

研究活動報告

気相制御研究分野 (1995. 1~1995. 12)

教 授：板垣乙未生；助教授：日野光久；助 手：大塚 誠
大学院生：G. Roghani, 王 乾 坤, 宇都宮公昭, 原田健太郎,
藤田康世, 山内輝和, 菊地英幸, 中川原聡, 松本 徹
研究留学生：S. Surapunt, R.U. Pagador, J.C. Font, J.M. Lara,
文 南 日

本研究分野では、機能性レアメタル合金素材および非鉄ベースメタルの気相制御を中心とした高温プロセッシングに関する研究を行っている。1995年の研究活動の概要を以下に紹介する。

1. スパッタリング法による LaNi_5 水素吸蔵合金膜の作製と評価

希土類—ニッケル系水素吸蔵合金の代表である LaNi_5 化合物を対象とし、スパッタリング法により LaNi_5 膜を作製した。実験には、高周波マグネトロン型スパッタリング装置を使用し、ターゲットには La_2Ni_7 化合物を、基板にはホウケイ酸ガラスを、スパッタリングガスにはアルゴンを用いた。実験条件としては膜厚を一定とし、スパッタリング電力、ガス流量および基板温度を変化させた。成膜速度はスパッタリング電力に比例するが、ガス流量および基板温度には影響されなかった。膜の結晶構造は非晶質あるいは結晶質であり、結晶質のものではc軸が基板に対して平行となる配向性を有する傾向があることがわかった。また、膜の組成はほぼ LaNi_5 化合物に近い組成となり、ニッケル濃度はスパッタリング電力の増加とともに低くなるが、ガス流量および基板温度には影響されないことが明らかにされた。さらに、得られた LaNi_5 膜の水素吸蔵特性を現在調査している。

2. カルシウム熱還元法による機能性合金粒子の直接製造

原料として ZrO_2 , MnO_2 , Ni 粒子を用いたカルシウム熱還元法により $\text{Zr}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2$ 合金を作製し、ジーベルト装置による PCT 測定を行って合金の水素吸蔵特性を調べた。合金中にはラーベス構造を示す主相以外に副相が存在するため、(水素/金属)比が1以上の水素吸蔵特性が得られなかった。そこで、合金中の (Ni/Mn) 比を変化させて副相が出現しない合金組成を検索し、得られた合金の水素吸蔵特性に及ぼす熱処理および活性化処理の影響を調べた。また、光磁気記録媒体の Tb-Fe, Dy-Fe 系合金薄膜の作製に用いられるターゲット用合金粉末を、金属鉄粉, Tb_4O_7 ないしは Dy_2O_3 粉末を原料とするカルシウム熱還元法により作製し、 Fe_2Tb ないしは Fe_2Dy の生成速度や反応拡散による生成機構などについて調べた。

3. 銅・亜鉛複合型新製錬法に関する研究

含銅亜鉛硫化鉱石の白カワ (Cu_2S) への溶解工程、マット中亜鉛の揮発工程、マットの酸化工程から成る銅と亜鉛を同時に産出する複合型製錬プロセスを提案した。この方法では、操業の連続化が可能なること、コンパクトで密封型の反応炉が採用できること、酸素富化空気を用いることにより硫化鉱の酸化発熱を利用した無燃料製錬が可能になることなど、環境保全やエネルギーの有効利用の面でも優位性が期待できる。そこで本研究では、プロセスの熱収支計算および物質収支計算の基礎データとして重要な熱量データ (Cu-Zn-Fe 基マット, スラグなどの高温融体の含熱量, 比熱など), 相平衡データ (熔融 Cu-Zn 基合金, マット, スラグ, ガス間における主

要成分および微量成分の分配挙動ならびに相互溶解度), 熱力学データ (溶融 Cu-Zn 基合金の活量および蒸気圧, 溶融 Cu-Zn-Fe 基マット中成分の活量など) を, 投下型熱量計, 等圧法や流動法などの活量測定法, 分配平衡実験法などを用いて測定した。

4. ニッケル溶錬に関する熱力学的研究

ニッケルのマット溶錬およびフェロニッケル製錬におけるスラグへのニッケル, 銅の溶解を検討するために, 溶融 Ni-Cu 合金と $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ スラグ間の平衡関係を明らかにする実験を, 1673 および 1773K で行った。酸素分圧が $10^{-6}\sim 10^{-12}\text{atm}$ の範囲内では, 酸素ポテンシャルの上昇, および温度の低下により, ニッケルおよび銅のスラグへの溶解が増加するが, 10^{-9}atm 以下ではスラグへの銅の溶解度がニッケルより, それ以上ではニッケルの溶解度が銅より大きくなる結果を得た。また分配係数と酸素分圧の関係から, スラグへの溶解は酸化物形態であることを確認した。これらの結果から, 銅製錬においてはニッケルがスラグに除去されること, 酸素分圧が銅よりも低いニッケル製錬ではニッケルと銅がほぼ同程度スラグに溶解すること, 酸素分圧が非常に低いフェロニッケル製錬では銅がスラグに除去されることなど, 実操業の挙動を明らかにした。また相平衡実験と並行して, 高温質量分析計を用いて溶融 Ni-Cu-Fe 合金の活量を測定し, その結果と分配係数との関係からスラグ中の構成成分の活量係数を導出し, スラグ損失についても熱力学的に検討した。

5. 高温溶媒法によるステンレス鋼からのニッケル, コバルトの分離

原子力発電所の閉鎖による原子炉の解体撤去により, 大量に発生するステンレス鋼スクラップからニッケル, コバルトを分離することにより, 管理保管する低レベル放射能汚染物質を大幅に減少させ, また鉄を再利用できる可能性がある。Fe-Si-Sn 系合金が溶融 Fe-Si 相と Sn 相に 2 液相分離する性質を応用し, 鉄をフェロシリコン相に固定し, 一方, ニッケル, コバルトを錫相に抽出して鉄から分離するプロセスの可能性を検討するために, 本研究ではフェロシリコン相と錫相間のニッケル, コバルトの分配挙動を 1623K で測定した。コバルトは鉄の約 2 倍多く錫相に抽出されるのみであるがニッケルは 10 倍以上抽出されることが明らかとなった。またフェロシリコン相の組成により 2 相間の鉄とニッケルの分離挙動が大幅に変化する結果も得られた。これらの実験結果から, ステンレス鋼からのニッケル, コバルトの分離, 回収についてシミュレーションによるプロセスの検討を行い, ニッケルが分離可能であることを明らかにした。

6. 銅の酸素溶錬に関する熱力学的研究

銅の酸素溶錬の基本として重要な 0.1atm 以上の高 SO_2 下におけるスラグ—マット間の平衡についてカルシウムフェライトスラグを取り上げて調べ, 酸素およびイオウポテンシャルとマット品位の関係, スラグ中の銅およびイオウの溶解度, 微量成分の分配係数などを実験により明らかにした。気相の p_{O_2} , p_{S_2} を制御するため, $\text{SO}_2\text{-S}_2\text{-Ar}$ 系の混合ガスを用いた。低マット品位領域ではスラグとマットの均一融体を形成すること, マット品位が 70% Cu を越えると p_{O_2} は急激に増大し, p_{S_2} は急激に減少すること, スラグ中の % Cu は 75% 前後のマット品位で最小値を呈するが p_{SO_2} によりほとんど影響されないこと, スラグ中の % S はマット品位の増加とともに減少するが p_{SO_2} によりほとんど影響されないことなどが明らかとなった。ヒ素およびアンチモンの分配係数と鉛および銀の分配係数はマット品位に対して著しく異なった挙動を呈するが, この相違は, マット中成分の活量係数を考慮すると合理的に説明できることがわかった。