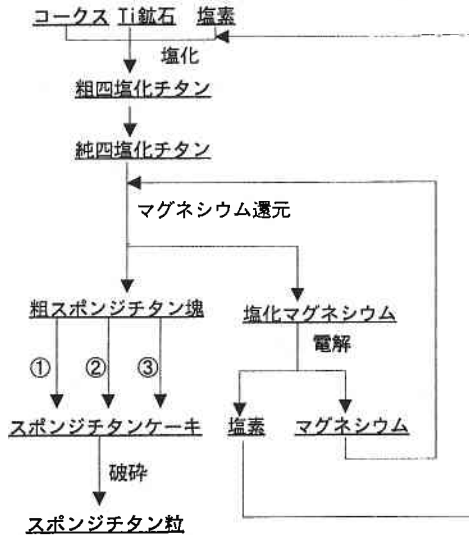


図2 Ti-O二元系状態図



①リーチング法 ②真空分離法 ③ヘリウム・スウィーピング法  
図3 チタンの製造プロセス

Krollもアルミテルミット法を試み、あまりの酸素含有量の多さから塩化法に走ったと言っている。したがって、酸化物を塩化物に置き換え、酸素と断ち切り、マグネシウムにより還元する、Kroll法が唯一の金属チタンの製造法であった(図3<sup>3)</sup>。

われわれは、これまで不可能であったチタンの脱酸技術が確立できればアルミテルミット還元によるTi-Al合金の製造も可能ではないかと考えた。現に実用チタンはTi-6~8wt%Al程度の合金として用いられることが多く、反応後アルミニウムがチタン中に残留しても問題は少ないと考えられる。そこで熔融チタンの脱酸について研究を行い、それに成功したので報告する。

2. チタンの溶解法

チタン合金の最も大きな需要は航空機材料であり、中で

もジェットエンジン用部品にはその使用条件からきわめて厳しい無欠陥性が要求される。欠陥の原因としてはW, Mo, Ta, Nb等の高融点高比重介在物と酸化物、窒化物等の比重の小さな介在物または空孔にある。現在次のような溶解法によってインゴットが製造されている。

2.1 消耗電極式真空アーク溶解(CE-VAR)

Kroll法により製造されたスポンジチタンからチタンインゴットを作製するプロセスのうち、現在、通常用いられているのが消耗電極式真空アーク溶解(以下、CE-VARと略す)である。この溶解プロセスの目的は、インゴット化および前工程における不純物のCl<sub>2</sub>, Mg, Na等を除去することにある。

このCE-VARが主流となっているのは、他の溶解法に比べ生産性が高いためである。CE-VARでは2回溶解が一般的で、2次溶解速度は2(ton/hr)であり、最大φ1250mm, 15tonのインゴットの製造が可能である。

現在は、インゴットの大型化と品質の向上が試みられている。また、コスト低減のため、スクラップの活用・サイドチャージの適用・矩形インゴットによる省工程化等が試みられている。<sup>4),5)</sup>

2.2 非消耗電極式真空アーク溶解(NCE-VAR)

チタンおよびチタン合金は、加工率が非常に悪い(チタン合金の場合、約50%)。そのため、スクラップの利用は重要な問題である。CE-VARではスクラップの利用が困難であるのに対し、非消耗電極式真空アーク溶解(以下、NCE-VARと略す)ではその利用が容易であることから、2次溶解の電極作製のための1次溶解用として注目されている。ただし現在のところ、日本では採用されていない。

NCE-VARでは、スクラップの平均混入率の限度は75%とされている。これは、酸素濃度のコントロールのためである。チタンの場合、再溶解時に真空溶解してもチタン中の酸素を除去することは不可能である。したがって、酸素濃度の高いスクラップに、酸素濃度の低いスポンジチタンを混入して溶解することにより、酸素濃度を調整しなければならない。<sup>4),5)</sup>

2.3 プラズマアーク溶解(PA)

プラズマアーク溶解は、NCE-VARと同様に、1次溶解に用いられる溶解法である。この溶解法は、電子ビーム溶解法(以下、EBと略す)と比較されることが多いが、Oremet社(米)の報告によると、

- (1) Alの蒸発ロスが少ない。
- (2) 電力効率が低い。
- (3) 設備費が安い。
- (4) 保守が容易である。

等の利点があるとされている。しかし、消費電力が高い・溶解後のインゴットの表面が安定でない等の問題もあり、これらのことが今後の課題となっている。<sup>4),5)</sup>

## 2.4 電子ビーム溶解 (EB)

EB は、主にスクラップから 1 次インゴットを製造するのに適した溶解法とされている。EB を用いる利点としては、次のことが挙げられる。

(1) 水冷ハースの適用により、高比重介在物 (High Density Inclusion (HDI)) の除去に、非常に有効である。

(2) 円柱、スラブ、中空円筒、各種形状の鋳塊が可能である。

(3) 1 次溶解後においても良好な品質が得られる。

以上のことから、CE-VAR 2 回溶解に代わるプロセスとしての、EB 1 回溶解も試みられている。

EB において最も問題とされているのは、チタン合金の溶解時の Al の蒸発ロスである。Al の蒸気圧は高く、これを避けることは困難であるが、成分を制御することは不可能ではない。Viking Metallurgical 社は、2400kW の EB で、スクラップ・スポンジチタン・85-15Al-V 母合金・純 Al を原料として、24 インチ径の Al, V 分布の良好な Ti-6Al-4V 合金電極を製造したと報告している。<sup>4),5)</sup>

### 3. 本研究の目的

本研究では、Ti の製造コスト低減を目的として、Al による熱還元 (Aluminothermic Reduction - ATR) と電子ビーム溶解 (EB) による脱酸を組み合わせた、今までにないまったく新しい方法を試みた。

Ti 中の酸素は熱力学的に非常に安定で、これを除去するのは非常に困難であり、再溶解時に脱酸できた例は無い。通常電子ビーム溶解によっても、チタンの蒸発分だけ酸素が濃縮するために脱酸は不可能であり、酸素濃度を低く押さえるためには、なるべく酸素濃度の低いものを溶解するしかない。したがって、スクラップの再利用にも制限が加えられる。これに対して、本研究で試みたプロセスは、電子ビーム溶解中に脱酸剤を添加する等して、チタン中の酸素を蒸気圧の高い酸化ガスで除去することにより、チタンの脱酸を可能にしようというものである。したがって、このプロセスの最大のポイントは、再溶解過程である電子ビーム溶解時に脱酸を行うことにある。

本研究で試みる Ti の製造プロセスを現行のプロセスと比較すると、次のような利点がある。

(1) 必要電力量が大幅に減少すること。

(2) 危険かつコスト高の原因となる塩素化工程を含まないこと。

(3) 還元生成物の分離が、現在の真空分離と比べて容易であること。

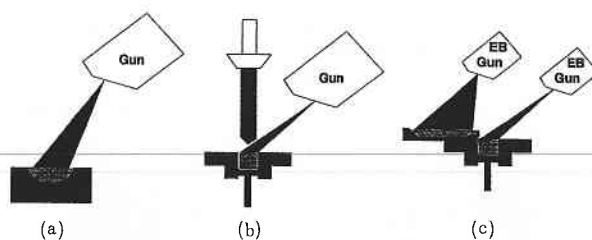


図4 (a)ポタンメルト(b)ドリップメルト(c)トラフメルト

(4) 再溶解前の処理は、現在のプロセスでは破碎・圧縮成形後 1 次電極を作成しなければならないのに対し、破碎のみでよいこと。

(5) 再溶解時の脱酸が可能になることにより、スクラップの再利用が容易となること。

このように、本プロセスによるチタンの製造が可能となれば、さまざまな利点が生じ、現行のプロセスに代わる新しいプロセスとして実用化される可能性は十分にある。本研究では、このプロセスの実用化を目的として、電子ビーム溶解による脱酸についての研究を行った。

## 4. 電子ビーム溶解法の種類

電子ビーム溶解 (EBR) は、熱源がクリーンで、高真空・高温雰囲気を得られるため、レアメタルの精製にきわめて有効である。しかも、ビームは偏向を自由に制御できるので、どのような形状の材料でも熔融・凝固することができる。電子ビーム溶解は、るつぼの形により次の 3 つに分類できる。

### (1) ポタンメルト

水冷した銅るつぼ上の試料に直接ビームをあてて溶解する方法で (図 4(a)) インゴットを作製するものではない。このため、実験的に用いる場合が多い。本研究においても、主にこの溶解法により実験を行った。

### (2) ドリップメルト

ドリップメルトは、図 4(b)に示すように、垂直フィーダーまたは水平フィーダーを用いて試料を供給しながら溶解し、可動式のるつぼにより、引き抜く溶解法である。

水平フィーダーは、主に 1 次溶解のみに用いられ、垂直フィーダーは 1, 2 次溶解に用いられる。

### (3) トラフメルト

トラフメルトでは、図 4(c)に示すように、トラフを設けることにより、介在物 (High Density Inclusion) を除去することができる。この溶解法では複数の電子銃が必要となる。

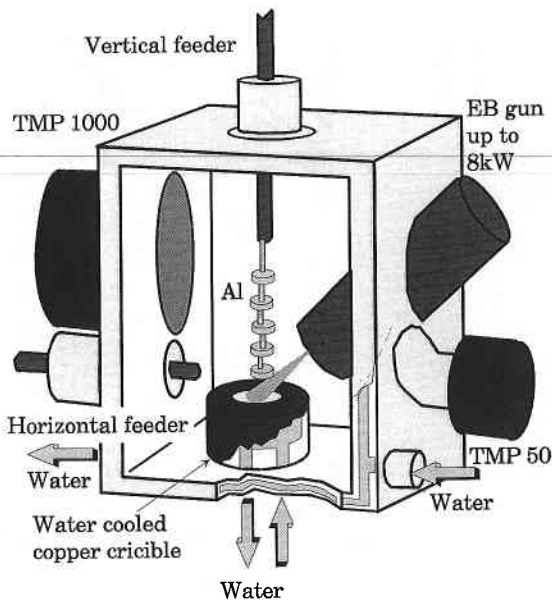


図 5 電子ビーム溶解炉

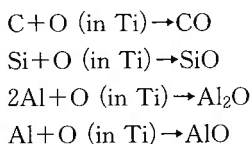
## 5. 脱 酸 実 験

### 5.1 実験装置

本研究で用いた電子ビーム溶解装置の概略図を図5に示す。出力は8kW、加速電圧は10kVである。電子ビームガン内で加速した電子を、集束・偏向したのち水冷銅製るつぼ(φ60mm)に放射する。溶融物より発生したガスによる集束・偏向帯での妨害を減少するため、電子ビームガン内にオリフィスおよび小型のターボ分子ポンプ(50l/sec)を取付け、Chamber内の圧力より常に低く保っている。Chamber内は、ターボ分子ポンプ(1000l/sec)によって排気され、溶解中においても、 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ mbarに保たれている。またchamberには、垂直フィーダー・水平フィーダー・インゴットリトラクション装置が取り付けられており、最大φ35×150mmのインゴットを作成することが可能である。

### 5.2 実験原理

電子ビーム溶解では、高温・高真空雰囲気が得られるが、Ti中の酸素は熱力学的に非常に安定であり、図2のTi-O系の状態図に示したように、酸化物と平衡する金属に10wt%以上の酸素が含まれるため、真空脱ガス法により酸素分子O<sub>2</sub>としての除去は不可能であり、結果的にTiの蒸発により濃縮する。Ti中の酸素が除去できる可能性としては、



などのような反応により、酸素を気相酸化物として除去することが考えられる。本研究では、これらの反応によるチタンの脱酸の可能性について調べた。

### 5.3 実験方法

$10^{-5} \sim 10^{-4}$  (mbar) に保った chamber 内の水冷した銅るつぼ中で Ti (または Ti-Al 合金, ATR により得られたメタル) に, Al, Si 等を添加して電子ビーム溶解し, 酸素濃度変化を調べた。Al の場合, 蒸気圧が高く蒸発が著しいため, その添加法は, 単に Ti と Al を混合したものを溶解するのではなく, Al 粒 (φ 6 × 5 mm) を Al 箔で包んだものを, 図 5 に示すように垂直フィーダーに取り付け, Ti の溶解中に垂直フィーダーを降下し, 溶融 Ti の幅射熱で溶かすことにより添加する方法を試みた。

高濃度の酸素 (10wt%) を含む溶解試料は, 市販の Ti (約 0.13wt% の酸素を含む) を, アルミナるつぼ中で, 高周波炉を用いて 1700°C, Ar 雰囲気中で溶解して作成した。低濃度酸素 (0.12wt%) の Ti は, 市販のインゴットを切断して用いた。酸素濃度が 1 wt% の Ti は 10wt% O と 0.12wt% O の Ti を混合して電子ビーム溶解して作製するか, または TiO<sub>2</sub> を Al 箔で包んだものと 0.12wt% O の Ti を混合して電子ビーム溶解して作製した。

酸素分析は LECO で, 他の成分はプラズマ発光分析によって行った。

## 6. 実 験 結 果

### 6.1 純チタンの溶解

実験結果を図6に示す。溶解時間の経過にともなって、チタン中の酸素濃度は増加している。このとき、溶解中の蒸発にともなう重量変化を考慮すると、チタン中の酸素量はほとんど変化していないと予測される。

したがって、電子ビーム溶解ではチタン中の酸素を酸素分子とし除去することは不可能であり、溶解にともなう蒸発分だけ濃縮するということがわかった。

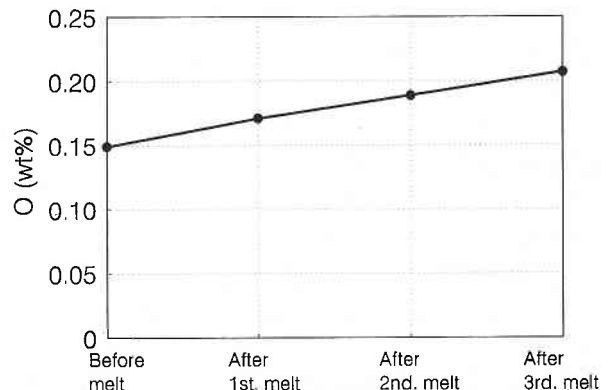
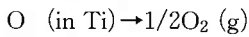


図 6 純チタン中の酸素の挙動

つまり、



の平衡において、酸素分圧は少なくともTiの蒸気圧より小さく、

$$PO_2 < 10^{-5} \text{ (atm)}$$

である。これは、他の多くの研究者が報告している結果と同様のものである。

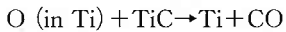
### 6.2 TiC の添加

Ti 中の酸素を CO ガスとして除去できるかどうかを確かめるため、電子ビーム溶解中の Ti に TiC (粉末) を添加した。TiC (粉末) は、Al 箔に包んだものを用いた。結果を表 1 に示す。

表 1 TiC 添加による脱酸実験条件と結果

電子ビーム出力	溶解時間	酸素濃度変化
5 kW	5min	2.4→2.8wt%

この結果より、

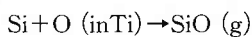


の反応による脱酸は、不可能であることがわかった。Ti に対するカーボンの溶解度が大きいためであると考えられる。

### 6.3 Si の添加

まず、高濃度の酸素 (10wt%) を含む Ti に純 Ti を加え、電子ビームで再溶解して初期酸素濃度を約 1.7wt% に調整したものを初期試料とした。この Ti と Si (Ti に対して 0, 5, 10, 20, 30wt%) を混合して、5 分間電子ビーム溶解した時の結果を図 7 に示す。

Si 添加量の増加に伴い、酸素濃度が減少した。これは、Si の添加により、



の反応により、Ti 中の酸素が SiO ガスとして除去されたためであると考えられる。

このことから、Ti 中の酸素を酸化物ガスとして除去することが可能であるということがわかった。ただし、Si を添加した場合、処理後のメタルには Si が含まれる。

### 6.4 10wt%酸素を含む Ti-Al-O 合金の溶解

約 10wt% の酸素および約 10wt% の Al を含む Ti-Al-O 合金を、電子ビーム溶解したときの結果を、図 8 に示す。

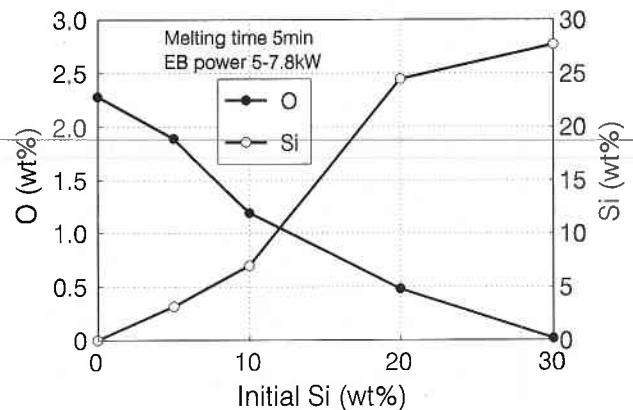


図 7 シリコンの添加による溶解チタンの脱酸

溶解時間の経過とともに、酸素濃度は、一度減少したのち再び増加した。反応初期 (溶解時間 0 ~ 6 分) に酸素が減少したのは、Ti 中の酸素が Al の酸化物のガスとして除去されたためである。このとき、脱酸速度は非常に速く、溶解時間 1 分でほとんど終了している。

また、反応後期 (溶解時間 6 分 ~) に酸素が増加したのは、Ti の蒸発により濃縮したためであると考えられる。

### 6.5 Ti (1 wt%酸素) への Al 添加

TiO<sub>2</sub> の Al 還元で得られる Ti の酸素濃度は約 1 wt% 程度である。したがって、この約 1 wt% の酸素を含む Ti を脱酸できるかどうか重要となる。そこで、0.13wt% - O の Ti と TiO<sub>2</sub> を Al 箔で包んだものを混合して電子ビーム溶解することにより酸素濃度が約 1 wt% の Ti を作製し、これに Al 粒を垂直フィーダーにより添加しながら溶解して、その脱酸挙動を調べた。

同じ添加方法で Al 添加量 (添加速度) を増やして溶解を行った。その実験条件および結果を表に示す。いずれの

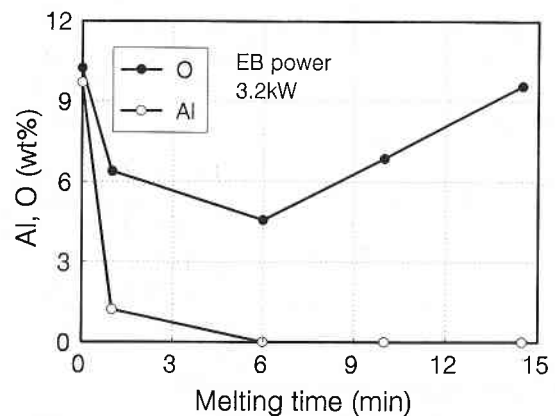


図 8 アルミニウム添加によるチタンの脱酸

場合も、酸素濃度は減少している。このとき、Tiの歩留りは90%以上であった。

表2 実験条件および結果

電子ビーム出力 (kW)	溶融時間 (min)	添加Al (wt%)	酸素濃度 (wt%)
3.2	7	24.0	1.21→0.22
3.2	5	18.3	1.40→0.33
6.5	2	25.4	1.45→0.44

この結果から、Al添加により酸素濃度1wt%のTiを、実用化レベルの0.2wt%程度まで脱酸できることがわかった。したがって、TiO<sub>2</sub>のAl還元と電子ビーム溶解を組合わせたプロセスによるTiの製造が十分可能であるといえる。

### 6.6 Ti (0.13wt%酸素) へのAl添加

約0.13wt%の酸素を含むTi約50gに、垂直フィーダーによってAl粒を添加しながら電子ビーム溶解したときの結果を図9に示す。

Alの添加にともなって、Ti中の酸素濃度は減少し、Al濃度は増加した。溶解時間が3分で、約50%の酸素が除去でき、酸素濃度0.05wt%、Al濃度6wt%のTiが得られた。このとき、Tiの歩留りは約95%、Alの歩留りは約60%である。

このAl添加法による脱酸限界を調べるために、Al添加量を増やして溶解した。脱酸効果は、Al添加量を増やしてもほとんど変わらなかった。またTiの歩留りは、溶解時間が10分以上でも、95%であった。

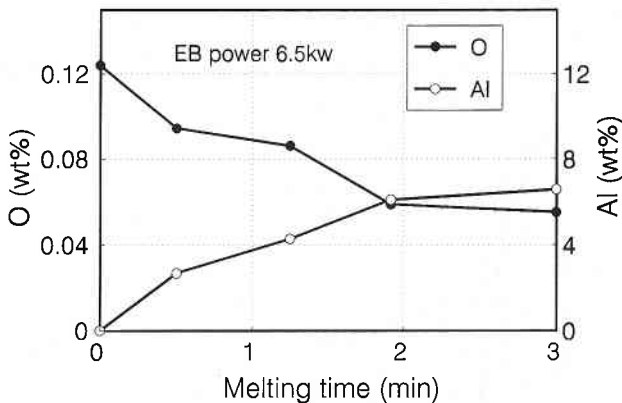


図9 アルミニウム添加によるチタンの脱酸

### 6.7 ATRで作製したTi-Al合金の溶解

TiO<sub>2</sub>のAl還元と電子ビーム溶解を組合わせたプロセスによるTiの製造が可能であることがわかった。そこで、実際にAl還元によって作製したTi-Al合金を、溶解する

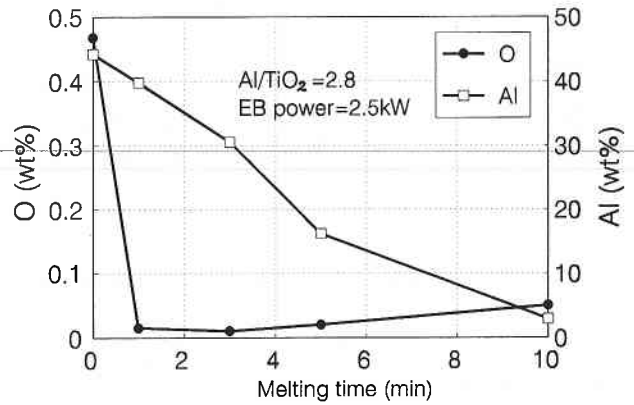


図10 Ti-Al合金の脱酸

実験を行った。

Al/TiO<sub>2</sub>のモル比が2.8として得られたTi-Al合金を、出力2.5(kW)で電子ビーム溶解した結果を、図10に示す。溶解時間が1分でほとんど脱酸できた。このとき、Ti中の酸素濃度は150ppm、Al濃度は40wt%である。さらに、溶解時間3分で酸素濃度は約100ppmまで減少した。

## 7. 温度推定

### 原理

真空溶解時の蒸発速度  $V_i$  と表面温度  $T$  の関係は、次の様にして求められる。<sup>6)</sup>

$$V_i = 5.83 \cdot 10^{-2} \cdot p_i \cdot \left(\frac{M_i}{T}\right)^{0.5} (\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec}) \quad (1)$$

$p$  (torr),  $M$  (g/mol),  $T$  (K) とすると、ここで、蒸気圧  $p$  は温度の関数であり、

$$\log p_{Ti} (\text{mmHg}) = -\frac{23200}{T} - 0.66 \cdot \log T + 11.74^7) \quad (2)$$

$$\log p_{Al} (\text{mmHg}) = -\frac{16380}{T} - 1.0 \cdot \log T + 12.32^7) \quad (3)$$

のように表される。したがって、蒸発速度  $V$  が得られれば、蒸発表面上の温度が一定であると仮定すると、その温度を求めることができる。その例を、図11に示す。

## 8. 活量の推算

### 8.1 原理

電子ビーム溶解による脱酸機構を考察するとき、溶解元素の活量に関する知見が必要である。しかし、固体Ti中の活量を測定した例は数多く報告されているが、<sup>8), 9), 10)</sup> 溶融Ti中の活量を求めたものは少ない。そこで、本研究では予備実験として以下のような方法により溶融Ti中の活量を求めた。

$i$ 成分の蒸発速度  $V_i$  ( $\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) は、(1)式で表される。

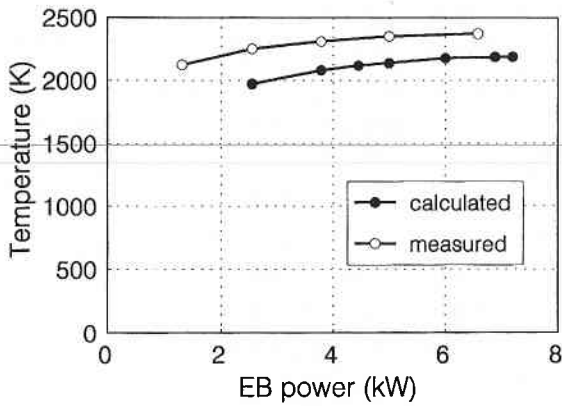


図11 溶解チタンの表面温度

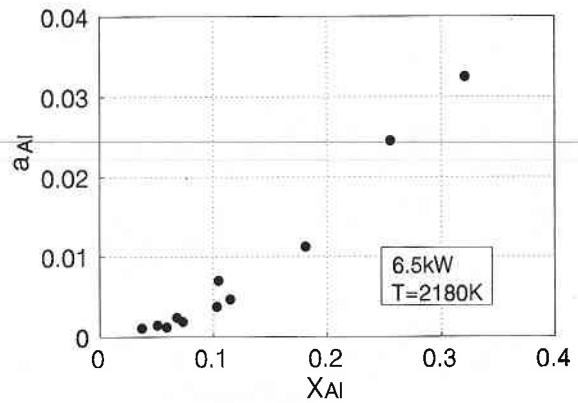


図12 溶解チタン中のアルミニウムの活量

また,

$$\text{Ti(l)} = \text{Ti(g)} \quad \Delta G^\circ = 102000 - 28.68T \text{ (cal)}^{11)} \dots\dots(4)$$

$$\text{Al(l)} = \text{Al(g)} \quad \Delta G^\circ = 72810 - 26.17T \text{ (cal)}^{11)} \dots\dots(5)$$

であるので、熔融した Ti-Al 合金中の Ti, Al の活量をそれぞれ  $a_{\text{Ti}}$ ,  $a_{\text{Al}}$  とおくと,

$$V_{\text{Ti}} = 5.83 \times 10^{-2} \times a_{\text{Ti}} \times \exp\left(\frac{-102000 + 28.68T}{1.9872T}\right) \times \left(\frac{47.90}{T}\right)^{0.5} \quad (6)$$

$$V_{\text{Al}} = 5.83 \times 10^{-2} \times a_{\text{Al}} \times \exp\left(\frac{-72810 + 26.17T}{1.9872T}\right) \times \left(\frac{26.98}{T}\right)^{0.5} \quad (7)$$

となる。ここで、熔融金属中の Ti についてラウール則が成り立つと仮定し、Al のモル分率を  $X_{\text{Al}}$ , 活量係数を  $\gamma_{\text{Al}}$  とおくと,

$$\frac{V_{\text{Ti}}}{V_{\text{Al}}} = \frac{1 - X_{\text{Al}}}{\gamma_{\text{Al}} \cdot X_{\text{Al}}} \times \exp\left(\frac{-29190 + 2.51T}{1.9872T}\right) \times \left(\frac{47.90}{26.98}\right)^{0.5} \quad (8)$$

となる。したがって、溶解前後の重量差と Al 濃度分析から  $V_{\text{Ti}}$ ,  $V_{\text{Al}}$ ,  $X_{\text{Al}}$  を求めることによって、Ti 中の Al の活量係数を推算することができる。その結果を、図12に示す。グラフより、EB Power が 6.5 (kW) のとき、つまり溶解表面温度が 2180 (K) のとき  $X_{\text{Al}} \leq 0.1$  の範囲で、 $X_{\text{Al}}$  と  $a_{\text{Al}}$  の間には直線関係が成り立ち、

$$\gamma_{\text{Al}} = 0.03$$

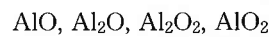
となることがわかる。

また EB Power を 4.4 (kW) と変えた場合、つまり、溶解表面温度を 2000 (K) と変えた場合、Ti-Al 中の Al 活量は 2180 (K) の場合とほとんど変わらないことがわかった。したがって、この温度範囲では  $a_{\text{Al}}$  の温度依存

性はほとんど無いと考えられる。

### 9. 蒸発種の推定

電子ビーム溶解中の Ti に Al を添加することにより、脱酸が可能であることがわかったが、このとき、Ti 中の酸素は Al の酸化物ガスとして除去されていると考えられる。Al 酸化物ガスとしては、



の 4 種類が考えられる。このうち、Ti 中の酸素がどのガス種として除去されているかを、融体表面上で熱力学的平衡が成り立つと仮定して推察した。

たとえば、0.13wt% 酸素の Ti を Al の添加により脱酸した実験の場合を考える。Ti 中の酸素が、 $\text{Al}_x\text{O}_y$  ガスとして除去されているとすると、



蒸発量から表面温度は約 2180K と推定できる。この温度における(9)式の自由エネルギー変化を  $\Delta G^\circ$  とすると、

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln \frac{P_{\text{Al}_x\text{O}_y}}{a_{\text{Al}}^x \cdot P_{\text{O}_2}^{y/2}} \quad (10)$$

したがって、 $\text{Al}_x\text{O}_y$  ガスの蒸気圧は、

$$\log(P_{\text{Al}_x\text{O}_y}) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT \cdot \ln 10} + x \cdot \log(a_{\text{Al}}) + \frac{y}{2} \cdot \log(P_{\text{O}_2}) \quad (11)$$

で表わされる。

Al, Ti の蒸発量から推定した Al の活量  $a_{\text{Al}}$  は、 $X_{\text{Al}} = 0.1$  (5.9wt%) のとき

$$a_{\text{Al}} = 0.003$$

である。(11)式に、 $\Delta G^\circ$ <sup>12)</sup>,  $a_{\text{Al}}$  等の値を代入して、AlO, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AlO<sub>2</sub> の 4 種類のガスの蒸気圧を求めた。その結果を、図13に示す。

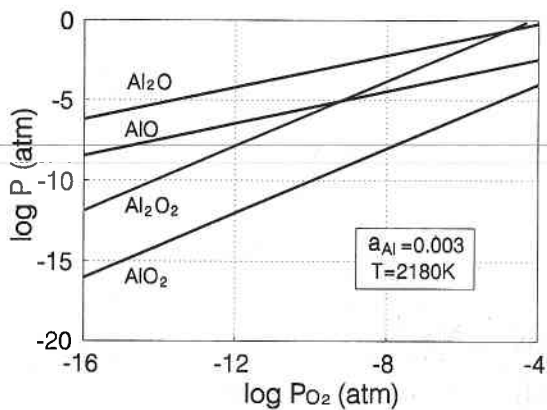


図13 アルミ酸化物の蒸気圧

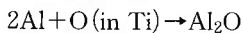
Tiでは酸素をO<sub>2</sub>分子として除去できないことから、酸素分圧はTiの蒸気圧よりも小さく、

$$P_{O_2} < 10^{-5} \text{ (atm)}$$

である。図14より、 $P_{O_2} < 10^{-5}$  (atm) の範囲では、

$$P_{Al_2O} > P_{AlO} > P_{Al_2O_2} > P_{AlO_2}$$

のようになる。したがって、Ti中の酸素は、



のような反応によって除去できている可能性が高いと考えられる。

ここで、Ti中の酸素がAl<sub>2</sub>Oの形で除去されていると仮定すると、溶解前後の物質収支から、 $P_{O_2}$ 、 $P_{Al_2O}$ の値を推算することができる。

i成分の蒸発速度  $V_i$  (g/cm<sup>2</sup>・sec) は(1)のように示され、

$$2Al(1) + 1/2O_2 = Al_2O(g) \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = -40800 - 11.80T(\text{cal})$$

であるので、 $T=2180K$ として、溶解前後の物質収支から、 $V_{Ti}$ 、 $V_{Al}$ 、 $V_{Al_2O}$ を求めて(1)、(4)、(5)、(12)式より、 $P_{O_2}=1.2 \times 10^{-15}$ 、 $P_{Al_2O}=4.3 \times 10^{-6}$  (atm)のように、推算することができる。

## 10. ま と め

本研究では、チタンの新しい製造プロセスの開発を目的として、電子ビーム溶解装置を用いた溶融Tiの脱酸に関する実験を行い、以下のような知見を得た。

①電子ビームのPowerの増加にともなって、溶融Tiの表面温度は高くなり、EB Powerが6.5kWの時、2180Kとなる。

②Ti、Alそれぞれの蒸発量から、Ti中のAlの活量を求めることができる。 $X_{Al} \leq 0.1$ の範囲で、 $X_{Al}$ と $a_{Al}$ の間には直線関係が成り立ち、 $\gamma_{Al}=0.03$ となる。

③TiのAlによる脱酸が可能であり、その反応は非常に短時間である。

④ATRで得られるメタルの酸素濃度1wt%から、実用化レベルの0.2wt%程度まで脱酸できる。

⑤Al脱酸により、酸素濃度0.13wt%のTiを、溶解時間3分で、酸素濃度を0.05wt%まで下げることができる。この時Al濃度は6wt%で、Ti、Alの歩留りはそれぞれ約95%、60%である。

⑥Ti中の酸素は、Al<sub>2</sub>Oガスとして除去されていることが予想される。

以上の結果から、本研究で試みた溶融TiのAl脱酸のプロセスが、これまで不可能であった新しいチタンの製造プロセスとして、有望であることがわかる。

## 謝 辞

本研究における実験は、八幡 稔文氏(川崎製鉄(株))の協力により行われた。装置開発等にあたり御協力いただきました。千葉泰紀氏(ジャパンエナジー(株))、奥水裕幸氏(日鉱金属(株))、坂井 敏彦氏(日鉱特殊金属(株))に感謝いたします。また、文部省科学研究費を一部使用したことを記して謝意を表します。(1994年3月11日受理)

## 参 考 文 献

- 1) L. Coudurier, D. W. Hopkins and I. Wilcomersky, Fundamentals of Metallurgical Processors, Pergamon Press, Oxford, 1978
- 2) T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, 1986
- 3) W. J. Kroll, J. Franklin Institute, No. 3 (1955), 169-192
- 4) 工業レアメタル No.96 (1989) 37-41
- 5) チタニウム・ジルコニウム 第36巻, 第4号 (1988), 5-7
- 6) 堀越源一著:「真空技術(第2版)」東京大学出版会(1983)
- 7) O. Kubaschewski, C. B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry" 5th Edition, Pergamon Press Ltd. (1979), 358
- 8) R. J. Fruehan: Metallurgical Transactions, vol. 1, (1970), 3403
- 9) D. Janke, W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes, vol. 47, No. 4 (1976) 195
- 10) Y. Kojima, M. Inouye, J. Ohi: Arch. Eisenhüttenwes, vol. 40, No. 9 (1969) 667
- 11) E. T. Turkdogan: "Physical Chemistry of High Temperature Technology", Academic Press, Inc. (1980), 5
- 12) JANAF Thermochemical Tables 3rd Edition, J. of Chemical Reference Data, vol. 14 (1985)