

硫化鉛精鉱の電解製錬

現在の非鉄製錬は、環境汚染の防止、生産性の向上、製錬費の低減、海外鉱への依存など多くの点に関して一つの転換期にあるといえる。

製錬研究部では、このような問題の解決を目指して、懸濁系の反応に関する基礎研究と平行して、粗金属の懸濁電解法、金属硫化物の懸濁直接電解法などの新しい連続電解法を開発し、銅、ニッケル、鉛、亜鉛などの非鉄金属について研究を重ねてこれらの電解法に関する諸問題の解明に努めた結果、基本的な見通しを得ることができた。これに伴って研究の対象が、従来の一つの電解工程から、このような電解法を組込んだ新しい製錬フローシートの検討という総合的な問題に移ってきた。

金属硫化物の懸濁直接電解法は、電解槽を隔膜で区分し、攪拌器をつけた陽極室にて硫化物粉末の懸濁液を陽極酸化し、一方陰極室にて純金属を得る方法である。この方法を品位が高い硫化鉛浮選精鉱(品位約60%)に応用した場合、焙焼-焼結、熔解-還元、電解精製の工程を必要とする従来法と比較して製錬工程は著しく単純化される(図)。さらに電解工程で、現在用いられている有害な珪弗酸電解液の代りに塩化ナトリウム溶液を用いたクロードシステムを採用することが可能となり、公害上の問題は解決される。

塩化ナトリウム溶液(3 mol/l)は、鉛の溶解度が低いため従来電解液には不適とされていたが、基礎研究において飽和以上の

塩化鉛(結晶)が析出しても陽極酸化を阻害しないことが見出され、その結果このような塩化鉛を含めて全鉛濃度が100g/lの懸濁液を用いる直接電解が可能になった。ここで生成した塩化鉛は比重の差を利用した選鉱法により単体硫黄を分離、精製後、塩化ナトリウム溶液からなる陰極液(循環)に溶解して使用する。

現在、内径14cmの円筒状電解槽を用いて、温度60°C、pH約1にて隔膜電流密度20 A/dm²、電流効率90%以上を得ている。さらに選鉱、硫黄や銀の回収などについても基本的な見通しが得られた。これをもとに500 A電解槽の設計、試作と図示のような製錬フローシートの完成を目指して研究を進めている。

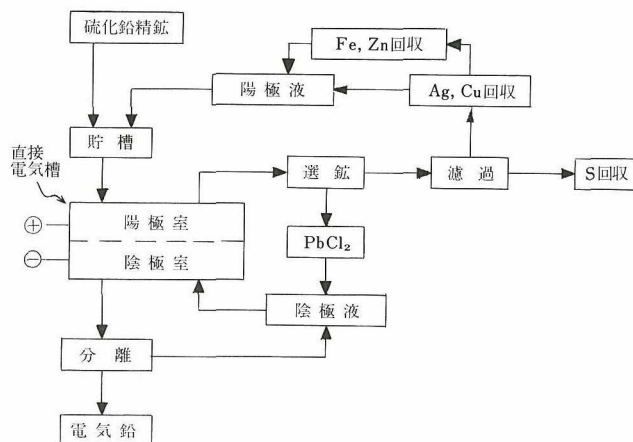


図 製錬フローシート概略

FeAl規則合金の電子構造

種々の用途に使用されている金属材料を、その構成要素である金属原子の配列の仕方、すなわち結晶構造に着目してながめると、多くの共通点が見出される。体心立方構造・面心立方構造・六方稠密構造などの基本的な結晶構造に属する材料が実に多い。なぜ特定の結晶構造をもつか、それが合金元素の成分によって不安定になり他の構造に変化していくのか、といった相の安定性の問題になると不明の点が多い。この問題を解明する手掛かりとして、従来から電子化合物が注目されている。電子化合物は伝導電子と構成原子の数の比によって結晶構造が決定され、個々の合金元素の性質によらないのである。従って電子化合物の電子構造を追求すれば、相の安定性が判ることになる。

鉄アルミニウム規則合金は体心立方規則構造をもつ電子化合物の一つである。この電子化合物は電子と原子の数の比が3:2であり、遷移金属の伝導電子の数を零として取扱われていることに興味もたれている。金属物理研究部では、この問題を47年度より取り上げ研究している。

規則合金の電子構造を解明する方法の一つに電子の取り得るエネルギー値を計算していく理論的な方法がある。原子は原子核とそれを取りまく電子群から成りたち、互いに電磁氣的相互作用を及ぼし合っている。合金になったとき最外殻電子は伝導電子となって結晶全体に拡がり、運動する。結晶を作っている原子核およびそれを取りまく電子群の周期性によって電子の運動は強く規制され、電子は離散的な特定のエネルギー値しか許されなくなる。このエネルギー値をコンピューターを用いて計算するのである。

電子は粒子性と波動性の2重の性質をもち、結

晶内の電子の運動は波動的な波数ベクトルで表わされる。波数ベクトルとは電子波の方向と波長を表わす変数である。計算は8,112の波数ベクトルについて行った。得られたエネルギー値を図1に示す。放物線に近い曲線(例えば Δ_1)で示されているのは、自由電子的な運動をするs電子・p電子である。点線で示されているフェルミ準位(E_F)の附近のほゞ一定のエネルギー値をもっているのはd電子である。この合金はd電子がかなり高いエネルギー値をもっているのが特徴である。計算結果は電子比熱・核磁気共鳴・熱電能・ホール効果などの実験結果とよい一致を示している。

FeAl規則合金ではフェルミ準位附近のd電子とs・p電子が強く相互作用して、互いに混り合っ変質してバンドを形成している。そのためdバンドはエネルギー的に押し下げられ、s・pバンドは押し上げられている。

結晶内の伝導電子は、図1にみられるように波数ベクトルによってエネルギー値が変わる。逆にエネルギー値が定まると許される電子の状態(波数ベクトル)がわかる。エネルギー・バンドを積分して得られる状態密度のうち特に注目し値するフェルミ準位以上の曲線を図2に示す。状態密度曲線の山の部分は混成によって、本来あった谷の部分の状態密度を高エネルギー側におし上げた結果である。このエネルギー損失はフェルミ準位以下で起きているエネルギー利得と丁度打消し合うはずである。この利得を量的に評価すると、融点まで結晶を作るに必要な充分な量になる。以上の計算より本合金はd電子とs・p電子との混成によって相が安定していることが判明した。現在はこれが普遍的なものかどうかを検討している。

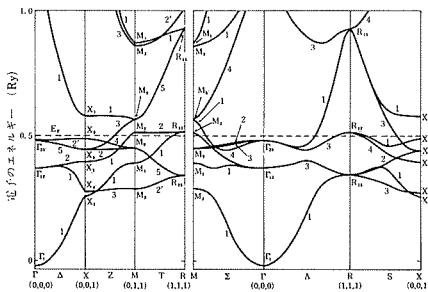


図1 FeAl規則合金のエネルギー・バンド

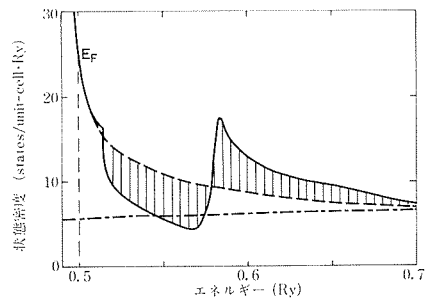


図2 フェルミ準位 E_F 以上の状態密度

ニオブとニオブ-モリブデン合金の引張応力下の転位挙動

高融点金属(Nb, Mo, Ta, W)とその合金は高温(1200°C以上)で良好な耐クリープ特性を示すので、これらは耐熱用複合材料の地合金または強化繊維として期待されている。

材料強さ研究部では、高融点金属の高温におけるすぐれた特性に着目してその変形機構を明らかにするために、ニオブとニオブ-モリブデン合金単結晶薄膜試料を500kV電子顕微鏡内で引張変形して、運動転位の挙動と純金属および低濃度合金の加工硬化の原因と考えられる転位セル組織の形成過程を直接観察している。

写真は電子顕微鏡内で引張変形により形成された転位セル組織である。試料端部(下方)附近ではセルは形成されないが、膜厚が大きくなるとバルク同様のセル組織ができていく。超高压電子顕微鏡を用いたため、このようなバルク試料と転位挙動の同じとみられる厚い部分が観察できる。

VTRに記録した個々の転位の運動を解析することによりセル壁を通過するらせん転位の運動の

詳細が明らかになった。その結果、セルの内部ではらせん転位に働く有効応力は降伏応力に等しいこと、変形中の外部応力の大部分を負担しているのはセル壁であることなどが明らかになった。

表は種々の温度において単一方向の引張変形を行った場合の転位ループの挙動を示す。ニオブ中に2原子%のモリブデンを添加した効果が示されている。常温では刃状転位速度(V_e)はらせん転位速度(V_s)より小さいが、低温ではらせん転位に対するパイエルス応力が高くなるので、 V_s は V_e より小さくなる。ジョグ密度はモリブデンを添加することにより増加する。その結果、ニオブ単独の場合にみられるジョグ密度およびジョグから生成されるデブリループ密度の温度依存性はモリブデン添加により小さくなる。

これまでの実験は室温以下で行われてきたが、複合金属材料が目的とする高温ではかなりの原子空孔が存在し、転位挙動に影響すると考えられる。それゆえ、今後高温での転位挙動の直接観察が必要である。

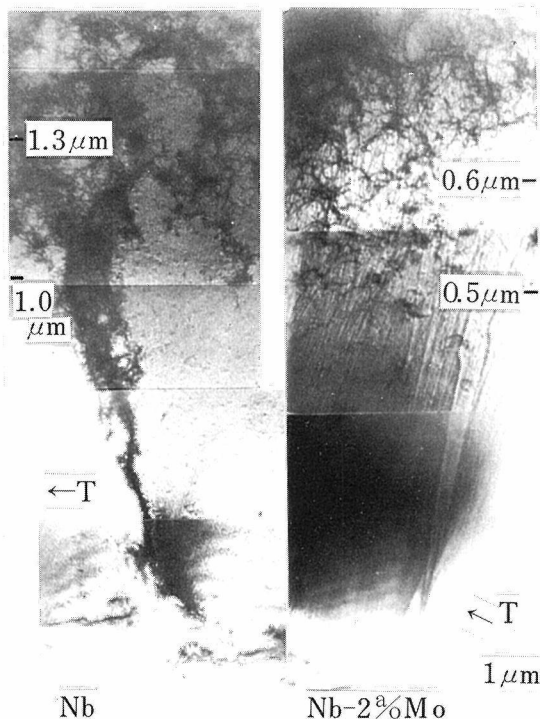


写真 電子顕微鏡内で形成した転位セル組織。T: 引張方向

表 ニオブの転位ループに及ぼすモリブデンの効果

変形温度	速度比 V_e/V_s		ジョグ密度 μm^{-1}		デブリループ密度 $\times 10^{12} \text{cm}^{-3}$	
	Nb-2%Mo	Nb	Nb-2%Mo	Nb	Nb-2%Mo	Nb
	27°C	0.6	3	2.4	0.9	2.7
-80°C	0.9	3	2.5	1.7	2.6	1.1
-150°C	4	5	3	1.9	3	2.5

【創立20周年記念行事】

当所は、創立20周年を記念して10月15日記念式典を挙行し、次いで同月21日記念研究講演会を開いた。



写真 10月15日、記念式典で式辞を述べる荒木透所長



写真 10月15日記念式典で祝辞を述べる前田正雄國務大臣



写真 10月21日、当所で開かれた記念研究講演会

【出願公開発明の紹介】

バナジウム又はモリブデンを含むオーステナイト耐熱鋼 特開昭50-27084
昭和51年9月11日

合金の組成がCr13~26%, Ni6~25%, Mn0.3~2.5%, Si0.3~2.0%, C0.1~0.5%の他にV2.0~3.0%又はMo2.0~3.5%を含み、残部鉄からなり、炭化物がほぼ全結晶粒界に析出した組織になる。クリーブ破断特性が優れ600~800°Cで使用される化学工業用装置、ガスタービン等への用途が期待できる。

還元鈮又は還元鉄の連続溶解用電弧炉 特開昭51-106605
昭和51年9月21日

この電弧炉は還元鈮等の連続溶解及び還元を行わせるもので、出湯口レベルの炉壁の水平断面形状を2個の曲率半径の異なる円弧で構成し、曲率半径の大きい炉壁の中央に出湯口を設ける。曲率半径の小さい円弧の中心附近を回転軸に炉体を反覆回転させることにより、電極と炉内の溶融物表面の相対位置が全面的に移

◆短 信◆

●海外出張

新谷 紀雄 クリープ試験部

原子炉材料のクリープ損傷に関する研究のため昭和51年10月4日から昭和52年9月3日まで英国シェフィールド大

動するため均一温度の溶解還元ができ、還元効率の向上、出湯の熱損失の減少、耐火物のホットスポットの減少、炉容生産量の向上等を期待できる。

テルルの酸化物を含む銀基合金接点材料 特開昭51-107220
昭和51年9月22日

この電気接点材料は銀をベースにテルル8原子%以下を含むもの又はこの他にMg, Al, Ti, Cr, Mn, Ni, Zrの1種又は2種以上を含むもので、耐溶着性、耐消耗性に優れた特性を示し、電磁開閉器、スイッチ等への用途を期待できる。

■記事の訂正について

- No.9通巻213号4頁右欄第4行「Nb-20~70at%系合金」を「Nb-20~70at%Zr系合金」に訂正。
- 同 第12行「Zb」を「Nb」に訂正。
- No.10通巻214号5頁「日本金属学会10月2日~10月4日、V-Mo合金の高純度液体ナトリウム中の挙動、原子炉材料」を追加。

学へ出張した。

倉橋 正保 腐食防食研究部

結晶構造解析の研究のため昭和51年11月8日から昭和52年11月7日までスイス国ベルン大学へ出張した。

通巻 第215号

編集兼発行人 保坂 彬 夫
印刷 株式会社 ユニオンプリント
東京都大田区中央 8-30-2
電話 東京(03)753-6969(代表)

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3番12号
電話 東京(03)719-2271(代表)
郵便番号 153