蒼鉛の骸骨結晶*

田邊彌佐久**

Yasaku Tanabe : The Study of the Growth of Bismuth Skeleton Crystals.

In order to obtain an accurate account of growth conditions of Bi crystal, many skeleton crystals are prepared under various conditions.

Crystallographic orientations of these crystals are determined from microscopic observations by the help of a goniometer. Dependent phenomena occurred in the preparation of crystal are fully explained. It is shown that the direction of the temperature gradient greatly influences the orientation of crystals.

(Received July 9, 1949)

I. 緒 言

熔融蒼鉛を過冷却状態に置きこれに弱い衝撃を與えるか、熔解點以下に冷却している物質を接觸せしめると、かなり大きな結晶速度で晶出が起る。全體が固まらぬ内に手早く残湯を除去すると蒼鉛の骸骨結晶が得られ、純度高き試料では明瞭な結晶外形を示す。骸骨結晶の角關係を觀測して結晶方向を定め得るから、種々の條件の下における結晶の發達機構を容易に研究出来る。以下その實驗結果を詳述する。

II. 結 晶 構 造

蒼鉛結晶は三方晶系の偏三角面體族に屬し空間群 D_{3d}^5 にて表わされる。Fig. 1 のごとく二つの面心菱面格子が互に貫通して第二格子點は第一格子點の空席にあり三方軸方向に少しく變位しているために單位胞の代表的原子座標は、

Fig. 1

$(000), (uuu), u < \frac{1}{2}$ によつて表わされる。この結晶構造は又三つの等邊三方柱が互に貫通して出來ているものとも考えられ、格子は Fig. 1 の AGHDJK に相當する。面心菱面體の三つの面は三方軸と交つて $\angle BAP, \angle FAB, \angle PAF$ はそれぞれ $87^\circ 34'$ の角をなし、等邊三方柱と考えた場合には $\angle GAK, \angle KAR, \angle RAG$ はそれぞれ $57^\circ 16'$ の角をなす。結晶には四つの劈開面があり、これ等の面は相交つて Fig. 1 RGHIQJK で圍まれた擬正八面體を形成し、その内三方軸に垂直な RGK 面は完全劈開面にして、面上には三つの不完全劈開面が相交つて生ずる三組の平行線群が三つの副軸にそれぞれ平行に走り 60° づゝの角を以て相交つてゐる (Photo. 1)。三つの不完全劈開面上にはそれぞれ完全劈開面と他の二つの不完全劈開面との交りによつて生ずる三組の平行線群が表われ、(Photo. 2) 二つの不完全劈開面の交りによつて生ずる線間の角は $57^\circ 16'$ 、完全劈開面と不完全劈開面との交りによつて生ずる線間の角は $61^\circ 22'$ である。

骸骨結晶においては結晶主要面間の角、線間の角、線と面との間の角を測定して結晶方向を容易に決定出来るから、結晶の成長機構を知るために必要な主要角の値を Table 1 に示した。

III. 試 料

純度の異なる試料を用いたが外形の明瞭な大きな結晶を作り得たのは 99.986% (Fe 0.006%, Cu 0.002%, S 0.006%) の蒼鉛で、これより純度の低いものでは大きな結晶が得られず、99.90% (Cu 0.01~0.8%, Fe 0.02~0.03%, Pb 0.02~0.15%, Sb 0.01~0.02%) の工業蒼鉛では外形の明瞭な大きな結晶は得られなかつた。それ故實驗試料としては 99.95% 以上の純度の蒼鉛を用いた。

IV. 實 驗 結 果

實驗 1: 約 350° に加熱熔融した湯をアスベスト板上に流すと流湯の周圍、底面より固化し、液面中央部が過冷却状態に達した時、外部より振動を與えると様々の方向をとつた小結晶群が成長を始め液面に微動を生ずる。全體が固まらぬ内に残湯をあけると Photo. 3 の小結晶群を得る。

** 東北大學科學計測研究所

* 昭和24年4月2日東京大會に發表

Table 1 Important Angles of the Crystal.

Angle between	Position in Fig. 1	Angle	Calculated Value
(100) and (001)	ABCP and APEF	$\cos^{-1}\left(\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}\right)$	87° 40'
(100) and (111)	∠EAH	$\cos^{-1}\left(\frac{3 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}{\cos \frac{\alpha}{2} \sqrt{5 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}}\right)$	51° 58'
(100) and (111)	∠AKB	$\cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \tan \frac{\alpha}{2}\right)$	56° 24'
(100) and [111]	∠EAD	$\cos^{-1}\left(\frac{\sqrt{2 \cos \alpha + 1}}{\sqrt{3} \cos \frac{\alpha}{2}}\right)$	33° 36'
(100) and (010)	APEF and PCDE	$\cos^{-1}\left(\frac{-\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}\right)$	92° 20'
(100) and (001)	APBC and BCDT	$\cos^{-1}\left(\frac{-\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}\right)$	92° 20'
(111) and (110)	FBP and BPET	$\cos^{-1}\left(\frac{2}{\sqrt{3}} \sin \frac{\alpha}{2}\right)$	36° 58'
(111) and (111)	KGR and GKA	$\cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{5 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}}\right)$	71° 38'
(111) and (111)	HQD and QJD	$\cos^{-1}\left(\frac{3 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}{5 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}\right)$	69° 27'
[100] in (011) and [011]	∠BAE	$\cos^{-1}\left(\frac{\cos \alpha}{\cos \frac{\alpha}{2}}\right)$	86° 38'
Perfect cleavage plane and imperfect cleavage plane	RGK and GKQ	$\cos^{-1}\left(\frac{-\sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{3} \sqrt{5 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}}\right)$	108° 23'
Imperfect cleavage planes	HQG and QGK	$\cos^{-1}\left(\frac{1 - 3 \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{5 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}\right)$	110° 33'
[111] and perfect cleavage plane	(111) and BE	$\cos^{-1}\left(\frac{4 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{3} \sqrt{5 - 4 \cos^2 \frac{\alpha}{2}}}\right)$	20° 38'

Numerical value of α is adopted from L. W. Mckehehan :J. Franklin Inst., 195(1923), 59. $\alpha = 87^\circ 34'$.

結晶群には [111] 三角錐 (Fig. 2) が多く、これに次いで [111] 三角錐及び [111] と [111], 及び [111] と [111] とを結ぶ稜線が底面に平行な結晶が多く、A のような (100) が底面に平行に発達した結晶は稀である。実験は水素気流中で行つても變らない。

実験 2 : 熱容量の大きな電気爐中温度均一な所に、タンマン管に入れた蒼鉛を置き、約 360° より熔解点迄 30 分を要する程度の緩冷を行つて Photo. 4 の単結晶を得た。試料軸と略々垂直に [111] と [111] とを結ぶ稜線が発達し、[111] は試料軸に直角となる。この稜線は厚さ 4~6mm の板状をなしている。過冷却極小点を過ぎ温度が上昇して間もなく残湯をあけた場合には骸骨結晶は大きく発達して

いない。

実験 3 : 実験 2 において、タンマン管の底を電気爐の一端近くに置いて作つた結晶を Photo. 5 に示す。試料軸に平行して [111] 三角錐が伸びている。寫眞はタンマン管軸に平行に切つたもので斜左上より右下に、[111] と [111] とを結ぶ稜線が発達している。実験 2, 3 共に過冷却極小点の低いもの程結晶は大きく発達するが、工業用又は再熔解蒼鉛では過冷却の認められないものもあつて、外形の明瞭でない小結晶、又は外形は明瞭でも極く小さな結晶を得るのみで試料全體を單結晶することが出来ない。

実験 4 : 結晶の成長速度の大きな方向を定めるため、温度勾配と結晶方向との關係を調べてみた。

ポーセリン管直径 3 cm, 長さ 7 cm) 底面を銅で作り、管側壁をアスベストで厚く蔽つた容器を約 200° に豫熱し、約 400° の蒼鉛を注入する。容器底面は瓦斯バーナーで加熱を続け、液面中央に直径 1 mm の銅線を立てる。銅線挿入後暫らくの間液面に比較的周期の大きい微動が起り、續いて周期の小さい比較的大きな振動が起ると共に銅線を

中心とした樹枝模様が液面に現われる。この時期に液面の一ヶ所又は二、三ヶ所に内部から湯が盛上つて来るので、残湯をあけると銅線方向に [111] 三角錐が平行し、完全劈開面が凡そ 20° 傾いた Photo. 6 のごとき結晶を得る (矢印は軸方向)。

実験 5 : 前述の容器をアスベストで側面を蔽つた真鍮圓筒 (直径 3.5 cm, 高さ 7 cm) に替え、液面中央部にアルミニウム羽根付銅線 (直径 1 mm) を挿入し、温度勾配を大きくする。蒼鉛注入後 4 分を経て底面加熱を中止し 30 秒後に残湯をあけると [111] と [111] とを結ぶ稜線が銅線軸に垂直に発達した Photo. 7 のごとき結晶を得る。(a)(b)

共に左端は $[111]$ 、右端は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ に相當する。(a)を銅線軸に平行に切り硝酸で腐蝕した **Photo. 8** によると、結

Fig. 2

晶の始まる A に、初期条件で定まる小結晶が現われているが、これに續いて温度勾配に對して成長速度の大きな結晶方向が成長して行く。この場合には $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[111]$ 三角錐がそれぞれ管側斜下方向に同程度の成長速度を以つて發達している。

實驗 6: 實驗 5 に用いた圓筒側面アスベストを薄くし側面冷却速度を増加し、液面中心をはずれた所に銅線を挿入して得た結晶を **Photo. 9** に示す。 $[111]$ は銅線軸に平行し、 $[111]$ と $[1\bar{1}\bar{1}]$ とを結ぶ稜線が斜下方向に走り、薄板狀を呈し銅線軸と平行に伸びて樹枝狀結晶の主幹をなしている。

主軸が發達した例として、底面をアスベスト上に置いた四角形眞鍮容器 ($22 \times 20 \times 13 \text{ mm}^3$) で得た **Photo. 10** の結晶がある。

右上方の輝ける部分は底面に平行な完全劈開面で、温度勾配の大きな側面、底面より同時に晶出し、底面より上向きに $[111]$ 、又は $[1\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐が伸びる場合が多い。

實驗 7: 稀には底面に大體平行に (100) が現れることがある。**Photo. 11** の明るい所は (100) が底面に平行、暗い所は $[111]$ が斜上方に向う幾つかの部分より成り全體が

稀には柱狀結晶を得ることがあり **Photo. 12 (a)** は容器底面より、(b) は側面より伸びている。これ等を根本より取出すと(c)のごとく完全劈開面と一つの不完全劈開面とで挟まれた $71^\circ 37'$ の開きをもつタガネ狀の取口を示す。

V. 結晶の晶出

(111) は原子の最も稠密な面で熱、電氣傳導度共に良好なために (**Table 2**) この面に沿つて結晶熱が速かに失われると共に熔體内の對流により物質が多く運ばれる。實驗 4, 5 のごとくに一方に温度勾配を與えたとこれに沿つて

Table 2

	(111)	$[111]$	
Thermal Conductivity	0.0223 cal cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg at 27°C	0.01295 "	(1)
Thermal Resistance	45.2 cal ⁻¹ cm sec deg at 25°C	77.5 "	(2)
Electrical Conductivity	1.07~1.14 $\times 10^{-4}$ ohm cm	1.38~2.06 "	(2)

(1) G. W. C. Kaye and W. F. Higgins: *Phil. Mag.* [8] (1929), 1056.

(2) G. W. C. Kaye: *Proc. Roy. Soc. A* 170 (1939), 561.

(111) が成長する場合が多く、**Photo. 13** のごとく (111) と $20^\circ 38'$ 傾斜する $[1\bar{1}\bar{1}]$ 又は $[111]$ 三角錐が温度勾配に平行となる。結晶面が温度勾配に垂直に成長することは表面張力の壓力で防げられるため稀であり、又原子密度の稠密な面に垂直方向の成長速度も遅い。面心立方格子形の面の稠密度は (111) , (100) , (110) , (311) , (331) , (210) , (211) の順序で⁽¹⁾これらの面に垂直方向の成長速度はこの順序に増加している故に、蒼鉛の菱面體でも大約の様子を知ることが出来る。

結晶の大きさは過冷却状態に入る迄の冷却速度に餘り支配されないが、この状態に入る時に冷却速度を緩かにするとこれによつて結晶核の發生数が定まる。一つの結晶が大きく成長している場合には溶解點を示す時間が短い。

電氣抵抗變化と晶出状況との關係は (**Fig. 3**) 溶解點近傍の熔體は固體よりも抵抗値が小さく冷却の進むに従つて抵抗は増加し、過冷却状態で急激な減少を示し、引續いて

Fig. 3

一つの結晶になつていない。 $[111]$ は圓筒側面温度勾配に向いている。

(1) E. von Fedow, *Z. f. Kristallographie*, 40 (1905), 529.

不連続が起る。容器液面は冷却を始めて 2~3 分間微動を生じ過冷却状態を通過する時に次第に大きく表面化する。8~12 分の頃各所に液面が盛り 12 分以後は表面が固り始める。熔解點に至る初期抵抗曲線にリップルが現れるのは小結晶群が容器側壁及び底面から発達したこと、液面における微動の影響で、過冷却における異常変化は結晶核の急速成長と関連がある。熔解點以下においては抵抗曲線にリップルが現れない。

實驗 3, 4 のごとく温度勾配を一方向に與えた場合には, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐がこれに沿つて成長し, 引續いて $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 及び $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐が成長し, これらの稜角を結ぶ稜線が発達する。 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ より $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ に向ふ稜線の成長速度は同程度であるが, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ に向うものはこれの 1/2

垂直な (100) を作る。次に實驗 6 のごとく温度勾配を二方向に與えると, 第一の場合には $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ の三角錐, 第二の場合には $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ の三角錐を結ぶ稜線が 2~4 mm の幅を以つて簾狀に発達する。第一の場合 (Photo. 4) は (111) が温度勾配に沿ひ副軸の一つはこれに平行, 第二の場合 (Photo. 9) は (111) が約 50° 傾く。容器側面に大きな温度勾配を與え同時に液面より底面に至る勾配を中心よりはずれた所に與えると $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐は側面最大勾配方向に, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐はこれに次ぐ側面勾配方向に成長するため $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐が底面に向つて発達する。

Photo. 14 はこの一例で $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 枝幹は同じ長さをもつ, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 枝幹の約 2 倍になっている。寫眞中央の輝ける面 A は完全劈開面である。

Fig. 4

位の場合が多い。稜線の発達に伴つて階段狀骸骨結晶の主體が形成され, 低温度の部分より次第に結晶面が熔體で埋められる。原子密度の大きい (111) は急速に, これに次いで不完全劈開面が発達し $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向の成長は遅れる。

骸骨結晶の (111) をスケッチした Fig. 4 (a) の $0a$, $0b$, $0c$ はそれぞれ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 及び $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ を示し, 三副軸はそれぞれに垂直である。(b) は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ と $0a$ とを含む $(0\bar{1}\bar{1})$ で, $0a$ は (111) に對し $20^\circ 38'$ 傾く。 $0a$ 方向の三角錐が発達すると主軸 AB に $53^\circ 02'$ 傾いた稜線 BC と, 及び $33^\circ 36'$ 傾いた AC 方向には紙面に垂直に C 點で $87^\circ 34'$ を以つて交わる $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ を結ぶ二次枝幹が成長する。後者の間隙は次第に熔體で埋まり AC 線に沿ひ紙面に

VI. 結 論

以上の實驗結果を要約すると次のごとくなる。

- (1) 結晶速度の大きな稜角で稜線はこれに次ぐ。
- (2) 温度勾配が一方向にある場合にはこれに沿つて $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐が成長する。これに次ぐものは, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐で $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐が成長する場合はほとんど無い。
- (3) 温度勾配が二方向にある場合には, 大きな勾配に沿つて $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐が大きな結晶速度で成長し, 小さな勾配に沿つて $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 又は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 三角錐が成長する。第一の場合には $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ を結ぶ稜線に, 第二の場合には $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ を結ぶ稜線に垂直に結晶が成長する。

Photo. 1 $\times 50$
Perfect Eleavage Plane (111).

Photo. 2 $\times 50$
Imperfect Eleavage Plane.

Photo. 3 $\times 21$

Photo. 4
 $l=65\text{mm}, \phi=18\text{mm}.$

Photo. 5
 $l=60\text{mm}, \phi=20\text{mm}.$

Photo 6
 $l=26\text{mm}.$

Photo. 7a
Length of Edge=30mm

Photo. 7b
Length of Edge=30mm.

Photo. 8
 $l=38\text{mm}, \text{Breadth of Section}=2\sim 3\text{mm}$

Photo. 9
 $l=60\text{mm}$.

Photo. 10 Hight of Pyramid $\approx 3\text{mm}$.

Photo. 11

Photo. 12 (a) $2.5 \times 2.5 \times 15\text{mm}^3$, (b) $4.5 \times 4.5 \times 10\text{mm}^3$.

Photo. 13

Photo. 14

$\times 1.5$