

氏名	鈴木敏夫 すずきとしお
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第640号
学位授与の日付	昭和48年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	金属の腐食・電析現象における素地の影響について

論文調査委員 (主査) 教授 鈎 三郎 教授 吉沢四郎 教授 渡辺信淳

論文内容の要旨

この論文は金属の腐食、電解析出現象におよぼす素地金属の影響を明らかにすることを目的として、素地に銀単結晶を用い、素地金属に含まれる結晶欠陥とくに転位と熱腐食像、腐食ピット、結晶発生、発達過程との関係を検討したもので6章からなっている。

第1章では結晶表面にあらわれる熱腐食像と表面の方位との関係をのべている。

高指数面を表面にもつ結晶の熱腐食では、一方の側面が常に(100)面か(111)面の様な低指数面からなり、他方の側面が高指数面をもつ面からなる像が形成される。そして熱腐食の進行に伴って高指数面は低指数面と高指数面とに変化する傾向をもち、高指数面は少なくなり(111)面と(100)面のみからなる腐食像があらわれる。この現象を Chalmers らによって提唱された表面自由エネルギーの考え方をを用いて説明している。

低指数面〔(100)面、(111)面〕の熱腐食では、結晶成長で見られるものと同型の転位に起因すると考えられるらせんおよびループが観察され、その密度が結晶の格子欠陥の数に対応するところから、熱腐食の初期発生個所が転位のような格子欠陥位置に相当することが確かであることをのべている。またこれら熱腐食像を得るには酸素が必要であることをのべている。

第2章では塑性変形後焼鈍した(100)面および(111)面を表面にもつ結晶をいろいろの条件で腐食し、腐食像と導入された転位の密度、性質との関係をのべ、さらに、腐食液の化学組成、添加剤による腐食像の変化についてのべている。

腐食は主として水酸化アンモニウム水と過酸化水素水の混合溶液を用いておこなっている。転位ピットは腐食液中に含まれる少量の添加剤によって現われ方に特徴があり、沃化カリウムの添加では、(100)面、(111)面とも添加量の増加とともに像は不明瞭になるが、臭化カリウム、塩酸の添加では、(100)面の腐食像は微量では変化しないが、量の増加とともに不明瞭になる。他方(111)面の腐食像は添加量とともに三角形から六角形を経て逆三角形へと変化することを認めている。そしてこの現象を Gilman ら

と同じように転位線にそって溶解速度と表面に平行な方向の溶解速度を導入して説明している。

また化学研摩と電解研摩とのくりかえしによるピットの追跡と特定条件で腐食して得られたピットの中心位置の観察から、転位の長さ、傾きについてものべている。中性子線照射後の(111)面上のピットは照射前よりも大きく発達し、これは中性子束と照射時間に影響されること、および表面よりも深い位置でピットの密度の大きいことをのべている。

第3章では腐食の方法、腐食液の組成、電流密度、腐食時間など腐食条件をかえて、(100)面、(111)面を腐食し、そのとき見られるピットの方位変化についてのべている。

(111)面の電解腐食では、硝酸銀浴、シアン化カリウム浴とも電流密度、電解時間を適当にえらべば、きれいな三角形のピットをしめし、硝酸銀浴ではポジティブなピット、シアン化カリウム浴ではネガティブなピットを得ることをのべている。

(111)面の化学腐食では、水酸化アンモニウム・過酸化水素混合液を用いたときは<110>方向に平行な辺をもつネガティブなピットを得るが、腐食液の比によってネガティブピット、六角形ピット、ポジティブピットなどが得られることをのべている。

(100)面の電解腐食では、シアン化カリウム浴を用いたときピットはほぼ正方形をしめすが、方位が45°ことなる内、外2段構成の複合ピットをつくり、内側のピットの方位は腐食条件により変化することを明らかにしている。

(100)面の化学腐食では、水酸化アンモニウムと過酸化水素の比の変化により、ピットは四角形、八角形、方位の45°ことなる四角形へ変化することをのべている。

そしてこのようなピットの方位変化を Ives と Evaness らの説を用いて説明することができるとしている。

第4章では(100)面、(111)面およびその他の方位を表面にもつ単結晶を熱腐食、電解研摩によってつくり、これに硝酸銀浴、シアン化銀浴から銀を電着した結果についてのべている。

硝酸銀浴では各結晶面とも 4 mA/cm^2 の電流密度で、よく発達した単結晶が析出し、その形状、発達している面の相対的大きさは試料によって多少ことなるが、析出結晶は四角形の(100)面と六角形の(111)面または(112)面の2種類からなる14面体であることをのべている。

熱腐食をおこなって(111)面、(100)面および高指数面を出した表面への電析では、(111)面および(100)面へは析出がおこなわれず、高指数面にのみ析出が見られることをのべている。

シアン化銀浴では、側面が(100)面からなるピラミッド成長と、1部(111)面からなるピラミッドが成長し、硝酸銀浴からの析出結晶より単純な形をしめすことをのべており、これらの析出過程は Volmer らの説を用いて説明できるとしている。

第5章では銀単結晶の(100)面を電極として、酸性硝酸銀溶液を用いて、種々の電流密度で電析を行い、析出結晶の形態、素地金属内の転位と析出生成の関係、電解液中の不純物のらせん状析出におよぼす影響、結晶成長の機構を検討している。

中性の硝酸銀浴から(100)面または(111)面に電着をおこなってもらせん転位によると思われる成長は殆んど観察されないが、硝酸々性の硝酸銀浴に特定の不純物を添加すると、さまざまな形をしたらせん

成長があらわれることを見出し、不純物としてアミン類が有効で、とくにポリアミドアミンとメタフェニレンジアミンが最も効果的であることを明らかにしている。

らせんの巻き数は一般に電流密度が低い程少なく、その間隔は広いが、電流密度が増加するにつれて巻き数が増し、その間隔がせまくなる傾向をしめした。またらせん成長があらわれる原因は、析出結晶を腐食してそのピットの検討から、素地中の転位および結晶成長の過程で生ずる転位ならびにバンチング現象に起因するものであることを指摘している。

第6章では、素地金属に転位を導入し、その転位と析出結晶の関係を調べた結果についてのべている。

<111>軸のまわりに結晶をまげて転位を導入後焼鈍した素地に電着すると、析出結晶は素地の転位配列に対してほぼ1対1の関係をしめすが、転位導入後焼鈍しない素地に電着すると、析出結晶は全く幾何学的配列をしめさないことをのべている。

また大きく成長した析出結晶上に生じた腐食ピットの幾何学的配列の検討から、素地中の転位が析出結晶中にそのまま受けつがれることもしめしている。

論文審査の結果の要旨

金属の腐食ならびに電析がまずどのような場所におこるかを知ることは学術的にも工業的にも興味のあるところである。本研究は半導体、イオン結晶、金属の結晶欠陥が適当な腐食条件を用いれば直接観察できることに着目して、まず素地金属の結晶欠陥と腐食現象との関係を、ついで電着素地金属の結晶欠陥と電着現象との関係を、光反射法、腐食法、ラウエ法、光学ならびに電子顕微鏡を用いて明らかにすることを意図している。

従来、素地金属に含まれる結晶欠陥が電析結晶の発生、成長に与える影響については実用金属における結晶欠陥の検出の困難さのため余り明らかでなかった。著者はまず素地金属（銀単結晶）の調製、腐食条件の選定に留意し、電解析出にあたっては、とくに電解液中の不純物に留意して研究を進めいくつかの新しい知見を得ている。得られた成果の主な点をつぎに列記する。

(1) 銀を熱腐食するには酸素が必要であり、表面が高指数面の場合には熱腐食の進行につれて(111)面あるいは(100)面と高指数面とがあらわれ、さらに続けるとこの高指数面は(111)面あるいは(100)面と高指数面とに変化してゆく傾向をもち、これは表面自由エネルギーを考えることにより説明できる。

(111)面および(100)面が表面にある場合には、らせんおよびループ状の腐食像が得られ、これらは結晶欠陥に起因している。(110)面が表面にある場合はらせん、ループ状の腐食像は得られない。

(2) 塑性変形後焼鈍した銀単結晶の(111)面および(100)面を水酸化アンモニウム・過酸化水素混合液で腐食するときあらわれるピットの密度は、結晶中の転位密度にほぼ等しく、結晶に研磨、腐食をくりかえすことにより転位のたて方向の長さ、密度を知ることができる。研磨平滑後も同一位置にピットを生ずることから、用いた腐食条件によって転位が観察できるものと考えられる。

(3) 腐食ピットの方角は腐食方法（化学的か、電解的か）、腐食時間、液の混合比によって、一般には(111)面では三角形→六角形→逆三角形へと変化し、(100)面では四角形→八角形→45°方位の異なる四角形へと変化し、添加剤（沃化カリウム、臭化カリウム、塩酸）によっても(111)面ではピットの方

位が変化する。電解腐食では、同じ(111)面の三角形でも水酸化アンモニウム・過酸化水素混合液、シアン化カリウム溶液と硝酸銀液では方位の 60° 異なるピットが得られる。このような方位変化はイオン結晶、共有結合結晶で知られているが、金属においても認められることを明らかにし、この方位変化は Ives, Evanes らの説を導入して説明できる。

(4) 塑性変形後焼鈍した結晶に適切な条件を用いて電析すると、析出数と素地金属中の転位数とほぼ等しい。またこの析出結晶を腐食することにより、素地金属からの転位と結晶成長過程での転位とを区別することができる。

(5) 熱腐食および電解研磨した結晶に硝酸銀浴、シアン化銀浴から銀を電着すると、いずれの場合も良好な結晶性析出を得るが、熱腐食であらわれた(111)面および(100)面には析出せず、高指数面にのみ析出する。〔(1)参照〕

(6) 硝酸銀浴からの析出は(100)面と(111)面、(100)面と(112)面の各面からなる14面体であるが、シアン化銀浴では側面が(100)面および一部(111)面からなる三角錐の析出を得る。そしてこれらの析出機構は, Volmer らの説で説明できる。

(7) 酸性硝酸銀浴による(100)面上の電着で、アミン類の添加が効果的にらせん成長を促進する。らせんの巻き方は電流密度に関係し、その成長は、腐食ピットの観察から、素地金属中の転位および結晶成長の過程で生ずる転位との2つに起因する。

以上要するに本論文は金属の腐食、電析についていくつかの重要な知見を加えたもので、学術上、実際上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。