

# 電解金属クロムについて

松 村 東 市  
萩 谷 順 一

## On the Electrolytic Chromium Metal

Tohichi MATSUMURA  
Junichi HAGIYA

### 1. ま え が き

クロムは合金元素として優れた耐摩耗性と強靱性の改善効果を有するとともに、耐蝕性と耐熱性の改善効果にも優れ、鋼の添加合金元素として広く利用されている。

従来鋼の添加用にはフェロクロムが使用されているが、最近耐熱性、耐蝕性、耐摩耗性がより高度に要求される金属材料の需要が高まるにつれて純度の高いクロムがニッケル、コバルト、モリブデン、ニオブ等とともに特殊合金元素として重要性を増してきた。このため99%以上の金属クロムの製錬技術の開発が活発に行われるようになった。

実際に金属クロムをこの目的でもって製造しようとするところみは古く、高温で酸化クロムを炭素で還元する方法（炭素還元法）があった。しかし当時は真空技術も未開発で、クロムは酸素との親和力が強いために還元雰囲気下で反応を進める必要があり、過剰の炭素を加えたためにクロムは安定な炭化物を生成し、得られた金属クロムの炭素含有量が高くなってしまった。炭素は鋼又は合金の性質に有害で、如何にして炭素を低くするかが課題となった。

19世紀後半にアルミニウムを用いて金属酸化物を還元して金属を得る研究が活発になり、1898年に H. Goldschmidt<sup>1)</sup> によってアルミニウム発熱法 (Aluminothermit process) が発表され20世紀初頭に酸化クロムをアルミニウムで還元して工業的に金属クロムを得る方法が確立された。このテルミットクロムにはアルミニウムの含有量が高く、クロムの耐熱性を害するため、より高度の耐熱性を要求されるスーパーアロイに添加するクロムとしてより純度の高い金属クロムの製造のための研究が盛んとなり、電解法が注目されるようになった。

電解によってクロムを遊離させたのは、1854年 R.

Bunsen<sup>2)</sup> が塩化クロム溶液の電解を行った報告がはじめてであるが、工業的には1920年 S. J. Sargent によってクロム酸に硫酸を加えた浴組成で電解して金属クロムを得る方法が提唱され、工業的電着法として主としてめっきとして装飾や表面硬化用途に開発され今日でも広く実用されている。しかしクロム酸浴は6価クロムから電解還元を行うため電流効率が著しく低く、金属クロムを製造する場合の経済性の面で問題となり、3価クロムの電解による金属クロムの製造法の研究が1930年代に再び注目されるようになった。米国鉱山局は第二次世界大戦によって一時研究を中断されたが、クロム明ばん浴による電解によって工業的規模で金属クロムを採取する方法に成功し、1954年に Electrometallurgical Co. の Marietta, Ohio 工場において電解金属クロムの生産を開始した。現在は Union Carbide Corporation, Ltd. の Marietta 工場で年間 3,000 tons の生産を行っている。本邦においても同時期に電解金属マンガン製造技術を基礎にして当社山形工場で電解法による金属クロムの製造研究が進められ1956年に生産を開始した。

現在、世界の金属クロムの生産量は年間 10,000 tons と推定され、そのうち電解法によるものは米国 U. C. C. と当社の 6,000 tons で、残り 4,000 tons は英国、西独、フランス等のテルミットクロムである。ソ連が電解法による金属クロムの生産を行っている模様であるが市場には現われていない。

最近の航空、宇宙、原子力工業の開発が進むにつれて更に純度に対する要求が厳しくなり、製錬技術の開発に平行して二次加工の精製技術も進み 99.9—99.99% 純度の金属クロムも生産されるようになった。

今後は更に高温、高速の応用分野が拡大され、合金の性質も高度化してくるとクロム本来の性質をよく活用する分野が広がり添加合金元素としてばかりではなくクロ

ムをベースとした合金の開発が行われることと思う。

## 2. 金属クロムの歴史

クロムの歴史は1765年にロシアの地質学者 M. Pallas がシベリヤの Ekaterinburg の近郊の Beresof 鉱山で鮮紅色の紅鉛鉱 Crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ) を発見し、絵具の顔料として用いたことにはじまる。クロム元素の発見は18世紀も終りの1797年にフランスの化学者 L. N. Vauquelin がシベリヤの紅鉛鉱を溶解、濾過、晶出等の化学処理を繰返して、黄、赤、緑等の種々の鮮かな色彩を呈する化合物を得て、これらの化合物の中にある金属元素をギリシャ語の色を意味する語「chroma」より Chromium と名付けた。以後金属クロムを単体で得ようとするころみが多くなり、クロム元素の発見者である Vauquelin も1798年に酸化クロムと炭素を混ぜて加熱して金属クロムを得ている。1819年には英国の M. Faraday が鉄とクロムの結合によって鉄の耐熱性が増すという研究を発表し、1821年にはフランスの Berthier が耐酸用材料として高クロム鋼を研究したりして、天然に広く分布しているクロム鉄鉱 Chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) を炭素等の還元材で還元して金属クロムを得る方法がクロム鋼の発展とともに開発されてきた。しかし19世紀中期までは非効率な坩堝法によってフェロクロムのクロム分を高める研究が行われてきたが、1870年頃フランスの Fremy によって高炉によるフェロクロムの製錬が行なわれた。しかし高炉ではクロム鉄鉱の還元に必要な高温が得られず、スラグの流動性も悪いため高クロム分の製品は得られなかった。1893年には Moissan が電気炉を用いて Cr 60%、C 6%のフェロクロムを製造して以来工業的に製鋼用クロム源として生産されるようになった。

一方、このような鋼の合金添加用とするフェロクロムの開発とともに金属クロムを単独で得ようとするころみが行われ、1854年には Bunsen が塩化クロム溶液を電解して金属クロムを実験室的に得て、クロムの電解採取の可能性を示唆した。また1859年には F. Wohler は塩化クロムを金属ジルコニウムで還元して金属クロムを得ている。しかし工業的に金属クロムを製造するようになったのは1898年に H. Goldschmidt がアルミニウム粉を還元材として酸化クロムと混合して、その発熱反応を利用して爆発的に金属クロムを得るテルミット法を開発してからである。

以後純粋な金属クロムの製錬法や用途の研究が進み、

鋼の添加金属元素として使用する他に電熱合金や超硬合金の研究が盛んになり、より高純度の金属クロムの製錬法や加工技術が注目されるようになった。

1854年に初めて Bunsen によって塩化クロム溶液の電解によるクロムの遊離が報告されて以来、電解によって金属クロムを得ようとするころみが多く行われたが工業的にはクロム酸の電気めっきによる装飾、表面硬化の域を脱しなかった。しかもクロム酸浴では6価クロムの電解で電流効率も低かった。従って効率のよい3価クロム浴から電解採取法が注目された。

米国鉱山局によって第二次世界大戦の中断を含めて長期の研究の末1954年にフェロクロムを原料としてクロム明ばんを作り、そのクロム明ばんを電解質として隔膜電解槽を用いて電解し99.2%以上の金属クロムを採取する電解製錬法が工業的スケールで確立され、現在は Union Carbide Corporation, Ltd. の Marietta 工場年産3,000 tons の電解金属クロムが生産されている。本邦では当社山形工場で1956年に電解金属クロムの生産が開始され、順次増設を重ねて、1975年に年産3,000 tons の設備となった。

この他、ソ連のゼスタフォースタ合金鉄工場では3価クロム浴の電解による金属クロムの生産が行われたという報告もある。

3価クロム浴から電解採取した金属クロムはそのままの状態ではガス成分特に酸素が多く、これら有害ガス成分を除くためいろいろな脱ガス処理が行われるようになり、水素又は炭素によって高温で含有酸素を除去した脱ガス金属クロムが市販されている。

## 3. 鉱石

クロム含有鉱石は天然に広く分布している。鉄および非鉄製錬で一般に知られている金属元素の地殻表層における存在度を示すクラーク数\* とその鉱石の一般的経済品位を Table 1 に示す。これから見るとクロムは比較的多く存在しポピュラーな金属の1つである。

クロム製錬の原料鉱石として最も重要なものはクロム鉄鉱 Chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) のみである。この他 Crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ), Phoenicochroite ( $3\text{PbO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Jarapaicaite ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), Chromitite ( $(\text{Fe} \cdot \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 等がある。

クロム鉄鉱は  $\text{MO} \cdot \overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{O}_3$  型のスピネル構造の鉱石で純粋な組成は  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  に対応して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  68%,  $\text{FeO}$

\* クラーク数 Clarke number.

F. W. Clarke (1924) が地表面下10マイル以上の地殻表層部における各元素の存在度の推定を行い含有量を重量%で示した。

Table 1 金属元素の存在度

元 素	Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Cu	Co	Zn	Pb
クラーク数順位	3	4	12	21	24	25	29	31	36
クラーク数 (%)	7.56	4.70	0.09	0.02	0.01	0.01	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$
鉍石経済品位 (%)	25	55以上	35—50	30—40	2—6	5—15	2—8	粗鉍 3—10 精鉍 50—60	粗鉍 2—3 精鉍 50—80

Table 2 クロム鉄鉍の分析例 (wt %)

産 地	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Ratio Cr/Fe
ローデシヤ	49.62	13.96	12.72	13.08	7.26	3.1 : 1
ニューカレドニア	58.28	15.10	11.17	12.58	0.81	3.4 : 1
インド	53.54	14.50	10.68	16.26	2.30	3.1 : 1
ソ 連	58.72	12.50	8.47	15.06	5.72	3.7 : 1
フィリピン	53.43	14.72	12.24	13.68	1.57	3.0 : 1
トルコ	51.67	13.58	8.52	16.04	5.92	3.3 : 1

32%を含有するが、普通鉍石中にはFeOの一部がMgOまたはMnOに、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により置換されているため実際にはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が60%を越すものは希れで、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率は45—60%である。冶金用の鉍石はおよそCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 48%以上でCr:Feの比率が3:1以上であり、SiO<sub>2</sub>は5%以下、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO 25%以下であることが必要である。クロム鉍石の主なる産地とそれら鉍石の分析例をTable 2に示す。

フェロクロムの製造には鉍石そのままか選鉍処理をした精鉍を使用するが、純金属を得るには一般に鉍石を処理してクロムを抽出分離し、適当なクロム化合物としてから還元する。高純度クロムを得るには抽出分離したクロム化合物の純度を高めることと、還元の際に不純物の混入がないような方法を用いなければならない。しかしクロム鉄鉍は前述のごとくスピネル構造を有してそのままでは難溶性であるため金属クロムの製錬にあたって鉍石からクロム分の抽出方法を決定する必要がある。

#### 4. 抽出法

クロム鉄鉍の処理法としてアルカリ溶解法と酸溶解法の2つに大別することができる。前者は鉍石をアルカリ溶融してCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を酸化してクロム酸塩としてクロム分のみ水に抽出する方法でFe、Mg、Alの酸化物はスラグ組成に結合して抽出残渣として残る。後者は酸化溶解法と還元溶解法があり、酸化溶解法はクロム鉄鉍のスピネル構造を破壊するため適当な酸化剤を加えて濃硫酸に溶解

する方法で、溶解液中にはCrの他にFe、Mg、Al等が溶解しているのでこれら不純物を除去する必要がある。還元溶解法はクロム鉄鉍を酸に可溶性金属状にまず還元してから酸に溶解する方法で、還元の際にFeはCrとともに金属に還元されるのでCrとともに酸に溶解するためFeの除去が必要である。

この他、クロム鉄鉍を塩素または塩化水素ガスを作用させて塩化クロムとして得る塩化法等がある。

##### [1] アルカリ溶解法

クロム鉄鉍を乾燥して微粉碎し、ソーダ灰と酸化焙焼してCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をクロム酸ソーダとして水に抽出する。その際少量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>はアルミン酸ソーダ、珪酸ソーダとしてクロム酸ソーダとともに抽出されるがFe分は完全に抽出残渣に残り除去することができる。溶解したアルミナおよび珪酸は抽出液に酸を加えてpHを調整することによって加水分解させて水酸化物として沈澱し別する。この方法によって得られるクロム化合物の純度は高く、クロム酸塩、重クロム酸塩、無水クロム酸が直接得られる他、これらの塩類、酸化物を処理して酸化クロムをはじめいろいろのクロム化合物を調整して金属クロムの製造中間物とする。

クロム鉄鉍から酸化焙焼法によってクロム酸ソーダ、重クロム酸ソーダ、無水クロム酸および酸化クロムを製造する工程をFig. 1に示す。これは焙焼、抽出、濃縮結晶、分離の4つの工程に大別することができる。

##### (1) 焙焼工程

クロム鉄鉍、ソーダ灰、消石灰および充填剤として抽

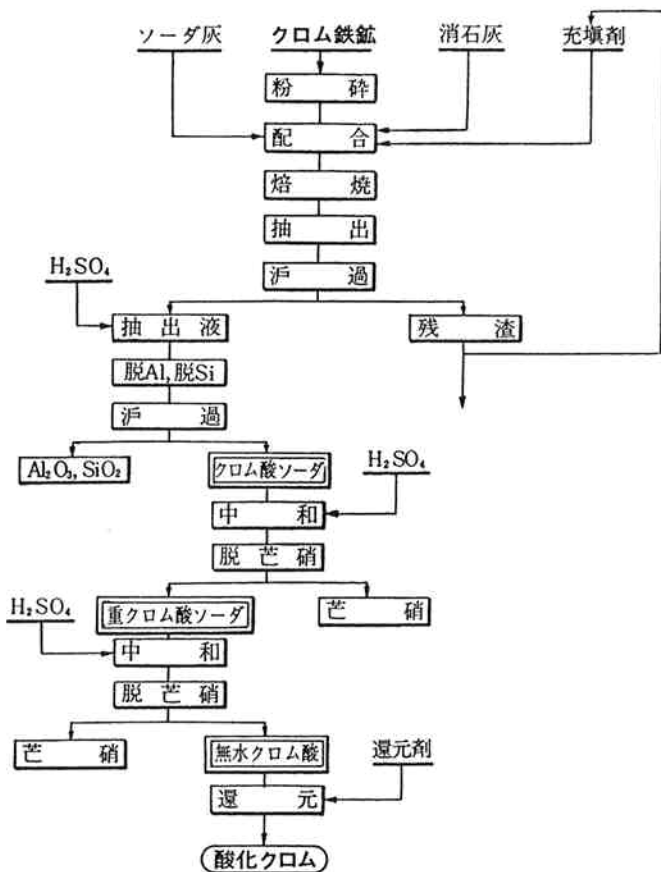
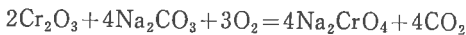


Fig. 1 アルカリ溶解法

出残渣の一部をよく混合してロータリーキルン中で1,000°C 程度の高温で空気を十分に供給しながら焙焼すると

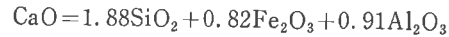


の反応によって可溶性のクロム酸ソーダとなる。

ソーダ灰は上の反応式より求められる計算量の 100~120% を添加する。充填剤としてはドロマイト、ボーサイト等を使用する報告もあるが、通常は焙焼鉱を抽出した残渣を乾燥して粉碎したものが使用される。充填剤を添加する意味は原料のソーダ灰の融点が 792°C で 865°C では分解するし、生成したクロム酸ソーダの融点が 792°C で焙焼温度の 1,000~1,100°C の範囲では当然液相となり、配合原料や焙焼生成物のバインダーとして働き装入物が塊状になり反応率を低下したり、キルンの内壁に付着してキルンを閉塞してしまうのを防止するためである。消石灰は鉱石中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> および FeO が溶融点を下げ反応を阻害し、また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> はソーダ灰と結合してソーダ灰を消費するので、これら酸化物を固定するために加えるもので、2CaO·SiO<sub>2</sub>、4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等を形成してソーダ灰を有効にクロムと反応させる<sup>3)</sup>。

消石灰の添加量は実際には経験的に行われているが G. N. Bogachov の研究<sup>4)</sup>によれば次の実験式が提案されている。

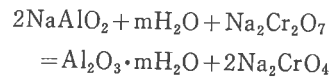
それによると CaO の使用量は



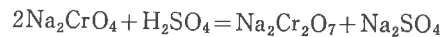
にて計算される CaO 量の 1.3—1.8 倍がよいという。式中の SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は鉱石中のそれぞれの含有量であらわされる。

(2) 抽出工程

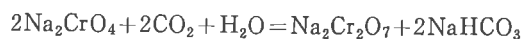
キルンから出た焙焼鉱は水でクロム酸ソーダを抽出する。この際少量のアルミン酸ソーダおよび珪酸ソーダが溶液中に入る。これらは H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて抽出液の pH を 9 程度にすると加水分解を起して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·mH<sub>2</sub>O および SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O となって沈澱するので濾別する。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の代わりに Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を加える方法がある。その反応は



の式に従って起り、NaAlO<sub>2</sub> の加水分解が迅速に行なわれるという。最近ではクロム酸溶液の精製にはイオン交換樹脂が用いられ Amberlite IR-120 が最も有効でクロム酸の酸化力にもよく耐えるので、めっき液の精製に使用されているので抽出液中の金属不純物の除去に応用されれば操作は簡単になる。脱 Al、脱 Si したクロム酸ソーダの溶液は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて中和すると



の反応によって重クロム酸ソーダとなる。重クロム酸ソーダにするために H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の代わりに CO<sub>2</sub> を用いる方法も行なわれている。



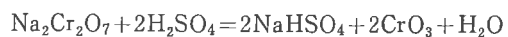
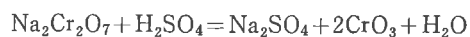
この際副生する NaHCO<sub>3</sub> は焙焼工程に使用されるが、この反応は加圧下で行なうのでそのための設備も必要でまた反応性も余り良好でない。

(3) 濃縮結晶工程

得られた重クロム酸ソーダの溶液は希薄なので濃縮して同伴している芒硝を晶出させて分離する。脱芒硝した溶液はさらに濃縮して Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O の結晶を得る。

(4) 分離工程

重クロム酸ソーダより無水クロム酸を得るには重クロム酸ソーダ濃厚溶液に濃硫酸を加えて



の反応により無水クロム酸の結晶を析出させて分離する。

これらのクロム酸化物より Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を得るには硫黄または炭素のような還元剤を加えて加熱する。硫黄を還元剤

として使用すると得られる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に硫黄が混入する恐れがあるので、 $\text{CrO}_3$  を加熱分解させて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を得る方法も行なわれている。またクロム酸溶液を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の存在にて  $\text{SO}_2$  またはメタノール等の還元剤で還元して硫酸クロムを得、これを電解して金属クロムを得るために使用したり、さらにアルカリを加えて水酸化クロムを沈澱させて分離後、焙焼して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  とする方法も行なわれる。

## 〔2〕 酸溶解法

### (1) 酸化溶解法

普通クロム鉄鉱は硫酸には難溶性であるが、1902年に Chemische Fabrik Griesheim Elektron<sup>5)</sup> によって  $\text{MnO}_2$  のごとき酸化剤を加えてスピネル構造を破壊するためオートクレーブで加圧し高温に加熱して溶解抽出する方法が提案された。その後ソ連でも1938年に K. I. Losev 等<sup>6)</sup> が  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$  を酸化剤として用いる方法を、また1940年には  $\text{CrO}_3$  を用いて溶解する方法<sup>7)</sup> を研究した。

クロム鉄鉱を200メッシュ以下に粉碎して濃硫酸(75%)に鉱石の10%程度の  $\text{CrO}_3$  を触媒として加えて140—160°Cで溶解すると、85—95%程度のクロム抽出率が得られる。溶解液には添加した  $\text{CrO}_3$  の5—10%は残留するので還元剤で還元してから未溶解残渣を濾過する。鉱石中の Fe, Al, Mg も溶解して抽出液中に混入する。この抽出液は溶解時100°C以上の温度で処理されているので、得られる硫酸クロムは非結晶性の緑色塩(後述)を形成しているので  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を添加して3°C程度に急冷し、Fe, Al, Mg を  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  との複塩として結晶化しクロムと分離する。この際冷却に長時間を要するとクロムイオンは結晶性の紫色変態になって  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  と複塩を形成して Fe, Al, Mg の  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  複塩の結晶に混りロスとなる。

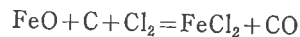
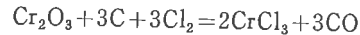
### (2) 還元溶解法

クロム鉄鉱を炭材およびフラックスと混合して電気炉で還元して高炭素フェロクロム(Cr 68—70%, C 4—6%)を得る。鉱石中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{MgO}$  はフラックスと結合してスラグとして分離される。得られた高炭素フェロクロムは粉碎し易いのでボールミルで20メッシュ程度に粉碎してから  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に溶解する。この方法では電気炉で  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  等はスラグとして除去されているので、溶解液中にはこれらの不純物の混入は少量で、主に鉄が介在しているので酸化溶解法の場合に比べて不純物の除去は容易である。溶解液は未溶解残渣を濾過してから  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  と急冷して鉄その他の金属不純物を  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  との複塩の形で結晶として分離

する。

## 〔3〕 塩化法

クロム鉄鉱と炭素の混合物を加熱しておいて塩素ガスまたは塩化水素ガスを通じると Fe と Cr の塩化物ができる。Fe の塩化物は Cr の塩化物に比べて低温度で蒸留するので Fe の少い塩化クロムを得ることができる。



塩素気流中では塩化クロムは約700°Cで昇華する。又一方クロム鉄鉱を炭素で還元してフェロクロムとし、これに塩素を作用すると350°C附近で  $\text{FeCl}_2$  が生成し、それから650°Cでは  $\text{CrCl}_3$  が生成する。この他フェロクロムを塩酸で溶解して塩化クロムと塩化鉄として投出し、Feを分離して  $\text{CrCl}_3$  を得る方法も考案されている。

## 5. 金属クロム製造法

金属クロムの製造法には乾式法と湿式法があり、前者には酸化物、塩化物を還元剤で還元する方法や、窒化物、沃化物を熱分解する方法があり、後者には水溶液電解による方法と熔融塩電解による方法がある。これらの製造法のうち工業的に実施されている方法は酸化物の Al, Si 還元によるテルミット法とクロム明ばん溶液の電解による電解法である。

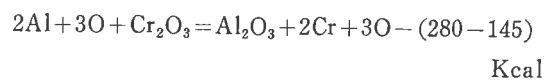
### 〔1〕 酸化物の還元

#### (1) アルミニウム還元法

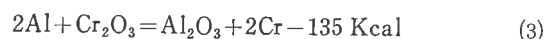
アルミニウムで金属酸化物を還元して金属を得る方法は、19世紀末に H. Goldschmidt によって Aluminothermic Process として開発され初めて工業的量产で金属クロムが製造された方法である。この反応の進行を決定する要素として考えるべき量は、反応温度におけるクロムと酸素およびアルミニウムと酸素を結合するとき放出されるエネルギーの量、すなわち生成自由エネルギー  $\Delta F$  であって、生成自由エネルギーを求める実験式からそれぞれの反応系の2,000°Kにおける生成自由エネルギーを計算し、テルミット反応についての生成自由エネルギーの変化を求めると



(1), (2)式から



すなわち



となり、2,000°Kにおけるテルミット反応(3)式の自由エネルギーの変化は135 Kcalで、反応は自由エネルギー

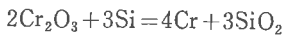
の減少の方向、すなわち右辺クロムの生成の方向に向かって進行する。

また、この反応は発熱反応であるが、常温から出発したのでは金属とスラグを十分分離するだけの発熱がないので、理論配合物を 500~600°C に予熱するか、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のとき酸化剤を添加して反応熱の増加をはかる方法がとられる。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al 粉末は理論量混合され予熱した容器に装入して 500°C 附近に加熱される。反応容器は鋼製で耐火物の内張りをする。内張りの耐火物は普通マグネシヤが用いられる。着火は BaO<sub>2</sub> と Al 粉末または Mg 粉末との混合物が用いられる。着火と同時に発熱反応により反応混合物は高温になり装入物に反応が伝播していき金属クロムとスラグになる。この製造法によって比較的ガス不純物の少い純度の高い金属クロムが得られる。金属クロム中の不純物は主に Al と少量の Fe で C は低い。これは低炭素、低鉄を必要とする非鉄合金に使用される。テルミットクロムの代表分析例は Table 5 に他の方法で製造されたものと比較して示す。この方法は Al 粉末と酸化クロムを反応容器内で反応させるだけで金属化の設備費が小さく生産の調整が容易である。

### (2) シリコン還元法

この方法は次の反応式にもとづいて行なわれる。



アルミニウムを使用する場合に較べて発熱量が少く反応の持続性がないので加熱する必要がある。このため炭素電極を使用した開放型アーク炉が用いられ、炉はマグネシヤ内張りした鋼製のものでスラグの除去に便利なように傾注できるようにしてある。操業の際は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Si の主原料と CaO と螢石のフラックスをよく混合して炉中のスラグを通して均一な速度で装入する。炭素電極に装入物が触れると製品中の炭素が高くなるので電極に接触しないように注意して投入する。この他金属中の炭素を低くするため高いアーク電圧を必要とし、電極先端で 200~240V にする。これには単相 2 本電極あるいは 3 相 3 本電極の炉が用いられる。このような高電圧ではアークを生じるので作業員は長い間アークにさらされないように保護する必要がある。スラグの塩基度は CaO/SiO<sub>2</sub> で 1.00~1.75 とする。この組成のスラグは一般に崩壊する。操作は均一速度で装入物を補給して定期的にスラグを排出する。金属熔融物は耐火物容器に鑄込む。鑄型から取出した金属クロムは表面にスラグを附着しているのでサンドブラストで除去して適当な大きさに砕いて製品とする。その分析例は Table 5 に示す。

### (3) 炭素還元法

炭素で還元した金属クロムはクロムと炭素の親和力が大きいので、得られる金属には炭素が多く含まれるので特殊合金の加炭剤として製造される。

一方、真空技術の開発により真空炉で Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と C を理論量配合して、生成 CO を排気して金属クロムを製造する方法が考案されている。この反応は固相反応なので、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末に C を均一に混合する必要がある、能率のよい操業を行うために大型の炉が必要である。

### (4) その他の還元法

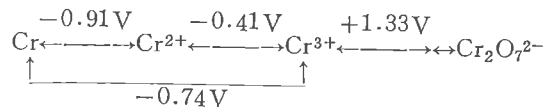
その他クロム酸化物を Mg, Na, Ca および H<sub>2</sub> を還元剤に用いて還元する方法が考えられているが、実用的ではない。

## 6. 電 解 法

最近ジェットエンジンやガスタービン用の超硬合金、耐熱合金、耐蝕合金に金属不純物の少い純度の高い金属クロムの需要が増大してきて、工業的に低原子価浴の水溶液電解による金属クロムが生産されるようになった。

電解法には水溶液電解と熔融塩電解の 2 法があるが、工業的には前者のみで、水溶液電解には 6 価クロム溶液からと、3 価クロム塩溶液から電解採取する方法があるが、金属クロム製錬としては 3 価クロム浴の電解が主力である。

クロムの標準単極電位および標準酸化還元電位は次のように与えられている。



このように Cr<sup>2+</sup> イオンよりも Cr<sup>3+</sup> イオンの方が安定で Cr<sup>2+</sup> ⇌ Cr<sup>3+</sup> の平衡電位の値はクロムが亜鉛 (Zn/Zn<sup>2+</sup>, -0.763V) に近い卑な金属であることを示しており、H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> ± 0V からみて水溶液電解では H<sup>+</sup> イオンの放電が優先してしまい、Cr<sup>3+</sup> → Cr の放電反応は起り得ないところである。クロムは亜鉛に較べて水素過電圧は小さい (Zn 0.7V, Cr 0.32V), この関係はクロムの水溶液電解による析出が困難で、またクロムの析出には多量の水素の放電を伴い電流効率が低くなることを示している。このため亜鉛のような酸性浴を用いることは不利となるので、できるだけ pH の高いところで電解を行う必要があるが Fig. 2 の電位-pH 図が示すように pH が 4 以上になると水酸化物を沈澱するから pH の調整が難しい。すなわち電解にともなう水素の放電は水素イオン濃度を小さくし塩基性塩の沈澱を生じ易くするので (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて液に緩衝性を与える必要がある。

結局 3 価クロム塩の電解液にはクロムアンモニウム明

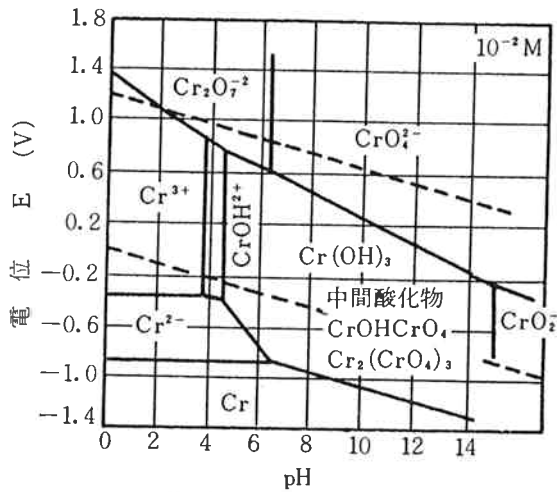


Fig. 2 Cr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図

ばん  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  の水溶液を利用する。

〔1〕 3価クロム塩浴の電解

3価クロム塩はいろいろあるが、最初に R. Bunsen が  $\text{CrCl}_3$  溶液を  $6.7 \text{ A/dm}^2$  の陰極電流密度で電解して金属クロムを得たが、前述のごとくクロムの析出は水素イオンの放電が優先して効率よく電解を行なうことが難しいため約100年程は工業的な製造法は確認されなかった。

米国鉱山局の R. R. Lloyd 等<sup>8)</sup> によって硫酸クロムから金属クロムを電解採取する組織的な、長期にわたる研究がクロム明ばん浴による電解法として1954年に工業化された。

前述のごとく、クロムの電気化学的性質は標準単極電位の序列では  $\text{Cr/Cr}^{3+}$  は亜鉛と鉄との中間に位し、イオン化傾向もかなり大きく、従って水素イオン濃度が高い

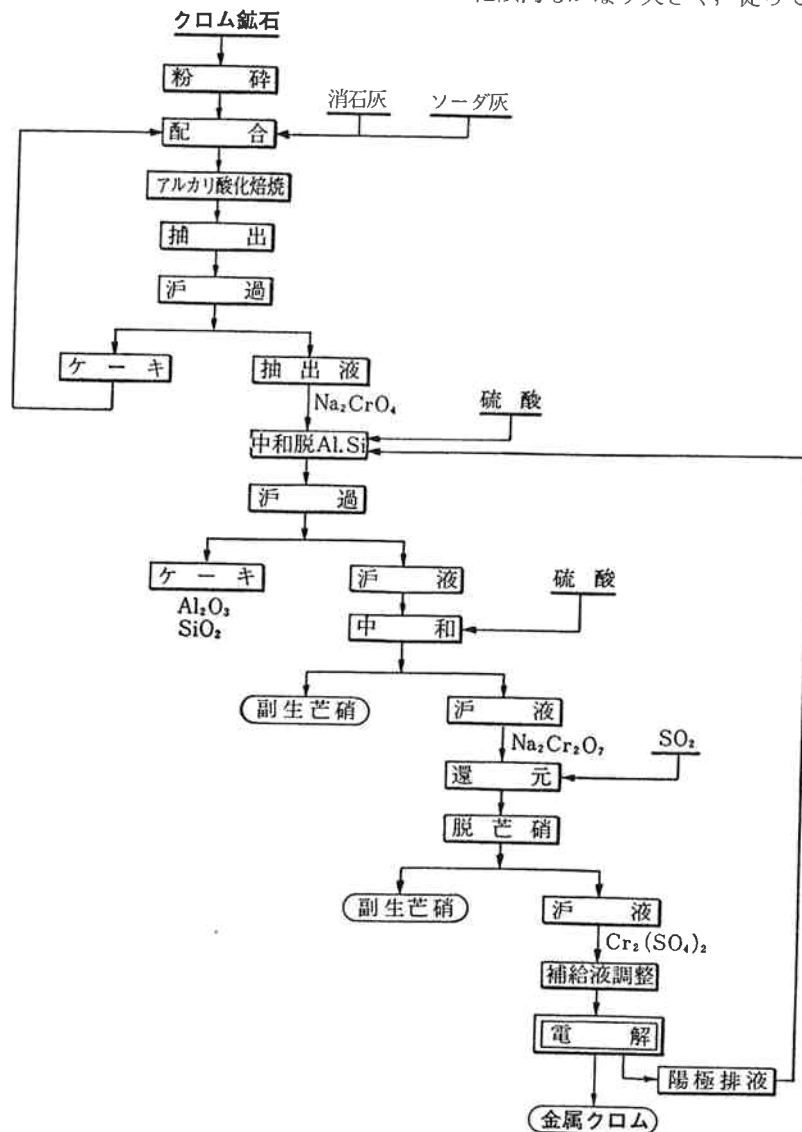


Fig. 3 アルカリ焙焼法電解クロム製造フローシート

場合には水素の放電が優先してクロムは析出しないから適当な pH 値で、電流密度が高いときに水素過電圧とクロムの析出過電圧との差を利用してはじめて電解析出が可能となる。このため3価クロム塩の水溶液電解では pH の緩衝剤として  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を加えたクロム明ばん浴を用い、陰極付近の水素イオン濃度を低く保つために陽極において生成する  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の影響を陰極におよぼさないようにするため、両極を仕切る隔膜を使用する。

実際に米国鉍山局において開発されたクロム明ばん浴の電解は1930年代より研究が行われ、最初はクロム酸ソーダ溶液を  $\text{SO}_2$  で還元して硫酸クロムを製造し、これに  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を添加して電解液とする方法で金属クロムを得ることに成功したが、1941年より1945年の第二次大戦により一時研究を中止したのを1945年より再開して直接クロム鉄鉍より電解クロムを得る方法の研究を始め

た。その結果1945年にはクロム鉄鉍を酸化剤触媒として濃硫酸に溶解して硫酸クロム抽出液を得、共存する鉄分を  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の複塩として結晶分離してからさらにクロム明ばんを晶出させて、これを溶解して電解液として電解して金属クロムを得る方法を開発した。

その後抽出には直接クロム鉄鉍を溶解する方法より一度可溶性の金属に還元してから  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に溶解する方法が最も経済的であることがわかり、1946年にはその方法の基礎研究を終り、1954年に Ohio 州 Merietta にて工業規模の生産を開始した。

(1) アルカリ焙焼法

前述のごとくクロム鉄鉍をアルカリ焙焼しクロム酸ソーダとして抽出し、これを  $\text{SO}_2$  等の還元剤で還元して  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  を製造し  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を加えて電解する。この方法はクロム塩類の生産と併行して金属クロムが得ら

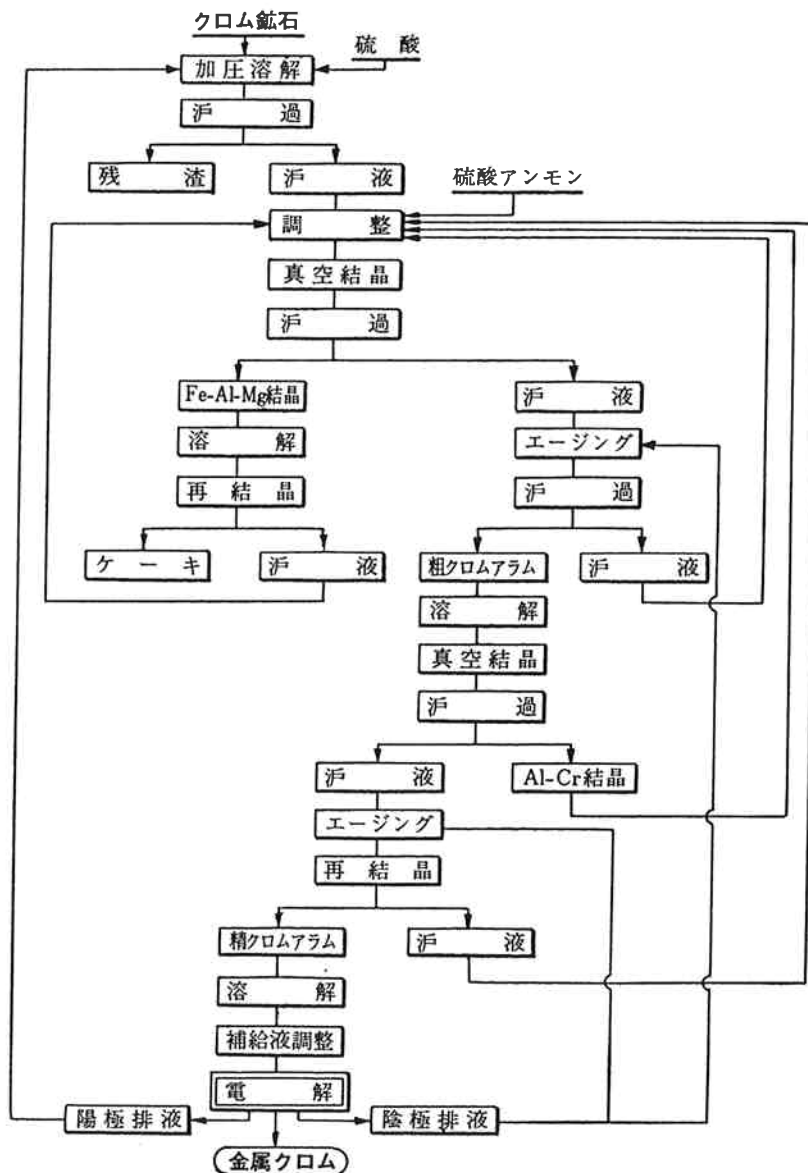


Fig. 4 酸化溶解法電解金属クロム製造フローシート



れることが特長である。この方法から電解金属クロムを得る工程を Fig. 3 に示す。

(2) 酸化溶解法

クロム鉄鉱のスピネル構造を CrO<sub>3</sub> 等の酸化剤を加えて濃硫酸に溶解してクロム抽出する方法で、この場合は電解で生成する陽極排液の H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を酸化剤として循環使用する。その製造工程を Fig. 4 に示す。この方法では溶解に際して鉱石中の Mg, Al 等の不純物が同時に溶解してくるのでこれらを鉄とともに除去するために (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて複塩として精製を繰返す必要があり、実用性の点で次の還元溶解法に劣る。

(3) 還元溶解法

この方法はフェロクロム製造工程、溶解工程、除鉄工程、クロム明ばん製造工程、電解工程に大別される。

1) フェロクロム製造工程

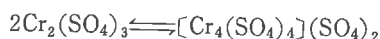
これは電気炉でクロム鉄鉱を炭素で還元してフェロクロムを製造する。鉱石中には SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 等があるので適当量の CaO をフラックスとして加えてこれらをスラグとして除去する。フェロクロムは溶解し易くするため粉碎するので高炭素のものを製造する。その品位は Cr 67—70%, C 4—6%, Si 1% 程度である。

2) 溶解工程

高炭素フェロクロムはボールミルで 100 メッシュ程度に粉碎する。これを硫酸、電解陽極排液の 6 個クロムを還元した硫酸溶液、クロム明ばん母液で 100°C 以上の温度で溶解する。得られた溶液は Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と FeSO<sub>4</sub> の混合液で、未溶解の非金属残渣を濾過する。

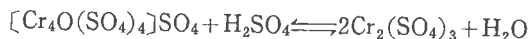
3) 除鉄工程

3 価のクロム塩には紫色塩と緑色塩の 2 つの変態があることが知られている。紫色塩の溶液は常温で紫色を呈して安定であるが、加熱すると溶液は緑色になり緑色塩となる。Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 溶液ではこの変化は 50°C 以上になると急速に起り 100°C においては数分間で起るといわれている。この変化は吸熱的变化で加熱に伴い [Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の構造と考えられる紫色硫酸クロムが、硫酸根がクロムと結合した緑色塩 [Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>SO<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>, [Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] に変るといわれる。また H. G. Denhan によればこの間の変化は



紫色塩                      緑色塩

によってあらわされるともいわれる。一方, A. Recoure によれば緑色塩は [Cr<sub>4</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> の構造を有しているとして紫色塩に変化するためには



に示されるごとく H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 分子を必要とするという。いづれにしてもこの緑色塩は硫酸根がクロムとかたく結合して (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と複塩を形成し難い性質をもっている。従って高炭素フェロクロムを溶解して得た Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は 100°C 以上の温度に長時間処理されているので緑色塩となり、非結晶性のためこの溶液に (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて急冷するとクロムは複塩を形成せず、FeSO<sub>4</sub> のみが (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と結合して硫酸第一鉄アンモニウム FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O の結晶を晶出する。これを分離してフェロクロム溶解液よりクロムと鉄を分離する。分離した硫酸第一鉄アンモニウムの結晶は再結晶して附着クロムを回収し、結晶は肥料として用いる。

4) クロム明ばん製造工程

除鉄した Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の溶液はまだ Fe 5 g/l 程度含んでおり、この溶液を電解したのではクロム中に鉄が多く含まれるのでこの溶液からクロムを純粋な状態で得るには、クロム明ばんの結晶で分離して再結晶して完全に不純物を除去してから電解に供給する。クロム明ばんの結晶を得るには溶解、除鉄で非結晶性の緑色硫酸クロムになっている溶液を紫色塩に変化させる必要がある。この変化には常温で長時間熟成することが必要である。このため溶解除鉄溶液をシクナーで 10 日以上 20—30°C に保ち、熟成して紫色塩に変えてクロム明ばんを晶出させる。この際 Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンが存在すると紫色変態への変化が促進されるので電解での陰極液を溶液に加える方法で熟成期間を短縮することが行われる。この結晶を分離した母液はフェロクロムの溶解に循環させる。結晶は水に溶解して再結晶を行い含まれる不純物を除いて電解に供する。

5) 電解工程

クロム明ばんを水に溶解して電解補給液を作る。クロムの電解を良好に行なうには陰極液の pH の調整が必要で、陽極に副生する H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> やクロム酸を陰極液に混らないように隔膜で両極を仕切った電解槽を使用する。pH の調整は隔膜を通して陽極室に流れる陰極液の量を調整して行われる。陰極室の液面は陽極室の液面より高く保つように補給および排出量を加減するとともに隔離

Table 3 クロム明ばん浴組成 (単位 g/l )

	Cr				NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	全 Cr	Cr <sup>+6</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Cr <sup>+2</sup>		
補給液	132	0	132	0	43.2	—
陰極液	40	0	17	23	90.0	—
陽極液	22	20	2	0	18.0	200

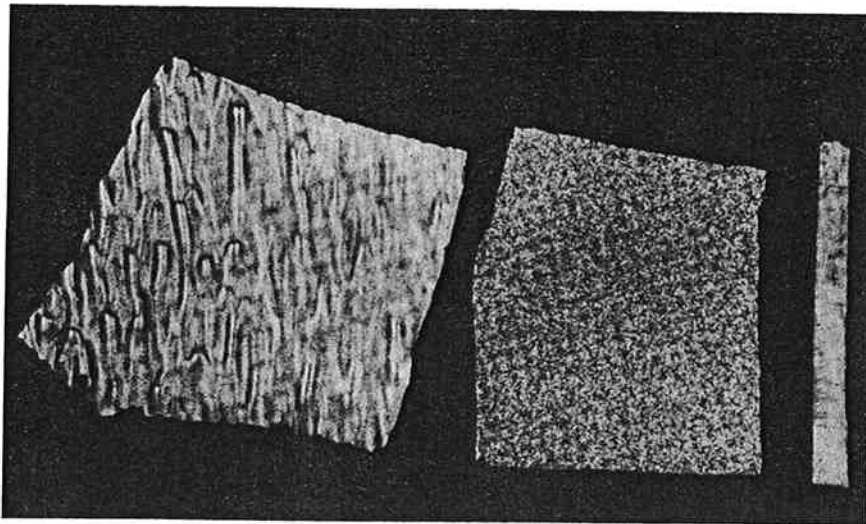


Fig. 5 電解金属クロム電着物 (現物大)

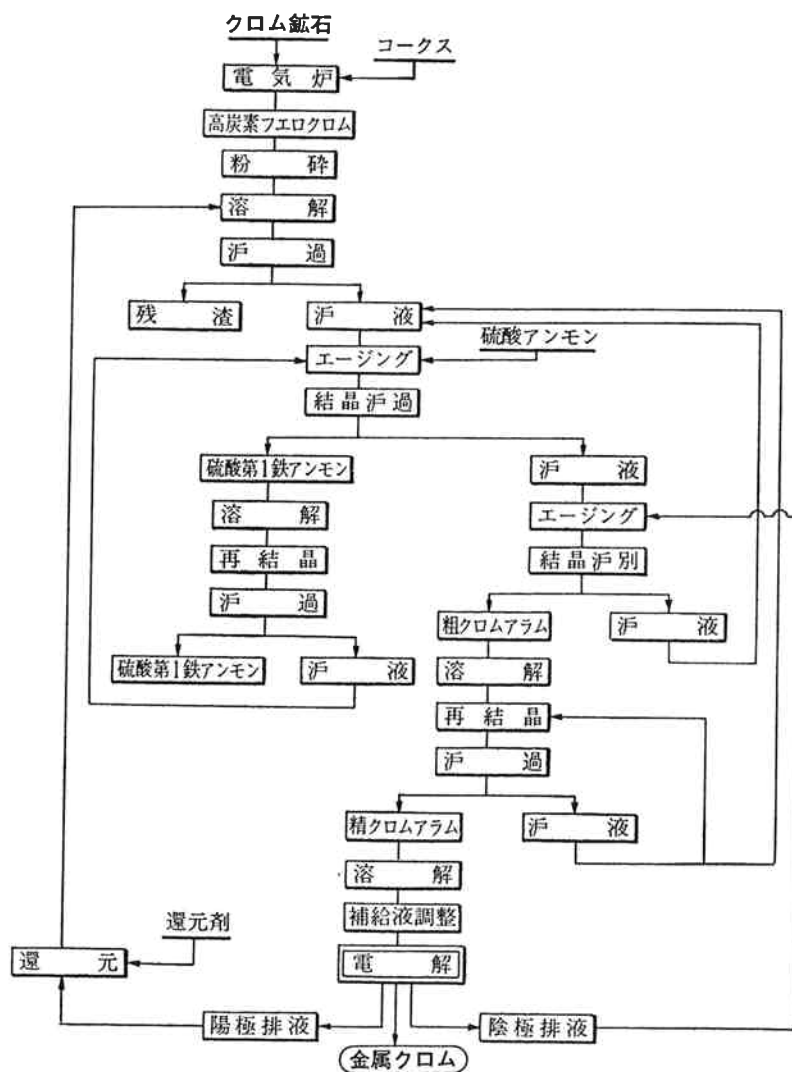


Fig. 6 還元溶解法電解金属クロム製造フローシート

性のよい抵抗の小さい隔膜の選定も重要である。陰極室では  $Cr^{3+}$  が還元されて金属クロムが陰極に析出すると同時に  $Cr^{2+}$  も生成する。また  $H_2$  も陰極で発生する。隔膜を通して陽極室に流れた  $Cr_2(SO_4)_3$  は陽極で酸化されてクロム酸と  $H_2SO_4$  となり排出される。

電解補給液、陰極液および陽極液の標準組成を Table 3 に示す。

電解の主要条件は次のとおりである。

陰極電流密度	7.5 A/dm <sup>2</sup>
槽 電 圧	4.2 V
陰 極 液 pH	2.1~2.4
〃 温度	53±1°C
電 解 時 間	72時間
陰        極	ステンレス鋼板
陽        極	1% Ag—Pb 板
電 流 効 率	45%
所 要 電 力 量	18,500 kWh/ton

クロム明ばん浴から得た金属クロムは Fig. 5 に示すごとく、厚さ 3~5 m/m 程度の薄片状である。

含有不純物は少ないが主なる不純物は酸素および鉄である。その代表分析例は Table 5 に示す。この還元溶解法による金属クロムの製造工程を Fig. 6 に示す。

(4) フェロクロムの電解酸化抽出法<sup>9)</sup>

クロム鉄鉱をまず電気炉で還元してフェロクロムとし、これを陽極として NaOH 溶液で電解しクロムを  $Na_2CrO_4$  に酸化抽出して鉄をスライムとして分離する。そして  $Na_2CrO_4$  を  $SO_2$  で還元して  $Cr_2(SO_4)_3$  として

陰極液	$Cr^{3+}$	50~70 g/l
	$Na_2SO_4$	100 g/l
	$(NH_4)_2SO_4$	100 g/l
電流密度		6~12 A/dm <sup>2</sup>

の電解条件で電解して金属クロムを得る方法が、ソ連のゼスタフォースタ合金鉄工場で行われているという。

[2] クロム酸の電解<sup>10)11)</sup>

この方法は1920年 S. J. Sargent による  $CrO_3-H_2SO_4$  浴(いわゆる Sargent 浴)のクロム電着法が提唱されてから、工業的電着法として主にめっきとして開発され今日でも広く実用されている。クロム酸の電解は6価クロムからの析出のため電流効率も低く、消費電力量も多く、クロム明ばん浴による電解採取法が工業化されたことによって金属製錬の対象とならなくなった。しかし最近添加剤の効果を研究して電流効率を高め、電解時間も長くすることが可能になり、高純度クロムを得ようとする目的に合致するため研究が活発となってきた。

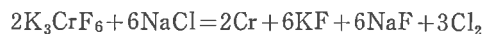
それは  $H_2SO_4$  の代りに弗化物の触媒効果が研究されオーストラリア航空技術研究所の N. Ryan<sup>12)</sup> や米国鉱山局の M. J. Ferrante 等<sup>13)</sup> によって弗酸および珪弗化水素を添加した浴を用いて電流効率40%程度で電解金属クロムを得る方法がある。実験結果の最良の結果をそれぞれの浴で列記すると Table 4 の通りである。

Table 4 クロム酸電解の各種浴の実例

浴 の 種 類	硫 酸	弗 酸	珪弗化水素
電解条件			
CrO <sub>3</sub> 濃度(g/l)	125	300	300
添加物濃度(g/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2.5	F <sup>-</sup> 5.25	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> 6
陰極電流密度(A/dm <sup>2</sup> )	42	129	97
電解温度(°C)	85~90	100	100
電解時間(hr)	72	7	7
電流効率(%)	13.6	48	39
電着クロムの分析			
O (%)	0.03	0.033	0.04
N (%)	0.001	0.003	0.0008

[3] 熔融塩電解

熔融塩電解は電流効率が高くガス不純物が少ない利点があるが、クロムの熔融塩電解では純度も低く研究の数も少ない。1888年に Hampe<sup>14)</sup> によって熔融  $CrCl_3$  の電解が報告され、Much は同じ方法で多孔質陽極を用いてその中に  $H_2$  を通して効率の向上をこころみた。1929年には I. G. Farbenindustrie A. G.<sup>15)</sup> はクロムハロゲン化物の熔融物をタングステン陽極を用いて電解して金属クロムを得る方法の特許を得ている。Westinghouse 社の特許<sup>16)</sup>によれば陽極を炭素容器で陰極にモリブデン製の浮遊型電極を用いて  $K_3CrF_6$  を電解質として浴の融点を下げるため  $CaCl_2-NaCl$  の共晶熔融浴を用いて電解する方法を提案している。また Kroll<sup>17)</sup> は不活性雰囲気中で  $K_3CrF_6-NaCl$  混合熔融浴を電解する研究を行った。クロムは次の反応により陰極にナトリウムより優先して電着する。陽極では  $Cl_2$  ガスが発生する。



KF と NaF は陰極近傍に蓄積する傾向があり、浴の使用には限界がある。操業例は、陽極に炭素容器を用い、陰極は鋼棒を使用し、Ar 気流中で  $K_3CrF_6$  15~25 wt% で 750~850°C で陰極電流密度 200~500 A/dm<sup>2</sup> で電解する。得られた金属クロムの分析例を Table 5 に示す。

[4] 電解クロムの精製

電解で得た金属クロムは不純物としてガス成分を含ん

Table 5 各種製造法による金属クロムの分析例

	Cr	Fe	Si	Al	Pb	Cu	Mn	Mg	O	N	H	C	S	P
アルミテルミット法	98~99	0.2~0.5	0.1~0.5	0.1~0.8					0.10	0.005	0.0002	0.02~0.05	0.03~0.05	0.005~0.05
シリコテルミット法	97~99	0.8	0.7	0.08					0.10	0.01	0.0005	0.04	0.01	0.01
クロム明ばん浴電解法	>99.2	<0.2	<0.01	<0.01	0.003	0.001	0.001	0.001	0.50	0.03	<0.010	<0.02	<0.03	<0.005
クロム酸浴電解法	>99.8	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.10	0.004	0.0002	0.002	0.002	<0.001
溶融塩電解 Kroll 法	99.7	0.008	0.005	0.002	0.002	0.0005	0.002	0.001	0.12	0.001	0.001	0.015	0.002	—
沃化クロム熱分解法	99.99	<0.001	<0.001	—	—	0.001	—	0.001	0.005	0.005	0.0009	0.001	0.0003	0.0002

Table 6 当社電解金属クロム

Element	Standard Grade		Degassed Grade Briquette		Degassed Grade Flake		High Purity Grade		Powder Grade		High Carton Grade	
	Typical %	Guaranteed %	Typical %	Guaranteed %	Typical %	Guaranteed %	Typical %	Guaranteed %	Typical %	Guaranteed %	Typical %	Guaranteed %
Chromium (Metallic)	99.86	Min. 99.7	99.76	Min. 99.5	99.87	Min. 99.7	99.89		99.77	Min. 99.1	89.5	Min. 88
Chromium (Total)	99.44	Min. 99.1	99.72	Min. 99.4	99.79	Min. 99.5	99.86		—	—	—	—
Iron (Fe)	0.08	Max. 0.20	0.18	Max. 0.35	0.08	Max. 0.20	0.08		0.16	Max. 0.7	0.30	Max. 0.6
Sulphur (S)	0.023	Max. 0.03	0.007	Max. 0.01	0.018	Max. 0.03	0.004		0.028	Max. 0.05	0.020	Max. 0.03
Carbon (C)	0.019	Max. 0.02	0.03	Max. 0.05	0.012	Max. 0.02	0.005		0.020	Max. 0.04	9.5	8.5-11
Silicon (Si)	0.006	Max. 0.01	0.009	Max. 0.04	0.006	Max. 0.01	0.009		0.007	Max. 0.03	0.10	Max. 0.3
Aluminum (Al)	0.003	Max. 0.01	0.003	Max. 0.01	0.003	Max. 0.01	0.004		0.004	Max. 0.02	—	—
Phosphorus (P)	0.002	Max. 0.005	0.002	Max. 0.005	0.002	Max. 0.005	0.002		0.002	Max. 0.01	0.006	Max. 0.01
Copper (Cu)	0.0005	Max. 0.005	0.0005	Max. 0.005	0.0005	Max. 0.005	0.0004		—	—	—	—
Lead (Pb)	0.002	Max. 0.003	0.0003	Max. 0.001	0.002	Max. 0.003	0.0007		—	—	—	—
Oxygen (O)	0.38	Max. 0.55	0.035	Max. 0.05	0.06	Max. 0.1	0.020		—	—	—	—
Nitrogen (N)	0.030	Max. 0.05	0.008	Max. 0.02	0.02	Max. 0.03	0.008		—	—	—	—
Hydrogen (H)	0.008	Max. 0.010	0.0007	Max. 0.001	0.0008	Max. 0.001	0.0005		—	—	—	—
Size	Cathode chips, about 2 m/m thick, 3~50m/m in length		In briquette, 37×35×18m/m, 80g per piece		Cathode chips, about 2m/m thick, 3~50m/m in length		In briquette, 37×35×18m/m, 80g per piece		50 or 80 mesh through		1 inch by down or 60 mesh through	
Packing	200kg, 500lbs steel drum		200kg, 500lbs steel drum		200kg, 500lbs steel drum		200kg steel drum		200kg steel drum		200kg, 500lbs steel drum	

(注) Chromium (Metallic) は O, H, N を除いた不純物差引純分%を示し, Chromium (Total) は O, H, N を含む不純物差引純分%を示す。

であり、その靱性に大きく影響を与えている。特に含有ガス中酸素、窒素が金属クロムの脆性の原因と考えられるので、これらガス不純物を除去する方法として次の諸法が提案されている。

1) 電解クロムを 1,400~1,500°C の高温で水素ガスで

処理する。

2) 電解クロムを粉碎して、還元剤を加え真空炉で加熱脱酸素する。

3) 電解クロムに炭素等の脱酸剤を加えて溶解炉で溶解脱酸素する。



するため添加される。

アルミニウム合金にクロムを添加する場合はまず母合金 (Cr 5~10%) をつくりこれを添加剤としてつくられる。合金中の Cr 含有量は0.1~0.3%程度であるが耐食性、機械的強度の増強に寄与している。

主な用途は自動車用部品、航空機、車輛、船舶などの構造材、更には高級建材に発色用を兼ねて使用されている。

〔2〕 銅合金

クロム銅の用途として次のものがあげられる。

各種電極材料(チップ、円板、ホルダー、電流ノズル)

電流を通ずるターミナル、ねじ、ボルト、ナット、線及びケーブルの連結器、整流子部品、電流遮断器の部品、

重油バーナー、内燃機関のシリンダーベッド、ノズル等である。

電極材料として具備すべき必要条件は次のものと考えられるがクロム銅は最も適した材料と云えよう。

- 1) 電気伝導度が高いこと。
- 2) 熱伝導度が高いこと。
- 3) 温度が上昇しても引張強さ、降伏点、カタサの変化が少ないこと。
- 4) 電氣的耐食性が優れていること。
- 5) 材質が均一で特性にバラツキがないこと。
- 6) 価格が低廉なこと。

各種銅合金の高温カタサ試験結果を Fig. 8 に示す。

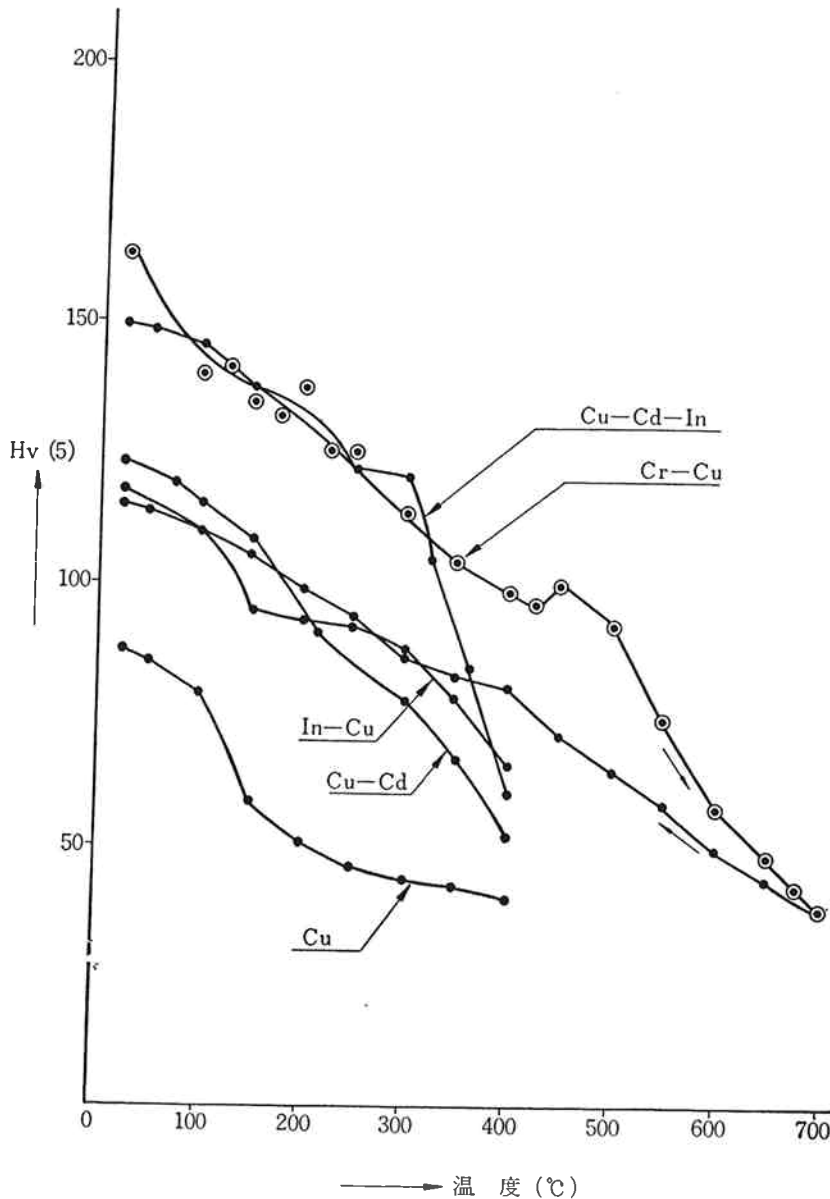


Fig. 8 各種銅合金の高温カタサ

## 10. 溶接棒

溶接棒向の用途としては心線の成分元素の他に粉状品としてフラックス中に多量に用いられている。一般には高級ステンレス用溶接棒であるが最近のニッケル、コバルトベース合金の伸びにともない特殊鋼用溶接棒向の需要も増加している。

溶接時におけるフラックスの作用はきわめて多岐にわたるがクロム添加の意味は合金剤として溶着金属の諸性質の改善と云える。

又、ガス溶接棒中のクロムは溶着金属の引張強さを高め靱性を与える炭化物の形成を目的としている。

## 11. その他

その他の用途として現在まだ開発途上とも云えるものに金属の表面硬化材としてクロマイジングや乾式メッキ用のスパッタリング、電子材料部品の下地加工用としてのイオンプレーティングが着目されている。

以上述べた各需要に対応するため当社では前述の各グレード即ち、1) 普通品、2) 脱ガスフレーク品、3) 脱ガスブリケット品、4) 粉状品、5) 高純度品を生産しているが、更に今回、超高純度品を開発しスパッタリングの分野への進出を図っている。

## 文 献

- 1) H. Goldschmidt, C. Vautin; *J. Soc. chemi. Ind., Lond.*, 17, 543 (1898).
- 2) R. Bunsen; *Pogg. Ann.*, 91, 119 (1854).
- 3) M. V. Kirrera & A. A. Soloshenko; *Zhuranal Prikaladni Khimii*, 33, 387 (1957).
- 4) G. N. Bogachov; *Trudy Ural Nauch-Issledovatel*

*Kimii*, 43 (1957).

- 5) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron; *Ger. Patent*, 143, 251 (1902).
- 6) K. I. Losev & K. A. Makhonin; *J. Appl. Chem. U. S. S. R.*, 11, 1564 (1938).
- 7) K. I. Losev; *J. Appl. Chem., U. S. S. R.*, 13, 170 (1940).
- 8) R. R. Lloyd, J. B. Rosenbaum & C. C. Merrill; *U. S. Bur. Mines R. I.*, (5322), (1957).
- 9) R. I. Algadze; *M. AN. S. S. S. L.*, 493 (1959).
- 10) P. C. Good, D. H. Yee & F. E. Block; *U. S. Bur. Mines R. I.*, (5589), (1959).
- 11) F. E. Block, P. C. Good & G. Asai; *J. Electrochem. Soc.*, 106, 43 (1959).
- 12) N. Ryan; *J. Electrochem. Soc.*, 107, 397 (1960).
- 13) M. J. Ferrante, P. C. Good, F. E. Block & D. H. Yee; *J. Metals*, 12, 861 (1960).
- 14) W. Hampe; *Chemiker Zeitung, Über die elektrolytische Leistungsfähigkeit der Haloidverbindungen*, 12, 171 (1888).
- 15) I. G. Farbenindustrie A. G.; *Brit. Patent*, 330, 791 (1929).
- 16) F. H. Driggs & W. C. Lidliendahal; *U. S. Patent*, 1, 861, 625 (1932).
- 17) W. J. Kroll, W. F. Hergert & W. R. Carmody; *U. S. Bur. Mines R. I.*, (4905), (1952).
- 18) H. B. Goodwin, R. A. Gilbert, C. M. Schwartz & C. T. Greenidge; *J. Electrochem. Soc.*, 100, 153 (1953).
- 19) “金属便覧”.