HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議の報告(III)
Author(s)	Suzuki, Ryosuke O
Citation	チタン, 65(2), 120-123
Issue Date	2017-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67276
Type	journal article
File Information	Suzuki-3.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

報　告

第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議の報告（Ⅲ）

鈴　木　亮　輔*

SUZUKI, Ryosuke O.* Outline of the 5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt (III)

Chair of 5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt (Ti–RT2016, 10–14 July 2014, Hokkaido, Japan) briefly summarizes its presentations and activities as the third part in a series.

1. はじめに

第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議（5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt; TiRT2016）はチタン協会の後援のもと，2016年7月10日（日）から7月14日（木）まで北海道大学(以下，北大)と洞爺湖文化センターで開催された。本稿は3回連続でその討議内容や発表者の考え方をお伝えする企画の第3回目である。札幌での会議に続く，洞爺湖町で行った一般公演と円卓討論の結果を報告する。一部の論文は2017年3月に発行される Materials Transaction 誌に特集号として掲載されたので，正確な内容はこちらを参照して欲しい。

2. 7月13日（水）午前　カソード反応

会場の洞爺湖文化センターはホテルとバスで2分の距離である。いわゆる市民会館大ホールで，大きな円卓となるよう配置して本国際会議の第2幕を始めた。北海道だから広いぞと大きな会場を押さえたが，参加者人数がそれにも増して増えたので，やはりロゴマークのように二重円になった（**Photo. 1**）。

Photo. 1　Round Table in Toya culture Center.

北大の鈴木は電解製錬の基礎研究として溶融 $CaCl_2$ 中の $CaTiO_3$ の還元を報告した。ISMA（Innovative Structural Materials Association）の支援を得て還元しがたい $CaTiO_3$ に敢えて挑戦しているのは，CaO と $CaCl_2$ 共存下での TiO_2 の還元では，状態図中の還元経路から必ず $CaTiO_3$ の形成が生じるからである。$CaTiO_3$ の高速還元条件が定まれば，TiO_2 の還元での障害が取り除かれる。また，$CaTiO_3$ の還元時に生じる CaO が電解されて Ca になるから，高濃度であれば多量の Ca が生成して高速還元になるであろう，との OS 法の観点からの見通しで挑戦している。結果としては0.02 mol%CaO 程度の CaO が必要で，それ以上の Ca 源は高濃度 Ca を生じるため，短時間還元となる。その短時間では酸化物からの酸素除去が不十分となるので低酸素濃度チタンの製造につながらない。高濃度の CaO で生成する Ca は，陽極から発生する CO_2 の還元に使用されて効率を落とすと共に，多量の C 生成になり，生成したチタンを炭化させる。その他，還元後の試料の冷却速度や雰囲気の酸素分圧が極低酸素のチタンを工業的に取り出すに重要であり，電流効率改善のために使用する $CaCl_2$ の脱水も地味だが重要である。

Nottingham 大学の Chen 先生（**Photo. 2**）は溶融塩中で金属の粉末を作る試みを報告した。FFC Cambridge 法は酸化物の直接還元で省エネであり，アトマイズや水素化脱水素のような特殊な装置や粉砕手順が不要である。また FFC Cambridge 法では多くの合金を作ることを報告して2002年より実用化を試行しているが，その FFC 開発直前に Fray 先生は「20 V を与えて Ca の deposit を作ると還元される」と明かした。FFC Cambridge 法はペレットにして3 V 以下という条件に

* 北海道大学　材料科学系　教授
〒060–8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目
Professor, Faculty of Engineering, University of Hokkaido
Kita13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060–8628
E-mail: rsuzuki@eng.hokudai.ac.jp

Photo. 2　Prof. Chen.

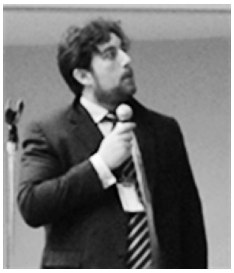

Photo. 3　Dr. Conti.

Photo. 4　Prof. Schwandt.

Photo. 5　Mr. Suzuki.

なった経緯がある。「省エネで，最近は3Dプリント用にチタンとTaの粉末の需要がある。詳細の説明はMetalysis社から発表がある」と大幅に説明を省かれたが，還元ペレットをいったん壊して局所的にレーザーで溶解して球状の粉末粒子を作る方法らしい。粒子の周辺でCaO飽和があって，粉末同士が焼結しないことを利用した。なお，1914年にドイツの特許で酸化物還元が報告されているが，FFC Cambridge法の特許も優先期間が終わった。しかし，周辺特許は色々押さえているので心配ご無用である。

イギリスのMetalysis社からConti氏（**Photo. 3**）が球状チタン合金の製造について紹介した。FFC Cambridge法は酸化物から酸素を奪う方法であるが，球状粒子の作成手順を付け加えて開発した。関係酸化物粒子を還元し合金化した後，球状化する。電解還元時にはプレフォーム利用や陽極配置，電極形状を工夫し，電解条件や出発原料を吟味した。球状化ではSelective　Laser Melting（SLM）と呼ぶフラッシュメルトを使うので，少し角張ったチタンや球状のチタン粉末が出来る。少しの空隙を粒子内の一部に残して，HIP等に好都合な粒径5～20, 20～50 μm等に分級している。タップ密度は2.72～2.86 g/cm^3。多様な合金に適用可能で，緻密な合金になるので，出発の酸化物鉱石組成が保持されるし，α/β合金の粒子製造も可能である。多段階で作られる従来法の粉末と比べ粉末の特性も同等である。純度2000 ppmOで1 ppmClを実現し，引張強度は802 MPaに達した。今回同伴したオーストラリアのIluka社やWoodfordから投資を受けている。なお，いったん合金化したペレットがレーザー溶解でなぜ粉末化するのか，など不思議な点はまだ多い。Conti氏は家族連れで参加され，かわいい赤ちゃんが大人気であった。

Cambridge大学からSchwandt先生（**Photo. 4**）が新しい溶融塩の応用例を紹介した。溶融塩電解還元を行っているとき，チタン坩堝をカソードにすると，溶融塩の液面の上の部分のチタンは酸化するが，溶融塩に浸っている部分は酸化しないことから，溶融塩がカソード防食作用を有するはずである。これをチタン合金の高温酸化の防止に適用する。すなわち，フラックスCaF_2–50％$CaCl_2$にO^{2-}が溶解できるから，Al_2O_3–MgO坩堝に1000℃で融解するチタン50％Cu合金を溶解し，Mo電極をこのフラックスに差し込んでIr陽極との間で電位をかけてみたところ，防食（酸化防止）できた。Ti–6Al–4Vの上部にのせたレーザービームでフラックスCaF_2–NaFを加熱した。アルゴンアーク溶接と同じで，母材に溶融プールができるが，大気中でチタン合金をレーザー溶解できた。本手法はZrやAlの合金でも使える。単に被覆のためのフラックスではなく，フラックスにIr電極を差し込んで電気分解をさせるところが重要で新規である。溶接電流のあるアーク溶接でなく，レーザー加熱でフラックスを溶融し，その電力とは別個に電解するところが要点であり，Irが溶解したり，酸化したりすることはなかった。

北大から鈴木宣好君（**Photo. 5**）がTiS_2をCaで還元するアイデアを披露した。Kroll法の$TiCl_4$のようにTiO_2から一旦中間生成物としてTiS_2を作って，酸素を切り離したのち，次いでTiS_2を$CaCl_2$に入れて電解還元する。チタンにSの溶解度がないことを利用した。酸化物の硫化は文献報告があるので，後半の硫化物還元を実験的に検討した。無電解のCa還元では0.03 mass％Sまで脱硫できた。$CaCl_2$–CaSを用いて溶融塩電解し副生成物のCaSをCaに再生するプロセスでは，OS法のCaOの作用をCaSに期待する。通電すると当量分の電気量で0.1 mass％S，4倍の電気量で0.01 mass％Sを実現した。陽極からはS_2(g)も排出されるが炭素電極と反応してCS_2(g)も生じた。CS_2(g)はTiO_2の硫化に好ましい。

東京大学の谷ノ内勇樹先生（**Photo. 6**）はチタン金属スクラップのリサイクルに当たり，溶融塩技術を用いることを提案した。通常チタンスクラップはフェロアロイの脱酸に使われ，スラグとして捨てられる。スクラップを$MgCl_2$で脱酸してチタンの再溶解に回すと共に，一部は塩素と共に塩化してKroll法に回す提案をした。Cl_2との反応ではなく，$FeCl_2$液体と反応させて$TiCl_4$(g)とFeに転換する試みは，1100 Kで6 h反応させたが速度論的に難しく，$FeCl_3$(g)で失われる分も多くなった。よってTi–Cl系とFe–Cl系の間に別の塩化物系を組み込むこととした。このような作用塩化物系として$MgCl_2$に溶解しているSm–Cl系を見いだした。Ln

Photo. 6　Dr. Taninouchi.

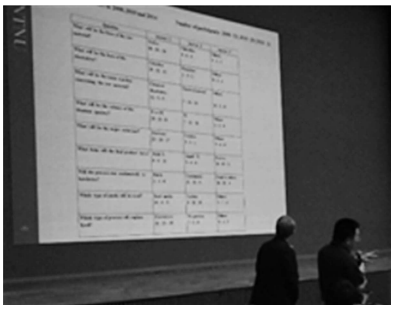

Photo. 7　Round Table Discusstions.

系では他にいくつか候補材料がある。1 h で反応するが，全量が $TiCl_4$ に変わるわけでなく，2 回目の反応が必要であった。酸素は TiOCl になって除去できる。この反応は Ti-6Al-4V でも使えるが，Ying さんからのコメントでは AlClx や VClx の揮発損失もありうる。チタンと共存している反応であるから，$TiCl_2$ や $TiCl_3$ の副生も考慮すべきであろうと朱先生からコメントがあった。

3.　7月13日（水）昼　円卓討論

メインである円卓討論は Haarberg 先生と Chen 先生が司会進行を行った（**Photo. 7**）。大きな円陣の中で，二人の先生がいろいろを語って回ったが，全体的なコメントとして「多岐にわたる発表の中で秀逸の発表は定めがたい。多数決で最優秀研究を定めよう」といういつもの台詞となった。Democratic Titanium Process（DTP 法）の歴史を参加者に紹介して，酸化物か，塩化物か，というような択一を迫った。選択肢は必ずしも正しい表現でなかったりするので真面目に考えると大変だから，ぱっと思いつく方へ手を上げようと誘われ，自分でも論理整合性がとれていないと思いながら挙手をする。参加者が多いので大変であったが，北大の学生諸君が手分けして手際よく数を数えてくれた。2012年の成果が見当たらないので欠落したままで示した（**Table 1**）。

この結果をどう占うべきかは特に会議の席では議論しなかった。それぞれが相容れないことがわかっていて，今夜の酒の肴にするのが適当な話であるから，であった。敢えてコメントするなら，多数派は次のようになった。将来は「塩化物ではなく酸化物からチタンを作りたい，そのためには電解法が最も有力で，その浴は塩化物

Table 1　Decision by Democratic Titanium Method at the first round table in 2008.

質　問	選択肢（回答数） 2008年–2010年–2014年–2016年の順		
将来のプロセスの原料は？	酸化物 (18–20–16–38)	塩化物 (8–6–0–9)	その他 (5–1–3–2)
将来のプロセスの電解浴は？	塩化物 (20–22–11–35)	フッ化物 (2–3–2–7)	その他 (8–1–4–8)
何が主反応に？	化学的溶解 (11–5–5–10)	電気化学反応 (7–21–13–28)	その他 (12–2–0–7)
チタン種の価数は？	2 または 3 価 (18–15–8–15)	4 価 (7–11–10–29)	その他 (1–1–0–0)
主たる還元剤は？	電子による還元 (22–20–17–28)	カルシウムによる還元 (6–2–1–7)	その他 (3–4–0–14)
最終生成物は？	固体チタン (6–6–10–16)	液体チタン (3–4–4–6)	粉末 (20–15–5–22)
プロセスは連続かバッチ式か？	バッチ (1–1–0–7)	連続 (11–13–9–9)	準連続，その他 (20–11–9–25)
陽極は？	不溶解中性陽極 (16–6–5–7)	炭素陽極 (9–11–10–29)	その他 (5–7–4–6)
Kroll に替わりうるプロセスはどんなもの？	電解 (16–23–19–26)	あり得ない (7–0–0–7)	その他 (8–4–0–13)

である。電子による還元が生じて粉末チタンを準連続式に得る」。ここまでの話は強弱はあれ，4 回の会合の結果が一致したところで，この会議参加者の心意気と，主たる研究背景を示している。ところが今回の会議では「陽極は炭素で，チタンの価数は 4 価で，電気化学反応でチタンもしくは酸素が溶け出す」と考える参加者が増えた。FFC Cambridge 法を基礎に考える研究者が多いが，何かそこから違う一歩が必要だと考えているのであろう。多数決は論理性と科学的一貫性がないから，このようなおかしな投票結果となって，次回以降が恐ろしい。

4.　7月13日（水）午後　エクスカーション

ホテル提供の昼食弁当の後，有珠山に登って昭和新山を眺め（**Photo. 8**），高温液体の粘性流動を調べた。下山後は洞爺湖火山科学センターで洞爺湖の生成と火山の噴火および予知について学んだ。西山火口群を散策したのち，夕食は日本式宴席で交流した。琴の演奏で宴会を始めたが，すぐに大声の響き渡る賑やかな宴席となった。朱先生の名司会のビンゴゲームでチタンに縁のある景品をプレゼントし，最後は岡部徹先生と小野勝敏先生の三三七拍子で賑やかに締めた。

さて，同伴者は朝からバスで洞爺湖自然体験センターに案内した。粉をひくところからそば打ちを体験して，試食の後，洞爺湖周航船内でホテル準備のデザートを味わっていただいた。そばは粉っぽくて今ひとつであったようだ。午後はエクスカーションに合流した。

次回開催地は火山つながりでアイスランドでと決定し

Photo. 8　Group Photo view of Showa-Shinzan on Mt. Usu.

た。7月14日朝からバスAは新千歳空港へ直行してお送りし解散した。バスBは，登別の伊達江戸時代村に立ち寄って忍者ショーを見てから，登別温泉の地獄を見学し，札幌に戻った。皆さんが満足して下さり，新しいチタン製錬の研究にさらに拍車がかかることを願っている。

◇