チタンの熔融塩電解精製に関する実験的考察*

析出チタン結晶の形状および成長について

竹内 栄** 渡辺 治**

Sakae Takeuchi and Osamu Watanabe: The Investigation on the Electrorefining of Titanium from the Molten Salts. ((II) Crystal Shapes and Growth of Titanium from the Various Molten Salt in the Electro-refining.) The crystallographic aspect of hexagonal titanium crystals grown by electro-refining from molten salt was examined. The crystals reveal various shapes (plates, needles, dendrites) depending upon the conditions of electrolysis such as the bath composition, the purity of the salt, the cathode current density and the temperature of electrolysis. When the crystals were grown from high purity salt, the crystal were bounded by the basal plane and planes of $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}3\}$, $\{10\bar{1}4\}$, $\{10\bar{1}1\}$, while the crystals from impure salt were bounded by the basal plane and planes of $\{30\bar{3}1\}$, $\{30\bar{3}2\}$, etc. At a relatively high temperature and low current density the crystals were grown in plates parallel to the basal plane. At low temperature or high current density the crystals were grown in needles parallel to $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\langle 11\bar{2}2 \rangle$ and $\langle 10\bar{1}3 \rangle$. Growth twins were observed frequently. The twinning planes were $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ and $\{11\bar{2}1\}$. The planes of this type have not been previously reported for deformation twins.

(Received June 1, 1964)

I. 緒 言

前報^①には主として電解精製の際の各種の浴について電流効率、抽出率、付着塩、純度などについて述べたので、本報では電解精製の際に得られるチタン結晶がどのような形状で得られ、かつそのような結晶が結晶学的にどのような面が発達しやすいかを検討した。なお結晶学的な解析法は後述するごとくであるが、種々の条件による析出チタン結晶の形状については前報^①の方法で電解精製を行なつて得られたものに関して述べた。

II. 析出チタン結晶粒度と電解条件との関係

1. 各種塩浴の温度、電流密度の変化による電析チタンの形状

種々の電解浴を用いて 700°~800°C、チタン濃度 5% 前後、陰極電流密度 50~300 A/dm² の電解精製条件における電析チタンの結晶の形状は一般に浴温が高く、電流密度が低いほど板状結晶の析出が多く、浴温が低く電流密度が高いほど樹枝状結晶、柱状結晶に発達した樹枝状、羊歯状および針状の結晶の析出が多くなる傾向にある。その各々の結晶の代表的な例を Photo. 1 から Photo. 5 までにあげた。これからわかるように精製電解では非常に粗大な結晶が得られ、板状結晶では十数平方厘の面積を有する程度にま

で発達したものも得られる。柱状結晶の樹枝状の発達、すなわち柱面で囲まれ、しかも非常に幾何学的に発達した場合にも 5~7 cm にもおよぶ長さのものが得られる。これらの結晶が浴組成、温度、電流密度によつてどのような形状の結晶が析出するかを Table 1 にまとめて見た。K₂TiF₆ を除くいづれの浴でも 820°C、300 A/dm² 以下の電解条件では板状結晶が析出することが知られる。700°C になると沃化物浴を除いては板状結晶はほとんど認められず、複雑

Photo. 1 A titanium crystal grown by electrorefining. The crystal grown in a thin plate parallel to the basal plane.
a: the side faced to anode
b: the side faced to cathode.

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals of Tohoku University, Sendai)

* 1958 年 10 月 本会名古屋大会に一部発表; チタン酸化物を原料とするチタンの電解精錬に関する研究 (第 5 報)

(1) 竹内, 渡辺: 本誌, 28(1964), 633.

な形の樹枝状結晶が大部分を占め、針状結晶がわずかに認められるに過ぎない。板状の結晶は塩化物と沃化物浴とは

その形状が多少異なる。すなわち **Photo. 6** および **Photo. 7** に見られるごとく沃化物浴で析出した板状晶は厚さが薄

では階段の発達が著しく凹凸がはげしく、しかも厚く、短かく、巾広く成長する傾向がある。

Photo. 2 A dendrite of titanium with two growth axis. ($\times 3$)

Photo. 3 Dendrites of titanium grown by electrolysis. ($\times 3$)

Photo. 4 The titanium crystals grown in needles parallel to $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ direction. ($\times 3$)

Photo. 5 Dendrites of titanium grown by electrolysis. Each branch is parallel to $\langle 1\bar{1}03 \rangle$. ($\times 1.5$)

K_2TiF_6 の塩浴では板状結晶の析出は全くなく、結晶粒子の細かい樹枝状の析出物のみしか得ることができなかった。

2. 結晶粒度と抽出率の関係

既述のように押出率約 70% までは比較的よい電流効率で得られ、しかも電析物に付着している塩が少ないが、それ

Table 1 Shapes of titanium crystals grown in the molten salt electro-refining.

Salt bath composition	Temp. ($^{\circ}C$)	Current density (A/dm 2)	Shapes of titanium crystals
NaCl-KCl-TiCl $_3$ -TiCl $_2$	750	300	prismatic and dendritic crystals
	820	50	plate, needle and dendritic crystals
	820	300	dendritic and plate crystals
NaCl-KCl-TiCl $_3$ -TiCl $_2$ -KI (20)	750	50	dendritic, prismatic and plate crystals
	750	150	plate and dendritic crystals
	750	300	dendritic and needle crystals
	820	300	plate and needle crystals
NaCl-KCl-TiCl $_2$ -TiCl $_3$ -KI (70)	750	50	dendritic crystals
	750	300	"
	820	50	plate and needle crystals
Ti-TiCl $_4$ -KI-NaCl-KCl (30)	700	50	prismatic, needle and plate crystals
	750	300	dendritic and prismatic crystals
	820	300	plate, prismatic and dendritic crystals
KI-Ti-TiI $_2$ (or TiI $_3$)	700	50	plate, needle and dendritic crystals
	700	150	"
	750	300	"
	820	300	"
K_2TiF_6 -NaCl-KCl	820	50	fine dendritic crystals

く 0.2~0.3 mm 程度であり、表面の階段が割合少なく平滑で、しかも長く成長する傾向を示すのに反し、塩化物浴

より次第に付着塩も多くなってくる。この事実を結晶粒度の方から見ると **Photo. 8** に示すごとく、75% 抽出までの

析出チタン結晶粒にはあまり変化が認められず粗大な結晶で得られるが、80% 抽出になるともう(b)に見るごとく、

チタン濃度の浴の場合より低い抽出率のところからスポンジ状の電析状態に近づく。

Photo. 6 A thin plate grown from iodide bath. ($\times 2.5$)

Photo. 7 A thick plate grown from chloride bath. ($\times 2.5$)

(a) に比し明らかに結晶粒が小さくなり、かつ複雑な樹枝状の分枝が少なくなってくる。88.5% 抽出になると結晶粒がさらに細くなり、外観的にはむしろスポンジ状の析出に近く見える。このように付着塩/電析物と結晶粒度との間にはほぼ反比例の関係があることを知り得る。

3. 結晶粒度とチタン濃度の関係

この関係は Table 2 に示したように、5% 以上のチタン濃度では電析物の結晶粒度には著しい差異は認められないが、チタン濃度約 10% 浴では柱状に発達した樹枝状結晶

a: 75 % extraction

b: 80 %

c: 88.5 %

Photo.8 Crystal grain in extracted titanium from molten salt electrolysis. ($\times 1$)

Table 2 Shapes of titanium crystals grown in various Ti ion concentration.

Salt bath composition	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Concentration	Shapes of titanium crystals	Remark
NaCl-KCl-TiCl ₂ -TiCl ₃	750	10.0%	dendritic crystals and plate crystals	coarse crystal
	750	5.2%	dendritic, prismatic and plate crystals	coarse crystal
	750	1.0%	dendritic crystals	comparatively fine crystals

がほとんど認められない。チタン濃度 1% 程度になると結晶粒がやや細くなるようである、したがって 5% 以上の

4. 変態点以上での電析チタンの形状

これまではチタンの変態点 (882 $^{\circ}\text{C}$) 以下の温度での結果

で、結晶は単結晶乃至はその集合体として得られる。しかし変態点以上ではチタンの結晶形は六方晶より立方晶に変

なし、真直ぐに成長した分枝の少ない単純な形をなす。なお個々の結晶粒は変態点以下の場合に比して大きい。

Photo. 9 Titanium crystals grown from molten salt at 900°C. ($\times 1$)

Photo. 10 A typical cathode deposited titanium grown by electro-refining.

Photo. 11 Micrograph of remelted structure of pure titanium obtained by the electro-refining method. ($\times 400 \times 2/3$)

化するゆえ、この温度での電解で得られるチタンは当然変態点を通ることになる。この変態点以上で得られたチタンの形状は Photo. 9 のごとく擬似六方晶⁽²⁾の集合体の形を

5. 顕微鏡組織

陰極に電着した状態の一例を Photo. 10 に示した。光沢のあるのは板状結晶である。電析チタンをボタン溶解し化学研磨した組織が Photo. 11 で、双晶に発達した樹枝状組織を示し、双晶がとくに発達してイモ状に表われる場合もある。鎖線状に見えるのは化学研磨の際に生じた Ti の水素化合物であり、高純度チタン程化学研磨の際に TiH_2 が出来やすい。この TiH_2 は結晶粒内ではある特定の方向にあらわれている。

III. 析出チタンの結晶の成長について

これまでは電解精製の基礎的な条件を調べたが、そのようにして得られるチタンは 882°C 以下では稠密六方構造をもち、種々の形状をしていることが判った。この色々な形状のチタンは 1 個または数個の結晶が特定な結晶面を表面としているために生ずるものと考えられる。Opie⁽³⁾、友成⁽⁴⁾、Lin および Steinberg⁽⁵⁾ は簡単な形状の場合について結晶学的な観察を行なっている。また Straumanis, Eppelsheimer⁽²⁾ はチタンの変態点以上での立方晶 Ti の表面の結晶方向について報告しているが、ここではすでにこれまで述べてきたようなものと複雑な形状の結晶を含めて系統的な解析を Ti 結晶の表面の結晶方向、結晶に含まれる双晶などについて解析した。解析法は表面の方向をきめるのに光像法の装置を用い、2 面のなす角を 10 分程度の精度で測定した。よく発達した結晶表面の方向をきめるには光学的方法とラウエ写真を併用した。また双晶関係を決定するのにラウエ写真を用い、解析は互いに双晶の関係にある単純な形の 2 個の結晶柱からなっている場合に限られた。

1. 実験結果の一般的な記述

析出した Ti 結晶の表面の結晶方向は含まれる不純物量によつて著しく相違する。不純物量の少ないと考えられる浴からの電解で作られた結晶は一般に $\{10\bar{1}1\}$ 面、またはこれより基底面に近い結晶面であつた。双晶面は $\{10\bar{1}1\}$ 、および $\{10\bar{1}2\}$ 面であつた。前者は変形双晶⁽⁵⁾⁽⁶⁾ではまだ認められていない。これに対し不純物量の多いと考えられる浴からの電解によつて作られた結晶は $\{10\bar{1}1\}$ 面よりも柱面に近い面が表面にあらわれる。双晶面は上述のもの他に変形双晶の場合に見られる $\{11\bar{2}1\}$ 面が含まれていた。

(2) M. E. Straumanis and D. S. Eppelsheimer: Z. Krist., 111 (1959), 342.

(3) W. R. Opil: J. Metals, 8 (1956), 1192.

(4) 友成: チタニウム, 5 (1957), No. 11.

(5) T. S. Lin and M. A. Steinberg: J. Metals, 4 (1952), 1043.

(6) F. D. Rosi, C. A. Dube and B. H. Alexander: J. Metals, 5 (1953), 257.

不純物量に差異がないと考えられる場合には陰極電流密度が高いか、温度が低いときに樹枝状、針状に成長し、電流密度が低く、温度が高くなるにしたがつて板状結晶の成長が多くなる傾向がある。Photo. 1 (a) (b) は板状結晶の両面を示し、(a) は陽極に面し、(b) は陰極に面した側である。Photo. 4 は針状結晶の例で、真直ぐな単純な針状結晶は少なく、多くの場合同じ結晶方位または双晶の結晶方位をもつ板状、または多面体の小さな結晶が多数付着する。針状結晶は普通 1~2 mm 程度長さ数 cm に成長する。また同じ結晶方位、または双晶の関係にある板をもつ場合がある。Photo. 5 は柱面に近い結晶でかこまれる場合の樹枝状結晶の一例を示すものである。また大部分の枝が大体同一平面上にならんだ複雑な形状のものも度々見られる。Photo. 2, 3 はその一例である。

表面模様は結晶方向によつてかなり異なり、(0001)面はある程度小さければ非常に平らな面になっていてほとんど階段を認めることができない。そのつぎに平らになる面は $\{10\bar{1}1\}$ 面であつて、Photo. 12 にこの面のよく発達した例

Photo. 12 A polyhedral titanium crystal grown at the tip of a dendrite. The polyhedron has twelve $\{10\bar{1}1\}$ and two (0001) facets.

を示す。針状結晶の尖端に $\{10\bar{1}1\}$ 面と $\{0001\}$ 面でかこまれた14面体ができている。この写真で見られるように $\{10\bar{1}1\}$ 面の特徴は光学的に調べた限り平行縞模様がなく、中央部に凹みがあるほかは正確な結晶面があらわれている。

これに対して $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}3\}$, $\{10\bar{1}4\}$ および $\{30\bar{3}2\}$, $\{30\bar{3}1\}$ などの面は基底面との交線に平行な小さな階段を沢山もち、平均して上述の方向を持つているだけである。

次項以下で一つずつの結晶について詳しく述べよう。

2. 基底面に近い結晶面で囲まれた結晶群

(1) 板状結晶

板状結晶が基底面に平行に伸びており Photo. 1 の表面に見える階段は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に平行である。表面の構造がとくにばつつきりあらわれている一例を Photo. 13 に示す。この結

晶も基底面に平行に発達している。(a) は結晶の陽極に面した側、すなわち成長度の大きい面を示し、この表面の階

Photo. 13 Development of basal plane in a titanium crystal. ($\times 8$)
a: rapidly growing side with marked steps.
b: slowly growing side.

Photo. 14 $\{10\bar{1}1\}$ twin in a titanium crystal. ($\times 8$)
a: plane faced to anode.
b: plane faced to cathode.

段には $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}3\}$, $\{10\bar{1}4\}$ に近い面があらわれている。(b) は成長速度の遅い面で陰極に面した側で、ほとんど階段が認められない。また結晶基底面は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に平行な境界で限られた六角形である。Photo. 14 は互いに双晶の関係にある結晶がそれぞれ基底面に平行に発達している例を示す。双晶境界における(0001)面のなす角の測定値は $122^\circ 04' \pm 20'$ であり、また双晶境界は(0001)面内で $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に平行である。Ti 結晶の場合、双晶面が $(\bar{1}101)$ であるとする、両結晶の基底面のなす角は $122^\circ 10'$ で測定値とよく一致する。この双晶面 $(\bar{1}101)$ は変形双晶のさいの双晶面⁽⁵⁾⁽⁶⁾としてはまだ観察されていないことに注意する必要がある。

(2) 針状結晶

$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向は最密原子方向であるから、この方向に針状結晶の伸びることが期待されるが、実際には稀にししか観察されない。その一つは(0001)面に平行な短冊型の結晶が $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に長軸をもつように成長するもので、板状結晶の伸びる条件にかなり近いときだけ起り得る。この他 $\{10\bar{1}2\}$ 面と(0001)面で囲まれたほとんど針状の結晶が一度だけ観察されたことがあつた。

最も普通に観察されるのは Photo. 4 に示したような針状結晶であつてその成長方向は $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ である。この結晶の外形は複雑であつて、特定の結晶面によつて囲まれているとみなすことは難しい場合が多いが、基本となる面はたとえば $[10\bar{1}1]$ 方向に伸びている結晶の場合には $(\bar{1}101)$, $(0\bar{1}11)$ および $(\bar{1}012)$ 面であると考えられる。外形が単純でないのは、同じ結晶方位または双晶関係にある小さな板状は多面体の結晶が付着したからである。その事情をよく示している例を **Photo. 15** に示す。(a), (b), (c), (d) はそれぞれ 90° づつ回転させて写真を撮つたもので、基底面のよく発達した互いに双晶の関係にある結晶粒が付着している。

Fig.1 は Photo.15 に示される型の針状結晶を図式的に説明したものである。双晶は針状結晶にでたらめに付着したものでなく、針状結晶の一つの表面(10 $\bar{1}2$)面を双晶面として作られたものである。

Photo.15 A dendrite of titanium with many flakes. a, b, c and d were photographed by rotating the dendrite by 90°C around its axis, successively. ($\times 3.5$)

Fig.1 Schematic representation of a dendrite of titanium. A: a small crystal in (10 $\bar{1}2$) twin relation with the original crystal. B and C : small crystals of the same orientation with the original.

(3) 樹枝狀結晶

Photo.3に示すように2組以上の針状結晶群が網状また

は立体的にならんだものであるが、それに多数の双晶が付着していることもある。基本となる網状にならんだ結晶群

Fig.2 Schematic representation of a dendrite with three main growing directions.

は同一の結晶方向をもっている。これらは **Fig. 2** に示すように $(\bar{1}012)$ 面内の $[10\bar{1}1]$, $[2\bar{1}\bar{1}2]$, $(11\bar{2}2)$ 方向に伸びる針状結晶群によって作られるものである。このうち $[2\bar{1}\bar{1}2]$ および $[11\bar{2}2]$ 方向に伸びる針状結晶はそれぞれ $(\bar{1}012)$ と $(0\bar{1}12)$, $(\bar{1}012)$ と $(\bar{1}102)$ 面で作られる。Photo. 2 は $[10\bar{1}1]$ と $[2\bar{1}\bar{1}2]$ 方向の 2 組の針状結晶の組合せの一例である。小さな双晶が付着している場合もあるが、基底面に平行な縞模様から容易に上述の条件を満足していることが知られる。

3. 柱面に近い結晶面で用まれた結晶群

(1) 針狀結晶

柱面に近い結晶面としてあらわれやすいのは $\{30\bar{3}1\}$, $\{30\bar{3}2\}$, $\{10\bar{1}1\}$ などである. Photo. 16 に $\{30\bar{3}2\}$ 型の面

Photo. 16 Dendrite of titanium bounded by $\{30\bar{3}2\}$ facets.

A: a flake in the same orientation with the main part and bounded by well developed basal plane.
($\times 5$)

のできやすい場合の結晶の一例を示した。六角形の平板状結晶Aは針状結晶と同じ結晶方向をもち、基底面がよく発達したものである。また互いに双晶の関係にある2本の針状の結晶が貼り合わさって1本の針状結晶を作っている場合がしばしば見られた。このような針状結晶は異なった二

つの方向に伸びることができ、樹枝状結晶になる場合が多いのでつぎに詳しく述べる。

Fig. 3 Schematic representation of a dendrite with $\langle 1103 \rangle$ growing direction. Each branch consists of twin related two needle crystals.

(2) 樹枝状結晶

樹枝状結晶も柱面に近い結晶面があらわれる場合と著しく異なり、Photo.5に示すように表面に付着物が少なくなる。この結晶はその枝も大体紙面に平行な双晶境界をもっている。この双晶境界は(1121)面で変形双晶に見られるものの一種である。ラウエ写真で調べると(1121)双晶の関係を大体満足しているが、理想的な双晶関係に比べると双晶

面に垂直な軸のまわりを約3度回転した方向になつている。Photo.5の2方向の枝は同一の結晶方位のものからなっている。双晶は紙面に平行な面を境にして形成されているのであつて、写真に見える側では異なる方向の枝も皆同一方位の結晶である。Photo.5に示した結晶の一部を図式的に示したのがFig.3である。各枝の表面は $\{3031\}$ 型の結晶面になつており、表面に見られる平行な縞模様は $\{3031\}$ に対し $\{3031\}$ および $\{3032\}$ 面が階段状にあらわれたものである。各枝の方向は $[1103]$ および $[0113]$ 方向に平行である。

IV. 結 言

本報告では電解精製の際に得られるチタン結晶が浴組成によつてどのような形状をなすか、また抽出の進むにつれて析出結晶がどのように変化して行くかを調べるとともに、得られたチタン結晶の成長しやすい面は如何なる面であるかを解析し、つぎのような結果を得た。

(1) 浴組成による析出結晶の形状は沃化浴で700°~820°C, 300 A/dm²以下では如何なる場合にも板状結晶の成長が認められる。K₂TiF₆以外の塩浴では浴温が高く、陰極電流密度が低いほど板状結晶が成長し、逆の条件では柱状晶の樹枝状および樹枝状結晶が成長しやすい。また不純物が多いと細かい樹枝状乃至はスポンジ状に成長しやすい。

(2) 820°C以下で得られた精製チタンは単結晶の集合体であり、板状結晶は(0001)面が基底面に平行に発達したものである。針状結晶は $\{1101\}$, $\{0111\}$ および $\{1012\}$ 面で囲まれた場合と $\{3031\}$, $\{3032\}$, $\{1011\}$ などの結晶面が表われた場合が多い。樹枝状結晶は $\{1012\}$ 面内の $[1011]$, $[2112]$, $[1122]$ 方向に伸びる針状結晶部によつて作られている。柱状晶の樹枝状結晶は $\{3031\}$ 型の結晶面で囲まれている。またチタン結晶成長の際に結晶中に含まれる双晶は、変形双晶の際の双晶面としてまだ観察されない $\{1011\}$ 型のもが多く、その他 $\{1121\}$, $\{1012\}$ 型のももあることが知られた。