

国産ニッケルと国産コバルトの 生産と利用の展開

相原 正*

Developments about the Production and Utilization of Domestic Nickel and Cobalt

by Tadashi AIHARA

1. ま え が き

ニッケル（以下 Ni と書く）、コバルト（以下 Co と書く）の資源に恵まれないわが国で、輸入鉱石の国内製錬による国産地金の自給を目指して、その生産が真剣に考慮されはじめたのは半世紀余前のことであった。その後 1939 年（S14）から国産 Ni の生産が始まり、戦後一時中断はしたが 1952 年に再開された。Co の本格的な生産は遙かに遅れて 1975 年に始まった。両者とも多くの紆余曲折を経ながら、わが国の現代文明を支える重要工業材料として、その基歩を固めながら現在に至っている。

Ni は特殊鋼、耐熱合金、機能性合金、メッキなどに使われ、Co は高性能磁性材料、耐熱合金、高速度鋼、超硬材料などに用いられ、今後一層重要材料としての重みを増してゆくものと思われる。

著者は企業[※]に 30 数年在籍し、各種金属の生産と利用の研究、企画、生産現業、管理業務などに携わった。Ni と Co に関しては日本での生産の創始期から関係し、国内業界の消長にも触れた多くの経験^{1,2)}をもつので、ここに表題についてその概要を技術面に重点をおいて論述を試みることにした。

工業材料に関する生産工業を論ずる場合には、もとより技術面が最重要であるが、同時に商業的、経済的な面を等閑視しては成り立たない。ことに Ni と Co はともに国際商品であるため、原料代、製品価格の変動、関税問題など、これら商品を取り巻く諸条件が多い。しかも、これらが生産工業の盛衰に大きい影響力をもつ重要な要素でもある。しかし紙面の都合もあるので記述は技術面に限定して行った。

2. ニッケルとコバルトの関連

本章では Ni と Co 両金属の関連性を一般論的に略述する。

* 理工学部機械工学科教授 工業材料学

※ 住友金属鉱山(株)（以下住友と書く）(1927 年住友別子鉱山(株)、1937 年住友鉱業(株)、戦後は井華鉱業(株)、別子鉱業(株)を経て 1952 年現社名となった。)

2.1 元素としての発見

世界における両金属の歴史はともに紀元前に遡る。

Ni⁹⁾は中国雲南省の Ni を含む銅鉱から Cu-Ni の天然合金がつくられ BC 235 年ころ貨幣に使われた古い歴史がある。1751 年 A. F. Cronstedt により新元素として発見され、1804 年に Richter が初めて金属 Ni を造ったとされる。しかし、Ni の真価が認められ尊重されるようになったのは今世紀になって以来のことである。

一方、Co^{4,5)}はその酸化物が BC 2250 年にペルシャでガラスの着色に利用された。1735 年に G. Brandt により金属として分離され、1780 年 T. Bergman によって元素として認められた。

2.2 化学性と冶金学的挙動

Fe, Co, Ni は元素周期表で原子番号 26, 27, 28 番と相次で並び、化学的には広義の鉄族金属として水平方向の類似性を示し、反応性⁶⁾は Fe→Co→Ni の順序に並ぶ。

以上の化学性に起因して冶金学的挙動は概括して次のようになる。すなわち S との結合性は Fe, Co, Ni の順に強く、O₂ との反応性は逆にこの順序で弱くなる。従って乾式冶金法では Ni の硫化物は安定で、Co は Ni よりもスラグ除去され易い。現在ではこのような関係は熱力学的に計算されるが、両金属の生産が始まった初期のころは上記のような化学性を把握して冶金学的取扱いがなされた。

電気化学的挙動では標準電極電位^{7,8)}は Ni²⁺ 0.236 V, Co²⁺ 0.287 V と互に近接するので電解液中に両元素が 2 価で共存すれば陰極に同時析出をする。

2.3 資源関係

Fe, Co, Ni の 3 者では地殻に Fe が最も豊富に存在し、Ni と Co では Ni の方が存在量が多い。

古典的なクラーク数では Fe は順位 4 で 4.70%、これに対し Ni は順位 24 で 0.01%、Co は順位 29 で 0.004% となっている。

近世に入り Ni の代表的な資源鉱床⁶⁾は硫化鉱と、酸化鉱のガーニエライトとラテライトに大別できる実情となった。次に、これらの鉱種につき簡単な説明を加える。

a. 硫化ニッケル鉱 (Sulfide Nickel Ore)

1856 年にカナダの Ontario 州 Sudbury 地区で発見された大鉱床が現在でも代表的である。カナダの International Nickel Co. of Canada (INCO) その他により開発されている。磁硫鉄鉱 (Pyrrhotite, Fe₇S₈) 中に Ni を硫鉄 Ni (Pentlandite (FeNi)₉S₈)、Cu を黄銅鉱 (Chalcopyrite, CuFeS₂) として含む。歴史が古く鉱区が広域なので品位を一言で表わすことは難しいが粗鉱成分を大約すれば Ni 1~3, Co 0.01~0.05, Cu 1~2% である。上記のほか同国の Manitoba, British Columbia, ノルウェー, ソ連, アフリカ, オーストラリアにも賦存する。

新鉱床は 1967 年以降西オーストラリアの Kambalda 地区で発見開発され、この鉱源が現在の日本の Ni 源として大きく寄与している。

硫化鉱は浮選法により Ni 精鉱を分離して製錬に供するが、その精鉱成分は大約 Ni+Co 12~16, Cu 0.6, S 20~25, SiO₂ 10~18, Fe 20~30% で、Co は Ni 精鉱中に含まれる。

b. ガーニエライト (Garnierite, けい苦ニッケル鉱)

1865年ニューカレドニア(仏領)で発見された大鉱床が現在でも代表的である。けい酸ニッケル・マグネシウムで $(\text{Ni, Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$ ⁹⁾ の式もあるが、簡単に $(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と書ける含水けい苦土鉱である。成分は発見当初は Ni 5~10%, 現時で Ni 2.5~3, Co 0.05~0.3, Fe 10~20, MgO 15~28, SiO₂ 25~45%で, Cu, Sはほとんど含まれない。この鉱種はスラウエシ(終戦まではセレベス)島, ソ連ウラル地方, ブラジル, 北米 Oregon 州などでも発見開発せられている。フェロニッケル(以下 FNi と書く)の原料として好適である。適当な選鉱方法が見出されないため粗鉱のまま製錬に供せられる。

c. ラテライト (Laterite)

キューバ, オーストラリア, インドネシア, フィリピンなどに賦存し, キューバは最も早く1943年から資源化された。Niは0.3~1.5%と低く酸化物で存在し, Co 0.04~0.2, Fe 35~55, MgO 1~3, SiO₂ 10~15%のように MgO が少なく酸化鉄が多い。鉱量が豊富なので Ni の資源対象として年とともに重要視せられている。

3. ニ ッ ケ ル

3.1 金属ニッケルの生産と利用の推移(1970年(S45)まで)

3.1.1 昭和初期(1935年)までの歩み

日本と Ni の最初の係わり⁹⁾は貨幣であったといえる。欧米の Ni 合金貨幣先進国につき日本は1889年(M22)に白銅(75Cu—25Ni)の5銭貨幣を製造した。純 Ni 貨幣は1890年のオーストリーでの製造と流通の成功により今世紀に入りドイツ, イタリア, ベルギーがこれに倣い, 日本では1933年(S8)に5銭の Ni 貨幣が実現した。当時の日本の Ni 源は大部分をカナダ, 一部をイギリス, ノルウェー, 米国からの輸入 Ni 地金に依存した。輸入量は1930年までは毎年数百 t, 1939年までは毎年数千 t であった。なお, 当時の日本では貨幣のほかは軍需品向けの特種鋼材, 非鉄合金材への用途が大部分を占めていた。

3.1.2 戦前および戦時中(1936~1945年)の事情

1937年(S12)に日華事変が勃発したが, これに先立ち対外緊張の気運が高まるにつれ, Ni 自給の必要性を感得する企業体が増えてきた。それらの多くはニューカレドニア, 南アフリカなどから原鉱を輸入し, 国内で金属 Ni を生産しようという企画をもった。

著者は1936年阪大在学中に四阪島製錬所で銅製錬の実習中, 同所内でその前年から始めたばかりの Ni 製錬の基礎的研究の実情を見聞した。縁あって翌年に住友に入社し四阪島製錬所に勤務したが, そのときは四阪島で溶錬, 新居浜で電解精製の間工業試験を遂行中であった。はじめ所属は異なったが Ni 工場の企画にも参画した。

1938年本格的な Ni 生産工場が四阪島に溶錬設備, 新居浜に電解精製設備と2工場に別れて建設にかけ, 1939年に入り操業を開始した。

原料鉱石は当初ニューカレドニア鉱であったが, 太平洋戦争勃発(1941年)の前年以降はスラウエシ鉱に依存した。溶錬工程⁹⁾は鉱石を焼結炉, 団鉱機で塊状にし硫化鉄鉱, 螢石, 石灰石を配合して溶錬炉でコークスを用いて溶錬し粗マット(Ni, Feの硫化物)を得, GF 転炉で脱鉄し精マット(Ni₃S₂を基とし Ni 72, Fe 1, S 22, Cu 1.3%)を得

る。これを粉碎し焙焼して NiO に変え精製工場⁹⁾に送り、電気炉で還元溶解して粗 Ni 陽極を得て電解精製し電気 Ni とした。電解工程はノルウェー Kristiansand 精錬所の Hybinette 法¹⁰⁾を基調とした方式で電気 Ni 月産能力は 150 t であった。創業前の電解精製の研究¹¹⁾と終戦までの精製技術の詳細¹²⁾は村上の発表に譲る。全工程にわたり創業の当初は多くの困難に遭ったが、1941 年以降は Ni 月産 150 t の生産が続行でき国内 Ni 生産の 90%強を占めた。

1941 年 12 月太平洋戦争が始まり、その後、日本軍がスラウエン島を占領すると、海軍から住友の Ni 製錬技術が買われ 1942 年同島のポマラ Ni 鉱山¹³⁾の開発経営を委託された。1943 年現地に乾式製錬所を建設し、粗マットを生産し新居浜電解工場へ送ることとなった。そのため電解工場は能力 300 t/月に拡張された。しかし、戦局の悪化に伴いスラウエン島の製錬操業は停止し、また原鉱輸送も困難となり Ni の生産量は 180 t/月にとどまった。当時著者は Ni 製錬業務を兼務中であった。

戦前、日本曹達(株)^{9),14)}(以下日曹)でも横浜工場でガーニエライトを製錬し、二本木工場では精マットを処理して電気 Ni とする一貫操業を計画した。横浜工場では 1938 年に Ni マットの初生産をみ、二本木工場の塩素法による精製は年間 Ni 100 t の生産の後は思わしくなく、1940 年以降 Ni マットは全量が住友へ送られた。

かくして、1945 年 8 月に終戦を迎えたが、住友の総生産量は 6013 t を記録した。

戦時中に金属 Ni 製錬を目的とした工場⁹⁾は 7 社 9 工場であったが、上記の他はほとんど生産の見るべきものはなかった。

3.1.3 戦後 (1946~1955 年) の復興

a. 住友での再開

戦後の国内工業は全面的に潰滅ないし虚脱の状態が続いたが、1947 年ころから復興のきざしが現われてきた。

著者は 1948 年 3 月に、遊休施設と二百数十名を抱える Ni 精製工場を預かる※こととなった。工場自活のため含 Ni スクラップからの硫酸ニッケル製造、仕掛品から酸化コバルト、酸化アンチモン¹⁵⁾の製造などを始め収益をあげた。また、鉛塩類の製造研究¹⁶⁾や蓄電池古基板、鉛スクラップから電気鉛の製造(住友の鉛製錬へ進出の端緒)なども始めた。

同時に、Ni 生産の本格的再開に備えて生産方式改善の研究¹⁷⁾を進める一方、Ni 不足の声をきき 1950 年からモネルメタル、白銅など含銅の Ni スクラップ類を原料とし炭酸ニッケル法による電気 Ni の生産をとりあえず始めた。この方法は 1) スクラップ類を電気炉で処理し Cu-Ni 合金の陽極をつくり 2) CuSO₄ 溶液で Cu 電解により Cu を回収除去して NiSO₄ 液をつくり 3) この液を浄液してソーダ灰を加えて NiCO₃ をつくる。4) NiSO₄ 液を電解液とし Pb 不溶性陽極で Ni 電解を行い Ni を電解採取する。Ni 電解後液は pH が下るので NiCO₃ を pH の調整に用いるという方法であった。1950 年に 14 t、翌年 160 t を生産して市中の不足に対応した。

そのころから Ni 不足は一層深刻となり、需要業界からは Ni 製錬再開の要望が打出された。

再開には原料鉱石の確保、国際情勢変動のリスクなど種々問題もあり、産業政策上の見地から政府は 1951 年 6 月ニッケル製錬助成措置法を時限立法で制定した。住友はこの

※ 別子鉱業所技術課長、のちニッケル課長、製錬部長代理

表 1 ニッケル地金化学成分規格

旧 JES 日本標準規格第 137 号 H 21

種 類	成分%			
	Ni+Co	S	C	Fe
特号ニッケル	>99.5	<0.02	<0.10	<0.25
一号ニッケル	>99.0	<0.05	<0.25	<0.60
二号ニッケル	>98.5	—	—	—
三号ニッケル	>97.5	—	—	—

表 2 戦後再開当時の電気ニッケル成分

種 類	成品%	成分%								備 考
		Ni+Co	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	C	S	
国産 電気 ニッケル (22)	住友鉱石産 (1953.4)	99.89	1.14	Tr	0.002	0.013	0.0005	0.01	Tr	東工試分析
	住友鉱石産 (1953.9)	99.95 99.88	0.68 —	0.009 Tr	0.007 0.005	0.006 —	— —	— 0.01	Tr Tr	東工試分析 住友分析
	住友高純度 (1954.3)	99.90 99.97	— (0.8)	0.001 0.0013	0.005 0.0045	0.0007 0.0006	— —	0.01 0.01	0.001 0.0006	住友分析 () は概略
	志 村 (1953.4)	99.81	0.27	0.046	0.018	0.020	0.008	0.02	0.002	東工試分析
海外品 (22)	I N C O 1948	99.95	0.30 ~0.50	0.01 ~0.03	0.01 ~0.04	—	—	—	Tr	Metal Ind. 8
	Falcon. 1953	99.73	0.25	0.01	0.001 ~0.005	—	—	nil	0.001 ~0.002	Jan. 1954

文献22)より著者作製

らの輸入品をしのご品質であるとの評価を受けた。なお、当時 Ni 地金中の微量 Pb の検定方法にも問題があり、上記委員会の分析分科会ではこれを取りあげ解決に導いたことは関係方面に大きく寄与した。

3.1.4 成長期 (1956~1970年) の進展

a. 溶錬方式の合理化

住友の Ni 溶錬工場はその後ニューカレドニアとスラウエシのガーニエライトを処理してきた。1960年カナダ Giant 鉱山産の硫化 Ni 精鉱の輸入を機に溶錬での芒硝法をやめ、従来からの酸化鉱に硫化 Ni 精鉱を配合した混合固鉱を溶錬²³⁾し、これに伴い溶錬炉に熱風重油吹込²⁴⁾を適用するなどの合理化を行った。

1967年西豪 Kalgoorlie 地区で Western Mining Corp. (WMC) による硫化 Ni 鉱床の着脈¹³⁾を機に同年と1969年に Ni 精鉱の長期買鉱契約ができ、さらにカナダ Well Green 鉱山産やフィリピンからの Ni 精鉱も入手した。

一方、志村化工(株)²⁵⁾は1963年以降経営内容を更め、鉱石からの一貫製錬方式を止めて仏国 Société Le Nickel (SLN) から精マツト陽極を輸入し電気 Ni を製造することとなった。

b. 精製方式の合理化

住友の電解方式は開設当初から粗 Ni (メタル) 陽極—NiSO₄ 浴法によるものであった。これを1956年に一部 NiCl₂ 浴法²³⁾の系列に改め、さらに増産に対応しながら大部分

をこれに切替えた。塩化浴法では1957年に高純度低 Co の電気 Ni²³⁾ を生産し 100 t/月 に増強し、1958年には超低 Co 電気 Ni をも製造し始めた。

このころ Ni 地金の JIS 改訂で著者も委員に加わり検討のうえ 1957年から化学成分は表 3 に示すとおりに改訂されたて現在に至っている。

表 3 ニッケル地金 JIS 抜粋

JIS H 2104 (1957 改正, 1970 一部改正)

種類	記号	化 学 成 分 (%)								
		Fe	Cu	Pb	Mn	C	S	Si	Co	Ni+Co
特種	N 0	0.02以下	0.005以下	0.001以下	0.002以下	0.02以下	0.001以下	0.005以下	0.30以下	99.95以上
1種	N 1	0.02以下	0.005以下	0.0015以下	0.002以下	0.02以下	0.001以下	0.005以下	—	99.95以上
2種	N 2	0.04以下	0.03 以下	0.005 以下	—	0.02以下	0.005以下	—	—	99.85以上
3種	N 3	1.00以下	0.30 以下	—	—	0.25以下	0.05 以下	—	—	98.00以上

備 考 分析値は百分率で表わし、数値のまともめ方はつぎのとおりとする。

- (1) 鉄、銅、鉛、マンガン、炭素、いおう、けい素およびコバルトについては、表に規定されたつぎの位まで算出し、JIS Z 8401 (数値の丸め方) によって丸める。
- (2) ニッケル+コバルト分については、鉄、銅、鉛、マンガン、炭素、いおうおよびけい素の百分率を、おのおの(1)によって算出したのち、その総計を100から引いて、小数第3位以下を切り捨てた残部とする。
- (3) 2種および3種の Ni+Co 分については、当事者間において定量する不純物の種類を協議し、(1)および(2)に準じて算出する。

著者は1961年再度別子現地に転じ^{※1}、工場では同年から Co 浄液殿物を用い電気 Co の試作をし、1964年までに 62 t を生産した。この年から貿易自由化に対処するタリフクオータ制 (関税割当制)¹³⁾ の適用により国内生産 Ni は住友、志村 2 社折半の年 6000 t の制限を受けた。著者は1964年再度本社に転じ^{※2}た。

1966年になると国内 Ni の逼迫著しく、国産 Ni の生産枠が 1 万 t に引上げられた。しかし、なお不足し、カナダ、ソ連などからのグレーマーケット品の輸入が急増した。

住友ではさらに増産し不足緩和と増産メリットのコスト低減を図るため WMC 精鉱の長期契約を機に生産能力を1967年 470 t/月、1968年 540 t/月と拡充した。

また、メッキなどに使われる硫酸 Ni も1968年には連続結晶装置を備えて能力 380 t/月とした。このほか新しくフエライト用の酸化 Ni、メッキ用の塩化 Ni などの製品を加えた。

このころ、国内諸産業の高度成長でなお Ni 市場は需要旺盛のため、1969年にはかねてより研究完了中であった精マツト電解法²⁶⁾ に切替えることとなり、800 t/月の新鋭工場の建設その他に約 30 億円をかけて工場を整備した。かくして、1970年には能力 1000 t/月の態勢に成長した。なお、著者は1967年から関係企業の役職^{※3}に就いた。

※1 別子鉱業所副所長兼第二生産部長

※2 本社冶金部長

※3 住鉱コンサルタント(株)取締役技術部長・太平洋金属工業(株)取締役、のち1974年から現職

3.2 金属ニッケルの生産と利用の現状 (1971~1986年)

3.2.1 生産の現状

a. 硫化ニッケル原料事情

WMC の西豪現地での選鉱工場開設により住友は Ni 精鉱の輸入を続けてきた。その後 WMC では精鉱処理の現地乾式製錬所の開設をも考慮するようになり、住友その他に製錬所建設に関するコンサルタントの申入れがあった。住友に対しては同社が長い経験をもつ溶鉱炉方式を中心とする製錬所建設計画作製の要請であった。1968年著者*が中心となって PROJECT REPORT²⁷⁾ を作製のうへ 1969年自ら現地へ赴き説明討議を重ねた。結果は WMC ではフィンランド Outokumpu Oy. で開発された新興の自溶炉方式を採用することとなり現地に新製錬所が開設された。

b. マット電解方式の発足

WMC の Ni 精マット (以下マットと略称) の安定供給が確定するのに伴い、ガーニエライト主体の溶錬を止め、Ni マットを溶解し陽極に鑄造し電解精製により電気 Ni を製造する方式への転換を図り、1970年から切り替えを実施した。Ni マットは Ni₃S₂ を主体とする製錬中間品で、WMC のほか志村化工(株)から委託のスラウエン島 Soroako 産のものも併用し現在に至っている。

マット電解は日本では日曹⁹⁾が1942年から工業規模の実験を行い、INCO^{8,26)}では1951年から検討し実用化され、志村化工²¹⁾は戦後開業当時から採用した。住友でも戦後考慮し長年実験研究を重ねてきた。

マット電解の陽極反応は $Ni_3S_2 = 3Ni^{2+} + 2S + 6e$ 、陰極反応は $3(Ni^{2+} + 2e = Ni)$

したがって、全反応は $Ni_3S_2 = 3Ni + 2S$

以下に住友のマット電解^{25,29)}の概要を述べる。マットの成分例は

	Ni	Co	Fe	Cu	S	
オーストラリア産	72.3	0.7	0.54	4.9	20.8	(%)
スラウエン産	77.6	1.3	0.50	0.1	19.4	

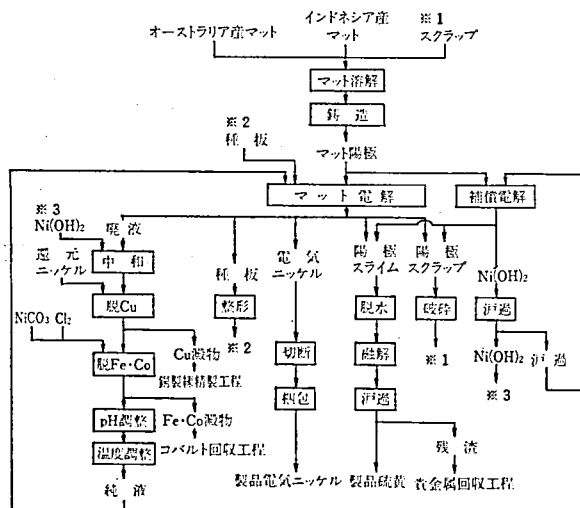


図2 マット電解によるニッケル製造系統図

* 住鉱コンサルタント(株)の業務として担当

表4 マット電解, 浄液操業条件

電		解		浄		液	
陽極 サイズ	780×980×150 mm		218±10 kg		脱 Cu	液温 °C	65±5
電 流 A	12,000	9,000		pH		3.5±0.3	
電流密度 A/m ²	200		150			Co 濃度 g/l	≤0.01
極板枚数	陽極 39 陰極 38	陽極 37 陰極 36		脱 Co	液温 C°	65±5	
極間距離 mm	150		150		pH	5.0±0.2	
陰極ライフ 日	9		11		Co 濃度 g/l	≤0.008 ≤0.04	

製造系経図を図2に、電解操業条件を表4に示す。原料マットは2種類を混合し溶解炉で800~850°Cで溶解のうえ鋳造して陽極板とする。Ni₃S₂は505°Cに変態点をもつので制御冷却で破損を防ぐ。電解槽内の陽極と陰極は隔膜で分離され、陽極排液はFe²⁺、Cu²⁺、Co²⁺などを含むので浄液工程で除去をする。Cu²⁺は還元Niで置換除去し、Fe²⁺、Co²⁺はCl₂ガス吹込で除き、pHはNiCO₃で調整する。この際の反応式は次のとおりでFeも同様である。2CoSO₄+Cl₂+3NiCO₃+3H₂O→2Co(OH)₃↓+NiCl₂+2NiSO₄+3CO₂↑陽極殿物からSを回収するが、その残渣中にAu、Ag、Ptを含むので貴金属回収工程へ廻す。電気Niの現在生産能力は1850t/月となっている。

電気Niの分析値例を下に示す。

	Ni+Co	Co	Fe	Cu	Pb	Mn	C	S	Si	
低Co品実績	99.99	0.008	0.0010	0.0010	0.0004	<0.0001	0.001	0.0004	0.0002	(%)
合金用品実績	99.99	0.017	0.0013	0.0013	0.0005	<0.0001	0.001	0.0004	0.0002	

マット電解は従前のメタル電解に比べ、マットの粉碎、焙焼、還元工程が省けたので、槽電圧は高まっても結論的にコスト面で約70%になる合理化になったとみられる。

c. 硫化ニッケル・コバルト混合物の精錬による電気ニッケルと電気コバルトの生産

1960年代になり、フィリピンとオーストラリアでラテライトの湿式処理によるNi製錬が始められ、中間工程のCo除去でNi・Co混合硫化物(Mixed Sulfide, 略してMS)が副生しはじめた。このMSから溶媒抽出法でNiとCoを採取するわが国独自の技法が住友と日本鉱業(株)(以下日鉱)ではほぼ同時に開発された。ともに工業化され、とくに国産Coの量産が始められたことは画期的である。

住友法 住友^{7),30),31)}は1973年にフィリピンMarindque³²⁾産のMSの輸入処理に踏み切り1975年40数億円をかけて工事完了。生産能力は電気Ni 230t/月、電気Co 130t/月とした。MS処理量約1000t/月、成分は

	Ni	Co	Fe	Cu	S	SiO ₂	(%)
	27.5	12.7	2.3	2.1	28.5	3.0	

製造系統図を図3に示し、操業内容を次に述べる。

1) MSを水でリバルブ後オートクレーブで空気吹込みの加圧抽出を行い、Ni、Co混合硫酸塩溶液とする。Ni(Co)S+2O₂→Ni(Co)SO₄、2) 浄液はNi工場産Co殿物を加えてMnを酸化除去、Feは酸化中和で除き、Cu、ZnはH₂Sで除去。3) 溶媒抽出工程は混合硫酸塩溶液をNi・Co混合塩化物純液に変換する操作と、これをNiCl₂液とCoCl₂液に分離する操作とから成る。変換操作はアンモニア水でpH調整をしながら3級モノカルボン酸(商品名Varsatic Acid)を用いNi・Coを抽出後、HClで逆抽出して塩化物にする。分離操作は3級アミン(TNOA)を使い塩素イオン濃度を調整しCo分を有機相中

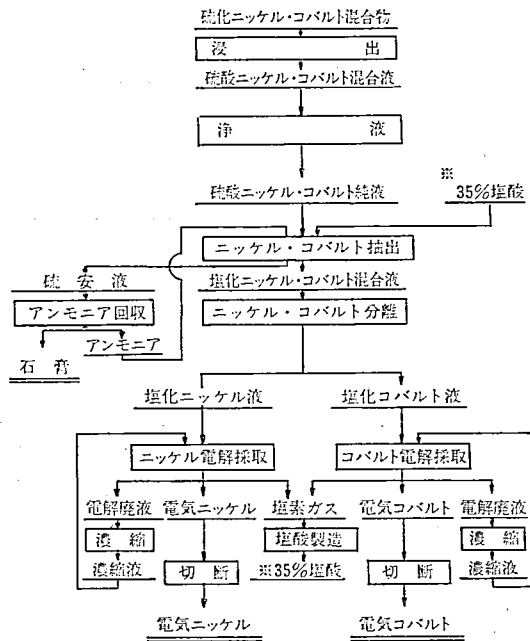


図 3 MS 処理によるニッケル・コバルト製造系統図

に抽出する。さきの変換操作の抽出残液は硫酸液で、この液からはアンモニアを回収する。4) 最後に $NiCl_2$, $CoCl_2$ 液を用い Ni と Co の電解採取を行う。電解は不溶性陽極を用い、発生する Cl_2 ガスは回収する。MS 電気 Ni の成分例を示すと

	Ni+Co	Co	Fe	Cu	Pb	Pb	Zn	C	S
初期品	99.98	0.005	0.0015	0.0015	0.0002	0.0001	0.0004	—	0.0005 (%)
現在品	99.99	0.009	0.001	0.002	0.0001	0.0002	0.0003	0.002	0.001

製品量は電気 Ni 237 t/月、塩化 Ni 61 t/月、電気 Co 115 t/月、酸化 Co 11 t/月の実績がある。

日鉱法 日鉱^{33,34)}は 1970 年から MS の研究開始、1975 年日立に工場を建て試験生産、1978 年本格生産に入った。オーストラリア Greenvale Nickel Project³⁵⁾で副生する MS を原料とする。MS 成分例は Ni 36.5 Co 14.5 Fe 0.8 Cu 0.7 Zn 0.02 S 54.0 (%) 処理工程は、1) MS を加圧抽出し Ni・Co 硫酸塩溶液とする。2) 浄液でアンモニアで脱 Fe, NaHS 水溶液で脱 Cu, 陽イオン交換型溶媒 (D2EHPA) で脱 Zn 3) Ni と Co の分離のため Co の選択抽出に有機ホスホン酸 (M2EHPA) を用いる。4) Ni, Co の硫酸塩のまま電解採取する。電気 Ni の成分例は

	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Pb
初期品	99.7	0.2	0.004	0.02	0.001	0.0001 (%)
現在品	99.98	0.01	0.001	0.001	0.001	0.0001

1979 年度の処理、生産量として MS 8900 t/年、電気 Ni 3250 t/年、電気 Co 1300 t/年、石膏 14000 t/年の実績がある。

最近の報道³⁶⁾によれば、日鉱では 1986 年 4 月に MS 契約期限切れの更改交渉がまとまらず 1986 年 9 月まででこの精錬を中止する由で、わが国のためにも惜まれる。

3.2.2 利用の現状

国産 Ni は戦後一貫して生産されてきた住友の電気 Ni が量的にも最も多い。その品種は Co 品位で分類され用途との関係を次に示す。SL は Co 0.002% で Fe-Ni 系合金、超高透磁率合金、原子力材料など、L は Co 0.02% 以下で上記に準じ、普通品は鉄鋼、メッキ用に向けられる。他にメッキ向け用の製品もあるが以上各品種の社内規格は省略する。

住友産 JIS 特種品の成分例³⁷⁾として

Ni+Co	Co	Fe	Cu	Pb	Mn	C	S	Si	(%)
99.99	0.050	0.0030	0.0014	0.0005	<0.0001	0.001	0.0005	0.0002	

志村化工産 JIS 1 種品の成分例³⁷⁾として

Ni+Co	Co	Fe	Cu	Pb	Mn	C	S	Si	(%)
99.95	0.0021	0.003	0.001	0.0005	0.002	0.02	0.001	0.005	

次に近年の国産 Ni の需給数字³⁸⁾を表 5 に示す。供給量のうち国産に対する輸入の量

表 5 国産ニッケル地金の生産と内需量

項目		(単位:トン)								備考
年度		45	50	54	55	56	57	58	59	
供	期 初 在 庫	2,497	12,057	9,403	13,361	11,094	13,566	12,545	14,147	(主要企業) 住友金属鉱山 日本鉱業 (志村化工)
	生 産	14,721	15,365	25,739	23,616	24,476	22,978	23,867	22,852	
給	計	14,721	15,365	25,739	23,616	24,476	22,978	23,867	22,852	主要輸入先 トン(%)
	輸 入	12,326	10,468	21,544	15,821	20,968	23,786	28,775	35,899	
需	供 給 計	29,544	37,890	56,684	52,798	56,538	60,331	65,187	72,898	(1984年度)
	内 需	8,263	9,043	11,458	13,136	14,091	15,732	23,131	29,072	カナダ 13,252 (36.9)
要	特殊鋼	1,510	73	2,736	2,673	2,411	2,334	2,881	3,519	ソ 連 5,404 (15.1)
	磁性材料	3,157	2,752	5,414	6,972	5,189	4,494	5,267	4,491	ノルウェー 4,551 (12.7)
需	非鉄金属	737	1,597	1,916	2,111	2,334	1,150	1,246	1,313	アメリカ 3,949 (11.0)
	展伸材	7,225	5,855	8,712	6,406	6,833	5,992	5,894	5,475	ジンバブエ 2,787 (7.8)
要	メッキ	405	354	451	429	351	330	387	405	その他 5,956 (16.5)
	触媒	—	353	828	855	1,155	1,347	1,537	1,811	計 35,899
需	蓄電池	973	3,793	2,048	2,820	2,175	1,417	2,263	2,599	
	その他	22,270	23,820	33,563	35,403	34,539	32,796	42,606	49,132	
要	計	22,270	23,820	33,563	35,403	34,539	32,796	42,606	49,132	
	輸 出	522	1,519	1,833	1,629	924	596	505	374	
需	期 末 在 庫	4,908	8,330	13,361	11,094	13,566	12,545	14,147	13,397	
	需 要 計	27,700	33,669	48,757	48,126	49,029	45,937	57,258	62,903	
過 欠 補 正		1,844	4,221	7,927	4,673	7,509	14,394	7,929	9,995	

(注) 需給表は資源統計年報による

の比率は年により異なるが、最近はこの比率が増している。1984年度の輸入量内訳³⁸⁾を表 5 に付したが、この年度ではカナダ品が 36.9% を占めソ連品、ノルウェー品がこれに次ぐ。

需要については特殊鋼、メッキ、非鉄合金向けが大きい。Ni を含む合金は Ni 含有率が数%から純 Ni まであり、JIS に規定された合金だけでも鉄系をはじめとして数十の材種がある。Ni 合金の種類と量を定量的に把握することは困難である。アンバーなど Fe-Ni 系機能性合金の伸び率は最近大きいようである。

Ni を含むステンレス系ではオーステナイト系の 18-8 が代表的であるが、これに使う Ni

は後述するフェロニッケルが主である。実用される Fe 基耐熱合金は オーステナイトステンレス鋼を基礎として発展したもので、この系統の材料研究の発表事例は非常に多い。著者の研究室⁸⁹⁾では 22~23 Cr—40~55 Ni, 25 Cr—21 Ni, 25 Cr—15 Ni, 28 Cr—15 Ni 耐熱鋼の高温特性, 熱処理特性などの小研究がある。

Ni 基耐熱合金 (超合金)^{40,41)}は英米では 1940 年代から活発な開発研究が行われてきたが、日本は敗戦と戦後の航空機製造の制約などにより大きく立遅れた。しかし、強さの増加が γ' 相 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ^{42,43)}の延性改良に負うところが大きく、また真空溶解, 精密鑄造, 一方向凝固や単結晶化^{44,45)}という革新技術が近年わが国で成果をあげている。それらの技法により熱間加工性の制約がなくなって Al, Ti の大量添加が可能となり急速に耐用温度が高くなってきた。現在はジェットエンジンをはじめとする高性能ガスタービンの動翼はもっぱら Ni 基合金で造られている。

機能性高 Ni 合金の動きとしては、磁性材料, 非鉄合金が活発で展伸材は電子材料分野での使用量が大きいとみてよい。電子工業会の近況から推すと管球, 半導体素子, 磁性材料としてのパーマロイ, コバルト, 42, 52 Ni—Fe 合金が重要視されているとみてよい。

著者の研究室⁴⁶⁾では、高 Ni 合金ではインコネル 718 の時効性, ニクロム合金の組織特性, Kモネルの熱処理性, Ni 基自溶合金の耐摩耗特性などの小研究がある。

3.2.3 新素材への寄与

注目を集める新素材中 Ni の役割の顕著なものを数種とりあげてみる。

a. Ni 基超合金

Ni 基での構成相 Ni_3Al が異常な強さの逆温度依存性を示す特性は特徴的である。L1₂型金属間化合物 Ni_3Al が微量の B 添加⁴³⁾で常温延性が改善されるという日本の研究は米国の確認より数年早かった。その後、米国⁴⁷⁾で 85% Ni, 13% Al, 0.2% B, 0.5~2% Hf を含む advanced Ni_3Al が現われた。Hf の効果は著しく、 $\text{Ni}_3\text{Al}+0.2\text{B}$ 合金の降伏点 600°C 約 500 MPa に対し、この新合金は降伏点 900 MPa に改善されたうえに最高温度が 850°C に移る。

b. 形状記憶合金

1970 年代の後半に米国 Naval Ordnance Lab. が開発した TiNi 合金 (NITINOL) は形状記憶合金^{45,49,50)}の代表格である。この機構は熱弾性型マルテンサイト変態で、変形挙動が興味を惹くため応用に期待がかけられていて多数の研究発表^{51,52)}がある。基本的組成は 49~51 原子% Ni であるが Ti : Ni を変えた例や、Ni を一部 Co, Fe で置換した合金での研究もある。この系の合金の擬弾性^{53,54)}についての研究も行われている。Ti—Ni 系以外で Ni を含むものでは Cu—Al—Ni 系⁵⁰⁾と、鋼では Fe—30 Ni—0.4 C⁵⁵⁾がある。

c. アモルファス合金

Ni を含むアモルファスは開発途上でまだ研究結果が安定していない。市販されているものに METGLAS⁵⁶⁾ (アライド社, 磁性材料) 数種類があり Fe—Ni—Mo—B—Si 系, Fe—Ni—Mo—B 系などの複雑な成分である。積層薄膜で金属多層膜⁵⁵⁾の用途で期待されるものに Ti—Ni 系, Ni—Al 系, Hf—Ni 系, Cu—Ni 系その他があげられている。

d. 超塑性合金

Ni 基超合金 IN—100^{40,57)} (Ni—10 Cr—15 Co—4.5 Ti—5.5 Al—3 Mo) をアトマイズ法で粉末にしたのち軟鋼ケースに入れ再結晶温度以下で押し出し静的再結晶を起こさせて超塑

性を発現させることが知られている。

3.3 フェロニッケルの生産と利用

3.3.1 生産の推移 (1968年まで)

フェロニッケルは Fe と Ni の合金素材で、含 Ni 特殊鋼の製造に Ni 添加剤として用いられる。Fe, Ni が酸化物の状態が存在し Cu, S などを含まないためガーニエライト鉱が原料となり、これを還元製錬し粗製の FNi を得る。鉱石中の Fe, Ni の含有率によって FNi の Ni 含有が大きく支配される。一般に粗 FNi で Ni 16~30%を含み、残りは大部分が Fe で若干の C その他を含む。粗 FNi を精製処理して主に C を調整し製品 FNi が高 C, 低 C の規格品になるよう精製して商品とする。

日本での生産の歴史は日鉱が最も古く 1933 年 (S 8) から大分県佐賀関で小型電気炉を用いて製造を開始した。工程が金属 Ni に比べ簡単のため戦時中に 5 社 6 工場⁹⁾が操業を始めた。

戦時中住友では小型ロータリーキルンでクルップ・レン法による FNi 製造の中間規模の研究を行っており著者も屢々見聞した。スラウエン島ポマラに現地工場を建設する案⁹⁾がその後企画された。ポマラではすでにマット製造の製錬工場が稼働中であつたと思う。戦時中のことで、FNi 工場は手早く国内の既存設備を現地に移設する方針となった。1942 年海軍艦政本部の委嘱により著者は単独で国内の数工場の設備、性能、適応性などを調査し社内で協議のうえ答申をした。種々曲折のすえ某社某工場がその対象に挙げられ解体のうえ船積み待つばかりとなった。そのころ戦況は悪化しこの計画は機材の輸送さえできないままで 1945 年の終戦を迎えた。結果的に思えば無駄な末遂行為であった。

戦後は主にニューカレドニア島のほかインドネシア、フィリピンのガーニエライト鉱を輸入し数社により製造が行われてきた。

住友では 1956 年になって新しく FNi 製造に進出した。当時、戦後 10 年を経て電気 Ni の生産能力は 250 t/月となったが、さらに急速な需要増大に対応する必要があった。1956 年 1 月に本社に転じた著者はこの増産対策に当ることになった。種々協議のすえ電気 Ni に対応するよりも設備投資と建設工期の点で FNi 製造を始める方が多角化の道をとる点からも有効であろうと判断され、増産策は FNi で進めるべしとの方針が決まった。数名の協力者とともに国内広く立地を探し求め、かつ、遊休施設の調査などで数か月を費やした。その結果 1956 年 9 月に日向、富山に 1 社ずつ 2 工場の開設にとりかかった。両工場とも設備は電気炉を中軸とし日向は能力 52 t/月 (FNi の量は含有 Ni 純分で示す)、富山は 75 t/月で発足した。その後両工場とも逐次拡張され 1964 年には日向 220 t/月、1967 年には富山 450 t/月の能力となった。

1964 年著者は本社に在勤中、他用でオーストラリアを視察し、FNi の老舗であるニューカレドニア島 Noumea の仏国 SLN の Doniambo 製錬所^{しにぎ}を調査し、同島の資源事情にも直接触れる機会を得た。

1968 年当時の国内工場の製錬様式⁵⁶⁾は中規模の電気炉によるものが多く、クルップレン法、溶鉱炉法各 1 工場ずつであった。1969 年当時の FNi の生産量は 5.5 万 t/年であった。

3.3.2 生産と利用の現状 (1969~1986年)

国内産業の復興期に入り FNi 生産も増産気運となった。

住友では1965年ころからFNiの抜本的増強対策が考慮せられ、在来の日向工場を廃し同地に別途新立地を確保することとなり、1968年には新工場が建設された。その当初企画に著者のDoniamboのロータリーキルン——大型電気炉システムの調査が役立った。新工場の当初能力330t/月は1969年700t/月、1971年には1860t/月となり臨海新鋭の工場が完成し、さらに強化して2200t/月となり現在に至っている。当初からの工費の累計は100億円以上にのぼる。富山はその後FNiから転業した。

1981年での国内生産態勢を表6⁵⁹⁾に示す。

表6 国内フェロニッケル製錬所概要

工場名	主 要 設 備			月産能力 Ni純分
	前 処 理	還 元 炉	精 製 炉	
(住友系) (株)日向製錬所	ロータリーキルン 3.5mφ×81.5mL 2基 4.8mφ×105mL 2基	エルケム電気炉 14000KVA 2基 25000KVA 2基 (18.5mφ×6.5mH)	低周波誘導電気炉 15t 2基 LD転炉 15t 2基	2200t
日本鉱業(株) 佐賀関製錬所	ロータリードライヤ3基 団鉱機 3基 ベレタイザー 2基	ロータリーキルン 3.5mφ×80mL 2基 溶鉱炉 100m ³ 1基 エルケム電気炉 27000KVA 1基	LD転炉 2基	クルップ法中止 溶鉱炉 2200t 電気炉 4200t
太平洋金属(株) 八戸工場	ロータリーキルン 3.5mφ×75mL 1基 4.7mφ×100mL 1基 5.5mφ×115mL 1基	密閉型電気炉 25000KVA 1基 40000KVA 2基	LD転炉 1基	2000t
(日本冶金系) 大江山ニッケル(株)	—	ロータリーキルン 3.6mφ×70mL 4基	—	生産量 900t

文献 59) より著者作製

FNiの生産技法の現状はガーニエライト鉱をロータリーキルンで完全乾燥ののち、大型エルケム電気炉による還元製錬(3社)が主流となり、クルップ・レン法が1社(富山

表7 フェロニッケル JIS 抜粋

JIS G 2316 (1956. 60. 64. 69 改正 1978 一節改正)

表A 化学成分

種 類	記 号	化 学 成 分 %								
		Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Co
高炭素 フェロニッケル	1号 FNi H1	16.0以上	3.0 以上	3.0以下	0.3以下	0.05以下	0.03以下	2.0以下	0.10以下	Ni×0.05以下
	2号 FNi H2	16.0以上	3.0 未満	5.0以下	0.3以下	0.05以下	0.03以下	2.5以下	0.10以下	Ni×0.05以下
低炭素 フェロニッケル	1号 FNi L1	28.0以上	0.02以下	0.3以下	—	0.02以下	0.03以下	0.3以下	0.10以下	Ni×0.05以下
	2号 FNi L2	17.0以上 28.0未満	0.02以下	0.3以下	—	0.02以下	0.03以下	0.3以下	0.08以下	Ni×0.05以下

表B 指定化学成分

種 類	全種類	化学成分 %	
		P	Cr
高炭素フェロニッケル	全種類	0.04以下 0.03以下	—
低炭素フェロニッケル	全種類	—	0.10以下

化学成分は、表Aのとおりとする。ただし、表Bのように指定することができる。

昭電と佐賀閔溶鉄炉は中止)で、精製炉はLD転炉が普及している。

製造されるFNIの品種、成分はJISに準拠しているが各社区々で詳細は省略する。表7にFNIの現行JISの化学成分表を示す。

FNIの生産量は1980~85年の6カ年平均は57904t/年(暦年)、輸入量は1984年で13253tとなっている。大部分は特殊鋼用に使われ、高含Ni鋼種としてはNi10%までのステンレス鋼、Ni9%含有の低温用Ni鋼⁶⁰⁾などである。

特殊鋼用にはFNIのほか酸化Ni(Ni78%、商品名ニッケル・オキサイド・シンター)がスラウエン島のSoroako産Niマットを原料として東京ニッケル(株)で流動焙焼炉を用い年間約13000t(純分)生産されている。

なお、太平洋金属(株)⁶¹⁾はスラウエン島ポマラに現地企業の依頼で1975年2万KVA電気炉によるFNI製錬所の建設を完了し操業指導を行ったことを付言する。

3.4 世界のニッケルと国産ニッケル

近代工業としてのNi製錬はカナダ、ニューカレドニア、ノルウェーなどで資源が発見開発されたのに伴って開始されたので120~130年の歴史をもつことになる。

日本で半世紀余前にNi製錬を手がけたころはすでに海外でのNi先進国は技術的に数十年の経験を重ねていた。しかし、当時は諸社諸製錬所の技術情報の発表は乏しく、工場の視察などは不可能に近い実情であった。従って、そのころはLiddle⁶²⁾、Engelhardt⁶³⁾などの著書からの知識と独自の工夫研鑽によって生産と利用の技術開明にとり組んだ。

ここでは簡単に世界のNi事情の現状に触れ、現在の国産Niの世界における位置づけを明かにしておきたい。海外製錬所の沿革内容は総説的著書⁶⁴⁾、報文^{65,66)}および戦後の新しい好著⁶⁾にゆずる。世界の現状を一括して、表8³⁸⁾に主要国の埋蔵鉄量、生産量、消費量、図4に世界の主なNi製錬法^{28,67)}の概要を示す。

表8 主要国のニッケル埋蔵鉄量、生産量および消費量

主要国の埋蔵鉄量	Ni純分千トン(%)	主要国の生産量	Ni純分千トン(%)	主要国の消費量	Ni純分千トン(%)
(1984年)		(1984年)		(1984年)	
キューバ	22,680(22.5)	ソ連	175.0(23.3)	日本	146.0(18.8)
ニューカレドニア	15,422(15.3)	カナダ	174.2(23.2)	アメリカ	144.8(18.6)
カナダ	13,426(13.3)	オーストラリア	76.9(10.2)	ソ連	140.0(18.0)
ソ連	7,348(7.3)	ニューカレドニア	58.3(7.7)	西ドイツ	78.0(10.0)
インドネシア	5,262(5.2)	インドネシア	47.8(6.4)	フランス	38.9(5.0)
その他	36,561(36.4)	その他	220.1(29.2)	その他	230.0(29.6)
全世界計	100,699	全世界計	752.3	全世界計	777.7

主要国の埋蔵鉄量は Mineral Commodity Summaries 1985、生産量、消費量は World Metal Statistics 1985-8 による。

硫化鉄処理では INCO が主流で、Falconbridge、住友などにより電気Niが生産される。INCOは英国で1902年からモンドNiペレットを製造してきた。1953年からカナダでSherritt Gordon社の湿式新法による還元Ni、次で同法で西豪WMCでも還元Niが造られている。

ガーニエライト処理ではSLNはFNIのほか仏本国で古くからロンドルを製造してきた。FNIの製造は日本に4社がある。ラテライト処理は1943年からキューバではじめら

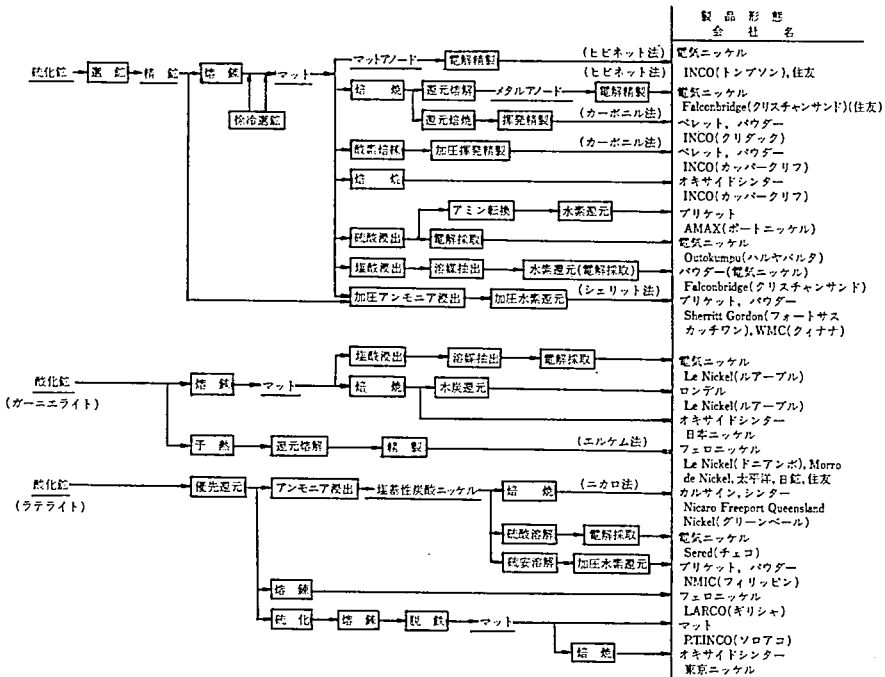


図 4 世界の主なニッケル製錬法

れ、戦後オーストラリアでは酸化 Ni，フィリピンでは還元 Ni が造られている。

日本の生産量は年間で電気 Ni 2.3 万 t，FNi（純分）5.8 万 t，酸化 Ni（純分）1.3 万 t，化成品（純分）0.3 万 t とみれば合計 9.7 万 t となる。

日本の消費量は表 8 にみるように 1984 年の合計 14.6 万 t で、数字の上では米、ソを僅かではあるが上廻って世界第 1 位の消費国に成長した。

4. コバルト

4.1 コバルトの生産と利用の推移（1969年まで）

4.1.1 戦前の事情

日本での Co 製錬の研究⁹⁾は第 1 次世界大戦後に始まる。古河鋳業大阪製錬所で湿式銅製錬の廃液から Co の回収を企てたことがある。また、1935 年に大阪に日本コバルト鋳業(株)が設立され、国内産低品位資源を処理したが間もなく中止した。1937 年に日華事変が起ると国内の Co への関心が急に高まった。1940 年ころには朝鮮で数か所の鉱山⁹⁾が注目された。

戦前の日本で Co に関心が注がれたのは当時の超高速度鋼 (Co 約 10% 含有), KS 永久磁石鋼 (Co 約 40%), ステライト工具合金 (現在では超耐熱合金) などの特殊合金用, 超硬 WC の焼結剤用, 石炭液化用触媒などの用途が知られていたことによる。

4.1.2 戦時中の動き

著者が就職して間もなく住友では含銅硫化鉄鉱（別子銅山産）中にある Co が銅製錬過

程でどのように分配されるか追及された。別子型合銅硫化鉄鉱中には 0.08% 内外の Co を含むというので住友をはじめ三菱鉱業(株)、石原産業(株)などがこれに注目した。

工業技術院が設立されると 1943 年に科学技術審議会は Co 問題を取りあげた。当時住友の Co 研究委員であった著者らは Co の流れ分布を調べ、とくに銅転炉スラグ (Co 0.3%) 中からの回収を考慮したこともあった。

住友では結局別子銅山粗鉱から選鉱分離した硫化鉄精鉱中の Co を対象とし、この硫化鉄を焙焼し硫酸を製造した残渣廃鉱 (Co 0.12~0.13%) 中の Co を回収する研究工場^{5,68,69)}を 1943 年に建設した。これは CoSO_4 の形態で存在する Co を淡水で抽出し、浄液で Fe, Cu を除き、 Cl_2 とソーダ灰で処理し Co を $\text{Co}(\text{OH})_3$ 殿物として捕収し電気 Co 1t/月を得るプラントであったが終戦で休止した。

三井三池製錬所ではチリ、カナダから Co 鉱石を入手し、溶錬でスパイス (As 化合物) を得て Co を回収する研究、三菱直島製錬所では銅転炉スラグ (Co 0.3~0.35%) から Co を回収する計画、石原産業四日市製錬所は紀州鉱山の硫化鉄鉱の焙焼滓を処理する計画をもったが着手せず、三井日比製錬所では朝鮮威安鉱山の Co 鉱処理などが行われた。

以上のように戦時中の国内では 14 の製錬所、研究所⁹⁾が Co 生産を目指して活動したが多くは予期した業績を挙げ得ないまま終戦で中止した。なお、1943 年までの内外の Co 製錬技術全般に関しては伊沢による総説⁷⁰⁾がある。

4.1.3 戦後 (1946~1969 年) の経過

戦後著者らは含 Co 仕掛品を原料として電解的に溶解し、中和、沈殿分離、煅焼の工程を経て酸化コバルト (Co_3O_4) 粉末を製造し陶磁器用顔料として販売した。しかし Ni 再開とともに中止した。その後の経過につき以下に述べる。

a. 低 Co 電気 Ni 製造に伴う Co の回収と試作

Ni 製錬再開後、電気 Ni 中の Co が 1% を超えることがあり、当時一部の Ni 電解系から Co を分離除去し、低 Co 電気 Ni を製造する研究を進めていた。

電気 Ni 中の Co は 1% 程度の含有は一般の Ni 用途面ではほとんど影響はないものとされてきた。それは Co の分離にコストがかかり、Ni より高価な Co を Ni 並に見立てるならば Co の分離は必ずしも必要ではないとの考え方による。従って、電気 Ni の化学成分は内外とも Ni+Co で表示する慣習で JIS でも認められてきた。

著者が本社へ転じた翌年 1957 年になって原子炉材料の問題が浮び上ってきた。わが国で原子炉計画が具体化しはじめたころのことである。原子炉設備に用いる含 Ni 材料中の Co が Co-60 に転ずる懸念により、例えば制御棒の外管、懸垂ケーブルなどに用いる 18-8 ステンレス鋼中の Co が 0.02% 以下を要請されることなどである。これに応じられる Ni 地金中の Co は改訂 JIS 特種の Co 0.30% では間に合わず、また、熱電対材料、特殊機能材料用などには極低 Co 品も少量ではあるが必要とみられた。そのため 1957~58 年にかけて逐次超低 Co までの電気 Ni の製造を始めた。著者が再度別子に在勤中、脱 Co は Cl_2 を用い $\text{Co}(\text{OH})_3$ として除去しこの沈殿を蓄積しながら、一部を原料として 1961~1964 年にかけて電気 Co 62t の試作を行った。上記の Co 殿物からの本格的な金属 Co の回収は 1970 年以後に持越された。

b. 1969 年までの需給

電気 Ni の生産では、前述のように Co 殿物の回収が行われ僅かではあるがこの殿物か

らの電気 Co の生産が期待された。一方、FNi の生産面では、表7の JIS に示すように FNi 中の Co は Ni% の 5% 以下であれば良しとされ、技術的にも Co が回収される余地は全くない。

戦後 15 年を経ても Co の本格的な生産は行われないうまま経過した。しかし Co の需要は次第に増え、ザイル、ベルギーなどからの輸入品で国内の需要がまかなわれていた。

Co の需要につき 1964 年以前は省略し、1965~1969 年の 5 年間の年平均でみると磁性材料 1593 t/年、耐熱合金 154 t/年、高速度鋼 147 t/年、超硬工具 62 t/年、その他 261 t/年合計 2217 t/年となっている。磁性材料は 1965 年 1090 t から 1969 年では 2686 t と増え、他の用途を押し抜群で上記期間では全需要量の 72% を占めた。

4.2 生産と利用の現状 (1970~1986年)

4.2.1 生産の現状

住友では Ni 浄液からの脱 Co 殿物の蓄積が増え 1972 年になり電気 Co を 13 t、引続き 1974 年までの 3 カ年で約 80 t を生産した。

この当時、MS を原料とする Co 生産の研究が行われた。本格的な Co 生産が住友、日鉱の 2 社により 1975 年から開始されるに至った経緯と Co 電解までの生産工程の概要は既に述べた。

住友^{30,31)}ではその後は Ni 電解から回収された Co 殿物は MS 処理に併せて処理をすることとした。MS 処理工場での CoCl_2 液からの Co 回収は、各種 Co 化合物の生産をのぞいた大部分が電解採取により電気 Co になる。電解採取での陰極は Co の種板、陽極はペルメック社の DSE 網状不溶性極を採用している。電気 Co の生産能力は 130 t/月、製品の種類と化学成分例を次に示す。

	Ni+Co	Ni	Fe	Cu	Pb	Zn	C	S	
住友電気 Co	99.99	0.07	0.002	0.005	0.0001	0.003	0.002	0.001	(%)
同上標準品	99.8	0.1+0.05	0.004	0.008	0.0002	—	0.005	0.005	
酸化 Co	72.5	0.06	0.02	0.001	0.0001	—	—	0.003	

硫酸 Co、酢酸 Co、塩化 Co などの化成品も生産されているが説明は省略する。

日鉱^{33,34)}では CoSO_4 液から電解採取するが陰極はステンレス鋼板、陽極は圧延純鉛板を用いる。電着 Co はブロークンカソードとして剥ぎ取られ、更に必要サイズまで破碎し真空脱ガスして製品となる。製品 Co の分析例を次に示す。

	Co	Ni	Fe	Cu	Pb	Zu	S	
初期品	99.95	0.02	0.01	0.002	0.0001	<0.001	—	(%)
現在品	99.98	0.01	0.02	0.001	0.0001	0.0001	—	

次に、近年の国産 Co の需給数字と輸入先を表 9³⁵⁾ に示す。

4.2.2 利用の現状

国産 Co は表 9³⁵⁾ に示すように近年住友と日鉱による生産が行われてきたが、輸入量もまた少くない。従って利用の現状としては国産 Co だけを抽出して論ずることは難しい。

輸入 Co はザイル産が多いがそれは Gécamines 品とみてよい。かつ、これは前統治国であったベルギーの SGM 社 (Societe Generale des Minerals) で包装その他の手を加えてわが国に入る比率が高い。次に SGM 社品の分析値¹¹⁾を示す。

表 9 国産コバルト地金の生産と内需量

(単位:トン)

項目	年度		1970	1975	1979	1980	1981	1982	1983	1984	備 考	
	45	50	54	55	56	57	58	59				
供給	期初在庫	878	992	551	827	822	793	711	610	610	〔主要企業〕 住友金属鉱山 日本鉱業	
	生産	—	121	2,711	2,844	2,171	1,880	1,254	806	806		
給	輸 入	3,251	1,688	1,392	1,395	942	2,038	1,801	2,689	2,689	主要輸入先 トン(%)	
	供給計	4,129	2,800	4,654	5,067	3,935	4,711	3,766	4,105	4,105	(1984年度)	
需	内 需	高速度鋼	245	153	(特殊鋼) 416	338	273	280	298	419	419	ザイール 1,690 (62.8)
		耐熱合金	236	402	416	338	273	280	298	419	419	ベルギー 454 (16.9)
		磁性材料	1,945	981	771	613	440	390	446	473	473	アメリカ 231 (8.6)
		超硬工具	121	103	156	160	155	163	201	268	268	アメリカ 231 (8.6)
		炭 煤	155	81	133	142	139	157	157	フィンランド 118 (4.4)
		管板棒線	269	247	327	327	フィンランド 118 (4.4)
		その他	372	540	651	549	536	158	205	162	162	162
計	2,931	2,179	2,149	1,740	1,537	1,402	1,536	1,806	1,806	1,806	西ドイツ 83 (3.1)	
要	輸 出	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	期末在庫	1,058	500	827	822	793	711	610	830	830	830	その他 113 (4.2)
	需要計	3,989	2,679	1,678	2,562	2,330	2,113	2,146	2,636	2,636	2,636	計 2,689
過欠補正	140	121	1,678	2,505	1,605	2,598	1,620	1,469	1,469	1,469	1,469	

(注) 需給表は資源統計年報による

Co Ni Fe Mn Cu Pb Zn Si S C
 電解 Co 約 99.90 0.040 0.004 0.0007 0.0015 0.0003 0.0030 0.0010 0.0010 0.0050 (%)
 粒状 Co 約 99.50 0.15 0.14 0.013 0.015 <0.001 0.005 0.025 0.007 0.010

高純度 Co は海外でも生産されていないようである。Co は純 Co での用途は少なく Co 主体の合金または合金の添加用がほとんどである。

次に国内の用途について概説する。磁性材料としての需要が早くから最も多い分野で、1971～1975年の5カ年間の年平均は1411 t/年であったがその後は減っている。1978～79年のザイールの内乱による減産と価額の高騰で代替品化が進んだことによるとみられる。磁性材料の他はステライトなど耐熱合金、超硬合金、耐摩耗合金、ダイス合金、工具用合金、溶射合金、高速度鋼などの原料として使われる。ステライトは Co 38～46, Cr 25～32, W 10～20, C 1.5～2.5%を含む超合金で、内燃機関の排気弁の弁座部などにも使われる。Co 基耐熱合金も Ni 基と同様わが国での研究開発は遅れた。合金磁石では Alnico 系があり Fe 基であるが Co, Ni を著量含む。著者の研究室⁷²⁾では Co 基自溶合金、ステライトの溶射条件、耐摩耗特性などの小研究がある。

4.2.3 新素材への寄与

新素材のなかで Co の役割の目ぼしいものを略記する。

a. 金属間化合物

10数年前に SmCo が出現してのち、Sm—Co 系⁵⁵⁾を中心とした希土類合金系の永久磁石が数多く開発された。この傾向は日本を中心に Sm₂Co₁₇ 系に移っている。希土類元素 RE との化合物 RECo, RE₂Co₁₇ は高性能である。新開発のネオジム磁石に Co 4%を加えると 100°C 以上でも保磁力が変らないものもある。重直磁気記録材料⁵⁵⁾では CoCr,

CoV, CoRu, CoNiP などの Co 系が開発されている。

b. Co 基超合金

Co 基⁷³⁾は概して 20% 以上の高 Cr のため高温腐食に強く耐熱疲労性、溶接性、铸造性なども優れているので精密铸造品の形で静翼なども賞用されている。

NASA⁴⁰⁾では 1150°C で使用できる宇宙用の Co 合金 NASA Co—W—Re (25 W—3 Cr—2 Re) の開発がある。

c. アモルファス合金

(Fe, Co, Ni)—(半金属)系アモルファス合金の磁性⁵⁵⁾は Ni 基よりも Co 基の方が着目せられている。

d. 高比強度材料⁵⁵⁾

航空機離着陸装置などのマルエージ鋼では多量の Ni, Co, Mo, Ti を添加したマルテンサイト組織から金属間化合物の析出硬化をさせる。最高 2400 MPa の鋼種まで実用化され、13 Ni—15 Co—10 Mo 鋼に加工熱処理すると 2750 MPa の引張強さで優れたじん性が得られるという。

e. 磁気流体⁵⁵⁾

Co のカーボニール $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ をアクリルニトリルスチレンなど適当なポリマーと混合して熱分解し、金属 Co をつくと Co 微粒子はポリマーに包まれた安定なコロイドが形成される。

4.3 世界のコバルトと国産コバルト

わが国は戦前から Co に深い関心を払いながらも生産する機会は大そう遅れた。わが国で使う Co 地金は戦後もほとんど全量を輸入品に依存し、ようやく 10 余年前から国産 Co の生産が開始されるようになった。しかし、今もって著量の地金の輸入も行われている。このような国際商品である Co の世界情勢につき簡単に触れる。

表 10 に世界の Co 関係の数量⁵⁶⁾、図 5 に世界の各種 Co 製錬法⁷⁴⁾の概要を示す。

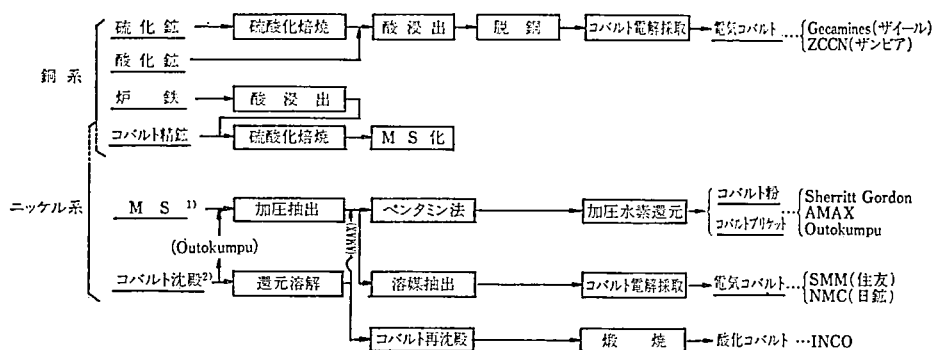
世界の Co 生産の主流は資源に恵まれたアフリカ、とくにザイールで Gécamines が銅鉱石を原料として生産し抜群である。

国産 Co の生産量は表 9 に示したが、最も多く生産された 1980 年度で世界の Co 生産量の約 11% となっている。

表 10 主要国のコバルト埋蔵量、生産量および消費量

主要国の埋蔵鉱量 (1984年)	Co 純分千トン (%)	主要国の生産量 (1984年)	Co 純分トン (%)	主要国の消費量 (1984年)	Co 純分トン (%)
ザイール	2,087(25.0)	ザイール	11,304(46.9)	アメリカ	5,298(34.2)
キューバ	1,814(21.7)	ザンビア	3,202(13.3)	イギリス	2,000(12.9)
アメリカ	862(10.3)	ソ連	2,359(9.8)	日本	1,511(9.7)
ニューカレドニア	862(10.3)	オーストラリア	1,814(7.5)	フランス	1,018(6.6)
ザンビア	544(6.5)	キューバ	1,651(6.8)	西ドイツ	992(6.4)
その他	2,177(26.2)	その他	3,797(15.7)	その他	4,681(30.2)
全世界計	8,346	全世界計	24,127	自由世界計	15,500

主要国の埋蔵量は、Mineral Commodity Summaries 1985、生産量は、Roskill's Metals Databook 6th edition 1985、消費量は、Roskill. The Economics of Cobalt 4th edition 1983 による。



- 1) ニッケルとコバルトの混合硫化物 (Mixed Sulfide) で CoS と NiS の混合物。
- 2) ニッケル精製工程での中間物で CO(OH)₂ と Ni(OH)₂ の混合沈殿物。

図 5 世界の主なコバルト製錬法

5. 国産ニッケルと国産コバルトの将来

国産 Ni の過去は軍需物資的色彩が濃厚であったが、戦後は平和国家を支える文化材料として世界的に屈指の生産と利用の数量実績を挙げる現状に到達した。

この事実を顧るとき、まず、生産面では、生産技術の数多い変遷で脱皮改善を積み重ねた成果によるが技術の進歩には終点がない。そして、それらの経過には常に原料問題が大きい支配要素であったことを忘れてはならない。次に、利用面では平和産業材としての内需の量的成長は、基調としては国力の伸長に負うところが大きい、質的には生産側と利用側の一体となった開発への熱意と努力の成果が評価される。

Ni も Co も客観的には国際エネルギーの需給内容の実態と、さらに大きく通貨関係の変動からの影響を受ける国際的産業であることを充分認識しなければならない。当面最も気懸りな点は為替レートの激しい変動に起因する国際競争力の問題である。

21 世紀を推察すると、世界の Ni・Co は資源的にはラテライトが大きく浮び上がるであろう。さらに太平洋深海底のマンガン団塊³⁸⁾が開発されるようになれば世界の Ni・Co 事情は一そう大きく変貌し、日本もマンガン団塊の処理に着手しているであろうと思われる。日本での Ni・Co の利用面は、用途・量ともに一層展伸するものと期待される。

6. むすび

表題につき述べてきたが、総括すると次のようになる。

1. 原料は Ni も Co も全量を海外に依存する。
2. 生産技術は Ni は海外のそれに比べ劣らない。Co 生産は新機軸を含み特異性をもつ。
3. 生産の単位は大型となり、生産量は拡大され、Ni は純分で年間約 15 万 t に成長、Co は年間 2000 t 代の実績をもった。
4. 利用面では、Ni は量的に大きい FNi が鉄鋼関係で、質的に厳しい金属 Ni が特殊鋼、機能合金、メッキで旺盛な需要を満たしている。1984 年度では量的に世界第 1 位の消費数量実績を示した。Co の需要では、国産品は輸入品に比べ量的にまだ少ない。
5. 両金属の将来は原料入手の安定度と、生産コスト、製品価格を含めた国際競争力に

懸っているようである。

付言：技術面以外で関係の深い事項を次に挙げておく。

1. 地金価格と\$建値——1985年9月以後の為替レートの急変いわゆる円高の影響
2. GATT (General Agreement on Tariffs and Trade) による関税——Ni製品に対して適用があるが減少してゆく。
3. レアメタル備蓄制度——政府としては経済安定保障の確保の観点から供給障害に備え1983年からこの制度を始めた。Ni, Coはその対象物資となっている。

参考文献

- 1) 相原 正：住友金属鉱山(株)技報 8 (1958) p.225
- 2) 相原 正：大阪冶金学会誌 (1962) 3 p.76
- 3) 斎藤大吉：金属材料及其加工法 金属編 丸善 (1934)
- 4) 森 元七：高等化学深論 第三卷(B)金属編 改訂3版 内田老鶴圃 (1940)
- 5) 通産省国際経済部編：希少金属と先端技術 日刊工業新聞社 (1982)
- 6) たとえば J. D. LEE (浜口訳)：基礎無機化学 (改訂版) 東京化学同人 (1979)
- 7) 電気化学協会編：電気化学便覧 第4版 丸善 (1985)
- 8) たとえば P. QUENEAU：THE WINNING OF NICKEL
Its Geology, Mining, and Extractive Metallurgy (1966)
- 9) 日本鉱業会編：ニッケルとコバルト 白亜書房 (1951)
- 10) D. M. Liddle：Handbook of Nonferrous Metallurgy II (1945) p.593
- 11) 村上喜一：東京帝国大学 博士論文 (1943) ?
- 12) 村上喜一：日本鉱業会誌 65 (1949) 12 p.349
- 13) 住友金属鉱山(株)：住友金属鉱山二十年史 (1970)
- 14) 大野万次郎, 荻井鉄夫：特殊金属の製錬 電気化学特集 第1号 (1943) 6 p.36
- 15) 相原 正：日本特許 第188949号 (1951)
- 16) 相原 正：日本特許 第186966号 (1950)
- 17) たとえば相原 正, 嶋谷敬夫, 河本吉史：日本特許 第189223号 (1951)
- 18) 藤森正路：東京大学 博士論文 (1961)
- 19) 日本鉱業協会編：鉱業技術10年回顧 (1958) p.224 (相原 正 分担執筆)
- 20) 村山 彬, 久保田武夫：日本鉱業会誌 72 (1956) 7 p.899
- 21) 板谷康男：日本鉱業会誌 72 (1956) 7 p.893
- 22) 工業技術院ニッケル技術委員会編：国産ニッケル—品質と実用性— (1954) p.1
- 23) 松尾 忠, 小椋常和, 植田正明：日本鉱業会誌 84 (1968) 7 p.911
- 24) 村上 有：日本鉱業会誌 82 (1966) 10 p.2
- 25) 前島敬一：日本鉱業会誌 84 (1968) 7 p.905
- 26) L. S. Renzoni, R. C. McQuire and W. Y. Barker：J. of METAL (1958) JUNE p.414
- 27) SUMIKO CONSULTANTS CO. LTD：KAMBALDA NICKEL SMELTER PROJECT FOR WESTERN MINING CORPORATION LTD (1968) (非公開)
- 28) 稲見智之, 福井巖, 常山信樹：日本鉱業会誌 (1985) 秋季大会講演集 X-4 p.13
- 29) 稲見智之, 鳥谷部圭治, 山根省三, 友田勝博：日本鉱業会誌 101 (1985) 4 p.241
- 30) 小野長城：日本鉱業会誌 95 (1979) 8 p.441
- 31) 小野長城, 石井豊：日本鉱業会誌 97 (1981) 8 p.769
- 32) N. Colvin, J. W. Gulyas：INTERNATIONAL LATERITE SYMP. 資料 (1980) Chapter 18 p.346
- 33) 安藤元雄, 大宮司君昌, 田中克芳：日本鉱業会誌 97 (1981) 8 p.763
- 34) 笠井忠彦：日本鉱業会誌 102 (1986) 8 p.451

- 35) J. G. Reid : INTERNATIONAL LATERITE SEMINAR (1985) B-3-4 p.213
- 36) 日経産業新聞 (1986) 7月12日
- 37) 平野清五 : 金属 52 (1982) 8 p.50
- 38) 資源エネルギー庁鉱業課監修 : 鉱業便覧 通商産業調査会 昭和60年度版 (1986)
- 39) 相原研究室 : 明星大学卒研資料 (1974)~(1977) 4件 未発表
- 40) 田中良平 : 防食技術 25 (1976) p.233
- 41) 日本材料学会編 : 材料学の最近の進歩 オーム社 (1982)
- 42) 青木清, 和泉修 : 日本金属学会誌 41 (1977) 2 p.170
- 43) 青木清, 和泉修 : 日本金属学会誌 43 (1979) 4 p.358 および 12 p.1190
- 44) 太田芳雄, 中川幸也, 大友暁, 雑賀喜規 : 日本金属学会会報 24 (1985) 6 p.462
- 45) 山崎道夫 : 金属 56 (1986) 4 p.50
- 46) 相原研究室 : 明星大学卒研資料 (1977)~(1986) 7件 未発表
- 47) Nickel Development Institute : Nickel 1 (1985) Sept. p.3
- 48) C. M. Wayman 唯木訳 : 日本金属学会会報 19 (1980) 5 p.323
- 49) 本間敏夫 : 金属 51 (1981) 12 p.11
- 50) 舟久保康康編 : 形状記憶合金 産業図書 (1984)
- 51) 形状記憶合金とその応用 特集号 : 日本金属学会会報 24 (1985)
- 52) 鈴木雄一 : 日本金属学会会報 24 (1985) 1 p.41
- 53) 佐分利敏雄 : 大阪冶金学会誌 (1979) 19 p.29
- 54) Toshio Saburi : INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUNDAMENTAL RESEARCH STRATEGY IN THE DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS FOR EFFICIENT ENERGY CONVERSION (1986) p.31
- 55) 化学技術庁金属材料技術研究所編 : 金属系新素材 日刊工業新聞社 (1986)
- 56) 増本健編著 : アモルファス金属の基礎 オーム社 (1980)
- 57) 超塑性研究会編 : 超塑性と金属加工技術 日刊工業新聞社 (1980) p.62
- 58) 日本鉱業会誌 84 (1968) 7 p.917~p.934
- 59) 日本鉱業会誌 97 (1981) 8 p.784~p.800
- 60) 金属 51 (1981) 9 p.46
- 61) 大岩泰 : 日本鉱業会誌 93 (1977) 8 p.543
- 62) D. M. Liddle : Handbook of Nonferrous Metallurgy (1926)
- 63) Engelhardt : Handbuch der Tech. Electrochemie (1931)
- 64) 高見沢栄寿 : ニッケル冶金法概説 (1941)
- 65) 深町富蔵 : 電気化学 22 (1955) 7 p.287
- 66) 深町富蔵 : 電気化学 23 (1955) 8 p.336
- 67) 新金属データブック (1977) 8 p.264
- 68) 中部左内 : 日本鉱業会誌 65 (1949) p.124
- 69) Sanai Nakabe : J. of Metals (1951) June p.445
- 70) 伊沢正宣 : 特殊金属の製錬 電気化学特集 第1号 (1943) 6 p.26
- 71) 平野清五 : 金属 52 (1982) 9 p.60
- 72) 相原研究室 : 明星大学卒研資料 (1978)~(1985) 5件 未発表
- 73) 中小企業事業団, 中小企業研究所編 : 新金属材料—特性と加工技術 日刊工業新聞社 (1986) p.66
- 74) 河野通広, 福井巖 : 日本鉱業会誌 100 (1984) 2 p.123

(昭和61年9月24日受理)