

Volume 1
No.11 1996

(社)日本鉄鋼協会会報

ふえらむ

Bulletin of

The Iron and Steel

Institute of Japan



社団法人 日本鉄鋼協会
The Iron and Steel Institute of Japan

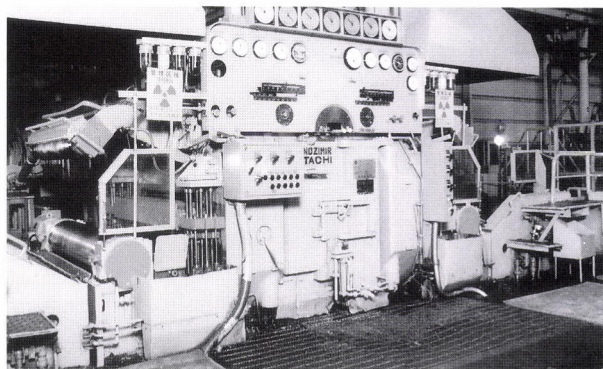
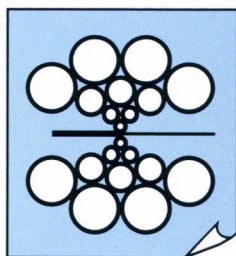
SENDZIMIR

最先端の技術が生きる

日本センヂミア製 圧延機 (20段及び6段)

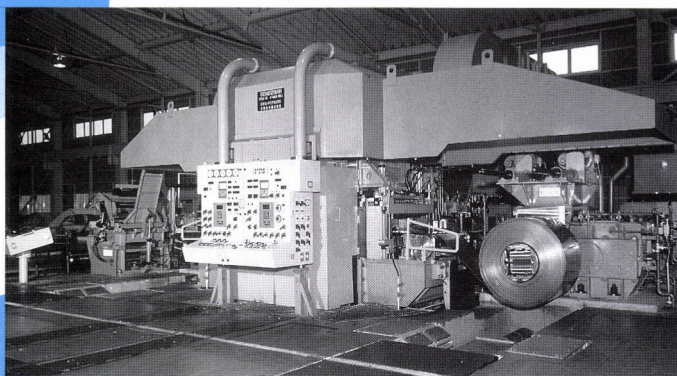
- 低設備費・短納期の実現
- 小径作業ロールと新形状制御機構
- 容易な極薄圧延・優れた平坦度

小型の20段センヂミアミルは
日本センヂミア (株) が製作納入致します。



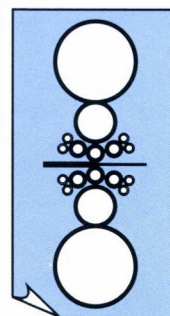
小型センヂミア20 HIGH MILL

- 形状制御機構は
- 中間ロールシフト
 - 新AS・Uロールクラウン装置



センヂミアZ-HIGH MILL

- 形状制御機構は
- 中間ロールシフト
 - 中間ロールベンディング



※ワイパーキズ、油切れでお困りのユーザーさんへ。
高性能ローラー型ワイパー (Z-ワイパー) の単独注文もお受け致します。

日本センヂミア株式会社

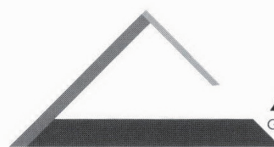
〒101 東京都千代田区東神田2-10-14 日本センヂミアビル9階 ☎03-3861-1541 FAX.03-3861-1543

日商岩井株式会社

重機械部 圧延機械課

〒107 東京都港区赤坂2-4-5 ☎03-3588-2585 FAX.03-3588-4295

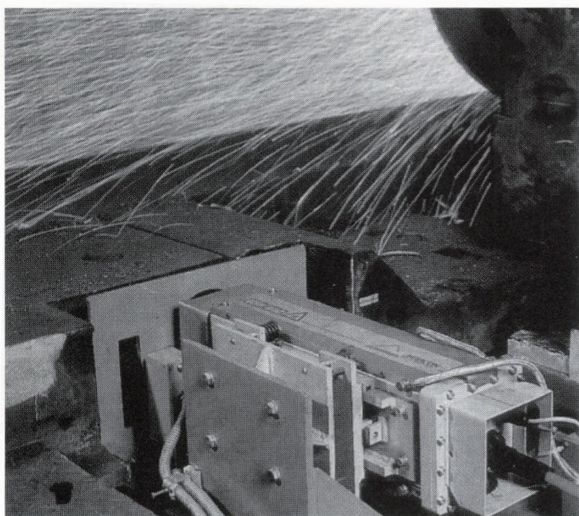
ドイツ/メザコン社 高精度レーザー測定器



MESACON
GESELLSCHAFT FÜR MESSTECHNIK MBH

メザコン社のレーザー測定器は、優れた耐環境性能(水、ダスト、高温、振動等)を有しH型鋼、棒鋼、ワイヤの熱延ラインに於いて、非接触形状・寸法測定を行います。駆動部がなく回転式に比べメンテナンスフリーのレーザー計測器です。

☆レーザー長さ計、速度計 LV503型



主仕様例

- ・測定範囲：0～90m/sec又は
-45～+45m/sec(オプション有り)
- ・焦点距離(許容距離変動)：
1000(±50mm)又は2000(±100mm)
(偏光システムにより近傍設置も可能)
- ・測定精度：±0.05%(1000±50mmタイプ)
±0.10%(2000±100mmタイプ)
- ・被測定物温度：最高1200℃
- ・応答時間：1ms
- ・光源：He/Neレーザー
5mW(クラス3B)

☆オンラインレーザー形状測定装置 Mesameter P型

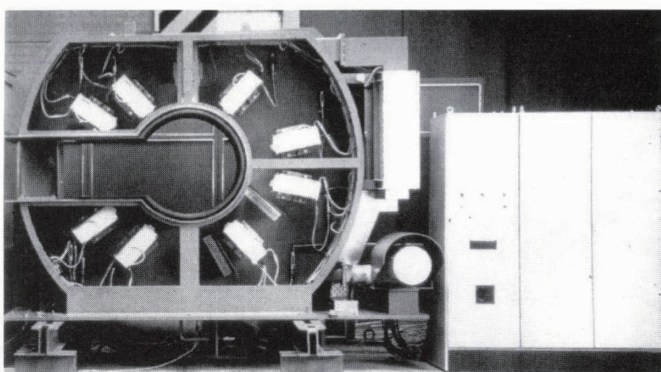
主仕様例 右図装置の場合

- ・ライン速度：最大10m/sec
- ・総合精度：±0.1mm
- ・演算速度：0.01sec以内
- ・レーザー測定器：DS2型

応用例：型鋼寸法測定

棒鋼寸法測定

スラブ寸法測定(オフライン)



MESAMETER P

(ドイツPreussag社納入のH鋼形状測定装置)

これからも世界の先進技術をご紹介します。

日本総代理店

株式会社 **マツボー** プラント2部

〒105 東京都港区虎ノ門3丁目8番21号
TEL.03-5472-1746 FAX.03-5472-1740

国内メンテナンス

株式会社 **タウ技研**

〒224 神奈川県横浜市都筑区佐江戸町181番地
TEL.045-935-0721 FAX.045-935-0731

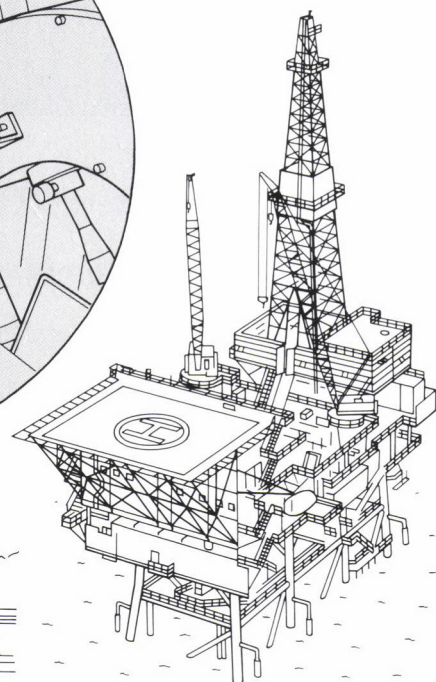
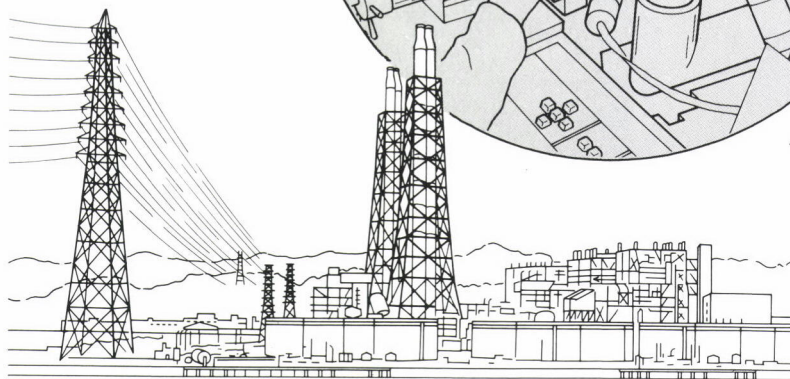
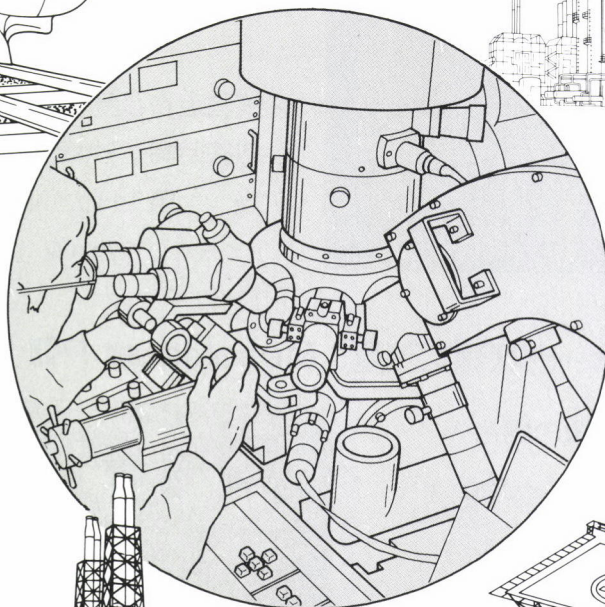
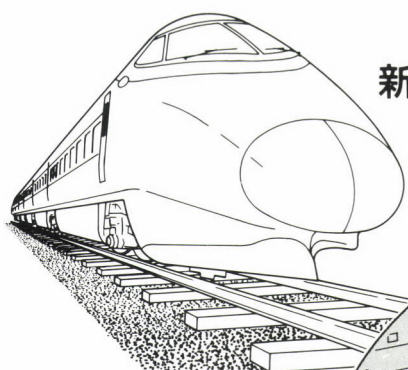
まだまだ広がる

テクノロジーの未来

住友金属工業株の永年の技術と経験の蓄積をバックにした

●
総合技術サービス会社として

●
新たな一歩を踏み出しました。



住友金属テクノロジー株式会社

(受託研究事業部)
(評価試験事業部)
(分析技術部)
(鹿島事業部)
(鉄道産機事業部)
(OCTG事業部)

本社
(尼崎)
(大阪)

〒660 尼崎市扶桑町1番8号 TEL.06-489-5779
〒660 尼崎市東向島西之町1番地 TEL.06-411-7663
〒554 大阪市此花区島屋5丁目1番109号 TEL.06-466-6153
〒314 茨城県鹿嶋市光3番地 TEL.0299-84-2557
〒554 大阪市此花区島屋5丁目1番109号 TEL.06-466-6176
〒660 尼崎市東海岸町21番地1号 TEL.06-409-1121



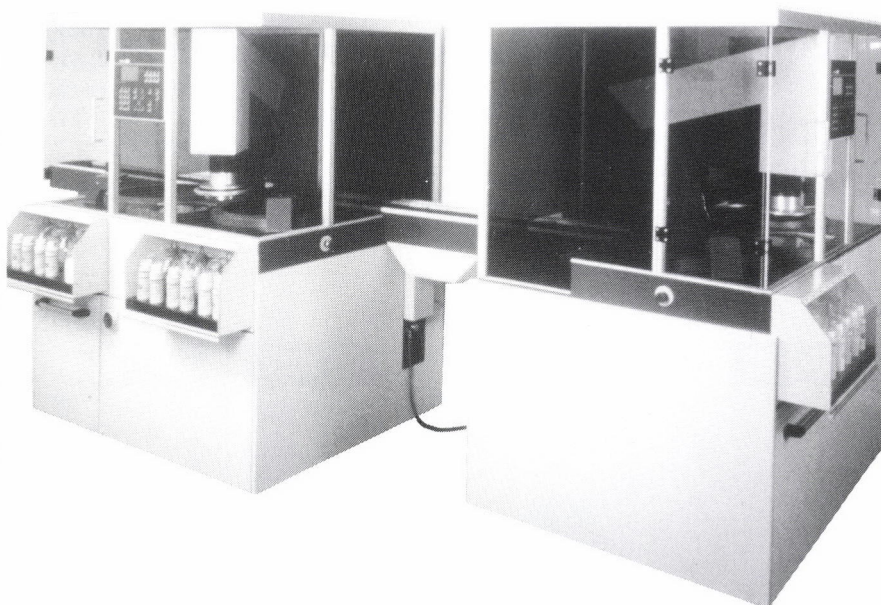
MAPS

Modular Automatic Preparation System

ストルアス 完全自動試料準備システム “マップス”

マップスの特長

- システムを目的に応じ個々に構成
- 完全な無人自動運転
- 優れた仕上面と高い経済性
- 堅牢な構造と高い信頼性
- パソコンによるシステムの制御と膨大なデータベース



システム構成要素

マップス試料準備モジュール：面出しステーション1台＋研磨／琢磨ステーション1台
または研磨／琢磨ステーション2台
洗滌、乾燥ステーション、搬送用腕
マイクロプロセッサ制御（試料板はアブラ機械と共用）

コンベヤー：送入用／送出用／移動用

循環冷却装置

研磨／琢磨砥粒供給装置

研削量測定装置

マップスマスター：パソコンソフト

MARUMOTO

RADIOMETERグループ

丸本工業株式会社

本社 〒104 東京都中央区築地二丁目12番10号 TEL 03(3546)8051

FAX 03(3546)7980

大阪営業所 〒550 大阪市西区北堀江一丁目6番5号 TEL 06 (532)2661

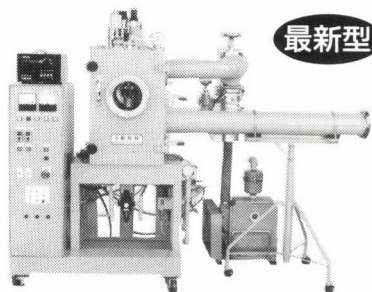
FAX 06 (532)1977

名古屋営業所 〒464 名古屋市中千種区内山三丁目17番4号 TEL 052(732)1862

FAX 052(732)2392

15-0198

液体急凝固装置
NEV-A05型
非晶質金属作製機構
金属ガラス作製機構

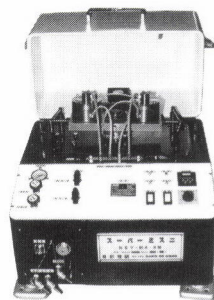


最新型

超小型
高性能
超低価格

- 特徴 ①高周波電源、真空室、制御盤、全て自社設計製作の為総合技術力を持っている。
②ロール回転駆動は当社の特許によるマグネットカップリング方式で高真空を保てます。
③ロール回転振れは10 μ m以内で高精度、ノズルチャック部はノズルの交換が容易
④ロールとノズルのギャップ調整精度0.05mm

メカカルアロイング装置スーパーミスニ
NEV-MA8型



やってみたい!!

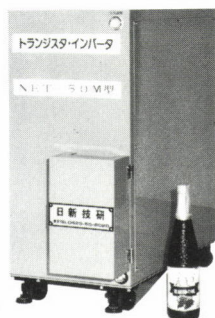
容器の加熱
容器の超冷却
容器のガスフロー

- 特徴 ①真空又は、雰囲気中でボールミルが出来ます。
②容器を水冷しながらボールミルが出来ます。
③各種ガス雰囲気中でボールミルが出来ます。
④床振動が少ないため非常に静かです。
⑤条件設定時に容器の中が目視出来ます。
■オプション 容器の加熱 MAX 300℃可
容器超冷却(液体窒素)
ガスフロー機構

高周波誘導加熱電源
(トランジスタ・MOS方式)

超小型

高効率



■特徴

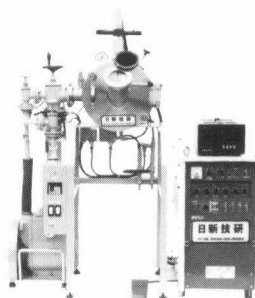
- ①コンパクト・軽量
出力50kWで机より小さく2人で乗用車に積みこめます。
②高効率
マッチングボックスを加熱部の直近に設置し、負荷に応じた高効率の運転ができます。
③保護回路
素子の保護には、直列共振回路を採用し、逆変換側で行う為、放電や異常時に高速で確実に保護する事ができます。

超小型真空アーク溶解装置
NEV-AD03型

超小型

NEV-AD03型

超安値



手軽な母合金

小型…高性能

小型…設置小さい

- 特徴 ①非常に小型で操作性が良い。
②電極は球面軸で非常に軽い。
③正面扉開閉の為作業性が良い。
④水冷ハースはセットしたまま清掃できます。
⑤試料は雰囲気のまま反転できる。(特許)
⑥アーク位置決め機構。(特許)

営業案内

高周波電源各種
多目的一方向凝固装置
単結晶作製装置
真空ホットプレス装置
メカカルアロイング装置
真空グローブボックス

非晶質金属作製装置
真空高温焼結装置
急冷粉末作製装置
真空アーク溶解装置
ガスアトマイズ装置
液中紡糸装置

Ti真空溶解装置
FRM実験装置
真空連続铸造装置
急冷薄片製造装置
水アトマイズ装置
高速精密铸造装置

※外観及び仕様は改良のため、お断りなく変更することがあります。

技 日新技研株式会社

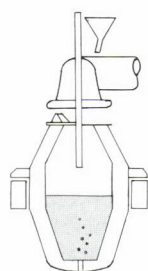
〒190-12 東京都西多摩郡瑞穂町南平1-7-10
TEL.0425(55)8020(代) FAX.0425(55)8507

炉外精錬装置

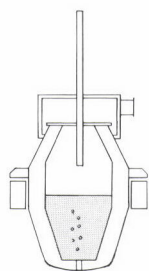
小容量装置(DETEM)から大容量熔鋼処理まで 品質改善と精錬費合理化に役立ちます

テクノメタル社は、我が国鉄鋼界に数々の実績を残したドイツ人技師 Mr.Luven, Mr.Holtermannらが中心になって経営している各種炉外精錬装置のエンジニアリング会社です。VODの開発で著名なDr.Bauerも冶金顧問の一員として活躍しており、皆様のご計画をお手伝い致します。

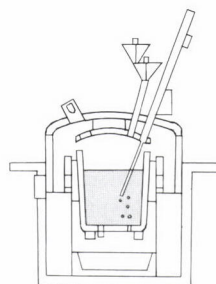
貴社の状況、ご希望等に応じて各種の炉外精錬装置を、お見積もり致します。お気軽にご相談ください。



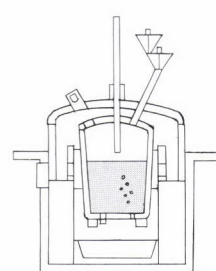
Inertgas Oxygen Converter



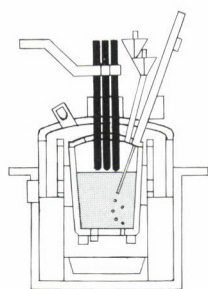
Vacuum Oxygen Decarburization Converter



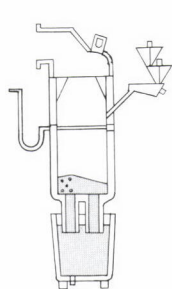
Vacuum Degassing



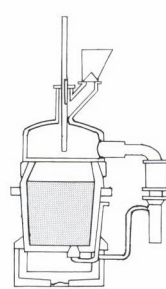
Vacuum Oxygen Decarburization



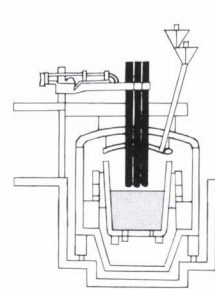
Vacuum Arc Degassing



Vacuum Circulation Process



Detem



Ladle Furnace

総代理店



株式会社 テクノヨコハマ

代表取締役社長 中村 道生

本 社 〒225 横浜市青葉区市ヶ尾町1161番地14
アーバンプラザA-2号室
TEL:045-972-1066 FAX:045-972-1065
東京事務所 〒101 東京都千代田区岩本町2-1-16 千代田技研工業株内
TEL:03-3861-3623 FAX:03-3863-3075



TECHNOMETAL

Gesellschaft für Metalltechnologie mbH

Königstrasse 53 Postfach 101319
D-47051 Duisburg 1
Telephone (0203) 30503-0
Telefax (0203) 3050380
Telex 8551369

WearComp®

COMPOSITE BEARINGS

ハイコンプ社の特殊樹脂製品は摩耗を減らし、 圧延ミル用のグリースを必要としません。

当社のベアリング材は耐摩耗性がアルミ青銅の約10倍にまでなります。その価格は従来のアルミ青銅ライナーと比べ約3倍の為、簡単に価格の優位性は見当たりませんが当社のベアリングはグリース(給油)を必要としないという事実を挙げればご興味の程が一段と増すものと確信します。

シェアライナーの交換：

ウェアコンプのベアリングは、実際、USAのほとんどの熱間アルミ圧延工場と半分以上の製鉄圧延工場で使用、あるいは試験中です。インディアナ州ボーテージ市のナショナルスチール中西部事業部のシートテンパー工場で30年間使われていたシェアを分解整備する必要に迫られた時に、機械整備部長ウェイン・シュッツ氏は製品に付着する油と、従来の耐摩耗用ライナー起因の頻繁な休止を何とかすべき時期に来ていると決心しました。「古いシェアはライナーを交換する為に部分的に分解されなければならない、その作業は通常5～6日を要しました。我々は未だ使用したことのないハイコンプ社のライナーを初めて使うことに躊躇しましたが、ハイコンプ社のライナーはグリースを必要とせず、また我々が探し求めていた摩耗特性を持つとされていたので試すことにしました。再設計されたハイコンプ社の耐摩耗性ライナーはシェア用に1993年10月から使用されていますが、その耐摩耗性は優れており、16ヶ月経過後もナイフを裏返す必要がなく、許容差もよく保持されており、シムや間隔調整は不要でした。青銅ライナーの際はナイフを4週間毎に裏返す必要がありました。」とシュッツ氏は言っています。この他、ミッドウエストスチール社はパイオフィールやテンションリールの可動部にハイコンプ社のライナーを使っています。鋳圧延工場においてはパイオフィールにウェアコンプライナーを使用し始めてから1年以上は経過しておりますが、従来の青銅ライナーと比べ10倍の耐摩耗性を得たことから、定期的に青銅ライナーを取り替える必要がなくなりました。更に主なるメリットは油のシミを失くすことができた点です。「これは製品の品質向上に大なる貢献をしました。そしてハイコンプ社のライナーを使用し始めてから油のシミに悩まされることがなくなりました。」とシュッツ氏は言っています。

サイドガイドの成功：

アルミ圧延工場での使用にも同様の成功をおさめました。レイベンスウッドアルミ製造プラントの機械整備の監督であるA.H. アトキンス氏は表面に給油を必要とする全ての物にハイコンプ社のウェアコンプが使える可能性があるのではとみています。

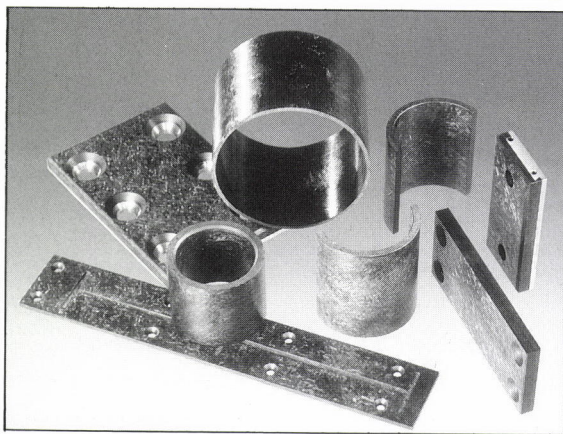
「従来のシートミルのサイドガイドはシールされていないので青銅ブッシングは熱くなった時にグリースが漏れ出て、シートに油がつき冷却水を汚します。」とアトキンス氏は述べています。「ウェアコンプのブッシングはグリースの問題を直に取り除きました。青銅のブッシングは5ヶ月もてば満足でしたが樹脂材はそこで16ヶ月もつことができました。」この複合材はレイベンスウッド熱間圧延コイルマンドレルの苛酷な環境下でもその使用に成功しています。レイベンスウッドの使用状況はベアリング材にとって本当に苛酷であり、20トンあるいは20トン以上のコイルを取り扱っている際のマンドレル温度は288℃を越えています。この高熱の為に高熱用のグリースを必要としましたが、これも短い試用期間でしばしば硬化してグリースの流路をふさぎます。このためにベアリング表面をこすることになり、更にマンドレル部分の焼付きを起こします。休止は頻繁におこり、ふさがれた流路を開くには時間のかかる補修作業が必要でした。

すべりやすい表面：

ウェアコンプ材は金属同志がすれ合う所であれば、温度が288℃を越える場合でさえも使えます。また重い走行荷重やショックや衝撃に対しても表面の摺動特性を失うことなく機能します。本材のユニークな点は25mmの長さのカーボン繊維が樹脂内に散在していることです。本材は自己潤滑型ですが、その主な役割は引っ張りや曲げ、圧縮に耐える力を与えることにあります。この他寸法形状の安定性への寄与や熱膨張の制御も行います。

製鉄ミル材用として：

これらの改良されたベアリング材は、多数の製鉄ミルにとって保守管理目標を達成する助けとなっております。ライン停止コストは大体のミルで1時間当たり500万円から2,000万円はかかっておりますので長期の耐摩耗性を有しメンテナンスフリーのベアリングは、製鉄ミル操業コストに大きな違いを生じさせています。



HyComp Inc.

17960 Englewood Drive

Cleveland, OH 44130-3438

Fax: +1(216) 234-4911.

Att. Mr. Bob Scouler, General Manager.

ふえらむ

Vol.1 (1996) No.11

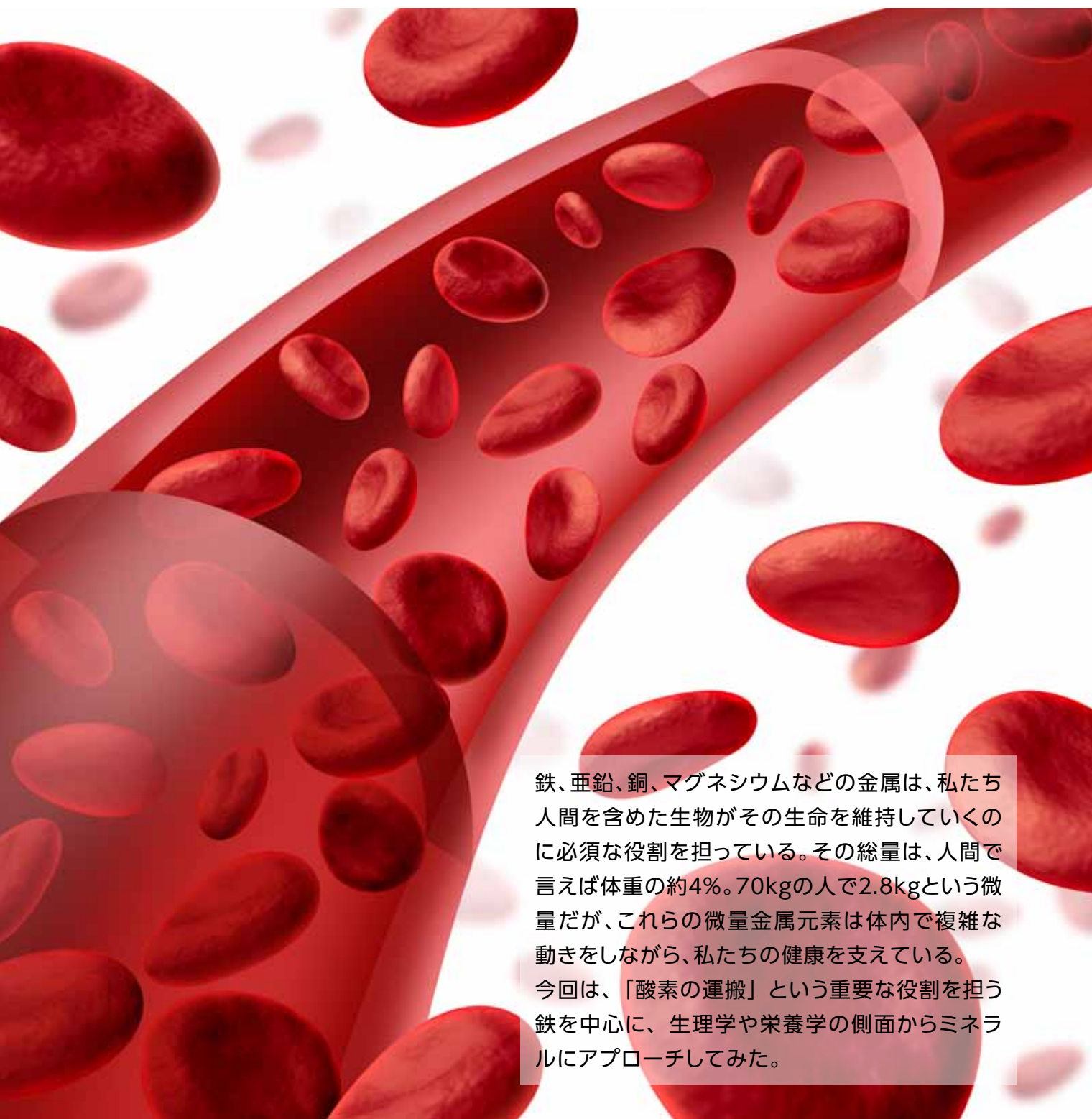
C O N T E N T S

目 次

健康を守る IRON & STEEL			
生命を支えるミネラルたち	2		
ヘモグロビンによる酸素輸送	6		
栄養としての「鉄」	7		
話題のプロジェクト SPring-8		10	
鉄の絶景		湧き出す鉄ー大分編	14
名誉会員からのメッセージ		研究題目の選定	
	東京大学名誉教授	松下幸雄	17
	ダマスカス・スチールについて		
	大阪大学名誉教授	加藤健三	19
展 望		マルチメディア時代の知的財産管理	
	住金テクノエース（株）取締役	成合靖正	21
	接着技術の新しい視点ーその量子化学		
	日本パーカラライジング（株）総合技術研究所取締役所長	前田重義	26
入門講座		専門用語ー鉄鋼材料編 1	
	マルテンサイト変態とマルテンサイト		
	京都大学大学院工学研究科助教授	津崎 兼彰	34
	専門用語ー鉄鋼プロセス編 1		
	エリンガム図と化学ポテンシャル状態図		
	東京大学大学院工学系研究科教授	佐野信雄	39
鉄の歴史 ⑦		出雲の近世企業たたらーの歴史ー錬鉄が主要製品であった	
	(財) 絲原記念館監事・運営委員	高橋一郎	46
解説		形鋼圧延技術の現状	
	川崎製鉄（株）技術研究所加工・制御研究部門主任研究員	北浜正法	53
	表面処理鋼板ー最も身近な鉄鋼製品		
	川崎製鉄（株）専門主監	市田敏郎	60
本会情報			68



健康を守る



鉄、亜鉛、銅、マグネシウムなどの金属は、私たち人間を含めた生物がその生命を維持していくのに必須な役割を担っている。その総量は、人間で言えば体重の約4%。70kgの人で2.8kgという微量だが、これらの微量金属元素は体内で複雑な動きをしながら、私たちの健康を支えている。今回は、「酸素の運搬」という重要な役割を担う鉄を中心に、生理学や栄養学の側面からミネラルにアプローチしてみた。

生命を支えるミネラルたち

自然界には100種近くの無機元素が存在しているが、この中の約20種ほどの元素が人間には必要だと言われている。とりわけ鉄は「酸素と結び付きやすい」という性質から、太古の昔から生命と深い関わりを保ってきた。生命活動とは一見無関係のように思える各種の金属が、私たちの生命を支えている――。

生命に必須の20種の無機元素

私たち人間を含め生物は、ご存じのようにタンパク質、炭水化物、核酸などの有機化合物で構成されている。これらは、炭素、水素、酸素、窒素の四元素からできており、ある種のものには、ほかに少しイオウとリンが含まれている。しかし、有機化合物だけでは、生物はその生命を維持していくことができない。私たち人間が生きていくうえで、鉄、亜鉛、カルシウムなどの金属が極めて重要な役割を担っているのだ。

いま生物を取り囲む自然界には、有機化合物を構成する六元素のほかに、無機化合物を構成する元素が90種以上存在している。そして、この内の20種ほどの元素が、生命にとって必須なものと言われている。人間の肝臓中の分布度の大きい順に列挙すれば、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、塩素(Cl)、亜鉛(Zn)、ケイ素(Si)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、セレン(Se)、ヨウ素(I)、スズ(Sn)、クロム(Cr)、コバルト(Co)などである。

これらの金属は一般にミネラルと呼ばれているが、こうしたミネラルの生体内での総量は、体重の4%程度。体重70kgの男性で、2.8kg程度だ。当然、ひとつひとつの元素の量は極微量である。それぞれの元素が果たす機能は、まだまだ研究途上のものも多いが、大別すれば、①生体機能の調整、②体組織の構成、③生理活性物質の構成成分、の3つと言われている。こうした機能を司りながら、金属たちは生命の維持に貢献しているわけだ。

■体内での鉄の使われ方



酸素呼吸を生み出した「鉄」

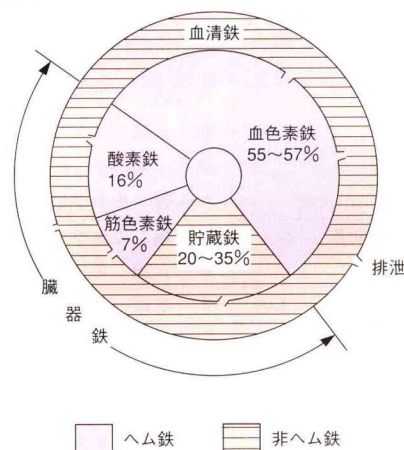
では、鉄を中心にミネラルが生体の中でどのような役割を担っているかを紹介しよう。

鉄は「生命に不可欠な酸素を運ぶ」役割を果たしていることで知られている。もともと、鉄は酸素と結合しやすい性質から、生物の発生の頃から生命と深い関わりを保っている。

最初に地球上に現れた細菌やラン藻などの生物は、自己の栄養をつくりだすために太陽の光を利用した。水を分解し水素で二酸化炭素を還元して炭水化物をつくる光合成である。この光合成の副産物として大量の酸素が放出されはじめた頃、海洋には現在の海洋中濃度の数千倍という大量の鉄が含まれていた。酸素はこの海水中の鉄と化合して、大量の酸化鉄を沈殿させた。それが、現在の鉄鉱床、いわゆる縞状鉄鉱層と呼ばれるもので、主に30～18億年前に形成されたものだ。

ところが、鉄の供給がつかた後、酸素は大気中に放たれはじめ、急激に増加しだす。当時酸素は地球上にはなく、いわば酸素による大規模な大気汚染が始まったわけだ。これによって、多数の種が減びたと言われている。そして、この生命の危機的状況の中で、生物界に一大革命が訪れる。酸素呼吸である。酸素を燃やすことによって有用なエネルギーを得るというシステムが誕生した。これによって、生物は高等生物にいたる新たな進化を遂げていくことになるわけだが、この酸素呼吸を成立させるところに、鉄が関与している。酸素のやりとりは、有機化合物の不得手とする

■鉄の体内分布



ところ。鉄や銅・マンガンなどの金属元素が介入して初めて、酸素呼吸が成り立つのである。

つまり、酸素の大気中への放出を防ぎ、原始の生命体の繁栄を支えたのも鉄であり、また、生命の新たな進化を促す酸素呼吸を成立させ得たのもまた、鉄だったのである。

体内に存在する鉄は2～3g

さて、生命と深い関わりをもつ鉄だが、私たちの体内に存在する量は、成人男子でたった3g、成人女子で2g。極微量である。

体内の鉄の大部分は、複合タンパク質として存在しているが、赤血球のヘモグロビンもそのひとつだ。ヘモグロビンのヘムは、鉄原子がポルフィリンと結合した状態のこと。ヘムには、酸素の多いところでは酸素と結合するが、反対に少ないところではすぐに酸素を放す、という性質がある。この性質によって、酸素の多いところ、つまり肺から、酸素の少ない体内の全域に酸素を運搬するのである。

もうひとつ、体内にはヘモグロビンと似たヘムの化合物であるミオグロビンがある。これは、ヘモグロビンよりも酸素との結び付きが強く、血液に乗って運ばれてきた酸素を筋肉中に定着させている。酸素を運ぶのが鉄の第1の仕事なら、この酸素を定着させるのが鉄の第2の仕事だ。

さらに、代謝機能や細胞内でのエネルギー産出においても、ヘム化合物は重要な働きをしている。これらの生体の機能に役立つ鉄タンパク質に含まれる鉄は「機能鉄」と呼ばれ、体内の鉄全体の70%を占めている。残りの30%は、フェリチンやヘモシデリンといった「貯蔵鉄」といわれるもので、肝臓や脾臓、骨髄、筋肉などに存在している。

土中から鉄を吸収する植物

このように有用な鉄だが、不足になるとどんな影響がでるかと言えば、ご想像の通り貧血である。日本人にとって鉄はカルシウムに次いで不足しがちなミネラルと言われており、毎日の食生活においてもその摂取に気をつけたいも

のだ。もっとも体内の鉄量は2～3gだが、一旦吸収されてしまった鉄は、体内で何度も再利用されるので、摂取量としては意外に少なくていいのだという。

もともと鉄は、生物にとって取り込みにくい元素のひとつだ。先に述べたように原始の海洋中には十分な鉄があり、生物は鉄を獲得するのにさして苦労はしなかった。ところが、現在の地球上で大気さらされている部分では、鉄は酸素によって酸化されてFe³⁺の形になっており、しかもFe³⁺は水と反応してFe(OH)₃またはFe₂O₃などのFe³⁺化合物となっている。これらは水に溶けず、生物にとっては非常に利用しにくいのである。したがって、一度獲得した鉄は生物の体内で繰り返し使える仕組みができているのだ。

もっとも、動・植物を食物とする動物では、通常、食物から鉄を補給することができる。大変なのは、植物やカビ・キノコなどである。こうした生物は環境から鉄を取り込まなくてはならないため、さまざまな工夫をこらしている。

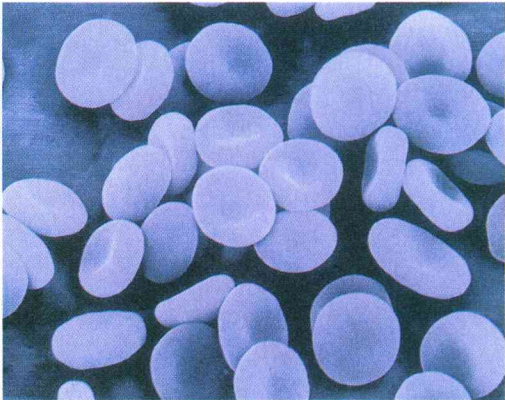
一般の植物は、有機酸（シュウ酸やリンゴ酸）を分泌して、Fe(OH)₃を溶解して鉄を吸収する。さらに厳しい環境に育つ細菌やカビなどは、鉄を捕獲するための特別な化合物を周囲に分泌している。これらはFe³⁺と非常に強く結合する基を含んでおり、水酸化鉄や酸化鉄などから無理やりFe³⁺をはぎ取るほどの強力な結合力をもっているものだ。またアルカリ性土壌では、植物はしばしば鉄不足の症状を呈するが、大麦や小麦などはアルカリ性土壌でも育成することが知られている。これは、根からアベニン酸とかムギ酸など鉄と強く結合する化合物を分泌し、鉄を吸収しているからである。

多彩な役割を担う微量金属元素

最後に、鉄以外の主なミネラルについて触れておこう。まず、カルシウム。体内に含まれるミネラルとしてもっとも多く含まれているのが、これだ。体の1.5～2%、体重50kgの人で約1kgほどの量だ。その99%は、骨や歯にリンなどと結び付いたカタチで存在している。この骨は約2年

鉄の生物機能

機 能	例（タンパク質・酵素）
酸素の貯蔵・運搬	ヘム類：ヘモグロビン、ミオグロビン 非ヘム類：ヘムリスリン
電子運搬・伝達	鉄-イオウタンパク質：フェレドキシン ヘム類：チトクロームa, b, c, c ₁ , c ₅₅₅ など
酸素毒に対する防御	ヘム類：カタラーゼ、ペルオキシダーゼ 非ヘム類：スーパーオキシドジスムターゼ
酸素利用1（酸素呼吸の末端）	チトクロームオキシダーゼ
酸素利用2（酸素化反応）	ジオキシゲナーゼ類 モノオキシゲナーゼ：チトクロームP-450依存モノオキシゲナーゼ、テリン依存モノオキシゲナーゼ
その他の酸素反応	リボヌクレオチドリダクターゼ、アコニターゼ



赤血球（×3500）

■鉄分を多く含む食品

	食品名	鉄 mg/100g中
肉類	豚肝臓	13.0
	鶏肝臓	9.0
	牛肝臓	4.0
魚類	なまり節	4.0
	かつお	1.9
	かき	3.6
	さざえ	3.0
	しじみ	10.0
豆類	納豆	3.3
野菜	小松菜	3.0
	ほうれん草	3.7
	春菊	1.9
海藻	干しひじき	55.0

■カルシウムを多く含む食品

食品名	含有量 mg/100g
ドジョウ	880
ワカサギ	750
マイワシ	1,400
脱脂粉乳	1,300
干しエビ	2,300
牛乳	100
サクラエビ	1,500
CHEDDARチーズ	740
小松菜	290
ゴーダチーズ	680

■亜鉛を多く含む食品

食品名	含有量 mg/100g
カキ（生）	40,000
小麦胚芽	15,000
ゴボウ（乾燥）	15,000
パルメザンチーズ	7,300
アサリ	1,300
ゴマ（乾燥）	7,100
ビュアココア	7,000
豚肉肝臓	6,900
タタミイワシ	6,600
抹茶	6,300

■マグネシウムを多く含む食品

食品名	含有量 mg/100g
玄米	120
カキ（生）	84
柿	39
キワダマグロ	47
納豆	73
茶ゴマ	390
カツオ	43
サツマイモ	46
黒ゴマ、白ゴマ	350
ホウレンソウ	57

■カリウムを多く含む食品

食品名	含有量 mg/100g
アズキ（乾燥）	1,500
細め昆布	6,100
乾燥ワカメ	5,500
ヒジキ（乾燥）	4,400
青海苔	3,200
ココアパウダー	2,800
リンゴ	110
ワラビ（乾燥）	2,700
抹茶	2,700
切り干し大根	2,500

■その他の主な微量元素の役割

	役 割
P リン	骨、歯をつくる。ビタミンB ₁ 、B ₂ などと結合して補酵素となる。糖質代謝をスムーズにする。高エネルギーリン酸化合物をつくり、エネルギーを蓄える。
Na ナトリウム	筋肉、神経の興奮性を弱める。血漿など細胞外液の浸透圧が一定に保たれるように調整する。
I ヨウ素	甲状腺ホルモンの成分。成長期の発育促進、成人では基礎代謝を盛んにする。
Mn マンガン	骨、肝臓に含まれる酵素作用活性化、骨の生成を促進。
Cu 銅	鉄の代謝に関係する酵素の成分。腸間から鉄の吸収を助ける。
S イオウ	解毒、酵素SH基として酵素活性に関与、軟骨組織及び腱の成分。髪、爪の成分。

で90%が新しくなるといわれるほどの新陳代謝を繰り返しており、カルシウムの果たす役割も重要である。また、残り1%のカルシウムは血液中にあり、筋肉の収縮や神経などの興奮を押さえるなどの機能を果たしている。

酵素の構成成分として重要な役割を担っているのが、亜鉛だ。亜鉛が必須成分と言われる酵素の数はおよそ200種以上も確認されており、亜鉛の重要性がおわかりいただけるだろう。タンパク質合成に関係する酵素にも亜鉛は不可欠なため、亜鉛が欠乏すると、体重減少や、成長期なら成長遅延などの障害も起こる。

マグネシウムもまた酵素を活性化させるミネラルだ。古代小アジアにマグネシアという名の都市があり、その地で採れる“病気を治す物質”が、マグネシウムの由来。古くからその効用が経験的に理解されていたようだ。現在ではタンパク質の合成、神経の興奮、筋肉の収縮に関わる諸機能の調整、体温や血圧の調整に関係があると言われている。

細胞内にあってその濃度を調整しているのが、カリウムだ。カリウムの量が増えると細胞内に水分が移動してきて、逆に外の水圧、つまり血圧が下がる。この降血圧作用で、最近注目のミネラルである。1日の所要量は、成人男子で2～4g。いろいろな食品に含まれているので摂取しやすいミネ

ラルだ。

これら以外にも、ナトリウム、マンガン、銅など多くのミネラルがあるが、それぞれの役割を表にしておいたので参照されたい。

もちろん、こうした有用なミネラル以外に人間にとっては有害な金属類も多い。例えば、カドミウム、水銀、鉛など、公害病などで話題になった重金属。これらの重金属は通常、酸化物中で2+の状態となっている。したがって、タンパク質や酵素に含まれる正常な金属を追い出し、その代わりに入り込むケースが多い。あるいはタンパク質や酵素がつくられる過程で間違っ取り込まれる。例えば、カドミウムは男性生殖機能に障害を及ぼすが、これは本来亜鉛を取り込むべきところにカドミウムを間違っ取り込んでしまうことから起こるものだ。

いずれにせよ、金属元素は微量なだけに、適度な量をバランスよく摂取することが大切だ。普段の生活では、生命活動とは一見、何の関係もないかのように見えるだけに、健康という視点から金属をとらえることは少ないかもしれない。だが、その役割を認識するとともに、微量金属の必要性を毎日の食生活でも意識しておきたい。

[取材協力および写真提供：日本赤十字社中央血液センター]

ヘモグロビンによる酸素輸送

人間の血液の中であって酸素の輸送を行うヘモグロビン。血液のほぼ半分を占める赤血球に含まれるこのヘモグロビンの構造と酸素運搬の仕組みを解説しよう。

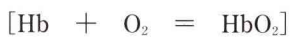
大きな分子のペプチドに4個のヘム

ヘモグロビンは分子量68000で、ペプチドとヘムという色素の結合したものだ。ヘムは2個の鉄原子を中心として4個のピロールが結合したものである。私たち人間のヘモグロビンは、このような単位体（分子量は17000）が4個結合したものである。ヘモグロビン4個の単位体のうち2個はそのペプチドがアミノ酸141個からなり（ α 鎖）、他の2個はアミノ酸146個から成り立っている（ β 鎖）。またヘムの中心にある鉄は6個の配位原子価をもっており、その4個でピロール核と結合し、残った1つでペプチドと、他の1つで酸素と結合する。

つまり、大きな分子のペプチドにちょこんとヘムが結合し、そのヘムの中央に小さな鉄の原子が鎮座している。ヘモグロビン1gは人体内では1.34mlの酸素と結合する。血液100ml中にはヘモグロビンは15g含まれているので、これが酸素と結合すれば100mlの血液は最大1.34ml/g $\times$ 15g = 20.1mlの酸素を運ぶことができる。

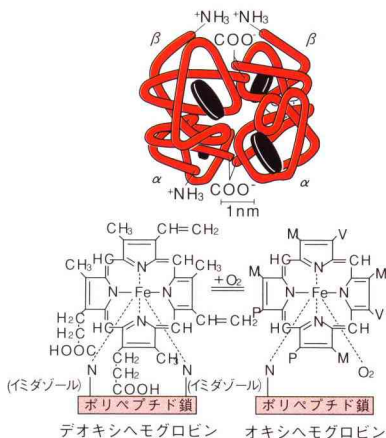
血液中のpHが酸素の運搬を指示

ヘモグロビン(Hb)は、次のように容易に酸素と結合し、また容易に分離する。



水中にヘモグロビンを溶かし酸素を通じると、HbとHbO₂が混在する溶液ができるが、酸素圧を高めるとHbO₂の割合が増し、Hbが減少する。そこで、酸素圧とHb、HbO₂の百分率の関係を示す曲線を、ヘモグロビン解離曲線という。例えば、肺胞内では酸素分圧は100mmHgであるからHbO₂は97%ほどとなる。したがって100mlの血液は

■ヘモグロビン分子模型（上）とヘムの化学構造（下）



α ペプチドを含むサブユニット2個、 β ペプチドを含むサブユニット2個、合計4個のサブユニットより成る。黒円盤はヘムを示す。

20.1ml $\times$ 97% = 19.5mlの酸素を運ぶことになる。スポーツの後などの筋肉組織の酸素圧は40mmHg程度なので、HbO₂は約68%となる。そこで、100mlの血液の筋肉組織で放出する酸素の量は

$$20.1\text{ml} \times (97\% - 68\%) = 5.8\text{ml}$$

となる。

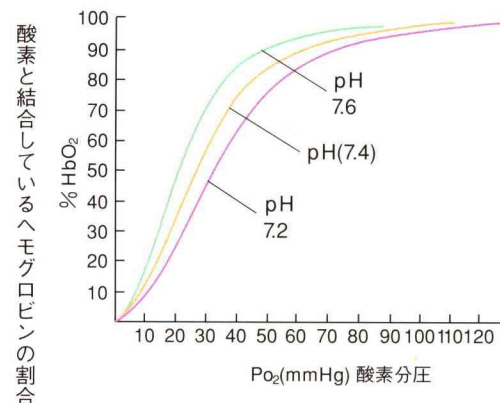
また血液中の二酸化炭素量が増えると、体はより多くの酸素を求める。そこで、二酸化炭素が増えて血液のpH値が小さくなると（水素イオン濃度が高まるのでpH値が下がる）、この信号をキャッチしてヘモグロビンは酸素を放出して要求に応える。結果として酸素ヘモグロビンの割合は低下する。

鮮赤色と暗赤色

また酸素だけではなく、ヘモグロビンは二酸化炭素の運搬も担っている。組織の代謝で発生した二酸化炭素は毛細管壁を通して血しょう内に拡散し、さらに赤血球に入り込む。そして、二酸化炭素は赤血球内の炭酸脱水素酵素の働きにより、HCO₃⁻となって肺に運ばれるのである。

さて、血液が赤色をしているのは、ヘモグロビンの鉄イオンが赤色を呈しているからであるが、酸素と結び付いているときには鮮紅色、二酸化炭素のときには暗赤色にかわる。動脈血と静脈血の色の違いはここからきている。ちなみに、哺乳類のほとんどが酸素の運搬に鉄を活用しているため、血液は人間同様に赤色である。だが、赤くない血を持つ動物もいる。例えば、甲殻類。甲殻類の場合、哺乳類の血液中の鉄に当たる元素は銅であり、銅イオンは緑色を呈するので、その血は緑色である。

■ヘモグロビン解離曲線



スポーツなどにより血液pHが低下すると右側にシフトし、酸素が放出されて、酸素ヘモグロビンの割合が低下する。

栄養としての「鉄」

日本医療栄養センター所長 井上 正子

Masako Inoue

私たち人間の生命に不可欠な「鉄」。この微量元素が欠乏すると、どのようなことになるのか。また、この鉄はどのような食品に含まれ、どのように摂取すれば良いのか。身近な生活の視点からみた「栄養としての鉄」について、日本医療栄養センターの井上正子所長にお話をお伺いした。

日本人に不足しがちな鉄とカルシウム

—— 病気ではないのに、元気ハツラツというわけではない。こういう「半健康状態」は、微量栄養素であるビタミンやミネラル不足の兆候といわれていますが。

井上●そうですね。食べ物が豊富にあり、飽食の時代と言われる今でも、3食きちんと食事を摂っていても、十分なミネラルやビタミンを補給するのは案外難しいんですね。特に日本人の場合は、ミネラルの中でもカルシウムと鉄が不足しがちです。カルシウムは成人男子で600mg、鉄は成人男子で10mg、成人女子で12mgが1日の摂取量の目標基準ですが、これをなかなかクリアできていません。ですから、一見元気そうな若者でも骨がもろかったり、鉄不足のため献血でOKが出なかったりするケースが増えています。

—— カルシウムや鉄の摂取量が少ないのは、どこに原因があるのでしょうか。

井上●カルシウムは、昔からの日本の食習慣に原因があるといわれていますね。歴史的に酪農が盛んでない日本では、チーズや牛乳などカルシウムが豊富な乳製品を食べる量もともと少ないのです。また日本は火山地帯なので土壌にカルシウムが少なく、そこに育つ植物にもカルシウムが少ないのも原因です。それから鉄不足の原因としては、ひとつは鉄の調理器具を使わなくなったこと。そして、現代人に多い偏食により、いろいろな食べ物から少しずつ摂ってきた鉄分の総量が減少したことがあげられます。

—— 鉄は体の中で再利用されるので、意外に摂取量が少なくていいと聞きましたが。

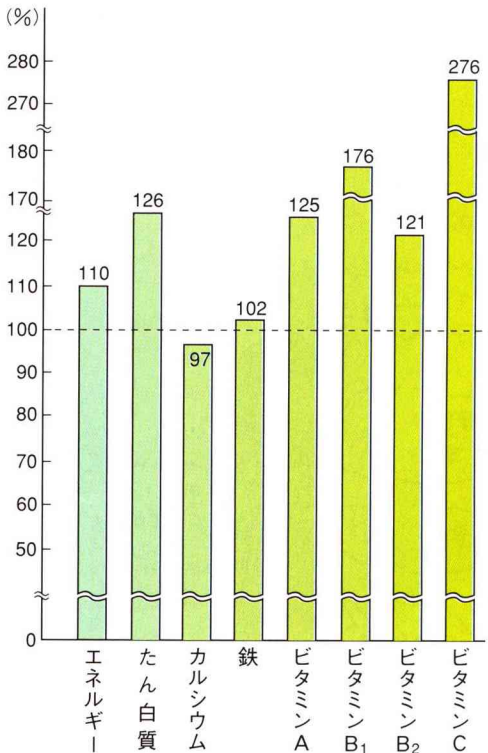
井上●鉄は他の栄養素とは少し異なり、出血などで体外に失われることがないかぎり、ほとんどが体内で循環しています。寿命を終えた赤血球が肝臓や脾臓で壊されると、鉄は分離して血清鉄になり、骨髄中での新しい赤血球の生産に繰り返し使われ、筋肉やその他の細胞の鉄も崩壊しては血清鉄となり、新たな合成に使われます。しかし、一方で微量ですが、皮膚や粘膜の脱落に伴って、1日に尿中に

0.1mg、皮膚から0.2～0.3mg、糞便に0.6mgの計約1.0mgの鉄が失われます。この分を毎日の食事で補わないといけないわけです。

—— 女性の方が摂取量が多いのはどうしてですか。

井上●月経のためです。その時に失われる血液は平均30ml～50mlと考えられています。そこで、1回の月経毎に15～25mgの鉄が失われます。その失われた分を摂取しなくてはならないので、女性の方が男性に比べ、より鉄分が必要なのです。

■栄養素等摂取量と調査対象の平均栄養所要量との比較
(調査対象の平均栄養所要量=100)



■血液検査の正常値

検査種目	男	女
赤血球数	400～560万/mm ³	380～500万/mm ³
血色素量	14～18g/dℓ	12～16g/dℓ
ヘマトクリット値	38～54%	36～47%
比重	1.055～1.063	1.060

女性に多い鉄欠乏による貧血

—— 鉄が不足すると、体にはどのような影響が出るのでしょうか。

井上●貧血です。赤血球の仕事は、肺で酸素を受け取り、全身に配ることですから、貧血になればからだのあちこちが酸素不足になります。「疲れやすい、眠い、頭がいたい、頭が重い、朝なかなか起きられない、階段をのぼると動悸や息切れがする、顔色が悪い、耳鳴り、めまい、注意力や集中力の低下、食欲不振」などの自覚症状が出ます。特に、脳や心臓の筋肉は、酸素不足に敏感に反応するので、症状が最初に現れることになります。

—— 自覚症状が出なくても、鉄不足ということはあるですか。
井上●まず最初は、体内の貯蔵鉄が減少します。この段階では、生体に作用している機能鉄には影響がないので、顕著な症状は現れません。次は貧血のない鉄欠乏症。これは、血清中の鉄を運ぶはずのタンパク質が、鉄を乗せずに空しく体の中を循環している状態ですが、まだ顕著な症状は現れません。そして、その次の段階になると、ヘモグロビンの合成量が減り、症状もはっきりと現れてきます。症状が現れた方や何となく心配な方は、一度血液検査を受けてみることをお勧めします。ヘモグロビンの量などが数値とし

■鉄欠乏による貧血の症状



井上 正子
(いのうえ まさこ)

1966年女子栄養大学卒業。
医学博士・栄養士。1973年、
日本医療栄養センターを設
立し、地域住民・企業・団体に
健康づくりのための医学、
栄養教育を行っている。



て出ますから、はっきりとわかります。

—— 貧血というと女性に多いように思いますが、女性の鉄不足と関連しているのでしょうか。

井上●そうです。貧血はもちろん男性にも現れるのですが、頻度としては圧倒的に女性に多い病気です。それは先にお話した月経という女性特有の生理が大きな原因です。それと、妊娠・出産の影響もあります。妊婦の血液量は通常より多くなり、鉄必要量も約600mgに達します。そして胎児の発育にも多くの鉄が必要です。出産までの210日間で、実に950mgもの鉄が必要になるんです。ですから、出産回数が多い女性のほとんどが、潜在的鉄欠乏症に陥っているとも言えますね。

—— 女性で「なんとなく元気がない」という人は、鉄不足の場合が多いのですね。

井上●「疲れやすい、立ちくらみがする、顔色が悪い」といって病院にいけば、医師はまず貧血を疑い、検査をします。「貧血ぎみだよ。偏食していない？ 朝食はきちんと食べてる？」という反問が定番ですね(笑)。

—— 特に最近の女性はダイエット志向が強いと思いますが、その影響もあるのでしょうか。

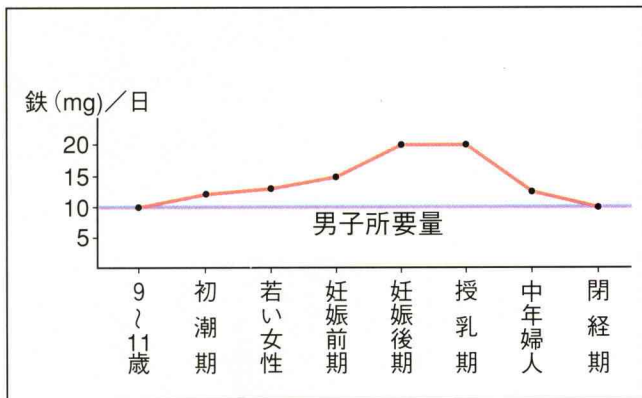
井上●ええ。ダイエットをされる方は、どうしても食事が減るのに比例して、鉄分摂取の絶対量が低下するので、鉄不足になってしまいます。また、最近はスポーツなどでも鉄不足が問題視されています。プロスポーツの場合は十分に栄養管理されていることが多いのですが、アマチュアの特にスポーツ活動が激しい青少年の場合などは、この傾向があるのではないのでしょうか。また、ヘモグロビンが低下して貧血になると、酸素が体中にいきわたりにくくなるわけですから、明らかにスタミナ不足になります。いい記録を出すためにも、鉄分は不可欠とも言えるでしょうね。

バランスの良い食事が基本

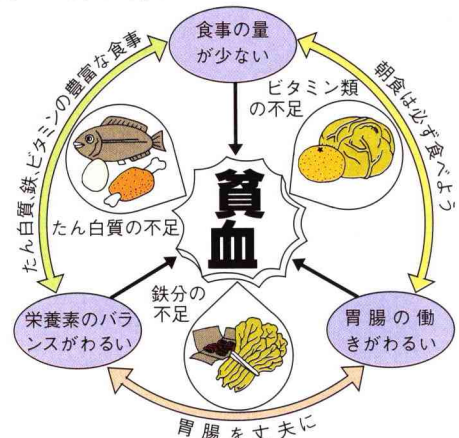
—— では、鉄不足や貧血にならないようにするには、どのようにすればいいのでしょうか。

井上●鉄はいろいろな食品に少しずつ含まれているので、

■女性のライフサイクルと鉄所要量推移（男子所要量との比較）



■貧血の原因と対策



よく体を動かしてエネルギーを使い、食物をたくさん食べることで、自然に鉄の摂取量も増加します。つまり、まず基本は「偏らない食事をこころがけ、全身の栄養状態を良好に保つ」ということです。特に貧血に陥りやすい女性は、このことに気をつけてほしいですね。例えば、主婦の方ですと、家族が出掛けた後の昼食は、残り物で済ませたりするケースが多いでしょう。家族のためには一生懸命つくるけれど、自分の食事は手抜きをする。この考え方が、体に良くないんです。また、甘いものやエネルギーの多い間食で満腹にしたりという食習慣があると、これも鉄不足の原因になります。

—— ただでさえ鉄不足になりがちな女性だけに、特に気をつけないといけないということですね。

井上●鉄は家族の幸せの第一歩、ということを私はいつもお話するんです。家庭の主婦が鉄欠乏から貧血になると、毎日イライラしたり、朝も不機嫌な顔をしたりすることになりますね。そうすると、家族全員が不幸になる。ですから、鉄をきちんと摂って幸せになろう、が合言葉ですね（笑）。

—— 偏らない食事をした上で、さらにどのような点に注意すればいいのでしょうか。

井上●バランスの良い食事と同時に、やはり鉄分を多く含んだ食べ物を摂ることが大切です。鉄分は卵、肉、魚介類、豆・豆製品、青菜、海草や木の実など、非常にバラエティに富んだ食品群に含まれています。ですから、毎日の食生活でこれらの食品をとるように心掛けてください。ただ、同じ鉄とはいっても食べ物の中に含まれる鉄には2つの種類があります。ひとつは肉やレバー、魚など動物性食品に含まれる有機鉄。そして、もうひとつは穀物や野菜、豆など植物性食品に含まれる無機鉄です。

—— この2つはどう違うのですか。

井上●動物性食品に含まれる有機鉄は鉄原子と何らかの有機化合物が結び付いたもので、ヘム鉄と呼ばれています。

これは、腸管を通しての体への吸収率が高く30%ほどといわれています。ヘム鉄は、ポルフィリンと鉄イオンが結合したもので赤い色をしています。ヘモグロビンやミオグロビンは、このヘム鉄とたんぱく質グロビンが複合体になっています。赤身肉が鉄供給源として優れているのは、肉や魚の赤みの濃い部分、レバーなどにヘム鉄を含むミオグロビンが豊富に分布しているからです。ですから、鉄補給にはこうした食品群がもっとも効果的です。一方、植物性食品に含まれる鉄分は、非ヘム鉄で、これは吸収率が悪いという欠点があります。

—— そうしますと、植物性食品はあまり効果が期待できないのでしょうか。

井上●たしかに吸収率は低いのですが、これらは他の栄養素と組み合わせることによって、吸収率を高めることができます。例えば、肉や魚類などの動物性タンパク質やビタミンC、葉酸などは鉄の吸収を促進する働きがあります。ですから、こうした食品とバランスよく摂取することが大切なのです。また、逆に鉄の吸収を阻害する食物もあります。タンニンなどは、その代表例のひとつ。野菜や果物、お茶などに含まれる渋みのもとになっているものですね。鉄はこのタンニンに触れると不活性のタンニン鉄となり吸収が悪くなります。食事の前後1時間ほどは、緑茶やコーヒーなどは避けたほうが賢明ですね。

いずれにせよ、鉄は健康で明るい毎日を送るのに必須な栄養素です。微量とはいえ、きちんと摂取することを心掛けてください。

—— はい。今日は貴重なお話をいろいろとありがとうございました。

話題の
PROJECT
プロジェクト

SPring-8



X線科学の未来を切り開く 大型放射光施設

世界最高8GeVを発生するSPring-8が
1997年秋に本格稼働

兵庫県西南部の丘陵地帯に、科学技術庁が推進する西播磨テクノポリスの建設が進められている。

なかでも特に注目されているのが大型放射光施設SPring-8である。現代の科学技術発展に欠かせないといわれるX線解析。その最先端施設の現在にスポットをあててみた。

さまざまな研究開発に利用されるX線

西播磨テクノポリスの拠点都市となるのが、播磨科学公園都市。県立姫路工業大学理学部や県立先端科学技術支援センターをはじめとする学術研究施設、企業の研究所や工場などを誘致する産業用地、関係者向けの住宅、ゴルフ場などのレクリエーション施設など、人と自然と科学が融合したまちづくりを目指した、壮大な計画だ。

このまちのトータルコンセプトは「人と自然と科学が調和する高次元機能都市」。2005年には、2010ヘクタールの土地に、2万5000人の人口を抱える未来都市が完成する。現在建設の進んでいる第1工区の中核施設のひとつがSPring8 (super photon ring-8) である。

SPring8は、日本原子力研究所と理化学研究所が建設主体となっている大型放射光施設。現在、主要な施設の建設は完了し、内部の各種施設・装置の設置や調整が進められている。実際に稼働を始めるのは、1997年秋の予定だ。

1895年、ドイツのレントゲン (Wilhelm Conrad Röntgen : 1845～1923) によって発見されたX線は、発見当初から世界中の注目を集めた。レントゲンが発表した論文に自身の手のX線写真を添付したことともあいまって、医学分野での有用性が明白だったからである。

その後、1912年にラウエ (Max Theodor Felix von Laue : 1879～1960) が、X線回折を発見する。この発見により、現代科学に必須のものとなったX線結晶解析の道が開かれることとなった。たとえば、1953年のワトソン (James D. Watson) とクリック (Francis H. C. Crick) によるDNA二重らせん構造の発見も、X線解析の成果なのだ。

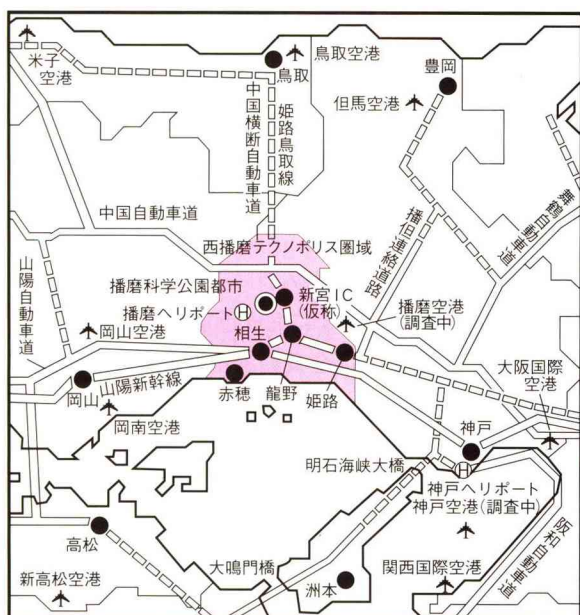
周知のように、X線は光と同じく電磁波の一種で、波長領域10～0.01nm (ナノメートル) のものを指す。特に、波長が0.3nm付近から長波長のX線を軟X線、逆に短波長のX線を硬X線と呼ぶ。

物体にX線を照射すると、①熱、②散乱X線、③透過X線、④蛍光X線、⑤光電子などが発生する。この性質を利用して、さまざまな利用・測定法が確立されてきた。

X線は、波長が短いほど透過力が大きい。また物体を構成する元素の原子番号が小さいほど、物体が薄いほどよく透過する性質を持つ。これを利用したのが、X線透過分析である。医療用X線装置や空港のX線透視装置、考古学の非破壊検査法など、幅広く利用されている。

また元素はX線を照射すると、固有の波長を持つ二次X線 (特性X線) を発生させる。物体にX線を照射し、発生した二次X線を分光分析することで、その物体がどのような元素を含んでいるかがわかる。これがX線分光分析だ。

同じ炭素原子からなるダイヤモンドと黒鉛、無定形炭素は、まったく違ったX線回折図形を描くことが知られている。X線が物体に当たると、散乱が起こる。散乱されたX線は、



位相がそろい互いに強めあうと回折を起こす。回折は原子の並び方と密接な関係を持っており、この性質を使って、物体の結晶構造を特定することが可能になった。これがX線回折分析（構造分析）である。

より明るいX線光源を求めて

X線はさまざまな分野への利用が可能となり、数々の科学的発見を支える重要な研究手段となった。同時に、X線を発生させる光源の開発も急速に進んでいった。

通常X線は、放電管（X線管）の陰極から電子を放出し、ターゲット（陽極）の金属に衝突させて発生させる。X線管によるX線発生効率は、ターゲットに加えたエネルギーの1%以下と非常に低い。

可視光線によって物体を見る場合、光源が強く輝度が高いほど、よく見ることができる。X線にも同じことが当てはまり、分析の精度を上げるためには、より強い光源が必要になる。X線管の輝度は、焦点の単位面積当たりに発生するX線量で表されるが、通常は、X線管にかけられる負荷電力の大きさ（許容負荷電力）で比較することが多い。

X線管以外には、ターゲットに電子ビームをあててX線を発生させる電子線励起軟X線源、プラズマを圧縮・加熱してできる高電離多価イオンと電子の相互作用で軟X線を発生させるプラズマ軟X線源などが利用されている。

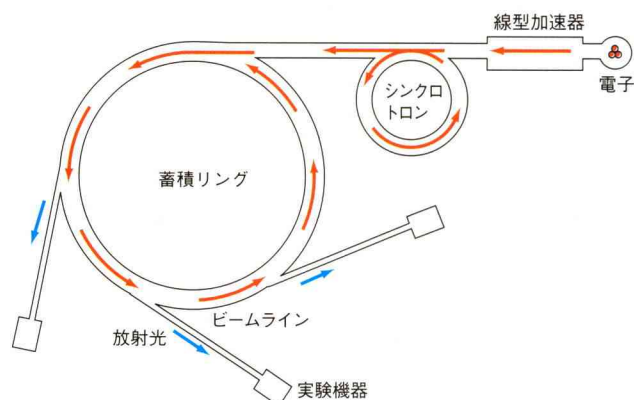
こうしたX線源よりはるかに高輝度で、非常に広いエネルギー領域の連続スペクトルをもつX線を発生させるのが、シンクロトロン放射（synchrotron (orbital) radiation: SOR, SR）である。シンクロトロンとは、電子を光速近くまで加速し、原子核などに衝突させて素粒子などの研究に使われる円形加速器のひとつ。1947年、アメリカGE社の円形加速器シンクロトロンで初めて観測されたことから、この名前と呼ばれるようになった。

高エネルギーの電子あるいは陽電子が、磁場によって曲げられ円運動をするとき、軌道の曲率中心の方向に加速度を受けて、軌道の接線方向へ電磁波が放射される。この電磁波がシンクロトロン放射（放射光）だ。

放射光は、従来のX線管に比べ1万～1000万倍の高輝度光源。一般にビーム利用研究では、輝度が3桁向上すると、研究が質的に変化するといわれている。放射光を利用したX線分析は、あらゆる科学分野を変革することになるだろう。

わが国で最初に放射光専用施設として建設されたのが、1974年に稼働した、東京・田無市にある東京大学物性研究所のSOR-RINGだ。1982年には、筑波研究学園都市にある高エネルギー物理学研究所（KEK）のフォトンファクトリー（photon factory: PF）が稼働する。フォトンファクトリーよりさらに3～4桁輝度を向上させたのが播磨科学公園都市の

■大型放射光施設概念図



SPring8なのである。

世界最高の8GeVを発生

SPring8の構造を概観してみよう。真空中に電極を置き、陰極を高温に加熱し陽極との間に電圧をかけると、陰極の表面から電子が飛び出す。この電子を線型加速器に誘導する。線型加速器は長さ140mの円筒形をしており、中央に穴のあいた電極が並んでいる。電極には交流電圧がかけられており、電子は往復運動を繰り返すことで、徐々に速度を増していく。電子は、ここで1GeV^{*1}まで加速される。

線型加速器を出た電子は、円周396mのシンクロトロンに送られる。電子は、シンクロトロン内で1秒間に5億回以上振動する高周波のなかを通過することでさらに加速され、8GeVに達する。電子はさらに蓄積リングに送られる。

蓄積リングの周長は1436m。電子の軌道を曲げるための偏向電磁石が88個設置されている。偏向電磁石は、可視光線の場合のプリズムのような役割を果たしている。

偏向電磁石で曲げられた電子から発生した放射光は、ビームラインと呼ばれる部分から外に取り出される。ビームラインには、アンジュレータ^{*2}やウィグラー^{*3}といった装置が設置されており、放射光を用途に合わせて加工する。

SPring8には、合計61本のビームラインが取り付け可能で、そのうち18本が1997年までに完成予定となっている。現在建設中のビームラインは全長約80mほどだが、研究テーマによっては300m、1000mといったビームラインも設置されるという。

当面設置されるビームラインは、大学、国公立研究機関、企業研究所などで共同利用される共同利用ビームラインが10本、日本原子力研究所・理化学研究所の専用分6本、その他R&D用2本の計18本。

ビームラインの利用は、共同利用ビームラインを利用

■現在運転中の主な放射光施設

国名	機関名	施設の名称	エネルギー (GeV)	特性光子エネルギー(keV)
アメリカ	ウィスコンシン大学	TANTALUS	0.24	0.05
	ウィスコンシン大学	ALADDIN	1.0	1.07
	ブルックヘブン国立研究所	NSLS(X)	2.5	5.0
フランス	オルセイ電磁光利用研究所	Super-ACO	0.8	0.67
イギリス	ダルズベリー研究所	SRS	2.0	3.2
ドイツ	ドイツ電子シンクロトロン研究所	DORIS	5.3	22.7
	ベルリン電子シンクロトロン研究所	BESSY	0.8	0.6
ロシア	ノボシビルスク原子核研究所	VEPP-3	2.2	4.3
中国	高能研究所	BEPC	2.8	3.8
日本	高エネルギー物理学研究所	PF	2.5	4.0
	分子科学研究所	UV-SOR	0.75	0.43
	電子技術総合研究所	TERAS	0.8	0.57
	東京大学物性研究所	SOR-RING	0.38	0.11

ここにあげた施設は専用、もしくはほかの利用目的との共用施設だが、このほか寄生的に利用されているものも多い。
出典：日本原子力研究所・理化学研究所「大型放射光施設 SPring-8」、「日経サイエンス1995年2月号」(日経サイエンス社)

■建設中の大型放射光施設

計画名称	設置者	設置場所	エネルギー (GeV)	特性光子エネルギー (keV)	ビーム ライン	周長	準備	建設	利用開始
ESRF European Synchrotron Radiation Facility	ヨーロッパ連合(EU)	フランス・ グルノーブル	6.0	19.2	29本+ α	844m	1986～ 1987	1988～ 1994	1994～
APS : Advanced Photon Source	アメリカ・エネ ルギー省	イリノイ州 アルゴンヌ	7.0	19.0	34本+ α	1104m	1986～ 1988	1989～ 1995	1996～
SPring8 : Super Photon ring-8	日本原子力研究所・ 理化学研究所	播磨科学公 園都市	8.0	28.9	61本	1436m	1987～ 1989	1990～ 1998	1997～

出典：日本原子力研究所・理化学研究所「大型放射光施設 SPring-8」、「日経サイエンス1995年2月号」(日経サイエンス社)

する方法と、専用施設を建設し利用する方法がある。SPring8の運用は、(財)高輝度光科学研究センターが担当することになっており、共同利用ビームラインの利用は、課題選定委員会で審議され決定される。また専用ビームラインの建設・利用は、専用施設委員会の審議を経て、申請者が建設費を負担して専用する仕組みになっている。

現在、SPring8の利用を希望する研究者のための連絡組織「利用者懇談会」が設置されている。ここには大学や国公立の研究機関だけでなく、民間企業も含めて1000人以上の研究者が参加している。また企業の利用に際しては、研究結果を公表する場合、利用にかかる費用を無料にする予定になっている。そのほか産業界や企業グループで、専用ビームラインを建設することも検討されているという。

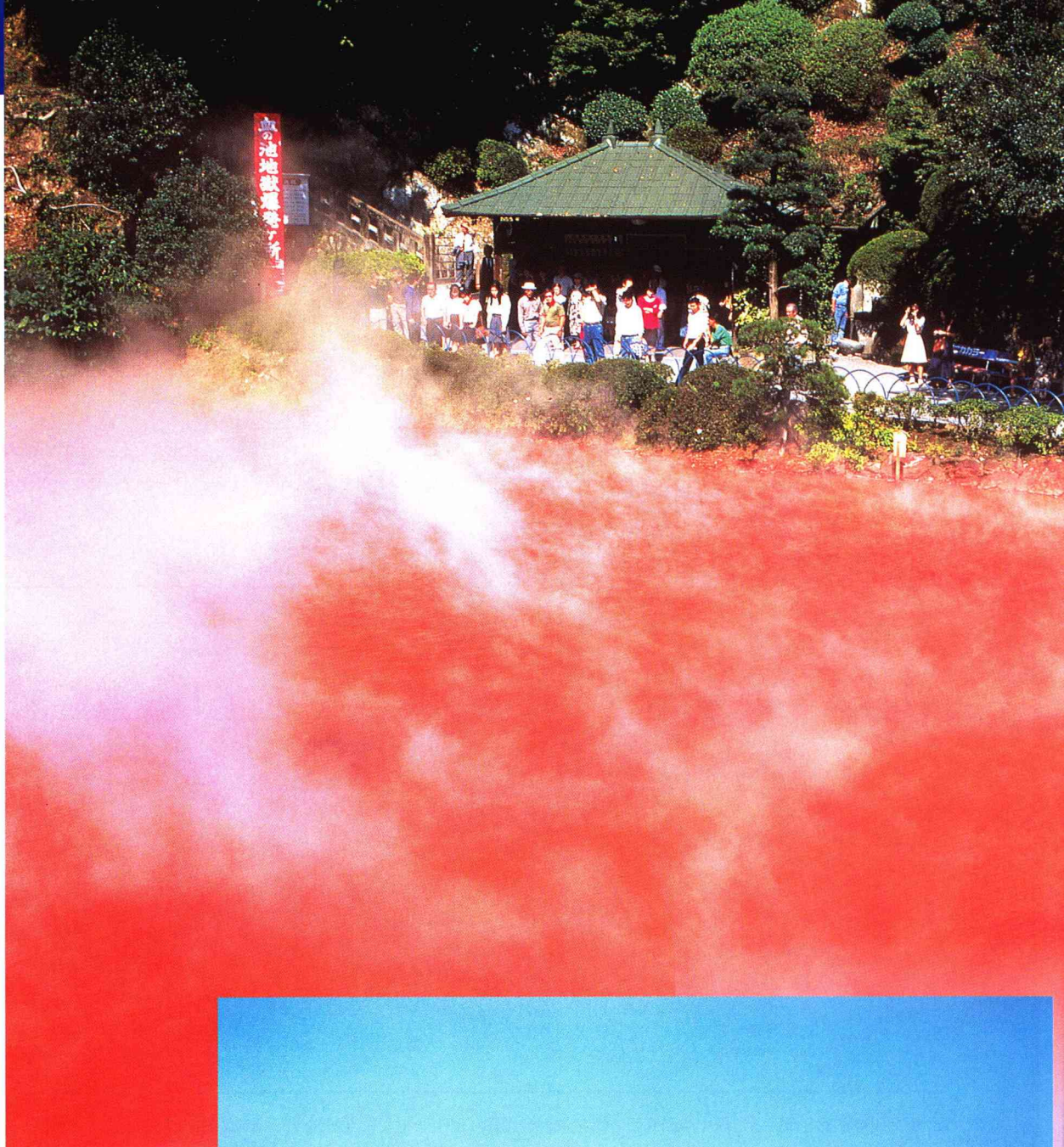
日本の放射光科学は、世界最高峰の域にある。SOR-RINGは当時世界初の放射光専用施設であり、フォトンファクトリー、SPring8と世界最高の明るさをもつ施設の建

設がその後次々と進められたことにも、そのことは現れている。

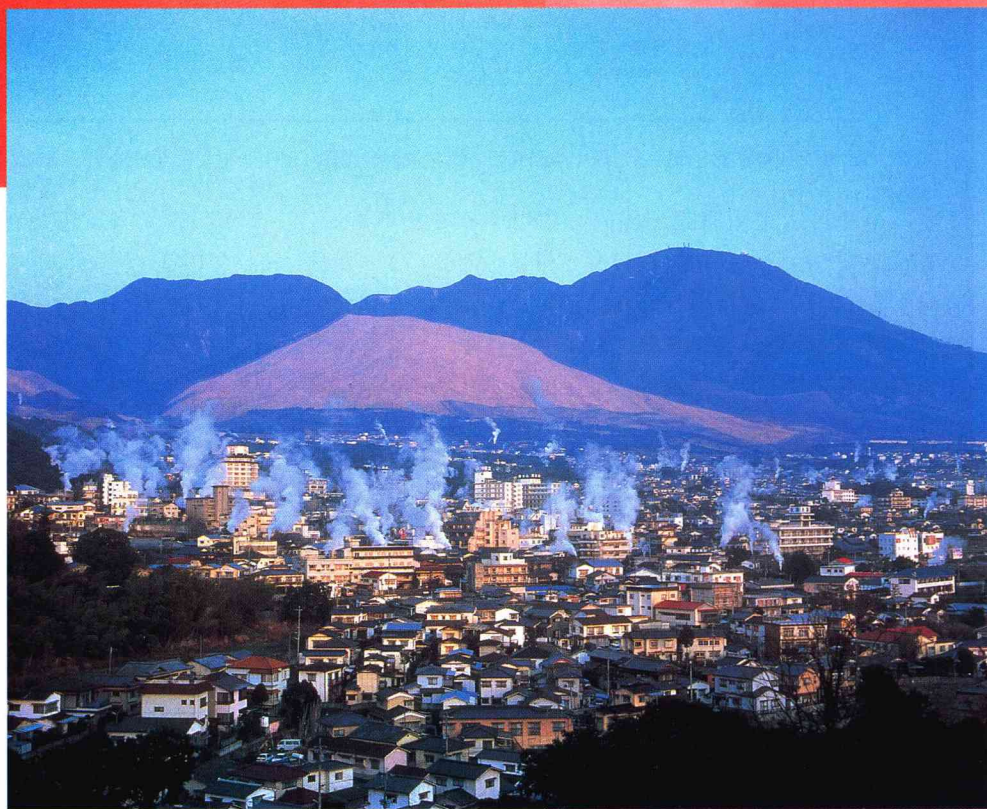
特にSPring8では、結晶表面の構造解析、半導体結晶の原子配列・成長過程の解析、超伝導材料の構造解析、化学反応プロセスの解明、タンパク質の構造解析、材料の格子欠陥、不純物の検出、がん・循環器障害の診断など、これまでのX線分析では見えなかった現象の解明を飛躍的に進化させるだろう。

- *1 GeV：ギガエレクトロンボルト（ジェブと読むこともある）。電子ボルト(eV)は、電子の運動エネルギーを表す単位。1eVは、真空中で電子を1ボルトの電圧で加速したとき、電子が獲得する運動エネルギー量。1GeVは10億電子ボルト。
- *2 アンジュレータ (undulator)：多数の永久磁石を規則正しく並べて作った磁場のなかを電子ビームが通過すると、電子の軌道は何回も蛇行させられる。電子は蛇行するたびに放射光を発生するが、それらは重なり合って非常に強く干渉しあい、特定の波長だけが強い輝度で得られる。このときの放射光は単色光となる。
- *3 ウィグラー (wiggler)：超伝導磁石のような強い磁場によって電子ビームの軌道を急激に強く曲げると、きわめて波長が短く、輝度の高い連続スペクトルをもつ放射光を発生させることができる。このときの放射光は白色光となる。アンジュレータやウィグラーは、蓄積リングの直線部分に挿入して放射光を発生させることから「挿入光源」と呼ばれている。

[資料・写真提供：科学技術庁]



「血の池地獄」の様子



鉄輪と書いて「かなわ」と読む。
地獄の多くは、この鉄輪温泉の周辺にある



湧き出す鉄
大分

Steel Landscape.

日本には数多くの火山があり、その恩恵として、豊富な「温泉」が各地で湧き出している。
私たちの疲れと病を癒す、温泉に含まれる鉄……。
今回は大分県別府市より、
「血の池地獄」の絶景と温泉の不思議にスポットを当てる。

別府温泉に見る、鉄の絶景と、鉄の効能

大分県別府市、地獄めぐり。まずは「血の池地獄」という凄惨なネーミングに多少の気後れを覚えながら場内へ入ると、ひっそりと佇む大きな池を囲んで観光客たちが息を潜めている。風のない日中、池の面は湯煙に覆われていて、赤い灼熱の色彩を確認することはできない。しばし待つ、と、一陣の風。鶴見岳から吹き下ろす突風ともいえる強い風が、池を覆っていた煙をさらっていく。すると、それまで確認できなかった池の様子が眼前に明らかになる。その時、人々ははっと息を飲むと同時に、この景勝地に与えられた「血の池地獄」の呼称が、けっして大袈裟ではないことに気づく。深い赤色はまさに血の池の様相、約1300m²にわたって広がる凄まじい光景……。万葉集の時代から人々に驚嘆を与えつづけてきた日本最古の天然地獄、それが、この血の池地獄だ。

別府市は、日本でもっとも温泉湧出量の多い地で、旅館数も千を越えるなど、一大温泉郷として知られている。野生の

猿でお馴染みの高崎山やサファリパーク、志高湖、人口砂浜のSPAビーチなど見所は多いが、その中であって「地獄めぐり」は観光の目玉といえるもので、代表的な8か所の地獄を見物していく観光コースも組まれ、賑わいを見せている。「血の池地獄」はその中でもっとも人気の高い地獄だ。

そもそも「地獄」とは、荒れ果てた地肌から温泉やガスなどを噴き上げている、その荒涼とした光景を指している。全国に地獄と名づけられた場所は数多いが、規模的、内容的にもっとも充実しているのはやはり別府温泉の地獄群だろう。強酸性の泉がコバルト色に澄んで見える「海地獄」、間けつ泉が約10分おきに噴き出す「竜巻地獄」などとともに、この「血の池地獄」が人気だ。酸化鉄を多量に含むため、血で染めたように見える。温度は約93度。もちろん人が漬かることはできないが、ここから採取される沈殿物が「血の池軟膏」として土産売場にならべられており、あかぎれや水虫に効くのだという。



別府市から別府湾を隔てて眺める大分市。臨海工業地帯に、新日本製鐵の高炉が見える。大分と鉄との関わりも、また深い



別府湾でとれる城下カレイは美味で評判

地下の長い旅を終えて、湧き出る温泉

温泉にはさまざまな泉質があり、そのひとつが「鉄泉」だ。鉄の化合物を多く含み、貧血やリュウマチ、更年期障害に効くとされている。「血の池地獄」付近の泉質が、この鉄泉にあたる。鉄泉というからには、色彩的には血の池に見られるような錆色が思い浮かべられる。事実、鉄泉を売り物にする旅館などの浴槽に錆色の湯が張られていることもある。しかし、実はこれは湯が老化して変色しているものであり、鉄泉も源泉では透明で、透明なうちが効能も良好とされる。温泉は生きている。地上に湧き出た後、時間とともに駄目になっていく。だから、たとえば飲泉（飲用の温泉）を瓶に詰めて持ち帰って飲んだとしても、あまり効果は期待できない。また、「湯の花」も温泉の含有物が沈殿したものだから、それを再び湯の中に溶かしたとしても温浴効果以外の効能は、多くを望めない。湧き出たその場所でじっくり漬かる、というのが温泉の基本と言えそうだ。

温泉水のもととなる水の大半は、循環水であるとされている。これは雨になって地下にもぐり、また蒸発して雲となり

降雨となる、といった具合に循環を繰り返している水だ。これが地下で火山熱を吸収し、ガスや周囲の鉱物質が溶け込み、温泉となって湧きだしてくる。さらに、ここに処女水というものも混じっていく。これは、地下でマグマが冷却される際に発生する水のことで、地球が誕生して以来、はじめて地上に現われる水だから処女水と呼ばれる。ここにも地下の化学物質が溶け込んでいる。

こうした温泉の成り立ちが解明されてきたのも今世紀に入ってからのこと。しかし、いまでも温泉水を人工的に作り出すことはできない。自然の力のみ作り出すことのできる神秘の水、それが温泉水なのだ。

さまざまな鉱物と同様に、温泉もまた、私たちが地下から得る恵みのひとつだ。そこに溶け込んだ化学物質が、私たちの心と身体を温め、病を癒してくれる。これからの冬場は、温泉好きの日本人にとって嬉しい季節だ。温泉宿でゆったりと湯につかりながら、その出で湯が旅してきた地下何千キロの旅を想ってみるのも、なかなか乙なものかも知れない。

名誉会員からのメッセージ

研究題目の選定

東京大学名誉教授

松下幸雄



この稿を書き始めたのは、8月15日である。終戦より数えて51年目を迎え、筆者自身にとっても感慨一入である。終戦の詔勅をラジオ放送で聞いたのは、当時の海軍航空技術廠支廠（以下、空技廠支廠と略記）であった。

筆者は、昭和17年9月30日に大学を卒業し同日付で東京帝国大学講師（第二工学部冶金学科）に任官した。しかし、その当時は第二次世界大戦の真最中であり、兵役の義務によって同日付で海軍造兵見習尉官（二年現役）に命じられ、やがて訓練のため中国山東省の青島（Ching-tao）に向かった。

昭和18年1月18日に呉軍港に到着し、海軍技術中尉として上記の空技廠支廠に配属された。戦局は次第に緊迫し、服役期間も延長されて結局丸3年海軍に在籍したことになる。一時、航空本部（霞ヶ関にあった）に出仕したこともあるが、やはり技術の現場が一番やり甲斐があったし、願い出て空技廠支廠に戻して貰った。

昭和19年5月1日には技術大尉に昇進したが、その後1年半足らずの昭和20年8月15日にわが国は全面降伏を受諾したので、佐官に昇進することはなかった。これが後に重要な意味を持つことになる。すなわち、大学人としての公職追放を免れることができ、教員の適格審査を受けて適格と判定され、第二工学部助教授に任官した。

空技廠支廠は、京浜急行電鉄の金沢文庫駅と金沢八景駅の間に広がっていた。終戦記念日を前に、この稿の準備のため51年目にしてはじめて現地を訪ねた。その跡地は東急車輛製造（株）の工場になっており、隣接して横浜市立大学と横浜市立金沢高校がある。当時の面影は殆どなかったが、感無量であった。金沢八景駅の近くからは、金沢埋め立て地周辺の足として金沢シーサイドラインがJR新杉田駅まで走行している。これは東京湾の“ゆりかもめ”（東京臨海新交通）と全く同じ交通システムであり、安藤広重が描いたという「八景浮世絵」とは隔世の感がある。

筆者の空技廠支廠での任務は、爆弾部（後に製鋼部と改称）での製鋼研究であった。爆弾の素材を酸性平炉とアーク炉で製造していたので、これに伴う諸般の問題を冶金学的な観点から逐次解決することが要求された。

学生時代は放射線工学に興味を持ち、卒業研究では、故志村繁隆先生、一色貞文先生および故五弓勇雄先生の指導を受け、X線解析の手法でアルミニウム合金の加工繊維組織を研究した。それが一転して製鋼研究となり、最初はかなり戸惑ったが、人間は何とかうまく環境に順応するものである。

製鋼の現場では、溶鋼とスラグの動的な躍動感に見とれていた。とくに、脱炭の進行過程をマクロ的に観察して、ひそかに小論文を書いてみたりした。また酸性平炉では、精錬の進行に伴い凝固スラグの色彩が微妙に変化するのに興味を持った。終戦の迫った頃は、廠内に泊まり込みを続けて仕事に励んだ。まさに若さの情熱であった。

かくして終戦を迎えたが、幸い第二工学部に復帰できたので、軍用トラックを用意してもらい、各種研究器具の移管を受けて西千葉のキャンパスまで運んだ。当時の大学には実験器材が何もなかったのも、まさに天の恵みであった。第二工学部は、工学部学生定員の増加を要請する社会情勢から、本郷キャンパスの第一工学部と併置して昭和17年4月1日に開学した。そのキャンパスは、西千葉（千葉市弥生町）の15万坪に及ぶ広大な敷地にあり、当初は松林で囲まれ至る所に甘藷畑があった。

筆者の所属講座は、思わぬ事情で決まった。鉄冶金講座の故吉川晴十先生の停年退官に伴い、故金森九郎先生が八幡製鐵から着任され、筆者に鉄を勉強しないかと言われたのが契機となった。幸い、空技廠支廠での勤務で鉄と縁ができていたので喜んでお受けした。

教育用のノート作りの一方で、何を研究すべきか真剣に考えた。幸いなことに、学科内の自由闊達な雰囲気恵まれ発想にこと欠かなかった。いろいろ模索しているうちに、空技廠支廠での体験から「溶鋼と融体スラグの精錬反応」という観点で、高温の融体スラグの性状を研究してみたいと考えた。戦時で隔絶されていた海外の科学情報も次第に入手できるようになり、“Chemical Abstracts”からは旧ソ連邦科学アカデミー所属の研究所で、融体スラグをイオン性溶液の視点で研究している情報が得られ、電気化学の手法で取り組んでみようと考えた。

研究用の器具は、消耗品も含めて空技廠支廠からの移管品が支えとなり、西千葉キャンパスの一角でささやかな研究を開始した。終戦時は、たまたま第二工学部として第2回の卒業生が巣立った時点に当たり、就職事情もままならぬ時期でもあったので、卒業生の中から田坂鋼二君（元日本ステンレス常務取締役）を助手として迎え協力して貰った。

研究の最初の成果は、本会会誌「鉄と鋼」の昭和22年1～3月号に掲載された。大方の読者は奇異に感じられるかも知れないが、当時の学会刊行物は誠に貧弱で、用紙も劣悪であったし、3ヶ月分を合併して発行していたのである。その僅か4ページのささやかな論文でも、印刷物として公認されたのは大変嬉しかった。その題目は、「熔融鋼滓の電気化学的研究」（漢字は当時のまま）で、今考えると大見えを切ったようで、汗顔の至りといった気がする。それでも、当時は大真面目であったから、矢張り若さは強いものだ。

やがて、昭和22年3月には第二工学部の第4回の卒業生が巣立ち、その中から筆者の研究室に2代目の助手として森一美君（本会名誉会員、現：名古屋大学名誉教授）を迎えた。以後共著で、「鉄と鋼」に研究成果の公表を続けた。有難いことに、昭和27年の「鉄と鋼」に掲載された4篇の論文をまとめ、「基本系熔融スラグの電気伝導度」（漢字は表彰状のまま）として昭和28年4月に第19代の故伊藤隆吉会長より依論文賞金を授与された。

一方、戦後の社会情勢から第二工学部の教育機関としての意義は次第に薄れ、昭和24年5月1日付で国立学校設置法により、東京大学附置の生産技術研究所に移行した。それに伴い著者も同研究所の第四部（冶金・応用化学）に配置換えとなった。しかし、研究内容はさしたる変更もなくそのまま継続し、それまで当協会他各種学会に発表した論文を集約して、学内の刊行物に「松下幸雄・森一美：溶融スラグの物性並びに反応性に関する研究」（東京大学生産技術研究所報告、3巻4号、昭和28年11月）として総括した。以後も多くの研究協力者に恵まれて、研究所の設置目標に沿

い、西千葉キャンパスでの自由な研究生生活を謳歌した。また、実験に明け暮れる傍ら数理統計学、統計熱力学、非可逆現象の熱力学などに関する内外の名著を勉強して頭のリフレッシュに務めた。

ところが、昭和32年の末頃から当時の麻布新竜土町（旧陸軍施設跡地）への移転計画が持ち上がり、紆余曲折の末、研究所の主力は現在の六本木地区へ移転し、大型研究設備（たとえば、かつての試験高炉など）は大巾に縮小された西千葉キャンパスに残留することとなった。この最中、筆者は学内の事情により昭和34年1月、本郷キャンパスの工学部に配置換えとなり、13年余にわたる西千葉キャンパスでの研究生生活を終えた。以後、昭和55年4月停年退官までの21年余は、学生の教育と講座運営、それに学外の活動に追われ、かつての研究生生活とは決別してしまった。

これまで、まるで筆者自身の略歴まがいの記事に終始してしまったが、大学人の個人研究とは何か、その主題目はどのようにして選定するのかなど、自らのささやかな体験を回想して綴った次第である。従って、企業関係の読者諸氏には殆ど御参考にならないかも知れないので大変恐縮である。

本年から、当協会の定期刊行物は、論文誌としての「鉄と鋼」、会報としての「ふえらむ」、それに“ISIJ International”の3本の柱となり、現在筆者自身は協会から寄贈される「ふえらむ」だけを愛読している。ここで付言しておきたいのは、筆者が昭和45年～昭和47年、昭和49年～昭和51年の2期にわたって当協会の編集委員長を務めた経緯から、この「ふえらむ」編集関係諸氏の御苦勞に心から敬意を表したい。随分以前から、定期刊行物を戦前のA4判に戻す構想や、会員増強と協会事業発展のため論文誌と会報への分離構想などが、消滅したり再燃したり繰り返してあったが、協会の再構築事業を契機として現在の姿となり大変喜ばしい。将来の更なる発展を祈念してやまない次第である。

（1996年8月21日受付）

名誉会員からのメッセージ

ダマスカス・スチールについて

大阪大学名誉教授 加藤健三



7月5日の新大阪発7時5分の特急スーパー雷鳥に乗った。講演を依頼されたことと金沢工業大学の川並高雄教授(元新日鐵)を訪問することが目的で、国際会議に出席した折、ダマスカス・スチールの本を入手されたと聞いたためである¹⁾。

日本鉄鋼協会から新しく「ふえらむ」が発刊され、鉄鋼の歴史の記事ものようになり、毎号、楽しみにしている。最近、歴史に興味が生じ、とくにシルクロードを経由して宗教、文化、技術がいろいろと交流したことに関心を持つようになった。仏教も印度から伝えられたが、唐の時代にはキリスト教の一派である景教(ネストリウス派)が長安で盛んになり、大秦景教碑が発見されている。先日、高野山にある景教碑のレプリカを見て来た(高さ3.0m位)。弘法大師が唐に渡られた頃に景教寺院が存在し、景教の僧景浄が般若三蔵と協力して六波羅密多經をソグド語から漢訳したという事実があるらしい²⁾。高野山という仏教の聖地に景教碑が立っていることに興味を感じるとともに、シルクロードを経てはるばるとヨーロッパから伝来した努力に感銘を受ける。

さて、鉄鋼技術も多くの交流が行われたことであろうが、今回はオリエントの大都市ダマスカスについて考えてみた。現在はシリアにあるが、旧約聖書にも出ている古い町で紀元前10世紀にはアラム族の王国の首都であった。前8世紀にはアッシリアに滅ぼされたが、ローマ帝国の属領時代を経て635年にサラセン帝国の支配下に入って大いに栄え、十字軍の攻撃、モンゴル軍による占領、ティムールによる略奪など経験している。ダマスカスは地図で見てもシルクロードの最も西にあって地中海ともつながり、さぞかし多くの交流がなされたことであろう。

このダマスカス・スチールの書籍の著者はManfred Sachse氏で、ドイツ語の第2版から英訳したものであった。著者は刃物で有名なゾーリンゲンの都市から見て、丁度、ライン川の対岸にあるRheydtに工場を持っており、ダマスカス・スチールの鍛造のために6つのコースを設けて若い人の訓練を行っており、すでに国際会議を2回開催しているそうである。以下に内容の紹介をしてみたい。

ダマスカス・スチール(Damascus Steel) またダマスク

(Damask) という語があるが、古代オリエントのミステリーを感じる語で、ダマスカス都市が古代からスチールのトレード・センターであったために生れたのであろう。ローマ皇帝ディオクレティアヌス(284年~305年)はダマスカスに武器の工場をつくったということであり、また、ティムールが1401年にダマスカスを征服する以前にダマスカス・スチールの鍛造技術は高度に開発され、生き残った鍛造職人はシルクロードの首都サマルカンドに移動させられたという話である。

従って、ダマスカス・スチールはダマスカス以外のいろいろな古代都市でも生産されたのであろう。

ダマスカス・スチールの主要なポイントは生れつき紋様をもっているということである。ダマスカス・スチールには従来からの調査により、大きく分けて2種類があり、表面に水の流れのような紋様のあるものと坩堝(るつぼ)製のウーツ・スチール(Wootz Steel)とがあるが、前者の紋様のあるものが古く一般的なので、ここではそれを取上げ

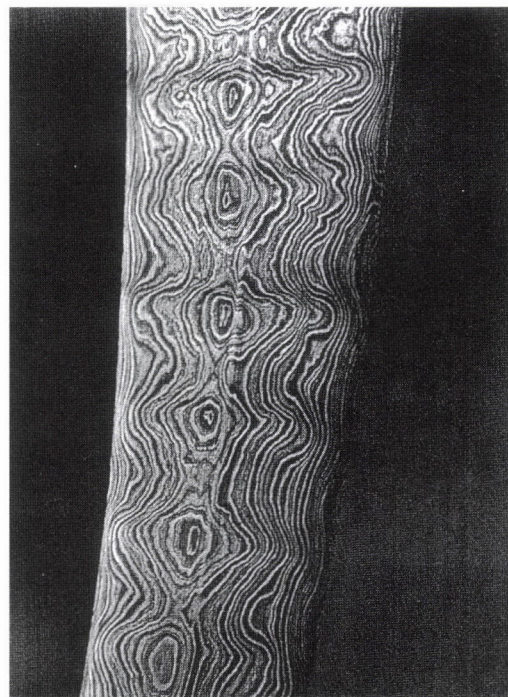


図1 Manfred Sachse氏の製造したダマスカス・スチールの紋様

ることとする。表面外観は図1に示すとおりである。著者のSachse氏は、pattern-welded damask (紋様圧接ダマスク)と呼んでいる。

アラブ語で「damas」という語は水、水のような、流れるようなという意味もあり、watered steel (水の流れるようなスチール) また variegated steel (まだら模様のスチール) と呼ぶこともある。

そしてこの水の流れるような紋様は生れつきのもので彫刻や腐食やエンボス加工などでつけたものでなく、ダマスカス・スチールでつくられた剣や鉄砲の砲身などでは、その紋様は材料中心まで連続しているのが特色である。

水の流れる紋様は考古学的にもよく調査されており、ノルマンやフランクの剣、インドネシアの刃物 (Krisen)、オリエントの鉄砲の砲身やピストルのにぎりの部分にも見られ、日本刀にも見られるとしている。

ダマスカス・スチールに見られる水の流れるような紋様は各民族の崇拝を受けたようで、幸福のシンボル、自由のシンボル、力や正義のシンボルなどとしてあがめられ、結婚式や祝福のための儀式などに剣が用いられた。sword cult (剣の崇拝) と呼ぶことができよう。日本刀でもそのような意味を持っているのではないか。芸術的ということともう一つ神秘的ということがあるように思う。

さて、これらのダマスカス・スチールをどのようにして生産したのかという研究が最近活発に行われるようになった。

ダマスカス紋様を生産するための重要技術は鍛造にbartwisting (棒材のねじり加工) を適用したことである。この点、塑性加工を研究した一人として大へん興味を感じる。

ただ、上下方向に鍛造するだけではないわけである。そして、ねじり加工を加える素材は、均一の素材ではなく、低炭素材 (Iron) と高炭素材 (Steel) をあらかじめ鍛造加工で圧接しておき、それにねじり加工を加えたわけである。

オランダの有名な研究者Jaap Ypeyのスケッチを図2に示す。炭素量の異なる黒い部分と白い部分を鍛造圧接でつくっておき、その素材をねじり加工してからグラインダによって研磨していくわけである。図2のA→Kの各スケッチは、ねじられたダマスカス棒が順次、研磨されていく様子を示す。

Aはねじられたままの状態、Kは棒の中心まで研磨された状態であり、ダマスカス紋様が生じる過程を知ることができよう。

実際には、そのように圧接材をねじったものをまた圧接

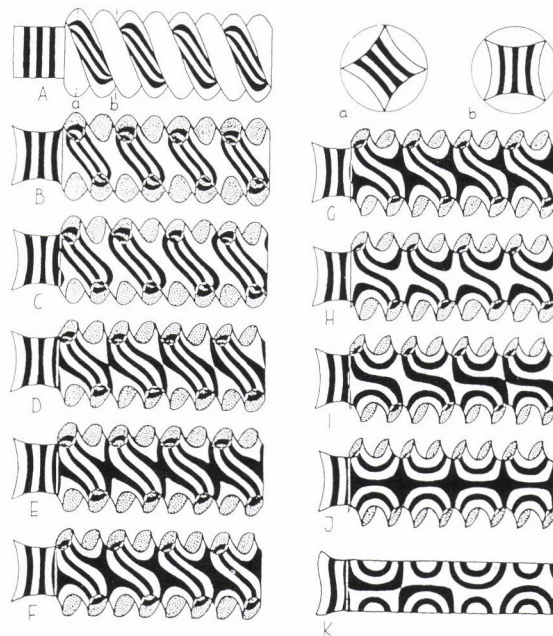


図2 Jaap Ypey氏¹⁾による鍛造ねじり加工におけるダマスカス・スチール紋様の発生

して多様なダマスカス紋様が生産されるわけである。

ヨーロッパ各地の研究者がダマスカス・スチールに興味をもったのは第2次大戦後のことであり、考古学と冶金学の両方面の研究者が協力して研究を進めており、地中から出土した剣などは表面がかなり悪くなっているためX線透過などを利用して内部紋様を研究しており、一方、実際に工場で鍛造圧接、熱間ねじり加工を行って複製品を製造して検討を加えているようである。なお、図2を示したJaap Ypeyという研究者は最近、なだれの事故で死亡され、惜しまれている。

日本刀についてもかなりのページに紹介されているので、ご参考になるものと思う。

最後に、いろいろと便宜をはかっていただいた金沢工業大学の川並高雄教授に心から感謝いたします。

参考文献

- 1) Manfred Sachse : Damascus Steel, 1993 Verlag Stahleisen Dusseldorf, Translated from the 2nd German Edition "Damaszener Stahl"
- 2) 京都大学名誉教授 桑原隲藏全集, 第1巻, 大師の入唐, p.378, (1927), 岩波書店

(1996年8月28日受付)

展望

マルチメディア時代の知的財産管理

成合靖正 住金テクノエース(株) 取締役
Yasumasa Nariai

Multimedia and Its Intellectual Property Management

1 はじめに

マルチメディアはさまざまに定義されているが、ここでは「文字、図形、映像、音声などの情報の制作・伝送・貯蔵・表現の各段階が多様化、複合化、双方向化していること」と考えよう。マルチメディアという語感には、今後の社会が良くも悪くも大変化するのではないかという期待と不安が含まれている。従来のマスメディアとは異なった種類の情報、異なった伝送手段、異なった表現形態が使われるようになり、社会を動かすしくみが変わってきて、人々の思考・思想が変化してくるだろう。自分の存在に不安を抱くようなことにもなる。たとえば、高校生までが携帯電話で所構わず長話をする現代であるが、誘拐犯がこれを使えば社会に深刻な不安をもたらすことにもなる。職場を見まわせば、パソコンを使いこなせない中高年者は白い目で見られ、のめり込む若者はPCオタクと陰口を言われたりする時代である。

このような情報メディアの構造変化にともなって社会は急激に変化しているし、情報の価値も大きく変化している。ところが、現代は情報の価値を規定する法体系はそれほど急には変えられず、さまざまな矛盾を抱えたままになっている。これら法体系および社会慣習と現実の技術とのギャップを利用すると新たなビジネスチャンスを生み出すこともあり、ギャップが拡大すると深刻な経済的・社会的損失をもたらすことにもなる。ここではマルチメディアに関連する知的財産の問題を種々の角度で概観してみる。

2 マルチメディアの環境

2.1 マルチメディアの分類

マルチメディアを分類する上で、情報の生成・制作、伝送・貯蔵、表現・利用の各段階別に表1のように分類・例示してみる。当然のことながら、新しいメディアの大部分はこの10年以内に急速な発達を遂げてきたものであり、エレクトロニクス、コンピュータ、通信技術に支えられている。

2.2 マルチメディアの特徴と問題

マルチメディアの発展に伴って生じてくる問題点はマルチメディアが持っている特長・利点の裏返しでもある。

(1) 生成・制作・表現・利用の多様性

表1に示す新しいメディアを組み合わせればさらに種類は増える。たとえば、ラップ音楽では古レコードのスクラッチ音が“楽器”として使われている。レコードの著作権者からすれば、こんな使われ方をするとは思いつかなかったことだろう。

(2) 伝送・貯蔵・流通の多様性

従来、通信販売はカタログと電話のやり取りだったものが、パソコンやファミコンの画面でのインタラクティブ操作で行えるようになった。500ドルパソコン、あるいはJAVA技術ではネットワークでソフトをダウンロードする。これらはソフトの小売り業者からすると、商権を奪われるようなもので、今後とも情報製品の流通では変革が続くものと思われる。また、移動電話、移動端末の普及（モバイル化）は伝送の多様化に始まってオフィスの概念を大きく変化させつつある。

(3) 利用目的の多様性

マルチメディアはビジネスにもパーソナルにも、仕事にホビーに、個人・団体、老若男女、営利・非営利を問わず、使われるようになり、時には犯罪の意図のもとにマルチメ

表1 マルチメディアの分類

	従来からあるメディア	新しいメディア
生成制作	紙と鉛筆、印刷機、タイプライター、肉声、楽器、楽譜、カメラ、絵の具、画用紙、粘土	ワープロ、電子手帳、デスクトップパブリッシング、CAD、シンセサイザ、デスクトップミュージック、ビデオカメラ、デジカム、スキャナー、コンピュータデータ、プログラミングツール
伝送貯蔵	文書、書籍、新聞、電話、レコード、写真、本屋、図書館、美術館、ラジオ、テレビ	フロッピーディスク、CD、MD、DAT、DVD、ボケベル、携帯電話、ファクシミリ、レンタルビデオ、通信カラオケ、電子メール、企業内LAN、インターネット、データベースサービス
表現利用	小説、詩、論文、戯曲、画集、写真集、音楽演奏、報告、報道、広報、絵画、彫刻、映画	電子小説、電子辞書、電子図鑑、ビデオゲーム、データベース検索、コンピュータプログラム、コンピュータグラフィックス、コンピュータアートバーチャルリアリティ

ディアを扱うようになってくる。

(4) 影響の重大性

マルチメディアが扱う情報にはさまざまな有体・無体の財産価値や権利が付随している。正当な所有者以外の者が不正に使用すると財産権侵害、時には人権、生命、国家社会の安全にまで影響を及ぼす。

(5) 権利範囲のあいまい性

権利があれば、そこに侵害問題がある。侵害される対象には多様な無体財産がある。つまり工業所有権（特許、実用新案、商標、意匠）、著作権、のほか、名誉、肖像権、プライバシー権などがあり、国、地域、社会それぞれの考え方があり、価値尺度もないことが多い。とくに著作権法は新しいメディアの出現の都度、継ぎ足して作ってきたようなところがあり、保護される範囲が明確でなく、ケースバイケースの判断に委ねられているのが実態である^{1) 2)}。

(6) 複写・保存の容易性

電子化されたデジタル情報のため、パソコンを使えば伝送変換での情報劣化がなく、高品質のまま情報のコピーが容易である。保管するスペースもとらず検索も容易である。違法コピーが蔓延する背景でもある。

(7) 認証性・追跡性の欠点

情報伝達の広域性、高速・大量性、非同期性、伝送経路の複雑性などによって、現象の追跡や、証拠保存の困難さがある。システムのトラブル、契約のトラブルなどの原因追求や、犯罪・不正の摘発・是正が紙メディアを介していた場合に比べ格段に困難になる。

(8) 国際性

すでに情報のボーダレス化は進んでいるが、伝統的メディアとしての国際電話は言語（会話力）の壁があった。これが電子メールによって通常の英文読解力で外国とのコミュニケーションが可能になった。インターネットでは画像や映像のコミュニケーションも可能になり、交換される情報量は飛躍的に増大している。

(9) 大衆性

必ずしも情報通信の専門家ではない者、法規制・他国の制度慣習に詳しくない者がマルチメディアを取り扱う。ブームになりやすい反面、あっという間に熱がさめる。大衆化の中でも、使える人とそうでない人との分極が進むだろう。また、他人の権利に対する無関心、無責任、無法がまかり通る素地もある。

(10) 創造性

メディアの多様化によって従来にない表現が可能になる。特にCG（コンピュータグラフィックス）は新しい芸術領域として認められるようになった。その反面、行儀の悪さという点での問題がでてくる。悪気と無邪気、狂気と

芸術の境目もはっきりしない。しかし、時には新しい技術を生む原動力にもなる。たとえばハッカーの存在はそれを防止するセキュリティシステムを発達させているし、新しい通信技術を生み出したりする。

(11) 技術の担い手の世代間・業種間ギャップ

技術進歩（シーズ）が速く、使い方の進歩（ニーズ）も速い。いわば世の中の最先端を走っている分野である。反面、年齢層が高くなるほど新しい技術についてゆけず、テクノストレスやキーボードアレルギーの原因になる。また、膨大な研究開発量をまかなうため若い技術者・研究者が大量に投入されている。その結果、伝統的産業である素材、機械工業、土木・建築などの分野と比較して技術者の世代ギャップが生じてきている。

(12) 相互運用・接続の重要性

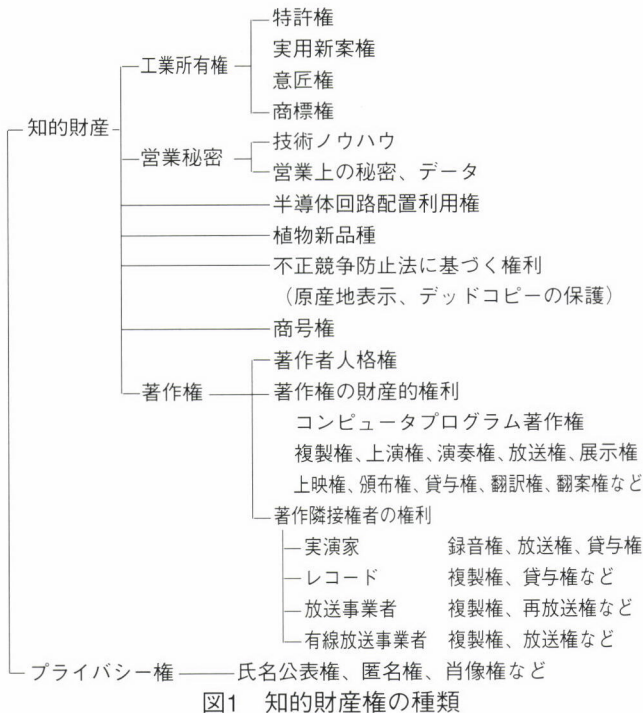
メディアの制作・伝送・貯蔵・表現の各段階ではいろいろな機器が介在する。これらを相互に接続するためには規格に準拠した機器でなければならない。各メーカーは特許をからめて規格の標準化をはかるため争いは熾烈である。

(13) 国家の政策との関わり

かつては通信放送事業は殆どの国で国営であった。民営化された場合でも政治・経済・社会の安定化のための情報統制の必要性から強い管理下におかれている。さらに、国の技術開発の観点からも、情報通信分野は最重要課題のひとつである。例えば、米クリントン政権のNII構想（Network Information Infrastructure：1993/2）、GII（Global Information Infrastructure：1994/3）構想、あるいはHDTVの日米欧の主導権争いなどにその例が見られる。

3 知的財産の環境

我が国で知的財産または知的所有権という言葉が特許、実用新案、意匠、商標のほか著作権、ノウハウも含めた概念として捉えられるようになったのはここ10年程度である。その背景として知的財産価値の高騰があった。この動きは米国の財政赤字、貿易赤字対策からはじまった。すなわち、米国は84年の通商関税法、88年包括通商・競争力強化法を成立させるとともに、知的財産も米国の競争力の重点分野として位置づけられ、民間も政府もプロパテント（特許重視主義）に大きく傾斜した。政府レベルの交渉では米国から我が国に対して、特許の審査期間が長すぎることを、特許の権利が狭すぎることを改善するよう圧力がかった。88年からスタートしたGATTのウルグアイラウンドでは農業問題のほか知的所有権問題が論議され、93年末ウルグアイラウンドの決着とともに、あらたにWTO（世界貿易機構）に引き継がれた。これによって、各国の知的所



有権に関する法制度の等質化への道が開かれた。

これらの動きに呼応して、我が国でも知的財産の価値は大きく上昇した。権利を主張する風潮は高まり、従来問題にならなかったものや、見逃してきたような知的財産侵害問題が訴訟事件にまで発展することが増えている。特にマルチメディアのような最先端技術分野では知的財産に関連する問題が多発する傾向にある。

4 マルチメディアの知的財産に関する問題

最近、知的財産管理の面からもマルチメディアへの関心が高まっている^{3) 4)}。これら、知的財産管理の問題について、情報の生成・制作、伝送・貯蔵、表現・利用の各段階について述べる。

4.1 情報の生成・制作段階

4.1.1 知的財産の保護のしくみ

知的財産の内、アイデアは特許法・実用新案法・意匠法、商品名と標章は商標法で保護され、表現は著作権法で保護される。特許・実用新案・意匠・商標は登録をもって有効となるが、著作権は無登録主義、すなわち、国に届出や登録をする必要はない。

特許・実用新案・意匠・商標の権利は明細書で権利範囲を詳細記述するため、侵害・非侵害がはっきりするが、権利成立までに意匠・商標で1～3年、特許で3～10年を要する。

著作権は著作権法で保護される。著作物を創作すれば自動的に権利が発生するという考え方である。しかし、他人

が独自に創作したものを排除することはできないし、権利範囲を文言で明確に規定することができないため、他人の著作物のアイデアを利用したり、一部を利用しても権利を侵害したかどうかの判断は難しい。したがって、著作権は権利としては弱いといえる。

技術上のノウハウについては、従来機密漏洩やスパイ行為を取り締まる法制度が不十分だったが、92年の不正競争防止法改正によって保護が強化された。これによって不正に機密を入手した者に対して損害賠償請求と差し止めができるようになった。

模倣品、デッドコピー品や原産地の不正表示に対しては不正競争防止法で保護される。これも92年の法改正によって保護が強化された。

4.1.2 著作権の調査・許諾に関する問題

著作権は創作と同時に権利が発生するが、これを登録するような機関はない。マルチメディアの世界では他人の著作物を利用して新しい著作物を作ることが多い。その場合、利用しようとするものが著作権の対象なのか、自由に使えるのかの判断をしなければならない。多数の著作権者を探し出して許諾の交渉をするのは大変な手間と時間がかかる。更に改訂版、翻訳版、縮刷版などのデジタルでの加工・編集の度毎に許諾を得ることが必要で、ソフトの制作費の80%が素材の権利処理に費やされた例もあるという⁵⁾。

このような問題に対して著作権法を改正して権利者のデータベースを整備しようとする動きがある。文部省では「著作権権利情報集中機構」を検討中であり、一方、通産省管轄の知的財産研究所では「デジタル情報センター」構想を検討している⁶⁾。

4.2 情報の伝送・貯蔵段階

4.2.1 標準と特許に関する問題

マルチメディアは様々な事業者が相互に機器を接続し、ソフトが協調して動作して、はじめて機能を発揮する。相互接続性（インターオペラビリティ）を実現するためには規格化が必要である。規格が広く受け入れられるようになると事実上の標準（De-Facto Standard）と呼ばれる。マルチメディア関連の規格は最近では殆どすべて特許が絡んでいる。一般に、規格に絡む特許は市場の主導権を取るため、同業及び関係業界とコンソーシアムを組んで仲間を増やしたり、共同開発したり、ライセンス料を低く設定したりするなどして De-Facto Standard化を進め、市場シェアを確保しようとする。あまりにも高額なライセンス条件にすると、標準化が進まず、せっかくの技術が死蔵されることになる。米国 Drexler Technology 社が基本特許数十件を保

有している光メモリーカードなどがその例である⁷⁾。

4.2.2 国境を越える侵害問題

特許権者の許諾なしに特許製品または特許の方法を製造、販売、使用、展示、販売の申し出をすると特許侵害となる。日本では特許ではないが米国では特許である物（方法）の広告をインターネットホームページに掲載すると、米国特許侵害となるか、ということが問題になる。

また、インターネットがこれほど急速に普及したのは米国で市販されているポルノグラフィを見られるからだ、との説があるぐらい「違法な著作物」が輸入されている。

このほか、数年前、英国のギャンプル会社が胴元になり、パソコン通信を通して国内でプロ野球トトカルチョの客集めをしたかどで、当局から差し止めを食らった事件があった。

通信カラオケの業界では、音楽電子産業協会（AMEI: カラオケ事業者）と日本音楽著作権協会（JASRAC）とが複製権、演奏権、送信権をめぐる論争しているが、カラオケ事業者側では海外にインターネットサーバーを設置することで旧態依然たる著作権法の呪縛から逃れようとする動きもある⁸⁾。

このように国の規制水準の落差を利用すれば違法・適法の議論もあるが、ビジネスチャンスにもなる。

4.2.3 侵害問題でのネットワーク事業者の責任

米国で Playboy 事件というのがあった。パソコン通信の電子掲示板サービス（Bulletin Board Service）の事業者 Frena 社を Playboy 社が訴えたものである。事件の発端はあるユーザーが Playboy 誌から170枚ものアダルト写真イメージを電子掲示板に載せたことである。これに対して Playboy 社は損害賠償請求を有利にすすめるため Frena 社を提訴したのである。Frena 社は侵害行為にはなんら関与していないし、違法行為を知るすべもなかった、と弁明したが有責判決となった⁹⁾。米国ではこの種のネットワーク事業者が訴えられた事件が数件あるが、有責とする判例と免責とする判例が分かれている。有責を強調しすぎるとネットワーク事業者は自衛上ユーザーに種々の統制を課すことになるので、言論の自由が失われる恐れがある、との論争が起きている。

4.2.4 図書館のマルチメディア化の問題

図書館での文献複製は一定の条件を満たせば、著作権者の許諾なしに複製できる（著作権法31条）。しかし、複製がどの程度まで許されるかについての議論（訴訟）も多い。最近ではさらに電子図書館が話題に上がっている。電子図書館や映像データベースなどのマルチメディアまで含めた

閲覧・参照のシステムが恒常的な制度として確立するには総合的著作権集中管理機構の設立が必要であるといわれている¹⁰⁾。またここ数年、図書館ではビデオ上映が人気を集めているが、これに日本ビデオ協会が著作権法上の頒布権を基にクレームをつけた。図書館側も非営利で観衆から料金を徴収していないことから、著作権法38条を盾に反論している¹¹⁾。このように図書館は著作権法上、一種の聖域であったが、インターネット電子図書館の出現によって状況は一変しつつある。そこでは従来の図書館とは全く異なった著作権処理が必要であり、著作者の中には電子図書館の「書架」に載せられることを拒否する者もでてくる¹²⁾。

4.2.5 ドメインネームと商標権・商号権の問題

インターネットで使用するIPアドレスは“http://WWW.abc.jp.com”の様に記されるが、この“abc”がドメインネームである。米国の裁判事例で通信事業の Sprint 社が競合相手の MCI 社と紛らわしい“mci”というドメインネームを登録するという事件があった。もともとドメインネームは世界で統一的に割り当てる機関（Network Information Center, NIC）があって、これに申請すれば、先着優先で認められることになっている。しかし、商標、商号の排他的機能とは独立のしくみで決められるため、悪意を持って著名商標や周知商標をドメインネームとして先取りしてしまえば、正規の商標保有権者はそれを買い取るか、不正競争防止法に基づいて裁判で解決するしかない。

4.3 情報の表現・利用段階

4.3.1 海賊版ソフト

東アジア諸国ではCDの海賊版があとを絶たない。米国は通商法スーパー301条をバックに2国間交渉で相手国政府に圧力をかけている。中国に対しては総額20億ドルの制裁リストを発表し中国がこれに対抗する報復処置を発表して泥仕合の様相を呈している。アジア各国も順次知的財産関係法の改正を行ってきたが、実際には侵害品が流通していても製造元はなかなかつかめない。侵害者は権利者の動きを察知すると製造現場を廃棄ないし移転したりするので差し止めは極めて難しい¹³⁾。これが更にネットワーク上で海賊版の販売が行われるといっそう摘発が難しくなる。

4.3.2 リバースエンジニアリングの問題

ソフトウェアのマシンコードを逆アセンブルして機能を解析するリバースエンジニアリングが適法か、違法かは長年論議されてきた。国際間の著作権法のハーモナイズ（同質化）が議論されて以来、米国はソフト優位の立場を維持すべく、リバースエンジニアリングを違法とするよう各国

に働きかけてきた。これに対してECの閣僚理事会指令はリバースエンジニアリングを認める方向を出しており¹⁴⁾、我が国産業界も著作権法上の権利としてこれを認めるよう文化庁に要請していた。しかし、文化庁はこの法制化を見送る決定をした。この結果、リバースエンジニアリングは当面容認も禁止もされないまま放置されることになった¹⁵⁾。

4.3.3 プライバシーの問題

プライバシーの権利とは、他人に邪魔をされない権利、心理的な静謐を確保する権利、あるいは私的情報の伝播を自己の制御下におく権利とも言えよう。この権利は肖像権、人格権、名誉、信用と言ったような抽象的なもののほか、商業的財産的価値も含まれる。

パソコン通信の電子掲示板やインターネットのホームページは一種の放送の機能を持っているといえよう。このシステムを使って、個人または企業を対象に誹謗中傷をする、今までのメディアに比べて非常に強力なダメージを相手に与えるものとなるだろう。

近年のコンピュータグラフィックス（CG）の発達は目覚ましいものがある。最近、映画テレビで普及してきた動物の映像はまだぎこちないものがあるが、いずれはもっと本物らしい動きをするようになるだろう。これが人間に適用されると、どうなるだろうか。そっくりさん俳優を起用しなくても、西郷隆盛と勝海舟の談判シーンを撮影することだってできるだろう。存命中の人物のCGそっくりさん映像をつくると、肖像権の問題がでてくるだろうが、故人ならどうか。故人の有名人と握手している映像をネタに詐欺を謀る者がでたり、スキャンダラスな映像を捏造して他人の名誉を傷付けたりする行為が出てこないとも限らない。いわば、CG上でのクローン人間をつくりだすことであり、今後議論を呼ぶものと思われる。

4.3.4 特許出願に関する日付と署名の認証性の問題

特許法では出願時に国内で公然と知られているもの、国内で実施されているもの、国外も含めて文献で知られているものは特許を受けることは出来ないとしている。インターネット上で公知となっているものを異議申立ての証拠として提出したらどうなるか。国内での公知か国外か、日付はどうやって証明するのか、内容が変更されていないか、などが問題になる。

また、欧米先進国の先願主義とは異なって、米国特許法では先発明主義をとっている。発明の日が立証できれば、出願が遅れても優先的に特許が付与される。この発明の日の立証には研究者のラボノートを決められたルールに従ってきちんと記録・保存しておかねばならない。フロッピーディス

クの記録では証拠としては使えない。サインや印鑑を要する職務発明者の権利譲渡書、宣誓供述書など電子的記録には馴染まない文書が多く、マルチメディア化にも限界がある。

5 まとめ

鉄鋼業界においても生産・物流の現場に、また事務所のOAはマルチメディア化とネットワーク化が急速に進んでいる。しかし、これが政治・経済・社会構造の地殻変動になるにはまだ時間がかかるものと思われる。

当面の動きとして予想される問題は、

- (1) 著作権法をはじめとする法改正はなかなか進まず、これに関連する紛争が多発する。
- (2) マルチメディアにからむ個人、企業、国の安全・平和に絡む問題が増加する。
- (3) 個人・企業レベルで情報の貧富の差が拡大する。ひいては富の貧富の差も拡大する。
- (4) 米国の世界戦略の中にマルチメディアがいつそう深く組み込まれ、我が国との技術ギャップが拡大する。

などがあるだろう。しかし、紛れもなくマルチメディアは我々の生活を豊かにするもの、すべきものである。我々マルチメディアのユーザーの立場からすれば、表面的な動きだけに捕らわれず、我々は何のため何が欲しいのか（ニーズ）をしっかりと見据えることが大切だと思う。

引用文献

- 1) 日経エレクトロニクス：1994.1.3, No.598, p.171
- 2) 日経エレクトロニクス：1996.3.11, No.657, p.133
- 3) Eric Jensen and Charles C. Krawczyk：1994年度PIPA日本部会第二委員会マルチメディア論文グループ訳：知財管理, Vol.45, No.8, (1995)
- 4) 日経エレクトロニクス：1995.3.13, No.631, p.139
- 5) 日経産業新聞, 1994.1.31
- 6) 松田政行：知財管理, Vol.45, No.1, (1995), p.89
- 7) (財) 知的財産研究所：研究報告「技術標準を巡る知的財産権問題に関する調査研究」, (1995年3月), p.105
- 8) 日経産業新聞, 1995.7.17
- 9) 日経産業新聞, 1995.10.30, 1995.11.1
- 10) 久々湊伸一：知財管理, Vol.46, No.2, (1996), p.253
- 11) 日経新聞, 1995.7.11
- 12) 日経産業新聞, 1996.5.22
- 13) 日経産業新聞, 1995.6.7～1995.6.9
- 14) R.J.Hart：日経エレクトロニクス, 1992.5.25, No.555, p.147
- 15) 日経新聞, 1994.6.8～1994.6.10

(1996年7月9日受付)



接着技術の新しい視点 —その量子化学—

前田重義 日本パーカライジング(株) 総合技術研究所 取締役所長
Shigeyoshi Maeda

Quantum-Chemical Approach to Adhesion Technology

1 まえがき

接着工法、塗装工学などの言葉があるように金属と樹脂(高分子)との接着性(密着性、付着性と云う場合もあるがここでは接着性に統一する)に関しては、これまで工学(テクノロジー)としての側面が強調されてきたきらいがある。その理由の一つに、接着性がせん断強度やピール強度などの機械的性質で評価され、しかもその値に引張り速度依存性があることから分かるように接着剤層(樹脂)の粘弾性的性質(レオロジー)に支配され、結果的に樹脂の凝集破壊(分子間の凝集力の破断)となることが多く、真の界面の結合力が評価できないことがあげられる。一方腐食環境などに置かれた時は界面破壊を生じるケースがあり、この場合はX線光電子分光(XPSまたはESCA)やオージェ電子分光(AES)などによる解析で理論的な究明が可能となり、劣化機構に基づいた対策が金属表面及び接着剤組成の両面から図られ、実用面で大きな進歩をもたらした¹⁾。

ところで劣化していない界面の結合状態については、近年樹脂表面に金属の超薄膜(数原子層以下)を蒸着する、または金属表面に樹脂の超薄膜(数nm)を形成するなどして、非破壊的にXPSで測定してその結合状態を推定することが行われている。また結合をなるべく壊さないように低エネルギーの2次イオン質量分析(Static SIMS)を適用して、スパッターされたフラグメント(分子の断片)を解析することで界面の情報を得ることも行われた。その結果、樹脂と金属の間には従来云われていたファンデルワールス力と水素結合の他に、金属から樹脂への電荷移動による結合(電荷移動錯体)の形成や樹脂・金属酸化膜間の化学結合の存在が推定された。

この結果は理論化学者を大いに刺激し、早くから接着における酸塩基作用を提唱していたFowkesの理論²⁾が改めてクローズアップされ、界面結合の形成に対し分子軌道法によるアプローチが注目されることとなった。

原子同士が結合して分子を形成する場合も、また分子同

士が反応して新しい化合物を形成する場合も、結合に関与するのは比較的エネルギーの高い外殻電子であるが、この電子の運動はシュレディンガーの波動方程式から導かれる軌道関数(orbital, 原子軌道及び分子軌道)で記述される。この軌道を重ね合わせて(線形1次結合、Linear combination of atomic orbitals, LCA法)分子の中の電子の運動状態を量子力学の法則で記述するのが分子軌道法である。コンピュータの進歩により有機化学の分野では、その反応性の評価や生成物の予測に対して量子化学計算(分子軌道法)が有力な武器として活用されている。ここでは金属と高分子との接着に対する量子化学的アプローチを紹介する³⁾。

2 酸塩基反応とその電子論的考察⁴⁾

接着に対する量子化学的アプローチの端緒となったFowkesの理論の骨子は接着力を向上させる樹脂の極性基の効果をLewisの酸塩基作用に置いた点にある。このLewisの酸塩基反応は簡単には以下のように表される。



すなわち非共有電子対を受け取り錯化合物(A:B)を作るものが酸(A)、これを与えて錯化合物を作るものが塩基(B)である。従って直接には閉殻電子系の相互作用(スピンの異なる2個の電子で満たされた被占軌道と相手の空軌道間の電荷移動)が対象であるが、広義には有機化学における求核、求電子反応も含む。

Drago(1971年)は多くの有機液体の反応を整理し、その反応は水素結合と酸塩基反応(ブレンステッド酸塩基及びルイス酸塩基)が支配的であり、気体分子間で認められる双極子・双極子間の相互作用(Debye-Keesom効果)は小さいことを明らかにし、反応のエンタルピー ΔH を以下の4つのパラメーターに表わした⁵⁾。

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \cdots \cdots (2)$$

ここで E_A 、 E_B は、それぞれ酸及び塩基のイオン結合性に対応するパラメーターで、 C_A 、 C_B は共有結合性に対応するパラメーターである。彼は基準酸としてヨウ素 ($E_A=C_A=1$ とする) を選び、各種の付加物や化合物の ΔH を測定することによって各種の酸の E_A 、 C_A 及び塩基の E_B 及び C_B を決めたが、多くの酸と塩基の反応で (2) 式が実験的によく成立することが知られている。

Dragoより少し前にPearsonは各種の溶液反応をLewisの酸塩基反応の観点から整理し、多くの化合物をそれぞれhard acidとsoft acid及びhard baseとsoft baseに分類し、hard acidはhard baseとsoft acidはsoft baseと反応し易いことを多くの実際例で示した (HSAB則)⁶⁾。これによると例えば金属カチオンはhard acidに、金属はsoft acidに分類される。その後彼はMullikenの電気陰性度 X^M ($= (I+A)/2$ 、 I : イオン化ポテンシャル、 A : 電子親和力) と化学ポテンシャル μ との関係 ($X^M=-\mu$) に注目し、hard, softの強さ η を次式で表されたとした。

$$\eta = (I-A)/2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

福井博士のフロンティア理論によると化学反応は求核電子の被占軌道の最もエネルギーの高い軌道 E_{HOMO} から、求電子分子の最もエネルギーの低い空軌道 E_{LUMO} との間に起こるが、Koopmansの定理によると E_{HOMO} はイオン化ポテンシャル I (eV) の符号を変えたものに等しく、 E_{LUMO} は電子親和力 A (eV) の符号を変えたものに等しい。従って η は E_{LUMO} (最低空軌道) と E_{HOMO} (最高被占軌道) の各々のエネルギー差として次式で表される。

$$\eta = - (E_{HOMO} - E_{LUMO}) / 2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

この関係を図示したのが図1である。即ちhardとは η の値の大きいもの、softとはこの値の小さなものと云うことができる。表1、2に金属及び金属イオンについて η の値を示した。これから金属はsoftに、金属カチオンはhardに分類された根拠が量子化学的に裏付けられたことになる。

さて分子軌道論によれば化学反応における2個の分子の軌道間に作用するエネルギー E は次のKlopmanの式で表される。

$$E = -Q_N Q_E / \epsilon R + 2 (C_N C_E \beta)^2 / (E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad \dots\dots (5)$$

クーロン項 フロンティア軌道項

Q_N 、 Q_E はそれぞれ求核分子 (塩基) 及び求電子分子 (酸) の電荷量、 ϵ は溶媒の誘電率、 R は両分子間の距離、 C_N 、 C_E は各々の分子の原子軌道の係数、 β は共鳴積分、 E_{HOMO} は求核分子の被占軌道の最高エネルギー、 E_{LUMO} は求電子分子の空軌道の最低エネルギーで、式 (3) の第1項は静電

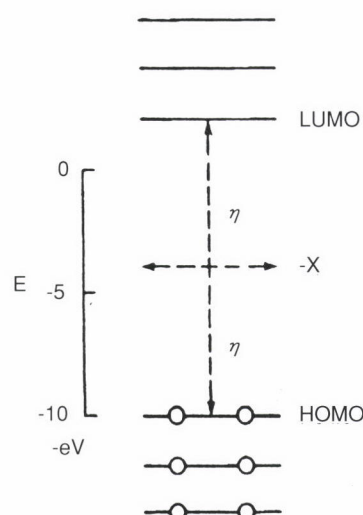


図1 分子軌道エネルギーにおけるHOMO (最高被占軌道) とLUMO (最低空軌道) と η との関係

表1 金属のイオン化ポテンシャル (I)、電子親和力 (A) 及び電気陰性度 (X^M) とHardness (η) (単位: eV)⁴⁾

Metal	I	A	X^M	η
Ti	6.82	0.08	3.45	3.4
V	6.7	0.5	3.6	3.1
Cr	6.77	0.66	3.72	3.1
Mn	7.44	0	3.72	3.7
Fe	7.87	0.25	4.06	3.8
Co	7.8	0.7	4.3	3.6
Ni	7.64	1.15	4.4	3.3
Cu	7.73	1.23	4.48	3.3
Mo	7.10	0.75	3.9	3.2
Ru	7.40	1.5	4.5	3.0
Pd	8.34	0.56	4.45	3.9
Ag	7.58	1.30	4.44	3.1
Pt	9.0	2.1	5.6	3.5
Au	9.23	2.31	5.77	3.5

表2 各種カチオンの電気陰性度 (X^M) とHardness (η)⁴⁾

Ion	X^M , eV	η , eV
Na ⁺	26.2	21.1
Ag ⁺	14.6	6.9
I ⁺	14.8	4.3
Mn ²⁺	24.4	9.3
Ca ²⁺	31.6	19.7
Fe ²⁺	23.4	7.3
Zn ²⁺	28.8	10.8
Pd ²⁺	26.2	6.8
Hg ²⁺	26.5	7.7
Al ³⁺	74.2	45.8
Sc ³⁺	49.3	24.6
Ti ³⁺	40.3	10.5

エネルギーによるもの、第2項はフロンティア軌道のエネルギーを示す。

(5) 式のクーロン項（静電相互作用）は従来の有機電子論で中心的な役割を果たした考えである。フロンティア軌道項は広い意味の非局在化相互作用に属し、一方の分子の電子の詰まった軌道と相手分子の空軌道が重なることによって電子の存在する空間が実質的に広がったことによる効果で、化学反応に必須の分子間での電荷移動（charge transfer）や新しい結合の生成及び反応に与る分子内の開裂などに中心的な働きをする。このKlopmanの式はDragoの式（2）の量子化学的表現に他ならない。

また E_{HOMO} のエネルギーが高く、 E_{LUMO} のエネルギーが低い（すなわち両者のエネルギー差が接近している）ほど、フロンティア軌道項による寄与が大きくなる。このことからPearsonのいうhardとはイオン性の強い反応を、softとは共有結合性（フロンティア軌道）の強い反応を意味していることが分かる。

3 接着における酸塩基反応

Fowkesは物質1、2間の界面相互作用（接着仕事 W_{12} ）をファンデルワールス力の分散力（無極性成分）と酸塩基作用（極性成分）の和として以下のように表した⁷⁾。

$$W_{12} = 2\sqrt{\gamma_d^a \gamma_d^b} + W_{12}^{ab} \dots \dots \dots (6)$$

$$W_{12}^{ab} = f n \Delta H^{ab} \dots \dots \dots (7)$$

ここで γ_d^a 、 γ_d^b はそれぞれ酸、塩基の無極性成分（Londonの分散力）で、 W_{12}^{ab} は酸塩基反応による自由エネルギー変化、 ΔH^{ab} は分子生成熱（エンタルピー）である。 f はエンタルピー ΔH^{ab} を自由エネルギー（ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ）

に換算する係数（エントロピー項に起因。温度の関数であるが多くの場合1に近い）、 n は単位面積当たりの酸塩基のモル数である。

Fowkesはこの ΔH に対して前述のDragoの式が適用できることを示し、固体表面のドラゴパラメータ（ E , C 値）を決定している⁷⁾。これには E , C 値が既知の2種類の液体による反応熱 ΔH を求める必要があるが、これには（1）吸着等温線の測定（ラングミュアの式から吸着平衡定数 K_{eq} を求め、Van't Hoffの式に当てはめて ΔH を計算する）、（2）赤外吸収スペクトルの測定（吸着による極性基の化学シフト $\Delta\nu$ (cm^{-1}) が反応熱に比例する）及び（3）核磁気共鳴吸収の化学シフトの測定（P化合物の場合は ^{31}P の化学シフトを測定、このシフト $\Delta\delta$ (ppm) と反応熱に一定の関係がある）等が提案されている。表3にいくつかの固体試料についてのドラゴパラメータを示した。平滑な固体表面については測定が難しいが、高感度赤外吸収スペクトルの $\Delta\nu$ を測定して E , C 値を求めることが試みられている。

4 固体表面と分子の反応

接着の場合は金属表面などのように一方が固体の場合が多い。そこで固体表面の電子状態について簡単に整理しておこう。

一般に固体結晶内の電子には結晶格子に束縛されている価電子と電場によって自由に移動できる伝導電子とがあり、これらの電子のエネルギー状態は以下のブロッホ（Bloch）の関係によってある幅を持ったエネルギーの帯（band）を形成する。

$$\phi(r+R) = e^{ikR} \phi(r) \dots \dots \dots (8)$$

ここで R は格子ベクトル、 $\phi(r)$ は結晶内電子の波動関数

表3 固体表面のドラゴの E , C 値 ($(\text{kcal/mol})^{1/2}$)

固体	C_A	E_A	C_B	E_B	備考
Fe_3O_4 ^{*1}	1.0	2.0			ラングミュア吸着
SiO_2 ^{*2}	1.16	4.3			熱量測定、IRシフト
TiO_2 (ルチル) ^{*2}	1.02	5.7			〃 〃
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{*2}	0.8	4.5			〃 〃
ポリエチレンオキシド ^{*3}			5.6	0.77	IRシフト
PMMA ^{*3}			1.35	0.45	〃
フェノキシ樹脂 ^{*3}	0.24	1.53			〃
エポキシ樹脂 ^{*3}	0.29	1.72			³¹ P-NMR

*1 F.M.Fowkes: "Physicochemical Aspect of Polymer Surface", Vol.2,583(1983)Plenum press

*2 S.T.Joslin and F.M.Fowkes: Ind.Eng.Chem.,24,369(1985)

*3 F.M.Fowkes: J.Adhesion Sci.Technol.,4,669(1990)

である。また電子は格子イオンのところは通過できないため、そのエネルギーにはある飛び飛びの値しか許されない。電子が一番エネルギーの低いところから順次つめて行くと、あるバンドの途中までしか電子が収容されないのが金属（この時のエネルギーの上限をフェルミ準位 E_F という）であり、一方バンドが完全に満たされ、その上の空のバンドとの間に間隔（ギャップ）が開く場合、この物質は半導体か絶縁体で、バンドギャップの小さいのが半導体（真性）である。

エネルギーにある幅を持った固体表面の場合、分子との相互作用は図2、図3に示したように孤立分子間では起こらない場合でも相互作用が起こり得る⁸⁾。

重要な相互作用は二軌道、二電子相互作用①②である。①ではAが電子供与体（または塩基）であり、Bまたは固体表面が電子受容体（または酸）である。②ではその逆と

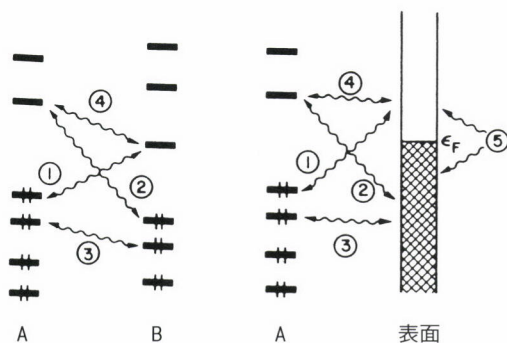


図2 孤立分子間及び分子・固体間の相互作用

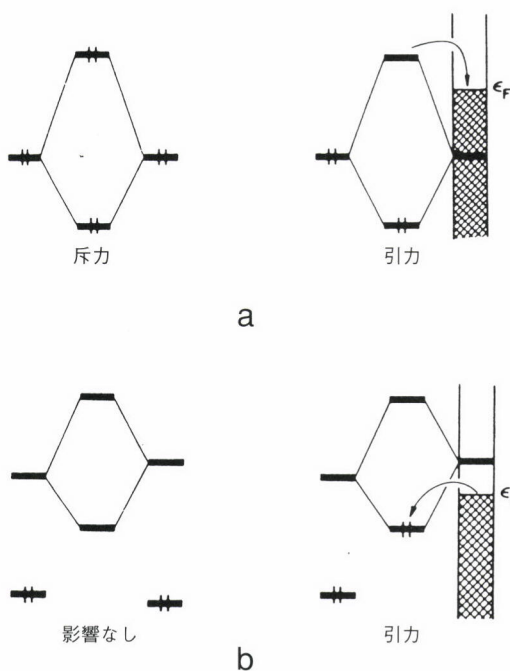


図3 孤立分子間の四電子反応と固体表面における電荷移動（上）と孤立分子間の空軌道の相互作用と固体表面での電荷移動（下）

なる。相互作用③は二軌道、四電子反応で図3（a）の左に示すように系を不安定化させ反発的であるため孤立分子間では結合は起こらないが、固体表面では起こる可能性がある。すなわち二軌道、四電子相互作用で反結合性の準位がフェルミ準位より高くなると、電子をフェルミ準位に移すことにより安定化し、分子・固体間の結合が起こる（図3aの右）。相互作用④は二つの空の軌道を含みエネルギーの変化はない（従って反応は起こらない）が（図3bの左）、一方が固体表面の場合、結合性の軌道がフェルミ準位より下にくるとフェルミ準位から電子が与えられ、結合が生じる（図3bの右）。図2の相互作用⑤は分子が吸着した結果、固体表面層の直下で起こる二次的な変化で、一次の作用を補償するような電子（または正孔）の移動であるが、結合には直接関与しない。

分子から固体表面への電子の移動をdonation、逆に固体表面から分子への移動をback donationという。このどちらが起こるかは従って分子の軌道準位と固体（金属）のバンド（フェルミ準位）の相対位置によって決まることになる。

5 金属及びポリマー超薄膜による解析

ここで金属と樹脂との間に電荷移動または化学結合が起こったと推定されるいくつかの例を上げる。

接着性向上のために良く使われるものにシランカップリング剤があるが、図4は γ グリシドオキシプロピルトリメトキシシランをステンレス鋼板表面に塗布してStatic SIMSを適用した例である。フラグメントの中にFe-O-Si≡及びCr-O-Si≡が検出されているが、これはシランカップリング剤と下地酸化膜との間に化学結合（共有結合）が起こった

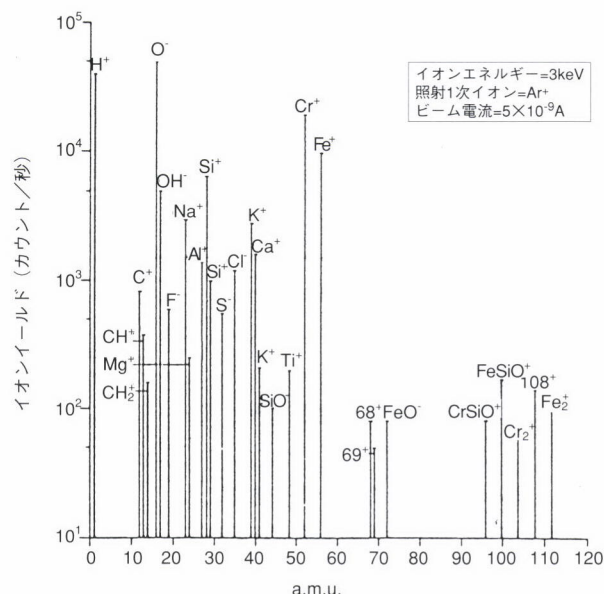


図4 Static SIMSによるシランカップリング剤を塗布したステンレス鋼のスペクトル

ことの証拠と考えられる⁹⁾。

図5はポリメチルメタクリレートの膜に真空中で金属 (Ni) を薄く蒸着した時のポリマーの酸素のXPSスペクトルの変化を示したものである¹⁰⁾。O1sピークにはC-O-Cと>C=Oの二つのピークがあるが、金属Niが蒸着されたことによって、それぞれが低結合エネルギー側にシフトした新しいピークの存在が認められる。これと対応してNiのピーク (Ni2p電子の結合エネルギー) はより高い結合エネルギー側にシフトすること (カチオン化) が認められている。このことは明らかに金属から電子がポリマー側に移動したことを示し、これから電荷移動による結合 (電荷移動錯体の生成) が起っていると解釈された。同様な化学シフトはこの他にCr, Cuなどでも認められ、電荷移動錯体の形成が金属蒸着における結合の原因と考えられた。しかし共有結合まで生成するとの考えもある。図6はポリエチレンテレフタレート (PET) へAlを蒸着してXPSで調べた結果で、C1sのピークからAl-O-Cの化学結合の存在が推定される¹¹⁾。蒸着速度を上げていくと、低エネルギー側に新しいピークが現れるが、これはAl-C (カーバイド) 結合に帰属された。カーバイドの生成はこの他にTiやCrの蒸着でも認められている。

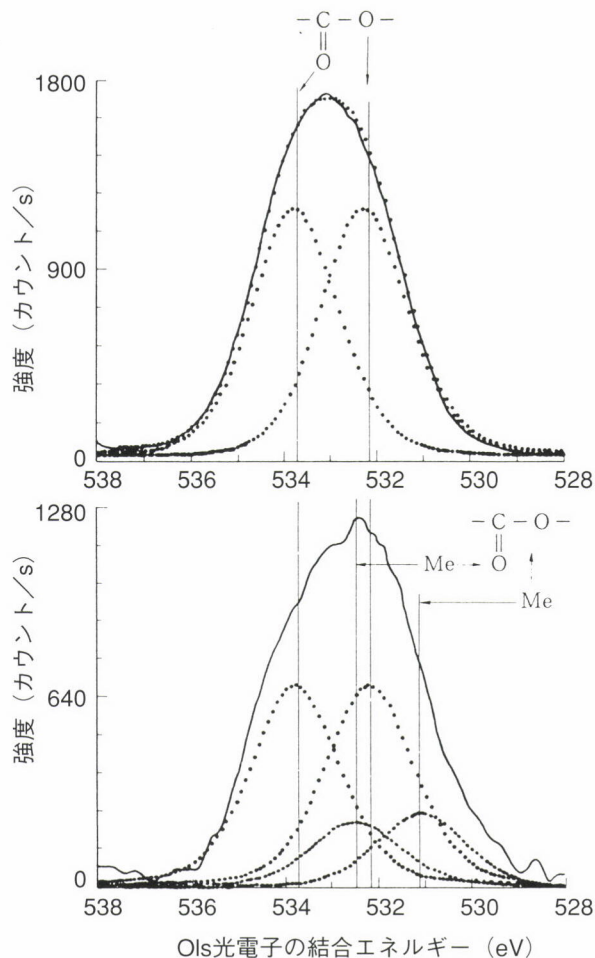


図5 ポリメチルメタクリレート/Ni間の電荷移動によって生じたO1sの二つのピーク (上: Ni蒸着前、下: Ni蒸着後)

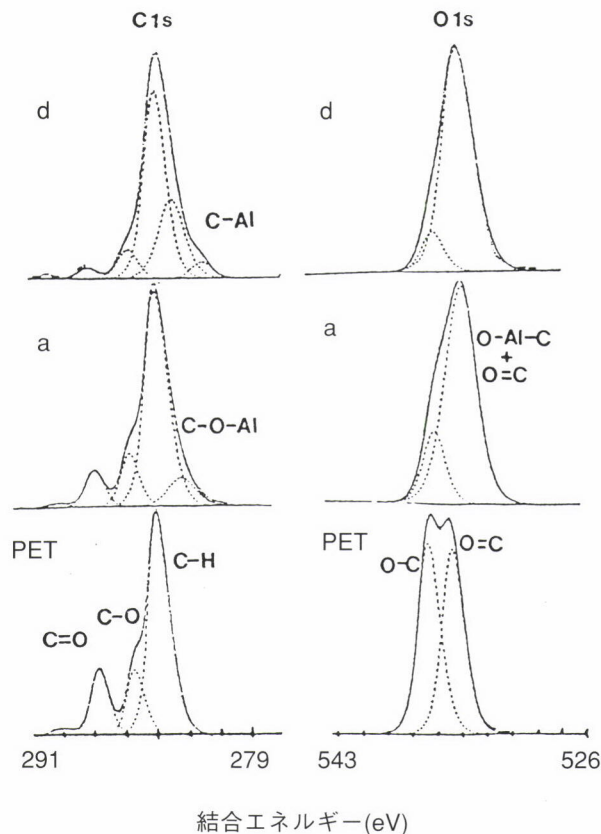


図6 Al蒸着によるPET膜のC1s及びO1sXPSスペクトルの変化
a: 被覆率 1.8×10^{15} atoms/cm², d: 同 6×10^{15} atoms/cm²

エポキシ樹脂のような架橋タイプの接着剤ではアミン系の硬化剤が必須である。このアミンは金属との界面に濃縮することが知られており、しかもプロトン化すると云われている。すなわち亜鉛めっき表面に適用されたエポキシ・ジシアンジアミド ((NH₂)₂C=N-C=N) 接着剤の機械的剥離面 (界面近傍) のNi1sスペクトルをバルクのそれと比較すると高エネルギー側に新しいピークが現れていることが分かる (図7)¹²⁾。これは亜鉛表面のZn-OHがアミンと酸塩基反応を起こした結果、アミンのプロトン化 (protonation) が起こったためと解釈されている。但しプロトン化しないという報告もあり、金属の種類やその表面組成の影響があると考えられる。

耐熱接着剤やICの絶縁膜として注目されているポリイミド樹脂の化学組成を図8に示す。ポリイミドは溶剤に不溶のため、通常その前駆体 (precursor) であるポリアミック酸を塗布し、加熱重合 (縮重合) して接着させる。

大気中で金属表面に接着剤を塗布する場合、接着界面をXPSで非破壊的に測定するための特別のテクニックが採用された。すなわちポリマー/金属の界面からのXPSの信号 (電子) が計測されるためには数十Å以下のポリマー超薄膜を形成する必要があるが、このためにはまず超平滑金属面を準備する必要がある。このため鏡面研磨のシリコンウ

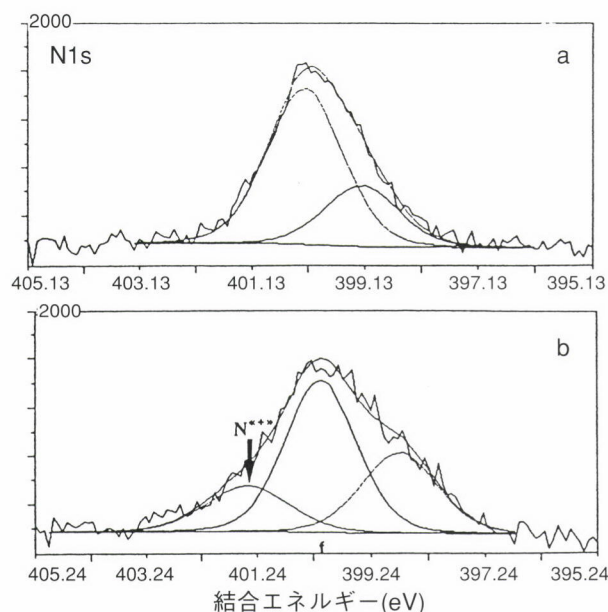


図7 エポキシ・ジシアングリアミド接着剤のN1sXPSスペクトル (a: 接着剤層、b: 垂鉛めっき接着剥離面)

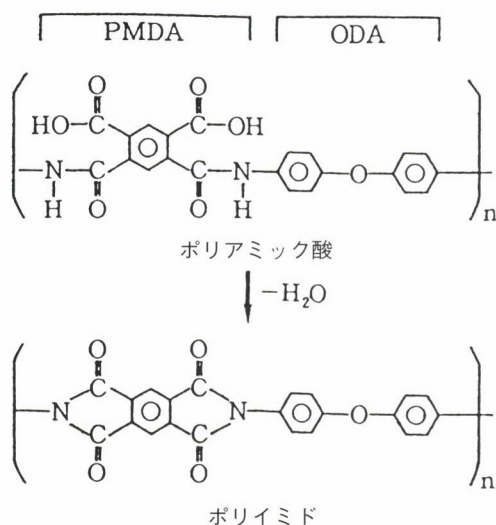


図8 ポリアミック酸からポリイミド樹脂の生成

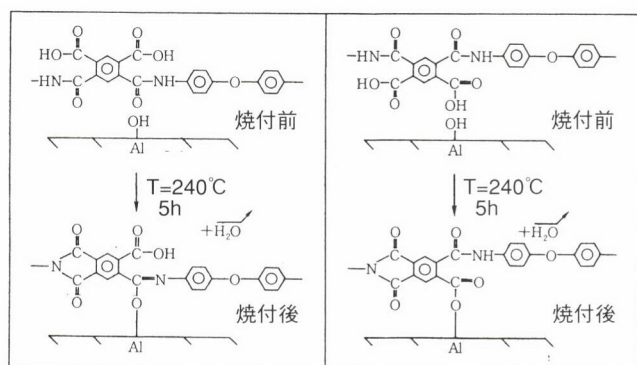


図9 アルミ表面でのポリイミド樹脂の酸塩基反応による接着機構

エハー面に目的の金属を蒸着した後、大気中に放置して酸化膜を形成する。この上にポリアミック酸溶液をスピコートして薄膜を形成させ、加熱成膜する方法が用いられた。図9はこのようにして調製された試料のXPSの測定結果から推定されたAl表面とポリイミドの接合状態である¹³⁾。本来縮合してつながっていくカルボン酸基とイミド基の一部が下地金属のM-OH基とそれぞれ酸塩基反応によって結合していることが示されている。

化学結合の存在についてはこの他にも赤外吸収スペクトル (FT-IR) による実験などでいくつかの報告がある。

6 ポリイミド／金属界面の分子軌道法による解析

ポリイミドがICの絶縁膜として用いられる場合、一旦加熱硬化したポリイミド樹脂の表面に蒸着によってCuやCrあるいはAlなどの配線が行われる。金属蒸着後のXPSのCl sスペクトルを解析すると、CrやAlでは共通して288eV近辺のカルボキシル基のピーク強度の低下と282eV近辺の新しい

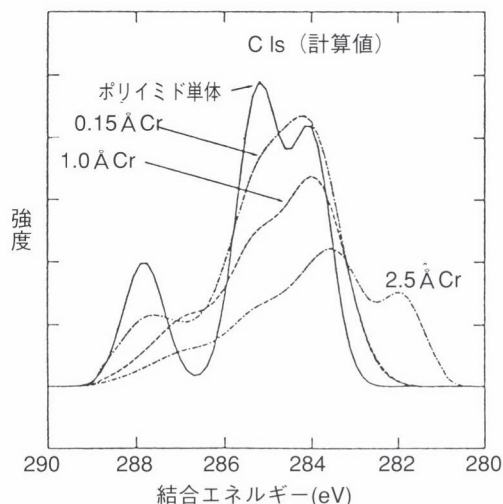
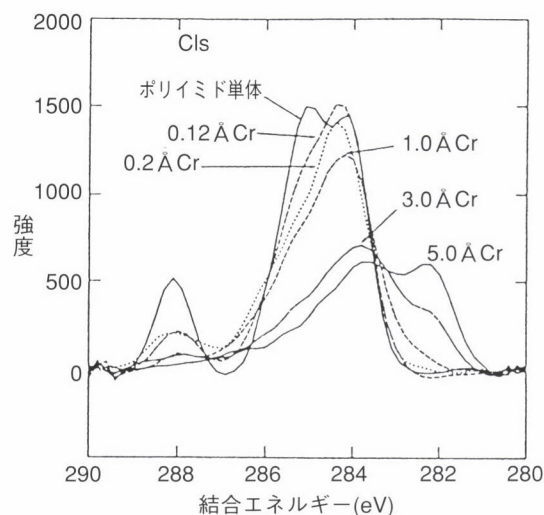


図10 ポリイミド樹脂膜にCrを蒸着した時のCl sスペクトルの変化 (上: 実測値、下: 図11の構造を仮定した時の計算値)

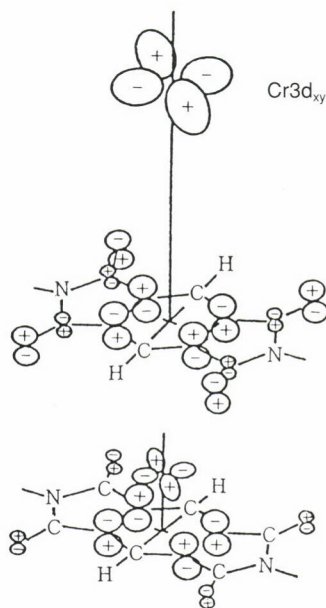


図11 Cr原子の3dxy電子（HOMO）からPMDAの6員環の π 電子（LUMO）への電荷移動による結合（ π -complexの生成）

いピークの発生が認められるが、接着性の劣るCuではこの282eVのピークは観測されない。この282eVのピークは通常カーバイド（Me-C）の生成に帰属されている（図6参照）が異論もある。例えばこの分野で先駆的な研究を行っているIBMワトソン研究所の研究の一例を図10、図11示す¹⁴⁾。図10はポリイミドにCrを蒸着したときのXPSのCl_sスペクトルで、上は実測値、下は図11に示す結合が起こったと仮定したときのCl_sスペクトルを分子軌道法（ab-initio法）によって計算した結果である。両者はよく一致していることから、Crとポリイミドとの結合はCr3dxy電子（HOMO）からポリイミドの π 結合（LUMO）への電荷移動（Cr-arene錯体の生成）で起こるといえる。この場合ポリイミドは電子を受け取ることによってsoft acidとして働き、Cr原子（ $\eta=3.1\text{eV}$ ）は電子を与えることによってsoft baseとなる。しかしCr原子がC=O基に直接結合するという主張も根強くあり、Cr-arene錯体はこの最終生成物に至る遷移状態とも云われる。

7 分子軌道法による電子線重合塗膜の解析

樹脂皮膜のような巨大分子に分子軌道法をそのまま適用することは、最近のスーパーコンピュータといえども手に負えない。従って多くの場合、ポリマーそのものでなく、2重結合を持つものではエチレン、OH基のあるポリマーではエチルアルコールやH₂O、またアミノ基を持つものではアンモニアなどの低分子で置き換えて分子軌道計算が行われる。この場合金属側は酸化物のダイマーでモデル化され

ることが多い。

接着機構の究明を精力的に行っているFordの物理・化学研究所のメンバーはアクリル樹脂の電子線硬化塗膜に分子軌道法を適用し、その接着機構に対して従来知られていなかった新しい知見を得た¹⁵⁾。彼らはMNDO法の適用によって、まずアルミニウム酸化物をAl₂O₃ダイマーでモデル化し最適化（結合距離、結合角度の決定）を行った。ついで基本モノマーのアクリル酸エチル（EA）とメタクリル酸メチル（MMA）の最適化を行い、そのHOMOとLUMOのエネルギー並びにアルミナ・アクリル錯体の生成エネルギー ΔH_f 、及び各結合の電荷密度と結合次数を計算した。その結果、アクリルの二重結合が開環してアルミ表面と結合すること、アクリルのC=O基との結合は二次的な結合であり、EAがMMAより接着性がよいのはこの二次的な結合が起こり易いかどうか（立体障害の程度）で支配されるとした。

まず表4によって酸化アルミニウムと不飽和モノマーのHOMO-LUMOのエネルギー差を比較すると、酸化アルミのLUMOとモノマーとのHOMOとの間のエネルギー差（EAで8.85eV, MMAで8.37eV）は酸化アルミのHOMOと不飽和モノマーのLUMOとエネルギー差（EEAで10.42eV, MMAで9.92eV）より小さいことから、前者の組合せによる結合が起こり易いと結論される。すなわち、この場合酸化アルミがルイス酸（電子受容体）、不飽和モノマーがルイス塩基（電子供与体）として作用することが分かる。図12に予想される結合について生成エネルギー ΔH_f の計算値を示している。これから反応（1）、（2）が（3）、（4）より起こり易いこと（負で値が大）、またカルボニルの酸素との反応（5）、（6）より二重結合（ π 電子）との反応である（1）、（2）が起こり易いことが分かる。また（1）と（2）及び（5）と（6）の ΔH_f の比較から、EAとの反応生成物の（2）と（6）がMMAとの反応生成物の（1）と（5）より安定であると推測される。

各錯体の結合次数を比較すると（1）～（4）構造ではアクリルモノマーの二重結合の結合次数はフリーの時の1.95（理論値は2）から一重結合に相当する0.95の値まで低下し、二重結合の開裂を裏付けている。またC=Oの結合次数は ΔH_f から最も安定な構造と推定された（2）のみ1.506であり、他の（1）、（3）及び（4）が1.84と結合前の理論値の2

表4 生成熱の計算と分子軌道エネルギー¹⁷⁾

化合物	ΔH_f kcal/mol	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
酸化アルミニウム	-433.17	-9.57	-2.19
エチルアクリレート	-71.72	-11.04	+0.85
メチルメタクリレート	-75.53	-10.56	+0.35

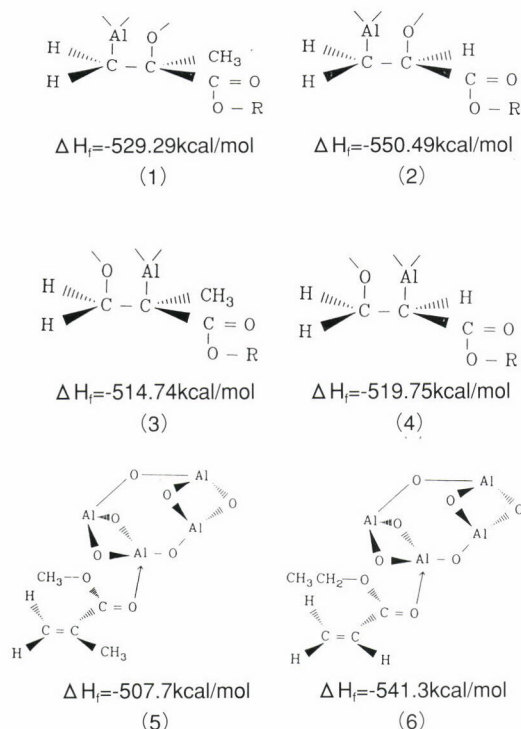


図12 酸化アルミ（ダイマー）とアクリル酸エステルとの結合構造と生成熱 ΔH_f ((1) ~ (4) ではアルミ酸化物は簡略化してある。またRは (1) 及び (3) ではメチル基、(2) と (4) ではエチル基の略)

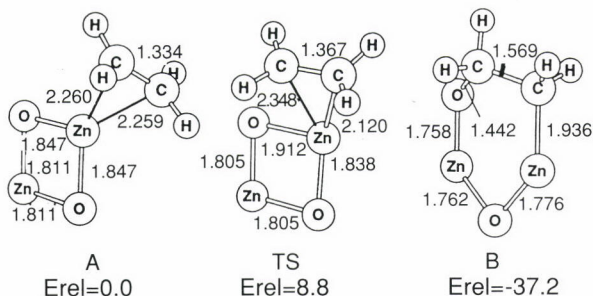


図13 ZnOダイマーとエチレンの相互作用（数値は結合距離A。幾何学的配置はHF/3-21G、相対エネルギー(kcal/mol)はMP2/WHレベルで計算）

に近い値であったのに比べて小さい。構造 (2) におけるこの二重結合性の大幅な低下は、近傍に存在する他のAl原子がC=Oの酸素と相互作用をしたためと推察される。

不飽和モノマーの二重結合の開環による結合の形成は、酸化亜鉛／エチレンの系でも分子軌道計算から推定されている。分子軌道計算から最終的に最も安定な結合構造として図13Bに示す6員環化合物を形成すると推定された¹⁶⁾。

8 構造接着剤への適用と今後の展開

自動車車体など用いられる構造接着剤では長期に安定な接着強度が要求されるが、その一つに架橋タイプの熱硬化型エポキシ樹脂系接着剤がある。この系の接着剤では硬化剤が必須であるが、中でもジシアンジアミド硬化剤は一液タイプのエポキシ接着剤に多用されている。硬化剤を用いる接着では、前述のように界面へのアミンの優先的な吸着（濃縮）があり、接着の理論解析はこの作用機構を無視しては論じられない。Fordの研究者は大学と協力してこの系の接着剤について分子軌道法によるアプローチを進めている。すなわちエポキシモノマー並びにジシアンジアミドの安定化構造の決定、金属Znとジシアンジアミドとの反応機構などが分子軌道計算を基に論じられ、例えばジシアンジアミドが金属亜鉛で還元されることなどが明らかにされている¹⁷⁾。このように基礎的な検討の積み重ねによって複雑な接着系に於いても、その理論的解明が着実に進展するものと期待される。

参考文献

- 1) 例えば、前田重義：金属表面技術, **37** (1986), 430
- 2) F.M.Fowkes, et al : Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev., **17** (1978), 3
- 3) 前田重義：色材協会誌, **67** (1994), 641
- 4) L.H.Lee : "Acid Base Interaction", Eds, K.L.Mittal, et al, p.25 (1991) VSP, Utrecht
- 5) R.S.Drago, et al : J.Am.Chem.Soc., **93** (1971), 6014
- 6) R.G.Pearson : ibid, **85** (1963) 3535, J.Chem.Ed., **64** (1987), 562
- 7) F.M.Fowkes : J.Adhes.Sci.Technol., **4** (1990), 669
- 8) R.Hoffmann : Rev.Mod.Phys., **60** (1988), 601
- 9) M.Getting, et al : Surf.Interf.Anal., **1** (1979), 189
- 10) J.M.Burkstrand : J.Appl.Phys., **57** (1981), 4795
- 11) M.Bou, et al : Appl.Surf.Sci., **47** (1991), 149
- 12) M.Bremont, et al : J.Adhes., **41** (1993), 147
- 13) O.Flament, et al : J.Adhes.Sci.Technol., **4** (1990), 109
- 14) R.Haight, et al : J.Vac.Sci.Technol., **A6** (1988), 395
- 15) J.W.Holubka, et al : J.Adhes.Sci.Technol., **6** (1992), 243
- 16) J.C.Ball, et al : ibid, **8** (1994)
- 17) J.W.Holubka, et al : ibid, **4** (1990), 443

(1996年9月9日受付)



入門講座

専門用語-鉄鋼材料編-1

マルテンサイト変態とマルテンサイト

津崎兼彰

Kaneaki Tsuzaki

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教授

Martensitic Transformation and Martensite

1 はじめに

マルテンサイト変態は鉄鋼材料にとって極めて重要な相変態です。それはいうまでもなく鋼を強く硬くするからです。鉄鋼材料に携わっている人でマルテンサイト変態という言葉聞いたことがない人はまず皆無でしょう。しかし、「マルテンサイト変態とは何ですか?」と問われた場合に、明確に答えるのはなかなか難しいのではないのでしょうか?

ここでは、これまでに筆者が学生諸君から受けた質問を基にしながら、マルテンサイト変態とは何か? またマルテンサイトとは何か? についてまとめてみることにします。

2 マルテンサイト変態

2.1 マルテンサイト変態は無拡散変態ですか?

そのとおり、マルテンサイト変態は無拡散変態(diffusionless transformation)です。炭素鋼を高温の γ 鉄(オーステナイト、fcc)状態から焼き入れすると原子の拡散が関与しないマルテンサイト変態が起こります。ここでオーステナイトは γ 鉄についたニックネームで、fccは面心立方晶のことです。

2.2 無拡散変態とはどんな変態ですか?

熱活性化過程による原子の各個運動(ランダムウォーク)を伴わない相変態が無拡散変態です。原子の各個運動を伴いませんから、試料が合金であっても変態前の母相と変態後の生成相で化学組成は同じです。また規則度も変化しません。さらに、変態前にとりに位置していた原子は変態中もそして変態後もとりに位置します。これを原子の一対一対応(atomic correspondence)があるといいます。

「無拡散変態では、したがってマルテンサイト変態では、原子同士が手をつないだまま結晶構造が変化する」ということができます。「マルテンサイト変態は原子の連携的な運動で起こる」と表現することがありますが、この「連携

的な」は「原子同士が手をつないだまま」という意味です。

2.3 マルテンサイト変態=無拡散変態ですか?

違います。マルテンサイト変態と無拡散変態の関係は図1のようになります。つまり、マルテンサイト変態 $\subset$ 無拡散

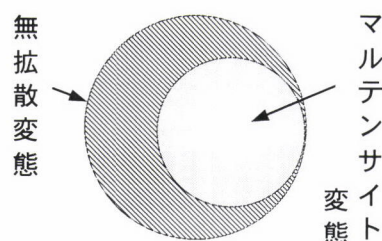


図1 マルテンサイト変態と無拡散変態の集合関係。マルテンサイト変態ではない無拡散変態もあります。

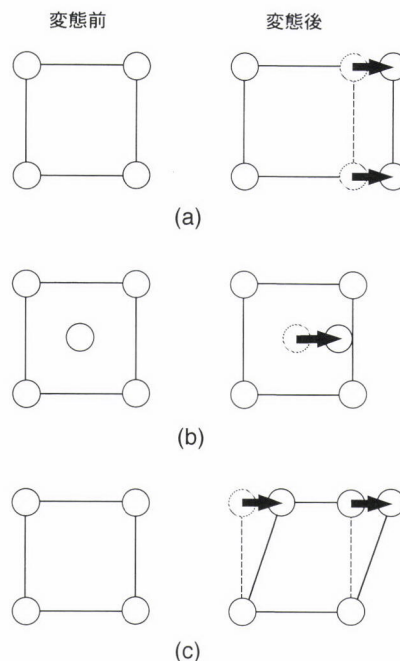


図2 無拡散変態における原子位置の移動の模式図。結晶構造変化に際してせん断(シアー)が起こる(c)がマルテンサイト変態に相当します。

散変態の関係にあります。例えば、図2(a)のような結晶格子が膨張（または収縮）のみを起こす相変態の場合、原子の運動は無拡散であっても、マルテンサイト変態とは呼びません。また図2(b)のように格子内で一部の原子のみがその位置を変えること（シャッフルといいます）によって起こる結晶構造変化も無拡散変態ですが、マルテンサイト変態ではありません。図2(c)のように、原子面の一様なずれ、せん断（シア）、によって結晶構造が変化する相変態がマルテンサイト変態です。

図2(a)に相当する無拡散変態は多くありませんが、すず(Sn)の体心立方正方晶(bct)からダイヤモンドキュービックへの変態が挙げられます。図2(b)に相当するものとしては、チタン合金の β 母相(体心立方晶;bcc)から ω 相への変態があります。ただし、鋼の場合に限ると図2(a)、(b)に相当する無拡散変態はありませんから、「鋼ではマルテンサイト変態＝無拡散変態である」といつてかまいません。

2.4 マルテンサイト変態はなぜせん断で起こるのですか？

じっくりと物事を考える丸暗記のきらいな学生諸君の質問です。講義の後で、「せん断で起こる無拡散変態がマルテンサイト変態であると習いましたが、ではなぜせん断を必要とするのですか？」と疑問を投げかけてくれます。次のように鋼を例にあげて説明して一応納得してもらいます。

鋼で現れるマルテンサイト変態における結晶構造変化はfcc→bcc(or bct)およびfcc→hcpで原子の積層の変化をとません。両者とも最密面がABCABCからABABABと変化します。2.2で示したように、無拡散変態では「原子同士が手をつないだまま」結晶構造が変化しなければなりません。原子同士が手をつないだまま原子の積層を変えようとすると図3に示すように原子面の一様なずれ、つまりせ

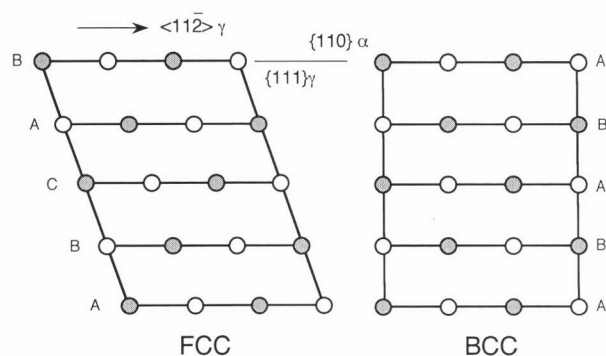


図3 面心立方晶(FCC)および体心立方晶(BCC)の原子の配列と積層の様子を示す模式図。紙面に垂直な方向はFCCでは $\langle 110 \rangle$ 方向、BCCでは $\langle 001 \rangle$ 方向となっています。FCCの $\{110\}$ 面の積層およびBCCの $\{001\}$ 面の積層はともにABAB・・・となっており、白丸と黒丸がそれぞれAとBの積層位置の原子を示しています。

ん断、が必要不可欠なことが容易に想像できませんか？このように「積層の変化を伴う無拡散変態は必然的にせん断を伴いますが、これがマルテンサイト変態である」ということができます。ご納得頂けたでしょうか。

2.5 マルテンサイト変態に大きな過冷却が必要なのはなぜですか？

図4の模式図のように同じ化学組成をもつ高温相と低温相の化学自由エネルギーが等しくなる温度を T_0 温度といいます。 T_0 温度よりも低温では低温相が安定に存在できるわけです。例えば0.4 mass%炭素鋼の T_0 温度は660℃程度ですが、マルテンサイト変態の開始温度(M_s 点)は430℃程度で200度以上の過冷却が必要です。

相変態に際しては、結晶構造の変化による化学自由エネルギーの減少(ΔG_c)に加えて、新たに形成される界面エネルギー(ΔG_s)および弾性歪みエネルギー(ΔG_e)の増加が起こります。マルテンサイト変態が進行するためには、この界面エネルギーと弾性歪みエネルギーの増加分に打ち勝つだけの化学自由エネルギーの減少が必要であり、

$$\Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e \leq 0$$

が変態開始の条件となります。(ここでは相界面の移動に必要なエネルギーは無視しています。)

せん断変形で結晶格子が変化するマルテンサイト変態では、この弾性歪みエネルギー ΔG_e が大きいため大きな過冷却が必要となるのです。ちなみに炭素鋼での M_s 点における化学自由エネルギーの減少量(化学的駆動力)は1200J/mol程度です。鉄のモル体積約7cm³を使って単位体積当たりの駆動力に直すと1200J/mol = 170MJ/m³ = 170MPaとなり、大きな力であることがわかります。

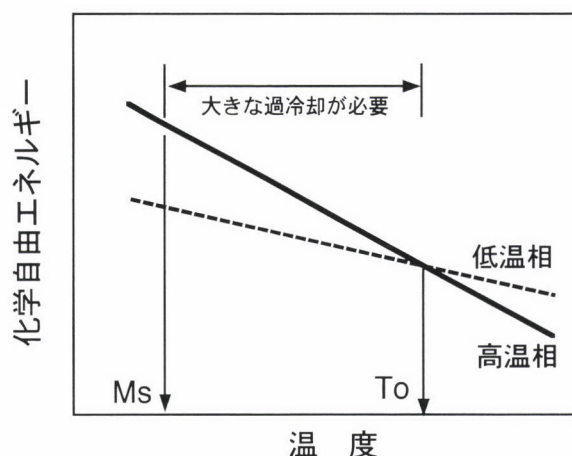


図4 同じ化学組成をもつ高温相と低温相の化学自由エネルギーの温度にともなう変化の模式図。両者の一致する温度が T_0 であり、 M_s と T_0 の差は200度以上にもなります。

2.6 マルテンサイト変態はどのように定義すればよいですか？

正面からずばっと聞かれるとうろたえてしまう質問です。学生諸君からのこの質問に答えるのにいつも四苦八苦してきました。なるべく短い言葉でと要求された場合は「マルテンサイト変態とはせん断型無拡散変態である」と答えています。それで納得してもらえない場合には、大先生方の力をお借りすることになっています。

次はM.Cohen 先生とG.B.Olson先生が良く用いられる表現で、“Martensitic transformation is defined as shear-dominant, lattice distortive, diffusionless transformation occurring by nucleation and growth”。清水謙一先生は「原子の連携運動によって引き起こされる原子無拡散のせん断変形による構造相転移」と定義されています。これらを参考にして、「マルテンサイト変態とは、核生成・成長によって起こる(1)せん断シアーが主体で(膨張収縮のみが起こるのではなく)、(2)結晶格子が変形する(シャッフルのみが起こるのではない)、(3)無拡散変態である」と理解しておけば良いのではないのでしょうか。

3 マルテンサイト

3.1 マルテンサイトとマルテンサイト変態の違いは何ですか？

マルテンサイト変態は相変態につけられた名称です。これに対してマルテンサイトとは、マルテンサイト変態によって生じた生成物につけられた名称です。炭素鋼の場合、 γ 鉄(オーステナイト)からの焼き入れつまり冷却によってマルテンサイトが生成します(図5)。一方、Fe-Ni合金などでは、加熱によって低温相から高温相へのマルテンサ

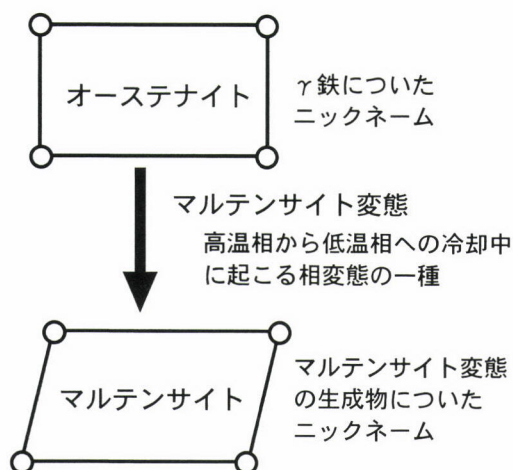


図5 マルテンサイト変態とマルテンサイトの違いは？マルテンサイトは変態生成物についたニックネームです。

イト変態も起こりますが、この場合の生成物(高温相)はマルテンサイトと呼ばないようです。

ちなみにマルテンサイト変態屋さんは、鋼に限らずまたそれがfccでないにもかかわらずマルテンサイトの母相(高温相)をオーステナイトと呼ぶことがあります。

3.2 炭素鋼におけるマルテンサイトは炭素過飽和の固溶体ですか？

そのとおりです。 α 鉄(フェライト、bcc)は室温でごくわずかの炭素しか固溶しません。したがって炭素鋼におけるマルテンサイトは炭素過飽和の固溶体です。また、炭素鋼において炭素濃度が約0.2mass%までは結晶構造はbccですが、それ以上の炭素濃度ではbct構造となります。マルテンサイト変態は過飽和度の大きな固溶体をつくる有効な相変態です。

3.3 炭素過飽和な α 鉄は全てマルテンサイトと呼んでいいですか？

いいません。図6の鉄—炭素の状態図中に示すように炭素濃度0.01mass%の試料を727℃で溶体化処理して α 鉄固溶体とした後、室温へ焼き入れしたとします。室温での試料は炭素過飽和な α 鉄固溶体となっています。しかし、焼き入れによって試料の結晶構造は変化していない、つまり相変態は起こっていないのですから、これをマルテンサイトと呼ぶことは出来ません。

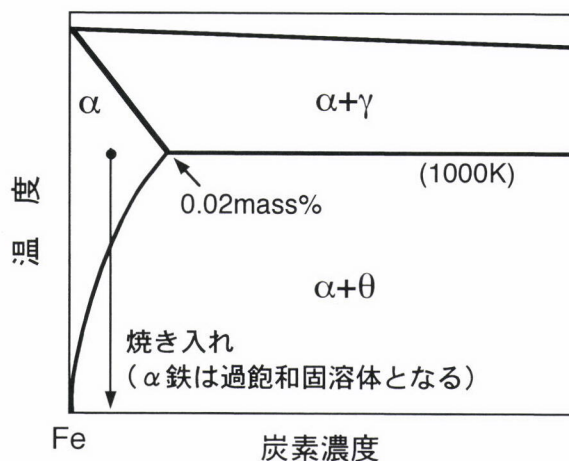


図6 炭素濃度0.01mass%の鋼を1000Kから焼き入れた場合の熱処理と状態図との関係を示す模式図。固溶体は温度によって過飽和固溶体へと変化します。

3.4 合金鋼のマルテンサイトで過飽和固溶体でないものがありますか？

あります。図7は鉄—ニッケル(Ni)の状態図にMs点を書き込んだ模式図です。試料(b)は室温で $\alpha + \gamma$ 二相域に入り

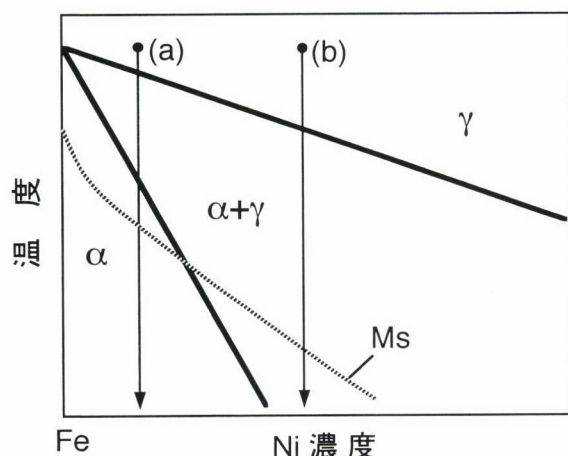


図7 ニッケル濃度の異なる試料のマルテンサイト変態と状態図の関係を示す模式図。
合金のマルテンサイトでも過飽和固溶体でないものが存在します（試料(a)の場合）。

ますので、生じたマルテンサイトはNi過飽和なbcc相です。しかし、試料(a)のNi量は室温での固溶限（ $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界）以下ですから、マルテンサイトは過飽和固溶体ではありません。従って、試料(a)のマルテンサイトを焼き戻しても析出などは起こりません。

3.5 球状または塊状の形をしたマルテンサイトは存在しますか？

存在しません。マルテンサイト変態は原子面の一樣なせん断で起こり、大きな弾性歪みエネルギーが生じます。弾性歪みエネルギーはマルテンサイトの形状によって変化し、実際に観察されるマルテンサイトは弾性歪みエネルギーの小さくなる板状またはラス状をしています。

3.6 マルテンサイトにするのにどうして急冷（焼き入れ）が必要なのですか？

例えば0.4mass%炭素鋼をオーステナイトにした後ゆっくり冷却すると、Ae3点以下でフェライトが析出し、Ae1点以下でパーライト変態が起こり、Ms点（約430℃）に到達したときにはもはやマルテンサイトの母相であるオーステナイトは存在しません。従って、マルテンサイトを得ることはできません。マルテンサイトを得るためには、Ms点以上で起こり得る初析フェライト変態やパーライト変態などの拡散変態が起こらないような冷却速度で、鋼をオーステナイト状態のままMs点に持ち来す必要があります。このために急冷が必要となるのです。

100%オーステナイトのままMs点に到達させるための臨界の冷却速度を上部臨界冷却速度といいます。そして上部臨界冷却速度の小さな鋼を焼き入れ性の良い鋼といいます。上部臨界冷却速度の小さい鋼ではマルテンサイトを得

るために急冷を必要としません。例えば、Fe-18mass%Ni合金ではAe3点が600℃程度ですが、 α 鉄の析出には拡散速度の小さい置換型元素Niの分配を必要としますので上部臨界冷却速度は極めて小さく、空冷または炉冷といったゆっくりとした冷却でもマルテンサイトが得られます。

マルテンサイトにするためには、常に急冷を必要とするのではなく、マルテンサイト変態と競合する拡散変態の速度が大きい場合に急冷が必要となると考えるべきでしょう。

3.7 マルテンサイトはなぜ硬いのですか？

炭素や窒素を含む鋼のマルテンサイトは大きな硬さを示します。0.4mass%炭素鋼の場合、フェライトーパーライト組織のビッカース硬さが200を越えないのに対してマルテンサイトの硬さは700程度と大きな値を示します。

金属材料の強化の素機構には、転位間相互作用強化（加工硬化）、結晶粒微細化強化、析出・分散強化、固溶強化、および複合組織強化の5つがあります。炭素鋼のマルテンサイトの強度には、このうちの複合組織強化を除く素機構がすべて働いています。

0.4mass%炭素鋼を例にとると、転位密度は $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度と高く、組織は厚さ約0.2 μm の微細なセル（マルテンサイトラス）から構成されています。また炭素の多くは固溶しているとともに、微細なクラスターなどを形成しています。

ここまで説明すると、「マルテンサイトは無拡散変態による生成物であるのになぜ炭素クラスターなどがあるのですか？」という質問が必ず出ます。これには、相変態は無拡散変態なのだけでも、変態温度が比較的高くマルテンサイト変態した後の室温までの冷却中に拡散速度の大きい炭素の拡散が起こってクラスターなどが形成されると説明します。勝手に焼き戻しされていることから、この様な状態のマルテンサイトをオートテンパード・マルテンサイトということがあります。また、これと区別するために、変態後も原子の拡散が起こっていない状態のマルテンサイトをバージン・マルテンサイトと呼ぶことがあります。

このようにして4つの素機構によってマルテンサイトの硬さが担われているのですが、固溶強化の大きな炭素などの侵入型元素を含まない鋼のマルテンサイト（例えばマルエージ鋼のマルテンサイト；時効処理前）はあまり硬くありません。従って、炭素鋼のマルテンサイトの硬さには炭素による固溶強化と析出強化の寄与が大きいということがわかります。

3.8 マルテンサイトはどんなところで使われていますか？

鋼のマルテンサイトの魅力はその強さと硬さにあります。従って、高い強度・硬度を必要とするところでは必ず

といってよいほどマルテンサイトが登場します。機械構造用鋼や工具鋼ではマルテンサイトにして強度・硬度を確保します。しかし、これらのマルテンサイトは脆いので必ず焼き戻し処理を施して一定の靱性を得るようにします。

マルエージ鋼もマルテンサイトを利用して強化をはかっていますが、その手法が炭素鋼とは異なります。侵入型元素を含まないマルエージ鋼のマルテンサイトは硬くないのですが過飽和度の極めて大きな固溶体です。これを時効すると微細な金属間化合物の析出が起こって高い強度が得られます。

鋼のマルテンサイト変態にも形状記憶効果を担うものがあります。高Mn鋼で現れるfcc→hcp変態はその代表例です。Ms点が室温近傍にあるこのような鋼において室温で外力を加えると応力誘起マルテンサイト変態が起こって試料形状が変化し(形状変化)、これを加熱すると高温相へのマルテンサイト変態(逆変態)が起こって試料形状がもとに戻ります(形状回復)。形状が回復するのは逆変態時の原子の動き(せん断)が応力誘起マルテンサイト変態(正変態)のそれと全く逆方向であるためです。このような形状記憶効果は、マルテンサイトの強さを利用したものではなく、マルテンサイト変態により生じる変態歪み(せん断歪み)を利用しており、変態歪みが大きいほど回復歪みが大きくなります。

その強さを生かした応力誘起マルテンサイトの利用もあります。TRIP効果(変態誘起塑性)がその例です。オーステナイトが残存した鋼を変形してネッキングが起こった部分に応力誘起マルテンサイトが生成するように条件を調整しておく、生成したマルテンサイトが強いためにネッキングが進行せず均一伸びが増大します。

4 おわりに

問答風にマルテンサイト変態とマルテンサイトについてまとめてみました。どんなことでも厳密に定義しようとすると難しいものです。「マルテンサイト」については、マルテンサイト変態が定義されれば問題ありません。しかし、「マルテンサイト変態」についてはそれに近い特徴をもつ相変態が種々あるためなかなか明確に定義することが難しいようです。最近のマルテンサイト変態の国際会議(ICOMAT-95)でも「マルテンサイト変態とは何か？

What is a Martensitic Transformation?」を討議するセッションがもたれていました。本稿の執筆をお引き受けする際、定義集ではなく用語集であることを編集委員の方(MU)に確認したのですが、このような事情があったからです。

マルテンサイト変態およびマルテンサイトの利用法には、(1) マルテンサイト変態時の変態歪みを利用するものと(2) 生成物であるマルテンサイトの性質を利用するものがあります。強度に関連した利用法は後者で、形状記憶効果などは前者の利用法です。現在、マルテンサイト変態とマルテンサイトは広く利用されていますが、筆者はもっと他の有効な利用法があるはずと考えています。

本稿について疑問を持たれるところがありましたら、どうかご遠慮なく筆者もしくは編集委員会へご連絡下さい。

参考文献

マルテンサイト変態とマルテンサイトについてより深くお知りになりたい方は以下の文献をご参照下さい。

「図書」

- 1) マルテンサイト変態—基本編—：西山善次著，丸善，(1971)
マルテンサイト変態一般に関する詳細がまとめられている名著。
- 2) マルテンサイト変態—応用編—：西山善次著，丸善，(1974)
マルテンサイトの焼き戻しや鋼の強化に対するマルテンサイト変態の役割などがまとめられている。
- 3) 形状記憶合金：船久保編，産業図書，(1984)
マルテンサイト変態と形状記憶効果の関係および種々の形状記憶合金とその応用がまとめられている。

「解説」

- 4) マルテンサイト変態—研究と利用法の現状と課題—：清水謙一，金属，66(1996)，pp.459—484
基礎から応用にわたる最も最近の解説。研究の現状を知るのに最適。
- 5) 鉄合金マルテンサイトの強度因子：今井勇之進，沢田昇龍，日本金属学会会報，8(1969)，pp. 820—832
マルテンサイトはなぜ強いのか、その強度因子についての集録。

(1996年8月28日受付)



入門講座

専門用語-鉄鋼プロセス編-1

エリンガム図と化学ポテンシャル状態図

佐野信雄

Nobuo Sano

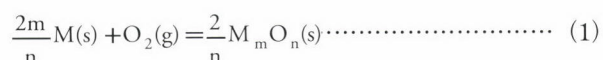
東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻 教授

Ellingham Diagram and Chemical Potential Diagram

1 エリンガム図

1.1 エリンガム図の定義

エリンガム図は温度と (1) 式の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° (標準状態、ここでは1気圧で純粋なM(s)と酸素ガスが反応して純粋なMmOn(s)が生成する際の自由エネルギー変化) の関係を図示したものである。純物質M, MmOnと雰囲気中の酸素 (分圧= P_{O_2}) が平衡しているときは (1') 式が成立する。



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{1}{P_{O_2}} \right) = 0 \quad (1')$$

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2)$$

(R: 気体定数、8.314 J/mol·K)

ΔH° : 標準エンタルピー変化、 ΔS° : 標準エントロピー変化

(1) 式を変形した (2) 式に従って ΔG° の値が与えられれば、上記の P_{O_2} の値すなわち平衡酸素分圧を求めることができる。このためにエリンガム図の左側の縦軸は $RT \ln P_{O_2}$ と示されている。具体例を図1に示す。元素Mの種類が異なってもほとんど同じ傾斜で、切片のみが異なる直線群で表されていることに気が付かれよう。(2) 式によれば ΔH° 、 ΔS° が温度によらなければ直線の勾配は $-\Delta S^\circ$ なので、その値がMの種類によらないということである。(1) 式の ΔS° は (3) 式で表されるが、凝縮相であるMmOn, Mの S°_{MmOn} , S°_M は気相の酸素の $S^\circ_{O_2}$ に比べてはるかに小さい。

$$\Delta S^\circ = \frac{2}{n} S^\circ_{MmOn} - \left(\frac{2m}{n} S^\circ_M + S^\circ_{O_2} \right) \quad (3)$$

すなわち (1) 式では1モルの気体酸素が消失することに対応して $\Delta S^\circ \approx -S^\circ_{O_2}$ と近似され、 ΔS° がMの種類によらないことになる。事実19種類のMについての (3) 式の ΔS°_{298}

(298Kにおける ΔS°) は -194 ± 12 J/mol·Kである。これは、気体のエントロピー値に対して気体分子が自由に運動できることが大きく寄与しているために、気体分子1モルのエントロピー値は気体の種類にあまりよらないからである。

同様に $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ の場合は $\Delta S^\circ = S^\circ_{CO_2} - (S^\circ_C + S^\circ_{O_2}) \approx S^\circ_{CO_2} - S^\circ_{O_2} \approx 0$ すなわち気相である CO_2 と O_2 の S° があらっぽく近似して同じとすれば、 ΔG° の値はTに対して水平な直線で表される。 $2C(s) + O_2 = 2CO(g)$ の場合は (1) 式と逆に、1モルの気体が生成するので (2モルのCOが生成し、1モルの O_2 が消滅する)、(1) 式と絶対値がほぼ同じ勾配で、右下がりの直線となる。(1) 式ではM, MmOnを固相としたが、例えばMgの沸点 (1363K) よりも高い温度では、 $2Mg(g) + O_2 = MgO(s)$ の反応で3モル (2モルのMg(g) と1モルの $O_2(g)$) の気体が消失するので沸点を境として勾配は3倍になる。図1では、Mgの蒸気圧が1気圧の場合が図示されている。(2) 式の勾配である ΔH° について付言すれば、(1) 式は酸化反応なので、反応に際し発熱し、 $\Delta H^\circ < 0$ である。酸素との親和力が大きいものほどその絶対値は大きく、エリンガム図では下方に位置する。

エリンガム状態図は標準状態の物質を対象にしているので、(1) 式においてMmOn, Mの活量、 a_{MmOn} , a_M は1としている。合金、スラグ等を扱う場合は、活量を含めて (2) 式を書き直すと (4) 式が得られる。

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ + RT \left(\frac{2}{n} \ln a_{MmOn} - \frac{2m}{n} \ln a_M \right) \\ = \Delta H^\circ + \left[\frac{2RT}{n} (\ln a_{MmOn} - m \ln a_M) - \Delta S^\circ \right] \cdot T \quad (4)$$

これを模式的に表せば、図1の ΔG° の0Kにおける切片を中心にして ΔG° の直線を $a_M < 1$ の場合は反時計回りに、 $a_{MmOn} < 1$ の場合は時計回りに回転することになる (図2)。すなわち、同じ温度では、 $a_M < 1$ では P_{O_2} は $a_M = 1$ の時よりも上昇し、 $a_{MmOn} < 1$ では逆に低下する。 a_{MmOn} , a_M の値を与えれば定量的に図を描くことができる。

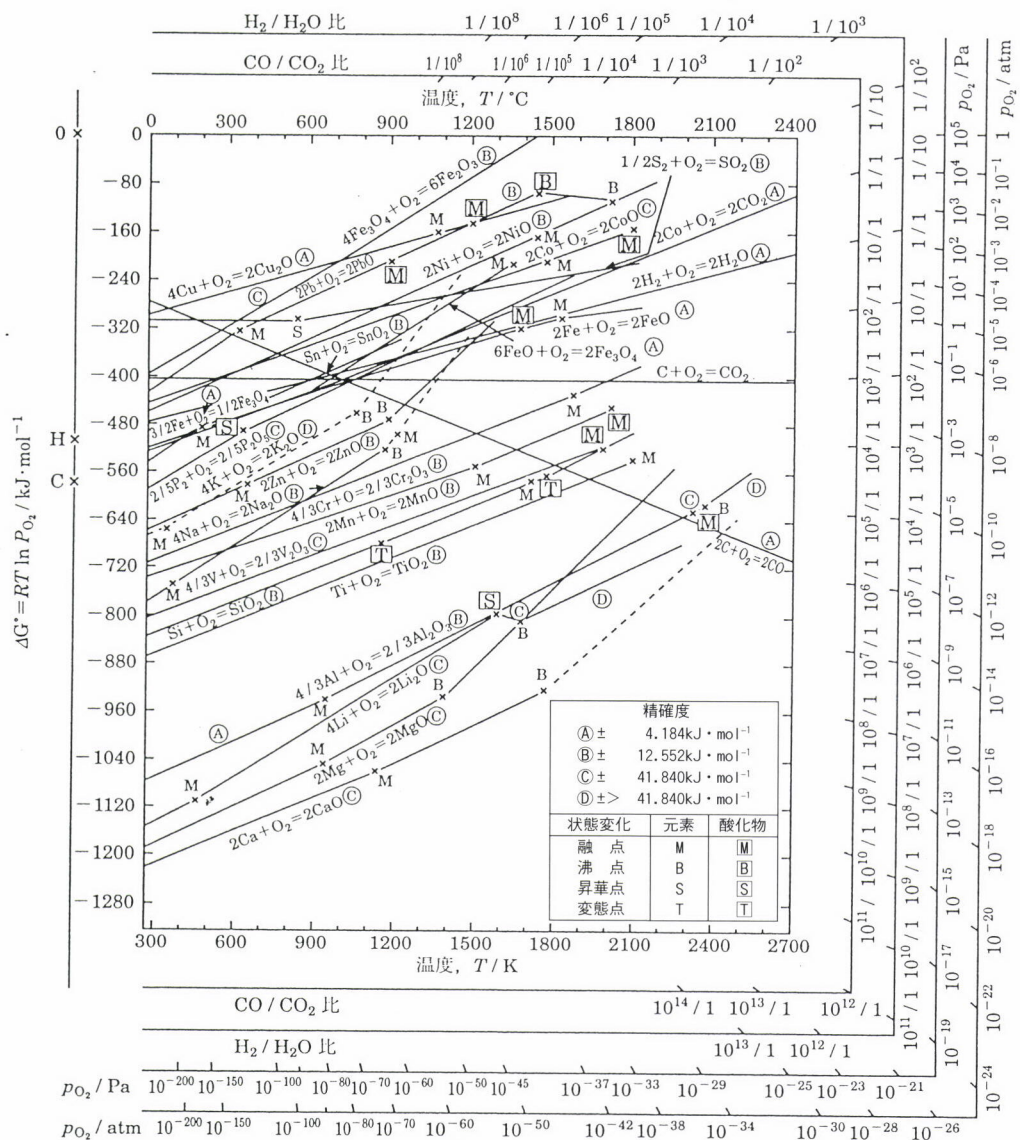


図1 酸化物のエリンガム図

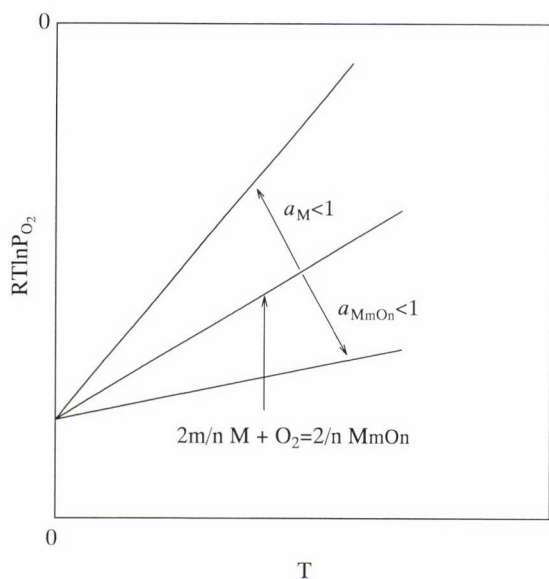


図2 活量変化を伴うエリンガム図

1.2 エリンガム図の使い方

次にエリンガム状態図の利用の仕方について説明しよう。図3右の縦軸 P_{O_2} から、ある温度での P_{O_2} (atm) の値が直接読みとれる。例えば $2Fe_{0.945}(s) + O_2 = 2Fe_{0.945}O(s)$ (図5に示すようにFeOという化学量論的化合物 (FeとOの原子比が1:1) は存在しないためである。) の1000Kの P_{O_2} は図左上のO点 (酸素の元素記号) とa点を結ぶ直線、 $\Delta G^0 = 2.3 (R \log P_{O_2}) \cdot T$ が軸に交わった点Aの座標を $10^{-20.8}$ と読みとればよい。縦軸には色々な勾配としての P_{O_2} 値が書かれている。その P_{O_2} がCO-CO₂混合ガスの組成とどのように対応するかを示すのが、C点とa点を結ぶ直線の延長線上の点B点であり、この点から P_{CO}/P_{CO_2} 比0.7が読みとれる。C-B線は次のように描かれたものである。



$$\Delta G^{\circ} = -589,000 + 174T \left[\text{J/mol} \cdot \text{O}_2 \right] \dots\dots\dots (6)$$

$$\begin{aligned} RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{atm}) &= 2RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) - 589,000 + 174T \\ &= -562,000 + \left(170 - 4.6R \log \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) \right) \cdot T \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

従って $T=0\text{K}$ で -562kJ の切片を通り、右の縦軸 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ の値をパラメーターとした種々の勾配 $(170 - 4.6R \log (P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}))$ の直線群を描くことができる。同様に $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 混合ガスにおいては



$$\Delta G^{\circ} = -495,000 + 112T \left[\text{J/mol} \cdot \text{O}_2 \right] \dots\dots\dots (9)$$

$$\begin{aligned} RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{atm}) &= 2RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - 495,000 + 112T \\ &= -495,000 + \left(112 - 4.6R \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right) \cdot T \dots\dots (10) \end{aligned}$$

と表されるので、左縦軸 (0K) のH点から放射状に出る $(112 - 4.6R \log (P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}))$ の勾配をもつ直線群の中、a点を通る直線の $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ の値が右の軸 (D点) から0.4と読みとることができる。

1.3 状態図としてのエリンガム図

エリンガム図のもうひとつの側面は、これが状態図の性質を持つことである。先に述べたように、(1) 式のギブス

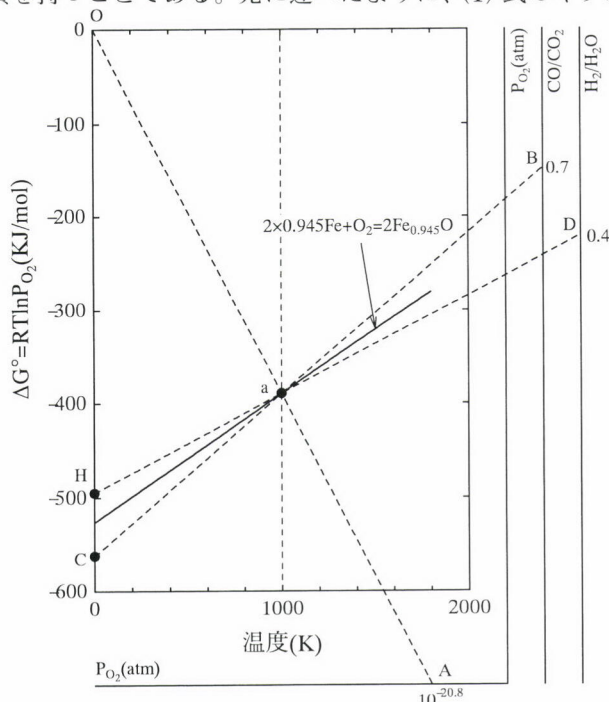
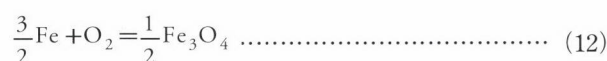


図3 エリンガム図の使い方

エネルギー変化が図示されている訳であるが、そのことはその直線のより下の温度、酸素分圧の条件ではMが、上の場合にはMmOnが安定相であることを意味している。したがって図の中の直線が上に位置するものほど、MがMmOnに比べてより安定、あるいはMが酸化しにくく、MmOnが還元しやすいといえる。例えば1000KではまずCuが最も安定であり、Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Mn, V, Si, Ti, Al, Li, Mg, Caの順に次第に金属が不安定になる。原理的に、この順序の前にある金属酸化物は、後にある金属で還元できることになる。MgやCaが優れた還元剤であるのはよく知られた事実であるが、これらの金属が酸化しやすい性質を利用したものである。

次にFeを例にしてエリンガム図 (図4) を書く。



Feの酸化物は、図に示すように $\text{Fe}_{0.945}\text{O}$ (ここでは便宜上FeOと書く)(ウィスタイト、W)、 Fe_3O_4 (マグネタイト、M)、 Fe_2O_3 (ヘマタイト、H) の3種が存在するため、(11)、(12)、(13) 式は $T=833\text{K}$ で交わっている。 $T>833\text{K}$ の場合については

- a: (11) 式よりも下ではFe、上ではFeOが安定
- b: (12) 式よりも下ではFe、上では Fe_3O_4 が安定
- c: (13) 式よりも下ではFeO、上では Fe_3O_4 が安定
- d: (14) 式よりも下では Fe_3O_4 、上では Fe_2O_3 が安定

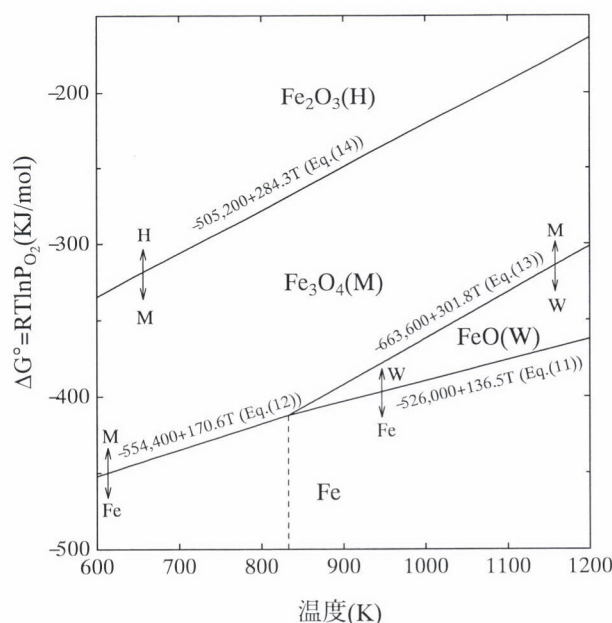
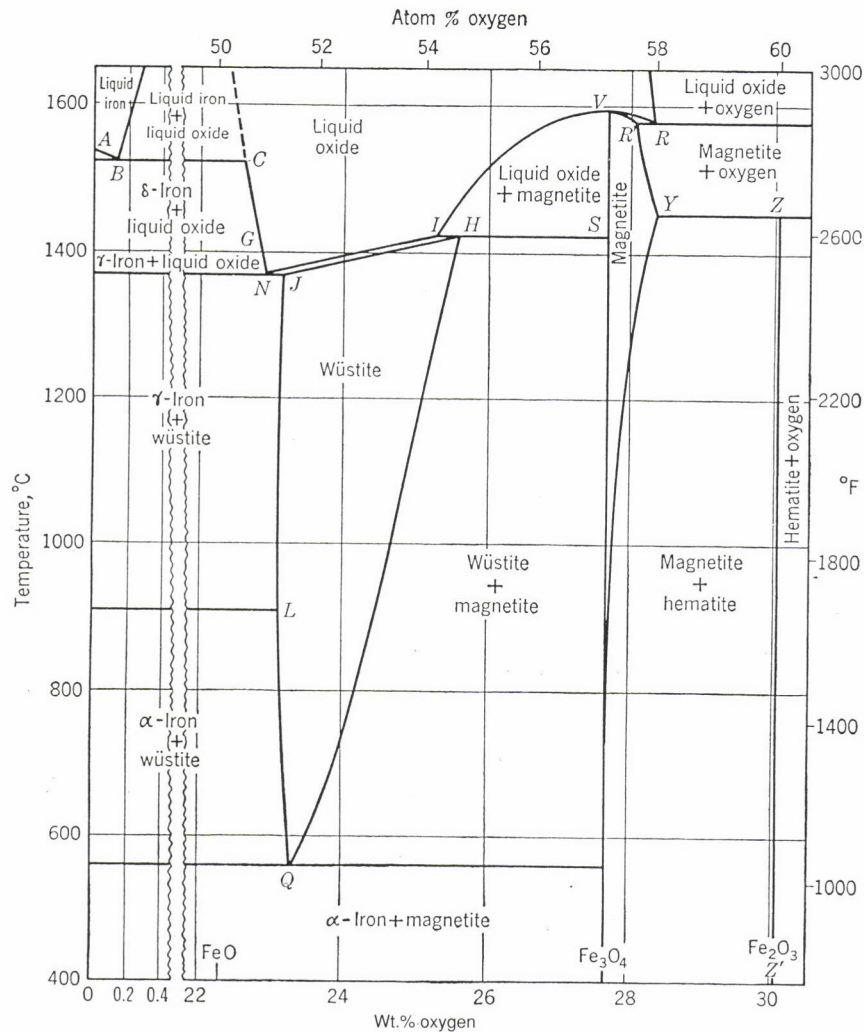


図4 状態図として見たFe-O系のエリンガム図



Point	°C	% O	p_{CO_2}/p_{CO}	Point	°C	% O	p_{CO_2}/p_{CO}	p_{O_2} (atm)
A.....	1539			Q.....	560	23.26	1.05	
B.....	1528	0.16	0.209	R.....	1583	28.30		1
C.....	1528	22.60	0.209	R'.....	1583	28.07		1
G.....	1400*	22.84	0.263	S.....	1424	27.64	16.2	
H.....	1424	25.60	16.2	V.....	1597	27.64		0.0575
I.....	1424	25.31	16.2	Y.....	1457	28.36		1
J.....	1371	23.16	0.282	Z.....	1457	30.04		1
L.....	911*	23.10	0.447	Z'.....		30.06		
N.....	1371	22.91	0.282					

*Values for pure iron.

図5 Fe-O二元系状態図

である。図に示すように、Feに関してはaとbの条件を同時に満足する必要から、(11) 式よりも下の領域で安定ということになる。FeOについては、aとcの条件から (11)、(13) 式に挟まれた領域で安定、 Fe_3O_4 はb,cの条件に従って、(13) 式よりも上の領域で安定ということになる。T<833Kでは、aとcの条件を同時に満足することはできない。すなわちFeOは不安定で、Feと Fe_3O_4 相のみが (12) 式によって分けへだてられた安定相である。 Fe_2O_3 の安定条件は (14) 式に従い、どの温度でも安定領域が存在する。これらのことは図5のFe-O系状態図と完全に一致しており、

図中のFeOに関する共析温度が前述のT=833Kに対応している。エリンガム図では、 Fe_3O_4 の領域はFe-O状態図の低温で、ほとんど直線で表された領域に対応している。すなわち Fe_3O_4 のわずかな組成変動 ($Fe_{3-x}O_4$ と表されるマグネタイトのxの変動) によって、平衡酸素分圧が大きく変化することが、エリンガム状態図では明瞭に見ることができる。この点は次の化学ポテンシャル図でより明らかになる。

このように、エリンガム図は表し方の異なる状態図の一つであることがわかっていく。換言すれば、いわゆる状態図はエリンガム状態図と表裏一体のものであり、これから熱力

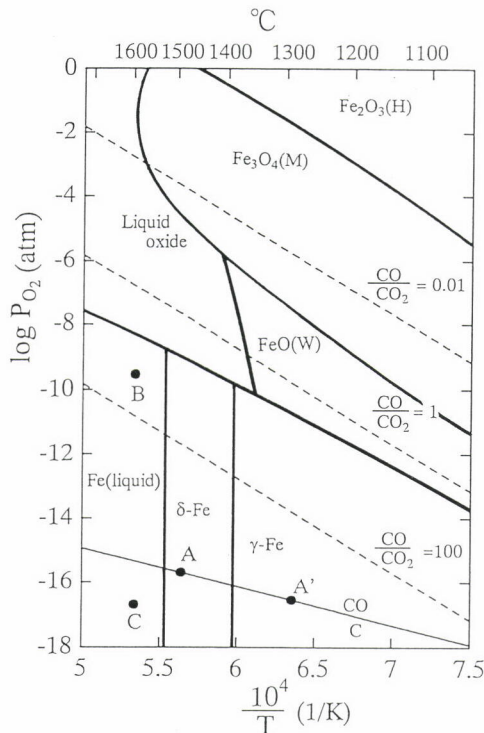


図6 Fe-O系の化学ポテンシャル状態図

学データが抽出できるし、またデータがわかれば状態図を描くことができる。

2 化学ポテンシャル状態図

2.1 化学ポテンシャル状態図の定義

エリンガム状態図は、前述のように各相の安定領域を示すことができるが、縦軸 $RT \ln P_{O_2}$ ($= \Delta G^0$) に P_{O_2} と T の二つの変数が同時に含まれているために読みにくい。このため、 P_{O_2} と T を分けて別々の軸で見やすく表したものが化学ポテンシャル状態図である。(一般に化学ポテンシャル図は、環境を示す示強変数相互の関係を図示したものを指す。電位-PH図もこの一種である。) すなわち (2) 式を変形すれば (15) 式が得られるので、縦軸を $\log P_{O_2}$ 、横軸を $1/T$ にとれば上記の目的が果たせる。

$$\log P_{O_2} = \frac{\Delta H^0}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta S^0}{2.3R} \dots \dots \dots (15)$$

以前に述べたように ΔS^0 , ΔH^0 が温度によらず、特に ΔS^0 が M の種類にもよらないと近似すれば

$$-\frac{\Delta S^0}{2.3R} \approx \frac{194}{2.3 \times 8.314} = 10.1 \pm 0.6$$

を共通の切片とし、勾配である $\Delta H^0/2.3R$ が異なる直線群が得られる。 $(\Delta H^0 < 0$ であるから右下がりである) エリンガム図で下方にあるものほど、化学ポテンシャル図では勾配がきつい。(図7参照)

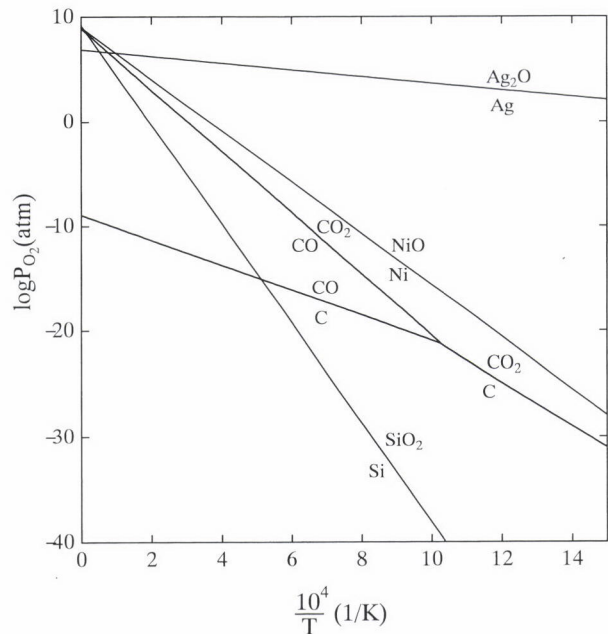


図7 CないしCOによる各種酸化物の還元

2.2 Fe-O系の化学ポテンシャル状態図

図6はFe-O系について描いた化学ポテンシャル状態図である。 T と P_{O_2} を与えれば安定相が何であるかが図5よりもはっきりわかる。したがって図6も表現を変えた状態図であるといえよう。この中には (7) 式から求まる温度と $\log P_{O_2}$ の関係 ((16) 式) を $P_{CO}/P_{CO_2}=0.01, 1, 100$ の場合について併示してある。

$$\log P_{O_2}(\text{atm}) = -\frac{29,400}{T} + \left(8.88 - 2 \log \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) \right) \dots \dots \dots (16)$$

1473Kにおいて Fe_3O_4 と FeO が共存するときは、エリンガム図 (図1) からは $\log P_{O_2}=2 \times 10^{-10} \text{atm}$ ($\log P_{O_2}=-9.7$)、 $P_{CO}/P_{CO_2}=0.2$ と読みとれるが、同じ値が化学ポテンシャル図 (図6) からも、特に P_{O_2} の値はより簡単に読みとれる。

$CO(g) + MO(s) = M(s) + CO_2(g)$ の還元の場合

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} = \eta$$

として、COの理論的な還元利用率が定義されている。(したがって $P_{CO}/P_{CO_2}=1/\eta - 1$ である) この意味は、純粋な $CO(g)$ と $MO(s)$ を反応させても、熱力学的にある量の CO_2 が発生した段階で反応が停止してしまい、与えたCOのすべてが反応するわけではないことを考慮したものである。例えば $\eta=0.99$ とはCO中の99%が CO_2 まで変換し、1%のCOが残留するので、反応率は比較的高い。一方 $\eta=0.01$ の場合は、COの中僅かに1%だけが CO_2 になった段階で反応は停止することを意味し、事実上還元は困難である。無理にこの反応を進行させるには、ガスを循環させ反応した1% CO_2 を取り除いた上で利用しなければならない。(16)

式を η を含むように書き直せば

$$\log P_{O_2}(\text{atm}) = \frac{29,400}{T} + 8.88 - 2 \log \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) \dots\dots\dots (17)$$

$\eta = 0.99, 0.5, 0.01$ にほぼ相当するのが図に示した $P_{Co}/P_{Co_2} = 0.01, 1, 100$ である。これから明らかなように、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元利用率はかなり大きい、 Fe_3O_4 から FeO へのそれはあまり大きくない。固、液相を問わず Fe 安定領域が常に C のそれに含まれているので、 C での酸化鉄の還元があらゆる温度で可能であることを示している。

鉄鋼製錬で遭遇する P_{O_2}, T の条件を図6中に記入した。高炉炉底部は $P_{Co} = 1 \text{ atm}$ 、炭素飽和すなわち炭素の活量 $a_C = 1$ 、 1773 K として図のA点で近似できる。転炉終点ではスラグの組成から $P_{O_2} = 2 \times 10^{-16} \text{ atm}$, $a_{FeO} = 0.4$, $T = 1873 \text{ K}$ とすれば(図のB点)、 $a_{FeO} = 1$ の時に図から読みとれる $P_{O_2} = 2 \times 10^{-9} \text{ atm}$ から換算して、 $P_{O_2} \propto a_{FeO}^2$ を使い $2 \times 10^{-9} \times 0.4^2 \approx 3 \times 10^{-10} \text{ atm}$ 程度である。従って製鋼工程では、A' 点(転炉に溶銑を挿入したときは炭素飽和を保ちつつA点より温度低下している)からB点まで温度、酸素分圧条件が変化している。アルミニウム脱酸の状況は、 $4/3 Al + O_2 = 2/3 Al_2O_3$ の線を図中に挿入すれば読みとることが可能であるが、煩雑さを避けるためにここでは以下のように推算する。 $Al = 0.01 \text{ mass\%}$ として $a_{Al} = \gamma_{Al} \cdot X_{Al}$ (γ_{Al} は溶銑中 Al のヘンリー規準活量係数で 0.049 , X_{Al} は Al のモル分率, $M_{Fe} = 55.85$, $M_{Al} = 27$) $= 0.049 \times (0.01 \times 55.85) / (27 \times 100) \approx 10^{-5}$ を考慮すると、脱酸は $P_{O_2} = 3 \times 10^{-10} \text{ atm}$ (B点) から $P_{O_2} = 2 \times 10^{-17} \text{ atm}$ (C点) となるまで酸素分圧を大幅に下げる工程であることがわかる。このように、現行の鉄鋼一貫プロセスは溶銑の $2 \times 10^{-16} \text{ atm}$ から、製鋼工程終了時で $3 \times 10^{-10} \text{ atm}$ まで上がり、再び脱酸により $2 \times 10^{-17} \text{ atm}$ に下がるという酸素分圧の大きな変動を伴い、熱力学的には一見不合理ともいえる。

2.3 酸化物の炭素還元

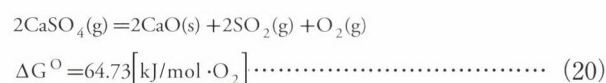
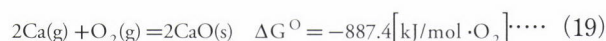
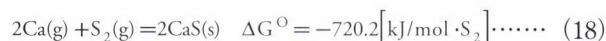
図7は $C-O$ 系の化学ポテンシャル状態図を再掲し、その中に ΔH° の異なる次の3種類の酸化物系のそれを挿入したものである。すなわち (I) $\Delta H^\circ < -562 \text{ kJ/mol}$ 、(II) $-562 < \Delta H^\circ < -395$ 、(III) $\Delta H^\circ > -395 \text{ kJ/mol}$ 、ここで -562 kJ/mol は CO/CO_2 線の ΔH° 、 -395 kJ/mol は $C-CO$ 線の ΔH° を意味する。(I) の例として Si/SiO_2 系をあげたが、 $\Delta H^\circ = -229 \text{ kJ/mol}$ の C/CO 線と交わる温度 (1951 K) 以上で C 安定領域に入る。すなわち $P_{Co} = 1 \text{ atm}$ の場合、 C による還元を進行させるには、この温度以上にしなければならない。もちろん $P_{Co} < 1 \text{ atm}$ にすれば、この臨界温度を下げるができるが、いずれの条件下でも還元に必要な最低温度が存在する。高温下でも Si/SiO_2 線は常に

CO/CO_2 線よりも下になるので、 P_{Co}/P_{Co_2} が1以下の P_{Co_2} を含むガスとの平衡はあり得ない。すなわち $\eta = 0.5$ が理論上の最大値である。(II) の場合の Ni/NiO 線が平衡から、すなわち CO/CO_2 線、 C/CO_2 線の両者から最も遠い温度は、両線の交差する温度 974 K なので、熱力学的にはこの温度で還元の駆動力が最大になる。(III) の場合は Ag/Ag_2O 線を例示した。どの温度でも還元が可能であるが、熱力学的には低温のほうが有利である。

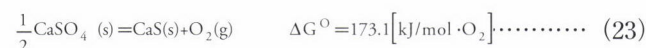
2.4 三元系の化学ポテンシャル状態図

次に三元系化学ポテンシャル状態図の例として、 $Ca-O-S$ 系を取り上げる。二次元の図で表示するために、温度を 1800 K と一定にし、縦軸を $\log P_{S_2}$ 、横軸を $\log P_{O_2}$ とする。

次に図の書き方を具体的に説明しよう。まず、 1800 K での安定凝縮相は $CaS(s)$ 、 $CaO(s)$ 、 $CaSO_4(s)$ である。



が与えられている。ここで $Ca(g)$ としたのは、 1800 K が Ca の沸点 1765 K を越えているからである。平面上に各相の安定領域を描くためには、隣り合う2相が含まれる式を作らなければならない。上の (18) ~ (20) 式以外に、次の式が (21) ~ (23) 式から合成される。



(21) 式を例にとれば $\Delta G^\circ = RT \ln K$ より、 $158,700 = -2.303 \times 8.314 \times 1800 \cdot \log (P_{O_2}/P_{S_2})$ すなわち (24) 式が得られる。同様に (18), (19), (22), (23) 式に対応して、(25), (26), (27), (28) 式が求まる。ここで圧力の単位は気圧である。

$$\log P_{S_2} = 4.60 + \log P_{O_2} \quad (CaO - CaS \text{ 境界}) \dots\dots\dots (24)$$

$$\log P_{S_2} = -20.90 \quad (1 \text{ 気圧の } Ca(g) - CaS \text{ 境界}) \dots\dots\dots (25)$$

$$\log P_{O_2} = -25.75 \quad (1 \text{ 気圧の } Ca(g) - CaO \text{ 境界}) \dots\dots\dots (26)$$

$$\log P_{S_2} = -15.49 - 3 \log P_{O_2} \quad (CaSO_4 - CaO \text{ 境界}) \dots\dots\dots (27)$$

$$\log P_{O_2} = -5.02 \quad (CaSO_4 - CaS \text{ 境界}) \dots\dots\dots (28)$$

$S-O$ 系の気体としては、 SO , SO_2 , SO_3 が存在し、それぞれ

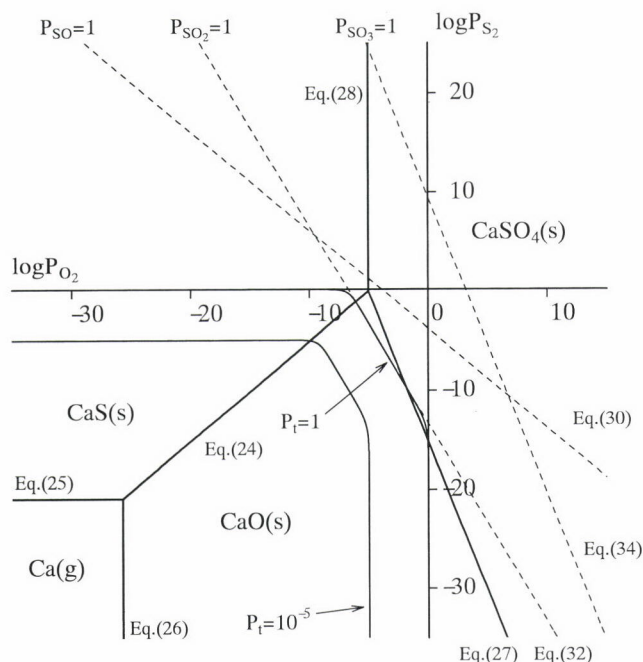


図8 Ca-O-S系の1800Kにおける化学ポテンシャル状態図 (圧力単位は気圧)

について (30)、(32)、(34) 式が得られる。

$$\frac{1}{2}S_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO(g) \quad \Delta G^\circ = -66.74 [kJ/mol \cdot SO] \cdots (29)$$

$$\log P_{S_2} = -3.87 - \log P_{O_2} + \log P_{SO} \cdots (30)$$

$$\frac{1}{2}S_2(g) + O_2(g) = SO_2(g) \quad \Delta G^\circ = -230.8 [kJ/mol \cdot SO_2] \cdots (31)$$

$$\log P_{S_2} = -13.39 - 2\log P_{O_2} + 2\log P_{SO_2} \cdots (32)$$

$$\frac{1}{2}S_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) = SO_3(g) \quad \Delta G^\circ = -163.9 [kJ/mol \cdot SO_3] \cdots (33)$$

$$\log P_{S_2} = 9.51 - 3\log P_{O_2} + \log P_{SO_3} \cdots (34)$$

これらの情報から例えばCaS (s) の安定領域を書いてみよう。まずCaSが安定であるためには、すなわち (21) 式が右に進むためには、(24) 式の境界線よりも P_{S_2} が大きく、従って線の上側になければならない。次に (18) 式からの要請で (25) 式の $\log P_{S_2} = -20.90$ よりも P_{S_2} は大きくなければならない。第3の条件は (23) 式から決まる (28) 式の $\log P_{O_2} = -5.02$ の直線よりも P_{O_2} は低く、すなわち線の左側になければならない。従って上記3つの条件を満足するために、3つの直線で囲まれた領域でCaS安定である。

CaO, CaSO₄, Caについても同様にして安定領域が求まり、全体の図8が出来上がる。

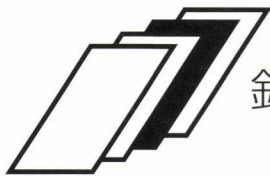
この図から色々のことが読みとれる。前に述べたように、製鋼過程での P_{O_2} は 3×10^{-9} atm、製鉄過程では 2×10^{-16} atm程度なので、溶鉄または溶鋼が存在する限り、 P_{O_2} はCaSO₄とCaS境界での $10^{-5.02}$ 気圧よりもかなり低く、このためにスラグ中硫黄はCaSO₄又はSO₄²⁻ではなくCaS又はS²⁻として存在することがわかる。このスラグをこの温度で空気中で酸化すれば、 $P_{SO_2} = 1$ atmの線の位置から明らかなように、大部分の硫黄がSO₂として気散し、一部がCaSO₄として残留し得る。一方 $P_{Ca} = 1$ atmのCa蒸気又は金属Caを生成するには、 $P_{O_2} < 10^{-25.75}$ atm、 $P_{S_2} < 10^{-20.90}$ atmという非常に還元性の強い条件を要する。換言すれば、Caは強力な脱酸、脱硫力を兼ね備えている。

この図に全圧1気圧の線を実線で示した。例えばCaSを純酸素中で処理するとき、点線左上から右下へたどることを考えればよい。CaSの表面にCaSO₄、さらにその表面にCaOが生成し、最後に全てがCaOに変化することがわかる。全圧を 10^{-5} atmにすれば、実線はCaSO₄の領域を通らないので、中間相としてのCaSO₄は生成しないと予測される。この図から天然のCaSO₃中に一部存在するCaSO₄が残留しないように仮焼する条件や、排煙脱硫剤のCaOからCaSO₄を作る条件が推定される等色々の応用が展開される。

このように必要な系について化学ポテンシャル図を描けば、プロセス設計する上で、大変有用であるので、読者がこれに習熟されることをお奨めする。

著者に与えられたテーマの中特にエリンガム図はどの教科書にもとり上げられており、本解説を含めて、大同小異の説明がされているので詳しくはそれらを見て頂きたい。化学ポテンシャル状態図の方は、千葉工業大学増子昇教授が書かれた「化学ポテンシャル状態図の作り方、使い方」、電気化学, vol.38 (1970) No.2-4を参考にさせていただいた。著者が講義テキストとして利用させていただいた名著であり、参考にされることを強くお奨めするとともに同教授に厚く感謝する。又、本稿の準備に協力していただいた谷口剛教、森満美子、伊藤真紀さんにお礼を申し上げる。

(1996年9月4日受付)



鉄の歴史⑦

出雲の近世企業たたら^①の歴史—錬鉄が主要製品であった

高橋一郎

(財) 絲原記念館 監事 運営委員

Ichirou Takahashi

The History of Enterprising Tataru Ironmaking of the Pre-Modern Period in Izumo
—The Most Important Product was Wrought Iron—

1 各種のたたら

江戸幕藩体制によって近世が始まり、松江藩主堀尾氏は松江に築城するにあたって、西流し日本海に注いでいた出雲大川（斐伊川）水系での砂鉄採取を禁止した。堀尾氏断絶のあと京極氏が入部すると、寛永13年（1636）、25年振りに許可したので、製鉄業（たたら吹き操業）が再開した。寛永15年京極氏断絶のあと入部したのは徳川家康の孫松平直政であった。その翌年出雲大川は西流から東流に変わって宍道湖に流入した。これからの出雲におけるたたら製鉄業の記録は次第に多くなる。直政入部の折届出た鉄師の筆頭は大馬木村（現仁多郡横田町大馬木）の^{めづりはけ}杠家であって、鉄師（出雲では鉄山師と呼ばない）の数は20余名であった。

この論述はこのうちの雨川村（現横田町大谷）の絲原家の整理された膨大な全古文書を中心として、卜藏家の全古文書、杠家の『杠日記』、田部家の中心古文書、桜井家、田儀桜井家の古文書の一部を加えて検討し、経済・社会・民俗の中央・地方の諸歴史も踏まえて、和鉄製鉄業の技術史の一端を考察したものである。

たたらを分けて^①、「企業たたら」Enterprising Tataru（販売のための製鉄業）と「自給たたら」（仮称）Self-supporting Tataru（自家用鉄素材生産の小規模たたら）とする。さらに企業たたらは、元禄4年（1691）頃からのものを「近世企業たたら」（Enterprising Tataru Ironmaking of the Pre-Modern Period）と呼び、それ以前のものを「初期企業たたら」（仮称）と呼ぶ。これを『杠日記』では「小前」（当地方では小規模の意）であったとしている。これは各地の研究報告や製鉄遺跡発掘によって、次第に明らかになると考察に心掛けている。

「自給たたら」は小規模なものであって、中世・近世・明治10年代まで農民などの間で半日あるいは一夜程度の時間をかけて、必要に応じて操業されたものである。今日でも刀匠の間でも操業されているもの、各地で実験たたらとして操業されているものの類である。絲原家古文書^②の中

にも見えるし、各地で呼称が残っている。山子吹き・鍛冶屋吹き・差吹たたら・親子吹き・家内吹き・寄合い吹き・一夜吹きはこれにあたると、各地の語り継ぎを知る故老の話を総合して推定している。明治10年代県内邑智郡では農民間で、その僅かな砂鉄をめぐって訴訟もあった。自給たたら^{そけら}の製品は粗鋸（仮称）で、各種の鉄が鉄滓に包まれて混在した状態の塊である。農民はこれを砕いて選び、古鉄や磨耗農具とともに村の鍛冶屋（大鍛冶技術を持つ）で、農具の再生をしていた。なかには選んだものを再溶解（多くは再々溶解であろう）して銑を生産し、鋳物屋に渡して鋳物としたり、銑卸しで各種の鉄とした。今日でもこのようにして銑を生産して鋳物製品を造る実験をしたり、銑卸しで鋼を造っている著名な刀匠もいる。自給たたらでは送風量の少ない条件下の操業で粗鋸ができる。

したがって企業たたら^{けら}でできる鋸（鋼を包んだ各種鉄類—当地では歩鋸と呼ぶ—をさらに鉄滓がまわりを包む）の生成は、炉内で同時に生産される同量程度の銑との関連で鋼が生成されるとすると、炉内反応の差異があろうか。

2 近世企業たたら成立前の企業たたら

当奥出雲は谷間の傾斜地や小川の兩岸の狭い農地の他はほとんど山林で、しかも米作が主であったから、25年間わずかの鉄生産でも禁じられると、農民は極度の貧困に追いやられた。その間鉄師だった家はほとんどが中世武士の末胤で、江戸時代に入ると多くが中国山脈の南から当地方に^{けにん}来住し、家人を従えて戦った経験を生かして水源地帯を占拠し、農民を巧みに使役して開墾し、水田を拡張していた。砂鉄採取が解禁されると、地主は小作人による砂鉄採取や大炭（たたら用木炭）生産をもとに、たたら製鉄を再開した。地主・農民ともに25年間の空白を軌道に乗せるのには時間を要したが、冬季に流した山砂の中の砂鉄を夏季に川で採取し、乾燥期の秋、露天で吹差吹子を用いて操業した。秋10回程度が限度で、「鉄涌かず」と失敗の記録もある。

その操業も毎年行われていない。

松江藩は慶安元年（1648）からは御買鉄制をしいて（銚のみ）、藩の利益増収を考えた。

1670年代（延宝年間）になると原料（砂鉄・大炭）の生産増に加えて運搬にも工夫をし、経営形態も整いはじめ生産量も増加した。寛文12年（1672）の記録³⁾によると、藩収入の5%であった。延宝2年（1674）からは運上銀（鉦・大鍛冶の営業税）の徴収もはじめた。

3 近世企業たたら成立*

元禄4年（1691）当地方で天秤吹子の使用が始まると、労力の減少をもたらし、風力増が急に生産増へと向かい、^{たたらば}鉦場を覆う高殿が出現し、冬期間の操業も行われはじめたが、まだ毎年操業でもなく、操業しても年間4～5ヶ月で、四日押（マ）（四昼夜操業）が25代（回）程度であった。当地方は赤目砂鉄のほか真砂砂鉄の特産地であるが、両者を用いて四日押（マ）で操業し、製品は銚（銚鉄）のみを出荷していた。しばらくすると操業は毎年行われる。期間は数ヶ月であるが、藩は運上銀の3割増⁴⁾を求めた。

このころから記録には⁵⁾、大坂での銚の取引値段が毎年登場する。

砂鉄は冬季に山砂を掘って運んで谷川に流すか、水利の便のよい場所では流し堀りして下流に沈殿させ、夏に採取し、秋の乾燥期から操業を始めて冬へと続けた。大量の大炭の生産は一窯一窯の集積であった。軽い^{かさば}が嵩張る大炭を運ぶためには、奥深い大山の尾根坂、谷道を難渋して回数をしげくしなければならなかったから、道も集荷運搬組織も整わず馬も少ない頃は、一鉦場での操業は2～3年が限度で、鉄山（大炭山）を求めて移動した。

宝永2年（1705）から、鉄師は相次いで銚を鍛冶屋に委託し、大鍛冶（精錬）技術で割鉄（のちの包丁鉄。鍊鉄）として出荷し始めた。

やがて大鍛冶の専門家が出現する。享保4年（1719）からは、大坂の割鉄の取引値段が毎年の記録に現れる。鉄師は専門家を傘下に入れて、近世企業たたら経営の形態が整う。割鉄は銚の2倍の値段であったから、歩留りが7割でも収入は2割以上の増収となった。このころ急に郡内の鉄師の数が増える。

間もなく藩の鉄奉行と鉄師の間で、出荷品の精算を巡って確執⁶⁾を生じ、享保11年（1726）から「鉄方御法式」の制定によって、藩内20余の鉄師のうちで経済的安定度の高い大水田地主層の鉄師9人に限って営業を許し、株仲間方式で統制しながら保護を加え援助もした。

引き換えに種々の義務も負わされたが、それはかえって

表1 明治初年の製鉄業従事者

	所有鉦	鍛冶屋	製鉄場関係	関連召抱人	合計
仁多郡	7	15	2,300	3,500	5,800
(絲原)	1	2	510	1,200	1,710
大原郡	1	2	340	650	990
能義郡	4	12	1,160	3,200	4,360
飯石郡	3	6	2,040	6,130	8,170
神門郡	1	2	160	400	560
合計	17	39	6,510	15,080	21,590

企業たたら経営の発展の基盤ともなった。

9鉄師は大水田地主であり、「鉄方御法式」によって藩有林を「鉄山」（出雲では大炭用材山をいう）として占有を許されたから、鉄師はそれぞれの居住地を中心とする小領主的存在（上級家老級）であった。彼らは企業たたらの経営によって抱える小作人の賃仕事の間も与えることになって、農鉦一体（砂鉄・大炭の生産と運搬、製品の搬送に従う多数の農民と、鉦場・大鍛冶場および大炭焼き等の専業者で構成する）の奥出雲農村が育っていった。

こうした例は全国調査⁷⁾を行った結果でも例がなく、これが奥出雲がわが国鉄生産の中心地へと発展する基盤であった。

表1⁸⁾は明治初年の統計であるが、それを数字で裏付けるものである。就業人口は全戸数で割ると平均1.5人であるから、農家戸数で割ると1戸平均2人を超える。

奥出雲は出雲国内でも優良馬・牛の産地であったが、鉄師は藩の協力で馬の飼育数を増やしたから、小作人の農耕労力の軽減、厩肥による水田の肥沃化ももたらして、米の増収へとつながった。さらに馬による運搬力の増強は、大炭を求めての鉦場の移動の必要が減り、さらに砂鉄採取法も完成期に近い作業場構造の開発によって、砂鉄の採取量も急増し、年間の操業代数も急増した。これは宝暦年間（1751～1763）である。年間10ヶ月操業となり、閏年には65代の操業も行われた。（四昼夜操業の四日押（マ）では、築炉を含めて5日間が1操業である）1ヶ所での年間操業代数が多くなり、しかも5年10年15年と固定すると、鉦場の防湿・保温のための地下構造²⁾が次第に複雑となっていく。

またこの時代の末年からは、今まで割れなくて放棄していた鉦を割る⁹⁾工夫に成功し、銅と歩鉦に分け銅は出荷するが、歩鉦は銚とともに大鍛冶場で精錬して平均7割5分の歩留りで割鉄としたから、企業たたらの収入は大幅に増えた。

（大鍛冶場の左下場で銚（C3.0～4.0%）を卸し鉄（C0.4～1.0%）とし、これを本場で歩鉦（C1.0%）とともに精錬して割鉄（C0.1%）とした。銅はC1.43%）

当時の鉄製具はこの割鉄を用いて製作し、銅は刃先のみに使用し需要は少なかった。それに大鍛冶技術を持つ鍛冶屋は銚から割鉄から銅を生むことが出来たから、割鉄の値

*四日押（マ）は、真砂砂鉄と赤目砂鉄で銚と鋳を生産する操業。四日押は、赤目砂鉄で銚を生産する操業。

表2 値段の変遷

	米(1石・銀・大阪)	割鉄 (24貫入・銀)	鋼 (30貫入・銀)
1826 文政 9	57.0	102 ^匁 ₁ ^匁 ₉	75.1 ^匁 ₁ ^匁 ₅
30 天保元	84.9	97.4	68.4.1.0
35 6	84.2	84.7	61.4.1.7
40 11	60.6	92.0	73.3.2.8
45 弘化 2	91.4	181.0	148.1.6.0
50 嘉永 3	138.5	147.5	88.1.5.0
56 安政 3	79.7	156.0	89.4.5.8
58 5	126.0	183.1	107.6.5.0
60 万延元	135.4	168.0	103.1.6.7
65 元治元	422.3	276.9	4 ^匁 ₇₄ ^匁 ₁
67 慶応 3	960.0	391.0	4.55.8
68 明治元	483 ^匁 ₀ ^匁 ₅ ^匁 ₉₈	238.0	4.71.2
70 3	9.20	4 ^匁 ₉₄ ^匁 ₄	3.40.2
74 7	7.28	9.81.2	9.74.9
75 8	7.28	9.50.0	8.68.8
78 11	6.03	6.25.0	5.76.9
80 13	10.47	8.65.4	6.26.6
81 14	10.49	10.34.6	7.06.3
82 15	8.86	8.62.5	5.86.0
83 16	6.45	6.38.8	?
米価は日本史総覧（近世Ⅱ近代）から 鉄価は絲原文書から（24貫と30貫に注意）			

段は鋼の2倍前後（表2参照）であった。従って鉄師の収入の8割近くが割鉄で、2割前後が鋼であった。

奥出雲と違って赤目砂鉄地帯での四日押では銑生産がほとんどであったから、これまでは1代の生産高は遥かに高かったことになる。

こうして記録¹⁰⁾によると、安永元年（1772）からは年間12ヶ月操業（閏年13ヶ月）となり、恒常化し、着々と生産高が増加し、天明年間になると、馬の頭数の増加と、搬送系統の組織化で鉄師は鉦場を固定しはじめた。（これが永代鉦である）。そしてそのまま大正12年の一斉廃業まで続いたのである。

4 四日押(マ)操業を三日押操業へ短縮

絲原家古文書に、享保19年（1734）から明治5年（1872）まで139年間の「月請御願書」3冊が完全に残っている。これは毎年の鉦場・大鍛冶場の操業願出書綴で、各場の増減のほか、大雪で大炭払底による休業・火災後の復旧のための休業・鉦場の本床等の修復による休業等の願書もあって、年度（暦年）末には各場の操業月数に応じた運上銀（営業税）の額も記入されている。幕末になると付加税にあたる付加銀も徴収されている。

表3¹¹⁾に関連して説明すると、この表の最初の『雨川鉦』

の前は『叶谷鉦』であって、宝暦7年（1757）から1代（1回）は四日押（マ）（四昼夜）で操業している。『雨川鉦』は明和5年（1768）からそれに続いて四日押（マ）で操業し、両鉦場は規模・構造ともに同じものである。明和7年の勘定書からはじめて「^{はがね}鉦」（鋼）が登場する。これより前の勘定書が欠落しているが、「月請御願書」には、しばらく前までは大鍛冶屋は半軒（火窪一つ）と申請してあるから、まだ鉦も割れず鉦も出していない。鉦を割るようになると大鍛冶屋1軒（火窪二つ）となる。鉦を割って、鉦と鉦（歩鉦とよぶ）に分けると、歩鉦と銑の量はほぼ同じで、火窪一つで2工程を処理して割鉄としていたのが難しく、火窪二つ（左下場と本場）に分けて精錬し割鉄としたからである。

すると従来一般に理解されていた、「真砂砂鉄地帯一鉦押法（1代3昼夜操業）一鋼生産主力。赤目砂鉄地帯一銑押法（1代4昼夜操業）一銑生産」はいろいろな面で誤りを犯しかねないことになる。しかも次に述べるように、この四日押（マ）を三日押に短縮改良していることも明らかになったのである。さらに遡ると鉦が割れず、真砂砂鉄の多い奥出雲でも企業たたらは、銑のみが製品であったのである。

当地方の古文書では、四日押（マ）の用語のみであるがやがて三日押も登場する。藩への公文書でも同様に、一斉廃業まで一貫している。四日押（マ）が三日押に短縮しても、生産品は銑・鉦（うち2割部分鉦、3割部分歩鉦）それぞれ5割程度であることに変わりがない。それぞれの炉内反応の変化、銑と鉦の生成の関連に関係あると思う古文書記録はあとで触れる。

5 表3の検討から

詳細に関しては『鉄の文化史¹²⁾』にゆずり要点にとどめる。安永5年（1776）の『大原鉦』の1代の利益は銀284匁であるが（大坂で玄米1石60匁であるから、4石7斗3升）、天明元年（1781）には『野土鉦』（安永8年より経営）と合併勘定であるが、1代の利益は156匁65と下る。（この年から運上銀月、鉦で銀108匁333、大鍛冶で100匁に9朱（^{やしなごめ}厘）の付加がつく）同3年には米が1石銀98匁と高騰し、養米（従事者の賃金として銭とともに支給した米）の値上がりで156匁余の欠損となる。鉄の生産増加が緩慢なわが国の鉄需要の伸びを上廻ったことと、幕府が鉄の自由販売を禁止する政策をとったことが重なって、鉄価の下落をもたらした。他国の鉄師と同様に経営が苦しくなったが、農鉦一体の経営者鉄師の藩への貢献に対して、適切な行政保護がとられたことと、鉄師の努力と相俟って危機を乗り越え、わが国の主産地へと向かった。

表3 絲原家の鉦における勘定書による数字（抜粋―注参照）（四日押はすべて四日押（マ））

西暦紀元	1770	1776	1781	1783	1801	1826	1828	1829
年号（閏月は旧暦）	明和7（閏6）	安永5	天明元（閏5）	〃3	享和元	文政9	〃11	〃12
鉦名	雨川	大原	大原・野土	〃	鉄穴鉦	〃	〃	〃
操業期	4～12	1～12	1～12	〃	1～3	7～12	7～12	1～6
内操業月数	8	9	13	12	3	6	6	6
同上内釜数	42	47	103	112	12	35	34	39
実操業を四日押に換算	42	46.8	103	112	12	31.8125	32.27	36.125
実操業代数	42	46.8	103	112	12	24	27	30
						10	7	8.5
四日押（三日半押）								
三日押（二日半押）								
二日押（一日八分押）								
一日二分五厘押（一日半分押）								
一日押（半日押）								
砂鉄使用駄数		296.9	235.19	235.97	225.00	206.13	239.24	
同上鉄1駄当		8.16	7.3	6.9	6.19	5.25	5.27	
木炭使用貫匁		3081貫.456匁	3150.0	3100.0	2692.50	3659.049	3691.364	
同上鉄1駄当貫匁		84.238	92.375	90.643	74.030	103.801	94.061	
出駄（出鉦）数	36.43駄	36.56	34.1	34.2	36.37	39.25	39.24	
同上砂鉄に対する歩留り（%）		12.30	14.49	14.49	16.16	18.00	16.40	
同上内銑（%）	29.3駄 (80.42)	28.23 (77.17)			27.33 (75.14)	21.14 (55.3)	21.27 (54.19)	
〃 鋳（〃）	4.47 (12.22)	4.77 (13.13)			7.12 (18.59)	8.50 (15.1)	9.28 (23.65)	
〃 鋳（〃）	2.66 (7.36)	3.56 (9.80)			1.92 (5.27)	9.61 (29.6)	8.69 (22.16)	
差引利益（銀）		284匁.0分	156.65	156.67		457.66	367.78	
鋳1枚折り人夫役数						33.76人	39.49	34.39
鋳廻しは4人（ ）は銅折人数						(7)	(6)	(6)
平均1釜使用釜土					800貫.000匁	743.342	775.794	738.880
期内使用狸皮数					48枚	27	93	13
大阪の米1俵価格		銀60匁.0分	57.0	98.0	48.0	77.4	87.8	90.3

1830	1831	1832	1856	1858
〃13（閏3月）	天保2	〃3（閏11）	安政3（閏7）	安政5
〃	〃	〃	〃	〃
1～6	1～6	1～6	1～6	7～12
7	7	7	11	6
47	35	43	31	41
41.125	32	36.25	23.25	30.75
25（1）	22	18	0	
20	19	21	31	41
	7	32（1）		
	(1)	1		
	(1)	1		
		(1)		
198.16	204.42	210.34	277.84	292.54
5.09	5.51	5.11	6.25	6.86
3726.273	3779.682	3654.758	5305.526	4736.357
95.853	93.403	93.78	119.447	111.214
38.88	40.46	41.14	44.38	42.58
19.62	19.78	19.55	15.97	14.55
19.89	21.87	20.90	23.22	22.77
(51.18)	(54.05)	(50.80)	(52.32)	(53.48)
10.34	10.40	11.26	11.14	13.01
(26.59)	(25.75)	(27.35)	(25.10)	(30.55)
8.65	8.19	8.98	10.02	6.80
(22.23)	(20.25)	(21.85)	(22.58)	(15.97)
417.92	345.97	288.83		372.29
36.99	32.57	31.25		30.74
(5)	(5)	(5)		(4)
768.457	759.658	719.189	1269.800	1066.487
15	21	13	952.350	799.850
87.2	86.6	32	97.7	128.9

釜数と実操業代数は一致する。安政3年と5年の三日押の数字と、すべての%、若干1駄を30貫に修正した数が所は筆者の計算による。それ以外は勘定書のままであって、数か所に若干の誤りがあるがそのままとする。平均駄数と%は小数第2位までとし以下は四捨五入。金額は銭は貫・匁・分までに止めた。年度により空白部分は欠落や虫食のためであるが、若干勘定書以外の報告書などで正確をたしかめて補った。砂鉄の種類や釜土については、操業技術研究上重要であるが、その判定は不可能に近いことを付記しておく。なお米の価格は読史総覧（新人物往来社版）によった。勘定書は慶応3年までは三日押もすべて四日押に換算して記入してある。これは習慣からで、明治に入ると行っていない。

表4 四日押と三日押の一代の収支見積の比較

	1818		1826	1831		1856
	文化15.(文政元)年試算		文政9年後期勘定書	天保2年試算		安政3年後期決算書
	四日押	三日押	四日押(31.8125代)	四日押(60代予定)	三日押(75代予定)	三日押(41代)
○ 砂 鉄	140駄 銭36貫000分	130駄 銭27貫000		133駄	105駄	
経 費 中 の %	28.80%	27.93%	28.12	28.08%	26.70%	22.77%
木 炭	3700貫 44000	2800貫 33600		3610	2910	
経 費 中 の %	35.20	34.78	32.71	31.02	37.50	35.71
中 浮 物	45000	36000				
経 費 中 の %	35.00	37.26	39.17 このうち 人件費は 減少している	40.90	35.80	36.32 このうち 人件費の割合 減少している
経 費 計 (銀にして)	125000	96000				
○収入(製品)	1貫172匁	900匁				
銑 鋤	30駄 銀810匁	20駄 銀540匁	29.7駄	31駄	25駄	35.7駄
収 入 中 の	75.00%	66.66%		81.57%	83.33%	84.0%
鋸	10 銀500匁	10 銀500匁	9.6	7	5	6.8
収 入 中 の	25.00	33.34		18.43	16.67	16.0
収 入 計	40 銀1貫310匁	30 銀1040	39.3	38	30	42.5
○差引利益	138匁	140匁	457匁. 66 (釜数ならば445匁. 4)			372.30匁
大坂の米1石	銀54.5		77.4		86.6	128.9
大工1日賃金	銀2.9		2.9		2.9	2.9

中浮物1とは①焼木・灰木・釜土と若干の雑費(10%前後)と②人件費(90%前後)をいう。[天保2年の製品の％は総量に対して]
 文政9年以降は数字は比較上特に必要なもののみ掲載(この年の代数は表3参照)

しかし鉄価の低迷と米価の騰貴で文化13年(1816)には1代で銀54.2匁の赤字となった。その2年後の文化15年(文政元)の文書に、四日押(マ)と三日押の収支の試算見積書があり(表4に作成す)、三日押に若干の出目(利益)があるとしている。1代の操業を短縮して、年間の代数の増加で利益増を考えたのである。勘定書が欠落しているが、8年後の文政9年の後半期(表3)で三日押10代が記録される。

文政11年後半期には、天秤大工39.5人役(平年は3人役程度、以下同じ)、家大工120.5人役(70人役)、檜皮10人役(時々数人)、狸皮93枚(13枚)の数字がある。休業の月や代数の減少もなく、1釜(築いた1代の炉)分の釜土の量も、天秤吹子を踏む番子その他臨時の手伝いまでも変わらない。天秤吹子を大型にして交換し高温を得たであろう。砂鉄の量が若干、大炭は1割以上増加し、出鉦量は1割以上増加、鋸折夫役数も若干増えている。1昼夜短縮への工夫が随所に加えられた結果である。

こうして次第に三日押が増加する。四・三日押以外は中途で状況が悪く中止したものであるが、銑はそれまで流出させている。高温化と釜土の関係、大炭・砂鉄の挿入量・羽口角度や尖端の状況等への対応の苦心を示すものである。

その後ふたび天保2年の、両押の1代の収支見積書(表4)がある。さらに改良に努力したもので、前のものよりさらに詳細で、支出経費項目の砂鉄・大炭・中浮物の特に中浮物の節減を考えている。中浮物は表の如くで、このうち9割は人件費で、全経費の3割2分にあたる。この節減の

ため、少々原料を多く挿入し出鉦量を上げることを考えている(しかし原料増ほどは増えていない。砂鉄の歩留りの低下、したがって鉄滓が増加したであろう)。人件費の減少が出目とみたものである。現代流に見れば、1日短縮し疲労を少なくし回復を早くし、代数の増加をすれば、収入増とともに従事者の賃収入増もできるとしたであろう。高温化は銑を多く流出させ、鋸の質も割り易くなったとみえて、鋸折夫が7人から4人に減少などしている。

天保2年後半期には、再び天秤吹子を新調している。翌年の前半期では三日押が増えるが、中途操業中止が多い。高温化によるものであろうか。この年の正月、筆頭手代が松江に滞在中の当主に5～6日毎に送った手紙には、操業の苦心をつぶさに綴っている。甲斐あってか、次の後半期には安定して三日押も急増している(表3)。そして安政3年には三日押のみに転換する。(鉄師によって2～3年完成の差がある。)

6 三日押の企業たたら経営

三日押の完成で年間操業代数は2割増となり生産量は飛躍的に増加した。(三日押は築炉含めて1代4日間、四日押は5日間)

文政9年(1826)は毎月操業で四日押(マ)と三日押の数は2対1であった。この年の1代の平均製品の割合は、銑53%・歩鋸24%(計77%)と銅23%(鋸では47%)で、銑と歩鋸は大鍛冶場で割鉄(歩留り75%前後)とされた。

この値段は銅の1.5倍であったから、鉄師の収入の85%が割鉄で銅は15%であった。鉦場の総収入は米に換算して約1,000俵、大鍛冶場もほぼこれに近かった。

安政5年(1858)の後半期41代(三日押のみ)では、鉦場では
 銑・歩鉦 1,099駄余(77%) 値段銀73貫905匁(76.6%)
 銅 209駄余(23%) 値段銀22貫556匁(23.4%)
 計 銀96貫461匁で純益15貫264匁

大鍛冶場3ヶ所では、上記の銑・歩鉦の量に、他から83駄を買入れて1,182駄として割鉄とし(77%余の歩留り)935駄を得た。売価銀149貫432匁5で、諸経費を引くと15貫125匁の利益であった。

これを米に換算すると(米価は上昇を続けていた)、鉦場・大鍛冶場で各580俵、計1,160俵の純益収入であった。(絲原家の4年後の年貢米収入は1,750俵)

(いずれも絲原家の主力鉦『鉄穴鉦』の勘定書によるもので、田部家も同一傾向であることも記録で確認した)

「明治初年の出雲国鉄生産量」表5(鉄師頭取絲原へ各鉄師が報告した明治7年頃の報告の集計)によると

A 鋳（銅と 鋳細）	17,100駄	銑	14,250駄 （若干四日押あり）
B 銅	6,650駄 (21.1%)	銑と 鋳細	24,700駄 (78.9%)
		これに前年からの繰り越しを 加えて割鉄（歩留75%）とし 20,910駄	
C B売価	銅23,275円 (23.4%)	割鉄	76,041円 (76.6%)
	(この頃は製品で販売せず蔵入りが増える)		

表5 明治初年の出雲国の鉄生産量

		鉦					鍛冶屋		
		鉦数	銅	銑	鉦細	合計	代金	鍛冶屋数	割数
仁多郡	7	2,450 (8,575円)	5,250	3,850	11,550	21,840	14	7,140	27,132
大原郡	1	350 (1,225)	750	550	1,650	3,120	2	1,020	3,666
飯石郡	3	1,050 (3,675)	2,250	1,650	4,950	9,360	6	3,060	11,628
能義郡	6	2,100 (7,350)	4,500	3,300	9,900	18,720	15	7,650	26,775
神門郡	2	700 (2,450)	1,500	1,100	3,300	6,240	4	2,040	7,140
合計	19	6,650 (23,275)	14,250 (21,375円)	10,450 (14,630円)	31,350	59,280	41	20,910	76,341

仁多郡がいずれも国内に占める位置は、鉦数で約37%、鍛冶屋で約34%、割鉄生産量で約34%、銅生産量で37%で、各々1/3強であった。

7 銑生産から銅精錬への試み¹³⁾

松江藩幕末のお抱え蘭学者金森錦謙によるヒュゲニン著『大砲鑄造法』の訳書『鉄煩鑄鑑』が藩主に献ぜられたのは、当地で三日押に完全移行する3年前であった。絲原家11代権造は藩主とは親密な間柄でいち早くこれを知り、わが国で最初の手塚謙蔵訳を佐賀藩から贈与され、反射炉だけでなくわが国最初の溶鋳炉を設けた薩摩藩に使いを送って調査をした。ついで群馬県中小坂鋳業所の工場を、砂鉄と木炭で操業する高炉(銑生産)とバドル炉(銅精錬)の設計にした見積書を作製し、さらに生産費の収支見積書まで試算した。明治9年(1876)には米人ライマン¹⁴⁾ついでそのほかの来訪を受け入れ、企業たたら経営改善の献策も得ている。輸入洋鉄が和鉄を市場で圧迫する中で、小領主的存在の鉄師は農村構造改善への努力を忘れず、洋式製鉄所の苦難の道を避けて、企業たたら経営の改善に力を注いだので、表6¹⁵⁾にみるように、明治15年にはわが国諸鉄生産量の52%を占めるに至った(大半は奥出雲)。ト蔵家の主力の『原鉦』では明治26年(1893)、それまでの銑生産量の1.5倍の生産に成功した。このころから陸海軍工廠から銅の良さを認められ注文を受けたが、当時の鉄師組合の契約書をみると、最少量は包丁鉄(この頃から割鉄を改称)ついで、鉦鉄(歩鉦)・頃銅(人頭大の銅塊)であった。のち頃銅を小さくして玉銅と呼んで納入する。銅がようやく包丁鉄の価格と並ぶのは明治30年代に入ってからである。明治31年¹⁶⁾『原鉦』では銑生産をさらに増やし2倍強とした。

明治34年には天秤吹き子が変わって、水車動力による吹差吹き送風となると、労力の減少と送風量の増加をもたらし、鉄師の頭の中に銑が大きく印象付けられる。『原鉦』の

表6 和鉄・洋鉄の生産高
(洋鉄は釜石・八幡の両製鉄所)

	1879	1882	1888	1899	1901	1904
	明治12	◇15	◇22	◇32	◇34	◇37
中国地方	86.0	89.7	79.1	38.6	29.1	20.2
鳥取県			15.9	11.5	9.7	9.4
島根県	50.8	▲52.4	33.8	15.6	12.3	9.1
広島県(官営)	11.8	5.3	14.4	5.5	2.3	
◇(民営)	15.0	1.7	10.0	5.9	4.6	
岡山県	8.4	7.9	4.9	0.2	0.2	0.1
岩手県	7.2	8.6	19.9	61.2	65.9	79.8
釜石製鉄所	0	3.7	14.3	55.0	51.1	69.9
その他	7.2	4.9	5.6	5.4	14.8	9.9
その他	6.8	1.7	1.0	0.1	5.1	極少
八幡製鉄所	(生産高)				釜石の1/3弱	釜石の2倍弱

▲実数6,368t(全国総実数12,164t)、数字は全生産量に対する割合(%)

おもてむらげ
表村下（主任技術者）は岸本亀太郎、裏村下は安部嘉太郎
で、その子由蔵はのち亀太郎の弟子となった。由蔵は『日
刀保たたら』で、真砂砂鉄のみを使用して、鉬のみを作る
新しい三日押を創始した。故安部由蔵村下である。

こうした勢いに加えて重工業時代の訪れは、鋼の需要を
増やした。鉄師達は銑生産により関心を向けた。絲原権造
の描いた夢が現実化する時代となった。安来鉄鋼合資会社
の伊部喜作に、絲原・桜井両家は協力し、松江電気株式会
社（火力発電）に於て、電気炉の実験¹⁷⁾ ¹⁸⁾に成功した。大
正4年（1915）松江・安来で特殊鋼の生産が始まった。ア
メリより14年前のことである。

すると小花式改良の黒田式木炭銑角炉が雲伯両備の隣接
山間地の約20ヶ所に建設され、鉬場操業代数を減らして操
業が始まった。仁多郡内には6ヶ所、日産3tの生産が順調
に進んだが、第一次世界大戦後企業たたらの一斉廃業とと
もにほとんど中止した。絲原家の福祿寿木炭銑工場より1
年後に建設された同型の鳥上木炭銑工場だけは、日立金属
安来工場のヤスキ鋼の原材料工場として、昭和40年まで操
業した。

その後三日押の企業たたらは、戦時下の要請を受けて昭
和8年『靖国鉬』（横田町）として、同13年『原鉬』跡に『叢
雲鉬』として復活し、伝統の操業により銑と鉬を生産し、
その中の鋼を主要目的として敗戦まで続いた。

安部由蔵村下は『靖国鉬』の村下として従事し、『原鉬』で
の「良い銑をどんどん作って流し出すと、良い鉬が出来た」
の体験を目標として操業に従って敗戦を迎えて中止した。

昭和44年（1969）吉田村での3代の三日押操業は、計画段
階から実施状況、その製品、それを鍛造した鍛冶師の意見、
やがて出版された報告書などを、当地の伝統の三日押操業
の経験者と検討してみると、三日押ではあるが、伝統の原
料・操業・製品とは、いずれのところにも違いのあることを
知った。報告書¹⁹⁾の中で小塚公平氏の「銑押とも鉬押とも
つかぬ中間操業」という表現には、経験者は一致してうな
ずいていた。

そして昭和52年横田町大呂の『靖国鉬』に待望の日が訪
れた。しかしそこには経験したことのない操業が横たわっ
ていた。やむを得ず磁力選鉱法による真砂砂鉄一種類を原
料としたので、この『日刀保たたら』で安部由蔵村下は決
死の努力で操業にいどんだ。多量の銑生産を伴わぬ鉬生
産に遂に成功したのである。私はこの操業を「新三日押」
と呼ぶ。上述の製鉄史を踏まえると、これが最も安部村下
の功績を後世に伝えることができると思うからである。

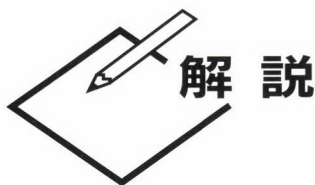
企業たたらは四日押（マ）から三日押へ。銑生産の増量。
吉田村の操業。『日刀保たたら』の操業。それぞれの炉内

反応そして、銑と鉬の生成の関連の相違の問題。また自
給たたらは炉内反応、生成物の問題などは、これ以上は文
書研究者の手には負えないところであり、先学の御研究に
俟ちたい。

注釈

- 1) 高橋一郎：日本金属学会付属『金属博物館紀要』11号，
Enterprising Tatar Ironmaking of the Pre-Modern
Period in Japan, (1986), p.76
高橋一郎：『日本技術史論集』 第1巻、エリック・パ
ワー編, Wrought Iron From The Traditional Tatar
Furnace, (1995), p.137, [ドイツ・マールブルグ大学]
- 2) 高橋一郎：『日本の産業遺産—産業考古学研究』，
山崎俊雄・前田清志編，「奥出雲の近世企業たたら発達
小史—産業考古学の側面から」，(1986)，p.95, [玉川大
学出版部]
- 3) 新修島根県史 資料編近世上「雲陽大数録」
- 4) ト蔵家文書「諸控」，横田町立図書館蔵
- 5) 杠家文書「杠日記」，横田町立図書館蔵・複写
- 6) 絲原家文書「享保年間三郡御売鉄二関スル一件」，絲原
記念館蔵
- 7) 横田史談会編『たたら技術伝播についての全国調査』
概報（1990）に基づく各地の資料を集めての検討
- 8), 10), 11), 絲原家文書，絲原記念館蔵
- 表1～5は絲原家文書及びそれから作製のもの
- 9) 桜井家文書，島根県立図書館蔵・複写
- 12) 高橋一郎：産業考古学シリーズⅠ 『金属の文化史』，
産業考古学鉱山金属分科会編，「真砂砂鉄地帯の近世
企業たたら」(1991)，p.60, [アグネ]
- 13) 高橋一郎：産業考古学会報75号，「絲原権造—農鉬一
帯で明治維新を乗り切った奥出雲の鉄師」(1995)
- 14) B.S.ライマン：Reports of Progress, (1878-79)，p.56,
地質調査会蔵
大久保雅弘：島根大学地質学研究報告第4,5号，「ライ
マンの山陰地質紀行」，(1985-86)
- 15) 飯田賢一：『日本鉄鋼技術史論』，(1973)，p.183, [三
一書房]，表Ⅱ-3-1より表6を作成
- 16) 島根県仁多郡横田町竹崎『原鉬』遺跡に立つ記念碑
- 17) 新修島根県史年表編、安来商工会議所20年の歩み
- 18) 絲原記念館蔵 設計図2種とそれぞれの実物写真
- 19) たたら製鉄復元計画委員会報告、『たたら製鉄の復元と
その鉬について』，日本鉄鋼協会編（1971）

(1996年7月24日受付)



形鋼圧延技術の現状

北浜正法

Masanori Kitahama

川崎製鉄(株) 技術研究所 加工・制御研究部門 主任研究員

Shape Rolling Technologies

1 はじめに

形・棒・線等の条鋼製品は現在わが国の鉄鋼圧延製品の全生産量の約40%を占める。条鋼製品の約15%はH形鋼であり、その生産量は年間約500万トン強である。H形鋼は図1に示すような断面形状であり、断面係数が高く、土木・建築分野で広く用いられている。わが国におけるH形鋼の圧延は、表1に示すように1960年代に本格化し、現在までに多くの技術が開発されてきた。しかし、H形鋼の圧延においては、板材の圧延と異なり3次元的な材料変形となるために、その圧延技術は板材圧延と比較するとまだ完成されたものとは言えず、今後の課題も多い。本解説では、条鋼製品の中でH形鋼の圧延における最近の技術動向をまとめる。

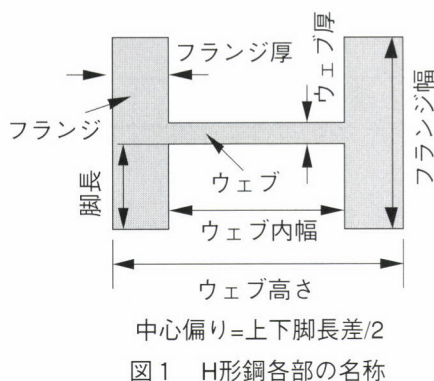


表1 H形鋼の主要製造技術および新製品

	1960	1970	1980	1990	年代
製造技術	H形鋼本格生産	Uミルの連続圧延 ミル計算機制御	ウェブ高さ制御技術 (幅可変Hロール, スキューロール)	URミル油圧AGC	
		ビームブランクCC	仕上げAGC	CBP (ニアネット シェイプCC, XH圧延)	
		CCスラブH			
新製品	縞H形鋼	突起付H形鋼	SUS-H形鋼	非水冷型 TMCP H形鋼	
		非調質600MPa H形鋼	外法一定H形鋼	耐火H形鋼	
			水冷型TMCP H形鋼		

2 H形鋼圧延概要および圧延設備

H形鋼の製造に用いられる圧延機およびそれらの機能を図2および表2に示す。スラブ、ブルームあるいはビームブランクを素材として、加熱炉で昇温された後にブレイクダウンミル (BDミル) において粗成形される。BDミルではカリバロールが用いられ、成形の段階によりカリバ位置を変えて圧延される。粗成形された素材は粗ユニバーサルミル (URミル) によってウェブ・フランジの減厚・延伸加工およびエッジャーミル (Eミル) によってフランジ先端の幅圧下がなされる。URミルは水平ロールと非駆動の垂直ロールで形成されるロール間隙によりフランジとウェブが同時に圧延される。URミルで所定の板厚まで圧延された後、仕上げユニバーサルミル (UFミル) によってフランジの角度起こしと板厚の最終調整がなされる。

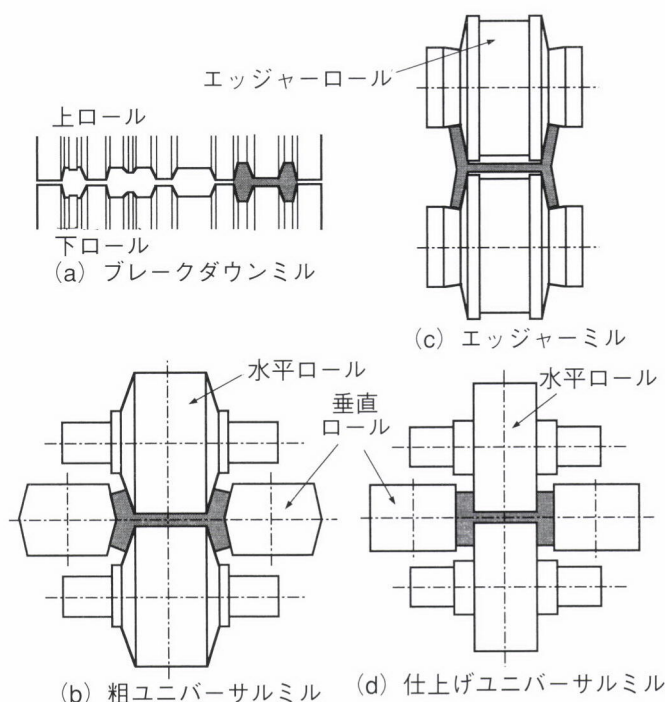


図2 H形鋼圧延機の種類

表2 各圧延機の機能

機能	設備	ブレーク ダウン 圧延機	ユニバーサル圧延機		
			粗	エッ ジャー	仕上げ
ウェブ・フランジ造形		○			
ウェブ・フランジ厚圧下			○		
フランジ幅圧下				○	
中心偏り修正				○	
フランジ角度起こし					○
ウェブ・フランジ厚仕上げ					○

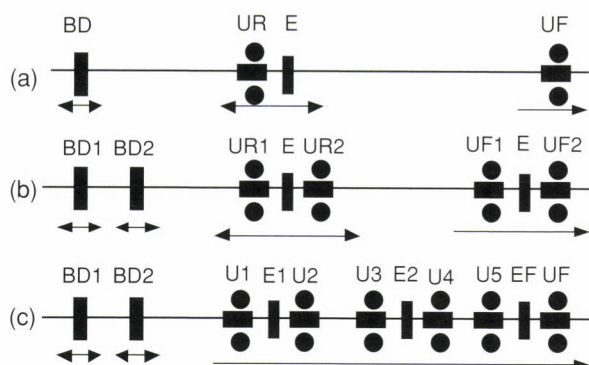


図3 H形鋼圧延設備の代表的なレイアウト

このような圧延機を配置する圧延設備のレイアウトの例を図3に示す。(a)は各1基の可逆式BDおよびURミル、非可逆式UFミル1基からなるものであり、最も一般的なレイアウトである。(b)は二基の可逆式BDミル、可逆式粗ユニバーサルミル群(URE-UR)および非可逆式仕上げユニバーサル群(UF-E-UF)からなるもので、タンデムリバース圧延法式と呼ばれる。ジュニアサイズHなど比較的薄物の温度の下がりやすいH形鋼の圧延に適している。また(c)は二基の可逆式BDミルとそれ以後の非可逆式圧延機群からなるジュニアサイズHなどの多量生産に向くレイアウトであり、生産性が非常に高いのが特徴である。

3 H形鋼圧延技術の現状

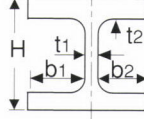
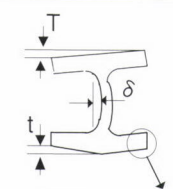
3.1 寸法形状制御技術

H形鋼の寸法形状品質としては表3に示すような項目が挙げられる。表3の多くの項目の許容値がJISで定められているほか、用途によって需要家の特別な要求に答えているのが現状である。

3.1.1 ウェブ・フランジ厚さ

ウェブおよびフランジの厚さはユニバーサルミルの水平ロールおよび垂直ロールの間隙で決定される。通常の板圧延と同様に、圧延荷重および圧延機の変形量を予測し、ロ

表3 H形鋼に要求される寸法形状品質

[寸法] ウェブ厚：t1 フランジ厚：t2 フランジ幅：B 中心偏り：S ウェブ高さ：H	 $S = (b_1 - b_2) / 2$
[形状・その他] 直角度：T フランジ折れ：t ウェブ反り：δ 曲がり フランジ角落ち ウェブ波 フランジ波	 曲がり フランジ角落ち

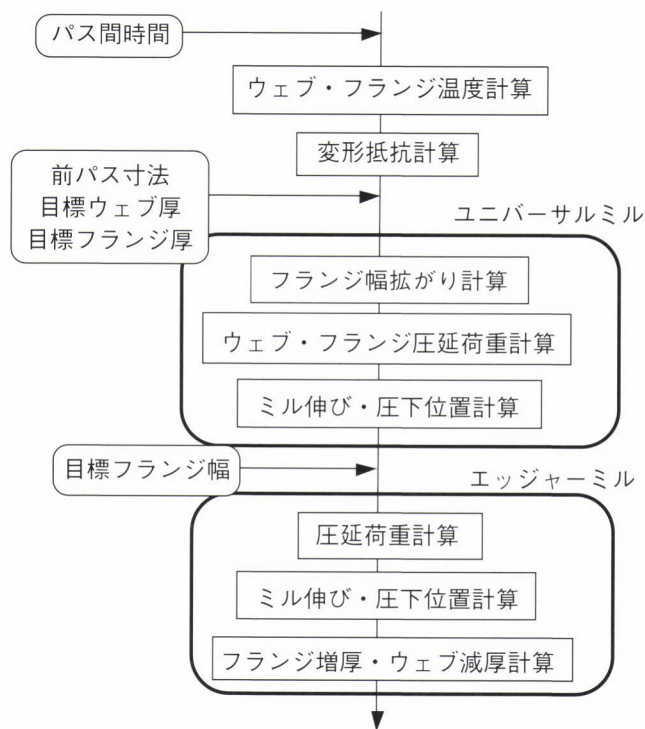


図4 H形鋼セットアップシステム例
(UR-E奇数パスの例)

ール間隙を設定する方法が種々検討されている^{1),2)}。H形鋼の圧延においてはフランジとウェブ圧延状態が相互に影響しあうために、板圧延のように圧延理論から一般的な形で荷重式を導くのは困難である。そこで、ラボ圧延や実機データの解析によって実際の圧延現象を表せるような数式モデルが作成されている。モデルの特徴は、ウェブとフランジの相互の影響を表すパラメータ、たとえば両部位の圧下率差や相互間のメタルの移動量を考慮している点である。また、Eミルによるフランジ幅圧下では、フランジ先端の

バルジングによる増厚や非圧延部であるウェブの引張りによる減厚があり、続くユニバーサル圧延時の荷重に影響を与えるので、エッジングによるフランジ増厚・ウェブ減厚を表現するモデルも必要となる。これらの影響を考慮した荷重式により圧延荷重を推定し、圧延機の弾性変形量は別途測定したミルストレッチのモデルにより、目標板厚となる水平・垂直ロールの圧下位置が決定される。H形鋼圧延における代表的なセットアップシステムのフローを図4に示す。なお、目標板厚のスケジュールは、現状では圧延負荷、厚さ、フランジ幅、形状等で問題が発生しないように経験的に作成されるのが一般的である。

また、粗ユニバーサルミルでは通常リバースで多パス圧延が行われる。各パスの圧延条件の最終製品の寸法品質に及ぼす影響を影響係数としてモデル化し、各パスの圧延条件を最適化する影響係数モデル³⁾が提案されており、寸法精度の向上が期待される。

さらに、新しいユニバーサルミルでは圧下装置として油圧圧下が採用される場合が多く、油圧圧下を用いたAGCにより板厚精度が向上した報告⁴⁾もある。

3.1.2 フランジ幅・中心偏り

ユニバーサルミルではフランジの先端は自由端であり、フランジ幅および中心偏りの制御は困難である。フランジ幅を圧延するEミルにおいても、通常カリバ先端とウェブ面の間には数ミリ程度の間隙があり、フランジ幅の制御は可能なものの中心偏りの修正には一定の限界があった。最近、図5に示すエッジャーロールを二重構造とし、カリバ先端を回転自由とし、さらに偏芯ブッシュによってカリバ深さを可変とした脚長可変エッジャー⁵⁾が発表されている。本ロールでは、カリバ深さを圧延材の脚長に合わせ、さらにカリバ先端でウェブを拘束しつつ圧延するので、フラン

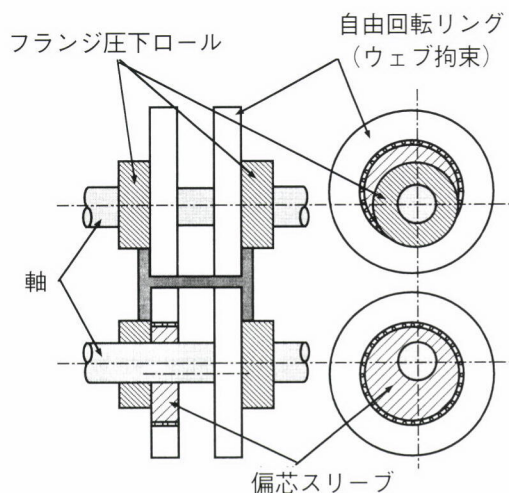


図5 偏芯スリーブ式脚長可変エッジャーロール

ジ幅・中心偏りの制御効果が大きいことが示されている。

また、中心偏りには入出側のガイド拘束、材料の進入角度および反り等の影響も大きく、入出側のガイド位置の可変高精度化、フランジローラーガイドによるユニバーサルミル直近での拘束等が有効とされている。

3.1.3 ウェブ高さ

従来のユニバーサルミルではウェブ内幅は水平ロールのロール胴幅で決定されており、フランジ厚の変化にしたがってウェブ高さが変化していた（内法基準）。H形鋼の使用者からは、施工上の問題からフランジ厚によらずウェブ高さが一定の外法一定H形鋼の開発が望まれていた。1989年にUFミルでウェブ高さの縮小圧延を行う方法と、UFミルの前にウェブ高さの拡大を行う方法の2種の異なる方法が発表された。

ウェブ高さ縮小圧延法⁶⁾においては、UFミルの水平ロールに図6に示す分割型の幅可変ロールが用いられ、垂直ロールによるウェブ高さの縮小圧延とともに、ウェブ・フランジの厚さ仕上げ、フランジの角度起こしを行う。URミルでの予成形およびUFミルの圧下条件の適正化、およびガイド拘束の強化等によって形状不良やウェブの板厚段差を防止している。

ウェブ高さ拡大圧延法⁷⁾においては、UFミルの前に図7に示す幅拡大用のスキュー圧延機によりウェブ内幅を引き延ばす。UFミルではウェブ高さ縮小圧延法と同様に幅可変水平ロールが用いられる。

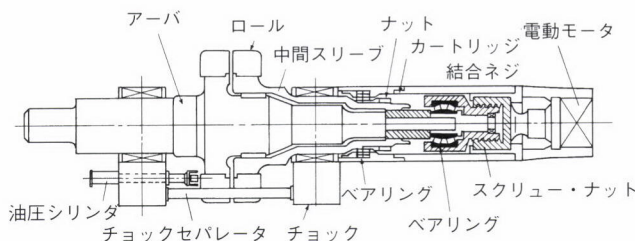


図6 幅可変水平ロール

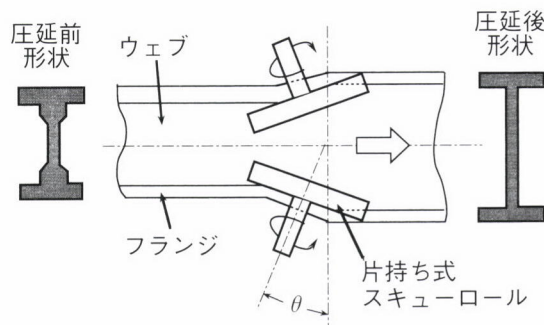


図7 ウェブ内幅拡大用スリーブロール

これらの方法によってウェブ高さの制御が可能となり、外法一定のH形鋼の製造が可能となった。

3.1.4 形状・その他

H形鋼では寸法性能だけでなく、表2に示すような形状品質も要求される。このような形状品質は、圧延においてはBD後の断面の対称性、URミルにおける各パスの圧下スケジュール、フランジとウェブの圧下率差の配分、材料・各ガイドおよび圧延機のパスライン、入出側のガイド拘束度等、多岐の要因によって影響を受ける。さらに、材料の水冷条件、圧延材の水冷ゾーンの通過速度の不均一などの温度外乱の影響も受ける。各形状品質への影響が大きい調整項目が経験的に把握されている。しかし、各項目の影響が独立ではないために、形状不良が発生した場合にそれらの調整項目を組み合わせ、すべての形状品質が管理範囲に収まるよう徐々に修正しているのが現状である。

3.2 スケジュールフリー圧延技術

形鋼圧延においては種々のウェブ高さとフランジ幅の組み合わせ（シリーズ）の製品を製造している。したがって、圧延材のシリーズが変わる毎にユニバーサルおよびエッジミルのロールおよびミル前後のガイド等を取り替える必要があり、生産性の阻害要因となっていた。圧延スケジュールの制約条件を緩和するために、(1) ミル前後のテーブル昇降、(2) ミル入出側ガイドの昇降・幅アジャスト、(3) ユニバーサルミルのスタンド昇降、(4) ユニバーサルミルの幅可変水平ロール、(5) エッジミルの脚長可変ロール、などのハード面の自由度を向上させる設備が開発されている。

3.3 ニアネットシェイプ圧延法

従来、H形鋼は連続鋳造（CC）スラブ、ブルームあるいはビームブランク（BB）を素材として製造されていた。最近では主に電炉分野で素材ウェブ厚を100mm以下の薄肉としたBB用のCCが実用化されている。続く圧延ライン

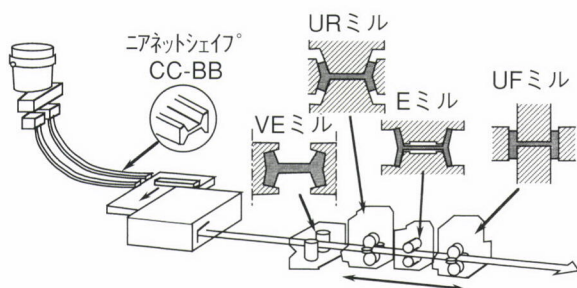


図8 CBPプロセスのレイアウト

ではBDミルを置かず、縦ロールミル（VEミル）、UR-E-UFミルを連続配置し、厚さ、ウェブ高さおよびフランジ幅を圧下して製品サイズが作り分けられる。このようなレイアウトは図8に示すCBP[®]（Compact Beam Production）と総称されている。また、URとUFミルを近接配置したタンデムリバース圧延方法は、そのフランジ形状からX-H圧延と称されている。X→H圧延（UR→UF）は従来のUF圧延と同様であるが、H→X圧延（UF→UR）ではUF圧延後の真直なフランジをテーパ角度を有するURミルで圧延することになる。このときフランジ内面に疵の発生やHロールへの噛込が懸念されるが、少なくとも600×300以下のサイズではガイドによる案内性の向上等により特に問題は発生しないとされている。

3.4 温度・残留応力制御技術

構造部材としてのH形鋼では、曲げ剛性に対するウェブの寄与は小さいために、ウェブを薄肉化して軽量化を図る傾向にある。ウェブ薄肉H形鋼の圧延においては、ウェブとフランジの板厚差のために温度差が発生し長手方向の残留応力が大きくなり、かつウェブの臨界座屈応力が低下するために形状不良（ウェブ波）が発生しやすくなる。ウェブ波を防止するために、仕上げユニバーサル圧延前後でフランジ部を水冷しウェブとの温度差を小さくし、残留応力を低減する方法が多く用いられている。水冷条件を決定するためには、温度および熱応力を精度良く予測するモデルが必要であるが、材料の相変態による物性値（比熱、熱伝導率、線膨張係数など）の変化も考慮した温度・熱応力解析手法が開発されている。図9にフランジ温度の予測値と実測値の比較例⁹⁾を示すが、実用上十分な精度で温度を推定することができる。残留応力に関しても精度良い予測ができ、このような温度計算手法の活用により残留応力を軽減する水冷条件の設定が可能となっている。

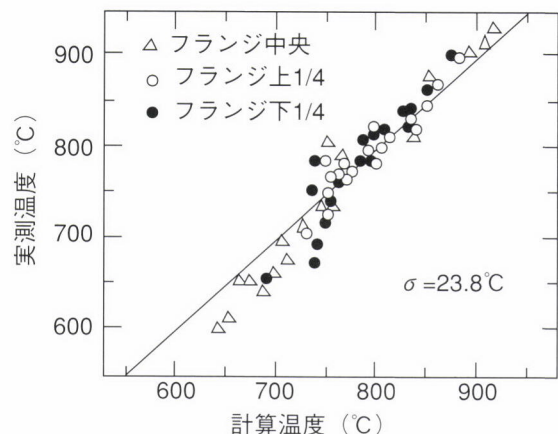


図9 実測温度と計算温度の比較例

3.5 計測技術

形鋼圧延においては圧延材の形状が複雑であることから、オンラインでは幅・厚さなど単純な項目しか測定できなかった。このため圧延後のサンプルを切り出し、マニュアルで測定し、その結果を次材あるいは次次材の圧延に反映させるのが一般的であった。最近、超音波やレーザ距離計を応用したオンライン寸法計が開発されている。センサーの配置により寸法測定が可能な部位は異なるが、特に図10に示す複数の走査型2次元レーザ距離計を用いて走間状態の圧延材の外形形状を測定し、データ処理により任意点の寸法や各部の断面積を求める高精度の熱間寸法計¹⁰⁾が注目される。図11に熱間寸法計による外形形状の測定例と、データ処理によるフランジ脚長の測定精度を示すが、標準

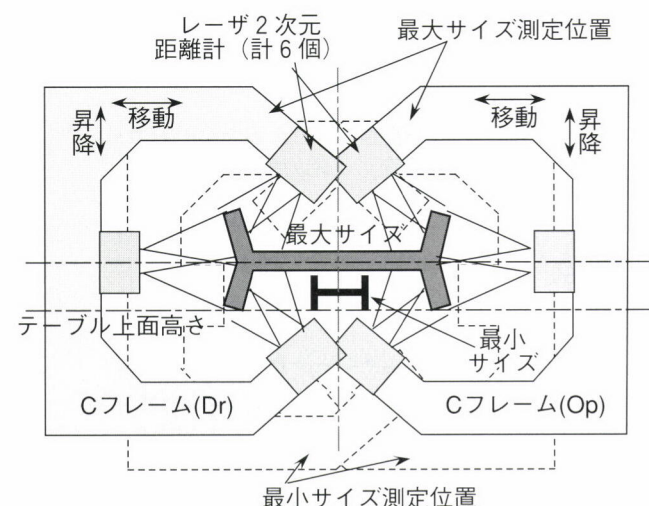


図10 UR熱間寸法計の概要

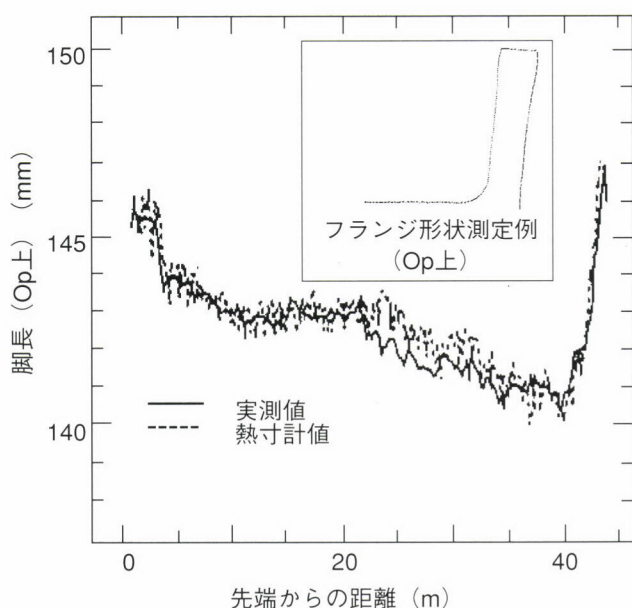


図11 UR寸法計の測定精度

偏差0.3mm以下の精度での測定が可能である。これら寸法計を用いることにより、寸法精度の向上や品質保証体制の確立が期待される。

3.6 材質制御技術

建築構造物の大型化・高層化に伴い、H形鋼にも極厚化・高強度化など高機能な特性が要求されるようになってきた。材質制御技術は厚板分野が先行しており、その成果を形鋼に応用する形でTMCP鋼、低YR鋼、耐火鋼などの新機能H形鋼が開発されてきた。

TMCP鋼は、圧延中および水冷時に温度制御を行うことにより溶接性・強度・靱性の優れた材料を得ようとするものであり、非水冷型と水冷型に大別できる。非水冷型のTMCP鋼は、厚板圧延におけるCR(Controlled Rolling)をH形鋼に適用したものであり、未再結晶 γ 温度域での圧下量を強化して α 粒を微細化する制御圧延が行われる。これによって、材料の高強度強靱化が図られる。通常圧延よりも低温域での強圧下が必要となり、圧延機の耐荷重の増大が指向される。また、水冷型の例としては、QST(Quench and Self-Temper)法¹¹⁾がある。最終圧延後に全表面を強水冷してマルテンサイト化し、その後の復熱過程で焼き戻しマルテンサイト組織として材質を確保するものである。

現在の建築物の耐震設計法では、以前の弾性設計に変わり、鋼材が降伏後最大強さに至るまでの塑性変形能力を活用し、地震入力エネルギーを吸収させて建物の耐震性を確保する塑性設計が採用されている。このため降伏比（ $YR=YS/TS$ ）の低い鋼材が望まれている。低YR鋼の製造では圧延仕上がり温度を制御する必要があり、厚さの薄いサイズほど製造が難しくなる。薄肉サイズで仕様を満足するためには、強圧下によるパス数減などにより圧延時間を短縮し温度の制御を行うとともに成分の調整が必要である。

耐火鋼は高温での耐力低下を低減した鋼材であり、これにより建築用鋼材の耐火被覆を大幅に軽減できるものである。耐火鋼は600℃の耐力が常温規格値の2/3以上を保証することなどの条件を満足するために、Moなどの析出元素を添加した鋼種である。この場合も、常温と高温強度を両立する最適組織に制御するための適正な圧延条件と、それに合った成分系の選択が必要である。

3.7 解析技術

最近の計算機的能力向上とともに、3次元有限要素法が実用的な問題を取り扱えるようになった。なかでも、剛塑性有限要素法は計算ステップを比較的大きくとっても安定した解が得られることから、熱間鋼の3次元圧延解析に広く用いられている。形鋼圧延においては、材料の変形およ

びロールの形状が複雑であるため、変形の進行とともに要素を再分割するリメッシング手法や、材料とロールの接触判定の改良などの点で工夫がなされ、ブレイクダウンおよびユニバーサルミルの圧延解析がなされている。

H形鋼のBD圧延においては、圧下条件とカリバ形状によって材料の充満特性が決定される。従来、カリバ設計時にはロールの幾何学的形状の表示やカリバ面積の定量化にCAD等が用いられていたが、材料の変形挙動については設計者の経験で判断されていた。剛塑性有限要素法により、材料のカリバへの充満やカリバからはみ出し、圧延負荷特性などが計算できるようになり、カリバ設計時の指針とされている。図12に一般化平面歪みFEMによるBD圧延の解析例¹²⁾を示す。また最近では、FEMによる計算結果をデータベース化し、エキスパートシステムとの組み合わせによるカリバ形状の決定¹³⁾や、FEMと最適化手法の結合によるカリバ形状の特性値の最適化¹⁴⁾などによりカリバ設計の自動化が試みられている。現状では、カリバ形状の良否を決定するパラメータが必ずしも明確でなく、またクロップ形状や材料の噛込性など実操業では重要な特性を計算結果のどのような指標で表すかなどの問題があり、今後さらに検討が望まれる。

ユニバーサル圧延においては、図13に示すようにロールバイト内の圧延圧力をプラスティシンによる実験値と比較することにより剛塑性有限要素法の精度検証がなされている¹⁴⁾。この解析結果から、ウェブに作用する圧縮応力を軽減し、圧延ウェブ波を防止する圧延方法が提案されている。また、図14にフランジ内面における水平ロール側面との相対速度分布の解析例¹⁵⁾を示す。材料とロール間の相対速度

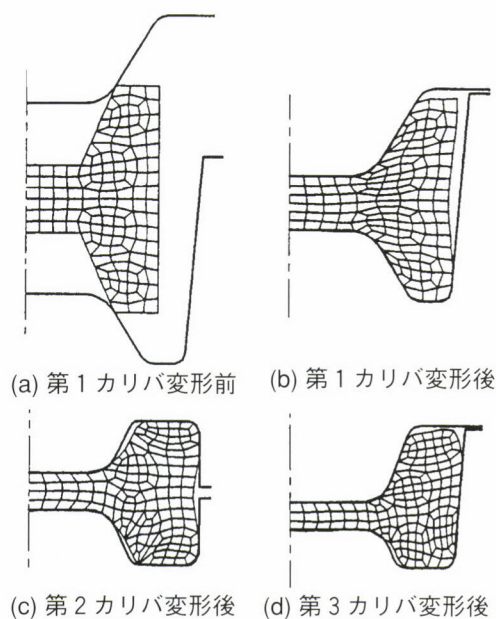


図12 一般化平面歪みFEMによるBD圧延時の変形解析例

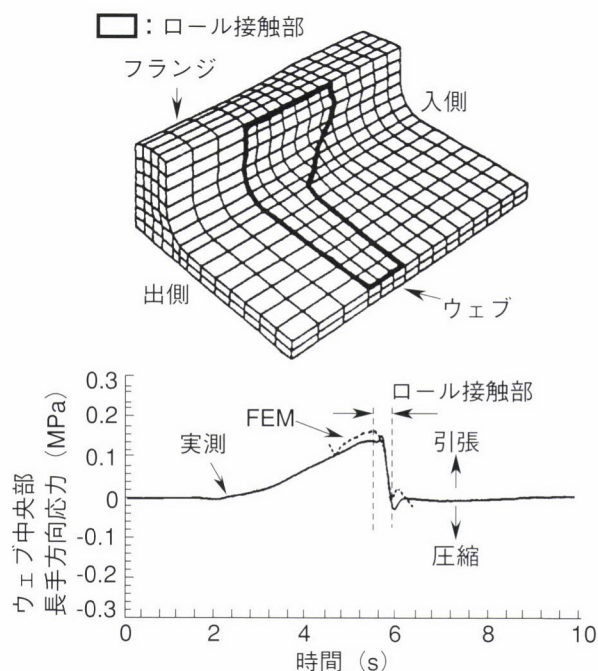


図13 3次元剛塑性FEMによるユニバーサル圧延時の変形・応力解析例

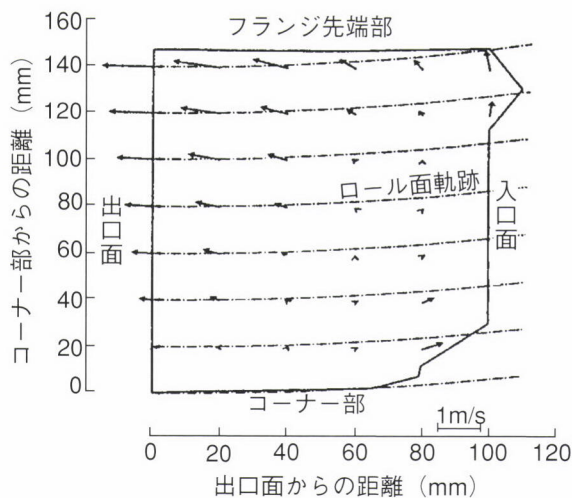


図14 3次元剛塑性FEMによる水平ロール側面とフランジ面との相対速度の解析例

と水平ロールの側面に作用する応力とを算出し、水平ロール側面の摩耗を推定しようとするものであり、UR圧延におけるエッジャー圧下量の軽減が偏摩耗の抑制に効果があるとの結論を得ている。

さらに、BDミルからUFミルを通じて材料の温度解析と圧延時の変形解析を連成し、温度分布の材料変形に及ぼす影響も考慮した詳細な検討¹⁶⁾もなされている。

このように、剛塑性有限要素法とエキスパートシステム、温度解析、最適化手法等を組み合わせ、さらに有用な解が得られるようになった。解析手法はFEM本体の高機能化

および他の手法との連成・結合によって今後とも発達し、圧延時の変形挙動の解明や圧延操業条件の最適化に寄与するものと期待される。

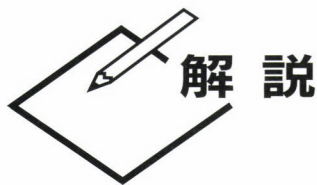
4 まとめ

近年のH形鋼圧延技術を中心に解説した。最近の形鋼圧延分野の技術的な進歩はめざましいものがある。しかし、条鋼分野でも棒鋼を中心に韓国製等の輸入鋼材が増大しており、国内競争とともに厳しい国際競争にもさらされつつある。鋼材の機能向上・品質向上・コストダウン等の需要家からの要求に応えるべく、さらに技術開発を進める必要がある。本解説が今後の技術開発課題を探索する上で役立てば幸いである。

参考文献

- 1) Eichholz E., Schulze D. : *Metall. Plant Technol.*, 3 (1990), p.37
- 2) 林宏之, 斉藤晋三, 片岡健二, 長山栄之, 高橋一成 : 鉄と鋼, 79 (1993), p.1338
- 3) 有泉孝, 平沢猛志, 中内一郎, 盛岡清孝, 脇本信幸 : 鉄と鋼, 79 (1993), p.409
- 4) Steel Times Int., Jan (1994), p.20
- 5) 西野胤治, 生田和重 : 平成3年度塑性加工春季講演会論文集 (1991), p.577
- 6) 瀬戸恒雄, 畠中淳, 中川豊, 朝生一夫, 三浦啓徳, 藤本洋二 : 材料とプロセス, 3 (1990), p.488
- 7) 生田和重, 西野胤治, 青柳幸四郎, 戸次健二, 川並高雄 : 第40回塑性加工連合講演会論文集 (1989), p.389
- 8) Cygler M., Engel G. : *Metall. Plant Technol.*, 5 (1994), p.60
- 9) 吉田博, 近藤信行, 三浦啓徳, 奥井隆徳, 橋本隆文, 河野幹夫 : 川崎製鉄技報, 23 (1991), p.23
- 10) 片山二郎, 飯田永久, 藤本洋二, 井上研司, 黒田康徳 : 材料とプロセス, 9 (1996), p.282
- 11) Franz A., Becker F. : *Metall. Plant Technol.*, 3 (1989), p.94
- 12) 森謙一郎 : 機械の研究, 45-4 (1993), p.423
- 13) 井田真樹, 関和典, 林慎也, 浜渦修一 : 材料とプロセス, 7 (1994), p.1396
- 14) 井口貴朗, 林宏之, 鎌田征雄 : 塑性と加工, 35-403 (1994), p.959
- 15) 三浦洋介, 林慎也, 西野胤治, 渡辺和夫 : 平成7年度塑性加工春季講演会論文集 (1995), p.107
- 16) 小森和武, 香村克彦, 小野宗憲 : 平成8年度塑性加工春季講演会論文集 (1996), p.388

(1996年8月22日受付)



表面処理鋼板 —最も身近な鉄鋼製品—

市田敏郎
Toshio Ichida

川崎製鉄（株）専門主監

Precoated Steel Sheets -The Most Familiar Steel Products in Daily Life-

1 まえがき

普通鋼は H_2O や O_2 を含む環境下では進行性の錆をつくることから、防錆と外観向上を目的として古来種々の表面処理が行われた。

表面処理鋼板は歴史的にはヨーロッパで始まった亜鉛と錫の溶融めっきを二大主流として建材用および製缶用にそれぞれ使われてきたが、世界的に高まる省エネルギー、省資源への要請や、生活水準向上による顧客ニーズの高級化・多様化という時代の流れの中で、その利用範囲を拡大している。

表面処理鋼板の製造プロセスの概要はすでに本誌に紹介された¹⁾。

本稿ではそれらのプロセスで製造される製品の特色について概説する。

2 表面処理鋼板の概要と生産動向

表面処理鋼板の皮膜構成と用途を表1に一括して示す。また生産量の推移を図1に示す。日本の粗鋼生産量は'73年に約1.2億トンを示した後'75年以降は9700万～1.11億トンの間にあるが、表面処理鋼板の生産量は1970年代以降著しく増加し'90年には1700万トンに達した。この間薄鋼板に占める表面処理鋼板の割合も'80年の29%に対し'91年には50%を越えた。日本経済のバブル崩壊に伴って表面処理鋼板生産量も減少し、現在は最盛期('91)比で-12%の状態であるが、その薄鋼板に占める割合は50%近くを保っている。

表面処理鋼板の生産量の増加をもたらした第一の契機は日本の自動車生産量の増加と使用鋼板の表面処理化であった。従来から自動車には主として塗装による防錆処理がなされて来たが、特に1970年代後半から腐食環境の厳しい海外への輸出車の増加、生活水準向上に伴う耐食性改善ニーズの高まりから、使用鋼板が薄板から表面処理鋼板に移行した。第二は、家電・建材などの表面処理化である。ここ

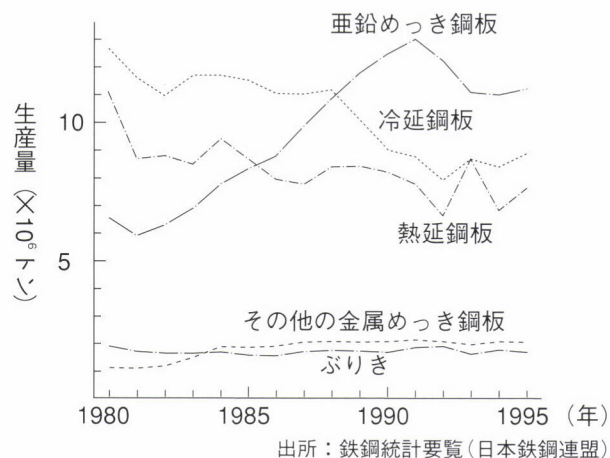


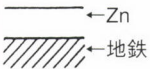
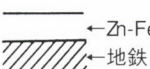
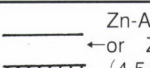
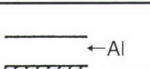
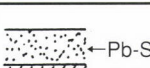
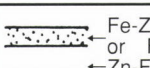
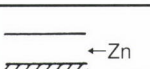
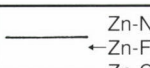
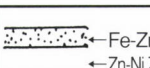
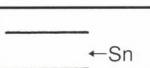
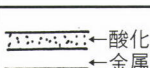
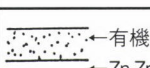
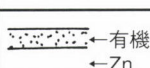
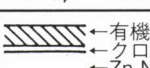
図1 薄鋼板の生産量推移
(ティンフリースチールは、その他の金属めっき鋼板に含まれる)
出所：鉄鋼統計要覧(日本鉄鋼連盟)

でも従来は薄板を部品に加工した後家電・建材メーカーの手で表面処理されていたものが、表面処理鋼板を用いて防錆性の強化と製造・組立の機械化・高速化・均一化をはかり、工程の合理化、製品品質の向上を狙う動きとなった。この結果、表1の特徴欄にみられるように、プレス成形性、溶接性、塗装性など従来は薄板を部品に加工する際に必要とされた諸特性がそのまま表面処理鋼板に求められることとなった。次章では表面処理鋼板の防錆機構を概観し、各鋼板の特色を紹介する。

3 表面処理鋼板の特色

薄鋼板の防錆・防食の手法としては金属めっきと有機塗装に大別される。金属めっきは防錆機構から類別すると、犠牲防食型とバリアー型とに分かれる²⁾。前者ではめっき金属は保護すべき鋼板より電気化学的に卑で、図2のように鉄素地に達する傷が発生してもめっき金属と鉄が局部電池を形成し、めっき金属がアノードとなって犠牲的に溶解し鉄素地(カソード)の腐食を抑制する^{*1)}。めっき層が溶解してなくなるまで鉄素地は防食される。亜鉛やその合金め

表1 表面処理鋼板一覧^{*2}

	鋼板の種類	皮膜構成	めっき付着量 (g/m ²)	特徴	主な用途
溶融めっき鋼板	溶融亜鉛めっき鋼板		60~300	耐食性 経済性	○自動車内外板 ○石油ストーブのタンク ○カラー原板 ○屋根壁材 ○ダクト ○標識 ○ドラム缶
	合金化溶融亜鉛めっき鋼板		30~90	塗装後耐食性 溶接性 経済性	○洗濯機・冷蔵庫などの内部塗装材 ○サッシ ○ドアシャッター ○自動車内外板
	溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板		60~200	耐候性 耐熱性	○ダクトルーフ、○コンテナ、石油ストーブ、トースター部品、金属瓦
	溶融アルミニウムめっき鋼板		20~75	耐熱性 耐候性	石油ストーブ、トースター等の耐熱部材 自動車排気系部品
	溶融ターンめっき鋼板		40~75	裸耐食性 はんだ付性	燃料タンク、ラジエーター部品 シャーシ、シールドケースなどの音響部品
電気めっき鋼板	2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板		3~6 20~60	耐クレータリング性、プレス加工性 塗装後耐食性 溶接性	○自動車外板
	電気亜鉛めっき鋼板		3~50	耐食性 プレス加工性	○自動車内外板 ○石油ストーブのタンク ○ステレオ ○テレビ ○標識 ○エアコン
	電気亜鉛系合金めっき鋼板		20~40	塗装後耐食性 溶接性 プレス加工性	○自動車内外板 ○石油ストーブのタンク
	2層型電気亜鉛系合金めっき鋼板		3~5 20~40	塗装後耐食性 プレス加工性	○自動車外板
	ぶりき		2~17	耐食性、美しさ 塗装性 潤滑性 印刷性	容器用材料 (缶、王冠) 乾電池ケース
	ティンフリースチール (TFS)		50~150 mg/m ²	塗料密着性 印刷性 経済性	容器用材料 (缶、王冠) 乾電池ケース、フィルムケース 家庭電気機器
	着色亜鉛めっき鋼板		25~200 μ 60~300	意匠性 耐熱性 耐候性	○自動車内装部品 ○洗濯機 ○冷蔵庫、クーラー ○屋根 ○ダクト ○コンテナ
	薄膜有機塗装鋼板		1 μ 20~30	耐指紋性 潤滑性	家電機器の内外板 モーターカバー、シャーシー 石油ストーブのタンク
塗覆装鋼板	有機膜被覆TFS		10~25 μ 100~150mg/m ²	加工性 耐食性 味・香り保存性	容器用材料
	有機複合めっき鋼板		1 μ 20~30	裸耐食性 溶接性 加工性	自動車内外板

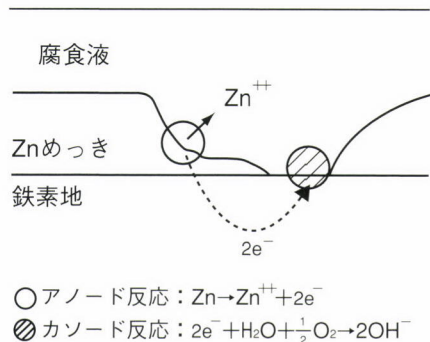


図2 犠牲防食型腐食の模式図 (Znめっきの例)

つきがこれにあたる。

一方バリアー型の場合は、めっき金属は銅板より電気化学的に貴でめっき皮膜自体がさびにくく、銅板から腐食因子を遮断するバリアーとして機能する。めっきが鉄素地を完全に被覆していると防食性能は非常に優れているが、皮膜欠陥が発生して鉄素地との局部電池が形成されると鉄素地がアノードとなって選択的に溶解し銅板の腐食が促進される。鉛めっき、大気中で使用する場合の錫、ニッケルめっきがこれにあたる。

缶用材料についてみれば、大気中では鉄よりも貴な電位を示す錫は、缶詰の内部に発生する多くの食品環境中では逆に鉄より卑となり犠牲防食性を示して銅板を保護する。また、ティンフリースチール (TFS) の場合は、銅板にめっきされた金属クロムは通常食品環境では鉄に対しやや貴だが、その上を被覆している水和酸化クロムが極めてすぐれた塗料密着性を有しており、塗装して使えば良好な耐食性を示す。

金属めっきを防錆機構で分類すると以上のような用途においても表面処理銅板の金属めっき表面が最終製品の表面としてそのまま使われる例は非常に少ない。意匠性を付与したり、潤滑性を与えるなど別の目的の場合はもとより、そうでなくても耐食性や外観保持というニーズを実現するためにも、何らかの有機被覆処理を行って使用される。したがって金属めっき銅板は、有機塗膜

との仲だちをするりん酸塩処理やクロメート処理を含めて、その後の処理への適性を有することが必須となる*3。

有機塗装は基本的には H_2O や O_2 等の腐食因子の銅板への到達を妨げるバリアー型機能を示すが、塗膜中にはクロム酸塩など徐々に溶解し銅板表面を不動態化して防錆するための防錆顔料を含むものや、ジニクリッチプライマーのように多量の亜鉛末を含んだ塗膜で銅板に対して犠牲防食性を発揮するものもある。

3.1 亜鉛めっき銅板

亜鉛めっき銅板は、裸使用の場合は大気腐食環境において表面に塩基性炭酸亜鉛を形成し、塩素イオンを含む環境ではさらに塩基性塩化亜鉛を形成して、これらの腐食生成物の保護作用ですぐれた耐食性を示す。また、外部から銅板に達する損傷を受けた場合は、前述 (図2) のように犠牲防食作用を示す。

亜鉛めっきは当初は溶融めっき法で行われた。裸使用から用途が広がって家電、建材の塗装下地として用いられるようになり、亜鉛の冷却凝固で生じる結晶粒度 (スパンゲル) を小さくしたり、めっき浴からのFe、Al、Znを含む金属間化合物や酸化物粒子 (ドロソ) 付着をなくして表面凹凸を解消した製品が開発された。

一方、電気亜鉛めっき銅板は当初スチール家具や家電製品に使われた。その後1960年代後半より自動車車体防錆が注目されはじめると、めっき工程で銅板が熱処理を受けなため加工性に優れており、車体外面の塗装性確保のための片面めっき銅板も比較的容易に製造できるというメリットを生かして使われはじめたが、めっき付着量は $20\text{g}/\text{m}^2$ 程度であった。

3.2 合金亜鉛めっき銅板

1970年代後半より車体防錆のさらなる強化が世界的課題となり、欧米では $60\text{g}/\text{m}^2$ 以上のめっき付着量の多い亜鉛めっき銅板が使われはじめたが、日本では亜鉛めっき付着

*1: 一般に金属の腐食とは、金属中の原子が環境成分と化学変化をおこしてカチオンとなることをいう。カチオンを形成するためには金属原子から金属結合の力となっている価電子を取り去る必要があり、それに要する仕事をその金属元素の電位とよぶ。

A、B、2種類の金属を導線でつないで電解質中におくと、よりイオン化しやすいAから金属イオンがカチオンとなって溶出して (腐食して) アノードとなり、Bには液中から電流が流れこんでカソードとなる。この時アノードとなったAはカソードとなったBより電気化学的に卑であるといい、逆にBはAより貴であるという。またこの時AB両極の間に電圧計を入れると両金属の電位差がわかる。ある定められた電極を基準とし (電位零とする)、それと測定したい金属とを組み合わせで電池を構成して電位差を測定すれば、その金属の電位を求めることができる。比較の問題であるが、より貴な電位を示すものは腐食されにくく、より卑な電位を示すものは腐食されやすい傾向を有する。

電池とは、ある化学系内での化学変化によって遊離されたエネルギーが電流として外部に現れるものをいうが、腐食を生じている系は内容的に電池と呼んで差支えない。同一金属であれ異なる金属であれ、電位の異なる2箇所が金属面上に別々に存在し、電的に短絡されて電解質水溶液にふれるとそこに電池が形成されて卑な電位を示す部分がアノードとなって腐食するが、その際の電子の動く経路が小さい時これを局部電池と呼ぶ。またこの腐食は、電位差を駆動力として発生するので電位差腐食と呼ぶ。

*2: 溶融亜鉛めっき銅板、塗装溶融亜鉛めっき銅板、溶融アルミニウムめっき銅板、電気亜鉛めっき銅板、溶融亜鉛-5%アルミニウム合金めっき銅板、塗装溶融亜鉛-5%アルミニウム合金めっき銅板、ぶりき、ティンフリースチール等の汎用品については、めっき付着量、特性試験方法等がJISに定められている。しかし、新しい合金めっきや有機被覆処理銅板など新しい用途に応じて開発された製品についてはJIS化は及んでいない。JISハンドブック 銅鋼II, 日本規格協会, (1996) 参照

*3: 金属表面をりん酸化合物水溶液やクロム酸系水溶液に接触させて水不溶性のりん酸塩 (フォスフェート) 皮膜やクロム酸化物 (クロメート) 皮膜を形成することを化成処理という。その後になされる有機塗膜の密着性を増し耐食性もよくなるため、塗装工程の前処理として行われる。

量増加に伴うコスト上昇と溶接性やプレス成形性劣化を考慮して、低めっき付着量でも耐食性に優れる電気合金亜鉛めっき鋼板の開発に重点がおかれた。

3.2.1 電気合金亜鉛めっき鋼板

亜鉛めっき鋼板は優れた耐食性を示すが、亜鉛と鉄との腐食電位差が大きいため亜鉛の溶解・消費が速く電位差腐食をおこし、またその上に有機被覆がある時には腐食生成物の蓄積やカソード部に形成する水酸基によって塗膜が劣化し塗膜ふくれ発生の問題がある。このため、純亜鉛にかえて亜鉛の合金をめっきすることが種々検討された。

一つはZn-Niめっき鋼板で、10～16wt%のNi含有率を有するZn-Ni合金めっきでは腐食電位が亜鉛より貴で、しかも鉄より卑なため、犠牲防食性を保ちつつ電位差腐食が減少すること、腐食後の表面は優先的に溶出した亜鉛の腐食生成物とNi富化した金属表面とが共存して一種の保護皮膜を形成し、それ以上の腐食の進行を抑える。

もう一方はZn-Feめっき鋼板で、7～25wt%の鉄を含有する組成で使われ、特に塗装後の耐食性に優れる特色を有する。Zn-Ni、Zn-Feともに20～30g/m²のめっき付着量が中心である。

これら電気合金亜鉛めっき鋼板は自動車用防錆鋼板として大幅に採用される一方、特に車体外面への適用を考慮して二層型めっき鋼板が開発された。外面用途の場合には通常の車体内側からの耐孔あき腐食性に加えて車体外観の仕上がり耐錆性をよくするために良好なプレス加工性、電着塗装性、塗料密着性が望まれることから、下層に上述のZn-Ni、Zn-Fe等の合金めっきを付け、上層にFeリッチな薄めっき層（Fe-Zn、Fe-P）を形成する。Feリッチめっきは硬くて摺動性に優れるのでプレス加工性改良に効果があり、また化成処理時には鉄分を含む微細なフォスフォライトZn₂Fe(PO₄)₂・4H₂Oを形成して塗料密着性・耐塗膜ふくれ性を高めるとともに、カチオン電着塗装時のクレター状欠陥の発生を防止するものである。

3.2.2 合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）

合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）は、溶融めっき後加熱によってめっき層と鋼素地との間に相互拡散を行わせ、めっき層中の鉄濃度を10wt%程度としたもので、めっき層には地鉄側から Γ 相（Fe₇Zn₁₀）、 δ_1 相（FeZn₇）、 ζ 相（FeZn₁₃）の各金属間化合物が順次分布している。図3に断面（破面）の様子を示す。亜鉛に比べZn-Fe合金の電位は貴で犠牲防食能が減少しているため、GAは腐食速度が小さく、電位差腐食に伴う塗膜ふくれが起こりにくい。また塗膜密着性がよく塗装後耐食性に優れている。さらに合金めっき層の融点が亜鉛より高いため溶接チップとの合金化が遅く連続

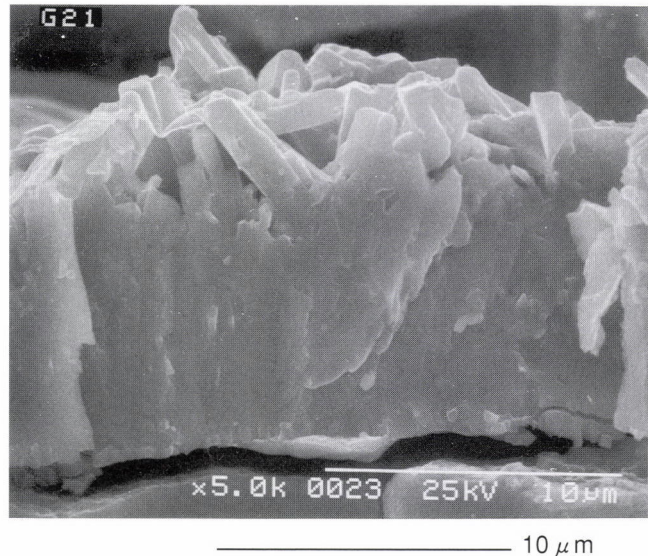


図3 合金化溶融亜鉛めっき皮膜の断面（破面）SEM写真

溶接性も亜鉛めっきより良好である。

GAはこのような比較的釣り合いのとれた特性を評価して車体の内部に使用する自動車内板に使われていたが、1980年代後半になって「耐孔あき10年、耐外観錆5年、エンジンルーム内防錆2年」を内容とする「10-5-2ターゲット」実現のために日本のカーメーカーの間では防錆力強化の動きがさらに進み、電気めっきと比べて厚めっきが安価に得られるGAの経済性に注目が集まった。この場合にはGAの両面めっき材を板の片側が車体の外面となる自動車外板にも使うこととなり、めっき量も45g/m²あるいはそれ以上となるため、プレス加工時にプレス型との接触部でめっき層が剥落する合金層剥離（パウダリング）、プレス成形性不良、電着塗装時のクレター状欠陥などは解決すべき課題であった。

合金化率の異なるGAで調べてみると、板の折り曲げ時に発生するめっき層剥離量を計量して求める耐パウダリング性と、プレス加工時に重要なめっき表面の摩擦抵抗を測定して求めるプレス成形性とは相容れない傾向がある。プレス成形性不良は合金化度が低く表層に軟らかいと相が多量に存在してプレス加工時の摩擦抵抗が大きい場合に発生し、加工時の合金層剥離は合金化度が増して地鉄—めっき界面に固い Γ 相が増加すると共に激しくなる。この点の解決のため、やや合金化率が低く（ ζ 相が残存し Γ 相が少ない）耐パウダリング性のよいGAの上層にFe-ZnやFe-Pなどの硬い鉄系電気めっきを薄く施して金型との摺動抵抗を小さくし、耐パウダリング性、プレス成型性、電着塗装性をよくした2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発された。

3.3 その他溶融めっき鋼板

高耐食性建材の用途にZn-Al系合金めっきの使用が増加している。めっき組成はZn-55%AlとZn-5%Alの2種に大別

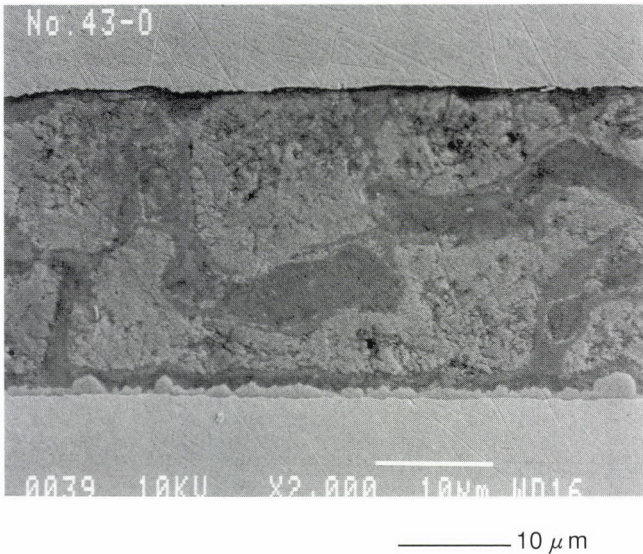


図4 55%Al-1.6%Si-Zn合金めっき皮膜の断面SEM写真

される。

’65年ベスレームスチール社で開発されたZn-55%Al-1.6%Si合金めっき銅板は、溶融亜鉛めっき銅板に比べて2～6倍の耐食性が見込まれる。断面写真を図4に示す。めっき層の構造は樹枝状のAlリッチ相（白い部分）とZnリッチ相からなり銅素地との界面にAl-Fe-Si-Zn合金層が薄く形成される。腐食環境ではZnリッチ相が優先的に溶解し、腐食の初期段階では亜鉛による犠牲防食作用が働く。その後の銅素地に対する保護機能はAlリッチ相のAlの不働態化作用による。当初は美しい金属光沢のある表面外観と裸耐食性のよさから無塗装で建材用に使用されたが、最近では塗装性も向上し電気機器にも使われている。

また、Zn-5%Al合金めっき銅板も国の内外で開発され、溶融亜鉛めっき銅板よりも優れた耐食性を評価されて、塗装、無塗装の両用途で主に建材の分野で使用されている。

溶融アルミめっき銅板はめっき時に生成する合金層の成長を抑制するために10wt%程度のSiを含む。600℃程度まで加熱されても、生成したAl-Fe合金層が相変化を起こさ

ず安定で良好な耐酸化性を有しているので自動車のマフラー材に使われる。素地銅中のCをへらしTi,Cr,Mn等を添加してさらに耐熱性を上げた材料もつくられる。

Pb-Sn合金をめっきしたターンめっき銅板は、外観が鈍い（terneフランス語）光沢をもつことから名付けられたが、その優れた耐食性、半田性、成形性により燃料タンク素材およびテレビシャーシ材として使用される。めっき金属はPb-8～16%Snの組成をもち、めっき層自体の耐食性は極めて良好である。しかし、めっき層が鉄より電気化学的に貴で犠牲防食能はなく、銅素地の露出したピンホールでは銅素地が優先的に溶解する。このため錫と容易に合金化するニッケルを約1g/m²電気めっきした後溶融ターンめっきを施し、均一で緻密なNi-Sn合金層を形成して耐食性を高めている。ただし最近では、鉛の健康への不安から代替品が探索されている。

3.4 塗装銅板

塗装銅板は溶接可能塗装銅板として自動車車体の防錆性向上に用いる用途と、冷延銅板、めっき銅板を塗覆装材によって着色し、建材、家電、器物用に用いる用途とがある。

3.4.1 溶接可能塗装銅板（有機複合めっき銅板）

冷延銅板に厚いクロム系酸化物塗膜とジंकリッチプライマーを塗装して、めっきによらず塗装によって自動車用防錆銅板を得ようとして日本でも1980年代前半に多用されたジंकロメタルの流れをくむ。Zn-Niめっきの上に50～80mg/m²のクロメート皮膜を形成し、さらにその上に約1μmの有機樹脂塗装を行う。自動車メーカーでのプレス加工時には軟らかくて成形しやすく、その後の塗装焼付工程で焼付硬化して強度を増す焼付硬化性銅板を利用できるように塗装焼付温度は150℃以下となるように塗料設計がなされており、電気亜鉛めっき設備の後処理部分で連続的に処理される例が多い。Zn-Ni合金めっきと有機被覆を複合

表2 自動車用表面処理銅板の特性比較

		冷延銅板	合金化溶融亜鉛めっき銅板 60g/m ²	電気亜鉛めっき銅板 60g/m ²	有機複合めっき銅板 20g/m ²
プレス成形性	銅板の材料特性	1	4	2	3
	耐めっき膜剥離性	—	3	5	2
	表面摺動性	2	3	5	1
溶接性	電極寿命	1	3	5	3
	溶接電流範囲	1	3	5	2
塗装性	電着塗装性	1	5	2	3
	耐水密着性	1	2	4	3
耐食性	耐孔あき腐食性	6	3	3	1
	耐塗膜ふくれ性	6	1	2	3
	耐石はね腐食性	6	2	1	3
経済性		1	3	4	4

評点 1-良好 6-劣悪

したこの鋼板は、薄膜とはいえクロメート層、樹脂層を有しているので車体鋼板の合わせ部、ドアやボンネットの外縁部などの自動車外板を内側におりまげて内板の先端をつつみこんで形成されるヘム部など、狭くて電着塗装のつきにくい部位でも優れた耐食性を示す。また、薄膜であるためプレス加工時の塗膜剥離は小さく、スポット溶接時のCu電極の損耗も小さくて連続溶接性も満足する。

自動車外板用鋼板として現在世界のカーメーカーで主に使われているのは電気亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびこの節で紹介した有機複合めっき鋼板である。これらの性能上、コスト上の得失を明らかにすることは容易でなく、製造するスチールメーカーと使用するカーメーカーの有する製造設備や関連技術のレベルによっても評価は変わってくるが、比較材としての冷延鋼板も加えてあえて相対的な比較づけを行うと表2のようである³⁾。自動車用鋼板には満足すべき様々な特性があるが、現在日本で多用されている合金化溶融亜鉛めっき鋼板と有機複合めっき鋼板が比較的バランスのとれた特性を示すことがわかる。

3.4.2 着色亜鉛めっき鋼板

家電、建材用途に表面処理鋼板を使用する際には、以前から加工後に錆防止と美装の目的で塗装・焼付作業が行われていたが、省力、品質の均一化などのメリットから、まず着色亜鉛鋼板がつくられて屋根・壁等の外装材のプレコート化がはじまり、次いで、塩ビ鋼板、意匠塗装鋼板、高加工性塗装鋼板が開発され、意匠性、加工性を必要とする建材内装材、家電外装材にまで用途が拡大した。

塗装亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき、Zn-Al合金めっき、電気亜鉛めっき鋼板に脱脂、化成処理などの前処理の後、塗装と焼つけを交互に2回ずつくり返す2コート2ベーク（合計30 μ m程度）で塗装・焼付したもので、耐食性を向上させるとともに着色により美観を高めたものである。下層にはエポキシプライマー、上層にはオイルフリーポリエステルやシリコン変性ポリエステル系塗料を用いる例が多く、屋根・壁材の高耐食性用途ではフッ化ビニリデンも使われる。

一方塩ビ鋼板は、亜鉛めっき鋼板にポリ塩化ビニル膜（200 μ m）をラミネートしたり塩化ビニルプラスチックを塗装・焼付したりして製造される。いずれもエンボス加工が可能で、意匠印刷を行うこともでき、化学的にも安定なことから家電、内外装建材に使われる。

高加工性塗装鋼板は通常は加工組立後に行なわれる塗装が、組立加工の前ですで行なわれているので、狭義の意味でプレコート鋼板とよばれ、これにより、従来家電メーカーでは組立後に塗装して冷蔵庫や洗濯機をつくっていた

ものを、あらかじめ塗装した鋼板を購入し、切断→加工→組立する方法もとられるようになった。この方式では塗料の塗着効率がよくなり、家電メーカーでは塗装焼付工程がなくなって大規模な塗装設備と多くの作業員が不要となり、廃液・廃ガス等の環境問題もなくなるなど社会ニーズにマッチした方法といえる。しかし、加工時の塗膜割れや表面傷、端面防食、溶接不能に伴う接合方法検討など解決すべき問題も多い。

3.4.3 薄膜有機被覆鋼板

電気亜鉛めっきラインの後処理設備でクロメートおよび薄い（1 μ m程度）有機被覆処理を施した鋼板が各種開発されている。一つは耐指紋処理鋼板とよばれ、裸耐食性、塗装性が優れているほか、スポット溶接が可能で指紋や油污が目立たない長所があることから、暖房機器、音響機器用に使用されている。

もう一つはプレス加工時に潤滑剤を要せず自ら潤滑性能を有する潤滑鋼板で、高耐食性に加え、樹脂皮膜中に添加されたポリエチレンワックスやフッ素化ポリエチレン等の滑剤の潤滑能により無塗油で連続プレス加工が可能である。このためユーザーでは塗油及び脱脂工程が省略できるとともに作業環境の改善に役立つメリットがあり、モーターカバー、石油ストーブタンクなどに使われている。

3.5 缶用表面処理鋼板

缶用鋼板はぶりきとティンフリースチール（TFS）が主で、'95年の国内生産量はそれぞれ170万トンと111万トンである。

缶の形態には大別すると胴・底を一体成形する2ピース缶と、別々に成形する3ピース缶とがある。歴史的に古い3ピース缶には19世紀以来のぶりき半田缶、塗装したTFSをナ

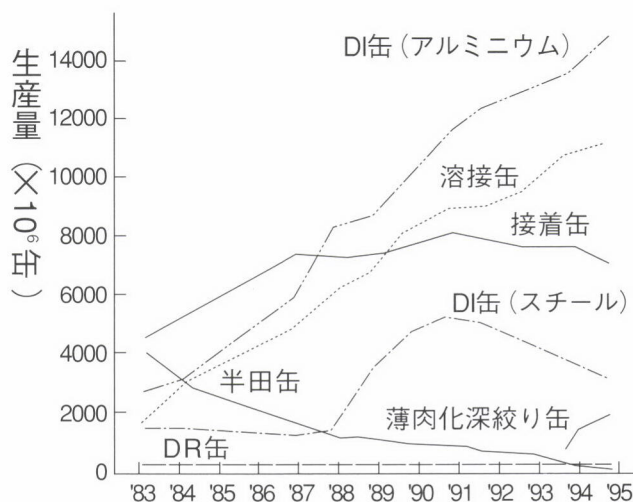


図5 缶種別生産量推移

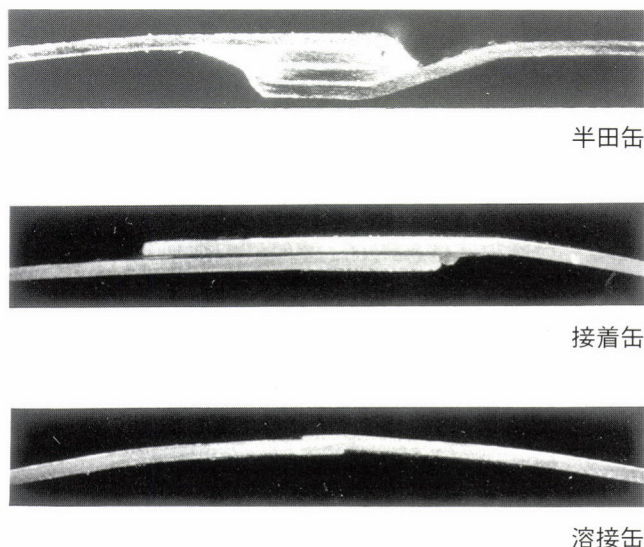


図6 市販3ピース缶の缶胴接合部断面

イロン系接着剤で接合する接着缶と、半田を使わずCu中間電極を用いて抵抗溶接法で接合する溶接缶との3種ある。一方2ピース缶はぶりきやアルミニウムによるDI缶 (Drawn and Ironed Can) が主で、近年ポリエステルフィルムをラミネートしたTFSを用いてストレッチドロー成形を行う薄肉化深絞り缶が生まれた。日本の缶種別統計の推移を図5に示す。また、3ピース缶の缶胴接合部の断面写真を図6に示す。

ぶりきを用いて製造される半田缶は、溶融錫めっき銅板の時代から電気ぶりきの現代を通して、缶詰環境中での錫の銅素地に対する犠牲防食性による耐孔あき腐食性、錫が缶内の溶存酸素を消費し非酸化性環境とすることによる缶内容物に対する保存性、食品中に溶解した錫の人体への無害性などを評価して長く広く使われて来た。しかし、錫資源の稀少性のための供給不安定性とコスト高、接合に用いる半田 (Pb-Sn) 合金からの鉛汚染の人体への影響の懸念などから新しい材料、新しい接合方法が種々試みられた。

3.5.1 薄錫めっき銅板 (LTS: Lightly Tin-coated Steel)

LTSと抵抗溶接法との組合せは一つの回答であった。

スイスでは以前から鉛害を避ける目的で食缶の非半田接合法として抵抗溶接による接合法が開発されていたが、'79年アメリカFDA (Food and Drug Administration) による鉛規制の公表後、この無鉛接合技術が一挙に脚光を浴び全世界に広がった。

ぶりきは銅板上に、電気めっきされた錫が溶錫工程で素地銅と反応して生成するFe-Sn合金層、合金化せずに残った金属錫層、クロメート層から成るが、抵抗溶接法の出現によりそれまで半田濡れ性確保のために必要とされていた $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上の金属錫が不要となった。また、塗料の発達によって缶はほとんど塗装缶となり、缶の耐食性維持にはた

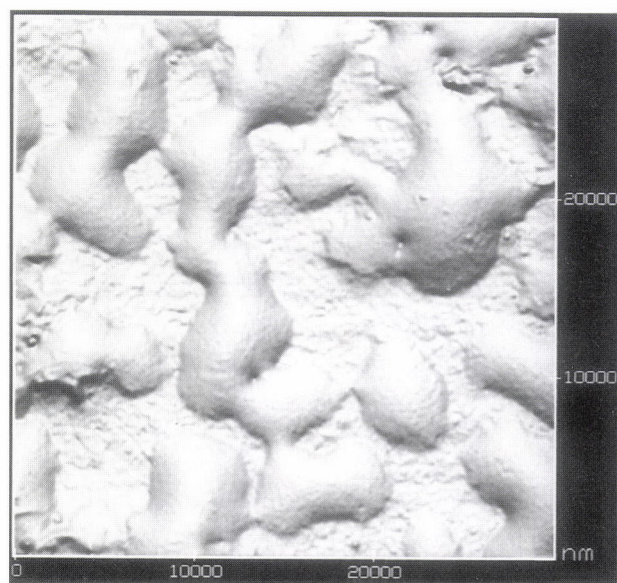


図7 薄錫めっき銅板 (LTS) の表面AFM写真

す錫の役割は減少した。

このような技術的背景の下で錫付着量を $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下とする省資源型のLTSが開発された。ニッケルを表面拡散して耐食性を増しためっき原板に錫めっき後、溶錫工程で錫を島状に分布させ、塗料密着性のよい金属クロム含有クロメート層を付与しており、少ない錫付着量ながら塗装焼付後も島部に金属錫が残存して抵抗溶接性を確保している。錫が島状に分布したLTSの表面写真を図7に示す。

溶接缶用材料としてはこの他、 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 程度のニッケルめっき後 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 程度のクロメート皮膜を形成させたニッケルめっき銅板、薄錫めっきと銅板の間に $100\text{mg}/\text{m}^2$ 程度の金属クロム層を挟んでFe-Snの合金化を抑制し、より少ない錫めっき量で塗装後の残存金属錫量を確保した微量錫被覆クロムめっき銅板なども製造されている。

3.5.2 ティンフリースチール (TFS)

TFSは錫を用いない缶用銅板として第2次大戦後アメリカで研究がはじめられ、日本で完成した。銅板表面が約 $100\text{mg}/\text{m}^2$ の金属クロム層と $10\sim 20\text{mg}/\text{m}^2$ の水和酸化クロム層との2層で被覆されており、特に表層の水和酸化クロム層が塗料密着性を著しく向上させる。

半田接合が出来ないことから開発当初 (1960年代) はガロン缶や缶蓋など限られた用途に用いられたが、ナイロン接着剤による缶胴の接合技術の開発により1970年代になってその利用は急速に増大した。

TFSによる接着缶はまず低温殺菌される炭酸飲料缶、ビール缶などの内圧缶、その後塗料密着性が改良されて'76年頃にはホットバックされる果汁飲料缶にも適用されるようになり、さらに'78年からは封缶後 130°C 以上で殺菌処理

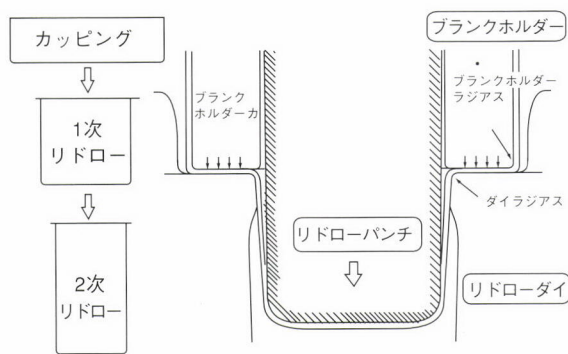


図8 薄肉化深絞り缶のストレッチドローストレッチ成形の概念図

(レトルト処理)されるコーヒー飲料等のレトルト缶や一般缶への利用も始まった。

接着缶の適用分野拡大のための塗料密着性の改良は、TFSの側からは、TFS表面の水和酸化クロム層に含まれる硫酸根が高温で水和酸化クロム—塗料間の結合を損なうことからTFS表層の硫酸根濃度を下げたり、TFS表層めっき層の均一性を増大させることにより達成された。

これらの結果、3ピース缶では半田缶が減少の一途をたどり、抵抗溶接による溶接缶とナイロン接着による接着缶が大部分を占めている。

一方、2ピース缶はビールの缶化をうけてアルミによるDI缶が増加しており、ぶりきを使ったスチールDIも炭酸飲料を中心に使われているが、スチール系の2ピース缶で最近注目されているのは、両面にポリエステルフィルムをラミネートしたTFSを用いた薄肉化深絞り缶である。

この方法では、二軸延伸で得られた10~25 μ mの共重合ポリエステルフィルムをTFSに温間接着し、フィルムのTFS側はTFSとの密着性確保のために非晶質化し、表層側はロール急冷により二軸配向層を残して耐食性を保っている。

缶成形は図8のようにカッピング、1次リドロ、2次リドロと行われ、浅絞りで成形したカッピングをストレッチドローストレッチにより加工して順次薄肉化し缶径を小さくする。ストレッチドローストレッチ工程ではダイラジラスでの変形過程で強

制的に引張り曲げ、曲げ戻し変形を行って側壁部の板厚を減少させるので、均一薄肉化を行うためには鋼板強度向上、局部伸びと異方性の低減が要求される⁴⁾。

このようにフィルムラミネートしたTFSを使用する薄肉化深絞り缶製造工程は、TFSのすぐれた塗料密着性、ポリエステルラミネート鋼板の良好な耐食性、味・香り保存性を生かしたものである。缶成形工程ではプレコート材が湿式処理なしのドライプロセスで成形されポストコートなしで飲料缶となるため、従来のDI缶製造工程では必要だった潤滑剤の洗浄、排水処理、缶内面への塗装などの諸工程が不要となることからエネルギー、水の節約やCO₂排出削減に有効で省資源や地球環境保全に適した方法とされる⁵⁾。

尚、ポリエチレン・テレフタレート (PET) 樹脂をラミネートした材料のすぐれた味・香り保存性と省エネルギー・環境保全の観点からの利点は3ピース缶でも評価され、PETフィルムをラミネートしたLTSを用いた溶接缶も世に出ている。

4 おわりに

量的な拡大と質的な進化をとげた各種表面処理鋼板の特色を解説した。薄鋼板に占める割合が50%に達した今、表面処理鋼板は鉄鋼製品で最も身近にあってしかも省資源、省力、省コスト、環境保全、多様化という時代の要請に最も直接的に応え得る品種だと考えられる。本稿がその理解の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 羽田隆司：ふえらむ, 1 (1996), p.543
- 2) 林忠夫：金属表面技術, 31 (1980), p.635
- 3) T.Ichida：Galvatech'95 Conf.Proc. (1995), p.359
- 4) 今津勝宏, 佐藤信行：金属, 65 (1995), p.393
- 5) 清水信義：鉄と鋼, 81 (1995), p.162

(1996年9月6日受付)

次号目次案内

ふえらむ Vol.1 (1996) No.12掲載記事

宇宙に挑む IRON & STEEL

話題のプロジェクト

高度道路交通システム

鉄の絶景—岩手編

名誉会員からのメッセージ

共同研究について思うこと

53年ぶりの老受験生

池島俊雄 (住友シチックス (株) 社友)

大谷正康 (東北大学名誉教授)

展望

活力ある中小企業に向かって

最近の製品開発における材料開発者の仕事

遠藤正利 (通商産業省)

丸山正明 (日経BP社NBP企画)

入門講座—専門用語—鉄鋼材料編2

拡散変態

榎本正人 (茨城大学)

鉄の歴史

たたら製鉄法の技術史的・冶金学的考察

館充 (東京大学名誉教授)

解説

自動車用冷延鋼板向け鋼種の変遷

—薄鋼板製造技術と車体製造技術の共鳴の歴史

荒木健治 (NKK)

*掲載記事及び題目は変更になる場合があります。

本会情報一覧

記事内容	掲載号
理事選挙結果報告	本号 876頁
会費等納入についてお願い	本号 876頁
専門分野別部会 (分析関連分野) 新設のお知らせ	本号 876頁
第133回春季講演大会 一般講演募集案内	本号 877頁
第133回春季講演大会 予告セッションへの講演申込のお誘い	本号 879頁
講演大会参加方法のご案内	本号 879頁
第133回春季講演大会 討論会講演募集案内	本号 880頁
第133回春季講演大会 学生ポスターセッションでの発表のお誘い	本号 881頁
鉄鋼技術用語辞書Ver.2.0発売のお知らせ	本号 882頁
シンポジウム「自動車軽量化の鍵を握るチューブフォーミング技術」開催案内	本号 882頁
創形創質工学会メゾスコピックアプローチフォーラムシンポジウム開催案内	本号 883頁
シンポジウム「遅れ破壊解明の新展開 遅れ破壊は解決が可能か？」開催案内	本号 883頁
平成9年度俵・澤村論文賞候補論文推薦に関するお知らせ	本号 884頁
第12回理工学系学生のための研究所・製鉄所見学会および学生セミナーのお知らせ	本号 885頁
第17期日本学術会議会員の本会選定候補者推薦のお願い	10号 794頁
ISIJ International 特集号「Fatigue, Cyclic Deformation and Microstructure」原稿募集のご案内	10号 794頁
シンポジウム「CALS/ECの現状と将来—CALSの動向と鉄鋼業への応用」開催案内	10号 795頁
シンポジウム「継目無し鋼管の圧延における工具と潤滑」開催案内	10号 796頁
高温プロセス部会モデリング研究グループのWWWホームページ開設のお知らせ	9号 721頁
数理モデリングフォーラム「数理モデリング汎用ソフト最前線」開設案内	9号 723頁
「鉄と鋼」「ISIJ International」投稿規程・執筆要領	6号 442頁
入会案内	1号 73頁

人それぞれと思うが、「やっぱ」「やっぱし」「とか」という言葉や「ら抜き」の言葉は、聞いていて耳心地がよくない。

最近では、誤った言い回しや語句を自動的に修正する機能を持つパソコンが出現したらしい。確かに便利だ。しかしながら、自発的に正しい言葉遣いを意識しようとする心がけが薄れ、怪しい話し言葉を氾濫させてしまうことにならないか心配である。そのうちパソコンに聞かないと、話し言葉の正誤を判断できない時代がくるかもしれない。そして人は話すだけ、パソコンはそれを聞いて正しい言葉を駆使した書き物を作るという機能に特化されるようになり、最後には……はい、確かに老婆心。このへんでやめておく。

学会報は、言葉で情報を提供するメディアである。そうである以上、正しくわかりやす

い言葉や言い方で、読者に記事を提供する必要がある。正しい言葉は、限られたスペースの中で、必要な情報を伝えることのできる最強ツールだ。それだけに侮れない。使い方によっては、読む人と情報提供元に信頼関係をつくり、まずい場合は誤解を生むことになる。

会員と会員の、会員と協会事務局の絆を強くするためには、会報の造り手が、正しい言葉で情報を提供するように心がける必要がある。「読者の立場に立つて」を「心がけ」ながら、わかりやすい言葉で記事を作成することは、現在のパソコンには難しいはずだ。会報の造り手としては、「パソコンにはできやしないぞ」という若干のプライドを心に、会員にとって必要、かつわかりやすい記事造りに励んでいるつもりだ。これが結構難しいのである。

(SN)

会報編集委員会（五十音順）

委員長 阿部 光延（新日本製鐵（株））

副委員長 雀部 実（千葉工業大学）

委員 石井 邦宜（北海道大学）	石井 満男（新日本製鐵（株））	梅本 実（豊橋技術科学大学）
川田 豊（（株）神戸製鋼所）	北村 高士（（株）ニューマーケット）	小林 正人（（社）日本鉄鋼連盟）
近藤 隆明（NKK）	佐藤 駿（住友金属工業（株））	手塚 誠（（社）日本鉄鋼協会）
友田 陽（茨城大学）	中村小夜子（（社）日本鉄鋼協会）	久松 定興（いすゞ自動車（株））
古田 修（愛知製鋼（株））	三宅 苞（川崎製鉄（株））	柳 謙一（三菱重工業（株））
山口 周（名古屋工業大学）		

連絡先

本部事務局 〒100 東京都千代田区大手町1-9-4 経団連会館3階
 TEL：総合企画事務局：03-3279-6021（代）
 学会部門事務局：03-3279-6022（代）
 生産技術部門事務局：03-3279-6023（代）
 FAX：03-3245-1355（共通）

ふえらむ（日本鉄鋼協会会報） 定価 2,000円（消費税本会負担）

Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan Price: ¥2,000（Free of seamail charge）

1996年5月10日 第3種郵便物認可 1996年11月1日印刷納本・発行（毎月1回1日発行）

編集兼発行人 東京都千代田区大手町1-9-4 経団連会館内 島田 仁
 印刷人/印刷所 東京都新宿区三栄町20-3（新光オフィスーム）（株）ニューマーケット
 発行所 社団法人日本鉄鋼協会 〒100 東京都千代田区大手町1-9-4 経団連会館3階
 TEL：総合企画事務局：03-3279-6021（代）
 学会部門事務局：03-3279-6022（代）
 生産技術部門事務局：03-3279-6023（代）
 FAX：03-3245-1355（共通）
 郵便振替 口座東京00170-4-193 番（会員の購読料は会費に含む）

© COPYRIGHT 1996 社団法人日本鉄鋼協会

複写される方に

本誌に掲載された著作物を複写する場合は、本会が複写権を委託している次の団体に許諾を受けて下さい。

学協会著作権協議会

〒107 東京都港区赤坂9-6-41 社団法人 日本工学会内 TEL 03-3475-4621 FAX 03-3403-1738

また、本会は上記団体を通じて米国Copyright Clearance Center, Inc.と、また本会独自に米国Institute for Scientific Informationと複写権に関する協定を結び、双方に本誌を登録しています。従って、米国において本誌を複写される場合は、次のいずれかの機関の指示に従って下さい。

Copyright Clearance Center, Inc.

222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA TEL 001-1-508-750-8400 FAX 001-1-508-750-4744

Institute for Scientific Information

3501 Market Street Philadelphia, PA 19104 USA TEL 001-1-215-386-0100 FAX 001-1-215-386-6362

行事等予定

太字は本会主催の行事

開催期日	行事(開催地)	締切	掲載号及び頁
1996年			
11月 8日	東海支部 材料プロセッシング談話会 (名古屋)		本号 891頁
8日	軽金属学会法人化記念フォーラム「21世紀における軽金属材料」(東京)		本号 891頁
9,10日	シンポジウム「生きている鉄—歴史が生み出し育てる鉄」(島根)		本号 891頁
12,13日	セミナー「ネットワーク時代のシステムと制御」(東京・大阪)		10号 804頁
13日	シンポジウム「CALS/ECの現状と将来—CALSの動向と鉄鋼業への応用」(東京)	1996/10/31	10号 795頁
13日	日本材料学会東海支部 見学会・講演会「最近の鉄鋼材料の動向」(東海)	1996/10/28	10号 805頁
13～15日	第4回鉄鋼工学アドバンスセミナー (神戸)	1996/9/2	7号 564頁
14,15日	東北大学素材工学研究所研究懇談会 (仙台)		本号 891頁
15日	シンポジウム「継目無し鋼管の圧延における工具と潤滑」(半田)		10号 796頁
18～22日	96実習マイクロマシニングとマイクロセンサ基礎講座 (大阪)	1996/11/5	本号 891頁
19日	材料シンポジウム「光情報・エレクトロニクスと高分子材料」(大阪)		本号 892頁
20日	第48回見学会「ビヨンス(株)：自動車部品製造とメタルコート」(静岡)		10号 805頁
21日	第4回メゾ材料シンポジウム「メゾ材料とSPM」(京都)		本号 892頁
21,22日	材料科学基礎講座「材料の高純度化のための微量元素の分析と解析」(東京)	1996/11/9	10号 805頁
21,22日	第2回初心者のための分子動力学講習会 (京都)	1996/11/11	10号 805頁
22日	北陸支部 平成8年度総会・連合講演会 (石川)	1996/9/30	9号 734頁
22日	日本金属学会分科会シンポジウム「微細結晶組織構造材料の創製」(東京)		10号 805頁
22日	東北支部 岩手地区講演会 (盛岡)		本号 891頁
26日	創形創質工学会 数理モデリングフォーラム「数理モデリング汎用ソフト最前線」(千葉)	1996/11/19	9号 723頁
26日	東北大学素材工学研究所ベースメタル研究ステーションセミナー (仙台)		本号 892頁
26,27日	赤外分光法講習会・赤外分光計関連機器展示会 (大阪)	1996/10/31	10号 805頁
27日	東海支部 見学会「川崎重工業(株) 岐阜工場」(岐阜)	1996/10/18	10号 803頁
27～29日	第32回熱測定討論会 (つくば)		本号 892頁
27～30日	日本非破壊検査協会 第13回国際AEシンポジウム (奈良)		本号 892頁
28,29日	セミナー「日本経済を支えるヒット商品・話題製品」(大阪)		本号 892頁
28,29日	超高温材料国際シンポジウム、市民フォーラム (多治見)		本号 892頁
28,29日	日本金属学会セミナー「金属間化合物の基礎と応用」(東京)		本号 892頁
28,29日	HPI技術セミナー「石油タンクの防食技術と信頼性」(東京)		本号 892頁
29日	東海支部 第6回学生による材料フォーラム (豊橋)		10号 803頁
12月 2,3日	第4回新粉末冶金入門講座 (東京)	1996/11/25	本号 892頁
4日	シンポジウム「自動車軽量化の鍵を握るチューブフォーミング技術」(川崎)	1996/11/20	本号 882頁
5,6日	第220回講演会「我が国の産業を支える強度設計・信頼性設計の実際」(大阪)		本号 892頁
5,6日	第19回材料講習会「各種材料データベースとCAEへの実践的応用」(滋賀)	1996/11/20	本号 893頁
6日	創形創質工学会メゾスコピックアプローチ研究フォーラムシンポジウム(東京)		本号 883頁
6日	東北支部 秋田地区講演会 (秋田)		本号 891頁
6日	第33回X線材料強度に関する討論会 (大阪)		本号 893頁
10,11日	東海支部 平成8年度支部講習会 (名古屋)		本号 891頁
11,12日	大学と科学公開シンポジウム「高温超伝導とフラレンの科学」(東京)		本号 893頁
14,15日	たたらサミット「講演会・たたら操業実習など」(東京)		10号 805頁
1997年			
1月 16,17日	画像技術の表面探傷への応用シンポジウム (東京)	1996/10/31	本号 893頁
20～24日	7th International Symposium on Physical Simulation (つくば)	1996/4/1	8号 651頁
27,28日	シンポジウム「遅れ破壊解明の新展開 遅れ破壊は解決が可能か？」		本号 883頁
30,31日	第4回超音波による非破壊評価シンポジウム (東京)	1996/11/18	本号 893頁
2月 6,7日	第2回ASPシンポジウム (兵庫)		本号 893頁
3月 11～12日	学生セミナー「鉄鋼の最先端技術」(鹿嶋)	1997/1/20	本号 886頁
11～13日	第12回理工学系学生のための研究所・製鉄所見学会 (全国15会場)	1997/1/20	本号 885頁
18,19日	ダイアー記念シンポジウム (東京)		10号 805頁
27～29日	第133回春季講演大会 (東京)	1997/1/9	本号 877頁
4月 22～24日	第31回空気調和・冷凍連合講演会 (東京)	1997/1/10	10号 805頁
5月 15～17日	非破壊検査協会春季大会・非破壊検査総合展 (東京)		本号 893頁
8月 25～29日	第16回高圧力科学と技術に関する国際会議 (京都)		10号 805頁
10月 26～31日	第8回核融合炉材料国際会議 (仙台)	1997/2/28	本号 893頁

ふえらむ Vol.1 No.11 広告目次

表2 日本センテミア(株) 圧延機	前3 丸本工業(株) 試料準備機器	後1 本誌広告目次
前1 (株)マツポー	4 日新技研(株) 各種ラボラトリ装置	(株)協会通信社 広告案内
高精度レーザー測定器	5 (株)テクノヨコハマ 炉外精錬装置	2 富士電波工機(株) 各種試験機
2 住友金属テクノロジー(株)	6 HyComp Inc. 特殊樹脂軸受	表3 日本ミンコ(株) サンプル・サンブラ
試験分析サービス		表4 日本アナリスト(株) 各種分析装置

本誌広告取扱 **株式会社 協会通信社** 〒104 東京都中央区銀座7丁目3番13号
TEL 03(3571)8291・FAX 03(3574)1467

*Please allow us to advertise
your excellent products and technology.*

ふえらむ

ferrum

Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan

Monthly.

Circulation: 11,000 Copies. Written in Japanese.

鉄と鋼

TETSU-TO-HAGANE

Monthly.

Circulation: 3,000 Copies. Written in Japanese.

ISIJ International

ISIJ International

Monthly.

Circulation: 5,500 Copies. Written in English.

日本鉄鋼協会講演論文集

材料とプロセス

Report of the ISIJ Meeting

Current Advances in Materials and Processes

Spring: No. 1, 2, 3. Autumn: No. 4, 5, 6.

Circulation: 3,000 Copies each. Written in Japanese.

*For more Information,
Write or Facsimile.*

**ADVERTISING AGENCY for
The Iron and Steel Institute of Japan
KYOKAITSUSHINSHA CO., LTD.**

**3-13, GINZA 7 CHOME CHUO-KU,
TOKYO 104 JAPAN
Tel. 03-3571-8291・Fax. 03-3574-1467**

INDUCTION HEATING & CONTROL

富士電波工機の試験機シリーズ!!

コンピュータシステムによるデータ処理

☆ **formastor-F** 全自動変態記録測定装置

CCT. TTTの急速自動測定

各種熱処理条件をシミュレートして変態測定

☆ **ThermoFINE** 高精度全自動熱サイクル再現装置

試片をマガジンにセットするだけで無人運転ができる

高周波加熱と通電加熱の併用で急速加熱ができる

自動化により再現精度が向上

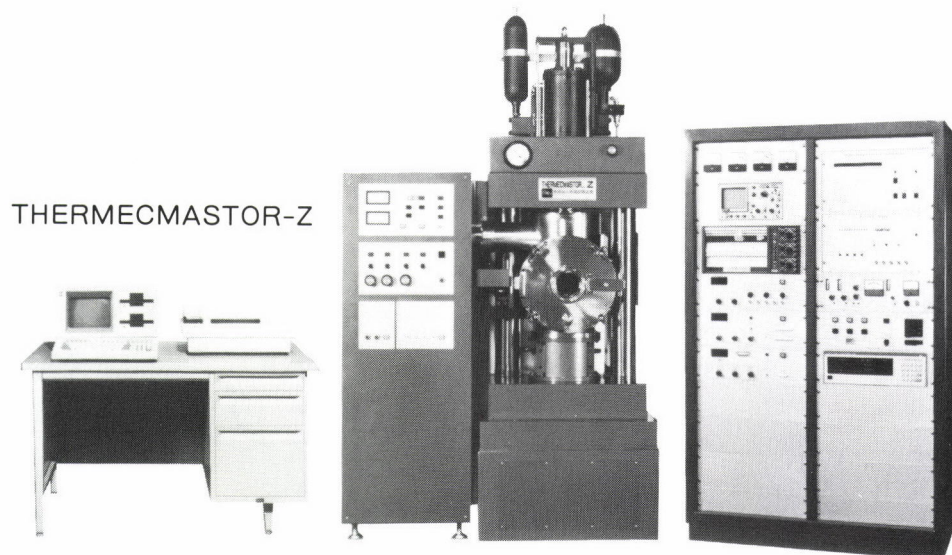
☆ **THERMECMASTOR Z** 熱間加工再現試験装置

熱間加工試験研究の決定版!

熱間における加工条件を正確に再現

変形抵抗・組織変化及び熱間変形時の延性を的確に測定

加工後の変態測定が可能



富士電波工機株式会社

本社・工場 埼玉県鶴ヶ島市富士見 6-2-22
(〒350-02) ☎(0492)86-3211 FAX (0492)86-5581
大阪営業所 ☎(06)539-7501 名古屋営業所 ☎(052)763-7511

Minco ミンコ・熱電対とサンプラー

品質向上のパイオニア

■ ミンコサンプラー (製鋼 製鉄 試料採取用)



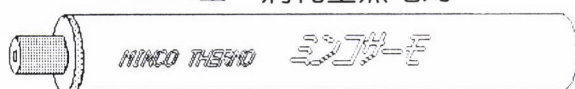
ミンコサンプラーの3つの大きな特徴 信頼性、作業性、安全性。

炉外精錬装置 脱ガス装置 電気炉 レードル タンディッシュ CCモールド
高炉出鉄樋 トピードカー 溶銑予備処理などあらゆる場所から採取できます

■ ミンコサーモ 消耗型熱電対

for IRONS, STEELS, FERROUS ALLOY

PT301型 消耗型熱電対



TYPE R(13%) IPTS 1968
白金・白金ロジウム

■ 標準試料

世界各国各社の製品を取り扱っております。
化学分析用、発光分光分析用、蛍光X線分析用、英国BAS、米国NBS、
BRAMMER、ALPHA、MINCO、カナダALCAN、ドイツBAM、
フランスIRSID、スウェーデンSKF、他 ご用命下さい。

日本ミンコ株式会社

本社 東京都新宿区西新宿6丁目6番3号
新宿国際ビル新館4階
TEL03(3342)8728 〒160

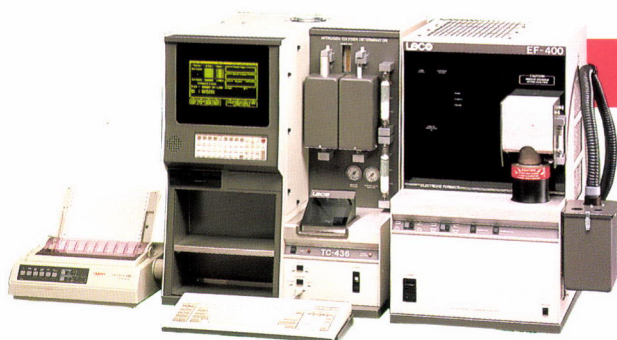
お問い合わせは

営業本部 埼玉県三郷市谷中388番地1
三郷工場 TEL.0489(52)8701~4 〒341
FAX.0489(52)8705

MINCO U.S.A. (WISCONSIN)
MINCO GERMANY (DÜSSELDORF)
MINCO AUSTRALIA (WOLLONGONG)



金属・鉱石・無機物・セラミック中 C・S・O・N・H 分析装置各種



TC-436

酸素窒素同時分析装置

〔鉄鋼，非鉄金属，電子材料，炭素繊維等
各種セラミックス (Si_3N_4 , AlN, BN, SiC, TiC)
 SiO_2 , $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 等〕

感 度：0.1ppm 分析時間：標準40秒
分析範囲：(1g試料) (50mg試料)
酸素：0~0.1% 酸素：0~20%
窒素：0~0.5% 窒素：0~45%

電子天秤：プリンター内蔵
オプション：昇温抽出プログラム

姉妹機

TC-136 O-N分析 TN-414 N分析
RO-416 O分析 TN-114 N分析

CS-444

炭素硫黄同時分析装置

(鉄鋼，非鉄金属，特殊合金，鉱石等)

感 度：0.1ppm 分析時間：標準30秒
分析範囲：(1g試料) 炭素：0~6.0%
硫黄：0~0.35%

電子天秤，プリンター内蔵
オプション：オートクリーニング
オートローダー，ルツボ空焼器

姉妹機

CS-244 C・S分析 EC-12 C分析
IR-412 C・O分析 IR-432 S分析
WR-112 C分析 IR-232 S分析



RH-404

水素分析装置

(鉄鋼，銅，チタン等)

感 度：0.01ppm 分析時間：通常80秒
分析範囲：0.3~250ppm (試料1gの場合)

姉妹機

RH-402 水素分析
DH-103 水素分析



常設展示中 分析方法その他
御相談承ります。



日本総代理店

LECO CORPORATION
U.S.A.

日本アナリット株式会社



ISO-9002
No. FM 24045

(BSI - British Standards Institute)

本 社 〒141 東京都品川区西五反田 3-9-23 ☎(03)3493-7281代 FAX(03)5496-7935
大阪支店 〒560 大阪府豊中市岡上の町 2-6-7 ☎(06) 849-7 4 6 6 FAX(06) 842-2260
九州営業所 〒804 北九州市戸畑区汐井町1-1(戸畑ステーションビル) ☎(093)884-0 3 0 9 FAX(093)873-1190