

# 研 技 材

## 1962

科学技術庁

# NO.11

# ニ ュ ー ス

金属材料技術研究所

### 不活性雰囲気中粉末冶金装置

粉末冶金法は一般の溶解法に比較して、多くの特徴をっており、これを利用して、各種の超硬材料、高融点材料、高純度金属などが作られ、最近では電磁気材料、耐熱材料、原子炉材料にまでその応用範囲が広められつつある現状である。

しかし、このようにその用途が拡大され、又、いわゆる高級材料が作られるようになると、その欠点も当然見逃し得なくなるもので、たとえば、原料粉末の酸化などによる表面汚損は製品の特性を大きく左右する原因となり、特に、酸素との親和力が大きい金属、又比較的空气中で安定な金属においても、微粉末として使用する場合には決定的な障害となる。従って、これらの粉末の製造、貯蔵、混合、圧縮成型、焼結に至るすべての工程を不活性雰囲気中に収める必要がある。

本研究設備は写真および配置図からもわかるとおり、それぞれが連結され、一体となった圧縮成型室、粉末の貯蔵、秤量、混合などを行なう準備室、試料取出し室、還元炉、焼結炉と、これらから独立した粉碎室などからなり、又各室には外部より手を入れ種々な操作を行なうためのネオプレーン製グローブがつけられている。なお各室に収納された機器および炉の仕様を示せば次のとおりである。

圧縮成型プレス：油圧式下部ピストン型 35 トン プレス、ストローク 210mm、テーブル面積 355mm×300

mm、

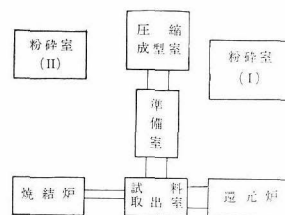
粉碎機：渦流ミル型式、粉碎処理量、20～30kg/hr、  
焼結炉：モリブデン線加熱、最高温度1450°C、真空度10<sup>-4</sup>mmHg以上、露点-70°C以下の水素導入可能、  
加熱室寸法、60mmφ×500mm

還元炉：ニクロム線加熱、最高温度1000°C、水素還元、還元室寸法80mm×200mm×800mm

水素精製装置：パラジウム隔壁を用いた拡散透過式、精製能力 400～500 l/hr、精製された水素の露点-70°C以下



不活性雰囲気中粉末冶金装置



配 置 図

# 鉄の降伏点

## 一つの考え方

鉄および低炭素鋼の塑性的性質の中で、物理的に見て非常に興味はあるが、まだ解明されていない問題の一つに降伏点、とくにそのときの応力低下という現象がある。10数年前に Cottrell は、鉄中の炭素原子がその降伏現象に一つの重要な役割をなしていることを転位論を用いて明らかにした。最近になって、降伏点が変わるためには、運動する転位自体の性質も今一つの重要な要素ではないかという考え方があらわれ始めている。

これらのことを考慮して、金属物理研究部では炭素量を十分に減らした鉄を用いて降伏現象を調べている。この種の多結晶鉄では、常温での降伏点はほとんど見られないが、少し低い温度ではそれがはっきり観察できる。図1は $-78^{\circ}\text{C}$ で測定された応力—伸び曲線のごく初期である。歪速度と応力の関係をはっきり示すために、歪速度は4桁の範囲で変えている。この図の示す重要な点は、変形応力が歪速度に強く依存していること、および各曲線の形がほぼ相似的であることである。さらに低い応力下での変形の様子はクリープで調べることができる。図2はその結果である。14kg/mm<sup>2</sup>の曲線でも5時間たてば1パーセント近く伸びる。

上の結果を用いて、0.1パーセント伸びたときの変形速度と応力の関係を両対数グラフで示すと、直線に乗ることがわかる。(図3) この図は変形中における転位の速度と応力の関係についての、かなり正確な知識をもたらしてくれる。すなわち、伸びが一定という条件では各々の試料で転位密度がほぼ同じと考えることができ、その結果図のタテ軸は転位速度に比例するとしても大きな間違いは起こらないからである。

図1で、上降伏点での変形量は下降伏点のそれに比べ

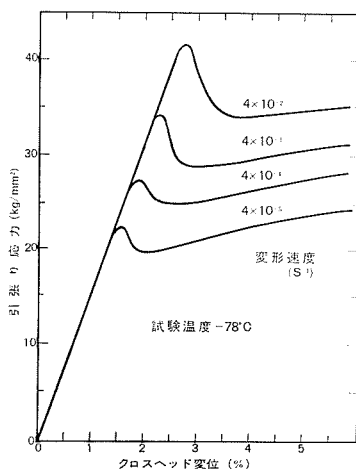


図1 応力—歪曲線

て小さい。これは転位密度が少ないことを意味している。転位密度が少ない結晶を一定速度で変形させるためには、多い結晶に比べて、おのおのの転位は速く動かねばならない。図3は、転位を速く動かすためには大きな応力が必要なことを示している。これが上降伏点のあらわれる原因である。

図1に示されたような降伏点は、以上のように、運動する転位の性質から説明がつくとして理解しやすい一つの実験事実である。この種の特殊な降伏点と低炭素鋼のそれとの間にどのような関係があるかを明らかにすることは、今後の問題である。

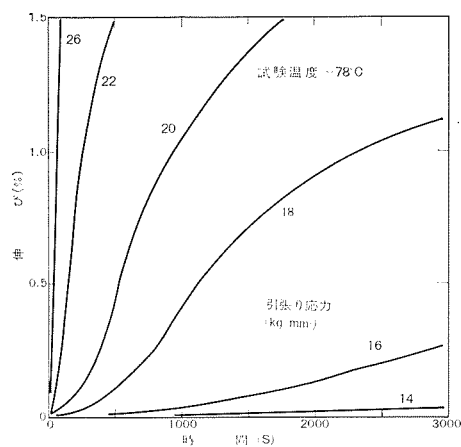


図2 クリープ曲線

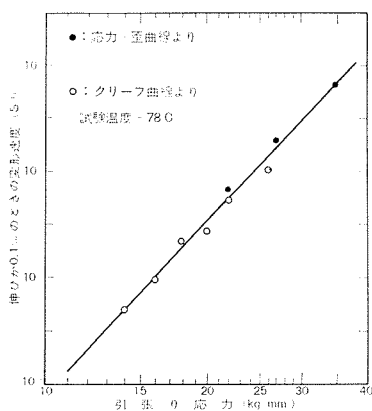


図3 伸びが0.1%のときの歪速度と応力の関係

# $\text{SiHCl}_3$ 水素還元の中間試験

$\text{SiHCl}_3$ の水素還元の工業化の基礎資料をうる目的をもって、製錬研究部非鉄製錬研究室ではその中間試験を行なった。ボンベ水素はPd アスベスト、Deoxoなどの触媒、乾燥剤ならびに液体窒素のトラップを通して精製した。モレキュラーシーブ、活性炭なども用いたが、特別なフィルターを用いないとかえて析出Siの純度によくない影響を与えることがわかった。 $\text{SiHCl}_3$ は主にU.C.C.製のものでタンクまたは精留器からアルゴン雰囲気の下で蒸発器に移送した。水素流の一方を約1000°Cに予熱し、一方は $\text{SiHCl}_3$ の蒸発器を通して前者と混合し、1000°Cに加熱した透明または不透明石英の析出管内に送った。

写真1に本研究に用いた水素還元装置を示す。右側から順に精留塔の1部、 $\text{SiHCl}_3$ タンク、水素精製装置、 $\text{SiHCl}_3$ 蒸発用恒温槽、予熱炉、還元炉、反応管および排出ガス冷却器、凝縮塩化物受器、配電盤などがみられる。

Siの析出は700~800°C帯からち密な板状でみられ、以後析出は次第に多くなり中央より、わずかに入口側で最も厚い塊状をなす。その他種々の条件で針状、いぼ状、棒状などの形をなす。反応管の大きさ、水素などの流速によりSiの収率に大小がありそれらが大きくなるにしたがい、 $\text{H}_2/\text{SiHCl}_3$ がほぼ同じモル比でも収率の減少する傾向がある。同一装置では $\text{H}_2/\text{SiHCl}_3$ のモル比の増加と共に収率は大きくなる。

また $\text{H}_2/\text{SiHCl}_3$ モル比が約6以下では茶褐色粉末Siの析出が著しくなるのでこれ以上で還元すべきである。水素還元実験結果の一例を表1に

表1 水素還元試験結果

| 番号 | 反応温度<br>(°C) | 反応管内径<br>(mm) | 析出管内径<br>(mm) | $\text{SiHCl}_3$<br>使用量<br>(g) | 水素流量<br>(l/min) | $\text{H}_2/\text{SiHCl}_3$<br>モル比 | Si<br>理論量<br>(g) | Si<br>析出量<br>(g) | 析出速度<br>(g/h) | 還元時間<br>(h) | Si<br>析出率<br>(%) |
|----|--------------|---------------|---------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------|------------------|---------------|-------------|------------------|
| 1  | 1,000        | 40            | 31            | 1,370                          | 0.4             | 6.3                                | 284              | 74               | 1.23          | 60          | 26.1             |
| 2  | 1,000        | 40            | 33            | 1,714                          | 0.5             | 8.3                                | 355              | 92               | 1.18          | 78          | 25.9             |
| 10 | 1,000        | 50            | 37            | 16,361                         | 2               | 6.0                                | 3,390            | 791              | 5.8           | 136         | 23.3             |
| 11 | 1,000        | 50            | 37            | 11,551                         | 2               | 6.1                                | 2,393            | 574              | 5.97          | 97          | 24.0             |
| 17 | 1,000        | 80            | 67            | 23,657                         | 11.5            | 8.8                                | 5,978            | 1,148            | 14.35         | 80          | 19.3             |
| 19 | 1,000        | 80            | 27<br>(4×1組)  | 34,280                         | 9.0             | 7.4                                | 7,103            | 1,515            | 19.3          | 78.5        | 21.3             |

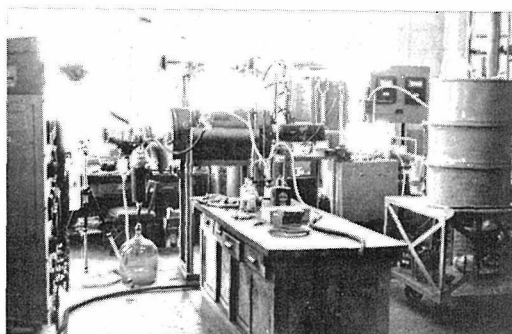


写真1 水素還元実験装置

示す。表中の1と2は長さ50cmの電気炉、10以下は80cmの電気炉を使用した。

表中実験番号19の例のように析出管を4本並べ、内面積を大きくすることにより、ガス流量が大きい場合の析出率の低下を防ぐことができる。また反応管の一端に観察窓を設けSiの細長い結晶が成長して太い棒になる様子を順次写真に撮ることができた。写真2に析出Siの塊状部分ならびに分塊部分を示した。析出Siブロックはポリエチレン容器に入れ、半導体用高純度弗酸で石英部分を数日間かけて溶解した後、硝酸でSiの表面をエッチし、次に脱イオン水、蒸留水で洗浄後100~150°Cで真空乾燥しポリエチの袋に封入し、一部を比抵抗などの測定用に供した。この酸処理や水洗時のSi損失量は析出Siの1~2%であった。

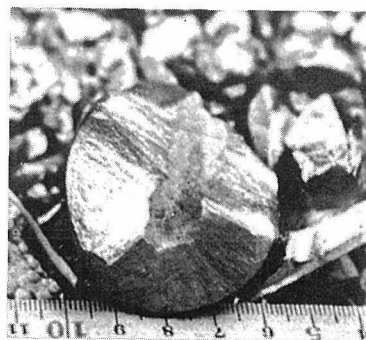


写真2 析出Si

## ——米国鉱山局

### 冶金研究所を訪ねて——

金属化学第1研究室長 工博 佐伯雄造

米国 Los Angeles で開催された電気化学会出席と特殊金属の Extractive Metallurgy に関する研究・調査を目的として、たまたま渡米の機会を与えられた。

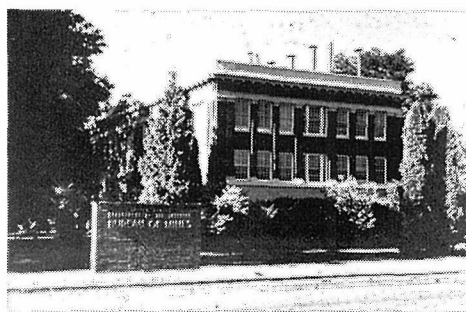
5月初めより約3カ月間の滞米中、さいわいにいくつかの大学、研究所および会社工場を訪ねる機会をもつことができた。

ここでは当研究所と同じような国立研究所である米国鉱山局の Albany 冶金研究所, Reno 冶金研究所および同所付属の Berkeley 熱力学研究室, Boulder City 冶金研究室について Extractive Metallurgy 関係の研究の現状を中心として少しくふれてみたいと思う。

Albany 冶金研究所は Oregon 州 Portland の南方約60マイル, Albany という小さな町の大学跡に位置し, 研究所全体が緑の樹木と芝生につつまれ, 静かな落ち着いた雰囲気をもっていた。同所は鉱山局冶金研究所の中で最大の規模を誇るもので, 民間企業ではなかなか行ない得ない, 長期にわたって解決しなければならないや金上の問題, および国防上早急に解決されなければならない重要課題について基礎, 応用研究を実施している。前者は研究の約70%を占め, 残りの30%は国防省, 民間企業との協同研究であるとのことであった。

ここでは Nb, Ta, W, Mo, V および Be などの塩素や金法, 酸化物還元法, およびこれらの研究に必要な塩化物などの比熱, 蒸気圧について活発な研究が行なわれており, このほか不均一化反応による粗 Al の精製, ポンペ還元法による Y-Mo 合金の直接製造などについて試みられていた。同所の Chemical Processes Lab. の chief である Dr. Block らは筆者らの従来よりの研究に非常に興味を示し, 塩化物を中心とした Extractive Metallurgy という共通の分野について語り合ったが, 言葉の問題を超越して実に楽しいものであった。

Reno 冶金研究所は “The Biggest Little City in the World” として知られている Nevada 州 Reno にある。同所は Albany の場合と異なり, 研究所全体が一つの建物に収っており, この建物は Minneapolis 冶金研究所のそれとともに最も近代的なものといわれている。ここでは主として融解フッ化物浴よりの W, Mo, U および希土類金属などの電解採取に関する基礎, 応用研究を行っていた。また San Francisco 近郊の Berkeley にある熱力学研究室 (Chief: Dr. Kelley) では  $MgV_2O_7$ ,



(写真は Albany 冶金研究所正面入口付近)

$CaMoO_4$  などのエンタルピー, 希土類金属の酸化物のエンタルピーおよび Sb, Ba などの酸化物,  $CaV_2O_6$ ,  $CaMoO_4$  などの生成熱の測定を完了し, Fe, Zn, Cd, Cu などの硫化物の熱力学的性質に関する研究を開始しようとするところであった。周知のようにこの研究室の業績は世界的に高く評価されているが, その測定装置はいずれも苦心をして組立て, 改良に改良を重ねていることが一見してすぐわかるものばかりで, このことは深く考えさせられるところである。もう一つの付属研究機関である冶金研究室とはばくで有名な Las Vegas の東南方約20マイル, 砂漠の中の緑の町 Boulder City にあって, 研究室というよりも研究所といった方がふさわしい規模のものである。ここでは V, Nb, Cr, W, Mo および Be などの電解精製について実にたんねんに研究をしており, 非常に興味ある結果を示してくれた。一方,  $TiCl_4$  の Na 還元反応の機構を解明するための一助として, 融解 NaCl 中における Ti と  $TiCl_3$  との反応速度に関する研究, あるいは気相における  $TiCl_4$  の Na 還元による Ti の製造法について意欲的な研究が進められていた。これらの研究を行なっている Dr. Homme, Dr. Henrie (現在 Reno に勤務) は彼等の研究の内容についてくわしく説明し, 熱心に筆者の意見を求めた。

上述のことよりもその一端がうかがわれるように, 各研究所, 研究室はいずれもプロセス別に編成されており, それぞれが明確な性格と特長をもっている。たとえば, W を研究対象として取上げる場合, Albany では塩化物の還元法について, Reno では電解法について, Boulder City では電解精製法についてそれぞれが密接な連携を保ちつつ研究を進めるというようである。

一般に研究設備はいずれもその能力を十分に生かして活用されているという感じを受けた。しかし, 設備そのものが特にいわゆる “立派” であるという印象は受けなかった。ただ, たとえば希ガスグローブボックスなどのように, 目立たないが特殊金属関係の研究にはいつも欠くことのできないような基本的設備には十分な配慮がなされ, 非常に充実していることなどが目についた。

この訪問に限らないが, 研究者としてのフィロソフィをもったいく人かの方々に身近に接することができたことをこの上ない喜びとしている。

(通巻 第47号)

編集兼発行人 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)