

論文

定電位電解におけるCu結晶(111)面転位位置の 溶解の温度依存性*

今清水雄二**・渡辺慈朗**

Temperature Dependence of Dissolution at Dislocations on the (111) Surface of Copper Crystal under Potentiostatic Electrolysis*

Yuji IMASHIMIZU** and Jirô WATANABÉ**

Abstract

The (111) surface of copper crystal was etched electrolytically under a constant overpotential of 143 ± 10 mV in a solution containing $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl, $0.25 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaBr and $10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ CuCl at different temperatures from 275 to 307 K. The depth and width of dislocation etch pits and the dissolved amount of a matrix surface were measured using optical and interference microscopes. From the variation of these quantities with an etching time, the vertical dissolution rate along a dislocation line, v_d , the lateral one, v_h , and the vertical one of matrix surface, v_s , were determined. These dissolution rates showed a very different dependence on etching temperature. The value of $\log v_d$ increased steeply at a low temperature and then decreased gradually with an increase of temperature. The value of $\log v_s$ increased more slowly at higher temperatures. On the other hand, $\log v_h$ increased linearly with an increase of temperature. These temperature dependencies were discussed on the basis of the nucleation theory of crystal dissolution.

1. 緒 言

結晶を適当な溶液によって腐食すると低指数表面上の転位位置にエッチピットが形成される。この転位ピットの形成は理論的には次のように考えられている⁽¹⁾。

(1) 転位位置には余分のひずみエネルギーがあるので優先的な2次元ピットの核形成がおこる。そして、そこに生じたステップから原子が溶解して2次元ピットを形成すると同時にその底部に露出された転位位置に再び2次元ピット核を形成するという過程が繰返えされて、転位線に沿う溶解とそれに垂直な横方向の溶解がつぎつぎにおこり、3次元的なピットを形成する。あるいは

(2) らせん転位においては表面との交叉位置の

ステップから原子が溶解してスパイラル状のステップをもった3次元ピットを形成する。

これに対して、実験的には転位ピットの形成におよぼす腐食液の成分および濃度、不飽和度、温度などの腐食条件の影響を調べることによりエッチピット形成の機構を解明しようとする研究⁽²⁾⁻⁽⁴⁾がなされてきた。しかし、どちらかというとな腐食液の成分とくにステップからの原子の溶解を抑制するインヒビターの作用について比較的詳細に検討⁽³⁾⁻⁽⁵⁾されているに對し不飽和度および温度の効果についてはあまり調べられていない。したがって、不飽和度および温度の効果について実験的に調べる事が望まれるが、それには電気化学的に腐食条件を制御出来る単純電極の定電位電解が有利である。

定電位電解による転位ピット形成の実験的研究としては、Jasper および Schaarwächter⁽⁶⁾ によるCu結晶(111)面に対する報告がある。彼らは転位ピット形成の過電圧と電解液組成との関係については詳細に調べているが、溶解速度についてはピットの2次元寸法(幅)の拡大速度しか調べておらず速度論

1985年7月31日受理

*日本金属学会・1978年4月6日・東京、結晶成長国内会議・1978年11月21日・京都、1983年7月26日・京都、に一部発表

**秋田大学鉱山学部冶金学科, Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita

的な検討を行うには難点があった。

そこで、著者ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾は彼らと同様の方法によって Cu(111) 面を定電位電解腐食し、転位ピットの 3 次元寸法、幅と深さの拡大速度を測定して、転位位置において溶解がどのように進むかを調べるとともにその溶解量の時間変化と腐食電流の時間変化を解析した。そして、転位位置における溶解と電流密度・時間曲線とはよく対応することを示した。

本研究では前研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾をさらに進めて、ほぼ一定過電圧下で形成される Cu(111) 面の転位ピットの幅および深さの拡大速度のほか、同時におこる基底表面の溶解量の増大速度を種々の温度において測定し、転位位置溶解の温度依存性について検討を加えた。

2. 実験方法

1. 試料の作成

再電解銅（三菱金属，公称純度：99.996%）を初材料として、引上法によって Ar 気流中において [321] 方位の直径約 10mm の Cu 単結晶を育成した。この Cu 単結晶を化学切断および化学研磨することにより成長方位に平行な $(\bar{1}11)$ および $(\bar{1}45)$ 面を側面とする角柱結晶を得た。つぎに、この結晶を $[\bar{1}11]$ 軸のまわりに軽く曲げ変形を加えて $(\bar{1}11)$ 表面に端部をもつ刃状転位を導入した後、化学切断して約 $7 \times 7 \times 8$ (mm) の直方体結晶試料を作成した。表面の方位決定は光像法⁽⁹⁾によって行い、とくに $(\bar{1}11)$ 表面についてはそれが 8.7×10^{-3} rad (0.5°) 以内の角度で $(\bar{1}11)$ 面と一致するように化学研磨によって鏡面に仕上げた。この結晶試料の端部に Fig.1 に示すように電流・電圧端子を銀ペーストによって固定した後、テフロンホルダーに $(\bar{1}11)$ 表面が露出するようにパラフィンによって埋込み固定した。そして、conc

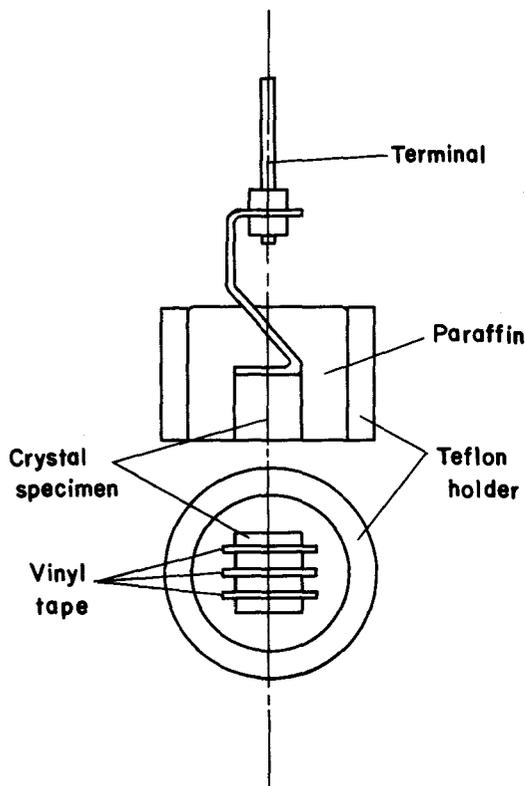


Fig.1 Sample assembly for electrolytic etching.

H_3PO_4 液中において約 1.44×10^4 s (4h) 電解研磨を施し、十分に蒸留水により洗浄乾燥後、後述する基底表面の溶解量の測定のため図のように $(\bar{1}11)$ 表面の一部をビニールテープによって被覆し、直ちに電解腐食した。

2. 定電位電解法

定電位電解は前研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾に用いた装置により次のように行った。すなわち、上述の試料をまず電解液

Table 1 Experimental conditions of electrolytic etching.

T (K)	275	283	291	299	307
E (mV vs. SHE)	68	66	43	38	20
E_{eq} (mV vs. SHE)	-65.6	-81.5	-97.5	-114.1	-130.8
η (mV)	134	148	141	152	151

E : Applied potential. E_{eq} : Equilibrium potential calculated from Nernst's equation⁽¹⁰⁾. η : Overpotential.

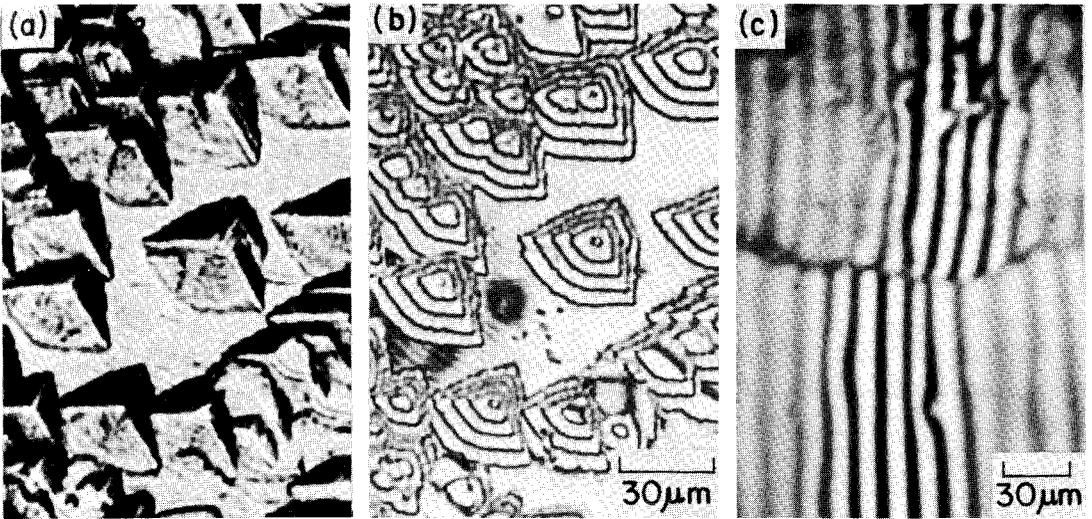
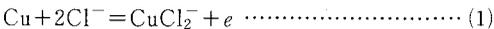


Fig.2 Typical examples of (a) optical and (b) multi-beam interference micrographs of dislocation etch pits and (c) a two-beam interference micrograph of the step line produced between etched surface and masked surface.

($5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$, $0.25\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaBr}$, $10^{-4}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{CuCl}$)⁶⁾と同じ温度に保った蒸留水中に約 $6\times 10^2\text{s}$ 間保持し, 所定の温度に到達させたのち, 電解液に浸漬し一定電位の下で一定時間電解腐食した. 試験温度と印加電位を **Table 1** に示した. 印加電位は温度によって相違するが, 印加電位 E と平衡電位 E_{eq} の差に相当する過電圧 η は $143\pm 10\text{mV}$ である. たゞし, 本実験では E_{eq} を実験的に求めず次のように計算した. すなわち, 塩化物溶液による Cu のアノード溶解は



の反応によるものであり, その平衡電位は Nernst の関係

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{kT}{Ze^*} \ln \frac{(\text{CuCl}_2^-)}{(\text{Cl}^-)^2} \dots\dots\dots (2)$$

によって与えられる⁽¹⁰⁾. ここで E° は標準酸化還元電位, k はボルツマン定数, Z は原子価 (Cu に対して $Z=1$), e^* は素電荷, () はそれぞれ当該イオンの活量を表す. $E^\circ = -0.050\text{V vs. SHE}$ (298K) および $dE^\circ/dT \approx -0.0004\text{V}/\text{K}$ ⁽¹⁰⁾ を用い, (CuCl_2^-) に対する活量係数を 1, (Cl^-) に対する平均活量係数を ~ 0.8 ⁽¹¹⁾ として (2) 式により各温度の標準水素電極電位に対する $E_{\text{eq vs. SHE}}$ を求めて過電圧 η を評価した. また, 腐食時間は $1.8\times 10^2\text{s}$, $2.4\times 10^2\text{s}$, $3\times 10^2\text{s}$, $3.6\times 10^2\text{s}$, $4.2\times 10^2\text{s}$, 但し 307K の場合のみ $1.2\times 10^2\text{s}$, $1.8\times 10^2\text{s}$, $2.4\times 10^2\text{s}$, $3\times 10^2\text{s}$, $3.6\times 10^2\text{s}$ である. 腐食後試料を電解槽よりすみやかにとり出

し, 蒸留水により十分洗浄してから N_2 ガス気流中において乾燥させたのち, ビニールテープをはがし以下に述べる測定を行った.

3. 転位ピットの寸法および基地溶解量の測定法

転位ピットの寸法は光学顕微鏡 (サーフィスフィニッシュマイクロスコプ 日本光学) を用いて前研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾ とほぼ同様の方法により測定した.

Fig.2(a) は転位ピットの写真であり, 丸味を帯びた三角形の中心から三辺までの長さ h_1, h_2, h_3 を測定し, その平均値をとってピットの幅 h を求めた. また, **Fig.2(b)** は **Fig.2(a)** と同一ピットの高倍率多重干渉写真 (波長 $\lambda=0.5452\mu\text{m}$) であり, 干渉縞の間隔からピットの深さ d を求めた. 測定は同一腐食面のピット 50 ケについて行いその平均値をとった. この h および d の測定値の誤差の大きさは $\pm 2\sim 3\%$ である.

また, 結晶表面のビニールテープ被覆部 (**Fig.1** 参照) は腐食されないのち, 腐食された部分との間に段差を生じ, それが基地溶解量に相当する. **Fig.2(c)** は被覆部と露出部との境界領域の二光束干渉顕微鏡写真 (波長 $\lambda=0.5452\mu\text{m}$) であり, 両領域の干渉縞のずれと間隔から基地溶解量 s を求めた. なお測定は同一腐食面において 1 個所 5 本の干渉縞をとり, 3 個所を測定し, 平均値をとった. この s の測定値の誤差の大きさは約 $\pm 4\%$ である.

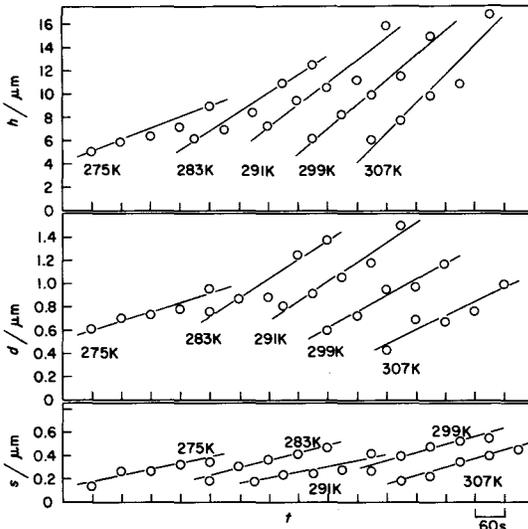


Fig.3 Plots of the width, h , and the depth, d , of dislocation etch pit and the dissolved amount of matrix surface, s , against etching time, t .

3. 実験結果

Fig.3に種々の温度における転位ピットの幅 h および深さ d ならびに基地表面の溶解量 s と腐食時間 t との関係を示した。すなわち h , d および s は t に比例して増大した。なお、図中の実線は最小二乗法によって求めた直線である。 h および d が t に比例することは前研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾においても示されたが、ただ前研究の298K, 40mV vs.SHEの結果と本研究におけるそれとほぼ同じ299K, 38mV vs.SHEの結果を比較すると、同一腐食時間における h および d の値は本実験では前研究よりも h において $\sim 6\mu\text{m}$, d において $\sim 0.8\mu\text{m}$ 小さい。これは本実験では、Fig.1に示したように結晶試料とそのまわりを埋めるパラフィンとの境界部をテープで被覆しないで腐食したために隙間腐食がおこって転位ピットが全体的に小さくなったものと推定される。しかし、両実験における h および d の t に対する直線勾配は同程度であり転位位置の溶解速度において重要な量であるピットの拡大速度は前研究の値 ($\dot{h}=3.65 \times 10^{-8}\text{m/s}$, $\dot{d}=2.25 \times 10^{-9}\text{m/s}$) と本実験におけるそれ ($\dot{h}=3.54 \times 10^{-8}\text{m/s}$, $\dot{d}=2.31 \times 10^{-9}\text{m/s}$) とはほぼ一致する。

こゝで、定常的な溶解が行われる段階における転位線に沿う垂直溶解速度を v_a , 転位線に垂直な水平溶解速度を v_h , 基地表面の溶解速度を v_s としよう。定常的な溶解においては、Fig.4に示すように時刻

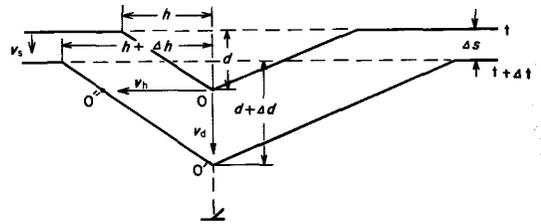


Fig.4 Schematic illustration of the relation between etch-pit size and dissolution rate.

t において幅 h および深さ d のピットが、時刻 $t + \Delta t$ においては基地表面が Δs だけ溶解すると同時にピットは $h + \Delta h$ および $d + \Delta d$ の大きさに成長する。したがって、図から知られるように基地表面の溶解速度は

$$v_s = \Delta s / \Delta t = \dot{s} \dots\dots\dots (3)$$

である。また、転位線に沿う方向には時間 Δt の間に長さ $\overline{OO'}$ だけ溶解し

$$v_a = (\Delta d + \Delta s) / \Delta t = \dot{d} + \dot{s} \dots\dots\dots (4)$$

となる。さらに転位線に垂直な方向には $\overline{OO''}$ が溶解し

$$v_h = \left[\frac{(h + \Delta h)}{(d + \Delta d)} \cdot (\Delta d + \Delta s) \right] / \Delta t \approx \left(\frac{h}{d} \right) (\dot{d} + \dot{s}) \dots\dots\dots (5)$$

たゞし

$$\frac{h}{d} = \frac{h + \Delta h}{d + \Delta d} \approx \frac{\dot{h}}{\dot{d}} = \text{一定} \dots\dots\dots (6)$$

によって表わされる。なお、前研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾において示したようにこの電解腐食においては h/d は腐食時間によって変化し、長時間腐食後に(6)式の条件を満足する。

Fig.3の直線の傾斜より \dot{s} , \dot{d} および \dot{h} を求め、(3)~(6)式によって v_s , v_a および v_h を計算し、温度 T に対してプロットするとFig.5のようになる。以上のようにして求めた溶解速度の実験値の誤差の大きさは $\pm 15 \sim 20\%$ である。 $\log v_h$ は T とともにほぼ直線的に増大してゐる。しかし、 $\log v_a$ は 275K より 283K にかけて大きくなりそれ以上の温度では幾分減少の傾向を示す。また、 $\log v_s$ は低温で幾分はやく増すが高温では緩やかに増大する。

4. 考察

上述のように、本実験ではCu(111)面をほぼ一定の過電圧 $\eta = 143 \pm 10\text{mV}$ の下で電解腐食し、刃状転位線に沿う垂直溶解速度 v_a , それに垂直な水平溶解

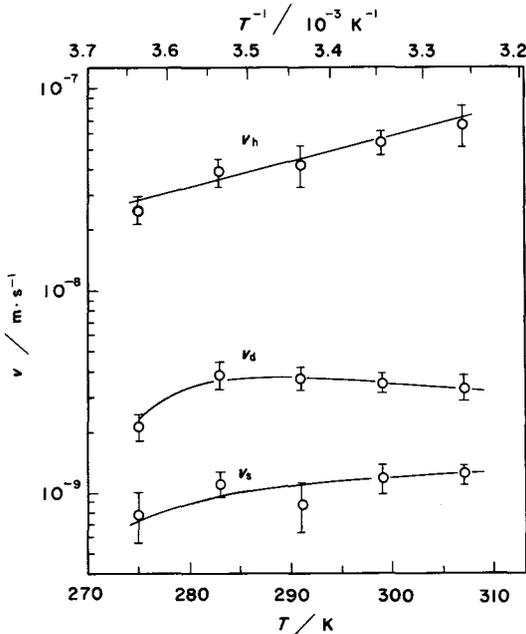


Fig.5 Plots of the vertical dissolution rate along a dislocation line, v_d , the lateral one, v_h , and the vertical dissolution rate of a matrix surface, v_s , in a logarithm scale against etching temperature, T .

速度 v_h および基地表面の垂直溶解速度 v_s の温度依存性を調べた。刃状転位はらせん転位と異なり、結晶表面との交叉位置にステップをもたないから、その定常的溶解に対しては熱力学的な 2 次元核形成論を適用できる。

結晶溶解の核形成論⁽¹²⁾によれば、転位線が結晶表面と交叉する位置ではひずみエネルギーがあるために 1 原子深さ a の 2 次元ピットの核形成がおこり易く、継続的な核形成による転位線に沿う溶解速度 v_d は

$$v_d \approx a\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d^* + \Delta H}{kT}\right) \quad (7)$$

によって与えられる。ここで、 ν は原子振動数、 ΔG_d^* は臨界核形成の自由エネルギー変化、 ΔH は原子が溶出するときの活性化エネルギーである。もちろん ΔG_d^* は転位のない結晶面上の臨界核形成エネルギー ΔG_s^* よりも小さく、Cu のような金属結晶においては転位芯のエネルギーのみの寄与により

$$\Delta G_d^* = p\Delta G_s^* \quad (8)$$

$$p = \left(1 - \frac{\alpha q}{4\pi} \cdot \frac{\mu b}{\gamma}\right)^2 < 1 \quad (9)$$

ただし、 μ は剛性率、 b はバーガースベクトルの大

きさ、 $q \approx 0.1$ 、また刃状転位に対して $\alpha \approx 1.8 \sim 2$ であり、また、結晶と溶液相の化学ポテンシャル差を Δg 、2 次元ピットのへの比エネルギー（結晶—溶液界面エネルギー）を γ および原子容積を Ω とすると

$$\Delta G_s^* = \frac{\pi a \Omega \gamma^2}{\Delta g} \quad (10)$$

である。

また、転位位置につくられた 2 次元核のへのステップから原子が溶解することによってピットが横方向にひろがる溶解速度 v_h は、 b^* を横方向の原子間距離、 k^* をステップからの溶解に対する補正係数、 χ を不飽和度とすると

$$v_h \approx b^* k^* \chi \nu \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (11)$$

ただし

$$\chi = 1 - \exp(-\Delta g/kT) \quad (12)$$

によって与えられる。

さらに、基地表面が溶解する速度 v_s は転位のない結晶表面につくられた 2 次元核が横方向にひろがる速度に依存し、

$$v_s \approx a \left(\frac{b^*}{b}\right)^{1/3} (k^* \chi)^{2/3} \nu \exp\left(-\frac{(1/3)\Delta G_s^* + \Delta H}{kT}\right) \quad (13)$$

によって表わされる。

以上の理論式によれば、溶解速度 v_d , v_h および v_s は (7), (11) および (13) 式によって与えられ、これらの式において ΔH , ΔG_d^* , ΔG_s^* , k^* および χ が温度に依存しないときには、 v_d , v_h および v_s はいずれも温度 T を高くすることにより増大 ($\log(v_d, v_h, v_s)$ が $1/T$ に比例) し、その増大の傾向は、 v_d および v_s のほうが v_h より大きくなる (指数項に ΔG_d^* あるいは ΔG_s^* が含まれる分だけ \log 値 $-1/T$ プロットの直線の傾斜が大きくなる) ことが期待される。しかし、Fig.5 に示した実験結果は必ずしもそうではなく、 v_d は温度上昇とともにはじめ増大したのちやや減少する傾向があり、また v_s は v_h より高温側の温度依存性が小さい。このような理論と実験の不一致は次のようなことによると推察される。

まず、 v_d の温度依存性に関しては、(7) 式中の ΔH は一般に温度に対して一定であるとみなされるので、Fig.5 の実験結果はこの式の ΔG_d^* が温度によって変化することを示している。 ΔG_d^* は (8)~(10) 式によって与えられるが、それを規定する因子の中で温度に依存するものとして化学ポテンシャル差 Δg と界面エネルギー γ の二つについて検討する必要があ

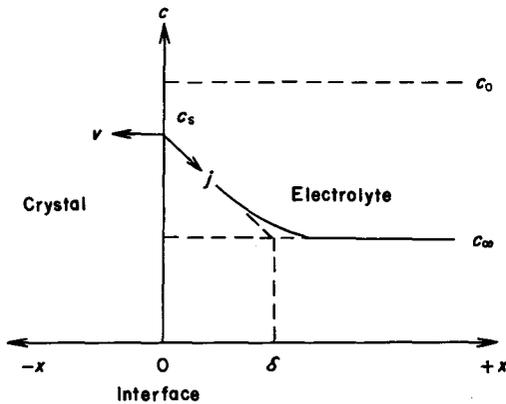


Fig.6 Steady-state concentration profile of dissolved metal ion in the electrolyte just ahead of the crystal-electrolyte interface.

る。

結晶が定常的に溶解するときには、Fig.6に示すように、結晶表面から速度 v で溶出したイオン量は溶液中の拡散層中のイオンの濃度勾配に沿って流れる拡散量と等しくなっていると考えられる。このとき、結晶表面に密接する溶液中のイオン濃度（界面濃度）を c_s 、飽和濃度を c_0 とすれば、 Δg は

$$\Delta g = -kT \ln \frac{c_s}{c_0} \quad (14)$$

によって与えられる。また過電圧 η が印加されているときには

$$c_0 = c_\infty \exp\left(\frac{Ze^*\eta}{kT}\right) \quad (15)$$

ただし、 c_∞ は溶液の沖合におけるイオン濃度、したがって、(14) と (15) 式から

$$\Delta g = Ze^*\eta - kT \ln \frac{c_s}{c_\infty} \quad (16)$$

なる関係が得られる。一方、溶出イオンの拡散量 j は拡散係数を D 、拡散層の厚さを δ とすると、

$$j = (D/\delta)(c_s - c_\infty) \quad (17)$$

であり、転位線に沿う溶解に対しては、

$$j = v_d/\Omega \quad (18)$$

である。したがって、(16)~(18) 式を用いて Δg の温度依存性を求めると、

$$\frac{d\Delta g}{dT} = -k \ln \left\{ 1 + (v_d/\Omega)(Dc_\infty/\delta)^{-1} \right\} \times \left[1 + \frac{d \ln \left\{ \ln \left(1 + (v_d/\Omega)(Dc_\infty/\delta)^{-1} \right) \right\}}{d \ln T} \right] \quad (19)$$

が得られる。すなわち、 Δg は v_d および D/δ の温度変化に依存し、右辺の [] 内の第 2 項が -1 より大

きいときには T とともに減少し、 -1 より小さいときには増大する。(19) 式に本実験の v_d の温度変化 (Fig.5) を適用すると、厳密な解析は困難であるが、 D/δ の温度変化率が適当に小さいときには v_d が増大する 275~283K においては Δg が急激に減少し、また v_d が漸減する 283~307K においても Δg が緩やかに減少し得ることになる。したがって、このような Δg の減少による ΔG_d^* の増大を通して v_d が実験結果 (Fig.5) のような温度変化を示すことが考えられる。

つぎに、電解液中の結晶・溶液界面エネルギー γ は表面電荷密度を σ 、電極電位を E 、 i 成分の界面過剰量を Γ_i 、化学ポテンシャルを g_i とすると、Gibbs の吸着等温式より、

$$d\gamma = -\sigma dE - \sum_i \Gamma_i dg_i \quad (20)$$

によって与えられる。ここで Lippmann 式により、 $-\sigma = (\partial\gamma/\partial E)_{T, p, g_i}$ であるとし、また、 Cl^- および Br^- イオンの Langmuir 吸着⁽¹³⁾ を考えることにする。そうすると、吸着種を含まない溶液中の $E_{e.c.m}$ (電気毛管極大の電位、 $\sigma=0$) における界面エネルギーを γ_0 、飽和吸着量を Γ_m 、吸着率を θ によって表わせば、(20) 式より γ は近似的に

$$\gamma \approx \gamma_0(T) + \int_{E_{e.c.m}}^E \left(\frac{\partial\gamma}{\partial E} \right)_{T, p, g_i} dE + kT\Gamma_m \ln(1-\theta_{\text{Cl}})(1-\theta_{\text{Br}}) \quad (21)$$

によって与えられる。この式の第 1 項は T とともに減少すると考えられる。第 2 項については、本実験では高温ほど印加電位を低くしている (Table 1) ので、 γ を変化させることになるが、 $(\partial\gamma/\partial E)$ の温度依存性が不明であるので、なにも言えない。これに対して、第 3 項は θ (したがって吸着熱)⁽¹³⁾ のいかんによっては T の増大によって γ を低下させる。したがって、 γ は第 1 および 3 項の寄与が大きいときには T とともに低下する可能性がある。そのような場合には、 ΔG_d^* は γ の 2 乗に比例するので、 ΔG_d^* は T の増大によって減少する項と増大する項の和となり ((8)~(10) 式)、 v_d の理論式 (7) より実験結果 (Fig.5) のような v_d の温度変化が期待される。

以上より、 v_d の温度変化に対しては温度上昇による Δg および γ の減少がともに寄与し得るものと推察される。

つぎに、 v_h に関しては理論式⁽¹¹⁾ の中で ΔH は一定値と見なされるが、 k^* と α は温度に依存する。 k^* は Br^- イオンがステップに吸着して溶解を抑制する効果⁽⁶⁾ を表わす係数である。この効果に対して

Bliznakow⁽¹⁴⁾ の理論を適用すると,

$$k^* = 1 - \theta_{Br} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\xi}{kT}\right) \right\} \dots\dots\dots (22)$$

ただし、 ξ はイオン吸着による溶解の活性化エネルギーの増加分 (一定値) である。この式は、 k^* は T が大きくなると大きくなることを示す。一方、 α は Δg に依存し ((12) 式)、 Δg が前述のように T の増大によって減少するときには α もまた減少する。しかし、本実験では $T \approx 300\text{K}$ ($kT \approx 4 \times 10^{-21}\text{J}$ (0.025eV)) において $\Delta g \approx 8 \times 10^{-21}\text{J}$ (0.05eV) と推定される⁽⁶⁾⁽¹²⁾ ので T の増大による α の減少は小さいと考えられる。したがって、本実験における温度による v_s の増大 (Fig.5) は k^* および $\exp(-\Delta H/kT)$ 値 ((11) 式) の増大に帰せられる。

また、実験結果 (Fig.5) によると、 v_s は温度とともにはじめ幾分大きく増大したのち、緩やかに増加する。 v_s の理論式 ((13) 式) の中で温度によって変わる因子は ΔG_s^* と k^* であるが、この中 ΔG_s^* は Δg と γ を含むから、 v_a に対すると同様に T の増加によってはじめ v_s をはやく増加させたのち減少させる効果をもつ。また、 k^* は上述のように T の増大とともに v_s を大きくする。したがって、この二つの効果によって v_s は上述のような温度変化を示したものと考えられる。 v_s の温度変化が v_a のそれよりも緩やかなのはおそらく両者に含まれる ΔG_s^* の係数の相違 (前者に対しては $1/3$ ((13) 式)、後者では $1/2$ ((8) 式)) によるものであろう。

5. 結 言

Cu 結晶 (111) 面を種々の温度において一定の過電圧下で定電位電解腐食し、転位位置および基地表面の溶解速度の温度依存性を調べ、その結果を結晶溶解の核形成論にもとづいて検討した。得られた結果は次の通りである。

(1) 転位線に垂直な水平溶解速度は温度の増大とともに顕著に増大した。

(2) 転位線に沿う垂直溶解速度は温度の上昇によりはじめ急速に増大したのちゆるやかに減少した。

(3) 基地表面の溶解速度は温度を高めるとはじめやゝはやく、のちゆるやかに増加した。

(4) 上述の実験結果に対して検討を加えた結果、化学ポテンシャル差、界面エネルギー、表面ステップの移動速度係数および不飽和度の温度変化を考慮すれば、核形成論によりはやく説明できることが推測された。

最後に本研究の実験に協力された秋田大学大学院生並木尚己 (現在: 日本ケミコン K.K.) 氏に対して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) N. Cabrera and M.M. Levine : *Phil. Mag.*, **1** (1956), 450.
- (2) M. B. Ives and J. P. Hirth : *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 517.
- (3) M. B. Ives and M. S. Baskin : *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 2057.
- (4) V. Hari Babu and K. G. Bansigir : *J. Phys. Soc. Japan*, **23** (1967), 860.
- (5) 森戸延行・末高 治: 日本金属学会誌, **36** (1972), 577.
- (6) L. Jasper und W. Schaarwächter : *Z. Metallk.*, **57** (1966), 661.
- (7) 今清水雄二・渡辺慈朗: 日本金属学会誌, **47**(1983), 185.
- (8) Y. Imashimizu and J. Watanabé : *Trans. JIM*, **24** (1983), 791.
- (9) 山本美喜雄・渡辺慈朗: 金属物理, **5**(1959), 198.
- (10) A. L. Bacarella and J. C. Griess, Jr. : *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 459.
- (11) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編, 丸善, (1975), 1198.
- (12) W. Schaarwächter : *phys. stat. sol.*, **12** (1965), 375, 865.
- (13) O. Knacke und I. N. Stranski : *Z. Elektrochemie*, **60** (1956), 816.
- (14) G. Bliznakow : *Fortschr. Min.*, **36** (1958), 149.