

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630375

研究課題名(和文)スカンジウムおよびAl-Sc合金の革新的製造技術の創出

研究課題名(英文)Development of Inovative Production Process of Sandium and Al-Sc Alloys

研究代表者

岡部 徹 (Okabe, Toru H.)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：00280884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、希土類金属およびその化合物の供給や価格は劇的に変化した。希土類資源の深刻な供給障害の問題や鉱石の採掘や製錬に伴う環境破壊を考慮すると、希土類金属およびその化合物の新しい製造プロセスやリサイクルプロセスを開発することは重要な課題である。本研究では、スカンジウム(Sc)をはじめとする希土類金属やその化合物の現状を調査した。さらに、様々な手法の希土類金属の製造・リサイクルプロセスについて調査した。また、活性金属の還元や脱酸に関する基礎的な実験を岡部研で行った。新しく開発したプロセスの長所や短所の評価を行い、多角的な視点から、将来、新プロセスとして開発可能であるか議論を行った。

研究成果の概要(英文)：In recent years, there have been significant changes in the supply and price of rare earth metals and compounds. Considering the serious shortage in the supply of rare earth minerals and the environmental problems related to the mining and smelting of these ores, it is essential to develop a new process for production and recycling rare earth metals and their compounds. In this study, the current status of rare earth metals and compounds, especially scandium (Sc), was reviewed. Further, various types of production and recycling processes are investigated. Some fundamental experimental work on reduction and deoxidation of reactive metals was also carried out at the Okabe laboratory. The advantages and disadvantages of the new processes are evaluated, and the possibility of establishing new processes in the future is discussed from a multilateral perspective.

研究分野：材料化学・環境科学・循環資源工学・レアメタルプロセス工学

キーワード：スカンジウム レアメタル 製錬 溶融塩電解 レアアース 活性金属 希土類金属 チタン

1. 研究開始当初の背景

スカンジウム (Sc) は、3 族に属する活性金属の一つであり、現時点では、レアメタルの中でも“超マイナーな金属”である。生産量は、世界全体で年間 10 トン程度と極めて少なく、価格も非常に高いため、現時点では、需要は限定的である。しかし、資源的には豊富な希土類 (レアアース) の一つであるため、将来、生産量の劇的な増大と用途の大幅な拡大が予想される。

そこで、本研究では、電気化学的な手法を用いて Sc の酸化物 (Sc_2O_3) を直接還元し、金属 Sc や Sc 合金を製造する新しい連続製造法の開発を行った。Sc の製錬に関する挑戦的かつ開拓型の萌芽研究を行っている人は世界中にいない。従来 Sc の製造法である金属熱還元法は生産性が低く高コストであるため、これに代わる新しいタイプの電解製錬法の開発は、将来の発展が大いに期待された。

2. 研究の目的

スカンジウム (Sc) は、原子番号 21 の元素であり、イットリウム (Y) と共に希土類元素 (レアアース) に分類される。比重は、2.99、融点は摂氏 1541、沸点は摂氏 2831 の銀白色の金属で、軽金属にも分類される。室温での結晶構造は、六方最密充填構造 (HCP, α -Sc) である。安定な原子価は 3 価で、酸化物 (Sc_2O_3) は化学的に非常に安定であり、酸化物を還元して金属を製造するのが困難な元素である。アルミニウム (Al) に微量 (0.2 ~ 0.5 mass% 程度) の Sc を添加すると、Al 合金の機械的性質や溶接性が飛躍的に向上する。このため、Al - Sc 合金が安価に製造できるようになれば、その利用価値と社会的なインパクトは大きい。また、最近では、固体酸化物型燃料電池の分野において、新型プロトン伝導体の重要な添加元素の一つとしても Sc は注目されている。

一般には、Sc は極めて稀少なレアメタルとされている。しかし、実際は、一般に思われているほど資源的に稀少な元素ではない。現時点での金属 Sc の価格が貴金属のように非常に高いため (¥1,000 ~ ¥10,000 / g Sc metal)、金 (Au) や白金 (Pt) などより存在量が少ないと思われがちである。しかし、地殻中の存在量としては、これらの貴金属の 1000 倍以上の賦存量がある。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 (Base metal) である鉛 (Pb) や錫 (Sn) よりも多く存在する。しかし、ほとんどの Sc は地殻中に分散した状態で存在し、Sc の濃縮した鉱石が発見されるのはごく稀である。

一般的には、Sc は広く分散、希釈されて鉱物中に存在しており、バナジウム (V) と同様、商業利用できる優良な鉱床が存在しない。さらに、Sc 化合物を還元して金属を製造するのが非常に困難であるため、現時点では、工

業的な利用はあまり進んでおらず、非常に高価なレアメタルの一つである。

現在、Sc は、他のレアアースと異なり、ウラン (U) やタンゲステン (W) 製錬などの副産物としてわずかに回収されるにとどまっている。このため、生産量が極めて少なく、値段が高く、工業的にはほとんど利用されていない。しかし、近年、ニッケル (Ni) 鉱石の品位の低下によりニッケル製錬が乾式法から湿式法に移行しつつあり、湿式法で発生する浸出液から Sc が化合物の状態で低コストかつ多量に回収できるようになった。

ニッケル鉱石の品位は長期的には低下傾向にあるため、今後は、Ni の湿式製錬法が本格化する。それにともない湿式ニッケル製錬からの副産物として、Sc 化合物が低いコストで生産されるため、将来、Sc の生産量の劇的な増大が予想される。そのため、効率が高い Sc の還元プロセスが開発されれば、Sc 合金の用途は大幅に拡大する可能性が高い。このような背景から、Sc または Al - Sc 合金を低コストで効率良く製造する新しい生産プロセスの開発が重要な課題となっている。

そこで本研究では、高性能構造材料の添加原料となる Sc 金属や Sc - Al 合金を、電気化学的な手法を用いて製造する新しいプロセス技術に関する研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、過去の基礎実験の結果をもとに要素技術の解析および評価、さらには、希土類金属およびチタン等の活性金属中の不純物酸素を電気化学的手法やカルシウムなどの脱酸剤を用いて除去する場合の除去限界の評価を行った。また、希土類資源や活性金属の生産にかかわるボトルネックについて、技術的な視点から調査および解析・評価を行った。

(1) 溶融塩電解法による Al - Sc 合金の製造実験結果の解析:

溶融塩電解を行うための電気化学セルを自作し、様々な電解条件で、Al - Sc 合金の製造実験を行った。従来法である金属熱還元法を用いて Al - Sc 合金を Ca 還元で製造する場合は、還元剤の Ca が Al と反応し、金属間化合物 Al_4Ca を生成する。このため、得られる合金の不純物濃度が高くなり、後の高温プロセスで Ca を除去する必要がある。一方、溶融塩電解法では、カソードの還元電位を上手く制御すれば、原理的には、 Al_4Ca などの金属間化合物が生成しない条件で、 Sc_2O_3 を還元して直接 Al - Sc 合金を製造できる。このため、従来法と比べると、より純度の高い Al - Sc 合金を効率良くかつ連続的に製造できることが明らかとなった。

(2) 溶融塩電解時の Sc_2O_3 の還元メカニズ

ムの解析：

Sc₂O₃などの試料を保持する電極を 1173 K の CaCl₂ 熔融塩中に浸漬し、不活性ガス雰囲気下でサイクリックボルタメトリー測定などの電気化学的手法を用いて CaCl₂ 熔融塩中における Sc₂O₃ の還元反応の解析を行った。Sc₂O₃ の還元メカニズムの解析結果をもとに、熔融塩電解法によって Sc₂O₃ を還元して、金属 Sc および Al - Sc 合金を直接製造する新しいプロセスについて多角的な検討を行った。具体的には、CaCl₂ 熔融塩および CaCl₂ - Sc₂O₃ 熔融塩の電気化学的な性質を測定した結果を利用して、Sc₂O₃ を電気化学的に還元し、金属 Sc あるいは Sc 合金を製造する新しい還元プロセスの最適化手法などについて考察した。

種々の電解条件で得られるスカンジウム合金の純度や電流効率などの評価を重点的に行い、本研究提案プロセスの有効性を評価した。また、過去の実験結果をもとに、本申請研究の手法が工業的に応用可能かどうかについても評価・検討を行った。

4 . 研究成果

通常、金属スカンジウムは還元が容易なフッ化物に変換してから、金属カルシウムにより還元することで製造されている。しかし本プロセスでは、フッ化行程を経るため、コストおよび環境負荷が大きいという問題を抱えている。そこで、本研究では、電気化学的手法により酸化スカンジウム原料を直接還元し、酸化物から Sc および Al - Sc 母合金を効率よくかつ連続的に製造する革新的プロセスを確立するため、酸化スカンジウムの熔融塩電解に関する各要素技術の開発を行った。

一連の研究の結果、熔融塩電解法を用いれば、Al - Sc 合金が製造できることが明らかとなった。また、電解法における Sc₂O₃ の還元メカニズムや合金の生成メカニズムの解析を行った。

上記要素技術の解析および評価は、平成 27 年度までにほぼ完了したため、最終年度は、希土類金属およびチタン等の活性金属中の不純物酸素を電気化学的手法やカルシウムなどの脱酸剤を用いて除去する場合の除去限界の評価を行った。また、希土類資源や活性金属の生産にかかわるボトルネックについて、技術的な視点から調査および解析・評価を行った。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Toru H. Okabe, Bottlenecks in Rare Metal Supply and the Importance of Recycling - a Japanese Perspective, Mineral Processing

and Extractive Metallurgy, 査読有, vol.126, no.1-2, (2017) pp.22-32.,

DOI: 10.1080/03719553.2016.1268855

Tomohiko Akahori, Yu Miyamoto,

Tomonori Saeki, Masahide Okamoto, and

Toru H. Okabe, Optimum Conditions for

Extracting Rare Earth Metals from Waste

Magnets by Using Molten Magnesium, J.

Alloys and Compounds, 査読有, vol. 703

(2017) pp. 337-343.,

DOI: 10.1002/9781118888179.ch10

Yu-ki Taninouchi, Yuki Hamanaka, and

Toru H. Okabe, Electrochemical

Deoxidation of Titanium and Its Alloy

Using Molten Magnesium Chloride, Metall.

Mater. Trans. B, 査読有, vol.47, no.6

(2016) pp.3394-3404., DOI:

10.1007/s11663-016-0792-9

Toru H. Okabe, Yuki Hamanaka, and Yu-ki

Taninouchi, Direct Oxygen Removal

Technique for Recycling Titanium Using

Molten MgCl₂ Salt, Faraday Discussions,

査読有, 190 (2016) pp.109-126.,

DOI:10.1039/C5FD00229J

[解説論文](計6件)

'レアアースのグリーン・リサイクル技術

の開発', 竹田 修, 岡部 徹, 岡本 正英,

白山 栄, 梅津 良昭:ファインケミカル

誌 (特集 JACI/GSC シンポジウム), vol.

43, no. 4, (2014), pp.37-42.

'Current Status on Resource and Recycling

Technology for Rare Earths', O. Takeda, T.

H. Okabe: Metall. Mater. Trans. E, vol.1, no.

2, (2014) pp 160-173.

'レアアースをはじめとするレアメタル

の資源戦略と環境制約', 岡部 徹: 環境

情報科学 43 巻 4 号 特集号, vol. 43, no.

4, (2015), pp.1-6.

'レアメタルのリサイクルの意義と技術

開発の動向について', 岡部 徹: 日本磁気

学会会誌(まぐね), vol. 11, no.1 (2016) pp.

5-13.

'熔融塩を利用するレアメタルの製錬・リ

サイクル技術の開発', 岡部 徹: 熔融塩お

よび高温化学, vol.60, no.1 (2017) pp.3-7.

'レアメタルの環境・リサイクル技術の課

題と展望', 岡部 徹: 日本金属学会 創立

80周年記念特集「材料科学の変遷と展

望～社会からの要求に応じて～」まてり

あ (日本金属学会会報), vol. 56, no. 3

(2017) pp. 157- 160.

[学会発表](計4件)

Chenyi Zheng, Yu-ki Taninouchi, and Toru

H. Okabe, Thermodynamic Considerations

of Titanium Deoxidation by Rare-Earth

Metals, The 12th Workshop on Reactive

Metal Processing (RMW12), (国際学会),

March 3-4, 2017, Boston(USA)

Toru H. Okabe, Strategies for a New Industrial Age: Substitution, Recycling and a Circular Economy, Securing Critical Resources in a New Green and Industrial Era, Market perspectives from Japan and the United States, (招待講演), (国際学会), November 30, 2016, Stanford(USA)
Toru H. Okabe, and Yu-ki Taninouchi, Recycling Titanium and Its Alloys by Utilizing Molten Salt, The Tenth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (Molten16), (招待講演), (国際学会), May 22-25, 2016, Seattle(USA)
Toru H. Okabe, Yuki Hamanaka, and Yu-ki Taninouchi, Direct Oxygen Removal Technique for Recycling Titanium Using Molten MgCl₂ Salt, araday Discussion, Liquid Salt for Energy and Materials, (招待講演), (国際学会), 11, May, 2016, Ningbo,(China)

〔図書〕(計2件)

'Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes', T. H. Okabe (分担執筆): Editor in chief Seshadri Seetharaman, Elsevier, UK (2013. 11) (ISBN 978-0-08-096988-6) (全3冊 3185頁). Chapter 2.9 - Rare Earth, Titanium Group Metals, and Reactive Metals Production, (O. Takeda, T. Uda, T. H. Okabe), (2014) pp.995-1069, Chapter 2.10 - Platinum Group Metals Production, (K. Nose, T. H. Okabe), (2014) pp.1071-1097
岡部 徹, 解説レアメタル, 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 2016, 190

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

報道関連・アウトリーチ活動情報

本研究期間中、研究代表者の岡部徹は、レアメタルの製錬・リサイクルに関する研究に対して、下記の賞を受賞した。

下記の賞のうち、本多フロンティア賞および報公賞については、新聞でも多数報道され、レアメタルの製錬・リサイクルに関する研究の重要性と将来性について広く一般にアウトリーチされた。

[受賞]

・第62回日本金属学会論文賞(受賞日: 2014年9月24日), (公社)日本金属学会, 受賞者: 姜正信、岡部 徹

・第40回資源・素材学会論文賞(受賞日: 2015年3月28日), (一社)資源・素材学会, 受賞者: 姜正信、岡部 徹

・平成27年度日本希土類学会技術賞(藤森賞)(受賞日: 2015年5月21日), 受賞者: 岡部 徹, 他企業関係者5名。

・第13回本多フロンティア賞(受賞日: 2016年5月27日), (公財)本多記念会, 受賞者: 岡部 徹。

・第86回報公賞(受賞日: 2016年10月7日), (公財)服部報公会, 受賞者: 岡部 徹。

・平成28年度 溶融塩賞(受賞日: 2017年1月27日), (社)電気化学会 溶融塩委員会, 受賞者: 岡部 徹。

ホームページ等

東京大学 岡部研究室

<http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡部 徹 (OKABE, Toru H.)

(東京大学・生産技術研究所・教授)

研究者番号: 00280884

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

野瀬 勝弘 (NOSE, Katsuhiko)

(東京大学・生産技術研究所・特任助教)

研究者番号: 50572476

(2016年3月31日まで)

谷ノ内 勇樹 (TANINOUCI, Yu-ki)

(東京大学・生産技術研究所・助教)

研究者番号: 40644521

(2017年3月31日まで)

(4)研究協力者

なし