

ファラデーの研究態度と金属研究

金 児 紘 征*

1. ま え が き

どの学問分野も先人の業績の積み重ねの上に成り立っている。ところが、我々は往々にして結果のみを学び、どのようにして得られてきたかを知することは少ない。過去の知見は常に陳腐になるのが宿命であるが、得られた経緯を知ることが研究の仕方を学ぶ観点から常に大切であると考え、ファラデー(Michael Faraday, 1791-1867)はイギリスの実験科学者で電磁気学と電気化学の分野で大発見をした⁽¹⁾。彼が金属研究をしていたことは顕著な他の業績に隠れてあまり知られていないが、紛れもなくその分野の先駆者であった。

彼が行った金属研究としては磁気材料研究もあるが、本稿では誰もが試みなかった多くの添加元素による合金鋼開発をしたことと酸化薄膜の生成が成因であると仮説を打ち立てた鉄の不働態研究を取り上げる。彼がどのような態度で研究に臨み、いかに研究を進めて成果を得たか、その足跡をたどる。今も彼の研究者魂から多くのことを学び取ることができるのではないだろうか。

2. 研 究 態 度⁽²⁾

ファラデーの学問的業績のみならず、その研究態度には深い感銘を覚える。自己研鑽の努力と信仰心に基づく真摯な研究態度であったからこそその学問的業績とも思える。彼のその資質が反映された研究全体に臨む態度および具体的に研究する時の流儀について述べる。

彼は鍛冶屋に生まれ初等教育しか受けなかったことを自覚し、20代は科学研究の傍ら、基礎学力をつけるため勉強サークルに入って自己研鑽した。自ら学び、自ら点検し、自ら改善することを科学実験で実践した。言い換えれば、科学実

験の遂行を自己研鑽のプロセスとする研究態度であった。22歳の時に王立研究所でカリウムなど6個の元素発見者であるDavyの助手に採用された。初めて論文を書いたのが25歳の時で、30歳前後までが初期研鑽過程である。それから10年間でより高度な研鑽過程である。40歳の時、Philosophical Transactions誌に、その後20年余りで30編続くシリーズ論文、Experimental Researches in Electricityを書き始めて研鑽期間を終えた。もっとも彼は研鑽は生涯続くという認識であった。

一方、生活信条としてはキリスト教に対する信仰心が篤く、失敗を取り繕わない正直さ、特許申請しない金銭の無欲さ、爵位を断る謙虚さなど、自らに厳しい身の処し方を研究態度に反映させた。

後の論文集⁽³⁾の中の講演録“Observations on Mental Education”で彼の教育観、研究観を知ることができる。人は自己研鑽すべきであると言い、次のように述べた。他人の意見に盲目的に従わない。さりとて、好ましい意見ばかり探して反対意見を無視するのはよくない。正しいかどうかは自ら点検する。自らを疑うべきである。

教育は論ずるものではないと考えていた。指導者は指導される者より賢いわけではない。教育の最重要事項は判断力を磨くことであり、それを自己研鑽によって達成すべきである。判断を間違えるのは判断力不足による。我々の感覚は素晴らしいが、感覚だけで判断すると間違える。情報不足の段階で判断するのがよくない。慌てて判断する必要はない。判断に絶対はないので、どのような判断も保留状態にあると考えるべきである。彼は科学研究をすることが思考を研ぎ澄まし、その科学的思考法自体が社会に役立つと考えていた。

彼の研究態度に基づく具体的な研究流儀には際立った以下の特徴がある。

* 秋田大学名誉教授(〒010-8502 秋田市手形学園町1番1号)

Faraday's Research Attitudes and Metallurgical Researches; Hiroyuki Kaneko(Emeritus Professor of Akita University, Akita)

Keywords: Faraday's diary, Wootz steel, meteoric iron, alloy steel, noble metal, James Stodart, Robert Hadfield, passivity, passive film, galvanic corrosion, Christian Schoenbein

2021年3月1日受理[doi:10.2320/materia.60.507]

(1) 克明な研究ノートの作成⁽⁴⁾

彼は記録して残すことにこだわった。1831年、40歳の時、それまでの試行錯誤の後に、実験ノートの記述法を一新し、まとまった文章の段落に通し番号を付け始めた。本稿の不働態研究の付録で実例を示す。最終番号は68歳の時の16041番に達する。彼自身は Experimental Notes と称したが、実験結果のみならず、研究計画、必読論文、実験方法、考察などを含むから研究ノートであり、以下研究ノートと称する。後々までも自らの研究の歩みの証として取り扱っている。大発見の舞台裏がよくわかる貴重な資料である。実験ノート、研究ノートはいかにつけるべきか、実験科学者はいかに研究すべきか、論文作成の準備はいかにすべきかなどの手本である。現在、全7巻の“Faraday’s Diary”⁽⁵⁾として刊行されている。

(2) 誠実で正直な対応

宗教的良心に基づき、データを一切ごまかさなかった。実験の失敗に際しては誠実で正直な対応をした。筆者は彼の電気分解の研究について研究ノートと発表論文のデータを比較検証した⁽⁶⁾。彼の研究ノートと論文のデータには全く食い違いはなく、取捨選択もほとんどしていない。論文で使わなかったデータは彼自身が不確かと判断したデータに限っている。失敗対応の例としてはアンチモンの電解に関する発表結果について Berzelius から批判された時、自ら実験法を改良し再実験して先に発表した実験結果は誤りであったと訂正文を出した。間違いを言い訳せずに率直に認めた。

(3) 多種類の実験試料を使用

彼が行った研究を鳥瞰すると、誰もがその幅の広さに圧倒される。電気分解の研究に限っても、手に入るありとあらゆる化学物質を電気分解した。水溶液だけでなく、熔融塩、固体なども電気分解した。電極も金属だけでなく、黒鉛、二酸化鉛などの非金属も材料として用いた。本稿で紹介する合金鋼の開発においても白金の外にパラジウム、ロジウム、オスミウム、イリジウムなどの特殊な白金族元素と鉄との合金化を試みている。限定された物質の結果だけから判断すると、物質の多様な挙動を発見できず、その物質の特殊な性質を一般的性質と見間違ふ可能性があるかと危惧したに違いない。

(4) 多彩な実験手法

彼は固定的な実験手法を用いることを嫌い、常に実験法を改善した。電気分解の法則を発見した際に用いた電解槽も次々と7種類のものを考案した⁽⁷⁾。ガラス器具の作製に熟練していてその技術習得が化学者には大事であると強調した。同じ条件、同じ手法による再実験を行わなかった。同じ手法ではその手法特有の癖を排除できないと考えていた。

また、できるだけ小規模実験で知見を得ようとするのが彼の流儀である。本稿で紹介する不働態実験においても、平底の容器ではなく試験管で実験を行い、この方法を推奨した。

最近、なるべく少量の試料、溶液を使用して化学実験を行うマイクロスケールケミストリーが教育現場で推奨されているが、ファラデーはその先駆けである。

(5) 単独研究

実験作業を手伝う助手1名を雇ったが、実質的には単独研究であった。したがって発表論文の一切に精通していた。彼が単独研究をしたのは、他人のペースと合わなかったためと発表内容に強い責任感を持っていたためと推測する。同じ現象を観察しても人それぞれ別に感じると言っている。共著論文としては、Phillips と行った塩化炭素の発見、ストダートと行った次の合金鋼の開発があるだけである。彼は若い頃は Davy に論文添削してもらっていたが共著論文はない。

3. 合金鋼の開発

鉄は他の金属をまとめて非鉄と称するように、最重要金属である。「鉄は国家なり」という言葉もある。ちょうど産業革命期で鉄を幅広く研究開発することが求められていた。鉄に炭素が含有されると特性が著しく変化することは認識されていた。さらに他の物質を添加して有用な特性を得ようとするのは当然の帰結であった。ただし、ファラデーが添加物の影響を計画的に調べようとするまでは本格的な合金研究は行われていなかった。彼がどのようなやり方で合金鋼開発にチャレンジしたかは、金属研究者の研究の仕方の源流とも思えるので紹介したい。なお、ファラデーの合金鋼に関しては鈴木⁽⁸⁾、田中⁽⁹⁾による解説もある。

(1) 以前の研究

イギリスでは、1740年に Huntsman によってるつぽに鋼材を密封して加熱溶解するつぽ製鋼法が開発された。そして、早くから鉄の製錬が行なわれていたシェフィールドが鉄の街としてより発展した。Davy は1812年に出した著書⁽¹⁰⁾で当時に知られていた金属の性質を詳しく記している。それによれば、鉄の性質は炭素含有量によって顕著に変化すること、熱処理の効果なども定性的にわかっていた。有用合金としてはスズ鋼について述べている。ファラデーは多くの金属の添加を行ったが、それらは発見されてからまだ日が浅かった。ニッケルは1751年、チタンは1795年、クロムは1797年に発見された。白金族のパラジウムは1802年、ロジウムは1803年にいずれも Wollaston によって、イリジウム、オスミウムは1803年に Tennant によって発見された。

ファラデーは、刃物製造に適したインド産のウーツ(Wootz)鋼と錆びない鉄として知られた隕鉄に着目した。ウーツ鋼からダマスカス刀が作製された。その木目模様はダマスカス模様と呼ばれた。先行研究としては、1795年、Pearson がウーツ鋼の金属学的特徴を他の鋼と比較して調べた⁽¹¹⁾。18世紀末、王立協会関係者に世界各地から隕石・隕鉄が持ち込まれ、関心が広がった。宇宙からの隕鉄は昔から興味もたれ、エジプト、メソポタミアなどではそれから短剣、刃

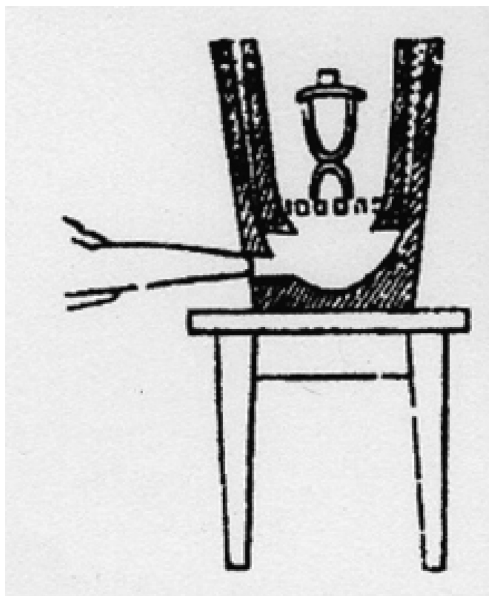


図1 研究用るつぼ製鋼炉(文献14より)。

物などが作製された⁽¹²⁾。隕鉄はニッケル鋼であると認識されてニッケル含有量も分析された⁽¹³⁾。

(2) 研究経過

(a) 実験環境

ファラデーを取り巻く実験環境は今とは比べようもないが、彼が所属した王立研究所は当時としては最適な実験環境であった。彼は化学実験書“Chemical Manipulation”⁽¹⁴⁾の中で炉の取り扱いについて詳しい説明をしている。高温の火を取り扱う研究者は *philosopher by fire* と呼ばれていたそうである。危険で高度な仕事に従事している専門家として敬意を払われていたのであろう。王立研究所には図1に示すふいごで空気を強制対流させる研究用るつぼ製鋼炉があった。外側と内側と二重の容器で作られており、外側の大きい容器は高さ18インチ(46 cm)、外径13インチ(33 cm)の寸法である。容器は黒鉛と粘土を混ぜて作製する。内側の容器の底に上部から火格子を入れて、その上に試料るつぼを置く。るつぼの回りに燃料を詰める。特定の産地の粘土るつぼ以外に黒鉛るつぼ、白金るつぼも使用された。高温ではるつぼを二重にしてその間に粘土を詰めたりした。燃料はコークスであるが、コークスと木炭の混合も有効とした。

彼の論文には温度測定法の記述はないが、水銀温度計で測れる以上の高温では粘土の焼結による収縮を尺度とする Wedgwood 温度計が使用されており、さらに白金棒の熱膨張を尺度とする Daniell 温度計も考案されていた。1821年、Seebeck が熱起電力を発見したが、まだ温度測定に実用化されていなかった。

(b) 研究経過

ファラデーの研究の一大特徴は前述したように単独研究であることである。ただし、この研究はストダート(James Stodart, 1760-1823)との共同研究であり、共同でなければ

なし得なかった研究である。ストダートは医療器具の製造・販売を行い、王立研究所に出入りしていた。そして、彼自身、鋼の熱処理に精通し、研磨とか表面被覆に関する論文を発表していた。彼はウーツ鋼の模擬も試みたがまだ成功していなかった⁽¹⁵⁾。一方、ファラデーは鍛冶屋の生まれであるから、金属の取り扱いには慣れていた。鍛冶場と鍛冶に関することが好きであると言っている。1819年にお互い意気投合してストダートがファラデーに試料提供したのが共同研究のきっかけである。刃物鋼として知られるウーツ鋼、錆ない鉄である隕鉄の特性を調べ、それを参考に新規な添加金属で刃物鋼と耐食鋼を開発し、金属製造業者と連携して実際に製品を製造する研究プロジェクトを実施した。役割分担し、ファラデーが主として研究と論文作成を行い、ストダートは材料の調達と作製した鋼の刃物加工をした。1823年9月にストダートが死亡すると、ファラデーは翌年6月末でこの研究も終了した。彼はそれ以降には合金鋼に関する研究はしなかった。発表した論文は次の3報である。

- (i) M. Faraday, “An Analysis of Wootz or Indian Steel”, (1819)⁽¹⁶⁾
- (ii) J. Stodart, M. Faraday, “Experiments on the Alloys of Steel, made with a View to its Improvement” (1820)⁽¹⁷⁾
- (iii) J. Stodart, M. Faraday, “On the Alloys of Steel”, (1822)⁽¹⁸⁾

(3) 研究成果

(a) 論文(i)の成果

3頁の簡単な報告であり、研究目的はウーツ鋼には鉄と炭素以外にどのような物質が含まれているかを明らかにすることであった。切れ味の良いことで知られたダマスカス刀の原料であるインドのウーツ鋼、それとは出所の異なるインド鋼と地元のイギリス鋼がストダートから提供された。ファラデーは詳しく分析法を述べている。試料を硝酸塩酸混合液で加熱溶解した。化学分析した結果、ウーツ鋼にはアルミナ、シリカが含まれていた。インド鋼にはシリカが入っておらず、イギリス鋼にはどちらも入っていなかった。

(b) 論文(ii)の成果

このような(i)の成果を踏まえ、ウーツ鋼を模した合金を製造すること、さらに優れた特性を有する合金開発を目指した。その研究目的は2つあり、1つは刃物に使える鋼の開発、2つ目は酸化しにくい鋼を開発することとし、さらに反射鏡にも使える金属の組み合わせを調べることも付け加えた。その成果を論文(ii)に発表した。

始めて鉄の合金化実験をしようとするれば、なるべく身近に知られた金属との合金化を図るのではないだろうか。ところが、ファラデーは労力を惜しまず、何事も徹底するのが流儀で特殊な白金族を含むできるだけ多種類の材料を用いた。鉄、鋼に添加実験して調べた金属は、銅族の銅、銀、金、遷移金属のニッケル、クロム、白金族のイリジウム、オスミウム、パラジウム、白金、ロジウムおよびチタン、スズの12

種類である。白金族ではルテニウムだけがないが、まだ発見されていなかった。貴金属が多いのはそれ自体酸化しにくい金属で耐食鋼開発に役立つと期待したに違いない。貴重で普通には入手が難しい白金族を使用できたのは、Wollaston から提供してもらったからである。彼はパラジウム、ロジウムを発見した著名な学者で、その他にも研究の各段階で助言を受けたと感謝している。

ウーツ鋼を合成することを試みたが、多くの実験は無駄になった。その実験過程で鉄と木炭を長く高温保持すると 1/8 インチ (0.32 cm) 以上の幅の板状高結晶性のものが得られ、分析すると 94.36%Fe + 5.64%C (筆者注: $\text{Fe}_{3.6}\text{C}$ に相当、百分率は mass%，以下同様) の炭化鉄であった。アルミナを添加した試料ではダマスク模様が現れた。以前にストダートの発表論文で酸化の程度の差によるのではないかと化学者で雑誌編集者の Nicholson はコメントしたが⁽¹⁵⁾、この模様は結晶模様であると判断した。

つぎに腐食しないことが知られていた隕鉄に着目した。シベリアからの隕鉄を有名な化学者で親しかった Children に分析してもらった。3 回の分析結果の平均値は鉄に 8.96% ニッケル含有であった。そこで、それを模擬すべく、3%Ni, 10%Ni 含有鋼を合成しているが、記録に現れた最初のニッケル鋼の成功である。鋼がニッケルを含むと酸化防止に有効であったが、逆にニッケルに鋼を含むとニッケルのときよりも腐食することを確認した。

銀と鉄が固溶しないことは今ではよく知られているが、当時は何の知見もなかった。彼によれば、銀と鋼を反応させると奇妙なことが起こった。高温保持では合金になっているが冷却すると表面に針状の銀が析出し、美しかった。鉄と銀の割合を 500:1 にすると表面に銀が見られず合金化したと判断した。銀と合金化した刃物はロジウムと合金化したものよりわずかに特性は劣るが、価格を考慮すれば、こちらがよい。ロジウムと鋼の合金は固く、刃物に適している。ウーツ鋼より 30°F、イギリス鋼より 40°F 高い温度で焼きなます必要があると言っている。ファラデーは熱処理の重要性を認識しており、厳密な温度管理を行った。彼は著書⁽¹⁴⁾で熱浴を詳しく説明している。取り扱いに注意すれば水銀浴を広範囲の温度域で使用できると推奨した。

白金の添加は有効であり、どんな割合でも合金化する。重量比で白金 50、鋼 50 の合金は美しく、磨くと曇りない鏡になる。金、銅、スズの添加については簡単にしか述べていない。銀鋼は刃物にもダイスにも有効だろう。実験室ではせいぜい 2000 グレイン (130 g) までのもので行った。小さい規模でうまくいっても、大規模にしてうまくいくとは限らないが、やってみる価値があると締めくくっている。

実際に作製した証拠として合金の比重を図 2 に示している。2 個の試料で混合比による計算比重と測定値を比較している。示されている元素の%ないし比率は混合した成分の重量(質量)の割合であり分析値ではない。彼は実験前の混合総重量と実験後の総重量が一致すれば分析せずとも問題ないとした。開発途中における臨機応変の判断である。後述するハド

Table of Specific Gravities of Alloys, &c., mentioned in the preceding Paper.

Iron, unhammered,	7.847
Wootz, unhammered, (Bombay)	7.665
Wootz, tilted, (Bombay)	7.6707
Wootz, in cake, (Bengal)	7.730
Wootz, fused and hammered, (Bengal)	7.787
Meteoric iron, hammered,	7.965
Iron, and 3 per cent. nickel,	7.804
Iron, and 10 per cent. nickel,	7.849
Steel, and 10 per cent. platinum, (mirror)	8.100
Steel, and 10 per cent. nickel, (mirror)	7.684
Steel, and 1 per cent. gold, hammered,	7.870
Steel, and 2 per cent. silver, hammered,	7.808
Steel, and 1.5 per cent. platinum, hammered,	7.732
Steel, and 1.5 per cent. rhodium, hammered,	7.795
Steel, and 3 per cent. nickel, hammered,	7.750
Platinum 50, and steel 50, unhammered*,	9.862
Platinum 90, and steel 20, unhammered†,	15.88
Platinum, hammered and rolled,	21.25

図 2 合金の比重(文献17より)。
原注: *混合計算比重: 11.2723
†混合計算比重: 16.0766

フィールドが分析したものでは、図 2 で重量比 Fe50, Pt50, 比重 9.862 と記されたものは Fe51.00, Pt48.60, C0.18, 比重 9.83 でよく一致していて、判断の妥当性を認めている。

(c) 論文(iii)の成果

この論文では(ii)論文で得られた学術的結果を踏まえて実用化を目指した。そして得られた合金の腐食特性を調べた。新しくパラジウム、イリジウム、オスミウム、クロムの添加実験をした。るつぼの取り扱いには苦勞している。ファラデーが用いた実験炉なら純鉄を 12~15 分で溶解できたし、ロジウム、白金の溶融にも役立った。ただし、チタンを高温還元しようとしたが、高温に耐えずにるつぼが損傷してしまい、還元できなかった。失敗の報告であるが、チタンの炭素直接還元が至難であることを知らしめた意義がある。

合金の化学分析、また腐食試験の見地から多くの酸を使って反応を調べている。白金鋼を硝酸塩に溶かした溶液を加熱すると爆発すること、水銀の上にその液を垂らすと 400°F (204°C) で爆発することなどを記している。普通には試みそうもない実験である。腐食試験では次のような事例をあげている。純鉄の代わりに鋼を用いると合金が酸化しにくくなるのは奇妙である。鋼と白金鋼を硫酸に浸すと、白金鋼の方が激しくガス発生をしていて、白金鋼ではボルタ結合になって鉄の腐食が加速すると示唆した。合金化すると腐食しにくいと言っているが、彼は異種金属の接触によるガルバニック腐食を認識していた。

ボーキサイトの発見者でもあるフランスの Berthier がクロムを添加すると耐食性が増すことを発見したことを引用し、クロム添加が有効であることは確認したが、深くは追及しなかった。Berthier 自身はファラデーの合金研究に刺激を受けたと言っている⁽¹⁹⁾。ファラデーは懇意になっていたジ

ュネーブの De la Rive に自分の研究を手紙で伝え、彼がそれを仏訳して知られていた⁽²⁰⁾。3 元系では銅、イリジウム、オスミウムの場合だけ行っている。さらに研究する価値があるが、骨の折れる仕事で時間と忍耐が必要である。新化合物の応用範囲を広げるには金属の純度を上げること、完全に溶解させること、熱管理が必要であると述べて、この論文を締めくくっている。

その後、ファラデーは関連した研究で論文を発表したことはなかったが、ずっと関心を持っていた。有名な「ロウソクの科学」の原本第 2 版⁽²¹⁾には 70 歳の時に行った講演録“Lecture on Platinum”が付いているが、付いている訳本はない。白金の製錬について説明してから白金、鉄、アンチモンをボルタ電池による通電加熱、酸水素炎などの燃焼加熱で溶解のしやすさを実演した。大変な準備が要るが、彼の科学講演は常に実演付きであった。

(4) ハドフィールドによる検証⁽²²⁾

ハドフィールド (Robert A. Hadfield, 1858–1940) は、シェフィールド出身の金属学者で、マンガン鋼、ケイ素鋼の開発で著名である。彼は、ほぼ 1 世紀前のファラデーの論文内容を詳しく検討した。幸い、ファラデーの残した試料箱にあった 79 個 (1 個を予備試験に使用) の実験試料、また現在も一部は展示されているがロンドンの科学博物館に提供された若干の試料、作製されたナイフ試料などを化学分析し、硬度、金属顕微鏡観察、腐食試験などを行った。ファラデーの純鉄を分析すると、当時としては低炭素の 0.07% C 純鉄があった。ファラデーは硬度測定をしなかったが、当時の鋼を用いるブリネル硬度測定より高硬度測定で優れているダイヤモンド圧子で測定してブリネル硬度に換算すると、ガラスに傷を付けられる 600 以上の硬さの試料が 14 個あった。

全体的にファラデーが調べた結果は妥当であることを確認し、彼の仕事を高く評価した。ファラデーの功績は、どんな合金が作製可能か全くわからない時代に、合金鋼の開発プロジェクトを組んで果敢に挑戦して後に続く研究者に指針を示したことである。ハドフィールドがファラデーを「鋼と合金のパイオニア」と称したゆえんである。

4. 不 働 態 研 究

鉄は一般には酸中で腐食するが、濃硝酸中では不働態化する。1836 年、ドイツのシェーンバイン (C. H. Schönbein, 英字表記は Schoenbein, 1799–1868) の手紙で、鉄に加熱処理を施せば本来不働態化しない濃度の硝酸中でも不働態化状態を保持できることを報じたことがきっかけでファラデーは研究を開始した。彼がシェーンバインにどのように接したか、またどのような追実験をしたかは、研究者のあり方、また研究の仕方について示唆に富むので紹介したい。なお、不働態研究の歴史については Uhlig の講演録⁽²³⁾を参考にされたい。

(1) 以前の研究

ファラデーはそれ以前の関連研究について簡単にまとめている⁽²⁴⁾。1833 年に発表された天文学者の Herschel の論文⁽²⁵⁾について、発表された時に読んだがすっかり忘れていたと断ってその重要性を再認識している。1790 年に Keir が濃硝酸、発煙硝酸中では鉄は不働態化し、銀の溶液中でも銀を析出しなかったと報じた⁽²⁶⁾。1832 年に Westlar が、また 1833 年に Herschel はその現象を電気力によると説明したが、Herschel の研究はすでに 1825 年の個人雑誌に載っているから Herschelの方が先であると述べている。ファラデーは研究の先行性にこだわりがあった。彼は投稿日の記載がルーレ化されていない時代に日付を記して投稿した。シェーンバインの研究については、“reobserved”と位置付けている。

(2) 研究経過

シェーンバインはバーゼル大学教授であり、オゾンの発見者として知られる。イギリス滞在の経験があり、英語は堪能だった。ファラデーとは終生、親密な関係を持った⁽²⁷⁾。

シェーンバインからファラデーへの 1836 年 5 月 17 日付の手紙で、自分は新発見をしたので、その投稿を助けてほしいと依頼があった。そして、私の発見した現象に興味があるなら、あなたの研究目的にしてください、と言っている。当時は誰かへの手紙の形式で論文掲載されることがよくあり、この手紙も公開承知の手紙であった。ファラデーはその手紙に自分の研究結果を添えて Philosophical Magazine 誌の編集者に送り、一緒に掲載された⁽²⁸⁾。それによれば、1, 2 週間前に自分のところに来た手紙は価値があり、2, 3 の語句の訂正はしたが、よりよく記述されているので彼の言った部分については付け加えることはなく、ただ、自分が行ったその他の結果について書き添えると述べた。

シェーンバインは、「普通の鉄線を比重 1.35 の硝酸に浸すと、激しく反応することはよく知られているが、鉄線の一方の端を赤熱させてから冷ましてその硝酸に浸すと鉄線のその部分だけでなく他の部分も反応しない」と言っている。それ以前から濃硝酸下では鉄が不働態化することは知られていたが、加熱処理をすれば不働態化させることができるとは彼が言い出すまでは誰も気付かなかった。彼はさらにいったん不働態化した鉄に触れた鉄はつぎつぎ不働態化することを示した。彼が新発見であると言った意義はそこにある。鉄を陽極として通電すると不働態化した。彼が調べた他の金属、銀、銅、スズ、鉛、カドミウム、ビスマス、亜鉛、水銀では酸素が発生してもそのようなことは起こらなかったため、「鉄の異常な振る舞いは酸素に対する親和性の程度で取り扱うのではなく、何か他のものを見つけなければならない」と結論づけた。

ファラデーは 5 月 26 日に実験を始め、5 月 31 日で一旦実験を終え、また 6 月 13 日から始めて一連の実験を 6 月 17 日に終えた。実質 2 週間の実験であった。6 月 16 日の日付の脱稿で、今のような論文形式ではなく、ファラデーも時系列的に

論述していくスタイルであったので手早くできたが、それにしても電光石火の執筆である。

このような素早い対応ができたのはその準備が予めできていたことにもよる。彼は1833-1834年に電気分解の法則を発見した後、ボルタ電池の発現の原因を調べるために各種の金属を組み合わせる電池を構成し、接触した時の電極の反応を調べていた。鉄を電極とした時の特性についても調べていたから、シェーンバインの手紙を受け取った時、すぐに手紙の内容を理解し、躊躇なく実験を開始できたと思われる。

関連論文は次の手紙形式の3報である。

- (i) On a peculiar voltaic condition of iron, by Professor Schoenbein, of Bale; in a letter to Mr. Faraday: with further experiments on the same subject, by Mr. Faraday, communicated in a letter to Mr. Philips (1836)⁽²⁸⁾
- (ii) Prof. Schoenbein, Remarks on Faraday's hypothesis with regard to the cause of the neutrality of iron in nitric acid (1837)⁽²⁹⁾
- (iii) Note from Professor Faraday to Mr. Richard Tailor on the preceding Paper (1837)⁽³⁰⁾

(i)の前半はシェーンバインの手紙形式の論文で後半がファラデーのそれに関する検証と彼自身の知見をまとめた論文である。(ii)と(iii)は一对のコメントであり、(ii)はファラデーの仮説に関するシェーンバインのコメントであり、(iii)はファラデーによる返事である。

(3) 研究成果

ファラデーは、自らの実験計画を立てて、鉄の不動態現象を調べた。ファラデーの1836年5月26日付の研究ノートによれば、シェーンバイン教授の自分への硝酸また他の金属に対する鉄の関係についての手紙に関連して、今朝、いくつかの実験をしたという書き出しで始まっている。5月26日の研究ノートの内容を付録に記す⁽³¹⁾。

このような研究ノートを作成しているが、それをまとめて論文(i)のシェーンバインの手紙に付け加えた。その内容を簡単に述べる。シェーンバインの実験を確かめながら、シェーンバインと異なるのは付録<3032>に記したように、種々の金属と鉄を組み合わせる時、導線間の磁針の振れの傾きから電流の流れの方向を検知して電位の高低を調べたことである。このようにして、付録<3041>にも記しているように、ガルバノメータ(磁針による検流計)を用いて鉄と銀を組み合わせる時には電流の向きが変わること、すなわち、正極と負極が入れ替わる電位振動現象を観察している。当時はまだ電位差を測定できず、Poggendorffが電位差計を発明したのは1841年である。シェーンバインの実験の詳しい検証は5月30日に加熱酸化した鉄、通常の鉄、白金を組み合わせるを行い、研究ノート<3063>で図解している(図3)。

ファラデーは鉄の不動態化は目には見えないが薄い酸化鉄膜の形成によるという仮説を立てた。正確には、「私の強い印象は金属表面が酸化される、または金属の表面粒子が電解

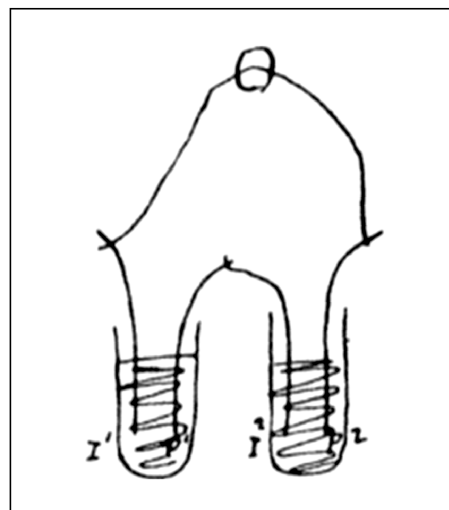


図3 シェーンバインの実験の検証図(文献5第3巻7より)。
(I: 加熱酸化した鉄; I: 通常の鉄; P¹, P²: 白金)

質中の酸素とあたかも酸化したのと同じような関係にある」と述べた。そして、酸化膜の厚さがどんな厚さかは問題ではなく、「特異的な条件による」と言い、酸素の金属との特異的な結合を暗示した。

研究ノートによれば、研究を休んだ土曜日、日曜日を挟んだ3日目の5月30日<3053>で、酸化薄膜生成の着想を得ている。また付録<3028>に記したように、平底の容器ではなく試験管で実験を行い、この方法を推奨した。できるだけ少量の溶液を使って実験をするのが彼の流儀であった。

この論文の発表後、シェーンバインとファラデーは何度も手紙で意見を交換した。その結果を対のコメントとして発表した。シェーンバインはコメント(ii)で、ファラデー説に敬意を表したが、酸化している気配が見えないと言って、末尾で、「鉄の不動態化状態に関するファラデーの見解はその状態を満足に説明していない」と言って納得しなかった。これに対して、ファラデーはコメント(iii)をした。(i)で彼が述べた言葉、「金属の表面粒子が電解質中の酸素とあたかも酸化したのと同じような関係にある」という意味は実際の酸化ではなくアマルガム化した亜鉛と酸素の関係のようなものと例えた。(筆者注: 当時アマルガム亜鉛は酸中で腐食しないことは知られていたが、酸素の寄与ではない。)まだ、現象が明確になっていない現状を踏まえ、ファラデーの見解は「その状態を満足に説明していないと言ったシェーンバインの意見に私は完全に同意する」であった。なお、酸化厚さを着色変化の程度で判別するNobiliの論文⁽³²⁾を引用し、シェーンバインにも注意を喚起している。

同じ実験をして鉄の不動態現象を調べたにも関わらず、2人の見解には大きな差があり興味深い。シェーンバインはこの現象は酸素の寄与では説明がつかないと言い、ファラデーはまさに酸素の働きによるとした。また、シェーンバインは酸素の効果なら見えるはずだがそうは見えないと言い、ファラデーは見えなくてもあるのだと主張した。ファラデーは主

張はしたが、慌てて判断する必要はないと考えていたために、まだ満足な説明ではないという批判に同意したのである。

このような経過をたどって鉄の不動態に関する研究は終わった。この後も鉄の不動態に関する意見交換は続き、シェーンバインは論文を発表した。しかし、ファラデーは時たま鉄の不動態に関する実験をしたことはあったが、まとまった論文としては発表しなかった。

(4) 不動態関連研究のその後

ファラデーはこの実験の2年後、関連研究を発展させた。各種の溶液中の異種金属間でどのような化学反応で電池が発現できるか、逆に接触すればガルバニック腐食でどちらの金属が腐食するかを調べた⁽³³⁾⁽³⁴⁾。

各種の金属を組み合わせた電池を作製し、ガルバノメータで検知した電流の流れる方向から電位の高低を調べた。そして金属の電位列を各種の溶液で調べて表を作成した。特定の条件で調べた研究者は他にもいたが⁽³⁵⁾、彼は現在ガルバニ系列、腐食電位列と呼ばれる表作成の先駆者である。調べた金属は、銀、銅、アンチモン、ビスマス、ニッケル、鉄、スズ、鉛、カドミウム、亜鉛の10金属、調べた水溶液は、希硝酸、希硫酸、濃硝酸、塩酸、水酸化カリウム水、無色と黄色の硫酸水素カリウム水の7種類である。この他に、電極として、金、白金、ロジウム、パラジウムなども用いた。過酸化鉛、過酸化マンガン、黒鉛などの非金属も電極として調べた。その結果、電位の順序はその金属に固有のものではなく、溶液によっても変化することを明確にした。極端な例としては、硫酸水素カリウム水では他の溶液とは異なり、鉄と銀の電位は逆転した。

また、腐食の原因となる温度差電池、溶液濃度差による濃淡電池の特性について詳しく考察した。このように、ファラデーは金属腐食研究の分野でも先駆的研究を行った。

5. ま と め

ここで紹介したファラデーの金属研究の2テーマはアプローチの仕方にそれぞれ特徴があった。今でも彼のアプローチの仕方から学ぶことは多いと思われる。

合金鋼の開発：ファラデーにとっては珍しい共同研究であり、ストダート、シェフィールドの金属関係者などの協力を得た産学共同プロジェクトである。開発目標を医療用にも使える刃物鋼の開発、錆ない鉄を目指す耐食鋼の開発に定めた。開発のためのアプローチとして考え抜かれた手法を取っている。まず、有名なダマスカス刀に使われる鋼の化学成分を調べて、それを模倣したこと、次に錆ないことが知られていた隕鉄の化学分析結果を模倣したニッケル鋼を製造したこと、そして、図2に記したように、誰も試みたことのない一連の白金族元素を添加して新たな可能性を調べたことである。チタンを普通に高温にただけでは炭素還元できないことも示した。鋼にいろいろの添加金属の成分比を変えて組織的研究をすれば画期的に特性を変えられる可能性のあること

を明らかにし、その後の合金鋼の開発の指針となった。

不動態研究：シェーンバインから特異的な現象を見つけたので、それをイギリスの論文誌に投稿する推薦をしてほしいと依頼されたことがきっかけである。その内容に興味を持ち、自分でもその現象を新たな手法で確かめた。硝酸中で鉄と組み合わせる種々の金属との間の電位の高低を調べ、銀と鉄では電位の逆転振動現象が起こることなどを発見した。

そしてシェーンバインと意見は対立したが、目には見えないうが、鉄が酸化物薄膜で被覆されて不動態になったのだと仮説を示した。この知見は、後の不動態研究に多大の貢献をした。1か月余りの短期間の実験であり、研究ノートを読めると日々凝縮した研究をしていたことがわかる。彼が行った研究のスピード感は常人には真似のしようもないが、研究とはこういう風にするものだということを実感させられる。

本稿を終えるにあたり、学生時代以来金属学を指導いただいた東京工業大学名誉教授、斎藤安俊氏、合金鋼の開発に関して助言をいただいたかつての同僚、秋田大学名誉教授、泰松齊氏、筆者のファラデー談話に快く付き合ってくれた助言をいただいた畏友、大日方克人氏に感謝いたします。

文 献

この中の1900年以前のすべての著書、雑誌はインターネットの無料サイト、royalsocietypublishing.org.archive.org, biodiversitylibrary.org, gallica.bnf.fr を選んで閲覧できる。

- (1) J. M. Thomas: Michael Faraday, IOP Publishing Ltd. (1991); 千原秀昭, 黒田玲子訳: ファラデー天才科学者の軌跡, 東京化学同人(1994).
- (2) 金児紘征: Review of Polarography, **63**(2017), 109-118.
- (3) M. Faraday, D. Wood, Edward J Goetz: Experimental Researches in Chemistry and Physics, Richard Tayler and William Francis (1859). 463-491.
- (4) 金児紘征: 現代化学, **526**(2015), 42-46.
- (5) M. Faraday: Faraday's Diary of Experimental Investigation, edited by Thomas Martin, 2nd edition, www.Faraday'sDiary.com (2008).
- (6) 金児紘征: Electrochemistry, **83**(2015), 119-132.
- (7) M. Faraday: Philos. Trans., **124**(1834), 77-122.(図は巻末に載っている)
- (8) 鈴木隆志: ステンレス鋼発明史, アグネ技術センター(2000), 10-18.
- (9) 田中和明: まてりあ, **55**(2016), 160-165.
- (10) H. Davy: Elements of Chemical Philosophy, Bradford and Inskeep (1812), 389-394.
- (11) G. Pearson: Philos. Trans., **85**(1795), 322-346.
- (12) T. A. Richard: The Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland, **71**(1941), 55-66.
- (13) E. Howard: Philos. Trans., **92**(1802), 168-212.
- (14) M. Faraday: Chemical Manipulation, John Murray, London (1827), 84-148.: 第2版(1830), 第3版(1842).
- (15) J. Stodart: J. Natural Philosophy, Chemistry and the Arts, **7**(1804), 120-122.
- (16) M. Faraday: Quarterly Journal of Science, **7**(1819), 288-290.
- (17) J. Stodart, M. Faraday: Quarterly Journal of Science, **9**(1820), 319-330.
- (18) J. Stodart, M. Faraday: Philos. Trans., **112**(1822), 253-276.
- (19) M. Berthier: Annales de Chimie et de Physique, **17**(1821), 55-64.
- (20) F. James: The Correspondence of Michael Faraday vol. 1, In-

