



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	チタン新製錬の第6回国際円卓会議
Author(s)	鈴木, 亮輔
Citation	チタン, 66(4), 250-251
Issue Date	2018-10-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75994
Type	journal article
File Information	Titanium 66(4) 14.pdf



チタン新製錬の第6回国際円卓会議

鈴木 亮 輔*

SUZUKI, Ryosuke O.* 6th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt (Ti-RT2018)



All the presentations of research and social activities at Ti-RT2018 were briefly introduced. 21 authors presented the original proposals on titanium production and their related topics at Reykjavik, Iceland, on 10-13 June 2018.

1. はじめに

6th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt 略して Ti-RT2018 (2018年6月10日(日)–13日(水), <https://en.ru.is/tirt2018>) は、アイスランドの首都にあるレイキャビク大学で開催された。チタン製錬法に関する溶融塩を用いた新提案の他、関係技術や各種製錬法等を隔年に討議するもので、前回 は日本チタン協会協賛で札幌と洞爺湖で開催された。円卓会議の発案者の一人でChairmanのHaarberg先生と、その教え子であるレイキャビク大学のSaevarsdottir先生のお骨折りで、アルミニウムの電解製錬所 Rio Tinto Alcan Iceland (Photo. 1), フェロシリコンの精錬所 Elkem (Photo. 2), レイキャビクの電力と暖房の99%を担う地熱発電所も見学でき、途中で有名なブルーラグーンを楽しめるなど盛りだくさんであった。

2. 初日の講演

初日はFFC法の提唱者の一人で英国ノッティンガム大学のChenがPlenary講演で新製錬法とされた方法を多々紹介し、FFCのNature誌記事の引用数が今でも伸び続けていることを紹介した。トピックスの一つとして、3Dプリンター用のTi-6Al-4V粉末を作り実用化を指向した10年ほど前のHuの粉末製造の研究を紹介した。Near-net-shape用の粉末が高価であるから合金粉末に活路を見いだした。また、インプラント用Zrロッド、Ti-Niワイヤや複雑なジルカロイパイプも試作した。還元と合金化はできても酸素や炭素の不純物が多く、機械的強度が未だ低いことが難点である。

東京大学の岡部と大内はチタンから酸素を取り除くことの困難さを強調し、現有設備のMg/MgCl₂でチタンスクラップのリサイクルを可能にするため、YOCl/



Photo. 1 All the attendants of Ti-RT2018 at the electrolysis plant, Rio Tinto Alcan Iceland.

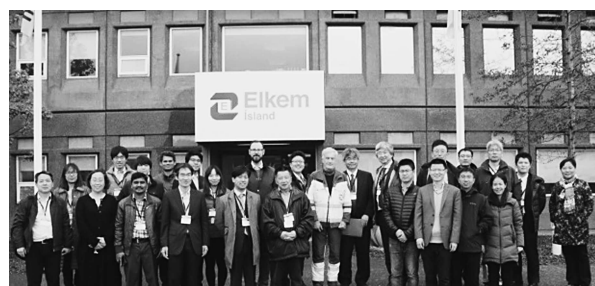


Photo. 2 All the attendants in front of main building of Elkem Island.

YCl₃やHoOCl/HoCl₃の平衡を組み合わせ、Cl₂ガスを出さずCOガスを排出して50 ppm酸素まで脱酸する手法を設計した。実験でもYOCl/YCl₃を用いて残留酸素がわずか500 ppmを達成した。希土類の中ではYやHoは安価だし、リサイクルするので消耗しない。

華中理工大学のLiはシリコン電極をリチウム電池で使うと大きな体積変化で粉化するのでは、イオン液体をつかってグラフェンとグルコースで被覆を試みた。

京都大学の野平はTi³⁺から平滑電析できるF系溶融塩と水溶性のCl系の特徴を併せ持つKF-KCl共晶を用い低温でチタン膜を生成した。電位窓3.5 V電流効率94%を達成し、結晶粒は通常見られない方向に配向した。

京都大学の岸本は、Bi-10%Ti液体合金が900℃から500℃に冷却する際にBi₉Ti₈が晶出すること、Biは

* 北海道大学 大学院工学研究院 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
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628

1100℃で蒸発できることから、 TiCl_4 を原料に MgCl_2 層の下にあるBi-Mg層に吹き込んでチタンを生成させる構想を示した。

重慶大学のHuは、FFC法で排ガスに塩素が存在することをヨウ素滴定で示した。 TiO_2 の還元初期にCaが生じ Ti_2O_3 まで還元され、 CaTiO_3 や CaTi_2O_4 が生成した後、これが Ti_2O に還元されて行く新ルートを示した。

3. 2日目と3日目の講演

二日目には、Keynote講演として長めの時間をいただき、北海道大学の鈴木がOS法の酸素を硫黄に置き換え TiO_2 ではなく硫化物を還元した結果について報告した。 CaCl_2 や LiCl との共晶塩への硫黄溶解度、イルメナイトから TiS_2 の合成法等周辺技術についても紹介し、硫化物を作るまでに酸素を切り離す原理が重要なことを示した。

中国Pangang Group研究所のZhuは NaCl-KCl 浴に K_2TiF_6 と Na_3AlF_6 を加えて電解析出させ、1050℃真空蒸留5hでフッ化物を除去してTi-30~50%Al合金を得た。また、Ti(O, C)を陽極にするUSTB法で700℃の NaCl-KCl-TiCl_2 浴にチタン飽和させ Ti^{2+}/Ti 共存として、デンドライトでなくポーラスなチタン粉末を得た。

京都大学の法川は LiF-LiCl 浴を用いて Ti^{3+}/Ti 共存下でありながら電流効率94%で平滑な(100)配向のチタン膜15 μm を得た。

重慶大学のWenは、吸着時の原子結合の強さを計算して、 TiO_2 表面で塩素化するとき、Ti-C結合とC-O結合が強くTi-O結合が弱くなってチタンが活性化し TiCl_4 ガスを作ると結論した。

東北大学の平木は、イルメナイトの炭素還元で金属Feに還元してFe除去する方法ではなく、逆にイルメナイトを酸化後、 Fe_2TiO_5 を超電導磁石で磁気分離し TiO_2 含有量が90%以上を得た。

ノルウェー理工大学のHaarbergは、アルミナ電解槽に TiO_2 を加えて共電析し液体Alとフッ化物浴の間に固体 Al_3Ti を得た。他にSi, Fe, Mn等でこの手法が使える。

オマーンのNizwa大学Vishnuは、 $\text{TiO}_2 + \text{C}$ あるいは $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{C}$ をペレットとして $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 共晶塩で電解還元し、それぞれTiC強化型のチタンあるいはTi-6Al-4V合金を作製した。TiCの形態がペレットの内部位置で異なり、酸素残留は11%Oと高い値に留まった。

中国の東北大YinはTi/Ni合金の電解還元を6h行い、比較的大きな30-40 μm の粒径を得た。熔融塩中では金属表面の酸化皮膜がとれるのでTi-Niの相互拡散の阻害要因がない。

日本の東北大学Zhuは、USTB法で10 kAセルが電流効率95%以上で稼働を開始したと報告した。詳細な

報告はなかったが、この電流値からみてかなり大規模なプラントの稼働であり、FFC法に続いて、新製錬法の期待の第2陣が実用化にまた一步近づいた。

また、 NaCl-KCl 浴で Ti^{2+} の不均化反応と均化反応を制御して粉末チタンの製造を試みた。スポンジチタンを溶解後にAlと Al_2O_3 , TiCl_2 を加えてTiAlと Ti_2Al_5 粉末を作り分けた。攪拌のためにArバブリングが必須である。

Nizwa大学Sureは、多種元素を等モルで混合して作る流行中のhigh entropy合金を CaCl_2 中の電解還元で作製した。 CaTiO_3 や CaNbO_3 等の副生成相を経由し、TiNbTaZr系で二種類のBCC相からなる合金、Hfを加えた5元素系で一種のBCC相単相合金を得た。

京都大学の安田は LiF-CaF_2 希土類(Ⅲ)フッ化物系を用いた希土類磁石のリサイクルで、インコネルやハステロイなどNi系合金を基板につかってNdの陽極溶解、陰極基板上への電析を検討した。

第三日目に、京都大学の片所は CaCl_2 浴での Al_2O_3 の還元についてポテンシャル図を用いて p_0^{2-} (酸素イオン活量)と電位の関係から調査し、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ を経由して Al_2Ca が生成したと結論した。

上海大学のXuは、熱伝導性を向上させるためチタンの上の炭素被覆を試み、塩化物系熔融塩に C_2^{2-} を溶かしてCの電析を考えた。チタンの上にNiを被覆してからCを析出させると比較的良好な皮膜を得た。

上海大学のYouは溶体微細構造解析のために高温その場ラマン分光を適用した。 $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ では数種類のTi-O結合が存在した。

4. 自由討論

最終日の自由討論で行われる恒例の「民主主義チタン製錬法Democratic Titanium Refining, DTR法」の投票は、参加者を反映してか「酸化物の熔融塩還元」の圧勝であった。アイスランドからみて地球の反対側である日本と中国の参加者が圧倒的多数で、この分野における日本と中国の存在感を強烈に示した。次回は2年後に北京か中国のどこかで開催される予定である。

なお、本会議を契機に参加者の発表論文を中心に、日本金属学会を中心とする共同刊行欧文誌Mater. Trans. 誌 vol. 60, 2019年3月号に「熔融塩とチタン新製錬特集その2」号が発行される。すべての発表が論文掲載とは限らないが、詳細はこちらを参照下さい。ちなみにその1はMater. Trans., vol. 58, (2017) 3月号であり、19報が収録された。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/matertrans/58/3/_contents/で無料でダウンロードして読むことができる。

謝辞：掲載の写真は東京大学の大内先生からご提供いただいた。