ニッケル鉱に関する研究 (第1報)*

— 鉱 の X 線 分 析 —

正 会 員 西 原 清 廉**

正 会 員 近 藤 良 夫***

山 本 龍 太 郎****

Studies on the Nickel Matte (1st Report)

—X-Ray Studies on the Nickel Matte—

Kiyokado NISHIHARA, Yoshi KONODO and Ryutaro YAMAMOTO

Studies with the X-ray powder photographs were performed on the specimens of the ternary system Ni-Fe-S and on the specimens taken from the nickel converter. The purpose of this study is to clarify the relations between the composition of the nickel matte and the components stable in the equilibrium.

In the binary system Ni-S, the compounds Ni_3S_2 , Ni_7S_6 and NiS were identified. The lattice parameters and the axial ratio of the hexagonal NiS were found to be

$$a=3.436kX, c=5.351kX \text{ and } c/a=1.557.$$

On the cubic $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, pentlandite, in the ternary system Ni-Fe-S, the lattice parameter a was measured, and the range of the existence of the compound was determined from the results of the X-ray. $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ exists between the composition 30.7 atom. % Ni, 22.2 atom. % Fe, 47.06 atom. % S and the composition 22.2 atom. % Ni, 30.7 atom. % Fe, 47.06 atom. % S. The lattice parameter a were

$$a=10.129kX \text{ for } (\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8 \text{ saturated with FeS and}$$

$$a=10.095kX \text{ for } (\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8 \text{ saturated with } \text{Ni}_3\text{S}_2.$$

The hexagonal continuous solid solution, the phase η , between NiS and FeS_{1+x} was also examined with the specimens in the section of 50 atom. % S. Its lattice parameters and the axial ratio decreases linearly with increasing the content of nickel.

From the results of the measurements of the lattice parameter a of the $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ found in the specimens of the ternary system and the results of the identification of the phases in the specimens of the ternary system, a part of the isothermal section at 680°C , presented by D. Lundqvist⁽⁵⁾ was revised (see Fig. 1 and Fig. 4). According to this revision, the content of nickel in the Ni-Fe alloy phase equilibrated in the region $\gamma+\epsilon+\pi$ is considered to be 50 to 60 atom. %.

The results of the measurements on the specimens taken from the nickel converter coincide well with those of the ternary system Ni-Fe-S artificially prepared.

1. 緒 言

わが国で行なわれる珪苦ニッケル鉱からの金属ニッケルの製錬においては、ふつうまず鉱石をコークス、石膏などとともに熔鉱炉に装入して Ni, Fe, S よりなる粗鉱をつくる。ついでこの粗鉱を転炉で製錬して、主として Ni, S よりなる濃鉱とし、これを直接陽極として電解するか、または濃鉱を酸化焙焼、還元、鑄造のち粗金属ニッケル陽極として電解精製して電解ニッケルを製造し

ている。

この製錬の中間の工程で生ずる Ni-Fe-S 三元系のニッケル鉱は Ni_3S_2 , FeS , $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ などの硫化物相のほかに金属相 (Ni または Ni-Fe 合金) を含むとされているが、鉱の組成と平衡成分との関係については、従来の研究になお不一致が多く、充分な解明がなされたい。またニッケル鉱は一般に強磁性を示すが、その磁化の強さ、磁気変態点なども組成によっていろいろしく相違する。

ニッケル鉱に関する従来の研究を総括するとつぎのとおりである。

K. Bornemann¹⁾ は Ni_3S_2 -FeS 擬二元系について熱分析による検討を行ない、 $(\text{FeS})_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ なる三元化合物

* 昭和35年10月26日受理

一部日本鉱業会昭和34年秋期大会 (於熊本) にて発表した。

** 工博, 京都大学教授 冶金学教室

*** 工博, 京都大学助教授 冶金学教室

**** 昭和電工株式会社大町工場

が存在すると報告した。その後 R. Vogel および W. Tonn²⁾ は Ni-Fe-S 三元系のうちの Ni-Fe-FeS-Ni₃S₂ 擬四元系について熱分析および顕微鏡による観察を行ない、平衡状態図を作成した。この平衡状態図において彼らは (FeS)₂Ni₃S₂ の存在をみとめている。さらに数種類のニッケル鉾試料について、その磁気変態点を測定している。G. A. Harcourt³⁾ は Ni-Fe-S 三元系において (Ni, Fe)₉S₈ (Pentlandite相) が存在することを確認した。

最近 D. Lundqvist^{4), 5)} は Ni-S 系および Ni-Fe-S 系について、主として粉末法によるX線分析を行ない、Ni-S 系のうちの Ni-NiS 部分系については Ni₃S₂ (δ 相, 菱面体晶系), Ni₆S₅ (σ 相, 斜方晶系), Ni₅S₄ (ϕ 相, 結晶系不明), NiS (η 相, 六方晶系) の存在を、また Ni-Fe-S 系の硫黄 50atom. % 以下の領域については (Ni, Fe)₉S₈ (π 相, 立方晶系) の存在を確認し、これらの化合物の格子常数を測定した。またこれらの結果にもとづいて、200°C および 680°C における Ni-Fe-S 系等温平衡断面図を作成した。Ni-Fe-S 三元系のうちの Ni-NiS-FeS-Fe にかこまれる部分についてこの二つの温度の断面を比較すると、両者の間に大きい差はみとめられない。

板谷、島田および安藤⁶⁾ はニッケル鉾についてX線分析を行ない、(Ni, Fe)₉S₈ の存在を確認した。

さきに述べたようにニッケル鉾はふつう Ni-Fe 合金を含んでいるので、鉾の磁氣的性質はそのなかに存在する Ni-Fe 合金の磁氣的性質により大きく影響される。Ni-Fe 合金は特異な磁氣的性質を示すことがふるくから知られている。その組成と磁氣的性質との関係については $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に関して M. Peschard^{7), 8), 9)}, A. Pickles および W. Sucksmith¹⁰⁾, K. Hoselitz および W. Sucksmith¹¹⁾ など また Ni₃Fe の規則—不規則変態に関して O. Dahl¹²⁾, O. Dahl および J. Pfaffenberger¹³⁾, 茅¹⁴⁾, E. Jossa¹⁵⁾, J. Wake-lin および E. L. Yates¹⁶⁾, W. Sucksmith¹⁷⁾ などの数多くの研究がある。またニッケル鉾の磁氣的性質と組成に関する研究は上記の R. Vogel および W. Tonn²⁾ の研究以外には見出されなかつた。

ニッケル鉾に関するこれらの組成と平衡成分または磁氣的性質との関係の検討は、転炉製錬、ニッケル鉾と熔成燐肥との同時製錬、濃鉾の酸化焙焼、ニッケル鉾の磁選などのニッケル製錬の諸問題を

第 1 表 (I)

試料番号	wt. % Ni	wt. % Fe		試料番号	wt. % Ni	wt. % Fe	
1	85.00	15.00	Ni ₃ S ₂	6	68.71	31.29	Ni ₆ S ₅
2	80.00	20.00		7	68.10	31.90	Ni ₇ S ₆
3	75.00	25.00		8	65.00	35.00	NiS
4	73.30	26.70		9	64.67	35.33	
5	70.00	30.00					

(II)

試料番号	atom. % Ni	atom. % Fe	atom. % S	試料番号	atom. % Ni	atom. % Fe	atom. % S
67.5•02.5•30	67.5	2.5	30	50•07•42	50	7.5	42.5
65•05•30	65	5	30	45•12•42	45	12.5	42.5
60•10•30	60	10	30	40•17•42	40	17.5	42.5
50•20•30	50	20	30	35•22•42	35	22.5	42.5
40•30•30	40	30	30	50•05•45	50	5	45
30•40•30	30	40	30	45•10•45	45	10	45
20•50•30	20	50	30	40•15•45	40	15	45
15•55•30	15	55	30	35•20•45	35	20	45
62.5•02.5•35	62.5	2.5	35	30•25•45	30	25	45
60•05•35	60	5	35	25•30•45	25	30	45
55•10•35	55	10	35	20•35•45	20	35	45
50•15•35	50	15	35	10•45•45	10	45	45
45•20•35	45	20	35	5•50•45	5	50	45
40•25•35	40	25	35	50•02•47	50	2.5	47.5
35•30•35	35	30	35	45•07•47	45	7.5	47.5
30•35•35	30	35	35	40•12•47	40	12.5	47.5
25•40•35	25	40	35	35•17•47	35	17.5	47.5
20•45•35	20	45	35	40•10•50	40	10	50
15•50•35	15	50	35	30•20•50	30	20	50
10•55•35	10	55	35	20•30•50	20	30	50
55•05•40	55	5	40	10•40•50	10	40	50
50•10•40	50	10	40				
45•15•40	45	15	40	PD Ni 1	32.8	20.1	47.1
40•20•40	40	20	40	PD Ni 2	31.8	21.1	47.1
35•25•40	35	25	40	PD Ni 3	30.7	22.2	47.1
30•30•40	30	30	40	PD	26.5	26.5	47.1
25•35•40	25	35	40	PD Fe 1	22.2	30.7	47.1
20•40•40	20	40	40	PD Fe 2	21.2	31.7	47.1
15•45•40	15	45	40	PD Fe 3	20.1	32.8	47.1
10•50•40	10	50	40	PD Fe 4	19.1	33.8	47.1
05•55•40	5	55	40	PD Fe 5	17.6	35.3	47.1

解明する上にきわめて重要である。本研究においては人工的に合成した種々の組成のニッケル鉾、および転炉から採取したニッケル鉾についてX線分析、磁化の強さの測定、熱磁気分析などを行ない、ニッケル鉾の組成と平

第 1 図

成分ならびに磁氣的性質との関係について検討を行なった。

本報告の第1報においては主としてX線分析について、また第2報においては主として磁氣的性質についての検討結果を述べる。

2. 試料および測定方法

2.1 試 料

1. に述べたニッケル鉍に関する従来の研究を検討し、ほぼ妥当と思われる D. Lundqvist の 680°C 等温断面図⁽⁵⁾ (第1図)を参照して第1表に示す71種類の組成の Ni-S および Ni-Fe-S 系試料を合成した。

試料の合成方法はつぎのとおりである。ニッケルは電解ニッケルの削り屑を 10⁻⁴mmHg の真空中で 850°C、2時間脱ガス処理を行なったものを、鉄は電解鉄の削り屑をまず 1,000°C、70 時間水素処理した後 10⁻⁴mmHg の真空中で 800°C、2時間脱ガスを行なったものを、また硫黄は市販の最純硫黄華を熔融冷却後粉碎し、12~28mesh[□]の粒度に調整したものを出発原料とした。これらのニッケル、鉄、硫黄を、第1表に示す割合で、各試料とも全量 3g になるように秤量した後、外径 8mm の透明石英管に真空封入する。この石英カプセルを縦型電気炉中に吊し、100°/hr の昇速温度で 900°C まで加熱し、この温度に24時間保持した後冷却する。この生成物を石英カプセルからとりだし、破碎のちあらたに石英管に真空封入して、300°/hr の速度で 1,100°C まで加熱し、この温度に5時間保持して均一化を行ない、600°C まで炉内放冷して 600°C に15時間保持した後空冷した。この作製方法において試料の酸化、揮発などによる損失はほとんど認められず、ほぼ均一な試料を得ることができた。

このほかに、住友金属鉱山四阪島製錬所から送付を受けたニッケル鉍の試料についても検討を行なった。その試料の分析値を第2表に示す。

第 2 表

試 料	wt. % Ni	wt. % Fe	wt. % S	wt. % Co
熔鉱炉からの粗鉍	22.74	53.08	19.17	1.36
第1回の撪鉍後の鉍	37.25	28.93	26.66	1.85
第2回の撪鉍後の鉍	68.43	4.01	22.92	1.54
精 鉍	79.25	0.22	18.60	0.88

第1表、第2表の試料組成を Ni-Fe-S 三元図の上に示すと第2図のようになる。同図からわかるように、転炉製錬の途中でニッケル鉍の硫黄品位は一旦上昇した後、製錬の末期においてふたたび低下する。

第 2 図

また以下の文中では、便宜上三元系試料の組成をあらわすのに、Ni, Fe, S の順にそれぞれの原子百分率を用いて、たとえば Ni 65atom. %, Fe 5atom. %, S 30atom. % の組成の試料を 65・05・30 のように 6 桁の数字で示すこととした。

2.2 測定方法

X線分析に使用した装置は島津製作所製水冷式回転対陰極型X線発生装置であつて、対陰極に Fe を用い、MnO₂のフィルターでK_β線を透過して撮影を行なった。撮影条件は二次電圧 35kV、電離電流 10mA、露出時間は90分である。円筒型カメラを使用し、X線フィルムには富士写真フィルム工業製工業用 200X 線フィルムを使用した。

3. 測 定 結 果

3.1 Ni-S 二元系

第1表に示す Ni-S 系の試料について粉末法によるX線分析を行なった。1. に述べたように、Ni-S 系のうちで Ni から NiS までの組成範囲においては、Ni₃S₂、Ni₆S₅、Ni₇S₆、NiS の4種類の化合物が報告されており^{(4), (18), (19)}、そのうちで Ni₇S₆ の結晶形は明らかにされていない。

第3図にこれら化合物の組成に相当する試料のX線回折線を示した。このうち NiS の試料の回折線から Cohen の最小二乗法⁽²⁰⁾を用いて、格子常数 a, c 、軸比 c/a を求めてつぎの値を得た。

$$a = 3.436 \text{ \AA}, c = 5.351 \text{ \AA}, c/a = 1.557.$$

第 3 図

これらの値は D. Lundqvist⁴⁾ の測定値とほぼ一致している。また第3図から明らかなように、 Ni_6S_5 に相当する組成の試料の回折線は Ni_3S_2 と Ni_7S_6 との混合物のような回折線を示し、 Ni_6S_5 の回折線は確認できなかった。これは Ni_6S_5 が $400\sim 560^\circ\text{C}$ の間の温度において安定な化合物¹⁹⁾であり、一方本研究の試料はいずれも 600°C から急冷しているの、 Ni_6S_5 相が明瞭にあらわれなかつたためと解釈される。

3.2 Ni-Fe-S 三元系

Ni-Fe-S系の試料について粉末法によるX線分析を行ない、各試料について確認された相を第4図に示した。

この第4図においては D. Lundqvist の記号にしたがい、 Ni_3S_2 を δ 相、 Ni_7S_6 を φ 相、 NiS を η 相、 $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$

第 4 図

を π 相、 FeS を ϵ 相、Ni-Fe 合金相を γ 相として示してある。第4図の結果は π 相よりも Ni 側では第1図の Lundqvist の結果とほぼ一致するが、 π 相よりも Fe 側では一致していない。すなわち Lundqvist の等温断面図によれば $\gamma + \epsilon + \pi$ 相が存在すべき試料番号 $20 \cdot 50 \cdot 30$, $15 \cdot 50 \cdot 35$, $10 \cdot 50 \cdot 40$, $05 \cdot 50 \cdot 45$ の試料においては、本研究では π 相を確認できず、 γ 相と ϵ 相のみが確認された。また試料番号 $30 \cdot 40 \cdot 30$, $30 \cdot 35 \cdot 35$, $25 \cdot 35 \cdot 40$ の試料は Lundqvist によれば $\gamma + \pi$ 相であるべきであるが、 π 相、 γ 相のほかに ϵ 相も確認された。

本研究において作製した Ni-Fe-S 三元系試料の組成範囲内には三元化合物である Pentlandite, $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ が含まれている。 $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ は立方晶系に属し、その

存在範囲は G. A. Harcourt²⁾ によると $(\text{Fe}_{18}, \text{Ni}_{18})\text{S}_{32}$ から $(\text{Fe}_{24}, \text{Ni}_{12})\text{S}_{32}$ にわたって存在すると報告されており、また D. Lundqvist³⁾ によると、その存在範囲は $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ni})$ の値で最大値 $58 \pm 2\%$ から最小値 $42 \pm 2\%$ にわたると報告されている。またその格子常数は Harcourt によると $(\text{Fe}_{18}, \text{Ni}_{18})\text{S}_{32}$ では $a = 9.91 \text{ kX}$, $(\text{Fe}_{24}, \text{Ni}_{12})\text{S}_{32}$ では $a = 10.09 \text{ kX}$ でありまた Lundqvist によると、 FeS 飽和の $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ については $a = 10.175 \text{ kX}$, Ni_3S_2 飽和のそれについては $a = 10.075 \text{ kX}$ である。本研究においては、この $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ の存在範囲とその格子常数を測定するため、この相の Fe 側および Ni 側の数種の組成の試料を作製し、この試料について粉末X線写真を撮影し、Straumanis²¹⁾ の方法により回折面の面指数を決定し、ついで Bradley および Jay²²⁾ の方法により格子常数を求めた。こうして得られた格子常数 a の値を第5図に示す。この図から明らかなように 格

第 5 図

第 6 図

子数 a の値は、Ni 30.7atom. % から 22.2atom. % の間の試料では、Ni 品位の上昇とともに直線的に減少するが、これよりも Ni 品位の高い試料でも、低い試料でもほぼ一定である。このことから $(Ni, Fe)_9S_8$ 相の存在範囲は Ni 22.2atm. % から 30.7atom. % にわたることが明らかとなった。またその格子常数は FeS 飽和の

$(Ni, Fe)_9S_8$ については $a=10.129kX$ 、 Ni_3S_2 飽和の $(Ni, Fe)_9S_8$ については $a=10.095kX$ と測定された。これらの結果は上に述べた Lundqvist の結果にほぼ近い。

つぎに硫黄の原子百分率が 30, 35, 40, 45, 50 atom. % の各断面の試料について、試料中に存在する $(Ni, Fe)_9S_8$ の格子常数 a の値を測定して第 6 図を得た。これから明らかなように、これらの各断面の試料中に存在する $(Ni, Fe)_9S_8$ の格子常数も Ni 品位の上昇とともに FeS 飽和の $(Ni, Fe)_9S_8$ から Ni_3S_2 飽和のそれに変化するに従い、各断面についてそれぞれ一定の Ni 品位範囲において変化している。この格子常数 a の変化点と第 4 図に破線で示した $\gamma+\pi$ 相と $\gamma+\epsilon+\pi$ 相との境界線および細い実線で示した $\gamma+\pi+\delta$ 相と $\gamma+\pi$ 相との境界線はよい一致を示した。したがってこれらの結果から、第 4 図に示したように、 $\gamma+\epsilon+\pi$ 相の安定領域では平衡する γ 相 (合金相) の組成は Lundqvist が示したように Ni 約 40atom. % のものではなく、それよりも更に Ni 品位の高い Ni 約 50~60atom. % のものであると考えられる。

さらに第 1 図に示した Lundqvist の 600°C 等温断面図によると、NiS から FeS_{1+x} にわたる六方晶系の全率固溶体である η 相が存在する。S 50atom. % の各試料について、X線写真の η 相の回折線から Cohen の最小二乗法²²⁾を用いて $(Ni, Fe)_9S_8$ 飽和の η 相の格子常数 a, c および軸比 c/a を求めた。第 7 図にこの結果を示す。これから明らかなように η 相の格子常数、軸比はともに Ni 品位の増加とともにほぼ直線的に減少するものと考えられる。

3.3 転炉から採取したニッケル鉾のX線回折

2.2 に述べた四阪島製鉄所の転炉から採取したニッケル鉾について粉末法によるX線分析を行なった。その組成はさきに第 2 表および第 2 図に示したとおりである。

X線分析の結果確認された相を第 3 表に示す。この結果は 3.2 に述べた Ni-Fe-S 三元系の試料の結果とよく一致した。

第 3 表

試 料	相
熔鉱炉からの粗鉾	$\gamma+\epsilon+\pi(?)$
第 1 回の捨カラミ後の鉾	$\gamma+\pi$
第 2 回の捨カラミ後の鉾	$\gamma+\delta+\pi$
精 鉾	$\gamma+\delta$

4. 要 約

ニッケル鉾の組成と平衡成分との関係について検討するため、人工的に合成した Ni-S 系、Ni-Fe-S 系の試料およびニッケル製鉄の転炉から採取した試料について粉末法によるX線分析を行ない、次の結果を得た。

第 7 図

(1) Ni-S 系のうち Ni から NiS までの組成範囲において確認された化合物は Ni_3S_2 , Ni_7S_6 , NiS の 3 種類であり, Ni_6S_5 は確認できなかった。これは Ni_6S_5 が $400\sim 560^\circ\text{C}$ において安定であるが, 本研究の試料は 600°C から急冷したたのであろうと思われる。また六方晶系に属する NiS の格子常数を測定して

$$a=3.436kX, c=5.351kX, c/a=1.557$$

を得た。

(2) Ni-Fe-S 系の試料について, 相の確認を行なった。その結果は $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ 相よりも Ni 側では Lundqvist の結果とほぼ一致するが, Fe 側では一致を示さない。また硫黄の原子百分率が 30, 35, 40, 45, 50atom. % の各断面の試料について, 試料中に存在する $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ の格子常数 a を測定した。この格子常数 a の値は Ni 品位の上昇とともに, $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ が FeS 飽和から Ni_3S_2 飽和に変化するにともない, 各断面においてそれぞれその断面に固有の Ni 品位範囲において減少している。この格子常数 a の変化点と, Ni-Fe-S 系の各試料についての平衡相の確認の結果とはよく一致し, またこ

れらの結果から $\gamma+\epsilon+\pi$ 相の安定領域で平衡する Ni-Fe 合金相の組成は Ni 約 50~60atom. % のものと推定された。

本系の三元化合物 $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ (Pentlandite) (立方晶系) の存在範囲および格子常数を測定した。その存在範囲は Ni 30.7atom. %, Fe 22.2atom. %, S 47.06atom. % から Ni 22.2atom. %, Fe 30.7atom. %, S 47.06atom. % にわたり, またその格子常数は FeS 飽和のものについては $a=10.129kX$, Ni_3S_2 飽和のものについては $a=10.095kX$ であつた。

また硫黄 50atom. % 断面の試料にあらわれる NiS-FeS_{1+x} 全率固溶体 η 相 (六方晶系) の格子常数 a, c および軸比 c/a を測定した。 η 相のこれらの値は試料の Ni 品位の増加とともに, 直線的に減少することが明らかとなった。

(3) 転炉から採取したニッケル鉾について相の確認を行なった結果は Ni-Fe-S 系の試料の結果とよく一致した。

謝 辞

本研究に使用したニッケル転炉鉾は住友金属鉱山株式会社四阪島製錬所から送付をうけた。同所の御厚意に対し謝意を表する。また本研究は文部省科学研究費の補助をうけた。あわせて謝意を表する次第である。

引用 文 献

- 1) K. Bornemann: *Metallurgie*, **5**, (1908), 61.
- 2) R. Vogel u. W. Tonn: *Arch. für das Eisenhüttenw.*, **3**, (1930), 769.
- 3) G. A. Harcourt: *Am. Mineralogist*, **27**, (1942), 63.
- 4) D. Lundqvist: *Ark. för Kemi, Mineralogi och Geologi*, **24A**, No. 21, (1947), 1.
- 5) D. Lundqvist: *ibid.*, **24A**, No. 22, (1947), 1.
- 6) 板谷, 島田および安藤: *日本鉱業誌*, **74**, (昭33), 927.
- 7) M. Peschard: *Rev. Métallurgie*, **22**, (1925), 490.
- 8) M. Peschard: *ibid.*, **22**, (1925), 581.
- 9) M. Peschard: *ibid.*, **22**, (1925), 663.
- 10) A. T. Pickles, W. Sucksmith: *Proc. Royal Soc., (London)* **A175**, (1940), 331.
- 11) K. Hoselitz, W. Sucksmith *ibid.*, **A181**, (1943), 303.
- 12) O. Dahl: *Z. für Metallkunde*, **24**, (1932), 107.
- 13) O. Dahl, J. Pfaffenberger: *Z. für Metallkunde*, **25**, (1933), 241.
- 14) 茅誠司: *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, (2), **2**, (2), (1938), 29, *Z. Metallkunde*, **31**, (1939), 212.
- 15) E. Josso: *Rev. Métallurgie*, **47**, (1950), 769.
- 16) J. Wakelin, E. L. Yates: *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B66**, (1953), 221.
- 17) W. Sucksmith: *J. Phys et Radium*, **12**, (1951), 430.
- 18) K. Bornemann; *Metallurgie*, **5**, (1908), 13; **7**, (1910), 667.
- 19) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (1958), 1034, McGraw Hill.
- 20) M. U. Cohen: *Rev. Sci. Instruments*, **6**, (1935), 68; **7**, (1936), 155.
- 21) M. Straumanis: *Z. Krist.*, **104**, (1942), 167; *Am. Mineralogist*, **37**, (1952), 48.
- 22) A. J. Bradley and A. H. Jay: *Proc. Phys. Soc., (London)*, **B44**, (1932), 563.