幾分曇っており、更に腐蝕を繼續するとこれ等の光像は却つて不鮮明になる。{11 $\bar{2}$ 0}面の光像は終始観察されない。この場合に 5~10分間の腐蝕によつて得られる底面の光像は六方軸に對する角度 θ の決定の爲に適當である。

(1b) 50% HF 約3分間の腐蝕によつて底面に鮮明なる光點(Fig. 2), 又{10 $\bar{1}$ 0}面に幾分曇けた直線状の光像(Fig. 4)が観察される。併し、10分間以上腐蝕すれば結晶表面が粗鬆になると共に黒色の被膜を生ずる爲め光像が急速に不鮮明になつてついには全く見られなくなる。この場合にも{11 $\bar{2}$ 0}面の光像は全然観察されない。なお底面の光像は θ の決定の爲に適する。

(1c) 5% HF 約30分間腐蝕しても{0001}及び{10 $\bar{1}$ 0}面

(5) 光像の寫生圖及び寫眞は全部末尾にまとめてある。猶、寫眞の中央の暈圓は大部分ハレーションである。

に不鮮明な光像が見られるに過ぎず、そして{11 $\bar{2}$ 0}面の光像は全く認められない。

(2a) ZnCl_2 の飽和水溶液 この場合の腐蝕は極めて緩慢である。10分間の腐蝕によつて始めて底面に極めて不鮮明な暈圓状の光像が認められ、これが7時間の腐蝕によつて不鮮明な六矢形の光像(Fig. 1)に變るが、併し2次面の光像は全然見られない。

(2b及びc) ZnCl_2 の 50 及び 5% 水溶液 長時間の腐蝕によつて始めて底面にのみ不鮮明な光像を観察されるに過ぎない。

(3a) CuCl_2 の飽和水溶液 5分間腐蝕すれば結晶表面に始め生じた黒色の被膜が容易に剝落して底面に鮮明な光點(Fig. 2)が観察される。この光像は間もなく六矢形(Fig. 1)に變るが、併し4時間以上腐蝕すると結晶表面に被膜が固着する爲に不鮮明になる。これに對して{10 $\bar{1}$ 0}面の直線状の光像(Fig. 4)は常に不鮮明であり、又{11 $\bar{2}$ 0}面のそれは殆んど観察されない。なお底面の光像は θ の決定のため

に適當である。

(3b) CuCl_2 の 5% 水溶液 長時間腐蝕しても結晶表面が黒く着色するのみで光像は全く觀察されない。

(4a 及び b) NiCl_2 の飽和及び 5% 水溶液 結晶表面に緻密な灰色の被膜が固着するため、光像は全然見られない。

(5) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の飽和水溶液、(6a 及び b) $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の飽和及び 5% 水溶液、及び (7a 及び b) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の飽和及び 5% 水溶液 これ等の試薬による腐蝕は極めて緩慢であつて而も結晶表面に被膜を生じ、光像は不鮮明であるか或いは全然觀察されない。

(8a) Na_2SO_4 の飽和水溶液 5分以上腐蝕すると底面に不鮮明な暈が見られるが、2 次面の光像は全然觀察されない。

(8b) Na_2SO_4 の 5% 水溶液 全然腐蝕せず、従つて光像は觀察されない。

(9a) Na_2SO_4 の飽和水溶液 + CrO_3 の飽和水溶液 (95:5) 5~10 分間の腐蝕によつて總ての主要結晶面に鮮明な光像が觀察される。即ち、底面の光像は光點 (Fig. 2) であり、又 2 次面の光像は第 1 報にける鹽酸或いは稀硫酸による腐蝕の場合に得られたそれ等と同様の形状 (Fig. 3 及び 4) をもつ。10分以上腐蝕すれば結晶表面が灰色になつて光像は次第に不鮮明になる。なお底面の光像は θ の決定のために適する。

(9b) Na_2SO_4 の飽和水溶液 + CrO_3 の飽和水溶液 (92:8) 約 1 分間の腐蝕によつて既に 95:5 水溶液の場合 (9a) と同様の光像が總ての主要結晶面において觀察される。1 時間以上腐蝕すると底面の光像の光點が暈けると共にその周圍に六矢が現われ (Fig. 1)、又 $\{1120\}$ 及び $\{10\bar{1}0\}$ 面の光像はそれぞれ Fig. 5 (Photo. 2) 及び Fig. 6 に示す形状を経てそれぞれ Fig. 7 (Photo. 3) 及び Fig. 8 (Photo. 4) に示す形状に變化する。併し 24 時間以上の腐蝕においては、いずれの面の光像も再び短時間腐蝕の場合のそれと同様の形状に變化すると共に鮮明度が減少する。なお底面の光像は θ の決定のために適するが、2 次面の光像は長時間の腐蝕を要するから α 、 β 及び γ の決定のためには餘り適當でない。

(9c) Na_2SO_4 の飽和水溶液 + CrO_3 の飽和水溶液 (90:10) 約 3 分間の腐蝕によつて既に底面に鮮明な光點 (Fig. 2) が觀察される。これに對して $\{1120\}$ 及び $\{10\bar{1}0\}$ 面には 10 分に至つて始めてそれぞれ Fig. 5 (Photo. 2) 及び Fig. 9 (Photo. 5) に示す光像が觀察されるが、これ等はいずれも不鮮明であり、而も結晶試料によつては全然觀察されない場合もあつた。10分以上腐蝕すると光像の形状が變化するが、その経過は上述の 92:8 水溶液の場合 (9b) と大體同様である。なお底面の光像は θ の決定のために適する。

(9d) Na_2SO_4 の飽和水溶液 + CrO_3 の飽和水溶液 (87:13) この場合には結晶表面に直ちに黄色の被膜が生ずるが容易に剝落して、約 2 分間の腐蝕によつて底面に中心に光點をもつ環の形を成した鮮明な光像 (Fig. 10 及び Photo. 6) が觀

察される。これに對して 2 次面においては、まず約 5 分間の腐蝕によつて前述の 92:8 水溶液 (9b) による長時間腐蝕の場合の光像 (Fig. 5 (Photo. 2) 及び 6) が見られるが、いずれも不鮮明である。次に 15 分に至れば鹽酸或いは稀硫酸による腐蝕の場合と全く同様の光像 (Fig. 3 及び 4) が觀察され、しかもこれ等の光像は 4 日間の腐蝕においても依然鮮明である。なお底面の光像は θ の決定のために適する。

(9e 及び f) Na_2SO_4 の飽和水溶液 + CrO_3 の飽和水溶液 (85:15 及び 80:20) これ等の場合において腐蝕時間の増加に伴つて底面の光像の形状が變化する様子は 87:13 水溶液の場合 (9d) と全く同様である。これに對して 2 次面の光像は短時間ではいずれも判然としなないが、1.5 時間に至れば $\{1120\}$ 面には Fig. 11 に示す如き光像、また $\{10\bar{1}0\}$ 面には Fig. 12 及び Photo. 7 に示す如き鮮明な光像が觀察され、更に 8 時間以上ではそれぞれ鹽酸或いは稀硫酸による腐蝕の場合と同様の而も鮮明な光像 (Fig. 3 及び Fig. 4) に變化する。なお底面の光は θ の決定の爲に適するが、2 次面の光像は α 、 β 及び γ の決定のために餘り適當でない。

(9g) Na_2SO_4 の飽和水溶液 + CrO_3 の飽和水溶液 (50:50) 1~2 時間の腐蝕によつて 3 主要結晶面において鹽酸による腐蝕の場合と略同様の光像が觀察され、長時間腐蝕しても鮮明である。しかし底面の光像は腐蝕に長時間を要するから θ の決定の爲には餘り適當でない。

(10a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の飽和水溶液 薄い被膜が附着すると共に表面が鈍い灰色に着色して、底面において極めて不鮮明な光點が見られるにすぎない。

(10b 及び c) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の 50 及び 5% 水溶液 約 10~20 分間の腐蝕によつて比較的鮮明な光像が得られ、底面の光像は光點 (Fig. 2)、又 2 次面の光像は鹽酸或いは稀硫酸による腐蝕の場合と同様の形状 (Fig. 3 及び 4) である。更に腐蝕を繼續すれば結晶表面が著しく粗鬆になると共に黒色の被膜を生じて光像は急速に不鮮明になる。なお底面の光像は θ の決定のために適する。

以上の實驗結果を總括して Table 1 に示した。同表において◎印は鮮明で且結晶方向を決定するために最も適した光像が觀察されることを、○印は光像は鮮明であるが結晶方向を決定するためには不十分であることを、△印は光像は鮮明であるが結晶方向を決定するためには不適當であることを、そして×印は光像が不鮮明であるか或いは全然觀察されないことを示す。亜鉛單結晶を濃厚な弗酸、鹽化第二銅の飽和水溶液、硫酸曹達の飽和水溶液 + 無水クロム酸の飽和水溶液 (95:5~80:20) 及び過硫酸アンモンの 50 及び 5% 水溶液によつて腐蝕した場合に比較的短時間で $\{0001\}$ 面に鮮明なそして六方軸に對する角度 θ を決定するために適當した光像が得られるが、しかし $\{1120\}$ 或いは $\{10\bar{1}0\}$ 面において觀察される光像は鮮明度の不足、或いは形状の不適當、或いは腐蝕時間の長いために第一種の二方軸に對する角度 α 、 β 及び γ を決定するために何れも不十分或いは不適當である。その他の試薬によつて腐蝕した場合

には光像は不鮮明であるか、或いは全然観察し得ない。

金属鹽類水溶液の中では CuCl_2 の飽和水溶液による腐蝕の場合にのみ比較的鮮明な光像が得られた。これは銅のイオン化傾向が亜鉛よりも小さいことによつて理解される。また結晶面によつて鮮明度が著しく異なるか、或いは光像が全然観察されない場合がある。例えば、弗酸の場合には

$\{11\bar{2}0\}$ 面の光像のみか全然認められず、 CuCl_2 の飽和水溶液の場合には $\{10\bar{1}0\}$ 面の光像は不鮮明であつて $\{11\bar{2}0\}$ 面の光像は殆んど全く観察されず、 ZnCl_2 の水溶液並びに Na_2SO_4 及び $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の飽和水溶液の場合には $\{10\bar{1}0\}$ 及び $\{11\bar{2}0\}$ 面の光像が共に全く観察されなかつた。このことは一般に亜鉛単結晶の主要結晶面の中原子密度の最も稠密

Fig.1 $\{0001\}$,
100%HF, 5 min.

Fig.2 0001,
50%HF, 3 min.

Fig.3 $\{11\bar{2}0\}$,
100%HCl, 2~3sec.

Fig.4 $\{10\bar{1}0\}$,
100%HCl, 2~3 sec.

Fig.5 $\{11\bar{2}0\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (92:8),
20 hr.

Fig.6 $\{10\bar{1}0\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (92:8),
20 hr.

Fig.7 $11\bar{2}0$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (92:8),
24hr.

Fig.8 $\{10\bar{1}0\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (92:8),
24hr.

Fig.9 $\{10\bar{1}0\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (90:10),
10min.

Fig. 10 $\{0001\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (85:15),
1 min.

Fig. 11 $\{1120\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (85:15),
1.5 hr.

Fig. 12 $\{1010\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (85:15),
1.5 hr.

Photo. 1. $\{0001\}$,
100% HF, 5 min.

Photo. 2. $\{1120\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (92:8),
20 hr.

Photo. 3. $\{1120\}$,
sat. aq. sol. of $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ +
sat. aq. sol. of $\frac{1}{2}\text{CrO}_3$ (92:8)
24 hr.

Photo. 4. $\{1010\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (92:8),
24 hr.

Photo. 5. $\{1010\}$,
sat. aq. sol. of $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ +
sat. aq. sol. of CrO_3 (90:10),
10 min.

Photo. 6. $\{0001\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (85:15),
1 min.

Photo. 7. $\{1010\}$,
sat. aq. sol. of Na_2SO_4 +
sat. aq. sol. of CrO_3 (85:15),
1.5 hr.

な $\{0001\}$ 面が最も腐蝕されやすく、原子密度の最も小さい $\{1120\}$ 面が最も腐蝕され難いことを示すものである。更に $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液の場合には殆んど全く、また CrO_3 水溶液の場合(第1報参照)には全然、光像が観察されないにも拘らず、この兩者を混合した場合に鮮明な光像が現われるのは興味がある。猶又、 CuCl_2 及び ZnCl_2 の飽和水溶液の場合の光像と第1報における HCl の場合のそれとの類似にも注目される。

最後に本研究は文部省科学研究費の補助の下に行われたものであることを附記する。