#### 78ページ第4部の項最初に挿入

#### **友田研究室**(昭和24年~昭和30年)

## 名誉教授 故友 田 宦 孝

#### 糖類発酵化学

故友田教授は定年退職まで中村助教授,吉弘助手等 を指導して研究を進めて来られたので,中村研究室 (89頁)とあるは正確には 24 年 ~ 30 年間は友田・ 中村研究室となるものである。研究内容については中 村研究室を参照していただきたい。

#### 105ページ三木研の項下記の通り訂正

この実験調査については、1949 年からの 日活国際会館基礎地盤土調査²)を初めとして、建物・船台・橋梁・地下鉄・水道管等の基礎の調査・軟弱地盤上の盛土の安定性の調査検討等枚挙にいとまがないが、特に1954 年ころより 原位置において 土の強さを測定するサウンディング方法の研究に力を入れた。すなわち、わが国に初めて標準貫入試験を導入してその有用性を確かめ、その後小型貫入試験を導入してその有用性を確かめ、その後小型貫入試験を導入してその有用性を確かめ、その後小型貫入試験機や押込みベーン試験機を考案試作し³)さらにオランダ式の静的貫入試験をわが国の実際地盤で用いる場合の特性を研究し、最近これらの代表的な各種サウンディング試験結果の間に考えられる実用的総括的な式を提案発表した¹⁴).

## 路床,路盤土の性質の究明と安定処理工法の研究(昭和32年度~)

これに関する研究の一つとしては先に千葉県下の実際の道路について支持力測定法を中心とする研究を行ったが4) その後各種締固め機械の性能試験から始めてロードスタビライザーの研究試作に協力し<sup>11)</sup>, 最近では車輌のトラフィカビリティー判定法の研究<sup>12)</sup> や一軸圧縮試験を中心とした安定処理土試験法の基礎的実験<sup>13)</sup> を続けている。

### 3. 土地侵蝕対策における土質工学の応用

1950~54 年には鹿児島・宮崎の白砂台地, 長崎県下

#### 発 表

- (1) 三木:白砂台地の土質力学的特性と崩壊対策,経済安定本部 資源調査会土地部会資料,138,1951.1
- (2) 三木,星埜:東京日比谷日活国際会館建設地の土質,生産研究,3,10,1951.10.
- (3) 三木: 土質試験, 土木設計便覧, 丸善, 1953. 6.
- (4) 三木: 道路路盤の強さの現場試験例, 土と基礎, 2, 1953.7.
- (5) 三木: 土質力学演習, オーム社, 1953. 8.
- (6) 三木: 土質工学的にみた河川堤防破壊の問題点, 生産研究, 7, 3, 10, 1955. 3.
- (7) 三木、小野、星埜、加藤共訳:テルツアギ、ペック、土質力学、基礎編、応用編、丸善、1955. 7.
- (8) 三木: 工学的土性図調査の意義と問題点,第3回日本道路会 議論文集,1956. **6.**

の地すべり地帯、多摩川流域等について土地侵蝕対策を考えたが、特に白砂台地の侵蝕機構について初めて土質力学的な考察を行った<sup>1)</sup>ことはその後のこの方面の対策工事や研究に示唆を与えた。その他、災害に関連して河川堤防を土質工学的に構築する必要のあることを確めた研究<sup>6)</sup> も行っている。

## 4. わが国に分布する土の工学的特性の調査と土性 図の作成

1951~53 年に 千葉・愛知・福島の 各県の工学的土性図を作製した機会には、土の分類法と土性図の作図法の関連性について研究した<sup>9)</sup>が、その後火山灰土のようなわが国に広く存在する特殊な土の工学的性質の究明と分布に関する研究を続けている.

#### 5. その他 (昭和 24 年度~)

その他の特殊な研究としては城の石垣の安定性の考察,陸上競技場のトラックの土質を定量的に測る研究等があげられ,また最近は土圧の実測を伴う幾つかの研究を始めている.

なお以上に述べたような研究活動と同時に,土質工学の内容を一般に広く理解普及させ,土質試験法を制定・指導するといった教育的活動も数多く行ってきた3,5,7,10%が,これはこの工学が極めて新しい分野のものだからである。

#### 論 文

- (9) 三木: 地表付近の土の力学的性質を調べる二,三の原位置試験装置の試作と実用例,土木学会第 12 回年次学術講演会講演概要,1957. 6.
- (10) 三木:道路安定処理工法,機械化施工最近の傾向,建設機械 化協会,1957.9.
- (11) 三木: ロードスタピライザーの現状と将来,建設の機械化, 97, 1958. 3.
- (12) 三木、今村:トラフィカビリテイーの判定法と実測例、土木学会第13回年次学術講演会講演概要第Ⅱ部、1958.6.
- (13) 三木: 道路の安定処理に用いるソイルセメントについて,生 産研究, 10, 7, 1958. 7.
- (14) 三木: 基礎地盤調査に用いる各種のサウンディング方法について, 生産研究, 11, 3, 1959. 3.

## 第 4 部

#### 

## **增野研究室**(昭和 24年度~昭和26 年度)

教 授 <sup>故増</sup> 野 実 油脂化学・タン白化学

二成分系溶剤による大豆、ヤシ、ヒマ等の植物種子の抽出に関する研究を完成し、その工業化についても 偉大な功績を残した。さらに油脂、脂肪酸、および蛋 白の基礎および応用研究に力をそそいだ。この研究は 高木行雄助手、武藤金三助手が分担し、増野教授が死 亡後は浅原研究室においてその研究の一部を実施して いる。

### 1. 二成分溶剤による大豆の抽出,ヤシ油の脱臭 (昭和 24~26 年度)

#### 発 表

(1) 増野実, 浅原照三: 半乾性油より乾性油の合成(第1報),日本油脂技術協会誌,3,1,113,1950.4.

#### **岡・武藤研究室** (昭和 24 年度~)

教 授 岡 宗 次 郎 助教授 武 藤 義 一 無機工業分析

無機物質を対象とした迅速分析法の研究を主体とし、機器を用うる分析法、機器の試作、分析用薬品に関する研究、塩業に関する分析法の研究等を行って今日に及んでいる。研究に当っては研究室一同一体となって研究に従事しているが、当初より機器的分析には中島徹技官、永塚澄子教務員が、薬品関係には栗原鎮男助手が、また塩業の分析には和田芳裕助手が主として協力している。

なお学会等における活動としては、日本分析化学会において"分析化学講座"10巻の企画をし、 岡(監修)武藤(幹事)が中心となって出版に協力した(昭和32~33年度)。また日本塩学会内の分析委員会において岡(委員長)武藤(委員)が塩関係の新分析法制定についての研究に協力中である。なお著書として武藤:比色分析(共立全書1955)がある。

#### 1. 遠心分離機を利用する分析法の研究1) (昭和 24

アセトン・水の三成分溶剤によりヤシ油を処理すると, 無臭の精製ヤシ油を好収率で得ることを認めた.

半乾性油より乾性油の合成 (昭和 24~27 年度) (1),(2)

浅原教授と協力して、半乾性油のニッケル・炭素系 触媒による異性化を研究し、魚油、大豆油より良好な 乾性油を合成することに成功した。これを小規模連続 装置に移して工業化のための基礎研究を実施し、所期 の目的を達成した.

3. アミノ酸の分離に関する研究(昭和24~26年度) 魚類内臓タン白、イカ内臓タン白、大豆タン白の分 解によって生成するアミノ酸のイオン交換樹脂(陽お よび陰イオン交換樹脂の併用) による分離精製を行 い、有用アミノ酸の単離に成功した。

#### 論 文

(2) 浅原照三,平井長一郎:同上(第2報),日本油脂化学協会誌 1,175,1952,12.

#### ~28 年度)

遠心分離機を利用して生成沈澱を沈降させその容積 を測定して迅速に定量する方法についてその条件や応 用例について詳細に検討し,また比重計と組合せる方 法や液状化合物を利用する方法も研究した.

#### 2. 各種迅速分析法の研究<sup>2)</sup> (昭和 24 年度~)

石炭の簡易分析, Mg 電解浴の迅速分析,携帯用光電比色計,鋼淬中のシリカの迅速分析,結晶形変化を利用する錫の分析など種々の簡易,迅速分析法を研究した.

#### **3. 塩類製精に関する研究**<sup>3)</sup> (昭和 26年度~)

特殊イオン添加法による高純度塩類の製造について 研究をし、有機試薬とナトリウム、カリ塩類の反応に 応用してその機構を解明し、また結晶形の変化を微量 の分析化学に応用することを研究した。また現在新ら たにイオン交換樹脂を使用する精製法を研究中である (一部文部省科学研究費).

- 4. 製塩に関する分析法の研究() (昭和 26 年度~) 製塩工業において必要とする海水、かん水、苦汁、 食塩などの諸成分の定量法について EDTA 法、光電 光度法、遠心法、蒸溜法などを応用して迅速化を計り、 また食塩中の微量成分の定量法を研究した (一部塩学 会研究費).
  - 5. 定電位電解分析法の研究<sup>5)</sup> (昭和 27 年度~) 定電位電解を自動的に行う装置として全真空管式

#### **養**

- (1) 岡, 武藤: 遠心分離機を利用せる迅速分析法の研究,分析化学 1, 2, 1952; 岡, 武藤,和田: SO4 の定量,日塩誌 7, 4, 1953; 岡, 武藤,和田: K の定量, ibid. 7, 4, 1953; 武藤: 遠心分析法,生産研究 3, 4, 1951.
- (2) 武藤: 携帯用光電比色計の試作, 分析化学, 1, 1, 1952; 武藤, 永塚: トムソン熱量計の改良, ibid, 1, 2, 1952; 武藤: 石炭の簡易分析, 生産研究, 1, 2, 1949; 岡, 武藤, 栗原: レブリン酸ソーダ溶液の研究, ibid, 5, 5, 1953; 武藤, 江上: マグネシウム電解溶の迅速分析, ibid, 6, 1, 1954; 岡, 武藤, 栗原: 結晶変化を応用した錫の簡易分析, ibid, 8, 1, 1956; 岡, 武藤, 和田: EDTA 滴定法による Fe と Al の同時定量, ibid, 9, 7, 1957; 武藤: 塩基性鋼滓中シリカの迅速定量, 学振 19 姿, 3130, 1953.
- (3) 岡:食塩の結晶について、日塩誌 8, 3, 1954.
- (4) 岡,武藤,永塚: 容量法による Ca と Mg の迅速定量,日 塩誌 6,4,1952;容量法による硫酸根の迅速定量,ibid,6,4, 1952;岡,武藤,和田,永塚: 光電光度法による Mg の迅速定

## 福田研究室(昭和24年度~)

教授福田義民化学工学

第二工学部時代から引きつづきサイクロン脱塵器, 吸着操作,固体一気体反応等の研究を行ってきた.

サイクロンに関する研究では、サイクロン内のフローパタンを円筒型ピトー管により実測すると共に理論的に考察し、その理論に基いてサイクロンにおける圧損失や収塵率と装置の形状、操作条件等との関係を明らかにした。この研究には渡辺仁(当時助手)、川端弘(当時大学院学生)らが協力し、 昭和 26 年まで行った。

吸着操作の研究では吸着塔に関して基礎的な研究を行い、吸着塔内部の 濃度分布、吸着量分布、流出流体の濃度の時間的変化等の理論式を導き(1), これを硝子,砂一メチレン青水溶液系の吸着によって検討した。その結果流体一粒子間の物質移動係数が得られ、物質移動係数に対する吸着剤の粒径、流体流速等の影響が明らかになった(2). この研究は昭和 26 年まで行い、河添邦太朗(当時講師、現在研究員)が協力した。

固気反応の研究では、大島・福田式熱天秤を使用して、パイライトの焙焼、炭質物の燃焼および賦活、Ni

(MV 利用, 6V6PP と 6L6PP の2種) と磁気増幅器式の両者を試作し、これを利用して銅、錫などの分離定量や水銀陰極法によるナトリウムとカリウムの分離定量を研究した(一部文部省科学研究費).

**6**. **希土類元素の分析法**<sup>(6)</sup> (昭和 32 年度~)

特殊光学ガラス用シュウ酸ランタン中に含まれる微量のプラセオジム,ネオジム,サマリウムなどをオキシン法や吸光々度法で定量する方法を研究した.

#### 論 文

- 量, ibid, 7, 3, 1953; 苦汁中の Mg の迅速定量法の検討, ibid, 7, 3, 1953; 岡, 武藤, 和田: 速心分離機を利用した硫酸根の迅速定量, ibid, 7, 4, 1953; 岡, 清水, 山崎: 蒸溜法による食塩中の水分定量, ibid, 8, 6, 1954; 岡: 食塩に関する簡易迅速分析法ibid, 10, 5, 1956; 武藤: 工程管理, ibid, 10, 12, 1956; 岡,和田: 後量成分定量法, ibid, 11, 3, 1957.
- (5) 岡,武藤: 自動定電位電解分析法の研究,分析化学 2,3,1953; 武藤,藤永: 定電位電解法,ibid,4,10,1955; 岡,武藤: アルカリ金属の工業分析法の研究,工化誌 56,2,1953; 岡,武藤,永塚: アルカリ金属の工業分析法(第2報),ibid,56,11,1953; 岡,武藤,永塚: 自動定電位電解装置の試作と応用,生産研究 6,9,1954; 武藤: 鉄鋼中の錫および銅の定量,学振,19 委,3204,1954.
- (6) 武藤, 間宮: 希土類元素の分析法(第1報), 分析化学, 7, 1 1958; 同(第2報), 日化, 79, 8, 1958.

触媒の還元等の反応機構,反応速度等に関して研究を 行った.この研究には東畑平一郎(当時講師,現在研 究員)が協力し,昭和 29 年まで行った.

昭和 25 年秋より受託研究により化学装置材料として使用される多孔質カーボンに関する研究を開始し、まずその気孔率、透過率、孔径分布等の測定方法を検討し、ついで装置を試作して各種の試料につき測定して品質改善の基礎資料を得た<sup>(3)</sup>. この研究は昭和 27 年まで行い、河添が分担した.

昭和 27 年より 29 年に至るまで、受託により硫黄 製錬に関する研究を行った。この研究は硫黄製錬の合 理化を目的として、まず、粉砕した鉱石を過熱水蒸気 中に懸濁させて含有硫黄を急速に昇華させる方法につ いて研究を行い、ついで不活性ガス中で昇華せしめる 50kg/hr のパイロットプラントを建設、連続製錬の中 間試間を行った。この研究は東畑が分担した。

粉粒体に関する研究を昭和 27 年より昭和 30 年まで行ったが、この研究は多孔質カーボンの透過率より発展したもので、最初粉体の透過率、表面積等の測定について研究し、ついで粉粒体層の圧損失、流速分布

等に関して理論的,実験的に研究を行なった(4). また表面積測定によりピッチコークスをボールミルで粉砕する場合,粉砕時間と表面積増加の関係が処理温度により異ることを認めた. この研究には河添, 趙 容達(当時大学院学生,現在研究員),池田憲治(当時大学院学生,現在助手)が協力した.

溶剤回収に関する研究を、吸着塔の基礎研究に引続いて行った。研究期間は昭和 25~31 年である。空気中に含まれる有機溶剤を回収する場合、活性炭を充填した吸着塔が使用されているが、この吸着塔の設計式を導き、その式の中に含まれている総括物質移動係数を実験的に求め、溶剤の種類、活性炭粒径、流速その他の因子の影響を検討した。また水蒸気脱着における水蒸気消費量について理論的、実験的に考察した。これらの結果は実地に応用され好結果が得られている。この研究には河添が協力した。

硫黄賦活による活性炭製造の研究(昭和 29 年度中間試験研究)は、研究室一同が協力して昭和 28 年より 30 年まで行った。これは活性炭製造の際の賦活剤として硫黄を使用し、活性炭と同時に副産物として二硫化炭素を得て活性炭製造を合理化しようとしたもので、硫黄を二硫化炭素に溶解し、これを原料炭に吸収させた後加熱して賦活を行い、賦活条件を検討した。ついで工業化のために、高温の不活性ガス中で流動化の状態で短時間に賦活する連続活性炭製造装置をつくり、中間試験を行った。

昭和 28 年より接触瀘過法による吸着の 研 究 を 行い,攪拌状態で液の中の特定成分を吸着する場合の所要接触時間,物質移動係数等を求めた<sup>(6)</sup>. この研究は河添,趙が協力し,現在も実施中である.

同様昭和 28 年より流動層による吸着に関して研究を行ってきているが、これは、液体中の着色成分や微量成分を活性炭により吸着する場合、従来使用されている攪拌槽や活性炭沪過槽では連続操作が困難であるので、連続操作が可能且つ処理容量の大きい流動層吸着の研究を始めたものである。まず一段の活性炭流動層に沃素水溶液、染料水溶液等を通して物質移動速度の研究を行い、ついで活性炭のフィーダーおよび整流器について種々検討して多段の流動層装置を完成し各種の溶液の吸着を行った(6)。活性炭の多段流動層による吸着は地下鹹水中のヨードの製造にすでに応用され、その外糖液の処理、各種の溶液の精製等において工業化されようとしている。この研究は現在も実施中

で,河添,趙が協力している.

シリカゲルの選択吸着性を利用して石油等の炭化水素混合液から芳香族炭化水素を分離することは、すでにアメリカでアロソーブ法が工業的に行われているが、この方法は回分で操作が煩雑であるので、その連続化を目的とする研究を昭和30年より始めた。シリカゲル、Molecular Sieve、活性炭、活性アルミナ等の吸着選択性を調べ、ついでアロソーブ法に関する基礎的研究として、充填層における分離機構を理論的に解析し、それに基いて H.T.U. を求めたの。つぎに多段流動層による吸着およびストリッピングと吸着蒸溜の組合せによる連続分離の新しいプロセスを考え、小型装置による研究の後中間試験装置を建設し、現在連続運転に入ろうとする段階にある。(昭和32年度中間試験研究)この研究は河添が分担した。

固定層による溶剤回収の研究に引続き、回収コストの大部分を占める水蒸気量の節減を目的として、移動層による溶剤回収の研究を河添協力の下に昭和 32 年より開始した。これは塔の上部において吸着、下部において水蒸気脱着を行う連続回収装置に関する研究であって、各種活性炭により空気中のベンゼンの回収を行い、その結果、水蒸気量が固定層の場合の 1/3 以下で著しく回収コストを下げ得ることが明らかになった。

昭和 33 年秋よりカーボンブラックに関する研究を始めたが、これはその物理的化学的性質を明らかにして品質改善を行おうとするもので、現在各種カーボンブラックの熱的特性に関し研究中である.

研究員 東畑平一郎

福田教授指導の下に,固気反応の研究,硫黄製錬に 関する研究を行ってきた.

研究員 河添邦太朗

福田教授指導の下に,吸着塔に関する基礎的研究, 多孔質カーボンの透過率,孔径分布の研究,粉粒体に 関する研究,固定層による溶剤回収の研究,攬拌系に おける吸着の研究,流動層吸着の研究,炭化水素の分離に関する研究,移動層による連続溶剤回収の研究等 を行ってきた.

研究員 趙容達

福田教授指導の下に、粉粒体に関する研究、攪拌系における吸着の研究、流動層吸着の研究を行ってきた。

#### 発 表 論 文

1951.

- (1) 福田,河添: 化学機械年報, 7, 114, 1949.
- (2) Fukuda & Kawasoe: Japan Science Review, 2, 1, 131

(3) 福田,河添: 生産研究, 4, 228, 1952.

- (4) 福田,河添,趙:同上,5,77,1953.
- (5) 福田, 河添, 趙: 同上, 7, 302, 1955,

#### (6) 福田, 河添, 趙: 同上, 8, 311, 1956.

#### (7) 福田,河添: 同上,10,18,1958.

## 永 井 研 究 室 (昭和 24 年度~)

教 授 永 井 芳 男 芳香族化学・高分子化学・有機合成化学

当研究室の研究は,有機合成化学に関した研究であって,その主な項目を次に四つ挙げる.

1. 未利用タール成分の利用に関する研究<sup>1)</sup> (教授 永井芳男・助手 田辺正士)

アントラセンのクロル化について述べる.

アントラセンの化学はアントラキノンに比して体系 化されていない。その主な理由は,アントラセン分子 における meso 位の不安定な反応性にある。この不安 定さを逆に利用すれば合成化学上興味ある成果が得ら れるものを考え,塩素化に関し系統的な研究を行った 結果,そのポリクロル化の機構を解明すると共に 2, 9, 10-トリクロル・アントラセンの合成に好収率(日 本特許 224557)を与えた。これは酸化して 2-クロル・アントラキノンを得る。

この他にカーバゾール,ピレン,クレオソート油に 関し多くの単位反応的研究をした.

2. スレン塗料収率向上に関する研究<sup>2)</sup> (教授 永 井芳男・助手 後藤信行・助手 田辺正士)

まず重要品種でありながら、その工業収率の低いスレン・ブリウ RS の合成<sup>(2)</sup>をとり上げた、次の如くである。

従来バッチ法による 2-アミノアントラキノンよりの工業品位のインダンスロンの収率は P.B. 法(NaNO3使用)による 56.5% が世界最高であった。この収率の向上に関しては染料界で多くの探究がなされたが、容易にこの壁を破ることができず、難問題の一つと考えられていた。永井教授は化学反応的研究の結論として純ニッケル製長樋型反応装置を用いる連続操作により、特に酸化剤を用いることなく、2-アミノアントラキノンより純インダンスロンを対理論収率 58.6% で得た。反応生成物を P.B. 法により処理して得た成績体(これに仕上げ剤を入れるとスレン・ブルー RSN

#### 笼 衣

- (1) 昭和 30 年度文部省研究費・研究報告集録・化学編, 232, (1956), 有機合成化学協会誌 53, 1956.
- (2) 工業化学雑誌, 62, 485 (研究速報), 1959.

助手 後 藤 信 行 染料化学·有機合成化学

#### 1. アセナフテンに関する研究

当研究室において取上げてきた大きな研究対象の一つとして未利用タール資源の新しい利用の問題がある

となる)の収率は 65.9% となり劃期的な結果である. **3. 染料の放射線効果について**<sup>3)</sup> (教授 永井芳男

3. 栄料の放射線効果についての(教授 永井芳 技術研究生 清水治通・助手 後藤信行)

数種の染料につき、Co<sup>60</sup>-γ1万キューリー線源を用い、それぞれ線量率9.7×10<sup>4</sup>r/hr、総線量約10<sup>5</sup>r~約1.5×10<sup>7</sup>rを照射した後、それらの可視部、紫外ならびに赤外の各吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収、常磁性共鳴吸収、洗濯堅牢度、染色性、化学分析、クロマトグラフィー等のデータをとった。染料としてはスレン染料3種、分散染料5種、塩基染料3種、酸性染料2種、直接染料2種、硫化染料6種、顔料2種であり、それぞれ固態ならびに水中懸濁にて照射した。目下のところ染料の改質に効果あり、また、物理的状態に変化あることを認めている。この研究は東大工・雨宮綾夫助教授ならびに電通大・藤原鎮男教授との共同研究である。

4. 微量有機合成に関する研究() (教授 永井芳男 助手 後藤信行・助手 田辺正士)

有機合成研究における使用原料は概ね 10~100gのオーダーであるが、 筆者はその 1/100~1/1000 たる 0.1gの程度でナフタリン・スルホン酸、アニリン、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、ビオランスロン DDT、等の合成反応操作の研究を進め、反応曲線を求め、それらの収率を求めた。マクロ法に比し優るとも劣らない、微量分析法、クロマトグラフ法、赤外線吸収スペクトル等を併用することにより、このアイディアは着実に体系化されつつある。

助教授(現名大教授)石井義郎

芳香族炭化水素をクロルメチル化し、これと脂肪酸とを縮合して各種の逆エステル型化合物をつくり、可塑剤としての性能を探究したり(大学院学生山下雄也氏との協同研究)

## 論 文

- (3) 未発表.
- (4) 生産研究.
- (5) 生產技術研究所報告 3, 5, 参照.

が、アセナフテンに関する研究はその一環として行われ、ベンゾイレン・ペリレン系建築染料への発展を見つつある。この研究は三部門にわかれ、第一はアセナ

フテンの塩素化ならびにアセナフテンの酸化物である無水ナフタル酸の塩素誘導体の合成に関する研究であり、第二は α-クロル無水ナフタル酸の N-メチルイミドとベンゾアントロンの縮合による非対称型建染メ染料、ベンゾイレンペリレン・ジカルボキシ-N-メチルイミドの合成反応に関する研究である。また第三はこの非対称型縮合物の単位反応によるその誘導体の合成に関する研究で現在進展しつつある部分である。

アセナフテンに関する研究の一法としてわれわれはまず系統的塩素化を行い、従来の文献の再検討により、アセナフテンのモノクロル、およびジクロル置換体を好収率で得たほか、トリクロル、テトラクロル置換体の合成をも試み、アセナフテンの反応性に関し種々の知見を得た。また、この間に亜鉛その他の金属粉末を用い、還元メジウムにおける塩素化の方法を発明し(特許 224966)、酸化され易い物質のハロゲン化に関し注目すべき示唆を与え、またこの方法によりアセナフテン塩素置換体の収率を飛躍的に向上せしめた。

無水ナフタル酸の塩素誘導体として構造の明らかな ものは従来2種のみでこの方面の研究は甚だ貧困であ

発 表

後藤信行, 永井芳男: 工業, 化学雑誌 55, 505, 660; 57, 236;

### 高橋研究室 (昭和 24 年度~)

教 授 高 橋 武 雄 有機工業分析学

近年工業分析において重要となってきた分析機器の 研究を仁木栄次助教授と共に行い、同時にアルギン酸 などの研究をつづけて現在に至っている。

また独立に、仁木助教授は無機螢光体の研究を昭和 32 年理工研に転任するまで、 藤森栄二技官は有機螢 光体の研究を昭和 30 年米国に留学するまで行った・

1. 有機工業分析法の研究<sup>1)</sup> (昭和 24~31 年度)

有機混合物の分析に透電卒を用いる方法を研究,次にセリウム滴定法を有機分析に応用する基礎的研究を木本,早瀬,高野,南氏らと行って1価および多価のアルコール,フェノール類,芳香第1アミン,オキシ酸およびアミノ酸,高分子炭水化物(アルギン酸,澱粉,寒天など)の定量分析法を確立した.

その後桜井技官とセリウム滴定法に電量滴定法の応用を研究し、直接セリウム滴定のできる有機物の分析は攪拌、電流密度、Ceイオン濃度を適当に保てば可能であること、比較的直接滴定困難な有機物の分析は、まず電量的に発生させた過剰の $Ce^{IV}$ イオンを反応させてから残留 $Ce^{IV}$ イオンを電量的に還元 $(Fe^{II}$ イオ

ったが、われわれはアセナフテンのトリクロル置換体の酸化により 2, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸 を得たほか、3, 4, 5-トリクロルおよび、4, 6-ジクロル無水ナフタル酸を新化合物として合成した.

ペリレン核を生成する縮合反応としては従来ナフタルイミド、ベンゾアントロン等の単独のアルカリ融解が行われ、それぞれ有用な建染メ染料の合成に利用されているが、 われわれは  $\alpha$ -クロルナフタル-N-メチルイミドとベンゾアントロンとの間に異分子間の縮合反応がおこりベンゾイレンペリレン型縮合物を生成することを見出し、この反応を共縮合と名づけた。この共縮合反応を前記クロル誘導体に関しても試み興味ある結果を得ている。この反応で得られたベンゾイレンペリレン・ジカルボキシ-N-メチルイミドはそれ自身、耐光堅ロウ度の高い建染メ染料であるが、このものに付き、クロル置換、ニトロ置換、アミノ置換、酸化、およびメトキシ化等の単位反応を試み、色調その他染料としての属性の改善を行い、アセナフテンの新しい用途を開拓しつつある。

#### 論 文

58, 50, 1955; 61, 1271, 1958; 62, 699, 1959; 62, 703, 1959

ンの存在),その電量差において分析できることを明らかにした. さらに Ce イオンの反復使用および使用廃液処理について研究し, 1957 年 IUPAC 分析化学国際会議(リスボン)に出席発表した(一部文部省科学研究費).

**2. 自動滴定装置の研究<sup>2)</sup> (昭和 24~29 年度)** 

木本浩二氏と示差電位滴定を応用した自動滴定装置 を試作研究した。

さらに仁木助教授と共に硝子電極を用いた中和滴定 装置の自動化を試み、その甘汞電極との間の電位を交 流変換、位相選別整流してリレー回路に導きビューレ ットのストッパーのソレノイドの電流を開閉させた。 (一部文部省科学試験研究費).

## 3. **電量分析法の研究³)**(昭和 26 年度~)

電量分析法を連続分析に応用した連続電量滴定装置 の試作を、仁木助教授、桜井技官と研究した。反応セルの設定電位と指示電位との差が交流変換増幅され、 電解液を電解して臭素を発生させ反応させ、自動制御 して滴定終点の電解電流値を連続記録する。また電流 滴定法を利用した連続電量滴定法についても 研究 した. この装置を用いて Fe<sup>II</sup> イオンによる水道水中の 塩素の連続分析に成功し,電気式化学計器研究所において製作中である(一部文部省科学試験研究費).

#### 4. 自記分光光度計の研究() (昭和 29 年度~)

現在 Beckman DU 分光光度計の自記化について仁木助教授,三宅信午,山本啓太氏らと研究した.光線を処理する駆動部に特徴のあるセクターを,また検知信号の弁別に3極管による通過ゲート回路を用いた.この自記装置は普通の分光光度計に附属できる(一部当所中間試験研究費).

## 5. ポーラログラフの研究5) (昭和 26 年度~)

仁木助教授はポーラログラフの自記化を研究し、時定数一定回路と補償ブリッジ回路とを利用した自動平衡式自記ポーラログラフを試作した。また交流ブリッジ法を用いて新らたに交流ポーラログラフの試作に成功し、柳本製作所で製作されている。この交流ブリッジのポーラログラフの応用の研究が自井ひで子助手によって進められ、直流ポーラログラフに比してすぐれた特徴をもつことが明らかとなった。 1956 年第 19 回工業化学国際会議(パリ)およびイタリアのパドア大学において講演した(一部当所中間試験研究費).

## 6. アルギン酸の研究<sup>6)</sup> (昭和 24 年度~)

終戦後わが国のアルギン酸工業の画期的進歩には, 当研究室の研究発明であるアルコールによる連続精製 脱水密閉装置の普及が与って力があった。さらに連続 製造法,電解製造法などの研究を三宅信午,高野良男 氏らと行った。木本浩二氏とアルギン酸ソーダ水溶液 の粘性および電導性を研究し、またその重合度分配法 を笠原,水本氏らと研究した。

またアルギン酸ソーダの経糸糊としての耐摩擦性, 仕上糊としての剛直性,煙草巻上糊,接着糊としての 応用などを,小花喜久,三宅信午助手と研究した. さ らにアルギン酸の醋酸エステル,プロピレングリコー ルエステルなどの製造法の研究を安東新午,高野良男, 西出英一氏らと行った.

アルギン酸をイオン交換体として金属イオンの分離 法を白井助手,江村悟氏らと研究し,鉄,銅,アルミニウムなどの分離,Alと Beとの分離に応用した. さらに放射性廃棄物(Srºoなど)の処理に有用であることを明らかにした(一部文部省科学試験研究費,総合研究費).

1956 年英国のロンドン, エジンバラ, リーヅの諸 大学で講演, 1958 年 4 月, 日本化学会より学会賞を 受け,また同年 12 月紫授褒章を賜わった.

7. マンニットの応用研究7 (昭和 26~28 年度)

アルギン酸工業の副産マンニットの応用について木本,小花,三宅,高野,竹下,早瀬氏らと研究し,六アセチル化物が酢酸繊維素の接着性を増強すること,乾性脂肪酸とのエステルが塗膜の速乾を増大さすこと,マロン酸エステルの酢酸繊維素可塑剤としてすぐれていることなどを明らかにした(一部受託研究費).

## **8**・ 漁業用ロープの耐久化研究<sup>8)</sup> (昭和 24~25 年度)

小花助手と共に漁業用繊維に重合乾性油を含浸させ 吸水性の低下、耐摩擦性の増加を明らかにした(一部 文部省科学試験研究費).

#### **9**. **寒天の研究**<sup>9)</sup> (昭和 24~25 年度)

三宅助手と共に寒天ゼリー強度と添加物質との関係、寒天製造法と製品の X 線による微細構造との関係について研究した.

#### 10. 無機螢光体の研究10) (昭和 24~32 年度)

この研究は仁木栄次助教授が白井ひで子助手などと行ったもので、種々の硫化物系螢光体にラジウムを混合し輝度を測定し ZnS/Cu 系および ZnCdS/Cu 系では残光性のよいほど輝度もよいことを明らかにした。また ZnS/Cu 系の輝度および残光性におよぼす焼成条件の影響を研究した。さらに紫外線、放射線などの作用により螢光体におこる黒化現象であるコロイド状金属亜鉛の定量分析法を研究した。

また螢光スペクトルの自記化を試み,2次電子増倍 管を用いて測光し写真測光に比して極めて簡単な操作 で感度曲線から容易に正しいスペクトル曲線をえた.

さらにまた硫化亜鉛螢光体の結晶構造と螢光との関係について偏光顕微鏡を用いて研究し、焼成温度による結晶構造の変化を認め、かつ螢光残光性や紫外線照射に対する鋭感性の変化を明らかにした。

以上の研究は、わが国の当時揺籃期にあった螢光体 工業の発展に寄与した(一部文部省科学試験研究費)

#### 11. 有機螢燐光体の研究11) (昭和 24~30 年度)

これは藤森技官がもっぱら行った研究であってフルオレセインを中心とする類似の多数の螢光物質について酸化還元剤,アルデヒド,ケトンなどの交互作用が色素の吸収および螢光におよぼす影響について詳細研究し,多くの注目すべき結果をえた。特にある種の螢光物質が -S-, または HS- 基をもつ物質と作用すると螢光が阻害されると共に感光性を現わすことを認めた。また葉緑素の赤色螢光機能に対する酸化還元の影響から,同化作用機能について推論した。

この研究によって藤森技官は、昭和 29 年 4 月、日本化学会より進歩賞を受け、30 年渡米し、ミネソタ、カルフォルニア両大学およびウヅホール海洋研究所に

おいて, さらに研究を続け現在に至っている.

#### 発 表 論 文

(1) 高橋,木本,山田:透電的方法による有機分析,工化,54, 428, 1951.

高橋, 木本他: 硫酸セリウムによる有機工業分析法の研究, 工化, **55**, 115, 168, 205, 283, 805, 1952, **56**, 417, 491, 591 1953, 木本,生研報告, **3**, 2, 1952.

高橋, 木本, 桜井: Organic Microanalysis by Cerimetry, 生研報告, 5, 6, 1955.

高橋: Studies on Coulometric Cerimetry in Organic Analysis, XV Congresso International de Quimica Pure E Aplicada (Lisboa/1956)

(2) 高橋,木本,高野: 示差滴定を応用した自動滴定装置,工化, 55, 189, 1952, 工化, 55, 189, 1952.

高橋,仁木,木本:自動滴定装置の研究,分析化学, 3,236,1954.

高橋, 仁木, 白井: デットストップ法による自動滴定, 生産研究, 5, 193, 1953.

高橋: 自動滴定装置の試作研究概要, 生産研究, **6**, 153, 1953. 仁木: 自動滴定装置, 化学と工業, **9**, 113, 1956.

(3) 高橋, 仁木, 桜井:連続電量滴定装置の研究,分析化学,7,93,98,1958.

高橋, 桜井: 電流滴定法を適用した連続電量滴定法, 分析化学, 7, 296, 1958.

高橋, 桜井: 第1鉄塩を用いる連続電量滴定法, 分析化学, 7,631,1958, 生産研究, 9,521,1957.

高橋, 仁木: 電量滴定法と連続分析法, 生産研究, 7, 50, 1955.

高橋:連続分析について、計測, 8, 467, 1958.

- (4) 高橋,三宅:自動記録分光光度計の試作研究,生産研究,10, 149, 1958.
- (5) 仁木: ポーラログラフ装置の研究, ポーラログラフィーの研究, 1, 4, 27, 1954.

仁木: 交流ポーラログラフィーと等価回路的考え方, ポーラログラフィー, **3**, 2, 41, 1956.

高續, 仁木: Some Developments in Recording Polarography, TALANTA, 1, 177, 1958; An Improved A.C. Polarograph, loc. cit, 1, 245, 1958.

高橋, 白井, 仁木: Studies on Application of A.C. Bridge Polarography, 生研報告, 8, 3, 1959.

(6) 高橋, 木本, 高野: 高粘性アルギン酸の研究, 日化, 72, 292, 466, 495, 498, 1951; 生研報告, 1, 4, 1951.

高橋, 木本: High Viscous Alginic Acid, Bulletin, 28, 519,

高橋, 高野: アルギン酸の電解的製造法, 水産研究会報, 2, 1949.

高橋, 笠原, 水本: アルギン酸ソーダの重合度分配工化, 61, 1292, 1958.

高橋, 小花, 三宅: アルギン酸ソーダ棚の工業的応用, 繊維学会誌, 7, 439, 442, 512, 515, 1951.

高橋, 木本, 高野: 気相法によるアルギン酸の醋化の研究, 工化, **54**, 536, 1951.

高橋, 安東, 高野, 高橋: アルギン酸プロピレングリコールエステルの研究, 工化, **56**, 522, 630, 688, 1953.

高橋,西出:同上,工化,61,441,1958.

高橋, 江村: アルギン酸のイオン交換反応の研究, 生産研究, 10, 174, 1958; 分析化学, 7, 568, 1958.

高橋,白井: アルギン酸の交換反応による Al と Be との分離, 生産研究, 10, 176, 1958.

高橋: アルギン酸, 高分子, 3, 194, 1954; 6, 504, 1957. 木本: アルギン酸の化学, 化学と工業, 5, 593, 1952.

高橋: アルギン酸とその工業, 化学と工業, 11, 596, 1958.

(7) 高橋他:マンニットの工業的応用の研究,工化,55,212,281,356,449,539,571,809,1952.

高橋: マンニットの化学と工業, 化学工業資料, **20**, 273, 1952.

(8) 高橋,小花:漁業用ロープの耐久化の研究,繊維学会誌,8, 344,399,1952.

高橋: 化学的に見た漁業用繊維,生産研究, 4,193,1952. (9) 高橋,三宅: 寒天の研究,工化,54,800,1951;55,33,

- (9) 高橋, 三宅: 寒犬の研究, 工化, 34, 800, 1951; 33, 35, 1952.
- (10) 仁木,白井:黒化磁化亜鉛釜光体のコロイド状亜鉛の分析, 工化,55,419,1952.

仁木, 白井: 光電法による螢光スペクトルの測定, 工化, **56**, 406, 1953.

仁木, 白井: 複屈折を利用した硫化亜鉛螢光体の研究, 工化, 54, 260, 315, 1951.

仁木: 螢光体の進歩とその応用の現状,生産研究, 4, 353, 1951.

仁木: 発光塗料の研究, 生産研究, 5, 211, 1952.

(11) 藤森: 螢光反応に関する研究(I), フルオレッセインの暗螢 光反応, 日化, 71, 471, 1950.

藤森: 同(Ⅱ), 酸化型螢光分子の明螢光反応, 日化, **71**, 491, 1950.

藤森: 同(<u>II</u>), フルオレッセイン誘導体の螢光, 日化, **72**, 315, 1951.

藤森:同(IV),還元型螢光分子の明螢光反応,日化,72,358,1951.

藤森:同(V),酸アミド及び蛋白質の螢光反応,日化,**72**,417,1951.

藤森: π-電子系の螢光活性・不活性の研究(I), 螢光活性・不活性の諸形式と p-アミノ-サルチル酸-アセトアルデヒド 系螢光活性, 日化, 74, 911, 1953.

藤森: 同(Ⅱ), アンスロン-アルデヒド, ケトン, アルコール 系の螢光活性の吸収及び螢光スペクトル, 日化, 74, 983, 1953. 藤森: 同(Ⅲ), アンスロン誘導体-アルコール, フェノール, アニリン系の螢光活性・不活性, 日化, 74, 986, 1953.

藤森: 同(W), フルオレッセイン誘導体の螢光活性・不活性, 日化, **75**, **24**, 1954.

藤森: Organic Fluorescent and Photosensitive Substances, 生研報告, 4, 3, 1955.

R. Livingston, 藤森: Interactions of Chlorophyll in the Triplet State with Oxygen, Carotene etc., Nature, 180, 1036, 1957.

G. Tollin, M. Calvin, 藤森: Action and Emission Spectra of the Luminescence of Green Plant Materials, Nature, 181, 1266, 1958.

#### 菊 池 • 野 崎 研 究 室 (昭和 24 年度~)

教 授 菊 池 真 一 助教授 野 崎 弘 電気化学および光化学

菊池教授, 野崎助教授指導の下に吉永助手, 藤代技官, 長島教務員, 大学院学生本多健一(現研究員), 秋庭和美, 浜野裕司, 大橋承九, 大石恭史, 技術研究生

吉川新一,原浩,谷村建作,坂田俊文,吉田弘美の諸 君が研究に従事した。電気化学では水電解,塩素酸塩 電解,ポーラログラフに関する研究を光化学において

#### 第 11 巻 第 6 号

は写真感光理論,半導体,バナジウム現像法,電子写真,原子核写真等の研究を行った.このうち特色あるものについて述べると野崎助教授のマグネシウム漂白粉の製造研究は戦時中行った海水利用の研究より発展したものでカルシウムを主とする従来の漂白粉に比して取扱い易く不快悪臭なく清潔であるなどの特徴がある.本多研究員,金俊容技術研究生の担当したポーラログラフは白金回転極の操作ならびに有機化合物の2,3成分系の分析を行うのを特長とする.

つぎに光化学の研究においては迅速なる写真操作の研究に重点をおきバナジウム迅速現像法,電子写真法,迅速定着法などいずれもこの線に添った研究ということができる. バナジウム迅速現像法については中間試験まで行って迅速な点については申分が無いが,分析法の困難な点などで未だ大規模に実施するに至らない. これらに関する発表の例をつぎに述べる.

#### マグネシウム漂白粉に関する研究

野崎弘, 長島清治, 藤代光雄, 鈴木保之:

第1報―マグネシウム漂白粉の化学組成および熱分解について、エ 化、**56**、834、1953。

第2報―マグネシウム漂白粉の生成条件について,工化,**56**,917,1953.

マグネシウム漂白粉の殺菌と漂白力試験について、工化、**58**, 156, 1955.

#### ポーラログラフに関する研究

菊池真一, 本多健一, 金後容: 白金回転極ポーラログラフ, 電化, 23, 490, 1955.

The polarographic studies of developing agents with the rotating platinum electrode: Bull. Soc. Sci. Photo. Japan No 4~5, 13, 1955.

#### 迅速写真に関する研究

菊池・吉永・藤田・谷村・赤池: バナジウムによる迅速現像法, 日 写, 19, 40, 1956.

#### 迅速定着に関する研究

東工試と共同: 日写, 18, 59, 1955.

電子写真について

野崎弘: 生産研究, 10, 358, 1958.

電子写真の応用

野崎, 坂田, 原: 生産研究, 10, 383, 1958.

### 前記以外本研究室にて行った研究概要

#### 水電解の基礎研究

水電解は、すでに古くからある工業であるが、その 負荷電圧を下げることは使用する電流が多いだけにエネルギ経済上の大問題である。当研究室では野崎助教 授がこの問題を基礎的に掘下げた.分解に当って理論 電圧より大きくなる分、いわゆる過電圧の分布は電極 それ自身に原因がある場合と溶液側にある場合がある.溶液側は濃度分極と称するものが大部分でそれほど大きい問題はないが、電極側に起因する過電圧は複雑であって未だ決定的な議論がない。当研究室ではこの問題と取組み、電極表面は非常に薄く通常は1分子層が形成され、それが電気の通路に大小を生ぜしめ過電圧の原因となるのであって、素反応速度の大小によるのではないとの結論を得た.たとえば酸性および微 酸性溶の水素過電圧では電極表面に単原子層の H 原子が存在するし、酸素過電圧では OH 基が存在する. このほかチオシアンニッケル電鍍浴からの電鍍について研究し所期の結果を得た.

#### 半導体の研究

亜酸化銅,セレン整流器を研究し、その性能を向上せしめ、逆電圧が高く単位面積あたり正電流の大なる(セレン平均 150mA/cm²) 製品を得た。この基礎研究から発展してセレン、酸化亜鉛等を主体とする電子写真の研究に移っている。

#### 写真感光の理論

写真感光の理論は当研究室がかねてより主として担当した分野であるが、そのなかでも写真のカブリ抑制 用添加剤の有効性を銀電極電位に及ぼす影響によって 調べる研究を行い、つぎのような発表を行った。

**菊池**, 坂口: ピリミデイン系抑制剤と銀イオンの反応, 日写, **12**, 3, 1950.

写真のガブリ抑制剤の銀電位的研究 (第2報), 日写, **13**, 126, 1951.

Etude argentopotentiométrique de quelques réactifs antivoile dérivés de la pyrimidine, Science et Industrie Photographiques 23, 248, 1952.

On the reaction between some organic sulfur compounds & silver ions, Bull. Chem. Soc. Japan 27, 534, 1954.

菊池・秋庭: 銀電位滴定法による Aza indolizine 類の研究, 日写, 18, 20, 1955.

この研究に用いる銀電位滴定装置は本研究室にて改良し, 5個所より試作および製造の受託を受けた.

野崎助教授はハロゲン銀感光および現像の機構につき研究し 1957 年東京において行われた国際シンポジウムに発表した (Photographic Sensitivity 2, 189, 1957.

#### 連続写真乳剤製造に関する研究

写真工業は相当近代的の工業であるにもかかわらず 未だに不連続的バッチ方式を採用している。これを連 続的に行って品質の均一化をはかる必要を感じ,東京 工業試験所において行った研究に協力した。その結果 はつぎの2報に載っている。

菊池, 小川, 大島, 中野, 有賀: Etudes sur un procédé continu de préparation des émulsions photographiques, Sci. et Ind. Photo. 23, 41, 1952.

写真乳剤の連続的製造工程に関する研究(第2報),工化,56,64,1953

#### 原子核写真の研究

最近原子力研究に写真が利用されるようになったので、当研究室ではこの方面に着目し、オートラジオグラフ用乳剤の感度測定研究、 ついで  $\beta$  線による潜像の分布に関する研究を行った.

菊池, 大石: 原子核乾板の β 線感度, 日写, 20, 57, 1957.菊池: β 線の原子核乾板につくる潜像のハロゲン化線粒子表面と内部への分布について, Journal de physique (1959 掲載予定)

#### 総合研究,共同研究

バナジウム現像法の研究について科学試験研究費を 昭和 30, 31 両年度にわたり授けられこれにより、バナジウム現像機第1号および第2号(反転現像用)機 を試作した。この研究については NHK 技術研究所と 共同研究を行った。

つぎに製版写真用硬調乳剤の研究については千葉大学,東京工業試験所と共同研究を行ったが,当研究所昭和 31 年度中間試験研究費を授与されて乳剤塗布器をつくった。また原子用写真の現像等の操作については危険防止の見地から昭和 30 年度中間試験研究費を与えられて遠隔操作の装置をつくった。

#### 研究室の情況

昭和 28 年9月下旬ロンドンにて開催された国際写真学会に菊池教授は日本代表として出席し,その帰途,

### 山 本 研 究 室 (昭和 24 年度~)

教 授 山 本 寛化 学 工 学

イオン交換に関する研究,抽出蒸溜に関する研究,共沸蒸溜に関する研究を行って今日に及んでおり,この間の研究は丸山隆技官によって分担されている。また,昭和 31 年以来日本原子力研究所に協力し,蒸発に関する研究,放射性廃液の廃棄処理に関する研究,使用済核燃料の再処理に関する研究など原子力に関係する化学工学の研究も行っている.

## 1. イオン交換に関する研究<sup>1~5)</sup> (昭和 24 年度 ~)

イオン交換平衡,交換速度,固定床におけるイオン交換操作についての理論的ならびに実験的研究を行い,イオン交換装置設計の理論的基礎を確立した。この間イオン交換の分野において重要な課題の一つとなっている連続イオン交換についても研究を行い,向流多段流動層方式による装置を試作した。現在は装置の設計に際して最も研究の欠けている物質移動係数に関する研究を行っているほか,液体イオン交換体の性質と交換装置の研究,イオン交換法による同位体分離の研究などの原子力分野に関係したイオン交換操作の基礎研究をも進めている(一部文部省科学研究——各個,試験——)・

#### 2. 抽出蒸溜に関する研究6) (昭和 26~27 年度)

抽出蒸溜に使用する分離剤の選定法に関係した基礎的研究を行い, エタノール-水系に用いる脱水剤としての多価アルコール類の性質, エタノール-水系および 2 ブタノール-水系に用いる脱水剤としての各種無機塩の性質について研究を行った(一部文部省科学研

ベルギー,フランス,西ドイツ,スイス,イタリー, 等に出張それらの国の写真工業を視察した。

昭和 31 年自動銀電位滴定法による写真乳剤添加剤の研究について菊池および坂口喜堅(本研究室大学院出身、現在富士フイルム)に日本写真学会技術賞を授与された.

昭和 32 年1月菊池教授はパリ大学都市日本館々長となり渡仏昭和 34 年 2 月未任務を了えて帰国した.

昭和 32 年 12 月野崎助教授は塩素酸塩並びに電極 表面現象に関する研究により工学博士の学位を授与せ られた.

昭和 33 年 2 月菊池教授はフランスより Palmes Académiques の Chevalier の章を与えられた。

究費).

## 3. 共沸蒸溜に関する研究で (昭和 28~31 年度)

石油化学の主製品の一つである2ブタノールは製造工程の途中では水との共沸混合物として得られるので、製品とするためには脱水工程が必要である。この場合普通に行われている脱水工程では共沸蒸溜法がとられているが、脱水剤は外国特許となっているので、特許以外の共沸蒸溜の脱水剤について基礎的な研究を行った。脱水剤としては外国特許ではイソオクタン、メチルシクロへキサンがあげられているが、ここではヘプタンおよび特殊な沸点範囲をもつガソリン留分について研究し、これらの、いずれもがイソオクタン、メチルシクロへキサンに劣らない性質をもっているとを明らかにした。この結果は近く化学工学に発表の予定である。またこの研究に関連して工夫した特殊な還流化調節器は広く実用に供されている。

# **4. 蒸発罐の飛沫同伴に関する研究®)**(昭和 31 年 度~)

蒸発法によって放射性廃液を処理する場合の基礎的研究として、日本原子力研究所と協同して行っているもので、飛沫発生の機構についての理論的ならびに実験的研究、飛沫の粒度分布に関する研究、飛沫の捕集法および捕集効率に関する研究などを行っており、その結果は放射性廃液処理用蒸発罐の設計に役立っている。

# **5.** 放射性廃液の廃棄処理に関する研究(昭和 31 年度~)

4の蒸発法以外に凝集沈澱法に用いる凝集剤および 装置の研究,イオン交換による方法,イオン交換膜法, イオン交換樹脂と膜の並用による方法などの各種処理 法の研究を日本原子力研究所と協同して行っており, 結果の一部は原子力シンポジウムに発表し、すでに実

#### 発 表

- (1) 山本: イオン交換操作に関する研究(第1報), 工化誌, **54**, 485, 1951.
- (2) 山本: 同上(第2報), 工化誌, 54, 569, 1951.
- (3) 山本: 同上(第3報), 工化誌, 54, 701, 1951.
- (4) 山本: 同上(第4報), 工化誌, 54, 747, 1951.
- (5) 山本: 同上(第5報), 工化誌, 55, 1, 1952.

## 論 文

(6) 山本, 丸山: エタノール-水素の気液平衡に及ぼす多価アルコール類の影響について, 化学工学, 16, 166, 1952.

際の施設の建設に利用されている。なお、山本教授は

使用済核燃料の再処理および放射性廃棄物の廃棄処理

に関連して日本原子力研究所の要請により、 昭和 32

年欧州および米国,カナダに出張調査を行った.

- (7) 山本: 実験室用還流化調節器について, 化学工学, 17, 318, 1953.
- (8) 三石,山本:飛沫同伴に関する研究,化学工学,**22**,680,1958.

### 浅原研究室(昭和 24 年度~)

教 授 浅 原 照 三 石油化学・油脂化学・有機合成化学

脂肪族有機化合物に関する合成,反応の立場よりその基本的研究および応用研究を行っている。当研究室の研究は高木助手,早野助手,黒岩助手(現信州大学助教授)後藤研究員,榧場研究員,山下研究員,木村研究生(現秋田大学教授)等によって分担されている。

## 1. α-オレフィンに関する研究(昭和 24 年度~)

α-オレフィンの合成法を研究し、工業的に最も有利な製法を創案した。その二重結合の位置の決定法を確立し、熱および触媒による転位の条件を研究した。その応用研究として、重合反応(熱および触媒、特にZiegler 触媒による重合)、共重合反応、水和反応、オキソ反応等について研究し、多くの工業的用途を見出した(一部文部省科学研究費)。

## 不飽和脂肪酸,不飽和脂肪酸グリセリドに関する研究(昭和 24 年度~) <sup>11</sup>~<sup>20</sup>)

赤外スペクトル,紫外スペクトル,ラマンスペクトル,およびボーラログラフにより種々の不飽和脂肪酸の分析を行い,その二重結合の共ヤク度の定量,立体構造の決定を行った。また不飽和脂肪酸およびジヒドロキシ誘導体のアルカリ分解,酸化分解等を行い二塩基性酸を好収率で合成した。そのほか不飽和油脂の選択水素添加を実施し,特殊ニッケル系触媒,銅系触媒の選択水添能力が特にすぐれていることを認めた。さらに脂肪酸のガスクロマトグラフによる分析法を検討し、炭素数 18 以下の脂肪酸に関する定性,定量分析を完成した。

## 3. 界面活性剤に関する研究(昭和 24 年度~) 21~33)

アニオン, カチオン, 非イオン, 両性, 高分子活性

剤の合成研究を行い,それらの物理化学的研究を実施した.その応用的研究として,金属表面上における活性剤溶液の挙動,防銹効果をゴニオメータ型接触角測定装置,コンダクタンス法により種々検討した.また界面活性剤と染料との相互作用をコロイド化学的に研究すると共に,紫外スペクトルにより染料との反応性を検討した.このほか,セミ・ミクロ浸透試験器,ミクロダイオスコープの試作を完了し,繊維に対する界面活性剤の濡れおよび浸透の現象を研究した.

## **4. 飽和脂肪酸誘導体に関する研究**(昭和 26 年度 ~) <sup>34</sup>~<sup>36</sup>)

飽和脂肪酸メチルを原料とし酢酸ビニルとのエステル交換反応を行って脂肪酸ビニルを合成した。その単独重合,酢酸ビニル、アクリロニトリルとの共重合を行い,脂肪酸ビニルの M.R.R. を決定し,生成重合物の物性を検討した。また塩化ビニルと脂肪酸ビニルとの共重合を行い,内部可塑剤としての有効性を見出した。つぎに飽和脂肪酸の液体無水硫酸,無水硫酸ガスによる  $\alpha$ -スルホン化を行い, その反応機構を検討すると共に,生成スルホン化物の物理性状を研究した。スルホン化脂肪酸のアリルエステルを重合すると,有用な高分子活性剤が得られる事を認め,その応用面につき研究中である.

## **5. 顔料の濡れに関する研究**(昭和 31 年度~) <sup>37,38)</sup>

塗料,印刷インク等の製造に当り特に重要な問題である顔料の濡れに関し,早野助手と協力して研究している.バーテル槽および簡易濡れ装置を試作し,種々の顔料に対する溶剤による濡れを測定し接触角を求めた.濡れの際の湿潤熱の測定,濡れの際の排除空気量の測定等濡れの現象を研究中である.

#### 6. 合成樹脂に関する研究39~44)

マロン酸とホルムアルデヒドとの反応によりメチレンマロン酸を合成し、その重合物の性状を検討した.また各種活性剤による塩化ビニルの乳化重合を研究し、活性剤の種類と塩化ビニルの重合度分布との関係を明らかにした.さらに高屈折合成樹脂の合成、合成樹脂の溶剤による希釈度と粘度との関係について研究した.

#### 7. 軽金属用持殊塗料の試作 (昭和 24~26 年度) 45~51)

アルミニウム合金用の特殊下地処理剤の研究を実施 し,ブチラール樹脂,リン酸,イソプロパノールを主 体とするものが特に効果のあることを見出し,これの 試作を完成した.

## **8.** γ-線によるグラフト重合の研究 (昭和 32 年度 ~)<sup>52)</sup>

ポリ酢酸ビニル,ポリエチレン(低圧法,高圧法) に対し $\gamma$ -線(線源としては 10,000c, 1,000c の  $Co^{60}$  を使用した)の照射下にアクリロニトリル,アクリル酸メチルを反応させグラスト重合を行い,グラフト体の性状を種々の見地より検討し,グラフト重合体の生成を推定することができた.

### 9. ニトロパラフィンに関する研究(昭和 27 年度 ~) 53~59)

メタン,プロパン,ブタン等の低級パラフィンを主 として対象にとり,硝酸による気相ニトロ化を行った. 空気,酸素,過酸化物の触媒としての有用性を認め, 連続気相ニトロ化装置,気一液相ニトロ化装置を用い

#### 今 岡 研 究 室 (昭和 24 年度~)

# 助教授 今 岡 稔 無機工業化学

無機工業化学の中でガラス,セメントなどの窯業関係の基礎的研究を行って今日に及んでいる。昭和 24 年度以降研究は主として山崎敏子技術員により分担され,33 年度よりは山本啓太助手がこれに加わった。

## 1. 薬液注入法の薬液に関する研究<sup>1~8)</sup> (昭和 24 年度~)

濡水止め、地盤固結の目的で行われる薬液注入法の 薬液についての研究を行い、2液をあらかじめ混合し て注入できる、水ガラス――アルミン酸ソーダ系の薬 液を見出し、これは現在までに各種土木工事に多くの 実績を上げている。さらに同系薬液の強度を上げる目 的で、薬液ないし水ガラスとセメント、消石灰、スラ ッグ等を混合した系について研究をつづけており、短 て反応条件の決定,装置材料の検討,廃硝酸の回収, 生成ニトロパラフィンの分離等の研究を行い,小規模 ニトロパラフィン製造装置の設計を完了した。ニトロ パラフィンの誘導体としてはヒドロキシア ミンの 合 成,アミノメチルプロパノールより誘導される界面活 性剤の合成を行った。このほかドデカンのような高級 パラフィンの液相ニトロ化を行い,好成績を収めるこ とができた。

### 10. テロメリゼーションに関する研究60~62)

高木助手,宮崎研究員と共に主としてエチレン,四塩化炭素のテロメル化の研究を行った.過酸化ベンゾイル,アゾピスイソブチロニトリルを反応開始剤として  $80\sim120^{\circ}$ C、 $100\sim180$ atm の反応条件で反応を実施し,テロマー( $CCl_3(C_2H_4)_nCl$ )を高収率で得た.その反応条件を種々検討し,半連続反応装置を完成し,工業化のための基礎研究を実施中である.また上記のテロマーより二塩基性酸, $\omega$ -アミノ脂肪酸, $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアミノ脂肪酸等の有用な有機合成中間体の合成に成功した.さらに一酸化炭素・エチレン・四塩化炭素の三成分系インターテロメリゼーション、プロピレン・四塩化炭素のテロメリゼーションを研究中である.このほか四塩化炭素・オクテン,四塩化炭素・スチレン,四塩化炭素・酢酸ピニルのテロメリゼーションを行い良好な成果を収めることができた.

註 (1)~(62) の報文は工業化学雑誌,有機合成化学協会誌,油化学協会誌,金属表面技術協会誌,色材協会誌,等に昭和24年~34年の間に発表したものであるが,紙面の関係上すべて省略する.

時間で固り、かつ強度の大きいものが色々見出されている(一部文部省科学試験研究費)・

## 2. 弗化物および弗硫酸塩ガラスの研究<sup>4~7)</sup>(昭和 26~30 年度)

低屈折率がラスとして弗化ベリリウム系のガラスについて研究し、とくにその吸湿性の改善につとめた結果、 $BeF_2-Na_3AlF_6-CaF_2$ 系などに実用性のあるガラスを見出した。また、弗硫酸塩系では屈折率は弗化物系より少し大きいが、ベリリウムを含まず、吸湿性の少ないうえに、分散率が小さいものもあり、光学用ガラスとして注目される。

## 3. ガラス化範囲とガラス構造について<sup>8~9)</sup> (昭和 28 年度~)

新種ガラス探究の基礎研究として,はじめ硼酸塩系,ついで珪酸塩,ゲルマネート,テルライト,バナデート系など,各種のガラス系について,入手可能な金属酸化物約 30 種類との組合せからなる。3成分系のガラス化範囲を調べ,さらにそれらの結果からガラス構造との関係を求め,一般的なガラス化条件を打出すことによって,今後のガラス組成の探究に指針を与えようとするものである。

4. テルライトガラスの研究<sup>10</sup> (昭 30~31 年度) TeO<sub>2</sub> を主体とするテルライト系ガラスについて, その高屈折率, 低融点性, 高誘電率などの特長ある性質について調べ, かたがたガラス化範囲の研究の一環とした(文部省科学研究費).

#### 5. 高鉛・蒼鉛系ガラスの研究(昭 32 年度)

主として硼酸塩系で、PbO,  $Bi_2O_3$ , CdO などの b 族金属酸化物が多く入り、テルライトガラス以上に高屈折率、高誘電率を示すので、それらの特性を調べ、 比重  $7\sim8$ , 屈折率  $2.2\sim2.4$ , 誘電率 30 程度のもの

### 発 表

- (1) 今岡: 水ガラス―アルミン酸ソーダ系薬液, 窯協, **59**, 497, 1951.
- (2) 今岡: 薬液注入法の薬液の研究, 生産研究, 4, 391, 1952.
- (3) 今岡: 薬液とセメント・消石灰, 窯協, 62, 703, 1954.
- (4) 今岡, 水沢: 弗化物ガラスの研究 (1), 窯協, 61, 13, 1953.
- (5) 今岡: 弗化物ガラスの研究 (2), 窯協, 62, 24, 1954.

## 中 村 研 究 室 (昭和 24 年度~)

助教授 中 村 亦 夫 天 然 高 分 子 化 学

この研究室では、デン粉質原料から出発する工業の うちアルコール発酵工業関係とデン粉糖工業関係を主 体として研究を進めて来た。この研究室は昭和 30 年 定年退職された故名挙教授友田冝孝先生の指導下に行 われて来たものである。

1. デン粉酸糖化発酵残渣の研究(昭和24~27年度) 甘藷デン粉を酸糖化して発酵させたときに、その糖化条件特に液量倍数で発酵収率が異なり、この原因として残糖量の変化が考えられた。当時固形ブドウ糖の苦味の素としてゲンチビオースが問題とされていた際でもあったので、糖化条件と非発酵性糖類の量的関係を求めるため、都築博士の提唱されたエムルシンによる分析法などを用いて研究した結果、液量倍数が小さくなると糖の反転生成物であるゲンチビオースやイソマルトースなどの非発酵性糖類の量が増大するが、その組成割合が一定であるなどを発見したり、つぎにこの分析をさらに進め、非発酵性糖分を分離定量するため当時 Wolfrom が提唱していたマグネソール・セリ

を得た.

**6. 硼酸ランタン系ガラスの研究**(昭 32 年度~) この系のガラスは高屈折率,低分散ガラスとして, 最近実用化されているものであるが,それらの研究の 基礎がはっきりしていない現状にかんがみ,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 系を中心に TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> などを含む多成分系のガラス化範囲を追求する とともに,組成と屈折率,分散率との関係を明らかに し,この系のガラスの光学的性質,またその可能な限 界を求めんとするものである.

#### 7. 低融点ガラスの研究(昭 33 年度~)

低融点ガラスは封着,接着用として用途は広いが, 更に電気絶縁材料として有機材料に代るものを目標に,テルライト,バナデート,硼酸,燐酸塩系など広い範囲にわたって,ガラスの脹係数,軟化点などを調べた。またその目的で自記記録式の熱膨脹計,回転粘度計を試作した(生研中間試験研究費).

#### 論 文

- (6) 今岡: 弗化物ガラスについて, 生産研究, 7, 14, 1955.
- (7) 今岡: フツ硫酸塩ガラスの研究, 工化, 61, 1120, 1958.
- (8) 今岡: ガラス化条件について,生産研究, 8, 291, 1956.
- (9) 今岡: a-族元素硼酸塩系のガラス化範囲, 生研報告, **6**, 4, 1957.
- (10) 今岡: テルライトガラスについて, 生産研究, 9, 505, 1957

ットによるカラムクロマトグラフィで分離試験を試み た.この方法は試料糖類を醋化する必要があるが,この 醋化の前処理としてイオン交換樹脂操作が提唱されて いたので早速使用してみた. しかし当時の樹脂は高価 で弱かったため手を焼いたものであった. 現在では飴 工場などで精製工程に使用されておるが、驚くべき進 歩である.(なお実験室でこの糖液の精製に強陰イオン 樹脂を使用すると問題の糖が吸着されてなくなり失敗 する事実があるが、この吸着関係を量的に最近研究し た2).) 余談にそれたが、とにかくこのクロマトグラフ ィで成分を分離して大体酵素法と同じ結果を得たと同 時に醋化したゲンチビオースの針状結晶を得ることに 成功した3). 最後にペーパクロマトグラフィによって 分析を試みたのであるが、流下法と二次元展開を行っ た結果、非発酵性糖類は大部分がゲンチビオースとイ ソマルトースであり、その外不明の糖のあることを確 認したが深く追究しなかったことは残念であったり、

2. 濃厚もろみの研究(昭和 25 年~33 年度)

アルコール工業で当時(昭和25年)は液体麴の問題が ペニシリン工業に刺戟されて取り上げられていたが、 この研究室では濃厚もろみの問題(アルコール発酵を 濃厚な状態で収率を下げずに行う方法)に取り組んだ のである. さて酸糖化発酵は 1. に述べた非発酵性糖 などの関係もあり単独に使用しては有利とは申せない が、もろみの粘度を低下させる程度に酸糖化を使用し て後、麴法など他の方法を折衷して行く方法が考えら れる. この実験室で行った結果としては熟生もろみの アルコール濃度 10% 程度に上げ収率も 90% 以上と いう良好な結果を得た5). これを基礎に 26, 27 年度 の本研究所の中間試験研究費と 26, 27, 28 年度の文 部省の試験研究費によりパイロットプラントを試作し て試験を行ったものである. さてこの試験で問題点は 蒸煮で,実験室では問題でなかったことであるが,原料 の濃度が高くなると加酸してはあっても回分法では蒸 煮ができない. それでわれわれは間接加熱による連続 蒸煮機を考案してこの難点を切り抜けることに成功し て、アルコール濃度 10% 程度の熟生もろみを得るこ とができた、近年はアルコール工場でも連続化の機運 があり,大工場では高温短時間の連続蒸煮機が使用さ れ始めたが、この連続蒸煮機は構造が簡単で低圧用で あるため小工場用として役立つものと確信する6~7).

3. 結晶ブドウ糖用連続糖化装置(昭和33年度~) 上記の中間試験の原料は切干甘藷の粉末 であった

## 発 表

- (1) デン粉酸糖化残渣の研究(第1報),工化,54,1.
- (2) イオン交換樹脂による糖類の収着,工化,61,9.
- (3) デン粉酸糖化残渣の研究(第2報), 工化, 54, 11.
- (4) " (第3報), 工化, 55, 4.
- (5) 濃厚醪の研究(第1報), 醱協, 12, 6.
- (6) "(第2報), 酸協, 12, 8.
- (7) "(第3報), 醱協, 16, 3.

## 山 辺 研 究 室 (昭和 24 年度~)

助教授 山 辺 武 郎 無機工業化学

#### 1. イオン交換に関する研究

本研究の目的はイオン交換の基礎的研究とその無機工業化学への応用で、とくにイオン交換平衡の基礎理論を解明し、その実験式を導き、応用においては海水利用に重点をおいた。初め無機交換体であるゼオライトの製造と性質とについて研究を行ったが、ついでイオン交換樹脂におけるイオン交換平衡の研究とイオン交換樹脂を用いた海水利用の研究にうつり、今日ではさらにイオン交換膜による海水の脱塩と濃縮による海水の用水化および製塩等を目的として、イオン交換膜

が、この連続蒸煮機でデン粉を酸糖化する試験を行ったところよい結果を得た。ただ加熱管だけで保温管がないため能率が低い。さて最近は結晶ブドウ糖の量産が叫ばれており、その関係もあって文部省の試験研究費の補助を得たので新らしく糖化装置を試作した。この装置の特徴は間接加熱方式の加熱管も保温管よりなる糖化管も共に縦型にしたこと、糖化管は原液が静かな層流をなして通過するよう太い径にしたことである。今のところ非常によい結果が出ているので8)、最終製品までの一貫作業を試みたいと希望している。

#### 4. デン粉糖製品の色の問題 (昭和 33 年度~)

この問題は主として吉弘芳郎助手が行って来たものである. デン粉糖製品の色にはメラノイジン反応が関連することが知られているが,根本的には不明な点が多い. さて水飴はイオン交換樹脂を通して精製したものは長時間を経ても飴色がでてこない事実があるが,この問題でまず窒素含量と色の関係をネスラー液による比色法により研究した。 その後アゾトメトリによる方法で微量窒素を追究した.最近では色の原因とされている H.M.F. (オキシメチル・フルフラール)に着目して,まずその簡易定量法を発明した10~11). この定量法によって H.M.F の量を定量しつつ,H.M.F の発色状態,酸液におけるグルコースの発色と H.M.F 生成量の関係など詳細に研究を進めている12).

#### 論 文

- (8) 日本化学会年会, 1959.4.
- (9) 水飴の色に関する研究,工化,56,8.
- (10) ベンジジンによるブドウ糖液中の H.M.F. の比色定量, 工化, **61**, 8.
- (11) 着色ブドウ糖液中の H.M.F.の比色定量, 工化, 62, 2.
- (12) 日本化学会年会, 1959. 4.

の試作とそのイオン交換平衡、膜電位等の基礎研究より、イオン交換膜のイオン透過性の研究に進展している。

以上の研究においてとくに成果のあったものはイオン交換平衡の基礎的研究<sup>1,2)</sup>で、 学界に多大の貢献のあったものと信じる. 応用研究としては陰イオン交換樹脂を用いた海水の軟化等<sup>3)</sup> は興味のあるものであるが、とくに大きな工業的意味はないようである.

イオン交換についてはイオン  $\mathbf{A}$  とイオン  $\mathbf{B}$  との 交換平衡において

$$\frac{(a_{BR})n_A \cdot (a_{AS})n_B}{(a_{BS})n_A \cdot (a_{AR})n_B} = K \tag{1}$$

となる. ただし、K は定数、 $a_{AR}$ ,  $a_{BR}$  はそれぞれ樹脂のイオン A, イオン B の活量、 $a_{AS}$ ,  $a_{BS}$  はそれぞれ溶液のイオン A, イオン B の活量、 $n_A$ ,  $n_B$  はそれぞれイオン A, イオン B の原子価である. (1) 式は良く知られた関係であるが、これについて次のような検討を行って数多くの成果を得た.

まず、(1) 式の関係は質量作用法則およびドナン膜平衡の両者を基礎として見掛上同一の式として得られるが、質量作用法則より導いた場合は、 $a_{AR}$ 、 $a_{BR}$  はそれぞれ樹脂内の高分子イオンを中和する対イオンのみについて考えているが、ドナン膜平衡より導いた場合は、 $a_{AR}$ 、 $a_{BR}$  は樹脂相のイオン全部について考えており、ドナン浸透により樹脂相に入ったイオン(陽イオンと陰イオン)も含めて考慮すべき点を明らかにし、実験値の上からはドナン膜平衡により、イオンが樹脂相と外部溶液相に分配されると考えた方が、結果が合理的であることを確かめた.

まずパラメータとして L=W/R (ただし W は水の量, R は樹脂母体の量) を導入し, L 一定の下にイオン交換平衡は

$$\log P_B = \log K + n \log P_A \tag{2}$$

なる実験式が成立する. ただし  $P_A$ ,  $P_B$  はそれぞれイオン A とイオン B の樹脂相内の量と外部溶液相内の量の比, K, n は定数である.(2) 式は1 価-1 価, 1 価-2 価のイオン交換平衡でよく実験値を満足した.

つぎにドナン膜平衡より等原子価の平衡に対し

#### 発 表

- (1) T. Yamabe, 生研報告, 6, 1, 1956.
- (2) 山辺, 化学の領域, 11, 7, 500, 1957.

$$Z_A/Z_B = N_{AS}/N_{BS} \tag{3}$$

が成立する. ただし  $Z_A$ ,  $Z_B$  はそれぞれ系内のイオン A, イオン B の総当量数,  $N_{AS}$ ,  $N_{BS}$  はそれぞれイオン A, イオン B の外部溶液相における規定濃度である. (3) 式は  $N_a$  イオンと H イオンの交換平衡のように簡単な場合はまことによく実験値を満足した.

また同じくドナン膜平衡より各イオンの分配係数  $(=N_{AR}/N_{AS}$ 等)を求め、その間にも(2)式と同様な関係の成立することを確かめた.

最後に一般的にイオン交換平衡の変数として

$$\Lambda_A = \frac{Z_A - W N_{AS}}{Z_A}, \quad \Lambda_B = \frac{Z_B - W N_{BS}}{Z_B} \qquad (4)$$

を考えた.式の記号は上に説明する通りであるが、Wはほぼ水の量に等しいと考えられるパラメータである.(4)の変数が完全に平衡を一義的に決定しうるものであるかどうかはまだ疑問があるが、少なくとも今提案せられている変数に対しては有力であるということができる。また(4)式の変数を用いイオン交換平衡は近似的に

$$\left(\frac{\Lambda_B}{1-\Lambda_B}\right)^{n_A} = f \cdot \left(\frac{\Lambda_A}{1-\Lambda_A}\right)^{n_B} \tag{5}$$

で表わされる。 ただし f は定数で、他の記号は上に のべる通りである。

陰イオン交換樹脂による海水の軟化は重炭酸イオン 形の強塩基性陰イオン交換樹脂を用い沈澱法により

$$2RHCO_3 + Ca^{++} + 2Cl^{--}$$

 $=\!2RCI\!+\!CaCO_3\downarrow +\!CO_2\!+\!H_2O$ 

の式でソーダを用いることなく軟化できる.

### 論文

(3) 山辺, 生産研究, 7, 10, 237, 1955.

### ——冶 金 学 関 係——

## 金森研究室(昭和 24 年度~)

教 授 金 森 九 郎 鉄鋼製練工学

(a) わが国製鉄業の根本問題である原料難を解決するためには、空気による製錬法を適用して、未利用粗悪資源を活用すべきであると考え、昭和 24 年以来高炉湯溜における特殊吹精法の研究を行ってきた。この間多数の研究者および学生と共に、まず当所内において高硫黄原料の処理に関する予備実験、次いで八幡製鉄 K K 技術研究所 3 トン試験高炉において、中間工業化試験を行って、所期の目的を達成することができた。

さらにこの試験の過程において、湯溜吹精法によるラテライト鉱石処理の可能性を見出したので、この問題を基礎、実際の両面から究明するため、当所内に 150 kW 高間波電気炉、1トン試験高炉および付帯設備を建設し、昭和 30 年以来8次に及ぶ操業を行った。これによってラテライト鉱を処理する一つの方向およびその具体策を明らかにし、同時に粉体を使用する精錬法、精錬過程における温度調節法など新らしい研究分

野を開拓した. なおラテライト処理試験が一段落した 後は,高アルミナ鉱、高チタン鉱、高硫黄コークスの 処理に関する研究を行った.

(b) 金森教授は昭和 33 年 6 月, ベルギーにおいて 開かれた国際製鉄会議に日本学術会議代表として出席 した. また同年 11 月, 毎日奨励金を受賞した.

#### 特許

- 1. 竪型製鉄炉々底湯溜りにおける特殊吹精法 (特 193608 号)
- 整型製鉄炉における熔銑の温度調節法 (昭 31-9005)
  - 竪型製鉄炉における熔銑成分の調**整**法 (昭 **31—7010**)
- 4. 粉体圧入噴射による熔融金属の迅速精錬法 研究業績
- 1. **熔鉱炉湯溜吹精の予備実験**<sup>1)</sup> (昭和 24~25 年 度)

湯溜の機能が高炉に類似しているキュポラ(150kg/hr)によって、湯溜内熔銑中に  $O_2$  を吹き込み、 Siの酸化による温度上昇と強塩基性滓の形成,したがって脱硫の促進が実現可能であるか否かを調べ,この可能性を確かめた(試験研究費).

**2. 熔鉱炉湯溜吹精に関する試験<sup>2,3)</sup>** (昭和 26~27 年度)

昭和 26, 27 年度は八幡製鉄 3 トン試験高炉において、1 の結果を確かめる試験を行った。まず 26 年度には S 約 2.2% を含む鉱石を約 35% 配合し、普通操業では銃中S が 0.1% 以上となる条件において、塩

#### 発 表

- (1) 金森研究室: 熔鉱炉炉底吹精の予備実験, 生産研究, 5, 10, 226~229.
- (2) 金森,館、中根、和泉沢:熔鉱炉炉底吹精にかんする試験報告,鉄と鋼,40,7,665~675.

#### **江上研究室**(昭和24年度~)

# 教授 江 上 一 郎 非 鉄 製 錬 工 学

非鉄金属の電解製錬特にマグネシウムの電解製錬法 について、新らしい立場より検討を加えるため、電解 温度、電解電圧、電解浴組成等の電解に及ぼす影響を 基礎的に研究し、さらに中間規模の試験を行って工業 化に関する基礎資料を得た。これらの研究結果より電 解製錬法を発展せしめ、特殊陽極による電解製錬法の 研究に至り、マグネシウム、チタニウム等に関する新 らしい製錬法の研究を行った。

1. マグネシウム電解製錬の基礎的研究(昭和 23

基度を 1.5 以上とし、 1出 間隔内に 5 分程度吹精して、湯溜温度を 1400~1500°C 間に保定すれば、[S]を 0.01~0.03% に低下させうることを認めた、次に昭和 27 年度には湯溜からの銑、滓試料の汲上、石灰石粉その他差物粉の吹込などの手段により、熔銑成分および温度を迅速に調節することができた。また含 Cr 鉱石を装入した場合、湯溜内熔銑を低温で酸化すれば脱 Cr が可能であることを確かめた(一部試験研究費)。

- 3. 熔銑の脱 Cr に関する基礎実験(昭和 29 年度) 150kW 高周波電気炉で Cr 約 1% を含む銑鉄を熔解し、 $O_2$  と水とを吹込んで若干の温度水準において恒温酸化を行い、C, Si, Mn, Cr などの挙動を調べた。この結果脱 C を可及的に抑制して,Cr を除去するためには,熔銑温度を初期 Si% の多少に応じて,1350~1400°C 以下に抑えて,Si を速かに tr まで低下させる必要があること, および初期 Mn% の許容上限が  $0.7\sim0.8\%$  であることなどを確かめた.
  - 4. 1トン試験高炉による脱 Cr 試験<sup>4)</sup> (昭和 30 ~32 年度)

3. により求められた脱 Cr の諸条件を 1 トン高炉の湯溜で実現する試験を行った。ただしこの場合冷却剤としては水の外に鉄鉱石粉を使用して両者を 比較し,また脱 Cr に伴なう復硫の対策を検討した。これにより  $O_2$  富化空気吹精一鉱石吹込一  $O_2$  富化空気吹精一手e-Mn を主とする脱酸,脱硫剤吹込という操作方式により,脱 Cr と復硫防止の両者を同時に解決しうることがわかった。

#### 論 文

- (3) 金森, 館, 中根, 和泉沢: 高炉湯溜吹精法に関する研究, 生 研報告, 4, 4,
- (4) 金森, 館, 中根, 和泉沢, 出崎, 崔: 1 トン試験高炉の操業 について, 生研報告, 6, 7.

#### ~25 年度)

熔融 MgCl<sub>2</sub> を電解して Mg を製錬する場合の電解 条件が電流効率,電力効率等に及ぼす影響を検討した ものである.すなわち MgCl<sub>2</sub> を主体とした電解浴を 用い,電解温度,電流密度,電解浴組成,或は CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> 等の添加等の影響を検討して, Mg 電解製錬に 関する基礎的な結果を得た(一部文部省科学研究費).

 熔融塩の電気的性質に関する研究<sup>1)</sup> (昭和 24 ~25 年度) Mg 電解製錬に使用する電解浴の電導度を測定し、 その浴組成および温度による変化をしらべ、その電導 機構並に電解に及ぼす影響を検討しようとした。

すなわち  $MgCl_2$  を主体とし、それに  $NaCl, CaCl_2$ 、 KCl を添加して、各単塩および二元、三元系の各種組成について  $850^{\circ}$ C よりその凝固点までの 電導度を測定した。これによって添加成分の影響、電導度の温度係数等についてしらべ、電導度と状態図との関係を明らかにすることができた(一部文部省科学研究費).

### 3. マグネシウム電解浴の迅速分析に関する研究<sup>2)</sup> (昭和 28~31 年度)

従来の分析法によっては電解浴の組成を速かに知る 事ができないので適確に炉況を判断することができな い憾みがあった. 従って本研究においては MgCl<sub>2</sub> を 主成分とする Mg 電解浴の各成分を 正確に 且迅速に 定量する方法について検討を加えた.

本研究においては Dotite 試薬を用いて試料中の Mg および Ca 硬度を測定して、MgCl2、CaCl2、NaCl を定量するもので、基礎的研究の結果充分実用し得ることが判ったので、これを電解に適用した結果、適確に炉況を判断することができて電解操業上に非常に有益な結果がもたらされた。

## 4. 特殊陽極を用いるマグネシウムの連続電解に関する研究<sup>3)</sup> (昭和 26 年度~)

 $MgCl_2$  の電解によって Mg を製錬する場合, 陽極に発生する  $Cl_2$  は高温且発生機であることに着目し、陽極をこれと反応し得る物質例えば (MgO+C) にて作れば、生成  $Cl_2$  は直ちに利用され、陽極に生成した

#### 発 表

- (1) 江上, 細田: MgCl<sub>2</sub> を主体とせる混合塩の状態図およびその溶融状態における電導度について, 軽金属, **29**, 2, 1952.
- (2) 江上,細田:マグネシウム電解溶の迅速分析法,生産研究.

MgCl<sub>2</sub> は直ちに浴中に入り極く少量の MgCl<sub>2</sub> を補給するのみにて,連続的に電解を続行することができる. かくの如く金属酸化物を含む電極を研究し,これを利用することによつて,新らしい電解製錬法を確立しようとしたものである.

MgO とコークス,黒鉛等の炭素質並にピッチ,タール等の結合剤を約 150°C にて混捏し,電極型に入れて加圧成型後,850°C にて焼成して作製した各種の試験片の電気抵抗,機械的性質を測定し,MgO の量,炭素質および結合剤の種類に依る変化を検討した結果,結論としてはこのような特殊電極が電極として十分使用し得ることが判った.従ってこの特殊電極をMg 電解に陽極として使用し,陽極の反応率,電流効率等について検討を加えた.さらにこれを中間規模の電解に応用し,連続電解法,炉の構造,廃ガス処理等の問題にも検討を加えた結果,従来法に比して工業上有利な結論が得られた.本研究は,なお続行中である(昭和 26 年本所中間試験研究費,文部省科学研究費,受託研究費).

**5. チタニウムの製錬に関する研究**(昭和32年度~) 上述の電極を Ti 製錬に適用し, Ti の新らしい製 錬法を確立しようとするものである.

TiOを含む種々の組成の電極を作製し、その電極としての諸性質を研究し、またこれを陽極として MgCl<sub>2</sub> の電解に使用した場合の陽極反応率、陽極生成物の採取、等の問題を検討すると共に、その電解槽の構造、熱平衡、金属の採取法等の事項について現在研究を進めている。

#### 論 文

- 8, 1, 1956.
- (3) 江上, 細田: 特殊陽極を用いるマグネシウムの電解製錬, 生 産研究, 10, 4, 1958.

### 加藤研究室(昭和 24 年度~)

助教授 加 藤 正 夫 金属加工学·合金学·放射性同位元素工学

非鉄合金の基礎的研究ならびにその製造・加工・熱処理などの研究を行っている。今日まで取扱われた合金の種類を大別すれば,アルミニウム合金・鉛合金・亜鉛合金および銅合金である。一方昭和 24 年以来放射性同位元素(以下 RI と略称する)を応用する研究も行われ,逐年 RI 実験室を整備し,金属関係にとどまらず化学・電気・土木・機械など広い分野に及ぶ数多くの研究を行い,わが国における RI の工業的応用の指導的役割を果してきた。これらの研究は西川精一助手・中村康治技官・武谷清昭研究員・佐々木吉方研

究生・小林昌敏助手・佐藤乙丸研究生その他の人々の 分担によって遂行された。

この間, 亜鉛合金の研究によって工学博士の学位を 授与され(昭和 27 年 7 月), ヒドロナリウム系耐食性 鋳物用合金の研究に対して軽金属協会軽金属賞ならび に日刊工業新聞技術賞を受け(昭和 29 年 11 月 11 日),第1回原子力国際会議(ジュネーブ)に日本代表 団顧問として出席し論文2通を発表し, ひきつづきドイツおよびイギリスの金属学会に出席し約3カ月にわ たり欧米各国の原子力ならびに金属に関する学術視察 を行った (昭和 30 年 8 月 $\sim$ 10 月). また刊行した著書は次のとおりである.

◇加工冶金学(上・下巻)(G. ザックス著, Practical Metallurgy の訳書), 昭和 25 年, コロナ社.

◇アルミニウム, 昭和 29 年, 岩波書店.

◇軽金属建築ハンドブック(共著), 昭和 30 年, 軽金 属協会.

◇アルミニウム合金鋳物(共著), 昭和 33 年, 軽金属協会.

◇金属便覧(第7章亜鉛合金), 昭和 27 年, 丸善.

◇機械工学便覧(第5編, 第3章), 昭和 26 年(33 年 改訂), 日本機械学会.

◇ ラジオアイソトープ実験技術, 第Ⅱ集 (第6章・第6節), 昭和 31 年, 南江堂.

◇ ラジオアイソトープ実験技術, 第Ⅲ集(第1章), 昭和 32年, 南江堂.

◇原子力工学講座,第4巻 (RI の工業への応用),昭 和32年,共立社.

◇原子力工学講座 (第1編・第3章),昭和 32 年, 溶接協会.

1. 時効硬化性鉛合金の研究<sup>1)</sup> (昭和 23~25 年度 および昭和 29 年度~)

協同研究者の西川助教授の記述を参照.

 ダイカスト用亜鉛合金に関する研究<sup>2,3)</sup> (昭和 23~26 年度)

Zn-Al-Mg 3 元系合金のダイカスト用として可能な範囲の Al 含有量の全域にわたって合金の耐食性と機械的諸性質におよぼす不純物と Mg の複合の影響をしらべることによって Mg と地金純度との相関関係を明らかにした。この場合 Zn-Al の共析分解と同時に $Mg_2Zn_{11}$  を硬化要素とする折出硬化が起る機構を明らかにした。また Zn 合金溶例と鉄合金との反応機構も詳細にしらべ Zn 合金溶解法の指針も与えた(学位論文)(一部文部省科学試験研究費)

アルミニウム合金のフ食と防食に関する研究<sup>4</sup>
 (昭和 26~28 年度)

代表的 Al 合金の耐食性試験とその防食法としての下地処理プライマーの研究を行い,エッチングプライマーの試作に成功し,さらに異種金属との接触フ食とその防止法を研究して新しい絶縁ペーストを作った(一部文部省試験研究).

**4. 鋳物用 Al-Mg 合金の研究<sup>6~8)</sup> (昭和 26~32** 年度)

協同研究者の中村技官の記述を参照(軽金属協会軽金属賞ならびに日刊工業新聞技術賞受賞)(一部文部省試験研究).

**5.** 時効硬化性 **Al-Mg-Si 3** 元合金の研究<sup>9)</sup> (昭和 27~31 年度)

耐食性よくかつ強度の高いこの系統の合金の諸添加元素,不純物元素および熱処理の耐食性と強度におよばす複合の影響とをしらべ,63S,53S,61S,A51Sなどの合金の成分元素の作用,その含有量の限界値および最適値を確認した。

6. アルミニウム箔粉製造に関する研究<sup>10)</sup> (昭和26 ~30 年度)

協同研究者の原助教授の記述を参照(受託研究費).

7. アルミニウムのロールボンディングの基礎研究 <sup>11)</sup> (昭和 32 年度)

cold welding に低温の熱処理を加え,自己拡散作用を行わせて接着力を改善したことが特徴である。なお協同研究者の中村技官の記述を参照。

8. **Co-60 を含む医療用放射性合金針および板の試** 作<sup>12,13)</sup> (昭和 24~25 年度)

わが国に最初にアメリカから入荷した人工 RI Co-60, 40mc を用いて,放射性の Ni-Fe-Co 合金を作り,これを治療用の針・板に形成加工し,はじめてラジウムに代わる Co-60 の臨床実験データが得られ, ラジウムと同等の効果のあることが確認された。東大医学部中泉,宮川両教授らとの協同研究である(当研究所中間試験研究費,文部省科学研究費)

9. オートラジオグラフィによる合金の研究<sup>14~16)</sup> (昭和 27 年度~)

RI を合金させてそのオートラジオグラフを撮ると 顕微鏡では不明な合金の構造を知ることができる。こ の方法により、黄銅中の Zn の粒内偏析、アルミニウ ム中の Fe の分布を種々の加工・熱処理状態において しらべ新らしい知見を得た(一部文部省 RI 経費).

10. Ag-110m を用いた銅電解精錬における銀の挙動に関する研究<sup>17</sup>~<sup>21</sup>) (昭和 28~30 年度)

溶液放射能の計測の基礎研究を完了し、この手法を応用して電解浴中の AgCl の溶解度の変化の精密測定を行い、さらに銅電解精錬における陽極銅中の Ag の 微量追跡に成功し、かつ電解質中の Ag 濃度が 10-6 mgAg/l において電位平衡点に達することが理論値と合致することを実証した(受託研究).

11. 放射性ガラス砂を用いた漂砂の追跡実験<sup>22~25)</sup> (昭和 29 年度~)

沿岸漂砂の動態を確実に観測する方法を放射性追跡の方法によって世界ではじめて確立した。これを最初に北海道苫小牧工業港の建設に関して試み、追跡体の製造法、水中計測器、計測方法など新らしい技術を創始した。第1回ジュネーブ会議に日本における工業利

用の代表論文として提出し、第2回ジュネーブ会議に 研究展示を行った. この方法は愛知県伊良湖岬港の建 設に際しても応用され極めて有効なデータを得た (受 託研究).

### 12. 放射追跡子によるエンジン磨耗の研究26) (昭和 32~33 年度)

放射化の方法によりピストンリングに放射能を与え て磨耗試験を行う研究であって、最初に重水素核によ り,次に JRR-1 原子炉の熱中性子によって行い,そ れぞれの場合の測定精度を確かめた(受託研究費).

## 13. Tm-170 を用いた軽合金の r 線ラジオグラフ ィの研究27~29) (昭和 31 年度~)

Tm-170 の放射する低エネルギ  $\gamma$  線による軽合金 のラジオグラフィの有効なことは理論的に明らかであ

#### 論

- (1) 加藤, 西川: 生産研究, 3, 10. 1951, 383, その他.
- (2) 加藤: 生研報告, 1, 9, 1951.3.
- (3) 加藤: 今井教授記念論文集, 1958, 115, (寄稿時期は 1954, 1)
- (4) 加藤, 中村: 軽金属, 2, (1952-Ⅱ) 22.
- (5) 加藤, 中村, 塩田, 蜂谷: 軽金属, 6, 1953-Ⅱ, 71.
- ·(6) 加藤, 中村: 軽金属, 4, 1953, 109, 9, 1953, 92, 11, 1954, 58, 17, 1955, 63, 21, 1956, 73,
- (7) Kato, Nakamura: Aluminium, 33 3, 1957, 152.
- (8) 加藤, 中村: 生研報告, 6, 5, 1957.
- (9) 加藤, 佐々木: 軽金属, 6, 1953, 56, 14, 1955, 32.
- (10) 加藤, 原: 受託研究報告, 第1報, 1951, 第2報, 1952, 第 3報, 1953, 第4報, 1954, 第5報, 1955.
- (11) 加藤, 中村, 宇井: 生産研究, 9, 10, 1957, 361.
- (12) 加藤: 日本医学放射線学会誌, 1, 3, 1951.1.
- (13) 加藤: 生産研究, 3, 12, 1951, 463.
- (14) 加藤: 生産研究, 6, 10, 1954, 261.
- (15) 加藤, 小林: 日本金属学会誌, 19, 10, 1955, 616.
- (16) 加藤: アイソトープ実験技術, 第2集, 第6章, 南江堂 1956.11.
- (17) 加藤, 武谷: 生産研究, 6, 2, 1954, 34.
- (18) 加藤, 武谷: 日本金属学会誌, 18, 6, 1954, 382.

## 松 下 研 究 室 (昭和 24 年度~)

助教授 松 下 幸 雄 鉄鋼製練工学

## 1. 溶融スラグの物性並びに反応性に関する研究 (昭和 24~32 年度)

銑鉄および製鋼にあずかるスラグを基礎的に研究す るため、まず二および三元系の基本スラグにつき電気 伝導度,粘度,表面張力などを調べ,また種々の方法 で電解することによってイオン的挙動を明らかにし た. ついで、酸および塩基性成分、さらに中性成分の 意義を電気化学的な方法で明確にし、この理論を実用 スラグに発展させた(一部文部省科学研究費および受 託研究費).

#### 発 表 文

(1) 製鋼における鋼滓のイオン的挙動について, 鉄と鋼, 37, 11,

るが,これを実用に供するための各フイルムに対する 露出線図・欠陥判別度曲線などを作り、さらに溶接部 の検査への応用も試みている(一部受託研究).

## 14. 原子炉用 Al 合金材料に関する研究30) (昭和 32 年度~)

高純度の水に対しては特に温度が高くなると従来知 られているフ食とは異った反応を示す. そこで各種の Al 合金に対して温度・溶質・pH・流速などの影響を 詳細にしらべて合金の改良・原子炉の操作条件をきめ る研究を行っている(原子力平和利用受託研究).

### 15. 鋳物用 Al 合金の標準性質の測定<sup>31)</sup> (昭和 32 ~33 年度)

協同研究者の中村技官の記述参照(受託研究).

#### 文

- (19) 加藤, 武谷, 山本: 電気化学, 23, 9, 1955, 441.
- (20) 加藤, 武谷, 佐々木: 電気化学, 24, 4, 1956, 156.
- (21) Kato: Proc. of International Conf. in Geneva, 15, 1955, 167,
- (22) Kato, Inose, Sato: Proc. of International Conf. in Geneva, 15, 1955, 211,
- (23) 加藤, 猪瀬, 佐藤: 第1回日本アイソトープ会議論文集, 1956, 89,
- (24) 加藤, 猪瀬, 佐藤: 生産研究, 9, 1, 1957, 14.
- (25) 愛知県土木部:渥美半島海岸調査報告書―伊良湖港の漂砂に ついて, 1958, 3, 104.
- (26) 加藤, 津田野, 高井, 梅原: 第2回日本アイソトープ会議論 文集, 1958, 88.
- (27) 加藤, 小林, 関: 第2回アイソトープ会議論文集, 1958, 59
- (28) 加藤, 小林, 前田: 溶接協会原子力平和利用研究委員会報告 1959, 3.
- (29) Kato, et. al.: Paper/1347, submitted in 2nd International Conf. in Geneva, 1958, 9.
- (30) 加藤: 原子炉用 Al 合金の研究委員会中間総合報告, 日本金 属学会講演会発表, 1959, 4.
- (31) 軽金属協会,アルミニウム合金鋳物委員会報告,1958,3.

### **2.** 鉄鋼製錬反応の速度論的研究(昭和 33 年度)

製銑および製鋼における溶鉄、溶融スラグおよび雰 囲気間の反応進行を実験的に明確ならしめるため,溶 鉄~5kg の溶解設備を作製し、これに種々の付帯設備 を設けた他,この準備段階として~1/2kg の規模で銑 鉄の脱硫速度を研究した.

なお上記の研究に対し、日本鉄鋼協会賞(昭和 28 年4月),日本金属学会功績賞(昭和33年4月)を受 けた(中間試験研究費).

1951.

- (2) 製鋼反応理論の進展と現場作業への寄与,鉄と鋼 39,6, 1953.
- (3) 溶融スラグの物性並びに反応性に関する研究,生研報告,3,4,1953,
- (4) 含クロム高炉スラグの特性, 鉄と鋼, 42, 10, 1956.
- (5) On the Construction and the Behavior of Constituents in the Molten Slag of the Fundamental System, 生研報告, 7, 4 1958.

## 久 松 研 究 室 (昭和 24 年度~昭和 30 年度)

助教授 久 松 敬 弘 非鉄金属製錬工学

金属電気化学の立場から電気冶金学,金属表面処理, 腐食および防食の研究を行った. 久松助教授が昭和 29 年度は工学部を兼務, 30 年度は工学部に配置換え を命ぜられ,生研を兼務した. 24~30 年度の間鈴木 鉄也技術員が研究に協力した.

1. 鉄の陽極防食に関する研究<sup>1)</sup> (昭和 24~25 年 度)

鉄鋼系耐食材料の基本となる不働態の本性に関した 基礎研究であって,鉄の陽極不働態について種々の新 しい知見を得た.

2. メッキの耐食性に関する研究<sup>2)</sup> (昭和 25~27 年度)

鉄鋼または黄銅素地に対するメッキの耐食性について, 主としてその厚さ測定についての研究を行った.

3. 腐食における局部電池に関する研究3)(昭和 27

#### 発 表

- (1) 鉄の陽極酸化被膜 (第 1, 2, 3 報): 金属表面技術, **2**, 1, 15, 5/6, 15, 18, 1951.
  - ・鉄の陽極酸化不働態におよぼす磁場および音場の影響: 日本金 属学会誌, 16, 194, 1952.
- (2) ・陽極溶解法によるメッキ厚さ測定法: 金属表面技術, 2, 3/4, 25, 1951.
  - ・電磁型メッキ厚さ測定法: 非破壊試験, 3, 3, 53, 1954.
- 低温溶融塩浴によるアルミ電着:金属表面技術, 4, 95, 1953.
- (3) ・局部電池分極曲線の測定による鉄鋼酸洗の有機抑制剤の作用に関する研究:日本金属学会誌, 17, 149, 1953.
  - 鉄鋼酸洗における有機抑制剤の挙動:防食技術資料,2,54,1953。

### 中村(康)研究室(昭和24年度~)

技官 中村 康治金属加工学

金属加工に関する研究を第二工学部時代の大日方研究室のあとを受け加藤助教授とともに研究を行ってきた。研究の実施に技術員宇井正泰が従事してきた。昭和 33年1月に中村技官は原子燃料公社に転出し,以後は生研の非常勤研究員となっている。

1. 鋳物用 アルミニウム-マグネシウム 合金の研究 1~4) (昭 和 27~33 年 度) 加藤助教授と 共同研究

鋳物用アルミニウムーマグネシウム合金は耐食性が

#### ~29 年度)

鉄鋼業において重要な位置をしめながら、比較的研究の進んでいない酸洗作業の条件における局部電池の 挙動をしらべ、酸洗の基礎的問題を明らかにした.

4. 電気防食(陰極防食)に関する研究<sup>4)</sup>(昭和 28 ~ 30 年度)

電気防食の基礎研究を行うとともに,新しい流電陽 極材料として表面をアマルガム化して活性にしたアル ミニウムを開発し,現場試験を行った.

5. 亜鉛電解製錬における亜鉛電極の電気化学的挙動<sup>5</sup>) (昭和 28~29 年度)

亜鉛のような活性な金属を強酸性の電解液から電着 させて採取するときは再溶解などの微妙な問題をおこ す.これを統一的にとりあつかったものである.

#### 論 文

- (4) 流電陽極による完全陰極防食の範囲: 防食技術, 3, 25, 1954.
  - ・アマルガメーテッドアルミニウムの流電陽極特性: 生産研究,▼42, 256, 1955.
  - Boosting Anode としてのアマルガメーテッド・アルミニウム
    陽極: 防食技術, 5, 250, 1956.
  - ・海水タンクの陰極防食 (第 1, 2, 3, 4 報): 防食技術, 5, 259, 1956; 6, 40, 210, 214, 1957.
- (5) 亜鉛電錬における陰極亜鉛の腐食: 生産研究, 6, 103, 1954・硫酸―硫酸亜鉛溶液中における亜鉛の電気化学的挙動: 電気化学, 27, 130, 1959.

良好で、機械的性質もすぐれ、とくにじん性の高いのがその特徴であるが、化学的活性なマグネシウムを多量に含むので製造上の困難が多い。JIS H 5202 AC T Aおよび 7B合金について溶解鋳造上の条件を求め、主成分マグネシウムおよびケイ素、鉄などの不純物の影響を明らかにし、7B については熱処理上の問題を金属学的に追究した。この結果は規格制定上の参考ともなり、各鋳物製造工場における指針を与えるものであった。本研究によって加藤助教授とともに軽金属協

会軽金属賞と日刊工業新聞技術賞を受賞した (1954, 11).

2. アルミニウム合金の腐食および防食に関する研究5)・6) (昭和 26~28 年度) 加藤助教授と 共同研究.

アルミニウム合金の一般的利用に関連してその使用 上とくに問題になる異種金属との接触腐食の防止および塗装防食に関することを軽金属協会の船舶用軽金属 委員会における共同研究の一環として研究した。この 研究の一部には故増野教授,浅原助教授(当時)および関西ペイント東京研究所の協力があった。

異種金属の接触腐食の防止には接触面に亜鉛または カドミウムの板を挟んで電気化学的に防食すること, および接触面に絶縁ペーストを塗装することが有効で あることを示し,このための塗料を試作した.

3. アルミニウム合金鋳物の標準性質の測定に関する研究<sup>7),8)</sup> (昭和 31~32 年度) 加藤 助教授と共同研究.

アルミニウム合金鋳物の一般的水準の向上と使用者の便のために通産省研究補助金を得てアルミニウム鋳物委員会において各大学・研究所と協同研究を行い、その幹事として総括に努力した。これには国内のアルミニウム合金鋳物メーカー 17 社が参加し、約4.5 ト

#### 発 表

- (1) 加藤, 中村: 鋳物用アルミニウム合金に関する研究, 第1~5 報, 軽金属, 4, 1952, 109, 9, 1953, 92, 11, 1954, 58, 17, 1955, 63, 21, 1956, 73,
- (2) 中村: 鋳物用アルミニウム合金に関する研究, 第6報, 軽金属, 24, 83, 1958.
- (3) 加藤, 中村: 鋳物用アルミニウム―マグネシウム合金に関する研究, 生研報告, 6, 5, 1957.
- (4) M. Kato, Y. Nakamura: Aluminium, 33, 3, 152, 1957.
- (5) 加藤, 中村: アルミニウム合金の異種金属との接触腐食とその防止, 軽金属, 2, 1952-Ⅱ, 22.
- (6) 加藤,中村,塩田,蜂谷:アルミニウム合金の異種金属との

### 西川研究室(昭和24年度~)

助教授 西 川 精 一 金属材料学

金属材料の金相学的基礎研究を行っている. 現在までは非鉄材料関係の研究が主体になっている. 初期の研究は加藤研究室との共同の下で行われた場合が多い.

1. アルカリ, アルカリ土類を含む鉛軸受合金の研究<sup>1)</sup> (昭和 24~26 年度)

本研究は第二工学部時代よりの継続で、加藤研究室 との共同実験である・諸外国では実用化されているが、 国内では研究もほとんど未開拓であった Ca, Ba, Na K, Li などを合金させたこの系統の時効性鉛合金につ ンの合金地金を使用し, 試験片総数は 4000 本であった.

7ルミニウムロールボンディングに関する研究(昭和 31~32 年度) 加藤助教授と共同研究.

冷凍機のアルミニウム部品および板状原子燃料の製造の工程で用いられるアルミニウムのロール圧延による接着の機構および方法について基礎的に研究を行い,圧下率と圧延温度の接着強度に対する関係,接着後の後処理として再加熱の影響を明らかにした。

5. 鋳造応力およびひずみに関する研究<sup>10),11)</sup> (昭和 28~30 年度) 一部は福田教授・久保助教授と 共同研究.

横浜市の水道用鋳鉄管の爆発事故の解析から始まり、鋳鉄管の鋳造後の冷却中の内壁および外壁側の温度差のために発生する鋳造応力の実測を行った。すなわち内径 400mm、内厚 30mm の試験用鋳鉄管の部分ごとの冷却曲線を測り、ザックスの方法により管の切削中の壁面の変位から管内の内部応力を測定し、一方同一材質の高温性質を測定し計算式と実測値の関係を求めた。

また薄肉抛物面の超短波送受信用パラボラアンテナ のアルミニウム合金鋳物における部分的冷却速度差と 鋳造ひずみの関連を求めた.

#### 論 文

接触腐食とその防止, 第2報, 軽金属, 6, 1953-Ⅱ, 71.

- (7) 軽金属協会,アルミニウム合金鋳物委員会報告,1958.3.
- (8) 加藤, 中村: 耐食性アルミニウム合金, 生産研究, 5, 2, 25, 5, 8, 14.
- (9) 加藤, 中村, 宇井: アルミニウムロールボンディングの研究, 生産研究, 9, 10, 361, 1957.
- (10) 久保,中村:水道用鋳鉄管の残留応力,生産研究,5,1,15,5,12,1,6,9,7.
- (11) 中村: 不均一冷却による鋳造応力とひずみに関する研究, 軽金属

いて電解による製造,溶解,遠心鋳造,金相学的基礎研究と一貫して行った.最後に東芝三重工場で電動機に取付け実用化のための駆動試験を行った.摩擦馬力磨耗などの点では従来のホワイトメタル系に劣らないが多少取扱い上不便であり再溶解による使用がむつかしいなどの点で結局は実用化されなかった.しかしその後各方面での検討の系口をつけたものと考えている(一部文部省科学研究費).

2. アルミ青銅に関する研究 (昭和 24~31 年度) この研究は第二工学部時代よりの継続研究で期間的 には非常に長いが十分なデータ整理を行えず現在にいたっている。最初は Cu-Al-Mn 系の  $\beta$  相についてその存在範囲変態の様子,ホイスラー合金との関連性について Mn 約 60% まで相当広範囲の研究を行ったが未だ自信をもって発表できる段階ではない。 Cu-Al 2元系の組織的研究<sup>2</sup>)の一部を発表したのみである(一部文部省科学研究費)

3. 偏光による金属組織の研究<sup>3)</sup> (昭和 29~30 年度)

おもに異方性金属の結晶組織を偏光によって明瞭に 観察するため顕微鏡試料の電解研磨条件,化学腐食条件を系統的に研究した.この時に得られた実験技術は その後の研究室の実験に大いに役立っている.

**4.** 銅合金 α 固溶体の低温焼鈍に関する研究<sup>4)</sup> (昭和 28 年度~)

この研究は学会のグループ研究である。加藤研究室 と共同実験を行った。低温焼鈍硬化におよぼす結晶粒 度の影響を  $\alpha$  黄銅,アルミ青銅について行った。  $\alpha$ アルミ青銅では単結晶について実験を行いこの現象の

#### 発 表

- (1) アルカリおよびアルカリ土類金属を含む鉛軸受合金(加藤,西川共著), 生産研究, 3, 10, 1951.
- (2) β-アルミ青銅の恒温変態中に現われる組織について(西川, 鈴木, 片桐共著), 生産研究, 7, 12, 1955.
- (3) 偏光による金属顕微鏡組織(西川,片桐共著),生産研究,6

## 原 研 究 室 (昭和 24 年度~)

助教授 原 善善四郎 金属材料学

研究室発足当時から品質均一で廉価な金属粉末の工業的製造法の確立を目指し,鉄粉,銅粉,アルミニウム粉などの製造法を中心として粉末冶金に関する研究を進めてきた.

鉄粉 昭和 24~26 年にわたり、電解鉄粉のコスト 低下を目標に、鉄粉を直接に析出させる電解条件を検 討し、硫酸第一鉄水溶液の電解における電解浴中の水 酸化物沈澱の機構を解明するとともに、陰極に析出す る鉄粉の形状におよぼす電解条件の影響を検討した.

昭和 30 年以降は,流動還元による鉄粉製造法の研究に着手し,まず従来の鉄鉱石還元のデータを検討して,各種鉄鉱石を水素還元する場合の還元率を,時間,鉱石の酸化度,気孔率,粒度から求めうる実験式を導出した。ついで鉄鉱石の流動還元実験を開始し,反応が鉄鉱石中の酸素とガス中の水素による擬均一反この還元応として取扱いうることを明らかにした.現在は,この反応機構を明らかにするため実験を続行中である.

現れないことを確認した.

## **5. Pb-Sb 合金の時効に関する研究**<sup>5)</sup> (昭和 29 年度~)

加藤研究室との共同研究であるが現在は西川研究室 のみの研究に移行した. Pb-Sb 系はそれほど新しい 合金でもなく,かたい鉛として非常に広く多方面で利 用されている.ところが多くの場合にそうであるが, 金属はその純度の向上と共にその性質に再検討を加え なければならないことが発生してくる. Pb-Sb 系もそ の1つで、特に合金元素である Sb の純度を市販程度 から半導体材料用の99.99%程度に変えると時効硬化 現象に大きい差が現われる。その原因を微量不純物の 影響として研究を進めた、微量元素としては週期表の B族についてその影響のしかたを組織、電気抵抗、か たさ、X線格子常数の測定から研究を行った。その結 果 As の影響がきわだって大きく 0.001% 程度で明瞭 な挙動を示した.この影響の機構について多方面から 検討を加えている. As の共存で時効に伴う組織変化 に明瞭な差のあることも判明した.

#### 論 文

4, 1954.

- (4) Cu-Al 合金 α 固溶体の低温焼鈍に関する二三の実験(加藤, 西川, 陶山共著), 日本金属学会誌, 20, 4.
- (5) Pb-Sb 合金の時効硬化に関する研究(加藤,西川共著),生 産研究、6,10,1954、8,1,1956、8,4,1956、10,4,1958。

銅粉 硫酸銅溶液からの還元析出による銅粉の直接 沈澱法に着目し、昭和 30 年当時、本学小川教授の方 法を追試して、銅粉の形状に及ぼす析出条件の影響を 検討した。その結果によれば、硫酸銅溶液をブドウ糖 で還元すると、条件に応じて針状結晶、立方体結晶、 箔片状粒子が生成し、銅濃度が低いほど針状、立方体 結晶のものが多い。

アルミニウム粉 昭和 26~30 年にわたって,加藤 正夫助教授と分担し,受託研究"顔料用アルミニウム 箔粉の製造に関する研究"を行った.

従来わが国で行われていたスタンプミルによるアルミニウム粉の製造法は爆発や酸化による品質劣化のおそれがある。この点を改良するため、窒素雰囲気中で粉砕を行いうる小型ボールミルを試作し、これにより鋼球装入量および原料アルミニウム箔装入量の粉砕過程に及ぼす影響を検討した。ついで通風連続式粉砕試験を行い、粉砕された微粉末を循環通風によってミル外で捕収しかつ連続的にミル内へ原料を装入する閉回

路方式によって,長時間にわたる高被覆能粉末の製造が可能であることを明らかにした。さらに昭和 28 年には中規模循環通風粉砕装置(箔粉月産1トン)を設計試作し,これについて製造実験を行い,高被覆能箔粉を工業的に製造することに成功した。

昭和 29 年以降は顔料用箔粉に必要な性質であるリーフ性の研究を行ない,アルミニウム箔粉を表面活性剤の有機溶媒溶液で攪拌処理し,塗料ビヒクルに表面活性剤を添加すると箔粉のリーフ性が著しく向上することを見出した。この結果にもとずいて中規模の湿式ポリシング試験を行い,上記の結果を確認するとともに,洗浄および粉砕効果がリーフ性を向上させることを見出したので,さらに工業的規模の湿式ポリシング機を試作して実験を行い,所期のリーフ性を有するアルミニウム箔粉の工業的製造に成功した。

以上金属粉末の製造法の研究のほかに、昭和 32~33 年にわたって金属粉の性質測定について、とくに

流動度測定用標準粉について研究を行った。まずエメリー粉末が流動度測定用標準粉として使用できる可能性があることを見出し、この粉末に対する湿度の影響はガラス粉末よりも小さく、適当な乾燥法と流動度測定法を用いればこの粉末を標準粉として採用できることを明らかにした。

さらに昭和 33 年以降は、粉末冶金製品の機械的性質の向上に著しく効果のあるホット・プレス法、とくに抵抗焼結法に著目し、 F.V. Lenel の方式を改良して Ni-80, Cr-20 合金について焼結実験を開始し、この方法によって空気中で極短時間に高密度の焼結体が容易に得られることを明らかにした.

#### 助手 島崎俊治

昭和 26~30 年にわたってアルミニウム箔粉の製造に関する研究において,加藤助教授,原助教授に協力,昭和 32 年以降,流動還元による鉄粉製造の研究および抵抗焼結の研究において原助教授に協力している.