

氏名（本籍）	はし 橋	もと 本	こう 功	じ 二		
学位の種類	理	学	博	士		
学位記番号	理	第	1	3	0	号
学位授与年月日	昭和41年9月21日					
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当					
最終学歴	昭和35年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程化学専攻修了					
学位論文題目	電析ニッケルの表面構造と化学反応性					
論文審査委員	(主査) 教授 安 積 宏 教授 田 中 信 行 教授 下 平 三 郎					

論 文 目 次

第一章	緒 言
第二章	化学研磨した単結晶状銅に電析したニッケル
第三章	機械研磨した銅に電析したニッケル
第一部	反射電子回析法およびレプリカを用いた電子顕微鏡法による研究
第二部	透過電子顕微鏡法による研究
第三部	電気化学的挙動におよぼす結晶構造の影響
第四章	総 括

論文内容要旨

第一章 緒言

金属の化学反応性は、従来、主として電気化学的方法を用いて、特定金属の平均的性質としてとらえられ、かなり広く研究されてきた。これに対し、透過電子顕微鏡像および制限視野電子回折像の観察によってはじめて可能となる微視的な結晶欠陥の化学反応性に関する研究は、ほとんど行われていない。しかしながら金属の電析のように、腐食性環境に対する保護被覆が主目的の一つである場合には、平均的な化学的強度以外に、電析金属表面にどのような結晶欠陥があらわれているか、またこれらの結晶欠陥が腐食性環境の中でどのような化学的挙動を示すかは、きわめて重要な問題である。

本研究は、反射電子回折法、レプリカを用いる電子顕微鏡法および薄膜試料による透過電子顕微鏡法ならびに制限視野電子回折法を用いて、電析ニッケルの結晶構造および結晶欠陥の分布を検討し、これらと電気化学的挙動との関係を論じたものである。

第二章 化学研磨した単結晶状銅に電析したニッケル

電析金属膜が電子線を透過しうるほど薄く、かつこれを素地からはく離できるならば、この薄膜の電子顕微鏡像および制限視野回折像は、結晶構造および結晶欠陥の分布に関して多くの知見を与える。著者は、化学研磨した銅単結晶に平行方位で成長した電析ニッケルを素地から離し、これに存在する双晶構造の腐食性環境に対する化学的挙動を研究した。

実用電析浴ならびに実用条件で電析したニッケル薄膜の制限視野回折像は、単結晶による斑点像を与え、四つの { 111 } 面のすべてで双晶化の生じていることを示す双晶斑点も認められた。この透過電子顕微鏡像には、縞模様が観察され、これらが双晶薄層であることが、暗視野法によって確認された。電析ニッケルを素地からはく離する前に、腐食性溶液に浸漬したニッケル薄膜では、全面溶解は認められず、不連続双晶境界および双晶転位に腐食孔が生じ、ついで連続双晶境界の溶解による双晶薄層の消失が生じた。

これらの双晶薄層は、結晶成長の際に生じたものであって、変形によるものではない、また双晶発生は、素地と電析薄膜との格子定数の差即ち格子の不適合性に起因するものではなく、単結晶を生ずるには高すぎる電流密度のために準安定構造としてあらわれたものと考えられる。腐食性溶液に電析ニッケルを浸漬する場合、不連続双晶境界および双晶転位の部分には、応力場が存在し化学的に不安定なために腐食孔を生じたものであり、連続双晶境界には応力場は存在しないが、双晶境界を横ぎる構造が正常な結晶部と異なるために、転位につぐ第二の化学的不安定部として挙動すると考えられる。

第三章 機械研磨した銅に電析したニッケル

第一部 反射電子回折法およびレプリカを用いた電子顕微鏡法による研究

機械研磨した素地に電析した金属の構造は、電析の初期には多結晶であるが、電析金属の厚さが数ミクロンに達すると、電析条件に応じて (100) 、 (110) 、 (210) あるいは $(211) + (10\bar{1}0)$ 面が素地表面に平行である特性優先方位があらわれるといわれていた。電析ニッケルの化学反応性を検討する場合、これらの優先方位に応じて結晶構造および結晶欠陥の分布がどのように異なるかを明らかにすることは重要である。

これらの電析結晶には、素地表面に平行な結晶面が膜面に平行に存在するが、膜面内では特定な方位が存在しないため、反射電子回折像は複雑である。このような構造について計算により求めた逆格子点の分布と観測結果との対比から、反射電子回折像には、 (100) および (210) 方位を有する電析ニッケルの場合、 $\{111\}$ 面における双晶化を示す双晶斑点が認められた。電子顕微鏡像では、これらの表面に半球をふせたような結晶が成長していた。これに対し、 (110) および (211) 方位を有する電析ニッケルでは双晶斑点はあらわれない。 (110) 方位における膜面に垂直な $(\bar{1}11)$ 面、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面および (211) 方位における膜面に垂直な $(\bar{1}11)$ 面が双晶面である場合、反射電子回折におけるこれらの面による双晶斑点は母結晶の回折点と重なる。したがってこれらの方位では、双晶斑点を特に観測することはできなかった。一方、 (211) 方位を有する電析ニッケルでは、従来 $(10\bar{1}0)$ 方位を有する最密六方晶による $(10\bar{1}0)$ 斑点と解釈されてきた異常回折点が認められた。 (211) 方位を有する面心立方相に $(10\bar{1}0)$ 方位を有する最密六方ニッケルが混在しているとすれば、後者のこの方位から期待されるすべての電子回折点が反射電子回折像にあらわれなければならない。しかし $(10\bar{1}0)$ 反射よりも強度の大きい回折点すら反射電子回折像にあらわれていないため、異常回折点を面心立方相に混在する最密六方相によるものとする考えは誤りである。一方この異常回折点は互に双晶の関係にある結晶間における二重回折によるものとしてきわめてよく説明することができる。このためには、 (211) 方位を有する電析ニッケル表面は、膜面に垂直な $(\bar{1}11)$ 面を双晶面とする左右対称な結晶でおまわられていることが必要である。このような左右対称な結晶の存在は、レプリカを用いた電子顕微鏡像によって確認することができた。これに対し、 (110) 方位を有する電析ニッケル表面は、きわめて滑らかであったが、方位面に垂直な二つの $\{111\}$ 面のいずれかを双晶面とするとと思われる結晶がわずかに認められた。

第二部 透過電子顕微鏡法による研究

反射電子回折法およびレプリカによる電子顕微鏡法では、結晶欠陥の分布の直接的確認、したがって腐食性環境に侵され易い部分を検出することはきわめて困難である。一方透過電子顕微鏡法で観測を行なおうとしても、電析ニッケルの優先方位が、厚さ数ミクロンではじめてあらわれるために、このような厚さでは素地からはく離しても通常の電子線透過は行なえない。これを解決するため、単結晶素地に電析した異種金属が平行方位で成長することを利用しつぎの方法を考案した。

即ち機械研磨した銅素地にニッケルを数ミクロンの厚さに電析し、ついで銅を数千オングストローム電析し更にニッケルを数百オングストローム電析したのち、中間層電析銅を溶解し、最外層電析ニッケル薄膜を透過電子顕微鏡用試料とした。この方法で調整した薄膜は、内層の厚い電析ニッケルの構造をほぼ忠実に継承していることが確認された。

(211)方位を有する電析ニッケルでは第一部にのべた(111)面を双晶面とする双晶の存在が、膜の傾斜により双晶斑点のあらわれることから確認された。またこの双晶面の両側の結晶のそれぞれの反射を用いた暗視野法において白黒のコントラストが逆転することおよびこのような双晶が膜全体に無数に存在することから、(211)方位を有する電析ニッケル表面は、この双晶でおおわれているという第一部の結果が確認された。

この電析ニッケルを腐食性溶液に浸漬すると、双晶境界が溶解し多数の溝を生ずる。(210)方位を有する電析ニッケルでは、積層欠陥と思われる部分の溶解による溝が認められた。双晶境界積層欠陥のような化学反応性に富み腐食性溶液に溶解する場所は、(211)方位を有する電析ニッケルにおいて他の方位を有するものよりかなり多く存在した。したがって、(211)方位を有する電析ニッケルは、これらの中で最も化学反応性に富むものと考えられる。

第三部 電気化学的挙動におよぼす結晶構造の影響

すでに電子顕微鏡法および電子回析法を用いて明らかになった優先方位を有する電析ニッケルにおける表面構造の差異が、電析ニッケルの電気化学的挙動とどのような関係を有するかを検討した。

電気化学的挙動の測定は、ポテンシオスタットを用いて、酸素を除去した5% H_2SO_4 水溶液中における陰極分極曲線、陽極分極曲線および一定の陰極電位でみられる還元電流の時間的変化について行なった。陰極分極において還元電流が急激に増大しはじめる水素発生電位は、(211)方位を有する電析ニッケルが、(110)あるいは(210)方位を有するものより絶対値が小さく、一定電位に放置したとき観測される陰極還元電流密度が(211)方位のものが常に高い。一方陽極分極において電流が急激に増大しはじめる溶解開始電位は(211)方位のものが二つの方位のものにくらべて低い。したがって、(211)方位を有する電析ニッケルは他の方位を有するものより化学反応性に富むことが電気化学的に確認され、電子顕微鏡法により観測された化学反応性に富む結晶欠陥の分布からの予想と完全に一致している。

金属の化学反応性に結晶欠陥の分布が重要な役割を果すことは、著者が行なった金銅合金の規則格子構造における逆位相領域境界の化学反応性の研究においても確認された事実であり、金属の化学反応性を検討する場合、電子顕微鏡的に観測しうる結晶欠陥の分布を研究することががきわめて有効であることを示している。

論文審査結果の要旨

この論文は電析したニッケルの表面構造および電析金属が腐食性雰囲気の中でどのような化学挙動を示すかについて取扱ったものである。

第二章では化学研磨した単結晶状の銅に電析したニッケルを取扱った。銅単結晶素地に厚さ数百Åにニッケルを電析し、素地に溶解して得た薄膜による電子回折像には多数の双晶斑点が現われ、電子顕微鏡像には双晶薄層が認められた。素地を溶解する前に腐食性溶液に浸漬すると、双晶境界が溶解したために双晶薄層全体が消失し、腐食溝を生じた。

双晶境界には双晶転位が存在し、転位のまわりの応力場のために化学反応性に富み、腐食性雰囲気において腐食孔を生じたものと考えた。また連続双晶境界は結晶内部と異なり、双晶境界を横切る原子間距離に乱れが存在するため化学反応性に富み、溶解して腐食溝を生じたものと考えた。

第三章では機械研磨した銅に電析したニッケルを取扱った。この場合には電解液の組成に従って(110)、(100)、(210)、(211)等の面を優先方位とするニッケルが生じていることを認めた。これら各種の優先方位を有するニッケルについて反射電子回折法およびレプリカを用いて電子顕微鏡法により、また透過電子顕微鏡法によって結晶欠陥の模様と、また腐食性との関連について観測した結果(211)方位を優先とするものが化学反応性を支配する結晶欠陥の密度が他の方位を有するものより高いことを認めた。

なお、5%硫酸中における電気化学的挙動をポテンシostatを用いて調べ、この方面からも(211)方位を有するものが化学反応性に富むことを確認することができた。

以上橋本の論文は金属の化学反応性に対し結晶欠陥が重要な役割を果すことを電析ニッケルの構造の研究からも確かめたもので、この方面の分野に有意義な貢献をなしたものと言えよう。

なお、化学専攻関係の教官の前で論文について発表させて質問を行ない、それをも参考にして橋本の論文が博士学位論文として合格と認めた。