

金材技研

1974

科学技術庁

NO.6

ニュース

金属材料技術研究所

金属硫化物の懸濁直接電解

非鉄金属の硫化亜の製錬においては、ニッケルの直接電解がすでに工業的に行われている。この直接電解とは、ニッケル亜の熔錬でできた硫化ニッケルを板状に鋳込んで陽極として電解し、陰極に純ニッケルを得る方法であり、硫化ニッケルから粗ニッケルをつくる工程を省略できる特徴がある。同じような方法による硫化銅の直接電解は、工業的にはまだ成功していない。その他、亜鉛や鉛のように硫化亜の浮選精亜の品位が高い場合には、そのまま炭素粉末と混合し、板状に圧縮成形して電導性を持たせたのち、陽極として電解する直接電解法が現在各国で研究されている。これらの直接電解法は、製錬プロセスの単純化や改善のみでなく、環境汚染の防止の面からもその発展が期待されている。

製錬研究部では、金属電解を連続化し同時に電解能力を増大させる新らしい方法として、金属粒子を電解液中に懸濁させながら行なう懸濁電解法を開発し、銅、鉛、ニッケルおよび亜鉛について研究を進め、基礎的な問題を逐次解明して来た。

導線をつけた板状の電極を用いなければならぬと云う従来の電解法の制約から解放されると、次にさまざまな可能性が生れる。懸濁直接電解はその一つであって、この方法によれば電解原料として硫化物粉末をそのまま陽極室に装入して懸濁陽極とし、これとすでに開発した懸濁電解の陰極とを組合せて硫化物から直接純金属を得ることができる。また、これによって、粉末の電導性の良否と関係なく電解能力の増大、工程の連続化が可

能になる。

この懸濁直接電解の工程の概要を図に示した。亜鉛や鉛の浮選精亜はそのまま、硫化ニッケルや硫化銅などの熔錬生成物は急冷、粉碎ののち陽極室に装入され、懸濁状態のまま電解により陽極酸化される。槽外に排出された不溶性残渣を含む陽極液は分離、清浄工程において単体硫黄や有価物、不純物を回収したのち、再び陰極室に送給される。陽極室および陰極室は隔膜で区分され、陰極室にて純金属種粒子が成長する。

このような懸濁直接電解が、現在硫化銅(白鉛)および硫化ニッケル(ニッケル濃鉛)について研究されている。白鉛については内容積1.4ℓの陽極室内にて、白鉛粉末450gを酸性硫酸銅電解液中に懸濁させた状態で50Aまでの電流を流すことに成功している。この時の銅溶解率は93%、陽極電流効率105%、単体硫黄回収率は74%であった。亜鉛精亜や鉛精亜についても、従来の研究結果を再検討することによって最適電解条件を予測する試みが進んでいる。

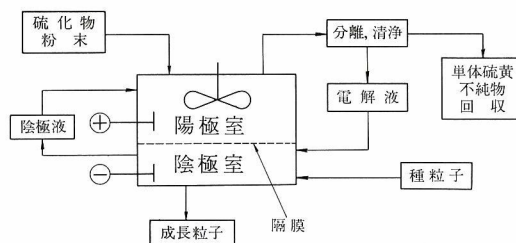


図 懸濁直接電解の工程概要図

疲れ強さに対する切欠きの個数効果

機械構造物の構成要素には、ボルト、チェーン、ロープなどに例をみるように、同一形状の切欠きを多数もつものが多い。このような多数の同一形状の切欠きをもつ機械要素の疲れ寿命は、極値理論にしたがうと、切欠きの個数が多いほど同一応力下での疲れ寿命は短くなると予想される。しかし、この予測は必ずしも実験結果とは一致しない。たとえば、ボルトのネジ部の長さ（すなわち切欠きの個数）に対する疲れ寿命の変化を求めると、最初、ネジ部の長さの増加に対して疲れ寿命は減少するが、ある長さで極小値に達したのち、それ以上の長さに対しては逆に増大するという結果も認められる。

疲れ試験部では、従来から切欠き材の疲れ特性に関する研究を行なっているが、その一部としてここでは切欠き材の疲れ強さにおよぼす切欠き個数の影響を調べた試験結果について紹介する。なお、このような研究は、実用的にはボルトなど機械要素の疲れ特性を知るために重要なばかりでなく、基礎的には切欠き先端部における応力集中やリラクゼーションの相互干渉現象を明らかにすることにつながる。

供試した疲れ試験片は、角度 60° 、先端部半径 0.5mm のV形切欠きを 2.5mm の深さで外周に環状に 4.25mm の間隔をおいて、それぞれ、1, 3, 9個つけた直径 35mm のS45C炭素鋼棒で、これはボルトの形状を模擬したものである。このような形状の試験

片に対して完全両振りの高サイクル引張圧縮の疲れ試験を行なった。その結果を図に示す。また、一方では、アルミニウム合金A5038の 35mm 厚の板材のエッジ部に、上と同様のV形切欠きを 4mm の深さに 6.35mm の間隔をおいて、それぞれ、1, 3, 9個つけた試験片を作製し、荷重制御の低サイクル片振り引張りの疲れ試験を実施した。その結果は図に並記してある。なお、上記2種の材料の疲れ破断面の各1例を写真1および写真2に示した。

図からわかるように、供試した炭素鋼およびアルミニウム合金の切欠き材の疲れ寿命は、切欠きの個数が1のときに最も短かく、3個と9個ではそれよりも大で、かつ、後2者の間にはほとんど差がない。この実験結果は極値理論から予想されるものと逆になっている。このような矛盾は、おそらく、切欠き先端部における応力のリラクゼーションの相互干渉効果、試験片の形状効果および試験片の拘束条件によって生じたものと思われる。すなわち、切欠き材の疲れ強さに対する切欠き個数の効果は、切欠きの形状、間隔、材料の種類、応力の大きさなどによって異なった結果を示すもので、単純に極値理論を適用することは不可能であるといえる。

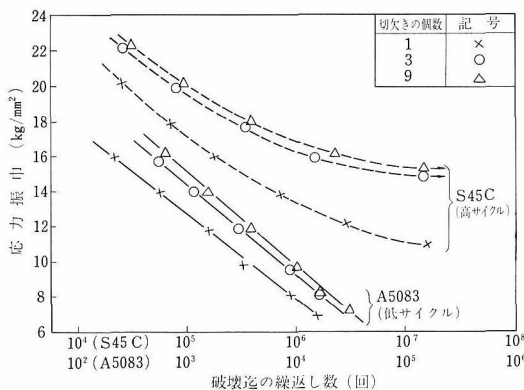


図 切欠きをもつ試験片のS-N曲線
(S45C炭素鋼については、完全両振り引張圧縮、アルミニウム合金A5038については、荷重制御片振り引張りによる疲れ試験)

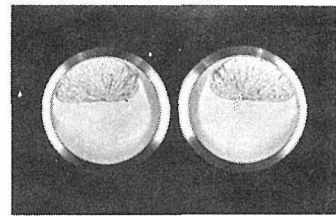


写真1 S45C炭素鋼の多重切欠き材の疲れ破断面
 $\sigma_a: 16.5\text{kg/mm}^2$ 切欠き個数: 3
 $N_f: 1.4 \times 10^6$

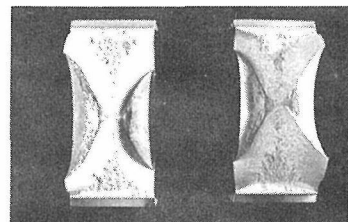


写真2 アルミニウム合金A5038の多重切欠き材の疲れ破断面
 $\sigma_a: 10\text{kg/mm}^2$ $N_f: 9.5 \times 10^3$ 切欠き個数: 3

アルミニウムの孔食成長過程

腐食が金属表面の局部にだけ集中し、腐食孔となるような現象が孔食である。通常、孔食は進行していく速度が大きく、比較的短時間のうちに腐食孔が貫通することにより、思いがけない事故をひきおこす。したがって、孔食を比較的起こしやすいアルミニウムにとって、それはもっとも恐れられる腐食形態の一つである。

上水道、井戸、河川などの淡水中でアルミニウムに発生する孔食を調べると、発生後間もない食孔や、成長速度が小さくて、いつまでも浅いままでいる食孔は、方位性をもった食孔である。一方、實際上問題となるような深く成長した食孔は、**写真1**に示すように、方位性のない半球状に溶解したものの集まった形態をしており、さらにその一部に方位性食孔がみられる。

そこで、孔食の成長速度と溶解形態との間には何らかの関連があるのではないかと考えられる。

腐食防食研究部では、孔食成長の原因とその過程を明らかにすることを目的として、溶解形態の変化の原因について研究した。

まず、アルミニウムと同様に孔食が問題となるステンレス鋼について報告されている食孔形態の電位依存説や溶解速度依存説が、アルミニウムにも適用しうるかいを調べた結果、腐食電位から、0.5V 貴な電位の範囲で食孔の形態はすべて方位性であり、またそのときの溶解速度は、水道水中で自然に発生する半球状食孔の成長速度と同程度から、約50倍までの範囲であった。したがって、

食孔の溶解形態の変化は電位あるいは溶解速度によるものではないことが明らかになった。

水道水中などで自然に発生した食孔の口は腐食生成物である水酸化アルミニウムの沈澱によって覆われており、一方、食孔の内部ではアニオンおよびアルミニウムイオンが濃縮してきて、それに伴ってpHが低下している。そこで、イオンの濃縮あるいはpHの低下と食孔形態との関連をつぎに調べた。すなわち、食孔内部における反応を調べるため内部の液を想定して、塩化アルミニウム溶液中でアルミニウムの分極試験をした。その結果、塩素イオン濃度が2,000ppm以上の溶液中では、1時間後には方位性溶解が見られたが、24時間後には**写真2**に示すような半球状の全面溶解と半球状食孔が観察された。このときの全面溶解速度は自然に発生した食孔の成長速度の約20分の1であった。

以上の結果から、孔食の形態変化は、不活性化した方位性食孔の角が、pHの低下による全面溶解速度の増加によって溶解されて半球状になったこと、また、孔食の成長は主として方位性溶解によるものであり、そのような方位性溶解が食孔内で局部的に活性化と不活性化を繰り返していることが考えられる。また、このような孔食の成長速度が大きいのは、従来からも言われているように、食孔内部のpHの低下による水素イオンのカソード復極作用、および塩素イオン濃度の増加によるものと思われる。

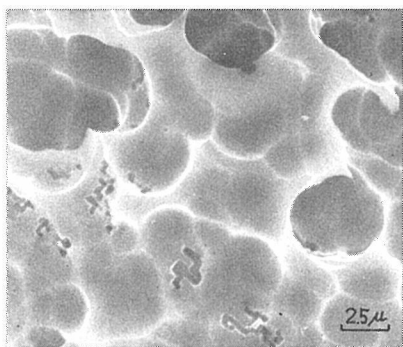


写真1 水道水中でアルミニウムに発生した食孔の底部

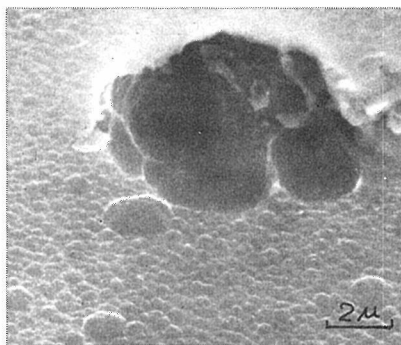


写真2 塩化アルミニウム溶液（塩素イオン濃度 2,000 ppm, ほかに PO_4^{3-} 5 ppm 添加）中で-0.7Vで24時間処理した後のアルミニウムの表面。

【特 許 紹 介】

小型ガスフロー計数管

公告番号 実公昭48-35828 (昭和48年10月27日)

登録査定 昭和49年2月6日

考案者 特殊材料研究部 新妻主計

トレーサとして放射性同位元素を金属材料の研究に利用する場合、オートラジオグラフィ（放射能写真法）は検出感度や分解能がすぐれ、トレーサの分布状態をそのまま完全に示すことができるため、トレーサの測定に最適である。しかし、長時間露出を必要とするため適正露出の決定がむずかしいので解像を誤ることがある。この発明は、 β 線のような低エネルギー放射線の 2π 方向の放射エネルギーを正確に測定できるようにした小型ガスフロー比例計数管で、トレーサを分布させた金属表面の低エネルギー放射線を正確に測定し、上記の適正露出を決定できるようにした。

図1はこの小型ガスフロー比例計数管の先端部の断面図である。円筒形陰極管5の先端を開口し、中心部に集電極6を設け、集電極の先端には他の部位より電位の高くなるのを防ぐため硝子球7を取付けた。陰極

管5の先端部に計数ガス調整ベロー8を装着し、ベロー一端を測定物体11の表面に接触させて計数ガスの流量が常に一定に流れるようにしている。図2はこの計数管の特性曲線であるが、 Sr^{90} の標準線源を使用しQガスの流量下で測定したものである。プラトウ領域は約100V、傾斜は3~4%の安定した性能を示す。

この計算管によると測定面 2π 方向に放射される β 線を効率よく測定できる。ラジオアイソトープを実用規模で金属中のトレーサとして使用する場合の放射能測定に適するほか、アルミニウムや有機材料のフィルムの厚み検査等に有力な測定器具となる。

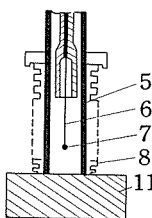


図1

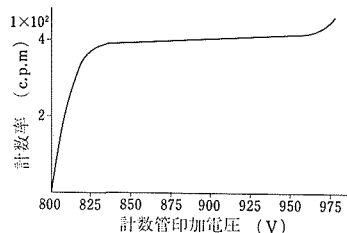


図2

出 願 公 開 発 明

改良された V_3Ga 超電導線材の製造法 特公開昭49-6891
昭和49年1月22日

特性と加工法を改良したもので、強化された銅合金中空体の内部に備えたバナジウム芯の周囲に高ガリウム濃度のCu-Ga合金を鑄込んで複合体を作り、線材に加工後、熱処理し V_3Ga 超電導線材を作る。多芯線材をつくることができ、コイルにした時の臨界電流密度を約50%向上させ、線材の機械的強さ、加工工程を改良した。

改良された V_3Ga 超電導線材の製造法 特公開昭49-6892
昭和49年1月22日

上記の製造法の中空体の強化銅合金をCu-Ga合金に換え、特性と加工法を改良したもので、熱処理時間を

著しく短縮し臨界電流密度を約50%向上させた。

多層 V_3Ga 超電導線材の製造法 特公開昭49-6893
昭和49年1月22日

大電流を流せ、機械的強度を高めた多芯 V_3Ga 超電導線材の製造のため、バナジウム線材に銅を被覆しその上にガリウムを被覆して、この複数本の被覆線材をより合せまたは重ね合せて多芯線にした後、接着工程と熱処理工程を経て多芯 V_3Ga 線材をつくる方法。補強材で線材を強くでき、大型強磁界発生装置などへ利用できる。

改良された銅、ニッケルおよびコバルトの電解採取法 特公開昭49-13004
昭和49年2月5日

金属の有機溶媒抽出液の直接電解において、電流効率の向上に有効な有機溶媒と稀釈剤を採用し、工程を短縮した金属の電解採取法。

◆ 短 信 ◆

● 人事異動 (昭和49年5月16日付)

昇 任 材料試験業務課長 越川 隆光
(科学技術庁振興局管理課長補佐)
併任解除 材料試験業務課長 礪原 賢二
(管理部長)

● 海外出張

中川龍一 工業化研究部長

国際鉄鋼会議ならびに連続製鋼に関する研究の調査、視察のため昭和49年5月19日から6月10日まで西ドイツ、オランダ、オーストリア、スイス、ベルギー、ルクセンブルグ、フランス、連合王国各国へ出張した。

通巻 第186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)