

氏 名	三 村 耕 司
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 5 年 2 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 50 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学 専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	熱プラズマを応用した高融点金属の精錬に 関する基礎研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 徳田 昌則 東北大学教授 阿座上竹四 東北大学教授 一色 実

論 文 内 容 要 旨

安定した超高温が容易に得られる熱プラズマ発生装置が開発されてから、すでに金属関連では溶接、溶断、溶射等の分野で実用化が進み、また金属製錬分野でも鉄鋼製錬を中心に熱プラズマを応用した開発研究が進められ一部は実用化段階にある。今後も熱プラズマは実用的な高温プロセスの一要素技術として重要な役割を担うものと考えられる。一方、熱プラズマは高温加熱源として有用だけでなく、もう一つの大きな特徴として、プラズマガスに反応性ガスを使用することで、プラズマ高温内に生成した活性種が関与する新規な反応の進行や反応促進が期待できる。この反応性プラズマを金属精錬に利用した研究は未だ少なく、今後基礎的なデータを蓄積しその潜在能力を具体的に把握することで、熱プラズマの応用範囲はさらに拡大すると期待される。

従って本研究では、先端材料の素材として注目され、また還元や溶解に対して高温を要するIVa, Va, VIa 族の高融点金属を対象に取り上げ、熱プラズマを高温加熱源として利用した炭素溶融還元法、熱分解法を検討するとともに、活性水素の効果が期待される水素プラズマ（プラズマガスに水素を使用）に着目し高融点金属の水素プラズマ溶解を試み、その精製効果（脱ガス、脱金属不純物等）に関して検討を加えた。

第 1 章 緒 論

本研究の背景、熱プラズマの特徴と金属製錬・溶解への利用動向と展望を記し、本研究の位置付けおよび目的を明らかにした。

第2章 プラズマ加熱を利用した高融点金属酸化物の炭素溶融還元

炭素が高温ほど強力な還元剤となることに着目し、Ar プラズマアークの高温下で各高融点金属酸化物 (V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2) の炭素溶融還元を試みた。酸素、炭素との親和力が強い Ti の場合、炭素溶融還元を経ても90%Ti程度の粗 Ti しか得られなかったが、V では95%V以上、Nb では99%Nb以上、Ta の場合には99.9%Ta以上の還元生成物が、10min程度の短時間で得ることができた。ただし、純度99.9%以上の金属 Ta が得られた場合でも、酸素、炭素は合計0.05%ほど残存し硬度値も高く延性に富む Ta は得られず、何れの場合も次段階で脱酸、脱炭を図る必要がある。しかし炭素溶融還元の特徴として、例えば図1に Ta の結果を示すように、各生成金属中の残留酸素、炭素濃度は、原料酸化物に対する炭素混合モル比 (図1では C/Ta_2O_5) に明確に依存することが確認された。従って、炭素混合比を適当に選ぶことで生成金属中の酸素と炭素との割合を調整することが可能である。以上、炭素溶融還元は次段階の精製効果 (脱酸、脱炭能力など) を考慮した迅速な金属生成が可能であり、高融点金属の還元法として有用なことが明らかにされた。

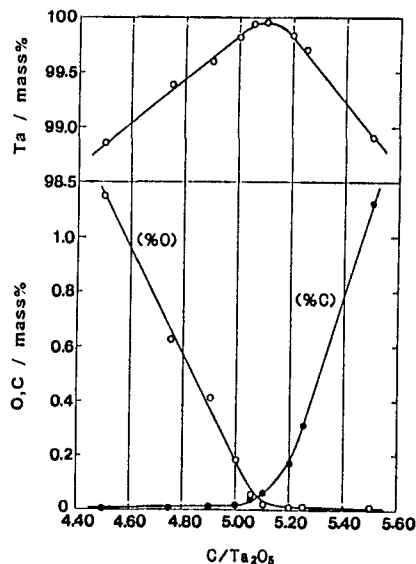


図1 炭素溶融還元 10min で得られた Ta 中の酸素、炭素および Ta 含有量と炭素混合モル比との関係

第3章 炭素溶融還元法によるニオブチタン合金の直接製造

混合酸化物 ($Nb_2O_5 + TiO_2$) の炭素溶融還元を実施し、還元と合金化を同時に図り、超電導用 Nb-Ti 合金 (Ti=45~50 mass%) の直接製造を試みた。還元時間60min程度で Nb, Ti 合計含有量が98%以上の合金生成物が得られたが、酸素、炭素は合計2%近く残存した。なお、合金生成物の超伝導遷移温度は $T_c=9.11K$ であり、Nb-Ti 合金の報告値と同等の値が得られた。結果として、炭素溶融還元の一工程で実用に値する高品位 Nb-Ti 合金を得るのは困難であったが、比較的簡便な工程で且つ短時間内に還元と合金化が進行し、Nb-Ti 合金の直接生成の可能性が示唆された。

第4章 水素プラズマ溶解によるバナジウム、タンタルからの脱酸、脱炭

第2章の炭素溶融還元で得られた V, Ta を原料に、水素プラズマ溶解 (5~25% H_2 -Ar プラズマアーク溶解) を行い、V, Ta からの脱酸、脱炭を検討するとともに両金属の高純度化を図った。図2に10%, 20% H_2 -Ar プラズマアーク溶解前後の Ta 中の酸素、炭素濃度を炭素溶融還元時の炭素混合モル比に対して示す。顕著な炭素低減は見られず脱炭は困難であったが、良好な脱酸効果による迅速な酸素低減が認められた。このことから、低めの炭素混合比で炭素溶融還元を行い得られ

た高酸素・低炭素の V, Ta を原料とし、水素プラズマ溶解を経ることで酸素、炭素合計量の低い金属が得られることが分かる。結果として、V の場合純度99.6%V (硬度 Hv = 180) 程度のものが、Ta の場合には純度99.97%Ta (Hv=90~100) 程度で酸素、炭素合計濃度が100ppm以下の延性に富む Ta が得られた。また、脱酸速度はプラズマガス水素組成の約1/2乗に比例して増加する傾向が確認された。図3に常圧、高温における水素の平衡組成を示すが、5000K以上のプラズマ高温内ではH₂の大半が解離し活性水素Hとして存在すること、また脱酸速度の水素依存性から、水素プラズマ溶解時の優れた脱酸効果は活性水素の寄与によるものと推定された。なお、常圧水素プラズマ溶解では電子ビーム溶解等で報告されている金属酸化物の蒸発や被溶解金属自体の蒸発損失が小

さく、良好な歩留まりで溶解金属からの脱酸が可能であった。

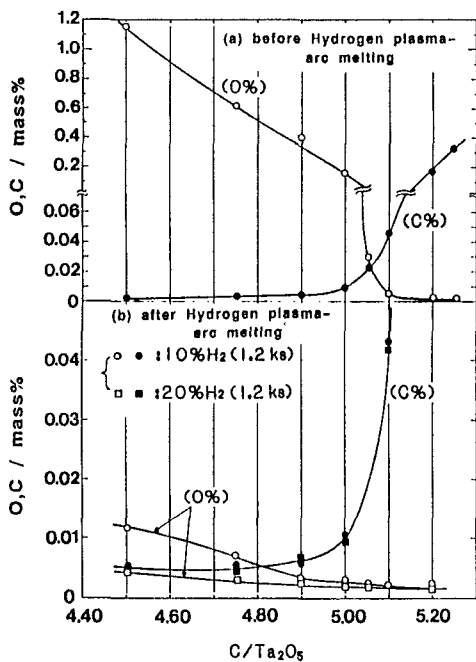


図2 水素プラズマ溶解前後の Ta 中酸素、炭素濃度の変化

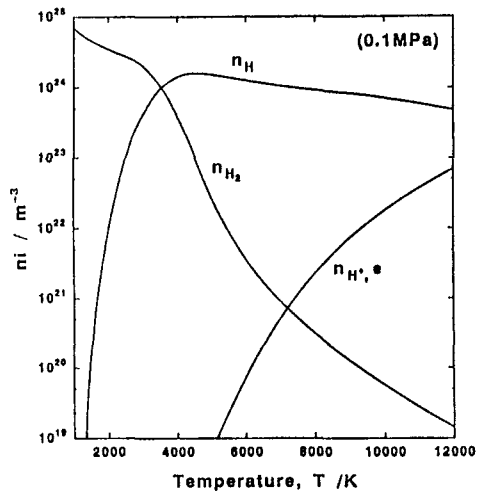


図3 高温における水素の平衡組成 (1気圧)

第5章 モリブデナイト精鉱のプラズマ加熱溶融熱分解によるモリブデン回収および水素プラズマ溶解によるモリブデンの高純度化

Ar プラズマアーク高温下でモリブデナイト精鉱 (MoS₂>92.3%) の直接溶融熱分解を試み、金属 Mo の生成を図った。溶融熱分解時には硫化物融体から迅速に硫黄蒸気が分離放出され、12min 後には98%Mo 程度の粗 Mo (S=0.6~0.8%, Fe=0.7~0.8%) が回収された。原料精鉱中の Fe 分の約60%以上は粗 Mo 中に残存したが、Si, Cu は溶融熱分解時に容易に除去低減化された。なお、熱分解速度に関してはプラズマアークから硫化物融体への熱伝導が律速と推測された。また、熱分解で得られた粗 Mo の水素プラズマ溶解では顕著な精製効果が認められ、溶解時間10min 後には非金属不純物の合計量 (S+O+C+N) が150ppm 以下に、また主な金属不純物である Fe も50ppm

以下にまで減じられ、純度99.9%以上の金属 Mo が回収された。従って、水素プラズマ溶解は脱ガス効果の他に、脱鉄にも有効なことが明らかにされた。

第6章 水素プラズマ溶解による Nb-Fe, Mo-Fe 合金浴からの脱鉄

第5章で粗 Mo の水素プラズマ溶解時に優れた脱鉄効果が見いだされたが、本章ではアーク溶解で溶製した Nb-5~20%Fe, Mo-10~30%Fe 合金を出発原料に水素プラズマ溶解による脱鉄効果を詳細に検討した。図4は Mo-30%Fe 合金を Ar 及び 5, 10, 20%H₂-Ar プラズマアーク溶解した際の、主に Fe 蒸発に伴う減量曲線と溶解後の試料中 Fe 濃度を示すが、Ar プラズマ溶解に比し水素プラズマ溶解では優先的な Fe 蒸発による顕著な脱鉄効果が確認された。また、図5に Fe 蒸発(脱鉄)速度と Nb-Fe 合金浴組成との関係を示すが、約6~7%Fe の組成で最大の Fe 蒸発速度が確認され、平衡論的には説明が難しい興味深い結果が得られた。Mo-Fe 合金でも約14~15%Fe の組成で最大の Fe 蒸発速度が観察された。また、脱鉄速度はプラズマガス水素組成の増加に伴い増大し、Fe < 2% (Nb-Fe, Mo-Fe 両合金とも) の範囲では水素組成の約1/3乗に比例し、2% < Fe < 10% (Mo-Fe 合金の場合) の範囲では水素組成に比例することが確認された。これらの結果から、水素プラズマ溶解時の脱鉄機構に関しては、第4章で記した脱酸効果の場合と同様に活性水素が関与し、合金浴表面近傍のガス側境界層内に Fe 蒸気と H とが一時的な緩い結合を生ずる反応面が形成され、Fe 蒸発が促進されたと推測した。

さらに本章では、水素プラズマ溶解による脱鉄効果の応用例として、フェロニオブ、フェロモリブデンからの脱鉄による金属 Nb, Mo の回収を試みた。最大 Fe 蒸発速度より若干高めめの Fe 組成に調整後水素プラズマ溶解を行うことで、迅速な脱鉄により金属 Nb, Mo を回収することができた。

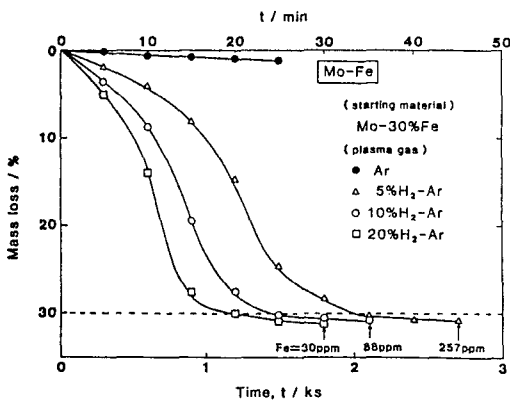


図4 Mo-30%Fe 合金を Ar 及び水素プラズマ溶解した際の Fe 蒸発に伴う減量曲線と溶解後の Fe 濃度

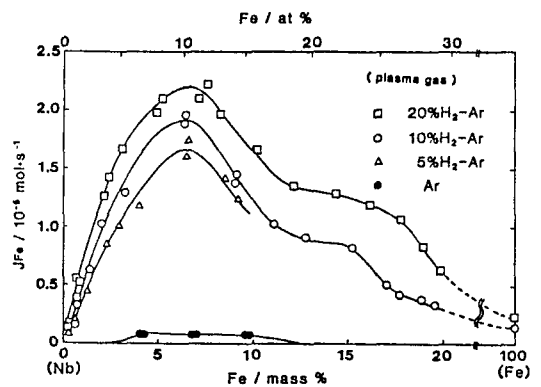


図5 プラズマ溶解時の Nb-Fe 合金浴組成と Fe 蒸発速度との関係

第7章 水素プラズマ溶解法によるタンタル・コンデンサスクラップからの金属 タンタル回収

水素プラズマ溶解の精製効果を活用したリサイクルへの一応用例として、Feの重要な二次資源である使用済みTaコンデンサスクラップ（主要な不純物は酸素とMn、Ta含有量は通常90%以上）を対象に取り上げ、脱酸、脱Mnによる金属Ta回収を図った。その結果、水素プラズマ溶解により脱Mn、脱酸は迅速に進行し、一工程でTaコンデンサスクラップ（Ta = 93%、酸素 = 2.74%、Mn = 3.39%）から純度99.9%Ta以上の延性に富む金属Ta（酸素<100ppm、Mn<20ppm）が回収された。なお、水素プラズマ溶解ではTa酸化物やTa自体の蒸発損失は少なく、Ta回収率は約90%以上と良好であった。また、脱酸、脱Mnとともに、脱窒およびFe、Niなど金属不純物の除去低減化も確認された。

第8章 結 論

本研究結果を総括し、今後の研究の展開および課題を記した。

審査結果の要旨

熱プラズマは、強力かつ簡便な高温加熱源として近年広く応用されつつあるが、さらに反応面ではプラズマ高温内に生成するラジカル活性種の積極的利用が期待される。本論文では、IVa, Va, VIa 族の高融点活性金属を対象に取り上げ、熱プラズマの超高温を用いた熱分解や還元精錬、あるいは活性水素による精製効果が期待される水素プラズマ溶解について、その可能性や問題点を系統的に調べ、新しい乾式精錬法として発展させるための基礎研究を行ったもので、全編8章より構成される。

第1章は緒論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、Ar プラズマアーク高温下で高融点金属酸化物 (V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2) 炭素溶解還元を実施し、反応が迅速で炭素混合モル比を選ぶことで生成金属中の酸素と炭素との割合が調整可能であることなど、本法が高融点金属の還元法として有用なことを明らかにしている。

第3章では、Nb と Ti の混合酸化物の炭素溶融還元による、超電導用 Nb-Ti 合金の直接製造を検討し、簡便な工程で短時間内に還元と合金化が進行することを確認し、Nb-Ti 合金の直接製造の可能性を示唆している。

第4章では、第2章の炭素溶融還元で得た V, Ta を原料に水素プラズマ (5~25% H_2 -Ar) 溶解による高純度化を検討し、とくに活性水素による著しい脱酸効果を見出すと共に、炭素、酸素、窒素について精製条件を明らかにした。

第5章では、モリブデナイト精鉱の Ar プラズマ加熱による熱分解を試み、得られた粗 Mo 中の非金属及び Fe 等の金属不純物は、水素プラズマ溶解により容易に除去し得ることを示し、本法が高純度 Mo の直接製造にも有効であることを明らかにした。

第6章では、Nb-Fe, Mo-Fe 両合金を対象に水素プラズマ溶解による脱鉄効果を系統的に検討し、脱鉄 (Fe 蒸発) 速度が合金浴組成に依存し、さらにプラズマガス水素濃度に比例して増大することを明らかにした。とくに、特定組成域で Fe の優先的蒸発が加速されるという興味深い現象が、Cu, Al などでも認められることを示した。

第7章では、Ta の重要な二次資源である Ta コンデンサスクラップを対象に水素プラズマ溶解を行い、本法が高融点金属をベースとする合金スクラップのリサイクルにも極めて有用なことを示した。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は、熱プラズマの特徴を活用した新規な乾式精錬法を構築すべく、高融点金属を対象に実験的検討を加え、実プロセスへの展望を与えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。