

氏名	アロク アワステイ Alok Awasthi
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第 18 号
学位授与の日付	平成 13 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Silicothermic Processes for Extraction and Refining of Niobium and Tantalum (シリコンを用いたニオブおよびタンタルの抽出精錬プロセス)
論文調査委員	(主査) 教授 石井隆次 教授 伊藤靖彦 教授 西山 孝

### 論文内容の要旨

本論文は、シリコンを用いたニオブおよびタンタルの抽出精錬プロセスを開発するための基礎的な研究成果をまとめたもので、概要、7章および補遺より成っている。

概要では、本研究の背景、目的および得られた結果を簡潔に要約してある。

第1章は序論であり、ニオブおよびタンタルの酸化物を出発原料とする製錬および精製プロセスにおける還元剤および脱酸剤としての炭素、アルミニウムおよびシリコンについて特徴および問題点を概括したうえで、本研究の位置づけを明らかにし、さらに本論文の構成について概説している。

第2章では、ニオブおよびタンタルの物理的、化学的性質および用途を述べ、現在の製錬および精製方法の問題点を指摘し、本研究で提唱するシリコンを用いたニオブおよびタンタルの製錬および精製プロセスの特徴を詳述している。

第3章では、熱力学的数値を用いた計算により、還元および精製反応の進行の可能性を理論的に検討している。反応生成物は $\text{SiO}_2$ ではなく、揮発性低位酸化物 $\text{SiO}$ であることを示し、この $\text{SiO}$ の蒸発除去によって反応生成物の分離に問題がないことを述べている。還元反応については、状態図を参考にしてニオブおよびタンタルとシリコン、酸素の相平衡関係を求め、ポテンシャル図を描いて還元条件を明らかにした。シリコンによる酸素除去の条件については、酸素は主成分ニオブおよびタンタルの揮発性低位酸化物としても揮発蒸発するので、酸素除去には効果があるものの、有用金属の蒸発損失となるため、 $\text{SiO}$ のみの蒸発による酸素除去の条件を実験的に把握することが重要であると述べている。さらに、シリコンの脱酸剤としての有用性を炭素およびアルミニウムと比較している。炭素は酸素除去に有効であるが、炭素自身は除去が不可能であるので、組成制御の困難さを指摘している。アルミニウムは金属自体の蒸気圧が大きく有用な脱酸剤ではないことを述べている。

補遺には、本論文で使用した記号および単位の一覧表、本論文で使用した熱力学的数値の一覧表ならびに計算によって得られた熱力学的数値の一覧表がまとめられている。

第4章では、本研究における実験装置および実験条件について述べている。まず、本研究で使用した試料について述べ、ついで実験装置である黒鉛抵抗炉、電子照射加熱炉および熱天秤の仕様と構成について記述している。さらに各種の分析法について記述し、その精度について検討を加えている。

第5章では、ニオブおよびタンタルの酸化物を出発原料として金属相を得るまでの製錬プロセスについての研究結果をまとめている。還元のプロセスで金属および酸化物相の液相が関与すると、適切な保持容器が存在しないため副反応を避けることができず、固体状態で反応を進行させることが必要であるとの結論を得て、還元条件を検討している。熱天秤およびX線回折を用いて、還元がほぼ平衡相にしたがって出現していることを示し、シリコンの融点の影響を検討している。さらに還元剤としてのシリコンおよび炭素の影響を同一の条件にて熱天秤で比較を行った結果、シリコンを使用した反応は反応開始温度が低温であり、反応終了時の還元率が高いことが判明した。

第6章では、ニオブおよびタンタルの精製プロセスについての研究結果をまとめている。初期酸素濃度、添加したシリコ

ンと酸素のモル比，昇温速度，保持温度および時間ならびに試料の気孔率の相違の諸条件を変化させ，シリコンによる脱酸反応の機構を解明し，さらに主成分金属の揮発性低位酸化物の蒸発反応との関連を明らかにしている。

第7章では，本研究で得られた研究成果を総括している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は，シリコンを用いたニオブおよびタンタルの抽出精錬プロセスを開発するための基礎研究の成果をまとめたものであり，得られた主な結果は以下の通りである。

1. 熱力学的計算の結果， $\text{Nb}_2\text{O}_5$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を出発原料として，シリコンを用いて真空中で還元反応が進行することが分かった。酸素は揮発性酸化物， $\text{SiO}$  として除去される。精錬プロセスである脱酸反応も  $\text{SiO}$  の蒸発により進行し，高純度金属を得ることが可能である。また炭素，アルミニウムを使用したプロセスと比較し，その有利性を見出した。

2. 酸化物の還元反応について熱天秤および X 線回折の結果から，反応は  $1150^\circ\text{C}$  に開始し，平衡相である中間相を経由して金属相を生成することが分かった。 $1600^\circ\text{C}$  まで昇温して得られた金属相は多孔質であり，残留するシリコンと酸素の比は 1 であった。このことから還元反応は  $\text{SiO}$  のみの蒸発により進行することが確認された。還元反応が終了した後，そのまま昇温することにより，脱酸反応に移行することが可能であり，一つの工程でプロセスが完了できることが明らかとなった。また還元反応は固相で進行させることが必要であり，液体が関与すると容器との反応を抑止することが不可能なことが分かった。

3. シリコンによる脱酸反応の機構を解明した。多孔質であることが脱酸反応の速度の向上に寄与していることを明らかにした。 $1750^\circ\text{C}$  近傍以下の温度で脱酸反応を進行させることにより， $\text{SiO}$  のみが蒸発し，効率的に金属を高純度化できることを見出した。それ以上の温度では主成分金属の揮発性低位酸化物 ( $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{TaO}$ ,  $\text{TaO}_2$ ) の蒸発反応も同時に進行し，酸素濃度の低下には効果があるものの，主成分金属の蒸発損失が生じるため好ましくはないことを明らかにした。

以上，要するに本論文は，ニオブおよびタンタルの酸化物から高純度金属を得る製錬，精製プロセスに対してシリコンを使用する新しい試みについて研究を行ったものであり，得られた成果は学術上，實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また，平成13年5月17日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果，合格と認めた。