江戸時代後期に輸入された唐棧布(とうざんぷ)繊維中の黄色染色剤・ PbCrO_4 の微細構造

杉岡奈穂子* 北田正弘

東京芸術大学大学院美術研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 3 (2009), pp. 238–243
© 2009 The Japan Institute of Metals

Nanostructures of Yellow Dyestuff PbCrO_4 Used for *Touzan* Fabric Imported in Late Edo Period

Nahoko Sugioka* and Masahiro Kitada

Graduate School of Arts, Tokyo University of the Arts, Tokyo 110–8714

The nanostructures of the yellow dyestuff PbCrO_4 used for *touzan* fabric imported in the late Edo period have been investigated. The yellow dyed threads are removed from the fabric and the cross-sectional structures are observed. A thin film is made by the FIB method to observe the nanostructures. The nanostructures are observed by means of transmission electron microscopy. Chromium (Cr) and lead (Pb) are detected by EDX almost constantly from inside the fiber. Fine acicular orthorhombic PbCrO_4 crystals are observed in the fiber almost parallel to the fiber direction. The length and width of the crystals are 50–100 nm and 10–20 nm, respectively. Nanometer-sized 3–5 nm rectangular monoclinic PbCrO_4 crystals are distributed randomly throughout the fiber. It is thought that the acicular crystals precipitate at defect sites such as the amorphous area of cotton fiber. There is a correlation between the precipitation phenomenon and structural defects of the cotton fiber. On the other hand, referring to a document from the Meiji period, cotton threads available on the market now are actually dyed for various dying times, and the behaviors of Pb and Cr in the fiber are analyzed by EDX in the fiber section. The Cr density in the fiber decreases gradually with distance from the surface. The diffusion length from the surface increases when the processing time becomes long. In the area where Pb coexists with Cr, it is inferred that PbCrO_4 is generated. The X-ray diffraction pattern of the dyed threads is confirmed to show the strong peaks of the monoclinic PbCrO_4 crystal and the weak peaks of the orthorhombic PbCrO_4 crystal. Most of the peaks agree with those obtained from *touzan* cloth.

(Received October 22, 2008; Accepted December 22, 2008)

Keywords: fabric, *touzan*, cotton fiber, dyestuff, chrome yellow, lead chromate, microstructure, cellulose

1. 緒 言

唐棧(とうざん)布は室町時代より海外からわが国にもたらされた木綿糸製の綿織物で、江戸時代末頃まで輸入された。江戸時代の輸出入記録には唐棧の別称である奥島(おくしま)の輸入記録があり¹⁾、シャム(現在のタイ国)からの渡来であると記されている。ただし、この時代はいくつかの国あるいは地域を経て渡来する場合もあるといわれ、シャムと特定することはできない。綿織という単純なデザインであったが、独特の色と風合いがあり、わが国の上流階級の人たちに好まれた。明治以降になって、輸入が途絶えると、残された布裂(ぬのきれ)を、物入れ、手提げ袋、煙草入れ、財布などの細工物に使い、現在残されている布は茶道具を包む袋である仕服(しふく)などとして珍重されている。唐棧の輸入が途絶えたのは、それまでの南東アジアにおける手工業製品に替わって、ヨーロッパの機械製品が登場したためである。大量生産された安価な製品は東インド会社などによって運ばれ、手工

業の特徴である天然染料による特徴が失われた。天然染料による製品が駆逐されたのは18世紀末から各種の化学染料(人工染料)が開発され、捺染法も機械化されたことによる。また、米国およびその周辺あるいはエジプト周辺の良質な綿花の大量生産による供給と織機の進歩も原因の一つである²⁾。江戸末期から明治初期には高価な舶来唐棧に替わるものとして、唐棧に似せた和唐棧(わとうざん)がわが国でも生産されるようになったが、短期間で生産は停止した。この原因は、同時期に欧州で開発された新しいデザインのプリント製品が主流になったためで、唐棧は原産地である南東アジアも含めて途絶えた。

著者らは前報で天然染料から人工染料に替わる時期の唐棧として、黄色染料にクロム酸鉛・ PbCrO_4 が使用されていることを見出した³⁾。黄色染料としてのクロム酸鉛は19世紀初めに欧州で発明された人工染料で、塗料および絵の具の顔料としても使われている。クロム酸鉛顔料は江戸時代末に輸入され、美術工芸分野では主に油画用絵の具として使われていた。一方、染料としてのクロム酸鉛原料あるいはその製造法も同時期に技術輸入されたとみられ⁴⁾、明治時代後期までクロム酸鉛は格羅謨黄(くろむおう)と呼ばれていた。また、

* 東京芸術大学大学院生(Graduate Student, Tokyo University of the Arts)

別名として黄鉛(おうえん), 米鉛(べいえん), 帝鉛(ていえん), 新黄(しんおう), 枸橼黄(くろむおう), 皮膚黄(ひふおう), パリー黄およびキョルン黄色とも言った⁵⁾. 著者らの研究では, 綿繊維の表面には数 μm の寸法をもつ PbCrO_4 粒子が析出しており, 繊維の中からも EDX によって Pb および Cr が検出された. しかし, 繊維断面の SEM 像からは PbCrO_4 粒子などを検出することができなかった. 繊維の X 線回折では PbCrO_4 が検出されるが, これが表面の結晶によるものか, あるいは繊維内部の結晶を含むものかを決めることは困難である. SEM では粒子が微細なために観察できなかった可能性もある. 染色された繊維の色が表面に析出した粒子だけであれば塗布型の染色であり, 繊維中にも粒子が存在するならば本来の染色と定義される. したがって, 繊維中の化合物の有無と存在状態を把握することは染色機構を解明する上で非常に重要である.

本報では, 江戸後期に輸入された唐棧布の木綿繊維中の Pb と Cr の存在状態を明らかにするために, 両元素の木綿繊維への浸入(拡散)挙動と舶来唐棧試料を透過電子顕微鏡で観察した結果について述べる.

2. 実験方法

微細構造の観察に用いた試料は江戸後期に輸入された唐棧布で, 前報³⁾で用いた試料と同じ布の一部である. 繊維全体の結晶の検出には X 線回折, 繊維内部の Pb および Cr の検出には繊維断面試料を作製し, EDX で分析した. 繊維断面試料は繊維を樹脂に埋め込み, 通常の研磨法で作製した. 繊維内部の観察には透過電子顕微鏡を用いた. 観察用薄膜試料は, まず繊維を基盤に接着剤で固定し, 次に繊維の長手方向に沿って FIB 法により薄片を切り出した.

また, 染料構成元素である Pb と Cr の繊維中での挙動を調べるため, 文献^{4,5)}に従って木綿糸を染めた. 染色用木綿繊維には, 唐棧に使われているものと寸法が近い平均直径が約 $20 \mu\text{m}$ の木綿糸および堅ろう度試験用添付白布(JIS L 0803 準拠)を用いた. まず, 室温(約 293 K : 20°C)で木綿糸を酢酸鉛水溶液に浸漬した後乾燥し, 次に重クロム酸カリウム水溶液に浸漬した後, 流水で水洗いしてから直ちに乾燥した.

3. 結果と考察

3.1 唐棧布繊維内部の Pb および Cr の分布

唐棧布繊維の断面試料における繊維表面から繊維中心部方向の EDX で求めた Pb と Cr の分布を Fig. 1 に示す. 横軸は繊維表面からの距離(μm), 縦軸は試料表面に蒸着した Au を基準物質として, Pb および Cr 濃度を規格化した濃度である. Pb と Cr は繊維表面から浸入し, 繊維内部へと拡散したものと見られるが, 繊維表面近傍から中心部までの Pb および Cr の濃度はほぼ一定で, 濃度勾配はみられない. EDX で求めた Pb および Cr の含有量は試料によって多少の差がみられるが, mol 濃度比では, ほぼ 1:1 の割合で分布している. 木綿繊維における両原子の溶解度は不明であり,

Fig. 1 Concentration profile of Pb and Cr in *touzan* yellow fiber cross section.

濃度勾配がみられないことから, 飽和あるいはそれに近い濃度に達しているものと推定される. 前報³⁾で述べたように, SEM 観察では繊維表面に PbCrO_4 が生成しており, もし, 繊維内部にも PbCrO_4 結晶が存在するならば, 溶解度限以上の濃度となり繊維内部に PbCrO_4 結晶として析出しているものと考えられる.

また, 前報³⁾で唐棧試料の X 線回折から PbCrO_4 が検出され, 染色剤にクロムイエローが用いられていることを報告したが, これを詳しく解析したところ, 単斜晶の強い PbCrO_4 ピークとともに, 非常に弱い斜方晶の PbCrO_4 ピークも確認された. このことから, 唐棧試料には単斜晶の PbCrO_4 のほかに斜方晶の PbCrO_4 も混在していることが考えられるため, 繊維の内部をさらに詳しく調べた.

3.2 繊維内部の透過電子顕微鏡観察

前報³⁾のように, 唐棧布の繊維表面上には長さが約 $1\sim 2 \mu\text{m}$ の PbCrO_4 結晶が析出しているが, 繊維内部に PbCrO_4 結晶が存在するかどうかは不明であった. 一般に, 非常に微細な結晶粒の場合, X 線回折では捉えられないことがある. PbCrO_4 には単斜晶⁶⁾および斜方晶⁷⁾が存在することが報告されており, それらの評価も必要である. 上述のように繊維内部からも Pb と Cr が検出され, 繊維内にも PbCrO_4 結晶粒の存在することが考えられる. そこで, 繊維内部の Pb および Cr の存在状態について知るために, 透過電子顕微鏡により繊維内部を観察した.

試料を比較的低倍率で観察した透過電子顕微鏡像を Fig. 2 に示す. 木綿繊維中には, 多数の微細な像が観察される. 寸法はナノオーダーで, 針状の比較的大きなものと非常に微細な多角形状粒子が観察された. 比較的大きな針状粒子における EDX 像を Fig. 3 に示す. これから明らかのように, 針状粒子からは Pb および Cr が検出された. 同様に, 微細な多角形状からも Pb と Cr が検出された. EDX から求めた Pb と Cr の mol 濃度比は約 1:1 で, Pb と Cr は繊維中で化合物として存在している. 金属原子の繊維中への拡散により, 繊維内部に金属化合物のナノ結晶が析出する現象は, 鉛丹の劣化試料で紙(楮)繊維中に Pb 化合物が再析出することが報告されている⁸⁾. したがって, 木綿繊維の中に金属化合物が析出する現象はあり得ることである.

Fig. 2 Transmission electron micrograph of the thin film in direction of *touzan* yellow fiber length made by FIB method.

Fig. 3 EDX spectrum of the large acicular crystal shown in Fig. 2.

低倍率で観察した透過型電子顕微鏡像 (Fig. 2) の広い領域から得られた電子回折図形を Fig. 4 に示す。電子回折図形は幅の広い不明瞭なリングになっている。これは結晶粒子が非常に小さいためと考えられる。主なリングの中心距離から面間隔を求めると、約 0.30 nm および 0.21 nm である。前者は斜方晶 PbCrO_4 の (211) 面、後者は (122) 面および (113) 面の面間隔にはほぼ一致する⁷⁾。この結果から考えると、木綿繊維中には斜方晶 PbCrO_4 が多く存在するものとみられる。

さらに詳細な解析をするために、高倍率で観察した電子顕微鏡像を Fig. 5 に示す。矢印 A で示す針状粒子の寸法は長さが 50~100 nm、幅が 10~20 nm で、矢印 B で示す非常に微細な多角形状粒子の寸法は約 3~5 nm である。これらのうち、針状粒子の多くは繊維の長手方向にほぼ平行に分布しており、針状粒子の析出にあたっては何らかの配向性を導く要因があるものと考えられる。

比較的大きい針状結晶の電子回折図形を Fig. 6 に示す。この電子回折図形を解析した結果、斜方晶の PbCrO_4 に一致し

Fig. 4 Electron diffraction pattern obtained from Fig. 2.

Fig. 5 Enlarged transmission electron micrograph of Fig. 2. A and B indicate fine acicular orthorhombic PbCrO_4 crystals and rectangular monoclinic PbCrO_4 .

Fig. 6 Electron diffraction pattern obtained from the acicular crystal A shown in Fig. 5.

た⁷⁾。他の針状結晶についても同様の解析をしたが、斜方晶 PbCrO_4 結晶であった。

一方、非常に微細な多角形状ナノ粒子からは明瞭な電子回

折図形が得られなかった．そこで結晶格子像を撮影し，これをフーリエ変換法により解析した．ナノ粒子の代表的な格子像を Fig. 7 に，そのフーリエ変換による電子回折図形を Fig. 8 に示す．このフーリエ変換による電子回折図形は単斜晶 PbCrO_4 結晶の $[120]$ 軸のものと一致する⁶⁾．他の多角形状ナノ粒子についても同様の解析をしたが，単斜晶 PbCrO_4 結晶であった．したがって，透過電子顕微鏡で観察された微細結晶のうち，針状の比較的大きな結晶粒子は斜方晶 PbCrO_4 で，微細な多角形状のナノ粒子は単斜晶 PbCrO_4 である．このように，木綿繊維中の PbCrO_4 結晶は 2 種の異なる結晶構造を有するものが共存している．

クロム酸鉛の顔料粉末を製造する場合にも，酢酸鉛水溶液に重クロム酸カリウム水溶液を加え，沈殿した粒子を採集する．このとき，反応の初期には斜方晶 PbCrO_4 結晶と単斜晶 PbCrO_4 結晶が同時に析出すると報告されている⁹⁾．この報告では，処理時間の経過とともに単斜晶 PbCrO_4 の割合が増

Fig. 7 Typical lattice image of nanometer-sized circular precipitate B shown in Fig. 5.

Fig. 8 Fourier transformed diffraction pattern of lattice image (square area) shown in Fig. 7.

大すると述べている．溶液中では比較的自由度の高い環境で反応が起こるものとみられる．一方，繊維の主成分は軽元素である C, H および O 原子であるが，繊維は固体であり，溶液中のような自由度の高い環境ではない．したがって，結晶の核形成および成長は繊維の構造と無関係ではないように思われる．

観察結果から粒子の可能な析出過程として，たとえば，

① 斜方晶 PbCrO_4 ナノ結晶が最初に析出して時間の経過とともに針状に成長し，次に，マトリックスに残留していた Pb と Cr が単斜晶 PbCrO_4 結晶として析出する，

② 単斜晶 PbCrO_4 ナノ結晶が最初に析出し，この中のあるものが斜方晶に変化して針状に成長する，

③ 斜方晶 PbCrO_4 結晶と単斜晶 PbCrO_4 結晶が同時に析出し，斜方晶 PbCrO_4 結晶だけが針状に成長する，
などが考えられる．

このように，結晶が生成するとき様々な析出過程が考えられる．本試料では，Fig. 5 で見られるように，針状の比較的大きな結晶粒子の周辺に微細な多角形状のナノ粒子が分散している．繊維内部のような限られた自由度の環境での結晶の核形成および成長について考えると，繊維の構造として，斜方晶が核生成しやすい場所と単結晶が核形成しやすい場所があり，析出の初期はこれによって結晶構造が支配されていることも考えられる．

針状結晶が優先成長し，その後に多角形結晶が生じたのであれば，針状結晶の周囲の溶質濃度は低くなり，多角形粒子の少ない precipitation-free zone と同様の領域がみられるはずである．電子顕微鏡像を詳しく観察すると，明瞭な precipitation-free zone は観察されない．したがって，両粒子はほぼ同時に形成されたものと推定される．

析出する結晶系が粒子の大きさによって変化する場合，結晶の内部エネルギーと表面エネルギーの大小関係が原因の一つと考えられる．木綿繊維中で結晶が析出する場合，マトリックスはアモルファス成分を含む物質であるため，マトリックスによるひずみエネルギーおよびこれに影響された表面エネルギーなどを考慮することが必要である．鉱物などの自然界から産出されるクロム酸鉛 (PbCrO_4) の結晶構造は単斜晶であるので，結晶のある大きさのときに，斜方晶 PbCrO_4 からより安定な形である単斜晶 PbCrO_4 に変化する反応の方が起こるのではないと思われる．このような詳細な析出課程の解明は今後の研究課題である．

前述のように，比較的大きな針状の PbCrO_4 結晶は繊維の長軸方向と平行に成長している．一般に，植物繊維であるセルロースはグルコースの一種で $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})_n$ と表され，グルコピラノースが n 個鎖状に連なったものである．木綿繊維は最も純度の高い天然セルロースといわれており， $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})_n$ の n は約 10^4 程度で，その長さは約 $1.6 \mu\text{m}$ である¹⁰⁾．Fig. 9 は鎖状に規則的に結合した結晶部分 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})_n$ の模型図で¹⁰⁾，木綿繊維は，これと不規則に連なったアモルファス領域の混合体からなると考えられる．

セルロースが成長するときの結晶核は分子鎖軸に沿って複数生成すると考えられており，これらはそれぞれの分子鎖軸方向に結晶成長する¹¹⁾．分子鎖軸方向が繊維の長軸方向か

Fig. 9 Cellulose pattern illustration (quoted from dictionary of chemical science).

ら外れた場合、これらの結晶化に関与しない構造の乱れたグルコース残基は繊維の長軸方向に成長を続ける微結晶グルコースと微結晶グルコースの間で乱れた構造を取り、結晶-非結晶周期構造が生成される。一般に、植物の中でコットン(木綿)やラミー(苧麻)などの高等植物には、幅約 3~4 nm を基本単位とするマイクロフィブリルが数十本の束になって繊維を形成していると言われている^{12,13)}。

前述のように、比較的大きな針状のクロム酸鉛粒子の多くは繊維の長軸方向に配列しており、上述の繊維の構造を反映しているものと推定される。また、Fig. 10 で示す粒子は渦巻状に乱れて存在する。これは鎖状セルロースの配列に乱れが存在する場所あるいはその他の欠陥部分での析出と考えられる。Fig. 11 は Fig. 10 の一部分の高倍率像で、矢印で示すように空洞が存在するとみられる場所に沿って析出している。結晶の形も塊状で寸法も大きくなっており、欠陥が結晶核の成長と結晶成長を優先させる場所になっていると思われる。

一方、Fig. 5 の矢印 B で示す非常に微細な多角形状の粒子の分布には、針状粒子のような配列はみられず、ランダムに析出している。したがって、繊維の構造とは強い結びつきのない可能性がある。

PbCrO₄ 粒子の存在している領域が繊維のアモルファス領域であるならば、粒子の存在は繊維のアモルファス領域の分布を間接的に示している。繊維の結晶およびアモルファス領域のナノ構造的な区別は非常に難しく、まだ解明されていない。転位線を実証する初期の研究では、転位線を析出物でデコレーションする方法が開発された¹⁴⁾。繊維においてもこのようなナノ粒子の分布(デコレーション紋様)から木綿繊維の構造を明らかにできる可能性もあり、引き続き検討している。

3.3 Pb および Cr の繊維内拡散挙動

透過電子顕微鏡観察の結果、唐棧布の繊維内部において PbCrO₄ の存在が確認された。両結晶の分布を実験的に確認するため、唐棧糸に近い繊維径約 20 μm の木綿糸を用いて、Pb および Cr の繊維内部への拡散挙動を調べた。

まず、木綿糸を酢酸鉛水溶液に 600 s (10 min) 浸漬して繊維中心部まで十分に Pb が拡散していることを EDX で確認した。次に、重クロム酸カリウム水溶液に約 1 s 浸漬後、表面に付着した重クロム酸カリウム水溶液を直ちに流水で洗い流し、オープンで乾燥した試料を作製した。短時間で乾燥したのは、木綿繊維に水分が含まれていると、重クロム酸カリウム水溶液浸漬後も繊維内で Cr 原子が移動すると考えたた

Fig. 10 Enlarged transmission electron micrograph of Fig. 2.

Fig. 11 Enlarged transmission electron micrograph of circle area shown in Fig. 10.

めである。EDX で調べたこの試料の断面における Pb および Cr の分布を Fig. 12 に示す。Cr は繊維表面から離れるに従い濃度が減少し、約 3 μm 以上の位置で検出されなくなる。一方、Cr の濃度勾配に従って Pb 濃度も共に減少し、一定値となる。Cr と Pb が共存する領域では、同様の濃度勾配になっており、PbCrO₄ 化合物が生成していると推定される。唐棧試料は Pb および Cr を繊維の中心部まで十分に拡散させたため、Fig. 1 のような濃度分布になっているとみられる。

なお、これらの繊維中における Pb および Cr の拡散挙動と生成する PbCrO₄ の相関については別途報告する予定であ

Fig. 12 Distance concentration profile of Pb and Cr in experimental sample fiber cross section.

Fig. 13 X-ray diffraction pattern of experimental sample threads dyed for 3600 s (60 min).

る。

次に、上記の溶液中に堅ろう度試験用添付白布(JIS L 0803 準拠)をそれぞれ 3600 s (60 min) 浸漬して Pb および Cr を十分に拡散させた場合の X 線回折像を Fig. 13 に示す。検出されたピークの多くは唐棧試料と同様に単斜晶の PbCrO_4 と一致するが、斜方晶の PbCrO_4 のピークも存在し、唐棧試料の X 線回折および TEM 観察の結果とほぼ一致する。

3.4 繊維の発色機構

唐棧の黄色系の表面には前報³⁾で示したように PbCrO_4 結晶が存在する。したがって、表面の PbCrO_4 結晶から黄色域の可視光が繊維表面近傍から反射される。また、前述のように繊維の内部にも PbCrO_4 結晶が存在し、これからの反射も考えられる。木綿繊維の分光反射スペクトルでは、紫外光領域の約 350 nm の波長域になだらかな吸収端が存在する。吸収端の中心波長から算出した木綿繊維(セルロース)のエネルギー・ギャップは約 3.6 eV である。これは電気伝導度からみると絶縁体の領域であり、光学的にみると可視光領域で透

明な物質である。したがって、繊維中に存在する PbCrO_4 結晶は繊維内に入射した黄色光を反射し、この光は繊維外部へ放射される。すなわち、 PbCrO_4 結晶による染色は繊維の表面からの結晶からだけではなく、繊維内部も染めている。繊維の表面だけでは塗布型の染色になるが、繊維内部にも PbCrO_4 結晶の黄色色素が存在するので、物質全体に及ぶ染色とみなされる。

4. 結 言

江戸時代後期に輸入された木綿織物である唐棧に使われている黄色系の染料およびその微細構造について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 唐棧繊維断面の Pb および Cr の濃度は表面近傍から中心部まではほぼ一定である。
- (2) 繊維内に観察される微細結晶は形状的に 2 種に分類される。繊維の長手方向に沿ってほぼ平行に分布する比較的大きな針状結晶の寸法は長さが 50~100 nm、幅が 10~20 nm で、斜方晶 PbCrO_4 結晶である。一方、約 3~5 nm の微細な多角形状粒子は単斜晶 PbCrO_4 結晶である。
- (3) クロム酸鉛の結晶粒子は木綿繊維の構造が乱れた部分で優先的に成長しており、析出現象と木綿繊維の構造欠陥の間には相関があるものと考えられる。
- (4) 繊維中に存在する PbCrO_4 結晶は、繊維内に入射した黄色光を反射するため、 PbCrO_4 結晶による染色は繊維の表面だけではなく繊維内部も染めている。

本研究の一部は科学研究費(特別研究員奨励費)および文部科学省科学研究費(文化財:萌芽)による。記して感謝する。

文 献

- 1) Ed. by S. Miki: *Shamunogejutsu*, (Kuroyurisha, 1930), p. 118.
- 2) Ed. by K. Watanabe: *Knowledge of Cotton texture*, (Enami Syoin, Tokyo, 1950) pp. 2-15.
- 3) N. Sugioka and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 863-867.
- 4) *Zoutei Seiyō-Sensyokuhō the first volume*, (Tokyoh Kangyouka, 1881) p. 25.
- 5) Ed. by H. Koizumi: *Shikisoshinsetsu*, (Eirandou, Tokyo, 1895) p. 14.
- 6) JPCDS card No. 8-209.
- 7) JPCDS card No. 38-1363.
- 8) M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 921-926.
- 9) T. Fukusawa and M. Iwatsuki: Japan Analyst **26**(1977) 379-383.
- 10) Ed. by S. Nagakura, H. Iguchi, H. Ezawa, H. Iwamura, F. Sato and R. Kubo: *Dictionary of Chemical Science*, 5th edition, (Iwanami, 1998) p. 747.
- 11) F. Horii: Cellulose Commun. **15**(2008) 2-8.
- 12) J. Sugiyama and S. Horikawa: Mokuzai Gakkaishi **54**(2008) 49-57.
- 13) J. Sugiyama: Sen'i Gakkaishi **62**(2006) 183-187.
- 14) S. Amelinckx: *The Direct Observation of Dislocations*, (Academic Press, New York, 1964) pp. 55-90.