



Institute of Industrial Science,
The University of Tokyo

希土類元素を利用したチタンスクラップの アップグレードリサイクル技術の開発

大内 隆成

東京大学生産技術研究所

グループメンバー: 岡部 徹 (東京大学生産技術研究所)

3R先進事例発表会

令和3年度リサイクル技術開発本多賞(第26回)受賞者発表

日時: 2021年10月15日(金) 13:50-14:00

場所: Zoomを用いるオンライン

チタン (Ti) の基本情報



<https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>

- ・豊富な地殻含有量（第9位）
- ・Ti合金は最高の比強度
- ・高い腐食耐性
- ・高生産コスト

高付加価値材料として特殊用途に利用

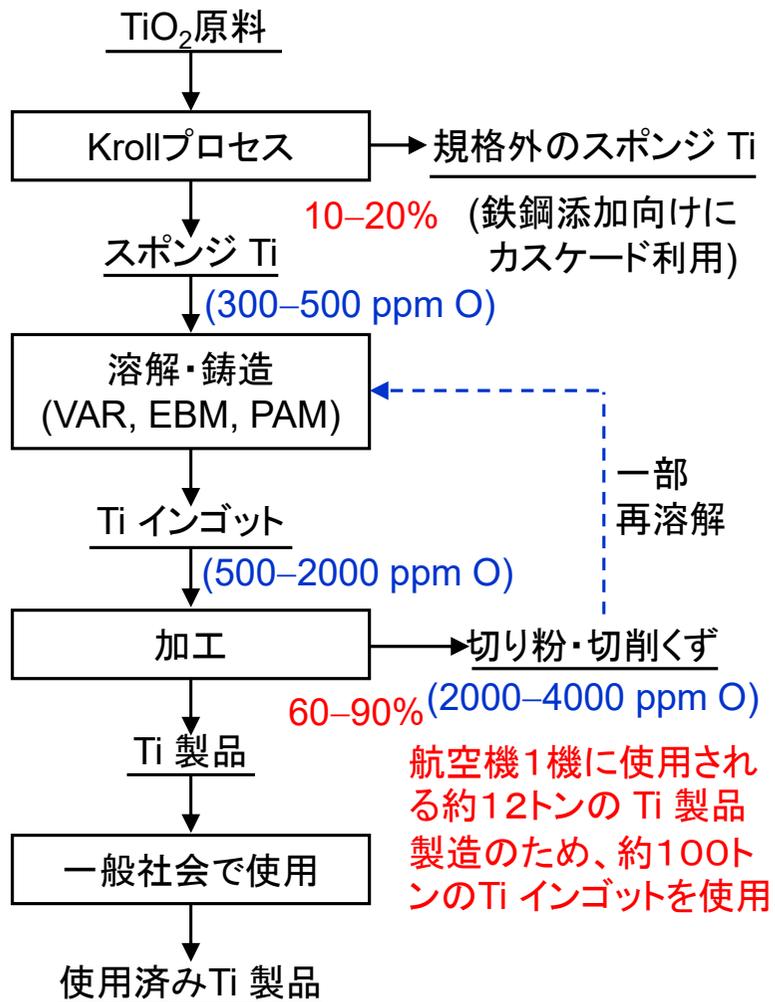
（医療器具、文化財、化学プラント、潜水艦 など）



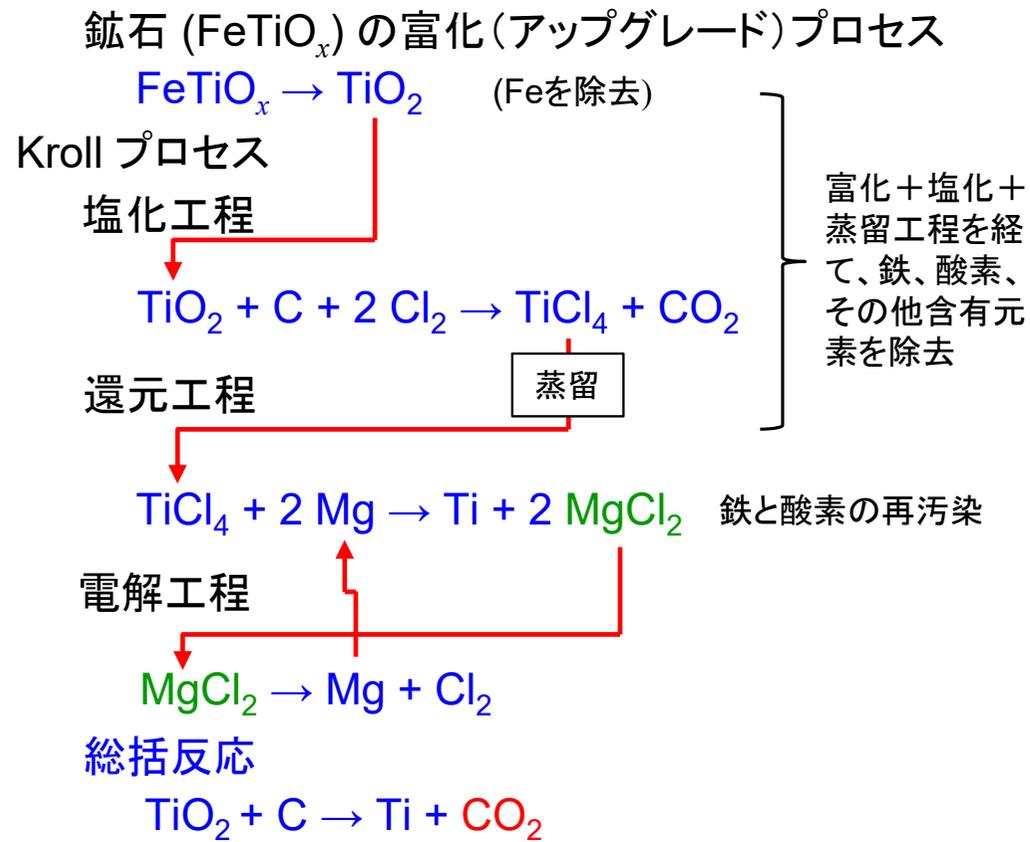
- Tiの需要の大半は航空宇宙産業
- 現在、航空機材料中のTi合金の使用割合は増大している ⇒ 最新鋭機は>14%

2050年には、航空機用途のTiの世界需要は3～4倍に伸びると予想されており、この分野のTiの需要予測では、40～50万トン(数千億円規模:1000円/kg換算)になると予測されている。

Ti 製品製造のプロセスフロー



多量の CO₂ 発生



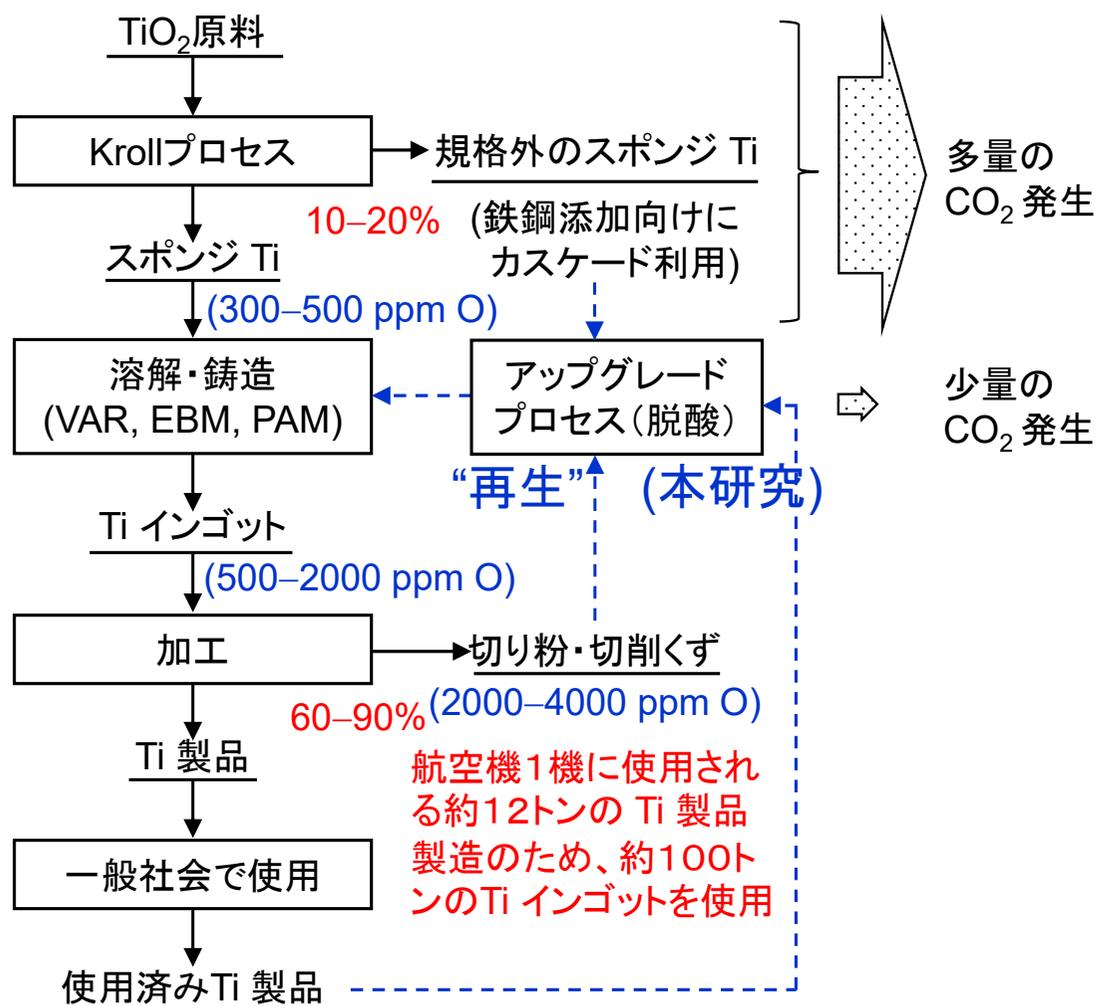
- 鉍石 (TiFeO_x) から金属Tiを製造する工程は、**高消費エネルギー・高CO₂排出量**の、極めて特殊な多段プロセスである。**長時間を要し高コスト (100 万円/トン) (cf. Al: 20 万円/トン)**
- Ti 製品を製造する加工工程は、**酸素に汚染されたスクラップが多量に発生する**非効率的なプロセスとなっている。

[1] 岡部徹, 竹田修, 大内隆成: 金属, vol. 90, no. 3, (2020), pp. 166–172.

[2] O. Takeda and T. H. Okabe: JOM, vol. 71 (6), 2019, pp. 1981–1990.

[応募報文1] 大内隆成, 岡部徹: チタン, vol.68, no.4 (2020) pp. 288–294.

Ti 製品製造のプロセスフロー



Ti のバージン材(スポンジTi)は高純度・高価格
 →酸素濃度 300~500ppmO
 ~1000円/kgTi

Ti のスクラップは低純度・低価格
 →酸素濃度 2000~4000ppmO
 150~円/kgTi

現時点では、酸素濃度が高い Ti スクラップ から 直接酸素を除去する工業プロセスは存在しない。

- 将来、Ti の生産が増えるとカスケードリサイクルに限界が生じる。
- 鉍石からの Ti 合金生産には莫大なエネルギーを要し、多量の CO₂ を排出。

Ti 合金スクラップ中の主たる不純物である酸素を除去する新しいタイプのアップグレードリサイクル法により、リサイクル Ti がスポンジ Ti を置き換えるようになると

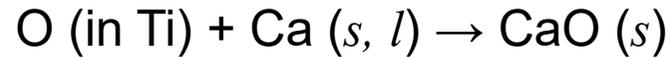
- Ti 製品の価格低減 (=ステンレス鋼製品レベル)
- 省エネ・CO₂排出量削減

[1] 岡部徹, 竹田修, 大内隆成: 金属, vol. 90, no. 3, (2020), pp. 166-172.

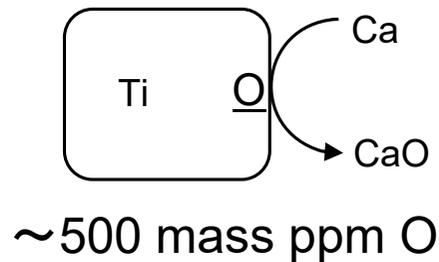
[2] O. Takeda and T. H. Okabe: JOM, vol. 71 (6), 2019, pp. 1981-1990.

[応募報文1] 大内隆成, 岡部徹: チタン, vol.68, no.4 (2020) pp. 288-294.

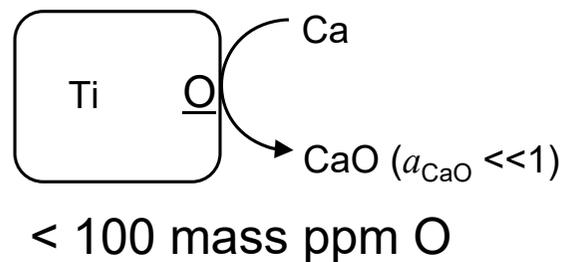
Ti から酸素を直接除去する方法 (脱酸)



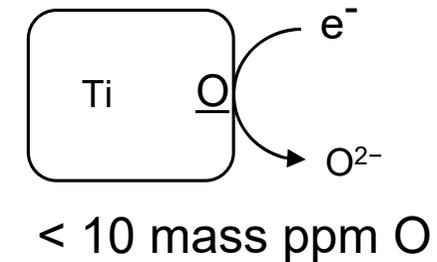
(a) Ca/CaO平衡



(b) Ca/CaO平衡 (CaCl₂中)



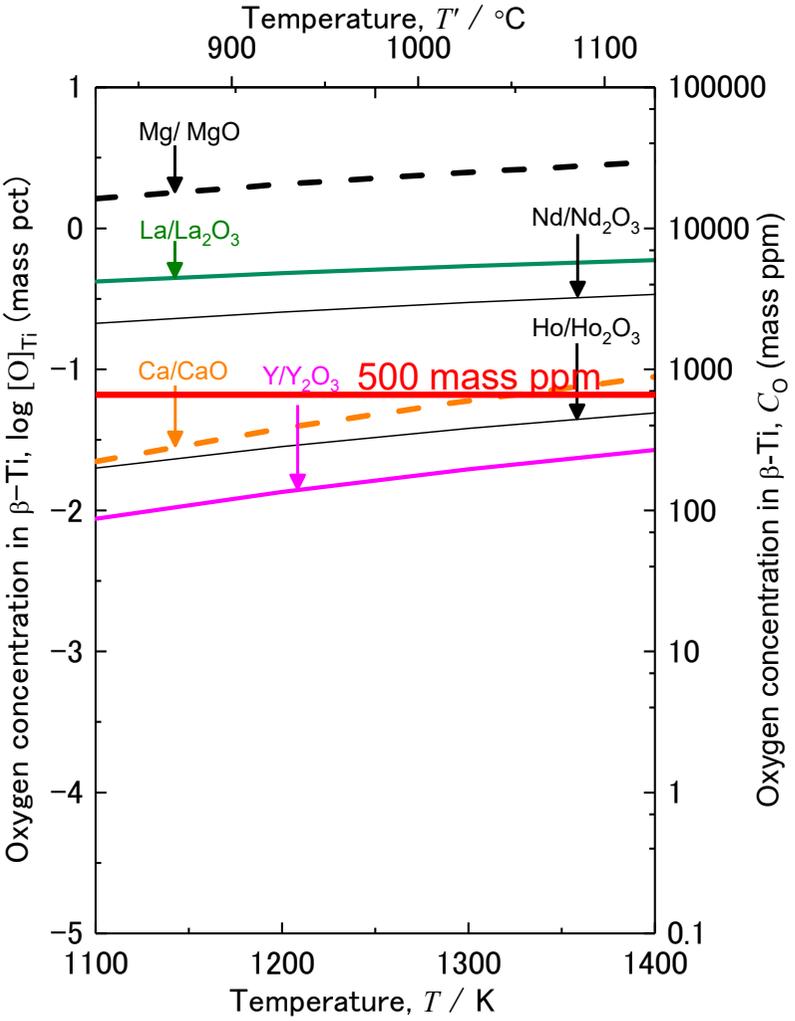
(c) 電気化学的手法
(CaCl₂中)



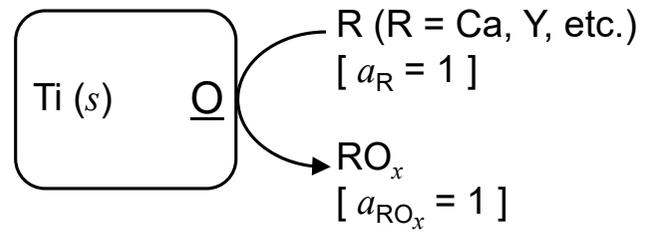
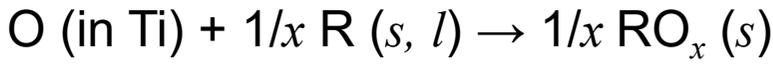
スポンジ Ti と同程度 (500 mass ppm O) かそれ以下の酸素濃度まで脱酸可能

- CaCl₂は水分を吸収しやすいため、反応系外からの水分汚染を防ぐ雰囲気制御などプロセス管理が難しい。
- CaCl₂が水分を吸収すると、電解反応の反応効率が著しく低下する。
- 脱酸生成物であるCaOや溶媒であるCaCl₂を Ti スクラップ表面から除去する洗浄工程の歩留まりが悪い。
- CaOからのCaの再生プロセスが非効率である。
- 現在でも、Ti の脱酸について研究を行っているグループは世界中にいくつかあるが、いずれも、スポンジ Ti レベルの低酸素濃度の Ti を得るには、Ca を脱酸剤とした手法から脱却しておらず、上記に挙げた課題に解を与えるものではない。

希土類金属を用いる脱酸



R/RO_x 平衡

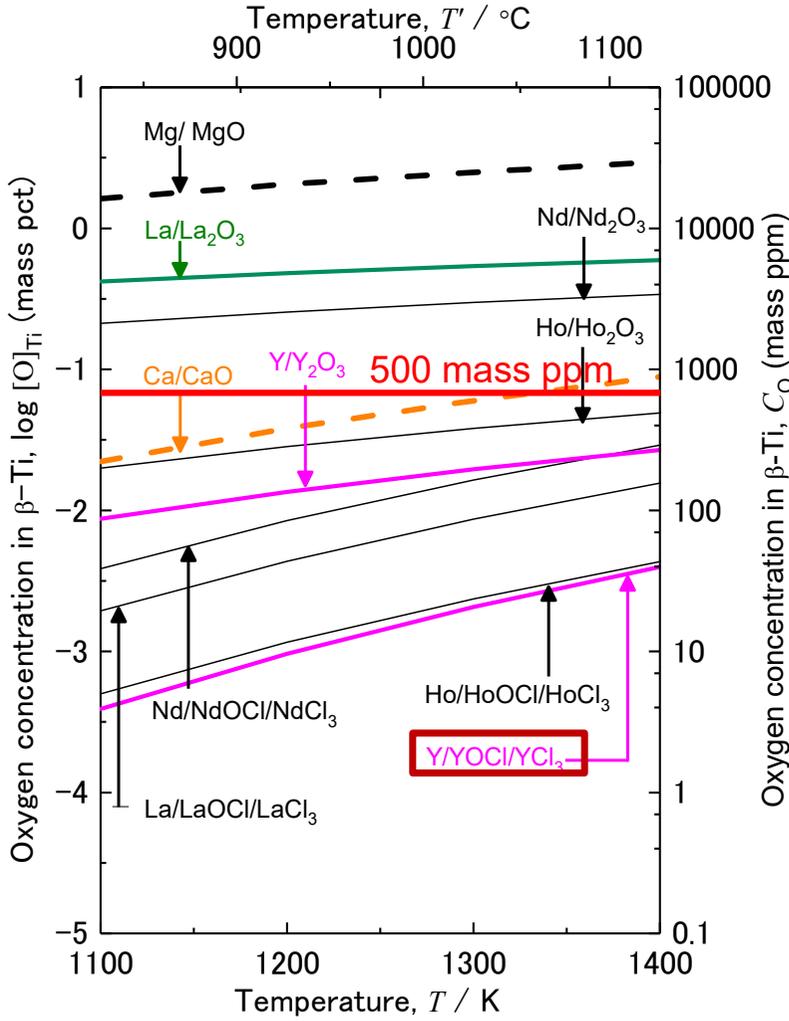


熱力学計算から、イットリウム(Y)など一部の希土類金属は、500 mass ppm O 以下の酸素濃度まで Ti を脱酸できる可能性を見出した。

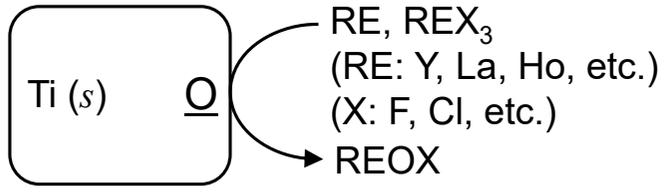
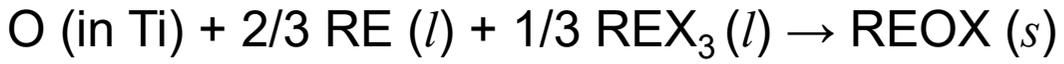
⇒ 実験的に 500 mass ppm O 以下まで低減可能であることを実証した。[応募報文2]

[4] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substance, 3rd Edition (Weinheim, Germany: Wiley-VCH, (1995).
 [5] Y. B. Patrikeev, G. I. Novikov and V. V. Badovskii, Russian Journal of Physical Chemistry, vol. 47, no. 2 (1973) p. 284.
 [6] T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono, Mater. Trans., JIM, vol. 32, no. 5 (1991) pp. 485–488.
 [7] T. H. Okabe, C. Zheng, and Y. Taninouchi: Metall. Mater. Trans. B, vol. 49 (2018) pp. 1056–1066.
 [応募報文2] A. Iizuka, T. Ouchi, T. H. Okabe: Metall. Mater. Trans. B, vol. 51 (2020) pp. 433–442.

希土類金属を用いる脱酸



RE/REOX/REX₃ 平衡

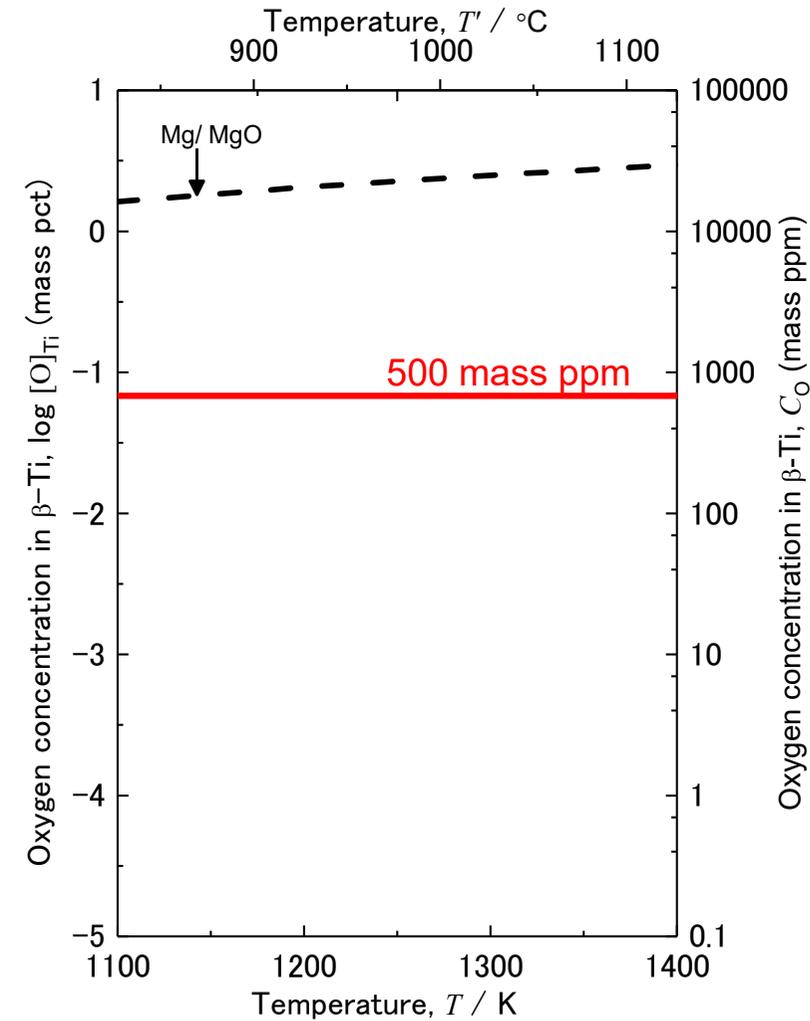


熱力学計算から、希土類のオキシハライド (REOX) の生成反応により、高い脱酸能が得られる可能性を見出した。

⇒ 実験的に 100 mass ppm O 以下まで低減可能であることを実証した。[応募報文2]

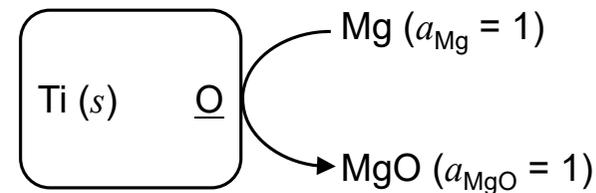
[4] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substance, 3rd Edition (Weinheim, Germany: Wiley-VCH, (1995).
 [5] Y. B. Patrikeev, G. I. Novikov and V. V. Badovskii, Russian Journal of Physical Chemistry, vol. 47, no. 2 (1973) p. 284.
 [6] T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono, Mater. Trans., JIM, vol. 32, no. 5 (1991) pp. 485–488.
 [7] T. H. Okabe, C. Zheng, and Y. Taninouchi: Metall. Mater. Trans. B, vol. 49 (2018) pp. 1056–1066.
 [応募報文2] A. Iizuka, T. Ouchi, T. H. Okabe: Metall. Mater. Trans. B, vol. 51 (2020) pp. 433–442.

Mg を用いる脱酸



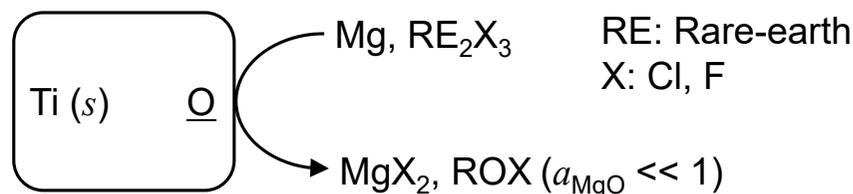
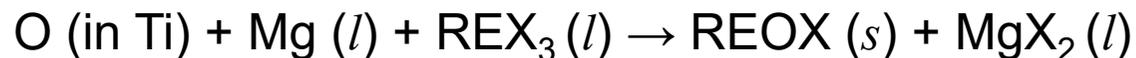
Mgを脱酸剤とした脱酸反応では10000 mass ppm O (1 mass% O)以下まで Ti 中の酸素濃度を低減できない。

- Mgを脱酸剤、 MgCl_2 をフラックスとして用いることができると、既存のクロールプロセスで用いられるMgや MgCl_2 の分離・再生プロセスを利用可能となる。



Mgと希土類を組み合わせた新しい脱酸プロセス

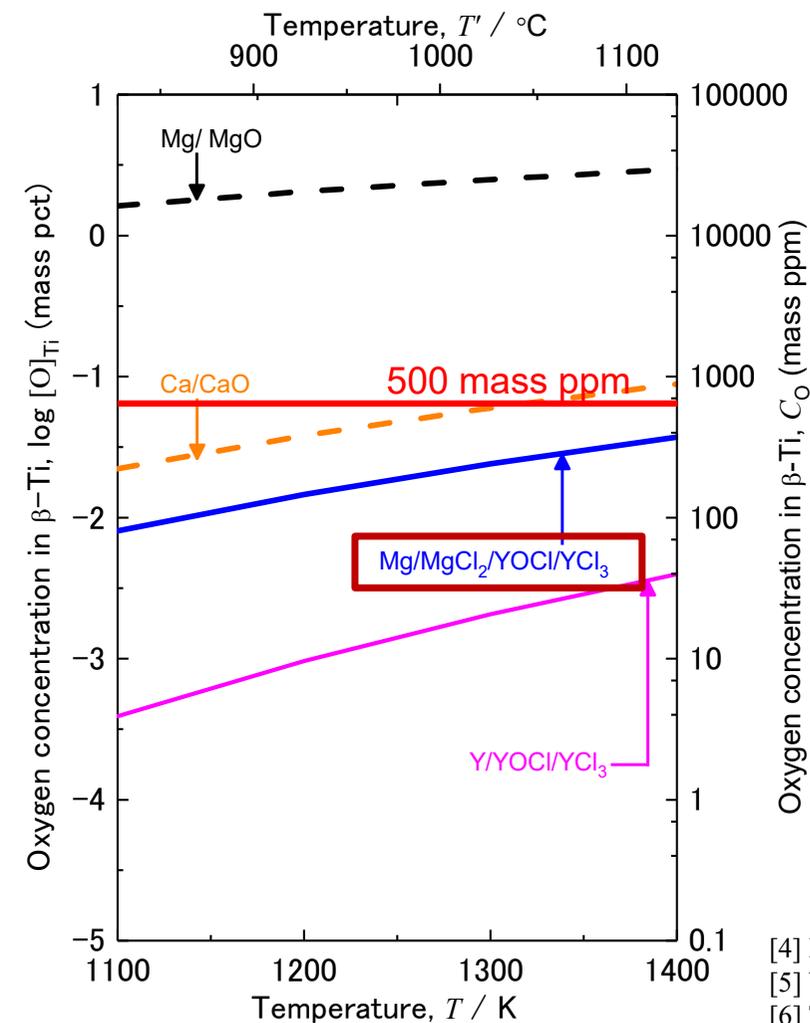
Mg/MgCl₂/REOX/REX₃ 平衡



Mgを脱酸剤として、MgX₂-REX₃ 溶融塩中で脱酸すると、オキシハライド(REOX)が生成し、Mgを用いる利点と希土類元素の高い脱酸能を兼備する新プロセスとなりうることを見出した。

⇒ 500 mass ppm 付近まで低減可能であることを実証した。[応募報文3]

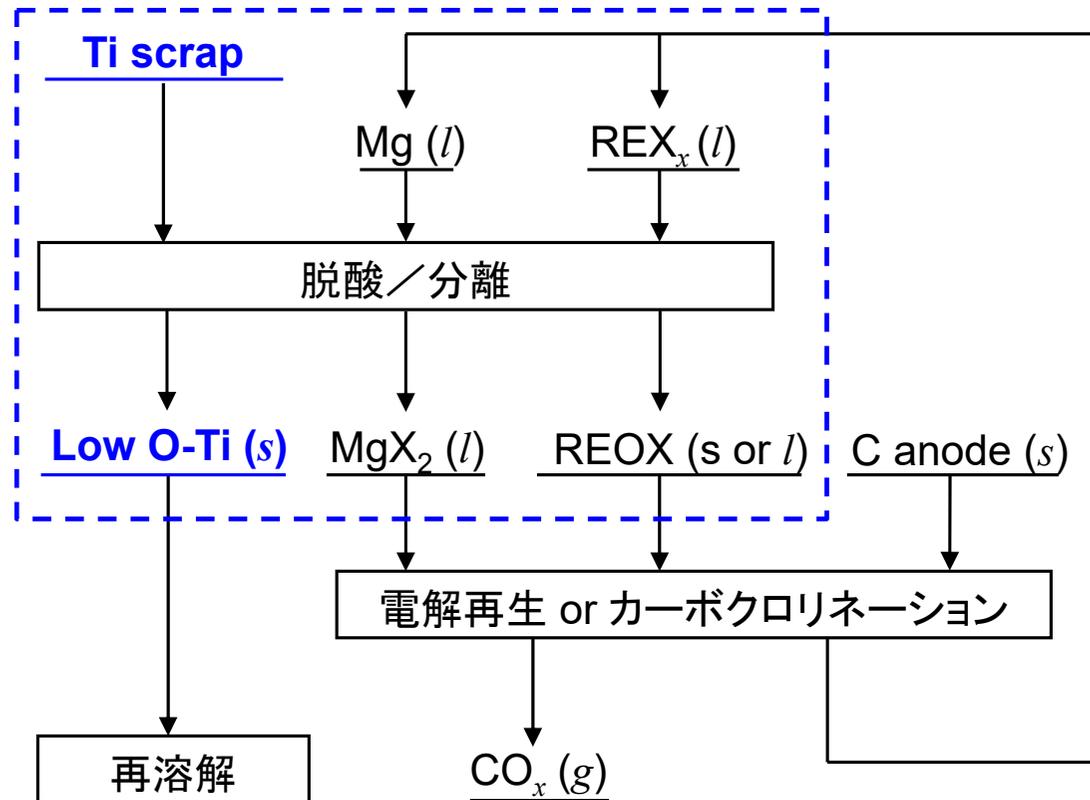
⇒ 電気化学反応を導入すると、100 mass ppm 以下まで低減可能であることを実証した。[応募報文3]



- [4] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substance, 3rd Edition (Weinheim, Germany: Wiley-VCH, (1995).
 [5] Y. B. Patrikeev, G. I. Novikov and V. V. Badovskii, Russian Journal of Physical Chemistry, vol. 47, no. 2 (1973) p. 284.
 [6] T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono, Mater. Trans., JIM, vol. 32, no. 5 (1991) pp. 485–488.
 [7] T. H. Okabe, C. Zheng, and Y. Taninouchi: Metall. Mater. Trans. B, vol. 49 (2018) pp. 1056–1066.
 [応募報文3] C. Zheng, T. Ouchi, A. Iizuka, Y. Taninouchi, T. H. Okabe: *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 50 (2018) pp. 622–631. 9

Ti スクラップのアップグレードプロセス

本研究



MgX₂とREOXの再生プロセスが加われば
REを消費しない Ti スクラップアップグレードプロセス

アップグレードリサイクルの波及効果

日本は、現在、高純度のスポンジ Ti の製造に関しては、生産大国であり、世界の20～30%の生産シェアを有している。一方、航空機産業が小さいため、スクラップの処理に関しては小国であり、多くのチタンスクラップを海外(主として米国)に輸出している。

仮に、Ti スクラップの新たなアップグレード技術が開発できれば、スポンジ Ti を製造するだけでなく、海外から(安価な)Ti スクラップを輸入して、これを高純度化(脱酸)して、スポンジ Ti と同様に、高付加価値製品として輸出することが可能となる。このように、Ti 中の酸素の直接除去技術は Game Changing Technologyであり、Ti スクラップのマテリアルフローにおける日本の産業の立ち位置を大きく変える可能性がある。

今後、航空機産業、ロボット産業、海洋関連産業が発展すると、Ti 合金の需要は大幅に増大する。さらに、スクラップのアップグレード・リサイクル技術の開発により Ti の低価格化が進めば、資源量の多いTi の産業規模は現在の10倍以上になる可能性も秘めている。



世界中から日本に Ti スクラップがあつまり、高付加価値材料として生まれ変わる。

謝辞

本日はご紹介した研究を推進するにあたり、東北大学 大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻 竹田 修 准教授, 九州大学 工学研究院 材料工学部門 谷ノ内 勇樹 准教授に貴重なアドバイスをいただいたのでここに感謝申し上げます。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費助成金基盤研究(S) (No. 26220910、No. 19H05623) ならびに、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業、NEDO先導研究プログラム／未踏チャレンジ2050の支援を受けて実施されました。

一般財団法人産業環境管理協会 資源・リサイクル促進センター 審査委員会の皆様および事務局の皆様に、深く御礼申し上げます。

受賞報文

1. '希土類塩化物と塩化マグネシウムの混合熔融塩を用いるチタンのアップグレードリサイクル新技術', 'New Upgrade Recycling Technology for Titanium Using Mixtures of Rare Earth Chloride and Magnesium Chloride', 大内隆成, 岡部 徹: チタン, vol.68, no.4 (2020) pp. 288–294.
2. 'Ultimate Deoxidation Method of Titanium Utilizing Y/YOCl/YCl₃ Equilibrium', A. Iizuka, T. Ouchi†, T. H. Okabe: Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 51 (2020) pp. 433–442. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01742-6>
3. 'Deoxidation of Titanium Using Mg as Deoxidant in MgCl₂-YCl₃ Flux', C. Zheng, T. Ouchi†, A. Iizuka, Y. Taninouchi, T. H. Okabe: Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 50, no. 2 (2019) pp. 622–631. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1494-2>

関連成果

†corresponding author

1. 'Deoxidation of Ti using Ho in HoCl_3 flux and determination of thermodynamic data of HoOCl ', L. Kong, T. Ouchi†, T. H. Okabe: Journal of Alloys and Compounds, vol. 863 (2021) 156047. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156047>
2. 'Magnesiothermic Reduction of TiO_2 Assisted by rare earth element', T. Tanaka, T. Ouchi†, T. H. Okabe: Journal of Sustainable Metallurgy, vol. 6 (2020) pp. 667–679. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00296-1>
3. 'Yttriothermic Reduction of TiO_2 ', T. Tanaka, T. Ouchi†, T. H. Okabe: Materials Transactions, vol. 61, no. 10 (2020) pp. 1967–1973. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020123>
4. 'Lanthanothermic Reduction of TiO_2 ', T. Tanaka, T. Ouchi†, T. H. Okabe: Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 51 (2020) pp. 1485–1494. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01860-6>
5. 'Development of a New Titanium Powder Sintering Process with Deoxidation Reaction Using Yttrium Metal', A. Iizuka, T. Ouchi†, T. H. Okabe: Materials Transactions, vol. 61, no. 4 (2020) pp. 758–765. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2019340>
7. 'Electrochemical Deoxidation of Titanium Scrap in MgCl_2 - HoCl_3 System', L. Kong, T. Ouchi†, C. Zheng, T. H. Okabe: Journal of The Electrochemical Society, vol. 166, no. 13 (2019) E429–E437. <https://doi.org/10.1149/2.1011913jes>
8. 'Direct Deoxidation of Ti by Mg in MgCl_2 - HoCl_3 Flux', L. Kong, T. Ouchi†, T. H. Okabe: Materials Transactions, vol. 60, no. 9 (2019) 2059–2068. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2019135>
9. 'Electrochemical Deoxidation of Titanium in Molten MgCl_2 - YCl_3 ', C. Zheng, T. Ouchi†, L. Kong, Y. Taninouchi, T. H. Okabe: Metallurgical and Materials Transactions B vol. 50 no. 4 (2019) pp. 1652–1661. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01602-3>

関連成果

- 11 'Development of Method for Direct Deoxidation of Titanium Using Mixtures of Magnesium Chloride and Rare-earth Chlorides', T. Ouchi†, C. Zheng, L. Kong, and T. H. Okabe: Proceedings of The 14th World Conference on Titanium (Ti-2019), [La Cité Nantes Congress Centre Nantes, France, June 10-14, 2019] MATEC Web of Conferences vol. 321 (2020) 07002. Published online: 12 October 2020 <https://doi.org/10.1051/matecconf/202032107002>
- 12 'Electrochemical Deoxidation of Titanium in Molten $MgCl_2$ - $HoCl_3$ ', L. Kong, T. Ouchi†, and T. H. Okabe: Proceedings of The 14th World Conference on Titanium (Ti-2019), [La Cité Nantes Congress Centre Nantes, France, June 10-14, 2019] MATEC Web of Conferences vol. 321 (2020) 07006. Published online: 12 October 2020 <https://doi.org/10.1051/matecconf/202032107006>
- 14 'チタンの究極の脱酸手法～希土類オキシハライドを利用する新技術～', 'Ultimate Deoxidation Method of Titanium～New Technology Using Rare Earth Oxyhalides～', 飯塚 昭博, 大内 隆成, 岡部 徹: チタン, vol. 68, no. 3 (2020) pp. 220–225.
- 15 'チタンのアップグレードリサイクル', 岡部 徹, 竹田 修, 大内 隆成: 金属, vol. 90, no. 3 (2020) pp. 166–172.
- 16 'Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling', Osamu Takeda, Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe: Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 51 (2020) pp. 1315–1328. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01898-6>