気相反応による金属チタン生成の収率に 及ぼす種々の因子について***

竹内 栄* 手塚光雄* 黒沢利夫* 江田静男** 田村敏夫**

Sakae Takeuchi, Mitsuo Tezuka, Toshio Kurosawa, Shizuo Eda and Toshio Tamura: On the Factors Influencing the Yield of Titanium in Crystalline Form by Gaseous Reaction. Factors influencing the yield of TiCl_4 and Mg were studied using the reaction apparatus previously reported which were constructed for producing Ti in crystalline form by the gaseous reaction. The deposition of Ti occurs mainly on the wall surfaces of Ti-ribbons or Ti cuttings placed net-wise in the reaction chamber. The quantity of the Ti-ribbons required for providing adequate wall surfaces was found to be only about 0.5% of the deposited quantity of Ti. The yield of reaction was influenced by the method of stretching the Ti-ribbons. To obtain high yield of deposition a complete mixing of TiCl_4 and Mg vapors is necessary before the reaction occurs and the flow rates of both the vapors must be precisely controlled to avoid any flow of excess TiCl_4 , which may be caused by fluctuation of the flow rates. The high efficiencies of reaction of 98% for TiCl_4 and 80% for Mg were obtained under the above conditions.

(Received June 6, 1959)

I. 緒 論

著者らは TiCl_4 と Mg の気相反応による Ti の生成法に
関して一連の研究を行つて来た。これは出来るだけ単純の
工程によつて MgCl_2 , Mg などを含まない高純度 Ti を得
ようとするのが目的である、というのは現在工業生産に入
っている Kroll 法では還元工程によつて生成した Ti はス
ポンジ状で多量の MgCl_2 , Mg を含むため、これらを除去
するには還元反応の終了後高温真空蒸発などの 2 次の工程
が必要とされ、この工程によつてもなお MgCl_2 などを完
全に除去することはむづかしく、また大気中長時間放置す
る時は吸湿、酸化等の汚染を受け易く、また連続操業も不
可能である。このような難点を除くには還元反応によつて析
出する Ti はスポンジ状であることは好ましくなく、緻密で

massive な形に生長することがまず必要で、このためには
 TiCl_4 と Mg を気相で反応せしめて固相の Ti を生成せ
しめると同時に、反応副生成物 MgCl_2 などが反応系外に
常に除去されねばならない。このような観点から本研究は
行われて来たもので、第 1 報⁽¹⁾においてはこのような気相
反応による Ti の生成に対して熱力学的検討を行い、予備
実験によつて Mg, TiCl_4 蒸気を単に空間で衝突反応せし
めるだけでは金属 Ti の析出はむづかしく、一種の器壁表
面で反応せしめると固相 Ti の析出が容易で、反応室内に
Ti 屑または Ti リボンを網状に張り、これに TiCl_4 , Mg
の混合蒸気を衝突せしめるとリボン上で Ti は析出発達し
て大きな緻密な結晶柱状になることが示され、 MgCl_2 , Mg
は反応室外の冷所に凝縮し結晶 Ti には全くこれらを含ま
ないことが見出された。第 2 報⁽²⁾においては大型実験炉で

* 東北大学金属材料研究所 ** 古河鋁業株式会社

*** 気相反応による金属チタンの製造に関する研究 (第 3 報)

(1) 竹内, 黒沢, 手塚: 本誌, **23**(1959), 625.

(2) 竹内, 黒沢, 手塚, 江田, 田村: 本誌, **23**(1959), 629.

試作してこのよう反応の形式、装置などについて工業の見地から検討した結果予備実験の場合と同じく、生成 Ti は大きなかつ緻密な結晶柱状に発達し $MgCl_2$, Mg を含まない高純度のものが得られ、単一の工程で、すなわち還元工程だけで最終製品が得られることと連続操作が可能であるため、製品取り出しまでの操作時間は Kroll 法に比すれば著しく短くその数分の一に短縮されることが示され、また反応の収率も高く $TiCl_4$ に対して 98% に達することが確認された。

工業の見地からは反応の収率を出来るだけ高めることが最も大きな問題である故、本報告においては上記の如き器壁面を利用する気相反応の収率が如何なる因子に左右されるかを大型実験炉について詳細に検討した実験結果を報告する。

II. 反応の収率に影響を与える諸種の因子

吾々の目的とするのは $TiCl_4$ と Mg との反応により固相としての Ti が結晶状に析出せしめることにある故、 $TiCl_4$ と Mg 蒸気が化学量論的に 1:2 の mol 比で混合し、常に均一に反応して 1 mol の割合で Ti が結晶状に析出すれば収率は最高で完全な反応になるが、もし反応は完全に行われ固相 Ti を析出してもこれが所定の場所で起らず、例えば粉末状となつて反応室外に流失する場合には収率は実際には低下する。また一般的にいつて $TiCl_4$ と Mg との反応により常に Ti の析出だけが起るとは限らない。条件により低価の塩化物 $TiCl_2$, $TiCl_3$ までの還元で止まる不完全反応の場合も起る。このような場合には反応の収率は低価塩の生成だけ減少する。低価塩の生ずる可能性は反応する $TiCl_4$ と Mg の mol 比が化学量論的に 1:2 に対して $TiCl_4$ が過剰となる場合、或いは mol 比が 1:2 であつても両者の混合が不均一の場合に常に起る。 $TiCl_4$ 過剰の場合には一度析出した固相の Ti と反応して低価塩化物を生ずる可能性もある。従つて吾々が要求するような完全な反応に導くためには種々の条件がそろわなければならない、まず第一に操作中は $TiCl_4$ が過剰となることを避けなければならない。すなわち $TiCl_4$, Mg の蒸発槽における蒸発速度の調整或いは蒸発槽から反応室へ送給する蒸気の流速の正確な調整が絶対必要条件である。これについては第 2 報で述べた故こゝではこれ以上論じないが、この因子の外に反応塔の構造に関係する因子がある。結晶状に Ti を析出せしめるため反応室に張られた Ti リボンの量およびその分布の仕方、反応室の長さ或いは排滓槽の凝縮能力などが収率に関係する。それ故これらについて種々実験した結果を次に述べよう。

1. 反応室における Ti リボンの張り方

第 2 報で述べた如く、反応室には $TiCl_4$ と Mg の混合蒸気を衝突せしめて Ti を結晶状に析出せしめるための反応器壁面の役目を演ずる Ti リボンを網状に張つた軟鋼製の枠が挿入されてある。枠へのリボンの張り方が反応の収率とか析出量に関係する。最初枠の上下に均一にある程

度密に Ti リボンを分布せしめた。この場合には $TiCl_4$ および Mg 蒸気の噴射筒に近い反応室の上部は非常に密に多量の結晶が析出し中央から下部にかけて結晶の析出は著しく疎となつた。

このことは器壁表面上で気相反応が極めて有効に起こることを示しているものであり、 $TiCl_4$ と Mg 混合蒸気の反応帯はそれ程長さを必要としないで殆んど完全に反応は終結することを意味するものであろう。

しかし一面このように上部のみに密に多量析出せしめることは反応に有効な体積を無駄にすることになり、全析出量も少くなる。従つて実際には反応に有効な全体積が均一に反応に役立ち、均一な析出量の分布が望ましい。このためには Ti リボンの分布を上部程疎にし下部へ向うに従い漸次密にし、特に下部は密に張つて反応系外に散逸する Ti を押さえることが必要である。その後はこのような Ti リボンの張り方を採用した。

次に厚さ 0.25mm, 巾 3mm 程度の Ti リボン 120g を上記の如き規則性をもたせて網状に張つた枠を用いて、18kg の析出 Ti 量を得た実験例を Fig.1 に示す。図は

Fig.1 Distribution of deposited Ti and of Ti-ribbons in the frame.

枠を長さに沿うて六区分し、各区分の析出状況を観察したもので、図中の実線は各区分に用いた Ti リボンの量と全使用量に対する割合を表わした。すなわち枠の下部の方はど密に張つてある。また反応終了後リボンを取り外し各区分の析出 Ti 量を秤量し全析出量に対する割合を点線で示した。リボン分布の密度に対して区分 1, 2, 3 まで、すなわち中央部附近までは析出量が多く下部は著しく少い。なお析出量 / リボン量の割合は鎖線で示す如く上部が著しく大である。

2. $TiCl_4$ 総流量と収率

上記の如き器壁面を利用する気相反応においては、反応室に張られた Ti リボンの密度は極めて小であるため、反応の初期には反応器壁面となる Ti リボンの全表面積は著しく小さいが、反応が進むにつれて析出した Ti 量が増加して行くため反応に有効な表面積も急激に増大するはずで

ある。従つて反応初期の器壁面積の小なる間は反応の効率
は低い析出した Ti 量が増加するに伴い収率は増加する
のではないかと考えられる。すなわち一実験に使用する
 TiCl_4 の総流量が増すと効率も上昇するのではないかと
の疑問がある。そこでこの問題を検討するため TiCl_4 の総
流量と TiCl_4 に対する収率との関係を図示したのが Fig.
2 である。図には 2 系列の実験結果が示してあるが、Mg

Fig. 2 Relations between yields for Ti
 Cl_4 and total flows of TiCl_4 under
the different length of the frame.

の流速に対する TiCl_4 の流速の割合などの点では大体類似
の条件の下で行われたものであるが、枠の長さが△系列で
は 100 cm, ○系列では 136 cm のものを用いて行つた実
験である。これより見ると収率は総流量にはあまり影響を
受けないようで、総流量の少ない場合でも多い場合でも同一
の条件の下では TiCl_4 の収率は大体一定である。なおこの
点を一層明らかにするため、一度反応を起さしめて約 10
kg の Ti を結晶状に Ti リボン上に析出せしめた枠をその
まま次の実験の反応器壁面を与えるものとして再び使用し
て実験を行つた。この結果は Fig 2 へも印で示してある。
すなわちこの場合には少量の Ti リボン (120g 程度) を器
壁面として使用した実験に比較すると、すでに 10kg の Ti
が結晶状に析出しているためこれを反応器壁面と考えれば
器壁面積は遙かに大きいことになる。しかしこの場合も図
で見る如く大体同じ条件で行われた他の実験に比し、Ti
 Cl_4 の収率の上では殆んど相違が表われなかつた。

これらの事実は反応室に挿入する Ti リボン量は多量に
使用せずとも十分に高収率で Ti を生成し得ることを示す
ものである。しかし Ti リボンを全然使用しない極端な場
合は、例えば第 1 報で述べたように石英管による予備実験
で Ti リボンを使用しない場合には、反応室(Mo 製円筒)の
壁面に薄く Ti の析出量が認められるだけで、大部分は低
価塩 TiCl_3 , TiCl_2 および少量の Ti 粉末として反応室外に
凝縮する結果になり、収率は極めて低い。これらの事実か
らこの種気相反応においては反応に有効な器壁面を与える
Ti リボンには高収率を得るために一定の必要量があり、
しかもその量は極めて僅かであつて過剰に用いても無意味
であると考えられる。

著者らの実験した大型実験炉 (第 2 報参照) においては
長さ 100 cm, 径 26 cm 程度の枠に対して巾 3 mm, 厚
0.2~0.4mm 程度の Ti リボン約 100 g もあれば充分で
あることが示された。

3. Ti リボン支持枠の長さとの関係

次に反応室の反応帯の長さが如何程必要であるかとい
うことも工業の見地からは重要な問題である。

前に述べた如く支持枠に Ti リボンを比較的密にかつ各
部分とも均一に分布せしめた実験においては、結晶 Ti の
析出は上部のみに密集し下部における析出は著しく少い
という事実から反応帯の長さはそれ程大である必要はない
と考えられる。反応室の高さは TiCl_4 及び Mg の噴射口から
測つて 150 cm である。種々の実験結果から TiCl_4 に対
する収率が 95% 程度のものを得るには支持枠の長さすな
わち反応帯の長さは 70 cm 程度で充分であることが判つ
た。しかるに支持枠の長さを 136 cm に取つた場合はむしろ
収率は低下している。これは支持枠の上部は TiCl_4 およ
び Mg の噴射口に近くなるため、その付近では TiCl_4 と
Mg 蒸気の混合が不充分で部分的に TiCl_4 過剰となつて
おり、一度析出した Ti 結晶が TiCl_4 に直接触れ、浸蝕さ
れる結果と考えられ、事実反応終了後支持枠を取り出して
調べると上部に析出した Ti は明らかに浸蝕されて光沢を
失つているのが認められる。それ故噴射口から支持枠の上
部までの間にある程度の蒸気混合帯を設けておく必要が
ある。勿論この混合帯の長さは TiCl_4 および Mg の流速
および両者の mol 比にも関係するはずである。

TiCl_4 に対して 98% の収率を得た場合は蒸気の混合空
間を噴射口から約 60 cm に取り、支持枠の長さを 100 cm
に取りかつ TiCl_4 に対する Mg 蒸気の流量/min の比を
mol 比で 0.80~0.85 に保つた場合である。この程度の長
さの支持枠および混合帯を用いて操作する場合には枠の各
部分の Ti リボン上に析出した Ti 結晶によつて TiCl_4 と
Mg 混合蒸気の流れが著しく妨げられることなく、かつ充
分密に析出せしめ得る 1 回の操作の限界は析出 Ti 結晶に
して約 25 kg 程度である。すなわち支持枠の上下平均し
て密度で 0.45 g/cm³ 程度である。Ti リボンを上部に密
に張ると上部にのみ Ti は密に析出し、漸次閉塞してしま
い混合蒸気は下方に流れ難くなる。

4. TiCl_4 および Mg の流速と収率との関係

TiCl_4 に対する収率を高めることは勿論であるが、Mg
に対しても高い収率に保つことは工業の見地からいつて当
然重要な問題である。反応室へ送給する蒸気量は理論的
には毎分 TiCl_4 対 Mg の mol 比を 1:2 の割合に正確に保
つことが出来、かつ完全反応が起ることが最も望ましい。
しかし実際にはこれら蒸気を反応室へ送給する場合に当
つて時間的に、または反応室の場所により TiCl_4 対 Mg の
mol 比に変動があつて、Mg 過剰になる場合はよいが、
 TiCl_4 過剰になれば前に述べた如く不完全反応が起つたり
或いは一度析出成長した Ti が過剰の TiCl_4 により浸蝕さ
れるため収率は低下する。それでこれら蒸気の送給方法が
完全でなければ Mg はある程度過剰の方が Ti の収率を
高く保つためには安全である。そこで TiCl_4 :Mg の流速
を種々に変えて収率に及ぼす影響を求めて見た。この問題

を論ずる場合にはまず TiCl_4 および Mg 蒸発槽の構造が問題である。Mg の蒸発については第 2 報で述べた如く蒸発槽に供給する電力は常に一定に保ち、実験開始と同時に一定の流速で Mg 蒸気を反応室へ送り込んでいるが、 TiCl_4 の蒸発については研究初期には電気炉により外側から直接加熱された蒸発槽にタンクより、スピンドルを通じて手動により TiCl_4 液滴を流下し蒸発せしめて反応室に供給する方法が取られた。この場合にはタンクより蒸発槽に流下した TiCl_4 液は瞬時に蒸発気化し、槽の底部には TiCl_4 液は殆んどたまらない。それ故タンクより蒸発槽へ流下する TiCl_4 液量はスピンドルを手動で調節するため常に変動を生じ、この変動は直ちに反応室への TiCl_4 蒸気の流速の変動となつてあらわれ、蒸気の流速を一定に保つことは困難であつた。このような蒸発槽を用いて TiCl_4 対 Mg 蒸気の平均流速の比を種々変えて Ti の収率との関係を予備実験的に求めたのが Fig. 3 における曲線 I および II である。この中 I 系列の実験では Ti リボンの支持棒の長さを

Fig. 3 Relations between the yield of TiCl_4 and the ratio TiCl_4/Mg in gas mixture flow.

136 cm に取つた場合で、蒸気の混合帯の長さは比較的小さい。それ故前に述べた如く支持棒の上部に析出した Ti は過剰の TiCl_4 により浸蝕されるため収率は 90 % 程度が最高で、それ程よくなく、 TiCl_4 の平均流量/min が Mg の当量に近づくと急激に Ti 収率は低下している。II 系列の実験は TiCl_4 蒸発槽については I 系列の場合と同じであるが、Ti リボン支持棒の長さを 100cm とし噴射口より射出されてくる両蒸気の混合する空間を大きく取つた場合である。この結果は収率は I 系列に比して上昇し 95 % に達するが、 TiCl_4 が Mg の当量に近づくに従い低下する傾向を示している。これは前記の如く TiCl_4 流速の変動

のため一時的にまたは場所により当量の Mg よりも過剰となり、不完全反応或いは析出 Ti の浸蝕によるものであることを示していると思われる。

次に TiCl_4 蒸発槽を第 2 報で詳しく述べた如く沸騰水で間接的に加熱する方式に改造し、槽中には常に大体一定量の TiCl_4 液が残溜せしめることによりタンクよりの TiCl_4 液の流下量の変動が直接蒸発量に影響しないようにした。この方式を用いかつ Ti リボン支持棒は実験 II と同じく 100 cm とし、蒸気の混合空間を充分大きくした場合の実験系列を曲線 III で示す。この曲線から見る如く TiCl_4 の収率は最高 98 % に達し、 TiCl_4 の平均流量/min を Mg の当量の 90 % に近づけてもなお 93 % の高収率を示している。 TiCl_4 および Mg の蒸発量が一定に正確に調節出来、また反応室において両者の混合を完全にすることが出来れば Mg の収率はさらに上ることと思われる。

III. 総 括

気相反応により Ti を大きな結晶状に析出成長せしめる新しい反応方式について、工業の見地から特に TiCl_4 および Mg の反応率に影響する諸種の因子を大型実験炉を用いて実験的に検討した。

(1) TiCl_4 と Mg の混合蒸気は反応の器壁面を与える目的で反応室に挿入した Ti リボン上で極めて有効に反応し結晶 Ti を生ずる。このため完全反応せしめるに必要な反応帯は長くする必要がない。反応帯の半径の 2~3 倍程度で充分である。

(2) 反応帯の単位体積宛の平均析出 Ti 量を増大せしめ、反応空間を有効に使用するには、反応器壁面を与える Ti リボンの分布は蒸気の混合帯に近い上部を疎に下部に向うに従つて密にする必要がある。

(3) Ti リボン（或いは Ti 切削）の使用量は析出 Ti 量の 0.5 % 程度で充分である。過剰に用いても収率に著しく影響しない。

(4) TiCl_4 および Mg に対して充分の高収率をもつて結晶 Ti を製造するには、 TiCl_4 および Mg 蒸気の流速を時間的に変動せしめず出来るだけ一定に保ち、かつこれら蒸気が反応帯に到達する前に充分混合せしめることが必要である。

(5) 著者らの実験では TiCl_4 の収率 98 % に対し Mg のそれは 80 %、 TiCl_4 の収率 95.5 % に対し Mg のそれは 81.7 % の結果を得ておる。