日本における X 線金属結晶組織学の あけぼの

3. 多彩な旭光を世界に放った人たち

松 尾 宗 次*

偶然が生んだ異国での共同研究

前回に紹介した西川正治の米国コーネル大学に滞在中に偶然のきっかけで生まれた好適な研究者の組合せによって、本格的な X 線金相学が始められた。コーネル大学に赴いた西川は、当時大流行したスペイン風邪に冒されて瀕死の境をさまよう状態になった。その看護に来たのが浅原源七であった。浅原は後に実業界に入り、戸畑鋳物を経て日産自動車の社長そして会長を勤め、戦後日本の自動車業界復興に大きな功績を残した人である。

浅原源七は東京帝大理科大学化学科を1915年に卒業して冶金学科に移った。そこで倭國一のもとで金相学の研究に従事し、鉄炭素合金中の黒鉛化や鉄鋼中の介在物について調べた。1917年には西川と同時に理化学研究所に入り米国に留学した。浅原が先ず赴いた先はコロンビア大学冶金学科 William Campbell のもとであった。

西川が重態に陥ったとの知らせを受けて、浅原は戦時中の同僚留学生として看病に当たった。西川は幸い奇跡的に回復したが、さらにその病後の静養を助けるために浅原はコロンビア大学での研究を打ち切って、コーネル大学に移った。そこで西川と浅原との国外での共同研究が始まった。西川は X 線回折の専門家として前回に紹介したように金属の内部構造に興味をもち、片や浅原は化学科を卒業後金相学を専攻していた経緯から、二人で相談の結果、研究内容は双方の興味の合致した X 線を用いた金相学となった。このような偶

然からそれぞれ専門分野の異なる二人が、異国において日本のそして世界の X 線金属組織学の先駆的研究を始めたのであった。当時の米国では戦時下にあつて研究も困難な状況下であり、日本の同じ研究所から来た専門の異なる留学生が共同研究できたのは、コーネル大学の寛大な好意と便宜供与が得られたことが幸いしている。

二人は加工金属の組織、加工組織の加熱による変化、さらに金属の同素変態挙動などを X 線回折によって調べた。その結果は“Some Studies of Metals by Means of X-rays”と題して、1920年に Physical Review 誌に報告された。これは第一次大戦後のドイツの M. Polany や E. Schmid、英国の G. Taylor らによって本格化したこの種の研究の先駆けとなっている。

その研究内容を具体的に紹介する。銀、銅、鉛、亜鉛、スズ、カドミウム、アルミニウム、真鍮などについて、焼鈍温度と時間と結晶生長の関係、さらに機械的加工処理によって生じた歪みの検出そしてそれらの焼鈍処理にともなう変化などを調べた。これは今日の圧延そして再結晶集合組織の観測そして加熱冷却にともなう組織のその場観察を系統的に行った最初の記念すべき例である。彼らの方法は、その論文のシノプシスにある「金属に対する機械的あるいは熱的处理の影響を調べる際に大いに価値あるに違いない」の文章通りであることは、その後現在に至る多数の研究者が用い、得られた膨大な成果で証明されている(図 1)。

浅原は、後年に述懐するように、とくに興味をもったのは同素変態であった。倭國一のもとで鉄鋼材料を学んだ彼は、

* 株式会社日鉄技術情報センター参与(〒102-0083 東京都千代田区麹町1-6)

A History of X-ray Metallography in Japan—3. Genshichi-Asahara and Others; Munetsugu Matsuo (Japan Technical Information Service, Tokyo)

Keywords: x-ray diffraction, x-ray metallography, deformed structure, annealed structure, phase transformation

1998年7月7日受理

SOME STUDIES OF METALS BY MEANS OF X-RAYS.

By S. NISHIGAWA AND G. ASAHARA.

SYNOPSIS.

X-ray patterns of metals; (1) effect of rolling.—By passing a narrow beam of heterogeneous rays through a thin sheet of metal, a pattern may be photographically recorded which depends on the crystalline structure of the metal. The authors have used this phenomenon to study the effect of rolling and subsequent annealing on various metals. (a) In the case of aluminum, cadmium, copper, zinc, and brass, rolling produced ill-defined patterns, all with a symmetry related to the direction of rolling but each characteristic of a particular metal. (b) Silver and tin gave similar ill-defined patterns immediately after rolling, but these gradually changed during the following two or three weeks to the distinct spot patterns characteristic of annealed samples. For these metals, then, the crystal growth which accompanies annealing takes place at room temperatures. Even at 5° the recovery from rolling goes on, though more slowly (See Plate I). (c) Lead and thallium gave irregularly distributed spots which showed no symmetry related to the direction of rolling. For these metals, then, either the crystal structure is not distorted by the rolling or the recovery is quite rapid. In the case of thallium, however, the pattern was not the same as after the sheet had been annealed. (2) *The effect of annealing after rolling* was studied with a special furnace which enabled the patterns to be obtained for a sheet of metal kept at any desired temperature up to 800°. The various metals differ greatly in their response to annealing. Thirty minutes at 80° is sufficient to obliterate the effects of rolling in the case of silver and tin, whereas 2 hours at 800° is not sufficient for copper. The effects of annealing cadmium at 100°, 150°, 200° and 250° are shown in the photographs reproduced in Plate II. This method should be very valuable for studying the effect on metals of various mechanical and heat treatments.

Transformation point of thallium and tin as determined by X-ray patterns.—When the pattern produced by a thin sheet of annealed thallium was photographed for a series of ascending temperatures, it was found that as the transformation point was passed, the pattern suddenly changed to one corresponding to a single crystal. On cooling the sheet, the change was reversed (See Plate III). Taking account of the lag, the temperature of transformation was found to be about 227°, in good agreement with determinations by other methods. Tin was also investigated in this way, especially in the neighborhood of 160°, but no change of pattern was observed.

THE patterns obtained by passing X-rays through metals have been studied by several authors.¹ As some of these investigators pointed out, the patterns seem to depend to a great extent on the history

¹ W. Friedrich, Phys. Zeitsch., 14, p. 317, 1913.

E. Hupka, Phys. Zeitsch., 14, p. 623, 1913.

H. B. Keene, Nature, 91, p. 607, 1913.

S. Nishikawa and S. Ono, Proc. Tokio math. Phys. Soc., Ser. 2, 7, p. 131, 1913.

P. Knipping, Phys. Zeitsch., 14, p. 696, 1913.

E. A. Owen and G. G. Blake, Nature, 92, p. 686, 1914.

K. E. F. Schmidt, Phys. Zeitsch., 17, p. 554, 1916.

図1 X線金属組織学発展の記念碑的論文.

Physical Review, 2nd series, XV(1920), pp. 38-45.

鉄にみられるような同素変態に深い関心を抱き、その本質を解明する手段としてX線回折の有効さを感じていた。実験対象に選んだのはタリウムであった。この金属は比較的低い温度で変態するので、実験もやりやすかった。またタリウムは戦時資材として硫化物を光電池用に研究するためにコーネル大学に保管されていたので容易に入手できた。手作りで真空加熱装置を組み立て、加熱冷却を施して室温の最密六方晶から高温の体心立方晶への変態温度が227°Cという結果を得た。これはそれまでに報告された熱分析などの結果と良く一致している。同じ方法はスズにも適用され、重要な知見を得ている。スズは白色(β)と灰色(α)の変態以外にさらに高温において γ 相の存在が報告されていた。彼らは変態温度といわれていた160°C前後をていねいに調べて、 γ 変態の生起に疑問を提示している。このような変態挙動の観測については、やがてスウェーデンのA. Westgrenによる鉄の変態挙動の観察結果が発表され、いわゆる β 鉄は非磁性の体心立方晶であることが明らかとなった。こうして β 鉄論争の結末が着けられ、状態図の作成の有力な手段としてX線回折の利用が進んだ。

1920年に帰国後、西川と浅原はともに理化学研究所でX線回折を応用した研究を進め、日本のX線結晶学の大きな源流となった。同時にその頃から九州、京都、大阪、東京、東北大学などにおいてX線回折を応用した金属の研究が始まった。それらの様子を、時期を大正時代を中心にして多少恣意的に紹介する。

西川と浅原の仲間と門下生たち

理研の西川正治の研究室では、前回に紹介したような世界に誇る成果が生まれている。そして菊池正士や仁田 勇をはじめとする逸材が、X線や電子回折の分野に大きく羽ばたいていった。その西川門下で金属に直接関与した一人が志村繁隆である。彼は東京大学工学部冶金学科を卒業した後、西川研究室で修業し、セメントタイトの構造解析などを研究した。彼は東京大学工学部の放射線工学講座を担当し、早期から一色貞文と金属の内部歪み測定を行うなど、X線の応用を広く推進した。また鉄鋼協会などの学協会誌の解説記事や『応用X線工学概説』(工政会, 1934年)などの著書による啓蒙にも努めた。さらに彼のもとにいて後に理学電機へ移った志村義博とともに、X線発生装置や各種回折装置類を設計し、東大工学部総合試験所の関連設備も充実させた。志村を継承した五弓勇雄は方向性珪素鋼板や深絞り金属板の集合組織の研究を始め、その分野において日本が世界の先導的立場に進む礎を築いた。

浅原源七も研究室をもってタリウムの相変態を続けながら、石墨と無定型質炭素の構造解析を行った。他に固溶体の格子定数変化や液体結晶の研究への応用も試みられている。またX線粉末法の設備を整備して、所内外の試験依頼に応じていた。一方東京大学で金相学の講義や『化学におけるX線の応用』(岩波書店, 1932年)で教育啓蒙にも努めた。浅原は1928年には理研を離れ、前記のように実業界で活躍した。

同じ理研で山口珪二の銅やアルミニウム単結晶の塑性変形研究が注目される。ラウエ写真のアステリズム(星形に伸びた斑点)から結晶格子湾曲状態を詳しく解析した。その観察結果と解析は、同時期の欧州研究者らの結果とともに、転位論の形成に貢献したことをE. Orowanが述べている。なお山口珪二の属した真島正市研究室で作成した面心・体心立方結晶の各方位のラウエ写真標準図は多くの研究者に大いに役立つマップであった。

本多光太郎の門下

本連載第一回目に紹介したEwaldは、1961年に京都で開催された国際磁気学結晶学会議の開会式の挨拶の中で、寺田寅彦と西川正治と並んで、本多光太郎が第一次大戦後仙台で極めて大規模にX線の金属組織学への応用を展開したことを高く評価している。本多は結晶学の最高の権威である雑誌“Zeitschrift für Kristallographie”の充実にも貢献した。本多光太郎と寺田寅彦は、東大物理学科の先輩後輩として若い頃には磁気と弾性の実験や潮夕や間歇泉の観測をともにし

た間柄で、10件以上の共著論文がある。本多は欧州に派遣され金属学と磁気学を研究し、1911年に帰国後東北大学に赴任した。東北大学では物理学教室から臨時理化学研究所、鉄鋼研究所、金属材料研究所にわたり、多大の業績を挙げた。

本多はとくに鉄の相変態について関心が深く、磁気的分析の研究から A_2 変態の存在を否定した自らの見解が、前記のように Westgren の X 線回折によって確証されたことは、X 線回折を有力な金属材料の研究手段として金属材料研究所に広める契機になったと考えられる。そして金研内で多くの優れた成果と研究者が生まれた。

金研で最初に X 線結晶学を導入したのは理学部出身の山田光雄である。1923年に発表したパラジウムへの水素の吸蔵の研究は先駆的な研究として高く評価されている。山田が提案した結晶の平衡形に関する理論は、日本では余り知られない優れた結晶成長理論である。同じ理学部で X 線回折を用いて月長石など鉱物の加熱時の平衡結晶構造を研究していた遠藤美寿は航空研究所に移った後に二元合金について調べている。

日本で書かれた最初の X 線回折応用の参考書は大正 15(1926)年に出版された大澤與美著『X 線と其応用』(カニヤ書店)である。大澤は東北大学理学部から同学金研に入った。所長の本多光太郎はこの本に序文を寄せ、「X 線の起源より起こして其の特性を論じ、次で原子構造との関係に論及し……さらに結晶の構造および金属内に於ける原子配列を論じ、冶金学への応用の一端を示せり。終わりに加工金属の X 線的研究および鑄物透射試験の概要を述べ……現今此種の要求切なる秋、本書の刊行は必ず世の歓迎を受くる事大なるは余の疑わざる処なり」と記している。その300ページを超える内容の中で冶金学への応用に大半が割かれ、さらに多くの既知の構造データも収録されていて有用な参考書である。大澤は研究論文も多く、山田に続く白金やパラジウム黒のガス吸蔵の研究はじめ各種の合金状態図の研究を報告している。

本多の主たる興味の一つである鉄の変態挙動に関して X 線的手法を活用したのが関戸信吉であり、焼き入れ鋼の内部歪みの研究から麻留田成生の研究へと展開した。その結果を西山善次は大きく展開し、鉄炭素系侵入型固溶体における格子に歪みと炭素量の比例関係の存在、さらにマルテンサイト変態の結晶方位関係などの解明という世界的な成果を挙げた。なお山田光雄と西山善次は1934年に『金属および合金と X 線』(共立社)を著し、1940年には『最新金属体系第2巻』(誠文堂新光社)でそれぞれ X 線分光法と X 線分析法を担当している。また1939年には、直後に金研に移った旅順工大の大日向一司の著した『X 線金相学』(アグネ工学社)が刊行されており、それらの著書を通して当時の状況が良く理解できる。

日本人好みの X 線回折実験

前節の Ewald の言葉は次のように続いている。「初期の頃から日本の他の研究機関でも、X 線回折の研究が進んでいる。そこでこの種のこぎれいで洗練された実験的な研究は日

本人の好みと良く合っているように感じられる」。この感想に述べられているように、1920年頃から各所においてそれぞれ特徴ある X 線回折を活用した金属の研究が始められた。

九州大学では小野鑑正が歪んだ金属の内部構造の X 線的研究として、1921年以降一連の論文を発表している。機械学科の小野は強度や硬度と材料内部構造との関係を調べる意図で研究を行っている。国際的にも早期の優れた着眼と言える。銅、アルミニウム、鉄の線引き過程の途中段階で試料を採取し、変形挙動を調べている。その結果1925年の第3報では結晶すべりの抵抗に関する彼の考えは、同じ頃に発表された Taylor らの理論と相入れるものであると述べている。

同じ頃に京都大学では理学部物理学教室の吉田卯三郎を中心に活発な X 線回折の応用研究を始め、金属など諸物質内の微結晶の配列について調べ、加工や再結晶の研究にも及んだ。彼の研究室からは田中晋輔、篠田軍治、小島公平、藤原武夫らが大阪や広島など他の新設大学に赴き、X 線回折応用を広めた。このグループの余り知られていない世界的な成果がある。田中晋輔のもとで俣野仲次郎は X 線回折を用いて拡散の研究を行い、有名な「俣野界面」を発見している。このグループの興味の一つの中心は金属材料内の蓄積歪みに関するもので、後に日本独自の測定法の開発を含めて X 線応力測定分野で世界をリードする成果を挙げることになる。なお吉田卯三郎は1935年に彼の後継者田中憲三とともに『物質の結晶構造と X 線』(三省堂)を出版している。

X 線回折の応用研究で研究者柿沼宇作は余り知られていない。柿沼は三菱造船研究所で X 線回折により金属の変形挙動を詳しく調べている。1924年4月には鉄鋼協会の会合で「X 線分析法より見たる金属の諸性質」と題する招待講演を行っている。彼の主たる関心は、金属の塑性変形挙動の解析であった。ラウエ写真を用いたために限界はあるが、銅や鉄の引張や圧延による結晶方位変化が詳しく調べられている。その後柿沼は理研に入り原子物理に興味は移り、研究は途絶えた。

巨人の肩の上で

前回紹介した Wyckoff は1966年に日本に招かれた時に「結晶学の発展」と題して講演し、恩師西川正治を偲び感謝しながら、基礎の科学としての X 線結晶学の重要性和教育の必要性を述べている。「理論と実験を問わず研究生活の準備をしている大学院学生は、何よりもまず、未知のものを解明するために既存の知識を如何に用いるかを学ぶ必要があります……優秀な実験者は、修行をつんだ芸術家と同様、早くから見習い訓練を始め、自分の研究している自然の姿に対する直観的感覚を身につける努力をしなければなりません……私は、研究に必要な技術を身につける道である経験者の下での見習いを西川先生のもとで致しました。その時私が学んだ事柄は限りなく、その後に歩んだ道を通じて二度と得ることはできないものでした」。

今私たち日本の研究者は、ここまで三回にわたって紹介してきたように、Wyckoff が願うような未知のものを解明するために既存の知識を得るために学ぶべき多くの先達と良き

表1 日本における初期の X 線金属組織学に関する略年表(～1925年).

年	月/号	日	本	国	外
1895	12			W. C. Röntgen: X 線の発見	
1896	3		東洋學藝雑誌に X 線発見紹介記事記載(長岡半太郎寄稿)		
1912	6-7			Max von Laue: X 線回折現象発見発表	
1912	10-11			W. H. Bragg: Nature に速報記事掲載 “X-rays and Crystals”	
1912	11			W. L. Bragg: Bragg の法則発見を口頭発表	
1913	No. 1			Proc. Cham. Phil. Soc. に掲載	
1913	3			G. Wulff: Laue 理論の別解釈発表	
1913	4-5		寺田寅彦: Nature に速報記事 “X-rays and Crystals”掲載		
1913	5		寺田寅彦: Laue 斑点の幾何学的解釈		
	No. 1		本論文東京数物学会記事に掲載		
1913	9		西川正治・小野澄之助: 多結晶体の X 線回折論文発表		
1914			寺田: 変形した岩塩結晶, 明礬結晶の構造に関する論文発表		
1914				Max von Laue ノーベル賞受賞	
1914	12		西川: 空間群を用いたスピネル類の結晶構造解析口頭発表		
1915	No. 9		本論文本論文東京数物学会記事に掲載	W. H. Bragg: Nature に速報 スピネルの結晶構造解析	
1915				Bragg 父子ノーベル賞受賞	
1916				Debye-Scherrer 法発見	
1917			寺田寅彦: 日本学士院恩賜賞受賞 西川正治: 日本学士院賞受賞		
1917			西川: ガーネット, 金属硝酸塩の構造解析		
’17-19			西川: 米国コーネル大学滞在, Wyckoff 指導, 浅原源七と共同研究		
1920	No. 1		西川正治・浅原源七: X 線金属組織の論文 Physical Review 誌に発表		
1921			小野鑑正: 加工した金属の内部構造の研究		
1922			浅原源七: 無定形炭素も構造, タリウムの相転移の研究など		
1923			山田光雄: バラジウムへの水素吸蔵の研究など		
1923			柿沼宇作: 金属の圧延の原子的機構の研究		
1924			大澤興美: Pt 黒および Pd 黒のガス吸着の研究など		
1925			田中晋輔: 圧延白金箔の優先方位に関する研究		
1925			藤原武夫: アルミニウム線の優先方位形成に関する研究		

師に恵まれていると言えよう. とくに寺田と西川の時代から, 二次構造に重きをおいた物質材料の X 線金属組織学の研究が進められてきたことを誇りに感じる. 先人たちの得た結果はもとより, その研究態度に学ぶことが多い. とくに一つだけ採り上げるとすれば, 単純な方法で事実を明示的に探り出す伝統である. 現在 X 線回折の作業は自動化されブラックボックス化となり, 多くの情報を秘めるラウエ斑点やデバイ環の像を目にする機会は少なくなっている. これが寺田寅彦や西川正治がそして多くの先達たちが感じたであろう感動と喜びを奪いあるいは Wyckoff の言う直観的感覚を身につけるのを妨げないことを願いたい.

本稿では1925年頃までを目安にして日本における X 線金属結晶組織学の発展状況を概観した. なお紙数の制約で説明不足あるいは言及漏れがあらうことをお許しいただきたい.

本連載で扱った大正時代を中心とする日本の X 線結晶学

に関する略年表を, 国外の動向を含めながら, 掲げた. また表に示した研究に関する参考資料を付した.

参考資料

(前号より続き番号)

- (22) S. Nishikawa and G. Asahara: Phys. Rev., 2nd series, 15(1920), 38.
- (23) A. Ono: Mem. Coll. Eng. Kyushu Imp. Univ., 2(1922), 241および261など.
- (24) G. Asahara: Jpn. J. Chem., 1(1922), 35など.
- (25) M. Yamada: Phil. Mag., 45(1923), 241など.
- (26) U. Kakinuma: Proc. Math-Phys. Soc. Jpn., 5(1923), 105および150など.
- (27) 大澤興美: 金属の研究, 1(1924), 279など.
- (28) S. Tanaka: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 8A(1925), 319.
- (29) T. Fujiwara: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 8A(1925), 339.

(完)