マンガンノジュールからの有価金属の回収

河 原 正 泰*

1. ま え が き

陸上金属資源の低品位化ならびに枯渇に伴い、海底に存在するマンガンノジュールが新しい金属資源として注目を集めている。現在、その探査および採取技術の開発とともに、マンガンノジュールからの有価金属の回収に関する研究が進められている。マンガンノジュールはニッケル、コバルト、銅、マンガン、鉄を多く含み、酸化ニッケル鉱として知られるラテライト鉱よりも、ニッケルおよびコバルト品位の高いものが多く存在している。また、埋蔵量も莫大で、ニッケルおよびコバルトの陸上資源の静的耐用年数が100～120年であるのに対し、マンガンノジュールではそれが1万5千年にも及ぶとみなされている⁽¹⁾。これらの理由から、マンガンノジュールはマンガンというよりも、むしろニッケルおよびコバルトの資源として期待されている。

マンガンノジュールの処理法としては、ラテライト鉱処理に用いられている方法に類似したものから、二酸化マンガン鉱の処理法に類似したもの、マンガンノジュール特有の処理法など種々提案されている。しかしながら、マンガンノジュールの採取さえ定常化していない現状において、いずれの方法も実用化しているわけではない。本展望ではマンガンノジュールの特性、処理法に対する基本的な考え方、現在までに提案されている種々の処理法を簡単に紹介し、さらに実用化が有望視される代表的処理技術について解説を行なってみた。

2. マンガンノジュールの特性

マンガンノジュールの埋蔵量は太平洋だけでも1兆トンに達するといわれ、その多くは水深3000～6000mの

海底に、玉砂利を敷き詰めたようにして存在している。将来の商業的開発の対象となる主要金属品位の高いものは、北緯5～20度、東経110～180度にわたる、ハワイ～カリフォルニア半島間に多く発見されている⁽¹⁾。なお、この海域一帯のマンガンノジュールの主要金属の平均品位はNi 1.2%、Co 0.2%、Cu 1.0%、Mn 25.0%といわれている。表1には、稼業目標となるマンガンノジュールの代表的化学組成⁽²⁾を示した。なお、これは乾燥鉱の品位であり、海底からの採取直後では、含水率が30～50%にも達するのが一般的である。

表1 稼業目標となるマンガンノジュールの代表的化学組成(質量%)。

T. Ni	T. Co	T. Cu	T. Mn	T. Fe	T. Mo
1.5	0.25	1.0	30.0	6.0	0.06
T. Ti	T. Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O, Na ₂ O	CaO, MgO
0.3	0.12	16.7	4.3	3.3	4.8

マンガンノジュールは直径5～20cmの球状のものが多く、サメの歯や海中生物の死骸を中心核とし、その周囲に鉱物相が層状に成長しているのが観察される。その成因ならびに鉱物形態に関しては不明な点が多いが、成因では海中プランクトンや底棲生物群が何らかの役割を果たしていると考えられている⁽³⁾。一方、鉱物形態は二酸化マンガン[MnO₂]やトロロイト[3MnO₂·Mn(OH)₂·nH₂O]からなるMn相と、ゲーサイト[FeO(OH)]からなるFe相とに大別される。このことから、マンガンノジュール中のマンガン量と鉄量は一般に負の相関関係にある。また、ニッケルおよび銅の多くは酸化物としてMn相のマンガんと、コバルトの多くはFe相の鉄と置換して存在している⁽²⁾。さらに、これらはミクロンオーダーの層を形成し、また、ほとんどが非晶質であるため、物理的な選鉱手段による各成分の分離および濃縮は不可能に近いと考えられている。

図1には、東太平洋Nazca Plateで採取されたマンガ

* 熊本大学助教授；工学部金属工学科
Recovery of Valuable Metals from Manganese Nodules:
Masayasu Kawahara(Faculty of Eng. Kumamoto Univ.
Kumamoto)
Keywords: manganese nodules, ocean nodules, cuprion process,
smelting-leaching, ammonium carbonate leaching, hydrochloric
acid process, manganese, nickel, cobalt, copper
1986年9月22日受理

図1 東太平洋 Nazca Plate の各地区から採取されたマンガンノジュール中の Ni 品位と Cu 品位の和と Mn/Fe 比との関係⁽⁴⁾。

ンノジュールの Ni 品位と Cu 品位の和 (Ni+Cu, 質量%) と Mn/Fe 比との関係⁽⁴⁾を示した。図中 SF は南側, MF は中間部, NF は北側の Plate で採取されたものである。試料の採取地点が北側に移るにつれ Mn/Fe 比は高くなり, また, Mn/Fe 比が5付近で Ni 品位と Cu 品位の和は極大値を示している。この変化はマンガンノジュールの成因や鉱物形態に関係するものと思われるが, Mn/Fe 比と Ni+Cu 量との相関関係は全く別の海域で採取されたものについてもほぼ成り立つ。さらに, いわゆる高品位マンガンノジュールは Mn/Fe 比が5程度のものに多い。このことから, この Mn/Fe 比はマンガンノジュールの価値判定や, 最適な処理法の選択において, 今後重要なパラメーターになるとと思われる。

3. 処理法に対する基本的な考え方

現在提案されているマンガンノジュールの処理法は図2に示すように, 溶錬-浸出法, 焙焼-浸出法ならびに直接浸出法の3つに大別される。図からわかるように, マンガンノジュールの処理法として, 一貫乾式処理は提案されていない。これは, マンガンノジュールが含水率の高い, 低品位複雑鉱であるため, 一貫乾式処理ではデメリットが多いためである。

マンガンノジュールの処理法として優れたものは, 次のような条件を満たすものといわれている⁽⁵⁾。

- (1) 常温, 常圧で処理できること。
- (2) 水分を含んだまま処理できること。
- (3) 浸出試薬が安価なこと。もしくはリサイクルできること。
- (4) エネルギーの消費が少ないこと。
- (5) Ni, Co, Cu, (Mo) の回収率が高く, 浸出段階において選択性があること。
- (6) 装置に耐食性の材料を用いる必要がないこと。

図2 マンガンノジュールの処理法の分類。

(7) 浸出試薬の毒性が低く, 環境汚染がないこと。

ただし, マンガンノジュール中の Mn 量は Ni+Co+Cu 量の10倍程度であるため, Mn をも含めて回収したときの商品価値は Mn を除外したときの商品価値の2倍 (Mn をフェロマンガンとして回収した場合) から3倍 (Mn を単体金属として回収した場合) にもなる。そこで, 最近の溶媒抽出技術の発達も手伝って, 上記(5)の浸出段階における選択性という条件は軽視される傾向にある⁽⁶⁾。

4. 処理法の概要

前項の考え方では, マンガンノジュールの処理としては, 直接浸出法が最も有利だと考えがちである。しかしながら, 各成分の回収率, 浸出試薬の特性, 残渣処理ならびに Mn の回収を考え合わせれば, 決してそうとも限らず, 各々の処理法には一長一短がある。そこで, 図2の分類に従って, 処理法の概要を述べてみよう。

溶錬-浸出法には, INCO および SMM 社立案の溶錬硫化-浸出法⁽⁷⁾ならびに Kennecott 社立案の溶錬合金-浸出法⁽⁸⁾がある。いずれも 1673 K 以上の高温で溶錬を行なうため, エネルギー消費は多い。ただし, Mn をフェロマンガンとして回収可能なため, 特に溶錬硫化-浸出法は採算のとれる処理法といわれている⁽⁶⁾。溶錬を行なう処理としては, フェロロイの製造や鉱石品位の向上を目的とした溶錬合金-磁選法⁽⁹⁾も検討されたことがある。

焙焼-浸出法には, US Bureau of Mines 立案の還元焙焼-アンモニア浸出法(アンモニアカルバメート法)^{(10)~(13)}, 同じく硫酸化焙焼-水浸出法^{(14) (15)}ならびに Deepsea

Ventures 社立案の塩化焙焼-水浸出法(ハイドロクロリネーション法)⁽¹⁶⁾がある。焙焼温度はいずれも 750~1000 K で、溶錬を行なうよりエネルギー消費は少ないが、残渣処理ならびに Mn の回収に問題があるようである。焙焼を行なう処理としては、後工程に磁選を行なうセグレーション法も検討されている。

乾式処理が不要でエネルギーコスト上有利な直接浸出法は、非選択的の浸出法と選択的の浸出法に大別される。非選択的の浸出法には、Deepsea Ventures 社立案の塩酸浸出法⁽¹⁷⁾ならびに SO_2 ガスや Fe^{2+} イオンを用いる還元浸出法⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾がある。いずれの方法でも、主要成分は短時間でほとんど分解して浸出する。浸出段階において選択性がないため、後工程を複雑にするが、溶媒抽出技術のさらなる発展により、これら非選択的の浸出法も採算のとれる処理法になる可能性がある。

選択的浸出法には、Moa Bay 法⁽²⁰⁾を発展させた高温加圧硫酸浸出法⁽²¹⁾ならびに Kennecott 社立案の KCC Cuprion process (第一銅アンミン錯イオン含有 - 還元アンモニア浸出)⁽⁵⁾がある。高温加圧硫酸浸出法では耐食性のオートクレーブが必要で、硫酸の回収リサイクルも不可能なため、商業的プロセスには成り難いと考えられている。一方、KCC Cuprion process は前項で触れた 7 つの望ましい条件を満足する処理法として知られ、Kennecott 社において、既にパイロットプラント試験を終了し、スケールアップのための検討に入っている⁽⁵⁾。

以上述べた処理法の内、将来は商業的プロセスに成り得ると考えられている、4つの代表的処理法について、解説ならびに検討を行なってみよう。なお、次項で触れない他の処理法のフローシート等は他の解説⁽¹¹⁾⁽²²⁾を参考にされたい。

5. 代表的処理法

(1) 溶鍊硫化-浸出法

溶錬硫化-浸出法は乾式と湿式を組み合わせた処理法で、還元溶解-湿式抽出精製法とも呼ばれている。本法のフローシートの概略を図3に示す。本法では先ず、ロータリーキルンでマンガノジュールを乾燥、予備還元し、還元炭と共に電気炉に供給する。電気炉では還元溶錬し、マンガノ酸化物を主成分とするスラグと粗合金(Ni-Co-Cu-Fe)に分離する。ここで発生するスラグは、別工程の還元溶錬によりフェロマンガノとすることもできれば、フェロマンガノ原料としてストックしておくこともできる。一方、粗合金は熔融状態のまま、硫黄等の硫化剤ならびにフラックスと共に転炉に供給し、硫化溶錬する。引き続き酸化を行なうことにより、Feの多くはスラグに移行し、Ni, Co および Cu はマツトに濃縮する。この段階で発生するスラグは前段階の還元溶錬にリ

図3 溶錬硫化-浸出法のフローシート。

サイクルする。ここまでする乾式処理で、この工程は INCO
インドネシアで行なわれているラテライト鉱処理⁽²³⁾と
類似している。

得られたマットは粉碎後、現行の Ni-Co ミクストサルファイド処理⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾に類似した方法で処理される。この工程では先ず、マットをリパルプ後スラリーとし、オートクレーブ中で高圧空気をを用いて加圧浸出する。硫化物は次式に従って酸化し、可溶性の硫酸塩となる。

減圧して汙過後，残渣は前工程にくり返す。浸出液はアンモニアにより pH 調整し，共存する Fe 分を加水分解させ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の形で沈殿除去する。溶液からは Cu と Ni を溶媒抽出し，それぞれ逆抽出と電解採取により金属を得る。溶媒抽出のラフィネート（溶媒抽出により，この場合は Cu と Ni を除去した溶液）からは Co とアンモニアを回収し，アンモニアは工程にリサイクルする。

本法の優れている点としては、(1)ノジュールからの Ni と Cu の回収率が極めて高いこと、(2)現在までに確立している方法の組み合わせであること、(3)環境汚染が少ないこと、(4)Mn を回収するか否かの選択性があり、経済的に弾力性があること、などがあげられる。本法では、乾燥ならびに 1673 K 以上の高温での溶錬を行なうためエネルギー消費は多いが、Mn をフェロマンガ

HCl は Cl_2 に酸化される。

浸出液からの FeCl_3 の除去は溶媒抽出によって行なわれ、この逆抽出液から Fe_2O_3 と HCl が回収される。Fe 分を除去した浸出液中の Ni, Co および Cu は、一度金属 Mn でセメンテーションし、混合析出物とする。この析出物は炭酸アンモニウム溶液にて溶解後、溶媒抽出によって Cu および Ni を抽出し、逆抽出・電解採取により金属 Cu および金属 Ni とする。また、溶媒抽出のラフィネートからは Co を析出させる。一方、セメンテーション後の MnCl_2 を含んだ水溶液は濃縮し、 MnCl_2 を析出させる。この MnCl_2 は 1273 K 以上の温度で熔融させ、Al で置換して金属 Mn とし、一部はセメンテーションにリサイクルする。

本法には避け難いような問題点がある。(1) HC は反応性の強い酸であるため、耐食性に優れた高価な装置材料が必要であること。(2) 多量の Mn および Fe が溶出するので、それらの分離除去、ならびに Mn の回収に多大のコストがかかること。(3) 浸出反応で発生する Cl_2 にマーケットがあれば問題はないがもしなければ、 Cl_2 と H_2 から HCl を再生しなければならないため、 H_2 製造プラントが必要となること。

これらの問題点はあるものの、浸出試薬の回収リサイクルが不可能な硫酸浸出法などに比べ、本法は塩酸の回収リサイクルが可能のため、経済的には、より優れているといわれている。また、Ni, Co, Cu および Mn がすべて単体金属の形で回収されるため、商品価値としては最も高くなる。そこで、 Cl_2 の利用技術ならびに溶媒抽出技術の今後の発展により、本法は商業のプロセスにも成り得ると思われる。

(4) KCC Cuprion process

Kennecott 社の特許となっている本法はマンガノジュール特有の処理法であり、前項で触れたように、先の 7 つの望ましい条件を満足する処理法として注目されている。本法のフローシートを図 6 に示す。主要反応はマンガノジュールを Cu アンミン錯イオンを含む溶液中で、CO ガスにより還元浸出することである。Cu アンミン錯イオンを含む溶液は CO ガスの吸収剤となり、その結果生じる Cu^+ アンミン錯イオンが Mn^{4+} (MnO_2) を還元して Mn^{2+} とする。この反応で生じる炭酸イオンは Mn^{2+} を MnCO_3 の形で沈殿させる。

図 6 KCC Cuprion process のフローシート。

すなわち反応は、 $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ を触媒としたアンモニア・炭酸アンモニウム溶液中での CO ガスによる還元で、これによって MnO_2 相は還元破壊され、Ni, Co および Cu がアンミン錯イオンになって溶解する。

なお、式(6)で示したように、Mn は結局 MnCO_3 の形で不溶性となって沈殿する。Mn に関する総括的な反応は次式で示される。

反応温度は 323 K 程度で十分であり、CO ガスを加圧する必要もない。なお、 MnO_2 の還元率は 98% にも達するといわれている⁽⁵⁾。

浸出後は溶媒抽出のため Cu^+ を Cu^{2+} へと空気酸化し、CCD 洗浄して固液分離する。浸出残渣からは加熱により NH_3 を回収し、工程にリサイクルする。浸出液からは溶媒抽出により Ni と Cu を同時に抽出した後、希硫酸で Ni を逆抽出し、次いで強酸で Cu を逆抽出して、それぞれ電解採取により金属を得る。溶媒抽出のラフィネートには Co や Mo が残るため、化学処理により、各々金属として回収する。

本法はマンガノジュール処理の本命題である MnO_2 相の破壊と、Ni, Co および Cu の選択浸出を同時に可能にした優れた処理法である。また、鉱石を乾燥させる必要もなく、常温、常圧で処理でき、装置に耐食性の材料を

表 2 マンガンノジュールの各種処理法の比較.

処 理 法		溶錬硫化-浸出法	還元焙焼- アンモニア浸出法	塩化焙焼-水浸出法	塩酸浸出法	高温加圧硫酸浸出法	KCC Cuprion process
処理法の概要		乾燥・予備還元～ 900 K 溶 錬～1700 K 硫化～1650 K 加圧浸出	乾 燥 450 K 還元焙焼～850 K 常圧アンモニア浸 出	乾 燥～450 K 塩化焙焼～800 K 常圧水浸出	常温, 常圧 塩酸浸出	高 温(～520 K) 加 圧(～3.5 MPa) 硫酸浸出	323 K, 常圧 CO ガス吹き込み アンモニア浸出
処 理 法 の 特 徴	常温・常圧処理	×	×	×	○	×	○
	浸出試薬安価又は 回収リサイクル性	○	○	○	△	×	○
	装置材料の耐食性	少なくとも良い	少なくとも良い	必 要	極めて必要	極めて必要	少なくとも良い
	浸出試薬の毒性	少ない	少ない	有 り	有 り	少ない	少ない
	残 渣 処 理	容 易	必 要	必 要	必 要	必 要	必 要
マンガン の回収	マンガンの回収	フェロマンガ ンとして可能	(今後の課題)	可 能	可 能	(今後の課題)	(今後の課題)
	浸 出 率 (回 収 率) の 概 略 値	Ni 95% Co 85% Cu 85%	90% 85% 95%	95% 95% 90%	95% 90% 90%	90% 45% 90%	90% 70% 90%
1日当り100t実証プ ラントの建設費の概 略値		35 億円	22 億円	25 億円	20 億円	20 億円	15 億円
同上プラント1日当 りの操業費の概略値		500 万円	280 万円	450 万円	400 万円	220 万円	180 万円
実 用 性		○	△	△	△	×	◎

用いる必要もない。さらに、浸出試薬は容易にリサイクルでき、環境汚染も少ない。これらのことから、本法は経済性にも優れ⁽²⁷⁾、実用化に最も近い位置にあるプロセスといえよう。あえて難をあげれば、浸出残渣の処理が必要ということである。本法の浸出残渣からの Mn の回収プロセスが確立すれば、本法はマンガンノジュールの処理法として、極めて有利な方法になると考えられる。

6. お わ り に

現時点での 6 つの代表的なマンガンノジュール処理法について、その特徴ならびにプラントの概要を表 2 に比較して示した。浸出率は実験室規模の試験結果で、今後向上する可能性がある。プラントの建設費や操業費は過去の試算(推定)⁽¹¹⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾を比較して行なったもので、もちろん実際のものではない。なお、実用性(実用化の可能性)の優劣は、著者の独断と偏見によるものである。

この表からわかるように、処理法により浸出率や Mn の回収性が大きく異なり、他の特徴をも合わせ考えると、どの処理法にも一長一短があるといえる。また、回収した各金属の市況価格、ならびにエネルギー事情を含めたプラントの立地条件等により、処理法の優劣は変動するものと思われる。現在のニッケル製錬でさえ、2 ケタに近い種類の処理法⁽²⁹⁾があることを考えれば、マンガンノジュールのような低品位複雑鉱には決定的処理法

は存在しないといえるのかもしれない。なお、複雑鉱なるがゆえ、溶媒抽出技術なくしてはマンガンノジュールの処理はあり得ないということも確かであり、最近の報告も溶媒抽出による擬似浸出液中の各成分の分離に関するものが多い。また、本展望で触れた処理法のほとんどが外国特許になっている。マンガンノジュールの処理に関してすべてのアイデアが出しつくされたとは考えにくい現状や、我が国の資源事情を考え合わせれば、我が国独自のさらに優れた処理法が開発されることを強く望む次第である。

最後に、本展望をまとめるにあたり、日本鉱業会『マンガンノジュールの製錬技術研究委員会』の資料を参考にさせていただき、委員の皆様には多くのご教示をいただいた。ここに記し、感謝の意を表わす。各プロセスの詳細については文献、特許リスト⁽³⁰⁾も出ているので参考にされたい。

文 献

- (1) 深海底鉱物資源開発協会；マンガン団塊，(1982)。
- (2) 水澤 尚；第 12 回金属の電解製錬に関する談話会資料，日本鉱業協会技術部，(1980)，3-1。
- (3) 原田憲一；マンガンノジュールの成因，海洋科学，15 (1983)，382。
- (4) P. Halbach, V. Marching and C. Scherhag: Marine Geology, 38(1980), M 1。
- (5) J.C. Agarwal et al: Min. Eng., 31(1979), 1704。
- (6) R.B. Stein: Presented at the 1st International SME-AIME Fall Meeting, Honolulu, Hawaii, Sept.(1982), RBS 26。
- (7) R. Sridhar, W.E. Jones and J.S. Warner: J. Metals, 28 (1976), 32。

- (8) R R Beck, M.E.Messner and C.W.Anderson : Canadian Patent 871, 066, (1971).
- (9) R.Sridhar : J. Metals, 26(1974), 18.
- (10) J.C.Agarwal and T.C.Wilder : U.S.Patent 3, 788, 841, (1974).
- (11) J.C.Agarwal : J.Metals, 28(1976), 24.
- (12) M.J.Redman : U.S.Patent 3, 734, 715, (1973).
- (13) 河原正泰, 江崎慎二, 白根義則 : 日本鉱業会誌, 101 (1985), 489.
- (14) J.J.-H. Lee, J.W.Gilje and H.Zeitlin : Separation Sci. & Tech., 15(1980), 1721.
- (15) 河原正泰, 触 恭博, 満尾利晴 : 日本鉱業会誌, 102 (1986), 495.
- (16) W.S.Kane and P.H.Cardwell : U.S.Patent 3, 901, 775, (1972).
- (17) W.S.Kane and P.H.Cardwell : U.S.Patent 3, 832, 165, (1974).
- (18) 一條美智夫 : マングノジュールの処理技術(第2集), 日本鉱業会マンガノジュール調査研究委員会, (1982), 26.
- (19) 河原正泰, 茅島博幸, 白根義則 : 昭和 58 年度日本鉱業会九州支部春季例会講演要旨, (1983), 34.
- (20) E.T.Carlson : J. Metals, 12(1960), 206.
- (21) G.Hanig and M.J.Meixner : Erzmetall, 27(1974), 335.
- (22) C.R.Tinsley : Min. Eng., 27(1975), 53.
- (23) J.D.Guiry and A.D.Dalvi : Proc. Intern. Seminar on Laterite, Tokyo, Oct.(1985), B - 2 - 7, 141.
- (24) 安藤元雄, 大宮司弘昌, 田中克芳 : 日本鉱業会誌, 97 (1981), 763.
- (25) 小野長城, 石井 豊 : 日本鉱業会誌, 97(1981), 767.
- (26) M.H.Caron : Trans. AIME, 188(1950), 67.
- (27) J.C.Agarwal et al : Mar. Min., 2(1979), 119.
- (28) 浜辺直彦 : マングノジュールの処理技術(第2集), 日本鉱業会マンガノジュール調査研究委員会, (1982), 3.
- (29) 日本金属学会編 : 非鉄金属製錬, 講座・現代の金属学製錬編 2, (1980), 276.
- (30) G.L.Hubred : Mar. Min., 2(1980), 191.

日本金属学会会報 第 26 巻 第 1 号予告

〔巻頭言〕

新年のごあいさつ……………大谷正康

〔解説〕

東北大学金属材料研究所超電導施設の活動状況
……………武藤芳雄 能登宏七 星 彰
固体の高温放射率測定とスペクトルデータ……………小野 晃

〔最近の研究〕

耐火物の局部溶損……………向井楠宏

〔講義〕

金属酸化物中の拡散—第 1 回 金属酸化物中を
イオンはどう拡散するか……………永田和宏 後藤和弘

〔資料〕

—急冷凝固法の創始者—Pol E. Duwez 博士
の追憶……………新宮秀夫
新型電池の開発と材料……………小沢丈夫

〔談話室〕

工業の構造改革をささえる研究者, 技術者の養
成と分布……………佐野幸吉

〔随想〕

略語の功罪……………辛島誠一

日本金属学会誌 第 50 巻 第 12 号目次

Fe-Cr-Mo 3 元系における金属間化合物の存在
範囲の実験的決定

劉 世程 濱口由和 桑野 寿…1023

粉末押出しした黒鉛粒子分散 Al-Si 合金の摩耗
特性

湯浅栄二 師岡利政 葉山房夫…1032

18%Ni マルエージング鋼の $4K_{th}$ 近傍における
ラス境界割れ挙動

野末 章 野瀬哲郎 大久保忠恒…1041

多結晶モデルによる形状記憶合金の機械的性質
の解析

小野 陽 佐藤 敦 太田裕之…1049

レーザースペックル法による金属-セラミック

ス接合界面におけるひずみ分布の測定
川崎 亮 渡辺龍三 島田平八 鈴木英夫…1056

Ni-Cr-Mo 鋼の水素脆化割れにおけるき裂の
枝分かれ

陳 効列 中佐啓治郎 武井英雄…1061

溶融銅中の希薄亜鉛の活量におよぼすアルミニ
ウムおよびニッケル添加の影響

杉野重明 萩原久人…1068

パルス電流による Ni-P 合金電着

大野 凜 大古殿秀穂 春山志郎…1075

質量分析法による溶融 Ti-Co 合金の熱力学的
研究

植田幸富 西 隆之 大石敏雄 小野勝敏…1081

Fe および Cu の金属超微粉の焼結による緻密
化と粒成長

林 宏爾 木原 宏…1089

Cu-Zn-Al 合金の高温への加熱・冷却過程でみ
られる形状変化挙動

花立有功 藤田直也 宮城政和…1095

Y_2O_3 添加部分安定化 ZrO_2 の状態図と組織

吉川 昇 須藤 一…1101

ジルコニアの研磨処理による相変態と機械的性
質の変化

長谷川英雄…1109

第 50 巻総目次・著者索引…巻末