

NO.3

金属材料技術 1973

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

ニッケルの懸濁電解

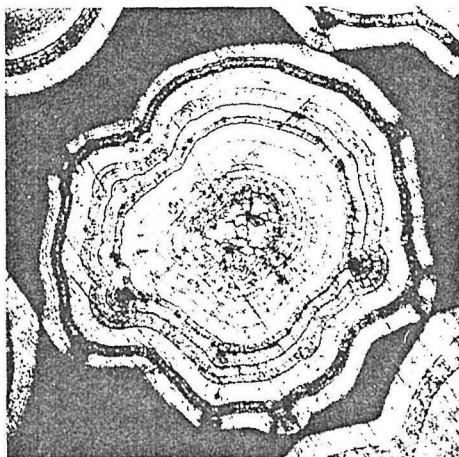
銅、亜鉛、ニッケルなどの非鉄金属は、一般に99.99%前後の高い純度が要求され、このため製錬の最終工程にて電解精製（一部は蒸留）によって純度を高める必要がある。このような電解精製は、ファラデーの電気分解（1883年）以来、導線をつけた陽極、陰極間に電流を通して陰極板上に純金属を析出させるという原理に基づいたものであった。

製錬研究部では、電解精製を連続化し同時に電解能力を増大させ、また製錬中の公害を防止するための新しい電解法として、金属粒子を電解液中に懸濁させながら電解する方法（懸濁電解法）を開発し、さきに銅電解についての実施例を発表した。ついで、この電解法をさらに改良し、ニッケルの電解に応用して成功した。

電解槽は、銅電解に使用したものとはほぼ同じで、内径13cm、高さ3cmの円盤形をなし、水平に張った隔膜により上半分が陽極室、下半分が陰極室に区分され、陽極室ではニッケル原料粒子を溶解させ、陰極室では純ニッケル種粒子を成長させる。これらの粒子は電解槽に与えられた振動および揺動によって、電解中つねに電解液中に懸濁した状態に保たれる。電流密度は30A/dm²、槽電圧は18V、温度80℃、電流効率99%であった。100~80メッシュの種粒子を繰返し電解して成長させた製品粒子（直径約1.6mm）の断面が写真である。中心

部の不規則な集合組織が種粒子であり、周囲の層状の模様は繰返し電解により生じた成長の跡である。

ニッケル電解では、陰極における水素ガスの発生を抑制する必要があるために銅電解と較べて電解条件が厳しいが、陰極粒子の表面状態を適正に保つことにより、30A/dm²の電流密度においても水素ガス発生を10ml/hr以下に抑えることができた。懸濁電解によるニッケル電解の成功は亜鉛、鉄などの懸濁電解が同様に可能であることを示唆するものとして、したがって懸濁電解法を普遍的に電解精製に応用しうることを立証したものとして意義が大きい。



複合材料の熱膨脹

複合材料のうちとくに繊維強化金属の特筆すべき長所は、繊維強化樹脂に比して高温特性の向上が期待される点である。そして実用化にさいしては、その高温強度を高めるのはもちろんであるが、それとともに熱膨脹の機構を知ることは有意義である。

特殊材料研究部では炭素繊維とニッケルとの複合材料を取り上げ、その熱膨脹係数を測定するとともに、その機構について異種材質の熱膨脹の差が圧縮応力と剪断応力の両方に関与しているであろうとの観点より考察を行なった。

図1に実測の結果および各種理論による計算値を示した。単なる弾性的取り扱いでは実測値と合わず、また繊維方向のみの塑性変形を取り入れたK&P法でも強化繊維含有量が少ないところで実測値と合わない。

そこで複合材料の1本の強化繊維とそのまわりのマトリックスを取り出し、全体の熱膨脹はそれらの合成と考え、図2のような変形が起ると考える。即ち強化繊維はマトリックス金属によって引き伸ばされ、マトリックスは繊維により圧縮される。ところでマトリックスの変形を、Aなる圧縮とBなる剪断に分けて考えると、繊維とマトリックスの界面では力は釣り合っていて、圧縮変形はそ

の剪断力で漸次外方へ伝えられる力によって起る。マトリックスの全変形に要する力は、繊維の伸びに要する力と釣り合う。そして熱膨脹した複合材料の全寸法はマトリックスの最外周部の大きさとして求められる。

以上に関し実際の解析では、剪断による変形が繊維よりの距離によらないとして計算し、その結果が図1中の実線である。繊維含有量が極めて少ない場合は剪断変形分が主な変形であるため、マトリックスのみの膨脹係数に近いが、繊維の増加に伴い、急激に繊維の影響が大きく表われる。20~30 vol.%以上もの繊維を含むと、剪断変形の影響が少なくなり、圧縮変形が主となる。この方法によると、繊維含有率の小さい場合、および繊維長と繊維径の比の小さい場合を良く表わしている。

この方法は複合材料を高温で使用する場合の基礎データとして有効であると考えられる。

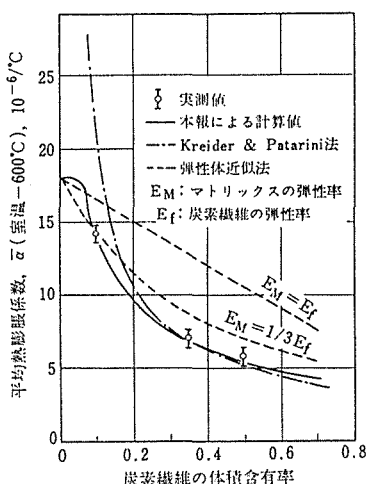
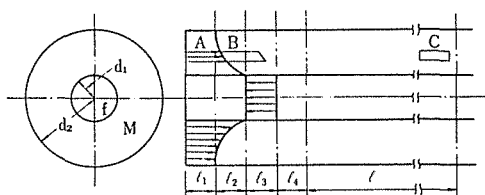


図1 炭素繊維-ニッケル系複合材料の熱膨脹係数 (室温-600°C)



- f : 繊維
- M : マトリックス
- A : 圧縮による変形
- B : 剪断による変形
- C : 繊維方向の中点近傍では剪断による変形は小さい。
- d₁ : 繊維径
- d₂ : マトリックスの平均径
- l : T₀°Cにおける初期試料長
- l + l₄ : T₁°Cにおける繊維長
- l + l₁ + l₂ + l₃ + l₄ : T₁°Cにおけるマトリックス長
- l₃ : マトリックスからの応力による繊維の変形
- l₁ + l₂ : 繊維からの応力によるマトリックスの変形
- l₂ + l₃ + l₄ : 複合材料の見掛け熱膨脹

図2 複合材料中の1本の繊維のまわりのマトリックスの熱膨脹による歪

金属中の水素定量について

金属中の水素は、遅れ破壊、脆性破壊、水素の吸収など金属に対し物理的、化学的影響をおよぼすことから材料学的な重要性はもとより、金属物理、金属化学の立場からも興味があり、近年はさらにこれらに関する研究の重要性が認識され、活発な研究討論がなされている。したがって各種金属材料の水素定量法の重要性が増してきている。金属化学研究部では水素定量法の精度向上、迅速性の検討を行なっている。水素定量法としては真空法、不活性ガス法、同位体希釈法、質量分析法などがあげられるが、一般には真空または不活性ガス雰囲気中で試料を融解するか、1000°C内外で加熱し抽出する方法が行なわれている。真空融解法の場合は、酸素も同時に定量できる半面、全抽出ガスから水素を求めるため測定誤差が入りやすく、またるつばの脱ガスに長時間を要し、操作も煩雑である、真空加熱マイクロオルザット法は外国にさきがけて戦前わが国で学振法として決定された歴史的な方法であるが、現在でも作業現場の標準分析法として実用されている。この方法は精度はよいが、抽出に長時間を要し、試料によっては1時間以上もかかり、また分析に当って約100gもの試料が必要であるなど種々の問題点がある。

最近不活性ガス送気法が用いられ、ガスクロマトグラフの進歩により、不活性ガス雰囲気中で試

料を融解し、ガスクロマトグラフと組合せた装置(写真)が開発され、迅速分析法として有効である。これは真空技術を必要とせず、試料も約1gまたはそれ以下の少量で分析可能である点がすぐれている。

一方金属中の水素は逸出しやすいので比較的逸出の少ないオーステナイト系ステンレス鋼を用い、不活性ガス法、真空加熱法により検討を行なった結果表にみられるように他の方法による値と差は認められず好結果を示した。不活性ガス融解ガスクロマトグラフ法で検討した結果0.5ppmの水素が精度10~15%で定量可能となり、試料の前処理などを除けば分析所要時間は5~7分で、分析精度もよく迅速な方法として良好であることがわかった。しかし微量水素(1ppm以下)を定量する場合にはとくに表面処理の影響、ブランク値の問題に注意すべきである。またこの方法は窒素含有量の多い試料には抽出遅れにより窒素と水素の分離が完全でない場合があり、これらの点について検討を行なっている。そのほか不活性ガス送気法は歴史も浅く、すべての金属に適用できるとはかぎらず、適用金属、適用範囲などにつき種々の問題があるのでこれらについて研究を行なっている。

表 水素定量方法別実験結果

定量方法(装置原理別)	ステンレス鋼 SUS316	ステンレス鋼 SUS321
真空加熱マイクロオルザット法	3.1ppm	12.1ppm
真空加熱熱伝導度法	2.9 "	11.3 "
真空加熱バリウム透過法	3.5 "	12.7 "
真空加熱定容測圧法	2.7 "	11.8 "
不活性ガス加熱バリウム透過法	3.1 "	11.8 "
不活性ガス融解ガスクロマトグラフ法	2.8 "	11.7 "
直流アーク融解法	3.0 "	—

試料形状：5mmφ，黒皮つき

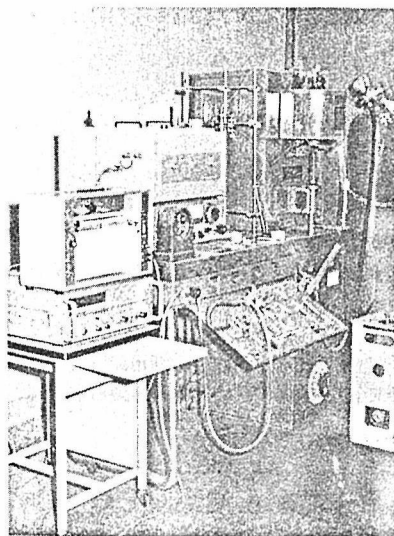


写真 不活性ガス水素定量装置

【特許紹介】

アルカリ性溶液中のタングステンの分離、精製方法

特許出願公告 昭47-35680

公 告 日 昭和47年9月7日

この発明は、タングステン濃度が低く、さらにケイ酸などのアルカリに可溶な不純物を含んだアルカリ性溶液からタングステンを正タングステン酸カルシウムとして分離、回収する方法を提供するものである。

タングステンは鉄マンガン重石等から精製されるが、わが国は原料鉱石の資源に恵まれず、その過半を輸入に頼っている。このような現状にありながらも、従来の精錬技術すなわち常圧あるいは加圧下のアルカリ浸出法または鉱酸による溶解法では、設備、薬品に要する費用が嵩むためタングステン品位の高い鉄マンガン重石等が使用されている。とくにアルカリ浸出法に供されるアルカリ性溶液中のタングステン濃度は WO_3 として約60g/l以上の高濃度のもののみが対象であって、低濃度でしかもアルカリに可溶な多くの不純物を含むものは対象外とされていた。この発明はこのような不純物の多いアルカリ性溶液のpHを調整し、沈澱剤に塩化カルシウムを使用して、溶液中の低濃度タングステンを正タングステン酸カルシウムとして経済的に、かつ高い信頼性をもって分離、精製することを特徴としている。

この発明における分離、精製の工程を要約すると以下のとおりである。

- (1)低濃度のタングステンを含むアルカリ性溶液にカセイアルカリまたは酸を添加して適当な遊離アルカリ濃度に調整する。
- (2)調整されたアルカリ性溶液に塩化カルシウム溶液を添加してケイ酸、リン酸、鉛等を不溶性のカルシウム塩として沈澱させ、これを除去する。

(3)沈澱物を除去したアルカリ性溶液に塩酸などの鉱酸を添加して、これを一度酸性にした後アンモニアを用いてpHを調整する。この時、沈澱する不純物を除去する。

(4)不純物を除去し終わったアルカリ性溶液中に再び塩化カルシウムを添加して正タングステン酸カルシウムを沈澱させ、これを分離して洗浄、乾燥する。

(2)の工程においてタングステンの共沈を防ぎながらケイ酸塩をケイ酸カルシウムの形で沈澱させるために、アルカリ性溶液中の遊離アルカリ濃度を適当な値に保つことが重要である。表にはケイ酸の除去%におよぼすアルカリ濃度の影響を示したがこの表から明らかなようにアルカリ濃度は3規定以下とすることが必要である。

ケイ酸カルシウムを主成分とする沈澱物はタングステンに有害なリン、鉛、その他多くの不純物をともなってこれをきわめて有効に除去する。(3)の工程で溶液のpHを下げるのがとくに重要であり、これによって残存不純物の除去と炭酸カルシウムの製品への混入を極少におさえて品質の低下をふせぐ。

このように本発明は低濃度のタングステンを含むアルカリ性溶液から効率よくタングステンを分離、精製することを可能としたもので、資源に恵まれないわが国のタングステン精錬の現状に即したものであるとして優れている。

表

アルカリ濃度(規定)	0.4	0.9	1.9	3.9
pH	13.0~13.3	13.4~13.8	>14	>14
SiO ₂ 除去 %	92.6	98.4	93.9	88.9

◆短 信◆

●受 賞● 日本鉄鋼協会 西山記念賞

鉄鋼材料研究部長、津谷和男は昭和48年4月5日「鉄鋼の組織と機械的性質に関する研究」に対し、日本鉄鋼協会より上記の賞を受けることとなった。

通巻 第171号
編集兼発行人 林 弘
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)

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)