

外部発表論文の要旨

以下に紹介するものは、東北工業技術試験所における研究成果として、学会、協会の機関誌、論文集等に昭和60年度中に発表した研究論文の要旨である。

超臨界炭酸ガス抽出による EPA 抽出技術と利用技術

齋藤 功夫

食品工業, 28-18 (1985), 1~4

エイコサペンタエン酸 (EPA, $C_{20}H_{30}O_2$, $C_{20:5}$) は重要な生理作用を有することで知られているプロスタグランジン類の前駆体として、注目されている不飽和脂肪酸である。このような不飽和脂肪酸はイワシ、サバ等の魚類に多く含まれているが、その抽出分離に超臨界炭酸ガス抽出の応用が可能かどうか考察した。

サバ魚体から超臨界炭酸ガス抽出で得られた魚油の脂肪酸組成はヘキサン抽出の場合のそれとほとんど変わらず、超臨界炭酸ガスのみでは特定の脂肪酸グリセライドを濃縮するような選択性はみられない。

炭素数、不飽和度が少しずつ異なる脂肪酸エステル、あるいはグリセライドの混合物から EPA などを選択的に濃縮分画する試みとして次のようなものがある。

- 1) 超臨界炭酸ガス抽出装置に分留装置を接続し、タラ肝油から EPA を収率 77%、純度 48% で得た。
- 2) 超臨界炭酸ガスに有機溶媒等を添加して抽出能力、選択性を向上させる方法であり、グリセライド混合物からモノグリセライドを濃縮した。
- 3) 尿素と脂肪酸エステルの付加体生成において、炭素数が多くなり、不飽和度が大きくなるほど付加体が生成しにくくなることと超臨界炭酸ガス抽出を結合させて EPA の濃縮が行われた。

EPA は複雑な混合物として存在しているので選択的に濃縮分画を行うことはなかなか困難であるが、上記の方法、あるいは他の方法との組み合わせ等により可能性はあると考えられる。

Supercritical Carbonic Acid Gas Process for the Extraction of Fish Oil

齋藤 功夫

The Japan Industrial and Technological Bull. (JETRO), 13-5 (1985), 37

超臨界炭酸ガスを用いて、魚体からの魚油の抽出を行った。炭酸ガスが臨界点 (31.3°C , 73.9 bar) を越え超臨界炭酸ガスとして存在するとき極めて特異な性質を示し、この性質を利用して抽出分離を行うことができる。抽出対象魚として、EPA, DHA を多く含有するサバ (Mackerel, *Scomber Japonicus*) を使用した。生のサバをミンチした後、凍結乾燥、粉碎し、抽出用試料とした。この試料について超臨界炭酸ガス抽出を行った。

超臨界炭酸ガス抽出による魚油の抽出量はヘキサン抽出の 85% であった。抽出圧力が増加すると抽出速度が著しく増加することが確認された。又、抽出魚油の脂肪酸組成について検討した。

未利用鋳物を用いた工場排水の高度処理

—(I) 重金属含有排水の処理について—

板橋 修, 後藤富雄, 生島 豊

工業用水, 325 (1985), 20~25

未利用鋳物として日本各地に豊富に賦存する天然ゼオライトの中から宮城県白沢産ゼオライト及び秋田県二ツ井産ゼオライトをとりあげ、熱分析、比表面積測定、塩基交換容量の測定、酸・アルカリによる処理、走査電顕による表面観察等を行った。また、各種重金属イオンに対する天然ゼオライトの吸着性能を把握するため、市販吸着（シリカゲル、活性炭、活性アルミナ、合成ゼオライト、ベントナイト、活性白土、酸性白土）の吸着性能との比較検討を行った。これらの結果から、天然ゼオライトを表面改質して新規な排水処理剤を合成するときの基礎的知見が得られた。

未利用鋳物を用いた工場排水の高度処理

—(II) 有機物含有排水の処理について—

板橋 修, 後藤富雄, 生島 豊

工業用水, 327 (1985), 23~27

未利用鋳物として日本各地に豊富に賦存する天然ゼオライトをとりあげ、その表面改質について検討を行った。その結果、天然ゼオライトに対して、低架橋度メタクリル酸メチルポリマーを被覆した後、これをジエタノールアミンと反応させて表面を改質したものは、金属メッキ前処理溶液中に含有する各種有機物に対して良好な除去効果を示し、その除去率は活性炭にほぼ匹敵する値を示すことが判った。

未利用鋳物の表面改質により合成される吸着剤は、無機粉体と有機ポリマーの複合化した新規な吸着剤であり、安価なこと、多種類の物質を同時除去することができる等の特徴を有していることから、今後、多方面での用途開発が期待される。

Pretreatments of Porous Silica for Improving the Activity
of a Nickel-Loaded Catalyst

生島 豊, 荒井正彦*, 西山諒行*

Bull. Chem. Soc. Jpn., 59 (1986), 347~350

水、エタノール、1-ブタノールで高温、高圧で処理された細孔シリカに担持したニッケル触媒は、何の処理も加えられていないシリカに担持したニッケル触媒に比べて、エタン水素化分解反応、フラン水添反応により活性であることがわかった。

まず著者らは、その活性上昇の原因をさぐるために処理シリカの表面特性について検討した。その結果、それら処理によって、表面積が減少し、細孔容積、水酸基の表面密度、表面積あたりの水の浸漬熱が増大した。また担体上のニッケルの状態が水素のTPD、X線回折法、SEM/XMAによって検討された。

ここでX線回折によって測定された分散度は処理によって変化していなかったが、TPDによって、処理担体上に担持したニッケルから多くの水素が脱離することがわかった。担体の前処理によるニッケル触媒の活性増加は、表面水酸基の増加によって、担体上に良好に分散したニッケル原子数の増大に帰すると考えられた。このことは、単位表面積あたりの水酸基の数に基づいている。

また、前処理シリカに担持したニッケル触媒は熱に安定になることもわかった。

* 東北大非水研

Identification of a Bacterium Which Produces Substances Having Antifungal Activity against Many Important Phytopathogenic Fungi

生井恒雄*, 畑田清隆, 浅野 隆

Tohoku Journal of Agricultural Research, 36-1 (1985), 1~7

培地中に抗菌活性物質を生産するバクテリアをイネ葉上より分離した。そのバクテリアはイモチ病菌, グマハガレ病菌, 立枯病菌や他のカビ等, 多くの植物病原菌の生長を抑制した。このバクテリアは $0.7-0.8 \times 2.0-3.5 \mu\text{m}$ の大きさの桿菌でグラム陽性, 耐熱性内生孢子を形成する。このバクテリアはデンプンの加水分解をするが, 馬尿酸の分解をせず, 硝酸塩を還元する。更に, 形態的, 生理学的性質より, このバクテリアは *Bacillus subtilis* 株と同定した。 *東北大(農)

Effects of Entrainers on the Extraction of Triglycerides with Supercritical Carbon Dioxide

生島 豊, 斎藤功夫, 畑田清隆, 伊東祥太, 浅野 隆, 後藤富雄

Chemistry Letters, 1985, 1789~1792

超臨界炭酸ガス (SC-CO₂) によるトリグリセライドの抽出が, 圧力範囲 9.8~27.0 MPa, 温度 313, 333 K で行われた。ここで使用したグリセライドはトリステアリンである。圧力が上昇するにつれてトリステアリンの SC-CO₂ への溶解度が増大した。また温度効果についても, 313 K よりも, 333 K で抽出を行った方が溶解度は増大した。これは, 温度上昇によるトリステアリンの蒸気圧の増加の方が, SC-CO₂ の密度低下よりも溶解度に大きく寄与しているためと考えられた。次にエントレーナー効果については, 各種有機溶媒をエントレーナーとして用い, トリステアリン-トリオレインの等モル混合物について, SC-CO₂ 抽出を行った。その結果, 酢酸エチルがトリオレインに対して, 大きな抽出選択性があることがわかった。特にフラクション 3 ではトリオレインの濃度は 80% 以上にもなった。また, 著者らは, トリオレインの抽出において, やはり酢酸エチルが大きなエントレーナー効果をもち, その抽出効率を著しく増大させることもつきとめた。

Catalytic Epoxidation of Olefins with t-Butyl Hydroperoxide in the Presence of Polymer-supported Vanadium (V) and Molybdenum (VI) Complexes

横山敏郎, 西沢正人*, 木村哲雄, 鈴木敏重

Bull. Chem. Soc. Jpn., 58-11 (1985), 3271~3276

オキソバナジウム (V) またはオキソモリブデン (VI) イオンと, イミノニ酢酸, N-フォスホノメチル化あるいは N-(2-ヒドロキシエチル)化ジエチレントリアミン誘導体を配位子として有するキレート樹脂より, 高分子金属錯体触媒を調整した。t-ブチルヒドロペルオキシド存在下, オレフィン類のエポキシ化を上記錯体触媒を用いて試みた。樹脂母体としては, スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のゲル型, 及び多孔質なマクロポーラス型 (MR) を用いた。

エポキシ化の反応速度を検討したところ, MR 型は樹脂内部への基質拡散が速いことから, 反応はすみやかに進行した。アリルアルコールであるグラニオールでは, 2,3-エポキシゲラニオールが V 錯体触媒を用いることにより, ほぼ定量的に得られた。これに対して, 単純オレフィンであるシクロヘキセンの場合では, Mo 錯体触媒が高い触媒活性を示し, 対応するオレフィンの種類により, その触媒活性が異なるという結果を得た。配位子の違いによる触媒活性には変化が認められなかった。両触媒とも 5 回の繰り返し使用後も高い触媒活性は維持されており, V は 25% 程度溶出するものの, Mo はほとんど溶出されなかった。

*現, 富士電気(株)

フレンチマリーゴールドに含まれる新殺線虫物質

畑田清隆, 斎藤功夫, 伊東祥太, 生島 豊, 浅野 隆

日本線虫研究会誌, 15 (1985), 11~13

マツノザイセンチュウを生物試験対象として、フレンチマリーゴールドに含まれる殺線虫活性成分の検索を行なった。その結果、ヘキサシブ分画より、これまで殺線虫物質として報告のない、ベンゾフラン誘導体 (hydroxytremetone) を分離、構造決定を行った。この物質は 50 ppm の濃度でマツノザイセンチュウに殺線虫活性をしめす。

Extraction of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II)
from Strongly Alkaline Media by 4-n-Dodecyl-6-(2-thiazolylazo)resorcinol

松永英之, 鈴木敏重

Chemistry Letters, 1986-2 (1986), 225~228

金属イオンの分析試薬として良く知られているチアゾリルアゾレゾルシノール (TAR) の長鎖アルキル誘導体である 4-n-ドデシル-6-(2-チアゾリルアゾ)レゾルシノール (DTAR) を新しく合成し、その金属イオン抽出特性を検討した。

合成した DTAR の酸解離特性は、TAR のそれと類似しており、長鎖アルキル化による基本的特性への影響は小さいことを知った。

一般に TAR は、各種金属イオンと陰イオン性錯体を形成するため、単独では金属イオンを抽出することができず、第四級アンモニウム塩などの有機陽イオンを添加する必要がある。これに対し、TAR を長鎖アルキル化した DTAR は、単独で各種金属イオンを良好に抽出することを見出し、この現象がその著しい疎水性の増大によるものであると推察した。

さらに、DTAR は、 1 mol dm^{-3} 以上の水酸化ナトリウム溶液のような強アルカリ溶液から、微量の銅(II)、ニッケル(II)及びコバルト(II)を抽出することを見出し、強アルカリ条件下で機能する抽出試薬の設計に対する一指針を示した。

The Separation and Concentration of Gallium(III) and/or Indium(III)
Using Polystyrene Resins Functionalized with Complexane-Type Ligands

鈴木敏重, 横山敏郎, 松永英之, 木村哲雄

Bull. Chem. Soc. Jpn., 59-3 (1986), 865~868

MR 型スチレン-10%-ジビニルベンゼンを母材とした高分子ビーズに、イミノニ酢酸あるいはジエチレントリアミン-N,N,N'',N'''-四酢酸を導入したキレート樹脂を用い、酸性溶液から Ga(III), In(III) を選択的に分離・濃縮することを試みた。Al(III), Ga(III), In(III) の IIIb 族金属イオンおよび Fe(III), Cu(II), Zn(II) 等の一般金属イオンに対する平衡吸着量、分配係数の pH 依存性、吸着速度について検討を加えたところ、ジエチレントリアミン誘導体を含むキレート樹脂が、本目的に合うことが明らかとなった。このキレート樹脂の金属イオン吸着に対する選択性は、 $\text{Fe(III)} \geq \text{In(III)} > \text{Ga(III)} \approx \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Al(III)}$ の順であった。ジエチレントリアミン-四酢酸を含むキレート樹脂をカラムに充填し、大量の一般金属イオンからの Ga(III), In(III) の選択分離を試みた。適切な前処理により、Fe(III), Cu(II) を除くことにより、高効率で Ga(III), In(III) の分離・濃縮が達成されることを示した。

Growth Kinetics and Morphology of Grain Boundary Ferrite Allotriomorphs in an Fe-C-V Alloy

阿部利彦, H. I. Aaronson*¹, G. J. Shiflet*²

Metallurgical Transactions, 16A-4 (1985), 521~527

初析フェライトの成長に及ぼす VC の影響を調べた。試料は計算状態図から Fe-0.12C-0.11V 合金を選び、これを 800~870°C の鉛浴炉中で恒温変態させた。この結果生じた初析フェライトには、VC が緻密に列状析出した通常のフェライト (アスペクト比~0.5) と、これまでに鉄合金では観察されたことのないスネークフェライト (アスペクト比~0) が見出され、この中には VC が存在せず、その成長速度も前者に比べて著しく遅かった。これらの測定値を Atkinson の式によって検討した結果、通常のフェライトの成長速度はパラ平衡理論から予測される値とほぼ一致したが、スネークフェライトでは計算値の 1/10 以下となった。これらの現象は、V 存在下でのオーステナイト-フェライト粒界の濡れ及びソリュートドラッグ効果によって生じたこととみなすことができる

*1 Carnegie-Mellon University, *2 University of Virginia

Natural Convection in A Stably Heated Corner Filled With Porous Medium

木村繁男, A. Bejan*

Trans. ASME, Journal of Heat Transfer, 107 (1985), 293~298

多孔質体で満たされた空間内の自然対流をみつかったものは、(1)横方向の温度勾配により誘起されるもの、(2)下方から加熱されて生じるものの 2 種類に区別される。また(1)と(2)の両者が混在すると互いに干渉し合っただけでなくとも部分的に対流を抑制する効果を生じることが知られている。今回はこの対流抑止効果のメカニズムをさぐる目的で水平な低温面的一端から垂直上方に伸びた高温面が存在する場合を考えた。方法としては、支配方程式の各項の相対的な重みを考えることによりこの対流現象を支配する重要な無次元数間の比例関係式を導き、これらの関係式の妥当性を数値計算により確認するという過程を取った。その結果次のような結論が導かれた。(1)水平面と垂直面との間の温度差を大きくすると対流がより局所的になる。(2)この局所的対流の存在によって Nusselt 数と Rayleigh 数の間には次の比例関係式が成立する。

$$Nu \sim Ra^{1/3}$$

* Duke Univ.

片状黒鉛鑄鉄の摩耗表面の残留応力

高橋利夫, 阿部利彦, 井川克也*

鑄物, 57-5 (1985), 309~314

引張り強さの異なる四種の片状黒鉛鑄鉄を用いて、摩耗試験前後の表面の残留応力を測定し、すべり摩耗特性との関係を検討した。摩耗試験は、乾燥下のすべり摩擦状態で、試験荷重とすべり距離を一定にして、すべり速度を変化させて行い、摩耗こん中央部分の残留応力を、マイクロスリット・バックラウエカメラと Cr-K α 線を用いた X 線背面写真法で測定した。摩耗試験前の片状黒鉛鑄鉄試験片では、表面の残留応力はいずれも小さな値であったが、試験後の摩耗こん表面からは、圧縮方向の大きな残留応力が観察された。その値は、同じ試験すべり速度では、試料の引張り強さが強いほど大きくなる傾向がみられた。摩耗表面の残留応力は、低すべり速度域では、すべり速度が速くなるにつれて増加し、一方、比摩耗量はすべり速度とともに減少した。比摩耗量が最小となるすべり速度で残留応力は最大となり、すべり速度がさらに高速になると、比摩耗量は逆に増加し、それにつれて残留応力は減少した。このような摩耗表面の残留応力の変化は、いずれの試料においても観察され、摩耗形態の変化と対応していた。

* 東北工学部

鑄鉄の音速におよぼす組織および機械的性質の影響

阿部利彦, 王 上均*¹, 井川克也*²

鑄物, 57-6 (1985), 351~357

鑄鉄のヤング率を E , 密度を ρ , ポアソン比を μ とすると, 音速 v は (1) 式で示される。

$$v = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad (1)$$

一方, 鑄鉄のヤング率 E (kgf/mm²) は引張強さとともに変化することが知られていたが, 本研究の結果によると (2) 式で近似的に表わすことができた。

$$E = 21500A_{e_f} + 1000(1 - A_{e_f}) \quad (2)$$

ただし A_{e_f} は基地の有効断面積率である

片状黒鉛鑄鉄では, 引張強さ σ (kgf/mm²) とブリネル硬さとの関係から A_{e_f} は (3) 式で表わすことができた。

$$A_{e_f} = \frac{1.65\sigma}{1.018\sigma + 44.96} \quad (3)$$

CV および球状黒鉛鑄鉄では, 黒鉛球状化率を Q (%) とすると A_{e_f} は (4)~(7) 式で表わすことができた。

$$A_{e_f} = \frac{\sigma}{0.3405(m\sigma + n - 20.04)} \quad (4)$$

$$\sigma = 0.22Q + 27.9 \text{ (kgf/mm}^2\text{)} \quad (5)$$

$$m = 0.00073Q + 2.983 \quad (6)$$

$$n = -1.659Q + 168.72 \quad (7)$$

*1 中国鄭州工学院, *2 東北大工学部

Nb・Ta 鉍物の合成とその選鉍学的性質

伊藤信一, 岡田豊明

日本鉍業会誌, 101-1169 (1985), 427~432

Nb, Ta 鉍物の物理選鉍挙動を検討する目的で, 固体反応による Nb, Ta 鉍物の合成, 及びその合成鉍物を用いて基礎的実験を行い次の諸結果を得た。

- (1) Fe₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ 系では無秩序タピオライト系鉍物 FeNb_xTa_{1-x}O₄ が生成し, 格子定数は x に対して直線的に増大し, Vegard の法則に合致する。
- (2) MnCO₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ 系ではコロンバイト系鉍物 MnNb_xTa_{2-x}O₆ が生成し, 格子定数は x が増えるに従って増大する。
- (3) Nb, Ta 鉍物における Nb⁵⁺ と Ta⁵⁺ の陽イオン置換は, 磁気的には本質的な性質の差はあらわれない。しかし Ta⁵⁺ の置換量が多い程, 密度は高くなるためカスケード型の磁選機では両者の固溶量の差は, 結果に影響を与えるといつてよからう。
- (4) Nb, Ta 鉍物における Nb⁵⁺ と Ta⁵⁺ の固溶量の比はその電気伝導度に差をもたらし, Nb⁵⁺ の固溶量が多い程電気伝導度は高くなり, Ta⁵⁺ の固溶量の多いものは静電選鉍において不導体側に巻き込まれやすくなると考えられる。

3-八面体型スメクタイトの工業的合成法の検討

鳥居 一雄

粘土科学, 25-2 (1985), 71~78

高純度スメクタイトの工業材料としての地位を確立することを目的とし、3-八面体型スメクタイトの工業的合成法を検討し、Mg-Si 均質沈殿物を出発原料とする新規な製造法を提唱した。この Mg-Si 均質沈殿物は低結晶質のスメクタイト様構造を有するため、低温 (125~300℃) および短時間 (1~6時間) での水熱処理条件で良好な特性をもつスメクタイトに変換されるものと推察される。この方法を用い化学組成を変えることによりヘクトライト、新規 Mg スメクタイトおよびサボナイトが得られた。本報告では主としてヘクトライトの X線粉末回折、メチレンブルー吸着量、分散水溶液の透過率およびレオロジー特性と処理温度、処理時間、化学組成などの水熱合成条件との関係を調べ、その経済的最適製造条件を明らかとした。更に得られた代表的なヘクトライト、新規 Mg スメクタイトおよびサボナイトのレオロジー特性と市販の水ひべントナイトおよび輸入合成ヘクトライトの値とを比較検討した所、前記方法により合成した3-八面体型スメクタイトの方が市販製品よりかなり良好なゲル特性を有することを見出した。

電解による地熱熱水中のシリカスケール付着防止方法

米谷道夫, 池庄司民夫, 白石正夫*

秋田化学技術協会誌, 37 (1985), 40~41

スケール付着防止技術は地熱利用に必要な重要な技術の一つであり、これまで種々の方法が報告されている。しかし、それらの多くは地熱熱水全体を処理する方法がとられているので、かならずしも安価に利用できるものとはなっていない。そこで熱水全体を処理することなく、スケール付着をする表面のみを処理することで安価にスケール防止を行う方法を検討した。

地熱熱水におけるシリカスケール付着速度は pH 8 付近で最も大きく、シリカの溶解度が大きくなる pH 10 以上では小さいことが知られている。また地熱熱水には弱アルカリ食塩泉が多い。そこで、スケール付着面近傍の熱水のみを pH を、その付着面を陰極とする電解還元で上昇させることによりシリカスケールの付着防止をはかることを試みた。

その結果、電流を流さないときには $3.9 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$ の付着速度であったものが、電流密度 0.1 mA/cm^2 の電解時には $1.8 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$ と付着量が約半分になり、さらに電流密度を上昇させた 1.0 mA/cm^2 の電解時ではほとんどスケール付着がおこらなかった。

* 現機械技術研究所

Ceramic Lined Pipes Produced by a Centrifugal-Thermit Process

小田原 修*

Transactions of the Japan Institute of Metals, 26-8 (1985), 578~586

遠心テルミット法により金属-セラミック複合管を製造する際の遠心力の効果およびテルミット反応の特性を論じ、以下の結論を導いている。

- (1) 遠心力を増すと密着強度やセラミックス相の気孔率の改善に寄与するが、あまり大きすぎると剪断応力や熱衝撃の悪影響を及ぼす。最適な範囲は 55~208 G である。
- (2) テルミット反応の機構は、複雑で詳細を明らかにするのは困難であるが、反応はまず中空体の表面をすばやく伝播し、つぎに半径方向に数 mm/s の速度で広がる。その結果、長尺パルプでも長手方向の性質は均一なセラミックスを製造することができる。

* 現東京工業大学

遠心テルミット法による複合構造管製造における遠心力の効果

小田原修*, 池内 準

日本金属学会誌, 49-9 (1985), 801~805

遠心テルミット法により複合構造管を製造する際の主要な因子である遠心力の効果に着目し、種々の遠心力場の下で遠心テルミット法を適用し、得られた複合構造管の材料特性等を測定して、遠心テルミット法における遠心力の効果調べた。さらに、遠心力の作用下でのテルミット反応の温度測定、得られた複合構造管の材料特性の評価試験、生成セラミックの同定および組織観察を行い、つぎの結果を得た。

- (1) 発熱過程は2s以内の現象であり、 Al_2O_3 の融点以上での持続時間は、遠心力の作用している方が長く($>4s$)、冷却の勾配は急であった。
- (2) 11Gでは生成金属が内面に露出しており分離が不完全であったが、遠心力が増加すると層形成も進み、208Gではほぼ均一な層となった。
- (3) 圧縮強度、密度、圧縮剪断応力および熱衝撃試験の結果より評価すると、複合構造管を製造する際、遠心力の有効な範囲は55Gから208Gの範囲であると考えられる。
- (4) 生成セラミックをX線回折で同定した結果、 $\alpha-Al_2O_3$ と $FeO-Al_2O_3$ スピネルであった。

* 現東京工業大学

遠心テルミット法におけるテルミット反応の特性

小田原修,¹白石正夫^{*2}, 池内 準, 石井康允^{*3}, 山崎 洋^{*3}, 佐藤美喜雄^{*3}

日本金属学会誌, 49-9 (1985), 806~810

遠心力場でのテルミット反応の特性を検討するために、テルミット剤の分布状態すなわちテルミット剤の充填度および中空な形状を変化させ、分布状態の変化と反応伝播特性の変化の関係を調べた。さらに、遠心テルミット法による長尺複合構造管の製造におけるテルミット反応の特性評価試験および得られる複合構造管の材料特性の評価試験を行った。以上の実験よりつぎの結果を得た。

- (1) テルミット剤の充填密度を変化させ、反応を誘導した結果、充填密度の増加とともに反応伝播速度は減少し、充填密度の逆数に比例していた。
- (2) 試料管に中空部を設け、反応を誘導した結果、反応は試料内面を優先的に進行し、その後充填粉末内部に進行することを確認し、本テルミット反応は気相反応が支配的であると評価した。
- (3) 遠心力場でのテルミット反応の特性を無線テレメータで調べた結果、反応は管内表面を優先的に進行し、その後管径方向へ全体的に同時に進行することが判明した。
- (4) 遠心テルミット法により得られた3m長尺複合構造管の材料特性を調べ、テルミット反応の進行形態に対する考察の妥当性確認した。

*1 現東京工業大学, *2 現機械技術研究所, *3 久保田鉄工㈱

鑄鉄の X 線回折における組成の影響

阿部利彦, 王 上均^{*1}, 高橋利夫, 井川克也^{*2}

鑄物, 57-9 (1985), 561~566

鑄鉄の X 線回折において, ピークの回折角とバックグランド強度におよぼす化学組成の影響を, 片状黒鉛, CV 黒鉛, 球状黒鉛鑄鉄 27 種類に対して Co-K α 線により調べた。 α 鉄の回折角は相関係数 0.983 で Si 含有率に比例したが, バックグランド強度は Mn と Si の影響を受けた。回折角におよぼす Si の影響は, α 鉄の単位格子が Si の固溶によって収縮するとして定量的に説明できた。バックグランド強度の変化は入射 Co-K α 線によって励起された蛍光 X 線 (Mn-K α) と基地組織に原因していた。すなわち, Mn はセメントイトに固溶するが黒鉛には固溶しないことに関係していた。この結果を利用して, X 線回折法により Si %, Mn % を精度良く分析するとともに, セメントイト量に関する情報も得ることができた。

*1 中国鄭州工学院, *2 東北大工学部

鑄鉄の音速に及ぼす応力とひずみの影響

阿部利彦, 王 上均^{*1}, 井川克也^{*2}

鑄物, 57-10 (1985), 629~635

片状, CV, 球状黒鉛鑄鉄の超音波音速におよぼす応力と歪みの影響を調べて以下の結果を得た。

- (1) 鑄鉄の音速は応力によって非可逆的に減少した。引張応力に対し, 低強度鑄鉄の音速減少は低応力領域から生じたが, 高強度鑄鉄では高応力領域で生じた。圧縮応力に対しては, 引張強さの約 2 倍の応力で音速減少が生じた。
- (2) 音速の減少は伸びと垂直な方向で大きく, 歪みに比例した。歪みの効果としては, 黒鉛および基地に発生する亀裂あるいは剝離と関係があると考えられる。
- (3) 応力を負荷した鑄鉄のヤング率 E (kgf/mm^2) は (1) 式によって近似的に表わすことができた。

$$E = 21500 (A_{ef} - x) + 1000 (1 - A_{ef}) \quad (1)$$

ただし A_{ef} は鑄鉄の基地の有効断面積率であり, x は応力によって生じた亀裂, 剝離等の断面積率である。

*1 中国鄭州工学院, *2 東北大工学部

鑄鉄の音速に及ぼす熱処理の影響

阿部利彦, 王 上均^{*1}, 井川克也^{*2}

鑄物, 57-11 (1985), 704~710

鑄鉄の超音波音速に及ぼす熱処理の影響を調べて以下の結果を得た。

- (1) 鑄鉄の音速は熱処理によって減少した。音速減少は加熱温度が共析変態上部温度より高く, 加熱時間が長く又, 冷却速度が速いほど顕著であった。これらの影響は CV, 球状黒鉛鑄鉄よりも片状黒鉛鑄鉄に強く表れた。
- (2) 音速減少は, 主に黒鉛の炭素原子がオーステナイト中に熱拡散して生じた黒鉛表面または内部の空孔あるいは空隙のために, 基地の有効断面積率 A_{ef} が減少した結果生じた。共析変態点以下での音速減少は熱応力に起因する亀裂の発生と関係があると考えられる。
- (3) 熱処理を施した鑄鉄のヤング率 E (kgf/mm^2) は (1) 式によって近似的に表わすことができた。

$$E = 21500 (A_{ef} - X) + 1000 (1 - A_{ef}) \quad (1)$$

ただし A_{ef} は鑄放し鑄鉄の基地の有効断面積率であり, x は熱処理によって生じた空隙等の断面積率である。

*1 中国鄭州工学院, *2 東北大工学部

コロンバイト系鉱物のアミン浮選に関する基礎的研究

伊藤 信一

日本鉱業会誌, 101-1170 (1985), 477~481

ドデシルアミンアセテートを用いたコロンバイト系鉱物 ($(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$) の浮遊性についてハリモンド管で試験を行なうとともに同鉱物のゼータ電位を測定して浮選結果を検討した。アミン浮選では試薬の鉱物への吸着は静電的であるといわれているが、天然コロンバイト系鉱物においては、IEPは Nb^{5+} の固溶量の多いものほど塩基側にシフトし、浮遊性は酸性領域で Ta^{5+} の固溶量の多いものほど良好となった。すなわち、アルカリ側では Nb, Ta の固溶量の差に依存しない浮選結果が得られるが、酸性側では Ta に富んだ方が浮きやすい。合成コロンバイト系およびタピオライト系鉱物に対しても Nb・Ta の固溶差に応じた同じ実験を行ったが結果は天然のものと同質であった。合成鉱物における Nb, Ta の固溶量の変化に対する IEP の変化を Parks の理論で検討すると同時に Nb に富んだ方が IEP が塩基側にシフトする理由も Parks の非化学量論組成と IEP との関係についての考察に従った。すなわち Nb_2O_5 はマグネリ相 (酸素欠損型) が生成しやすい酸化物であり n 型半導体はその化学量論組成のものより塩基側にシフトするので、コロンバイト系鉱物でも同様であると推察した。

高勾配磁気分離法による岩手硬質粘土の脱鉄

鷲見新一, 伊藤信一, 鳥居一雄, 岡田豊明, 岡原義旦

浮選(資源処理技術), 32-3 (1985), 109~117

岩手県産岩手粘土硬質4号に対して高勾配磁気分離法(HGMS法)による脱鉄を検討したところ、以下のような結果が得られた。

- (1) 硬質粘土をHGMS法で脱鉄処理を行う場合の粒度が脱鉄成績に大きく影響し、摩砕条件が重要な因子となっている。
- (2) 硬質粘土中に不純物として入っている菱鉄鉱は、HGMS法でほぼ完全に分離除去できたが、得られた精製粘土の Fe_2O_3 含有率は 0.94 wt% 程度までしか下げることができなかった。HGMS法で脱鉄できない Fe_2O_3 成分の存在形態は不明であり、今後その解明がまたれる。
- (3) 硬質粘土自体の磁化率が大きいため、磁着条件が強い試験では磁着量が多くなる傾向が認められた。
- (4) 給鉱の粒度、磁場強度、流速コントロールすることにより、精製粘土の Fe_2O_3 含有率を高めることなく、その収率を増加させることができた。
- (5) 硬質粘土のHGMS脱鉄では、低磁場強度、高流速での操業が可能であり、シャモット原料に適する Fe_2O_3 含有量 2.0 wt% 以下の精製粘土が低電力で生産可能なことを試算により明らかにした。

Natural convection in a differentially heated corner region

木村繁男, A. Bejan*

Phys. Fluids, 28-10 (1985), 2980~2989

ニュートン流体で満たされた2次元空間内で下方水平面が低温に保たれ、一つの垂直面が高温に加熱され、他の2面は断熱条件が与えられた時に、高温垂直面から低温面に伝達される熱量を解析的かつ数値計算的に求めた。まず Rayleigh 数が小さな領域においては、解を Rayleigh 数のまわりに展開して線型化をほどこし、この線型化された系から解析解が求められた。一方 Rayleigh 数の大きな領域については境界層近似により重要なパラメータ間の比例関係式を導いた。最後に支配方程式を完全な型で数値計算的に解き上記の近似解の妥当性を調べた。この研究により傍頭で記述した境界条件のもとでの対流の構造が明らかになり、伝熱量に関しては Nusselt 数と Rayleigh 数の間に次の関係が成立することが確かめられた。

$$Nu \sim Ra^{1/7}$$

また自然対流にともなう総流量も Rayleigh 数の乗に比例することが判明した。

$$V_{max} \sim \alpha Ra^{1/7}$$

* Duke Univ.

Decomposition Reactions of the Electrogenerated Dications of Arenetricarbonylchromium Complexes

池庄司民夫, Vernon D. Parker*

Acta Chemica Scandinavica, B39-9 (1985), 797~798

標題の錯体 ($MCr(CO)_3$, M: 種々のメチル置換ベンゼン) についてアセトニトリル中で、サイクリック・ボルタメトリー及びリニア・スイープ・ボルタメトリーによりそのジカチオンの分解反応を検討した。その際スイープ速度 (0.1~10V/s), 温度 (-20~25°C), メチル基の数及び位置を変えてカチオンラジカルが安定に存在できる範囲を変化させた。

カチオンラジカルが安定に存在できる範囲では、電解酸化により錯体はカチオンラジカルを経てジカチオンを生成する。カチオンラジカルが不安定な時は、ジカチオンを生成できず、親分子 M と $Cr(CO)_3^+$ に分解する。この生成した親分子はさらに電解酸化されて1電子酸化の生成物を与えこれもさらに1電子酸化されるという具合にカスケード的に電解酸化される。しかしジカチオンではこれが親分子には分解しないでいきなり親分子の1電子酸化物と $Cr(CO)_3^+$ に分解し、そこからカスケード的に電解酸化されることがスイープ・ボルタメトリーの波形からわかった。ジカチオンの生成は親分子の酸化より低い電位で起こったので、ジカチオンからの $Cr(CO)_3^+$ と親分子との反応を仮定すれば、親分子は錯体の存在下で本来の酸化電位より低い電位でエレクトロ・キャタリティックに1電子酸化物に電解酸化されることが示唆された。

* Norwegian Institute of Technology

Natural Convection near A Cold Plate Facing Upward in A Porous Medium

木村繁男, A. Bejan^{*1}, I. Pop^{*2}*Journal of Heat Transfer*, 107 (1985), 819~825

無限の拡がりをもつ多孔質体内に有限長さを持つ低温の平面が存在する時, それによって誘起される自然対流の構造及び熱伝達率を解析的及び数値計算的に求めた。初めに境界層近似に基く支配方程式の簡略化を行ない, この簡略化された系から積分近似法により水平面上方の温度境界層内の速度と温度の分布を計算した。次に完全な支配方程式を差分法を用いた数値計算により解き, 近似解の妥当性を確認した。この結果によるとたとえば Nusselt 数と Ra 数の間には次の関係が成立することが判明した。

$$\text{Nu} = (0.749 \sim 0.928) \text{Ra}^{1/3} \quad \text{積分近似}$$

$$\text{Nu} = 0.88 \text{Ra}^{1/3}$$

数値計算

*1 Duke Univ. *2 Cluj Univ.

Exoelectron Emission from Wear Scar of Cast Iron

高橋利夫, 阿部利彦

*Proc. 8th Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Applications, Osaka, 1985.**Japanese Journal of Applied Physics.*, 24-4 (1985), 194~197

エキソ放射電子は, 表面の状態に極めて敏感な現象であることが知られている。アース電位にある試験片表面に紫外線を照射し, その際に放出されるエキソ電子を正電圧を印加した集電極に集め, 微小電流計で測定するという原理を利用し, 大気中でエキソ電子放射電流を測定できる簡単な装置を自作した。この装置を用いて, 摩耗試験前後の表面からのエキソエレクトロン放射電流を測定し, 乾燥下のすべり摩擦状態での鑄鉄の摩耗特性と表面の状態変化との関係について検討した。摩耗こん表面からは 200 ピコアンペア程度のエキソ電子放射電流が観察された。その値は, 摩耗試験直後が最大で, 時間の経過とともに急激に減衰した。引張り強さの異なる四種類の片状黒鉛鑄鉄とコンパクト・パーミキュラ黒鉛鑄鉄のすべり速度に対する比摩耗量の変化は, いずれの試料においても, 低速域ではすべり速度とともに減少し, 高速域では逆に増加し, 中速域を境にして摩耗形態が異なった。摩耗こんからの比エキソ電子放射強度も, 低速域と高速域では異なり, 摩耗形態の変化とともに表面の状態も異なることが明らかとなった。

鑄鉄の密度と音速に及ぼす空げきの影響

阿部利彦, 井川克也*

鑄物, 58-2 (1986), 116~122

片状, CV, 球状黒鉛鑄鉄によって製作した鑄放し材, 破断材, 熱処理材試験片の音速と密度を測定して以下の結果を得た。

- (1) 音速と密度は化学組成, 基地組織の影響を受けるが引張応力あるいは熱処理によっても減少し, 音速は密度に比例した。
- (2) 音速と密度の減少は, 応力あるいは熱処理による空隙の発生と関係がある。音速に及ぼす密度の影響は鑄鉄中の黒鉛量と, 発生した空隙量からほぼ説明できた。
- (3) 基地の有効断面積率を $A_{e,r}$, 空隙の面積率を x とすると, 鑄鉄のヤング率 E (kgf/mm^2) は(1)式で近似的に表わすことができた。

$$E = 21500 (A_{e,r} - x) + 1000(1 - A_{e,r}) \quad (1)$$

(1)式と音速, 密度から計算した結果によると, 同一の x 値を有する破断材中では空隙の開口比は $F C 20 < F C 25, F C 30 < C V < F C D 45$ の順であった。

* 東北大学工学部

高勾配磁気分離法による粘土中の黄鉄鉱の除去

鷺見新一, 伊藤信一, 小野寺嘉郎, 岩崎孝志, 鳥居一雄, 岡原義旦

浮選(資源処理技術), 32-4 (1985), 163~169

東北地方に産出する板谷粘土, 大峠セリサイトおよび先達粘土について, 含有する黄鉄鉱の除去を高勾配磁気分離法(HGMS法)により検討したところ, 以下の様な結果が得られた。

- (1) 板谷粘土Aおよび先達粘土Cに混入している黄鉄鉱の磁化率は, それぞれ 1.01×10^{-6} emu/g, 0.64×10^{-6} emu/gであり, その粒子は粘土に比べてかなり大きいのでHGMS法で分離可能と推察される。
- (2) 同一条件でHGMS試験を行っても粘土によって, 脱黄鉄鉱の結果には差があった。脱黄鉄鉱の効率は粘土自体の磁化率に依存し, 磁化率の低い粘土ほど良い結果が得られた。たとえば, 板谷粘土D, 板谷粘土Aおよび先達粘土Cの磁化率(emug)はそれぞれ 0.08×10^{-6} , 0.63×10^{-6} , 1.91×10^{-6} であり, 磁場強度14.5kG, 流速38.4m/hrの処理条件で得られた非磁着物の Fe_2O_3 含有量は, 0.34wt%, 0.54wt%, 1.92wt%であり, 黄鉄鉱の(200) X線回折ピーク強度は0 cps, 10cps, 45cpsであった。
- (3) 14.5kG, 22.1m/hrの条件で板谷粘土Aを処理した場合, Fe_2O_3 が1.46wt%の給鉱から Fe_2O_3 が0.38wt%の非磁着物が89%の収率で得られ, 白色度は80.5から87.4に上昇した。

鉍酸処理による赤盤粘土の脱鉄について

小野寺嘉郎, 岩崎孝志, 伊藤信一, 鷺見新一, 堀田正巳, 鳥居一雄, 岡原義旦

日本鉍業会誌, 102-1175 (1986), 27~34

岩手県岩泉町岩手鉍山の未利用粘土である赤盤粘土の脱鉄のため, 3種の鉍酸による浸出処理実験を行い以下の結論を得た。

- (1) 供試赤盤粘土の鉄含有率は Fe_2O_3 として5.63%であり, それらは主に赤鉄鉍, 菱鉄鉍, 磁鉄鉍などの鉄鉍物として存在し, その主体は微細な赤鉄鉍である。
- (2) 各酸溶液の鉄の浸出能は塩酸>硫酸>硝酸の順に大きく, 脱鉄率はいずれの酸処理の場合にも酸濃度および処理温度が高いほど大きい。
- (3) 塩酸処理により約90%の高収率で精製粘土中の鉄分を0.56% (脱鉄率90%)まで低下させることができる。この精製物の耐火度および1300℃-1h焼成後の白色度はそれぞれSK 36, 79といずれの特性も処理によりかなり向上する。しかし, 鉄含有率の10%に相当する部分の脱鉄は酸浸出法では極めて困難である。
- (4) 赤盤粘土の脱鉄に対し最も有効な塩酸を処理液とする場合の最適処理条件は, 処理濃度6N, 処理温度60℃である。また, 処理後の酸溶液は消費酸量を補充するだけで再利用できる。