アーク還元による粗金属ニオブの製造について*

木 村 啓 造** 佐々木 靖 男**

Hirozô Kimura and Yasuo Sasaki : On the Production Process of Crude Niobium by Arc Reduction. Crude niobium metal containing about 99 % Nb was obtained from a mixture of niobium pentoxide and niobium carbide by arc reduction by the following reaction: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{NbC} \rightarrow 7 \text{Nb} + 5 \text{CO}$. Mixtures of niobium pentoxide powder and niobium carbide powder were pressed into briquettes. To proceed with the above reaction at high temperature, they were arc-melted by using a laboratory argon-arc furnace with tungsten electrodes and a water-cooled copper crucible. The effects of melting time, argon pressure and number of times of remelting on the reaction were investigated. The purity of reductants as crude niobium metal, the composition of furnace gas and the weight losses during arc melting were examined. It was observed that a large amount of CO gas was generated from the molten specimen during arc-melting. Increase of niobium content in reductants was remarkable on account of both the reaction and the vapourization of niobium monoxide especially in low pressure melting.

(Received June 11, 1962)

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1961 年 10 月本会秋田大会に発表

I. 緒 言

Nb_2O_5 と NbC との混合物を真空中で加熱して金属 Nb を得る真空還元精製法についてはすでに前報⁽¹⁾で詳述したが、反応は還元過程においても精製過程においてもかなり長時間を必要とし、とくに精製過程においては 10^{-5} mmHg の高真空を必要とした。 Nb_2O_5 と NbC との混合物から Nb をうる化学反応は Klopp ら⁽²⁾ によつて次の 3 段階にわけ考えられ、その各々の過程における CO の分圧と温度との関係を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Equilibrium pressure of CO over niobium oxides plus niobium carbide, estimated from thermodynamic data (after W.D.Klopp et al.⁽²⁾ and their data are extrapolated as dotted lines).

この 3 段階に分けられたいずれの反応式によつても平衡する CO の分圧は Fig. 1 から明らかなように、 3000°C において 10^2 atm 以上となる。

それ故 Nb_2O_5 と NbC との混合物を高温度に加熱して発生する CO の分圧を小さくしてやれば反応を右方向へ進めることができるものと考えた。高温熱源としてアーク熱を用いて Nb_2O_5 と NbC との混合物より粗金属 Nb をつくる実験を行なつた。すなわち Nb_2O_5 と NbC との混合物を非消耗式アルゴンアーク炉によつて加熱溶解し、高温度となつ

たため生成した CO をアルゴン雰囲気中に希釈して溶解試料より除去することによつて試料中に含まれる C と O との除去を行なつて金属 Nb を得た。最近同様な試みが Ti について行なわれている⁽³⁾。またアーク溶解による種々の金属酸化物の還元の可能性についてはすでに熱力学的検討がなされている⁽⁴⁾。

II. 実験方法

1. 試料

この実験に用いた原料は Fansteel 社製の Nb_2O_5 (約 99.5%, -325 メッシュ) および NbC (約 99%, -325 メッシュ) である。原料である Nb_2O_5 と NbC との混合比は (4) 式にしたがう化学量論的重量組成比 ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbC} = 33.6/66.4$) に近い 6 種の試料、すなわち 33/67, 34/66, 35/65, 36/64, 37/63 および 38/62 である。これらの試料の成分を Table 1 に要約したが、試料番号の数字は原料中の Nb_2O_5 の混合量を示している。これらの混合比の粉末試料を充分混合したのち 2 ton/cm^2 の圧力で圧縮成型して大きさ: $30 \text{ mm}\phi \times 8 \text{ mm}$, 重量: 12.5 g のブリケットを作つた。これらのブリケットを 1000°C で 2 hr, 10^{-5} mmHg の真空中で予備処理した後実験に供した。

Table 1 Nominal composition of oxide-carbide mixtures.

Specimen No.	Oxide-carbide ratio		Chemical composition		
	Nb_2O_5 (wt %)	NbC (wt %)	Nb (wt %)	C (wt %)	O (wt %)
33	33	67	82.4	7.66	9.93
34	34	66	82.2	7.56	10.24
35	35	65	82.0	7.44	10.53
36	36	64	81.8	7.33	10.87
37	37	63	81.7	7.21	11.14
38	38	62	81.5	7.08	11.42

2. 装置と加熱溶解操作

高温をうるために用いた装置は非消耗式アルゴンアーク炉である。水冷タングステンおよび水冷銅ルツボをもつアーク炉でその内容積は約 5.5 L である。

50 g のブリケット試料をアーク炉の水冷銅ルツボ上に置きアルゴン雰囲気中で加熱溶解し、冷却後試料の上下を反転して炉中を清浄アルゴンで再び置換して加熱溶解した。最初のブリケットは単なる混合物で電気伝導性が殆んどないなどの理由によつて、最初はタングステン電極とブリケットの間のアークは極めて不安定であるので、銅ルツボとタングステン電極との間のアークによつてブリケットを熔融することが必要であつた。しかし試料が加熱溶解されると電極と試料間のアークも安定し、また再溶解以降ではチタンなどの金属のアーク溶解と同様にとりあつことが

(1) 木村, 佐々木: 本誌, **26** (1962), 695.

(2) W.D.Klopp, C.T.Sims and R.I.Jaffee: *Technology of Columbium*, ed. B.W.Gonser and M.E.Sherwood, Electrochem. Soc., (1958), 106.

(3) 竹内, 手塚, 渡辺, 斎藤: 1961 年 4 月本会東京大会に発表

(4) W.H.Smith: *Arcs in Inert Atmospheres and Vacuum*, ed. W.E.Kuhn, Electrochem. Soc., (1956), 41.

できた。溶解操作の定常状態においては 250 A のアーク電流を通した。

アーク加熱溶解をくり返すことによつて徐々に試料中の Nb % が増大し、C と O とは CO として除去されるため試料の重量は溶解回数とともに減少する。溶解生成物の化学成分、重量減少量などを溶解時間、溶解回数、雰囲気ガスの圧力などの溶解条件を種々変えて測定した。また溶解終了後の炉内ガスの CO や CO₂ の成分分析も行なつた。

III. 実験結果と考察

溶解生成物の外観、色調は純度が低いときは灰白色であるが、純度が向上するとともに白銀色の金属光沢となる。試料の重量を測定して重量減少率を求め、化学分析によつて Nb %, C % を求め、残部を O % とした。炉内ガスの圧力は溶解前のアルゴン圧力で表示したので、溶解中および溶解終了後は熱膨張や発生した CO などのため圧力の上昇が認められた。炉内ガスのガス分析は加熱溶解を終了した後 2 min 経過して採取したものについて行なつた。このほか溶解生成物の X 線分析および顕微鏡組織検査を行なつた。

1. 加熱溶解時間の影響

反応の進行度は試料の加熱温度と、その温度に保持する時間すなわち溶解時間によつて左右されるのでアーク加熱

Fig.2 Effect of melting time on the chemical composition of reductants, the compositions of furnace gas and the weight loss of reductants. Specimen No.35, 1 atm.

の時間を 0.5 min から 3 min まで種々変化させて生成物の化学分析値、重量減少率およびガス分析値を求めた。

No. 35 の試料について 1 atm のアルゴン雰囲気において実験を行ない、その 3~5 回の測定結果の算術平均値を Fig. 2 に要約した。試料成分やアルゴン圧力を変化させても大凡 Fig. 2 と同様な傾向であつた。すなわち約 2 min 間のアーク加熱溶解をすればこの実験の条件 (50 g 溶解) ではほぼ定常状態に入り、これ以上の加熱溶解は反応の進行の観点からは効果がなかつた。それ故 1 回のアーク加熱溶解時間としては 2 min 間と定め、以後の実験においては繰返し回数を 1 回から 6 回まで変化させて、主としてそれともなう試料の成分などを検討した。Fig. 2 においては 2 分間の溶解によつて得た試料の Nb 純度は約 2 % 向上し、C と O とは共に低下しているがその減少度は O の方が大きい。重量の減少量は反応のため発生するガス量から求められる値よりもはるかに大きい。この主な原因は機械的損失と蒸発によるものと考えられる。すなわちアーク加熱の際の熱歪による試料の機械的な散乱片による損失で、アーク炉の機構上回収不能なものや、NbO などの低級酸化物の蒸気圧が高いためこれらの蒸発によるものと考えられる。アーク炉の冷却部には黒い羽毛状の NbO などの蒸着物をみとめた。発生したガスは主に CO で Fig. 2 に示したようにごく少量の CO₂ を含んでいた。

2. 加熱溶解回数の影響

炉内ガスを新しいアルゴンに置換して再び加熱溶解して

Fig.3 Effect of melting cycle on the chemical composition of reductants, the composition of furnace gas and the weight loss of reductants. Specimen No.34, 1 atm.

発生する CO などをアルゴン中に希釈除去して還元効果を高める実験をした。溶解回数を 1 回から 6 回の範囲にわたつて変化させて生成物の化学分析値、重量減少率およびガ

ス分析値を Fig. 3 に要約した。Fig. 3 における重量減少率は最初の 50 g のブリケット試料からの減少を積算して求めたものではなく、毎回ごとの溶解前後の重量減少量を百分率で示したものである。たとえば 3 回目のアーク還元によって生成した生成物の重量減少率は、2 回目のアーク還元した試料からの重量減少比に対応する。またガス分析値も同様で 3 回目のアーク還元によるガス成分は 1 回から 3 回に至るまでの還元過程に発生したガス量の和に対応するものではなく、2 回のアーク還元によって生じた生成物を再び消淨アルゴン中でアーク加熱溶解したとき、その炉内ガスに含まれてきた CO および CO₂ の量を示している。Fig. 3 は No. 34 の試料について 1 atm のアルゴン中で 2 min 間の加熱溶解を繰返したもので大凡の傾向は他の試料の場合にも変らなかった。Fig. 3 から明らかなように加熱溶解を繰返す程 Nb 含有量は向上する。一方 O と C とは繰返し回数とともに減少する。初回の溶解においては NbO の蒸発は著しく 2 回目以降の溶解においてはあまり認められなかった。発生するガスは殆んど CO であつて溶解回数が多くなるにしたがつて CO% は急激に低下している。

3. 炉内ガス圧力の影響

加熱溶融体から CO などのガス成分を除去する場合外圧を低下させることによって生成物の純度の向上の効果が促進されるものと考えられるので、アルゴン圧を低下させて同様な実験を行ない生成物の化学成分、重量減少率の変化を Fig. 4 に要約した。この図は No. 34 の試料で圧力は

Fig. 5 に示した。6 種の試料についてアルゴン圧力が 1 atm と 0.5 atm の場合について示したが、No. 35 の試料

Fig. 4 Effect of pressure on the chemical composition and the weight loss of reductants. Specimen No. 34.

Fig. 5 Effect of oxide-carbide mixture ratio on the niobium content in reductants.

1, 0.8 および 0.5 atm である。圧力の低下にともなつて純度の向上および重量減少率の増大は著しい。また低圧溶解の場合アーク炉の冷却部には黒い羽毛状の NbO などの著しい蒸着を認め、一方初回の加熱溶解による生成物中の O の減少は減圧溶解のときは特に C のそれに比べて著しかった。故に減圧溶解は CO などのガス成分の除去のみならず NbO の急激な蒸発を誘発し歩留の低下をきたすことになる。

4. 原料混合比の影響

Table 1 に示した種々の混合比をもつた試料をアーク還元したときの還元生成物の Nb 純度と溶解回数との関係を

において最高の Nb 含有量を示している。

5. アーク還元操作法の決定

アーク還元によって出来るだけ生成物の Nb 含有量高め、一方 NbO などの蒸発による歩留の低下を少なくするため前述の諸項目を検討しこの研究での実験条件で最上の結果をうる操作条件を考察した。この研究での実験条件は前述したようにアルゴンを流すことなく 1 回の溶解時間は 2 min としアーク電流は 250 A である。試料は 50 g で前述の 3 因子すなわち原料混合比、炉内ガス圧および溶解回数を組合せて最上の操作条件を求めた。まず原料混合比については Fig. 5 から明らかなように No. 35 の試料すなわ

ち $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbC}$ が 35/65 のものが最も好結果であつた。次に炉内ガス圧力は Fig. 4 から明らかなように減圧であれ

多い程生成物中の Nb 含有量を上昇させることが出来るので、減圧溶解を多数回繰返す。

以上述べた方法を No. 35 の試料について実験を行なつた場合の結果の一例を Fig. 6 に要約した。最初は 1 atm で第 2~6 溶解は 0.5 atm で合計 6 回のアーク還元溶解によつて 99.7% の Nb を得ることが出来た。初回の溶解では Nb の含有量はあまり急激には上昇していないが、2 回目には 10% 以上もの急激な純度の上昇が認められた。

Fig. 6 Chemical composition of reductants made by the arc reduction process. Specimen No. 35.

ばある程生成物の Nb 含有量は上昇するが NbO などの蒸発による損失が多い。NbO などの蒸発は III-3. で述べたように第 1 回目の加熱溶解のとき特に著しいので、これをさけるため初回の溶解は 1 atm のアルゴン中で行なうことが必要である。次に生成物の Nb 含有量を高めるため減圧溶解が効果的である。III-2. から明らかなように、溶解回数は

IV. 総 括

アーク熱を利用して Nb_2O_5 を NbC で還元する反応を進行させて金属ニオブを得ることが出来た。生成物の一つである CO をアルゴン雰囲気中に希釈除去し、溶解を繰返すことによつて溶解生成物の Nb 含有量を増大させた。溶解時間、溶解回数や雰囲気ガスの圧力を変化させて検討した結果、最初は 1 atm で溶解したのち数回の減圧溶解を行なうのが最も好結果が得られ、これによつて 99% 以上の Nb を容易に得ることが出来た。この方法はアークの高熱を利用したのであるが、試料からのガス放出や NbO などの蒸発のためアークの安定性を保つことおよび連続操業などに今後の問題点があると考えられる。