HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	CaCl2 溶融塩中での TiO2 直接還元における電流密度の影響
Author(s)	小林, 圭一; 岡, 佑一; 鈴木, 亮輔
Citation	日本金属学会誌, 72(12), 916-920 https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.916
Issue Date	2008-12-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74865
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 72(12) 916.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第72巻 第12号(2008)916–920
特集「チタンのユビキタス化戦略」

$CaCl_2$ 溶融塩中での TiO_2 直接還元における電流密度の影響

小林圭一* 岡 佑一* 鈴木亮輔

北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 12 (2008), pp. 916–920
Special Issue on Strategy for Ubiquitous Titanium Alloys
© 2008 The Japan Institute of Metals

Influence of Current Density to Direct Reduction of TiO_2 in Molten $CaCl_2$

Keiichi Kobayashi*, Yuichi Oka* and Ryosuke O. Suzuki

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Hokkaido 060–8628

TiO_2 was successfully reduced at 1223 K by calcium, which was deposited due to the molten salt electrolysis of CaO dissolved in $CaCl_2$. Changing the area of electrodes and the electrodes distances, the current density and the Ca concentration near the cathode were varied, respectively. At the initial stage of reduction, metallic Ti powder with the lower oxygen concentration was obtained at the lower current density, where most of electrochemically deposited Ca was efficiently used for the reduction. Meanwhile, at the final stage of reduction/deoxidation, Ti powder with the much lower oxygen concentration were obtained at the higher current density, where the higher Ca concentration was available near the cathode. On order to obtain the metallic powder with the low oxygen content, the formed Ca can penetrate even into the inner part of the sintered oxide.

(Received June 2, 2008; Accepted August 27, 2008)

Keywords: *titanium oxide, reduction, current density, molten salt, calcium chloride*

1. 緒 言

現在，チタンはチタン酸化物を塩素と反応させ四塩化チタンとし，さらに，その四塩化チタンをマグネシウムで還元しチタンを得るという二つの工程からなる製錬方法(クロール法)で製造されている[1]．この製錬方法はバッチ式であるためチタンを連続的に回収することが困難である．そのため，チタンの生産性は低い．この低生産性がチタン製造コストの削減およびエネルギー消費量削減の際に障壁となり，チタンの高価格につながっている．このため，チタンは高強度，耐腐食性，軽量など多くの特色をもつにもかかわらず，限られた製品でしか利用されていない．チタンの低価格化のために，生産性向上および使用エネルギーの削減が可能となる新しい製錬プロセスが望まれる．

小野，鈴木らは1980年代より，クロール法に代わる新しいチタン製錬法の開発・研究を行ってきた．現在，OS法と呼ばれる TiO_2 を Ca で直接電解還元を行う新製錬法の概念を確立し，実用化を提案している[2–4]．OS法はカソードで反応式(1)(2)が生じ Ti 酸化物が還元される．

$$CaO + 2e^- = Ca + O^{2-} \quad (1)$$

$$TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO \quad (2)$$

一方，アノードでは式(3)により副生成物 CO/CO_2 が生成される．

$$C + O^{2-} = CO/CO_2 + e^- \quad (3)$$

すなわち，カソードで CaO の電解により生成した Ca がカソードに置かれた TiO_2 粉末を還元する還元剤となる．OS法で低酸素濃度の Ti を得るには，還元剤 Ca をチタン酸化物と接触させる手法が重要である．

本研究では OS 法による高純度 Ti の連続生成の工業化に向けた指針，すなわち，還元剤 Ca を効率よくチタン酸化物と接触させる方法と条件を得ることを目的とした．電極の形状，電極間距離を変化させることにより還元剤 Ca の発生頻度，発生場所を変化させて，得られた試料の酸素濃度を調査し還元時の電流密度の最適条件を検討した．

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置と実験手順

実験炉は SiC を発熱体とした抵抗炉であり±1 K 以内に温度調節をされた．電解用電源は定電圧・定電流直流電源(高砂製作所社製，EX750–L2)を用いた．電解中の電圧を測定するために，高精度レコーダー(キーエンス社製，GR–3500)を用いた．同装置を用い電源装置と電極を結ぶリード線にかかっている電圧を実験中に測定することにより，電流を算出した．本機はパソコンに接続して約1秒間隔でデータを収集し記録した．

Fig. 1 に示した2種の実験装置を使い分けた．アノードは炭素るつぼ(黒鉛製内径 75 mm，深さ 240 mm)，または，炭素棒(黒鉛製，直径 10 mm)である．緻密質 MgO るつぼ

* 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)

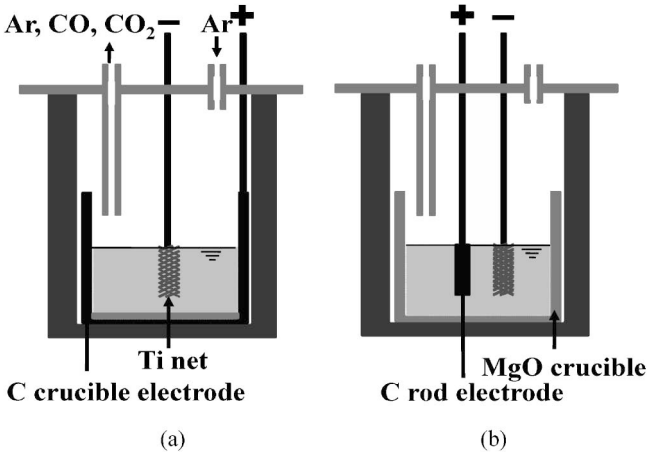


Fig. 1　Experimental arrangements using carbon crucible (a), and carbon rod (b) as the anode.

(内径 90 mm，深さ 200 mm)，または，炭素るつぼに溶融塩となる $CaCl_2$(和光純薬製，純度 99%)，CaO(和光純薬製，純度 99%)をそれぞれ 600 g および 1.5 g(99.5 mol% $CaCl_2$–0.5 mol%CaO)を入れた．なお，炭素るつぼを用いた場合には底部にアルミナ板を敷き詰めた．また，カソード電極として 100 メッシュのチタン製網を用いた．チタン製網を円筒形に丸め(以下 Ti ネットと呼ぶ)，この中に試料 TiO_2(フルウチ化学株式会社製，純度 99.9%，ルチル型)を入れ，これをカソード電極とした．

後述する 3 種の実験条件に合わせた電極を炉内に配置し，密閉した後に真空に排気しながら 873 K まで約 14 ks で昇温した．873 K でさらに 43 ks の真空脱水処理を行った．次に，Ar 雰囲気に切り替え 1223 K まで約 10 ks で昇温した．1223 K で電極を溶融塩中に浸漬し，少量の Ar を流しながら 3.0 V で定電圧電解を行った．実験温度(1223 K)は $CaCl_2$ の融点(1048 K)より高く設定した[5]．また，電圧(3.0 V)は $CaCl_2$ および CaO の理論分解電圧それぞれ 3.21 V と 1.63 V の間に設定した[6]．

実験終了後，電極を溶融塩より引き上げ，炉内を Ar 雰囲気に保ったまま冷却した．試料は蒸留水を用いてチタン製網に付着している不純物を取り除き，遠心分離機を用いて上澄み液を取り除いた．これを繰り返し，沈降試料について，さらに酢酸，蒸留水，エタノール，アセトンの順で洗浄を行い，CaO, $CaCl_2$ および H_2O を取り除いた．

試料の同定は，粉末 X 線回折(XRD)測定によって行った．また，酸素濃度は，不活性ガス中溶解–赤外線吸収法による酸素・窒素同時分析装置(LECO 社製 TC500)を用いて分析した．走査型電子顕微鏡(SEM)を用い試料のミクロ組織を観察した．

2.2　実験条件

TiO_2 の還元・脱酸に及ぼす電流密度の影響を調査するために 3 種類の電極を用いた．実験条件を Table 1 に示す．実験に用いた 3 種の電極の組み合わせを Method(a)～(c)とする．炭素るつぼ，もしくは，炭素棒をアノードとして用いた．直径が 6 mm および 15 mm である 2 種類の円筒形 Ti ネットをカソードとして用いた．以下，それぞれ「細い Ti ネット」,「太い Ti ネット」と称する．Fig. 2 に 2 種のカソード電極模式図を用いた時の粉末 TiO_2 試料充填状況を模式的に示す．ほぼ同量の TiO_2 粉末を充填したので Method(a)(c)の方が粉末試料の充填高さが低い．

Table 1　Material and area of three kinds of electrodes.

	Anode		Cathode	
	Material	Area of electrode (m^2)*	Material	Area of electrode (m^2)*
Method (a)	C crucible	141×10^{-4}	Ti net	19×10^{-4}
Method (b)	C rod	13×10^{-4}	Ti net	8×10^{-4}
Method (c)	C rod	13×10^{-4}	Ti net	12×10^{-4}

* Apparent area of cylinder made by titanium mesh.

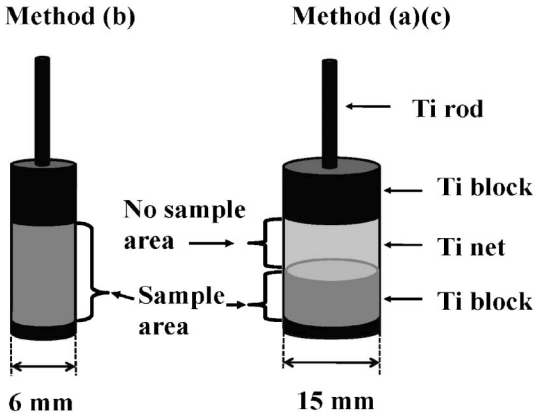


Fig. 2　Condition of Ti net.

アノードの表面積とは電極が溶融塩に接触している部分のみかけの表面積である．また，カソード表面積を本実験はチタン製網を 2 重に巻いているが，それは考慮せず．Ti ネットが溶融塩に浸漬している部分の面積とした．

3.　実験結果および考察

3.1　電流の時間変化

Fig. 3 は，3 種の実験　Method(a)～(c)での電解初期 1 ks の電流変化を示す．電流の大きな順に Method(a), Method(c), Method(b)となった．すなわち，電極表面積の大きな炭素るつぼと太い Ti ネットを用いた場合に大きな電流となった．このように電極の表面積の大きさによって電流の大きさが異なった．なお Method(b)では 150 s 付近で電流が 0 になったのは，誤操作により電極が物理的に接触し短絡してしまった為で，電極を正常位置に戻すと電流の大きさは短絡前の量に復旧した．

通電した電気量 Q は電流を時間で積分して求めた．装填した量の TiO_2 を完全に還元するのに必要な理論電気量を Q_0 とし，以下，本論文では試料量の効果を相殺するために供給電気量を Q/Q_0 を用いて 100 を乗じた値で示す．

3.2　還　元

Fig. 4 は供給電気量と分析した酸素濃度の関係を示す．電

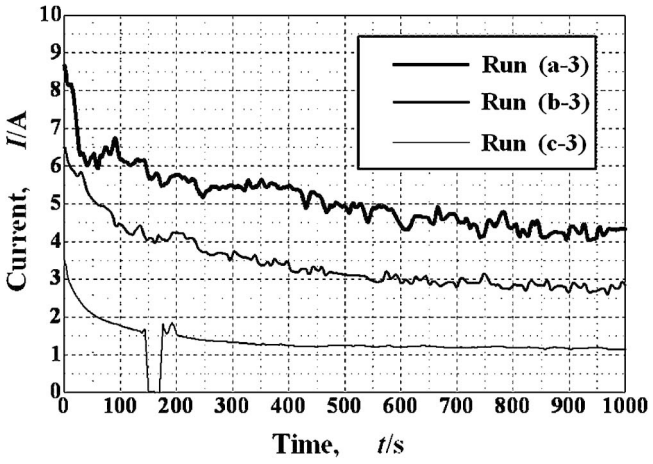


Fig. 3 Relationship between electrolysis time and current.

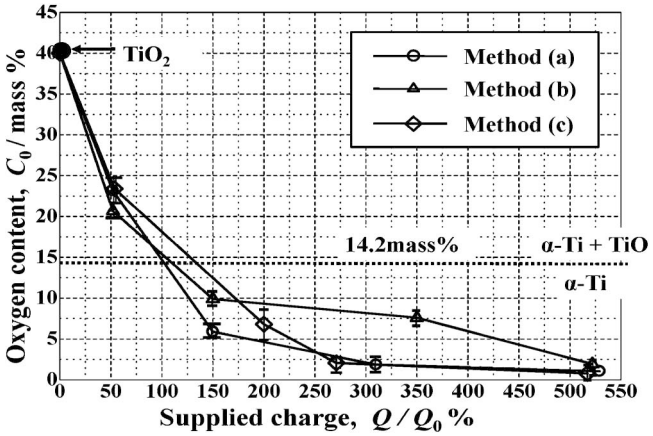


Fig. 4 Relationship between supplied charge and oxygen content.

Table 2 Phase identification by XRD measurements and oxygen concentration, C_0. Q/Q_0 is the supplied charge.

Method	Run	Q/Q_0(%)	G_0(mass%)	Phase identified by XRD
(a)	(a–1)	51.8	23.2	$CaTi_2O_4$, Ti_2O
	(a–2)	157.3	5.9	Ti_5O, TiC
	(a–3)	523.6	1.0	$TiO_{0.325}$, TiC
(b)	(b–1)	52.0	20.7	$CaTiO_3$, Ti_2O
	(b–2)	150.3	9.9	$TiO_{0.325}$, $CaTiO_3$
	(b–3)	350.3	7.1	$TiO_{0.325}$, TiC
	(b–4)	522.3	1.9	Ti, TiC
(c)	(c–1)	54.6	23.4	$CaTiO_3$, TiO
	(c–2)	200.1	6.8	Ti_3O
	(c–3)	271.5	2.1	Ti_6O, TiC
	(c–4)	517.8	0.8	Ti_6O, TiC

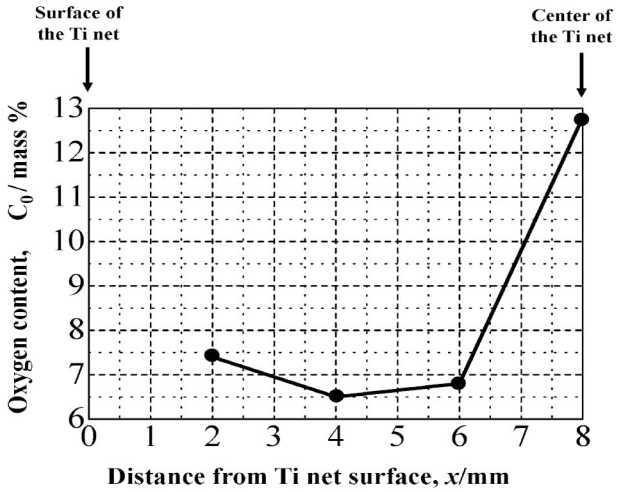


Fig. 5 Relationship between distance from Ti net surface and oxygen content in the Run(c–2).

気量の増加と共に酸素濃度は概して減少した．これらの試料の XRD 測定による相同定結果を Table 2 に示す．通電量が少ない場合には Ti_2O や TiO など Ti–O 系の低級酸化物と共に，$CaTiO_3$ や $CaTi_2O_4$ など Ca–Ti–O 系の酸化物が混在していた．これは，試料内部に生成する CaO が $CaCl_2$ に溶出するまでに，未還元の TiO_2 と容易に化合して生成したものである．通電量が多い場合にはこれら Ca を含む酸化物は消失し $TiO_{0.325}$, Ti_6O, Ti_3O，など Ti–O 系の低級酸化物となった．これらの酸化物は Ti–O 二元系状態図によれば，実験温度 1123 k では α–Ti 単相であり，冷却時に α–Ti 相から析出する酸化物である．供給電気量 $Q/Q_0=50$％では理想的に還元が試料全体に渡って進行した場合，TiO 単相かつ 25.1 mass％となるはずである．しかし，Fig. 4 および Table 2 に示したように分析した酸素濃度分析は 20～23 mass％であった．この原因として可能性のある 3 点につき下記のように考察した．第一の理由は本実験で用いた Ti ネット材との直接反応で TiO_2 が還元を受けることであり，第二の理由はその反応によって脆化した Ti ネットが試料回収時に混入することである．Run(b–1)では Ti ネットの混入がないよう取り扱いにとりわけ注意を払ったが，平均酸素濃度は 20.7 mass％と 25.1 mass％より低い値であった．第三の理由は試料内の酸素濃度の不均一性である．Fig. 5 にその例を示す．$Q/Q_0=200$％の Run(c–2)で太い Ti ネットを用いた場合である．試料回収時にとくに注意を払って円筒状試料の外周部から 2 mm 厚で順次切り出して回収，洗浄し分析した．Fig. 5 に外周の Ti ネットから内部への分析酸素濃度を示した．このように，中心部に高い酸素濃度の還元が遅れている部分が存在した．このように試料内に酸素濃度に分布があるので高濃度酸素試料の分析値には数回の分析データの平均値を示し，そのバラツキをエラーバーで示した．例えば，酸素濃度 9.9 mass％の試料(b–2)では $CaTiO_3$ が同定されたが，酸素濃度 7.1 mass％の Run(b–3)では同定されなかった．供給電気量にかかわらず，8 mass％付近の酸素濃度を境界として $CaTiO_3$ や $CaTi_2O_4$ の生成・分解が生じた．この酸素濃度は平衡状態図の上では α–Ti の安定な領域であるにもかかわらず，$CaTiO_3$ という高次の酸化物が α–Ti と共存した．Ti–O 二元系ではなく Ca–Ti–O 三元系として考えると $CaTiO_3$ が α–Ti と共存することは，熱力学的に可能であり α–Ti 単相が安定な極めて低い酸素分圧下でも $CaTiO_3$ が安定であることを示している．生成する α–Ti と $CaTiO_3$ が共存することは Dring らによっても報告されている[7]．

なお，Table 2 に示したように，TiC が α–Ti と共存する場合があった[6]．これは次のように説明される．副反応式(3)に示した反応により，アノードから放出されるべき CO

や CO_2 ガスと副反応することにより炭素が生成される．特に，Ti 中の酸素濃度が低くなると，脱酸に消費される Ca が少なくなるので電解で生成した Ca は，アノードから離れやすくなり溶融塩中の Ca 濃度が高くなる．この Ca が副反応(3)に寄与する．試料が低酸素濃度の時に生ずる C は，Ti と容易に反応するので TiC として同定される．

3.3　アノードの表面積の効果

3.3.1　還元初期

電気量の増加と共に酸素濃度は減少した．本実験温度 1223 K では Ti は 14.2 mass%の酸素を固溶できる[8]．本研究では酸素濃度が 14.2 mass%以上の Ti 酸化物から酸素を除去して金属 Ti を得る過程を還元，14.2 mass%以下の α–Ti から酸素を除去する過程を脱酸と称して区別する．平均の酸素濃度の高い還元初期において Fig. 4 に示したように，炭素るつぼおよび炭素棒を用いた実験で酸素濃度にわずかではあるが酸素濃度差が生まれた原因についての考察を行う．

電解を開始すると Ti ネットは Fig. 6 に示すように還元剤 Ca に囲まれた状態になる．(a)が炭素るつぼを用いた実験のカソード周辺の模式図，(b)が炭素棒を用いた実験のカソード周辺の模式図である．総電気量を総電解時間とカソード表面積で除して平均カソード電流密度とすると Run(a–1)は 6.5 kA/m², Run(b–1)は 3.3 kA/m² となりアノードに炭素るつぼを用いた Run(a–1)はアノードの表面積が大きいので，炭素棒を用いた Run(b–1)と比較して平均カソード電流密度が 2 倍である．すなわち，単位時間・単位表面積あたり 2 倍の Ca が発生する．なお，供給した電気量が等しいので Ca の発生量も等しく，酸素濃度は両実験で等しいはずである．

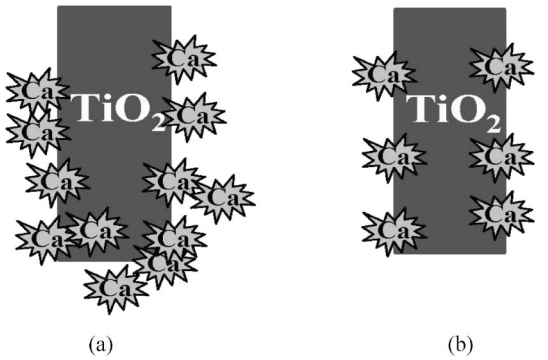


Fig. 6　Illustration of cathode, when the carbon crucible (a), the carbon bar (b) is used as anode.

還元中のカソードの周りは Fig. 6 に示したように，炭素るつぼを用いた実験 Method(a)では炭素棒を用いた実験 Method(b)と比較してカソード周りの Ca 濃度が高くなる．Ca は $CaCl_2$ に約 4 mol%の溶解度を有するので，生成した Ca が TiO_2 の還元に利用される速度よりも Ca の電解生成速度が上回るとカソードで生成された Ca の一部が溶融塩中に溶解するので Ca が有効に利用されない．よって，還元初期には電流密度が小さい方が低酸素濃度の低級 Ti 酸化物を有効に生成することができる．

3.3.2　脱酸期

供給電気量が 100%よりも大きいときには，アノードに炭素るつぼを用いた実験 Method(a)で Ti 中の酸素濃度が低下した．このように，酸素濃度が 14.8 mass%を下回る脱酸期において，炭素るつぼを用いた実験 Method(a)で炭素棒を用いた実験 Method(b)よりも脱酸が良好に進行した原因についての考察を行う．これらの実験の模式図を Fig. 7 に示す．アノードとカソードの電極間距離は，炭素棒を用いた実験が約 10 mm，炭素るつぼを用いた実験が約 30 mm であった．なお，炭素るつぼを用いた実験でアルミナ板を敷き詰めたのは，炭素るつぼ底面とカソード間の距離が 5 mm に近接するので，炭素るつぼ底面とカソードで生成した Ca との反応を抑制するためであった．

式(3)に示したように，OS 法では CO および CO_2 ガスは炉外に排出されるべきであるが，カソードで発生した Ca と式(4)の副反応が生じる．副反応式(4)はカソードで発生した還元剤 Ca が消費される反応である．

$$Ca + CO/CO_2 = CaCO_3 \qquad (4)$$

Fig. 7(a)の実験では Fig. 7(b)の実験よりも電極が近接している．このことから，Fig. 7(a)の実験では，アノードでの副反応による還元剤 Ca の消費が Fig. 7(b)の実験と比較して容易になる．このため，Fig. 7(b)の実験では，カソード近傍の Ca 濃度が減少し，Ti ネット内の α–Ti へ還元剤 Ca の供給が不足になり脱酸の進行が遅延する．

3.4　Ti ネットの直径の効果

カソードの電流密度，すなわち，Ti ネットの直径による酸素濃度変化を考察する．Fig. 4 に示した実験 Method(b)と Method(c)を比較する．供給電気量が約 50%(還元期)で

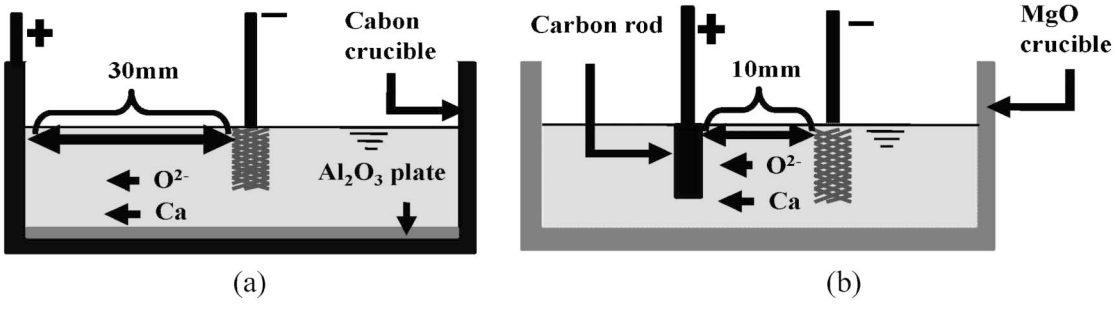


Fig. 7　Illustration of experimental arrangements using carbon crucible (a) and carbon rod (b).



Fig. 8 Cross-section of Ti net from electrode.

は細い Ti ネットを用いた Method(b)で酸素濃度が低くなったが，供給電気量を大きくした実験(脱酸期)では太い Ti ネットを用いた Method(c)の酸素濃度がより低くなった．

3.4.1 還元期

Fig. 2 に示したように細い Ti ネットを用いた実験 Method(b)と太い Ti ネットを用いた実験 Method(c)では，試料が Ti ネットに直接接触している面積が異なる．

Ti ネット表面で析出した Ca は内部にある Ti 酸化物を還元する．したがって，Ti ネットとの接触面積が大きい細い Ti ネット(Method(b))で Ca が有効に利用されている．よって，還元期では細い Ti ネットを用いた実験で酸素濃度が低下した．

3.4.2 脱酸期

実験終了後のカソードを調査すると，細い Ti ネット Method(b-3), Method(b-4)を用いた実験では Ti ネット表面内側が，Fig. 8 に示した横断面の模式図のように，外側から Ti ネット，焼結体，中心部にチタンの低級酸化物，の順番に構成されていた．このように Ti ネット内側直近は非常に密で硬い焼結体であった．また，太い Ti ネットを用いた実験では Ti ネット表面に同様の焼結体が見られたものの，細い Ti ネットの時のような，厚い層状として覆われることはなく，Ti ネット内側に少量のみ張り付いた．$Q/Q_0 =$ 500%の時，8000 ppm まで脱酸された．

細い Ti ネットを用いた実験 Method(b)では Fig. 4 に示したように酸素濃度が 10 mass%よりも小さい時，脱酸の停滞が見られたが，太い Ti ネットを用いた実験 Method(c)では，より低酸素濃度の Ti まで脱酸が進行した．これは，Ti ネット表面の焼結体の形成の有無が還元剤である Ca の浸透を阻害し試料の脱酸の進行度に大きな影響を与えているからである．また，太い Ti ネット表面では焼結体が発生しないことに加え Ti ネット上部に空間を持つことができるため，その空間から還元剤 Ca が浸透し脱酸が効果的に進行した．本研究では粉末状の TiO_2 を用いているが焼結部分の発生の有無が脱酸速度を律速した．太い Ti ネットのように，試料の体積に対して十分な内容積をもったカソード構造が望ましい．

4. 結　　言

OS 法を用い TiO_2 の電解還元を詳細に検討した．電極表面積，すなわち，電流密度を変化させて還元・脱酸の挙動を調査した．この結果，生成した Ti の酸素濃度や相同定の結果から Ti 酸化物の OS 法で還元する際に適した電極形状を考察した．

本研究により以下の実験的事実と知見が得られた．

(1) 細い Ti ネットを用いた場合．ネット表面に焼結体が形成され Ca の浸透が阻害されるため，酸素濃度の減少が遅延した．

一方，太い Ti ネットを用い，試料上部に空間を残すと Ca が浸透して，酸素濃度はすみやかに減少した．

(2) アノードに炭素るつぼを用い電流密度を高くした実験によって脱酸，還元が進行し酸素濃度が 8000 ppm の α-Ti を得た．

(3) 還元に適した条件は，アノードに表面積の大きな電極を用いて大きなカソード電流密度をとり，かつ，試料の体積に対して十分大きな内容積をもったカソードを用いることであった．

(4) Ca による CO/CO_2 ガスの還元反応が生じないように，アノードとカソードの距離は大きくした方が良い．

本研究の一部は科学研究費補助金 No. 18360367 と No. 20360341，および，㈶軽金属奨学会教育研究資金，㈶池谷科学技術興財団，㈱日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成によった．記して謝辞を表す．

文　　献

1) T. Suzukiand and Y. Moriguchi: *Story of the Titanium*, (Japanese Standards Association, Tokyo, 1995).
2) K. Ono and R. O. Suzuki: Materia Japan, **41**(2002) 28-31.
3) K. Ono and R. O. Suzuki: JOM, Feb. (2002) 59-61.
4) R. O. Suzuki and S. Inoue: Metall. Mater. Trans. **34B**(2003) 277.
5) D. A. Wenz, I. Johnson and R. D. Wolson: J. Chem. Eng. Data. **14**(1969) 250-252.
6) R. O. Suzuki, K. Teranuma and K. Ono: Metall. Mater. Trans. **34B**(2003) 287.
7) K. Dring, R. Dashwood and D. Inman: J. Electrochem. Soc. **152**(10) (2005) D184-190.
8) T. B. Massalski Ed.: *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition*, (ASM International, Ohio, 1990).