論説

Paper

コールドクルーシブルによる金属バナジウムの精錬

保母 誠^{*} , 坂田雅史^{*} , 芝田智樹^{*}

Refining of Vanadium Using Cold Crucible

Makoto Hobo, Masafumi Sakata, and Tomoki Shibata

Synopsis

Vanadium is expected to be used as an element in hydrogen storage alloys. One of the main obstacles to this metal being used more commonly in this way is its cost. Pure V refined by electron beam furnace costs more than 60,000 yen/kg in Japan.

This paper aims for the realization of a cost efficient process for producing pure V, by refining Al-95V alloy which is almost as cheap as a tenth of pure V. The cold crucible was chosen as a refining furnace because it does not use ceramic crucibles, which would react with the molten vanadium and impurify it.

The combination of two successive processes was invented. In the first process, Al_2O_3 was removed by slag-metal reaction. In the second process, Misch metal was used for deoxidization. $\text{Ti}_{12.5}\text{Cr}_{12.5}\text{V}_{78.5}\text{Mn}_2$ which was produced by this new method showed good performance as a hydrogen storage alloy.

1 . 緒 言

バナジウム（以下、V と記す）は水素吸蔵能が高く、水素吸蔵合金への適用が期待される^{1), 2)}が、純 V はコストが高いため量産への大きな障害となる。通常金属 V は酸化バナジウムを Al で還元して粗 V としたあと電子ビーム溶解 (EB)³⁾で Al, O 等の不純物を除去して製造されるもので、高純度は得られるものの EB 溶解を経るため非常に高価なもの（市場価格約 60,000 円 /kg）になる。

したがって、低コストで高純度な V を得るためには新たな精錬方法を開発する必要がある。V は高融点金属（融点 = 約 1890 °C）であり、かつ鉄以上に活性であることから従来のるつぼを使用した精錬は非常に困難で、コスト低減の観点からの研究はテルミット反応と組み合わせた低 Al 化と脱酸の例²⁾がある程度でそれ以外では、これまであまり行なわれていない。

水素吸蔵合金として使用するためには、吸蔵特性に悪影響を及ぼす Al と O を低減する必要がある。著者らは以前、真空誘導炉でるつぼを用いて V のスラグ精錬を試みたが、

るつぼからの酸素汚染により狙い通りの製品を得ることができなかった。そこで今回のるつぼを用いないレピテーション炉^{4), 5)}（コールドクルーシブル）を使用し V の脱酸およびスラグ精錬による脱 Al を試みたので報告する。

2 . 実験方針の決定

2 . 1 V 原料

原料の粗 V はアルミノテルミット反応²⁾で製造された太陽鋳工（株）製の Al-V95（価格約 6,000 円 /kg）でその成分を Table 1 に示す。Al 濃度に注目すると全 Al（以下、T-Al）> 可溶 Al（以下、S-Al）となっており、酸化物としての Al（ Al_2O_3 ）が多く存在していることが分かる。実際に原料をミクロ観察すると、数多くの Al_2O_3 介在物が観察される。

Table 1. Chemical composition of Al-V95 alloy (mass%).

Alloy	T-Al	S-Al	T-O	V
Al-V95	2.32	0.69	1.64	>95

2 . 2 精錬方法の決定

今回の V は最終的には水素吸蔵合金で使用するのが目

的である。そのため、水素吸蔵特性に悪影響を及ぼす原料中の Al と O を低減することが不可欠である。低減値の目標としては、以前の研究結果や他者の報告値^{2),6)}などの知見から、Al<0.5 mass%, O<0.1 mass% に設定した。

V 原料中の O, Al の成分値から (mass% T-Al) - (mass% S-Al) で得られる Al は全て Al_2O_3 であると仮定して成分バランスを計算すると Table 2 のようになる。この表から Al_2O_3 を除去すれば大部分の O と Al が低減できることがわかる。 Al_2O_3 (比重=3.97) と V (同約 5.6) には比重差があるので V を溶解すれば、 Al_2O_3 は浮上するはずである。鋼の精錬ではこのような浮上酸化物をスラグを使用して分離する方法が一般的であるので、本研究でも Al_2O_3 を分離除去するためにスラグ精錬を考えた。

ただしスラグ精錬で Al_2O_3 が全量除去できたとしても、酸素濃度は表の S-O (0.19 mass%) になるだけである。これでは目標の 0.1 mass% に届かないので、スラグ精錬と平行して脱酸も必要だと考えられる。V 合金に対してはミッシュメタル (以下、Mm と称す)、Mg, Ca 等を脱酸素元素に用いた例が挙げられている²⁾が、Mm による脱酸が最も低酸素化を実現している。そこで本研究でも脱酸素元素として、高い効果が期待できる Mm をまず選び、新たに Zr についても試みることにした。

Table 2. Calculated content of dissolved and oxidized oxygen and aluminum (mass%).

O as Al_2O_3	S-O	Al as Al_2O_3	S-Al
1.45	0.19	1.63	0.69

3. 実験方法

3.1 実験装置および原料

実験に使用した装置は大同特殊鋼㈱ (以下、当社と記す) が所有する、2 kg レビテーション溶解炉^{4),5)}であり、炉の概略を Fig.1 に示す

V 以外の原料については、Ti は純 Ti 板屑を、Cr, Mn は

Fig.1. Experimental apparatus.

それぞれ通常使用している金属 Cr, 金属 Mn を使用した (Table 3)。

また実験に使用したフラックスは CaO , CaF_2 , Al_2O_3 のいずれも特級試薬を用い、あらかじめ目的の配合組成になるように配合した後、15 のタブレット状に成型して用いた。また脱酸には先に述べたとおり Mm および Zr を用いた。

Table 3. Chemical compositions of Ti, Cr, Mn (mass%).

	Purity	T-Al	T-O	T-N	Fe
Ti sheet	>99.9	0.01	0.046	0.003	0.029
Met-Cr	>99.9	<0.0010	0.045	0.001	0.019
Met-Mn	99.9	-	0.1	0.003	0.002

3.2 予備実験と結果

3.2.1 原料溶解テスト

原料塊個々には成分のばらつきがあると思われるので、使用する粗 V 2 kg をレビテーション炉で溶解 (溶解時間 300 s) し、溶解前後の成分を比較した。結果を Table 4 に示す。溶解前後で O, S-Al は同等と見なせるが、T-Al については溶解後の方が少し低くなっている。よって以降の実験では溶解後精錬前にもサンプルを採取して、精錬後との成分比較を行なうことにした。

3.2.2 スラグ精錬時間と脱酸平衡時間の決定

レビテーション炉を用いたスラグ精錬に先立ち、まず初めに必要な精錬時間を決定する必要がある。スラグは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 系を用い、溶解中にサンプリングを行ない、成分の経時変化による推移を調査した。結果を Fig.2 に示す。この図から必要な精錬時間はスラグ溶解から 300 s 以上と決定した。

Table 4. Oxygen and aluminum content change by melting Al-V95.

	T-Al	S-Al	T-O
Before melting	2.32	0.69	1.64
After melting	1.96	0.86	1.64

Fig.2. Content change of Al and O by slag refining.

また、脱酸素元素添加後の精錬時間も同様に Mm および Zr 添加からの酸素濃度の推移を調査し、添加から 60 s 後と 300 s 後で酸素濃度はほぼ同じとなっていることから (Fig.3) 60 s でほぼ平衡に到達しているものと考えたが、多少余裕を見て 120 s 以上と決定した。

3.3 スラグによる Al_2O_3 の精錬

ここからの実験では V の精錬と水素吸蔵合金製造の両立を目指し $\text{Ti}_{7.7}\text{Cr}_{12.5}\text{V}_{78.5}\text{Mn}_2$ (添字は成分の mol% を表し、以下 TiCrVMn と表記) となるように組成を調整した。実際の手順は Fig.4 に示すように、V、Cr、Ti、Mn の順番に溶解し全量溶解 (以下 MD と称す) 後、スラグを添加して溶解させ、スラグ MD 後 60 s、300 s、600 s 後に吸い上げサンプルを採取した。初期のスラグ組成は Fig.4 中に示す。

3.4 脱酸テスト

スラグ精錬に引き続いて脱酸素元素を投入し、脱酸を行った (Fig.5)。脱酸素元素は二段階に分けて添加 (たとえば Mm 4.0 mass% 添加の場合、まず半分の 2.0 mass% 添加し 120 s 以上経過後サンプリングし、さらに残りの 2.0 mass% を添加) することにより、一溶解で 2 水準の結果を得た。

Fig.3. Content change of O with time after adding deoxidizing reagent.

Fig.4. Melting procedure for slag refining tests.

4. 結 果

4.1 スラグによる脱 Al_2O_3

今回の実験結果を Table 5, Table 6 に示す。Table 6 に示した組成のスラグを使用して精錬した場合の成分推移を Fig.6 に、また比較としてスラグを使用しない場合を Fig.7 示す。O、T-Al はスラグを使用した場合の方が使用しない場合より低減していることが分かる。

このときのスラグの成分を精錬前後で比較すると Table 6 (表の一番上のデータ) に示したようになる。 Al_2O_3 の存在比が増加しており、メタルから除去されスラグに移行したことを表している。しかしながら得られた Al 濃度は最低でも 1 mass% を上回っており、ねらい通りに低減できていない。また表から、メタル中に含まれる Ti のかなりの量が酸化物となってスラグ中に移行したこともわかる。

4.2 Mm および Zr による脱酸

スラグ精錬に引き続いて行った脱酸テストの結果を

Fig.5. Melting procedure for deoxidizing tests

Fig.6. Content change of Al and O with slag refining compared to raw V.

Table 5. Experimental data for slag refining and deoxidizing tests.

Heat No.	Sample	Metal compositions (mass%)										
		T-O	T-Al	S-Al	Ce	La	Nd	Zr	Cr	Ti	Mn	V
1	Slag refining	before slag add.	1.96	1.95	1.92							
		1 min. after slag add.	0.90	1.60	1.58							
		5 min. after slag add.	0.76	1.32	1.32							
		10 min. after slag add.	0.78	1.33	1.33							
		Ingot	0.76	1.41	1.08				14.6	6.55	2.45	74.0
2	Mm de-O 1	before slag add.	1.68	1.80	1.76							
		0.5mass% add.	0.68	1.47	1.46	<.02	<.02					
		1.0mass% add.	0.63	1.51	1.50	<.02	<.02					
		Ingot	0.54	1.50	1.46	<.02	<.02		14.5	4.91	2.36	76.6
3	Mm de-O 2	before slag add.	1.70	2.09	2.05	<.02	<.02	<.02				
		4mass% add.	0.37	2.10	2.02	<.02	<.02	<.02				
		8mass% add.	0.59	2.39	2.33	<.02	<.02	<.02				
		Ingot	0.08	2.48	2.48	0.02	<.02	<.02	15.5	7.49	2.58	71.8
4	Zr de-O 1	before slag add.	1.64	1.89	1.86							
		0.5mass% add.	0.68	1.55	1.55			0.05				
		1.0mass% add.	0.58	1.68	1.68			0.11				
		Ingot	0.57	1.51	1.14			0.10	14.5	4.60	2.35	76.6
5	Zr de-O 2	before slag add.	2.01	1.92	1.82							
		3mass% add.	0.71	2.20	2.18			0.83				
		6mass% add.	2.02	2.44	2.38			1.54				
		Ingot	0.34	2.24	2.24			2.71	13.5	6.34	2.28	73.0

Table 6. Chemical compositions of slags used in slag refining and deoxidizing tests.

Heat No.		Slag compositions (mass%)								
		CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaF ₂	V ₂ O ₅	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	ZrO ₂
1	Slag refining	As mixed	52.0	28.0		20.0				
		After refining	35.5	30.2	21.1	11.4	1.2			
2	Mm de-O 1	As mixed	52.0	28.0		20.0				
		After refining	36.6	26.8	13.5	8.5	4.8	6.4	-	2.0
3	Mm de-O 2	As mixed	52.0	28.0		20.0				
		After refining	9.8	6.0	4.8	14.3	0.4	38.0	16.6	11.1
4	Zr de-O 1	As mixed	52.0	28.0		20.0				
		After refining	32.0	26.2	11.8	11.2	1.1			16.8
5	Zr de-O 2	As mixed	52.0	28.0		20.0				
		After refining	33.0	17.8	9.8	10.8				24.2

Fig.7. Content change of Al and O without slag refining.

Fig.8, Fig.9 に示す。Fig.8 では横軸に脱酸元素の添加量を、Fig.9 では添加後のメタル中の濃度（分析値）を横軸とした。Fig.8 から同じ添加量では Mm の方が若干脱酸力が強く、最も脱酸が進んだもので酸素濃度は 0.08 mass% まで低減していることが分かる。また Fig.9 から、Zr はかなりの量がメタル中に溶解し残留するのにに対し、Mm は溶解後はほとんどメタル中に残存しないことが明らかとなった。

5. 考 察

5.1 Al の挙動

スラグ精錬の目的は 2.2 で述べたように、原料中に含まれる Al₂O₃ をスラグ精錬で分離除去することである。

Fig.8. Relation between [mass% O] and the amount of addition of deoxidizing reagent.

Fig.9. Relation between [mass% O] and the analysed content of deoxidizing reagent.

Fig.10 に今回のスラグ精錬実験での Al の挙動を示す．図にはメタルとして TiCrVMn を溶解した場合と、粗 V のみを溶解した場合を併記してある．両方を比較した場合特記的なことは S-Al の挙動で、粗 V 溶解の時は T-Al が精錬前と比較して下がり、S-Al はほぼ一定なのに対し、TiCrVMn を溶製した場合は S-Al が増加し T-Al と同等になることがわかる．また T-Al の値も V のみの場合ほど低下していない．この現象は Al が一旦全て S-Al になることを表し、それはすなわちメタル中の Al_2O_3 が還元され Al に変化したことに他ならない．

精錬後のスラグに TiO_2 が生成していることから、

Fig.10. Relation between [mass% T-Al] and [mass% S-Al] after melting.

の反応が起こっていることが予想される．

酸化物の標準自由エネルギーの比較では Al_2O_3 の方が安定であるため、(1) の反応は起こりにくいように思えるが、実際に起こったことから考えると、熔融 V 中での Ti の活量が大きいか若しくは Al の活量が小さい事が考えられる．これらのデータがないため推定すると、V-Ti 系はほぼ全率固溶であるため、Ti の活量は Raoult 則からあまりずれていないと予想されるが、V-Al 系は多くの金属間化合物を生成するため Al の活量は非常に低いことが予想される．したがって (1) 式が起こるものと考えられる．これが、S-Al がメタル中に増加しスラグ精錬による Al_2O_3 の除去が進まなかった理由である．

また、脱酸テストでの Al の推移を見ると、多くの場合で精錬後に Al が増加している．これを表したのが Fig.11 である．脱酸元素の添加量が多くなるほど Al は増加していることが分かる．

また、精錬前後での Al の物質収支を取ると Fig.12 のようになり、確かにスラグから減少した分がメタル中に増加した分とよく一致している．

これらのことから、脱酸元素によりスラグ中にあった Al_2O_3 の一部が還元されてメタルに戻ったものと推察される．

5.2 ダブルメルト溶解

以上の考察から、本合金系では (1) 熔融 V 原料中の Al_2O_3

Fig.11. Increase of [mass% T-Al] along with the amount of deoxidizing reagent.

Fig.12. Mass balance of Al between metal and slag.

は、Ti が共存すると還元され、(2) スラグ中の Al_2O_3 は Mm や Zr などの脱酸元素により還元される、ことが分かった。これらのことから脱 Al を促進させるためには、まず Ti を含まない状態でスラグによる脱 Al_2O_3 が必要で、かつ脱酸の際にはスラグ中に Al_2O_3 を含まないことが必要条件であると考えられる。そこで、この推論を証明するため、以下のような溶解工程に分け前述のレビテーション炉で精錬を試みた。

Melt 1; 粗 V のみを溶解しスラグを用いて Al_2O_3 を除去
Melt 2; スラグを除去後、Melt 1 で得た V と他の合金を溶解し脱酸

Fig.13. Al behavior of double-melt process.

Fig.14. Deoxidization by double-melt process (single; single melting process, double; new double melting process).

上記のプロセス(以下、ダブルメルト (double-melt) 溶解と称す)で TiCrVMn を製造した。

Fig.13 にこの方法での Al の挙動を示す。第一段階のスラグ精錬で T-Al が大幅に減少していることがわかる。S-Al の上昇は低く抑えられ、 Al_2O_3 の還元は起こっていないことがわかる。最終的には Al 量は 0.9% まで低減された。Fig.14 に Melt 2 での脱酸結果を示す。Melt 2 では一層の酸素低減をねらい CaO-CaF₂ 系のスラグを用いた。その結果酸素は 0.09% まで低減できた。Fig.4, 5 に示すようなシングルメルトプロセスと比較すると、少ない量の脱酸剤で低酸素化が実現できる。

5.3 酸素の挙動

本研究では Mm および Zr を用いて脱酸を行なった。それぞれの脱酸元素は酸化物となってスラグ側へ排出される。ここでは脱酸元素がどの程度脱酸に寄与したかを以下の方法で算出した。

脱酸元素が実際に酸素と結びついた量を算出するには、脱酸元素添加前のメタル中の酸素濃度を知る必要がある。前述したように今回の実験では酸素は Al_2O_3 として存在する部分が多くあるため、まずメタルに溶存する酸素濃度（以下、S-O）を以下の方法で推定した。

$$[\text{S-O}] = (\text{溶解前の T-O}) - (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 中の O}) \\ = (\text{溶解前の T-O}) - (\text{T-Al}) \times (3/2) \times (M_{\text{O}}/M_{\text{Al}}) \quad (2)$$

ここで、T-Al は T-Al の減少量を、M は原子量を表す。よって実際に脱酸元素による脱酸量 O_M は以下のようになる。

$$O_M = [\text{S-O}] - [O_e] \quad (3)$$

ここで O_e は脱酸後の全酸素濃度を表す。このように算出した脱酸量 O_M と脱酸元素添加量の関係を Fig.15 に示す。図から、添加量の増加とともに脱酸量は増加していることが分かる。なお図中には添加した Mm および Zr が全て酸化物となると仮定して計算した理論脱酸量を線で示した。

Mm は実際には Ce, La, Nd 等の希土類の混合物であるが原子量はいずれの元素も 140 に近いので、Mm を仮想的に一つの元素と考える。図中には Mm の酸化物が Mm_2O_3 の形式となる場合と、 MmO_2 の形式となる場合の両方の計算結果を示してある。図中のプロットと計算結果を比較すると、 MmO_2 の方が近くなっているため 2 価の酸化物になっているものと推察される。また、全体的に見ると実験値から計算した値は理論値の直線より上にある。これは実際には脱酸元素以外の元素でも脱酸が起こっていることを表し、TiCrVMn で Mm 等の脱酸元素の添加量が少ない場合には Ti による脱酸がかなり起こっているものと思われる。

また Fig.15 から今回開発したダブルメルトプロセスの Mm による脱酸量はほぼ理論値と等しくなっていることがわかる。つまりこのプロセスでは実際の製造に際し必要な Mm 添加量を精度良く計算することが可能となる。

5.4 粗 V からの精錬による低 Al、低 O 化の効果

今回最終的なダブルメルト工程により製造した TiCrVMn の水素吸蔵特性（P-C-T 曲線）を Fig.16 に示す。図から有効水素吸蔵量は約 2.0 mass% と読みとれる。高純度 V を原料にして今回と同じレピテーション溶解炉で製造した場合の有効水素吸蔵量は現状のベスト条件で 2.2

Fig.15. Deoxidized amount by Mm or Zr (s; single, d; double, -calc; calculated value of deoxidized amount).

Fig.16. PCT curve for V-7.3 mass%Ti-15 mass%Cr-2.4 mass%Mn-1.0 mass%Al-0.1 mass% O produced by new double-melt process.

mass% であるので、今回得られたサンプルの水素吸蔵量は高純度 V スタート材と同レベルの高い水準を有していることが分かった。

6. 結 言

- (1) 粗 V(Al-V95) 合金中をコールドクルーシブルでのスラグを用いた脱酸精錬を行なうことにより Al と O を低減し、水素吸蔵合金用の V 原料を製造するプロセスを開発した。
- (2) 粗 V 中の Al は酸化物の状態が多く残留しているため、CaO 系のスラグを用いて Al_2O_3 の溶融スラグへの吸収除去を行なった。その場合、溶融メタル中に酸素との親和力の

高いTiやMn, Zrなどが存在すると Al_2O_3 が還元されてAlとしてメタル中に移行するため, スラグ精錬は困難になる. したがって溶融Vのみでスラグ精錬を行なうことが望ましい.

(3) 脱酸はMnが効果が高く, 酸素濃度0.08 mass%まで低減できた. またMnはV合金中にほとんど残留しないため, Mnを含まない水素吸蔵合金の製造には適している.

(4) スラグによる粗V中の Al_2O_3 除去と合金溶解およびMnによる脱酸工程を分ける新たなTiCrVMnの水素吸蔵合金の溶解プロセスを開発し, 水素吸蔵合金として高い特性を得ることに成功した.

(文 献)

- 1) 長瀬石根, 大河内敬雄, 清水孝純: 電気製鋼, **72**(2001), 91.
- 2) 川端, 吉永, 櫻井, 塚原, 神谷, 高橋, 境, 竹下, 栗山, 石: 日本金属学会誌, **64**(2000), 221.
- 3) O. N. Carlson, F. A. Schmidt and W. E. Krupp: J. Met., **3**(1984), 320.
- 4) 出向井登: 電気製鋼, **66**(1995), 76.
- 5) 出向井登: チタン, **47** No. 1(1999), 25.
- 6) M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura and T. Sakai: J. Alloys Comp., **245**(1996), 59.