

## ファラデーの電気分解から懸濁電解へ

——金属製錬の歴史に加える新しいページ——

1800年の前後にボルタの電池やファラデーの電気分解（電解）の実験を含む電気化学の黎明期があった。ファラデーの電解法は1865年に銅の電解精製，1914年に亜鉛の湿式製錬に応用され，さらに1953年には硫化ニッケルを陽極に用いたニッケルの直接電解が実用化された。一般に非鉄金属はそれぞれの金属の特性を利用する機能材料としての用途が多く，常により高純度の品質が要求されるため，非鉄製錬では電解法は現在最も重要な精製法として広く応用されている。

よく知られているように，従来の電解法は溶液中の陽極板と陰極板間に電流を流す方法で，まず電極は電気の良い導体であることが必要である。また電極表面における電気化学反応を利用するために，電解の生産性は単位面積に流し得る電流（電流密度）の制約を受ける。さらに陰極や陽極を交換するために，ある時間毎に電解を中断しなければならない。現在行われている電解法は，これらの制約に何の疑問も抱かずに，当然のこととして継承されてきたものである。

これに対して，当研究所とイギリスで独立してほぼ同時に（1968年），新しい電解法—懸濁電解法が開発された。この方法は，懸濁させた粒子の表面で電解を進行させるものであり，ファラデー以来の電解法の制約を取り除き，より広い応用範囲を持つものである。

イギリスの懸濁電解は溶液で金属粒子を懸濁させた流動床の中に電極を入れて電解する方法で，一般に流動床電解と呼ばれている。流動床というのは，上向きのガスあるいは流体の流れにより，その中に固体粒子を流動状に濁懸させる方法で，化学工業の分野では古くから知られており，焙焼や触媒に広く応用されて来たものである。流動床電解法は，流動床について蓄積されて来た理論，技術を利用して急速に研究が発展してきたが，逆にこれが考え方の制約になり，流動化できない粒子についての電解には発展せず止まっている。

当研究所における懸濁電解は，湿式製錬で最も重要な懸濁系の反応性についての基礎研究から生れたもので，懸濁系における懸濁電位や反応速度の測定など幅の広い土台がある。まず，銅，ニッケル，亜鉛などの金属粒子の懸濁電解法を，流動床と異なる方法，すなわち振動電解槽を用いて実証した。この懸濁電解についての検討は，上記の基礎研究と結び付いて浮選精鉱やニッケル・マットのような金属硫化物（粒子）を用いる懸濁直接電解法に進み，現在は完全な絶縁物である硫黄を用いる懸濁電解に至っている。

これらの懸濁電解法の応用は単に非鉄製錬のみでなく，金属の回収や除去を目的とした廃水処理，粉末冶金における複合粒子の製造などの広い範囲にわたって強い刺激を与えている。

# 懸濁電解とは？

——電解法から電極という制約を取り除く——

懸濁電解の簡明な原理を図に示した。電解槽の中を隔膜で仕切った電極室に粒子を入れて攪拌し懸濁液とする。この懸濁液の中に電極を入れて電流を流し、適当な条件の下で粒子の表面のみで電気化学的反應、すなわち金属の析出や硫化物の酸化を進行させる。この際、懸濁液に入れた電極は従来の電極とは異なり、単に電流を流すことだけが目的であり、この電極の表面で金属の析出などの反應が進まないようにする必要がある。

このような原理による懸濁電解法は、ファラデー以来の電解法に比して次のような特徴を持っている。

(1) 粒子全体の広い表面積を利用して大きな電流を流すことができる。もし槽電圧の上昇と発熱にこだわらなければ、厚さ1cmの金属粒子懸濁層で1m<sup>2</sup>当り10,000Aは容易である。

(2) 粒子の装入、排出により完全な連続電解ができる。このため電解槽の密閉が可能で、発生ガスの回収、ミスト等の汚染の防止ができる。

(3) 懸濁のため粒子が強く攪拌されているので、低濃度の溶液を使った電解が可能である。実験的には銅粒子を用いて数ppm、硫黄粒子を用いた連続電解で水銀は0ppbまで除去されている。

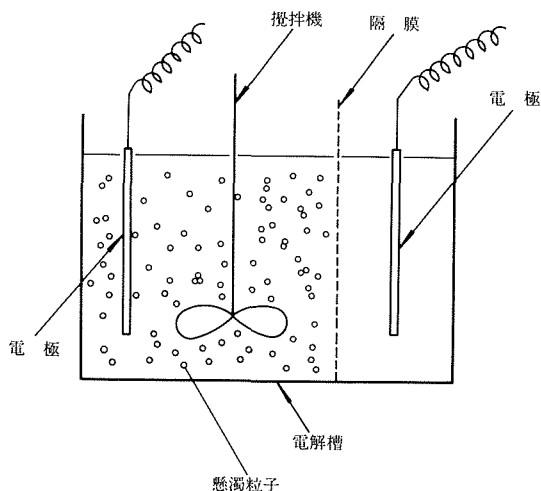


図 懸濁電解の原理の説明図。電解槽の中に粒子を懸濁させて電解する。陽極でも陰極でもよい。粒子が底部のみで懸濁している時は隔膜は不用である。

(4) 懸濁系で反應が均一に進むため、選択的な溶解、あるいは粒子表面への均一な析出ができる。後者では粒子表面に薄層や積層を形成させることができる。

(5) 電解原料の電気伝導度に関係なく電解することができる。例えば硫黄粒子を原料として硫化水素を発生させることができる。

良いことづくめの懸濁電解法にも、あえて探せば欠点もある。懸濁電解法のための攪拌方法は、重く大きい金属粒子の場合には槽駆動型(例えば振動槽)、細かい粒子では回転羽根型が適し、流動床型はこれらの中間にある。このように槽構造が複雑で攪拌のための動力を要することが、懸濁電解の欠点とさえ言えるであろう。

懸濁電解で最もわかりにくい点は、溶液の中に懸濁している、つまりふらふら動いている粒子に、電線がないのにどうして電気が伝わるのか、ということであろう。現在のようにいろいろな懸濁電解が開発されると、この答えは簡単ではないが、だいたい2通りの伝わり方がある。金属のような良導体の粒子では、懸濁の密度が非常に密であるので粒子相互にこすれ合い、または衝突し合って、ちょうどボール送りのように電子が運ばれると考えられている。他方、硫化物や硫黄のような半導体、絶縁体では、溶液中にある酸化も還元もされやすいイオン、例えば鉄イオンが、ちょうどメッセンジャーのように電極と粒子の間を往復して電子を運んでいると考えられている。このメッセンジャーは黒子のように表には出ないので見落としがちであるが、これさえうまく探し出せばどんな電解でも可能であるといえる。硫黄を用いた電解ではこの黒子の正体はまだ不明であるが、電解ができる以上必ずこの黒子がいるはずである。

当研究所では、このようなボール送りの機構やメッセンジャーの種類、運搬速度についての広範な基礎的研究を進めているが、これは、単に技術的な開発に役立つというだけでなく、次の着想への発端ともなる重要なものである。

## スポットニュース

### 低合金鋼の被削性と 冷間加工率の関係を調べる

冷間鍛造技術の進展により、冷間加工後に切削仕上げを行う部材が増しているが、この方法は材料の節約、部品の材質的な向上、生産速度の増大などの点ですぐれている。

当研究グループでは熱処理組織の異なる低炭素・低合金鋼の冷間加工材について被削性を調べて来た。その結果、切削中の工具面を激しく擦過する切りくずから工具面を保護する形で生成する、いわゆる構成刃先は熱処理組織の影響を強く受け、焼ならし組織では球状化組織に比較して先端の鋭い形状であることがわかった。また、切削工具に加わる切削抵抗値あるいはドリルによる穿孔性などについては、冷間加工率の影響が大きいことなども明らかになった。これらのデータの蓄積は、冷間加工率や熱処理組織と被削性の関連を検討する上で不可欠のものである。

(エネルギー機器材料研究グループ)

### 大水深下用に改良したプラズマ溶接法

海洋の利用対象水深は100mを越えており、これに伴って大水深下での補修溶接技術の開発が要望されている。当研究所で開発した湿式水中プラズマ溶接が大水深下で有効なことは既に明らかにされているが、この方法で直立する対象物を溶接する際、噴射ガスが浮き上がりアークが不安定となる欠点があった。これに対処するため、溶接の進行とともに被溶接材表面に密着しつつ溶接箇所を上下を摺動してガスの浮上を抑える一組のシューをトーチ先端に取り付けることにより、従来困難であった直立対象物への溶接を可能にした。現在、この方法の適正溶接条件範囲を求める実験を進めている。

(溶接研究部)

### 屋外暴露試験沖繩と筑波で始まる

腐食によって生じる経済的損失に関する各国の調査は、大気中におけるさびによる損失が大部分であることを示している。さび止めの研究の一環として、当研究所ではかねてからインド国立金属研究所と共同で大気腐食の研究を進めてきた。最

近、沖縄県工業試験場の協力による同県内5箇所（海岸および都市環境）および筑波支所（田園都市環境）でも鉄鋼等の暴露を開始した。従来、これらの地域では研究機関が個々に、種々の材料を試験しているが、材料が個別であるため結果を他の地域で利用し難いのが問題である。当研究所の実験では、各暴露地に同じ組成と性状の共通試験片を使用したので、各地における腐食速度の目安を示す係数を得ることができる。(腐食防食研究部)

### 疲れき裂伝ば試験の自動化をはかる

圧力容器や橋梁などでは、繰返し荷重の作用により溶接部の欠陥などから疲れき裂が徐々に進んで破壊事故を起すことがある。最近では材料の疲れき裂伝ば抵抗を考へに入れた設計が行われるようになり、これに使用するデータの集積が強く望まれている。

一方、疲れき裂伝ば試験においては、試験片にき裂が入るとばね定数が変わるため、試験の安定性や精度が悪くなることが多く、また、自動化が難しく試験が非効率となっている。そこで、当研究部では、試験片と並列にばね定数の高い弾性部材を設け、試験片に起こるばね定数の変化を弾性部材中に吸収するようにした装置を開発し、疲れき裂伝ば試験の自動化への道を開いた。(疲れ試験部)

### 構造材料実験棟の建設進む

筑波支所では、昭和55年度より3ヶ年の計画で構造材料実験棟の建設を進めてきた。現在、建築関係はすべて終り、研究本館の南側に、筑波での第4番目の実験棟としてそのクリーム色の姿が見られるようになった。残されていた電気・空調などの整備は本年末を目標に進められている。

本実験棟は、床面積1,242m<sup>2</sup>、天井の高い平屋で、構造材料等の実験・研究に必要な諸設備、とくに大型あるいは重量の大きなものが設置出来るよう配慮されている。なかでも、極低温疲れ試験機2台が設置され、我が国で初めて数百時間におよぶ液体ヘリウム温度(-269℃)での構造材料の疲れ特性の研究が本格的に行われる予定である。

(筑波支所)

## 【特許紹介】

### 低温靱性の優れたモリブデン材

#### または焼結モリブデン材の製造法

発明者 平岡 裕, 森藤文雄, 岡田雅年, 渡辺亮治  
公 告 昭和56年2月21日 昭56-8100  
特 許 昭和56年10月23日 第1067574号

焼結モリブデン材は、素材・溶接材共にその低温靱性が溶解法により製造された材料に比べて極めて劣る。従来から適量の炭素添加によりモリブデン材の靱性が向上することは知られているが、添加量、特に数10ppm程度の微量の炭素のコントロールは困難であった。

本発明によれば、モリブデン材または焼結モリブデン材に炭素を真空蒸着後、均一化焼鈍を行い、好ましくない元素である酸素、窒素の汚染が全然なくて、20～40ppmの炭素のみを脆弱な結晶粒界に均一に分布させた。これにより低温靱性の極めて優れた材料を得ることができた。なお、本法はモリブデン溶接継手の低温靱性の改善及び中性子照射による材料の脆化の軽減に対しても非常に有効であることが明らかにされた。

### 繊維型複合金属の製造法

発明者 高橋仙之助  
公 告 昭和56年3月13日 昭56-11376  
特 許 昭和56年10月23日 第1067561号

この発明は繊維材料を金属または合金中に埋めこみ複合化するための製造方法に関するものである。

る。適当な間隔に配向した複合用繊維とマトリックス金属繊維とからなる織物をマトリックス金属溶湯中に直接浸漬し複合化させる。

繊維材料の配向、容量率をあらかじめ設計にしたがって織物を作る方法で繊維を織り、一定方向に配向させて単層または複層の繊維材料とし、しかも取扱いやすい形態にした上で、溶融金属あるいは合金中に浸漬し、同時に超音波振動を与えて、強固な金属膜を繊維に付着させ板材とするものである。

この方法によると溶融金属あるいは合金を利用するため迅速に、しかも確実に母相金属中に複合用繊維を埋めこむことができる。

### 金属の複合加工法

発明者 田頭 扶, 城田 透, 牧口利貞  
公 告 昭和56年4月28日 昭56-18308  
特 許 昭和56年12月25日 第1075962号

本発明は、内部に溶融金属を注入した中空体金属を金型中で加圧成形し、凝固一体化させるような複合加工法で、中空体金属は外被材に、溶融金属は内部材になる。成形中は、外被材があるため内部材に容易に高圧が与えられ、しかも溶湯が金型に触れないため金型への熱的な負荷は小さい。そして両金属界面における圧力、温度及び変形により外被材に発生する新生面が両金属の溶着接合を強固なものとする。

この加工法によって、複雑形状の厚被覆複合体が得られるため、外被材と内部材の選択によって耐熱性、耐食性、耐磨性、伝熱性、電接性、制振性、軽量性などの特性を表面と内部に複合的に組合わせたような部品の製造が可能となる。

## ◆ 短 信 ◆

● 人事異動 昭和57年7月5日付

配置換 保坂彬夫（管理部長） 科学技術庁長官  
官房付

配置換 一色長敏（科学技術庁長官官房付）  
管理部長

通巻 第284号

編集発行人 越 川 隆 光  
印 刷 株式会社 三 興 印 刷  
東 京 都 新 宿 区 信 濃 町 1 2  
電 話 東 京 (03) 359-3811 (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 1 5 3