



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	溶融塩化カルシウム浴を用いた酸化バナジウムの直接還元
Author(s)	岡, 佑一; 鈴木, 亮輔
Citation	日本金属学会誌, 72(3), 181-187 https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.181
Issue Date	2008-03-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74866
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 72(3) 181.pdf



溶融塩化カルシウム浴を用いた酸化バナジウムの直接還元

岡 佑一* 鈴木 亮輔

北海道大学工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 3 (2008), pp. 181-187
© 2008 The Japan Institute of Metals

Direct Reduction of Vanadium Oxide in the Molten Calcium Chloride

Yuichi Oka* and Ryosuke O. Suzuki

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

A new process is proposed to reduce V_2O_5 by using calcium in molten $CaCl_2$ for vanadium production. It consists of the calcium reduction in molten $CaCl_2$ and the electrochemical reaction for the recovery of Ca from CaO in the same bath. V_2O_5 pellet is placed on cathode in order to react with Ca electrochemically generated near the cathode. V_2O_5 exists as liquid at the experimental temperature (1123 K), because of the melting point of 963 K for V_2O_5 . At the initial stage of the reduction, liquid sample is reduced to solid CaV_2O_4 . As the supplied quantity of electricity increased, the oxygen concentration in the vanadium samples decreased exponentially. Vanadium containing only 1800 ppm oxygen was obtained after the electrolysis for 34.4 ks.

(Received October 17, 2007; Accepted December 5, 2007)

Keywords: molten salt electrolysis, calciothermic reduction, vanadium, oxygen removal

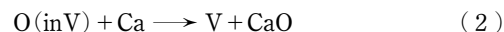
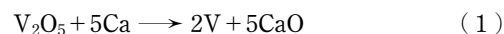
1. 緒 言

バナジウム(V)は、常温、常圧で約 2.2 mass% の水素吸蔵および、放出特性を持っていることから、単体金属で水素吸蔵材として期待され、また放射化しない特性より原子炉の材料としても使用されている金属である。その他、高強度、高温下などで用いる材料にも添加され、V の用途は多岐にわたる。しかし、V は高価なため純金属としては用途が限られているのが現状である。水素吸蔵材では高純度が必要とされ、例えば残留酸素濃度が 200 ppm と 4000 ppm では水素吸蔵特性に 4 倍の差が現れる¹⁾。原子炉材に用いる場合も不純物は放射化するため、高純度、低酸素濃度の V が望まれる。より安価に高純度 V を製造できれば、今後一層幅広い分野で利用されたいと考えられる。

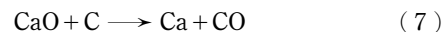
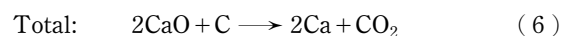
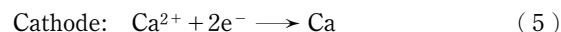
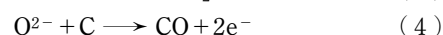
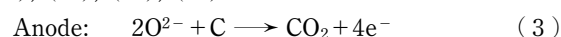
現在は高純度 V を製造する場合、テルミット反応と電子ビーム溶解を組み合わせている。すなわち、まずテルミット反応により V_2O_5 をアルミニウム熱還元し、アルミニウム、酸素を多く含んだ粗 V を製造する。次に電子ビーム溶解を繰り返すことにより、150 ppm 以下まで酸素濃度を減少させ高純度 V が製造されている。しかし電子ビーム溶解は収率が低く長時間かつ高エネルギーを要するという欠点がある。

本研究では、最近酸化チタンの新還元法として注目されている溶融塩化カルシウムを用いた CaO 電解・カルシウム熱還元一体型還元法(以下 OS 法と略記する)を適用して V_2O_5 の還元を試みた²⁻⁸⁾。OS 法の原理を V_2O_5 の還元に適用して

Fig. 1 に示す。この本法は $CaCl_2$ に CaO を添加した溶融中で 2 つの反応を同時に行う。すなわち、バナジウム酸化物の Ca による熱還元である式(1)、および還元された V 中酸素の脱酸である高温化学反応式(2)と、



酸化した還元剤 CaO の電解・再生である電気化学反応式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)



を同時に一つの容器で行うプロセスであり、連続的にバナジウム酸化物の熱還元と CaO の電気分解を行う。カソードで

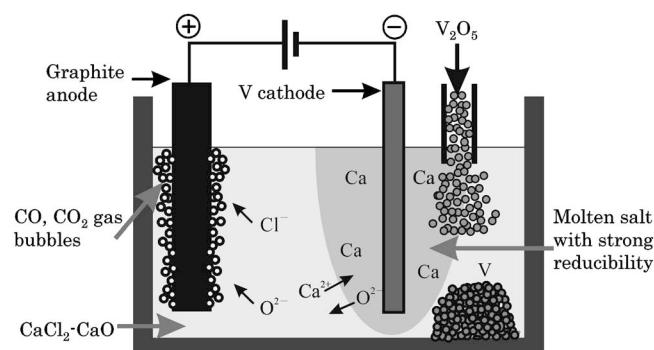
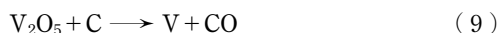
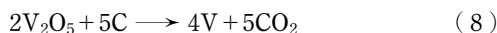


Fig. 1 Principle of OS process for V_2O_5 .

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

は還元力を持った Ca が発生し、液体 Ca もしくは CaCl_2 に溶解した形で存在する．この Ca を用いてバナジウム酸化物の還元・脱酸を行う．アノードでは CO_2 が発生し、気体となって熔融塩から除去される．総括反応は V_2O_5 の C による還元式 (8), (9) となる．つまり原理的には C を消費し、 CO_2 を排出するプロセスとなり、その他の物質はリサイクルされ、連続的に使用できる．



このプロセスの CaO の電解は、熔融 CaCl_2 が CaO を約 20 mol% 溶解するという性質を利用しており、カソード付近では Ca の活量を増加させ、CaO の活量を減少させる²⁻⁸⁾．

なお、Ca/CaO の活量比は生成する V 中の酸素濃度を決定する大きな要素である．V 中の酸素濃度(モル分率) $[X_O]$ は、Ca/CaO の活量比 $a_{\text{Ca}}/a_{\text{CaO}}$ と温度 T によって決定される⁹⁾．

$$\Delta G_{\text{CaO}}^0 = 1/2R T \ln [P_{\text{O}_2}(a_{\text{Ca}}/a_{\text{CaO}})^2] \quad (10)$$

$$\log_{10} [X_O] = 1/2 \log_{10} P_{\text{O}_2} - 7.73 + 22050/T \quad (11)$$

ただし $(873 \text{ K} < T < 1423 \text{ K}, X_O < 0.03)$

ここで ΔG_{CaO}^0 は CaO の標準生成自由エネルギー、 R は気体定数である．この 2 式より、例えば 1155 K で電解を行い、 $a_{\text{Ca}}/a_{\text{CaO}} = 1$ の場合、V の酸素濃度は計算上では 0.1 ppb まで減少させることが可能である．

CaO の分解電圧は CaO の活量 a_{CaO} によりわずかに変化するが 1155 K でおよそ 1.6 V であり、熔融 CaCl_2 の分解電圧は 3.21 V である．Ca を発生させるが、塩素発生を防ぐためには 3.21 V 以下かつ 1.6 V 以上で電解をする必要がある．

以前の研究で OS 法により V_2O_3 を出発原料として V の製造が可能であることを報告している^{10,11)}．しかし V は鉱石中では V_2O_5 として存在するため、 V_2O_3 を出発原料とするためには V_2O_5 を水素還元等で V_2O_3 を予め製造しておく必要があった．よって本研究では、安定酸化物である V_2O_5 を

原料として直接 V へ還元することを試みた．

V_2O_5 は融点が 963 K と低いため、還元初期段階では熔融 CaCl_2 中で液体酸化物の還元となる．OS 法を用いた酸化物の還元の報告例は多いが、液体酸化物の熔融塩中での還元は前例のないものである．

2. 実験方法

本研究では予備実験として、電極配置と電極材料を調査した．実験装置 A, B, C を Fig. 2 に示す．Fig. 2(a) に示した実験装置 A ではカソードの表面積を大きく取るため純 Ti 製のつぼ(内径 90 mm, 深さ 200 mm)をカソードとして用いた．Fig. 2(b) に示した実験装置 B では各種純金属板をカソードとした．実験装置 C ではアノードの直下にカソード皿を設置し、電極間距離が最も近い部分に試料を設置した．以上が主たる相違であり、以下は共通事項である．アノードには炭素棒(6φ)を用い、るつぼは緻密質 MgO (内径 90 mm, 深さ 200 mm)を使用した．カソードには Ti 棒(6φ)の先に各種純金属(Mo, Ti, Ag, Cu, Ta, V)板を皿状に加工し、液体試料を熔融塩中で保持できるようにした(実験装置 B および C)．還元出発原料には V_2O_5 (太陽鋳工製、純度 99.9%)、熔融塩には CaCl_2 (和光製薬製、試薬特級) 600 g に CaO (和光製薬製、試薬特級) を 0.5~1.0 mol% 添加したものをを用いた．るつぼは電気炉で加熱されるステンレス製の容器(内径 105 mm, 深さ 480 mm)に入れ、ステンレス製のフランジで密閉した．真空脱水処理の後、Ar 雰囲気下で 1155 K に昇温した．温度、電圧、電流等の経時計測値はデータロガーとしてパーソナルコンピュータに記録した．

温度が安定した後、電極を熔融塩中に挿入し、電解を開始した． V_2O_5 を還元するために必要な Ca を電解により発生させるが、試料装填量や電極間距離の相違により同じ時間でも通電量が異なるので、所定量の V_2O_5 を過不足なく還元さ

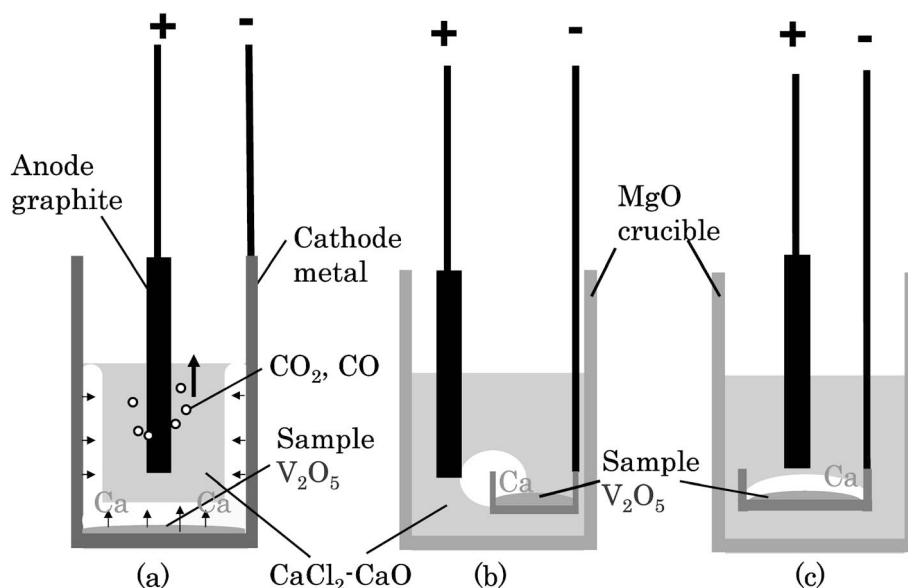


Fig. 2 Experimental apparatus. (a) Setup A, where the metallic titanium crucible was used as cathode. (b) Setup B, where two electrodes were separately set. (c) Setup C, where the anode was placed just above the cathode to shorten the electrode distance.

せる Ca の発生のために必要な理論電気量を Q_0 とし、供給した電気量を Q とし、以下 $Q/Q_0\%$ を通電量の指標とした。印加電圧は 3.0 V に固定し、供給電気量は $Q/Q_0 = 0\% \sim 450\%$ とした。

電解終了後、カソードを熔融塩から引き出し、Ar 中で室温まで冷却した。冷却後、試料は蒸留水、酢酸、蒸留水、エタノール、アセトンの順に洗浄し、その後真空乾燥を行った。乾燥後、試料は粉末 X 線回折 (XRD: X-Ray Diffraction), エネルギー分散 X 線分光分析装置 (EDS: Energy Dispersive X-ray spectrometry) を付属した走査型電子顕微鏡 (SEM: Secondary Electron Microscopy) と光学顕微鏡による試料の観察、融解赤外線吸収法による酸素分析、高周波燃焼-赤外線吸収法による炭素分析、乾式レーザー回折・散乱法による粒径分布の測定、を必要に応じ行った。

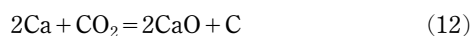
なお、参照電極を用いた予備実験を行い、参照電極を用いなくても印加電圧は 0.1 V 以内ではほぼ同値であることを確認した。

3. 結果および考察

3.1 電極材料、電極配置

初めに実験 #1～#6 を行い、適切な電極材料、電極配置を調査した。Fig. 2 に示した A, B, C の電極配置、および電極材料 Ti, Ta, Mo, Ag, Cu, V の選択を行った。実験条件と XRD の相同定の結果を Table 1 に示す。

実験 #1 では実験装置 A を用い $Q/Q_0 = 169\%$ の電気量を供給したが、十分に還元が進行せず、XRD 測定結果によれば低級酸化物 V_2O が残留した。これは、装置 A ではカソードの表面積が大きく、大きな電流が流れ短時間で大量の Ca を発生できるが、Ca は試料周辺だけではなく、熔融塩中に拡散していくため、Ca が有効に酸化物の還元作用しなかったためである。すなわち、Ca はバナジウム酸化物を還元するだけでなく、他の物質と反応し、還元の効率が低下したと考えられる。副反応としては CO_2 との反応 (12), (13) が報告されている⁵⁻⁸⁾。



これらの反応により、試料に C が混入することや、熔融中の酸素イオンが除去されず脱酸が遅延することが知られている。また XRD 測定によれば生成した V の格子定数は純粋な V に比べ収縮していた。これは V が電極に用いた Ti と

反応・溶解し、Ti-V の固溶体となったためである。よって Ti は電極材料として相応しくないことが解った。

実験装置 B を用いた実験 #2 では、副反応 (12), (13) により TaC などの C 系の化合物が発生し脆化した。この副反応によって還元の効率が低く、酸素濃度は低下しなかった。また、XRD 測定によると Ta-V 固溶体や金属間化合物 TaV, TaV_2 が同定されたため、電極として Ta は適切ではなく、電極の配置にもさらに工夫が必要であることがわかった。

実験 #3 では Mo を電極とし実験装置 C を用いた。ここでは電極間距離を 10-20 mm 程度と近くし、その間に試料を設置した。 $Q/Q_0 = 99\%$ と少ない電気量ではあったが、XRD で同定したところ、Mo を電極としたため少量の Mo が混入したが、酸化物の存在は認められず、試料は全て金属 V となっていた。これは試料近傍に Ca を発生させたことにより Ca が効率よく試料の還元で使用され、副反応が抑えられたことが要因である。

実験 #4 では同様に実験装置 C を用い電極には V を用いた。XRD 測定結果より同定を行うと、V 単相であった。Fig. 3 に回収した粉末の SEM 写真を示す。液体酸化物であった V_2O_5 が多孔質の粉末金属 V となっている。

実験 #1～#4 で使用した電極材 (Ti, Ta, Mo, V) は熱力学的にすべて V_2O_5 と反応し、 V_2O_5 を還元し試料中に混入しうる。実験 #5, #6 では、熱力学的に V_2O_5 を還元せず、また生成する V とも化合物を作らず合金化もしない金属 Cu, Ag を電極に用いた。しかし、これらの電極材は電解終了後に観察したところ、通電のための Ti 棒から脱離・落下し溶

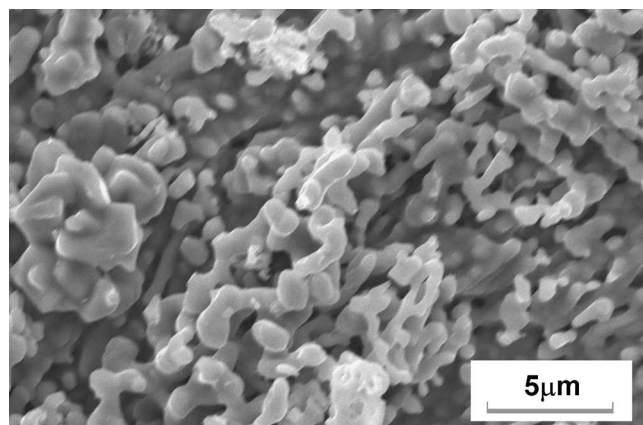


Fig. 3 SEM image of obtained vanadium metal at Run #4.

Table 1 Experimental conditions and phase identification by XRD measurements.

Run No.	apparatus	Material for the cathode	Charged V_2O_5 , W/g	Quantity of electricity, Q/C	Q/Q_0 (%)	phase identification by XRD
#1	A	Ti	5.03	44800	169	(V, Ti) solid solution, V_2O
#2	B	Ta	5.01	34300	121	TaV, TaV_2 , Ta_2C , V_2O
#3	C	Mo	2.12	11200	99	V, Mo
#4	C	V	1.99	12737	121	V
#5	C	Cu	2.248	11986	101	—
#6	C	Ag	2.281	12212	101	—

損していた。これら Cu, Ag は熔融塩に溶解, もしくは Ti や析出 Ca と反応して融点の実験温度以下に低下し液化したもののと思われる。

以上の結果から, 以後は, 最も電流効率がよく, 高い Ca/CaO 活量比が期待できる実験装置 C を用いた。また電極材には, 試料を還元する可能性はあるが生成する V と実験的には反応しなかった Mo, V を使用した。

3.2 厚みのある試料での還元

試料内部の還元状況を調査するため, 電極に内径 26 mm, 高さ 35 mm の純 V 製カップを用いて 20.75 g の V_2O_5 をカップの上部まで充填し実験を行った。CaO 濃度は 0.5 mol% とし, 電気量 $Q/Q_0 = 112\%$ で電解を終了した。試料は, 還元され体積が減少して高さ 35 mm から 25 mm に減少した。試料を上部から順に 5 つに分けて回収したところ, 試料最下部まで熔融 $CaCl_2$ が浸透していた。上部 10 mm までは XRD 測定の結果 V 単相であったが, 下部では V の他, CaV_2O_4 が同定された。 CaV_2O_4 は還元初期に頻繁に同定される物質で, 次式のように CaO と V_2O_3 が反応して生成される。



カップ内部でも試料は還元され, 副生成物である CaO は内部まで熔融 $CaCl_2$ が存在するため熔融塩中に溶解し, 反応が促進されたと考えられる。

試料の採取位置に対する酸素濃度, または炭素濃度を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) より最上部では酸素濃度は 5400 ppm, 最下部では 8.87 mass% と試料の上部と下部では酸素濃度に差が現れている。上部から下部までの酸素濃度の平均は 3.8 mass% で, 酸素濃度の対数と深さには比例関係があった。試料の採取位置が底部に近いほど還元反応の進行は遅いが, さらに長時間還元を続ければ内部まで還元は進行する

と考えられる。

Fig. 4(b) より, 試料表面は炭素濃度が 3150 ppm と高くなったが, 内部の炭素濃度は 1000 ppm 程度であった。以後の実験では酸素濃度が比較的均一で炭素汚染が軽微な試料を得られると予想される厚さの薄い試料で実験を行った。

3.3 電気量と酸素濃度

電気量 $Q/Q_0 = 0 \sim 450\%$ で電解を行い, Q/Q_0 と酸素濃度の関係を調査した。前述したように, 試料厚さが薄くなるよう原料の装填量は上記の 1/10 にあたる 2 g とし, 実験装置 C を用い, 電極には Mo と V を用いた。実験条件と結果を Table 2 および Fig. 5 に示す。Fig. 5(b) は (a) の結果を対数軸で示した。電気量の増加に従い, 酸素濃度は単調に減少した。また, エラーバーで示したものは前述した厚みのある試料の還元で得た酸素濃度である。平均酸素濃度が曲線に乗っていることから, 厚みのある試料でも還元は同様に進行すると言える。実験 #7 の試料は $Q/Q_0 = 0\%$ の電気量, つまり通電せず, 熔融塩中で試料を 5.7 ks 保持したものである。電解を行わない場合も電極 V との均化反応より酸素濃度は 31 mass% まで減少した。また酸洗した後の試料は酸素濃度が 29% に減少した。これは未洗浄試料には $CaCl_2$ や CaO, $CaCO_3$, 低級酸化物などが含まれているが, 洗浄時に酸に溶解し, 洗浄後の試料中の酸素分析値が減少したことが原因である。なお酸洗後の酢酸水溶液は, バナジウムイオン特有の青緑色を呈した。同じ 5.7 ks 程度の時間で電解を行った場合は酸素濃度が 3.0% まで減少することを考えると, 酸化物試料保持材料による酸化物の還元量は無視できるものと見なした。

V は 3.0 mass% O 以下では BCC 構造の金属 V となる。Fig. 5 によればおよそ 120% の電気量で金属 V を得ることができる。例えば, 実験 #10 ($Q/Q_0 = 99\%$) の酸素濃度 3.06

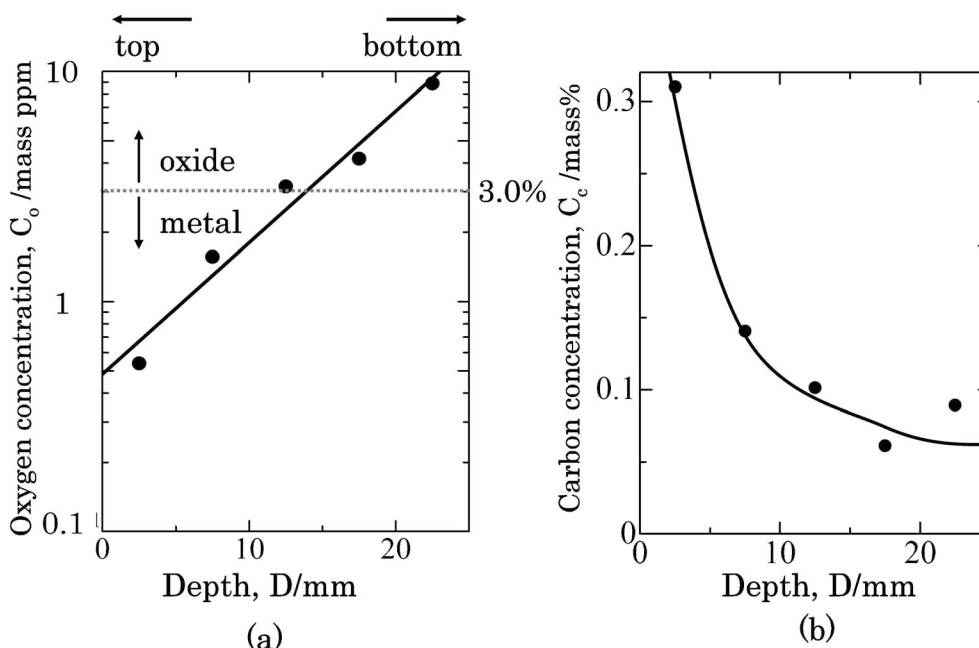
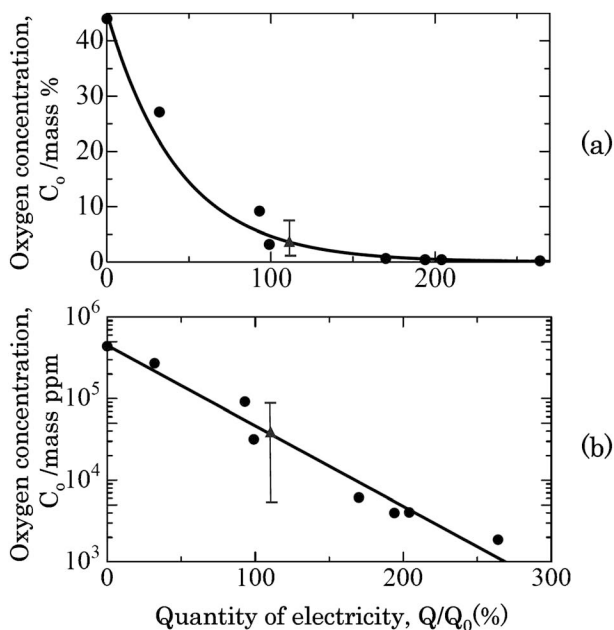


Fig. 4 Relationships between oxygen concentration and depth (a), and between carbon concentration and depth (b).

Table 2 Experimental conditions and oxygen concentration in the obtained samples.

Run No.	Material for cathode	Concentration of CaO in the molten CaCl_2 , C_{CaO} /mol%CaO	Quantity of electricity, Q/C	Q/Q_0 (%)	Oxygen concentration in the obtained samples C_O /mass%O
#7	—	1	0	0	29
#8	Mo	1	3600	32	27.1
#9	V	1	10100	93	9.16
#10	Mo	1	6000	99	3.06
#11	V	1	41700	170	0.621
#12	Mo	1	14200	194	0.398
#13	V	1	13600	204	0.371
#14	V	1	34400	264	0.186
#15	V	0.5	50000	442	1.6
Ref, V_2O_5	V	—	—	—	44

Fig. 5 Relationship between oxygen and Q/Q_0 .

mass%の試料をXRD測定するとV単相のみが同定された。実験#14($Q/Q_0=264\%$)では1860 ppmという低酸素濃度のVを得た。しかしながら、 $Q/Q_0=30\%$ で回収した実験#8の試料では中間生成物 CaV_2O_4 とVがXRDにより同定された。

一連の粉末試料についてSEM写真をFig. 6に示す。還元初期には柱状の中間生成物 CaV_2O_4 が現れ、次に粒状の高酸素濃度の金属Vが現れる。その後、これらの微細粒子が結合した多孔質の低酸素Vとなるが、還元時間を長くすると、多孔質の粉末Vは粗大化した。このような一連の形態変化を伴って還元、脱酸は進行した。

Fig. 5(a)を対数で示したFig. 5(b)によれば、酸素濃度の指数は電気量 Q/Q_0 に対して直線的に減少していることがわかった。 V_2O_5 から低酸素濃度Vを製造するまでには、液体酸化物 V_2O_5 の還元段階、いくつかの固体酸化物の還元段階、金属中のV中の脱酸段階というさまざまな段階がある¹²⁾。しかし、どの段階も同一の直線で回帰されることか

ら、還元段階も脱酸段階も、同じ現象が律速していると判断される。各還元段階では反応速度を律速する試料の表面積や、固相内の酸素の拡散係数等は異なるはずであるが、これらに依存していないことより、本反応の律速過程は供給電気量や時間、すなわち生成物中の酸素の拡散、ではなく、生成物表面から溶融塩中への酸素イオンもしくはCaOの溶融塩中での拡散であるといえる。

なお実験#15($Q/Q_0=450\%$)の試料のXRD測定結果から、V, VC, V_2C が同定された。還元反応後半では、試料中の酸素が減少するため、生成するCaは反応の相手先を失い、副反応 $\text{Ca} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{C}$ が強く起こる。そのため、Cが多く発生してVC系炭化物が多く発生した。よって今後はCaと CO_2 が接触しない電極配置法や通電方案を検討する必要がある。

3.4 脱酸限界

Vの脱酸は熱力学計算上bbpの単位まで可能である。また以前の実験では、粒径100 μm 程度と大きなV粒の脱酸実験で10 ppmまで減少させたと報告されている^{10,11)}。一方、本研究では1860 ppmまでしか酸素濃度は減少しなかった。この原因としては以下の2つが考えられる。

3.4.1 Vの表面酸化

Vは表面酸化しやすい金属として知られている。そのためハンドリング中、特に水洗時に試料表面が酸化したと考えられる。この場合、表面積の大きいものほど、酸素濃度は高くなるはずである。酸素濃度の違う試料のSEM写真をFig. 7に示す。Fig. 7(a)の試料#12はTable 2に示したように酸素濃度が3980 ppmであり、SEM観察で認められる粒径は1 μm 程度である。Fig. 7(b)の試料#17は酸素濃度が1700 ppmでSEM観察で認められる粒径は2 μm 程度である。また以前の実験で報告された酸素濃度10 ppmの試料は、粒径が約100 μm の粗い粒であった。また乾式レーザー回折・散乱法を用い、粒径分布の分析を行ったところ、Fig. 7(a)の試料#12では10 μm および45 μm 、Fig. 7(b)の試料#17では30 μm および200 μm で極大頻度を示した。これらは焼結による一次粒および二次粒の平均の大きさを示している。このように粒径が大きいものほど酸素濃度が減少して

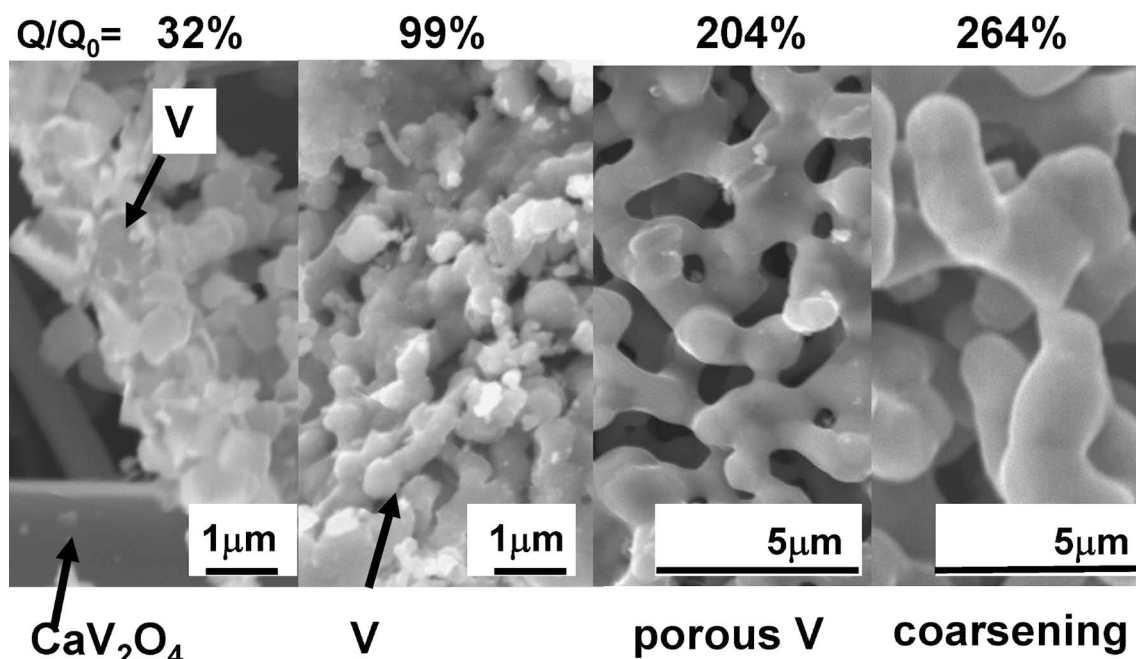


Fig. 6 SEM images of obtained samples at Run #8, #10, #13 and #14.

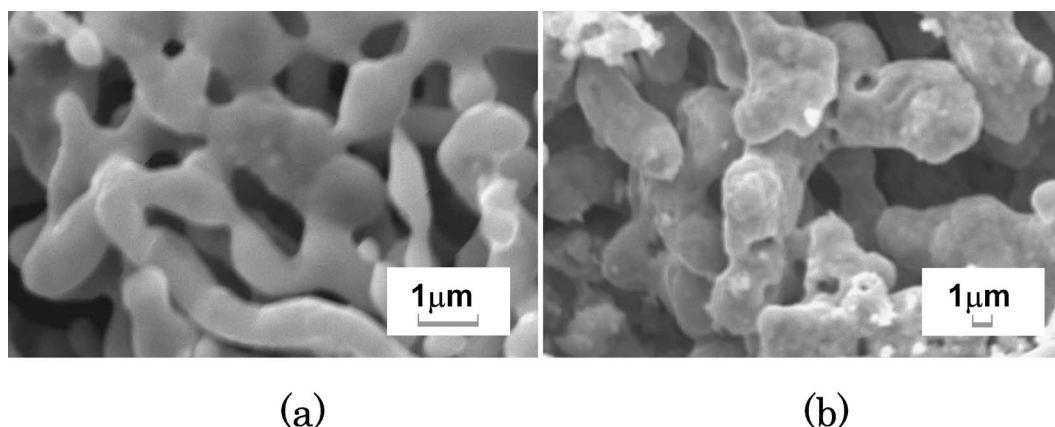


Fig. 7 SEM images of obtained vanadium metal at Run #12 (a) and Run #17 (b).

いた。このことより、Vの表面酸化は酸素濃度を増加させる大きな要因となっていると考えられる。つまり、酸素濃度を減少させるためには、結晶粒を粗大化させることで可能になると考えられる。本研究では試料から熔融塩を除去するため水洗を行ったが、これが表面酸化の大きな要因と考えられることから、熔融塩を真空中で昇華させて試料から分離し、大気中または水中の酸素と接触させないことにより、低酸素濃度のVを製造できると期待される。

3.4.2 Ca/CaO 活量比

Ca/CaOの活量比が低い場合、脱酸能力は著しく低下する。例えばCaが試料に供給されない場合、脱酸は進行しない。また、前述した還元・脱酸の律速が O^{2-} の拡散であることを踏まえて、 O^{2-} の熔融塩中での移動速度が非常に遅いと仮定した場合、還元が進行していくにつれ、試料周辺のCaO濃度は上昇する。あるいは発生したCaが CO_2 と反応し、CaOとCに分解されるので、酸素イオンは熔融塩から

除去されず、CaO濃度は減少しない。これらが原因となり、脱酸が抑制されるであろう。

そこで、これまでの実験と同様の実験条件で、酸素濃度0.62～4.0 mass%まで還元した試料を、CaO濃度が1.0 mol%と低い新しい熔融塩で再度還元する実験を行った。この実験条件と結果をTable 3に示す。2回の還元で、試料#17の酸素濃度は1700 ppm程度まで減少した。以上より、Vの表面酸化が酸素濃度増加の最大の要因であると推測した。

現在、熔融塩から酸素イオンを除去する方法等を検討しており、今後はより低酸素濃度のVを酸化物原料 V_2O_5 から直接製造したいと考えている。

4. 結 論

本研究では、熔融塩化カルシウム-酸化カルシウム混合浴

Table 3 Experimental conditions of double electrolysis, oxygen concentration and the identified phases.

Run	First electrolysis		Second electrolysis		
	Time, t/ks	Oxygen concentration C_0 /mass%	Time, t/ks	Oxygen concentration, C_0 /ppm	phase identification by XRD
#16	27.5	4.0	9.4	2000	V
#17	41.7	0.62	9.8	1700	V

中で還元と電解を同時に行う OS 法で、液体酸化物 V_2O_5 の直接還元を試みたが、多孔質の粉末形体の金属 V を得ることができた。還元段階・脱酸段階に関係なく、V 中の酸素濃度の指数は電気量 Q/Q_0 に比例して減少した。また、 V_2O_5 を出発原料としてその還元を行ったところ、 $Q/Q_0 = 264\%$ で得た試料の酸素濃度は 1860 ppm と低酸素濃度の V を得ることができた。これ以上の脱酸が進行しなかった主原因は試料の表面酸化である。表面酸化を防止することで、OS 法により連続的に安価な高純度 V の製造は可能になると期待される。

本研究の遂行に当たり、太陽鋳工株式会社赤穂研究所の吉永英雄氏、掛井貞紀氏より試料等の提供を受けた。また本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(B) No. 18360367 の援助を受けた。感謝の意を表す。

文 献

- 1) M. Tsukahara, K. Takahashi, A. Isomura and T. Sakai: J. Alloys and Compounds **265** (1998) 257–263.
- 2) K. Ono and R. O. Suzuki: *Materia Japan* **41** (2002) 28–31.
- 3) K. Ono and R. O. Suzuki: JOM Mem. J. Min. Met. Mater. Soc. **54** (2002) 59–61.
- 4) R. O. Suzuki, K. Teranuma and K. Ono: *Metall. Mater. Trans. B* **34B** (2003) 287–295.
- 5) R. O. Suzuki and S. Fukui: *Mater. Trans.* **45** (2004) 1665–1671.
- 6) R. O. Suzuki: J. Phys. Chem. Solids **66** (2004) 461–465.
- 7) R. O. Suzuki and K. Ono: *Titanium Japan* **50** (2002) 105–108.
- 8) R. O. Suzuki: *Proc. 10th World Conference on Titanium, Ti-2003 Science and Technology*, Vol. 1, ed. by G. Luetjering and J. Albrecht, (Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2004) pp. 245–252.
- 9) G. Horz, H. Speck, S. Fromm and H. Jehn: *Physics Data, Gases and Carbon in Metals, Pt. VII: Group VA Metals (1), Vanadium*, (Karlsruhe, Stuttgart, Germany, 1981) pp. 18–21.
- 10) R. O. Suzuki and H. Ishikawa: *ECS Transactions* **3** (2007) 347–356.
- 11) R. O. Suzuki and H. Ishikawa: *Proc. Sohn International Symposium, “Advanced Processing of Metals and Materials”*, Vol. 3, ed. by F. Kongoli and R. G. Reddy, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2006) pp. 597–607.
- 12) H. Okamoto: *Desk handbook, Phase diagrams for Binary alloys*. (ASM international, Materials Park, OH, USA, 2000) p. 634.