

# 水曜會誌

第22卷 第3号

## 目 次

### 大会記念講演

- 金属の変形・破壊と結晶界面 一粒界・界面のパイ-トリクリスタル研究ー ..... 三浦 精 ..... 109  
菱刈鉱山の開発と金 ..... 酒井九州男 ..... 124

### 講 座

- ジルコニウムとハフニウムの製鍊の歴史（補遺） ..... 森山徐一郎 ..... 131

### 総 説

- ウラン資源の現状 ..... 則竹 和光 ..... 137

### 談 話 室

- 複合材料の社会学 (?) 的挙動 ..... 落合庄治郎 ..... 145  
海洋大循環と地球環境 ..... 淡路 敏之 ..... 149

### 研究速報 ..... 154

### 会 報 ..... 173

### 会員消息 ..... 176

平成6年12月20日発行

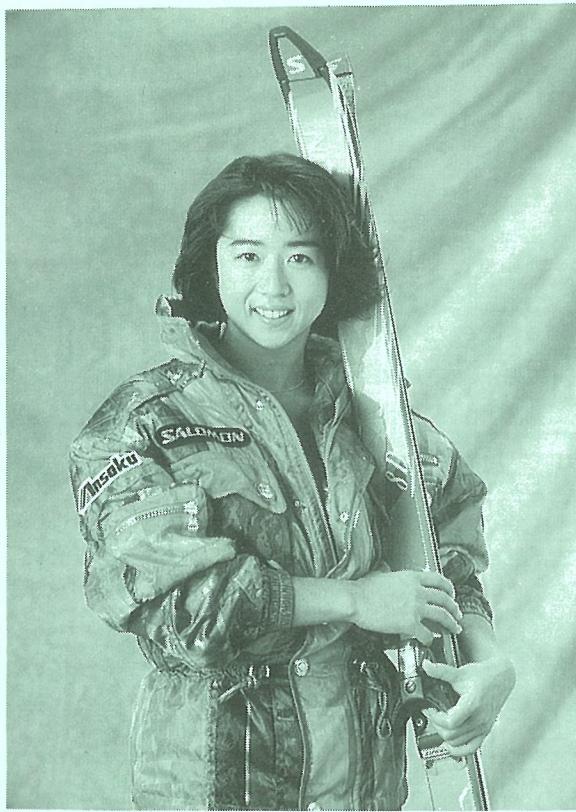
京 都 大 学

工学部 資源工学教室

冶金学教室

金属加工学教室

水 曜 会



夢を形にする\_\_\_\_\_。

**Ansaku**

営業品目／ロープウェイ  
ゴンドラリフト  
チアーリフト  
Tバーリフト  
Jバーリフト  
プラッターリフト  
スーパースライダー<sup>®</sup>  
ウォータースライド<sup>®</sup>  
トランスマービル  
人工造雪機  
各種ゴルフ場機器

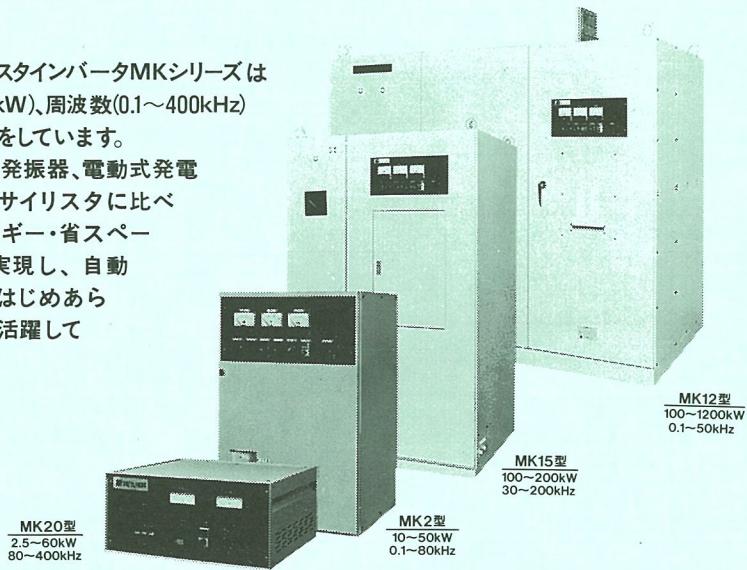
 安全索道株式会社

本社及び工場：滋賀県甲賀郡水口町笠が丘1番地13 (0746)62-8001

東京本店：東京都中央区日本橋本石町3-2-12 (03)3241-2361

## 高効率・超小型で新時代のニーズに応える MKシリーズトランジスタインバータ

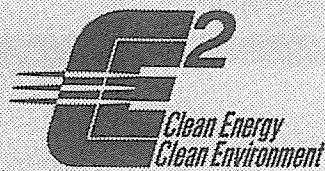
ネツレントランジスタインバータMKシリーズは  
出力(2.5~1200kW)、周波数(0.1~400kHz)  
と豊富な品揃えをしています。  
従来の電子管式発振器、電動式発電  
機(MG)、およびサイリスタに比べ  
大幅に省エネルギー・省スペー  
ス・高信頼性を実現し、自動  
車、建設機械をはじめあら  
ゆる産業分野で活躍して  
おります。



  
**NETUREN**  
高周波熱練株式会社 (ネツレン)

本社  
電機部・営業課  
電機部・平塚工場  
電機部・名古屋工場  
電機部・大阪サービスセンター

〒141 東京都品川区東五反田2-16-21 PHONE.03-3443-5441 FAX.03-3449-3969  
〒141 東京都品川区東五反田2-16-21 PHONE.03-3448-8900 FAX.03-3448-8901  
〒254 神奈川県平塚市田村5893 PHONE.0463-55-1552 FAX.0463-53-1029  
〒470-11 豊明市沓掛町八幡前77-41 PHONE.0562-92-8338 FAX.0562-92-8666  
〒555 大阪市西淀川区千舟2-14-8 PHONE.06-475-0512 FAX.06-475-0430



私たちは、  
クリーンという言葉から、  
21世紀を見つめます。



より豊かな暮らしや社会の実現を望むように、

豊かな自然もあたたかく育んでいきたい。

石油精製を基盤にする東燃グループは、自然との対話を大切にしながら、

「いまの私たちにできることは何か?」

「いまの私たちがしなければならないことは何か?」を考え、

地球にやさしいエネルギーづくりを心がけます。

CE<sup>2</sup>="Clean Energy/Clean Environment"

21世紀に向けて、私たちのキーワードです。

**TONEN**

東燃株式会社



ワールドミニで未来を創る!  
ダイハツ工業株式会社

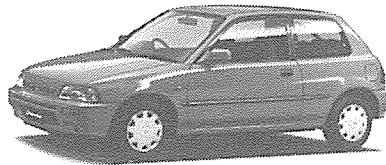
●スピードは控えめに、シートベルトはしっかりと。

# ワールドミニで 未来を創る。

'90年代はエコノミーからエコロジーへ。  
クルマも人と社会と環境との調和が大きなテーマになっています。  
21世紀へ向けて、ダイハツは地球やエネルギー・社会を考えたクルマづくりを目指したいと思います。  
小さなクルマをきちんとつくるダイハツです。

## "Earth Conscious"

人と地球にやさしいワールド・ミニ。



*Charade*

非鉄  
中間合金

りん銅、マンガン銅、けい素銅、  
ボロン銅、鉄銅等

創業以来50余年  
私たちちは合金生産技術の可能性を  
追求しています。

銅合金  
鋳造加工

HZ合金CE、各種青銅、真空脱ガス  
処理による鋳造品



株式  
会社 大阪合金工業所

代表取締役社長 水田泰次

本社 大阪 東京	〒910-31 〒567 〒104	福井市白方町第45号5番地9 茨木市五百市1丁目2番1号 東京都中央区八重洲2丁目6番5号	TEL (0776)85-1811(代) TEL (0726)26-1313(代) TEL (03)3278-1188(代)	FAX (0776)85-1313 FAX (0726)26-1353 FAX (03)3278-1329
----------------	-------------------------	---	--	---



# 丸尾カルシウム株式会社

原料石灰石

鉱山採掘から製品まで

膠質炭酸カルシウム (M S K)

軽質炭酸カルシウム

重質炭酸カルシウム

炭酸カルシウムの総合メーカー

創業 大正15年10月1日

取締役社長 丸尾 儀兵衛

資本金 5億3千5百万円

専務取締役 青山 三樹男 (鉱27)

株式上場 大阪証券取引所  
市場第二部

粉体研究所 江原 昭次 (資52)

本社・中央研究所  
粉体研究所

明石市魚住町西岡1455番地 ☎674 ☛078 (942) 2112(代)

工場

本社工場・土山・土浦・長野・岡山・九州

営業所

東京・大阪・神戸・名古屋・九州

ドキドキする  
エナジーが  
好きだ。

しっかりやろうよ  
たのしくやろうよ  
テクノとハートで。

# 明日に新・呼吸!

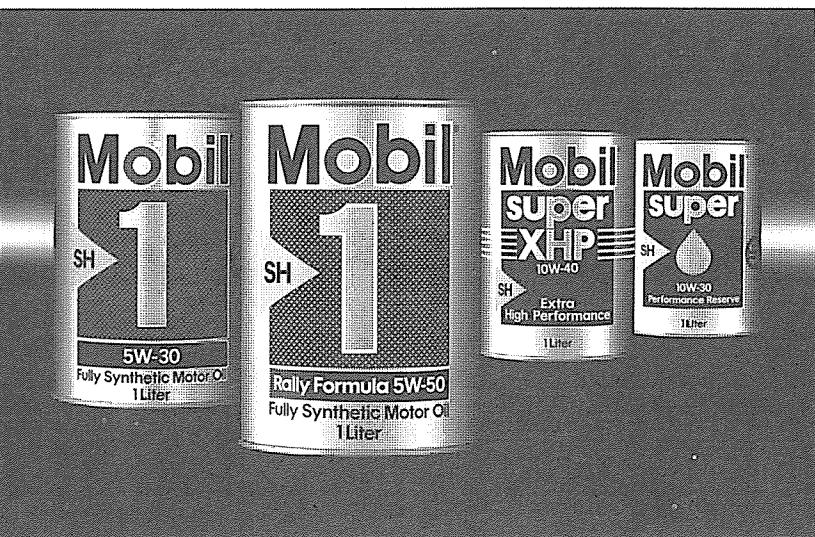
鉄鋼を核に、  
エレクトロニクスもシステムも  
バイオ・メディカルも  
みんな住友金属で育っています。

テクノハート・カンパニー  
**住友金属**

●住友金属は鹿島アントラーズのメインサポーターです。

東京本社/〒100 東京都千代田区大手町1-1-3 TEL.03(3282)6111 大阪本社/〒541 大阪市中央区北浜4-5-33 TEL.06(220)5111

# 規格をリードするモービルオイル。



新・超高性能規格

## API SH

SHは、ますます高まる地球環境保護と、高性能化するエンジンという時代の要請に対応するために、新たに設けられたオイルの世界規格です。Mobil 1は、発売当初から将来の厳しい諸条件を想定し、時代の流れを先取りして開発された100%化学合成オイルです。生まれたときから、既にSHの基準をクリアーする高品質を実現しています。

モービル石油株式会社

真空の  
極限を

目ざして…



ULVAC グループ代理店

株式会社 京都タカオシン

本 社 〒606 京 都 市 左 京 区 川 端 丸 太 町 東 入 ル (075) 751-7755 代

F A X (075) 751-0294

滋賀営業所 〒525 滋賀県草津市大路2丁目13番27号(辻第3ビル) (0775) 65-8008

F A X (0775) 65-8118

# 絶え間のないく研究と開発

## 鋼線部門

スタビライズドワイヤ及びストランド  
Low Relaxation  
P C 鋼線  
P C 鋼より線  
P C 鋼棒  
裸鋼線  
ピアノ線  
めっき鋼線  
被覆鋼線  
ビードワイヤ  
オイルテンバー線  
鋼線加工品

## ロープ部門

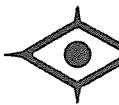
ユニロープ  
ユニバランスロープ  
産業機械用  
非自転性ロープ  
一般ロープ  
特殊ロープ  
鋼より線  
ワイヤロープ加工品

## 特殊線部門

高級バネ用線  
SWICシリーズ  
ステンレス鋼線  
ステンレスロープ  
ステンレス鋼線加工品  
チタン線  
その他特殊金属線

## エンジニアリング部門他

HiAm  
アンカーケーブル  
耐疲労性斜張橋用  
ケーブル  
イエティ スノーネット  
アンボンド工法  
架設・緊張用  
部材・機器  
線材3次加工製品  
エンジニアリング  
アルボラス

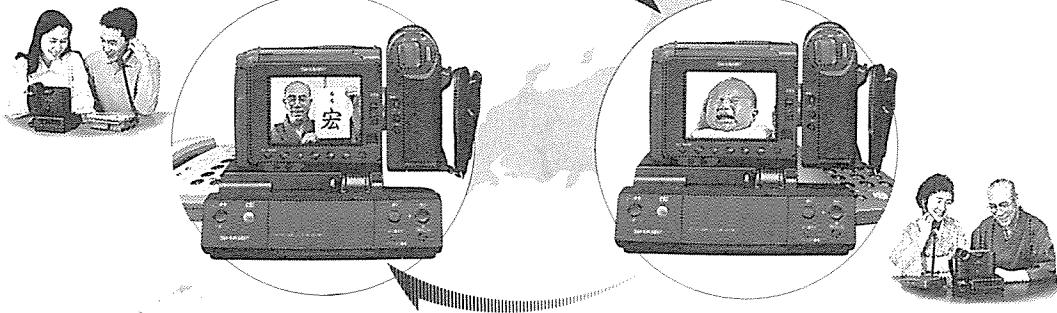


神鋼鋼線工業株式会社

取締役社長 小島勢一

(本社) 〒660 尼崎市中浜町10-1  
電話 (06) 411-1051 代  
(工場) 尼崎・尾上・泉佐野  
(支店) 大阪・東京  
(出張所) 札幌・広島・福岡

初孫の顔を電話で送るなんてことも、**SHARP**  
ビューカムなら、できる。



いますぐ見せたい。いますぐ見たい。遠くの相手に(ビューカム・コール)。

**液晶ビューカム**

4型 HIB VL-L3 ..... 標準価格 223,000円(税別)  
● アクセサリーキットVR-KT83 ..... 標準価格 22,000円(税別)

NEW  
+

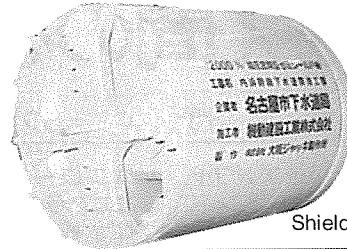
映像用モデム  
**ビューカムテレポート**

VR-MS1 ..... 標準価格 45,000円(税別)  
※映像(静止画)を電話回線を使って送受信できます。

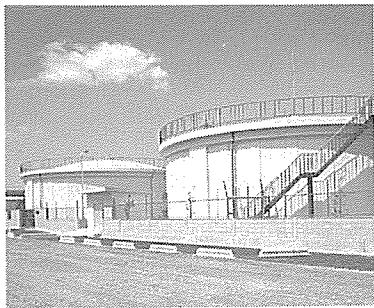
● 製品はハメコミ合成です。● 電話は別売です。

シャープ株式会社 お問い合わせは…〒545 大阪市阿倍野区長池町22番22号 ☎ (06) 621-1221(大代表)

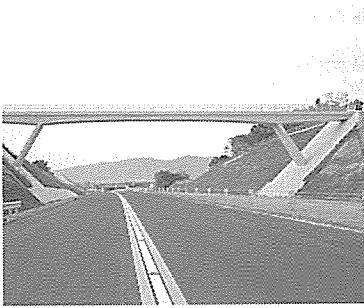
# 自然と共生 『技術』で造る新天地



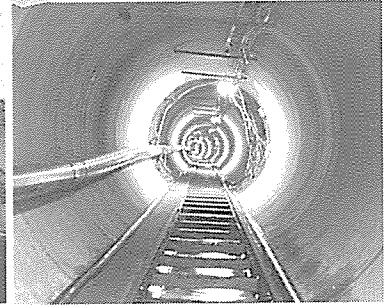
Shield Method



PC TANK



Prestressed Concrete Bridge



Pipe Jacking Method

## ◎ 機動建設工業株式會社

取締役会長 木村 宏一 (S.26年卒)

取締役社長 木村 信彦

本社／大阪市福島区福島4丁目6番31号(〒553) ☎(06) 458-5461(代)  
東京本部／東京都文京区向丘1丁目8番12号(〒113) ☎(03) 3813-3641(代)

## 地質調査

### ● 地質調査(地下資源)

- ▶ 金属・非金属鉱床、地熱、地下水、温泉、石油・天然ガス等の地質調査と物理探査、試錐
- ▶ 鉱物・岩石等の鑑定

### ● 地質調査(土木地質)

- ▶ 鉄道、道路、トンネル、橋梁、ダム、河川砂防・海岸、港湾、建物、上下水道等建設工事のための地質・土質の調査と解析
- ▶ 海底地質、地すべり、活断層、地下空洞等の調査と解析
- ▶ 土質・岩石等の試験

### ● 資源開発

- ▶ 採鉱・採石・選鉱・製錬・精製の調査、設計と施工監理
- ▶ 鉱業権調査

Sumicon

## 建設コンサルタント

### ● 土木設計と施工監理

- ▶ 道路、橋梁、上下水道、河川砂防、海岸港湾、工業団地・宅地、ゴルフ場、トンネル通り・冷却等の設計と施工監理

### ● 環境調査と公害防止設計施工監理

- ▶ 大気、水質、振動、騒音、極微小地震、交通量、重金属、スライム、土砂、ずり堆積等の調査と公害防止対策の設計・施工監理

### ● 測量

- ▶ 地形、都市計画、道路、河川、深浅、用地農地、森林、鉱山等の測量

### ● 補償(営業補償・特殊補償部門)

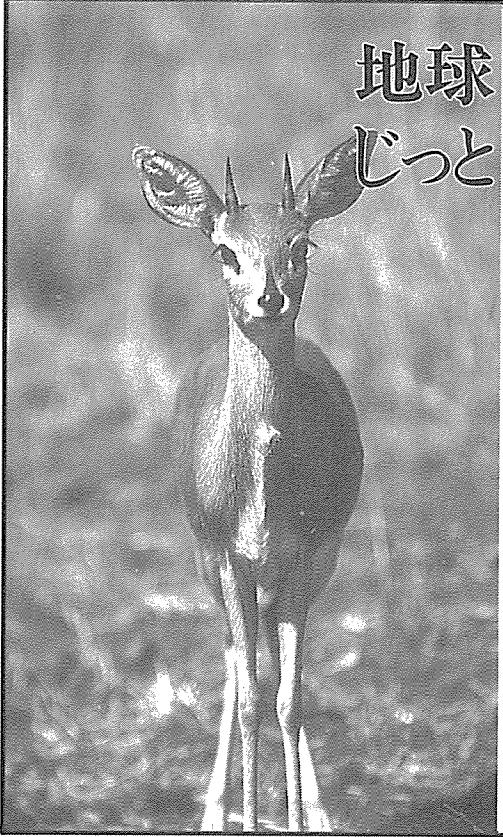


## 住鉱コンサルタント株式会社

代表取締役社長 酒井 九州男

本社／東京都新宿区歌舞伎町2-16-9(新宿TKビル) ☎ 03(3205)6031(代)

支店／札幌・仙台・東京・名古屋・大阪・四国 営業所／水戸・広島・松山・九州 試験室／札幌・千葉

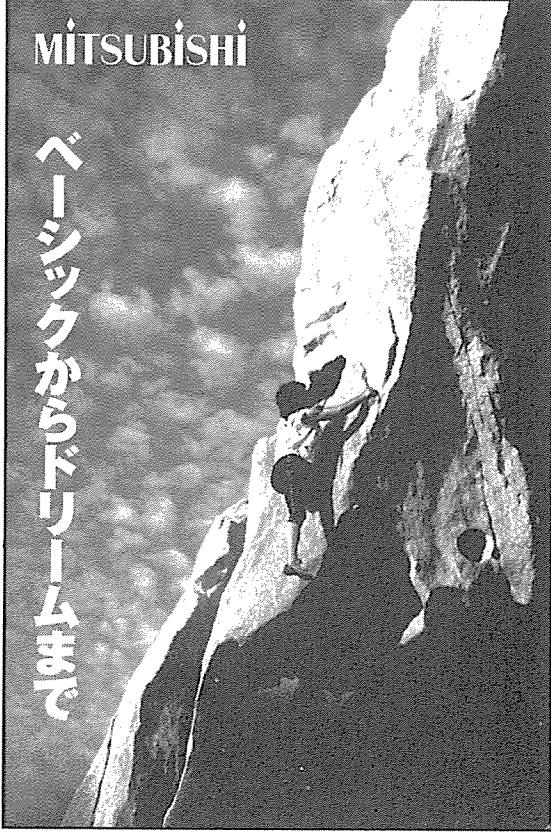


地球の声にも、人の声にも、  
じつと耳を澄ましています。

私たち、人の環境をつくってきました。  
しかしそのために、まわりの環境に影響を  
与えてきたことも事実です。

いのち  
地球をひとつの生命あるものと考えるなら、  
人は、その生命をいっそう輝かせるために、  
創造力の担い手として生きているものかもしれません。  
これから私たち、  
みんなの声をやさしい心で聴きながら、  
この星の元気な未来を築いていきます。

21世紀へのかけ橋



MITSUBISHI

ベーシックからドリームまで

さまざまな

「モノづくり」を通して

三菱マテリアルは

人と地球に貢献します

●非鉄金属 ●セメント ●金属加工部門  
●アルミ缶製造 ●シリコン・新素材・ファインケミカル  
●セラミックス ●資源開発 ●石炭・石油  
●建材部門 ●原子燃料サイクル ●エンジニアリング

三菱マテリアル  
TEL.03(5252)5206

君の美しさは僕の元気です。

かたいものからやわらかいものまで、  
なんでもつくっています。  
たとえば、女性の肌の上なんかにも、  
私たちの元気が息づいています。  
気づかないけど、いつも身近に。  
 $H_2O$ のようにしなやかな大同特殊鋼です。



ロマンを技術にする大同特殊鋼のトレンド。

●自動車用材料 ●家電用材料 ●溶接用材料 ●工具材料 ●刃物材料 ●家庭食器材料 ●磁性材料 ●電子材料 ●粉末材料 ●化学プラント材料 ●電力関係材料 ●原子力関係材料 ●造船関係材料 ●航空機関係材料 ●鉱山機械関係材料  
●石油機器関係材料 ●建築・構造物材料 ●自動車部品 ●帶製品 ●工業炉  
●特殊溶解炉 ●機械装置 ●環境保護装置 ●自動化機器 ●メカトニクス ●計測機器 ●半導体 ●複合材料 ●機能材料 ●磁石材料

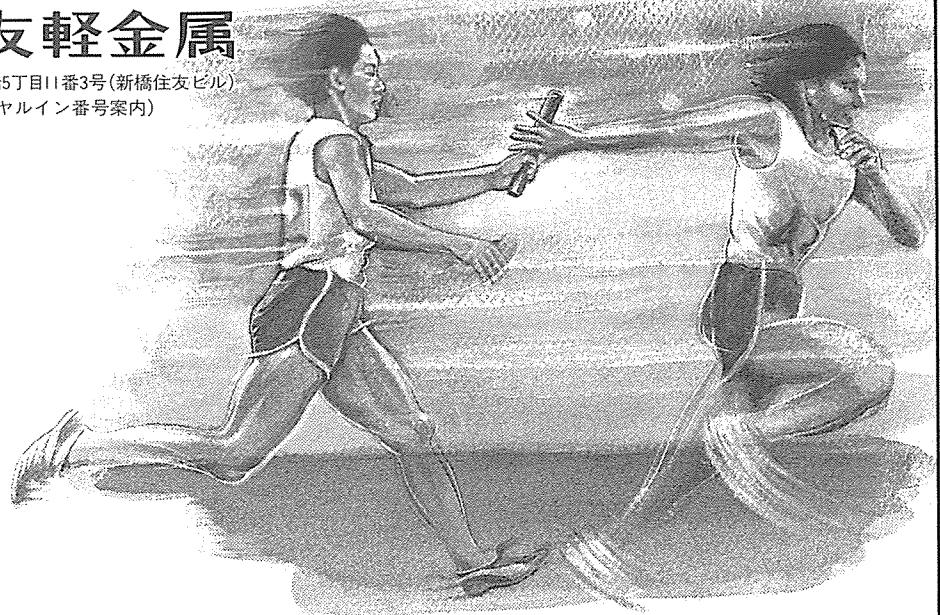


本社 〒460 名古屋市中区錦1丁目11-18(典銀ビル)  
TEL.(052) 201-5111  
東京本社 〒105 東京都港区新橋1丁目7-13(大同ビル)  
TEL.(03) 3501-5261  
大阪支店 〒541 大阪市中央区高麗橋4丁目1-1(興銀ビル)  
TEL.(06) 203-1251



住友軽金属

〒105 東京都港区新橋5丁目11番3号(新橋住友ビル)  
☎03(3436)9700(ダイヤルイン番号案内)



アルミはリレー  
競走が得意です。

みんなが、地球ともっともっと仲良くしていこうという時代に  
アルミがめざしていること——それは、リサイクリングがた  
やすくできる利点を精一杯生かすことです。建築・車両・船  
舶をはじめ日用品や飲料缶…あっちでもこっちでもアルミは  
リレー競走やってます。エキサイティングに。

# 天国の恵み。



◎「天国に一番近い島」といわれるニューカレドニア。雨期を繰り返す熱帯気候のもとで、この島を構成するカンラン岩が、酸化・風化・分解され、ニッケルが溶け出し、下部で漬集されニッケル鉱床となる。ニューカレドニアの場合、更に、島全体の隆起と地下水面の低下による再度の漬集により、高品位の銳ニッケル鉱となつた。気候・隆起・浸蝕が絶妙に合った素敵な幸運。天国の恵みだ。

「天国に一番近い島」といわれるニューカレドニア。雨期を繰り返す熱帯気候のもとで、この島を構成するカンラン岩が、酸化・風化・分解され、ニッケルが溶け出し、下部で漬集されニッケル鉱床となる。ニューカレドニアの場合、更に、島全体の隆起と地下水面の低下による再度の漬集により、高品位の銳ニッケル鉱となつた。気候・隆起・浸蝕が絶妙に合った素敵な幸運。天国の恵みだ。

私たちは、ニッケルをはじめとして、様々な素材を鉱物から採ります。世界的な総合非鉄金属メーカーです。これからも、生活に欠かせない、銅・ニッケル・亜鉛・鉛・金などの非鉄金属と共に、歩き続けていきます。

この広告について、あなたの声をお聞かせください。住友金属鉱山株式会社、長野部  
門前町〒053東京都港区新橋5丁目11番3号  
☎03-3436-7701へ。



地球に夢中◆住友金属鉱山株式会社

JOMO

# Joy of Motoring. (その新しいサービスの名前は、JOMOです。)

車を、もっと楽しみたい人のステーション。

お客様に、「車の楽しさ」「運転する喜び」をいつも感じていてほしい。

JOMOは、その気持ちをあらわす“Joy of Motoring”を名前にしたもの。

わたしたちは、本当にご満足いただけるサービスでお迎えします。

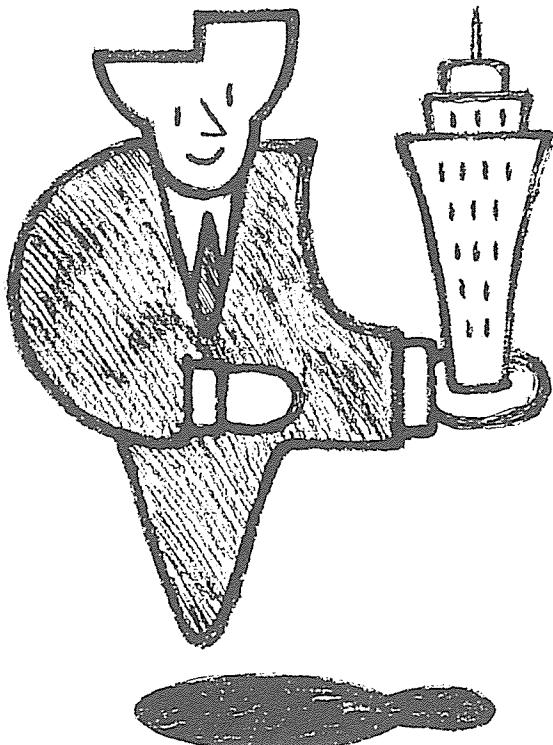
新しいJOMOステーションに、ご期待ください。



# JOMOステーション

JOMOは株ジャパンエネルギーの石油関連事業のブランドネームです。





ひと・社会・時代を  
見つめています。

よりパワフルに、より積極的に、より柔軟に。

住友大阪セメントは、  
ひと・社会・時代の動きを常に見つめながら  
さらにテクノロジーを磨き、  
新しい時代をきりひらきます。

**住友大阪セメント株式会社**

〒101 東京都千代田区神田美土代町1番地  
PHONE. (03)3296-9600

**HITACHI**

きっと、もっと、すてきな夢を咲かせます。

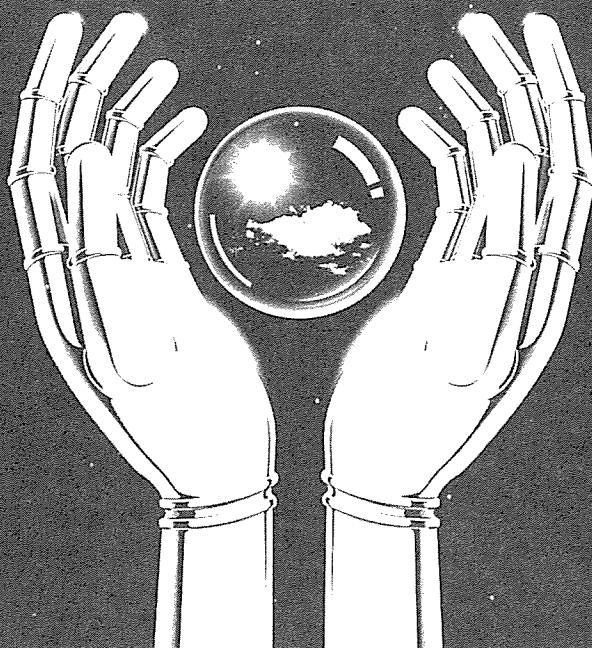
人間らしさをキーワードに、いま私たちの生活や社会には、本当の豊かさやゆとりが求められています。

日立は、どこまでも人にやさしい先端技術を通じて、そんな暮らしの夢をひとつひとつ花開かせ、豊かな実りをお届けします。

**Interface**

◎ 株式会社 日立製作所 〒101-10 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 電話(03)3258-1111(大代)

# 資源を活かした未来づくり



私たち  
人とのふれあいを深め  
アルミニウムを基軸として  
地球の未来づくりに  
貢献します。

## ■ ELECTRONICS

電子機器産業用アルミ製品、ホリゴンミラー、  
アモルファスシリコン感光ドーム、  
電磁波シールド、メモリーディスク

## ■ MOTORIZATION

自動車・二輪車用熱交換器、自動車専用AIM、  
軽量化部品

## ■ SPORTS

ハングライダー、バット、スキーストック等

## ■ ENERGY

アルソーラー、サントルーフ、サントボイル、  
サーモコイル、トリスタン計画用超高真空材

## ■ FAMILY

食品医薬品包装材、容器、アルミ缶、家庭日用品等



東京都千代田区飯田橋3丁目6番5号 03(3239)5321  
**昭和アルミニウム株式会社**

つくりました。これを発展させた



(汚泥からタイル。) NKKが培ってきた溶  
融の技術。これを応用  
して下水汚泥からタイルを生みだす技術を開発しま  
した。私たちは、ひとつの大きな物づくりをきっかけに  
発展させた、たくさん小さな物づくりもしています。



**NKK**

日本鋼管株式会社

〒100 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

あなたと創る Creating Together 三菱自動車  
シートベルトをしめて、スピードをひかえめに。安全運転は三菱の願いです。

# 提案! 新RV。

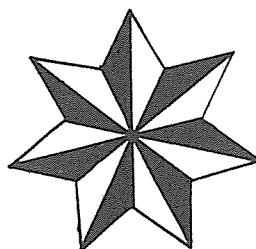


RVの三菱から、スペースギア誕生

DELICA  
SPACE GEAR

Photo: 4WD標準 SUPER EXCEED-2800 インターカーラーボディーセル・クリスタルライトルーフ ●全長×全幅×全高: 4685×1695×1965mm ●最高出力: 112PS/4000rpm(ネット) ●最大トルク: 30.0kg-m/2000rpm ●乗車定員: 7名 \*ネットとはエンジンを車両搭載状態で測定したものです。

## 銅 及 銅 合 金 鑄 造 ト 加 工

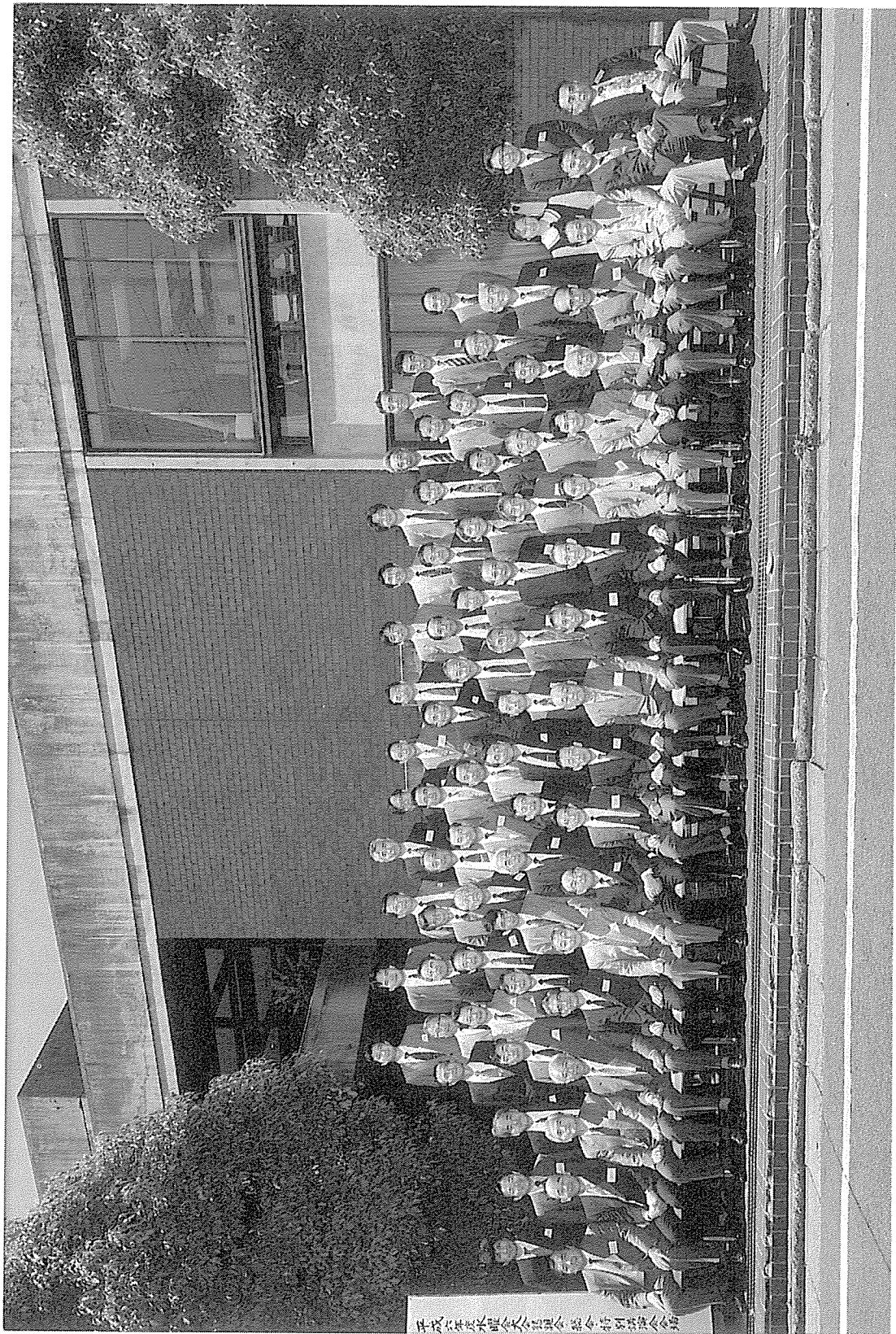


# 光金屬株式会社

社長 広本 照夫

〒555 大阪市西淀川区歌島2丁目4番39号

電話 大阪 (06) 474-1636 (代表)



平成 6 年度 水曜会大会 記念写真（平成 6 年 5 月 28 日 京大会館にて）

にみられる様な容易すべり領域 (Stage I) は存在せず、直線硬化を伴う Stage II が表れ、ついで Stage III の動的回復領域へと移るのが普通である。

単結晶の応力-ひずみ曲線から多結晶の応力-ひずみ曲線を導く試みは多くの人によって行われている。Taylor<sup>2)</sup>は多結晶の変形に際しては、含まれる結晶粒はすべて試料全体のひずみに等しい均一なひずみをうけると仮定して単結晶の結果から多結晶の応力-ひずみ曲線を求めた。彼は独立な 5 つのすべり系が働くべき結晶を任意の形に変形出来ることを示し、多結晶材料が外応力  $\sigma$  で塑性ひずみ  $d\epsilon$  だけ変形するときの単位体積当たりの仕事量  $\sigma \cdot d\epsilon$  は  $i$  なるすべり系でせん断応力  $\tau_i$  のものでせん断ひずみ  $d\gamma_i$  だけ変形したときの単位体積当たりの仕事量  $\tau_i \cdot d\gamma_i$  を五つのすべり系について合計したもの  $\sum_{i=1}^5 \tau_i \cdot d\gamma_i$  に等しいとして

$$\sigma \cdot d\epsilon = \sum_{i=1}^5 \tau_i \cdot d\gamma_i \quad (1)$$

とした。ここで結晶中の各すべり系は同じ臨界せん断応力  $\tau_c$  をもつとすると

$$\sigma \cdot d\epsilon = \tau_c \sum_{i=1}^5 d\gamma_i \quad (2)$$

となる。Taylor は外力による仕事が最小になるよう、すなわち  $\sum_{i=1}^5 d\gamma_i$  が最小になるようすべり系が選ばれるとして(2)式より

$$\sigma / \tau_c = \sum_{i=1}^5 d\gamma_i / d\epsilon = m_1 \quad (3)$$

全せん断ひずみと塑性ひずみの比  $m_1$  を種々の軸方位の面心立方結晶について求め、その平均値として  $m_1 =$

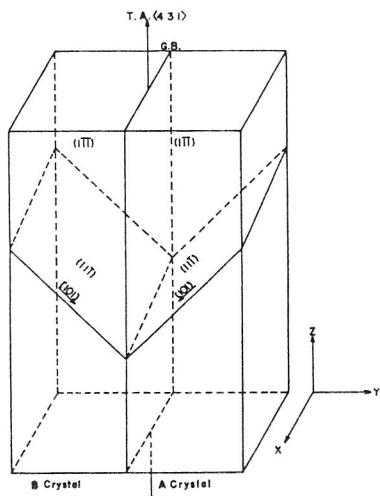


Fig. 2 (a) Geometry of the primary slip plane (11-1-bar), relative to the crystal surface of cross slip plane (111-bar) and tensile axis in the isoaxial symmetric Cu-9 at.% Al bicrystal

3.06を得た。Chin<sup>3)</sup>も同様な結果を得ている。

一方、単結晶のせん断ひずみと伸びひずみとの間には

$$d\gamma / d\epsilon = 1 / \cos \phi \cdot \cos \lambda = m_2 \quad (4)$$

の関係がある。ここで  $\phi$ ,  $\lambda$  はそれぞれ活動したすべり系のすべり面法線およびすべり方向と引張軸のなす角である。面心立方単結晶では  $m_2$  の値は種々の引張方位について平均 2.24 と求められている。 $m_1$  の値は  $m_2$  と比較すると約 37% も大きく、多結晶が Taylor 理論<sup>2)</sup>に基いて変形するとすると、変形する際に粒界での隙間やくい違いを生じないために、平均して単結晶の場合に比し

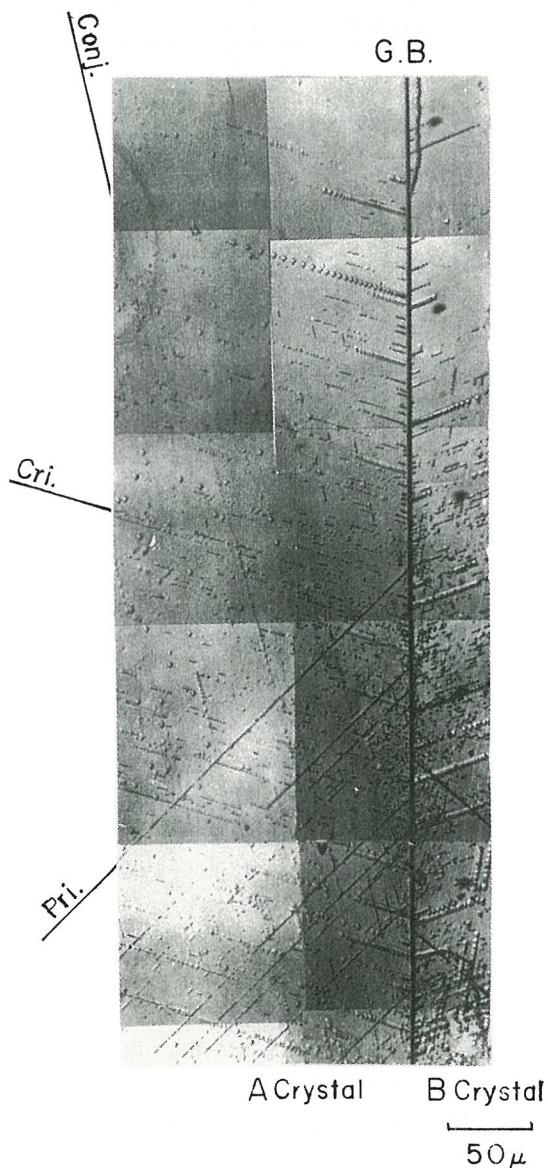


Fig. 2 (b) Dislocation etch-pits configuration on slip lines in the isoaxial symmetric Cu-9 at.% Al bicrystal stretched by 0.3%

て約37%も多いすべりを生じなければならぬことを示している。Fig.2は表面に(111)交差面を有し、すべり方向[101]が表面に平行なCu-9at%Al合金等軸傾角対称双結晶の降伏直後のすべりを転位腐食孔(エッチピット)により観察したものである<sup>4)</sup>。この双結晶はマクロには主すべり系のみで変形しても結晶粒界面の連続性は保たれるのであるが粒界近傍ではミクロにはすべりの対称性が満たされておらず粒界近傍50μの層は3組のすべり系が活動し転位密度も極めて高い。またA結晶上部に明瞭な粒界への堆積転位も見られる。

このように面心立方多結晶の変形では粒界で同時に多くのすべり系が活動するため全せん断ひずみが伸びひずみの3.06倍になるので、種々の軸方位の単結晶の応力-ひずみ曲線を単純に平均しても多結晶の応力-ひずみ曲線とは一致しない。このため(3)式より単結晶のせん断応力の3.06倍を負荷応力とし、せん断ひずみの1/3.06倍を伸びひずみとしたせん断応力-せん断ひずみ曲線の補正曲線と多結晶の応力-ひずみ曲線とを比較する方法がKocks<sup>5)</sup>によって行われ、変形初期より多重すべりをする<100>軸方位Al単結晶のせん断応力-せん断ひずみ曲線の初期部分および<111>軸方位単結晶のせん断応力-せん断ひずみ曲線の補正曲線は多結晶の応力-ひずみ曲線と一致することを示している。

### 3. Hall-Petchの関係式

焼なました多結晶材料の降伏応力や変形応力はFig.1に示したように結晶粒界によって異なり粒径が小さい程応力は大きくなる。Hall<sup>6)</sup>とPetch<sup>7)</sup>は鋼の降伏応力について粒界に堆積した転位群の応力集中が一定の値になったときに隣接結晶粒にすべりが伝わり、降伏がおこると考えて次のHall-Petchの関係式を得た。

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y \cdot d^{-1/2} \quad (5)$$

ここで $\sigma_y$ は降伏応力、 $\sigma_i$ および $k_y$ は定数、 $d$ は平均結晶粒径である。この関係式はアルミニウムや銅およびその合金の降伏応力や変形応力についても成立することが明かになっている。このことは多結晶材料の塑性変形において結晶粒界が可動転位の障害になっており、転位が結晶粒界に出会い確率の大きな、すなわち結晶粒径の小さな材料の方が変形応力が大きいことを意味している。結晶粒界が転位の障害になっていることは容易に観察され、粒内の転位源から増殖した多くの転位はすべり面上で粒界に対して堆積する(Fig.2)。この堆積の先端での応力集中はせん断応力を $\tau$ とすると

$$\tau^* = n\tau \quad (6)$$

と表わされる。ここで $n$ は堆積転位の数である。また $x$

を堆積の長さ、 $c$ を定数とすると

$$n = cx^{1/2} \quad (7)$$

で示される<sup>8)</sup>。多結晶では長さ $x$ は平均的に $x \approx d/2$ とおけるので、(6)と(7)式より $\tau^*$ が一定の値のときに他の隣接結晶にすべりを起こさせるとすると、Hall-Petchの型の表現が導かれる。その後アルミニウム多結晶の変形応力に対しては $d$ の代わりに結晶粒内に生じたセルの大きさをとると大変形のときでもよく(5)式が成立することが示された<sup>9)</sup>。これは(5)式の $d$ に相当するものは結晶粒径ではなくて可動転位の平均自由行程の長さと考えるべき性質のものであることが指摘されている。

### 4. 双結晶の低温変形

#### 4.1 単一すべり軸方位双結晶

いままでに双結晶に多結晶の最も基本的な単位として多くの人々によってその変形機構が調べられて来た。AustとChen<sup>10)</sup>はアルミニウム双結晶の降伏応力および変形初期の加工硬化率におよぼす方位差、すなわち双結晶を構成する二つの結晶粒のくい違いの影響をしらべ、双結晶の降伏応力や加工硬化率は方位差とともに大きくなることを報告した。

Fig.3, 4は方位差4°および90°を有する等軸双結晶試片の応力-ひずみ曲線を各成分单結晶とともに示したものである<sup>11)</sup>。方位差が90°の場合にはその成分单結晶で見られるStage Iが消失し、変形応力が大きくなるが、一方4°の場合は少し大きな硬化率をもつStage Iを生ずる。

また双結晶の降伏応力はそれぞれの成分单結晶の降伏応力と一致しており、降伏応力については結晶粒界の影

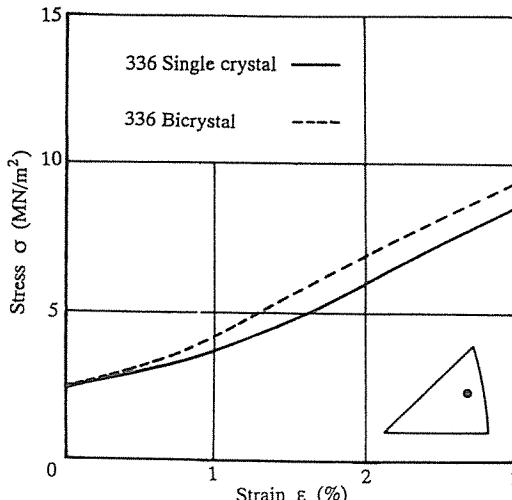


Fig. 3 Effect of grain boundary on stress-strain curves of No. 336 bicrystal having 4° of difference in orientation.

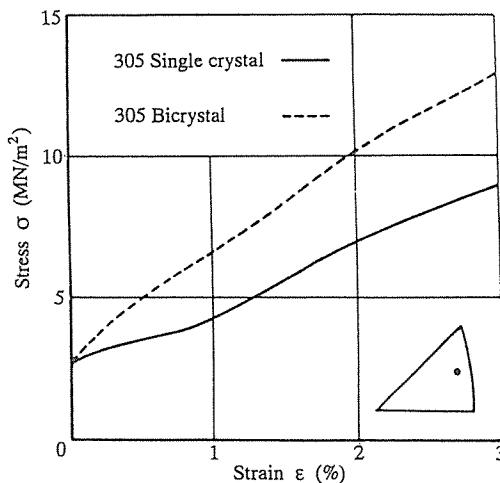


Fig. 4 Effect of grain boundary on stress-strain curve of No. 305 bicrystal having 90° of difference in orientation.

響は見られない。以上の様な結果から著者らは双結晶の変形応力は成分単結晶の変形応力に比べて大きく、その差は方位差が大きくなる程大きい。双結晶の粒界近傍の多重すべり層の幅は方位差とともに大きくなり、変形応力も多重すべりを生じやすい引張軸方位を有する双結晶では変形応力の増加に対する結晶粒界の寄与は少ない、また成分単結晶のStage II および III に相当するひずみ域では双結晶の変形応力の増加に対する結晶粒界の寄与は殆どないと結論した。

塑性変形における結晶粒界の影響を明かにするために行われた以上の様な実験的研究から双結晶の加工硬化には粒界近傍での変形様式の変化やその程度が大きく影響することが明らかとなった。結晶粒界による金属材料の硬化の原因として (i) 粒界に堆積した転位群の逆応力 (ii) 粒界に堆積した隣接結晶粒内の転位群の応力集中により生ずる多重すべり、(iii) 粒界でのひずみの連続性の条件を満たすための多重すべり等があげられる。

結晶粒界による金属材料の硬化は粒界近傍での多重すべりが大きく影響する。粒界を通してのすべりの伝播は Livingston<sup>12)</sup>によって提案された次の応力伝達係数  $N_{ij}$  によって説明される場合が多い。

$$\tau = N_{ij} \tau_i \quad (8)$$

$$N_{ij} = \{(e_i \cdot e_i) (g_i \cdot g_j) + (e_i \cdot g_i) (e_i \cdot g_j)\}$$

ここで  $\tau$  は  $i$  なるすべり系の転位群の応力集中によって隣接結晶粒内の  $j$  なるすべり系に生ずるせん断応力で  $e$  および  $g$  はすべり面法線方向およびすべり方向の単位ベクトル、添字  $i$  および  $j$  はそれぞれ  $i$  および  $j$  すべり系を示している。 $\tau_i$  は  $i$ -すべり系に負荷されたせん断応力である。この応力伝達係数  $N_{ij}$  が大きければ  $i$ -

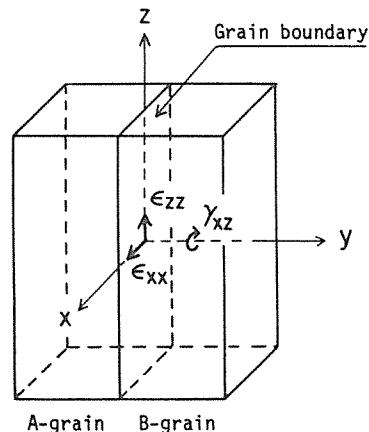


Fig. 5 Bicrystal specimen with longitudinal grain boundary.  
(Direction Z coincides with tensile axis)

すべり系の転位群の応力集中によって  $j$ -すべり系すべりを生ずる。Livingston と Chalmer<sup>12)</sup>, Fujita ら<sup>13)</sup>, はアルミニウム双結晶の粒界近傍で誘起されたすべり系は  $N_{ij}$  の値が大きいすべり系と一致する場合が多いことを確かめた。

多結晶は変形に際し結晶粒界で隙間やくいちがいを生じてはならない。このためには各結晶粒は粒界面で同一のひずみを生ずる必要があり、最大せん断応力をうけるすべり系のみでなく他のすべり系でもすべりを生ずる必要がある。Fig. 5 に示すような双結晶でのひずみの粒界での連続の条件すなわち iii) の要因は次のように示される<sup>12)</sup>。

$$\epsilon_{zz}^A = \epsilon_{zz}^B, \quad \epsilon_{xx}^A = \epsilon_{xx}^B, \quad \gamma_{xz}^A = \gamma_{xz}^B \quad (9)$$

この式は等軸対称双結晶であれば両結晶粒の主すべり系の活動のみによって成り立つが、他の双結晶では両結晶粒で独立な 4 つ以上のすべり系が活動せねばならぬことが示された。したがって双結晶では両結晶粒のすべり系の幾何学的な関係からも一般に粒界近傍で多重すべりが生ずることになる。

#### 4.2 対応粒界と多重すべり方位双結晶

結晶粒界の構造は古くからいろいろと議論されて来たが、現在では粒界より数原子層の幅の原子の乱れがあると考えられている。しかしながら粒界をはさむ二つの結晶粒が一定の結晶学的関係を満たすと Fig. 6 に示すような粒界をはさむ二つの結晶粒を構成する原子の幾つかが対応を持ち巨視的な格子を組む対応格子粒界 (CSL-粒界・Coincidence Site Lattice Boundary) が形成される。一般にある特定の面  $\{hkl\}$  を  $\langle hkl \rangle$  軸のまわりに  $\theta$  回転して粒界を作るとするとこの回転によつてもとの結晶面と回転された結晶面上の原子が一致する格子

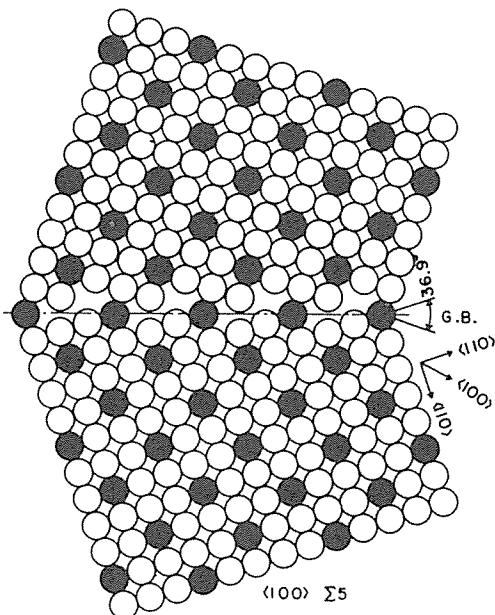


Fig. 6 Schematic representation of a  $<100>$  tilt boundary between two f.c.c. crystals. (The sites of the coincidence lattice are indicated by black circles)

点が存在するときこれを対応格子点と称するが、この対応格子点の密度の逆数を  $\Sigma$  値と定義している。Fig. 6 の場合は  $<100>$  軸まわりに  $36.9^\circ$  回転して作った粒界の  $\{100\}$  面の原子配列を示したもので 5 個に 1 個の黒丸の原子は対応格子点にあり従ってこの粒界は  $<100>\Sigma 5$  傾角対応粒界である。このような粒界の構造は近年 Brandon ら<sup>14)</sup>によって実証されたのであるが、対応粒界は一般の不規則粒界に比して粒界における原子の乱れがすくないために粒界エネルギーが小さく、一般の結晶中にも形成されやすいにもかかわらず、塑性変形に対する対応粒界の影響は近年に至るまで猪子ら<sup>15)</sup>の研究以外あまり検討されなかった。

ところでこれらの対応粒界の多くは  $<100>$ ,  $<111>$ ,  $<110>$  軸まわりの回転によって作られるので双結晶を構成する成分単結晶（例えば Fig. 5 の A, B 成分単結晶）が四重、三重、二重すべり軸方位となる。成分結晶が  $<111>$  あるいは  $<100>$  の引張軸方位をもち变形初期から多重すべりを起こす場合、粒界の効果がどのように現れるかを知る為に、著者らはまずこれらの方位をもつ単結晶を広範囲の温度域で引張試験を行い、その変形挙動をしらべた。

$<111>$ -結晶は变形の初期から大きな加工硬化を示すが室温ではその強度は通常の微細多結晶よりも高く (Fig. 1 参照), 8% のひずみで 70~80 MPa に達し、破断まで微細な三重すべりが安定に続く<sup>16)</sup>。また 77 K の予ひずみ後の室温の变形では通常の単結晶でみられる加

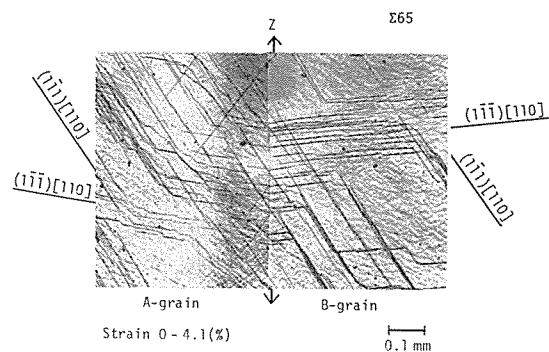


Fig. 7 Clustered slip lines passed across  $14^\circ$  grain boundary ( $\Sigma 65$ ) in bicrystal.

工軟化現象も示さない<sup>17)</sup>。

一方、 $<100>$ -結晶は变形初期には四重すべりによって大きく加工硬化するものの約 2% のひずみからは試料端より遠隔間交差すべりを伴った cluster (束状すべり) が発生し、これが試料の全域を伝播することによりもはや応力上昇は生じず、応力-ひずみ曲線は平坦となり (Stage IV) 室温ではこの応力は  $<111>$ -結晶に比べて約 1/4 である<sup>18)</sup>。また Stage IV の開始ひずみの温度依存性は交差すべりの温度依存性によって説明され、77 K ではこの cluster (束状すべり) は試料端より伝播せず Stage IV も生じない<sup>19)</sup>。

これらの結果をもとに、著者ら<sup>20)</sup>はまず Fig. 6 に示したような  $<100>$  軸を回転軸とした種々の傾角対応粒界を有するアルミニウム等軸対称双結晶を塑性変形し結晶粒界の影響を粒界と転位の相互作用の面から検討した。

Fig. 7 は  $14^\circ$  規則粒界 ( $<100>\Sigma 65$  粒界に相当する) を有する双結晶の 4.1% 变形時のすべり線を示している。ひずみ 2% までは微細な多重すべりで变形し、2% 以上で Fig. 7 に示すような遠隔間交差すべりを伴った cluster と呼ばれる粗大な束状すべりが発生、伝播すべり線は  $14^\circ$  規則粒界を通過して、隣接結晶内に伝播している。Fig. 8 は同じく  $37^\circ$  規則粒界 (Fig. 6 に示した  $<100>\Sigma 5$  対応粒界にあたる) での变形におけるすべり線を示したが、この場合は cluster は  $\Sigma 5$  粒界を通過することが出来ず、粒界で阻止されて、粒界に転位を堆積し、隣接結晶の粒界近傍にすべりを誘起する。この場合は等軸対称双結晶であるから粒界におけるひずみの連続性はひずみ 2% までは等価な 4 つのすべり面での多重すべり、2% 以降は対称なすべり系の cluster によるすべりで、これらのすべり系の活動のみで満足されている。したがって粒界近傍での誘起されたすべりは負荷応力と粒界に堆積した隣接転位群による応力集中によって生じた応力の和と考えられる。解析の結果、例えば Fig. 8 の B 結晶の二組の cluster  $(111)[1\bar{1}0]$  および  $(1\bar{1}1)[1\bar{1}0]$  に対して A 結晶で最大の Schmid 因子と  $N_{ij}$  を

もつものは $(1\bar{1}\bar{1})$   $[101]^*$ であり、これが一部 $(11\bar{1})$   $[101]$ 系に交差すべりをしたと考えると Fig. 8 の結果をすべて説明出来る。

これらの $4^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $37^\circ$   $<100>$ 双結晶の応力-ひずみ曲線を Fig. 9 に示したが、双結晶と成分単結晶の間には変形応力の違いは殆ど見出されなかった。このことから著者らは $<100>$ 双結晶のように変形の初期に一旦均一な多重すべりが導入されたあとでは Fig. 7 のように cluster が粒界を通過したときに形成されると考えられる粒界転位の形成エネルギー、Fig. 8 のように粒界に阻止された cluster による転位群の逆応力等はもはや変形応力に寄与せず、したがって変形応力に対する結晶粒界の寄与は、変形の初期に粒界でのひずみの連続性の条件を満たすため、あるいは粒界に堆積した隣接結晶粒内の転位群の応力集中によって粒界近傍に多重すべりを導入することで多結晶の強度は増加すると結論した。

このことは $<111>$ 軸双結晶の変形によっても確かめられた<sup>21)</sup>。Fig. 10 は $<111>$ 軸まわり  $38.2^\circ$ 回転した  $\Sigma 7$

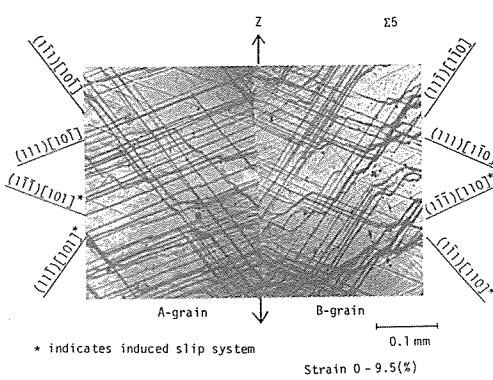


Fig. 8 Active and induced slip lines observed in vicinity of  $37^\circ$  grain boundary ( $\Sigma 5$ ) in bicrystal stretched by 9.5%.

傾角対応粒界を有する Al 双結晶を $<111>$ 軸方向に引張変形したものであるが、その応力-ひずみ曲線は $<111>$ 軸方位成分単結晶と変わらない。これは成分単結晶が $<111>$ 軸方位の変形による安定な三重すべりによって硬化しているため粒界近傍における付加すべりによる硬化はもはや機能せず粒界の効果は顯れなかったと解釈される。この双結晶を Fig. 11 のようにハッチした(111)面が水平面と  $35^\circ$ になるよう斜めに切り出してこれを主すべり面として單一すべりが活動するようにして引張変形すると Stage I 領域(約 0.3%)で成分単結晶と双結晶の応力差  $\Delta\sigma$  が急増し、Stage II, III 領域では  $\Delta\sigma$  はほぼ一定となる。これも成分結晶が二重すべり領域に入ると粒界近傍の多重すべりはその効果を失うものと解

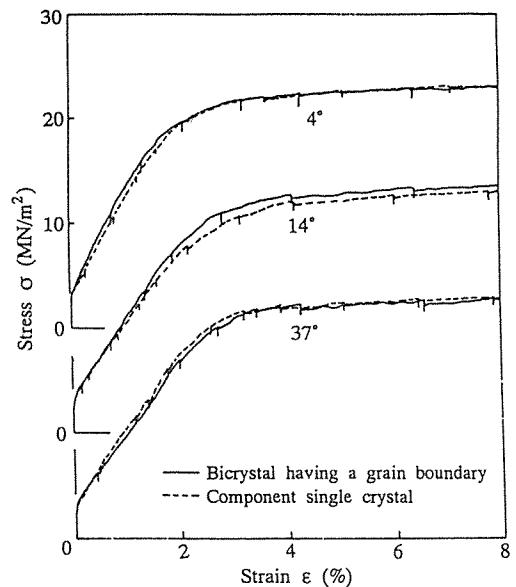


Fig. 9 Stress-strain curves of  $<100>$  bicrystals having  $4^\circ$ ,  $14^\circ$  and  $37^\circ$  boundaries and component single crystals.

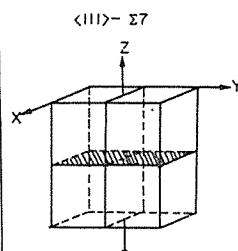
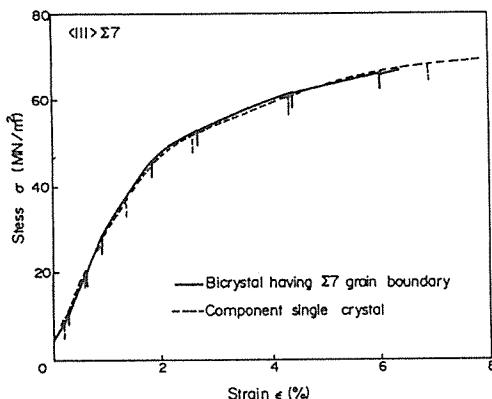


Fig. 10 Stress-strain curves of a  $<111>$   $\Sigma 7$  bicrystal and the component single crystal.

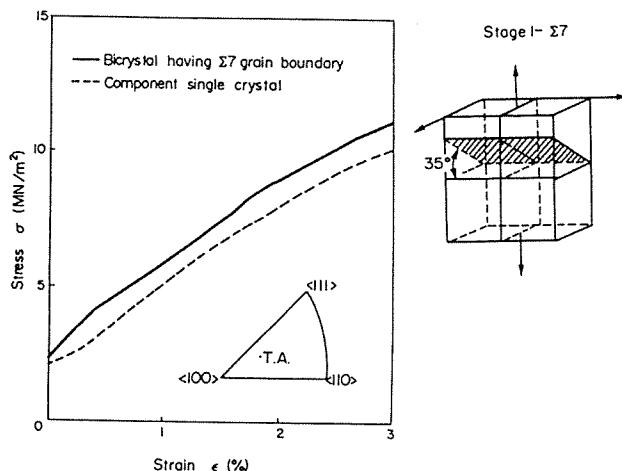
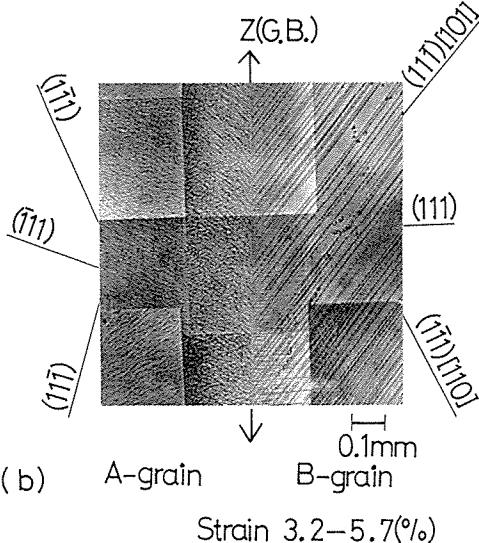
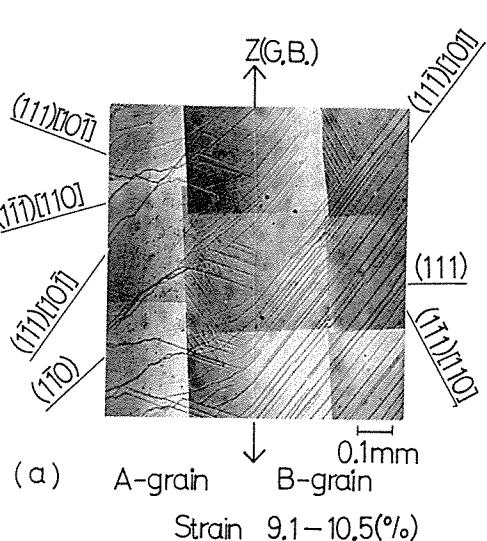


Fig. 11 Stress-strain curves of a Stage I- $\Sigma$  7 bicrystal and the component single crystal.



積される。

#### 4.3 単一すべりと多重すべり軸方位単結晶の組合せ双結晶

以上のような多重すべり軸方位単結晶、双結晶の変形に関する結果をもとに単一すべり方位 (Stage I) 結晶、<111>-および<100>-結晶の組合せから成る双結晶の変形挙動をその粒界の強度に与える効果とすべり挙動の観点から調べた<sup>22)</sup>。これらの組合せ双結晶をそれぞれ<100>-Stage I, <111>-Stage I および<100>-<111>方位双結晶と名付けた。その変形時のすべり線観察を Fig. 12 (a) (b) (c) 応力-ひずみ曲線の変化を Fig. 13 (a) (b) (c) に示した。

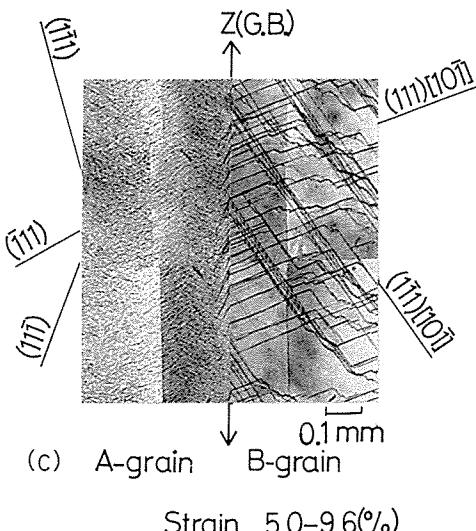


Fig. 12 Slip line observation of (a) the <100>-Stage I-, (b) the <111>-Stage I-, (c) the <100>-<111>-oriented bicrystals.

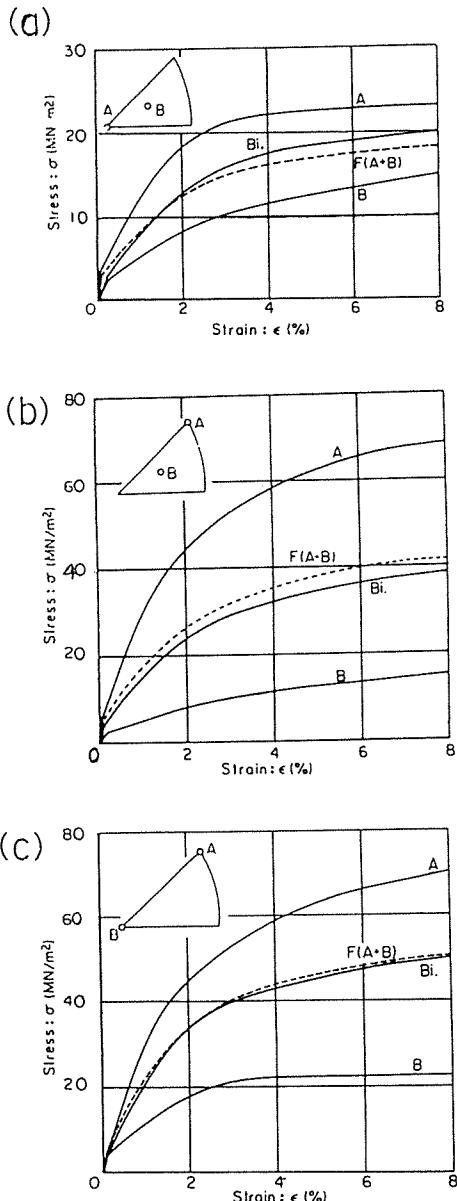


Fig. 13 The stress-strain eurues of (a) the  $<100>$ -Stage I-, (b) the  $<111>$ -Stage I-, (c) the  $<100>$ - $<111>$ -oriented bicrystals and their component single crystals and their provisional bicrystals.

Fig. 12 (a) は  $<100>$ -Stage I 双結晶を 10.5% まで室温で変形したときのすべり線を示したものである。変形過程中の観察を行なうためこの場合 9.1% にて電解研磨を行なってのち 10.5% まで変形して表面観察したものである。B 結晶（單一すべり）の主すべり系の Schmid 因子 (0.480) は A 結晶 ( $<100>$  方位結晶) の Schmid 因子 (0.406) よりやや大きいのでこの双結晶を変形すると、

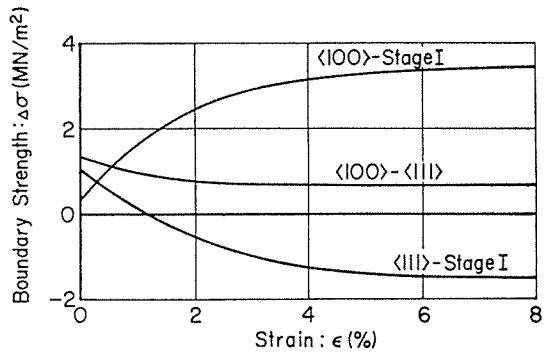


Fig. 14 The effect of plastic strain on the boundary strength of the respective bicrystals. B 結晶の主すべり系  $(11\bar{1})$  [101] が最初に活動し、つづいて  $<100>$  方位特有の細い四重すべりが A 結晶で観察される。そして B 結晶の共役すべりが 1% ひずみ位から発生し始める。変形が進むと、B 結晶の主すべりより誘発導入された附加すべりが粒界に近い A 結晶の  $(1\bar{1}0)$  面上に見られる。Fig. 13 (a) はまた  $<100>$  方位結晶に特有な遠隔間交差すべりを伴う粗大束状すべりが 3~4% ひずみから表れ B 結晶の粒界近くに  $(111)$  面の附加すべりが表れることを示している。これらの附加すべりは応力伝達係数から予測しうるものであった。

このとき Fig. 13 に示す応力-ひずみ曲線より双結晶の変形応力  $\sigma_{Bi}$  と A, B 双結晶の相加平均応力  $F$  (A+B) との差を粒界強度  $\Delta\sigma$  と定義すると Fig. 14 に示すように  $<100>$ -Stage I 双結晶は  $\Delta\sigma$  は 3% 伸びで急増し、それから増加しない。これは降伏直後に導入された附加すべりにより応力が上昇し  $\Delta\sigma$  が正の値を示すのである。

次に  $<111>$ -Stage I 双結晶の  $\Delta\sigma$  は負の値をもつがその変化も 3% まで急速に表われあとは一定となる。この双結晶は変形初期に三重すべりをおこす A 結晶側に束状すべり (cluster) がおこる。 $<111>$  軸方位よりわずか 2~3° 離れた方位の単結晶の変形応力が  $<111>$  軸方位单結晶のそれより 15% も低下することを見出しているがこれは束状すべりが発生するためであり<sup>16)</sup>、この双結晶の場合も A 結晶側に束状すべりが導入されることにより変形応力が低下し、粒界強度は負となる。

また  $<100>$ - $<111>$  方位双結晶の粒界強度は 0.7 MN/m<sup>2</sup> とほぼ一定であるがこの値は 2% 伸びでの双結晶変形応力のわずか 2% であり粒界強度は殆どないと考えられる。この場合 A, B 両成分結晶は三重および四重すべりしており粒界強度は見かけ上零となる (Fig. 12, 13, 14)。

以上のことから三重すべりで最も安定に変形する  $<111>$  方位結晶に束状すべりが誘発されて安定性を阻害するために粒界の存在が逆に変形の不安定性や軟化を

促進する場合もあることが分かった。Fig. 1 の  $<111>$  単結晶が 2% 以上のひずみで多結晶より硬化している事実も理解出来る。すなわち  $<111>$  軸結晶は破断に至るまで安定は三重すべりを行い、均一なセル構造を作るからであろう<sup>9)</sup>。

### 5. 三重結晶の高温粒界挙動

多結晶材料の機械的性質を決定する因子としては、個々の結晶粒の配向や結晶粒界の及ぼす影響の他に、3つの粒界面が会合した粒界三重線や4本の三重線が会合した粒界四重点の性質が考えられる。粒界三重線は3つの粒界の規則構造の周期性を反映した構造をもち、純粹に幾何学的な考察から3つの粒界の分岐則は Frank の転位の分岐条件を一般化したものとみなせる。粒界三重線や四重点が関与する物理的性質は、粒界がそうであるように、その構造に依存すると考えられる。高温変形では三重線は粒界すべりを拘束し、これに起因した反対側結晶粒内の fold の形成や三重線での亀裂の発生に代表される変形の不均一性あるいは不安定性を支配している。粒界の設計と制御を志向するとき、この粒界三重線の性質とその挙動に関する基礎的な知見の集積が必要となる。

低エネルギー粒界は原子結合が強いことから、破壊、疲労、粒界すべり等に対して長所をもつことが知られている。例えば fcc 金属では代表的な低エネルギー粒界である  $[110]$  を回転軸にもつ2つの整合双晶境界、 $\Sigma=3$  ( $111$ ) と  $\Sigma=9$  対応粒界によって粒界三重線を構成することが幾何学的に可能であり、実際 Whitwham と Lacombe<sup>23)</sup> はアルミニウムや銅の二次再結晶した多結晶中に多くの  $\Sigma=3, 3, 9$  粒界とその三重線（点）の存在を報告している。われわれは高純度 5 N のアルミニウム、6 N の銅、Cu-9 at.% Al を用いて  $\Sigma=3, 3, 9$  三重結晶を育成し、三重線における粒界エネルギーの平衡性と高温変形における粒界挙動に及ぼす三重線の影響を調べ

た。

#### 5.1 三重線における粒界エネルギーの平衡性

Fig. 15 は Hasson ら<sup>24)</sup>による  $[110]$  傾角アルミニウム三重結晶の二面間角度の測定から  $\Sigma=11$  ( $\theta=129.5^\circ$ ) のエネルギー  $\gamma_0$  を基準としたときの粒界エネルギーに対する傾角  $\theta$  と  $\Sigma$  値および粒界面方位の依存性である。 $\Sigma=3, 3, 9$  から成る対称粒界三重結晶を CSL モデルに従って作図すると  $\Sigma=9$  粒界が2つの  $\Sigma=3$  粒界に対して対称な位置にあるものは8種考えられるが、 $180^\circ$  未満の二面間角度をもつものは4種に限定される (Fig. 16)。

育成された A-D タイプのアルミニウム (5 N) 三重結晶を  $650^\circ\text{C}$  で 40 hr で焼鈍して熱平衡状態にある粒界の様相 (二面間角度や対称位置からのインクリネーション等) を観測した<sup>25)</sup>。[110] 回転角および CSL モデルによる傾角からの誤差は一般には  $\pm 1^\circ$  以内、最大  $2^\circ$  であった。

A, B および C タイプは、一般に数度のインクリネーションを含むものの、二面間角度は CSL モデルによるもので近似できることが見出された。A と C タイプは

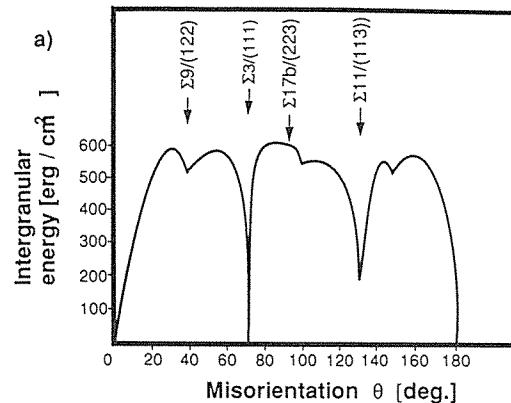


Fig. 15 Misorientation dependence of grain boundary energies of  $<110>$  tie boundaries measured on Al by G. C. Hasson and C. Goux.

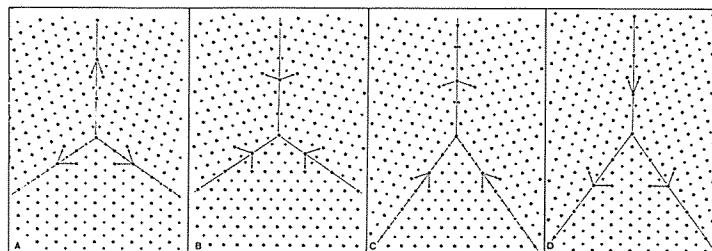


Fig. 16 Geometrical models of tricrystals containing  $<110>$ -tie boundaries: A;  $2 \times \Sigma=3$  ( $111$ ) +  $\Sigma=9$  ( $112$ )，B;  $2 \times \Sigma=3$  ( $112$ ) +  $\Sigma=9$  ( $114$ )，C;  $2 \times \Sigma=3$  ( $111$ ) +  $\Sigma=9$  ( $114$ ) and D;  $2 \times \Sigma=3$  ( $112$ ) +  $\Sigma=9$  ( $122$ )。The arrows indicate  $<100>$  directions. “○” and “+” marks mean lattice points of abab · · · stacking layers.

Fig. 15 の粒界エネルギーを用いると粒界エネルギーに対する Lami の定理 (Smith の式) を満足せず、粒界インクリネーションによるトルク項の考慮(すなわち Herring の条件式)を必要とするが、現段階ではインクリネーションによるエネルギー変化についての定量的評価は容易ではない。

## 5.2 高温クリーピング変形と粒界三重線

ここでは A タイプの  $\Sigma 3, 3, 9$  対応粒界を有する Cu-9 at.% Al 合金三重結晶を育成し個々の粒界すべり挙動に加え、粒界三重点が粒界すべりに及ぼす影響について調べた結果について述べる<sup>26)</sup>。

Cu-9 at.% Al 合金三重結晶は  $<110>$  方向を長手方向にもつ種結晶を用いて真空中 Bridgman 法によって育成し、クリーピング試験に用いる板状の双結晶、三重結晶は Fig. 17 に示すように三重結晶より切り出した。

クリーピング試験は真空中 1073 K, 6 MPa の応力下で行ったが、双結晶 BC 試片については粒界すべりの応力依存性をしらべる為に他に 4, 8, 10 MPa の応力でも行った。すべての試片において  $\Sigma 9$  粒界は顕著な粒界すべりを生じた。また  $\Sigma 3$  粒界では全くすべりは起こらず三重

結晶試片 (TC) においては  $\Sigma 9$  粒界のみにすべりが起った。 $\Sigma 9$  BC 試片の各応力下のクリーピング試片では粒界すべりは約 5 hr にはほぼ定常すべり速度を示した。この定常すべり速度を  $\Sigma 9$  粒界に作用するせん断応力  $\tau$  に対してプロットすると  $\tau$  とすべり速度は良好な比例関係を有することが分かった。この関係は拡散律速による粒界すべりの進行を考えたモデルにより説明出来るが、それらのモデルはすべり速度が粒界拡散係数に依存する形

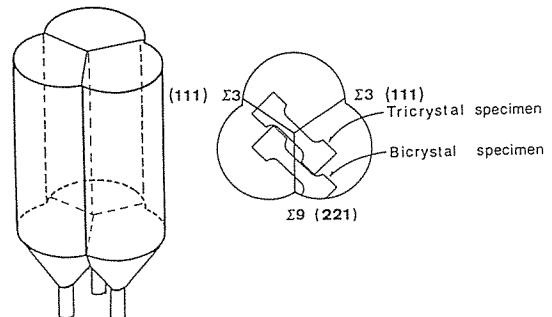


Fig. 17 Tricrystal and Bicrystal specimens used for creep tests.

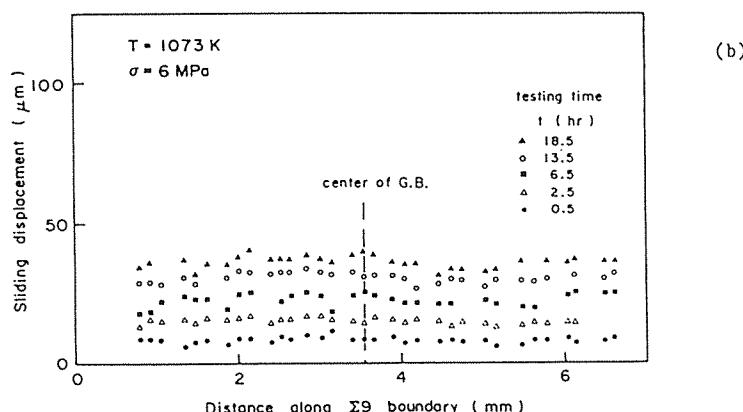
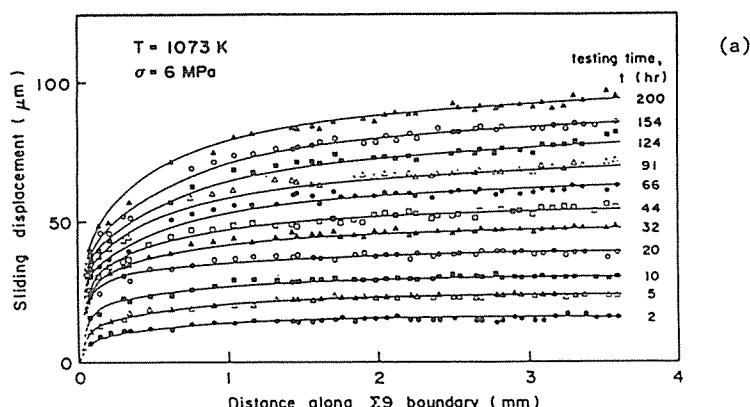


Fig. 18 The variation of sliding displacement along the  $\Sigma 9$  boundary under 6 MPa at 1073 K for various testing times for Specimens (a) TC and (b) BC.

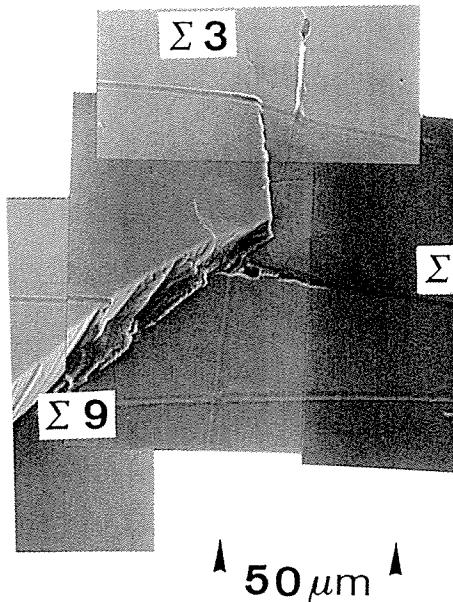


Fig. 19 Scanning electron micrographs showing the surface of Specimen TC deformed at 1073 K under 6 MPa for 200 h. Voids formed near the triple line are observed.

になっている。粒界拡散係数が粒界の構造や性格に大きく依存することはよく知られており、実際アルミニウムの<110>傾角粒界においては  $\Sigma 3$  (111) 粒界の粒界拡散係数は  $\Sigma 9$  (221) の値に比べて 3 衍近く拡散係数が小さいと報告されている<sup>27)</sup>。これらの事実はこの実験の粒界すべりは粒界拡散支配であり、 $\Sigma 3$  粒界と  $\Sigma 9$  粒界のすべり挙動の著しい差も粒界拡散係数の違いによるものと説明される。

さて三重線は粒界すべりにどのような拘束効果をもつであろうか。Fig. 18 (a) (b) に TC, BC 試験片の粒界上の位置と粒界すべり量の関係を、試験時間をパラメーターとして示した。TC 試片の  $\Sigma 9$  粒界の粒界すべりは、三重線が近づくにつれて減少し三重線部でほぼ 0 になっていることが分かる。試験時間によっても異なるが、粒界すべり量は三重線より 0.3~0.8 mm の範囲で大きく減少している。しかし BC 試片では Fig. 18 (b) に示すように、粒界すべり量と粒界上の位置との間に特別な関係は見られない。TC 試片の粒界すべりの拘束は粒界三重線による拘束であると言える。

この拘束によって 200 hr 試験後三重線近くにボイドが形成された (Fig. 19)。これが高温破壊の核になるものと考えられる。

## 6. 異相界面のバイクリスタル研究<sup>28)</sup>

一般に工業材料の多くは複相である。二相材料ではこれを仮に  $\alpha$  相と  $\beta$  相から成るとすると、界面は  $\alpha/\alpha$ ,

$\beta/\beta$ ,  $\alpha/\beta$  の三種があるから、変形機構に与える界面の影響については結晶粒界の他に異相界面の効果も研究されなくてはならない。粒界の特性をしらべるために粒界をひとつだけ有する双結晶を用いることによってモデルを単純化する手法と同様に異相界面においてもこの方法が有効である。ここでは二相 ( $\gamma/\alpha$ ) ステンレス双結晶を用いて変形挙動に及ぼす異相界面の影響についての述べる<sup>28)</sup>。

### 6.1 二相 ( $\gamma/\alpha$ ) ステンレス鋼双結晶の作製<sup>29)</sup>

異相双結晶の育成は二相 ( $\alpha/\beta$ ) 黄銅拡散対などに用いられる拡散接合法を用いた。この方法は二つの異なった相をもつ单結晶に適当な圧力をかけ高温で接合すると、原子の相互拡散によって一方の相が他方の相に相変態をおこすことにより、界面が移動し、異相双結晶をうるものである。Fe-15%Cr-15%Ni ( $\gamma$  相) および Fe-30%Ni ( $\alpha$  相) の多結晶棒材より Ar 霧囲気中 Bridgeman 法により单結晶を育成し、これらの单結晶を用いて固相拡散接合法により、オーステナイト ( $\gamma$ )/フェライト ( $\alpha$ ) 異相界面、および  $\gamma$  相、 $\alpha$  相を有する双結晶を作製した。拡散によって変態した  $\alpha$  相から  $\gamma$  相の析出を防ぐため拡散温度から氷水中に急冷した。

### 6.2 二相 ( $\gamma/\alpha$ ) ステンレス鋼双結晶の高温相界面すべり<sup>28,30)</sup>

Fe-Cr-Ni 合金の高温および超塑性変形における粒界や相界面の役割について基礎的知見を得るために ( $\gamma/\alpha$ ) 異相双結晶、 $\gamma$  相および  $\alpha$  相の粒界を有する双結晶を用いて、異面に平行に定荷重せん断試験を行った。

一般に高温では bcc 相と fcc 相の延性が逆転することが知られている。双結晶試料を用いて Vickers 硬度を調べたのが Fig. 20 であり、950 K で  $\alpha$  相の延性は  $\gamma$  相のそれに比して大きくなり超塑性領域約 1000 K 附近でその差が顕著であることが分かる。この力学的挙動の差は高温変形で決定的役割を果たし、 $\alpha$  相の格子転位は界面に達したのち  $\gamma$  相側へ横切って運動出来ず、界面は転位の障壁として作用する。

( $\gamma/\alpha$ ) 相界面のすべり速度は同相粒界のそれに比して極めて早く ( $\alpha/\beta$ ) CuAl や ( $\alpha/\beta$ ) CuZn 系の結果と類似している。典型例を Fig. 21 に示した。

すべり速度の応力依存性からその感受性指数は  $n=2$ ,  $v \propto \tau^2$  が実験的に成立し、超塑性領域の  $n$  値(逆数:  $m$  値) 2 によく一致する。高応力側では試験開始後瞬時に両相はすべりを完了し両相は分離する (Fig. 22)。

育成した单結晶より数種の双結晶を拡散接合により作製し  $\alpha$  および  $\gamma$  相の粒界すべりについてしらべた。

Fig. 23 に相界面と粒界のすべり速度の違いを示すが、粒界すべりはよく知られている様に sliding hardening を生ずる。相界面すべりは粒界に比してすべり速度

温变形では粒界と異相境界が粒界すべりという局所的変形に全く異質の役割を果たすことを明確に示した。

以上の例に示したように、われわれは今までにバイクリスタル、トリクリスタルを用いて粒界変形<sup>4,11,16-22)</sup>、高溫粒界すべり<sup>25,26)</sup>、応力腐食割れ<sup>34,35)</sup>等の調査を系統的に行い、粒界の種類がそれらの現象に大きな役割を果たしていることを確認した。また金属疲労においても結晶粒界の種類が粒界き裂伝播や粒界におけるき裂の停留を支配していることを明らかにしつつある<sup>36)</sup>。例えばCu-Al合金のバイクリスタルC・T・試験片の実験より粒界き裂進展速度は同じエネルギー開放率レベルで粒内き裂伝播と比べて100倍も早いことが分かり、粒界き裂の進展抵抗は非常に小さいことが明らかになった<sup>37)</sup>。このような疲労き裂の発生と伝播に及ぼす粒界の影響についてはバイクリスタルを用いる研究は極めて有効であり、粒界エネルギーとの対応などについては次第に明らかになりつつある。またトリクリスタルを用いるき裂進展の研究や異相バイクリスタルを用いる研究も着実に進行中であり、息の長い研究から粒界・異相界面疲労の実体が近い将来系統的に明らかになることを期待している。

### 謝 辞

本稿は著者らの息の長い研究の成果の一部を示したものであるが、多くの研究者の方々や大学院生との協同研究によるものであって、とくに佐伯義隆助教授（名古屋工業大学）、浜島和雄博士（アサヒガラス㈱中央研究所）、御牧拓郎教授（同志社大学工学部）、橋本 敏助教授、尾中 晋博士（京大工学部）の方々に深甚なる感謝の意を表します。

### 文 献

- 1) R. W. K. Honeycombe: "The Plastec Deformation of Metals" Edward Arnold, London, p. 235, (1968)
- 2) G. I. Taylor: J. Inst. Metals, **62**, 307, (1938)
- 3) G. Y. Chin, W. L. Mammel and M. T. Dolan: Trans. AIME, **239**, 1854, (1967)
- 4) 三浦 精、橋本 敏、岡本金典：水曜会誌, **19**, 673, (1982)
- 5) U. F. Kocks: Acta Met., **6**, 85, (1958)
- 6) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. London, **64B**, 747, (1951)
- 7) N. J. Petch: J. Iron and Steel Inst., **173**, 25, (1953)
- 8) J. D. Eshelby, F. C. Frank and F. R. N. Nabarro: Phil. Mag., **42**, 351, (1951)
- 9) H. Fujita and T. Tabata: Acta Met., **21**, 355, (1973)
- 10) K. T. Aust and N. K. Chen: Acta Met., **2**, 632, (1954)
- 11) Y. Saeki and S. Miura: "Mechanical Behavior of Materials", The Soc. of Material Soc. Japan, Vol. II, p. 11 (1974)
- 12) J. D. Livingston and B. Chalmers: Acta Met., **5**, 322, (1957)
- 13) H. Fujita, K. Toyoda and Y. Kanetsuki: Trans. JIM., **16**, 151, (1975)
- 14) D. G. Brandon: Acta Met., **14**, 1479, (1966)
- 15) 猪子富久治、山地 広、秋園幸一：日本金属学会誌, **39**, 467, (1975)
- 16) S. Miura and K. Hamashima: J. Soc. Mater. Sci. Japan, **27**, 1146, (1978)
- 17) S. Miura and K. Hamashima: J. Mater. Sci., **15**, 2550, (1980)
- 18) Y. Saeki and S. Miura: Trans. JIM., **18**, 843, (1977)
- 19) S. Miura, K. Endo and K. Hamashima: J. Soc. Mater. Sci. Japan, **29**, 57, (1980)
- 20) S. Miura and Y. Saeki: Acta Met., **26**, 93, (1978)
- 21) S. Miura, K. Hamashima and K. T. Aust: Acta Met., **28**, 1591, (1980)
- 22) S. Miura and K. Hamashima: Mem. of Faculty of Eng. Kyoto Univ., XLIV, Part 3, 329, (1982)
- 23) D. Witwham and P. Lacombe: IV° Colloque Saclay de Met. Spec., 161, (1961)
- 24) G. Hasson and C. Goux: Scripta Met., **5**, 889, (1971)
- 25) S. Hashimoto, T. K. Fujii, H. Fujii and S. Miura: "Grain Boundary Structure and Related Phenomena", Proc. JIMIS-4, p. 921, Suppl. Trans. JIM, (1986)
- 26) T. Okada, S. Onaka, S. Hashimoto and S. Miura: Scripta Met., **23**, 49, (1989)
- 27) I. Herbeauval and M. Biscondi: Can. Met. Quat., **13**, 171, (1974)
- 28) 橋本 敏、三浦 精：日本金属学会会報, **31**, 116, (1992)
- 29) S. Hashimoto, S. Kato, T. Mimaki and S. Miura: Coll. de Phys., **51**, C 1-831, (1990)
- 30) S. Hashimoto, F. Moriwaki, T. Mimaki and S. Miura: "Superplasticity in Advanced Mate-

- rials", Ed. by S. Hori, M. Tokizane and N. Fujishiro, The Japan Soc. for Res. on Superplasticity, p. 23, (1991)
- 31) J. Ry's, T. Wada, S. Hashimoto and S. Miura: Arch. of Metallurgy, **38**, 255, (1993)
- 32) T. Wada, J. Ry's, S. Hashimoto and S. Miura: Proc. of 3rd IURMRS Int. Conf. on Adv. Materials, Sunshine City, Tokyo Japan, (1993) in press
- 33) H. Kawazoe, T. Takasugi and O. Izumi: Acta Met., **28**, 1253, (1980)
- 34) M. Yamashita, T. Mimaki, S. Hashimoto and S. Miura: Phil. Mag. A, **63**, 707, (1991)
- 35) M. Yamashita, S. Hashimoto, T. Mimaki and S. Miura: Materi. Trans, JIM, **32**, 885, (1991)
- 36) 橋本 敏, 和田大志, 兼子佳久, 御牧拓郎, 三浦 精: 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, p. 77, (1993-11 大阪)
- 37) 橋本 敏, 青木康晴, 王 兆彦, 三浦 精: 日本金属学会誌, **57**, 972, (1993)

## 大会記念講演

# 菱刈鉱山の開発と金

酒 井 九 州 男\*

**Gold and Development of the Hishikari Mine**

by Kusuo SAKAI

### 1. はじめに

私が昭和 32 年(1957 年)に鉱山学科を卒業し、住友金属鉱山(株)別子鉱山で社会人としての第一歩を踏出してから、早や、37 年の月日が経っていました。この 37 年間は、国内鉱山にとって、縮小・閉山の歴史であり、鉱業便覧によりますと、昭和 32 年当時の国内非鉄金属鉱山数 564 は、現在 9 鉱山、しかも 100 人以上の従業員を擁する鉱山は、菱刈鉱山・豊羽鉱山・神岡鉱山の 3 鉱山となる、惨澹たる有様です。

私もこの時期の鉱山技術者の例に漏れず、勤務した鉱山の縮小・閉山で転勤と転職を繰り返しました。

しかし、私は幸運に恵まれ、菱刈鉱山という世界にも希な高品位の金鉱山の開発計画から開発完成までを、鉱山長として直接担当することが出来ました。

この菱刈鉱山の開発時に、私が経験した事と住友金属鉱山(株)の資源情報データベース(MIS~Mining Information System)からの金についての情報を、かいつまんで報告したいと思います。

### 2. 鉱山技術の温存と活用

住友金属鉱山(株)は、昭和 30 年代中ば、海外の資源開発促進と国際価格に太刀打ちできない国内鉱山の整理と鉱山技術の温存・活用と言う命題を平行して進めました。その流れの中で昭和 38 年、地質技術者・試錐技術者を中心として住鉱コンサルタント(株)を設立しました。

当社は、国内の資源部門では、全国規模の鉱物・地熱資源調査を、また建設部門では青函トンネル・本四架橋・新幹線・高速道路など大型プロジェクトに参加する

と共に、地震・火山噴火予知のための観測網の整備関係業務にも従事して参りました。

海外におきましては、我国政府による海外協力・援助のための鉱物・エネルギー・水資源調査などを実施しております。

さらに、昭和 48 年、別子鉱山・鴻之舞鉱山の閉山に伴い、採鉱技術者を中心に隧道トンネル、下水道推進工事を行う住鉱開発工事(株)を、また土木・建築を業務とする別鉱開発工事(株)を設立しました。

これ等により、鉱山経営の基本技術である地質調査・試錐・採鉱・土建の各技術部門がそれぞれ独立した企業に温存され、新しい分野に活用されて、現在 3 企業とも小さいながら優良企業として発展しております。

しかし、温存された技術が、本来の鉱山開発に活用された例は菱刈鉱山以外少なく、設立時の目標が色褪せて来ているのも又現実であります。

### 3. 菱刈鉱山の開発と温泉

菱刈鉱山の発見と開発に関しては、水曜会会員で現菱刈鉱山長・植野泰治氏が 1993 年に「渡辺賞」を受賞された“菱刈鉱山の効率的開発・操業”やその他数多くの報告がなされておりますので、今回は割愛させて頂き、開発担当者であった小生が最も苦労した「菱刈鉱山温泉の開発」について報告したいと思います。

#### 3.1 菱刈鉱山の温泉

菱刈鉱山は、金属鉱業事業団が地質調査・重力探査・電気探査・地化学探査・空中電磁探査等の一連の科学的な探査法を駆使して発見した鉱床で、ボーリングの結果、極めて高品位の金鉱床の存在と同時に、この鉱床は 60°C を越える温泉の中に存在する事が確認されました。

ボーリングにより分かったのは、鉱床の上部岩石は高温の温泉で粘土化され又全ての裂縫系に温泉が存在しそ

\*住鉱コンサルタント(株)社長

の温泉等の性質は

静止水頭	標高 200 M 弱
温度	60°C強
泉質	炭酸食塩泉
トリチウム濃度	1.3±0.6~1.5±0.3 TU
地温勾配	約 17°C/100 m 強

と言うものでした。

菱刈鉱床の開発に先立って、この温泉を汲み上げる事が必要で、これが完成すれば、その後は普通の鉱脈型金鉱床の開発となると考えられました。

しかし温泉処理に最も必要な

- ①温泉のポンプ・アップ量と温泉水位低下速度との関係
- ②温泉の流動水位勾配即ち水位低下の影響範囲  
が不確定な事が大きな問題点でした。

①の一分間に何立方の温泉をポンプ・アップすれば、温泉水位が一日にどの程度低下するか、また操業時温泉水位を一定に保つには、どの程度の温泉をポンプ・アップすれば良いか、即ち温泉の貯留量と供給量はどの位か?の推定は、開発時のポンプの容量の決定、ひいてはパイプ径の決定に関係し、これは坑道断面決定に直接影響を与えますし、また操業時の電力と坑内冷却の基礎数値ともなります。

勿論、我々の一番关心の深かった、いつ着脈可能か?を決める重要なファクターでもありました。

②の温泉水位勾配は、勾配が高ければ、鉱脈の走行方向及び平行脈の開発に、数多くの温泉ポンプ基地を作る必要が生じ、坑道延長の増加と温泉を抜き取るための、抜湯ボーリングの延長メーターが増加する事となりますし、鉱脈中の掘進・展開速度が大幅に制限される事となります。逆に温泉水位勾配が低いと広い範囲に温泉水位低下の影響が及ぶ事も考えられましたし、3~4 KM 離れていますが川内川の影響も考えられました。

この二つを推定する為に、近くの大口鉱山の温泉や近隣の温泉は言うに及ばず全国の著名な温泉についてのデーターを検討しましたが、これと言った決定的な数値を確定出来ませんでした。

また、開発が急がれたので、地上からの温泉汲み上げ等による十分な調査をする時間もなく、結局は、エイヤ!と決めた、通常 6.0 立方/Min、最大 9.0 立方/Min のポンプ容量で開発に進みました。

この為か、一時期、この容量では温泉水位の低下はかばかしくなく、実作業時には更に上積みしなければなりませんでした。上積み量は、後に述べます温泉給湯系統 3.0 立方/Min の 2 系統です。

### 3.2 菱刈鉱山温泉の開発

この様に、菱刈鉱床と温泉は共存しています。温泉水位を下げなければ、鉱床の開発は出来ません。

そうなると、

斜坑・下盤坑道等の鉱山基幹坑道の掘削中に湧出する温泉が温泉法上の温泉か?

着脈立入以降に湧出する温泉が保安法上の鉱山排水か?

なかなか区別がつかず、保安法とは別に温泉法上の温泉掘削の許可を申請しました。

温泉審議会も温泉を掘るために、大型の斜坑を地下深く掘削し、そこから温泉を汲み出したいとの申請を審議するのは、初めての経験だったと思います。

現在、温泉法上の温泉は、排水系統とは別系統でポンプ・アップされ、第三セクターを通じて鉱山周辺の温泉街とスポーツ・リクレーション施設に給湯されています。

この給湯系統は、先に述べました様に排水系統とは別に、3.0 立方/Min の能力を持ち、更に予備系統として一系統があります。

### 3.3 温泉開発と鉱山技術

菱刈鉱山は、鹿児島県伊佐郡菱刈町山田の山麓にあり、開発当初は樹木の生い茂った山林でした。昭和 57 年の秋に、山田川の二つの砂防ダムの建設をスタートし、設備工事を急ぎ、4 カ月後の 58 年の正月四日には、坑口の口付けを始めました。

鉱山長の私を除き、住友金属鉱山(株)からの技術者は若く、それにそれぞれ鉱山から別れて別の道を進んだベテラン技術者がいる子会社 3 社が協力して、新しい鉱山開発に取りかかりました。

閉山の明け暮れだったベテラン鉱山屋の「新しい鉱山を開発したい」という夢の実現に九州で再会した当時の感激を、今でも思い出します。

別子鉱山閉山から丁度 10 年、住友金属鉱山(株)最後の鉱山となった佐々連鉱山の閉山(54 年 6 月)で、国内に生きた鉱山が皆無の鉱山会社となってから 4 年、数少ない中堅技術者を本社に、又若い技術者を海外の鉱山に留学させる等の手段で細々と命脈を保っていた本社鉱山部と、子会社に散って捲土重来の気持ちを持つつ受注産業の中で広い分野に進出した 3 社の技術がうまく噛み合って開発を促進できました。

3 社が広い技術分野に発展して得た知見で解決出来た事例が多く、鉱山技術はまさに周辺技術に支えられていましたと強く感じました。

特に、鉱脈走行方向に幾重にもある亀裂は全て温泉を含んでいたので、この亀裂中に開発斜坑等を掘削する時のグラウティング技術と高温・高圧温泉を抜湯する時の暴噴防止対策は、住鉱コンサルタント(株)が青函トンネル及び地熱井掘削で習得した技術であり又 NATM 工法

による高速掘進等は、住鉱開発㈱が隧道トンネル掘削で培った技術であります。これらの技術を各社が保有していた為大きな問題もなく、開発を進める事ができました。

鉱山技術のような、これと言った特色を持たない、広い意味での応用技術は、芯が強く事業の空洞化が、直ちに技術の空洞化に繋がらないとの感じを受けましたが、一方菱刈鉱床の発見が後10年いや数年遅れていれば、この様なスムースな開発は出来なかつたのではなかろうか、との感じも強く受けます。

しかし、技能者は、別子鉱山の閉山から丁度10年が過ぎ老齢化していたので、菱刈鉱山の直営技能者は全て近隣の若者を雇い入れ、開発期間の約2年半の間、現場で訓練をした後配置しました。

この教育は、主に別子鉱山のベテラン係員が行いましたが、現場に配置された人々が期待された技能を発揮するのには、4~5年の期間が必要でした。

鉱山の様に自然を相手とする分野では、対象となる自然条件がしばしば変化するので、技能の定型化はままなりません。また技術が技能に支えられている面も強く、技術の温存だけでなく、これを発揮する技能の連続・継続が大きな問題となると、強く実感した次第です。

今後、海外で鉱山を開発する場合、オープン・ピットの鉱山はさて置き、坑内作業に経験のない国又は地方での技能者訓練には多くの問題が残ると考えられます。

最近、通産省資源エネルギー庁の鉱業審議会鉱山部会は、

①世界の非鉄金属の需要は、増加傾向にあり、その中で日本の製鍊能力は、現状を維持すると考えられる。  
②日本の製鍊所の海外鉱石への大きな依存度と調達力の脆弱性から海外探鉱開発の推進が必要である。  
③アジア地域で非鉄金属の大幅な需要の拡大が見込まれ、当地域への製鍊所の積極的展開が望まれる。

等の骨子の報告を致しましたが、生きた鉱山でしか学べない鉱山技術を培う国内鉱山が空洞化した現状では、海外鉱山開発を行うべき若い鉱山技術者の不足がたちまち問題としてクローズ・アップされるでしょうし、海外で研鑽した技術が国内では使う場所がないと言う若い技術者の嘆きの言葉も生じる事でしょう。

私は、住友金属鉱山㈱の鉱山から派生した、土木・建築業の別鉱開発工事㈱、隧道・下水道掘削業の住鉱開発工事㈱、資源調査・土木設計業の住鉱コンサルタント㈱の3社に勤務しましたが、技術者個人の努力も必要ですが、コンサルタント業が鉱山技術の温存・研鑽・活用に一番適当だと言う感じを受けました。

国内鉱山の代替として、コンサルタントの組織の中に、これ等技術者の場を意識的に作る試みも必要と考えられます。

### 3.4 温泉脈の調査

以上の様に、菱刈鉱山の開発は、子会社の協力でスムースに進みましたが、エイヤ!と決めたポンプ・アップ量では、なかなか水位が下がらず、温泉給湯系統を追加して水位を下げ着脈に漕ぎつけました。

これらの温泉排水・温泉給湯系統と排気系統は、開発が40MLに達した後、40ML坑道に向かって、地上から堅坑を鉱脈の中央下盤付近に掘削し、これに纏め、坑内環境の改善に役立てました。

抜湯時の水位低下に一喜一憂の日々を送りましたが、後日、鉱脈掘進時に水位低下を妨げていたと思われる脈中の大きな晶洞の連続を確認した事もありました。

菱刈温泉の開発では、発生した問題をその都度解決して参りましたが、更に次の様な問題を数値的・理論的に解明する作業が残っています。これらは

- ①水位低下を妨げていた貯溜量と空洞の広がりとの関係、
- ②走行方向の水位勾配の変化とポンプアップ量との関係、
- ③平行脈の水位勾配および温泉水流動速度、
- ④菱刈鉱脈の走行方向に直角に約1KMにわたって実施した温泉流動遮水壁の効果、
- ⑤高圧の炭酸食塩水である温泉が排出する炭酸ガスによるポンプ・パイプの腐食の問題
- ⑥川内川川底を中心とした地盤沈下の理論的解明等です。今後これらの点を更に整理・検討すれば、地下の亀裂の状況とか温泉脈の形状に関する様々な問題が解明できると考えられます。

また、これらの温泉退治に終始関係した住鉱コンサルタント㈱には、温泉と温泉調査に関する豊富なソフトが蓄積され、バブル時代のリゾート開発やリクリエーション施設開発に伴う温泉掘削ブームの時、数多くの温泉掘削の依頼を失敗例無くすべて成功させる事が出来たなどの実績をあげる事が出来ました。

### 3.5 菱刈鉱山の産金量

この様にして行われた菱刈鉱山の着脈は、温泉水位低下の遅れから計画に対し少々遅れ、開発開始から約2年半で着脈、着脈後約2年間で、それまでの全投資額を回収しました。

平成6年3月末の菱刈鉱山の着脈以降の産金量は、58Tとなりました。これを、記録が残る日本の産金量9位までの鉱山と比べます。

「表-1、日本主要金鉱山生産量」を見て頂きますと、菱刈鉱山は、既に日本では第3位の産金量を誇っています。現状更に約200T程度の金量が予想できるので、日本では断然トップの産金量を誇る鉱山となる事でしょう。しかし、この表を見ていると、自然が将来、日本の

表-1 日本主要金鉱山生産量

	鉱山名	探掘期間	金量 (T)
1	佐渡	慶長～S 60	76
2	鴻之舞	T 7～S 48	73
3	菱刈	S 60～	58
4	串木野	T 3～S 60	54
5	鯛生	M38～S 45	36
6	山ヶ野	寛永～S 28	28
7	高玉	M41～S 51	28
8	大口	M25～S 52	22
9	千歳	S 11～S 60	21

第一位の産金量の名誉を菱刈鉱山に送る事になるにせよ、第二位の佐渡金山との間に4倍近くの差をつけた理由が、何なのか？自然とは、そんなに、えこ聾鳳をするものなのか？

もしかしたら、菱刈と佐渡との間に、まだ我々が発見していない幾つかの金山を自然が用意してくれているのではないか？と言う感じを強く受けます。

#### 4. 世界の金動向

円高により菱刈鉱山の様な高品位の金山を除き、日本では鉱山の開発が絶望的になったと考えられます。

では、世界の金山は、現在どの様な状態かを知る為に、住友金属鉱山(㈱)のMIS(鉱山情報システム)から金山の

情報を摘出してみました。

なお、MISのデータを基に、金についての報告は、住友金属鉱山(㈱)の平田洋一氏が1988年2月に、「鉱山地質」で「21世紀の資源戦略とデータベース」を又1991年の「資源・素材秋季大会」で長束宏文氏・水落洋一氏の両氏が「金生産の予測は可能か？」で報告されています。これ等で議論された事を報告者の了解を得て、ここで改めて述べさせて頂くと共に、これに最新のデータを加えて、話をさせて頂く事と致します。

#### 4.1 世界の金生産量年変化と価格・コスト変化

「図-1」は、1970年から1990年迄の20年間の自由世界の金価格と生産量をグラフに表した図です。

金価格は、1970年代には、1976年を除き上昇基調で1980年にピークの\$600/OZを記録しました。

その後、1980年代は\$350/OZから\$400/OZ強の価格を維持しています。この金価格の上昇傾向に反応して、1970年代を通じて減少傾向だった金の生産量は、1980年を境として上昇に転じています。

ここでは、大雑把に言って、金の生産は、価格の上昇に10年遅れで追従した、と言えると考えられます。

では、この金生産量の増産は、世界のどの地区からもたらされたかを「表-2」で見てみます。

「表-2」から、世界の金生産をリードする、南アフリカの金生産量は、1970年の1,000Tから1980年は673T更に1990年には621Tと減少している事が分ります。

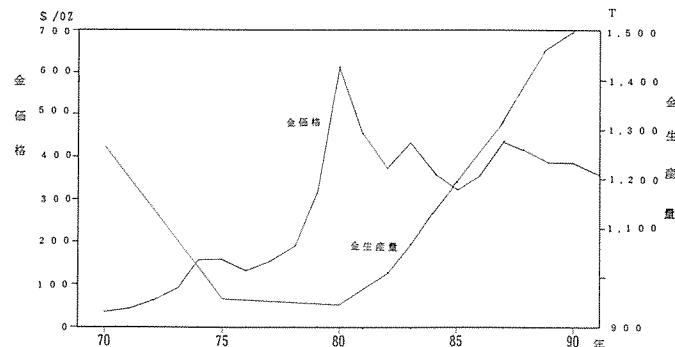


図-1 世界の金価格と生産量

表-2 世界の金生産国 (自由世界)

年	1970年		1980年		1990年		
	国名	金量 T	%	金量 T	%	金量 T	%
1970年	南ア	1,000	79.1	673	71.3	621	41.6
1970年	アメリカ	54	4.3	30	3.2	272	18.2
1970年	カナダ	74	5.8	51	5.4	147	9.8
1970年	南アメリカ	25	2.0	75	7.9	48	3.2
1970年	オーストラリア	19	1.5	17	1.8	219	14.6
1970年	その他	92	7.3	98	10.4	188	12.6
1970年	自由世界計	1,264	100.0	944	100.0	1,495	100.0
1980年	南ア	673	71.3	621	41.6	621	41.6
1980年	アメリカ	30	3.2	272	18.2	272	18.2
1980年	カナダ	51	5.4	147	9.8	147	9.8
1980年	南アメリカ	75	7.9	48	3.2	48	3.2
1980年	オーストラリア	17	1.8	219	14.6	219	14.6
1980年	その他	98	10.4	188	12.6	188	12.6
1980年	自由世界計	944	100.0	1,495	100.0	1,495	100.0
1990年	南ア	621	41.6	621	41.6	621	41.6
1990年	アメリカ	272	18.2	272	18.2	272	18.2
1990年	カナダ	147	9.8	147	9.8	147	9.8
1990年	南アメリカ	48	3.2	48	3.2	48	3.2
1990年	オーストラリア	219	14.6	219	14.6	219	14.6
1990年	その他	188	12.6	188	12.6	188	12.6
1990年	自由世界計	1,495	100.0	1,495	100.0	1,495	100.0

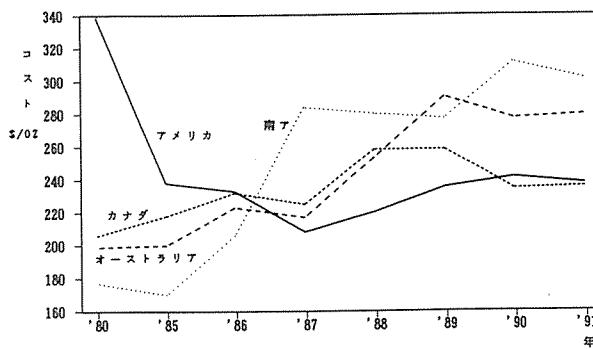


図-2 主要国別産金コスト

す。

この間1980年代初頭からの世界の金生産量の増大で、南アフリカの金生産シェアは、1970年の79.1%から、1980年の71.3%，1990年の41.6%と大幅に減少しています。

「図-2」で、この原因をコスト面から見てみます。

南アフリカのコストは、急激に上昇している事が分かります。

これは、南アフリカの金鉱山の稼行地域が地下深部に移って行きコスト増の原因となった事及び金品位が1966年13.6 g/t, 1980年7.3 g/t, 1985年6.09 g/t, 1989年3.8 g/tと急激且つ大巾に低下した事等に原因があると考えられます。

日本の鉱山が辿った、品位の低下・コストの上昇と言う二重苦による閉山の姿が思い起こされますが、南アフリカの懐の深い鉱物資源の賦存条件によって、当分の間、現状を維持するのでは無いかと考えられています。

それとは逆に、アメリカのコストは1985年までに急激に低下した後、その低コストを維持しています。

これは、Open-pit miningとHeap-Leaching及びCIP(Carbon-in-pulp)の組合せによる大量処理により生産コストを大幅に低下させた事が原因と考えられます。

因みに、アメリカでは、1980年にはHeap-Leaching

からの金生産は零であったのが、1990年には160 Tを産出し、低コストのHeap-Leachingの普及がアメリカのコスト上昇の歯止めとなる事をうかがわせます。

カナダは、坑内採掘を主としているため、南アフリカと同じくコストに対する弾力性は低く、低品位鉱山は閉山を余儀無くされるものと考えられますし、寒冷の為Heap-Leachingの採用もままなりません。

オーストラリアは、1991年の金鉱山所得税免除特典(一般法人税39%)の廃止による開発意欲の減退があると思われますが、今後の探鉱余地の大きい、期待される地域と考えられます。

以上、過去十数年の金の採掘を振り返りますと、価格弾力性の低い坑内採掘より、Open-pit mining, Heap-Leaching, Carbon-in-pulpの組合せによる低品位採掘が脚光を浴び、これが金生産の増産を支えてきたと言えます。

#### 4.2 金品位と産金量

「図-3」は、1991年の年間産金量別の鉱山数と産金量及び品位を示しています。

これによりますと、年産1.0 T未満の鉱山が、全鉱山の40.3%，1 T～2 T未満の鉱山が全鉱山の20.6%と、金鉱山は小鉱山の数が多い事が分ります。又これらの小鉱山からの産出量はそれぞれ73 T, 128 Tで全産出量の4.9%, 8.6%を占めています。

更にこれらの小鉱山の品位の平均は、それぞれ、4.5 g/t, 4.7 g/tとなっております。

これらは公的機関で産金量が把握できた鉱山であり、発展途上国には、記録に乗らない無数の金採掘現場が存在し、安全上の問題及び金の抽出時の環境汚染問題で憂慮される事態も生じています。

更に、これらの金山の採掘法を、坑内と露天掘に分け、それぞれの産金量を「図-4」に示しました。

これによりますと、露天掘で年産金量1 T未満の小鉱山の品位は、2.4 g/t, 2 T未満の場合2.8 g/t程度です、即ち、金は小規模・低品位でも、条件によっては立派に稼

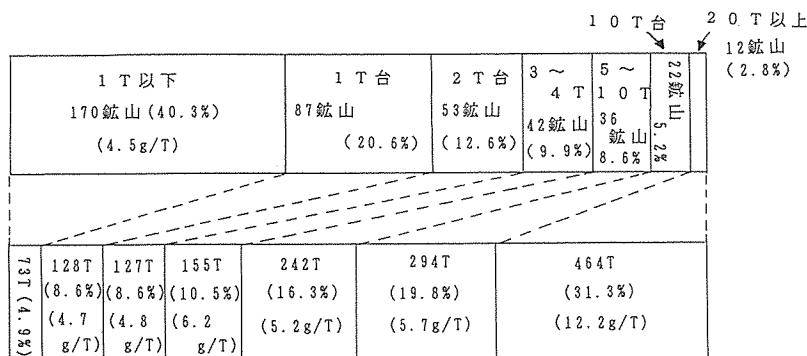


図-3 年間産金量別鉱山数と生産金量 (1991年)

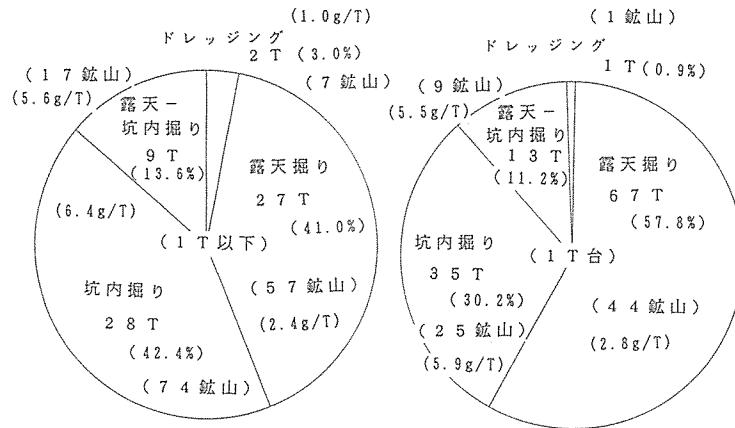


図-4 採鉱法別產金量 (1991年)

行可能であると言えると思います。

鉄・非鉄鉱山の開発は、その価格・需要量等の問題から大量生産によるコスト低減と製錬所への大量輸送が必要ですが、それに比べて金は小規模経営でも最終製品の金が得られる特色を持ち、発展途上国の地域産業として成り立つと考えられます。

小規模・低品位の金鉱山でも経営が十分可能となる技術が開発されれば、日本政府の発展途上国援助に、小規模金鉱山の開発を含める事が出来、発展途上国地域開発に大きく貢献できるのではないかと思われます。

#### 4.3 金の埋蔵量

MIS の金に関するデーターから、平田氏は 1985 年の金埋蔵量は約 33 千トン、長東・水落氏は 1990 年約 3 万トンと計算されました。

しかし、長東・水落の計算は、南アフリカの鉱量を開発準備完了鉱量のみで計上しているので、これより多少増加すると考えられます。

現在も、これらの数値約 3 万トン強を大幅に修正する必要は無いと思われます。

また、現在金の稼行鉱山は 422、開発準備中の鉱山を含めると約 800 の金鉱山が世界に存在するとの数字が出ています。

金はリサイクルの極めて高い金属で有史以来の産金量はほとんどが残存し、世界で現在の金保有量は約 12 万トン、その保有状況は

と言われています。

金も他の金属と同様、価格によって可採量が決まりますが、金は他の金属に比べ、これら保有金の動向が、特に退蔵金が現在の推定埋蔵量に匹敵する程度存在する状況では、価格・生産量に大きく影響を与えるのではないかと考えられます。

#### 5. 終りに

以上、

①菱刈鉱山の開発は、温泉の開発が最難関事で、温泉の開発完了が鉱山の事実上の開発完了の時であった事。

この温泉開発は、鉱山技術の応用分野で活躍していた、元鉱山技術者の技術に負う事が大きかった事。

菱刈の例から、鉱山技術の応用分野の支援があれば、中核となる少数の中堅鉱山技術者の存在で、技術の空白化はある期間は防げるのではないかだろうか？

しかし一方、日本には 100 名以上の従業員が働く鉱山は 3 鉱山となり、しかも比較的元気なのは菱刈鉱山だけという現状では、技術の空白化は意外に早く来るのでは無かろうか？と思われる事。

早急に国内鉱山の代替となる技術分野の育成を急ぐ必要があると考えられる事。また技能の空白化は、技術のそれより急速のようだ。

②鉱業審議会の報告では、日本の製錬所の海外鉱石への大きな依存度と調達力の脆弱性から、海外探鉱開発の推進が望まれると言われていますが、国内鉱山業の空洞化が完了し、その技術も空洞化が進みつつある現在、海外鉱山開発計画の中に、具体的な形で次代を背負う技術者教育システムをもり込む必要があるのでは無かろうか？

鉱山技術の空洞化が、製錬部分の空洞化へ伝播して行くのを防ぐ事が、現在是非とも必要と考えられる。

③菱刈鉱山は、現在年間約 8 T の金を生産しての

保有場所	一説	他説
各国政府・公的機関	35千トン	40千トン
宝飾・工業用	64	38
コイン・退蔵	21	21
不明	—	21
計	120千トン	120千トン

で、3年後には確実に日本で歴代産金量第一位の鉱山となるだろう。

初めて金を産出してから、せいぜい10年で日本歴代一位の金山となる菱刈の推定埋蔵金量と第二位の佐渡金山の産出量を比べた時、この様な大幅な格差を自然が作った理由が何なのか？

現在はっきりした答えは無く、私は日本にこの格差を埋める金山がまだ何処かに存在するのではないかろうか？

円高により、国内鉱山の開発は絶望視されるが、金の探査は、まだまだ継続する必要がありそうだと希望的・

楽観的且つ独りよがりの思い入れがある事

④金は、公害対策を伴う大手の比較的少数金鉱山が金生産の大部分を占めており、一方、公害対策が不備と思われる金鉱山が発展途上国で数多く稼行されています。

開発援助と鉱害対策援助という視点で、小規模・低品位の発展途上国金鉱山の開発援助を大々的に促進する事を考えても良いのではなかろうか？

等の、取り止めのない、想像と希望を述べさせて頂き、これをもちまして私の話を終わらせて頂きます。

## 講座

## ジルコニウムとハフニウムの製錬の歴史（補遺）

森山 徐一郎\*

## Metallurgy of Zirconium and Hafnium (Appendix)

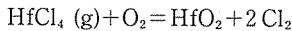
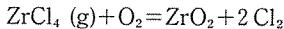
## —A Historical Review—

by Joichiro MORIYAMA

## 21.8 化合物の安定度 (Stability) の差による分離

ジルコニウムとハフニウムの塩類の高温における安定度の差が分離に用いられる。例えば、硫酸塩ではハフニアの塩基度がジルコニアのそれより大であるのではハフニウムの硫酸塩はジルコニウムの硫酸塩より熱に対して安定である。1923年に、Hevesyらは、これらの硫酸塩の分解圧を測定し、(表36) 500°C付近の温度で混合物の塩を分解し、水で抽出し分別的に分離することを試みた。フッ化物のアンモニウム複塩の分解圧の差も同様な分離に用いられた。

1955年、Prakashら<sup>175)</sup>は第1回、原子力平和利用国際会議で熱力学的考察によるジルコニウムとハフニウムの分離法を報告した。



の二つの反応について、標準生成自由エネルギーを計算すると、大きな相違が認められると考えた。一例として、900, 1000 Kの計算値として、表37の上段の熱的数値を示している。K<sup>1/2</sup>の値は塩素と酸素の分圧の比を表すので、塩素と酸素の適当な混合比のガスで酸化するとジルコニウムは酸化物相中に、ハフニウムは塩化物相中に濃

表36 ZrとHfの硫酸塩の分解圧  
(Hevesy, 1923)

温度°C	Zr 塩	Hf 塩
576	6.3	1.2
598	15	3.1
610	24	5.6
632	110	27
	(mmHg)	

\*京都大学名誉教授

縮することになる。この会議でPrakashらは、2.15%のHfを含むZrの塩化物を800°Cで酸化して酸化物中に1.4% HfO<sub>2</sub>、塩化物中にHfを約25%を含む試料を得たと報告した。

この実験は当時においても計算値に疑問がもたれ、また舟木ら<sup>176)</sup>はスプーンゲージを用いて上記の酸化反応を検討し、ジルコニウムおよびハフニウムの塩化物の酸素に対する安定度には差が認められないと報告した。

表37の下段にBarinらの数値表による計算値を示したが、Prakashらの計算は誤りで、当然有効な分離は期待出来ない。

四塩化ジルコニウムをZn, Al等の還元剤と適当な温度で反応させると三塩化ジルコニウムがえられる。三塩化ジルコニウムは高い温度で二塩化ジルコニウムと四塩化ジルコニウムに分かれる。二塩化ジルコニウムはさらに高温で金属粉末と四塩化ジルコニウムに解離する。いわゆる不均化反応である。ハフニウムの塩化物も同様な挙動を示すが、その熱化学的な安定度は異なっている。



(MはZn, Al等の金属還元剤)

オーストラリアのNewnham<sup>177)</sup>は1956年、ZrとHfの新しい分離方法を掲示した。この分離法の骨子は、(1)の三塩化物の生成反応は、Zrの場合、比較的低温で進行するが、Hfの場合は進行し難い。また、ZrとHfの四塩化物は揮発性であるが、低価の塩化物の蒸気圧は低いことによっている。

\*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization

表 37 Zr と Hf の塩化物の酸化反応の熱力学値の計算  
(Prakash ら, 1955)

温度 K	$\Delta G^{\circ}_{\text{Zr}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{Hf}}$	$K^{1/2} (\text{Zr})$	$K^{1/2} (\text{Hf})$
900	-37350	45420	$3.43 \times 10^4$	$3.05 \times 10^{-6}$
1000	-35540	47430	$7.66 \times 10^3$	$6.56 \times 10^{-6}$
(I. Barin "Thermochemical Data" 1989)				
900	-38210	-46950	$4.36 \times 10^4$	$5.02 \times 10^5$
1000	-36500	-45430	$9.75 \times 10^3$	$9.23 \times 10^4$

(calories)

Newnham によると、Hf を含む四塩化ジルコニウムを金属ジルコニウム粉末と熱すると、330°C 以下では反応は生じないが、330~460°C で(1)の反応がおこり、緑灰色の三塩化ジルコニウムが金属ジルコニウムの表面に析出する。この場合、Hf は還元されず四塩化物として気相中に残る。460~580°C では析出物は黒色となる。これは、(2)の不均化反応による二酸化物の生成を示す。

図 91 は 1.5% の Hf を含む四塩化ジルコニウムとジルコニウム粉末を反応管中で熱した際の反応温度と気相中の Hf 含有率の関係を示している。420°C で Hf の含有率は最大値の 5.7% を示す。この場合、三塩化ジルコニウム中の Hf 含有率は 0.05~0.1% にまで減少する。さらに温度が上昇すると三塩化ジルコニウムは(2)の反応により分解する。420°C、8 時間、四塩化ジルコニウムと金属ジルコニウムを反応させると、原料中の  $\text{ZrCl}_4$  の 95% が Hf を 0.5% 含む  $\text{ZrCl}_3$  に、また、 $\text{HfCl}_4$  の 95% が 30% Hf を含む四塩化物として回収される。

この方法では、塩化物として、ハフニウムを含まない四塩化ジルコニウムが採取出来るので、金属ジルコニウムの製造には便利な方法であるが、反応中ジルコニウム

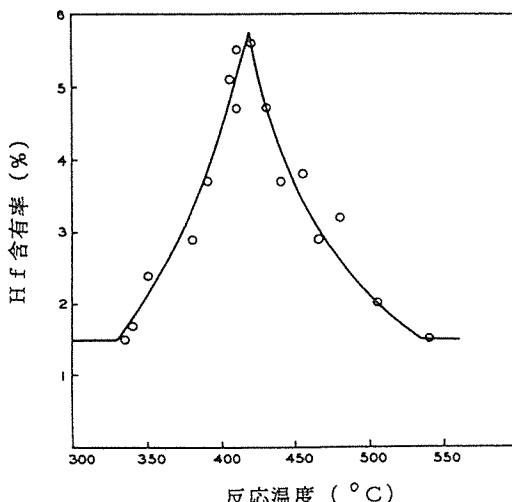


図 91 四塩化物中のハフニウム含有率  
(Newnham, 1957)

粉末の焼結がおこり反応速度をおそくする。Newnham は還元剤にアルミニウムを用いるとより良好な実験結果がえられると考えた。

第 2 回原子力平和利用会議で Prakash ら<sup>178)</sup>はアルミニウムを還元剤とする Zr 及び Hf の四塩化物の選択還元については報告した。彼らはいろいろと実験を重ねたが結局、図 92 に示す簡単な装置で両元素の分離について実用の可能性を検討した。装置は軟鋼製で四塩化物の昇華室、アルミニウム片を充填した還元部分、及び反応終了後、Hf 分が濃縮した四塩化物を凝集する水冷部から構成されている。還元剤に Zr を用いた場合に比べ、Al を用いると、すでに 300°C で還元反応ははじまる。表 38 には 400°C 付近で Al により三塩化ジルコニウムを析出させ、これを再び四塩化物とした後、Al で還元した場合の Zr 中の Hf の含有率を示している。収率は 70% で十分とはいえないが、Hf 0.01 の規格値に近づいており、有効な分離方法と思われる。

現在、ジルコニウム金属の製造はクロール法様式で行われているので、塩化物で分離を行うことが出来ると経

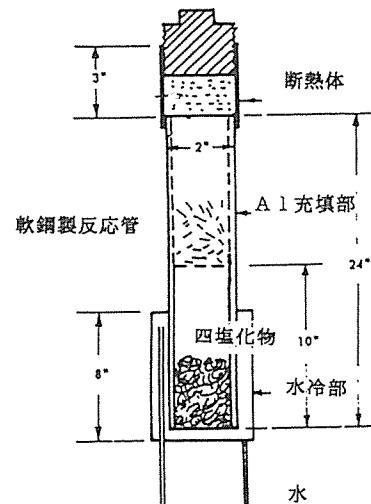


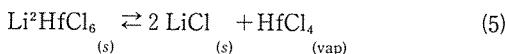
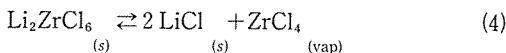
図 92 選択還元実験装置  
(Prakash ら, 1958)

表38 四塩化ジルコニウム (2.54% Hf) の Al による選択還元  
(Prakash ら, 1958)

	温度 (°C)	反応時間	析出物中の Hf %
1	第一段 400	72	0.25
	第二段 380	48	0.020
2	第一段 380	72	0.20
	第二段 380	60	0.018

済的に有利である。四塩化ジルコニウムは昇華点が331°Cであり、液体状態での精溜は高圧下で行うこととなる。du Pont 社<sup>132)</sup>の440°C以上、30気圧以上の高圧精溜については既に記した。高圧法は操作が難しいので、NaCl, SnCl<sub>2</sub>との溶液にして蒸溜する方法も行われた。

1977年, Flengas ら<sup>179)</sup>は複塩化物の熱による安定性の差による分離法を示した。ZrCl<sub>4</sub> 及び HfCl<sub>4</sub> は LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl と化学量論的な化合物を形成する(図 66)。この中で、比較的低温で分解する LiCl の複塩について検討した。LiCl-Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> 及び LiCl-Li<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub> の相図は単純な共晶点をもつ二元系で、共晶温度は 496° と 500°C である。



(4), (5)式は Zr と Hf の Li 複塩化物の熱分解を示しその安定度は Zr, Hf 塩化物の蒸気圧で比較出来る。図 93

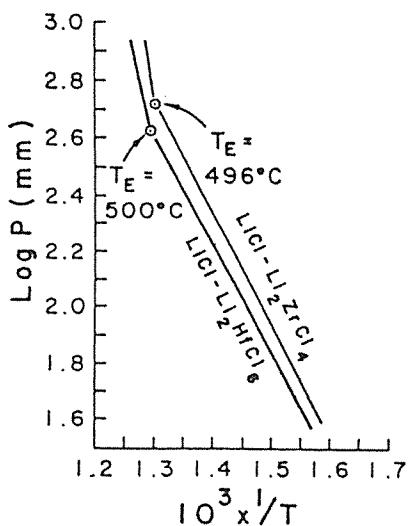


図 93 Zr, Hf の Li 複塩化物の分解圧  
(4), (5)の式による (Flengas ら,  
Toronto Univ. 1977)

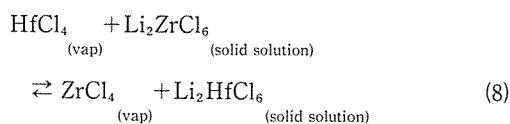
ZrCl<sub>4</sub> 升華點 331°C, 融點 437°C, 25 atm,  
臨界溫度 504°C

には、これらの分解圧と温度の関係を示す。図中の  $T_E$  は共晶温度である。

$$\log P_{\text{ZrCl}_4} \text{ (Torr)} = \frac{-3970}{T} + 7.900 \text{ (350 to 496°C)} \quad (6)$$

$$\log P_{\text{HfCl}_4} \text{ (Torr)} = \frac{-3810}{T} + 7.570 \text{ (350 to 500°C)} \quad (7)$$

図 94 には、 $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  と  $\text{Li}_2\text{HfCl}_6$  の二元系状態図を示す。混合塩の融点は組成に対し直線的に変化し、理想混合と考えて差支えない。上記の結果から、(8)式の平衡定数が計算される。



$$K = \left( \frac{P_{\text{ZrCl}_4}}{P_{\text{HfCl}_4}} \right)_{\text{in vapor}} \cdot \left( \frac{X_{\text{Li}_2\text{HfCl}_6}}{X_{\text{Li}_2\text{ZrCl}_6}} \right)_{\text{in solid solution}} \quad (9)$$

(6), (7)の値から(9)式を計算すると、図 95 の平衡定数と温度の関係がえられる。

$$\log K = 0.330 - \frac{160}{T}. \quad (10)$$

分離の実験装置の模式図を図 96 に示す。第 1 室には  
ほぼ 1 気圧のジルコニウム塩化物を装入し、第 2 室に LiCl  
をいれ、450°C に保つ。反応を平衡に近づけるため、325  
メッシュ以下の微粉末を用いる。尚、反応の完結には 3  
日間を必要とする。表 39 には、このような実験条件で 3  
段、行った際の分離の結果を示している。

この Flengas の方法は  $ZrCl_4$  中の  $HfCl_4$  を固体化合物として分離するので、 $ZrCl_4$  はクロール法の原料としてそのまま使用出来、魅力ある方法であるが、固体反応のため反応速度が遅く、また、 $Zr$  と  $Hf$  の塩の類似の特性のため多くの段数を必要とする。

Teledyne Wah Chang 社の Mgy ら<sup>180)</sup>は 1979 年

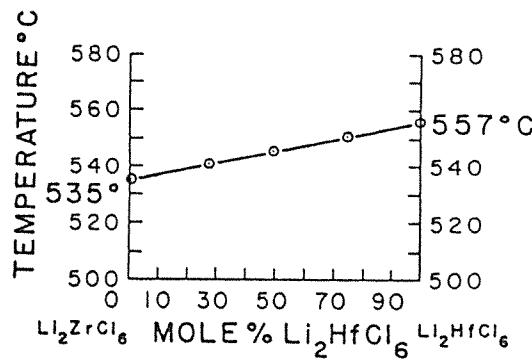


図 94 Zr と Hf の Li 複塩化物の擬二元系相図  
(Flengas ら, 1977)

に、この方法をさらに改良した。Zr 及び Hf の複フッ化物について、 $2\text{KF} + \text{Zr}(\text{Hf}) + 2\text{F}_2 = \text{K}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$  について、電池を構成し起電力を測定すると、

$$\text{E}^\circ \text{ZrF}_{6-} - \text{Zr} = -3.50 + 5.4 \times 10^{-4} \text{ T}$$

$$\text{E}^\circ \text{ZrF}_{6-} - \text{Hf} = -3.94 + 9.5 \times 10^{-4} \text{ T}$$

となり、(11)式に対する平衡定数を計算すると次のように

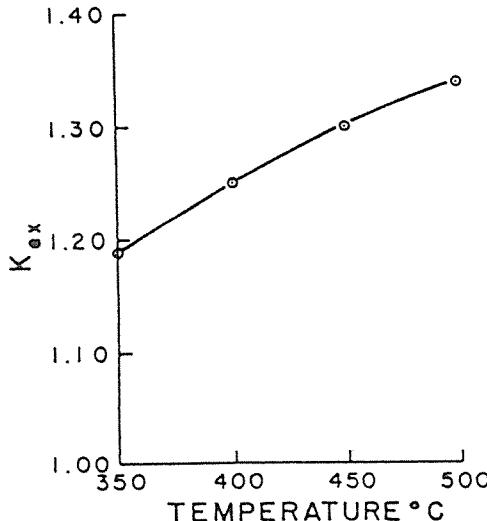


図 95 (8)式の平衡定数と温度の関係  
(Flengas ら, 1977)

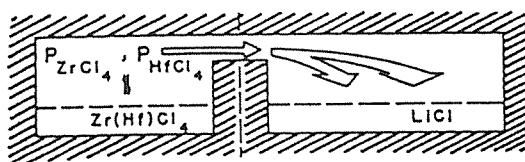


図 96 Li 複塩化物による Zr, Hf の分離の実験装置  
(Flengas, 1977)

なる。



$$\log K = -8.266 + \frac{0.888 \times 10^4}{T} \quad (11)$$

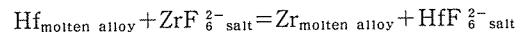
さらに、Zr 及び Hf を亜鉛合金とした場合について、同様な電池を組み、起電力を測定すると、



$$\text{E}^\circ \text{ZrF}_6 - \text{Zr}(\text{Zn}) = -3.27 + 3.94 \times 10^{-4} \text{ T}$$

$$\text{E}^\circ \text{HfF}_6 - \text{Hf}(\text{Zn}) = -3.56 + 5.17 \times 10^{-4} \text{ T}$$

となり、(12)式に対する平衡定数が計算出来る。



$$\log K = -2.480 + \frac{5847}{T} \quad (12)$$

表 40 には、(11)及び(12)式の平衡定数を示している。亜鉛合金にすると平衡はより右に移行する。Zr と Hf は融点が異なるので亜鉛への溶解度が異なり、活量係数の差が大になると考えられる。

実験は 700~900°C の温度で、容器には内面を CVD でタンゲステンを被覆したものを用い、 $\text{K}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$  と

表 39 多段反応によるジルコニウム塩化物からのハフニウムの除去

	塩化物中の $\text{HfCl}_4$ の含有率 (wt. %)	分離効率 (%)
原料	1.54	
第一段	1.09	29.4
第二段	0.74	32.1
第三段	0.26	64.8

(Flengas, 1977)

表 40 (11)と(12)の平衡定数  
(ソ連のデーター, 1979)

温度 K	(11)式	(12)式
900	1.16	4.01
1000	0.614	3.37

表 41 フッ化物浴と亜鉛合金浴との平衡実験例  
(Megy ら, Teledyne Wah Chang Corp. 1979)

平衡温度 K	塩浴		合金浴	
	$(\text{Zr} + \text{Hf})\text{O}_2$ %	$\frac{\text{Hf}}{\text{Zr} + \text{Hf}}$ %	$(\text{Zr} + \text{Hf})\text{O}_2$ %	$\frac{\text{Hf}}{\text{Zr} + \text{Hf}}$ ppm
1096	24.7	2.5	4.8	171
		(9 回の実験結果の平均)		
初めの組成	塩浴		合金浴	
	180 g $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$		902.5 g Zn	
	67.3 g KCl		35 g Zr, 1 g Hf	
	52.7 g NaCl			

亜鉛を装入し、W棒で激しい攪拌して反応を行う。Zrは亜鉛中に、Hfは塩中に移行して分離が行われる。亜鉛合金を真空蒸留するとHf含有率の少ないZrが得られる。表41に実施例を示す。ジルコニウムは亜鉛に対する溶解度が少ないので、数パーセントの合金として分離を行う。また、融体の亜鉛合金を扱う場合、モリブデンが材料として一般的に用いられるが、この実験ではモリブデンを構造材として用いるとZrとHfの分離度が低下すると報告している。

## 22. ハフニウム金属の製造

この稿ではHfを含まないZrの製造についてのべて来た。ジルコニウムは前報で述べたように、二酸化ウラン燃料の被覆材として開発が行われたからである。それ

故 Hf-free の Zr の製造が目標であった。

Zr と Hf の化合物はその化学的性質がきわめて類似している。両者の分離はこの僅かな差を利用して行われた。逆に言うと Zr について行われた製錬の方法はすべて Hf の製錬に適用出来る。米国鉱山局では Zr と同じ、クロール法様式で Hf 金属の製造を行った<sup>48)</sup>。溶媒抽出により Zr と分離された水酸化ハフニウムは 24~36 時間 175°C で多段乾燥器で水分を除き、次に 800°C で焼く。篩分けすると約 60%、-200 メッシュの HfO<sub>2</sub> の粉末となる。焼成した酸化物には Al 100, Fe 2200~4100, Si 1000 ppm, Zr 0.3~2.2% が含まれる。塩化はケイ石でライニングした固定床で、行われた。85.5% の酸化物に 9.5% の煙灰、5.0% の糖の混合物が原料が双輪式ロールで製造され、塩化に用いられた。塩化炉は固定床で内径

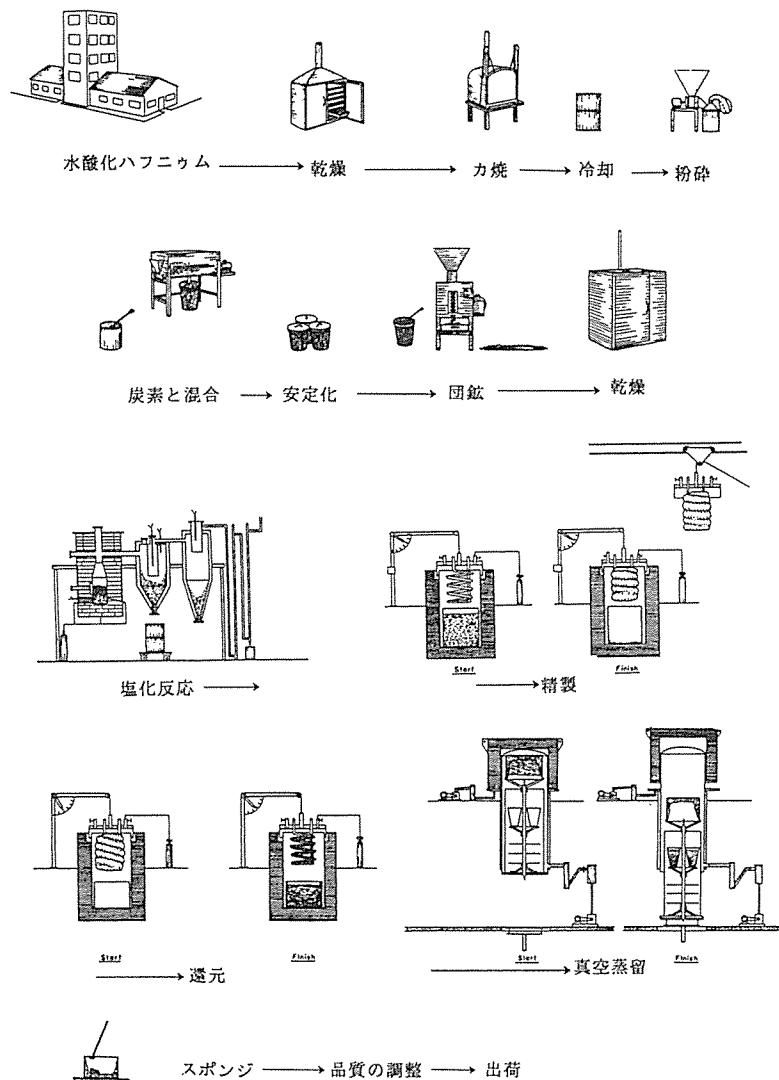


図 97 ハフニウムの還元  
(Bureau of Mines, 1955)

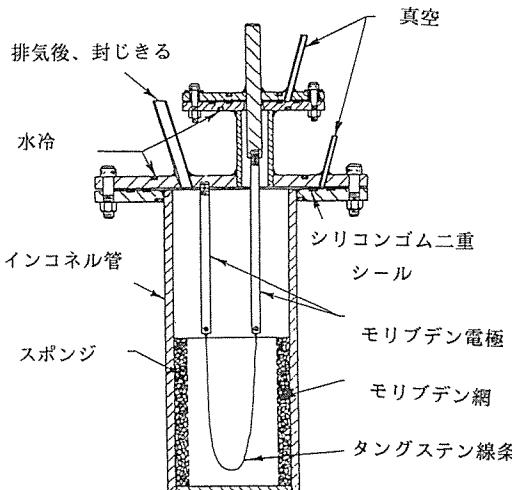


図98 Inconal管によるヨード法  
ハフニウムの製造  
(Litton, Foote Mineral社 1951)

12 in, 高さ 22 in で、三相の電極により装入物に電流を通じ加熱する。塩化温度は 750~1150°C, 塩素効率 60%, 塩化物の製造速度 10.9 lb/hr である。粗塩化物は径 25 in, 高さ 40 in の Inconel 製の容器に移し精製炉に装入し脱水後, 25 mmHg のヘリウムガス中で昇華を行う。上部のコンデンサーに純塩化物が 94% の収率で凝着する。還元炉中に理論値より 40% 過剰の Mg を不銹鋼製の容器にいれ装入し、上部に塩化物の付着したコンデンサーを吊るす。3 mmHg, He ガスをいれ上部を 450°C, 下部のマグネシウム容器を 775°C に加熱する。4~5 時間で反応は終了するが、その後、容器の内壁に析出した微細な粉末の活性を弱めるため 920°C に 1 時間保つ。最後に真空蒸留炉で残ったマグネシウムと塩化マグネシウムを分離する。製品スポンジの分析値の一例を次に示す。

Zr	O	Fe	N	Cl	Al	Cr
1.4%	650	400	10	150	30	100
Mn	Ni	Si	Ti	V	Mo	Sn
30	5	100	50	20	10	5 ppm

Foote Mineral 社の Litton<sup>181)</sup> はヨード法によるハフニウム金属の製造を行った。四塩化ジルコニウムとオキシ塩化リンの混合物を精溜して、 $3 \text{ HfCl}_4 \cdot 2 \text{ POCl}_3$  を採取し、これをアルコール中に溶解し、アンモニアを加え水酸化物の沈澱を得る。再び塩化して四塩化ハフニウムとし、ジルコニウムと同様にマグネシウムで還元する。このスポンジは篩分けて粒度を整え、次のヨード法の原料に用いる。

図98 に Litton が用いたヨード法によるハフニウムの製造装置を示す。径 10 cm, 高さ 30 cm の金属管で、

表42 ヨード法ハフニウムの性質  
(Litton, Foote Mineral 社 1951)

原子番号	72
原子量	178.6
結晶構造	HCP-BCC
転移温度	1310°C
格子定数	$a = 3.1883 \text{ \AA}$
	$c = 5.0422 \text{ \AA}$
密度	13.09 g/cm <sup>3</sup>
融点	2130 ± 15°C
再結晶温度	700~800°C

径 1.3 cm の Mo 電極の先端に、径 0.01 cm の W 線のフィラメントが結ばれている。ヨウ化温度 300°C, フィラメント温度 1100°C で析出を行う。1 回で 350 g の結晶棒が得られる。この金属の物性について Litton は測定している。その一部を表 42 に示す。

### おわりに

過去 6 報ジルコニウムの製錬について述べた。第 2 次世界大戦前のヨーロッパでは Zr の研究は Ti よりはるかに多く行われている。Ti と Zr の化学的性質が似ているので、Zr の過去の研究は、Ti の将来の製造研究に示唆を与えると考える。また、Zr と Hf の分離は、分離技術の領域で特異なものであるので、やや詳しく記載した。

### 文 献

- 175) B. Prakash, C. V. Sundaram: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/876, 554 (1955).
- 176) 舟木好右衛門, 内村孝太郎: 電気化学, 33, 171 (1965).
- 177) I. E. Newnham: The Separation of Zirconium and Hafnium by Differential Reduction of Their Tetrachloride, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5415 (1957).
- 178) B. Prakash, C. V. Sundaram: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 15 P/1672, 271 (1958).
- 179) S. N. Flengas, J. E. Dutrizac: Metallurgical Trans., 8 B, 377 (1977).
- 180) J. A. Mogy, H. Freund: Metallurgical Transactions B, 10 B 413 (1979).
- 181) F. B. Litton: J. Electrochem. Soc., 98, 488, (1951).

## 総 説

## ウラン資源の現状

則 竹 和 光\*

## Status of Uranium Reserves and Resources

by Kazumitsu NORITAKE

## 1. 緒 言

次世代のエネルギー源として中心的な役割を担うと考えられている原子力は、コンパクトな燃料から膨大なエネルギーを発生するとともに炭酸ガスを発生しない。また、経済的であり、地球にやさしい優れたエネルギー源といえる。

1970年頃から世界的に原子力の平和利用が拡大していったが、その燃料であるウラン資源量は、当時世界で130万tU程度で、現在の需要レベルと比較すればそれほど発見されていなかった。当時のエネルギー需給予測では膨大なエネルギー不足が予想され、それに見合う急激なエネルギー需要増を満たすために世界的な原子力ブームが起り、70年代はじめに原子力発電建設設計画が拡大された。しかし、エネルギー需要は予想したほど伸びなかつたため計画は70年代半ばに下方修正された。一方、原子力の燃料供給のため実施されたウラン探鉱は、順調に進み、70年代末にはOECD/NEAにより確認資源量(RAR)と定義される既知資源量(130\$/kgU以下)は過去最高の250万tUとなった。最近は、この資源量は、210万tU程度と見積もられている(図1<sup>1)</sup>)。

ここでは、ウラン資源に係わる諸量について紹介したい。なお、本文中のデータは特に明記しない限り1994年4月に刊行されたレッドブック<sup>1)</sup>のデータを引用している。

## 2. 資 源 量

ウラン資源量の定義は、OECD/NEAの「ウラン-資源生産需要」(通称: レッドブック)によると信頼度と経

性とで区分されており、ここでもこの定義を使用している。ちなみに、最近、「この資源量の分類は市場動向との関連性が薄ってきた」との意見が出てきており、OECD/NEAやウラン協会が資源量区分や統計量について検討中である。

## (1) 確認資源 (RAR)

確認資源(Reasonably Assured Resources: RAR)とは、その大きさ、品位、形状が明らかになった、既知の鉱床中に存在するウランで、現在の実証された探鉱・製錬技術に基づき、一定の生産コスト範囲内で回収される資源として特定されたものと言い、高い賦存信頼性を持つ資源である。

特定諸国\*\*\*における80\$/kgU以下の、確認資源は142.4万tUと見積もられている。これには今回初めて報告されたチェコの資源量(1.6万tU)を含んでいる。(表1<sup>1)</sup>、図1<sup>1)</sup>前回のレッドブックと比べて、カナダの増加(13.1万tU)と南アの減少(10.4万tU)が注目される。

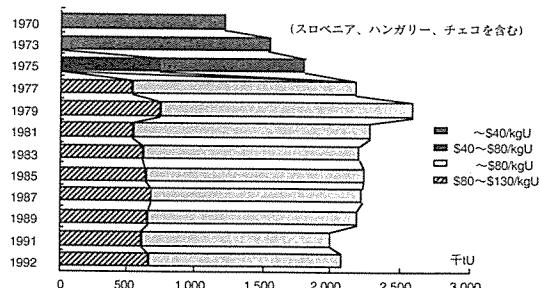


図1 西側世界のウラン確認資源量の推移  
出典: レッドブック 1993

\*\*\* 「特定諸国」とは「CIS、大部分の東欧諸国、中国を除く国々」と定義されている。(図3参照) 但しレッドブック各章中で表現の違いがある。

\*動力炉・核燃料開発事業団 東濃地科学センター  
鉱床解析室 (昭50年・資源卒)

80～130\$/kgU の資源は、65.9万 tU と見積もられている。

すなわち、130\$/kgU 以下の確認資源は、208.3万 tU である。

## (2) 推定追加資源-I (EAR-I)

推定追加資源-I (Estimated Additional Resources-Category I: EAR-I) とは、RAR に次ぐウランで、主として直接の地質学的事実に基づいて、よく探鉱された鉱床の延長部か、あるいは地質的延長性は明らかになっているが、鉱床の広がり、鉱床の特性に関する知見などの特定データが RAR として区分するには不十分な鉱床中に存在すると推定されるものを言う。

80\$/kgU 以下の資源は、67.0万 tU と見積もられている。前回のレッドブックと比べてカナダの減少 (11.8万 tU) が大きい。

80～130\$/kgU の資源は、29.6万 tU と見積もられている。

すなわち、130\$/kgU 以下の推定追加資源-I は、96.6万 tU である。

## (3) 既知資源

確認資源と推定追加資源-I を合計した既知資源量は 304.9万 tU で、1991年の312.5万 tU から約 7.5万 tU が減少した (チェコ新規報告分 4.4万 tU を除くと約 12.0万 tU の減少)。

各資源量の増減の理由は次の通り。

- 生産による資源量の減少と、一部高コスト鉱床の放棄 (フランス、カナダ) 及び生産コストの上昇に伴い更に高コスト資源に移ったこと (南ア)。
- 探鉱が進んで資源量評価を見直したこと (カナダ)。
- 総体として生産による減少に対し、探鉱作業の低下により新規発見分が付け加わらなかったこと。

## (4) その他

コスト区分や資源量カテゴリーが NEA/IAEA の分類と合致しない「その他の既知資源」(CIS, モンゴル、中国、インド、ルーマニア等) が 144万 tU ある。

## (5) 未発見の資源

未発見の資源は 1,300 万 tU と見積もられている。このグループは、推定追加資源-II (EAR-II) と期待資源 (SR) の 2 タイプに分けられている。

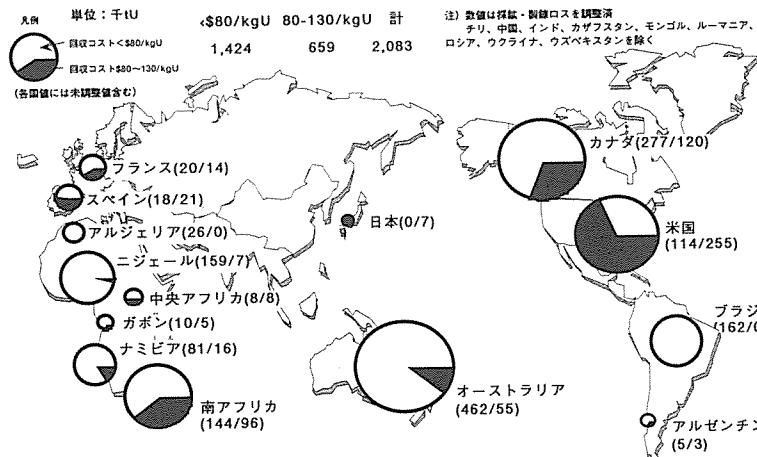


図2 世界の確認ウラン資源  
出典：レッドブック 1993

表1 世界のウラン資源  
出典：レッドブック 1993

単位：千tU

回収コスト	既知資源		未発見の資源	
	確認資源	推定追加資源 I	推定追加資源 II	期待資源
\$130～\$260/kgU	(報告なし)			
\$80～\$130/kgU	659 (+50)	296 (-39)		
\$80/kgU以下	1,424 (+35)	670 (-121)	13,000	

注：( ) 内は 1992 年刊行のレッドブックからの増減値。

(鉱床解析室とりまとめによる)

## 特定諸国 (SELECTED COUNTRIES)

## (旧WOCA)

アルジェリア	エルサルバドル	リビア・アラブ国	南アフリカ
アルゼンチン	エチオピア	シリア・アラブ共和国	スペイン
オーストラリア	フィンランド	マダガスカル	スリランカ
オーストリア	フランス	マレーシア	スーダン
バングラデシュ	ガボン	マリ	スリナム
ベルギー	西ドイツ	モーリタニア	スウェーデン
ベニン	ガーナ	メキシコ	イスラエル
ボリビア	ギリシャ	モロッコ	ソマリア
ボツワナ	グアテマラ	ナミビア	タンザニア
ブラジル	ギアナ	オランダ	タイ
カムルーン	インド	ニュージーランド	トーゴ
カナダ	インドネシア	ニジェール	トルコ
中央アフリカ共和国	イラン	ノルウェー	英國
チリ	アイルランド	パキスタン	米国
コロンビア	イタリア	パナマ	ウルグアイ
コスタリカ	ジャマイカ	パラグアイ	ベネズエラ
コートジボアール	日本	ペルー	ベトナム
デンマーク ('グリーンランド')	ヨルダン	フィリピン	サイール
ドミニカ共和国	韓国	ポルトガル	サンビア
エクアドル	レソト	ルアンダ	ジンバブエ
エジプト	リベリア	セネガル	

ドイツ、スロバキア共和国

## (非WOCA)

## (旧非WOCA)

ブルガリア
中国
キューバ
ユーゴスラビア
*ハンガリー
モンゴル
ルーマニア

\*スロベニア  
\*チェコ共和国

チェコ・スロバキア連邦共和国
ソ連邦 (USSR)
東ドイツ

CIS
ロシア連邦
カザフスタン
ウクライナ
ウズベキスタン
タジキスタン

ラトビア
リトアニア
エストニア

NIS

(\* : 既知資源では特定諸国に入る)

図3 特定諸国及びその他諸国

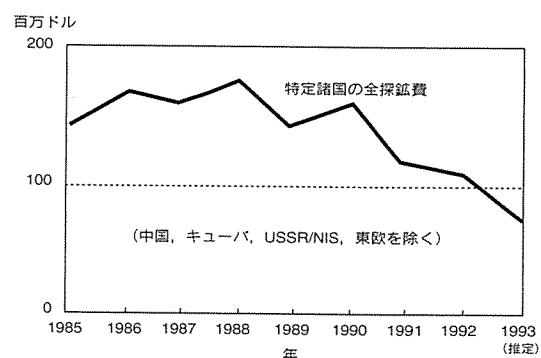
EAR-IIとは、既知鉱床または既知鉱床に伴う鉱化帯を含むよく解明された地質トレンド中で存在が期待されるウランである。SRとは、地質的に有望ではあるが、比較的探鉱されていない地域に存在すると考えられるウランである。未発見の資源 (EAR-II及びSR) は探鉱によって発見されることが期待される資源である。既知資源のEAR-Iについても、賦存信頼性が不十分なため、更なる調査と検討が必要である。

従って、実際に資源として取扱われるのは確認資源のみであるが、この中で \$80/kgU 以下が市場の対象とする資源となっている。

## 3. 探鉱活動

ウラン市場の低迷を反映して、1988年以降のウラン探鉱は大きな減少傾向をたどっている。その特徴は次の通りである。

(1) 1992年の特定諸国の総ウラン探鉱費は、1990年

図4 ウラン資源探鉱費の推移  
出典: レッドブック 1993

と比べて約21%減少し、1億300万ドル(1992年)である。(図4<sup>1)</sup>)

(2) 1993年の探鉱費はフランス、米国での減少のため約3,100万ドルの減少が予想された。しかし、豪州、カナダ、フランス、インド、米国ではかなりの規模の探鉱が

行われている。

(3) 総探鉱費の多くの部分をフランス、ドイツ、日本などのウラン消費国が支出している。

(4) ロシアでは経済状況から探鉱予算が著しく減少しているが、1992年には971万ドル(1ドル=100ルーブ

ル) を支出している。CIS や中国でも探鉱は実施されているが、その詳細は不明である。

(5) 現状の低迷した探鉱活動と、生産までの長いリードタイムを考えると、新規発見低コスト資源が新たな生産に寄与するのは 2005 年前にはありそうにない。

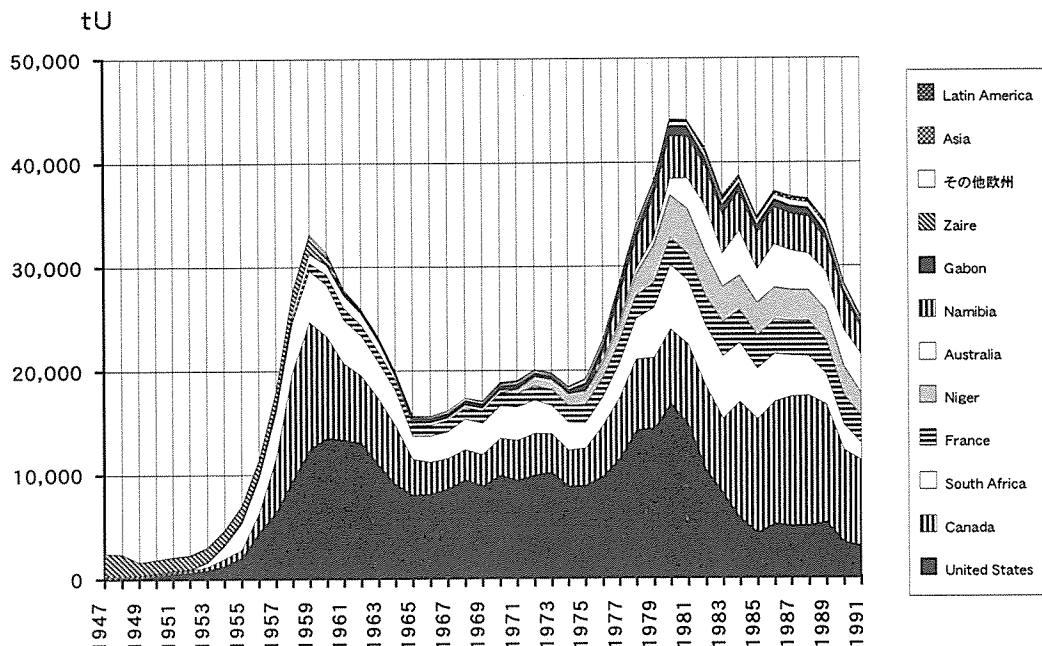


図 5 歴史的なウラン生産量の推移

出典：International Directory of Uranium Producers 1993, NUEXCO

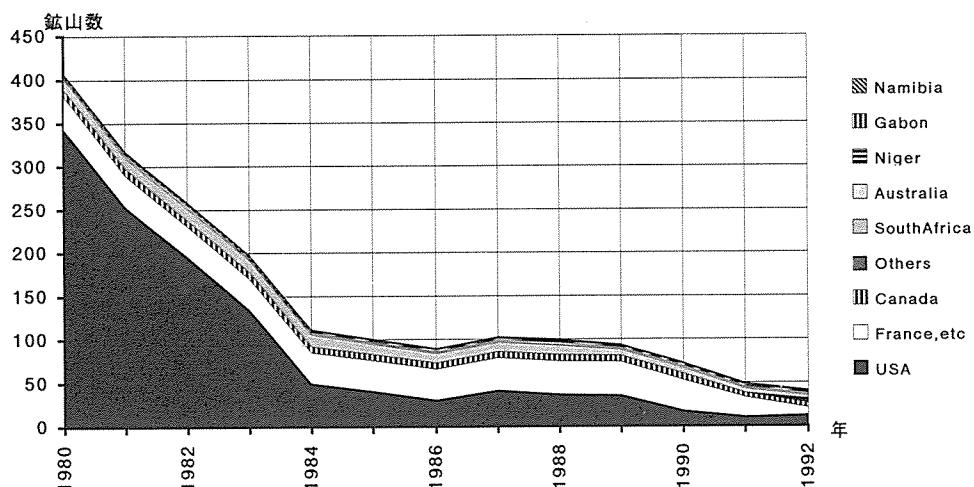


図 6 ウラン鉱山数の推移

出典：UI 16 th Symposium, Phillip Shirvington  
(91, 92 年のデータは鉱床解析室で追加)

#### 4. 生産量

歴史的なウラン生産量の推移は2つのピークを持つ。(図5<sup>2)</sup>) 1960年頃の最初のピークは、東西冷戦の緊張が高まる中で、軍需として高濃縮ウランやプルトニウムを生産するために天然ウランを生産したことによると思われる。しかしその後の緊張緩和と生産能力の拡大によるウラン価格の低下により、生産量は一時落ちた。1975年頃から立ち上がるピークは、原子力発電が商業ベースで

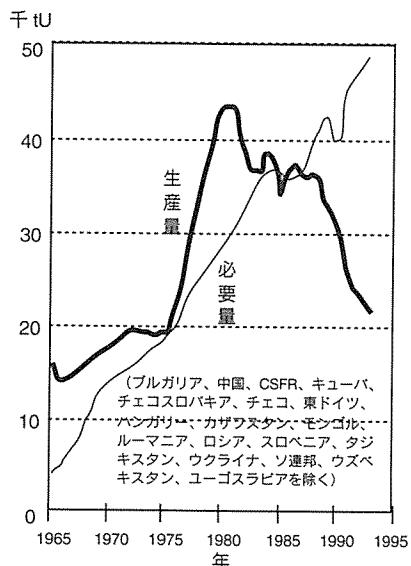


図7 ウラン生産量と必要量の推移  
出典：レッドブック 1993

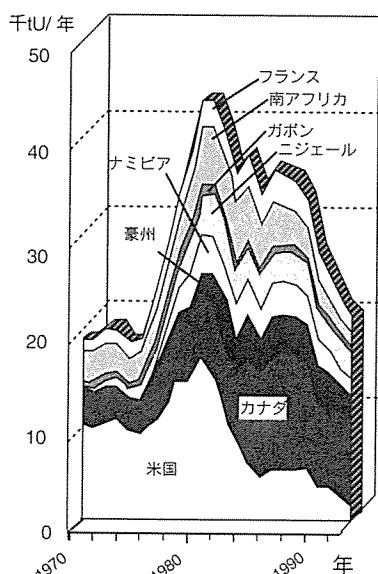


図8 主要国における生産量の推移  
出典：レッドブック 1993

本格的に導入された時期の生産増である。

鉱山についてみると探鉱がもっとも盛んであった1980年には、世界で400以上の鉱山があり、約70社がウラン生産に関わっていたが、1992年にはわずか41鉱山、25社がウラン生産に従事しているにすぎない。(図6<sup>3)</sup>) ウラン生産についての特徴は次の通りである。

(1) 1992年までに、旧ソ連、東欧及び中国以外での累積生産量が約100万tUとなった。米国、カナダ、ドイツ、ナミビア、ニジェール、南アが主たる生産を行った。

旧非WOCA諸国の累積生産量は、旧東ドイツ21.9万tU、チェコスロバキア10.2万tU、ハンガリー1.7万tU、ルーマニア1.7万tU、及びカザフスタン7.2万tUであったと推測される。他のCIS諸国、東欧諸国及び中国の累積生産量は不明である。

(2) 世界の生産量は1990年の50,129tU(旧WOCA 28,367tU、非WOCA推定21,762tU)から1992年の36,246tU(旧WOCA 23,531tU、非WOCA推定12,715tU)に減少した。

1992年の生産量は、世界の必要量57,182tUに対し63%である。1993年には更に、34,374tU(旧WOCA 22,000tU、非WOCA推定12,400tU)に減少の見込みである。(図7<sup>1)</sup>)

(3) 1992年の国別生産量はカナダ(9,297tU)、ニジェール(2,964tU)、米国(2,200tU)、豪州(2,334tU)、フランス(2,149tU)、ナミビア(1,684tU)、南ア(1,669tU)が旧WOCA全生産量の97%を占める。(図8<sup>1)</sup>)

また、推定生産量としてロシア(2,900tU)、カザフスタン(2,800tU)、ウズベキスタン(2,700tU)、ウクライナ(1,000tU)、が旧非WOCA推定生産量の76%を占める。

(4) 特定諸国の生産容量(約36,000tU)に対する当該国の予想稼行率は65%程度である。

尚、COMECONの崩壊により、旧非WOCA諸国からのデータも入手できるようになり、ここでも紹介しているが、その信頼性については旧WOCA諸国とのものとは同列に扱えないもので注意されたい。

#### 5. 需要量

レッドブックでは、1993年初頭で、世界中に424基の原子力発電所が運転中であり、発電容量合計は1990年実績の325GWeから、1993年初頭推測約331GWeとなり、2000年378GWe、2010年445GWeに増加すると予測している。

これに伴う世界のウラン必要量は、1992年実績推測約57,182tUから2000年には63,500tUに、2010年には75,700tUに増加すると予測している。(図9<sup>1)</sup>)

また、ウラン必要量はアジアおよび東欧、特に日本、

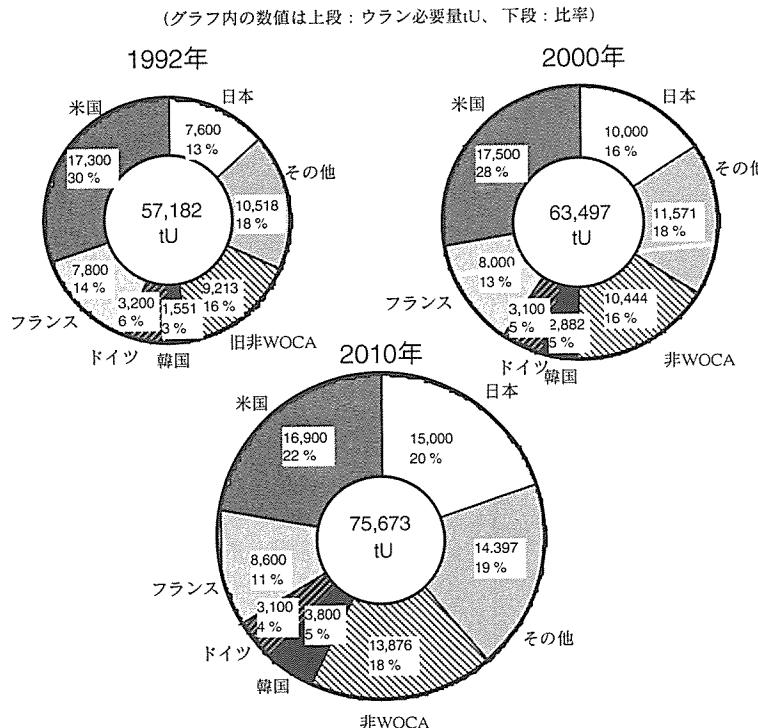


図9 世界のウラン必要量  
出典：レッドブック 1993

韓国および旧ソ連の新規独立国家(NIS)において増加すると予測している。西欧および北米では、ウラン必要量は当面一定のものと予測している。

一方、1994年7月に発行されたウラン協会の資料では、1995年60,548 tU、2000年64,249 tU、2010年64,786 tUとやや慎重な需要見通しを行っている<sup>4)</sup>。

さらに、最近の原子力発電所の建設状況をみると需要量がさらに鈍化することも予想される。

## 6. 供 給 量

前項の需要量に対して、次のような供給により需給がバランスすると思われる。

### (1) ウラン生産能力

特定諸国の低コスト(80\$/kgU以下)既知資源に基づく、「現存」及び「決定済み」年間生産能力は1993年の35,950 tUから、2000年には36,200 tUへとわずかに増加し、その後2010年には25,600 tUに減少すると予測される。(図10<sup>1)</sup>)

1993年から2010年の間の「現存」、「決定済み」累積生産能力は57.6万 tUで、特定諸国累積必要量(118.5万 tU)の49%の供給量に相当する。「計画中」または「予測」の累積生産能力(14.4万 tU)を加えると72.0万 tUで同じく61%供給量となる。

年間総生産能力の合計が最大となるのは2000年の

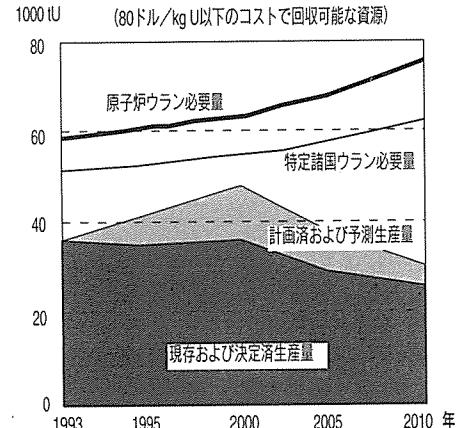


図10 特定諸国の短期的年間ウラン生産能力と世界／特定諸国ウラン必要量  
出典：レッドブック 1993

48,200 tUであり、これに対する総需要は63,500 tU(内特定諸国約54,000 tU)と予測される。その後、年間総生産能力は急速に減少し、2010年には30,500 tU(総需要75,600 tU、内特定諸国約62,400 tU)となり、需要量との差が拡大する。

CIS生産国の予想生産能力(現時点で13,900 tUと推測)は、長期的予測が困難なことから考慮されていないが、旧非WOCAの必要量は、短期的にはこのCISからの生産によって満たされるものと予測している。

## (2) 過剰在庫

1992年のウラン生産能力の不足量約20,950 tUは過剰在庫の取崩しによって賄われたとみられ、1990年代末までにこの過剰在庫は取崩されると思われる。在庫量については、レッドブックに24万tU程度あるが、その根拠が不明のため、ウラン協会の資料を利用すると、過剰在庫については、1993年初頭で63,000 tUと見積られている。

## (3) CIS, 東欧, 中国からのウラン

これらの国々では過去に累積で約70万tUのウランが生産された<sup>5)</sup>と報告されている。米国-CIS間のダンピング規制、EURATOM-CIS間の輸入取引規制により、西側世界へは5,000 tU程度に抑えられるものと思われる。

## (4) リサイクル

ウラン協会の値では1992年1,600 tU、1995年3,400 tU、2000年5,700 tU、2010年6,800 tUのリサイクルによるウランの節約があるものとしている<sup>4)</sup>。

## (5) 軍事用ウランの民生転用

レッドブックではHEUの影響は2000年以降と予測している。

米ロの核軍縮基本条約(1993年2月18日)ではロシアの500 tUのHEUを1994年から5年間10 tU/年、その後15年間に30 tU/年米国に販売することにしている。また、ウクライナにも50 tUのHEUがあり、同等に扱われるものと思われる。

500 tUのHEUは低濃縮ウランでブレンドされるので、天然ウラン換算では約155,000 tU(310倍)に相当すると計算される。

## (6) その他の供給可能性

### i. 採鉱技術の革新(高品位坑内採掘法, In-situ 採鉱

法)による追加低成本資源

- ii. 政策の変更による資源開発の拡大(豪州)
- iii. 生産能力予測には含まれていない東欧及び、アジア(及び中央アジア)、特に後者が重要な役割を果たす可能性
- iv. 生産能力予測では考慮されていない高コスト資源からの生産、及び新たな発見資源の開発(2005年以降と推測)

## 7. 価格

取引全体では長期契約が70~90%を占めているものの、市場動向については、スポット契約の価格を指標とする向きがある。

最近のウラン価格の状況は、米国電力会社、生産者を中心とした過剰在庫のスポット市場への放出、それに加えて旧WOCAからの外貨の獲得のための安売りがあり、スポット価格は急落したまま回復していない。スポット価格と乖離してしまった長期契約価格もこれに引きずられる形で低落傾向にある。(図11<sup>1)</sup>)

## 8. 世界のウラン市場概況

(1) 1991, 92年の需給に関する重要な点として、過剰在庫ウランの供給、非伝統的な供給者による生産ウランの世界市場への安価な供給オファーが必要をはるかに上回る状態にあった。

(2) COMECONの崩壊に伴い、従来の供給業者ではない旧非WOCA諸国、特にCISが異なる生産コスト構造の下でウラン市場に参入し競合してきた。

このため米国、欧州ではCIS産ウランの輸入規制の動きとなった。

(3) 世界のウラン生産量は1990年の50,289 tUから

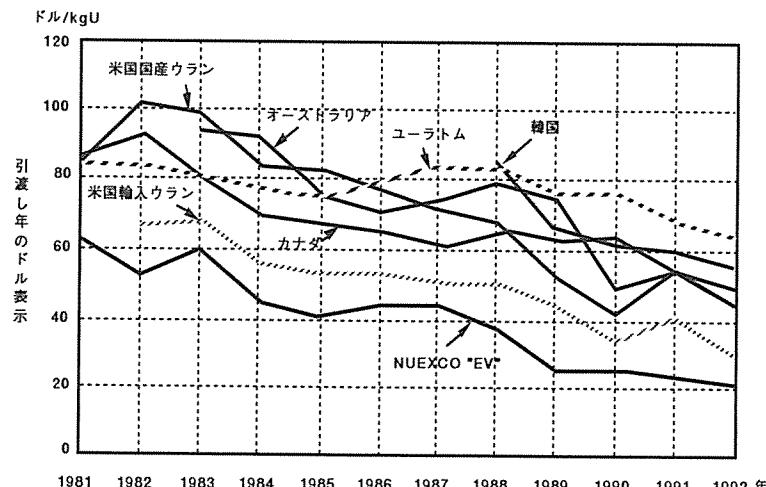


図11 ウラン価格の推移

出典: レッドブック 1993

1992年の36,246 tU(旧WOCA 23,531 tU, 旧非WOCA  
推定 12,715 tU)に急減した。

これはスポット市場やCIS等新規供給者への依存傾向と関連した動きである。

(4) ウラン市場価格の引続き下落により、大部分の国でウラン関連活動(生産、探鉱、開発、関連従業員数)が縮小した。

### 9. 結 語

現在のウラン市場は、供給過剰な局面となっている。その理由は過剰在庫、旧WOCAからのウランの存在であり、将来的な供給過剰要因として、軍事用ウランがある。しかし、その一方1992年までに生産中のウラン鉱山が急速に減少してきている。こうした事態は、他の供給源と比べて圧倒的な量であり、重要な供給源である鉱山のウラン生産の供給柔軟性を損なわせることになろう。

ひいては、ウラン需給と価格の混乱を招く恐れがある。

### 参 考 文 献

- 1) Uranium 1993-Resources, Production and demand (レッドブック 1994); OECD/NEA 1994
- 2) International Directory of Uranium Producers 1993; NUEXCO
- 3) "Contraction and consolidation of the uranium production industry", Phillip Shirvington (ERA); The Uranium Institute 1991. 9. 6
- 4) The Global Uranium Market-supply and demand 1992-2010; The Uranium Institute 1994
- 5) 原子力年鑑 平成5年版

## 談話室

## 複合材料の社会学 (?) 的挙動

落合 庄治郎\*

Sociological (?) Behaviour of Composites

by Shojiro OCHIAI

複合材料は異種材料の組み合わせであるから、構成材には個性がある。例えば、構成材である繊維はそれぞれ強さが異なるため、図1(a)に示すように、繊維の破断が各所で起こる。各破断箇所では、(b)に模式的に示すように破断繊維は破断点から臨界長さ  $\ell_c$  (繊維の強さを発揮させるに必要な長さ) 以内では十分に応力を負担できず、また隣接繊維には応力集中がかかる。界面接着が弱いと、臨界長さは長くなり繊維への応力伝達効率は低下するが、応力集中(図(b)中のKは応力集中係数)は低くなる。クラック進展の観点からは、(c)に示すように界面接着が強いと横方向にモードⅠ的に進展するが、

弱いとモードⅡ的に界面剥離が生じクラックのモードⅠ的な進展は抑制される。

このような繊維破断やクラックが統計的バラツキをもって各所に生じ、負荷応力の増加と共に集積・成長しながら、相互に影響を及ぼしあい協力しあって複合材全体としての挙動を決定する。つまり、多体間の相互作用の結果複合材としての特性が現れる。この点は多様な個性の人間(民族、国)の協力現象(相互作用・多体問題)の結果生じる社会の特徴とよく似ているように思われる。

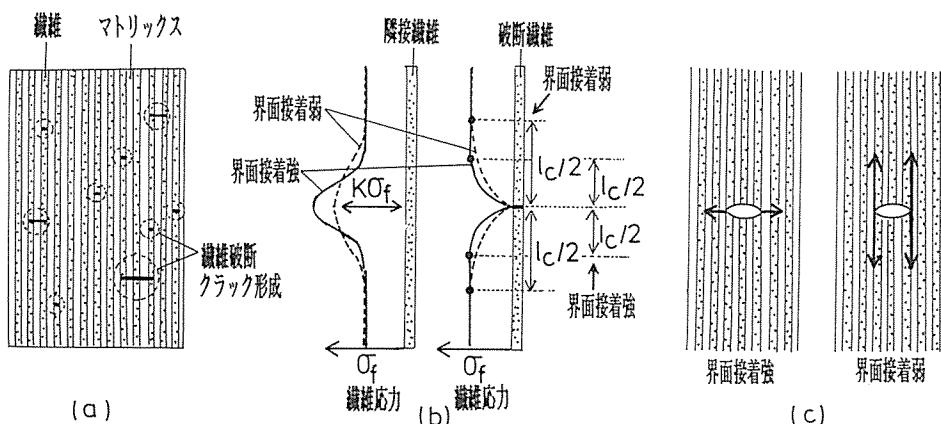


図1 (a) 複合材中の繊維破断・クラック形成、(b) 界面接着が強い場合(実線)および弱い場合(点線)の破断繊維および隣接繊維の応力分布(接着が強くなると隣接繊維の応力集中は高くなり破断繊維の臨界長さは短くなる)、および(c) クラック進展に及ぼす界面接着の影響(接着が強い場合は横方向に進展しやすいが弱い場合は界面剥離が生じ横方向への進展は止められる)。

\*京都大学工学部附属メゾ材料研究センター  
教授

Mesoscopic Materials Research Center, Faculty  
of Engineering, Kyoto University

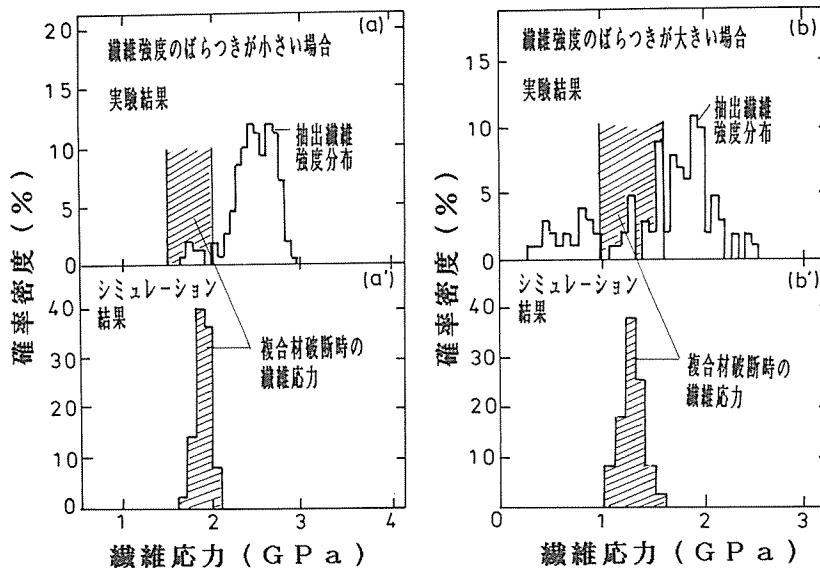


図2 繊維強度分布が(a, a')狭い場合と広い(b, b')場合のB/Al複合材中の(a, b) 繊維強度分布と複合材破断時の繊維応力の実験結果及び(a', b') 複合材破断時の繊維応力のシミュレーション結果。

### 一纖維強さ(個性)の分布と複合材の特性 (集団としての機能・振る舞い)

繊維の強度分布と複合材破断時の繊維応力の関係を図2に示す。(a) (b)は実験結果、(a') (b')は抽出繊維の強さ分布を用いて行ったモンテカルロシミュレーション結果である。モンテカルロシミュレーションは統計的にばらついて生じる現象の協力現象の再現に有効なため用いた。(a, a')はばらつきが小さい場合で、弱い繊維の破断が直接複合材の破断を引き起こす(非集積破断)ことを示している。一方、(b, b')はバラツキが大きい場合で、弱い繊維の破断が生じても複合材は破断せず、ある程度繊維破断の集積が起こった後、複合材は破断する(集積破断)ことを示している。

繊維を人に、図2(a, a')は構成員の個性が良く似ているグループ、(b, b')はそうでないグループと置き換えてみると興味深い。前者ではだれかが倒れると全員が連鎖反応的に倒れやすいが、後者ではある程度の人が倒れてもグループ全体としては持ちこたえられる。(a, a')および(b, b')はそれぞれ思想が統制されたグループ、多様な思想が内在するグループのように例えることもできる。全体主義と民主主義での社会の安全性の差といったことが連想される。

### 一界面状態(構成員間のなじみ)と複合材特性 (集団としての機能・振る舞い)

金属基複合材料では界面反応が生じると図3に示すように反応層、繊維表面の荒れ、ピット等が生じる。反

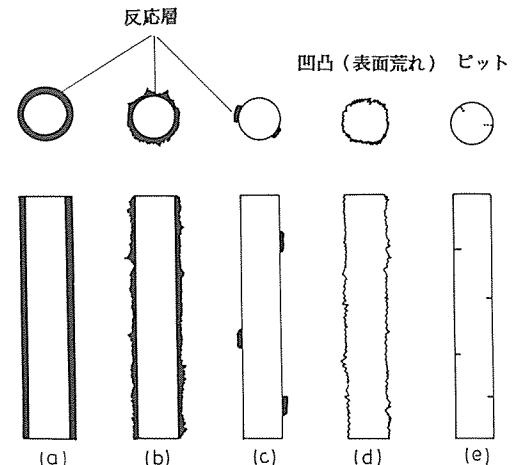


図3 界面反応の結果生じる種々の欠陥

応層の破断歪は繊維のそれより低く、変形早期に破断し、その結果繊維表面でクラックを形成したのと同じ影響を与え、繊維強度ひいては複合材強度を低下させることが多い。繊維表面の荒れやピットは直接的な応力集中源となり、やはり繊維強さを低下させる。このような界面反応による劣化を防ぐため、繊維へのコーティングなどが行われている。

図1に示したように、接着強さを上げると臨界長さが減少し応力伝達効率は上昇する。この点は複合材強さを上げる方向に作用する。しかし、一方では、応力集中が増加し、クラックが進展しやすくなる。この点は複合材強さを下げる方向に作用する。つまり、接着を上げることは相反する2つの効果(複合材強さを上げる効果と下

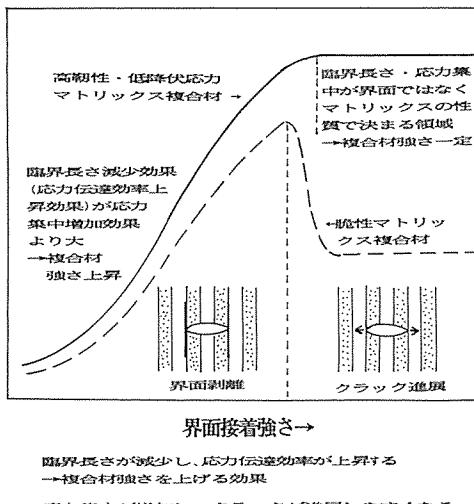
↑ 構成員強さ  
複合材強さ

図4 複合材強さの接着強さ依存性模式図と複合材強さ変化の主な原因。

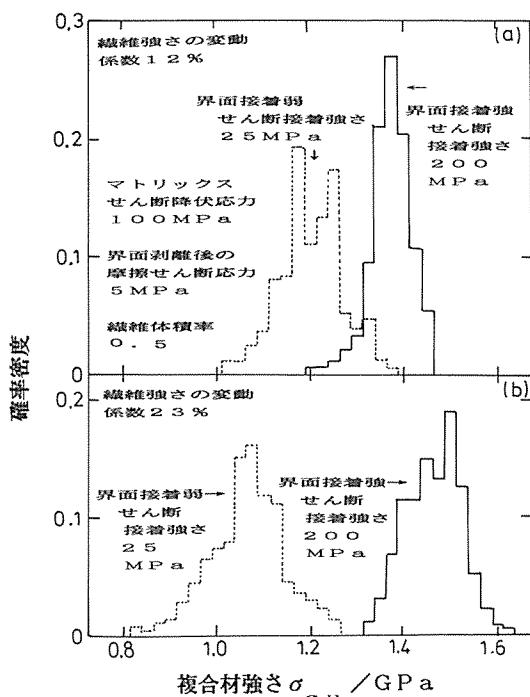


図5 マトリックスの韌性が高い場合に、複合材強さに及ぼす纖維強さのばらつきと界面接着強さの影響。(計算機シミュレーション結果。)

げる効果)を競合させることと同意であり、上げる効果が下げる効果以上に大きければ複合材強さは上昇し、逆の場合は低下する。図4に複合材強さの界面接着強さ依存性の模式図を示す。マトリックスの韌性が高い場合は、複合材強さは接着強さの上昇と共に上昇しその後一定値となる。一方、マトリックスの韌性が低い場合は、複合材強さは接着強さの上昇と共に上昇し、ピークを示した

後減少する。これらの依存性が生じる主な理由は図4に書き込んだとおりである。

図5にマトリックスの韌性が高い場合の複合材強さ分布に及ぼす纖維強さのばらつきと界面接着強さの影響を示す。纖維強さのばらつきが小さい(a)場合も大きい(b)場合も接着が強い方が複合材強さは高くなること、纖維強さのばらつきが小さい(a)場合に比して大きい(b)場合は接着が強いと複合材強さはより高くなり、接着が弱いとより低くなる(複合材強さは纖維強さ分布が大きいほど界面接着強さにより敏感である)こと、複合材強さのばらつきは、特に纖維強さ分布が大きい場合、接着が弱いと大きくなることなどの特徴がある。

このような界面反応と界面接着をふくむ界面状態は人間社会での構成員間のなじみの良さに対応させられよう。

構成員全員の特徴が発揮できる組み合わせ(複合材では纖維は強さを発揮し、マトリックスは纖維を束ねクラックの進展を抑えるといった特徴、人間社会では各構成員に期待される役割)では、仲の良い(接着が強い)方が良い仕事(高い特性が発揮できる)ができる(図4のマトリックスの韌性が高い場合に相当)。特に構成員の個性の幅が大きい(例えば纖維強さの分布が広い)集団では、仲良く力を合わせれば集団としての効率や利得(ゲイン)は高くなる(図5(b)の接着が強く、纖維強さの分布が大きい場合に相当)。しかし、構成員がばらばらに活動する(接着が弱い)と、グループとしての機能は低下するうえ、そのばらつきも大きくなる(図5(b)の接着が弱く、纖維強さの分布が大きい場合に相当)。個性の幅が小さい集団でも仲の良いことは必要であるが、仲の良さ・悪さがグループ機能に及ぼす影響は個性の幅が大きい集団に比して小さい(図5(a))。

しかし、纖維・マトリックスの組み合わせによっては構成材の特徴が発揮できる条件が備わらない場合がある。マトリックスの韌性が低い場合がその一つである。このような場合には仲が良すぎると困る。一旦事が起きた場合、枕を並べて倒れやすい(図4のマトリックスの韌性が低い場合には、Catastrophicな破壊が生じ、低強度しか得られないことに相当)。このような場合には、少し仲が悪い方が良い結果(図4のマトリックスの韌性が低い場合の引張強さの最高値付近)を生む。もちろん、仲が悪すぎると空中分解する(図4の界面接着が弱すぎ、低強度しか得られない領域)。良すぎも悪すぎもない、適度な仲の良さがグループ全体の機能や利得を最大にする。プロジェクトチームを発足させる場合の人材配置などの問題につながりそうである。

もうすこし、グローバルに例えることもできそうである。国や人種の違いは衝突の一因となることは歴史が示

している。仲が悪い当事国間の戦闘能力に差があると、両者は憎悪を媒介として強い接着を持っているため、国境（界面）を越えて侵略（クラック伝播）に至る。衝突を避けるには、鎖国（界面剥離）の手も考えられるが孤立すると国力は伸びない（低強度しか得られない）。第3国に仲介を頼む（コーティング）あるいは当事国同士の

交渉・親善（界面反応）が必要であるが、度を過ぎると独自性（Identity）を失い、文化（繊維・マトリックスの固有の性質）が侵略される。適切な国際外交（適切な界面制御）が必要である。現在の政治や国際情勢に鑑みてなにやら示唆的でもある。

## 談話室

## 海洋大循環と地球環境

淡路 敏之\*

Ocean General Circulation and Earth Environment

by Toshiyuki AWAJI

## 1. はじめに

地球をめぐる海洋大循環の実態とそのメカニズムの解明は、海洋学の根幹をなす研究テーマである。この研究テーマは、地球表面の約7割を占める海洋が地球上の熱・物質の巨大なプールであること（例えば、海洋の熱容量は大気のそれの約1000倍）、従って海洋大循環が地球上における熱・物質輸送システムのキーファクターであることから、地球環境問題を解明・理解する上でも極めて重要である。

気候変動を例にあげよう。地球温暖化物質( $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ 等)の吸収や調節の主役を演じているのは海洋である。化石燃料消費によって大気に放出された $\text{CO}_2$ の約4割は海洋に吸収されると考えられているが、海洋循環に伴う表層から中・深層への subduction がなければ表面海水中の $\text{CO}_2$ は飽和に達し、海洋による有効な $\text{CO}_2$ の吸収は生じない。気候を駆動する源は太陽放射エネルギーであるが、地球表面に到達するそのエネルギーの半分以上が海洋に吸収され、海の流れによって輸送される。海流によって再配分されたエネルギーは大気を暖め、気候に大きな影響を与える。海洋の表層循環について言えば、北大西洋の西岸境界流である湾流の熱輸送が西ヨーロッパの気候を穏やかにしていることは有名である。また、昨今の異常気象の原因として社会的関心を集めているエンソ（エル・ニーニョと南方振動；原語のアーラニムを用いてENSOと呼ばれている）は、黒潮の経年変動を引き起こし、日本の南岸で大蛇行する流路を発生させると考えられている。気候システムに内在する長い時間ス

ケールの変化を与えると見なされている海洋の深層循環（約1500年の時間スケール）は、その変動が気候の安定多重解の遷移を促し、寒冷エピソードの発現を引き起す可能性が指摘されている（古気候学からも実証されつつある）。

このように地球上における熱・物質輸送に（そして地球環境に）第一義的な役割を果たしている海洋大循環は、大気・海洋相互作用の結果として、海面における風応力と熱・淡水収支の空間変化によって駆動されている。表層の循環は主として前者の風成循環に、深層は後者の熱塩循環に支配されているが、これらの理論的描像が提出されたのは、今世紀の半ばである。それら（Stommel<sup>1)</sup>や Stommel & Arons<sup>2)</sup>等）は、場の定常性を前提とはしているが、ストレッチング効果（風によるエクマン・パンピングや海面冷却による深い対流）やベータ効果（コリオリ係数の緯度変化による渦度バランスの変化）及び西岸境界流という海洋大循環を演じる役者とその役目を見事なまでに洞察した画期的なものであり、ここに初めて我々は海洋大循環機構を理解する糸口を得た。

## 2. 海洋大循環の実態

その後、理論の検証もかねて海洋観測は工夫・強化された。その結果は、理論の勝利を示す一方、その不十分性を露呈した。非定常成分である擾乱は、無視できないどころか海洋大循環の本質的な特徴であることが分かったのである。例えば、黒潮やその続流は渦の切離を伴う顕著な変動を行い、日本周辺海域の流動場や水塊構造のダイナミクスに本質的な寄与をしている（Awaji et al.<sup>3)</sup>）。これは北太平洋亜熱帯・亜寒帯循環域間の熱・物質の交換を担う主たるプロセスであり、北太平洋の南北熱輸送に重要な役割を果たしている。インド洋の循環は、

\*京都大学理学部地球物理学教室  
助教授（昭47年・資源卒）

モンスーンの影響を強く受け、季節変動が激しい。更に、その亜熱帯循環はアガラス海流の retroflection と関係した興味深い長周期変動を示している。

大洋内部領域に目を移すと、そこには毎秒 10 cm 以上の流速を持つ中規模渦（直径数百 km、周期数十日）が充満している。しかもこの渦は、海底付近にまで達するものであることが分かった。この事実は、深層の流れは変動成分が時間平均成分を 1 柄上回っていることを意味しており、事は重大である。何故なら、安定で静かな海域だと考えられていた深層にも“天気”があり、擾乱の力学（例えばレイノルズ応力を介しての渦と平均流との相互作用）を明らかにすることなしには深層流の本質を理解したことにならないからである。事実、深層内部領域の渦度場は線形の Sverdrup balance が成立すると考えられていたが、近年の EGCM (Eddy-Resolving General Circulation Model) は、擾乱の発生過程はさておき、“turbulent” Sverdrup balance (要するに、擾乱によって平均流が生成) が成立することを示している。

海水は深層循環と表層循環をリンクした系（正確には中層循環も）として全世界の海洋を循環しているはずである。Gordon<sup>4)</sup>は、Stommel & Arons<sup>2)</sup>の深層循環理論を指針にして全球海洋の水塊（ある水質特性を持った水の集団）分析を行い、コンペア・ベルトと呼ばれる全球を巡る海水の移動ルート（図 1）を提出した。それによれば、北大西洋高緯度海域（主として図中の⊗印のグ

リーンランド周辺）の表層水が蒸発によって潜熱を奪われ、重くなつて深海にまで達する深い対流を生じ、北大西洋深層水と呼ばれる海水を形成する。この深層水は、大西洋内部領域で極向きの流れを誘起しながら、大西洋の深層西岸に沿つて南下し、南極環海に到る。その後は、南極大陸周辺のウェッデル海やロス海起源の深層水とともに、南極を周回する南極周極流 (ACC) によって運ばれ、インド洋や太平洋の深層に流入する（図 1 参照）。従つて、北太平洋の深層水のオリジンは北大西洋である。北太平洋の海水の塩分濃度は北大西洋のそれに比べて低く、海面冷却によって深海まで沈降できる深い対流は、大昔はともかくとして現在の間氷期では発生しえない。

北太平洋深層に到達した水はその後どのような運命をたどるのだろうか。深層から中層、表層下部へと湧昇し、その一部は中・深層循環によって ACC に戻るが、残りは狭いインドネシア多島海を通過してインド洋に入り、南赤道海流（表層）によってインド洋を横断後、アガラス海流によってアフリカ大陸南端の喜望峰に到る。そして、南大西洋に流れ込み、出発点であるグリーンランド周辺の表層海域に戻る。このような全球海水移動には“暖水ルート”と言う名前が付けられている。定性的には間違つていないと思われるが、定量的には色々問題が残されている。

その 1 つに、狭くかつ地形が複雑であるインドネシア

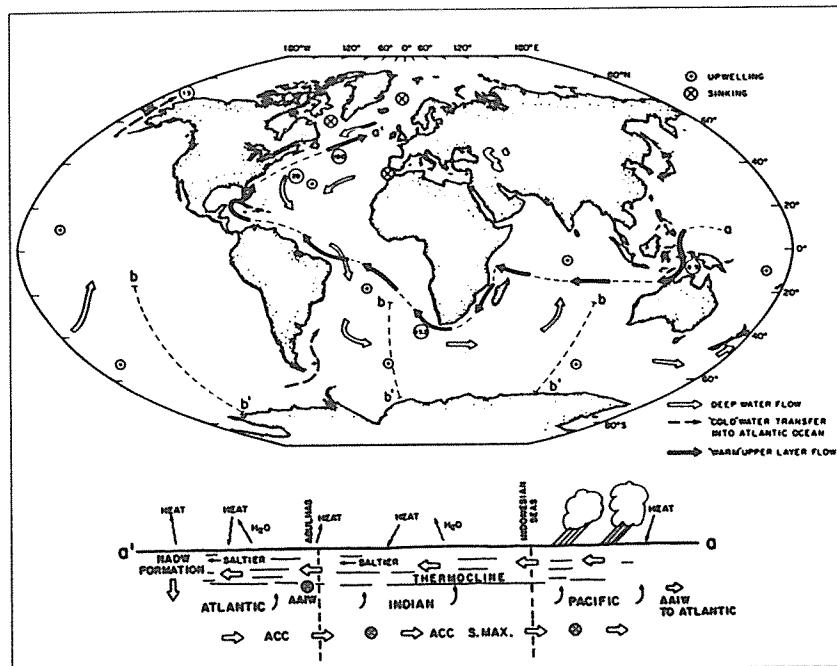


図 1 暖水ルート（或はコンペア・ベルト）と呼ばれる世界海洋熱塩循環像  
(after Gordon, 1986).  
⊗は沈降域、◎は湧昇域、⇒は深層の流れ、→は表層の流れを示す。

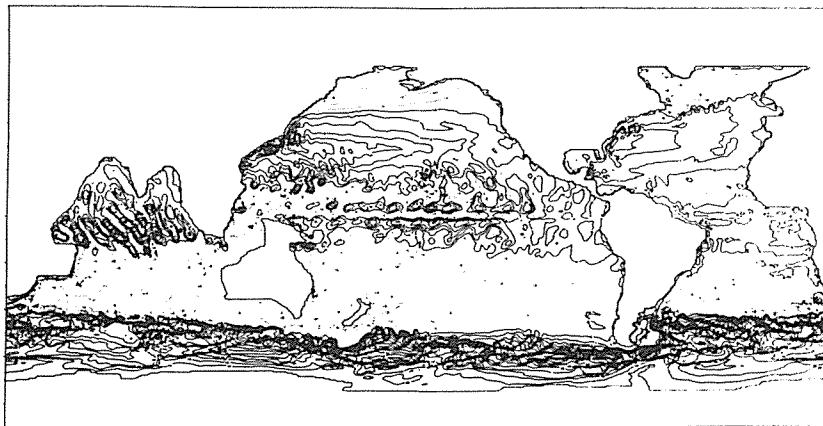


図2 漩分解海洋大循環モデルによるGlobal Circulationのシミュレーション結果（流量の流線関数のスナップ・ショット：after Semtner and Chervin, 1988）

多島海を（地図を是非ご覧下さい），太平洋からインド洋にどれだけの海水がどのように通過しているのかという問題がある。このインドネシア通過流の問題は，実はエンソの発生とも関係しており，気候システム研究にとっても重要であるが，その説明は次章に譲るとして，その前に，Gordonの暖水ルート説に関するSemtner & Chervin<sup>5)</sup>の3次元全球数値シミュレーション結果について見ておこう（図2）。（これは現在のスペコンで可能な最も巨大な数値実験の1つである。）図2から，黒潮，湾流，アガラス海流等の西岸境界流域に限らず，程度の差こそあれ，大洋内部領域においても渦活動は活発で，流れは大いに変動に富んでいることが分かる。暖水ルートは，擾乱と平均流との強い相互作用からなっているらしい。即ち，それは，インドネシア多島海やアフリカ南端

での regional process，各大洋での basin-scale process 及び深層循環という global process がリンクしたマルチ・スケールな系である。これらのプロセス研究とそれらを統合した研究による全球海水輸送システムの新たな解明が，地球環境問題の理解の進展に強く求められている。

### 3. インドネシア通過流

インドネシア多島海が暖水ルートと呼ばれる全球海水循環の関所にあたる所であることは既に述べた。従って，そこを流れる通過流のプロセスは，暖水ルートのコントロール・ファクターの1つであるが，それだけでなく，エンソを引き起こす西部熱帯太平洋の暖水プール（水温 28°C 以上）の熱バランスに深く関わっていることが，

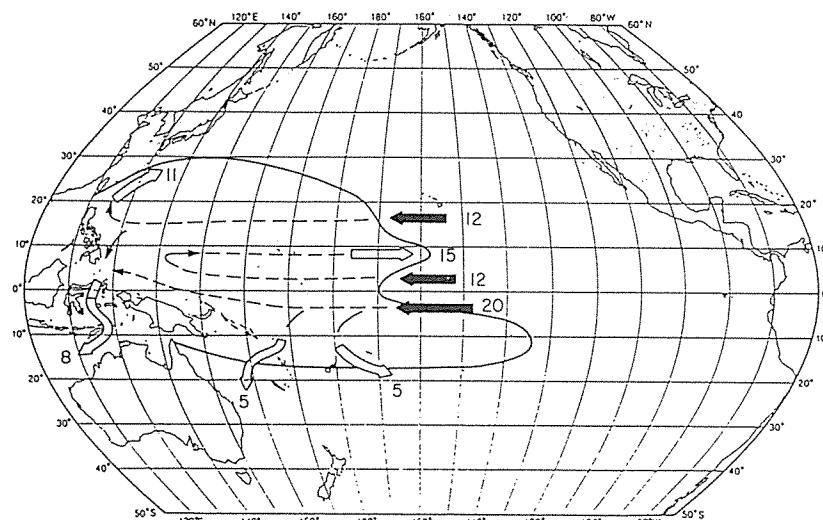


図3 西部熱帯太平洋暖水プールの熱バランスを支配すると考えられている赤道海流系と黒潮及びインドネシア通過流の流量の推定値（単位 Sv）（after Wyrtki, 1989）。実線は暖水プールの外縁を示す。

TOGA と呼ばれる国際共同研究によって最近指摘されるようになった。エル・ニーニョは、この暖水プールのアノマリーが東進することによって、数年毎に、中央太平洋から東部太平洋の海面水温が異常に高くなる現象をいう。この暖水の東進に伴って、大気大循環のエネルギー源である活発な対流活動域（海面からの加熱による上昇域）も東進し、熱帶大気の東西循環が変化する（この現象を南方振動という）。即ち、太平洋上では、通常、活発な対流域は“海大陸”と呼ばれるインドネシア周辺域に位置しているが、何らかの原因に基づく暖水プールの熱バランスの変調とそれに対する大気のレスポンスによって、熱帶太平洋上の大気の東西循環が変化し、その影響がロスピード波を介して北半球全域に及び、冷夏や暖冬という異常気象をもたらすというのが、エンソの広義の解釈である（台風の発生状況や進路も平年とは異なる）。

では、エンソの発現域である西部熱帶太平洋暖水プールの熱バランスは何によって支配されているのだろうか。これは気候研究の最先端の問題で、まだよくは分かっていないが、Wyrtki<sup>6)</sup>によれば、太平洋の熱帯海流系（南北赤道海流やその反流等）による熱輸送と黒潮及びインドネシア通過流による熱輸送とによって決まっているらしい（図3）。勿論、太陽放射も重要であるが、同一緯度上での熱アノマリーを直接支配するのは流れによる移流効果である。

話が少し長くなつたが、このような事情から、インドネシア通過流によって、太平洋からインド洋へどれだけの熱がどこから運ばれるのかということが、気候変動研究からも注目されるようになった。この問題は結構ややこしい。というのは、流れが定常（時間的に不变）であれば、流線と流跡線は一致するので、大循環モデルによって直接得られる流線分布から、熱がどこからどこへどれだけ移流されるのかは容易に分かる。しかし、現実のインドネシア通過流はアジア・モンスーンによって顕著な季節変動をしている。このような場合、ある季節にある海域から流出した海水が別な季節に戻つて来ないという保障はない。幸い、我々の研究グループは、時間変動場での輸送解析に、オイラー・ラグランジュ法と呼ばれる手法が極めて有効であることを世界に先駆けて明らかにしてきたので、これまでなし得なかつたインドネシア通過流の起源に関する数値実験を行うことができた。これは、大循環モデルを用いて流速場の時間変化をナビエ・ストークスの式からオイラー的にまず求め、その後、流速場に多数の標識粒子を放つて、個々の粒子の軌跡（流跡線）を求めるものである（場の力学から質点系の力学への変換）。詳細は他に譲るとして（Journal of Geophysical Research に掲載予定）、図4にその

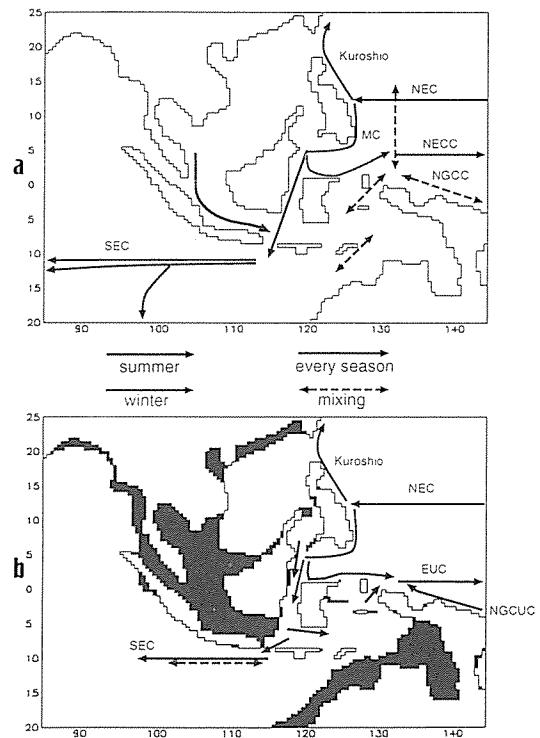


図4 インドネシア通過流による輸送システム。

(a) 表層, (b) 中層。

NEC：北太平洋赤道海流, NECC：北太平洋赤道反流, NGCC：ニューギニア沿岸流, MC：ミンダナオ海流, SEC：インド洋南赤道海流, EUC：赤道潜流, NGCUC：ニューギニア沿岸潜流。実線は移流過程が、破線は拡散過程が卓越。

結果の一部を模式的に示した。多量の海水が太平洋からインド洋へ運ばれるが（年平均にして約 20 Sv; 1 Sv =  $10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ ），その大半は北太平洋起源の海水で、しかも西方ルートと呼ばれるマカッサル海峡を経由したルートをとる。一方、北太平洋水とは水温・塩分とも異なる南太平洋水は、インドネシア多島海東部のバンダ海を経る東方ルートに沿つて流れるが、季節変動流の影響を強く受けて太平洋に戻ろうとするため、移流効果のみでは、なかなかインド洋へたどり着けない。つまり、西方ルートの熱輸送は移流効果によってほぼ説明できるが、東方ルートの熱輸送を解明するためには、潮流や風のエクマン・パンピング等による局所的な混合効果を考慮を入れる必要があり、それは今後の課題である。西部熱帶太平洋暖水プールの熱バランスは、このようなプロセス研究と人工衛星等による大気・海洋観測の積み重ねによって、近い将来明らかにされると思われる。

#### 4. おわりに

工学から地球物理学を専攻するようになって 20 余年

が経過した。これからの資源・エネルギー問題にとって海洋開発が重要だと思い、海洋物理学を学び始めたのがそのきっかけである。当時は、瀬戸内海に代表される沿岸域の汚染問題が深刻で、1970年代から80年代初めにかけては沿岸域の物理システムの研究に携わった。そして、80年代半ばからは陸棚域の物理環境にとって重要な大蛇行等の黒潮変動の問題に、そして90年代からはインドネシア通過流や4次元同化モデルによるデータ・アシミレーション（海の天気予報のようなもの）等のよりスケールの大きい地球環境問題に関わるようになった。後者の問題は人類の生存に関わる重要な問題であり、恐らく全世界の海洋・気象研究者が総力を傾けたとしても、21世紀前半までに解決しそうもない。というわけで、私の転身のきっかけとなった原点（工学と理学の接点）には戻れそうにもない。

最後になりましたが、学部学生時代にお世話になりました吉住先生をはじめとする諸先生方、並びに執筆の機

会を与えて下さいました菅野先生をはじめ編集委員会の方々に、記して感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) Stommel, H.: Trans. Amer. Geophys. Union, 29 (1948), p202.
- 2) Stommel, H. and A. B. Arons: Deep-Sea Res., 6 (1960), p217.
- 3) Awaji, T., K. Akitomo, and N. Imasato: J. Phys. Oceanogr., 21 (1991), p11.
- 4) Gordon, A.: J. Geophys. Res., 91 (1986), p5037.
- 5) Semtner, A. J. and R. M. Chervin: J. Geophys. Res., 93 (1988), p15502.
- 6) Wyrtki, K.: Proceedings of the Western Pacific International Meeting and Workshop on TOGA COARE (1989), p99.

# 研究速報

## 応用地質学講座

応用地質学講座では、節理性岩盤の確率モデルを用いた浸透流解析、グラウチングによる岩盤改良効果の定量的評価、簡易試験機を用いた岩盤の定量的評価、蛍光法による割れ目および間隙の可視化と評価、地球資源と開発に関する研究を行っている。

### 節理性岩盤の確率モデルを用いた浸透流解析

土木・岩盤構造物基礎岩盤の工学的特性を正確に把握し、設計・施工に役立てるためには、基礎岩盤中に支配的に分布する節理の分布性状を調査・評価・モデル化し、解析を行う必要がある。本研究においては、これまでに節理性岩盤の浸透流解析手法として、節理分布性状の確率モデルを用いた3次元解析手法を構築した。本解析手法は、現場で計測された節理データを基に3次元の節理系モデルを作成し、そのモデルから浸透経路を抽出し、これを1次元要素とする有限要素法解析を行うものである。この解析手法を用いて、花崗岩分布地域で行った透水試験(十字に配列した5本のボーリング孔を用いた)のシミュレーションを行った結果、実測値とよい対応関係が得られた。また、同時にグラウチング挙動の解析手法を考案し、大規模な岩盤ブロックによる試験結果のシミュレーションを行った結果、これについても実測値とよい対応関係が得られた。

### グラウチングによる岩盤改良効果の定量的評価

土木・岩盤構造物基礎岩盤において実施されるグラウチング工は、岩盤の割れ目内に注入材料を填充させることによってその力学的性状ならびに透水性状を改良することを目的として実施されるが、その力学的な改良効果(変形性・強度)については現在のところ数値的に把握されていないのが現状である。本研究では、グラウチングの前後に孔内載荷試験を実施し、その力学的な改良効果(変形性・強度)に関する検討を行った。その結果、変形性については、グラウチングの前後で初期的に低い値を示すものほど改良効果が高く、初期的に高い値を示すものほど改良効果が少なくなっていることが判明した。また、降伏荷重値よりせん断強度の改良効果を推定したところ、粘着力に顕著な改良効果が認められ、内部摩擦角には変化が認められなかった。このことは、グラウチング前後における割れ目の一面せん断試験でも確認された。

### 簡易試験機を用いた岩盤の定量的評価

岩盤の工学的性質を把握する有効な簡易試験機とし

て、孔内打撃応答試験機の開発を行い、5種類の岩盤ならびに2種類のダムの堤体コンクリートにおいて試験機の適用性を検討した。その結果、孔内打撃応答試験によって得られる特性値である打撃応答量は、その区間の岩盤の各物性値(変形係数・静弾性係数:孔内載荷試験より得られた値)と高い相関性を示した。また、割れ目の分布密度を考慮した推定式を用いて各物性値を検討したところ、さらに高い精度で推定することが可能となつた。

### 蛍光法による割れ目および間隙の可視化と評価

岩石やコンクリート中に潜在する割れ目や間隙を蛍光剤や染色剤を添加した浸透性のよい樹脂を用いて可視化し、観察・評価する方法を研究している。新しくボア・ホールカメラにこの方法を適用したところ、従来の手法では識別できなかった潜在クラックが可視化され、これまでに比べると数段進歩したボア・ホールカメラが作製できることが明らかになった。しかしながら、狭いボア・ホール中で、如何にして樹脂を浸透させ、過剰の樹脂を削り採るか、ボア・ホールに入るような小さな紫外線ランプの考案などに問題が残されている。

同じく、蛍光法によりロックアンカー引き抜き試験が実施されたコンクリートについて観察したところ、これまでの目視観察では確認できなかった多数の潜在クラックが新たに観察され、引き抜き試験による破壊現象はこれまで考えられていた以上の深部にまで及んでいることが判明した。

### 地球資源と開発

地殻の中に利用できる鉱物資源、エネルギー資源(総鉱物資源量)がどれくらいになるか、枯渇が心配される資源は何かについて推察した。まず、資源地質学、地球化学的知識を総合、解析したところ、検討された41種の資源のなかでもっとも開発が進んだ状況にあるのは金で、この金を基準にして他の資源の総鉱物資源量が推察された。つぎに、資源統計をもとにこれまでに発見された資源量を資源種毎に求め、総鉱物資源量から引くことによって、これから発見が期待される資源量を算出した。結果は資源種によって大きく異なっていたが、そのなかで、鉛、銀、錫、銅、水銀などがもっとも枯渇を心配しなければならない状況にあることが判明した。

工学、自然化学、社会化学の広い視野から地球資源を総合的に考察した「資源経済学のすすめ」と題する著書を出版し、資源・エネルギーの枯渇、需給構造と予測、開発と環境保全などに対処するための新しい学問体系の確立を提唱した。

教授 菊地 宏吉

教授 西山 孝

助手 楠田 啓、水戸 義忠

## 探査工学講座

本講座では、物理探査の高精度化とその資源探査及び地盤・岩盤評価への利用に重点を置いて研究を推進している。

### 制約付き速度修正による弾性波トモグラフィの精度向上

弾性波トモグラフィ解析の高度向上のために、他の物理探査によって得られた速度情報や地質学的な情報を解析の制約条件として利用する方法を開発した。すなわち、解の取り得る値に制限を設け、解が制限を満たさない場合には走時残差を再配分する。モデル計算の結果、制約を行うことにより解析の精度が著しく向上することが明らかになった。本手法は、従来の解析ソフトウェアに容易に組み込むことができ、かつ、地質学的情報との整合性がよいことから、現地調査において非常に有効であると考えられる。

### 弾性波を利用した岩盤内の亀裂・空洞の高精度探査に関する研究

亀裂に充満している地下水中に気体を圧入し弾性波伝播特性を変化させることによって、弾性波による岩盤内の亀裂の検出能力を高める方法を新たに考案した。この方法の基礎的知見を得るために気泡を含む流体層の1次元P波伝播特性に関するモデル実験を行った。実験の結果、気泡の存在により透過波の振幅は減衰し反射波の振幅は増大することが明らかになった。従来の弾性波探査法では検出が困難な空洞の検出能力を向上させるために、初動波形の振幅を利用した空洞調査のモデル計算を行った。空洞の位置及び大きさに加え空洞内部の物質の物性が波動に及ぼす影響について検討を行った。また、岩盤の異方性を調査するために、方向、大きさが任意の速度異方性媒質からなる不均質構造に対するトモグラフィ解析技術を開発した。

### 等走時面の利用による各種弾性波探査データの深度変換

最近の石油・天然ガス鉱床は堆積盆地縁辺部の小規模で複雑な層位封塞トラップの探鉱へと移行しているために、解釈作業は非常に困難になり、高精度、高分解能の地震探査記録が必要とされている。それに従い、用いられる弾性波探査技術も3次元地表面反射法地震探査、各種のVSP、坑井間反射法地震探査と多岐に亘っている。これらの技術の適用にあたっては、高精度なマイグレーションされた深度変換の手法が要求され、特に3次元地震探査における重合前マイグレーションはデータ量が膨大なことからさらに高速性が要求される。ここではこれらの技術的要求に基づき、各種弾性波探査データが統一的に取り扱える等走時面の利用による3次元深度変換の手法を開発し、その精度、簡便性についての検討を行った。

### ニューラルネットワークによる反射法地震探査データ処理

最近の反射法地震探査は3次元調査の比率が増大し、

取り扱うデータ量が飛躍的に増大している。それに伴いワークステーションと呼ばれる専用の電子計算機による処理・解釈が会話形式で実施される。ワークステーションによる処理・解釈では反射ホライゾンの同定と追跡、断層を挟んだ両側の反射波の対比、速度解析の読み取りなどにおいて自動化が行われている。本研究では、ニューラルネットワークによる初動の読み取り、反射波形の識別および速度解析の自動化を行った。ニューラルネットワークとしては階層型ネットワークを用い、誤差逆伝播による学習を行った。合成記録による計算の結果、対象によりネットワークを適切に構築すると、高精度でそれらの処理が行えることが明らかになった。

### 電流収束型電極配置による地下情報計測に関する研究

電気探査に用いられる電極配置には色々あるが、電流を集中して地下のある領域に送り込み、その探査応答を抽出する方法も意義がある。2極法に、さらに2つの電流電極（正極）を追加し電流を収束する比抵抗電極配置を検討し、その探査特性を明らかにした。

### 物理探査比抵抗トモグラフィの研究

FEM 2D-3Dアルゴリズムにより、平滑化制約付き非線形最小2乗法の比抵抗トモグラフィ自動解析プログラムを開発した。基礎的モデル研究の第一段階を終了し、良好な地下比抵抗構造再構成が行えるようになった。

### MT法物理探査のインバージョンの基礎的研究

計算時間の大半の節約のできるRRI法を用いる地磁気地電流法2次元インバージョンを開発した。その際、水平方向の電場あるいは磁場の変化を無視したために生じる問題点、また、モデル修正量の大きさや、平滑化に関する問題点が明らかになった。人工データを使って2次元インバージョンを試み、今後解の高精度化をはかる上で役立つ成果を挙げた。

### 流電電位法物理探査による地下計測の研究

地下深部の情報計測は、一部探査対象が判明している箇所に直接電流(Mise-à-la-Masse)する方式と、探査対象から外れているところに流電(Near-Miss)する方式の地下観測点の利用で、かなりその探査精度は向上する。地下深部情報の抽出・強調の3次元モデルを開発した。

### 水槽実験による地下比抵抗情報計測の研究

ダイレクトアナログモデルシミュレーションとしての水槽実験研究は有効である。二つの地表電極配列法により、有限要素法2D-3Dアルゴリズム等で計算できない測線に直交しない地下構造に対して、同時計測を行ない、その測定結果を比抵抗トモグラフィとして出力した。逆解析結果は電極配置の感度特性と密接に関係する。

教授 佐々 宏一  
助教授 芦田 讓  
講師 菅野 強  
助手 渡辺 俊樹

## 開発工学講座

### 軟岩の3軸圧縮応力下での破壊後を含む力学特性のモデル化

軟岩中の開削された地下空間の安定性、特に長期間での安定性を評価するための基礎資料を得る目的で、軟岩の3軸圧縮応力状態下での破壊後を含む力学特性とその時間依存性に関する一連の研究を行っている。本年度は試料に白浜産砂岩を加え、昨年までと同様に軸ひずみ速度一定の条件下での3軸圧縮試験を行い、破壊後も含めた完全な応力-ひずみ曲線の封圧ならびに軸ひずみ速度による影響を実験的に求め、これらと荻野凝灰岩などの結果を総合し一般的なモデル化を検討した。まず、状態を弾性領域、粘弾性領域、破壊後領域に大別し、ある封圧での応力とひずみを、基準としたひずみ速度の破壊応力と破壊ひずみで正規化した正規化応力および正規化ひずみを用いて表現することとした。この結果、弾性領域の上限は封圧にかかわらずほぼ一定の正規化応力で表現できることがわかった。また、粘弾性領域においても正規化ひずみ速度を用いて正規化応力・ひずみ間の粘弾性的挙動を検討することにより、封圧に無関係に1つのモデルを用いて表現することがほぼ可能であることがわかった。破壊後の領域では時間依存性が徐々に小さくなることから、その時間特性は非破壊部に依存して出現するものと考え、時間依存性を有しないせん断滑り型の要素を破壊前の粘弾性モデルに付加することにより表現した。

### 岩石不連続面のせん断力学特性に対する時間依存性について

亀裂を含む岩盤内に空洞を開削した場合、一般に空洞周辺には緩み域と呼ばれる領域が存在するとされるが、この領域では亀裂面において限界平衡状態にあると考えられ、不連続面のせん断試験におけるピーク強度以後の状態に対応するものと考えられる。したがって、このような状態にある空洞の時間的な安定性を検討する場合、不連続面のせん断力学特性の時間依存性が問題となる。本研究では、引張破壊によって作成した破面を乱されていない不連続面モデルとし、この面のせん断試験によって得られるせん断強度特性をピーク強度以前の領域、ピーク強度から残留強度に低下する領域および残留強度を示す領域に分け、それぞれの領域における時間依存特性をせん断クリープ試験によって検討した。ただし、クリープせん断応力はそれぞれの領域におけるせん断変位に対応したせん断強度の約90%とした。この結果、ピーク強度以前の領域では時間依存特性はほとんどないが、ピーク強度以降の領域では時間依存性が観察され、強度低下領域では3次クリープに移行する場合もあった。ま

た、その特性は1次および2次クリープの状態があり、岩石材料のクリープ特性の表現に用いられるものと同様のモデルで記述できることがわかった。

### 長測線による岩石不連続面の表面形状特性の計測

岩石の不連続面の力学特性と不連続面の表面特性との関連性に関する一連の研究を行っているが、表面特性は測線長を約3~5cmとして触針式のプロファイラーで計測している。岩盤中の不連続面の力学特性の推定にこれらの結果を適用するためには、その表面特性を知るとともに、せん断変位が実験に比べて大きいと考えられるのでそれに対応させて長測線で計測する必要がある。本研究では、レーザー変位センサーとメガスラストモーターを組み合わせた非接触型のサーフェイスプロファイラー計測システムを開発した。これにより位置決め精度は約2μm、変位計の分解能は0.2μmで約180cm×80cmの範囲の計測が可能となった。しかし、レーザー光を用いているため反射面の反射率の違いによる誤差が大きいことが判明したため、表面を薄く白色に着色して計測する事とした。このため、表面特性の高周波成分の計測は誤差が生じるが、100μm以上のサンプリング間隔で計測すればその影響はないことを確かめた。このシステムにより表面形状を計測し、それを不規則波形として周波数解析によってパワースペクトル密度分布を求め、その直線性、傾きおよび大きさにより表面特性を認識することとし、不連続面に適用してその有効性を確かめた。

### 岩盤内空洞周辺の最適な支保領域設計

岩盤内空洞の最適な支保設計に関する基礎資料とするため、空洞周辺にその強度と変形特性をある程度制御できる支保領域の形成が可能なものとして、最適なその形状や大きさ、強度、変形特性分布について検討した。目的関数としては、支保領域と岩盤領域の境界において応力状態が均一化すること、またその応力状態が破壊あるいは降伏条件を満たさないができるだけ近いこととした。本研究では空洞形状を円形とし、支保領域をほぼ橢円形状に限定し、有限要素法を用いて地圧状態に対応した最適支保領域を検討した。鉛直地圧を岩盤の1軸圧縮強度に等しい値とし水平地圧をその50%とした例について結果の概略を示すと、支保領域の厚さは水平方向に空洞半径の35%、鉛直方向に9%の橢円とし、ヤング率を元の半分に低下させ、強度を約1.8倍とした場合が比較的良好であった。一般に、破壊が発生すると考えられる個所に厚い支保領域を取り、変形特性は低下させ、強度は増大させる必要があることがわかった。このことは岩盤の変形は許すが、見掛け上の破壊強度は増大させるような支保が優れていることを示唆するものである。

助教授 斎藤 敏明  
助手 松本 義雄

## 応用計測学講座

応用計測学講座では、材料劣化の非破壊評価に主眼をおき、新しい非破壊検査法の開発、画像処理などを用いた逆問題的アプローチ、斜坑巻き上げロープの動的挙動の解析およびその総合監視システムについての研究を行っている。

### 運行に伴う斜坑巻き上げロープの動的挙動の解析

太平洋炭鉱路鉄業所において、世界最長の斜坑巻上げ設備が実現しようとしている。最大斜坑計画が本来意図する輸送効率の向上という観点からは、安全運行の範囲内でその所要時間をいかに短縮するかが重要となる。所要時間、運行安定性、ロープの寿命、いずれの点においても、運転時のワイヤーロープの動的伸び挙動、また、張力変動の経緯をあらかじめ知っておく必要がある。そこで本研究では、斜坑巻き上げ設備の運行に伴うロープの動的挙動について検討し、ロープ長の変化や摩擦抵抗力も考慮した上記シミュレーションを行った。計算結果は、途中の斜坑変更部も含め、実際の挙動をおおよそ表現できるものであった。しかし、実際の斜坑巻き全体の動的挙動を正確に再現するためには坑道傾斜変更点でのロープの張力による摩擦抵抗の変化やドラムの動きをも含めた解析が行われるようにならなければならず、現在、より現実に近い計算結果の得られる斜坑巻き上げ設備のモデル化について検討し、また、その最適な運行計画について研究している。

### ワイヤロープの総合劣化監視システムの開発

斜坑巻き上げロープを対象に、その全長を連続的に検査できる総合的な監視システムを構築した。システムは、素線断線の検知に優れている漏洩磁束探傷、摩耗や腐食などの評価には適している全磁束、ロープ直径を非接触で連続測定するレーザー外径測定、3点曲げによる張力測定の4つの検査要素から成り立っている。複数の検査項目を用いることにより、多面的かつ高密度な検査情報が得られ、ロープの劣化状態について確度の高い判定が出来るようになる。太平洋炭鉱路鉄業所の斜坑巻において適用試験を行い、その有用性を確認するとともに、このような複合的な検査によって、ワイヤーロープ

の劣化程度の定量的把握が可能であるばかりでなく、劣化原因もおおよそ推定できることが示された。

### 漏洩磁束探傷への画像復元技法の適用

平面材の漏洩磁束探傷では、被検査材からすこし離れた（リフトオフ）面上で漏洩磁束の二次元分布が計測される。本研究は、この二次元分布に画像処理に用いられる復元フィルタを適用し、検査材における欠陥分布や欠陥形状により近い情報となりうる材料表面の磁荷分布を復元するというものである。シミュレーションとモデル実現の結果、観測系のリフトオフが及ぼす影響を見かけ上除去することが可能であり、欠陥形状認識のより容易な画像情報の得られることが示された。次に、このような処理をリアルタイムで実現するシステムを試作した。二次元ホール素子アレイをセンシング要素として、その素子にフィルタ係数に対応する電流を流すと、ホール効果により出力の総和をとるだけでその位置の磁荷分布の情報を得られるというものである。

### ワイヤロープ漏洩磁束探傷に関する逆問題解析

ワイヤロープの漏洩磁束探傷法には、ロープをその長手方向に磁化させた場合に外周空間に形成される漏洩磁束に基づいて、損傷の存在とその程度を評価する方法である。損傷に起因して現れる漏洩磁場の（順問題）モデルとしては、ロープが飽和磁化されている状況を想定すれば、磁気双極子の作る磁場の解析式を採用することができる。この場合、観測された漏洩磁束のデータから損傷の数、位置、大きさなど（損傷パラメータ）を求めるには、モデルが損傷パラメータに対して線形でないため、非線形逆問題を解かねばならない。しかし、便宜的には対象となる領域を有限個の要素に分割することで、問題を離散的な線形逆問題の形に定式化することができる。本研究では、PWSロープを対象とし、漏洩磁束に基づいて損傷の程度を評価するという逆問題の種々の解法について検討し、本来の非線形逆問題を、離散的な線形逆問題の解を初期値とする最適化法によって修正していくというアルゴリズムを提案した。

教授 花崎 紘一  
講師 塚田 和彦

## 精製工学講座

### 浮選法によるフライアッシュ中の未燃カーボンの除去に関する研究

わが国で使用される一般炭の約 60% が石炭火力発電所用として使用されており、排出される石炭灰の量も年々増加している。現在、石炭灰は、40~45% がセメント、骨材、土木などの分野で有効利用されているが、残りの 55~60% は埋立処分されている。しかしながら、埋立地の確保は今後ますます困難となることが予想され、石炭灰の有効利用は急務の問題である。フライアッシュの有効利用の中で、現在主要な用途として利用されているセメント原料としては、フライアッシュの強熱減量は 5% 以下にする必要がある。本研究においては、浮選法によるフライアッシュ中の未燃カーボンを 2% 以下にすることを目標として、セメント原料として最適のフライアッシュ産物を得るための検討を行った。

得られた結果を要約すると下記のようである。

1) 起泡剤としてパイン油のみを添加した場合でも、pH 3 付近の狭い pH 領域においてある程度の未燃カーボンを浮遊により除去できるが、尾鉱中のカーボン品位は 4% 程度であり、十分満足すべきセメント原料とフライアッシュを得ることはできなかった。捕収剤としてケロシンを添加してもパイン油のみの場合とほぼ同様の傾向を示した。また、フライアッシュ中には、CaO が存在し、パルプの pH を酸性にするためには多量の酸が消費され、実操業上経済的に不利である。

2) ドデシルアミンアセテート溶液にケロシンを加えて超音波処理によりエマルジョン化した混合溶液を浮選捕収剤として添加すると、自然 pH (10.2) においてこのエマルジョン混合溶液の最適添加量においてフライアッシュ中の未燃カーボンは効果的に除去され、尾鉱中のカーボン品位も 2% 以下のセメント原料として十分満足できるフライアッシュ産物を得ることができた。

### 酸化物微粒子の油／水界面への付着現象に関する研究

近年、油-水系を利用した鉱物微粒子の選鉱プロセス、廃液処理プロセス、新素材製造プロセスなどが注目されてきている。このようなプロセスでは、固-油-水系の界面現象が密接に関与しているが、微粒子が各種界面へ捕収される現象については未だ不明な点が多い。本研究において、固体微粒子の油／水界面への捕収機構を明らかにすることを目的として、等電点の異なったいくつかの酸化物微粒子と各種油を用いて粒子および油滴の電気泳動測定と液-液抽出試験を行い、各種酸化物微粒

子のゼータ電位とゼータ電位の相関性について検討を行った。実験試料としては、二酸化ケイ素、酸化チタンおよび酸化アルミニウムのストークス径で 1 μm 以下の粒子を使用した。また、油相には、直鎖飽和アルカン類の n-ヘキサン、n-デカンおよび n-テトラデカンを用いた。本研究の結果として、親水性である酸化物微粒子が捕収剤を使用しなくても粒子の等電点付近に pH を調整することにより油／水界面に濃縮できることが示された。また、この液-液抽出法による回収率と粒子のゼータ電位および van der Waals 引力の大きさは互いに密接に関与していることが確かめられた。

### LIX 26 による塩酸酸性溶液からの Rh の抽出

Rh は従来から装飾品、低抗体、接点、高温測定材、耐蝕材、耐摩耗材に利用されてきた。また近年では、自動車の排気ガスの厳重な排出規制により、自動車排ガス浄化用触媒が、Pt と Pd を含む 2 元触媒から徐々に Pt および Rh を含む 3 元触媒に置き換わりつつあり、ますます Rh の必要性が増してきている。Rh の分離精製は、白金族元素の精製のなかでも最も困難な問題で、他の白金族元素と同様に、沈澱、再溶解の繰り返しによって精製されるが、これは低生産性、低い純度、処理に数ヶ月を要するという問題を抱えている。近年、白金族元素の精製工程に溶媒抽出法の適用が試みられており、処理日数を数十日に短縮でき、しかも高純度のものが得られ、その工業化が期待されている。しかし、溶媒抽出法による Rh の抽出に関しては、その研究例も少なく、まだ解決されていない。そこで本研究では、Rh の精製に溶媒抽出法を適用するための基礎資料を得ることを目的として、Substituted 8-hydroxyquinoline である LIX 26 を用いて、塩酸酸性溶液からの Rh の抽出について検討を行った。検討の結果として、LIX 26 では、塩酸酸性溶液から Rh (III) を、最大でも 60% 程度しか抽出できなかつたが、Sn (II) を添加 ( $[Sn]/[Rh] \geq 10$ ) することにより、100% 近い抽出率を得ることができた。これは、水相中で水和していない  $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$  が生成するようになるためと考えられた。この場合、Rh (III) は Sn (II) により Rh (I) に還元される。Sn (II) を添加した場合の LIX 26 による Rh の抽出機構も推察された。また、有機相からの Rh の逆抽出についても検討を行い、硝酸による逆抽出が、硫酸よりも効果的であることが示された。ただし、硝酸による逆抽出には、抽出時の Sn と Rh のモル比、また、塩酸濃度が影響することも示されている。

教 授 若松 貴英

教 授 中廣 吉孝

助 手 新苗 正和、日下 英史

## 加工設備学講座

### 高温平板に衝突する液滴の変形挙動

ライデンフロスト温度以上の高温金属表面に無数の微小液滴群を衝突させることによって、表面温度を下げるミスト冷却やスプレー冷却の厳密な解析を行うためには、個々の液滴の変形挙動を知ることが不可欠である。しかし、液滴粒子の高温平板との衝突の挙動は粒径が微細で、かつ現象が高速であるために、変形挙動や蒸発機構の素過程はいまだに不明な点が多い。この研究では、平板に衝突する液滴粒子の変形挙動を明らかにすることを目的としている。実験は注射針の先端から断続的に鉛直方向に落下する液滴列をスリットを設けた回転円盤で分離し、液滴粒子1個だけが水平に設置した平板に衝突させ、その液滴の変形挙動をビデオおよびスチールカメラによるストロボ撮影によって行った。液滴は衝突して後、時間経過にしたがって衝突点から平板に沿って液膜が放射状に広がっていき、液滴径の約4倍の円盤状の水膜が形成される。円盤状の水膜はその後表面張力によって収縮し、ドーム状になる。また、液滴の変形挙動が数値解析され、実験結果と比較されている。ここで、得られた数値結果は実験による粒子の変形挙動と良好に一致することが確認されている。以上述べた研究内容は常温平板に衝突する液滴の変形挙動であるが、Leidenfrost点以上の高温表面に衝突させる場合にはその挙動が大幅に異なる。表面温度が高い場合には、ウェーバ数の大小によって変形挙動が著しく異なる。これが小さい場合は、液滴は平板上で薄い円盤に広がった後、収縮し、たて長のボーリングのピンの形状を形成して、平板から跳ね上がる。また、ウェーバ数が大きい場合、液滴の変形過程で多数の微小液滴に分裂する。臨界ウェーバ数が略50であること、液滴の平板上の滞留時間は自由振動周期にほぼ一致することが明らかになった。

### アルミニウム合金板の成形性に関する研究

自動車のボディパネル用材料として開発中の5000系アルミニウム合金を用いて、種々の条件で冷間圧延および焼純処理を行ない、加工履歴の異なる薄板を作成した。得られた薄板について引張試験および金属組織観察を行ない、板の機械的特性および金属組織に及ぼす圧延スケジュール、焼純温度、中間焼純の時期などの影響を調べた。その結果、最終焼純温度の上昇とともに、破断までの伸びが増加すること、耐力および引張強さは低下するが、引張強さの低下の度合は小さくなることが明らかにされた。また、中間および最終焼純温度ともに高く、中間焼純時期を遅らせて、中間焼純後の圧下率を小さくした場合に、最大のr値の板が得られた。しかし、その値は高々0.9程度であり、これ以上の大幅な向上は不可能であることを示した。

### アルミニウム熱間圧延工程における材料温度予測

アルミニウムの熱間圧延工程においては、圧延温度の

制御による金属組織および表面性状が、板クラウンの制御と並んで最も重要な課題である。このため、熱間圧延工程での材料温度推移予測モデルを作成し、材料温度を支配する種々の因子の効果を解析した。まず、仕上圧延が1基のリバース圧延機によって行なわれている既存の熱間圧延設備を対象として計算を行ない、本モデルによる計算結果の妥当性を検証した。つぎに、このような熱間圧延設備に対して、仕上圧延機を1基増設することによるコイル単重の増大と生産性向上の可能性を示唆した。

### 連鉄錫型内の溶鋼の自由表面近傍の流れ場

連鉄錫片の品質を左右する非金属介在物による欠陥の中でも、パウダーに起因する欠陥が多く、この低減が重要な課題となっている。その意味で、本研究は錫片内における溶鋼の流動現象の把握、とくに反転流によって自由表面(メニスカス)の形状とその近傍の溶鋼の速度場が鋳造条件によってどのように変化するかを数値解析し、さらにどのような条件下でパウダー巻き込み現象が起こるかを検討した。その結果、反転流によるメニスカス部でのパウダー巻き込み現象は浸漬ノズルからの溶鋼噴出速度の増大と共に顕著となることを示唆した。これは噴出速度の増大が流れ場の不安定性を引き出し、完全に定常な流れ場に達せず、自由表面の形状そのものがカオス的な挙動を示すことによるものと考えている。本研究はまだ継続中であり、錫型内の噴出流に電磁気的にブレーキをかけることによって、溶鋼の全体的な流動ならびにメニスカスの形状と流れ場の定常性を確保するための要因を把握したいと考えている。

### ミスト流による高温金属表面の冷却過程の解析

ミスト冷却を用いた高温鋼板の冷却では、表面温度によって、高温域と低温域に大別することができる。その境界は衝突液滴が直接金属表面と接触して、濡れるか濡れないかの限界で、一般には、ライデンフロスト温度と呼ばれている。本研究の目的は、水量密度、液滴の衝突速度および液滴径がライデンフロスト温度に及ぼす影響を定量化することである。また、冷却能を強化するためには、ライデンフロスト温度を高めることであり、とくに非濡れ領域における熱伝達率の定量的評価の方法が強く要求されている。積極的な意味で、水量密度分布が異なるノズルを製作し、そのノズルから噴出するミスト流あるいはスプレー流によって約1000°Cに加熱されたステンレス鋼板を冷却し、その温度履歴を計測している。他方、その温度履歴に追従する熱伝達率をある特殊な関数によって求めている。実際には、金属表面の性状によって(例えば、スケールの発生状況)、ライデンフロスト温度は変化するが、非濡れ領域では時間に対する温度変化率が一定となることを確認しており、上に述べた関数を一般化することに研究の重点を置いている。

教授 八田 夏夫

助教授 宅田 裕彦

助手 藤本 仁

## 材料設計工学講座

### 機能性セラミックス材料中の欠陥の電子状態

代表的な典型元素酸化物であるアルミニウムに遷移金属元素の固溶した系について、不純物の電子状態を DV-X<sub>a</sub> クラスター法により系統的に計算した。その結果、Cr の固溶したルビーでレーザー光として用いられる不純物準位に起因する発光線、R ラインのエネルギーが 0.1 eV 以内の精度で求められ、その圧力によるシフトも実験値を良く再現した。

共有結合性の高い六方晶窒化ホウ素 (h-BN) についても、微結晶の表面状態に起因する電子状態に注目して計算を行った。その結果、ダンギングボンドによる波動関数の乱れは結晶内部の数原子層に及んでいることが判明した。またメカニカルミリングによって生成した h-BN 微結晶の X 線スペクトルの実験結果が、計算により定量的に再現できた。

これらの計算結果は、材料機能のメカニズムを解明するために有用であり、従って新しい機能を有するセラミックス材料探索あるいは材料設計につながるものである。

### 遷移金属中の侵入型不純物とその化合物の電子状態計算

Fe など遷移金属中の格子間に侵入した H, C, N, O などの軽元素の挙動を知ることは金属材料学の最も基本的に重要な問題であるが、特に H などが固溶した場合の状態は実験的に調べるのが難しく未知な部分が多い。またこれらの化合物についても例えばセメントタイトのように複雑な構造を持ったものが多く、その特性については部分的にしか理解されていない。

まず固体の代表例として、Fe 中に C が固溶した場合の電子状態を DV-X<sub>a</sub> 分子軌道計算により求めた。C の固溶により全体の結合次数が増加するが、格子を 30% 歪ませると、全体の結合次数が最大になり、これは実験値とよく一致した。

また、3d 遷移金属炭化物の結晶構造の起源について検討したところ、Cr, Mn, Fe などの後期遷移金属炭化物にみられる三角プリズム構造は金属の 3d と C の 2p との結合軌道が Sc, Ti, V などにみられる正八面体構造に比べ安定化するためであることが判明した。

### クラックと結晶欠陥の相互作用

クラックと転位との相互作用に関して、MgO 結晶と NaCl 結晶の透過電顕観察・光弾性像観察を行い、その観察から求められた各転位の位置・性格をもとに 2 次元・3 次元的に転位の局所 k への寄与を計算した結果、転位活動による韌性値增加量の約 80% が転位遮蔽効果に起因すること、および残りの 20% はクラックの鈍化によることを示した。また、点欠陥との相互作用については、特に正方歪みを有する易動性侵入型不純物原子の役割に注目してその不純物分布と局所 k 変化を計算した結果、等方歪みの不純物に較べてクラック前方に板状集積して局所 k を一層増大させることを示し、その反遮蔽効果を通して韌性値低下に寄与することを示した。

### イオン結晶およびその点欠陥の電子状態

アルカリハライド中の F センターは結晶に X 線などを照射することにより生成され、各結晶に特有の着色を示す。そこで岩塩型構造をとるアルカリハライド結晶中の F センターの電子状態を DV-X<sub>a</sub> クラスター法を用いて計算した。その結果多くの結晶について実験による吸収スペクトルと良い一致が見られた。またその他の結晶の場合でも F センター近傍の格子緩和を考慮することで実験スペクトルと良く一致することを示した。

一方 AgCl の様なハロゲン化銀も同様にイオン性化合物と考えられるが室温付近で格子間 Ag イオンが容易に生成されるなど、アルカリハライドとは異なる性質を示す。ハロゲン化銀ではカチオンが最外殻に d<sup>10</sup> の電子配置をとるため配位するアニオンと強い反結合性を持ち、このような電子構造がハロゲン化銀の物性を特徴づけていることを示した。

### DC アークプラズマを利用した機能性材料の製造および表面改質

ダイヤモンドや C-BN, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の窒化物、炭化物、酸化物、Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>, TiAlC, TiB 等の金属間化合物は、代替性の無い高機能物質で工業的には、不可欠である。現在これらの 90% 以上が大規模な装置による平衡反応を利用した高温や高圧合成品である。しかしながら、これらはあくまで中間素材であり、本来の高機能を充分に生かす、コーティングや複合性のためには、合成時よりも厳しい条件で、再度焼結或いは接合するしか方法がなかった。我々は、アークプラズマによる独自の気相合成法により、これらの材料の高速・大量合成が可能であることを見出した。特に、気相合成時に用いるプラズマを DC アークプラズマ単独から RF, マグネットロン等の励起によるプラズマを混成させることによって、ラディカルイオン種の安定的、大量供給を計れば、より合成条件の安定化、生成メカニズムの制御が容易となることを明らかにした。

### 窒化ケイ素セラミックスの粒界ガラス相の構造と高温特性

窒化ケイ素焼結体は、ガスタービンエンジンなどへの応用が期待される高温構造用セラミックスである。熱間等方加圧法を用いて特別に作成した。不純物として SiO<sub>2</sub> だけを含む高純度窒化ケイ素焼結体について、その 1.0 nm 厚みの粒界ガラス相を高分解能電子顕微鏡観察と、高空間分解能電子エネルギー損失分光によって調べ、これを第一原理からの電子状態計算と対応させた結果、この粒界ガラス相が多量に N が固溶した、短範囲秩序の高いシリカガラスから成ることを初めて明らかにした。さらに、高温での粒界すべりに起因する内部摩擦を測定した結果、この粒界ガラス相の見かけ上の粘性は、同じ組成のバルクガラスに比べておよそ 4 衍高いことが判明した。窒化ケイ素セラミックスの高温特性は多くの場合この粒界ガラス相の性状に支配されており、本研究によって、この粒界相を制御するための一つの指針が与えられた。

教授 足立 裕彦  
助教授 成田 舒孝  
講師 富井 洋一  
助手 田中 功

## 表面処理工学講座

### アルカリ水溶液からの CdTe 合金電析に関する研究

CdTe はその高い太陽光/エネルギー変換効率のため、太陽電池材料として注目されている。CdTe 薄膜を得る手段のひとつに水溶液からの電析法があるが、従来研究されている硫酸酸性水溶液からの電析法では、酸性水溶液中での TeO<sub>2</sub> の溶解度が非常に小さく、そのため電析条件のひとつである溶液組成をほとんど変化させることができず、また CdTe の得られる電解電流は 1.5~5 A·m<sup>-2</sup> 程度と非常に小さい。そこで本研究では NH<sub>3</sub> アルカリ性水溶液中では Te (IV) はオキシアニオンとして、一方 Cd (II) は NH<sub>3</sub> 錯体として比較的高濃度で安定に存在することに着目し、NH<sub>3</sub> アルカリ性浴からの CdTe 電析を試みた。

NH<sub>3</sub> アルカリ性水溶液を用い、様々な濃度の Cd (II) および Te (IV) 溶液を作製したところ Te (IV) および Cd (II) 濃度が共に 50 mol·m<sup>-3</sup> 程度と、従来 CdTe 電析に用いられた硫酸酸性浴よりもはるかに高 Te (IV) 濃度の溶液が作製可能であった。種々の組成の Cd (II) と Te (IV) を含む電解液を用いて電流-電位曲線を測定したところ、Cd (II) の存在する溶液では、Te (IV) 単味溶液では析出する電位においても Te の析出が著しく抑制され、また Cd の析出も Te (IV) の存在によって抑制された。また、電位 -0.8 V vs SHE 付近で電析実験を行ったところ温度 333 K 以下では非晶質の電析物が得られたが、温度 348 K では結晶性の CdTe が得られた。このときの電流密度は 50 A·m<sup>-2</sup> であり、従来の硫酸酸性浴でのそれよりはるかに大きい。

### Cr (II) イオンからの Zn-Cr 合金電析に関する研究

近年、6 倍クロムの公害問題のため、毒性が少ない 3 倍クロム (Cr (III)) を基本とした電解浴によるクロム及びクロム合金めっきが注目されている。しかし、Cr (III) は水分子との結合が強く還元しにくい金属イオン種である。従って、Cr (III) を一旦 2 倍クロム (Cr (II)) に還元し、その後、他の 2 倍金属イオンとともに建浴し、合金めっきを行うことにより、クロム合金めっき皮膜の性状に大きな改良がなされると期待される。本研究では、Cr (II) からのクロムめっきを行うと共に、亜鉛-2 倍クロム浴からの Zn-Cr 合金めっきの可能性を検討することを目的にクロムおよび Zn-Cr 合金電析に関する研究を行った。

ギ酸および KCl を含む Cr (II) 水溶液を浴液に用いて、カソード電位 -1.1 V vs SHE、室温の下で銅カソード上への定電位電解を行った。電解時間を 30, 60, 120 分に変えて電析を行ったところいずれの電解時間においても光沢のあるクロム電析物が得られ、電解時間の増大と共にクロム膜厚は増大した。電解浴のギ酸濃度の増大は電極表面近傍の pH の上昇を抑え、電析皮膜の性状の改善に効果があるが、過度のギ酸の添加は電流効率の低下を招いた。ギ酸及び KCl を含む亜鉛-2 倍クロム浴を用いて、定電位カソード電解を行ったところ、電位 -1.0 V

vs SHE において、光沢のある灰白色の電析物が得られた。この電析皮膜の X 線回折結果より、金属亜鉛の回折ピークと共に従来耐食性 Zn-Cr めっきに関して報告されているのと同じく d=0.216 nm 付近にピークが観察され亜鉛と共に Zn-Cr 合金相が析出している可能性が考えられる。

### 塩化物浴からの高電流密度下での亜鉛電解採取

現在亜鉛の電解採取は硫酸系水溶液から行われているが、これを塩化物系水溶液から行えばより省電力・高電流密度での操業が期待できる。塩化物系水溶液からの亜鉛の電解採取では、高電流密度条件下で、樹枝状晶電析亜鉛が発生し易い欠点がある。本研究では亜鉛の樹枝状晶の発生を抑制するのに効果のある塩化テトラブチルアンモニウム (TBACl) を添加した塩化物浴からの亜鉛電析に及ぼす種々の条件の影響を、高さ 500 mm の大型電解槽を用いて従来の研究よりも高い電流密度の下で検討した。

電解液として、TBACl を 400 g·m<sup>-3</sup> 添加した、2.0 kmol·m<sup>-3</sup> ZnCl<sub>2</sub>-1.6 kmol·m<sup>-3</sup> NaCl-0.5 kmol·m<sup>-3</sup> HCl 水溶液を用い、電流密度 67 mA·cm<sup>-2</sup> の下で電解したところ、平滑な電析亜鉛が得られ、電流効率は 89.6% であった。同じ組成の電解液を用い、電流密度を 133 mA·cm<sup>-2</sup> としたところ、電流効率は 84.5% であったが、電析亜鉛の表面全体に微小な樹枝状晶が生成した。電流密度を 133 mA·cm<sup>-2</sup> とし、HCl 濃度を 1.0 kmol·m<sup>-3</sup> 及び 1.5 kmol·m<sup>-3</sup> と高くしたところ、電流効率及び表面性状は HCl 濃度が 0.5 kmol·m<sup>-3</sup> の時とほぼ同様であったが、電解中の消費電力量は、HCl 濃度の増大と共に減少した。

### Cu (II) アンミン水溶液による黄銅および亜鉛めっき鋼板の浸出

塩基性アンモニア水溶液中では、鉄は不働態化し電解せずアンミン錯体を生成する銅、亜鉛などの有価金属を選択的に溶解することができる。当研究室では、アンモニア水溶液を用いた Cu (II) アンミン錯体を酸化剤とするモータースクラップからの金属銅の浸出に関する研究を行ってきており、銅や亜鉛などの純金属の溶解については Cu (II) アンミン水溶液が有用であることが明らかとなった。本研究では、Cu (II) アンミン水溶液による合金への適用性を検討するため黄銅および亜鉛めっき鋼板からの銅および亜鉛の浸出を試みた。

Cu (II) アンミン水溶液中で特に添加元素を含まない黄銅からの銅及び亜鉛の溶解は金属銅の溶解速度とほぼ等しい溶解速度で進行するが、Pb, Sn, Fe などの添加元素を含む黄銅の溶解速度はこれに比べて小さい。電気亜鉛めっき鋼板及び溶融亜鉛めっき鋼板の亜鉛めっき部は Cu (II) アンミン水溶液中で 15 分程度で完全に溶解する。しかし合金化溶融亜鉛めっき鋼板の亜鉛めっき部はめっき表面に施された Fe-Zn 合金層が一部の亜鉛の溶解を妨げるため亜鉛の浸出量は 90% 程度であった。

## プロセス設計学講座

### 固気インジェクションにおける移動現象

融体表面の上から固気噴流を吹きつける固気トップインジェクション操作は、銅製錠の MI プロセスで実施されている他、焼結・溶鉱炉法による製鉄プロセスがエネルギー多消費型プロセスであるので、これに替わるインジェクションを利用した溶融還元法が開発途上にある。本研究では、これらのプロセスの反応工学的基礎を得るために、NaOH 水溶液にアクリル粒子と CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスを吹きつけ、ガス相から液相への物質移動速度について検討している。一方、60°C に加熱した水相に常温のアクリル粒子を含む N<sub>2</sub> ガスを吹きつけ、水モデルの伝熱実験を行うと同時に、1250°C の溶銅に常温の銅粉を含んだ N<sub>2</sub> ガスを吹きつけ高温度での伝熱に関する実験を行っている。これらの実験から、熱および物質移動に関して、操作条件と移動パラメータとの定式化の研究を行っている。

### ISP のプロセス解析

本研究では第一に、実際の溶鉱炉内の温度およびガス組成を中心とした実験条件のもとで、Zn-Pb 焼結鉱の還元速度の速度論的な検討を行った。その結果、(1) ZnO の還元反応はトポケミカルに進行し、生成した Zn は揮発する、(2) PbO の還元は全体の反応に比べて速く、反応界面の外側では生成した Pb も揮発する、(3) ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は反応界面の内側で徐々に分解する、という反応の進行過程が認められ、それに基づいた反応速度の解析を行った。第二に、コンデンサー内での Pb 液滴による Zn 蒸気の吸収過程を抜本的に改良するための基礎として、Zn 蒸気の吸収速度を測定した。まず Pb 液滴を静止させて Zn 蒸気の吸収を天秤による液滴の質量変化から求めた結果、吸収速度は液滴内の Zn の拡散によって律速されていることが明らかとなった。現在、Zn-Ar 気流中を落下する Pb 液滴による Zn の吸収実験も行っている。

### CVD プロセスにおける薄膜の成長機構と速度

現在の成膜技術に関する研究は、得られた膜の構造やそれに起因する機能性のみが注目され、所定の機能を実現するためブラックボックスであるプロセスの操作変数を試行錯誤的に変化させて、ユーザーからの厳しい要求に対応している現状にある。しかしながら、今後より一層加速される情報化社会に対応して益々高度化する成膜技術が材料科学全体に及ぼす影響を考えるとき、成膜反応機構と律速過程に関するより深い理解が必要になることは論を待たない。本研究では界面反応機構が比較的簡単であり、また研究例も多い TiCl<sub>4</sub> と CH<sub>4</sub> とから生成

する TiC をとりあげ、熱 CVD およびプラズマ CVD 法による実験を行う。これらの実験において温度と H<sub>2</sub> をも含めた各ガス成分の分圧比などの操作因子を広い範囲に亘って変化させ、成膜速度と薄膜構造を調査し界面反応の律速段階について検討している。同様の観点から合金電析に関する研究も行われている。

### 微小重力場の結晶成長

微小重力環境下の結晶成長は基礎科学としても極めて興味深い現象を含んでいる。また電気化学反応はその速度が電気的に制御できるのでその操作が極めて容易になる利点がある。この様な観点から落下塔内で電析やガス発生などの基礎研究を行ないつつある。落下塔カプセル内に干渉計を積み込み厚さ 200 ミクロンの硫酸銅水溶液層をもつ準 2 次元電解槽を水平に設置し微小重力環境下 (10<sup>-4</sup> G) で 8 秒間、Cu を直径 1 mm の陰極上に電析させている。電析開始と共に陰極周辺に Cu<sup>2+</sup> イオン濃度分布に対応した干渉縞が同心円状に発達する。同一実験を 1 G の下で行うと電析時間が増すにつれ境界層の成長速度は微小重力場のそれに比較して大きくなり、その傾向は電流密度が増すにつれ更に著しくなった。電解槽を準 2 次元的になるように設計したにも拘らずこの様な電極配置を用いる限り地上実験では自然対流を抑制することが難しいことを示唆している。

### SIMS の定量性についての電子論的研究

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、類似の試料をルーチン的に分析するにはすぐれた手法であるが、未知の材料の元素定量分析には向いていない。なぜならば、マトリックス効果のために、同一元素でも、材料中でどのような化学環境にあるかによって、検出される信号強度が桁違いに変化するからである。こうしたマトリックス効果の原因をさぐるために金属中の微量元素の SIMS 測定結果と、モデルクラスターの DV-X の分子軌道計算結果を比較した。

### X 線吸収分光法による微粒子の高次構造解析

入射 X 線の波長を変化させながら、試料から発生する蛍光 X 線強度や試料電流を測定することにより吸収 X 線スペクトルで等価なスペクトルを得ることができる。ただし蛍光 X 線は μm 程度のバルク情報をもち、試料電流は 100 Å 程度の表面情報をもつ。これを応用し、亜鉛流動焙焼炉から排出される様々な微粒子および石炭燃焼時に生成するフライアッシュ粒子中のイオウの化学状態を分析した。この結果イオウの酸化状態は、表面とバルクで異なる場合があることが判明した。

教 授 朝木善次郎

助教授 河合 潤

助 手 田辺 晃生、福中 康博

## マイクロ材料学講座

### n型GaAsにおけるNiGe系オーム・コンタクト材の伝導機構・形成機構の解明

当研究室で開発したNiGeオーム・コンタクト材について、接触抵抗の温度依存性をTLM法により測定し、界面構造をTEM,XRDにより調べた。その結果、接触抵抗は温度の現象とともに増加し、Yuの理論式とともに計算した結果と比較することにより、電気伝導機構は熱電子電界放出機構及びトンネル機構であることを解明した。また、界面ではそれぞれ低障壁Ge層及び高濃度Geドーピングされていることを明かにした。

### n型GaAsにおけるNiGe(Pd)オーム・コンタクト材に関する研究

熱安定性に優れているものの接触抵抗の高いNiGeオーム・コンタクト材へ微量のPdを添加することにより、Pbの量及びNi/Ge組成比が電気特性及び界面の微細構造に与える影響をTLM法及びX線解析法、RBS法によって調べた。その結果、接触抵抗を従来のNiGeコンタクト材の0.8Ωmmに対し、約8分の1である0.1Ωmmまで大幅に低減させることに成功した。また、微細構造解析からNiGe(Pd)コンタクト材のコンタクト形成機構を明らかにした。

### In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asオーム・コンタクト材の形成機構と電気伝導機構

In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asコンタクト材の形成機構を詳細に検討した。InAsとGaAsの反応がNiの深い拡散により妨げられると、GaAs基板上のコンタクト形成領域が減少し、高い接触抵抗値を示す。Niが主にInAsの化学量論的組成比を崩すとInAsとGaAsの反応が促進され、約50%の基板表面がコンタクト材で覆われ、低接触抵抗値が得られる。この時、コンタクト界面には4%の格子不整合があり、接触抵抗値はこの界面で形成される障壁で決定される。

### 半導体SiにおけるCu薄膜の拡散バリア材に関する研究

ULSIの高速動作・高信頼性に必須なCu配線を実用化する際にはCuとSiの間に拡散バリア材を挿入する必要がある。本研究では、この拡散バリア材として高融点金属であるW薄膜を用い、Si/W/Cuという構造の熱処理による変化を調べた。熱処理後の微細構造観察によりW膜自体の安定性とバリア性との相関性を見いだし、バリア性を維持するための条件を示した。また、W/Cu薄膜中の電気伝導が膜の微細構造に依存しているこ

ともわかった。

### 半導体Si上のCuに対する耐熱性WN<sub>x</sub>拡散バリア材

金属の窒化膜が優れた耐腐食性をもつことが報告されているがこれは膜が非常に緻密で安定な組織をもつことによる。本研究では、Wを窒化したWN<sub>x</sub>薄膜をN<sub>2</sub>-Ar混合ガス中でのスパッタによって成膜し、緻密化によるバリア性の向上を試みた。Si/WN<sub>x</sub>/Cuという構造について、WN<sub>x</sub>薄膜は容易なプロセスで形成可能でありながらCuの拡散バリアとして非常に高温まで機能し、配線が受ける熱履歴に十分耐えうることがわかった。

### p型ダイヤモンド半導体に対する低接触抵抗オーム・コンタクト材の形成

ダイヤモンド半導体の電子デバイス化には、電極形成技術の確立が重要課題である。本研究では、膜抵抗の異なるダイヤモンドに対してTi, Mo等の炭化物生成元素を電極材に用い、接触抵抗値( $\rho_c$ )の評価を行った。 $\rho_c$ はダイヤモンドの膜抵抗に強く依存しており、低抵抗ダイヤモンドほど低く、高抵抗ダイヤモンドに対しても熱処理により大きく低下した。また、電極材にPt, Pd等の炭素固溶元素を用いても熱処理により $\rho_c$ が低下することを明らかにした。

### ZnSe II-VI族化合物半導体のオーム・コンタクト材開発

近年、光エレクトロニクス分野においては、ZnSe系II-VI族化合物半導体の青色レーザダイオードが実現され、現在その実用化に向けて活発な研究が行われている。しかしながら現段階においては、レーザダイオードの発光寿命は数分程度であり、実用化に向けた課題が数多く残されている。発光素子の寿命が短い最も大きな原因是、金属とp型ZnSeとの接触電気抵抗が、非常に高くオーム性を示さないことがある。本研究は、低い接触電気抵抗を持ち、信頼性の高いオーム・コンタクト材を開発することを目的として行っている。

本年度は、ZnSe表面の化学的構造および洗浄法を検討するとともに、様々な仕事関数を持つ金属を選定し、p型ZnSeへのコンタクトの電気的特性を調べた。その結果、ZnSe表面には酸化物が存在しており、コンタクト形成前に表面の清浄化を図ることが重要であることがわかった。また、仕事関数が5eV以上の金属を用いることにより、電流-電圧特性における立ち上がり電圧が3Vまで減少することに成功した。

教授 村上 正紀

助教授 小出 康夫

助手 奥 健夫, 津久井克之

## 量子材料学講座

量子材料学講座では金属磁性の基礎的な研究を行っている。ここ数年来、様々な測定装置の整備が行われ、比熱、NMR をはじめとする各種測定がおこなわれている。それに、加えて、近年は試料作製関連装置で大きな進歩が見られ、測定対象物質の幅が広がりつつある。

### 希土類-遷移金属化合物の磁気比熱と結晶場の効果

希土類 R と遷移金属 T のラーベス相化合物では、R の磁性は局在モデルでよく記述され、T のそれは遍歴電子モデルで記述される。R のように磁性を担う電子が局在している場合は、周囲のイオンの静電ポテンシャルによる結晶場の影響を受け、その電子状態は自由イオンとは異なる。その効果は比熱に反映されるため、比熱の解析から結晶場中での電子の状態を明らかにすることができる。また、一部のラーベス相化合物は大きな体積変化を伴う一次の磁気相転移を起こ。一次相転移では、比熱は潜熱の放出とともに発散しエントロピーは不連続になる。このエントロピーの飛びの原因については今まであまり議論されていない。以上のことをふまえて、 $RCO_2$  および  $RMn_2$  の R の結晶場状態の解明、T の磁気モーメントの磁気エントロピーに対する寄与、相転移に伴うエントロピー変化を中心に考察を行い、以下のことを明らかにした。 $RCO_2$  では Co は磁気エントロピーにほとんど寄与しない。しかし、完全には零ではないため、単純な Stoner モデルで解釈すべきではなく、スピンのゆらぎの理論で説明される弱い強磁性体に近いと考えられる。一方、結晶場解析の結果、 $RCO_2$  の相転移で解放されるエントロピーは、結晶場によって基底状態の退縮度が変化することによって説明できる。 $RMn_2$  では、主に  $YMn_2$  の解析から、転移点以上の大きなスピンのゆらぎによって Co の場合よりも大きい Mn の磁気エントロピーが発生していると考えられる。また、転移点でのエントロピーの飛びは、反強磁性状態からスピンのゆらぎの大きな常磁性状態に移転したときに生じる温度に比例する比熱によって説明することができる。

### キャリアの少ない希土類化合物の核磁気緩和

金属性な元素を組み合わせた化合物でも金属性な伝導を示すとは限らない。なぜなら伝導は化合物状態でのバンド構造に依存するからである。我々は希土類化合物  $RInCu_4$  が特異な伝導特性を示すことを実験的に見出

し、また、それがキャリアの少ない半金属に分類されることを明らかにした。金属と半導体の境界に位置するこのような物質での核磁気緩和はあまり研究されておらず興味が持たれる。そこで特に非磁性の化合物である  $YInCu_4$  について、核四重極共鳴を用いて核スピン格子緩和時間の温度変化を詳しく測定した。核スピン格子緩和の機構は、温度上昇に伴ってキャリアが熱的に励起され增加すると呼応して四重極緩和から伝導電子緩和へと移行する。核スピン格子緩和率のうち伝導電子の寄与は、低温ではほとんど温度変化しないもののキャリア数の指數関数的な増加とともに指數関数的に増加する。このふるまいは、 $RInCu_4$  が金属と半導体の性質を合わせ持つと考えることでうまく説明される。

### fcc Fe の電子状態と磁性

fcc 構造をした Fe は磁気的に非常に興味深い性質を示す。その磁気構造は格子定数の変化によって、強磁性相関を持つ高スピン状態と反強磁性相関を持つ低スピン状態の 2 つの状態が存在する。こうした性質は局所的な原子配列に依存し、その電子状態に関係する。そこで、discrete variational X $\alpha$ (DV-X $\alpha$ ) 法を用いて Cu 中に析出した fcc Fe クラスターの電子状態を計算し、その磁性について調べた。Cu 中に析出した Fe はまず強磁性クラスターを形成するが、13 個の Fe クラスターでは反強磁性が現れ、19 個になると fcc Fe に似た反強磁性構造となり、中心原子の内部磁場は小さい値となった。各クラスターの内部磁場は実験値とよく一致し、その解析から、内部磁場が周囲の磁気構造の影響を受けることが確認された。このことから、fcc Fe クラスターは、まず磁気構造が変化することによって、パルクの性質が現れてくると考えられる。なお、fcc Fe への移行状態である 13 個、19 個のクラスターでは、格子定数の変化に対する磁性の変化は見られなかった。fcc Fe に関するバンド計算からは、fcc Fe が外部磁場の変化によってメタ磁性転移を起こす可能性があることが示唆されている。これを検証するために Cu 中に析出した fcc Fe および fcc Fe-Co 合金に 40 T の強磁場を印加し磁化を測定した。その結果、メタ磁性転移は見られなかったが、fcc Fe-Co 合金で磁場誘起マルテンサイト変態が観測された。

教 授 志賀 正幸

助教授 和田 裕文

助 手 中村 裕之

## 結晶物性工学講座

### TiAl PST 結晶の引張変形挙動

TiAl/Ti<sub>3</sub>Al二相化合物は凝固の際に特殊な層状組織を形成する。この層状組織を一方向に制御したTiAl PST 結晶を雰囲気、歪速度、温度をそれぞれ変えて引張試験を行い、その変形挙動を明らかにした。

得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) TiAl PST 結晶の引張伸びは環境により大きく変化する。すなわち、大気中、乾燥水素ガス中の引張伸びが真空中に比べ著しく低下する水素脆化現象が観察された。水素脆化は主に層状組織境界に沿う破断という形態で起こった。

(2) 層状組織境界と荷重軸が平行な方位と31°傾いた方位の引張伸びは、ともに600°C付近でピークを示した後、温度上昇と共に減少した。800°C付近でゲージ部が局所にくびれるネッキングにより破断した。1000°Cで変形した試片の破断部分には動的再結晶粒が観察された。

(3) 層状組織境界と荷重軸が垂直な方位では、1000°C付近でも引張伸びが観察されなかった。

### TiAl PST 結晶の塑性変形に及ぼす第三添加元素の影響

金属間化合物TiAlの常温延性の不足を解決するための試みとして第三元素添加がなされ、Mn, Cr, Vなどが延性を改善する元素として挙げられているが、その改善機構については、現在に至るまで充分に納得のいく説明がなされていない。本研究では、常温延性改善の鍵を握っていると思われるTiAl/Ti<sub>3</sub>Al層状組織が一方向に制御されたTiAl PST 結晶に第三添加元素Mn, Cr, V, Mo, Ta, Nbをそれぞれ添加したものを作成し、その機械的性質を圧縮および引張試験により評価すると同時に、第三添加元素の置換サイト、分配比、第三元素添加による微細組織の変化も調べて第三元素を添加したTiAl PST 結晶の変形挙動と微細組織との関連を明らかにすることを目的として研究を行った。

得られた結果は、次のようにまとめられる。

(1) 第三元素Mn, Cr, V, MoはAlサイトを占め、Ta, NbはTiサイトを占める。また、Mn, Cr, V, Mo, TaはTi<sub>3</sub>Al相に濃化される傾向があるのに対し、NbはTiAl相、Ti<sub>3</sub>Al相にほぼ1:1に分配される。

(2) Mn, Mo添加PST結晶中のTiAl相は正方晶であるのに対し、Cr, V, Ta, Nb添加PST結晶のTiAl相は斜方晶にひずんでいる。また、Mn, Cr添加PST結晶中のTi<sub>3</sub>Al相は六方晶系の結晶構造のままであるのに対し、V, Mo, Ta, Nb添加PST結晶中のTi<sub>3</sub>Al相はひずんで異なる結晶構造になっている。

(3) 第三元素Mn, Cr, MoはTiAl/Ti<sub>3</sub>Al規則双晶界

面には濃化していないが、擬双晶界面および120°回転境界面に濃化している。

(4) 第三元素添加により、降伏応力は二元系PST結晶の降伏応力より高くなる。降伏応力の増加の程度は、方位、添加元素により異なり、層状組織境界面と荷重軸のなす角が垂直および平行の方位で大きく、添加元素による違いははっきりしない。一方、その中間の方位では、降伏応力の増加の程度は小さいが、添加元素の違いによる差が比較的明瞭である。すなわち、Mn, Cr, V添加PST結晶より、Mo, Ta, Nb添加PST結晶の方が高い降伏応力を示す。

(5) 層状組織境界面と荷重軸のなす角が31°である方位では第三元素添加により、引張伸びの値は大気中では増大し、真空中では同程度、もしくは減少する傾向にある。この方位で大気中における破壊は、二元系PST結晶では環境脆化により層状組織境界面に沿って進行するのに対し、第三元素添加PST結晶では真空中での破壊と同様に、層状組織境界面を横切るように進行する。

### 陽電子消滅法による金属間化合物TiAl, Ti<sub>3</sub>Al中の格子欠陥の研究

将来の高温用構造材料として期待されているTi-Al系化合物の点欠陥の挙動について調べるために、照射及び急冷で導入されたTiAl, Ti<sub>3</sub>Al中の欠陥を陽電子寿命法を用いて調べた。得られた結果を以下に述べる。

Ti-35 at% Al 試片の測定からAl-rich Ti<sub>3</sub>Al中に化学量論組成からのずれによる原子空孔の存在しないことが明らかになった。また電子線照射、プロトン照射したTi<sub>3</sub>Al試片の等時焼鈍測定からTi<sub>3</sub>Al中の格子間原子が100 K以下の温度で移動できること及び空孔の移動が起こる回復ステージが250 K～280 K付近であることが示された。さらに電子線照射した試片、プロトン照射した試片いずれの場合でも340 K～370 K以上でマイクロポイドの形成が認められた。

Ti-25 at% Al, Ti-35 at% Alの組成間では空孔の移動する温度に違いがみられTi-25 at% Alの方が空孔の移動がより低温で起こることが明らかになった。

TiAlについて中性子照射、急冷及び電子線照射の結果から280 K付近で移動したTiAl中の空孔は転位ループを形成せずに試片中に固溶しているO原子と空孔-O原子対を形成するという解釈を得た。この場合400 K付近で見られる回復ステージは空孔-O原子対の解離及びO原子の移動によるものと考えられる。また中性子照射した試片の測定から、中性子照射でTiAl中に形成されるマイクロポイドはかなり少ないと明らかになった。

教 授 山口 正治

助教授 白井 泰治

助 手 西谷 澄人, 乾 晴行

### 格子欠陥物性学講座

結晶中の原子の拡散機構、不純物原子の存在状態と拡散・析出挙動、金属・合金の塑性変形機構、高温強度、再結晶集合組織の形成機構など、材料物性の基礎研究を理論および実験の両面から行っている。93年秋より、ベルリンのハーンマイター研究所から Dr A. Almazouzi が1年半の予定で共同研究者として加わり、金属間化合物における拡散の研究を進めている。

最近の研究内容の紹介として、以下に93年度の修士論文の概要を記す。

#### Fe-Mn-C 希薄合金における Mn と C の相互作用

(石橋 良)

フェライト中の炭素の挙動によよぼす Mn の影響を明らかにすることを目的として、Fe-Mn-C 希薄合金の内部摩擦と磁気余効を測定した。炭素のスネーク緩和のプロファイルは、Mn の添加によりピークの高さが小さくなり幅がやや広がる。このような変化は、Mn の第一近接八面体位置がトラップサイトになっていると考えると説明できる。実験で観測されたプロファイルの変化を計算プロファイルと比較することにより、Mn と C の結合エネルギーは約 0.14 eV と評価された。

#### 銅双結晶の再結晶初期過程 (川野晴弥)

異なる方位の組み合わせの三種の純銅の双結晶の、圧延・熱処理の際の際結晶過程の初期段階を透過電子顕微鏡観察により調べた。いずれにおいても双結晶の粒界近傍には立方体方位 ( $\{100\} <001>$ ) は現れなかつたが、初期方位が  $\{100\} <001>$  であった結晶粒からは現れた。この粒は圧延により方位が再結晶粒の成長容易方位である  $\{123\} <-412>$  に変化している。立方体方位集合組織の形成には、このような圧延集合組織が重要な役割を担っていると考えられる。また、初期再結晶粒は再結晶集合組織に対し双晶関係にある方位をもつものが多く、

多くの再結晶集合組織は圧延集合組織との間に共通な  $<111>$  軸まわりの回転関係をもつてゐる。以上より、初期再結晶粒は成長する過程において焼鈍双晶によってその方位を変化させ、成長容易方位である再結晶集合組織を形成する可能性があることがわかつた。

#### Ni<sub>3</sub>Al 単結晶の高温変形機構 (高尾丹晴)

Ni<sub>3</sub>Al 単結晶の変形応力の歪速度依存性とすべり系を、[011] 近傍を応力軸とする Ni<sub>3</sub>Al+B 単結晶を用いて調べた。800-1,000°C における引張試験を行ったところ以前の [112] 近傍を応力軸とする場合とほぼ同様な結果が得られ、変形挙動は方位に依存しないことがわかつた。小さい変形速度では  $\{111\}$  すべりがおこり、そのときの応力指数、内部応力、活性化エネルギーの大きさ、転位組織の特徴などから、変形は転位粘性すべりクリープで進行していることがわかつた。また、大きい変形速度では  $\{001\}$  すべりがおき、変形はパイエルス機構により支配されていることがわかつた。

#### Al 合金の弾性的性質の時効による変化に関する研究 (細江晃久)

材料の組織と弾性率との関係を明らかにすることを目的として、時効析出の際の弾性率変化を Al-Cu 合金と Al-Zn 合金の単結晶試料を用いて調べた。等方弾性体とみなした場合のヤング率に関しては、平衡相が出現する段階の変化は、完全平衡状態における母相の弾性率と平衡相の弾性率との体積平均により説明できる。Al-Zn 合金では母相と平衡相との間に特定の結晶方位関係があり、この方位関係を考慮すると単結晶の弾性率も体積平均で説明できる。いっぽう、GP ゾーンが形成される段階の変化を理論的に説明することは困難である。

教 授 小岩 昌宏

助教授 菊池 潮美

助 手 沼倉 宏, 田中 克志

## 材料物理学講座

材料物理学研究室では超伝導材料のメゾ構造の制御並びに超伝導特性などの諸特性との相関、Al基合金のメゾスケール構造の設計・評価、X線異常散乱法を中心とした散乱／回析の手法によるナノスケールでの材料評価、ならびに拡張ヒュッケル法による相安定性の評価に関する研究をおこなっている。以下に平成5年度に当研究室で得られた成果について報告する。

### Bi 2223 系複合超伝導体のメゾ構造制御と臨界電流密度の相関

高温酸化物超伝導体を線材に加工してマグネット用コイルなどへの利用を考えた場合、臨界電流密度のさらなる向上が求められる。銀シース Bi 2223 系超伝導テープ材においては加工度の上昇につれて結晶粒の c 面配向性が改善され、充填密度の増加、高臨界電流密度化が達成される。一方で強加工にともなう加工不均一性が超伝導特性の劣化を引き起こしていることも明らかになった。本年度はこのような加工／熱処理工程での劣化現象の解明を進め、1.段階プレスならびに銀／酸化物比の最適化による加工不均一性の改善、2.熱処理中の線材劣化が CO<sub>2</sub> ガスの発生によるものである事を明らかにし、予備熱処理による劣化防止を実現、などの成果を得た。

### 高温酸化物超伝導体混晶系の超伝導特性

イットリウム系 123 高温酸化物超伝導体のランタンノイド置換体である Pr 123 は超伝導を示さない。そこでこのような非超伝導相の導入によるピニングサイトの微細分散実現の可能性を調べるために Y を Pr によって漸次置換していく際の非超伝導化の機構やピニング特性の変化について X 線回折、組織観察、直流並びに交流法による臨界電流密度測定によって調べた。その結果基本的に非超伝導化は空間的に一様に起こり、Pr に起因する常伝導領域（ピニングサイト）を推定させる現象は見いだせなかった。

### Al 基合金のメゾスケール構造の設計及び評価

析出物による内部歪を増加させる事によって Al 基合金を強化する試みをおこなっている。本研究では 7090 系合金をベースにして Mn, Ag の微量添加などによる効果を調べた。現在最大強度が UTS で 900 MPa を越える材料が得られており、これらの合金の微細組織の確認と析出カイネティクスの解明を中性子小角散乱法並び

に電子顕微鏡観察などで進めている。内部組織は  $\eta'$ , GP ゾーンならびに中間相からなる複合組織であり、複合強化による強化メカニズムを考える必要がある事があきらかとなった。

### X 線異常散乱法によるナノスケール構造の解明

X 線異常分散小角差分法による多層膜の周期構造解析の新しい手法の開発をおこなった。

原子番号の近い合金系である Cu/Co 多層膜の構造を Cu, Co の吸収端近傍での小角回析プロファイルをとることによってより高精度の解析を行う事が可能となった。また、付随する解析手法の開発もおこなった。さらに、X 線異常散乱法により、大きな過冷却融体領域を示す ZrGaNi 非晶質合金の熱的安定性発現機構を各元素の周りの環境構造解析を通じて考察した。

### 拡張ヒュッケル法による金属合金の相安定性の評価

分子軌道法の一種である拡張ヒュッケル法によって全率固溶 2 元系、Al-X 二元合金について計算し、これらの二元系の固溶性及び化合物形成性が計算によって得られる量からどのように評価できるかを報告されている実験値と比較しながら検討した。計算には 55-71 原子からなるほぼ球形のクラスターを用い、凝集エネルギー、エネルギーの揺らぎなどから固溶体の安定性を判定できる事、マリケンの population から溶質-溶媒の結合性を判定できる事などを明らかにし、Al 基合金でのこれらのパラメータの組成依存性について議論した。

### 放射光小角／100 散乱法による Al-Li 合金の相分解構造の解明

放射光小角／100 散乱強度の解析によって、いわゆる コングルエントオーダリング → スピノーダル分解系とされる Al-Li 合金の相分解構造を解析し、相分解初期における相分解の特徴的な長さスケールと規則化における特徴的な長さスケールとの関係を明らかにした。

相分解初期での 100 と小角散乱の構造因子の比較から、体積分率が 50% 前後での相分解でスピノーダル波長よりはるかに長い規則領域が形成される事はないことが明らかになった。

教 授 長村 光造

助教授 松原英一郎

助 手 山本 悟、奥田 浩司

### 材質制御学講座

本研究室では、鉄鋼及びチタン合金を中心とした構造材料の組織制御に関する基礎研究として、相変態・析出・再結晶についての組織学的・結晶学的研究を行っている。同時に、形状記憶効果や超塑性など変態と密接に関係する現象の機構解明と特性改善に関する研究も行っている。以下に、最近の研究内容として平成5年度の博士論文および修士論文の概要を示す。

鉄系合金における  $\{001\} <uv0>$  凝固柱状晶および单結晶の圧延・再結晶（辻 伸泰（博士論文））

Fe-19 Cr フェライト合金における  $\{001\} <uv0>$  单結晶の圧延・再結晶（兵江猛宏（修士論文））

次代の鉄鋼生産プロセスである薄板連鉄法の実現には、 $\{001\} <uv0>$  凝固集合組織を持つ粗大な柱状晶材の圧延・再結晶挙動の解明が不可欠である。本研究では Fe-19 Cr フェライト合金および Fe-36 Ni オーステナイト合金の柱状晶材の冷間圧延組織および再結晶組織に与える初期方位・粒界による変形の拘束の影響、種々の不均一変形組織からの再結晶粒生成の様子を調べた。

Fe-19 Cr 合金の柱状晶材では、圧延および再結晶挙動が初期方位によって大きく異なり、粒径が不均一な再結晶完了組織が形成されること、再結晶は  $(001)[100]$  初期方位粒内に形成される筋状変形帶より優先生成することが分かった。この変形帶は隣接粒による幅方向の変形の拘束によって生じることがわかった。このような拘束の影響は初期方位によって大きく異なった。同一合金の单結晶を圧延すると、 $(001)[100]$  近傍の初期方位を持つ結晶ではマトリクスバンドが形成され、これがその後の再結晶粒の優先生成サイトになることが示された。柱状晶材における再結晶組織の不均一さは、冷延・焼鈍により再結晶を一度完了させた後にもう一度冷延・焼鈍を行う2回冷延・焼鈍法によって解消され、集合組織も好ましいものが得られることが明らかとなった。

一方、Fe-36 Ni 合金の柱状晶材においては、圧延組織や変形時の方位回転が初期方位によって大きく異なるにも関わらず、再結晶速度や粒径は大きく変化しないことが明らかとなった。また、 $(001)[110]$  初期方位粒内に形成される剪断帶が再結晶粒の主な生成サイトとなることがわかった。单結晶材の場合、 $(001)[100]$  初期方位結晶では変形組織は均一で再結晶が起こりにくいのに対して、 $(001)[110]$  方位粒では多結晶材では観察されない変形双晶が、中間方位を持つ結晶では剪断帶が導入されて再結晶がそれらを優先サイトとして起こることが示された。

Fe-高 Mn 系合金の  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  マルテンサイト変態における結晶学的可逆性と形状記憶特性に関する研究（夏目欣秀（修士論文））

Fe-高 Mn 系形状記憶合金では、回復歪が 2% 程度と小さいことが問題であるが、この改善のためには、形状回復しない歪（永久歪）の発生要因を明らかにすることが必要である。本研究では、永久歪発生の主因を明らかにするため Fe-33 Mn-6 Si 形状記憶合金を用いて組織観察および形状記憶特性の測定を行うとともに、得られた知見をもとにより優れた合金の設計・開発を行った。

形状変形は応力誘起  $\epsilon$  マルテンサイト変態によって担われていたが、 $\epsilon$  変態によって生じた表面起伏は逆変態完了後も一部残存し、永久歪の増加と共にその残存量も増加することがわかった。この原因として、粒界近傍での局所的マルテンサイト変態やすべり変形によって、変態の可逆性を保証する内部応力が緩和されるために、変態の可逆性が低下すると結論した。以上の知見をもとに、C による母相の固溶強化を行った Fe-17 Mn-6 Si-0.3 C を設計した結果、形状記憶特性が大きく改善された。

拡散変態における異相界面構造と格子変化の機構に関する研究（和田健司（修士論文））

従来、拡散変態の生成物の成長は非整合界面での原子のランダムな拡散ジャンプによって起こると考えられてきた。一方、拡散変態での表面起伏の生成は母相／生成相間に格子位置の対応（lattice site correspondence）が存在することを示唆する。本研究では、種々の拡散変態（Al-15 Ag 合金の fcc  $\alpha \rightarrow$  hcp  $\gamma'$ , Ni-45 Cr 合金の fcc  $\rightarrow$  bcc および Ti-7 Cr 合金の bcc  $\beta \rightarrow$  hcp  $\alpha$  変態）において母相／生成相界面の原子構造を高分解能電顕を用いて調べ、格子変化の機構について検討した。

いずれの変態もレッジ機構によって成長が起こり、成長界面は全て整合もしくは半整合構造を持つことがわかった。成長レッジのテラスやライザ界面には変態転位として記述できる原子レベルでのステップが存在し、レッジの移動に際して変態転位がすべり運動をしたのと同様の原子の移動が成長界面で起こることが明らかとなつた。このため、変態時に格子位置の対応が保たれ、表面起伏の発現する原因となると考えられる。

さらに、変態歪の剪断成分は、fcc  $\rightarrow$  hcp 変態では異なる変態転位が働く自己緩和により、他の 2 つの変態では塑性緩和で導入された glissile な界面転位により緩和されるのに対して、体積成分は sessile なミスフィット転位によって緩和されることが明らかとなった。

教授 牧 正志

助教授 津崎 兼彰

助手 古原 忠

### エネルギー社会工学講座

#### 光人工格子のメカニカルアロイング法による作成

光の波長程度の幅をもつ層状構造（人工格子）の作成は、スパッタリングや蒸着による堆積法ではバルク材料を作ることは困難であり費用もかかる。今回開発した光回折人工格子の作成法は従来考えられている直接的な堆積法と全く異なる。すなわち 0.1 mm 程度幅の層状構造を機械的な加工によりミクロン寸法にまで縮小する手法、すなわちメカニカルアロイングとよばれる技術の利用である。具体的には厚さ約 0.1 mm のナトリウムガラス板上に Au を約 10 nm の厚さにスパッタリングにより付着させ、これを数百枚重ね、約 800°C の炉中で圧縮した。ガラスは、炉中で軟化し、加工により容易に伸展される。ガラスは非晶質であるため極めて均一な変形が起こり、Au スパッタ膜の間隔は非常に均一に縮小され

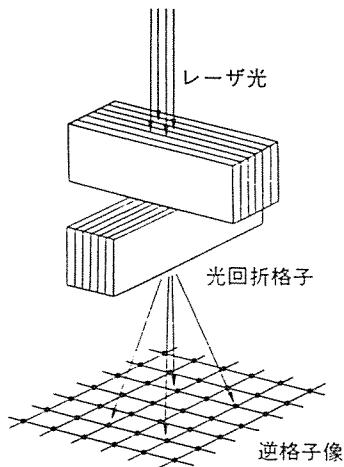


図 1

る。また Au スパッタ膜は加熱により凝集して、約 100 nm 以下のコロイド粒子となって平面上に分布する。

層間隔が約 20 μm 以下になると、平面上の Au コロイド粒子により反射した光が隣の面上の粒子による反射光と干渉して光の回折現象を起こす。層間隔約 10 μm, 150 層の試料を十字に組んで（図 1）格子面に平行な方向にレーザ光（670 nm）を当てたときの回折パターンが得られた。

コロイド粒子が規則正しい間隔の膜面に密度高く分布する構造は従来ない新しい構造であるとみられる。加熱の温度や最初のスパッタリング膜の厚さなどの制御により、コロイド粒子をより細かくし、また、層間隔を更に小さくしてより波長の短い領域の回折格子も作成できると考えている。またスパッタリング等により最初ガラス上に付着させる材料を Au 以外の金属、更に半導体や酸化物などに広げ、2 次、3 次の非線形光学現象や、偏光など、新しい物性の発現をも期待している。図 2 は層間隔が約 4 μm の光人工格子の光学顕微鏡写真である。この写真は Au コロイド膜面に垂直な断面であり、Au のコロイド粒子が線状に並んで見える。電子顕微鏡観察によると、コロイド粒子の大きさは 50~100 nm であった。

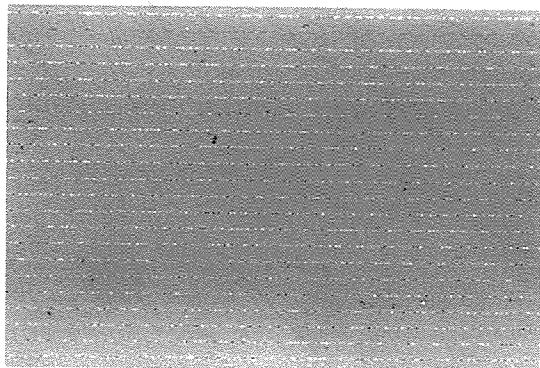


図 2

教 授 新宮 秀夫

助教授 石原 慶一

助 手 大槻 徹

## 材料プロセス物理化学講座

### 溶融 Fe+Al+Ca+O 合金中の Ca の活量

鋼の 2 次精練においては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物の除去のためカルシウム処理が行われているが溶鉄中のカルシウムの組成依存性は不明である。本研究では密閉タンタルるつぼを用い、系内のカルシウムポテンシャルを制御して、溶鉄とカルシウムアルミニネートまたはカルシウム合金との平衡実験を行った。

その結果、 $\ln \gamma_{\text{ca}}$  (in Fe) の Al, Ca 濃度依存性は平衡相の種類によって大きく異なること、また、Al 濃度を無限希薄へ外挿したときの極限値も  $-3 \sim +3$  までの異なる値を示すことがわかった。

### 溶融シリコン合金-( $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 系 フラックス間の成分分配

これまでフラックスを用いた太陽電池用 Si の精製について幾つか報告があるが、融体間反応に関する熱力学的情報は限られている。本研究では 1873 K にて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  飽和  $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  系 フラックスと  $\text{Si}+\text{Ca}+\text{Al}$  合金との平衡実験を行い、両相間の構成元素の分配比を実験的に求めた。

Al, Ca, Si の 2 液相間の分配反応は可逆的に進行し、おおむね 3 h で平衡に到達した。加熱実験後のフラックス中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度は状態図に報告されている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  飽和の液相線組成とほぼ一致した。また、合金中のアルミニ濃度から算出した  $\text{SiO}_2$  の活量は従来、C および CO ガスの共存下で測定された値より若干低値を示した。

### 放射性廃棄物固化処理用ガラス中への炭酸ガスの溶解度

放射性廃棄物固化処理ガラス中でのアルカリ金属酸化物の振る舞いを調査するため、 $\text{Cs}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}+\text{SiO}_2$  系融体中への  $\text{CO}_2$  の溶解度を熱重量法により測定した。

従来、 $\text{R}_2\text{O}+\text{SiO}_2$  ( $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 系の炭酸ガス溶解度はアルカリ金属イオンのイオン半径の上昇と共に上昇すると考えられてきたが、本研究で測定した  $\text{Cs}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}+\text{SiO}_2$  系の炭酸ガスの溶解度は  $\text{K}_2\text{O}+\text{SiO}_2$  系よりもはるかに低い事がわかった。また、このような振る舞いは、アルカリ金属酸化物の炭酸塩の生成自由エネルギーとアルカリ金属酸化物の活量係数から説明できることがわかった。

### $\text{P}_2\text{O}_5$ 添加による高レベル放射性廃棄物固化処理用ガラスの蒸発抑制

本研究では  $\text{P}_2\text{O}_5$  添加による蒸発抑制の可能性を検討するため、フリット (PF 798) および模擬高レベル核廃棄物からの蒸発損失速度を熱天秤を用いて測定した。

その結果、ガラス中に  $\text{P}_2\text{O}_5$  を 1% 添加すると蒸発速度は半分以下に抑えられた。

### 酸化物融体中の酸素の透過

本研究では溶融酸化物中の酸素の透過速度を相対的に評価することを目的として、酸化透過能の測定手法を考案した。すなわち、溶融酸化物を挟んだ 2 つのガス相の酸素の濃淡によって酸化物中で酸素を透過させ、透過した酸素によるガス相中の酸素濃度の変化をジルコニアセンサーで測定する方法である。

この手法を溶融銀に溶融銀に適用して実験原理の妥当性を確認した後、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系融体の酸素透過能の組成依存性を検討した。また、同系と、同系に  $\text{TiO}_2$  を 1% 添加して系で酸化透過能を比較した場合、後者の方が  $10^{10}$  倍高いことをわかった。さらに、その結果に基づき融体内への酸素の物理吸収と化学吸収のメカニズムの違いについて考察した。

### $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 フラックス中の $\text{Fe}_{\text{x}}\text{O}$ の活量

高純度鋼溶製プロセスにおいてアルミニの再酸化の抑制は重要である。そのための熱力学データとして酸化鉄の活量は不可欠であるが、測定の困難さから高温・酸化鉄の希薄領域における報告はほとんどない。

本研究では酸化物融体と Fe-Pt 合金間の Fe 分配および  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ガスによる酸素分圧制御を組み合わせた手法を適用して、高温・酸化鉄希薄領域での酸化鉄の活量を測定した。実験温度は 1873 K、酸素分圧は  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  atm であり、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  に酸化鉄を添加した フラックス系を測定対象とした。その結果、フラックス組成によっては濃度と活量の間にヘンリー則が成立する場合とそうでない場合があること、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  近傍で無限希薄の活量係数が最大を示すことがわかった。

### 固体 Ni 飽和 Ni-P 合金の熱力学

溶融金属中のリンの活量は、今まで、Fe-P 系、Fe-C-P 系、Cu-P 系、Cu-Ni-P 系について既に測定されている。しかし、その他の溶融金属中のリンの活量については未知である。

本研究ではアルミニナるつぼに固体 Ni で飽和した液体 Ni-P 合金を溶解し、ジルコニア酸素センサを用いて酸素分圧を測定することにより、合金と平衡する  $p(\text{P}_2)$  を求めた。その結果、1613 K 以上では  $p(\text{P}_2)$  は温度と共に上昇し、それ以下の温度では逆に温度上昇と共に減少することがわかった。

同時に熱分析により液相線組成を検討した結果、従来の報告値よりリンの高濃度側に偏倚していることがわかった。

教授 一瀬 英爾

助教授 岩瀬 正則

助手 藤原 弘康

## エネルギー材料工学講座

当研究室は旧冶金学教室より離れ、新しく発足したエネルギー応用工学教室に参画した。従来の「非鉄冶金学講座」に源を発するが、旧来の枠にとらわれない新しい研究が始まられている。

### アンモニアガスによる銅の蒸発

冷鉄原料を電炉溶解-2次精錬により冷延鋼板用などの良質鋼に再生するためには、不純物の制御、特に銅の低濃度レベルへの除去法の確立が必須条件であるが、もし溶鋼から銅の減圧気相中への離脱が促進されるならば、現在の精錬技術の延長線上にあり、有意義であると考えられる。銅の蒸発を駆動させる媒体としてアンモニアガスを取り上げ、高温における純銅との相互作用に関する基礎実験を行った。含銅鉄鋼スクラップのみから冷延鋼板用クラスの清浄鋼を溶製するためには、銅不純物に関しては0.02%以下の低濃度レベル、炭素に関しては10 ppm前後の極低レベルへの精錬除去が必要である。この観点から0.5%以下の銅濃度領域を中心に減圧アンモニアガス上吹による溶鋼脱銅効果と脱炭作用について、溶鋼1~4 kgの精錬実験を実施した。

溶融純銅のNH<sub>3</sub>ガス吹付けによる蒸発挙動の測定は、20 gの溶銅表面にアルミニナ管ランプを通して流量を制御したNH<sub>3</sub>ガスを1 atmで上吹きし、蒸発前後の試料銅の重量変化を測定した。(1)蒸発量の時間変化、(2)蒸発量の温度依存性、(3)蒸発量のNH<sub>3</sub>ガス流量依存性、(4)NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>-Ar混合ガスの吹付け挙動などの項目について測定を行った。次にNH<sub>3</sub>ガスによる溶銅の脱銅実験はMgOるつぼにCu 1%を含む普通銅100 gを高周波誘導加熱により溶解し、NH<sub>3</sub>ガスを底吹きした。電子ビーム溶解、真空溶解による蒸発挙動とも比較した。精錬実験装置は浴温測定用熱電対、水冷銅上吹ランプ、溶銅試料採取および蒸発物凝縮試料採取機構を装備した真空誘導溶解炉であり、底吹ポーラスプラグを固定したMgO容器で1~4 kgの純鉄または普通鋼を溶解した。銅は試料溶け落ち時に投入し、吹鍊過程で分析用の溶銅試料ならびに蒸発物を採取した。

NH<sub>3</sub>ガス吹付けによる銅の蒸発の一例をあげると、1300°C、NH<sub>3</sub>流量1.0 l/min、15 minの吹付け時間で初期重量の16.0%の減少が認められた。銅の蒸着物はるつぼ内壁のみならず、排気系末端まで配管内壁全てにわたり茶褐色の析出物が覆った。NH<sub>3</sub>ガスは平衡論的に

は当実験温度範囲である1300°C以上ではほぼ100%解離する。NH<sub>3</sub>は溶銅表面に衝突すると瞬時に分解し、その過程で生じる原子状の水素もしくは窒素は溶銅中に過飽和となって溶解する。NH<sub>3</sub>を吹付けた銅中の窒素の溶解量を測定すると、通常の窒素の飽和溶解度が1 ppm前後であるのに対し、約50倍の溶解度が認められた。これら過飽和となった水素、窒素が強制的に気相へ放出される際に、溶銅の強制蒸発が起こるのではないかと考えられる。なお、気体水素化銅 CuH(g)の存在も報告されており、NH<sub>3</sub>の分解時の高い水素ポテンシャル下 CuH(g)の生成による脱ガスの存在も否定できない。

溶銅からのNH<sub>3</sub>ガスによる脱銅に関しては、高真空中で溶湯表面がスーパーヒートされる電子ビーム溶解(EB)にはおよばないものの、0.01 Torr下での真空蒸発よりも効果的な脱銅挙動(30分で約200 ppmまで減少)が認められた。溶銅に対するNH<sub>3</sub>ガスの作用の特徴の一つは、NH<sub>3</sub>の分解による過飽和水素の溶銅中への溶解に起因すると考えられる溶湯のバプリング現象であり、スラッシュの生成および激しい搅拌効果を伴う。この現象は蒸発の反応界面積を飛躍的に増大させる反面、小型実験においては溶湯のるつぼ壁での凝結により実験の続行を阻害するため、適用できるNH<sub>3</sub>流量に大きな制約を生じた。NH<sub>3</sub>ガスを適用することによりほぼ完全に脱銅されることは、NH<sub>3</sub>の溶銅の脱銅に対する選択性を示唆するものである。炭素は酸素レベルに関係なく10 ppm以下まで脱炭されているので、NH<sub>3</sub>ガス自体の作用によるものと推察される。

溶融純銅および含銅溶銅にNH<sub>3</sub>ガスを直接作用させることにより、純銅の異常な蒸発速度が測定された。NH<sub>3</sub>ガスは溶銅の揮発脱銅に選択性があり、極低レベルへの脱銅が可能であることを明らかにした。真空度の向上、NH<sub>3</sub>吹き付け表面積の増大、さらにはバプリング現象を積極的に利用することにより、脱銅速度の大幅な改善が期待できる。

以上その他、当研究室では現在、酸化物超伝導体の熱力学、溶融金属とガスとの平衡、冷熱利用型熱発電素子、電子ビーム溶解炉による高融点金属の高純度化とその評価、溶融塩を利用したチタンコーティング、などに取り組んでいる。

教授 小野 勝敏

助教授 鈴木 亮輔

助手 植田 幸富

## メゾ材料基礎工学講座

### STM (走査トンネル顕微鏡) を用いた表面研究

STM を用いて半導体・金属表面の原子構造・電子状態を原子レベルで評価・観察するとともに、材料表面をナノスケールで人工的に改変する研究を進めている。超高真空 STM が稼働を始め、Si (111) 7×7 表面の原子像が得られるようになっている（図 1）。電子状態を調べるSTS（走査トンネル分光）を現在立上げている。この STM/STS 装置により、金属原子の表面吸着によって表面の電子状態がどの程度の範囲に亘って影響を受けるかを、特に表面の仕事関数の空間変化に注目して、調べる研究を進めている。東北大学金属材料研究所において Cu (111) 上の Pd 吸着系について予備実験を行った結果、Pd のアイランド上での仕事関数が、Cu の露出部分の仕事関数よりも低いことが明らかとなった。今回の研究結果は仕事関数の差を利用して表面の局所成分分析を行い得る可能性を示唆している。

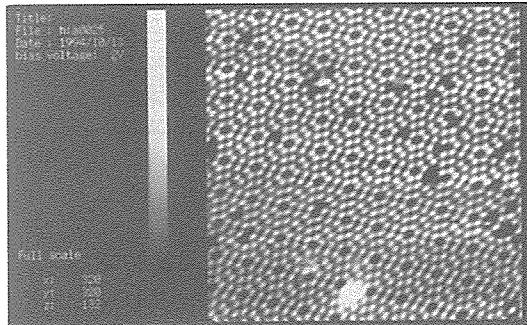


図 1 Si (111) 7×7 表面の原子像

### 走査 Hall プローブによる磁界分布の観察

小さな Hall 素子を材料表面に沿って走査すると、材料に沿った磁界の 2 次元分布をイメージすることができる。現在は有感面積  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  の市販の Hall 素子を用いており、磁界感度は 0.2 G である。室温の実験では、強磁性体に沿った磁界分布やパーマロイによる磁気遮蔽の効果が明瞭に観察される。高温超電導体にトラップされた磁束の空間分布を調べるために、低温での走査 Hall プローブ実験を行いつつある。

### 探針-試料間の容量測定

STM の探針-試料系の接合容量はクーロンブロックイドとの関連から注目されているが、接合容量の探針-試料間の距離  $d$  に対する依存性は、まだ具体的には知られていない。今回の研究では接合容量を高精度ブリッジで測定し、白金探針-金表面接合について容量の距離依存性の測定を行った。遠距離では容量は  $d$  が小さくなるに従って  $d$  の対数に依存して大きくなり、球と平面の間の古典的な静電容量と一致している。しかし  $d$  が約 20 nm 以下になると容量の増加が鈍くなり、飽和する傾向を示す。この測定は大気中の測定であり、表面汚染層の影響が考えるため、超空真空中において白金探針-Si (111) 7×7 表面の接合について同様の測定を行ったが、この系でも 20 nm 以下になると容量の距離依存性が小さくなり、この効果が表面汚染層などの影響によるものでないことは確実である。現在探針先端への電界集中の効果など、この接合容量の飽和の原因となる要因を検討している。

### 拡張 Hückel 法を用いた Fe 系合金の熱力学的性質の計算

55 個の Fe 原子クラスターの中から 1~55 個の原子を選んで他の原子と置換した置換クラスターを考え、この系の電子エネルギー計算を拡張 Hückel 法により行った。この結果を基にして Fe 合金の混合エネルギー、正則溶液の相互作用パラメータなどの理論値が得られる。混合エネルギーについては、Fe を Cu, Mn, Ni, Si で置換した合金系について計算を行った結果、全濃度域に亘って、Cu, Mn, Ni については正、Si では負の混合エネルギーが得られた。この結果は実験値と定性的に一致しているが、定量的には Si で大きな差が見られる。同様の結果が Cu 系合金についても得られている。原子 55 個のクラスターでは表面の効果が大きくなっている、よりサイズの大きなクラスターで計算を行うことにより、定量性も改善されるものと考えられる。

教 授 酒井 明

講 師 諸岡 明

助 手 長谷川幸雄（現在東北大学金属材料研究所助教授）

## 平成6年度水曜会大会

●日 時 平成6年5月28日(土)

●会 場 京都大学工学部1号館、6号館および京大会館

平成6年度水曜会大会は、5月28日(土)資源工学教室、金属系教室並びに京大会館において、会員120名以上の参加のもとに開催された。

午前中は研究室紹介行われ、午後から会場を京大会館に移し、懇親会、記念撮影、総会、特別講演が行われた。

懇親会は、101号室にて足立教授の司会のもとに開かれ、小岩教授の開会の辞に引き続き、平松名誉教授の音頭で乾杯が行われた。なごやかな歓談のうちに会は進められ、朝木教授、新宮教授、若松教授から工学部改組に係わる関係教室の改組進行状況について説明があった。その後、時実政治氏(S25年治金卒)、酒井九州男氏(S32年鉱山卒)、門脇元則氏(S39年鉱山卒)、沢田進氏(S39年治金卒)の各氏にスピーチを頂いた。

引き続いて京大会館前で記念撮影(本誌口絵に掲載)を行った後、会場を210号室に移し、午後1時40分から長村教授の司会で総会が開かれた。まず佐々会長から5年度の事業報告が、また志賀会計幹事から会計報告、山口会計監事から会計監査報告がなされ、いずれも承認された。その中で現在の会員数が4598名であること、比叡山マラソン競技に240名もの参加があったことなどが明らかにされ、次の総会は来年6月17日(土)を開くことなどが決まった。次いで次期役員の推挙がなされ、会長に朝木教授、副会長に八田教授が選出された。最後に朝木新会長の就任挨拶で総会は終了した。

特別講演会では新宮教授、佐々教授の司会のもと、次の2つの講演会が行われた。

1. 「金属の変形・破壊と結晶界面・粒界界面のバイ-トリクリスタル研究」

京都大学工学部教授 三浦 精氏(S29年治金卒)

2. 「菱刈鉱山の開発と金」

住鉱コンサルタント株式会社社長 酒井九州男氏(S32年鉱山卒)

これらは記念講演として本誌に掲載されているが、三浦氏は長年の苦労で作製できるようになった試料を会場で回覧され、また酒井氏はビデオを使って開発採鉱を説明されるなど、それぞれ工夫された講演で、参加者は熱心に傾聴した。本年度水曜会大会はこの講演会終了後、午後4時過ぎに閉会した。

## 平成 5 年度水曜会会計報告

平成 6 年 3 月 31 日現在

収 入	支 出
前 年 度 繰 越 金 10,219,159 円	会誌印刷代 (製版・郵送料込)
会 費 3,631,428	21巻 10号 2,528,895 円
会誌広告掲載料 (製版代込)	22巻 1号 1,511,554
21巻 9号 (残) 42,000	印刷代 (封筒他) 224,539
21巻 10号 1,545,258	水曜会大会経費 (平成 5 年 6 月 5 日) 665,904
22巻 1号 1,429,868	新入生歓迎会補助 (比叡山登山) 247,207
会誌論文別刷代 24,000	編集委員会旅費 112,000
名簿広告掲載料 (残) 49,120	会誌原稿料 190,000
名 簿 売 上 43,700	通 信 費 106,595
会 誌 売 上 39,000	事 務 人 件 費 292,800
水曜会大会懇親会より寄付 3,535	文 具, コピーデザイン 20,635
預 金 利 息 154,210	弔慰費 (藤中氏) 10,000
収 入 合 計 17,181,278 円	小 計 5,910,129 円
上記の通り会計報告致します。	
平成 6 年 5 月 28 日	
会計幹事 志賀正幸	
以上の通り相違ございません。	
会計監事 山口正治	
次年度への繰越金 11,271,149	
内訳 銀行普通預金 3,710,945	
定期預金 7,500,000	
郵便振替預金 58,078	
手持現金 2,126	
支 出 合 計 17,181,278 円	

## 平成 6 年度新入生歓迎比叡山登山競争

恒例の資源、金属系教室主催による新入生歓迎比叡山登山競争が約 250 名の参加を得て 5 月 14 日 (土) に行われた。当日は好天に恵まれ、また土曜日の開催ということで競争参加者も 101 名にも達し、全員完走をはたした。競技は 9 時 30 分金属系玄関前をスタートし、比叡山人工スキー場 (蛇ヶ池) までのコースで行われ健脚を競い合った。全員到着後、正午より山頂での参加者も加えて、スキー場横の芝生の上で昼食をとりながら歓迎会、表彰式を行い親睦を深めた後、午後 2 時頃散会した。

表彰式では 50 位までの入賞者に賞品が、また完走者全員に完走証書が渡された。本年度は完走タイムは、ハンディを考慮せず、実走時間で順位を争った。また、団体成績は、旧金属加工学、旧冶金学教室および資源工学教室の 3 教室で争った。個人優勝の西原杯を獲得したのは桜井豪司君 (資源同伴者) で、タイムは 56 分 32 秒という立派な記録であった。また、第 2 位の岸君 (資源 2 回生) も同タイムであったが首の差で惜しくも第 2 着であった。なお教職員の最高成績は奥 健夫助手 (金加)

でタイムは 64 分 11 秒 (第 6 位) であった。また新人賞は大垣和信君 (金属系 1 回生) が、57 分 34 秒 (全体第 4 位) で獲得した。団体優勝の三雲杯は旧金属加工学教室が 5 年連続で獲得した。詳しい記録は以下の通りである。

## 個人成績

順位	氏名	所 属	実走時間
1.	桜井豪司	資源(同伴者)	56 分 32 秒
2.	岸涉	資源 2 回生	56 分 32 秒
3.	安那啓	金加院	57 分 20 秒
4.	竹村信泰	金属 1 回生	57 分 34 秒
5.	山本宗彦	資源院	61 分 49 秒
6.	奥健夫	金加教官	64 分 11 秒
7.	平井俊之	資源院	65 分 56 秒
8.	安藤誠悟	金属 3 回生	66 分 55 秒
9.	二井一志	冶金院	68 分 03 秒
10.	川上俊之	金加 4 回生	68 分 16 秒
(以下略)			

団体成績 (1 位 50 点 -50 位 1 点、金属系の 1-3 回生は金

属加工学教室と冶金学教室で等分)

金属加工学教室 584.5 点 三雲杯  
資源工学教室 442 点

冶金学教室 248.5 点

(係 粟倉, 斎藤, 石原, 小出)



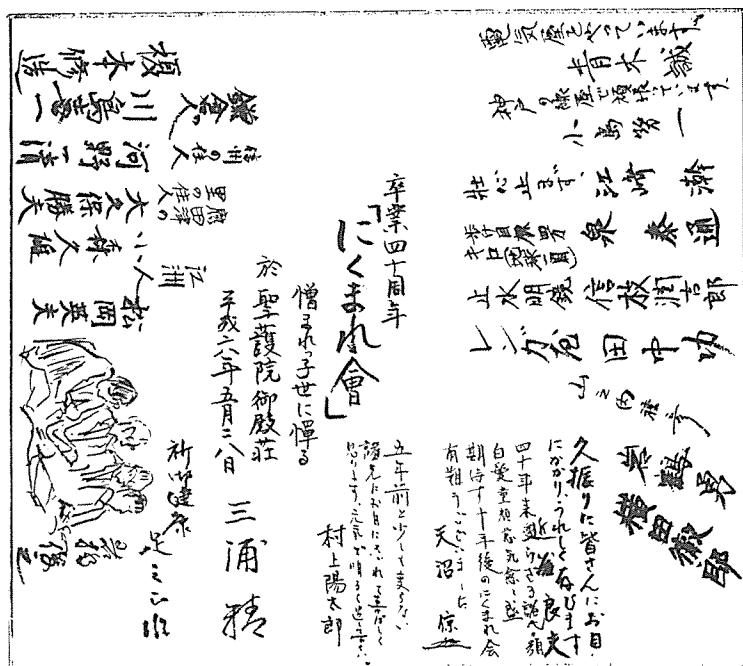
## 會員消息

卒業40周年記念「にくまれ会」  
(昭29年冶金卒同窓会)

卒業40周年記念の「にくまれ会」が5月28日5時より聖護院御殿荘で開かれた。当日は水曜会大会の日であり午後会員の三浦が「金属の変形破壊と結晶界面」と題して特別講演を行い数名の会員はそれを聞いてから会場へ駆せつけた。いつも教えをうけた恩師の先生方全員をお招きするが今回は足立・村上・天沼・近藤の4先生に

御出席いただき 17 名の会員が集まりにぎやかに、近況報告やら回想談など、時の終わったことを知らず、琵琶湖周航の歌の合唱とともに午後 8 時すぎ散会、それぞれ祇園での 2 次会へ散って行った。一泊した翌朝次回は 5 年おきの中間平成 8 年秋関東地区開催を決め有志は青銅器の世界的コレクションで有名な天王町の住友泉屋博古館を見学して散会した。当日の写真を御覧下さい。

(幹事 榎本, 江崎, 小島, 三浦 記)



**鉱山昭和24年卒業クラス会**

卒業してから45年を経て、初めてのクラス会が平成6年11月19日に東京で開催された。平成4年の水曜会名簿を頼りに連絡したところ、生存者18名（物故者3名）の内関西方面から駆けつけた3名を含めて11名が出席した。殆どの方が第一線から退いていると思っていたが、まだまだ現役で活躍している方々もあり、京都での戦後の学生時代や一昔の数々の話題で花を咲かせることができた。これから毎年本クラス会を開催することを決めた。当日の写真をピンぼけで申し訳ありませんが同封します。

(神保 記)



前列左より石田、熊谷、岸本、北村、本多  
後列左より長谷川、小田、高野、石川、井上、神保

## 会 員 通 信 欄

平成 6 年度水曜会大会はがきの通信欄に多くのご返事がありました。ここに  
その一部を掲載いたします。なお、文章を損なわない程度に表現を若干変えた  
部分もあることをお断りします。

**伊東 国男** (採鉱、昭 11 年) 元気であります。4 月末昭 22 年まで働いていた撫順炭鉱に行って来まして、また昨日福井から帰宅しましたので返事が遅れました。5 月末には家内の弟(陸士 57 期)の 50 年忌に上京し、6 月 5 日には私の弟(海兵 65 期昭 17 年ガダルカナル戦死)の同期会に出ます。盛会と各位の御健勝を遙かに祈ります。

**村上 潔** (冶金、昭 11 年) この 7 月には 82 才となります。自分でも 80 才を越えて永生きするとは思ってもみなかった事で驚いています。健康状態もまあまあといったところで年のせいかあちこち痛い処が残っております。静かに神のお召しを待つ心境です。

**安原 二郎** (冶金、昭 13 年) 去る 4 月 20 日突然倒れ救急病院に入院、5 月 18 日退院。奇跡的に生き返りました。余命を大切に活動します。

**高嶋 宏** (冶金、昭 15 年) 東京水曜会には毎回出席し、京都の本部水曜会および教室の最近の様子を聞き、送られる水曜会誌を読みながら他の大学に劣らぬ活躍ぶりに喜ばしく思っております。教官諸兄の更なる活躍を望みます。

**成瀬 一郎** (採鉱、昭 16 年 3 月) 平成 5 年 8 月に手術を行い、半年弱の入院治療で大分弱りましたが、現在は一応元気になりました。年をとってからの体重減は思うように戻りませんが、ゴルフ、水泳位は近く始められそうです。皆さんのご健康を御祈りします。

**大川 静則** (採治、昭 16 年 3 月) 腎不全のため 4 月初めより入院して人工透析ならし運転中でしたが、5 月 16 日より通院して透析を続けることになります。

**坪田 元幸** (冶金、昭 16 年 3 月) 元気ですが足が弱くなりました。

**村田 信** (冶金、昭 16 年 12 月) 元気らしくみえるが、危ない橋渡りです。

**宮崎勢四郎** (冶金、昭 17 年) 勤務は週 5 日(毎日 2 時間)で行かなくても良いが無給。従って他用で休む事も多いです。他用とは孫の顔を見に東京へ行くとか、甲南や京大の陸上競技部の後輩どもの応援に行くなどです。

**小田嶋 弘** (冶金、昭 17 年) 何時の間にか喜寿を迎える事になりましたが、至って健康。ゴルフ、写真と歩き廻って居ります。今年の水曜会は旅行中のため出席できませんが盛会をお祈りします。

**斎藤 康** (冶金、昭 18 年) 何とか元気に過ごして居ります。子供は全部(3 人)独立、夫婦 2 人だけです。

**安達 秀男** (冶金、昭 19 年) 金属系学科の原点に立った研究開発に努めて下さい。最近のあわてたえせ改革はだらしなさ過ぎますよ。返事を下さい。

**新開芳之助** (冶金、昭 19 年) 盆栽、園芸などで楽しんでいます。

**武中 俊三** (鉱山、昭 21 年) 米国系の大学で教鞭をとって早 4 年を経過、今月第 1 回の卒業生を送り出しました。今年は環境工学を担当することになりましたので資料、文献を集めて目下勉強中です。

**清水 徹** (鉱山、昭 21 年) 元気です。海外旅行などしています。

**伊賀崎敏夫** (冶金、昭 22 年) 最近、同級の友人も忙殺の境遇から開放され、今年は 6 月 8-9 日岐阜でのクラス会を楽しみにしています。来年は関東です。

**小澤 太郎** (鉱山、昭 22 年) ささやかながらゼオライトによる土作りや水の浄化などの仕事に関係致しております。

**三谷 文夫** (鉱山、昭 23 年) 当地小浜へ来て 1 年が経ちました。魚が新しくお寿司のおいしいところです。かつて日本海側における大陸文化の上陸地であつたせいか付近には国宝、重文級の寺院、遺跡が多くあります。あと 2 年間ここにいるつもりです。

**安達 克己** (鉱山、昭 23 年) 医院の事務長をやつ

ています。週1回のゴルフが楽しみですが70才を越え何時迄出来ることでせうか!

**岡田 明**(冶金, 昭23年) 昭23年卒冶金同窓会46周年を昨年10月に行いました。今年も10月に行う予定です。小生も関西大学を来年退職することになっています。今後もよろしく。

**小田 正三**(鉱山, 昭24年) おかげさまで健康に恵まれ、未だに局部焼純工事を営んで居ります。最近は肉盛溶接の予熱工事等に注力して居ります。

**岡本 隆**(鉱山, 昭25年) 福山大に何とか頑張つて勤務しています。そちらのほうで用件があり、欠席させていただきます。ごぶさたしています。会長によろしく。

**貝淵 栄四**(冶金, 昭26年) 私の出来る範囲で所信に従って元気で生活しています。出席の意欲も体力もあるのですが、今年も亦旅情が湧いてこないようです。どうもいい加減な政治の影響があると思います。すべてやる気がなくなるのです。

**谷口 昭雄**(鉱山, 昭27年) 元気で薔薇作りを楽しんでいます。大会の盛会をご祈念申し上げます。

**辻 慶次郎**(鉱山, 昭27年) ポケ防止に囲碁、体力作りにスポーツクラブと多忙な日を過ごしています。

**松岡 秀夫**(鉱山, 昭27年) 昨年7月に完全引退。のんびりと忙しく毎日を過ごしております。

**田中 晃三**(冶金, 昭27年) 平成5年秋の褒章で地方自治に貢献したことにより藍綬褒章を受章致しました。

**蒲原 忠也**(冶金, 昭27年) 平成5年12月末で台湾の鉄鋼会社の顧問を退職しました。

**潮田 勉**(鉱山, 昭28年) 天気の日の午前中は殆ど毎日テニス。午後はパソコンの毎日です。

**片岡 巍**(鉱山, 昭29年) 湾岸戦争で有名になったサウジアラビアのカフジ基地で駐在代表をしています。おかげさまで今のところ元気で過ごしています。

**泉 泰通**(冶金, 昭29年) ステンレス関連の仕事を少ししていますが、もっぱら日本歩け歩け協会、日本市民スポーツ連盟の行事に出来るだけ参加してウォーキングにつとめています。

**佐藤 史郎**(冶金, 昭30年) 2年前より本社(東京)勤務となり、従来(名古屋)勤務のときよりも京都が遠くなりました。軽金属、伸銅の業界は大変に厳しい経営環境にありますが、CS(顧客満足)の追求をモットーに新用途を開発し続けることで国際競争において活路を見いだすべきであると考えてい

ます。

**有田 健二**(鉱山, 昭32年) 北海道にお越しの節には是非御一報下さい。あと2年は北海道にいる予定です。

**本間 良治**(鉱山, 昭33年) もう62才になりましたが、相変わらず新型掘進機の設計にうつつをぬかす毎日です。けれどこの年になると人生の雑用がふえてこりますなー。

**熱田 善男**(冶金, 昭34年) 94年4月より週刊民社(民社党の機関誌)にレギュラーとして、月に1本、ザ・サラリーマンというテーマで評論を書いております。長年の経験をもとに、現実的なメッセージを送っていきたいと思っています。ご声援をおねがいします。

**赤井 慎一**(冶金, 昭36年) 会社の同期会には「36会」と「39会」の二つに属していて、今年は「39会」の方も30周年の集いを予定しています。経済環境はパッとしませんが幸い心身は健康です。

**下荒地勝治**(冶金, 昭40年) 北京大学との合弁会社北京大友軟件系統有限公司(ソフトウェア会社)をつくり日中の橋わたしをやっています。

**森 邦彦**(冶金, 昭41年) 8年間直江津工場勤務から4月1日付で本社に勤務しました。仕事は同じハードディスクをやっています。規模は大きくなりましたが、技術的にも事業としてもいろいろ大変です。

**白井 秀明**(金加, 昭41年) 開発、研究管理などの職務を経て昨秋から古巣の研究所に戻りました。若いスタッフと21世紀をめざして研究開発を進めようと頑張っています。

**森光 英夫**(鉱山, 昭41年) エレクトロニクス業界の底辺、端子・コネクター業界を担当して1.5年。トン商売からグラムへ、万円から円銭へ。カルチャーショックにもやっと慣れたところです。

**湯浅 光行**(金加, 昭42年) 1人5000万円かせごうということで常識挑戦活動を行っています。

**黒木 正純**(冶金, 昭43年) ポンプ、タービンの素材から運転まで国内空洞化を避けるべく、技術的研鑽を白髪に鞭うつ毎日です。全て素材ありてと痛感する今日今頃です。

**福田 隆**(金加, 昭43年) 本年1月より入社以来の研究所をはなれ、ライン業務(製品の企画、製造、全般)を見ております。今になって学生時代の不勉強が応え、長村、新宮、山口、牧各教授にいろいろ御面倒を見てもらっております。京都在住の父が弱っていることもあり、京都に行く機会が増して

おります。

中野 幸紀(冶金, 昭45年)ご無沙汰しております。東京へおいで際には通産省にもお立ち寄り下さいますよう水曜会関西方面メンバーにお伝えいただければ幸いです。

中村 元(資源, 昭46年)シンガポールを拠点にカンボジアおきのシャム湾で石油の探鉱をやっています。昨年12月から今年3月にかけて2本の井戸を掘り、商業量には達しないものの油とガスを見つけました。

土井 育郎(資源, 昭47年)現在、特許事務所を開設してから6年目に入りました(今まで1人でやってます)。不景気のあおりを多少受けています。

朝倉 俊弘(資源, 昭49年)最近はトンネルの「建設」から「保守」に仕事のウエイトが移っています。今後ますます「保守」の技術が重要になってきそうです。家庭では子供達が反抗期に入り閉口しています。

服部 寿(金属, 昭49年)半導体業界はマルチメディアやパソコンの将来の市場拡大をめざして好調ではありますが、日米両国の基盤整備政策の差から日本が米国をキッチアップすることが困難になりつつあることは残念です。

賀川 潤(金加, 昭50年)6年間の三重での工場務めのあと、また古巣の研究開発本部に戻りました。今の企画の仕事は研究と事業の接点で良い情報を取り入れることがベースです。

久保田公平(冶金, 昭52年)忙しいといっては勉強を怠りがちです。まだまだ自分のレベルを上げるべく努力したいと思います。来年は参加します。

村地 洋二(資源, 昭54年)タイ・バンコク駐在所より4年ぶりに本社に帰任しました。

松平 恒昭(金加, 昭55年)燃料電池や超電導等の新製品開発業務を担当しています。

中根 雅彦(資源, 昭56年)原子力の建設に携わって早や13年になります。現在、新潟柏崎原発建設に関わっております。

佐々木 敏(資源, 昭56年)阪大大学院を今春修了し、平成2年10月からルーベン大学で栄養疫学の研究をしています。本年秋帰国予定です。

土佐 正弘(金属, 昭56年)金材技研の全面移転に伴い、つくば市の中心地からはずれへと玉突かれてしまいました。

黒崎 将夫(金属, 昭57年)電気化学STMを用いた電析初期過程の研究をやっています。子供3人(すべて男)。

湊 万寿男(金属, 昭58年)平成6年1月より加古川製鉄所から名古屋支社へ転勤しました。東海地区のお客様と直接接する仕事であり、製鉄所とは異なる楽しさがあります。

藤野 真(金加, 昭59年)不況風が吹く中、鉄鋼業も厳しい環境に置かれており、あまり職場では明るい話題はありませんが、我家の方はチビ2人が所狭しと暴れまわっており、にぎやかな日々を過ごしています。

樋田 顯(金加, 昭59年)希土類一鉄一窒素系磁石材料の研究を続けています。1月に長男が誕生しました。

新美由香史(資源, 昭60年)一人目女の子、二人目7月出産予定。元気で毎日過ごしています。

土井 健司(冶金, 昭60年)寮の窓から美しい瀬戸内海が見えます。こうした暮らしももう二年余りたちました。

工藤 宗輔(金加, 昭60年)自動車不況の中、構造改革にもさらされています。給料も伸びず、何かと湿りがちな雰囲気ですが実務を担うわれわれの層が頑張らなければ立ち直れないと思って日々仕事に向かっています。工学部も改組されたとのこと、詳しい内容を知りたいものです。

古澤 光一(金加, 昭62年)女の子が生まれ、やっと父親になりました。子供と一緒に過ごすのが楽しくて、トライアスロンのトレーニングがなかなかできなくなりました。

鈴木 薫(資源, 平元年)発展途上国におけるエネルギー開発のマスタープランを担当しています。

中森 英行(金加, 平元年)金属系の建物の地下1階のTEM室の前のマンホールは福西銘物のマンホールです。昨年、牧先生ご夫妻にご縁酌をお願いし結婚いたしました。

黒川俊一郎(資源, 平2年)平成4年修士過程修了後、神戸日本電気ソフトウェア㈱で毎日仕事に追われ、忙しくがんばっています。

浦井 俊二(金加, 平2年)吉田界隈で相変わらず元気にしております。

瀬戸 順孝(資源, 平3年)私はまだ独身ですが、周囲では大学の同期、入社同期など結婚する友人が続出!!もうそのような年齢になってしまったのかなと意識している今日この頃です。

藪内 聰(資源, 平4年)5月中旬に新人研修を終え、ボチボチ仕事を与えられています。私の今年度のメインの仕事は比抵抗トモグラフィの研究にな

りそうです。

西川 昌之（冶金、平4年）現在、ビデオ光学系

のアクチエータ設計を行っています。

### 逝去会員

平成6年 5月21日	吉武 美登 昭13・採
平成5年12月19日	武本 守正 昭16(3月)
平成5年 3月24日	楠木 二郎 昭33・鉱
平成6年 2月17日	坂口嘉三郎 昭10・
平成4年 8月 6日	松本 敏郎 昭19・冶
平成5年 7月 6日	神庭 米市 昭10・採
平成4年12月 8日	福田 勇夫 昭11・採
	中村 東助 昭26・鉱
平成5年11月	本間 聰 昭58・金
平成5年 8月22日	高橋 英治 昭34・冶
平成6年10月23日	堀口 渡 昭13・採
平成6年11月 8日	水馬 克久 昭21・冶
平成6年 9月12日	神野 孝行 昭26・鉱
平成6年 9月	吉田 豊 昭12・採
平成6年 6月11日	安原 二郎 昭13・採

### 教室報告

教官人事	平成6年8月1日 材料工学 平藤哲司助手は材料工学教室助教授に昇任された。
	平成6年11月1日 資源工学教室 宅田裕彦講師は資源工学教室助教授に昇任された。
	平成6年11月1日 工学部附属メゾ材料研究センター 長谷川幸雄助手は東北大金属材料研究所助教授へ配置換えになった。
	平成6年12月1日 資源工学教室 中廣吉孝助教授、花崎紘一助教授、西山 孝助教授はそれぞれ資源工学教室教授に昇任された。
	平成6年12月1日 資源工学教室 塚田和彦助手は資源工学教室講師に昇任された。

### 叙勲

ご逝去を悼み、ご冥福をお祈り申し上げます。

永年の教育研究功労により、つぎの本会特別名誉会員が平成6年4月29日付けで叙勲を受章された。

勲三等旭日中授章

吉住永三郎 特別名誉会員（資源工学教室）

### 平成6年度水曜会誌編集委員

委員長	八田 夏夫
幹事	菅野 強 松原 英一郎
委員	和田 裕文 関順一 北田 紀芳 則竹 和光 鈴木 昌也 小林 幹男 廣口 貴敏 粟倉 泰弘 岡田 康孝 高橋 明 大石 敏雄 富井 洋一 尾野 均 天野 宗幸 長尾 譲 (順不同)

平成6年12月15日印刷 平成6年12月20日発行

編集兼 発行者	朝木 善次郎
印刷者	小林 積造
	日本印刷出版株式会社
553	大阪市福島区吉野1丁目2番7号
	電話 大阪 (441) 6594~7
	FAX 大阪 (443) 5815

発行所 京都大学工学部  
資源工学教室・冶金学教室  
金属加工学教室

水曜会

606 京都市左京区吉田本町

振替口座 京都 01090-8-26568 電話 (075) 753-7531 (大代表)

銀行口座 第一勵業銀行百万辻支店

普通 476-1242526 水曜会

## 水曜会誌の企画と投稿のお願い

### 水曜会誌編集委員会

本委員会では、会員の皆様の近況や展望など幅広い内容記事を紹介する『談話室』を前号より設け、投稿を募っております。『談話室』は、会員各位の意見・情報交換の場としてご利用頂くことを目的としたもので、投稿規定（次頁に掲載）の分類では『各種記事』に相当します。具体的には、

- 第一線で活躍中の会員の幅広い展望・随想
- 各企業の研究所の紹介（特殊機器や意外な研究内容など）
- 研究についてのトピックス（形式は問わない）
- 国際会議や海外出張の紹介・こぼれ話
- 種々の分野でご活躍の会員の特異な体験記事
- 新教官の自己紹介や抱負など
- 水曜会の活動における歴史的こぼれ話

などを企画しております。掲載分には薄謝を進呈いたします。奮ってご投稿下さい。また、他に取り上げるべき企画などご意見がありましたら編集委員会までお知らせ下さい。さらに、投稿規定に従い、論文・講座・総説などにつきましても投稿を隨時受け付けております。

会誌発行は現在のところ6月、12月の年2回行っており、各号の原稿締切は3カ月前となっております。また、編集委員会は1月末、7月末に開催しておりますので、皆様からのご意見、ご投稿をお待ちしております。

## 水曜会誌投稿規定 (昭和 62 年 4 月 23 日改訂)

### 1. 投稿要領

- (1) 投稿原稿の著者（連名の場合は 1 名以上）は水曜会員でなければならない。ただし、水曜会誌編集委員会（以下編集委員会という）で認めた場合はこの限りではない。
- (2) 投稿原稿は論文、報告、総説、講座、資料、会員消息などとし、分類指定がない場合には編集委員会が判定する。
- (3) 投稿原稿の分類はつきの基準にしたがうものとする。
  - a. 論文 他の刊行物の未発表のもので、独創性をもつ著者の基礎研究または応用研究の成果、技術の開発改良などを内容とするもの。
  - b. 報告 現場の操業報告などに類するもので、学術的に価値があると認められるもの。
  - c. 総説 特定の問題について普遍的に広い視野から解説し、その推移を知るうえに役立つもの。
  - d. 講座 特定の問題について掘り下げて解説し、会員の啓蒙、再教育に役立つもの。
  - e. 資料 学問的あるいは技術的に価値のある内容を含み、会員の参考資料として役立つもの。
- (4) 論文、報告には英文表題のほかに 100 語前後の英文概要を添付されたい。
- (5) 原稿の長さは必要な図・表を含めて次表に示すとおりとし、これを越える場合は必要経費を負担されたい。但し依頼原稿についてはその限りではない。なお、会誌 1 頁は図表のないときには 2,400 字（25 字×48 行×2 列）であり、表題および英文概要は刷上り 1/4 頁～1/2 頁を要することを考慮されたい。

分類	制限ページ数
論文	会誌刷上り 6 頁以内
報告	会誌刷上り 6 頁以内
総説	会誌刷上り 10 頁以内
講座	会誌刷上り 10 頁以内
資料	会誌刷上り 4 頁以内
各種記事	会誌刷上り 4 頁以内

- (6) 投稿に際しては本会規定の原稿用紙を使用し、原稿整理カードを添付されたい。
- (7) 原稿の送付先はつきのとおりとする。  
〒 606-01 京都市左京区吉田本町  
京都大学工学部資源工学・金属系教室内

水曜会誌編集委員会宛

- (8) 原稿は水曜会誌編集委員会が受理した日をもって受理日とする。
- (9) 投稿原稿に対し、編集委員会は査読を行って掲載の可否を決定する。また、査読結果に基づき編集委員会は投稿原稿に対して問合せ、または内容の修正を求めることがある。
- (10) 編集委員会は、用語ならびに体裁統一のため編集係によって文意を変えない程度に投稿原稿の字句の修正をすることがある。
- (11) 初校は著者にて行ない、第 2 校以降は編集委員が行う。初校における原文訂正の必要のないようくに留意されたい。
- (12) 別刷については実費を負担されたい。著者は、著者校正と同時に別刷必要部数を申し出るものとする。

### 2. 原稿の書き方

- (1) 章・節などの区分はポイント・システムによる。すなわち、章に相当する 1・緒言などは中央に 2 行分をとり、節に相当する 1・1 実験方法などは左端に書き、つぎの行より本文を書くようにする。また、項や目に相当する(1)試料などは左端に書き、2 字分あけて本文をつづける。
- (2) 図面は鮮明なものであること。刷上り図面の大きさは横幅でもって指定するものとするが、横幅は 1 段 (65 mm 以内) または 2 段通し (140 mm 以内) のいずれかとなることを考慮されたい。原図は刷上り図面の少なくとも 2 倍に書かれたい。この際図面の縮尺を考慮して作図し、とくに図中の文字の大きさについては十分に注意を払われたい。また、原図の左下隅に著者名、論文名、図表番号などを必ず明記されたい。
- (3) 単位は国際単位系 (SI 単位系) によることが望ましい。
- (4) 参考のため文献を記す場合には本文の肩に 1), 2)などを付し、論文末尾につぎほ形式で書き加えること。
  - 1) 大塚一雄、宮越 宏：日鉱誌, 87, [1001], 521-525, (1971)
  - 2) M. R. Taylor, R. S. Fidler and R. W. Smith: Metallurgical Trans., AIME, 2, [7], 1793-1798, (1971)

[注] 原稿用紙などは編集委員会までご請求下さい。

# 未来創造力。



大地を突きやぶつて伸びる木の芽。  
その姿は無限のチカラを感じさせます。

昭和電工のシンボルマーク“芽”には、より豊かな未来の創造をめざして力強く伸びゆきたい、そんな思いがこめられています。新素材、エレクトロニクス、ライフサイエンス、新エネルギー…。昭和電工は、日本の化学工業のパイオニアとして、幅広い研究開発をベースに事業活動を開拓し、数々の成果をあげてきました。この豊かな実績を土壤に、さらに新しい“芽”を育み、花咲かせ、実らせるため、昭和電工の挑戦はつづきます。



夢がある。心がある。化学がある。  
**SHOWA DENKO**

。パンツに  
やさしい鉄。



夜、気持ちいいお風呂に入り、鼻歌を歌いながらはいたパンツが、乱暴に洗われていて

気分もゴワゴワになつてしまいそう。洗濯ものには、やさしさが大切です。

お母さんの手のように、パンツ一枚一枚丁寧に洗い上げる

そして日新製鋼がいるはずです。

洗濯機のステンレス槽も、実は日新

製鋼のファインステイール

でできているのです。鉄に清潔をプラスすると、毎

日はもっと爽やかになると思う。ただの鉄の塊が、もとと人に近くなるとき、そこにファインステイール、

日新製鋼がいるはずです。

鉄+清潔=ファインステイール、**日新製鋼**の仕事です。

日新製鋼株式会社 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号(新国際ビル) ☎ 03-3216-5511

あるなら出て來い。  
—120ミクロン。

(安全カミソリと比べたい。ナショナルシェーバー) (※—120ミクロン=—0.12mm)

A&iの松下電工

安全カミソリの剃り味にこだわりながら、早く、肌にやさしく、快適に—120ミクロンの深剃りを達成した

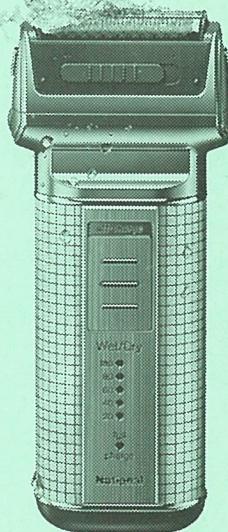


3枚刃の「システムフロート」。実際の剃り味と使い心地をぜひ、お試しください。

●清潔、水洗い

早、快、深剃り。  
**ファインカッティング**  
**National**  
**システムフロート**

ES761-SC(シルバー調) 標準価格33,000円(税別)  
○急速30分充電式・自動電圧切替付(AC100~200V) デラックスケース付  
○デラックスケースなしタイプ ES760-S 標準価格27,500円(税別) お求めは、電気店・デパートで。



National 松下電工

# Suiyōkwai-Shi

TRANSACTIONS OF THE MINING AND METALLURGICAL  
ASSOCIATION  
KYOTO

## CONTENTS

### Memorial Lectures in the Annual Meeting of Suiyōkwai

Deformation, Fracture and Crystal Interfaces in Metals

- Bi-Tricrystals Study of Crystal Boundaries and Interfaces — ..... Sei MIURA ..... 109  
Gold and Development of the Hishikari Mine ..... Kusuo SAKAI ..... 124

### Lecture

Metallurgy of Zirconium and Hafnium (Appendix)

- A Historical Review — ..... Joichiro MORIYAMA ..... 131

### Review

Status of Uranium Reserves and Resources ..... Kazumitsu NORITAKE ..... 137

### Forum

- Sociological (?) Behaviour of Composites ..... Shojiro OCHIAI ..... 145  
Ocean General Circulation and Earth Environment ..... Toshiyuki AWAJI ..... 149

### Current Studies in Laboratories ..... 154

### Suiyōkwai Information ..... 173

### Letters to Editor ..... 176

Department of Mineral Science and Technology

Department of Metallurgy

Department of Metal Science and Technology

Kyoto University

Japan