ジルコニウム、ハフニウム工業

(日本鉱業中央研究所)

Zirconium Hafnium Industry

大 塚 毅 矣*

Takeshi ŌTSUKA

1. ま え が き

Zr は元素としては ZrSiO_4 を主体として地殻中に Cu の約3倍存在しており、この ZrSiO_4 精鉱は市価3万円/t くらいで容易に入手できるので、原料面の問題はないが、製造技術が困難であり、またこの金属特性に合った用途が少なかつたため、世の中への登場ができていた。

1947~48年米国 Oak Ridge 国立研究所における原子力平和利用研究において、Hf を分離した Zr は熱中性子吸収断面積が 0.18 Barn (核反応における分裂、散乱、吸収のおこりやすさを 10^{-24}cm^2 を単位としてあらわしたもの) と非常に小さく、また耐熱性、耐食性も優れていることが分り、一方1945年 Kroll 博士の還元法の発明により量産が可能となり、低価に製造しうようになったため、1950年以降、原子力材料を対象として量産が開始された。

米国の1950年~66年までの製造量は約11,000 t であり1967年は1,300 t くらいとなつている。

ソ連とか仏国においてもある程度の製造が行なわれている。本邦においても、当社の子会社であつた東洋ジルコニウムが、昭和32年より製造を行ない、大部分を米国とヨーロッパに輸出した。

Hf は ZrSiO_4 鉱中に Zr の約2.5% 含有されているため、資源的には Cu の7~8% 程度と少ないが、原子炉規格 Zr の副産コースとして米国においては約200 t 製造されている。この Hf は熱中性子吸収断面積においては Zr と反対に 105 ± 5 Barn と高く、原子炉の制御材料として最高の特性を有しているので、原子力潜水艦とか航空母艦などの原子炉に使用されている。本邦においても当社において従来100kg余が試作されている。このように Zr, Hf は原子材料として開発されたものであるが、Zr には他に金属として耐食材料、鉄鋼の清浄剤、Al, Mg の強度増加、Cu の耐熱性向上、発火剤などの用途があり、また ZrO_2 として耐用温度約 $2,300^\circ\text{C}$ 、熱伝導率 $0.004\text{cal/cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ などと Al_2O_3 系耐火材より耐温度は約 500°C 高く、また断熱性が $\frac{1}{2}$ 以下などの特性をもっているため、高温化学材料としての需要もあ

り、また P. Z. T という PbO , ZrO_2 , TiO_2 の複合酸化物は圧電素子として需要も増加しつつあり、また酢酸ジルコニールを主成分とする撥水剤なども逐次需要が増加しつつあるなどあるが、本稿においては需要の中心である原子炉用の金属材料としての製造方法の概要、米国、ヨーロッパ、本邦事情の概要を記述してご参考に供したい。

2. ジルコニウム、ハフニウム

製造法の概要

2.1 原料について

主原料である ZrSiO_4 の埋蔵量としては、米国約1,200万 t、インド、セイロンに約400万 t、濠州に約300万 t などと報告されている。ブラジルとか南阿などに Baddeleyite として300万 t くらいあるとされている。

現在米国においては、耐火材料を主として年間20万 t くらいが使用されており、本邦においても鋳物用砂、耐火レンガ、陶器の白色顔料等として年間3万 t くらいが使用されている。この米国、本邦のものは、濠州産のものを使用しており、価格は米国では50ドル/t となつているが本邦市価は約3万円/t となつている。当社において、輸入した濠州産 ZrSiO_4 精鉱の品質は第1表のようであつた。また第1表のような Hf の多い Nigeria 鉱が一部使用されている。この鉱石は Hf の含有は多いが ThO_2 とか U_3O_8 のような放射性元素を含んでいるため製造方法は一段とむずかしい。この Nigeria 鉱の米国価格は150ドル/t となつている。南阿などには $\text{ZrO}_2 > 95\%$ の Bad-

第1表 Zr, Hf の原料

成 分	Zircon (ZrSiO_4) 精 鉱	Nigeria 鉱
ZrO_2	63~65	50
HfO_2	1.1~1.4	2.7~3.1
(Hf/Hf+Zr)	(2~2.5)	(6~7)
SiO_2	32~33	27~32
Al_2O_3	0.1~0.6	1.0~2.0
Fe_2O_3	0.05~0.2	1.0~3.0
TiO_2	0.05~0.7	0.2~0.5
U_3O_8		0.2
ThO_2		2~4
Nb_2O_5		2
そ の 他	0.1~0.3	
Ig. Loss	1.0	

* 日本鉱業株式会社中央研究所主席研究員

第2表 Zr, Hf 規格表 (単位 ppm)

Zr 地 金				Hf 地金および Hf Cristal Bar					
米国原子力委員会規格 (1956年) Zr 99.6% 以上 Lot 6,000 lb				米国原子力委員会規格					
		Fraction	Lot	地 金				Cristal Bar	
		最 高	最 高	Fraction	Lot			平 均	最 高
				最 高	平 均	最 高			
Group 1	Al	300	75	Hf	>95%	>95.3%		>95.3%	
	B	1	0.5	Zr	6%		4.5%		4.5%
	Cl	1,800	1,300	Al	150	70	100	70	100
	Cr	400	200	B		0.5		0.5	
	Hf	400	100	C				150	300
	Fe	5,000	1,500	Ca		50		50	
	Pb	200	100	Cd		5		5	
	Mn	200	50	Cl	1,000	300	600		
	N	200	50	Co		10		10	20
	Ni	280	70	Cr	500	200	300	10	40
	O	2,800	1,400	Cu		50	70	50	
	Si	400	100	Fe	3,000	750	1,000	250	500
	Ti	200	50	H				20	
	V	200	50	Mg	750	250	500	10	20
Group 2	Cd		0.5	Mo	150	20		10	
	Ca		30	Mn		50	100	10	
	C		500	N	200	50	100	30	50
	Cu		50	Na		250	500	10	
	Li		1	Ni		50		30	
	Mg		600	O	2,800	1,500	2,000	200	600
	Mo		50	P		50	50		
	P		100	Pb		50		20	30
	Rave	}		S		50	50		
	Earth		15	Si	100	50	75	40	60
	Na		50	Sn		20		30	
	W		50	Ti	500	100	200	30	50
	Zn		100	U	7	5		5	
				V		50		10	
				W		20		20	
	ブリネル硬度		510	ブリネル硬度	250		200		170

deleyite があるが、価格が高いため ZrO₂ 向の用途にはよいが、金属向としては適当といえない。

2-2 金属純度の要求点

金属純度としては米国における製造経過より第2表のような規格となつている。Zr についてGroup 1 は常時分析を要する成分であり、Group 2 はときどき分析を要する成分となつている。この規格は(a)核的成分に関連した成分を最小にすることであり、Gd, Eu, Sm などの希土類成分、Cd, B, Hf などは熱中性子吸収高断面積成分ゆえに最小にしなければならない。このうち Hf 以外は Zr と化学的性質が異なるため、比較的容易に分離できるが、化学的性質のほとんど同様の Hf を99.7%程度分離することは非常に困難なことである。(b)として

第3表 Zr 合 金

合 金 名	化 学 成 分							備 考	
	Sn	Fe	Ni	Cr	Nb	Cu	Mo		
Zircaloy-2	1.20 ~1.70	0.07 ~0.20	0.03 ~0.08	0.05 ~0.15				高 温 米 国	
Zircaloy-3	0.2~0.3	0.2~0.3	0.05	0.05				" "	
Zircaloy-4	1.2~1.7	0.12 ~0.18		0.05 ~0.15				" "	
Ozhennite-1	0.1~0.3	0.1~0.3	0.1~0.3		0.1 ~0.3			" ソ 連	
Ozhennite-0.5		0.2	0.1	0.1	0.1			" "	
ATR						0.5	0.5	ガ ス 英 国	
Zr-Nb 合 金					15		Pd または Mo 加 添	冷 却 均 質 用 炉	米 国

耐食性に関連した成分も最小にしなければならない。N, Al, Pb, Si, Cu, Mnなどが特に影響あり、C, H, Ti, Ca, Mg, Na, Zr, V, Be, Ta, Co, Wなども不良成分となっている。

このうち N, Al などを最小にすることが製造上むずかしい。

(c)として加工性に関連した成分が対象となる。

この加工性には N, H, Oなどのガス成分が対象となる。N, H は耐食性にも不良成分ゆえ最小にしなければならないが、Oは 0.2% くらいまで耐食性に影響なく、また熱中性子吸収断面積は 0.0002 Barn と最小であるため、加工品には 0.1~0.14% くらいあるほうが良いとなつている。

このような(a)(b)(c)の要求点と製造の可能性より規格ができています。この規格においてFe, Cr

などはある程度よいというのは、原子炉における耐食性を向上させるため第3表のような合金として使用されているためで、また Cl はインゴット化によつて Mg と Al もに大幅に減少させるためである。

2-3 Zr, Hf 製造法の概要

Zr の製造法は第4表に示すようになつている。この表中工業的規模で行なわれたものは*に示すようになつているが、現在の工業製法の中心は ZrSiO₄ 鉱にCを加え電気炉で処理して Si の大部分を除去し、85~90%の粗金属とCの混合体を作り、これを塩化して Hf 混合の粗塩化物となし、この塩化物水溶液に NH₄CNS を加えて ZrO(CNS)₂, HfO(CNS)₂ のイオン会合体を作り、ヘキソン(メチルイソブチルケトン)を溶媒とする溶媒抽出法によつて Hf を99.7%程度分離し、Hf 分離後の塩化物溶液より Zr₂O₈(SO₄)₂·14H₂O の結晶を作る方法で Al を分離して後 ZrO(OH)₂ として、これを焙焼して Hf フリーの ZrO₂ を作る。

このZrO₂にCを加えて再びZrCl₄に変化し、この塩化物をMgにより還元してZrの金属を作る方法が行なわれている。

ZrSiO₄にClを加え直接ZrCl₄を作ることも可能であるが、高温

第4表 原子炉規格 Zr の製造法

目 的		方 法
不 純 物 の 分 離	Si 分離	カーバイド化* 塩化による分離法* アルカリ熔融法* $ZrSiO_4 + 4C \rightarrow ZrC + SiO \uparrow + 3CO$ $ZrSiO_4 + 4C + 4Cl \rightarrow ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO$ $ZrSiO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2H_2O$
	Fe, Al, Ti 分離	オキシクロライド法* 硫酸塩法* 昇華精製法* フタル酸法* サリチル酸法* $ZrCl_4 + 9H_2O \rightarrow ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 2HCl$ $5ZrOCl_2 + 2H_2SO_4 + 10NH_4OH + 7H_2O \rightarrow Zr_5O_{15}(SO_4)_2 \cdot 14H_2O + 10NH_4Cl$ $TiCl_4: 136^\circ C, AlCl_3: 183^\circ C, ZrCl_4: 331^\circ C, FeCl_3: 1023^\circ C$ $ZrOCl_2 + C_6H_4(COOH)_2 \rightarrow ZrOC_6H_4(CO_2)_2 + 2HCl$ $ZrOCl_2 + 2C_6H_4(OH)(COOH) \rightarrow ZrO(C_6H_4(OH)CO_2)_2 + 2HCl$
	Hf 分離	溶媒抽出法 (1)* " (2)* " (3) " (4) " (5) 分別結晶法* 分別還元による法* 分別沈澱法* 熔 融 法 蒸 溜 法 (1) " (2) イオン交換法 (1) " (2) クロマトグラフ法 (1) " (2) Hexone-HCNS TBP-Hexone-HNO ₃ Diketone-Benzen (Hexone) Acetonitril-Isoamylether Cyclohexanone-HCNS K_2ZrF_6, K_2HfF_6 の水に対する溶解度差を利用する $ZrCl_4, HfCl_4$ として昇華分離する 硝酸塩、フェロシアン化物、水酸化物、砒酸塩、過酸化物等 ピロ磷酸塩に熔融 $POCl_3-ZrCl_4$ (又は PCl_5-ZrCl_4) アルコキサイド 陽イオン交換法 陰イオン交換法 ペーパークロマトグラフ法 シリカゲル吸着法
	還元	Zr還元 Mg, Na 混合法* 電 解 法* $ZrCl_4 + 2Mg \rightarrow Zr + 2MgCl_2$ $ZrCl_4 + 4Na \rightarrow Zr + 4NaCl$ $ZrCl_4 + Na + Mg \rightarrow Zr + NaCl + MgCl_2$ NaCl-K ₂ ZrF ₆ 系, NaCl-CaCl ₂ -K ₂ ZrF ₆ -ZrO ₂ 系, ZrCl ₄ -NaCl-KCl系

* 工業的規模で応用されている方法

を要するため塩化炉の破損多く、また Fe, Si などを数%含有する不良塩化物となるため、つぎの Hf 分離工程において障害が多くこの方法は適当とはいえない。別に $ZrSiO_4$ に NaOH を加え Na_2ZrO_3 と Na_2SiO_3 を作り Na_2SiO_3 を水で浸出分離する方法もあり、Hf 分離を T. B. P. 分離する方法の前処理として米国の I 社で行なわれたが T. B. P. 法はヘキソン法より不利であるようで現在は行なわれていない。

原子炉規格 Zr 製造上最も困難な工程は、Hf 分離工程である。現在行なわれているヘキソン法は米国において開発された方法で約 200 種の有機溶媒の研究において分配、分離条件、化学安定性、比重、蒸気圧、引火性、毒性、価格などの諸条件において最も適当なものとして工業化されたが、この方法は HCl, HCNS などの腐食の大きい悪条件と、分解しやすい HCN を必要とするためこの分解物の妨害などあり、なお良い方法の開発が必要である。このヘキソン法の他にも T. B. P. 法も工業化され、これは HNO₃ 系ゆえ腐食条件などにはよいが消耗品費が多く、よくないとされている。ソ連がはじめに行なった K_2ZrF_6 と K_2HfF_6 の水に対する溶解度差を利用する分別結晶法も適法でないようであり、また米国 I 社が行なった $ZrCl_4, HfCl_4$ を熱分解すると $ZrCl_4$ だけが $ZrCl_3$ に変化し、この昇華点差による乾式分離法においては、Hf 分離度が 98% くらいで目標に達しないとなつている。この他第 4 表に示すような方法、その他の方法について従来 500 くらいの報文があるが現在ヘキソン法よりよい方法は確立されていない。

Fe, Al, Ti などを分離する方法としては $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ の結晶による方法とか、昇華点差を利用する方法

($ZrCl_4: 331^\circ C, TiCl_4: 136^\circ C, AlCl_3: 178^\circ C, Fe$ は $FeCl_3$ としては $ZrCl_4$ に近いゆえ $FeCl_2$ に変化, $FeCl_2: 1,023^\circ C$) があり、Al を特に分離する方法には $Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot 14H_2O$ の結晶を作る方法がある。

$ZrCl_4$ より Zr への還元は密閉容器中、 $850^\circ C$ くらいにおいて Mg による方法が行なわれている。この反応によつて、Mg は $MgCl_2$ に変化するため大部分は反応塊より加熱によつて分離できるが、スポンジ状に生成し

た塊中に入っているものは $10^{-5}Hg$ の高真空によつて $MgCl_2$ をガス化して分離される。Zr は $500^\circ C$ 以上においては酸化されるので密閉容器中で空気のない条件で行なうため、現在バッチ製造となつているが、当社の還元バッチ単位は米国の 2 倍程度の約 1 t で約 2 日の連続還元を行ない得る。

Na も還元力は Mg より強いが、副生した NaCl の分離が困難で Na を不良成分とする原子炉規格には良法とはいえない。 K_2ZrF_6 を主体とする熔融塩電解も研究されているが、電解中のガス汚染などに問題があり、工業化には至っていない。

Hf の製造法も大体 Zr に近いが Zr より Hf を分離した粗 HfO_2 がスタートになる。Hf 中の Zr の含有は規格にあるように 4.5% まで許容されているため Zr より Hf の分離程の高度技術は必要としない。この精製にもいろいろの方法があるが、処理量が少ないために昭和 42 年度日本鉱業会春季大会において、当社が発表した陽イオン交換樹脂による方法がよいと考えられる。この精製した HfO_2 を C とともに塩化して $HfCl_4$ を作り Mg によつて還元する。還元時における反応鉄容器との合金作製温度は Zr より高いため、汚染度も低くこの点 Zr の還元より容易といえる。しかし Hf は同一純度において Zr より硬く、加工に必要とされているブリネル硬度 170 以下の状況に還元段階ですることは困難で、O を低下してブリネル硬度 < 170 にするため沃化物にして熱分解した Cristal Bar 規格のものが従来使用されているが、この精製費も t 当り 3,000 万円くらいになる。当社の試作品は N の含有が低く、金属材料技術研究所にお願いして電子ビーム熔融をした結果では、N については変化し

ないがOは1/2以下となり、その他の元素も相当減少し、硬度も9%くらいになる結果を得ている。

よつてNの少ない条件で還元して、電子ビーム熔融を行なえば高価な沃度精製の必要はないものといえる。このように Zr, Hf とともに規格のものを作る技術は高度のものを必要とし、ケミカルメタルといわれるように化学的処理と冶金技術の組合せが必要である。

Hf 分離を必要としない工業材料用の Zr は塩化物を作り、これを還元すればよいため工程も半分くらいになり安価に製造できる。分離した Hf は高価なのでこの Hf が現在市価で販売できれば、この分離費の一部は回収できるが、この回収は計算に入れても両者の製造コストは大体2:1 ということになる。

3. ジルコニウム、ハフニウム事情

3-1 米国事情

米国においては1950~54年に鉱山局 Arbyon 研究所において約250 t の原子炉規格のものが製造され、これにもとずき A. E. C. 規格も制定された。ここで行なわれた方法は $ZrCl_4$ より $ZrO(CNS)_2$, $HfO(CNS)_2$ を作りヘキソンを溶媒とする溶媒抽出法で Hf を分離し、この Hf free の ZrO_2 を塩化して再び $ZrCl_4$ となし、Mg で還元し、副生した $MgCl_2$ を真空分離する方法であった。この技術を中心として 1954 年以降 Carborundum Metals 社が、1956 年以降 Wah Chang 社が製造を行なった。1958 年 Reactire Metals 社が熱分解法で Hf 分離を行ない、Na による還元法を行なったが、Hf 分離はその後、ヘキソン法に変えたようである。また 1958 年に Colombia-National 社が $ZrSiO_4$ の NaOH 処理したものを、T. B. P. をもちいる方法で Hf 分離を行ない、Mg で還元する方法で製造を行なった。これらの製造経過と価格の変化は第5表に示すようであり、需要の中心は海軍用であった。しかし陸上用原子炉の開発も積極的に進められ、第6表にあるように大型原子炉の成功によ

第5表 米国の原子炉規格 Zr の製造状況

時期	製造量と価格	製造実績 (t)				計	\$/lb
		Carborundum Metals Climax	Wah-Chang	Columbia-National	U. S. Industrial Chemical		
1954	68					68	13
55	90					90	13
56	130		68			198	13
57	236		216			452	11
58	378		220	120	112	830	8
59						1,400	7
60						1,400	
61						1,700	6~6.5
62						1,300	
63						1,100	
64						900	
65						600	
66						800	5.75
計						10,838	
67						約 1,300	

(注) 1960年以降の製造量 Chemical & Engineering News 45 No. 30 July 1967 より

第1図 発電用エネルギー資源

第6表 米国大型原子炉発電コスト

時期	発電所名	電気出力 (万kW)	建設費 (\$/kW)	発電コスト	
				ミル/kWh	円/kWh
1964	Oyster Creek	60.5	139	4.48	1.61
1965	Dresden	80	123	4.42	1.59
1966	Browns Ferrg	110	115	3.78	1.36
1967	Browns Ferrg	110	132	4.04	1.45
1967	Bridgman	110	139.5	4.3	1.55
1967	Surry	81.55	152.55	4.55	1.64

つて、発電コストも 1.5円/kWh程度となり、安価な米国の水力、火力に比しても経済性をもつようになったため 1966年には約1,700万kW、1967年には9カ月で約1,900万kW (約26億\$) の原子炉の発注があつたと報ぜられており、今後12~13年間における原子力発電プラントの投資と燃料関係の合計が300億\$以上と想定されている。昨年11月の米国原子力産業会議における A・E・C の発表によると第1図のように1970~80年の米国の発電に示める原子力の位置は相当大きいものであり、1975年には約5,000万kW、1980年には1.2~1.7億kWと想定されている。これらの発電計画にたいする Zr の所要量については、近刊の新金属No. 45中に通産省鉱山局林技官の解説にあるように1968~78年の予想は第7表のようになっている。しかしこの解説の付記にあるように実際はこの予想値を相当上回るものと考えられる。

第7表 米国の Zr 需要予定

時期	需要予定		時期	需要予定	
	1,000 lb 単位	t 換算		1,000 lb 単位	t 換算
1967	1,400	640	1973	2,700	1,230
1968	1,500	680	1974	3,000	1,360
1969	1,900	870	1975	3,300	1,500
1970	2,100	950	1976	3,600	1,630
1971	1,900	870	1977	4,000	1,800
1972	2,200	1,000	1978	4,500	2,000

これらの数字と過去の製造量、価格などを図示してみると第2図のようになる。この Zr の製造、加工業者は第8表のようになっている。地金については Carborundum 社と Wah Chang 社が現在稼働中であり、両社の製造量は1,300t/年くらいのものである。加工につい

第2図 米国の製造実績、価格、需要予想

ては中心となつてゐる5社として Harvey Aluminum, Worrerine Tube, Superior Tube, Reactive Metals, Carborundum といわれているが Sandvik Special Metals も積極的に進展中である。地金の価格については前表のように 1954~56 年ころは 13\$/lb (約 1,000 万円/t) であったが、製造量の増加により 1/2 以下になつてゐる。この価格について 1967 年 1 月の Wah Chang 社の発表があり第9表のようになつてゐる。

前述のように加工品の強度を高めるため核的性質に影響のない O_2 は 0.1~0.14% 程度を必要としているが、地金としては O_2 の少ないものが高価となつてゐる。なお製造量の変化によつて価格も若干は変化すると思われるが、現在の価格で原子力発電も経済性をもつてゐるため、大きい変化はないものと考えられる。

Hf については 10 年前くらいから 200 t 前後が製造されている。この Hf は海軍用の原子炉の制御材として必要で、この場合建設時 Zr の 10% 以上が必要なため、Zr の副産コースの 1.5% 程度では不足であり、このため Ni

第8表 米国のジルコニウムとジルカロイ製品の製造業者

	地金	インゴット	板と条	管
Carborundum Metals Climax	X	X	X	X
Chase Brass & Copper	—	—	—	L
General Electric Co.	—	—	—	P
Harvey Aluminum Co.	—	X	—	X
Jessop Steel Co.	—	—	X	—
Latrobe Steel Co.	—	—	X	—
Reactive Metals, Inc.	S	S	X	X
Sandvik Special Metals	—	—	—	P
Sandvik Steel, Inc.*	—	—	X	X
Superior Tube Co.	—	—	—	X
Wah Chang	X	X	X	P
Wolverine Tube Div Calumet & Hecla, Inc.	—	—	—	X
Westinghouse Electric	—	P	P	P
現有生産能力				
百万ポンド/年	2.2	4.2	7.5	—
百万フィート/年	—	—	—	3.2
1969年1月の予想生産能力				
百万ポンド/年	3.2	5.2	7.5	—
百万フィート/年	—	—	—	9.8

注 X: 現有設備
S: 運転休止待期中
P: 計画、建設または試験中
L: 大口径などのみ
* スウェーデン在米法人

第9表 米国の原子炉級ジルコニウム地金価格 (ポンド当りドル)

購入ロット lb	1	2	3
10~100	8.25	7.50	7.00
100~1,000	7.50	6.75	6.25
1,000~6,000	7.00	6.25	5.75
6,000~20,000	6.75	6.00	5.50
20,000~50,000	6.50	5.75	5.25
>50,000	6.25	5.50	5.00
1. O ₂ : <700ppm	2. O ₂ : 700~1,000ppm		
3. O ₂ : 1,000~1,400ppm			
ワーチャン建値 工場渡し 67年1月現在			

geria 鋳もある程度使用したようである。当初は Zr の副産品として 20~30\$/lb 程度の地金価格であつたが数年前より 75\$/lb (約 6,000 万円/t) に変更された。陸上用原子炉の制御材としても最高のものであるがこの方面には BC を分散したステンレス鋼が中心となつてゐるため Hf の需要は現在以上に大きい変化はないものと考えられる。このように米国の Zr, Hf は原子炉材を中心として進んできているが、照明弾とか、フラッシュ材にもある程度の量の Zr が使用されている。また Hf についても Hf 73-Ta 27 合金は 2,000°C においても耐熱性があるなどの研究も行なわれ注目されている。

3.2 ヨーロッパ事情

ソ連においては 1959 年原子力砕氷船レーニン号 3 基、1960 年には約 20 万 kW の発電炉等 Zr を使用した原子炉があり、相当量の Zr を製造し使用しているようであるが、詳細は不明である。英国のガス冷却型原子炉においては、燃料被覆管はステンレス鋼を使用しているため米国型に比し Zr の使用は少ないが、Cu, Mo 各 0.5% を添加した Zr 合金を一部に使用している。大体同一発電電力に対し、米国型の 20% くらいのものであり、昭和 33~38 年に当社より約 75 t を輸出している。

西独、イタリー等も Zr を使用する発電炉をもっているが地金の製造は行なつてゐない。西独向けにも当社より若干輸出している。フランスは Pu 用と発電用とに 1958 年ころより Zr を使用する原子炉を始動しており、その後も逐次増加している。地金の製造も Ugine 社が 1966 年約 200 t/年の製造能力をもつたように伝えられており、Societe Industrielle du Zirconium 社も少量の製造能力をもち、加工も行なつてゐるようである。なおヨーロッパにおいて Hf を分離しない工業材料用 Zr についても若干の需要があり当社より若干量輸出した。

3.3 本邦事情

本邦においては、当社の子会社であつた東洋ジルコニウムが昭和 32 年より製造を開始し、32 年~37 年に原子炉規格品を米国、ヨーロッパに 220 t 余りを輸出し、国内にも原子炉規格品 13 t くらい、工業用規格品 60 t を出荷したが、同社を解散し 38 年度以降、隣接の当社中央研究所に技術者と設備を移管し国内需要を対象にして研究と少

第10表 東洋ジルコニウム(株) (39年から日本鋳業(株)) のジルコニウムの輸出および販売実績

(単位: kg)

	32 年	33	34	35	36	37	38	39	40	41	計
原子炉用	58,933	88,088	5	-	-	-	-	-	-	-	147,036
輸出	34	15,065	47,692	907	5,498	508	5,845	-	-	-	75,549
アイソトープ	-	410	880	4,657	350	1,500	-	-	-	-	7,797
メグドの計	218	52	-	-	-	-	-	-	-	-	270
リイハ	59,185	103,625	48,577	5,564	5,848	2,008	5,845	-	-	-	230,652
カスツカ	112	1,508	4,273	4,547	772	1,892	1,510	14,090	539	1,190	30,433
内計	59,297	105,133	52,850	10,111	6,620	3,900	7,355	14,090	539	1,190	261,085
一般工業用	-	-	-	-	3,000	1,500	500	-	-	-	5,000
輸出	-	-	6,880	31,700	9,880	8,040	15,500	9,529	12,992	8,708	103,229
国内	-	-	6,880	31,700	12,880	9,540	16,000	9,529	12,992	8,708	108,229

量製造を行なっている。東洋ジルコニウムと日本鋳業の32年～41年の販売実績は第10表のようである。

原子炉規格の米国向輸出品については1958年米国鋳山局より評価報告あり(U. S. B. M.-U-434), また1959年にWeoting Nouse社よりの報告(W. A. P. D.-N. C. E.-340~59)あり、ともに品質がよいとの評価を受けている。

本邦においても原子力発電の経済性が認められ、積極的に計画が進められており、日本原子力産業会議、吉村部会の作成した発電予想と第3図注2)のような加工歩留りで需要予想をしてみると第3図のようなものになっている。

加工歩留りはなお向上が予想されるが、発電計画もこの数字を上回ることが予想されるため、大体このような需要と考えられる。この予想値において地金、加工価格を現在価格として計算してみると(地金400~500万/t, 加工約1,000万/t)昭和50年ころ年間約30億円, 昭和60年ころ年間150~200億円くらいとなる。当然米国の製造に比し少ないため、この国際競争上大いに努力を必要とするが、製造、加工ともに本邦向きの仕事であるため、国産化は可能と考えられる。Zrの需要はこの原子炉材料

注1) 発電計画は日本原子力産業会議(吉村部会)のもの

2) 加工歩留りはBWR用パイプ30%, PWR用パイプ25%, チャネルボックス50%として計算

第3図 国内原子力発電とZr地金必要量

が中心であるが、現在フラッシュ材とか鉄鋼の脱酸、脱窒剤等として年間10~20tの需要があり、一方、強酸、強アルカリに対し実用金属としては、最高の耐食性があるため、ある程度の需要がある。これらの工業材料としては、HFの分離の必要がないため前述のように量産化されれば安価となりうるため、これらの需要増加も期待できる。

金属粉および箔の製造

Manufacture of Metal Powders and Foils

今村 秀哉*

Hideya IMAMURA

1. 緒言

当社の金属粉生産の歴史は古く創業は西暦1700年(元禄13年), 以来明治の中頃までは、蒔絵、屏風、金銀糸に用いられる金、銀、銅、錫の粉と箔を手工的に製造販売していた。明治41年、京都山科の現在地に工場を建設し、銅、黄銅、錫等の粉と箔の工場生産を始め大正を経て昭和へかけ着々その規模を上げてきた。昭和12年には電解工場を新設して日本最初の電解銅粉の製造を開始し戦時中、アルミ粉、鉄粉の製造に従事した。戦後は粉末

冶金技術が大量生産の一方式として認識されるにつれ、工業材料としての金属粉の需要が伸びてきた。当社は古い経験の上に新しい技術をつぎつぎと採り入れ、いろいろな用途にもつとも適した粉末を提供している。

現在、電解銅粉、ケルメット粉、顔料用真鍮粉、電解銅箔等、非鉄金属箔粉を主力として、300t/月の生産を行なっている。つぎに製造方法別に製品の概要を紹介する。

2. 金属粉

2.1 電解粉

* 福田金属箔粉工業株式会社山科工場研究部長代理