郵政省告示　第159号
昭和42年２月28日　学術刊行物指定

ISSN 0371-408X

水曜會誌

第 22 巻　第 4 号

目　　次

平成７年６月20日発行

京　都　大　学

工学部　資源工学教室

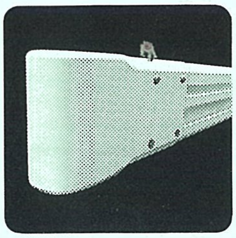
冶金学教室

金属加工学教室

水　　曜　　会

調子に乗らないための鉄。

ヘアピンカーブが続く山道。ガードレールのナビゲーションでドライブすれば、無茶にスピードを出すより、軽やかに走りたくなる。ハンドルの動きが滑かになるようにドライバーの目を誘導し、また万が一事故がおきても、道の外に飛び出さないように守るガードレールも、実は日新製鋼の素材でできているのです。鉄に安全をプラスすると、人はもっと自由に、安心して前へ進めると思う。ただの鉄の塊が、もっと人に近くなるとき、そこにファインスティール、そして日新製鋼がいるはずです。



鉄＋安全＝ファインスティール、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)☎03-3216-551

明日に新・呼吸！

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。

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。

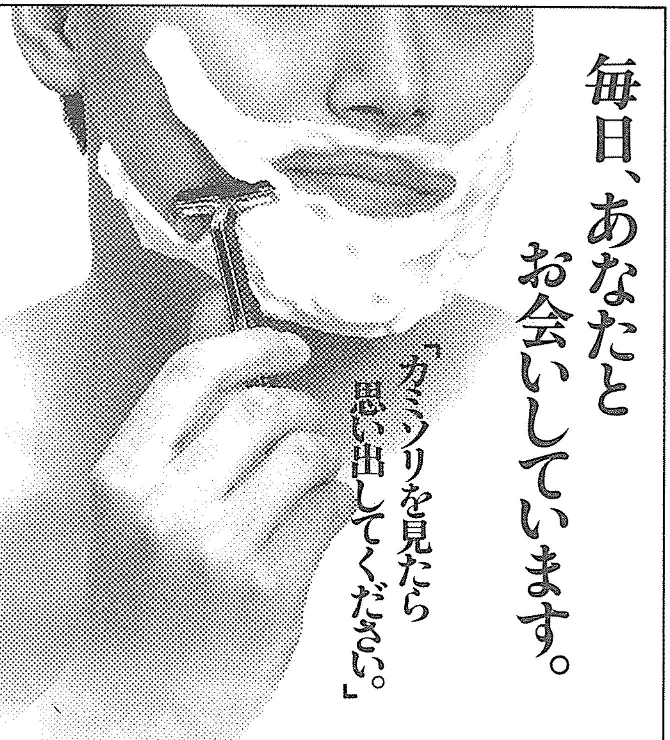
テクノハート・カンパニー
住友金属

●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

新・素・材・で・未・来・に・挑・む

日立金属



毎日、あなたとお会いしています。

「カミソリを見たら思い出してください。」

日立金属のカミソリ替刃材は、今日も、世界中の人々に使われています。

ふだん、なにげなく使っているカミソリの刃に、日立金属の高級特殊鋼(ヤスキハガネ)が使われていることをご存じでしょうか。当社の替刃材は、「蓄積された製鋼技術」、「厚さ0・1ミリにミクロ管理された圧延技術」により、世界の主要メーカーへメジャー・サプライヤーとして貢献しています。この替刃材製造技術は、半導体のリードフレーム材やテレビのシャドウマスク材にと、その応用範囲を広げています。

日立金属株式会社　本社 〒100 東京都千代田区丸の内2-1-2(千代田ビル) 電話(03)3284-4518

営業品目 高級特殊鋼　金型・切削工具用材料　エレクトロニクス関連製品　マグネット、電子金属材料　自動車用部品　アルミホイール、マレブル鋳物　配管機器　ℬ印管継手、精密流体制御機器　機械・建築構造品　ロール、鉄骨構造部品　プラント　環境設備、産業設備

JOMO

＼ハイオクのススメ。／

「クリーンな感じで完全燃焼するタイプが好き。入れればいいなんて人はちょっとね。ちゃんと燃費も考えてれば、グッドよね」

「食べすぎはよくないと思うな。入れてみると気持ちよくスムースにススム、ススム・・・・」

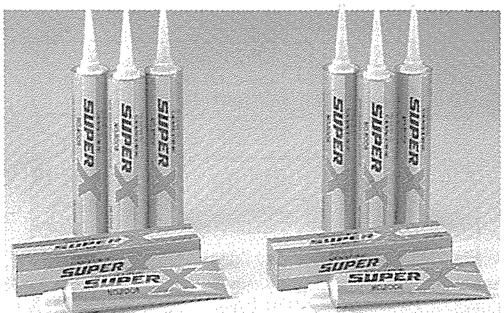
「けっして特別なクルマ用ではありません。いつも乗っている普通のクルマにこそ入れていただきたい」

「つまりガソリンに酸素が入っていると考えてください。と、プラグがよくスパークする。で、ガソリンが効率よく使える。というわけです」

JOMO酸素系ハイオク
GP-1プラス

▼欧州の全自動車メーカーが認めた高品質ガソリン/ACEA(欧州自動車製造者協会)規格クリア。▼低温時のアンチノック性を向上させ、燃焼性にも優れた含酸素基材を採用/MTBE配合。▼高性能エンジンでの過酷な条件下でも優れた清浄効果を発揮/清浄剤スーパーACT採用。

人もクルマも、いい気持ち。
JOMOステーション
株式会社ジャパンエナジー



講 座

チタニゥムの製錬の歴史（I）

森 山 徐 一 郎*

Metallurgy of Titanium (I)
—A Historical Review—

by Joichiro MORIYAMA

1. はじめに

1789年，R. P. W. Gregor は英国西南部，Mechanan 地方，Greed で神父として暮していた．彼は神学を学び，神父の職をえたが，多才な人間で数学，古典の領域にも造詣が深く，また地質鉱物学の研究が趣味で Cornwall の地質学会の有力なメンバーでもあった．その上，化学分析の能力があり，当時スエーデンの著名な化学者であった Berzéllius が彼の才能を絶賛したと記録されている．1790年，Gregor は Cornwall 地方の“磁性のある黒色の砂”を鉱物学的に，また化学的にいろいろと検討を加えていた．さらに当時の有名な鉱物学者にも意見をただし，この鉱物が新しい金属元素を包含すると違いないと考え，これをその時代に権威があった学会誌に投稿した．この報文の中で“この鉱物を在来のものと異なるものとして区別するため，これが発見された地域の名に因んで menachanite と命名しておこう．また，この研究結果には不完全な点も多いが，この鉱物に新しい何かがあるとしたら，後の化学者が解明してくれるであろう”と述べている．彼は化学実験を行っている．“この砂鉱を硫酸にとかすと黄色の溶液がえられ，この中に石灰に似た酸化物が存在する．この鉱物の組成は，磁鉄鉱，47％ケイ石，4％，未確定の酸化物，45％，灼熱損失，は5％”の実験結果が残されている．彼の研究報告はここまででその後の発表はない．もともと鉱物学は彼の趣味でありこれ以上研究を遂行する必要を感じなかったと同時に教区での神父の仕事はこれを続行する余裕を与えなかったと思われる．彼は結核で長期間患った後，1817年，Greed で死んだ．

Menachanite は斯くして世の中から次第に忘れられたが，丁度その頃，ベルリン大学の化学の教授であった M. H. Klaproth が新しい酸化物の抽出の実験を行っていた．彼が1795年，ハンガリー産電気石中に見出したこの酸化物は先に Gregor の発見したものと同一の物質であると認めた．ウラニゥム，ジルコニゥム，テルルの発見者であった Klaproth は“この酸化物の特質を的確に表現出来ない現在，ウラニゥムの場合のように，この金属元素に対して神話からの名前をつける方が誤謬の原因をつくらない”と考えた．そして彼は地球 terre の第一子 Titans に因んでこの名称を与えた．

Klaproth は次のような化学分析を行った．鉱石を粉砕し塩酸浸出して鉄分を除き，乾燥した残渣を炭酸ソーダで溶融し，これを希塩酸で浸出する．この溶液は Zn 又は Sn で還元すると紫紅色となる．酸化すると再び無色となる．また濃縮後，加熱すると加水分解して水酸化の沈澱を生ずる．この沈澱は酸を加えても溶解しない．これらの反応は当時の化学者も分析の基本反応として習得していた．Klaproth は彼が採取した“黒い砂”について分析した．酸化鉄51％，新しい酸化物（TiO_2）45％，ケイ石3.5％，酸化マンガン0.25％であり，ほぼイルメナイトの組成に該当する．

上記の Gregor および Klaproth は当時，チタニゥム酸化物の抽出に成功していたことになる．また，化学分析で用いた諸反応は今日のチタン白工業の基礎反応に外ならない．1800年当時の化学者により行われた反応が，アメリカの顔料工業で用いられたのは1918年のことであった．

以上，チタンの発見の歴史について述べてきたが，細い点になると文献により異なっている．この稿では筆者は Déribéré の著作[1]から主に引用した．200年も前のことであり歴史の中に埋没して定かでないことも多い．神

*京都大学名誉教授

父であったGregorが暮したGreedという町は現在私の手元にある地図には見当たらない．20世紀のはじめの地図を[2]しらべてみると，西南海岸にManaccanという地名が見られる．

また，たまたま読んだ最近の紀行文[3]によると，現在でもCornwall州はイングランドのさいはての地であるらしい．西の端のCornwall岬は英国の短い夏の日は観光地であるが，冬の季節は厳しい自然の中にある．灯台は濃霧の中で霧笛をならす．古い時代は難破船が流れつく海岸であったと記されている．丘陵地には花崗岩でつくられた古代の人の遺跡が散見されるし，岬の近くにスズ鉱山の廃虚があり，その中には今でも妖精がいると土地の人は信じている．200年前，イルメナイトが神父Gregorによる採取されたこの地方には今でもはるかな中世の姿が残っているようである．

2.　チタニゥムの鉱石およびその賦存[4]

チタニゥムは地殻中に0.46～0.63％含まれ，全元素中9番目に多く存在するとClarkeは推計している．構造用の金属元素だけでは，Al, Fe, Mgについで4番目に多く地球表面に存在する．

チタニゥムの鉱石について，化学的に分類[5]すると次のようになる．

酸化物，（金紅石群）TiO_2鋭錐石，Anatase，板チタン石，Brookite，金紅石，Rutile，鉄チタン酸塩，$FeO \cdot TiO_2$，Ilmenite，一般に$Fe\text{-}O\text{-}TiO_2$系で，鉄が2価，3価で種々な割合で存在する．この系の平衡については後章でのべる．

アルカリ土チタン酸塩，$CaO \cdot TiO_2$，灰チタン石，Perowskite，CaOの一部はFeOで置換されている．

$MgO \cdot TiO_2$，Geikielite.

ケイ酸塩，$CaO \cdot TiSio_4$，セツ石，Sphene，花崗岩中に析出する。ロシア，Ilmen山脈で見出されるが，Silico-ilmeniteとしてIlmeniteと共生するものもある．

この他，ウラン，希土類元素を含むニオブ・チタン酸塩もいろいろ報告されている．しかし工業的にルチルとイルメナイトが用いられている．

含チタン鉄鉱石の鉱床は世界中にあり，稼行が続けられたが，チタニゥム鉱物の需要が過去40年の間に，著しく増大したので，過去に活躍した鉱山並に選鉱所も現在ではその役割を終了したものも多い．この稿では，まづ，初期に時代に工業的に意味があった含チタン鉄鉱石の鉱床についてのべる．

アメリカ　New York州のAdirondack山脈，Tahawusの採掘所，送鉱場ではNational Lead社によるイルメナイトの処理が行われた．1947年の処理量30万tといわれる．Glidden社の系列のYadkin Valley社はNorth Carolina州，Caldwell, Finelyでイルメナイトの採鉱を行い，1946年に1.7万tを出荷した．Florida, StarkeではDu Pont社が1949年より開発を行った．

ノルウエー　西南部のEgersundとSogudal附近に良質の鉱床があり，第2次大戦中は年間60,000tのイルメナイトがドイツに送られたといわれる．1947年30,000tの鉱石がNational Lead社で消費された．

カナダ　Alland湖附近に1億tのイルメナイトの大鉱床が発見されQuebec Iron Titanium Corpにより開発が行われた．Main鉱床，鉱量1億t.（Fe, 36%, TiO_2, 32%）Cliff鉱床，1200万t（Fe 36%, TiO_2 32%）Graden鉱床（Fe, 40%, TiO_2 35%）

Cliff鉱床の鉱石によりSorelで高チタンスラッグの製造が行われた．

インド　Travancore州のQuilon海岸の砂鉄が有名である．世界最大の海浜鉱床で1911年頃よりガス燈のマントル用のThO_2の原料としてモナズ石が採取された．この時代はイルメナイトは廃棄物であったが1940年頃より英国資本の援助により選鉱場がつくられ，比重選鉱及び磁力選鉱によりジルコン，モナズ等を分離し輸出が続けられた．このイルメナイト中のTiO_2品位は50～60％である．

マレーシア　Kuala Lumpur, Ipohの付近の砂鉱中にスズ石と共に含まれている．英国系の大資本はスズ鉱石濃縮のための比重選鉱，磁力選鉱の設備があり，イルメナイトを分離している．華僑系の小資本の送鉱所ではPalong Washingという特得の選鉱法が行われる．湿式の比重送鉱でスズ石はこの方法で70％まで濃縮され，さらに磁送で75％の精鉱となる．砂中にイルメナイト

表1　世界のチタニゥム原料生産能力
(Bureau of Mines, 1889)

	Ilmenite	Rutile
Canada	830	
U.S.A.	210	26
Brazil	83	15
Norway	450	
U.S.S.R.	250	10
Sierra Leone	35	120
South Africa	640	56
China	90	
India	200	19
Malaysia	275	
Sri Lanka	80	13
Thailand	16	
Australia	1100	260
World total	4260	519

(Thousand metric tons of TiO_2 content)

が含まれ磁選で分離する．尾鉱がアマンでモナズ石，ゼノタイム等が含まれる．マレーシア政府の統計では[6] 1963年度で14万7千トンのイルメナイトを輸出している．わが国にも多く供給された[7]．

ロシア 一般にヨーロッパにはチタニゥム資源は少ないが，ウラル山系には低品位鉱の巨大な鉱床があり，磁力選鉱で45% TiO_2 のイルメナイトをえている．尚，ウラル山系のIlmen山脈はイルメナイトの語源である．

以上は1955年頃からチタニゥム顔料産業が次第に増大した初期の時代の原料鉱物の選出状況についてのべた．チタニゥム酸化物換算400万t以上の原料が用いられている現在では歴史の一駒であるが，発展の経緯を辿るときの原点であろう．表1に1989年におけるチタニゥム原料生産能力を示す．

3. チタニゥム関連工業の発展[1,4]

チタニゥムの元素およびその化合物の工業的な応用についてのべる場合に，まづ最初に発展したチタン白顔料工業の出現とその発展を回想する必要がある．チタン白工業は金属チタニゥム工業より規模も大きい．

1870年頃，イルメナイトの粉末を亜麻仁油とねり黒色の塗料とし，また，ルチルとタールをねり船底塗料に用いた等の記録はあるが，近代的な工業としての発展は20世紀になってからである．

フランス人，RossiがNew Jersey州で含チタニゥム鉄鉱の処理を研究し，1906年にTitanium Alloy Manufacturing Co.を設立し，Niagara Fallで電気炉による合金鉄の製造を行ったが，その後研究を拡大して1908年，かなりな純度の酸化チタンを抽出し，これをサラダ油とねったところ強力な蔭蔽力がみとめられた．これは酸化チタニゥムが白色顔料として用いられた最初の記録である．1912年，Bartonがこの研究に加わり，イルメナイトから酸化チタンの分離抽出と白色顔料としての特性を検討した．その結果，$BaSO_4$ と $CaSO_4$ との複合顔料*の開発に成功した．

1916年，Titanium Pigment Co.がNiagara Fallに設立し生産を行ったが，National Lead社が資本参加し，同社のTitanium Divisionとなった．1923年，複合顔料部門はSt Louisに移転し，TiO_2 に近い組成の顔料の生産を行ったが，需要の増大に供い，New Jerseyに新工場がつくられ，Niagara Fallの工場は閉鎖した．

1908年，イルメナイトの大鉱床がノルウエーで発見された．政府により鉱石の利用が検討され，特にチタニゥムの利用が計画され，主題は顔料の製造であった．

*Composite Pigment，白色顔料は亜鉛華の他にリトポンが用いられた．

1912年，白色の酸化チタニゥムの抽出に成功し，Osloに近いFredrikstadで工業生産が開始された．FarupとJebsenによる方法は鉱石を粉砕し，濃硫酸で溶解し鉄とチタニゥムの硫酸塩の塊とする．この塊を粉砕し水にとかし，一定の酸度を保ち乍ら数時間煮沸すると，チタニゥムの塩は加水分解しメタチタン水酸化物として沈殿する．一方，鉄（2価）の塩は液中に残る．

洗浄濾過すると硫酸を含んだ水酸化チタニゥムのペーストがえられる．これを乾燥後，ロータリーキルン中で900〜1050°Cで焼くと酸化チタンの顔料がえられる．

以上がノルウエイで開発された方法の骨子で，筆者の読んだ文献は1930年頃のもので，初期の工程とは異なっていると思われる．

これに対して，Rossi, Bartonによりアメリカで行われた方法は，イルメナイトに炭酸ソーダ，硫酸ソーダを混ぜ還元雰囲気で加熱すると，鉄分は Na_2FeS_2 となり，チタン分は Na_2TiO_3 となり2相に分れる．この中からチタンの多い相をとり，これを硫酸で処理して酸化チタンを得るのである．

1920年，アメリカ及びノルウエーの資本は技術交流を行い，1927年にはNational Lead社はノルウエーのTitan Co. A. S.に資本参加する．また，IG染料会社と共同でLeverkusenの工場で生産を行った．英国でImperial Chemical Incop.とImperial Smelting Co.と共同でBritish Titan Product Co.をつくり1934年生産を開始した．

以上，ノルウエーの方法は今日のチタン白の製造法の

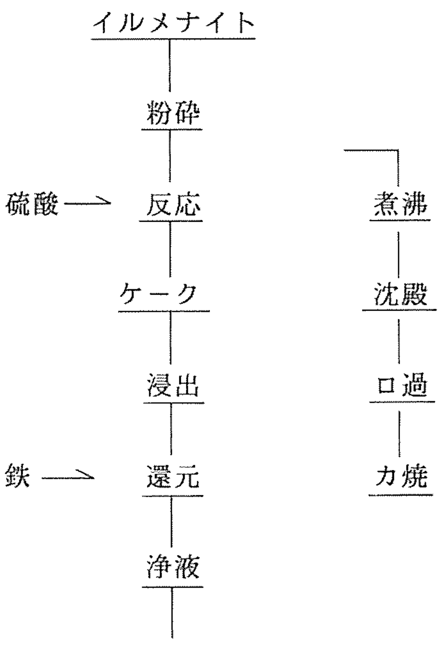


図1 1930年ころの酸化チタン製造工程
(Dëribéréの著作より，1936)

原点と思われる．図1に初期の酸化チタンの製造工程図を示す．

この工程で最終に硫酸を含んだ水酸化チタンのペーストを乾燥後，回転炉で900～1050°Cで燃焼するが，この操作は製品の性質に影響を与える．初期の顔料工業で複合顔料が用いられたのは，粒子表面の性質の調整が比較的容易に解決できたためである．

複合顔料では硫酸バリウムと硫酸カルシウムによるものがある．前者では硫化バリゥム水溶液に硫酸ソーダを加えると $BaSO_4$ が沈殿する．この塩は硫酸チタニゥム溶液中に懸浊し，加水分解を行うと $BaSO_4$ の表面を酸化チタンが覆い複合顔料となる．$CaSO_4$ の場合は $Ca(OH)_2$ に硫酸を加え所要の性質の粒子をつくり，$BaSO_4$ と同様に複合顔料をつくる．

その後，改良法が報告されている．British Titan Product社では溶液中の鉄を冷却して析出して除き，1.4気圧で加水分解を行い水酸化物をえ，Titangesellschaft社は加水分解の際に“種”を添加した．

以上のNational Lead社による発展の他に，純 TiO_2 の製造を目標としたBlumenfeld法が1920年にヨーロッパで発明された．これは加水分解の際に加える“種”の製造に関するもので，この方法はフランス，イタリー等で採用されていた．この方法の特許権をフランスのla société des terres raresが所有していたのでS. T. R.法とも呼ばれる．1927年，アメリカのCommercial Pigment Co.が特許契約を結び，Maryland州Baltimoreに1931年工場建設を行ったが結局，1943年にはduPont社に吸収された．

同じ頃，1933年にChemical and Pigment社（Glidden社）とMetal and Thermit Corp.が共同でBaltimoreにチタン白の顔料工場を建設した．

1933年にVirginia産のイルメナイトを原料とするSouthern Mineral Product Corp.がPiney Riverに工場をつくり1936年生産を開始したが，1945年American Cyanamid Co.の子会社であるCalco Chemical Co.に買収された．また，フッ化物法について研究を続けていたSherwin-William Co.のNew Jersey州，Gloucester工場も買収された．

1940年ころのチタン白産業の変遷について述べたがアメリカではNational Lead, du Pout, American Cyanamid, Gliddenの4社で生産が行われた．当時のアメリカの生産量は10万トンに達している．

4. わが国の1940年までのチタニゥム関連工業についての研究

4.1 砂鉄の研究

わが国の含チタニゥム鉄鉱石の処理の研究は，砂鉄から溶鉱炉，電気炉，又は海綿鉄の製造等による鉄の製造から始まる．砂鉄から鋼をうることは伝統的な技術であり，特に1930年の時代は鉄資源としての砂鉄の利用が真剣に考えられた．多くの研究のうち八幡製鉄所で行われた実験結果は長谷川[8]によりまとめられている．さらに電気炉による実験は向山ら[9,10]が報告している．鉄分55%の砂鉄から銑をつくのであるが，この鉱石には7～15%の TiO_2 が含まれている．電気炉でチタン分をスラグとして除去するには，融点の低いスラッグが必要である．これにより銑鉄の収率も上昇しエネルギーの消費も少ない．銑トン当り2400 kwhが目標である．向山らは次の組成のスラッグを提案し，これを共晶スラッグと呼んだ．

共晶スラッグの組成は SiO_2 36～44%, CaO 25～32%, TiO_2 10～20%, Al_2O_3, MgOはそれぞれ10%以下で，溶融温度，1250°Cである．表2に当時，用いられた砂鉄製錬の際のスラッグの実例を示す．TiO_2 をスラッグとして除去して銑をつくるのが目的であるので，その含有量は20%である．

研究室における実験としては東北大金属材料研究所における岩瀬ら[11]の研究がある．1930年から1937年の間の多くの実験結果がまとめられている．砂鉄はわが国の重要な鉄資源であったので本多，俵，斎藤等の高名な学者がこの研究を支援され，当時として大型の研究であった．研究結果はその後まとめて出版されており，その内容は砂鉄製錬のヤ金学的基礎と砂鉄に含まれるチタニゥムとバナジウムの化学および工業的応用に大別出来る．

砂鉄から鉄をつくる場合，ケイ酸，酸化チタンはスラッグとして除去される．この際，スラッグの融点を知る必要がある．岩瀬らの研究では酸化チタンを含むケイ酸塩スラッグの平衡状態図が検討されている．

まづ，化合物として，Perowskite, $CaO \cdot TiO_2$; Titanite $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$; Wollastonite, $CaO \cdot SiO_2$ の無機合成を行い，これを用いて平衡相図を作成した．

図2は $CaO \cdot SiO_2$-$CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ 系の相関係である．1340°C付近に共晶点があり，$CaO \cdot SiO_2$ 組成40%と仮定して概算すると TiO_2 21%, SiO_2 40%, CaO 39%となり電気炉で用いられたスラッグに近い組成となる．

Titaniteは融点が1382°Cと報告されており，この化

表2 砂鉄電気炉製錬スラッグ
(長谷川，八幡製鉄，昭和11年)

SiO_2	TiO_2	CaO	FeO	Al_2O_3
41.85	20.70	30.01	4.50	2.26
37.35	19.55	31.84	4.33	3.88
39.26	14.48	28.85	4.92	3.96
43.22	17.77	29.77	3.77	3.42

合物を含むスラッグは融体範囲が広く電気炉での操業に都合いいようと思われる．しかしながら，

$CaO \cdot TiO_2$-SiO_2 系の相図を検討すると $CaO \cdot SiO_2 TiO_2$ 組成融体の範囲はせまく，ケイ石の含有量で容易に析出がおこる．

MgO は CaO とほぼ同様な挙動な示すと考えられるので Al_2O_3 の影響について考察する．さきの titanite で TiO_2 を Al_2O_3 で置きかえられた形の化合物 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ があり，この組成の鉱石を Anorthite, 灰長石という．

この鉱石と titanite の二成分系相図も共晶型で titanite 62.5%, 1279℃ の共晶点がある．

灰長石とケイ灰石 $CaO \cdot SiO_2$ の二成分系もまた共晶型の相図となり $CaO \cdot SiO_2$ 57%, 1283℃ の共晶点を示す．図3にこの関係を示す．

図4には，これら化合物の三成分による相図を示すが $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$, 25%, $Cao \cdot SiO_2$ 37.5%, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 37.5% に共晶温度は 1240℃ である．

以上は岩瀬らにより，1932年から1937年の間に行われたもので，わが国のスラッグの研究として秀れたものであり，砂鉄製錬のスラッグ調整に指針を与えたものである．日本の砂鉄中の酸化チタン組成は 7～15% と一般に低く，さらに，この相図で $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ 50% のスラッグが得られたとしても，TiO_2 の含有率は 20% となりケイ酸塩系のスラッグでの濃縮は困難である．

4.2 岩瀬らによるチタン化合物の研究

砂鉄中に含まれるチタニゥム，バナジゥム化合物の応用研究も行われた．この中で四塩化チタニゥムの実験は後でのべることとし，酸化チタニゥム顔料の製造の基礎としての，チタニゥム硫酸溶液の加水分解の基礎研究について説明する．図5は 150℃ での TiO_2-SO_3-H_2O 系の平衡について検討したものである．この加水分解では

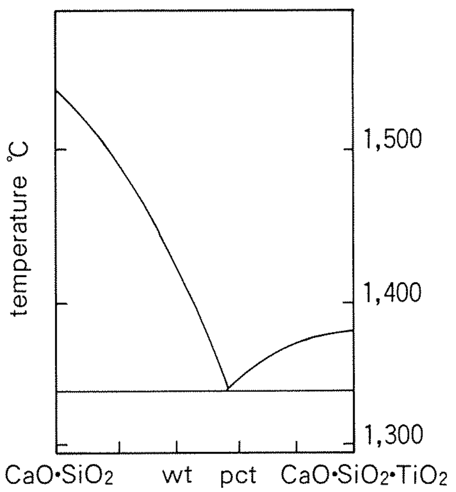


図2 ケイ灰石-ケイチタン酸塩の擬平衡図
（岩瀬ら，東北大，昭和16年）

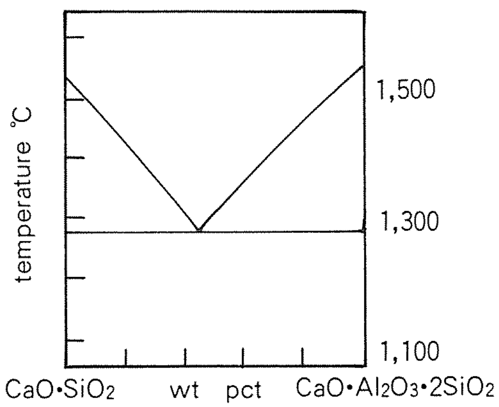


図3 ケイ灰石-灰長石擬平衡図
（岩瀬ら）

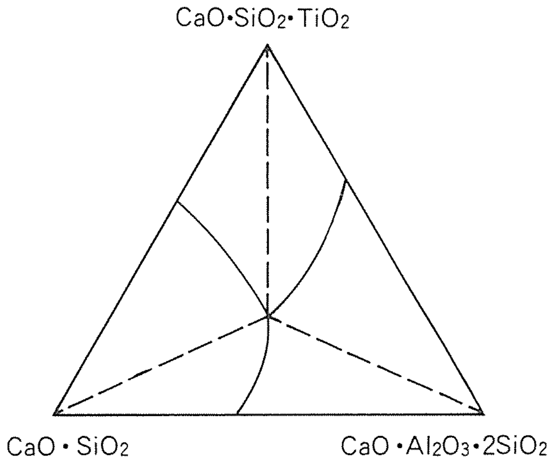


図4 ケイ灰石-ケイチタン酸塩-灰長石の擬平衡図
（岩瀬ら）

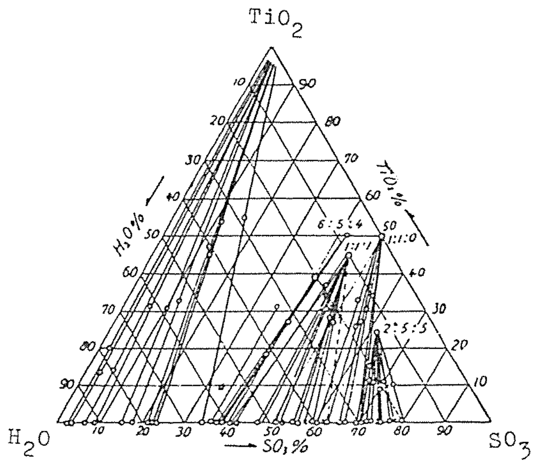


図5 硫酸チタニゥム溶液の加水分解
（岩瀬ら，1935）

硫酸チタニゥムと硫酸の濃度が問題であるが，硫酸濃度30％以下では沈殿物は TiO_2 に近くなり，その沈殿率も99％以上となる．100℃の加水分解も報告されているが150℃の方が明快な結果がえられており，これを説明した．

5. 1940年以前の金属チタニゥムの製造実験[12)]

すでに，ジルコニウムの稿でのべたが，1940年以前の時代ではチタニゥムの製造研究はジルコニウムの実験より，はるかに少ない．また，還元の際の原料としてジルコニウムの場合，ZrO_2 が多く用いられているが，チタニゥムの場合は，$TiCl_4$ が比較的多く用いられている．これはチタニゥム化合物の中で塩化物の化学が酸化物より十分に研究されていたかと考えられる．事実，$TiCl_4$ の生成反応は19世紀末に報告されている*．表3には，1940年までの主なチタニゥムの製造実験を示した．金属チタニゥムの製造法は大別すると次のようになる．

(1) $TiCl_4$の Na による還元 (2) TiO_2 の Ca による還元 (3) $TiCl_4$ の Mg 還元 (4) ヨウ化物の熱分解

$TiCl_4$ の Na 還元は古くから多くの研究者により行われている．初期の Na による還元は，Na の融点97.5°沸点880°，$TiCl_4$ の沸点136°，NaCl の融点801°であるので鉄製のボンベ中で行われた．これらの実験の中で Hunter によるものが有名であるので Na 還元法を Hunter 法というが，1940年以降の塩化物の Na 還元法とは異なっている．Hunter は1953年にその実験について回想している．1905年 Hunter は移民としてアメリカに渡り General Electric 社に職を得た．当時の電球には炭素フィラメントが用いられていたが，技術水準の高い GE 社の研究室では炭素フィラメントに代る高融点金属のフィラメントの開発が続けられていた．1906年 Coolidge のタングステンの焼結法も今日の方法は確立されていなかった．固体化および伸線の技術は未完成であった．この時代チタニゥムは融点が極めて高い元素と考えられており，Hunter は $TiCl_4$ の Na 還元実験を試みた．常圧で反応を行うと Na の表面に被膜が出来て反応が進行しないので，ボンベをつくり，$TiCl_4$ と幾分過剰の Na を装入して反応を行った．生成物をとり出し塩酸で洗い金属粒を採取した．最初のボンベの容積は100 cc で $TiCl_4$ 50 g，Na 25 g であったが，約10倍に拡大し $TiCl_4$ 500 g Na 245 g の規模の実験が行われた．さらに Niagara Fall にあった Titanium Alloy Mfg. Co. の協力で金属5 lb の製造実験が続いた．このような実験でえられる金属はいわゆる“regulus”で高温では加工性を示した．塊状のものを熱間で鍛造してロッドとして直接電流を通して融点を測定すると1800～1850℃の値となった．確認のため Bureau of Standard に測定を依頼した結果1795℃の値であった．電球のフィラメント材料として全く不適当で GE 社の幹部も Hunter 自身も失望しこの実験は中止された．

表3 金属チタニゥムの製造実験 (1940年まで) 主に Reine Metalle 1939 による．

1887	L. F. Nilson, O. Peterson: $TiCl_4$, Na
1910	M. A. Hunter; $TiCl_4$, Na in Bomb
1914	D. Lely, L. Hamburger: $TiCl_4$, Na
1917	E. Podszus: $TiCl_4$,Na
1925	R. A. Patterson: $TiCl_4$, Na
1930	W. J. Kroll: $TiCl_4$, Na Bomb (13)
1907	F. W. Perkin, L. Pratt: TiO_2, Ca
1937	W. J. Kroll: TiO_2 ($CaCl_2$, $BaCl_2$), Ca
1939	W. J. Kroll: $TiCl_4$, Mg
1925	A. E. van Arkel, J. H. de Boer: Iodide Process

(2)酸化物の Ca 還元は1907年の Perkin らの実験以来，1937年の Kroll の実験[15)]まで余り見当たらない．この実験では溶融塩浴中に TiO_2 と Ca の混合物をいれて還元反応を行うもので真空にたえる鉄製容器を用い，Ar を封入している．Hunter のころ，希ガスは Ramsay の研究室以外では存在しなかったが，1937年，Kroll の実験では使用出来た．さらに $CaCl_2$ と $BaCl_2$ の混合塩のフラックスは雰囲気による酸化の防止のため用いられたものであったが，熱伝導度がいいので反応系内の温度が均一となり，均質な金属粉末がえられる．その上 Ca と $CaCl_2$ には溶解度があり，フラックスの使用は高い Ca 活量での還元を可能とする．

反応後，酸洗浄により金属粉末を得，成型焼結すると高温では加工性のある金属が得られたと報告されている．

(3)塩化物のマグネシウム還元[16)]は今日の Kroll 様式の反応の原点になるものである．さきの Ca 還元法は Zr について主として行ったものであったが，この実験では $TiCl_4$ を用い，$ZrCl_4$ についての記述はない．$TiCl_4$ は $ZrCl_4$ に比べてとり扱いが容易であったからと思われる．図6に Kroll が最初に用いた実験装置を示す．石英管中に鉄製のるつぼがあり，Mo 板で内張りされている．この中に還元剤のマグネシウムをいれる．次に Ar ガスを封入し，上部の金属カルシウム片の間に電流を流し，ガス中の O_2，N_2 を除去する．高周波加熱で金属マグネシウムを溶解し，これに四塩化チタニゥムを滴下する．反応終了後，反応生成物は旋盤で削りとり，水塩酸で洗

*$TiO_2+2CO+2Cl_2=TiCl_4+2CO_2$ (1878)
$TiO_2+CCl_4=TiCl_4+CO_2$ (1878)
Encyclopedia of Chemical Reactions による．

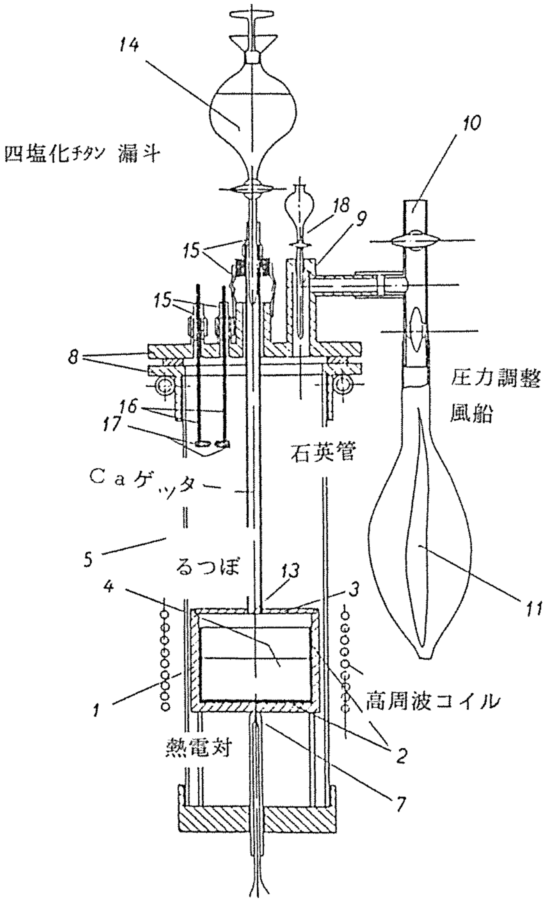


図7　ヨウ化物法の実験装置
(1926, van Arkel ら)

い，湿式で粉砕し，洗浄をくり返し，アルコールで脱水する．実験条件は

装入量 660 cc　$TiCl_4$，360 g　Mg；平均るつぼ温度 900°C，最高温度 1060°C；$TiCl_4$ は 110 分で添加．

収率 284 g Ti, 95.9%; Mg 1 kg に対し 0.79 kg の Ti が得られる．金属は粉末で得られるので最初は粉末冶金の手法で，後には小型のアーク炉でインゴットにする．

粉末冶金の場合は金属粉末を 5-10 t/cm² で圧縮成型し真空中で 1300°C で焼結する．アーク溶解の場合には水冷銅陰極とタングステン陽極の間に 35 V で 100 A の直流によるアークで溶解する．

この報文は 1940 年に発表されたもので，1939 年刊行の van Arkel の Reine Metalle には記載されていない．

(4) ヨウ化物の熱分解 van Arkel らは 1926 年にヨウ化物の熱分解法により冷間加工できる Zr, Ti の製造に成功した[17,18,19,20]．チタニゥムの四価のハロゲン化物は揮発性があり高温で熱分解して金属とハロゲンとなる．$TiCl_4$ $TiBr_4$ の分解温度は高いが，TiI_4 は 1000°C 以上

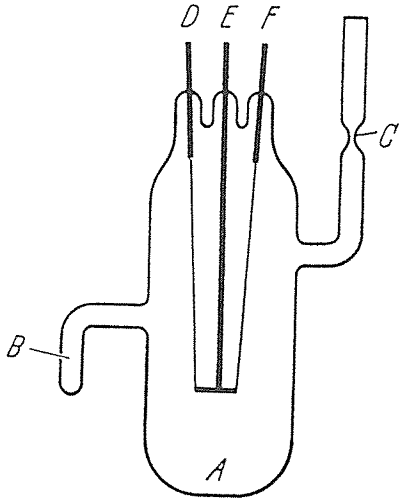


図6　Kroll が最初に用いた装置
(1940, Tr. Electrochem. Soc. 78，に発表したもの)

の比較的低い温度で分解反応が進行する．また低温では Ti と I_2 の結合反応がおこる．図7は初期の実験に用いられたヨウ化物法の装置でパイレックス製である．D, F はタングステン棒で，この間に 40 μ の W のフィラメントがある．粗の金属粉末を A に置き B にヨウ素をいれる．排気後，管球は 200～600°C の温度に保ち，フィラメントに電流を通じ 1000～1600°C に保つと，低部でヨウ化物が生成し，フィラメント上で分解が生ずる．40 μ 径で 0.25 A の電流で開始するが，4～5 mm 径では 200 A が必要である．この方法でつくられたチタニゥムは加工性があり 30 μ 径まで伸線が当時でも可能であったと記載されている．

以上，1940 年までの Ti の製造方法をのべたが，チタニゥムはジルコニウムと同様にヨウ化物法以外の方法では加工性のある金属はえられないと 1939 年に刊行された Reine Metalle に書かれている．

文　献

1) M. Dériběré: Le Titane et ses composés dans l'industrie, Dunod, Paris (1936).
2) K. Baedeker: Baedeker's Great Britain, Baedeker Publisher, Leibzig (1910).
3) レスリ，トマス：イギリスの田舎へ行こう，図書出版社
4) J. Barkesdale: Titanium, Ronald Press Co., New York (1949)
5) 須藤俊男：鉱物化学，共立出版，(昭和 18 年).

6) Bulletin of Statics relating to the Mining Industry of the Federation of Malaya, Department of Mines (1963)
7) 森山徐一郎：東南アジア研究, 6, 168 (1968).
8) 長谷川熊彦：砂鉄, 工業図書出版, 昭和 11 年.
9) 向山幹夫：鉄と鋼, 昭和 6 年.
10) 福田　連：鉄と鋼, 昭和 6 年.
11) 岩瀬慶三：砂鉄の研究, 科学主義工業社, 昭和 17 年.
12) A. E. van Arkel: Reine Metalle, Julius Springer, (1939).
13) W. J. Kroll: Metallwirtsch., 9, 1043 (1930).
14) M. A. Hunter: J. Metals, 5, 130 (1953).
15) W. J. Kroll: Z. anorg. allg. Chem., 234, 42 (1937)
16) W. J. Kroll: Tr. Electrochem. Soc., 78, 35 (1940).
17) A. E. van Arkel, J. H. de Boer: Z. anorg. Chemie, 148, 145 (1925).
18) J. H. de Boer, J. D. Fast: Z. anorg. Chemie, 153, 1 (1926).
19) J. H. de Boer, J. D. Fast: Z. anorg. Chemie, 187, 190 (1930).
20) J. D. Fast: Z. anorg. Chemie, 239,145 (1938).

講座

ミクロとマクロを結ぶ力学
I. 岩石の微視的変形・破壊挙動の観察

市川康明*

Micro/Macro Properties of Materials
I. Microscopic Observation of Rock

by Yasuaki ICHIKAWA

1. はじめに

物体の変形や熱伝導などの“一般力学挙動”を記述する理論は，Newton力学が成立する古典力学の範囲内では物理法則

- 質量剰損則
- Newtonの3法則（慣性の法則，運動量保存則，作用・反作用の法則）
- 熱力学の2法則（エネルギー保存則，エントロピー増大則）

に基礎を置いていることは，汎く知られています．これらの法則から導かれた巨視的な運動方程式や熱伝導方程式を解いて，物体内のひずみや応力，温度などが推定されます．しかしながら，個々の物体を細かく観察すると，多くの場合，様々な物質が非均質に混じり合っていることが判ります．これら実際の物質の微視的状態の観察と，その微視形態を反映した力学理論を提示することが本稿のテーマです．

力学が対象とする物質の種類は，気体・液体・固体の諸形態に亘り多種多様です．これら「変形する物体」の力学理論では，一次元物体（トラスや梁）であれ，二次元物体（膜構造や板，平面ひずみ・平面応力状態の固体，平面流れ），三次元物体（立体の固体，三次元流れ）であれ，基本的に「連続体」仮説が導入されています．すなわち，n次元（$n=1,2,3$）実数空間上に考えている物体と同じ形状を写像し（これを「形態（configuration）」と呼びます），この形態に対して上記の物理保存則を適用して微分方程式を導き，その形態の力学挙動を記述するのが「連続体力学」であり，「変形する物体の力学」です．

「連続体力学」とはこのように，実際の物体そのものではなく，実数空間の部分集合である形態の連続性に由来する力学という意味を持っています．構造力学を初めとした固体力学も流体力学もすべてこの連続体力学の範疇で理論が成立しています．

しかしながら，上述のように微視的レベルでは物質は一般に，結晶や亀裂，究極には分子や原子，素粒子に至

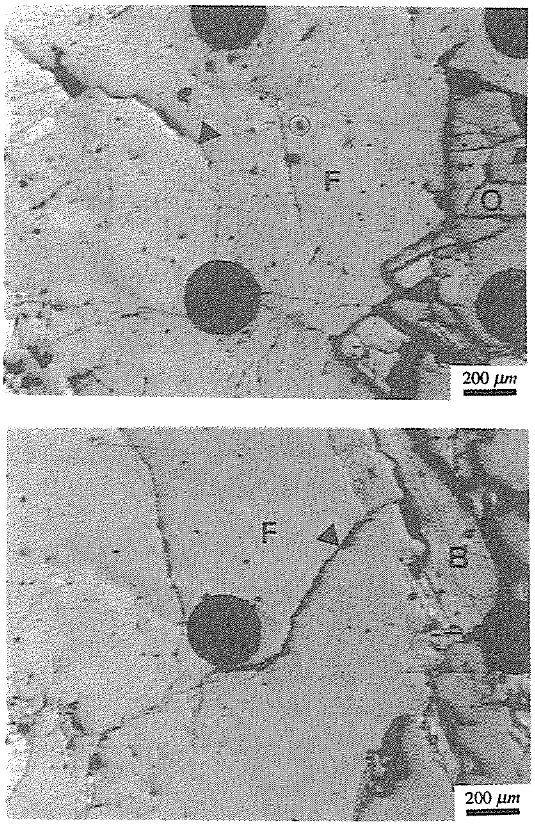


Fig. 1 Photomicrographs of granite.

*名古屋大学工学部地圏環境工学教室助教授
（昭46・資源卒）

るまで，非均質あるいは離散的な集合要素から構成されています．例えば **Figure 1** に示すように，花崗岩を顕微鏡で観察すると，石英（quartz: Q），長石（feldspar: F），黒雲母（biotite: B）の主要な 3 鉱物から構成されていることが判ります．なお，**Figure 1** 中の●印は写真撮影の位置評定に用いられた点です．この写真からはさらに，石英中には花崗岩生成時の冷却過程において生じた微小亀裂が多数存在していることが観て取れます．このような物質の微小構造特性はどのように「連続体力学」へ反映され，巨視的な力学特性が，表現されるのでしょうか．

完全にランダムな微視構造を有する力学理論を創ることは，‘見果てぬ夢’です．また，ペンローズ・タイル（例えば，一松 1995 参照）のような非周期構造体に対しても，その力学理論を構築するのは困難でしょう．繰返し出現する微細な内部構造（periodic microstructure）を有する物体を対象にして，マイクロメカニックス（micro-mechancs: Mura 1982）や均質化法（homogenization theory: Sanchez-Palencia 1980, Bakhvalov and Panasenko 1984）の理論が開発されているのが現時点の到達点です．これらの理論は，人工材料である複合材などの正確な繰返し構造を有する物体に対しては大いに有効です．これに対して，土や岩石などの自然材料は一見してランダムな微視構造を有しており，完全な繰返し構造を示すことはありません．したがって，上記の理論を完全に適用することはできませんが，土粒子や岩石鉱物の形状は‘統計的’に繰返し構造を有すると推定されますので，岩石を対象にして近似的に均質化理論を適用した例を示します．近い将来には，ピリオデックな内部構造の形状が確率的に表現されるマイクロメカニックスや均質化法が開発されるでしょう．

本稿では最初に，複数の鉱物からなる多結晶質岩である花崗岩の顕微鏡観察下における材料試験の結果を紹介します．つぎに，上で述べたように繰返し微細構造を有する物体の力学理論として均質化法を導入し，微細構造中の応力分布を推定する方法を示します．さらに，微細亀裂中を流れる浸透流の理論が，Stokes 流体に均質化法を適用することによって導かれることを示します．

2.　顕微鏡観察下における岩石の材料実験

Figure 2 に示した岩石試料圧縮試験装置を開発し，直方体に整形した岩質材料（**Figure 3**）を用いて圧縮試験中の岩石の微視的挙動を観察しました．岩石中の微細亀裂の発生・進展過程がこの実験によって経時的に観察されます．

2.1　実験の手順

供試体（**Figure 3**）は粗粒の花崗岩であり，成分分析の結果によると体重比で 36.5%の石英，56.3%の長石，7.2%の黒雲母から構成されています．密度は 2.58 g/cm³，空隙率は 0.83%です．供試体表面，珠に載荷面は平行度を確保して軸荷重が正しく載荷されるように，4/1000 mm の精度で仕上げられています．また，供試体表面は顕微鏡観察を容易にするために，1000 メッシュ以上で研磨加工されています．供試体裏面には **Figure 3 (b)** のように，軸方向とそれに直交する方向のひずみを計測するためにクロスゲージが接着されています．

実験装置（**Figure 2**）は，載荷部（loading unit），観察部（observation unit），記録部（data-recording unit）から構成されています．載荷部は詳細には **Figure 4** に示すようなセル構造に造られています．供試体はこのセル内の凹型の鋼性ブロックの上に置かれ，軸荷重が油圧ジャッキにより載荷されます．軸荷重の大きさは油圧の圧力を計ると同時に，載荷部の反力ブロックに貼られたひずみゲージによりチェックされます．

目視観察は実体顕微鏡（Nikon SMZ-U）およびテレビモニターを用います．実体顕微鏡では同軸照明装置と偏光装置により，供試体表面での反射偏光を観察します．なお，反射偏光を用いることにより，供試体表面でしか観察できないという欠点があるものの，通常光での観察と比較してより明瞭にクラックを認める事ができ，クラックの発生・進展の観察が容易になります．また，供試体破壊時の安全性を考えて，載荷部および顕微鏡から離れて観察ができるようにテレビモニターでの観察も可能となっています．

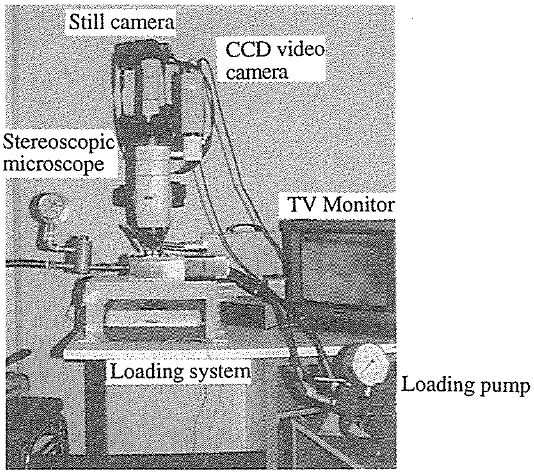
記録部は，写真機および CCD カメラ，8 ミリビデオレコーダーから成る画像系とデジタルひずみ変換器とパーソナルコンピュータから成る数値系の 2 系統からなります．画像系については顕微鏡に写真機および CCD カメラを装着し，前者により静止画像を，後者とビデオレコーダーにより連続画像を 1/30 秒間隔で記録します（ビデオによりリアルタイムの観行う一方，写真の方がより鮮明なため静止画像の撮影には写真機を用いています）．一方，数値系では，軸応力，載荷軸ひずみ，載荷軸と直交方向のひずみを記録しています．なお，ひずみゲージはデジタルひずみ変換器（東京測器 TDS-301）に接続されており，A/D 変換された値はコンピュータに取り込まれ，コンピュータの画面に即時的に表示されます．

2.2　実験結果

ここでは実験で得られた数値データと映像データの二種類を整理してクラックと応力－ひずみの値との関係，クラック観察についてまとめてみます．

2.2.1　応力－ひずみ関係

Figure 5 に本実験で得られた典型的なひずみ曲線を示します．この図は従来知られている円柱形供試体を用いた花崗岩の一軸試験の結果と同様であり，応力－ひず



Overview of experimental system

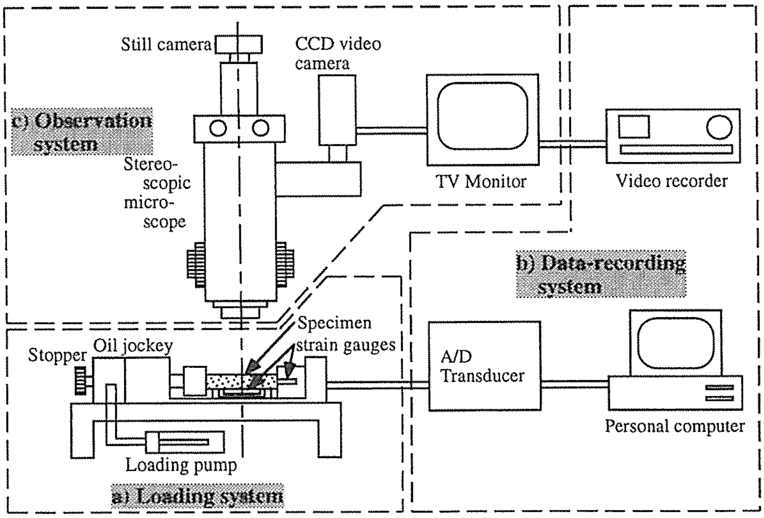


Fig. 2 Experimental system; a) loading unit, b) data-recording unit, and c) observation unit.

み曲線はいくつかの段階に分けて考えることができます．なお，以下では載荷軸応力を σ_1 として表すことにします．

まず，$\sigma_1 < 300$ kgf/cm^2 の第一段階では応力－ひずみ曲線は下に凸の非線形挙動を示しました．これは先在クラックが閉じることによって起こったと思われます．

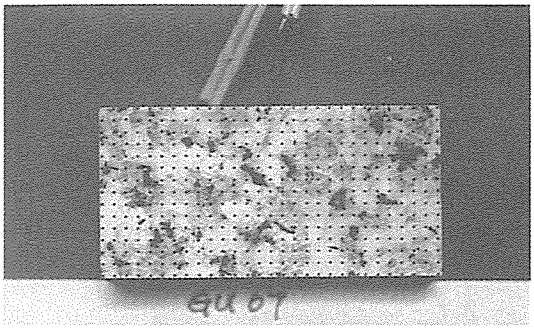
次に，$\sigma_1 < 300$ kgf/cm^2 の第一段階では応力－ひずみ曲線は下に凸の非線形な挙動を示しています．これは主に鉱物粒子の弾性変形によるものと考えることができます．

載荷がさらに進み，900 kgf/cm$^2 < \sigma_1 <$ 1400 kgf/cm^2 の第三段階では応力－ひずみ関係が弾性挙動から外れ，応力－ひずみ曲線は上に凸の形状となります．

最後の $\sigma_1 >$ 1400 kgf/cm^2 の第四段階では供試体の挙動は不安定になり，それぞれの供試体で異なった挙動を示します．すなわち，ダイレタンシーが顕著に現れて破壊する場合もありますが，全くその傾向を見せず弾性挙動のほぼ延長上で突然破壊する場合もありました．

2.2.2 全体破壊前のクラック観察

載荷前には無数の先在亀裂が石英中に観察されます（**Figure 6** の CrQ 記号）．また，石英中の亀裂に比べると数は少ないのですが，やや長めの丸まった先端を有する亀裂が長石中に存在します（**Figure 7 (a)** の CaF 記号）．石英中に亀裂が多いのは，石英の線膨張係数が長石のそれに比して大きく，花崗岩体が形成された時の温度降下により石英中に大きな引張応力が発生したことによります（Nur 他 1970：参考のために常温下における石英と長石の物性を **Table 1** に示します）．



Photograph of the granite specimen marked by illust-screen

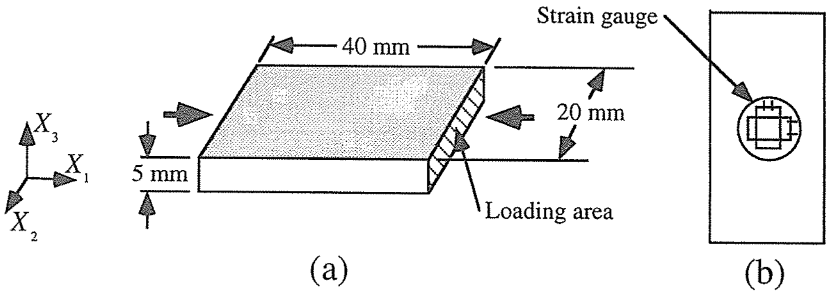


Fig. 3　Schematic diagram of specimen; a) dimensions of specimen and axis of compression (X_1), and b) location of strain gauge.

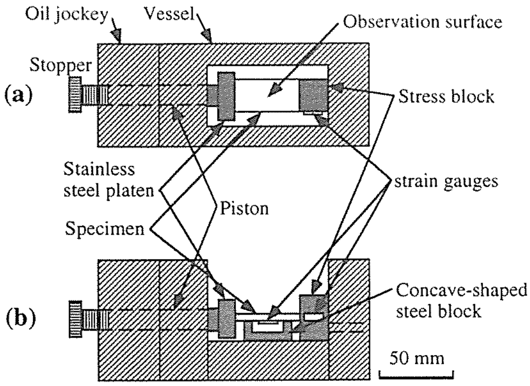


Fig. 4　Loading unit and a specimen setting.

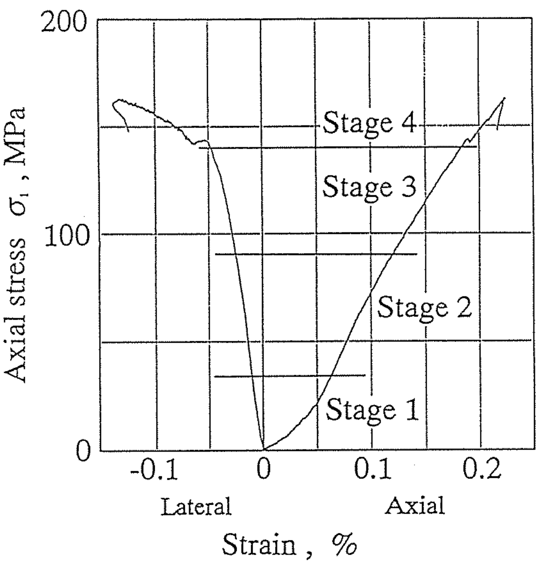
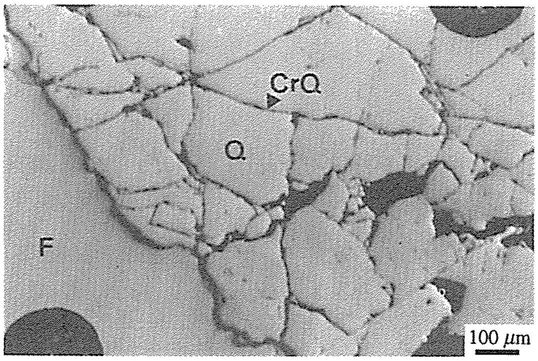


Fig. 5　Typical axial and lateral strain versus axial stress.

1)　マイクロクラックの発生および進展

以下に鉱物の基本的な組み合わせを挙げて，そこで起こるクラックの挙動の観察結果をまとめます．

1-i)　長石内部に石英が含まれる場合：**Table 1** に示すように花崗岩を構成する三種類の鉱物の中で石英が最も変形しにくいことが判っています．このため石英内では周囲の鉱物に引きずられる形で変形が生じ，粒内あるいは粒界で先在クラックが開口したり，新たな亀裂が生じます．このような理由により，載荷時の早い段階で石英の亀裂が変化します．一方，石英を取り囲む鉱物では，石英との接触面で変形を拘束される形となり，クラックが生じ難くなります．しかし，石英粒子内部の亀裂が一旦開口すると，その部分で石英が局所的に引っ張りに抵抗できなくなるので，石英粒内クラックと粒界を挟んで反対側の部分に引っ張り応力が集中し，外部の鉱物にも



← **Fig. 6** Photomicrograph showing that pre-existing intracrystalline microcracks (CrQ) are well developed in various directions in quartz (Q), but those in feldspar (F) are few.

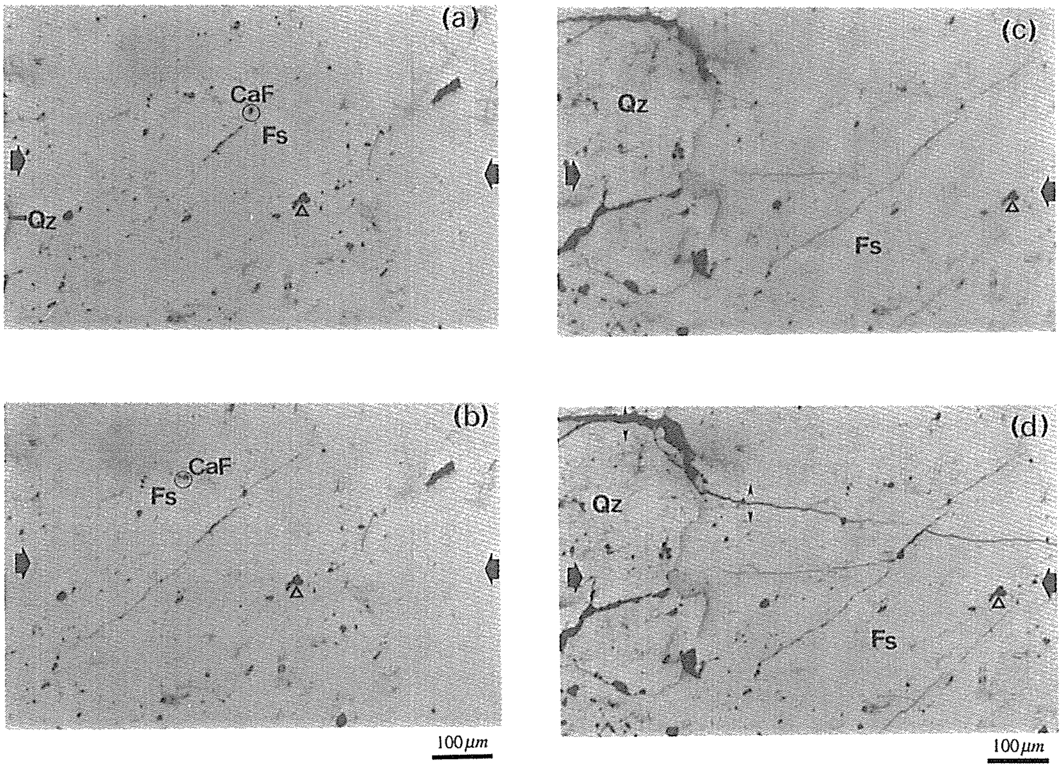


Fig. 7 Photomicrograph showing pre-existing microcracks and micro-damage propagation at a quartz (Qz)-feldspar (Fs) contact portion and by cleavage; (a) 0 MPa, (b) 30 MPa, (c) 50 MPa and (d) 80 MPa. Axial stress direction is horizontal, and the open triangle marks the same point on the four photomicrographs.

Table 1 Physical properties of constituent minerals of granite (Skinner 1966; Birch 1961; Brace 1965)

Minerals	$\alpha[\times 10^{-5}°C^{-1}]$	E[×GPa]	ν	K[×GPa]
Quartz (Q)	5.15	87.5	0.109	38.2
Feldspar (F)	1.45	69.6	0.299	42.9
Biotite (B)		76.6	0.200	42.6

α: thermal expansion coefficient
E: Young's modulus
ν: Poisson's ratio
K: bulk modulus

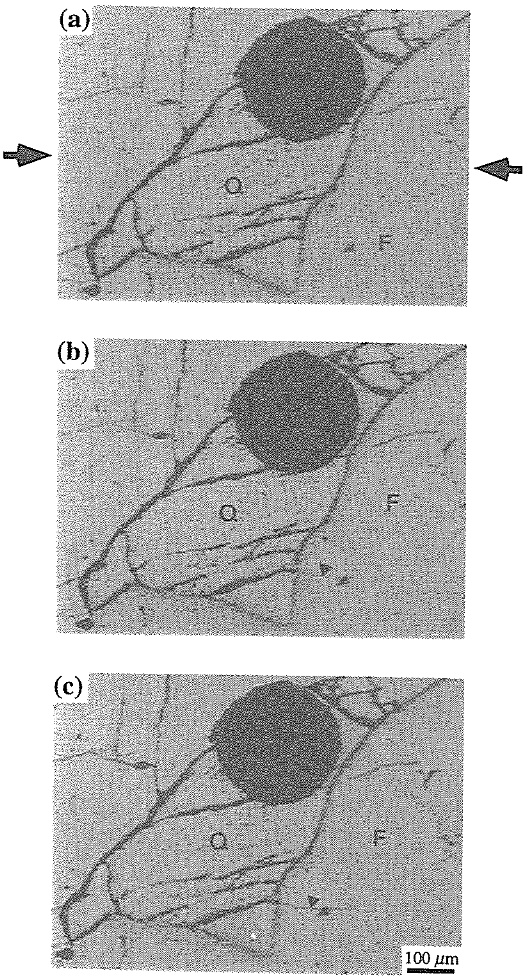


Fig. 8 Geometrical relationships between pre-existing micro-cracks and stress induced micro-cracks with increasing axial stress in the contact portion of quartz (Q) and feldspar (F); (a) 0 MPa, (b) 30 MPa and (c) 60 MPa. Large solid circles mark the same point on the three micro-photographs. Axial stress direction is horizontal.

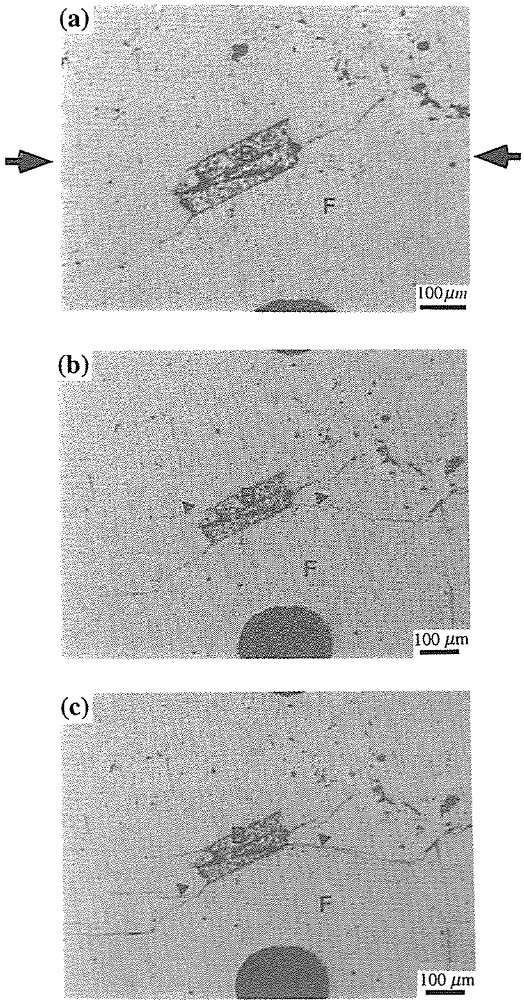


Fig. 9 Geometrical relationships between pre-existing micro-cracks and stress induced micro-cracks with increasing axial stress in the contact portion of biotite (B) and feldspar (F); (a) 0 MPa, (b) 37 MPa and (c) 45 MPa.

クラックが進展します（**Figure 7, 8**）.

1-ii) 長石内部に黒雲母が含まれる場合：この組合せの供試体に荷重をかけた場合，先の石英の場合と同様に弾性定数の大きい黒雲母に載荷軸方向と直交方向に引張りが生じます．このため，黒雲母のへき開が載荷軸方向と低い角度をなして存在している時，へき開間の摩擦力が弱くなり，載荷の初期段階からへき開に沿ってクラックが発生・進展します．このクラックは多くの場合，軸応力方向から 0～30 度の角をなしています．特に，黒雲母の隅角部には応力が集中しやすく，ここからクラックが発生し易くなります．このクラックが黒雲母内でいっぱいに広がったとき，長石へ伝播してクラックが進展してゆくことが観察されました（**Figure 9**）.

2) マイクロからマクロへの損傷進展

ここでは **Figure 10** を使って具体的にクラック進展の様子を述べます．載荷前の段階で，すでに岩石の全体には微小クラックが分布しています（**Figure 10 (a)**）．載荷方向は紙面内の水平方向です．載荷を開始すると，載荷方向と直角の方向のクラックは閉じてゆき，載荷方向に平行なクラックが発生します（**Figure 10 (b), (c), (d)**）．さらに載荷を続けると，同様に平行なクラックが多数発生します（**Figure 10 (e)**）．このように，微視的ク

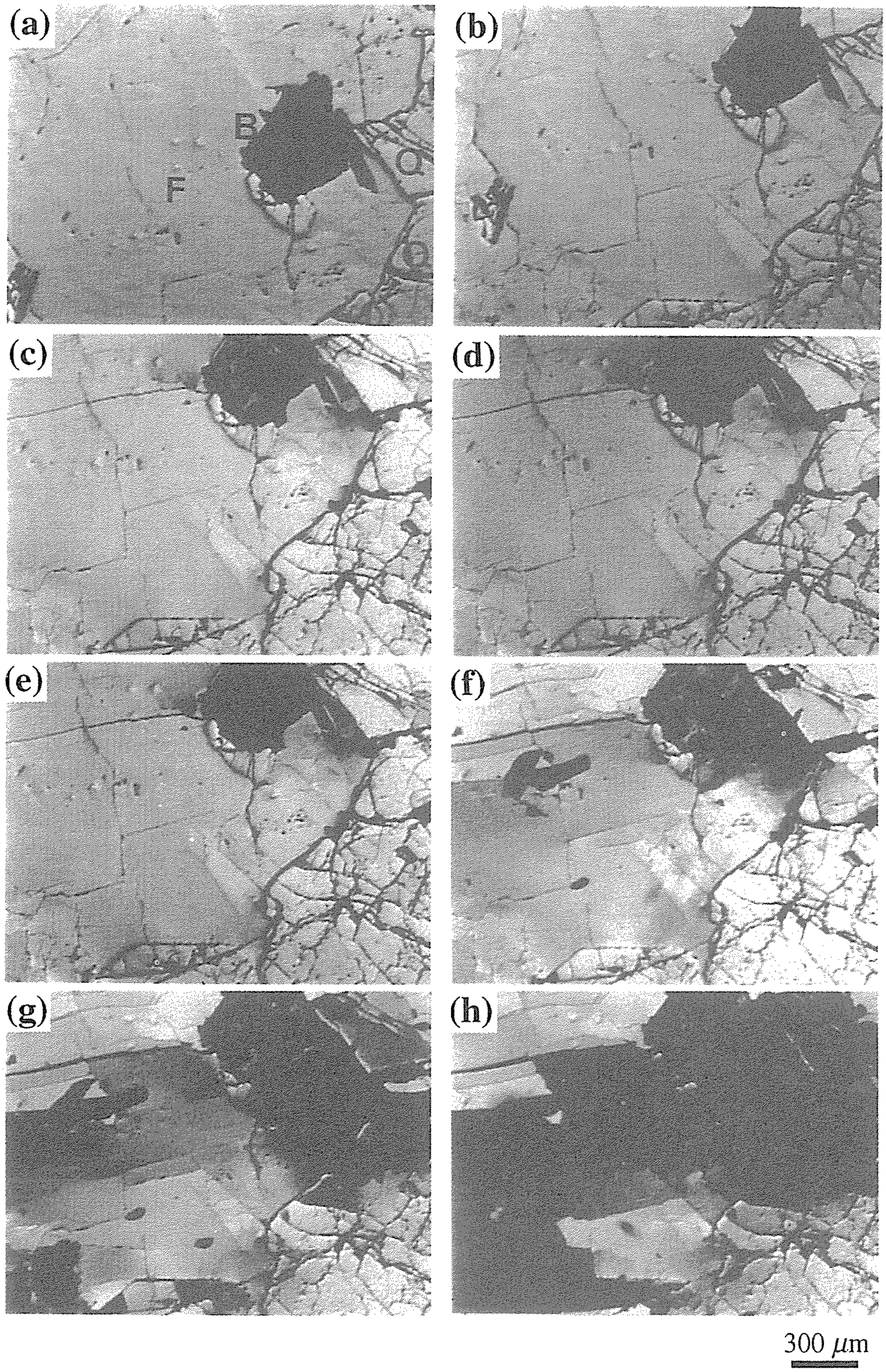


Fig. 10 Photomicrograph showing damage propagation of microscale to macroscale; (a) 0 MPa, (b) 49 MPa, (c) 118 MPa, (d) 140 MPa and (e), (f), (g) and (h) > 140 MPa. Axial stress direction is horizontal.

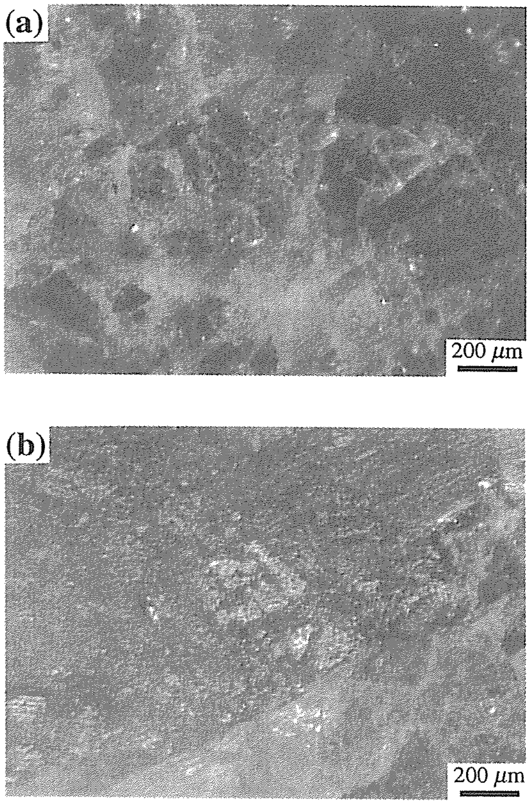


Fig. 11　Photomicrograph comparison of shear fault surface shapes due to (a) grain boundary microcrack and (b) cleavage microcrack.

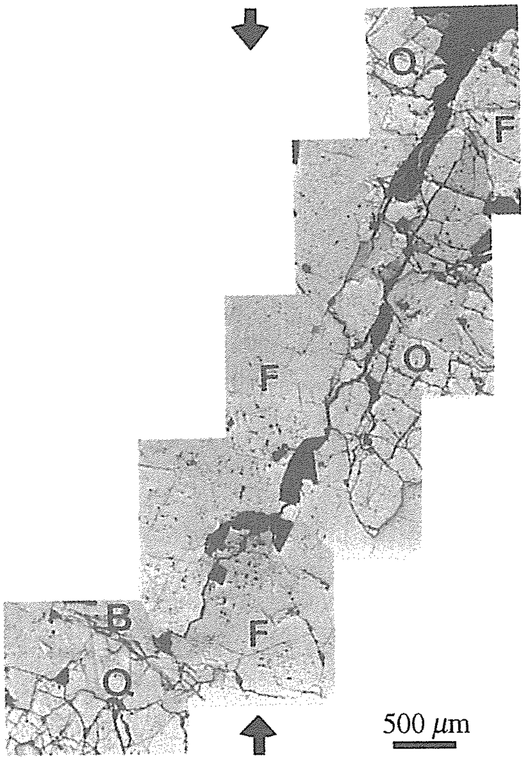


Fig. 12　Photomicrograph showing microcracks leading to shear faulting. Axial stress direction is vertical.

(a)-1. Before experiment　(b)-1. Before experiment

(a)-2. After failure　(b)-2. After failure

(a) Constant loading velocity　(b) variable loading velocity

Fig. 13 Schatches for observation of microcrack characteristics under constant loading velocity and variable loading velocity; axial stress direction is horizontal, and thick solid lines show falure lines.

ラックの進展が顕著になり，その数も増加します．この時，局所的な応力集中も顕著になり，結晶粒子が動く様子もみられます．なお，結晶の一部分が圧縮応力に耐えられず，供試体表面からはじき出される，いわゆる「山はね」と同様の剝離現象も観察されます(**Figure 10 (f)**)．さらに載荷を続けると，結晶全体にクラックが進展してゆき（**Figure 10 (g)**)，破壊直前にそれがつながることによって巨視的なクラック（幅 40 μm）ができ，全体破壊（破壊面幅約 2～4 mm）へと成長します（**Figure 10 (h)**)．

Figure 11 に示すように，クラック面の形状も各々の結晶や先在クラックの種類によって違いがみられました．すなわち，鉱物粒子の粒界に沿ってクラックが進展する場合は，鉱物粒子の角が破壊面に現れて激しい凹凸面を生じますが，供試体内部の鉱物のへき開面に沿って進展する場合は，なめらかな破壊面が現れました．このように，最終的なクラックの形態は内部構造や載荷状態の違いにより多様に現れます．

2.2.3　全体破壊後のクラック観察

本実験では供試体の全表面部分を写真撮影してあるので，それらをつなげてクラックの全体像が判り（**Figure 12**)，その写真から粒子および粒界，粒内に存在する微小クラックの状態を詳しく紙にスケッチすることができます．この様な作業を載荷速度一定の供試体と載荷速度変化の供試体について，実験前と実験後の計 4 パターンについて行ない，クラックの状態について観察を行いました．そのスケッチを **Figure 13** に示します．

参　考　文　献

1) Bakhvalov, N., and Panasenko, G. (1989): *Homogenization: Averaging Processes in Periodic Media*, Kluwer Academic Pub., Dordrecht.
2) Birch, F. (1961): "The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars, Part 2," *J geophys. Res.*, 66, pp. 2199-2224.
3) Brace, W. F. (1965): "Some new measurements of linear compressibility or rocks," *J Geophys. Res.*, 70, pp. 391-398.
4) 一松　信（1995）：「数学におけるかたち」，科学朝日，1995 April, pp. 18-22.
5) Mura, T. (1987): *Micromechanics of Defects in Solids*, 2 nd ed., Martinus Nijhoff Pub., Dordrecht.
6) Sanchez-Palencia, E. (1980): *Non-homogeneous media and uibration theory* Springer-Verlag, Paris.
7) Skinner, J. B. (1966): "Thermal expanssion," in *Handbook of Physical Constans*, ed. S. P. Clark, Mem. Geol. Am., pp. 75.

談　話　室

熱間工具鋼の熱亀裂について

岡　田　康　孝*

The Thermal Fatique of a Hot Working Tool Steel

by Yasutaka OKADA

1. はじめに

鉄鋼メーカーにおいては円高に連動した国際価格化への対応から，従来にない大幅な製品価格の合理化を進めている．その中で技術者・研究者が特に力量を問われるのは製造プロセスの合理化であろう．

今まで材料に関わる技術者・研究者は主に新製品の開発・製品性能の改良等に従事してきた訳であるが，このような事態に対応して材料関係者はもっと製造プロセスに関心を持ち自ら開発した製品について材料面からの合理化を進めることが重要である．

プロセスと材料との接点の一つにトライボロジーが上げられる．トライボロジーは英国のジョストが潤滑に着目し，これが省エネとして経済効果が大きいことを説き，トライボロジーとして新しい学問分野を提唱したことが最初である[1]．今までは主に塑性加工の分野として研究が進められてきたが材料面との連携により一層の進歩が期待できる．

ここでは，一つの例として当社で自動車用クランク軸等の熱間鍛造に使用している熱間鍛造金型を取り上げ，材料面からみた型寿命改善について取り上げ紹介したい．

2. 熱間加工工具に見られる損傷

熱間加工に使用される工具は加熱された素材からの熱伝導と加工中の素材の変形にともなう発熱によりその表面は急速に加熱される．ついで成形完了後は潤滑剤の塗布や工具表面の冷却のために一般的に急冷（水冷）される場合が多い．

このように短時間に加熱・冷却が繰り返されるため表面を起点とした種々の損傷を受ける．典型的な表面損傷の模式図を図1に示す．

2.1　熱履歴による損傷

表面は Ac 1 直下に加熱されると急速に軟化が進行す

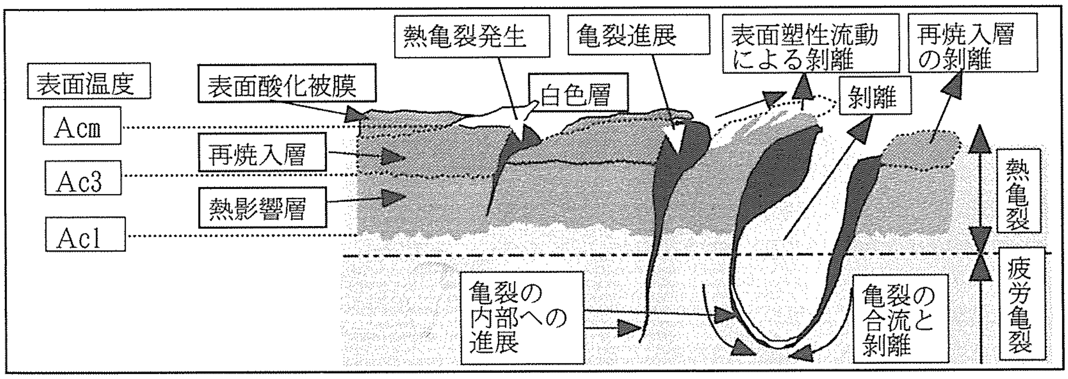


図1　工具の損傷形態

*住友金属工業㈱ 総合研究開発センター 鉄鋼技術研究所（昭44・金属加工卒）

る．さらにAc 3以上に加熱されるとオーステナイト化し，その後急冷で焼きが入り再焼入れ層が生じる．この部分では焼き割れが発生する恐れがある以外に硬化し脆くなるので，加工中に割れが生じ剥離する場合がある．

ダイス鋼等においてはAc 3直上でも炭化物は比較的安定で短時間の加熱では未固溶で残留し，硬化を軽減する場合もあるがAcm以上では炭化物は完全に固溶し白色層が生じて著しく硬化し，剥離を加速する．

2.2　塑性流動

工具材料の高温強度が相対的に低いか潤滑が不十分な場合には加工中に工具表面に塑性流動が生じ部分的にはむしり取られる場合がある．特に表面温度がAc1以上に加熱されると塑性流動は生じ易くなる．

2.3　熱亀裂と疲労亀裂

急速な加熱・冷却の繰り返しにより表面に大きい引張りおよび圧縮の熱応力が発生し，これと加工中の変形応力が重畳して工具表面に微細な亀裂が発生する．これが熱亀裂である．熱応力の変動は工具表面で最も大きく，内部に行くに従って小さくなるため，熱亀裂はある亀裂長さで停留する場合がある．工具に負荷される機械的荷重が大きい場合には一部の亀裂は進展する．

亀裂が十分に長くなると亀裂先端の温度は室温に近くなる．この場合亀裂は疲労破壊で進展し，ついには脆性破壊を生じて工具に大きい損傷を与える場合がある．従って工具の亀裂については熱亀裂の発生と疲労亀裂の進展の2種類を考慮する必要がある．

2.4　熱間工具損傷の支配因子と対策

図2に一般的な損傷形態-損傷支配因子-対策の関係

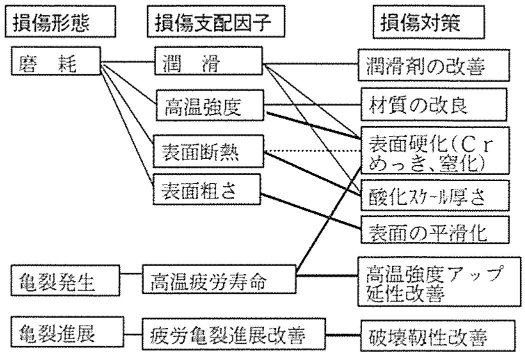


図2　工具損傷の支配因子と対策

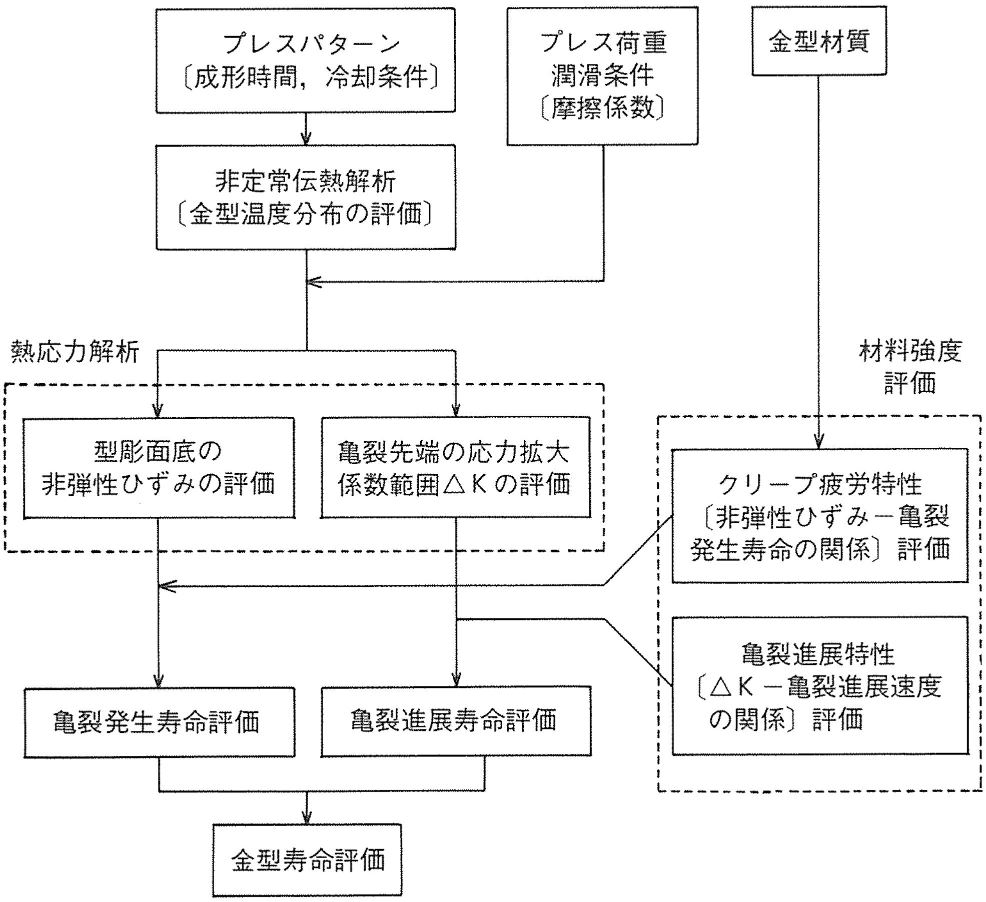


図3　金型寿命評価の手順

をまとめてみた．この中で摩耗については潤滑剤により改善される場合が多い．種々の表面硬化処理も採用されているが，筆者の見る限りあまり有効な方法が得られていないようである．この件については最後に述べたいと思う．

一方，亀裂は工具に深刻な損傷を与えるためこれを防止することは工具寿命改善に重要な課題である．熱処理技術協会では，熱亀裂の評価について3年に渡って検討を行ってきた[2]．その大部分は実機の熱亀裂を同材質の小試験片で評価するものである．材質間の相対評価には有効な方法であると考えられる．

熱亀裂を改善する方法としては高温強度の上昇，延性・靱性の改善が上げられる．しかしながら，材料設計からみると強度を高めると延性・靱性は低下する傾向があり，全てを改善することは難しい．具体的な改善には強度，延性・靱性の目標値が得られれば，材料設計が可能になる．以下にその一例について紹介する．

3. 熱亀裂発生と進展の定量的評価法

直列4気筒クランク軸用金型を例として，FEMによる工具表面の伝熱解析，応力解析と金型材料の高温クリープ疲労試験・疲労亀裂進展試験の結果を総合して，金型に生じる亀裂深さを計算し，実金型との比較を行った[3]．

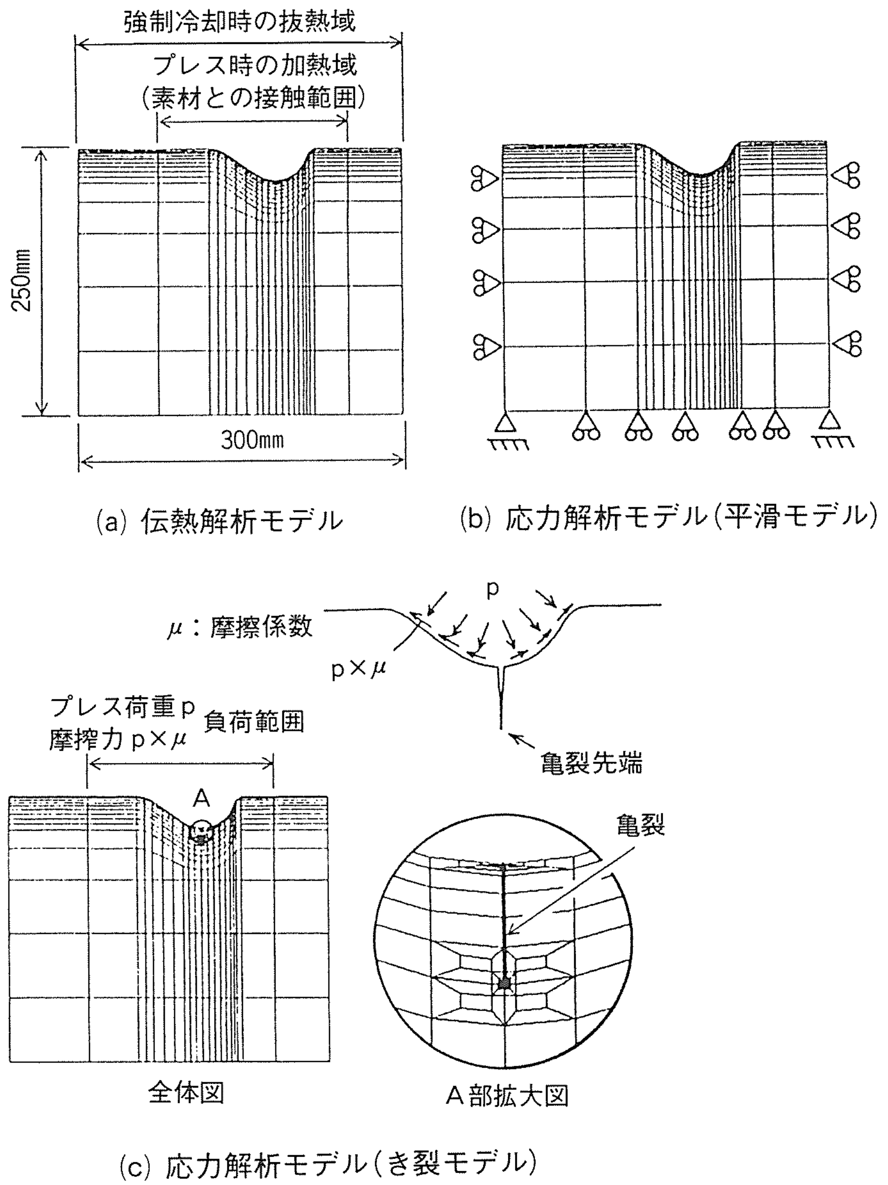


図4 FEM解析モデルの形状

図3は金型寿命評価のフローチャートを示す．また図4に解析に用いたモデルの形状を示す．

3.1 伝熱解析

図4 (a) のモデルを用い，加工素材（温度：1130℃）と金型との接触による入熱を熱伝達を考慮して計算した．なお，熱伝達係数は金型の実体測温からこれに合うように選定した．ついで，放冷・エアー冷却・スプレー冷却時の熱伝達係数を求めて，最終的に図5のような金型表面温度を得た．金型表面の最高温度は30本の鍛造後約680℃に達する．

3.2 熱応力解析

亀裂発生に対しては，図4 (b) の平滑モデルを用い，3.1項で求めた熱履歴にともなう相当非弾性歪み (ε_{In}) と相当応力 (σ) の変動量を求めた．σ は +800 MPa～−500 MPa の間で変動している．また，亀裂が発生した後は図4 (c) のモデルを用い，金型表面に588 MPaの等分布荷重を与え摩擦係数 (μ) を介して金型に負荷される荷重を設定した．図6に亀裂深さと応力拡大係数範囲 (ΔK) の関係を示す．特に μ 低下による ΔK の減少が大きい．このことは良好な熱間潤滑剤を開発すれば，金型に負荷される応力が著しく軽減出来ることを示している．

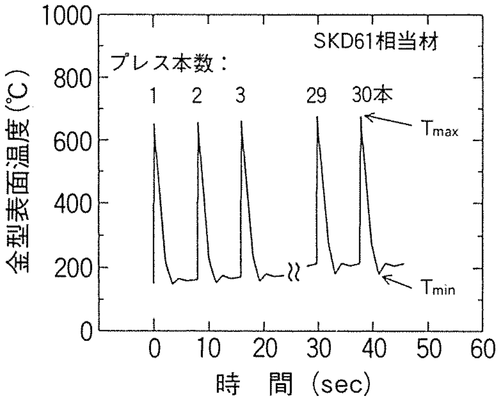


図5 伝熱解析による金型表面温度の計算例

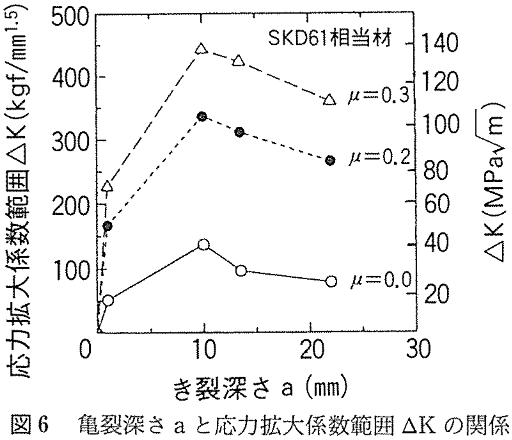


図6 亀裂深さ a と応力拡大係数範囲 ΔK の関係

3.3 亀裂発生寿命の評価

図3に示したように亀裂発生寿命は，実金型をベースにFEM解析から得た型彫面底の非弾性歪の評価と金型の高温クリープ疲労試験から求める（歪範囲分割法[4]）．

一例として，10ϕ の平滑丸棒試験片を用い，SKD 61 相当材のクリープ疲労特性を求めた．結果を図7に示す．図中の $\Delta\varepsilon_{ij}$, N_{ij} はそれぞれ非弾性歪範囲と疲労寿命を示し，i は引張り変形，j は圧縮変形に対応に対応する．c, p は疲労試験における変形モードを表し，c はクリープ変形を p は塑性変形を示す．図をみると cp タイプの歪波形すなわち引張り変形が低歪速度でクリープ変形を含み圧縮変形が比較的高歪速度で塑性歪のみの場合に疲労による亀裂発生寿命が短い．どのタイプの歪波形を採用するかは製造条件や金型形状によって決まる．ここでFEM解析で得た非弾性歪範囲から亀裂発生寿命を求める．

なお，実際の金型においては亀裂発生を厳密に測定することは難しい．ここでは便宜的に深さ1 mmに達するまでを亀裂発生寿命とみなし，平滑丸棒試験片の破損寿

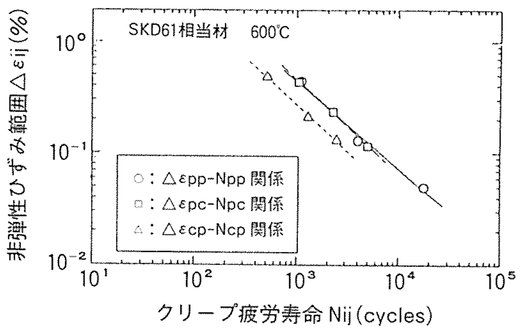


図7 SKD 61 相当材のクリープ疲労特性

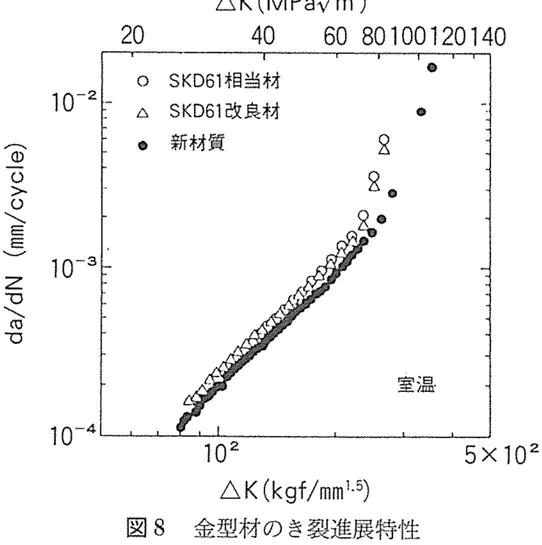


図8 金型材のき裂進展特性

命（亀裂深さ：約 5 mm）を亀裂発生寿命に換算した．

3.4　疲労亀裂進展寿命の評価

疲労亀裂進展特性はコンパクトテンション（CT）試験片を用いて求めた．図 8 は 3 種のダイス鋼の結果を示す．亀裂進展速度（da/dN）は応力拡大係数（ΔK）が小さい領域ではほぼ直線になり，材料間で大差がない．一方，ΔK が大きくなると直線から逸脱した da/dN は加速域に入る．重要なのは加速域に入る ΔK が材料によって大きく変動し，これが大略材料の破壊靱性に対応していることである．

図 6 に示したように FEM 解析から ΔK が亀裂深さ(a)の関数で表されるので，これと図 8 の結果を用いて

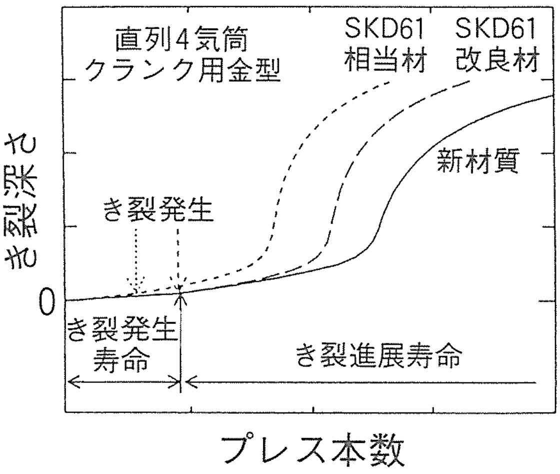


図 9　プレス本数に伴うき裂深さの変化
（寿命評価結果）

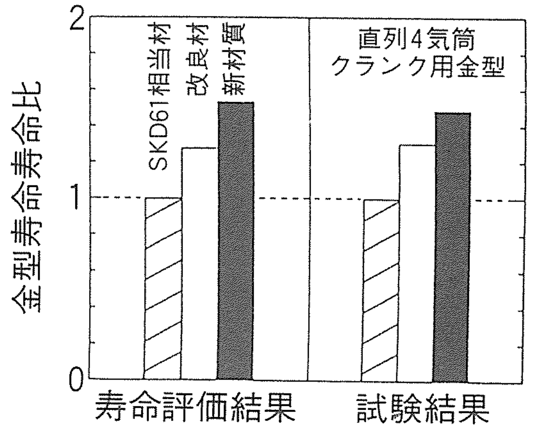


図 10　金型寿命評価結果と試験結果の比較

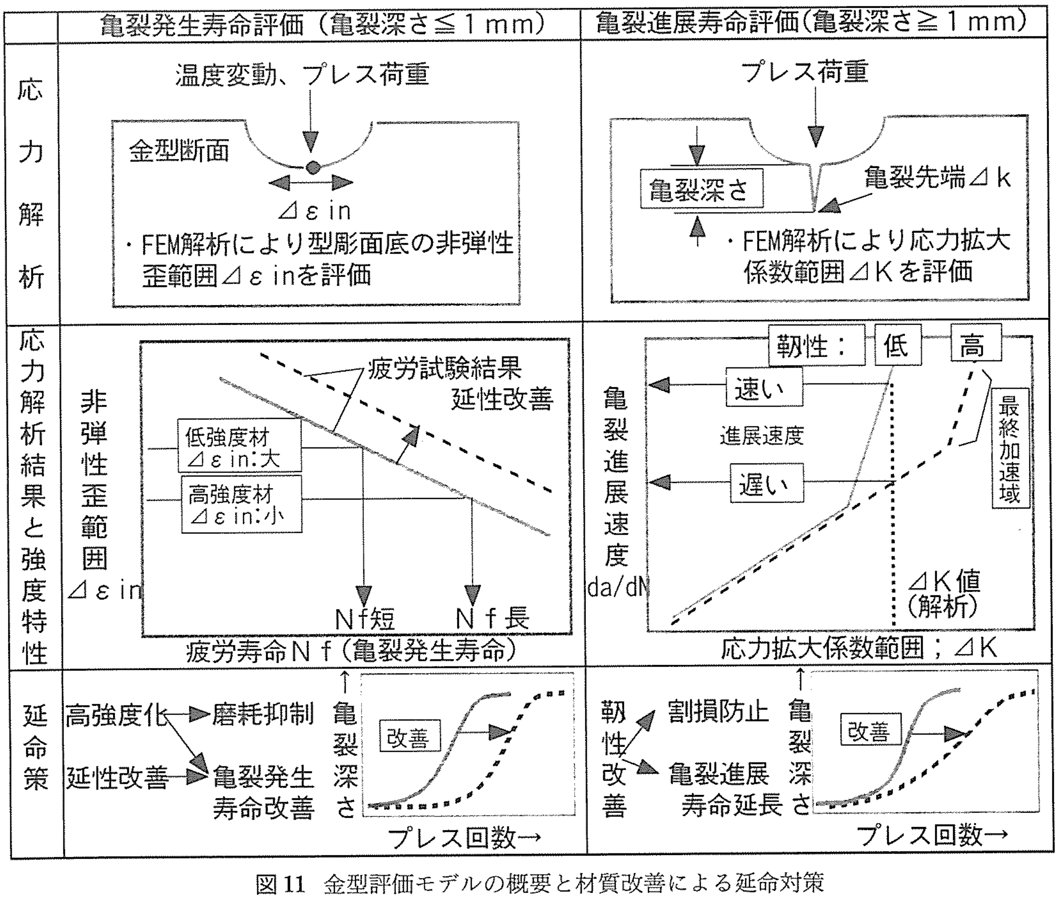


図 11　金型評価モデルの概要と材質改善による延命対策

繰り返し数にともなう亀裂深さの変化を評価する事が出来る.

3.5　寿命評価結果

上記の亀裂発生寿命と亀裂進展寿命の評価結果から，全繰り返し数での亀裂深さの変化が得られる．図9にその結果を示す．図から，SKD 61相当材に対して，改良材は亀裂発生までの寿命が改善されていることが分かる．また，新材質は改良材に較べて亀裂進展速度が遅くこれが寿命を改善している．

図10は計算で得た寿命評価結果と実際の金型寿命との比較を示す（ここでの寿命は，図9において一定の亀裂深さに達するまでの繰り返し回数とした)．両者は良く一致している．

4.　金型寿命に及ぼす材質の影響

以上に述べたように，製造条件（加熱・冷却履歴，金型形状，応力条件）と金型材質に関わる強度特性（亀裂発生寿命，亀裂進展寿命）が分かると金型寿命を予測することが可能となった．しかしながら，問題は今ある金型の寿命を改善するには強度，靭性，延性といった材質設計に直接関わる特性をどのように改良すれば効果的に金型寿命を改善出来るかである．

図11は亀裂初性特性と進展特性について，今までに述べた応力解析と強度特性試験から寿命を評価する方法に加えて，材料特性と延命策をまとめて模式的に示した．

亀裂発生を抑制するには非弾性歪範囲を相対的に小さくすることが必要で，これには高温強度を高めることが有効である．なお，高温強度の改善は摩耗の抑制にも効果がある．また，材料の延性を改善すればクリープ疲労特性が改善されるため同一非弾性歪範囲に対する亀裂発生寿命は改善される．

亀裂進展特性は ΔK の評価が重要である．これが加速域に相当している場合は破壊靭性を改善することによって大幅な寿命向上が期待出来る．

5.　ま　と　め

ここでは，金型の亀裂について応用力学的立場からの寿命評価と材料設計をドッキングさせ，金型の延命のための材料開発の指針を示した．

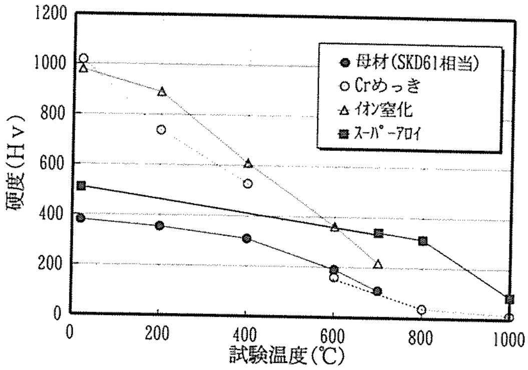


図12　表面改質による高温硬度の改善

しかしながら，高温強度を高めると延性・靭性が低下する場合が多く，3者を同時に満足させるには高価な材料を選択することが必要となる．場合によっては単一材料では最早答えが得られない場合も多い．

合理化を推進して行くには，安価な材料で寿命を改善することが強く求められており，新たな解決の切り口が必要となる．

図12は，その1つとして表面硬化処理の結果を示す．ダイス鋼に較べて窒化処理は延性が損なわれない場合は700℃程度の温度までは高温強度を安価に高める方法であることが分かる．しかしながら700℃を越えると窒化処理による硬化も効果がなくなる．図中に一例を示したように，高温強度が高く，延性にも優れるスーパーアロイに相当するような表面処理が必要となる．

苛酷な環境にさらされる金型や熱間工具には表面改質やFGM（傾斜機能材料）等のハイテクの導入に期待するところが大きい．

参　考　文　献

1)　角田和雄：摩擦の世界，岩波新書（1994)，165
2)　金型のヒートチェック研究部会，共同研究成果発表講習会：日本熱処理技術協会（H 7. 3月10日）
3)　宮原光雄，黒川八寿男，海野正英，岡田康孝：第45回塑性加工連合講演会概要集（1994)，29-32
4)　S. S. Manson: ASTM STP 520 (1973), 744

談　話　室

マンガン団塊の探査・開発

吉　田　秀　隆*

The Exploration and Development of Manganese Modules

by Hidetaka YOSHIDA

1. は じ め に

私は高校時代から山歩きとスキーが好きで，高校時代は専ら京都の北山へ日帰りで山歩きに出かけたものです．

大学に入ってからは冬休みはスキーに信州へ，時には北は北海道や東北地方までも足をのばし，また夏休みは北アルプスや南アルプスへと行動範囲が広くなりました．山歩きと書いたのは本格的な登山よりも山好きの仲間と山を歩くのが好きだったからです．

昭和42年に住友金属鉱山株式会社探査部に入社し，業務で日本国内はもとより，海外まで鉱山探査で年の内の3～4か月は出張していました．入社してからは山歩きが遊びではなく仕事の一部になりましたが，観光旅行ではめったに行けない海外の珍しい地域で壮大な景観に圧倒されたり，また多くの人々と仕事を通じて知り合いになりました．その頃の鉱山の物理探査は専ら電気探査が主で，カナダ，アメリカ，東南アジアからオーストラリアまで歩きまわっていました．特にカナダ北部にあるマクレアー，ムースホーンやクチョなどという全く人に知られていない鉱区で調査し，この時の調査が緒になってクチョー鉱山が発見され現在開発を待っている状況ですが，その一端に携わる事ができたのは忘れられない思い出です．

その後，人工衛生によるリモートセンシング解析技術の開発や深海底鉱物資源の探査業務を担当し，宇宙から太平洋・大西洋の深海底までが身近な世界になったような気がします．現在，深海底鉱物資源の開発に携わっておりますが，残された最大のニューフロンテイアである深海底鉱物資源とその探査についてこの誌をかりてご紹介したいと思います．

2. 深海底鉱物資源

日本は四方を海に囲まれ，世界第6位の200海里水域をもっています．特に，深海底にはレアメタルを含め無尽蔵の鉱物資源が眠っています．日本は鉱物資源のほとんどを海外に依存しており，これらの長期的な安定供給を確保するためにも深海底の鉱物資源の開発が脚光をあびてきました．

深海底鉱物資源のなかで，これまでに世界各国から注目されてきたのがマンガン団塊で，その存在は今から100年以上も前に行われたイギリスの探査船チャレンジャー号によって明らかになりました．直径1～15 cmの球状の鉱物が水深4,000 m～6,000 mの深海底の表面に賦存しており，Ni, Co, Mn等のレアメタルを豊富に含有しています．

1960年代，米・仏・独・加等の国々の調査が進み賦存状況が明らかになるにつれ将来の有望資源としてその経済価値が注目され始め，先進諸国が競って深海底鉱物資源に力を入れるようになりました．

深海底鉱物資源の開発には，高度な技術と莫大な資金が必要なため，西側先進諸国間では早くから国際コンソーシアムを結成し，各企業が独自で進めてきた技術開発や資金を持ち寄り，共同してマンガン団塊の調査開発に当たってきました．

調査を積極的に実施してきたのは米系4コンソーシアムの

OCEAN MINERALS COMPANY (OMCO):
　LOCKHEED Group
OCEAN MINING ASSOCIATES (OMA):
　USX Group

*深海資源開発㈱（昭38・鉱山卒）

OCEAN MANAGEMENT INC (OMI):
INCO Group
KENNECOTT CONSORTIUM (KCON):
KENNECOTT Group
フランス，インドおよびソ連の
AFERNOD　(仏)
THE DEPARTMENT OF OCEAN DEVELOPMENT　(印)
YUZHMORGEOLOGIYA　(ソ)
各グループです．

それではどうして太平洋の真中の，5,000 m もの深い所にある深海底鉱物資源の採鉱が注目さるのでしょうか．

まず，Ni，Co，Mn 等のレアメタルはハイテク材料として，超 LSI，レーザー素子，音響機器，航空機，原子力産業などで必要不可欠であり，今後その需要の急速な増加が見込まれます．

しかし，レアメタルの生産は政情不安定な特定の国に偏っており，価格変動も非常に大きく，ほとんど全量を輸入に依存している日本にとってその供給構造は極めて脆弱です．例えば，1978 年のザイール内乱では Co の輸出が 2 ケ月間停止し，価格は約 6 倍にも高騰しました．このため，備蓄による短期的な供給障害対策と陸上鉱床・深海底鉱物資源の探鉱開発や技術開発による中長期安定供給対策のレアメタル総合対策がとられてきました．

特に，マンガン団塊等の深海底鉱物資源には

・陸上資源に比べ，かなり高品位のレアメタルを含有する．
・賦存量が膨大である．
・原産国の政治情勢に左右されやすい陸上資源に比べて安定供給が可能であり，準国内資源として位置づけられる．

等の陸上資源にない特徴がありマンガン団塊の調査・開発の推進は非常に意義があると考えられています．

しかし，マンガン団塊の賦存する水深 5,000 m は水圧 500 気圧，水温 2～3°Cの環境にあり，開発には技術的に解決すべき問題が多く，多額の資金と長期のリードタイムを要する大事業ですので，1975 年以来，ナショナル・プロジェクトとして深海底鉱物資源の開発事業が推進されています．

3.　国連海洋法条約

今までの領海幅や漁業水域を主体とした海洋は深海底鉱物資源の出現によって新しい展開を迎えました．

国連は 1960 年代末に，深海海底は「人類の共同財産」との発想のもとに広大な海底の国際管理を図るという新しい深海海底制度を展開しました．

1973 年より 1982 年の長期にわたって開催された第 3 次国連海洋法会議の成果として，1982 年 4 月に国際海洋法条約・付属書及び関連決議が採択されました．日本は 1983 年 2 月に条約に署名し，1984 年 12 月までの署名期間に 159 ケ国が署名しましたが，米・英・西独は署名するに至らず，結果的に米系 4 コンソーシアムの参加を見ないまま，日・仏・ソ・印の国または事業主体が先行投資者となりました．

国際海洋法条約準備委員会が設置され，1983 年 3 月以降条約発効のための諸準備が進められましたが，米・英・西独は条約の諸規定を不満として条約に署名せず，特に米国は準備委員会にも参加しませんでした．この諸規定の改正がなければ，米国が条約を批准する可能性がないばかりか，条約に署名している他の先進国も米国の参加のないままに批准に踏み切るには躊躇をせざるをえない情勢となりました．問題解決のため，国連総長主催の下に，米国を加えた海洋法条約に関心をもつ諸国が参加して 1990 年より 1991 年末にわたり非公式協議が開催されました．

1993 年 11 月発効要件である 60 か国の批准が完了，1994 年 11 月国連海洋法条約が発効し，国際海底機構が発足しました．現在機構の組織作りが進められています．

3.1　鉱区の登録

1983 年から 1984 年にかけて 4 先行投資者は，インドはインド洋に，日・仏・ソの 3 国は，南太平洋のクラリオン・クリッパートンゾーン（CC 帯）に，先行投資者として鉱区の登録を申請しました．インドには重複問題がありませんでしたが，日・仏・ソ 3 国間は申請鉱区の座標交換の結果，仏・ソ間および日・ソ間に重複が確認されたため，重複を調整する交渉が開始されました．交渉の進展につれて，調整が困難になり，鉱区割り当て方式について修正を加えた「ニューヨーク了解」が 1986 年第 4 会期の準備委員会で合意されました．この了解に基づいて日・仏・ソ 3 先行投資者は調整交渉を重ね，インドは 1987 年 8 月に，また日・仏・ソは同年 12 月に正式に鉱区登録を完了しました．他方，重複の事実が判明したソ連と米系 3 コンソーシアム（OMI，OMA，OMCO）間の重複も並行的に解決されました．

その後，1991 年 3 月には中国が，また 8 月にはポーランド，チェコスロバキア，ソ連，ブルガリア，キューバの東欧グループが先行投資者として正式に鉱区登録されました．

3.2　日本の体制

1974 年深海底鉱物資源開発協会（DOMA）が設立され，国の委託による探査を実施するとともに採鉱・製錬技術の調査研究や海洋法の法制，経済的な研究が推進さ

れてきました．1982年，国連海洋法条約が採択され，深海底鉱物資源の本格的な推進を図るために，深海底鉱業暫定措置法が施行されるとともに，深海資源開発株式会社（DORD）が政府と民間48社によって設立されました．DORDはDOMAの調査業務を引継ぐとともに，深海底鉱物資源開発の推進役としてマンガン団塊の調査を初め，国の委託による海底熱水鉱床，コバルトリッチクラスト調査の実施，探査技術の開発および国際的資源開発協力を行っています．

一方，マンガン団塊の採鉱・製錬の技術開発は，1980年代の初めから政府主導のプロジェクトとして個々に進められています．

採鉱技術の開発では技術研究組合「海底鉱物資源開発システム研究所」において1997年に海洋総合実験を実施すべく実施海域の選定，実験計画，実験要領，実験システム等の検討が進められています．また，製錬技術の開発では1983年〜86年に工業技術院の特別研究として基礎研究が実施され，現在は金属鉱業事業団において「深海底鉱物有用金属の回収技術開発」として1989年から6か年計画で進められています．

4.　深海底鉱物資源の探査

今まで，マンガン団塊についての背景を述べてきましたが，ここで掲題の探査についてご紹介したいと思います．

マンガン団塊は深海のどこにでも賦存しますが，とりわけ南東太平洋にCC帯，あるいは“マンガン銀座”と呼ばれる高品位マンガン団塊の濃集域があります．そこでは日本を初めとして，米国・ドイツ・フランス・ロシアにより大規模な探査が行われています．DORD鉱区はCC帯の一画にあり，CC帯全域におよぶ調査から何段かの概査段階を経て的を絞り，さらに先行投資者間の調整交渉の後獲得したものです．鉱区の総面積は75,000 km^{2}でほぼ北海道の広さに相当し，最も近い港はハワイのホノルルで，最短1,500 km，最長2,500 km，また東京までは約8,000 km離れています．

調査は金属鉱業事業団の所有する探査専用船第2白嶺丸を借りて実施しており，その主要目は次のとおりです．

船　　名	第2白嶺丸
建 造 年	1980年
全長・幅・喫水	88.8×13.8×5.4 (m)
主 機 関	2,100 HP×2
	4翼可変ピッチ　バウスラスタ×1
主発電機	750 kVA　AC450V 60Hz×3
研 究 室	5室
収容能力	研究員24名　船員37名

4.1　調査機器

マンガン団塊の探査は海底面の観察，サンプリングおよび物理探査しか調査方法がありません．

先ず海底観察機器ですがテレビやカメラによる観察機器で次のものがあります．

・CDC (Continuous Deepsea Camera)
深海底観察用のカメラシステムで，海底面を真上から撮影する．100枚オーダーで間欠的に長時間撮影が可能．

・DTV (Deepsea TV)
テレビカメラを取付けた曳航体を海底付近の一定高さに保持して曳航し，マンガン団塊の分布状況の観察と自動解析を行う．

・CTD (Conductivity, Temperature, Depth)
海水の電気伝導度，水温，水圧を同時測定．

またサンプリング機器には次のものがあります．

・フリーフォールグラブ（FG）
ワイヤーを用いず，自重で海底に落下し，サンプルを採集後，錘を捨てブイの浮力で浮上するサンプラーでサンプル採取と海底面の状態の撮影

・ワイヤ付ウインチ巻上げ型サンプラー
スペードコアラー（SC）
　マンガン団塊と堆積物を乱されない状態で採取
ピストンコアラー（PC）
　コアチューブが堆積物に貫入，最長12 m採取可
オケアングラブ（OG）
　底質物サンプラー（サンプルは若干乱される）
ドレッジバケット（DB）
　海底面上にてバケットをワイヤーで引き，多量のサンプルを採集する．

物理探査は音響による探査が主体で次の機器があります．

・MBES (Multi-narrow Beam Echo Sounder)
水深の2倍の幅で観測し，海底地形をリアルタイムで等深線図を作成する．

・NBS (Narrow Beam Echo Sounder)
30 KHzの超音波を用いた音響測深機で高精度．

・PDR (Presicision Depth Recorder)
12KHzの超音波を用いた音響測深機．

・SBP (Sub-Bottom Profiler)
3.5 KHzの音波を用い海底面及び海底堆積層の音波に対する反射特性を測定する．海底面下約100 m程度までの構造等を調査する．

・N-SBP (Narrow Beam Sub-Bottom Profiler)
ビーム幅の狭い高精度のSBP

・MFES (Multi-Frequency Exploration System)
三つの異なった周波数（SBP, PDR, NBS）を用い，

各反射音圧から，分布密度，面積率を計測する．

・SSS (Side Scan Sonar)

海底面の微細な地形変化を広範囲に調査する機器

4.2　調査実績

国の委託による調査は，1975年から1987年までハワイ南東方海域のCC帯（幅約1,000 k m）の西経165°～123°間の東西方向約4,600 k mの範囲で，マンガン団塊の賦存状況を明らかにし，品位を把握して鉱床評価を行うとともに，探査技術の確立を図るために実施されました．また1987年DORD鉱区が登録されたため，1988年以降は探査技術確立のために同鉱区内で調査が実施されています．1975年から1994年までの実績は次のとおりです．

・調査面積　約3,930,000 km²

・運行日数　2022日

・調査方法　音響探査：

NBS PDR SBP MFES SSS MBES

サンプリング：FG SC OG DB PC

海底観察：CDC DTV

DORDの自主調査は委託調査で見い出された有望海域の鉱床評価を目的として，鉱区内およびその周辺で実施し，1983年以降の実績は次のとおりです．

・調査面積　約130,000 km²

・運行日数　482日

・調査方法　音響探査：

NBS PDR SBP MFES MBES

サンプリング：FG SC等

海底観察：CDC

5.　商業生産への展望

マンガン団塊の商業生産のためには，商業生産に必要な採鉱・製錬に関する諸技術の開発と，長期にわたる膨大な投資が必要です．今のところまだまだ不確定な状況ですが可能な限りの条件を設定した予察的な経済性評価はどうなるでしょうか．現在までマンガン団塊の商業生産に関する経済性評価は米国，フランス，およびオーストラリア等で発表されていますので，ここに商業生産への展望の参考として表1にご紹介します．

表1　マンガン団塊商業生産の採算比較

		米国内務省 鉱物政策調査局	海洋法 準備委員会	フランス GEMOND
年/月		1977/11	1986/7	1989/5
生産（万トン/年）		270	300	150
製錬方式		乾式	乾式・湿式	乾式・湿式
採鉱船		2	2	1
輸送船		64,000X6	70,000X3	60,000X9
輸送距離		2,000 NM	1,840 NM	9,000 NM
品位(%)／実収率(%)	Ni	1.40/90	1.33/92	1.37/96
	Cu	1.20/90	1.03/92	1.25/95
	Co	0.20/70	0.26/65	0.25/94
	Mn	28.00/80	26.80/44	30.00/85
	Mo	0.06/90	----	----
生産量 10^6lb	Ni	75.6	81.0	43.4
	Cu	64.8	63.3	11.2
	Co	8.4	11.2	7.8
	Mn	1,344.	999.9	841.5
	Mo	2.52	----	----
	Ni-換算 (%)	154.7 (2.86%)	189.2 (3.12%)	137.5 (4.34%)
金属価格 ($/lb)	Ni	2.40	3.25	3.66
	Cu	0.78	0.64	0.95
	Co	4.50	11.7	6.80
	Mn	0.42	0.18	0.29
	Mo	2.85	----	----
生産額（$10^6$$/年）		3710.0	614.8	495.0
建設期間	年	5.4	11	7
生産期間	年	22.6	20	21
建設費 ($10^6$$)	R/D	45.	171.0	282.
	探査	--	21.1	
	採鉱	145.	312.2	188.
	輸送		85.5	470.
	製錬	453.	860.4	
	計	643.	1450.2	940.
操業費 ($10^6$$/年)	探査	---	---	
	採鉱	37.	93.1	48.
	輸送	21.	26.5	36.
	製錬	104.	370.6	156.
	その他	13.	4.3	---
	計	175.	494.5	240
借入金	率%	50		50
	金利%	---	10.0	---
償却期間	年		20	10
償却費（$10^6$$/年）		29.9		157.6
利益	償却前(百万$)	196.1		250.6
	償却後(百万$)	166.2		93.6
DCFレート（%）		14.0:ROI	1.88:ROR	12.0:IROR
備考		建設費にはR/Dは含まない (換算値) 2,000lb/st 0.907st/mt	DCF ROR / Ni ($/lb): 18 6.15; 22 7.85; 26 9.52	パイロット5~10年 生産 10~20年 250 days/y 6.8FF/$

経済性の評価では，ただちに企業化するのは困難ですが，商業生産着手の時期を決めていくものとしては技術的諸問題の解決とともに，将来の資源需要動向，陸上の埋蔵鉱量，価格動向，あるいは海洋法条約の在り方等が大きくかかわってくると思います．経済の構造的な変化，政治情勢の激動，技術開発スピードと方向の見通しの不透明さを考えると現段階で将来への見通しを予測するのは困難ですが，確実に陸上の埋蔵量が減少し開発の対象が低品位へ移るため生産原価が増加する事と，全世界の消費量の増加による需給の逼迫から金属価格の上昇が予想され，マンガン団塊開発のための環境が整えられていくものと思います．

6. さ い ご に

深海底に眠る宝庫の謎は先人達の長期にわたる努力により，少しづつ解き明かされてきました．今や先進各国を越す水準の達しつつありますが，深海底5,000 mという環境のため，その開発には技術的に解決すべき問題が

多く，多額の資金と長期のリードタイムを必要とする大事業となるだろうと思います．このためにも今後とも深海底鉱物資源開発を引続き推進していく必要があると考えています．

京都の北山に始まり，世界の国々の，さらに宇宙から太平洋の深海底にいたる山々 (?) の歩きを通じて得たものは，一歩一歩目的に向かって着実に努力する事と，友達との和（輪）でした．私は残された最大のニューフロンテイアである海洋の仕事を通じて多くの人々の努力に感謝するとともに，マンガン団塊の商業化の夢が早く実現することを期待しています．

談 話 室

芸術における冶と丹 ー芸術と金属元素 (II)ー

松 田 勝 彦*

Coloration in Various Arts Achieved with Metallic Elements

by Katsuhiko MATSUDA

4. 芸術における丹

さて，次に丹の芸術の概観を試みる．既述の如く青丹を除けば丹には Hg 系，Pb 系，Fe 系の3種があり，Hg 系には HgS (朱)，Pb 系には PbO (黄) と Pb_3O_4 (赤)，Fe 系には α-Fe_2O_3 (赤，茶) と α-FeOOH (黄) の諸化合物がある．

PbO は密陀僧とも呼ばれ，密教や仏陀や僧と関係がありそうな名称であるが，中央アジア語の発音をそのまま当てた字で，仏教とは無関係とされている．PbO の黄色は電荷移動吸収によるが，その色は陰陽五行説で中央の色とされ，レイリー散乱に由来する太陽の黄色を表わしている．古代中国では五天帝の色が決まっており，東が蒼帝，南が赤帝，西が白帝，北が黒帝で中央が黄帝である．これらの五帝に対して，金属の色が対応しており，青金が Pb，赤金が Cu，白金が Ag，黒金が Fe，黄金が Au である．これらのうち Pb と Fe は実際の色とは異なるが強いて PbO の薄膜干渉で生じる青や Fe_3O_4 膜の黒を考えれば一応，辻褄は合う．4方向を守る動物は青龍，朱雀，白虎，玄武であり，中国の青龍刀，京都の朱雀地区，会津の白虎隊，豊岡の玄武洞などの名称として今でも残っている．南の赤帝の方角にあるのが赤道で，中国の皇帝は南向きに座るので天皇もその方式に従った．天皇が御所で座ったときの左が左京区，右が右京区になっており，その前で行われる相撲が東と西に分かれ，芝居が東西東西と幕を開けることになる．この中央の色である黄色が皇帝の色であり，一般人には黄色の使用が禁止されていた．西欧でキリストを裏切ったユダの衣の色が黄であった為，黄が好ましくない色とされてきたのは中国と対照的である．五天帝の中心の黄帝は太陽のシンボルであると共に， Au の色でもあり，黄河文明発祥の地である中原の地の黄土の色でもあるように思われるがこの黄土の黄色い部分は α-FeOOH である．天安門事件はまだ尾を引いており，米国の民主化要求は続いているが，その天安門の後方にそびえる故宮の宮殿建築に用いられている瑠璃瓦の黄金色は皇帝の色を象徴しており，その釉薬 (上薬) の主成分は密陀僧の PbO であり，微量の α-Fe_2O_3 が含まれている．その比率は PbO : α-Fe_2O_3 : SiO_2 = 153 : 4 : 51 である．その瓦とも関係の深い瑠璃廠は天安門の南側にあって今では高級文具街として栄えている．陶磁器の方では PbO は Pb_3O_4 と共に熔剤として鉛釉に用いられるが，大量に入れない限り，黄色に発色することはない．PbO は黄色でも PbO を入れた鉛ガラスが無色であるのと同じ理由である．SiO_2 に PbO を入れると Pb^{2+} は最初，網目形成イオンとして入り込み，PbO 添加量を増すと Pb^{2+} は修飾イオンになる．鉛釉薬を用いた陶磁器は数多いが，唐三彩が有名である．鉛釉薬の起源をめぐって西アジア説と中国説が対立しており，まだ決着がついていないようである．鉛ガラスの方では乾隆ガラスが有名であるが，この種のガラスは屈折率が高く，肌も美しいので現代の高級ガラス工芸にも用いられる．食器に用いる場合，Pb 溶出量が 4 ppm 以下に規制されている．光学レンズにも用いられるが，去年の夏 Pb の代わりに Ti などを用いたレンズが発表された．工芸の方では2重結合を多く含む乾性油としてのえごま油に PbO を混ぜた密陀絵が好まれ玉虫厨子などに用いられた．一方，Pb_3O_4 は七宝工芸の熔剤として用いられる他，HgS と共に絵具として，東洋画，西洋画のいずれにも用いられて来た．神社の朱塗りにも用いられてきたが，この朱塗りは中国宮殿建築の朱塗りの影響を受けているものと思われる．HgS が高価な為，主として Pb_3O_4 が用いられて来たが，α-Fe_2O_3 (加熱により粒度制御をして赤色にした紅殻) が用いられたこともある．今の神社の玉垣の色などは有機系顔料によることが多いそう

*成安造形短期大学 (昭43・冶金卒)

である．筆者が先日見た正倉院宝物の鉛丹はかなり黄色味を帯びており，Pb_3O_4の中に PbO が多く含まれているようであり，神社の塗装には使えない色であった．鉛丹は Pb_3O_4のことであるが，稀には Pb_3O_4と PbO の混合物を指すこともある．PbO や Pb_3O_4の合成は $PbCO_3$・Pb $(OH)_2$の合成と共に古代ギリシアですでに行われており，古くから存在していた丹である．

次に Fe 系の丹について述べてみる．紅殻格子でおなじみの木造建築用の塗料としてのベンガラ（α-Fe_2O_3）はオランダ語の Bengala のことであり，弁柄とも書くが，その名の由来はインドのベンガル地方から来ているとされる．ベンガル湾に面したオリッサ州は鉄鉱石の産地であり，カルカッタのタタ財閥は綿で始まり製鉄で伸びた財閥である．ちなみに，染料の藍を表わすインディゴもインドが語源とされる．日本の藍が山藍と琉球藍を除けばタデ科であるのに対して，インド藍はマメ科であり，染色性に秀れていた為，紀元前からギリシアなど西方諸国に輸出されていた．インジウム（In）の語源はそのスペクトルの色がインデイゴブルーであることから来ており，やはりインドが語源である．熱帯のラテライトは赤土の系統であるが，マレーシアは唐代に赤土国と呼ばれており，西マレーシア東部では鉄鉱石が採れる．これらの Fe 系の赤いものもすべて丹に含まれる．ベンガル地方に古くから伝わる打楽器の素材に α-Fe_2O_3と飯の煉ったものが用いられるが，現在，その伝統楽器作りで後継者不足に悩んでいるとのことである．α-Fe_2O_3が音色にどのように関係しているのかは不明である．岡山県の吹屋には昔，吉岡銅山があったが，その一帯では硫化鉄も採れ，1800 年代から硫化鉄の風化産物の緑礬（ローハ）$FeSO_4$を焼いてベンガラを製造し有名になった．今の同和鉱業㈱岡山工場は吹屋ベンガラの流れを受けついでいるように見えるが，FeS_2を用いて湿式酸化反応により Fe 系磁性材料と共にベンガラ等の色材も製造しており，S 元素からは H_2SO_4を製造している．江戸時代にはハゲ山防止の為に良材使用禁止令が出され，お上の目をごまかす為に良材の木目隠しにベンガラ塗装が流行したというが，この辺りの事情はアメリカ住宅でのペンキ塗りとは異なる．

建築の方では α-Fe_2O_3がベンガラ塗装以外に赤レンガ，赤壁，装飾石材，瓦，庭石にも登場する．京大の土木系の建築などで保存されている赤レンガの色の原因は α-Fe_2O_3であり，Fe^{3+}イオンに伴う配位子場の禁制遷移による弱い吸収帯と電荷移動の許容遷移による強い吸収帯の混じったものにより色が出ている．後述のベンガラの粒径制御ともからんで，条件によってはすばらしい赤色になる．α-Fe_2O_3は和風建築の紅壁や大津壁（黄〜赤色）にも用いられ，大石蔵之助にゆかりがあるとされる祇園一力の壁にも用いられている．茶室の外壁には銹壁が好まれるが，これは壁土に Fe 粉と NaCl を混入したものであり，点状に銹が発生する趣を尊ぶ．

円高のせいで建築用装飾石材としての輸入天然石ブームが起って久しいが，その中でも古来西欧でブレッチャーと呼ばれ，日本で更沙と呼ばれて珍重されて来た大理石は $CaCO_3$の中に Fe 系の丹が網目状にしみ込んでいて美しい．

北陸等の多雪地では浸透水の凍結による割れ防止の為に α-Fe_2O_3系釉薬が用いられることがあるが，この瓦にも地味な美しさがある．

庭石の方では明治以後，鞍馬石が流行し，今ではもう名石が採れなくなってしまったが，風化分解により表面に α-Fe_2O_3 の茶を生じたものが尊ばれており，これも丹の芸術の一例である．室内観賞用の水石や盆石の中で有名なものに佐渡などで採れる赤玉石があり，これは微粒 SiO_2 結晶の集合体である潜晶質のメノウの中に α-Fe_2O_3 を含んだものであるが，これも丹の芸術に入る．赤玉石は書道の硯としても珍重されているが，硯の場合には色が良いだけではダメで，石の中に含まれる鋒鋩，すなわちギザギザの凹凸が必要となる．

一方，書や東洋画では落款が押されるが，印肉には古来 HgS の丹が用いられて来た．この HgS の朱色はバンド間遷移による発色である．印材の高級品は Fe 系の丹を含んだ田黄と HgS の丹を含んだ鶏血という 2 種のロウ石であり，鶏血はどぎつい色で余り日本人好みではないが，田黄は透明な飴色ですばらしい色をしており，これも丹の芸術に含まれる．

さて，最近チリのイースター島のモアイ像が日本の協力によって赤帽子を被る本来の形に修復される様が TV ニュースに出た．この赤帽子の材質は赤色凝灰岩であり，α-Fe_2O_3で赤色が出ている．赤帽子の意味は謎であり，性器崇拝説などがあるが，これもまさしく丹の石像彫刻の芸術であろう．

絵画の絵具として α-Fe_2O_3とその 1 水和物である α-FeOOH が西洋画，東洋画ともに広く用いられており，東洋画では α-Fe_2O_3は赭または代赭と呼ばれ，α-FeOOH は黄土と呼ばれる．赭に代をつけるのは山西省代県で名品が採れる為である．これら Fe 系の丹は泥絵具とも言い，Cu 系などの岩絵具と区別している．西洋画ではチューブ入りの絵具が市販されているのに対して，東洋画では画家自身が顔料粉末をニカワに混入するという作業をしなければならない．これらの顔料は粒度によって色が変るが，Fe 系泥絵具では粒度制御の済んだものが市販されている．例えば α-Fe_2O_3は熱処理による粒度制御を行うが，600℃では粒径 0.1 μm で黄色，800℃では粒径 0.2 μm で赤色，1000℃では粒径 0.5 μm で紫赤色となる．黄土を焼いても赤色の絵具が得られ，ベンガラを焼いたものと化学的に同じものになるが，こちらの方は赭と呼ばず朱土と呼ぶ．Fe 系の赤色顔料は一般に赤丹（あかに）と呼ばれる．これに対して Cu 系の岩絵具は青丹

（あおに）と呼ばれ岩緑青（孔雀石）$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$や岩群青（藍銅鉱）$(CuCO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$を指しているが，市販の高級品は塊状であり，粉砕後，水ひ（アンドレアセンピペットと同原理の沈降法）で粒度分けを行った後，熱処理による調色を行う．通常画家自身が磁器あるいは鉄器に入れて加熱を行ない，目で見て調色を行うが，冷却後色が明るい方に変化するので慣れが必要となる．銅器かアルミ器を用いれば熱伝導度が良いので加熱時に見えた通りの色になる．この原理は最近発売されたAl製解凍板と同じ原理であるが，このことを知らない日本画家も多いようである．青系や緑系の絵具は粉末でも市販されているが，安物は色ガラスの粉か染色した方解石（$CaCO_3$）の粉である．これらの岩絵具は既述のように青丹と呼び，丹とは言わない．本来の丹であるHgSに関しては，東洋画では岩絵具の辰砂を粉砕したものを朱と呼んでいるのに対して，乾式法で合成したHgSを銀朱と呼び，水銀朱とは言わない．HgSはα-HgSが朱色，β-HgSが黒色である．水溶液中では微粒のβ-HgSが生成されるのが通常であるが，濃厚KOH水溶液中で湿式合成をするとα-HgSが得られる．東洋画では岩群青が高価な為，安価な代用品が用いられることもあり，浮世絵では輸入品のプロシアンブルー（ベレンス）も用いられた．北斎の有名な絵，神奈川沖浪裏（荒波と富士山を描く）が我国でのプロシアンブルーの使用初めではないかとされている．このプロシアンブルーはFe^{3+}イオンと$Fe(CN)_6{}^{4-}$イオンの反応で生じる青色の不溶性沈澱であり，条件によって組成が異なる．ちなみに，このプロシアンブルーは青インクや青写真にも用いられて来た．一方，虎目石（クロシドライト）を粉砕した岩絵具は銹金茶と呼ばれるがFe^{3+}イオンで色が出ており，これも広義の丹に含まれる．

西洋画の方ではFe系の丹のうちα-Fe_2O_3を焼いた赤をヴェネチアンレッド，α-FeOOHを含む通常の黄土のことをオーカと言い，黄土とほとんど同組成でMnO_2を少し含み褐色がかったものをシェンナと呼ぶ．イタリー，トスカーナ地方のシェンナ産のものが良質である．シェンナよりもMnO_2やMn_3O_4を多く含み，褐色の強いものをアンバー（umber）（キプロス島産が良質）と呼ぶ．同じアンバーでもamberの方は琥珀のことであり，カタカナで表記すると紛らわしい．なお，黄土のことをレスとも言う．$FeCl_3$水溶液に$Ca(OH)_2$を加えて得た黄色の沈澱は京大の昔の廃液処理産物の１種であったが，これも絵具として用いられ，マルスイエローと呼ばれる．コンクリート詰めのマルスイエローなどはまだ教室地下の工作室の横に放置してあるのだろうか？ちなみにマルスは火星の色から来ているようであるが，火星の土を分析したところ，Fe酸化物が多く含まれていることがわかり，赤土や黄土が多いとされている．これはまさしくFe系の丹であり，火星の火の色の原因の１つとしてFe系の丹を指摘する研究者も多い．以上の洋画絵具としての丹はそのままで用いる時にはraw，焼いて用いる時にはburntと区別するが，マルスイエローを焼いた場合にのみマルスレッドと呼ぶ．これらの丹をそのままで用いたり，焼いたりして黄，茶，オレンジ，赤，赤紫などの色々な絵具が作られる．

さて，洋画の方でFe系の丹をよく用いた画家としてゴッホをあげることができる．ゴッホは代表作ひまわりを見てもわかるように黄色にこだわったが，絵具を10種位しか用いなかった画家としても有名である．ドラクロアが34種の絵具を用いたのと対照的である．ゴッホの丹の系統の絵具にはイエロー・オーカ（黄土，ロー・オーカ），ブラウン・オーカ（バーント・オーカ），レッド・オーカ（バーント・オーカ），バーント・シェンナ，バーミリオン（HgS）があり，アンチモン酸鉛の黄絵具も併用している．ゴッホは最後まで黄色にこだわり，パリ北方のオーベルの黄色の麦畑でピストル自殺したと推定されている．

陶磁器工芸の方では備前焼，信楽焼など茶色の焼物は数多いが，ほとんどがFe系の丹の色と考えてよい．紅志野では美しいピンクが出ているが，これもFe系の丹である．明ではα-Fe_2O_3の微粒子を800℃で焼いて赤絵と呼ばれる焼物を作ったが，その中でも特に志賀直哉の小説の題名にもなっている万暦赤絵が有名である．この赤絵にあこがれ，独自に柿の赤色を出そうとして苦心し，燃料不足で垣根の板まで燃やしてついに柿色を出すのに成功するという逸話で語られるのが柿右ェ門である．歌舞伎にもなっているが，微粒子のα-Fe_2O_3を用い燃料不足にして比較的低温（800℃）で焼くというところがミソらしい．柿右ェ門に関しては高田利夫氏（京大化研の元所長で旧金属加工学教室から岡山大へ移った高田潤氏の父君）の論文が先駆的である．柿右ェ門の焼物は鍋島藩のドル箱的存在であり，磁器の製法の企業秘密も守られていたが，工人の１人副島勇七が瀬戸に秘密を漏らし処刑されるという事件もあったらしい．瀬戸で有名なものに黄瀬戸があるが，青磁を作ろうとして還元に失敗し，黄色の焼物を作ってしまったと言われている。これが，今ではブランドとなり，黄瀬戸として名前が通っており，黄色の原因はα-Fe_2O_3である．黄瀬戸の逸品は一般の博物館には展示していないが，器の内側が緑がかったものだとされている．何らかの原因で少しだけ還元雰囲気になり，Fe^{3+}イオンがFe^{2+}イオンに還元されたものであろう．Cu^{2+}イオンが用いられている可能性もあるが，まだ研究が行われていない．なお，黄瀬戸には，$CuSO_4$を併用する黄瀬戸丹礬釉もあるが，黄瀬戸の逸品の緑がかったものは$CuSO_4$が原因ではないように思われる．失敗を成功に結び付けたところはシャンパニュー地方の発泡ワインの成立過程とよく似ている．ボルドー，ブルゴーニュ両地方の様に発酵条件に恵まれず，どうしてもCO_2の除

去がうまくいかないので開き直って強制的に2度発酵による発泡ワインを作ってしまった．シャンパニューと言えば今，イヴ・サンローランが香水名シャンパニューをめぐってワイン業界ともめている．いわゆる宮沢りえのリンゴジュースのコマーシャルでおなじみのスッタモンダというやつである．ブドウ栽培に適していないノルマンディー地方でスッタモンダのリンゴからアップルワインが作られ，シードルと呼ばれているが，これもワインのとれない土地の苦肉の策であろう．サイダーの名称はシードルに由来するが，シードルを蒸留するとカルバドスになり，イングリットバーグマンの名画，凱旋門でこのアップルブランデーが有名になった．とにかく，瀬戸，シャンパーニュ地方，ノルマンディー地方共に失敗にもめげず名品を作り上げたのには脱帽である．さて，本論に戻るが，明の赤絵は西欧で人気があり，安定輸出が続いていたのに，明末の動乱で輸出が止まり，柿右ェ門の方に西欧からの注文が入ってきた．この為，柿右ェ門の名品が西欧に数多く流出し，1昨年の柿右ェ門展で西欧から初の里帰りを果した焼物も多い．

これらの他に α-Fe_2O_3系の焼物として特筆すべきものは台湾功夫茶（クンフチャ）で用いられる朱泥，紫泥の茶器であろう．功夫茶は台湾で今，爆発的に流行している茶道で，日本の茶道の刺激を受けつつ中国人らしく，味本意の茶道を確立したとされている．台湾独自に品種改良された柳のように長い茶葉で淹れる包種茶は，湯を足していっても出がらしになりにくく，一度飲むとその香りと味が忘れられない．発酵度は緑茶0%，包種茶20%，ウーロン茶50%，紅茶100%であり，発酵度20%というのは日本人の好みに合う．名品の包種茶には100gで200万円という驚くべき値がつく．飲んだ後，朱泥や紫泥の器に水分が入り込んで行き，器が乾いたようにみえて，素焼の杯で酒を飲むのと同じ趣がある．紅殻焼成のところで粒度と色の関係を述べたが朱泥が800°C，紫泥が1000°Cで焼成した紅殻の色と似ている．丹の焼物としてはこの他に古代ギリシアの陶器である赤絵があり，赤と黒で描くが，その赤も α-Fe_2O_3である．ちなみにセラミックスの語源はギリシア語のケラモスに由来し，ケラモスとはアテネ北西郊外の地名ケラメイコスで採れる赤色粘土のことで，ギリシア赤絵の原料であった．

焼物の方ではFe系の丹がそのまま用いられずにFeの価数を変えて現れることもある．α-Fe_2O_3やα-FeOOHをCOガスで還元するとFeOになるが，この青緑色が青磁の色である．Fe^{2+}イオンの配位子場吸収で青緑色になるものには青磁の他に宝石のアクアマリンやカンラン石やブラッドストーンの緑の部分，貴石である軟玉の翡翠の緑（硬玉の方はCr^{3+}イオンによる緑），一升ビンのうす緑や窓ガラス破片の断面の緑，絵具に用いられる緑土（テルベルトとも言い，Fe, Mg, Al, Kを含むハイドロシリケートである海緑石に近いもの），青石と呼ばれる緑泥片岩の庭石などがある．博物館で見る青磁の名品には灰色を帯びたものや黄緑色のものが多く，FeOがα-Fe_2O_3に戻ったものか，焼成時の還元が不十分な為に灰色や黄緑色になったものかは不明であり，現代の陶芸家がいくら努力しても出せない色もある．青磁の色がソフトで気品を持つためには乱反射を起す為の細かい泡が入ることが必要とされている．釉薬にCや$CaCO_3$や$MgCO_3$が入っていると余分のガスが閉じ込められることになり，いい色が出るとされる．

一方，焼物ではα-Fe_2O_3やα-FeOOHを1250°C以上で熱分解してFe_3O_4（黒色）とO_2を生成することも行われる．炉から取出して急冷するとO_2ガスが釉薬から放出されてしまい瀬戸黒などの黒一色の焼物になるが，MgOなどを添加して粘性を上げ，泡を閉じ込めると油滴のようになり，油滴天目と呼ばれる．鎌倉期に中国へ留学した禅僧の修業先が天目山であり，日本へ持ち帰った茶碗を天目と呼ぶようになった．この山は安徽省と浙江省にまたがり，山頂に2つの池があって天をにらむ目の様であることから天目山と命名された．油滴天目の特殊な場合が耀変天目であり，泡の境目がくっきりせず，青色系の虹色が現れて大変美しい．薄膜干渉とBiが原因と言われているが，諸説紛々の状態で再現も不可能であり，詳しいことがわかっていない．TVなどで現代作家による耀変天目の再現が報道されることがあるが似て非なるものであり，本物にはとうてい及ばないらしい．最高の耀変天目は信長の死と共に本能寺の変で失われてしまったが，中国人の作った名品が中国には存在せず，今では世界中で日本に4点だけ存在する．3つが国宝で1つは重文であり，三菱財閥の岩崎家の静嘉堂のものが最高とされる．

Fe系の丹は化粧品としてもよく用いられ，オークル系化粧品と呼ばれており，ナチュラルメークとして関東の方で人気がある．関西でピンク系化粧品に人気があるのと対照的である．オークルはオーカ（黄土）のフランス語であり，化粧品ではフランス語が好まれるようである．顔に塗る材料としての絵具が顔料の本来の意味であり，化粧上手は顔という限られたギャンヴァスに絵を描くのが上手な芸術家とも言える．化粧品に入れるパール剤は普通，雲母の上にTiO_2膜をつけて干渉により真珠色を出し，マイカチタンと呼ばれているが，TiO_2膜の代わりにα-Fe_2O_3膜をつける場合もある．この場合には丹の化粧品ということになる．アイライナーやアイブローでは黒色顔料としてカーボンブラック（C）やマグネタイト（Fe_3O_4）を用いるが，このFe_3O_4も丹の化粧品の変形である．化粧の歴史をたどればネアンデルタール人のムステイエ文化の丹色信仰に遡るとされ，日本の埴輪化粧に見られる目や耳や口のまわりの赤化粧と共に魔除けであったと推定されている．古事記や山城風土記に見える丹塗りの矢も丹色信仰と関係がありそうである．古代エ

ジプトではアイラインやアイブローのメークアップにコールと呼ぶ化粧品を用いており，コールにはSb化合物の他に α-Fe_2O_3や α-FeOOHが含まれていて，ヘマタイト（α-Fe_2O_3）製のコールツボ（化粧品容器）も見つかっている．オゾン層が壊れてしまった今日ではU.V. ケア商品と共にカーマインローションは女性の必需品となっている．このカーマインローションは日焼け後の肌につける化粧水で，ZnOと α-Fe_2O_3が含まれている．ZnOは細胞の活性化剤であるが，α-Fe_2O_3の作用は不明であり，これも丹の化粧品と言える．

宝石で丹に関係のあるものとして，ブラッドストーンがあり，和名を血石と言う．3月の誕生石でメノウの一種であり，青緑色に赤の斑点がある．前に述べたように青緑色は Fe^{2+}イオンによるが赤色は α-Fe_2O_3の為であり，ブラッドは古代インド語のtangそのものである．ブラッドストーンの別名はヘリオトロープで太陽を呼び戻す石の意味であるが，花にもヘリオトロープという香りの良い花があり，この花の香をまねた合成香水がフランスから我国に初めて輸入された．夏目漱石の小説，三四郎の中でマドンナの美禰子がこの香水をつけて，謎の語ストイレシープをつぶやいたのを思い出す読者も多いだろう．6月の誕生石は真珠であるが，真珠はアラレ石型の$CaCO_3$に5%のコンキオリンという有機物を含んで層状を成していて，光の干渉でパール色を出しており，イミテーションには前述のマイカチタンを用いる．Fe^{3+}イオンを多く含む海水中で真珠養殖をすると Fe^{3+}イオンを取り込んで黄真珠になり，Fe系の丹の芸術品となる．11月の誕生石トパーズのイミテーションにシトリントパーズというものがあり，これも丹の宝石に入る．これは色の悪い紫水晶を加熱したもので Fe^{3+}イオンにより黄色になる．ちなみに紫水晶では SiO_2中の Fe^{3+}イオンが γ線により Fe^{4+}イオンと e^-に分かれ，この e^-が結晶中に留まって色中心(カラーセンター)になり，光吸収が起って紫色に発色する．

さて，最近若者の間で石の流行が起っており，幸運を呼ぶ石としてラピスラズリからムーンストーンに変わり，今では水晶がパワーストーンとして人気がある．去年からは，原石に穴をあけ，ペンダントにするというのが流行している．信じるものは救われるという効果を医学の方でプラシーボ効果と呼んでおり，偽薬効果と訳されていて，脳内モルヒネ（β-エンドルフィン）と関係があるそうであるが，石のお守りの流行もこの効果と関係があるのかも知れない．これらの石のうち，ムーンストーンは和名を月長石と言い，長石の一種で $NaAlSi_3O_8$で表わされるが，ここに含まれる Fe^{3+}イオンでクリーム色に着色しており，これも丹の芸術に含まれる．

さて，1昨年の夏，スピルバーグの映画ジュラシックパークで恐竜ブームが起った．1億8千万年位前のジュラ紀の恐竜の血を吸った蚊が琥珀に閉じ込められていて，DNA分析をするところから物語が始まるが，大部分の琥珀はもっと後の4千万年位前のものである．バルト海沿岸のカリーニングラードが有名な産地であり産出量世界一を誇るが，日本の久慈などでも採れ，硬玉翡翠と共に勾玉に使われて来た．針葉樹の樹脂の化石なので昆虫や小トカゲが含まれることもあり，交尾中の昆虫が閉じ込められた珍奇な琥珀も実在し，コレクターの垂涎の的となっている．琥珀の中には赤琥珀と呼ばれるものがあり，その赤色の原因はFe系の丹である．珍しい琥珀であり，西太后の寝室の玉すだれに用いられていた．電子を指すエレクトロンという語はギリシア語から来ており，もとは琥珀のことであった．ネコの毛に琥珀をこすりつけると帯電し，ネコの毛がプラス，琥珀がマイナスとなる．古代ギリシアでは琥珀の静電気を利用して，糸つむぎのゴミ取りを行っていた．

染色におけるFe系の丹の役割は大島紬において見られる．奄美大島に生える車輪梅は奄美方言でテーチキと呼ばれるが，この樹皮にはベンゼン環にOH基が3つ付いたピロガロール系タンニンが含まれる．ピロガロールはアルカリ性で用いると脱O_2剤になるので水溶液化学ではおなじみの化合物であるが，布をテーチキで染め，Fe系の丹を多く含む泥の中に入れると溶出した Fe^{3+}イオンがピロガロールのOH基とブリッジを形成して安定な錯化合物を作り，大島紬の染となる．黄八丈もタンニンを用いる泥染めであるが，黄八丈では椎の樹皮に含まれるピロガロールを用い，刈安（植物性黄色染料）やタブの木（植物性茶色染料）を併用する．これらの反応機構は明治初年に禁止令がでるまで女や貴族の男の間で行われていたお歯黒化粧と同じ機構である．宮本武蔵の一乗寺の決闘でおなじみの吉岡家は染物屋でもあり，揚梅(ヤマモモ)から採ったタンニンにFe塩を反応させて行った憲法染めで有名な染物屋であるがこの黒染も現代の結婚式に着用される黒留袖のログウッド（タンニンと類似のヘマテインが主成分）黒染と共に類似の原理であり，スペインのトレドの象嵌にもタンニン鉄の反応が用いられている．ちなみに憲法は剣法とは関係なく吉岡憲法という人名から来ている．タンニン鉄はこの他に高価な絹の増量にも用いられた．なお，万葉集に出てくる黄土染（はにゅうぞめ）は大阪住吉の黄土を用いた染でインドのカーキ染と同じく丹そのものの染である．

次に漆工芸の方で丹の役割を見てみよう．朱色にはHgSの丹を用い，食器に用いる場合にはHgの溶出が気になるが，普通のお吸物などは中性水溶液であり，ウルシ膜のコーティングも存在しているのでHgの溶出は問題にならないと思われる．皇太子の発言にも雅子妃の祖父にからんで水俣病に触れた部分もあり，食塩電解もNaアマルガム法からイオン交換膜法に変り，今やHgは嫌われ元素になってしまった．この朱（HgS）が高価な為，朱の代りにベンガラ（α-Fe_2O_3）が用いられるこ

ともあるが，色としては鮮やかさに欠ける嫌いがある．ベンガラを用いた特殊な塗りとして木地溜塗というのがあり，木の器にベンガラ入りの柿渋を塗ってから透明なウルシを塗る方法で，やわらかな侘びた色合いになり，茶人に好まれる．ちなみに，黒漆では既述の如く，ウルシオールと $Fe(OH)_2$ の化合物により黒色を出している．

これまでの記述で分かるように，芸術における丹の役割の大部分が α-Fe_2O_3 すなわちヘマタイトによっている．ヘマタイトのヘマはギリシア語で血を表わし，ヘマタイトは血の色の石という意味である．血の赤色のヘモグロビン，痔のヘモロイドのヘモも植物色素ヘマテインのヘマと同様血を表わしている．古代インド語の tang，ギリシア語の hem が血を表わし鉱物名に使われていることの根源はもっと古い時代の丹色信仰にあるような気がしてならない．宇宙での r 過程（超新星爆発で起る）や s 過程などと呼ばれる元素変換の終着元素が Fe であることは，我々生物の赤い血に Fe が含まれているという事実，現代も鉄器時代が続いているという事実，芸術において Fe 系の丹の役割が多いという事実などとどこかでつながっており，互いに無関係とは言えないように思われる．

5. おわりに

地球から丹や硫化物としての冶や自然金属（Au など）としての冶などを集めるのが資源工学，これらを単体金属としての冶に変えるのが化学冶金学，化学冶金学の中でも丹に戻るのを防いだり，冶の上に丹などの化合物やメッキとしての冶をうまくのせたりするのが金属表面化学，冶の性質を眺めて他分野への応用を狙うのが物理冶金学というのが一昔前の工学的要素の強い分類であったが，学問の進歩に伴って今では冶と丹が入り乱れ，転位論でも冶の中の丹などの化合物の働きにも注目しなければならない時代に入って来ており，分類にはもっと理学的要素を取り入れた切口が必要になって来ているように思われる．工学部全体にこのような切口が必要になって来て，今回再編成が行われたのではないかと筆者は勝手な想像をしている．芸術の世界でも CG などの新しい手法が入って来て，従来とは様子が変って来ているが，冶と丹の色にこだわり続ける一面を持っているところは昔と変わらない．

天文学科の文，窯業学科の窯，養蚕学科の養は冶の字と共にレトロ調であり，それらには星をよく見たい，いい焼物を作りたい，良い絹を作りたいと言うような人間の原点に戻ったアナログ的で直截的な願いが込められているようである．冶金学科の冶には良い金属を作りたいという願いと共に本文でこれまでに述べて来たような芸術的なニュアンスも含まれているように思える点が，天文，窯業，養蚕とは異なる点であろう．冶の字には丹の字と共にどこか人間の奥深い所での芸術的で主観的な精神活動に抵触するようなイメージがあり，それ故に冶の字は客観性を重視する理系の用語として今後の時代に用いてはならない字であるのかも知れない．日本の大学から天文，窯業，養蚕が消えて行ったのと同様に冶金学科の名称までもが消えてしまう時代に入って来たが，これらレトロ調の名称にはサボテンの針で作ったソーン針で聞く SP レコードのような人間味あふれる温かさがあり，デジタル的な CD では味わえない何かがあると懐かしんでいるのは筆者だけなのであろうか？すでに消えてしまった京大冶金学教室という名称へのレクイエムのつもりでペンを執ってみたのだが，つい筆が走りすぎて長文になってしまった．

最後に，資源工学教室，新生の材料工学教室並びにエネルギー応用工学教室の今後の発展を祈りながらペンを置く．

［注］

1) 本誌，前々号の p. 68，左 *l*. 5「三井枢密院」を「三菱系カルテル」に訂正（参考文献；三島康雄編，三菱財閥，日本経済新聞社，1981. p. 41, p. 280）
2) p. 69，左 *l*. 13 ネコ金は Au とまぎらわしい鉱物全体を指すようであり，黄鉄鉱以外に黄銅鉱，風化した雲母（泥んこ遊びで手にくっつく金色粒子）などをも指すようである．
3) p. 70，右 *l*. 15「難しくない」を「難くない」に訂正
4) p. 71，左 *l*. 14 丹青を青丹に訂正
5) p. 73，左 *l*. 16 モットーをガーネットに訂正
6) p. 73，右 *l*. 2 単体 Cu のコロイドで赤色に発色させる釉薬を辰砂釉と言い，この釉を用いた焼物を辰砂手という．釉裏紅は辰砂手の 1 種である．

談 話 室

韓国の資源の現状と教育事情

朴 贊 勳*

Recent Situation of Mineral Resources and Education Affairs in South Korea

by Charn Hoon Park

1. 緒 言

韓半島の面積は，韓国（南韓）が98,431 km²，北韓が122,357 km²で，合わせて約221,000 km²である．その中に山地が約7割を占めている．韓国の地質は，主に古生期の結晶片岩系ならびに片麻岩類を基盤としており，一部地域に古生代層と中世代層が発達している．また，これらが貫入している新生期の花崗岩分布地帯には，酸性花崗岩類と関連の深い鉱物資源が多く見られる．例えば，金銀鉱をはじめ，タングステン，モリブデン，蛍石，カオリンなどである．結晶片麻岩類には，無煙炭と共に土状黒鉛の豊富な産出が見られる．

韓国に賦存している鉱物の数は約330種に達するが，実際稼行されている鉱種は40余種である．その賦存特性は，大体鉱体の規模が小さく，低品位である．また地質変化が激しいので，探査に困難な条件にあると言える．従って，国家経済に影響を及ぼすような特定鉱物資源は，極めて貧弱な実情である．唯タングステン資源は，質と量において世界的だと言われていたが，最近はかの有名な上東鉱山の採掘を中止し，また韓国で鉛・亜鉛鉱として一番大きかった蓮花鉱業所も昨年閉山するなど，特に韓国の金属鉱業は厳しい状況にある．

ここでは，とくに韓国の最近の資源現況ならびに教育事情について簡単に述べる．

2. 韓国における資源の現況

2.1 石炭

韓国に賦存している唯一のエネルギー資源は石炭であり，有煙炭の生産は全然なく全部が無煙炭である．主に江原道の三陟，旌善炭田，慶尚北道の聞慶炭田，忠清南道の忠南炭田と，全羅南道の湖南炭田に分布している．1991年度の生産量を見ると，国営の石炭公社が，3,846,000トンで前年対比3.6%減少している．また民営炭鉱のそれは11,212,000トンで前年対比8.9%の減少を示している．1991年度には116個の炭鉱が稼行されているが，現在100万トン規模が4個，50万トン規模が5個，残りは殆ど小規模の炭鉱である．近年韓国にも炭鉱の整備が始まり，総生産量の75%を担っていた民営炭鉱が数多く閉山しており，それに伴なって生産量が大幅に減少している．

図1に炭田の分布を，表1に各炭田の埋蔵量をそれぞれ示している．総埋蔵量が約16億トンで，可採埋蔵量は7.5億トンと推定されている．これらの炭田中，三陟炭田が可採埋蔵量の50%を占めており，総生産量の2/3を占めるもっとも規模の大きい良好な炭田として知られている．主に燃料に利用されている無煙炭の生産量を見ると，1961年に590万トンから1988年には2,430万トンにまで増産されたが，表2に示されている如く，近年減産が継続されている．これらの各炭鉱の1991年度の地域別生産量は表3の如くである．

韓国の石炭層の賦存状態は非常に複雑であり，なお急傾斜をなしているので，探炭および採炭の機械化など炭鉱の開発に多くの制約をうけている現状である．

2.2 石灰石

韓国における石灰石埋蔵量は約417億トン（表4参照）であり，主に江原道地方に賦存している．石灰石の生産量は，表5に示されているように近年著しく増加し，1993年度には7,690万トンに昇っているが，大部分はセメント製造（1991年4,720万トン）に使われている．石灰石の稼行鉱山数は，1993年現在165個で，炭鉱を除いた一般鉱の総稼行鉱山数の24.1%，一般鉱の総生産額の65%，非金属鉱の生産額の78%を占めている．

*韓国仁荷大学校資源工学科教授
（昭和52年・資源工学専攻博士課程修了）

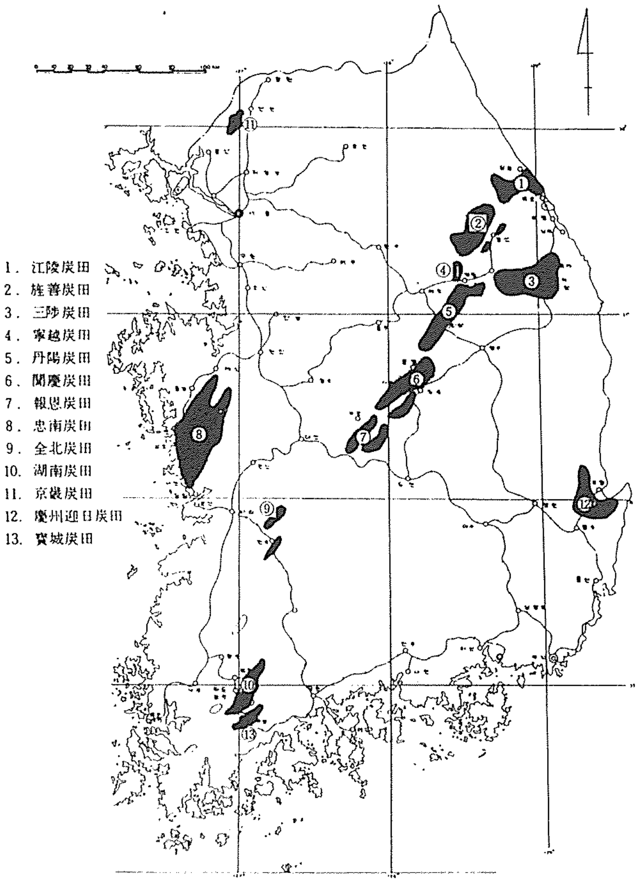


図1　韓国の炭田分布図

表1　韓国の炭田別石炭埋蔵量

（単位：千トン）

炭　田	埋蔵量	可採量
江　陵	66,583	43,632
旌　善	455,927	101,998
三　陟	633,727	374,411
丹陽（寧越）	85,432	37,376
聞　慶	84,727	43,632
報　恩	23,504	15,862
忠　南	170,749	71,238
湖　南	91,332	59,792
そ の 他	3,901	2,688
計	1,615,882	750,629

2.3　タングステン

韓国は比較的豊富な重石埋蔵量を持っており，WO_3 0.5%基準にして約6,420万トン，可採鉱量は約2,850万トンである．江原道所在の上東鉱山は世界的な灰重石鉱山として知られている．1984年には約4,900トンの重石精鉱を生産し，A. P. T. 製造から超硬合金まで特徴のあるタングステン産業を誇っていたが，1989年3,060トン（WO_3 70%基準），1990年2,450トン，1991年1,410トン，1992年には450トンに減産され，遂に3年前から採鉱を中止している状態である．その理由は，重石価格の下落と生産単価の上昇によるものである．それゆえに，最近は中国から半製品（WO_3 40%）を輸入し，加工工場だけを動かしている現状である．

2.4　金ならびに銀

韓国における金埋蔵量は1,530万トン（Au 7.4 g/t基準），可採鉱量は590万トンである．1929年には南北韓合わせて29トンの金を生産した記録がある．今は韓国の金生産量が年間1.4トン（Au 99.9%）程度で，多くの金鉱が閉山している．現在代表的な金山は忠清北道陰城に所在している無極鉱山で，年間約1.0トンの金を生産している．また輸入銅鉱石から銅製錬所の副産物として約9.0トンの金を出している．しかし，これとは別に1993年度の金の輸入量は約25トンに昇っている．

韓国の銀埋蔵量は1,790万トン（Ag 164.3 g/t基準），可採鉱量は910万トンである．仁川市の富平銀鉱山は年間30トンの銀を産出していたが，数年前に閉山し，今は

表2　年度別石炭生産現況

年　度	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
生産量（千トン）	22,543	24,253	24,273	24,295	20,785	17,217	15,058	11,970	9,439

表3　1991年度地域別石炭生産高

地　域	江原地域	江原道以外の地域
生産量（トン）	10,875,430	4,182,291
占有率（%）	72.2	27.8
総生産量	15,057,721	

表4　韓国の石灰石埋蔵量

（単位：千トン）

地　域	確　定	推　定	予　想	計
江　原	771,529	7,452,081	28,201,089	36,424,699
忠　北	−	320,663	4,437,814	4,758,477
慶　北	17,855	206,822	197,230	421,907
その他	905	97,894	53,027	151,826
計	790,289	8,077,460	32,889,160	41,756,909

表5　石灰石の年度別生産現況

（単位：千トン）

年　度	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
生　産　量	41,675	46,377	47,928	48,860	59,221	65,446	76,851

仁川市のアパート団地化している．今の韓国の銀生産量は年間4.7トン（Ag 99.9%）程度である．また，鉛・亜鉛鉱山の鉛精鉱に含まれている銀量が年間約13トンであるが，輸入鉱石から製錬所の副産物として年間約210トン（Ag 99.9%）の銀を回収している．以上で述べた副産物としての金，銀は主にラッキ金属㈱の温山銅製錬所からの回収によるものである．

2.5　銅

銅の埋蔵量はCu 1.12%基準にして約2,000万トンで，主な賦存地域は慶南の昌原，馬山，固城である．1983年約2,600トン（Cu 25%規準）の銅鉱を生産したが，その後続いて減産され，1991年には僅か17トン，現在は銅鉱生産を完全に中止している．従って全量輸入鉱によって，年間17万トンの電気銅を温山銅製錬所から生産している．

2.6　鉛

鉛の埋蔵量はPb 3.09%にして約5,600万トンである．1992年の鉛精鉱（Pb 50%規準）生産量は2.7万トン，1993年には1.5万トンに減産しつつある．それは韓国の代表的な鉛・亜鉛鉱山である蓮花鉱山と将軍鉱山の中に，蓮花鉱山が1994年の春閉山になったからである．

2.7　亜鉛

亜鉛鉱の埋蔵量はZn 7.3%基準にして約3,700万トン，可採鉱量は2,100万トンである．1992年の亜鉛精鉱（Zn 50%規準）の生産量は約4.4万トン，1993年には約2.8万トンに減産しているが，これは前述のように蓮花鉱山の閉山の影響が大きいと思われる．近年上記の両鉱山の亜鉛および鉛精鉱中に砒素の混入が問題となっていた．亜鉛製錬は高麗亜鉛㈱の温山製錬所が年間16万トンの電気亜鉛を，㈱永豊の石浦製錬所が年間8.5万トンの電気亜鉛を生産している．そのために1991年には約54万トン，1993年には約46.2万トンの亜鉛精鉱を海外から輸入している．

2.8　黒鉛

世界の黒鉛埋蔵量は約1.7億トンとして知られており，その中土状黒鉛は，韓国とオーストラリアが主要賦存国である．しかし韓国においての黒鉛埋蔵量は，土状黒鉛が無煙炭と混在しているため，鱗状黒鉛1,600万トンを指している．1989年度の生産量は土状黒鉛が10万トン，鱗状黒鉛が1,200トン，1991年度には土状黒鉛が

7.5 万トン，鱗状黒鉛が 1,500 トンであったが，代表的な鳳鳴鉱山，錦岩鉱山が閉山されてしまい，1993 年度には土状黒鉛約 6,000 トンだけを生産した.

2.9 高嶺土（カオリン）

韓国のカオリン埋蔵量は 6,710 万トンであり，1993 年には 59.7 万トンを生産している．慶尚南道河東郡，山清郡が主要産地であり，ホワイト，ピンクの 2 種類のカオリンを出している．何れも鉄分の混入が多く，附加価値を高める用途，例えば製紙用などに向けるためには，この鉄分の除去が関けんになっている.

韓国にはカオリンのほか，陶石，ベントナイト，酸性白土および粘土類の賦存があり，韓国ではこれらの鉱物を全部合わせて高嶺土として分類している．これらの鉱物のそれぞれの埋蔵量を見ると，1993 年度現在陶石が 11,500 万トン，ベントナイトが 800 万トン，酸性白土が 2,800 万トン，礬土頁岩が 2,100 万トンである．これらの鉱物の 1993 年度の生産量は陶石が 32.2 万トン，ベントナイトが 4.9 万トン，酸性白土が 1.9 万トン，粘土類が 134.2 万トンである.

以上の高嶺土鉱山の数は全部合わせて，1989 年度には 192 個が稼行されていたが，1993 年度には 178 個に減少している.

2.10 蠟石

1987 年度の世界の蠟石生産量は約 210 万トンであり，その中 69 万トンを韓国で出している．韓国の蠟石埋蔵量は約 10,100 万トンであり，全羅南道の莞島に代表的な蠟石鉱山がある．1989 年度の蠟石生産量は約 77 万トンであったが，1993 年度には 65 万トンを出している.

2.11 滑石

韓国の滑石埋蔵量は約 4,300 万トンであり，滑石の生産量は，1990 年度には 18.2 万トン，1992 年度には 15 万トンを出していたが，1993 年度は 5.4 万トンに減少している．忠北の東洋滑石鉱山と忠南の平安滑石鉱山が代表的な鉱山であるが，東洋鉱山産滑石が品質が良く（白色度 80），韓国全生産量の約 50％を占めている．しかし最近中国からの低兼な滑石の輸入量が急増しており，1993 年度の滑石の輸入量は 26.2 万トンに達している．従ってとくに多数の小規模の滑石鉱山は厳しい状況にある.

2.12 ウラニウム

大田に近い沃川系地層に低品位のウラニウム鉱（U_3O_8: 0.03〜0.04％）が約 1 億トン埋蔵されているが，開発されていない.

2.13 硅石と硅砂

硅石は 19.7 億トン，硅砂は 1.2 億トンの埋蔵量を持っており，1993 年度には 251 万トンの硅石と 112 万トンの硅砂を産出した．しかし板ガラス用や TV ブラウン管用など，高品質の硅砂はオーストラリアから輸入している.

3. 韓国の鉱山現況

1993 年度の稼行鉱山数は 684 個で，年度別一般鉱の操業鉱山数および地域別一般鉱の操業鉱山数をそれぞれ表 6 および表 7 に示した．鉱種別には高嶺土 178 個，石灰石 165 個，硅石 90 個，硅砂 77 個で，この 4 鉱種が全操業鉱山数の 74％を占めている．表 6 で見られるように，韓国の金属鉱山数は急速に減少し，1984 年以後 117 個の金属鉱山が閉山しており，1991 年度にもっと減少する傾向を示している．非金属鉱も全体的には減少している傾向を示しているが，最近非金属鉱に地下資源開発の活力をもとめているすう勢にある.

4. 石　　材

韓国に賦存している石材は花崗岩類が 85％，その他安山岩，粘板岩類などが 15％を占めている．石材資源の賦存地域は全国土の 25％，全山林面積の 43％に分布しており，埋蔵量は可採鉱量基準に 78 億トンであり，1988 年度には 6,800 万トンを生産している.

1987 年度の石材業体の現況を表 8 に示した．全国の石材業体数は採石業体が 815 個，石材加工業体が 928 個，総 1,743 個所である．このうち従業員 5 人以上の業体が 659 個所で，従業員は 12,481 人，平均従業員数が 19 人である．全業体基準平均従業員数は 7〜8 人にすぎない実情である.

表 6 年度別一般鉱の操業鉱山数

		1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
鉱山数	金属鉱	151	115	107	101	83	92	61	34	36	34
	非金属鉱	714	715	709	693	659	664	592	561	585	650
	計	865	830	816	794	742	756	653	595	621	684

表 7 地域別一般鉱の操業鉱山数

	京畿	江原	忠北	忠南	全北	全南	慶北	慶南	その他	合計
鉱山数	79	117	93	79	27	70	140	76	3	684

石材生産額は1987年度に375.5億円で，これは石炭の売上額を上廻るものである．1988年度の石材輸出額は24,400万ドルで，1981年度に比べて4.5倍の増加があり，同期間年平均24.4%の伸長率を示している．

石材のおもな輸出国は日本であり，日本は韓国の石材総輸出額の90%以上を占めており，これからも日本への輸出の増加が期待される．

韓国政府は石材産業を育成するために，鉱山工業高等学校に石材科の新設，石材技能工の訓練，石材産業支援センターの建立，石材試錐，石材業体への融資支援など細部事業の推進計画をたてている．このほかにも石材産業を有望産業に成長させるために多くの政策を立案している．

5. 石油と天然ガス

韓国面積の約3倍にあたる国内大陸棚に対して，1970年海底鉱物資源開発法が制定され，その後石油探査が実施された．その結果3期層が広範囲に分布され，石油の賦存可能性を知るようになった．従って韓国政府はこれらの海域を7個の鉱区に設定し，4個の外国石油会社に石油探査と開発に対する租鉱権をあたえた．韓国大陸棚の鉱区と探査活動を総合すると，**図2**と**表9**の如くである．1974年には第5鉱区の南部，第7鉱区の全部，第6鉱区の南半部と第4鉱区の南端を合わせて，韓日共同開発海域に設定し，第1小鉱区から第10小鉱区に細分した．1994年までに韓国および外国租鉱会社が共同に，約10万L-Kmの物理探査と29個孔の試錐探査を実施し，その中で，韓国側が約4.4万L-Kmの物理探査と10個孔の試錐探査を行なった．

表8　石材業体の現況

	採石業体	石材加工業体	計
①全体業体数	815個	928個	1,743個
②従業員5人以上業体	170個	489個	659個
	2,994人	9,489人	12,481人
	96.2億円	279.3億円	375.5億円

そして，1993年には6-1鉱区のくじら−1試錐井でガス層が発見された．このガス層が発見された場所は慶北蔚山市の近海40Kmの所である．(図2参照)これは今まで国内大陸棚で発見されたものの中で，予想可採埋蔵量がもっとも大きい400万〜560万トン規模である．ガス層の経済規模は600万トン以上と言われているが，物理探査を通じてすでに確認されたD-3構造の220万トンなど，近隣地域の可採埋蔵量を考えるとき経済性が高いと見て関心をあつめている．

しかし韓国の1994年度の液化天然ガス（LNG）の消費量が579万トンであることから，開発に伴う効果よりも象徴的な意味が大きく，地理的に近い慶南北地域のガス消費量(年20万トン)では20年の需要量に相当する．

その間韓国石油開発公社が1994年までに国内大陸棚で100余個の石油・ガス賦存有望構造を発見し，これら

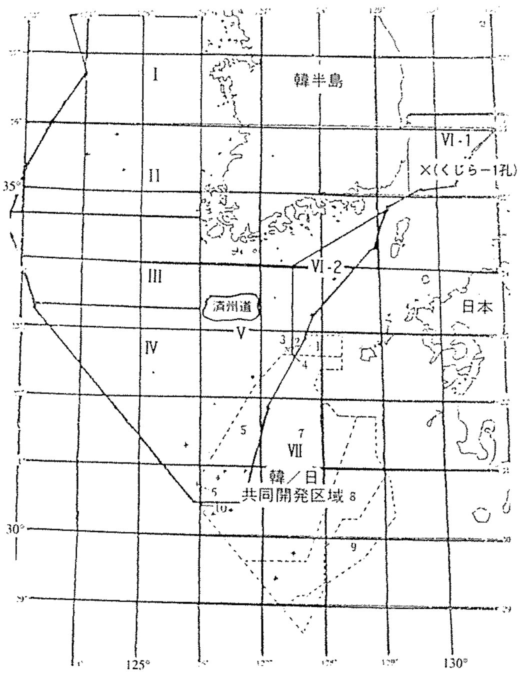


図2　韓国大陸棚の石油鉱区，試錐孔位置およびガス層発見地点

表9　韓国大陸棚の石油探査活動現況

区分	鉱区	物理探査量 (L-km)	試錐量 (孔)	投資費 (千ドル)	投資比率 (%)
韓国および外国租鉱会社主管	単独鉱区 韓日共同開発区域	79,987 19,571	22 7	198,975 79,401	
	計	99,558	29	278,376	100.0
韓国主管	単独鉱区	(43,748)	(10)	(143,199)	(51.4)

*(　) 内の数字は韓国負担

の有望構造に対して全部 29 個孔の試錐探査を実施した結果，その中で 2 個所の石油とガス，7 個所のガス徴ならびに 5 個所のガス層を探したが，いずれも経済規模に未達した．今度ガスが噴出したくじら－1 試錐井は，試錐孔では 27 番目，ガス層の発見では 5 番目のものである．このようなことから，今後ガス開発の可能性とその他地域の探査に明るい展望を提示している．

6. 教 育 事 情

ここでは，主に韓国の教育体制および韓国の資源工学関係の大学を中心に最近の事情を述べる．

まず韓国の教育体制を見ると，全体的には日本と余り変わらないと言える．即ち，まず初等教育のための教育年限 6 年の国民学校があり，ここでは国民皆義務教育になっており，この学校は日本の小学校に該当する．しかし近年には国民学校に入学する前，通常 1 年間幼稚園に送ることも多くなっている．国民学校の入学年齢は 6～7 才である．また 1 年を前･後学期に分け，前期は 3 月～8 月，後期は 9 月～2 月になっている。次の中等教育のためには，中学校 3 年と高等学校 3 年，合わせて 6 年間教育している．そして高等教育のための大学校と大学院がある．大学校の場合は，大体教育年限が 2 年の専門大学と 4 年の一般の大学がある．大学院は通常 4 年制の大学に附属しており，教育年限は通常 2 年の碩士課程（日本の修士課程に該当）と 3 年の博士課程がある．

しかし韓国の大学院の教育年限が，上記のように一律的でない場合がある．即ち，例えば碩士課程の学生の場合，フールタイムの学生の教育年限は 2 年であるが，研究所，学校，会社，役所などの職場に勤めながら，大学院課程を履修するパートタイムの学生の教育年限は 2.5 年である．同様に博士課程の学生にも上記のようなことが認められている．そのかわりに，韓国では論文博士(旧制博士)制度がもうすでに 1975 年度以後なくなり，その以後は大学院で博士課程を修了し，博士論文を書かなければならないようになった．

また韓国には上記のような一般の大学院のほかに特殊大学院，例えば経営大学院，行政大学院，教育大学院，産業技術大学院等，各大学の特性に従っていろんな分野の特殊大学院を運営している．これらの大学院の場合は，上記の一般の大学院とは異なり，講座も通常夜間（午後 6 時～9 時）に開設されていて，これらの大学院の教育年限も，碩士課程は普通 2.5 年，高級管理者課程は 1 年になっている．従って，これらの大学院の受講対象の学生は，大卒者，または高卒程度の学歴を持つ実務経験者で，主に自営者，会社員，教師，軍人，公務員等の中堅社会人である．

つぎに，韓国の資源工学関係の大学における最近の現況について述べると次のようである．まず，資源工学関係の学科を設置している大学の数は全部 13 個であり，その中で国立大学が 5 個，私立大学が 8 個である．これらの大学の地域別の数を見ると，ソウルが 2，京畿道の仁川が 1，江原道には春川が 1，三陟が 1，原州が 2，忠清北道の清州が 1，忠清南道の大田が 1，全羅北道の全州が 1，全羅南道の光州が 2，慶尚南道の釜山が 1 になっている．ここで地域別大学の数が一番多いところは江原道であることが分かる．これは，この地域が韓国のどの地域よりもあらゆる鉱業が盛んであるためであろう．またこれらの大学の中で比較的新しく設立された大学の数は，10 年ほど前に上記の原州に 1，5 年前に原州にもう 1，1 年前に大田に 1，合わせて 3 個にもなる．

7. 結 言

本稿においては，韓国の資源現況と教育事情についてその概要を述べ，その将来性をつかんでみた．韓国にはその面積にくらべれば，多種多様の鉱物資源が存在しているが，大体埋蔵量規模が小さく，なお低品位なので経済的に採掘可能な鉱物はあまり多くない実情である．例外的に，タングステンの如き金属鉱物が相当量存在するけれど最近その経済性を失っている状態である．一方，金属鉱物よりは非金属鉱物，例えば石灰石，硅石，長石，高嶺土等が経済的に採掘されるといえる．

韓国には，金，銀，銅，鉄，亜鉛，アルミニウム等主要金属鉱物は資源の不足，或るいは経済性のため殆ど全量を外国から輸入している実情である．ただ前述の非金属鉱物はおおよそ全量国内供給が可能であるけれど高嶺土の自給率は 90%，硅砂の自給率は 60%程度である．今後韓国における鉱産物の供給面において，とくに金属鉱の退潮が顕著であり，継続的な海外依存度の上昇が予想される．

また，最近韓国での各種他の産業の活発な発展に伴い，人件費の上昇などの影響で，とくに石炭や金属鉱物関連鉱業は厳しい環境にあるため，これをどう乗り越えるかが，これからの韓国の鉱業界とともに大学の課題になっている．

参 考 文 献

1) 大韓鉱業振興公社：鉱業要覧，P. 2-3, 1987
2) 呉 在賢：エネルギー・資源，Vol. 13 No. 6, P. 75-79, 1992
3) 韓国商工資源部資源政策局：'93 年度鉱産物需給現況，1994
4) 大韓石油協会：石油協会報，No. 3, P. 26-53, 1995

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，確率ブロック理論による大規模地下空洞の情報化施工，グラウチングによる原位置岩盤の力学的改良効果，グラウチングによる節理のせん断強度の改良効果，節理性岩盤におけるグラウト充填メカニズム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

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実施した．シミュレーションにおいては，完全な確率モデルおよびボーリング孔のBTV観察によって得られた節理データを決定論的に取り入れた確率モデルを用いた．解析の結果，得られた透水係数について統計学的評価を行ったところ，実測値とよい対応関係が得られた．

確率ブロック理論による大規模地下空洞の情報化施工

大規模地下空洞壁面の安定性を確保するためには，掘削により移動可能となるブロックをできる限り早く探索し，何らかの崩壊防止工を施す必要がある．しかしながら，従来のブロック理論では，地下空洞壁面にブロック全体が露出して移動可能になった時点でのみ移動可能性の探索が可能であり，換言すれば，ブロックが移動可能となる前に移動可能性を評価することは不可能である．このため，探索された時点で，既にブロックの緩みが進行していたり，場合によっては支保工を実施する前に崩壊が生じることも十分に予想される．

このような実状を踏まえ，本研究では，移動可能ブロックとして存在する可能性を有するブロックが一部露出した時点で，そのブロックの抜け出し確率を求める手法(確率ブロック理論)を構築した．本手法は，抜け出しブロックの探索手法に，確率統計学的なアプローチを加えた新たな手法であり，従来より定性的な検討にのみ用いられていた空洞壁面の不連続面情報を十分に活かす情報化施工の実現を意図するものである．

グラウチングによる原位置岩盤の力学的改良効果

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充填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，いくつかのコンクリート重力式ダム建設現場において，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，この結果を基にグラウチングによる変形性の改良効果を説明するための力学モデルを構築した．さらに，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た．

グラウチングによる節理のせん断強度の改良効果

本研究においては，グラウチングによる岩盤のせん断強度の改良効果を把握するための基礎的な検討として，種々の粗さをもった単一節理を有する供試体にグラウトを注入し，節理のせん断強度の改良効果を把握することを目的とした一面せん断試験を行った．室内試験の結果，グラウチングによる粘着力の増加（1〜3 kgf/cm^2程度の範囲）が認められた．また，グラウチングによる節理面の摩擦角は変化は認められなかった．これは，節理面のせん断がグラウトと生理面との付着面で生じると考えられるためである．なお，摩擦角の大きさは節理面の粗さに支配されるものと考えられる．さらに，粗い形状の節理面ほど改良後の粘着力は増加することが認められた．これは，節理面が粗くなるほどせん断面積が増加してグラウトと節理面との付着面積が増加するためと思われる．

節理性岩盤におけるグラウト充填メカニズム

効率的なグラウチングを実施することは，ダム基礎岩盤の安定性の確保ならびに施工の経済性の観点で非常に重要である．しかしながら，グラウトの配合，注入圧力，ステージ長などの施工パラメータの決定の際には多くを経験に頼っているのが現状である．これらのパラメータを決定するにあたっては，グラウトの充填メカニズムに根底をおく解析的アプローチによる評価・検討が必要であると考えられる．そこで，本研究においては，室内実験結果を基に，グラウトミルクの流れ挙動から閉塞・充填過程に至るまでのグラウチングに関わる様々な考察を行った．その結果，グラウトミルクはニュートン流体として仮定できることが判明し，その充填・閉塞過程を説明するモデルとして，①吸着モード，②沈降モード，③凝結モードの3種類を考察し，実験結果を基にその有意性を検証した．

教　授　菊池　宏吉
助　手　楠田　　啓，水戸　義忠

探査工学講座

探査工学講座では，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．

波動方程式走時インバージョンに関する研究

波動方程式走時インバージョンは，波線トモグラフィの安定性とフルウェーブインバージョンの無条件性の長所を合わせ持つ手法である．本研究では順解析に差分法及び Pseudo-Spectral 法による波動方程式モデリングを，逆解析に波動方程式から直接導かれた偏微分係数を用いた最急降下法による最適化を使用した．実用上十分な解析精度を得るまでには至らなかったが，本手法により高分解能な地下の速度分布が得られる可能性が示された．

弾性波トモグラフィに関する研究

土木，建設における浅層調査や海洋地殻構造調査などに適用されている屈折波トモグラフィについて計算機シミュレーションにより検討を行った．垂直方向の構造変化は平滑化される傾向があるが，水平方向の構造変化は明瞭に検出できるという特徴を明らかにした．また，3 次元的な速度構造を調査する 3 次元トモグラフィを行うための 3 次元レイトレーシング法の開発を行った．

気体の圧入による亀裂の検出能力向上に関する研究

地下水が充満している亀裂中に気体を圧入して弾性波伝播特性を変化させ，岩盤内の亀裂の検出能力を高める手法を考案した．樹脂製のブロックを 2 個重ねて亀裂をモデル化し，亀裂中に気泡を注入して P 波伝播特性を測定した．実験の結果，気泡の存在により透過波の振幅が減衰すること，振幅の減衰が観測される領域から気泡の存在領域を推定することが可能であることが明らかになった．本手法の応用によって，弾性波による亀裂の高精度探査及びモニタリングが可能であると考えられる．

ニューラルネットワークによる物理検層データ解析

物理検層データによる岩相判定は，解析者の主観が入り，またサンプル数も多い．そこで，客観性に基づいた岩相判定の自動化が望まれている．本研究では教師付階層型ニューラルネットワークおよび誤差逆伝播による検層データの岩相判定のアルゴリズムを開発した．合成データおよび実際の検層データに本アルゴリズムを適用した結果，本アルゴリズムの妥当性が明らかになった．

ニューラルネットワークによる反射法地震探査データの速度解析

反射法地震探査法においては，最近では三次元調査が一般的である．それに伴い取扱うデータ量が多くなり，各段階において電子計算機の導入による自動化が行われている．本研究では教師付階層型ニューラルネットワークおよび誤差逆伝播による速度解析の自動化のアルゴリズムを開発した．合成記録および実際の現場データに本アルゴリズムを適用した結果，高精度な解析結果が得られることが明らかになった．

反射波走時の理論式による NMO 補正と速度解析

現在の NMO 補正は反射波走時の 2 次近似による方法に基づいて行われている．この近似はオフセット距離が探査深度より小さい場合には妥当な精度が得られる．しかし，最近のようにオフセット距離が大きくなると，その精度は劣化する．本研究では反射波走時の理論式と用いた NMO 補正のアルゴリズムを開発し，それを速度解析に適用しその妥当性を明らかにした．

正弦波震源による地層の吸収特性の測定

地層の弾性波吸収特性の測定は，石油・天然ガス資源探査および岩盤工学の分野で重要である．本研究では，坑井内で正弦波を発振し，受振器で観測された初動波形の振幅値から地層の吸収特性を測定する手法を開発した．本手法を合成記録および現場データに適用した結果，本手法は従来のスペクトル比法に比べて，高精度な結果が得られることが明らかになった．

物理探査電界強度法による地下情報抽出に関する研究

深部あるいは小規模な探査対象物に対する比抵抗応答の地表での検出には，電位型見掛比抵抗のみではかなりの制約がある．さらに電位分布，電界分布，電界型見掛比抵抗分布の特性を検討し電界強度法の役割を明らかにした．

球状導体に対する電磁法の基礎的研究

電磁誘導現象を利用して，水平ループ送信により地下内部に存在する球状導体の電磁応答の数値計算をパーソナルコンピュータプログラムで行い，地表送信トンネル坑内受信，地表送信ボーリング孔内受信の例題についても解析した．

各種電極配列による比抵抗データの逆解析

ダイポール・ダイポール電極配列の場合等，完全導体球や絶縁球について感度分布を計算し，その逆解析を行った．地表とボーリング孔の間やボーリング孔間の主体電極配列比抵抗探査データの解析には，感度分布法が信頼性が高いことが再認識された．多点法は特に有効である．比抵抗トモグラフィにも支援要素となる立体電極配列は，その感度解析からの探査設計が肝要で，単に多量データの比抵抗映像は多くの矛盾を示している．探査対象物の比抵抗応答を原理的に正しく解析し，見掛比抵抗が成立しない領域やデータの品質が保証されない領域にも注意が必要で，種々の現地データに対応した解析過程と出力される解析構造の信頼性向上に関する基礎的研究も行った．大局的見地からの比抵抗情報利用も大切である．

比抵抗法垂直探査データの逆解析に関する研究

水平多層構造の垂直探査データの逆解析には，ディジタルリニアフィルタが多用されているが，さらに Dar Zarrouk 曲線の利用により簡便に各層の解析が行える．鴨川右岸における Wenner 法データを DZ 曲線とリニア・フィルタ法を用いて解析し評価した．

教　授　佐々　宏一
助教授　芦田　　譲
講　師　菅野　　強
助　手　渡辺　俊樹

開発工学講座

岩石の一軸圧縮試験時の側面変形の計測とその解析に関する研究

円筒形試料を用いた岩石の一軸圧縮試験時の試料側面の径方向変形を，側面の全面にわたって精度良く測定するシステムを開発した．このシステムは差動トランス型の変位計を2つの精密モーターにより軸方向および周方向の任意の側面上の点に移動できるようにしたものであり，コンピュータ制御により側面上を走査し，その全面にわたって径方向変形の測定が可能である．また，試料の軸方向の変形の測定も試料端部の検出により可能とし，軸方向変形に伴う測定点の補正を行っている．本測定により試料の変形を立体的に把握することができ，一軸試験から得られる情報量が飛躍的に増大する新しい計測法として提案した．また，得られた水平断面内の測定結果をフーリエ解析することにより，供試体の変形を剛体移動成分，等方性弾性変形成分，異方性成分およびその他の成分に分離することができる．剛体移動成分により試料端面での拘束状態の検討ができ，試験法自体の評価が可能である．供試体の弾性的性質のみならず，異方性成分についても周方向の異方性成分と軸方向の測定結果を組み合わせることによって可能となる．さらに，それ以外の成分を検討することにより，材料の不均質性の検討も可能となる．本研究では，花崗岩を試料とした実測結果に基づき，本測定法および測定結果の検討を行った．

岩石の三軸圧縮試験における破壊後領域での横方向変形に関する研究

岩石中に開削された地下空間の安定性を評価するためには，一般に空間周辺の岩盤に生じる緩み域と言われるような領域の変形挙動が重要な要因となるが，その挙動は岩石の三軸圧縮試験における破壊後領域での挙動が対応すると考えられ，さらに，その横方向変形挙動が地下空間への押出し変形を評価するためには重要であると考えられる．本研究ではリング型の変位計を円筒形試料の中央部に直交する2方向にセットし，この方向の径方向変形を計測した．一軸圧縮強度60 MPaの白浜産砂岩を用いて側圧を5〜30 MPaとして実験を行った結果では，ピーク強度を迎えるまでは両横方向変形は同じであるが，破壊後領域に入ると両者に差が生じ，その差は拡大するとともに，一方の変形は停止する場合もあった．これらは微小破壊の局所化に伴う横方向変形の異方性，破断面となるクラックの進展およびその面の形成後の滑りに対応させて解釈できることがわかった．これらに基づき，破断面の形成時期の決定，最大横方向変位の定量化，軸方向変位と最大横方向変位との関連などについて検討を行った．

表面特性による岩盤不連続面の力学特性の評価法に関する研究

圧裂破面をその岩石の乱されていない標準不連続面として，せん断によるその表面特性の変化とせん断力学特性との関連性に関する一連の研究を行っているが，その研究成果を踏まえ，岩盤中に存在する天然の不連続面のせん断力学特性を評価する方法について検討した．本方法は，不連続面の力学特性は岩石の強度と不連続面の表面特性に大きく依存するものとして，まずせん断試験が可能な標準不連続面を持つ試料を同一岩石で作成し，その繰り返しせん断によって表面特性を天然不連続面のそれに近づけ，その時試料から得られる力学特性をもって岩盤不連続面の力学特性としようとするものである．表面特性は表面形状を不規則波形と考えパワースペクトル密度分布によって定量化しているが，標準不連続面のそれは天然のものより一般にパワーが大きい．したがって，垂直応力などを適切な値とした繰り返しせん断試験により標準不連続面の表面特性を天然のものに近づける事が可能である．本研究では伊吹鉱山において採取した石灰岩の不連続面について実際に本方法を適用しそのせん断力学特性を評価した．

平行な節理群を有する岩盤中に開削された坑道周辺の滑り域の解析

密な間隔で平行な節理群を有する岩盤中に，節理面とは3次元的に交わる方向に坑道を開削した場合，坑道周辺の節理面で滑りが発生する領域を2次元解析によって求める手法について検討した．用いた仮定は，節理で滑りが起こらなければ節理による応力状態の乱れは生じず，節理が滑ると節理間隔が密であることからその近傍の岩質部でも節理面に平行な面の応力状態は滑り面上のそれと同じになるとしたことである．また，地圧には面外せん断成分はないものとし，滑りによって坑道軸方向のひずみは変化しないとしている．この仮定により2次元有限要素解析法によって得られた応力状態を基に節理面に平行な面上の応力を求め，滑り条件を満足している場合には過剰応力を初期応力としてその面内力を再配分する弾塑性解析の手法で滑り領域を求めることができる．本方法を用い，節理面の方向は坑道軸に対する走向と傾斜角によって入力し，これらの変化によって滑り領域がどの様に変化するかを検討した結果，その大きさ，発生位置ともに節理面の方向に大きく影響されることがわかった．さらに，この節理面の条件に該当するような泥岩中に開削されたトンネルに本解析法を適用した結果，計測された緩み域と滑り領域は良い一致を見た．

教 授 西山 孝
助教授 斎藤 敏明
助 手 松本 義雄，村田 澄彦

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検査結果の可視化，逆問題的アプローチによる検査結果の評価，および統合的な検査システムの開発について研究を行っている．

ワイヤロープ総合劣化監視システムの開発

太平洋炭礦釧路鉱業所において実現しようとしている7000 m 級斜坑巻上設備の巻上ロープを対象として，その経年劣化や運転時の異常を常時監視するシステムの開発を行っている．この巻上設備は，長さにおいて世界的にも例がなく，安全性確保の点から監視システムの早急な設置が要望されているものである．当研究室では，これまで培ってきたワイヤロープに対する種々の非破壊検査手法の実用化の機会として，そのシステム開発に積極的に取り組んでいるところである．監視システムは，疲労による素線断線を検知する漏洩磁束探傷と摩耗や腐蝕による鋼実質断面積の減少を評価する全磁束法を組み合わせた磁気検査装置，ロープ直径を3方向から同時かつ連続的に測定するレーザー式直径計測装置，およびヘッドシーブに設けたロープ張力測定装置から構成されている．これまでに個々の要素技術の開発はほぼ完成を見ており，既存斜坑設備での予備試験を通じて，このような複数の項目による総合的な検査によって，ワイヤロープの劣化程度をより正確に評価でき，またその検査結果は，劣化原因の究明にも役立つことが示されている．現在，これらの検査装置を統括し，常時監視，データの解析，保存，参照を随時を行いうるコンピュータシステムの整備とその統合監視ソフトウエアの開発を行っている．

平面材漏洩磁束探傷への画像復元技法の適用

鋼板などの平面材に対する漏洩磁束探傷において，画像処理の復元フィルタの理論を応用し，計測された漏洩磁束の2次元分布を，検査材表面の欠陥分布や欠陥形状とより密接な関係のある表面磁荷分布に変換することについて検討した．復元フイルターとして種々のものについて比較し，原画像，つまり欠陥形状やその分布に対する先験情報を利用するか否かにおいて，その必要のない定数近似ウイーナフイルタが有効かつ最も汎用的であること，また，先験情報を積極的に利用するという点で，目的の欠陥形状に対する選択性を付加することが可能な制限つき最小二乗フィルタも有望であることが示された．現在，このような処理機構を内包するリアルタイム・センシングヘッドの開発を行っている．

ワイヤロープ素線断線同定問題への遺伝的アルゴリズムの適用

ワイヤロープの漏洩磁束探傷によって得られた結果から，素線断線の位置と数を推定する問題は，対象ロープをいくつかの要素に分割し，素線断線による漏洩磁束が磁気双曲子モデルで近似できるとすれば，一種の線形逆問題となる．これまで，モデルから予測される漏洩磁束の予測値と実際の観測値との残差二乗和を最小化するという規範のもとに線形連立方程式を解く方法を採用していたが，観測誤差などの影響で正しい解が得られない場合があった．そこでこの問題を組合わせ最適化問題ととらえ，近年，適用の簡便性とロバスト性において優れているとして注目されている遺伝的アルゴリズムを適用した．その結果，適切なパラメータを選択することによって，この方法がランダム探索よりも有効であり，かなりのノイズが存在する場合でも解が得られることが確認された．この方法は，可能性のあるいくつかの解とその適合度を同時に示しうるという点で，唯一な解が得られるか適切な解が見出せないかの二者択一的である従来の逆問題解析の方法とは異なる発展が期待できるものと考えている．

炭素繊維複合材ケーブルの劣化の非破壊評価

炭素繊維複合材ケーブルは，軽量かつ高強度であり，また非磁性かつ耐腐蝕性に優れているため，プレストレスコンクリートなどの張力材として，近年注目を集めている．本研究では，この新しいケーブル材の劣化を非破壊的に評価する方法の確立をめざして，引張疲労試験を実施し，試験継続中のケーブルの力学的特性の推移を観測するとともに，ケーブル構成素線の電気伝導度および超音波透過度の変化を測定した．その結果，このケーブルは，寿命のごく末期において剛性の低下と急激な伸びの増大を伴って急に破断する材料であること，また，炭素繊維部を径路とする電気伝導度には破断までほとんど変化がないが，マトリックス部全体をその径路とする超音波透過度には，剛性値と同様な寿命末期の急激な低下が認められることが明らかとなった．このことからこのケーブルでは，その寿命末期まで炭素繊維の断裂はほとんど発生せず，樹脂マトリックスの劣化が先行する材料であり，また，その非破壊検査法としては，超音波透過法が有望であることが示された．

教　授　花崎　紘一
講　師　塚田　和彦

精製工学講座

シュレッダーダスト中の有価金属の回収に関する研究

シュレッダーダストは，廃自動車をシュレッダーにより破砕する過程で発生するものであり，現在埋立処分されている．しかし，厳しい環境規制の下でシュレッダーダストの処理費は年々高騰しており，特に大都市圏では埋立用地の確保難から年々遠隔地化し，廃車処理業者の採算性を著しく悪化させている．本研究においては，シュレッダーダストを焼却処分したのちの炉底灰中の有価金属，特にFeおよびCuの回収について検討した．本研究に使用した試料は，シュレッダーダストを循環流動層燃焼炉で焼却した炉底灰で，Fe品位は約44%，Cu品位は約9%であった．また，4〜14 meshフラクションが全体の約84%を占め，24 mesh以下は5.5%程度である．本実験では10〜14 meshフラクションを供試試料とした．

まず，フェライト磁石（1,400 Gauss）によりFe分を除去した結果，Fe品位が80.5%の磁着物が得られ，回収率は98%であった．これより，炉底灰中のFe分は磁選によりほぼ完全に除去可能なことが確められた．なお，磁着物と非磁着物の重量割合は，それぞれ53%および47%であった．次に，非磁着物についてテーブル選別試験を行った．ストローク数487 rpm，盤面傾斜角9°，ストローク長9 mmと一定の条件で，流量を変化させた結果，流量の増加とともにCu品位は著しく上昇し，流量が70 ml/sの場合には，Cu品位84.5%の産物が95%の回収率で得られた．次に，流量70 ml/sと一定とし，ストローク数を変化させた結果，ストローク数も重要な因子であり，ストローク数の増加とともにCu品位も顕著に増加することが認められた．605 rpmのストローク数において，Cu品位92%，回収率94%を示し，良好な結果が得られた．

メチル化処理した石英の油ー水2相間での分配

油ー水2相間での固体粒子の分配現象は，粒子移行に伴う単位面積当たりの自由エネルギー変化で論ぜられる．近年の表面エネルギー解析法に関する報告によると，各相の表面自由エネルギー（γ）が，Lifshitz-van der Waals相互作用成分（γ^{LW}）と酸ー塩基相互作用成分（γ^{AB}）に分けられ，更に2相付着のΔG^{TOT}も同様に2つの成分に分けられる．

本研究においては，表面を濃度の種々異なったトリメチルクロロシラン（TMCS）のヘキサン溶液でメチル化処理を施した幾つかの石英粒子を対象とし，各々の表面エネルギーの各成分を接触角測定により算出し，併せて油ー水2液を用いた石英粒子の分配試験を行うことにより，分配挙動の粒子移行に伴う固／油／水3相系での$\Delta G_{trans}{}^{TOT}$およびその各成分との相関性を検討したので，その結果について報告する．

まず，種々のTMCS濃度でメチル化処理した石英粒子を対象とし，選定した各種作業液体となす接触角を測定した結果，処理TMCS濃度の増加に伴って水との接触角も増加し，疎水化されていることが分かった．各石英試料の表面自由エネルギーの各成分値および分離媒体として用いた水とヘキサンの表面自由エネルギーとその各成分より計算により算出した粒子の初期懸濁油相から水相への移行の$\Delta G_{trans}{}^{TOT}$，$\Delta G_{trans}{}^{LW}$および$\Delta G_{trans}{}^{AB}$と油相に残留した粒子濃度に対する水相粒子濃度の比（粒子分配比）の対数との関係を求めた結果，$\Delta G_{trans}{}^{TOT}$の負への増大とともに粒子分配比が増加する．すなわち粒子の水相での存在割合が増大することが分かった．この場合，$\Delta G_{trans}{}^{TOT}$への$\Delta G_{trans}{}^{LW}$の寄与は小さく（-0.1〜$1.8\ mJ/m^2$の範囲），粒子分配比の変化は$\Delta G_{trans}{}^{AB}$の変化とほぼ対応していることが分かった．

トリ-n-オクチルアミンによる塩酸溶液からのロジウムの抽出

Rhは従来から，接点，高温測定材，無機工業，石油化学用触媒などに利用されてきた．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処理用触媒という大きな用途が開発され，特に最近ではNO_X規制の強化により，NO_Xを選択的にN_2に還元するPt-Rh系三元触媒が開発された．Pt-Rh系三元触媒におけるPtとRhの混合比率は10：1から5：1の範囲が多く，Rh成分が多いほど性能的には優れている．しかし，資源的にみてPtとRhの鉱石中の比率は約20：1であり，Rhを過剰に使用する状態が続くとRh資源の不足の問題が生じることは明らかで，鉱石および使用済み触媒などからのRhの効率的な回収が重要である．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あり，Pt，Pdなどではその精製に溶媒抽出法が適用されて生産性が大きく向上しているが，Rhへの溶媒抽出法の適用はなく，沈殿，再溶解の繰り返しによって分離精製されているのが現状である．浸出液は多くの場合塩化物溶液であるが，Rhは塩化物溶液中で多くのアコ化したクロロ錯体を生成するため，Rhの溶媒抽出は困難である．そこで本研究では，塩化第一スズを添加することにより，Rhと$SnCl_3^-$のアコ化していない錯体を生成させ，抽出剤にトリ-n-オクチルアミンを用いてその抽出性がどのよう変化するかを検討した．検討の結果として，塩化第一スズの添加によりRhの抽出性が大きく改善され，特にSnとRhのモル比が4以上で高い抽出率が得られた．また，硫酸と硝酸によるRhの逆抽出を検討し，硝酸によるRhの逆抽出性は良好で，しかも，抽出時のSnとRhのモル比が高いほど逆抽出性が良いことが分かった．また，SnとRhのモル比が6以上の場合の抽出機構についても考察を行い，最終的に有機相で$(R_3NH)_3RhH(SnCl_3)_5$（R_3N：トリ-n-オクチルアミン）が生成する抽出反応を提案した．

教 授 中廣 吉孝
助 手 新苗 正和，日下 英史

加工設備学講座

垂直管内における固気液3相流体の流動特性の解析

本研究はエアリフト（Air-lift）方式による固気液3相流の定常解を求めることを目的としている．経験的な構成式に頼らずに，基礎方程式が得られ，具体的に問題が解かれ，混相流に特有な流れ場が把握できるのは，基本的には，相と相の間の速度差が無視できる均質2相流あるいは均質3相流の場合に限られている．固気液3相流の管内流れの支配方程式系は，各相の連続方程式，各相の運動量方程式，気相の状態方程式および各相の体積分率の和が1であるという条件式の合計8個の式から構成され，それらを連成問題として扱っている．計算の目的は，海面から水深5000 mの海底までパイプを降ろし，その途中から空気をパイプの中に注入し，その浮力の効果を利用して鉱物相を揚鉱するときの流動特性を明らかにすることである．本研究においては，平衡流と非平衡流の条件下で流動特性が数値解析された．平衡流条件での解析結果によると，2相流から3相流にスイッチされる位置と注入される空気相の体積分率によって深海底における鉱物相の体積分率は上限と下限によって制約されることが解析的に示された．非平衡条件での解析手順は，一般には非常に困難であるが，平衡流としての数値結果からの摂動によってなされた．液相の上昇速度は，平衡流のそれより若干大きく，固相粒子径が小さくなるにつれて，両者の値は接近し，それらの値の大小関係の逆転はない．また，固相の上昇速度は，液相のそれより小さいが，粒径が小さくなるにつれて，接近する．また，気相注入口では，気相の質量流束に依存するが，液相と固相の上昇速度に若干の跳びが見られる．さらに，吐出口附近では，気相の体積分率の増加が著しくなり，逆に，液相の体積分率の減少が顕著となることが数値的に明らかにされた．

アルミニウム合金の成形に関する有限要素解析

剛塑性有限要素解析によって求められる応力・ひずみ履歴から，大矢根の破壊条件式を用いて深絞り加工における成形限界の予測を行い，深絞り性と金型条件に対する考察を行った．その結果，明瞭なくびれ発生以前に破断する延性の乏しいアルミニウム合金板に対しても，成形限界を正確に予測できることを実験結果との対応によって明らかにした．また，延性の乏しいアルミニウム合金板の深絞り加工においては，材料が側壁部での破壊に耐えることのできる工具の設計により，深絞り性の向上が可能となることを指摘した．さらに，ポンチ表面の摩擦係数を相対的に大きくすると，工具全体の摩擦係数を小さくした場合と同様か，それ以上の深絞り性向上が達成できることを明らかにした．

つぎに，アルミニウム合金と軟鋼の積層板Fe/AlおよびFe/Al/Feに対する深絞り加工における成形限界の予測が行われ，実験結果との比較がなされた．この結果，両者の対応は非常に良好であることが検証された．いずれにしても，アルミニウム合金板あるいはそれと軟鋼板からなる積層板の深絞り加工を剛塑性有限要素法によって解析し，得られた応力とひずみ履歴から破壊条件式の値を算出することによって材料の破断予測が可能であることを見出した．

高温平板に衝突する液滴の変形と反発の数値解析

液滴をLeidenfrost点以上の高温平板に衝突させたときの変形と反発のプロセスが数値解析された．表面温度が高い場合には，ウェーバ数の大小によって液滴の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板状に広がった後，収縮し，たて長のボーリングのピン形状を形成して，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．この場合の臨界ウェーバ数は液滴，表面を形成する固体の種類および表面粗さによって決まるが，それは実験に依存するしかない．本研究においては，蒸留水からなる液滴を，500°Cに加熱されたInconel alloy 625の表面に衝突させた．この場合の臨界ウェーバ数は略50である．液滴の変形と反発過程の数値解析は，非圧縮性流体の流れを支配する軸対象のNavier-Stokes方程式を，修正MAC法を用いることによってなされた．衝突によって形成される水膜は円盤状に広がり，やがて最大径に達する．その後，円盤のへりに作用する表面張力の効果によって，リコイリングが起こり，衝突中心点に対応する中央部の厚さが急激に大きくなり，ボーリングのピン形成を呈して，平板から跳ね上がる．数値解析によって得られた衝突から跳ね上がるまでのプロセスはマクロレンズを備えたビデオカメラによって記録されたものと比較され，良好に一致することが検証された．平板からの跳ね上がりの駆動力は，一般には界面に形成される蒸気膜の圧力と考えられ勝ちであるが，むしろ，粘性応力と表面張力の効果が支配的であることが示された．

連鋳機鋳型内の溶鋼の流れ場の3次元数値解析

本研究は鋳型内における溶鋼の流動現象の正確な把握，とくに反転流によって自由表面の挙動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予測することを目的としている．本計算は，博士後期課程の福井隆志君によってなされており，物体適合座標系を採用している．本研究はまだ継続中であり，鋳型内で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．また，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，パウダーに起因する欠陥を低減するための問題解決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

1. 機能フロンティアとしてのセラミックス界面の材料設計

現在実用化されている多くのセラミックス材料では，セラミックス界面での特異な電子状態がその機能発現の源となっている．これらの電子状態は，今まで偶発的な発見によって得られたケースが多く，次世代に向けて，ますます多様な機能が求められる新しいセラミックス材料を材料設計し開発するためには，これらの機能の素過程となる電子状態を理解した上で，界面を積極的に制御する必要がある．

本年は，$BaTiO_3$, MgO, ZnO などの酸化物セラミックスの表面および界面の電子状態計算を第一原理に基づいたクラスター法によって行い，その結果，それぞれの系で分光実験等で報告されている特異な電子状態を定量的に再現することに成功した．

2. 固体の電子線エネルギー損失スペクトルの理論計算

1990年代に入り，電子線損失エネルギー分光(EELS)の吸収端近傍の微細構造(ELNES)を用いて，オングストローム・スケールで材料の状態分析を行うことが，電子顕微鏡の空間分解能の増大とともに可能となってきた．しかしながら，これまでELNESやX線吸収スペクトル(XANES)など励起状態への電子遷移は，物質内での多重散乱に由来する多体効果を反映すると考えられており，標準的な理論的解析方法が確立されていなかった．我々はDV-Xα分子軌道法による，モデルクラスターについての第一原理計算によって，様々な固体試料からのELNESが定量的に再現できることを世界で初めて示した．さらに国内外の実験グループと共同して，この計算手法を，粒界や超微細析出物から得られたELNESスペクトルの解釈に適用し，現在までに，$SrTiO_3$の界面やSi_3N_4セラミックスの粒界ガラス相の構造についての重要な知見を得た．

3. 酸化物光学素子の材料設計

Al_2O_3やSiO_2など典型元素の単純酸化物中に遷移金属元素や希土類元素が固溶した物質には，固体レーザー，非線形光学素子，光ファイバー，光メモリーなど，高度通信社会を支える重要な材料が数多くある．我々は，これら光学素子の材料設計の指針を得る目的で，第一原理計算に基づく不純物の電子状態計算を行っている．

本年度は，Al_2O_3および MgO 中の遷移金属元素，Si_3N_4中の希土類元素についての計算を系統的に行った．その結果Al_2O_3中のCr^{3+}によるルビー中の各多重項間の遷移スペクトルの定量的再現，超高圧までのR線シフトの定量的再現に成功した．さらにSi_3N_4系については，実験的に不明であった固溶効果について，化学結合状態の変化から予見し，共同研究者らによる実験でこのことが確認された．

4. 遷移金属ホウ化物とケイ化物の電子状態

遷移金属ホウ化物とケイ化物は，ともに金属間化合物と絶縁物セラミックスの中間にある物質群で，構造材としても，機能材としても興味ある物性を示す．しかしその研究は，理論，実験ともに未だ少ない．本研究では，これらの材料の特性を目的に応じて最適化するための材料設計の第一段階として，3d遷移金属元素のホウ化物とケイ化物について，DV-Xα分子軌道法によるモデルクラスターの電子状態計算を行ない，化学結合状態と結晶構造の関係についての議論を行った．その結果，ホウ化物とケイ化物ともに，3d遷移金属元素内では，原子番号が増加すると共に，金属－ボロン，金属－シリコンの結合が強くなり，ボロン間，シリコン間の結合は逆に弱くなることを定量的に示した．実験で知られている安定な結晶構造や，融点など様々な性質は，これらの化学結合力の変化によって，よく整理できることが判明した．

5. セメンタイトにおける固溶元素による電子状態変化

鉄鋼材料中で最も代表的な炭化物であるセメンタイトにおける固溶元素の影響についてはCr, Mnの固溶により硬度が上昇しNiの固溶により低下することが報告されており，固溶元素とC原子の結合性の変化が重要であることが示唆されている．

そこでセメンタイトにおける固溶元素の影響についてDV-Xα分子軌道計算により電子状態を求め検討を行った．その結果，固溶元素とC原子の結合性の変化だけではなく固溶元素とその最近接のFe原子との結合性も大きく変化しており，Fe-Feの結合に比べCr-Fe, Mn-Feの結合は強い結合を作り，Ni-Cは弱い結合を作ることが判明した．このようにセメンタイトにおける固溶元素による硬度の変化は固溶元素とC原子との結合性の変化だけでなく固溶元素とFe原子との結合性の変化が密接な関係を持っていることを示した．

6. ハロゲン化銀中の格子間イオンの電子状態

塩化銀や臭化銀は塩化ナトリウム等と同じ岩塩型構造をとるイオン結晶であるが，結晶中でフレンケル欠陥が生成されるなどアルカリハライドとは異なる物性を示す．特にハロゲン化銀中の格子間銀イオンは，感光現象やイオン伝導性において重要である．そこで塩化銀中の格子間銀イオンの電子状態を調べた．アルカリハライドではイオン間の相互作用は小さいが，ハロゲン化銀では銀およびハロゲンイオンの最外殻軌道同志が大きく相互作用する．格子間銀イオンと近接イオンとの相互作用は結合的な成分が大きい．また格子間銀イオンが電子を捕獲すると近接する銀との間に共有結合を作ることがわかった．銀イオンが格子間位置に移動する際も，近接するアニオンとに結合的な相互作用が生じる．このようにハロゲン化銀ではイオン結合に加え共有結合が生じており，格子間銀イオンの挙動において重要であることを示した．

教 授 足立 裕彦
助 手 田中 功

表面処理工学講座

表面処理工学講座では水溶液を利用する材料プロセッシングに関する研究を行っている．従来の湿式製錬に関する研究の他，合金や化合物の電析に関する研究も行っている．

CdTe 薄膜の湿式製造に関する研究

CdTe は最も高い太陽光／エネルギー変換効率を持つ太陽電池材料のひとつである．当研究室では，従来の電析法で用いられる酸性浴より Te の溶解度が大きく，組成変化が容易なアンモニアーアルカリ性水溶液からの電析により，CdTe 結晶が得られることをこれまでに確認している．本研究では，アンモニアーアルカリ性水溶液からの CdTe 結晶電析の条件を確立するため，電解浴の組成，カソード電位を変化させた電析実験を行い，電析物の Cd および Te の含有率，結晶性，表面性状などについて検討を行った．また，作製した電析物の光電気化学特性も調べた．

電解液に過酸化水素水を加え，Te(IV) イオンを酸化し Te の析出を抑制することにより，また，電解液の総 NH_3濃度を減少させ Cd の析出を促進することにより，結晶性の CdTe が電析することが明らかとなった．電解液中の総 NH_3濃度，および電解時のカソード電位を変化させたところ，電解液の総 NH_3濃度を 3 kmol・m^{-3}とし，カソード電位－0.6～－1.0 V vs SHE で電析を行うことにより CdTe 結晶が得られ－0.7 V vs SHE での電析物からは最も鋭い CdTe 結晶の X 線回折ピークが見られた．このときの電流密度は 0.5～330 A・m^{-2}であり，硫酸酸性浴からの CdTe 電析の電流密度 1.5～5 A・m^{-2}をかなり上回る速度での電析が可能であった．

総 NH_3濃度 3 kmol・m^{-3}，カソード電位－0.6～－0.8 V vs SHE での電析物ではカソード分極時に光励起反応電流が観測され，いずれの電析物も p 型半導体であった．光励起反応電流はカソード電位－0.7 V vs SHE での電析物で最も大きく，結晶粒径の増大が光励起反応電流の増加をもたらすことを確認した．総 NH_3濃度 3 kmol・m^{-3}，カソード電位－0.9 Vvs SHE での電析物ではアノード分極時に n 型半導体を示す光励起反応電流が観測され，電析電位を変化させることにより n 型 CdTe と p 型 CdTe の両方が電析可能である．

Fe-Cr-Ni 合金電析に関する研究

クロムめっきは耐食性及び耐摩耗性に優れ，装飾的及び工業的用途が広い．クロムめっきには主として 6 価クロム浴が使用されているが，最近の公害問題などのため，毒性が少ない 3 価クロムを基本とした電解浴が注目されている．しかし，3 価クロムイオンは水分子との結合が強く還元しにくい金属イオンである．したがって，3 価クロムイオンを一旦 2 価クロムイオンに還元し，その後，他の金属イオンとともに建浴し，合金電析を行うことにより，クロム合金電析物の性状に大きな改良がなされると期待される．そこで，2 価クロム浴からの Fe-Cr-Ni 合金電析を試みた．組成 0.1～0.4 kmol・m^{-3} $CrSO_4$－0.1 kmol・m^{-3} $FeSO_4$－0.1 kmol・$m^{-3}$$NiSO_4$－1 kmol・$m^{-3}$ KCl－0.3 kmol・m^{-3} HCOOK, pH 2.4 の電解液を用い，カソード電位－1.00～－1.10 V vs SHE の範囲で定電位電解を行い，金属光沢を有する Fe-Cr-Ni 合金電析物を得た．また，電析物中の Cr 含有量は電解液の Cr^{2+}濃度の増大とともに，また，カソード電位が卑になるほど増大した．特に $CrSO_4$濃度 0.2 kmol・m^{-3}，カソード電位－1.05 V vs SHE で得られた電析物は 17.2% Cr-6.7% Ni と 18Cr-8Ni ステンレスに近い組成となった．3 価クロムからの Fe-Cr-Ni 合金電析では電析物に割れとともにピットが存在することが報告されているが，2 価クロムからの Fe-Cr-Ni 合金電析物には割れは存在するもののピットのない電析物が得られた．また，電流効率は 15%から 25%程度であり，3 価クロム浴からの電析に比べ高い値となった．

$ZnSO_4$-$MgSO_4$-H_2SO_4-H_2O 系の水の活量測定

現行の工業的亜鉛電解採取で使用されている電解液の水の活量を知るため，硫酸－硫酸亜鉛，硫酸－硫酸マグネシウム及び硫酸亜鉛－硫酸マグネシウム混合電解質水溶液の温度 298 K における水の活量値を等圧法を用いて測定すると共に，硫酸－硫酸亜鉛－硫酸マグネシウム混合電解質水溶液の水の活量値の推定を試みた．測定により得た硫酸－硫酸亜鉛，硫酸－硫酸マグネシウム及び硫酸亜鉛－硫酸マグネシウム混合電解質水溶液の水の等活量線は，Zdanovskii 則に従うことを確認した．上記の硫酸－硫酸塩－水 3 元系混合溶液で成り立つ Zdanovskii 則を硫酸－硫酸亜鉛－硫酸マグネシウム－水 4 元系混合溶液へ拡張し，その水の等活量面を予測すると共に，任意の組成の水の活量を推定する計算機プログラムを作製した．等圧法を用いて，硫酸－硫酸亜鉛－硫酸マグネシウム－水 4 元系混合溶液の水の活量値を測定し，上記の計算機プログラムによる水の活量の推定値と比較したところ，1.0%以内の精度で両者は一致した．

教　授　粟倉　泰弘
助教授　平藤　哲司

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

溶融状態の金属，硫化物，スラグなどの上から粉体をガスジェットとともに吹き込み，高速反応を行わせる操作は連続製銅，鉄の溶融還元などを始め，広い分野で適用が試みられている．本研究では，この固気インシェクション操作に関する反応工学の体系の構築を目的としている．NaOH 水溶液にアクリル樹脂粉体と CO_2-N_2混合ガスを吹き込む実験から物質移動速度を，温水に同粉体を N_2ガスとともに吹き込む実験および溶銅に銅粉と N_2ガスを吹き込む実験を行った．物質移動パラメータ Ak, 伝熱パラメータ Ah のいずれもランス出口での粉体とガスの運動量 M とランス高さ h_Nの関数で $Mh_N^{-0.2}$に比例した．なお，物質移動では粒子群が気液界面に吸着し，物質移動を妨げるので，粒子径 d_pと固気比 F が影響し，物質移動パラメータは $d_p^{0.1}Mh_N^{-0.2}$に比例する．

全反射 X 線を用いた X 線光電子分光法

X 線の全反射現象を利用する複合表面解析装置の試作を行なった．高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において，シンクロトロン放射光を細くしぼり，平面試料にすれすれの角度で入射させ，X 線を全反射させた．このとき，入射 X 線と反射 X 線は表面で定在波を形成し，入射 X 線の 4 倍の強度の X 線が表面と相互作用する．また X 線は平面試料内では消衰波となって約 30Å の深さでは 1/e の強度になる．このため，全反射 X 線を使えば，きわめて表面敏感な信号を得ることができる．全反射 X 線によって励起された光電子のエネルギースペクトルを世界で初めて高分解能測定することに成功した．

帯電現象を利用した新しい X 線発生に関する研究

数百 kV に加速したプロトンビームを絶縁体ターゲットに照射すると，ターゲットは帯電する．このとき，絶縁体の帯電部分から，従来の常識では考えられない強度の X 線が発生することを発見した．

還元拡散法による水素吸蔵合金の製造

還元拡散法によって水素吸蔵合金 $LaNi_5$を製造する際には，還元剤である Ca と Ni とが反応して $CaNi_5$が生成し，それが $LaNi_5$の生成に大きな影響を及ぼすが，本研究では，分子軌道法によって求めた電子状態からその反応機構について考察を加えた．まず，化合物が生成される前に金属 Ni と Ca あるいは La とが反応すると，その電荷分布，軌道エネルギーがどのようになるか DV-Xα 法を用いて計算し，化合物の生成速度との関連を調べた．つぎに，$LaNi_5$, $CaNi_5$の 19 個のクラスターについて，それらの電荷分布，軌道エネルギー，結合次数，全エネルギー等を DV-Xα 法および拡張ヒュッケル法を用いて計算し，化合物の安定性を検討した．

CVD プロセスにおける薄膜の成長機構と速度

本研究では工業的にも重要であり界面反応機構が比較的簡単で，また研究例も多い $TiCl_4$と CH_4とから生成する TiC をとりあげ，熱 CVD およびプラズマ CVD 法による成膜実験を行う．TiC 薄膜構造と硬さや摩耗性などの研究はかなり行われている．本研究では従来の研究成果を参考にしつつ当研究室で自作した CVD 反応装置を用いて基板温度と H_2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．$TiCl_4$や CH_4分子の吸着過程が成膜反応を律速する可能性があると言う実験結果が得られつつある．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

2000 年には国際協力により宇宙ステーションの運用が開始される．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．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容易になる．この観点から北海道上砂川にある世界最大の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^{-4}G) で 8 秒間，直径 1 mm の陰極上に Cu を電析させている．電析開始と共に陰極周辺に Cu^{2+}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 1G の下で行うと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．8 秒間という短い継続時間にも拘らず，微小重力場で得られた結晶粒は地上実験のそれに比較して数倍大きくなった．

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

p型 GaN 化合物半導体オーミック・コンタクト材の開発

近年，GaN 系化合物半導体を用いた青色発光ダイオードが製品化され，現在はその青色レーザー・ダイオードへの応用が期待されている．しかし，その実現には数多くの課題が残されている．本研究は，その課題の一つである，p型 GaN に対する低抵抗オーミック・コンタクト材の開発を目的としている．本年度は，現在発光ダイオードに使われている Ni/Au コンタクト材について調べた．その結果，Ni/Au コンタクトは $10^{-2}\Omega cm^2$ という高いコンタクト抵抗をもち，GaN と反応しないという欠点を持つことが明らかになった．これらの結果より今後コンタクト材を研究するに当たっての指針を得た．

GaN 化合物半導体表面における不純物層の評価

空気中に保持した GaN 表面には不純物層が成長しており，デバイスへの応用の際に GaN／電極界面での電流輸送機構や反応に大きな影響を与えると考えられる．本研究では GaN 表面での不純物層を XPS を用いて分析した．不純物として酸化物，炭化物が存在し，酸化物は化学エッチングにより約 30%程度除去されることがわかった．また炭化物は不純物層の最表面に存在していることが明らかになった．

炭化物形成によるp型ダイヤモンドのオーミック電極

特殊環境用デバイスとしての利用が期待されているダイヤモンド半導体に対して，高温環境での電極特性を評価するために，Ti, Mo, Cr 電極を用いてダイヤモンド／電極界面に生じる電気的な接触抵抗値 (ρ_c) の温度依存性を調べた．アクセプタ濃度の低いダイヤモンドに対して，ρ_cは高温度域で大きく低下した．特に Ti 電極は，室温から高温にかけて低 ρ_cオーミック電極として優れた特性を有することを明らかにした．

RF スパッタリング法による熱安定性に優れた n型 GaAs に対する $In_xGa_{1-x}As$ オーミック・コンタクトの形成機構

n型 GaAs に対して熱安定性に優れた $In_xGa_{1-x}As$/W オーミック・コンタクトの開発に成功した．RF スパッタリング法を用いて蒸着した InAs と GaAs 基板を短時間の熱処理で反応させると界面には $In_xGa_{1-x}As$ が形成され，W 電極と GaAs 基板間の電気的障壁高さが低下し，接触抵抗が低下する．熱処理中に W 電極中を In が拡散し，表面形状や再現性の低下をもたらすが，W_2N 拡散バリアの導入により改善された．

n型 GaAs における NiGe (Pd) オーミック・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 0.1Ωmm という極めて低い接触抵抗を示す NiGe (Pd) コンタクト材についてその電気伝導機構及びコンタクト形成機構を明らかにするため，微細構造解析を XRD, TEM により，組成分析を EDS により調べた．その結果，界面近傍にはエピタキシャル成長した低障壁 Ge 層が存在し，Pd により引き出された As が Ge 層へドーパントとしてドーピングされることにより接触抵抗が大幅に低減されたことが明らかになった．

半導体 Si 上の Cu 薄膜に対する拡散バリア材の熱安定性に関する研究

ULSI の高集積化・高速化には素子間の配線部材に低抵抗の Cu を用いることが不可欠であり，その際には間に拡散バリア層を挿入する必要がある．この拡散バリア層としてスパッタにより W_2N 及び TaN 薄膜を作成したところ，従来の約 1/5 の薄さで実用上十分な 800℃という高温で Cu の拡散を抑制できた．また，薄膜中の拡散機構についても，粒界近傍の格子の乱れが拡散抑制に大きく寄与していることが微細構造観察や活性化エネルギーから示された．

ZnSe II-VI 族化合物半導体のオーミック・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 系の 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1時間程度であり，実用化にはほど遠い段階にある．発光素子の寿命が短い最も大きな原因は，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にある．本研究は，低い接触電気抵抗を持ち信頼性の高いオーミック・コンタクト材を開発することを目的としている．

本年度は，①種々の金属 (In, Cd, W, Nb, Cu, Ag, Au, Ni, Pt, Se) の電気的特性および界面微細構造を調べた結果，表面の清浄化を行うことおよび仕事関数の大きな Cu, Ag, Ni, Se を用いることにより立ち上がり電圧を 2〜3 V まで減少させることに成功した．②低障壁半導体中間層を形成すると期待される Cd を用いて，その電気的特性および界面微細構造を調べた結果，250℃以上のアニールにより立ち上がり電圧は 5〜6 V まで減少し，界面には Cd リッチな $Cd_xZn_{1-x}Se$ ($x \geqq 0.9$) 層が形成されることがわかった．

教 授 村上 正紀
助教授 小出 康夫
助 手 津久井克幸，奥 健夫

量子材料学講座

量子材料学講座では金属，合金および金属間化合物の磁性に関する研究を行っている．平成6年度には新たに15 kWの高周波発振器が導入され，水冷銅ハース上で試料を溶解する方法が完成した．これらの方法と既存のアーク炉，トリアーク炉によって希土類を含む金属試料の作製が行われ，その物性が比熱，NMR，電気抵抗，磁化，熱膨張計測によって調べられている．

RMn_2化合物のスピンの揺らぎと磁気構造

上記化合物はここ10年の間，当研究室で精力的に研究してきた物質群である．本年度はNMRを中心とした微視的磁性の研究が行われた．Rが非磁性のYであるYMn_2は典型的な遍歴電子反強磁性体であるが，その常磁性状態は極めて大きなスピンの揺らぎを示す．このYを少量のScで置換することによって常磁性状態は最低温度まで安定化される．ここでは静的な磁気モーメントは存在しないにも関わらず，中性子散乱では大きなスピンの揺らぎが観測され，また巨大な電子比熱係数をもつなど異常な物性が観測されている．われわれはこの物質が全ての最近接磁気モーメントを反平行に揃えることができない，いわゆる完全フラストレート系であることに着目し，基底状態が量子効果によってシングレットに落ち込んだスピン液体状態であるということを提唱してきた．ところで完全フラストレート系では，非磁性元素でMn副格子を置換するとフラストレーションが壊れて，系がスピングラスに遷移することが期待される．このことは実際$Y(Sc)(Mn_{1-x}Al_x)_2$という4元系で磁化率の測定から支持されている．そこで本年度は核磁気緩和率の測定によって動的な側面からの研究を行った．核磁気緩和率は局所的な磁場の揺らぎを反映し，スピンの揺らぎに関する情報を得ることができる．測定の結果，Al=5%の試料では緩和率は低温では$T^{1/2}$に従って増加し，高温で飽和する．これはフラストレートした状態では温度によって大きなスピンの揺らぎが励起されると解釈される．一方Al=10%の試料では対照的に緩和率がキュリーワイス的に減少していることが観測された．このことはスピングラス領域ではMnは局在モーメントを持ち，critical slowing downによって緩和率が温度変化するという描像で説明される．すなわち系がスピン液体からスピングラスに遷移するとMnの磁性がスピンの揺らぎの大きな状態から局在モーメントへと移行することが動的な性質の研究からも確認された．

一方，Rが磁気的な元素であるとき，Mnは原子間距離によって大きなモーメントを持つ場合と非磁性の場合に大別される．しかし原子間距離が臨界値に近い$DyMn_2$では小さなモーメントを持つMnが非磁性のMnと共存していることが従来から知られていた．結晶学的には1つのサイトであるMnが同一温度で2種類の磁性状態をとることは興味深い．本年度は高圧合成によって得られたC14型構造のRMn_2についてNMRの測定を行ったところ，C14型の$TbMn_2$, $DyMn_2$, $HoMn_2$の化合物においても小さなMnモーメントが発生しており，非磁性Mnと共存していることを見いだした．この小さなMnモーメントは$ErMn_2$では見いだされていないことから原子間距離が臨界値よりかなり小さくなると発生しないと考えられる．一方C14型のYMn_2は$TbMn_2$と同程度の原子間距離を持つが，非磁性を保っており，このことから磁気的な希土類が小さなモーメントの発生に重要な役割を果たしていると考えられる．

層状化合物RMn_2Ge_2の比熱と磁気エントロピー

上記の化合物ではRとMnが共に磁気モーメントをもち，交換相互作用の競合によって多様な磁気転移を示す．特にRがGd, Tb, DyのときはMn副格子は400 K付近で反強磁性に転移し，より低温の40～95 KでRの磁気モーメントが一次転移的にオーダーして低温でフェリ磁性を示すようになる．何故Mnと希土類が異なる磁気転移温度を持つのかを熱力学的に検討するためこれらの化合物の比熱を測定した．またこれらの化合物の比熱や磁気エントロピーは分子場モデルによって解析した．その結果一次転移点までの比熱やエントロピーはRのモーメントによってほとんど説明され，Mn副格子のエントロピーはそれよりも高温で寄与することを見いだした．これらの結果から上記化合物の相転移は，以下のように説明される．この化合物はc軸方向に層状構造を持ち，R-Ge-Mn-Ge-Rの順に原子面が配列している．同一面内のMnは強磁性的に配列しており，反強磁性は面間で磁気モーメントが反平行になるという構造である．面間の反強磁性相互作用はかなり小さいが，この相互作用によってMn副格子は基本的には反強磁性が安定である．反強磁性状態ではRのサイトに分子場がかからないためRの磁気モーメントはオーダーしない．ところが面間の反強磁性相互作用は小さいので強磁性状態とのエネルギー差は小さく，わずかなエネルギーで強磁性にもなり得る状態である．RとMnの交換相互作用が低温である程度大きいとき，このエネルギー差が逆転してフェリ磁性になる．このような考えで他のRMn_2Ge_2の磁気相転移もほとんど説明されることが示された．

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

B2 型及び $L1_2$ 型構造をもつ金属間化合物の衝撃変形

金属間化合物は，新しい耐熱構造材料として注目されており，様々な角度から研究が行われている．その主要な用途である航空宇宙材料としての応用を考えた場合，その超高速衝撃変形挙動を知ることは必要不可欠である．そこで，本研究では Ti-Al 系金属間化合物，B2 型金属間化合物，$L1_2$ 型金属間化合物など種々の金属間化合物に衝撃変形を行い，その変形挙動を低歪速度での変形挙動と比較した．衝撃変形には火薬の燃焼ガスを利用して飛翔体を高速に加速し，ターゲットに衝突させることにより衝撃超高圧を得る一段式火薬銃を用いた．得られた結果は次のように要約される．

Ti-Al 系金属間化合物のうち，TiAl/Ti_3Al 二相化合物では，低歪速度での変形時に見られる変形機構に加え，層状組織境界面の {111} 面から約 8 度傾いた面を境界面とする剪断変形が観察された．また，Ti_3Al 単相化合物では，低歪速度での変形時に活性化される柱面すべりよりもむしろ，底面すべり，錘面すべりが活性化された．B2 型金属間化合物，$L1_2$ 型金属間化合物では，概ね低歪速度で観察されているものと同じ変形挙動が見られた．

Si 中の照射欠陥の陽電子寿命測定

格子欠陥の研究に極めて有効な陽電子寿命法により，Si 中の格子欠陥の挙動について研究を行った．

Si 中の複空孔の移動温度に関しては，これまで EPR（常磁性共鳴吸収）測定や赤外線吸収法（IR）等によって測定されてきた．しかしこれらの方法では複空孔が持つ荷電状態の全てを区別することはできず，相互の結果をあわせながら補ってきたのが実状である．その中で中性の複空孔の移動に関しては，どちらの手法によっても特定が不可能なためこれまで検討されてこなかった．

そこで Si 中の欠陥量が Fermi 準位を変化させ，複空孔の荷電状態を変えうる重要な要因であるとの観点から過去の研究結果を検討し直した結果，本研究において捉えられた 340 K から移動を開始する欠陥は中性の複空孔であることがわかった．本研究において行った考察は過去の実験結果を包括的に説明しうるものであると考えられる．

TiAlPST 結晶の変形挙動の温度依存性

概要軽量耐熱構造材料として実用化が期待されている TiAl/Ti_3Al 二相化合物は通常の凝固条件では特殊な層状組織を形成する．このような層状組織を一方向に制御した結晶 TiAl (Polysynthetically twinned (PST)結晶）を作製し，−196°Cから 1100°Cの温度域で圧縮変形を行った．以下にその結果を示す．

1. 降伏応力の温度依存性は荷重軸の方位によりそれぞれ異なる．層状組織境界面に平行，垂直に圧縮した場合，1000°C付近で温度上昇とともに急激に低下する．平行に圧縮した場合，800°C付近で弱い逆温度依存性を示す．中間の方位では全温度域において温度上昇に伴い降伏応力は単調に低下する．
2. 800°C以下では，層状組織と平行に変更した場合，Ti_3Al 相は柱面すべりにより変形するのに対し，垂直に変形した場合 Ti_3Al 相は塑性変形しない．
3. 層状組織境界面に平行に圧縮した場合，そのマクロな変形は層状組織境界面に垂直な方向に拘束された平面変形である．垂直に変形した場合のマクロな変形は，荷重軸に垂直な方向への伸びを伴うものである．中間の方位の変形は層状組織境界面に平行な (111) 面で起こり，そのマクロなせん断方向は (111) 面上の最大分解せん断応力方向である．

TiAl 単結晶の変形挙動

単相 TiAl 化合物は温度上昇と共に強度が増加する異常強現象を示すことが報告されているが，この機構に関しては不明な点が多い．本研究では TiAl 単結晶を用いて種々の方位，温度で圧縮試験を行い変形挙動を系統的に調べた．得られた結果は次のようにまとめられる．

(1)降伏応力のピーク温度以下における変形モードは，普通転位または<101] 超格子転位による {111} 面上のすべりである．いずれの転位が活動しても異常強化現象を示すが，その程度は<101]超格子転位が活動する場合の方がはるかに大きい．

(2)低温域においては普通転位に対する CRSS は<101] 超格子転位よりもかなり高い．

(3)降伏応力のピーク温度以上では双晶または {111} 面以外の普通転位のすべりが生じる．

(4)普通転位が活動する方位の場合，異常強化現象が生じている温度域ではらせん転位が支配的であり，温度上昇と共に交差すべりが頻繁に起こるようになる．この温度域での変形応力は歪速度にはほとんど依存しない．

(5)<101]超格子転位が活動する方位の場合，異常強化現象が生じている温度域ではらせん転位が支配的である．それらは APB, SF を介して 3 本に分解しており，らせん部分では APB は {100} 面上に拡張して不動化している．このような不動化した転位間にはキンクが存在し，温度上昇と共にその数は増加し，高さは減少する傾向にある．この温度域での変形応力は歪速度にはほとんど依存しない．

(6)<101] 超格子転位によるすべりはシュミットの法則を満たさない．

(7)<101] 超格子転位が活動する方位における変形応力は熱的に可逆である．さらに，これらの結果をもとに単相 TiAl 化合物の異常強化現象の機構について考察を行った．

教 授 山口 正治
助教授 白井 泰治
助 手 西谷 滋人，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．なお，菊池潮美助教授は95年4月，滋賀県立大学工学部に転出した．

最近の研究内容の紹介として，以下に94年度の修士論文の概要を記す．

直方体共振法による六方晶系結晶の弾性率の測定法の開発（岡本和孝）

弾性率の測定方法のひとつに直方体共振法がある．直方体共振法には，数mm角の試料1つで全ての弾性率が決定でき，さらにその温度変化の測定も容易であるなどの長所がある．ところが観測された共振周波数スペクトルから弾性率を求める解析は非常に手間がかかる．対称性の良い立方晶系の試料については独立な弾性率の数が3つと少ないため比較的容易に解析できるが，低対称性結晶では独立な弾性率の数が多いため，解析の手助けとなる情報が必要である．本研究では，直方体形状試料の振動モードを実験的に同定する方法および六方晶，正方晶系結晶用の解析プログラムを開発した．さらにこれらを次世代構造用材料として注目を集めているTi_3Al（$D0_{19}$型構造）に適用し，その弾性率の値を4Kから290Kの温度範囲で決定した．

Pb-Snはんだ接合部の疲労と組織に関する研究（奥野良誠）

電子・情報機器の小型化・高性能化を支える表面実装はんだ接合は，熱サイクルによる疲労破壊が起こりやすいという欠点がある．本研究では，はんだ接合部の疲労の機構を調べ，疲労に強いはんだ材料を開発することを目的として，Pb-62 wt%SnおよびPb-60 wt%Sn-2.5 Agを使用したはんだ接合試料を用いて静的強度試験，疲労試験，SEMによる組織観察などを行った．

Pb-62 wt%Sn試料について，静的試験では，加工硬化が起こらず強度の歪速度依存性が現れるという高温変形の特徴が見られた．はんだ層の厚さは静的強度，疲労強度に影響しない．Cu_6Sn_5相の厚さは静的強度，疲労強度に影響を与えないが，静的な剪断強度はCu_6Sn_5相が薄いほうが大きい．引張圧縮変形では両振り応力と片振り応力とで疲労強度に違いは見られなかったが，剪断変形では両振り応力のほうが疲労寿命が短くなる．Pb-62 wt%SnとPb-60 wt%Sn-2.5 Agとで静的強度，疲労強度に違いは見られなかった．

正20面体準結晶の弾性的性質に関する研究（御手洗祐一）

AlPdMn, AlCuFe, AlCuFeRuの3つの合金系で正20面体準結晶相を作製し，直方体共振法を用いて正20面体準結晶相の弾性率を4K～約1000Kの温度範囲で測定した．その結果，正20面体準結晶のヤング率，剛性率，体積弾性率は比較的大きな値を示した．それらの温度変化は他の結晶と同様の挙動を示し，準結晶特有の性質は認められなかった．ポアソン比は純Alに比べてかなり小さい値であり，その温度依存性は共有結合物質に近い挙動を示した．このことは正20面体準結晶中の原子間の結合として共有結合性を多く含むということを示唆している．

教　授　小岩　昌宏
助　手　沼倉　　宏，田中　克志

材料物理学講座

当研究室では，超伝導材料のメゾ構造の制御による超伝導特性の向上，Al 基・Fe 基合金におけるメゾスケール構造の設計・評価ならびに相分解過程の理論的解明，X 線異常散乱法を中心とした散乱・回折の手法によるナノスケールでの材料評価，および拡張ヒュッケル法による相安定性の評価の研究を行っている．以下に平成 6 年度の当研究室の成果を紹介する．

Bi 系 2223 酸化物超伝導体および Nb-Cu 多層超伝導体の臨界電流密度とピンニング特性

超伝導材の臨界電流密度 Jc の向上を目的とした研究を行っている．銀シース Bi 2223 系超伝導テープ材においては，各形成相の占める割合，平均粒径，平均粒子間距離の Jc に及ぼす影響を調べたところ，77 K では，超伝導相である 2223 相の割合が増加するに従い向上することがわかった．また，析出相の量はギブスの相律より自由度を 0 にすることで決まる．そこで，実験結果より状態図の予測を行った．Nb-Cu 多層超伝導材では，Nb に対しピンニングセンターとして Cu を利用した人工ピンニングを導入し，Jelly roll 法などの複合加工法により試料を作製した．その結果，ピンニング特性は Nb と Cu の層間隔が～100 nm の試料で最もよいことが明らかとなった．

Al 基合金のメゾスケール構造の設計及び評価

析出強化型 Al 基合金をさらに強化する方法とし，Mn や Ag などの微量元素添加により析出構造の改善を行ない，そのメカニズムを調べた．現在最大強度は UTS で 900 MPa を越えており，これらの材料の構造解析を主に電界イオン顕微鏡や電子顕微鏡観察を用いて行った．その結果，Mn 化合物による繊維強化，Ag を加えることによる析出物の数密度の増加が，合金強化に寄与していることが明らかになった．

Fe 基合金の相分解過程における構造変化および力学特性

相分解機構の一つであるスピノーダル分解において，多くの理論的研究がなされてきている．本研究室では Fe-Cr-Mo 合金における相分解過程の構造変化の解析を，中性子小角散乱法を用いて行った．その結果，時効しながら散乱強度を測定する in-situ 実験を行うことで，相分解初期の構造の時間変化が明らかになり，非線形スピノーダル理論（LBM 理論）で表されることがわかった．一方，核生成成長型の相分解をする Fe-Cu 合金においては，析出物により内部歪を増加させ強度の向上を試みた．具体的には Fe-1at%Cu に Ag, Ti 等の第三元素の添加による効果を調べた．

非周期系物質の局所構造と物性

本研究における研究対象は，ガラスやアモルファスなどの固体から水溶液のような液体まで様々ある．物質中のある元素のまわりの局所構造を決定できる X 線異常散乱（AXS）法や拡張 X 線吸収端微細構造解析（EXAFS）法を使い構造解析を行ない，物性との関わりについて研究している．現在，特に水溶液系の物質を中心に，例えば，水酸化ゲルの局所構造や金属イオンの複雑な錯体構造を含むメッキ浴の構造などを研究している．ことにメッキは，その言葉の響きとは裏腹に，結晶成長の素過程を含み，電気化学反応の重要な一つである．メッキ浴中の金属イオン錯体構造を調べ，メッキ機構に科学的アプローチを試みている．

拡張ヒュッケル法による Fe 合金における固溶性と化合物形成性の計算

拡張ヒュッケル法を用いて，クラスターモデルの凝集エネルギー及び Mulliken の各種 population を計算し，Fe 合金における固溶性，化合物形成性と強度について検討した．その結果，1) 凝集エネルギーと atomic bond population, atomic population を組み合わせると，合金の安定性，Fe 原子との結合性を判定することができ，2) 結合性の判定と凝集エネルギーの組成変化により，Fe 合金における相互固溶，不溶，化合物形成傾向を判定することができた．

凝集エネルギー及びエネルギーの揺らぎを計算した結果，クラスターの凝集エネルギーは格子定数や組成変化と共に変化し，現実の格子定数，また，化合物を形成する系ではその組成で極大となった．これらは，物質の安定性の評価に非常に有効な量であることがわかった．

Al-Li 合金における準安定相再溶解過程における構造変化

コングルエントオーダリング-スピノーダル分解系として知られる Al-Li 合金において準安定相 δ' (Al_3Li; L 12 型規則構造）の再溶解過程での構造変化を，DSC 及び放射光小角/100 散乱法により調べた．その結果，δ' は全体としては溶解しながらも大きな粒子が粗大化するといった特徴的な変化をすることがわかった．また長時間時効した試料については，内部の規則度変化を伴わずに溶解することがわかった．

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．同時にこれらと密接に関係する現象（たとえば形状記憶効果や超塑性変形など）の機構解明や機械的性質などの特性改善に関する研究も行っている．以下に，最近の研究成果の概要を示す．

鉄合金の圧延・再結晶挙動に関する研究

薄板連鋳材の組織制御として重要な{001}<uv0>凝固集合組織を持つ粗大柱状晶材の圧延・再結晶挙動を解明するため，Fe-19Crフェライト合金およびFe-36Niオーステナイト合金の柱状晶材の熱延・再結晶挙動について検討した．その結果，(1)熱延時に表面近傍に剪断歪みが導入されその部分の再結晶が速くなる，(2)結晶粒方位によって再結晶挙動が異なる，(3) Fe-19Crでは表面近傍に導入されるマトリクスバンド，Fe-36Niでは粒界近傍が主要な再結晶粒生成サイトになること，などが明らかとなった．

また，Fe-26Cr-7Ni二相ステンレス鋼において強冷延後二相域焼鈍によって形成された$(\alpha+\gamma)$ microduplex組織の母相αの再結晶挙動を調べた結果，(1) αサブグレインサイズが粗大なほど不均一変形が導入され再結晶しやすい，(2)サブグレインは強い集合組織を持ち，初期方位が{111}<110>の場合再結晶が速く，{001}<110>の場合は再結晶が遅い，(3)冷間もしくは温間で弱圧延＋回復焼鈍のプロセスを繰り返すと，転位がサブグレイン境界に吸収されサブグレインの大角化が起こることなどが明らかとなった．

さらに，極低炭素鋼の再結晶集合組織におよぼす冷間圧延前の変態組織の影響を調べた結果，マルテンサイトやベイナイト組織の方がポリゴナルフェライト組織よりも{111}<112>再結晶集合組織が発達することを見出した．

鉄合金の相変態の核生成サイトに関する研究

相変態の核生成サイトを明らかにすることは変態を用いた組織制御において重要である．まず，α'マルテンサイト変態における母相オーステナイト粒界の役割を，Fe-32Ni単結晶および双結晶材，Fe-25Ni-3.5Mn柱状晶材を用いて調べた結果，(1)焼鈍双晶境界やランダム粒界，自由表面はマルテンサイトの核生成サイトとしての能力が低い，(2)柱状晶材での有効な核生成サイトは10−15°の方位差を持つ小角粒界であることが明らかとなった．

一方，Fe-26Cr-7Ni二相ステンレス鋼のα柱状晶材からのγ析出の場合には，粒界の核生成サイトとしての能力はその結晶学的特徴に依存し，消滅する母相粒界面積が大きく新たに生成する界面エネルギーが小さい析出物のバリアントを生成し得る粒界が優先的核生成サイトとなるという知見が得られた．

さらに，Fe-12Mn-0.8C合金を用いてパーライト変態の核生成サイトを調べた結果，(1)パーライトは主にオーステナイト粒界に核生成するが，V添加により焼鈍双晶境界および介在物界面が新たな核生成サイトとなる，(2)加工オーステナイトからのパーライト変態では，冷間圧延材ではεマルテンサイトの交叉部や変形双晶境界が，温間圧延材では変形帯および介在物が主な核生成サイトになること，が明らかとなった．

β型チタン合金の組織制御に関する研究

β型チタン合金の高強度化には均一微細なα相析出組織を得ることが重要である．本研究では，α相析出組織の制御に用いられる種々の（加工）熱処理を施した場合の組織変化を調べた．その結果，(1) Ti-X (Cr, V, Mo)二元合金でのα相は，時効温度に関わらずラス状の形態，Burgersの方位関係および{111}晶癖面を示す，(2) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al実用合金では，673 K以上ではラス状αが生成し，673 K以下では時効ωを析出サイトとして微細なα結晶の集合体が形成される，(3) Ti-(20〜40 mass%) Mo二元合金を偏析温度以下（923 K, 773 K)で時効すると，β粒内での二相分離が整合歪の影響で低温に押し下げられ，40 Mo合金の773 K時効でのみ相分離で生じたβ'相をサイトとしてα相が微細に析出する，(4) Ti-15 V-3 Cr-3 Sn-3Al合金を強加工後時効すると，転位上にα相が核生成した後転位が再配列してβサブグレイン組織が形成されるが，回復処理を施すとβサブグレイン境界や粒内から多くのバリアントを持つα相が生成し，強度・延性バランスが改善されること，などが明らかとなった．

相変態における界面構造と格子変化機構に関する研究

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（Atomic site correspondence）が存在することを示唆する．本研究では，Ti-Cr合金のβ(bcc)相からのα (hcp)拡散変態およびα' (hcp)マルテンサイト変態について母相／生成相界面構造を高分解能電顕により調べた結果，(1) $\beta\rightarrow\alpha$拡散変態における粒内および粒界α相の界面は全て整合性が良く格子位置の対応が存在すること，(2)時効温度に関わらず，変態歪の剪断成分は塑性緩和で導入されるglissileな界面転位により緩和され，体積成分はsessileなミスフィット転位によって緩和される，(3) α'マルテンサイトの界面は整合であり，変態歪の緩和はマルテンサイトの双晶による格子不変変形によって起こることが明らかとなった．

教　授　牧　　正志
助教授　津﨑　兼彰
助　手　古原　　忠

材料評価学講座

破壊の局所モードと転位活動

破壊靱性の評価は，通常，巨視的なモードⅠ対称性のもとで行われるが，転位が活動すると局所的に対称性が崩れ，靱性値に影響する可能性があるため，その過程を計算により追跡した．まず，転位エネルギーの低い物質では，転位はクラック先端からモードⅠ対称性を満たすように生成したが，転位エネルギーの大きな物質では，転位が内部転位源から増殖し，局所的にモードⅠと剪断モードが混在する傾向を示した．このモード混合が局所k_Iの限界値k_{IC}に及ぼす影響について，12万8千原子のクラスターを用いて計算した結果，金属的ポテンシャルを用いた場合にはその影響が小さく，イオン静電ポテンシャルを用いた場合に大きくなることが判明した．これら結果をもとに，モード混合の効果が物質の結合様式に依存して無視できない場合もあり，靱性評価において留意する必要のあることを指摘した．

正方晶ジルコニアの強靱化と耐環境性の改善

Y-TZP（Y_2O_3添加正方晶ZrO_2多結晶）は通常高い靱性を示すが，水蒸気などの環境下では単斜晶への変態を起こし劣化する．その原因はYとともに正方晶（T相）の安定化に寄与する構造酸素空孔が環境分子との反応でその寄与を減じたためと考えられるので，空孔なしにT相を安定化するCeに注目し，CeO_2添加のCe-TZPを作製して環境効果を調べた結果，優れた耐環境性を示すことが判った．しかし，Ce-TZPはY-TZPに較べ焼結性が悪く，1750～1900Kの焼結でさえ十分な引張強度が得られなかった．そこで，この焼結性の低下が空孔の不足によると考え，先ず空孔増加のため低酸素分圧下で焼結した後，高酸素分圧下の焼鈍で空孔量を低減した結果，よく焼結し高い引張強度が得られた．この方法による12 mol%CeO_2添加Ce-TZPは，20～30 MPa $\sqrt{m}$の靱性値を示し，Y-TZPより数倍高い値をもつことがわかった．

アルカリハライド結晶の相転移と電子状態

岩塩型構造をもつアルカリハライド結晶の多くは高圧下で塩化セシウム型構造へ相転移する．イオン結晶の構造は，陰イオン・陽イオンを異った半径をもつ球と見なした充塡構造から説明されてきたが，これらの半径則に従わない結晶も存在する．本研究では，圧力上昇による格子収縮を考慮して，DV-Xα法による電子状態計算を行い，相転移の原因について検討した．まずイオン周りの電子雲の拡がりから各イオンの半径を求め，相転移点でのイオン半径比を見積もったが，構成イオンの種類によって大きく異なり，高圧下の相転移も球の充塡のみでは説明できないことが判った．また，共有結合性の尺度となるbond overlap populationは，岩塩型よりも塩化セシウム型において圧力上昇に伴う増加量が大きく，この塩化セシウム型の共有結合性増大が相転移の原因である可能性を示した．

プラズマ中反応活性種分布の in-situ 可視化への試み

活性ラディカルイオン種の空間分布検出・表示と高機能物質生成プラズマ条件の確立が試みられた．

CVDダイヤモンド生成を例として示すと，C, C_2, CH, CH_2, CH_3, CH^{3+}等のような活性ラディカルイオン種の検出を，スペクトロメーターの特定波長高速ステップスキャン制御と特定波長信号の走査型輝度変調装置によって，空間分布表示した．これによって，ダイヤモンドの生成に対するプラズマ条件（電流，電圧，ガス組成・流量，基板温度等々）との対応が明らかにされた．

さらに，走査型輝度変調装置の空間および時間分解能を上げることによって，不均一プラズマイオン反応による化合物生成機構の解明が行われる．

DCアーク，RF，マグネトロンプラズマを利用した機能性材料の製造および表面改善

高エネルギーのDCアーク，プラズマに溶射を混成させ，ダイヤモンド以外の他の物質の合成と粉末材やセラミックス焼結材へのコーティング複合化を行われた．また，この混成プラズマイオンを利用した炭化，窒化，酸化反応の解明を試み，表面改質により従来の材料の高機能材料化を計ると共に高機能材料の工業化製造条件の確立・接合性・表面改質性の向上確立が計られた．

今後は，これらの複合材のイオン反応機構と機能性の関係の明確を行うと共に，より高機能な特殊構造材料，電極材料，生体材料の生成が試みられる．

助教授 成田 舒孝
講 師 冨井 洋一

エネルギー社会工学講座

最近1年間の間に発表した論文とその概要を掲げる.

1. Mechanical Alloying in the Fe-Al System
D. Oleszak and P. H. Shingu
Materials Science and Engineering, A181/A182 (1217～1221頁), 1994
FeとAlとは金属間化合物を作る合金系であるが，ボールミルを用いたメカニカルアロイング法により，固溶体，アモルファス相の形成を認めることが出来た.

2. Mechanical Alloying and Chaos
P. H. Shingu, K. N. Ishihara and A. Otsuki
Materials Science Forum, January 20 (5～10頁), 1994
カオスの発生原理は引き伸ばしと圧縮の繰り返しである．この原理はメカニカルアロイングによる合金形成技術の基本でもある．カオス理論を合金化の実験結果に適用した論文である.

3. Metastable Phase Formation and Activity Estimation of the Ag-Cu System Prepared by Mechanical Alloying
S. D. De la Torre, A. Yamamoto, K. N. Ishihara, P. H. Shingu, T. Hirato and Y. Awakura
Materials Science Forum, January 20, (237～242頁), 1994
平衡熱力学では起り得ない非平衡合金中の巨大活量値を，超イオン伝導物質を用いた起電力測定により実測することに成功した.

4. Optical Artificial Lattice Produced by Mechanical Alloying
P. H. Shingu, K. N. Ishihara and A. Otsuki
Materials Science Forum, January 20, (383～388頁), 1994
0.1 mm程度のガラス板上にAu等の金属をスパッター法により堆積し，それを数100枚重ねて高温で繰り返し圧延することにより，面間隔がミクロン寸法の透過光回折材料の作成に成功した. (383～388頁)

5. Structure Formation and Deformation Behaviour of Multilayer Composite Prepared by Ball Milling and Rapeated Pressing
R. Maric, K. N. Ishihara and P. H. Shingu
Materials Science Forum, January 20, (801～806頁), 1994
NiとAlの積層材料を繰り返し圧縮により極限的に層間隔を小さくし，自発的に化合物形成反応の起る条件を明らかにした.

6. EDC (Electric-Discharge Compaction) 法による金属間化合物の固化成形
嶋吉耕史，石原慶一，新宮秀夫
粉体および粉末冶金，第41巻，(877～880頁), 1994
ケンタッキー大学岡崎教授により考案された高電圧パルスを金属粉末に印可することにより焼結するEDC法を焼結が非常に難しい金属間化合物 (TiAl) に応用しこのような系においても本方法が有用であることを示した.

7. メカニカルアロイングにおける異相界面反応
石原慶一，ラデンカ・マリチ，近藤暁裕，新宮秀夫
粉体粉末冶金，第41巻，(949－952頁), 1994
メカニカルアロイングにおいて常温で金属が反応することを調べるため，種々の厚さを有する多層試料を作成し反応温度を調べ，十分薄い多層膜試料であれば常温で反応が可能であり，メカニカルアロイング中にこのようなプロセスが起こっていることを示した.

8. Pseudo-HIP反応焼結における緻密化過程とTiAlバブルスプリングリテーナーの試作
田口功平，綾田倫彦，石原慶一，新宮秀夫
粉体粉末冶金，第42巻，(511～516頁), 1995
圧力媒体に砂を用い，内熱式にした擬HIP法によりTiAl材料を作成し，その緻密可過程を調べると共に，エンジンのバブルスプリングリテーナーを試作し，高温軽量材料として利用できることを示した.

9. Characterization of Carbon in Mechanically Alloyed C-10at%Fe Powder
T. Tanaka, M. Motoyama, K. N. Ishihihara and P. H. Shingu
Material Transaction, JIM, Vol. 36. (276～281頁), 1995
炭素に10%Feを加えた粉末をメカニカルアロイングすることにより炭素の結晶状態が変化しアモルファス状態になることを示した．また，出来たアモルファス状態はグラファイトのアモルファス状態より，ダイヤモンドのアモルファス状態に近いことが分かった.

10. Raman Specrtra of Graphite and Diamond Mechanically Milled with Agate or Stain less Steel Ball-Mill
K. Niwase, T. Tanaka, Y. Kakimoto, K. N. Ishihara and P. H. Shingu
Material Transaction, JIM, Vol. 36, (282～288頁), 1995
グラファイトおよびダイヤモンドを瑪瑙，ステンレス製の容器でそれぞれメカニカルアロイングを行い，生成したアモルファス相についてラマン分光法により構造を詳細に調べた．グラファイトのsp2が粉砕により一部sp3になることが判明した.

教 授 新宮秀夫
助教授 石原 慶一
助 手 大槻 徴

材料プロセス物理化学講座

脱リン用フラックスの熱力学的研究

我が国の製鋼においては，脱リンが重要である．脱リン反応に関するより良い知見を得るためには，脱リン用フラックスの熱力学的性質を知ることが必要である．本研究では，脱リン用フラックスの基本形である{CaO+P_2O_5+Fe_xO}3元系スラグ中のFe_xOの活量を，ジルコニア固体電池を用いた起電力法によって，測定した．また，測定の結果得られたFe_xO活量の値から上述スラグの固液共存領域の液相におけるP_2O_5活量，及びCaO活量を計算によって求めた．また，このスラグによる脱リン限界を知るために，{CaO+P_2O_5} 2元系スラグ中のP_2O_5活量を知ることが必要となったので，上述の方法で測定した．本研究の結果より{CaO+P_2O_5+Fe_xO}系スラグの熱力学的性質が明らかになり，このスラグによる脱リン限界を定量的に評価できた．

高レベル核廃棄物処理用ガラス中におけるFe^{2+}/Fe^{3+}のRed-ox平衡

本研究では，高レベル核廃棄物の固化処理用に使用されるガラスの候補に挙げられている模擬ガラスと第一酸化鉄FeOの混合比を変化させ，酸素分圧および温度によるFe^{2+}/Fe^{3+}のRed－ox平衡の変化を測定した．

Fe^{2+}/Fe^{3+}は当研究室で従来より行われている二価鉄および全鉄の酸化還元滴定により測定した．

本研究で用いたガラス／FeOスラグではFe^{2+}/Fe^{3+}のRed-ox平衡は酸素分圧および温度に依存することがわかり，このFe^{2+}/Fe^{3+}を用いて，スラグ中の酸素イオンO^{2-}の活量を相対的に評価することを試みた．

CaOの水和反応速度

製鋼過程において発生する転炉スラグは，主に路盤材として再利用される．転炉スラグはCaOの割合が高く，大気中でも水和反応を起こし，体積が膨脹する．そのため，路盤材として使用するためには屋外に放置し，水和反応を完了させる必要があるが，これには約1年の経過が必要である．このため軽炉スラグ1年分の広大な敷地が必要となり問題となっている．本研究では転炉スラグの水蒸気水和反応に関する基礎的な知見を得ることを最終目的として，純粋CaOの水蒸気水和反応の反応速度を熱重量法によって測定した．本研究の実験温度は373 K～673 Kであるが，温度が573 K以下では球状の試料が崩壊し，反応が促進されることが分かった．本研究の結果が実際の転炉スラグの場合に，どのように反映するかは未知であるが，反応促進のためには，崩壊現象を生じさせる必要があると思われる．

硫酸塩融体中のRed-ox平衡

合金やセラミックは高温，高酸素雰囲気下で，その表面に薄い融体膜が付着すると著しく腐食する．これは高温腐食と呼ばれ，ガスタービン，燃焼装置，燃料電池，焼却炉等は，高温腐食の起こりやすい技術装置の一例である．高温腐食というのは，合金表面に生成している酸化物相が，付着している融体膜中に溶解する現象である．この溶解反応は，融体膜中の酸素イオンポテンシャル$a(O^{2-})$に依存するという報告がある．本研究では，ゴミ焼却炉の配管に付着する融体膜の主成分である$NaCl$-KCl-Na_2SO_4－K_2SO_4系融体中にCuを添加し，Cu^{2+}/Cu^{+}の比より$a(O^{2-})$を相対評価することを目的とした．本研究の結果，融体中の平均イオン半径の増大に伴い，Cu^{2+}/Cu^{+}の比が増大することが分かった．これにより，融体中のCuのRed-ox平衡式から$a(O^{2-})$を相対評価することができた．

溶融シリコン合金－酸化物系フラックス間のボロン分配

太陽電池用シリコン中の不純物元素のうち半導体のドーパントであるボロン，リンは固液分配による除去が困難とされている．本研究ではフラックスによる太陽電池用シリコンの精製の可能性を熱力学的に検討する目的とし，溶融シリコン合金(Si+Ca+Al+B)－酸化物系フラックス（Al_2O_3またはカルシウムアルミネート飽和CaO+SiO_2+Al_2O_3系フラックス）間のボロン分配比：（%B)/［%B］を1873 Kにて測定し，フラックス組成依存性を調査した．

Al_2O_3飽和の場合，ボロン分配比はフラックスの塩基度：CaO/SiO_2の上昇と共に急激に上昇し，ライムアルミネート飽和では逆にゆるやかに減少した．また，いずれの場合も分配比は高々1程度であり，本系フラックスによるボロン除去は困難が予想される．

CaO-Al_2O_3-SiO_2系フラックス中のFe_xOの活量

高清浄鋼溶製プロセスにおいてフラックス中の酸化鉄等によるアルミの再酸化はノズル閉塞や製品傷等の深刻な原因となる．再酸化抑制には熱力学データー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．

本研究では酸化鉄の活量が既知であるマグネシオウスタイトと溶融フラックスおよび鉄＋銅合金間の平衡を利用した手法により，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であり，MgO飽和，CaO-MgO-Al_2O_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，実験組成範囲内では酸化鉄の濃度と活量の間にヘンリー則が成立すること，CaO/Al_2O_3および系内の平衡酸素分圧によって無限希薄の活量係数が大きく異なることなどの知見が得られた．

Fe＋36Ni系シャドウマスク材中の非金属介在物生成に関する熱力学

ブラウン管のシャドウマスク材に使用されるいわゆるインバー合金は0.15～0.2 mm程度まで圧延されるため，その溶製プロセスにおいてAl_2O_3系非金属介在物の混入を極力防止することが要求される．本研究はAl_2O_3生成の熱力学的条件を定量化することを目的とし，水素＋水蒸気混合ガス雰囲気下で溶融FeまたはFe+Ni合金とAl_2O_3を平衡させ，溶融金属中のアルミ，酸素の活量を測定した．また，アルミと酸素のように強い親和力が働く場合の活量の組成依存性の表現方法やパラメーター導出の手順について考察した．

助教授　岩瀬　正則
助　手　藤原　弘康

エネルギー材料学講座

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められている．

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，高温における銅との相互作用に間尽く基礎実験を行った．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，炭素に関しては10 ppm前後の極低濃度まで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100～300 gを用いた基礎実験および約5 kgの溶鋼を用いた精錬実験を実施した．

実験はMgOるつぼでCu数%を含む普通鋼を高周波誘導加熱溶解し，減圧下でNH_3ガスを溶湯表面に吹きつけた．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溶熱電対，水冷銅上吹ランス，溶鋼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，MgO容器により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，吹錬過程で分析用の溶鋼試料ならびに蒸発物を採取した．

NH_3ガス吹付けによる銅の蒸発の一例をあげると，1300℃，NH_3流量1.01 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．銅の蒸発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_3ガスは平衡論的には当実験温度範囲である1300℃以上ではほぼ100%解離する．NH_3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_3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に放出される際に，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_3の分解時の高い水素ポテンシャルを持つCuH (g)の生成による脱ガスの存在も否定できない．

溶鋼からのNH_3ガスによる脱ガスによる脱銅に関しては，高真空下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，0.01Torr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．溶鋼に対するNH_3ガスの作用の特徴の一つは，NH_3の分解による過飽和水素の溶鋼中への溶解に起因すると考えられる溶湯のバブリング現象であり，スプラッシュの生成および激しい攪拌効果を伴う．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_3流量に大きな制約を生じた．NH_3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_3の溶鋼の脱銅に対尽く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_3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鋼にNH_3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_3ガスは溶鋼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_3吹き付け表面積の増大，さらにはバブ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．

冷熱利用型熱発電素子

21世紀のエネルギー事情や環境問題も鑑みて，クリーンで安全なエネルギー源の開発が急務とされている．そこで我々は直接熱エネルギーを電気エネルギーに変換できる熱電発電素子に注目した．熱電発電素子は素子内を熱流が流れる時その一部を電気エネルギーに変換するデバイスである．発電効率を向上するためには，素子に入力される熱量に対してそのまま熱伝導で放出される熱量の割合を少なくすることが望まれるが，一方で素子の電気抵抗はあまり上がらないことが必要である．つまり試料の電気抵抗と熱伝導率の積p・kを小さくする必要がある．一般にヴィーデマン＝フランツの法則によれば恒温では金属のp・kは一定とされているが，この法則は微少な組織構造を持つ試料に対しては適用されていない．本研究室では，金属銅粉末にセラミックス粉末を加えて焼結した多孔質の試料を作製し，バルクの純銅に比べ，どのようにp・kが変化するか調べた．直径50μmの銅粉末に，パイレックスガラス粉末，Al_2O_3粉末などを加えて混合した後，Ar＋5%H_2気流中で900℃で10時間焼結した．このようにして得られた試料のp・kを測定し，各試料の気孔率に対してプロットすると下に凸の曲線関係が確認された．特に，粒径50μmのAl_2O_3粉末のみを純銅に添加した試料では，純銅に比べ1.2倍の性能向上が確認された．

以上の他，当研究室では金属チタンの精錬，EB溶解炉による金属の高純度化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

(1)走査 Hall プローブによる超伝導材料評価

微小な Hall 素子を材料表面に沿って走査する走査 Hall プローブを用いて，高温超伝導テープ材にトラップされた残留磁界分布のイメージングを行った．テープ材は長村研究室において作成された銀シース Bi2223 系超伝導材である．試料を 50 K に冷却し，650 G の磁界を加えた後に磁界を取り去り，残留磁界の空間分布を観察した．磁界は試料中心にピークを有する分布を示すが，分布の形状は臨界状態に関する Bean モデルとは一致してはいない．またいくつかの試料では，超伝導材の不均質や欠陥によると思われる磁界の不均一な分布が観測された（図 1）．また磁界の不均一性は臨界電流密度の高低と必ずしも関連しておらず，直流測定による臨界電流密度が高い試料でも，不均一な磁界分布が観察されることもある．このことから，走査 Hall プローブ法は，通常の臨界電流測定では検知できない超伝導線材内部の欠陥を，非破壊でイメージできる有力な超伝導材料評価法であることが分かる．

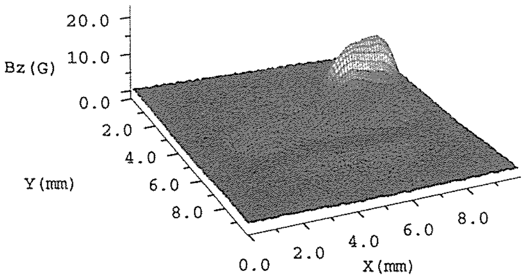


図 1　銀シース Bi2223 超伝導テープ材にトラップされた残留磁界分布

(2) STM（走査トンネル顕微鏡）を用いた表面研究

メゾ材料創製の基板となる半導体および金属の表面の原子構造観察を，超高真空 STM を用いて進めている．Si (111) 7×7 に加えて，今回は Si (001) 2×1，および Au (111) の原子像が得られている．Au (111) 表面では，3 角格子状に並んだ表面原子のコントラストが，さらに表面積層欠陥による長周期のヘリボンパターンによって変調されている様子が明瞭に観察される．

(3)探針－試料間の容量測定

STM の探針－試料系の接合容量に注目した実験を継続して行っている．超高真空中の実験では，白金探針と Si (111) 7×7，および Si (001) 2×1 表面との接合の容量の探針－試料間距離に対する依存性を調べている．超高真空中の測定では，近距離で容量の距離依存性が弱くなる場合とそうならない場合とがあり，現在，その解釈を検討中である．

大気中の実験では，接合容量の探針形状に対する依存性を調べるために，通常の白金探針・より尖鋭なタングステン探針・ニッパで切断した白金探針，の 3 種の探針を用いて測定を行った．通常の白金探針の場合には，これまでの結果と同じく，近距離で容量の距離依存性が弱くなるが，ニッパで切断した探針では容量は非常に不安定であった．従って接合容量が探針先端の影響を受けていることは推定できるが，尖鋭さの異なる白金・タングステン探針による接合容量が類似の距離依存性を示すことなど，理解されていない問題点も残されている．

(4)低温用慣性移動機構の開発

原子スケールの点接合の作成・研究を行うために，低温での微小移動機構の開発を行った．ここで用いた機構は慣性移動機構であり，ピエゾ素子の伸縮を利用してスライダーをガイドに沿って垂直に上昇・下降させるものである．今回はピエゾ素子の駆動波形を広く変化させて，様々な加速度でのスライダーの移動距離を測定し，最適の駆動条件を見出すことを試みた．一定加速度でピエゾ素子を伸縮する場合には，加速度による駆動力と，スライダー・ガイド間の摩擦力との大小によって，スライダーの移動様式は 4 つの領域に分けられるが，今回測定を行った移動量と駆動加速度の関係も，この予想とほぼ一致した結果を与えている．

(5)超伝導探針の作成

原子スケールの点接合に使用することを目的として，超伝導金属の探針化を行った．対象とした超伝導金属は Nb, Pb, V, Ta, Sn, In, Re の 7 種類の単体金属である．粗研磨と顕微鏡下でのマイクロ研磨による 2 段階電解研磨法を用いて，いずれの金属についても，先端半径 100 nm 以下の尖鋭な探針を得ることに成功している．特に Pb, Sb, In などの軟らかい金属は，研磨やハンドリングが難しいために，これまで探針の作成例が報告されておらず，今回初めて探針化された超伝導材料である．

教　授　酒井　　明
講　師　諸岡　　明

会 報

平成7年3月卒業者名薄
資源工学教室

学部卒業

氏名	研究論文題目	就職先
応用地質学講座		
足立倫海	大規模地下発電所基礎岩盤の節理分布性状の評価・検討－東京電力葛野川地下発電所，関西電力奥多多良木地下発電所について－	京都大学大学院
磯崎綾子	コンピュータグラフィックスによる赤穂砕石所の景観シミュレーション	和歌山県立熊野高校
井上雅人	北海道浦河ダムにおけるコンソリデーション グラウチングによる力学的改良効果に関する現場実験的検討	㈱鴻池組
川口雅哉	既設ダム堤体コンクリートの劣化診断に関する基礎的検討－東京電力・須田貝ダム，北海道電力・岩松ダムについて－	京都大学大学院
平井利幸	北海道滝里ダムにおけるコンソリデーション グラウチングによる力学的改良効果に関する現場実験的検討	㈱フジタ
藤井秀樹	銅・ニッケルの需給動向分析	京都大学大学院
吉野満昭	埋設物による岩石の風化現象の研究	京都大学大学院（農学研究科）
探査工学講座		
石賀琢也	気泡を含む流体層の弾性波伝播特性に関するモデル実験	京都大学大学院
真田佳典	地下レーダーを用いた埋設管探査に関する研究	〃
野村智之	感度分布による立体電極配列比抵抗探査データーの解析	㈱クボタ
原　裕一	一様磁界中における球状導体の電磁応答の解析	東京大学大学院
藤本正道	vidale 法レイトレーシングを用いた弾性波トモグラフィに関する研究	京都大学大学院
宮垣博道	比抵抗逆解析に関する基礎的研究	〃
山下善弘	電界強度法による地下情報計測に関する研究	〃
山西弘樹	弾性波3次元レイトレーシングに関する研究	東京大学大学院
小島雄三	電気探査比抵抗法垂直探査データーの逆解析に関する研究	サンコーコンサルタント㈱
長谷川雅志	屈折波を利用した弾性波トモグラフィに関する研究	北海道旅客鉄道㈱
開発工学講座		
井阪充大	岩石の一軸圧縮試験時に生じる側面変形と材料特性の評価	北海道ガス㈱
木田直樹	岩盤中に含まれる不連続面の表面形状特性	京都大学大学院
高塚章夫	不連続面のせん断機構のモデル化による力学特性の検討	京都大学大学院
高山慎介	重力の作用を考慮した坑道周辺の弾塑性応力解析	㈱青木建設
武内　淳	長測線で計測した岩石不連続面の表面形状特性	日本道路公団
竹原秀明	岩石の三軸圧縮試験における破壊後領域を含む横方向変形の計測	京都大学大学院
富田隆志	平行な節理群を有する岩盤中に開削された坑道周辺の応力解析	三井建設㈱

氏　名	研究論文題目	就職先
応用計測学講座		
菊池武明	光学式センサによる寸法計測に関する研究	京都大学大学院
佐藤知史	炭素繊維複合材ロープの非破壊的劣化監視法について	京都大学大学院
杉岡靖久	吊り構造ケーブル用3点支持張力計の開発	京都大学大学院
西　孝文	平面材渦流探傷画像の解析的表現について	京都大学大学院
精製工学講座		
伊藤　愛	廃自動車排気ガス浄化用触媒中の貴金属成分の分離回収に関する研究	京都大学大学院
釜田陽介	液相法による複合酸化物超微粒子の製造に関する研究	京都大学大学院
小塚淳一	比重選別法によるシュレッダーダスト焼却炉底灰中の有価金属の濃縮に関する研究	新日本製鐵㈱
佐野雅彦	トリーn−オクチルアミンによる塩酸溶液からのロジウムの抽出に関する研究	日亜化学㈱
三浪純子	アンモニアーアンモニウム塩ーグルコース混合溶液によるコバルトリッチクラストの浸出に関する研究	京都大学大学院
村山幾宣	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	東洋信託銀行
加工設備学講座		
磯部　誠	垂直管内における固気液三相流体の流動特性の解析	京都大学大学院
金城正志	軸対称容器内の流れの可視化	京都大学大学院
黒田義人	アルミニウム合金の形成に関する有限要素解析	京都大学大学院
鈴木　浩	スプレー冷却による高温鋼板の熱解析	京都大学大学院

大学院修士課程　資料工学専攻

氏　名	研究論文題目	就職先
応用地質学講座		
神田耕治	節理性岩盤におけるボーリング孔を用いた現場浸透流実験とそのシミュレーション	鹿島建設㈱
吉川浩二	節理性岩盤におけるグラウト充塡メカニズムに関する基礎的研究	東京電力㈱
成瀬琢哉	グラウチングによる岩盤のせん断強度の改良効果に関する現場実験的研究	奈良県
吉野尚人	グラウチングによる節理のせん断強度の改良効果に関する室内実験的研究（初期粘着力による影響）	前田建設工業㈱
探査工学講座		
伊東　晃	ニューラルネットワークによる物理検層解析に関する研究	
大久保　昭	波動方程式走時インバージョンに関する研究	㈱島津製作所
小田義也	ニューラルネットワークを用いた反射法速度解析及び理論式を用いたNMO補正と速度解析に関する研究	㈶電力中央研究所
馮　少孔	正弦波震源による岩石の弾性波吸収特性の推定に関する研究	中央開発㈱
開発工学講座		
中川和則	表面特性による天然不連続面の力学特性の評価に関する研究	石油資源開発㈱
宮内英明	岩石の一軸圧縮時の側面変形の計測とその解析に関する研究	日鉄鉱業㈱

氏　　名	研究論文題目	就職先
応用計測学講座		
大林　敬一郎	平面材漏洩磁束探傷への画像復元フィルタの適用に関する研究	松下電器産業㈱
中森　勇一	坑道傾斜の変化を考慮した斜坑巻上ロープの張力解析	積水化学工業㈱
橋本　健	漏洩磁場にもとづくPWSロープ断線同定問題への遺伝的アルゴリズムの適用	㈱村田製作所
加工設備学講座		
足田　晋朗	Thermal Process of a Steel Plate Cooled by Spray Water	ダイハツ工業㈱
篠木　健一	Experimental and Theoretical Analyses of Flow Properties in a Circular Vessel	住友金属工業㈱
田中　正浩	Mechanical Properties and Formability of Fe/Al and Fe/Al/Fe Laminated Sheets	新日本製鉄㈱
広瀬　智行	Fracture Prediction in Deep Drawing Process of Laminated Composite Sheets using Finite Element Method	川崎製鉄㈱
山本　恵子	Numerical Analysis of Deformation Process of a Droplet Impinging on a Plate Surface	東レ株式会社

大学院修士課程　環境地球工学専攻

氏　　名	研究論文題目	就職先
資源循環工学講座		
小松　伸弘	アンモニアーアンモニウム塩ー還元剤混合溶液によるコバルトリッチクラストの浸出に関する研究	ニチメン㈱
細野　宇礼武	シュレッダーダスト（フライアッシュ）の有効利用に関する研究	昭和電工㈱
森　純一	系統連係型太陽光発電システムへの蓄電装置導入の効果	㈱アイ・イー・エー・ジャパン
山本　淳一	シュレッダーダスト中の有価金属の回収に関する研究	日立造船㈱
山本　宗彦	溶媒抽出法による塩酸溶液からのロジウムの抽出に関する研究	日本航空㈱

大学院博士後期課程　資源工学専攻

氏　　名	研究論文題目	就職先
探査工学講座		
Teuku Abdullah Sanny	Improvement in the Accuracy of Shallow Survey by Seismic Tomography	Bandung Institute of Technologi

材料工学・エネルギー応用工学教室

学部卒業

氏　　名	研究論文題目	就職先
材料設計工学講座		
伊田　英紀	MgO中の遷移金属元素による光学遷移の理論計算	大学院修士（材料工学）
厳　峰	アルカリハライドの相転移における電子状態の変化	東京大学大学院工学研究科
佐藤　英之	遷移金属ホウ化物中の化学結合状態	東海銀行
津田　正宏	SiO_2の構造と電子状態	東京大学大学院工学研究科
松井　雅弘	TiCにおける炭素空孔の安定性の電子論的解析	東京銀行
和歌　伸介	ZnO中の欠陥構造の電子状態計算	三井物産

氏 名	研究論文題目	就職先
表面処理工学講座		
宇佐見 隆 行	Cu (II) アンミン水溶液への銅及び黄銅の熔解の電気化学的検討	東京大学大学院
河 内 淳	$ZnSO_4$-$MgSO_4$-H_2SO_4-H_2O 系の水の活量測定	JCB
坂 田 喜 博	均一沈澱法によるニッケル及び銅水酸化物微粒子の作製	日本写真印刷㈱
藤 堂 英 男	パルス電解法による Zn-Cr 合金電析	京都大学大学院
南 端 博	TeO_2 および $CdSO_4$ を含むアンモニア水溶液からの沈澱生成に関する研究	東洋製缶㈱
プロセス設計学講座		
板 場 雅 裕	還元拡散法による Ni-Sm 系化合物の生成	㈱リクルート
伊 藤 拓 哉	CdTe の電析に関する基礎的研究	京都大学大学院進学
柏 村 真 純	Oxidation State Analysis of Sulfur in Zinc Fluidized Bed Cinder using X-Ray Fluorescence Spectroscopy	京都大学大学院進学
上 矢 博 之	固気トップインジェクションにおける物質移動速度	京都大学大学院進学
泊 政一郎	固気トップインジェクションにおける伝熱速度	㈱オージス総研
マイクロ材料学講座		
大 谷 幸 敬	反応性スパッタリング法による WNx 層 In 拡散バリア材の開発	京都大学工学部研究生
岡 崎 喜 臣	P 型 ZnSe 半導体への反応性スパッタリング法を用いた Cu 基コンタクト材の電気的特性	東京大学大学院
香 川 卓 也	P 型 ZnSe 化合物半導体への Cd 基コンタクト材の電気的特性と界面反応	京都大学大学院
川 上 英 治	半導体 Si 上への Cu 薄膜に対する TaN 拡散バリア材に関する研究	安田火災海上保険株式会社
川 上 俊 之	反応性スパッタリング法を用いた InN 薄膜の作製	京都大学大学院
栖 原 真 司	P 型ダイヤモンド半導体への Al-Si 系オーシック・コンタクト材に関する研究	東京大学大学院
量子材料学講座		
片 山 裕 二	$Ho_{1-x}Er_xMn_2$ の NMR	日工㈱
高 柳 史 一	Eu $(Pd_{1-x}Ag_x)_2$ の価数揺動と磁性	京都大学大学院
中 村 彰 宏	$Y_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ の試料作製と低温比熱	〃
西 馬 聡	高密度近藤系 Yb $(Ag_{1-x}In_x)$ Cu_4 の熱膨張	〃
原 田 高 志	半導体ホイスラー合金 ZrNiSn の不純物効果	〃
堀 川 貴 弘	$(Mn_{1-x}Fe_x)_3Si$ の熱膨張異常	ミネベア㈱
結晶物性工学講座		
秋 山 尚 久	TiAlPST 結晶の靱性におよぼす環境の影響	京都大学大学院
岡 本 明	金属間化合物 NiAl 中の構造空孔の陽電子消滅による研究	京都大学大学院
高 濱 義 久	非化学量論組成を有する Ti_3Al 単結晶の塑性変形	京都大学大学院
中 本 貴 之	$MoSi_2$単結晶における降伏応力の方位依存性	京都大学大学院
松 田 和 博	金属間化合物 $MoSi_2$中の格子欠陥とその回復挙動	京都大学大学院
格子欠陥物性学講座		
天 野 裕 之	Fe-Mn 希薄合金における窒素のスネーク緩和	京都大学大学院
船 尾 淳 喜	純銅における立方体方位再結晶集合組織の形成	京都大学大学院
市 坪 哲	FePd の規則化に伴うパターン形成と弾性的性質	京都大学大学院
谷 川 純 也	金属間化合物の弾性率におよぼす固溶元素の効果	東京大学大学院
種 池 正 樹	Pb-Sn 合金の高温疲労	京都大学大学院
村 川 圭 一	ニッケル単結晶における C-H 複合体による力学緩和	東京大学大学院

氏名	研究論文題目	就職先
材料物理学講座		
今堀旬司	Zn-AL 二元系における加工軟化現象について	京都大学大学院
北尾勝則	Mo-Ni 合金メッキ浴の 2, 3 の物性測定	東京大学大学院
田中一郎	Al-Li 合金における準安定相再溶解過程における構造変化	京都大学大学院
樋口優	Nb-Cu 多層超伝導材における人工ピンニング効果	京都大学大学院
松井元英	Bi 系高温超伝導材の微細組織と臨界電流密度との相関	京都大学大学院
山本哲也	Fe-Cu 合金の相分解と力学特性	京都大学大学院
吉矢真人	X 線異常散乱法による $(TiNi)_x(ZrCo)_{1-x}$ 非晶質合金の局所構造解析	京都大学大学院
材質制御学講座		
池田憲昭	極低炭素鋼の再結晶に及ぼす圧延前変態組織の影響	京都大学大学院
内田英憲	凝固柱状晶オーステナイトの熱間圧延・再結晶	京都大学大学院
木村成利	Fe-Mn-C 合金のパーライト変態の核生成サイト	京都大学大学院
熊本晋吾	マルテンサイト変態における粒界核生成と粒界性格の関係	日立金属(株)
長岡享	β 型チタン合金の加工熱処理による組織と機械的性質の変化	京都大学大学院
墓田一成	二相ステンレス鋼における α 柱状晶粒界からの γ 析出	京都大学大学院
エネルギー社会工学講座		
佐藤直人	HFCDV による単結晶ダイヤモンドの Si 基板上へのヘテロエピタキシャル成長	京都大学大学院
谷田篤志	MA Co-Cu 合金の磁気抵抗効果に関する研究	京都大学大学院
寺内雅彦	MA カオス的性質について	京都大学大学院
中曽根修	固体電解質を利用した MA Ag-Cu 合金中の Ag の活量	京都大学大学院
平田直基	MA および PHIP 法による TiAl 金属間化合物の作製	日商岩井(株)
材料プロセス物理化学講座		
奥村晃央	高レベル核廃棄物固化処理用ガラス中における Fe^{2+}/Fe^{3+} 平衡	京都大学大学院
田中秀直	Si 基合金一酸化物系フラックス間のボロン分配	中外炉工業(株)
森内健	Fe^{+}-Ni 合金中の脱酸平衡に関する熱力学	三菱電線工業(株)
エネルギー材料学講座		
上田直也	チタン高温平衡系におけるエネルギー解析	京都大学大学院
小川貴道	Sr-Ca-Cu-O 系の低酸素分圧下の相平衡	京都大学大学院
酒本正則	溶鋼からの気化脱銅	(株)クボタ
正田雅裕	熱電変換用銅の低熱伝導化	京都大学大学院
吉野文徳	ハフニウムの電子ビーム熔解	京都大学大学院
脇野雅裕	溶融金属とアンモニアガスの反応	京都大学大学院
メゾ材料基礎工学講座		
石井利幸	STM の接合容量の探針依存性	東京大学大学院
中根徹裕	超伝導探針の作成と評価	京都大学大学院
安田浩	低温トンネル分光用慣性移動機構の開発	京都大学大学院

大学院修士課程　材料工学専攻

氏　名	研究論文題目	就職先
材料設計工学講座		
五十嵐　万　人	α-Al_2O_3 中の固溶元素の電子状態	シャープ
神　戸　直　樹	Fe 中侵入型原子の電子状態	NTT
田　所　史　郎	BN 微結晶の電子状態	新日本製鉄
表面処理工学講座		
稲　嶺　正　一	CdTe 合金薄膜の湿式製造に関する研究	三洋電機㈱
鈴　木　奉　努	Zu-Cr 及び Fe-Cr-Ni 合金電析に関する研究	アイシン精機㈱
プロセス設計学講座		
今　牧　常　久	溶融 Pb 液滴への Zn 蒸気の吸収速度	住友化学工業㈱
岡　野　王　俊	微小重力場における銅の電析反応	㈱東芝
金　澤　　　博	熱 CVD による TiC の生成速度	昭和電工㈱
鈴　木　知　史	遷移金属酸化物の電子状態	京都大学大学院博士課程進学
マイクロ材料学講座		
上久保　雅　規	Si 上の Cu 薄膜に対する W 及び WNx 拡散バリア材の熱安定性の関する研究	日本電気㈱
忠　永　　　修	p 型 ZnSe に対する種々の仕事関数をもつコンタクト材に関する研究	日本電信電話㈱
橋　本　和　也	p 型 ZnSe に対する Cd 基及び Te 基コンタクト材に関する研究	関西電力㈱
脇　本　博　樹	n 型 GaAs における NiGe オーミック・コンタクト材への Ag 添加の影響に関する研究	富士電機㈱
量子材料学講座		
浅　井　法　廣	スピンリキッド・スピングラス遷移を示す Y (Sc)$(Mn_{1-x}Al_x)_2$ の NMR	㈱神戸製鋼所
森　脇　　　將	Magnetic Structure and Spin Fluctuations in Laves Phase Compounds RMn_2: ^{55}Mn NMR Study	松下電産㈱
山　口　晴　彦	層状化合物 RMn_2Ge_2 の比熱と磁気エントロピー	㈱東芝
結晶物性工学講座		
池　渕　雅　志	B2 型及び $L1_2$ 型構造をもつ金属間化合物の衝撃変形	東洋製缶
宇　野　泰　忠	Si 中の照射欠陥の陽電子寿命測定	NTT
岸　田　恭　輔	TiAl PST 結晶の変形応力の温度依存性	京都大学大学院工学研究科博士後期課程
松　室　光　昭	TiAl 単結晶の変形挙動	住友金属工業㈱
格子欠陥物性学講座		
岡　本　和　孝	直方体共振法による六方晶系結晶の弾性率の測定法の開発	日立製作所
奥　野　良　誠	Pb-Sn はんだ接合部の疲労と組織に関する研究	クボタ
御手洗　祐　一	正 20 面体準結晶の弾性的性質に関する研究	NTT
材料物理学講座		
宇治原　　　徹	中性子小角散乱法による Fe-Cr-Mo 合金における相分解機構に関する研究	京都大学大学院
窪　田　　　修	Al 合金のメゾ構造制御と機械的性質に関する研究	三菱重工業㈱
Parsons Promstit	Effects of additive elements on Precipitation behavior in Aluminum-based and iron based alloys.	

氏名	研究論文題目	就職先
材質制御学講座		
小川 隆行	チタン合金の bcc → hcp 変態機構と異相界面構造に関する研究	川崎重工業㈱
金 永洙	フェライト系ステンレス鋼凝固柱状晶の熱間圧延と再結晶	浦項綜合製鐵㈱
原田 典恒	マルテンサイト変態の核生成における結晶粒界の役割	三菱自動車工業㈱

大学院修士課程　エネルギー応用工学専攻

氏名	研究論文題目	就職先
エネルギー社会工学講座		
沼野 正禎	金属微粒子を含む Au/ガラス人口格子及び着色ガラスの熱間プレスによる作製	住友電工㈱
八木橋 将男	PHIP による SiC/TiAl 複合材料の作製	トヨタ自動車㈱
山本 敦志	MA により作製した過飽和固溶体合金中の Cu および Ag の活量	川崎製鉄㈱
材料プロセス物理化学講座		
鬼頭 正宏	$CaO+Al_2O_3+SiO_2+Fe_xO$ 系及び $CaO+Al_2O_3+MgO+Fe_xO$ 系融体中の酸化鉄の活量	新日本製鉄㈱
服部 篤	H_2+H_2O ガス平衡法を用いた Fe および Fe+Ni 合金中の Al, O の活量測定	大同特殊鋼㈱
羽場 健一	CaO の水和反応速度	日新製鋼㈱
山本 拓也	硫酸塩融体中の Cu^+/Cu^{2+} 平衡及び溶融ガラス中の直接 Po_2 測定センサーの開発	三井金属鉱業㈱
エネルギー材料学講座		
公門 武	ホットディッピングによる Nb の Al_2O_3 コーティング	IHI
須藤 雄一郎	SIMS による Ti 中の少量合金元素の定量	三菱マテリアル
西浦 寛	Ag-Cu-O 系の実験状態図と熱力学	関西電力
メゾ材料基礎工学講座		
谷畑 昭人	走査ホールプローブの開発とその応用	㈱本田技術研究所

大学院博士後期課程　材料工学専攻

氏名	研究論文題目	就職先
プロセス設計学講座		
小山 和也	Transport Phenomena in Gas/Solid Top Injection	通産省工業技術院
材質制御学講座		
牧野 武彦	β型チタン合金における析出α相の形態および結晶学に関する研究	名古屋工業大学工学部機械工学科

大学院博士後期課程　エネルギー応用工学専攻

氏名	研究論文題目	就職先
エネルギー社会工学講座		
セバスティアン・ディアス・デ・ラ・トーレ Sebastian Diaz de la torre	Metastable Alloy Phase Formation in Immiscible Metallic Systems Produced by Mechanical Alloying	メキシコへ帰国未定

氏名	研究論文題目	就職先
材料プロセス物理化学講座		
星野英光	脱リン用フラックスの熱力学的研究	未定
エネルギー材料学講座		
金 容煥	Preparation and Characterization of High Purity Niobium	浦項製鉄（韓国）
竹下博之	二次イオン質量分析法（SIMS）における定量分析方法およびチタン中の少量元素の定量化に関する研究	通産省工業技術院大阪工業技術研究所

平成6年度博士学位授与者（論文博士）

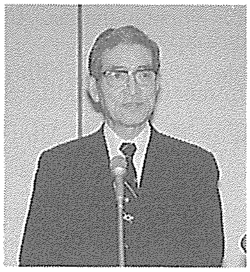
氏名	研究論文題目	主査	取得年月日	備考
栗原宏武（鹿島建設㈱）	エトリンガイド生成反応を利用した固化技術とその応用に関する研究	菊地宏吉	平成6年11月24日	京都大学工学部鉱山学科昭和39年卒
小池克明（熊本大学）	数理地質学的手法による地盤・岩盤構造の特徴抽出とその工学的応用に関する研究	佐々宏一	平成7年3月23日	京都大学工学部資源工学科昭和61年卒
四元弘毅（資源環境技術総合研究所）	A Study on the Stability of Aqueous Oxide Suspensions	若松貴英	平成6年5月23日	京都大学工学部資源工学科昭和54年卒
Suryadi Ardiwilaga インドネシア科学院地質工学センター	A Study on the Gold Recovery from Jampang Experimental Mine's Ore by Acidothioureation-Carbon Adsorption and Acidothioureation-Cementation	若松貴英	平成7年3月23日	バンドン科大学鉱山学科昭和38年卒
藤本仁（京都大学）	Flow fields of air-liquid droplet two-phase mixture and collision dynamics of a droplet on a surface	八田夏夫	平成7年3月23日	京都大学工学部資源工学科昭和63年卒
高橋明（シャープ㈱）	高密度光磁気ディスクの研究	志賀正幸	平成6年7月23日	京都大学工学部金属加工学科昭和52年卒
宮下卓也 川崎重工業㈱	金属間化合物TiAlの特性および汎用小型ターボチャージャーロータへの応用	山口正治	平成7年1月23日	京都大学工学部金属加工学科昭和53年卒
松崎祐司 川崎重工業㈱	スクラムジェットエンジンの遮熱・冷却構造への適用を目的とした傾斜機能材料の熱的力学的挙動に関する研究	山口正治	平成7年3月23日	京都大学工学部金属加工学科昭和62年卒
蜂須賀武治（無職）	チタン炭化物基強靱性複合セラミックスに関する研究	牧 正志	平成7年1月23日	京都大学工学部冶金学科昭和28年卒
山名壽（㈱神戸製鋼所）	転炉吹錬制御技術に関する研究	一瀬英爾	平成7年3月23日	京都大学工学部冶金学科昭和54年卒
大塚幸男（トヨタ自動車㈱）	自動車用鋳造品の解析シミュレーション及びその最適設計に関する研究	一瀬英爾	平成7年1月23日	京都大学工学部冶金学科昭和47年卒
吉川克之（神戸製鋼）	展伸用アルミニウム合金の巨大金属間化合物の生成機構ならびにその制御方法に関する研究	一瀬英爾	平成6年11月24日	京都大学工学部冶金学科昭和45年卒
中尾仁二（中部鋼板㈱）	Development of Heavy Steel Plates by Thermo-Mechanical Control Process	一瀬英爾	平成7年3月23日	京都大学工学部冶金学科昭和36年卒
浅尾晴彦（三菱マテリアル）	高エネルギー加速器用高級無酸素銅の開発に関する熱力学的研究	小野勝敏	平成7年3月23日	京都大学工学部冶金学科昭和42年卒

平成6年度博士学位授与者（課程博士）

氏　名	研究論文題目	主　査	取得年月日	備　考
小山和也 (プロセス設計学)	Transport Phenomena in Gas/Solid Top Injection	朝木善次郎	平成7年3月23日	通産省工業技術院就職
Sebastian Diaz de la torre (エネルギー社会工学)	Metastable Alloy Phase Formation in Immistible Metallic Systems Produced by Mechanical Alloying	新宮秀夫	平成7年3月23日	
星野英光 (材料プロセス物理化学)	脱リン用フラックスの熱力学的研究	一瀬英爾	平成7年3月23日	
金　容煥 (エネルギー材料学)	Preparation and Characterization of High Purity Niobium	小野勝敏	平成7年3月23日	浦項製鉄（韓国）就職
竹下博之 (エネルギー材料学)	二次イオン質量分析法（SIMS）における定量分析方法およびチタン中の少量元素の定量化に関する研究	小野勝敏	平成7年3月23日	通産省工業技術院大阪工業技術研究所就職

会員消息

東京水曜会



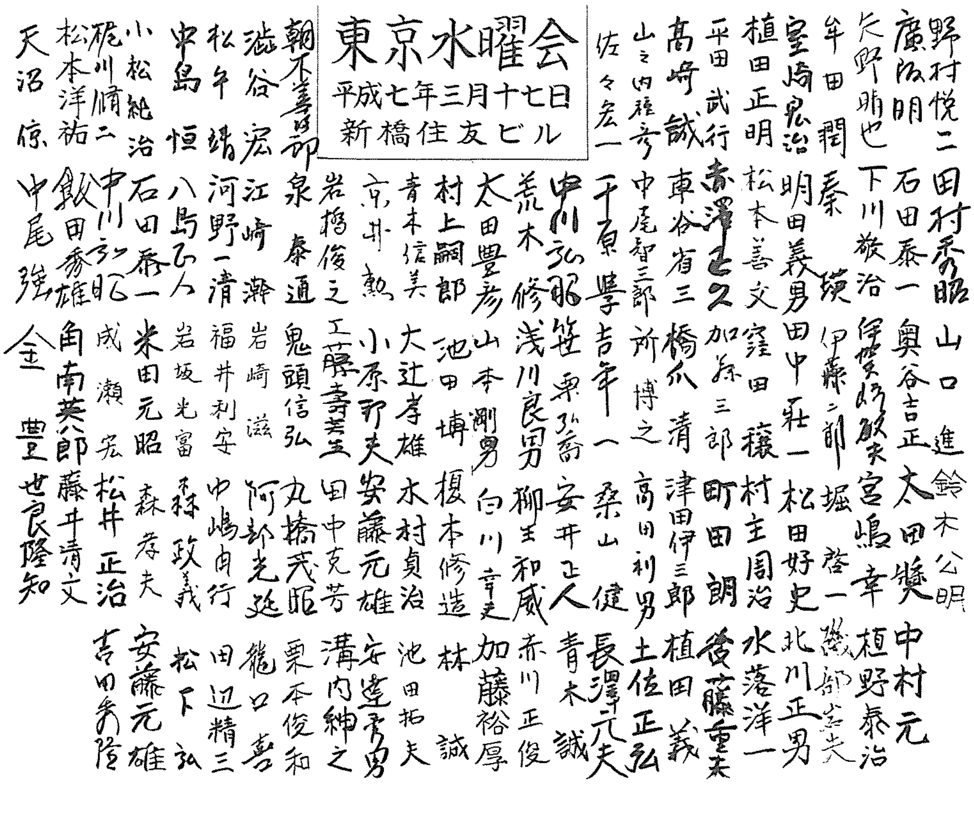
東京水曜会は，昭和 63 年から年 1 回開催をしており，今年で第 8 回になる．東京地区に在住の会員は 1530 名になっており，全会員 4746 名の 32%が集中している．

今年の東京水曜会は，平成 7 年 3 月 17 日(木)に新橋住友ビルで開催された．出席の申込者は 155 名であったが，実際の出席者は 118 名であった．昭和 17 年冶金・中尾智三郎先輩を筆頭に，平成 2 年資源・広岡伸幸君まで各年代の方々がお集まりになった．

出席者の卒業年次別分布は，

昭和10年～19年　7名
　　20年～29年　29名
　　30年～39年　45名
　　40年～49年　31名
　　50年～59年　5名
　　60年以降　　1名

午後 4 時に開会し，まず朝木善次郎水曜会会長の「大学および水曜会の現況」についてのお話があった．阪神大震災のボランティア活動からお話が始まり，工学部の改組は，科学技術の高度化に対応するため大学院重点化を行なうとともに，学部では従来の学科を超えて広い範



囲にわたって教育を行い，多面的な基礎学力をもち，学際領域の仕事にも柔軟に対応しうるようにすることがねらいであるとして，改組前後の組織を対比しながら，具体策を分かりやすくご説明いただいた.

続いて，佐々宏一教授から「資源・素材産業と人材教育」の題目で講演があった．近年子供の理科嫌いがふえ，高校では理科の履修率が大幅に低下してきている．この結果，大学に理科の基礎的な知識なしで進学してくる学生が多くなっており，これに学部で専門教育するのは問題が多い．今後のことを考えると，関係各界が協力して，次代の科学技術を担うにふさわしい人材の確保に努めることが急務であり，さらに学生や社会人に科学知識を普及啓蒙する必要がある．それには，文部省が「最新の研究動向等を分かりやすく普及啓蒙するために開催するシンポジウムや学術講演会の実施に必要な経費を助成する制度」を発足させているので，東京水曜会がこのような活動をしたらどうかとのご示唆があった．大学は，自らの理念や目標にそって，効果的で特色のあるカリキュラムを編成し，また社会的な要請や学際化の進展に対応する教育組織を実現し，社会人を教官へ採用するなど，社会のニーズを学生が興味を持つよう教育することも必要であるとのお話があった.

その後懇親会に移り，先生方との久しぶりのご挨拶や，日頃異業種で付合いのない方々とも，同じ水曜会員として打解けて話が出来る等，名刺や情報の交換など約2時間活発に話が続き，午後7時半解散となった.

今回幹事として，会員への連絡，出席の勧誘や会場設営，当日の世話等ご尽力いただいたのは，28冶・木村貞治，30冶・桑山健，33冶・松本洋祐，35鉱・成瀬宏，38冶・福井利安，38鉱・吉田秀隆，46資・水落洋一，46冶・森政義，48資・白川幸夫，52資・工藤寿美生の各氏である．(28冶・植田正明記)

昭和27年鉱山卒　クラス会

平成6年10月29日，東京西新宿，住友新宿ビルの住友クラブに於て，鉱山学科，昭和24年入学より数えて45周年を記念し，2年振りに同窓会を開催しました.

曽ては嵐山に桜を愛で，時には京柱を徘徊して青春を謳歌した“つわもの”共も，互いの半白頭を眺めてあらためて年輪の積み重ねを自覚したものの，気分は一足跳びに40年を逆戻り，歓談予定の4時間も一瞬の中に過ぎ去り，いささか未練を残すこととなった．今回は同窓生26名中出席は10名，稍淋しい結果となったが，次回は一層の盛会を期待して散会と相成りました．(山田喜稔)

逝去会員

不明	川上	清雄	昭29・鉱
平成6年	平井	宏	昭27・鉱
平成7年3月13日	松川	達夫	大13・
平成7年4月7日	角南	秀夫	昭27・冶
平成5年3月5日	村岡	致夫	昭8・採
平成7年3月26日	山本	勝善	昭12・冶
平成7年4月18日	吉野	政次	昭11・採
平成6年8月6日	足立	敏夫	昭22・鉱

ご逝去を悼み，ご冥福をお祈り申し上げます.

教室報告

教官人事

平成7年3月31日　資源工学教室　若松貴英教授は定年退官された.

平成7年3月31日　エネルギー応用工学教室　一瀬英爾教授は定年退官された.

平成7年4月1日　材料工学教室　菊池潮美助教授は滋賀県立大学へ転出された.

平成7年4月1日　村田澄彦君は資源工学教室助手に任官された.

平成7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	長尾護	(順不同)

平成7年6月15日　印刷　平成7年6月20日　発行

編集兼発行者　中廣吉孝

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　第一勧業銀行百万辺支店

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随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）は水曜会会員でばければならない．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ぎ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) 原稿の送付先はつぎのとおりとする．
〒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わせ，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とくに留意されたい．

(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．

June 1995

CODEN : SUIYAA
Vol. XXII, No. 4

Suiyōkwai-Shi

TRANSACTIONS OF THE MINING AND METALLURGICAL ASSOCIATION

KYOTO

CONTENTS

Department of Mineral Science and Technology
Department of Metallurgy
Department of Metal Science and Technology
Kyoto University
Japan