

X線

第四卷 第二、三號

(卷頭言)

- 研究の實際化 (1)

(研 究)

- 合金の時效に關するX線的研究 西山善次 (2)

- 電子迴折法による格子常數決定の精密について 上田良二 (23)

- 非晶固體の組織弛緩及び液體特に過冷却液體の細模卓的構造 吉田卯三郎 (29)

(総 説)

- X線危險線量とその測定 駒井喜雄 (40)

(講 義)

- X線分光學(其の五) 澤田昌雄 (51)

(抄 錄)

- 本邦に於けるX線學に關する文獻(其の十) (59)

昭和19年6月13日

X線懇談會發行

X線懇談會役員並に編輯委員

會長	吉田卯三郎			
顧問	本多光太郎 西川正治			
贊助會員	青山新一	淺田常三郎	淺原源七	荒勝文策
	伊藤貞市	石野又吉	小野鑑正	茅誠司
	菊地正士	喜多源逸	木下正雄	木村健二郎
	木村正路	神津倣祐	篠原健一	志村繁隆
	高木誠司	中泉正徳	長橋正道	仁科芳雄
	西原利夫	尾藤加勢士	藤原武夫	舟岡省吾
	眞島正市	水野敏之丞	八木秀次	山田光雄
評議員	吳祐吉	櫻田一郎	田中晋輔	仁田勇
	吉田卯三郎			
庶務委員	澤田昌雄	田中憲三	渡邊得之助	
會計委員	蒲田政治	吳祐吉	寺阪八郎	
編輯委員	澤田昌雄	田中憲三	塘仁三	西山善次
	平田秀樹	渡邊得之助		
A 一般	伊藤千尋	中島浩吉	仁田勇	
B 裝置及び實驗法	島津新一	原田首次郎	宮崎清俊	
C 透過試験	雄山平三郎	知田次郎		
D X線物理	枝本勇雄	平田秀樹	三宅靜雄	
E スペクトル	澤田昌雄	林威	吉田早苗	
F 金屬及び合金	小島公平	篠田軍治	西山善次	
G 無機化合物	安藤良一	蒲田政治	澤田弘貞	
H 有機化合物	大橋達夫	朴哲在	渡邊得之助	
I 纖維及び高分子化合物	久保輝一郎	淵野桂六	俣野仲次郎	松永義明
J 電子線	柿木二郎	菅田榮治	田中憲三	山口太三郎

研究の実際化

何時の時代でも戦争時に於て最も問題となるのは多量生産である。前歐州大戦中歐米に於て此問題が特に提唱せられ科學的な研究課題として大いに検討せられたのであるが我國へは今まで深刻な響きを起さなかつた。此度の戦争では此問題が痛烈に感じられ早くから多量生産方式の検討が行はれたのであるが殊に現下決戦段階に突入して量の決戦と云ふ言葉が一億國民の合言葉となるに至つた。處で量の決戦には粗製亂造の意味は少しも含まないことを銘記せねばならない。否多量生産と最も密接な關係を持ち殆んど同時に考へられなくてはならぬ事は良質であり高級であると云ふことである。特に兵器製作等の如き重工業部門に於ては製品の各部互換性と耐久性安全性が最も重要な事であるから各部品の仕上方法など極めて綿密に一定して居なくてはならぬ。多量生産と精密工業が常に同時に考へられる所以である。而して之れを達成するに最も重要な役割をなすものは善良な材料、巧な設計、優秀な工作技術であるが其根底をなすものは卓越した測定技術の存在にある。多くの製品を全く同一に製造することは不可能な事ではあるがその差異を極めて小にする爲めにはすべて機械力に依らねばならぬ。職工の腕前とか熟練とかに依存することは出来ない。如何に堪能な職工でも多くの製品を狂ひなく製造することは人間である限り不可能である。腕前とか熟練とか云ふことは少數のものを精確に丹念に製造する場合には必要であるが多量生産はは主要な本質的なものとはなり得ない。從來我國民は器用であると自慢して居たことは多量製造方式の検討に於て機械力に信頼する觀念を輕視せしめ返つて其發達を阻礙したとも考へられる。かくの如く機械力に依存することを本質的な主要條件とする多量生産に於て其目的達成の基礎として測定技術の完璧を期するを要するのである。その爲めには所謂科學器械の總動員が必要である。蓋し測定器の基礎は科學器械にあるからである。元來科學器械は實驗室の研究に對して科學者に依つて利用せられ其精度や信頼度の高いものがあつても之れを工場に進出せしめて生産工業に利用する事は頗る稀であり、又之れが企もあり試みられず單に科學器械と云ふ特別な分野が存在する様な觀を呈して居る。然しそれ等を總動員しすべての科學器械を工場に進出せしめ「科學器械の工具化」を實行するにあらざれば機械力に依存する多量生産の目的を達成することは出来ない。而して此「科學機械の工具化」には又特別な考案が必要である。即ち使用法簡単で堅牢便利なものであることを必要とする。刻下科學者の研究は此方面に大いに着目すべきである。

更に又測定原理に關し次ぎの事柄が最も着目せられねばならぬ所である。從來は機械的な諸量は機械的現象に依つて測定せられ、電氣的な諸量は電氣現象、光學的又熱學的諸量は光學熱學現象に依つて測定せられた即長さは物指で質量は天秤で測定せられたのであるが現時に於ては機械的諸量の測定に電氣現象、光學及び熱學現象等を利用し電氣的諸量に光學現象を利用する等測定諸量の屬する物理部門以外の諸現象を有利に活用することに着目することにある。長さの測定に光波を用ひ壓力の測定にビエゾ電氣の現象を利用し、又厚さ測定に電氣容量を、振動測定に陰極線を利用する如きことなどである。距離測定に電波を用ゆるのは最近の電波兵器である。かくの如く測定原理は直接的方法から間接的方法へと進展し研究の動向は之れに向つて進行しつゝある。科學者が時局下多量生産への貢献の最も大きな任務は此處に存すると思はれる。

X線は物體内部の状況を透視又は寫眞撮影する特性を有し物質の原子的微細構造を實驗的に究める手段を與へる。何れも他の如何なる現象に因るよりも直接的であり正確である。近時前者に於ては特殊な透視又は寫眞法を考案して運動現象の觀察に迄進み後者は結晶構造の決定より加工、熱處理、疲労、時效硬化、腐蝕、磨耗、擴散及び應力測定の問題に迄進展して居る。

然しそれが生産部門に進出して多量生産に貢献することは未だ全く不充分である。科學器械の總動員が呼ばれ研究の實際化が要請せらるる現時局下X線に關する測定技術も他の測定技術と共に工場に進出し「科學器械の工具化」の要求に即應する様にしたいものである。眞に科學器械の工具化こそ現時局下の要請であり研究實際化の極めて大きな部門である。

〔研究〕

合金の時效に関するX線的研究

大阪帝國大學産業科學研究所 西 山 善 次

(昭和十八年九月六日受領)

1. 緒 言

合金の時效硬化は工業的に重要な現象であるためにそれに關する研究は極めて多い。何故そういふ現象が起るかといふ理由に就ても幾度か研究討議され、實際問題を整理するに差支ないほど明かにされてゐると言つてよい位である。併し物理學的立場よりこれを見れば、その本性は未だ完全に解明されたとは言ひ難い點があり、今後の問題も多少残つてゐる。その本性の核心に觸れるのは何と言つてもX線的研究であるが、それが如何なる程度にまで進んでゐるかを紹介總合考察することはこの際必要であることを痛感したのでこゝに筆を執つたのである。

敍述は先づ時效硬化の原因に關する析出硬化説と歪硬化説とを説明してから本論に入り、末尾に於て最近一般に注目されてゐる復元現象に論及したいと思ふが、主として最も重要で興味のあるAl-Cu合金に關して述べる積りである。所論は必ずしも文献のみに頼らず筆者の見解による所も多々あることを斷つておく。

2. 析出硬化説と歪硬化説

時效硬化の現象を呈し、歴史的に且つ實用的に重要な合金はデュラルミンである。この合金はAlを主成分として、これに

3~4.5%Cu, 0.3~0.8%Mg, 0.2~0.6%Si,
0.3~1%Mn, 0.2~0.6%Fe

を含有せしめたものであるが、これが溶體化する溫度即ち500°附近に加熱して急冷せしめて得た過飽和固溶體は不安定なために常温に放置しても時間と共に漸次變化する。また溫度を上げ所謂焼戻をするとこの變化は早い。この際硬度の増加するのが即ち時效硬化であつて、その硬化の原因に就て永い間論争されたものである。

先づ研究の初期に於て、英米の學者の多くはこの現象は過飽和に溶込んでゐた成分が微粒子として析出し、これが結晶の辺りに對して引つかゝりになるために硬いのであるとした。これ即ち析出

硬化説である。其後我國等ではこれに反対する學者が現れ、微粒子析出前に固溶體内で溶質原子の移動が起り結晶格子に曲りを生ぜしめ結晶の辺りを困難ならしむるために硬いのであると考へた。これ即ち歪硬化説である。

その後多くの研究が行はれた結果、この様な時效硬化は、デュラルミンに限らず、高溫に於ける溶解度が低溫に於けるよりも大なるものを高溫より焼入れて過飽和固溶體にせるものには屢々起る現象であることが知れた。而してこれらの場合に上に述べた兩説の何れが正しいかが論争された。併し結局この兩説とも正しく、或る場合には析出硬化が主となり或る場合には歪硬化が主となるに過ぎないことが明かにされ、最早や今日では一方の説のみを以て凡ゆる場合を説明しやうと固執する者はない様である。たゞ問題は或材料に就て何れの原因が主となつてゐるかであつて、これはX線的研究を俟つて始めて解決さるべきものである。また研究が進んで本性が明かになつて來ると單に析出硬化とか歪硬化とかの言葉に囚はれるのがよくないことが判つて來た。

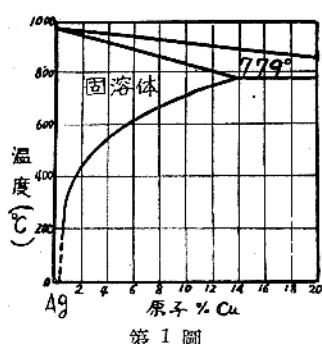
3. 析出硬化とそのX線的検證

時效によつて固溶體内に析出が起つたか否かを判定するには析出相をX線によつて確認すれば宜しいわけであるが、實際はその直接の方法は困難である。何となれば、析出の初期に於ては析出粒子は少量でありまた極めて微粒子であるからである。従つてその様な方法よりも寧ろ母體固溶體の變化を調べる方がよい。

(A) 複相變化をする場合

Ag-Cu系のAg側合金は、第1圖の如く、常温では殆んど溶解度を有しないが、高溫ではかなりの値を持つ。従つてこの合金も時效現象を呈する。例へば先づ Ag-6.3%Cu の合金を固溶體領域なる 770°より焼入れるとそのまゝ常温まで一時持

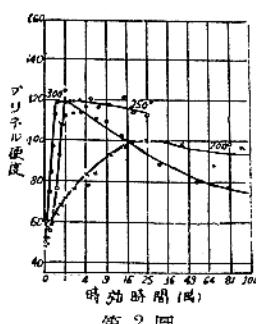
(1) N. Ageew, M. Hansen, G. Sachs: Z. Physik
66 350 (1930)



第1圖

の時效による硬度の變化を示したもので、時效の初期に於て硬度を増し極大點に達したる後は徐々に軟化して居る。

今これをX線で検すると次の様になる。第3圖は200°で時效せしめたものの後方反射法寫真である。この寫真と第2圖とを對照すると、硬度の極大を示す約24時間時效を大體境界として、それより以前は過飽和固溶體の面心立方格子の廻折像と共に格子常數の異なるものが現れてこれが次第に強くなる。この新線は勿論銅を含むことの少い新しい固溶體相によるのである。一方最初にあつた過飽和固溶體の線は次第に微弱となり、48時間以後には殆ど消失するけれども、この間、反射線の位置には少しの變化も認められない。即ち格子常數に變化がない。故に



Ag-6.3%Cuの焼戻時效による
硬度變化
(Ageew, Hansen, Sachs)

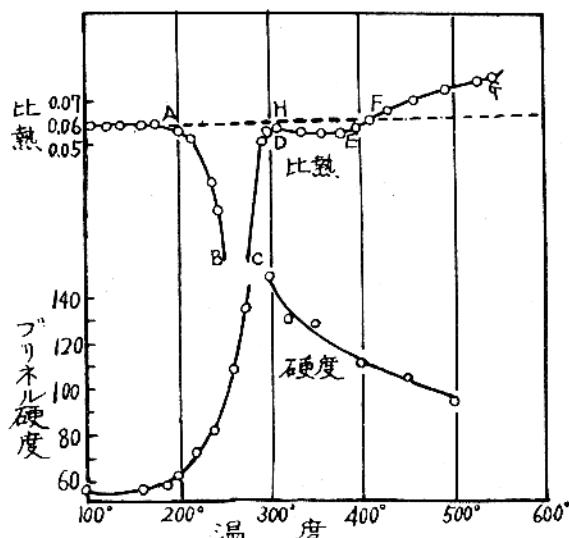
來すことが出來て過飽和固溶體となる。このものは常温では變化しないが、少し溫度を上げると時效をする。即ち焼戻時效によつて變化が起る。第2圖はそ

固溶體が全部均一的に變化するものでなく、部分的に銅の析出が起るとその部分の地は銅の濃度が平衡状態まで下つた新相となり、これが次第に蔓延して遂に全部に擴がると考へられる。即ち複相變化をしてゐることが判る。

今この新舊兩相に就て反射線の强度を測定し、それから析出の程度を求める。

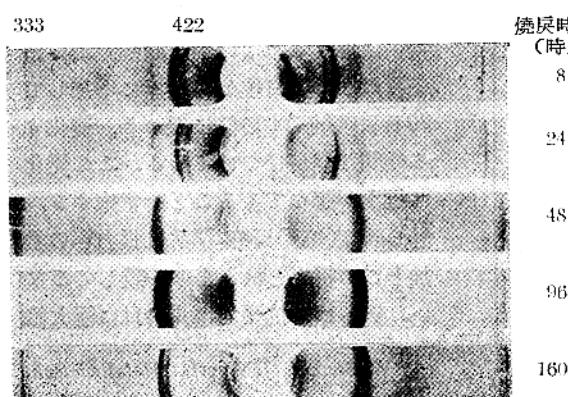
	200°	250°	300°
半量析出に要する時間	1 st 40 th	30 th	5~10 th
析出完了に要する時間	70 th	60 th	20 th

この結果を第2圖の曲線と對照すると、250°及び300°の場合には析出完了の時期に最高硬度に達し、200°の場合にも略析出の終頃に最高硬度に達してゐる。故に析出によつて硬化したと考へられる。即ち析出硬化説によつて充分説明がつく。



第4圖 Ag-7.5%Cu焼入後の加熱中の比熱
及び加熱後の硬度 (Swindells, Sykes)

この合金が析出硬化型であることは他の性質よりも推測される。例へば Ag-7.5%Cu合金を焼入後加熱し溫度上昇と共に比熱を測定して見ると、第4圖に示す如く、硬化し始める所の180°附近より比熱減少即ち發熱現象が起つて居り析出なることが判る。



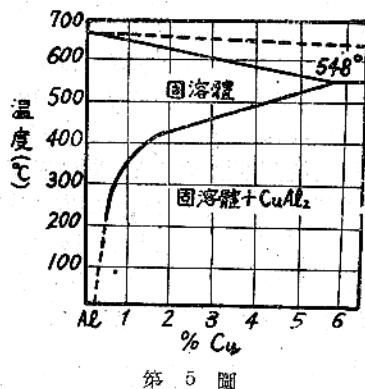
第3圖 Ag-6.3%Cu 800° 焼入 200° 焼戻 (後方反射法寫真)
(Ageew, Hansen, Sachs)

*併し銅の含有量が多くなるとそれのみでは説明が困難で歪硬化の傾向も多少生じて來ることが後で述べる方法によつて判る。

(2) N. Swindells, C. Sykes: Proc. Roy. Soc. A. 168 237 (1938)

(B) 單相變化をする場合

前述の複相變化と異り析出と共に地全體が均一に變化する場合即ち單相變化をする場合は、固溶體地の格子常數の變化を調べて析出の生起を認めることが出来る。その一例としてAl-Cu合金が



第5圖

側の状態圖は第5圖の如く、Ag-Cu合金と同じく Al は常温では Cu を殆ど固溶しないが高溫になるに従つて多く固溶する。而して固溶體相より焼入れると過飽和固溶體となり、常温

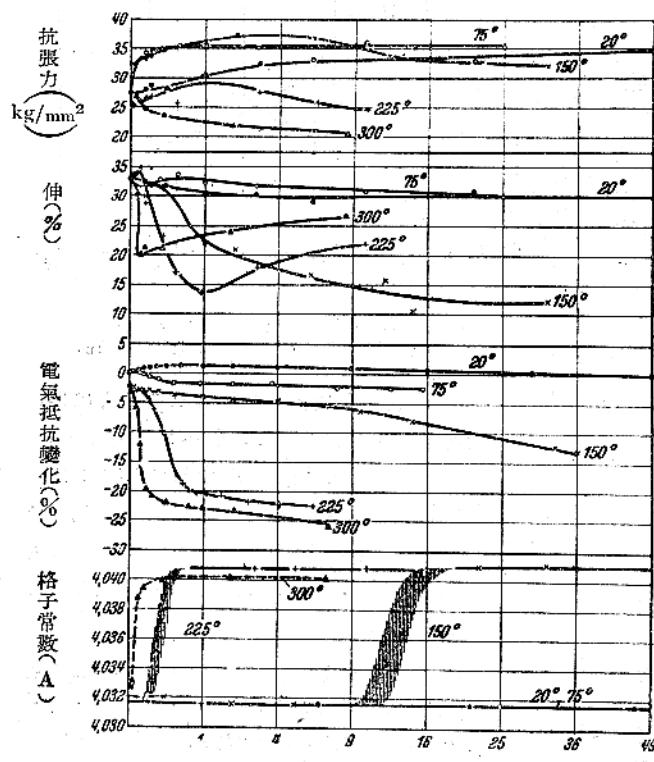
ある。この
合金の Al

に於てさへ時效をする。また状態圖より豫想される安定析出物は正方晶の化合物 CuAl₂ (θ 相)である。

この合金の時效はデュラルミンの時效の一部をなす基礎的ものであるので幾度か研究の對稱となつたものである。

(3) Stenzel 及び Weerts は Cu 4.3% を含む合金の

格子常數 $a_1 a_2$	燒夷時間 (時)
4.0316	0
320	6
317	49
316	121
335	266
410	524
411	740
4.0316	0

第7圖 Al-4.3% Cu 530° 烧入 150° 烧夷 (後方反射法寫真)
(Stenzel, Weerts)第6圖 Al-4.3% Cu 530° 烧入後の焼夷時效
(Stenzel, Weerts)

時效中に於ける諸性質の變化と格子常數の變化とを研究して第6圖及び第7圖の様な結果を得た。この圖を見ると、20° 及び 75° の時效では諸性質は變化するに拘らず、格子常數は少しも變化していないし、また Ag-Cu 合金に於ける如き新相の廻折線も現れて來ない。故に析出は未だ起きないで他の原因による時效をしてみると考へねばならぬ。次に 150° で時效せしむると矢張り新相は現れて來ないが、固溶體地の格子常數は 10 日目位から徐々に増加して 20 日目頃純 Al の値に近づき、變化する期間は線がぼやけてゐる。この變化は析出が起つてゐることを意味する。併し硬度(第15頁第27圖)抗張力等の増加とこの析出とはあまり一致してゐない。例へば、抗張力は 4 日目に極大値

(3) W. Stenzel, J. Weerts: Metallwirtsch.
12 353, 369 (1933)

* 尤もこの析出物は安定化合物ではなく中間相であることは後で詳しく述べる。

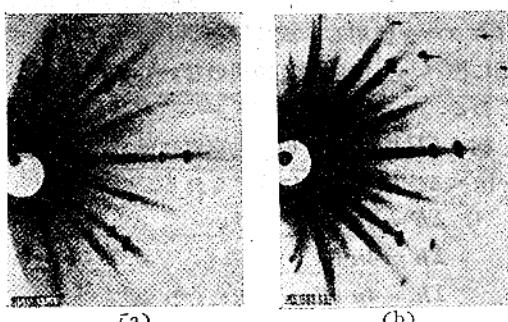
に達するに拘らず、格子常数の変化は10日後に於て始めて認められる。即ち析出前に相當抗張力の増加があり、析出の認められる頃からは寧ろ減少し始める。第27圖の硬度も亦格子常数の変化と一致してゐない。これを要するに、Al-Cu合金の時效硬化は安定化合物 CuAl_2 の析出前に生ずる原因が主であつて簡単なる析出硬化として説明することは出来ない。他の原因が大いに與つてゐることが次に述べる研究結果によつて判る。

4. 安定相析出前の過程とそのX線的検證

Al-Cu合金に於ては、上述の如く、安定化合物 CuAl_2 の析出する前に硬化現象のあることが明かであるが、これは如何なる理由によるものか？この問題は暫く疑問のまゝであつたが、其後の研究によつて複雑な現象の存在する事が判つて來た。

(A) 中間相の生成

Wassermann-Weerts の研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾

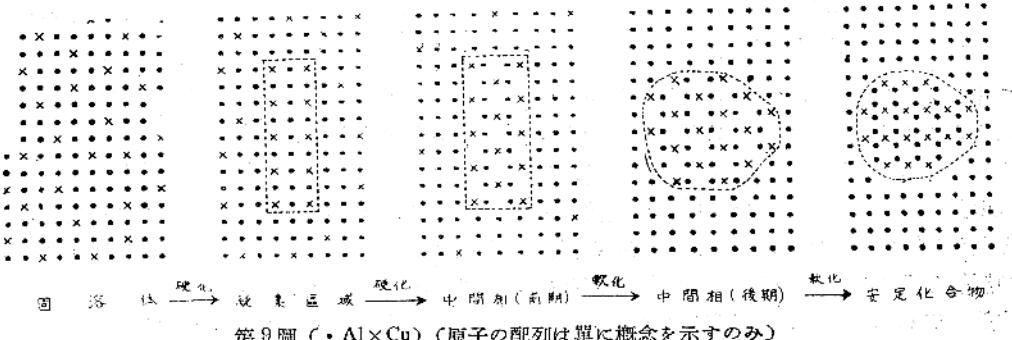


第8圖 Al-4.98% Cu 520°C 焼入(a)焼入のまゝ (b)200°30時間焼戻
(廻轉結晶法寫眞) (Wassermann, Weerts)

中間相 (Zwischenzustand) (θ 相) の出現する事實を發見した。第8圖はそのとき得た廻轉結晶X線寫眞である。試料は Al に 4.98% Cu を含有するもので、先づ再結晶によつて成長せる比較的大なる結晶を含むものを 520°より焼入れ、時效の前後に於てX線寫眞を撮つた。寫眞の(a)は時效前、(b)は 200°に 30 時間焼戻時效せしめたものである。これで見ると(b)には(a)にない斑點(←印)が現はれてゐる。これは勿論最初からの固溶體相によるものでなく、また安定化合物 CuAl_2 [正方晶 $a = 6.054\text{\AA}$, $c = 4.864\text{\AA}$, $c/a = 0.803$] とも相違し、同じく正方晶ではあるが、

格子常数 $a = 8.2\text{\AA}$, $c = 11.6\text{\AA}$, $c/a = 1.41$ の別の相のものである。而かもその廻折圖形は比較的數の少い斑點であつて、測定して見るとこの相の正方晶の軸は母體立方晶の軸に平行になつてゐる。従つて方向の多様性は僅かに 3 である。故に廻折像はラウエ斑點状に出たのである。安定化合物 CuAl_2 も多少板状に析出する傾向を有するが、その方向は中間相より遙かに多様であるから、母體が單結晶であつても、この析出物の廻折像はデバイ輪として現れ、中間相に於けるが如くラウエ斑點状にはならない筈である。

以上の事實より Cu 原子は時效によつて凝集するが、最初は化合物 CuAl_2 を作り得ずして中間相となり、その中間相は母體固溶體の matrix の中にあつてその支配を受けてゐると考へられる。第9圖はその説明圖で筆者の想像による所のものである。



第9圖 (• Al × Cu) (原子の配列は單に概念を示すのみ)

1935年 Wassermann 及び Weerts は Al-Cu 合金に於て安定化合物 CuAl_2 (θ 相) の析出前に

(4) G. Wasserman, J. Weerts: Metallwirtsch. 14 605 (1935)

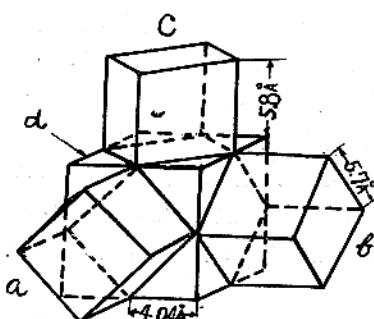
(5) G. Wassermann: Z. Metallk. 30 62 (1938)

(6) 固溶體 (100) // βCuAl_2 (001),
固溶體 [120] // βCuAl_2 [110]
R. F. Mehl, C. S. Barrett, F. N. Rhines:
Amer. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ.
(1932)

Preston の研究⁽⁷⁾

その後 Preston も亦中間相に就て研究したが、上述の Wassermann 及び Weerts の見出したものと稍々異なる結果を得てゐる。Preston の用ひた試料でも焼戻温度は同じく 200° であるが、時間が遙かに永く 19 日であるから、Wassermann 及び Weerts の中間相は Preston の中間相よりも前期に現れるものかも知れない。Preston は断つてゐる。併し其の後の討議の機會に於て、Wassermann⁽⁸⁾ はこの二つの結果は異ると雖も僅かの差異があるに過ぎないから恐らく同一物を扱つてゐるのであらうと言つてゐる。

次に Preston の研究結果を述べやう。試料は 4% Cu を含み、X線寫眞の撮影法は振動結晶法(對陰極 Cu、カメラの半径 3 cm)で、母體固溶體の [001], [011], [111] 方向を軸とした。先づ [001] の周りの寫眞には新しい廻折像が伴つて現れた。一つは固溶體による層線の上に来るもの、他は恒同距離 5.8 \AA で $4.04\sqrt{2} = 5.71 \text{ \AA}$ に近いものである。従つてこの新しく現れた廻折像は第10圖(a), (b), (c) の如き結晶より生じたものと考へられる。



第10圖

ここで中央の立方體(d)は固溶體の単位胞を 8 個重ねたものである。従つてその単位胞の面對角線の長さ $4.04\sqrt{2} = 5.71 \text{ \AA}$ が立方體(a), (b), (c)の一邊の長さになつて居り、(a), (b) は固溶體のものと重なる層線を現はし、(c) は 5.8 \AA の恒同距離の層線を現はしたのである。[011] の周りの廻轉寫眞も亦 (a)(b)(c) の結晶が生じたことを證

明する。第10圖は勿論結晶格子間の互の關係を示したものであつて、實際の中間相の結晶外形は板状のものと考へられる。

以上の推定の基に単位胞の大きさが 5.7 \AA より僅かに大であるとして、寫眞の中の 70 個以上の斑點に就てその面指數を求めてみると、常に三指數の凡てが偶數か凡てが奇數であつた。故に中間相の単位胞は面心のものであることが判る。尙ほこの単位胞は第10圖に示せる如く立方晶とは僅かに異なることが次のことから確かめられる。結晶(a)の (117) 反射と結晶(b)の (551) 反射は何れも $\Sigma h^2 = 51$ であるから、立方晶ならば一致すべきであるが、實際は寧ろ約 3mm 位分裂する。仍つて正方晶と考へて軸比を求める

$$c/a = 1.015$$

となる。 $a = 4.04\sqrt{2} = 5.71 \text{ \AA}$ とすれば $c = 5.71 \times 1.015 = 5.80 \text{ \AA}$ となり、層線の分離より見積った値とよく一致する。

[011] 及び [111] の周りの振動寫眞も、或はフィルターを使用し、或は單色 X 線器を使用して詳細に検べ、上述の判定に誤のないことが認められてゐる。

尙ほ [111] の周りの振動寫眞に就て斑點の強度を検べると次の三種に分けられる。

$$\Sigma h = 4n \quad \text{強い}$$

$$\Sigma h = 4n \pm 1 \quad \text{弱い}$$

$$\Sigma h = 4n + 2 \quad \text{認められず}$$

この様な強度分布は CaF_2 型のものに現れる。 CaF_2 型の構造因子 F は

$$\Sigma h = 4n \quad \text{に對して} \quad F_1 = 4(A+2B)$$

$$\Sigma h = 4n \pm 1 \quad " \quad F_2 = 4A$$

$$\Sigma h = 4n + 2 \quad " \quad F_3 = 4(A-2B)$$

指數の凡てが偶數か

凡てが奇数でなければ $F = 0$

である。但し A, B は兩種の原子の散乱因子で、略々原子番号に比例するから、今假りに Cu には 29, Al には 13 とおけば

$$F_1 : F_2 : F_3 = 55 : 29 : 3$$

故に強度は

$$I_1 : I_2 : I_3 = 3.6 : 1 : 0.01$$

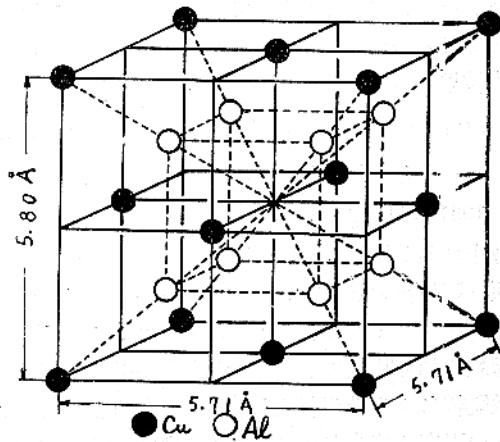
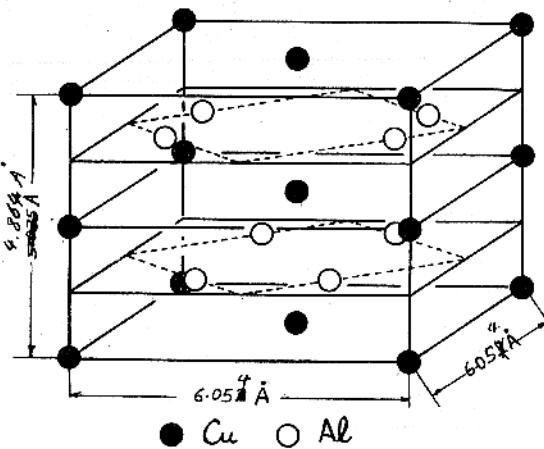
實驗の結果と比較すれば第1表の如くである。I (測定値) は其の他に種々の因子に影響されるから上の計算値と完全の一一致を期待するわけにはゆか

(7) G. D. Preston: *Phil. Mag.* 26 855 (1938)

(8) G. Wassermann: *Proc. Phys. Soc. A.* 52 96 (1940)

* Wassermann-Weerts のは a 軸が固溶體の [001] に平行であるが、Preston のは [110] に平行である。

ないが割合によく合つてゐる。又後で述べる様に、顯微鏡組織とX線的研究より中間相から安定相へ

第11圖 (a) 中間相 α -CuAl₂ (近似圖)第11圖 (b) 安定相 β -CuAl₂

第1表

Σh^2	hkl	I (測定値)	F^2 (計算値)
3	111	2.5	1
4	200	0	0
8	220	7.0	3.6
11	311	2.2	1
12	222	0	0
16	400	6	3.6
19	331	2.0	1
20	420	0	0
24	422	5.1	3.6
27	{333}	2	1
	{511}	1.6	1
32	404	4	3.6
35	531	1	1
36	{600}	0	0
	{442}	0	0
40	620	4	3.6
43	533	1	1
44	622	0	0
48	444	4	3.6
51	{711}	1	1
	{551}	1.5	1

の變化は同素變態と見られる點があるので、中間相の成分も安定相と同じく CuAl₂ と考へられる、故に問題の中間相は略第11圖 (a) に示す如くであらう。即ち

中間相 (θ 相 α -CuAl₂) 第11圖 (a)

面心正方晶 (擬 CaF₂ 型) Cu (000), Al ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$) を原點とする 3 組の面心格子に近い。

$$a = 5.71 \text{ Å}, c = 5.80 \text{ Å}, c/a = 1.015$$

と考へて差支ない様に思はれる。因みに (9) 安定化合物 (θ 相 β -CuAl₂) 第11圖 (b)

體心正方晶 Cu (000; 00 $\frac{1}{2}$), Al ($u u + \frac{1}{2}$; $u u + \frac{1}{2} u + \frac{1}{2}$; $u + \frac{1}{2} u + \frac{1}{2}$)

を原點とする 6 組の體心格子。

$$a = 6.054 \text{ Å}, c = 4.864 \text{ Å}, c/a = 0.803, u = 0.160$$

中間相の構造で興味のある點は、Cu原子が 4.04 Å の正方形の角に位置し、これが丁度 Al 格子の單位胞の角に一致することである。この關係は中間相が固溶體の (100) 面に生ずるのに都合がよく、また X線の反射が母體格子の反射に伴ふ附隨線として現れることになる。

X線吸収スペクトルによる研究

中間相は成分としては安定化合物 β -CuAl₂ と同じになるほどに Cu 原子が集合をして居るに拘らず、尚ほ母體格子と類似性を保ちその matrix より分離してゐないことが上述の研究より推論されるのであるが、次にはこれを更に細かく考へて、中間相内に於て相接近せる Cu 原子と Al 原子の原子結合は固溶體内に於けると同じであらうか或はまた安定化合物内に於けると同じであらうかといふ問題がある。

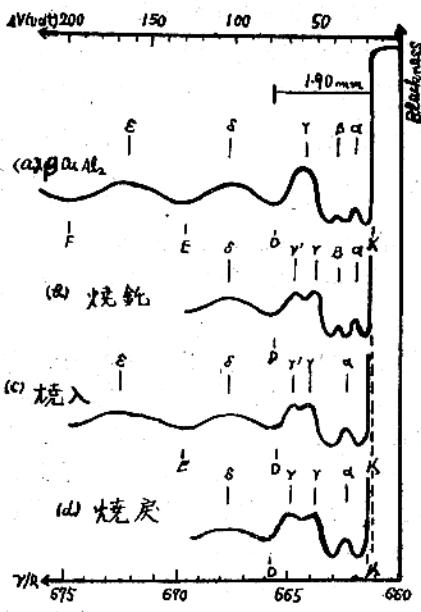
(10) これに關し 1940 年小久保・林兩博士は X 線吸収スペクトル分析法によつて研究された。蓋し前述の X 線迴折法は多數の原子よりの散乱波の干渉によるので、その干渉に與る原子の總合效果を知り得るのみであるが、X 線吸収スペクトルの吸收端

(9) A. J. Bradley, P. Jones: *J. Inst. Metals* 51 131 (1933)

(10) 小久保定治郎, 林 威: 日本金屬學會誌 4 404 (1940)

に於ける構造によるときは極めて接近せる原子間の配列結合等に關する電子エネルギー狀態をも示すからである。

この實驗に用ひた試料は、AlにCu 5%を含むものを壓延して薄板となし、これを545°より焼入れ、200°に6時間燒戻時效せしめたものである。これを Cauchois 型の彎曲結晶 X線スペクトログラフ(水晶 r 面、分解能 4.7 XU/mm)によつて Cu K 吸收スペクトルを撮つた。



第12圖 Al-5% Cu の Cu K 吸收スペクトル
(小久保、林)

第12圖はその吸收端に於ける寫眞の黒度曲線(目測)であつて他の處理のものと比較してある。即ち200° 6時間燒戻して中間相の生じてゐる筈の(d)は燒入のまゝの(c)と等しく、燒鈍して安定化合物を完全に析出せしめた(b)は化合物だけの粉末より作りたる(a)によく似てゐるが(c)及び(d)とは異つてゐる。この結果より、中間相は假令化合物 β CuAl₂ と同じ成分でも原子相互作用としては寧ろ母體固溶體に於けると同様の状態にあると考へられる。この意味よりしても中間相の生成を普通の析出と同一視してはならない。尤も Preston が定めた中間相の原子配列は母體固溶體とは多少異つてゐるから、X線吸収スペクトルにもその程度の差異はありそうに筆者は思つてゐる。

翻つて第6圖及び第27圖の曲線を見ると、中間

相生成即ち廻折線の擴がる前に於ても相當の硬化を示してゐるから、硬化の原因を中間相のみに歸せしめるのでは十分説明出来ない。次の二節は主としてその中間相生成前の現象に關する最近の研究結果である。

(B) 時效初期に於ける結晶格子の内部歪の變化と結晶粒の彎曲及び破壊

1931年 Hengstenberg 及び Wassermann⁽¹¹⁾は、時效中に若し原子の凝集があれば、内部歪に變化を與へ廻折線の強度に影響がありそうだ、との考からデュラルミンに就て研究を行つた。その結果は豫想の如く時效によつて廻折線の強度が強くなり散亂線による地が弱くなるといふ變化があつた。その程度は第3表に示せる如く數%で廻折角の大きな線ほど著しい。この結果は、最初の過飽和固

第3表

hkl	常温時效20時間による廻折線の強度の變化	
	測定のまゝ(%)	散亂線による地の影響を補正せるもの(%)
(111)	1.3	1.4
(200)	1.3	1.6
(202) β	2.6	2.9
(202)	2.9	3.1
(311) β	3.6	3.9
(222) β		
(400)	1.9	3.5
(331) β	3.4	4.2
(420) β		

溶體の状態に於ては、普通の固溶體に於けると同様に Cu 原子が統計的分布をして、原子配列に小範囲の不揃^{*}を起こさしめ、そのため干渉線を弱めて居たのが、常温時效によつて Cu 原子の凝集が多少起つて、その影響が減じ强度を増して來たものと考へられる。即ちこの實驗は時效の極めて初期に於て原子の凝集があることを證するものである。尚ほこの實驗に於て廻折線の幅の変化を測定した結果、常温時效20時間で 1.0mm より 1.3mm に増す程度であつた。これは固溶體内に於て Cu 原子の濃度が不均一になつたこと即ち凝集の起つたことを示すものである。

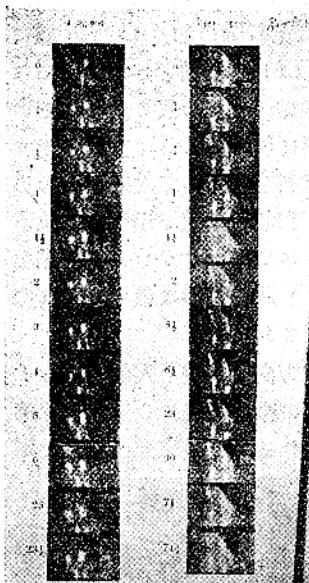
(11) J. Hengstenberg, G. Wassermann: Z. Metallk.
23 114 (1931)

* X線干渉に關する計算によると廣範囲の格子歪は廻折線を擴げるが、小範囲の歪は線の強度を弱める。

第4章に述べたX線的検證では、凡て焼戻時效の場合の變化が見られただけで、常温時效中即ち時效の初期には何等の變化も現れなかつた。然しそれは少し不思議なことで、少くとも硬化の著しいものでは、何等か結晶學的變化がありそうにも思はれる。従つてX線回折法で検證されない筈はない。唯普通の粉末法によつたのでは、干渉線の横の移動並びに擴がりを見るだけであり、線の移動も僅かな時には測定の誤差の範囲内に入つてゐる、時效の初期特に常温時效では何等の變化もないといふことになつてしまつたのであらう。

(12)(13) 篠田博士はこの點に注目され、比較的大なる結晶粒を含む試料を用ひて干渉線が斑點状になる様にし、X線カメラは高角度法を用ひて感度を上げ、斑點の移動を縦横兩方向に就て測定された。その時に用ひたカメラはなるべく多くの斑點が現れる様に第13圖に示す如き集注法のものを選び試料を大きくした。

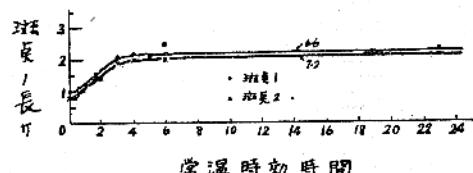
時效 時效
時間 時間



(a) Al 4% Cu (b) 超デュラルミン
(Al 4.01% Cu - 1.77% Mg)
第14圖 常温時效による 511 線の
斑點の變化 (高角度法寫
眞對陰極Cu) (篠田)

(12) 篠田軍治：鐵と鋼 29 244 (1934)

(13) 篠田軍治：日本金屬學會誌 2 475 (1938); 3
211 (1939); 4 347 (1940)



第15圖 Al-4% Cuの常温時效による斑點
(第14圖(a))の變化 (篠田)

斯様に斑點が縦の方向に伸びるのは結晶面の彎曲によるものである。又時效が充分進んでからは、斑點は横へも移動する。

又超デュラルミンは、常温時效が著しいだけに斑點の變化も相當顯著で、縦及び横に移動するのを勿論、形を變へるばかりでなく、時に消失し、(第14圖(b)上向矢印) 或は新に出現することもある。

これを要するに常温時效中には結晶面の彎曲及び廻轉と結晶の破壊とが行はれてゐるものである。

(C) 時效初期に於ける凝集區域の生成

(14) 1934年 Desch は Al-Cu 合金の時效の際 Cu 原子は先づ母體固溶體の (100) 面に凝集するであらうと想像してゐた。これが果して真ならば、中間相出現前の硬化と關係ありはしないかといふことが吾々の興味を引く所であるが、この考が實際X線によつて検證される様になつたのは1938年で、英國では Preston, 佛國では Calvet, Jacquet 及び Guinier により夫々獨立に研究された。それらの結果を整理して見ると次の様になる。

1) 廻轉結晶寫眞並びにラウエ寫眞の斑點に附隨する線

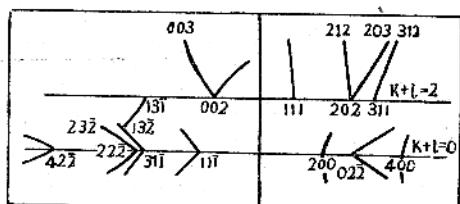
(15)(16)(17) Preston は、2~5mm の結晶粒よりなる Al-4% Cu 合金を焼入れて常温 6 ヶ月時效並びに 150°, 200° の焼戻時效を行つた後に廻轉結晶寫眞を撮つた所が、母體固溶體結晶による層線内の斑點に二三の弱い線が附隨して現れた。その附隨線は硬度が極大になる前に現れその後も認められた。第16圖は [011] を廻轉軸として撮つた廻轉結晶寫眞を

(14) Desch: *The Chemistry of Solids* (1934)

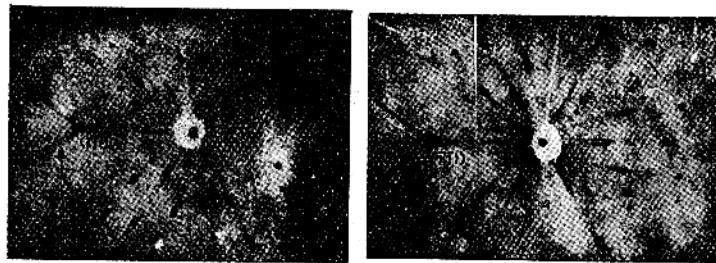
(15) G. D. Preston: *Proc. Roy. Soc. A* 167 526 (1938)

(16) G. D. Preston, A. Guinier: *Nature* 142 569 (1938)

(17) G. D. Preston: *Proc. Phys. Soc.* 52 77 (1940)



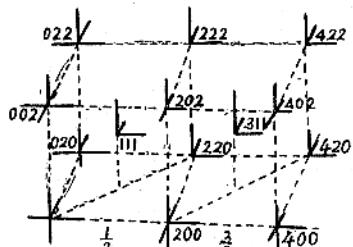
第16圖 延伸結晶寫眞に現れる附隨線の説明圖
(回転軸[011])



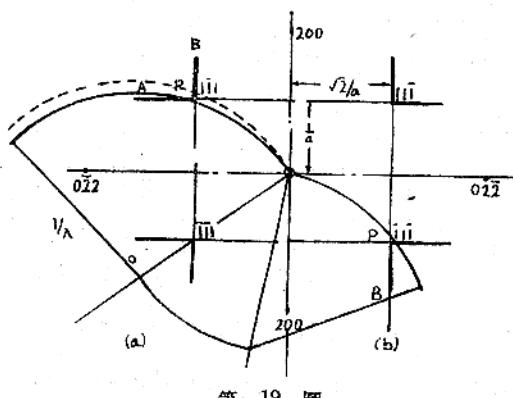
第17圖 Al-4%Cu 500° 烧入後時效 (ラウエ寫眞對陰極Cu) (Preston)

説明的に示したもので、一本は白色X線による中心層線に重なり、他の二本は廻折角の大なる方にV状に開いて現れてゐる。

第17圖(a)は常温に6ヶ月時效せしめたものを試料とし銅を対陰極として撮つたラウエ写真である。この写真を見ると $(\bar{1}\bar{1}1)$ 斑點にV状の附隨線(↑印)が現れてゐる。この附隨線は150° 26日間時效せしむれば第17圖(b)の如く2ヶ或は3ヶ



第18圖



第19圖

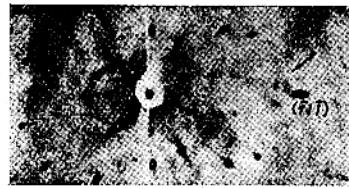
の斑點に分裂する。

これらの附隨線の現れる時期は母體固溶體の格子常数に變化のある頃並びに最高硬度を示す前後にも亘つてゐる。従つて中間相は附隨線の現れる間の一過程である。然し附隨線の現れるのは少くとも β CuAl₂の出る前なることは確かである。

以上述べた附隨線を解析すると、第18圖に示す如く、母體固溶體の面心立方晶の逆格子點が三主軸の方向に延びてゐることになる。

今それを第17圖の写真に就て説明しやう。第19圖はこの場合の(011)面の逆格子を示したものである。格子點 $(\bar{1}\bar{1}1)$ はPよりPBの方向と、これに垂直で紙面に±45°の角をなす二つの方向PAへ延びてゐる。今こゝで第17圖の場合の如く $(\bar{1}\bar{1}1)$ よりX線を入射せしむると、Cu Ka線の傳播球は實線の圓で示す如くで、PA線はこの球に略々切する。入射X線束は或程度の角の擴がりを有することのため、PA線に應じて廻折圖が現れる。その圖形は第17圖の如くCu Ka線によるプラグの反射 $(\bar{1}\bar{1}1)$ を頂點としてV状になる。この時のラウエ斑點は波長の異なるためにその頂點より少しずれた所に現れることは写真的示す如くである。又若し試料を廻轉して入射X線の方向を變へCu Kaの傳播球が點線で示す如き位置にあらしめると、ラウエ斑點はプラグ反射點を越えて左方に移動し、V状の圖形は最早や現れない筈になるが實際そうである。

又第19圖(b)の如き方向にX線を入射せしむると $(\bar{1}\bar{1}1)$ の近くに二つの斑點が現れる筈で實際第20圖の如き寫真が得られる。この斑點は試料を廻



第20圖 Al-4%Cu 500° 烧入 150° 26日
時效 (ラウエ寫眞對陰極Cu)
(Preston)

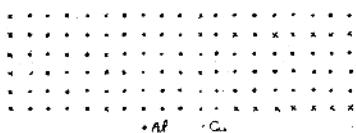
轉せしむるにつれて $(\bar{1}\bar{1}1)$ より $(\bar{1}2\bar{1})$ の方へ移動する。

A. Guinier⁽¹⁶⁾も亦、ラウエ写真に於て、固溶體

(100) 點には中心點へ向ふ1本と之に垂直な方へ向ふ2本の附隨線が現れ、(111) 點及び(110) 點には中心方向と或角度をなして線が附隨することを観測してゐるが、これも上のことと同じく逆格子點が三主軸の方向に延びてゐることになるのである。

逆格子點の延びる理由

附隨線の現れる模様は逆格子點が三主要軸の方向に伸びてゐることになったが、これは何故であらうか。Preston の説では、先づ Desch の考へた如く、時效の初期に於て銅原子が第21圖に示す



第21圖

如く(100)面に集合するとする。而して Cu 原子の散乱能が Al 原子の2倍大きいから、X線干涉はその影響を受けて(100)の干渉條件が不完全になる。その結果は、逆格子點が[100]方向に伸びる。(010), (001)面に就ても同様であるから、結局逆格子點が三主要方向に伸びて來る。その伸び具合が中心點より遠ざかるのは Cu 原子の存在する所は格子間隔が狭くなつてゐるからである。

2) X線寫眞の中心點の近傍に現れる中心斑條
(16, 18, 19, 20)
Calvet, Jacquet 及び Guinier は時效の初期に於て、X線寫眞の中心點の近傍に稍々放射状の

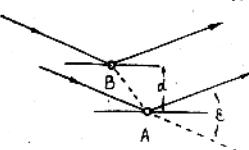
第22圖 Al-5.22%Cu焼入後100°
16日焼戻(CuKa單色)
(Calvet, Jacquet, Guinier)

線が現れるのを見た。今これを中心斑條(central streaks, central rays, les trainées centrales)と名づけておく。第22圖はその一例で Al-5.22%Cu を 100° に 16 日間焼戻時效したものであるが、こ

の様な斑條は常温時效によつても現れる。この寫眞を撮るときに用ひたX線は、銅を對陰極とし、水晶を用ひた Johansson 型の單色 X線器によつて CuKa の單色にしたものである。從つて加工歪を受けた試料に白色X線を當てゝ得られる所の星状圖形とは異なるものである。

この斑條の現れる理由に就て種々實驗的検討をした結果、Cu 原子が(100)面に凝集して薄い板状の Cu に富む小區域を形成してゐるために、恰も鏡が光を反射する如くにしてその板の反射が起り、この小區域が母體固溶體内に於て同一の傾きを以て無数に存在して X線の反射を助け合ひ、相當の強度を持ち斑條が現れたのであることが判つた。尤もこの様な反射が生ずるには凝集區域(plate, cluster, amas)が或程度以下に薄くなければならぬことが次の考察によつて理解される。

第23圖に於て A, B を結晶中の2原子とする。この



2原子よりのX線散乱の行路の差は $2d \sin \frac{\epsilon}{2}$ であつて、廻折角 ϵ が小なる時は略 ϵd となる。

第23圖 仍つてこの兩原子の散亂波が干渉して相助け合ふには波長 λ に對して

$$\epsilon d = \lambda \text{ 即ち } d = \frac{\lambda}{\epsilon}$$

より d が遙かに小でなければならぬ。例へば Cu Ka ($\lambda=1.5\text{\AA}$) を用ふるとすれば $\epsilon = \frac{1}{100} \pi$ に於ては $d=150\text{\AA}$ より遙かに小であれば干渉線は強くなる。

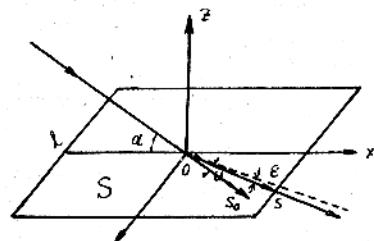
Cu 原子に富む凝集區域では、問題の干渉線に對しては恰も Cu 原子の散乱能と Al 原子の散乱能との差額の散乱能を有する假想の原子が Cu 原子の位置にあつて他の場所には原子がないとしたときの散乱に等しくなるから、凝集區域の厚さが上の d より薄くさへあれば散乱差額が相扶けて反射を現はすことになる。この反射は原子配列には關係ないから中間相でも薄くさへあれば同様な反射をする。

上の條件では d が大なるほど ϵ は小さくせねばならぬ。技術的には ϵ を左程小ならしむることが出來ないから、 d が上の條件を満足する程度以下でなければこの種の反射を觀測することが出來ない。時效によつて Cu 原子の凝集せる區域はこの

- (18) J. Calvet, P. Jacquet, A. Guinier: *Compt. rend.* 206 1972 (1938)
- (19) J. Calvet, P. Jacquet, A. Guinier: *Monthly J. Inst. Metals* 6 177 (1939); *J. Inst. Metals* 65 121 (1939)
- (20) A. Guinier: *Ann. de phys.* 12 161 (1939)

程度のものであることが中心班條を現はした事實によつて逆に推定されるのである。それに就て以下少し詳細に述べる。

先づこの反射の模様はその板の廣さにも關係す



第24圖

る。今簡単のために第24圖に示す如くその板を邊の長さ l の正方形とする。この正方形上の二點 $(0,0)$ と (x,y) にある原子の散亂波の行路の差は、X線を xz 面内で x 軸と α の角をなす方向より入射せしむるとし、 u を縦方向の廻折角、 ϵ を横方向の廻折角とすれば

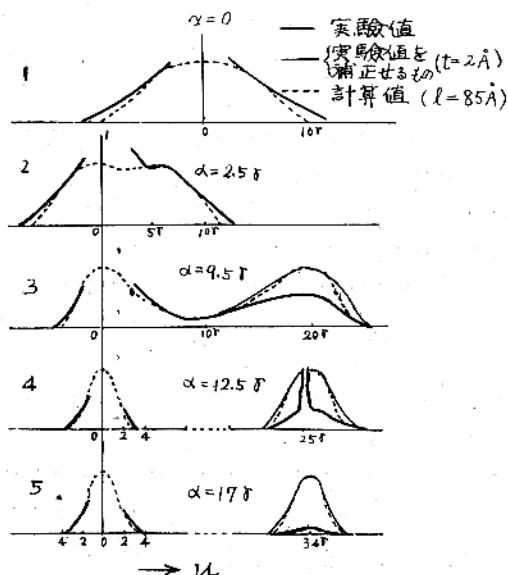
$$x \{ \cos \alpha - \cos(u-\alpha) \} + y \epsilon \dots \dots \dots (1)$$

となる。故に干渉の結果、振幅は

$$\frac{A}{A_e} = f \iint_S e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} [x \{ \cos \alpha - \cos(u-\alpha) \} + y \epsilon]} dx dy \dots \dots (2)$$

となる。こゝに f は原子散乱因子である。これより強度を計算すると

$$\frac{I}{I_e} = N^2 f^2 \frac{\sin^2 \frac{2\pi l B}{\lambda}}{\left(\frac{2\pi l B}{\lambda}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{\pi l \epsilon}{\lambda}}{\left(\frac{\pi l \epsilon}{\lambda}\right)^2} \dots \dots \dots (3)$$



第25圖 Al-5.22% Cu 100°C 16日時效の結晶の傾きを變へた場合の中心班條の強度分布(Guinier)

こゝに $B = \sin \frac{u}{2} \sin \left(\frac{u}{2} - \alpha \right)$, N = 原子の總數, 故に $u = 0$ と $u = 2a$ に於て干渉は極大になる。 $u = 0$ は入射X線の方向で今は問題にならない, $u = 2a$ は即ち光に於ける鏡の如き反射であつて S 面内の原子配列には關係がない。實際得られた班點がかかる反射であることを確めるために、試料の傾きを少しづつ變へて撮影すると、第25圖の如く、計算 ($l = 85\text{\AA}$) より豫想されるものに一致する角度に反射が現れる。このことからまた凝集區域板は母體固溶體の (100) に平行なることも確認される。

また實際には反射の強さは角度 u の增加と共に減少するもので中心點の近くにのみ現れる。その理由の一つは廻折角が大きいほど原子散亂が小なるためであるが、も一つの理由は凝集物（凝集區域及び中間相）に厚みがあるためである。厚みがあると (1) 式に $z \{ \sin \alpha + \sin(u-\alpha) \}$ を補はなければならぬ。こゝに z は厚みの方向の座標である。今厚さを t とすれば干渉線の振幅は

$$\frac{A}{A_e} = f \iiint_0^t e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} [x \{ \cos \alpha - \cos(u-\alpha) \} + y \epsilon + z \{ \sin \alpha + \sin(u-\alpha) \}]} dx dy dz$$

となるから、強度は (3) 式に

$$\frac{\sin^2 \frac{2\pi t B_1}{\lambda}}{\left(\frac{2\pi t B_1}{\lambda}\right)^2}$$

を乗せねばならぬ。こゝに $B_1 = \sin \frac{u}{2} \cos \left(\alpha - \frac{u}{2} \right)$ 例へば $u = 2a = 40^\circ$ にすれば $t = 2\text{\AA}$ の厚さに對して強度は $\frac{1}{10}$ に減する勘定になる。凝集物が更に厚くなると一層弱くなる。 α 従つて u の極めて小さい所即ち中心點附近しか強度を持たず現れなくなる。第25圖の實驗曲線に對して $t = 2\text{\AA}$ として厚さに對する補正をすると細線の如くなり、點線の計算値に極めてよく一致する。尤も $\alpha = 12.5^\circ$ の時は $u = 24^\circ$ の所に異常に鮮銳な班點が伴つてゐるがこれは (200) 面のプラッタの反射である。

かくして α と共に中心班條が弱くなることは凝集區域の厚さを計算するに利用される。

凝集區域の廣さ l は班條の鮮銳度を左右することが (3) 式より解る。即ち l が狭い程ばやける。故に時效の極めて初期例へば常温時效に於ては班

條は非常にぼけてゐるが、時效が進行して凝集區域の廣さを増すと鮮銳になる。然しそれと共に厚さも増すやうになるから、強さが弱る影響も現れて来て、終には班條が認められなくなる。中間相としてそのラウエ斑點を認め得る様になる時期には中心班條が現れないのはこの理由からである。

(3) 式に於て $a = 0$ 即ち (100) 面に平行に X 線を入射せしめる時は、班條は中心點の左右に對稱的な強度分布をとる。而して $B = \sin^2 \frac{\theta}{2}$ となるから、その時の θ を θ_0 とすると

$$2 \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \cdot \frac{l}{\lambda} = 1 \text{ 即ち } \theta_0 = \sqrt{\frac{2\lambda}{l}}$$

の附近は反射の強さが 0 となるべきである。故にこの θ_0 を測定することによつて凝集物の廣さ l を見積ることが出来る。第 2 表はこの方法によつて Guinier が Al-5.22% Cu 合金に就て求めたものである。

第 2 表

焼戻し温度	焼戻し時間と凝集物の廣さ (l)	
25°	2 時間にて認めず	數日乃至 1 ヶ月後 45 Å
100°	10 分 60 Å	16 日 85 Å
150°	10 分 75 Å	20 分 200 Å, 50 分 250 Å, 16 日 800 Å
200°	2 時 600 Å	班條短く極めて強い
250°	班條を認めず	

3) 二次元格子圖形

前述の凝集區域は散乱能の大なる Cu 原子を多く含む薄片であるから二次元格子圖形を現はす可能性があり、唯微小ではあるが母體結晶と一定の方向關係を持つて無数に存在してゐるから、これらの中互に平行なる無数の薄片の廻折圖は相重つて相當の強度を持つ筈である。Guinier 及び Preston は實際にその圖形を撮ることに成功した。第 26 圖は Al-4% Cu の單結晶を焼入後 3 日間常温時效せしめた試料を用ひ、X 線を [001] の方向に入射せしめて撮つたものである。この寫真を見ると母體固溶體のラウエ斑點の外に矢印で示す如く二次元格子による班點 (11)(20)(12)(31) 等が現れて居る。これは特性 X 線を用ひてゐるからその傳播球と X 線の方向に垂直なる凝集區域の二次元逆格子の交點として現れて來たのである。また同時に互に直交せる 4 本の中心班條も現れて居る。この他

主軸でない方向から撮影すれば種々異なる二次元格子圖形が得られる。Guinier はそれを詳細に研究して居るがこゝでは省略する。

4) 其他

第 26 圖 Al-4% Cu 焼入後常温 3 日時效 (ラウエ法對陰極 Ag 入射 X 線の方向 [001]) (Preston)

以上 1) 2) 3) に述べた事實は時效の初期に於て (100) 面に平行に板狀の凝集區域の生成することを證するものである。同様なことは Al-Ag 合金にも認められるがこの場合は (111) 面に生ずる。

凝集區域中の原子配列に就ては上の研究結果からは詳しいことは判らないが、後で述べる硬度の變化等より想像して、第 9 圖に説明せる如く、初期には固溶體と同一の配列のまゝで Cu 原子の多く集合せる規則格子の凝集區域を作つて第一段硬化をし、中期にはその凝集區域は中間相に變るがまだ固溶體の matrix に含まれて板狀を保持して第二段硬化を促し、その末期には稍々粒状化して軟化の原因となるのであるまい。

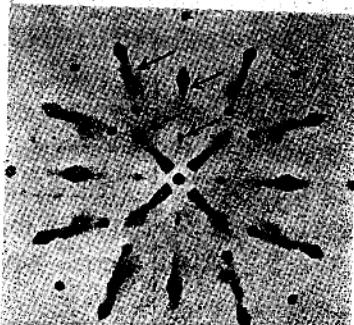
第一段硬化の際の凝集區域の生成に際しては局部的に原子配列に規則性が生ずるだけであるから、全體としては必ずしも析出の場合の如き格子常數の變化がなくともよい。第 3 節の X 線の方法

(21) C. S. Barrett, A. H. Geisler: *J. Appl. Phys.* 11 733 (1940) X 線による。

(22) F. W. Jones, P. Leech: *Nature* 147 327 (1941) 比熱による

* 上に述べた中心班條及び二次元格子圖形に類する廻折像は熱振動等の如き別の理由からでも所謂 diffuse scattering として生ずるので、これと區別しなければならないが、Al-Ag 合金に就いては時效によるものとこれを區別して検出されてゐる。熱振動による班條は全く放射狀であるが時效によるものは橢圓孤狀である。

** 凝集區域内に於ける Cu 原子の濃度は中間相に等しいか或はそれ以下であらう。



によつて検出が出來なかつた理由はこゝにある。

5. 時效の各過程に於ける硬度と顯微鏡組織

以上で Al-Cu 合金の時效は、(1) 最初 Cu 原子が(100)面へ凝集して板状微粒の凝集區域を作り、(2) その部分の Cu 原子の濃度が次第に増して成分として CuAl_2 になれば中間相 ($\alpha \text{ CuAl}_2$) を形成し、(3) 終にはこれが安定化合物 ($\beta \text{ CuAl}_2$) に變ることが明かになつた。それで次にはこれら

の過程と硬化並びに顯微鏡組織との關係を檢べると興味がある。第4表はこれを一まとめにしたものである。

(26)(27)(28)(29)
Gayler, Cohen 等は Al-Cu 合金及びデュラルミンの時效硬化が二段に起ることを見出した。
(30)
第27圖は Gayler が其後の研究に於て Al-4%Cu 合金に就て得た時效硬化曲線で、二段硬化が鮮かに現れてゐる。

第 4 表

焼戻 温度	硬度最高時		X 線 法 (C. J. G. 及び W.)			顯微鏡検出 (C. J. G. 及び W.)
	C.J.G.	G.P.	凝集物生成による 中心班條	中間相(α)生成	安定相(β)生成	
25°	増加	増加	5時(弱) 4日(明瞭)	—	—	—(600日にてなし)
100°	増加	500日	明瞭(間もなく一定となり後變化なし)	—	—	120日(粒境69日)
150°	8日	14日	明瞭(次第に狭くなる)	2日(始) W. 30日	—(W. 180日にて) なし	1日(始)
200°	24時	24時	明瞭(短い。 41日迄残る)	2時(始) W. 19時(始)	W. 70日(始)	1時(始)1日(薄片)16日 (全面)
250°	2時	38分	なし	5分(始)	32日(始)	2分(始)始針狀後繩狀
300°	20分	9分	なし	30秒(始)8 ^H (最强)16 ^H (消) W. 30分(最强)	1時(始)16日(強)	30秒(始)8日方向不規則 W. 40時(α と β 同量)10日 (凡て β)

C. J. G. = Calvet, Jacquet, Guinier (5.22%Cu) 文獻 (19)(20)

G. P. = Gayler, Parkhouse (4%Cu) 文獻 (30)

W. = Wassermann (4.8%Cu) 文獻 (5)

* 尤も Al-Mg 合金 (12%Mg 附近) では凝集區域の生成の時期と思はれる 200° 焼戻時效の初期に於て格子常數が僅かではあるが増加するといふ文獻もある。析出ならばこの合金では減少すべき筈であるから析出ではないのは確かである。 M_{eq} の析出を妨げる Zn を加へると格子常數の増加は顕著に現れる。

(23) P. Lacombe, G. Chaudron: *Compt. rend.* 207 860 (1938)

** Auer が a 狀態, b 狀態, c 狀態と稱してゐるものに相當する。Auer は, a 狀態は常温時效で生ずるものであり, b 狀態は a 狀態の發達せるものではなく, 焼戻時效によつて別に生ずるものであるとしてゐるが, X 線では未だ確實に證明してゐない。

(24) H. Auer: *Z. f. Metallk.* 28 164 (1936); *Z. f. Elektrochem.* 45 608 (1939)

(25) H. Auer, W. Gerlach: *Naturw.* 27 299 (1939)
H. Auer, H. Schröder: *Ann. d. Phys.* 37 137 (1940)

この第一段の硬度上昇の間は、格子常數の變化はないが中心班條が發達するから、凝集區域の生成及び成長があることがわかる。従つて凝集區域の生成はそれ自身の硬化のみならず周囲の格子に歪を誘致して硬化の原因となつてゐると考へられる。以前歪硬化論者はその歪を加工歪の如きものと解釋してゐたのであるが、熱分析によるとその 10倍のエネルギーのものであつて、これは凝集區域の生成とそれに伴ふ周囲の歪とに歸すべきであつたのである。

次に、第一段の硬化が止まって水平になる時期

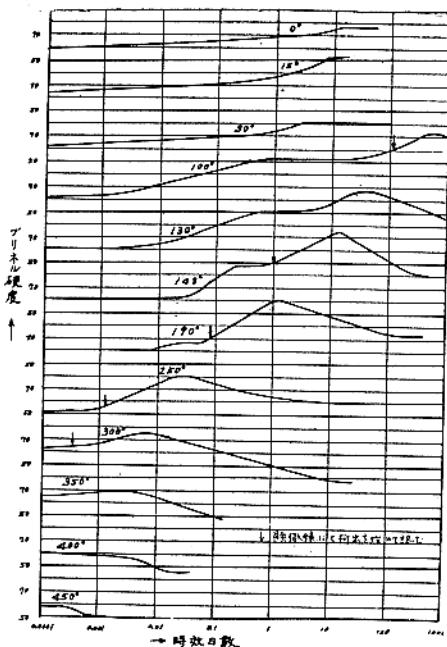
(26) M. L. V. Gayler: *J. Inst. Metals* 41 191 (1929)

(27) M. L. V. Gayler, G. D. Preston: *J. Inst. Metals* 60 249 (1937)

(28) M. Cohen: *Trans. A. I. M. M.* E. 124 138 (1937)

(29) 美馬源次郎: 日本金屬學會誌 5 99 (1941)

(30) M. L. V. Gayler, R. Parkhouse: *J. Inst. Metals* 66 67 (1940)



第27圖 Al-4%Cuの時效硬化(Gayler)

には、中心斑條にも變化少く、凝集區域の發達が終末に達したものと見られる。⁽³¹⁾

次に、第二段硬化が始まるのであるが、中間相の生成が始めてX線で認められるものこの頃である。従つて第二段硬化は凝集區域が中間相へ變化することによると考へられる。

またX線で β CuAl₂の認められるのは殆ど軟化し終る頃である。従つて中間相はその頃まで存在してゐる筈であるから、中間相の生長はその初期には硬化の原因となるが、その後期には寧ろ軟化の原因となることがわかる。⁽³²⁾

Cohenはデュラルミンに就て研究し三段に硬化するのを見た。これに伴ふ他の性質の變化は第3表の如くである。この結果は試料が異なるためかGaylerのAl-4%Cuのとは全くは一致しないが、大體は對應がつく。即ちCohenの第一段及び第二段がGaylerの第一段になつて居り、Cohenの第三段はGaylerの第二段に於ける中間相の生成

(31) C. Sykes: *J. Inst. Metals* 68 311 (1940)

水平部では大なる凝集物の生長と小なる凝集物の消失とがあると考へてある。

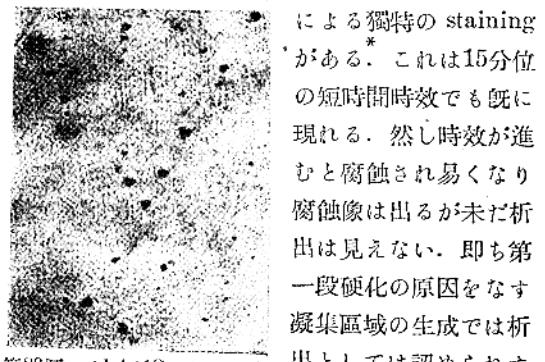
(32) M. Cohen: *Trans. A. I. M. M. E. Inst. of Metals Div.* 133 195 (1935); *Metals Techn.* Oct. (1938) T. P. No. 978

第3表 (Cohen)

	電気抵抗	格子常数	膨脹	顕微鏡	原因
第一段	増加	不變	始め僅かに膨脹後僅かに收縮	不變	析出前核生成(難點は四元化合物によつて)
第二段	僅かに減少	不變	僅かに膨脹	局部折出	局部折出
第三段	減少	増加	膨脹	腐蝕され易くなる	全面析出

による硬化に相當してゐる。デュラルミンでは析出物が CuAl₂ の外に Mg₂Si と Al-Cu-Mg-Si 化合物もあるから Al-Cu よりも複雑になるのは當然であらう。

次には再び Al-Cu 合金に戻つてその顕微鏡組織に就て述べる。Gaylerによると、第一段硬化の時期には結晶粒内に sub-microscopic な變化があるだけである。例へば、第28圖は常温で600日時效せしめたもので、析出は認められないが腐蝕剤



第28圖 Al-4%Cu 焼入後常温600日時效(70°の25%HNO₃にて1分次にKeller試薬にて1分腐食(2500倍)(Gayler)

による獨特の staining * がある。これは15分位の短時間時效でも既に現れる。然し時效が進むと腐蝕され易くなり腐蝕像は出るが未だ析出は見えない。即ち第一段硬化の原因をなす凝集区域の生成では析出としては認められずただ腐蝕が容易になるだけである。

次に第二段硬化の時期には析出らしいものが認められる。第4表の最終欄にはそれを掲げてある。これを第27圖に書込むと↓印の如くである。これが大體中間相生成の時期と一致してゐる點よりして顕微鏡で最初析出らしく認められるのは中間相によるものなることが推定出来る。

第29圖の寫真は130°7日時效のもので、第二段硬化にかゝつてゐるが、右の粒子に析出らしいものが見られ、左の粒子には etching pit のみで未だ析出らしいものもない。然るに第二段硬化極大の50日目には第30圖の如く粒内全面に析出らしいものが見られる。然しこのものは中間相で β CuAl₂ ではないのである。硬度極大點を通り



第29圖 Al-4% Cu焼入後300°
7日時效(70°の25%HNO₃
にて1分次にKeller試薬にて
3分腐蝕)(2000倍)
(Gayler) (約2%に縮少)



第30圖 Al-4% Cu焼入後300°
50日時效(70°の25%HNO₃
にて1分次にKeller試薬にて
1分腐蝕)(750倍)(Gayler)
(約3%に縮少)

越すと粒界には β CuAl₂ の析出が見え出すが、粒内に現れるのはすつと後である。

第31圖は300° 4日時效のもので硬度極大點を通り越して大分軟化してゐるだけに、中間相もかなり發達し、中には粒状になつてゐるのが見られ



第31圖 Al-4% Cu焼入後300°
4日時效(4%HFにて拭く)
(2000倍)(Gayler)
(約3%に縮少)



第32圖 Al-4% Cu-0.3%
Fe焼入後350° 11.5時時
效(4%HFにて拭く)
(2500倍)(Gayler)
(約2%に縮少)

る。従つてこの場合は形だけでは中間相であるか β CuAl₂ であるか區別がつき難いが、適當な腐蝕をすれば β CuAl₂ は褐色に中間相は暗青色に色づくことで區別できる。また寫真で認められ興味のあることは中間相は母體固溶體との境界が不

(34) M. L. V. Gayler: Proc. Roy. Soc. A 173 83
(1939)

* Gayler の實驗では研磨後最初4%HF溶液で拭き、25% HNO₃ 溶液(70°C)で腐蝕し最後に Keller の試薬で腐蝕した。

明瞭であるのに β CuAl₂ ではつきりしてゐることである。この $\alpha \rightarrow \beta$ の變化は顯微鏡とX線回折寫眞との對應より知られることであつて、又 β の粒子には α と Al 地との反応によつて生じた様な反應輪が認められない所よりしても $\alpha \rightarrow \beta$ は同素變態なることが推測される。即ち α は β と同じく CuAl₂ なる成分を有すると考へられる。従つて又 $\alpha \rightarrow \beta$ の變化の最大なる溫度も存在すべく、それは 350° 以上なることが顯微鏡より知られる。

第32圖は 4%Cu 0.3%Fe を含み、350° 11.5 時間時效のものである。この寫眞で、大きい粒状のものは檢鏡面に略平行な中間相板で、細長く出てゐるのはこれに垂直な中間相板で、何れも Al 地の(100)面に生じたものである。この板の縁に小さく粒状に見えるのは既に變化した β CuAl₂ である。

これらの實驗の結果より、中間相生成の前期には硬化を促し、硬度極大後の軟化には中間相發達の後期なる粒状化とそれより β CuAl₂ への變化とが關係してゐる様に思はれる。

6. 復元現象

(A) 復元現象及び再時效性

上に述べた Al-Cu 合金或はデュラルミンを焼入後常温時效せしめて硬化せるものは、200°附近に焼戻すこと短時間にして軟化し焼入直後の硬度に近くなる。これ即ち所謂復元現象 (Rückbildung) である。これを復元と稱する所以は、この軟化せるものは再び時效硬化する性能を有し、恰も元の焼入直後のものに復した様になつてゐるからである。この現象は時效性合金の凡てのものに有るといふわけのものではないが、輕合金以外でも時に認められることがある。

デュラルミンを焼入して常温時效60日の後240°に加熱すると、第33圖の最下の曲線ABCの如く、最初急速に軟化して復元現象を呈し、極小點を経て徐々に硬化し、次に極大點を経て軟化する。

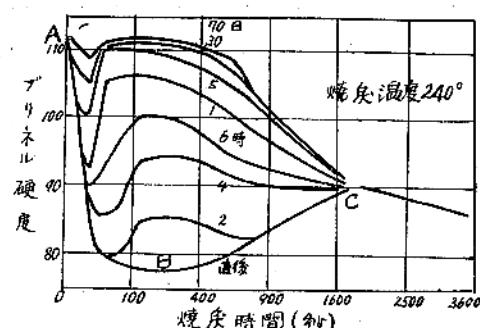
(35) F. Keller: Min. and Met. 13 513 (1935)

(36) M. L. V. Gayler: J. Inst. Metals 28 213 (1922)

(37) 極軟鋼を α 範圍より焼入れしたものにも復元現象がある。芙蓉正雄: 日本金属學會 昭和17年11月富山大會にて講演

(38) K. L. Dreyer: Z. f. Metallk. 31 147 (1939)

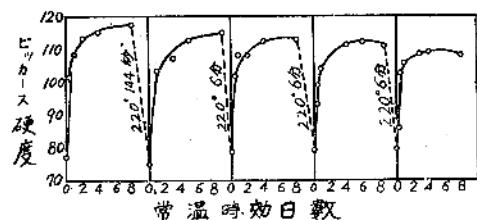
(39) 朝倉潮: 日本金属學會誌 4 304 (1940)



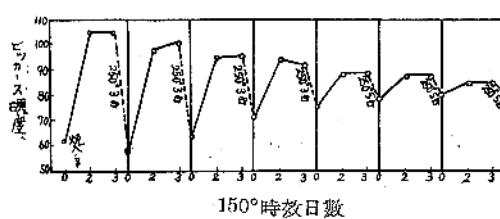
第33圖 焼入せるデュラルミンを常温60日時效後240°焼戻による硬度の變化並びにその後の常温時効硬化(Dreyer)。

今この曲線上の各點のものに就て加熱を中止して常温時效せしめると再硬化を起すこと圖の如くである。即ち 240° 加熱による軟化が著しいもの程、その後の常温時效が早く、焼入後の常温時效と殆ど同様である。焼戻加熱時間がBより長いものは却つて硬化性が小さい。この事實よりしてAB間に主として溶體化が行はれ、B以後は析出(中間相の成長及び β CuAl₂への變化)を伴つてゐることが推測される。

第34圖はデュラルミンを焼入後に常温約8日の時效と220°約6分の復元處理とを繰返した時、第



第34圖 デュラルミンの常温時效と復元處理の繰返(倉倉)



第35圖 Al-4%Cuの焼戻時效と復元處理の繰返(住友)

(40) 35圖は Al-4%Cu 合金を焼入後に 150° 3 日の焼戻時效と 250° 3 分或は 5 分の復元處理とを繰返した時の硬度の變化を示したもので、何れも時效復元を繰返す毎に次第に復元量及び硬化量が減じて居

る。これは所謂復元處理では文字通りに完全に元に復するのではないことを意味するものである。⁽⁴¹⁾また復元處理したものは腐蝕に對する抵抗が焼入直後のものより小なることはこの考を支持する。尤も腐蝕の問題はそう簡単に言へないかも知れないが。

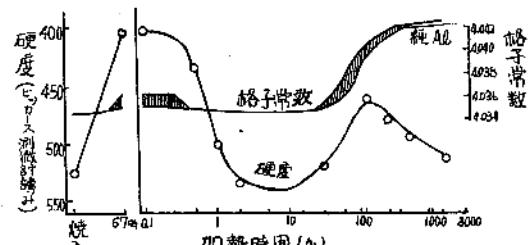
(B) 復元現象のX線分析

Preston の研究によると、常温時效で一旦中心斑状を現はした Al-4%Cu 合金を 200° 10 分加熱してブリネル硬度が 100 より 60 に落ちたもの(第33圖 B 點の如き状態)を検べて見ると中心斑條は消失してゐる。これは凝集區域が溶體化したことを示すものである。更に加熱を續けると數時間後には硬度は再び上昇して 100 位になり(第33圖 BC 間の如き状態) X線寫真には再び中心斑條が現れて來る。而してその斑條の幅が前より狭くて凝集物の廣さが 10⁸ Å 位なることを知る。然し厚さはまだ薄く 10 Å 位と見積られる程度である。加熱を更に續けると斑條は次第に鮮銳となり切れ切れになり、遂には新しいラウエ斑點が現れて來る。これはよく發達せる中間相が生じたことを示すものである。

以上の事實は、復元の際には大部分の凝集物が元の固溶體へ溶體化することを證明するものである。

また住友氏の研究によると、Al-4%Cu 合金に於て、150° 10 日時效せしめて最高硬度に達しデバイ輪がばやけ始めたものを、250° に加熱すると、第36圖に示す如く、5 分にして焼入直後の値にま

150°焼戻 250°加熱



第36圖 Al-4%Cuの150°焼戻時效と250°の復元處理(住友)

で軟化しデバイ輪は鮮銳になるが、加熱を續けると硬度の再上昇と共にデバイ輪は再びばやけてく

(41) 幸田成康：日本金属學會誌 5 499 (1941) 再時效後の比較

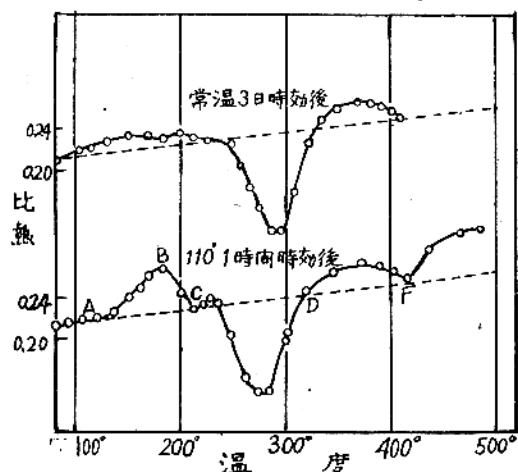
(42) 住友元夫：住友金属研究報告 4 787 (1942)

る。150°10日時效は第二段硬化の終りであるから、中間相が既に生成してデバイ輪がぼやけたのであって、250°5分に於てデバイ輪が鮮銳になつたのは中間相の溶體化が行はれたことを意味する。故に中間相も復元することが判る。たゞこの場合に200°ではこの様な復元をしないことよりすれば、中間相の復元は凝集區域の復元よりも高い温度でなければ起らぬことが解る。Auer が b 狀態のものは低い温度では復元しないが240°附近になつて始めて復元すると言つてゐることと符合する。

尚 Al-4%Cu に Si を 0.1~2.0%迄添加せるものは Si 量の増加と共に復元量の減少する事實もある。これは 150° の焼戻による析出が Si 量の増加と共に加速せられ、復元し難き安定化合物の析出を生ずるためであらう。また Mg が加はると析出物として S 化合物を生ずる様になるが、この化合物は復元をしない。この様なものを元に復せしむるには勿論安定溶解度まで加熱し急冷しなければならぬ、然しその様な場合までを復元と稱すべきではあるまい。^{*}

(C) 復元現象の熱分析

Swindells 及び Sykes は、Al-4.8%Cu 合金を 525° より焼入後時效せしめたものを加熱し温度を



第37圖 Al-4.8%Cu の焼入及び時效後の温度に依る比熱の變化(Swindells, Sykes)

* Al-Mg-Zn 合金では 325°~400° 以上といふかなり高温の焼戻をし水冷して始めて復元らしい現象を呈し、Zn が多い程著しいことが知れてゐるが、これなどは特に復元と稱すべき現象ではない様である。然し尚ほ研究を要すべきことであらう。

(43) 西村秀雄、田村勁二：水曜會誌 11 167 (1942)

上昇せしめつゝ比熱を測定し、第37圖の如き結果を得た。この曲線を見ると、始め常温3日時效せしものも、110°1時間時效せしものも、180°附近に比熱の上昇即ち吸熱現象がある。これは溶體化が行はれてゐることを示すものである。然るに CD 間に於ては発熱があるから、ここでは析出即ち中間相生成が行はれてゐることがわかる。F に於て極小となるが、これは中間相が β CuAl₂ へ変化するための発熱と考へられる。

以上X線分析と熱分析に見られる事實によつて復元には溶體化が行はれてゐることは疑へない。たゞ復元せるものは腐蝕に對して弱く復元と時效の繰返處理によつて硬化量の減少することなどよりして、文字通り完全に復元してゐるのではないと考へられる。

(D) 復元現象に關する從來の學說

以上で復元現象に伴ふ實驗的事實の概要を示したのであるが、この現象が何故起るかに就ては二三の説がある。併しその何れにしても次のことがだけは一般に信ぜられてゐる。即ち最初の時效によつて析出或はその過程にあるものが、所謂復元處理の際に溶體化して、再び過飽和固溶體に戻るからとしてゐる。この考によると上述の諸種の實驗的事實が一先づ説明せられる。

併し唯その説明の筋道の中に矛盾を感じる點が残つてゐる。即ち、復元のための焼戻を同溫度で繼續して行ふと、第33圖に示した様に硬度の極小を経て再び硬化し始めるといふ現象は、何れ析出或はその過程の現象に由來すると考へねばならぬが、それならばその焼戻の最初即ち復元時期に於ても析出或はその過程が進行すべきであつて、溶體化といふ逆の現象が起るといふのは稍々矛盾してゐる。この矛盾を解明せんと種々試みられてゐるが未だ十分とは言へない。

(44) 山口博士の説では、Dehlinger 等と同様に、原子の凝集は擴散の逆であるといふことに立脚してゐる。即ち時效中に起る Cu 原子の凝集を、普通の擴散と同じく連續的原子濃度分布の下に行はれるものであると考へ、凝集部分に於ても Fick の法則が成立するといふ假定が出发點となつてゐる。

(44) 山口珪次：應用物理 10 219 (1941)

(45) U. Dehlinger: *Chemische Physik der Metalle und Legierungen*

る。即ち簡単の爲に一次元の場合を取扱へば

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$$

が凝集部分に於ても成立つとしてある。こゝに $c = \text{Cu 原子の濃度}$, $x = \text{場所}$, $t = \text{時間}$, $D = \text{擴散係数}$ である。而して、過飽和固溶體中に起る凝集、即ち濃度の不均一化による自由エネルギーの變化と、その不均一化に伴ふ歪エネルギーの變化との釣合によつて或は時效硬化し或は復元するといふのである。例へば一度常温時效せるものに就て、温度を上昇せしめると凝集による自由エネルギーの減少は少くなる傾向にあるが、歪エネルギーの變化は殆どないと考へられるから、兩者の釣合は次第に凝集量の減少の方へ移動する。即ちこの時期には D が正なる擴散が起る。これ即ち復元であるといふのである。

また復元の期間以上に加熱を續けてゆくとき再び硬化して來るのは凝集によると考へねばならぬから D は負となるとした。然るに前の論法でゆくと、復元の際濃度の均一化によつて歪が次第に除かれそのエネルギーの減少もある筈であるから、 D は次第に小さくなるがその温度に於ける釣合の所まで進んで辛じて $D=0$ になるだけで、更に進んで D が負になることはあり得ない筈である。

この様に論法に矛盾を含んでゐるから、この理論は訂正の必要があるものと思ふ。

又 Auer の説によると、常温時效によつて生ずる a 狀態は焼戻時效によつて生ずる b 狀態の前提ではなく、この二種の状態は何れも温度上昇により次第に安定量の減ずる様な存在曲線(Existenzkurve) を有するので、時間を要する変化 a→b よりも a は先づその曲線に依つて減少、即ち溶體化し元の過飽和固溶體の状態に戻らなければならぬ。その溶體化の時期が復元軟化の時期であり、後に b 狀態の生ずるのが硬化に轉移する原因をなすといふのである。然し過冷却状態の變化の如き動力學的の現象に對して存在曲線を考へることは無理であらう。またこの説に言ふ a の溶體化と b の生成とは假令前者が早く起り易いとは言へ、場所によつてその時期が不揃になるのが自然であらうから、焼戻の始めに先づ全面的に溶體化が起ることの説明は完全ではない。

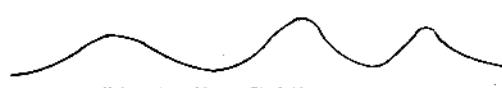
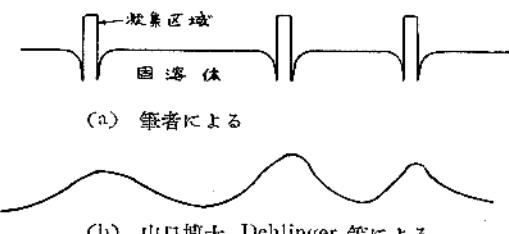
次に Swindells 及び Sykes は比熱の測定の結果、復元中は熱の吸收があるといふ事實から、溫

度上昇により Cu 原子の溶解度が増して溶體化が起り軟化するのであらうと説明してゐるが、溶解度がそれほど變り得る理由に就ては充分吟味をしてゐない。また復元焼戻による軟化が後硬化に移ることに就ては次の如く説明してゐる。即ち、焼戻に際しては、比較的小なる凝集物が溶體化し、大なる凝集物は逆に大きくなる。然るに前者は原子の移動距離小なるため早く起り、後者はこれに反するから遅く起る。故に焼戻に際しては先づ軟化し然る後硬化が起ると。筆者は大體はこの説に賛意を有するものであるが、多少の補ひと修正の必要があると思ふのである。

(E) 復元現象に関する筆者の見解⁽⁴⁶⁾

先づ筆者は X 線的研究により明かにされた凝集区域と中間相を考の基礎において、これらの凝集物は母體固溶體の格子の matrix に含まれ、その一部をなしてゐるのであつて、その後に現れる β CuAl_2 と異なることは前述せる如くである。従つてこれらはその性質固溶體に近く、固溶體への溶解度は β CuAl_2 より大であらう。また温度によるこれらの溶解度の變化は勿論實驗的には未確定であるが、常温と 200° 附近とに於て多少の差異があるものと考へられる。これが筆者の見解の第一歩である。

Cu 原子の濃度分布に就ては、時效によつて凝集物が生ずればその附近では濃度低下すべく第38 図 a に示す如くなるであらう。而して凝集物内



第38圖 時效初期に於ける Cu 原子濃度分布

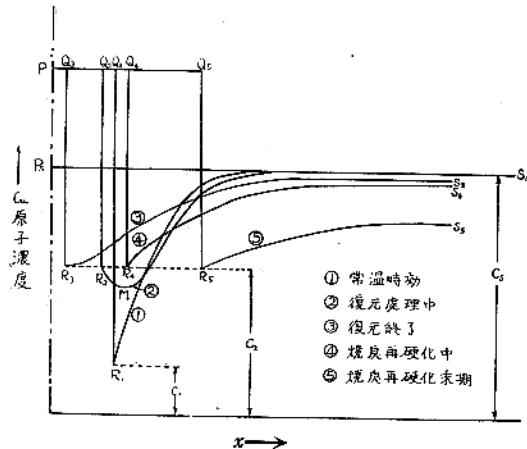
では特有の濃度を取り、固溶體内では普通の擴散の法則に従つて分布し、凝集物と固溶體との境では原子結合作用の差異によつて濃度は不連續的に變り、Dehlinger 及び山口博士の考の如き廣い範囲(第38圖 b)がなく、普通の擴散式は勿論適用されないと考へるのである。これが著者の見解の

第二である。

時效硬化及び復元の説明

以上の如き見解を基礎にして時效並びに復元中に於ける Cu 原子の濃度分布を考へると硬度の變化との關係が容易に説明される。

今簡単のために一次元の場合を考へる。先づ焼入直後は Cu 原子の濃度 (C_s) は統計的に略均一で第39圖の直線 $P_s S_s$ の如くになつてゐるであらう。これが常温時效に際して或場所例へば $x =$



第39圖 凝集區域(或は板狀中間相)近くのCu原子濃度分布
0 (PP_s) に凝集區域が發生したとすると、その附近では Cu 原子の濃度は下らなければならぬ。その模様は、分布①の如く、凝集區域 PQ₁ (P は凝集區域の中心) 内は濃度均一で、端 Q₁ にて不連續的に常温での溶解度 C_1 の R_1 點に下り、それより遠ざかるにつれて濃度は大で $R_1 S_1$ の如く次第に C_s に近くなつてゐるであらう。(圖では S_1 は S_s に重なる) この $R_1 S_1$ なる固溶體の範圍では勿論普通の係数正の擴散が行はれる。

濃度分布が曲線①の如くになると、凝集區域そのものによる硬化の外に、 R_1 附近の濃度の傾斜による格子の歪も原因して著しい硬化を起す。これ即ち常温時效硬化である。

また焼戻時效の場合の如く凝集が進んで來ると、凝集物の近くの濃度の低下してゐる部分の面積が廣くなり、その結果は格子常數の不同がX線寫真にきて來て實際見る如く廻折線をぼやけさせる様になるであらう。

次に、時效硬化せるものに所謂復元處理を施す場合を考へる。溫度が上昇すれば凝集區域の溶解度が増すと考へるのであるから、固溶體に接

近した部分では溶體化が起り、濃度分布は曲線②の如くになる。即ち境界は $Q_2 R_2$ の様に退き、 R_2 に於ける固溶體の濃度は C_2 で C_1 より大きく、それより遠ざかるに従つて濃度は下り、極小點 M を経て更に遠ざかると分布①に於けると同様な傾向を取らねばならぬ。この R に於ける濃度の傾斜 $\frac{\delta c}{\delta x}$ が負なる部分のある期間即ち極小點のある期間は凝集區域は固溶體へ溶解する。これと同時に極小點より右方では Cu 原子は依然として左方に進んでゐるから極小點は次第に埋められる。従つてこの期間は $R_2 S_2$ 間 (S_2 は S_s に殆ど重なる) の濃度の不均一さが全體として①の場合より少く、これに溶體化による凝集區域の減少もあって軟化現象を呈する。これ即ち復元である。R 部に於ける溶體化のみを考へれば元に復してゐるが、これと遠く離れた部分では依然として普通の正の擴散が繼續されてゐるから、所謂復元は文字通り全面的に元に復するのではない。

分布②より進むと遂には分布③の如く凝集區域との境に於て $\frac{\delta c}{\delta x} = 0$ となる時がある。この時は勿論凝集區域の溶解は止まり、所謂復元が終る頃で硬度極小(第33圖 B 點)の頃であらう。その後は、右方よりの擴散のために、境界に於ける固溶體内の $\frac{\delta c}{\delta x}$ が正となり、凝集區域は厚さを次第に増し、 $PQ_4 R_4$ の如くになる。かうなると硬度は第33圖 BC の如く増す方向に變はる。即ち焼戻再硬化が起る。然しこの變化は復元時よりも濃度の傾斜小さく範圍の廣い擴散によるのであるから實際見られる如く徐々に起るであらう。

時效並びに復元に關し上述の様な見解の基に、固溶體内に於ける擴散が Fick の法則 $\frac{\delta c}{\delta x} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$ に従ふとして計算をして見ると、Al-Cu 合金の常温時效では擴散係數 D が $9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{d}$ 程度であるれば都合がよいことになる。この値を Beewald が平衡固溶體で測定した結果より外挿法で求めた數値と比較すると大體溫度 90° に於けるものに等しく、過飽和狀態では加工歪を受けた場合と同様に D は大きいと考へられるからこの値は略々妥當なものと言へる。又12日常温時效のものを 200° で處

(47) A. Beewald: Z. Elektrochem. 45 789 (1939)

(48) 橋口隆吉: 日本數學物理學會誌 25 277 (1943);

日本金屬學會誌 7 313 (1943)

理すると約5分で復元するが、この事實が理論で説明されるためには、凝集區域の溶解度が常温と 200° とに於て0.7%の差を有すればよいことになる。この値は βCuAl_2 には到底許されないが、固溶體に近似の凝集區域に對しては略妥當な數値と思はれる。以上二つの計算の結果は理論の妥當性を裏書きするものである。

尚凝集物の生長乃至は溶體化は三次元的に考ふべきで、これに就ては原論文に詳述したからそれを参照されたい。

7. 総括と結論

时效硬化の原因に就て以前論述された析出説と歪説とは大體に於て何れも正しく、問題は寧ろ或る合金に於て何れの原因が主となつてゐるかにある。

個々の場合に就てこれを調べるのに種々の方法があるが決定的結論を下すにはX線によるのが最も便利である。問題の材料が若し析出硬化型のものであれば、元の過飽和固溶體による廻折像の外に析出のため溶質原子の濃度の減じた部分の廻折像が共に現れてきて次第にその強度を増すことによつて析出の程度が見られる。この方法によつて定められた析出量と硬化量とが平行してゐるもののは析出硬化型のものと決斷される。 Ag-Cu 合金はその一つである。

然るに Al-Cu 合金では事柄が少し複雑で、安定相の析出する前に硬化があり歪硬化型の代表的のものとされてゐる。その歪硬化の本性に至つては最初は加工歪に類似のものと考へるだけでの眞相は暫く疑問のまゝであつた所、安定相析出前に中間相の析出することが Wassermann 及び Weerts により大きい結晶の試料を用ふることによつて發見された。其後 Preston によつてもその結晶構造が研究され、成分は安定析出相と同じく CuAl_2 でありながら原子配列はそれとは異り擬 CaF_2 型であつて、母體固溶體の格子と結合し易い配列をしてゐるため、固溶體のmatrixから離れない状態になつて地の格子を歪ませ且つ干渉に對する邪魔物となり硬化の原因を作つて居る。この中間相は最初は板状で硬化作用大であるが、後期になると多少粒状となるため稍々軟化して來る。またこの中間相は母體固溶體のmatrixに含まれてゐるとは言へ、廣い意味では析出なのである。

實際中間相生成の時期には固溶體の格子常數が變つて來るのである。また顯微鏡によつても析出として認められる。こう考へると Al-Cu 合金も析出硬化をしてゐることになる。又逆に前には單に析出硬化型と言つた Ag-Cu 合金の如き場合でも析出相と母體固溶體との結合による硬化もあるかも知れない。これは憶測に過ぎないけれども、若しそうだとすれば單に析出硬化と言つてゐたものにも歪硬化も與つてゐることになる。そして Al-Cu 合金と Ag-Cu 合金との違ひの如きは前者には中間相があり後者にはないといふだけになる。この點將來の研究間に題なる様に思はれる。

Al-Cu 合金に於て中間相出現を时效硬化曲線と照し合せて見ると、その出現の前に硬化の原因がまだ潜んでゐることが想像される。これに關して Preston 及び Guinier 等は最近進歩した一技術なる單色X線などの方法を用ひて时效の初期に興味ある像を寫し出すことに成功した。それはラウエ斑點に附隨する線、中心斑條、及び二次元格子圖形である。この中には既に生成された中間相より現れたものもあるが、大體はその前に現れる。これは时效の極めて初期に、母體固溶體の(100)面に板状に Cu 原子の凝集してゐる區域が生じたことを示すものである。この凝集區域は中間相ほどに Cu 原子濃度は大でないかも知れないが、廣さは數十 \AA より数百 \AA に亘り厚さは數 \AA より數十 \AA に亘つて居り、时效溫度の高いほど廣く且つ厚い。またこれも母體固溶體の matrix に含まれてゐるために硬化の原因となる。これが第一段硬化であり中間相への變化が第二段硬化の原因と考へられる。凝集區域の生成したばかりでは殘部の固溶體地への響も僅かで格子常數の變化もないが、廣い意味ではこれも矢張り析出で少くともその初期である。こう考へて來ると歪硬化としてゐたものも析出硬化となつてしまふ。從て今日では素朴な意味で單に析出硬化或は歪硬化と言つただけでは眞相をよく示さない。

次に復元の問題であるが、復元處理中は凝集區域なり中間相なりが溶體化することは實驗的事實で疑ふ餘地は先づない。然しながらこの焼戻を繼續してゆくと一旦復元軟化したもののが再び硬化し

* 时效の極めて初期即ち Al-Cu 合金に於て電氣抵抗の增加を見る頃のことと就ては今は觸れない。

始める。その硬化は再び凝集区域或は中間相が生成されたるめであることに相違ないが、それなら最初から生成乃至は成長があつて軟化ではなく硬化があつて然るべきである。これには相當の説明がなくてはならぬので從來二三の説があるが何れも満足なものではない。

筆者は Al-Cu 合金の X 線的研究によつて知られた事實即ち時效中に生ずる凝集物（凝集区域及び中間相）の生成溶解を考の基にして説明を下した。先づ復元處理に際しては、最初の時效によつて生じた凝集物に接近してゐる固溶體の部分に於て Cu 原子の濃度がその溫度の溶解度まで低下して來ると考へた。又安定化合物 $CuAl_2$ の溶解度は所謂復元處理溫度になつてもあまり増さないが、凝集物は固溶體に近いと考へられることから溶解度の増加がかなりあるものと假定した。從て

* Fink 及び Smith⁽³³⁾ は常溫時效 $1\frac{1}{4}$ 時間のものに辺り線の様なもの (striation) を認め、これは焼入歪によつて生じた辺りの部分が早く時效するために現れた析出物であると考へた。

Wassermann⁽⁵⁾ はこれを再検討するために焼入れのまゝの表面を研磨しないで調べた所 Fink 及び Smith が認めたと同様な線状の浮彫を見た。これは確かに焼入歪による双晶辺り線であるが、これを更に研磨腐蝕すれば消失するから析出ではないのである。然し同じ試料を 200° 3時間焼戻時效せしめた後、普通の方法で研磨腐蝕して見ると析出が現れ、而かもその模様は焼戻時效前に見た striation とその方向が一致する所よりすれば、今の組織は先の變形辺りに沿つて析出が促進されて生じたものと見られる。たゞこの析出組織は、最初 Fink 及び Smith が言つた程早期に起るのでなく、ずっと後れて 150° ならば 19 時間程度で出るのである。又その時期に

復元處理に際しては凝集物はその近くの固溶體へ溶解度の增加だけ先づ溶け込まねばならぬ。これ即ち復元であるとした。故に復元は凝集物の近へだけの溶體化であつて文字通り全體が均一的に元に復するのではない。この様に考へると實驗事實がよく説明される。

この説明には時效により、凝集区域或は中間相の如く、擬安定な中間體が生じその溶解度が溫度と共に増すといふことが根本になつてゐるから、この様な性能を有する硬化要素を生じない場合には復元現象は起きない筈になる。例へば Cu 量比較的少く Mg 量の多い超デュラルミンに於て復元現象が少いのは、その主な硬化要素たる S 化合物が恐らく上に述べた如き條件を満足しないためであらう。

は X 線によつても中間相の析出が認められる。

⁽¹⁹⁾ Guinier 等も亦電解研磨法を採用してこれを調べ、striation は腐蝕の具合によつて顯れたり顯れなかつたりするもので必ずしも析出ではないと言つてゐる。

⁽³⁰⁾ Gayler も亦更にこれに就て研究をし直した。それは Guinier 等の実験では、焼入歪を受けた表面層の部分が電解研磨によつて取除かれてゐる場合があるのでないかの不安があつたからである。(電流密度の大きいときには特にその憂がある) 實験の結果は時效の初期即ち常溫或は 50° 時效によつて staining があるだけ striation は現れない。長時間の時效によつて卒じて粒界が腐蝕され易くなるだけであつた。即ちこの結果でも常溫程度の時效では析出はない。

(33) W. L. Fink, D. W. Smith: *Trans. I.M.M.E.* 122 284 (1936); 128 223 (1938)

電子廻折法による格子常数決定の精度について

名古屋帝大理學部

上 田 良 三

(昭和十九年一月廿九日受理)

はしかき この研究は電子廻折法によって決定した結晶面間隔の精度を吟味し、更にその精度の向上を計る爲に行つたものである。研究の方法及び内容は極めて常識的なもので何等の新考案をも含んで居ないのが、忘れられて省みられない事柄の中にも實驗者の注意を怠つてはならぬ點を見出したので、此處にその大要を報告し、實驗技術を公開して讀者諸氏の御批評を乞ふ事とした。

1. 原理及び公式

電子廻折によつて、結晶の面間隔 d を決定するには、グラッグ公式

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

が用ひられる。然し電子線には特性X線の如く、波長が一定で且つその値が正確に知られたものが無い故、 θ だけを測定して d を計算する事は不可能である。電子線の波長は、その加速電圧より計算されるが、要求されて居る精度で電圧を測定するには、電子廻折自身に依る他には適當な方法がない。それ故 d の比較測定が行はれる。即ち、先づ格子常数の知られた試料(標準試料)による廻折像を撮影し、次に d を測定すべき試料(測定試料)に置き換へて再び廻折像を撮影する(第一圖参照)。そして前者の θ より λ を求め、その λ を用ひて後者の d を計算するのである。所が電子廻折の場合には θ が小さい(最大5°位)故、(1)式に於て $\sin \theta = \theta$ と置き、兩邊に試料と乾板との距離 L をかけ

$$rd = \lambda L \quad (2)$$

とする事が出来る。この式によると L の値を知る必要が無く、標準試料の r だけを測定して (λL) を求めれば、測定試料の d を決定し得る上に、計

算そのものも簡単である。精度が良くなつた場合には、 θ の3次の項を考慮して

$$rd(1-\epsilon) = \lambda L \quad (3)$$

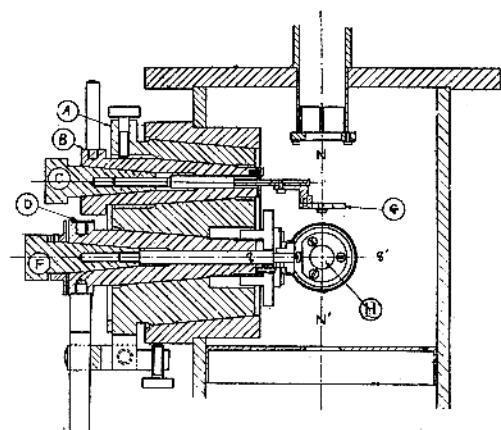
$$\epsilon = \frac{3}{8} \left(\frac{r}{L} \right)^2$$

とする必要がある。この式には L が獨立に這入つて居るが、補正項であるから大略の値を入れれば充分である。

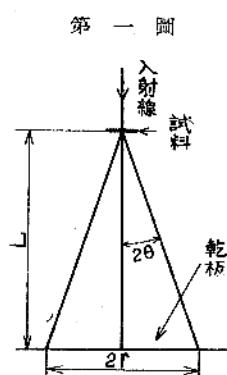
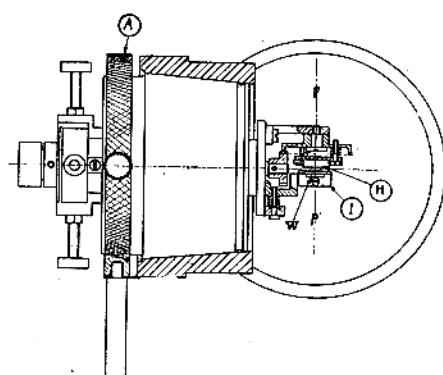
2. 實驗装置及び測定

この實驗に使用した装置については、近い内に詳細な發表を行ふ豫定であるが、此處にも以後の

第二圖 (イ)



(ロ)

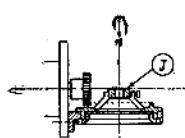


づ格子常数の知られた試料(標準試料)による廻折像を撮影し、次に d を測定すべき試料(測定試料)に置き換へて再び廻折像を撮影する(第一圖参照)。そして前者の θ より λ を求め、その λ を用ひて後者の d を計算するのである。所が電子廻折の場合には θ が小さい(最大5°位)故、(1)式に於て $\sin \theta = \theta$ と置き、兩邊に試料と乾板との距離 L をかけ

説明に必要な部分だけを簡単に述べる事とする。この装置は立型、電磁集束式、試料と乾板との距離 150mm と云ふ小型なものである。

試料臺は菊池型に少しばかり改良を加へ、取扱を便利にしたものである。第二圖(イ), (ロ)が反射用試料臺とその調整装置の組立圖である。NN' が入射線の方向で、試料は(H)のボタンの上に附ける。入射角及び方位角は摺合せ(D)及び(F)を通じて調節する。更に(A)の大きな摺合せを廻轉する事により、試料を PP' の方向に平行移動(小さい範囲で)させる事が出来る。(G)はダイヤフラムで寫眞のカブリを少くする爲に用ひられる。(B), (C)の摺合せは(G)の位置の調整に使はれる。(I)はナイフの刃で、W はそれに穿たれた窓で、此處に標準試料を貼る。この實驗では市販(叩いて作ったもの)の金箔を使用した。測定試料の廻折像を撮影する前後に(A)を廻轉してこの窓に電子線を入射せしめ、標準試料の像を撮影する事が出来る。

第三圖



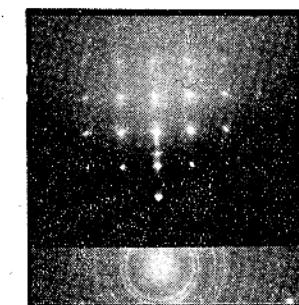
第三圖は透過用の試料臺で、これは第二圖の反射用試料臺の代りに、(D)に取附ける事が出来る。この場合には(D)の摺合せによつて試料面を NN' に對して傾け、(F)によつて試料面をその法線の周りに回轉させる事が出来る。この實驗では試料面は NN' に直角に固定して置く。試料は測定用と標準用とを(J)に穿たれた穴の各半分に並べて取附け、入射線を中心から僅かばかり外して置けば、(F)による試料臺の廻轉によつて、何れの試料も照射する事が出来る。

乾板は 4×12cm、(中判の三分の一)で、一畫面の横の長さは 4cm、縦の長さは前枠によつて最大 6cm 近の適當な長さにする事が出来る。乾板の取枠は装置に固定された溝にはまり、ラック、ピニオンによつて、一畫面を撮影する毎に水平に移動させる。一乾板上の畫面の數は、その大きさによつて異なるが、餘白が残らぬ様に爲し得る。

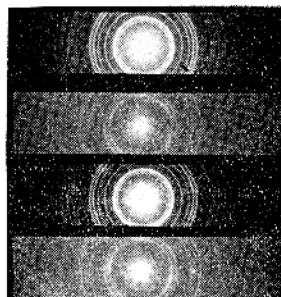
反射法及び透過法による寫眞の例を寫眞 1, 2 及び 3 に示した。寫眞 1 の反射像は方鉛礦劈開面上に蒸着した水晶石で、下の細長い畫面が標準試料の

金箔によるものである。この方式は高い精度を要求しない普通の測定に使つて居る。寫眞 2 は酸化亜鉛及び金箔の透過像を交互に撮影したものの中から二回分を取り出して示したもので、之は酸化亜鉛の格子常数を精密に決定する爲に撮影したものである。寫眞 3 はクローム鍍金面による反射像であるが、入射點測定の誤差を除く爲(5参照)、二回の撮影を行つたものである。上下の細長い畫面は申す迄も無く金箔によるものである。之は寫眞 1 よりは高い精度を目標として行つた實驗結果の一例である。

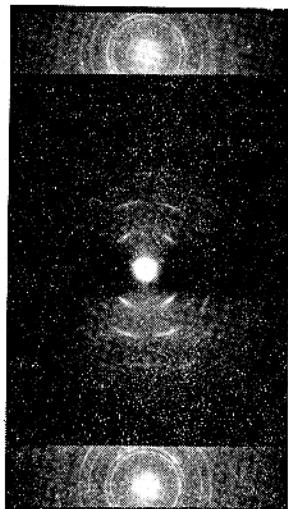
寫眞 1 及び 3 の如く測定す可き點や環の巾が廣い時は、原畫を約 3 倍



寫眞 1



寫眞 2



寫眞 3

に引伸ばし、印畫の上の測定す可き點にピンで小さな穴を明け、その間の距離を $\frac{1}{5}$ mm 近目盛つたガラス製物指で $\frac{1}{10}$ mm 近讀む事として居る。寫眞 2 の如く鋭い像の場合は原板を直接コムバレーターで測定する。之から精度を問題にしやうとするのは主に後者であるが、前者についても簡単な説明を附け加へる事とした。

3. λL の決定

測定試料の d の精度を論ずる爲に最も必要な事

* 他の用途については他の機會に説明する。

は、標準試料から決めた λL の精度を吟味して置く事である。

先づコムバレーターを使用した場合を實例について説明する。それに必要な數字及び公式を第一表に示してある。この例に於ては同表の第一行に

値の平均値を作つて見た。之は各環から計算した $2\lambda L$ を獨立な測定と見做した時の、各測定に対する平均誤差である。その値は一萬分の 8 である。

又一方 $2r$ の平均誤差から $(2\lambda L)_{(hkl)}$ の誤差を計算すると一萬分の 3 となる。後者が前者の半分以

第一表

l	(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(331)	(420)	(422)
2	$2r(\text{mm})$	8.268	9.529	13.493	15.790	20.824	21.344	22.379
3	$\delta/2r \times 10^8$	0.7	0.5	0.4	0.6	0.7	0.7	0.4
4	$\epsilon \times 10^8$	0.3	0.4	0.8	1.0	1.8	1.9	2.3
5	$d(\text{A})$	2.3498	2.0350	1.4390	1.2271	0.9337	0.9100	0.8308
6	$2\lambda L(\text{A} \cdot \text{nm})$	19.422	19.383	19.403	19.355	19.411	19.391	19.387
7	$d/2\lambda L \times 10^8$	+1.5	-0.5	+0.5	-1.9	+0.9	-0.1	-0.3

測定値: $(2r)_{(hkl)}^i, i = 1, 2, 3, 4.$

$$2r = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (2r)^i$$

$$\delta = \frac{1}{4} \sum_i |(2r)^i - 2r|$$

$$\epsilon = \frac{3}{8} \left(\frac{r}{L} \right)^2, L = 150$$

$$d = a_0 / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, a_0 = 4.070$$

$$2\lambda L = 2rd(1-\epsilon) \dots \dots \dots (3)$$

$$\overline{2\lambda L} = \frac{1}{7} \sum_{(hkl)} (2\lambda L)$$

$$\Delta = \{2\lambda L - \overline{2\lambda L}\}$$

$$|\Delta| = \frac{1}{7} \sum_{(hkl)} |\Delta|$$

$$\overline{2\lambda L} = 19.393, |\Delta| = 0.016, \frac{1}{\sqrt{7}} |\Delta| = 0.006$$

$$\frac{|\Delta|}{2\lambda L} \times 10^8 = 0.8, \frac{1}{\sqrt{7}} \frac{|\Delta|}{2\lambda L} \times 10^8 = 0.3$$

註 $2r, \delta, \epsilon, d, 2\lambda L, \Delta$ 等は何れも添字 (hkl) を附す可きであるが省略してある。

記された七個の環の各々につき四回づつの測定を行つた。その平均値を第二行に示してある。第三行は $2r$ の各測定に対する平均誤差を千分の 1 を単位として示したものである。第四行は(3)式の ϵ を千分の一を単位として示したものである。第三行の測定誤差に比し、 ϵ の値は大きいから、この補正を怠る事は許されない。第五行は金の a_0 を $a_0 = 4.070$ として計算した d の値である。第六行は以上の $2r, \epsilon, d$ から(3)式によつて計算した $2\lambda L$ の値である。金の a_0 は四桁目迄は信用出来ないが、金の格子が立方晶系である限り、此處に計算された $2\lambda L$ の値は何れの環についても一定に出る可きものである。其處でこれ等を平均して得た $2\lambda L$ をこの回折像から決めた $2\lambda L$ の値とする。

更にその誤差を吟味する爲に、この平均値からの偏差を第七行に示した。最後にこの偏差の絶対

下である事が統計的不足にあるか、或ひは物理的な意味を有するかは未だ明らかでない。最後に $2\lambda L$ の平均誤差は一萬分の 3 となる。この値は、金の a_0 を $a_0 = 4.070$ とした時の、 $2\lambda L$ の精度を示す目安と考へられる。

コムバレーターを使用しない測定では、 $2r$ の測定誤差が一桁大きく千分の 4 程度になる。實例について見ると $2\lambda L$ の平均誤差が千分の 2 程度になつてゐる。

従つてコムバレーターの測定は精度を一桁上げた事になるわけである。

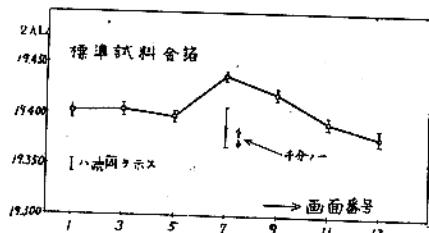
4. 透過試料の場合の誤差(λL の變動)

3 で λL の精度を論じたが、之を以て直ちに測定試料に對する λL の精度とする事は許されない。それは標準試料を測定試料に代へる際、電壓の變

動による λ の変化、乾板の移動、試料の入替による L の変化が起るからである。この中、電圧の変動は最も注意を要する。その原因の一つは一次電圧の変動で、悪い場合には數%に達する。他の原因是電子電流の変化による電圧降下の変動で、之を除くには管球の真空度を良くし、線條の電子放出状況を一定にして電流の変動を最小にする様に注意を拂はなければならない。次に L の変化は装置の工作の精度によるわけである。當實驗の裝置では測定試料が透過用の場合は $\frac{1}{10}$ mm 又はそれ以下であらうと思はれる。それによる誤差は千分の1又はそれ以下であるから引伸印畫による測定では問題とならないが、コムバレーターによる測定の場合は考慮する必要がある。測定試料が反射用の場合は L 自身に不確定な所があるので、5で詳しく述べる事とする。

上述の如く λL の変動は λL 自身の誤差よりも遙に大きいものである。この影響を除く爲には、

第四圖



寫眞2の如く測定試料及び標準試料の露出を交互に行ひ、内挿法によつて λL を決定する必要がある。第四圖はこの方法で λL の変動を見た實驗の一例である。縦軸が λL 、横軸が画面番号である。

この場合、画面番号7乃至13の如く變化の單調な所では内挿法に可成の信頼を置く事が出来る。然し尚測定試料と標準試料との位置の差を考慮しなくてはならない。當實驗では之が $\frac{5}{100}$ mm位と思はれるから、透過試料に対する λL の誤差は一萬分の5位に見積られる。

透過用試料の d に対する誤差は $2r$ の測定誤差と λL の誤差のみに依ると考へられる。従つて測定試料の像が尖銳で $2r$ の測定が充分正確な場合には面間隔 d の誤差は一萬分の5となり、 $2r$ の誤差が更に大きければ、それが d の誤差となる。 d から計算される格子常数 a 。(立方晶系の場合)の精度も一萬分の5を切る事は出来ない。然し像が尖

銳であれば軸比は更に正確に決め得る。

5. 反射試料の場合の誤差

反射法の場合には、透過法の場合考へる必要的無かつた誤差の原因が二つある。

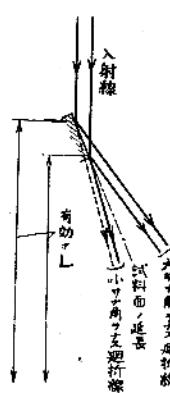
(1) 入射點決定の誤差 反射像の場合は直徑 $2r$ の測定が出来ない爲、半徑 r を測定する。この際入射點、即ち中心の決定には極めて大きな誤差を伴ふ場合が多い。之を除く爲に、寫眞3の如く一回の反射像を撮影した後に(D)を約 180° 回轉して再び逆側に反射像を撮影する方法がある。この方法は中心決定の必要を無くする故、原理的には眞に良い方法である。然し實際には二回撮影の操作に時間を要し、電圧の変動による λL の変化が大きくなる。又試料が磁氣を帶びてゐる場合には、二回の撮影の入射點が一致しないから用ひる事が出来ない。試料に磁性が無い場合でも、(D)と共に回轉する部分に鐵ビス、鐵バネ、黃銅中に混入した鐵屑等が有れば同様の結果になる。従つてこの方法は周到な豫備實驗を行つた後、充分に注意して實行しないと、かへつて精度を下げる恐れがある。

印畫上の測定では、環の上の3點からその中心を決める方法が可成良い結果を與へて居る。

(2) 試料の大きさによる L の誤差

反射試料の場合にはその大きさに相當するだけ L が不確定になる。注意深い測定を繰返すと、試料面と大きな角を爲す廻折線に對しては有效な L の値が大きく、小さな角を爲す線に對しては小さくなつてゐる事に氣が附く。即ち一つのデバイシエラー環は橢圓的のもので、試料面と直角な方向

第五圖

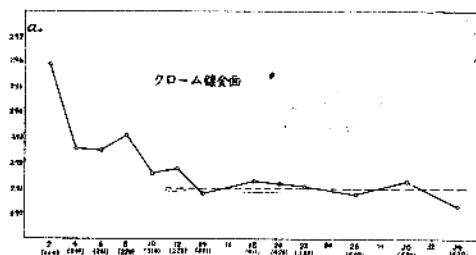


が長徑、平行な方向が短徑になつて居る。又大きな環と小さな環とから計算した格子常数 a 。(立方晶系の場合)を比較すると、前者が後者よりも小さく出るのが常である。廻折效果も之と同様な傾向を示すがZnOの煙の如く、廻折效果の無いと思はれる試料に於ても、上述の效果は認められる。之は第五圖に示す如く、有效な L の大きな所から出る

小さな角をした廻折線は試料面自身に依つて遮ざられると云ふ簡単な原因によるものである。この解釋の正しい事は、試料の直徑を小さくする程、この效果の減る事を観察して充分に確認する事が出来た。

この效果がある爲、千分の1の精度を要求するならば、 $L=150$ の装置では直徑 0.3mm の試料を使はなければならない。然し實際は 1~2mm 以下の試料を使ふ事は實驗的に不可能と云うても良い。大きな試料を使って L の不確定を除く一つの方法はナイフの刃(I)を試料面に充分に近附けて、その先の所だけが廻折に有效になる様にする事である。然しこの方法は未だ實行して居ない。此處では計算結果を適當に整理して、 L の不確定の影響を除かうと試みた。その方法は各々の環から計算した格子常数 a_0 (立方晶系の場合) を縦軸に $\frac{1}{d^2}$ を横に軸を取つて、第六圖の如き圖を作

第六圖



る。その曲線の形は試料毎に異なるが、この圖に於て a_0 が大體一定になった所を取れば、總ての a_0 の算術平均を取るよりも合理的であらうと思はれる。

この他に標準試料に置き換へた時の L の變化が誤差の原因となる。然しそは幾何學的に注意す

(1) 山口太三郎氏は屈折效果を示さぬと思はれる單結晶試料に於て、低次反射から決定した a_0 が高次反射から決定した價より常に大きい事を認め、その原因が表面附近の單位格子の膨脹によるものではないかと云ふ事を指摘された(個人的討論)。然し種々の點を綜合すると、この原因是有効な L の價が低次反射に於て高次反射よりも小さい爲であると考へる方が合理的らしく思はれる。

ば $\frac{1}{10}$ mm 以下に出來るから、心配する必要はない。

以上述べた如く反射法の場合は透過法に比して精度が落ちる。その主な原因は L の不確定などで、當實驗裝置ではそれによる誤差を千分の1以下にする事は不可能である。又反射の場合は印畫の上に測定しか出來ぬ場合が多く、千分の2程度の誤差で食ひ止められれば最上である。

第二表

	實驗法	測定法	精度	誤差の原因
1	透過法	コムバレーター	$\frac{5}{10.00}$	標準試料と測定試料の位置の不一致
2	同	印畫	$\frac{20}{16000}$	$2r$ の測定誤差
3	反射法	コムバレーター	$\frac{10}{10000}$	試料の大きさ
4	同	印畫	$\frac{20}{10000}$	$2r$ の測定誤差

6. 精度向上の方法

當實驗に於ける測定の精度と誤差の原因を分類して見ると第二表の如くなる。この表に示した精度は廻折像が理想的に尖銳且鮮明な場合で、廻折像が固有の巾を持つ場合や鮮明を缺く場合は論外である。又この表は電圧の變動による λL の變化を内挿法によつて完全に除去した場合の價を示したもので、多くの粗雑な測定では之による誤差が最も大きくなる。電圧變動の影響を除き、内挿法の手間を少くする爲には電圧の安定装置を用ひる事が望ましい。

第二表の 1 及び 3 の場合の精度は L に逆比例するから、當實驗の如き小型の裝置を用ひる事は得策で無い。この裝置を設計する時には、入射線を細くすれば像が尖銳になり、測定の精度を落す事無く、他の實驗上の條件を良く出來ると考へた。然しそは間違で、試料の大きさに下限がある以上、精度を上げる爲には何うしても L を大きくしなければならない。然し L の大きな裝置では、外部よりの磁物(例へばポンプの加熱電流による)による入射線の振動を考慮しなくてはならない。それによる入射點の振巾は L^2 に比例するから、入射點を尖銳にする爲には磁場の遮断を行ふ必要がある。 L の大きい裝置は製作上や實驗上に不便且つ不經濟な點が多い故、普通の實驗には $L=150$ mm

位が適當であらう。特に精度を要求する場合には $L=450\sim600\text{mm}$ として磁場遮断を行ふのが手頃な設計では無いかと思はれる。

以上では標準及び測定試料の廻折像を別々に撮影する方法だけを述べたが、之を同時に撮影する方法も一應考へる必要がある。透過法の場合には二つの試料を並べて置きその境の所に入射線を當てゝ兩者の像を同時に撮影するのである。電磁集束式の場合、試料面の所で線束の斷面は稍々開いて居るから、この方法も不可能ではない。然し實際上は試料の製作が困難で一般的に使へる方法では無い。反射法の場合は山口氏の行はれた様に、測定試料面上に極く薄く ZnO 又は MgO 等の粉末を附け、之等を標準試料として兩者の像を同時に撮影する方法がある。この方法は熟練すればうまく行くが、有效な L の値が測定試料と標準

試料とで異なる事は避け得ない爲、精度向上に特に有效だとは思はれない。

當實驗では標準試料として市販の金箔を用ひたが、之は取扱が簡単である爲、差當り使つただけの事である。或ひは格子常數の精密に測定されてゐる岩鹽や方解石を使ふ方が良いかも知れない。この點についても將來研究を進める豫定である。

終りに臨み、當研究に對し種々の御批判を賜つた電子廻折研究會及び名大理學部物理學教室の諸氏、實驗裝置を貸與せられた東大理學部物理學教室を始めとして實驗上の便宜をお圖り下さつた各位、並に研究費の御援助を賜つた服部報公會に厚く御禮申上げる次第である。又當研究における撮影、測定、計算の全般を極めて堅實にやつてくれた伊藤信吉君に心から感謝の意を表する。

非晶固體の組織弛緩及び液體特に過冷却液體の細模卓的構造

吉田 卯三郎

(昭和十八年八月一日受理)

序論

本誌第二卷第二號(昭和十六年六月號)に於て筆者は非晶固體及び液體殊に過冷却液體内には物質固有の結晶と同様な分子排列をなせる極微結晶即ち細模卓晶が存在することを唱へた。此説に於ては一つの物質の非晶固體又は液體は其物質結晶の單位胞程度の大きさの極微小なる細模卓晶とかゝる細模卓晶を構成しない自由分子とから成つて居ると考へるのである。細模卓晶又は細模卓群は大きな普通の結晶の如く安定して永存するものでは無く、液體内に於て絶へず偶發的に生滅すると考へるのであるが、細模卓群として存在する分子の平均數の分子總數に對する割合は溫度に依つて定まり、溫度の下降と共に増加すると考へるのである。今こゝに一つの液狀物質があり其溫度を徐々に其凝固點以下に下げたとする。此際冷却を適當に行つて物質の結晶化が起らないやうにすれば物質は過冷却液狀となるのであって、此狀態で溫度を更に下げるに物質は段々其粘性を増し遂には固化して所謂非晶固體又は硝子質と呼ばれる狀態に達する。此狀態に達すれば物質は相當量の細模卓晶を含んで居るものと想像せられる。非晶固體から過冷却液體へ又は其逆への變化は所謂非晶固體の軟化溫度範圍に於て起るのであって、此變化に際しては物質の諸種物理的性質が相當急激に、勿論それは結晶の融解點に於けるが如き非連續的なものではないが、兎に角溫度變化に應じて可なり急激に變化するのである。前論文に於て筆者は非晶固體の軟化現象を其細模卓的組織の弛緩であると解し、軟化溫度範圍以上の溫度では細模卓群と自由分子との割合は溫度に關して平衡狀態に在るものとして、溫度上昇に因る細模卓群分解に要する熱量の物質比熱に對する寄與をグリセリン、酒精及び dl-乳酸に就てファントホフの反應恒容式を使つて計算した。しかし既に前論文で御断りした通り其際細模卓群を構成する分子數の全分子數

に對する割合の取り方に就て筆者は重大な過誤を犯して居つたので、以下其訂正計算を行ひ、併せて軟化溫度範圍に於ける組織弛緩を構成分子數約200位の巨大なる分子聚團の分解に因るものと解して細模卓群分解と同様の計算を試みる。

液體内に於ける自由分子數の溫度變化及び融解凝固

今分子總數 N の一つの物質の液體を考へる。其内の自由分子數を N_f で構成分子數 ν の細模卓群の數を n_c で表すと之等の間に次の關係がある。

$$N = N_f + \nu n_c. \quad \dots \dots \dots (1)$$

自由分子數 N_f の細模卓群數と自由分子數との合計數 $N_f + n_c$ に對する比を x で表し、之を細模卓群の分解度と呼ぶこととすれば

$$x = \frac{N_f}{N_f + n_c} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{及び} \quad 1 - x = \frac{n_c}{N_f + n_c} \quad \dots \dots \dots (3)$$

となり、反應恒數 K_c として次式を得る

$$K_c = \frac{\left(\frac{N_f}{N_f + n_c}\right)^\nu}{\frac{n_c}{N_f + n_c}} = \frac{x^\nu}{1 - x}. \quad \dots \dots \dots (4)$$

次に T で絶對溫度を R で物質 1 瓦分子に關する氣體常數を M で物質の分子量を L で 1 瓦ごとの細模卓群の分解熱を表すと反應恒容式は次の如く表し得る。

$$\begin{aligned} \frac{d \log K_c}{dT} &= \left(\frac{\nu}{x} + \frac{1}{1-x} \right) \frac{dx}{dT} \\ &= \frac{\nu(1-x)+x}{x(1-x)} \frac{dx}{dT} = \frac{\nu M L}{R T^2}. \quad \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

こゝで ν は一定と取つたのである。(5) 式を書き代へて次式を得る。

$$\frac{dx}{dT} = \frac{\nu x(1-x)}{\nu(1-x)+x} \frac{ML}{R T^2}. \quad \dots \dots \dots (6)$$

細模卓群の分解熱 L は溫度と共に變化するもので、今 T_c なる一定溫度に於ける分解熱を L_c とし同溫度に於ける各 1 瓦に就ての自由分子及び細模卓群の比熱の差を $(C_f - C_c)_c$ で表すと任意の溫

1) 吉田：本誌第3卷第3號，108頁（昭17）

2) 吉田：本誌第3卷第4號，174頁（昭17）

度 T に於ける細模卓群の分解熱 L は温度があまり廣範囲でなければ近似的に次式で表し得る。即ち

$$L = L_c + (C_f - C_e)_c(T - T_c). \quad \dots \dots \dots (7)$$

従つて (7) 式の L の値を (5) 式に入れこれを積分して

$$K_c = \frac{x^v}{1-x} = C e^{-\frac{M(L_c - (C_f - C_e)cT_c)}{RT} + \frac{M(C_f - C_e)_c \log T}{R}} \quad \text{を得る。次に之を } v \text{ で開けば}$$

$$\frac{x}{(1-x)^v} = C^{\frac{1}{v}} e^{-\frac{M(L_c - (C_f - C_e)cT_c)}{RT} + \frac{M(C_f - C_e)_c \log T}{R}} \quad \dots \dots \dots (8)$$

今温度 T_c に於ける細模卓群の分解度を x_c とすると (8) 式は次のやうになる。即ち

$$\frac{x_c}{(1-x_c)^v} = C^{\frac{1}{v}} e^{-\frac{M(L_c - (C_f - C_e)cT_c)}{RT_c} + \frac{M(C_f - C_e)_c \log T_c}{R}}. \quad \dots \dots \dots (9)$$

(8), (9)の兩式を邊々割り合すと

$$\frac{x}{(1-x)^v} = \frac{x_c}{(1-x_c)^v} e^{-\frac{M(L_c - (C_f - C_e)cT_c)}{RT_c} (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}) + \frac{M(C_f - C_e)_c \log \frac{T}{T_c}}{R}} \quad \dots \dots \dots (10)$$

を得る。或る物質に對して v に一定數を與へたとき一定温度 T_c に於ける L_c , $(C_f - C_e)_c$ 及び x_c の値が判れば (10) 式に依り任意の温度 T に於ける x の値が求まるのである。

次に自由分子数 N_f の分子總數 N に對する比 N_f/N は (1), (2) 式から n_c を消去して次の如く表し得る。

$$\frac{N_f}{N} = \frac{x}{v(I-x)+x}. \quad \dots \dots \dots (11)$$

上式を T で微分して

$$\frac{1}{N} \frac{dN_f}{dT} = \frac{v}{\{v(I-x)+x\}^2} \frac{dx}{dT} \quad \dots \dots \dots (12)$$

を得る。此中の $\frac{dx}{dT}$ に (6) 式の値を入れると

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{dN_f}{dT} &= \frac{v^2 y(1-x)}{\{v(I-x)+x\}^2} \frac{ML}{RT^2} \\ &= y' \frac{ML}{RT^2} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (13)$$

を得る。こゝに y' は次式で表すやうなものである。

$$y' = \frac{v^2 x(1-x)}{\{v(I-x)+x\}^2}, \quad \dots \dots \dots (14)$$

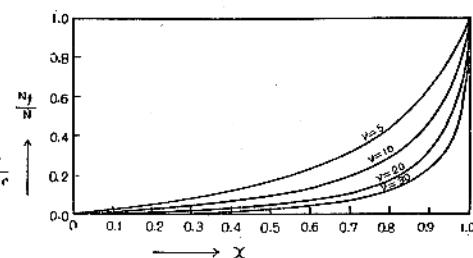
かくして物質の温度を 1 度上げる際、其 1 瓦中に存する細模卓群を分解するに要する熱量即ち比

熱に對する寄與 C_a として吾々は次式を得る。即ち

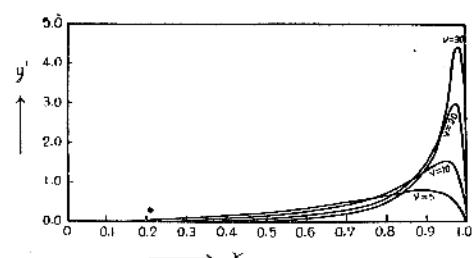
$$C_a = L \left(\frac{I}{N} \frac{dN_f}{dT} \right) = y' \frac{ML^2}{RT^2}. \quad \dots \dots \dots (15)$$

以下の數値計算に於て種々異なる v 及び x の値に對する $x/(1-x)^v$, N_f/N 及び y' の値が入用なのであつて、筆者は之をグラフで求めるにした。種々異なる v の値に對する x と $x/(1-x)^v$ の關係を示すグラフの例は既に前論文に掲げたのでこゝでは之を省略する。比較的小なる v の値に對する x と N_f/N 及び x と y' の關係を示すグラフとしては其少數例之を次の第 1 圖及び第 2 圖に示す。

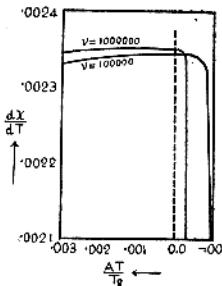
第 1 圖



第 2 圖



之等の圖から判るやうに v の値が大きくなる程 x の變化に伴ふ N_f/N 及び y' の變化は急激になるのであつて、 v が無限大になつた場合即ち之は液體の晶結又は結晶の融解現象を意味するのであるが、此際に於ては N_f/N 及び y' 共に $x=1$ の極限値以外の凡ての x の値に對してすつと零であり、 x が 1 に無限に近づく極限に於て N_f/N は急に 1 となり y' は飛躍的に零より極大値無限大に達して $x=1$ に於て再び零値に復する。かく x が 1 に近づく極限に於て y' 即ち $\frac{1}{N} \frac{dN_f}{dT}$ が飛躍的に零から無限大に増加して後、再び零値に復するの

第3圖
酒 精

$\frac{dx}{dT}$ が一定温度に於て如何に急激に零に下降するかを表すのである。圖中の破線は $\frac{dx}{dT}$ が極大を取る温度 T_2 を示し AT は $T_2 - T$ を表す。 $\frac{dx}{dT}$ を因子として含む $\frac{1}{N} \frac{dN_f}{dT}$ が一定温度に於て急に無限大の値を取り其上下の温度に於てはすと零であると云ふことは結晶構成分子の液體自由分子への分解及び逆に液體自由分子の結晶への凝固が或る一定温度即ち其融解點に於て非連續的に全部完了し其上下の温度に於ては全然起らないことを意味するのである。

近時結晶の融解現象の説明が種々理論的に試みられてゐるのであるが、如何なる理論に於ても融解が融解點なる一定温度で起る急激な非連續的變化であると云ふ點に於て理論をして實際と一致せしめると云ふことが理論建設上の一重大要點であると筆者は考へるのである。以下の所論に於て筆者は液體及び非晶固體内に於ては數箇乃至十數箇程度の分子の結合せる細模卓群が存在するとし、更に非晶固體の軟化は構成分子數數百箇程度の分子聚合團の分解によるとして、温度上昇による之等細模卓群及び大きな分子聚合團の液體自由分子への分解に起因する比熱に對する寄與を計算したのであるが、かかる寄與の温度變化に應する連續的變化は ν の增加につれて段々と急になり、非晶固體の軟化に際して考へられる構成分子數數百箇程度の大きな分子聚合團の分解に於ては既に著しく急激になり、相當狭い温度範囲に於て其大部分の分解が完了することが見られるのである。それで要するに筆者の所論では一貫してファントホフの反応恒容式を用ひ非晶固體及び液體内の細模卓群

は(12)及び(13)式に於て判る通り y' が $\frac{dx}{dT}$ なる因子を含み此 $\frac{dx}{dT}$ が一定温度に於て或る値から急に零に下降することにも關係する。第3圖は既に前論文に示したもので酒精に於て ν を 100000 及び 1000000 と取った場合

を ν の小なる場合、非晶固體の軟化を ν の相當大なる分子聚合團の分解として取扱ひ、其結果に就て單に ν を無限大に擴張する丈けで其有限値の場合の連續的温度變化を結晶の融解及び液體の晶結の場合の非連續的温度變化に轉換せしめ得たのである。

過冷却液體内に於ける細模卓群の分解

既に述べたやうに同一物質で其結晶状態併びに其過冷却非晶状態に於て其比熱の測定せられてゐるものは筆者の識る限りグリセリン、酒精及び dL 乳酸の三つである。之等各物質 1 互に就ての比熱の温度變化は第 4, 5, 6, 7 圖に示されてある。之等圖中實線は過冷却液狀及び非晶固體の比熱を、破線は結晶状態の比熱を示す。圖で見られる通り結晶状態の比熱は温度の上昇と共に略直線的に増加する丈けであるが過冷却液體・非晶固體のものは非晶固體の軟化温度範囲に於て急昇するのである。

過冷却液體の比熱は次の三部分の和であると考へ得る。即ち 1) 細模卓群の温度を其分解などの事なしに其まゝで上昇させるに要する熱量 C_e 、筆者は之を略近似的に同温度に於ける卓晶の値に等しいと取る。2) 液體自由分子の温度を細模卓群への凝結等のことなしに其まゝで上昇に要する熱量 C_f 、圖 4, 5, 6 及び 7 から判る通り結晶の融解點に於ける液體の比熱は結晶のものよりは遙に大である。そうして此融解點に於ては液體内の細模卓群は其數非常に少く大部分の分子は自由分子の状態に在ると考へられるから融解點に於ける液體の比熱と結晶の比熱の比は略液體内の自由分子と細模卓群の比熱の比 C_f/C_e に等しいと取る。3) 温度 1 度上昇する時細模卓群の分解に要する熱量 C_d 。以下の計算に於て吾々は種々の温度に於ける C_e 及び C_f の値を識る必要がある。それで筆者は極めて略近似ではあるが上述した如く任意の温度に於ける細模卓群の比熱 C_e は常に同温度に於ける卓晶の比熱に等しく、自由分子の比熱と細模卓群の比熱の比 C_f/C_e は温度に無関係に卓晶の融解點に於ける液體の比熱と卓晶の比熱の比に等しいと假定した。此二つの假定によつて任意の温度に於ける C_f 及び C_e の値は同温度に於ける卓晶の比熱の測定値から算出したのである。

既に述べた如く非晶固體の軟化は其内部組織の

弛緩であると解すべきであるから其軟化温度範囲以上の温度で過冷却液體の状態では其細模卓的組成は平衡状態にあると做してよく、従つて筆者は此状態に對してファントホフの反応恒容式を適用する。

比熱の數値計算を行ふために吾々は先づ適當に基準温度 T_c を取り、一定の ν の値に對して其温度に於ける x , L , C_f 及び C_e の値を決定せねばならぬ。筆者は軟化温度範囲直上の温度をかゝる基準温度 T_c と取つた。酒精、グリセリン及び dl 乳酸に對する其値は第二表第三表に掲げてある。第一表は参考のため之等物質の分子量、融解點及び融解點に於ける融解熱を記入したものである。かく基準温度 T_c を決定すると其温度に於ける C_f ,

第一表

	分子量 M	融解點 T_m °K	融解熱 cal/g
酒 精	46	159	25.8
グリセリン	92	292	47.5
dl 乳 酸	90	290	30.1

第二表

	組織弛緩				細模卓的分解					
	ν	T_c °K	x_c	L_c cal/g	ν	T_c °K	x_c	L_c cal/g	$(C_f - C_e)_c$ cal/g	$T_c =$ 於ケル (N_f/N) _c
酒 精	200	96	0.9975	1.625	5	102	0.93	8.02	0.09	0.726
グリセリン	200	185	0.9975	1.95	5	192	0.97	10.66	0.163	0.865
dl 乳 酸	200	208	0.9975	2.32	5	215	0.97	12.54	0.172	0.865

第三表

グリセリン

ν	T_c °K	x_c	L_c cal/g	$T_c =$ 於ケル (N_f/N) _c	$(C_f - C_e)_c$ cal/g
10	190	0.98	7.18	0.83	0.159
5	192	0.97	10.66	0.865	0.163
2	192	0.927	16.4	0.865	0.163

及び C_e 従つて $(C_f - C_e)_c$ は既に述べた假定により直ちに求まる。それで若し其上更に T_c に於ける細模卓群の分解熱 L_c が求まるならば吾々は(7)式を用ひて任意の温度 T に於ける細模卓群の分解熱 L を求めることが出来るのである。 L_c を求めようとすれば吾々は先づ一つの細模卓群の構成分子數 ν と T_c に於ける細模卓群の分解度 x_c を識らねばならぬのであるが之は一義的に簡単には

求め難く、筆者は ν 及び x_c に順次種々異なる値を與へ繰返しの試みにより最も妥當と思はる ν 値を採用することとした。先づ ν として 5 或は 10 として或値を選び、次にかく選んだ ν の値に對して x_c として假りに或る數値を選べば吾々は前以て準備してある $x/(1-x)^{\frac{1}{\nu}}$, y' 及び (N_f/N) のグラフからかく採用した ν 及び x_c の値に對する $x_c/(1-x_c)^{\frac{1}{\nu}}$, y'_c 及び $(N_f/N)_c$ の値を求めることが出来る。更に吾々は前に述べたやうにして T_c における自由分子及び細模卓群の比熱 C_f 及び C_e を求めることが出来るから、 T_c に於ける全體としての比熱の内細模卓群の分解を起すことなしに自由分子及び細模卓群をそのまゝの状態で熱するに要する比熱分 C_m を次式によつて計算することが出来る。

$$C_m = C_f \left(\frac{N_f}{N} \right)_c + C_e \left(1 - \left(\frac{N_f}{N} \right)_c \right) \dots \dots \dots (16)$$

かく C_m が判れば T_c に於ける全體としての比熱の他の部分即ち加熱に因る細模卓群分解に要する熱量 C_d は T_c に於ける過冷却液體の全體としての比熱の實測値から C_m を引き去ることによつて得られる。

それで以上のやうにして求めた T_c に於ける C_d 及び y'_c の値を(15)式に入れるところに吾々は T_c に於ける細模卓群の分解熱 L_c を得るのである。以上のやうにして求めた ν 及び x_c の或る値に對する L_c の値は之を第二第三表に載せてある。更に ν 及び x_c の同一の値に對する(11)式から計算された $(N_f/N)_c$ の値も表中に記載されてある。かやうにして ν の或る値に對する T_c に於ける x_c , L_c , $(C_f - C_e)_c$, $(N_f/N)_c$ 及び y'_c の値が判れば吾々は(7), (10), (11), (14)及び(15)式を用ひて任意の温度 T に於ける同一の ν に對する L , x , 従つて (N_f/N) , y' 及び C_d の値を計算することが出来る。しかのみならず細模卓群の分解を起すことなしに自由分子及び細模卓群をそのまゝの状態で加熱するに要する比熱分 C_m も次式により直ちに求まる。

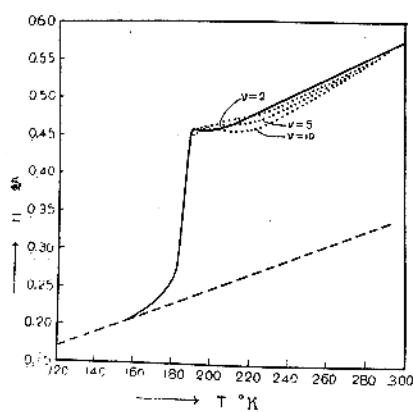
$$C_m = C_f \left(\frac{N_f}{N} \right)_c + C_e \left(1 - \left(\frac{N_f}{N} \right)_c \right) \dots \dots \dots (17)$$

それで結局任意の温度 T に於ける液體全體としての比熱 C はかくして求めた C_m と C_d の和で與へられるのである。要するに以上のやうにして計算した比熱 C が種々の温度に對してよく實測と一致するや否やは全く ν 及び x_c の値の選擇の適不適に因るのであって筆者は ν 及び x_c の種々異なる値を取つて C の計算を試み其中で最も妥當と思はれる數値を第二表に掲げそれを使つて計算した比熱を第 5, 6, 7 圖に於て點線で畫いた曲線で表してある。第三表にはグリセリンに就て $\nu=2, 5, 10$ と取つた場合の計算に對する基本數値を掲げ、之等を用ひて計算した比熱は第 4 圖に點線で畫いた曲線で表されてある。

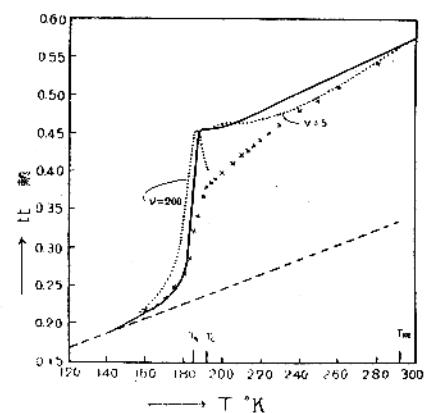
x_c の値が第二第三表のものよりも小であれば比熱曲線に於て T_c 直上の温度で可なり著しい瘤が出來、それが第二第三表のものよりも大であれば之で計算した比熱曲線は第 4, 5, 6, 7 圖に示した計算曲線よりは溫度上昇につれて更に著しく下方に實測値から遠ざかるのであって、第二第三表に掲げた x_c の値は T_c 直上の温度での瘤が出来るだけ目立たないやうに、同時にそれ以上の高い温度での實測値に對する不足が出来るだけ少いやうに最も妥當と思はれる値を選択したものである。第 4 圖グリセリンに就き $\nu=2, 5, 10$ と取つて x_c を上述のやうに選定して畫いた點線の理論曲線を見れば其實測曲線との一致は ν が小なる程よく、 ν が 2 の場合最もよく一致するのである。これは一見一つの細模卓群の構成分子數を 2 と取るが最も合理的であることを示すかのやうに見えるのであるが、以上の計算に於て自由分子及び細模

第 4 圖

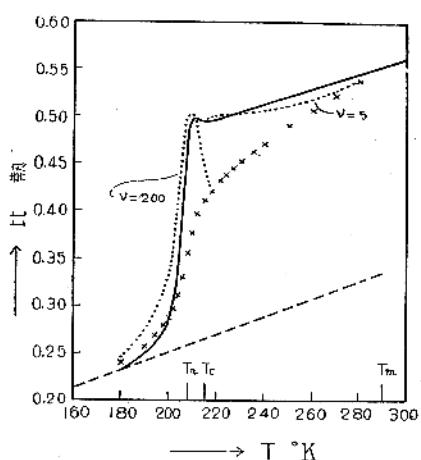
グリセリン



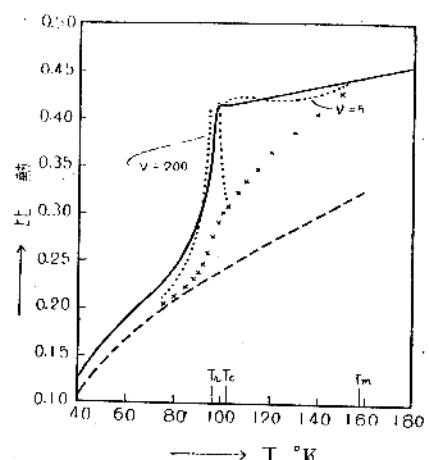
第 5 圖

グリセリン, $\nu = \begin{cases} 5 \\ 200 \end{cases}$ 

第 6 圖

dl 乳 酸, $\nu = \begin{cases} 5 \\ 200 \end{cases}$ 

第 7 圖

酒 精, $\nu = \begin{cases} 5 \\ 200 \end{cases}$ 

卓群の比熱に就て大變大ざつぱな近似を行つて居るのみならず、液體内には構成分子數の種々異なる細模卓群が混在して居ることも想像せられるので、之等の事から考へると吾々としては此際細模卓群構成分子數の詳細な吟味は之を差控へ只單に過冷却液體及び普通の液體内には自由分子と構成分子數數値乃至十數箇程度の細模卓群とが平衡状態に於て存在するとして其比熱の温度變化の大勢は理解し得ると結論する方寧ろ妥當のやうに思はれる。以上のやうに考へて筆者はグリセリン、dl乳酸及び酒精の場合一先づ假に其過冷却液體内の細模卓群構成分子數 ν を5と取り第二表の基本數値を用ひてそれらの比熱を計算したのであつて、かくして求めた計算値は第5、6、7圖に點線で示してある。計算曲線の大勢は先づ實測曲線と一致すると見てよいかと思はれる。之等圖中の×で表してある點は液體内の自由分子及び細模卓群をそのまま細模卓群の分解を起すことなしに加熱するに要する比熱分 C_m を表したもので、かかる C_m と C_d との和を比熱の計算値 C と取り之を圖中點線で表したのである。

軟化溫度範圍に於ける組織弛緩

筆者は非晶固體の其軟化溫度に於ける軟化を非晶固體の細模卓的組織の弛緩、逆に過冷却液體の非晶固體への固化を其細模卓的組織の固定と考へる。従つて過冷却液體の固化は分子相互間引力の影響が低溫に於ては自由分子の熱運動の平均運動エネルギーの影響を凌駕するために起る自由分子の位置の固定の結果であると看做すのである。此分子相互間引力による自由分子の位置の固定はよく考へると之は結局構成分子數の極めて大きな巨大なる分子聚合團が出来るとも考へられるのであつて、既に考へた細模卓的平衡に就てと全く同様の推論が此場合にも適用出来る筈である。非晶固體の軟化溫度範圍に於ける比熱の高上は相當急激であつて、之は第2圖に示す ν が巨大なる場合の y' 曲線の形から想像せられる如く非晶固體の分子聚合團の構成分子數を充分大きく取ることによつて了解出来るやうである。以上のやうに考へて筆者は先づ假に分子聚合團の構成分子數を200と取り既に述べた過冷却液體の場合と殆ど同様な比熱の計算を行つた。此場合の計算に於て簡単のために筆者は細模卓群の分量は T_e に於けると同様

で溫度と共に變化せず、此細模卓群以外の殘存自由分子間に於て構成分子數200の巨大なる分子聚合團が出來、此分子聚合團と尚殘存せる自由分子との間の相對量が平衡状態に於て溫度と共に變化するとしてある。細模卓群及び巨大分子聚合團の比熱については近似的に筆者は之を兩者共に同溫度に於ける卓晶の値に等しいと取り、更に尚殘存する自由分子の比熱は過冷却液體の場合と全く同様の假定によつて之を計算した。非晶固體の場合其軟化溫度範圍内に於ける溫度變化に對しては其諸種物理的性質の變化に相當の履歴現象を伴ふのであるから平衡關係を論する筆者の考へ方を以て只今の場合あまり詳細な點に迄立ち入る事は勿論無意味なことである。それで只今の場合比熱の溫度變化の大勢を窺ふ丈けに止める意味に於て筆者は巨大分子聚合團の分解熱の溫度變化を無視して之を一定と取つた。實際の計算を行ふためには細模卓群分解の場合と同様吾々は先づ基準溫度を選定せねばならぬ。筆者は ν を200と取つた場合の y' の極大がかかる基準溫度に於て起るとし、軟化溫度範圍に於ける比熱の急増が丁度終つた溫度に極めて接近して基準溫度を選定した。かかる基準溫度を T_e で表し其グリセリン、dl乳酸及び酒精に對する値は第二表に掲げてある。同表には更に $\nu=200$ に向つての y' 曲線の極大の位置から決定された之等基準溫度に於ける巨大分子聚合團の分解度 x_r の値も記入してある。かかる x_r に相當する (N_f/N) の値は(11)式から直ちに得られ、更に自由分子、細模卓群及び巨大分子聚合團をも合せた全分子數に對する自由分子數の比はかくして求めた (N_f/N) の値に既に過冷却液體内に於ける細模卓的平衡から求めた T_e に於ける (N_f/N) の値即ち $(N_f/N)_e$ を乗すればよいのである。何となれば T_e に於ける細模卓群以外の殘存自由分子數の全分子數に對する比は $(N_f/N)_e$ に過ぎず、只今の場合吾々は此殘存自由分子の量 $(N_f/N)_e$ に就き更に其中に於て出來る巨大分子聚合團の生成を考へたからであり、更に實際の計算で判る通り T_e の溫度では巨大分子聚合團は殆ど完全に近く分解し、そこにはたゞ自由分子と細模卓群とが存在するのみであるからである。以上のやうにして T_e に於ける自由分子の量及び細模卓群及び巨大分子聚合團の分量が求まれば之等をそ

のまゝの状態で加熱するに要する比熱分 C_m は直ちに得られる。此 T_r に於ける C_m の値を軟化温度範囲に於ける比熱の急増の丁度終つたところでの比熱の實測値から引き去れば吾々は直ちに T_r に於ける他の比熱分 C_d 即ち加熱による巨大分子聚合團の分解に要する比熱が求まるのである。次に吾々の場合巨大分子聚合團として凝結し得る分子數の全分子數に對する比は (N_f/N) である。

従つて C_d としては(15)式の右邊に (N_f/N) を乗すべきであるから C_d は次式に依て表される。

$$C_d = \left(\frac{N_f}{N}\right)_c y' \frac{ML^2}{RT^2} \quad \dots \dots \dots \quad (18)$$

此式に於て T を T_r と置き (N_f/N) 及び既に求めた T_r に於ける y' 及び C_d を使用すれば吾々は直ちに L の値を得るのである。グリセリン、dl乳酸及び酒精に對してかくして求めた L の値を L_r で表し之等は第二表に掲載されてある、かくして巨大分子聚合團の分解に對して細模卓群分解と全く同様の計算によつて種々の温度に於ける C_m 、 C_d 従つて全體としての比熱 C を求め、其結果を第5、6、7圖に示したのである。之等の圖に於て點線は C の値を表し \times は C_m 即ち細模卓群、巨大分子聚合團及び自由分子を何等分解を起すことなしに其まゝの状態で加熱するに要する比熱分を表す。圖で見られる通り C_d は温度の上昇につれて急に T_r に於ける極大値にまで増加し以後急に減少して T_r に於ては殆ど零となるのである。温度變化に應する C_d の値の變化の急激さは ν を 200 より大きく取れば更に急激になり、200 より小さくすれば之は更に緩徐となるのであって、吾々の數値を適當に選べば計算値を更によく實測値に一致せしめることは勿論出来るのであるが、軟化温度範囲に於ける比熱急増の大勢を窺ふには圖に示した $\nu=200$ としたので充分である。

既に述べたやうに非晶固體の組織弛緩に際しての比熱計算に於て筆者は簡単のために細模卓群の量は T_r 以下の温度では一定で T_r の時の値を取ると假定したのであるが、實際に於ては幾らか之と異り T_r 以下略 T_r あたりの温度迄の間に於て細模卓群と自由分子との間の變換は或る程度迄は起るものと考へられるのであって、細模卓群の量は此際勿論温度の下降と共に増加すると考ふべきである。従つて非晶固體加熱の際 T_r 以上 T_r 迄

に於ては既に計算した巨大分子聚合團の分解の他に更に細模卓群の分解に起因する比熱分が在る譯で、若し之によつて第5、6、7圖の T_r ～ T_r 間の點線で示されてある計算した比熱曲線の間隙が都合よく連續されるものとすれば非晶固體から軟化温度範囲を超えて過冷却液體を通じ一貫して其比熱の温度變化の大勢が理論的に窺ひ得た事になるのである。

以上の所論により筆者は少くとも非晶固體の軟化に際しての比熱の急騰は之を巨大分子聚合團の分解に因るとして符節を合するが如くに都合よく説明し得たと信する。それで今假りに此巨大分子聚合團分解の考へは正しいが過冷却液體内に筆者の考へたやうな細模卓群は存在しないとする。そうすると巨大分子聚合團分解に因る比熱分 C_d は第5、6、7圖で見られる通り温度 T_r で極大を示し T_r に至つて急に零に減少し、しかもそれ以上の温度に於ては分解すべき細模卓群は無いとするのであるから温度 T 以上の過冷却液體の比熱は略 \times で書かれた比熱分 C_m 曲線の連續的延長となることになり、 T_r 以上の温度に於て計算比熱の値が大體 \times で書かれた曲線と實線で書かれた曲線との間の三角形の部分に相當する丈け實測値に比して不足することになつて甚だ具合が悪いのである。それで非晶固體の軟化を巨大分子聚合團の分解に因るとするならば吾々は是非非晶固體及び過冷却液體乃至は通常液體内に於ては細模卓晶又は之と類似のものが存在すると云ふことを考へなければならぬやうである。

水中の細模卓晶量の計算

筆者の細模卓晶論は別に特定物質に限られた譯では無いのであって何れの物質に於ても其液體内には其物質結晶と同一な分子排列を有する結晶の單位胞程度の大きさの細模卓晶が存在するとするのである。それで普通の水中にもかゝる細模卓晶が存在するとし、しかも此場合の細模卓晶の比容は水と同一で普通の水又は水の自由分子だけの場合の比容よりは大であるとすると水の比容が攝氏 4° の温度で極小となること及び他の水の特異性は⁵⁾了解し得るのであって、之に關しては既に前論文に於て詳述したのである。次に細模卓晶量及び其温度變化如何の問題に關しては之も既に前論文に

於て水の比容及び比熱に關し細模卓晶存在の影響を差引いたものでは之等が或る溫度で極小値を取るやうなことの無くなるやうに全然實驗式的に之を求め次式で表されるやうな値を得たのである。

$$X = 0.03e^{-0.063t} \dots \dots \dots \quad (19)$$

こゝに t は攝氏温度を X は此温度に於ける細模卓晶量を表すのであって、上式に於て $t=0$ と置けば攝氏零度に於ける細模卓晶量 3 %を得るのである。

本論文に於て液體内に於ける細模卓晶量の溫度變化の理論的計算方式が判つたので、今此方式に依つて水中に於ける細模卓晶量の溫度變化及びそれに因る水の比容及び比熱への影響を再計算して見る。先づ計算の基準溫度 T_0 として攝氏零度を取る。次に吾々が計算の基礎として適當に選定せなければならぬ數値は一つの細模卓晶の構成分子

第 4 表 水

分子量 <i>M</i>	T_c °K	$\frac{a =}{(C_f - C_c)_c}$ cal/g	ν	L_c cal/g	細模卓晶量 $X_c = 1 - \left(\frac{N_f}{N}\right)_c$	自由分子量 $\left(\frac{N_f}{N}\right)_c$	x_c	$\frac{x_c}{(1-x_c)^{\frac{1}{\nu}}}$
18	273	0.5	20	26.0	0.033	0.967	0.9983	1.375

數 ν と T_e に於ける細模卓晶量 X_e 及び同じく T_e に於ける細模卓晶の分解熱 L_e とある。之等はそれを幾何の値にせねばならぬと云ふ理論的根據は少しもないので之に對しての適當な數値の選定は全く試みによるより他に方法が無いのである。それで先づ ν , X_e 及び L_e として試みに或る數値を與へ之を基本として種々の溫度に於ける細模卓晶量及び其溫度變化を計算する。次にかくして得た數値を用ひて水の比容及び比熱に對する各溫度に於ける細模卓晶存在の影響を計算し、之を水の各溫度に於ける比容及び比熱の測定値から引き去る。かく引き去つた殘餘は全く細模卓晶の無い水の自由分子だけの場合の比容及び比熱を示す譯合であつて、若し ν , X_e 及び L_e の値の選定が妥當であればかくして得た水の自由分子丈けの比容及び比熱の溫度曲線には最早或る溫度で極小値を取るとか或は又甚だ急激な妙な轉曲をするとかの異常を示すこと無き至極素直な曲線となるべきである。それで筆者はかく計算した自由分子丈けとしての比容及び比熱曲線から上述の異常が殆ど取り去られる迄繰返し繰返し ν , X_e 及び

L_c の値を變へて計算を試みたのであつて、其結果最後に略最も妥當なものとして認められた數値を第四表に掲げたのである。かく申すと ν , X_c 及び L_c の數値の選定は一見甚だ出鱈目の様に見るのであるが實際計算を行つて見ると決してそうでは無く第四表の數値には可なりきわどいところで落ち着いたのであつて第四表の數値を或る程度變へるとすぐに自由分子丈けとしての比容又は比熱曲線に素直で無い異常が表はれて來るのである。何れ後述するが ν , X_c 及 L_c の内の何れを幾何増減すれば最後の結果として自由分子丈けとしての比容及び比熱曲線が如何に變化するかの大體の見當は簡単につくのであつて繰返し試みによる ν , X_c 及 L_c の決定は此見當の下に段々と細かい補正を行つて行つて最後に第四表の數値に落ちついたものである。従つて第四表の ν , X_c 及び L_c の何れを幾何増減すれば自由分子丈けとしての比容及び比熱曲線に於て其素直さが如何に不良になるかの見當もつくのである。以上の様な譯で筆者は表中の數値が必ずしも正確だとは思はないが程度に於ては先づ間違つたものでは無いと信するのである。第四表には以上の他更に T_c に於ける自由分子と細模卓晶の比熱の差 ($C_f - C_c$)_c 及び ν を 20 と取つた場合の表中に掲げた X_c に相當する $(\frac{N_f}{N})_c$, x_c 及び $x_c/(1-x_c)^{\frac{1}{\nu}}$ の値が載せてある。表中 $a = (C_f - C_c)_c$ の値を 0.5 と取つてあるが之は吾々の場合細模卓晶は極めて小量であつて水の自由分子の比熱 C_f は先づ水の比熱 1 に等しいと考へ更に細模卓晶の比熱 C_c を近似的に 0°C に於ける氷の比熱 0.5 に等しいとした結果である。

次に第四表に掲げたやうな基本數値を用ひて水の比容及び比熱に對する細模卓晶存在の影響の計算方法を述べる。先づ(10)式中に ν , T_c , L_c , $a = (C_f - C_c)_c$ 及び X_c より求めた x_c の基本的に選定した數値を入れ任意の溫度 T に相當する $x/(1-x)^{\frac{1}{\nu}}$ を計算する。次に $x/(1-x)^{\frac{1}{\nu}}$ のグラフから x を求め更に(11)及び(14)式から此 x に相當する N_f/N 及び y' の値を求める。又一方に於て(7)式を用ひて溫度 T に對する細模卓晶の分解熱 L を計算して置く。

今水の自由分子丈けとしての比容 V は温度の函数であるので之を $f(t)$ で表し細模卓晶の比容を近似的に 0°C に於ける氷の比容1.0917に等しいとすると細模卓晶と自由分子との混合してゐる普通の水の比容 V は次式で表される。

$$\begin{aligned} V &= 1.0917 \left(1 - \frac{N_f}{N}\right) + f(t) \frac{N_f}{N} \\ &= 1.0917 \left(1 - \frac{N_f}{N}\right) + f(t) \left\{1 - \left(1 - \frac{N_f}{N}\right)\right\} \\ &= f(t) + \{1.0917 - f(t)\} \left(1 - \frac{N_f}{N}\right) \end{aligned}$$

こゝに上式右邊第二項は相當小なる補正項であるから $1.0917 - f(t)$ の中の $f(t)$ を近似的に1と取れば上式は

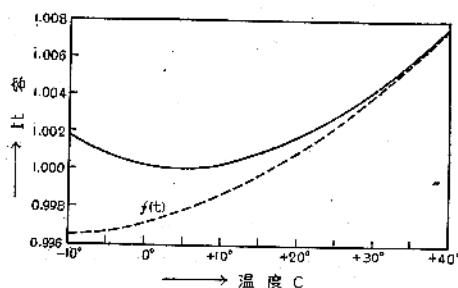
$$V = f(t) + 0.0917 \left(1 - \frac{N_f}{N}\right) \quad \dots \dots \dots (20)$$

となる。此式中の右邊第二項を ΔV で表すと上式を次のやうに書き得る。即ち

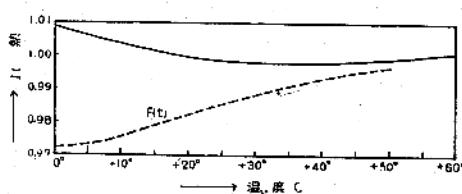
$$f(t) = V - \Delta V. \quad \dots \dots \dots (21)$$

此式により種々の温度に對する N_f/N の値から得た ΔV を同温度の水の比容の實測値 V から引き去り各温度に於ける水の自由分子丈けとしての比容 $f(t)$ を得るのである。第8圖の破線で畫いた曲線は以上のやうにして第四表に掲ぐる基本數値から計算した $f(t)$ 曲線であつて、之には實線で畫いた實際の水の比容 V に見られる如き 4°C での極小の如きものなく極めて素直に温度と共に常に増加するのである。

第8圖 水



第9圖 水



次には水の比熱であるが之は細模卓晶自體の比熱分と自由分子自體の比熱分と及び温度上昇のための細模卓晶分解に要する比熱分とからなるのである。此内で細模卓晶自體の比熱は近似的に之を 0°C の氷の比熱と同一として0.5と取る。自由分子自體の比熱は温度の函数であつて今之を $F(t)$ で表し、温度上昇に因る細模卓晶分解に要する比熱分を C_d で表すと實際の水の比熱 C は次式で表される。

$$C = 0.5 \left(1 - \frac{N_f}{N}\right) + F(t) \frac{N_f}{N} + C_d$$

即ち

$$C = F(t) - \{F(t) - 0.5\} \left(1 - \frac{N_f}{N}\right) + C_d \quad \dots \dots \dots (22)$$

此式中の右邊第二第三項をまとめて

$$\Delta C = C_d - \{F(t) - 0.5\} \left(1 - \frac{N_f}{N}\right) \quad \dots \dots \dots (23)$$

で表すと(22)式から次式を得る。

$$F(t) = C - \Delta C. \quad \dots \dots \dots (24)$$

既に述べた如く吾々は先づ第四表に與へられたやうな基本數値を選定してそれによつて種々の温度 T に相當する N_f/N , y' 及び L を計算する。かくして得た y' 及 L の値から(15)式に依つて種々の温度に於ける C_d の値を求める。次に(23)式中の $F(t)$ は先づ近似的に之を1と取り上述の如くにして求めた N_f/N の値を使用して同じく(23)式によつて ΔC の値を計算し之を實際の水の比熱 C から引き去り(24)式に依つて $F(t)$ を求める。 $F(t)$ の最後の値はかくして第一近似として得た値を更に(23)式に入れて ΔC を、それから再び(24)式によつて $F(t)$ をと云ふやうな累次近似によつて得られるのである。かくして筆者が種々異なる基本數値で試み其結果最も妥當として採用した第四表の基本數値を用ひて計算した自由分子丈けとしての水の比熱 $F(t)$ は第9圖に破線で畫かれている。之も自由分子丈けとしての比容曲線同様第9圖に實線で畫かれた實際の水の比熱曲線の如き或る温度での極小を示すやうなことなく先づ素直に温度と共に徐々に増加するのである。

次には既に述べた v , X_d 及び L_d の何れかの値の増減が水の自由分子丈けとしての比容曲線 $f(t)$ 及び比熱曲線 $F(t)$ に如何に影響するかの近似計

算を行ふ。先づ細模卓晶の分解熱 L を一定とし、温度に關係なく T_c の温度の値 L_c を取るとする。そうすると(10)式を ν 乗して

$$\frac{1-x}{1-x_c} = \left(\frac{x}{x_c}\right)^\nu e^{\frac{\nu M L_c t}{R T_c^2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)}$$

を得る。今 t を攝氏の温度として $T-T_c=t$ と置けば

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} = -\frac{t}{T T_c} = -\frac{t}{T_c^2}$$

と取り得るから上式は次の如くなる。

$$\frac{1-x}{1-x_c} = \left(\frac{x}{x_c}\right)^\nu e^{-\frac{\nu M L_c t}{R T_c^2}} \quad (25)$$

吾々の場合 x は極めて 1 に近いのであるから ξ を微小として $x=1-\xi$ 及び $x_c=1-\xi_c$ と書き得る。次に (11) から

$$\frac{N_f}{N} = \frac{x}{x+\nu(1-x)}$$

$$\text{即ち } 1 - \frac{N_f}{N} = \frac{\nu(1-x)}{x+\nu(1-x)} = \frac{\nu\xi}{1+(\nu-1)\xi}$$

今 $1-N_f/N$ 是細模卓晶量であるから之を X とし、又 $\nu\xi$ も微小であるとすると上式は

$$\nu\xi = X\{1+(\nu-1)\xi\} = X(1+X) \quad (26)$$

と書き得る。更に (25) 式中の $(x/x_c)^\nu$ は

$$\begin{aligned} \left(\frac{x}{x_c}\right)^\nu &= \{1+(\xi_c-\xi)\}^\nu = 1 + (\nu\xi_c - \nu\xi) \\ &= 1 + (X_c - X) \end{aligned} \quad (27)$$

と書き得るから結局(25)式を次の如く表し得る。

$$X(1+X) = X_c(1+X_c)$$

$$\times \{1+(X_c - X)\} e^{-\frac{\nu M L_c t}{R T_c^2}}$$

$$\text{即ち } X = X_c \{1 + 2(X_c - X)\} e^{-\frac{\nu M L_c t}{R T_c^2}} = X_c e^{\frac{\nu M L_c t}{R T_c^2}} \quad (28)$$

従つて (20) 式右邊第二項に之を入れて

$$\Delta V = 0.0917 X_c e^{-\frac{\nu M L_c t}{R T_c^2}} \quad (29)$$

なる水の比容に對する近似的補正項を得るのである。

次には水の比熱に就て同様の近似計算を行ふ。先づ(23)式中の C_d であるが之は(15)式に於て $L=L_c$ と置けば

$$C_d = y' \frac{M L_c^2}{R T^2} \quad (30)$$

となる。此内の y' は(14)式で表されるもので此式中 x を殆ど 1 に等しいと取り $1-x=\xi$ と置くと

$$\begin{aligned} y' &= \frac{\nu^2 x(1-x)}{(x+\nu(1-x))^3} = \frac{\nu(\nu\xi)(1-\xi)}{\{(1+(\nu-1)\xi)\}^3} \\ &= \frac{\nu X(1+X)\left(1-\frac{X}{\nu}\right)}{(1+X)^3} = \nu X\left(1-2X-\frac{X}{\nu}\right) \end{aligned}$$

となるから(30)式により C_d を次の如く書き得る。

$$C_d = \nu X\left(1-2X-\frac{X}{\nu}\right) \frac{M L_c^2}{R T^2} = \nu X \frac{M L_c^2}{R T^2} \quad (31)$$

従つて(23)式は之を次の如く表し得る。

$$\begin{aligned} \Delta C &= \nu X \frac{M L_c^2}{R T^2} - \{F(t) - 0.5\} X \\ &= \left[\frac{M(\nu L_c^2)}{R T^2} - \{F(t) - 0.5\} \right] X \end{aligned}$$

此式中 $F(t)$ を近似的に 1 と取り更に(28)式を用ひて

$$\Delta C = \left\{ \frac{M(\nu L_c^2)}{R T^2} - 0.5 \right\} X_c e^{-\frac{\nu M L_c t}{R T_c^2}} \quad (32)$$

を得る。以上のやうにして吾々は(29)及び(32)式で表されるやうな水の比容及び比熱に對する補正項 ΔV 及び ΔC の近似値を得るのである。そうして此兩式に依つて基本量 ν , X_c 及び L_c の大小の取り方が ΔV 及び ΔC の大きさ及び其溫度變化に如何に影響するかを判定し得るのである。

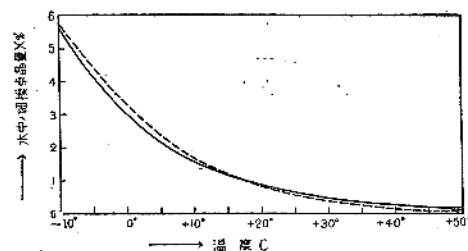
(29) 式を見れば判る通り ΔV の大きさは之に比例する X_c の大きさによつて左右せられ其溫度變化の緩急は同式中の指數函数の累として包含せられる ν と L_c の積 νL_c の大小の取り方如何によつて支配せられるのであつて、素直な $f(t)$ 曲線を得るためにには X_c と νL_c の値を各適當に選擇せねばならぬのである。例へば X_c が過小であると νL_c の値如何に拘らず V 曲線に見られる如き極小を $f(t)$ から取除くことは出來ず、又之に反して X_c が過大であると假令 νL_c が適當であつても $f(t)$ 曲線はあまりに V 曲線から離れることになつて具合が悪い。又 X_c の方は之を適當に選擇し得ても νL_c の値が過大であれば比較的低温に於て $f(t)$ 曲線に複雑な彎曲が表れ、若しそが過小であれば $f(t)$ 曲線から極小を除去することが出來なくなるのである。(32)式の ΔC に於ても全く同様な因子が掛かつて居るのであるから上の比容の場合と全く同様の事が之に就ても云ひ得るのであって要するに $f(t)$, $F(t)$ 共其溫度變化

曲線として第8第9圖に示す如き極く素直なもののが得られたと云ふことは X_c 及び νL_c の値の選擇が正確目のものでは決して出來ないのであつて此各共少くとも其程度に於て當を得たものであることを示すと考へべきである。次に (32) 式で表される比熱に對する補正項 AC は X_c に比例するほか更に括弧内の數値にも比例する。それで $F(t)$ 曲線をも素直にするには吾々は $f(t)$ 曲線を素直にするために上述の如くにして X_c 及び νL_c の値を適當に選擇したほか更に括弧内の νL_c^2 の値を適當に選擇せねばならぬのであつて若し之が不適當であれば假令 $f(t)$ 曲線としては素直な合理的なものが得られたとしても $F(t)$ 曲線は素直で無くなるのである。第8圖第9圖の $f(t)$ 及び $F(t)$ 曲線共に之等は第四表の ν , X_c 及び L_c の基本數値から計算したものであるが此兩曲線は共に先づ素直であると考へられるので、之は上のやうに考へると X_c のほか νL_c 及び νL_c^2 の値が各適當に選定せられた結果であると云ふことになる。こゝで νL_c^2 は νL_c に L_c を乗じたものであるから νL_c^2 と νL_c との値が各適當であると云ふことは要するに L_c 從つて之と ν との値が別々に各適當で無ければならぬことを意味するのであつて結局第8第9圖に示す $f(t)$ 及び $F(t)$ の素直な曲線に到達せしめた第四表の X_c , ν 及び L_c の基本數値は別々に少くとも其程度に於ては各妥當なものと考へてよいのである。更に (29) 及び (32) 式は既に述べた ν , X_c 及 L_c の妥當な値を得るための試みの繰返し計算に於て ν , X_c 及 L_c の内の何れの値を幾何増減すれば $f(t)$ 及び $F(t)$ 曲線がどの程度如何に變形するかの見當をつけるのに大變役立つたもので筆者は此兩式によ

つて適當な見當をつけ繰返し試みの計算によつて遂に ν , X_c 及び L_c に對して第四表の基本數値に到達したのである。

既に述べたやうに筆者は前論文に於て水中の細模卓晶量が攝氏溫度 t に關し其指數函數の形ちで表されると假定して $f(t)$ 及び $F(t)$ 曲線が素

第 10 圖



直である如くに函数の常数を決定して (19) 式を得た。かく水中の細模卓晶量が t の指數函數の形ちで表し得ることは近似計算で得た (28) 式の示すところであつて、之から前論文の假定が大體に於て間違つたものではなかつた事が判る。

最後に水中に存する細模卓晶量に就て各溫度に於ける値の (19) の實驗式から得たものと第四表の基本數値から (10) (11) 式を使用して計算する本論文の計算方式で算出したものを比較する。第10圖の實線で書いた曲線は (19) の實驗式によるもの破線で書いたものは第四表の基本數値を使って (10) (11) 式から計算したもので兩曲線間に多少の相違はあるが大體としては兩者各溫度に於て略同一の細模卓晶量を與へるのである。

終りに本研究は文部省科學研究費の援助を得て行はれたものであることを附記する。

〔資料〕

X線危険線量とその測定

東京芝浦電氣株式會社 駒井 喜雄

(昭和十八年六月十一日受領)

I. 序 今やX線は現代科學の各分野に廣く應用され、科學の武器として、大きな役割をはたしつゝあるのであるが、かくなる迄に拂はれた各方面の幾多先達の人々の努力を忘れるることは出來ない。これら先達の人々はX線に關する思はざる災害に遭遇し、之を克服し來つたのである。即ちX線自身による災害、高壓電氣によるもの、又は引火性フィルムによる不慮の災害等種々の障害を踏み越えて來たのである。一面から云ふと、X線裝置はこれら不慮の災害を絶滅せんがための改良考案が着々實施され、現在の様態に到つたと見てもよい程である。特に醫用X線裝置に於けるものはこの感を深くする。

一體X線に關する災害を防止せんとする要望が澎湃として起つて來たのは第一次大戰の末期頃からであつた。これはX線が第一次大戰に刮目すべき活躍をなしたと同時に、一部X線による災害も見逃す事の出來ぬ程度になつたが爲である。この機運は遂に1928年第2回國際放射線學會内に「X線災害防止委員會」が結成せられる様になり¹⁾、1933年醫科用レントゲン裝置高壓電擊防禦規定²⁾並に放射線防止施設規定がドイツに發布され³⁾、又翌年には醫用にあらざるものに對しての規定が發布された⁴⁾。米國も同步調をとつたのである。

我國もこの問題を主として醫學方面にて取上げ、諸外國の研究調査を參照として、X線災害防止規定の施行を見た。この事は醫用X線裝置に關する一大飛躍を畫する事柄であつたのである。然し乍ら本規定は醫用裝置に關するもので未だ工業用裝置のX線災害等に關しては規定の發布を見えてゐない。

1) DIN Rönt Nr. 1 1933; 2) DIN Nr. 2 1933;

3) DIN Rönt Nr. 6 1934

4) Bureau of Standards Handbook Nr. 15

5) 昭和12年8月2日 内務省令第32號

初期の裝置に於ては、例へば醫用裝置に於て、前記の規定より見て寒心すべきものが多かつたのであるが、現在の裝置は大體これら災害に關しては完璧の域に達せんとしてゐる。そして醫用裝置に關する限りこのX線災害の問題は一段落を告げたかの感があつたのである。然るに最近、醫用X線應用に一大分野を開拓した間接撮影法が着々實施せられる様になると共に、裝置の取扱を簡便にせんとする目的より裝置自身極めて簡単なものゝ使用が多くなり、所謂危険線を受ける機會が増大することとなり、從つてX線危険線量が論議的対照となつて來た。これと共に工業方面的X線裝置が次第に正規の検査工程に編入せられることになって來て、この方面でもこの問題を無視出来ぬ様になって來た。

以下電氣的災害等は之を他にゆずり、主として危険線量の問題に就いてその量的問題を考察し、2, 3の測定例を擧げつゝ、その測定法に就いて考へることにする。尙筆者は醫家ではないので危険線量に關しては主として文獻的の考察であり、これに關しては各種の類書を御参考せられたい。

II. X線傷害 X線が細胞に作用して細胞を形成する因子に變化を生ぜしめる場合、若し細胞が健全ならばその變化は傷害となり、又若し不健全であれば、その變化は治療となる。故にX線によつて醫師、又は技術者が、又時に患者がX線傷害を受けるのは要するに健全細胞の不必要的變化を惹起する場合である。之が豫防が有效適切に實行されたならば又その限度が數量的に確實にのみ込まれてゐれば、即ち危害防止規定の制定の根據がはつきりしてゐれば色々應用の場合々々に於て適切な處置がとれる筈である。例へばX線用整流管

6) 古賀良彦・關戸信吉：日本放射線醫學會誌 第4卷

737頁(昭和12年)にこれまでの文献がのせられて
あり、我々の大きな指針となる。

は使用不適切であるとX線が射出されるが、危険の限度を我々がよく知つてゐれば、それに直ちに對處出来る等である。

一體X線による災害の主なるものは表在性の皮膚傷害と深部臓器傷害並に血液の變化である。
 Mutcheller⁷⁾は「X線傷害は之を2種に大別出来る。即ち硬X線によるものと軟X線によるものとである」と云つてゐる。勿論傷害の程度は種々の段階がある。輕度の皮膚炎より、X線潰瘍、痛に至る迄様々である。血液の變化も白血球の減少から、増殖不能性貧血症、生殖機能傷害に到るものもある。一般にX線傷害も輕度であれば適當な手當により割合容易に恢復も期し得られるのであるが、重症となると尙々恢復が困難だと云はれる。X線の蓄積作用に基く傷害は主として血液變化を生ずるのであって、この血液變化(白血球減少症)は他のいづれの全身症狀も來さぬうちに起り、而も可成りよく恢復もするので、X線傷害を早期に見出すために血液検査をすることがある。

我々はX線危険線量の程度を確認することによつて、各自の仕事を安全の下に遂行しなければならない。一體我國でX線傷害は如何なる程度であるかは統計に出難い様であるが、最近X線裝置製造會社の従業員の一部17名の血液を検査せる結果白血球減少者2名、淋巴球過多者3名を出してゐる。この中には10年近くもX線作業に從事してゐるものがあると共に青少年2名も含まれてゐた。

III. X線危険線量の限度 上に述べた血液中の白血球總數を調査し、X線の傷害を判定するにしても、或ひは皮膚の傷害による紅斑の生成する線量にしても、之を正確に決定することは殆んど不可能である。たゞ醫學の方でこれに關する實驗は數多く報告されてゐるが、その限度の定め方は安全率を加味し、線量を割引して考へて行くのである。この安全量、即ちその量を毎日受けても災害の憂のない量の中で最大の量、この量を一應定めてかららねばならない。

然るにこの認容量(Toleranz dosis)に関する議

論は色々ある。少しそれらに就いて考へて見よう。一般に Rollin¹⁰⁾ のそれが最も古い記載であるとされてゐる。通常は Mutcheller Heise¹¹⁾ の實驗結果を基礎とする。それによると認容量は 0.2 r/日である。この基礎は X線照射によつて皮膚上に表はれる紅斑に置いてゐる。そして、1ヶ月 0.1 皮膚紅斑量を蒙るときは確實に X線傷害を生ずるが 0.01 ならば何等の傷害を受けない事實から、安全を見てこの最低量として 0.01 HED/日を認容量としたのである。Kalz¹³⁾によると前記した様に硬軟X線の區別を考へ出してゐる。彼は、表皮と眞皮のX線に對する感受性は大體 3 倍位の相違があり、電壓並に線量を増大すると表皮への影響は少なくなり、眞皮への影響が大になる。即ち HED は 500r から 1500r と大きく開いて来るといつてゐる。又量ばかりでなく照射時間及び恢復時間即ち時間因子が入つて来るし、或ひは白人と東洋人とも異なるであらうし、同じ人體でもその部位により異つて来る。いづれにしろ Mutcheller の定めた 0.01 HED/月として、このHEDの量のとり方を定めればよいことになる。尚この毎月といつた月の單位も實際には月の或日は過多のX線量があたればいけないので、毎日連續して定時間照射されると考へて定めるのである。Glocke¹⁴⁾一派の人々ははじめは Mutcheller の量と同一であつたが、其後¹⁵⁾ 1 HED = 600r として、1ヶ月の實働時間 200 時間と考へ、 $600 \times \frac{1}{200 \times 100} = 0.03 \text{r}/\text{時}$ を提案してゐる。一日の實働時間を 8 時間とすると 0.24 r/日となる。其他 Mutcheller と別個に提案をしてゐるものもある。第1表に提案と 1 日に換算した表を掲げる。かくも色々の量が提案されてゐるのであるが多くは Mutcheller の提案によるもの

10) Rollin: *Elec. Rev.* 19(1902) 但し筆者未見。

11) Mutcheller: *Amer. J. Rönt.* 13 65 (1926);

12) Heise: *Strah. Ther.* 53 573 (1935)

* Haut einheits dosis HED と書く。

13) Kalz: *Strah. Ther.* 54 96 (1936)

14) Glocke; Kaupp: *Strah. Ther.* 29 144 (1925);
22 193 (1926)

15) Glocke; Reuss: *Forts. Rönts.* 40 501 (1929);
41 967 (1930); 42 651 (1930)

7) Mutcheller: *Rad.* 22 739 (1934)

8) 高井: 日本放射線學會誌 第4卷 323(昭和11年)
に醫用X線從事者統計検査報告がある。

9) 昭和18年3月調査

が採用されてゐる。所でこの殆んど公認されてゐる量に對して吟味を加へ、はじめに述べた皮膚、深部の差異を提言したのは Mutcheller 其人であつて¹⁶⁾、本邦では古賀教授である。蛇足の様であるが Mutcheller の考方を述べて見よう。彼によると HED の値が 500r か 700r かそれともどうなるかといふことが問題である。彼は皮膚作用を調査し 200KV の X 線による 750r と、70~80KV の場合の 340r とが相應することを根據としてゐる。量を示す r 量は必しも肉體に吸収される量を示すものではない。電圧の低い長波長のものを見ると、大體は皮膚に吸収されるから 340r で 1HED となる。之に對して高電圧の下による X 線では深部に入り込み同じ效果を得るに 750r を要するのだといふ。そして Kaye Glockner 等の

第一表

提 案 者	提 案	1日量(r)	備 考
1 Mutcheller ¹⁷⁾	0.01 HED	0.2	
2 "	4.14 r/月 ¹⁸⁾	0.14	
3 A.E. Barkley ; S. Cox ¹⁹⁾	0.00028 HED/日	0.16	
4 Kaye ²⁰⁾	0.001 HED/5日	0.1	
5 Behnken ²¹⁾	0.00001 r/秒	0.28	
6 Glockner ; Kaupp ²²⁾	0.00005 HED/時	0.2	
7 Glockner ; Reuss ²³⁾	1/100 HED/月	0.24	
8 Chautaine u. Profiteich ²⁴⁾	0.0002~0.00001 HED/時	0.2	
9 Bouwer ²⁵⁾	0.2 r/日	0.2	
10 Holthusen ²⁶⁾	0.04 r/時	0.32	
11 R. Reich ²⁷⁾	6 r/日	6.0	
12 Heise ²⁸⁾		0.25	
13 Steffens ²⁹⁾		0.25	
14 Braestrup ³⁰⁾	1.0r/日	0.2	
15 古賀 ³¹⁾	0.1r/日	1.0 皮膚量 血液・深部	0.1

測定の際は鉛のスクリーンがあつたために線質が硬く、HED が多かつたのであらうと吟味を加へてゐる。

第一表中 R. Reich の分が他と飛び離れてゐる他は大體相似であるがその値は様々である。いづれにしろ我々はこの中の値をとつて測定の目安としなければならない。然して古賀教授の提案が一番妥當の様に思はれるもこの値は未だ全的に採用されて居らない様である。

III. 危険線量の測定

危険線量の測定といつても認容量の測定といふことになる。一體今問題となる様な線量は直射 X 線も勿論あるが多くは散乱線である。認容量は非常に線量僅であり、所謂微少線量の測定に歸せられる。以下微少線量測定に就いて考へ、諸法を適用した例を擧げることにしよう。

微少線量測定法は次の 3 つに分類出来やう。

- (1) 電離槽を利用する方法
- (2) 感光剤を利用する方法
- (3) 計數管を利用する方法

(1) 電離槽を利用する方法
最も古くから用ひられたもので X 線量が r 單位で判然と測定出来るといふ特徴がある。R. Glockner ; Reuss Behnken Steffens 等は小型指帽状電離槽を用ひた。例へば Behnken の用ひた電離槽は第 1 圖の様なもので、内面にアクリアダックを塗付した 120×10^{-5} r/秒の X 線に對して $1 \times 10^{-10} \text{ A}$ の電離電流を得る如き感度であつた。

Steffens の方はジーメンス社の Kondiometer 或ひは蓄電器型電離槽を用ひてゐる。これを數多く作り、X 線量測定の際目的個所に 2 ケ宛配置したのである。かかる小型電離槽は測定個所を精確に定め得るが、感度に於て未だ不満の點がないでもない。感度を上昇せしめる方法としては電離物質通常空氣に對し、更に電離度大なる物質を入れるか、電離槽を大にするか、測定時間、計器の感度を大にするかである。この中後の 2 つは今の所

16) Mutcheller: Rad. 22 739 (1934)

17) 古賀 前掲

18) Kaye: Brit. J. Rad. L 295 1926

19) Glockner; 前掲

20) A.E. Barkley; Amer. J. Rönt 19 311 (1928)

21) Behnken: Fort. Rönts 41 245 (1930)

22) Chautaine, Profitlich: Fort. Rönt 38 121 (1928)

23) Bouwers: Fort. Rönts. 41 767 (1930)

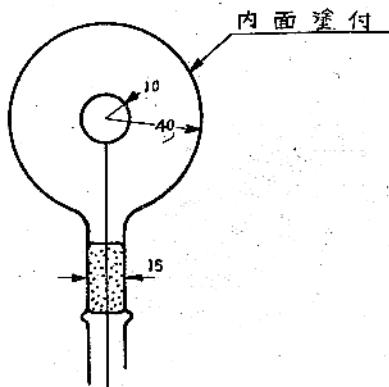
24) Holthusen u. Braune: Röntgenstrahlendosierung

25) R. Reich: Fort. Rönts. 48 373 (1933)

26) Heise: Strah. Ther. 53 573 (1935)

27) Steffens: Fort. Rönts. 61 367 (1940)

28) Braestrup: Rad. 31 206 (1938)

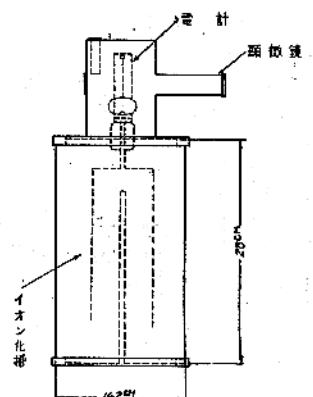


第1圖

期待することは出来ない。

先づ電離度大なる物質を採用することは確かに一つの方法である。筆者はこの目的のために CH_3I ²⁹⁾を用ひたものを製作した。その他空氣自體の壓力を大にすることも考へられる。

大型の電離槽を用ひて微少線量を測定せんとする試は之又多くの人々が実施してゐる。Mutcheller²⁸⁾も大型電離槽を用ひた。Braestrup³⁰⁾は第2圖◆の如きものを用ひた。筆者も田中、木岡と同様の大型電離槽を用ひて管球より射出する不要線量の測定即ち管球の昭和12年内務省令第32號に適合なりや否やの防線性能を調査した。電離槽の大きさ10cm 直徑×36cm で両端はフィルムベースを置

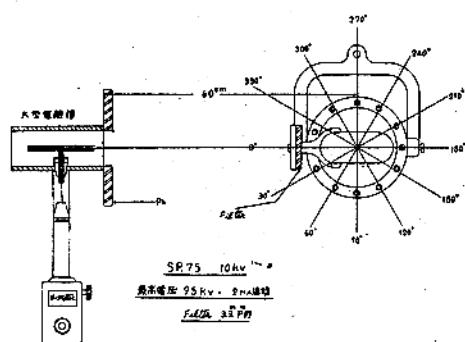


第2圖

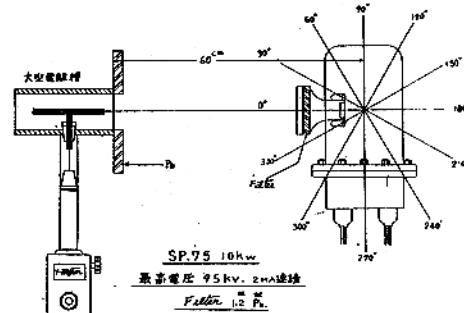
いて外部と仕切つた、内面にアクリアダックを塗付し中心電極として銅線0.5mm太さのものを置いた。

第3圖に見る様に管球の放射口を中心として管軸に平行即ち水平部分と、管

軸に垂直即ち垂直部分とを測定した。第3圖はその測定の關係位置を示す。測定の方法は管球に規定された使用最大電圧を採り、その電圧に對して省令により定められた鉛當量を有するものを利用線錐の個所に置き、かくて管球より漏洩する線量がこの利用線錐部位の量よりも少なければ可なりとするのであって、この利用線錐の個所が高々認容量になる様に鉛當量が定められてあるのである。測定條件は第2表の通りであり、測定結果を圖示すると第4圖の如くなる。こゝに第4圖中1, 2, 3……とあるものに0.00031を掛けたものが γ/min を示してゐる。



垂直部分



水平部分

第3圖-A 電離法 SP-75型診斷用管(試験電圧95kV)

29) J.A. Crowther, L.H.H. Orton: *Phil Mag* 10

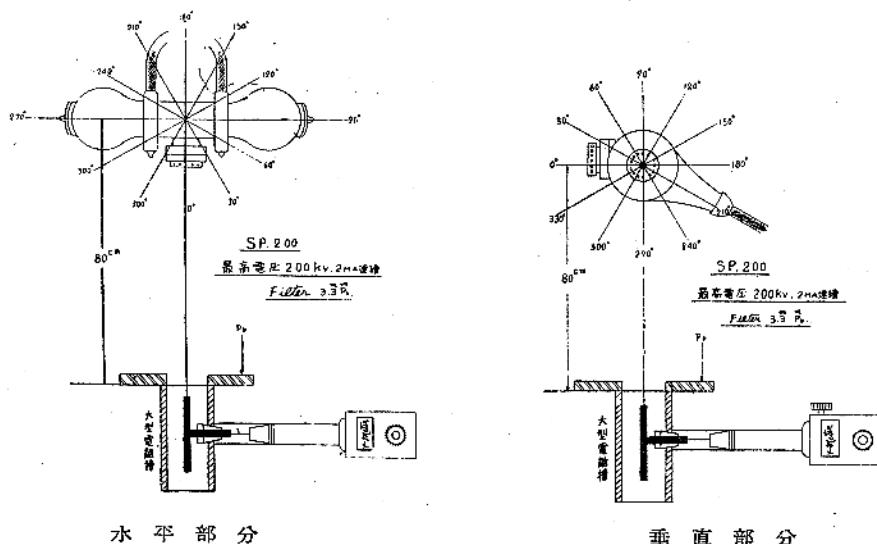
329 (1930); 13 505 (1932)

30) 駒井・唐澤: *醫療電氣時報* 13 16 (昭和16年);

日本金屬學會誌 5 199 (昭和16年)

31) 田中・木岡: *醫療電氣時報* 7 8 (昭和12年)

32) 平塚: *醫療電氣時報*; 8 2 (昭和13年)



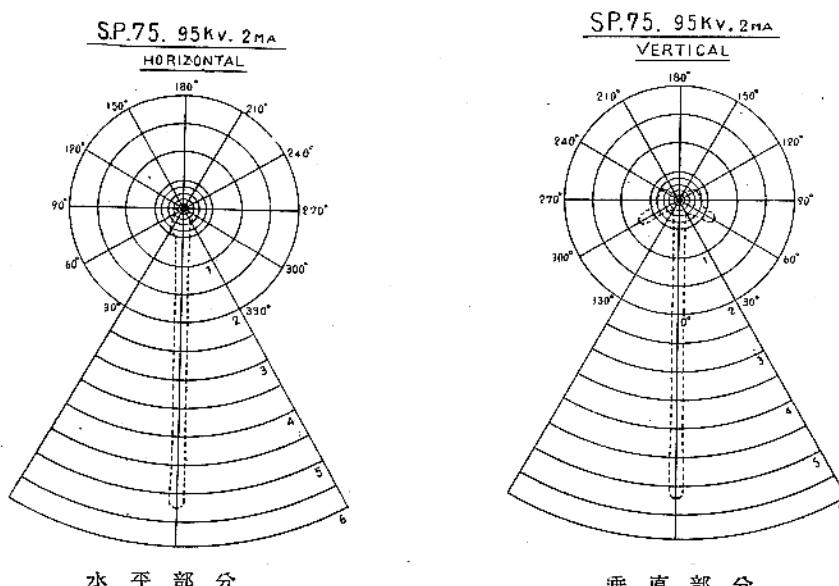
水平部分

垂直部分

第3圖-B 電離法 SP-200型深部用管 (試験電圧 200kV)

第 2 表

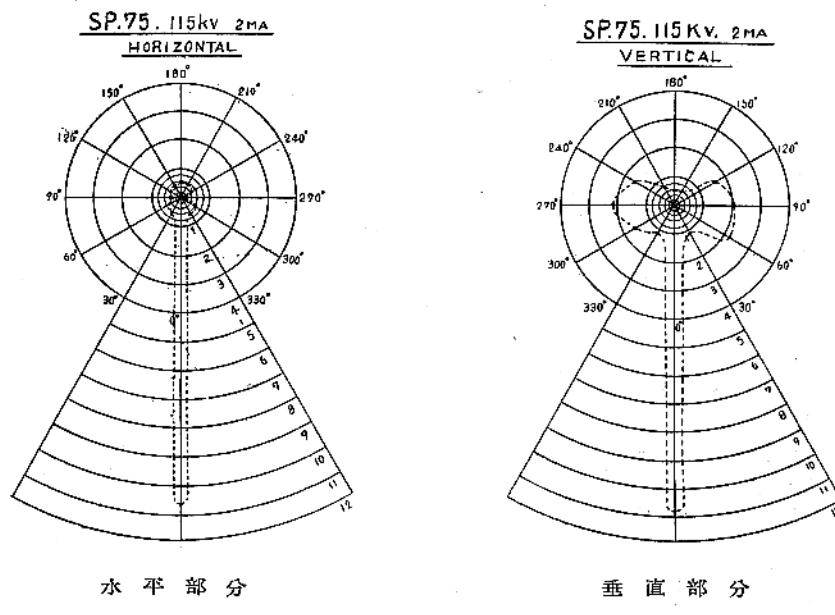
使用管球	最高使用電圧	管電流	遮蔽に用ひたる 鉛當量
S P 7 5	9 5 k V P (無整流)	2 mA	1.2 mm
S P 7 5	1 1 5 k V P (整流)	2	1.4
S P 2 0 0	2 0 0 k V P	2	3.3



水平部分

垂直部分

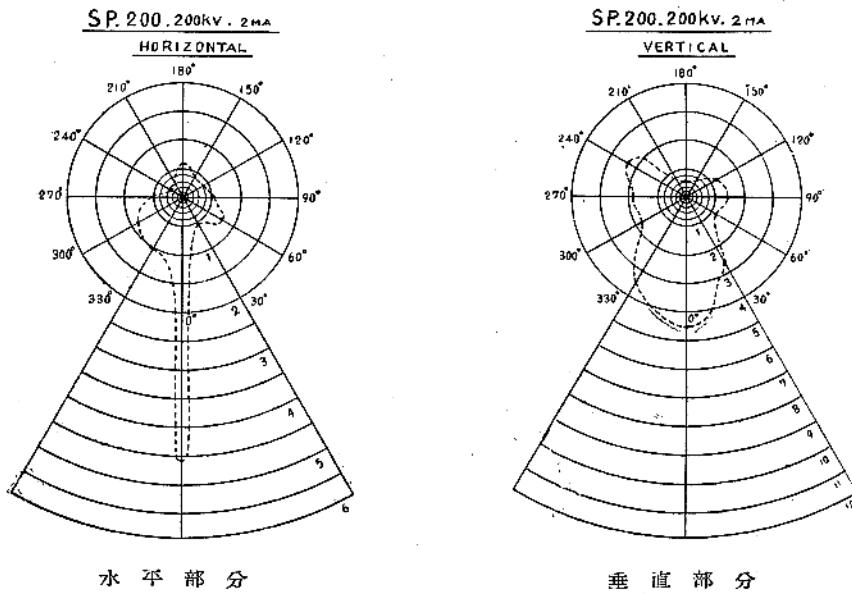
第4圖-A SP-75型深部用管 (試験電圧 95kV)



水 平 部 分

垂 直 部 分

第4圖-B SP-75型診断用管 (試験電圧 115 kV)



水 平 部 分

垂 直 部 分

第4圖-C SP-200型診断用管 (試験電圧 200 kV)

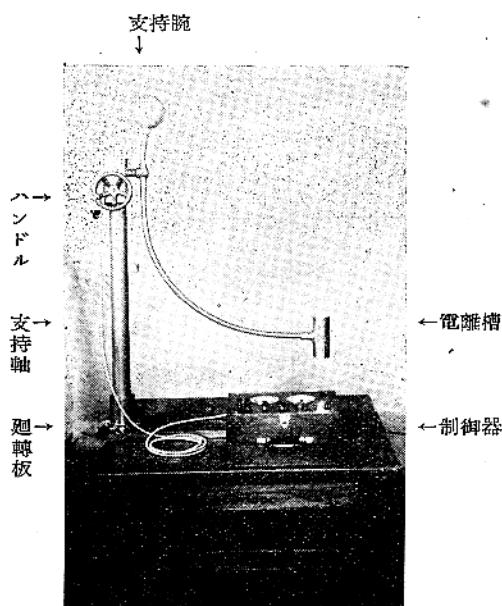
尚電離電流を高抵抗を通じて電位を生ぜしめ、電位真空管を動かしめて操作を容易ならしめ、且管球の防線試験に用ふべき測定器を製作して使用した。(第5圖)

この方法の特徴は先にも述べた様に線量が正確に定められることであらう。尚其他指向性が極めて優秀に出来ることもすぐれた點である。特に電位真空管の使用により瞬時々々の線量が指示され

得るに至り非常に便となつたのである。

X線管装置X線漏洩試験器はハンドルを廻轉することにより電離槽をして圓運動を行はしめ、又廻轉板は一點を中心として支持軸共々廻轉出来る様になつてゐる。

次に Steffens が用ひた蓄電器型電離槽は我々の目的からすると極めて好都合なのではあるが、悲しいかな本邦の如き濕氣の多き所では特に長時間



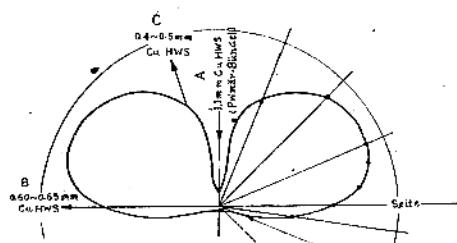
第5圖

の露出を要する如き場合には測定値と漏洩値が近似となり測定誤差が大きくなつて来る缺點がある。

(2) 感光剤を利用する方法

i) 融光板を用ひる方法 融光板を用ひて散乱線の測定が出来れば極めて良い。即ち暗箱に融光板を設置し観察する。X線装置の特に高電圧装置に之を利用することがあるが、割合注意深くやれば役立つ得る。

ii) X線フィルムによる方法 この方法の特徴は割合簡単に測定が出来る事にある。然し勿論その處理に就いては細心の注意が必要なことは申す迄もない。どの程度に線量が黒化にきいて来るかに就いては Bell³³⁾ の研究がある。又線質に關しての或る報告によると 160kV 1 mm Cu + 1 mm Al₁ と 100kV 1 mm Cu + 1 mm Al の場合の差は 2:1



第6圖

80 kV フィルター無しと 200kV 2 mm Cu のそれが 1:2 であるといふ結果を得てゐる。一體醫療の際人體等より出る散乱線はどの程度であるかは種々の報告が行はれてゐるが、例へば H.W. Ernst, P. Ott³⁴⁾ によると 1 mm Cu HWS の X線が人體胸部に照射されたとき、殆んど背面近くと、直角に近い部分との線質を測定し第6圖の如き結果を得てゐる（結果の一部）Compton線が著しく影響して來ることを見る。江藤氏は實驗的に本問題を取扱ひ、數種の線質の異なる X線に對し同一黒化を生すべき線量を比較した。即ち 40, 50, 61, 70kV の各々に於て 0.05r, 0.2r の黒化を作り、微光度計で測定の結果これらの電壓範囲ではフィルムの黒化はほゞ線質には無關係なりとの結論を得てゐる。かくてフィルムの黒化を利用して散乱線測定の有力なるものになるのである。

iii) 印畫紙を利用する方法 ii) と殆んど同様であるがフィルムに比し感度が落ちる故不利である。

(3) 計數管を利用する方法 原子核實驗になくてならない計數管を利用するものである。これに就いては類書に詳しい。筆者が製作した Geiger-Spizen³⁵⁾ 型計數管を一例として述べると感度 1.08 × 10⁻⁷ r/count を得た。充分散乱線、認容量の測定に用ひられる。たゞ本測定によると絶對量を求むることは仲々困難であるが、比較測定にてよき場合には甚だ好都合である。

V. X線装置の危険線分布測定の實例 こゝでは實際X線装置を使用状態に置いた場合に生ずる散乱線分布の測定の實例に就いて述べよう。

(i) 醫用間接撮影装置 先づ醫療方面で特に危険線量が再検討される機運に至らしめた間接撮影装置の結果に就いて考へよう。志賀氏はフィルムを利用する方法を用ひて測定した。装置は全波整流方式を用ひ、X線管電圧 84 kVp X線管電流 50 mA 1 回の曝射時間 0.4 秒、之を 150 回實施した。

34) Bouwers u. T.H. Taak: Fort. Rönts 41 767 (1930)

35) Steffens: Locit.

36) H.W. Ernst, P. Ott: Strahl. Ther. 55 595 (1935)

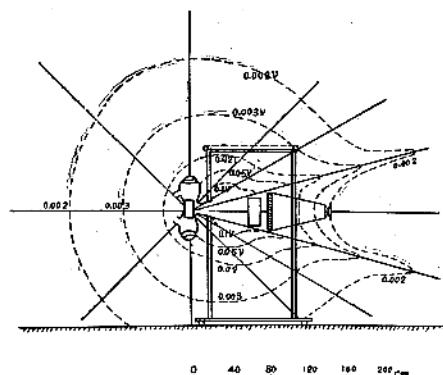
37) 江藤・御園生: 日本醫學放射線學會誌 2 1 (昭和16年)

38) 平塚: 醫療電氣時報; 5 2 (昭和13年)

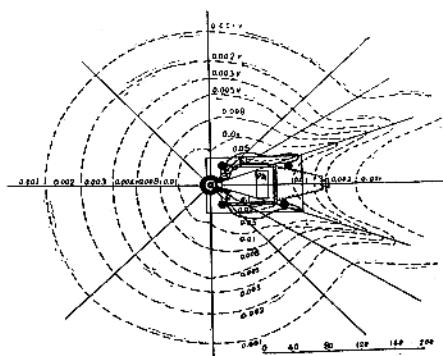
39) 志賀: 日本醫學放射線學會誌 2 723 (昭和16年)

螢光板直前に高さ38cm幅31cm厚さ12cmの水ファントムを置いてある。焦點一螢光板間距離は80cmであった。その結果の一部を示すと第7,8

を用ひた。較正用ラヂウムによる較正係数は $k=1.67 \times 10^{-3}$ であった。之を用ひて第10,11図の如き装置の分布を測定した。

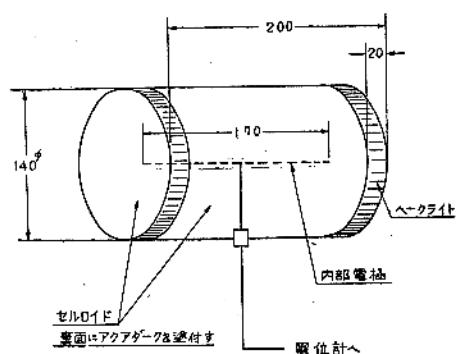


第7図

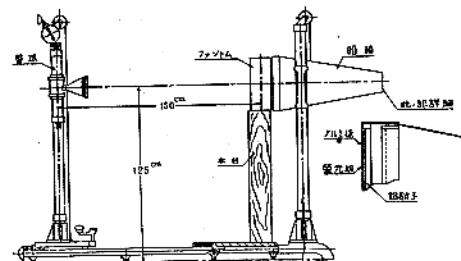


第8図

圖の如くである。之を見ると間接撮影時の利用線錐は大體X線管にあるツーブスに制約され、4角錐形上に擴大放射されてゐることが判る。そして時に外周邊を漏れて出て來るものがあるのが示されてゐる。筆者も同様或間接撮影装置の散亂線分布を調べた。この場合は第9圖の如き大型電離槽



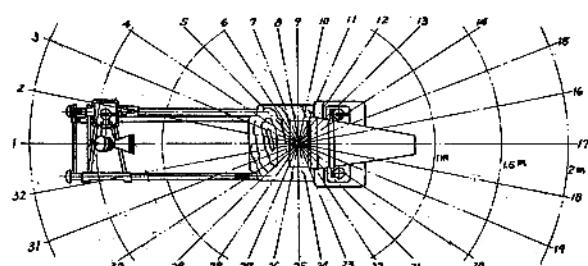
第9図



第10図

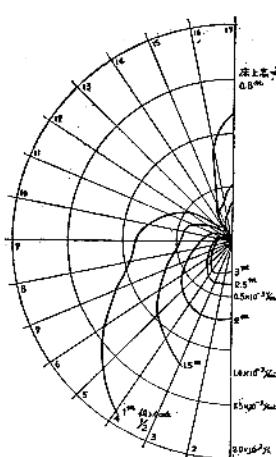
結果は凡て 100mAs の X線照射に於けるものに換算してある。

使用電圧 75 kVP, 焦點一螢光板間距離 150



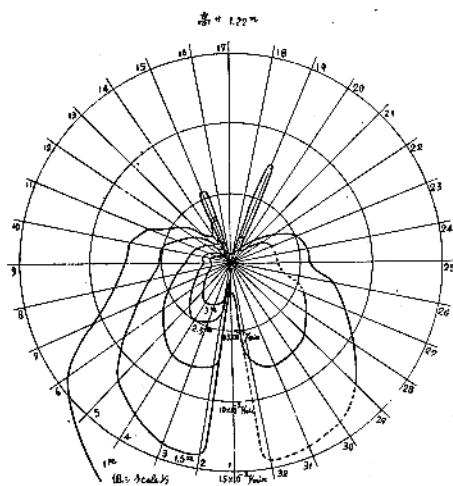
第11図

cm, 融光板の大きさ 30×40cm である。床上 0.8m, 1.22m, の各々の結果を示そう。(第12,13図)いづれにしろかかる分布が判明すれば之を危険線量の見地から吟味をすればよい譯である。上記2例からも知れる如く開放型間接撮影装置に於ては暗箱の周邊からの直射漏洩線の惹起する場合がある。これらを考慮した爲であ

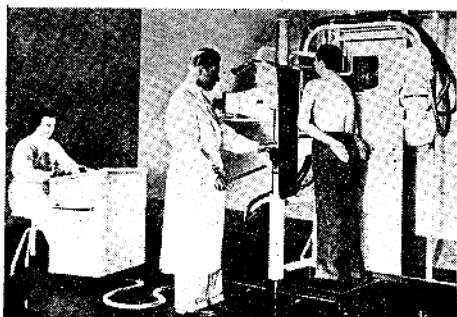


第12図

らう。Siemens 社の装置には一端に含鉛ゴムを附屬せしめて居り、成るべく患者の背面に來ない様にしてある。(第14図)危険線量を神經質に考慮し

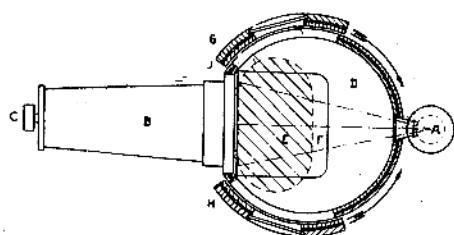


第13圖



第14圖 Siemens Halske Werk 製

た一例を挙げ様、こうなると本來の間接撮影の迅速度等に影響して來て、少なくも戰時型ではない。(第15圖)



第15圖 Koch & Sterzel 社製

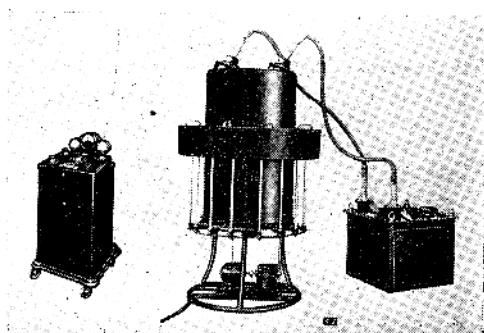
- | | |
|-------------------|--------|
| A: X線管 | B: 暗箱 |
| C: カメラ | D: 撮影室 |
| E: 被検者 | F: 踏台 |
| G; H: 観察用窓を有する出入戸 | |
| I: 鉛張りの容器 | |

櫻林氏もこれらの装置に就いての安全装置に対する案を提出されて居る。尙どの程度集囲撮影を

40) 櫻林：日本醫學放射線學會講演 昭和18年3月

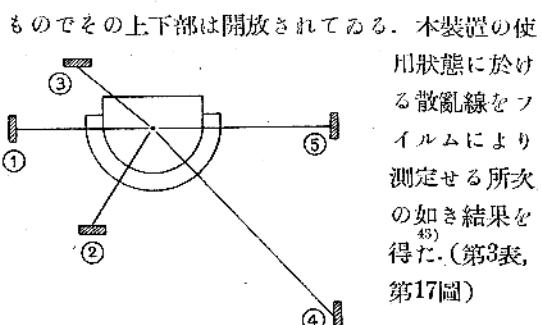
連續實施されるかを單に危険線量の立場からのみするとその位置にもよるが、實際測定では大略300、實驗的測定で100回の曝射で、被検者の體位矯正者に當るもの即ち主放射線と約40°の角をなしそれの距離での操作者は用心しないといけない事になる。之が若し焦點被検者の距離が遠くなり、距離も1mとなると1日1500~2100回なしでも安全である。要するに僅少な注意をすれば本装置に関しては全く安全であるといへるし今更問題とすることも入らない程度である。

(ii) ケルメット軸受装置 所謂單能透過用X線裝置として我國に於て最も早くその成績を挙げつゝあるものにケルメット軸受裝置がある。これはケルメット軸受を透過撮影するに際してX線管球を中心にして軸受を8ヶそな周圍に位置せしめる。X線は各々の軸受に對して細束となして投射せしめ、投射中軸受を廻轉する。フィルムは各軸受の内部に装着する。この裝置は第16圖に見る様な



第16圖 ケルメット軸受検査裝置

中央にX線管球を入れる



第17圖 測定位置圖

- 41) 櫻林：志賀氏と同様の裝置を用ひて測定してゐる。日本醫學放射線學會 3 776 (昭和17年)
- 42) 自家測定
- 43) 三菱名古屋〇〇〇製作所丹治技師の測定

第 3 表

No.	撮影検査個所		フィルム黒化 D.
	床 上	焦點ヨリノ 距 離	
1	1.45	1.85	0.77
2	0.60	1.30	0.935
3	1.85	1.20	1.4
4	1.05	20.80	0.62
5	1.75	7.00	0.8

X線管電圧は150kVであり、フィルムはサクラフィルム、之を鉛ゴムの板にて包み、窓孔をあけてある。露出時間45時間。(作業状態)である。被こゝではD₀が少しく大き過ぎる様であつた。即ちフィルムは鉛ゴムで被覆したとは云へ、未だ防線不足のためX線を感光してゐるのであらう。そこで全然新しい櫻フィルムを使用指定現象を行ひ、baseのD₀を測定した所0.19程度を得たので、之を使用した。被黒化と線量を求めるに際し實際の場合に近くするため管球電圧150kV、鉛1mm Filter 焦點—測定距離60cmで線量を測定し、フィルムは0.1r～0.5r迄になる様にX線を照射して黒化を調べた。其結果第4表の如くなる。

第 4 表

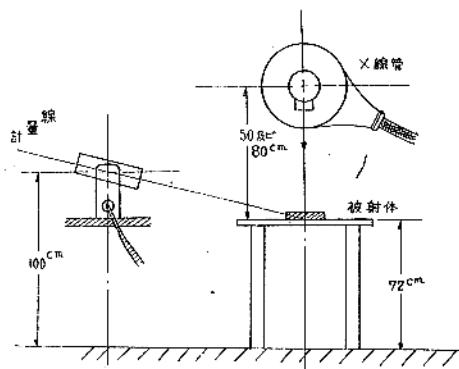
Film番號	1	2	3	4	5
黑化	0.58	0.75	1.21	0.43	0.61
線量	0.14	0.185	0.35	0.10	0.15

かくてこの最大値を示す No.3 を採り、露出時間 45 時間故 Mutscheller dose に達する迄には 642.8 時間となる。之により一日の作業を 10 時間と見ても毎日實施するも全く安全であることを確認出来た。

第 5 表

照射野	824cm ²			2100cm ²			7530cm ²		
焦點-機距離	50cm			80cm			152cm		
被射體 距離	A	B	C	A	B	°C	A	B	C
1 ^m	9.1	10.5		5.95	6.10	13.0	17.5	17.5	16.8
2	2.16	2.74	5.4	2.10	2.07	3.52	9.2	7.65	9.5
3	0.875	1.13	2.1	0.95	0.98	1.69	3.88	2.73	4.16
4	0.495	0.64	0.99	0.57	0.56	0.83	2.08	1.13	2.20
5	0.34	0.41	0.66	0.34	0.38	0.51	1.26	0.675	1.10

(iii) 工業用X線装置 工業用X線装置も之を危険線量の見地から2,3吟味したが、装置一つに就いては省略し、2,3實際に参考になると思はれる事を述べやう。人體の散亂に就いては先に述べたが、金屬材料の散亂もその種類により異なるのである。こゝではkX-200G型X線装置(200kV用)を用ひ、管球電圧200kV、管球電流4mA被射體よりの距離1m, 2m, 乃至5mで測定した、第18圖はその測定位置を示してゐる。こゝにA: 鐵板、B: 鑄鐵、C: Al(厚さ10cm)とする。



第 18 章

線量測定は電離槽を使用した。然して Mutcher-Herzberg 量との割合を測定した。

尚距離 2 m にて例へば鐵板 1 mm の遮蔽があればどの程度散乱線が減弱し安全となるかは第 6 表に示す如くになる。Al よりの散乱線が他に比し

第 6 表

被射體	遮蔽ナシ	1mm Fe
A	9.2	3.6
B	9.65	3.43
C	9.5	2.4

て吸収せられること大である。然し單に 1 mm Fe 位にてかくも n が少となることを見れば簡

單なる防禦により安全作業が行はれることが判らう。

VI. 結語、上記X線危険線量とその測定に關して概説した。防線材の諸性質に關してはふれなかつたが、割合に簡単なる注意を拂へば、現用のX

線装置に於ては殆んどX線の危険は考慮しないでもよいことにならう。X線装置使用者が危険線量の本質をわきまへ、不必要的資材を使用せず、適所に所要量を使用し、運用の萬全を期す上に於ていさゝか参考になる所あれば幸である。

〔講 義〕

X線分光學（其の五）

大阪帝國大學理學部 澤 田 昌 雄

（昭和十八年六月二十八日受領）

第七章 X線スペルトル寫真撮影の 補助手段

68. 高真空及高電壓装置

X線管を操作せしむるには高電壓を印加する前に高真空にしなければならぬ。このために硝子製又は鋼鐵製の油擴散ポンプ又は水銀擴散ポンプを用ひ、補助ポンプとしては廻轉油真空ポンプ又は水流ポンプを使ふ。補助ポンプと高真空ポンプとの間に二個の活栓を用ひ、その間に、水銀壓力計を封着して、補助真空の壓力を計る。補助真空溜として蒸溜水の瓶の如き籠入（破壊したときに安全なため）の大きな硝子容器を用ふるのがよい。高真空とX線管との間には水銀又は油の蒸氣及び水分を補集するために液體空氣によつて冷却する。X線管とポンプとは可撓性のトンバッカ管を用ふると硝子が機械内の衝擊で破壊する機會が少くなつて操作に便である。電壓は靜電壓計の他に簡単にX線管と並列に置いた火花間隙で測定出来る。このとき火花間隙の回路には相當の高抵抗を入れておくと強力な火花が飛ばなくてよい。

69. X線發生の手順

最初裝置の悉べての活栓は閉ぢて置く。次ぎに廻轉油ポンプを運轉して、後に油ポンプに近い活栓より順次に開いて行く。新たに次の活栓を開く前に水銀壓力計の読みによつて、廻轉油ポンプの到達し得る真空度になれるや否やを確める。

水銀壓力計の読みが補助ポンプの到達し得る限度になつた際に、真空溜をポンプの系より活栓を閉めて取除いて後、補助ポンプへの活栓をも閉鎖して水銀壓力計の水銀柱の變化を讀む。

數分間限に見える變化のないときにも、末だ相當空氣の漏りがあるから、この様なときに急いで、

高真空ポンプを加熱すると、水銀又は油を不純にする虞れがある。この様な空氣の漏りは先づ悉べての活栓を閉ぢて後數十分待ち活栓を順次に開く、壓力計の高さの變化で、その不良の個所が判る。アルコール又はベンゼンを漏洩の心配のある個所へ、脱脂綿又は筆を用ひて塗れば、ガイスレル管の放電の色が、桃色から青紫色に變化する場合があり、比較的容易に不良の場所を發見しうる。漏洩のある個所は密蠟、アピエゾン・コンバウンド（油粘土）、又はペイント（速かに乾燥するものを色分けして次回同じ個所には違つた色を塗ると塗り損ずる虞れが少くなる）を用ひて應急處置を講すればよい。

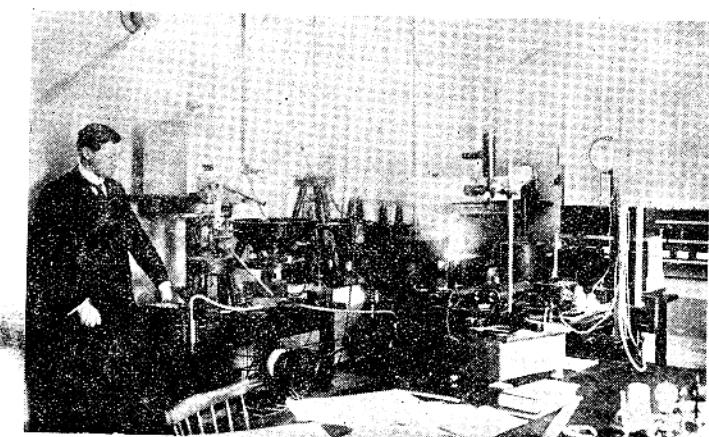
この様にして漏洩個所を少くして後、始めてすべての活栓を開いて、擴散ポンプを加熱するのである。この後に液體空氣を使用する。液體空氣の代りに、アセトンと同態炭酸又は冰と食鹽等を用ひても宜しい。

擴散ポンプがよく作用し出したときに、（これはガイスレル管が小さなネオン・サイン用變壓器又は感應コイルでは光茫を發せない様になることで豫め知り得）注意して高電壓を徐々に加へて行く、そして管電流を示すミリアンメーターを注意する。このとき電流計の指度は多くて 1mA 程度でこれは高壓側の冷却水を傳つて漏電するものによるので問題とならぬ。この程度以上にフレなければX線管の真空度は完全でこゝに到り、一度高電壓の印加を中止して、陰極のフイラメントを加熱し、ガイスラー管の光らなくなつて後對陰極の冷却水を通す。これで準備は完了したので、本式にX線を發生せしめ得る。對陰極が酸化物その他で瓦斯を發生するときは、ミリアンメータが突如として大きく振れ、電壓は急に降下す。このときは高電壓の印加を暫時中止し、ポンプの働くのを待つて後又電壓を徐々に上昇せしめる。このとき

陰極加熱電流は少し前より減少しなければならない場合が生じる。上記の様にしてX線管が静かに調子よく動作し出したときに、補助真空溜の栓を開いて真空系に絡ぐ、この状態では時に補助ポンプを停止せしめてよい場合がある。

第55圖は Siegbahn の X線分光學研究室で、傍に立てるのは M. Siegbahn 教授であり、X線分光學の研究に依り Nobel 賞を受けられた人である。

第 55 圖



70. X線吸收スペクトルの試料製作法

X線の發射スペクトルの試料に就ては既に、第三章第36節對陰極試料取扱法の項に詳しく述べたから本節では吸收スペクトルに就て、試料取扱の注意を述べる。

試料は次の様な方法で製作出来る。

a) 微細な粉末にした試料を薄いザボン・ラック（セルロイドを酢酸アミルとアセトンの混合液に溶かした液）と混合して、これを水平な硝子板上に注いで薄い吸收膜を作る。又は粉末を揮発性の液によく混合又は溶解し、濾紙上に沈着せしめる。

b) 真空中で試料を陰極線の衝撃又はフライメントによって加熱し蒸発せしめ、アルミニウム箔上に沈着せしめる法で、これは第3章第36節中第28圖の如き裝置で行へばよい。最も簡単には對陰極上にモリブデン製の皿を載せて、その中に試料を入れ、陰極線で衝撃すればよい。

c) 金屬は箔として用ひ得る。

d) 分光すべき結晶自身に含まれる元素の吸收スペクトルは特別の吸收膜を用ひず、最も鮮かに

撮影し得る一方法である。但しその元素を含む結晶の格子面距離と吸收端の波長との關係上如何なる場合にも應用は出來ない。

71. 吸收層の厚さの決定

最も美事な吸收スペクトル即吸收端の微細構造又は吸收線を得るために、吸收層の厚さを適當に選ばなければならぬ。これを實驗的に見出すには多大の労力と長時間とを要するが、大體は次

様に計算で見當が付けられる。即吸收端の兩側に於ける強度の差を最大ならしめる様にすればよい。この強度の差を S とし、吸收層に入射する X線の強度を J_0 、層の厚さを x 、及び μ_1 及び μ_2 を夫々吸收端の長及短波長側の吸收係数とする。然るときは

$$S = J_0 (e^{-\mu_1 x} - e^{-\mu_2 x}) \quad (71.1)$$

S が最大なるためには $\frac{dS}{dx} = 0$ より、吸收層の最適の厚さ d として

$$d = \frac{\log \mu_2 - \log \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}, \quad (71.2)$$

を得る。 μ_1 及び μ_2 は Jönsson の吸收法則より計算出来る。¹⁾

72. Jönsson の吸收法則

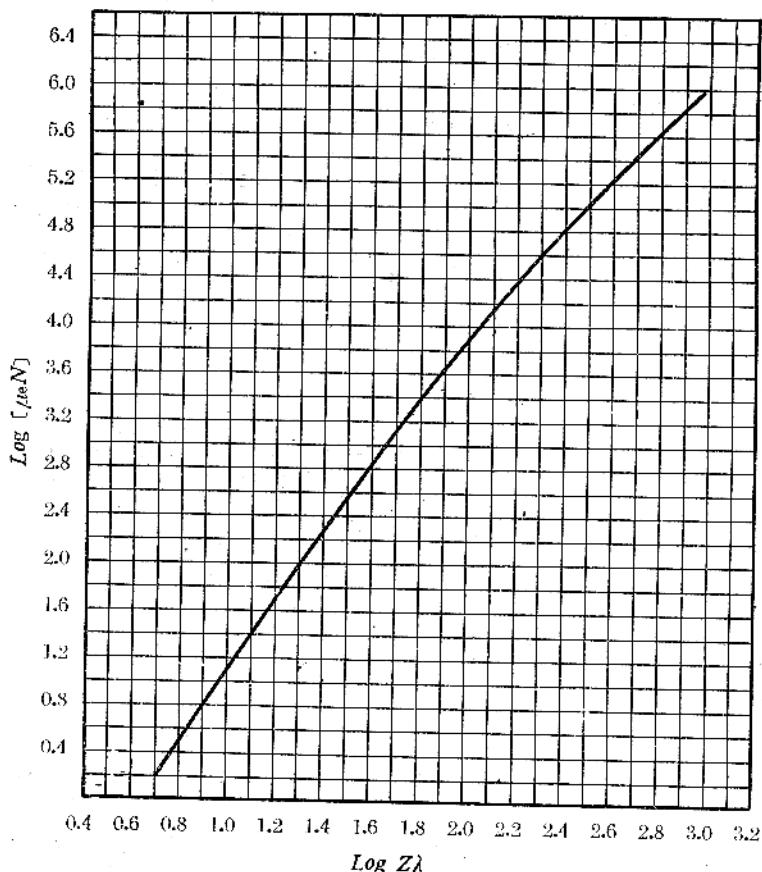
Jönsson は一個の電子に依る吸收を示す電子吸收係数 μ_e を導入した。これは

$$[\mu_e \cdot N]_K = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_K \cdot \frac{A}{Z}, \quad (72.1)$$

にて表されるものである。茲に N はアボガドロー數で、 μ は普通の吸收係数、 ρ は吸收層の厚さ、 A は原子量、 Z は原子番號である。 K は K 吸收曲線及びその延長線曲線上のものに關するものの意を表す。Jönsson の實驗的法則によれば、 μ_e は $Z\lambda$ のみの函數である。即吸收物質如何に關せず、 $Z\lambda$ の等しい値に對しては同一の μ_e を與へると云ふのである。但、 λ を \AA 單位に取るととき、散亂による補正が大して重要でない場合に、(即 $Z\lambda$ が 8 より

1) E. Jönsson: *Dissertation Uppsala* p. 101 (1928); A.H. Compton; S.K. Allison: "X-Rays in Theory and Experiment" p. 540 (1935).

第56圖



り大きなときに), 成立するものである。この法則によると, 任意の物質の任意の波長の質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ の概略値を簡単に定め得。Jönsson の吸収法則を図示したものが第56圖である。

更に Jönsson に依つて L_I 吸收曲線及 L_{II} 吸收曲線に關する $(\frac{\mu}{\rho})_{L_I}$ 及 $(\frac{\mu}{\rho})_{L_{II}}$ の値は $(\frac{\mu}{\rho})_K$ の値を $\frac{E_K}{E_{II}}$ 及 $\frac{E_K}{E_{I_{II}}}$ にて割れば得られることが示されて居る。茲に E_K , E_{II} 及 $E_{I_{II}}$ は夫々 K - L_I 及 L_{II} のエネルギー水平の値である。

73. 吸收層の最適の厚さの計算

今一例として非常に弱い L_I 吸收端を得るためにの條件を求める。このとき μ_1 は吸收端の長波長側の吸収係数であるから, L_{II} 吸收曲線上のもの; μ_2 は短波長のものとしたから, L_I 吸收曲線上の値を夫々 L_I -吸收端に接近した波長に相當して取らねばならぬから,

$$\mu_1 = \rho \cdot \frac{Z}{A} \cdot (\mu_e \cdot N)_K \cdot \frac{E_{II}}{E_K},$$

$$\mu_2 = \rho \cdot \frac{Z}{A} \cdot (\mu_e \cdot N)_K \cdot \frac{E_{I_{II}}}{E_K}.$$

これらの値を(71.2)に代入すれば

$$d = \frac{A \cdot E_K}{\rho \cdot Z \cdot (\mu_e N)_K} \times \frac{\log E_{II} - \log E_{I_{II}}}{E_{II} - E_{I_{II}}}, \quad (73.1)$$

となる。

實例として W (74) の L_I -吸收端に應用すれば, L_I -吸收端の波長は $\lambda = 1.0205\text{\AA}$ であるから $Z\lambda$ の値は 75.517 で, $\log Z\lambda = 1.8780447$ であり, 第56圖よりこれに對する $\log_{10}(\mu_e N)_K$ は 3.6 となり, $(\mu_e N)_K$ は 3982 となる。この値及びエネルギーを R 單位にてはかり, 夫々 $E_{II} = 5113.4$, $E_{II} = 893.0$ 及 $E_{I_{II}} = 850.6$ として, (73.2) 式に代入すれば, タングステンの L_I 吸收端を撮影する際の最適の吸收層の厚さとして $d = 1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$ を得る。

第八章 X線スペクトル

74. 緒 言

Barkla はアルミニウムに依り, 各元素より發射される X線を吸收せしめて, X線にはその透過力の異つた二種類の X線があることを示した。しかもこの二種類の X線の透過力は原子番號と共に増大し, 化合の状態には依存せぬことを示した。これ等に彼は K 及 L 放射線と名付けた。その後 Laue 及 W.H. 及 W.L. Bragg の研究の出る迄は, これらの X線はこの吸収係数で言ひ表はされて居た。X線が結晶に依つて分光され, 始めてそれらの X線が波長の項で言ひ表はされ, 又 Barkla の研究も擴張された。X線の波長は 1913 年に Moseley²⁾ は元素の“高周波スペクトル”の題目の下に系統的に研究した, 即 Ca(2), Se(21), Ti

2) H.G.J. Moseley: Phil. Mag. 26 1-24 (1913);
27 703 (1914)

(22), V(23), Cr(24), Mn(25), Fe(26), Co(27), Ni(28), Cu(29) 及 Zn(30) の K 放射線の波長を決定して、それらは二本の線よりなり、強いものを α 線、弱いものを β 線と名付けた。後の論文では L 放射線は更に複雑なることを示した。これらの研究の結果、有名なる「モーズレーの法則」即「各X線の振動数は近似的に、これを發射する元素の原子番号の平方根に比例する」ことを發見した。 $K\alpha$ 線の振動数を ν とし、 Z を原子番号とすれば

$$\frac{\nu}{R} = \frac{3}{4}(Z-1)^2 = (Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (74 \cdot 1)$$

で $R = 109737 \text{ cm}^{-1}$ は普通の分光學で Rydberg 常數と呼ばれる。この結果は、X線の發射スペクトル線は一つの量子状態へ電子が轉移することに起因すると見做されることの有力な支持となる研究である。Moseley のこの獨創的な研究以来、X線分光學の知識は増大し、殊に Siegbahn の研究に依つて、吾々は元素のX線スペクトルの正確な知識を得、又これらの測定より、各原子中の電子分布及そのエネルギー準位の精確な知識を得た。

75. X線發射スペクトル

Moseley の研究を續けて、他の研究者達は重い元素の $K\alpha$ 及 $K\beta$ 線は、又二本の強い接近した二重線 α_1 , α_2 及第二の二重線 β_1 , β_2 及び更に弱い β_3 線であることを發見した。

又 K 型X線の様に Barkla によつて發見された L 型X線も亦複雑で、三群より成立して居る。これらの中の第一群の主なスペクトル線は β_8 , β_4 , γ_2 , γ_3 及 γ_4 で、第二群は γ_1 , β_1 , γ_5 , γ_1 , γ_8 及 γ_6 であり、第三群は γ_1 , α_2 , α_1 , β_6 , β_2 , β_7 及 β_5 である。此等のものは夫々これを勘起するに適った電壓が必要である。例へば Pt では實測の結果全體の L 系列のスペクトルを勘起するには、12,000V の電壓を要し、第二及第三群のみは 11,600V であり、10,200V では只第三群のみが表れる。 M 系列は更に複雑で五群よりなる。 N 及 O 系列は重い元素のみに見出される。各系列に於て、原子番号が大となれば觀測されるスペクトル線の數は増える。最も重い元素では L 系列は 20 数本の線より成立して居る。 $K\alpha$ 線に對する (74・1) に對應して L 系列の $L\beta_1$ 線は

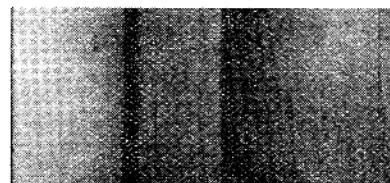
$$\nu = R(Z-7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (75 \cdot 1)$$

で表される。

76. 吸收スペクトル

1916年に M. de Broglie によつて撮影された X線スペクトル寫眞に常に黒化度の急激な變化が認められた。これはその後判明したところによれば、寫眞感光乳剤中での銀及臭素の選擇吸收に依るものであつた。元素のX線スペクトルは一般に光學の範圍のもの様に線スペクトルではないので、

第 57 圖



長波長側で鮮銳に限られた所謂「吸收端」をもつて居るのである。第 57 圖は Cr の K 吸收端のスペクトル寫眞で右側に向つて波長は増大して居る。 K 吸收端は單に一つ存し、 K 發射スペクトルの最短の波長のものより少し短い波長の所に現れる。 L 吸收端には、 L_I , L_{II} , L_{III} があり、 L 型發射スペクトルの三つの群に對應する。同様に M 系列には五つの吸收端があり、 N には七つある筈である。これらの吸收端の波長を測定すれば、これは原子番号 Z と共に、發射スペクトルと同様な關係にある。即 $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ と Z との關係は近似的に直線であり

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = Z - 3.5 \quad (76 \cdot 1)$$

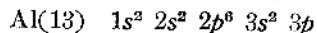
で表される。精密に測定すれば直線ではないことが知られて居る。（第 80 節参照）

これらの吸收端は X線スペクトルに於ては非常に重要であつて、原子内部での X線發生機構の手懸りとなるものであつて、又後述の様に各原子内の電子の分布を決定するものである。

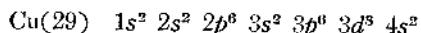
77. 原子の構造と X線スペクトル

原子内の電子は分類されて、夫々の電子殻（電子の軌道）に歸屬して居る。同一の電子殻に屬するものは同一の主要量子數 n を有し、第一殻は $n=1$ であり、第二殻は $n=2$ であると呼ぶ。

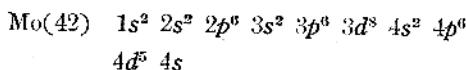
この電子殻には夫々 $2n^2$ 個の電子を收容し得る。上の $n=1, 2, 3, 4, \dots$ に應じて夫々X線スペクトルでは K, L, M, N, \dots 電子殻と云ふ。任意の n 殻の電子は更に細かく分類される。この更に細別された組は、夫々皆同一副量子數 l を有す。この副量子數 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ の電子を夫々 s, p, d, f, \dots 電子と名付ける。例へばアルミニウムではその各電子殻への電子の分布状態は、



であり、銅の原子では

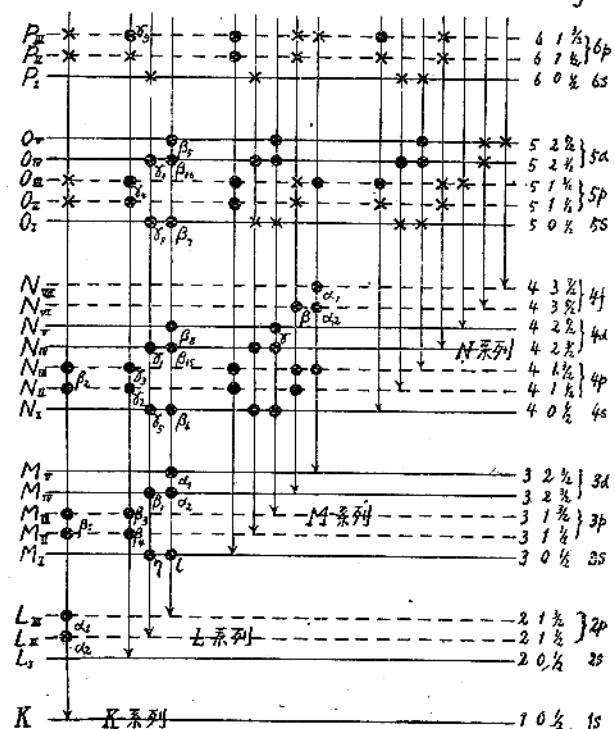


であり、モリブデンでは



であつて、右肩の細字は同一の量子數 (n, l) を有する分殻に屬する電子數であり、これの總和が該電子の總電子數即原子番號であつて格弧内に示すものとなる。最近の原子構造論に依れば、各原子状態は、取去られた電子の四つの量子數 n, l, j 及 s に依つて特徴付けられる。この内 n, l は前既の主要及副量子數で、古典的に云へば電子の軌道の大きさ及び形を定めるので、

第58圖

X線準位

$\sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$ はその軌道の角運動量である。 \hbar はプランクの定数である。 l が電子の原子核の周囲の公轉運動に附隨した角運動量を測るに對し、量子數 s は電子のスピン即自轉運動に附隨した角運動量に關する量子數で、その大きさは $\sqrt{s(s+1)}$ $\frac{\hbar}{2\pi}$ である。 s は $\pm \frac{1}{2}$ の値を取る。量子數 j は内部量子數で電子及そのスピンの合成角運動量である。量子數 l, j 及 s の間には、 $j = l \pm s$ の關係があり、 l は常に n より小である。故に K 殻は $n=1$ で $l=0$ 、 $j = \frac{1}{2}$ である。これを K 準位と云ふ。

L 殻は $n=2$ で l は 0 又は 1 で、 $l=0$ のときは j は $\frac{1}{2}$ であるが、 $l=1$ のときは j は $\frac{1}{2}$ 又は $\frac{3}{2}$ である。この様にして、 L 殻は n, l, j の値が $20\frac{1}{2}, 21\frac{3}{2}, 21\frac{5}{2}$ の三つの L 準位がある。同様に M 準位は n, l, j が $30\frac{1}{2}, 31\frac{1}{2}, 31\frac{3}{2}, 32\frac{3}{2}, 32\frac{5}{2}$ の五つがあり、實驗上よりも五つの吸收端として觀測されて居る。發射X線スペクトルはこれらの準位の間の電子の轉移であつて、これには選擇規則がある。最近の波動力学に依れば n が變化し、 l が $\pm 1, j$ は不變化か又は ± 1 變化するもののみが許容せられて居る。このエネルギー準位と選擇規則によつて觀測された主な線が説明されて居る。

これらの關係は第58圖に詳しく述べて居る。

78. X線スペクトルの説明

最も簡単な説明は W. Kossel に依つてなされた。X線が物質に入射すれば、ある限界振動數 ν_0 よりも大なる振動數のものは吸收せられ、低い振動數のものは、その強度を減することなしに、吸收膜を通る。この際、X線より吸收したエネルギー $h\nu_0$ 又はこれより大なるものは電子を原子より放出するため用ひられ、この電子を光電子と云ふ。それ故に各元素に於て觀測される K, L, M 吸收端は原子中の K 殻、又は L, M 殻中の何れかより一個の電子を放出するに足るエネルギーに相當する。次に第二段階として、この電子の放出によつて生じた空所を再び充さなければならぬ。例へば、

中性の原子から1s電子を取去れば、原子はより高いエネルギーの状態（Kエネルギー準位とよばれる）となる。この空所は、L又はM,N等の外部の殻の何れかの電子に依て充される。今 $\nu_K, \nu_{L_1}, \nu_{L_{II}}, \nu_{L_{III}}, \dots$ を以つて K, L₁, L_{II}, L_{III}, ……吸収端に附隨せる振動数とすれば、 $\hbar\nu_K, \hbar\nu_{L_1}, \hbar\nu_{L_{II}}, \dots$ は、夫々の電子殻より原子の外部へ一個の電子を夫々取除いた原子のエネルギーで、原子がK_a線を出したときは、その放出前はW_Lで、放出後のエネルギー状態はW_Kであるから

$$\hbar\nu_{K\alpha} = W_K - W_L$$

同様にK_B線は電子がM準位よりK準位を直接充するもので

$$\hbar\nu_{K\beta} = W_K - W_M$$

La線はM準位の電子がL準位を充するもので

$$\hbar\nu_{L\alpha} = W_L - W_M$$

これら2式よりK及びL發射線の振動数の間には

$$\nu_{K\beta} = \nu_{L\alpha} - \nu_{K\alpha}$$

の関係がある。これはRitzの結合則の一例である。

79. X線スペクトルの二重線

K_{a1}及K_{a2}はK-L_{III}, K-L_{II}の轉移に相當するもので、この二重線のエネルギー差即振動数の差は二つの吸収端L_{II}及L_{III}のそれらの差に等しい。この様な對は(η, l), (β_1, α_2), (r_5, β_6), (η_1, β_3)及(r_6, β_5)であり、これらの對の振動数の差はL_{II}, L_{III}-準位の差に等しい。これは實驗的に確められて居るので、この種の二重線は、lの値が同一で、jの値が異つて居る準位より又はそれらのものへの轉位に相當するもので、**スピン二重線又は相対性二重線**或ひは規則二重線と云ふ。

今例へば、L電子の運動を考へると、この電子は近似的にクローム電場にあると考へられ、このとき内部のK電子は原子核の所にあると考へてもよいので、原子核の電氣量Zは約2だけ減じたものとされ、有效にL電子に働くものはZ-2であると考へられる。かく考へればL電子のエネルギーは

$$W = \frac{R(Z-\sigma)^2}{n^2} \quad (79.1)$$

となり、L電子の場合n=2及 $\sigma=2$ とせばよい。

σ をば上の意味で遮蔽定數と云ふ。同様にM電子は原子核より八個のL電子及二個のK電子によつて遮蔽されるのである。上述のものは、考察中の電子より内部にあるものによる遮蔽で、この意味で**内部遮蔽定數**と云ふ。

この他に外部電子による遮蔽が考へられるので、これを**外部遮蔽定數**と云ふ。これは一般に内部のものに比し小で無視してもよい。

波動力學によれば、量子狀態n,l,j,sのエネルギーWは近似的に

$$W = \frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} + a^2 \frac{(Z-s)^4}{n^8} \left\{ \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} - \frac{j(j+1)-l(l+1-s(s+1))}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right\} \quad (79.1)$$

で表される。茲に $a^2 = 5.30 \times 10^{-5}$ である。 $(Z-s)$ は有效な原子核電荷の四乗の平均値であつて、SはZに無關係であるが、 σ は外部電子の數Zにて多少變化する量で、Zの函数である。即

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{n^2}{Z-\sigma_0} \sum_i \frac{Z_i}{\rho_i} \quad (79.2)$$

である。茲に σ_0 は問題にせる電子よりも内部にある内部電子により原子核の電子を遮蔽する度合を示す定數で、(79.2)式第二項は外部電子の影響を表す項で、 ρ_i は水素軌道の半径を單位としたときの軌道の半径を單位とした軌道半径である。 Z_i はi電子殻の電子數である。今スピン二重項を考へれば、jを夫々 $l+\frac{1}{2}$ 及 $l-\frac{1}{2}$ と置いたものの差を取ればよいので、このときの振動数の差は

$$\Delta \left(\frac{\nu}{R} \right) = a^2 \frac{(Z-s)^4}{n^8} \left(\frac{1}{l(l+1)} \right), \quad (79.3)$$

となる。この値はX線スペクトルの全範囲及び水素のスペクトルに對する二重項の開きの實驗値とよく一致す。(79.3)を規則二重線の法則と云ひ、スピン二重線に對して、それらの振動数にて表した開き $\Delta\nu$ は近似的に有效原子番號 $(Z-s)$ の四乗に比例することを示して居る。

他の型の二重項はlが1だけ異り、nの同一なものである。このときは近似的に

$$\frac{\nu}{R} = \frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} \text{ 及 } \frac{\nu'}{R} = \frac{(Z-\sigma')^2}{n^2},$$

$$\text{より } \Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{\sigma - \sigma'}{n} = \text{定數} \quad (79.4)$$

となる。 σ 及 σ' は第一近似としてZに無關係で

あるから、 $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ とZとの關係を圖示したものを作れば、この種の二重項は平行となり、遮蔽二重項又は不規則二重項と云ふ。(79.4)式を不規則二重項の法則と呼ぶ。これはHertzによつて見出されたものである。 L_{I} と L_{II} -吸收端の如きはこの例であつて、上の如き圖表では平行となる。反之、 L_{III} は L_{I} , L_{II} 曲線よりZが増すにつれて離れる。即 L_{II} 及 L_{III} は(79.3)式に従ふスピン二重項であるためである。

80. 原子内の電子の分布

前に第76節その他に於て、Moseleyの法則即 $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ をZの函数として描けば略々直線となることを述べたが、精確に測定すれば、それらの直線には不連續な點があつて、之に相當する原子番號の元素に於て順次に新しいエネルギー準位が形成される。この關係は $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ の代りに $\sqrt{\frac{\nu}{R}} - (aZ + b)$ を用ひ、この量最少にする様にa及bを選んでおく。この様な曲線は夫々略直線となり、各直線の部分は特定の準位の電子で充されて行く元素の群に對應する。即 L_{II} , L_{III} の曲線をとると、L準位の充満されるZ=10迄は直線で、13より18迄は又直線であつて M_{II} , M_{III} 準位が順次に満されて行き、21より29迄は又別の一直線となり、こゝでは M_{IV} , M_{V} が充されて行くのである。この様にして得た曲線より各準位の電子の數が定められ、又Zが増せば、どの準位が充されるかが判明する。このことは又次の如く考へても了解出来る。

第72節の(79.2)式に於て一つの元素より他の元素へと變つたときZが1だけ變化しても大した變化はない。只(79.2)式の第二項が

$\frac{n^2}{(Z-\sigma_0)\rho_i}$ だけが増加するのみで、殊に附加電子が外部軌道へ行く場合はこの變化はあまり、大くはない。元素より次の元素へと順次同一の電子殻へ附加されるときはその變化は一様で、(79.2)式第二項への寄與は一様でMoseley曲線は直線である。然し、次に附加される電子が内部軌道(n の小なる殻)へ入つたときは、この量は急激に變化し、傾斜の割合が變化する。このことは M_{IV} , M_{V} (3d)電子殻はZ=21で充され始め、Z=29で充満し、又舊の傾斜を取る事實で示されて居る。

同様な影響は N_{IV} , N_{V} (4d)ではZ=39よりZ=46迄、 N_{VI} , N_{VII} (4f)では58より71迄の元素に現はれる。

Z=47及57の近くでM, Nの準位の曲線の不連續となるのは次の様にして説明される。即47より曲線は始まるが、このとき電子は N_{IV} , N_{V} , N_{VI} , N_{VII} 準位が空位であるに拘らず O_{I} 準位へ行く。次ぎに N_{IV} , N_{V} 準位が充され、續いて O_{II} , O_{III} 及 P_{I} 準位が充されCe(58)になって始めて電子は N_{IV} , N_{VII} (4f)電子殻へ這入るので、このために(79.2)の第二項に大きな變化がある。Z=58より71迄はこれらの内部電子殻4f準位が充されて行くのであって、稀土類元素はこの様に内部の電子殻が充されて行くために化學的性質がよく類似して居ることが説明出来る。

この様にしてX線の實驗値より決定された電子の分布はPauliの原理(四つの量子數n, l, j及m; $m = \pm j, \pm (j-1), \pm (j-2)$ 等の各組合せに對する状態に只一個の電子より以上は存在しないと云ふ原理)によく適合す。この原理によれば、 M_{IV} 準位では、 $n=3, l=2, j=\frac{3}{2}$; $m=\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ で最大四個の電子が M_{IV} に存在し得ることになり、 M_{V} 準位では $n=3, l=2, j=\frac{5}{2}$, $m=\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}$, $\pm\frac{1}{2}$ で最大6個の電子が存在し得るものである。

即3dには10個の電子が存在し得るものである。

81. 発射スペクトル線の強度

X線スペクトルの絶対強度Iと、X線管へ印加する電圧Vとの間には

$$I \sim (V - V_0),$$

なる關係があつて、茲に V_0 はそのスペクトル線を出す吸收端の波長に相當する勵起電圧である。それ故に原子の同一の電子群に屬する即同一の吸收端を有して於るスペクトル線の間の強度を比較するには任意の勵起電圧でよいが、然らざる場合には各線の屬する吸收端に相當する電圧に各々相等しい電圧を加へたものを夫々の勵起電圧に取れば、それらの線の強度は直接比較することが出来る。

X線スペクトルの相對的強度の測定は前述の如く寫真法計數管法又は省略したがイオン槽法によ

つて出される。波長の差が小なるとき即 $K\alpha_1, \alpha_2$ 又は $L\alpha_1, \alpha_2$ 等の各二重線の強度比を求むるに際しては實驗上の困難は少いが、スペクトル線の波長差が大なれば、困難は大で正確な値を得ることは困難である。次にスペクトル線の強度の理論と實驗との比較を概観しよう。

光學スペクトルの電子轉移の際の選擇律はその儘X線スペクトルの場合にも適用されるので量子數 n, l, j のものに對して、

$$\Delta n = \text{任意}, \Delta l = \pm 1 \text{ 及 } \Delta j = \sigma, \text{ 又は } \pm 1$$

である。然しこの悉べの轉移のものが觀測された譯ではない。特に L_I より L_{II} , L_I より L_{III} の轉移は多くの人によつて研究されたが見出されて居らぬ。量子力學に依ると, i なる狀態より f なる狀態へ電子が轉移した際のスペクトル線の強度を $I(i, f)$ とし、發射されるスペクトル線の振動數を $\nu(i, f)$ とすれば、

$$I(i, f) \sim \nu^4(i, f) F_i g_i P^2(i, f) \quad (81 \cdot 1)$$

て表はされる。 F_i は原子が外部よりエネルギーを得て i なる狀態を取る確率で純粹に熱的に勵起されるとときは、 F_i は Boltzmann の分布則の形をとるのである。 g_i は當該狀態の統計的重價と云はれるもので、その狀態を生じ得る可能な電子分配狀態の異つた方位配置の數である。従つて $F_i g_i$ が i なる初狀態の原子數に比例する量である。量子數 j にて定められる狀態の統計的重價は $2j+1$ で例へば L_m は $j = \frac{3}{2}$ で、その統計的重價は $g_m = 4$ である。 $P(i, f)$ は假想的の調和振動子の振幅であり、一つの行列の“行列元素”で、X線發射を與ふるために、結合した二つの狀態の電氣能率と見做されるものであつて、 $i=f$ のときは直觀的に電氣能率と考へられる。 $K\alpha_1$ 及 $K\alpha_2$ 線を考へると、兩者は夫々波長は接近して居り、 ν^4 の項は共通で、スペクトル線の強度は L_m 及 L_n の統計的重價に比例し、 $K\alpha_{1,2}$ の強度比は

$$\frac{P^2(K\alpha_1)}{P^2(K\alpha_2)} = \frac{2}{1} \quad (81 \cdot 2)$$

で同様に取扱へるのは他の二重線 $L\alpha_1\alpha_3, L\alpha_1\alpha_2$ 及 $L\beta_2\beta_{15}$ で實驗とよく一致す。

次に Burger-Dorgelo の總和の法則と呼ばれるものがある。この法則は、今初狀態又は終狀態の細別なくしたものとする。然るとときはその波長が同一となるべきスペクトル線の $g_i P^2(i, f)$ なる量の和は細別した狀態の統計的重價に比例することを述べたものである。今之を $L\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ なる線に應用するも今 M_{IV}, M_V の項の開きを無視すれば、 $L\alpha_1$ 及 $L\alpha_2$ はその波長等しくその $g_i P^2(i, f)$ の和

は $g_{Lm} P^2(\alpha_1) + g_{Lm} P^2(\alpha_2)$ となり、これは g_{Lm} に比例し、残りは $g_{Lm} P^2(\beta_1)$ にして、これは g_{Lm} に比例す。故に

$$\frac{g_{Lm} P^2(L\alpha_1) + g_{Lm} P^2(L\alpha_2)}{g_{Lm} P^2(L\beta_1)} = \frac{g_{Lm}}{g_{Lm}} = \frac{2}{1} \quad (81 \cdot 3)$$

次に L_n, L_m の開きを無視し、一致したものとすれば、同様に $L\alpha_2$ 及び $L\beta_1$ の波長は歸一し、それ等の $g_i P^2(i, f)$ の和は g_{MIV} に比例し、残りの $L\alpha_1$ のものは g_{MV} に比例するのだから

$$\frac{g_{Lm} P^2(L\alpha_2) + g_{Lm} P^2(L\beta_1)}{g_{Lm} P^2(L\alpha_1)} = \frac{g_{MIV}}{g_{MV}} = \frac{2}{3} \quad (81 \cdot 4)$$

上の二式より $L\alpha_1, L\alpha_2$ 及 $L\beta_1$ の強度比は
 $g_{Lm} P^2(\alpha_1) : g_{Lm} P^2(\alpha_2) : g_{Lm} P^2(\beta_1) = 9 : 1 : 5$

で實驗値は

	α_1	α_2	β_1
W (74)	9 : 1	4.7	
Ag (47)	9 : 1	5.3	
Mo (42)	9 : 1	2.8	

實驗値と理論値は、夫々に ν^4 の補正をなしても一致せぬ。これは測定せる強度は轉移確率ではなく、初狀態の壽命と轉移確率の積に比例するので L_I の壽命は $L_{II, III}$ よりも小であること、又は螢光收量（X線の照射を受け例へばその内 n_K 原子が一秒間に K 電子殻より電子を失へるものとす。この n_K 原子の中 n_1 個は $K\alpha_1, n_2$ 個は $K\alpha_2$ 等のスペクトル線を發射するものとすれば、

$$w_K = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_K}$$

を K 準位の螢光收量と云ふ）が L_I 及 $L_{II, III}$ の狀態で異なることによつて説明した。

又原子番號とスペクトル線の相對的強度の變化も興味があり、終狀態を占むる電子數に變化があれば、強度に變化あることを觀測して居る。例へば W (74) より U (92) 迄に於ける $L\beta_5$ と $L\beta_1$ の如きもの Mo (42) より Pt (79) 迄に於ける $L\beta_2$ の $L\beta_1$ の強度比の如き場合である。

同一の二重線のスペクトル線の強度の和と他の二重線の強度の和に對する比

$$a_1 + a_2 + \beta_1 : l + \gamma : \beta_3 + \beta_4$$

の計算あれど、實驗とは完全に一致せぬ。

4) H. Bethe: "Handbuch der Physik" 2nd Ed.
Vol. 24 No. 1 468 (1933)

5) M. Bötzkes: Z. Physik 89 667 (1934)

6) G. Wentzel: Naturwiss. 14 621 (1926); F. C. Hoyt: Phil Mag. 46 135 (1923)

本邦に於けるX線學に 關する文獻 (其の十)

- Aluminium 板の性質 堀口貞雄: 航空研報 11 194 (昭11, 1936)
- 硝酸纖維類の構造(第1—第4報) 石原昌訓: 工化 39 119 (昭11, 1936)
- 硫酸亞鉛溶液より析出する鹽基性鹽の化學的組織 射和三郎: マツダ 11 (2) 15 (昭11, 1936)
- 増感紙 射和三郎: 特許公告 No. 4649 昭和11年12月2日
- 石膏結晶内の Lumineszenztrager の分布 岩瀬英一: Bull C.S.J. 11 475 (昭11, 1936)
- 錫青銅に關するX線的研究 伊澤猛三郎: 鐵鋼 22 960 (昭11, 1936)
- 珪酸鑄造岩鑄物及び火成岩熔體の粘度 可兒弘一, 細川菊男: 電氣試報 39 1 (昭11, 1936)
- 絹 Fibroin の化學的研究(I) Fibroin A 及び Fibroin B 金子英雄, 小松忠一郎: 農化 12 101 (昭11, 1936)
- 絹 Fibroin の化學的研究(II) Fibroin 成分の一般性 金子英雄, 小松忠一郎: 農化 12 800 (昭11, 1936)
- 土壤膠質物(第1報) 土壤膠質物のX線分析成績 川村一水, 船引眞吾: 土壤肥料 1 281 (昭11, 1936)
- 長野縣山口村產變種ジルコン(山口石)東洋產含稀元素鑄石の化學的研究(其23) 木村健二郎, 弘中佳夫: 日化 57 1195 (昭11, 1936)
- 長野縣山口村產ガドリン石 東洋產含稀元素鑄石の化學的研究(其24) 木村健二郎, 宮本益夫: 日化 57 1200 (昭11, 1936)
- 朝鮮津坪里及福辰山產 Zircon の化學分析 附: 本邦產 Zirconium 鑄物の Hafnium 含量。東洋產含稀元素鑄石の化學的研究(其25) 木村健二郎, 田中一雄: 日化 57 1205 (昭11, 1936)
- アルミニウムカルシウム(第6報) アルミニウム三石灰の水和作用 近藤清治, 山内俊吉: 燕協 44 316 (昭11, 1936)
- Alumin-酸カルシウム(第7報) Alumin 酸三石灰等軸晶系水和物と小柳氏の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ との比較 近藤清治, 山内俊吉: 燕協 44 459 (昭11, 1936)
- Concrete よりの侵出物(第1報) 近藤清治, 山内俊吉: 燕協 44 547 (昭11, 1936)
- 本邦產Portland Cement 烧塊組成のX線的研究(第1報) 近藤清治, 山内俊吉: 燕協 44 638 (昭11, 1936)
- 瓦斯及蒸氣の透電恒數(第6報) 久保昌二: Sc. P. 30 167 (昭11, 1936)
- 幾何學的に見たるX線の干涉 丸江仁: 東北理報(本多記念號) 99 (昭11, 1936)
- 更生絹絲の強伸度とそのX線圖 侯野仲次郎, 中本實: 工化 39 406 (昭11, 1936)

- 種々の纖維構造の示すX線圖(第1—2報) 侯野仲次郎: 工化 39 974 (昭11, 1936)
- OPbCrO_4 の結晶 松本徳智: 工化 39 347 (昭11, 1936)
- Alkali-纖維素のX線的研究 松本徳智, 堀準一: 工化 39 369 (昭11, 1936)
- 水和纖維素のX線的研究 松本徳智: 工化 39 479 (昭11, 1936)
- Sericin のX線的研究(第1報) 松永義明: 工化 39 935 (昭11, 1936)
- カゼイン光綿ラニタール、スニアファイル、ヴィストラ等のX線圖 松下由太郎: 人絹界 35 509 光綿 1 A 152 (昭11, 1936)
- 銅-アンチモン系平衡狀態圖(第1報) 熱分析及顯微鏡的研究 村上武次郎, 柴田仁作: 金屬 13 445 (昭11, 1936)
- 金屬及絕緣體に於けるX線吸收端の構造 武藤俊之助: 理研報 15 444 (昭11, 1936)
- 礫土に關する考察 仲井俊雄, 深見芳雄: 工化 39 421 (昭11, 1936)
- 珪酸質の加熱處理による結晶變化(第2報) 硅石の結晶變化に及ぼす添加剤の影響 仲井俊雄, 深見芳雄: 工化 39 481 (昭11, 1936)
- 珪酸-礫土-苦土系(第1報) 硅酸-礫土系の観察 第2報) 矽土-苦土, 硅酸-苦土系及堇青石の観察 仲井俊雄, 深見芳雄: 工化 39 487 (昭11, 1936)
- 高壓土質磁器及耐火材料の内部構造 仲井俊雄, 深見芳雄: 工化 39 513 (昭11, 1936)
- 珪酸質の加熱處理による結晶變化 仲井俊雄, 深見芳雄: 京工研 18 1 (昭11, 1936)
- 不銹不鏽鋼の機械的歪力による $\gamma\alpha$ 變態並にその機構 西山善次: 東北理報 1 25 94 金屬 13 261 (昭11, 1936)
- 焼入焼戻鋼の麻留田のX線的研究 西山善次: 東北理報(本多記念號) 840 (昭11, 1936)
- 面心立方晶より稠密六方晶への變態の機構に關するX線的研究 西山善次: 東北理報 1 25 79 (昭11, 1936)
- 焼入焼戻炭酸鋼の麻留田に關するX線的研究 西山善次: 金屬 13 83 (昭11, 1936)
- 液體四鹽化炭素のX線迴折の説明に關する一考察 仁田勇, 渡邊得之助: Sc. P. 23 277 (昭11, 1936)
- Alumin-亞鉛系合金のX線的研究 大日方一司, 萩谷正巳, 一村重幸: 鐵鋼 22 622 (昭11, 1936)
- 銅及銅合金の電弧鎔接(第4報) 岡本赳, 西村秀雄, 大西嚴: 鎔接 6 25 (昭11, 1936)
- Nickel-珪素系平衡狀態圖 岡本正三: 鐵鋼 22 869 (昭11, 1936)
- $\text{Ni}_3\text{C}_6\text{V}$ 及び T_1 の K 系列 X 線發光スペクトルに對する化合の影響 奥野源次郎: 數物 18 306 (昭11, 1936)
- 銀-アルミニウム二元合金の時効硬化の機構 小崎正秀: 金屬 13 342 (昭11, 1936)
- 米澱粉特に米飯のコロイド化學的研究(第6報, 第7報)

- 第3報) 硬、糯兩種の米澱粉の結晶格子の比較 櫻田一郎、松下由太郎: 理研報 15 787 (昭11, 1936)
- 結晶水を含有する纖維素のX線的研究(第1報) 櫻田一郎、淵野桂六: 理研報 15 960 (昭11, 1936)
- 水の吸着結合による水和纖維の結晶格子の擴大 櫻田一郎、淵野桂六: 理研報 15 973 (昭11, 1936)
- ミセル表面反應がミセル内部の格子構造に及ぼす影響の有無(第1報) 纖維素のマーセル化 櫻田一郎、淵野桂六: 理研報 15 1142 (昭11, 1936)
- 金属中に於ける價電子(Valency electron)の勢力狀態(Energy state) (第1報) L_1 亜鉛の價電子結晶勢力準位(Crystal energy level) 佐藤充: 金屬 13 92 (昭11, 1936)
- 金属中に於ける價電子(Valency electron)の勢力狀態(Energy state) (第2報) L_2 亜鉛のX線的準位(X-ray level)の絶対値 佐藤充: 金屬 13 142 (昭11, 1936)
- 金属中に於ける價電子の勢力狀態(第3報) L_3 亜鉛價電子の定常狀態 佐藤充: 金屬 13 394 (昭11, 1936)
- X線のK列の非圖表線の比較的強度 澤田昌雄: J.J.P. 11 1 (昭11, 1936)
- 100%無機酸の構造 柴田榮一: 日化 57 668 (昭11, 1936)
- 青銅樹状品の内部組織 篠田軍治: 鐵鋼 22 727 (昭11, 1936)
- 白金膠質粉の常磁性 高取昇: 金屬 13 161 (昭11, 1936)
- 脂肪族化合物の結晶構造(第1—2報) 田中芳雄、小林良之助: 工化 39 843 (昭11, 1936)
- エレクトレット(第2報) 知久健夫: 豊田葉 4 142 (昭11, 1936)
- 硝酸、燐酸、水の混酸による纖維素の硝化(第1報) 硝化反応の時間的進行経過(第2報) 中間化合物の生成(第3報) 総括的考察 友成九十九: 工化 39 730 (昭11, 1936)
- 鐵-タンクステン合金及鐵-モリブデン合金の結晶構造及び成分 Westgren, Arne: 東北理報(本多記念號) 852 (昭11, 1936)
- 山形膨潤土の結晶構造 内田宗義: 工化 39 928 (昭11, 1936)
- Cementの化學組成と其特性との關係 山本信行: 鐵業資 24 (9) 1 (昭11, 1936)
- Al-C_x合金のAl K_β帶X線スペクトル 吉田早苗: Sc. P. 28 243 (昭11, 1936)
- 纖維素纖維の屈折率(第1—2報) 厚木勝基: 岡島三郎 工化 40 793 (昭12, 1937)
- 融點附近に於けるCetyl alcoholの透電恒數 東健一、久保昌二: Bull. C.S.J. 12 326 (昭12, 1937)
- 磁鐵礦の酸化並還元に關するX線的研究 遠藤勝治郎: 金屬誌 1 271 (昭12, 1937)
- 鐵の加熱による酸化並に酸化鐵の還元の機構に關するX線的研究 遠藤勝治郎: 金屬誌 1 305 製鐵研 17(3) 1 (昭12, 1937)
- 纖維内微結晶の配列狀態とX線寫真上の強度の分布 吳祐吉、柿木二郎、永田三郎: 學術協報 12 191 (昭12, 1937)
- 金属薄膜の所謂遷移(變態)溫度 袋井忠夫: Sc. P. 32 196 (昭12, 1937)
- 天然及び水和纖維素の相互轉移 淵野桂六、櫻田一郎: 理研報 16 232 (昭12, 1937)
- 曲げて伸張せるAl線の再結晶 藤田親男: 廣理紀 A 7 323 (昭12, 1937)
- Tungsten單一結晶に於けるX線スペクトルの壓力の影響 藤原武夫: 廣理紀 A 7 315 (昭12, 1937)
- 收斂Xの方法によりて得たるLaue斑點の微細構造 藤原武夫: 廣理紀 A 7 179 (昭12, 1937)
- 伸張せるAl針金の微結晶生長 藤原武夫、梅本與作: 廣理紀 8 87 (昭12, 1937)
- 二三のCobalt合金(第3報) Co-Si系二合金狀態圖 橋本宇一: 金屬誌 1 135 (昭12, 1937)
- NiのX線K吸收スペクトル(Ⅱ) 林威: 東北理報 1 25 606 (昭12, 1937)
- CuのX線K吸收スペクトル 林威: 東北理報 1 25 661 (昭12, 1937)
- 合金Ni-Cuに於けるNiとCuとのK吸收スペクトル 林威: 東北理報 1 25 785 (昭12, 1937)
- 愛媛縣大山及び滋賀縣比良谷產褐鐵石東洋產含稀元素鐵石の化學的研究(第30) 井川正雄: 日化 58 1261 (昭12, 1937)
- 福島縣高瀬村手代木產Lemenowtile 井川正雄、木村健二郎 我等の鐵物 6 127 (昭12, 1937)
- 金属の滲散現象(其1) 石川正: 古河電工(金物) 4 1 (昭12, 1937)
- 北支產耐火粘土(第2報) 伊藤集彌、上村英夫: マツダ 12 122 (昭12, 1937)
- 山東蠟石の鐵物學的研究 伊藤集彌、上村英夫、大塚英夫: マツダ 12 184 (昭12, 1937)
- 錫青銅に關するX線的研究(第2報) 伊澤猛三郎: 旅工紀 10 53 (昭12, 1937)
- Duraluminの時效現象 伊澤猛三郎: 滿洲冶金 11 16 (昭12, 1937)
- 錫青銅に關するX線的研究(第2報) 伊澤猛三郎: 滿洲冶金 12 35 (昭12, 1937)
- 銀表面の特異性 龜山直人、菊池眞一: 工化 40 38 (昭12, 1937)
- Silk-fibroinの化學的研究(Ⅷ)硝酸及び亞硝酸の作用 金子英雄、中澤義夫: 農化 13 1226 (昭12, 1937)
- 東洋產含稀元素鐵石の化學的研究 其26-27 木村健二郎、飯盛武夫: 日化 58 1135 (昭12, 1937)
- Nickel-Aluminum強磁石鋼の組織 木内修一: 航空研集 152 179 (昭12, 1937)

工
業
に
學
に

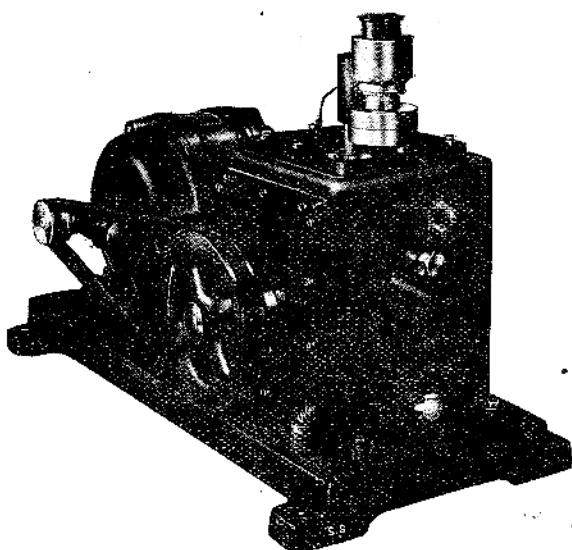
富士



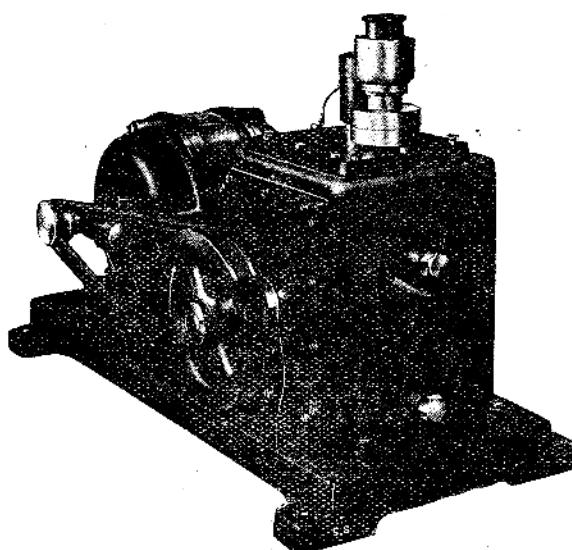
エックス線フィルム

最 高 真 空 度
排 氣 速 度

0.0001 mm Hg 柱
33 ~ 80 l 每 分



詳 細 型 錄 送 呈



島 津 製 作 所

京都・大阪・東京・福岡・新京・大連
奉天・北京・京城・臺北・名古屋・神戶

島 津

空 津

示

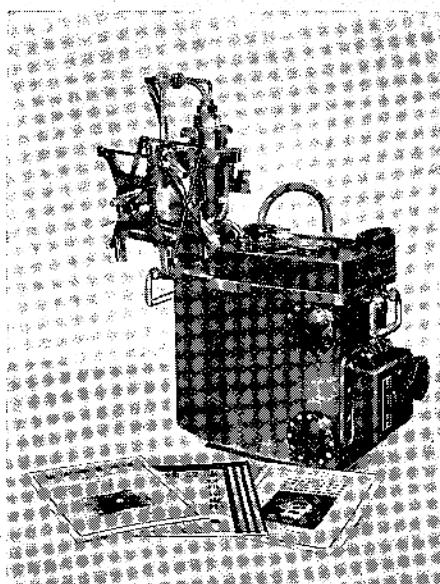
回

ン

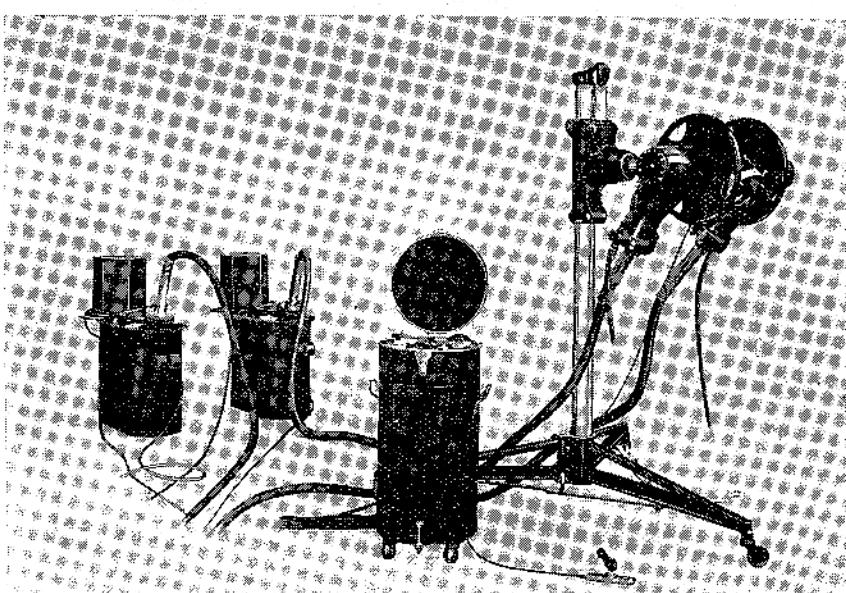
フ。

轉

材料検査用 X 線装置
結晶分析用 X 線装置
電子回折装置
應力測定用 X 線装置



マツダ可搬型ディフレックス
分析用X線装置



マツダ可搬式KXOC-200型テステクス材料検査用X線装置

東京芝浦電氣株式會社マツダ支社
醫療機部

東京都麹町區有樂町一丁目十番地三信ビル五階・電話銀座(57)一七八八番一七八九番八四三二番

SHIRAIMATSU & CO., LTD.

HANDEX

SHIRAIMATSU & CO., LTD.

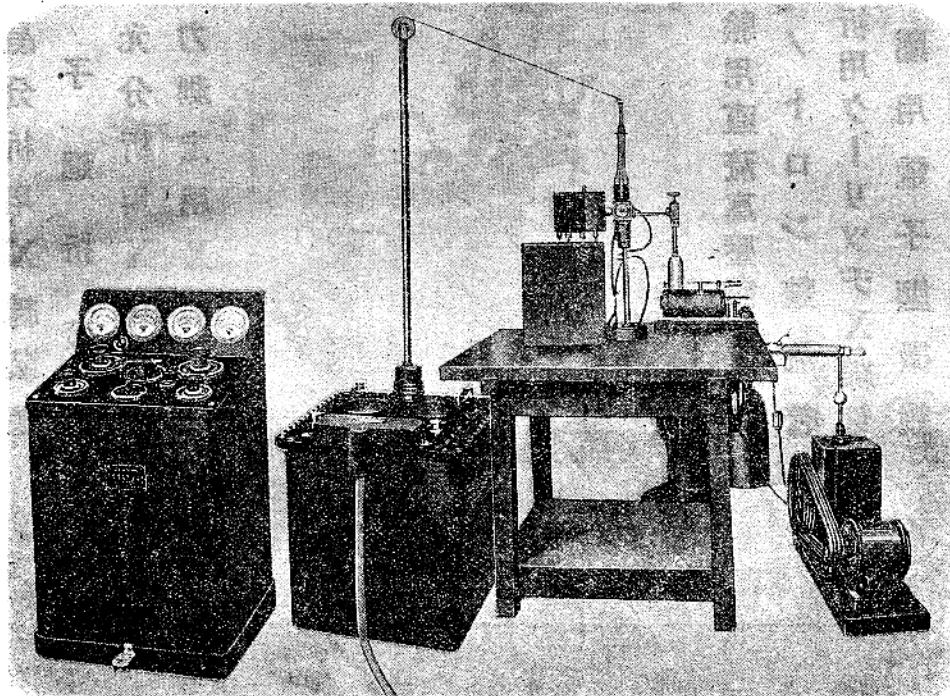
ハンデツクス分析用X線装置

▼詳細カタログ文献呈上

特許

第一三五、四三五號
第一三三、五七〇號

第二七六、八五八號(新案)
第一三五、四三六號



製作品目

ハンデツクス分析用X線装置
ハンデツクス特許X線分光寫眞機
ハンデツクス集注法X線カメラ
ハンデツクスX線メタログラフ
ハンデツクスミクロフォトメーター
シライマツ金属電子顯微鏡

ハンデツクスN-I型金屬管珠
ハンデツクスW-I型X線カメラ
ハンデツクス高溫X線カメラ
ハンデツクス工業用透過X線装置
ハンデツクスコンパレーター
シライマツ超電子顯微鏡

株式会社 白井松器械舗 工業X線部

大阪市東區道修町二丁目廿三番地

電話北漢②360・361・3616・6918番

桃谷工場 大阪市東成區桃川之町一丁目五七七五番地

都島工場 大阪市北區都島南通五丁目五三番地

満洲白井松器械工業株式會社

奉天市大和區平安通九番地

電話 ③ 4291 番連

出張所 新京 大連

奇數月
末日發行

物理化學の進歩

昭和18年
9月發行

第十七卷 第五輯

—(內容)—

原報

- 計数管による土壤放射能の測定に就て 萩森小林 太郎二平
銅觸媒の物理化學的研究(第2報)水素に依る酸化銅還元の動力學(其の二)反應核の生成 長谷川繁夫
低速電子衝撃に依る吸着氣體の脱離(第3報) 石川義興
白金板上に吸着せる水分子の脱離 石川義興
低速電子衝撃に依る吸着氣體の脱離(第4報) 石川義興
吸着水分子の厚さ並に吸着素域の決定

講演

- 中間子に就て 湯川秀樹

定價 1冊 80 錢 会員會費 年 4回 50 錢(前金、送料共)

發行所(入會申込所) 京都帝國大學 物理化學研究會 振替△京都6047番

販賣所 東京市神田區一ツ橋二ノ三 岩波書店 京都市中京區河原町蛸薬師 丸善京都支店

最新金屬學大系 本多光太郎監修

—新刊— 第七卷 鋼及び鑄鐵

工業發展の中心をなすものは機械であり、その原料は鐵と鋼である。之等の金屬は機械を作る材料で工業の基礎をなすは論を俟たない。本卷は斯界の最高權威者として定評ある本多光太郎博士、濱住松二郎吉川晴十博士が多年の蘊蓄を傾けられて鐵と鋼、鑄鐵、製銑及び製鋼に關しその理論と實際とを詳述せられたものにして決戦下高度國防の見地よりして必要缺くべからざる内容を盛つてゐる點に關係各方面に多くの示唆を與へ正に本大系の核心をなすものと言へる。

月5刊 388頁

賣價(税込) Y 4.68

—近刊— 第八卷 (昭和19年2月下旬刊行豫定)

耐酸鋼、耐熱鋼、耐蝕鋼 理博 遠藤彦造
化學工業に於る裝置の設計及び操業上主要なる鐵鋼の耐酸、耐熱、耐蝕性を取扱つたもので各種耐酸鋼、耐熱鋼、耐蝕鋼の組成、性質、用途につき詳述す。

低溫度に於る金屬の性質 理博 青山一郎
主として低溫に於る金屬元素の性質が如何に變るかを扱つたもので低溫化學工業、極地、航空、船舶に用ふる金屬材料の耐寒性、低溫に於る機械的性質とその對策、物理的性質並に低溫化學の新らしい領域より見た金屬の化學的性質を詳述す。

月5刊 370頁 定價(税別) Y 4.50

(發行所)

株式会社 東京都神田區錦町一ノ五
振電話 神田二二六二九四九

—既刊—

- 第三卷 金屬とガス
第六卷 金屬の熱處理

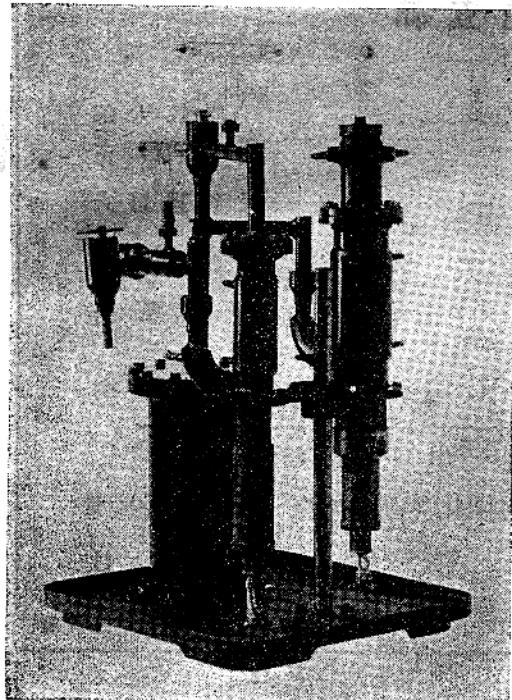
第一卷 物質の諸性質

- 第四卷 航空機用輕合金
第九卷 金屬の化學

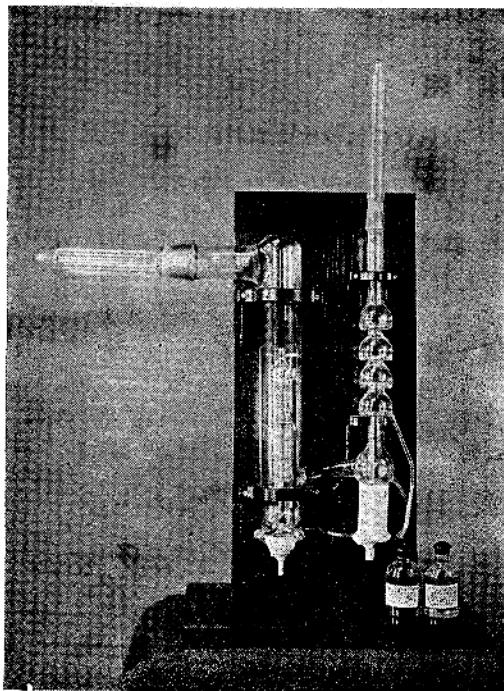
第二卷 金屬研究法

- 第五卷 非鐵合金

高真空用ポンプ並に材料



鋼鐵製油擴散ポンプ 一段・二段セット



テレックス硝子油分溜ポンプ

製作品型錄呈上

製品	鐵製水銀ポンプ	テレックス水銀ポンプ
	鐵製大型油擴散ポンプ	テレックス大型油分溜ポンプ
	オイル A. B.	グリース B. C.
	コンパウンド	ワックス
	ダイコチンスキーセメント	ビッケン

昭和理化機械株式會社

東京都日本橋區堀留町一丁目十番地七

電話 茅場町(66)四四四一・四九五八

掘替 東京一六五九六七番

X線懇談會規則

- 第一條 本會ハX線懇談會ト稱ス
第二條 本會ハX線ニ關スル理論並ニ應用ノ進歩ヲ圖リ併セテ其ノ知識ノ普及ト會員相互ノ親睦ニ資スルヲ以テ目的トス
第三條 本會ハ前條ノ目的ヲ達スルタメニ左ノ事業ヲ行フ
イ、X線ニ關スル研究ノ懇談會ヲ開催スルコト
ロ、X線ニ關スル機關誌「X線」ヲ年四回刊行シ隨時必要ニ應ジ特輯號ヲ發行ス
ハ、前各號ノ外本會ノ目的達成ニ必要ナル事業ヲ行フモノトス
第四條 本會ハ事務所ヲ左ノ所ニ置ク
大阪帝國大學理學部内
第五條 會員ヲ正會員特別會員及ビ贊助會員トス
正會員ハ年額二圓ヲ納ムモノトス
正會員ハ本會機關誌ノ無料頒布ヲ受ク
特別會員ハ個人又ハ團體ニテ本會ノ事業ヲ贊助シ年額百圓以上ヲ納入スルモノトス
贊助會員ハ本會ノ事業ヲ贊助スルモノニシテ會長之ヲ委嘱スルモノトス
第六條 本會ニ左ノ役員ヲ置ク
一、會長 一名
二、評議員 若干名
三、庶務委員 若干名
四、會計委員 若干名
五、編輯委員 若干名
第七條 會長ハ總會ノ出席會員ノ選舉ニヨツチ定ム
評議員及ビ委員ハ會員中ヨリ會長之ヲ依嘱スルモノトス
役員ノ任期ハ二ヶ年トス、但シ再選スルコトヲ得
第八條 本會ノ會費、寄附金及ビ其他ノ收入ニヨリ之ヲ支辨ス
第九條 本規則ノ改正ハ總會ノ決議ヲ經テ之ヲ行フ

出版界、印刷事業に於ける非常時態勢への轉換其他の理由で本誌の發行が甚だ延引と相成りました。今後は定期通り刊行の豫定です。會費は號數で計算して居りますので其旨御諒承願ひます。

——編 輯 者 ——

昭和十九年六月十日印刷 昭和十九年六月十三日發行

定 價 1 冊 ④ 金 1 回 送 料 12 錢

發行兼編輯印刷人

伊 藤 千 尋

印 刷 所

京都市下京區七條御所ノ内西町一

日本寫眞印刷有限會社(西京)

發 行 所

大阪市北區中之島四丁目

X 線 懇 論 會

大阪帝國大學理學部内

日本出版文化協會員

第 2 0 4 0 0 3 号

郵便大阪 122715 号

配 給 元

東京都神田區淡路町二丁目九

日本出版配給株式會社

電話神田 4710 ~ 4713番

TRADE

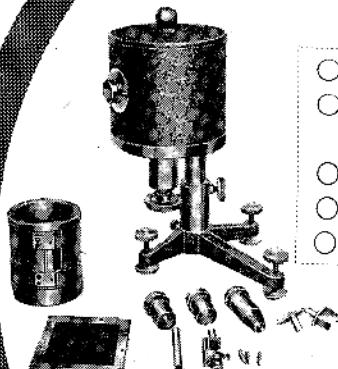
MARK

工業用X線並 電子迴折法裝置一式

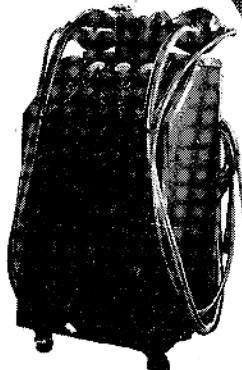


主要營業品目

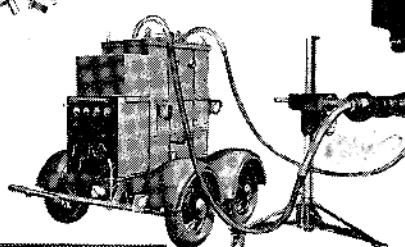
- 高度真空油ポンプ
- X線透過・分光・回折装置及附屬品一式
- 電氣測定機械器具
- 高級電氣機械器具
- 一般理化學機械器具



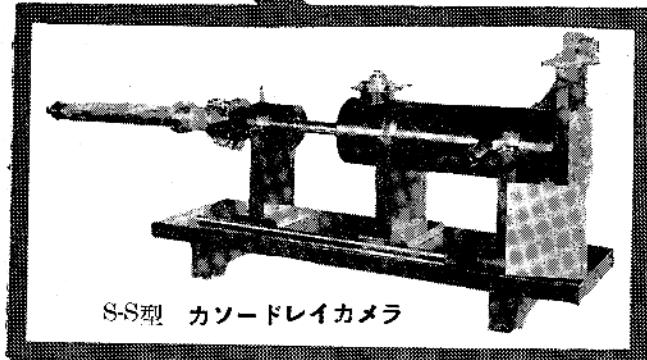
S-E型 セミユニバーサルX線
カメラ



運搬用無電擊X
線發生装置
ベネトラ號



S-O型 運搬用無電
擊X線透過装置



S-S型 カソードレイカメラ

顧問

工學博士 志村繁隆

株式会社 理學電機製作所

社長 大槻 樹夫

東京都神田區材木町27
電話浪花(67) 0535・1263番