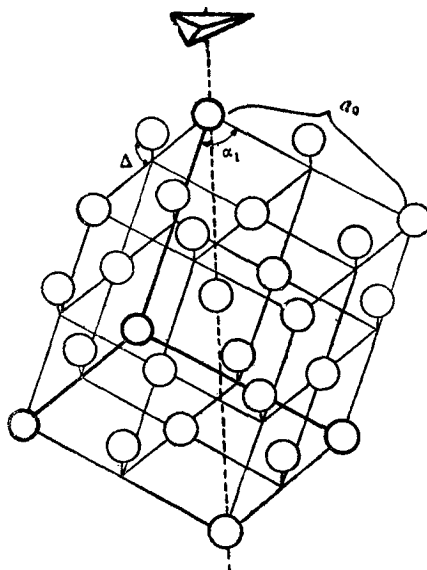


纖維狀組織を成せる電鑄金屬内に 於ける 微結晶共通軸の方向⁽¹⁾

研究囑託 理學博士 平 田 秀 樹

前篇に於て述べた所は盡く等軸晶系に屬する金屬が電着せられた場合に關するものである。之等の等軸晶系に屬する金屬は其晶軸が之に對應する原子平面への法線と一致する事を其特徴とする。それ故、一般に金屬が電着せられた際に於て成立する纖維狀組織の共通軸、其他種々なる特殊な方向と一致するものは其金屬微結晶の晶軸なりや、將た原子平面への法線なりやと云ふ問題が残されて居る。そこで筆者は此問題を解決する爲め、先づ 蒼鉛 及び 鋨^{フレンチモニイ}の如く其空間格子が極めて特殊な型式に屬するものに就き、等軸晶系金屬の場合と同様にモリブデナム對陰極から出る不均質X線を用ひて、所謂透過検査法に據る内構査察を行ひ、次で四方晶系に屬する白色錫(White Tin)、六方晶系に屬する亞鉛 及び カドミウムに就て此實驗を繰返したのであつた。本篇に於いては之等の實驗結果に就て検討する事にしよう。

第一圖 鋨型空間格子



鋨 $a_0 = 6.20 \text{ \AA} \cdot \text{U.}, \alpha_1 = 86^\circ 58'$
 $\Delta = 0.03 t_0$
 蒼鉛 $a_0 = 6.54 \text{ \AA} \cdot \text{U.}, \alpha_1 = 87^\circ 34'$
 $\Delta = 0.027 t_0$
 (t_0 = 三重對稱晶軸の長さ)

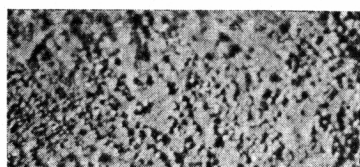
(1) 本篇の一部分は既に電氣評論、第16巻、第7號、651(昭和3年)、第8號、761(昭和3年)第19巻、第4號、381(昭和6年)、Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., 11, 429(1928)及びAnniversary Vol. dedicated to Prof. M. Chikashige, 261(1930)に分割して發表した。

實驗結果

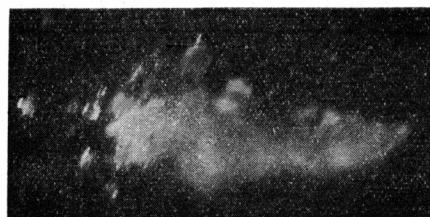
1. 蒼鉛及び銻

今述べんとする實驗結果の内、銻型空間格子(第一圖参照)を形成する金屬、即ち蒼鉛及び銻の両者が電着せられた場合に關しては既に其全部を出版⁽¹⁾した故、細目に互つて再び茲に絮説する必要はあるまいと思ふ。唯其概略を述べると、此實驗は第一表に示す如く、種々なる電流密度(0.025乃至0.07アムペヤー毎平方糎)で電解銅の上に電着せられた蒼鉛及び銻を試料として行つたのであるが、電解液としては蒼鉛の場合

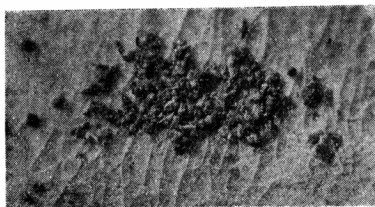
第二圖 電着蒼鉛及銻試料の外貌



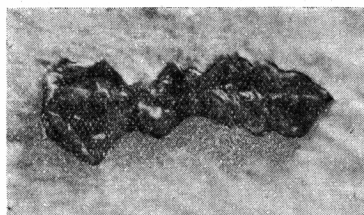
a. 銻試料 B₁ ×140



b. 銻試料 A₂ ×75



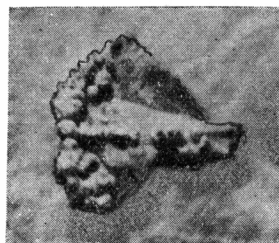
c. 蒼鉛試料 B₁ ×40



d. 蒼鉛試料 A₃ ×75



e. 蒼鉛試料 A₂ ×75



f. 蒼鉛試料 A₁ ×75

(1) H. Hirata; Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., 11, 429 (1928).

に次硝酸蒼鉛の稀鹽酸溶液($\text{NO}_3(\text{OH})_2\text{Bi}$ 9 乃至 36 瓦, HCl 84 立方厘, 水 356 立方厘)を常温の儘用ひ、銻の場合に炭酸加里を硫化銻と混じたものの水溶液(K_2CO_3 113 瓦, Sb_2S_3 54 瓦 及 水 1 立)を常温の儘、或は煮沸して用ひたのであつた。斯の如くして電解を行つた結果、銻の場合には煮沸せる電解液から白金黒様の泥灰狀(第二圖

第 一 表

蒼 鉛

試料 A_1 及び B_1

電解液 42 c.c. HCl , 178 c.c. H_2O 及び 18 gr. $\text{NO}_3(\text{OH})_2\text{Bi}$.

平均電流密度 0.07 amp./cm²

試料 A_2 及び B_2

電解液 84 c.c. HCl , 356 c.c. H_2O 及び 18 gr. $\text{NO}_3(\text{OH})_2\text{Bi}$.

平均電流密度 0.036 amp./cm²

以上 2 つの場合に得られた試料は大部分白金黒狀のものであつた。

試料 A_3 及び B_3

電解液 84 c.c. HCl , 356 c.c. H_2O 及 9 gr. $\text{NO}_3(\text{OH})_2\text{Bi}$.

平均電流密度 0.025 amp./cm²

得られた試料の大部分は金屬光を有して居た。

試料 B_4

電解液 試料 A_1 及び B_1 に同じ

平均電流密度 0.036 amp./cm²

此場合に於て、金屬光を有する試料は生じなかつた。

銻

試料 A_2 及び B_2

電解液 113 gr. K_2CO_3 , 54 gr. Sb_2S_3 及び 1 litre H_2O .

平均電流密度 0.036 amp./cm²

此際の電解液には、上に擧げた割合に混合した液を煮沸し、之を濾過冷却せしめたものを用ひた。其煮沸時間は大約 1 時間であつた、其間始終蒸發によつて減少する水を補ひ、同一の濃度を保たしめる様にした。

試料 B_1

電解液には、上に述べた試料 A_2 及び 試料 B_2 のそれと同様のものを用ひた。併し此際には上の場合の如く液を冷却せしめず、之を煮沸して電解を行つたのであつた。

a 参照) 或は板狀の物質に混つて金屬光を有するもの(第二圖 b 参照)の析出する事が認められたが、蒼鉛の場合には多く此白金黒様の物質(第二圖 c 参照)のみが沈積し、銻の場合に於けるが如く蒼鉛に特有な金屬光を有するもの(第二圖 d, e 及び f 参照)が白金黒狀沈澱中に混在するのは、唯電流密度と電解液の濃度とが特殊な關係を有

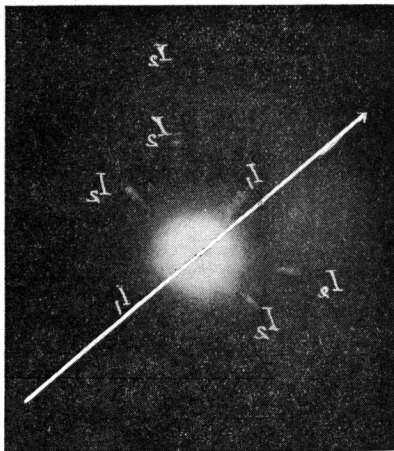
する際に限られて居た。

今之等の白金黒様の試料、即ち第一表に於いてBなる記號で示されてある試料にX線を種々なる方向から衝てゝ調べて見ると、第三圖に示す如く單體の銻或は蒼鉛に特有な半徑の Debye-Hull 環が干涉圖形上に現はれたのである。此現象は之等の試料が少くとも其大部分蒼鉛或は銻と同一型式の空間格子を有する無數の微結晶によつて形式せられて居る事、及び 之等の微結晶が何等規則立つた配列をなさず、雜然として聚積して居るに過ぎぬ事を示すものであらう。

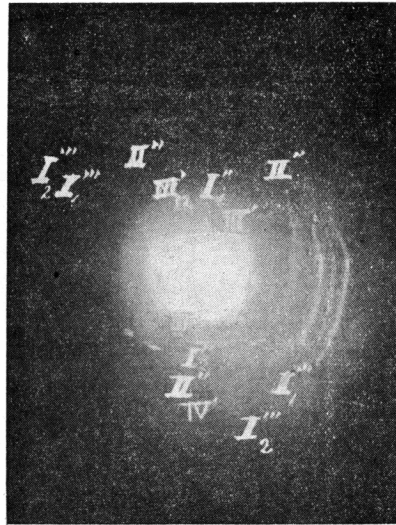
次に金屬光を有する試料、即ち第一表に於てAなる記號で示されてある試料の内、銻に就て同様な査察を繰返して見た。其結果、曩に第三圖に示した所のものと殆ど變りのない Debye-Hull 環のみより成る干涉圖形が得ら

れて、此試料内に於ても白金黒様の試料内に於けると同じく、何等規則立つた結晶組織の存在せぬ事を認め得たに過ぎなかつた。然るに金屬光を有する蒼鉛の試料からは

第四圖 蒼鉛試料 A₁

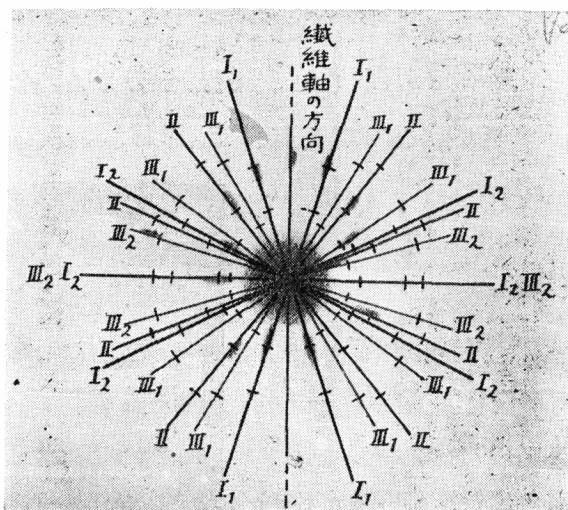


第三圖 銻試料 B₁



次の如き事實が発見せられたのである。即ち例へば試料 A₁ の如く、電解液の濃度並に電流密度が共に相當に大きい場合に得られる試料からは概して Debye-Hull 環と放射帶とが混つた干涉圖形(第四圖参照)が生じて、微結晶の指向性 (Direction Effect) の左程著しくない事を示すが、電解液の濃度 及び 電流密度が少くなるに連れて此傾向は著しく、遂に第五圖に示すが如き放射帶のみより成る干涉圖形が得られる様になる。是れ試料が完全

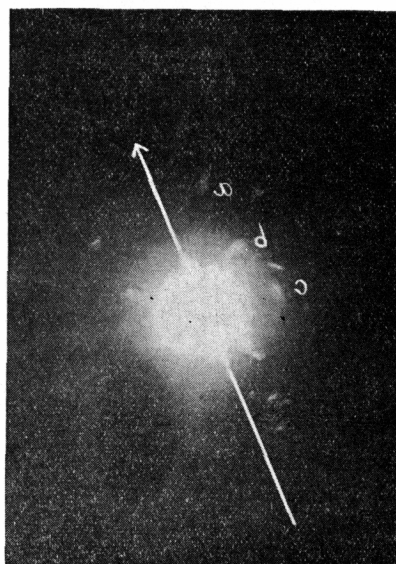
第五圖 蒼鉛試料 A₂



に近い纖維狀組織となつて居る事を示すものなるは云ふ迄もない。更に試料 A₃ の場合の如く、電解液が淡くなり電流密度が少くなると、析出する試料からは一組の多少延びた Laue 斑點の聚合が得られて(第六圖参照)、此試料が單晶に近い組織を成して居る事を示したのであつた。之を要するに、蒼鉛の微結晶は電解の際の電流密度並に電解液の濃度の少い場合程、規則正しく配列しようとする傾向のある事を認め得たのである。

然らば之等の纖維狀、或は單晶に近い組織をなせる蒼鉛試料内に於て、其微結晶は如何様に配列せられて居るのであらうか。此考察をなすに當り、第一圖に於て互に α_1 なる角度をなせる蒼鉛結晶の斜方六面體稜 (Rhombohedral Axes) を其儘坐標軸とし、其交點を原點とせる斜交坐標系を考へて見ると、簡単な幾何學の應用により、一つの蒼鉛結晶に於

第六圖 蒼鉛試料 A₃



a: 111
b: 101
c: 111

て $h k l$ 及び $h' k' l'$ なる指數の原子平面への法線間の角は β_1 次の(1)式によつて表される事が判る。

$$\cos \beta_1 = \frac{\pm \{ \sum h h' \sin^2 \alpha_1 + \sum k l' (\cos^2 \alpha_1 - \cos \alpha_1) \}}{\sqrt{\sum h^2 \sin^2 \alpha_1 + 2 \sum k l (\cos^2 \alpha_1 - \cos \alpha_1)} \sqrt{\sum h'^2 \sin^2 \alpha_1 + 2 \sum k' l' (\cos^2 \alpha_1 - \cos \alpha_1)}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

然るに $\langle a b c \rangle$ なる指數の晶軸が $h k l$ なる指數の原子平面の法線となす角を β_2 とすれば、此 β_2 の數値を表す式も略(1)式と同様に算出する事が出来る。其式は次に示す(2)式の如くなるのである。

$$\cos \beta_2 = \frac{\sum (h r_1 \cos \psi_1 \sin^2 \alpha_1) + \sum (k r_1 \cos \omega_1 + l r_1 \cos \psi_1) (\cos^2 \alpha_1 - \cos \alpha_1)}{\sqrt{\sum h^2 \sin^2 \alpha_1 + 2 \sum k l (\cos^2 \alpha_1 - \cos \alpha_1)} \sqrt{\sum r_1^2 \cos^2 \alpha_1 \sin^2 \alpha_1 + 2 \sum r_1^2 \cos \psi_1 \cos \omega_1 (\cos^2 \alpha_1 - \cos \alpha_1)}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

但し上式(2)に於て、 r_1 は原點より $\langle a b c \rangle$ なる點に到る距離を示し、 $\cos \alpha_1$ 、 $\cos \psi_1$ 及び $\cos \omega_1$ は $\langle a b c \rangle$ なる晶軸の方向餘絃を示して居る。従つて a 、 b 及び c なる數値と上記の種々なる量との間には、次に示す(3)なる關係が成立する事になるのである。

$$\left. \begin{aligned} r_1 \cos \alpha_1 &= a && + b \cos \alpha_1 + c \cos \alpha_1 \\ r_1 \cos \psi_1 &= a \cos \alpha_1 + b && + c \cos \alpha_1 \\ r_1 \cos \omega_1 &= a \cos \alpha_1 + b \cos \alpha_1 + c \end{aligned} \right\} (3)$$

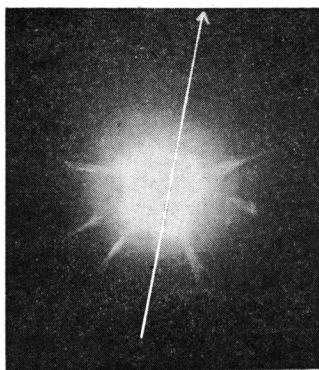
上に述べた所に従ふと、纖維狀組織を成せる電鑄蒼鉛微結晶共通軸の方向と一致するものは其晶軸なりや、將た原子平面への法線なりやと云ふ問題は、蒼鉛試料より得た干涉圖形上の放射帶の分布狀態が(1)なる式によつて説明し得るや、將た(2)なる式によつて説明し得るやによつて決せられねばならぬ。そこで放射帶の現れて居る干涉圖形、例へば第四圖に於ける放射帶の角度的分布狀態を(1)及び(2)なる式から算定した β_1 及び β_2 の數値と對照して、等軸晶系の場合と同様な考察を行つて見た。

第五圖は試料の表面に垂直に X 線を衝てゝ撮つた干涉圖形であるが、今試料内に於て蒼鉛の各微結晶が其 $\langle 2 \ 1 \ 1 \rangle$ なる指數の晶軸、即ち偏菱形二十四面體稜 (Icositetrahedral Edge) の一つを共通軸として纖維狀組織を形成し、此共通軸が試料の表面に平行するものと假定すれば、 X 線は纖維の方向に垂直に衝る故、干涉圖形の

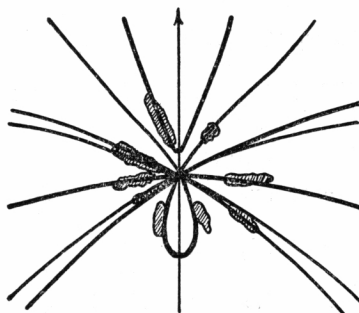
中心黒圈(Central Spot)附近に於ては、放射帯が理論上殆ど直線状となつて現はれる理である。而して (111) , $(11\bar{1})$, (100) , (110) , 及び $(1\bar{1}0)$ 等の主要な原子平面群⁽¹⁾の生ずべき放射帯は、近似的に第五圖に於て夫々 I_1 , I_2 , II , III_1 及 III_2 なる實線によつて示された位置を取らねばならぬ事が計算の結果判明する。

此第五圖を見ると、前述の假定の下に得た理論的結果がよく實驗的に得たものと一致して居る。而も 斯の如く電鑄蒼鉛の纖維狀試料に於て、各微結晶の偏菱形二十四面體稜 $\langle 211 \rangle$ の一つが試料表面に平行し、且つ纖維軸とも平行するものと見做した際、理論的並びに實驗的結果の一致するのは獨り上に挙げた第五圖の場合のみではない。試料の表面に垂直に X 線を衝てゝ得た他の干涉圖形に於ては勿論、曩に述べ

第七圖 蒼鉛試料 A_2



第 八 圖



た銅の場合の如く(51 頁参照)、試料の表面に斜に X 線を投射せしめて得た干涉圖形に於ても亦之を認める事が出来た。第七圖は其一例として、第五圖を撮るに用ひたと同一な試料の纖維軸の方向を投射 X 線線束に對して 22° 丈傾けた際生じた干涉圖形であるが、此干涉圖形を又第八圖に示す如く、前に述べた假定の下に算出した理論的曲線とよく一致する。併し乍ら、斯の如き兩者の一致は偏菱形二十四面體稜以外の結晶學

- (1) 鋅型空間格子を形成する結晶の原子平面の内、 111 と $11\bar{1}$, 101 と $1\bar{1}0$ 等は之に對應する間隔 (Spacing) d の數値が等軸晶系結晶に於けるが如く等しくない。夫れ故 蒼鉛結晶に就て考へる場合に、之等の原子面を別の群に屬するものとした。
- (2) 第七圖等に複寫せられたものゝ如く、黒地に白く現れて居る干涉圖形は前篇に示したもの(第 50 頁欄外参照)と同様に、之を第八圖等と對照すると左右が相反顛して居る。

微 結 晶 共 通 軸 の 方 向

的方向を繊維軸の方向と假定して計算した場合に、之を認める事が出来なかつた。夫れ故、曩に設けた假定は正しく、若鉛の各微結晶は其 $\langle 211 \rangle$ なる指數の晶軸、即ち 偏菱形二十四面體稜の一つが 繊維軸の方向と平行する様に 電着せられる傾向を有して居るものと思ふべきであらう。更に干涉圖形上の放射帯の分布状態並びに之を撮る際に於ける試料の位置から、此繊維軸の方向が電鑄蒼鉛試料成長の最も盛んな方向である事も判明する。

尙多少延びた Laue 斑點より成る第六圖の如き干涉圖形を調べて見た結果、蒼鉛の微結晶が聚つて單晶に近い組織を形成する際にも、亦其偏菱形二十四面體稜 $\langle 211 \rangle$ の一つが繊維軸並びに試料成長の最も盛んな方向と一致し、各微結晶が此軸を共通軸として少許(10° 以内)の廻轉をして居る事が發見せられたのであつた。

2. 白 色 錫

第 二 表⁽¹⁾

試料 番號	外 貌	大 き (in dia)	電 解 液 の 組 成 (in %)		電 流 密 度 (in Amp./cm. ²)	電 解 電 壓 (in volts)	溫 度
			Sn	HCl			
A ₁₁	細葉狀	0.3 mm.	0.16	1.0	0.0005	2.5	17°C
A ₂₂	葉狀金屬光を有す	0.5 乃至 1mm.	0.5752	0.28	0.0025	1.2	17°C
A ₂₄	葉狀金屬光を有す	0.5 乃至 1mm.	0.5752	0.28	0.0075	6.0	17°C
A ₃₄	細葉狀	0.3 mm.	0.689	9.86	0.007	0.1	14°C
A ₇₆	廣潤なる葉狀なし、 灰黒色を帶ぶ	3 mm.	4.17	3.65	0.12	0.7	35°C
A ₆₇	薄板狀をなし、灰色 を帶ぶ	不定	3.17	29.2	0.246	1.5	45°C
A ₈₅	針狀をなし、數多の 縱走せる稜を有す	0.2乃至0.3mm.	57.52	28	0.088	4.8	17°C
A ₈₈	葉狀或は紐狀	0.2乃至0.3mm.	57.52	28	0.44	7.0	17°C
B ₈₂	無數の細鱗が聚合し て犬牙狀をなす	1 乃至 3mm.	57.52	28	0.0025	0.06	17°C

・ 第 三 表

試料 番號	外 貌	大 き (in dia)	電 解 液 の 組 成 (in %)		電 流 密 度 (in Amp./cm. ²)	溫 度
			Sn	HCl		
B ₄₃	双狀	3 mm. 以上	2	4.0	0.005	17°C
B ₅₃	無數の小粒が聚合 して犬牙狀をなす	不定	3.1	7	0.005	25°C

(1) 第二 及び 第三表に於ける試料の區別法は蒼鉛等の場合と異り、繊維細(厚さ 1 mm. 以下)なものを試料 A、尨大(厚さ 1 mm. 以上)なものを試料 B と呼ぶ事にした。

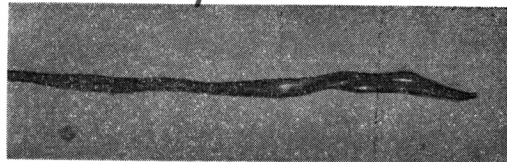
次に第二及び第三表に示すが如く、種々なる酸性水溶液に種々なる強さの電流を通じて電着せる白色錫に就て同様な實驗を繰返した。第九圖は上掲の試料の内、代表的なもの、顯微鏡寫眞である。

今種々なる試料を用ひて得た干涉圖形を査べて見ると、白色錫が電着せられる際に於ても亦、其微結晶が概して電流密度並に電解液の濃度の少ない場合程規則正しく配列する傾向を有する事は蒼鉛の場合と變りが無かつた。第十圖は第九圖に示した白色錫試料表面に垂直に（針狀試料 A_{85} の場合には其軸に垂直に）X線を衝てた際生じた干涉圖形であるが、之等の干涉圖形を見ても電解液の濃度及び電流密度の両者が減少するに連れて、析出する電着錫の纖維狀組織が次第に單晶に近いものに移り行く事が判る。

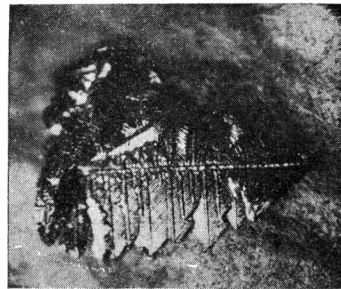
吾々が蒼鉛並びに白色錫に就て發見した此の電解條件と指方傾向との間の關係を、曩に Frölich⁽¹⁾ 或は中居理學士⁽²⁾が得た電解 ^{ニッケル} 鋳

に關する實驗結果と比較すると、其間に差異が認められる。之は恐らく吾々の電解條件を變化せしめた範圍が、上記の實驗に比して狭かつた爲めに起つたものであらうと考へられる。

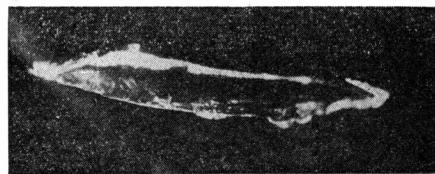
第 九 圖
白色錫試料の外貌



a. 試料 A_{85} $\times 19$



b. 試料 A_{34} $\times 19$



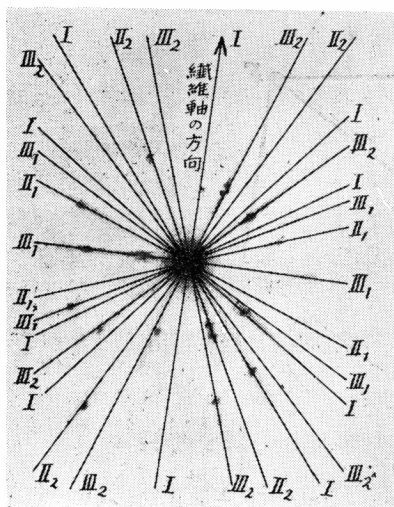
c. 試料 A_{43} $\times 19$

(1) Per K. Frölich & George L. Clark; Z. S. f. Elek. Chem., **31**, 649 (1925).

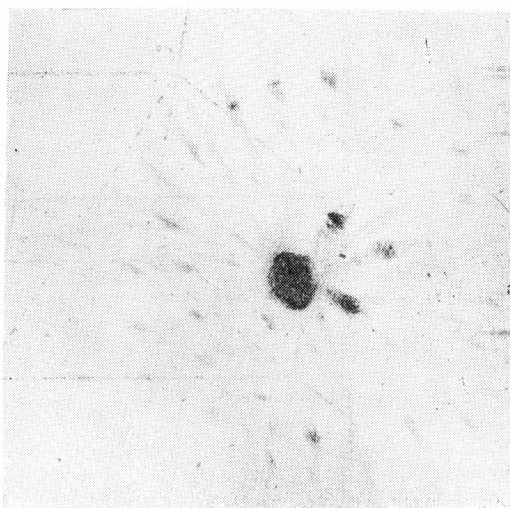
(2) 中居富太郎; 大阪工業試驗所報告, 第八回, 第十六號(昭和三年)。

第 十 圖

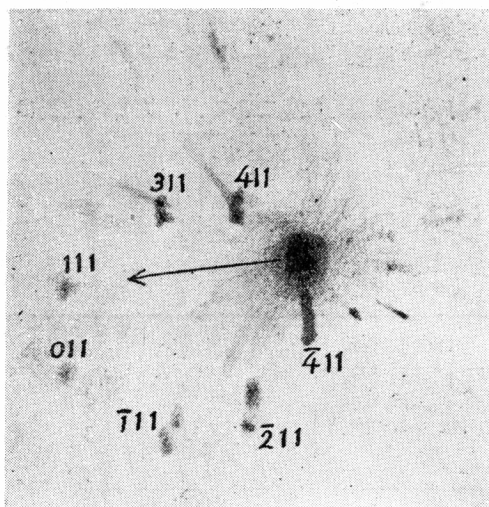
a. 白色錫試料 A₈₅



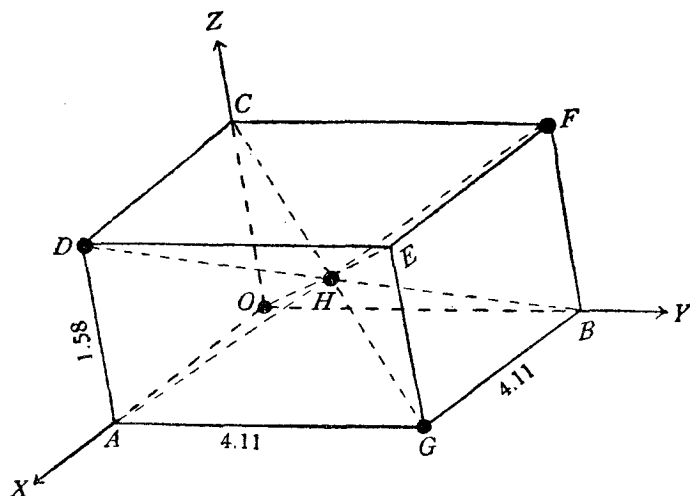
b. 白色錫試料 A₃₄



c. 白色錫試料 B₄₃



尚種々なる方向からX線を衝て、調べて見た結果、白色錫が電着せられた場合に互に平行して繊維軸を形成するものは、四方晶系金剛石型空間格子(第十一圖参照)より成れる白色錫結晶の如何なる晶軸でもなく、一つの八面體面(111)への法線である事

第十一圖 白錫の空間格子⁽¹⁾

が、繊維状試料に於ては勿論、單晶に近い組織をなせる試料に於ても若鉛の場合と全く同様にして確められたのであつた。而も此繊維軸の方向が結晶發達の最も盛んな方向である事も亦發見出來た。第十圖 (a) に於て實線で示されてある部分は、白色錫の微結晶が構成する上記の如き繊維状組織に、X線を其繊維軸に對して垂直な方向から衝てた際に現るべき放射帶の理論的位置であるが、之等の位置はよく實驗的に得た結果と一致して居る。

3. 亞鉛 及び カドミウム

第 四 表

試 料	電 解 液	電 流 密 度 (in Amp./cm. ²)	電解電壓 (in volt)	溫 度	干 渉 形
亞鉛	醋酸亞鉛の水溶液 (亞鉛の含有量 9.13 %)	0.3 乃至 1.0	3	13.5°C	放射帶或は Laue 斑點
カドミウム	硫酸カドミウムの水溶液	0.5 乃至 1.0	3	15.0°C	放射帶

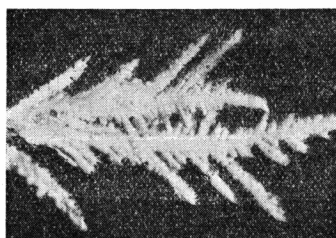
(1) 本圖は Arkel⁽²⁾に従ひ、白色錫を四方晶系金剛石型結晶に屬するものと考へて、其空間格子全體の $\frac{1}{8}$ 丈を示したものである。此 Arkel の實驗結果は其以前に Polanyi⁽³⁾等の得たものと本質的には何等異つて居らぬ。併し前者の方が後者に比して稍、精確な様に思はれる。

(2) A. E. van Arkel; Proc. Roy. Acad., Amsterdam, **27**, 97 (1924).

(3) H. Mark, M. Polanyi & E. Schmid; Die Naturwissenschaften, **11**, 256 (1924).

更に筆者は第四表に示すが如き操作によつて得た電鑄亜鉛並びにカドミウム試料に就て、同様な實驗を繰返して見た。之等の亜鉛及びカドミウム試料は夫々普通の金屬光並びに帶黒色の金屬光を有して居るが、孰れも第十一及び第十二圖に示すが如く、

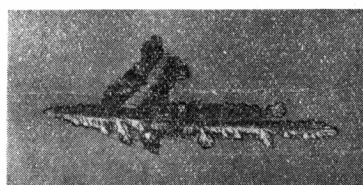
第十一圖 電鑄亜鉛試料の外貌



×19

第十二圖

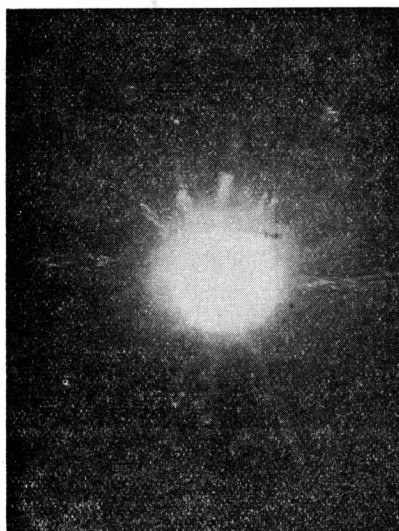
電鑄カドミウム試料の外貌



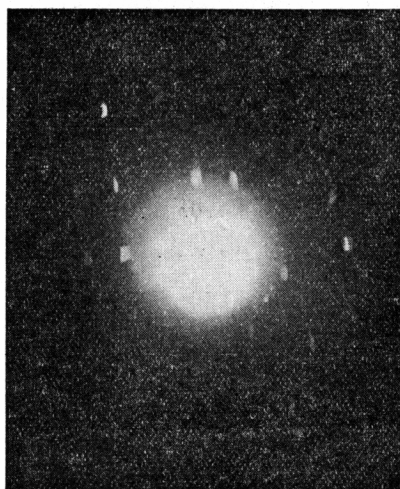
×19

薄い(厚さ大約0.1 mm.)樹枝狀をなして析出する事には變りが無い、唯カドミウムの場合に限り、非常に細い(直徑0.1 mm.以下)針狀試料も亦得られたのである。

第十三圖 亜鉛試料

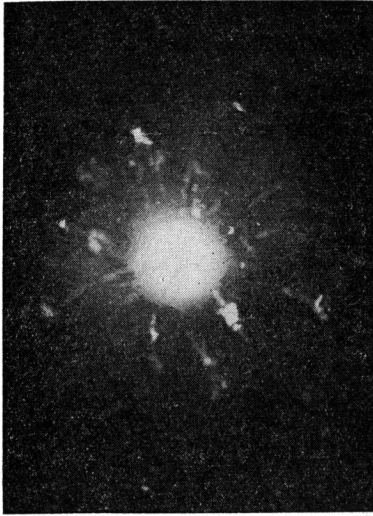


第十四圖 亜鉛試料

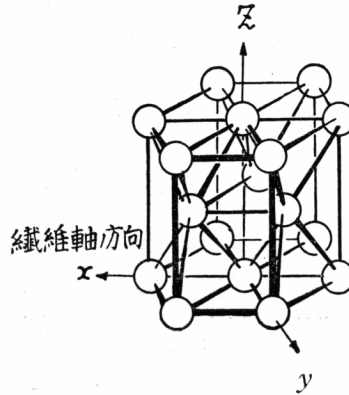


今X線を之等の試料の軸に垂直に透過せしめると、第十三、第十四及び第十五圖に示すが如き干涉圖形の現れる事が判明した。之等の圖を見ても明かな如く、電鑄亜鉛試料からは一組の放射帶或は Laue 斑點が生ずるが、電鑄カドミウム試料からは如何なる場合に於ても不規則な放射帶の聚群が生ずるに過ぎぬ。従つて、第四表に示すが

第十五圖 カドミウム試料



第十六圖 緊密六晶系空間格子



如き電解條件の下に於ては、亜鉛は繊維狀組織或は單晶を形成し、カドミウムは不規則に相錯雜した繊維狀組織を成して沈積するものと考えられる。尙亞鉛の場合に就て計算した結果、之が繊維狀組織をなして電着せられる際、其繊維軸の方向と一致するものは、亞鉛の結晶を構成する緊密六方晶系空間格子（第十六圖参照）の $\langle 100 \rangle$ なる晶軸の方向、即ち (110) なる原子平面への法線の方向なる事が判明した。従つて、指方性を有する特殊な方向が一つの晶軸なりや、將た一つの原子平面への法線なりや、此場合には明かにする事が出来なかつたのである。

結 論

以上本篇に於て述べた所を綜合すると、蒼鉛に就て查べた實驗結果により、金屬電着の際に於て 特殊な方向をとるものは、其金屬微結晶の一つの晶軸であると考へられぬでもない。併し乍ら、白色錫から得た實驗結果を見ると上述の見解は必ずしも妥當でなく、寧ろ金屬が電着せられる際物理學的特性を示すのは、其原子平面の一つである様に思はれる。斯の如き不統一な現象の起因を明かにするには、今後行はるべき更に多くの研究に俟つ他はあるまいと筆者は信するのである。

筆を擱くに當り、本研究は宇野研究室に於て行はれたものなるを記すると共に、之に對して種々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、並びに多くの研究試料を與へて下さつた大阪造幣局の小松原久治博士に謹んで感謝の辭を述べ度いと思ふ。尙實驗の大部分は田中嘉徳理學士の御援助によつて行はれたものである事をも附記し、以て同學士にも篤く謝意を表する次第である。