

プラズマ溶解法によるチタン酸化物の溶融還元

Reduction of titanium oxide by Plasma arc remelting

池田 貴*・前田 正史*

Takashi IKEDA and Masafumi MAEDA

塩化蒸留を経ないチタンの新しい製造法として、 TiO_2 の Al 還元実験を試みた。機械的性質に悪影響を及ぼす酸素の混入を極力防ぐために、雰囲気制御が容易であるアルゴンアークプラズマを熱源として、るつぼは酸化物でない水冷銅るつぼを用いた。その結果還元反応は、およそ60秒程度で終了することがわかった。Al/ TiO_2 (モル比) が 1~2.8 まで変化すると、生成したメタル中のアルミニウム濃度は、11.2~46.3wt% へ増加し、酸素濃度は、2.56~0.17wt% へ減少した。Al/ TiO_2 (モル比) が 1.9 のときアルミニウム 35wt%、酸素 1.1wt% のチタン合金が製造できた。酸化物系のるつぼを使用した場合に比べて、低酸素の合金を製造することができた。

1. はじめに

チタンは、鉄、アルミニウムにつぐ第 3 の金属と言われ、その実用化が始って50年が経過する。18世紀末、ウィリアム・グレイガー (英) は、イルメナイト (FeTiO_3) としてその存在を発見した¹⁾。さらにクラプロート (独) はルチル鉱 (TiO_2) を分析し、新しい金属の酸化物であることを発見した。酸化物より金属チタンを取り出すには、さらに年月を要している。これは、チタン中の酸素が熱力学的に非常に安定であるため、その除去が不可能であったからである。Nilson と Petersson²⁾ は、この問題をいったん塩化して TiCl_4 とし、再び還元することにより解決しようとした。しかし、還元容器が不完全で、生成した金属には多量の窒化物が含まれていた。Hunter は、1910年に同様の方法で可鍛性のチタンを製造することに成功し、Hunter 法 (ナトリウム還元法) を確立した³⁾。さらに、Kroll は、 TiCl_4 をマグネシウムで還元する Kroll 法 (マグネシウム還元法) を確立し、1947年、米国で初めて1トンのスポンジチタンが工業的に製造されるに至った⁴⁾。

このようにして工業化が開始されて以来、チタンは、優れた材料特性を持つことから、その需要を拡大しつつある⁵⁾。世界のスポンジチタンの生産能力は、現在12万トンと推定され、そのうち日本の生産能力は約 1/3 の 3 万トンである。

2. チタンの需要

現在のチタンの需要量は図 1 に示すように、自由世界のチタン展伸材で約 3 万トンでその約 3 分の 2 が航空機用である。

ステンレスの工業生産量が110万トンであるのと比較すると、生産規模は大変小さいことがわかる。これはチタンの価格が高いためである (図 2)。たとえば、競合材料であるステンレスと単純に単位重量当りの価格で比較した場合、10倍以上の違いである。しかしチタンの場合、比強度・耐食性に優れることから薄肉化して使用できるため、実質的な材料コストの差は、4~5 倍以下に縮まる。さらに、製品が付加価値の高いより複雑な高級品になればなるほど加工費が高くなるので完成品に占める材料費の比率は

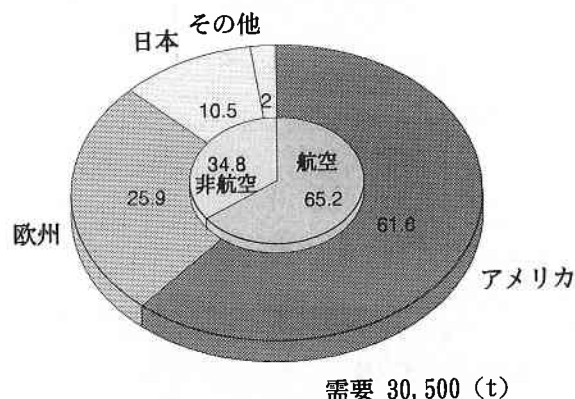


図1 チタンの需要と用途 (1987年)

*東京大学生産技術研究所 第4部

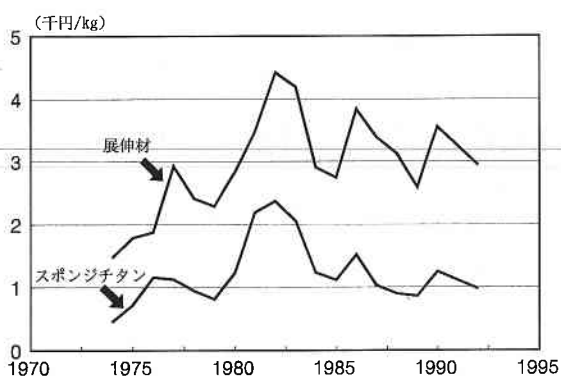


図2 チタン価格の変化

小さくなるということを考慮すると、その差は2～3倍以下となる。

したがって、Tiの価格を現在の半分以下に下げることができれば、多くの分野でステンレスやアルミニウムに代わって、需要が激増することが予想される。しかし、工業用純Tiの場合、圧延工程は普通鋼やステンレスの設備を活用し、歩留りもすでにステンレスの歩留りに近い水準に達している。したがって、これ以上のコスト低減には、精錬・溶解工程の技術革新が必要となる。

3. Tiの製錬法

クロール (Kroll) 法

世界では、チタン全量がKroll法により生産されている。以下にその方法を示す³⁾。(図3)

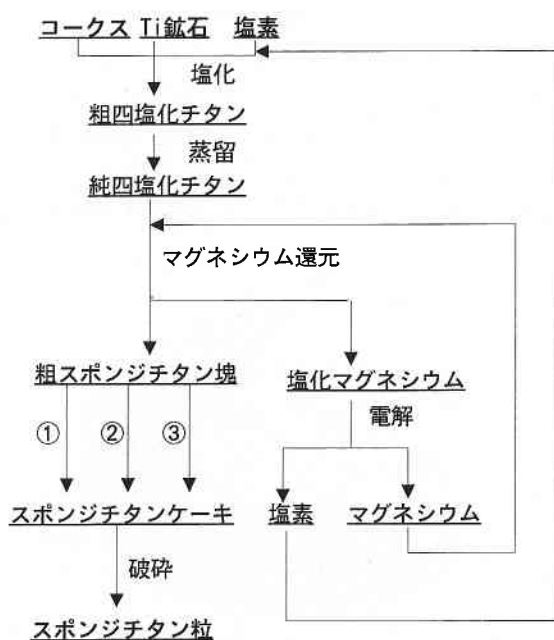


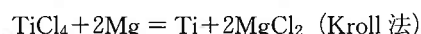
図3 クロール法によるチタンの製造プロセス

まず、原料鉱石 TiO_2 とコークスを粉体のまま流動層反応炉に入れ、下部より Cl_2 ガスを吹き込み、約1170Kで反応させる。



の反応により、 TiCl_4 を蒸発生成し、冷却凝縮回収する。原料中のFe, V, Si等も塩化物の形で蒸発するが、沸点の差を利用して蒸留分離する。 VOCl_3 は沸点が近いので、化学処理で取り除き、高純度の TiCl_4 を得る。

次に、Mgを炉に入れ真空・420Kで脱ガスし、不活性ガス・1023Kとして TiCl_4 を滴下する。すると、



の反応により、Tiはスポンジ状で内筒壁に生成する。これには、未反応のMgや MgCl_2 が含まれるため、図3に示したような

- 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

等の方法により、除去しなければならない⁵⁾。日本のチタン製造会社は、真空分離法を採用している。

Kroll法では、塩化マグネシウムの電解も含めて多量に電力を消費する。1964年当時は、スポンジTiトンあたり3.7万kWhの電力を要した。しかし、さまざまな技術改良により、1988年には1.6万kWhに減少している⁶⁾。

4. 研究目的

TiO_2 より塩素化工程を用いなくてTiを得る場合、平衡論的な脱酸素限界とTi中にほとんど溶解度を持たないことから、 TiO_2 の還元剤としてCaが最適であると考えられる。実際に、1937年にKrollが TiO_2 のCa還元を報告して以来、数多くの研究がなされている²⁾。

しかし、Ca還元の場合、実用的な反応速度を確保するためには、Caの沸点以下で利用しなくてはならない。そのため、反応温度はTiの融点以下であり、固相-液相反応となることから反応速度が著しく遅くなり、また還元生成物の分離も困難である。他のアルカリ・アルカリ土類金属についても同様である。

脱酸素剤としてアルミニウムを用いた場合は、沸点が高いため、Tiの融点以上の温度での反応、つまり、液相-液相反応が可能となる。またチタンは、Ti-Al合金として用いられることが多いことから反応後に残留しても問題は少ない。また、後工程で、電子ビーム溶解によるAlの蒸発除去も可能であることがわかった。そこで本研究ではAlによる TiO_2 の還元を試みた。

Alによる熱還元は、Kroll法やHunter法が確立される以前から研究されている。たとえば、O. Kubachewskiと

W. A. Dench⁷⁾は、Ti と Al の混合のエンタルピーを測定し、計算によって脱酸限界を求めている。その結果は、温度 1000°C において、4.4wt% の Al を含んだ生成物は 11wt% 以上の酸素を含み、酸素濃度を 0.1wt% 程度とするためには 56~63wt% の Al を含んでいなければならないというものである。また、Cueilleron と Pascaud⁸⁾は、ATR により Ti 40~48wt%、酸素約 1 wt% のメタルを得たと報告している。このような結果から、ATR によって得られるチタンの酸素濃度は高すぎ、またこれを脱酸精製することができないので実用化は不可能であるという結論を報告している。

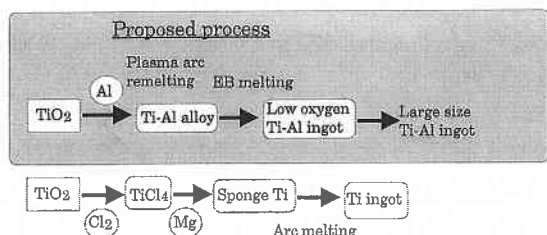
これに対して本研究では、特殊電子ビーム溶解による Ti の脱酸を可能にすることにより、ATR の実用化の再検討を行った。現行法と新製造法の比較を図 4 に示した。現在のチタンの製造法は、先に述べたように Kroll 法によって、この方法では危険の伴う塩素化工程が含まれること、還元剤の製造のための塩化マグネシウムの電解、マグネシウムと塩化マグネシウムの分離などに多量の電力を必要とする。そのため塩素化工程の含む現行法では、これ以上チタンの製造コストを下げることは困難であると考えられる。

本実験では、酸化物以外のるつぼとして水冷銅るつぼを用い、比較的低コストで酸素の混入を極力防ぐため、熱源としては比較的容易に高温が得られ雰囲気コントロールが容易なアルゴンアークプラズマを使用することにした。

アルゴンアークプラズマを熱源としてチタン酸化物をアルミニウムで還元する方法でチタンを製造することにより以下のような利点が予想できる。

- 1) 必要な電力量が大幅に減少する。
- 2) 危険でコスト高の原因となる塩素工程を含まない。
- 3) 還元生成物の分離が容易である。
- 4) 他の ATR 法より比較的低酸素のチタンが製造できる。

本研究では、この製造方法の実用化にむけての基本的な実験として、還元方法の開発と還元生成物中のチタン・アルミニウム・酸素の挙動について調査することを目的とする。



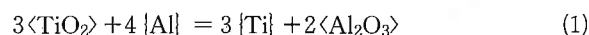
Conventional process

図 4 チタンの製造プロセス

5. 実験方法

5.1 実験原理

アルミニウムはチタン酸化物を還元した場合 Al_2O_3 が生成すると考えられ、反応式を以下に示す。



式(1)の 1973K での ΔG° を求めると以下ようになる。

$$\Delta G^\circ_{(1)} = -313720^{10)}$$

各物質が純物質として存在すれば、アルミニウムはチタン酸化物に対して十分還元剤としての機能を持ち、炉内では式(1)の反応が起こると考えられる。

しかし、実験温度を Ti-Al 系の融点の最高点である 1973K で行う場合、生成物である酸化アルミニウムは融点が 2327K と高いために固相状態であり、メタルとの分離に問題が生じてくる。そこで、本実験では CaF_2 - CaO 系のフラックスを用い、生成した酸化アルミニウムを速やかに熔融スラグ相に移行するようにした。フラックスの組成は、

- (1) Al_2O_3 が生成と同時に溶解する。
- (2) できるだけ添加量を少なくする。
- (3) CaO より高価な CaF_2 の量を少なくする。

以上の事を考慮して図 5 に示す Al_2O_3 - CaF_2 - CaO 3 元系状態図⁹⁾より、式(1)の反応が完全に行われた時にフラックスの組成が、

$$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2:\text{CaO} = 56:36:8 \text{ (wt\%)}$$

になるように決定した。

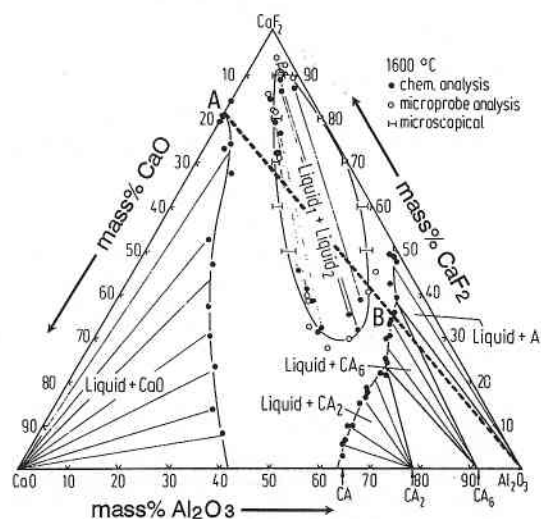


図 5 Al_2O_3 - CaO - CaF_2 3 元系状態図

5.2 実験装置

高周波誘導炉

フラックスの調整には高周波誘導溶解装置（周波数 800kHz, 出力 5 kW）を用いてチタン酸化物 (TiO_2), フッ化カルシウム, 酸化カルシウムの混合物を溶解した

プラズマ溶解炉

チタン酸化物のアルミニウム還元実験には, プラズマ溶解炉を使用した. プラズマ溶解炉の概略図を図 6 に示す.

このプラズマは, トランスファタイプであり, トーチを陰極としタングステンをを用いている. また, 陽極には水冷された銅をつばを用いている. 装置としては, 最高出力 30kW であり, トーチが旋回することにより直径 50mm 程度の高範囲を溶解することができる. 水平フィーダーと引抜装置を取り付けてあり, インゴットの作製ができるようになっている. 実験は 70kPa のアルゴン雰囲気で行った.

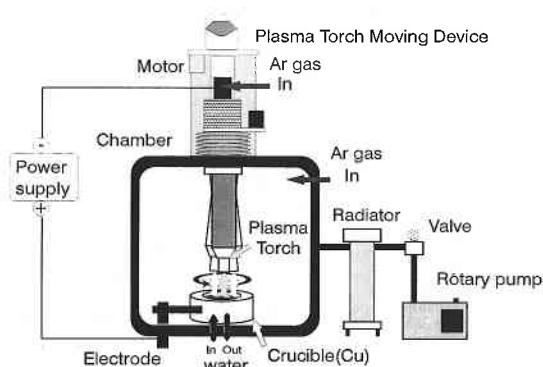


図 6 プラズマ溶解装置

6. 実験結果

6.1 保持時間の変化による生成物の組成変化

保持時間を変えた実験で生成したメタルおよびスラグの分析結果を図 7～9 に示す.

スラグ相では 30～60 秒の間では, 還元反応において生成された酸化アルミニウム (Al_2O_3) が増加し, 酸化チタン

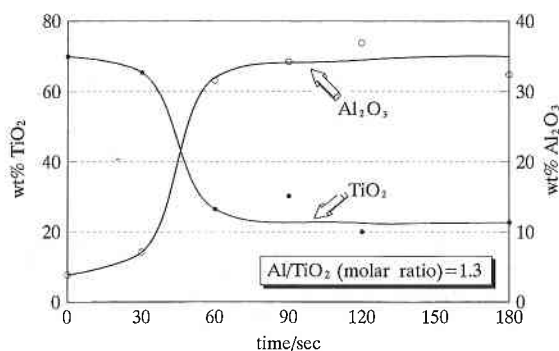


図 7 反応時間に伴うスラグ中の TiO_2 と Al_2O_3 の変化

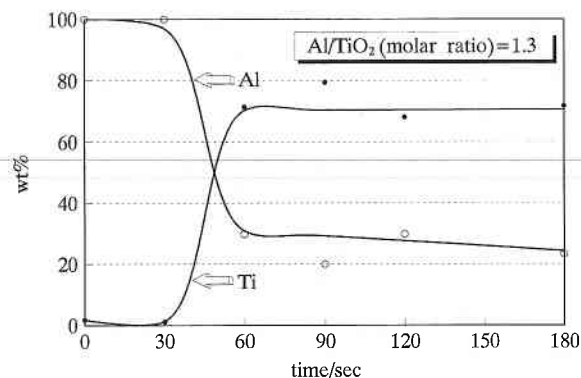


図 8 反応時間に伴うメタル中の Ti と Al の変化

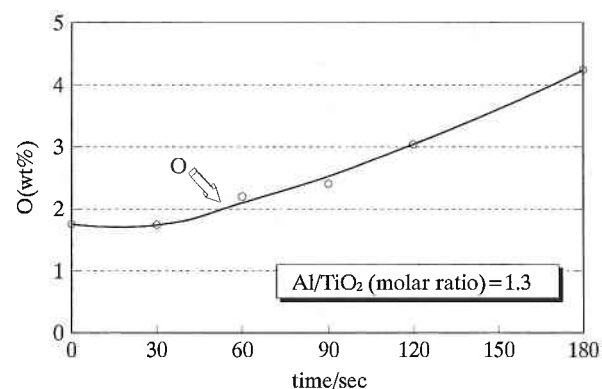


図 9 反応時間に伴うメタル中の N と O の変化

(TiO_2) は減少している. 60 秒以降では酸化アルミニウム, 酸化チタンともにほとんど変化がないことがわかる.

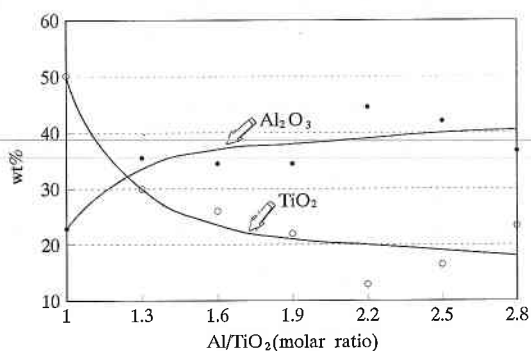
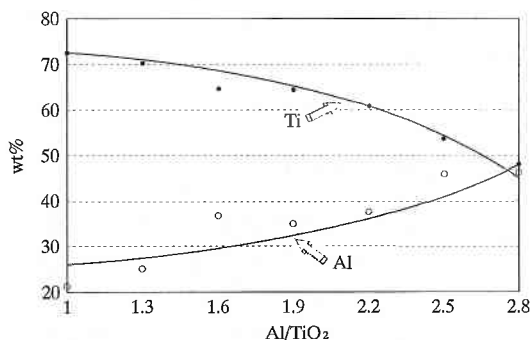
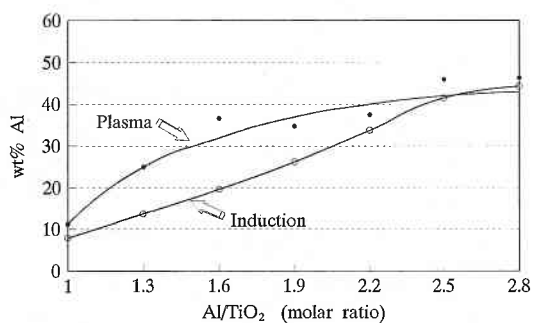
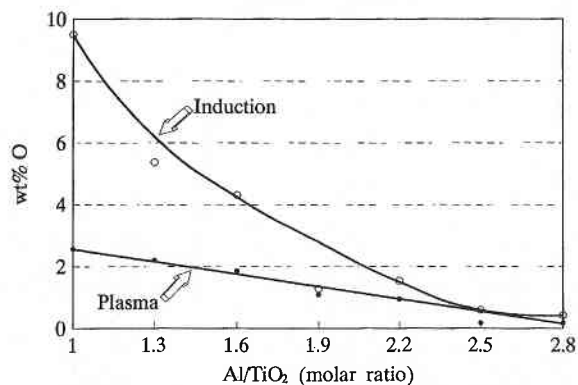
メタル相では 30～60 秒の間ではチタンは増加し, アルミニウムは減少している. 60 秒以降ではチタン, アルミニウムともにほとんど変化がなく, Ti-30wt% Al 程度のメタルができる. 酸素は時間の経過とともに 1.74～4.24wt% へ増加した.

6.2 Al/TiO_2 (モル比) の変化による生成物の影響

Al/TiO_2 (モル比) の変えた実験で生成したメタルおよび, スラグの分析結果を図 10～11 に示す.

スラグ部では $\text{Al}/\text{TiO}_2=1.6$ 以前は TiO_2 が急激に低下し, Al_2O_3 は増加しているが, それ以降では TiO_2 , Al_2O_3 ともにほぼ一定となっている.

次にアルミナルツボを使用した高周波溶解炉⁹⁾と水冷銅ルツボを使用したプラズマ溶解炉での実験で製造した, メタル中のアルミニウムと酸素の濃度を比較した (図 12, 図 13). Al/TiO_2 が大きくなるとともにアルミニウムは増加し, チタンと酸素は低下している. プラズマ溶解炉の方が酸素は低く, アルミニウムは高くなっていることがわかる. また, 酸素の含有量の差は, Al/TiO_2 が小さいほど大きくなっている.

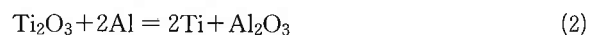
図10 Al/TiO₂比によるスラグ中のTiO₂とAl₂O₃の変化図11 Al/TiO₂比によるメタル中のTiとAlの変化図12 Al/TiO₂比によるメタル中のAlの変化図13 Al/TiO₂とメタル中の酸素の変化

7. 考 察

7.1 フラックスの評価

スラグ中のチタン酸化物には、4価と3価のものが存在する。本実験で使用したチタン酸化物 (TiO₂:ルチル) はチタンが4価として存在している。これが還元されて3価として存在するものが少しでもあれば、還元剤として用いるアルミニウムの量を節約することができる。

チタンが3価 (Ti₂O₃) として存在する場合、反応式は



チタンが3価で存在すればアルミニウム1molに対して0.25mol (12g) のチタンが多く製造できる。

本研究では、黒鉛によりTiO₂含有フラックスを予備還元しTi³⁺にすることを考えた。実験に使用したフラックスのX線回折の結果を図14に示す。

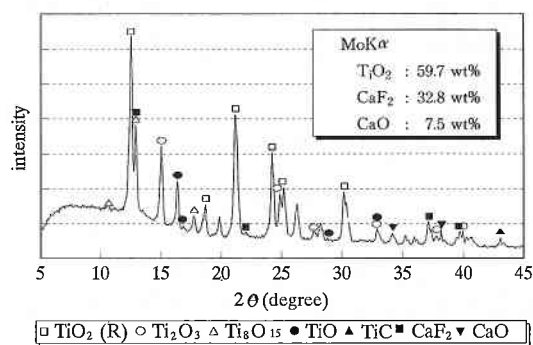


図14 Al還元前のフラックスのX線回折

この結果より3価のチタンが存在していることがわかった。この理由としては、黒鉛るつば中でフラックスを溶解した際に、チタン酸化物が黒鉛により還元されたと考えることができる。今回作製したフラックスの中には、3価のチタンが存在しているために、還元剤としてのアルミニウムの量が多少節約でき、製造コストが押さえることができると考えられる。

7.2 保持時間の変化による生成物の影響

純フッ化カルシウムおよび純アルミニウムの1973Kにおける蒸気圧Pは以下のように示される¹⁰⁾。

$$P_{\text{CaF}_2} = 2.239 \text{ (mmHg)} = 198.9 \text{ (Pa)}$$

$$P_{\text{Al}} = 5.282 \text{ (mmHg)} = 704.2 \text{ (Pa)}$$

理想溶液とし、本スラグの組成より a_{CaF_2} はおおよそ0.3となり、この系におけるフッ化カルシウムの蒸気圧は、

$$P_{\text{CaF}_2} \times 0.3 = 60 \text{ (Pa)}$$

となる。これは、十分観測できる蒸気圧である。

また、アルミニウムの場合、 $X_{Al}=0.439$ のとき、活量 a_{Al} はおよそ0.04となり、この系におけるアルミニウムの蒸気圧は、

$$P_{Al} \times 0.04 = 28 \text{ (Pa)}$$

となる。

実験後チャンバー内壁に付着した物質を分析すると、アルミニウムが35.4wt%，チタンが1.04wt%，カルシウムが1.426wt%であった。このことよりアルミニウム及びチタンは酸化物として、カルシウムはフッ化カルシウムとして蒸発したものと考えられる。

図7と図8から30～60秒の間で反応反応が起こり、60秒以降はほとんど反応が起こっていない、この反応をテルミット法といい、アルミニウムが酸化されるさいに発生する多量の熱を利用した金属酸化物の還元法である。そのために試料が反応温度に達したと同時に反応が始まり、アルミニウムの酸化に伴う発熱によって急激に反応が進んだため、短時間のうちに反応が終わったものと考えられる。

図9によると保持時間の増加とともに酸素は1.74～4.24wt%増加している。この原因として考えられることについて以下で検討する。

チャンバー内の置換に利用したアルゴンガス中に含まれている不純物および水蒸気として存在する酸素の混入が考えられるが予備実験の結果によると120secで0.03wt%しか酸素は増加していなかった。実験結果では1.74～4.24wt%増加しているので、アルゴンガスからの酸素の混入による増加は考えられない。

したがって、チタン酸化物の還元によって生成された酸化アルミニウムが熱により再び分解して、その酸素が混入したと考えられる。

7.3 Al/TiO₂ (モル比) の変化による

生成メタル中の酸素への影響

この還元反応は、式(1)で示されるので、Al/TiO₂ (モル比) = 1.3のときにチタン酸化物は理論的にはすべて還元され、それ以降スラグ中の Al₂O₃ が一定になるはずである。しかし、蒸発および未反応のアルミニウムがあるために、Al/TiO₂ (モル比) = 1.6以降で Al₂O₃ が一定になったものと思われる。還元時にるつば内で熱力学的平衡が成り立っているとすると、



である。この反応の平衡定数は、

$$K = \frac{a_{Al_2O_3}}{(a_{Al})^2 \cdot (a_O)^3} \\ = \frac{a_{Al_2O_3}}{\{f_{Al} \cdot (\%Al)\}^2 \cdot \{f_O \cdot (\%O)\}^3} \quad (4)$$

で表される。このとき Henry の法則 ($f_{Al}=1$, $f_O=1$) より式(4)は式(5)のように書き換えられる。

$$\ln(\%O)^3 = -\ln(\%Al)^2 + \ln a_{Al_2O_3} - \ln K \quad (5)$$

ここで本実験での平衡相は、図5に示されるように Al₂O₃ (92wt%)、CaO (8 wt%) である。この組成での酸化アルミニウムの活量 $a_{Al_2O_3}$ はおよそ1である。そこで、 $a_{Al_2O_3} = 1$ とすると式(5)は、

$$\ln(\%O)^3 = -\ln(\%Al)^2 - \ln K \quad (6)$$

となる。式(6)より実験結果をまとめると図15になる。このことより、

$$\ln K = -8.08 \quad (7)$$

したがって、式(3)の標準自由エネルギーは

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = 132 \text{ (kJ)} \quad (8)$$

になる。式(4)よりこの反応においてメタル中の酸素濃度を低下させるには、アルミニウムの濃度を上昇させるか、酸化アルミニウムの活量を下げるかである。そのために図15において高周波誘導炉での結果より、本実験の結果の方がアルミニウム濃度が低いのは、高周波誘導炉の場合アルミナするつばを使用したため Al₂O₃ の活量が高くなるためと考えられる。

また、図12において本実験の方がメタル中のアルミニウム濃度が高くなった。本実験ではプラズマ溶解炉を用いた

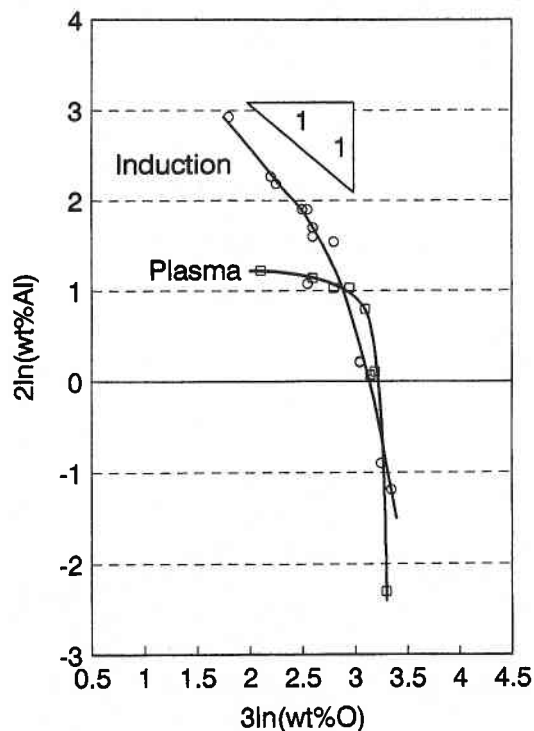
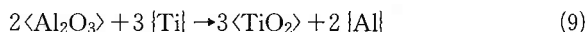


図15 メタル中のアルミニウムと酸素濃度の関係

ために温度の測定は無理であったが、1973K よりかなり高い温度で実験を行ったと予測できる。式(1)の反応は発熱反応であるために温度が高いと、逆反応である式(9)が起こりやすくなると考えられるが、温度勾配の無い系では、同時に起こることはない。したがって、高周波誘導炉での実験の場合1973K で実験を行い、温度勾配も少ないため式(1)の反応だけが起り、プラズマ溶解炉での実験の場合表面温度が内部より高いために、逆反応(9)が反応表面で起こったからではないかと考えられる。



7.4 生成したメタルの評価

Al/TiO₂ (モル比) = 1.9 のとき生成したメタルは、Ti-34.85wt% Al-1.09wt% O である。この試料の X 線回折の結果から Ti₃Al, TiAl, Al が存在していることがわかった。X 線の強度および電子線マイクロアナライザーの分析結果より、本実験で生成したメタルは、ほぼ均一な相であり、大部分が Ti₃Al であると思われる。

Ti₃Al は、比重が3.3であり、TiAl (比重約3.9) と並んで Ni₃Al (比重約7.5) の後に続く耐熱軽量金属間化合物の材料候補として有力視されている。しかし、Ti-O 系状態図よりわかるようにチタンは酸素を非常に多く固溶する。チタン合金は酸素を固溶すると、侵入型固溶体をつくるため硬く脆くなり、加工性の様な構造に敏感な性質には著しく悪影響を及ぼすことになる。したがって、実用チタンおよびチタン合金での酸素濃度は0.2wt%程度にとどめなければならない。

本実験でのメタルには酸素が1 wt%含まれ、非常に脆いものとなっているために、本実験で生成したチタン合金を実用できるようにするにはこれを脱酸し、酸素濃度を低下させなければならない。しかし、チタン中の酸素は熱力学的に非常に安定であり本実験で酸素濃度を0.1wt%まで低下させるには、アルミニウム濃度が56wt%以上になってしまう。

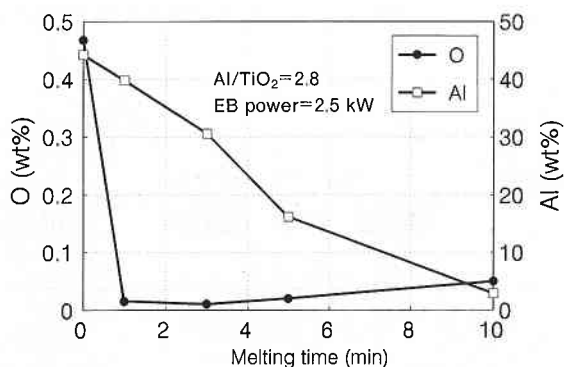
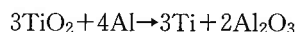


図16 電子ビーム溶解による脱酸

図16は、還元によって製造したチタン合金の脱酸実験の結果である。約0.5wt%の酸素を含む合金を電子ビーム溶解炉により溶解することによって、酸素濃度が0.1wt%以下まで低下することが分かる。したがって、アルミニウムによる還元実験で生成したチタン合金を電子ビーム溶解炉で再溶解することにより、実用レベルまで酸素濃度を低下できると期待できる。

8. 結 言

1) チタン酸化物のアルミニウム還元



の反応速度は非常に早く、溶解炉の出力を上げてから60秒程度で反応が終了する。

2) Al/TiO₂ (モル比) を 1 ~ 2.8 まで大きくするとメタル中のアルミニウムが11.24 ~ 46.31wt%まで増加し、酸素が2.56 ~ 0.17wt%まで減少する。

3) Al/TiO₂ (モル比) = 1.9 のときアルミニウム35wt%、酸素1.1wt%のチタンが製造できた。

4) 酸化物系のるつぽを使用するよりも、低酸素のチタンができる。

謝 辞

本研究における実験は、八幡 稔文氏 (川崎製鉄(株))、澁谷 勝巳氏 (現芝浦工大(院)) の協力によって行われた。プラズマ溶解装置の開発に多大な御協力いただきました。千葉泰紀 (ジャパンエナジー(株))、興水裕幸 (日鉱金属(株))、木村丈広 (永田鉄工(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) 安田卓司：電気製鋼，第60巻，第1号 (1989)，p147
- 2) 小野勝敏，植田幸富，鈴木亮輔：日本金属学会会報 第28巻，(1989) 第8号，p672
- 3) M. A. Hunter: J. Amer. Chem. Soc., (1910), p32
- 4) W. J. Kroll: J. Franklin Institute vol. 260, (1955) No. 3, p169
- 5) 池島俊雄，井関順吉，成富辰男：日本金属学会会報 第24巻，(1985) 第7号，p573
- 6) 工業レアメタル No. 96 (1989)，p36
- 7) O. Kubachewski and W. A. Dench: Acta Metallurgica, vol. 3, (1955. 7), p339
- 8) J. Cuelleron and C. Pascaud: Compt. rend. 233 (1951), p745
- 9) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Slag atlas, Verlag Stahleisen M. B. H. (1981), p55
- 10) Kubaschewski Alcock: METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY 5th Edition, (1977), p268