

# 固体材料の基礎的考察 (三)

鈴木 史 郎

## 5 巨視的考察

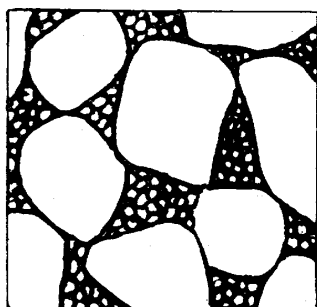
これまでは主として微視的な立場から金属，セラミックス，有機の各材料の物性につき述べた。ここでは巨視的な観点から，二種以上の異なる素材を組み合わせた複合材料 (composite materials) の特性について述べ，さらに材料の感覚的な性質，疲労の問題などについて記述する。巨視的 (macroscopic) とは，われわれの感覚で直接見分けることのできる対象，現象をいうのである。これに対し，物質を構成する原子や分子などの微小粒子に則した見方を微視的 (microscopic) という。

### ■ 5・1 集 合 材

巨視的な粗大粒子の集合によってできる固体材料を集合材 (agglomerate) という。われわれの周囲に見かける代表的な集合材の例としてコンクリートを挙げる。

コンクリート (concrete) は，セメントに砂利や砂を骨材 (aggregate) として加えたものである。骨材に加えられるセメントペースト (セメント+水) の量は，骨材間隙より少ないと巣を生じ，逆に多い場合には流動性を増し打ち込みやすいが，打ち込み後の浮き水や，粒子の沈降が大きい。コンクリートの最大強度を得るための最適配合は，粒子の充填率を最大にすることである。これには，図5・1のように大きな粒の間に砂などの小粒子を入れる。

図5-1  
コンクリート  
のマクロ組織



骨材は荷重，水分の浸透などに対する抵抗を与え，セメントペーストは骨材粒間の空隙を満

すと同時に骨材に凝結し，硬化コンクリートに水密性を与える。水密性とはコンクリートの吸水，透水に対する抵抗性で，これが大きいと凍結，溶解，融解などの作用を受けにくい。なお，配合時に混入する空気は強度低下の原因となるが，半面作業性 (workability) を増し，凍結，融解に対する抵抗を与える。

硬化したコンクリートの強度は，骨材の種類，粒度，配合比，材令，養生の条件などによって影響される。

コンクリートの場合に限らず集合材の使用に当つては，混合材料の性質，材料間の相互作用を検討の上，最適の配合条件，使用条件を決定しなければならない。

### ■ 5・2 積 層 材

材料の表面を有機物，セラミックス，金属などで被覆し，腐食防止，美感などの効果を与える表面処理については次章で述べることとし，ここでは積層材の特性を記述する。

積層材 (laminate) は，異種または同種の材料を重ね合わせたものである。したがって，合板 (plywood) も木材の薄板を接着剤で重ね合わせた積層材である (図5・2)。

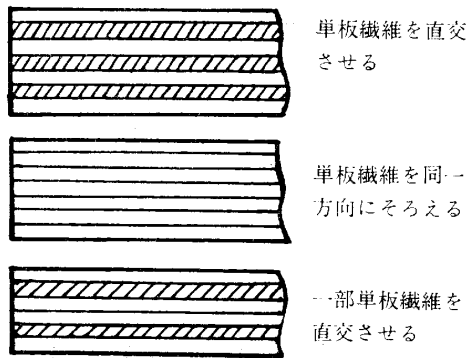


図5-2 合板の積層法

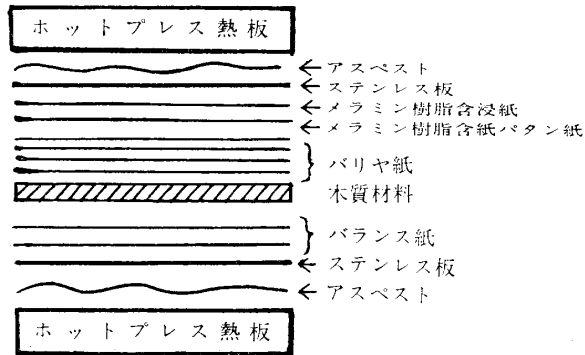


図5-3 メラミン化粧板の構造

(1) 積層板

プラスチック材料は構造材料としては対重量比剛性が劣り、価格も他材に比して安くはない。そこで、使用上支障ない限り薄くして強度、剛性を補う適当な板材で裏打ちを行う。このような積層板の例としてフェノール樹脂積層板、メラミン化粧板、ポリエステル化粧板などがある。これらの材料の強度は裏打ち材によってきまり、色彩、つや、耐水性、耐薬品性などは表装材によってきまる。

(2) サンドイッチパネル

サンドイッチパネルは面材と芯材（コア材）とから成る。面材は表装材となると同時に強度を負担し、芯材はその間にはさまれて表面板を支え、表面板の局部的坐屈を防止する。

面材としては強度特性のよい金属板、合板、プラスチック板などが使用され、芯材には多孔性発泡体、樹脂を含浸させて作った紙や布、コルクなどの軽量木材、金属ハニカムなどが用いられる。

ハニカム (honeycomb) は空隙部が大きい割にせん断力、圧縮耐力が大きく軽量であるため、高い剛性を必要とする場合に都合がよい。発泡材は遮断性（熱や音などの）があるので場合によってはハニカムと併用される。

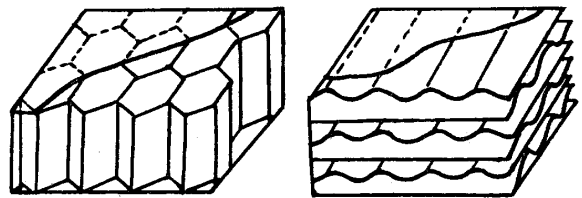


図5-4 ハニカム構造

(8) 積層フィルム

積層フィルムは2種以上の異なるフィルムを貼り合わせたもので、構成フィルムの長所を同時に与えることができる。たとえば、ポリエチレンとセロファンを貼り合わせると、ポリエチレンの欠点である印刷適性、透明度、ガス透気性がセロファンにより与えられ、ポリエチレンの耐湿性、強度と共に腰のある美しい包装フィルムが得られる。

積層フィルムにはこの例のほかプラスチック、金属、紙、布などの組み合わせによって多くの種類がある。

■ 5・3 接着剤

接着剤 (adhesive) は複合材をつくる場合の重要な補助材料である。接着剤の接着力については、固体表面に対するぬれ (wetting) が先ず問題となる。

(1) 接着機構

固体表面に液状接着剤の一滴をおくと、図

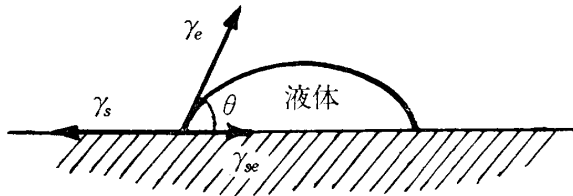


図5-5 固体表面の液滴

5・5のような平衡状態となる。

$\gamma_e$ 、 $\gamma_s$  は、それぞれ液体、固体の表面張力 (surface tension) ,  $\gamma_{se}$  は液体—固体間の界面張力 (interface tension) である。互いに接している液体、固体を引きはなすに要する単位面積あたりの仕事の量を  $W$  とすると

$$W = \gamma_s + \gamma_e - \gamma_{se} = \gamma_e (1 + \cos\theta)$$

$\theta$  は接触角 (contact angle) で、これが小さいほど  $W$  は大となり、接着剤は固体表面によくなじみ、ぬれるようになる。

また、

$$\gamma_s = \gamma_e \cdot \cos\theta + \gamma_{se}$$

であるから、 $\cos\theta = 1$  に相当する  $\gamma_e$  を  $\gamma_c$  とすると、次のような式が得られる。

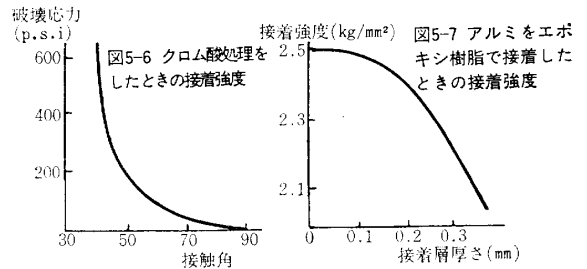
$$\gamma_c = \gamma_s - \gamma_{se}$$

接着剤と被接着材 (adherend) の組み合わせに於いて、極性接着剤と非極性表面の場合には、 $\gamma_e > \gamma_c$  でぬれが悪く、強い接着は期待できない。ぬれが悪い場合は界面に気泡ができやすく、応力集中も大となる。このような場合には非極性面を適当に処理すれば、ぬれをよくすることが可能である。たとえば、ポリエチレン表面のクロム酸処理、紫外線照射などがこの例である (図5・6)。

非極性接着剤と極性表面の組み合わせでは  $\gamma_e < \gamma_c$  で、液状接着剤は拡がる。しかし、極性面は親水性であるため、湿度のある環境では接着が妨げられる。

両者の極性が対応する場合には  $\gamma_{se} = 0$  と

り、好ましい接着が期待される。しかし、接着剤と被接着材の熱膨張係数に大差のある場合、または接着剤の固化に際して大きな密度の変化のある場合、接着剤層が厚い場合には接着剤層の内部にひずみが大となり、剥離の原因となる (図5・7)。



## (2) 接着強度

接着剤、被接着材の極性、非極性によってきまるぬれの条件の他に、被接着剤の表面状態も接着力に関係する。表面が平滑でなく、孔や亀裂、凸凹などがあると接着面積が増大するため、これに比例して接着力も強くなるであろうと予想される。しかし、接触角が大きい場合には、孔や亀裂に接着剤が入り難くなり却って接着力が低下するであろう (図5・8)。

そこで、接着に先立って適当な処理が必要となる。

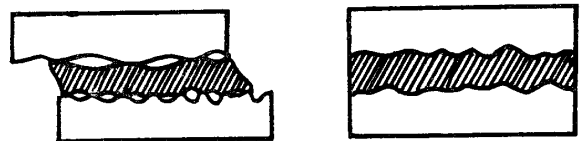


図5-8 被接着材の表面状態と接触角

ここで、接着力の原因を考えよう。これには吸着説と混合説が有力である。吸着説は、接着剤と被接着材間に生ずるファンデルワールス引力が原因となるもので、両者間の親和力により互いに引き合う訳である。混合説は、両者の極性が対応するときの接着力の説明で、互いに幾分か混合し合って接着が起こるのである。両者間に強い化学結合が生ずる場合には強い接着

力が期待されるが、このような場合の例は極めて少ない。

接着剤を使用して金属を構造材に利用する場合には、接着剤の強度以外に耐熱性、耐湿性、電気絶縁性などが要求される。このため、接着力が強く、その特性が温度などによりあまり変化しない熱硬化性プラスチックを主体としたものが選択される。

なお、同種の材料の接着には、接着剤の使用よりも溶接を利用した方が、すぐれた接着力を示す場合がある。

## ■ 5・4 強化材

製品を補強するために麻、木綿などの繊維が充填剤として加えられる場合がある。しかし、鉄線やガラス繊維を配合すると格段の強度を与えることができる。このような製品をとくに強化材 (reinforcement) と呼ぶ。

### (1) 鉄筋コンクリート

(reinforced concrete, ferroconcrete)

コンクリートは圧縮強度が大きいですが、引張強度は小さい。そこで、大きな引張強度をもつ鋼を利用し、圧縮部分の抵抗をコンクリートで、引張り部分の抵抗を鉄筋で受けるようにしたものが鉄筋コンクリートである。鉄とコンクリートの組み合わせは、同時に発錆の防止にもなる。

ピアノ線などの高強度の鋼を予め一定張力で引っ張り、これにコンクリートを打ち込んでやり、コンクリート硬化後に加えた張力を除いたものをPSコンクリート (Prestress concrete) という。荷重が加えられると、その応力がプレストレスによって打ち消されるので、普通の鉄筋コンクリートに比し鋼使用量が $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{5}$ 、コンクリート量約 $\frac{1}{2}$ ですみ、経済的である。

### (2) ガラス繊維強化プラスチック (fiber glass reinforced Plastics, FRP)

不飽和ポリエステル樹脂—ガラス繊維の組み合わせが代表例で、これはジュラルミンに匹敵する比引張強度をもつという。この強度はガラス繊維の性能によるところが大きい。

ガラスは固くて脆い材料であるが、細く引き伸ばしてやると、柔軟性、可撓性が与えられ、強度も他繊維の数倍、数十倍となる。したがって、従来より使用されている繊維に代って、大きな補強効果を得るためにガラス繊維が使用される (図5・9, 10)。

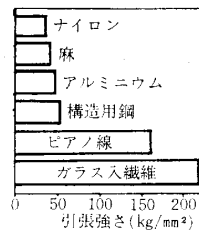


図5-9 各種材料の引張強さの比較

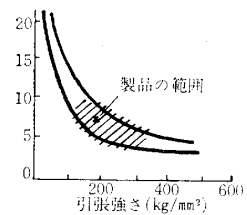


図5-10 ガラス繊維の直径と強度 (無アルカリガラス)

FRPの大きな特長は耐衝撃性が非常によいということである。これも、ガラス繊維が衝撃に対するエネルギー吸収量が多いことが原因となる。図5・11は数種の材料のエネルギー吸収量を示す。各直線の下に囲まれた面積がエネルギー吸収量である。

FRPの強度は、使用するガラス繊維の種類、重ね方、プラスチックの種類、処理条件などにより異なる (図5・12, 13)。一般にガラス量が多くなると強度も大きくなるので、普通50~75%の割合で加えられている。使用されるガラス繊維には無アルカリガラスが用いられるが、これはアルカリ分が含まれていると乾湿のくり返しにより強度が低下するためである。

ガラス繊維とポリエステルの結合は、ガラス

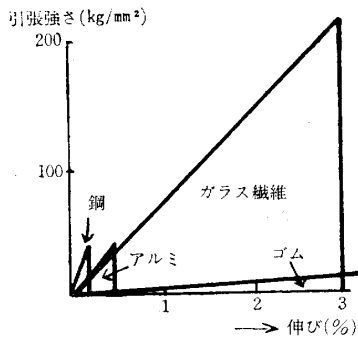


図5-11 エネルギー吸収量の比較

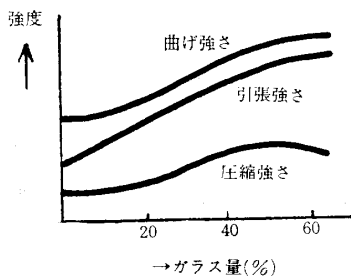


図5-13 ガラス量と強度

表面に湿気があると弱くなるので、あらかじめガラス表面とポリエステル間を化学結合にて架橋するような媒介物で処理しておく (図5-14)

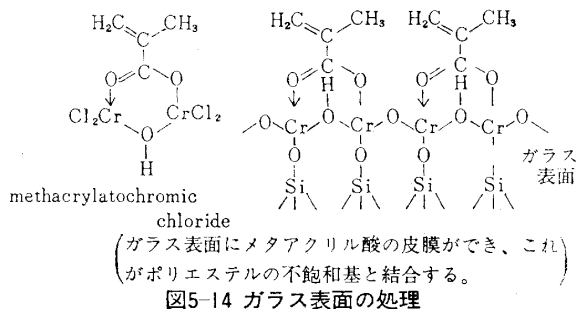


図5-14 ガラス表面の処理

### 5.5 多孔質材

軽石や木材、コルク、海綿などは天然の多孔質物質であり、軽量で吸蔵性、浮力性、断熱性、緩衝性などの特性をもつが、このような性質を人工的にセラミックスやプラスチックに与えることができる。

人工的に多孔質材をつくるには、①材料に適当な発泡剤を加えて加熱する、②反応生成ガス

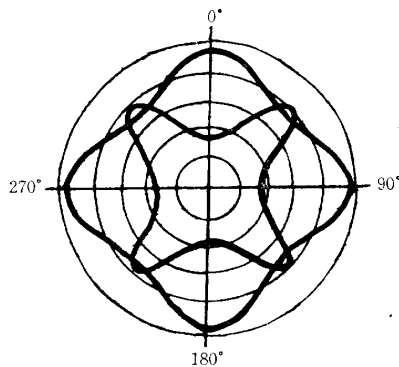


図5-12 ガラス繊維の方向性  
(ガラスマット—一般用硬質ポリエステル、平行重ね合わせ  
ガラス量40%  
表面処理せず)

を利用する、③加圧ガスを使用する、④機械的に攪拌するなどの方法がある。

#### (1) 多孔質材料の構造

多孔質材の構造は、連続気泡体 (cellular type) と独立気泡体 (non cellular type) とに分けられる (図5-15)。前者は空隙部が連結しているので吸音性、吸蔵性に優れており、後者は材質中に独立した気泡が散在するので断熱性、浮力性に優れている。また、両者とも見かけの比重が小さく、軽量で緩衝材にも利用される。

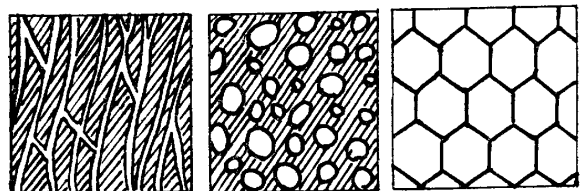


図5-15 多孔質材料の構造

図5・, 16, 17は発泡体のかさ比重, 熱伝導度の比較図である。

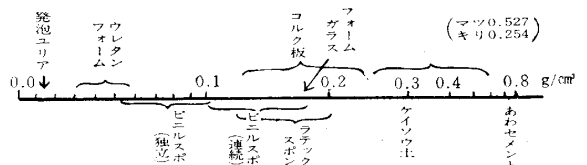


図5-16 かさ比重の比較

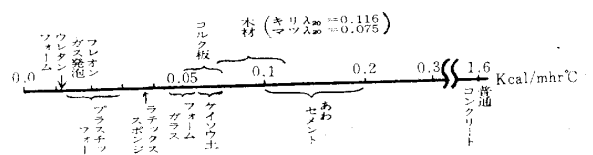


図5-17 熱伝導率の比較( $\lambda_0 \sim \lambda_{20}$ )

## (2) 断熱性

静止状態の空気の熱伝導度はきわめて小さいので、空気を気泡とすれば断熱性が与えられる。空気よりさらに小さい熱伝導率をもつフロンガスで発泡させると一層の断熱効果が得られる。

さて、このように空気などは熱伝導の抵抗となるが、固体材料は熱放射を妨害するはたらきがある。したがって、高密度では固体材料の熱伝導が大となり、低密度では気泡壁からの気体の透過が容易となって断熱性が低下する(図5・18)。また強度もかさ比重の二乗に大体比例するので、結局かさ比重0.03程度のものが利用される。

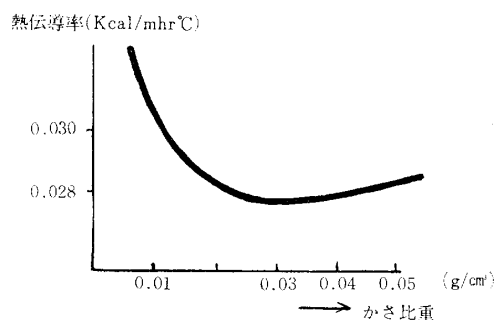


図5-18 かさ比重と熱伝導率の関係

各種の発泡体のうち、プラスチック発泡体は他材より優れた断熱作用をもち、耐老化性も一般に良好である。しかし、耐熱性が不良であるため保冷材料として主に使用される。

## ■ 5・6 触覚的要素

固体材料を一般生活材料として利用する場合には色彩、模様、形状などによる心理的、意匠的要素も重要となってくる。触覚、視覚を通じて受ける感覚は、使用環境なども関係してさまざまであるが、各材料にはわれわれの経験により、それぞれの一般概念がある。たとえば、金

属は不透明で重く、さびやすいもの、ガラスは硬く、脆く、透明であるという先入感がある。しかし、同一素材でもその表面状態を変化させることにより、受ける感覚が異なってくる。

手や肌に触れたとき受ける感覚に関係するものとして、比重、比熱、熱伝導率、硬さ、強度、表面あらさ、粘弾性などの物性が挙げられる。

### (1) 比重 (specific gravity)

比重は単位体積の質量、すなわち密度 (density) と4°Cの水の密度との比である。多孔性物質や粉体の場合には、空隙部を含めた単位体積をとり、かさ比重を用いる。

### (2) 比熱 (specific heat)

1gの物質を1°C上げるのに必要な熱量 (cal/g°C) である。比熱の小さいものは熱しやすくさめやすい。プラスチックの比熱は鋼の約3倍であるが、容積比熱 (cal/ml°C) についてみると1/3程度となり、同一熱量を加えると鋼の約2倍温度が上昇することになる。

### (3) 熱伝導率 (thermal conductivity)

両面に1°Cの温度差のあるとき、1cmを通して1秒間に伝わる熱量 (cal/cm/cmsec°C) である。(Kcal/m/mhr°C) であらわす場合もある。冬期、金属に触れると冷たく感じるのは、体温が熱伝導率の大きな金属に急速に伝わるからであり、織物などが暖かく感じられるのは、材料自体の熱伝導性のほかに、繊維間につくられた微細な空隙が関係する。

### (4) 硬さ (hardness)

硬度は引張強度に比例する場合が多い。定性的にはモース硬度 (Mohs hardness) により比較される。定量的には、鋼球の押し込みによりできる永久凹みの表面積や深さから求めたり (ブリネル硬さ Brinell hardness HB, ロ

ックウエル硬さ Rockwell hardness HR) , 引きかきによってできる溝の大きさより求めたり (ビヤーム硬さ Bierbaum scratch hardness Hb) , ハンマーの落下などによって求める (ショア硬さ Shore hardness HS) 。試験方法によって硬さの値が異なるので注意しなければならない。

硬さと摩耗は密接に関係するが、金属などでは硬いものほど摩耗に対する抵抗が大で、プラスチックなどは逆に硬いものほど脆く、摩耗量が大となる傾向がある。

#### (5) あらさ (roughness)

物体表面のあらさは触感に関係するばかりでなく、光を拡散させ面の美感、つやなどを左右して視覚的要素を多分に持っている。

あらさを表わすには図5-19のように、谷の深さと山の高さとの間隔  $t$  を用いる。

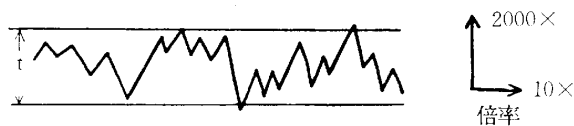


図5-19 あらさの表示

いかに研磨した平面でも、液体のような平滑な面は得られない。たとえばヤスリ仕上、バフ仕上、電解研磨の各面のあらさ  $t$  はそれぞれ  $<3S \sim <50S$  ,  $<0.2S \sim <12S$  ,  $<0.1S \sim <6S$  ( $S = \frac{1}{1000}mm$ ) 程度である。

### ■ 5・7 視覚的要素

視覚的要素としてつや、色、材質感、形、大きさなど考えられるが、ここではつやと色について概述する。

#### (1) つや (gloss)

光は電磁波の一種であり、 $400m\mu \sim 700m\mu$  の波長範囲の光を可視光線 (visible rays)

という。これらの波長範囲の色光をふくむ自然光 (白色光) が物体にあたると、物体表面より反射される部分、物体に吸収される部分、物体を透過する部分に分かれる。

物体表面からの反射光は、鏡面反射光と拡散反射光とに分かれるが、平滑な面では鏡面反射が強く光沢 (luster) を生じ、拡散反射の部分が多くなるにつれ光沢が減少する。

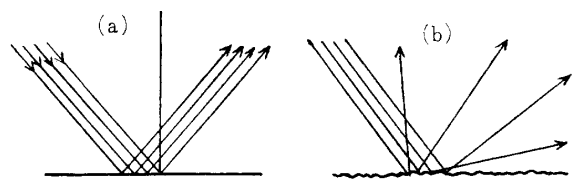


図5-20 光の反射

光沢は、光沢計により正反射した光束を測定し、入射光束に対する比であらわす。同一の光沢度でも暗色の表面は淡色表面より光沢を多く感ずるが、このような感覚的な光沢がつやである。

#### (2) 発色機構

物体に吸収された光のエネルギーは、物体内部の電子に移り、電子が励起される。透明物質の電子は安定で可視光線により励起されないが、着色物体は化学構造に比較的ゆるく結合した電子がふくまれているので容易に励起され、

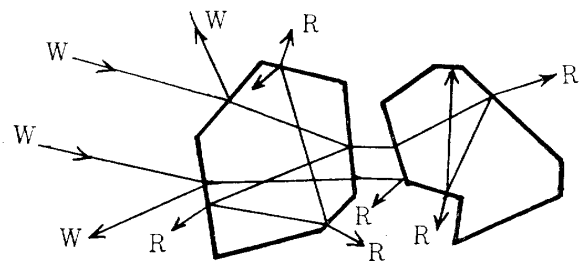


図5-21 顔料粒子の着色

ある特定の波長範囲の光が吸収される。この結果、ある色光を失った光が網膜を刺戟し、吸収光の余色の色を感じず（図5・21）。

金属は励起されやすい自由電子をもつので、光は吸収されて不透明となる。また、選択吸収の弱い固体は細粉すると、光は不規則な多数の表面により乱反射し白っぽく見える。これに対し、吸収がきわめて強い場合には、くり返しの反射を受ける間に大部分の光が吸収され黒っぽく見える。

色にはこのような物体色のほかにケイ光やリン光に伴う色、光の分散、干渉などの物理現象に伴う色がある。

### (3) 表 色

色には色相 (hue) , 明度 (value) , 彩度 (chroma) 三属性が考えられる。これらを感じ覚的等間隔に配置することにより色立体 (color solid) が得られる。これは中心軸に明度、周囲に色相、中心軸と円周上を結ぶ線上に彩度をとったもので、すべての色はこの三次元の空間座標で表わされる (図5・22) 。

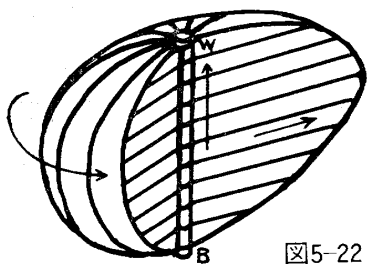


図5-22 色立体

色は感覚であり、物理的に測定することはできないが、色を感じさせる光は測定可能である。CIE (commission International de l'Eclairage) の表色は基本となる三種の色刺戟を仮定し、この混合割合によって色感覚を表わそうとしたものである。すなわち、三つの基本刺戟値X, Y, Zより

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z},$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z}, \quad x+y+z=1$$

(Yは明度刺戟と一致させた値をとる)

$$X = \int_V^R E R \bar{x} d\lambda, \quad Y = \int_V^R E R \bar{y} d\lambda,$$

$$Z = \int_V^R R \bar{z} d\lambda$$

とすればX, Y, Zまたはx, y, zによって色を表わすことができる。X, Y, Z, x, y, zなどの値は分光々度計などによって測定される。

明度Yを別に考え、x・yを直角座標で表わしたものが色度図 (chromaticity diagram) である (図5・23) 。色度図ではxとy, またはλd (主波長) とOP/OQ (純度) により色相と彩度が量的に表示される。O点はx=y=z=1/3を示し、無彩色 (白色点) である。スペクトルの色はすべてRGV上の点で示され、RV上ではスペクトルにない赤—紫系の色を呈する。

なお、物体色は照射する光によって異なるから、測色には標準光源を使用しなければならない。用いる光源によって色度図上のO点は移動する。

図5・24は色度図上に等感覚的な色範囲を示したものである。緑付近の色差が大で紫あたりの色差が小さく、CIEの非等色性がみられる。

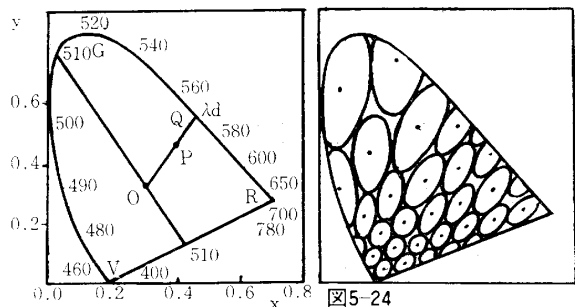


図5-23 色度図

図5-24 色度図上の等感覚範囲

## ■ 5・8 疲 勞

小さい応力がくり返し加えられ、その結果材



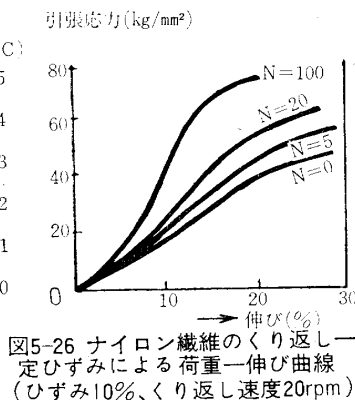
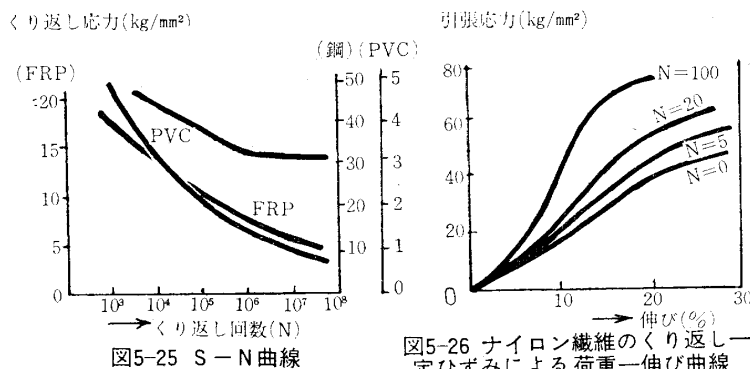
料が弱化し破壊に至る現象を疲労 (fatigue) という。小さい応力で生じた微細な亀裂に応力集中が起こり、この亀裂がくり返し応力により拡大されるのである。

材料の疲労特性を表わすのに S-N 曲線が用いられる (図5・25)。これは縦軸にくり返し応力の最大値、横軸にくり返し回数をとったものである。無限回数のくり返し応力に対しても破壊しない応力の最大値が疲れ限度 (fatigue limit) または耐久限度 (endurance limit) である。金属の場合、くり返し回数  $N$  が  $10^6 \sim 10^7$  程度で曲線が平行になる傾向があり、この部分の応力を疲れ限度とする。曲線が平行になら

ず、右下がりの場合には  $N=10^7$  におけるくり返し応力をとる。

疲労の進行状態は、応力-ひずみ曲線の比較によっても知ることができる (図5・26)。くり返し回数が増加するほど伸びは減少し、引張強さ、弾性係数、降伏値などが増大する。

疲労に関係する因子として、応力の種類、くり返し速度、温度、表面状態などが考えられる。とくに、表面は他の部分より多くの応力が加わるので、仕上面にひび、割れなどがある場合には著しく疲れ限度が低下する。したがって、材料の処理、設計の如何によって疲れ限度を20~40%高めることができる。



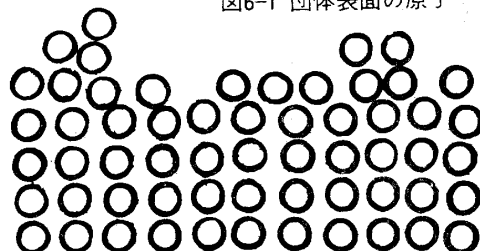
## 6 表面処理

固体材料を取り扱う場合には、固体表面の性質に起因する表面現象が重要な影響を与える。たとえば、金属や木材などはそのままの状態ではさびの発生、狂い、虫害、汚染などのさまざまな欠陥を生ずる。これらを防ぎ、商品価値を高めるために、その表面を安定な層で覆うのが表面処理 (surface treatment, finishing) である。この処理によって、単に内部の保護のみならず、積極的に素材に種々の特性を与えることができる。

### ■ 6・1 表面の性質

固体では原子や分子の位置がほぼ固定されていると考えられるので、内部に比して表面に存在する原子の結合力は飽和されていない。したがって、固体表面は接する気体分子やイオンを吸着 (adsorption) する性質がある。微視的

図6-1 団体表面の原子



に固体表面をみると、表面は平坦でなく、複雑な凹凸、裂け目などがある。このような部分は原子配列の乱れが著しく、不飽和度が特に高く、吸着力が強い。

(1) 気体分子の吸着

気体分子は絶えず熱運動しているの、吸着された気体分子が吸着力に打ち勝って固体表面から脱離する場合がある。単位時間に単位表面に捕えられる分子数と脱離する分子数が等しくなった平衡状態について考えると、吸着される気体量  $x$  は

$$x = \frac{a b P}{1 + b P} \quad (a, b \text{ は定数, } P \text{ は圧力})$$

となる。 $b, P$  が極めて小さい場合には  $x = a b P$  となり、 $b, P$  が大きい場合には  $x = a$  となる、図6・2はこの関係を示している。

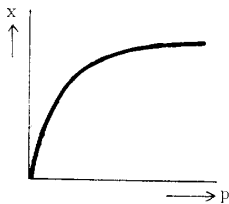


図6-2 吸着量と圧力の関係

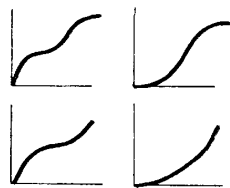


図6-3 多分子層の吸着

吸着される気体分子が一分子の厚さではなく、多分子層となって吸着される場合には、 $P$  と  $x$  の関係は図6・3のようにいろいろの型がある。いずれにせよ、吸着力は気体の圧力が増加すれば大となり、温度が高くなると小となる。また、液化しやすい気体ほど吸着されやすい。

(2) 液体と接する固体表面

固体と液体が接する場合もやはり固体表面は液体分子を吸着する性質をもつ。しかし、液体は表面張力により表面を収縮する傾向があるので、両者の傾向の大小によりぬれの条件がきまる。

固体が電解質水溶液と接する場合には、溶液中のイオンが吸着される。この場合、正負のイ

オンは等しく吸着されず、いずれかが選択的に吸着される。たとえば、陰イオンが吸着されたとすると、その周囲に陽イオンが静電的に引き寄せられ、電気二重層 (electric double layer) が形成される。金属の場合のように電荷が移動するときは、液へ移る金属イオンが液より金属へ移る金属イオンより多いと、金属表面は電子過剰となり、金属と接する液では金属イオンが過剰となる。したがって、この場合は金属表面は負に、これと接する液は正に帯電し電気二重層がつけられる。

このようにして形成される電気二重層により固体-液体間の種々の界面現象が説明される。

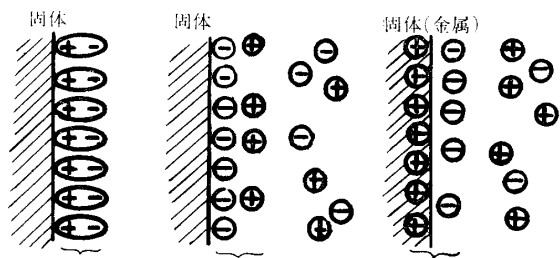


図6-4 電気的の二重層の生成

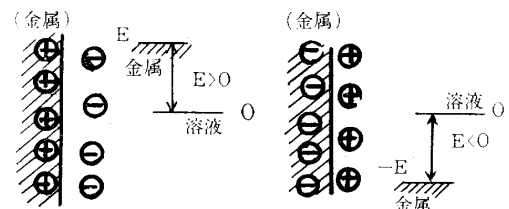


図6-5 電極電位

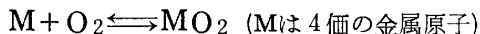
図6・5のように金属と、その金属イオンを含む水溶液の組み合わせで、溶液側の電位を基準としたときあらわれる電位差  $E$  を電極電位 (electrode potential) という。 $z$  価の金属イオン 1 モルの場合

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (R: \text{気体定数, } F: \text{ファラデー定数, } a: \text{イオン活量})$$

である。この式の  $E^0$  を標準電極電位とよび、 $E^0$  の順に金属を並べたものが電気化学列 (electro chemical series) である。

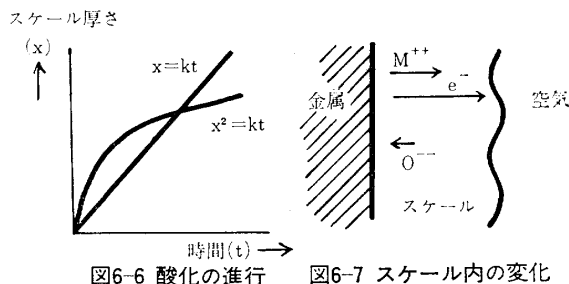
## ■ 6・2 金属の酸化

ほとんどの金属は酸素との結合，すなわち酸化反応 (oxidation) により，多かれ少なかれ表面に酸化物をつくる。酸化反応が起こるかどうかは酸化物の解離圧と大気中の酸素分圧によってきまる。すなわち，



の化学平衡における酸素圧 (一定温度では一定) より酸素の分圧が大であれば，平衡は右に移動して酸化反応が起こる。

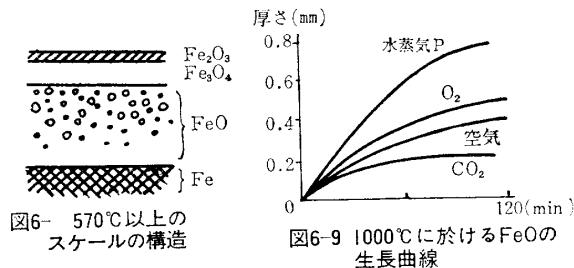
酸化反応により生成する酸化物が揮発性の場合には酸化，昇華のくり返しにより侵食されるが，不揮発性の場合には表面に酸化物の皮膜 (スケール, scale) をつくる。酸化物と金属の容積比が1より小さいときには多孔性スケールをつくるので酸化反応は絶えず進行するが，容積比が1より大きいとスケールが障害となり酸化の進行が抑制される (図6・6)



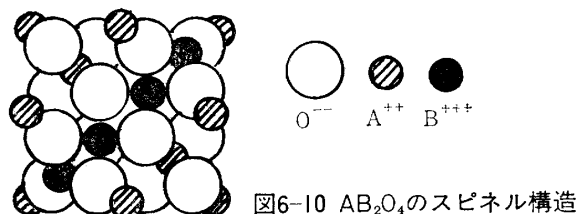
後者の場合のスケール内部では，図6・7のように電子を伴った金属イオン，酸素イオンの移動により酸化が徐々に進行するが，金属イオンの方が拡散しやすいので，スケール表面で吸着された酸素と結合し新しい酸化物をつくる。一方内部へ向った酸素イオンも酸化物を形成するが，酸化物の生長速度は外部より小さく，金属とスケール間に空隙を生じやすい。

鉄のスケールをみると，570°C以下では  $Fe_2O_3/Fe_3O_4/Fe$ ，570°C以上では  $Fe_2O_3/$

$Fe_3O_4/FeO/Fe$  という構造がみられ，内部層ほど多孔質である (図6・8)。スケールは高温ほど，水蒸気中ほど生じやすい (図6・9)。



アルミニウム，クロムなどのスケールは，イオンの拡散を妨害する性質が強く，いわゆる不働態 (passive state) の緻密な皮膜が作られる。そこで，耐熱，耐酸化性を要求する鋼ではこのような酸化物をつくりやすい元素が加えられる。合金の酸化は一様に進行せず，撰択酸化によって緻密なスピネル構造 (spinel structure) の酸化皮膜  $FeO \cdot M_2O_3$ ， $MO \cdot Fe_2O_3$  の保護スケールができるからである。このよう



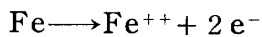
にして金属材料の耐食性は，金属表面皮膜の性質によって決まる。

## ■ 6・3 金属の腐食

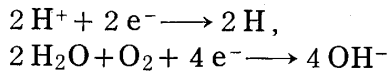
金属の状態は熱力学的に不安定であるので，金属はさびを生じ，絶えず製錬前の安定状態に戻ろうとする傾向がある。これが金属の腐食 (corrosion) であり，前節のような気体作用によるものを乾食 (dry corrosion) といい，水溶液による場合を湿食 (wet corrosion) という。いずれも金属の電子放出反応，すなわち酸化反応に他ならない。

金属の表面は、不純物の存在、熱的、機械的ひずみの不均一性、電解質液の濃度、液温の不均一性などにより電位が異なっている。そのため、電位（酸化電位）の高い部分は溶出してイオンとなり、低電位部では析出が起こる。すなわち、電子の放出反応と消費反応が異なる場所で起こる。

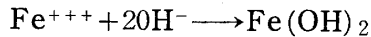
鉄を例にとれば（図6・11），電子放出，すなわち陽極反応は



であり、陰極反応（電子消費）は



である。つぎに、陰極反応によって生ずる $\text{OH}^{-}$ と陽極反応による $\text{Fe}^{++}$ と反応して水溶性の水酸化第一鉄をつくる。



この $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は溶存酸素と反応し、

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ となり、不溶性の赤さび $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が鉄表面とはなれて生成する。さびは高電位をもつので、電池の陰極としてはたつき、溶液中に腐食電流（corrosion current）が流れて腐食が進行する。

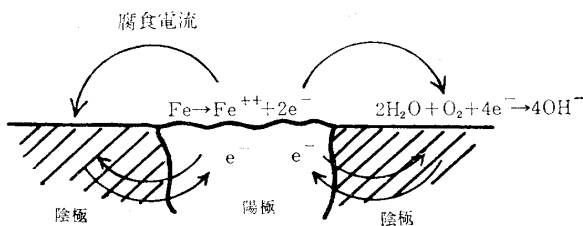


図6-11 鉄の腐食反応機構

水溶液中の水素イオン濃度が大きいとき、すなわち酸性溶液中では、陰極反応が活発となり水素ガスを発生するので陽極の腐食が促進される。しかし、酸濃度が増すと、腐食に必要な溶存酸素量が減少するので腐食速度が減少する（図6・12）。また、鉄は淡水より海水にさびや

すいが、これは塩素イオンが影響するものと考えられる（図6・13）。

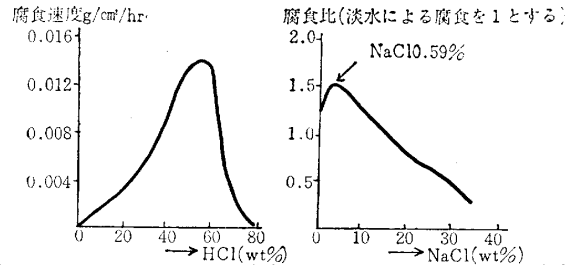


図6-12 鉄の酸化による腐食 図6-13 鉄の食塩水による腐食

以上は鉄の腐食機構であるが、他の金属についてもやはり腐食により酸化物、水酸化物などを生成する。腐食生成物が金属に密着した緻密な構造であれば、それ以上の腐食が防がれて耐食性を呈する。

#### ■ 6・4 防食とメッキ

防食（anticorrosion），すなわち腐食反応を防止する手段として次のような方法が考えられる。

- ① 局所的な表面電位差を小さくする。
- ② 外部より電流を流し、腐食電流を0とする。
- ③ 犠牲陽極（sacrificed anode）を用いる。
- ④ 腐食の原因となる $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ の少ない環境に保つ。
- ⑤ 安定な皮膜で金属表面を覆い、外界と絶縁させる。
- ⑥ 両極間に高抵抗を入れ、流れる電流を少なくする。

メッキ（plating）は、不安定な金属表面を耐食性のある金属、合金の層で包む方法⑤で、電気メッキ、化学メッキ、熔融メッキなどの方法がある。

- (1) 電気メッキ（electro plating）

メッキ層となる金属を陽極とし、電気分解を利用して水溶液中の金属イオンを陰極に還元析出させる方法である(図6・14)。水和した金属イオンが脱水され電極界面の二重層を通過し、極で電子を受けとり金属原子となる。この金属原子が、金属表面を拡散して結晶格子に組み込まれるのである。

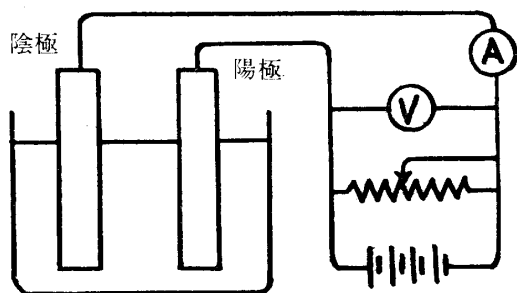


図6-14 電気メッキ

メッキ作業には皮膜の密着性、均一性が重要である。このため、脱脂 (degreasing)、酸洗い (pickling) などの前処理が行なわれ、メッキ作業中にはメッキ浴の組成、PH、液温、電流密度などの管理が必要となる。

メッキ層の金属としてニッケル、クロム、亜鉛が多く使用される。銀、金、カドミウム、スズなどの金属は装飾メッキ用に使われる。合金のメッキも可能である。銅メッキは変色、腐食性があるので最終メッキとして使用されない。

#### (2) 化学メッキ (chemical plating)

電気エネルギーを用いず、金属塩水溶液より置換、還元反応によって金属を素地金属表面に析出させる方法で、無電極メッキともいう。化学メッキではメッキ層の密着性が劣る場合が多く、メッキ浴中の金属イオンの変化も著しい。ニッケルメッキは付着性がすぐれているので工業的にも利用されている。

#### (3) 熔融メッキ (hot dipping)

熔融金属中に浸漬する方法で、素地金属とメ

ッキ層間に原子の移動拡散が起こり合金層がつくられる。この合金層は密着性を強めるが、脆い合金層がつくられる場合には、却って結合を弱めることになる。

熔融金属をブラストする方法を金属熔射 (metal spraying, metalikon) という。

#### (4) 真空蒸着 (vacuum plating)

金属またはその化合物を高真空中で加熱蒸発させ、その気体原子、分子を被メッキ面 (金属に限らない) に凝縮させる方法である。蒸発源としてアルミニウム、亜鉛、銀、金などが用いられる。メッキ層の厚さは最大  $1\mu$  程度である。

#### (5) 金属浸透 (metallic cementation)

粉末金属と共に加熱し、表面より内部へ附着金属を拡散させる方法である。鉄鋼に対してはアルミニウム、亜鉛、クロムなどが用いられる。

#### (6) 貼り合わせ法 (clad metals)

素地金属に他の金属を機械的に圧着させる方法である。

### ■ 6・5 化成処理

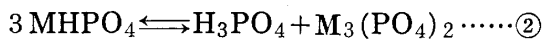
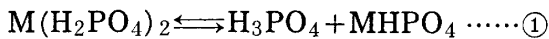
金属表面を無機非金属皮膜で包む方法として化成処理、ハウロウ、セラミック熔射などがある。ここでは、アルミニウムの陽極酸化を含めて化成処理 (chemical conversion treatment) について概述する。

#### (1) リン酸塩皮膜処理 (phosphate pickling)

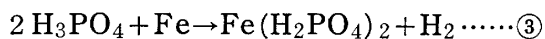
これは代表的な化成処理法である。可溶性リン酸塩水溶液中に前処理を終えた鉄鋼などの金属材料を浸漬し、化学反応により表面に不溶性のリン酸塩皮膜を生成させる方法で、各種の仕様がある。いずれも皮膜生成の機構はほぼ同じ

である。

処理液に第一リン酸塩  $M(H_2PO_4)_2$  がふくまれ、次の平衡が成立している。



鉄製品をこの液中に浸漬すると、



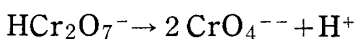
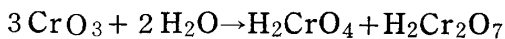
(陽極部で  $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$ , 陰極部で  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ) の反応が局部的に界面に起こり、リン酸が消費される。このため、①②の平衡が右に移動して不溶性の第二、第三リン酸塩が表面に沈着する。そして、この結晶の生長によって、金属表面は灰黒色のリン酸塩皮膜で覆われるのである。

リン酸塩皮膜は多孔性であり、長時間の防食効果はないが、処理後2%程度のクロム酸液で処理すると、ある程度耐食性が向上する。

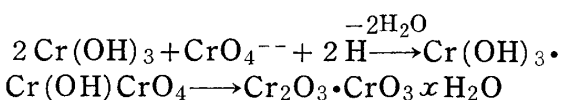
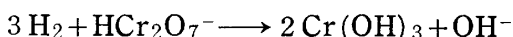
### (2) クロノメート処理(chromate pickling)

鉄、亜鉛、アルミニウムなどの金属表面に利用される方法で、リン酸塩皮膜同様最終的処理法とはならない。

処理液にはクロム酸、またはその塩類と添加剤(硫酸、またはその塩類など)が含まれる。主成分のクロム酸は水に溶けると



のようにクロム酸イオンが生成する。クロム酸イオンは金属表面に吸着されて、

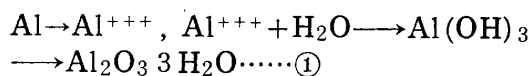


の反応で耐食性のクロム酸化物の皮膜を生成するという。

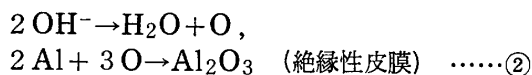
### (3) 陽極酸化(anodic oxidation)

適当な酸溶液を電解液とし、陽極のアルミニ

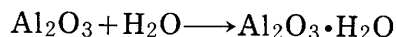
ウム表面に多孔性の酸化皮膜をつくる方法である。陽極では次のような反応が起こる。



(コロイド状沈澱で絶縁性はない)



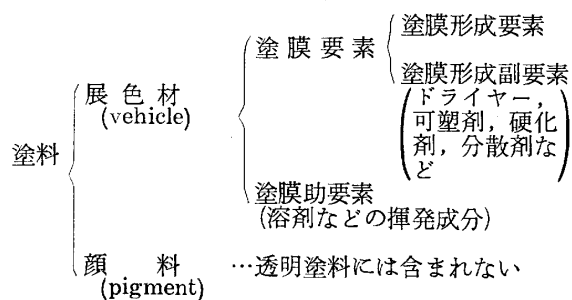
生成する酸化皮膜多孔性であるが、放置するか熱水で処理すると、微孔がふさがり耐食性が向上する。これは無水酸化アルミニウムが水和して膨張するためである。



化成処理法には以上のほかに各金属について種々の方法がある。これらの処理によって生成する皮膜は非金属であるため、硬く、脆く、熱膨率が素地金属に比し極めて小さいので、外力や熱によって亀裂を生じやすい。したがって、処理皮膜は適度に薄く、均一緻密なことが必要である。

## ■ 6・6 塗 料

普通の状態では流動性を示し、物体表面に塗り広げた後に連続的な強靱、弾力性のある密着被膜を形成するものを塗料(coating materials)という。塗料は物体表面の保護と美化を目的とした集合材料で、下記のように構成される。



展色材(ビヒクル)は、塗膜成分として残り、塗膜の性能を左右するもので油性系、繊維素系、合成樹脂系などに大別される。それぞ

れ、原料の選択、配合組成などにより多くの種類の塗料がつくられる。

塗装、すなわち塗料を物体面に塗り広げる方法として刷毛塗り、スプレー塗り、流し塗り、静電塗装などがある。近年注目されている電着塗装は塗料を水中に分散させ、その電気泳動現象を応用したものである（図6・15、16）。

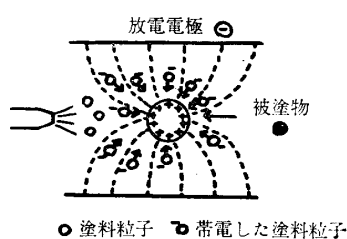


図6-15 静電塗装

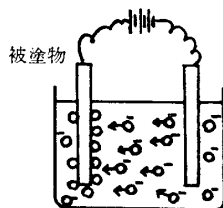


図6-16 電着塗装

塗料の乾燥はビヒクルの種類、組成などにより蒸発、酸化重合、縮重合、付加重合などで起こる。常温乾燥型の塗料では蒸発、酸化重合が、加熱乾燥型の塗料では縮重合が主体である。後者の場合には赤外線による焼付処理（baking）が必要である。塗膜に吸収された赤外線が熱に変換し、塗膜内部より乾燥が起こるのである。

一回塗りによって得られる塗膜は普通10～40 $\mu$ であるが、塗り重ねにより最終的には50～150 $\mu$ 程度となる。ポリエステルなどの無溶剤型塗料では1回塗りにより0.2～0.3mmの厚膜が得られる。

塗膜が十分にその目的を達成するには、先ず物体表面と密着していなければならない。このためには、メッキの場合と同様に前処理が大切である。また、塗料の付着性は被塗物、塗装条件などにより異なるので注意しなければならない。

## ■ 6・7 金属の塗装

### (1) 塗装工程

金属の塗装工程の大略を示すと次のようになる。

前処理—化成処理—下塗—中塗—上塗—透明塗装

（下塗）素地金属の平坦化、発錆防止を目的とし、付着性の強いものが選ばれる。化成処理をした面は水分の吸着性が強いので水洗、乾燥を終わったら速みやかに塗装しなければならない。

（中塗）上塗と下塗の密着性が強いものでなければならない。同時に下塗のさび止め効果を助け、上塗の隠ぺい力を補う。

（上塗）耐水性、耐候性がすぐれ、外的衝撃に強いものでなければならない。

良好な塗膜を得るには、各工程を同系統の塗料で塗装するのが望ましい。

さて、このようにして得られる塗膜は少なからず水分を透過する。したがって、金属表面まで到達した水分は発錆の原因となる。

### (2) さび止め顔料

発錆をとくに嫌う場合には、さび止め顔料を配合したさび止塗料の塗膜をつくる必要がある。さび止め顔料は金属の腐食を抑制する作用をもつ顔料で、大別すると可溶性顔料、塩基性顔料、金属粉顔料に分けられる。それぞれの防錆機構を概述すると、

（可溶性顔料）ジंकクロメートなどのクロム酸塩系の顔料で、塗膜に侵入した水分中にクロム酸イオンを溶出し、鉄面を不動態化する。この不動態化については諸説があるが、いずれにせよクロム酸塩は水に溶けなければならない、塗膜の耐水性が悪くなる。

（塩基性顔料）鉛丹、亜鉛華などの顔料で脂肪酸と反応して金属石鹸をつくる。このため、塗膜は緻密化し、親水性を減ずる。また、顔料自身の水抽出液は微アルカリ性を呈するので、溶

出する  $\text{Fe}^{++}$  を  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  として沈澱させ不動態化膜をつくる。

(金属粉顔料) 亜鉛粉末は金属石鹸もつくるが、イオンとして溶出するとき鉄面に電子を与えその電位を下げるはたらきをもつ。このため、鉄面との接触が必要で Zn95% というジンクリッチペイント (zinc rich paint) の形で使用される。

アルミニウム粉は扁平形で塗膜面に平行に配列し、水分の透過を防止する。また、紫外線の遮断効果も大で上塗用に用いられる。

さび止塗料にベンガラが併用される場合が多いが、ベンガラ自身は腐食抑制作用をもたない。これは紫外線の透過を防ぎ、塗膜の老化を防止するはたらきをもつ。

### (3) 塗膜の劣化

塗膜の耐候性には限度があり、経時的に塗膜の性能は劣化する (図6・17)。また、塗膜自身の遮断性も不完全なので金属、セラミックスの被覆にくらべると防錆効果が劣る。しかし、比較的簡単な手段で塗装でき、必要に応じて塗り

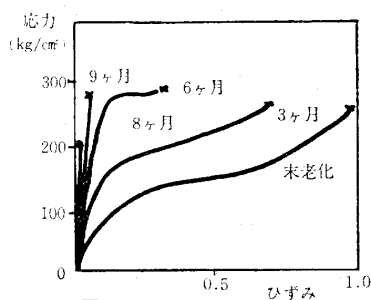


図6-17  
アミノ油変性短油型フタル酸樹脂  
塗膜の応力-ひずみ曲線  
(屋外変化)

替えができるという点で特長がある。

## ■ 6・8 非金属の塗装

非金属の塗装も被塗物の素地に塗膜が十分に付着形成するような適当な前処理が必要であ

る。

(木材) 木材は金属と異なり不均質な材料である。このため、温度や湿度の変化により異方性の膨張、収縮がくり返され、彎曲や割れを発生する。また、木材成分を栄養源とする木材腐朽菌により腐食しやすく、多孔性であるために汚れやすい。これらの欠陥は塗装によって防がれる。

木材塗装の前処理は物理的な問題が多く、目止め、乾燥が主体となる。目止めは導管による塗料の吸い込み防止を目的とした穴うめ作業である。油分の多い木材や節の部分ではガソリンなどで処理し、付着の妨げとなる油分の浸出を防がなければならない。また、透明塗装で着色効果をねらう場合には、あらかじめ漂白処理、着色処理を行なう。

(コンクリート) コンクリート、モルタルなどは水分やアルカリ塩を含むので、十分乾燥させてから表面の風化物、付着物などを除き、耐アルカリ性の塗料を塗る。油性系の塗料はアルカリ分によって鹸化が起こり、軟化粘着する。アルカリに弱い塗料では、ふくれやはがれが起こりやすい。

(プラスチック) プラスチックはそれ自身の性質、成型時の離型剤の移行によって塗膜の付着性が悪い場合が多い。前処理としては離型剤のガソリンによる拭き取り、付着性改善のための溶剤処理がある。ポリエチレンなどの不活性面の活性化処理法としては、酸化剤による処理や熱ガスなどによる物理的処理法がある。

## ■ 6・9 ホウロウ

ホウロウ (porcelain enamel, vitreous enamel) は金属酸化物とガラスの反応を利用したものである。ガラスと金属を密着させる場



合には、接着部の強い融着と、熱ひずみに対する抵抗性が考慮されねばならない。金属と熱膨張率が近似するように配合されたホウロウフリットを鋼板上にのせ、800～900°Cの爐中に入れると、次の①～③の変化が起こる。

- ① 空気がガラス粒子の間隙を通過し、鉄面に酸化鉄 (FeO) の層ができる。
- ② 600°C位になると、ガラス粒子が互いに融着し、鉄面に生じた酸化鉄は温度の上昇と共にガラスに溶解する。
- ③ 酸化鉄層が消失すると、空気中の酸素がガラス融液中を通過して鉄面に達し、ここで酸化鉄をつくる。この酸化鉄は直ちに融液に融ける。図6・18は以上の変化を示したものである。

さらに加熱を続けると、ガラスの粘度は低下して鉄面の微細な凹みにガラスが流れ込む。一方、ガラス層中の酸化鉄濃度が次第に増加し、ガラス表面近くで溶解度の小さな  $Fe_2O_3$  となって結晶するので適当な時間に爐から出さなければならない。図6・19は放冷後の状態を示している。

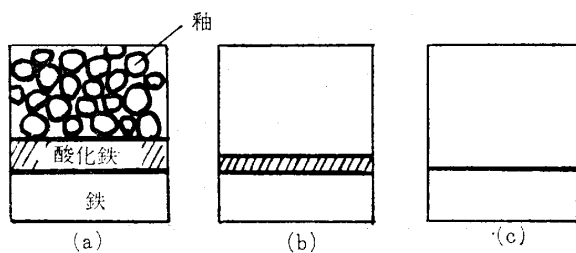


図6-18 焼成過程の境界の変化

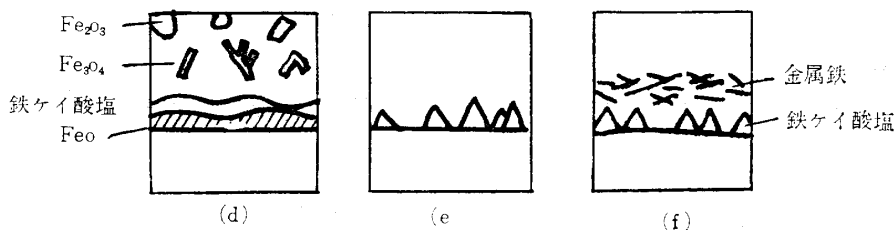


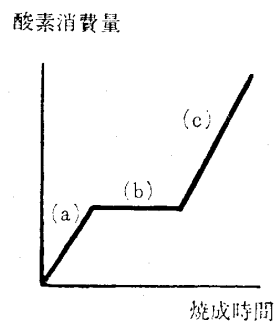
図6-19 放冷後の状態

ホウロウフリットには密着補助剤としてコバルト、ニッケルなどの酸化物が加えられるが、これらは溶解酸化鉄を還元し、絡み合った樹枝状結晶として金属鉄を析出させる④。焼成不足⑤、焼成過度⑥の場合には FeO の脆弱な構造があるので、亀裂、剥離などが起こりやすい。しかし④のように金属—ガラス間の組織変化が連続的になると密着性は増大する。

以上のような下釉 (ground coat) 処理の後に上釉を施す。上釉は下釉の青色を消すような乳濁度の高い、耐久性のある顔料が与えられる。処理温度は750～850°Cである。

ホウロウ製品は衝撃や変形などによりガラス質を剥離しやすい。また、アルカリ分の多いガラスを用いるので耐食性も劣る。そこで、とくに耐食性を目的としてアルカリ分の少ないケイ酸、アルカリ土類に富む上釉 (うわぐすり) を使用するのがガラスライニング (glass lining) である。ガラスライニングはホウロウより熱成温度が高くなるのは云うまでもない。

## ■ 6・10 陶磁器の施釉



素地土の熱成 (一次熱成) を終った陶磁器素地は多孔性で吸水、汚染しやすい。そこで、表面をガラスで覆うことにより、これらの欠陥が除かれる。同時に強度、美感が与えられる。表面に被覆す

るガラス質をうわぐすり（釉，glaze）というが、金属のホウロウと異なり、陶磁器のうわぐすりは陶磁器本体と膨張率を合わせてあり、高温で熔融するようアルミナ分を多く配合する。その化学組成は一般に、 $RO \cdot xR_2O_3 \cdot yRO_2$  ( $RO=1$ ， $x=0.1\sim 1.2$ ， $y=1\sim 12$ )である。

うわぐすりは、僅かの成分差によって熔融状態が著るしく変化するので、調合には注意を要する。調合されたうわぐすりは泥漿として施釉され、二次熱成によってガラス化（vitrification）と同時に素地に融着する。得られるガラス層はムライト、コランダムなどの微晶をふくみ、接触部から表面にかけ連続的に変化する不均質層である。

#### (1) 二次焼成

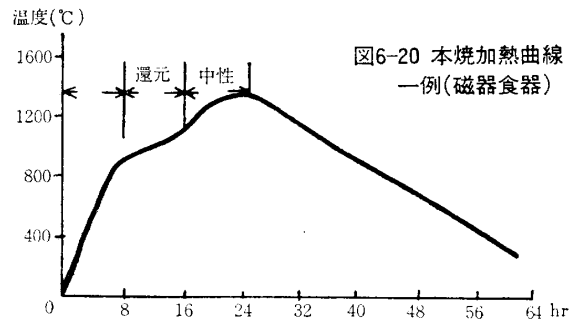
二次焼成には本焼と釉焼とがある。いずれもうわぐすりを溶かすのだが、本焼は磁器について行なわれる焼成である。磁器の一次焼成（素焼）は $790\sim 1,000^\circ\text{C}$ であるが、本焼はこれより高温（ $1,200\sim 1,500^\circ\text{C}$ ）で為されるため、うわぐすりはガラス化した素地と完全に融合する。一方、釉焼は主として陶器について行なわれる。フリット釉を施してから一次焼成（締焼， $1,080\sim 1,320^\circ\text{C}$ ）より低温（ $900\sim 1,200^\circ\text{C}$ ）で焼成される。低温焼成では色釉、絵付けなどで自由に彩飾できる特長がある。

一次焼成品が脆くて破壊しやすい場合（大型器物や肉厚品）には、生素地に直接施釉し、素焼と本焼を同時に行なうことがある。

#### (2) 還元焼成

二次焼成が還元焼成をふくむことはホウロウと異なる点である。還元焼成は供給空気量を不十分とした還元性の炎（reducing flame）を用いるもので、青磁やシンシャなどの色は還元炎では出ない。

図6・20は磁器本焼の加熱曲線の一例である。焼成初期は有機物や混入炭素の焼却を目的とし、酸化炎で焼成する。次に空気量を不十分にして還元焼成をし、続いて中性、又は微還元性炎で焼成する。



還元焼成の目的は、酸化された鉄分（第二鉄塩）の黄褐色汚色を還元によって第一鉄塩の青色に変え、白度を増加させるためである。

### ■ 6・11 樹脂加工

樹脂、すなわちプラスチックを用いて製品の性能改善の処理を行なうことを樹脂加工（resin finishing）という。樹脂加工の対象となるものは織物、紙などが普通で防シワ、防縮、防水などを目的とする場合が多い。

#### (1) 防シワ加工（creaseproof finish）

織物繊維に熱可塑性プラスチックモノマー、または熱硬化性プラスチック初期縮合物を浸透させ、熱処理によって樹脂化させる。この処理によって、セルロースの遊離水酸基と樹脂のオキシメチル基がエーテル結合で連結し、弾性が与えられる（図6・21）。

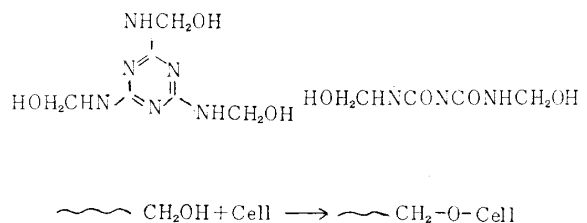


図6-21 樹脂加工剤の例とセルロースとの連絡

この弾性付与によって防シワ性が向上すると同時に、防縮性や耐水性なども与えられる。樹脂液濃度が増加すれば一般に防シワ性が大となるが、これに逆比例して耐摩耗性、引裂強度が低下する。

## (2) 防水加工 (water proofing)

織物に防水性を与えるには、その表面をゴムやプラスチックで被覆すればよい。しかし、空気を通して水をはじく性質（撥水性）を与えるためには撥水加工（water repellent finish）を行なう。

撥水処理剤は、疎水性の炭化水素分子の一端に水素結合をつくるような極性基を持つもの、あるいは化学結合をつくるような官能基を持ったものが用いられる。アルミニウム石鹸などは一時的な撥水性を与えるが、シリコン撥水剤は図6・22のように結合し、疎水性を失わない。

撥水性の強弱は、水に対する接触角の大小によってきまる。シリコン処理面の接触角は約110°で非常に大である。

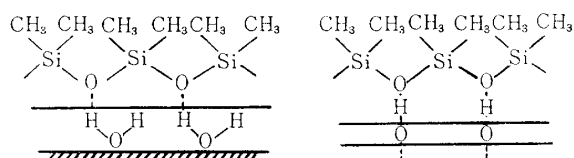


図6-22 シリコン処理面の構造

撥水加工をすれば水に濡れても内部まで滲み込まないということは、図6・23のような毛管現象の比較によって知ることができる。したがって、水圧が高い場合には透水の起こることは

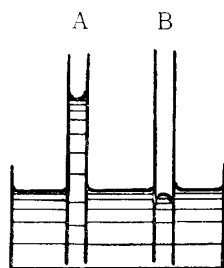


図6-23 毛管現象による比較  
(Bはガラス管内面を撥水処理したもの)

勿論である。

## (8) 紙の樹脂加工

耐水性、湿潤強度の向上のため、叩解時に熱硬化性樹脂加工剤が加えられる。抄紙後の加熱処理によって樹脂化し、希望の性能が与えられる。また、紙の表面光沢は、印刷後にポリスチロール溶液などで処理して与えられる。

## ■6・12 着色、彩飾

色彩効果を与えるためには、着色顔料を素材中に分散させるか、染顔料をビヒクル中に分散させた着色塗料、印刷インキなどで表面を処理すればよい。

ここではそれ以外の各素材に特殊な着色について述べる。

### (1) 金属着色 (metal coloring)

金属表面を薬品で処理し、表面に着色した酸化物、硫化物、水酸化物、炭酸塩などを生成させるもので、生成皮膜は同時に防食効果をもつ。

着色技術は熟練を要する場合が多く、素材金属の純度、合金組織、処理液濃度、処理温度、処理時間などに大きく左右される。

金属着色の色は反応生成物の色であるが、光の干渉によって起こる着色もある。また、アルマイトの着色は多孔性酸化皮膜の染顔料の吸着による。

### (2) セラミックスの着色

着色ガラスは、耐熱性の着色材料を原料とともに熔融させ、ガラス中に金属イオン、コロイド粒子として発色させる。呈色は酸化炎で処理するか還元炎で処理するかにより異なり、また金属イオンがnet work formerとして存在するか modifierとして存在するかによっても異なる。

陶磁器の着色も高温で処理されるので、耐熱性の重金属酸化物が着色材として用いられ、ガラス層中にイオンやコロイドとして呈色させる。ラスター加工はセラミックス表面に金属の薄膜を焼付け、光の干渉によって光彩を与える操作である。

#### (8) 繊維製品の着色

繊維、またはその製品は染料との結合（染色，dyeing）によって着色される。染料(dye)は発色団と助色団とからなり、吸着やイオン結合、水素結合、共有結合などの結合によって繊維に染着する有機化合物である。

図6・24はセルロース分子に染着した染料分子の一例である。

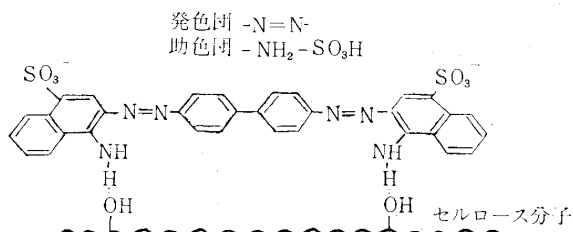


図6-24 セルロース分子に染着した染料分子(コンゴレッド)

染色方法は直接染法、媒染々法、還元染法、顔色染法、分散染法と区別される。染料分子がどのようにして繊維中に浸透し、どんな力で繊維に固定されるかは、簡単な理論で説明することはできない。

#### 主な参考文献

- L.H.VanVlack, 渡辺亮治, 相馬純吉訳  
「材料科学要論」 (アグネ)
- MauriceJ.Sinnott 飯田修一訳  
「技術者のための固体物性」 (丸善)
- 石井勇五郎「機械材料学—物性と評価」 (日刊工業)
- 小野木重治, 足立正雄, 功刀雅長  
工化基礎講座「材料工学」 (朝倉書店)
- 大津, 黒木, 田中  
〃 「高分子工業化学」 (〃)
- 吉沢, 神野, 日根  
〃 「無機工業化学」 (〃)
- 向坊隆編 岩波基礎工学講座  
「材料科学の基礎」 (岩波書店)
- 〃 〃  
「材料の構造と性質」 (〃)
- 崎川範行 「物性論12講」 (共立出版)
- 浅原照三ほか 「工業材料便覧」 (東洋経済新報社)
- 桜井, 玉井 「応用界面化学」 (朝倉書店)
- 田島栄 「表面処理ハンドブック」 (産業図書)
- 呂成辰 「金属表面加工概論」 (地人書館)
- 川口寅之輔 「材料学入門」 (日刊工業)
- Scientific American編 黒田晴雄訳  
「材料の科学」 (共立出版)