

京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書

2020年 4月 3日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 エネルギー科学研究科

職 名 助教

氏 名 安田 幸司

助 成 の 種 類	令和元年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究 課 題 名	溶融塩腐食を用いたタングステンの環境調和型リサイクル法の開発			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容	溶融塩中における金属の溶解と蒸発挙動の解析			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) ①K. Yasuda et al., 11th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (MS11), Orleans, France, 19-23 May, 2019. ②上畑ら、第51回溶融塩化学討論会、令和元年10月24日～25日。③鈴木ら、第51回溶融塩化学討論会、令和元年10月24日～25日			
成 果 の 概 要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		消耗品	993,080円	
旅費		6,920円		
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 使途の制約が少なく、大変有効に使わせていただくことができ、深く感謝しております。今回の助成のおかげでテーマの継続と進捗を行うことができ、今後につなげることができました。大変ありがたい助成事業であり、今後とも継続していただけることを願っております。			

成果の概要／安田幸司

【概要】

本研究では、高温腐食の一種である「熔融塩腐食」を利用し、レアメタルの1つであるタングステンについて、環境調和型リサイクル法の開発を目的とした研究を実施した。研究を行う熔融炭酸塩法では、炭化タングステン(WC)粒子と金属コバルト粘結剤との複合材料である超硬工具を、 Na_2CO_3 熔融塩中へ酸化溶解させ、得られた Na_2WO_4 を含む塩を湿式処理することでタングステンを回収する。本年度の研究では、電気化学測定による構成成分の酸化挙動の解析、ならびに重量測定法による WC や Co の酸化速度の測定を行った。

【電気化学測定】

900°C の $\text{Ar-O}_2\text{-CO}_2$ 雰囲気下において、熔融 Na_2CO_3 へ金属 W、金属 Co、炭素、WC-Co チップを作用極として測定を行った。サイクリックボルタンメトリーと熱力学計算の結果から、(1) O_2 発生、(2) O_2 還元、(3) CO_3^{2-} 還元、(4) Na 析出の起こる電位範囲を決定し、炭酸熔融塩で起こる反応を決定した。特に (3) CO_3^{2-} 還元では、CO ガス発生ではなく CO_2^{2-} イオンの生成が起こっていることが解明された。

さらに、定電位電解における各電位での定常電流値をプロットすることで定常分極曲線を作成し、金属溶解のアノード電流と、 CO_3^{2-} 還元もしくは O_2 還元のカソード電流に対するターフェルプロットを外挿した交点から、外挿法により腐食電位と腐食電流を算出した。それらの結果より、各々の金属において、熔融 Na_2CO_3 中で酸化溶出する際の酸化剤を解析することができた。また、各電極の浸漬電位より、超硬工具を酸化溶出する際の、各成分の酸化挙動についても推定することができた。

【重量法】

アルミナるつぼに、真空乾燥した Na_2CO_3 と WC ブロックもしくは超硬チップを入れ、 $\text{Ar-O}_2(0.2 \text{ atm})\text{-CO}_2$ 雰囲気とし、 CO_2 分圧は $6.0 \times 10^{-4} \sim 0.8 \text{ atm}$ 、保持時間は 0~25 時間に変化させて反応を行った。溶解厚みの CO_2 分圧依存性から、WC ブロックと超硬チップはともに CO_2 分圧が低い領域で溶解厚みが大きく、金属タングステンでの挙動とは異なるものであった。金属タングステンの Na_2CO_3 熔融塩中での酸化溶解では、低 CO_2 分圧領域では酸素イオン種による酸化が主反応であり、高 CO_2 分圧においては CO_3^{2-} イオンが酸化剤となることで溶解厚みが増加する。すなわち、WC の酸化溶解では、酸化力の大きな酸素イオン種による酸化が支配的であり、 CO_3^{2-}

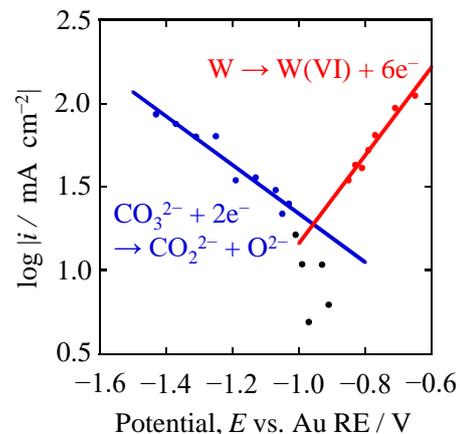


図 金属タングステン電極の代表的なターフェルプロット

イオンによる寄与は小さいことが明らかとなった。また、溶解厚みの反応時間に対するプロットからは、WCブロックでは反応時間に対してほぼ直線的に増加して溶解速度が一定であるのに対して、超硬チップの溶解速度は時間とともに減少した。粘結剤である Co が溶解せずに、チップ表面へ残留することで、酸化剤となるイオンの拡散を妨げた結果、反応速度の低下に影響を及ぼしていると予想された。

【今後の展望】

超硬チップの酸化溶解反応を促進する手段の一つとして、浴中への O₂ ガスのバブリングを行うことで、WC の酸化を促進するだけでなく、表面へ残留する Co についても直接酸化させることで酸化溶出を試みる。