

# 電鑄によつて得たる金、銅 及び 鉛の結晶組織<sup>(1)</sup>

研究囑託 理學博士 平 田 秀 樹  
理 學 士 田 中 嘉 穂

## 序 論

結晶は如何なる機構によつて成長するものであらうかと云ふ事は、種々なる金屬並びに合金の特性 及び 之等のものによつて製作せられた材料の性能等に關する諸問題を、學術的に或は工業的に深く研究する爲め、先づ考慮せねばならぬ事項である。殊に純學術的方面に於ては、輓近物理學上量子論に大なる變革が行はれた結果、在來の波動及び 物質と云ふ二つの概念の内容に不可分的な關係の儼存する事が認められるや、其更新した見解の下に固體を形成する空間格子の特性等が論ぜられる様になつて來た。従つて 金相學、結晶學或は電氣化學等に於て 研究せらるべき此結晶成長の機構の如きも、新たに書き換へられた理論的見地から、更に精細に之を吟味せねばならぬ必要に迫られて居る。而して、電鑄金屬の内構を查べる事は斯の如き理論的考察の上にも、何らかの參考資料を提供するものと考へられる。

云ふ迄もなく、上記の電鑄金屬内構查察の如き研究には主としてX線の廻折現象を利用するのが最も便利であり、又實際今日迄に Glocker 及び Kaupp,<sup>(2)</sup> Bozorth,<sup>(3)</sup> Frölich 及び Clark<sup>(4)</sup> を始め多くの人々<sup>(5)</sup> によつて 既に電鑄金屬、殊に其等軸晶系に

- (1) 本篇の一部は既に Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., 15, 9 (1932) に發表した。
- (2) R. Glocker & E. Kaupp; Zeits. f. Phys., 24, 121 (1924).
- (3) Richard M. Bozorth; Phys. Rev., 26, 390 (1925).
- (4) Per K. Frölich & George L. Clark; Zeits. f. Elek. Chem., 31, 649 (1925), 及び Per K. Frölich, George L. Clark and Robert A. Aborn; Zeits. f. Elek. Chem., 32, 295 (1926).
- (5) Fritz Kirchner; Ann. d. Phys., 69, 59 (1922).  
大河内正敏; 理化學研究所彙報, 第二輯, 13 及び 536 頁(大正 12 年).  
中居富太郎; 大阪工大試験所報告, 第八回, 第 16 號(昭和 3 年).

屬するものに就き 數多の X 線による結晶組織(Crystalline Structure)の研究が行はれて居る。併し乍ら、之等の結果から総合的な斷案を下すには、銅族に屬する金屬の如く其結晶構造(Crystal Structure)が簡單で而もよく知られて居るものに関してさへ、實驗的論料の不足であると云ふ憾が無いでもない。是れ筆者等が本研究に着手した所以である。

此研究に於て吾々は曩に電鑄銀<sup>(6)</sup>に對して行つたと同様に電着せられた金及び銅の結晶組織を水鉛對陰極から出る不均質 X 線(Heterogeneous X-Ray)を用ひ、所謂透過検査法(Transmission Method)によつて調べ、更に之等の金屬と同じく面心立方空間格子を形成する鉛に就て同様な實驗を繰返して見た。其結果、今日迄一般に知られて居た所のものに多少修正すべき點の存在する事が發見せられたので、之等の事實を主として茲に述べる事にしよう。

## 實 驗 結 果

### 1. 金

先づ最初に大阪造幣局に於て種々なる電解條件の下に、金、銀及び銅等の上に電着せしめた金箔の内構を調べ、次で第一表の上の行に示した様な操作によつて得た海綿狀の電鑄金試料(第一圖參照)に就て 前と同様な實驗を繰返して見た。上記の内構査察は試料に種々なる方向から X 線を透過せしめて行つたのであるが、其結果如何なる場合に於ても Debye-Hull 環のみより成る干涉圖形が得られたに過ぎなかつた。而して之等の干涉圖形上に現れた Debye-Hull 環の半徑が金の空間格子、即ち常數の  $4.08 \text{ \AA}$  なる面心立方格子に特有なものであつた事は云ふ迄もない。第二圖には 其一例と

第一表 電鑄金 及び 銅の干涉圖形

試料	電 解 液	電 流 密 度 (in amp./cm <sup>2</sup> )	電 解 電 壓 (in volt)	溫 度	干 渉 圖 形
金	140 cc. AuCl <sub>3</sub> の飽和 水溶液, 10 c.c. HCl	0.14	1	20° C	Debye-Hull 環
銅	4 % Cu, 10 % SO <sub>3</sub> , 86 % H <sub>2</sub> O (in gr. %)	0.17	0.2	37° C	放射帶或は規則正し き Laue 斑點の聚合

(6) H. Hirata & H. Komatsubara; Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., **10**, 95 (1926), or Zeits. f. anorg. u. allgem. Chem., **158**, 137 (1926).

して、銅板上に電着せしめた金箔試料から得た干涉圖形が示されて居るが、此圖形は試料に垂直に X 線を衝てた際、試料から 3.2 厘の距離にある寫眞乾板上に生じたものである。

上に述べた事實により、電鑄金試料内に於て金の微結晶は何等の規則立つた組織を形成せず、雜然と聚積するものと斷定する事が出来る。

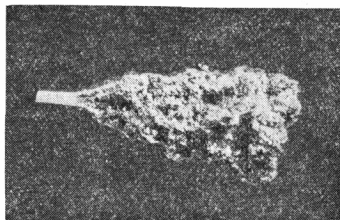
## 2. 銅

電鑄銅試料としては最初に豫め種々なる濃度 (0.5 乃至 1 N.) の硫酸銅溶液を作り、之に種々なる強さの電流 (0.07 乃至 0.035 amp./cm<sup>2</sup>) を通じて沈積せしめたものを用ひたのであつた。斯る操作によつて得た試料は其形狀に大小 (直徑 0.7 乃至 1.2 mm.) こそあれ、

孰れも葡萄狀 (Botryoidal Form) を成して居る。之等の試料を X 線によつて調べて見たが、金の場合と同様に其各の内部に於ける微結晶の配列には何等の統制をも認める事が出来なかつた。此事は嘗て Bozorth<sup>(7)</sup> 或は竹山理學博士<sup>(8)</sup> が發見したと同じく、銅は電着せられた際、其微結晶が規則立つた配列をなす傾向の少ない事を示すものであらう。

次に久原の日立鑛山で大體第一表の下の行に示した様な電解條件の下に沈積せしめた電鑄銅の内構を調べて見た。之等の電鑄銅試料は其直徑が 1.5 乃至 3.5 耗の不規則な柱狀或は錐狀(第三圖参照)をなし、ある物は其軸が陰極面に垂直に、又ある物は之

第一圖 電鑄金の外貌 (1:1)



第二圖 電鑄金の X 線干涉圖形



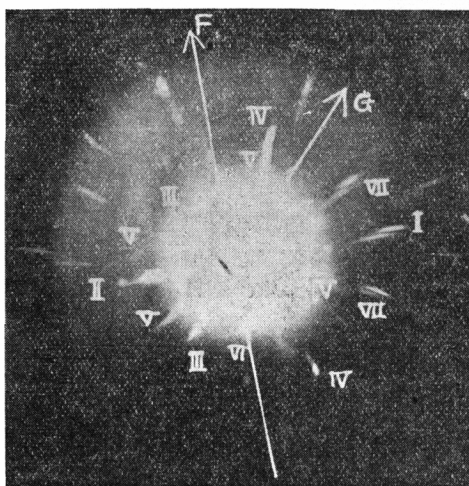
(7) Loc. cit.,

(8) S. Takeyama; Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. 13, 363 (1928).

と一定角度傾いて析出して居る。斯の如き試料を其儘用ふるときは、それが餘り龍大な爲めX線を著しく吸収するのみならず、陰極面から截り取つた場所に生じた機械的歪の影響を受ける俱があつたので、已むを得ずX線を衝てる前に各試料を稀い硝酸に浸して其表面に近い部分を取除いたのであつた。

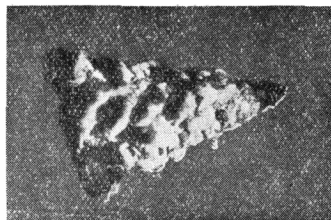
今試料を稀硝酸中に浸蝕して見ると、其表面に數多の結晶面が現れたのであるが、就中最も大きな面は試料の柱體或は錐體軸 (Prismatic or Pyramidal Axis) に平行して居る事が認められた。此最も大きな結晶面に垂直に投射X線線束を衝て Laue 映像を撮つて見ると、多くの場合第四圖に示す如く

第四圖 銅のX線干涉圖形



殆ど眞つ直な放射帯 (Radiating Band) のみより成る干涉圖形が得られたのであつた。斯く放射帯を主とした干涉圖形の生ずる事によつて、試料は少くとも其大部分が所謂纖維狀組織となつて居るものと考へられる。更に詳しく云へば、第五圖に示す如く試料の大部分を構成する微結晶の各に於ける或一つの結晶學的方向(例へば 或一定の晶軸又は或一定の原子平面への法線)が他の微結晶の之に對應する方向と平行して居ると云ふ事以外には何等の統制をも有せぬ組織を纖維狀組織と稱し、其特殊な結晶學的方向を纖維軸の方向と呼んで居るが、斯の如き結晶組織をなせる試料にX線が衝つた際生ずる干涉圖形は、恰度1個の單晶にX線を衝てつゝ其纖維軸となつて居る結晶學的方向に平行な直線を軸として廻轉せしめた場合に生ずる干涉圖形と等しくならねばならぬ。而も1個の單晶

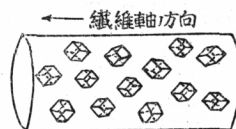
第三圖 電鑄銅の外貌



×19

Figure 5: Schematic diagram of a fiber-like crystal structure. It shows a cylindrical volume containing several small, randomly oriented crystal grains. An arrow labeled '纖維軸方向' (Fiber axis direction) points to the left, indicating the preferred orientation of the grains.

第五圖



に X線を衝て、廻轉せしめた際の干渉圖形は、前に述べた様な放射帯のみより成つて居る事を其特徴とする。夫れ故、今調べて居る電鑄銅の各試料は少くとも大部分、Glocker 及び Kaupp が確めたと同様に纖維狀組織を成して居るものと考ふべきあらう。加之、干渉圖形上の放射帯が中央黒圈(Central Spot)附近に於て殆ど眞つ直に射出して居る事から、簡単な幾何學的考察<sup>(9)</sup>により試料の纖維軸、即ち微結晶の共通軸の方向は投射 X線の方向に垂直であり、従つて試料の最も大きな面に平行して居るものと推定することが出来る。

そこで、西川正治教授等<sup>(10)</sup>が始めて考察せられた纖維軸の方向を干渉圖形上に於ける放射帯の角度的分布によつて決定する方法に準據し、乾板上に現れた干渉圖形を次に示す(1)、(2)及び(3)なる關係を用ひて理論的に得た結果と比較して見た。

$$L \tan 2\theta = r \quad (1)$$

$$\cos \beta = \frac{h_1 l + h_2 m + h_3 n}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \quad (2)$$

$$\cos \beta = \sin \theta \cos \alpha + \cos \theta \sin \alpha \cos \psi \quad (3)$$

但し上式(1)、(2)及(3)に於て、L は試料と寫眞乾板との間の距離、 $\theta$  は投射 X線線束の入射餘角(Glancing Angle)、r は反射 X線の寫眞乾板に衝る點と中央黒圈(Central Spot)の中心との間の距離、 $\alpha$  は投射 X線線束が纖維軸と成す角、 $\beta$  は放射帯を反射した原子平面への法線が纖維軸となす角、 $\psi$  は纖維軸並びに投射 X線線束を含む平面の寫眞乾板と交る線を基線とし、中央黒圈の中心を極として測つた放射帯上に在る一點の方位角(Azimuth)を示して居る。

上記の比較は吉田式結晶儀(Yoshida's Crystallographic Scale)<sup>(11)</sup>を用ひて容易に之を行ふ事が出来る。其結果、第六圖に示す様な幾何學的關係が電鑄銅の結晶と試料の外形並びに投射 X線の方向との間に成立する事が判明した。此第六圖に於て、小さい圓は銅結晶の極點圖(Pole Figure)を其赤道面上に垂直に投射したものであつて、結晶

(9) e. g., A. Ono; Memoirs of Coll. Engineering, Kyushu Imp. Univ., 2, 247 (1922) を参照せよ。

(10) S. Nishikawa & S. Ono; Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., 7, 131 (1913).

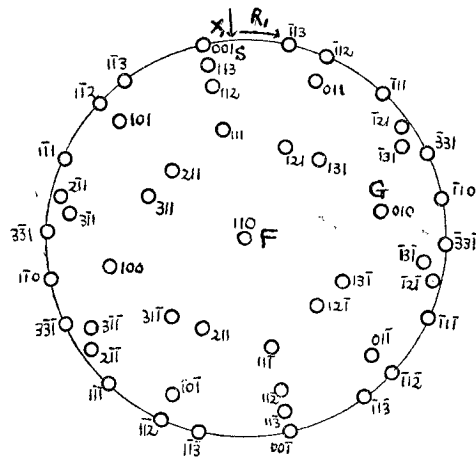
(11) U. Yoshida; Japanese J. Phys., 4, 133 (1927) 及び S. Takeyama; Memoirs of Coll. of Science, Kyoto Imp. Univ., 11, 467 (1928).

學上<sup>20</sup>に採用せられて居る投射法によつたものではない。第六圖を見ても判る様に、電鏡銅の微結晶は矢張り Glocker 等の見解の如く、其斜方十二面體の面(Rhombododecahedral Face) (110)の一つに垂直な方向 F を共通軸として沈積する傾向のある事、及び此共通軸の周りに各微結晶の廻轉<sup>(12)</sup>  $R_1$  は非常に不完全であつて、第四圖に示した放射帯の如きは之に對應する最大廻轉角度が僅かに  $19^\circ$  に過ぎぬ事が判

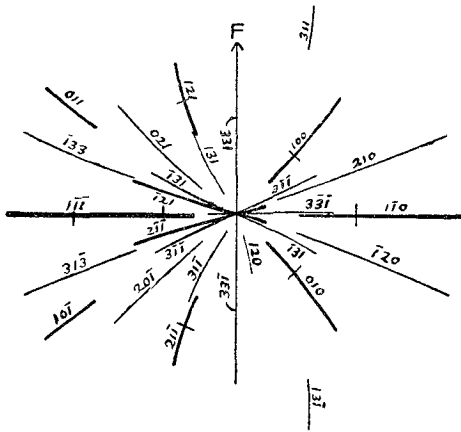
明した。併し乍ら、試料成長の最も盛んな方向 G は今日迄一般に考へられて居た様に

此共通軸の方向と一致せず、之と  $45^\circ$  傾いて居る正立方體の面 (Cubic Face) (100) に垂直な方向と略ほ一致する事が発見せられたのは注意せねばならぬ事であらう。尙試料の最も大きな面 S は他の正立方體の面と略ほ平行して居る事も亦確められたのであつた。第七圖は今述べた様な結晶組織に、X線が  $X_1$  なる方向から衝つた場合に生ずべき放射帯の理論的位置を示したもので

第六圖



第七圖



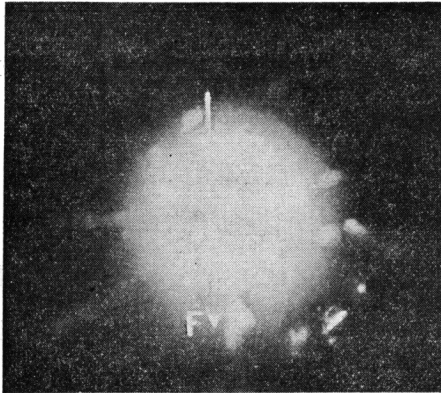
(12) 纖維狀試料内に於ける微結晶相互の位置は其纖維軸となつて居る結晶學的方向を軸とした一つの單品の廻轉角度によつて表す事が出来る (48 頁参照)。試料が純粹な纖維狀組織のものなれば此廻轉角度の最大限は  $360^\circ$  となるが、組織が纖維狀のものから單品に近い内構のものに推移するに連れて上記の最大廻轉角度は次第に減少する。此最大廻轉角度の大なる場合には、纖維狀試料内に於て各微結晶の廻轉が完全であると云ひ、小なる場合には、之が不完全であると云ふのである。

(13) 第四圖等に複製せられた干涉圖形は之を原板と對照すると、左右が相反して居る。

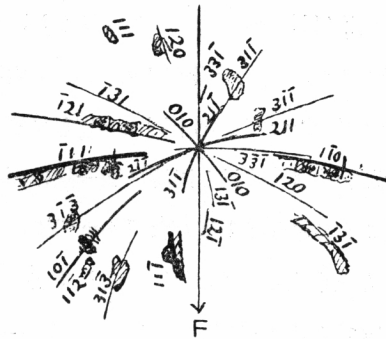
あるが、第四圖の原板<sup>(13)</sup>に實際現れて居る結果とよく一致して居る。

次に上記の見解が果して正しいか否かを更に確める爲めに、曩に實驗に用ひたと同一の電鑄銅試料の表面に斜にX線線束を衝て、其際に生じた干涉圖形を査べて見た、

第八圖

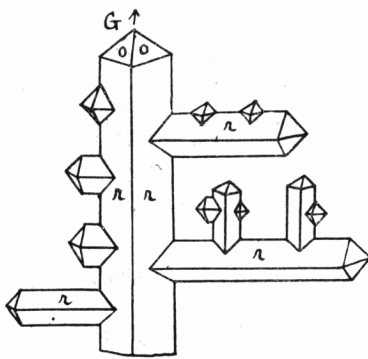


第九圖

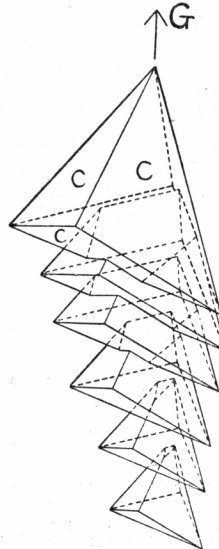


第八圖は第四圖を撮るに用ひたと同一な試料の纖維軸の方向と考へられた方向を投射X線線束の方向に對して20° 丈け傾けた際に、乾板上に現れた干涉圖形を複寫したものであるが、此圖の原板を其儘引き寫すと第九圖の影線を以て示されてある部分の様

第十圖 a. 平行連晶



b. 尖晶石型双晶

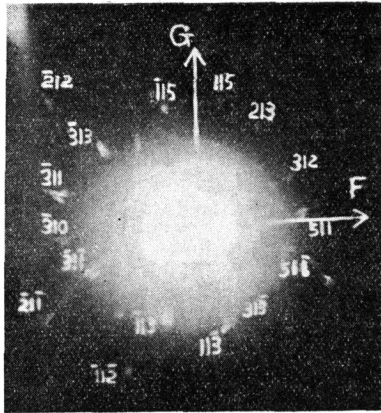


- o: 正八面體の面
- r: 斜方十二面體の面
- c: 正立方體の面

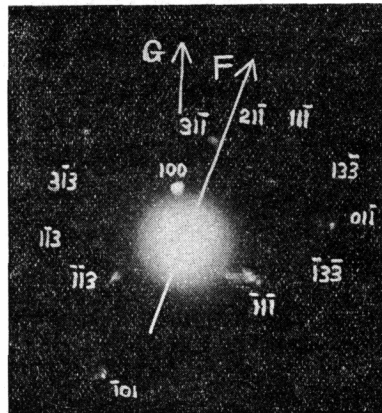
になる。然るに、若し上記の見解が正しいならば、銅結晶の主要な原子平面の反射によつて此場合に生ずべき放射帯の理論的位置は第九圖に於て 實線によつて示された様になり、實際乾板上に現れたものとよく一致する事が計算の結果判明する。夫れ故吾々の見解は先づ正しく、此種の電鑄銅試料の過半は之を構成する微結晶が斜方十二面體の面(110)への法線を共通軸とし、其周りに僅か廻轉して居る爲め、纖維狀組織となつては居るが、全體としては第六圖に投射してある様な銅の平行連晶(Parallel Growth Crystal)(第十圖 a 参照)に酷似した組織を有するものと考へられる。

尙今述べた試料と同時に同一陰極面上に電着した或る試料からは、第十一及び第十二圖に示す如き多少延びた Laue 斑點の一群より成る干涉圖形が得られた。此事は之等の試料が單晶に近い組織を成して居る事を示すものなるは云ふ迄もない。計算の結果、之等の試料は(110)なる原子平面の一つへの法線を軸とせる纖維狀組織の性質を極め

第十一圖 銅のX線干涉圖形



第十二圖 銅のX線干涉圖形



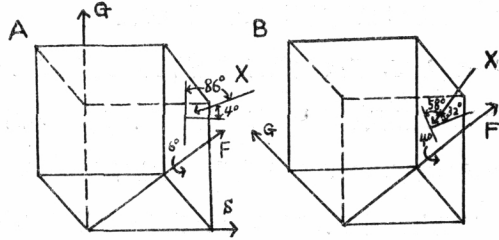
て僅か具有して居るが、微結晶の廻轉は非常に少く(4°乃至6°),其組織は殆ど平行連晶のそれと等しい事が發見せられたのであつた。第十一及び第十二圖に複寫せられた二つの干涉圖形を生ずべき銅結晶の投射X線に對する向き具合を圖示すれば、夫々第十三圖 A 及び B の様になる。

斯の如く、自然銅の平行連晶に對應する結晶組織が電解によつて生じた以上、自然銅の他の結晶型式である尖晶石型双晶(Spinel Type Twin)<sup>スピネル</sup>(第十圖 b 参照)に近い結晶



組織も亦電解によつて生じはしまいかと云ふ事は誰も考へる所であらう。實際調べて見た結果、此種の電鑄銅試料から得られる干涉圖形の内には尖晶石型双晶に近い組織の特性を現すものが一二発見出來たのであつた。第十四圖に示されて居る干涉圖形の如きは其典型的なものと考えられる。此干涉圖形の生ずる機構を調べて見ると恰度第十五圖に示す様な幾何學的關係の成立する事が発見出來たのであつた。

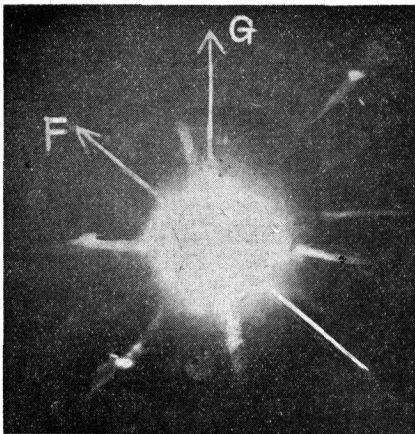
第十三圖



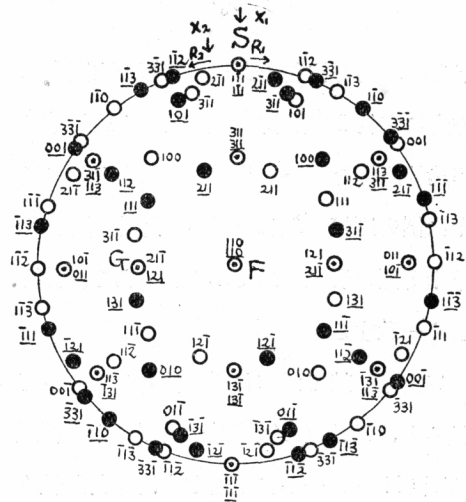
- X: 投射X線線束の方向
- F: 纖維軸の方向
- G: 試料成長の最も盛んなる方向
- S: 試料の最大なる面へ垂直なる方向

第十五圖に於て、黑白二種の小さい圓の聚合は夫々一つの銅結晶の垂直投射圖であ

第十四圖 銅のX線干涉圖形



第十五圖

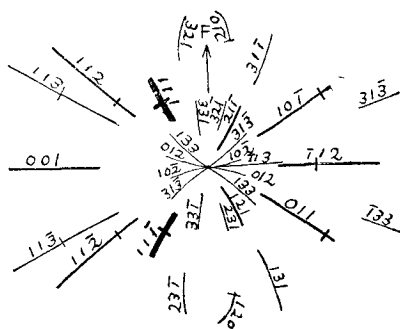


⊙は○と●の重合せるもの

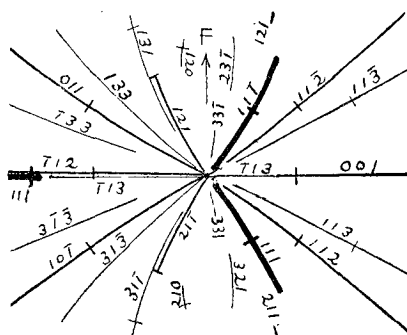
る事、曩に第六圖に掲げたものと變りが無い。而して黒い圓で示された原子平面を有する結晶は、白い圓で示された原子平面を有する他の結晶に對して、Sなる結晶面に垂直な軸の周りに180°だけ廻轉せしめた様な位置を取つて居る。加之、試料の最大

結晶面 S が正八面體の面 (Octahedral Face) (111) の一つと平行し、試料成長の最も盛んな方向 G は偏菱形二十四面體の面 (Icositetrahedral Face) (211) の一つへの法線と一致して、全く尖晶石型双晶と同じ構造となつて居るものと考へられる。唯之を構成する微結晶が前と同じく其菱形十二面體の面 (110) の一つへの法線を共通軸として廻轉して居る點のみが 完全な尖晶石型双晶と異なるのである。第十六圖 a は第十五圖に於て白い圓で示された原子平面の一群が  $R_1$  の方向に大約  $11^\circ$  廻轉した際生ずる放

第十六圖 a.



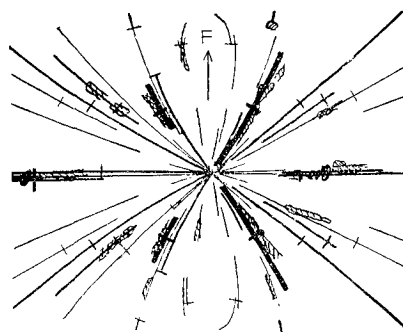
b.



射帯の理論的位置を表し、又第十六圖 b は黒い圓で示された原子平面の一群が  $R_2$  の方向に大約  $28^\circ$  廻轉した際生ずる放射帯の理論的位置を表したものであるが、之等の理論的曲線を重合せしむると第十七圖に於て實線で示された部分の様になり、實際第十四圖の原板に現れて居る 干涉圖形、即ち第十七圖の影線を以て示されてある部分とよく一致する。

以上銅に就て述べた所を綜合して考へて見ると、電鍍銅の微結晶は其斜方十二面體の面 (110) の一つに垂直な方向を共通軸として纖維狀に沈積する傾向を具有するが、試料發達の最も盛んな方向 及び 最大結晶面の現れる方向は 自然銅のそれと殆ど變りの無い事が判るのである。

第十七圖



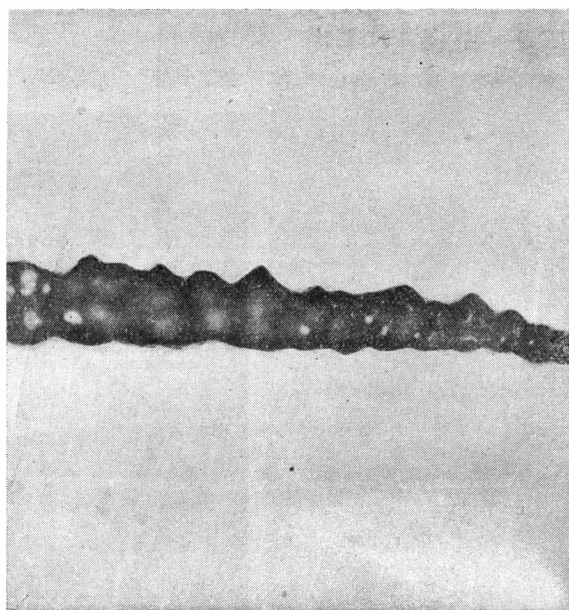
### 3. 鉛

上記の如き、試料發達の最も盛んな方向と纖維軸の方向との不一致は獨り電鑄の場合に認め得るのみならず、電鑄鉛に就て調べて見た結果、矢張り之を認める事が出来た。此實驗に使用した試料は大阪造幣局に於て、第二表に示すが如く種々なる環境の下に電着せしめたものであつて、大小種々なる針狀(直徑 0.06 乃至 0.15 m.m.)(第十八

第二表 電鑄鉛の干涉圖形

試料	電解液	電流密度 (in amp./cm <sup>2</sup> )	電解電壓 (in volt)	溫度	干涉圖形
No. 1	3 gr. Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O 100 c.c. H <sub>2</sub> O Trace CH <sub>3</sub> COOH		4	18°	放射帶
No. 2	5 gr. Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O 100 c.c. H <sub>2</sub> O 2.5 c.c. CH <sub>3</sub> COOH	0.1	3.5	20°	放射帶 或は Debye-Hull 環
No. 3	2.5 gr. Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O 100 c.c. H <sub>2</sub> O 1.3 c.c. CH <sub>3</sub> COOH	同上	同上	同上	同上
No. 4	1.3 gr. Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O 100 c.c. H <sub>2</sub> O 0.6 c.c. CH <sub>3</sub> COOH	0.08	4	同上	同上

第十八圖 a. 電鑄鉛(No. 3)の外貌



× 100

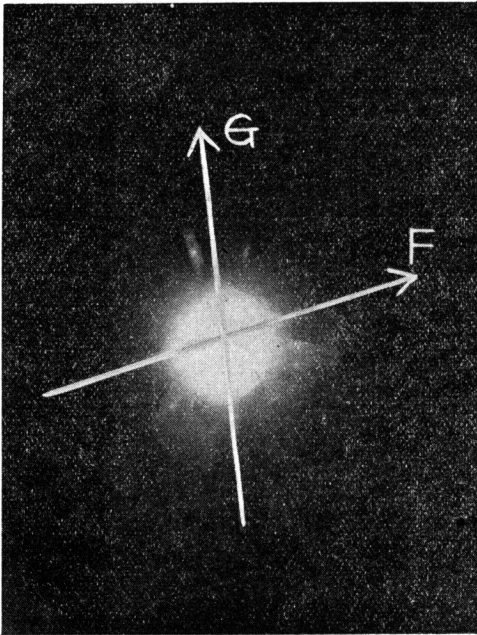
圖 a 參照)或は葉狀(直徑 0.7 乃至 3 m.m.)(第十八圖 b 參照)の外貌を有して居る。

第十八圖 b. 電鑄鉛(No. 3)の外貌

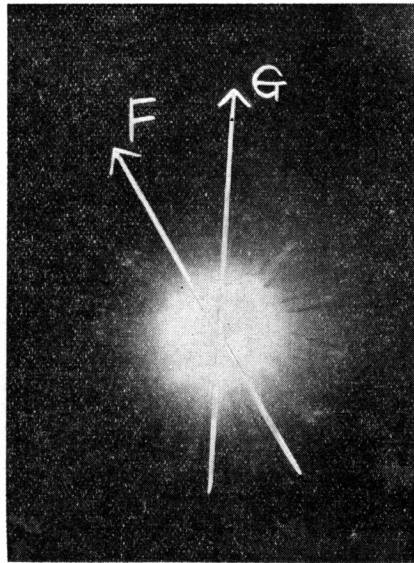


× 100

第十九圖 電鑄鉛(No. 1)のX線干渉圖形



第二十圖 電鑄鉛(No. 3)のX線干渉圖形



之等の醋酸鉛から得た電鑄鉛につて前と同様な内構査察を行つたが、其纖維軸の方向は嘗て Frölich, Clark 及び Aborn<sup>(14)</sup>が醋酸鹽以外の鉛の鹽類（硝酸鹽、過クロル酸鹽、硼弗化水素酸鹽等）から電着せしめた試料に就て得た結果と同様に、一つの偏菱形二十四面體の面(211)への法線と一致する事を想像し得たに過ぎなかつた。併し乍ら、試料發達の最も盛んな方向は時には上記の纖維軸の方向 F と一致する事もあるが、屢ば之と  $80^{\circ} 24'$  (第十九圖参照)或は  $33^{\circ} 34'$  (第二十圖参照)の角をなせる他の偏菱形二十四面體の面への法線と一致する場合もある事が發見出來たのであつた。

## 結 論

以上本篇に於て述べた等軸晶系に屬する電鑄金屬の内構に關する研究結果を綜合すると、之等の金屬は電解條件の差異により今日迄に既に大體發見せられて居る様な種なる結晶組織を成して沈積する事、及び之等の金屬の形成する纖維狀組織に於て微結晶の共通軸となるべき方向は在來知られて居た所と變りの無い事が確められたに過ぎぬが、電鑄金屬試料成長の最も盛んな方向、其他細部に互つては今迄の見解と異つた結論に到達する。銅が電鑄せられた際に於ける如く自然銅と同様な結晶組織が生じる事等から推察すると、電解生成物が沈積せられる機構は一般に固體が溶液から析出する場合のそれと大差なく、電解電流は單にイオンを集める作用をなすに過ぎぬではあるまいかと考へられる。

尙本研究は宇野研究室に於て行はれたものであるが、筆を擱くに當り之に對して種種と有益な御助言と御便宜とを與へて下さつた 宇野傳三教授に對し 謹んで感謝の意を表する次第である。更に本研究に必要な多くの試料は久原鑛業株式會社電鍊課長木俣泰清博士 及び 大阪造幣局鍊金課長小松原久治博士から戴いたものなるを記し、以て兩氏にも亦深く謝意を披瀝し度いと思ふ。

(14) Loc. cit.