酸化チタンおよびチタンスラグの電解還元に関する研究*

竹 内 栄** 渡 辺 治**

Sakae Takeuchi and Osamu Watanabe : Studies on the Electrolytic Reduction of TiO_2 and Ti-Slag. The electrolytic reduction has been made mainly on CaCl_2 - CaO - TiO_2 (or Ti-slag) electrolyte solution in the temperature range of $950^\circ\sim 1250^\circ\text{C}$, below 2.5 volt and under inert gas atmosphere.

By the reduction in the electrolysis of TiO_2 , the deposited metal contained 1~2% carbon and oxygen respectively, and their metals has the V.H.N. 250~350 on the arc melt button ingot.

Using the diaphragm which has been made of CaTiO_3 , contents of carbon in the deposited metal were decreased to less than 0.5%. In the electrolysis of Ti-slag, the impurities such as Mn, Si, Al and Fe are incidentally contained in the deposited titanium, and their contents depend on the form of their oxides and their solubilities to the bath.

(Received April 17, 1964)

I. 緒 言

すでに報告⁽¹⁾した炭素による熱的還元では、91~93% 程度の粗チタンを得るにとどまつた。それ故この熱的還元に対して電気的な還元、すなわち電解によつてチタンを得ることが考えられる。チタン化合物より電解によつてチタンを抽出しようと試みた研究が非常に多いが、Ti の電気化学的な電位が Al について卑であるためこれまでのところ水溶液⁽²⁾、非水溶液電解⁽³⁾によつては満足すべきものが得られず、主として熔融塩電解^{(4)~(11)}によつてチタンを得ようとする研究が行なわれて来たが、これらの電解には被電解物質としてチタンのハロゲン化合物が主として使用されている。本研究ではチタン化合物として、最も容易に得られる酸化物の形のものを原料とし、電気化学的に炭素によつて還元することを試みた。これにはチタン酸化物を溶解する塩浴が問題となるが、 CaCl_2 に CaO が高温でかなり溶解し、かつ CaO と TiO_2 から CaTiO_3 が比較的容易に形

成されることから、 CaCl_2 中で TiO_2 を CaO と共存せしめて TiO_2 の溶解度の増大をはかり、 TiO_2 の電解還元を容易ならしめると同時に CaO の電解によつて生ずる Ca による脱酸効果も期待できるところから CaCl_2 - CaO を主体とした塩浴を用いてチタン酸化物を直接原料とし、これより金属チタンを得ることを実験的に追求した。

II. 電 解 浴 な ら び に 分 解 電 圧

チタン酸化物に対する溶解度の大きい塩浴としては Siebert⁽¹¹⁾ らが報告しているように、アルカリ、アルカリ土類金属の弗化物が考えられる。しかし、これらを電解浴とする場合弗化物が水および弱酸に難溶であることから、電析物と塩浴との分離が困難である。これに対し塩化物を浴とする試みは Huppertz⁽¹⁰⁾、Siebert⁽¹¹⁾ らの研究があるが、チタン酸化物の塩化物浴に対する溶解度が微量であるところから、 TiO_2 の一段電解による還元はいずれも実質的には成功するに至っていない。それ故塩化物浴を用いる場合、何かの方法でもつてチタン酸化物の溶解度を高め、電解が促進されるような浴を選ぶことが先決である。

著者らは高温で CaO - TiO_2 が CaCl_2 浴にかなり溶解することを実験的に見出し、また CaO も高温で CaCl_2 に相当溶解することから、 CaO および TiO_2 を別々に投入しても、 TiO_2 に対する溶解度が増大することを見出したので、 CaCl_2 を基本として CaO を添加した塩浴を用いることとした。 CaO 添加の作用は上記溶解度の増大の外に CaO の電解によつて Ca を析出させ、これが浴に溶解⁽¹²⁾ して電析チタンと反応して充分脱酸を行なう効果⁽¹³⁾ があると考えられる。

まづ電解に際して浴の分解電圧を知ることが必要である。本研究は炭素による還元を目的としているものである故、黒鉛坩堝を陽極にし、陰極に Mo 棒を用いて CaCl_2 - CaO 、 CaCl_2 - TiO_2 および CaCl_2 - CaO - TiO_2 系の各塩浴について分解電圧を測定した。この測定結果を Fig. 1, 2 および Fig. 3 に示した。Fig. 1 に見るごとく 900° , 1000° ,

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

* 1960 年本会秋期札幌大会に発表; チタン配化物を原料とするチタンの電解精錬に関する研究 (第 2 報)

- (1) 渡辺, 手塚, 橋本, 本誌, **28** (1964), 214.
- (2) W. MaChu and U. Kamel : Werk u. Korr., **10** (1959), 14.
- (3) W. E. Reid, J. M. Bish, A. Brenner. J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 21.
- (4) A. Brenner S. Senderoff : J. Electrochem. Soc., **99** (1952), 223.
- (5) P. Drossbach : Z. Electrochem., **57** (1953), 7546, **58** (1954), 9686.
- (6) G. D. P. Cordner and H. W. Worner : Aust. J. Appl. Sci., **21** (1951), 358.
- (7) M. A. Steinberg, S. S. Carlton, M. E. Siebert and E. Warner : J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 332.
- (8) K. H. Worner, G. M. Willis and H. W. Worner : J. Electrochem. Soc., **100** (1952), 18 c.
- (9) M. E. Siebert and M. A. Steinberg : J. Metals, **8** (1956), 1162.
- (10) W. Huppertz : Electrochem. Met. Ind., **3** (1905), 35.
- (11) M. E. Siebert, Q. H. McKenna, M. A. Steinberg, and E. Warner : J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 252.

(12) K. K. Kelley : Contributions to data on Theoretical metallurgy, U. S. Bur. Mines, (1950),

(13) O. Kubashwsky and W. A. Dench : J. Inst. Metals, **82** (1953), 87.

1100°C における CaO の分解電圧は、それぞれ 1.62, 1.43, 1.35 V である。CaO + C → Ca + CO なる反応として理論分

Fig. 1 Decomposition potential measurements, 6% CaO in CaCl₂.

Fig. 2 Decomposition potential measurements, 6% TiO₂ in CaCl₂.

Fig. 3 Decomposition potential measurements; CaCl₂-CaO (6%) - TiO₂ (5%).

解電圧を求めると 1000°C では 1.41V で上記測定値と良い一致を示している

TiO₂ の分解電圧は Fig. 2 に見るごとくで、この測定結果

は Sibert⁽¹¹⁾ らの実験値とはほぼ一致しているが、この理論分解電圧を CaO の場合と同様にして求めると 1000°C では 0.66 V である。この値と実験値とはかなり異なっていることから、TiO₂ が直接電解されるのではないであろうと考えられる。

つぎに実際の電解に使用した浴 CaCl₂-CaO (6%) - TiO₂ (5%) についての結果は、Fig. 3 のごとく 1100°C では 1.5 V の値が得られた。この値は CaO の 1.35 V, TiO₂ の 1.40 V のいづれよりも高い値である。このことは塩浴中では CaO と TiO₂ は CaO TiO₂ を形成するものではないかと推測される。それ故 CaO が共存する場合の分解電圧は、CaO および TiO₂ がそれぞれ単独に存在する場合と異なつた値を示すものと考えられる。

III. 酸化チタンの電解還元

1. 実験装置ならびに電解操作

実験に使用した装置は Fig. 4 に示したように、加熱体として黒鉛抵抗体 (3) を用い、その外側にクリプトル (2)

Fig. 4 Schematic drawing of TiO₂ electrolytic reduction cell

- 1: graphite crucible; anode
- 2: kryptol
- 3: Graphite tube heater
- 4: Ar inlet
- 5: insulator (Al₂O₃)
- 6: firebrick
- 7: cooling Cu tube
- 8: Mo cathode
- 9: cooling ring

を充填した。加熱体の上下は銅の楔を通して水冷蓋 (7) に接している。したがって均一温度の得られる部分は中央部の約 130 mm 程度である。電解浴容器には黒鉛製の坩堝 (1) (内径 100 mm, 深さ 250 mm) を用い、同時にこれを陽極とした。電解槽の上部には陰極装入口と Ar 吹込み口 (4) を有する黒鉛製の蓋を設けた。

電解浴の塩には重金属の少ない CaCl₂ を用い、CaO は CaCO₃ を 1200°C で熱分解させて得たものを使用した。また被電解物質である TiO₂ は 99.8% 純度のものを用いた。

電解に際しては Ar を通じながら加熱し、予め 200°C で乾燥した CaCl_2 を電解槽に入れ、さらに CaO 、 TiO_2 をそれぞれ加えて電解浴とする。陰極として Mo または W 棒 (5φ mm) を主として使用し、ときには Fe あるいは Ti を用いた場合もあるが、電析物と合金を作つたり、電極の抵抗が高いための過熱等によりあまり好ましくなかつた。

電解を開始し Ti が陰極に析出し始めると同時に、電解浴面上には遊離の炭素が浮上し、浴面を覆ふようになる。この浮上した炭素は電解中時々除去した。電解電流は添加した TiO_2 および CaO の電解に必要な電流量を通電し、電解終了後は電流をわづかながら通電しつつ電析物を浴に浸漬したまま冷却せしめる。この浴中冷却は電解装置が密閉式でないため、陰極析出物を電解浴上に引き上げるることによって空気による汚染の懸念が生ずるため行なつたのである。電析物は水洗、酸処理して附着塩を除き乾燥した。

2. 実験結果ならびに考察

(1) 電解温度の影響

Table 1 に示したように、 CaCl_2 - CaO - TiO_2 系においては温度変化による析出チタン中の C, O⁽¹⁴⁾ 含有量は温度が高くなるにつれて多くなる傾向が見られるが、O の方は C ほどその傾向は著しくない。このことは電解中多量の遊離炭素の微粉末が塩浴上に浮遊し、これが析出 Ti の表面に附着するためであると思われる。このような遊離炭素は浴中で $\text{Ca} + \text{CO} \rightarrow \text{CaO} + \text{C}$ なる副反応によって生じたものである。Ca は高温になるにつれて CaCl_2 浴中への溶解度を増し⁽¹²⁾、1000°C では約 4.5 mol% にも達するため上記の反応により高温になるほど炭素含有量が増加する傾向を示すのであろう。一方 O については高温ほど Ca による Ti 中の O の脱酸作用が減少する。

(2) 浴組成の影響

上述の遊離炭素の析出を防ぐには、 CaO の電解によって生じた Ca の電解浴に対する溶解度を減少せしめることが必要であり、それによって析出チタン中の C 含有量を減少せしめられるであらうと考えられる。そこで NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 などを添加して、Ca の溶解度を減少せしめたときどのような影響が生ずるかを調べた。Table 1 にその結果を示した。

NaCl 、 KCl 15% までの添加は表に見られるように、C に対し予期のごとく多少良好な結果が得られた。しかし O に関しては悪い結果が認められる。これは NaCl 、 KCl を添加することによって Ca の溶解度が減少し脱酸が充分行なわれないためであろう。また NaCl 、 KCl 20% 以上の添加の場合には電析状況が悪く、殊に陰極に対する附着力が非常に悪くなり、かつ脱酸不十分な、もろい金属で良好な結果が得られなかつた。

MgCl_2 添加は電流効率を低くし、かつ陰極における電析物は凹凸のはげしい形を呈し、またその析出物の表面は前記いづれの場合よりも黒色を呈し、かつ各析出粒の表面にもこれが見られる。 MgO を加えたときには Table 1 のごとく、C 含有量は増し O は比較的低い値を示した。この場合には上述の MgCl_2 添加の場合とよく似ており、析出物の表面には、黒色の粉末が附着し、これが Ti 中の C の増加の原因になるものであると考えられる。O の減少は Ca、Mg の両金属の脱酸作用が効果に与かっているものと推測している。その他、表に示したように CaF_2 、 BaCl_2 、 KF などを添加したが、何れも良い結果が得られなかつた。

(3) 陰極電流密度の影響

同一温度において初期陰極電流密度を変化させた場合、

Table 1 Effect of temperature and bath composition to Ti deposited by electrolytic reduction of TiO_2 .

Experimental number	Bath	Temp. (°C)	Volt (V)	Analysis of titanium	
				C%	O%
0114	CaCl_2 - CaO (6)- TiO_2 (2)	950	1.70~1.85	0.87	1.92
0117	CaCl_2 - CaO (6)- TiO_2 (2)	1000	1.60~1.70	1.06	2.01
0121	CaCl_2 - CaO (6)- TiO_2 (2)	1250	1.30~1.50	1.52	2.19
0127	CaCl_2 - NaCl (15)- CaO - TiO_2	1100	1.60~1.80	1.80	3.61
0602	CaCl_2 - KCl (10)- CaO - TiO_2	1100	1.70~2.00	1.21	2.35
0128	CaCl_2 - MgO (5)- CaO - TiO_2	1100	1.60~1.90	2.29	1.83
0828	CaCl_2 - CaF (15)- CaO - TiO_2	1300	2.20~2.80	3.31	3.20

Table 2 Relation between cathodic current density and hardness of deposited titanium in electrolysis of TiO_2 .

Experimental number	Bath	Temp. (°C)	Volt (V)	Current density (Amp/dm ²)	Hardness of titanium (V·H·N)
0217	CaCl_2 - CaO (6)- TiO_2 (2)	1100	1.8~2.0	200	250~300
0314	CaCl_2 - CaO (6)- TiO_2 (2)	1100	1.8~2.2	300	250~270
0310	CaCl_2 - CaO (6)- TiO_2 (2)	1100	1.9~2.5	400	290~320
0311	CaCl_2 - CaO (9)- TiO_2 (2)	1100	2.1~2.5	500	330~350
0720	CaCl_2 - KCl (15)- CaO (6)- TiO_2	1100	1.8~2.2	200	250~350
*	CaCl_2 - TiO_2 (3.2)	900	5.2 6.3	300	362 (B.H.N)

(14) 後藤、鈴木、大沼、本誌、19(1955)、89。

得られたチタンの硬度は変化する。その結果を Table 2 に示した。電流密度が 200~500 amp/dm² の間では硬度

に著しい変化が認められないが、高電流密度になるにしたがつてやや高くなるようである。これは恐らく C によつて TiC 相が増加するためではないかと思われる。KCl 15% 添加した浴の場合にも添加しない場合と比較して著しい変化は認められない。比較のため Sibert⁽¹¹⁾ らの TiO_2 の 2 段階電解還元によつて得られたチタンの硬度も挙げたが、これに比して優るとも劣らない品位のものが得られることが解る。すなわち本実験においては TiO_2 の 1 段階電解で、しかも 2.0 V 程度の比較的 低電圧による電解で Sibert らの得たチタンと同程度の純度のものを得たことになる。

また表から解ることは C, O ともに 1~2% 程度混入した Ti もアーク溶解しインゴットにすると電析物の C, O 含有量に比し比較的 低い硬度値を示したというのは、C が析出金属結晶の表面に付着している場合が多いため溶解の際に飛散乃至は分離することによるものであろう。

(4) 隔壁の影響

C による汚染が主として Ca による CO の還元によると考えるならば、陽極より発生する CO ガスの陰極に析出した Ti との接触を防ぐことが望ましい。これには隔壁の使用が望まれる。しかし隔壁に使用する材料としては CaO の入った特殊な電解浴のため、普通の隔壁材を用いることができないので、 CaTiO_3 で作ったものを用いた。その結果炭素は 0.4% まで減少することを認めた。これは上記のように陰極室で発生する CO ガスの、Ca の多い陰極室への流通を隔壁によつてある程度抑制することができるため、C を遊離する反応が抑制されて少なくなつたものと考えてよいであろう。なお析出物は Ca の過剰のため粉末状に近い状態で析出し、陰極に対してゆるく附着していた。

隔壁自体は浴に多少溶解するので電解終了後はやや多孔質となり、空気に接した部分に亀裂を生じ 1 回の使用に耐えるに過ぎなかつた。したがつて溶解度、熱衝撃に対して適当な隔壁材が得られるならば C の含有量の低いチタンを

Photo. 1 には $\text{CaCl}_2\text{-CaO-TiO}_2$ 系の電解浴による代表的な電析状態のものを示した。一般に電析物は微細な樹枝状をもつたスポンジ状として析出するのが普通であるが、Mg 化合物および他の添加剤を多量に加えると凹凸の激しい析出形状を示すか、または粉末状に析出する傾向が認められる。

Photo. 2 には電析チタンをアーク熔解して、ボタンインゴットとした急冷状態の顕微鏡組織で (a) では炭化物相の典型的な樹枝状組織が見られる。(b) は (a) と同様に樹枝状組織であるが、その中がさらに α 相と炭化物相とが共存している組織を示す。

3 電解機構に対する考察

Photo. 1 A typical cathodic deposit of Titanium from electrolysis of TiO_2 in $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$.

(a)

(b)

Photo. 2 Typical microstructure of button ingot of deposited titanium by electro-reduction of $\text{CaCl}_2\text{-CaO-TiO}_2$ system.

得ることがかなり容易になるであろう。

(5) 電析状況および顕微鏡組織

本実験はすべて 2.0 V 程度の比較的 低電圧で電解を行なったもので、 $\text{CaCl}_2\text{-TiO}_2$ 系の分解電圧の測定値はすでに

Fig.2 に示したごとくであるが、この測定の再現性は必ずしも良くないので測定値の正確度はそれほど高くはないが、

から計算された 1000°C での 0.80 V とは著しく異なる

TiO_2 の電解は上記のごとき Ti^{4+} としての電解であるかどうかは疑問である もし

のごとく解離して溶解するとすれば

のごとき反応によつて電解が進行するものと考えても、1000°C では 1.0 V 程度の電圧となる、しかしこの値も実測値と必ずしも一致しない。

著者の使用した CaCl_2 - CaO - TiO_2 系浴の場合には、 CaO の存在によつて TiO_2 が溶解することを塩浴中で CaTiO_3 が形成されるものと考えるとき、この CaTiO_3 がどのような機構で電解されるかは不明であるが

のごとき反応を考えたとしても、この反応の分解電圧は CaTiO_3 , CaTiO_2 の自由エネルギーが不明のため理論的に算出することができない。しかし CaO , TiO_2 それぞれ単独の場合とは異なるものと考えてよい。また CaO が次式のように電解還元されて

金属 Ca を析出し、これが浴中の TiO_2 を還元することも考えられるが、この Ca のみでの還元が主反応であると考えれば、電析物は隔壁を使用した場合に見られるように、より粉末状態で析出するであろうと思われる

このように Ti の析出機構については種々の機構が考えられるが、実際の電解の問題としては種々の副反応が Ti の電析結果に大きな影響をおよぼす。すなわち (6) 式の電解反応によつて生じた Ca は CaCl_2 によく溶解し、この溶解した Ca は一方において陽極で発生する CO あるいは CO_2 ガスと反応して

のごとく炭素を遊離する。したがつて電解浴には漸次遊離炭素が多くなり浮遊する結果になるであろう。また一方において、陰極に析出した Ti は陽極に発生した CO ガスによつて汚染を受けることも考えられる。あるいはまた析出 Ti が溶解している CaO または TiO_2 と反応して酸化の汚染を受ける可能性もある。しかし Ti の析出と同時に Ca の析出も考えられる故、多少酸素によつて汚染された Ti は電析した Ca によつて脱酸される効果も生ずる。すなわち陰極では

なる反応が起ることが予想される

また、この他高温であるため CaC_2 のごとき炭化物を形成する反応も起り得る。

の反応よりはむしろ塩浴に溶解した Ca が陽極の炭素、あるいは (7) 式の反応による遊離炭素によつて

なる反応が起ることは明らかである。この CaC_2 は CaCl_2 に溶解し陰極において

なる反応を起すことも考えられる。なお CaC_2 の生成反応としては

によつても CaC_2 が生成されることが考えられる。このように CaO の添加によつて TiO_2 の溶解度は増加するが、種々の副反応を伴い、陰極に析出する Ti は脱酸はされるけれども同時に C を含む可能性も充分考えられるであろう。

IV. チタンスラグの電解還元

これまでは純酸化チタンの電解還元についての結果を述べたが、 Ti スラグを被電解原料として用いる場合には熱力学的に TiO_2 より不安定な酸化物はすべて TiO_2 より還元され易く、したがつて電析し易いことが容易に予想される。用いたスラグ中には不純物として FeO , MnO , SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 などが存在するけれども、これらの酸化物が金属まで還元されたとしてその中 Ca , Mg は Ti に固溶しない故当然析出 Ti 中にはこれらの金属は含まれてこないであろう。他の酸化物の構成金属は電析チタン中に混入してくる可能性が考えられる。ただ Al_2O_3 は TiO_2 よりやや安定ではあるが、 CaO の電解をも考えに入れるならば、 Al も不純物として入ってくることが予想される。したがつてここでは Ti , C , O は TiO_2 の電解の場合の挙動に類似するものとし、主としてスラグ中の不純物がどのような挙動を示すかを検討した。なお実験に供したチタンスラグには Table 3 に示したような品位のものをを用いた。(A), (B) スラグはアルカリ熔融で得られたスラグで、(C) スラグは普通の C による還元によつて得られたものである

Table 3 Chemical composition of Ti slags used in electrolytic reduction.

Ti slag	TiO_2 (%)	TiO_3 (%)	Si (%)	Fe (%)	Al (%)	Mn (%)	Mg (%)
A	65.52	26.08	trace	0.71	0.39	0.88	1.37
B	57.68	33.44	0.21	2.53	0.64	0.54	—
C	58.91	33.57	0.87	2.83	0.90	1.39	1.37

Table 4 Transition of impurity metals content into deposited titanium in electrolysis of Ti slag.

Experimental number	Analysis (%)			
	Mn	Fe	Al	Si
1	3.29	0.80	0.018	0.313
2	2.92	0.50	0.015	0.976
3	2.28	1.40	0.010	1.612
6	2.11	2.45	0.018	1.121
7	2.30	1.10	0.017	1.448
8	2.38	2.30	0.019	0.984

(1) 不純物の挙動

Table 4 には CaCl_2 - CaO - Ti スラグの電解浴で 2.0~

2.5 V, 1000°~1200°Cにおいて、チタンスラグ (C) を原料とした場合の結果を示した。なお電解にあたっては Fig. 4 に示したような半密閉式装置を改良して外気と完全に遮断し得る密閉式の電解槽を用いた。加熱体は Fig. 4 と同様炭素の発熱体である。ただ浴を 1 回毎に取換えることなく毎回 Ti スラグ, CaO を添加して実験を行なった。

表に見るごとく、Mn については電解回数にかかわらず、その含有量に著しい変化がないが、原料 Ti スラグ中の Mn 含有量は 1.36% であるのが、電析 Ti 中では 3.29% となっている。これは第 1 回目の電解では Ti の収率が 33.5% であったことからスラグ中の Mn がすべて電析物に移行したとすると約 4% 程度となり、スラグ中の Mn は大部分陰極に析出してきたと考えられる。

Si, Fe については回を追うにつれて、それらの含有量も次第に増加する傾向を示すが、CaO を加えないでスラグのみを追加添加して電解を行なう場合 Si はやや減少するようである。Si, Fe は Mn より一層電析しやすい状態にある筈であるが、Fe はスラグ中の含有量より低い値で析出 Ti 中に含まれている。これに反し Si の場合にはスラグ中の含有量より電析物中の Si 含有量が回を追うにつれて高い値を示すようになる。Al についてはその電析 Ti 中の含有量はほぼ一定の値でしかもかなり低い値を示している。

また、Table 5 には Table 3 のアルカリチタンスラグ (A), (B) を用いて Fig. 4 に示した電解槽で 1.8 V, 1100°C の条件で電解還元した結果を示した。この表より Al, Mn はともに Ti スラグ中のそれぞれの組成より多いか、または同程度の含有量を示し、Fe, Si はいずれも低い値で得られている。

Table 5 Chemical composition of products obtained by electrolytic reduction of alkali Ti slag.

	C	N	Fe	Al	Cr	Mn	Si	V
A	1.17	0.046	0.41	0.49	0.03	1.03	—	0.04
B	1.10	0.069	1.35	0.85	0.014	0.37	0.079	0.064

以上の事実から不純物の酸化物がスラグ中に単体として存在するか、化合物の形で存在しているかによって、その酸化物の浴に対する溶解度の難易、溶解速度が電析の難易に影響をおよぼすのではないかと推測される。したがって Ti スラグの組成とか製造法の相違によって、上述のような不純物の挙動に変化が生じてくるのであろう。

(2) 電析状況

Ti スラグ電解の電析状況は TiO_2 の電解の場合に類似しているが、 TiO_2 の場合より外観的に硬い感じで、しかも陰極に対する附着力が TiO_2 のそれよりも強固である。これは電析物中の不純物の影響、ことに金属不純物の影響によるものと思われる。しかし CaO を添加しないでスラグのみを追加して実験を進めて行くと、電析物の横断面が

円形より次第に角形に移行し、縦に通つた凹凸のある縞が表われ、さらに回を重ねると、この状態が極端になり、矩形状の析出状況を示すようになる。Photo. 3 にはその縦に縞の表われた電析物の正面と側面を示した。

Photo. 3 Titanium produced by electrolysis of Ti slag in $CaCl_2$ -CaO.
(a) (b): Appearances of deposits at cathode. (a) is front and (b) is side.

V. 総括

TiO_2 およびチタンスラグの直接電解還元を行なった。酸化物の溶解度を増し、合せて Ca による脱炭効果をも考えて $CaCl_2$ -CaO を主体とする塩浴を用い、950°~1250°C, 2.5 V 以下で電解還元を行なった。その結果は

(1) TiO_2 の直接電解還元では C, O ともに 1~2% 程度の電析チタンを得ることができ、電解温度が低い場合は稍々 C, O が低いようである。また電析物をアーク熔解し V.H.N. 250~350 程度の金属チタンを得た。

(2) C の混入を防ぐため隔壁として $CaTiO_3$ を使用したところ、C 含有量をほぼ 0.5% まで減少せしめることができた。

(3) $CaCl_2$ に他の添加剤を加えた場合、NaCl 15% 添加すると C 量が稍々減少することを認めたが、他の添加剤を加えた場合にはあまり好ましい結果が得られなかつた。

(4) チタンスラグ電解における不純物の挙動については Mn, Si は電析チタン中にほとんど大部分析出して来、Al は連続電解を行なつても増加することなくほぼ一定の含有量を示めた。Fe は回を重ねるに従つてやや増加する傾向があつた。これらの不純物の挙動は酸化物の状態および溶解度に起因するもののようである。