

NO.11

研 技 材 ニュース

1961

科学技術庁

金属材料技術研究所

||||| X 線マイクロアナライザー |||||

フランス CAMECA 社 X 線マイクロアナライザーが今春、わが国における第一号器として、本研究所に基本設備として設置された。その後、各部の協力の下に、二カ月にわたる性能検査の結果はほぼ期待された性能を得、以来、担当者、研究者と調整者の間で、事前事後にわたる研究内容、測定技術上の緊密な打合せの上、有力な測定武器として、着実にその機能を発揮しつつある。

写真1はその外観で超微量分析装置として Castaing により創設され、彼の指導の下に CAMECA 社で製作されるようになってからの第14号器である。分析原理は高速度の電子線を、電子レンズにて 1μ の位に絞り、光学顕微鏡にて観察しながら、分析したい場所に当て、そこから放射される特性 X 線のスペクトル分布により、電子線照射場所に含まれる元素の種類、各スペクトル線の強度の測定から定量分析を行なうものである。分析される元素は、 Na^{11} から U^{92} に及び、その広い範囲にわたり同一測定手段が用いられ、測定感度も $0.1 \sim 0.01\%$ 、非破壊迅速、しかも測定される場所を直接観察で見られる等、定性分析装置としては、他の X 線吸収分析、X 線蛍光分析器に比しても特筆される機能を備えている。また記録器としても Point by point でのカウンタメーター、線上分布に対するペン記録計、面上分布を見るブ

ラウン管映像等最近の進歩した記録技術が駆使されて観測記録はきわめて便利である。

金属材料研究面でもその応用範囲は、元素の偏析、拡散、析出物や介在物の分析、同定、酸化現象等、きわめて広い。また常温での静的な性質にとどまらず、超極微分析ながらマクロの試料が用いられるため、高温における動的現象をもとらえる試みがなされつつあり、利用範囲はまだまだ拡張せられる可能性がある。

図は、左下の写真のような Mg で脱酸した海綿鉄中の球状酸化物表面を横切って、Fe, Mn, Si の分布を測定したものである。Mn, S の酸化物であることには相違ないが、その正確な分子式を決めるには定量が必要である。定量のためには、アナライザー自身の安定度、試料表面の処理方法、X 線の吸収、励起効果等むずかしい補正が必要である。

本器がわが国の X 線マイクロアナライザーの研究者や製作会社への刺激となると共に、金属材料研究分野でのいろいろの困難を克服して、超極微分析装置として先駆的役割を果して行きたい。



写真1 X 線マイクロアナライザー

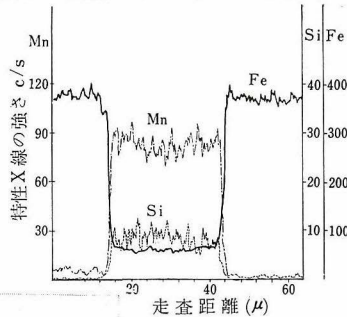


図 Mn で脱酸した海綿鉄の酸化物

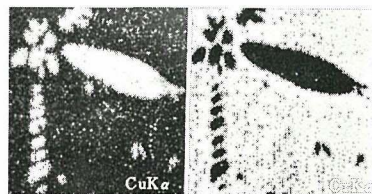


写真2 Cu Fe Cr (88-9-3) 合金の樹枝晶

金属の微量定量について

炎光分光分析法とは、試料を溶液として酸水素炎中に噴霧し、励起してスペクトル線の強度を測定することにより元素の定量を行なう方法である

そもそも 1861 年 Bunsen & Kirchhoff がブゼン燈を使用し、葉巻煙草の箱にプリズムを入れ前方にスリットをつけ観測に古望遠鏡を使用しスペクトルスコープの最初のものとして使用し、元素の発見をしたのが始まりで、これは余りにも有名なことである。それ以来ルビジウム、セシウム、タリウム、インジウム等の多くの元素の発見に用いられたが、その後噴霧式バーナーの考案におよび噴霧法、励起する燃料およびスペクトル線の強度測定装置の発展にともないアルカリおよびアルカリ土類元素の分析の独壇場とされておった炎光分光分析法は更に多くの元素の定量にも使用し得るようになり広く各方面に応用されるようになった。

元来炎光分光分析法は他の電氣的発光法にくらべ、励起されるものは中性原子又はある種の原子団で、検出元素の種類は励起電圧の低いスペクトル線をもっている元素に限られるので、発光スペクトル線または帯スペクトル線の現われ方が少なく、スペクトル線の分光が比較的容易であるが、逆にいろいろの外的条件によってスペクトル線の強さが変化する可能性がある。すなわち

- (1) 試料溶液の変化すなわち粘度、表面張力および蒸気圧
- (2) 共存物質の諸干渉すなわち共存他金属元素の干渉および陰イオンの干渉

等が考えられるので一般に微量元素を測定しようとするとき妨害元素をのぞくことおよび測定する輝線の強度を増すことにより感度よく定量することが出来る。そこで被検元素の分離法としては種々の方法が考えられるが、その中で比較的最近に発達した方法に有機溶媒抽出法がある。これは被検物質を定量的に有機溶媒層に抽出することにより、分離・濃縮の目的にかなうのみならず、この抽出液を直接、励起することにより、水溶液の励起に比し、非常に感度を増すので、この方法を用いて炎光法による微量金属の定量を行なった。

これ等の研究を二、三のべると、

(1) 金属元素を直接有機溶媒に抽出する方法

Al, Cu, Pb 地金, スラグ, 石灰石, ドロマイ

ト中の Fe の定量

試料 $\text{HNO}_3 \rightarrow$ 蒸発 $\text{HCl} \rightarrow \text{Fe } 5 \sim 70\gamma \text{ (6NHCl)}$
(Al, Cu, Pb 地金)
(スラグ, ドロマイト, 石灰石) $\xrightarrow{\text{ヘキリン抽出}}$ 炎光定量

後藤, 須藤: 分析化学 3, 213 (1960)

(2) 金属元素を有機試薬とキレート化合物を生成し有機溶媒に抽出する方法

2.1) 金属オキシ錯塩の有機溶媒抽出

Mg, Ca のように吸光光度法では定量が不可能もしくは不完全なものでも炎光法により定量可能で水溶液に比し妨害元素が少なく感度よく定量出来た。

後藤, 須藤: 分析化学 10, 171 (1961)

(a) Al 地金中の Mg の定量

試料 $\text{HCl} \rightarrow \text{Fe } 1\text{mg}$ 添加 $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow$
 $\xrightarrow{\text{沈澱 (Fe と共沈)}} \text{液}$ $\xrightarrow{\text{溶解 } 2\% \text{ オキシソ}} \rightarrow$
 $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{pH } 10.2$ $\xrightarrow{\text{ヘキリン抽出}}$ 炎光定量
(1:1)

後藤, 須藤: 日化, 80, 1432 (1959)

水溶液では Mg 0.4% に比し本法では 0.01% ま

で定量可能
(b) Mn, Cu, Ti, In, Ga, Ni, Co, V, Tl についても同様にそのオキシ錯塩はメチルイソブチルケトン以外酢酸エチル, 酢酸アミル, クロロホルムに抽出され、これを炎光定量することにより、水溶液におけるよりも感度が数倍ないし数十倍を得ることが出来た。

後藤, 須藤: 分析化学 10, 175 (1961)

後藤, 須藤: 分析化学 10, 456 (1961)

後藤, 須藤: 分析化学 10, 463 (1961)

後藤, 須藤: 分析化学 10, 1213 (1961)

後藤, 須藤: 金属学会発表 昭和 36 年 10 月

2.2) その他の有機試薬による金属錯塩の有機溶媒抽出,

更に希土類の定量として今まで La は水溶液の炎光法による定量がなされておったがこれを La のクペロン錯塩として上記の有機溶媒で抽出し、炎光定量を行なうときは水溶液に比し 10 倍の感度を得ることが出来、良好な結果を得た。

後藤, 須藤: 日本分析化学会発表 昭和 36 年 10 月

以上抽出法を併用した炎光分析法による金属の微量定量に関する研究の概略である。

酸素加圧浸出について

—酸素の補給速度—

最近、非鉄製錬の分野で貧鉱や複雑硫化鉱を処理するため種々の製錬法が考えられてきたが、そのうちの一つに加圧浸出法がある。これは粉鉱を種々組成の溶液中に懸濁させ、オートクレーブ中で100°C以上の温度で酸化、浸出する方法である。この場合、取扱う鉱石により浸出液組成（水、希硫酸、アンモニア溶液、水酸化ナトリウム溶液、炭酸塩溶液など）、また使用される酸化剤（空気、純酸素、塩素、 Fe^{3+} 、 MnO_2 など）が異なってくる。硫化鉱の場合には鉱石中の硫黄が酸化され、反応過程で硫酸が生成するのでしばしば水が使用される。この方法の利点は一般的にいて

- (1) 反応速度が早い。
- (2) 高温では Fe^{3+} の溶解度が比較的小さい。
- (3) 硫化鉱の場合、鉱種により硫黄が単体硫黄として回収される。
- (4) スラリー状で処理されるのでパイプ輸送が可能である。

ということである。また高圧スラリーを取扱うことに伴う不利な点、たとえば装入用ポンプ、流量調整、液-固分離などの技術的な問題点も順次解決されつつあるので、今後この方法は貧鉱、複雑鉱の処理法としてますます活用されるようになるであろう。

第7部希有金属研究室では硫化鉱の酸素加圧浸出法について研究しているが、この方法の基礎的な問題として重要な酸素の酸性溶液中での補給速度を検討した。

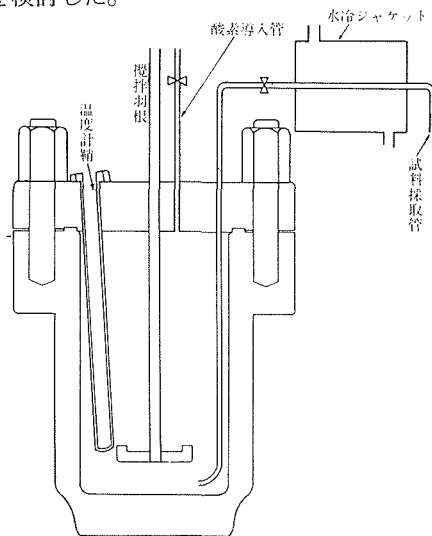


図1 オートクレーブ

常温、常圧で酸素が溶液に溶け込む場合、その速度は普通 sulfite を利用して測定される。しかし高温、高圧、酸性溶液中では sulfite は分解するので使用できない。そこでこの実験では $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化反応を利用し、 Fe^{2+} の減少速度から酸素の補給速度を求めた。

実験は1 l オートクレーブ（図1）で行ない、まず激しく攪拌した状態で Fe^{2+} の減少速度を求め、この場合には酸素は速かに液中に溶け込み直ちにその実験条件での飽和値に達する。その場合の反応速度は次式で与えられる。

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = K \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{O}]_0 \dots \dots \dots (1)$$

$[\text{O}]_0$; その実験条件における飽和酸素濃度
次に攪拌しない場合には酸素は液に溶け込み底部に達するが、この部分での酸素の濃度変化は実験初期では時間に比例することがわかった。それ故、酸素濃度は次式で与えられる。

$$[\text{O}] = [\text{O}]_0 (1 - e^{-\alpha t}) \dots \dots \dots (2)$$

α ; min^{-1} , これが酸素の補給速度を示すパラメーターとなる。

(1), (2)式より無攪拌の場合の Fe^{2+} の減少速度は次式で示される。

$$1/[\text{Fe}^{2+}] - 1/[\text{Fe}^{2+}]_0 = K(t + 1/\alpha \cdot e^{-\alpha t} - 1/\alpha) \dots \dots \dots (3)$$

K ; $K [\text{O}]_0$
 $[\text{Fe}^{2+}]_0$; 最初の Fe^{2+} 濃度、約20g/l

これらの式の中の K は攪拌の実験から求められ、 α は無攪拌の実験の初期から求めることができるこの K , α を利用してそれ以後の Fe^{2+} 濃度を計算してみると図2のようになり、時間がたつにつれ

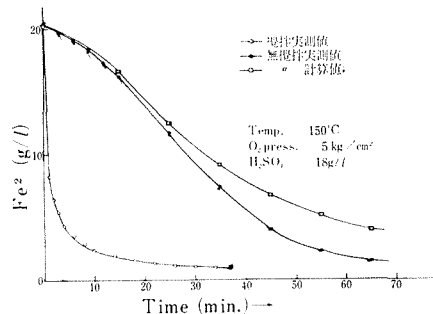


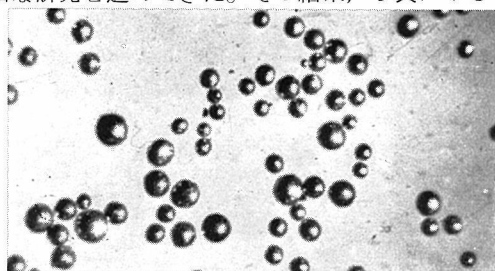
図2 Fe^{2+} の減少速度

て実験値と計算値との開きが大きくなっている。これは酸素濃度の変化が複雑で函数(2)式が長時間側では単純に適用することができないためと考えられる。

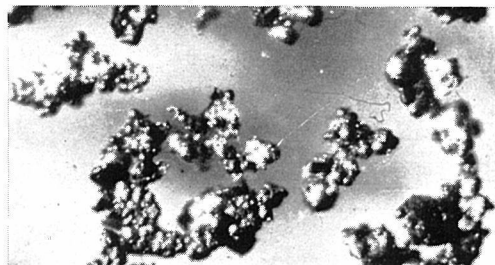
噴霧法による不規則形状 Cu 粉の製造について

アトマイズ法によって製造される粉末の形状は溶解時の金属の性質（たとえば、湯の表面張力など）が非常に大きく影響する。たとえば、粉末冶金用として現在需要の多い Cu 粉末をこの方法で製造すると一般に見掛密度が高く、圧縮性がきわめて悪い球状あるいは滴状粉になってしまう。このため製造工程が比較的簡単で生産費が安いにもかかわらず、アトマイズ Cu 粉は特殊な用途にしか実用されず、もっぱら高価な電解 Cu 粉が広く利用されている現状である。

第2部粉末冶金研究室では上記の性質を改善し、電解 Cu 粉よりすぐれた性状をもつアトマイズ Cu 粉を製造するというを目的として噴霧条件を種々変化し、あるいは噴霧時に水流ジェットを作用させ、更に他種元素を微量添加したりして粉末の形状、粒度分布に与える影響について詳細な研究を進めてきた。その結果、写真にみる



球状銅粉 (×120)



不規則形状銅粉 (×60)

ような見掛密度が低く、圧粉性の良い不規則形状 Cu 粉末の製造に成功した。

図は溶湯温度 1150°C で噴霧時に水流ジェットを作用させ、その流量のみを変化した場合に、不規則形状 Cu 粉の生成量に与える影響をみたものの一例である。図にみられるように水流ジェットの流量が多い程、不規則形状粉末の生成量が多くなっていることが知られる。また、他種元素を微量添加し、水流ジェットを作用させると不規則形状 Cu 粉の生成量は更に増加してくる。

表は種々の条件で製造した粉末の見掛密度および流動率を一括してみたものである。球状 Cu 粉末と比較して流動率、見掛密度はいずれの場合もかなり低い値を示している。

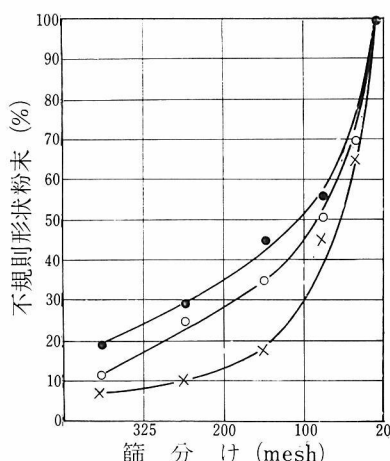


表1 種々の条件で製造した銅粉末の見掛密度および流動率

成分	Sn (%)			Mg (%)			Sn Mg (%)		
	0.20	0.45	0.80	0.05	0.10	0.40	0.20 0.10	0.40 0.25	0.80 0.50
性質									
見 掛 密度 (g/cm ³)	4.70	4.65	4.43	5.12	4.95	4.68	4.71	4.50	4.10
流動率 (秒)	19.5	20.9	23.5	16.1	17.9	20.7	20.2	22.1	27.8

短 信

★月例所内研究報告会

11月7日午後1時30分から次により行なった。

- TiB₂の調整並びに二・三の性質
第2部粉末冶金研究室 田村 技官
- トリウムのAmex プロセスについて
第5部特殊冶金研究室 武内 技官
- ニオブおよびタングstenの溶接に関する研究

第6部圧接材料研究室 松田 技官

- エレクトロスラグ溶接の研究

第6部特殊溶接材料研究室 蓮井 技官

- プラズマジェットの性質
——試作プラズマガンとそれにおける温度——

第6部特殊溶接材料研究室 蓮井 技官

- 酸素加圧浸出に関する基礎的研究
第7部希有金属研究室 新居 技官

(通巻第35号)

編集発行人 吉 村 浩
印 刷 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田1の10

発 行 所

科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目300番地
電話目黒(712) 3181(代表)