

結晶における溶解（腐蝕）の異方性と蝕體の形状, II* 等軸結晶

山本美喜雄**

Mikio Yamamoto: The Solution (Etching) Anisotropy and Shape of Solution Body in Crystals, II. Cubic Crystals. It is shown that, for cubic crystals, the anisotropy of the solution rate along any direction v , and that of the radius vector along the same direction r from the origin to the circumference of a solution body produced by an originally sphere crystal, are generally expressed by

$$\frac{v}{r} = \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} + 4 \left(\frac{v_{[110]} - v_{[100]}}{r_{[110]} - r_{[100]}} \right) (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2) + 9 \left(\frac{v_{[100]} - 4v_{[110]} + 3v_{[111]}}{r_{[100]} - 4r_{[110]} + 3r_{[111]}} \right) \alpha^2 \beta^2 \gamma^2,$$

** 東北大學金屬材料研究所

* 1955年4月第5回應用物理學連合講演會に發表

where $v_{[100]}$, $v_{[110]}$ and $v_{[111]}$ are the solution rates and $r_{[100]}$, $r_{[110]}$ and $r_{[111]}$ are the radii vectors of the solution body, along the [100], [110] and [111] directions, respectively, and α, β , and γ are the direction cosines of the direction concerned referred to the tetragonal axes.

(Received May 11, 1955)

著者は本研究の第 I 報⁽¹⁾において六方, 三方, および正方結晶の如き n 次迴轉對稱軸を 1 個もつ結晶における溶解速度の異方性 v およびその球結晶が作る蝕體の中心からの動徑 r が

$$v = \frac{v_c}{r_c} \cos^2\theta + \left(\frac{v_a}{r_a} \cos^2 \frac{n}{2} \varphi + \frac{v_b}{r_b} \sin^2 \frac{n}{2} \varphi \right) \sin^2\theta \dots (1)$$

なる式で記述されることを示した。こゝに v_c, v_a および v_b はそれぞれ c, a , および b 軸方向(六方結晶では [0001], [1120] および [1010] 方向, 三方結晶では [111], [$\bar{1}$ 01], および [211] 方向, そして正方結晶では [001], [100] および [110] 方向)の溶解速度, そして r_c, r_a および r_b はそれぞれ c, a , および b 軸方向における蝕體の動徑であり, また (θ, φ) は c 軸を極軸および a 軸を經角 φ の零線とする極座標系における問題にしておる方向の座標であり, そして n は結晶の c 軸のやわりの迴轉對稱の次数である(たゞし n は三方結晶に対しても 6 と探る)。すなわちこれらの結晶の溶解速度は一般に決して Boas および Mackenzie⁽²⁾のいう如くには vector-vector relation に従わず, 従つて底面内においても異方性を示す。また, これらの結晶の球が作る蝕體は $2n$ 個の曲面が c 軸のまわりに配列した形状を探る。

これまでに等軸結晶の蝕體現象はタンゲステン⁽³⁾, 銅⁽⁴⁾, およびゲルマニウム⁽⁵⁾について, また溶解速度の異方性は銅⁽⁶⁾について研究されておる。第 I 報⁽¹⁾において述べた如く, 溶解速度が

vector-vector relation に従う性質であるならば, 等軸結晶の溶解速度は等方的である筈であるが, しかし実際には異方的である。それではこの等軸結晶の溶解速度の異方性と蝕體の形状は如何

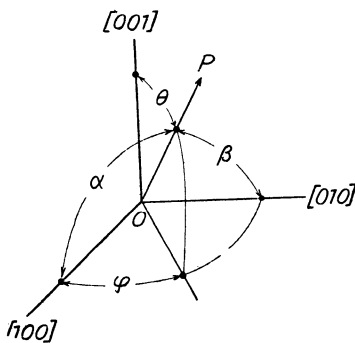


Fig. 1

なる式によつて表示されるであろうか。

結晶軸に對して $(\cos\theta, \cos\alpha, \cos\beta)$ なる方向餘弦をもつ方向 (Fig. 1 の \vec{OP}) の v および r は一般に

$$\left. \begin{aligned} v &= \frac{C}{n} \cos^2\theta + \frac{A}{l} \cos^2\alpha + \frac{B}{m} \cos^2\beta \\ &+ \frac{C'}{n'} \cos^4\theta + \frac{A'}{l'} \cos^4\alpha + \frac{B'}{m'} \cos^4\beta \\ &+ \frac{C''}{n''} \cos^6\theta + \frac{A''}{l''} \cos^6\alpha + \frac{B''}{m''} \cos^6\beta \\ &+ \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

なる式で表示されると考え得る。

まず, 最も簡単な場合として, (3) および (4) 式の 2 次の項のみを探ると

$$\frac{v}{r} = \frac{c}{n} = \frac{A}{l} = \frac{B}{m} = \text{const.}, \dots \dots \dots (56)$$

すなわち溶解速度は等方性を示し, 従つて球結晶の蝕體は常に球形を保つことになる, しかし実際には Table 1 に掲げた Glauner および Glocker⁽⁶⁾の銅單結晶についての實驗結果の一部からも知られる如く⁽⁷⁾, 等軸結晶の溶解速度は異方的であり, そして従つて, Ellis⁽³⁾がゲルマニウム結晶について示した如く, 球結晶が作る蝕體は多面體狀になる。

そこで, (3) および (4) 式の 4 次の項までとると

$$\begin{aligned} v &= \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} + 3 \left(\frac{v_{[111]}}{r_{[111]}} - \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} \right) (\cos^2\theta \cos^2\alpha \\ &+ \cos^2\alpha \cos^2\beta + \cos^2\beta \cos^2\theta), \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

なる式, および

$$\frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} + 3 \frac{v_{[111]}}{r_{[111]}} = 4 \frac{v_{[110]}}{r_{[110]}} \dots \dots \dots (9)$$

なる関係が得られる。(9) および (10) 式から

$$\frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} = 4 \frac{v_{[110]}}{r_{[110]}} - 3 \frac{v_{[111]}}{r_{[111]}} > 0$$

であるから

$$\frac{v_{[110]}}{r_{[110]}} \geq \frac{3}{4} \frac{v_{[111]}}{r_{[111]}} \dots \dots \dots (11)$$

でなければならないことになる。なお, Fig. 1 の示す如く,

$$\cos\alpha = \sin\theta \cos\varphi \quad \text{および} \quad \cos\beta = \sin\theta \sin\varphi \dots (13)$$

とおけば, (7) および (8) 式は

$$\begin{aligned} v &= \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} + 3 \left(\frac{v_{[111]}}{r_{[111]}} - \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} \right) \sin^2\theta \times \\ &(\sin^2\theta \cos^2\varphi \sin^2\varphi + \cos^2\theta) \dots \dots \dots (7a) \end{aligned}$$

となる。(7a) 式において $\theta = \pi/2$ とおき, そして (9) 式の關係を考慮すれば, (001) 面内の方向の溶解速度の式として

$$v = v_{[100]} \cos^2 2\varphi + v_{[110]} \sin^2 2\varphi \dots \dots \dots (14)$$

(7) 等軸結晶に對しては (hkl) 面の法線は $[hkl]$ 方向を探るから, (hkl) 面の溶解速度はすなわち $[hkl]$ 方向のそれである。

(1) 山本, 本誌, 19 (1955), 25.
 (2) W. Boas および F. K. Mackenzie, Anisotropy of Metals, in B. Chalmers, Progress in Metal Physics, 2(1951), 90 頁.
 (3) W. Böttgar, Z. Electrochem., 23(1917), 121; R. Gross, F. Koref および K. Moers, Z. Phys., 22 (1924), 317.
 (4) G. Tammann および F. Sartorius, Z. anorg. allg. Chem., 175(1928), 97.
 (5) R. C. Ellis, Jr., J. Appl. Phys., 25(1924), 1497.
 (6) R. Glauner および R. Glocker, Z. Krist., 80 (1931), 377.

Table 1 Comparison of the experimental data obtained by Glauner and Glocker⁽⁶⁾ and the data calculated from theoretical formulae presented by the present author, for the anisotropy of solution rate in copper crystal.

(a) Nitric acid (0.3n, with an addition of 0.1n hydrogen peroxide)

		Ratio, to the solution rate of the (111) plane, of that of plane								Remarks	
		(111)	(100)	(110)	(211)	(311)	(210)	(221)	(321)		Polycrystal*
Experimental value		1	0.84	1.0	1.0	—	0.98	0.98	0.88	1.7	Consistent with Eq. (9). High value for polycrystal may be due to grain boundaries.
Calculated value	Eq. (7)	1	0.84	0.96	0.96	—	0.92	0.97	0.94	0.94	Agreement is good.
	Eq. (17)	1	0.84	1.0	0.98	—	0.94	1.00	0.95	0.95	Agreement is good and better than with Eq. (7)

(b) Ammonium persulphate (0.3n, with an addition of 0.1n hydrogen peroxide)

		Ratio, to the solution rate of the (111) plane of, that of plane								Remarks	
		(111)	(100)	(110)	(211)	(311)	(210)	(221)	(321)		Polycrystal*
Experimental value		1	1.11	1.39	—	1.28	1.22	1.22	1.28	1.2	Consistent with Eq. (9)
Calculated value	Eq. (7)	1	1.11	1.03	—	1.06	1.06	1.02	1.33	1.04	Agreement is bad.
	Eq. (17)	1	1.11	1.39	—	1.20	1.30	1.16	1.23	1.21	Agreement is good.

(c) Acetic acid (0.3n, with an addition of 0.1n hydroxide)

		Ratio, to the solution rate of the (111) plane, of that of plane								Remarks	
		(111)	(100)	(110)	(211)	(311)	(210)	(221)	(321)		Polycrystal*
Experimental value		1	0.90	0.55	0.55	—	0.32	0.68	0.59	0.7	Inconsistent with Eq. (9).
Calculated value	Eq. (7)	1	0.90	0.98	0.97	—	0.95	0.98	0.98	0.96	Agreement is bad.
	Eq. (17)	1	0.90	0.55	0.83	—	0.68	0.81	0.75	0.77	Agreement is bad, but better than with Eq. (7).

(d) Tartaric acid (0.3n, with an addition of 0.1n hydrogen peroxide)

		Ratio, to the solution rate of the (111) plane, of that of plane								Remarks	
		(111)	(100)	(110)	(211)	(311)	(210)	(221)	(321)		Polycrystal*
Experimental value		1	0.72	0.72	0.74	—	0.74	1.03	0.87	1.2	Inconsistent with Eq. (9). High value for polycrystal may be due to grain boundaries.
Calculated value	Eq. (7)	1	0.72	0.93	0.93	—	0.85	0.94	0.93	0.89	Agreement is bad.
	Eq. (17)	1	0.72	0.72	0.86	—	0.72	0.89	0.82	0.79	Agreement is fairly good.

*The calculated data for polycrystal were obtained using Eq. (15) or (19) according to circumstances.

を得るが、この式は第1報⁽⁴⁾の(21)式において與えたは正
方結晶に對する溶解速度の式において $\theta = \pi/2$ と置いても
得られる。また、擬等方的な多結晶に對しては (7a) およ
び (8a) 式をあらゆる方位について單純に平均することによつて

$$\frac{\bar{v}}{r} = (1/5) \left(3 \frac{v_{[111]}}{r_{[111]}} + 2 \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} \right) \dots \dots \dots (15)$$

なる關係が得られる。

ところで、Glauner および Glocker⁽⁶⁾ の銅單結晶の溶
解速度についての實驗結果 (Table 1) をみると、醋酸お
よび酒石酸による溶解の實驗結果は (11) 式と矛盾し、ま
たその他の試薬による溶解の場合の實驗結果も (7) 式と
餘り適合しない。

そこで、最後に (3) および (4) 式の6次の項までを探る
と

$$v = \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} + 4 \left(\frac{v_{[110]} - v_{[100]}}{r_{[110]} - r_{[100]}} \right) (\cos^2\theta \cos^2\alpha + \cos^2\alpha \cos^2\beta + \cos^2\beta \cos^2\theta) + 9 \left(\frac{v_{[100]} - 4 \frac{v_{[110]}}{r_{[110]}} + 3 \frac{v_{[111]}}{r_{[111]}}}{r_{[100]}} \right) \times$$

$$\cos^2\theta \cos^2\alpha \cos^2\beta \dots \dots \dots (17)$$

なる式を得る。そして、擬等方的な多結晶に對しては

$$\frac{\bar{v}}{r} = (1/35) \left(10 \frac{v_{[100]}}{r_{[100]}} + 16 \frac{v_{[110]}}{r_{[110]}} + 9 \frac{v_{[111]}}{r_{[111]}} \right) \dots \dots \dots (19)$$

となるが、併し (001) 面内の方向の溶解速度に對しては、
前の二常數の場合と同じ (14) 式が成立つ。この三常數の
場合の式 (17) による計算の結果と Glauner-Glocker⁽⁶⁾

の實驗結果との比較は、Table 1 に示す如くであつて、よい一致が得られる。

かようにして、等軸結晶の溶解速度は $[100]$ 、 $[110]$ お

よび $[111]$ 方向のそれによつて規定され、従つて一般に異方的であり、またその蝕體も三主要方向の寸法によつて規定されることが知られた。
