

カドミウム結晶にみられる渦巻模様

西川 広 信・三栗谷 信 雄

物 理 学 教 室
(1969年9月11日受理)

Spiral Patterns Formed on Cadmium Crystals

Hironobu NISHIKAWA and Nobuo MIKURIYA

Department of Physics
(Received September 11, 1969)

Spiral patterns were observed on the surfaces of cadmium crystals chemically polished in a mixed solution of 32 g chromium trioxide, 4 g sodium sulphate and 100 ml distilled water. These patterns consisted of spiral mounds and spiral pits. Spiral mounds grew on the surface independently of the crystal structure of grains, but, on the other hand, spiral pits formed with some relation to the structure of crystal surface. It is concluded that spiral mounds represent growth spiral patterns of metallic oxide deposited on specimen surface in the course of chemical polishing and spiral pits are etching patterns formed in regions of the specimen, where the etching is preferentially active. The addition of a small amount of copper ions was very effective to get satisfactory polishing.

1. 緒 言

金属結晶を電解研磨或は化学研磨したとき、その表面に渦巻模様又はそれらの重畳した模様が観察されるという報告がある。例えば、電解研磨したアルミニウム^{1,2)}の表面、化学研磨した α 黄銅³⁾の表面で突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、即ち結晶粒界とか結晶粒の方位などの影響を受けずに発達していることから、これ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。渦巻模様形成の機構としては、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、ある過飽和度以上に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得られるものと解釈されている。模様が試料表面から突出しているのはこの部分の研磨がさまたげられるためである。他方、鉄-4%珪素をうすい磷酸中で電解腐蝕したとき、ある条件のもとで渦巻状の腐蝕模様が観察された報告⁴⁾がある。そしてこの場合結晶内の格子欠陥特にらせん転位と関連性のあることが指摘された。

本報告は、融液より成長したカドミウムの単結晶および多結晶の転位を腐蝕孔の方法で観察するために、その研磨液および腐蝕液を研究中、試料表面上に渦巻模様又は特徴のある曲線模様が現われることを見出したので、その出現条件、結晶構造との関連性、模様の成因について研究した結果である。

2. 実 験 方 法

a) 用いられた試料

素材は純度99.999%の棒状カドミウムである。これを真空熔解し真空封印した後、縦型ブリッジマン法で成長させて得られる径4 mm、長さ約80 mmの丸棒状単結晶および多結晶と、空气中で素材を熔解し横型ブリッジマン法で成長させた8×10×100 mm程度の角棒状単結晶および多結晶との両者を使用した。目的とする観察結果には結晶の成長方法の差は現われなかった。これらの結晶を、単結晶については(11 $\bar{2}$ 0)面と(10 $\bar{1}$ 0)面が表面に出るように、又多結晶については適当な結晶粒界が表面に出るように注意して、大きさ約8×10×20 mmに無歪切断し、次に硝酸1、水1の割合で作製した研磨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。これらを真空中で十分に焼鈍して試料とした。単結晶についてその完全度を腐蝕孔によって調べた結果、転位密度は約2×10⁶/cm²であった。

b) 処 理 方 法

予備研磨として試料を前述の硝酸1、水1の割合の溶液中で常温で化学研磨し、ただちに流水で水洗し、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した。このようにして準備された試料を無水クロム酸32 g、無水硫酸ナトリウム4 g、蒸留水100 mlの割合で混合した溶液にて化学研磨する。研磨液の

温度は室温以下であれば模様が出現したが、 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ の範囲が最も鮮明な模様を得られた。試料は研磨液を入れた容器のほぼ中央に保持され、約20分程度で目的とする模様は十分に成長した。この研磨時間は観察目的に応じて適宜伸縮した。研磨液からとり出した試料は水洗、乾燥後、光学顕微鏡および顕微干涉計を用いて表面に生じた模様やその凹凸の状態が観察された。

3. 観察結果

研磨液の組成、温度などの条件を一定にしても出現する模様は定まったものではなく、観察する場所によって種々異なった様相を呈する。然しこれは本質的な模様の生成状態の差ではなく、模様の重畳の様相によるものである。また研磨液を攪拌したり試料を液中で動かし続けた場合には模様は出現しなかった。試料を液中に浸してから時間の経過と共にその表面に現われる模様は成長し変化するが、まずこの成長状態を追跡した。

Fig. 1は研磨液の中に比較的短時間浸してとりあげた時に生じていた曲線模様で、渦巻模様のできる初期の段階である。これらの曲線模様は時間と共に成長し互に接触し合うようになる。接触して重畳する時の状態によって種々の模様が生ずるが、一般に変曲点は成長と共に消失してゆき滑らかな曲線模様となる。**Fig. 2**は研磨液中に約15分間浸してとりあげた時の状態を示す。曲線模様が重畳しうまく重畳した部分にはきれいな渦巻模様が出現している。**Fig. 3**は渦巻模様の集団を示す。渦巻の方向は時計方向、反時計方向の両者が混在している。液面からの深さによって試料表面上の模様に差があるかどうかを調べたが、液面に近い場所で模様の成長速度が大いことが認められる。さて、これらの曲線模様および渦巻模様が試料表面から突出しているのか凹んでいるのかを知るために、顕微干涉計によって干渉縞を観察した。**Fig. 4**はその一例である。干渉縞の観察から、曲線模様は曲線の曲率中心の側が突出していること、また渦巻模様は各テラスは平坦でそれぞれ外側のテラスよりも

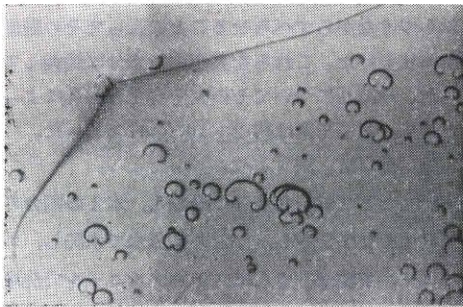


Fig. 1 Early stage of the figures obtained by chemical polishing of the Cadmium crystal. ($\times 128$)

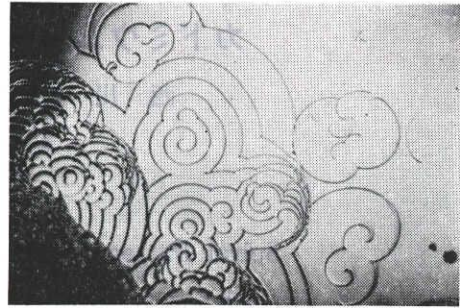


Fig. 2 Spiral mounds and curved figures obtained by polishing for about 15 minutes. ($\times 128$)

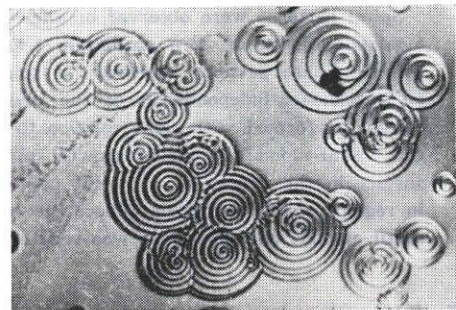


Fig. 3 Groups of spiral mounds. ($\times 230$)

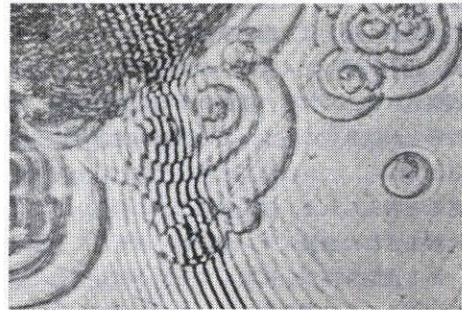


Fig. 4 Interferogram of the figures. ($\times 230$)

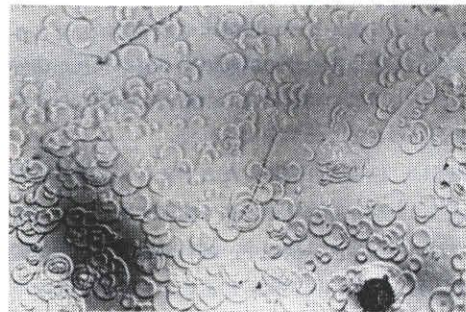


Fig. 5 The grain boundaries do not act as divisory line in the formation of the produced figures. ($\times 128$)

0.3 μ 程度ずつ突出していることが認められた。Fig. 5は多結晶試料の表面に成長した渦巻模様および曲線模様であって、干渉縞による観察からいづれも突出していることが判った。この写真から認められるように、模様は結晶粒界をへだてて連続して粒界の影響を受けていない。突出した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更に検討するために、転位を現わす腐蝕液⁵⁾で転位線が結晶表面と交叉する位置に腐蝕孔をつくり、次に渦巻模様を成長させる前述の研磨液中に試料を浸すと、表面に渦巻模様が成長し一時腐蝕孔をおおってしまう。この状態で試料をエチルアルコール50ml、30%過酸化水素水20ml、硝酸5mlの割合の混合液中に浸し、常温で2~3秒間軽く研磨する。この処理によって渦巻模様は若干溶解され、前に腐蝕孔の存在した位置に再び腐蝕孔が現われる。Fig. 6は軽く変形した試料についてこの操作を加えて得た写真であって、腐蝕孔と渦巻模様とは顕著な関連性を持たないことが判る。



Fig. 6 The etch pits do not correspond to the spiral mounds. ($\times 300$)

Fig. 1からFig. 6までに示した渦巻模様および曲線模様はすべて試料面から突出したものであるが、Fig. 7に示す渦巻模様は試料面に対して凹んでいる。即ち蝕凹である。しばしば一つの試料面上に同時に、突出した渦巻模様又は曲線模様と共にこのような蝕凹が観察される。この写真の場合観察面は(10 $\bar{1}0$)に近い面であって、渦巻のテラスは(10 $\bar{1}0$)面が展開されているものと考えられる。試料表面に対して凹んだ図形は他にも多く見られる。Fig. 8は多結晶の場合であるが曲線模様の曲率中心の側が凹んでいる。そして模様の出現している結晶粒と、模様が出現せず研磨された状態の結晶粒とがあることから、この模様は下地結晶の構造と関連性をもつと考えられる。Fig. 9は双晶を含む結晶を研磨した場合の渦巻模様であっていづれも蝕凹である。そして双晶内には全く模様は出現せず、また下地の結晶面に出現した模様は任意の分布ではなく結晶面の構造と何らかの関

連があるものと考えられる。Fig. 10も同様に蝕凹の配列が下地の格子欠陥の分布と関連するようである。蝕凹が試料面の結晶構造と関連することは、例えばサンドペーパーで表面を軽くこすって後に研磨液に浸すと、多数の渦巻模様が出現しこれらが蝕凹であることが観察される。一般に突出した模様はほとんど再現性はないが、蝕凹は再現性をもっている。

カドミウムを無水クロム酸—無水硫酸ナトリウム系の

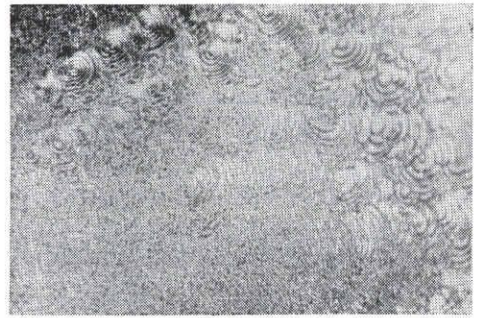


Fig. 7 Spiral pits obtained by chemical polishing. ($\times 128$)

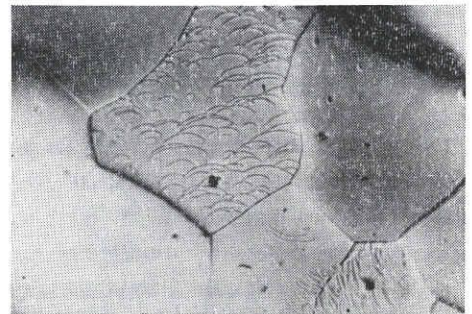


Fig. 8 The curved etching figures correspond to the crystal structure of grains. ($\times 128$)

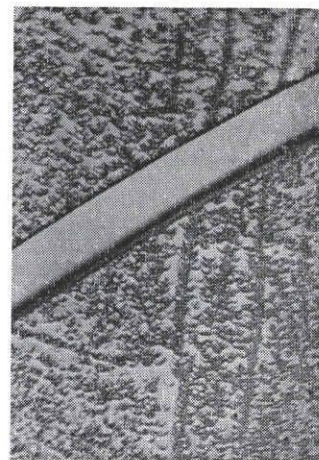


Fig. 9 Arrays of curved etching figures. The figures do not appear in the twin. ($\times 128$)

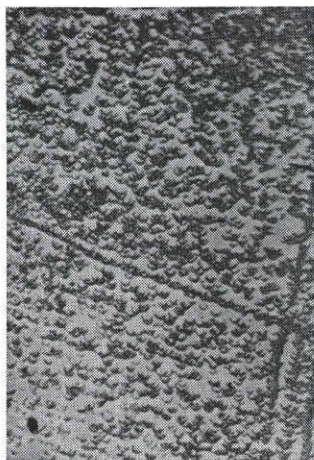


Fig. 10 Arrays of curved etching figures. ($\times 128$)

液にて化学研摩するとき、少量の硝酸又は硫酸を加えることが推奨されているが⁶⁾、その効果については実験したところ、いずれの場合も研摩作用が改善され渦巻模様や曲線模様を生ずることがなかった。然し、より良好な研摩面を得るためには本報告の研摩液に2g程度の硝酸銅の添加がより効果的であった。

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時に出現する渦巻模様は、試料表面から突出した Spiral mound と蝕凹となった Spiral pit とが存在する。Spiral mound は地金属の結晶粒とは無関係に成長していて、それらはアルミニウムの電解研摩^{1,2)}、 α 黄銅の化学研摩³⁾で得られたものに類似のものと考えられる。即ち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、ある過飽和度以上になるとそれが酸化されて表面に沈着し、その成長によって渦巻模様を得られるものとする。同一組成の研摩液でも用いる試料によって模様が異なったり、或は同一試料面においても場所によって成長する模様に差があるのは、地金属の溶去速

度のちがいが、研摩液内の過飽和と金属イオン濃度の不均一分布などに起因するものであろう。模様が突出しているのは、これらが酸化物のような溶解し難いものであって周囲の試料面の溶去によって浮上って残るためと考える。他方、Spiral pit はその生成状態が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。ただ結晶内の格子欠陥の存在と正確に関連づける証拠を得ることは出来なかった。

同一条件の研摩によって Mound と Pit とが生ずる理由について考察したい。金属表面を平滑にするために電解研摩或は化学研摩を行なう時、その適当な研摩条件はごくせまい範囲に限られるものであって、その範囲をはずれると表面は平滑にならずかえって粗面になることがある。これは電解研摩或は化学研摩という作用中に一般に研摩、腐蝕、酸化の三過程が同時に進行しあっているのであって、液の組成、温度、液内の金属イオン濃度などの諸条件によってそのいずれかが優先して進行し、たまたま研摩作用が優先する時に平滑な面が得られるものである。本実験に使用した研摩液はこの三作用をほぼ平等に活動させる条件を具えたものと考えられ、試料面近傍の微妙な反応の差によって局所的に優先する作用が異なったものと推察される。銅イオンの添加はこの条件を破り研摩作用を優先させる効果を持つものであろう。

本実験について有益な御助言を下された化学教室田中昭教授に感謝する。

参考文献

- 1) 辛島誠一：金属物理 **2**(1956)205
- 2) J.M.Marchin et G.Wyon:Act.Met., **10**(1962)915
- 3) 辛島誠一：日本金属学会誌 **26**(1962)145
- 4) S.Feliu and G.Castro:Act.Met., **10**(1962)543
- 5) H.Nishikawa and N.Mikuriya:Japan. J. appl. Phys. **9** (1970) 337.
- 6) 呂戊辰：電解研摩，化学研摩 日刊工業新聞社 (1962)296