

方解石の Cleavage Step

柴 田 昇

(昭和42年9月23日受理)

Cleavage Steps of the Calcite Crystal

Noboru SHIBATA

Abstract

The cleavage steps of the calcite crystal (Iceland Spar) were investigated by etching technique and microscopic observation. The sites of the intersection of dislocations with the cleavage surface of the calcite crystal were revealed by etching the surface with dilute nitric acid or nital. It seems that the appearance of the cleavage step is appreciably influenced by cleaving method, and the formation of the elementary step is not always associated with screw dislocations which intersect the cleavage surface. From the variety of the step patterns, secondary cleavage and plastic shearing are considered to be the other prominent mode of the step formation.

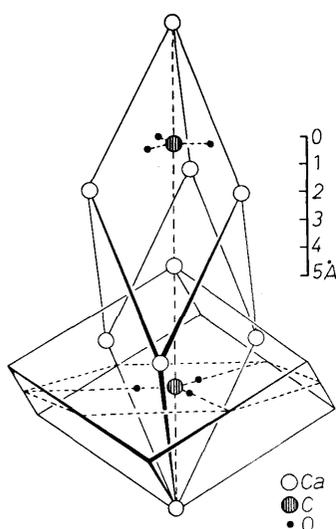
I. 緒 論

方解石結晶は造岩鉱物として自然界に多量存在し、岩石変形と関連してその塑性変形や回復の研究が Griggs 等¹⁾ や Gross²⁾ によって行われている。一方方解石は貝殻中にも多量存在し、貝殻成長の面からその結晶成長についての研究が数多く行われてきており³⁾、我々もあこや貝殻成長についての研究を行ってきた⁴⁾。しかし貝殻中での方解石結晶成長は多くの要因を含んでおり、単なる物理的要因と生物的要因とを区別することすら困難であるが、我々はその研究過程において方解石が再結晶によって成長していくのではないと思われる証拠を見出した⁴⁾。このような再結晶は石筍等の中でも行われていると思われ、その周辺部分は結晶粒子が小さく、完全度もよくないようであるが、中央部分では結晶粒子もかなり大きく成長して、完全度も周辺部分よりかなりよくなっているように見受けられる。我々は貝殻や石筍のような完全度のよくない方解石の結晶成長や塑性の研究を行うための一段階として、比較的完全度のよい Iceland Spar を試料として、その劈開面上の etch pit にもとづいて cleavage step に

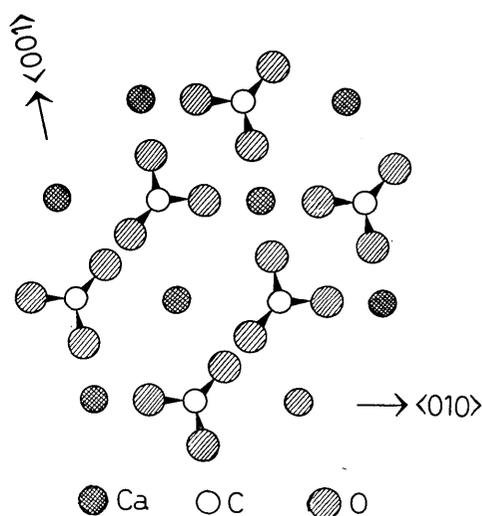
ついでの研究を行ったので、その結果について報告する。

II. 方解石の結晶構造

方解石は $D_{3d} - \bar{3}m$ の晶族に属し、単位胞は CaCO_3 2分子を含む菱面体格子で、その格子定数は $a=6.36\text{\AA}$ 、 $\alpha=46^\circ 6'$ であり⁵⁾ (以下この格子のとり方を rhomb. I と呼ぶ)、これは $a=4.99\text{\AA}$ 、 $c=17.05\text{\AA}$ である六方晶形格子 (以下この格子のとり方を hex. I と呼ぶ) に変換され、ASTM 等においてはこの晶系にもとづいて結晶面の記述が行われている。このように方解石の単位胞を大きくとらなければならないのは第1図に示されているように、六方晶



第1図. 方解石単位胞内の原子配列



第2図. 方解石 (100) 劈開面上の原子配列, Ca 原子とC原子は同一平面上にあるが, CO_3 原子団の存在する面は劈開面と 50° の角をなしている。

系のc軸にそって存在する CO_3 原子団の三つの酸素原子の三角形の向きが、次々と 60° 回転して $\bar{3}$ の対称をもつようになっているためである (CO_3 原子団が存在する面はc軸に垂直である)。従ってc軸 17.05\AA の間には、Ca 原子のみから成立つ面と、 CO_3 原子団のみから成立つ面とが交互に12面入りこんでおり、これが Debye 写真で basa1 面からの反射が (0006) からしか存在しない原因になっている。実際 Ca 原子のみから成立つ面は、六方格子の底面に平行に ABAB... の stacking order で並んでいるが、 CO_3 原子団のみから成立っている面は abca' b' c' ... (a', b', c' は a, b, c とOの方向が 60° 回転している) という stacking order になっていて、この二種の面がかみ合っって結晶が作り上げられているとみることが出来る。

一方方解石は容易に劈開するが、この劈開面は第2図に示すように Ca 原子列と CO_3 原子団の列 (CO_3 原子団の方向は劈開面と約 50° かたむいている) とが交互に並んでおり、その上

又は下の面は Ca 原子列のところに CO₃ 原子団列, CO₃ 原子団列のところに Ca 原子が配列している。これは NaCl における {100} 層開面上の Na 原子と Cl 原子の配列と同じであるが, このことは方解石型格子は NaCl の Cl 原子のところに平べったい CO₃ 原子団が入りこんだために, NaCl 型格子を格子の対角線にそっておしつぶしたものとして考えることができることからもうなづける。このような層開面の三つの菱を菱面体格子の菱にえらぶこともしばしば行われている。この菱面体格子の格子定数は, $a=6.412\text{\AA}$, $\alpha=101^{\circ}55'$ である (以下この格子を rhomb. II と呼ぶ)。この結晶軸のとり方ではX線の反射を満足に説明できる単位胞をつくり上げることはできないが, 層開面に関する研究を行う場合にはこのように結晶軸をえらぶと層開面が {100} の指数をもつようになり, 実際の結晶との直観的対応がとりやすい。従って以下の記述においては特にことわりのない限り, この結晶軸のとり方に従って面指数や結晶方位の記述を行うことにする。このように二種類の結晶軸のとり方が行われているため,

第1表 方解石の面指数

| rhomb. I $a=6.36\text{\AA}$ $\alpha=46^{\circ}6'$ | hex. I $a=4.99\text{\AA}$ $c=17.05\text{\AA}$ | rhomb. II $a=6.41\text{\AA}$ $\alpha=101^{\circ}55'$ | hex. II $a=9.97\text{\AA}$ $c=8.52\text{\AA}$ | 面間距離 |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------|
| | | 100 | 101 | 6.07 |
| | | 101 | 110 | 4.99 |
| 110 | 012 | 111 | 021 | 3.86* |
| | | 110 | 012 | 3.82 |
| | | 201 | 211 | 3.05 |
| 211 | 104 | 200 | 202 | 3.03* |
| | | 112 | 300 | 2.88 |
| 222 | 006 | 111 | 003 | 2.84* |
| | | 211 | 122 | 2.59 |
| 101 | 110 | 202 | 220 | 2.49* |
| | | 210 | 113 | 2.47 |
| | | 212 | 131 | 2.31 |
| 210 | 113 | — | — | 2.285* |
| 200 | 202 | 311 | 401 | 2.095* |

*はX線粉末写真に存在するもの。

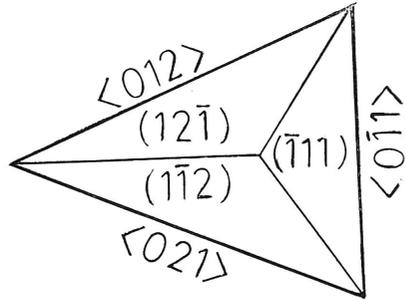
比較的規則正しい分布をする場合を調べるのに便利である。etch pit は pyramid の形をしたものと, 底部が層開面に平行な平坦な面をもつものとの二種類が存在する。両者とも層開面との交線は同じ方向をもっているが, pyramid 型の pit の三つの斜面はその層開面との交線方向, くりかえし干渉顕微鏡によってしらべた層開面と斜面とのなす角度から, (121), (112), (111) 面であることがわかった。pyramid の三つの斜面が {121} のみから成立っていないの

方解石結晶の面指数, 方位等の記述には混乱があるようなので, 第1表に rhomb. I, hex. I, rhomb. II とそれから変換される hex. II の4つの結晶軸のとり方による結晶面の面指数の関係を, その面間距離とともにかき上げておく。

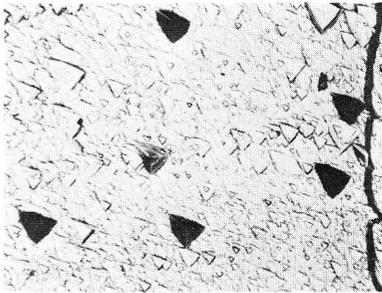
III. 層開面上の etch pit

層開面の etching は稀硝酸液(HNO₃ 1 : H₂O 20)に数秒ひたすか, nital (HNO₃ 1 : CH₃OH 40)に1分間ひたす二つの方法によって行つた。前者は etch pit の形をしらべたり, 不規則な分布をする etch pit をしらべたりする場合に便利であり, 後者は etch pit が

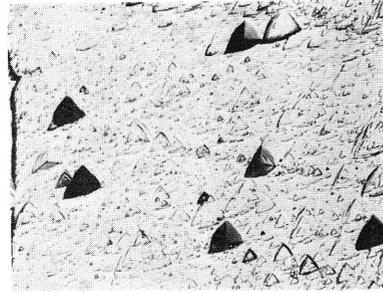
は、 $(\bar{2}11)$ と臂開面との交線が $\langle 011 \rangle$ 方向で、臂開面となす角が 70° であるためであろう。第4図に稀硝酸で etch した場合の臂開面上の pit の matching を、第5図に nital で etch した場合の matching を示してある。これらの写真から、このような pit は線欠陥にもとづくものと考えられ、正確な一対一の対応は確かめられていないが、転位に対応するものと見ることができる。底のつながった pit の matching は非常によいが、底が平坦な pit は線状にならんだ場合をのぞいて、matching は必ずしもよくない場合が多いので、このような pit は anneal out された転位に対応するものの外、不純物



第3図. etch pitの形と方位

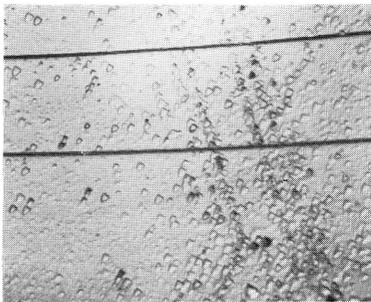


a

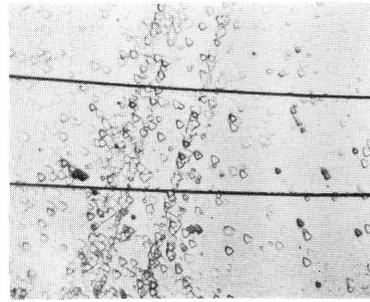


b

第4図. 稀硝酸で etch したときの対応する臂開面上の pit の matching. X35



a



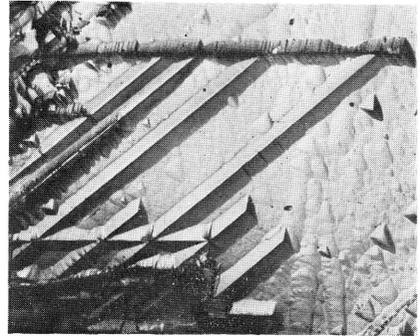
b

第5図. nital で etch したときの対応する臂開面上の pit の matching. X50

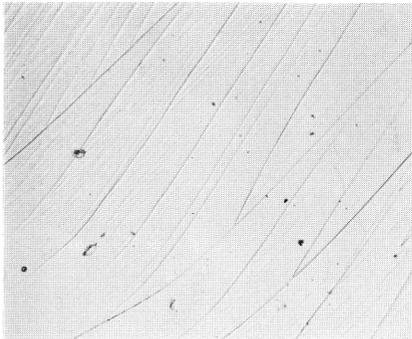
等の点欠陥にもとづくものもかなりあると思われる。線状にならんだ pit は第5図のように sub-boundary を表わすと思われるものの外、第6図に示すように cleavage crack をひき起す転位に対応するものや、 (111) 面 (hex. I での basal 面) 上のすべり転位に対応するものが存在する。又結晶成長中に導入された転位の密度は、場所によってかなり異なるが、 $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ の程度である。

IV. cleavage step

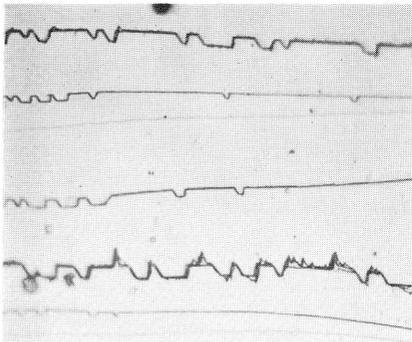
方解石 (Iceland Spar) は臂開面の方向に平行におかれたナイフの刃をかるくたくくことによって臂開される。臂開面は殆ど step が認められない平坦な場所や、step height が小さい step が規則正しく並んだ場所、かなり大きな step height をもつ step が存在する場所が存在する。Gilman⁶⁾は結晶の surface



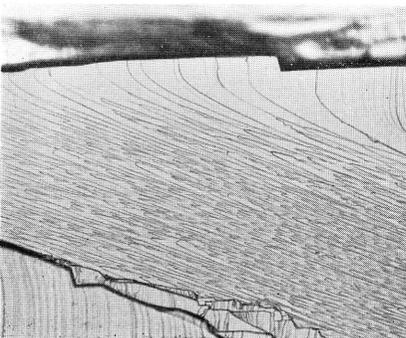
第6図. crackをつくる転位に対応する pit (水平方向)と(111)面上のすべり転位に対応する pit. X90



(a) 直線的な step の合流



(b) 凹凸のいちじるしい step,



(c) height の高い step に向って垂直に合流していく step. X90

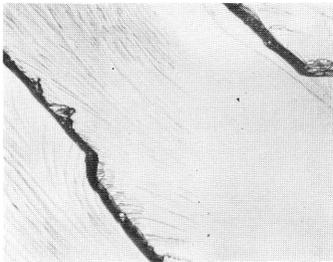
第7図

energy を求めるために方解石を臂開し

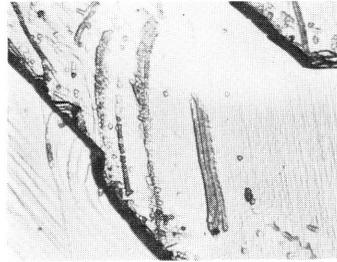
ているが、その場合、臂開面は全く平らで、crack がとまったところから数本の step が生じるのみであると報告しているが、我々が液体空気温度で臂開した場合でも、室温で臂開した場合でも、多様性をもった多くの step が生じる。我々の場合の step 模様の代表的なものいくつかを第7図に示す。第7図(a)は直線状で種々の step height をもつ step が合流して、その高さを増したり (同符号の step の合流), 減じたり (異符号の step の合流) している場合を示している。このような step も height がかなり大きい step と合流するときには、大きい height をもつ step に垂直に交わるよう、かなり急激に方向をかえていくのが一般的特徴である (第7図(c))。このような直線に近い step の外、第7図(b)に示すような凹凸のいちじるしい step もかなり見受けられる。

上述のように step 模様が多様性を示すのは、step の成因、step 間の相互作用が決して単純なものではないためであろう。step を生じる機構としては、1) 臂開面に頭を出したらせん転位を crack が切るときに elementary step を生じるということの外、2) secondary cleavage, 3) plastic necking, 4) plastic shearing⁷⁾等が考えられている。第7図(a)に示されているような直線状の step は、1) の機構にもとづくものと考えられる。それは合流する step

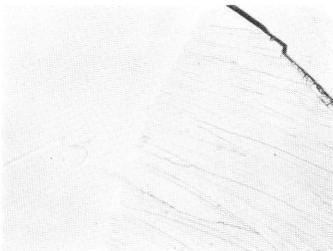
間の角度が大体 $1/5$ 程度になっているが, elementary step が合流する角度 α は, step の line tension を γ_s , Burgers vector を b , 剛性率を μ とすると $\alpha = \gamma_s / \mu b$ となることが Friedel⁸⁾ によって与えられており, γ_s は大体 $\mu b/5$ の order で, $\alpha = 1/5$ になることが期待されるからである。このような機構によって step が生じたとすると, step が発生するところには転位の Frank net が存在する筈である。第8図(a)は step が多数発生する場所を示すが, (b)図は同じ場所を etch した写真である。(b)図から step が多数発生する場所には転位に対応する etch pit 列が存在することがみとめられる。しかし第9図(a)のように step が発生し



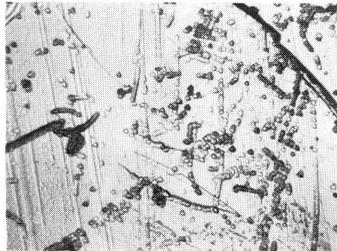
(a) 平坦な場所から急激に step が増加する領域



(b) (a) を etch した写真, X30



(a) 平坦な場所から急激に step が増加する領域



(b) (a) を etch した写真, X30

ているところに必ずしも転位列が存在するとは限らないことが(b)図からうかがえる。このことから step の外見が似ていても, その発生機構は必ずしも同一であると考えすることはできない。又第8図(a)と第9図(a)を詳細に見くらべてみると, 第8図(a)では step が急激に増加している少し右側から, height の低い step がかなり発生しているが, 第9図(a)においてはそのような step はあまり

見受けられず, 平坦な部分と step の存在する領域との境界がかなり明瞭にみとめられる。

我々が行った臂開方法から考えて, shear stress はナイフ刃に平行な臂開面のみに働くとは限らないと思われる。実際我々の方法で臂開した場合, 刃と平行な方向以外の臂開面にそって臂開する場合もしばしば認められたが, このことは結晶中にはじめから別の臂開面にそって crack が存在していたか, 別の臂開面に shear stress が働くためであろう。このことから考えて, 我々の場合 cleavage step をつくる機構として, secondary cleavage を考えに入れなければならないであろう。又第7図(c)に示されているような極端に height の大きい step は secondary cleavage や plastic shearing によるものと考えべきであろう。又同図に示されている height の低い step が height の高い step に垂直に交るようにながっているのは, height の高い step はあたかも自由表面のような働きをして, step は自己エネルギーを引下げるために, 長さを短くするように自由表面に向かって出ていくと考えべきであろう。このことから height の高い step が低い step よりも先に発生していたと考えなければなら

ない。

step の発生機構やその模様は、結晶中にはじめから存在する欠陥や結晶の塑性変形、crack の発生、成長などに関連して考えなければならない。そのためには結晶のすべり系や変形双晶などの塑性変形の機構についても十分な知識がえられていなければならない。しかし方解石は臂開については種々研究が行われているが、すべり系などについては充分の知識がえられているとは思わないので、今後は塑性変形の機構についても研究を行っていくべきでないかと思う。

References

- 1) D. T. GRIGGS, M. S. PATERSON, H. C. HEARD and F. J. TURNER : *Rock Deformation*, (Waverly Press, 1960) p. 21.
- 2) K. A. GROSS : *Phil. Mag.* **12** (1965) 801.
- 3) 松井佳一：真珠の事典，(北隆館，1965)。K. WADA : *Bull. National Pearl Res. Lab.* **7** (1961) 703.
- 4) N. SHIBATA : *Japan. J. appl. Phys.* **5** (1966) 260.
- 5) 仁田勇：X線結晶学 上，(丸善，1959) p. 255.
- 6) J. J. GILMAN : *J. appl. Phys.* **31** (1960) 2208.
- 7) J. J. GILMAN : *J. appl. Phys.* **27** (1956) 1262.
- 8) J. FRIEDEL : *Dislocations*, (Pergamon Press, 1964) p. 325.