

第 4 部 応用化学・冶金関係

岡研究室 (昭和24年~35年度)

教授 岡 宗次郎 (昭和36年3月停年退官)

無機工業分析学

無機物質を対象とした工業分析法の研究を主体とした当研究室は武藤義一助教授と共に主として製塩に関する分析法の研究を行なったが、昭和36年3月定年退官した

発表論文

- 1) 岡, 武藤, 和田: ロジノン酸バリウムによる苦汁, かん水および食塩中の硫酸イオンの光度定量, 日本塩学会誌 13, 312, 1959
- 2) 岡, 武藤, 和田: 四フェニルほう素によるカリウムイオンの光度

後は武藤助教授が引き続いてその研究を継続した (武藤研究室の項を参照)。

測定, *ibid* 14, 179, 1960

- 3) 岡, 武藤, 和田: EDTA 法による硫酸イオンの定量, *ibid* 14, 251, 1960

福田 (義民) 研究室 (昭和24年~40年度)

教授 福田 義民 (昭和41年3月停年退官)

化学工学

従来, 吸着, 収塵, 固気反応等を中心に化学工学の研究を行ってきたが, 昭和34年以降も多孔質体や粉粒体, 特にカーボンブラックの物性の研究, 吸着操作・吸着装置の研究などを主体に研究を進めた。

1. カーボンブラックに関する研究^{1)~9)}(昭34年~39年度)

カーボンブラック特にフェーンブラックはゴム補強用として需要が急激に増大し, 大量生産のための国産技術の開発あるいは外国技術の導入の必要にせまられていたが, ゴム補強性と製造条件や原料油等との関連はあまり明らかでなかった。そこで各種のカーボンブラックの表面官能基, 表面吸着性, 揮発力, 着火温度, バウンドラバー, 吸油量等の物性を測定し, 原料油, 製造条件の影響, ゴム補強性との関係を求めた。その結果, カーボンブラックの性質決定には生成温度がきわめて重要な役割を果たすことが明らかにされた。生成温度は製造炉における原料と空気の混合状態に密接に関係するので, モデル炉におけるフローパタンも測定した。

2. 吸着操作・吸着装置の研究^{10)~16)}(昭34年~昭39年度)

発表論文

- 1) 水鳥, 萩原, 福田, 河添: カーボンブラックのヨウ素吸着 (I), 日本ゴム協会誌, 35, 7, 507 (1962)
- 2) 水鳥, 萩原, 福田, 河添: カーボンブラックのヨウ素吸着 (II), 日本ゴム協会誌, 35, 8, 578 (1962)
- 3) 水鳥, 萩原, 福田, 河添: カーボンブラックの臭素吸着, 日本ゴム協会誌, 35, 8, 583 (1962)
- 4) 水鳥, 河添, 福田: カーボンブラックによる水分の吸着, 工化, 66, 9, 1271 (1963)
- 5) 水鳥, 河添, 福田: カーボンブラック表面のヒドロキシル基とカルボキシル基, 工化, 66, 9, 1275 (1963)
- 6) 水鳥, 萩原, 河添, 福田: カーボンブラックの真比重, 工化, 66, 12, 1757 (1963)
- 7) 水鳥, 岡戸, 河添, 福田: 熱天秤によるカーボンブラックの揮発分と着火温度の測定, 工化, 66, 12, 1760 (1963)

化学工場等の工程中で蒸発する有機溶剤を活性炭によって回収する場合, その装置の容量, 作業条件等は溶剤蒸気の吸着速度すなわち物質移動速度によって決定される。しかしながら従来その数値は明らかでなく, 設計はもっぱら経験的に行なわれていた。そこで各種の溶剤について総括物質移動係数を求め, また粒内物質移動係数を算出して, 有機溶剤蒸気の活性炭粒子内の拡散機構は主として表面拡散によることを結論した。その他, 吸着装置の工業利用に関し種々工学的検討を加えた。

3. 多孔質体に関する研究^{17)~23)}(昭35年~昭41年度)

細孔の測定範囲 (半径) $500 \text{ \AA} \sim 20 \mu$ 及び $50 \text{ \AA} \sim 5 \mu$ の2種の水銀圧入法ポロシメータを製作, 各種の多孔質体の細孔分布の特性を求め, 細孔分布と材料の物理的あるいは化学的特性との関係について研究を行なった。微粒子をバインダで成型した場合, 平均細孔径は構成粒子の粒径と一定の関係にあること, 粒度分布が一樣であると細孔分布もシャープで均一な細孔となることを示した。

- 8) 水鳥, 末次, 萩原, 河添, 福田: カーボンブラックによるバウンドラバーの生成, 工化, 67, 4, 643 (1964)
- 9) Ikeda, Kawazoe, Fukuda: Structure of Carbon Black Beads, Symposium on Carbon, VII, 2, 1 (1964)
- 10) 河添, 福田: 活性炭による溶剤回収に関する研究, 化学工学, 29, 6, 374 (1965)
- 11) Kawazoe, Fukuda: Studies on Solvent Recovery by Activated Carbon, Chem. Eng. (Japan) Abridged Ed. 3, 2, 250 (1965)
- 12) 福田, 河添, 岡戸: 液相における臭素の吸着, 生産研究, 13, 7, 238 (1961)
- 13) 河添, 大芦: 天然ガス鹹水中の沃素の液相吸着, 生産研究, 15, 3, 30 (1963)
- 14) 福田, 河添, 竹内: トリクレン, 塩化アリの活性炭に対する吸着平衡, 生産研究, 15, 9, 1 (1963)

- 15) 河添, 竹内: 活性炭吸着法による塩化水素の精製, 生産研究, **16**, 3, 13 (1964)
 16) 河添, 稲川, 小島: 副生塩酸の精製, 化学工場, **8**, 4, 65 (1964)
 17) 福田, 河添, 池田: 水銀ポロソメータによる細孔分布の測定, 生産研究, **13**, 7, 231 (1961)
 18) 同上: 炭素材料のマイクロメリテックス (第2報) 炭素, **31**, 3 (1962)
 19) 同上: 同上 (第3報) 炭素, **32**, 2 (1962)

- 20) 河添, 池田: 多孔性物質の細孔分布の測定, 化学工学, **26**, 10, 1101 (1962)
 21) 福田, 河添, 池田, 竹沢: 微粒子充填層の空隙分布, 生産研究, **15**, 1, 22 (1963)
 22) 同上: 粉体の表面積測定に関する研究, 生産研究, **15**, 4, 115 (1963)
 23) Ikeda, Kawazoe: Pore Structure of Impervious Graphite, Symposium on Carbon, **VI**, 3, 1 (1964)

永井研究室 (昭和24年~40年度)

教授 永井芳男 (昭和41年3月停年退官)

助教授 後藤信行 (昭和35年度より)

有機合成化学 (芳香族化学)

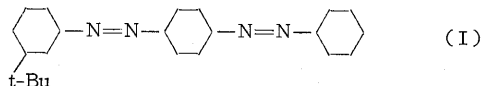
永井研究室と後藤研究室が協力して下記のような特徴ある研究を行なった, その中の主なものとしては1, 2は松尾昌季博士 (当時大学院修・博士課程) が, 3は両研究室の総員で, 4は長沢孝太郎博士 (当時研究生), 5は山本謙二 (当時大学院修・博士課程), 長沢孝太郎両博士, 6は西久夫博士 (当時助手) がもっぱら担当した。

1. 新ホフマン反応

従来のホフマン反応を改良して, 滴下する臭素をメタノール溶液とすることにより, 格段に収率の向上を認め, おおむね20~80%の成果を得た. Hofmann-Nagai-Matsuo 法と呼ばれる¹⁾。

2. ポリプロピレン用染料の合成

(I)のような構造, すなわち OH 基も NH₂ 基も持たない構想の誘導体群を創製した. (I)は濃・淡染色で共に8級を示す格調高い染料で耐光堅牢度研究の注目すべき化合物となっている²⁾。



3. インダントロンの融解合成

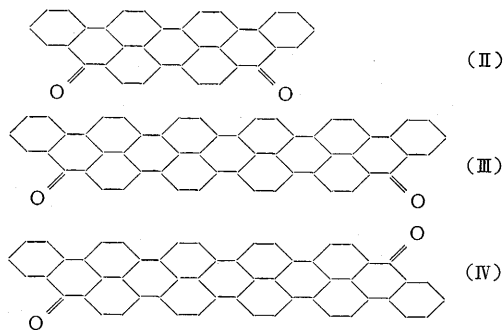
インダントロン (市販名インダンスレン・ブルーRS) は青色の優れた建築メ染料であるが, その融解合成収率は極めて低く世界レベル56.5%である. われわれは従来のパッチ法に代えるに連続融解法を考案した結果, 65.9%の収率を得た. 世界最高値である. 本法をさらに進展すれば80%は十分可能であるとの化学工学的予測が得られている³⁾。

4. ジベンゾアントロニルの熱環化

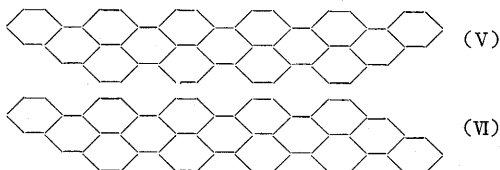
3, 3'-ジベンゾアントロニルは410°Cにて融解分解されると文献に記されていたが, われわれはそれが430°Cにて融解と同時に脱水素してピオラントロンに変化することを見いだした. この現象は4, 4'-並に3, 4'-の両異性体にも認められるが, 後者はイソピオラントロンに移行する. 熱環化の好適事例として, 諸種多環式化合物の熱合成の基本を示す⁴⁾。

5. ピオロングトロンとイソピオロングトロンの合成

苦心の末に次の4コの化合物を合成した. 環数15コを



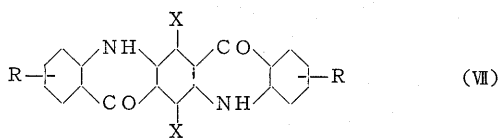
有し, 世界最大の合成多環化合物である. 9コのピオラントロン (II) の長型という意味で, 万国化合物命名法による権利に従い, ピオロングトロン (Violongthron, III) と名付けた. long は創製者の nagai も意味している. 異性体であるイソピオロングトロン (Isoviolongthron, IV) も創られた. それぞれを還元してピオラントロン (V), イソピオラントロン (VI) を得た. 凡て黒紫青色の結晶性粉末で, 濃硫酸には暗青色に分散の溶解をする. (III), (IV) はハイドロサルファイトに建化するが建溶にはならない。



いずれも典型的な有機半導体で $\rho = 2 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ を示す⁵⁾。

6. キナクリドンの新合成法と新誘導体

優秀な赤色顔料キナクリドン (VII) 系化合物の新合成法と新化合物を研究した. X=H 又は Cl, R=CH₃ 又は Cl である. 特にジクロル・キナクリドン (VII, X=Cl, R=H) はレンガ赤色を示し, 構造と耐光堅牢性の関係のよき鍵となった⁶⁾。



発表論文

- 1) 永井, 松尾: 工化, **67**, 1248 (1964), 永井, 後藤, 上野: 工化, **69**, 1561 (1966), 永井, 松尾: 工化, **70**, 931 (1967) 生研報告 **16**, No. 1, 13
- 2) 永井, 生産研究, **4**, 378 (1952), 永井, 松尾: 工化 **67**, 88, 1248 (1964), **68**, 683, 2282 (1965), 化繊月報, **17**, 3 (1964), 高分子, **13**, 799 (1964), 有合化, **23**, 2 (1965), 生産研究, **15**, 369 (1963), **16**, 27, 185 (1964), 特許 511383, 495528, 生研報告, **16**, No. 1, 6~13
- 3) 永井: 工化, **62**, 485 (1959), 特許 300212, ドイツ特許 (Auslegeschrift 1239042) Verfahren u. Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von N, N'-Dihydroanthra-Chinonazin (1967), 生研報告, **16**, No. 1, 21~29
- 4) Y. Nagei & K. Nagasawa: Bul. Chem. Soc. Jap., **39**, 1168 (1966), 生研報告, **16**, No. 1, 33~36, 特許 515287
- 5) 永井, 山本, 長沢: 工化, **67**, 82 (1964), 永井, 山本: 工化, **68**, 2257 (1956), 永井, 山本, 後藤: 工化, **67**, 85 (1964), 永井, 長沢: 工化, **87**, 284 (1966), 永井: 有合化, **23**, 919 (1965) 生研報告 **16**, No. 1, 72~80
- 6) 永井, 西, 森久保: 工化, **70**, 2199 (1967), 西, 永井, 長谷川: 工化, **68**, 1717 (1965), 永井, 西, 長谷川: 工化, **68**, 321, 1910, 2262 (1965), 永井, 西, 後藤: 工化, **67**, 2099 (1964), 永井, 西, 長谷川: 工化, **69**, 669 (1966), 永井, 西, 後藤: 工化, **71**, 386 (1968), 永井, 西, 永井(祥), 森久保: 工化, **71**, 717 (1968), 生研報告, **16**, No. 1, 54~66, 特許, 515258, 451577, 494433

金森研究室 (昭和24年~36年度)

教授 金森 九郎 (昭和36年4月退官)

鉄鋼製錬工学

昭和30年以来, 技官館 充, 助手中根千富などの協力のもとに, 主として試験溶鋸炉による未利用製鉄原料の処理に関する研究を行ってきたが, 昭和34年度から漸時複合送風に関する研究に移行する一方, 製鋼過程の連続化を目標とする環流式製鋼法の研究を行なった。これらの成果を工業化することを意図して昭和36年5月に退官し, 富士製鉄株式会社へ入社した。

1. 高炉の複合送風に関する研究 (昭和34年~36年度)

高炉の羽口から送風と共に都市ガス, 天然ガスなどの燃料を吹きこむ一方, 送風温度の上昇または酸素添加によって, 熱補償を行なった場合に期待されるコークス消費量の減少を定量的に確めること, およびこのコークス置換の機構を解明することを試みた。これによって燃料

中の炭化水素の炭素はコークス中の炭素と等価であり, 水素は還元剤としてコークスの燃焼によって生成される一酸化炭素より有利に働くことを明らかにした。

2. 環流式製鋼法に関する研究

容量100kgのドーナツ型製鋼炉に2本の傾斜ランスを挿入し, これから酸素を吹きこむことによって, 炉内溶鋸を環流させつつ精錬する新しい製鋼法を試みた。この結果約60m³/tの酸素消費量により, 約10分でC0.1%の軟鋼を得ることができ, かつ連続排滓法の採用によって, PおよびSをそれぞれ0.01%以下とすることが判明した。またこの結果から管型の連続製鋼炉の所要長さについて, 有力な情報をえることができた。

高橋 (武雄) 研究室 (昭和24年~38年度)

教授 高橋 武雄 (昭和39年3月停年退官)

有機工業分析学

本研究室において, さきに研究開発した連続電量分析法, 交流ポーラログラフィおよびアルギン酸の選択的イオン交換作用について研究を行って続行し高橋教授の定年退職とともにそれらの研究は終了した。

1. 電量分析法の研究^{1~5)}

電解発生 Ce⁴⁺ の工業分析への応用としてヒドロキシシラミン, 過酸化水素の定量法の外, 電解発生 Br₂ を用いる微量鉄分の定量, 電解発生 Sn²⁺ による Ce⁴⁺, Br₂, I₂ の定量, 電解発生 Fe²⁺ による水中塩素の定量などについて研究した。さらにそれらの電量液定法を連続分析に応用する研究を行なった。

2. 連続ポーラログラフィの研究^{6~7)}

ポーラログラフ分析を連続分析に応用する研究として水中の酸素を亜鉛アマルガム溶出 Zn²⁺ の拡散電流値として連続記録する方法, アルギン酸カラムからの溶出金属イオンのクロマトグラフ分析への応用の研究を行なっ

た。

3. 交流ポーラログラフィの研究^{8~16)}

当研究室で開発した交流ブリッジ・ポーラログラフを用いて, 交流ポーラログラフィの応用について研究を続け, 亜鉛, 銅, ニッケル, In, 鉛などの各種支持塩中の還元波の状態について研究し, また多量インジウム中のPb, Cd, Znの同時定量法, ニトロフェノール異性体の分離定量などを開発した。(一部文部省科学試験研究費)

4. アルギン酸の研究^{17~20)}

アルギン酸の陽イオンに対する選択的イオン交換作用について実験的研究をすすめ, 2種の金属イオン混合系におけるイオン交換作用, アセチル化アルギン酸のイオン交換作用について研究し, アルギン酸のイオン交換作用に見られる特異の選択作用は金属とのキレート生成作用から考慮されることを明らかにした。(一部文部省科学試験研究費)

またアルギン酸とプロピレンオキサイドとの反応において無機塩類の存在の影響、有機溶剤中における反応について攻究した。

(なお高橋教授は1957年～1961年の4カ年間純正益に応

発 表 論 文

- 1) 高橋, 桜井: ヒドロキノンおよびp-アミノフェノールの電量滴定法, 工化 63, 605, 1960
- 2) 高橋, 桜井: 第2セリウムイオンによる還元性有機物の間接電量滴定法, 工化 63, 608, 1960
- 3) 高橋, 桜井: Coulometric Titration of Hydroxylamine and Hydrogen Peroxide by Electrogenerated Ceric Ion. TALANTA 9, 189, 1962
- 4) 高橋, 桜井: Coulometric Titration by Generated Tiu (II) Ion TALANTA 9, 74, 1962
- 5) 高橋, 桜井: 連続電量滴定法とその応用の研究, 工化, 67, 1802, 1964
- 6) 高橋, 桜井, 坂本: 亜鉛-アマルガム還元器を用いた水中およびガス中酸素の連続ポーラログラフ分析法, 分析化学, 13, 627, 1964
- 7) 高橋, 桜井, 矢部: イルン交換カラムクロマトグラフィにおけるアルギン酸塩の選択的挙動に関する連続ポーラロの研究, 工化67, 1210, 1964
- 8) 高橋, 白井: The Second & Third Waves of Zinc found in A. C. Polarography, J. Electroanal. Chem. 1, 331, 1960
- 9) 高橋, 白井: On the Reduction Wave of Copper Ion in KOH Supporting Electrolyte, J. Electroanal. Chem. 1, 408, 1960
- 10) 高橋, 白井: Determination of Lead, Cadmium & Zinc Ions in large excess of Indium Ion using the A.C. Polarograph, Talanta 5, 193, 1960
- 11) 高橋, 白井: The Reduction Waves of Nickel Ion in some Supporting Electrolytes, J. Electroanal. Chem. 3, 313, 1962
- 12) 高橋, 白井: On Polarographic Behaviour of Indium Ion in KCNS Rev. Polarography (Jap.) 11, 155 (1963)
- 13) 高橋, 白井: Studies on Reduction Waves of Copper & Lead Ions in NaHCO₃ Electrolyte, J. Electroanal. Chem. 4, 116, 1962
- 14) 高橋・白井: Structure of the Copper-Mannite Complex determined in Solution by A.C. Polarography, J. Electroanal. Chem. 3, 330, 1962
- 15) 高橋, 白井: Study of the Reduction Wave of the Isomers of Nitrophenol by means of A.C. Polarography, TALANTA. 8, 177) 1961
- 16) 高橋, 白井: 交流ポーラログラフィにあらわれる還元波化学の領域増刊ポーラログラフィ第1集, 1962
- 17) 高橋, 江村: アルギン酸のイオン交換性の研究, I, II, III, 工化, 63, 1022, 1025, 1027, 1960
- 18) 高橋, 石渡, 白井: 金属イオンの混合溶液中のイオン交換反応におけるアルギン酸塩の選択的挙動, 工化 66, 1458, 1963
- 19) 高橋, 西出, 江村: イオン交換体としてのアセチル化アルギン, 工化 65, 1074, 1962
- 20) 高橋, 笠原, 西出: アルギン酸プロピレングリコールエステルの生成反応の研究, 工化 65, 1414, 1421, 1962; 66, 235, 1963

江上・明石研究室 (昭和24年度～)

教授 江 上 一 郎

助教授 明 石 和 夫 (昭和40年度～)

非鉄金属製錬工学

昭和24年の生産技術研究所発足以来, 江上研究室ではマグネシウムの新製錬法の開発に関連した諸テーマにとりくみ, 基礎的実験より始めて順次規模を拡大していったが, 昭和34年以降も引き続きこの研究を進展させ, 問題によっては再び基礎に戻って検討を進め現在に至っている。さらに昭和38年末からは新設の明石研究室と一体となり特殊金属の製錬と応用, プラズマジェットを利用する高温下での冶金反応などに関する研究を行なっている。

1. 酸化物・炭素特殊陽極を用いるマグネシウムの電解製錬に関する研究^{1)~8)} (昭和34年度～)

通常の電解法では MgCl₂ に適当なアルカリ・アルカリ土類金属の塩化物を添加した混合溶融塩を黒鉛陽極と鉄陰極を用いて電解するが, 陽極に発生する Cl₂ は高温, 活性状態にあり, その完全回収あるいは浄化処理は操業上きわめてやっかいである。この問題を解決するため黒鉛陽極にかわって金属酸化物と炭素の混合陽極を用い, Cl₂ をただちにこれに反応させ金属塩化物を生成させるのが本法の基本原則で, 炭素は陽極に電導性を与えるのみでなく反応にも関与している。たとえば (MgO・C) 極における反応は $MgO + (x+y)C + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + xCO_2 + yCO (2x+y=1)$ で示され, MgCl₂ が生成し

用化学国際連合(IUPAC)の分析化学委員に在任, 1961年の同主催国際会議(モントリオール)に日本学術会議代表として出席した。)

て電解により消費される MgCl₂ を連続的に補って行く。この反応が完全ならば陰極での Mg⁺⁺ の還元反応を含めた電解の全反応は $MgO + (x+y)C \rightarrow Mg + xCO_2 + yCO$ となる。本法は MgO にコークス粉, ピッチ, タールなどの適量を加え加熱混和したペースト状原料を, 電解時に消耗する陽極上部に順次補給しつつ炉熱で焼成させる連続自焼成方式へと発展させることができた。

(TiO₂・C) 極を用いる場合全反応は $2MgCl_2 + TiO_2 + (x+y)C \rightarrow 2Mg + TiCl_4 + xCO_2 + yCO (2x+y=2)$ となり, 低沸点の TiCl₄ は浴外で液化捕集して Ti 製錬の原料とすることができ, 陰極には Mg が得られる。純粋の TiO₂ のかわりに砂鉄製錬の副産物であるチタンスラッグなどを用いるのが工業的には有利であり, 数多くの実験を経てチタンスラッグ・炭素焼成極による中間工業化試験の段階に到達したが, なおいくつかの技術的問題点が未解決のまま残されている。このほか (ZrO₂・C) 陽極による小規模実験も行ない, 好結果を収めた。

以上述べた方法は陽極塩素の有効利用すなわち酸化物からの有用塩化物の生成という面のみでなく, 陽極における反応にともなう Cl₂ 分圧の顕著な低下に起因する理論分解電圧値の減少, 浴中の酸素イオン濃度低減の可能性なども電解に有利な点としてあげることができる。酸

化物と炭素の適正組成, 炭素質原料の種類, 陽極の成形成法と焼成法, 電極の電導性, 電解炉の構造, 浴中への陽極の脱落防止, 浴中不純物の挙動などの問題点に関して種々の検討を行ない, 多くの成果が得られた. 金属炭化物を陽極とし電解精製的手段で金属を採取する方法も研究テーマにとりあげている(一部受託研究費).

2. 特殊金属の製錬に関する研究^{9)~14)}(昭和38年度~)

半金属として特異な性質をもつボロンの製錬法として, BCl_3 の Zn による還元と熔融塩電解をこころみ, 主として後者に重点を注いだ. 電解浴のボロン含有成分として KBF_4 , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などを利用し, 種々のアルカリ・アルカリ土類金属のハロゲン塩を溶媒として添加し比較検討した結果, KBF_4 -KI, KBF_4 -KCl-KI 系がすぐれた電解浴であることを見いだした. 浴成分の混合比, 浴温, ふんい気, 電流密度, 陽・陰極の材質と形状など各種電解条件を適当に選び, 高電流効率で99重量% B以上の析出物を陰極に得ることができた. B_2O_3 の Mg あるいは Al 還元で製造された市販ボロンは80~90重量% Bであるから, 比較的容易に高純度品を採取できる本法はそれにかわるべきものと考えられる.

B_2O_3 を溶質とする浴についても有望なものをいくつか選定できた. 電解機構は Al_2O_3 を含むアルミニウム電解浴の場合に類似し, 電解で消費されるのは B_2O_3 のみと考えられ, 電解の進行に応じて B_2O_3 を適宜浴に添加すればよいが, B_2O_3 に対する溶媒として適当な塩についてはなお研究すべき余地が多い. また電解に関連して浴成分, 析出物, 炉内ガスなどの分析法に関して新しい手法を検討中である.

熔融塩電解により Ti, Zr, Cr などのボライドを陰極に析出させる研究も進行している.(一部文部省試験研究費)

3. 熔融塩に関する基礎的研究^{11)~13)}(昭和38年度~)

熔融塩の工業的利用面の開発には, その諸性質を的確に知っておく必要がある. 金属のハロゲン塩では塩化物が比較的良好に研究されているが, フッ化物は非常に活性で大部分の材料が浸されるので敬遠されている. 前述のボロン電解浴では何種類ものフッ化物を利用するので, これらに耐える容器として高純度黒鉛, グラッシーカーボン, 白金などを選び各種の実験を行なった.

KBF_4 , B_2O_3 などを含む2成分系, 3成分系の浴については, 示差熱分析, 熱重量分析, X線解析により相平衡を求め, 陽・陰極における電解反応機構については, 定電位法, 定電流法などの電気化学的測定手段を利用し, 容器と電極の材質, 照合極など未解決の難問に直面しながら実験を進めている. さらに浴の粘性, 電気伝導度, 比重, 表面張力, 光学的性質などの精密測定と解析, 塩の構造との関連性の検討も計画し一部進行中である.

酸性の化合物に対する塩基性の熔融塩の反応を工業的

に利用するところも或程度の成算が得られた.(一部文部省各個研究費)

4. 高融点ボロン化合物の製造とその特性に関する研究^{15)~17)}(昭和38年度~)

高融点耐火材料として有望な BN をホウ酸あるいはホウ砂と含窒素化合物との反応により合成することを試みた. この反応はルイス酸としての性質をもつボロン化合物とルイス塩基となり得る窒素化合物との酸塩基反応と考えられ, 窒素化合物としては NH_3 およびその誘導体とくによく有効であろうと推定した. 比較的低温での反応により B と N の間に強い結合をもつ中間的化合物が生成すればさらに高温で NH_3 を作用させて非晶質の BN が得られる. これを N_2 気流中で 1800°C 以上に加熱し, 完全な六方晶の BN に変えることができた. BN の焼結材の特性と応用に関する研究は今後の課題である.

遷移金属とボロンの化合物の一群は超硬耐熱材料として大いに期待されるが, これらの研究については 5. の項で触れる.(一部文部省各個研究費, 同試験研究費)

5. プラズマジェットの冶金反応への応用^{18)~22)}(昭和40年度~)

直流アークプラズマジェットにより得られる超高温下での冶金反応を調べるため種々の模索の実験を行なっている. 常温で非常に安定な金属化合物も高温で還元が可能になることは熱力学的に推論できるが, 実際に Nb_2O_5 , TiO_2 などの C, NbC, TiC による還元反応がプラズマジェット下で迅速に進行し, 得られる金属の純度も高いことが証明された. 還元剤炭素の適量過剰量の存在により炭化物の生成も容易である. 作動ガスとしてはアルゴン・水素の混合気がすぐれていることもわかった.

高融点金属の溶解精製への応用も有望で, たとえばあらかじめ加圧成形後予備焼結させたボロン試料(80~90重量% B)を熔融し, 99% B以上の完全結晶質(β 斜方晶)凝固体を得ることに成功し, その物理的・化学的諸性質を調べることができた.

B, B_2O_3 , B_4C , Ti, TiO_2 , TiC, Zr, ZrO_2 , ZrC などを出発原料として高温下で TiB_2 , ZrB_2 の生成反応も十分に進行する. 作動ガスには Ar, H_2 以外のガスも用いられ, N_2 を利用すると窒化物の生成が容易である. 高温で存在するガス状の活性種間の反応は冶金反応の領域から逸脱するものが多いが, 今後取り上げる予定のテーマの一つである. 高温還元反応の速度論的研究の一手段としてのプラズマジェットの活用も考慮している.(一部本所選定研究費)

6. 半導体への特殊金属のメッキとその拡散処理に関する研究(昭和41年度~)

N型 Si ウェハ上に水溶液より Ga を着着させるための諸条件を検討している.(一部受託研究費)

発 表 論 文

- 1) 明石, 細田, 江上: 日鉱誌 79, 890, 1963
- 2) 明石, 細田, 江上: 日鉱誌 79, 892, 1963
- 3) 江上, 明石, 細田, 鈴木: 日鉱誌 80, 855, 1964
- 4) 江上, 明石, 細田, 鈴木: 日鉱誌 80, 857, 1964
- 5) 江上, 明石, 鈴木, 細田: 日鉱誌 81, 248, 1965
- 6) 江上, 明石, 鈴木, 細田: 日鉱誌 81, 250, 1965
- 7) 江上, 明石, 鈴木, 細田: 日鉱誌 82, 313, 1966
- 8) 江上, 明石, 鈴木, 細田: 日鉱誌 82, 315, 1966
- 9) 明石, 河村, 湯瀬, 久松: 溶融塩 6, 125, 1963
- 10) 明石, 江上: 生産研究 15, 427, 1963
- 11) 明石, 江上, 鈴木, 湯瀬: 生産研究 16, 208, 1964
- 12) 明石, 江上, 鈴木, 湯瀬: 生産研究 16, 262, 1964
- 13) 明石, 河村, 湯瀬, 大森: 日鉱誌 82, 246, 1966
- 14) 河村, 明石: 金属材料技術研究所報告 10, 21, 1967
- 15) 明石, 湯瀬, 伊藤: 金属 34, 16, 13, 1964
- 16) 明石, 湯瀬, 伊藤: 金属 34, 18, 43, 1964
- 17) 明石: 日本金属学会超硬高融点化合物研究会資料 1966-12
- 18) 江上, 明石, 塚本, 小倉: 日鉱誌 83, 586, 1967
- 19) 江上, 明石, 石塚: 日鉱誌 84, 355, 1968
- 20) 河村, 明石: 金属材料技術研究所報告 11, 61, 1968
- 21) 明石, 石塚, 江上: 生産研究 20, 108, 1968
- 22) 石塚, 明石, 江上: 生産研究 20, 572, 1968

菊池研究室 (昭和24年度~)

教授 菊池 眞一 (昭和44年3月停年退官)
工業電気化学および光化学

この研究室は旧第二工学部時代応用化学第二講座で応用電気化学および光化学という講座であった。研究所になってからは菊池教授は応用光化学の分野、野崎助教授は応用電気化学の分野というような大体の分担で活動した。もちろん菊池研究室においても本多助教授(当時研究員)がポーラログラフの研究、とくに現像薬のポーラログラフによる分析を行ない、野崎研究室(昭和35年菊池研究室より分離)においても酸化チタンを行ない電子写真の研究などを活発に行なっているのでこれは大体の分担であった。

菊池教授は昭和32年1月より34年3月までパリ大学大学都市日本館の館長になって不在であったが帰国以来また研究の再開に熱心になった。その時点の研究室は菊池教授の外に野崎助教授、吉永助手、藤代、長島両技官、高橋洋子(現技官)、浜島、粕谷3臨時職員などで構成されていた。また坂田俊文(現研究員)、吉田弘美(東芝)などの技術研究生も活躍していた。その後今日までの人的構成の変化をたどると前記のごとく野崎教授が教授就任とともに菊池研究室と分離し、長島、藤代、浜島、粕谷の諸君はそちらに移り、吉永助手と高橋洋子さんが本研究室に残った。昭和36年東京理科大学を出た佐々木政子さん(現技官)が技術員になった。その間浜野裕司氏(現神奈川大教授)も技術員を勤めている。昭和39年には長年助手を勤めた吉永忠司氏が本部事務主任となり、坂田君が助手になった。また昭和40年本多健一氏がNHKより専任講師となり戻り、間もなく助教授に昇進した。原浩君(現都立アイソトープ総合研究所技官)も技術員としてしばらく勤務した。

その他千葉大教授鈴木伸氏、千葉大工学部助手高橋恭介君、大学院学生、篠塚則子、簡永川、鋤柄光則、谷忠昭、中村賢市郎、新村武雄、徳田耕一、藤嶋昭、石田裕、宗像誠二(別記)の諸君が研究室にて活動した。

その10年間における本研究室の主な研究はつぎのごとくである。

1. 電子写真の研究

坂田助手、高橋恭介、新村武雄、石田裕、河合淳郎(大日本色材)、簾内健蔵(東京化学精練)、三浦惠寿(大日本インク)、柴田猛正(同)、林美樹(松下電器)、柏原(阪田商会)、鈴木健介(興国人絹)

ZnO 樹脂系電子写真の研究に従事し、ZnO 粉末の電導度、ZnO を樹脂に分散したものの電導度等を測定し、またベースの紙に含まれる湿度の画像性におよぼす影響を調べた。昭和33年電子写真学会を創設し、菊池教授が会長におされ事務所を生研内において昭和40年に至った。また電子写真用チャートを学会にて作製した。坂田助手はイタリー、フェルニア社の電子写真技術に協力した。

主なる報告:

焼成酸化亜鉛の光電導性に関する若干の考察、坂田、菊池、電子写真 Vol. 2 No. 1, 32頁 (1960) 外8篇がある。

2. ジアゾ写真法に関する研究

吉永助手、鋤柄助手、金子正一郎(北越製紙)、久保木汎(コピー)

ジアゾ法は複写にもっともよく用いられるが本研究室においてはまずその分析法からはじめて紫外分光、ポーラログラフ法などを駆使し、ついでもっと根本的にジアゾニウム塩の光励起の際の電子状態を分子軌道法を用いて計算し、感度の上昇をはかった。

報告、鋤柄、菊池 Studies of the photochemistry of aromatic diazo compounds I. Bull. Chem. Soc. Japan 40, 461 (1967) ほか5報。

3. ハロゲン銀粒子の分光増感の研究

本多助教授、谷忠昭大学院学生、河村恭子研究生

ハロゲン銀粒子の分光増感剤のシアニン色素の π 電子励起状態を分子軌道法にて計算し、色素の吸収したエネルギーが電子遷移により伝達される可能性を示した。

報告、The calculation of the electronic energy levels of various photographic sensitizing and desensitizing dyes in emulsion. Phot. Sci. Eng., 11, 129(1967)

ほか約30報。

4. 感光性樹脂の研究

吉永助手, 中村賢市郎, 簡永川各大学院学生, 沈貞燮
研究生, 加藤日出夫 (キャノン)

PVA シンナメート系の感光性樹脂の光感度測定, 新
しい感光性樹脂としてフタル酸, グリセリン, ケイ皮
酸系樹脂をつくり, その印刷適性などを調べた。

報告, 重縮合型感光性樹脂の合成法, 沈, 菊池, 工化
68, 387 (1965) ほか約10篇,

5. クロム酸塩の感光性

佐々木政子技官

従来製版用感光剤として用いられたクロム酸塩の感光
性を紫外分光, 赤外分光, 電位滴定法などにより追及し
た。

報告, ポリビニルアルコールおよびエチルアルコール

山本研究室 (昭和24年~昭和38年度)

教授 山 本 寛 (昭和38年6月工学部, 併任)
化学工学

生産技術研究所の発足以来継続してきた一連のイオン
交換操作に関する研究がこの間の研究の中心であった。
すなわち固定層によるイオン除去やイオン排除に関する
研究, 流動層方式ならびに十字流方式による連続イオン
交換方式の開発研究がなされたほか, イオン交換樹脂粒
内のイオンの拡散速度に関する研究も行なわれた。これ
らの諸研究と並行して液体イオン交換体の利用に関する
研究や使用済核燃料の湿式再処理に利用する目的で傾斜
管型抽出器の開発研究, また放射性ガスの安全処理に関
連して核分裂ガスの1つであるクリプトン-85 の活性炭

発 表 論 文

- 1) 2-ブタノールと水, 2~3 の炭化水素との気液平衡および溶解度
について, 化学工学; 23, 635 (1959)
- 2) イオン交換における総括物質移動係数について, 生産研究; 11,
69 (1959)
- 3) 傾斜管抽出装置によるウラン抽出の操作範囲, 日本原子力学会誌;

混合水溶液中における重クロム酸塩の光分解。

佐々木, 菊池, 工化, 70, 2107 (1967)

国際会議出張, 菊池教授は国際科学写真会議, 1961
Zürich, 1963 Torino, 1965 Paris に出席し, 1967 年
9月には東京および京都にて, 開催委員長として活躍し
た。また国際 Reprography 会議は1963第1回, 1967第
2回いずれも Koln において開催されたのに出席した。
アメリカ SPSE 主催1966ワシントンにて開催された
Radiation & Matter のシンポジウムに招待され出席し
た。

学会賞など昭和31年日本写真学会技術賞, 同36年功績
賞, 同43年名誉賞を受けた。昭和42年日本化学会の学会
賞を受けた。

昭和39年中国撮影学会名誉会員に推選され, 同42年ア
メリカ写真学会名誉会員におされた。

による吸着の研究が行なわれた。これらの諸研究には丸
山隆, 青木操両技官が分担参加した。この間山本教授は
原子力委員会の要請により昭和35年に約2ヶ月にわたっ
て欧米の再処理事業について調査を行なった。なお同教
授の工学部原子力工学科への転出に伴って研究室はなくな
ったが, 同教授は研究活動を伴わない併任教授として
現在もなお当研究所に関係をもっている。標記の期間に
刊行された研究報告のうち, 当所の研究室でなされた主
なるものは下記のとおりである。

4, 37 (1962)

- 4) イオン交換装置設計の基礎 (解説化学工学演習下巻), 横書店
(1990)
- 5) 吸着・イオン交換 (化学工学中の), 東京化学同人 (1963)

浅原研究室 (昭和24年度~)

教授 浅 原 照 三

有機合成化学・高分子化学・界面化学

本研究室では, 第二工学部発足以来重合反応に重点を
置いて, 有機合成化学に関する基礎的および開発的研究
を行なってきた。当初は潤滑油の合成, 潤滑機構の研究
を実施し, これに関連のある α -オレフィンの反応性を
研究すると共に油脂化学, 界面化学 (特に金属表面処理
技術) の面においても精力的な研究を行なってきた。浅
原教授は35年度渡米留学して Prof. D. Swern と協力し
有機過酸化物の合成および反応性について研究し, ラジ
カル反応, 酸化反応の面において新分野を開拓した。

現在はテロメル化反応による低重合体の合成, 重縮合
および電解重合によるポリマーの合成と重合機構の開明
などを目的として研究内容が発展してきている。

1. テロメル化反応に関する研究¹⁾ (昭和30年度~)

高圧下でのエチレンと四塩化炭素のテロメル化は10数
年にわたり研究を行ない, その連続式反応装置の試作に
成功した。また, 開始剤および溶媒効果などの基礎的研
究を行ない, アミン系開始剤による1対1付加体の選択
的合成法を見いだした。アニオン系のテロメル化反応に

についてはアルキルベンゼンの合成を目的としてエチレンまたはブタジエンと芳香族炭化水素の反応を行ない、開始剤の組成および構造がテロマーの分子量分布に与える効果について検討を加えている。またスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチルなどのアニオン重合において、酸-塩基反応の立場からアニオンテロメル化反応の起こる条件を明らかにするために統一的な理論またはモデルを設定し、これと実験事実を比較検討している。一方、ブタジエンまたはイソプレンとハロゲン化合物、酸無水物とをルイス酸触媒の存在下でカチオンテロメル化反応を行ない、テロマーの重合度の制御方法およびテロマーの構造、溶媒効果などについてかなりの知見を得た。

2. 脂肪酸誘導体に関する研究²⁾ (昭和26年度～)

脂肪酸過酸化物を不活性気体中で加熱すると容易にアルキルラジカルを生成する。これを利用して脂肪酸過酸化物を合成し、ハロゲンおよびハロゲン化合物と反応させて炭素数の1個少ないハロゲン化アルキルを好収率で得た。この反応機構について解明を行なったほか、さらに脂肪酸過酸化物とジエン化合物または不飽和脂肪酸との反応によってエポキシドを合成し、その誘導体についても研究を行なった。

このほか、脂肪酸ビニルを合成し、数種のビニル系モノマーと共重合させ、その長鎖、側鎖の内部可塑効果を詳細に解明した。また α -スルホ脂肪酸については、その合成法を確立し、誘導体についても幅広く研究を進めている。

3. 脂肪族ポリエステルの研究³⁾ (昭和35～39年度)

グリコール酸、乳酸などの脂肪族オキシ酸の重縮合、あるいは β -プロピオラク톤の開環重合により分子量数100～数1,000のポリエステルを合成し、これらの反応条件と分子量との相関性、生成物の物性等を詳細に研究した。

4. 金属表面、粉体表面に関する研究⁴⁾ (昭和27年度～)

金属表面における化成被膜生成過程を電子回折、X線マイクロアナライザーなどによって追跡し、その生成機構について研究した。さらに樹脂鋼板に関して、化成被膜層が樹脂の結晶状態にどのような影響を及ぼすかを検討し、有機被膜層の機械的性質との関連性を追求した。

この他、界面活性剤の併用による薄鉄板の電解研摩の迅速化についての研究なども行なった。

また顔料のヌレの問題に関し、顔料分散系である塗料、印刷インキのコンシステンシーを支配する要因と考えら

れる。顔料容積濃度、粒子の大きさ、凝集および表面積などの研究を行なった。

5. 脂肪族ポリイミドの研究⁵⁾ (昭和39年度～)

近年耐熱性高分子の研究が実用的方面から重視されている。本研究室では脂肪族の酸無水物(ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物, エタン-1, 1, 2, 2-テトラカルボン酸二無水物)と各種ジアミンからポリイミドを合成し、その耐熱性などの物性を調べた。さらに新しい脂肪族カルボン酸二無水物の合成および芳香族ポリイミドとの耐熱性の比較研究を行なっている。

6. シクロプロパン誘導体に関する研究 (昭和36年度～)

小員環化合物は結合のひずみが大きいため独特な反応性を有する。本研究では gem-ジハロシクロプロパンがベンゼンとのフリーデルクラフツ反応により開環してインデン誘導体を与えることを見いだした。現在開環反応における置換基効果および反応機構について研究中である。

7. メタロセン誘導体に関する研究 (昭和40年度～)

電気的、磁氣的性質に興味をもたれている有機遷移金属化合物としてビス(シクロペンタジエニル)メタル、すなわちメタロセンをとり上げ、鉄化合物であるフェロセン系ポリマーの合成およびニッケロセン、コバルトセンの反応性について研究している。

8. 電解重合に関する研究⁷⁾ (昭和40年度～)

電解重合を金属表面処理に応用する開発研究を行なっている。なめらかな均一有機被膜の形成条件と被膜の性質を調べている。この研究過程で、生成ポリマーがヒスカー状に析出するのを観察したので、現在その発生機構を解明している。また機械的強度にすぐれているポリオキシメチレンの電解重合速度および重合度を電解条件により調節することを目的として研究している。

9. ベンゾキノン誘導体の反応 (昭和41年度～)

2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノンおよびその塩素置換体と種々のアルコールとの反応を研究している。また生成物の一つである 2,5-ジメトキシ-*p*-ベンゾキノンと種々のアミン化合物との閉環反応により複素芳香環の生成について検討している。

10. ビニル化合物の共重合性 (昭和42年度～)

スチレンアクリロニトリル共重合体の熱分解物をマスペクトルで分析し、モノマー配列を実験的に求める方法を検討している。また熱分解機構の解明を目的として研究中である。

発表論文

- 1) 浅原, 平野: エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーション, 工化, 69, 1355 (1966); 浅原, 木瀬: The Ionic Telomerization of Conjugated Diene Compounds (I), Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2739 (1966) 他32報
- 2) T. Asahara, D. Sween, L. S. Silbert: Reaction of Peroxide (I),

- J. Org. Chem., 33, 3670 (1968); 脂肪族過酸化物とハロゲンの反応に関する研究 (1), 油化学, 13, 126 (1964) 他4報; 浅原, 三橋: 脂肪酸ビニルエステルの内部可塑効果に関する研究, 工化, 65, 1253 (1962) 他6報; 浅原, 石黒: 無水硫酸による脂肪酸の α -スルホン化に関する研究 (5), 油化学, 14, 500 (1965) 他4

報

- 3) 浅原, 片山: ポリグリコリドの合成反応, 工化, 66, 485 (1963) 他 6 報
 4) 浅原, 後藤: 金属表面に被覆したメチルエーテル化メチロールメラミンの挙動, 金属表面技術, 18, 176 (1967) 他 1 報; 浅原, 早野: 浸透速度法による顔料のぬれの測定, 工化, 63, 1279 (1960) 他 1 報

- 5) 浅原, 福井: エタン 1,1,2,2-テトラカルボン酸二無水物からポリリミドの合成, 工化, 71, 918 (1968) 他 1 報
 6) 浅原, 小野: シクロプロパン誘導体と求電子試薬の反応, 生産研究, 18, 259 (1966)
 7) 浅原, 妹尾, 土屋: 電解重合による鉄板上への高分子被膜の形成, 金属表面技術, 19, 511 (1968) 他 5 報

加藤研究室 (昭和24年度~)

教授 加藤 正 夫

放射性同位元素工学 (放射性同位元素の工学的応用および合金学)

昭和35年度に新設された新部門で, 加藤教授が担任し, 放射性同位元素 (以下 RI と略称する) の工学的応用研究を行なっており, この分野におけるわが国の指導的役割を果たしてきている. 同時に合金学的研究も併行して行なわれている. これらの研究は石田助教授・佐藤乙丸助手・井上健助手・斎藤秀雄技官・宮里英隆研究生・中東重雄研究生その他の研究室員の協力によって逐行された.

この間, 加藤教授は, 昭和38年に日本代表として“第3回世界原子力平和利用会議”(1964年9月, スイス, ジュネーブ) に出席し論文 a) を発表したほか, 5回にわたって海外渡航し, 8つの国際学会, 2つの国際会議に出席し5つの学術論文¹⁾²⁾³⁾を発表している. また刊行した著書は次のとおりである:

◇アルミニウム合金の最近の進歩(共著), 昭34年, 軽金属協会. ◇軽金属加工ハンドブック(共著), 昭44年, 日刊工業新聞社. ◇新高力アルミニウム合金鋳物(共著). 昭44年, 軽金属協会. ◇電子通信ハンドブック(共著), 昭42年, 電子通信学会. その他.

1. 放射性同位元素による石油製品の品質改善の研究⁴⁾⁵⁾ (昭和34年度)

(1) ピストンリングを JRR-1 で照射しわが国ではじめてのアイソトープトレーサによる摩耗試験を行ない, 感度の限界を明らかにした. (2) 潤滑油中の硫黄による銅および銅合金の腐食試験. (3) RI によるエンジンデポジットの計量法. (4) 油中に生成する微量のスルホン酸の定量, も行なった.

2. 放射性同位元素の水理学的応用研究⁶⁻¹²⁾ (昭和34年度~)

(1) 放射性ガラス砂による海底漂砂の追跡⁹⁾ については, ⁴⁶Sc, ¹⁴⁰La, ¹⁹²Ir, ⁶⁰Co の4種類のガラス砂の放射化による製造⁷⁾, 水中検出器に中空円錐型のアダプタを取りつけ, 波高分析して測定する方式などを研究し, 一方, 苫小牧港, 釧路港, 福島県大熊海岸で現場実験を行ない大きな成果を収めた. (受託研究)

(2) 河川へのトレーサ応用に関しては, 水中放射能測定に関する基礎研究結果に基づき, 空知川において, 大量の RI, ¹³¹I と ²⁴Na を使って流速・流量測定実験⁸⁾ を行ない, 30 km の追跡に成功した. また同河川につ

いて主として横拡散を調べる目的で, ³H 約 100Ci と ²⁴Na または ⁸²Br を組み合わせたダブルトレーサ実験⁹⁾ を行なった. さらに臭素・マンガンをういたアクチバブルトレーサ法により, 信濃川の汚濁水拡散の現場実験¹⁰⁾ を行ない排水工事計画の結論を得た. (受託研究)

3) 水中放射能の検出については, ¹³¹I, ²⁴Na, ⁸²Br などの水中放射能の化学分析に関する研究¹¹⁾, GM 管やシンチレータを内蔵する水中検出器による水中放射能の直接検出に関する研究, 水中における散乱γ線のスペクトロメトリ¹²⁾などを行なった(一部試験研究).

3. 放射性トレーサ法による電解工場内の電解液の流れの研究¹³⁾¹⁴⁾ (昭和37年~39年度)

²⁴Na および ⁸²Br を用いて, 電解液の一循環時間の測定, 電解液量の稀釈法による推算, 構造の異なる浄液槽の滞留時間の比較測定, 電解槽内のフローパターンや電解液の漏れ捜しなどを行なった(受託研究).

4. アイソトープ発電機 (昭和39年度~)

熱電変換素子 Pb-Te 合金の製造に関する研究を中心に, ⁹⁰Sr の核燃料からの分離精製に関する研究, 電気出力 5 W の発電機の概念設計, ⁹⁰Sr のしゃへいに関する研究, 熱電子変換方式の検討などを行なってきた (一部総合研究).

5. アルミニウムおよびその合金材料の腐食の研究 (昭和34年度~)

(1) 流動水中での腐食では, 高純度の純水を用いての流速・温度および各種の添加イオンの腐食への影響を調べ, 静水腐食挙動とは非常に異なる挙動を示すことを明らかにした.

(2) 静水下では, 溶解イオン成分のアルミニウムにおよぼす一般的な腐食および局部腐食への影響などを調べ, とくに孔食の発生および成長因子に対する数種のイオンの影響を明らかにした.

(3) 放射化トレーサ法および放射化分析法による腐食の研究を行なっているが, アルミニウム合金については, Cu, Ga などの不純物元素が初期腐食に著しい影響を与えること, 熱処理条件の相異により, 各元素の腐食挙動が異なることなどが明らかになった. (一部機関研究)

6. メスバウア効果の金属学への応用研究 (昭和42年

度～)

協同研究者の石田助教授の記述を参照。(一部選定研

発表論文

- 1) Kato, et al.: Proc. of 3rd Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, 2 (1964) 121
- 2) Kato: Working paper presented to IAEA Panel on "Uses of Radioisotopes in the Development of Natural Resources" in Cracow (Oct., 1965)
- 3) Kato: Proc. of 2nd Symp. on "Low Energy X-and Gamma Sources and Applications" in Austin, 1967. 723
- 4) 加藤, 津野, 高井, 梅原: 第3回日本 RI 会議報文集, T-25, 1959. 9
- 5) 加藤, 豊口, 高井: 第4回日本 RI 会議報文集, E-25, 1961. 10
- 6) M. Kato, etc.: Proc. of IAEA Symp. SM-38/33, 1963. 3
- 7) 加藤他: 第4回理工学における同位元素研究発表会要旨集, 19a-III-4, 76, 1967. 4

究)

- 8) M. Kato, etc.: Proc. of IAEA Symp. SM-38/29, 1963. 3
- 9) 加藤, 佐藤: Radioisotopes 15, 6, 310, 1966. 11
- 10) 加藤, 佐藤, 井上: 第7回日本 RI 会議報文集, 364, 1966. 5
- 11) 加藤, 他: 第5回日本 RI 会議報文集 3, 289, 1963. 5
- 12) 加藤, 他: 第6回日本 RI 会議報文集 149, 196411
- 13) M. Kato, etc.: Proc. of IAEA Symp. SM-84/34, 1966. 11
- 14) 加藤, 他: 第8回日本 RI 会議報文集 282, 1967. 11
- 15) 加藤, 他: 原子炉用 Al 合金に関する研究, 軽金属協会, 1960. 3
- 16) 加藤, 井上: 軽金属学会33回講演会, 要旨集, No. 41, 1960. 11
- 17) 加藤, 井上: 同上34回講演会, 要旨集 No. 76, 1968. 5
- 18) 加藤, 井上, 中東: 同上35回講演会, 要旨集 No. 16, 1968. 11
- 19) 加藤, 他: 軽金属, 18, 10 530 (1968)
- 20) 加藤, 井上: 軽金属学会34回講演会, 要旨集 No. 62, 1968. 5

野崎研究室 (昭和24年度～)

教授 野崎 弘

工業電気化学および工業光化学

この研究部門名は電気や光の関係する工業化学という意味である。しかし電気や光だけでなく圧力, 熱, 化学力などその他の力も含まれるわけで, 一般には当研究室は物質とエネルギーとの関係を究明し, 利用する研究部門に入る。

これらの分野を包括的に, 工業物理化学と呼んでもよい。ねらいとする処は物質の新しい秩序の形成と物性の付与であり, その秩序の形成と物性の付与にはどのような力と環境を必要とするかを解明する。またどのような力と環境とから新物質が生まれるかを究明し, これを工業に応用する。以上が当研究室のおおよその内容である。

昭和41年3月まで藤代光雄助手の協力を得た。昭和42年4月より豊島喜則助手の協力を得, 新たに膜現象の化学の研究をはじめた。これより先, 粕谷敬子技術員協力のもとに酸化亜鉛⁹⁾または酸化チタンによる電子写真の研究を行なった。その後大学院生飯田武揚(現在助手)に引き継がれて今日に至っている。

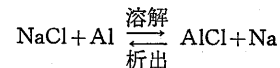
砂鉄スラッグよりバナジウムの抽出研究¹³⁾ (昭和36年～42年度)

バナジウム資源は内外とも案外に少ない。国産資源としては砂鉄だけである。ところが日本の含バナジウム砂鉄の含量は V_2O_5 として 0. x% 程度である。この稀薄状態から V を集めるのに有機溶媒法を適用した。有機溶媒は D2 EHPA と称するものである。すなわち Di-2 ethyl hexyl phosphoric acid である。この溶媒 2 分子で VO^{2+} とキレート結合を作って, これを捕集する。この研究は通産省資源局の工業化調査研究¹⁴⁾の対象となり, 昭和42年度実施され, 工業化の可能性を示した。

低原子価アルミニウムの研究¹⁵⁾ (昭和36年～38年度)

アルミニウムは現在氷晶石の中にアルミナを溶かした浴の電解で得られている。これを電解によらず熱的還元

によって低原子価アルミニウム塩を作り, これを熱分解させて金属アルミニウムを得る新方式がある。「この新方式により米国の Alcan の工業化試験成る」の報告がなされてから久しいが実際には成功していない。本研究にては低原子価アルミニウムの塩化物浴の液相状態にて次式によるアルミニウムの溶解, 析出の反応があることを認めた。



本研究には文部省科学研究費の補助を得た。

結晶の気相成長と気相研磨⁹⁾ (昭和38年度～現在)

結晶の外形や成長を気相の関与する反応により自由にコントロールしようとするのが本研究の目的である。具体的には単結晶金属シリコンをとりあげ, その気相研磨を研究した。水素ガスをキャリアガスとして用い, これに塩酸または水蒸気を加えることによって 1, 200～1, 300°C にて鏡面をうる。しかし常に鏡面をうるのではなく, ある場合にはエッチピットと称する特定方向の結晶面の凹凸が顕著にあらわれる。研磨ガスの濃度と温度の特定領域と研磨面の性質, 研磨速度との関係が実験的に得られ, これから鏡面を得る機構は何であるかを求めた。

電子材料¹⁰⁾¹¹⁾としての酸化チタンの研究¹⁷⁾ (昭和34年～43年度)

酸化チタンは, 既に顔料用¹²⁾としての研究は沢山あるが, これに対して電子材料としての研究は少ない。当研究室は TiO_2 の半導体としての基本的性質, たとえば光電導性などを詳細研究した⁴⁾⁵⁾。 TiO_2 を電子写真に世界に先がけて応用し実用化した。内外の特許を得たが, たとえば日本特許は昭和38-25438である。1963年西ドイツケルンにおける世界第1回リプログラフィ会議でこれを

発表した²³⁾⁶⁾。酸化チタンは強誘電体で帯電が容易であり電子写真としては濃度がよく出るほか階調度もよい。とくに電送静電記録つまりファクシミルの記録紙において TiO_2 は特徴が出る。この TiO_2 の優秀性は既に各方面で実証されている。その根底は TiO_2 が強誘電体であるためである。なお TiO_2 が BaO とか SrO と複合酸化物を作ると強誘電性のほかに光電導性も加わって、これから諸種の用途がひらける。 TiO_2 のフェライトを作れば強誘電性と強磁性の両方の性質をもつことになりこれも魅力的である。

膜現象の化学¹⁶⁾¹⁷⁾ (昭和40年～43年度)

膜を利用し、これに電気や機械力を用いると物質の分

発表論文

- 1) 野崎, 粕谷: 電子写真用酸化チタン感光紙の研究, 工業化学雑誌 68, 269, 1965
- 2) 野崎: Eine Darstellung über die Electrophotographischen Eigenschaften des Titan-Dioxyd-Fax-Papiers; Reprography Bericht über den I. International Kongress für Reprographie (Darmstadt) 152, 1964
- 3) 野崎, 飯田: On the study of TiO_2 -Electrofax Behavior: Proceeding of the 2nd International Congress on Reprography (Darmstadt), 63, 1968
- 4) 飯田, 野崎: 酸化チタンの光電導性に於ける不純物ドーピングの影響; 工業化学雑誌 70, 12, 85, 1967
- 5) 野崎, 飯田: TiO_2 電子写真感光層の感光機構と色素増感; 生産研究, 19, 2, 29, 1967
- 6) 野崎: 1959年国際写真科学会議; 電子写真 2, 2, 40, 1960
- 7) 野崎: 銀塩写真の感光理論とその電子写真的意義; 電子写真, 2, 2, 35, 1960
- 8) 岡崎, 野崎: シリコン単結晶の塩化水素ガスによる気相鏡研磨; 工業化学雑誌 71, 327, 1968
- 9) 野崎, 粕谷: 酸化亜鉛の製造条件とその電子写真的性能; 電子写真 2, 2, 9, 1960

離や精製ができる。これは古くから用いられている方法である。しかしイオン交換膜の絶えざる改良によって今日選択透過性は格段と性能が上ってきた。これと共に当研究室は新熱力学の見地から膜現象について再検討を試み、ある程度の成果を得た。実際の応用問題として逆浸透性による海水の淡水化の研究を行なっている。業界では選択透過性のよいイオン交換膜を作成し、電力(直流)を用いて海水から食塩水の濃縮を行なっている。巧妙な方法であるが如何せん電力代がかさむ。当研究は通電によらず機械的圧力による水の分離についてである。前者よりエネルギー的に小になることは確かであろう。

- 10) 野崎: 光研究雑感; 生産研究 14, 8, 251, 1962
- 11) 野崎: 欧米視察記, 生産研究 12, 5, 222, 1960
- 12) 野崎, 飯田: 四塩化チタンの加水分解による酸化チタンの結晶生成過程とその物性; 工業化学雑誌 68, 11, 2087, 1966
- 13) 野崎, 藤代, 尾山: パナジウム資源の諸問題とその生産方法(砂鉄中よりバナジウムの有機溶媒による捕集研究); 生産研究 19, 11, 320, 1967
- 14) 日本無機薬品協会: 有機溶媒法による砂鉄中のバナジウム回収, 報告(昭和42. 6. 15)
- 15) 野崎: 新方式 Disproportionation によるアルミニウム製造の工学的基礎研究; 日本学術振興会文部省科学研究費研究報告 No. 31 機関研究, 40, 1968
- 16) 野崎, 妹尾, 清水: Rectification effects using Polyelectrolyte Solutions; Bulletin of the Chemical Society of Japan Vol. 41, No. 4, 802, 1968
- 17) 野崎, 豊島: 膜現象の化学(逆浸透法) 生産研究 20, 6, 266, 1968

雀部研究室 (昭和36年～昭和42年度)

教授 雀部 高雄 (昭和42年6月19日死去)
鉄鋼製錬工学 (鉄鉱石の還元に関する基礎的研究)

昭和36年5月金森教授退官のあと発足した。雀部研究室では高炉内製錬反応を体系的に考察するためにも、また高炉によらない製錬法¹⁾の問題点を把握するうえでも還元機構の解明が不可欠という観点から、400°Cの低温度域から、生成した鉄が熔融する1600°Cの温度域にわたって還元反応の速度論的考察をすすめて来た。発足当時より技官川原浩司(現科学技術庁金材技研)、同江本房利、同吉越英之(現Max-Planck研究所)、同福永弘一(現メキシコ、アルトスオルノス製鉄会社)がこの実験を担当した²⁾。昭和40年10月より助手大蔵明光(生研特別研究員)が加わり、今後発展の予想される分野である鉄Whiskerの生産、銑鉄の凝固過程に関する研究も開始した²⁾。

雀部教授は昭和37年8月より約1カ月間、モスクワにおける「科学と技術の高等教育に関する国際シンポジウム」に参加し、ソビエトの科学技術教育および鉄鋼業の動向を視察して来た³⁾。なお雀部教授は昭和42年6月、

研究中ばにして胆のうがんのため逝去された。

現在研究室は館充教授によって引き継がれている。

1. 900°C以下での還元 (昭和36年～昭和42年度)

この温度域では500～700°Cで還元速度が遅くなるという異常現象が知られているが、その原因についてはまだ定説がない。この原因を調査した結果、未還元物中に SiO_2 を含んだ組成のものが多く存在しこれが還元を遅らせている一因であるという新たな知見を得た⁴⁾。

2. 900～1300°Cでの還元 (昭和36年～昭和42年度)

900°C近辺では鉄の α - γ 変態に起因する還元速度の遅れが知られているが、実験の結果1000～1300°Cでも還元率80%以上になると還元速度が急激に遅くなる点のあることを認めた⁵⁾。なおこの温度域では、固体還元剤を混合したペレットの還元試験を行なって半還元ペレットの製造実験も行なった。

3. 1300°C以上の温度域での還元 (昭和36年度～)

鉄鉱石をコークス中で急速昇温して還元する方法によ

って、1300°C 以上では中空鉄球ができること、またこの現象を利用してラテライト鉱のクロムや、砂鉄中のチタンの分離が可能であること(特許421126および510769)また還元鉄の吸炭は 1450°C を境に急激に進むことなどの新たな知見を得ることができた^{6)~8)}。(昭和36年度~昭和42年度受託研究費)

4. 鉄 Whisker の生産に関する研究(昭和41年度~)

鉄の理論的強度 (1300kg/mm²) に近い鉄 Whisker をプラスチックに混ぜて船舶用合板や、ワイヤーロープとして使用する機運が高まってきたが、Whisker の製造条件と生成する Whisker の性質、長さ、強度などについて

発 表 論 文

- 1) 雀部他: 半溶鉄および溶鉄製造法, 鉄鋼便覧, 丸善
- 2) 雀部他: 鉄鉱石の還元について, 生産研究, 18, 6, 1966
- 3) 雀部: ソビエトの大学における工学教育の現状およびソビエトにおける鉄鋼技術の発展計画について, 鉄と鋼, 49, 6, 1963
- 4) 雀部, 福永他: 400°C から 900°C の間における鉄鉱石還元の際にあらわれる還元速度の異常現象について, 鉄と鋼, 51, 4, 1965
- 5) 雀部, 吉越他: 900°C から 1300°C の間における鉄鉱石還元の際にあらわれる還元速度の異常現象について, 鉄と鋼, 51, 4, 1965
- 6) 雀部, 江本他: 高温における鉄鉱石還元の際の中空鉄殻の形成について, 鉄と鋼, 50, 11, 1964
- 7) 雀部, 江本他: 1600°C までの高温における含ニッケルクロム鉄鉱石還元の際の選択還元および鉄とまっく石の分離について, 鉄と鋼,

51, 4, 1965
 の研究をすすめた⁹⁾¹⁰⁾。(昭和42年度文部省各個研究費)

5. 鉄鉄の凝固過程に関する研究(昭和41年度~)

従来の添加剤を加える方法によらないで、共晶点附近での熱処理やスラグによる処理などによっても黒鉛の球状化が可能であることを確かめた¹¹⁾。

6. その他

雀部教授は技官中沢護人と共に鉄の科学と技術の相互作用の歴史的研究を行なったほか、鉄鋼技術論を指向する多数の研究報告を行なった¹²⁾¹³⁾。

- 8) 江本: 1300°C 以上の高温における鉄鉱石の還元と吸炭について, 鉄と鋼, 52, 3, 1966
- 9) 雀部, 大蔵: ガス還元による鉄 Whisker の生成について, 鉄と鋼, 53, 4, 1967
- 10) 雀部, 大蔵: 鉄 Whisker の性質について, 鉄と鋼, 53, 10, 1967
- 11) 雀部, 大蔵: 固液共存温度付近における球状黒鉛の晶出について, 鉄と鋼, 52, 10, 1966
- 12) 雀部: 将来の製鉄法について, 鉄と鋼, 52, 12, 1966
- 13) 雀部: 鉄鋼技術論, ダイアモンド社

山辺研究室 (昭和24年度~)

教授 山 辺 武 郎

無機工業化学

イオン交換樹脂およびイオン交換樹脂膜の基礎的性質とその応用、リン酸およびリン酸塩、ゼオライトの研究を行なっているが、とくに混合イオン交換カラムによる分離、縮合リン酸について総合的研究に努めている。昭和33年4月から昭和41年8月まで助手妹尾学が当研究室の推進者であり、昭和41年12月以後は助手久保靖が実験を総括している。

山辺教授は昭和42年に約1カ月半にわたり、ヨーロッパのイオン交換に関する研究所および工場の視察を行ない、かつギリシャにおける海水淡水化の国際会議で講演した。また昭和41年6月イオン交換樹脂および交換膜による海水その他溶液の精製に関する研究に対し、日本海水学会から学術費を受賞した。

1. イオン交換樹脂の基礎的性質の研究¹⁾ (昭和34年度~)

イオン交換樹脂の膨潤度、選択係数の測定、示差熱分析などを行なった。膨潤度と選択係数とは一定の関係がある。Na⁺ と H⁺ との選択係数 $K_{H^{Na}}$ は水⊖アルコール系の混合溶媒において、ゲル型樹脂²⁾は MR 型樹脂³⁾より常に大で、かつアルコール%が大になるとともに大となり、80%付近で極大を示した。示差熱分析により選択係数 $K_{H^{Na}}$ を直接求めることができた⁴⁾。

2. イオン交換膜のイオン透過性に関する研究⁵⁾ (昭和34年度~昭和40年度)

和34年~昭和40年度)

イオン交換樹脂粉末に結合剤として塩化ビニル樹脂、可塑剤として D.O.P.、混和剤としてシクロヘキサノンを用いてイオン交換膜を試作して使用した。Ca²⁺ の透過性は一般に Na⁺ よりも大であり⁶⁾、Ca²⁺ の Na⁺ に対する選択透過性は一般に橋かけ度が大になる程小になった⁷⁾。弱酸、弱塩基の透過性についてはある pH で透過性が極大になった⁸⁾ (一部文部省試験研究費、生研特別研究費)。

3. イオン交換膜電気透析における濃度分極現象の研究 (昭和38年度~)

市販膜が入手できるにおよびイオン交換膜電気透析における濃度分極現象の研究を行なった^{9)~13)}。その結果塩化ナトリウム溶液では陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜の方が限界電流密度が小で分極しやすい。しかし水の解離に伴う中性かく乱現象は陰イオン交換膜の方が著るしかった。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を接合した複合膜は整流作用がある¹⁴⁾¹⁵⁾。陽イオン交換膜では高電圧の下でパルス波を発生する発振作用があり、陽イオン交換膜で中性かく乱現象が起こりにくいことと関連づけた¹⁶⁾。この研究は昭和42年5月ギリシャの国際会議で講演した。(一部生研特別研究費)

4. イオン交換樹脂の利用に関する研究 (昭和34年度

～)

イオン交換樹脂のイオン排除を利用した塩水の脱塩¹⁷⁾イオン交換樹脂触媒によるエステル加水分解など¹⁸⁾を研究した。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合した混合イオン交換カラムがアミノ酸の群分離に対し単独カラムより有効であった¹⁹⁾。イオン交換膜による脱塩の研究として酸性河川の脱酸を行なった²⁰⁾。

5. リン酸およびリン酸塩に関する研究 (昭和40年度)

発 表 論 文

- 1) 山辺: イオン交換樹脂—基礎と応用—, 金原出版, 1962
- 2) 山辺, 斎藤, 妹尾: 混合溶媒における H^+-Na^+ 等のイオン交換平衡, 日化誌, 85, 745, 1964
- 3) 山辺, 山県, 妹尾: 巨大網状構造型イオン交換樹脂の性質, 日化誌, 89, 151, 1968
- 4) 山辺, 鈴木, 高井: DTA, TGA によるイオン交換分離係数の測定, 工化誌, 70, 1839, 1967
- 5) 山辺, 妹尾: イオン交換樹脂膜, 技報堂, 1964
- 6) 山辺, 田中, 妹尾: イオン交換膜におけるカルシウムイオンの透過性, 日化誌, 14, 238, 1960
- 7) 山辺, 斎藤, 高井, 妹尾: イオン交換膜におけるカルシウムイオンの透過性 (その2) 橋かけ度および交換基の影響, 日化誌, 18, 122, 1964
- 8) 妹尾, 山辺: On the pH Dependence of Transport Behavior of Weak Acids and Weak Bases across Ion-exchange Membranes, 日化英文誌, 34, 1741, 1961
- 9) 妹尾, 本田, 山辺: イオン交換膜電気透析における濃度分極現象, 生産研究, 15, 484, 1963
- 10) 妹尾, 山県, 山辺: イオン交換膜電気透析における濃度分極現象について (I) 一般論と塩化ナトリウム溶液系の限界電流密度, 電気化学, 34, 770, 1966
- 11) 妹尾, 山県, 篠田, 山辺: 同上 (II) 種々のイオン系および膜における限界電流密度, 電気化学, 34, 820, 1966

中村研究室 (昭和24年度～)

教授 中 村 亦 夫

有機工業化学Ⅲ (炭水化物・天然高分子)

有機工業化学のうち炭水化物関係では10周年誌にもあるように、デンプン質原料からのアルコール発酵工業とデンプン糖工業に重点をおいて研究をすすめて、34年度以降は特に当時わが国で非常な問題となっていたブドウ糖製造の問題に取り組んできた。しかしこの問題も38年度頃には一応社会的にも解決したので、研究室でも手を引くこととした。天然高分子関係では本誌1月号で紹介したように、デンプン質が最も関連が深い糊料方面に重点を移した。この面ではカルボキシメチルセルロース(CMC)の製造と、それをも含めた糊料すなわち水溶性高分子のレオロジ-的な物性の研究の2方面に専攻し、その利用面である接着の問題も取り上げてきた。

1. ブドウ糖製造に関する研究 (～昭和38年度)

デンプン質よりアルコールを製造することもデンプン糖を製造することも、その問題点はいかに合理的にデンプンを加水分解するかという点にある。昭和30年ころわが国ではさつまいもデンプンの過剰生産と砂糖輸入による外貨流出抑制の観点から、安価なブドウ糖の製造法が要望されていた。研究室ではアルコールもろみの蒸煮用

～)

薄層クロマトグラフィによる縮合リン酸塩の分離および分析を行ない²¹⁾²²⁾、これを基礎として縮合リン酸イオンの陰イオン交換膜透過性、陰イオン交換平衡を調べた。

6. ゼオライトの研究 (昭和41年度～)

カオリンと炭酸ナトリウムを用いるゼオライトの合成法を検討し、物性とくに触媒としての機能を研究した。

- 12) 妹尾, 山県, 篠田, 山辺: 同上 (III) 温度および溶媒組成の限界電流密度に対する影響, 電気化学, 35, 504, 1967
- 13) 山辺, 山名, 山県, 高井, 妹尾: 同上 (IV) 多室電解ソウにおける濃度分極現象, 電気化学, 35, 578, 1967
- 14) 妹尾, 山辺: イオン交換膜における整流作用, 生産研究, 14, 312, 1962
- 15) 妹尾, 山辺: On the Electrolytic Rectification Effect in Ion-exchange Membranes, 日化英文誌, 37, 668, 1964
- 16) 妹尾, 山辺: Anomalous Conduction across Ion-exchange Membranes, 日化英文誌, 36, 877, 1963
- 17) 鈴木, 妹尾, 山辺: イオン排除による脱塩の研究, 日化誌, 86, 1278, 1965
- 18) 鈴木, 妹尾, 山辺: 巨大網状イオン交換樹脂による加水分解と加水アルコール分解, 日化誌, 88, 1141, 1967
- 19) 山辺, 山県, 妹尾: 混合イオン交換カラムによるアミノ酸の群分離, 日化誌, 89, 772, 1968
- 20) 山辺, 妹尾, 高井: イオン交換法による河川毒水処理の研究, 生産研究, 20, 91, 1968
- 21) 高井, 飯田, 山辺: リン酸塩の微結晶セルロース薄層クロマトグラフィ, 生産研究, 19, 87, 1968
- 22) 山辺, 飯田, 高井: Studies on the Thin Layer Chromatography of Condensed Phosphate, 日化英文誌, 41, 1959, 1968

の間接加熱方式の縦型連続蒸煮装置を転用した連続酸糖化装置の中間試験を行なった。当時開発されはじめた酵素ブドウ糖製造に関しては、その方法の前段階であるデンプンの液化法についての研究で、酵素液化と酸液化との比較を行ない、その相違の原因につき検討し、さきの縦型の連続糖化機を使用すれば、酸液化法も酵素液化法に近い成果を得ることができるし、またデンプンの種類によっては、はるかに有利であることを見いだした。つぎに後段階の酵素糖化に関しては、その分解率が96%前後で止まる原因の一つに糖化酵素によっても酸糖化法による場合と同様に、分解してできたブドウ糖が逆重合して、オリゴ糖を形成することを発見した。この量は酸糖化に比してわずかではあるが、ブドウ糖の収率に対してやはり問題で、糖化酵素の使用量および糖化時間の検討が必要である。またこの逆重合に関してはアイソトープによる新しい分析方法によって正確な反応過程を把握した。

2. 特種糊料の製造研究 (昭和32年度～)

水溶性の糊料は洗剤、洗濯のり、ボーリング用泥水添加剤、捺染および食品などと広い用途があり、その用途

に応じてその要求するレオロジカルな性質は異なってくる。CMC は安価でしかも腐敗せず、無毒であるなど極めて良い糊料ではあるが、しかし捺染などに使用すると、アルギン酸に較べてはなほだしく劣る点がある。さて、CMC のようなセルロース誘導体をとってみると、その重合度、その導入基の量および種類によって、著しくその性質を異にするので、まずこの点について研究を進め、用途に応じた特種糊料の製造研究を行なっている。最近ではパルプに対して30倍の溶剤を使用する特殊な溶媒法によって、いろいろ条件を異にして反応させ、アルギン酸と同じ粘弾性挙動を示す CMC や、エーテル化度 3 に近い CMC を製造することができるようになった。

3. 糊料のレオロジー (昭和37年度～)

発 表 論 文

中村, 吉弘, 日暮: 結晶ブドウ糖用連続糖化装置, 工化誌 63, 323 (1960)

黒岩, 中村: デンプンの酸液化, 薬工誌 9, 17 (1961)

黒岩, 中村: 市販糖化酵素によるグルコースよりオリゴ糖の逆合成, 工化誌 64, 942 (1961)

中村, 黒岩: 糖化酵素による逆重合, 工化誌 66, 1466 (1963)

中村: デンプン危機を救った酵素ブドウ糖, 生産研究 14, 220 (1962)

中村: 糖化酵素, 工化誌 67, 688 (1964)

渡辺, 中村: 溶液中におけるセルロース グリコール酸ナトリウムの製法に関する研究 (第1報) 工化誌 68, 278 (1965)

" " (第2報) " 68, 1923 (1965)

" " (第3報) " 69, 1926 (1966)

糊料にはデンプンのりをはじめとして、海草のり、セルロース誘導体および純合成高分子のりなど種類が多く、その用途もまた食品、接着剤、製紙および捺染などと非常に広い。そしてその物性はレオロジー的にみて種類ごとにいちじるしく異なるとともに、その用途もまた特異なものを要求する。こうしたことから糊料の分子構造とそのレオロジーの関係を追求することは、用途に応じた新しい糊料を開発する上にまことに大切である。

こうした研究のために、改良B型粘度計、定常流コンプライアンス測定機、可聴周波域用黒岩式レオメータおよび回転振動型レオメータ オールマイティなど購入または試作することで整備し、既存および新合成の糊料のレオロジー的特性を徹底的に究明している。

" " (第4報) " 69, 777 (1966)

" " (第5報) " 69, 1332 (1966)

渡辺, 中村: Na・CMC の浸透圧に関する研究, 工化誌 69, 1329 (1966)

" " CMC 溶液の動的粘弾性に関する研究, 工化誌 69, 1983 (1966)

黒岩, 中村: 糊料のレオロジー (第1報～第4報) 工化誌 67, 1617 (1964)

" " 電磁変換式レオメータによる糊料の粘弾性, 高化誌 22, 9 (1965)

黒岩, 中村: 定常流停止後の弾性反動装置の試作と Na-PAA 溶液の流動弾性, 高化誌 22, 385 (1965)

今岡研究室 (昭和24年度～)

教授 今 岡 稔

無機工業化学 (ガラス, 窯業)

昭和28年弗化物ガラスの研究を発表以来、研究の中心は次第にガラスに移り、ガラス化範囲の問題を取り上げてからは、ガラスの性質と構造を研究室のテーマとし、ガラスの化学組成を広く変化させながら考えて来た。山崎技官は引き続きガラス化範囲やガラスの光学的性質その他の問題を担当し、長谷川助手は昭和40年以来主としてガラスの機械的性質を担当している。また昭和38年以来小長谷技官が加わり、種々の研究を分担している。また今岡教授は昭和37年と39年に、国際ガラス会議に出席のためヨーロッパとアメリカに出張し、昭和41年日本で同会議が開催された際には、事務局長としてその運営に当たった。なお昭和42年にはガラス化範囲の研究で窯業協会賞(論文賞)をうけた。

1. ガラス化範囲の研究¹⁾²⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾¹³⁾ (昭和28年度～)

当初新種光学ガラス探究の基礎研究として硼酸塩系のガラス化範囲を調べたが、ガラス化範囲は当然ガラス構造の存在と対応するものと考え、多くのデータを基礎にガラス化条件を導き出した。その中心はガラス構造を特長づけている網目構造の形成条件であるが、さらに共存イオンの最適イオン半径、冷却速度を考えに入れた場合の問題が含まれており、実際にガラス化範囲を求めてゆ

く上に、またガラス構造を考えてゆく上に、重要な指針を与えるものである、なお実際のガラス化範囲は主として、2, 3成分系について、硼酸塩系の他珪酸塩系、ゲルマネート系、テルライト系、バナデート系、亜硫酸塩系、磷酸塩系など、約25種の金属酸化物の可能な組み合わせについて調べ、その数は2成分系で80以上、3成分系では500以上におよんでいる。これらはガラス研究の基礎データとして役立つとともに、ガラス化条件の有効性を示している。

2. 硼酸塩系ガラスの光学的性質⁴⁾⁵⁾ (昭和32年～36年度)

新種光学ガラスの基礎研究として、硼酸塩系2～3成分系ガラスの屈折率とアツベ数を調べ、16成分の光学的成分因子を求め組成からの計算式を提出した。その際これらの成分が修飾成分として入るか、網目構造になるかによって、その取り扱いが違って来る。それからさらに硼酸ランタン系の4～5成分系ガラスについても検討し、それらの光学的性質の可能な限界を求めていった。

3. ガラスの組成と強度について¹¹⁾¹⁴⁾ (昭和40年度～)

ガラスの強度については、理論強度と実際の測定強度との間の差が大きく、その原因はガラス表面のキズにあ

ると考えられている。このキズのないガラス、すなわち処女ガラスの強度については各方面から追求されているが、対象となっているガラスは限られている。当研究では $B_2O_3-Na_2O$, B_2O_3-PbO , $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 系などの基礎的組成について、組成と強度との関係を調べ、ガラスの強度は B の 4 配位化など構造変化に対応することを明らかにした。さらにこれらガラスの本質強度を突き止めるため、真空中でファイバを引いてそのまま強度を測定するための装置を試作して、研究を進めている。

4. カルコゲナイドガラス¹²⁾ (昭和40年度～)

カルコゲナイド系ガラスはまだ開発途上にあり、まずそのガラス化範囲を調べており、またこのガラスを構成

する結合は共有結合で有機高分子に近いことから、レオロジカルな方法の導入を試みている。また As_2S_3 ガラスの構造についても検討し、As-Se-Te 系ガラスの熱起電力などの電気的性質についても調べている。今後カルコゲナイドガラスの応用開発面と平行して、構造とガラス化条件、ガラス化範囲などの面から、カルコゲナイドガラスの全貌を明らかにしてゆきたいと考えている。

5. ガラスのレオロジー (昭和40年度～)

ガラスの動的粘弾性、クリープ、応力緩和、内部摩擦などの測定装置を試作し、カルコゲナイドガラスなどの他、広く酸化物ガラスについて測定し、構造解析の手段としたいと考えている。

発 表 論 文

- 1) 今岡: ガラス化条件について, 窯業協会誌, 67, 364, 1959
- 2) 今岡: 硼酸塩系のガラス化範囲について, 同上, 69, 282, 1961
- 3) 今岡: 高ビスマス鉛ガラス, 工化, 64, 871, 1961
- 4) 今岡, 山崎: 硼酸塩ガラスの光学的性質, 窯協, 70, 89, 1962
- 5) 今岡, 山崎: 硼酸ランタン系ガラスの屈折率と Abbé 数, 同上, 70, 115, 1962
- 6) Imaoka: Glass-formation range and structure, Advances in Glass Techn., IV International Congress on Glass, 149, 1962
- 7) 今岡, 山崎: 珪酸塩系のガラス化範囲について, 窯協, 71, 215, 1963
- 8) 今岡, 山崎: ゲルマネート系のガラス化範囲について, 同上, 72, 182, 1964
- 9) 今岡, 山崎: $B_2O_3-GeO_2$ 系ガラスの性質と構造, 同上, 73, 264, 1965
- 10) 今岡, 蔵方, 田井, 野々宮: ガラス化範囲と冷却速度, 同上, 74, 52, 1966
- 11) 今岡, 浜口: ガラスの組成と強度, 第4回窯業基礎討論会集, 1966
- 12) 今岡, 山崎: GeS_2 系カルコゲナイドガラスについて, 生産研究 19, 261, 1967
- 13) 今岡, 山崎: テルライト系のガラス化範囲について, 窯協, 76, 160, 1968
- 14) 今岡, 長谷川, 黒滝: $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 系ガラスの組成と強度, 第4回ガラス部会討論会集, 1968

館・中根研究室 (昭和42年度～)

教授 館 充

講師 中根 千富 (昭和41年度～)

鉄鋼製錬工学

金森研究室時代は、試験溶鉱炉を中心として、先ず未利用粗悪資源の活用に重点をおいてきたが、昭和34年8月操業より複合送風試験(送風羽口より各種燃料を吹き込み、コークスを節約する)、続いて送風限界試験(生産性の限界を調べる)を行なって、溶鉱炉それ自体の機能を解明することに重点が移った。

昭和36年に金森教授が退官し、雀部教授が後任となり、雀部・館研究室となった。

当所の東京移転に伴って、雀部研究室は麻布において、主として製鉄反応の基礎的機構を追求し、館研究室は千葉において、製鉄プロセスの総合的な解明を行ない、プロセス・コストロールを指向してきた。

昭和42年6月、雀部教授の死去に伴って、館教授が専任し、現在の館・中根研究室となった。

1. 複合送風試験 (昭和34年～38年度)

まず都市ガス吹込試験(昭和34年8月第9次操業および昭和35年3月第10次操業)を行ない、羽口よりのガスの吹き込み方法を確立したのち、天然ガス吹き込み試験(第10次操業および昭和36年3月第11次操業)を行なった。

次に粉炭吹込試験(昭和37年3月第12次操業, 昭和37

年8月第13次操業および昭和38年8月第15次操業)を行なったが、これと並行して第11次操業では高压操業予備試験を、また昭和38年3月第14次操業では粉炭吹き込みの効果を確認する目的で、高負荷操業、酸素富化送風試験を行なった。

粉炭吹き込み試験では、揮発分40%を含有する田川炭粉を連続的に吹き込んで、装入コークスの30%を置き換え、石炭1kgがコークス1.1～1.3kgに等価という有利な置換比率を得た。これについて吹き込み燃料のコークス置換率の理論式を導き、大型高炉への粉炭吹き込みの効果を推測できた。

粉炭吹き込み試験に関する「鉄と鋼」誌への投稿に対して、館教授他3名は日本鉄鋼協会の俵論文賞を受賞した。

この試験期間に炉頂ガス分析を従来のヘンペルまたはオルザットに替えてガスクロマトグラフを用いるようにし、赤外線吸光法による連続分析を試みた。

2. 送風限界試験 (昭和39年～43年度)

昭和40年3月第16次操業, 昭和41年8月第17次操業および昭和42年8月第18次操業と3回にわたって試験した。

第16次操業は、5.5 Nm³/min 以上の送風量で、炉頂ガス成分の連続分析に異常変動がみられた。出銑量は送風量を 4.0 Nm³/min より 6.0 Nm³/min まで増大して、約 2 t/D から 3.3 t/D まで増加したが、最大出銑量は得られなかった。

第17次操業は 4.0 Nm³/min より 7.5 Nm³/min まで増大したが、これも限界に達しなかった。しかし送風量の増大に伴って炉頂ガス成分の異常変動が現われ、炉内に吹き抜け、流動などが起こっていることが想定された。送風量一出銑量関係式より、限界送風量を 9.5 Nm³/min と推定した。

第18次操業は前記の限界送風量が既設の送風機では到達し得ないので、シャフト部における圧力損失が、9.5 Nm³/min のときと同様で、かつ送風量が 6~7 Nm³/min であるような原料粒度で操業を行なうことにした。既設のふるいその他の関係で、従来のコークス 10~20 mm、焼結鉱 3~10 mm のものを、コークス 6~10 mm、焼結鉱 3~6 mm の粒度とした。また基礎実験により装入物の流動が確認されるときに圧力損失およびこれに伴う微圧変動を連続記録した。試験操業で微圧変動を記録する

ことができたが、そのときのシャフト部炉内圧および装入間隔などから、高送風段階で装入物が流動し、炉の上部に棚が発生することを確認した。

送風限界として、荷下り速度の増大により、ガスと装入物間の熱および物質交換が不十分となり、いわゆる炉熱が低下し、出銑成分の悪化をきたすが、このように現われる熱的要因と、荷下り不順として現われる物理的要因とを考えた。試験溶鉱炉では両者がほぼ同時に現われ、また熱的要因も装入物の運動状態に大きく影響されることを考えあわせると、両者が関連しあって限界に到達したものと考えられる。

第19次操業(昭和43年8月)は、これまでの継続として、炉の下部における荷下り障害といわれている溶解帯附近の Flooding 現象の解明を行なった。炉の上部のときと同様に、炉の下部における微圧変動が記録されたが、炉内高さ方向の平均圧の変化、化学工学的手法による計算などからは Flooding は確認されなかった。また特に荷下り障害もなかった。これらについて更に研究を続ける予定である。

発表論文

- 1) 金森 館, 中根, 他 6 名: 1 t 試験高炉による試験, 生研報告 10, 3, 1960
- 2) 金森 肇郎, 松下, 原 館, 中根, 和泉沢, 金, 鈴木: 製鉄技術特集号—1 t 試験高炉を中心として, 生産研究 12, 10, 1960
- 3) I. 館, 中根, 他研究室員, II. 館, 桑野, 山村: 試験溶鉱炉第16次操業について, 同上 17, 9, 1965
- 4) 中根, 桑野, 鈴木, 金, 他 4 名: 試験溶鉱炉の送風限界試験について, 生産研究 20, 11, 1968
- 5) 館, 中根: 高炉への粉炭吹込の効果について (1 t 高炉による粉炭吹込試験—I) 鉄と鋼 49, 10, 1963
- 6) 館, 中根, 金: 粉炭吹込のさいの熱補償について (同上一II) 同上
- 7) 館, 中根, 鈴木, 野崎: 粉炭のコークス置換率について (同上一III) 同上
- 8) 館, 中根, 金, 鈴木: 吹込燃料のコークス置換率の理論式とその応用について, 鉄と鋼 50, 11, 1964
- 9) 同上: 1 t 高炉への粉炭多量吹込試験について, 同上
- 10) 同上: 1 t 高炉による粉炭吹込試験, 鉄と鋼 50, 13, 1964
- 11) 同上: 吹込燃料のコークス置換率の理論式とその適用限界について, 鉄と鋼 51, 8, 1965
- 12) 桑野, 館: ガス利用率の変化について (連続分析による高炉特性の調査—I) 同上 52, 11, 1966
- 13) 中根, 金, 松山: 送風限界試験の経過および結果 (試験溶鉱炉における送風限界試験—I) 同上 54, 3, 1968
- 14) 鈴木, 上田, 本田: 送風限界の熱的制約について (同上一II) 同上
- 15) 桑野, 大谷, 岡本: 送風限界の物理的制約について (同上一III) 同上
- 16) 館, 中根: 試験高炉の操業解析, 同上 54, 10, 1968
- 17) 鉄鋼研究室: 1 t 試験溶鉱炉操業報告—還元性ガス吹込試験, 学振 54委資料 630, 1961

武藤研究室 (昭和34年度~)

教授 武藤 義一
無機工業分析学

当研究室は昭和34, 35年度は岡名誉教授(昭和36年に定年退官)の指導のもとに主として製塩に関する分析法その他を行なったが(岡研究室の項を参照), この研究は和田芳裕助手の協力で引続き実施した。その後クロマトリ研究に主力をそそぎ, 定電位法, その液体クロマトグラフィへの応用, 定電流法などを研究した。

1. 製塩に関する分析法の研究^{1~5)} (昭和34年度~)

製塩工業に必要とする食塩, 海水, かん水, にがりなどの分析法について吸光光度法による定量法の応用を試み, 精度向上のための液浸型比色計の試作も行ない, またこれらの公定分析法の制定や改訂に対して委員長とし

て協力した。なをこれらの研究に関して昭和39年6月に日本塩学会(現在の海水学会)より学術賞を受けた。

2. 定電位クーロメトリの研究^{6~11)} (昭和38年度~)

クーロメトリは電気活性物質と電子との反応が定量的に進むとして, 電解における電量を精密に測定して分析する方法である。パラジウムを試料として電極電位を限定して行なう定電位法に成功したので, その方法を利用してパラジウム合金や銅板上の薄膜合金の分析を行なった。また従来は全く行なわれなかったガスクーロメトリも特殊な電極と, 電解槽を試作して成功することができた。なをこれらの方法を行なうには精度の良いクーロメ

ータを必要とするのでアナログ計算機の積算部を利用して超精密クーロメータの試作に成功し、これを利用して水銀(II) DTPA 錯体を用いた銅、亜鉛、鉛その他の二次定電位クーロメトリを行なった。これらの研究は大学院学生の高田芳矩、河口敏雄の協力を得て行なったものである。(一部文学省科学試験研究費及び生研特別研究費)

3. 液体クロマトグラフィの研究¹²⁻¹⁹⁾ (昭和40年度～)

液体クロマトグラフとして実用化されているものはアミノ酸分析計のように吸光光度計を検出器とするものが多く、また反応熱測定法を利用するものもあるが、迅速と精密さでクーロメトリがすぐれているのでその応用を試みた。それより以前にイオン交換樹脂を利用するクロ

発表論文

- 1) 武藤, 和田: フェナゾによる食塩中のマグネシウムの光度定量, 日本塩学会誌 18, 59, 1964
- 2) 武藤, 和田: ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンによる食塩中の鉄の光度定量, *ibid* 18, 63, 1964
- 3) 武藤: 塩分析の最近の進歩, *ibid* 18, 7, 1964
- 4) 武藤, 和田: パリウムスルホナゾIII キレートを示し薬とする第四アンモニウム塩の滴定法, 生産研究 18, 21, 1966
- 5) 武藤, 宮下, 高田: 液浸型比色計の試作と応用, 分析化学 16, 946, 1967
- 6) 武藤, 高田: 定電位クーロメトリによるパラジウムの定量, 分析化学 14, 259, 1965
- 7) 武藤, 高田: 定電位クーロメトリによるパラジウム合金の分析, *ibid* 15, 862, 1966
- 8) 武藤, 高田: ガスクーロメトリ, 日化 88, 107, 1967
- 9) 武藤, 高田, 立木: 定電位クーロメトリによる銅板上の薄膜合金の分析, 分析化学 16, 206, 1967
- 10) 武藤, 河口, 高田: 精密電量計の試作とその微量分析への応用, 生産研究 19, 335, 1967
- 11) 武藤, 河口: 水銀(II) DTPA 錯体を用いる二次定電位クーロメトリ, 分析化学 17, 38, 1968

西川研究室 (昭和24年度～)

助教授 西川 精一
金属材料学

主として非鉄金属材料の金属組織学的研究を行なっているが、従来は過飽和固溶体よりの析出現象に関連して微量添加元素の影響、初期析出物の復元挙動などを中心にして基礎的研究を進めている。また共通設備である大型真空焼鈍炉の運転補修の責任を受け持っている。長田和雄助手は昭和36年、小林繁美技官は昭和34年、梅津清技官は昭和42年よりそれぞれ研究業務を分担している。

1. 鉛合金に関する研究¹⁻⁶⁾ (昭和35年度～)

Pb-Sb 合金の研究は昭和29年度より開始しているが、その後広範な微量添加元素の影響についてのまとめを行なった。最近はこの系の析出理論の再検討と析出物の動的安定性、ケーブル鉛被の長期にわたる事故調査研究などを進めている。Pb-Sn 系については不連続析出の基礎を研究している。(文部省一般研究C)

2. 銅合金に関する研究⁷⁻¹⁶⁾ (昭和35年度～)

マドグラフィの自動化に関する基礎研究を行なっていたが、クーロメトリを応用する可能性を見いだしてからその基礎検討を行なった。電量的検出法の限界を確かめ、陰イオンについては二次定電位法の応用を試み、それに利用する混合溶媒法についても研究し、最後にアミノ酸の検出も試みたが、さらに感度の向上が必要であることを見いだした。これらの研究は主として大学院学生の高田芳矩の協力を得て行なった。(一部旭硝子工業技術奨励会補助金)

4. 定電流クーロメトリの研究²⁰⁾²¹⁾ (昭和41年度～)

定電流法は従来はクーロン滴定とも呼ばれてかなり広く利用されている定量法であるが、回転ベリリウム電極や特殊イオン活量電極を利用する方法を自動滴定装置と組み合わせて実施して良好な成果を得た。

- 12) 武藤, 間宮, 雨宮: 連続自動濃度変化装置の試作と応用, 工化62, 626, 1959
- 13) 武藤: イオン交換樹脂の分析化学への応用, 生産研究 12, 36, 1960
- 14) 武藤, 高田: 定電位クーロメトリの自動液体クロマトグラフィへの応用, 分析化学 14, 453, 1965
- 15) 武藤, 高田: クーロメトリの液体クロマトグラフへの応用, 生産研究 18, 59, 1966
- 16) 武藤, 高田: 液体クロマトグラフィにおける電量的検出法の検出限界, 分析化学 15, 269, 1966
- 17) 武藤, 高田, 宮下, 津田: 液体クロマトグラフィにおける陰イオンの二次電量的検出法, *ibid* 15, 573, 1966
- 18) 武藤, 高田, 津田: 混合溶媒によるハロゲンのイオン交換分離, 日化 88, 432, 1967
- 19) 武藤, 高田, 桑原: 液体クロマトグラフィにおけるアミノ酸の電量的検出法, 分析化学 17, 1491, 1968
- 20) 武藤, 野崎: 回転ベリリウム電極によるフッ素の電量滴定, 分析化学 17, 32, 1968
- 21) 武藤, 野崎: フッ素イオン活量電極によるフッ素の電量滴定, *ibid* 18, 2号掲載決定 (247頁～), 1969

昭和24年度よりアルミ青銅や Cu-Al-Mn 合金の状態図に関する研究を進めていたが、その研究結果は大部分は未発表のままである。その後 Cu-Be, Cu-Cr, Cu-Co, Cu-Fe, Cu-Ti 合金などの初期時効および析出物の熱的安定性について研究を行なっている。また Cu-Cd および Cu-Cd-Cr 合金の低温焼鈍についても、研究を行なった。(文部省各個研究, 文部省総合研究)

3. アルミニウム合金に関する研究^{17-21), 25)} (昭和39年度～)

耐熱高伝導性の Al-Zr 合金の再結晶特性、析出硬化などについて研究を行なった。また Al-Zn 系の拡散に関する研究も進めている。

4. 湿式メッキによる鋼材の水素脆化に関する研究^{22)~24)} (昭和38年度～)

鋼材の水素脆化はきわめて複雑な現象であって、再現

性に富みしかも簡便な試験方法は少ない。この試験方法に着目しながら、亜鉛メッキ、カドミウムメッキを施した高炭素鋼（ピアノ線、SK5板）について捻回試験、坐屈押し曲げ試験、切欠き試験片の遅れ破壊などによって、メッキ条件、ベーキングの律速過程、水素脆性の変形速度依存性などを検討した。その結果坐屈押し曲げ法が最も再現性に富む方法のひとつと考えられた。（奨励会受託

研究，文部省試験研究，生研選定研究）

5. 二元合金状態図に関する研究²⁶⁾（昭和42年度～）

二元合金状態図の問題点を主として比熱測定により定量的に検討し、冷却条件による平衡状態よりのづれかたなどの問題を取り扱う。現在は Sn 側に包晶、共晶、共析に関係する β 相を含む Sn-Cd 系全域の研究を行っている。

発表論文

- 1) 西川：鉛-アンチモン合金の時効およびそれに及ぼす微量元素の影響に関する基礎的研究，生産技術研究所報告 9, 2 (1960)
- 2) 西川，小林：Pb-Sb 合金の機械的性質について，生産研究 12, 9 (1960)
- 3) 西川，長田，小林：Pb-Sn 合金の不連続析出に及ぼす微量元素の影響，生産研究 14, 7 (1962)
- 4) 西川：鉛の純度および鉛の新用途，日本鉱業会誌 78, 894 (1962)
- 5) 西川：低融点金属のはなし（100 万人の金属学，実用篇），金属 (1964)
- 6) S. Nishikawa, N. Nagashima, T. Kasahara: SOME METALLURGICAL INVESTIGATIONS ON A Pb-Sn-Sb ALLOY FOR CABLE SHEATHING, 3rd International Conference on Lead at Venice, 1968
- 7) 西川，小林：Cu-Be (2.0%) 合金の時効に伴う組織変化について，生産研究 13, 1 (1961)
- 8) 西川，長田，小林：Cu-Be 合金の時効に及ぼす Cr の影響について，生産研究 14, 1 (1962)
- 9) 西川，長田，小林：Cu-Cr 合金の研究—初期時効段階における二三の研究結果—，生産研究 16, 2 (1964)
- 10) 西川，長田，小林：Cu-Cr 合金の時効過程について，日本金属学会誌 30, 3 (1966)
- 11) 西川，長田，小林：Cu-Cr 合金の還元現象について，日本金属学会誌 30, 8 (1966)
- 12) 西川，長田，小林：Cu-Co 合金の時効について，生産研究 18, 4 (1966)
- 13) 西川，長田，小林：Cu-Co 合金の時効について，日本金属学会誌 32, 4 (1968)
- 14) 西川，長田，小林：Cu-Co 合金の還元について，日本金属学会，

昭和40年秋期講演会予稿集

- 15) 西川，長田，小林：Cu-Fe 合金の時効について，生産研究 18, 11 (1966)
- 16) 西川，長田：Cu-Fe 合金の還元現象について，生産研究 20, 10 (1968)
- 17) 西川，下田，小島：Al-Zr 合金の再結晶特性について，生産研究 16, 9 (1964)
- 18) 西川，長島，沢口：Al-Zr 合金に関する研究—Zr 添加による再結晶温度上昇の一般的评价—，軽金属 15, 1 (1965)
- 19) 西川，長島，沢口：Al-0.3% Zr 合金の再結晶特性について，軽金属 16, 6 (1966)
- 20) 西川，長島，沢口，小林：純度の異なる Al-0.3 wt.% Zr 合金の析出硬化とその再結晶特性について，軽金属 18, 10 (1968)
- 21) 西川，小林：亜鉛メッキしたアルミニウム線材の加熱に伴う性質変化，生産研究 20, 10 (1968)
- 22) 西川：金属の水素脆性，生産研究 16, 3 (1964)
- 23) 西川：メッキによる水素脆性について，金属表面技術 16, 3 (1965)
- 24) 西川，大井，久松，長谷川：鋼材の水素脆性に関する研究，日本学術振興会発行文部省研究報告集録，昭41. 工学 (III) p. 44, 昭42. 工学 (III)
- 25) 三浦，三島，西川，佐々木：繊維強化型合金など特殊な複合金の開発に関する研究—各種の複合金の耐食性に関する研究—日本学術振興会発行文部省研究報告集録，昭41. 工学 (III) p. 76
- 26) 西川，王：二元合金状態図に関する研究—Sn-Cd 系状態図について，生産研究 20, 10 (1968)
- 27) 化学大辞典共立出版
- 28) 理科学辞典，岩波書店

原研究室（昭和24年度～）

助教授 原 善 四 郎

金属加工学（金属粉体の製造・焼結）

粉末冶金法の大量生産方式への導入に資するため、金属粉末の生産および高密度焼結体の製造の新方式の確立を目標に、粉体生成条件の解明および焼結・成形条件の検討を行なっている。昭和34年島崎俊治助手が転出したあと、昭和35年より37年まで坂井徹郎が助手として抵抗焼結の実験を担当し、昭和37年に東海大学助教授として転出後も研究員として研究に参加している。昭和41年から阿部照衛が助手として主として粉体生成関係の実験を担当している。

1. 鉄鉱石の流動還元に関する研究（昭和34年～38年度）

鉄粉の大量生産方式のひとつとして、粉鉱石の流動還元法に着目し、各種鉄石の水素還元における還元速度特性から還元機構を検討し、砂鉄の場合 magnetite-気体の界面反応が律速段階であることを明らかにした¹⁾。

還元反応が速くて生産に有利な高温における流動停止現象を防止するため、コークス粉添加の効果を検討し、それによって1,000°Cにおいても流動を維持できること

を明らかにした²⁾。

2. 直接製鉄法の調査（昭和34年～39年度）

高炉法の欠陥を除去した新製鉄法の実現を目標として、各国の直接製鉄法を調査し、比較検討した³⁾⁴⁾。原助教授は、昭和39年、中国で開催された北京科学シンポジウムに出席し、わが国の直接製鉄法の現状について報告した⁵⁾。

3. 銅粉の還元析出の研究（昭和41年度～）

硫酸銅水溶液をぶどう糖で還元する方法による針状銅粉末の製造法について、析出粉の形状の分類とそれに及ぼす還元条件の影響と再現性について検討し⁶⁾、ひき続き条件の確定をめざし研究中である。

4. 金属粉の瞬間抵抗焼結法に関する研究（昭和34年度～）

(1) Ni 80-Cr 20 合金の抵抗焼結：雲母を内張りした金型中に装入した粉末に、加圧下で低圧大電流を1～2秒間通電することによって、高密度焼結体を得る可能

性を検討し、Ni-Cr 混合粉では built-up の現象があるが、適当条件下では焼結が可能であることを明らかにし、焼結体の密度、組織変化を検討した⁷⁾。

(2) 鉄粉の抵抗焼結：焼結体の機械的性質に及ぼす通電、加圧の条件、原料粉末の性質、試料形状、焼結ふん囲気などの影響について検討した。鉄粉の場合は built-up の現象は生じないが、安定した焼結を行なうには 1 ton/cm² 以上の加圧力と適当な通電条件が必要であることを明らかにした⁸⁾。

(3) 側方通電焼結：上下方向から金属粉の加圧成形を行ないつつ、左右両側面の電極から通電して焼結する方式の可能性を検討し、焼結条件と焼結体の諸性質の関係を検討した。この方式によれば、加圧力が 1 ton/cm² 以下の場合でも適当な通電条件の下で均質な焼結体を得られることが明らかになった⁹⁾。

(4) Fe-Al₂O₃ 分散合金の抵抗焼結：瞬間抵抗焼結

法によって分散強化型合金を製造する可能性を検討するため、鉄粉およびアルミナ粉の各種粒度の組み合わせについて実験を行ない、粒度やアルミナ量の製品の性質に及ぼす影響を調べた結果、高温硬さはアルミナ量の増大とともに向上することが明らかになった¹⁰⁾。

(5) 鉄粉の連続抵抗焼結：瞬間抵抗焼結法を板、棒などの長尺体の製造に應用するため、送り装置を有する抵抗焼結機を試作し、これによって焼結条件が焼結体の諸性質に与える影響を調べ、適切な重ね合わせを選ぶことによって長尺焼結体の製造が可能であることを明らかにした¹¹⁾。

5. 金属粉の熱間圧延に関する研究 (昭和43年度～)

金属粉の直接圧延方式にホット・プレス原理を採り入れることによって圧延能力および圧延体の性質を向上させることを目的とし、昭和43年度に金属粉熱間圧延機を試作し研究を開始した。

発表論文

- 1) 原：鉄鉱石の流動還元機構，生産研究 15, 399, 1963
- 2) 原：鉄鉱石の高温流動還元，日本金属学会昭37年度春期大会講演概要，1962
- 3) 原：海綿鉄製造法 (日本鉄鋼協会編，鉄鋼便覧新版 518～533)，1962
- 4) 雀部，原：直接製鉄法の現状について：日本金属学会報 2, 68, 1962
- 5) Hara: Present Situation of Direct Reduction Process in Japan, Papers presented at the 1964 Peking Symposium, Engineering, 99, 1965
- 6) 阿部，原：還元析出銅粉の形状，粉体粉末冶金協会昭43年度春期大会講演概要集，20, 1968
- 7) 坂井，島崎，板橋，原：金属粉の瞬間抵抗焼結に関する研究 (第1報，Ni 80-Cr 20 合金の抵抗焼結について)，粉体および粉末冶金 12, 260, 1965
- 8) 坂井，板橋，原：金属粉の瞬間抵抗焼結に関する研究 (第2報，鉄粉の抵抗焼結について)，同上 14, 164, 1967
- 9) 坂井，原：側方通電焼結に関する研究，粉体粉末冶金協会昭43年度春期大会講演概要集 22, 1968
- 10) 坂井，原：Fe-Al₂O₃ 分散合金の抵抗焼結，生産研究 20, 367, 1968
- 11) 坂井，原：鉄粉の連続抵抗焼結体に関する研究，粉体粉末冶金協会昭43年度春期大会講演概要集，5, 1965

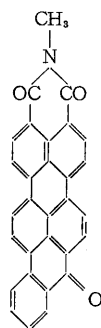
後藤研究室 (昭和35年度～)

助教授 後藤 信行
有機合成化学 (芳香族化学)

当研究室は昭和35年以来、永井研究室と緊密な協力の下に、別記、永井・後藤研究室の項に述べられているような研究を行なって来たが、その他、有機合成化学、特に芳香族化学の分野でつぎのようないくつかの研究を行なगत。そのうち2は君島二郎博士 (当時助手) の協力を得、また4, 5, 6は中島利誠博士 (現在特別研究員) が主として行なったものである。

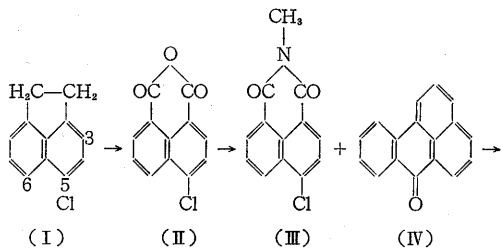
1. アセナフテンに関する研究

アセナフテン (I) はコールタール中に多量に存在する未利用資源として、昭和25年頃より熱心にその利用研



(V)

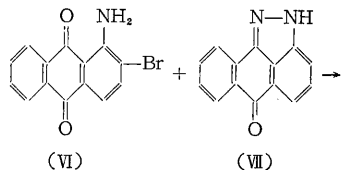
究がなされ、当所でも永井研究室における研究に引き続き、昭和35年以来当研究室の主要テーマとして研究が続けられた。Iの塩素化ならびにその酸化により4-クロロナフタル酸 (II) を得、さらにこれを N-メチルトミド (III) としベンゾアントロンと縮合して非対称型の堅牢な染料メ染料 (V) の合成に成功した。この合成法を新たに合成した、無水ナフタル酸の数種の塩素置換体に適用



し、V の塩素誘導体を得ることができた¹⁾²⁾³⁾。

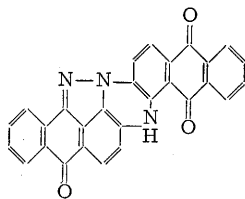
2. 非対称型染料化合物に関する研究

前項に述べたベンゾイレンペリレン系建築染料 (V) も III と IV のいわゆる共縮合とも称すべき反応で生成したもので、興味ある縮合機作を示しているが⁴⁾、さらに非対称型染料化合物の一つとしてつぎのようなピラゾールヒドロアジン型建築染料の合成を行なった。



(VI)

(VII)



(VIII)

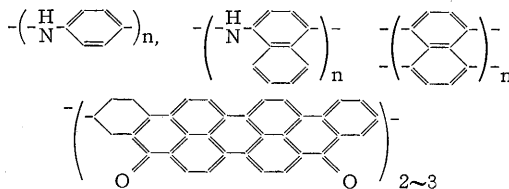
この染料は青色建築染料スレンブルウ RS のようなジヒドロアジン型染料が塩素漂白に弱い欠点を有するので、その点の改良を企図して合成を試みたもので、実際格段の耐塩素堅牢度の向上が見られた。また VI と VII のいわゆる Ullmann 縮合の機作についても詳細な研究を行ない、VIII の合成収率をほぼ経済収率にまで向上させた⁵⁾⁶⁾。

発表論文

- 1) 後藤, 永井: 工化 62, 703, (1959); 工化 64, 1222, (1961); 工化 64, 1226, (1961); I 化 70, 217, (1967)
- 2) 永井, 後藤: タール協会誌 15, 427, (1963)
- 3) 後藤: 生産研究 (解説) 13, 17, (1961)
- 4) 後藤, 永井: 工化 67, 152, (1964)
- 5) 永井, 君島, 後藤: 工化 70, 66, 72, (1967)
- 6) 永井, 君島, 後藤: 有化 25, 1218, (1967)
- 7) 永井, 後藤ら: 第 6 回日本アイソトープ会議論文集 321, (1964)
- 8) 永井, 後藤, 時田: 工化 71, 383, (1968)
- 9) 後藤, 古賀: 生産研究 19, 175, (1967)
- 10) 後藤: 染料と薬品 11, 257, (1966)
- 11) 永井, 中島: 工化 66, 1905, (1963); 工化 69, 495, (1966); 工化

3. 電気半導性有機化合物に関する研究

この研究は昭和37年頃より永井芳男教授 (現在名誉教授) が主班となって行なった染料ならびにその中間物の放射線化学に関する共同研究に端を発し⁷⁾、現在つぎのような系統の化合物についてそれらの合成, ならびに物性研究が進行中である。



4. 不飽和アルデヒドの重合に関する研究

共役不飽和アルデヒドは、反応性の異なるオレフィン二重結合とアルデヒド基を持ち、4 種類の重合反応があるが、当研究室ではその選択重合性ならびに生成ポリマーの反応性高分子としての利用面を検討している^{11~14)}。

5. 反応性高分子に関する研究

オキセタン構造を持つポリマーの合成¹⁵⁾¹⁶⁾、アントラキノン構造を持つポリマーの合成¹⁷⁾を行なって来たが、さらに芳香族複素環構造を持つポリマーの合成とその反応性も検討している。

6. 耐熱性高分子に関する研究

カルバゾール構造を持つポリエステル¹⁸⁾ならびにポリベンズイミダゾールなど芳香族複素環構造を持つ耐熱性高分子の合成を行なっている。

69, 498, (1966)

- 12) 中島, 永井: 生産研究 15, 366, (1963); 生産研究 15, 392, (1963); 生産研究 16, 154, (1964); 生産研究 16, 156 (1964)
- 13) 中島: 生産研究 (解説) 16, 237, (1964)
- 14) 中島, 永井, 貴: 工化 71, 568, (1968)
- 15) 永井, 中島, 金: 工化 69, 780, (1966)
- 16) 金, 後藤, 中島, 亀山: 生産研究 19, 173, (1967)
- 17) 永井, 中島, 後藤: 工化 64, 1838, (1961)
- 18) Y. Nagai, C. C. Huang: Bull. Chem. Soc. Japan 38, 951, (1965); Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1136, (1965); Bull. Chem. Soc. Japan 39, 650, (1966)

河添研究室 (昭和35年度~)

助教授 河添 邦太朗 (昭和 44 年 4 月 1 日教授昇任)
放射性同位元素工学, 化学工学

放射性同位元素のトレーサ利用の研究, 特に化学工場におけるプラントの解析や化学工学の研究への利用について考究したが、41年以降は化学工学部門を担当して、反応工学、公害処理装置の開発等の研究もあわせて行なった。

1. 放射性同位元素のトレーサ利用の研究^{1)~8)} (昭和 36年度~)

トレーサ利用については加藤教授に協力して、空知川

の流速, 混合の測定の際試料水中の ²⁴Na, ¹³¹I 等の濃縮。定量に当たり、また工場における装置内の液の流量, 混合, 滞留時間等の測定に参加した。その他, 吸着, イオン交換における物質移動機構の解明, 金属イオン抽出における反応速度の測定等を、トレーサを利用して行ない、新しい知見を得ている。

2. 吸着・イオン交換速度の研究^{9)~16)} (昭和39年度~)

吸着剤のごとき多孔質体では細孔率, 細孔径, tortuo-

sity factor等の細孔特性から粒内有効拡散係数が推算できることを、隔膜法による定常相互拡散の研究から明らかにし、また吸着剤充填層による吸着破過曲線を解析して吸着における物質移動係数がこのような有効拡散係数から算出できることを示した。これらの研究では⁸⁵Krを使用した。また²⁴Naを用い、イオン交換における物質移動の律速段階は液濃度で変ること、樹脂球内の拡散係数がゲル型では液濃度に無関係に一定であるがMR型樹脂では液濃度の影響を受けることを見いだした。(一部文部省科学研究費)

3. 精糖工場における脱色精製プロセスの連続化の研究¹⁷⁾ (昭和38年~40年度)

精糖工場の脱色精製には活性炭、骨炭、イオン交換樹脂等が使用されるが、通常の移動層と逆方向にこれら粒子を移動させ糖液と連続向流的に接触させる逆移動層型

の装置を開発し、設計条件を定めた。これに基づいて塔径3.6mの実装置が設計され、現在稼動している。

4. 反応工学に関する研究^{18)~20)} (昭和37年度~)

spouted bed型反応装置における粒子の軸方向および水平方向の混合について研究を行ない、また多孔性担体に触媒を添着した場合反応面への反応原料の拡散抵抗が増加するが、これはマイクロ孔拡散抵抗の増加によるものであることを理論的実験的に示した。また合成ゼオライトのごとき細孔径の分子篩作用に基づく反応選択性は、細孔内拡散が活性化拡散であるので温度により異なることを示した。(一部機関研究費)

5. その他^{21)~27)}

放射性廃棄物処理の研究、公害防止に関する研究、逆移動層型装置の各種固液接触操作への応用に関する研究などを行なった。(一部文部省科学研究費)

発 表 論 文

- 加藤, 河添, 佐藤他: 放射性追跡法による河川流下速度の測定に関する野外実験, 第4回日本アイソトープ会議論文集 249, 1961
- 加藤, 河添, 佐藤他: 放射性追跡法による河川流下速度の測定に関する野外実験, 生産研究, 14, 1, 11, 1962
- 加藤, 河添, 佐藤: 放射性追跡法による河川流下速度の測定に関する研究, Radioisotopes, 11, 1, 23, 1962
- 河添, 竹内: 化学工学における RI の利用, 生産研究, 14, 5, 27, 1962
- 河添, 竹内: アイソトープ応用測定, 化学工学, 27, 5, 308, 1963
- 加藤, 河添, 佐藤, 竹内: 流量測定における放射性トレーサの化学的定量, 第5回日本アイソトープ会議論文集, 289, 1963
- 河添, 竹内: 化学工業における RI トレーサ利用, 原子力工業, 11, 7, 5, 1965
- 河添: プラント内の流れ, 第8回日本アイソトープ会議論文集, 276, 1968
- 河添: 吸着における物質移動, 化学工学, 29, 6, 404, 1965
- 河添, 杉山, 福田: 多孔質体の有効拡散係数について, 化学工学, 30, 11, 1007, 1966
- 河添, 竹内, 杉山, 橋本: イオン交換における物質移動—樹脂充填層における²⁴Na-Na交換, 化学工学, 31, 1, 49, 1967
- 河添: 吸着における粒内拡散速度について, 化学工学, 31, 4, 345, 1967
- Kawazoe, Sugiyama, Fukuda: On Effective Diffusivity in Porous Solids, Chem. Eng. (Japan), Abridged Ed, 5, 1, 151, 1967
- 河添, 竹内, 橋本: イオン交換における物質移動の単粒子による研究, 化学工学, 32, 2, 175, 1968
- 河添, 竹内, 武口: 多孔性イオン交換樹脂の粒内拡散係数, 化学工学, 32, 7, 716, 1968
- 河添, 川井: 物質移動を伴う充填層内の軸方向混合について, 化学工学, 32, 11, 1122, 1968
- 河添, 福島, 井出村他: 糖液脱色における逆移動層吸着装置の開発研究, 化学工学協会32年会講演要旨集, 189, 1967
- 河添, 杉山: 多孔性触媒における有効拡散係数について, 反応工学シンポジウム, 6, 37, 1966
- 河添, 吉田: 触媒の物理的構造による反応選択性, 生産研究, 19, 1, 23, 1967
- 河添, 杉山: 触媒担持による多孔質体のマイクロ孔拡散抵抗の増加について, 化学工学協会32年会要旨集, 239, 1967
- 河添: 化学工場における震害について, 生産研究, 16, 10, 37, 1964
- 河添, 竹内: 吸着法による放射性廃液の処理, 生産研究, 15, 4, 107 (1963)
- 河添, 川井, 武口: モレキュラシーブによる空気中の炭酸ガスの除去, 生産研究, 18, 7, 13, 1966
- 河添, 竹内: 放射性ガスの吸着処理に関する研究の現状, 生産研究, 19, 246, 1967
- 河添: 燃焼排ガスの脱硫プロセスについて, 生産研究, 20, 2, 17, 1968
- 河添, 深草: 担体付白金触媒におけるCO酸化反応速度, 生産研究, 20, 2, 41, 1967
- 河添, 川井, 宝角: 核燃料再処理廃ガス中の放射性希ガスの吸着除去, 生産研究, 20, 45, 1968; 化学工学協会第2回秋季大会講演要旨集, 221, 1968

早野研究室 (昭和38年度~)

教授 早野 茂夫
有機工業分析学

化学工業において取り扱われる有機化合物の新しい分析法を確立するという観点に立ち、機器分析の応用を主として研究し、今日におよんでいる。昭和39年度からは佐藤和子技官がイオン交換クロマトグラフィならびに界面活性剤の分析を担当し、41年度には篠塚則子助手が加わり、有機ポーラログラフィならびに有機電極反応の基礎的な問題を担当している。

1. 有機ポーラログラフィに関する研究^{1~6)}

古典ポーラログラフィにおいても研究が進歩していない有機過酸化物の電解機構を引き続き検討している。またポーラログラフィの発展にとまない、従来は困難であった電極反応速度の解析あるいは電解反応の素反応あるいは中間生成物の確認が原理的に可能となったので、これらに関し簡単な構造を有する有機化合物について検証を試みている。(一部文部省科学研究費、一部当所選定研究費)

2. 薄層クロマトグラフィに関する研究⁷⁻¹⁰⁾

当研究室は新しい迅速分析法として、有用な薄層クロマトグラフィを合成化学の分野に応用する可能性を検討し、有機過酸化物ならびに非イオン界面活性剤に適用して見るべき成果を得た。

3. 界面活性剤と染料の相互作用に関する研究¹¹⁻¹²⁾

学術振興会染色加工第 120 委員会の総合研究の一環として、界面活性剤と染料との相互作用を主としてポーラログラフィにより研究している。またイオン交換樹脂に

よる染料の吸着の問題をも取りあげている。(一部文部省科学研究費)

4. その他¹³⁻¹⁵⁾

早野助教授は昭和39年12月より約1年にわたり日本油化学協会における洗剤分析小委員会に参画し、JIS 原案の基礎資料を検討した。また昭和41年より同協会におけるガスクロマトグラフィ小委員会に主務として加わっている。

発 表 論 文

- 1) 早野, 下村, 丹波: 過ラウリン酸のポーラログラフィとその応用, 生産研究, **15**, 394, 1963
- 2) 早野: 有機過酸化物のポーラログラフィ (総説), 油化学, **12**, 605, 1963
- 3) 早野: ポーラログラフ半波電位と分子構造 (解説), 分析機器, **2**, 3, 17, 1964
- 4) 早野, 新井: テトラクロロアルカン(TCA) のポーラログラフィ, 生産研究, **19**, 171, 1967
- 5) 浅原, 早野, 妹尾, 金子: アクリロニトリルのポーラログラフィ, 電気化学, **35**, 882, 1967
- 6) 早野, 篠塚, 藤平, 佐川: サイクリックポルタンメトリによる p-ジニトロベンゼンの電極反応の考察, 第14回ポーラログラフ討論会予稿集, p. 29, 1968
- 7) 早野, 太田: 有機過酸化物の薄層クロマトグラフィ, 生産研究, **16**, 229, 1964
- 8) 早野, 太田, 福島: 有機過酸化物の薄層クロマトグラフィ, 分析化学, **15**, 3365, 1966
- 9) 浅原, 早野: 合成化学における薄層クロマトグラフィの二, 三の応用 (解説), 生産研究, **18**, 107, 1966
- 10) S. Hayano, T. Nihongi, T. A. Ahara: Thin Layer Chromatographic Analysis of Poly (oxethylene) Nonylphenol Ether, Tenside, **5**, 80, 1968
- 11) 早野, 影山, 鈴木: メチレンブルーとドデシル硫酸ナトリウムの相互作用に関するポーラログラフ的所見, 工化, **68**, 2128, 1965
- 12) 早野, 篠塚: ポーラログラフィによる分散染料可溶化の研究, 染色工業, **16**, 11, 1, 1968
- 13) 早野: 合成洗剤微量分析法の動向, 生産研究, **20**, 78, 1968
- 14) 日本油化学協会洗剤部会: 油化学, **15**, 33, 1966
- 15) 同上ガスクロ小委員会, 油化学, **17**, 576, 1968

本多研究室 (昭和40年度～)

助教授 本 多 健 一

応用光化学および電気化学

本研究室では光化学の主要な工業的応用である感光材料および光エネルギーの一つの変換方式と考えられる光電気化学の研究を行なっている。本多助教授は昭和40年在勤以来、本所菊池真一教授と一体となって上記の研究とまた大学院学生の指導にあたり、助手鋤柄光則は昭和42年より在勤し、有機感光材料の開発と感光機構の研究を担当し、この間昭和43年秋より1年余米国 Ohio State University の物理学教室 Nelson 教授の下に留学し、有機光電導体の研究を行なった。本多助教授は昭和42年学生工業視察団の団長としてフランス、イタリアへ出張し、また昭和43年 Seoul の韓国化学会年会に出席した。

1. 光電極反応の研究¹⁻¹⁸⁾ (昭和40年度～)

新しい型の電極反応の開発や光エネルギーの変換を目的として照射下の電極反応の研究を行ない一方その基礎として反応物質の電子エネルギー準位と電極電位との関

係について理論的考察を行なった。その結果励起分子は一つの電極、同一電位で酸化、還元の両方向の電極反応を行なうことや、半導体電極として TiO_2 や ZnO を用いると電解の光増感が可能となり、照射下では従来より相当低い電圧で水の電解が進行することを明らかにした。この研究に対し杉浦研究奨励金が受与された。

一方有機物の酸化還元電位と電子状態、励起エネルギーの相互の関係を明らかにし、仕事関数、電子親和力の電気化学的決定法を導いた。

2. 有機感光材料の研究¹⁹⁻²²⁾ (昭和41年度～)

主として感光性ジアゾ化合物についてその電子状態と光分解性との関係を明らかにし、高感度の構造のものの推定を可能にし、またポーラログラフによる光分解速度の迅速測定法を確立した。本研究に対し、本多助教授、鋤柄助手は日本写真学会橘奨励金を受けた。

発 表 論 文

- 1) 谷, 河村, 本多, 菊池: シアニン系感光色素のポーラログラフ半波電位と電子エネルギー準位, 電化, **34**, 149, 1966
- 2) 本多, 徳田: Voltammetric study of some thiazine compounds using a rotating gold microelectrode, 17th Meeting of CITCE, Extended Abstracts, p. 112, 1966
- 3) 徳田, 本多, 菊池: Photo-decomposition rates of substituted benzenediazonium salts by photo-polarographic method, International Congress of Polarography, Abstracts, p. 168, 1966; Review of Polarography, **14**, 355, 1967
- 4) 本多, 菊池, 由良: 白金電極を用いる光起電力の研究, 生産研究, **18**, 165, 1966
- 5) 谷, 河村, 本多, 菊池: Studies on the electronic energy levels of various photographic dyes, International Congress of Photographic Science, Preprint, p. 207, 1967
- 6) 本多: 固体-液体界面インピーダンスの研究, NHK 技術研究, **19**, 130, 1967
- 7) 本多: ポーラログラフィ(I)(II), 染料と薬品, **12**, 447, 1967; **13**, 41, 1968

- 8) 谷, 河村, 本多, 菊池: ポーラログラフおよび分子軌道法による写真用色素の π 電子エネルギー準位図の作製, 工化, **71**, 37, 1968
- 9) 谷, 本多, 菊池: π 電子エネルギー準位, ポーラログラフ半波電位および励起エネルギーに基づく色素の分光増感作用の考察, 工化, **71**, 42, 1968
- 10) 谷, 本多, 菊池, 岡田: 分子軌道法, ポーラログラフおよび吸収スペクトルによる感光性色素の仕事関数の決定, 工化, **71**, 606, 1968
- 11) 谷, 菊池, 本多: Modified electron transfer mechanism for spectral sensitization in photography, *Phot. Sci. Eng.*, **12**, 80, 1968
- 12) 本多, 谷: 励起状態の電極反応, 生産研究, **20**, 120, 1968
- 13) 谷, 本多: 励起状態の電極反応 (その1), 電子エネルギー準位と電極電位, 電化, **36**, 700, 1968
- 14) 本多: 光電極反応, 工化, **72**, 63, 1969
- 15) 徳田, 池上, 本多, 菊池: チオニンの励起状態における電極反応, 工化, **72**, 105, 1969
- 16) 藤島, 本多, 菊池: TiO_2 半導体電極における光増感電解酸化, 工化, **72**, 108, 1969
- 17) 本多, 下田: Surface conductivity of GaAs, 生産研究, **21**, 40, 1969
- 18) 谷, 本多, 菊池: Studies on the relation between polarographic half-wave potentials and electronic energy levels of dyes, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **37**, 1, 1969
- 19) 本多: 感光性ジアゾ化合物の光分解反応, NHK 技術研究, **17**, 73, 1965
- 20) 菊池, 本多, 納納: 芳香族ジアゾニウム塩の電子状態と光分解, 生産研究, **19**, 151, 1967
- 21) 本多: 最近の感光材料, 化学の領域, **21**, 881, 1967
- 22) 光励起された色素の酸化還元反応としての写真の分光増感, 谷, 本多, 菊池, 工化, **72**, 129, 1969

妹尾研究室 (昭和41年度~)

助教授 妹尾 学

有機工業化学 I (物理有機化学, 有機合成化学)

本研究室は有機工業化学における諸問題を, 主として理論的な立場からとらえていくことを意図している。

1. 化学反応の熱力学的解析^{1)~6)}

不可逆過程の熱力学的理解により, 化学反応を動的な立場からとらえることが可能となった。この問題については, 電極反応, チキソトロピの問題から始めて, 化学反応について成り立つ一般的な二, 三の問題, たとえば緩和過程としての把握, 線形自由エネルギー関係の根拠を明らかにすることに努めた。

2. 有機電極反応の研究^{7)~11)}

浅原研究室と協力して, 電極反応を利用する有機合成反応の制御の問題を検討した。まずアクリロニトリルの電解還元二量化によりアジポニトリルが選択的に生成される反応に着目し, その機構を明らかにし, 次にヘキサメチルホスホルアミド-LiCl 系が優れた選択還元性を

示すことを見だし, その機構が溶媒和電子に基づくことを立証し, ベンゼン, ナフタリンなど芳香族化合物の部分選択還元の方法を確立した。また電極反応規制による高分子生成反応に着目し, その一つの工業的応用として電極反応による鋼板の樹脂被覆法を考案した。

3. 有機合成反応機構の研究¹²⁾¹³⁾

有機合成反応機構を解明する二, 三の手法を確立することを目的として, 速度論的方法および溶媒効果の解明を企てた。速度論的方法の適用としては, 電解還元, 電極開始重合, ポリイミドの熱分解について論じ, 溶媒効果については, まず問題を整理し, 塩化ラウリルの置換反応, 過安息香酸によるブタジエンのエポキシ化反応の場合について, 赤外スペクトル, 電子スペクトルの解釈に基づいて解明した。

発表論文

- 妹尾: 非平衡電極過程の熱力学, 電化, **34**, 571, 1966
- 妹尾: A Thermodynamic Approach to Thixotropy, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 652, 1966
- 妹尾, 荻野: 緩和現象としての化学反応, 日化, **87**, 652, 1966
- 妹尾: 非平衡現象の理論, 化学の領域増刊, **82**, 131, 1968
- 鈴木, 妹尾, 山辺: 巨大網状イオン交換樹脂による加水分解とアルコール分解, 日化, **88**, 1141, 1967
- 鈴木, 妹尾, 山辺: Linear Free-Energy Relations の不可逆過程熱力学による取り扱い, 日化, **89**, 136, 1968
- 浅原, 妹尾: 電極反応を用いる重合, 有合化, **25**, 719, 1967
- 浅原, 早野, 妹尾, 金子: アクリロニトリルのポーラログラフィ, 電化, **35**, 882, 1967
- 浅原, 妹尾, 金子: Electrolytic Reduction of Naphthalene in Various Alcohol-Hexamethylphosphoramide Systems, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2985, 1968
- 浅原, 妹尾, 新井: A Mechanistic Approach to Electrolytic Hydrodimerization of Acrylonitrile, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, No. 7, 1969
- 浅原, 妹尾, 土屋: 電解重合による高分子被膜の形成, 金属表面技術, **19**, 511, 1968; **20**, 2, 28, 64, 99, 1969
- 浅原, 妹尾, 新井: 塩化ラウリルと水酸化ナトリウムの反応における溶媒効果, 有合化, **25**, 790, 1967
- 妹尾, 新井: 有機化学反応における溶媒効果, 産業図書, 1969

竹内研究室 (昭和41年度~)

助教授 竹内 雍

化学工学

昭和36年以降河添研助手として, 加藤教授, 河添助教授に協力して放射性同位元素のトレーサ利用に関する研究, 吸着・イオン交換操作の化学工学的研究等を行なった。その他 spouted bed における粒子混合, 逆移動層に

における粒子混合, 攪拌槽における液混合などの問題を放射性同位元素をトレーサとして検討した。

昭和41年~42年にはイオン交換における粒内拡散の問題を主体に研究を行ない, 粒内拡散係数がゲル型イオン

交換樹脂では液濃度に無関係であるがMR型では液濃度の影響を受け、MR型では樹脂内の液相拡散の寄与があることを明らかにした。

一方また充填層における軸方向の流体混合の問題についても研究を行なった。軸方向混合が液相と気相で様子を異にし、ペクレ数とRe数の関係が相当違ってくる点は粒子周辺の流速分布に帰因するものと考え、周波数応答によって液相の軸方向混合係数を求めて理論的検討を加えた。

昭和42年10月～43年9月にはカナダ・トロント大学のSenior Research Fellowとして、合成ゼオライトにお

る混合ガスの粒内拡散係数の問題を $^{14}\text{CO}_2\text{-N}_2$ 混合ガスを用い研究した。分子篩作用を持つ細孔において吸着量の多い成分が他の成分の拡散に対しどのような阻害作用を有するかを検討し、また粒内拡散抵抗としてはモレキュラーシーブ4Aでは結晶内のミクロ孔散抵抗が支配的であることが判った。

昭和43年9月以降は米国アイオワ大化学工学科のVisiting Associate Professorとして、大学院の吸着・イオン交換の化学工学およびラジオアイソトープの工業利用の講義を担当すると共に、多孔質体における粒内拡散の問題について引き続き研究を行なっている。

発 表 文 発

- 1) 河添, 竹内, 杉山, 橋本: イオン交換における物質移動-樹脂充填層における $^{24}\text{Na-Na}$ 交換, 化学工学, 31, 49 (1967)
- 2) 河添, 竹内: 放射性ガスの吸着処理に関する研究の現状, 生産研究, 19, 246 (1967)
- 3) 河添, 竹内: 工学的応用のための吸着の基礎知識 Mol, 5, 23 (1967)
- 4) 河添, 竹内, 橋本: イオン交換における物質移動の単粒子による研究, 化学工学, 32, 175 (1968)
- 5) 河添, 竹内, 武口: 多孔性イオン交換樹脂の粒内拡散係数, 化学工学, 32, 716 (1968)
- 6) 竹内: 円筒型ニューダによる炭素材料捏和時の伝熱について, 化学工学, 30, 663 (1966)

石田研究室 (昭和41年度～)

助教授 石 田 洋 一

放射性同位元素工学, 金属物性工学

昭和41年10月誕生した研究室である。加藤研究室と主テーマを共にするが金属物性の基礎研究に特色をもつ。現在、電顕を用いた粒界構造解析がユニークである。

1. メスバウ効果を用いた金属組織研究 (昭和41年度～)

鉄アルミニウム合金のK状態の機構を鉄57のアイソマーシフトより分析しこれが微細規則相によるもので短範囲規則相ではないことを見いだした。最近所内に装置がそろい、ひろく金属微細組織検出への応用をすすめている。(42年度選定研究費, 43年度申請研究費)

2. 金属の高温クリープ機構研究 (昭和41年度～)

最近崩壊した感のあるクリープ転位論を、強度を転位網に求めることによって再建を試みている。このモデルの弱点である熱活性の起源などをとくに電顕による転位

観察から微視的に解明し、他方定常クリープについて熱力的方法も試みた。粒界クリープに関し粒界転位モデルを提唱している。(42年度各個研究費)

3. 金属結晶粒界微細構造の研究 (昭和41年度～)

超高圧電子顕微鏡で金属薄膜を透過観察することによって金属結晶粒界のもつ規則的な下部構造を直接分析できることを見いだした。Coincidence 粒界双結晶を作成し観察し、われわれが提唱した粒界転位モデルが正しいかどうかを確かめつつある。(43年度, 松永研究助成金) 受賞。昭和40年度米国AIME, New England Chapter 論文賞。

昭和43年度金属学会金属組織写真賞一位。

昭和43年度米国ASM金属組織写真賞入賞。

昭和43年度松永研究助成金受贈。

発 表 論 文

- 1) 石田: Mullendore, Grant: Creep and grain boundary sliding in Al-3% Cu alloy, Trans. AIME. 230, 1454, 1964
- 2) 石田: Mullendore, Grant: Internal grain boundary sliding during Creep, Trans. AIME. 233, 204, 1965
- 3) 石田: Cheng, Dorn: Creep Mechanisms in alpha iron, Trans. AIME. 236, 964, 1966
- 4) 石田: Determination of foil thickness, Philosophical Magazine 14, 411, 1966
- 5) Hale, 石田, Lin, McLean: Dislocations in grains and grain boundaries, Proceedings of the International Congress for Electron Microscopy, Kyoto, 1, 295, 1966
- 6) 石田, McLean: Effect of N and Mn on recovery rate and friction stress during creep of iron, J.I.S.I. 205, 88, 1967
- 7) 石田, Henderson-Brown: Dislocation images on the grain boundaries and grain boundary sliding, Acta Metallurgica, 15, 857, 1967
- 8) 石田, McLean: The formation and growth of cavities in creep, 1, 171, 1967
- 9) 石田: Recovery processes during creep of Fe-0.75% Mn, Trans. J.I.M. 9, 120, 1968
- 10) 石田, 長谷川, 永田: Dislocation images on the grain boundary and their behavior at elevated temperatures: Proceedings of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Tokyo, Trans. J.I.M. Supplement, 9, 504, 1968
- 11) 石田, 長谷川, 永田: Grain boundary fine structures in an iron alloy, J. of Applied Physics, (April, 1969)

高橋 (浩) 研究室 (昭和43年度～)

助教授 高橋 浩
無機工業化学

研究は無機化合物粉体結晶の表面活性の問題を中心課題として進められている。X線回折, 電子線回折などの結晶構造研究の手法をはじめ, ESR, 赤外線吸収, 各種の熱的方法による表面構造および表面物性の解明を行なうとともに, 吸着特性, 触媒特性を研究することによって固体の表面活性の本質に対する一般の原理を明らかにすることを目的としている。上述の考え方のもとに現在行なっている主な研究の概要は下記の通りである。

1. メカノケミカル反応の研究 (昭和43年度～)

固体に機械的歪力が加えられると一粉碎, 混練, 圧延, 衝撃などの過程において一固体の構造, 性質は著しく変化する。金属酸化物, 硫化物, ハロゲン化物などの無機材料を対象として機械的処理を行ないこの際に生ずる構造, 物性の変化を研究し, 一般の原則を確立することを目的とする。これらの研究を基にして, 新しい工業材料, たとえば触媒, 窯業材料, 充填剤, 顔料, 電磁気材料などを創り出すことも併せて目的としている。

2. カーボンブラックの反応性に関する研究 (昭和43年度～)

カーボンブラックの反応性は主としてカーボンブラックの表面構造に支配される。表面構造を化学的および物理化学的にとらえることによってカーボンブラックの表面活性の本質を明らかにするとともにカーボンブラックの補強性, 分散性の機能並びに機構を解明する目的で研究が行なわれている。

3. ゼオライトの研究 (昭和43年度～)

結晶性粉体として高い活性を有するゼオライトのなかで, ホージャサイトおよびモルデナイトについて, まず合成条件を明らかにし, さらに活性の本質を明らかにするために赤外線吸収, 熱的測定, ESR, X線回折法などを用いて構造, 物性の測定を行ない。同時に表面活性基の化学分析, 吸着特性, 解媒活性をしらべる。これらの研究は新しいゼオライト触媒開発のための基礎研究でもある。

発 表 論 文

- 1) H. Takahashi, K. Tsutsumi: Mechanochemical Effects on Zinc Oxide Powder Crystals, Proc. 2nd European Symposium on "Comminution", 1967, p. 475
- 2) 高橋, 西村: カオリン鉱物の水酸化ナトリウム処理によるホージャサイトの合成, 日化, 89, 373 (1968)
- 3) 高橋, 堤: 浸せき熱測定によるゼオライト活性点の研究, 生産研究, 20, 426 (1968)
- 4) 高橋, 西村: ハロイサイトから生成したA型ゼオライトの吸着特性, 生産研究, 20, 428 (1968)
- 5) 高橋, 西村: モルデナイトの加熱処理による構造変化に対する交換性陽イオンの影響, 生産研究, 20, 467 (1968)
- 6) 高橋, 堤: 酸化亜鉛の構造不整と触媒活性, 工化, 71, 1345 (1968)
- 7) 高橋, 堤: 酸化亜鉛の構造不整と溶解熱, 工化, 71, 1349 (1968)
- 8) 高橋, 堤: 石英の構造不整と水への浸せき熱, 工化, 71, 1443 (1968)
- 9) 高橋: 接触分解用ゼオライト触媒, 化学と工業, 21, 1287 (1968)
- 10) H. Takahashi & Y. Nishimura: Formation of Faujasite-Like Zeolite from Halloysite, Clays and Clay Minerals, 16, 399, (1968)

