Se の ひ げ 結 晶 に つ い て*

石河三郎** 三神悌次** 中沢一雄**

Saburo Ishikawa Teiji Mikami and Kazuo Nakazawa: On Selenium Whiskers.

It has been found that Se whiskers grow on Mg and its alloys with Al and Zn immersed in an aqueous solution of selenious acid (H_2SeO_3), and the effects of the concentration of the solution and of the alloying elements on the whisker growth were studied under a metallurgical microscope and by X-ray analysis. Some whiskers appeared first on Mg or its alloys immersed in the solution for 20~30 minutes, and after 1~5 hours the number of the whiskers increased remarkably. Then, the whisker growth retarded and stopped after 24 hours. The time required for the growth of each whisker was 30~120 seconds. In 2% solution whiskers hardly grew, and in 4% solution the number of the whiskers increased remarkably, but in more concentrated solutions the number of the whiskers remained almost the same. With increasing content of Zn and Al up to 8%, the number of the whiskers and their sizes became larger, while the whiskers hardly grew on Mg-40% Al alloy. The maximum length of the whiskers was 2 cm. The whiskers had round pipe-like section and their diameter was 0.1~0.01 mm. The crystal structure of the whiskers is hexagonal and each whisker is not a single crystal but a polycrystal.

(Received April 6, 1962)

I. 緒 言

亜セレン酸 (H_2SeO_3) 水溶液中に沈漬された Mg および Mg 合金の表面に, Se のひげ結晶が生成することを見出した。これまでに研究されているひげ結晶⁽¹⁾を分類⁽²⁾すると, proper whisker と secondary whisker とがあるが, 後者の中でも液相から生ずるものは稀のようであり⁽³⁾, さらにまた化学反応によつて, 液相中の金属イオンがその液の中に入れられた別種の固相金属上に, ひげ結晶となつて析出生成することはこれまでに見当たらないことなので, 生成の状況について観察し検討した結果を報告する。

II. 実 験 方 法

試料としては, Mg (電解 Mg の鋳塊) および Mg-1% Al, Mg-5% Zn, Mg-6% Al-1% Zn, Mg-8% Al, Mg40% Al の各合金の鋳造のままのものをを用い, これらから適当な寸

法の試片を切削し, ベンジン洗滌して沈漬試片とした。つぎに, 亜セレン酸 (試薬 1 級) の水溶液として 2, 4, 6, 8% のもの 100 cc をそれぞれビーカーにとり, これらに表面積 7 cm² の上記試片をそれぞれ 1 個ずつ投入し, 液温約 25°C に 40 hr 沈漬した後, そこに発生したひげ結晶について, その発生の密度, 長さ, 太さおよびその他の生成の状況などにおよぼす溶液濃度および沈漬合金中の合金元素の影響などについて調べた。それから試片を溶液より取り上げ, ひげ結晶の外形, 断面およびその他の生成の状況を顕微鏡で見た。ひげ結晶 1 本を取り出し X 線廻折にかけた。表面積 1.8 cm² の Mg および Mg-5% Zn の試片を液温 25°C の 8% 溶液 5 cc に沈漬し, 液中におけるひげ結晶の生成過程を容器の平面ガラス越しに, 顕微鏡で観察した。

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

亜セレン酸水溶液中に試片を投入すると, すぐにその全面にわたり水素気泡 (水素であることは北川式ガス検知管により確認) を発生するとともに, 赤色 Se で被われる, そしてその後, 早い場合で 5 min, 一般的には 20~30 min 後に, 水素気泡を発生している赤色 Se 面中から, 金属光沢

** 岩手大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering Iwate University, Morioka)

* 1961 年 10 月本会秋田大会に発表

(1) R.H. Doremus et al (editors): *Growth and Perfection of Crystals*, (1958).

(2) 吉田: 金属物理, 5 (1959), 187.

(3) W.G. Courtney: J. Chem. Phys., 27 (1957), 1349.

を有する黒青色の Se のひげ結晶が発生し始める。発生量の最も多い時期は沈漬後 1 hr から 5 hr の間であつて、そ

る。このことは proper whisker と同様⁽⁴⁾であるが、本実験の場合には、その発生の時間的経過は主として化学反応

Photo.1 Appearance of Se whiskers grown on Mg and its alloys immersed for 40 hrs in variously concentrated aqueous solutions of H_2SeO_3 , indicating the effects of the concentration of the solution and of the alloying elements on the growth of whiskers. The quantity of the solution is 100 cc. The surface area of the immersed specimen is 7 cm^2 . The magnifications of the photographs are: (a)~(k): $\times 2.2$; (l)~(p): $\times 5.5$.

の後は殆んど増加せず、24 hr 後には発生は停止するようである。すなわち発生準備期間、発生期間、発生終末があ

の進行に関係するものと思われる、そしてこの場合その反応式は次のようになるものと考えられる：—

(4) R.M.Fisher, L. S. Darken and K. G. Carroll:
Acta Met., 2(1954), 368.

生成したひげ結晶をかき集めて化学分析をして Se であ

ることは確認した。そして不純物としては Mg-5% Zn に生えたものを分光分析にかけたところでは, Ca, Mg, Si が強い線を示し, また Cu, Zn が比較的強い線を示し, そして Ti, Na の線も出ている。

Photo.1 は Mg およびその合金の試片を各濃度の溶液にそれぞれ投入し, 40 hr 沈漬した後に, 試片上に生成したひげ結晶の状況を示したものである。(a)~(k) は 1 倍, (l)~(p) は 2.5 倍の接写々真で実倍率は引伸を入れてそれぞれ 2.2 倍, 5.5 倍である。Photo.1(a), (b), (c) に示されるように, Mg については, 2% 溶液の中ではひげ結晶は殆んど生成しないが, 4% になると急に生成量が増え, そして 4% 以上ではとくに生成量が増えるということはなく変わらないようである。この傾向は一般に他の合金についてもいえることである。ただし, Mg-5% Zn については Photo.1(e), (f) のように, 2% 溶液でも 4% 溶液程度の生成量を示している。Mg 上に生成するひげ結晶の状態を基準として, 合金成分の影響を見ると, 含有量 8% 以内の範囲においては, Zn, Al 共にその量が増す程, 全体として, ひげ結晶の太さおよび長さは大となる。発生密度は Mg-5% Zn および Mg-6% Al-1% Zn の場合に最も大であり, 長さも

くなる。Photo.1(l) の如くに, Mg-40% Al には, ひげ結晶はほんの僅かに生成するのみである。

ひげ結晶発生成長の経過を顕微鏡下に追究して観察した結果を **Photo.2** (a), (b), (c), (d) に示す。そしてその生成の過程を図解的に示したものが **Fig.1** である。沈漬試片の

Fig.1 Schematic representation of the growing process of Se whisker.

表面を被う赤色 Se の間から突如として, 一つの黒青色のひげ結晶の根幹部が現われ, その先端には Photo.2(a) に

Photo.2 Microphotographs of Se whiskers. ($\times 130$). (a)~(d): The appearance of growth. (e) and (f): Sections forming a pipe. (g): The broken pipe-like whisker.

これらの場合に最も大きいのが現われる。長さの最大は 2 cm 位である。Mg および Mg-1% Al に生えるひげ結晶は真直ぐであるが, 合金含有量が増し, 長さが大となるとともに節を持ち屈折した状態を示す。太さは 0.1~0.01 mm の間にあり, Mg < Mg-1% Al, Mg-5% Zn < Mg-6% Al-1% Zn < Mg-8% Al の各合金の順に生えるひげ結晶は太

示すような透明薄茶色の気泡があり, そして Fig.1(a) のように, その気泡に誘導されるかのように, 先端が次々に伸びて成長して行く, そして発生し始めてより 30~120 sec の間に, 長短それぞれの長さ達して成長を停止する。この成長速度は proper whisker の場合⁽⁴⁾に比べて頗る早いものである。そして, 成長を停止するときの状況としては

開頭型と閉頭型とある。すなわち

(イ) Photo.2(c)の左端および Fig.1(b)のように、先端気泡が消失するやいなや赤色 Se が先端より噴出して、先端にかぶさって成長を停止する。そしてこの際、赤色 Se を噴出せず閉口したままのものもある。

(ロ) Photo.2(f)の左端のように、先端を閉じて停止する。この際 Fig.1(c)および Photo.2(b)のように、気泡が消失して成長が停止すると、次に一廻り小径のものがドーム状に内部より押上つて来て、段階をなして成長し、最後に先細りとなり先端を閉じて成長を停止するものも出て来る。そして場合によつては段階状が幾つも出て来るものもある。

ひげ結晶は Photo.2(e), (f)のように、中空円形すなわちパイプ状の断面を持ち、内壁はザラザラした粒面に輝いている。Photo.2(g)はその折損の状況で、銑鉄管が破壊したような状態を示し、脆さを示している。proper whisker の場合には、Sn のみについて、軸方向に貫通した孔があるものもあり⁽⁵⁾、また断面は一般に不規則でレプリカを電子顕微鏡で調べたものでは⁽⁶⁾、細いものは板状、太いものは円形に近いという報告があるが、ここのものは secondary whisker であり、しかも肉眼および低倍率の顕微鏡でも明らかに観察できる程太いものであり、その断面はすべて円形である。

Photo.3(a)は1本のひげ結晶を取り出し、Debye-

(a) Se whisker (no rotated)

(b) Se whisker (rotated)

(c) Se powder (rotated)

Photo.3 Debye-Scherrer (Cu K α) X-ray diffraction patterns of a Se whisker and the Se powder.

Scherrer 法 (Cu K α) にて廻転せずに撮った廻折線である。

これによれば1本のひげ結晶は単結晶でなくて多結晶であ

る。Photo.3(b), (c)はそれぞれ1本のひげ結晶および粉末状 Se を同法にて廻転して撮った廻折線である。ひげ結晶の廻折線はそれが六方晶系で軸比 $c/a=1.14$ であることを示し、これは従来、Se の最終安定形とされている六方晶⁽⁷⁾と合致する。もともと Se には非晶質、単斜晶系、六方晶系という同素体がある⁽⁸⁾。非晶質または単斜晶系 Se を 90~120°C に加熱すると、六方晶系になるとされているが⁽⁸⁾、当実験の結果では加熱することなく、直接六方晶 Se が出ることになる。Photo.3(c)は参考のために撮ったものであるが、試料の粉末 Se は亜セレン酸を亜硫酸ガスにて還元して作ったものを数年間放置しておいたものである。この方法で作られた Se は当初赤色の非晶質であり、時間とともに黒化するが、長時間の放置によつて、より安定形の結晶体に一部変換しているものと思われる。その廻折線が全体として薄いのには大部分が非晶質 Se であるためであり、Photo.3(b)の六方晶系の廻折線に相対応する以外のは単斜晶系 Se の廻折線と思われる。なお、X線廻折においては、沈漬合金別に、生成したひげ結晶から、なるべく太いものを任意に採り出し試料としたもので、この間に関する限りにおいては同じ廻折線を得た。またひげ結晶に節が出て屈折することについては、繊維構造および方向性との関連性が考えられるが、そこまでは検討していない。

なお、JIS Mg 合金防食処理法第四種に亜セレン酸法があるが、この溶液では最もひげ結晶の発生し易い Mg-5% Zn 合金を入れても、気泡を発生し全面が赤色 Se で被われるのみで、ひげ結晶の発生は見られなかった。同法の溶液には H₂SeO₃ の外に HNO₃, NaCrO₄, Na₂P₂O₅ などが入っている。

IV. 総 括

(1) 亜セレン酸水溶液中に沈漬された Mg およびその合金上に、Se のひげ結晶が生成する。これは secondary whisker の一種と思われる。

(2) 溶液に沈漬後 20~30 min で、ひげ結晶が現われ始め、1~5 hr 後の間に発生量が最大となり、その後は殆んど増加せず、24 hr 後には発生は停止するようである。

(3) 1本のひげ結晶は、その生成のための成長時間は 30~120 sec であり、そして中空パイプ状で、気泡を有する先端で成長して行く。

(4) 溶液濃度が 4% 以上では、発生するひげ結晶の数は殆んど同じ位である。2% では殆んど生成しない場合が多い。沈漬合金中の合金元素の影響としては、含有量 8% 以内においては、Zn, Al が入って来ると全体として、長さ、太さが大となる。とくに Zn の入ったものは発生密度も大きく、長さも最大のものが出る、Al が入ると太くなる傾向がある。

(7) W.B.Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, (1958), 128.

(8) 小島: レア・メタル (地人書館), (1958), 28.

(5) E.E.Thomas: *Acta Met.*, 4(1956), 94.

(6) 日比: 電子顕微鏡学会第2回シンポジウム講演 (1954).

(5) ひげ結晶の直径は $0.1 \sim 0.01 \text{ mm}$ であり、長さの最大は 2 cm 位である。

(6) ひげ結晶の結晶構造は Se の最終安定形とされている六方晶系であり、1本のひげ結晶は単結晶ではなく、多

結晶である。

おわりに、終始御懇篤なる御指導をいただいた五十嵐勇先生に深甚なる感謝の意を表します。また、一部試料を御提供下さった東北大学金属材料研究所諸住正太郎氏に感謝の意を表します。