



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	還元性溶融塩による酸化チタンの直接還元
Author(s)	小野, 勝敏; 鈴木, 亮輔
Citation	まてりあ, 41(1), 28-31 https://doi.org/10.2320/materia.41.28
Issue Date	2002-01-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74872
Type	journal article
File Information	materia 2.pdf



還元性溶融塩による 酸化チタンの直接還元

小 野 勝 敏* 鈴 木 亮 輔**

1. プロセスの原理

著者らはチタン精錬の可能性を従来より考究しているが⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾，単一反応槽で酸化チタンから直接かつ連続的にチタンをつくるためには，還元と還元剤の再生反応がその場で同時に行われる高温プロセスが熱力学的に究極の方法であると考え，最近その実証試験研究を行っている。

酸化チタンを還元の原料にする場合， α -Tiで最大14.2 mass%にも達する酸素の固溶度があるため，単に金属相を得るための還元にとどまらず，靱性チタンに要求される0.1 mass%以下まで脱酸しなければならないという厳しい条件が課せられる⁽³⁾。この酸素濃度領域においてTiに固溶する酸素の熱力学的安定性は，図1に示すTi-O系の平衡酸素ポテンシャル-温度-濃度状態図に見られるようにCaOの安定領域に相当する⁽¹⁾⁽³⁾。従って，カルシウムはチタンの還元・脱酸媒体となりうる。しかし，Ca単体によりTiO₂が還元されて副成生物である固体CaOが大ききな比率で析出すると還元の連続性が阻害される⁽¹⁾。さらにCaOからCaへのその場同時再生が不可能となる。そこで，この問題を以下のように解決しようと考えている。

一般に酸化物を溶融できるハロゲン塩は少ないが，我々は溶融塩CaCl₂に着目した。この溶媒中にCaとCaOは共に相当量の溶解度をもっている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。すなわち，Caを溶解しているCaCl₂-CaO-Ca系均一液相は強還元性溶融塩であるから，その中にTiO₂粉末を混入し，その内部でTiO₂を還元してTi粒子を析出させ，引き続き脱酸する。またこれと平行して同時に，この溶融塩内の一部を電解領域にして溶質CaOを溶質Caに転換する。すなわち，プロセスの骨子は一つのリアクター内の強還元性溶融塩中で，酸化チタンの還元

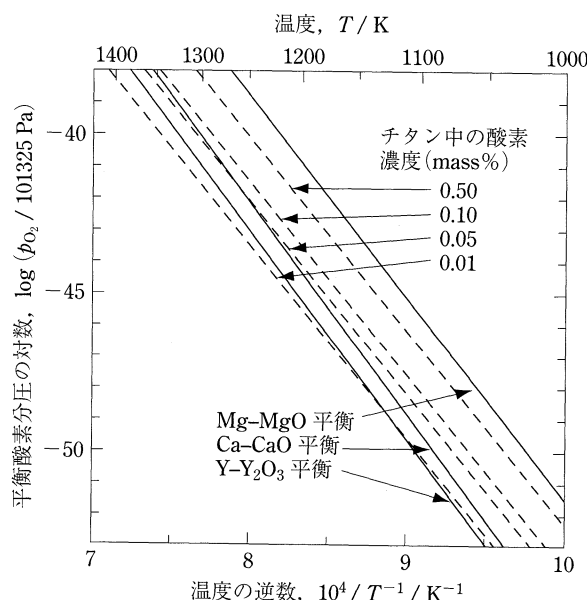


図1 Ti-O固溶体の平衡酸素分圧-温度-酸素濃度の関係。

と強還元性媒体の電解による再生を同時に行うことである。この原理を図2に示す。単一反応槽内で還元と電解が温度1200 Kで同一の浴を共有して行われる。なお，チタンの析出形態は気孔性の粒状である。

2. 強還元性溶融塩

化学量論的な溶融塩化カルシウムのCaイオンは2価であるが，溶融塩中には1価のCaイオンCa₂⁺も存在し⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾，この場合電気的中性の原理から遊離した電子が溶融塩に導入

* 京都大学名誉教授

** 京都大学大学院エネルギー科学研究科(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Titanium Production From Oxide Using Reducible Molten Salt; Katsutoshi Ono*, Ryosuke O. Suzuki** (*Professor Emeritus, Kyoto University. **Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: titanium production, calcium reduction, molten salt, calcium chloride, titanium oxide, electrolysis

2001年10月19日受理

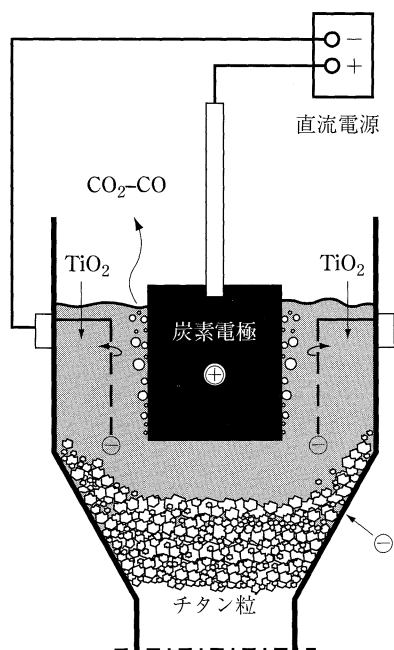


図2 原理図.

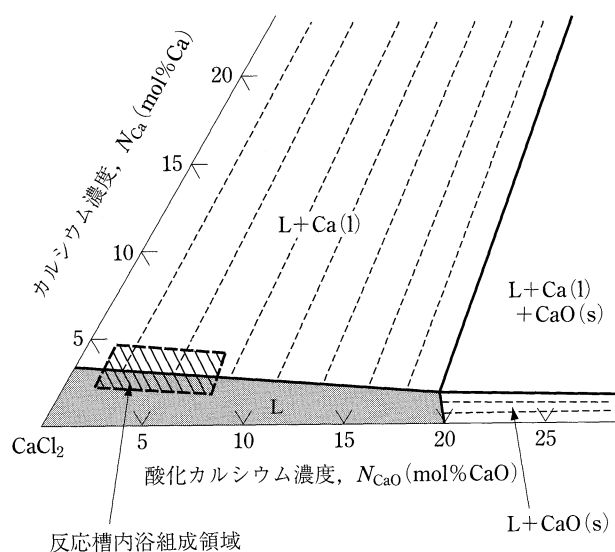


図3 $\text{CaCl}_2\text{-CaO-Ca}$ 系等温断面図(1200 K).

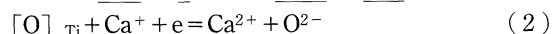
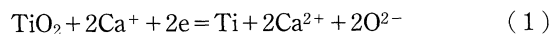
される。すなわち、1価のCaイオンが存在する組成領域は、図3の $\text{CaCl}_2\text{-CaO-Ca}$ 3元系状態図⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹¹⁾において広い均一液相領域Lである。1価のCaイオン濃度が増加するにつれ、 Ca_2^{2+} の形として濃縮し、溶解限を越すと液体Caとなって析出する。 Ca_2^{2+} の存在する均一液相は構造としてはあくまで熔融塩であるが、その還元能力は純粋Caに対する熱力学的活量で表現することができる。Ca飽和濃度近傍の CaCl_2 均一液相は、活量1の純粋Caの還元能力に近づくので本プロセスに望ましい強還元性熔融塩である。

Caイオンを含む熔融 CaCl_2 はCaOの大きな溶解度を持ち⁽⁹⁾、CaおよびCaOは共に溶媒 CaCl_2 の溶質であるとみなすことができる。すなわち還元剤Caと還元副生成物CaO

が熔融塩中に溶解して存在し、固体Tiのみが異相として析出する。

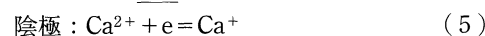
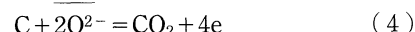
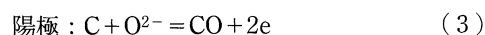
3. 酸化チタンの還元と強還元力の再生

TiO_2 は強還元性熔融塩中で還元され、反応生成物CaOはそのまま熔融塩中に溶解し活量が低下するので反応の駆動力は増加する。

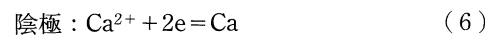


ここで、 Ca^+ 、 e 、 Ca^{2+} および O^{2-} はそれぞれ熔融 CaCl_2 中に存在するCaイオン、電子および酸素イオンを、 $[\text{O}]_{\text{Ti}}$ はTi中の固溶酸素を表す。式(2)は酸化物が還元されて金属Ti相が出現した後、継続して進行するTiの脱酸反応である⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。これらの化学反応の結果、均一液相中に低酸素濃度の気孔性粒状チタンのみが分離される。

一方、このようなCaOを含む1200 Kの熔融 CaCl_2 中に炭素陽極と鉄陰極を挿入し、熔融 CaCl_2 の理論分解電圧3.2 Vを越えないポテンシャル、例えば3.0 Vで電解することにより、陰極でCaOの2価のCaを1価に還元して再生し、酸素イオンは陽極の炭素と反応して $\text{CO}_2\text{-CO}$ ガスとして系外へ除去する。



また、熔融 CaCl_2 中でCaが飽和すると陰極に液体Caが析出する。



すなわち、熔融 CaCl_2 中に溶解しているCaOの電気分解と見なすこともできる。実際には熔融 CaCl_2 中のCaの飽和を保証するために、1価のカルシウムイオンではなく、液体金属Caの析出を積極的に行わせることも可能である。

このような手法によって到達しうるTi中の酸素の濃度、すなわち脱酸限界は、平衡論的には式(2)と等価な次式、



に質量作用の法則を適用して得られる溶質の活量比

$$r = a_{\text{CaO}}/a_{\text{Ca}} \quad (9)$$

が小さくなればなるほど平衡酸素濃度は低下する。実際、過去の岡部らによる実験⁽¹²⁾では、式(3)、(4)、(5)の電解により脱酸生成物であるCaOを分解し、熔融 CaCl_2 中のCaOを定常的に低濃度に保持すると、Ti中の酸素濃度は著しく低下し、50 mass ppm以下にまで脱酸が可能となった。

4. その場電解還元精錬における電子伝導性熔融塩の特徴

消耗型炭素陽極を用いて熔融 CaCl_2 中に溶解しているCaOを電解すると、陰極ではCaが析出するが、同時にCaは浴中へ溶解して広く速やかに拡散していく。その存在形態

は遊離電子を伴う1価のCaイオンである。熔融塩中に溶け込んでいるCaと電子による TiO_2 の還元は一般的な熱還元反応であるとも考えることができる。 TiO_2 粒子が純粋液体Caとの直接の接触による還元も大きく寄与するのは勿論であるが、それ以上にCaと遊離電子が大容量の媒体中に均一に広く分布し、 TiO_2 粒子が存在する反応槽内の如何なる個所でも還元・脱酸反応が進行するから、チタンの生産性にとって有効である。さらに、還元・脱酸生成物であるCaOは直ちに浴中へ溶解するので、それが被還元粒子表面を覆ってさらなる反応の進行を妨げる現象を生じる恐れがない。

一方、電解が行われる領域において電解浴に電子伝導が存在することになるので、電気エネルギーから化学ポテンシャルへの変換効率に悪影響を与える。すなわち、イオンの輸率が1の場合に100%のエネルギー変換となるが、電子伝導が混入すると電子の輸率の関数として変換効率が低下する。電解においてこれは極間電圧および電流効率の低下となって現れる。

5. 技術的諸問題

炭素陽極から発生する CO_2 -COガスは、強還元性熔融塩中を気泡となって上昇する。この過程でごく一部であるが還元されて炭素および炭酸カルシウムを気泡表面に析出する。この凝縮相は浴よりも軽いため気泡とともに速やかに浴表面へ浮上し露出する現象が起こる。これを長時間放置するといわゆるクラストとよばれる皮を張り、気相へのガスの放出を阻害する。この現象は浴中のCaの再酸化によるものであるから、結果として電解電流効率の低下になる。例えば電解領域直上の浴の上澄みを間歇的に取り除くような対策が必要である。

消耗型炭素陽極は、アルミニウム電解におけるプリベーク式炭素陽極(既焼成陽極)と同じカーボンブロックを使用するので、バインダー部の選択酸化による骨材コークスの脱落が起こることがある。しかしながら、これも浴との比重差で浮上するので反応槽内に蓄積される恐れはないと考えられる。炭素陽極中の不純物、とくにFe分は、Tiの還元と浴を共有しているため、結果として生成Tiに一部吸収される可能性がある。なお、同様にFeを嫌うアルミニウム電解における炭素電極の例ではFe分は100-500 mass ppmに制御されている。

金属チタンの析出形態はとくに反応槽からの回収の面から重要である。現在のクロール法の析出形態は微視的には本プロセスと同様の気孔性の塊であるが、クロール法では反応槽内に焼結が進行したインゴットに近い形状で存在しているため、槽の冷却を待って取り出している。本プロセスでは精錬の連続化を目的としているため、析出チタンの回収を当面、間歇的に行うにしても反応槽内の析出位置と析出粒度の制御が是非とも必要と考えている。この析出形態を検討するため図4に示したチタンの析出試験装置を準備した。容量は塩化カルシウム浴20kgで、電解ではなく市販のCaを用いるこ

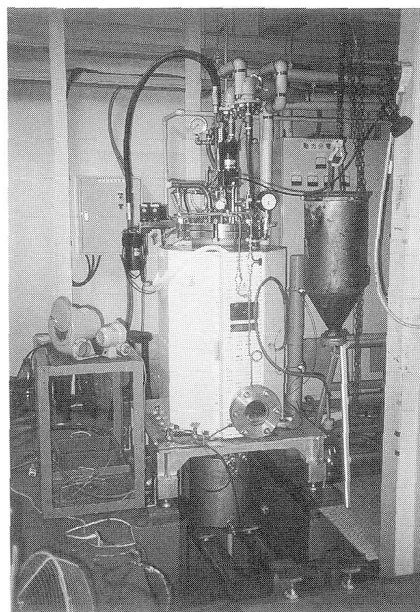


図4 チタンの析出試験装置外観。

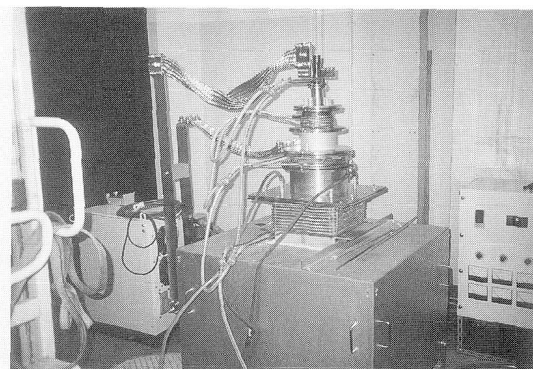


図5 熔融塩の電気分解試験装置外観。

とでCaを飽和させた浴をつくり、酸化チタンを連続的に投入して還元させ、チタンをレトルト内に約0.2kg析出させている。現在までに酸素濃度480 mass ppmを達成した。これは現状の高級スポンジチタンと同レベルの酸素含有量である。一方Ca濃度は析出形態に依存し現状では2000 mass ppm程度と高い。

還元と還元性媒体の再生を同一の反応槽内で、両者の物理化学的連携を確保しながら行うことが、生産性のみならず熱経済の観点から不可欠である。図5は CaCl_2 にあらかじめCaOを含有させた熔融塩の電解試験装置である。主として電解条件を検討するために用いているが、電解試験と共に、電解槽の外側に設けた容器に電解中に連続的に陰極近傍に生成する還元性熔融塩を分取するしくみを設けて酸化チタンの還元・脱酸と連動させる試験研究も行っている。現在ハンマーでたたいても割れない展延性のある α -チタンを得ており実験条件の確定と分析を急いでいる。

輸送関連機器の耐食・軽量化のためにチタン粉末冶金成品は将来重要な応用分野であるため、本プロセスによるチタン

粉末の析出法を当面の研究の対象としている。将来は、溶解法を適用してチタンインゴットの製造も視野に入れている。

6. チタンのリサイクル

大量のチタン製品を世に送り出す前提として、チタンおよびチタン合金スクラップの再生技術を確認しておかなければならない。チタンの場合、一般的な展伸材スクラップの他、とくに多量の切削屑が発生する。いずれも再溶解に先立ち表面酸化物の除去が要求される。切削屑表面、パイプ内面および形状の複雑なスクラップ材表面からの脱酸にたいして、本プロセスを応用してこれらスクラップを強還元性熔融塩中へ浸漬することが可能である。表面酸化物の除去のためには短時間の浸漬で十分であり、本プロセスはスクラップリサイクルに対して有効である。

7. お わ り に

金属チタンの量産を図る上で、現状では還元原料は四塩化チタンであるが、将来酸化チタンへの転換が最重要課題の一つであると位置付け、強還元性熔融塩中でのチタン精錬の試験研究を行っている。本提案の精錬法は酸化チタンが熔融塩中に懸濁して還元される点では原理上は熱還元である。

一方、塩化カルシウムを用いた酸化チタンの電解によるチタン製造原理は古くに報告されていたが⁽¹³⁾、最近ケンブリッジ大学より実生産可能になったことが科学誌 Nature に発表された⁽¹⁴⁾。すなわち消耗型炭素陽極および熔融 CaCl_2 電解浴を用いて酸化チタン陰極から酸素をイオンにして電解浴

中へ除去する FFC 法と命名された電解法である。発表された動作原理はカルシウムイオンの存在を無視しているが、反応途中で CaTiO_3 が生成することから我々の解釈ではこの方法も電解によって生成した Ca の熱還元を利用していると考えている。

文 献

- (1) 小野勝敏, 宮崎昭二: 日本金属学会誌, **49**(1985), 871-875.
- (2) 小野勝敏, 植田幸富, 鈴木亮輔: 日本金属学会会報, **28**(1989), 672-679.
- (3) 岡部 徹, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏: 鉄と鋼, **77**(1991), 93-99.
- (4) 小野勝敏, 岡部 徹, 小川正人, 鈴木亮輔: 鉄と鋼, **76**(1990), 568-575.
- (5) T. N. Deura, M. Wakino, T. Matsunaga, R. O. Suzuki and K. Ono: Metall. Mater. Trans. B, **29B**(1998), 1167-1174.
- (6) R. O. Suzuki, T. N. Harada, T. Matsunaga, T. N. Deura and K. Ono: Metall. Mater. Trans. B, **30B**(1999), 403-410.
- (7) T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi and K. Ono: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 485-488.
- (8) V. Dosaj, C. Aksaranan and D. R. Morris: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **71**(1975), 1083-1098.
- (9) D. A. Wenz, I. Johnson and R. D. Wolson: J. Chem. Eng. Data, **14**(1969), 250-252.
- (10) A. S. Dworkin, H. R. Bronstein and M. A. Bredig: J. Phys. Chem., **70**(1966), 2384-2388.
- (11) R. O. Suzuki, M. Aizawa and K. Ono: J. Alloys Comp., **288**(1999), 173-182.
- (12) T. H. Okabe, N. Nakamura, T. Oishi and K. Ono: Metall. Trans., **24B**(1993), 449-455.
- (13) T. Oki and H. Inoue: Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ., **19**(1967), 164-166.
- (14) G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing: Nature, **407**, 21 Sept., (2000), 361-364.