

金屬チタンの性質並びにその精鍊法

西 村 秀 雄

現在將來の金屬として問題になつてゐるものが珪素、チタニウム、ゲルマニウムとジルコニウムである。いずれも第4族に屬した元素であることが注目される。就中チタニウムはその資源がアルミニウム、鐵、マグネシウムに次いで多く地殻に埋藏されているが、今迄殆ど金屬として利用されなかつたもので最近工業的に製鍊が可能となり重視されるに至つたものである。

元來チタニウムなる元素は既に1790年に英國の Gregor によつて發見されたと云われる。チタニウムという名稱はその後1795年に Klaproth が神話から地球の第1子チタンの名をとつてチタニウムとしたものであつて、もつとも Gregor が始めて發見したのは酸化物であつて要するにチタン白であつた。これから金屬を分離しようと試みられたのは19世紀になつてからである。とにかく Na で $TiCl_4$ を還元して金屬チタニウムとして得たのが Hunter であつて1910年であつた。

その後 van Arkel と de Boer が1925年に沃化チタンの熱分解で靱性チタン金屬を造ることに成功した。それによつてチタン金屬の性質が明白にされたが、この方法は工業化にならなかつた。Kroll が1941年に現在クロル法と稱するマグネシウムで四鹽化チタンを還元する方法を發表して以來、急速にこの金屬の製造が進展して工業化されるに至つた。以下これ等チタン冶金に關する種々の問題について記述し、次に金屬チタンの性質に關してその性質、加工、並に合金について記述する。

チタン 鑛石

チタニウムを含む鑛物は種々發見されているが、チタン鑛石として用いられるべき多量に埋藏されているものは酸化物鑛物である。第1には TiO_2 の組成をもつもので、これには次の3種類の鑛物がある。

金 紅 石 (Rutile)

正方晶系に屬した結晶形をなして軸率 $a:c=1:0.6442$ 。格子常數 $a=4.58\text{\AA}$ 、 $c=2.95\text{\AA}$ 。比重4.15~4.25。柱狀晶をなし或はその双晶をなし紅色で透明なるものより不透明で黑色をなすものなどがある。Fe 又は Cr などで Ti を一部置き換えたものがあり、それぞれの鑛物に名稱が付けられている。

アナターゼ (Anatase) 又は (Octahedrite)

金紅色同様に正方晶の結晶をなすが軸率は $a:c=1:2.5133$ で、格子常數 $a=3.73\text{\AA}$ 、 $c=9.37\text{\AA}$ 。比重3.8~3.9、長く赤熱すると比重が4.10~4.16になると云われる。

板チタン石 (ブルツクカイト, Brookite)

六方晶系に屬した結晶をなし軸率 $a:b:c=0.8416:1:0.942$ である。

この3種類のうちで金紅石即ち Rutile が米國，カナダ，オーストラリア等に多く産するが我が國では殆ど鑛石として取扱う程産出しない。

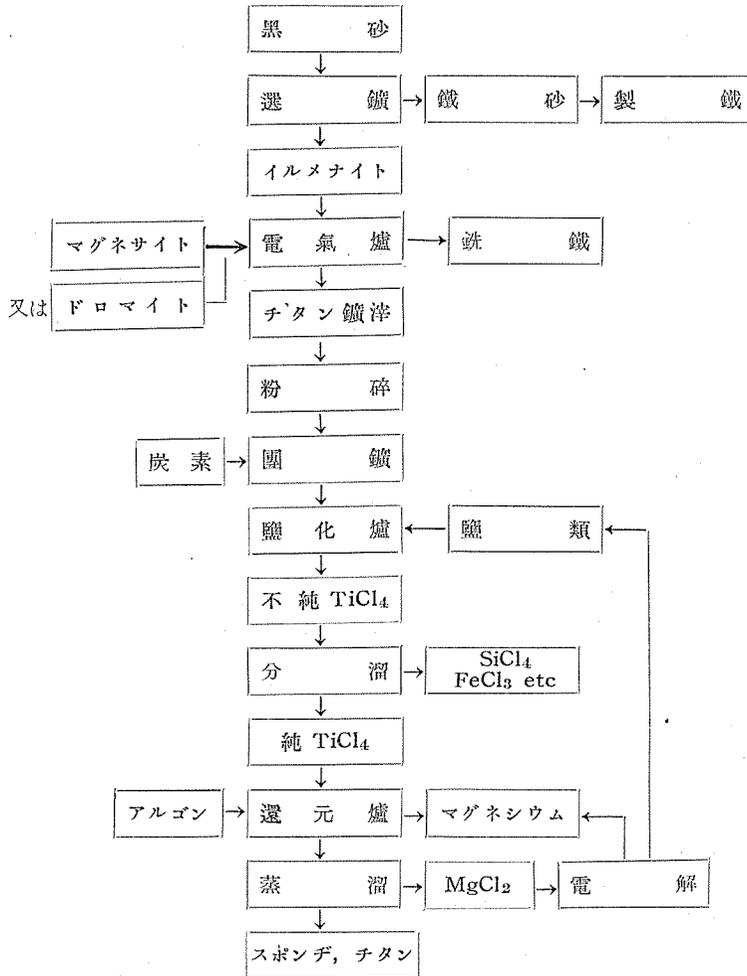
次に最も多く産出するものがイルメナイト ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) である。六方晶系の Tri-Rhombodral に屬する結晶をして黒色不透明の鑛物であつて Fe が Mg 或は Mn で一部置き換えられたものがある。わが國では砂鐵と稱せられる所謂黒砂の中に多く含まれる。チタンの原料として最も重要のものである。

これ等の原料鑛石のうち我が國では各地に産出する黒砂中のイルメナイトを利用することが今後の問題となつているから黒砂を利用するものとして述べる。

チタン金屬製鍊の概要

現在チタン金屬を上記の如き鑛石より製鍊するには次表に示すような方法による。

第 1 表



次に第1表に示す順序で必要な事項を述べる。

チタン鑛滓の製造

イルメナイトと稱するものには TiO_2 の含有量が産地によつて甚しく異なるものであるが、現在カナダのケベック會社のソーレル工場で製造しているチタン鑛滓の原料は TiO_2 として大體35%程度を含んだものである。我が國でも千葉縣矢田郡或は青森縣の淋代海岸の黒砂から選鑛で得られるものが大體その程度となる。

第2表

	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Si_2O_3	その他
ケベック	38.70	28.20	19.90	0.47	4.00	4.10	2.43	2.20
矢田郡	36.11	—	—	0.4	2.23	2.52	1.55	—
淋代	38.12	全 Fe 43.62				1.03		

これを原料として還元劑としてコークスを用いるのであるがコークスの灰分が出来るだけ少いことが望まれるが我が國のコークスは灰分が多いから、

原鑛の硅酸分を出来るだけ少くなるように選鑛が必要となる。これは靜電選鑛と磁選で可能である。

この鑛滓はチタン酸マグネシウムを主とした鑛滓とすることが必要であつて鹽化の場合に石灰の存在は出来るだけ避けるようにする。造つた鑛滓の組成の1例を第3表に示す。

第3表

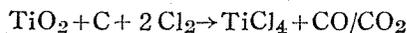
TiO_2	Fe_2O_3	MgO	Si_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_5	MnO
70	4	5	6	0.3	0.6	0.2

かような組成のチタン鑛滓はチタン白の製造又は四鹽化チタンの製造に用いられる。チタン白の製造には Ti_2O_3 として含まれるチ

タン分の量が問題となるが、鹽化の場合には石灰が問題となるのである。チタン鑛滓の研究は未だ不充分であるが $(2 TiO_2MgO)$, $(TiO_2Al_2O_3)$ (TiO_2CaO) などの形で含まれると考える。また生成した鉄銹はその処理にも研究すべき點が残されている。

四鹽化チタンの製造

従來は四鹽化チタンの製造はチタン白或はルチル鑛石と原料として



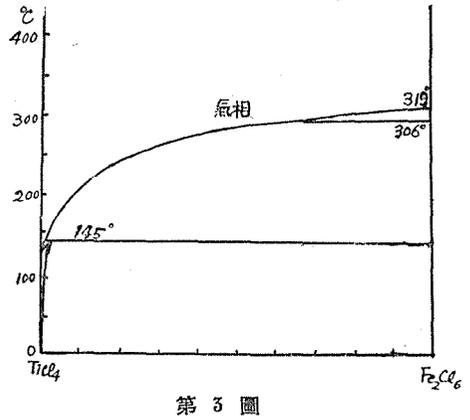
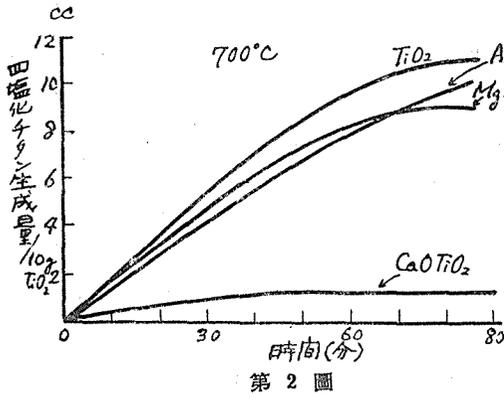
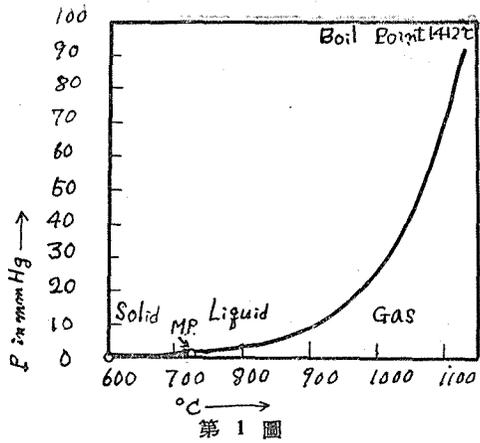
の如く反應を利用するのである。即ち $TiCl_4$ を蒸發、凝縮せしめて造つたのであるが、チタン白はもちろん、ルチル鑛石も高質なため、現在ではチタン鑛滓を用いるようになってきている。この鑛滓に含まれると考えられるものの鹽化物の蒸氣壓と温度との關係は第4表に示した。

この表から明であるように鹽化を $600^\circ C$ 以上で行うとすると表中の鹽化物は何れも蒸發する。しかるに $MgCl_2$ の蒸氣壓は第1圖に示すように低くこれ等の温度では蒸發しないで残るが石灰が含まれると $CaCl_2$ のためか原因が明白でないが $TiCl_4$ 生成を妨げる、第2圖で示した實驗結果からこれが證明されてある。

また Fe_2Cl_6 の融點は $306^\circ C$ であるから、蒸氣として逃散し、これが液化し凝固して操作上

第 4 表

	次の蒸気圧となる温度°C		
	0.1気圧	0.5気圧	1気圧
SiCl ₄	0	36	57
TiCl ₄	64	110	136
VCl ₄	—	—	148.5
AlCl ₃	148	170	180
Fe ₂ Cl ₆	267	299	319
ZrCl ₄	273	312	331

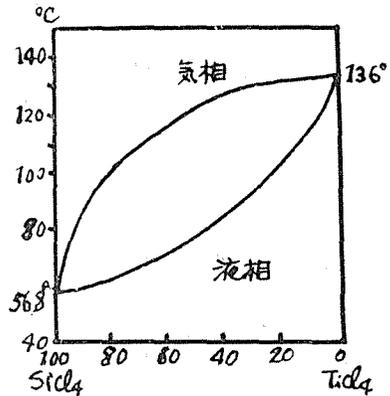


困難を生じるから出来るだけ少いことが望まれる。第 3 圖参照。

しかし生成された四塩化チタンは各種の鹽化物を含んで不純である。これを分溜によつて分離する必要があるが、この不純物中でバナヂンが分溜によつて分離し難いから硫化水素か銅粉を以て分離するようにする。

第 5 表 TiCl₄ と SiCl₄ の物理性質

	TiCl ₄	SiCl ₄
原子量	189.73	169.89
比重(18°C)	1.723	1.486
比熱(ガス)カロリー/瓦	0.129	0.132
比熱(液)カロリー/瓦	0.129	0.190
蒸發熱(1気圧)キロカロリー/モル	8.62	6.3
沸點(1気圧)	136	56.8
粘性(20°C)	0.8	Centipoise 0.5

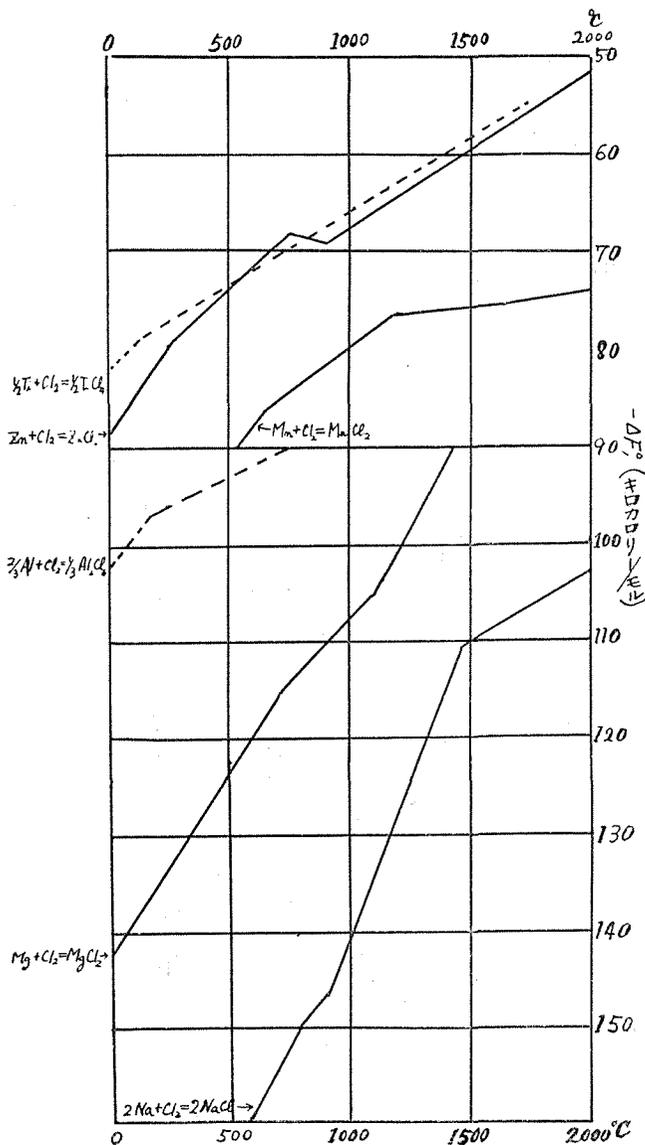
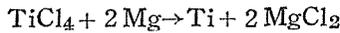


第 4 圖 TiCl₄-SiCl₄ 状態圖

硅素は SiCl_4 として含まれるが TiCl_4 とは第4圖に示すような状態圖を示し分溜することは出来る。

チタン金屬の還元

四鹽化チタンをチタンより鹽素に對して親和力の強い金屬で還元することは種々試みられた。そのうちアルゴン又はヘリウム氣流中でマグネシウムで還元する方法が工業的に利用されるようになった。これが Kroll 法である。これは要するに



第5圖

の反應を利用したものである。この方法が工業的に利用される理由を述べる。

第5圖は各種の金屬鹽化物の親和力の溫度による變化を示したものである。これからチタン金屬の還元を利用される金屬としてはカルシウム、リシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムである。今これ等の金屬の融點と沸點とを第6表に示した。

第6表

	Ca	Li	Mg	Na	K
融點°C	840	186	651	97.5	62.3
沸點°C	1450	1226	1100	880	760

またこれ等の金屬の鹽化物の融點と沸點とを第7表に示した。

第7表

	CaCl_2	LiCl	MgCl_2	NaCl	KCl
融點°C	772	613	720	801	776
沸點°C	>1600	1353	1412	1413	1500

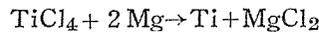
これ等の金屬のうち Li, K は高質であるから Ca, Na, Mg のうちから還元劑を選ぶ

ことになるが Ca は現在の熔融電解又は乾式蒸溜法によるも純度の高いものが得られ難い。前者では再蒸溜を要し後者では窒化物が含まれる恐がある、いづれにしても高價であるから工業的に利用するならナトリウムかマグネシウムでの還元となる。

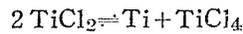
この還元の際し還元金属が熔融状態でしかも生成鹽化物がまた熔融状態であることが望まれる。しかるにナトリウムは880°Cで沸點に達しその鹽化物の融點は800°Cであるから、その温度差は80°Cであるがマグネシウムは651°Cで熔融しその沸點1100°Cである鹽化マグネシウムは720°Cで熔融するから380°Cの開きがあつて都合がよい。また反應熱で温度が高くなり950°Cでチタンと容器の鐵との作用が始まるから、高温になることは望ましくない。800~850°Cで反應を生じめることが望まれる。

クロル法の原理

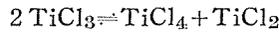
上記の如くクロル法は不活性ガスの氣流中で約850°Cで第6圖の如く装置中で



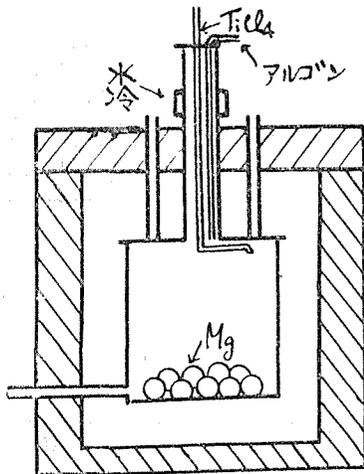
の反應を生ぜしめるものであるが、チタン金属が存在のもとでは四鹽化チタンを反應して



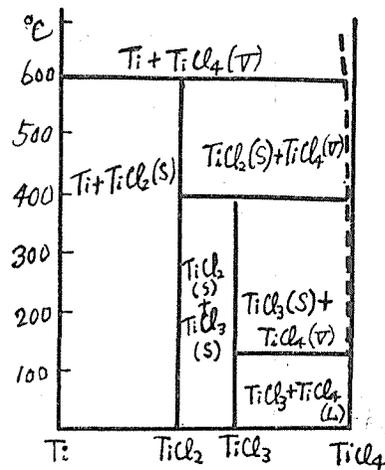
なる平衡反應が生じ、また



なる平衡反應が存在することも知られているが、これ等の反應と上記の還元反應との關係について述べると、 TiCl_4 と Ti との間の恒壓下の状態圖は第7圖に示すようになる。



第6圖 還元爐



第7圖 Ti と TiCl_4 と状態圖

従つて850°Cのような高温では TiCl_4 が直に還元されて Ti と MgCl_2 が生じると考えてよい。

かくして生じたチタン金属はスポンジ状になつて生成し下部に鹽化マグネシウムが集まる。鹽化マグネシウムは熔融状態で下部の口から流し出される。しかし完全に分離することが困難であ

るから、この鹽化マグネシウムを真空蒸溜によつて回収する。冷却ののち残されたスポンジ状金屬を取出すのである（第1圖を参照）

スポンジ・チタン

かくして生成されたスポンジ・チタンには窒素、酸素などの多少不純物が含まれているが、現在製錬技術が進歩して0.02%窒素、0.05%酸素以下のものが要求される。窒素、酸素の分析が難しいので電弧熔解してその試料の硬度を以て大體の純度の制定をする。現在スポンジ・チタンをアルゴン、ヘリウムの如き不活性ガスのもとで熔解して鑄塊を造るが、また焼結した壓延することもある。焼結のための粉末は酸處理によつて鹽代マグネシウムを分離したもののほうが粉末にすることが容易であつて都合がよいと云われる。

スポンジ・チタンの熔解

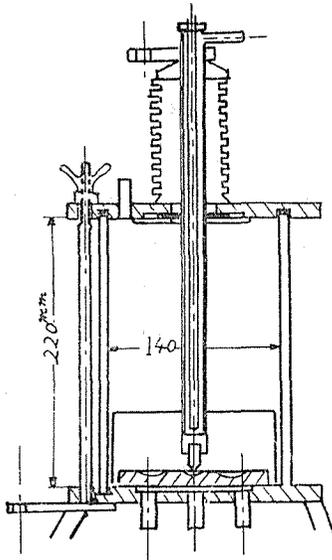
スポンジ・チタンを熔解して鑄塊を造るのに二種の方法が用いられる。

一つは電弧爐であつて第8圖にその一例を示した。一方の極にタングステンを用い、スポンジ・チタンを極として電弧をその間にとばしてアルゴン氣流中で熔解する。これでは殆ど不純物の混入が避けられる。僅かにタングステン極からタングステンがはいるに過ぎない。

次には高周波誘導電氣爐を以て黒鉛坩堝中でアルゴン氣流中で熔解する。この場合が炭素が含まれるが、0.5%以下なら鍛造に差支えない程度のもので出来る。この他焼結によつて造ることが出来るが、これ等の熔解或は焼結法の差によつて造つた材料の機械性質が多少異なるものである。第8表にその一例を示した。但し表中被覆壓延としたのは鋼管中にスポンジを詰めて熔接で密封して加熱して壓延したものである。

第 8 表

	焼結して壓延		被覆壓延		誘導爐熔解		電弧熔解
	焼鈍	40%冷壓	壓延の儘	40%冷壓	焼鈍	50%冷壓	焼鈍
抗張力kg/mm ²	55	85	68.5	90	56	80.5	49~56
降伏點kg/mm ²	45	79	52.5	78	50.5	73.5	40.5~47.5
比例限kg/mm ²	41	59	40.5	53	26.5	—	—
伸 %	24.7	7.5	15.1	2.6	25	12	28~30
絞 %	—	—	—	—	55	30	75
彈性限kg/mm ²	11700	—	—	—	11200 ~11500	10100~ 11500	10100
ブリネル硬度	185	—	—	—	228	282	—



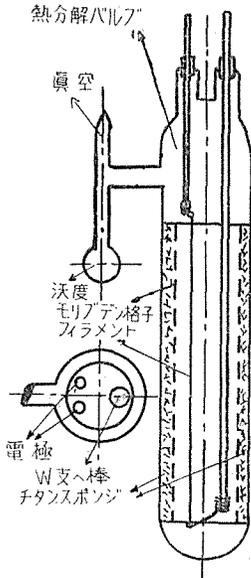
第 8 圖

かように熔解又は焼結の處理の差によつて機械性質が異つて來ることは主として窒素、酸素或は炭素が不純物として含まれる量の差に基くものである。現在米國ではスポンジ・チタンの規格として次のようになつてゐる。

窒素 <0.03 鐵 <0.25 マグネシウム <0.10 硬度(V.H.N) <225

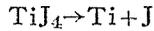
酸素は分析が困難なため、之を省略したのである。それで硬度を規定しているのである。

沃 度 法



第9圖

スポンジ・チタンを原料として精製を沃度法で行うことが出来る。沃度法というものは約250°Cでスポンジ・チタンと沃度の蒸気と反應せしめて生じた沃化チタン TiJ_4 の蒸気を1300°C程度に加熱したタングステン線又はチタン線によつて



の如く分解したチタンをその線上に附着せしめる方法である。これは de Boer がヂルコンなどにたいしてもその精製に利用したものである(第9圖参照)。

かのように精製した金属チタンを Iodide Titanium というのである。その不純物の分析結果の例を第9表に示した。

但し電弧熔解の後850°Cで鍛造し表面皮膜をとり常温で丸棒にたゞき1時間850°Cで焼鈍し、皮むきをしてから常温でたゞきたる後に表中に示した熱処理をしたものである。

これを1000°Cで加熱しβ状態から急冷又は爐冷すると組織はβ

第9表

N	Mn	Fe	Si	Mo	Pb	Cu	Sn	Mg	Ni
0.004~0.008	0.005~0.0013	0.0035~0.025	0.013~0.015	0.0015	0.0045~0.0065	0.0015~0.002	0.001~0.01	0.0015~0.002	0.003

第10表

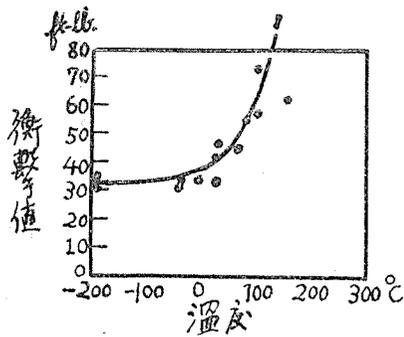
焼鈍温度°C	加熱時間	冷却速度	粒の大きさ mm	ビカース硬度 (5kg)	抗張力 kg/mm ²	降伏点 0.2% kg/mm ²	伸%	絞%
875	2	アルゴン冷却	0.1	94.7	26	13.7	62	87
875	2	急冷	0.1	83.5	—	—	—	—
875	100	アルゴン冷却	0.2~0.25	83.4	25.7	10.6	72	86.2
875	100	急冷	0.2~0.25	87.9	27.0	15.1	55	86.5
800	1	アルゴン冷却	0.05	98.2	23.4	12.8	70	88.2
800	1	爐冷	0.05	100.6	23.9	11.6	74	87.1

つて著しく變化して100°C附近に急速に高くなる(第10圖)。

組織でなくαに變化したものと成り、なお水化物の析出が認められる。第11表には1000°Cで熱処理したものと機械性質を示しているが第10表と比對して大差ないものであることが判明する。

また衝撃値は温度によ

* Holden, Ogden Jaffee, J. Metals, 5 (1953) 238



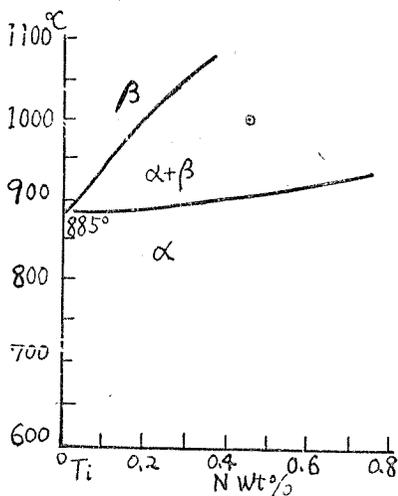
第10圖

チタン金属の物理性質

チタニウム^{ウム}の物理性質は第12表に示した。

第 12 表

原子量	47.90
原子番號	22
結晶構造	α 六方晶 $C=4.6833\text{\AA}$ $c/a=1.587$ β 體心立方晶 $a=3.3065\text{\AA}$
變態點	885°C
融 點	1725°C
比抵抗	43.5 $\mu\Omega/\text{cm}$
溫度係數	425 $\times 10^{-5}$
比 重	4.5
比 熱	0.129カリories
膨脹係數	9.5 $\times 10^{-6}$



第11圖

第 11 表

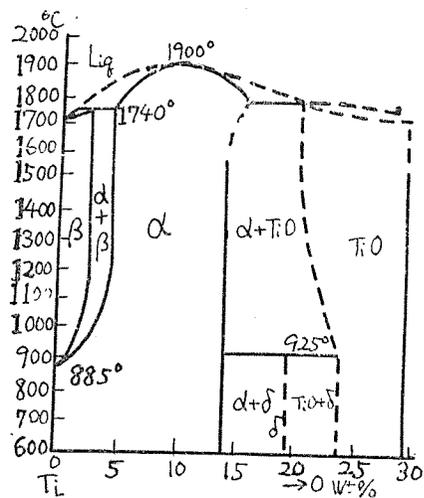
加熱溫度 °C	加熱時間	冷却	ビカース 硬 度 (5kg)	抗張力 kg/mm ²	降伏點 0.2%	伸 %	絞 %
1000	1	急却	94.9	28.8	18.8	60	85.7
1000	1	急却	94.1	28.0	18.3	56	86.4
1000	1	急却	94.5	28.6	18.6	58	86.1
1000	1	爐却	93.5	26.4	14.5	64	85.7
1000	1	爐却	93.8	25.7	14.7	64	86.5
1000	1	爐却	93.7	26.0	14.6	64	86.1

不純物の影響

上記のようにチタン金属は熔解状態で容易に窒素、酸素、炭素を吸収して材質を硬く或は脆くする。この點が従來の製造法では防止が難しかったのであるが、Kroll法では不活性ガスを用いることによつてこれを防止して可鍛性のチタン金属が製造されるようになったのである。

この窒素、酸素、炭素がどんな形態で含まれるかを次に述べる。

窒素、Ti-N系の状態圖は第11圖に示すよう

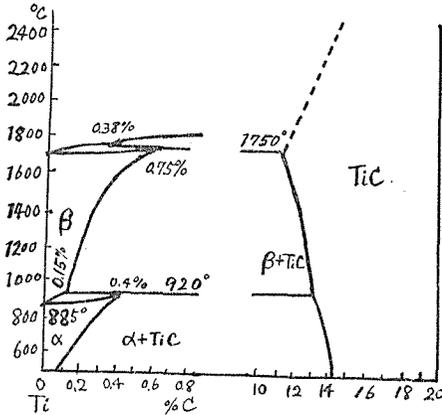


第12圖

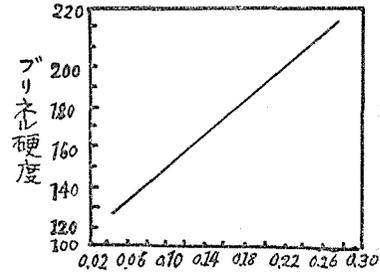
であつて固溶體をなして α 並びに β の各相に溶解する、而してその變態温度を高くするその溶解度はまだ決定されていない可なり多いことが想像される。また TiN たる化合物の存在も明かにされているが、この間の状態圖も不明である。

酸素、チタンに酸素は α 、 β の各相に固溶して變態温度を高くして第11圖に示すように α 相が存在するようになる。なお TiO も固溶體範圍があることは圖より明白である。

炭素、炭素も同様に α 、 β 状態で固溶されるがその溶解度は第12圖に見るように α では0.46%、 β では0.75%で最高である。それ以上になると TiC の化合物が出来て含まれる。



第13圖



第14圖

チタン金屬の硬度には窒素、酸素、炭素の順に影響を與えるが就中窒素が最も著しく硬化せしめる。第12圖は窒素と酸素の總

和が硬度に及ぼす影響を示したものである。

温度の機械性質に及ぼす影響

チタニウム金屬がどれだけの温度まで耐えるかというために高温での機械性質が調べている。その一例を第13表に示した。

第13表

温度 °C	形状	加 状	工 態	抗張力 kg/mm ²	降伏點 kg/mm ²	伸 %	絞 %
-58	棒	鍛造		96	86.5	14	16
常溫	棒	鍛造		63	52.5	18	26
		焼鈍		56	50	25	55
	板	25%冷間加工		80.5	70	14	35
		50%冷間加工		87.5	77	12	30
200°	棒	鍛造		43.5	27.5	21	33
		焼鈍		35.5	24.5	33	57
	板	25%冷間加工		59.5	57.5	16	27
		50%冷間加工		67	52.5	18	38
425°	棒	鍛造		33	23	15	53
		焼鈍		25	17.5	20	60
	板	25%冷間加工		31.5	23.5	44	58
		50%冷間加工		37	35	46	65
530°	棒	鍛造		24	17	43	60
		焼鈍		11.5	10.5	77	96
	板	25%冷間加工		16	12.5	48	84
		50%冷間加工		14	12	79	—

第13表から見ると 400 °C以下では充分強度を示すことがわかる。これ以上では用いると強度が期待されない。

チタン金屬の化學性質

チタン金屬の性質として各種の化學藥品に對する耐蝕性がよいことが特色とされる。この耐蝕性はその材料の純度、加工の差などによつて異なるから一概に云うことが難しいが大體のことを述べる。

氷醋酸、99%、沸騰、光澤重量減なし。
無水醋酸、99%、20°C、光澤重量減なし。

アンモニヤ, 28%, 20°C, 光澤重量減なし.

無水 (3 HCl-1 HNO₃ 又 1 HCl-3 HNO₃) 室温光澤, 重量減なし.

鹽化カルシウム, 28%, 沸騰, 光澤重量減なし.

四鹽化炭素 (1% H₂O) 100%, 沸騰, 光澤重量減なし.

鹽素ガス (水飽和) 100%, 75°C, 光澤, 僅かに褐色.

鹽素水 (鹽素飽和) 75°C, 光澤, 僅かに褐色.

クロル醋酸, 30%, 80°C, 光澤, 重量減なし.

クロム酸 (CrO₃) 10%, 沸騰, 重量減なし. 透明黄色膜.

鹽化第二銅, 40%, 沸騰, 光澤, 重量減なし.

鹽化第二鐵, 10%, 沸騰, 赤色表面沈澱.

フォルマリン, 37%, 沸騰, 重量減なし.

蟻酸, 5%, 沸騰, 透明な着色は膜を生じ重量減ない時には甚しく灰色の腐蝕を生じる.

硫化水素 (飽和) 20°C, 光澤, 重量減なし.

鹽酸, 2%, 80°C; 5%, 20°C; 10%, 20°C; 不活性の境界.

乳酸, 85%, 沸騰, 重量減なし.

硝酸, 98%, 20°C, 光澤重量減なし.

食鹽 (飽和) 沸騰, 光澤重量減なし.

苛性ソーダ, 10%, 沸騰, 褐綠色膜, 40%, 80°C, 輕灰色に腐蝕.

次亞鹽素酸 (5.6% Cl₂) 20°C, 光澤重量減なし.

亞硫酸ソーダ, 10%, 沸騰, 青灰色膜を生じる.

ステアリン酸, 100%, 180°C, 光澤重量減なし.

亞硫酸ガス (水に飽和) 20°C, 光澤重量減なし.

硫酸, 5%, 20°C, 光澤, 僅かに灰色に腐蝕.

硫酸, (0.5% MnO₂) 40%, 20°C, 同様.

硫-硝酸 (52% H₂SO₄, 48% HNO₃) 20°C, 僅かに.

硫-硝酸 (14% H₂SO₄, 83% HNO₃, 3% H₂O) 20°C, 同様.

硫黃 (熔融) 100%, 235°C, 青色薄膜.

硫黃 (水に懸濁) 20°C, 光澤重量減なし.

三鹽化エチレン (1% 水) 沸騰, 光澤重量減なし.

鹽化亞鉛, 10%, 沸騰, 重量減なし.

以上は殆ど腐蝕されないと考えてよいものである.

僅かに腐蝕するものとして

鹽酸, 5%, 70°C, 20%, 20°C, 僅かに灰色に腐蝕.

無水弗酸, 100%, 20°C, 灰色に腐蝕.

硝酸, 65%, 沸騰, 褐色から青色の透明膜が生じる.

磷酸, 85%, 20°C, 僅かに灰色に腐蝕.

硫酸, 10%, 20°C, 僅かに灰色に腐蝕.

上記の如く食鹽に對して耐蝕性が強いいため海水では殆ど侵されない. 毎秒27呎の速度の海水中でも60日の實驗で僅かに0.001mgの重量減を示したに過ぎない. 無機酸のうちでは硝酸には強く鹽酸には比較的強いが硫酸に對しては磷酸鹽, クロム酸鹽が存在しても比較的腐蝕され易い. 弗酸にも容易に腐蝕される.

他の金屬材料と接觸すると之電氣化學的な腐蝕生じるが, その場合に於ける電氣化學的な列位を示すと次のようになる.

マグネシウム, 亞鉛, アルミニウム合金(52 SH,)アルミニウム(2 S), 超ヂュラルミン(24S-T) 軟鋼, 鑄鐵, 不銹鋼(活性), 鉛, 錫, 60~40, 黃銅, ニツケル(活性), インコネル(活性), 70~30黃銅, アドミラルチイ黃銅, アルミニウム青銅, 銅, 珪素青銅, 70~30白銅, ニツケル(不活性), インコネル(不活性), チタニウム, モネルメタル, 不銹鋼(不活性).

以上のことから大體18~8 不銹鋼の不活性となつたものと同じ程度と考えてよい.

以上は簡單であるがチタン金屬の製造と性質について述べたのである.