

審査の結果の要旨

氏名 袁 勃艷

近年、電子機器の高性能化、小型化に伴い、基幹素子である高性能コンデンサの需要が高まっている。タンタルやニオブの粉末は、高性能コンデンサ素材の一つであり、それら電子材料用の微細な金属粉末を効率良く製造する新しいプロセスの開発は重要な課題である。また、近年は高品質の粉末を製造する技術だけでなく、環境負荷が小さい環境調和型の製造プロセスの開発も重要となっている。とくに最近は、フッ化物原料を多量に使用する従来法は、排水処理などの負荷が大きいため、フッ化物原料を使わずに酸化物の原料を直接還元したり、バルク状の金属原料から直接高純度の金属粉末を製造する新しいタイプの製造法の研究開発が世界各所で行われている。本論文は、環境負荷が小さく低いコストで製造できるバルク状のニオブおよび再生タンタルインゴットを出発原料として利用して金属粉末を製造する新しい方法や、酸化物を出発原料として利用して金属熱還元法により効率良くタンタル粉末を製造する新しいプロセスの開発を行ったものである。本論文は以下の6章よりなる。

第1章では、ニオブとタンタルの発見から工業生産までの歴史、過去のニオブとタンタルの製造プロセスの研究やその特徴、問題点などを解析し、各種粉末製造法の原理と特徴について論じ、本研究の位置付けと目的を明確化している。

第2章では、電気化学的な粉砕手法 (Electrochemical Pulverization: EP) という独自に開発した新しい手法を用いて、バルク状の金属ニオブから電子材料用の微細なニオブ粉末を直接製造する研究を行っている。金属ニオブの棒 (アノード) を 1000 K の NaCl-KCl-MgCl₂-DyCl₂ 熔融塩中に浸漬してアノード溶解法により Nb⁵⁺ イオンを熔融塩に連続供給し、これを熔融塩中の Dy²⁺ イオンの還元力を利用してニオブ粉末を製造した。ニオブ粉末の製造に伴う反応生成物の Dy³⁺ イオンは、カソード (液体 Mg-Ag 合金) において電気化学的に、あるいはマグネシウム熱還元法により還元し、還元剤である Dy²⁺ イオンに再生した。実験条件によっては、微細で均一な粉末 ($D_{10} = 0.3 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 0.9 \mu\text{m}$) が得られた。一連の研究により、熔融塩中の Dy²⁺ イオン濃度を変化させることによって、得られるニオブ粉末の粒径を制御できることを明らかにしている。

第3章では、熔融塩中に溶解した Nb⁵⁺ イオンが Dy²⁺ イオンにより還元され、微細で均一な粉末が生成する反応のメカニズムを解明することを目的として基礎的な実験を行っている。Nb 電極の陽極溶解挙動および Dy²⁺ イオンの再生反応について電気化学的な手法を用いた研究を行い、また、電解時間が粉末の粒径に与える影響などについても明らかにしている。さらに、1000 K における Nb-Dy-Cl 系の等温化学ポテンシャル図を

作成し、熔融塩中の Dy^{2+} イオンによる Nb^{5+} イオンの還元に関する反応経路について考察を行っている。

第4章では、バルク状のニオブを電気化学的な手法により粉末化する一連の研究成果を踏まえて、バルク状のタンタルから電子材料用の微細な粉末を製造する基礎的な研究を行っている。一連の研究の結果、平均粒径が約 $0.1 \mu\text{m}$ の微細で均一なタンタル粉末がバルク状のタンタルから直接製造できることを実証している。電解電流と電流効率の関係や電解電流が粉末の粒径に与える影響について明らかにし、さらに、 Ta-Dy-Cl 系の等温化学ポテンシャル図を用いて、熔融塩中の Dy^{2+} イオンによる Ta^{5+} イオンの還元反応に関する考察も行っている。

第5章では、環境に対する負荷が低く、かつ効率良く金属粉末を製造する新しいタイプの還元プロセスの開発を目的とし、少量の熔融塩を用いて酸化物原料から直接タンタルの微細な粉末を製造する新しい手法について研究を行っている。具体的には、 Mg-Ag 合金から供給されるマグネシウム (Mg) 蒸気を還元剤として用い、タンタル酸化物 (Ta_2O_5) を含む原料成形体 (プリフォーム) をマグネシウム熱還元法により還元するプリフォーム還元法 (Preform Reduction Process: PRP) に関する基礎的な研究を行っている。従来の酸化物を原料とする金属熱還元法では、均一で微細な金属粉末を直接製造することは困難とされてきたが、条件によっては純度 99 mass%以上の微細で均一なタンタル粉末 ($D_{10} = 0.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 0.9 \mu\text{m}$) が得られることを示している。反応系における Mg の蒸気圧を制御することにより酸化物から直接微細で均一な金属粉末が製造でき、さらに、得られる金属粉末の粒度が制御できることも明らかにしている。

第6章では本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、電気化学的な手法を用いて熔融塩中に溶解させた Nb^{5+} イオンおよび Ta^{5+} イオンを Dy^{2+} イオンで還元し、バルク状のニオブおよび再生タンタルから電子材料用の微細なニオブおよびタンタル粉末を直接に製造するプロセス、および、 Mg-Ag 合金を還元剤蒸気の供給源として用いたタンタル酸化物のプリフォーム還元法を開発し、一連の基礎的な研究により微細かつ均一な粉末が得られることを実証している。これら一連の研究成果は、従来の機械的な粉砕法やフッ化物塩の金属ナトリウム熱還元法に代わる次世代のタンタル、ニオブ粉末の製造プロセスの開発に応用できる要素技術であり、材料工学の発展に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。