Pb 単結晶の光像現象と腐蝕によつて 現出する結晶面について

山 本 美喜雄** 渡 辺 慈 朗**

Mikio Yamamoto and Jirô Watanabé: Light-Figure Phenomena Revealed and Crystal Faces Developed by Chemical Etching in Lead Single Crystals.

The light-figure phenomena have been observed with lead single crystals etched chemically with various reagents and the suitability of the observed light figures for determining crystal orientations and the crystal faces developed by etching have been examined. Distinct $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{111\}$ light figures, suitable for orientation determination, are produced by etching with concentrated nitric acid plus water (3:7), with concentrated nitric acid plus acetic acid anhydride plus water (3:5:12), or with acetic acid anhydride plus 40 percent hydroperoxide plus water (19:2:19). It has been found that the crystal faces developed by etching are, besides the $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{111\}$ faces developed commonly by short-time etching, the $\{994\}$ faces due to the first reagent, the $\{720\}$ faces due to the second, and the $\{210\}$, $\{552\}$, $\{922\}$, and $\{311\}$ faces due to the last.

(Received September 13, 1957)

I. 緒 言

著者らはこれまでに種々の金属結晶の光像現象について

研究してきたが、その目的の第1はそれを結晶方位の決定に應用することであり、第2はそれを利用して腐蝕によつて現出する結晶面についての知識を得ることである。第1の目的に対しては我々はこれまでに極めて満足すべき成果を得ており、それが金属結晶の正確 ($\pm 0.1 \sim 0.2^\circ$) かつ迅

** 東北大学金属材料研究所

* 1956 年 4 月 本会東京大会に発表

速な方位決定⁽¹⁾に應用し得ることを明らかにした。また、後者に関しては腐蝕によつて現出する結晶面は金属の純度および結晶型ならびに腐蝕条件によつて多様に变化するが、しかしそれらは一般に原子密度の高い低指数の結晶面ないしその微斜面であつて、たとえそれが高指数のものであつても必ず低指数の主要晶帯に属するものであることが知られた⁽²⁾。Pb (面心立方) 結晶の光像現象と腐蝕によつて現出する結晶面についてはこれまで全然調べられたことがないので、上述の 2 点に注目して研究を進めた。

II. 結晶試料および実験の手續き

結晶試料の大部分は純度 99.99% の粒状 Pb (小西) を初材料としてブリッチマン法によつて製作されたが、一部は大阪府大北島氏の提供によるものであり、いずれも直径約 4 mm, 長さ数 cm の円棒である。試験した腐蝕液⁽³⁾は濃硝酸+水(10~3:0~7), 濃硝酸+濃硫酸+水(1:1:2),

濃硝酸+無水醋酸+水(3:5:12), 濃硫酸, 王水+水(10~2:0~8), 40% 過酸化水素水+王水+水(1:2:17), 無水醋酸+40% 過酸化水素水+水(19:2:19), 濃硝酸+水(1:31)+塩化第 2 鉄 1.5 g, 過硫酸アンモンの 10% 水溶液, 40% 過酸化水素水+水(1:17)+過硫酸アンモン 2 g, および硝酸銀の 5% 水溶液の 11 種類である。なお、結晶試料は初期条件を同一にするために濃硝酸+水(3:7)によつて 30 秒間腐蝕した後所定の試薬によつて調べた。Pb 結晶の光像の色は黄色(光源 500 ワット電球)であつて、写真印画紙(利根 F.2, 密着用, 中間調)に焼付けるに要した時間は約 2.5 分である。

III. 実験結果

Pb 結晶は濃硝酸+水(3:7), 濃硝酸+無水醋酸+水(3:5:12) および無水醋酸+40% 過酸化水素水+水(19:2:19)によつて腐蝕した場合には比較的短時間で鮮明な光像を現

Photo. 1 Light figures of Pb crystals etched with conc $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (3:7).

- (1) 山本: 本誌, 5 (1941), 214; Sci. Rep. Tôhoku Univ., 31 (1943), 121; 山本, 渡辺: 本誌, 17 (1953), 5; Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A 7 (1955), 173 (等軸結晶棒); 山本, 渡辺: 本誌, 13 (1949), 9; Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A2 (1950), 270 (六方結晶棒); 山本, 渡辺: 本誌, B15 (1951), 572; Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A5 (1953), 135 (三方結晶棒); 山本, 渡辺: 本誌, 17 (1953), 114; Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A7 (1955), 161 (正方結晶棒); 山本, 渡辺: 応用物理, 24 (1955), 423 (等軸結晶板); 山本, 渡辺: 本誌, 20 (1956), 85 (結晶粒)。
- (2) 山本, 渡辺: 本誌, 18 (1954), 595; Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A8 (1956), 125 (Ni-Cu); 本誌, 20 (1956), 270 (Cu および α 黄銅); 本誌, 20 (1956), 520 (Ni-Fe); 本誌, 17 (1953), 68, 73; Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A7 (1955), 145 (Sn); 本誌, 17 (1953), 628; Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A7 (1955), 329 (Zn)。
- (3) 用いた濃硝酸, 濃硫酸および濃塩酸の濃度はそれぞれ 63.7, 95.6 および 38.5% である。

わしたが、その他の試薬の場合には結晶表面が輝やくか、あるいは灰色に着色するか、あるいは被膜を生ずるかして、鮮明な光像は全然見られなかった。

1. 濃硝酸+水(3:7)

Pb 結晶はこの試薬によつて幾分緩やかに腐蝕されるが、しかしわずか 1 分間で 3 主要結晶面 $\{100\}$, $\{110\}$ および $\{111\}$ に鮮明なそして方位決定に適した光像が観察された。 $\{100\}$ 光像は Photo. 1 a に示す如く光点であり、 $\{110\}$ 光像は Photo. 1 b の如く中心の光点の左右に 2 個の光点をもつ形をなし、そして $\{111\}$ 光像もまた光点である。 $\{110\}$ 光像の中心の左右の 2 光点が $\{111\}$ 光点である。腐蝕を進めて 5 分以上になると、 $\{110\}$ 光像の光点の間に薄い直線が現われたが、この直線は $\{111\}$ 光像ではその中心から $\{110\}$ 光像の中心に向う三矢として現われる (Photo. 1 c)。さらに 30~45 分間腐蝕すると、

a. {100} b. {110}
Photo. 2 Optical micrographs of {100} and {110} surfaces of Pb crystals etched with conc. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (3:7) for 30 min. ($\times 740$)

Photo. 3 {100} light figure of Pb crystals etched with conc. $\text{HNO}_3 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (3:5:12) for 10 min.

{110} 光像においてその中心と左右の光点との中間にもう一つ光点が現われた (Photo. 1 d). この {110}-{111} ($\langle 1\bar{1}0 \rangle$) 晶帯に位置する光点と {110} 光像の対称中心との間の角度の測定値は 16.9° であるが、この値は {110}/ $\{994\} = 17^\circ 26'$ なる理論値と一致する。この {994} 光点の出現によつて {111} 光像は Photo. 1 e の如くにその中心の周りに 3 個の光点をもつ形に変化した。なお、30 分間腐蝕された {100} および {110} 表面の光学顕微鏡組織はそれぞれ Photos. 2 a および 2 b の如くである。{100} 表面には正方形あるいはその組合せからなる蝕凹が見られ (Photo. 2 a), {100} 面の現出を明示する。また、{110} 表面には長方形 ないしその崩れた凹蝕が見られ (Photo. 2 b), {110} 面の現出を示すが、しかし {391} 面の配置は判然としなない。以上の結果より Pb 結晶の濃硝酸+水 (3:7) 腐蝕においてはまず {100}, {110} および {111} 面が現出して腐蝕が長時間におよぶと {994} 面が現出することが結論される。

2. 濃硝酸+無水醋酸+水 (3:5:12)

この場合には、10 分以下の腐蝕では予備腐蝕の場合と全く同様の {100}, {110}, および {111}, 光像 (Photos. 1 a および 1 b ならびに光点) が観察されたが、10 分以上腐蝕すると {100} 光像は Photo. 3 に示す如き中心に光点をもち、4 個の光点で囲まれた四角形の光像に変つた。この四角形の頂点に位置する光点は {100}-{110} ($\langle 010 \rangle$) 晶帯にあつて、そしてそれと {100} 光点との間の角

Photo. 4 Optical micrograph of a {100} surface of Pb crystals etched with conc. $\text{HNO}_3 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (3:5:12) for 10 min ($\times 740$)

度の測定値は 15.4° であるが、この値は {100}/ $\{720\} = 15^\circ 57'$ なる理論値とよく一致する。また、この光像を現わす {100} 表面の顕微鏡組織は Photo. 4 の如くであつて、白く輝いた四角形の {100} 面およびその周りのわずかに傾いた {720} 面で構成された蝕凹が見られる。この光像は 1 時間腐蝕してもその鮮明度

を稍と減少するだけであつた。なお、{110} および {111} 光像は終始変らなかつた。以上の結果から、この腐蝕の場合には短時間でまず {100}, {110} および {111} 面が現出し、さらに長時間腐蝕すると {720} 面も現出することが判る。

3. 無水醋酸+40%過酸化水素水+水 (19:2:19)

短時間の腐蝕では予備腐蝕の場合と同じ {100}, {110} および {111} 光像 (Photos. 1 a および 1 b ならびに光点) が観察されたが、約 10 分以上腐蝕するとそれらはそれぞれ Photo. 5 a ならびに Figs. 1 a および b に示す如き形に変つた。すなわち、{100} 光像 (Photo. 5 a) は

Fig. 1 {110} and {111} light figures of Pb crystals etched with $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 40\% \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (19:2:19) for 10 min.

中心の光点の周りに対称的に配列する 4 個の光点をもつ光像であり、{110} 光像 (Fig. 1 a) は中心ならびにその上下および左右にそれぞれ光点をもつ形状、そして {111} 光像 (Fig. 1 b) は中心の光点の周りに薄い 3 本づつ 3 組合計 9 本の矢が射出した形状である。{100} 光像の中心のまわりの 4 個の光点は {110} 光像の中心の上下の光点に一致し、そしてこれらの 4 個の光点と {100} 光像の対称中心との間の角度の測定値は 27.4° であるから、この値は {100}/ $\{210\} = 26^\circ 34'$ なる理論値と一致する。また {110} 光像の中心の左右の光点は {111} 光点に一致し、そして {111} 光像の 3 方に射出する 3 本 1 組の矢のうち真中のものは {110} 光点に、そしてその両側のものは {210} 光点に絡がる。

さらに腐蝕時間を増して 15 分に至ると、{100} 光像は変

らないが, $\{110\}$ および $\{111\}$ 光像はそれぞれ Photos. 5 b および c に示す如き形状に変化した。すなわち, $\{110\}$ 光像では左右の $\{111\}$ 光点との中間に新しく光点が現われ, それに対応して $\{111\}$ 光像においても $\{110\}$ 光点に絡まる中心の矢の中間に光点が現われた。この新しく現われた光点と $\{110\}$ 光点との間の角度の測定値は 16.4° であるが, この値は $\{110\}/\{552\} = 15^\circ 48'$ なる理論値に一致する。なお, 45 分では $\{100\}$ 光像のみ Photo. 5 d に示す如き複雑な形に変化した。すなわち, $\{210\}$ 光点同志の中間に $\{100\}$ - $\{111\}$ ($<0\bar{1}1>$) 晶帯に属する新しい光点が二つづつ現われ, 同時に中心の光点が小十字形に変わ

た。この 2 光点と $\{100\}$ 光像の対称中心との間の角度の測定値はそれぞれ 17.7° および 25.7° であるが, これらの値はそれぞれ $\{106\}/\{922\} = 17^\circ 27'$ および $\{100\}/\{311\} = 25^\circ 14'$ なる理論値に一致する。

なお, 腐蝕された $\{100\}$ および $\{110\}$ 表面の顕微鏡組織を示せば Photos. 6 a~c の如くである。まず, 10 分間腐蝕された $\{100\}$ および $\{110\}$ 表面 (Photos. 6 a および b) はそれぞれ

$\{100\}$ および $\{110\}$ 面の現出を示す組織を示しているが, このときに同時に現出する $\{210\}$ 面の配置はこれらの写真からは判らない。また, 45 分間腐蝕された $\{100\}$ 表面 (Photo. 6 c) では階段状に凹んだ正方形の蝕凹が見られるが, この階段は $\{922\}$ あるいは $\{311\}$ 面 (恐らく前者) の現出によるものであらう。この階段構造の形成によつて $\{106\}$ 光像の対称中心が光点から小十字形に変化するわけである。以上の観察から, この腐蝕においてはまず $\{100\}$, $\{110\}$ および $\{111\}$ 面が現出し, 腐蝕の継続に従つて $\{210\}$, $\{552\}$, $\{922\}$ および $\{311\}$ 面が現出することが結論される。

要するに, Pb 単結晶は濃厚な強酸に対しては比較的安定であるが, 濃硝酸+水 (3:7), 濃硝酸+無水醋酸+水 (3:5:12) および無水醋酸+40% 過酸化水素水+水 (19:2:19) の如き稀薄な強酸あるいは弱酸によつて容易に腐蝕され, そして比較的短時間の腐蝕によつて 3 主要結晶面に鮮明なそして方位決定に適した光像を現わす。光像の形状と腐蝕によつて現出する結晶面の種類は腐蝕条件によつて異なる。いずれの場合にも, まず短時間腐蝕においては 3 主要結晶面 $\{100\}$, $\{110\}$ および $\{111\}$ が現出して簡単な光像を形成するが, 長時間腐蝕では主要結晶面の外にそれらに近い微斜面が現出して光像を複雑にする。長時間腐蝕によつて始めて現出する結晶面は濃硝酸+水 (3:7) の場合には $\{994\}$ 面, 濃硝酸+無水醋酸+水 (3:5:12) の場合には $\{720\}$ 面, そして無水醋酸+40% 過酸化水素水+水 (19:2:19) の場合には $\{210\}$, $\{552\}$, $\{922\}$ および $\{311\}$ 面である。面心立方結晶における原

Photo. 6 Optical micrographs of $\{100\}$ and $\{110\}$ surfaces of Pb crystals etched with $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 40\% \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (19:2:19).

子の稠密度⁽⁴⁾は $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{311\}$, $\{331\}$, $\{210\}$, $\{211\}$, $\{511\}$, $\{531\}$, $\{221\}$, $\{310\}$, …… の系列をなすが、これに対して Pb 結晶において現出する結晶面は上述の如く $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{311\}$, $\{210\}$, $\{994\}$, $\{552\}$, $\{922\}$ および $\{720\}$ 面であつて、はじめの 5 個の結晶面は上記の稠密度の系列に含まれる。これに対して、 $\{994\}$ 面は 10 番目に稠密な $\{221\}$ 面に $2^\circ 12'$ 傾むいた微斜面、 $\{552\}$ 面は 5 番目に稠密な $\{331\}$ 面に対して $2^\circ 32'$ 傾むいた微斜面、そして $\{720\}$ 面は 11 番目に稠密な $\{310\}$ 面に $2^\circ 29'$ 傾むいた微斜面である。従つて、Pb 結晶を腐蝕した場合に現出する結晶面は $\langle 001 \rangle$, $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ および $\langle 1\bar{1} \rangle$ 晶帯に位置する原子密度の稠密な結晶面あるいはその微斜面であることが知られる。この事実は稠密面は安定であり、従つて腐蝕によつて現出し易いことによると解釈される。

IV. 総 括

Pb 結晶を種々の試薬によつて腐蝕してその 3 主要結晶

- (4) P. Niggli, *Handbuch der Experimentalphysik VII-1, Kristallographische und Strukturtheoretische Grundbegriffe*, (1928), 132.

面において作られる光像を観察してその光像法による方位決定に対する適否を調べると共に、光像の形状を解析して腐蝕によつて現出する結晶面を明らかにした。Pb 結晶は濃硝酸+水 (3:7), 濃硝酸+無水醋酸+水 (3:5:12) および無水醋酸+40% 過酸化水素水+水 (19:2:19) の如き稀薄な強酸および弱酸によつて腐蝕されて比較的短時間で 3 主要結晶面に鮮明なそして方位決定に適した光像を現わす。それらの光像の形は腐蝕液の種類と腐蝕時間によつて異なるが、いずれの腐蝕液の場合においても短時間の腐蝕では 3 主要結晶面が現出して簡単な光像を形成するが、腐蝕が長時間におぶと主要結晶面の外にそれらに近い微斜面が現出して光像を複雑にする。長時間腐蝕に依つて始めて現出する結晶面は濃硝酸+水 (3:7) では $\{994\}$ 面、濃硝酸+無水醋酸+水 (3:5:12) では $\{720\}$ 面、そして無水醋酸+40% 過酸化水素水+水 (19:2:19) では $\{210\}$, $\{552\}$, $\{922\}$ および $\{311\}$ 面である。この結果は一般に低指数の晶帯に属する原子密度の大きい結晶面あるいはその微斜面が腐蝕によつて現出することを示す。