

原 報

1. イオン結晶の成長及變形組織

柳 澤 正 昭

On the Oriented Structure of Ionic Crystals by Growth and Plastic Deformation

Masaaki Yanagisawa

(H. Takagi Laboratory)

The grown up or deformed metals and alloys have fibre structures in general, but it is very interesting to study that if the same phenomena will take place in the inorganic compounds.

In these experiments, NaCl, KCl, KBr, KJ, AgCl, and AgBr which are of the NaCl type, CuCl and CuBr of the ZnS type and TiCl, TiBr and TiI of the CsCl type, were melted and then cast in another pre-heated crucible in order to form the dendrite.

In these samples, AgCl, AgBr, CuCl and CuBr have comparatively long dendrite. According to the X-ray (Cu target) Laue photographs, it has been found that these dendrites has a fibre structure of $\langle 112 \rangle$ axis. This agrees with the fact that alkali halides which have been crystallized from these liquid states, have ordinarily the (100) and rarely (110) or (111) planes, and AgCl and AgBr have (111) planes.

As for plastic deformation, AgCl, AgBr, TiCl, TiBr and TiI can be rolled, and foils of AgCl or AgBr have the fibre structure whose axis $\langle 110 \rangle$ is parallel to the direction of rolling and foils of TiCl, TiBr or TiI have three fibre axes $\langle 100 \rangle$ which intersects with angle 60° to each other.

The malleability of these compounds are influenced by the process of the preparation, and AgCl which was produced from AgNO_3 and HCl can easily be rolled, though it is very difficult in the case from AgNO_3 and KCl. It is supposed from the above fact that the reaction product KNO_3 may be remained in the lattice of AgCl and keeps the structure from slipping on the atomic plane.

The hardness of AgCl or AgBr increases with the rate of reduction and has a maximum point at 65~75%. When the foil of AgCl or AgBr is annealed, they have an abnormal hardness at 100°C.

The X-ray study shows that these annealed foils have no oriented recrystallization structure, and TiCl, TiBr and TiI recrystallize at room temperature and also have no oriented structure.

結晶の集合体の中で個々の微結晶が整列する場合は成長現象によるもの及び塑性變形をうける時生ずるものに二大別出来る。何れの場合も金属及合金については相當に詳細に之等の集合組織は調べられて居り、成長現象によるものとしては液相より結晶の生成する鑄造及電着のみならず固相内にて結晶の成長による所謂再結晶組織が知られて居る。塑性變形の場合には引拔、壓延、鍛造、摺り加工等によつて纖維組織と呼ばれる一定の方向性を有つ微結晶の集合せる組織が得られることは實用方面にとつても關聯深い所である。

以上の如き現象が無機化合物においても存在するならば興味深いことであり、亦變形による組織については變形の機構をも示唆されると思われるので、特に結晶構造の簡單なる NaCl 型、ZnS 型、CsCl 型結晶について實驗を行つた。本實驗においては成長組織としては鑄造組織について、變形加工としては壓延を施してその方向性の生ずるや否やについて調べた。

試料作製

本實驗に用いた試料は NaCl 型結晶としては NaCl, KCl, KBr, KJ, AgCl 及び AgBr, ZnS 型結晶としては CuCl 及び CuBr, CsCl 型結晶としては TiCl, TiBr, TiI である。

1. NaCl, KCl, KBr, KJ は通常の化學的純なるものを再結晶法により得たるものを用い、
2. AgCl は硝酸銀を蒸留水に溶解し濾過したる後、之に十二規定塩酸を稍過剰に加えて白色沈澱として得たるものを數回水洗して之を用いた。斯の粉末狀塩化銀を電氣乾燥器中にて乾燥し、之を磁製坩堝に移して融解せしめて後、豫め用意せる別の坩堝中に鑄造して試料を得る。融解の際温度の上昇につれて黄色に變じ更に褐色に變る。而して融解せる後、その融解點以上約 50°C より鑄造せるもので、冷却の際の色調の變化は加熱の場合の逆過程を経て灰白色半透明塊を得るが、之は叩打するときは金屬性音響を發する。

3. AgBr は AgCl の場合と同様に硝酸銀に稍過剰の臭化アンモニウムを加へて生じたる黄色沈澱を乾燥し鑄造して得られる帶黄色半透明塊を用いた。この際臭化アンモニウムの代りに臭化カリを用いても得られるが、このものは塑性に乏しく壓延は困難なることは後述の如くである。

4. CuCl は炭酸銅に十二規定塩酸を過剰に加え銅片の存在の下にて加熱沸騰せしめ、之を大量の水に注いで CuCl の水に對する溶解度小なるにより磨き砂狀の白色沈澱を得る。之は水

洗後空氣中に放置せるに従い次第に褐色より綠色に變ずるので、沈澱後速かにアルコール及びエーテルにて洗滌して水分を除いた後坩堝に移して、之を減壓中にて融解し、そのまゝ坩堝中にて冷却せるに凝固塊の上層は黑色錆滓様のものが見られたが、之は酸化銅と考えられる。

5. CuBr は炭酸銅水溶液に臭化アンモニウムを加え銅片の存在の下に加熱沸騰せしめて後大量の水に注ぎ臭化銅の沈澱を得た。之亦第一塩化銅と同様にして試料鑄造塊を得た。

6. TiCl は金屬タリウムを硝酸に溶解して蒸發乾涸により硝酸タリウムを得て、之に塩酸十二規定を稍過剰に加えて白色沈澱として得、之を塩化銀の場合と同様に融解鑄造して試料とした。

7. TiBr は硝酸タリウムに臭化アンモニウムを加えて TiBr の沈澱として得たるものを融解鑄造した。

8. TiI は British Drug Houses L. T. D. の粉末狀 TiI を融解鑄造して帶褐色不透明塊を得た。

上記各試料は凡て磁製坩堝内にて融解せしめその融解點以上約 50°C に加熱し之を別の豫熱せる坩堝中に鑄造して得た。坩堝中にてそのまま冷却せる際は冷却後試料が坩堝壁より剝離し難く且 NaCl , KCl , KBr , KJ では壁附近に稜の長さ 1 mm 乃至 3 mm に及び單結晶が得られ樹狀晶の發達は見られない。

鑄造法により得たる試料は之を叩いて割りその破面を觀察すると壁に直角に樹狀晶の發達が見られた。

鑄造塊の大きさは $\phi 20 \times 115\text{ mm}$ 程度の大きさのもので、その冷却速度は $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度にして器壁に直角に中心に向つて發達せる樹狀晶の大きさは約 $1.5 \sim 3\text{ mm}$ 程度の長さである。而して中心部は全く無秩序に配列せる微結晶の集合体である。

上記試料中肉眼的にいつて樹狀晶發達の程度の著しいものは AgCl , AgBr , CuCl , CuBr である。

試料は破面において小力にて樹狀晶を剝離して潮解の恐ある NaCl , KCl , KBr , KJ は之をグリースにて被覆して吸濕を防止した。 AgCl , AgBr , CuCl , CuBr , TiCl , TiBr , TiI は水に難溶性であるのでこの様な恐れはない。

鑄造成長組織の X 線的査察

如上により得たる樹狀晶について銅對陰極による X 線ラウエ透過寫眞撮影の結果は第 1 ~ 3 圖に示す如くであり、寫眞は何れも Debye 輪上に纖維構造特有の集積點を生じ理論圖形との比較により何れも纖維軸 $[112]$ を有する。

撮影は試料に直角に X 線を投射せるものと 45° に投射せるものの二つについて行い理論圖形と比較した。

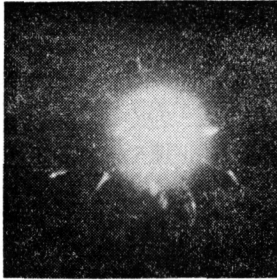


Fig. 1. AgCl cast fibre structure whose axis is $[112]$

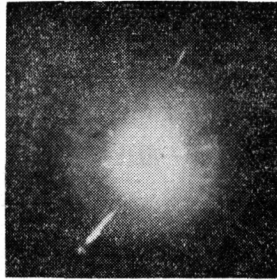


Fig. 2. AgBr cast fibre structure whose axis is $[112]$

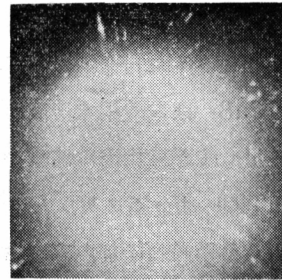


Fig. 3. CuBr cast fiber structure whose axis is $[112]$

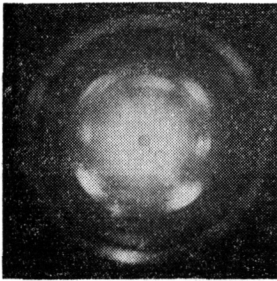


Fig. 4. Texture of rolled AgCl foil, whose reduction is 99%, showing that $[110]$ fibre axis is parallel to the rolling direction.

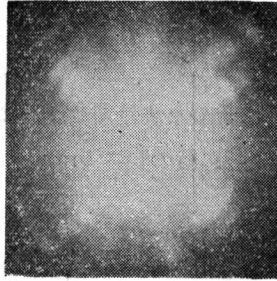


Fig. 5. Texture of rolled AgBr foil, whose reduction is 98%, showing that $[110]$ fibre axis is parallel to the direction of rolling.

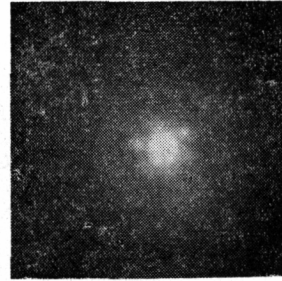


Fig. 6. Texture of rolled TiCl foil whose three axes $[100]$ are crossing one another at about 60° .

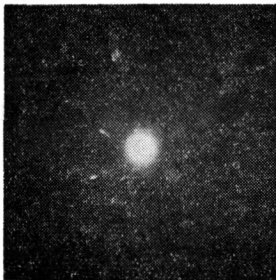


Fig. 7. Recrystallization of AgBr kept at room temperature for 36 hours after rolling.

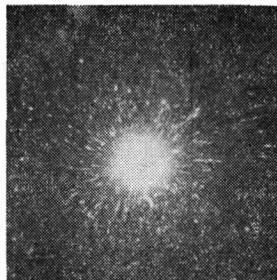


Fig. 8. Perfect recrystallization of AgCl by annealing at 400°C for 30 minutes.

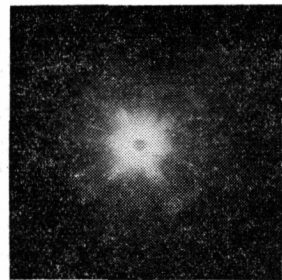


Fig. 9. Beginning of recrystallization of AgCl by annealing at 100°C for 120 minutes.

Glocker に依れば一般に成長纖維軸方向は成長速度の大なる方向であり、ハロゲン化アルカリに就ては坩堝内冷却の場合生ずる單結晶の觀察しうる面は(100)面で稀に(111)面があり、水溶液より析出せるものも(100)面が普通で(110)面は極めて稀で(211)面は文献にも觀察された例はない。亦塩化銀及び臭化銀についても通常觀察しうる面は通常(111)面である。従つてこの點からも鑄造組織が(112)軸を有することは合理的と思われる。

塑性變形

可塑變形については金屬及合金については數多く研究されているが、イオン結晶については A. W. Stépanow がハロゲン化銀が元の長さの數倍に伸しうるといふ報告をしている他に餘り見られない。上記鑄造塊中 AgCl 及び AgBr はその縁を指先にて少しく曲げ得る程の可塑性があり壓延により AgCl, AgBr, AgJ, TiCl, TiBr, TiI が可塑性のあることが知られた。

上記各試料を壓延加工せる結果は、

1. NaCl, KCl, KBr, KJ, CuCl, CuBr は何れも可塑性なくポロポロに崩け去る。
2. AgCl, AgBr は何れも壓延可能であるが AgCl の方が壓延は容易である。壓延に際して錫の加工の際知られている所謂 Tin-cry 様の音響を發し迂りの生起が豫想され、この現象は壓延の場合のみならず曲げの場合も聞かれる。壓延は容易で約 5 mm の厚さより 0.02 mm 迄は 6 乃至 7 回の壓延により割れを生ずることなく可能であり、更に壓延も可能で微測計によれば 1~3 μ の箔をつくることも困難ではない。
3. AgJ は AgNO₃ に沃化水素を作用させて得られるが通常のもは可塑性がない様に思われるが、銀イオン過剰にて低温にて沈澱せる AgJ は僅かに可塑性があり割れを生ずるも板狀となすことが出来た。

4. TiCl, TiBr, TiI は何れも割れを生じ易いが壓延により箔狀となすことが出来る。

5. AgBr は試料作製に當り AgNO₃ に臭化アンモニウムを作用して得たものは壓延割れを生ずることは少いが、臭化加里の作用により得られたものは壓延割れを生じ、之は前者の場合生成せる硝酸アンモニウムは融解加熱の際散逸するが、後者の場合生成せる硝酸加里は臭化銀格子中に殘存して迂りを妨げるためと考えられる。洗滌回数と壓延割れの關係は第 1 表の如くで KNO₃ の殘存大なるもの程壓延割れの著しいことが推察される。

又 AgCl の場合も AgNO₃ に NaCl 又は KCl を加えて得たるものは可塑性乏しく且壓延割れを生ずるが、臭化

Washing times	Roll Crack
3	very remarkable
10	remarkable
15	{less remarkable, but can be made to foil
20	{slightly roll crack but can be made to foil
30	the same as above

Table 1.

アンモンより得たる AgBr は融解の時白褐色の氣體を生ずる點も亦上記の見解と合致する。

加工による硬度變化

以上の如く AgCl 他六種のものは可塑性を有するが、之等について金属の場合と同様に加工硬化の現象の存否を知る目的で加工と共に硬度の變化を測定した。AgJ 及 TiCl, TiBr, TiI は厚延割れを生じ且試料も少いので測定困難であるので AgCl 及 AgBr について行い、先づ標準の硬さを見るために鑄造状態の硬度をショワ－硬度計を以て測定した。以下硬度測定は凡て 15~20 回行いその平均値を以て実測値とした。

鑄造硬度は第 2 表に示す如く AgCl の方が硬度高くイオン間距離は AgCl (2.77Å), AgBr

	Mean Harbness									
	AgCl					AgBr				
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	
Upper surface	12.4	11.7	12.0	12.3	12.3	11.5	11.6	11.3	11.3	
Under surface	12.0	11.4	11.6	11.0	11.9	11.0	11.5	9.75	11.1	
	total mean harbness 11.89					10.88				

Hardness of casted AgCl and AgBr block.

Table 2.

(2.88Å)にて硬度と逆の關係にあり Goldschmidt の見解と一致する。上記試料の壓延の各段階における硬度を求め加工度との關係を示せば第 3 表及び第 10 圖の如くである。加工度とは元

AgCl 1		AgCl 2		AgCl 3		AgBr 1		AgBr 2	
Reduction %	Hardness	Reduction %	Hardness	Reduction %	Hardness	Reduction %	Harbness	Rebuction %	Hardness
0	12.2	0	11.5 ₅	0	11.8	0	11.25	0	10.5
3.6	14.0	9.2	13.3	8	12.1 ₅	47.7	13.0	3.8 ₅	12.4 ₅
31.	15.1	20.	13.6	18.5	12.8	52.7	14.0	13.5	13.1 ₅
67.	19.3	34.8	14.1	33.4	13.0 ₅	61.	15.7 ₅	23.	13.5
73.	18.4	41.6	15.1	39.	13.2	69.5	14.1	38.5	13.4
79.	16.2	50.	15.0	44.	13.3	80.	13.7 ₅	52.	13.5
85.	14.8	58.5	16.9	53.3	13.3	91.	13.1	58.	15.5
92.	12.9	66.	18.3	68.	16.2 ₅	92.	13.0	67.5	15.4
		70.	20.8	73.	12.9			75.	12.2
		72.	18.0	80.	13.0			92.	12.4
		87.	13.5						
		72.	14.2						

Hardness variation of AgCl and AgBr by reduction.

Table 3.

の厚さ d 、壓延後の厚さを d' とせば
 $(d-d')/d \times 100$ を以て表す。

即ち金属の場合と同じ様に加工により次第に硬化し、この場合 AgCl にて 65~75%加工度において、 AgBr にて 60~70%において最大硬化が現れ更に加工の進むにつれて硬度は低下することが知られる。試料の厚さは 0.1mm 以下になると硬度測定の際下地の影響が効いて来るので 0.25mm 以下の加工については測定しなかつた。

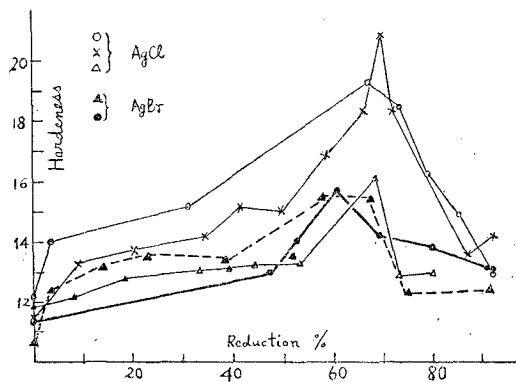


Fig. 10

壓延 AgCl 及 AgBr 箔の加熱焼鈍による硬度變化。

壓延箔は後述の如く纖維構造を有しているので加工金属の如く焼鈍による硬度變化が考えられるので各温度において焼鈍して硬度の時間的變化を求めた。 AgCl については試料 3 加工度 75% のものを用い 100°C、200°C、300°C に於て焼鈍し、 AgBr については加工度 61% 及び 58% のものを 100°C、200°C にて焼鈍し 1 乃至 2 時間の範圍に亘り硬度變化を測定した。結果は第 4 表及び第 11 頁、第 12 頁に示す如くで AgCl では 100°C にて異常硬化が見られ 200°C では見られないが之は 200°C にては再結晶が迅速に完了するためであろう。 AgBr には 100°C にて異常硬化が見られ、200°C にては現れないことは同様な理由であろう。 AgBr 加工度 61% のも

Annealing time (min)	Annealing temp.			
	100°C	100°C	200°C	300°C
0	12.9	12.9	12.9	12.9
2	~	~	~	12.0
5	11.6 ₅	12.6 ₅	12.4 ₂	~
10	~	12.8	12.0 ₅	12.0
15	17.0	13.0 ₅	~	11.8 ₅
20	~	~	12.3 ₂	11.8
25	12.5	12.9	~	~
30	~	~	12.1 ₅	12.0
35	12.6	~	12.0 ₅	~
40	~	12.21	~	~
45	12.5	~	12.0	~
50	~	~	~	11.9
55	12.5	~	~	~
60	~	12.3	12.0	12.0
80	12.7	~	~	~
115	12.0	~	~	~

Hardness variation of AgCl by annealing.

Table 4, a.

Annealing time (min)	Annealing temp.		
	100°C	100°C	200°C
0	11.7	15.5	15.5
2	13.0	~	~
5	~	14.1	13.1
8	13.0	~	~
10	~	15.3	12.3
15	13.5	16.8	12.2
20	12.5	~	~
25	~	~	12.3
30	12.2	12.4	~
35	~	~	12.1
40	12.1	12.1	~
45	~	~	12.2
60	~	12.1	~

Hardness variation of AgBr by annealing.

Table 4, b.

のは常温放置5日にして 15.75 より 11.7に硬度低下せるものも100°C 焼鈍にて異常硬化の現象を示す。

圧延箔のX線の査察

先に述べたる如く AgCl 他六種化合物は圧延可能にして且 AgCl, AgBr は圧延の際所謂 Tin-cry を發するので加工による繊維構造の有無を確めるために銅對陰極によるX線ラウエ透過法により撮影せる結果は次の如くである。

AgCl: 明かに繊維構造を示して居り理論圖形との比較によりその繊維軸〔110〕が壓延方向に平行である。別に白色X線による放射帶も亦理論圖形と一致する。

AgBr: AgClと同様に明に繊維構造を示し壓延方向と平行に繊維軸〔110〕を有する。

AgJ: 壓延割れを生じ易いので同一方向繰返壓延は稍難しく得られたX線寫眞は繊維構造に近いが AgCl, AgBr の如く明かではない。

TiCl, TiBr, TiJ: 何れも(100)に相當する Debye 輪上に集積點が現れ、明かに繊維構造をなしてをり壓延方向に平行に〔100〕及び之と 60° の角度をなして 2 本の〔100〕繊維軸の存在することが分つた。(第4～6圖)

再結晶成長組織及再結晶温度

一般に加工金屬の再結晶組織は全く無秩序な配列をなすもの、元の繊維軸と同じ繊維軸を有つ再結晶組織をなすもの、元の繊維軸と全く異なる繊維軸を有つものに三大別出来る。AgCl, AgBr, AgJ, TiCl, TiBr, TiJ について再結晶組織を知る目的で熱處理後銅對陰極によるX線ラウエ透過寫眞を撮影せる結果は、

AgCl: 100°C	30分加熱	元の繊維圖形と變化なし
100°C	60分 "	同上
100°C	120分 "	元の〔110〕軸と稍外れて再結晶斑點現る

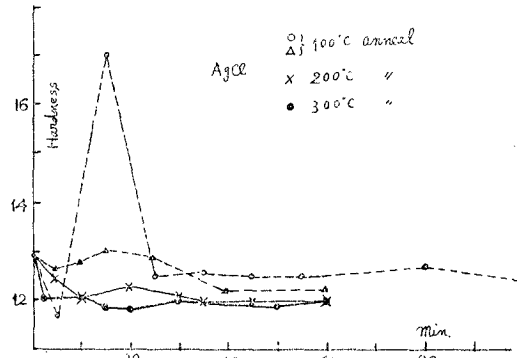


Fig. 11

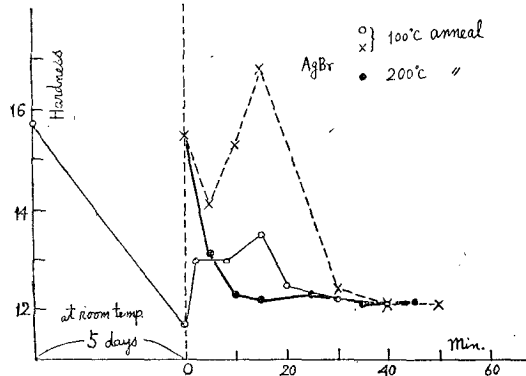


Fig. 12

100°C	180分 "	殆再結晶, [110]軸殘存
100°C	240分 "	同 上
125°C	10分 "	元の纖維圖形と同じ
125°C	15分 "	同 上
125°C	30分 "	殆再結晶, [110]軸殘存
150°C	3分 "	殆再結晶, [110]軸殘存
150°C	6分 "	完全再結晶
150°C	10分 "	同 上
200°C	30分 "	同 上

即ち AgCl には特殊な再結晶組織を示さず全く任意な配列をなし 100°C 120 分にて再結晶を開始する。上記の中 100°C 240分, 125°C 30分, 150°C 30分 加熱の圖形が再結晶斑點及 [110]軸殘存の度が略等しいので再結晶速度が Boltzman type の式に従うとせば,

$$\Delta c / \Delta t = k[c] = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{但し, } \Delta c: \text{再結晶せる量}$$

Δt は時間, k は恒數, A は常數, Q は活性化エネルギーとする。一次反應として計算すると活性化エネルギーとして 27,500cal/mol を得る。

AgBr: 壓延後 24 時間經たるものは既に再結晶せるものもあり, 100°C には 10 分加熱により再結晶す。

TiCl, TiBr, TiI: 何れも常溫放置 3 日にして再結晶斑點が現れ特定の再結晶組織は現れない。(第 7 ~ 9 圖)

(昭和 26 年 12 月 19 日)