方鉛鈳の加熱による再結晶について

Recrystallization of galena on heating

斎 藤 浩 三 (Kozo Saito)*

Abstract : The author have investigated the crystallinity of galena by means of x-ray spectrometer. It was found that galena showed structural plasticity on heating and grinding. The main results obtained were as follows :

- (1) Recrystallization of galena on gentle heating was clearly observed from diffraction peak profile, and the crystallinity was increased in increasing with heating temperature.
- (2) Disordered galena because of soluble minor impurities showed lattice expansion on heating.
- (3) Crystallinity was destroyed by grinding and was recovered on heating again, and structural plasticity of galena was observed.

1. 緒 言

方鉛鈳の化学成分の中、とくに Ag および Bi の 1 部は方鉛鈳に固溶し、格子常数が変化するとともに他の物理性にも影響をおよぼすことについてはさきに報告した¹⁾。方鉛鈳の結晶格子の収縮歪に伴つて比重、電気的性質、酸化反応の進行温度もある程度規則的な変化を示し、方鉛鈳の化学成分と諸物理性との間には関連性が認められた。各種方鉛鈳の示差熱分析における酸化発熱反応は格子歪の大きい試料ほど低温度で進行することが見出されたが、方鉛鈳の加熱に際してどのような化学変化が生ずるかを知らるため、加熱した試料の X 線回折を行つた結果、酸化反応が進行するより低い温度で方鉛鈳の回折ピークの形に変化を生ずることが認められた。すなわち、方鉛鈳は数百度以下の加熱によつて一旦再結晶をなすもので、これを磨砕すると比較的容易に結晶性が崩壊し、さらに加熱すると再びもとの状態に復活するという結晶構造的な plasticity が認められたので、実験結果の要点を報告する。

2. 加 熱 に よ る 再 結 晶

本実験に供した試料は神岡 (栃洞 -200m, 栃洞-60m, 茂住)、中竜、尾太、細倉、朝日および太良鈳山の 8 種方鉛鈳でこれらの外観的性状、化学成分および他の物理性はさきに報告したが¹⁾、その主要なものを第 1 表に示した。

供試料は乳鉢で静かに磨砕し、電気炉で 200°C、300°C および 400°C にそれぞれ 4 分間加熱のち空气中で冷却した。加熱後は多少固結することもあるが、これは容易に圧砕出来るので再磨砕の必要はない。ガイガーフレックスを用いて (Cu/Ni, 40 KVP,

* 三井金属鈳業株式会社中央研究所

20mA, 1.600c/s, 8sec, 1°/min, 1cm/min, 4°, 0.8mm) の条件で高角側の (642), (640), (711) および (622) ピークを自動記録し, さきと同様の方法¹⁾ で精密格子常数を算出すれば第1表の通りである。

第1表 加熱後の精密格子常数 a_0 (Å)

No	試料	原 試 料		格子常数 $a_0(\text{\AA})$	加 熱 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)		
		化 学 成 分			200	300	400
		Ag(g/t)	Bi(%)				
1	栃洞-200m	714	0.03	5.935 ₄	5.935 ₉	5.936 ₀	5.936 ₀
2	栃洞-60m	630	0.07	5.936 ₉	5.935 ₉	5.936 ₁	5.936 ₀
3	茂住	436	tr	5.936 ₀	5.936 ₀	5.936 ₀	5.936 ₀
4	中尾	713	0.09	5.935 ₀	5.935 ₉	5.936 ₀	5.936 ₀
6	尾倉	1.565	0.25	5.931 ₇	5.932 ₉	5.933 ₁	5.933 ₄
7	細太倉	937	0.03	5.934 ₉	5.935 ₉	5.936 ₀	5.936 ₀
8	朝日	196	tr	5.936 ₂	5.936 ₁	5.936 ₁	5.936 ₂
10	太良	476	0.02	5.936 ₀	5.936 ₀	5.936 ₀	5.935 ₉

加熱によつて栃洞-60m, 茂住, 朝日産試料のようにほとんど a_0 の変化しないものと, その他の試料のように a_0 が増加するものとが認められる。未加熱試料の a_0 を横軸に, に, 400°C 加熱した場合の a_0 の変化量を縦軸にとれば両者の間に第1図の関係が得られる。固溶成分が極く少く, 理想結晶に近い方鉛鉱では加熱してもその格子常数は変化しないが, Ag あるいは Bi などの固溶による収縮歪を有する試料では加熱によつて格子常数が増加する。

第1図 加熱による格子常数の増加

方鉛鉱の (642), (640), (711), (622) などの各面の回折ピークは分解能が悪く半価巾が大で高角側になだらかな形の非対称性のピークを示す。これが加熱によつて α_1 と α_2 の分離が歴然となり, 回折強度が増し半価巾が減少して明かに再結晶の現象が認められる。第2表に (642) ピーク, 第3表に (640) ピーク, 第4表に (711) ピークの回折強度および半価巾の加熱による変化を一括して示した。これと全く同様のことがさらに低角側の各ピークについても認められる。1例として細倉産試料の (642) ピークの加熱による変化の状況を第2図に示した。

硫化鉱物を空气中で加熱する場合には酸化あるいは転移などによつて新しい物質を生成することがしばしば観察される。第2図のD試料について低角側のピークに $K\alpha_1$, 高角側のピークに $K\alpha_2$ の波長を適用して原子面間隔を算出するとそれぞれ $0.793\text{\AA}$ および $0.792\text{\AA}$ でよく一致し、従つて加熱によつて生じた新物質の回折線ではなく、いずれも (642) の2重線であることは明かで、これと同様のことは他の (640), (711) ピークなどについても確認された。

第2表 加熱による (642) ピークの変化

No.	試料	回折強度 (c/s)				半価巾 (rad.)			
		室温	200°C	300°C	400°C	室温	200°C	300°C	400°C
1	枳洞-200m	320	432	544	602	0.049	0.038	0.032	0.031
2	枳洞-60m	336	480	552	582	0.052	0.037	0.031	0.031
3	茂住	336	432	544	592	0.049	0.042	0.033	0.032
4	中尾	320	432	528	544	0.047	0.038	0.034	0.031
6	尾竜	304	480	544	608	0.045	0.044	0.040	0.038
7	細太倉	304	464	560	608	0.053	0.037	0.033	0.031
8	朝日	320	512	544	560	0.049	0.038	0.033	0.031
10	太良	320	400	496	560	0.039	0.038	0.032	0.030

第3表 加熱による (640) ピークの変化

No.	試料	回折強度 (c/s)				半価巾 (rad.)			
		室温	200°C	300°C	400°C	室温	200°C	300°C	400°C
1	枳洞-200m	256	312	368	400	0.031	0.024	0.023	0.022
2	枳洞-60m	248	320	368	384	0.032	0.025	0.023	0.023
3	茂住	240	320	400	400	0.033	0.027	0.023	0.022
4	中尾	224	304	352	360	0.035	0.026	0.023	0.021
6	尾竜	240	384	416	488	0.038	0.030	0.027	0.026
7	細太倉	218	312	352	400	0.038	0.026	0.023	0.021
8	朝日	256	336	368	384	0.033	0.024	0.023	0.023
10	太良	240	288	352	384	0.033	0.025	0.023	0.021

第4表 加熱による (711) ピークの変化

No.	試料	回折強度 (c/s)				半価巾 (rad.)			
		室温	200°C	300°C	400°C	室温	200°C	300°C	400°C
1	枳洞-200m	320	408	480	480	0.026	0.022	0.021	0.020
2	枳洞-60m	304	440	488	482	0.029	0.023	0.020	0.020
3	茂住	304	424	496	494	0.028	0.024	0.021	0.020
4	中尾	304	392	416	448	0.028	0.023	0.021	0.020
6	太尾	304	464	504	560	0.037	0.026	0.025	0.024
7	倉細	272	384	432	464	0.031	0.023	0.021	0.021
8	朝日	320	448	464	468	0.028	0.022	0.021	0.020
10	太良	304	384	432	442	0.028	0.023	0.021	0.020

3. 磨砕による結晶性の崩壊

加熱による再結晶の現象は回折ピークの形に明かに認められたが、未加熱試料のピークの乱れは供試料の結晶構造の不整によるものか、あるいは結晶集合体を磨砕した時に生じた1種の歪によるものであるか未だ判然としない。方鉛鉱の磨砕時にも歪を生ずる可能性が考えられるので、この点を検討するため磨砕した試料の X 線回折を行つた。

乳鉢で静かに磨砕した朝日産試料およびこれを小型磁製ボールミルで4時間あるいは10時間乾式磨砕したものをそれぞれ Mount-Morgan 型水簸器にかけて $1\sim 3\mu$ 粒度のものを採取し、さきの条件で X 線回折を行つた。(642) ピークの磨砕による変化は第3図の通り、磨砕時間の増加に従つてピークの形が著しく変化し、10 時間の磨砕試料においては回折線の形が非常になだらかなつて結晶性の大半を失うに至る。

(642) ピークよりも低角側の回折線に対しても碎砕の影響が明かに観察され、(200) 回折線の変化は次の通りである。すなわち、(200) 線は $2.97\text{\AA}$ の原子間隔を有する方鉛鉱の最強線で、原試料では 2.400c/s の

第2図 (642)ピークの加熱による変化

A : 未加熱試料 B : 200°C , 4min 加熱
C : 300°C , 4min 加熱 D : 400°C , 4min 加熱

第3図 磨砕による結晶性の崩壊、(642)ピーク

A : 乳鉢で静かに磨砕 B : 4hr 乾式磨砕
C : 10hr 乾式磨砕

第4図 加熱による結晶性の復活

A : 10hr 乾式磨砕 B : 同上試料を 400°C , 4min 加熱

回折強度であつたものが 10 時間の磨砕によつて約 1/4 に減少するとともに半価巾が著しく増加する。磨砕による (200) ピークの変化を第 5 表に示した。

次に、磨砕によつて一旦結晶性の崩壊された試料を加熱するとどのような変化を生ずるかという点を検討した。磨砕によつて結晶性が崩壊されると第 4 図の A のように (711) ピークと (640) ピークの分離が不明瞭となり 2 つの回折線が一諸になつてあたかも 1 本の broad line のような形を呈するに至る。このような試料を 400°C に 4 分間加熱すると第 4 図の B の通り、(711) と (640) 両ピークの分離はもとより、 α_1 と α_2 も明瞭に分離し回折強度が著しく増大して結晶性の復活が認められる。この結晶性の復活の程度は酸化温度以下では加熱温度の上昇に従つて増加する。

第 5 表 磨砕による (200) ピークの変化

試料	回折強度 (c/s)	半価巾 (rad.)
乳鉢で静かに磨砕	2.400	0.0041
磁製ボールミルで 4 時間磨砕	930	0.0050
“ “ 10 時間 “	520	0.0061

4. 考 察

Ag あるいは Bi の固溶による方鉛鉍結晶の収縮歪に伴つて X 線回折強度も減少の傾向を示すものであるが、これら全般を通じて高角側の回折ピークが broad であつ α_1 と α_2 の分離も不良である。

一般に回折ピークを自動記録した場合には試料の性質以外に回折装置および記録装置の影響をうけて多少ともピークの形に乱れを伴うもので、slit のひらき、rate meter の time constant, scanning speed, vertical および horizontal divergence などに関係するものである²⁾。これらの中 receiving slit, scanning speed および time constant についてはこの 3 者がある一定の関係を満足する場合に比較的乱れの少ないピークが得られるものであるが³⁾、この外に X 線粉末法では避け得られない因子として試料を形成する結晶子の形、大きさおよび結晶内部の構造などがある^{3,4)}。

これまで、方鉛鉍の回折ピークの乱れについてはほとんど研究報告もなく、わずかに X 線粉末写真から得られた定性的な結果があるにすぎない⁵⁾。筆者は初め、この回折線の乱れは試料本来の性質によるもの、すなわち X 線照射面には化学組成の極くわずかつ異なる無数の結晶粒が全く乱雑に配列しており、それぞれの結晶子よりの回折角がわずかつつずれるために回折線全体が broad になるのであらうと考えた。しかし、化学成分の異なる数多くの試料の回折像を観察すると、不純物の極く少いほぼ純粋な方鉛鉍においても回折線の乱れがあらわれる。

このような試料を加熱すると回折ピークの形に明瞭な変化を生じ、これに伴つて格子歪のある試料の a_0 は次第に増加し、格子歪の少ない試料の値に接近する。本試験における加熱温度は 400°C 以下としたが、方鉛鉍の酸化反応が最も進行的になる温度は示差熱分析熱天秤試験、加熱物の X 線回折の諸結果から 750~770°C と考えられるので⁶⁾、400°C 以下で 4 分間の加熱によつては方鉛鉍の極く局所的な表面酸化を生ずる程度である。これは、5°C/min の割合で加熱した熱天秤試験の増量変化が 310°C から かすかに開始

することによつても判る⁶⁾。しかし加熱した試料の X 線記録紙には方鉛鉱以外の回折線はあらわれないし、また反射顕微鏡下にも他鉱物の生成は全く認められない。従つて、加熱による酸化物の生成あるいは銀、蒼鉛鉱物を離溶したゝめの格子常数の変化ではなく、結晶の内部構造の変化にもとづくものと考えられる。

方鉛鉱の回折ピークの形は磨砕によつて第3図のように変化するが、一般に回折供試料の結晶子が小さくなるに従つて分解能が低下するもので、この点を考慮して磨砕試料の粒度はすべて同様にした。従つて、第3図の回折ピークの変形は結晶子の大きさの影響によるものでなく、主として磨砕歪によるものと考えられる。

5. 総 括

方鉛鉱は酸化温度より低い温度で再結晶し、また磨砕による結晶性の崩壊が回折線の形から確認された。実験結果の要点は次の通りである。

(1) 方鉛鉱は数百度の加熱によつて再結晶をなし、酸化温度以下では温度の上昇に従つて結晶性は良好となる。

(2) Ag あるいは Bi の固溶による格子歪を有する試料では再結晶に伴つて格子常数の増加が認められる。

(3) 磨砕によつて結晶性は崩壊するが、このような試料でも加熱によつて再び結晶性を復活し、結晶構造的な plasticity が認められる。

本研究を実施するにあたり三井金属鉱業株式会社中央研究所長徳永惇氏、同所次長三野英彦氏は絶えざる御指導と御鞭撻を賜わり、高林副社長は発表を許可された。また、東北大学理学部竹内常彦教授、選鉱製錬研究所南部松夫助教授にも終始懇切な御指導を賜わり、各種実験試料を御恵与下された。これらの各位に厚く御礼を申し上げたい。

引 用 文 献

- 1) 齊藤浩三, 岩鉱, **46**, 158~171, 1961.
- 2) Peiser, H. S. et al, X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials, 227~229, 1955.
- 3) Klug, H. P., Alexander, L. E., X-Ray Diffraction Procedures, 305~317, 491~538, 1954.
- 4) James, R. W., The Crystalline State, Vol. II, 522~555, 1948.
- 5) Wasserstein, B., Am. Min., **36**, 102~115, 1951.
- 6) 三野英彦, 齊藤浩三, 日鉱, **75**, 917~922, 1959.