ニッケル-コバルト合金の密度に就て*

山本美喜雄**

Mikio Yamamoto: On the Densities of Nickel-Cobalt Alloys. The densities of annealed nickel-cobalt alloys were measured at ordinary temperatures by the "weighing-in-water" method. The density of nickel decreases with an addition of cobalt at first linearly and slowly and then more and more rapidly, finally making a conspicuous minimum in the composition range of 70~75 weight-percent cobalt. Afterwards, the density recovers rather abruptly, but again decreases slightly in the composition range from about 80 percent to pure cobalt. These results have made sure the existence of a minimum of the density in the composition range where the β and ϵ solid solutions co-exist. This conspicuous minimum and also the rapid decrease of the density in the composition range over about 50 percent cobalt of the β solid solution, however, do not agree with the results of calculation of the density from the lattice constants measured by Osawa. In the composition range excluding the above-mentioned, the observed and calculated densities vs. composition curves coincide qualitatively with each other.

(Received February 25, 1942)

I. 緒 論

ニッケル-コバルト合金の物理的性質に就ては、二三の場合を除けば、未だ餘り系統的な測定は行はれて居ない。殊に、密度に就ては、著者の知る限りに於て、Bloch⁽¹⁾が磁氣的研究に關聯して測定した結果が文献中に見出されるのみである。その測定値を組成に對して描記すれば、一二の著しく偏倚する測定點はあるが、大體に於て Fig. 1 に示す如き曲線が得られる⁽²⁾。これに依れば、

Fig. 1 Relation between the density ρ and the composition (in weight-percent cobalt) at ordinary temperatures in nickel-cobalt alloys.

すると共にまづ次第に増大するが、約 30% Co⁽³⁾ の組成

の附近に於て極大に達した後減少して約 70% Co の組成に於て極小を作り、其後は單調に増加して純コバルトの値に達するものゝ様である。

この密度對組成曲線の経過を Fig. 2 に示した状態圖

Fig. 2 Constitutional diagram of nickel-cobalt alloys. (After M. Hansen, Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin (1936), p. 498).

と照合して見ると、約 70% Co の組成に於ける極小は β 及び ϵ 固溶體の共存する範圍に對應するが、これに對して極大を現はす約 30% Co の組成附近は全く β 固溶體内にあつて、勿論何等の組織の變化も存在しない。従つて、若しこの極大が眞に存在するものであれば、ニッケル-銅合金の密度對組成曲線に於ける約 70% Cu の組成に於ける

極大と同様⁽⁴⁾、それは β 固溶體の格子常数が 30% Co の組成附近に於て大きな收縮を示すことに因るものでなければならない。然し乍ら、大澤博士⁽⁵⁾の X 線的研究に依れば、ニッケル-コバルト合金の β 固溶體範圍の格子常数はニッケルからコバルト側に向つて直線的に増加

** 東北帝國大學金屬材料研究所

* 本研究は昭和 17 年 4 月本學會第 11 回東京大會に於て發表された。

(1) O. Bloch, Ann. Chim. Phys., **26** (1912), 5.

(2) Bloch は測定値を與へたのみであつて、而もその大部分は試料の多孔質の爲に小に過ぎるとし、そして密度對組成の關係を直線的である。換言すれば混合の法則が成立する、と假定して得た密度の値を磁氣能率の計算に用ひて居る。

(3) 本報告を通じて、合金の組成は、但書の無い限り、重量百分率を以て表示されて居る。

(4) E. A. Owen, L. Pickup, Z. Krist., **88** (1934), 116; 山本, 本誌, **5** (1941), 375 (この報告を以下に於ては第 I 報として引用する)。

(5) 大澤, 東北帝大理科報告, **13** (1930), 109.

ずるのみであり、従つて又著者がその測定結果を用ひ、後述する手続きに依つて、計算した密度の値は、Fig. 1 に示す如く、直線的に減少するのみである。又一方、Fig. 1 より明らかな如く、 ϵ 固溶體の密度の計算値はコバルトからニッケル側に向つて直線的に増加するに對し、Bloch の測定値は逆に次第に減少して居る。結局、これ等の事情を考へると、Bloch の測定結果にはたしかに幾多の疑點が存在すると云はなければならない⁽⁶⁾。

II. 密度の測定とその結果

著者は、この問題が本合金系に就て現在行つて居る他の研究にも關係をもつて居るので、改めてこの合金の全組成範囲に亘つて密度を水中秤量法に依つて測定した。測定の方法や手続き等は第 I 報に於けると全く同様であるから、こゝには繰返して述べない。試料は總て直径約 3mm、長さ約 10cm の圓棒であつて、その組成(化學分析の結果)は Table 1 に示す如くである。これ

Table 1 Measured data of densities at ordinary temperatures in nickel-cobalt alloys.

Specimen No.	Composition weight-% Ni	Density g/cm ³	Temperature °C
1	99.92	8.870	20.1
2	88.94	8.880	14.4
3	79.62	8.858	21.0
4	69.42	8.864	21.1
5	59.40	8.832	22.6
6	54.83	8.848	18.4
7	50.44	8.846	18.4
8	39.98	8.794	18.3
9	31.05	8.623	18.4
10	24.91	8.627	20.3
11	19.96	8.793	22.5
12	14.99	8.782	20.3
13	5.20	8.798	21.9
14	0.00	8.788	22.8

等の試料は、秤量した電解ニッケル(純度 99.92%; 含有不純物: 0.037% Fe, 0.030% Co, 0.01% C, 0.009% P, S ナシ, 0.001% Si, 0.001% Mn, 0.023% As, 及び 0.020% Cu) 及び電解コバルト(純度 99.86%; 含有不純物: 0.117% Fe, Ni ナシ, 0.06% C, Al ナシ, 0.001% Si, 0.001% Mn, 0.013% P, S ナシ, 0.020% As, 及び 0.020% Cu) を磁製管に容れ、タンマン爐に依つて水素を通し乍ら溶解混合し、坩堝共々爐外に出して其儘凝固させたものを熱間鍛錬並びに壓延した後、旋盤に依つて上述の如き寸法の圓棒に仕上げたものである。尙、これ等は眞空中に於て 1000° で 2 時間焼鈍した後爐冷して測定に供された。

測定結果は Table 1 及び Fig. 1 に示す如くである。

(6) 前出 (2) 参照。

ニッケルの密度はコバルトを添加すると共にまづ直線的に緩やかに減少するが、50% Co の組成の附近から次第に急速に減少して遂には 70~75% Co の組成範囲に於て著しい極小を作る。密度は其後急激に恢復するが、再び約 80% Co から純コバルトに至る組成範囲に於て緩やかな減少を示す様である。まづ、純ニッケルより約 50% Co 迄の組成範囲に於ける密度の直線的な減少は、Fig. 1 より明らかな如く、格子常数の測定値を基礎とする計算結果と定性的によく一致して居り、従つて Bloch の測定結果から期待された約 30% Co の組成附近に於ける極大の存在は否定される。次に、 β 固溶體の約 50% Co 以上の組成範囲に於て密度が次第に急激に減少することは Bloch の測定結果と定性的に一致するが、併し計算の結果とは定性的にも一致しない。又、70~75% Co の組成範囲に於ける密度の極小の存在は Bloch の測定結果からの期待に一致するが、これが、前述の如く、 β 及び ϵ 固溶體の共存する組成範囲に對應することは確實である。この組成範囲に於て熱膨脹係数⁽⁷⁾、電気抵抗⁽⁸⁾等の他の物理的性質が極小或はその他の異常を示すことは既に知られ居る。尙、X 線の研究の結果から考へれば、この範囲の密度對組成曲線は β 固溶體に對する直線から ϵ 固溶體のそれに漸次移行し、上述の直接的な測定の結果に見る如き著しい極小は作らない筈である。最後に、 ϵ 固溶體の組成範囲に於て密度がコバルトに向つて僅かな減少を示すことは Bloch の測定結果と著しく相違するが、併し計算の結果とは測定誤差の範囲内に於て定性的に一致して居る。

III. 格子常数を基礎とする密度の計算

次に、格子常数に依る密度の計算に就て述べよう。この計算に用ひた公式は Foote 及び Jette⁽⁹⁾ に依つて提出されたものである：即ち、

$$\rho = K \cdot \frac{nM}{V'} \quad (1)$$

茲に ρ は密度、 n は單位胞内の原子數、 M は金屬の原子量或ひは置換型固溶體合金の原子の平均の原子量、 V' は X 線的に決定された格子常数を用ひて計算した單位胞の容積を $\text{\AA}^3$ を單位として表はしたもの、即ち、Foote 及び Jette の所謂 Crystal angstrom で表はした單位胞の容積、そして K は 1.65023 なる値をもつ常数であ

(7) A. Schulze, Phys. Z., **28** (1927), 669; W. Broniewski, W. Pietrek, Compt. rend., **208** (1935), 206.

(8) 増本; 東北帝大理科報告, **16** (1927), 321; A. Schulze, Z. techn. Phys., **8** (1927), 423; 白川, 東北帝大理科報告, 本多教授紀念論文集, (1936), 362.

(9) F. Foote, E. R. Jette, Phys. Rev., **58** (1940), 81. 猶, D. Stockdale, J. Inst. Metals, **66** (1940), 287 参照。

る。置換型固溶体合金の平均原子量 M は

$$M = \frac{1}{100} \{ a_{AB} \cdot m_A + (100 - a_{AB}) m_B \} \quad (2)$$

なる関係に依つて與へられる。ここに a_{AB} は A 及び B なる 2 種の金属を成分とする固溶体合金に於ける A 金属の原子濃度の百分率, そして m_A 及び m_B はそれぞれ A 及び B 原子の原子量である。又, n 及び V' は面心立方格子に対しては

$$n = 4; V' = a^3, \quad (3a)$$

及び稠密六方格子に対しては

$$n = 2; V' = \sqrt{3}a^2c \quad (3b)$$

に依つて與へられる。ここに a 及び c は格子常数である。従つて, (1) 式は面心立方格子をもつ β 固溶体に対しては

$$\rho = 6.60092 \times \frac{M}{a^3}, \quad (4a)$$

又稠密六方格子をもつ β 固溶体に対しては

$$\rho = 3.81104 \times \frac{M}{a^2c} \quad (4b)$$

となる。この兩式に依り, a 及び c に對する大澤⁽⁵⁾の測定

値を用ひて密度を計算した結果は Table 2 及び Fig. 1 に示す如くである。

Table 2 Densities at ordinary temperatures in nickel-cobalt alloys, calculated from lattice constants measured by Osawa⁽⁵⁾ $W_{Co, Ni}$ and $a_{Co, Ni}$ designate the composition in weight percent cobalt and in atomic percent cobalt, respectively, M the mean atomic weight, a and c the lattice constants, and $\rho_{calc.}$ the calculated density.

$W_{Co, Ni}$ %	$a_{Co, Ni}$ %	M	a Å	c Å	$\rho_{calc.}$ g/cm ³
0.00	0.00	58.69	3.508	—	8.974
10.00	9.96	58.71	3.510	—	8.963
20.00	19.93	58.74	3.511	—	8.959
30.00	29.91	58.77	3.513	—	8.949
40.00	39.90	58.79	3.515	—	8.936
50.00	49.89	58.81	3.517	—	8.924
60.00	59.90	58.84	3.518	—	8.920
70.00	69.91	58.87	3.520	—	8.911
80.00	79.93	58.89	2.492	4.036	8.956
90.00	89.96	58.91	2.492	4.046	8.933
100.00	100.00	58.94	2.492	4.056	8.918

この密度の計算結果は, Fig. 1 より明らかな如く, 全體として測定結果よりも高い値を示して居る。まづ純ニッ

Table 3 Tabulation of the available measured data of the densities and lattice constants of nickel and cobalt at ordinary temperatures. The densities, calculated originally by the authors and re-calculated by the use of Foot-Jette's formula (1), are also given. $\rho_{obs.}$ and $\rho_{calc.}$ are the observed and calculated densities, respectively, and a and c the measured lattice constants.

(a) Nickel							
Author	$\rho_{obs.}$ g/cm ³	a Å	c Å	$\rho_{calc.}$ (g/cm ³)		Remarks	
				original	re-calculated	Purity	Annealing
Hull ⁽¹⁰⁾ (1921)	—	3.540	—	8.72	8.73	Fine powder obtained by electrolysis	
McKeehan ⁽¹¹⁾ (1923)	—	3.527	—	8.824	8.829	99.50 % Ni	900~950°, short-time
"	—	3.510	—	8.953	8.960	"100 % Ni"	" "
Osawa ⁽¹²⁾ (1926)	8.8989	3.520	—	8.900	8.884	"100 % Ni"	1150°, 1 hr.
" ⁽¹³⁾ (1926)	—	3.528	—	8.889	8.823	99.60 % Ni	1000°, 2 hr.
Nishiyama ⁽¹⁴⁾ (1929)	8.9039	—	—	—	—	99.8 % Ni	900°, 2 hr.
Jordan and Swanger ⁽¹⁵⁾ (1930)	{ 8.903 8.901	3.525	—	8.917	8.845	99.94 % Ni	950°, 1 hr.
Giebe and Blechschmidt ⁽¹⁶⁾ (1931)	8.86	—	—	—	—	"Technically pure"	700°, —
Owen and Pickup ⁽¹⁷⁾ (1934)	—	3.5175	—	8.895	8.902	99.98 % Ni	—
Nakamura ⁽¹⁸⁾ (1935)	8.717	—	—	—	—	"100 % Ni"	1000°, 1 hr.
Davies and Thomas ⁽¹⁹⁾ (1937)	8.910	—	—	—	—	99.2 % Ni	850°, —
Jette and Foote ⁽²⁰⁾ (1935 and 1940)	—	3.51684	—	8.9065	8.9066	Mean value for various pure samples.	
Yamamoto ⁽²¹⁾ (1941)	8.886	—	—	—	—	electrolytic quality	1000°, 2 hr.
" ⁽²²⁾ (1941)	8.8755	—	—	—	—	99.4 % Ni	900°, 1 hr.
" ⁽²³⁾	8.8892	—	—	—	—	99.8 % Ni	1000°, 1 2/3 hr.
(b) Cobalt							
Kalmus and Harper ⁽²⁴⁾ (1914)	8.8105	—	—	—	—	99.9 % Co	700°, —
Hull ⁽¹⁰⁾ (1921)	—	2.514	4.105	8.66	8.66	99.7 % Co	—
Sekito ⁽²⁵⁾ (1927)	—	2.498	4.052	8.89	8.88	electrolytic quality	annealed
Kussmann, Scharnow and Schulze ⁽²⁶⁾ (1932)	8.80	—	—	—	—	99.2 % Co	1100°, 48 hr.
Yamamoto ⁽²¹⁾ (1941)	8.810	—	—	—	—	electrolytic quality	1250°, 1/2 hr.

ケルに就て云へば、著者の測定値は、Table 1 に示す如く、 8.870 g/cm^3 であつて、Table 3 に輯録した文献値に比べると稍々小である様に見えるが、これに對して計算値は Table 2 に示す如く 8.974 g/cm^3 であつて著しく大きい。又、純コバルトに就ても著者の測定値は文献値に比較して稍々小さい様であるが、計算値は大に過ぎる。これはニッケル及びコバルトの格子常數に對する大澤の測定値が文献値に比べて小さ過ぎる爲である。同氏は、Table 3 から知られる如く、別のニッケルの試料に就ては正常な格子常數の値を測定して居るから、本合金の格子常數に對する同氏の測定値には全體として結果を小ならしめる様な系統的な誤差が介入して居ると考へられる。併し乍ら、それにしても上述した測定された密度對組成曲線に於ける β 固溶體の 50% Co 以上の組成範圍に於ける急激な減少とそれに續く ε 固溶體の混合する範圍に於ける著しい極小は説明され得ない。

IV. 總 括

ニッケル-コバルト合金の全組成範圍に亘つてその焼鈍状態に於ける密度を常溫に於て水中秤量法に依つて測

定した。ニッケルの密度はコバルトを添加すると共にまづ直線的に緩やかに減少するが、50% Co の組成附近から次第に急速に減少して、遂には 70~75% の組成範圍に於て大きな極小を作る。密度はその後急激に恢復するが、再び約 80% Co から純コバルトに至る組成範圍に於て緩やかな減少を示す。この測定結果は β 及び ε の兩固溶體の共存する組成範圍に於ける密度の極小の存在を明確にしたものであるが、併しこの著しい極小及び β 固溶體の約 50% Co 以上の組成範圍に於ける密度の急激な減少は、この組成範圍の合金が完全に置換型の固溶體であるとの一般的見解に従つてその密度を格子常數から計算した結果と一致しない。尙、上述以外の組成範圍に於ける密度對組成曲線の経過は計算の結果と定性的によく一致する。

最後に、著者は本研究に懇切に指導された本多光太郎先生、貴重な實驗材料を惠與された増本量教授、實驗の大半を遂行して出征された鷺田正君、並びにその後を受けて熱心に助力された遠藤和男君に對して厚く感謝するものである。

- (10) A. W. Hull, Phys. Rev., **17** (1921), 571.
- (11) L. W. Mc Keehan, Phys. Rev., **21** (1923), 402.
- (12) A. Osawa, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., **15** (1926), 387.
- (13) A. Osawa, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **15** (1926), 619.
- (14) Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., **18** (1929), 359.
- (15) L. Jordan, W. H. Swanger, Bur. Stand. J. Research, **5** (1930), 1291.
- (16) E. Giebe, E. Blechschmidt, Ann. Physik, **11** (1931), 905.
- (17) E. A. Owen, L. Pickup, Z. Krist., **88** (1934), 116.

- (18) K. Nakamura, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., **24** (1935), 303.
- (19) R. M. Davies I. H. Thomas, Phil. Mag. **23** (1937), 361.
- (20) E. R. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys., **3** (1935), 605; F. Foote, E. R. Jette, Phys. Rev., **58** (1940), 81.
- (21) M. Yamamoto, this journal, **5** (1941), 167.
- (22) M. Yamamoto, this journal, **5** (1941), 375.
- (23) Not yet published.
- (24) H. T. Kalmus, C. Harper, The Physical Properties of the Metal Cobalt, Ottawa (1914), p. 7.
- (25) S. Sekito, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., **16** (1927), 545.
- (26) A. Kusomann, B. Scharnow, A. Schulze, Z. techn. Phys., **13** (1932), 449.

珪石煉瓦の熔融状態に於ける粘りと腰の強さに就て (第 2 報)*

田 所 芳 秋** 須 賀 音 吉**

Tadokoro Yosiaki and Suga Otokiti: On the Creeping Properties of Silica Brick at High Temperature. (Continued).

(Received January 17, 1942)

VIII. 珪石煉瓦の鹽基性平爐滓に依る侵蝕試験

平爐天井用珪石煉瓦はその操業中平爐滓の飛沫に依り侵蝕作用を受け熱的熔融に平行して煉瓦の壽命を甚だし

く短縮す。本來珪石煉瓦は酸性なるが故に鹽基性滓には何れにしても侵蝕は免れ得ざる所なれども煉瓦の原料製型方法或は焼成方法等に依りてこの影響を甚だしく少なからしめ得るものなり。今その程度を前記の試験煉瓦に就き實驗を試みるに次の如し。先づ測定装置の大略を述べれば第 18 圖は黒鉛管電氣爐の裝置にして (C) は内徑

** 日本製鐵會社八幡製鐵所研究所

* 著者, 本誌, **6** (1942), 271 の續。