酸化チタンおよびチタンスラグの炭素還元に関する研究*

渡 辺 治** 手塚光雄** 橋本雍彦**

Osamu Watanabe, Mitsuo Tezuka and Yasuhiko Hashimoto: A Study of the Carbon Reduction of TiO_2 or Ti-slugs. The present study was carried out at a high temperature range of 1200°C to 1800°C under a very low CO pressure of about 10^{-2} mmHg, and further investigation of reduction on the reaction products was made in a molten state using the carbon arc under a low pressure of CO. It was found that the reduction products obtained by the solid reaction concerning TiO_2 were of a solid solution of the crystal structure of the NaCl type. The carbon and oxygen contents varied with a relation of $(\text{O}) \cdot (\text{C}) \rightleftharpoons \text{constant}$ depending on the variation of the amount of carbon added. They were decreased by the carbon-arc reduction in the molten state under the lower CO pressure, and the sum $(\text{O}) + (\text{C})$ was about 7.7 % by repeating the arc reduction several times. The oxygen content in the crude Ti thus obtained was greatly decreased by the addition of Si metal or Ca-Si alloy. Experiments of the carbon reduction of Ti-slugs, containing various kinds of impurities, were performed above 1500°C in vacuum and then their products were melted by the carbon arc under the low pressure of CO. Impurities such as Si, Mn, Fe and Al in the crude Ti obtained by the above method were decreased to a degree of traces for Si, Mn and Fe and below 0.2 % for Al.

(Received November 22, 1963)

I. 緒 言

酸化チタン TiO_2 の炭素による還元に関する研究はすでに古い文献^{(1)~(5)}に多く見られるが、これらの結果は金属 Ti は得られず、いづれも相当多量の C および O を含むものが得られているに過ぎない。このことは Ti に O, C が相当固溶することに原因があるものと考えられる。本研究においては C 還元によつて純度の高い Ti を得ようとしたものではないが、熱力学的に O, C の低い Ti を得ようとするには高温 (2000°C 以上) かつ低圧で C 還元を行なうことが必要であることが知れる。それ故著者らはアークによる溶体状態における還元によつてその条件に近づけられると考えた。しかし同時にその基礎となる固体還元についても検討することが望ましいところから C による固体還元およびアーク還元について種々の検討を行なつたものである。

II. 熱 力 学 的 考 察

Ti の酸化物、炭化物には種々の形態が存在する上、通常の高温度ではこれらの酸化物および還元剤の C はともに固体であるゆえ、これらをいかに均一に混合したとしても反応は局所的に起こることが当然予想される。それゆえまず考えられる各種の反応について検討して見る必要がある。

などの反応形式が考えられる。

これらの反応に対する遊離エネルギー変化 ΔF を温度と平衡 CO 圧との関係で表わすと Fig. 1 に示すごとくなる。この図から反応の過程を検討して見よう。もし TiO_2 1 分子と C 2 分子が相互に接触するように均一に混合すれば

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

* 1962 年 4 月本会東京大会に発表; 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 1 報)

- (1) A. Hunter: J. Amer. Chem. Soc., **32** (1910), 332.
- (2) E. Junker: Z. Anorg. Chem. **228** (1936), 97.
- (3) G. A. Meerson and G. V. Samsonov: J. Priklad. Chim., **27** (1954), 111.
- (4) G. V. Samsonov: J. Applied. Chim., **28** (1955), 1018.
- (5) V. S. Kutzev and B. F. Ormont: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), **29** (1955), 597.

(4) 式あるいは(6) 式にしたがつて Ti および TiC, TiO が得られるであろう。しかしながら TiO₂ は C の存在で(2) 式

Fig. 1 Equilibrium CO pressures in the reaction of the titanium oxide and carbon at the various temperature.

にしたがつて 1000°C 程度の比較的低温において Ti₂O₃ の 3 価の状態の酸化物になり、これが (7) 式にしたがつて 1500°C 以上の高温かつ低圧で TiO にまで還元されることが考えられる。また TiO は (5) 式の反応によるならば 1500°C 以下で充分である。TiO がさらに C で還元される場合は (1), (10) 式の反応が考えられる。前述のごとく C の不均一分布は避けられないとすれば一部には (1) 式による TiC の生成反応は極めて起りやすい。また TiO₂ と C を均一に分布したとしても (4) 式の反応によって TiO, TiC の混合状態が 1500°C 以下で容易に得られることが判る。このように TiO が生成するならば同時に TiC も部分的に生成されることが予想できる。しかしこの TiO, TiC は混合状態というよりもむしろ C, O を多量に含んだ Ti-C-O 固溶相として得られるのではないと思われる。このような Ti-C-O 相中の C, O が TiC, TiO のごとく取扱われるものと近似す

Fig. 2 Equilibrium CO pressure in the reaction TiC + TiO → 2Ti + CO.

れば (12) 式の反応の CO 平衡圧をもつて脱 CO 反応に対する一応の見当がつけられるであろう。(12) 式の反応に対し

て 2100°C 以上の高温における P_{CO}-T 曲線を拡大して見ると Fig. 2 のごとく CO 圧は 2200°C で 2 mmHg,

2600°C で 80 mmHg 程度になる。このことから C 還元によって酸化物から Ti を得ようとするならば 2500°C 程度の高温でしかも CO 圧を低く保つことが必要な条件であることが予想されるであろう。

III. 試料および実験方法

1. 試料

酸化チタンあるいはチタン スラグ粉末に黒鉛粉末を加えて充分混合均一化した後、3.0φ×5~8 mm の形状にプレスしたものを試料とした。ただアーク還元の試料の一部はタールを粘結剤として成形し約 800°C で焼成した後、適当なブリケットとして供した。ただしタールを用いた場合その 36%* が有効炭素量として還元反応に与えるものとした。なお実験に供したチタンスラグの品位を Table

1 に示す。また本文中に示されるスラグの場合の黒鉛配合比はスラグ 100 に対して加えた黒鉛の量を表わす。

Table 1 Chemical compositions of Ti-slugs used in carbon reduction.

Ti slag	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	Si	Fe	Al	Mn	Ca	Mg
A	59.94	33.24	0.032	0.21	0.26	1.40	trace	—
B	52.45	30.94	0.52	0.65	0.48	3.10	0.35	—
C	58.91	33.57	0.87	2.83	0.90	1.39	0.40	0.57
D	44.44	48.72	1.05	1.17	1.80	0.94	trace	2.45
E	38.70	48.57	1.15	2.93	1.01	1.37	0.293	0.374

2. 実験装置ならびに方法

固体反応の真空還元炉は Fig. 3 に示すように内径 85 mm の黒鉛円筒 (1) を加熱体とし、この加熱体の外側を多孔質耐火煉瓦で保温し、さらに加熱体の内側に内径 60 mm、高さ 200 mm の黒鉛坩堝 (3) をほぼ中央に位するようにおいて、この中に試料を装した。温度はオプティカルパイロメーターによって測定し、還元温度がほぼ ±10°C の範囲内で一定に保たれるようにした。還元は 10⁻²~10⁻³ mmHg の真空にしてから所定の温度で行なわれるが、反応中にも常に排気をつづけた。

アーク還元の場合には Fig. 4(b) のように試料を黒鉛坩堝中の電極の周囲に充填し所定の Ar 圧にした後、電極とブリケットの間にアークをとばしながら加熱して行くと漸次還元が進み、CO ガスを発生するようになる。この CO を排気しながらが内の圧をほぼ一定の値になるようにする。還元が進むにつれて溶融した粗 Ti は器壁をつたわって坩堝の底部に溜って行く。還元の進行とともに Fig. 4(a) に示した装函より試料を投入する。このようにして得ら

* 予備実験より求められた値である。

れた粗 Ti は後述するように器壁に接した部分と内部とに不均一性が生ずるので得られたものをさらに粉碎して、還

Fig. 3 Schematic drawing of the vacuum reduction furnace.

- 1: graphite heater tube
- 2: fire brick
- 3: graphite crucible
- 4: Cu
- 5: window glass
- 6: vacuum
- 7: Ar inlet

Fig. 4 Schematic view of the arc reduction furnace.

元条件と同じ圧力の下で均一化のためのアーク溶解を行なう場合もある。均一化溶解の場合にはW電極、銅水冷坩堝 (Fig. 4(c)) によるかあるいは黒鉛坩堝、黒鉛電極による溶解を行なった。

IV. 実験結果ならびに考察

1. C による固体還元

(1) 酸化チタンのC還元

(a) 還元物の色

還元生成物の色はC添加量および還元温度によって異なる色を呈する。すなわち TiO_2 1 mol に対してCの添加量を1 mol C より次第に多くするにつれて内部の黄金色ないしは淡い赤銅色から外部の方に向かって赤紫色、黒紫色、灰色へと変化し、高温度での還元ほどこの傾向が強くなり、 1800°C , 2.8 C ではほぼ完全に灰色の金属光沢を示すようになる。たとえばまた、 1800°C , 2 C 以下で還元された試料の内部はほぼ一様な黄金色あるいは淡い赤銅色を呈し、表面はC添加量に応じて黒紫色ないしは灰色を呈している。なおこの表面層はCの増加につれて次第に厚くなる傾向が見られる。したがって生成物中の内部と外層部とではC, Oの含有量も多少異なっていることを意味する。このことは試料の黒鉛坩堝への直接装入のため、試料と坩堝との接触部からCが侵入したことに起因するのでないかという疑問も生ずるので、2 C 添加量の試料をあらかじめ黒鉛坩堝中で 1500°C で還元し、その還元物を粉碎してMoポートに入れて再び真空中 1800°C で加熱均一化せしめて得られた

Table 2 Variation of C and O contents in inner and outer portions of reduction products.

Sample	Analysis		
	Ti	C	O
Outer portion	79.97	12.22	7.81
Inner portion	80.09	8.89	11.02

試料を取出して見ると、内部はほぼ一様な黄金色ないしは淡い赤銅色を呈しているが、外周部は黒紫色→銀灰色を呈し、坩堝に直接装入した場合とほとんど変化は認められなかった。この試料の外周部と中心部についての分析結果をTable 2に示したがC, Oの関係は外周部ではCが多くOは少ないが内部はこれと逆の関係になっている。このように外周部のC含有量が高くなる現象は、坩堝からのCの侵入ではなく試料外周部のOの内部への拡散または内部のCの外周部への拡散によって起るものと解してよいであろう。

(b) 添加C量と還元の度合

TiO_2 に添加した炭素が還元反応に有効に作用しているか否かを知るため、Fig. 5, 6に示したように、試料の減量の度合と生成物中のC, O濃度を調べた。Fig. 5は試料中のC, OがCOとして反応すると仮定した場合を理論減量値とし、これと実測減量との比に対する添加C量との関係を表わし、Fig. 6は1 mol Cから4 mol Cに至る種々のC添加量をもつ試料を 1500°C , 1800°C で還元した生成物中のC-O関係曲線である。Fig. 5に示される 1500°C における実測値はCの添加量にほとんど無関係に理論減量値の85~90%の値を示しているが、 1800°C においてC添加量の少ない場合には100%を越えているこ

とは明らかに還元生成物の蒸発が起っていることを示すものであり、また 2C 以上の添加で 100% 近くになっているこ

Fig. 5 Weight loss in the carbon reduction of TiO_2 at 1500° and 1800°C under vacuum.

Fig. 6 Relation between C and O contents in the products obtained by the carbon reduction at 1500° and 1800°C.

とは一見完全反応に近いと見られるが、Fig. 6 に見るごとく還元生成物の分析値は C, O ともに相当量含有しているゆえ当然還元生成物の蒸発が起っていることを示すものであると考えてよいであろう。

熔鉄中にとけている C と O の間には P_{CO} = 一定の下ではよく知られるごとく Hamilton の関係式 $[\text{C}][\text{O}] = \text{一定}$ が成立つ、もちろんこれは C および O 濃度が相当小さい場合である。本実験の場合においても C, O が TiC, TiO の形で存在するのではなく、均一固溶相 Ti-C-O を形成していると仮定すると、C, O 濃度の積は近似的には一定となると考えてよいであろう。Fig. 6 に示された Ti 中の C と O の関係は双曲線型に近い、とくに 1500°C における曲線はこれに近い、1800°C の曲線はこれより多少ずれている。このように双曲線に近い曲線を示すということは Ti 中の C, O は TiC, TiO のごとく完全に異相を作っているのではなく、固溶相 Ti-C-O を形成していることを示すものと考えてよ

いであろう。したがって Fig. 5 に示される 100% を越える減量は、TiO に近い固溶相の蒸発によるものと考えることが可能であろう。2C 添加の場合もし TiO と TiC との単純な混合体であるとするれば、TiO と TiC は等量ずつ出来ることになる。TiC より TiO の蒸気圧⁽⁶⁾ ははるかに高いことより TiO 相の蒸発が優先するであろう。そのような場合には減量曲線は Fig. 5 に示したような曲線 (A) のごとくなるであろう。

なお Fig. 6 から TiO_2 の C 還元においては 1800°C 位の還元温度ではすでに考察したように C, O を殆んど含まない Ti を得難たいことが判る。しかし還元物中の C 含有量が多くなれば、当然 O 量が減少していることが知れる。

(c) 還元物の X 線回折

これまで述べてきたように還元生成物が TiO, TiC などの混合体であるか Ti-C-O の固溶体であるかを調べるため、還元物の X 線回折を行なった。その結果を Photo. 1, 2 に示した。Photo. 1 は全体がほぼ一様な色を呈した試料の回折線、比較のため TiO の回折線をも挙げた。TiO は岩塩型の結晶構造をもち、 $\text{TiO}_{0.67} \sim \text{TiO}_{1.26}$ の広い O 濃度範囲に亘って均一相として存在し、その格子常数は O 濃度

Photo. 1 X-ray diffraction of the carbon reduction product of TiO_2 .
a: 1.5C, 1600°C, 4 hrs. b: 1.0C, 1600°C, 4 hrs. c: $\text{TiO}_{1.085}$.

Photo. 2 X-ray diffraction of the carbon reduction product of TiO_2 .
a: $\text{TiO}_{1.065}$. b: 2.0C, 1700°C, 4 hrs. c: TiC.

(6) J. Berkowitz, W. A. Chupka and M. G. Inghram: J. Phys. Chem., **61** (1957), 1569.

によって多少変化⁽⁷⁾する。したがってO濃度によつて回折線に多少のずれを生ずることになる。また TiC も TiO と同様に岩塩型の結晶構造をもち、かつ TiO と殆んど同程度の格子常数をもつため固溶体 Ti-C-O を形成し易うことが考えられる。Photo.1に見られるように、1 mol C, 1600°C の還元物は TiO_{1.065} の回折線とほぼ一致しているところから、この還元生成物は殆んど TiO の組成のものであると解されるだろう。1.5 C の還元物は回折線にかなり巾をもつようになるが、なお TiO に近い回折を示し、明らかに TiC と見られる回折線は認められない。

Photo.2は2 mol C, 1700°Cにおける還元生成物の中心部の回折線を示したものであるが、TiC と TiO のほぼ中間に位し、TiC の回折線とは明らかに異なる。したがって還元物は TiC, TiO の単純な混合体ではなく固溶体 Ti-C-O を形成していることが判るであろう。Photo.3は2C, 1500°C, 4時間還元後さらに1800°C, 2時間還元したときの最外周部の金属光沢に近い部分の回折ではほぼ TiC に近い組

Photo.3 X-ray diffraction of outer portion of product obtained by carbon reduction of TiO₂ (mol ratio C/TiO₂=2)
a: TiO_{1.065}. b: double reduction process- at 1500°C, 4 hrs and at 1800°C, 2 hrs.
c: TiC.

成のものであることが認められる。

(2) チタンスラグの炭素還元

これまで TiO₂ の炭素還元における C, O の挙動について述べてきたので、ここではスラグ中に含まれる O, C 以外の金属不純物の挙動について主として検討した。

(a) 還元温度と不純物の関係

Table 1 に示した各種のチタンスラグを試料として還元した結果を Table 3 に示した。表より多少品位が異なるスラグを用いても 1500°C では還元物の Ti 品位には差異はなく、かつ酸化チタンの場合に比して Ti 品位の高いものが得られるようである。不純物については Mn は原料中に含まれる Mn の多少にかかわらず還元物中に殆んど含まれて来ない。Si も Mn と同様かなり除去されるが、Fe, Al は 1500°C ではそれほど除去されないようである。

また還元温度について見ると 1200°C では Mn 以外の不純物は除去され難い、1500°C においては Mn, Fe, Si とともに減少するが、Al はなお充分除かれぬ。1700°C になるといづれの不純物も殆んど除去されることが認められる。これらのことから大体 Mn, Si, Fe, Al の順序で不純物が減少していく傾向が示される。

チタンスラグ中の不純物の還元の難易は酸化物の生成遊離エネルギーの大小⁽⁸⁾から推定し得る。この生成遊離エネルギーから見れば Fe, Mn, Si, Al の順に還元され易いはずであるが、実際には Mn, Si, Fe, Al の順に除去されて行くというのは、Mn の蒸気圧が高いこと、および Mn, Si などの低価の酸化物 MnO, SiO の蒸気圧が比較的高く容易に蒸発することに起因するものと考えられる。事実 MnO₂ の MnO までの還元は他のいづれよりも容易であることから、MnO₂ が優先的に還元されて MnO になり、これが蒸発するため Mn が除去されるものと思われる。Fe が Mn, Si に比し予想より高温でも除かれ難いのは MnO, SiO に比べて鉄および鉄の酸化物の蒸気圧が低いと、鉄の酸化物がスラグ中にイルメナイトの型で入っていると考えられるので、単純な鉄の酸化物として考えられないためによるもの

Table 3 Chemical compositions of impurities containing in reduction products from Ti-slugs in various experimental conditions.

Ti slag	Addition carbon	Reduction temp. (°C)	Reduction time (hrs)	Weight loss (%)	Analysis					
					Ti	C	Fe	Si	Mi	Al
A Ti slag	30	1200	4	11.91	50.85	20.81	0.60	0.51	0.26	0.49
	30	{ 1200	2	42.20	74.24	14.61	0.49	0.28	trace	—
		{ 1500	4							
	30	{ 1500	2	49.60	79.71	11.95	0.057	trace	0.016	0.087
		{ 1700	4							
B Ti slag	30	1500	4	51.30	76.22	13.12	0.19	0.044	trace	0.81
C Ti slag	29	1500	4	42.20	75.90	12.24	1.32	0.19	0.003	1.49
	29	1700	4	47.50	80.20	10.77	0.12	0.033	0.013	0.11

(7) S. Anderson, B. Collen, U. Kuylenstierna and A. Magneli: Acta. Chem. Scand., 11 (1957), 1641.

(8) J. F. Elliott and M. Gleiser: Thermochemistry for steelmaking, 1 (1960).

と思われる。Al は 1500°C までは原料の Al 分より増加するが、これは Al_2O_3 以外の他の酸化物の還元が優先的に進行するために Al 分が蓄積することになるためのものであろう。 1700°C で始めて減少するというのはこの温度ではある程度還元されて Al_2O の形になって蒸発するものである。 Al_2O は高温でほとんど安定に存在し得、 1700°C では $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{Al}_2\text{O} + 2\text{CO}$ 反応が部分的に生起しているものと考えられる。

2. アーク炭素還元

固体還元では TiO あるいは TiC に近い組成のものおよび固溶体 Ti-O-C を比較的容易に得ることができたが、それ以上還元が進行し難く、より高品位の Ti を期待するには上述の考察のごとく 10 mmHg 程度の CO 圧でしかも 2300°C 以上の高温で還元を行なわねばならない。そこで高温を得る一つの手段としてアーク還元によつてより C, O の含有量の低い品位の Ti を得ることを検討した。アークの温度については 3000°C に近い融点を有する金属が溶解されることから、アークの発生している表面の部分はいかなりの高温になり得るものと考えた。

(1) 酸化チタンのアーク還元

(a) 種々の CO 圧の下での還元物の品位

アーク還元によつて CO 反応を促進しようとしても、既述のごとく炭素還元では理論的に数 10 mmHg 程度の CO 圧で約 2500°C の高温でなければならないが、アークは $30 \sim 10^{-2}$ mmHg 程度の圧力範囲ではグロー放電を起すため

Table 4 Contents of C and O in products obtained by arc melting of raw Ti under various CO pressures.

CO pressure	Sample	Analysis	
		C (%)	O (%)
CO 50 mmHg	outer portion	6.30	6.54
	inner portion	5.52	5.62
CO 200~250 mmHg	outer portion	6.67	6.48
	inner portion	5.85	5.54
CO 350~400 mmHg	outer portion	8.15	5.09
	inner portion	7.68	4.91

Table 5 Contents of C and O in reduction products obtained by repeating arc melting under the same CO pressure.

CO press. mmHg	First reduction (%)		Remelt (%)	
	C	O	C	O
50	6.30	6.54	5.18	5.36
200~250	6.67	6.48	5.62	4.86
350~450	8.15	5.09	7.68	4.90

十分に低圧にすることはできない。それゆえ本実験においても大体 30 mmHg 以上の CO 圧力の下で還元実験を行な

つた。

Fig.4(b) のような装置でアーク還元を行なつた場合、坩堝の壁に接している部分と中央内部とでは Ti の品位が異なってくる。このことは Table 4 によく表われている。この還元物の品位の均一化と向上のために銅水冷坩堝、W 電極を用いて還元時と同じ CO 圧力の下で 2 次溶解を行なつた。その結果は Table 5 に示すごとくで、C, O ともに減少し品位の向上が認められる。これらの表から低圧下での還元が有効であることがうかがわれる。

(d) 低圧下における繰返し溶解

アーク還元ではアークをとばしながら低圧に保つことはグロー放電に転ずるような圧力範囲があることおよび常に 10^{-2} mmHg 以下の圧力を保持するためには放出する CO ガスを排気しながら低圧を維持することが必要であるところから、実験室的にはかなりの困難がある。それゆえこれに代る方法として試料の溶解表面の CO ガスの分圧をできるだけ低く保つ方法として、溶解表面上に Ar ガスを常時吹きつけて CO の分圧を可能な限り低くするようにした。このような操作を繰返すことにより低圧下での条件に近づけられるものと考え、試料の繰返し溶解を行なつた。なお溶解には銅水冷坩堝を使用したので試料と坩堝との接触面では不完全溶解となることから繰返し溶解を行なうことは試料の均一化に大いに役立つことにもなり得るものと考えた。その結果は Table 6 に見られるごとく、O は溶解回数が増すごとに減少しているのが認められる。ことに炭素電極を用いた場合にはその傾向が著しく現われている。こ

Table 6 Contents of C and O in Ti produced by repeating several times of arc melting under low CO pressure.

Experimental number	Analysis (%)		Remarks
	C	O	
TAM-161	8.04	6.56	Cu cooling crucible Graphite electrode
162	6.01	4.63	
163	6.07	2.80	
164	6.21	2.05	
TAM-151	6.85	9.29	Cu cooling crucible W electrode Co pressure, 150 mmHg, Ar atom
152	5.24	8.44	
154	4.45	7.22	
155	4.50	6.30	
157	3.96	6.14	
158	4.23	4.22	

のことは電極に使用した炭素が反応に預つて O の減少をもたらしたものと考えられる。C については炭素電極の場合の 1 回目は減少するが、それ以後は多少増加する傾向が認められる。これに反し W 電極の場合には C 含有量にも減少の傾向が認められる。この C, O の変化を (C+O) % の変化として見るならば溶解回数とともにこの値が減少し、Ti 品位が向上し (C+O) %, 7.7~8.5% 程度の品位を有する粗 Ti が得られた。

(c) 消耗電極形式による溶解

繰返し溶解法においては水冷銅坩堝を使用しているので、坩堝に近い部分が低温になるという点に問題があるが、もし C, O 含有量の多い粗 Ti を棒状の電極にすることができるならば、消耗式電極法によって脱 CO 反応をより効果的に行ない得ることが考えられる。しかるに一次還元溶解の粗 Ti は C, O の含有量がともに高く、熱衝撃に弱い電極棒に成形してもアークを発生せしめると電極棒に亀裂が生じ、その後の溶解が困難となる。それゆえこれに代る方法として試料の溶解坩堝を傾斜せしめ溶解した粗 Ti を流下させながら脱ガスを行なう方法を用いた。しかしながら粗 Ti の融点は極めて高く、かつ粘性も高いので、必ずしも満足すべき方法とはいえない。この方法でもつて坩堝、電極ともに黒鉛を使用した結果、O のかなり低いものが得られることが Table 7 から判るであろう。この表の TAH-6 と Table 6 の銅坩堝、炭素電極による繰返し溶解の 1 回目の溶解後の品位とを比較すると、O の減少は前者の方がやや大きいことが見られ、この方法が一応有効であることを示すものと考えられる。

Table 7 Contents of C and O in products obtained from raw Ti by modified drip-melting method using carbon arc.

Experimental number	Sample	Analysis (%)		Remarks
		C	O	
AMH-218	raw material	9.02	2.72	Ar 30~50 mmHg
		7.04	1.45	
THA-6	grade after melting	8.78	6.44	Ar 30~50 mmHg
		7.71	2.24	
TAH-7	raw material	8.78	6.44	Ar 30~50 mmHg
		7.85	3.20	
TAH-182	grade after melting	7.50	6.10	Ar 30~50 mmHg
		5.70	2.10	

(d) 他の元素を添加した場合の影響

Cu, Si などのごとく C, O に対する親和力が Ti よりも弱く、かついづれの元素も C, O を殆んど固溶しない元素であり、これを粗 Ti に添加することにより、C, O の活性を高め $C+O \rightarrow CO$ 反応を容易ならしめてその含有量を減少せしめる方向にもつて行くことが期待できるはずである。そこでこのような元素を添加してその影響を調べた。

Table 8 に Si, Ca-Si を添加した場合の結果を示したが、いづれの場合にもよく脱酸効果のあることが充分認め得る。なお表中 Ca, Si の分析はしていないが、Ca は Ti と合金を作らずまた Ti に対する Ca の溶解度も極めて小さい⁽⁹⁾ことから得られた粗 Ti 中には殆んど残存していないと考えられる。Si は Ti とはもちろん合金を作るが、SiO₂ として多量に蒸発するので少量の Si の添加では還元後の粗 Ti 中にはそれほど含有していないものと思われる。

つぎに Cu を添加して既述のごとく繰返し溶解した結果を Fig. 7 に示す。図から C, O, Cu ともに溶解数が増すに

Table 8 Effect of addition of Si and Ca-Si alloy for reduction of oxygen in arc melting of raw Ti.

Experimental number	Addition Si, Ca-Si (%)	Raw material (%)		Analysis (%)		Remarks
		C	O	C	O	
TAM-121	Si 3.62	4.67	6.55	5.73	3.09	Cu cooling crucible W electrode
122	Si 3.62	5.67	6.55	4.91	3.73	
123	Ca-Si 4.75	5.67	6.55	5.66	4.27	
124	Ca-Si 3.75	5.67	6.55	6.14	3.00	
125	Ca-Si 3.20	5.01	5.77	5.32	3.18	
126	Ca-Si 3.20	5.05	5.22	5.12	2.40	

つて減少し、その減少の割合は Cu がもつとも著しく、ついで O, C の順であることが判る。Cu の減少は蒸気圧が Ti に比してかなり高いことに原因しているものと考えられる。(C+O) % については図に見られるように 11% までは減少の割合が比較的大きいけれども、それより低くなるにつれてその傾向がゆるやかになり、8 回の溶解によつて 7.3% まで減少することが認められた。減少の割合がゆるやかになるのは Ti 中に含まれる C, O の活性が濃度の低くなるほど小さくなるためであると考えてよいであろう。

Fig. 7 Contents of C and O in the products obtained by repeating arc melting of raw Ti in the case of addition of Cu.

(2) チタンスラグのアーク還元

(a) チタンスラグの直接アーク溶解還元

Table 1 に示した種々のスラグに黒鉛を混合、プレスした試料を銅坩堝、W 電極で CO 圧 300~450 mmHg で直接アーク溶解した結果が Table 9 であるが、Ti 品位の高いスラグほど溶解後の Ti 分がやや低くなるような傾向が見られる。C については (A) (B) (C) スラグにおいては著しい

(9) O. Kubaschewski and W. A. Dench: J. Inst. Metals., 82 (1953), 87.

差がないけれども、(D) (E) スラグではそのC含有量は
やや多い。この(D) (E) スラグの場合は黒鉛粉末にター

Table 11に異なるCO圧の下でスラグを溶解した場合
の分析結果を示した。この表でもCO圧の低いほどすなわ

Table 9 Chemical compositions of crude Ti reduced by carbon arc-melting of various Ti-slugs under low pressure of CO.

Ti slag	Addition carbon	Co pressure (mmHg)	Analysis (%)						
			Ti	C	O	Fe	Si	Al	Mn
A	30	300~400	81.66	6.05	—	0.68	0.065	0.054	trace
B	30	400~450	85.50	6.44	—	0.83	0.42	0.11	0.13
C	29	350~400	83.87	5.67	—	0.95	0.27	0.30	0.012
C	30	300~450	—	6.60	—	0.51	0.18	0.12	0.006
D	30	300~400	—	7.80	5.02	0.40	0.23	0.33	0.020
E	29	300~400	—	7.10	5.82	0.40	0.68	—	0.040

Table 10 Chemical compositions of crude Ti obtained from Ti-slugs by double process—carbon reduction in vacuum and carbon arc melting under low CO pressure.

Ti slag	Addition carbon	Reduction Temp. (°C)	CO pressure (mmHg)	Analysis (%)					
				Ti	C	Fe	Si	Al	Mn
A	27	1500	350~400	87.21	5.62	0.14	0.042	0.10	trace
B	30	1500	300~400	86.57	7.75	0.25	0.093	0.091	0.016
C	29	R.T	300~400	83.87	5.67	0.95	0.27	0.30	0.012
	27	1100	350~400	83.50	5.26	0.66	0.20	0.12	0.006
	29	1500	450~500	85.02	5.97	0.40	0.08	0.32	0.004
	29	1700	450~500	83.48	6.33	0.21	trace	0.076	trace

を粘結剤として使用したための影響が現われているものと考える。他の不純物Si, Al, Mnはいづれも減少し、ことにMnにおいてはその傾向が著しく1/100以下に減少することが認められる。ただFeの場合には原料中に大体1%以下含まれる場合にはそれほど減少せず、1%以上のときにのみ減少の割合がかなり大きいことが認められる。

(b) 真空還元温度と品位の関係

上述のスラグの真空還元によって不純物が非常によく除かれることから、あらかじめ真空還元した試料をアーク溶解して得られた結果をTable 10に示した。この表から炭素は還元温度が高いほどアーク還元後もなお炭素含有量の多いものが得られる傾向が見られる。Feの場合には真空還元の前処理を行なわないでアーク溶解した場合還元物中のFeは初めの1/3程度に急激に低下し、以後真空還元温度が高くなるとともに直線的に含有量が減少する。SiはFeとはほぼ同様の傾向を示すが1700°Cで還元した後アーク溶解することによって殆んど完全に除去される。Alも真空還元温度が高くなるにつれて減少するが、その割合は他のいづれの不純物より小さくない。

またこれらの表から真空還元のみの場合よりもアーク溶解を伴った場合のTi品位は約7%程度高いものが得られ、Cについても真空還元の場合の10%程度のものがアーク溶解により5~6%まで減少しCO反応が促進される。他の不純物はいづれも真空還元の場合に比べてさらに減少する。したがってすでに考察したごとくアーク還元では還元反応がかなりよく進行していると考えることが出来る。

(c) CO圧と溶解品位

Table 11 Chemical compositions of products obtained from Ti-slugs by carbon arc reduction under various CO pressure.

CO pressure (mmHg)	Analysis (%)					
	Ti	C	Fe	Mn	Si	Al
Raw Ti slag	57.65	—	2.83	1.39	0.87	0.90
300	80.99	4.42	0.34	0.025	—	0.13
150	81.27	4.20	0.23	0.018	0.009	0.19
50	83.28	3.93	0.20	0.836	—	0.15
1~10	—	3.71	0.29	0.027	0.003	0.32

ち低圧での還元ほどTi品位が高くなり、Cも減少している。このことも減圧溶解が脱CO反応にかなり有効であることを示すものである。他の不純物についてはCO圧の影響はあまり顕著に認められないようである。

V. 総 括

酸化チタンとCとの固相反応および液相反応に際してどのような反応過程を経るものであるかを検討した。

(1) TiO_2 のCによる固体還元で得られるものは試料の外部と内部とでは還元で多少の不均一を生ずるが平均して、Ti品位は約80%程度になり、 TiO_2 1 molにC 2 molを添加した場合にはC, Oの含有量は1700°Cの還元温度までは温度とともに減少するが1800°C以上ではその変化は認められない。

(2) 固体還元生成物はX線回折によれば1 molのC添加ではほぼTiOの組成のものができ、さらに添加Cを増加するとTi-C-O固溶体の形成が認められ、この固溶体は添加Cの多くなるにつれて次第にTiCの組成に近づいて行

くことを認めた.

(3) C アーク還元の場合には CO 圧の低いほど Ti 品位が向上し, 50 mmHg CO 圧では C; 5.18%, O; 5.36% 程度のものが得られる.

(4) 低圧下での繰返しアーク溶解を行なうと O の減少がとくに著しく $(C+O) = 7.7 \sim 8.5\%$ 程度, すなわち Ti 品位 91~93% 程度のものを得ることができる.

(5) 添加金属による脱 CO 反応の促進は余り認められな
いが, 酸化物となつて除かれるため, O がかなり減少する
ことを認めた.

(6) スラグの C 還元では 1500°C 以上で 真空予備還元し
た後, アーク還元した場合金属不純物は Mn, Si, Fe, Al の
順に除去され易く, いづれも痕跡程度ないし 0.2% 以下に
減少する.