

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02492

研究課題名（和文）チタンイオンのシャトル反応によるチタン金属及び合金微粉末の創製

研究課題名（英文）Production of fine alloy powders of titanium and its alloy by shuttle reactions of titanium ions

研究代表者

朱 鴻民 (Zhu, Hongmin)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：80713271

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：チタンおよびチタン合金は宇宙航空産業等に不可欠な材料である一方、活性かつ難加工材であり、精密複雑形状部材の製造が難しい。近年、技術革新の著しい3次元積層造形法によって、複雑な部品を精密に加工することが可能になってきた。その原料であるチタン系微粉末は現在ガスアトマイズ法等によって製造されているが、チタン及びチタン合金は活性であり、熔融に1700℃を越える高温が必要といったことにより、製造コストが極めて高い。本研究では、熔融塩化物中におけるチタンイオンのシャトル反応を効果的に利用し、スポンジチタンを原料とした比較的低温の単一工程でチタン及びチタン合金微粉末を製造する方法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、不均化反応と均化反応のシャトルを利用し、チタンイオンを見かけ上消費しないまま、スポンジチタンから連続的に微粉末を製造することができた。また、電気化学的な性質に合わせて、合金元素のAl、Vの金属、あるいは塩を反応場に提供し、Ti-Al更にTi-V合金微粉末を製造することができた。これまで化学的プロセスではチタン合金粉末の製造は困難と考えられてきたが、本研究はその常識を覆すものである。更に、チタンスクラップの利用及び連続的な粉末製造を実現することによって、粉末製造コストをいっそう低減でき、宇宙航空産業だけでなく、一般産業分野におけるチタンの用途拡大が期待される。

研究成果の概要（英文）：Titanium and its alloy are indispensable materials for aerospace industries. However, the precise production of complicated geometry products is difficult due to their chemical reactivity and low workability. Recently, the remarkably innovated additive manufacturing enables the precise production of complicated geometry products. The raw materials, titanium-based powders are currently produced by gas atomizing, but the production cost is high due to high chemical reactivity and high remelting temperature over 1700 degree C. In this study, a simple production process of titanium and its alloy powders at moderate temperatures was developed effectively using the shuttle reactions of titanium ions in molten chloride.

研究分野：熔融塩電気化学

キーワード：チタン粉末 3Dプリンター シャトル反応 熔融塩

1. 研究開始当初の背景

チタン及びチタン合金は、高強度、耐腐食性など優れた性質を持つ反面、被切削性や鋳造性が悪く、従来加工法では精密複雑形状部材の製造コストが高い。近年、粉末冶金技術、特に3Dプリンター技術の発展で、複雑な部品を精密に加工することが可能になり、伝統的な粉末冶金が斬新な技術になりつつある。しかし、チタンは高融点(1670℃)高活性なため、簡単に粉末製造ができず、高コストな方法を選択せざるを得ない。現在、従来型の粉末冶金に使われている比較的粒径の大きい粉末は水素化脆化してからボールミル法で粉碎・生産されている。一方、3Dプリンターで使われる球形微粉末はガスアトマイズ法で生産されている。いずれの方法でも、生産コストが高く、水素脆化法では原料スポンジチタンの2倍、ガスアトマイズ法では10倍も高く、その実用を制限している。そこで、著者らは高温のイオン性液体である熔融塩中で起こるユニークな反応であるチタンイオンのシャトル反応を利用し、チタンおよびチタン合金微粉末の低コスト製造法を考案した(図1)。

チタンはカチオンとしてTi(IV)の他に中間価数のTi(III)、Ti(II)が存在する。金属チタンとチタンイオンが同時に存在すると、違う価数イオン間の不均化/均化反応で平衡に達する。



ここで、 K_1 、 K_2 はそれぞれの不均化反応の平衡定数である。

$$K_1 = x_{\text{Ti(III)}}^2 / x_{\text{Ti(II)}}^3 \quad (3)$$

$$K_2 = x_{\text{Ti(IV)}}^3 / x_{\text{Ti(III)}}^4 \quad (4)$$

$x_{\text{Ti(II)}}$ 、 $x_{\text{Ti(III)}}$ 、および $x_{\text{Ti(IV)}}$ はそれぞれのイオン濃度である。 K_1 、 K_2 の値は溶媒塩および温度に依存する。反応(1)と(2)の選択性も溶媒塩種に依存する。一般的に塩化物浴では反応(1)、フッ化物塩では反応(2)になる。本研究は基本的に塩化物塩を溶媒として利用するので、反応(1)のみを考えればよい。高温の熔融塩の中では反応速度が速くチタン金属の表面では速やかに不均化/均化反応の平衡に到達する。ところが、熔融塩に金属チタンは溶解しないため、金属チタンが存在しない箇所では不均化反応(5)が進行して、金属チタン(粉末)が析出し、Ti(II)濃度が低くなる。一方チタンバルク(スポンジチタン、切り屑など)の表面では平衡に到達するように均化反応(6)が進行する。



このような均化反応と不均化反応の繰り返し(シャトル)が自然に起こり、バルクの金属チタンがチタンの微粉末に自動的に転換されてゆく。また、合金成分(Al, Vなど)を金属あるいは塩の形態で溶媒塩に添加することで、合金微粉末も得られる。このプロセスは比較的低い温度(400~800℃)行うことができ、原理的には溶媒塩は消耗せず、熔融塩を攪拌だけすれば、制限なくチタン及びチタン合金粉末を製造可能である。

このプロセスを実用化するためには、チタン及びチタン合金微粉末の量および質を保証しなければならない。量は単位重量の溶媒塩における粉末への変換効率および速度、質は粉末粒子の均一性、合金成分の均一性などである。つまり、本研究では良質なチタンおよびチタン合金粉末を生成するチタンイオンのシャトル反応の支配因子を探る。本研究において、物理化学的条件(温度、イオン濃度、反応溶媒組成、輸送特性等)が製造粉末の量(生成微粉末/イオン比、転換速度等)および、質(粒径、形状、組成、均一性)に与える影響を探索し、最適な製造条件を解明する。

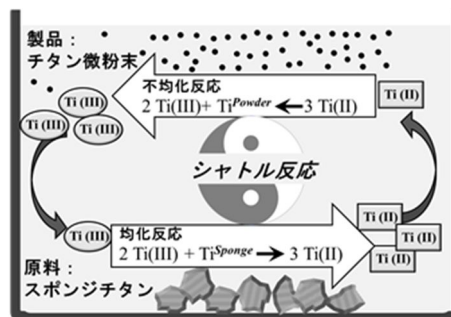


図1 チタンイオンのシャトル反応による塊状チタンからチタン微粉末の生成。

2. 研究の目的

本研究は比較的低温(400~800℃)の熔融塩化物中におけるチタンイオンのシャトル反応を利用し、チタン金属及びチタン合金(Ti-Al, Ti-Al-V)微粉末の低コスト製造プロセスを開発することを目的とする。検討項目は、(1)影響因子の究明および最適反応条件の探索、(2)合金粉末製造および組成制御、(3)粉末形態及び粒径の制御、である。

3. 研究の方法

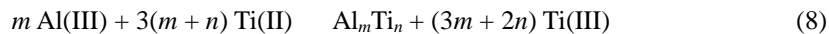
チタン金属微粉末製造に及ぼす影響因子の究明および最適反応条件の探査

本研究の開発するプロセスはチタンブロック（スポンジ、スクラップなど）と Ti(III)イオンとの均化反応(6)で金属を酸化溶解し、更に Ti(II)の不均化反応 (5)でチタン金属が析出するという Ti(II)、Ti(III)の溶媒中のシャトルでチタン微粉末を生成するものである。ここで、金属チタンの分散速度や、析出した粉末の形状などは不均化反応の平衡定数 K に影響されると考えられる。 K の値が大きいつき、Ti(III)濃度が高く、粉末を形成する反応種 Ti(II)濃度が低くなる。一方、 K の値が小さいと、式(1)の平衡が左側に偏り、浴中の Ti(III)濃度が低く、金属を溶解する反応種が少なくなる。いずれの場合でも、極端に偏るとシャトル反応の維持が難しくなり、金属の分散が難しくなる。したがって、不均化反応の平衡定数が適切な範囲にあることが必要と考えられる。なお、不均化反応による金属の分散速度、および析出粒径も平衡定数に影響されると考えられる。金属チタンが共存する不均化反応の平衡定数は溶媒塩の構成イオンによって、幅広く選択、調整することが可能であり、それによる金属粉末分散速度、金属粒子径、均一性などへの影響を考察、検討する。

一方、塊状金属から微粉末へ変換する全体のシャトル速度は原料塊状金属表面での均化反応(6)と溶媒塩バルクでの不均化反応(5)のほかにそれぞれの箇所までの Ti(II)と Ti(III)の輸送速度にもよる。最も速度の遅い過程が律速過程になり、全体速度を制限する。ここで、原料の塊状金属表面付近のイオンの輸送が最も律速する可能性が高い。それは固体表面に拡散層が存在するからである。従って、その反応場を攪拌などの方法で、輸送速度を促進することが考えられる。反応セルの設計と原料金属塊付近の攪拌条件を調整しながら、この律速過程を検討し、高速で微粉末へ転換する条件を探す。

チタン合金微粉末の合成と成分制御

チタンは純金属のほかに合金として利用され、特に Ti-Al-V 合金が多用される。従って、チタン合金粉末を直接製造できれば、実用的な観点から大変意味深い。予備実験では、この方式で、Ti-Al 合金の微粉末を合成することに成功した。Ti(II)/Ti(III)イオンを少量に含む塩にスポンジチタンとアルミニウム板を入れ、数時間攪拌、放置すると金属間化合物 Ti-Al 系微粉末が得られた。元々浴中には Al(III)が存在しないので、チタンイオンによる酸化反応(7)及び還元反応(8)で生成すると考えられる。



スポンジチタンと Al 板が物理的に離れた位置にあるにも関わらず、均一な合金微粉末が生成した現象は大変興味深い。このように原料に純 Al を導入することで Ti-Al 合金の微粉末を合成できることが分かった。一方、予備実験では、同じ方法で浴中に V 金属を入れても、その重量が全く変化せず、微粉末に V 成分が認められなかった。それは V 金属の活性が低く、Ti(III)/Ti(II) 共存の条件下で V の溶解が発生できないからと推測される。したがって、微粉末へ V 成分の導入は VCl_3 のような塩で添加することを考えた。このように、本方法で Ti-Al、Ti-V 更に三元系 Ti-Al-V の合金微粉末も可能である。ところが、実用的な合金微粉末としては成分の制御ができ、しかも各微粒子において成分の均一性を保証する必要がある。それを制御するためには、出発原料の Ti、Al、V の量は当然のこと、添加方式、溶融塩中のチタンイオン、アルミイオンさらにバナジウムイオン濃度などの影響を検討しつつ、組成及び形態を制御して、Ti-Al-V の微粉末の作製を目指した。

具体的な実験方法を示す。微量の Ti^{2+} を含む溶融塩の中において、金属アルミニウム (+ AlCl_3) とスポンジチタンを添加し、チタンイオンのシャトル反応によって Ti-Al 合金微粉末を製造した。反応浴としては、溶融 LiCl-KCl、NaCl-KCl、 MgCl_2 -NaCl-KCl 及び LiCl-MgCl₂ を用いた。スポンジチタンとアルミニウムショットを金属原料として実験を行った。Ti-V 粉末のためには、 VCl_3 をバナジウム源とした。金属原料を Ni メッシュで攪拌棒の下端に固定して浴中に浸漬し、30 rpm で浴中に攪拌しながら、反応させた。実験温度は 400 ~ 800 とした。実験後、得られた微粉末の付着塩を洗浄除去し、収集した。XRD、SEM、TEM、ICP-AES 等を用いて、回収した微粉末の構造、形態状および組成を分析した。

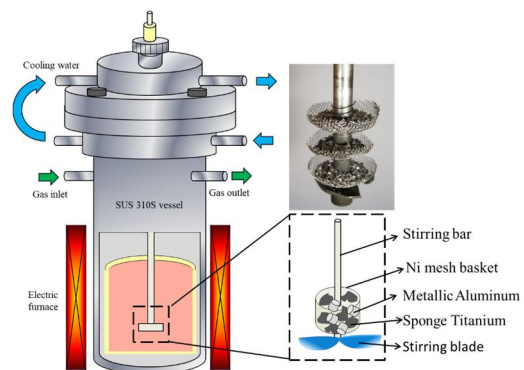


図 2 チタン微粉末生成実験のための実験装置の模式図

4. 研究成果

4.1 チタン微粉末の作製

NaCl-KCl を反応浴とし、TiCl₂ 濃度が 0.2 mol% になるように塩を調製し、1023 K (750 °C) で実験を行った。実験前には反応浴は白色であったが、実験後、反応浴が黒色を呈した。塩を純水で洗浄、ろ過すると黒色粉末が得られた。XRD より生成物が金属チタンであることを確認した。TiCl₂ の不均化反応のみが進行すると、添加した Ti²⁺ の質量の 1/3 の質量の金属チタン粉末が生成する。一方、実験で回収したチタン粉末は添加した Ti²⁺ の質量の 13 倍の質量であった。このことから、反応浴中のチタンイオンの不均化反応と均化反応が交互に進行し、スポンジチタンからチタン微粉末が形成されたことが実証された。得られたチタン微粉末の 1 次粒径は、100 nm 以下であることが SEM および TEM により確認された。不均化反応によって作製されたチタン微粉末は、イオンから析出するため反応初期には非常に小さな粒径であり、得られた結果は合理的である。この 1 次粒が凝集して、マイクロメートルサイズの二次粒子が形成された。

4.2 Ti-Al 微粉末の作製

LiCl-KCl を反応浴とし、浴塩にスポンジチタンと金属アルミニウムを同時に添加して 773 K (500 °C) で実験を行った。添加条件は、スポンジチタンと金属アルミニウムのモル比を(A) 1:3 (基準条件) (B) 1:1 (チタン過剰) (C) 1:12 (アルミニウム過剰) とした。実験後、塩を溶解除去することで黒色粉末を得た。条件(A)では TiAl₃ が、条件(B)では Ti と TiAl₃ の混合物が、条件(C)では TiAl₃ が生成した。これらのことから、TiAl₃ が安定化合物として生成すること、酸化剤としてのチタンイオンおよび還元剤としてのチタンの導入量が、反応の終点を定めることがわかった。

4.3 Ti-Al 微粉末生成に対する Al³⁺イオン添加の影響

LiCl-KCl を反応浴とし、あらかじめ浴塩に 5 mol% の AlCl₃ を添加し、773 K (500 °C) で実験を行った。生成物は、無添加の場合と同じ TiAl₃ であった。つまり、Al³⁺ の添加は粉末の化合物相の選択性には影響しないことが分かった。一方で、生成物の質量は顕著に増加した。つまり、Al³⁺ の添加が反応を促進することがわかった。さらに、得られた粉末の表面が滑らかになることがわかった。

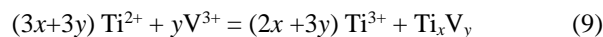
4.4 Ti-Al 微粉末生成に対する反応温度および浴組成の影響

LiCl-KCl を反応浴とし、773 K (500 °C) および 973 K (700 °C) で実験を行った。773 K では、TiAl₃ が生成したのに対し、973 K では TiAl₃ と TiAl₂ の混合物が生成した。様々な塩で 673~1073 K (400~800 °C) で実験を行ったところ、ある温度を境にして、低温では TiAl₃ が、高温では TiAl₃ と TiAl₂ の混合物が生成することがわかった。

また、チタンイオンの平衡定数は塩種によって変わる。様々なチタンイオンの平衡定数 ($K_c=0.01 \sim 1$) を有する様々な塩を用いて実験を行ったところ、生成する化合物相はチタンイオンの平衡定数には依存しないことがわかった。以上のことから、生成する化合物相は熔融塩組成よりも反応温度の影響が大きいことがわかった。

4.5 Ti-V 微粉末の作製

バナジウムイオンと金属バナジウムの平衡電位 ($E_{V^{3+}/V} = -1.36 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$) は Ti³⁺ と Ti²⁺ の平衡電位 ($E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} = -1.67 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$) より高いため、チタンイオンは金属バナジウムを酸化しバナジウムイオンを供与することができない。従って、V 源として VCl₃ を塩浴に添加し、下記の反応を用いて Ti-V 合金の作製を試みた。



Ti-V 系は全率固溶体の状態図を示すため、VCl₃ の添加量を調節することによって、形成される Ti-V 合金粉末の組成制御もできると予測した。VCl₃ は 573 K (300 °C) 以上で熔融し、さらに不均化反応が起こるので、単体では塩浴に導入することが難しい。そこで、母塩として NaCl-30 mol% VCl₃ 共晶塩を作製して実験に供した。

NaCl-KCl を反応浴として、1023 K (750 °C) で実験を行った。実験後、塩を溶解除去することで黒色粉末を得た。XRD より、生成物が Ti_{0.89}V_{0.11} (チタンリッチ合金) と Ti_{0.05}V_{0.95} (バナジウムリッチ合金) の混合物であることがわかった。SEM-EDX により生成粉末の元素マッピング分析を行ったところ、一次粒が凝集して形成された二次粒内でチタンとバナジウムは均一に分布していることがわかった。

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 C. Du, J. Xiao, B. Zhang, H. Zhu	4. 巻 129
2. 論文標題 Facile synthesis of fine Ti-Al intermetallic compound powders via sodiothermic reduction in molten CaCl ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Intermetallics	6. 最初と最後の頁 107038
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.intermet.2020.107038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 J. Wang, J. Tu, C. Chang, H. Zhu	4. 巻 492
2. 論文標題 Enhanced intercalation behaviors of edge-rich flakes-stacked graphite for Al-graphite dual-ion battery	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 229674
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2021.229674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 B. Zhang, J. Xiao, S. Jiao, H. Zhu	4. 巻 47
2. 論文標題 A novel titanium oxycarbide phase with metal-vacancy (Ti _{1-y} C _x O _{1-x}): Structural and thermodynamic basis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 16324-16332
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2021.02.212	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民	4. 巻 69
2. 論文標題 溶融塩におけるチタンイオンの不均化反応・均化反応のシャトルを利用したチタン微粉末の新規製造法	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 チタン	6. 最初と最後の頁 53-59
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. Tu, J. Wang, H. Zhu, S. Jiao	4. 巻 821
2. 論文標題 The molten chlorides for aluminum-graphite rechargeable batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 153285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2019.153285	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 J. Wang, H. Jiao, W. Song, M. Wang, J. Tu, Z. Tang, H. Zhu	4. 巻 12
2. 論文標題 Stable Interface between a NaCl-AlCl ₃ Melt and a Liquid Ga Negative Electrode for a Long-Life Stationary Al-Ion Energy Storage Battery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 15063-15070
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b21809	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Osamu Takeda, Sakura Watanabe, Chiaki Iseki, Xin Lu, and Hongmin Zhu	4. 巻 169
2. 論文標題 Influence of B-containing compound on electrodeposition of Mo and W in molten fluoride-oxide electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 122503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/aca562	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xin Lu, Hajme Ohno, Osamu Takeda, Takahiro Miki, Yasushi Sasaki, Hongmin Zhu, and Tetsuya Nagasaka	4. 巻 26
2. 論文標題 Toward an efficient recycling system: Evaluating recyclability of end of life stainless steels by considering elements distribution during a remelting process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Industrial Ecology	6. 最初と最後の頁 1701-1713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jiec.13304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹田修	4. 巻 71
2. 論文標題 チタンの製錬と歴史	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 114-117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Shuhan Wang, 王起, Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 溶融LiCl-KClにおけるTi-Al合金微粉末の電気化学的析出
3. 学会等名 第53回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Terigele, Shuhan Wang, Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 溶融NaCl-KClにおけるチタンイオンのシャトル反応を用いたチタン及びTi-Al微粉末の製造とその粒径制御
3. 学会等名 第53回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 真壁太一, Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 溶融LiF-KF-KCl 中のシリコンイオンの拡散係数測定
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期大会 (167回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Xin Lu, 片岡俊太郎, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 溶融LiCl-KCl 中における炭素アノード上のCO ₃ 2-の酸化反応種およびその速度
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期大会 (167回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuhan Wang, Chao Du, Bao Zhang, Qi Wang, Xin Lu, Osamu Takeda, and Hongmin Zhu
2. 発表標題 Direct Synthesis of Intermetallic Compounds Through Thermo-Reduction and Electrochemical Deposition
3. 学会等名 TMS 2022 Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 TERIGELE, Xin Lu, Osamu Takeda, Hongmin Zhu
2. 発表標題 Preparation and composition control of Ti-Al fine powder using shuttle reactions of titanium ions in molten salt
3. 学会等名 TMS 2023nnual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 王書翰, 王起, Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 溶融塩LiCl-KClにおけるTi, Alイオン濃度が電解生成物の組成に及ぼす影響
3. 学会等名 第54回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 テリゲレ, Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 溶融塩におけるチタンイオンのシャトル反応を用いたTi-Al微粉末の作製
3. 学会等名 第54回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	L U X I N (Lu Xin) (00781452)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	
研究分担者	竹田 修 (Takeda Osamu) (60447141)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------