

カドミウム結晶にみられる曲線模様と格子欠陥について

西川 広 信

物理学教室
(1970年9月12日受理)

On Lattice Defects and Curved Figures formed on Cadmium Crystals

Hironobu NISHIKAWA

Department of Physics
(Received September 12, 1970)

Curved figures were observed during chemical polishing of cadmium crystals. Several experiments were performed in order to clarify the relation between the curved figures and lattice defects.

The results obtained are as follows;

- (1) The grain boundaries acted as divisory line in the formation and distribution of figures.
- (2) Arrays of figures were observed showing the typical linear characteristics of dislocations in the metal structure.
- (3) The figures followed the pile up groups on the deformed zones of metals.
- (4) Most of the figures were marked by ordinary etch pits.

These facts show that the formation of figures is related to the existence of dislocations in the metal.

1. 緒言

カドミウム結晶を化学研磨したとき、その表面に渦巻模様又は曲線模様が観察された(Fig.1)。これらと同様な模様は、すでに多くの研究者によって報告がなされてきた。たとえば、無水酢酸 660cm^3 、過塩素酸 330cm^3 の溶液で電解研磨したアルミニウム¹⁾の表面につき出した渦

巻模様が観察された。これらの模様は下地の結晶構造、すなわち結晶粒界とか結晶粒などの影響を受けずに発達していることから、これらは結晶の格子欠陥とは無関係なものであると考えられた。渦巻模様の形成機構として、過剰に溶去された金属イオンが試料表面近くで過飽和となり、ある過飽和度以上となってそれが酸化されて試料表面に沈着し、その成長模様として渦巻模様がえられる。模様が試料表面からつき出しているのはこの部分が酸化物のような溶解しにくいものの沈着により研磨がさまたげられるためである。他方、化学腐蝕した $72/28\alpha$ 黄銅²⁾の表面、電解研磨したモリブテン³⁾単結晶の表面に渦巻状の模様が観察された。そしてこれからの場合結晶内の格子欠陥と関連性のあることが指摘された。又前報⁴⁾で著者らが融液より成長したカドミウム結晶を化学研磨したときに出現する渦巻模様は、試料表面からつき出した spiral mound と蝕凹となった curved figure とが存在した。spiral mound は地金属の結晶粒と無関係に成長していることから、それは下地の結晶構造と関連性のないことが示された。curved figureはその配列が結晶内の転位分布に対応するような配列をとることから、これらは少なくとも結晶の表面近傍の構造と関連をもつと考えるべきであると指摘した。本報告は、curved figure と結晶内の格子欠陥との関連性を追究した結果である。

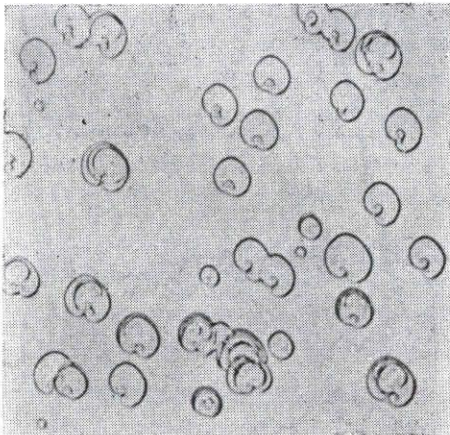


Fig.1 Spiral patterns obtained by chemical polishing of the Cadmium crystal.
($\times 108$)

2. 実験方法

a) 用いられた試料

素材は純度 99.99% の棒状カドミウムである。これを窒素中で熔解し、横型ブリッグマン法で成長させた $15 \times 20 \times 100 \text{mm}$ 程度の角棒状結晶を使用した。この結晶を、 $(10\bar{1}0)$ 面が出るように注意して、大きさ約 $6 \times 15 \times 20 \text{mm}$ に無歪切断し、次に硝酸 1、水 2 の割合で作製した研摩液を含ませたガーゼをガラス板の上におき、これに結晶を軽くおしつけながらすべらせることによってその表面を滑らかに仕上げた。これを窒素中で十分に焼鈍して試料とした。

b) 処理方法

予備研摩として試料を無水クロム酸 32 g、無水硫酸ナトリウム 4 g、硝酸銅 2 g、脱イオン水 100 cc の割合の溶液にて常温で化学研摩し、ただちに流水で水洗し、エチルアルコール 50 cc、30% 過酸化水素水 20 cc、硝酸 5 cc の割合の混合液中に浸し、常温で約 10 秒間軽く研摩後、流水で水洗し、カドミウム結晶内の転位を現わす腐蝕液⁵⁾で腐蝕孔をつくり、次に無水クロム酸 32 g、無水硫酸ナトリウム 4 g、蒸溜水 100 cc の割合で混合した溶液にて常温で化学研摩する。試料は研摩液の中央に静かに保持され、約 60 秒程度研摩された。この研摩時間は観察目的に応じて適宜伸縮された。研摩液からとり出された試料は水洗、エチルアルコールで洗浄、さらにメチルアルコールで洗浄して温風で乾燥後光学顕微鏡を用いて表面に出現した模様を観察された。

3. 観察結果

凹んだ模様が下地結晶の構造特に転位のような欠陥と関連があるか否かを検討するために、転位を現わす腐蝕孔と曲線模様との対応を調べた。

Fig. 2 はあらかじめ結晶内の転位分布を知るために、カドミウム結晶内の転位を現わす腐蝕液で転位線が結晶表面と交叉する位置に腐蝕孔をつくった。腐蝕孔が出現している 2 つの面は $(10\bar{1}0)$ に近い面である。**Fig. 3** は曲線模様を成長させる前述の研摩液中に腐蝕孔のある試料をそのまま浸し、腐蝕孔をつくった結晶面に曲線模様を成長させた。この写真から認められるように、模様は結晶粒界で分割されて粒界の影響を受け、模様の出現してない研摩された状態の結晶粒と、出現している結晶粒とがある。又先につくった腐蝕孔は完全に研摩され、出現した模様は任意の分布でなく腐蝕孔の配列と類似の配列をとっていることが判る。これらの観察から、模様は下地の結晶構造と何らかの関連があると考えられる。

Fig. 4 はさらに腐蝕孔と模様との関係を調べるために、2 つの大きな結晶粒をもつ結晶を軽く変形し、転位に相

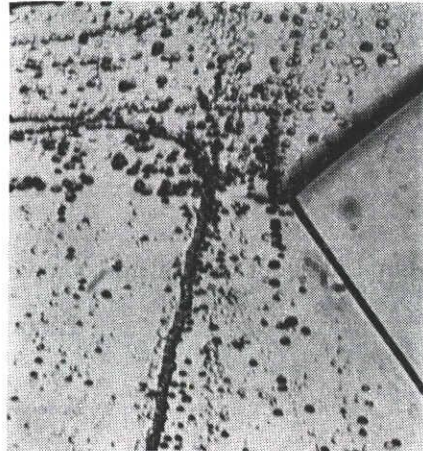


Fig. 2 Etch pits at the sites of dislocations. ($\times 240$)

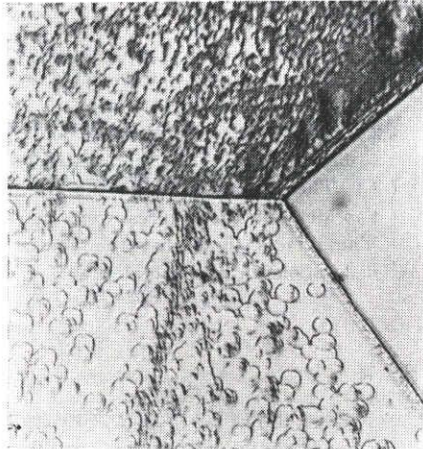


Fig. 3 Curved figures on the same grain as for Fig. 2. The grain boundaries act as divisory line in the formation and distribution of the produced figures. ($\times 240$)

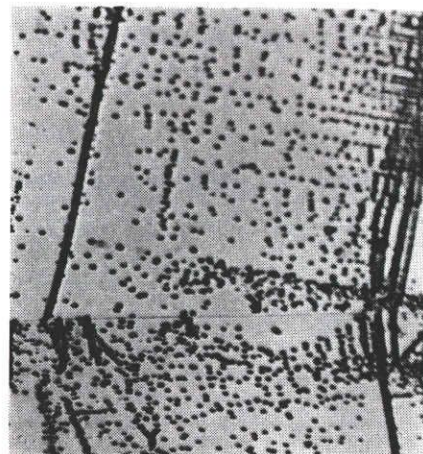


Fig. 4 Piled up groups of dislocations in slightly worked cadmium crystal. ($\times 240$)

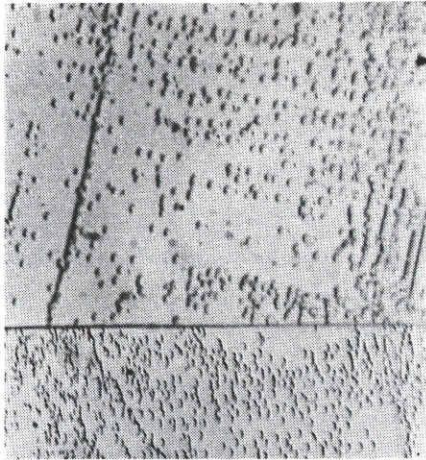


Fig.5 Curved figures on the same grain as for Fig.4. Curved figures correspond to the etch pits.($\times 240$)

当する腐蝕孔をつくった写真である。転位は変形応力により亜粒界に集積している。**Fig.5**は転位集積群のある試料をそのまま研摩液中に約10秒間浸してとりあげた。模様は結晶粒によって出現する向きが明かに異っている。又結晶粒界は模様の分割線としての役割をはたしている。転位の集積群の位置に腐蝕孔と模様との対応が多く見られる。以上の観察された模様は顕微鏡によるピント合わせから、いずれの場合も下地の結晶面より凹んでいることがわかった。**Fig.5**のような模様がみられるところでは、試料面がクロム酸塩の黄褐色を呈していることが認められた。

4. 考察

以上の実験結果が示すように、カドミウム結晶を化学

研摩したときにみられる曲線模様は、鉄-4%珪素の電解腐蝕⁶⁾で得られたものと類似点をもっている。即ち模様は下地の結晶粒の方位と密接に関係すること、結晶粒界の影響を受けること、その配列が腐蝕孔の配列とはほぼ対応すること、表面から凹んでいることから、これらは結晶内の格子欠陥と関連をもつと考えるべきである。

実験結果のところでも述べたように、試料表面に着色皮膜が生じることから、模様は過剰に溶去された金属イオンの酸化により金属表面に沈着した酸化物の成長模様である可能性も一応考慮に入れなければならないが、もし模様が酸化物であれば、それは地金属の結晶粒と無関係に発達し、表面からつき出しているはずで、この実験にみられたように模様が地金属の結晶粒やその中の転位配列と密接な関連性を持ち、表面からくぼんでいるという実験結果を説明できない。

以上のように考えると、**Fig.3.5**のような模様は結晶内の格子欠陥を現わすと考えることが出来るが、より詳細な研究が必要と考える。

参考文献

- 1) J. M. Marchin et G. Wyon : Acta Met., **10**, 915 (1962),
- 2) G. Bassand J. T. Fourie : Acta Met., **5**, 679(1957).
- 3) V. D. Yaroshevich and G. I. Shakhlova : Sov. Phys.-Solid State, Vol.**21**, No.12, 2998(1970).
- 4) 西川広信・三栗谷信雄・名工大学報, Vol. **21**, 113 (1969).
- 5) H. Nishikawa and N. Mikuriya : Japan. J. appl. Phys. **9**, 337(1970).
- 6) S. Feliu and G. Castro : Acta Met., **10**, 543(1962).