Table 16 Tensile Characteristics of extruded R2 Rod, [where forged] Billets were used.

Mark		Yield Point (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
1	a	24.5	40.5	10
	b	23.8	40.5	11
	c	23.7	37.1	7
	d	23.7	40.0	13
	e	23.7	40.6	14
2	a	23.8	38.4	9
	b	23.0	33.0	4
	c	23.4	38.6	9
	d	23.2	38.1	8
	e	23.7	40.3	13
3	a	23.4	37.9	8
	b	23.1	38.4	8
	c	23.2	40.1	8
	d	23.0	41.6	10
	e	23.8	40.0	10
4	a	23.8	40.2	10
	b	23.1	40.6	12
	c	22.8	40.1	12
	d	22.8	39.3	11
	e	23.1	40.6	12

以上の結果は初めに断つた様に唯一つの場合を示し、仕上り寸法によつてはこの事柄がその儘當てはまらぬ場合もある様に思はれその点については尙検討を要するが得られた結果のみ報告しておく。

Fig. 12 Sampling Positions of Tensile Testpieces of Extruded R2 Rod

VII 結 論

押出加工法によつて製作したものは同じ材料で他の加工法によつて作つたものよりも強力であるといふ事實を明らかにし、それが有程度押出加工の効果が擧つて初めてあらはれる事柄であることがわかつた。この現象の根源が何處に在るかといふ事については尙目下研究續行中であるが、本報に述べた結果からいへば、押出材の強力性は、高温度に於て強壓力のもとに小さな dice 穴から材料が押出される過程に於て Container の内部で結晶が激しい渦流状の運動を起し、入り亂れたる結晶排列を作り、これが單なる焼入處理によつては normal な結晶とならずして變形に對して異常に大なる抵抗を示すことになるものと一應考へておきたい。この考へからすれば、一旦別の加工を與へて後に再結晶せしむれば、新しい結晶核を中心として normal crystal が出来るから、この異常な強力性は除去されるものとされるであらう。

電鑄金屬の内構に及ぼす異種金屬イオンの影響*

平 田 秀 樹** 小 藤 甫** 原 光 雄**

Hideki Hirata, Hajime Kotô and Mituo Hara: The Effects of Foreign Metallic Ions in Electrolyte upon the Inner Structure of Electrolytic Metals. The crystalline configurations of a few specimens of white tin, deposited electrolytically from the solutions containing a small quantity of Fe⁺⁺, Mn⁺⁺ and Cu⁺⁺ ions respectively in addition to Sn⁺⁺ or Sn⁺⁺⁺ ions were investigated with X-rays. Supplementary to these specimens, the inner structures of various electrolytic specimens of alloys belonging to Zn-Cu and Ni-Ag systems were also examined. By comparing the experimental results thus obtained with those of our previous researches⁽¹⁾, carried out mainly utilizing some stannous or stannic solutions free from any foreign metallic ions, we arrived at the following conclusions:—

- (1) The micro-crystals of white tin have a tendency to arrange themselves in the electrolytic specimens, deposited

** 京都帝國大學理學部。

* 本研究の一部は昭和 13 年 4 月 2 日東京に於て開催せられた日本金屬學會第 3 回講演大會で「電鑄白錫の結晶組織に及ぼす異種金屬イオンの影響」なる題目の下に發表したものである。

(1) H. Hirata, H. Komatsubara, Y. Tanaka, the Anniversary Volume dedicated to Prof. Masumi Tikrasige, (1930), 261; H. Hirata, Y. Tanaka, Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A, 17(1934), 143.

from the solutions containing Mn^{++} or Cu^{++} ions besides Sn^{++} or Sn^{++++} ions, with the normals to their (101) faces⁽²⁾ parallel to a definite common direction, as was the case in our previous researches: But, with the specimens coming to appear from the solutions containing a small quantity of Fe^{++} ions besides Sn^{++} ions, this direction of the common axis was observed usually to coincide with the normals to (100) faces of the micro-crystals of white tin.

(2) The presence of Fe^{++} or Mn^{++} ions in addition to Sn^{++} ions in the electrolyte, not only converts the direction of the maximum growth of the deposited tin, in the way similar to the case of the alternation of the ionic valency of Sn, but also affects to some geometrical properties previously found with the electrolytic specimens of white tin.

(3) As the consequence of the experiment carried out with the specimens of alloys belonging to Cu-Sn system, it can be concluded on the one hand, that some electrolytic depositions containing two kinds of metals are nothing but an aggregation of crystals of one of these constituents, the other constituent being supposed to exist mostly outside of the aforesaid crystals in a colloidal state. But, on the other hand, the experimental results obtained with the specimens of alloys belonging to Zn-Cu system, show us that the crystal lattices in accordance with the phase diagrams of alloys, may also be formed by the procedure of electrolysis, as was previously suggested.⁽³⁾⁽⁴⁾

(4) The increase of the solubility range between the constituents of alloys, which has already been found by numerous investigators⁽³⁾⁽⁴⁾, is confirmed not always to be detectable at least in the case of the alloy belonging to Ni-Ag system.

The facts summarized above, seem to give some clues to the considerations, on the effects of foreign metallic ions upon the inner structures of metals and alloys prepared by the procedure of electrolysis.

(Received July 15, 1939)

序 論

電鑄金屬試料の外観が電解液中に異種金屬イオンの存在した場合、著しく異なる事のあるのは、嘗て野滿朝亮博士⁽⁵⁾によつて発見せられた所である。斯る事實から推測すると、異種の金屬イオンを含みぬ電解液から沈積した電鑄金屬の内構に就き、既に Glocker 及び Kaupp⁽⁶⁾を始め多くの人々⁽⁷⁾の得た實驗結果が、果して電解液の異種金屬イオンを含んだ場合の考察にも其儘適用し得べきや否やは明言し難い。而して、此點を究明することは、中村⁽⁸⁾ Dehlinger⁽⁴⁾、岩瀬⁽⁹⁾ 及び 其他⁽⁹⁾ の諸氏の研究した

合金の電着せられる場合等に於ける機構を更に検討する上に、多少の示唆を與へるものと思はれる。夫れ故、筆者等は筆者等の研究室に於て嘗て行つた種々なる電鑄金屬の内構査察⁽¹⁾⁽¹⁰⁾の繼續として、Mo 及び Cu 對陰極から放射せられた X 線を用ひ、 Sn^{++} 或は Sn^{++++} イオンの他に Fe^{++} 、 Mn^{++} 及び Cu^{++} イオンを夫々少量含める電解液から沈積せしめた白錫及び一種の青銅とも見做し得べき試料に就き Laue 法を主とする實驗を行ひ、更に同様な實驗を Zn-Cu 系及び Ni-Ag 系合金の電鑄試料に就ても繰り返したのであつた。次に本實驗によつて得た結果を述べることにしよう。

試 料

本實驗に用ひた電鑄錫試料の内、 Fe^{++} 及び Mn^{++} イオンを含める電解液から沈積せしめたもの(之等を夫々 Specimen A 及び Specimen B と呼ぶ事にする)は、餘程以前に既述の野滿博士が京都帝國大學化學研究所渡邊研究室に於て製作せられたものである。従つて、實際の操作に關する詳細は明かでない。併し乍ら、これの概略は 1L の H_2O と 20cc の conc. H_2SO_4 とを混じたものに $SnSO_4$ を溶解せしめ、更にこれに $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 或は $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ を加へた溶液を電解液とし、Sn 及び Pb 板を夫々陽極及び陰極とし、常溫に於て電解を行つたと云ふ事である。但し、此際電解液中に於ける Sn の大部分 (Specimen A の場合 90% 以上) が Sn^{++} イオンとして存在したとの報告のなされて居ることは特筆すべきであ

- (2) 白錫の結晶は今日一般に、 $a_0=5.819\text{Å}$, $c_0=3.175\text{Å}$ なる單位細胞内に 4 個の原子を有する四方晶系白錫型格子を形成するものとして取扱はれて居る。併し乍ら、本篇では鑄物學上に於ける種々なる著述並に我々が曩に電解液の異種金屬イオンを含みぬ場合に就て行つた電鑄白錫の結晶組織に關する實驗結果⁽¹⁾と比較する便宜上、嘗て A. E. van Arkel [Proc. Roy. Acad. (Amsterdam), 27 (1924), 97] の用ひた表現法に従ひ、坐標軸の取り方を少し變へて、其結晶格子を $a_0=8.228 (=5.819 \cdot \sqrt{2})\text{Å}$, $c_0=3.175\text{Å}$ なる單位細胞内に 8 個の原子を有する四方晶系金剛石型格子と見做す事にした。唯、英文梗概のみは煩雜を避ける爲め、一般的表現法に基づいて各指數を與へた。従つて、此處に示す (101) 及び (100) なる指數の原子平面も、本文では夫々 (111) 及び (110) なる指數によつて表される事になる。
- (3) 中村素。理化學研究所彙報, 第 4 輯 (1925), 71.
- (4) U. Dehlinger, F. Giesen, Z. Metallk., 24 (1932), 197.
- (5) 未出版
- (6) R. Glocker, E. Kaupp, Z. Phys., 24 (1924), 121.
- (7) e.g., R. M. Bozorth, Phys. Rev., 23 (1924), 764; 26 (1925), 390; P. K. Fröhlich, G. L. Clark, R. A. Aborn, Z. Elektrochem., 32 (1926), 295.
- (8) K. Iwase, N. Nasu, Bull. Chem. Soc. Japan, 7 (1932), 305.
- (9) e.g., A. Roux, J. Cournot, Compt. rend., 186 (1928), 1733; C. W. Stillwell, Metal Ind. (Engl.), 31 (1933), 47.

- (10) e.g. H. Hirata, H. Komatubara, Z. anorg. allg. Chem., 158 (1926), 137; H. Hirata, Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A, 11 (1928), 429; H. Hirata, Y. Tanaka, Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A, 15 (1932), 9; S. Yamamori, S. Yosimoto, Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A, 21 (1938), 75.

らう。次の Table I の第 2 及び第 3 行目は夫々上記の Specimen A 及び Specimen B を製作する際の電解条件を表す。斯くして得た電鍍錫の外観は、Photo. 1~Photo. 4 に見るが如く犬牙状となつて居る。

のと非常に其外観を異にする樹枝状晶 (Dendrite) に似た形状の試料が得られた。曩に挙げた Specimen A 及び Specimen B はこれを分析しても不純物が殆んど認められず純粋に近い Sn と思はれたのに反し、Specimen C は

Table I

No. of Specimen	Electrode		Electrolyte	Composition of Metallic Ions in the Electrolyte (in gm/100 cc)	Current Density in Front of the Cathode (in mA/cm)	Terminal Voltage (in V)	Temperature	Composition of the Specimen
	Anode	Cathode						
A	Tin Plate	Lead plate	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SnSO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sn about 5 Fe about 3~5	8	2.35~ 2.65	22~25°	Pure Sn
B	5 cm × 6 cm in Area	2.5 cm × 6 cm in Area	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SnSO}_4 + \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sn about 5 Mn about 3				

以上述べた 2 種の試料の外、本実験に於ては Cu^{++} イオンを含める電解液より沈積した電鍍錫試料として、大阪造幣局試金場の清水學士の製作に係るもの (これを Specimen C と呼ぶ事にする) を用ひた。此場合、銅アムモニヤ錯鹽 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 溶液に青化加里を加へて無色にしたもの⁽¹¹⁾と、錫酸曹達 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の溶液⁽¹²⁾とを混和して電解液とし、Table II の第 2 行目に示す様な条件の下で電鍍した。斯の如くする時は、Photo. 5 に示す如く異種金属イオンを含みぬ電解液から沈積するも

Sn 96.8%, Cu 3.2% なる組成を示し、寧ろ一種の合金と解せらるべきものなることは特筆せねばならぬ。

尚、上掲の種々なる電鍍錫試料の補足として、岐阜縣關双物株式會社の伊藤氏が製作した數種の電鍍金属試料 (これ等を夫々 Specimens D, E と呼ぶ事にする) をも調べて見た。Table II の第 3 行目及び Table III に示したのは、これ等の試料の製作条件である。分析の結果、この種の試料は何れも Specimen C と同じく一種の合金と見做されるものなる事が判明した。即ち Specimen D は

Table II

No. of Specimen	Electrode		Electrolyte	Composition of Metallic Ions in the Electrolyte (in gm/100 cc)	Current Density (in mA/cm)	Terminal Voltage (in V)	Temperature	Composition of the Specimen (in wt. %)
	Anode	Cathode						
C	Bronze Plate (containing 60% Sn and 40% Cu) 5 cm × 10 cm in Area	Platinum Plate 1 cm × 1.5 cm in Area	$(\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{KCN}) + (\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH})$	Cu 0.80 Sn 2.40	5~8	0.3~0.5	Room Temperature	96.8% Sn 3.2% Cu
D	Brass Plate 3 cm × 5 cm in Area	Chrom-Steel Plate (containing 13% Cr) 2.3 cm × 2.8 cm in Area	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CuCO}_3 + \text{KCN} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$	Cu 1.72 Zn trace*	10~15	about 2	25~35°	84% Cu 15% Zn 1% Impurity

* The small quantity of Zn here tabulated, was dissolved with Cu from the brass anode by the inverse current

Table III

No. of Specimen	Electrode		Composition of the Electrolyte (in gm/L)	Current Density (in mA/cm)	Terminal Voltage (in V)	Temperature	Composition of the Specimen (in wt. %)
	Anode	Cathode					
E	Silver Plate 3 cm × 5 cm in Area	Chrom-Steel Plate (containing 13% Cr) 2.3 cm × 2.8 cm	AgNO_3 16.5; NiSO_4 11.6; KCN 49.0; Na_2CO_3 11.5; K_2CO_3 11.5;	10	about 2	20~30°	>90% Ag <10% Ni

(11) CuCl_2 を H_2O に溶かし、 K_2CO_3 で炭酸化合物の沈澱とし、 NH_4OH を加へて深青色溶液とし、之が無色溶液となる迄 KCN を加へたもの。

(12) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を H_2O に溶かし、 K_2CO_3 を以て沈澱せしめ、更に NaOH を加へて溶解したもの。

Cu 84%, Zn 15%, 夾雜物 1% より成れる Zn-Cu 系合金であり、又 Specimen E は 10% 以下の Ni を含める Ni-Ag 系なることを知り得たのであつた。而して前記の電鍍真鍮試料 Specimen D 以下の合金試料は何れも箔

状に陰極面上に密着し、顯微鏡で調べても其儘では何等晶質的外貌を表さぬ。

實 驗 結 果

(i) **Specimen A:** 前掲の諸試料の結晶組織を調べるに當り、先づ Specimen A の一片を採つて、其犬牙軸の方向——即ち結晶組織成長の最大な方向——に平行な試料の最も廣い面に垂直に不均質 X 線を當て、此投射 X 線線束に垂直に試料から 3cm 後方に寫眞フィルムを立てて、干涉圖形を撮つて見た。斯くして得た干涉圖形上には、こゝに再録した **Photo. 6** と殆んど同様な分布をなす少數の Laue 斑點が多くの場合に現れたが、時としては **Photo. 7** に於ける如く Laue 斑點が其數を増し、又時としては **Photo. 8** に於ける如く之等の斑點の各が延びて放射帯 (Radiating Band) 状をなすことが認められた。尙之等の干涉圖形に於て、結晶組織成長の最大な方向は常に鉛直に取つたのであつた。

上述の種々なる干涉圖形は如何なる結晶組織によつて生じたものであらうか。之を確める爲め吉田式結晶儀⁽¹³⁾を用ひて調べて見た。其結果、Photo. 6 のみは直に、

Fig. 1 に描形投射法 (Stereographic Projection) によつて表された様な位置を占める 2 個の白錫單晶に、X 線線束が X なる方向から投射して生じたものなることが判明した。⁽¹⁵⁾ 但し Fig. 1 に於て、○は一方の單晶の原子平面の内で原子密度の比較的大なるものを、又●は他方の單晶のそれを夫々示し、●は双方に共通なものを表す。而して、各原子平面の側に

(13) U. Yosida, Japanese J. Phys., **4** (1927), 133 及び S. Takeyama, Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., **A**, **11** (1928), 467.

(14) Photo. 6 以下本篇に再録した X 線の干涉圖形に就き考察をなすに當り、之等の圖形と其原板とが悉く左右反転して居る事は注意せねばならぬ。

(15) Photo. 6 に現れた Laue 斑點と Fig. 1 に示した 2 個の白錫結晶の原子平面との間には、次の如き對應が成立するものと解せられる。a, $7\bar{3}1$; b, $0\bar{1}0$; c, $1\bar{3}0$; d, $1\bar{1}0$; e, $3\bar{1}0$; f, $1\bar{7}1$; g, 100 ; h, 210 ; i, $7\bar{3}1$; j, 100 ; k, 210 & $1\bar{5}1$; l, $1\bar{2}0$; m, $5\bar{1}1$; n, $7\bar{1}1$; o, $5\bar{1}1$; p, $7\bar{5}1$; q, 120 ; r, 010 ; s, 110 ;

小文字で a, b, c, …… と記してあるのは、これの干涉圖形 Photo. 6 上に生ずる斑點の番號である。この Fig. 1 を見ても判る様に、Specimen A は各々其 (110) なる原子平面群への法線の一つが犬牙軸の方向に、又其 (211) なる原子平面群の一つが最も廣い試料面 (投射 X 線線束に對して垂直) に夫々平行する様な位置を占める 2 個の白錫の單晶より成れるものと解せられる。

斯の如く、Photo. 6 の生成機構並にこれに與る Specimen A の結晶組織は比較的容易に知り得たのであつたが、Photo. 7 の様な多くの Laue 斑點より成れる干涉圖形の生成機構は上記の如く簡単に究め難かつた。併し乍ら Photo. 6 と例へば Photo. 7 とを比較しても判る通り、前者に現れた Laue 斑點は悉く後者にもこれを認める事が出来る。而も後者に於て可なり強く現れた斑點も前者に於ては必ずしも之を認め難く、又反對に後者に於て左程強くない斑點も前者に於ては現れて居る。夫れ故後者の生成に與る Specimen A₂ の結晶組織は、其一部分に Specimen A₁ の如き組織を包含したものと解するのが至當であらう。この見解に基づいて計算した結果、Specimen A₂ は Specimen A₁ の如き組織が、投射線束に對して Fig. 1 の如き位置並にこれから左右に夫々 3° 及び 2° 犬牙軸の方向——即ち (110) なる原子平面への法線の方角——の周りに廻轉した位置を取つて、都合 3 個聚合したものなることが判明した。

更に、放射帶狀に延びた Laue 斑點より成れる Photo. 8 に就て調べて見る。今 Fig. 1 に●で示した原子平面を有する單晶が、X 線に對して圖の表す位置から、其原子平面 (110) への法線を軸として左右に夫々 20° 及び 15° 以内の廻轉をなして無數に聚合したとしよう。然るときは計算の結果、Fig. 2 A に示す様な一組の放射帯が

Fig. 2 A

干涉圖形上に現れるものと豫想出来る。又、Fig. 1 に○で示した原子平面を有する單晶が X 線に對して圖に表

した様な位置から、前と同じく其原子平面 (110) への法線を軸として、左に 55° 以内の廻轉をなして無数に聚合して居る場合には、干涉圖形上に於ける放射帶の理論的

Fig. 2 B

Fig. 3

曲線として Fig. 2B に示すが如きものを算定し得る。これ等の圖 Fig. 2A 及び Fig. 2B に於て、F は今述べた結晶の廻轉軸の方向を表はす。従つて、今述べた様な 2 組の結晶群

の干涉圖形上に生ずる放射帶は Figs. 2A 及び 2B を廻轉軸の方向が略一致する様に重合した Fig. 3 の實線で示す如き位置を取るものと考へて差支ない。然るに、Fig. 3 の上に Photo. 8 の原版を恰度其鉛直な方向——即ち結晶組織成長の最大な方向——が G なる方向と平行する様に重ねて引き寫すと、Fig. 3 に影線で示した様な位置をとり、曩に得た理論的曲線と大體一致する事が判る。それ故、Photo. 8 を生ずる Specimen A₃ の内部に於ては、Fig. 1 に示した様に 110 面を共有し雙晶的關係を有するかの如く思はれる 2 組の白錫の微結晶がその双晶面 (Composite Plane) に相當する 110 面への法線を共通軸として纖維狀に沈積して居ること、並にこの纖維軸——即ち微結晶の共通軸——の方向が結晶組織成長の最大な方向と略一致することが判明する。

茲に附言すべきは、既述の Photo. 6, 7 及び 8 に示す

干涉圖形を生じた試料が、Specimen A の内でも比較的簡単な結晶組織をなすものなることである。同じ Specimen A でも、その干涉圖形からこれが更に複雑な結晶組織をなすであらうと、想像し得るものが稀にはないでもない。Photo. 12 を生ずる Specimen A₄ の如きは即ちその一例である。上記の如き干涉圖形は非常に錯綜し、今迄の様に詳細な内構の解説は不可能と思はれたので、筆者等は此の種の試料の二三に就て微結晶の共通軸の方向を決定して、其結晶組織の概略を調べるのに止めた。この際微結晶の共通軸を決定するには、試料に種々なる方向から X 線線束を當てて得た干涉圖形と、種々なる場合に生ずべき放射帶の理論的曲線の表す寫眞乾板上に於ける干涉の山の軌跡とを結晶儀によつて比較し、兩者の一致する場合を見出せばよい。斯の如くして檢べた結果、複雑な結晶組織を成す Specimen A 内に於て、白錫の微結晶の大部分はその (111) 面への法線の一つを共通軸とし、この

Fig. 4

Fig. 5

共通軸が試料の犬牙軸と平行する様に排列して沈積するものと解せられた。次の Fig. 4 及び 5 は前述の干涉圖形と理論的曲線との一致の成立する一例として、Specimen A₄に就き Specimens A₁, A₂ 及び A₃ から Photos. 6, 7 及び 8 を撮つたときと同様な操作を行つて得た Photo. 9 並に Specimen A₄ の犬牙軸を投射 X 線線束に對して 45° 傾けた場合に生じた Photo. 10 を、夫々上記の結論に基づいて描いた理論的曲線と比較したものであるが、兩者はよく一致し、この結論の正しいことを示して居る。上に述べた様な事實は Sn^{++++} イオンのみを含める電解液から沈積せしめた電鑄白錫試料に就ても嘗て発見せられた所であつて⁽¹⁾、その (110) 面への法線の一つを共通軸とする他の Specimen A の場合とは大いに其趣が異なる。

以上 Specimen A に就て調べた結果により、我々が前に研究した異種金屬イオンを含まざる電解液から沈積する場合には電鑄錫の微結晶が其 (111) なる原子平面への法線を共通軸として纖維狀に排列せんとする傾向のあつたのに反し、 Fe^{++} イオンを含める電解液から沈積する場合には此共通軸の方向が (110) なる原子平面への法線と一致せんとする傾向のあることを始めとし、雙晶的關係及びその他にも、電鑄錫の結晶組織に及ぼす Fe^{++} イオンの影響が認められる。斯る影響は電解液中に於ける異種金屬イオンの容積其他に因るものなりや、或は電子的なものなりや明かでない。これを究明する爲めには、更に多くの金屬に就き、これ等のイオンが電解液中に存在した場合の影響を調べると共に、これ等の金相學的並に化學的性質の考察を必要とする様に思はれる。

(ii) Specimen B: 次に Sn に對する合金状態圖の Fe に似た Mn が、 Mn^{++} イオンとして第一錫溶液中に存在した場合に電着する Specimen B に就き、前と同様な研究を行つて見た。Photo. 16 はこの際得られた干涉圖形の一つである。計算の結果、この種の干涉圖形は、その (111) なる原子平面群の一つが雙晶面となり、且この面への法線が結晶成長の最大な方向と一致する様な一組の雙晶或はこの雙晶の雙晶面への法線を軸とする廻轉によつて生じたものと想像せられた。

Fig. 6

Fig. 6 は Photo. 11 の生成せられる際に於ける幾何學的關係を Fig. 1 と同様な方法で表したものである⁽¹⁶⁾。この Fig. 6 を見ても Mn^{++} イオンを含める電解液から沈積した白錫試料 Specimen B の結晶組織は、電解液中に Sn^{++} イオンと少量の Fe^{++} イオンとが混在した場合に生じた Specimen A のそれと非常に異つて居るものと解せられる。寧ろ曩に調べた Sn^{++} イオンのみを含める電解液から得られた白錫試料の結晶組織と微結晶の共通軸の方向、雙晶的關係等に於て相似た點が甚だ多い⁽¹⁾。唯、その結晶組織成長の最大な方向が、前の Sn^{++} イオンのみの場合であると雙晶面となつた (111) への法線に垂直なのに反し、今の Specimen C の場合には電解液が Sn^{++++} イオンのみを含める場合に沈積した試料に於て嘗て認め得た如く、雙晶面となつた (111) への法線に平行して居ることは注意せねばならぬ。

(iii) Specimen C: 今迄に挙げた試料は悉く純粹の Sn と見做して差支へない。併し茲に述べる Specimen C は可なり Cu を含み、若し之が平衡状態にあれば、常溫に於て相當多量 (10% 近く) の Cu_6Sn_5 なる化合物を含んだ一種の共融合金と見做されるものである。而して、この種の試料に就き前と同様な Laue 法に依る X 線査察

Fig. 7

を繰り返すと、Photo. 12 に示す如き主として Laue 斑点より成れる干涉圖形が得られた。計算して見た結果、2 つの白錫の單晶が恰度 Fig. 7

- (16) Photo. 11 に現れた Laue 斑点と Fig. 6 に示した 2 個の白錫結晶の原子平面との間には、次の如き對應が成立するものと解せらる。 $a_1, \bar{1}12; b_1, 011 \& 101; c_1, 113; d_1, \bar{1}33 \& 3\bar{1}3; e_1, \bar{1}11 \& 1\bar{1}1; f_1, \bar{2}11; g_1, \bar{3}11; h_1, 411 \& 031; a_2, \bar{7}11 \& 17\bar{1}; b_2, \bar{9}11; c_2, 100; f_2, 911; g_2, 711; h_2, 511; i_2, 311; j_2, 211 \& 121; k_2, 132; l_2, 131; m_2, 141; n_2, 331; o_2, 021; a_3, \bar{1}31 \& \bar{1}33; b_3, \bar{1}23; c_3, 121 \& 011; d_3, 133; e_3, \bar{2}31 \& 111; f_3, 012; g_3, 11\bar{5}; h_3, 10\bar{1}; i_3, \bar{1}51 \& 31\bar{5}; j_3, 31\bar{2}; k_3, 21\bar{1}; l_3, 112; m_3, \bar{5}71; n_3, 2\bar{5}0; o_3, 33\bar{1}; p_3, \bar{1}31; a_4, 110; b_4, 771; c_4, 731; d_4, 551; e_4, 331; f_4, 441; g_4, 311; h_4, 211; k_4, 751; l_4, 321; m_4, 531; n_4, 313 \& 211; o_4, 101; p_4, 313; q_4, 312; r_4, 717; s_4, 213 \& 311; t_4, 751;$

に示す様な雙晶的關係並に投射X線線束に對する傾斜をなして居るものと想像出来たのであつた⁽¹⁷⁾。この Fig. 7 に示す Specimen C の結晶組織は Fig. 6 に表した Specimen B のそれと何等本質的に異つて居らぬ。夫れ故、Specimen C も亦 Specimen B と同じく、 Sn^{++++} イオンのみを含める電解液から沈積した試料と似た結晶組織をなすものと解せられる。

尙 Specimen C はその組成から見て、多少は Cu_6Sn_5 なる化合物の結晶を混有して居るものと想像せられぬでもない。併し乍ら Specimen C の粉末寫眞を撮つて見ると、Photo. 13 に示す如く、白錫結晶によるスペクトル線のみで、銅は勿論、 Cu_6Sn_5 の結晶による線も認め難い。夫れ故、前述の如き想像は恐らく根據のないものと思惟せられる。寧ろ上記の事實により、Specimen C 中の Cu_6Sn_5 なる化合物又は Cu は大きな結晶とならず、コロイド状態をなして存在するものと見做するのが自然であらう。

(iv) Specimen D: 次に Specimen D は Specimen C と同様に 2 種の金屬 (Cu 及び Zn) を含み、その組成から見て、これが平衡状態にあれば Zn-Cu 系合金の α 固溶體と見做されるものである。而してこの種の試料に就き Laue 法による X 線査察を行ふと、試料の如何なる方向から不均質 X 線線束を當てても、常に Photo. 14 或は Photo. 15 の如き一組の Debye-Hull 環よりなる干涉圖形が生じて、これ等の内部に於ては其微結晶が全く不規則に排列して居る事を示したのであつた。更に Specimen D の粉末寫眞を撮つて見ると、Photo. 16 に示す 2 つのスペクトルを比較しても明かな様に、銅結晶による線は殆んど移動せずに現れるが、各その幅を著しく増して居た。斯る事實は Specimen D が、嘗て中村博士⁽³⁾の指摘した如く、其組成の Cu に近く且連續的に變化した Zn-Cu 系合金の α 固溶體より成れることを表すものであらう。

(V) Specimen E: Specimen E も亦一種の合金と見做し得べきものである。而してこの種の試料に就き Laue 法による X 線査察を繰り返した結果、常に Photo. 17 の如き一組の Debye-Hull 環より成る干涉圖形を生じて、これ等の内部に於ても Specimen D の場合と同じく、其微結晶の全く不規則に排列して居る事が判明した。尙 Specimen E は合金状態圖より見れば、その 2 つの成分 Ag 及び Ni 間に殆んど溶解の起らぬものと解されるが、従来の X 線査察の結果によれば、一般に電鑄合金は普通の合金に較べてその成分金屬間の溶解度の増大を示すものとせられて居る⁽⁸⁾⁽⁹⁾。従つて Specimen E 及び Specimen F に於ても、或はその成分金屬 Ag 及び Ni 間に可

なりの溶解が起らぬとは保證し難い。然るにこれ等の試料の粉末寫眞には、Photo. 18 に示す如く、純銀結晶によるスペクトル線のみでニッケル結晶による線は勿論、スペクトル線の移動も認めることは出来ぬ。夫れ故この場合前述の如き成分金屬間に溶解度の増大が起らず、且試料内の Ni は曩に記した Specimen C 中の Cu と同様に、コロイド状態をなして介在するものと見做するのが至當と思はれる。

結 論

以上述べた所を綜合すると、

(1) Sn^{++} 或は Sn^{++++} イオンの他に少量の Mn^{++} 或は Cu^{++} イオンを含める電解液からは、異種金屬イオンを含まざる電解液を用ひた場合と同様に、電鑄白錫の微結晶がその (111) なる原子平面への法線を共通軸として纖維狀に沈積せんとする傾向あるに反し、電解液が Sn^{++} イオンの他に少量の Fe^{++} イオンを含める場合にはこの共通軸の方向が (110) なる原子平面への法線を一致せんとする傾向を帯びて來る事⁽¹⁸⁾。

(2) Sn^{++} イオンの他に Fe^{++} 或は Sn^{++} 等の異種金屬イオンを含める電解液から電着せしめた白錫試料は、その結晶組織成長の最大な方向が Sn^{++} イオンのみを含める電解液から得た試料のそれと異り、却て Sn^{++++} イオンのみを含める電解液を用ひた場合と同様に微結晶の共通軸の方向と一致するのみならず、これの形成する雙晶的關係及びその他の結晶組織の規則性も異種金屬イオンを含まぬ電解液から沈積した試料と較べて多少變つて居ること⁽¹⁹⁾。

(3) 電解液中の 2 種の金屬イオンが同時に析出する際の電解生成物は合金状態圖に準據する結晶構造を成す場合もないではないが、時に異種金屬として少量混入した方の金屬をコロイド狀粒子として純粹に近い他の金屬

- (18) Photo. 12 に現れた Laue 斑點と Fig. 7 に示した 2 現個の白錫結晶の原子平面との間には、次の如き對應が成立するものと解せられる。 $a_1, 321 \& 123$; $b_1, 101 \& 011$; $c_1, 1\bar{1}2$; $d_1, 12\bar{1}$; $e_1, 13\bar{1}$; $f_1, 01\bar{1} \& 1\bar{2}\bar{1}$; $g_1, 03\bar{2} \& 2\bar{3}1$; $h_1, 1\bar{1}1 \& 1\bar{1}\bar{1}$; $i_1, 0\bar{3}1$; $j_1, 3\bar{1}3 \& 3\bar{3}\bar{1}$; $k_1, 15\bar{1}$; $m_1, 1\bar{1}0$; $n_1, 230$; $o_1, 012$; $p_1, 1\bar{2}3$; $a_2, 112$; $b_2, 211 \& 101$; $c_2, 321 \& 3\bar{1}2$; $d_2, 3\bar{3}1$; $e_2, 53\bar{1}$; $f_2, 2\bar{1}1$; $g_2, 1\bar{1}1$; $h_2, 313$; $i_2, 2\bar{2}1$; $j_2, 110$; $k_2, 311$; $l_2, 3\bar{5}1$; $a_3, 132$; $b_3, 133 \& 121$; $c_3, 113$; $d_3, 22\bar{1}$; $e_3, 32\bar{1}$; $f_3, 21\bar{1}$; $g_3, 112 \& 131$; $h_3, 213 \& 115$; $k_3, 30\bar{2}$; $l_3, 31\bar{1}$; $o_3, 032$; $p_3, 011$; $b_4, 132$; $c_4, 121 \& 211$; $d_4, 551$; $f_4, 4\bar{1}1$; $k_4, 511$; $l_4, 141 \& 301$; $n_4, 120$; $q_4, 35\bar{1} \& 531$; $s_4, 131 \& 311$; $t_4, 711$;

- (19) Photo. 23 及び Photo. 25 の粉末寫眞は、針穴狀細隙を有する半徑の圓形 3.5cm の圓形 Camera を用ひ、單色 X 線 $\text{CuK}\alpha$ によつて撮つたものである。

(17) Fig. 20 の粉末寫眞は、直線狀細隙を有する半徑 8cm の半圓形 Camera により、Mo 對陰極から放射せられた $\text{K}\alpha$ 線を用ひて撮つたものである。

の結晶間に含有する場合があること⁽²⁰⁾。

(4) 一般に知られて居る電鑄合金内に於ける成分金屬間の溶解度の増大は、必ずしも常に認め難きこと。

(20) 茲に Arkel の表現法によつて記した (111) 及び (110) なる 2 つの原子平面は、之を一般的表現法によつて表せば、既に述べた如く四方晶系白錫型格子の (101) 及び (100) なる指數のものと夫々なる。

等が判明する。

終りに臨み、本研究に種々と御援助下さつた宇野教授に謝意を表し度いと思ふ。更に、貴重な實驗試料を下さつた野滿朝亮、清水悦、伊藤利末の三氏にも深謝する次第である。尙本研究は吉本眞次氏の御助力によつてなされたるものなるを附記し、併せて茲に謝意を表する。

Photo. 1, Specimen A₁ Photo. 2, Specimen A₃

Photo. 3, Specimen B, Photo. 4, Specimen B₃

×11

×11

×11

×11

×85

Photo. 5, Specimen C

Photo. 6, Specimen A₁

Photo. 7, Specimen A₂

Photo. 8, Specimen A₃

Photo. 9, Specimen A₄ ($\alpha=90^\circ$)

Photo. 10, Specimen A₄ ($\alpha=45^\circ$)

Photo. 11, Specimen B₁

Photo. 12. Specimen C

Photo.13(17)

Photo. 14, Specimen D

Photo. 15, Specimen D

(Brass $\alpha=90^\circ$)(Brass $\alpha=45^\circ$)

Photo. 17, Specimen E

Photo. 16(20)

Photo. 18(20)