TiCl₄ のマグネシウム還元における 導電体を介した反応(EMR)の実証†

宇田 哲也^{††} 岡部 徹
葛西 栄輝 早稻田嘉夫

東北大学素材工学研究所素材再生プロセス研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 7 (1997), pp. 602-609

Direct Evidence of Electronically Mediated Reaction during TiCl₄ Reduction by Magnesium

Tetsuya Uda^{††}, Toru H. Okabe,
Eiki Kasai and Yoshio Waseda

Research Center for Metallurgical Process Engineering, Institute for Advanced Materials Processing,
Tohoku University, Sendai 980-77

An attempt has been made to obtain direct evidence of electrochemical redox reaction, *i.e.* electronically mediated reaction (EMR) during TiCl₄ reduction by magnesium, and it includes a clear understanding of the mechanism of titanium deposition in the Kroll process. Feed material of TiCl₄ and reductant magnesium were charged into different locations in molten MgCl₂ at 1073 K. Large current, more than 5 A, between these feed and reductant locations has been clearly detected when shortening these electronically isolated sites, and metallic titanium deposits were observed in the TiCl₄ feed site. Reproducibility of these experiments was well-confirmed. Thus, magnesiothermic reduction of TiCl₄ appears to occur by EMR without direct physical contact between feed and reductant. The usefulness of the concept of EMR was demonstrated by explaining mechanism of titanium deposition in the sponge form on the reactor wall and reaction pathways including the crawling behavior of magnesium on the metallic wall surface in the Kroll process. The present results suggest the concept of EMR plays an important role in metallothermic reduction of TiCl₄ due to electron transfer through an electronically conductive medium, *e.g.* reaction wall and titanium deposit and due to ion transfer through MgCl₂ as an ionic conductive medium.

(Received January 29, 1997)

Keywords: titanium, magnesium, chlorides, Kroll process, metallothermic reduction, electron transfer, electrochemical analysis, reduction mechanism

I. 緒 言

軽量で耐食性に富み、高強度材料であるチタンは将来、その使用量の増大が期待される素材である⁽¹⁾。現在、チタンは四塩化チタン(TiCl₄)をマグネシウムにより還元する金属熱還元法(Metallothermic Reduction: MR)の一種であるクロール法⁽²⁾⁽³⁾によってそのほぼ全量が生産されている。クロール法では析出チタンが、金属製反応容器の内壁からスポンジ状に成長し反応容器に固着するため、バッチ式プロセスとなり、生産性低下の主な原因となっている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。従来、生産

性向上を目的とする幾つかの連続生産プロセスが提唱⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾されてきたが、いずれの場合にも析出チタンの反応部位および析出形態制御が最大の障害であった。このような背景から、析出チタンの反応容器への固着のメカニズムを解明し、析出部位、析出形態を制御する手法を確立することは極めて重要な課題である。

従来のクロール法に関する研究の多くは、熱力学的考察、もしくは速度論に重点がおかれ、主として、反応化学種を電氣的に中性な化学種として取り扱ってきた。しかし、チタンの析出機構に関する知見は十分ではなく⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、新しい視点に立つ解析が必要であると考えられる。

本研究では導電体を介した反応(Electronically Mediated Reaction: 以下、EMR と記す)という電子とイオンの移動に注目した概念を TiCl₄ のマグネシウム還元反応に適用することによって、クロール法におけるチタンの析出メカニズムの解明を試みた。なお、本研究は、還元部位、析出形態など

† 新しい概念によるチタン塩化物の金属熱還元に関する基礎的研究(1)

†† 東北大学大学院生(日本学術振興会特別研究員)(Graduate Student, Tohoku University. (Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science))

の制御を可能とする新しいチタン製造プロセス原理の確立を達成するために不可欠な基礎的研究でもある。

II. EMR の概念および原理

EMR の概念を以下に説明する。原料(MX)を還元剤(R)を用いて目的金属である M を得る反応は、式(1)で与えられる。

多くの金属熱還元反応では、反応生成物 M および RX は、それぞれ電子およびイオンの良導体である。したがって、EMR では式(1)に示す金属熱還元反応を電気化学的な酸化還元対と見なし、次の2つの式で与えられるように、還元反応、酸化反応に分割して考えることができる。

式(1)を見る限り、MX と R が物理的に接触しなければ反応は進行しないが、式(2)、および式(3)で示す EMR では導電体を介して電子が動き、かつ反応系のイオンバランスが満足できさえすれば、それぞれの部位で還元反応、酸化反応が進行し、全体として式(1)で示す反応が進行可能である。

EMR はさらに電子の移動経路の違いにより LR-EMR (Long Range EMR) と SR-EMR (Short Range EMR) の二つに大別できる⁽¹²⁾。LR-EMR とは、金属などの導電体を介した電子の移動に着目した反応であり、その反応は、主として金属導電体界面における不均一反応である。一方、SR-EMR とは電気伝導性の大きい溶媒(例えば、アルカリ(土類)金属が溶解したハライド塩⁽¹³⁾)を介した電子の移動による EMR であり、反応は溶媒全体で進行可能であるため均一反応である。このように、電子の移動経路の違いのある LR-EMR と SR-EMR では、還元反応機構が大きく異なり、その結果、目的金属の析出形態も異なると考えられる。この EMR の概念の重要性は、Okabe と Sadoway によって、タンタルフッ化物のナトリウム還元について提唱され、実験的な確認が行われている⁽¹²⁾。

同様に、EMR の概念を式(4)で与えられるクロール法によるチタンの還元反応にも適用すると、式(4)は式(5)および式(6)に示す EMR として扱うことができる。ここで、クロール法の反応温度(1073~1173 K)においては、TiCl₄ の他に TiCl₂、TiCl₃ も安定なチタン塩化物として存在するため、厳密には、式(5)は複数の還元反応に分割して考えるべきである。しかし、EMR の概念を考察する上で本質的に重要ではないため、ここでは、簡単のために1つの反応式を用いる。

したがって、EMR の環境さえ満足すれば、TiCl₄ とマグネシウムは直接接触せずとも反応が進行すると考えることができる。

式(5)および式(6)で表される EMR を実験的に確認する方法としては、以下の手順が考えられる。Fig. 1(a)に模式的に示すように原料の TiCl₄ と還元剤のマグネシウムをそれぞれ別の部位に投入し、各々の部位を導電体、ならびに反応生成物の塩化マグネシウム(MgCl₂)熔融塩で接続する。この場合、導電体に流れる電流を観測でき、かつ TiCl₄ 投入部にチタンの析出を確認できれば、チタンの還元反応における EMR を実証できる。Fig. 1(a)では、電子の移動経路は、主として金属製導電体と考えられるので、以下では同図の概念による EMR を LR-EMR と呼ぶ。一方、Fig. 1(a)のスイッチを遮断し電子の移動を妨げれば、Fig. 1(b)に示すようにマグネシウムならびに TiCl₄ が MgCl₂ 浴中に拡散し、お互いに接触しなければ反応は進行しない。従来の金属熱還元反応の概念では、反応副生成物である MgCl₂ はイオン伝導性を有するが中性化学種として扱われており、金属製反応容器および析出チタンは電子の移動媒体として注目されていないため、Fig. 1(b)に相当する反応を考えていることになる。ただし、厳密には、拡散による反応の進行以外にも、浴の電子伝導性に起因する SR-EMR が考えられるが、Mg-MgCl₂ 系では、マグネシウムの MgCl₂ 中への溶解度が、0.3 mol% と小さく電子伝導性は大きくないので、SR-EMR による反

Fig. 1 Experimental design to prove the existence of long-range electronically mediated reaction (LR-EMR) during magnesiothermic reduction of TiCl₄.

(a) Condition for LR-EMR.

(b) Condition for conventional concept of metallothermic reduction.

応への寄与は小さいと考えられる。

クロール法では、電子およびイオンの移動媒体が反応系内に存在し LR-EMR によるチタンの析出反応が進行しやすい環境が整っている。このことから析出チタンが金属製反応容器に付着し、スポンジ状に成長する現象は、金属製反応容器ならびに析出チタンを電子の移動媒体とする LR-EMR によると推測できる。

このような現状分析を踏まえて、本研究では、Fig. 1(a) の概念に基づく実験装置を作製し、LR-EMR を実証するとともに、この新しい概念によるクロール法の反応機構に関する検討を行った。

III. 実験方法

1. 実験装置

本研究で製作した実験装置を Fig. 2 に模式的に示す。装置は、坩堝に保持された MgCl_2 中に、原料(TiCl_4)および還元剤(マグネシウム)をそれぞれ投入するための軟鋼製(直径 19 mm, 長さ 800 mm)のカソード管ならびにアノード管を挿入した構成となっている。実操業のクロール法では、鋼鉄製もしくはステンレス製の反応容器が用いられているため、本研究では軟鋼製の坩堝(直径 89 mm, 高さ 200 mm)を用いた。金属筒を介して流れる電流を測定制御するため、それぞれの管を標準抵抗($1\text{ m}\Omega$)およびスイッチで結んだ。また、実験はすべてアルゴン雰囲気下で行った。

TiCl_4 のカソード管内への供給は、 TiCl_4 をガラス製容器に充填し、 TiCl_4 を 573 K 程度に加熱、 TiCl_4 を沸騰(沸点 408 K)させると同時に容器内に一定量のアルゴンキャリアガスを注入し、バルブを設置したテフロンチューブ(直径 5

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus for LR-EMR. (LR-EMR is Controlled by current interrupter installed between cathode and anode)

mm)を介して行った。 TiCl_4 は腐食性が強いので、バルブ、チューブ等の TiCl_4 と接触する部分には、すべてテフロン製のものを用了。

マグネシウムは、直径約 10 mm, 長さ約 60 mm の円柱状の試料を用意し、アノード管上部(マグネシウム投入管)に設けたゴム栓を手際よく取り外し、 MgCl_2 浴に直接投下することによって供給した。実験に用いた試薬量ならびにこれらの公称純度を Table 1 に示す。本研究で用いたマグネシウム量は、 TiCl_4 を還元するのに必要な化学量論の約 2 倍である。また、実際のクロール法では、析出したチタンが存在するため、本実験でもこれと同様な条件にするために、カソード管下部に直径 1 mm の金属チタンワイヤ(3.5 g)を挿入した。

LR-EMR によって流れる電流は、 $1\text{ m}\Omega$ の標準抵抗の両端の電位差(V_{cur})を高感度デジタルマルチメーターを用いて測定することにより検出した。また、本実験で用いたカソード管(原料投入管)とアノード管(還元剤投入管)の電極抵抗を坩堝の底面を利用し、短絡させることにより測定したところ、実験温度(1073 K)では、カソードおよびアノード管をあわせた電気抵抗は約 $14\text{ m}\Omega$ であった。このため、実験で用いた標準抵抗による電流の低下は無視できる。本実験では、坩堝をアノード管と短絡させ、アノード管と坩堝を電気化学的に同じ電位にして実験を行った。また、各電極間の電位差を測定するため、一定時間ごとに外部電流を遮断し、アノードとカソードの電極電位(open circuit potential, E_a , E_c)を Mg/Mg^{2+} 参照電極を用いて測定した。

Mg/Mg^{2+} 参照電極は、電気化学インターフェース(Solartron 社製 SI1287)を用い、純ニッケル製の一端閉じ熱電対用保護管表面(直径 6.4 mm)にマグネシウムを電析させることによりその場で作製した。この Mg/Mg^{2+} 参照電極は、マグネシウム投入による強い還元性雰囲気下でも参照電極として安定に動作すると考えられ、これは、LR-EMR 実験前後に電気化学的手法により動作確認を行った。また、電極電位測定と同時にアノードとカソード間に生じる起電力(E_{emf})も測定した。

2. 実験の手順

坩堝内の温度が 1073 K に達し、 MgCl_2 が溶解したことを確認後、ニッケル保護管を疑似参照電極として、作用電極(Working Electrode: WE)にカーボン、対極(Counter Electrode: CE)に坩堝を用いて、 MgCl_2 浴のサイクリックボルタメトリー(Cyclic Voltammetry: CV)を行い、 MgCl_2 浴の

Table 1 Purity and weight of the reagent used in the present study.

Reagent	Purity of reagent	Weight
MgCl_2	99.8 mass%, moisture ≤ 3 mass%	506 g
TiCl_4	99 mass%	51.4 g
Mg	99.9 mass%	21.7 g

電気化学的特性を調べた。次に、陽極にカーボン、陰極にニッケル保護管を用いて、2 A の定電流で、3.6 ks 間の MgCl₂ の電解を行った。この電解によってニッケル保護管上にマグネシウムを析出させ、Mg/Mg²⁺ 参照電極を作製すると同時に、電解による MgCl₂ 浴の精製を行った。電解後、マグネシウムが析出したニッケル保護管を参照電極として用いて、CV 測定を行い、ニッケル保護管が Mg/Mg²⁺ 参照電極として正常に動作していることを確認した。

参照電極を作製後、マグネシウムをアノード管内に投下し、LR-EMR 実験を開始した。マグネシウム投入から 67 s 経過した時点で、TiCl₄ を充填したガラス製容器とカソード管の間に設置したバルブを開け、アルゴンキャリアガスの流れを確保した(約 0.17 cm³/s)。その後、TiCl₄ を加熱し、マグネシウム投入から約 300 s 経過した時点で、ガラス製容器内の TiCl₄ を沸騰させることにより、TiCl₄ を徐々にカソード管内に供給した。約 1350 s 経過した時点でガラス製容器内の TiCl₄ がすべて消費され、TiCl₄ の供給が停止したため、LR-EMR 実験を終了した。この間、ガラス製容器内の温度は手動で調整したので、TiCl₄ のカソード管内への供給速度は正確には一定ではないが、常温の液体の体積流量に換算して、平均 0.028 cm³/s で TiCl₄ を供給した。また、TiCl₄ の蒸気圧は常温でも 1.7×10^3 Pa (1.6×10^{-2} atm) 程度と高いので、バルブを開けた時点から、TiCl₄ が沸騰するまでの間にも、カソード部位への若干の TiCl₄ の供給が生じたと推測される。

LR-EMR 実験終了後にも LR-EMR 実験前と同じ条件で、CV 測定を行い、Mg/Mg²⁺ 参照電極が正常に作動していることを確認した。参照電極の動作を確認後、アルゴン気流中で約半日かけて反応容器を徐冷し、坩堝内温度が 310 K 以下になった後に反応容器から坩堝を取り出し、アノード管、カソード管、ならびに坩堝内上部、坩堝内下部の MgCl₂ および析出物を機械的に分割し試料とした。試料は希酢酸を用いて MgCl₂ の溶出を行い析出物を回収した。得られた析出物は、蛍光 X 線分析(XRF)により元素分析を行った後、粉末 X 線回折(XRD)で相の同定を行った。析出物の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、一部の析出物については SEM 観察と同時に SEM に付随のエネルギー分散型 X 線分光(EDX)により元素分析を行った。

IV. 実験結果

本研究では、上記の装置を用いてほぼ同じ手順で 3 回の実験を行ったが、すべて類似の結果が得られ、再現性は十分であることを確認した。ここでは典型的な結果について例示する。

1. その場作製した参照電極の動作確認

本研究で採用した参照電極の動作確認の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 において、破線はニッケル保護管にマグネシウ

Fig. 3 Cyclic voltammogram on a carbon electrode in MgCl₂ molten salt at 1073 K.

Broken curve: Electrode potential *v.s.* Ni/Ni²⁺ potential before MgCl₂ electrolysis (before LR-EMR experiment).

Chain curve: Electrode potential *v.s.* Mg/Mg²⁺ potential after MgCl₂ electrolysis by galvanostatic method for *in situ* production of Mg/Mg²⁺ reference electrode (*i* = 2 A, *t* = 3.6 ks, before LR-EMR experiment).

Solid curve: Electrode potential *v.s.* Mg/Mg²⁺ potential after LR-EMR experiment.

ムを電析する前、鎖線は電析した後、実線は LR-EMR 実験後の MgCl₂ 浴の CV 測定の結果である。CV 測定では、MgCl₂ 電解前にはニッケル保護管を浸漬させ、これを疑似参照電極として用いて、Ni/Ni²⁺ 平衡に対する電位を測定し、MgCl₂ 電解後は、保護管表面に形成された式(7)で示される Mg/Mg²⁺ 平衡による参照電極を用いた。Fig. 3 で観測されるカソード反応は式(7)で表されるマグネシウムの析出反応であり、また、アノード反応は主として式(8)で与えられる Cl₂ 生成反応と考えられる。

マグネシウムをニッケル保護管に電析する前は、Fig. 3 の点線で示す CV 曲線からわかるように、式(7)の反応が、-1.2 V 付近で生じていることを示しているが、これは参照電極(疑似参照電極)の電位が、Ni/Ni²⁺ の電位であることに起因する。ニッケル保護管にマグネシウムを電析した後は、CV 曲線が右に平行移動し、式(7)の反応の進行が、-0.03 V 付近で観測された。この場合、参照電極の電位は Mg/Mg²⁺ 平衡であるので、Fig. 3 の鎖線のカソード反応は理論的には 0 V で進行するはずである。しかし、本研究で観測された -0.03 V は誤差範囲内で一致すると考えてよく、電解によってその場作製した参照電極は Mg/Mg²⁺ 平衡を達成し、正常に動作することを示している。また、Fig. 3 中の実線で示す LR-EMR 実験後の CV 曲線も約 -0.05 V 付近で、式(7)の反応が進行する結果を与えており、本研究における実験誤差の範囲内で、Mg/Mg²⁺ 参照電極は LR-EMR 実験後も正常に動作していることが確認できる。

Fig. 4 Change of observed current in the external circuit (left axis), and calculated coulomb (right axis) during LR-EMR experiment. (Current is periodically interrupted to measure open-circuit potentials.).

2. LR-EMR 実験

以下に 1073 K における TiCl_4 のマグネシウム還元における LR-EMR の測定結果について述べる. 外部回路に流れた電流の時間変化を Fig. 4 に示す. この図において横軸はマグネシウムの投入時刻を 0 s とした時の時間を, 縦軸左側は, 外部回路に流れた電流を, 縦軸右側は測定された電流から求めた電気量を表す. 同図より明らかなように, 本実験では外部回路に最大 6 A の電流が観測されたが, これはチタンの還元反応における LR-EMR の存在の明かな証拠である. ここで外部回路に流れた総電気量は, $3.45 \times 10^3 \text{ C}$ であった. この値は, 供給した TiCl_4 を還元するのに必要な電気量 ($1.04 \times 10^5 \text{ C}$) の約 3.3% に相当し, 外部回路に流れた電流によって還元されたチタンの量はわずかであることを示している. 残りの TiCl_4 の多くは, アノード管外側, もしくはアノードと同じ電位を持つ坩堝内壁表面において反応したものと考えられる. なぜならば, 電子は, 反応容器内の導電体, つまり, アノード管外側もしくはこれと同じ電位の坩堝を介して移動する方が外部回路を経由するよりもはるかに容易であるため, この経路を介した LR-EMR によって TiCl_4 が還元されたと推測できるからである. このことは, 実験後の観測によって, アノード管外側および坩堝内壁で大量のチタンの析出が確認されたこと, ならびにアノード管外側, 坩堝内壁で得られた析出形態がカソード管で得られた析出形態に類似している結果とも矛盾しない. よって, 実際に LR-EMR で析出したチタンの割合は, 本実験で確認された量よりもはるかに多いと考えられる. なお, 実験中に 750 s 付近で電流の減少が認められたため, カソードに振動を与えたところ, 電流値はただちに回復した. これは, 析出チタンによってアノードとカソード管が反応容器内で短絡し, 外部回路に電流が流れなかったためと説明できる. また, 実験中に排気経路に TiCl_4 によると考えられる腐食が見られたため, 供給した TiCl_4 の一部は, 反応せずに系外に排出されたものと考えられる.

Fig. 5 Change of external current, and open-circuit potentials with time.

Table 2 Standard electromotive force, E° between titanium chloride and magnesium at 1073 K.

Reactions	E°	Notes
$\text{TiCl}_2(\text{s}) + \text{Mg}(\text{l}) = \text{Ti}(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{l})$	0.674 V	JANAF ⁽¹⁴⁾
$\text{TiCl}_3(\text{s}) + 3/2\text{Mg}(\text{l}) = \text{Ti}(\text{s}) + 3/2\text{MgCl}_2(\text{l})$	0.761 V	JANAF ⁽¹⁴⁾
$\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{Mg}(\text{l}) = \text{Ti}(\text{s}) + 2\text{MgCl}_2(\text{l})$	0.816 V	JANAF ⁽¹⁴⁾

Fig. 5(a)は, Fig. 4 の一部(0~700 s)を拡大した結果である. Fig. 5(b)は Fig. 5(a)に対応しており, LR-EMR 測定中に外部回路に流れる電流を一定時間ごとに遮断することによって得られた Mg/Mg^{2+} 参照電極に対するアノード電位およびカソード電位, ならびにカソードとアノード間に生じた起電力を示している. Fig. 5(b)より, アノード電位はマグネシウム投入直後(0 s)は, Mg/Mg^{2+} 参照電極に対して 0.65 V であったが, 徐々に低下し, マグネシウム投入から約 250 s 後には, ほぼ 0 V になることが判明した. このことから, マグネシウムは投入後 250 s 以内に溶解し, 活量 1 のマグネシウムが MgCl_2 と平衡したと考えることができる. 一方, TiCl_4 投入前は 0.58 V を示していたカソード管(TiCl_4 供給管)の電位は, 時間とともに緩やかに減少したが, 300 s にカソードに TiCl_4 が供給され始めると上昇をはじめ, 500 s では約 0.6 V に上昇した. カソードでは TiCl_4 , もしくは低級塩化物である TiCl_3 , TiCl_2 の還元反応が, 生じていると考えられる. Table 2 にチタン塩化物のマグネシウム還元における標準起電力⁽¹⁴⁾を示す. LR-EMR 発生初期(500~700 s)には, カソード電位は, 約 0.6 V であり, 比較的大きい電位を示している. しかし, Table 2 によると, チタン塩化物

に酸化数の最も小さい TiCl₂ を仮定してもその標準起電力は 0.674 V であるので、本実験のカソードにおけるチタン塩化物の活量は 1 以下であると考えられる。700 s 以後は、参照電極が一時的に不安定になり正確な電極電位を得ることができない場合もあったが、実験後半では、再び参照電極が正常に動作し、図には示していないが、例えば、TiCl₄ 供給停止 (1350 s) から 650 s 経過した 2000 s では、アノード電位は

0.01 V であり、カソード電位は 0.05 V であった。アノード電位は、250~2000 s まで、Mg/Mg²⁺ 参照電極に対して、ほとんど変化しないのに対し、カソードの電位は、500 s における約 0.6 V から 2000 s では 0.05 V に低下した。このことから、LR-EMR 電流の減少は、カソードにおけるチタン塩化物の活量の低下に起因すると考えられる。また、アノード、カソード電位測定とは独立に測定した電極間の起電力も上記の電位変化と一致している。

3. LR-EMR 実験で得られた析出物の形態

実験終了後、チタンの析出部位を観察したところ、カソード管内に少量の析出物が、アノード管の外側と坩堝の壁面に大量の析出物が観測された。また、坩堝の底には析出物の堆積が認められた。この様子を Fig. 6 に模式的に示す。塩の溶出を行った後、析出物について XRF で元素分析を行い、相の同定を XRD で行ったところ、カソード、アノード、坩堝堆積物のほとんどは金属チタンであることが確認されたが、XRF により不純物として、少量の鉄とニッケルが確認された。

カソードで得られたチタン析出物には、Fig. 7(a)および(b)の SEM 写真に示す 2 種類の形態が確認された。Fig. 7(a)に示す珊瑚状の析出形態はカソード以外の部位でも観測されたが、Fig. 7(b)に示す比較的平面状の形態は、カソードでのみ観測された。また、アノード管外側で得られた析出物は Fig. 8 に示す析出形態が主であった。このアノード管外側の析出物の形態が、カソードにおける析出物の形態 (Fig. 7(a)) に類似していることから、本実験において電流は直接観測されていないが、アノード管外側でもアノード管を介して、LR-EMR によって反応が進行したものと考えられる。また、本研究のアノードおよびカソードで得られた析出物の形態は、高村ら⁽¹⁵⁾によって報告されている熔融塩電解におけるチタン析出物の形態に類似している。さらに、坩堝の底に堆積していた析出物の形態は、Fig. 7(a)および

Fig. 6 Schematic diagram for location of the titanium deposition observed after LR-EMR experiment.

(a)

(b)

Fig. 7 Scanning electron micrographs of titanium deposit obtained inside the cathode tube (TiCl₄ feed tube).

Fig. 8 Scanning electron micrographs of titanium deposit on the outside of anode tube (magnesium feed tube).

Fig. 9 Scanning electron micrographs of dendritic deposition piled up on the bottom of crucible.

Fig. 8 に類似したものが主であったが、析出物の一部には Fig. 9 で示すように、明らかに電析と類似した反応によって形成されたとと思われる樹枝状の析出形態が認められた。以上の議論から、本実験におけるカソード、さらにアノード外側、坩堝壁におけるチタンの析出は、主として電気化学的反応、すなわち LR-EMR により進行したものと考えられる。なお、本実験において観測された析出形態の差異は、析出部位の違いによる MgCl_2 中のチタン塩化物の濃度ならびに電流密度の違いによると考えられるが、詳細な検討は今後の課題である。

V. 考 察

クロール法におけるチタンの析出メカニズム、およびマグネシウムの這い上がり機構と LR-EMR との関連性に関する検討結果について以下に述べる。

従来、クロール法におけるチタンの析出メカニズムについては、主に次の 2 つの説が提唱されている。Wartman ら⁽⁴⁾ および森山⁽¹⁶⁾ は、 TiCl_4 の還元反応は、マグネシウムの金属に対する良好なぬれ性に起因するマグネシウムの這い上がりに伴う反応容器壁近傍の反応で進行すると結論している。一方、野田⁽¹⁰⁾ は、反応容器近傍での還元反応の他に、蒸発したマグネシウムと気化した TiCl_4 との気相反応が進行し、その結果、生成された粒子が、反応容器を沈降中に焼結しスポンジチタンが形成するというメカニズムを提唱している。

これらに対し、本研究では、実験的に TiCl_4 のマグネシウム還元における LR-EMR の存在を実証し、 TiCl_4 とマグネシウムが物理的に接触しなくてもチタンの還元反応が進行可能であることを明らかにした。クロール法では良好な導電体である反応容器ならびに析出チタンが大量に存在し、かつ析出したチタンの近傍には反応副生成物である MgCl_2 が存在するため、本実験で行った TiCl_4 とマグネシウムを分離した条件下よりも LR-EMR の進行にとってむしろ好ましい環境にあると考えられる。よって、クロール法における反応壁近

Fig. 10 Schematic diagram of different types of magnesium transport mechanism on metallic surface under existence of MgCl_2 molten salt.

(a) Crawling phenomena of magnesium on metallic surface due to large wettability.

(b) Dissolution and precipitation of magnesium by LR-EMR.

傍でのチタンの還元反応が、LR-EMR によって進行することが十分に考えられる。

一方で、金属マグネシウムの這い上がり機構は、従来、Fig. 10(a) の模式図で示すように Site I の金属マグネシウムが物理的に移動し Site II にまで這い上がっていくと考えられている⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。これは、マグネシウムの金属に対するぬれ性が高いことから妥当な考え方である。この考え方に対し、反応副生成物である MgCl_2 が電気的に中性ではなくイオン性溶媒であることを考慮すると、 MgCl_2 が反応壁もしくは析出したチタンを覆ってさえいれば、マグネシウムは金属壁沿いに物理的に這い上がらなくても式(9)、(10)の反応によって、Fig. 10(b)に模式的に示すように、Site II に見かけ上移動できることがわかる。

したがって、このように考えれば、マグネシウムの這い上がり現象に関しても金属製反応容器および析出チタンを介した LR-EMR に帰着させることができる。また、 TiCl_4 を Mg-Ca 合金を用いて還元した場合、析出チタンは反応容器壁に固着しないと報告⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾されているが、これは、系内のマグネシウムの活量が低下したため、マグネシウムの LR-EMR による“見かけ上の移動”が起らなかったためと解釈できる。また、マグネシウムが電気化学的移動する場合でも、その駆動力は、マグネシウムの物理的這い上がりと同様に、マグネシウムの密度が MgCl_2 のそれより小さいこと、ならびにマグネシウムと金属のぬれ性の良さに起因すると考えられる。

以上のように、本研究での結果から、工業的に重要な問題である金属壁でのチタン塩化物の還元反応は、直接的な LR-

EMR による還元反応と LR-EMR によって還元部位に移動したマグネシウムとの物理的接触による還元反応の両者によって進むと考えることができる。また、還元反応が電子の移動を必要とする LR-EMR で進行すると考えることによって、チタン析出物が成長しスポンジ状になることも明快に説明することができる。

ただし、気相反応には LR-EMR が適応できないので、本研究結果のみで、クロール法におけるチタンの析出機構をすべて説明することはできない。したがって、今後はチタンの還元反応における気相反応や SR-EMR と LR-EMR の関連性の解明が重要な課題である。

一方、本研究において実験的に確認された EMR、特に LR-EMR を積極的に活用、制御することにより、新しいチタン製造プロセスの確立も可能と考えられる。

例えば、LR-EMR を促進することによって、TiCl₄ の還元部位をカソードに限定し、析出形態を制御することができる。これにより、カソード部位に析出したチタンを反応途中で、取り出すことが可能となり、プロセス連続化の指針となる。なお、LR-EMR は、本実験で用いた MgCl₂ ではなく、よりイオンの易動度が大きく、かつチタン塩化物の溶解度が大きい KCl 等の熔融塩を用いることにより促進されると予想され、現在検討中である。さらに、LR-EMR では還元剤が原料と直接接触しないため、例えば、チタンと合金をつくるため、従来は還元剤として用いることができないとされていたアルミニウム等を使う純チタンの製造が原理的に可能である⁽¹⁹⁾。この点の実証は今後の課題である。

VI. 結 論

四塩化チタンのマグネシウム還元反応において、四塩化チタンとマグネシウムが互いに拡散し物理的に接触しなくてもチタンの還元反応が進行することを電子とイオンの動きに着目した電気化学的解析により予測し、それを実験的に明らかにした。この導電体を介した反応 (Electronically Mediated

Reaction: EMR) という概念を導入することにより、クロール法において析出チタンが金属製の反応容器からスポンジ状に成長する現象、さらにはマグネシウムが金属壁沿いに這い上がる現象について説明できた。また、本研究で導入した LR-EMR がチタン製造プロセスにおいて反応部位、析出形態を制御できる可能性を有することにも言及した。

本実験を行うに際し、多大な助言をいただいた東北大学素材工学研究所、梅津良昭教授、柴田 清助教授、同工学部、佐藤 譲助教授、ならびに京都大学工学部、出浦哲史氏に深く感謝いたします。さらに、実験機材の提供を賜りました㈱ NKR の二上 菱氏にここに記して感謝いたします。

文 献

- (1) 草道英武, 松本年男: 鉄と鋼, **69**(1983), 1215.
- (2) W. Kroll: Z. Anorg. Allg. Chem., **234**(1937), 42.
- (3) W. Kroll: Trans. Electrochem. Soc., **78**(1940), 35.
- (4) F. S. Wartman, D. H. Baker, J. R. Nettle and V. E. Homme: J. Electrochem. Soc., **101**(1954), 507.
- (5) 中尾 竣: チタニウム・ジルコニウム, **21**(1973), 197.
- (6) 森山徐一郎: チタン, **43**(1995), 3.
- (7) R. K. Jordan: U. S. Patent 4401467, (1983).
- (8) 佐藤一裕, 木村悦治: 資源素材, **105**(1989), 623.
- (9) 小笠原忠司: チタン, **43**(1995), 261.
- (10) 野田敏夫: チタニウム・ジルコニウム, **42**(1994), 85.
- (11) V. A. Garmata, A. N. Petrzhiko, N. B. Glitzkia, Yu. G. Olesov and R. A. Sandler: *Titan*, Izdatelstwo Metallurgy, Moscow, (1983).
- (12) T. H. Okabe and D. R. Sadoway: 私信.
- (13) T. C. Waddington: *Non-aqueous solvents*, Appleton-Century-Crofts New York, (1969), 80.
- (14) JANAF Thermochemical Tables 3th: J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**(1985).
- (15) 高村 博, 大野 淑, 沼田博雄: 日本金属学会誌, **60**(1996), 388.
- (16) 森山徐一郎: 水曜会誌, **22**(1996), 335.
- (17) 野田敏男: 日本金属学会会報, **10**(1971), 794.
- (18) 西村秀雄, 久島亥三雄, 森山徐一郎: 水曜会誌, **12**(1954), 441.
- (19) 岡部 徹, 宇田哲也, 葛西栄輝, 早稻田嘉夫: バウンダリー, **13**(1997), 42.