



Tiの新製錬プロセスの実用化に向けた TiCl₄ の Mg 還元による Bi-Ti 合金の連続生成 *

岸 本 章 宏¹ 倉 満 晶 子²
土 橋 一 輝³ 宇 田 哲 也⁴

Continuous Production of Bi-Ti Alloys by Magnesiothermic Reduction of TiCl₄ for a New Smelting Process of Ti

by Akihiro KISHIMOTO^{a*}, Akiko KURAMITSU^b,
Kazuki TSUCHIHASHI^a and Tetsuya UDA^c

- a. Graduate student, Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
b. Researcher, Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
c. Professor, Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Corresponding author, E-mail: materials_process@aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp)

A new smelting process of Ti via Bi-Ti liquid alloy is proposed, which comprises reduction of TiCl₄ by Bi-Mg alloy, enrichment of Ti in Bi-Ti alloys, and vacuum distillation of the alloys. In this study, the continuous reduction of TiCl₄ by Bi-Mg alloys and vessel materials for the reduction step were investigated.

Firstly, we demonstrated the reduction of TiCl₄ by Bi-Mg alloys and the subsequent recovery of Bi-Ti liquid alloys and MgCl₂ repeatedly. As the result, the alloys containing 5.2–7.4 mol% of Ti were obtained. However, it was found that the reduction rate of TiCl₄ by Bi-Mg alloys is much slower than that by pure Mg because of MgCl₂ layer formed on the alloys, slow mass transfer of Mg in the alloy, and small activity of Mg. For fast reduction of TiCl₄, it is required to inject TiCl₄ into Bi-Mg alloys.

Secondly, we kept Bi-10 mol% Ti alloys in stainless steel, soft steel, and Mo crucibles at high temperatures, and measured solubility of each metal in the alloys. The solubility of Mo in the alloy at 900°C was 220 ppm, and elution from stainless steels and soft steel was dramatically suppressed at 500°C. However, it was found that most Mo in the alloy remains in Bi₉Ti₈ at the segregation cell. To decrease Mo content in Ti product, it is required that the vessel is cooled to lower temperatures than 900°C or the shorter time of contact between Mo and liquid alloys is desired.

KEY WORDS: Bi-Ti alloy, Magnesiothermic Reduction of TiCl₄, New Smelting Process, Titanium, Vessel Material

1. 背 景

1・1 現行の Ti の製錬プロセスと問題点

近年、チタン (Ti) は多用途への利用が着々と進められる一方で、その基本的な生産方法は約 70 年間変わっていない。このチタンの製錬プロセスは Kroll 法¹⁾と呼ばれ、酸化チタン (TiO₂) とコークス、塩素ガス (Cl₂) の反応で得られる四塩化チタン (TiCl₄) をマグネシウム (Mg) によって金属 Ti に還元する方法である。こうして得られる Ti は純度が高く、また副生成物である MgCl₂ は電解によって再利用できる特徴がある。しかし、このプロセスは典型的なバッチ式プロセスであり、TiCl₄ の Mg による還元反応は激しい発熱を伴うために TiCl₄ の供給速度を制限する必要がある。さらに、Ti と MgCl₂ の蒸留分離、反応容器の室温への冷却を含

めれば、1 バッチ 10 トンの Ti を得るために 10 日以上を要するなど生産性の低さが問題となっている²⁻⁴⁾。このような背景から、Albany 法^{5, 6)}や FFC 法⁷⁾、OS 法⁸⁾、Armstrong 法⁹⁾、PRP¹⁰⁾など様々な Ti の新しいプロセスが研究されてきた。木村らは TiCl₄ の Mg 還元によって溶媒金属 (M) 中に Ti を回収した後、M-Ti 液体合金の蒸留または電解精製によって Ti を分離するプロセスを提案している^{11, 12)}。このプロセスでは Ti を一度液体合金とすることで Ti の輸送が容易となり、TiCl₄ の Mg 還元を連続的に行うことが可能である。このような溶媒金属を用いた連続還元プロセスによって Ti の生産性の向上が期待され、我々のグループでも過去に原理確認実験を行った¹³⁾。本研究ではそれを発展させ、TiCl₄ を還元しさらに高温のまま Ti を含有する液体合金を輸送する研究を行ったのでここに報告する。

1・2 溶媒金属の選択

木村らの Ti の連続還元プロセスに関する特許では溶媒にニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi) が提案され、このうち Cu、Zn、Pb について実証されている¹¹⁾。Table 1 に M-Ti 二元系の最も低い共晶温度、および 900°C における Ti の溶解度を示す¹⁴⁻²⁰⁾。Ni や Cu は共晶温度が高く、我々の検討では Sn や Pb 中への Ti の溶解速度は遅いことが分かっている

*2016 年 8 月 19 日受付 2016 年 10 月 25 日受理

2014 年 11 月 14 日、資源・素材 2014(熊本)にて発表

1. 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 大学院博士後期課程 学生

2. 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 研究員

3. 正会員 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 大学院修士課程 学生

4. 正会員 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 教授

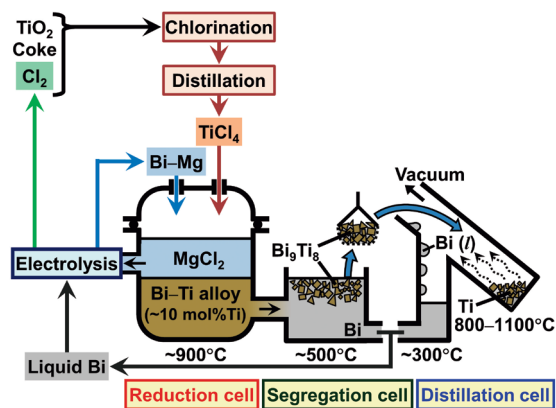
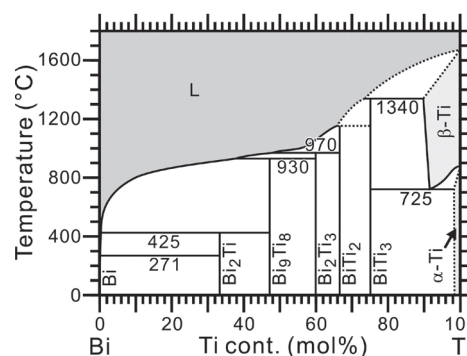
[著者連絡先] FAX: 075-753-5284

E-mail: materials_process@aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp

キーワード: Bi-Ti 合金, TiCl₄ の Mg 還元, 新製錬法, チタン, 容器材料

Table 1 The lowest eutectic temperature in M-Ti system and Ti solubility in liquid M.

Solvent, M (m.p.)	M-Ti alloy		Note
	Lowest eutectic temperature (°C) @ 900°C	Ti solubility (mol%)	
Ni (1455°C)	940 ¹⁴⁾	—	—
Cu (1085°C)	883 ¹⁵⁾	—	Reduction of TiCl ₄ by Mg and electrorefining of Cu-Ti alloy were demonstrated ¹¹⁾ .
Zn (420°C)	419 ¹⁶⁾	11 ¹⁷⁾	Reduction of TiCl ₄ by Mg and vacuum distillation of Ti-Zn alloy were demonstrated ^{11,12)} .
Sn (232°C)	232 ¹⁸⁾	20 ¹⁸⁾	—
Sb (631°C)	631 ¹⁹⁾	20 ¹⁹⁾	—
Pb (328°C)	Unknown	Unknown	Reduction of TiCl ₄ by Mg and vacuum distillation of Pb-Ti alloy were demonstrated ¹¹⁾ .
Bi (272°C)	271 ²⁰⁾	30 ²⁰⁾	Reduction of TiCl ₄ by Bi-Mg alloy and vacuum distillation of Bi-Ti alloy were demonstrated ¹³⁾ . Continuous reduction was carried out in this work.

Fig. 1 New smelting process of Ti which comprises reduction of TiCl₄ by Bi-Mg alloy, segregation of Ti in Bi-Ti alloy, and distillation of the alloy.Fig. 2 Bi-Ti phase diagram²⁰⁾.

る²¹⁾。また、TiCl₄のMg還元で得られる合金のTi濃度は溶媒のTiの溶解度に制限されるため、大きなTiの溶解度を有することが望ましい。そのため、溶媒金属の候補はBiまたはSbに限られるが、SbはBiに比べて融点が高く、またSb-Ti合金が水と反応した場合には有毒なスチビン(SbH₃)の生成が危惧される。一方でBiは、最近我々のグループで大きなTiの溶解度を持つことが明らかとなった。また、作成した状態図から後述のような偏析法の適応の可能性も示唆された。以上のことから、過去に精力的に研究されたZnではなく、Biがプロセスの溶媒として使用できると考えた。

1・3 液体合金中のTiの偏析を利用した新しい製錬プロセス

我々のグループはBi-Ti系状態図を実験的に確立し²⁰⁾、Fig. 1に示すような偏析工程を組み合わせたBiを溶媒とする新たなTiの製錬プロセスを提案する。このプロセスでは還元セル(Reduction cell)へTiCl₄と低温のBi-Mg液体合金を供給し、次の反応によつてのBi-Ti液体合金(Ti濃度: 約10 mol%)を生成する。

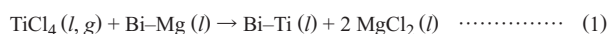


Fig. 2に示すBi-Ti系状態図²⁰⁾から、このような液体合金を500°C程度まで冷却すればBi₉Ti₈(Ti濃度: 47 mol%)と液相(Ti濃

度: 0.6 mol%²²⁾)に分離することが分かる。そこで、偏析セル(Segregation cell)では液体合金を500°Cに冷却し、Bi₉Ti₈を回収することで合金中のTiを濃縮する。その後、蒸留セル(Distillation cell)では真空蒸留によって合金中のTiとBiを分離する。なお、還元セルで生成するMgCl₂は溶融Biをカソードとする電気分解によってBi-Mg合金とCl₂へと再生される。我々の還元プロセスではTiCl₄のMg還元に伴う反応熱をBi-Mg合金の昇温に利用できるため、TiCl₄の供給速度の飛躍的な向上が期待される¹³⁾。また、偏析セルで合金に含まれるBiの大半を蒸留前に分離し、蒸留精製に要するエネルギーを大幅に削減できる。これまでの研究から、Bi-Mg合金によるTiCl₄の還元によってBi-Ti合金が得られており、液体合金とMgCl₂が密度差に従って分離することも明らかにされている¹³⁾。また、Tiの偏析を利用した合金中のTiの濃縮、および真空蒸留によるBiとTiの分離についても現在調査を進めており、詳細については次報にて報告する。

このように各工程の実証実験が進められる中、新プロセスの実用化には還元セルの連続化を達成する必要がある。そこで、本研究では小型の還元セルを用いてTiCl₄のMg還元とBi-Ti合金の回収を繰り返す行い、実際のプロセスで予想される問題点について検討した。

また、熔融 Bi は Ni をはじめ様々な金属の溶解度が大きく²²⁾、反応容器の減肉や Ti 中への不純物の混入を防ぐには Bi-Ti 合金中でも安定な容器材料が必要である。鉄 (Fe) は熔融 Bi 中への溶解度 (612 ppm @ 900°C²³⁾) が小さく、加工性とコストにも優れる。また、モリブデン (Mo) は Bi 中への溶解度が Fe よりもさらに小さく²⁴⁾、Ti 中の不純物量のさらなる低減が期待できる。本研究では Bi-Ti 合金を充填した数種のステンレス鋼、軟鋼および Mo 製の坩堝を高温で保持し、合金中への坩堝の溶出量から各容器材料の適性について評価した。

2. 実験方法

2・1 TiCl_4 の Mg 還元による連続的な Bi-Ti 合金の生成と回収

本研究で使用した装置の外観写真を Fig. 3 に、各操作時における装置内部の模式図を Fig. 4 に示す。本装置では還元容器 (Reduction container, SUS304 製, OD 82.0 mm × ID 76.0 mm × 310.0 mm) 内で TiCl_4 の Mg 還元を行い、各容器内の圧力を操作することで Bi-Ti 液体合金と MgCl_2 をそれぞれ回収容器 1, 2 (Vessel 1, 2, SUS304 製, OD 4 inch × ID 95.6 mm × 185.0 mm) に輸送する。

本実験は酸素および水分濃度が 0.1 ppm 以下に保たれた Ar 雰囲気グローブボックス内で実施された。まず、Bi ショット

(99.999%, 神岡鉱業株式会社提供, 1641 g) と Mg ブロック (99.95%, 宇部物産マグネシウム株式会社, 46 g) を Fig. 4 (a) のように 900°C の還元容器へ投入し、容器を密閉した。次に摺動ポンプを用いて液体 TiCl_4 (>99.0%, 和光純薬工業株式会社, 126 g) を供給し、Bi-

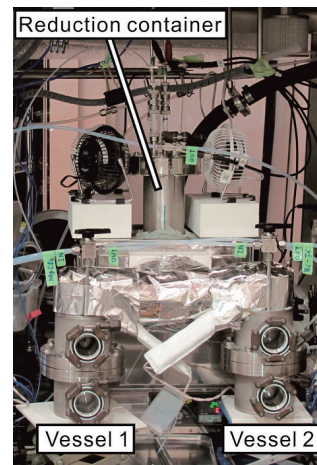


Fig.3 Apparatus consisting of a container for reduction of TiCl_4 by Bi-Mg alloys, and two vessels for recovery of molten MgCl_2 and Bi-Ti liquid alloys.

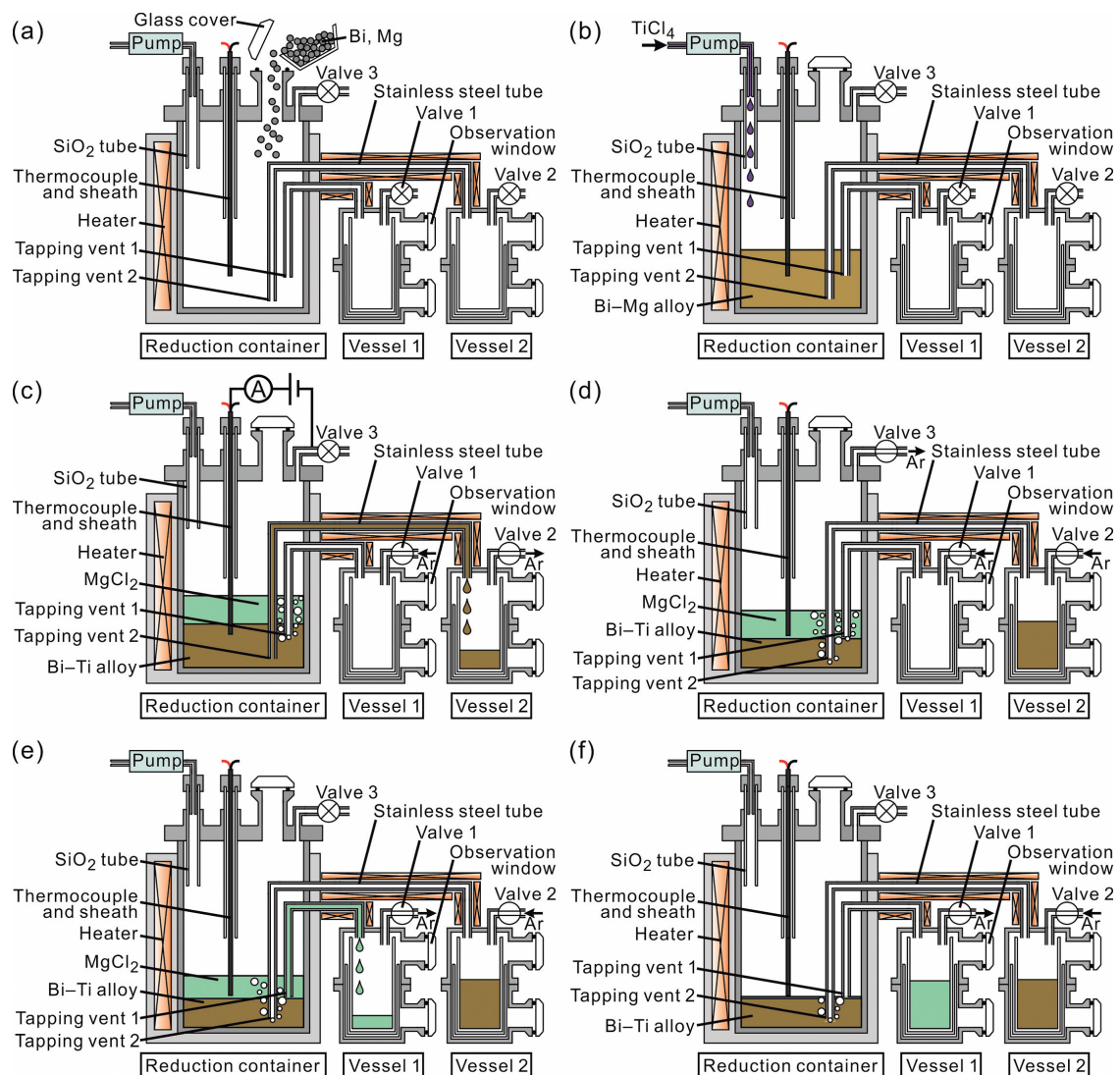


Fig.4 Schematic illustration of the apparatus at (a) supply of Bi and Mg, (b) magnesiothermic reduction of TiCl_4 , (c) tapping out of liquid alloys, (d) end of tapping out of alloys, (e) tapping out of MgCl_2 , and (f) end of tapping out of MgCl_2 .

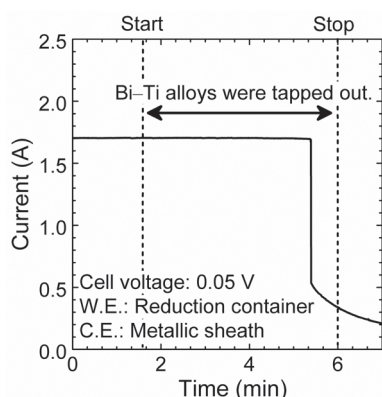


Fig.5 Profile of electric current between the reduction container and the metallic sheath of thermocouple during transfer of Bi-Ti alloys from the reduction container to the vessel 2, at which the inner pressure of the reduction container was increased by 0.1 atm.

Ti 液体合金を生成した (Fig. 4 (b)). TiCl_4 の供給終了後, 10 分程度静置してからバルブ 3 (Valve 3) を開放し, 二つの回収容器から還元容器に Ar ガスを導入することで合金を攪拌した。さらに約 10 分間静置した後, Fig. 4 (c) に示すように回収容器 1 から還元容器へ Ar ガスを導入し, Bi-Ti 合金の加圧タッピングを行った。タッピング終了時にバルブ 3 を開放し, 回収容器 1, 2 から Ar ガスを導入してステンレス鋼管 (Stainless steel tube, SUS304 製, OD 1/2 inch $\times$ ID 8.7 mm) 内の合金を還元容器へと戻した (Fig. 4 (d))。その後, 約 10 分間静置し, 回収容器 2 から還元容器へ Ar ガスを導入することで MgCl_2 を回収容器 1 へ排出した (Fig. 4 (e))。 MgCl_2 の回収後, 還元容器へ Bi と Mg を再度投入して TiCl_4 の還元を行い, 以降は同様の操作を 4 回繰り返した。なお, 本実験は原理確認を目的としたため, 反応容器の材質にはこだわらず, SUS304 を用いた。

本装置では各容器内の圧力操作によって溶融状態の Bi-Ti 合金と MgCl_2 を分離することが出来る。ただし, 両者の分離には還元容器内の合金と MgCl_2 の界面位置が排出口 1, 2 (Tapping vent 1, 2) の間となるように合金の輸送を停止しなければならない (Fig. 4 (d))。本実験では熱電対のシース (Sheath, SUS304 製) と還元容器との間に 50 mV の DC 電圧を印加し, その際の電流値から合金とシースとの接触を検出した。シース先端部を排出口 1 と同じ高さに調節し, 合金の加圧タッピングを行った際の電流プロファイルを図 5 に示す。合金の輸送によって合金と MgCl_2 の界面位置が低下し, 合金がシース先端部から離れたことが Fig. 5 から読み取れる。このように, 本実験では加圧タッピング時の電流が減少した時点で合金の輸送を停止した。

2・2 Bi-Ti 合金中におけるステンレス鋼, 軟鋼, Mo の安定性

Bi-10 mol% Ti 合金を充填した種々の金属製坩堝を高温で保持し, 坩堝から合金中に溶出した各不純物量を分析した。まず, Ti 濃度が 10 mol% となるように秤量した Bi ショット, およびスポンジ Ti (>99.0%, 和光純薬工業株式会社) を MgO 製坩堝 (マルワイ矢野製陶所, OD 27.0 mm $\times$ ID 20.0 mm $\times$ 45.0 mm) に充填し, SUS304 製容器内に配置した。その後, SUS304 製容器内を Ar ガスで置換してから溶接によって密閉し, 1000℃で 45 時間保持することで均質な Bi-10 mol% Ti 合金を作製した。合金は破碎して MgO から分離し, Table 2 に示す SUS304, SUS316, SUS430, 軟鋼 (S25C) および Mo 製坩堝にそれぞれ充填した。各坩堝を先ほどと同様に SUS304 製容器内に Ar 封入し, 500℃または 900℃で 14-180 日間保持してから水冷を行った。

Table2 Specification of each crucible.

Metal	Main component (wt%)	OD $\times$ ID $\times$ H (mm)
SUS304	Fe-18Cr-8Ni	25 $\times$ 15 $\times$ 30
SUS316	Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo	27 $\times$ 15 $\times$ 30
SUS430	Fe-18Cr	25 $\times$ 15 $\times$ 330
Soft steel (S25C)	Fe-0.25C	22 $\times$ 15 $\times$ 30
Mo	Mo	20 $\times$ 16 $\times$ 30

2・3 Bi-Ti 合金の分析

TiCl_4 の Mg 還元で生成した Bi-Ti 合金, および熱処理後に得られた各金属製坩堝を切断し, エメリー紙およびラッピングフィルムを用いて断面の乾式研磨を行った。その後, 走査電子顕微鏡 (SEM, KEYENCE, VE-7800) による断面組織の観察, およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX, EDAX, VE-9800) による各相の定量分析を行った。また, 合金中央部から採取した合金片に対して誘導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES, SII Nano Technology Inc., SPS3520UV) による定量分析を行い, 各合金の平均組成を決定した。

3. 結果および考察

3・1 TiCl_4 の Mg 還元による連続的な Bi-Ti 合金の生成と回収

3・1・1 TiCl_4 の Mg 還元時における還元容器の内圧と温度変化

本実験では Bi-Mg 合金を充填した還元容器に TiCl_4 液体 (密度: 1.7 g cm^{-3} @ R.T., 沸点: 136℃) を $0.93\text{--}4.63 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ で供給することで Bi-Ti 合金を生成した。 TiCl_4 を供給した際の還元容器内の温度および圧力の経時変化を図 6 に示す。 TiCl_4 の供給開始直後は TiCl_4 の気化に伴って内圧が上昇し, 次いで一時的に反応が定常に達した。ただし, 約 2 時間経過後から内圧は再び増加し始め, TiCl_4 と Mg の反応速度が次第に低下することが確認された。また, Fig. 7 に示すように実験終了後の還元容器底部には Bi-Ti 合金と MgCl_2 が分離しており, 容器上部には MgCl_2 と Bi, 三塩化チタン (TiCl_3 , 蒸気圧: 1.0 atm @ 927℃) の混合物が中央部で 1.7 cm 厚さ, 中央部から 2 cm の位置では 3.8 cm 厚さで蓄積されていた。

本実験に用いた装置には Fig. 4 に示すように還元容器と回収容器を接続するステンレス鋼管にバルブ等を設置していない。そのため, 液体合金の密度を純 Bi (密度: 9.3 g cm^{-3} @ 900℃²⁵⁾) と同程度であると仮定すると, 原理的には還元容器内を回収容器内よりも $8.5 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 以上加圧することで液体合金が回収容器へ流入する。実際に本実験の予備実験ではステンレス鋼管のヒーターが断線し, 回収容器の内圧が低下したために液体合金が回収容器に流入した。工業的には, TiCl_4 の高速還元を行う際の瞬間的な内圧の上昇が懸念され, それに対して合金の凝固を利用したバルブ, もしくは両者の圧力差をダイナミックに制御する機能の付加が必要と考えられる。

3・1・2 Bi-Ti 合金の分離回収

還元容器内を加圧することによって Fig. 8 に示すように Bi-Ti 液体合金だけを回収容器 2 へ輸送し, MgCl_2 から分離することに成功した。回収した合金の外観および断面写真を Fig. 9 に, 合金の分析結果を Table 3 に示す。実験番号 #2 と #3 では合金の輸送時の圧力操作が遅れ, 合金と MgCl_2 の界面位置が排出口 2 よりも低くなったために MgCl_2 が合金とともに輸送された。このような MgCl_2 の混入は合金の輸送速度の調整と各種操作の自動化によって今後十分に改善できる。また, 回収した合金の断面に対して行った EDX による定量分析では Cl は検出されず, Fig. 10 に示すマッピング分析の結果からも分かるように液体合金中への MgCl_2 の分散は確認されなかった。しかし, 合金の Ti 濃度は 5.2-7.4 mol% と比較的低く,

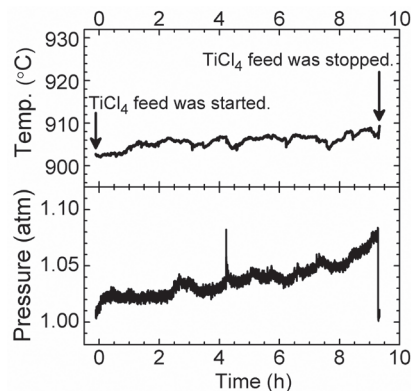


Fig.6 Time dependence of temperature and pressure in the reduction container at reduction of TiCl_4 by Bi-Mg alloys at 900°C . 74 g of TiCl_4 was fed into the reduction container at the rate of $1.72 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

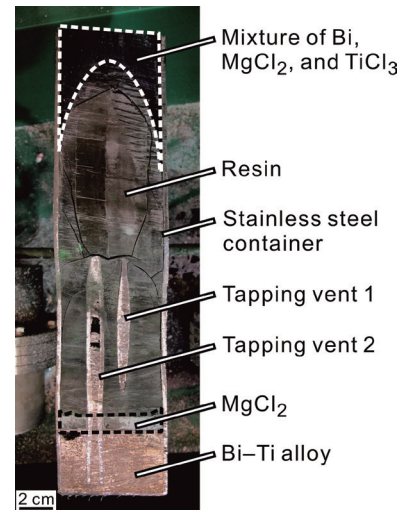


Fig.7 Cross section of the reduction container. Mixtures of Bi, MgCl_2 , and TiCl_3 were accumulated at the top part surrounded by the white dashed line, and the MgCl_2 layer on the Bi-Ti alloy was confirmed at the bottom part surrounded by the black dashed line.

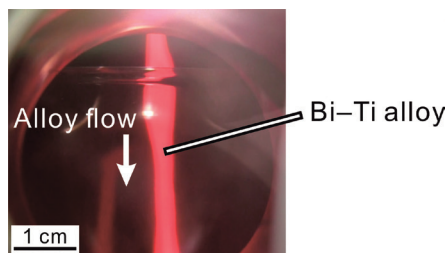


Fig.8 Bi-Ti liquid alloys viewed through the observation window, which were tapped out from the reduction container to the vessel 2 by pressurizing the alloys in the reduction container.

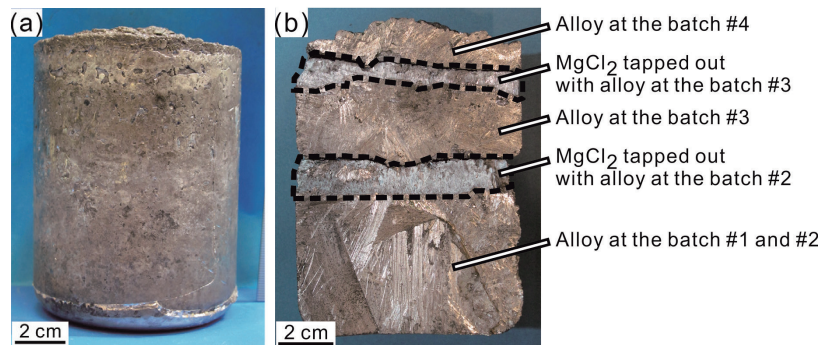


Fig.9 (a) Appearance and (b) cross section of Bi-Ti alloys recovered in the vessel 2. The areas surrounded by the dashed line show the MgCl_2 tapped out with the alloys.

Table 3 Results of alloy separation from MgCl_2 and composition of the alloys.

Batch No.	Separation of Bi-Ti alloys from MgCl_2	Estimated composition of Bi-Ti alloys ^{*1} (mol%)			Analytical composition of Bi-Ti alloys ^{*2} (mol%)			Ti yield ^{*3} (%)
		Mg	Bi	Ti	Mg	Bi	Ti	
#1	Good							
#2	Bad	4.6	87.3	8.1	5.6 ^{*4}	89.2 ^{*4}	5.2 ^{*4}	63
#3	Bad	1.0	89.0	10.0	5.3	87.3	7.4	76
#4	Good	1.0	89.0	10.0	6.1	87.3	6.6	67

^{*1} Estimated composition was calculated from supplied amounts of TiCl_4 , Mg, and Bi under the assumption that all the TiCl_4 was reduced to Ti.

^{*2} Analytical composition of alloys was measured by ICP-AES.

^{*3} The Ti yield was calculated from the estimated and analytical compositions of alloys.

^{*4} The analytical result of mixture of #1 and #2 is given.

Ti の収率から TiCl_4 の約 30% が TiCl_3 として還元容器上部へ気化したと予想される。

3・1・3 Mg 還元時における TiCl_4 の還元速度の向上 本実験では還元反応中期からの内圧上昇、並びに多量の TiCl_3 が確認されており、Bi-Mg 合金による TiCl_4 の還元速度は遅いと考えられる。これに対し、Kroll 法では Ti の収率が 92–99.8% と非常に高く^{26,27)}、純 Mg による TiCl_4 の還元速度は非常に速い。このように、Mg への Bi の添加が TiCl_4 の還元速度に与える影響について次のように考察した。

TiCl_4 を Bi-Mg 合金によって還元する場合、密度が小さい MgCl_2 (1.63 g cm^{-3} @ 900°C ²⁸⁾) が合金表面を覆いやすく、 TiCl_4

と合金との物理的な接触を阻害すると予想される。これに対し、純 Mg (1.52 g cm^{-3} @ 900°C ²⁹⁾) は MgCl_2 上に浮上しやすく、 TiCl_4 と Mg の反応面積は維持されやすい。また、液体合金上での TiCl_4 や TiCl_3 の還元反応には合金内部から表面への Mg の供給が必要であり、還元反応が合金中における Mg の物質移動に律速され得る。さらに、熔融 Bi 中における Mg の活量係数 (γ_{Mg}) は非常に小さく、例えば 900°C の Bi-20 mol% Mg 液体合金では $\gamma_{\text{Mg}} = 0.01$ である³⁰⁻³³⁾。そのため、Bi-Mg 合金による還元反応の駆動力は純 Mg の場合よりも小さく、反応に伴って合金中の Mg 濃度が減少すれば駆動力はさらに低下する。

以上に述べたように、反応面積の減少や反応部位への Mg の供

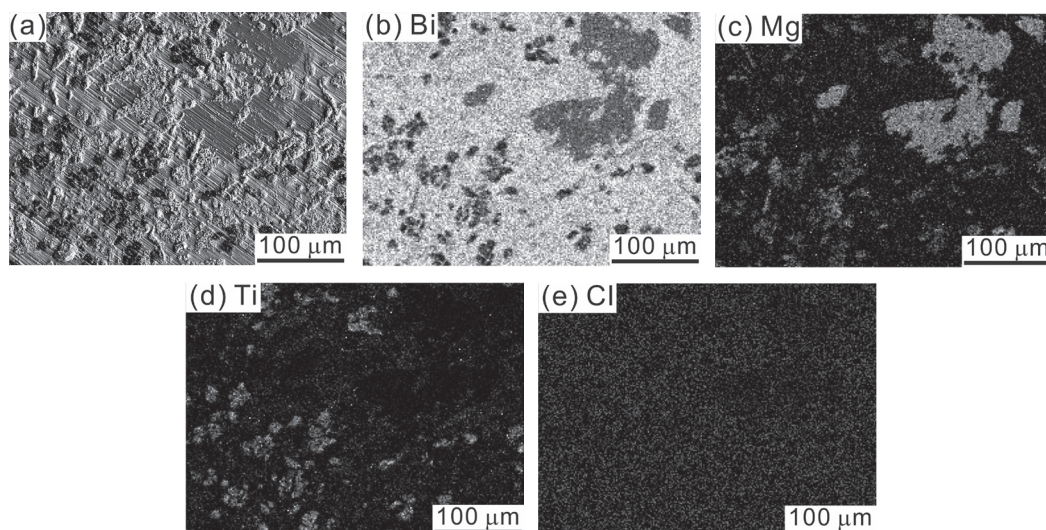


Fig.10 (a) SEM image of Bi-Ti alloys recovered in Vessel 2, (b) elemental maps of Bi, (c) Mg, (d) Ti, and (e) Cl by EDX.

Table 4 Impurity content in Bi-10 mol% Ti alloys held in stainless steel, soft steel, and Mo crucibles at high temperatures.

Crucible	Temp. (°C)	Holding time (day)	Impurity cont. in Bi-Ti alloys* ¹ (ppm)			
			Cr	Fe	Ni	Mo
SUS304	500	14	80	230	60	—
SUS316	500	14	60	190	60	—
		14	10	30	—	—
			10	100		
			20	150		
		30	20	40	—	—
			30	120		
SUS430	500		(20* ²)	(100* ²)		
			50	60		
			90	90		
		60	80	150	—	—
			120	280		
			(90* ²)	(150* ²)		
			60	40		
		30	—	340	—	—
				60		
				(130* ²)		
Soft steel (S25C)	500			30		
				30		
		60	—	60	—	—
				290		
				(100* ²)		
SUS304	900	14	1530	5150	2160	—
Soft steel (S25C)	900	14	—	490	—	—
		180	—	910	—	—
		14	—	—	—	40
Mo	900	30	—	—	—	220
		180	—	—	—	220

*¹ Impurity content in Bi-Ti alloys was calculated from results of ICP-AES assuming that the alloys were composed of Bi, Ti, Cr, Fe, Ni, and Mo.

*² Averaged value.

給不足、反応の駆動力の低下によって、Bi-Mg合金によるTiCl₄の還元速度は純Mgの場合に比べて遅いと考えられる。このような問題はBi-Mg合金中にTiCl₄を吹き込むことで解決できると期待され、実際にZnを溶媒に用いた佐藤らの実験ではTiCl₄の供給速度がKroll法の2倍程度(431 kg m⁻² h⁻¹)まで向上することが確認されている¹²⁾。今後、このようなTiCl₄の合金への吹き込みを行うにはTiCl₄共存下でも安定で不純物汚染が少なく、機械的な耐久性にも優れたランス材料の開発が必要である。

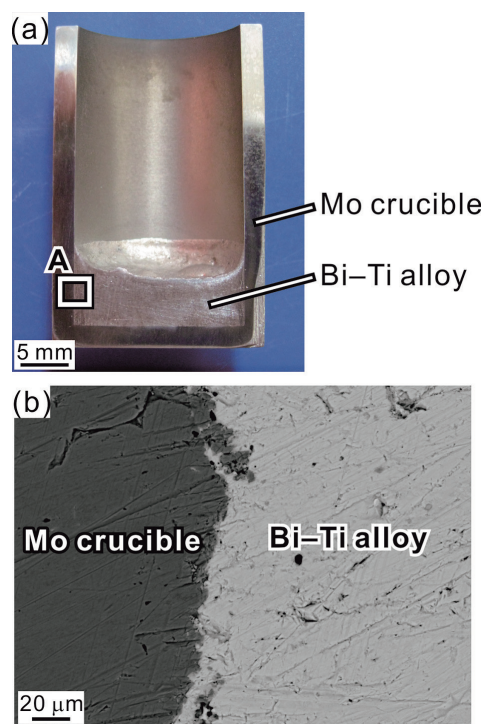


Fig.11 (a) Cross section of Mo crucible and Bi-10 mol% Ti alloy held at 900°C for 6 months and (b) SEM image of area A in (a).

3・2 Bi-Ti合金中への各金属の溶出量と予想されるTi中の不純物量

各坩堝にBi-10 mol% Ti合金を充填し、高温で長時間保持した後の合金中の不純物濃度をTable 4に示す。500°Cに保持した場合、SUS304またはSUS316製坩堝内の合金にはSUS430に比べて6倍以上のFe, Crが溶出しており、ステンレス鋼に含まれるNiがFeやCrの溶出を促進する可能性がある。また、900°Cに保持した合金ではステンレス鋼および軟鋼に由来する不純物濃度が極めて高い。よって、反応容器壁を500°Cに冷却することによる軟鋼の利用の可能性が残るものの、鉄系の材料の使用は難しいと言える。これに対し、Mo製坩堝で保持した合金中のMo濃度は30日以上保持では220 ppmであったが、14日間の保持では900°Cでも40 ppmであった。また、Fig. 11に示すようにMo坩堝と合金

Table 5 Estimated Mo content in Ti produced by the new process assuming that Mo reaction container is used at the reduction cell.

No.	Temp. (°C)	Reduction cell		Segregation cell		Mo cont. in distilled Ti (ppm)	
		Mo cont. in alloys (ppm)		Ti cont. after segregation (mol%)		Case 1 ^{*1}	Case 2 ^{*2}
#1	900	220		40		9180	420
#2		40		30		1670	250

^{*1} It is assumed that all the Mo remains in Bi_9Ti_8 at the segregation cell.

^{*2} It is assumed that all the Mo is distributed to the liquid Bi at the segregation cell.

の界面付近には Bi 相と Mo 相のみが確認され、Mo 相中に Ti は検出されなかった。このように Mo は合金中においても比較的安定であり、さらに低い温度では合金への溶出もかなり軽減されると予想され、容器材料として使用できる可能性がある。

これらの結果から、還元セルに Mo 製の反応容器を使用した場合に本プロセスで得られる Ti 中の Mo 濃度を大まかに推定する。900℃の還元セルにおける合金への Mo の溶出量、および偏析セルで回収される合金の Ti 濃度、蒸留後に推定される Mo 濃度を Table 5 に示す。なお、蒸留後の Mo 濃度はそれぞれ次の 2 つのケースについて計算した。Case 1 では偏析セルで Ti を 30 または 40 mol% まで濃縮した合金を真空蒸留に供し、偏析後に Mo は全て回収する Bi_9Ti_8 中に移行すると仮定した。また、Case 2 では偏析後、全ての Mo が液体 Bi に移るとした。Case 1 の場合、Ti 中の Mo 濃度は 9000 ppm を超える可能性があり、Mo の利用について懸念が残る。ただし、Case 2 では Ti 中の Mo 濃度は 420 ppm まで低下する。このように偏析セルにおける Mo の液相と Bi_9Ti_8 間の分配挙動は Ti の純度に大きな影響を与える。そこで、Mo 製坩堝内で 900℃に保持した Bi-10 mol% Ti 液体合金を 500℃に冷却し、Ti を Bi_9Ti_8 として偏析させた際に含まれる Mo 濃度を分析した。

まず、Mo 製坩堝 (OD 80.0 mm × ID 63.0 mm × 80.0 mm) に Bi ショットとスポンジ Ti を充填し、900℃で 24 時間保持して Bi-10 mol% Ti 液体合金を作製した。次に液体合金に Mo 製円筒 (OD 37.2 mm × ID 37.0 mm × 60.0 mm) を浸漬しておき、500℃に冷却することで Bi_9Ti_8 を析出させた。このとき、 Bi_9Ti_8 は Bi に比べて密度が小さいため、液相上部へと浮上して Mo 製円筒の内側に固着する。これを利用して、 Bi_9Ti_8 を Mo 製円筒とともに引上げて回収した。その結果、Fig. 12 に示すような組織を有する合金が得られ、EDX による定量分析から合金中には Bi 相と Bi_9Ti_8 相 (Ti 濃度: 42.9 mol%) が確認された。この合金の Ti 濃度は 28.9 mol%，Mo 濃度は 2.0×10^{-2} mol% (120 ppm) であり、Ti と Mo の濃度比から蒸留後に得られる Ti 中の Mo 濃度は 1420 ppm と予想される。また、900℃での保持時間が 24 時間であることを考慮すれば、Mo 製坩堝から合金中への Mo の溶出量は 14 日間保持した結果の 40 ppm よりも小さいと推測される。そのため、Table 5 に示す結果との比較から、偏析セルにおいて 500℃に冷却された合金中の Mo は Bi_9Ti_8 へ優先的に分配されると結論される。この点については今後、定量的な調査を進める予定である。

以上に述べたように、ステンレス鋼や軟鋼といった鉄系材料に比べ、Mo は Bi-Ti 合金中で優れた化学的安定性を示す。しかし、偏析時には Mo は Bi_9Ti_8 に優先的に分配される傾向にあり、最終的な Ti 中の Mo 濃度が高くなりやすく、この点が懸念される。今後、Mo 汚染を軽減するには、まず反応容器の空冷等によって Mo と合金が接する面の温度を下げる可以考虑。また、本研究では TiCl_4 の Mg 還元を長時間で行ったが、実際のプロセスでの反応時間を数十分から数時間程度に短縮することで、反応容器からの Mo の溶出を抑制できると期待される。

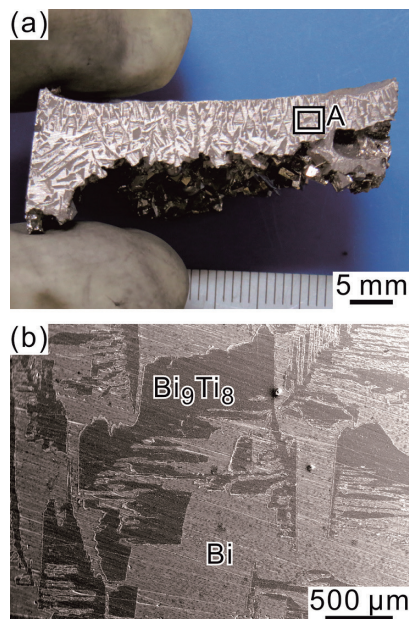


Fig. 12 (a) Cross section of Bi-Ti alloys recovered by segregation of Ti and (b) SEM image of area A in (a).

4. 結 言

本研究では Bi 溶媒を用いた Ti の新しい製錬プロセスを確立するため、Bi-Mg 合金による TiCl_4 の還元を繰り返し連続的に実施した。その結果、Bi-Ti 合金および MgCl_2 を熔融状態のまま移送回収することに成功し、還元セルの連続化が可能であることを実証した。また、Bi-10 mol% Ti 合金をステンレス鋼や軟鋼、Mo 製の坩堝に充填し、高温で長時間保持することで合金への各金属の溶出量を調査した。その結果、900℃における合金中への溶出量は Mo 坩堝を用いた場合で 220 ppm と最も少なかった。これらを受け、以下のような改良すべき点を実験を通じて明らかとなった。

- 1) Bi-Mg 合金上での TiCl_4 の還元反応は遅く、約 30% の TiCl_4 は TiCl_3 として還元容器上部へと気化した。これへの対応として、 TiCl_4 を液体合金に直接吹き込むことで反応を促進する必要がある。実現のためにはランス材料の開発が必要である。
- 2) Mo は Bi-Ti 合金中での化学的安定性から還元セルの容器材料として有望であるが、合金中に溶出した Mo は偏析セルで Bi_9Ti_8 中に優先的に分配される。これは蒸留後の Ti に含まれる Mo 量が増加することを意味しており、今後、 TiCl_4 の Mg 還元の時間短縮や反応容器の冷却によって Mo 容器の溶出をさらに低減する必要がある。

謝辞 本研究は先端低炭素化技術開発事業 (ALCA) の支援を受け、ショット状 Bi は神岡鉱業株式会社から提供された。また、著者の一人 (岸本章宏) は日本学術振興会特別研究員奨励費の支援を受けた。関係各位に深く御礼申し上げます。

References

- 1) W. Kroll: J. Electrochem. Soc., **78**, (1940), 35-47.
- 2) G. Adachi: *Rare metal benran Vol. 1* (Maruzen Publishing Co. Ltd., Tokyo-to, 2011), pp.233-238.
- 3) A. Moriya and A. Kanai: *Shigen-to-Sozai*, **109** (1993), 1164-1169.
- 4) S. Kosemura, E. Fukasawa, S. Ampo, T. Shiraki and T. Sannohe: *Nippon Steel Technical Report*, **85** (2001) 28-32.
- 5) R. A. Hard and M. A. Prieto: U.S. patent 4,390,365 (1983).
- 6) R. A. Hard and J. A. Megy: U.S. patent 4,595,413 (1986).
- 7) G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing: *NATURE*, **407** (2000), 361-364.
- 8) K. Ono and R. O. Suzuki: *JOM*, **54** (2) (2002), 59-61.

- 9) G. Crowley: Adv. Mater. Process., **161** (11) (2003), 25-27.
- 10) T. H. Okabe, T. Oda and Y. Mitsuda: J. Alloys Compd., **364** (2004), 156-163.
- 11) E. Kimura, K. Ogi and K. Sato: Japan patent Sho61-37338 (1986).
- 12) K. Sato and E. Kimura: Shigen-to-Sozai, **105** (1989), 623-626.
- 13) Y. Kado, A. Kishimoto and T. Uda: Metall. Mater. Trans. B, **46** (2015), 57-61.
- 14) R. Bormann and K. Zöltzer: Phys. Status Solidi A, **131** (1992), 691-705.
- 15) M. A. Turchanin, P. G. Agraval and A. R. Abdulov: Powder Metall. Met. Ceramic., **47** (2008), 344-360.
- 16) E. H. Rennhack: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), 941-942.
- 17) K. Doi, H. Ohtani and M. Hasebe, J. Phase Equilib. Diff., **27** (2006), 63-74.
- 18) F. Yin, J. Tedenac and F. Gascoin: CALPHAD, **31** (2007), 370-379.
- 19) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 3* (ASM International, Materials park, 1990), pp.2675-2679.
- 20) S. Maruyama, Y. Kado and T. Uda: J. Phase Equilib. Diff., **34** (2013), 289-296.
- 21) T. Uda, Y. Kado, S. Maruyama, K. Tsuchihashi and A. Kishimoto: Proc. COM 2014-Bill Davenport symp. (2014).
- 22) J. R. Weeks: T. Am. Soc. Metal., **58** (1965), 302-322.
- 23) J. R. Weeks: T. Am. Soc. Metal., **58** (1965), 426-428.
- 24) C. J. Klaumut, D. G. Schweitzer, J. G. Y. Chow, R. A. Meyer, O. F. Kammerer, J. R. Weeks and D. H. Gurinsky: *Progress in Nuclear Energy Series 4 Vol. 2, Technology, Engineering and Safety* (Pergamon press., London, 1960), pp.433-472.
- 25) S. V. Stankus, R. A. Khairulin, A. G. Mozgovoi, V. V. Roshchupkin and M. A. Porkrasin: High Temp., **43** (2005), 368-378.
- 26) T. Noda: J. Japan Inst. Met. Mater., **30** (1991), 150-160.
- 27) Ch. R. V. S. Nagesh, C. S. Rao, N. B. Ballal and P. K. Rao: Metall. Mater. Trans. B, **35** (2004), 65-74.
- 28) T. Ejima, Y. Sato, A. Ando and T. Asakawa: J. Japan Inst. Met. Mater., **45** (1981), 368-373.
- 29) A. F. Crawley: Int. Metall. Rev., **19** (1974), 32-48.
- 30) J. J. Egan: Acta Metall., **7** (1959), 560-564.
- 31) Z. Moser and C. Krohn: Metall. Trans., **5** (1974), 979-985.
- 32) R. Prasad, V. Venugopal, P. N. Iyer and D. D. Sood: J. Chem. Thermodynamics, **10** (1978), 135-141.
- 33) C. A. Eckert, R. B. Irwin and J. S. Smith: Metall. Trans. B, **14** (1983), 451-458.