

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20477

研究課題名（和文）希土類のオキシハライド生成反応を利用したチタン脱酸技術の開発

研究課題名（英文）Development of deoxidation technique for titanium using rare-earth oxyhalide formation

研究代表者

上村 源（KAMIMURA, Gen）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：20909642

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000 円

研究成果の概要（和文）：チタンの加工工程では、酸素を含むチタンのスクラップが大量に発生している。本研究では、酸素を含むチタンスクラップのリサイクルに向け、希土類金属のセリウムを用いてチタンから酸素を除去する技術の開発を目指した。様々な塩化物中でセリウムを用いてチタンから酸素を除去する実験を行い、酸素の除去限界濃度や塩化物の影響、セリウムの化合物の熱力学データを明らかにした。また、金属や塩化物の蒸気を用いてチタンから酸素を除去する新しい反応機構を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塩化セリウム中でセリウムを用いてチタンから酸素を除去する実験を行った結果、0.01重量%以下の低い濃度まで、チタンから酸素を除去できることが明らかとなった。また、この結果を元に、高温におけるセリウムの酸塩化物（セリウムオキシクロライド）の熱力学データが初めて実験的に得られたことは学術的にも意義が高い。さらに、金属や塩化物の蒸気を用いてチタンから酸素を除去できることも実証し、反応後のチタンに付着した塩化物の除去工程を簡便化できる可能性が示された。本研究結果に基づき、豊富な希土類金属であるセリウムを用いて、酸素を含むチタンスクラップを低コストでリサイクルできるプロセスが開発されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：A significant amount of titanium scrap containing oxygen is generated during the titanium fabrication process. This study aimed to develop a technique to remove oxygen from titanium using cerium, a rare earth metal, for recycling oxygen-containing titanium scrap. Experimental investigations were conducted to remove oxygen from titanium using cerium in various chlorides. The results clarified the oxygen removal limit, the effect of chlorides, and the thermodynamic data of a cerium compound. Furthermore, a new reaction mechanism for oxygen removal from titanium utilizing vapors of metal and chloride was proposed.

研究分野：金属の製精錬とリサイクル

キーワード：チタン 脱酸 希土類金属 セリウム リサイクル

### 1. 研究開始当初の背景

航空機や建築物、化学プラントなどに使用されるチタン (Ti) は、加工が難しい材料であり、また酸素 (O) との結合力が高いため、加工工程において酸素を含むスクラップが大量に発生している (図1参照)。Ti から酸素を除去 (脱酸) することは難しく、酸素を含む Ti スクラップは、Ti 製品の原料として再利用できず、鉄鋼用の添加剤 (フェロチタン) としてグレード (純度) を下げて再利用されている (カスケードリサイクル)。今後、航空機分野などにおいて Ti の需要が上がる事が予想されている。また、Ti の製造では膨大な二酸化炭素を発生し、多量のエネルギーを消費している。Ti を持続的に利用する上で、Ti スクラップのリサイクルが不可欠である。そのために、Ti スクラップから不純物である酸素を除去し、酸素濃度の低い高純度スクラップに転換する技術が必要である。

研究代表者の所属研究室は、希土類金属 (例えば、イットリウム (Y) やランタン (La)、ホルミウム (Ho)) とその塩化物を用い、これら希土類金属の酸塩化物 (オキシクロライド) の生成反応を利用することで、0.05 mass% (500 mass ppm) (条件次第で、0.01 mass% (100 mass ppm)) 以下の濃度まで Ti から酸素を除去できることを熱力学的考察に基づいて予想し [1]、さらに実験的な検証を行ってきた (例えば、[2])。本研究では、希土類金属のセリウム (Ce) を Ti の脱酸に用いることに着目した。希土類金属の中で Ce の資源は最も豊富に存在する。また、近年、磁石材料として需要の高いネオジム (Nd) の副産物として Ce の生産量が上がっているが、供給を満たすほどの用途がなく、Ce の供給が過剰となっている。そのために、資源の有効活用の観点から、Ce の新しい用途を開発することが求められている。

そこで本研究では、Ce を用いて Ti を脱酸する新しい技術を提案する。この新技術の実現により、Ti のリサイクルと Ce の有効利用の両方を実現できる可能性がある。しかし、Ce とその塩化物を用いた Ti の脱酸反応で生成するセリウムオキシクロライド (CeOCl) については、脱酸が行われる 1000 °C 程度の高い温度における熱力学データの報告がなく、理論的な脱酸限界が不明である。以上の背景から、Ce を用いた Ti の新規脱酸技術を開発する上で、脱酸の実証や脱酸限界の解明、CeOCl の熱力学量の測定が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ce を用いた Ti の新規脱酸技術を開発するために、まずは種々の塩化物を反応媒体として用いて脱酸実験を行い、脱酸限界とそれに及ぼす反応媒体の影響を明らかにすることを目的とした。さらに、脱酸結果に基づき、CeOCl の熱力学データを得ることを試みた。また、効率的に Ti を脱酸する手法として、脱酸対象の Ti に金属や塩化物の蒸気を供給する新しい手法を検証することを目指した。

### 3. 研究の方法

図2に脱酸実験の模式図を示す [3]。Ti 試料は、フッ化水素酸、硝酸、およびイオン交換水の混合溶液 (体積比 1 : 4 : 10) により化学的に洗浄してから実験に供した。反応媒体として用いた塩化カリウム (KCl) と塩化セリウム (CeCl<sub>3</sub>) は、真空中において 100 °C で 24 時間、さらに 240 °C で 24 時間乾燥してから実験に供した。Ti 試料や Ce、塩化物を Ti りつぼに入れ、Ti キャップで覆った。Ti 試料はるつぼ底部の塩化物中に設置した Ti 箔上に配置した。さらに、るつぼ上部に Ti 箔を設置し、Ce や塩化物と物理的に接触しないように Ti 試料を配置した。これらの Ti りつぼをステンレス鋼製容器に入れ、TIG 溶接により密閉した。このステンレス鋼製容器を電気炉に

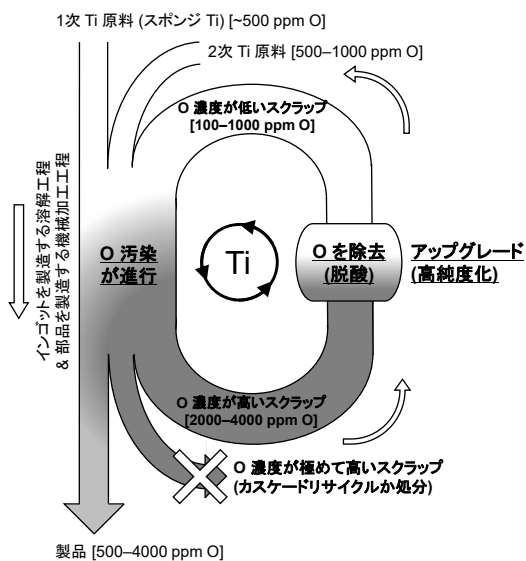


図1 Ti の加工工程において発生する酸素を含む Ti スクラップのリサイクルの流れ。酸素を含む Ti スクラップを Ti 製品原料として再利用するためには、Ti から酸素を除去する脱酸技術が必要である。

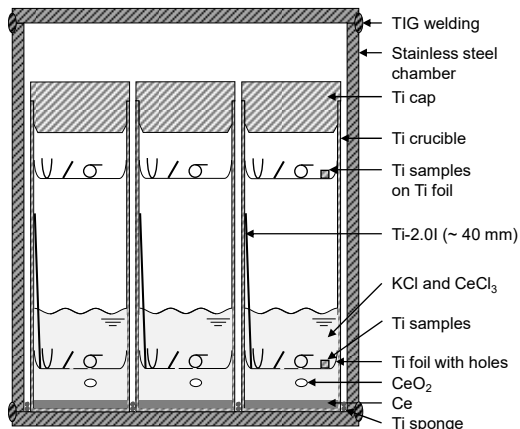


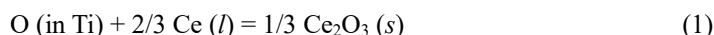
図2 Ti の脱酸実験の模式図 [3]。

このステンレス鋼製容器を電気炉に

より 927 °C で 2 日間加熱保持した後、電気炉から取り出し、水道水で急冷した。ステンレス鋼製容器と Ti るつぼを切断し、Ti 試料や塩化物を取り出した。Ti 試料を、イオン交換水、酢酸とイオン交換水の混合溶液 (体積比 1:1)、塩酸とイオン交換水の混合溶液 (体積比 1:1) に浸漬し、付着した塩化物などを除去した。その後、これら Ti 試料を、フッ化水素酸、硝酸、およびイオン交換水の混合溶液 (体積比 1:4:10) により化学的に洗浄した。Ti 試料中の酸素濃度を、不活性ガス融解-赤外線吸収法により分析した。実験後の塩化物中に存在する物質の結晶相を、X 線回折測定により同定した。

#### 4. 研究成果

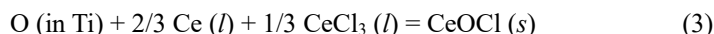
Ti 試料を金属 Ce と共に KCl 中に設置すると、式 (1) に示す 酸化セリウム ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) が生成する脱酸反応が進行し、Ce と  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  の平衡により Ti 中の酸素濃度が決定されると考えられる。



Ce /  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  平衡の脱酸限界と KCl の影響を調査するために、927 °C で KCl を用いて脱酸実験を行った結果、Ti 試料中の酸素濃度は 0.1 mass% (1000 mass ppm) 程度あるいはそれ以下まで低下した。実験的に得られた酸素濃度は、既報の熱力学データを用いて計算した Ce /  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  平衡における Ti 中の酸素濃度 (0.55 mass% (5500 mass ppm) [3]) に比べて低く、本実験において Ce /  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  平衡は成立していなかったと予想される。実験後の KCl の X 線回折測定によると、KCl 中に  $\text{CeOCl}$  の存在が確認された。以上の結果から、式 (2) に示す脱酸反応が進行し、Ce /  $\text{CeOCl}$  平衡により Ti 試料中の酸素濃度が決定されていたと考えられる。



Ti 試料を金属 Ce と共に  $\text{CeCl}_3$  中に設置すると、式 (3) に示す  $\text{CeOCl}$  が生成する脱酸反応が進行し、Ce と  $\text{CeOCl}$ 、 $\text{CeCl}_3$  の平衡により Ti 中の酸素濃度が決定されると考えられる。



Ce /  $\text{CeOCl}$  /  $\text{CeCl}_3$  平衡の脱酸限界を調査するために、927 °C で  $\text{CeCl}_3$  を用いて脱酸実験を行った。図 3 に、927 °C での Ce /  $\text{CeOCl}$  /  $\text{CeCl}_3$  平衡における Ti 試料中の酸素濃度を示す [3]。式 (3) に示される脱酸反応により、927 °C において Ti 試料中の酸素濃度は  $0.006 \pm 0.005$  mass% ( $60 \pm 50$  mass ppm) まで低下した。Ce /  $\text{CeOCl}$  /  $\text{CeCl}_3$  平衡を用いることで、0.01 mass% (100 mass ppm) よりも低い酸素濃度まで Ti を脱酸できることを実証した。

本実験結果と、酸素 ( $\text{O}_2$ ) ガスの  $\beta$ -Ti への溶解反応の標準ギブスエネルギー変化 [4]、 $\text{CeCl}_3$  の標準生成ギブスエネルギー [5] を用い、927 °C における  $\text{CeOCl}$  の標準生成ギブスエネルギー ( $\Delta G^\circ_{\text{f,CeOCl}}$ ) は、 $-790 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  と計算された。本研究により、927 °C などの高温での  $\text{CeOCl}$  の熱力学量を、初めて実験的に得ることができた。

Ce や塩化物と物理的に接触しないように設置した Ti 試料については、 $\text{CeCl}_3$  の直上に設置した試料の脱酸が進行していた一方、KCl の直上に設置した試料の脱酸は進行していなかった。また、一部の試料については、Ce /  $\text{CeOCl}$  /  $\text{CeCl}_3$  平衡における酸素濃度と同程度まで脱酸が進行していた。Ce や塩化物と物理的に接触しないように設置した Ti 試料表面で Ce /  $\text{CeOCl}$  /  $\text{CeCl}_3$  平衡が成立するためには、Ti 試料近傍に金属の Ce が存在する必要がある。しかし、金属の Ce の蒸気圧は低いため、るつぼ底部に設置した Ce が蒸発し、るつぼ上部に設置した Ti 試料まで移動したことは考えにくい。そこで、様々な組合せの金属と塩化物の蒸気が存在する系で脱酸実験を行った結果、Ce と KCl の置換反応により生成した気体のカリウム (K) を介して脱酸が進行したことが示唆された。このような反応機構では、以下の (I)、(II)、(III) の順に従って脱酸が進行すると考えた。

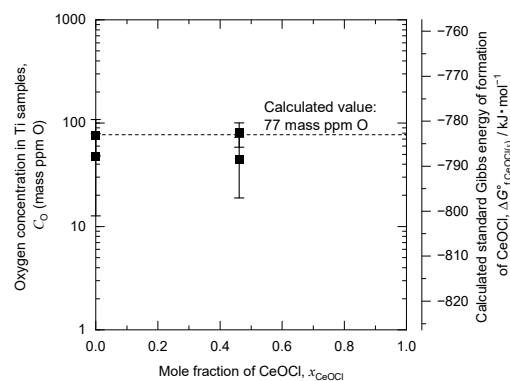
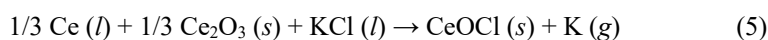
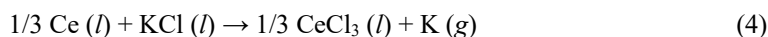
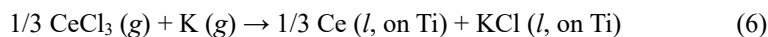


図 3 927 °C での Ce /  $\text{CeOCl}$  /  $\text{CeCl}_3$  平衡における Ti 試料中の酸素濃度 [3]。横軸は  $\text{CeCl}_3$  と  $\text{CeOCl}$  の合計に対する  $\text{CeOCl}$  のモル分率を示す。

(I) Ce と KCl の置換反応による気体の K の発生 (式 (4)、(5))



(II)  $\text{CeCl}_3$  直上における気体の  $\text{CeCl}_3$  と気体の K の逆置換反応による Ti 試料表面での Ce の生成 (式 (6))



(III) Ti 試料中の酸素と、Ti 試料表面に生成した Ce、気体の  $\text{CeCl}_3$  の反応による  $\text{CeOCl}$  の生成 (式 (7))



本研究により、気相を介した反応による  $\text{CeOCl}$  生成を利用し、Ti を脱酸できる可能性が初めて実験的に示された。この手法では、反応後の Ti に付着した塩化物の除去工程を簡便化できる可能性がある。このような脱酸のメカニズムを解明するためには、より詳細な実験的調査が求められる。

本研究における金属 Ce および塩化物を用いる Ti の脱酸結果に基づき、図 4 に示す Ti の新規脱酸プロセスが構築できる。豊富な希土類金属である Ce を用いた脱酸技術により、酸素で汚染された Ti スクラップが低コストでリサイクル可能となることが期待される。

#### 文献

- [1] T. H. Okabe, C. Zheng, and Y. Taninouchi: Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 49, no. 3, 2018, pp. 1056–1066.
- [2] A. Iizuka, T. Ouchi, and T. H. Okabe: Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 51, no. 2, 2020, pp. 433–442.
- [3] G. Kamimura, T. Ouchi, and T. H. Okabe: Materials Transactions, vol. 63, no. 6, 2022, pp. 893–902.
- [4] T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono: Materials Transactions, JIM, vol. 32, no. 5, 1991, pp. 485–488.
- [5] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed., (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1995).

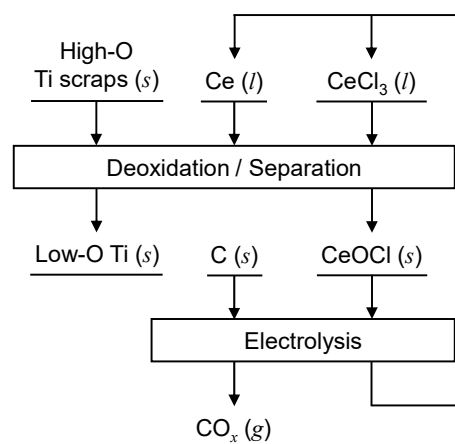


図 4 本研究結果を元に提案する、Ce を用いた酸素含有 Ti スクラップのリサイクルフロー [3]。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kamimura Gen, Ouchi Takanari, Okabe Toru H.	4. 巻 1
2. 論文標題 Deoxidation of Titanium Using Cerium Metal and Its Oxyhalide Formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of REWAS 2022: Developing Tomorrow's Technical Cycles	6. 最初と最後の頁 83 ~ 89
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/978-3-030-92563-5_10	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 Kamimura Gen, Ouchi Takanari, Okabe Toru H.	4. 巻 63
2. 論文標題 Deoxidation of Titanium Using Cerium-Chloride Flux for Upgrade Recycling of Titanium Scraps	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 893 ~ 902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.M-M2022805	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ouchi Takanari, Akaishi Kenta, Kamimura Gen, Okabe Toru H.	4. 巻 64
2. 論文標題 Direct Oxygen Removal from Titanium by Utilizing Vapor of Rare Earth Metals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 61 ~ 70
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MLA2022022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 上村 源
2. 発表標題 セリウム-ハライドフラックスを利用するチタンの脱酸
3. 学会等名 第1回 日本チタン学会 講演大会・第9回 チタン研究者・技術者 研究交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Gen Kamimura, Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Deoxidation of Titanium Using Cerium Metal and Its Oxyhalide Formation
3. 学会等名 TMS 2022 151st Annual Meeting & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Gen Kamimura, Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Development of a new recycling process of titanium scraps through deoxidation using cerium metal
3. 学会等名 The 3rd McMaster University, University of Toronto, and The University of Tokyo Joint Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎 智揮, 上村 源, 大内 隆成, 岡部 徹
2. 発表標題 希土類やその化合物の蒸気を利用するチタンの新規気相脱酸技術の開発
3. 学会等名 資源・素材学会関東支部, 第19回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村 源
2. 発表標題 若手研究者からみた素材プロセス研究の夢とロマン
3. 学会等名 第105回 レアメタル研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------