研 究 速 報
UDC 669.295.054.1：669.71

Al 還元による Ti の製造

Production of Titanium by Aluminothermic Reduction

池 田　貴*・八 幡 稔 文**・時 田 敏 夫*・前 田 正 史*
Takashi IKEDA, Toshifumi YAHATA, Toshio TOKITA and Masafumi MAEDA

1. は じ め に

チタンは，優れた材料特性を有し，資源も豊富である．しかし，航空・宇宙，海洋開発，火力・原子力発電等，限られた分野でしか利用されておらず，チタン展伸材の国内生産量は，ステンレスの1％にも満たない．これは，チタンの価格が高いためである．このことから，現行法より効率が良くコストの低い精錬方法の開発が必要である．

現在のチタンの製造法は，図1に示すように，主として Kroll 法[1]が用いられている．この方法は，1945年，Kroll によりその基礎が確立されて以来，変わっていない．いったん塩素化して $TiCl_4$ とするのは，チタンと酸素の親和力が非常に強く，金属に還元してから酸素を除去することが困難であるからである．またチタンのハロゲン化物の高純度化，特に原鉱石中にある鉄との分離が容易であるからである．しかし，この塩素化工程を含むプロセスでは，回収しリサイクルする $MgCl_2$ の電解などに多量の電力を必要とするため，これ以上の改良により，飛躍的にチタンの価格を下げることは不可能であると考えられる．このことから直接電解法等新しい精錬法に関する研究が行われてきた．しかし現在までのところ，実用化されるまでには至っていない．

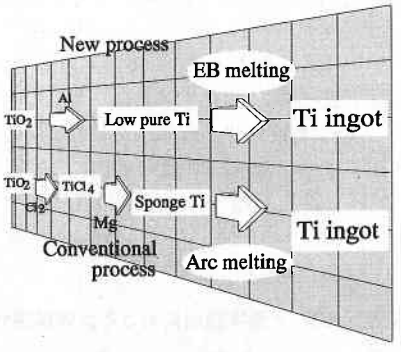

図1　チタンの製造プロセス

本研究では，チタンの製造コストの大幅な低減を目的として，現在の方法とまったく異なる新しい製造プロセスの開発を行っている．本研究では，そのプロセスの初期段階である．Ti 酸化物の Al 還元によるチタンの製造に関する研究を行ったので報告する．

2. 実 験 原 理

TiO_2 を Al で還元する場合の総括反応式は，

$$3TiO_2 + 4Al \rightarrow 3Ti + 2Al_2O_3 \qquad (1)$$

で表される．

(1)式で生成した Al_2O_3 は，実験温度を Ti-Al 系合金の最も高い融点1700℃とした場合でも固相状態であり，メタルとの分離を工夫する必要がある．本実験では，生成した Al_2O_3 をすみやかにスラグ相に移行するように，CaO-CaF_2 系のフラックスを用いることにした．

フラックスの組成に関しては，以下のことを考慮した．

(1)Al_2O_3の生成と同時に溶解除去する．

(2)フラックスの量をできるだけ少なくするため Al_2O_3 の溶解度が高いこと．

(3)高価な CaF_2 の量をできるだけ少なくする．

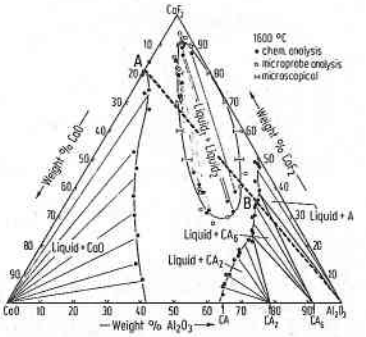

図2　Al_2O_3-CaF_2-CaO 3元系状態図

*東京大学生産技術研究所　第4部
**川崎製鉄㈱

以上のことを考慮して，図2に示したCaO-CaF_2-Al_2O_3三元系状態図[2]より，(1)式の反応が完全に行われた時，反応終了時のフラックス組成が，Al_2O_3：CaF_2：CaO＝56：36：8となるように調整した．

3．小型還元実験

加熱装置として，東京高周波電気炉製の周波数800 kHz，出力5 kWの高周波誘導溶解装置を用いた．また，反応管は不透明石英管（内径78mm）を用いた．実験装置の概略図を図3に示す．

試料およびフラックスを入れた緻密なアルミナるつぼを誘導発熱源である黒鉛るつぼに入れ，それを，さらに断熱強化のためにアルミナるつぼに入れた．また，図3に示すように，内側のアルミナるつぼの直下の温度を熱電対により測定した．

3.1　実験方法

試料は，試薬特級の粉末TiO_2（99.9%）と粒状（φ6×5mm）のAl（99.9%）を用いた．フラックスは，試薬特級炭酸カルシウムとフッ化カルシウムを調合し，Ar雰囲気，1500℃の黒鉛るつぼ内で予備溶解した後2～3mmに粉砕して，さらに電気抵抗炉で，1200℃のPtるつぼ内で炭素を酸化除去したものを用いた．

実験の手順は，以下のとおりである．

所定量のTiO_2，Al，フラックスをアルミナるつぼに入れ，よくかき混ぜた後，図3のように反応管内に装入した．各試料の重量を，表1に示す．

次に，反応管内の残留酸素をArガスにより十分置換した後，高周波誘導溶解装置により，30～40（℃／min）で昇温した．炉内の温度が1700℃に達した後，所定時間保持し，その後空冷した．

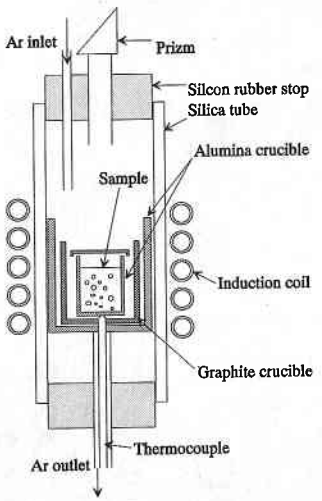

図3　小型還元実験装置

表1　小型還元実験に使用した試料重量とAl/TiO_2のモル比

Al/TiO_2のモル比	試料重量（g）		
	TiO_2	Al	CaF_2(81.8%)-CaO
1.0	5.00	1.69	2.51
1.3	5.00	2.25	3.35
1.6	5.00	2.70	3.35
1.9	5.00	3.21	3.35
2.2	5.00	3.71	3.35
2.5	5.00	4.22	3.35
2.8	5.00	4.72	3.35

試料の酸素分析は燃焼型赤外分光分析法で行い，また，その他の元素は，ICP発光分光分析法により分析した．

3.2　実験結果

3.2.1　保持時間の影響

TiO_2とAlのモル比を1.6（一定）として，1700℃における保持時間を変えたときの結果を図4，5，6に示す．メタル中のAl，Ti濃度は，保持時間が0分の時，それぞれ25，69（wt%）であり，保持時間の経過にともなってAl濃度は減少し，Tiは増加する．保持時間が10分以後で，それぞれ19，74（wt%）で一定となる．この結果により，(1)式の反応速度は非常に速く，炉内の温度が1700℃に達した時点でほとんど終了し，10分程度で完全に平衡に達していることが予想できる．

スラグ中のTiO_2，Al_2O_3濃度についても同様である．保持時間の経過にともなって，TiO_2濃度が減少してAl_2O_3濃度が増加し，保持時間が10分以後で一定となる．

また，メタル中の酸素濃度は，保持時間の経過とともに増加しており，いったん反応が終了した後，再び酸化している．

3.2.2　Al/TiO_2のモル比の影響

1700℃での保持時間を，(1)式の反応が完全に終了するように60分一定とし，TiO_2とAlのモル比を1.0～2.2とした時の結果を図7に示す．また，保持時間を5分として，TiO_2とAlのモル比を1.9～2.8とした時の結果も同じグラフに表す．

Al/TiO_2のモル比が(1)式の化学量論的組成である時，つまり，モル比を4／3とした時には，メタル中には酸素が5～6 wt%程度残留する．Alを過剰に反応させた場合TiO_2に対するAlのモル比の増加にともなって，メタル中のAl濃度は増加し，酸素濃度は減少する．Al/TiO_2モル比が2.8の時，Al濃度が44wt%酸素濃度0.42%のメタルが得られた．

4．大型還元実験（千葉実験所における大規模還元実験）

小型還元実験の結果をもとにし，千葉実験所において規模を大きくした還元実験を試みた．

4.1 実験方法

加熱装置としては，千葉実験所の150 kVA 高周波誘導溶解装置を用した．実験装置の概略を図 8 に示す．フラックス，TiO_2 および粒状の Al をアルミナ製のルツボ（φ140×118）に入れる．これを誘導発熱源である黒鉛ルツボ（φ195×φ155×300）に入れ，全体をアルミナの粉末で断熱した．実験中の温度は，内部に設置した 2 本の熱電対で測定した．

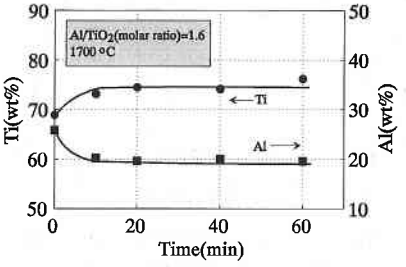

図 4　保持時間によるメタル中 Ti，Al の濃度変化

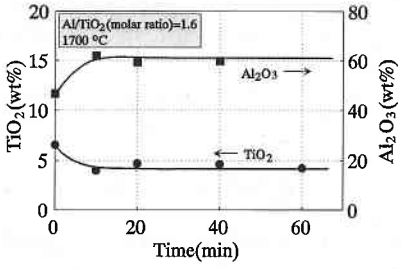

図 5　保持時間によるスラグ中 TiO_2，Al_2O_3 の濃度変化

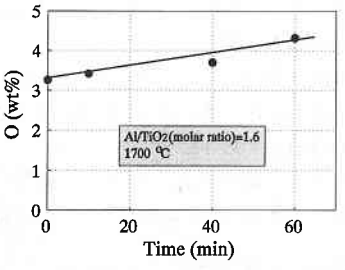

図 6　保持時間によるメタル中 O の濃度変化

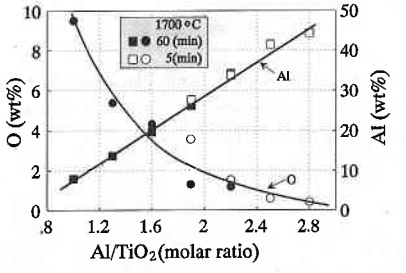

図 7　初期 Al/TiO_2 比と反応後のメタル中 Al，O 濃度変化

試料は，Al/TiO_2 のモル比が1.9となるように調整した．金属アルミニウムは，ペレット状のものを使用した．実験に使用した試料の重量を表 2 に示した．

4.2 実験結果

［RUN 1］高周波溶解後，メタル部分は170g しか回収できなかったが（カーボンるつぼに不着した部分を除く），これは温度が上がりすぎたために Al_2O_3 ルツボが溶損したためである．メタルの分析から，Al 濃度は23.4wt%，酸素濃度は6.0wt%であった．

［RUN 2］前回，るつぼの Bottom を1700℃に保持したが，るつぼ全体の昇温が不十分で，反応が起きていなかったため，るつぼの Center を1700℃に10分間保持することにした．昇温開始後，約 1 h でるつぼの Center は1700℃に達した．その 7 分後に，熱電対が溶融したため温度保持を中止した．

るつぼの上部は，反応が起きていなかったことから，昇温が不十分であったと考えられる．また，るつぼの下部は温度が上がりすぎたためと思われるが，生成したメタルがもれていた．酸素濃度は6.3wt%であった．

［RUN 3］　るつぼの上下間の温度差を小さくするためグラファイトるつぼを約 5 cm下げた．また，るつぼの Top を1700℃に10分間保持することにした．

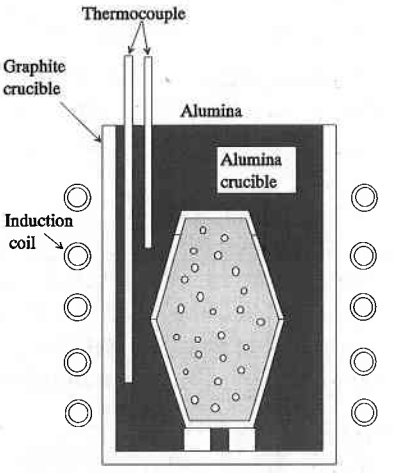

図 8　大型還元実験装置

表 2　大型還元実験に用いた試料重量と組成

Al/TiO_2のモル比	試料重量(g)		
	TiO_2	Al	CaF_2 (81.8%)-CaO
1.9	950	610	635

研究速報

昇温開始後，約1.3hでるつぼのTopは1700℃に達した．それ以後10分間温度を保持した．（実際には1700～1740℃）

温度保持時間中における，るつぼのTopとCenterの温度差は約50℃であった．酸素濃度は9.1wt%であった．

アルミナるつぼを使用した大型還元実験の結果，酸素濃度6wt%程度のTi-Al合金が得られた．小型の実験に比較して3～4wt%高い値であった．この原因としては，るつぼ全体を均一な温度にすることが困難であるため，ボトムはトップに比べて温度が高くなりアルミナルツボが割れ，流れ出たメタルが酸化されたためと考えられる．

5．考　　察

チタン中の酸素濃度とAl濃度の関係

還元時にチタン中のアルミニウムと，スラグ中のアルミナとの間で以下のような平衡関係を想定する．

$$2Al_{in\ Ti} + 3O_{in\ Ti} = Al_2O_3(s) \qquad (2)$$

反応の活量商は，

$$K'_2 = \frac{a_{Al_2O_3}}{\{f_{\underline{Al}} \cdot (\%\underline{Al})\}^2 \cdot \{f_{\underline{O}} \cdot (\%\underline{O})\}^3} \qquad (3)$$

ここで，Tiの中のAlとOがHenryの法則に従うとすれば式(3)は，式(4)になる．

$$\ln(\%\underline{O})^3 = -\ln(\%\underline{Al})^2 + \ln a_{Al_2O_3} - \ln K'_2 \qquad (4)$$

本実験での平衡相の組成は図-2のB点であり，この組成ではほぼ$a_{Al_2O_3}=1$である[2]．したがって(4)式は以下のようになる．

$$3\ln(\%\underline{O}) = -2\ln(\%\underline{Al}) - \ln K'_2 \qquad (5)$$

図9は，実験で得られた（$\%\underline{O}$），（$\%\underline{Al}$）を(5)式にしたがって対数でプロットした結果である．AlとOが希薄であると考えられる2log(%Al)＝2.8より小さい値については直線関係が成立した．回帰することによってK'_2の値を決定した．その結果式(6)の関係が得られた．

$$\ln(\%\underline{O})^3 = -\ln(\%\underline{Al})^2 + 10.7 \qquad (6)$$

より一般的には

$$\ln(\%\underline{O})^3 = -\ln(\%\underline{Al})^2 + \ln a_{Al_2O_3} + 10.7 \qquad (7)$$

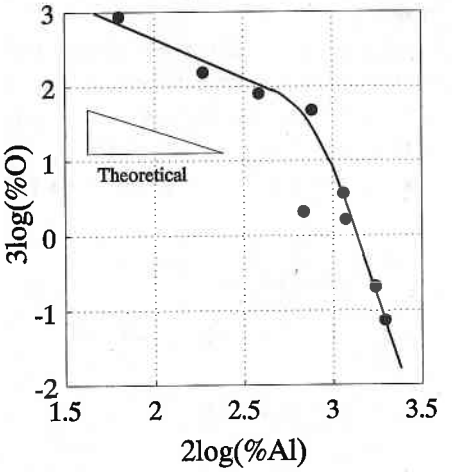

図9　チタン中のAl濃度と酸素濃度の関係
（アルミナルツボを使用した場合）

式(7)からメタル中の酸素濃度を低くするには，Al濃度を高くする，Al_2O_3の活量を低くするほど効果があることがわかる．

そのため，現在，水冷銅ルツボを用いた還元実験を行っている．

6．結　　論

1　TiO_2のAlによる還元速度は1973Kで約10分以内に終了する．

2　AlとTiO₂のモル比が4/3（化学量論組成）のとき，生成したチタン合金中のAl濃度はおよそ15wt%，酸素濃度は5wt%であった．

3　Alの増加にともなって合金中のAl濃度は増加し，酸素濃度は減少した．モル比2：8ではAl濃度42wt%，酸素濃度0.42wt%であった．

4　生成したメタル中のAl<27wt%の範囲において，酸素とアルミニウムの関係は以下の式で表される．

$$\ln(\%\underline{O})^3 = -\ln(\%\underline{Al})^2 + \ln a_{Al_2O_3} + 10.7$$

（1993年1月27日受理）

参考文献

1) W. J. Kroll: Franklin Institute, No. 3 (1955), pp 169-192
2) Verein Deutscher Eisenhuttenleute: "Slag Atlas", Verlag Stahleisen M. B. H. (1981), p 55