

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7611090号
(P7611090)

(45)発行日 令和7年1月9日(2025.1.9)

(24)登録日 令和6年12月25日(2024.12.25)

(51)国際特許分類		F I			
C 2 5 C	7/00 (2006.01)	C 2 5 C	7/00	3 0 2	
C 2 5 C	3/00 (2006.01)	C 2 5 C	3/00		
C 2 5 C	7/06 (2006.01)	C 2 5 C	7/06	3 0 2	

請求項の数 10 (全16頁)

(21)出願番号	特願2021-125443(P2021-125443)	(73)特許権者	390007227 東邦チタニウム株式会社 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
(22)出願日	令和3年7月30日(2021.7.30)	(74)代理人	110000523 アクシス国際弁理士法人
(65)公開番号	特開2023-20195(P2023-20195A)	(72)発明者	金子 拓実 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 東邦チタニウム株式会社内
(43)公開日	令和5年2月9日(2023.2.9)	(72)発明者	中條 雄太 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 東邦チタニウム株式会社内
審査請求日	令和6年4月11日(2024.4.11)	(72)発明者	山本 仁 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 東邦チタニウム株式会社内
		(72)発明者	鈴木 大輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 攪拌機、熔融塩電解装置及び、金属箔の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解槽内で電極を浸漬させた熔融塩浴の攪拌に使用される攪拌機であって、
 回転方向に間隔をおいて設けた複数枚の羽根部を有し、熔融塩浴中に浸漬させるインペラーと、
 熔融塩浴の外部の駆動源から前記インペラーに回転駆動力を伝達する回転軸部と、
 回転軸部の周囲を取り囲む軸スリーブと、
 内部にインペラーが収容されたインペラーケースと、
 インペラーケースに回転軸部の軸方向の外側から接続され、熔融塩浴の熔融塩をインペラーケース内に導く吸引筒部と、
 インペラーの外周側でインペラーケースに接続され、インペラーケース内から熔融塩を排出させる排出筒部と
 を備え、
 前記吸引筒部が、電解槽内で前記電極の電極間スペースに向けて開口する吸引開口部を有する攪拌機。

【請求項2】

前記排出筒部が排出開口部を有し、
 前記吸引開口部が、前記電極の一端部側に位置し、前記排出開口部が、前記電極の前記一端部と前記電極間スペースを隔てて反対側である他端部側に位置する請求項1に記載の攪拌機。

【請求項 3】

前記排出開口部が、前記電極の前記他端部側で前記電極間スペースに向けて開口してなる請求項 2 に記載の攪拌機。

【請求項 4】

電極が籠状容器を含み、

前記排出開口部が、前記電極の前記他端部側で前記籠状容器の側壁部に向けて開口してなる請求項 2 に記載の攪拌機。

【請求項 5】

前記吸引筒部が、前記吸引開口部と前記インペラーケースとを連結する吸引本体部を有し、

前記吸引開口部の少なくとも一部が、前記吸引本体部の内径よりも大きな内径を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の攪拌機。

【請求項 6】

前記吸引開口部の少なくとも一部が、前記電極間スペース側の開口端面向かうに従って漸増する内径を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の攪拌機。

【請求項 7】

前記軸スリーブの、前記インペラーケースに連結されるスリーブ端部に、前記回転軸部を回転可能に保持する軸受部が設けられるとともに、前記軸受部の周囲で当該軸受部よりも軸方向の内側に延びる少なくとも一箇所の貫通孔が形成されてなる請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の攪拌機。

【請求項 8】

内部に熔融塩を貯留させて熔融塩浴とする電解槽と、電解槽内で熔融塩浴に浸漬されて配置される電極と、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の攪拌機とを備える熔融塩電解装置。

【請求項 9】

前記電極が、陽極、及び、前記陽極に対向して位置して回転軸周りに回転可能なドラム型の陰極を有する請求項 8 に記載の熔融塩電解装置。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の熔融塩電解装置を用いて、電極上に金属を析出させることを含む、金属箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この発明は、電解槽内で電極を浸漬させた熔融塩浴の攪拌に使用される攪拌機、熔融塩電解装置及び、金属箔の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

周期表の第四族元素に属する金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等がある。なかでもチタンは、高強度や耐食性等の優れた特性の故に、様々な分野の製品に使用される。

【0003】

そのような金属を製造するには、箔状のものを比較的低コストで得るため、熔融塩電解が採用されることがある。熔融塩電解では、電解槽内で熔融塩浴に浸漬させた電極に電圧を印加し、熔融塩浴中の金属イオンを電極上に箔状に析出させる。これを電極から剥離させることで、箔状の当該金属を製造することができる。

【0004】

熔融塩電解に関連して、特許文献 1 には、「槽内に低温部と高温部とが設けられ、電解浴が上記各部に於て夫々閉ループを形成して還流を生ずるようになされると共に、更に上記電解浴が上記低温部及び高温部間を循環するようになされて連続的に電解が継続されるようにした電解槽」が提案されている。この特許文献 1 では、「攪拌手段としては、2 個

10

20

30

40

50

以上の例えばプロペラスクリユウ、ヘリカルスクリユウの如き回転翼機構」を用いることとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開昭51-38242号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、電解槽内の熔融塩浴では、金属イオン濃度が不均一になる場合があることが新たにわかった。熔融塩浴の金属イオン濃度が不均一な状態で熔融塩電解を行うと、熔融塩浴中にて電極の表面に析出する金属の平滑性が損なわれたり、電極に電着した金属を当該電極から剥離させることが困難になったりすることが懸念される。特許文献1では、熔融塩浴の全体を攪拌しようとするものであると思われ、上記のような電極上での金属の析出形態の問題に対して何ら着目されていない。

10

【0007】

この発明の目的は、熔融塩浴中に浸漬させた電極に金属を良好に析出させることができる攪拌機、熔融塩電解装置及び、金属箔の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明者は鋭意検討の結果、熔融塩浴に浸漬させた電極の電極間スペースでの金属イオン濃度を均一にすることが、電極への金属の良好な析出に有効であることを着想するに至った。その上で、発明者は、熔融塩浴の攪拌に使用する攪拌機で熔融塩をインペラーケース内に導く吸引筒部に、電極間スペースに向けて開口する吸引開口部を設けることを案出した。これにより、電極間スペースの熔融塩を吸引すると、適切な浴流れが生じて電極間スペースの金属イオン濃度が均一になると思われ、電極に金属を良好に析出させることができる。

20

【0009】

この発明の攪拌機は、電解槽内で電極を浸漬させた熔融塩浴の攪拌に使用されるものであって、回転方向に間隔をおいて設けた複数枚の羽根部を有し、熔融塩浴中に浸漬させるインペラーと、熔融塩浴の外部の駆動源から前記インペラーに回転駆動力を伝達する回転軸部と、回転軸部の周囲を取り囲む軸スリーブと、内部にインペラーが収容されたインペラーケースと、インペラーケースに回転軸部の軸方向の外側から接続され、熔融塩浴の熔融塩をインペラーケース内に導く吸引筒部と、インペラーの外周側でインペラーケースに接続され、インペラーケース内から熔融塩を排出させる排出筒部とを備え、前記吸引筒部が、電解槽内で前記電極の電極間スペースに向けて開口する吸引開口部を有するものである。

30

【0010】

上記の攪拌機は、前記排出筒部が排出開口部を有し、前記吸引開口部が、前記電極の一端部側に位置し、前記排出開口部が、前記電極の前記一端部と前記電極間スペースを隔てて反対側である他端部側に位置することが好ましい。

40

【0011】

この場合、前記排出開口部が、前記電極の前記他端部側で前記電極間スペースに向けて開口していることが好ましい。

【0012】

また、電極が籠状容器を含む場合、前記排出開口部が、前記電極の前記他端部側で前記籠状容器の側壁部に向けて開口していることが好ましい。

【0013】

上記の攪拌機では、前記吸引筒部が、前記吸引開口部と前記インペラーケースとを連結する吸引本体部を有し、前記吸引開口部の少なくとも一部が、前記吸引本体部の内径より

50

も大きな内径を有することが好ましい。

【0014】

また、前記吸引開口部の少なくとも一部が、前記電極間スペース側の開口端面に向かうに従って漸増する内径を有することが好ましい。

【0015】

上記の攪拌機は、前記軸スリーブの、前記インペラーケースに連結されるスリーブ端部に、前記回転軸部を回転可能に保持する軸受部が設けられるとともに、前記軸受部の周囲で当該軸受部よりも軸方向の内側に延びる少なくとも一箇所の貫通孔が形成されたものとする事ができる。

【0016】

この発明の熔融塩電解装置は、内部に熔融塩を貯留させて熔融塩浴とする電解槽と、電解槽内で熔融塩浴に浸漬されて配置される電極と、上記のいずれかの攪拌機とを備えるものである。

【0017】

上記の熔融塩電解装置では、前記電極が、陽極、及び、前記陽極に対向して位置して回転軸周りに回転可能なドラム型の陰極を有する場合がある。

【0018】

この発明の金属箔の製造方法は、上記のいずれかの熔融塩電解装置を用いて、電極上に金属を析出させることを含むものである。

【発明の効果】

【0019】

この発明の攪拌機、熔融塩電解装置、金属箔の製造方法によれば、熔融塩浴中に浸漬させた電極に金属を良好に析出させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】この発明の一の実施形態の攪拌機を、熔融塩電解装置とともに示す断面図である。

【図2】図1の攪拌機を示す、回転軸部の軸方向に沿う断面図である。

【図3】他の実施形態の攪拌機を、電極とともに示す断面図である。

【図4】さらに他の実施形態の攪拌機を、電極の他の例とともに示す断面図である。

【図5】電極のさらに他の例を模式的に示す斜視図である。

【図6】図1の攪拌機が備えるインペラーを示す底面図（図6（a））及び、その底面図（図6（a））におけるV I - V I線に沿う断面図（図6（b））である。

【図7】図1の攪拌機が備える軸スリーブのスリーブ端部を示す、軸方向に沿う断面図（図7（a））及び、その断面図（図7（a））におけるV I I - V I I線に沿う断面図（図7（b））である。

【図8】図1の攪拌機が備えるインペラーケースを示す、軸方向に沿う断面図（図8（a））及び、その断面図（図8（a））におけるV I I I - V I I I線に沿う断面図（図8（b））である。

【図9】剥離試験を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に図面を参照しながら、この発明の実施の形態について詳細に説明する。図面では、発明に含まれる実施形態等の理解を容易にするために概略的に示した箇所もあり、図示の各部材の大きさや相互の位置関係等については必ずしも正確でない場合がある。

【0022】

図1に一例として示す攪拌機1は、たとえば図示のような熔融塩電解装置51にて、熔融塩浴B mの攪拌に使用されるものである。この熔融塩浴B mには、電源に接続された陽極54 a及び陰極54 bを含む電極54が浸漬されて配置されている。なお、電極54の浸漬は一部であっても構わない。すなわち、電極54は金属の析出が可能であるように配置されればよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

熔融塩電解装置 5 1 は、より詳細には、熔融塩浴 B m を貯留させる容器状の電解槽 5 2 と、電解槽 5 2 の周囲に配置されたヒータ 5 3 と、電解槽 5 2 内の熔融塩浴 B m 中に浸漬させる陽極 5 4 a 及び陰極 5 4 b を含む電極 5 4 とを備える。熔融塩電解装置 5 1 はさらに、図示は省略するが、電解槽 5 2 の上方側の開口部を覆うように配置することができる蓋体を備えることがある。また、熔融塩浴 B m の浴面の上方側にアルゴンガス等の不活性ガスの導入口や排気口を備えることがある。

【 0 0 2 4 】

熔融塩電解装置 5 1 を用いた熔融塩電解では、電解条件を適切に制御し、第四族元素（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）から選択される少なくとも一種の金属を陰極 5 4 b 上に箔状に電析させることができる。具体的には、熔融塩浴 B m の温度を、たとえば 4 5 0 以上に維持し、熔融塩浴 B m 中に浸漬させた電極 5 4 間に電圧を印加して、電気分解を行う。それにより、陰極 5 4 b 上に、第四族元素から選択される少なくとも一種を含む金属が析出する。チタンイオンを含む熔融塩浴 B m では、陰極 5 4 b の表面に、チタン又はチタン合金等のチタンを含む金属が析出する。その結果、熔融塩浴 B m で電極 5 4 を用いた電気分解により、第四族元素から選択される少なくとも一種を含む金属箔を製造することができる。なお、熔融塩浴 B m の温度は、熔融塩浴に含まれる成分の融点や共晶点等を参考として適宜設定すればよい。

【 0 0 2 5 】

熔融塩浴 B m には、ハロゲン化アルカリ金属及び / 又はハロゲン化アルカリ土類金属、ハロゲン化アルミニウムを含ませることがある。なかでも、熔融塩浴 B m は、塩化マグネシウム（ $MgCl_2$ ）、塩化ナトリウム（ $NaCl$ ）、塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）、塩化カリウム（ KCl ）、フッ化マグネシウム（ MgF_2 ）、及びフッ化カルシウム（ CaF_2 ）、からなる群から選択される少なくとも一種等を含むことが好ましい。

【 0 0 2 6 】

熔融塩電解の間、熔融塩浴 B m は、継続的に又は任意の時期に断続的に攪拌することが望ましい。但し、熔融塩浴 B m には、一般的な攪拌機を用いることが困難である。その理由は次のとおりである。熔融塩浴 B m は、比較的高温に維持されるが、熔融塩の融点や共晶点に近い温度では粘度が高くなる。これにより、攪拌機の羽根部は、熔融塩から大きな抵抗力が作用し得る。また、熔融塩浴 B m を塩化物やフッ化物を使用して形成した場合、熔融塩は腐食性が強いことがある。その上、熔融塩浴 B m の熔融塩は、高温時に濡れ性が高く熔融塩が攪拌機の種々の部位に浸入し、また温度が低下すると固体になって体積が変化する。

【 0 0 2 7 】

このような熔融塩浴 B m を有効に攪拌するため、この実施形態の攪拌機 1 は、図 1、図 2、図 6 ~ 8 に示すように、回転方向に間隔をおいて設けた複数枚の羽根部 2 a を有するインペラー 2 と、熔融塩浴 B m の外部の図示しない駆動源からインペラー 2 に回転駆動力を伝達する回転軸部 3 と、回転軸部 3 の周囲を取り囲む軸スリーブ 4 と、内部にインペラー 2 が収容されたインペラーケース 5 と、インペラーケース 5 に回転軸部 3 の軸方向の外側（図 1 では下方側）から接続され、熔融塩浴 B m の熔融塩をインペラーケース 5 内に導く吸引筒部 6 と、インペラー 2 の外周側でインペラーケース 5 に接続され、インペラーケース 5 内から熔融塩を排出させる排出筒部 7 とを備えるものとしている。なおここで、回転軸部 3 の軸方向の外側とは、回転軸部 3 の軸方向の中央部に対して軸方向に離れた側を意味し、回転軸部 3 の軸方向の内側とは、軸方向で回転軸部 3 の当該中央部に近づく側を意味する。吸引筒部 6 は、インペラーケース 5 に、軸方向で回転軸部 3 の当該中央部から離れた側（軸スリーブ 4 とは反対側）から接続されている。

【 0 0 2 8 】

この攪拌機 1 は、熔融塩浴 B m 中に、少なくともインペラー 2 が浸漬するように配置される。なお、図 1 に示すように、さらに軸スリーブ 4 の一部が熔融塩浴 B m 中に浸漬するように配置してもよい。軸スリーブ 4 内でモータ等の駆動源により回転する回転軸部 3 が

10

20

30

40

50

インペラー 2 を回転させることで、溶融塩浴 B m の溶融塩が吸引筒部 6 内に吸引され、吸引筒部 6 と接続されたインペラーケース 5 内に流入する。インペラーケース 5 内に流入した溶融塩は、インペラーケース 5 に接続された排出筒部 7 を経て、そこから溶融塩浴 B m 中に排出される。このような攪拌機 1 内への溶融塩の流入及び、攪拌機 1 からの溶融塩の流出が繰り返され、溶融塩浴 B m が攪拌される。

【 0 0 2 9 】

ここで、電解槽 5 2 内の溶融塩浴 B m は、金属イオン濃度が不均一になることがある。たとえばチタンイオンを含む溶融塩浴 B m では、 Ti^{2+} と Ti^{3+} が生じる不均化反応が絶えず起こっていると推測され、その反応で Ti が生成されていると考えられる。微粉状等をなすこの Ti は自重などにより沈降し、それにより溶融塩浴 B m 中のチタンイオン濃度が不均一になる可能性がある。溶融塩浴 B m 中の金属イオン濃度が不均一である場合、溶融塩電解による金属箔の製造では、陰極 5 4 b の表面に凹凸のある金属が析出することや、陰極 5 4 b 上に析出した金属が物理的な剥離が困難になること等により、陰極 5 4 b に良好な形態の金属が析出されなくなるおそれがある。

10

【 0 0 3 0 】

これに対し、発明者は、溶融塩浴 B m 中にて特に電極 5 4、より詳細には互いに対向する陽極 5 4 a と陰極 5 4 b との間の電極間スペース 5 4 c における金属イオン濃度が、陰極 5 4 b 上への金属の析出に大きな影響を及ぼすとの知見を得るに至った。かかる知見の下、電極間スペース 5 4 c に存在する溶融塩を攪拌機 1 で吸引すれば、適切な浴流れが発生し、そこでの金属イオン濃度が均一化されて、陰極 5 4 b 上に金属を良好に析出可能であると考えた。

20

【 0 0 3 1 】

具体的には、この実施形態の攪拌機 1 では、吸引筒部 6 に、電解槽 5 2 内で電極間スペース 5 4 c に向けて開口する吸引開口部 6 a が設けられている。電極 5 4 間への電圧の印加により、陽極 5 4 a から溶融塩浴 B m への金属イオンの供給並びに、陰極 5 4 b での金属イオンの消費及び金属の析出が連続的に起こる。ここで、吸引開口部 6 a を上述したように設けた場合は、電極間スペース 5 4 c に存在する溶融塩が、吸引開口部 6 a から吸引筒部 6 を経てインペラーケース 5 内に吸引され、溶融塩浴 B m 中にそのような溶融塩の流れが生じる。その結果として、電極間スペース 5 4 c での金属イオン濃度を均一に維持することができると思われる。

30

【 0 0 3 2 】

また、溶融塩電解をある程度の期間にわたって継続して行ったときは、スラッジが溶融塩浴 B m に発生して電解槽 5 2 の底部側に堆積することがある。溶融塩電解では、水溶液を用いる電気分解とは異なり、電析を停止してスラッジを除去することが困難であることから、電解槽 5 2 の底部側でのスラッジの堆積量が増大する傾向がある。そのようなスラッジが陰極 5 4 b 上に析出する金属に混入した場合は、溶融塩電解で製造しようとする金属の純度が低下する。

【 0 0 3 3 】

これに対し、攪拌機 1 の吸引筒部 6 に、上述したように電極間スペース 5 4 c に向けて開口する吸引開口部 6 a を設けると、吸引開口部 6 a は、電解槽 5 2 の底部側を向かないか又は底部から離れた浅いところに位置させやすくなるので、底部側に堆積するスラッジの吸引が抑制される。これにより、陰極 5 4 b 上に析出する金属の純度を高めることができる。また、スラッジの吸引による攪拌機 1 内での詰まりの発生を抑制することもできる。

40

【 0 0 3 4 】

攪拌機 1 の溶融塩浴 B m 中に浸漬させる部分及び、電極 5 4 はいずれも、電解槽 5 2 の底部から離して浴面近傍に配置することが好適である。それにより、攪拌機 1 のインペラー 2 に比較的短い回転軸部 3 で、駆動源から駆動力を伝達させることができる。また、電極 5 4 の導電線は、できる限り溶融塩浴 B m に浸漬させずに位置させることが望ましい。

【 0 0 3 5 】

吸引開口部 6 a の向きに関し、「電極間スペース 5 4 c に向けて開口する」とは、吸引

50

開口部 6 a が陽極 5 4 a と陰極 5 4 b との間である電極間スペース 5 4 c 側を向いており、かつ、吸引開口部 6 a の開口端面 6 b が、陽極 5 4 a と陰極 5 4 b とが対向する方向（図 1 では左右方向）と直交する方向（図 1 では上下方向）に対し、傾斜する向き又は垂直な向きであること（すなわち、陽極 5 4 a と陰極 5 4 b とが対向する方向に直交する方向と平行な向きではないこと）を意味する。

【 0 0 3 6 】

この実施形態では、吸引筒部 6 は、上記の吸引開口部 6 a と、その吸引開口部 6 a から、たとえば二箇所等の複数箇所で屈曲ないし湾曲してインペラーケース 5 まで延びて、吸引開口部 6 a とインペラーケース 5 とを連結する吸引本体部 6 c とを有するものとしている。この場合、吸引開口部 6 a の少なくとも一部、特に開口端面 6 b の近傍の部分は、吸引本体部 6 c よりも大きな内径を有することが好ましい。それにより、電極間スペース 5 4 c にある溶融塩の多くを吸引開口部 6 a で吸引できて、金属イオン濃度をさらに均一にすることができる。

10

【 0 0 3 7 】

また、吸引開口部 6 a はその少なくとも一部が、図示の実施形態のように、電極間スペース 5 4 c 側に位置する開口端面 6 b に向かうに従って漸増する内径を有することが好ましい。このようにすれば、電極間スペース 5 4 c の溶融塩をより一層吸引しやすくなる。またそれに伴い、排出筒部 7 からの溶融塩の排出流量が増加することがある。

なお、上記した吸引筒部 6 の吸引本体部 6 c と吸引開口部 6 a との連結態様は、任意に選択可能である。当該連結態様としては、例えば、吸引本体部 6 c 及び吸引開口部 6 a を構成する部材を一体に形成することや、各部材間を溶接等で接合すること、各部材間を螺合や嵌合により固定すること等が挙げられる。

20

【 0 0 3 8 】

吸引筒部 6 から吸引された溶融塩をインペラーケース 5 の通過後に排出させる排出筒部 7 は、排出開口部 7 a を有するものである。ここで、陽極 5 4 a と陰極 5 4 b とが対向する方向と直交する方向にて、上述した吸引筒部 6 の吸引開口部 6 a を電極 5 4 の一端部側（図 1 では下端側）に位置させた場合、排出筒部 7 の排出開口部 7 a は、その電極 5 4 の一端部と電極間スペース 5 4 c を隔てて反対側である他端部側（図 1 では上端部側）に位置させることが好適である。この場合、電極 5 4 の一端部側で電極間スペース 5 4 c から吸引開口部 6 a へ吸引されてインペラーケース 5 に流入した溶融塩は、電極 5 4 の他端部側で排出開口部 7 a から排出される。そして、溶融塩は、電極 5 4 の他端部側から再び電極間スペース 5 4 c に入り込みやすくなり、電極間スペース 5 4 c 及び攪拌機 1 内を循環し得る。その結果、電極間スペース 5 4 c での金属イオン濃度がさらに安定して均一になり、陰極 5 4 b 上に析出する金属の形態がより一層良好なものになる。

30

【 0 0 3 9 】

ところで、陽極 5 4 a は、ニッケル製、ニッケル合金製、ハステロイ製等であって溶融塩が通過できる多数の孔が設けられた籠状容器、及び、籠状容器内に配置したチタン製の原料を含むことがある。チタン製の原料としては、たとえば、スポンジチタン、チタンスクラップ、チタン棒及び / 又はチタン板等がある。スポンジチタンは、塩化マグネシウムを比較的多く含むものを使用してもよい。塩化マグネシウムを比較的多く含むスポンジチタンやチタンスクラップは材料の有効利用の観点から望ましく、ブリケット状にして籠状容器内に配置してもよい。スポンジチタンを使用する場合、塩素含有量が比較的多いものを用いたとしても、溶融塩電解によりそのような不純物が少ないチタン箔を製造することができる。溶融塩電解の実施に当たり、ニッケル製の籠状容器に通電すると、ニッケルはチタンよりもイオン化傾向が小さいことから、籠状容器のニッケルの溶出は抑制され、原料のチタンが溶出する。但し、陽極 5 4 a は、籠状容器を含まず、ブリケット状のスポンジチタンやチタンスクラップ、チタン棒及び / 又はチタン板等に直接的に導電線をつないだものとしてもよい。なお、陰極 5 4 b は、たとえば板状、円柱状又は棒状等の形状とすることができる。

40

【 0 0 4 0 】

50

電極 5 4 の陽極 5 4 a 等が多数の孔が設けられた籠状容器を含む場合、排出筒部 7 の排出開口部 7 a は、図 1 に示すように、電極 5 4 の他端部側でその籠状容器の周囲にて該籠状容器の側壁部に向けて開口するように配置することが好ましい。排出開口部 7 a から電極 5 4 の籠状容器の側壁部に向けて排出された溶融塩は、籠状容器の側壁部を通過して電極間スペース 5 4 c に至り、電極間スペース 5 4 c での金属イオン濃度の均一化をもたらす。

【 0 0 4 1 】

あるいは、電極 5 4 が籠状容器を含むか否かに関わらず、排出筒部 7 の排出開口部 7 a は、図 3 に示す実施形態のように、電極 5 4 の他端部側で電極間スペース 5 4 c に向けて開口させてもよい。このようにすると、溶融塩が電極間スペース 5 4 c と攪拌機 1 内とをさらに循環しやすくなる。

10

【 0 0 4 2 】

図 4 に、他の実施形態の攪拌機 1 を電極 5 4 とともに示す。この電極 5 4 は、少なくとも一部が溶融塩浴 B m に浸漬するように配置され、回転軸 5 4 d により回転駆動されるドラム型の陰極 5 4 b と、溶融塩浴 B m 中でドラム型の陰極 5 4 b に対向して配置され、たとえばドラム型の陰極 5 4 b の外周面に倣って湾曲する板状もしくはブロック状等の形状を有する陽極 5 4 a とを有するものである。溶融塩浴 B m 中にて陰極 5 4 b と、陰極 5 4 b に対向する陽極 5 4 a との間に、電極間スペース 5 4 c が区画される。なお、この例では、陰極 5 4 b を回転させる回転軸 5 4 d を水平方向と平行に延びる向きとしているが、回転軸 5 4 d の延びる向きは、水平方向に対して傾斜する方向又は、鉛直方向としてもよい。

20

【 0 0 4 3 】

図 4 では、攪拌機 1 の吸引筒部 6 は、インペラーケース 5 に連結され、溶融塩浴 B m 中の陽極 5 4 a よりも深い位置で電極 5 4 の他端部側（図 4 では左側）から一端部側（図 4 では右側）に向けて二箇所折れ曲がって延びる吸引本体部 6 c と、吸引本体部 6 c に連結され、電極 5 4 の一端部側で電極間スペース 5 4 c に開口する吸引開口部 6 a とを含んで構成されている。また、図 4 に例示する攪拌機 1 では、排出筒部 7 は直線状に延びて、電極 5 4 の他端部側で電極間スペース 5 4 c に向けて開口する排出開口部 7 a が設けられている。この攪拌機 1 では、溶融塩は、攪拌機 1 の排出筒部 7 の排出開口部 7 a から排出され、電極間スペース 5 4 c を通り、吸引筒部 6 の吸引開口部 6 a から攪拌機 1 に吸引されて流れて、電極間スペース 5 4 c 及び攪拌機 1 内を循環する。

30

【 0 0 4 4 】

図 4 の攪拌機 1 でも、吸引筒部 6 の少なくとも一部が、吸引本体部 6 c の内径よりも大きな内径を有するとともに、電極間スペース 5 4 c 側の開口端面に向かうに従って漸増する内径を有する。その他の構成については、図 1 に示すものと実質的に同様である。

【 0 0 4 5 】

図 4 に示す電極 5 4 では、回転軸 5 4 d で回転駆動されるドラム型の陰極 5 4 b と陽極 5 4 a との間に電圧を印加することにより、陰極 5 4 b の回転に伴い、その外周面に全周にわたって金属が析出する。あるいは、図 5 に示すように、ドラム型の陰極 5 4 b の外周面上に、導電性を有するベルト 5 4 e を巻き掛けて配置してもよい。この場合、陰極 5 4 b の回転によりベルト 5 4 e が搬送され、その際に電極 5 4 間に電圧を印加することで、ベルト 5 4 e 上に金属を連続的に析出させることができる。なお、図 4、5 に示すいずれの電極 5 4 でも、陽極 5 4 a は、板状やブロック状ではなく、先述した籠状容器を含むものとすることも可能である。

40

【 0 0 4 6 】

なお、実施形態の攪拌機 1 は、図 7 に示すように、軸スリーブ 4 の、インペラーケース 5 に連結されるスリーブ端部 4 a に、回転軸部 3 を回転可能に保持する軸受部 8 が設けられている。このことによれば、軸方向長さが長い回転軸部 3 であっても、インペラー 2 の近傍のスリーブ端部 4 a で軸受部 8 によって保持されつつ回転するので、インペラー 2 が安定して回転し、溶融塩浴 B m を良好に攪拌することができる。また、回転軸部 3 及びイ

50

ンペラー 2 の回転が安定することから、仮に回転軸部 3 の軸方向長さを長くしても、攪拌機 1 の振動の発生が抑制される。その上、回転しているインペラー 2 に溶融塩から大きな抵抗力が作用したとしても、回転軸部 3 が軸受部 8 で保持されているので、回転軸部 3 の変形ないし破損を抑制することができる。

【 0 0 4 7 】

具体的には、軸受部 8 は、たとえば、スリーブ端部 4 a の内側に配置された環状の軸受保持部 4 b 上に配置して設けることができる。また軸受部 8 に挿入される回転軸部 3 の周囲には、筒状部材 9 を設けることが可能であり、この筒状部材 9 を軸受部 8 に接触させて回転軸部 3 を配置することができる。回転軸部 3 が筒状部材 9 で軸受部 8 に支持されることにより、インペラー 2 が適切な軸方向（高さ方向）の位置に配置され、インペラー 2 とインペラーケース 5 との接触が抑制される。但し、軸受部 8 及びその周囲の構造は、軸受部 8 で回転軸部 3 を回転可能に保持できれば、図示のものに限らない。

10

【 0 0 4 8 】

図示は省略するが、軸スリーブ 4 のスリーブ端部 4 a とは反対側の、駆動源側の端部にも、軸受部を設けることができる。これにより、回転軸部 3 及びインペラー 2 の回転をさらに安定させることができる。

【 0 0 4 9 】

軸受部 8 の材質は、セラミックス、なかでも窒化珪素又は炭化珪素とすることが好ましい。窒化珪素や炭化珪素は、耐熱性、溶融塩に対する耐腐食性、攪拌機 1 の他の部材との間での耐摩耗性に優れ、また熱衝撃に強いからである。

20

なお、攪拌機 1 の他の部材の材質は、炭素鋼もしくはステンレス鋼（SUS304、SUS316等）その他の鋼、ニッケル、ニッケル基合金、タンゲステン、モリブデン、 tantalum 又はニオブとすることが好ましい。特に好ましくはニッケル又は炭素鋼である。ニッケルや炭素鋼は、溶融塩に対して比較的腐食しにくく、コストが比較的低廉だからである。さらには、溶融塩電解で溶出しにくい（より貴な金属である）ニッケルが好ましい。

【 0 0 5 0 】

スリーブ端部 4 a に軸受部 8 を設けると、インペラーケース 5 内の溶融塩は、回転軸部 3 とインペラーケース 5 との間や、軸受部 8 と回転軸部 3 との間等から軸スリーブ 4 内に浸入し、軸受部 8 上に溜まることがある。軸受部 8 上に溜まった溶融塩は、攪拌機 1 を溶融塩浴 B m から引き揚げた際に固化して、そこに付着するとともに残留し得る。そのような溶融塩の固化物を完全に除去することは容易ではなく、メンテナンス性が低下する。また、軸受部 8 付近の溶融塩の固化物は、その後の攪拌機 1 の使用に際して回転軸部 3 の円滑な回転を阻害し、攪拌機 1 の破損を招くことも懸念される。

30

【 0 0 5 1 】

軸スリーブ 4 内で軸受部 8 上に入り込んだ溶融塩を容易に排出させるため、図示の実施形態では、スリーブ端部 4 a に、軸受部 8 の周囲で当該軸受部 8 よりも軸方向の内側（図 2 では上方側）に延びる少なくとも一箇所の貫通孔 10 を設けている。それにより、軸スリーブ 4 内の溶融塩は、攪拌機 1 を溶融塩浴 B m から引き上げる際に、スリーブ端部 4 a の貫通孔 10 から軸スリーブ 4 の外側に流れて排出されるので、軸受部 8 付近での上記の固化物の発生を抑制することができる。その結果として、攪拌機 1 のメンテナンス性を向上させることができるとともに、攪拌機 1 を長期間にわたって繰り返し使用可能になり、攪拌機 1 の寿命が長くなる。

40

【 0 0 5 2 】

貫通孔 10 は、図 7 に示すように、スリーブ端部 4 a の周方向に互いに間隔をおいて複数箇所形成することが好ましい。周方向に複数箇所の貫通孔 10 があることで、軸受部 8 付近の溶融塩が軸スリーブ 4 の外部に排出されやすくなるからである。この実施形態では、周方向に等間隔に離れた四箇所の貫通孔 10 を形成しているが、貫通孔 10 の個数は適宜変更され得る。貫通孔 10 は、軸受部 8 よりも軸方向の内側に延びて軸スリーブ 4 を厚み方向に貫通するものであれば、その形状については特に問わない。図示の例では、各貫通孔 10 はその正面視で、長方形の軸方向内側の短辺を丸めた形状としている。

50

【 0 0 5 3 】

ところで、インペラー 2 の各羽根部 2 a は、回転軸部 3 の周囲で、半径方向に直線状に延びる形状とすることも可能であるが、図 6 (a) に示すように、半径方向に湾曲して延びる形状を有することが好ましい。各羽根部 2 a が、半径方向に延びる途中の少なくとも一部で回転方向に突出するように湾曲する形状とし、その突出する方向 (図 6 (a) では時計回りの方向) にインペラー 2 を回転させることにより、遠心力の作用に起因して溶融塩がより一層排出されやすくなる。

【 0 0 5 4 】

なお、この実施形態では、図 6 (b) に示すように、回転軸部 3 から半径方向の外側に向かうに従い、羽根部 2 a の高さ (図 6 (b) の上下方向の長さ) が漸減する形状として

10

【 0 0 5 5 】

インペラーケース 5 から溶融塩浴 B m に排出される溶融塩が通過する排出筒部 7 は、図 8 に示すように、インペラーケース 5 に、半径方向に対して傾斜する向きで接続することが好適である。この実施形態では、図 8 (b) から解かるように、回転軸部 3 の半径方向と排出筒部 7 の中心軸線とが傾斜する向きで、排出筒部 7 がインペラーケース 5 に接続されている。これにより、溶融塩がインペラーケース 5 から排出されやすくなり、溶融塩浴 B m の攪拌がより良好に行われる。

【 0 0 5 6 】

図示の攪拌機 1 では、吸引筒部 6 の内径を、インペラーケース 5 の内径よりも小さくしている。この場合、溶融塩の吸引量をより多くすることができる。また、排出筒部 7 の内径は、吸引筒部 6 の内径よりも小さくしてもよい。排出筒部 7 から排出される溶融塩の流速を増大させることができる。この流速の増大により、溶融塩浴 B m の攪拌効率が向上しうる。

20

【 0 0 5 7 】

インペラーケース 5 との接続箇所における吸引筒部 6 の中心軸線と排出筒部 7 の中心軸線とがなす角度は、この例ではほぼ直角としているが、これに限らず、鋭角又は鈍角としてもよい。また、吸引筒部 6 及び / 又は排出筒部 7 は、複数本設けることもできる。

【 0 0 5 8 】

なお図示の例では、スリーブ端部 4 a の端面及び、インペラーケース 5 の軸スリーブ 4 側の端面にそれぞれ、軸スリーブ 4 よりも外周側に突き出るフランジ状の円板部材 4 c 及び 5 a を設けている。攪拌機 1 を組み立てた状態で、それらの円板部材 4 c 及び 5 a は互いに重なり合って位置し、回転軸部 3 が、円板部材 4 c 及び 5 a のそれぞれの中央に形成された貫通する孔部を通過して配置される。

30

【 実施例 】

【 0 0 5 9 】

次に、この発明の攪拌機を試作し、その性能を確認したので以下に説明する。但し、ここでの説明は、単なる例示を目的としたものであり、それに限定されることを意図するものではない。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 では、図 1 に示すような溶融塩電解装置を用いた。陽極としては、多数の貫通孔を備えるニッケル製の籠状容器にスポンジチタンを配置したものを使用した。なお、この籠状容器はその外形が円筒状であり、円筒状の陰極が陽極の内側に配置されている。実施例 2 は、図 4 に示すような電極及び攪拌機を用いたことを除いて実施例 1 とほぼ同様とした。実施例 3 は、図 5 に示すような電極を用いたことを除いて実施例 2 とほぼ同様とした。実施例 2 及び 3 では、陽極としてチタン鍍片を使用した。

40

【 0 0 6 1 】

比較例 1 は、溶融塩浴に露出する剥き出しのプロペラを、電解槽の底部側と浴面側に設けた攪拌機を用いて、溶融塩浴の全体を攪拌したことを除いて、実施例 1 とほぼ同様とした。

50

【 0 0 6 2 】

いずれの実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 でも、熔融塩浴は $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{TiCl}_2$ の四元系熔融塩浴を用い、熔融塩浴の温度は 500°C とした。電解条件として、平均電流密度は 0.1 A/cm^2 とし、電析時間は 1.5 h とした。なお、パルス電流でもよく、また途中に通電停止や陽極、陰極を反転させる逆電圧の印加を含めてもかまわないが、ここでは定電流を上記の電析時間流した。

【 0 0 6 3 】

熔融塩電解が終了した後、陰極からの金属箔の物理的な剥離後のシワの発生の有無、金属箔中のスラッジの混入の有無を確認した。それらの結果も表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

	熔融塩電解装置		金属箔剥離後のシワの有無	金属箔中のスラッジ
	攪拌機	電極		
実施例 1	図 1	図 1	○	無
実施例 2	図 4	図 4	○	無
実施例 3	図 4	図 5	○	無
比較例 1	プロペラ	図 1	△	有

【 0 0 6 5 】

表 1 中、剥離後のシワの発生の有無は、剥離試験により、「○」又は「△」のいずれであるかを判定した。「○」は剥離後において目視でシワが確認されなかったことを意味し、「△」は剥離後において目視でシワが確認されたことを意味する。○評価は合格であり、△評価は不合格である。

【 0 0 6 6 】

剥離試験は、図 9 に示すようにして行った。はじめに、陰極及び陽極に析出した金属箔から $70 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の試料 103 を、カッター等により切断して採取する。次に、 90° 剥離試験機のステージ 111 上に試料 103 を載置し、試料 103 の一端部にて陰極 102 から金属箔 101 を 10 mm 剥がし、その剥がした部分の金属箔 101 をチャックで挟む。次に、ステージ 111 上の試料 103 の一端部の陰極 102 及び、その一端部とは反対側に位置する試料 103 の他端部をそれぞれ固定治具 112 で固定する。そして、図 9 に矢印で示すように、チャックを鉛直方向の上方側に 20 mm/sec で上昇させ、ステージ 111 を水平方向に 20 mm/sec で移動させる。なお、金属箔 101 を剥離する方向と陰極 102 の表面とのなす角度は、陰極の表面から測って 90° とした。剥離試験機としては、株式会社イマダ製デジタルフォースゲージ ZTS - 200N および 90° 度剥離試験用スライドテーブル P90 - 200N を用いた。

【 0 0 6 7 】

金属箔中のスラッジの混入の有無の確認は、次のようにして行った。実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 のそれぞれで得られた金属箔について、 0.05 M HCl 水溶液及び水の順で洗浄、乾燥し、ICP 発光分析により Na、K 及び Mg の分析を実施した。熔融塩浴の成分は上記の洗浄で液中に十分に溶解するが、スラッジは熔融塩浴が微量の空気や水分と反応して生じると考えられ、Na、K 及び Mg の三つの成分が上記の洗浄で除去されずに残留する。そのため、それらの三つの元素の合計含有量が 0.06 mass\% よりも多かった場合にスラッジを巻き込んだとみなし、「スラッジ有」と判断した。

【 0 0 6 8 】

表 1 より、実施例 1 ~ 3 では、所定の攪拌機を用いたことにより、陰極から金属箔を物理的に剥離できかつ剥離後の表面においてシワが確認されず、また金属箔中にスラッジが混入していなかった。これは、当該攪拌機の吸引筒部で熔融塩が吸引されたことで適切な

10

20

30

40

50

浴流れが生じ、電極間スペースの金属イオン濃度が均一になるとともに底部側のスラッジの吸引が抑制されたことによるものと推測される。一方、比較例 1 では、陰極からの金属箔の剥離後においてシワが確認され、また金属箔中にスラッジが混入していた。

【 0 0 6 9 】

以上より、この発明によれば、熔融塩浴中に浸漬させた電極に金属を良好に析出することがわかった。

【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

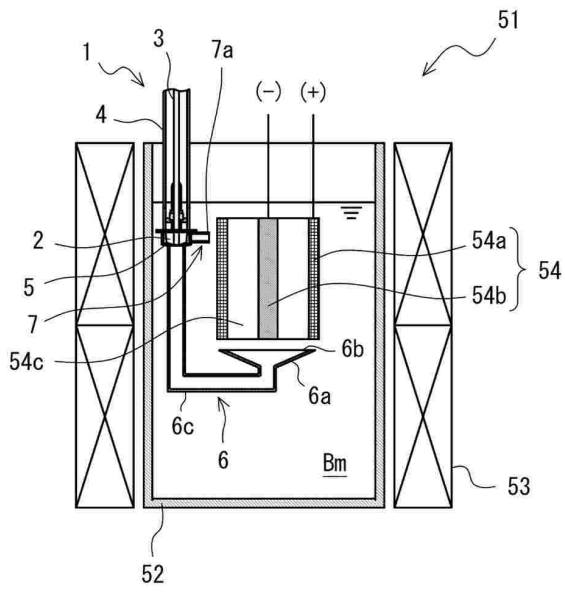
- | | | |
|---------|----------|----|
| 1 | 攪拌機 | |
| 2 | インペラー | 10 |
| 2 a | 羽根部 | |
| 3 | 回転軸部 | |
| 4 | 軸スリーブ | |
| 4 a | スリーブ端部 | |
| 4 b | 軸受保持部 | |
| 4 c、5 a | 円板部材 | |
| 5 | インペラーケース | |
| 6 | 吸引筒部 | |
| 6 a | 吸引開口部 | |
| 6 b | 開口端面 | 20 |
| 6 c | 吸引本体部 | |
| 7 | 排出筒部 | |
| 7 a | 排出開口部 | |
| 8 | 軸受部 | |
| 9 | 筒状部材 | |
| 1 0 | 貫通孔 | |
| 5 1 | 熔融塩電解装置 | |
| 5 2 | 電解槽 | |
| 5 3 | ヒータ | |
| 5 4 | 電極 | 30 |
| 5 4 a | 陽極 | |
| 5 4 b | 陰極 | |
| 5 4 c | 電極間スペース | |
| 5 4 d | 回転軸 | |
| 5 4 e | ベルト | |
| B m | 熔融塩浴 | |

40

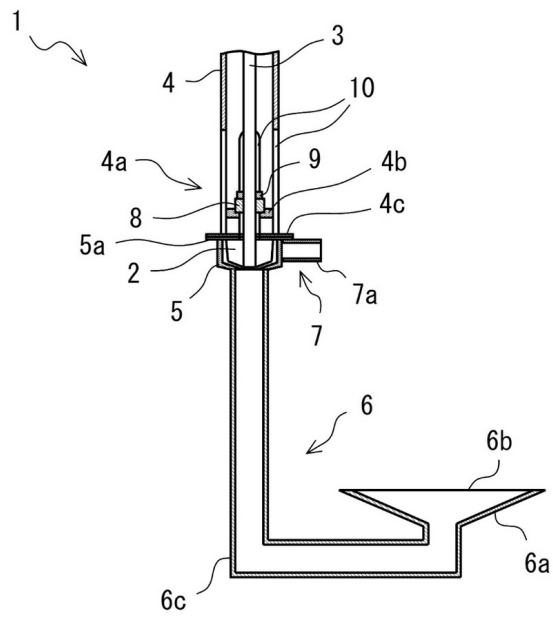
50

【図面】

【図 1】



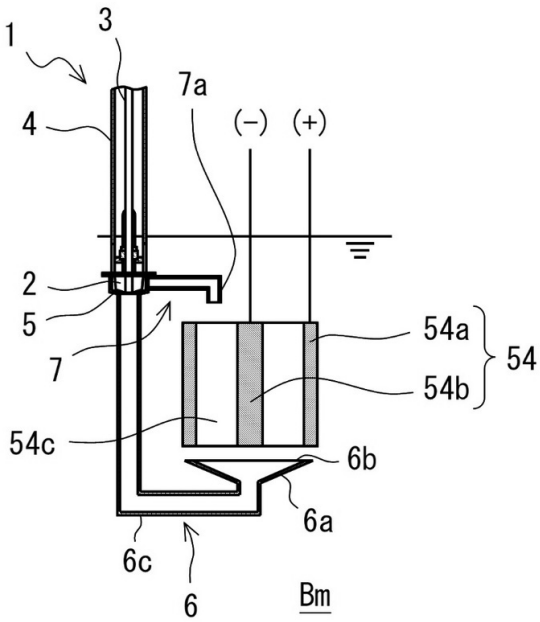
【図 2】



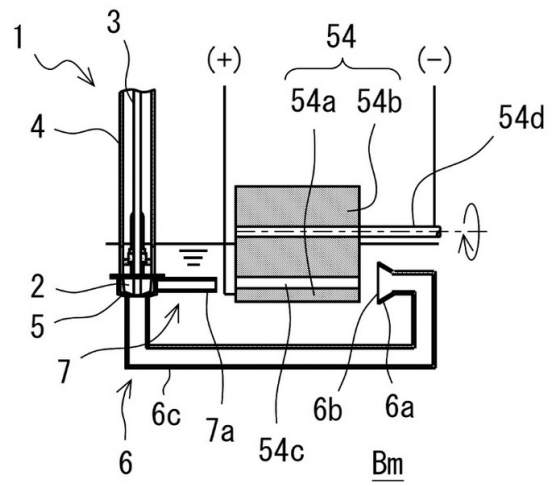
10

20

【図 3】



【図 4】

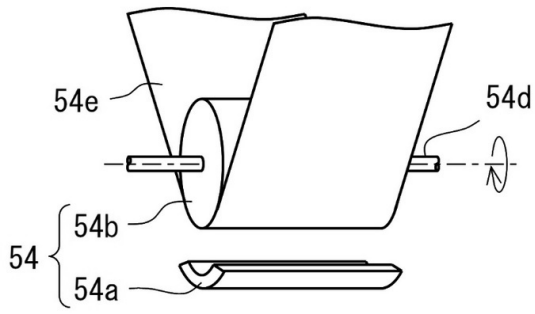


30

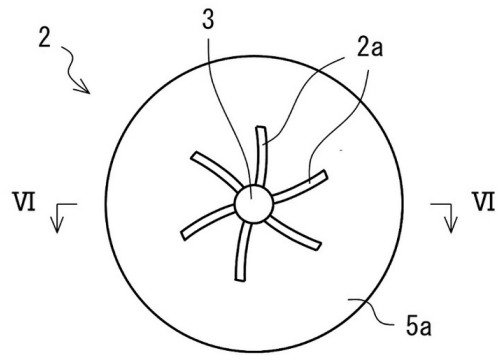
40

50

【 図 5 】

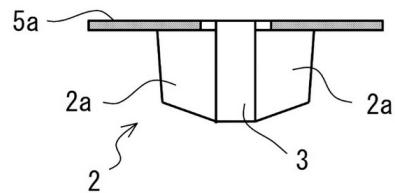


【 図 6 】



10

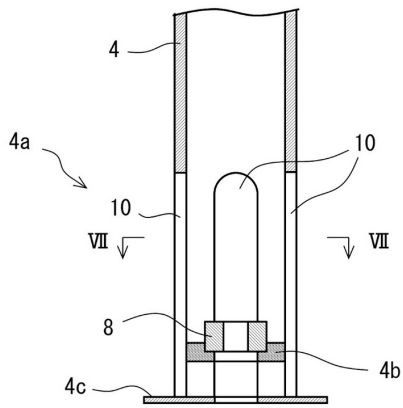
(a)



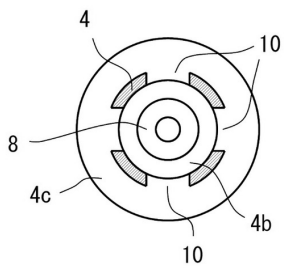
20

(b)

【 図 7 】

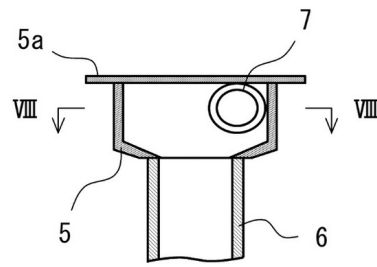


(a)



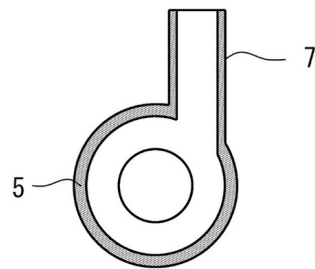
(b)

【 図 8 】



(a)

30

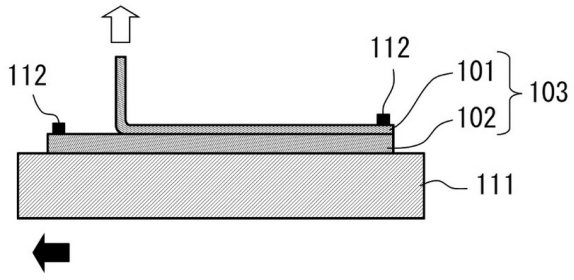


(b)

40

50

【図 9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 東邦チタニウム株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 国際公開第2009/048022(WO, A1)
特開2010-222598(JP, A)
特開2022-183912(JP, A)
特開平7-48687(JP, A)
特開2000-292593(JP, A)
米国特許第6245201(US, B1)
実開昭51-133311(JP, U)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25C 1/00 - 7/08