

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01678

研究課題名(和文) マイクロアロイング用Al-Mg-Sc母合金の製造方法

研究課題名(英文) Production process of Al-Mg-Sc master alloy for microalloying

研究代表者

竹田 修 (Takeda, Osamu)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60447141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アルミニウム(Al)-マグネシウム(Mg)-スカンジウム(Sc)母合金の効率的な製造を目指して、ScCl₃のMg熱還元に関する反応系の熱力学的性質の研究と、還元合金化プロセスの開発を行った。その結果、合金系の相平衡の研究において、実験報告が存在しないAl-Mg-Sc三元系の800～1000における相平衡を、化学平衡法を用いて明らかにした。また、スカンジウムイオンとアルミニウムイオンを含有する熔融塩をマグネシウムで共還元するプロセスを開発し、Al-Mg-Sc合金を形成させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スカンジウムは電気自動車の構造材料などに用いられるアルミニウム合金の特性を飛躍的に向上させるが、商業的に利用可能な濃縮された鉱床が存在せず、資源供給がほとんどなかった。しかし、近年、ニッケル(Ni)製錬の技術革新によって酸化スカンジウムが副産物として大量に供給可能となり、スカンジウムの資源供給ポテンシャルが急増した。本研究では、酸化スカンジウムを始原料としたアルミニウム母合金の大量生産・高速度製造に適したマグネシウム熱還元法を開発した。Al-Mg-Sc合金を低コストで供給することで輸送機器の劇的な軽量化に寄与し、二酸化炭素発生的大幅な低減に資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, toward the efficient production of aluminum (Al)-magnesium (Mg)-scandium (Sc) master alloy, thermodynamic properties of reaction system related to the magnesiothermic reduction of ScCl₃ was measured and a reduction-alloying process was developed. As a result, phase equilibria in the Al-Mg-Sc ternary system at 800 to 1000 degree C, those are not experimentally reported, were revealed by using chemical equilibrating method. Furthermore, a co-reduction process of molten salt containing scandium and aluminum ions by magnesium was developed, and Al-Mg-Sc alloy was successfully formed.

研究分野：非鉄金属製錬学

キーワード：マイクロアロイング スカンジウム 母合金 熱還元

1. 研究開始当初の背景

スカンジウム (Sc: 原子番号 21) は、イットリウム (Y: 原子番号 39)、ランタノイド (La: 原子番号 57~Lu: 原子番号 71) と共に、希土類元素 (Rare earth element, REE) に分類される。金属 Sc は、低密度で、化学的に極めて活性であり、その化合物は化学的、磁氣的に特異な性質を有している。また、Sc の酸化物や金属といった生産物の価格は、他の希土類元素の価格と比較して桁違いに高い。これは、後述するように、商業的に利用可能な濃縮された鉱床が存在しないためである。

現在、金属 Sc は、主に、アルミニウム (Al) 合金への添加剤として利用されている。Al に Sc を微量添加するマイクロアロイング (0.1~0.3 mass%程度) を行うと、強度の上昇、結晶粒の微細化、再結晶化の抑制、耐食性の向上が得られる。結晶粒の微細化は、溶接や鋳造時のひげ巣の発生も抑制できるため、溶接部分の肉厚を薄くできるなどの利点もある。一般的に高強度 Al 合金は溶接が困難だが、Sc 添加で溶接性が改善されれば、部品接合時のプロセスコストの大幅な削減が期待できる。現在、自動車の電動化が進展し、輸送機器の CO₂ 排出量は低下してきたが、一層の CO₂ 排出削減を進めるためには自動車の構造体 (フレーム) の劇的な軽量化が喫緊の課題である。軽量化には、フレームへの Al 合金の適用が最も効果的である。

一般に、Sc は希少な元素として認識されているが、Sc は地殻中に平均 22 ppm 程度含まれ (全元素中 31 位)、ベースメタルである鉛 (Pb) やスズ (Sn) よりも多く存在する。しかし、Sc は地殻中に分散した状態で存在し、Sc が濃縮した鉱床は存在しない。1950~1980 年代、Sc はウラン (U) 製錬の副産物として生産され、世界生産量は 3~5 トン/年程度であった。1980 年代からは、希土類 (RE) 製錬からも副産物として供給されるようになったが、世界生産量は 10~15 トン/年程度であった。最近、ニッケル (Ni) 製錬の技術革新によって Sc が副産物として大量に供給可能となり、その資源供給ポテンシャルが 500 トン/年級へと急増した¹⁾。2019 年、世界に先駆けて、日本の Ni 製錬会社が Sc₂O₃ の供給を開始した²⁾。

Sc を含む Al 合金添加用母合金は、まず、Sc₂O₃ から ScF₃ を合成し、金属カルシウム (Ca) で還元して粗 Sc を得る。それを高温で真空蒸留し高純度 Sc を得て、Al やマグネシウム (Mg) と熔融混合する。多段のプロセスであると同時に、高価な還元剤である Ca を用いることから、大量生産には向かない方法である。より効率の良い方法として、Harata らは Sc₂O₃ を Ca で還元する方法³⁾、Ca 成分含有電解浴で電気分解する方法⁴⁾を開発したが、Ca の製造に多量のエネルギーを要する問題がある。

また、Martinez らは、固体の Sc₂O₃ を電気化学的に還元する方法を開発した⁵⁾が、これも Ca 成分含有電解浴を用いており、電流効率が低い問題がある。Shtefauyuk らは、Al 電解槽に Sc₂O₃ を添加して Al と同時に電気分解する方法を開発した⁶⁾が、電流効率が非常に低い問題がある。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究の核心をなす命題は、省エネルギーで大量生産可能な Sc 含有母合金の製造法を開発することである。さらに、その方法は、日本で実施可能な方法であることが、日本の産業競争力向上のために好ましい。本研究においては、ScCl₃ を Mg で還元すると同時に、Al および Mg と合金化する還元合金化法を検討した。本法の長所は、a) 日本のチタン (Ti) 製錬会社が、TiO₂ の塩化技術、TiCl₄ の Mg 熱還元技術を有し、年間 5 万トンの Ti を製造している実績がある、つまり、日本に大量生産のプラットフォームがあること、b) Mg 熱還元法が高速度生産に適していること、c) 還元剤である Mg の製造に要するエネルギーが Ca のそれに比較し非常に低いこと、d) 日本で環境規制の厳しいフッ素を取り扱わないこと、が挙げられる。

本研究では、Al-Mg-Sc 母合金の効率的な製造を目指して、ScCl₃ の Mg 熱還元法を開発することを目的とした。製造過程の概念図を図 1 示す。

熔融塩にスカンジウムイオンを溶解させて、それを Mg で還元すると同時に合金化を進行させ、Al-Mg-Sc 合金を得るというものである。Al 源は、生成合金回収容器中に熔融金属 Al-Mg として設置する手法と、熔融塩にアルミニウムイオンとして導入しスカンジウムイオンと同時還元する手法を検討した。研究の構成は、①反応系 (合金系、熔融塩系) の熱力学的性質の研究 (関与物質の相平衡等) と、②還元合金化プロセスの開発 (原料導入方式や還元容器の開発等) に大別した。

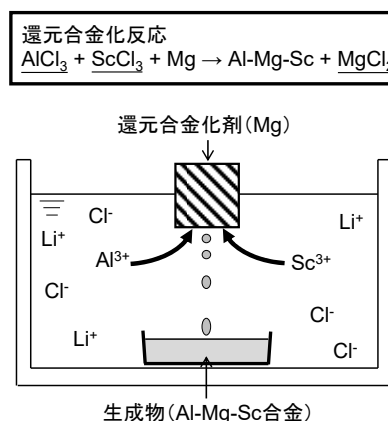


図 1 還元合金化法による Al-Mg-Sc 合金の製造過程の概念図。

3. 研究の方法

(1) 熱力学研究

報告が存在しない Al-Mg-Sc 三元系の相平衡を実験的に探査した。手法は化学平衡法である。まず Al リッチ側を探査し、その結果を受けて Al-Mg 中間組成域の探査を行った。Al 粒 (純度 99.99%), Mg 塊 (純度 99.95%), Sc 片 (純度 99.9%), LiF 粉末 (純度 99.9%) を Ar グローブボックス内 (<1 ppm O₂, <1 ppm H₂O) で所定量秤量し、黒鉛坩堝あるいはモリブデン (Mo) 坩堝に装入し、さらにそれを耐熱ステンレス鋼 (SUS-310S) 製容器に溶接封入した。SUS 容器を Ar 流通下の電気抵抗炉内に設置し、800~1000 °C で 12~24 h 保持した。保持後、SUS 容器を炉から取り出し水中に浸漬・急冷した。容器・坩堝を機械的に切断し、合金試料を回収した。試料の研磨を行ったのち、相特定は X 線回折装置 (XRD) で行い、各相の組成分析は走査電子顕微鏡一波長分散型 X 線分光装置 (FESEM-WDX) で行った。

(2) プロセス開発

還元合金化法による Al-Mg-Sc 合金形成の実験的実証を試みた。

A) Sc 源としてあらかじめ乾燥、熔融混合した NaCl-ScCl₃ を、還元剤およびコレクターメタルとして Al-Mg 合金を、黒鉛坩堝あるいは Mo 坩堝に装入し、さらにそれを SUS-310S 製容器に溶接封入した。SUS 容器を Ar 流通下の電気抵抗炉内に設置し、800~1000 °C 3 h 保持した。保持後、SUS 容器を炉から取り出し水中に浸漬・急冷した。容器を機械的に切断し、合金試料を回収した。分析は熱力学研究と同じ手法と蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いた。

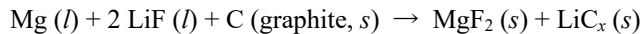
B) Sc 源としてあらかじめ乾燥、熔融混合した NaCl-ScCl₃ を、Al 源としてあらかじめ乾燥、熔融混合した NaCl-AlCl₃ を、還元剤として純 Mg を、黒鉛坩堝あるいは Mo 坩堝に装入した。後の処理は A 項と同じとした。

4. 研究成果

(1) 熱力学研究

予備試験において、LiF を添加せずに平衡化处理したところ、Al 表面の酸化被膜が障害となり、金属どうしが均一に交じり合わなかった。LiF を添加することで、Al 表面の酸化被膜が除去され、均一な合金試料が得られるようになった。つまり、本合金系に対してはフラックス溶融が必須であることがわかった。

黒鉛坩堝を用いて平衡実験を実施したところ、実験後の合金試料から Mg 成分が消失していた。当初その理由がわからず、蒸発や濡れによる反応系からの散逸などが疑われた。様々な実験を系統的に繰り返した結果、下記の特異な反応の組み合わせによる可能性が高くなった。



相対的な熱力学的安定性から、標準状態では LiF は Mg によって還元されないが、Li 原子が黒鉛の層間にインターカレーションすることによって極度に安定化され、通常は想定されない反応が起こっていると推察された。その後、Mo 坩堝を用いて平衡実験を実施したところ、実験後の合金試料に Mg 成分が保持された。このことから、本平衡系に対しては黒鉛坩堝が使えないことがわかった。一方で、Mo 坩堝は合金試料との反応もみられず、容器材料として適切であることがわかった。

Mo 坩堝を用いて平衡化し、得られた試料の微細組織 (SEM 像) の例を図 2 に示す。この合金の組成は、Al : Mg = 1 : 1 (in mol), Sc 濃度 5 mol% である。白色の相が Al₃Sc であり、Al と Sc の化学的親和力が強く、Sc は選択的に Al と結合することがわかる。灰色および黒色の相は Al-Mg 系金属間化合物である。Al₃Sc は、広い組成範囲に渡って観察され、Al₃Sc が熱力学的に非常に安定であることが示された。

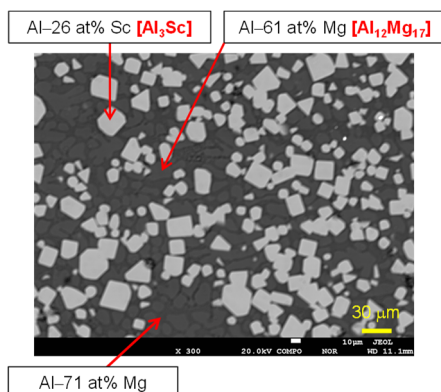


図2 化学平衡法により得られた合金試料微細組織の例 (SEM 像, C_{Sc} = 5 mol%, 1073 K).

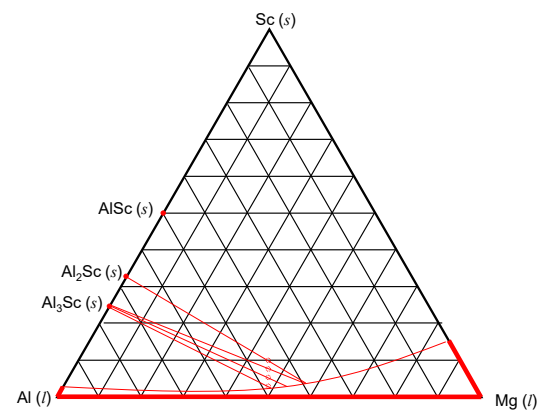


図3 化学平衡法により推定された相平衡 (1073 K).

系統的な化学平衡法により推定された相平衡を図3に示す。各二元系の相の状態(固液)は、二元系の先行研究の状態図データ⁷⁾を用いた。一連の検討でわかったことは、 Al_3Sc が広い組成範囲に渡って表出する、熔融Al-Mg合金中のScの溶解度は高くない、 $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_2\text{Sc}$ 平衡で規定される熔融Al-Mgの組成はMg側に寄っている、ということである。 Al_3Sc および Al_2Sc の標準生成ギブスエネルギー⁸⁾から計算されたAlの活量 a_{Al} と、Al-Mg系のAlの活量線図⁹⁾から、熱力学的に導かれた熔融Al-Mg合金の平衡組成はAl濃度約40 mol% (Mg濃度約60 mol%)であった。実験値は、この理論計算と合致した。Al-Mg-Sc系においては、600 K以下の低温における実験結果と、仮定に基づく計算状態図¹⁰⁾しかこれまで報告が存在しなかったが、本研究によって高温の相平衡を実験的に直接捉えることができたことは意義が大きい。

(2) プロセス開発

予備実験において黒鉛坩堝を用いて還元実験を実施したところ、実験後に得られた合金試料は、直径1 mm以下の小粒であった。原因は判明しなかったが、黒鉛(s)/熔融塩(l)/熔融合金(l)の三相界面における濡れ角の問題である可能性がある。つまり、黒鉛と熔融合金の隙間に熔融塩が濡れて侵入し、熔融合金を囲み、熔融合金どうしの合一を妨げたのではないかと推察される。また、還元剤かつコレクターメタル(合金化剤)としてAl-Mg合金を投入した場合は、Scの還元はほとんど見られなかった。これは、Al-Mg合金表面に、極薄くScが濃集して Al_3Sc が形成され、Scの内方拡散を妨げたためと推察される。

Mo坩堝を用い、還元剤としてMgを用いて、熔融塩中の Sc^{3+} と Al^{3+} を同時還元して得られたAl-Mg-Sc合金塊の例を図4に示す。外径10 mmを越える金属塊が得られた。XRFで分析された組成はAl-0.89 mass% Mg- 2.68 mass% Scである。実用合金中のSc濃度は0.1~0.3 mass%であり、母合金として利用するのに十分な濃度が得られた。つまり、還元合金化法によるAl-Mg-Sc合金の製造が原理的に可能であることが示された。熔融塩中の ScCl_3 濃度を1~5 mol%の範囲で調整し、形成合金に与える影響を検討したが、現状では明確な依存性は明らかになっていない。今後の課題である。生成したAl-Mg-Sc合金の微細組織(SEM像)の例を図5に示す。合金全体に渡って微細な Al_3Sc がAl固溶体母相に均一に分散しており、熱力学研究で得られた相平衡の結果と合致した。本法は、還元剤としてエネルギー多消費のCaではなくMgを使うこと、また、還元と同時に合金化を行うため、省エネルギーかつ生産効率が高い。工業プロセスとして実行可能性が高く、一層の発展が期待される。



図4 生成したAl-Mg-Sc合金塊の外観
(写真, 1073 K).

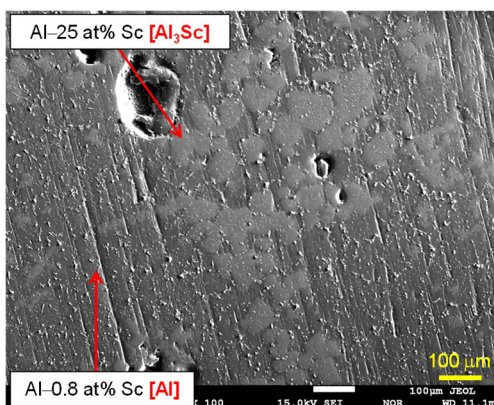


図5 生成したAl-Mg-Sc合金の微細組織
(SEM像, 1073 K).

[参考文献]

- 1) K. Sanemtasu *et al.*, Shigen-Chishitsu, 62 (2012), 17-26.
- 2) U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2020.
- 3) M. Harata *et al.*, Miner. Process. Extract. Metall., 117 (2008), 95-99.
- 4) M. Harata *et al.*, J. Alloys Compd., 474 (2009), 124-130.
- 5) A.M. Martinez *et al.*, Proceedings of TMS Annual Meeting & Exhibition: TMS 2018, Light Metals 2018, (2018), 1559-1564.
- 6) Y. Shtefauyuk *et al.*, Proceedings of TMS Annual Meeting & Exhibition: TMS 2015, Light Metals 2015 (2015), 589-593.
- 7) B. Predel, "Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV, Vol. 5, Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, Sub Vol. E", ed. by O. Madelung, Springer, (1995).
- 8) G. Cacciamani *et al.*, Intermetallics, 7 (1999), 101-108.
- 9) 金属データブック改訂4版, 日本金属学会, 丸善, 2004.
- 10) J. Grobner *et al.*, Z. Metallkd. 90 (1999) 872-880.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Osamu Takeda, Kiyotaka Nakano, Fumiyoshi Kobayashi, Xin Lu, Yuzuru Sato, and Hongmin Zhu	4. 巻 8
2. 論文標題 Solubilities of RE2O3 in REF3-LiF (RE = Nd, Dy) at 1473K	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Sust. Met.	6. 最初と最後の頁 1498-1508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40831-022-00617-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 竹田修, 岡部徹	4. 巻 137
2. 論文標題 スカンジウム資源と製造技術の現況	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. MMIJ	6. 最初と最後の頁 36-44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2473/journalofmmij.137.36	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhuang Chongrui, Jin Weiliang, Xiao Jiusan, Lu Xin, Takeda Osamu, Zhu Hongmin	4. 巻 170
2. 論文標題 Deposition and Morphology Control of Carbon Film through Electrochemical Reduction of Carbonate Ions in Molten LiCl	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 102503 ~ 102503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/acf42	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takeda Osamu, Ouchi Noritaka, Takagi Kounosuke, Sato Yuzuru, Zhu Hogmin	4. 巻 52
2. 論文標題 Viscosity of molten Cu-M alloys (M = Ni, Al)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 High Temperatures-High Pressures	6. 最初と最後の頁 211 ~ 227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32908/hthp.v52.1365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 竹田修, Xin Lu, 朱鴻民
2. 発表標題 希土類金属の高温素材プロセスの歴史と展開
3. 学会等名 資源・素材学会2023年度春季大会(千葉)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Osamu Takeda, Xin Lu, Yuzuru Sato, Hognming Zhu
2. 発表標題 Viscosity measurement of high temperature melts in wide viscosity range
3. 学会等名 The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹田修, 星政義, Xin Lu, 朱鴻民
2. 発表標題 YOC1のカーボクロリネーションによる YCl3の合成
3. 学会等名 資源・素材学会2021年度秋季大会(札幌) <オンライン開催>
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Osamu Takeda, Xin Lu, and Hongmin Zhu
2. 発表標題 Recent Trend on the Studies of Recycling Technologies of Rare Earth Metals
3. 学会等名 REWAS 2022, TMS 2022 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuto Hirose, Osamu Takeda, Hongmin Zhu
2. 発表標題 Fabrication of SiC oxidation-resistant film on carbon/carbon composite by electrochemical siliciding in molten salt
3. 学会等名 2023 Joint Symposium on Molten Salts
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Chongrui Zhuang, Xin Lu, Osamu Takeda, Hongmin Zhu
2. 発表標題 Formation of carbon film on Ni and Mo through electrochemical reduction of carbonate ions in molten LiCl
3. 学会等名 2023 Joint Symposium on Molten Salts
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 Osamu Takeda, Toru H. Okabe	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Routledge	5. 総ページ数 704
3. 書名 "Chapter 15 Resource and production technologies for scandium", Routledge Handbook of the Extractive Industries and Sustainable Development	

1. 著者名 竹田修	4. 発行年 2021年
2. 出版社 内田老鶴圃	5. 総ページ数 268
3. 書名 乾式プロセス	

1. 著者名 O. Takeda, T. Uda, T.H. Okabe	4. 発行年 2024年
2. 出版社 Elsevier Inc	5. 総ページ数 786
3. 書名 Treatise on Process Metallurgy 2nd edition	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関