

金属チタニウムの製造について

野 崎 弘

まえおき

第2次大戦を契機とし、工業上特に問題になつた無機物に、弗素、硼素、珪素、ゲルマニウム、及びチタニウムなどがあげられる。弗素関係

では原爆製造工業に関連して、ウラニウム弗化物並びに新弗素化合物が急速に発達し、それぞれ新用途がひらけているものである。これについては、大体目的の範囲内では解決されているようである。珪素、ゲルマニウムは主として通信機材料として、従来品に格段の性能を発揮させるために騒がれている元素である。この方面の材料としては高純度品が必要であるが、目下の状態ではこの純度に合格する製品を大量生産するまでには行かず、研究の途上にある。硼素は、その炭化物、窒化物、及び諸種の金属間化合物が高融点、高硬度性物質として再認識されているものである。その用途は、耐熱化合物、電気炉材料として登上しつつある。これらいずれも原子力、航空機、通信機に関係して発達している点は注目に値する。

しかし以上の諸物質は、いずれも使用目的が狭い範囲に限られ、量的にも僅である。例えば国内の生産需要を金額に見積つたとして、おのおの数億円程度であろう。これに反し、いま問題にしているチタニウムは、応用範囲、資源的關係からみた工業的立場は前者に比し、格段(2桁またはそれ以上)の差が認められるものである。

もし金属の大量生産方法が確立されれば(という条件つきで)、いわゆる重化学工業として発達する性格を具備していることがうかがわれる。チタニウムは鉄やアルミニウムと並ぶ産業の基礎材料となり得るであろう。

何となれば、一般に有用な工業材料の生産が大規模工業として成立するためには、資源的關係が豊富で原料の継続した供給が可能であり、しかも適正な安定した価格で生産されることが、必要且十分なる条件であるからである。以下に示す資源的關係をみると、この点についてはまず合格ということがわかる。

地表から内部へ10マイルの厚さの部分で構成する元素の量的關係を表わす目安としてクラーク数というものがある。このクラーク数の順番では酸素、珪素、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、

世紀の金属として登場した新金属チタニウム。この金属への大きな期待は、すべて工業的量产方法の確立にかかっている。この新しい製造法は、どの方向にあるか。

カリウム、水素、チタニウム、炭素、塩素、臭素……の順になつているから、第10番目である。実用金属ではアルミニウム、鉄、マグネシウム、チタニウムと第4番目である。チタニウムは硫黄や磷に比べると

5~10倍あるといわれる。それぞれの酸化物をとつて考えても、炭素までは順序が同じであるから、チタニウムの酸化物は水よりは少く、炭酸ガスよりは多いことになる。結局チタニウムは豊富に存在する元素といえることができる。火成岩その他の岩石にはひろく賦存(0.1~1.0%程度)しているが、勿論これらは工業的に問題にならない。10%以上を含む鉱石としては数十種類あげることにはできるが、その中で実用になるのは数種である。イルメナイトと称するチタン鉄鉱石(FeTiO_3)、ルチルまたは金紅石といわれる酸化チタン(TiO_2)、それから日本では特有の砂鉄(磁鉄鉱を伴うイルメナイト鉱成分)などがそれである。全世界のチタニウム鉱石の生産は年約80万トン(ロシアを含まず)である。これらは主として塗料用としての酸化チタン(TiO_2)の製造にあてられているものである。まだまだチタニウム鉱石の処理量は少いが、金属チタニウムが問題にせらるるに及んで資源的關係が俄に注目せられるに至つている。アメリカ、カナダ、印度、ロシア、ノルウェーなどに大鉱床地帯があることもわかつている。日本においても国内に十数ヶ所に産出が見られている。要するに大規模工業としての資源的条件は満足なるものといえることができる。

まわりくどくなるが、ここで一応チタニウム発見の歴史を述べておこう。英国の牧師 W. Gregor が1790年にフランスの Menaccan から出る未名の鉱石を研究し、これを menaccanite と名づけたことに始る。1795年、独人 M. H. Klaproth が同様の鉱石の研究を鉱石化学雑誌に発表している。この中で現在の名の Titan を与えている。化学名の語尾は ium とつけることが普通だから、化学名としては Titanium となつたわけである。この名はギリシャ神話の地上最初の子供という意味で、ただ思いつきでつけたようである。Gregor, Klaproth いずれも現在からいえば、イルメナイト鉱石を研究したものである。これから顔料の TiO_2 がとり出されて商品として市場に出たのは123年後の1918年である。

金属のチタニウムを鉱石から遊離しようとする試みも、多数の化学者によつて古くからなされたけれども、1910年 Hunter⁽²⁾ がチタン弗化加里を高圧ポンプ中でナトリウムによる還元を行うまではほんとうに金属らしいものは得られなかつたのである。以前の方法では、反応生成物が金属光沢をもつことが往々あるので金属と誤認していたことはあつたようである。その後いわゆるハンターポンプを用い、四塩化チタニウムとナトリウムとを反応させて金属チタニウムを得たが、この方法では圧力が高すぎて工業的には不適當であり、また得られる金属の純度もある程度(97~98%)以上には上らない。Kroll はこれを改良してマグネシウムによる還元に改め、現在法に至つている。しかしこの Kroll 法によつて、以上述べた資源的条件を満しているこのチタニウム金属工業が果して適正なる価格の工業的産にも成功しているかというに、そうではないのである。Kroll 法の詳細は別の機会に述べつもりであるけれども処理の行程が何段階もあり、またそれぞれの行程におけるエネルギーの損失を伴う上に、相当の時間を必要とし、従つて生産費が大きくなつてゐる。インゴットにしない前の海綿状チタニウムが米国で1封度5ドルとなつてゐるが、実際は5ドルではできていないで政府の補助金によつてゐるようである。現在米国では生産量の95%が軍用にとられてしまい、僅に5%が一般用に廻つてゐるにすぎない。

ここで用途のことを一寸述べれば、軍用というのは直接には航空機で、ジェット機の耐熱合金を必要とする各構造部分の材料として用いられている。耐熱の外に重量軽減の目的もある。鉄の比重が7.8アルミニウムが2.7チタニウムがその中間の4.5である。比重が小さい上に、強度が大きいため、合金として18-8不銹鋼として代用しうる性能をもつてゐる。ために航空機だけでなく、ひろくニッケル、クロムの不足をチタニウム合金でおき代えることができる。それから更に金属チタニウムの持つ薬品に対する優れた抵抗性が種々なる用途をひらいている。塩素イオンに対して耐腐蝕性を示すのは白金位のもので、他はすべて不満足のままになつてゐる。白金は実用材料とはいへなく、結局塩素イオンに耐える工業材料はないといつてよい。これに対して金属チタニウム自身及びその合金の塩素イオンに対する抵抗性は頗るよい。よつて海水関係の船舶、橋梁、化学機器材料として極めて有望である。従来材料関係で技術的困難に遭遇していた諸問題が續々と解決されることが期待できるものである。

しかし、以上の如く用途の見透しは広く且優秀性が期待できるにも拘らず、適正価格をもつた需給関係がなり立っていない。これはとりも直さず生産方法が工業的に適當な状態になつていないためである。結論的にいつ

て、1封度1ドル以下で大量に生産する工業的製造法をうみ出すことが、チタニウムに関する当面の最大課題ということになる。これによつて世界をあげて、関係者は当問題に熱狂的関心をよせ、各方面において異常な努力を続けている。国内に起つた一例として、某会社の金属チタニウムの新製法に関する技術的発表をのせた当日の新聞は平常の売行に反し、その日に限つて一枚も残さず売れてしまい、更に某国軍事当局者が動き出す結果とさえなつてゐる。現在米国では年に2000万ドルの研究費が使用されているとのことである。

しかしチタニウムが如何に製造困難なる元素でも、周期律表中の一員であつて、自己の意志をもつた厄介な生物とは異なる。やがてわれわれの意のままに工業的製法によつて産み出され、鉄及びアルミニウムと並んで基礎材料となり、ひいては人類の限りない文化生活に貢献するものと期待されるものである。

通常述べる順序としては、歴史の次に現在の方法に及び、次に新研究となるわけであるが、新製法に成功していない現在は、残念ながら将来に対する見解を述べるだけにとどまる。それ故記載の大部分を現在の Kroll 法の紹介、並びに検討にさくことも意味がないわけではないが、この方面の記述は既に諸種の書物、雑誌に散見できるもので、読者には興味が少いであろう。Kroll 法に関する専門的見地からの検討については別の機会として、今回は将来法特に電解法に対する筆者の見解を主として述べることにする。

新製法は何か

周知のごとく金属チタニウムの製造には、通常の金属には類例を見ない幾多の困難に遭遇する。その困難の原因の一つは、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスは別として、諸ガスとの反応性が極めてはげしいことである。大氣中の酸素(610°C以上で特に)は勿論、窒素(800°C以上で特に)だけの中でも自熱的にもえる。その他水素、ハロゲンの諸元素、硫黄、炭素と親和力はいずれも大である。しかも僅の酸素や窒素の混入で金属は硬くなり、これがため圧延加工ができなくなる。酸素よりも窒素が特に硬化の影響が大きいという。正確な数字はわからないが、金属の中に含まれる酸素は0.1%まで、窒素は更にそれ以下が許容される値である。このようにガスの混入の排除に、最大の努力を払いながら製造を行わねばならぬ。金属の融点が1725°Cの高温であることも製造を困難にする。何故ならば、この融点以下では、通常の方法ではチタニウムは粉末として析出し、粉末を処理する間に、外部からの不純物の混入及び表面に酸化被膜ができる機会が非常に多くなるからである。粉末を何等かの方法で固めても、可鍛性がなかなか得られないのが常である。といつて融点以上で、還元ま

たは、電解法を行うことは容器の点で、これに適合する材料がないだけでなく、金属それ自身が汚損する機会が非常に大となる。金属製錬を困難にする第3の原因は、チタニウムが原子価を多数もっていることである。このために反応条件が複雑になつて、安定した条件がむずかしくなる。一般に得られる結果が僅の状態変化に対して微妙に変化する。

いかなる製錬法でも、少くとも以上の困難のすべてを克服しなければならぬ。その点化学法に関する限り、クロール法に帰着するのではないかと考えられる。しかしこの方法には工業的に、新製造法が要求せられるだけの難点を含んでいる。この方法が連続法でなくバッチ式であること、その還元工程と塩の分離工程いずれも冷却行程を含み、熱、時間、労賃の浪費があること、反応容器は熱を放散させる必要から大きさに限度があること、海綿状チタニウムの反応生成物からの分離も繁雑であることなどが難点となつている。

これに対し、これらの難点のすべてを解決することはできないにしても、クロール法に代るべきものは電解法であるとはほとんどすべての人が考えている処である。

筆者は同様な見解のもとに、アルミニウム製錬の歴史とその金属のもつ性質を省みながら、チタニウム製造の今後の方向に結論を与えようと思う。

チタニウムとアルミニウムは種々なる点で相似た点がある。これは技術的問題とは直接は関係がないけれどもアルミニウムが最初大量に注文されたのが、1861年にナポレオン3世が聯隊旗の標識の重い青銅製の鷲を軽金属のアルミニウムに代えるためであつた。チタニウムの要求はジェット機の出現が原因であり、これら両者のスタートを見るといういろいろな観点から興味ある。

さてアルミニウムとチタニウムは次の2点で化学的性質に極めて似たものがある。第一は両者がいずれも、諸種類のガス及び炭素などと結合力が非常に強いこと、第二は原子価が多様であること、である。

よくしらべてみるとこの同様な性質のために、アルミニウムで失敗したことは、必ずチタニウムにおいても失敗になつていることを見出すのである。アルミニウムは1886年に現在法が見出されてからは、非常に楽に製造がなされているけれども、それまでに経験した苦惱は並大抵ではなかつた。その失敗の原因を今から考えてみると、前述の2つの化学的性質に帰着していることがわかるのである。アルミニウムの酸化物、またはハロゲン化物が強固な結合状態にあることそのものが、直ちに金属の製造の困難を意味しないが、この性質に加えて原子価の多様性を伴うと、製造法は非常に限られた条件においてのみ可能となるのである。アルミニウムについては原子価の多様性が論ぜられる前に現在の電解法ができ

なることなどは気がつかないままに過してしまつた。アルミニウムの低原子価化合物⁽¹⁾については、ずつと後になつて1939年頃からようやく別の目的(金属の精製)のために研究がなされ、通常の原子価の3価の外に1価及び安定度が悪い2価の3種類が存在することが認められている。

アルミニウムの酸化物またはハロゲン化物が炭素または水素で還元することは相当試みられたものである。現在の電解法が成功した後においてもこの方面の研究はなされたけれども、金属の小片すらも得ることができないで失敗する処となつた。これは炭素や水素の還元力がその化合物に対して弱いというわけではない。実験者は還元力が温度の函数であり、熱力学によつて当然アルミニウムは出てくると確信する温度において行つて、そのような結果になつている。計算では温度を上げさえすればアルミナ(Al_2O_3)は炭素によつて還元される筈である。しかしこれは低原子価物の存在を無視した計算であるためこのような結果になつたのである。これらの還元平衡では金属と低原子価化合物と被還元物の3者の混体を生じ、メタルの凝縮相の存在には不利な条件が出現する結果となると解釈されるのである。もつとも低原子価化合物の性状をよく研究して、これらの系から金属相を出現させる条件(圧力や温度など)並びにその方法は現在の知識からすれば確かに求められるのであるが、従来の如く単に酸化物を炭素で還元させるだけの考え方では到底目的は達し得ないし、実際にもそうであつた。アルミニウムの場合は、特に低原子価化合物が一般に揮発性であるためにその目的には益々悪い結果を与えていたといふことができる。

一方チタニウムの場合を見るとこれと同様なことが経験されていることが認められる。既に述べたように酸化物、ハロゲン化物、硫化物はそれぞれ強固な化合物を作つているが、これらの原料として還元剤に炭素または水素を使つて目的を達しようとした実験は数多い。いずれも失敗に帰している。チタニウムについてはアルミニウムの場合と異り低原子価化合物は必ずしも揮発性でなく、むしろ3価化合物はイオン性をます結果融点、沸点共に上昇する傾向にある。2価化合物が再び共有結合的性格を示すよう、酸化物 TiO をはじめ TiS , $TiCl_2$, $TiBr_2$, TiF_2 , TiI_2 などいずれも定性的に存在を確認していながら単離できないため物性の諸恒数は求められていない低原子化合物である。このような化合物の性格を詳細に理解した上で、平衡反応によつて金属を得るための条件を求めらば、これによつて目的を達することはあるいは可能であろう。この方面の製造問題は一括して後に述べる沃度法⁽²⁾に帰着するものと筆者は考える。そうでなくて単なる従来通りの考え方による還元法を行うとする試みはすべて失敗に終るであろうことを予言で

きるものである。なお炭素や水素以外の金属による還元状況を両者金属について考えてみよう。

アルミニウムについては、現在の電解法が成り立つまで約30年間、塩化物をナトリウムで還元して製造していた。何故上述の議論の低原子価化合物の存在にも拘らず成功したかという、後の電着法について再び述べるけれども、一方の原子価イオンが他原子価のイオンより熔融浴中の存在が格段に安定であることによる。すなわちある特定の浴では一方のイオンだけしか事実上存在しないときには、化学的還元でも、電解法でも可能なのである。具体的にいえば $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na} = \text{Al} + 3\text{NaCl}$ なる反応を行わせるときの $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ 系の浴中には $\text{AlCl}_3 + 2\text{Na} = \text{AlCl} + 2\text{NaCl}$ とか $\text{AlCl}_3 + \text{Na} = \text{AlCl}_2 + \text{NaCl}$ などの反応によつて AlCl とか AlCl_2 、イオンでいえば Al^+ とか Al^{++} が若干はできるけれども、浴中に安定に存在する Al^{+++} が圧倒的に多いために、 Al^+ とか Al^{++} の影響が実際にはほとんど観察されないのである。但し外部的条件次第ではこれらの影響が顕著に出てくる場合⁽¹⁾ もありうるのである。アルミニウムの還元を目的とするときは、低原子価イオンの発生をできるだけ抑えなければよいが、それほど困難な条件の調節をしなくても、 $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ 系浴では自動的にこの状態になっているものと解される。またそれが実用化された所以である。もし新しい浴が見つかるものとすれば、それは金属と平衡関係にある浴中に存在するその金属の塩がほとんど一種類だけであるといつたものに限られるであろう。チタニウムではこのような状態が大抵の場合困難なことなのである。

現在のクロール法においても、四塩化チタニウムとマグネシウムとの反応によつて生ずる熔融塩浴中のチタン化合物の原子価の種類及びその量的関係が、他の場合よりも余程有利な関係にあるに相違ない。また新しい浴があつたにしても、以上の法則（金属と平衡関係にある浴中のその金属塩の種類は事実上単一であらねばならぬ）を満すものでなければ到底実用化に持つてゆくことはできないといふことができる。

そこでいま考えをチタニウムに戻して、化学法または電解法によつて、以上述べた法則に合致する新しい方法があるかどうかを検討しよう。まず化学法について、チタニウムの酸化物及びハロゲン化物を金属以外の還元剤例えば炭素や水素で還元することは全く望みがない。それから金属でも得られるチタニウムと合金を作つてしまうようなものは用いられない。例えばアルミニウム、硅素、マンガ、硼素、ベソリウムなどすべてよくない。残るものはやはりナトリウム、カルシウム、マグネシウムだけとなる。この中でナトリウムは還元剤としての原料のものの中にさけられない酸化物が入つていふこと、金属表面に燃え易い被膜ができることで感心できな

い。カルシウムは温度が上昇するとその化合物は逆にチタニウムによつて還元される傾向がある⁽⁴⁾。このような理由でやはり残るのはマグネシウムだけとなつてしまう。還元されるチタニウム化合物としては前述の理由により酸化物や硫化物はとても望めない。これはやつても無駄である。やはり、ハロゲン化物になる。ハロゲン化物の中で臭化物、沃化物はマグネシウムとの作用が甚だ鈍感である。実用性に乏しい。また塩化物で少くとも同程度だつたならば何を好んで臭化物や沃化物を用いる必要もない。工業的原料としては、何といつても酸化物または塩化物を用いるべきである。してみると化学法に関する限り、現在の Kroll 法またはその改良以外にはないと、結論される。

電解法について Kroll⁽⁵⁾ 氏は興味はもつているが望みはないと考えているようである。Kroll 氏は元来、ガスに非常に敏感な諸金属元素を不活性ガスを用いて精錬することを得意とする冶金家である。電解法に対しては、必ずしも完全な認識をもつているとは思われない。筆者はチタニウムの電解法について未だなすべき実験研究分野が残されていると見做すものである。アルミニウムが塩化物のナトリウム還元から、酸化物の弗化物浴の電解法が見出されて行つたように、もし前述の多種類の原子価化合物を一種類におさえるような浴で、しかも常圧で安定な電解浴が得られれば成功に導きうるものと考えている。このとき金属の取出しうる状態、またはその方法については新しい問題を提供するものと予想されるけれども、これは何らかの方法で解決されるものとして、まず新規な電解浴を見出すべきである。電解法に対する一般的な見解としては、今回はこれにてとどめる。ただ析出した金属の状態について一言考察をつけ加えておく。

Soluble Cathode といつて、陰極に亜鉛とか、鉛または錫を用い、これらを熔融状態にしておいてこの中にチタニウムを電析せしめて、金属を得ようとする試みがある。これについては Kroll⁽⁵⁾ 氏は興味がないといつているが、筆者も同感で、このような方法は金属をとり出す操作を更に一段階ふやすことになり、実用的な意味を持たせることはできない。これ以上論ずるには値しないであろう。

次に電着法について考えて見よう。これは電解によつて直ちに陰極金属の棒または板に電着せしめ金属をとり出さんとする試みである。これについて、まず熔融塩以外の電解浴、例えば熔媒に水、液安、有機熔媒を使う場合があるが、これも論議の余地なく不可である。この方面の文献を検討するだけでも一仕事であるが、その方面の努力をしても電着実験には全く意味がない。結局は熔融塩浴からの電着だけが残るが、これについてもアルミニウムについてなされた電着実験は極めて参考になる。塩化物及び臭化物についてわれわれの研究室の先輩が多

数多年に亘つて、この電着を研究したが、ついにアルミニウムは厚くつかないという結果に達し実用に至らなかつた苦い経験をもっている。厚さ 1 mm にすることはなかなか困難で、厚くつけようとするには浴中に鉛塩などを共存させてこれと一所に合金として電着させる場合だけ可能で、そうでなければ厚くなる前に局部的に金属結晶が延びて行つて陽極と短絡してしまふ。それを上げようとするに金属は浴底にぞろぞろ落ちてしまふのである。

この厚く電着し難い理由の大部分は、現在前に述べたと同様に、浴中の低原子価化合物の跳躍にあるものと結論している。この原子価の異なる 2 種以上のイオンが浴中に存在して、これと接触して金属がある場合は直ちにそれと平衡関係を生ずる。この平衡関係が成立することは、金属と浴中のイオンとの間にほとんどエネルギーを要せず出入していることを意味する。電気化学的言葉では、浴中の今析出させようとする注目したイオンと電極金属との間に分極がないということである。この分極がないということが結晶核をむやみに作らせ平滑な電鍍を困難にする所以である。その反対に平滑電鍍をうるための条件としては、この分極性をなるべく大きくすることである。分極性を大きくする方法としては、いろいろあるがそれを論ずることは本旨ではないから略すけれども、その原因の一つと考えられるそれぞれちがつた原子価をもつたイオン同志の間には如何なる性格を必要とするかが当問題に必要である。それはそれぞれの単独における析出電位が離れているということである。これは前述の化学法における結果を電気化学的に表現したまでである。各々の析出電位が少くとも 0.5 V 離れている必要があるのである。この両者の電位が接近していると、平滑電鍍は困難となると予想される。事実もそうである。

一方チタニウムの場合には原子価が 3 種類ある上に、この単独における析出電位はかなり接近しているものとみられ、恐らく密着性の厚い平滑電鍍は大いなる浴で不可能のことではないかと予想される。しかしこのことが可能になれば、チタニウム製造史上特筆大書さるべき価値をもつことは明らかで、この方面に対する努力が各方面に見られる。その一例としてここには最近の英国特許をあげてみる。

「英国特許 682,919, チタニウム会社, 1952年 11 月 19 日 内容: 食塩, 塩化ストロンチウム (SrCl_2) 2 塩化チタニウム (TiCl_2) を含む熔融塩に素焼隔膜を用いて電解する。空気がふれないように、電解槽は蓋をして、不活性ガスの気流中に行う。重量比で NaCl (27), SrCl_2 (73) に対して四塩化チタニウム TiCl_4 を 1~50% 加える。 TiCl_2 は電解には好適であるが、 TiCl_3 でもよい。但し TiCl_3 では析出金属粒子が非常に微細になる。これに反し TiCl_2 では、陰極に大きな塊となつて附着する。陰極には、タンタラムの棒を用いる。原料の塩化チタニウムは、電解槽外で還元したものを加えてもよい

し、また四塩化チタニウムを電解槽内で電解によつても作る。後者の場合は電流密度を小さくするためタンタラム電極は別の形 (中空円筒状) にとりかえる。金属を電析させるときの電流密度は 80 A/dm^2 浴電圧約 4 V, 浴温 700°C , 陽極は黒鉛。陽極から出る塩素ガスは適当な出口より導き出す。陰極の析出物は不活性ガス中に冷やして、稀塩酸で洗つて附着した塩化物をとりのぞき金属をうる。」としてある。この記載で浴組成として塩化ストロンチウムを使つたことは、従来の例にあまり出てこない成分として注意をひく。しかし矢張り 2 塩化チタンのみでは結晶が大きくなり、 TiCl_3 では微細になる点を指摘していることは注目に値する。

またこの原子価の多種存在の影響以外に実際の電解では電流密度が大きい影響をもっているものである。電流密度は、結晶生長のため、または電流効率の上から大きいほどよいにちがいないが、浴温が上昇するため、無制限に大きくはできない。ある適当な限界がある。浴温が 700°C としてあるが TiCl_4 , TiCl_2 が安定に浴中にとどまつているかどうか疑問がある。電解容器の材質及び素焼隔膜の材質も明記してないが、実際には多くの困難な問題を伴うものと思われる。後になつたが陰極にタンタラムを使つていることは、この結晶の密着性と矢張り大きな関係をもっているものと推定される。

以上チタニウムの電着実験は魅惑的なことは多いが、工業的に成立するか、どうか未だ決定し兼ねる問題である。現在の筆者の見解では困難であるとする割合が多い。

次に熱分解法と称するチタニウム金属の精製または製造法について述べよう。これは別名沃度法ともいわれ、van Arkel と de Boer による報告⁽⁹⁾がある。最も純度のよい金属チタニウムの製法として注目されているものである。周知であるから詳細は略すが、タングステンフィラメントを白熱しておき、これに TiI_4 の蒸気をあてて、フィラメントの上にチタニウム金属を太らせる方法である。この方法は熱分解法という名で呼ばれているが、筆者の見解では、これは数種の原子価をもつ化合物間の平衡関係を巧みに利用した金属の析出法の一つと見做すものである。英語で disproportionation (不均衡化反応) ともいわれるが auto reduction 自動還元といつた方が意味がわかる。例えば $\text{TiI}_4 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{TiI}_2$ はこの熱分解反応の一例を示すがこのようにかかないで $\text{TiI}_4 + \text{Ti} \rightarrow \text{TiI}_2 + \text{TiI}_2$ とかき、 TiI_2 なる還元剤で、原料 TiI_4 を還元して金属 Ti を析出させると考えるとわかりやすい。

この平衡反応系は 3 相 2 成分系である。相律では圧力または温度いずれかを定めれば、他の平衡関係の条件は定つてもう性質のものである。この平衡関係には温度が強いきいてくる。この平衡系に部分的に甚しい温度差を生ぜしめ、これが起動力になつて、一方的に平衡が進んで金属は生長する結果となると解せられる。アルミニ

ウムについても、この精製法は非常によく研究⁽¹⁾ せられているけれども未だ工業化には達していないようである。外国に於ける精製法とはよほど異なる方法、並びに条件でアルミニウム精製法を緑川林浩氏⁽²⁾ は見出している。原理的にはすべて同じで、低原子価化合物との平衡反応にもとづくものである。

金属チタニウムの精製法または製造法として、いわゆるこの沃度法は、諸種の観点から合理的であつて、決して見落してならない重要な研究の分野であると思う。筆者は沃度法と称するものの原理的なものを高く評価するものである。これに関しては別の機会に詳細論議したいと思つている。

その他の方法として、米国 Kennecott 社ではじめた稀薄なナトリウムアマルガムを使つて塩化チタンを還元する方法があるが、多くの難点から結局長続きはしないとみている。

最後に工業的に成立するか否か、を決定する条件は何かを検討しておこう。これは結局単位重量あたりの消費エネルギーと、それに要する時間とに分けられると思う。労賃は消費エネルギーに加えられよう。さてこの消費エネルギーと時間の両方もがある限度以内になることが必要である。消費エネルギーだけが非常に小さくても、時間がかかりすぎでは意味がないし、また時間が短時間しかかからぬけれども膨大なエネルギーを要するようでは、これまた当然いけなない。この点について実例を考えるとわかりやすい。沃度法の一つのデータによると (Battell Memorial 研究所) 700~750 g を沃度法では要所時間、30~48 時間を要しているという。これによると 1 kg あたり 36~70 時間となる。いまこの値を 1 kg あたり 40 時間としておこう。Kroll 法では 500 封度単位とし、反応、冷却、分離の時間を約 40 時間とみると Kroll 法では 1 kg につき約 10 分となり時間の点では Kroll 法は沃度法より、はるかにすぐれている。

けれどもそれに要するエネルギーは沃度法がずつと少いであろう。そこで今まで述べた電解法はこの点どうであろうか。電解法がある場合には優れることもあるし、ある場合には劣ることもあるので一概に電解法が常によい方法だとは言えない。例えばアンモニヤ合成のときの水素の製造では電解法でも作られるし、石炭のガス化法でも製造される。お互に競争的である。しかし一般に電解法は連続的で条件を合理的に調整しやすいので、時間的に甚しく優れていることはないけれども、また特に悪い結果をみちびくこともない。常に中庸を得た方法を提示する如く思える。パツチ式より連続式がよいことは当然で電解法が得られれば現在の Kroll 法に代りうることは論ずるまでもないことである。

結 論

以上要するに、金属チタニウム製造の今後の行くべき道としては、(1) 現在の Kroll 方法そのものの改良、(2) 新しい電解法の発見、(3) 自動還元法の研究並びに工業的応用。

この 3 方面だけが有望とみられ、最後に工業的に落ちつく方法があるとすれば、これらの分野のどれかに帰着するであろうと結論される。(1953.9.14)

文 献

- (1) Nozaki, Hiroshi: 低原子価アルミニウム; 化学と工業 vol. 5, 70~175 (1952)
- (2) Hunter, M. A.: Metallic Titanium; Jour. Am. Chem. Soc., vol. 32, 330~336 (1910)
- (3) Van Arkel, A. E., and de Boer, J. H.: Zeit. Anorg. Chem., vol. 148, 345~50 (1925)
- (4) Kroll, Wilhelm: The Production of Ductile Titanium; Trans. Electro. Chem. Soc., vol. 78, 35~47 (1940)
- (5) Kroll 講演: 1953年 5月 2日 第一生命ホール

次 号 予 告 (11月号)

研究解説

- 製鋼における炉内主反応の熱力学的
 解釈……………松下 幸雄
- 甲板室ドアウエイ周辺の応力集中…安藤 良夫
- 同軸線路損失測定について……………{ 齋藤 成文
 黒川 兼行
- 旅行記 アメリカのヘリコプター工
 場訪問記……………糸川 英夫
- 欧州光学巡礼……………久保田 広

研究速報

- 三色分解フィルターの製作……………{ 佐藤 俊夫
 久保田 広
- 模型送電線における衝撃電圧のコロ
 ナ変歪……………{ 麻生 忠雄
 藤高 周平
- 金属表面抵抗測定器……………{ 沢井善三郎
 稲葉 博

生研ニュース、その他

生産技術研究所報告第3号第5号予告
(11月末発行)

石井義郎・山下雄也著
可塑剤の合成研究

“Studies on the Synthesis of Plasticizers”

ポリ塩化ビニル用可塑剤として従来優秀な可塑剤として知られていたジオブチルフタレート(DOP) などの外に有用な新化合物を合成しその可塑性状を求めた報告である。まず DOP と逆のエステル構造を有するジエステルを芳香族炭酸水素のクロルメチル化合物とカルボン酸塩との反応により得、次でこれまで補助可塑剤としか評価されなかつたモノエステルがその構造の如何により一次可塑剤となり得ることを多数の実験により立証した。更に近來要望度の大きい耐寒性可塑剤としてレブリン酸から誘導されるチオジキツ草酸エステルとトリエチレングリコールエステルの製造条件、優れた特性などを報告した。最後にテトラヒドロフラン核を有するジエステル、ジオキソチルキシレンのジエステルなどについて記述した。これらの研究により可塑剤の化学構造と物理的性質との間に若干の新知見を加えることができた。