

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20360341

研究課題名（和文） 多槽循環式塩化カルシウム浴酸化物直接還元による
高純度チタンの製造研究課題名（英文） Production of high purity titanium by oxide direct reduction
in the molten calcium chloride with the multi-circulated baths

研究代表者

鈴木 亮輔 (SUZUKI RYOSUKE O.)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80179275

研究分野：非鉄金属製錬工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：金属生産工学、熔融塩、チタン、反応・分離工学、電気化学、複合酸化物

1. 研究計画の概要

本研究の目的は難還元性の酸化物 TiO_2 から、直接に低酸素濃度かつ低炭素濃度の高純度 Ti 金属を連続的に製造することである。このためには、熔融 CaCl_2 を用いた酸化物直接還元・電解再生型製造法(以下 OS 法と称する)に加え、新提案の炭素汚染のない ZrO_2 酸素吸収陽極脱酸素法と、既報の二種の脱酸法等とを直列多槽式で連結し、熔融 CaCl_2 の流れと段階的な酸素除去により Ti の還元脱酸と副生成物 CaO の再生を一貫して行う Ca 還元・脱酸プロセスの完成を目指している。

(1) 高効率省エネ製造法 OS 法の弱点の炭素汚染を極力防止するため、酸化物からの到達目標を酸素濃度平均 4%O に設定し、高速・高電流効率の還元条件を定める。高速還元、電解効率 95%以上を目指す。

(2) 新提案として酸素吸収電極 ZrO_2 脱酸素法の確立を図り、上記 Ti-4%O 合金からの脱酸を例に、印加電圧と電気量、反応速度を実験で求め、脱酸目標 0.5%O を実証する。

(3) 電気化学的脱酸法の律速段階の調査により、試料量増加による酸素濃度の不均質化と副反応による炭素汚染を低減する電解技術を確認する。

(4) 熔融 CaCl_2 溶媒自体の塩素発生電解法および Ca 熱還元・脱酸法を組合せて、酸素濃度 100ppm 以下という高純度 Ti 連続製造を達成する。

(5) 以上を直列に組み合わせ、大気中に取り出すことなく試料を次々と適切な熔融 CaCl_2 浴に移動させ、還元と脱酸を行う。特に OS 法のみの場合と異なり炭素汚染を最小に留める本組合せ法の優位性を立証し、流動と塩の再生の果たす役割を明示する。

2. 研究の進捗状況

(1) 従来から開発してきた OS 法にとって低酸素化は必須の条件であるが、0.5%酸素以下に低減することは簡単ではなかった。試行錯誤の結果、陽極面積を大きく取ることによって陰極電流密度を可変とし、どの段階で酸素除去が困難になるのかを解明しこの限界をクリアした。低級酸化物が存在している段階では大電流密度が望ましく、脱酸段階に至ると逆に低電流密度に切り替え炭素汚染を避けるべきであるとの指針を得た。

(2) 酸素導電体の ZrO_2 や LaGaO_3 を用いてさらに低酸素かつ炭素汚染回避を狙った。化学反応を生じない電極としてこれらの優秀性を確認し、陽極室内には酸素しか発生しない酸素吸収電極を開発することに成功した。

(3) 酸化チタンの他、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタルの還元に挑み、これらに共通する律速段階を検討した。またこれらの酸化物混合体から合金を直接合成できることを見だし、仙台での国際会議で優秀発表賞を得た。

(4) 中間生成物として TiO が生じた場合を検討したところ、極めて還元が遅れることが判明した。これを避け、 CaTiO_3 を積極的に副生制させると粒子が微細化するために酸素除去が速やかに進むことが判明した。

(5) 現在までに得た知見は各種国際会議、国内会議で発表することでさらに高いレベルに到達したので、論文の形で纏めると共に企業へ実用化を働きかけているところである。なお、二酸化炭素や酸化窒素の還元にも有効であるとの知見を得て、新しい方面への展開も考慮している。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。世界的に次世代のチタン製造方法が待たれており、その中であって実験室規模であっても数値目標が未だクリアできていない点で不満である。しかし、研究計画の当初に、もくろんだ論理展開どおりの研究結果が出揃ってきて、原理原則が確実に把握できたので、あと一步で当初目標に達するとの明確な手応えがある。さらに、いくつかの基礎的な理解が進み、合金の還元のほか、ガスの酸化物も還元できることが見出されるなど思いがけない方向にも急速に進展しているので、当初の期待を超える成果が出ている。これらを総合すれば厳しい見方であっても達成度は①の段階であることは確実である。

4. 今後の研究の推進方策

当初計画の通り、複合酸化物 CaTiO_3 の還元とその最適化条件の設定に取り組んでいき、微細な中間生成粒子を用いることで還元の進行と酸素の拡散を阻害しない脱酸素を企画する。従来から実績のある電気化学的脱酸法を加えると、残り1年で所定の数値目標に到達することは確実視される。着実に目的を達成したいと考える。

一方、蓄積された研究成果を十分に検討した上で、論文の形で広く成果を公表することも必要であり、少なくとも8報は投稿に進みたい。

本研究成果を次の世代に伝えていくためには、チタンの還元という範囲に留まらず、より拡大させるべきであり、この点で酸素吸収陽極と酸化性ガスの還元の組合せは二酸化炭素削減に対しアピール力があるので、この方向性を伸ばしていきたい。

5. 代表的な研究成果

(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 15 件)

1) S. Osaki, H. Sakai and R.O. Suzuki, "Direct Production of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl_2 ", 査読有, J. Electrochem. Soc., 157, No.8 (2010) pp.E117-E121.

<http://dx.doi.org/10.1149/1.3435302> または <http://www.lm-foundation.or.jp/english/abstract-vo143/abstract/01.html>

2) R.O.Suzuki, "Current Activities of OS Process Using Molten $\text{CaO}+\text{CaCl}_2$ ", Proc. 2nd Intern. Round Table on Titanium Production in Molten Salts," (2010), Suzuki-paper.pdf. 査読無, <http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/ecopro/rosuzuki/gakkai/10gakkai/suzuki-paper.pdf>

3) R.O.Suzuki, "Reduction of Oxides Using CaO

Electrolysis in Molten Calcium Chloride", Yohyuhon Oyobi Kouon Kagaku (Molten Salts), 53[1](2010) pp.5-11.査読有

4) K.Kobayashi, Y.Oka and R.O.Suzuki, Influence of Current Density to Direct Reduction of TiO_2 in Molten CaCl_2 , Mater. Trans., 査読有, 50, (2009) 2704-2708.

5) R.O.Suzuki and H. Ishikawa, "Direct Reduction of Vanadium Oxide in Molten CaCl_2 ", Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 査読有, Vol.117, 2008, 108-112.

<http://dx.doi.org/10.1179/174328508X290894>

[学会発表] (計 43 件)

1) 大竹広野、木下博嗣、菊地竜也、鈴木亮輔, "溶融 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ の電解による CO_2 ガスからの炭素生成", 日本金属学会秋季講演大会, 2010年9月25-27日, 北海道大、札幌市

2) R.O.Suzuki, "Current Activities of OS Process Using Molten $\text{CaO}+\text{CaCl}_2$ ", Second International Round Table on Titanium Production in Molten Salts (招待講演), 2010年9月19-22日, Tromso-Trondheim、ノルウェー

3) R.O.Suzuki, "Direct Metal Production from Oxides by Using Molten Salt Electrolysis of CaO in CaCl_2 " (招待講演), Processing and Fabrication of Advanced Materials XIII, 2009年12月13日, 東北大学、仙台市

4) R.O.Suzuki and T. Naito, "Calciothermic Reduction of TiCl_4 Gas by Electrolysis in CaCl_2 Melt", 2008 Joint Symp. on Molten Salts, Oct.19-23, 2008,ニチイ会館、神戸市

5) Y. Oka, and R.O.Suzuki, "Direct Reduction of Liquid V_2O_5 in Molten CaCl_2 ", PRiME 2008 Meeting, Int.Conf.on Molten Salt, Oct.12-17, 2008, Hilton Hawaiian Village, Honolulu, HI, USA

[図書] (計 1 件)

鈴木亮輔, シーエムシー出版, 東京, "チタンの基礎・加工と最新応用技術", 2009,総ページ数 341. 分担執筆頁 pp.26-39.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] 特になし