蒼鉛單結晶の蝕體現象と溶解速度の異方性について*

山本喜美雄** 渡邊慈朗**

Mikio Yamamoto and Jirô Watanabé : On the Solution Body Phenomenon and Anisotropy of Solution Rate in Single Crystals of Bismuth. Phenomenon of solution bodies has been investigated with bismuth single crystals of circular rod and sphere forms etched with various reagents and some information as to the anisotropy of solution rate have been obtained. By etching with 31.6 percent nitric acid, a circular-rod crystal of which the rod axis is nearly parallel to the $[111]$ direction converted into a hexagonal prism and crystals of which the rod axes are nearly parallel to the $[\bar{1}01]$ or $[\bar{2}11]$ directions transformed into elliptical rods. Also, a spherical crystal converted into a rugby ball-like shape of which the long axis coincided with the $[111]$ direction and the surface was surrounded with six curved faces. From the relation of the forms and dimensions of the solution body produced with crystal orientations, it has been found that the relative rates of solution in 31.6 percent nitric acid along various crystal directions are in a ratio $V_{\langle 111 \rangle} : V_{\langle 011 \rangle} : V_{\langle 001 \rangle} : V_{\langle 11\bar{1} \rangle} : V_{\langle \bar{1}11 \rangle} : V_{\langle 10\bar{1} \rangle} = 1.00 : 1.07 : 1.14 : 1.19 : 1.20 : 1.40$. Reagents other than 31.6 percent nitric acid did not produce any clear-cut solution body. It was found, however, that the series of rates of solution in 50 percent aqueous solution of 1:2 mixture of hydrochloric acid and nitric acid (61.7 %) was $V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle \bar{2}11 \rangle} \neq V_{\langle 201 \rangle}$.

(Received November 8, 1952)

I. 緒 論

一般に、圓棒狀乃至球狀の結晶を適當な試薬によつて腐蝕すればそれぞれ規則的な角棒乃至多面體の形狀に變化する。この通常蝕體 (Lösungskörper) と呼ばれている現象は結晶の溶解速度が結晶學的な方向によつて異なるために溶解速度の大きな方向に垂直な結晶面が次第に優越することによるものである⁽¹⁾。従つて、蝕體の形狀と結晶方向との關係を調べることによつて溶解速度の異方性に對する知識が直ちに得られ、また逆に蝕體を構成する面あるいは稜の結晶學的な指數が知られている場合には結晶軸の方位を知ることが出来る。金屬單結晶の蝕體現象はこれまでに

等軸型のタンゲステン⁽²⁾⁽³⁾および銅⁽⁴⁾⁽⁵⁾、ならびに六方型の亜鉛⁽⁶⁾⁽⁷⁾について研究されているにすぎず、また溶解速度の異方性に關しては銅⁽⁴⁾⁽⁵⁾、亜鉛⁽⁶⁾⁽⁷⁾およびマグネシウム⁽⁸⁾結晶について調べられているにすぎない。これらの研究結果によれば結晶の蝕體は腐蝕條件によつてその形狀を異にし、また溶解速度は等軸結晶においてさへ著しい異方性を示し、しかも溶解速度の系列は常に一定ではなくて腐蝕液の種類によつて異なる。

(2) R. Gross, F. Köref and K. Moers, Z. Phys., **22** (1924,) 317.

(3) W. Böttgar, Z. Elektrochem., **23** (1917), 121.

(4) K. W. Hausserand and P. Scholz, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, **5** (1927), 144.

(5) G. Tammann and F. Sartorius, Z. anorg. allg. chem., **175** (1928), 97.

(6) G. Aminoff, Z. Krist., **65** (1927), 23.

(7) M. Straumanis, Z. Phys. Chem., **147** (1930), 161.

(8) E. Schiehold, G. Siebel, Z. Phys., **69** (1931), 458.

** 東北大學金屬材料研究所

* 1951年4月日本金屬學會春季大會において講演し、そして豫備的報告を本誌、**16** (1952), 234に發表した。

(1) H. C. Desch, *The Chemistry of Solids*, Cornell Univ. Press, New York, (1934), 69.

我々は始めて三方型の蒼鉛單結晶について研究し、明瞭な蝕蝕を得ると共に溶解速度の異方性について若干の知識を得た。

II. 結晶試料および實驗の手續き

本實驗に試料として用いた蒼鉛單結晶は純度 99.98 および 99.99 % の材料から吸上法⁽⁹⁾および Bridgman の方法⁽¹⁰⁾ によつて作られた直徑約 5 mm, 長さ數 cm の圓棒状のものと Tammann の方法⁽¹¹⁾ によつて作られた直徑 15~20 mm の球状のものである。圓棒結晶の結晶方向は Table 1 および Fig. 1 に示すごとく試料の棒軸がそれぞれ $[111]$, $[\bar{2}11]$ および $[\bar{1}01]$ 軸に略々平行なものと及びそれらの 3 軸の中間にあるもので

Table 1 Orientations of Bismuth Single Crystals of Round-Bar Form Used.

Orient- ion	Crystal No.	θ degree	α degree	β degree	γ degree
$[111]$	56	4.7	93.9	90.0	86.0
$[\bar{2}11]$	42	88.5	148.0	28.0	92.0
$[\bar{1}01]$	277	84.8	5.4	118.3	121.4
Inter- mediate	87	50.7	122.2	41.2	102.7

Fig. 1 Orientations of Bismuth Single Crystals of Round-bar Form Used.

ある。表において θ , α , β および γ はそれぞれ棒軸と $[111]$, $[\bar{1}01]$, $[\bar{2}11]$ および $[\bar{1}10]$ 軸との間の角度である。また球状結晶は表面を金鐘および 3~05 の研磨紙で注意深く研磨して一樣な直徑をもつ球形に仕上げた後實驗に供した。

結晶試料を蒸發皿の中に採られた約 100 cc の腐蝕液中に浸漬し、適當な時間を経過毎に引上げてその形状の變化を觀察すると共に光像を利用してそれと結晶方向との關係を調べ、また場合によつてはキャリパーによつてその直徑

の減少を測定して溶解速度と腐蝕時間との關係を調べた。

III. 實驗結果とその考察

A. 圓棒結晶の蝕蝕

この研究に用いた腐蝕液は 31.6 % 硝酸である。まづ、 $[111]$ 結晶を 30~35 分間腐蝕すると六角柱 (Photo. 1 a) に變化した。その形状と結晶方向との關係は Fig. 2 a に

Fig. 2 Solution Bodies of Originally Round-Bar Crystals of Bismuth as Produced by Etching with 31.6% HNO_3 in Relation to Their Crystal Orientations.

Photo. 1 Solution Bodies of Originally Round-Bar Crystals of Bismuth as Produced by Etching with 31.6% HNO_3

示すごとくであつて、斷面の六角形の中心と頂點を結ぶ方向が $[\bar{2}11]$ 方向で、邊の中點とを結ぶ方向が $[\bar{1}01]$ 方向である。この形状から直ちに $[\bar{1}01]$ 方向の溶解速度が $[\bar{2}11]$ 方向のそれよりも大きいことが知られる。次に、 $[\bar{2}11]$ 結晶の場合には 25~35 分間の腐蝕によつて Photo. 1 b に示すごとく楕圓柱の蝕蝕が得られた。その結晶方向との關係は Fig. 2 b のごとくであつて、斷面の楕圓の長軸は $[111]$ 方向に、そして短軸方向は $[\bar{1}01]$ 方向に一致する。従つて、 $[111]$ 方向の溶解速度は $[\bar{1}01]$ 方向のそれよりも小さい。第三に、 $[\bar{1}01]$ 結晶においては約 45 分間の腐蝕によつて Photo. 1 c に示すごとく幾分歪んだ形の楕圓柱が得られた。その結晶方向との關係は Fig. 2 c の如くであつて、溶解速度は $[111]$ 方向よりも $[\bar{2}11]$ 方向がはやい。最後に“中間方向”の結晶の場合に

(9) 山本および渡邊, 本誌, B-14 (1950), No. 10; Sci. Rep. RITU, A-3 (1951), 165.

(10) Bridgman の方法による蒼鉛單結晶の製作については別に報告する。

(11) 山本および渡邊, Sci. Rep. RITU, A 3 (1951), 655; 本誌, 17 (1953), 1.

は約 1 時間腐蝕すると Photo. 1 d に示すごとき略々四角柱の蝕體が作られた。その結晶方向との関係は Fig. 2 d に示すごとくである。

以上の実験結果から蒼鉛単結晶の 31.6 % 硝酸腐蝕の場合の溶解速度の系列は

$$V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 211 \rangle} < V_{\langle \bar{1}01 \rangle} \dots\dots\dots (1)$$

であることが結論される。

B. 球結晶の蝕體

腐蝕に用いた試薬は 31.6 および 61.3 % 硝酸、鹽酸 + 硝酸 (1:2) の 50 % 水溶液および硝酸に少量の硝酸銀、水銀、鹽化第一銅、あるいは鹽化亞鉛を加えた溶液である。しかし、後述のごとく、これらの腐蝕液の中で明瞭な蝕體が形成されたのは 31.6 % 硝酸の場合のみである。

(1) 31.6%硝酸で腐蝕した場合に作られる蝕體と溶解速度の異方性。1.5 時間以上の腐蝕によって極めて明瞭な蝕體が作られた。その形状は Photo. 2 および Fig. 3 に

(a) [111] (b) [211] (c) [101]

Photo. 2 Solution Body of Originally Sphere Crystal of Bismuth as Produced by Etching with 31.6 % HNO_3 . (a), (b) and (c) are Views Along the [111], [211] and [101] Directions, Respectively. ($\times 1.5$)

Fig. 3. Solution Body of Originally Crystal of Bismuth as Produced by Etching with 31.6% HNO_3 . (a), (b) and (c) are View Along the [111], [211] and [101] Directions, Respectively.

示すごとくであつて、[111] 方向に長い 6 個の曲面によつて圍まれたラグビー球のごとき形状をなす。しかし、曲面を境する稜は (111) 極を中心として 3 本が特に鋭く、そしてその各々の間に餘り鮮鋭でない 3 本の稜が存在するが、反對の ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 極を中心とした側においてはこれらの稜の關係が全く逆に現われていて、従つて三方對稱性が明

示されている。この蝕體の (111) 面に平行な断面は六角形 (Photo. 2 a) であり、六角形の中心と頂點を結ぶ方向が [211] 方向に、そして六角形の邊の中點とを結ぶ方向が [101] 方向に一致する (Fig. 3 a)。また、(211) および ($\bar{1}01$) 面に平行な断面の形は共に橢圓形 (Photos. 2 b および c) であり、その長軸は共に [111] 方向にそして短軸はそれぞれ [101] あるいは [211] 方向に一致する (Figs. 3 b および c)。これらの觀察結果は前述の圓棒結晶の蝕體についてのそれと全く一致している。

(211) および ($\bar{1}01$) 面に平行な断面が實際上完全な橢圓形であることは次のごとくにして確められた。それらの断面の長軸 ([111] 方向) および短軸 ([101] あるいは [211] 方向) の長さをそれぞれ $2a$ および $2b$ 、外縁上の任意の點の断面の中心からの距離を r 、そして r が長軸となす角度を θ とすれば、これらの断面が橢圓であれば

$$r^2 \left(\frac{\cos^2 \theta}{a^2} + \frac{\sin^2 \theta}{b^2} \right) = 1 \dots\dots\dots (2)$$

Table 2 Correspondence of Cross Sections Parallel to the ($\bar{1}01$) and ($\bar{2}11$) Planes of Solution Body of Originally Sphere Single Crystal of Bismuth to Ellipse.

θ degree	r (mm)			
	Section parallel to ($\bar{1}01$) plane		Section parallel to ($\bar{2}11$) plane	
	Measured value	Computed value	Measured value	Computed value
0	27.5(a)	—	27.4(a)	—
30	26.1	26.8	25.3	26.1
45	26.0	26.1	24.4	24.9
60	25.6	25.6	23.5	23.9
90	25.0(b)	—	23.0(b)	—

なる關係が成立しなければならない。従つて、種々の θ に對する r の値を測定して (2) 式から計算された値と比較すれば、それらの断面が橢圓であるか否か決定される。 r を 5.1 倍に引伸ばした寫眞上において測定した値およびその計算値は Table 2 に示すごとくであつて、兩者の値は實驗誤差の範圍内で一致している。

上述の蝕體の形状と結晶方向との關係から、蒼鉛の 31.6 % 硝酸腐蝕における溶解速度の系列は

$$V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 001 \rangle} < V_{\langle 011 \rangle} < V_{\langle \bar{1}11 \rangle} < V_{\langle 211 \rangle} < V_{\langle \bar{1}01 \rangle} \dots\dots\dots (3)$$

であることが結論される (Fig. 4 参照)。

この系列は $\langle 111 \rangle < \langle \bar{2}11 \rangle < \langle \bar{1}01 \rangle$ である點において Aminoff⁽⁶⁾ および Straumanis⁽⁷⁾ が六方型の亞鉛の稀硫酸腐蝕の場合に見出した系列 $V_{\langle 0001 \rangle} < V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$

(12) 三方型結晶格子は六方型格子の一種と看做すことが出来、その場合前者の 111, $\bar{2}11$ および $\bar{1}01$ がそれぞれ後者の 0001, $10\bar{1}0$ および $11\bar{2}0$ に對應する。

$\langle V_{\langle 11\bar{2}0 \rangle}$ に完全に對應している⁽¹²⁾。

更に、この場合の溶解速度の異方性について定量的な知識を得るために、直径 14.93 ± 0.14 mm の球結晶の直径の減少と腐蝕時間との關係を調べた。その結果は Fig. 5

に示すごとくであつて、直径の減少は常に $\langle 111 \rangle$ 方向が最も小さく、そして $\langle 211 \rangle$ および $\langle 101 \rangle$ 方向の順に大きくなる。そして、比較短時間の腐蝕においては直径の減少が急激であるが、腐蝕時間が増加すると各方向共に曲線が緩やかに且略々直線的になる。これは短時間では腐蝕液が新鮮であるために腐蝕速度が大きいが (10 cm/min の大いさの程度)、時間の増加に伴い試薬の腐蝕力が減退することによるものと考えられる。従つて、この結果から各方向の溶解速度の絶対値を求めることは出来ないが、しかし 20 時間内の平均の溶解速度は $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ および $\langle 101 \rangle$ 方向に對してそれぞれ 1.0:1.2:1.4 の比をなし、更に前述の蝕蝕の形状を考慮に入れ計算すると種々の方向における溶解速度の比は

$$\begin{aligned} V_{\langle 111 \rangle} : V_{\langle 011 \rangle} : V_{\langle 001 \rangle} : V_{\langle 11\bar{1} \rangle} : V_{\langle 211 \rangle} : V_{\langle 101 \rangle} \\ = 1.00 : 1.07 : 1.14 : 1.19 : 1.20 : 1.40 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(4)$$

になる。なお、溶解速度の異方性を Fig. 4 に示した。

(2) 61.7% 硝酸による腐蝕は劇烈であつて、結晶表面に多数の不規則な凹凸を生ずるのみであつた。また鹽酸+硝酸 (61.7%) (1:2) の 50% 水溶液によつて腐蝕した場合には、短時間の腐蝕において餘り明瞭ではないが 31.6%

硝酸の場合に形成されたと略々類似の蝕蝕が作られた。この場合の腐蝕時間と直径減少との關係は Fig. 6 に示すごとくであつて、 $\langle 111 \rangle$ 方向の直径の減少が最小であるが、 $\langle 101 \rangle$ および $\langle 211 \rangle$ 方向のそれは殆んど實驗誤差の範囲で一致している。すなわち、この場合には

$$V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 211 \rangle} \approx V_{\langle 101 \rangle}$$

である。

(3) 最後に、Hausser および Scholz⁽⁴⁾ が銅の球單結晶を硝酸銀あるいは水銀を含んだ硝酸で腐蝕して銀あるいは水銀の異方的な附着を觀察したのに倣つて、同様の實驗を蒼鉛について試みた。まづ、

蒼鉛の球單結晶を 31.6% 硝酸+硝酸銀 (9:1) に浸漬した場合 6 時間以上たつと 31.6% 硝酸單獨の場合に得られたのとは同様のしかし餘り明瞭でない蝕蝕が作られたが、しかし結晶表面は一樣に銀鍍金された。次に、31.6% 硝酸+水銀 (5:1) に浸漬した場合には結晶表面に水銀が附着し、また 31.6% 硝酸+鹽化第一銅 (9:1) の場合には結晶表面に白色の被膜を生ずるが、しかし何れの場合も蝕蝕は全く作られなかつた。最後に、31.6% 硝酸+鹽化亞鉛 (5:1) の場合には 2 時間以上の腐蝕において不明瞭ながら 31.6% 硝酸の場合に得られたと同じ形の蝕蝕が得られたにすぎない。すなわち、蒼鉛の球單結晶を金屬鹽あるいは水銀を含んだ硝酸で腐蝕しても金屬の異方的な附着は行われない。

總 括

圓棒状および球状の蒼鉛單結晶の蝕蝕現象を調べ、更に蝕蝕の形状と結晶方向との關係から溶解速度の異方性について若干の知識を得た。

まづ、 $[111]$ 、 $[101]$ および $[211]$ 軸に極く近い方位ならびにそれらの中間の方位をもつ圓棒結晶を 31.6% 硝酸に

よつて腐蝕した。〔111〕結晶は断面が六角形をなし、そしてその中心と頂点を結ぶ方向が〔211〕方向、また邊の中心とを結ぶ方向が〔101〕方向に一致するところの六角柱の蝕體を形成する。〔211〕および〔101〕方向の結晶は共に楕圓柱の蝕體を作るが、これらの断面の楕圓の長軸は共に〔111〕方向に、そして短軸はそれぞれ〔101〕および〔211〕方向に一致する。なお、中間方向の結晶は略々四角柱の蝕體を作つた。これらの蝕體の形狀と結晶方向との關係から 31.6% 硝酸による溶解速度は

$$V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 211 \rangle} < V_{\langle 101 \rangle}$$

であることが知られる。

次に、球單結晶について 31.6 および 61.7% 硝酸、鹽酸+硝酸 (1:2) の 50% 水溶液ならびに 31.6% 硝酸に少量の硝酸銀、水銀、鹽化第一銅あるいは鹽化亞鉛を加えた溶液によつて腐蝕した場合の蝕體現象を調べた。これらの中明瞭な蝕體が作られたのは 31.6% 硝酸の場合のみである。その形狀は $\langle 111 \rangle$ 方向に良い 6 個の曲面によつて圍まれたラグビー球のごとき形であり、曲面を境する稜は {111}: {211} 晶帶によつて作られる。6 本の稜の中の 3 本

は(111)極を中心として強く現われ、残りの 3 本はその各々の間に薄く現われており、($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 極を中心としては逆にこの薄い 3 本が強く、強い 3 本が薄く現われておつて、結晶の三方對稱性を明示する。この蝕體の(111)面に平行な断面は六角形であり、そして(211)および(101)面に平行な断面は共に楕圓形をなす。この形狀と結晶方向との關係から溶解速度の系列は

$$V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 001 \rangle} < V_{\langle 011 \rangle} < V_{\langle \bar{1}11 \rangle} < V_{\langle 211 \rangle} < V_{\langle 101 \rangle}$$

であり、更に各方向の直徑減少と腐蝕時間との關係を測定して種々の方向における溶解速度は

$$V_{\langle 111 \rangle} : V_{\langle 011 \rangle} : V_{\langle 001 \rangle} : V_{\langle \bar{1}11 \rangle} : V_{\langle 211 \rangle} :$$

$$V_{\langle 101 \rangle} = 1.00 : 1.07 : 1.14 : 1.19 : 1.20 : 1.40$$

の比を成すことを見出した。

なお、鹽酸+硝酸 (61.7%) (1:2) の 50% 水溶液によつて腐蝕した場合の溶解速度の系列は

$$V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 211 \rangle} \approx V_{\langle 101 \rangle}$$

である。