ング率の逆数及び剛性率の逆数と方向函数との關係に就いてこれ等の測定の結果と著者の得た結果とを比較すれば、第1圖に示す如く互ひによく一致して居るが、特に著者の結果は Goens-Schmid のそれに近い。又、弾性異方性に就いての比較は第2表に示す如くであつて、何れも極めてよく一致して居る。

第2表 鐵單結晶の弾性異方性及び體壓縮率の比較

研 究 者	$\frac{E_{[111]}}{E_{[100]}}$	$\frac{G_{[100]}}{G_{[111]}}$	體壓縮率 $\times 10^{-12}$ cm ² /dyne
Goens-Schmid	2.15	1.94	0.579
木村大野	2.10	1.90	0.606
木村	2.06	1.89	0.683
著者	2.12	1.92	(0.594)

尚、從來の測定結果を用ひ(4)式によつて單結晶の體壓縮率 κ を計算した結果は第2表に掲げる如くであつて、木村の測定の場合を除けば、Bridgman による多結晶の體壓縮率の測定値とよい一致を示す。これは前述に於て單結晶の體壓縮率と多結晶のそれを等しく置いたことが正當であることを證據立てるものである。

總 括

鐵單結晶の常溫に於けるヤング弾性率を磁歪振動法によつて測定し、又その測定値と多結晶の體壓縮率の測定値を結合することによつて主要弾性係数 S_{ik} を決定して、從來の測定結果とよく一致する結果を得た。

本研究は本多先生の御指導によつて行はれたものである。

電着コバルトの結晶構造に就いて*

奥野源次郎**

Genjiro Okuno: On the Crystal-Structure of Electrodeposited Cobalt. The crystal-structure of Co electrodeposited from cobalt sulphate solution have been investigated by means of X-rays. The conditions of electrolysis are as follows: The current density varies from 0.01 to 0.1 A/cm², and the PH of the solution from 1.2 to 7 and the temperature of the bath keeps always the constant temperature 30°. The results of the author's investigation are as follows: (1) At low current densities with high PH the electrodeposits are almost of the hexagonal close-packed lattice. (2) In all other cases the deposits are always of the mixture of the hexagonal close-packed and the face-centered cubic lattices. But it is observed that, in general, the former modification tends to become stronger at higher values of PH than at lower ones, whilst the latter modification shows an opposite tendency. The case of PH=2 is an exceptional one. The anomaly of the behaviour of the $\alpha(10\cdot1)$ line is also observed.

(Received April 16, 1943)

I. 緒 言

コバルトに稠密六方晶の α と面心立方晶の β との2種類の同素變態のあることが Hull⁽¹⁾によつて発見せられ、そしてそれ等が各々安定な溫度範囲を持つて居ることが増本博士⁽²⁾その他の人々⁽³⁾によつて明らかにせられ

たことはよく知られて居る事柄である。

然し乍ら、高溫度に於て安定なるべき面心立方晶が常溫に於ても屢々現れることも亦多くの研究者によつて經驗せられて居る⁽⁴⁾。

電解コバルトに就いても同様の現象の現れることが數人の研究者によつて報告せられて居る。即ち Hull⁽¹⁾自身も硫酸コバルト溶液から急速電解によつて得られた粉末コバルトが稠密六方晶と面心立方晶とを略々等量に混じて居たことを X 線的に觀察して居るし、H. Kersten⁽⁵⁾

** 満鐵中央試験所物理研究室

* 昭和17年10月本會第12回富山大會に發表

(1) A. W. Hull, Phys. Rev., **17** (1921), 571.

(2) 増本, 東北帝大理科報告, **15** (1926), 449; 金屬の研究, **2** (1925), 877.

(3) 關戸, 金屬の研究, **4** (1927), 33; 東北帝大理科報告, **16** (1927), 545; A. Schulze, Z. techn. Phys., **8** (1927), 365; Z. Metallk., **22** (1930), 308; A. B. Cardwell, Proc. Nat. Acad. Sci., **15** (1929), 544; Phys. Rev., **38** (1931), 2033; L. Marick, Phys. Rev., **49** (1936), 831; F. Förster, W. Köster, Z. Metallk., **29** (1937), 116; W. Fr. Meyer, Z. Krist., (A), **97** (1937), 145.

(4) Wever, Haschimoto, Mitt. K.-W.-I. Eisenforsch., **11** (1929), 293; S. B. Hendricks, M. E. Jefferson, J. F. Schultz, Z. Krist., **73** (1930), 376; G. Wasseimann, Metallwirtsch., **11** (1932), 61; L. Brück, Ann. Physik, **26** (1936), 233; L. Marick, 前掲; W. Fr. Meyer, 前掲; 西山, 本誌, **2** (1938), 202.

(5) H. Kersten, Physics, **2** (1932), 274; この外、蟻酸コバルト溶液を使用した場合にも觸れて居る; Ind. Eng. Chem., anal. Ed., **4** (1932), 178.

は同じく硫酸コバルト溶液を使用した場合に、液の PH が電解コバルトの結晶構造に及ぼす影響を研究した結果、PH が高い場合には稠密六方晶であり、PH が低くなると稠密六方晶と面心立方晶との混合状態に移り行くことを観察した⁽⁶⁾。又 W. Cochrane⁽⁷⁾ は電解コバルトの薄層を電子廻折法によつて研究した結果、電流密度の小なる時に β 晶のみであり、電流密度の大なる時に α と β との混合になることを見出して居る。一方、關戸博士⁽³⁾ は電解コバルトから造つた断面積が約 0.2mm の棒状試料に就いて撮つた X 線粉末寫眞には α 晶の廻折線のみが現れたことを報告して居られるし、又増本博士⁽²⁾ も、電解した儘の試料には兩結晶格子が混在して居るが、これに充分熱處理を施せば全部稠密六方晶に移行したと報告して居られる。

以上の研究結果を綜合して考へて見ると、電解したままのコバルトには多くの場合 α , β 兩晶が混在して居ることが窺はれる。

諸て以上の諸研究の中、電解したまゝのコバルトの結晶構造を稍々具體的に取り上げた報告としては前掲の Hull⁽¹⁾ 及び Kersten⁽⁵⁾ の研究を挙げ得るのであるが、Hull は唯「急速電解」とのみで電解條件は明示して居らず、又 Kersten は電解液の PH を種々變化せしめては居るが、電流密度は終始一定 ($1\text{A}/\text{dm}^2$) に保つたまゝであつて、電解條件をもつと廣い範圍に亘つて變化せしめた場合の報告は著者が今迄に調査した限りに於ては未だ見當らない様である。然るに著者は今回、或る研究の都合上、斯かる電解條件を廣範圍に變化せしめた場合の結果を知り度い必要に迫られたので、次に述べる研究を行つた次第である⁽⁸⁾。

II. 實驗方法及び結果

著者の使用した電解液は次の組成を持つものであつた。

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \dots 150\text{g/L}$, $\text{NaCl} \dots 6$,

$\text{H}_3\text{BO}_3 \dots 13$, 水 $\dots 1000\text{cc}$

電解條件としては液温 30° , 陰極電流密度 $0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ 及び $0.1\text{A}/\text{cm}^2$, 又液の PH は $1.2, 2, 3, 4, 5, 5.5, 6$ 及び 7 なる値を取らしめた。PH の調節は稀硫酸と

アムモニア水とに據つた。陽極は金屬コバルト (純度 $98 \sim 99\%$)、陰極は主として銅板を用ひたが、必要に應じて銅線をも併用した。電解時間は $30\text{分} \sim 1\text{時間}$ であつた。又 X 線管球は Fe 對陰極で約 50kV , 12mA で使用した。試料は、銅板又は銅線に電着したまゝのものを實驗に供し、且つ試料が板状であるか、線状であるかに従つて、直徑がそれぞれ 70mm 及び 57.7mm の粉末法カメラを使用した。 β 晶の検出に使用した廻折線はその $(200)\text{K}\alpha$ 線である。板状試料への X 線の入射角は 45° 前後とした。次に實驗結果に就いて述べよう。

$D_K = 0.01\text{A}/\text{cm}^2$ を一定に保つて PH のみを 1.2 から 7 迄變化せしめたものに就いて X 線分析を行つた結果を観察するに、PH $= 6, 7$ の場合には常に α 晶が強く現れて β 晶の廻折線は殆ど全く見えない場合が多いが、PH $= 5 \sim 5.5$ 附近で β (200) 線が明瞭に現れ始め、更に液の PH が低くなると β (200) は益々濃度を増加する。反對に α 晶の線は弱まるが、常に α と β とが混在するのが認められる。但し PH $= 2$ の場合は PH $= 5.5$ 附近の場合と同じく α, β 兩晶共に明瞭に現れて居る。この傾向は Kersten⁽⁵⁾ の得た結果と定性的には矛盾して居ない。然し、彼の使用した電解液は著者のものよりも遙かに濃く、又その陰極素地金屬は Stainless steel である。

一般に電着金屬が多少とも纖維組織を持つことは周知の事柄であり、著者の場合にも當然このことは豫期せられるので、以上の試料に就いてその方向性の有無を確める爲に X 線を試料面に對して $10 \sim 15^\circ$ の傾きで二三の異なる方向から入射せしめて寫眞を撮つたが、その結果は各廻折線の強度關係には變化が見られず、又際立つた方向性も殆ど認められない程度であつた。従つて上に得られた結果には方向性による影響は定性的には先づ無いものと見做して差支へない⁽⁹⁾。

更に陰極金屬の結晶組織の影響の有無を確かめる一つの手段として、 400° で $4 \sim 6$ 時間焼鈍した銅板を陰極とした試料に就いても研究して見たが、少くとも定性的には殆ど影響は認められなかつた。故に少くとも素地金屬の組織のこの程度の差異では電着コバルトの結晶形には殆ど影響しないと考へられる。

次に、兩變態の混合状態に及ぼす電流密度の影響を明らかにする目的を以つて、上の各 PH 値に就いて電流密度がそれぞれ $0.03, 0.05, 0.07$ 及び $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ なる場合の結晶構造を調べたが、その結果は殆ど總ての場合に於

(6) この外、R. M. Bozorth [Phys. Rev., **26** (1925), 390]. も硫酸コバルト溶液から電着させたコバルト薄膜の方向性を研究して居るが、その結晶構造には全然觸れて居ない。

(7) W. Cochrane, Proc. Phys. Soc., **48** (1936), 723.

(8) この研究を進めつゝある途中に於て、大阪帝大工學部田中晋輔、三津木力兩氏が同じくコバルトの同素變態に關する研究を纏められつゝあることを知つた。兩氏の研究中には電解コバルトの結晶構造が取り上げられて居るが、その電解條件は著者の取扱つた範圍とは異なる。

(9) 著者は Kersten の使用した濃度の電解液に就いても實驗して見たが、その試料は可成り著しい方向性を示した爲、 α, β 兩晶の混在關係を観察するのに頗る困難であつた。蓋しその方向性は濃厚なる金屬イオン濃度が結晶の發達を助成した結果であらう。そしてこの方向性は更に大なる電流密度の試料に就いても觀察された。

て α , β 兩晶が混在して居ることを知った. その一般的傾向としては, 電流密度が 0.05 A/cm^2 程度迄の範囲で

は PH が高い時は β 晶の線は著しく弱いか或は殆ど全く見えないが, PH が低いと始めて β 晶が強く現れて α

Table 1 The mixed state of two modifications in the electrodeposited cobalt, the letters α and β representing respectively the intensities of the $\alpha(10\cdot1)$ and $\beta(200)$ K_α lines.

$D_x \text{ (A/cm}^2\text{)}$ \ PH	1.2	2	3	4	5	5.5	6	7
0.01	$\alpha \ll \beta$		$\alpha \ll \beta$	$\alpha \ll \beta$	$\alpha \ll \beta$	$\alpha \ll \beta$	$\alpha \gg \beta$	
0.03							$\alpha \gg \beta$	
0.05	$\alpha \gg \beta$		$\alpha \gg \beta$	$\alpha \gg \beta$	$\alpha \gg \beta$	$\alpha \gg \beta$	$\alpha \gg \beta$	
0.07							$\alpha \gg \beta$	
0.1	$\alpha \gg \beta$		$\alpha \gg \beta$	$\alpha \gg \beta$	$\alpha \gg \beta$	$\alpha \gg \beta$	$\alpha \sim \beta$	
							$\alpha \sim \beta$	

晶の線は弱まる. 電流密度が更に高まると, 同じく PH が低い範囲では β 晶が強く, PH が高い範囲で α 晶が強く現れることに變りはないが, 然しこの場合 PH が高い範囲に於ても β 晶の線が依然として明瞭に認められることは注目すべき事柄である. 即ち $\beta(200) K_\alpha$ 線の濃度が $\alpha(10\cdot1) K_\alpha$ 線のそれに匹敵し得る程度のももある. 且つ以上の總ての場合を通じて $\text{PH}=2$ では PH 値が低いにも拘らず $\alpha(10\cdot1) K_\alpha$ 線

Fig. 1

Fig. 2

が明瞭に認め得る. 結局著者の取扱つた電解条件の範囲に於ては, 電着コバルトが殆ど總て α 晶として析出するのは PH が高く, しかも同時に電流密度が低い場合のみであつて, その他の總ての場合には常に α , β 兩晶が混在することが認められた.

以上の結果を纏めて見ると定性的に Table 1 の如く表はし得る. 表中の α 及び β なる文字はそれぞれ $\alpha(10\cdot1) K_\alpha$ 及び $\beta(200) K_\alpha$ 線の濃度を代表するもので, この 2 線の濃度比を以て假りに α , β 兩晶の混合状態を表はす目安としたものである. 又使用した不等號は定性的に次の如き意味を有する:

(1) $\alpha \ll \beta$. $\alpha(10\cdot1) K_\alpha$ 線が $\beta(200) K_\alpha$ 線よりも遙かに弱きか又は殆ど見えない場合, (2) $\alpha \ll \beta$. $\alpha(10\cdot1) K_\alpha$ 線が $\beta(200) K_\alpha$ 線と略々同等の強度を示す場合, (3) $\alpha < \beta$. $\alpha(10\cdot1) K_\alpha$ 線が $\beta(200) K_\alpha$ 線よりも強く $\beta(200) K_\alpha$ 線よりも弱き場合, (4) $\alpha \sim \beta$. $\alpha(10\cdot1) K_\alpha$ 線と $\beta(200) K_\alpha$ 線とが略々同等の強度を有する場合.

尚, 不等號の反對の向きのもは上に準じた意味を持つものとする.

茲に注目すべき事柄は $\alpha(10\cdot1)$ と $\alpha(10\cdot0)$ との濃度の関係である。即ち、 α 晶の廻折線のみが強く現れて居る場合には $\alpha(10\cdot1)$ の濃度は正常の状態にあつて他の廻折線よりも強いが、 α 晶に混つて β 晶の廻折線が強く現れる時はその濃度が落ちて、例へば $\alpha(10\cdot0)$ よりも弱くなる場合がある。この現象は α 晶の量が少い時に著しい様である (Fig. 1)。その原因としては一應結晶の方向性の影響と云ふことが考へられるが、著者の取扱つた試料では總て左程著しい方向性は示さなかつたのであるし、又一方、著者が以上の實驗とは別に、細い銅線を陰極として電解析出せしめて得た粉末コバルト⁽¹⁰⁾に就いてもその結晶構造を調べて見たが、この時も前と同様に β 晶の廻折線の強い時に同じ現象を観察することが出来た。その一例を Fig. 2 に示してある。故に $\alpha(10\cdot1)$ の濃度の異常性は試料の方向性によるものでないことが想像される⁽¹¹⁾。これ等の點に關しては引續き研究中である。

(10) 粉末コバルトは電解開始の電流密度がそれぞれ 0.03 及び 0.05 A/cm² の 2 種の場合を実施して見た。この範囲内で兩變態が常に混在するのが認められた。その混合状態は必ずしも一定ではなかつたが矢張り PH の高い時には α 晶を多量に含むものが多かつた。

III. 總 括

硫酸コバルト溶液を使用した場合の電着コバルトの結晶構造を研究した。取扱つた電解條件の範囲内に於て次の結論が得られた：(1) 低電流密度高 PH では殆ど全く稠密六方晶である。(2) その他の總ての場合、常に稠密六方晶と面心立方晶とが混在する。然し一般に、PH の高い時は稠密六方晶が、又 PH の低い時は面心立方晶が強く現れる傾向がある。(3) 面心立方晶を多量に混ざる場合に $\alpha(10\cdot1)$ の濃度に異常性が觀察せられた。

終りに臨み、本實驗中終始御鞭撻下されたる前所長丸澤常哉博士並に現所長佐藤正典博士に厚く御禮を申上げると同時に、本實驗に關し有益なる御助言と御校閲を賜はりたる大阪帝國大學教授田中晋輔先生に深甚の謝意を表する。尙本實驗に盡瘁せられたる田中潤造、市瀬圭介並に猪野秋策の諸君に對し厚く感謝する次第である。

(11) Hull (前掲) の報告中、酸化コバルトの還元による結果 (Table V) は矢張り同様の現象を示して居るのではあるまいか。又、著者の場合と事情は異なるが Hendricks, Jefferson and Schultz (前掲) も酸化コバルトを還元して得た試料に就いて矢張り $(10\cdot1)$ の異常性を觀察してゐる。

Al-Sn 系合金の状態圖と Sn の偏析*

大 日 方 一 司** 小 松 登**

Ichiji Obinata, Noboru Komatu: Über das Zustandsdiagramm und die Seigerungsverhalten der Al-Sn Legierungen. Der Gleichgewichtszustand sowie das Seigerungsverhalten des Al-Sn Systems wurde mittelst thermischer Analyse, mikroskopischer Methode und der von einem der Verfasser vorgeschlagenen Zentrifugalmetallurgie untersucht.

Das von M. Hansen angegebene Zustandsdiagramm wurde im wesentlichen bestätigt und der eutektische Punkt wurde bei $225^{\circ}\pm 3^{\circ}$, 0.53 % Al bestimmt.

(Eingegangen am 11, Feb. 1943)

I. 緒 言

本系合金の状態圖に關しては、古くより澤山の研究があり、或る人⁽¹⁾は液相線に極大・極小を認め、或は Al_4Sn , $AlSn$ 等の化合物が存在すると爲す者⁽²⁾もあるが、Hansen⁽³⁾はこれらの結果を第 1 圖の様に綜合した。

何れにしてもこの様に液相線と固相線の開きの大きい

合金系では、固液兩相の重力に基づく偏析を生じ易いから、普通の熱分析

第 1 圖 Al-Sn 状態圖

では、結果の正確を期し難い。特に Sn 側に於ける液相線の傾斜は著しく急であるために、熱分析によつてこれを定めることは不可能に近い。

そこで著者等は、曩に著者等の一人⁽⁴⁾の考案した遠心

(4) 大日方、本誌、6 (1942), 179.

** 東北帝國大學金屬材料研究所

* 昭和 17 年 10 月本會第 12 回富山大會に發表

(1) Campbell-Mathews, J. Amer. Chem. Soc., **24** (1902), 258; J. Franklin, Inst., **53** (1902), 123.

(2) Shepherd E. S., J. Phys. Chem., **48** (1904), 233; Broniewski, Ann. Chim. Phys., **5** (1912), 60.

(3) M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen.