ハライド熱還元法による粉末チタンの製造[†]

宇田 哲也^{††} 岡部 徹 早稲田嘉夫

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. 62, No. 9 (1998), pp. 796-802

Titanium Powder Production by Halidothermic Reduction[†]

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

Research Center for Metallurgical Process Engineering, Institute for Advanced Materials Processing,
Tohoku University, Sendai, 980-8577

Instead of the conventional metallic reductant, halide salt has been tested as a reductant for producing titanium powder directly from TiCl_4 . Using various thermodynamic data, DyCl_2 was found to be suitable for the halidothermic reduction of TiCl_4 . When TiCl_4 was fed into DyCl_2 single salt or DyCl_2 containing molten salts at 1073 K, fine titanium powder of several ten micron meters in diameter was obtained. In contrast to the sponge titanium produced by the conventional Kroll process, the present new process using halidothermic reduction appears to hold promise in reducing difficulties by making titanium powder without precipitation of sponge titanium on the metallic container. From the thermodynamic point of view, the resultant DyCl_3 can be reduced to DyCl_2 by magnesium. These particular features enable us to give possibility of the production of titanium powder directly from TiCl_4 as well as the development of a new continuous titanium reduction process by adding reaction mediator in the Kroll process.

(Received April 6, 1998; In Final Form June 29, 1998)

Keywords: titanium, Kroll process, metallothermic reduction, electrochemistry, continuous process, powder production, rare earth chlorides, dysprosium chloride

I. 緒 言

現在、チタン、ニオブ、タンタルなどのレアメタルは、活性金属(Mg, Al, Na等)を還元剤とする金属熱還元法(metallothermic reduction)によりそのほとんどが生産されている⁽¹⁾⁽²⁾。例えば、チタンは四塩化チタン(TiCl_4)のマグネシウム熱還元法(クロール法⁽³⁾⁽⁴⁾)で製造されているが、生成したチタンは反応壁からスポンジ状に析出し、反応容器壁に固着する。したがって、生成チタンの連続的な分離・回収が困難であり、バッチ式プロセスの採用を余儀なくされており生産効率の向上は難しい⁽⁵⁾。また、チタンの連続生産法の確立を目的とした過去の研究でもチタンの反応容器壁への固着が大きな問題となり、いずれの場合も実用化には至っていない⁽⁶⁾⁽⁷⁾。ただし、還元された生成チタンが粉末状であれば、反応容器壁への固着が低減できると考えられる。一方、現在粉末冶金用のチタンはクロール法によって製造したスポンジチタンを原料としてガスアトマイズ法⁽⁸⁾、ならびに水素化粉

砕法⁽⁹⁾などにより生産されているが、効果的な粉末チタンを直接製造できる新しい方法の確立が望まれかつ期待されている。

著者らは、最近、電気化学的な反応に着目し、クロール法におけるチタンの還元メカニズムの解析を試み、原料と還元剤が物理的に接触しなくても、導電体を介した反応(EMR: Electronically Mediated Reaction)により、還元反応が進行することを実証し、その幅広い応用性を明らかにした⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。

このEMRという概念を導入すると、金属熱還元反応は、反応生成物であるイオン性融体および金属を反応媒体とする、活性金属と原料の電気化学的な酸化還元反応と見なすことができる。また、金属熱還元反応における析出物の形態や反応部位は、電子ならびにイオンの移動経路に大きく依存し、均一反応の条件さえ設定できれば粉末状のチタンを直接製造できる可能性が判明した⁽¹¹⁾。

ハライド塩には融体中で複数の価数を取り、低級塩の中にはそれ自体が強い還元力を有する場合があるので、金属ではなくハライド塩を還元剤として金属を製造することも原理的には可能である。さらに、このような還元力を有するハライド塩を含むイオン性融体中で還元反応を進行させることは、均一反応に適しており、粉末状の金属を効率よく生成できる可能性もある。しかし、過去に金属ではなくハライド塩を還

[†] 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^(IV)

^{††} 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))

元剤として利用し、チタンなどのレアメタル粉末を製造した例は著者らの知る限り報告されていない。このような現状分析を踏まえ、本研究ではハライド塩により TiCl_4 を還元し、粉末状チタンを直接製造する新しい方法の検証を試みた。

II. 実験原理

1. ハライド熱還元法

原料(MX)の還元を金属で行う式(1)に示す反応を利用する場合を金属熱還元法というが、ハライド熱還元法とは式(2)に示すように低級ハライド塩を還元剤とする場合である。

本研究では反応系を塩化物に限定し TiCl_4 の還元実験を行った。チタンイオンは塩化物浴中において、4+, 3+, 2+ の価数をとるため、元素 R のハライド塩による還元反応は式(3)のように記述できる。

ここでは、式を簡略化するために塩素イオンを省略し、低級ハライド塩の酸化数を2, 酸化雰囲気で安定なハライド塩の酸化数を3とした。この反応で注目すべき点は、目的生成物の金属チタン以外の反応化学種はすべて融体中のイオンであることにある。また、 Mg/Mg^{2+} に対する $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$, および $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の標準電極電位 ($E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ = 0.93\text{V}^{(14)}$, $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}}^\circ = 0.98\text{V}^{(14)}$) は Ti/Ti^{2+} の標準電極電位 ($E_{\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}}^\circ = 0.67\text{V}^{(14)}$) に比べて高いので、本研究においてチタンの還元反応を熱力学的に考察する際のチタンイオンは Ti^{2+} と考えて差し支えない。また、厳密には反応化学種の活量も考慮しなければならないが、本研究では原料ならびに還元剤が多量に存在する場合を想定しているので、標準電極電位における反応の進行方向について検討する。

このような場合、還元剤 R^{2+} によるチタンの還元反応、すなわち式(3c)の反応が右に進行するためには、 $\text{R}^{2+}/\text{R}^{3+}$ 平衡の標準電極電位 ($E_{\text{R}^{2+}/\text{R}^{3+}}^\circ$) が、 Ti/Ti^{2+} 平衡で決まる標準電極電位より低くなければならない。

1073 K において金属チタンと共存可能な塩化物はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ならびに希土類金属の塩化物が知られているが、アルカリ金属および、アルカリ土類金属の塩化物は、一般的にはそれぞれ1価もしくは2価の状態のみで存在し還元力のある低級塩が存在しない⁽¹⁴⁾。そこで本研究では複数の価数を取りうる希土類金属の塩化物に注目し、まず適切な還元剤の選択を検討した。

2. 希土類塩化物の標準電極電位

希土類塩化物は、多くの場合、 RECl_3 (RE=Rare Earth element) が安定塩として知られているが、中には低級塩化物も安定なものがある。特に、一部の元素では、2 塩化物

(RECl_2) の存在が広く知られているが、 RECl_2 は RECl_3 の場合⁽¹⁴⁾ とは異なり、その熱力学的性質(生成の Gibbs エネルギー変化等)は、 SmCl_2 , YbCl_2 以外不明な点が多い。

Polyachenok と Novikov⁽¹⁵⁾, ならびに Johnson⁽¹⁶⁾ は、希土類金属の2 塩化物に関して、Born-Haber cycle を用いて 298 K における標準生成エンタルピー変化, $\Delta H_{\text{RECl}_2, 298}^\circ$, の推測を行っている。また, Morss ら⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾ は、いくつかの2 塩化物に関して、希 HCl 溶液への溶解に伴う熱量測定を行い $\Delta H_{\text{RECl}_2, 298}^\circ$ を求めている。さらに、最近では、Goryushkin⁽²⁰⁾ が起電力測定によって、一部の RECl_2 の熱力学的安定性を評価している。これらの研究結果において、Johnson の推測値⁽¹⁶⁾ の妥当性が示された。そこで、本研究では $\Delta H_{\text{RECl}_2, 298}^\circ$ に関する Johnson の推測値から、Gibbs エネルギー関数 ($\Delta G_{\text{RECl}_2}^\circ$) を用いて、1073 K における RECl_2 の標準生成の Gibbs エネルギー変化, $\Delta G_{\text{RECl}_2}^\circ$, を見積もり、この値から $E_{\text{RE}^{2+}/\text{RE}^{3+}}^\circ$ vs Mg/Mg^{2+} ならびに $E_{\text{RE}/\text{RE}^{2+}}^\circ$ vs Mg/Mg^{2+} を計算した。この計算結果を Fig. 1 に示す。ただし、 ScCl_2 , YCl_2 ならびに LuCl_2 の 298 K の標準生成エンタルピーには、Johnson の推測値がないので Polyachenok と Novikov の推測値を用いた。 $\Delta G_{\text{RECl}_2}^\circ$ には、軽希土類の2 塩化物 (La~Eu) には SmCl_2 の報告値 ($-157 \text{ J/K} \cdot \text{mol}^{-1}$) を、一方、重希土類の2 塩化物 (Gd~Lu) には YbCl_2 の報告値 ($-140 \text{ J/K} \cdot \text{mol}^{-1}$) を用いた。さらに、1073 K 以下で融点もしくは相変態が知られている RECl_2 に関しては、Goryushkin⁽²¹⁾ によって DTA を用いて測定されている相変態に伴うエンタルピー変化 (ΔH_m , ΔH_{Tr}) を用い、標準状態の変換を行った。

希土類塩化物の2 塩化物が安定に存在するための条件は、2 価/3 価の標準電極電位 ($E_{\text{RE}^{2+}/\text{RE}^{3+}}^\circ$) が 0 価/2 価の標準電極電位 ($E_{\text{RE}/\text{RE}^{2+}}^\circ$) よりも高い必要があり、安定に存在する2 塩化物は、Fig. 1 から Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Tm, ならびに Yb のみであることが推測される。ここで、Ho を除いては実験的に RECl_2 の存在が確認されている⁽²²⁾。なお Ho に関して

Fig. 1 The calculated standard electrode potentials of rare earth chlorides at 1073 K.

は HoCl_2 ではなく $\text{Ho}_5\text{Cl}_{11}$ が実験的に知られており、これは 2 価と 3 価の Ho イオンの複塩化物と考えられている⁽²²⁾。

7 種類の 2 塩化物のうち $E_{\text{RE}^{2+}/\text{RE}^{3+}}^\circ$ が $E_{\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}}^\circ$ より低く、チタン塩化物を金属チタンまで還元可能なものは、Fig. 1 により NdCl_2 , DyCl_2 ならびに、 HoCl_2 ($\text{Ho}_5\text{Cl}_{11}$) である。最近、著者らは 1073 K において DyCl_2 - MgCl_2 混合塩と金属マグネシウムの相平衡が達成すること、さらには、ジスプロシウムが多価イオンであるため誤差が大きいが、1073 K における DyCl_2 の分解電圧は 2.6V 程度であり、これは、 $E_{\text{Dy}^{2+}/\text{Dy}^{3+}}^\circ = 0.1\text{V}$ (*vs* Mg/Mg^{2+}), $E_{\text{Dy}/\text{Dy}^{2+}}^\circ = -0.1\text{V}$ (*vs* Mg/Mg^{2+}) に相当することを明らかにし⁽²³⁾、Fig. 1 に示すジスプロシウム塩化物に関する計算が妥当であることを確認した。そこで、本研究では DyCl_2 を用いたチタン塩化物の還元反応を実証する実験を行った。

III. 実験方法

1. DyCl_2 の作成

高純度の DyCl_2 試薬の入手が困難であるため、本研究では、金属ジスプロシウムと塩化マグネシウム (MgCl_2) を式 (4) により 1073 K において反応させることにより DyCl_2 を作製した。

実験に用いた試薬の公称純度および形態を Table 1 に示す。

具体的には、金属ジスプロシウム、 MgCl_2 ならびに金属マグネシウムを充填した軟鋼製密閉容器をアルゴン気流中に設置し、1073 K において約 86 ks 間保持し反応させ、 DyCl_2 を合成した。金属ジスプロシウムは MgCl_2 を還元するのに必要な化学量論の 1.2 倍量を系内に設置した。あらかじめ金属マグネシウムを密閉容器内に設置したのは、塩相と金属相の分離を促進するためである。反応後、軟鋼製密閉容器ごと水冷し、塩相と金属相を機械的に分離し、塩を回収した。回収した試料は、誘導プラズマ発光分析装置 (ICP) を用いてジスプロシウム、マグネシウム濃度測定、ならびに硝酸銀を用いた重量法により塩素濃度測定を行った。

2. TiCl_4 還元実験装置および手順

実験装置の基本構成は、電気炉内に設置したステンレス製の密封容器、雰囲気制御装置、アルゴンガス供給装置、

TiCl_4 供給装置、ならびにガス排気装置からなっている。密封容器内には Fig. 2 に示すように軟鋼製坩堝 (内径 84 mm もしくは 48 mm) を設置した。

坩堝内には、 DyCl_2 単塩、もしくは、混合塩 (MgCl_2 - DyCl_2 、ならびに NaCl - KCl - DyCl_2) を充填し、真空下 (2 Pa 程度) で 573 K に約 40 ks 保持した。坩堝内温度を 1073 K に上昇し、温度が一定になるのを確認した後、 TiCl_4 の供給を開始した。 TiCl_4 は Fig. 2 に示すように軟鋼製 (直径 12 mm, 長さ 800 mm) の TiCl_4 供給管を密閉容器上部中央から挿入し、微量液送ポンプを用いて液体 TiCl_4 を一定速度で供給した。なお、供給速度は、 TiCl_4 容器の質量変化から算出した。カソード管内には、 $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) 程度のアルゴンガスを供給することにより、坩堝内の熔融塩の攪拌を促進し、同時に析出物によるカソード管の目詰まりを防止する工夫をした。また、生成したチタン粉末を回収するため、Fig. 2 に示すように軟鋼製の粉末回収皿を TiCl_4 供給管の直下に配置した。さらに、本研究ではイオン性融体中の還元反応を均一に進行させることが目的のため、金属導電体を介した反応⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾ (LR-EMR: Long Range-EMR) を可能な限り防ぐ必要がある。したがって、 TiCl_4 供給管ならびに熱電対保護管、粉末回収皿、ならびに坩堝はそれぞれ電氣的に絶縁する工夫を施し実験を行った。

Table 2 に熔融塩の初期組成、供給した TiCl_4 の質量 (w_{feed}/g)、 TiCl_4 供給速度 (v_{TiCl_4}) などの実験条件に関する代表的な値をまとめて示す。なお、還元反応を十分に進行させるために DyCl_2 は TiCl_4 の還元に必要な量の約 2.5~3.6 倍量

Fig. 2 Experimental setup for TiCl_4 reduction by DyCl_2 .

Table 1 Purity and form of reagents used in this study.

Reagent	Purity (mass%)	Notes
Dy	98.9*	Lump, Oxygen ≤ 0.2 mass%
Mg	99.9	Ingot
MgCl_2	98.8	Flake, Moisture ≤ 3 mass%
NaCl	99	Powder
KCl	99	Powder
TiCl_4	99	Liquid

* excluding gaseous element

Table 2 Experimental conditions in this study.

Exp. #	Composition of salt (mol%)	Amount of salt w_{salt}/g	Amount of TiCl_4 w_{feed}/g	TiCl_4 feed rate $v_{\text{TiCl}_4}/\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$
A	DyCl_2	448	25.3	3.9
B	NaCl -44.4 KCl -11.3 DyCl_2	1078	25.4	2.8
C	MgCl_2 -28.7 DyCl_2	653	19.8	4.7

を充填した。

TiCl₄ 供給終了後は、坩堝内に設置した粉末回収皿を熔融塩上に引き上げ、アルゴン気流中で約 40 ks かけて反応容器ごと炉冷した。試料は熱水もしくは、希塩酸を用いて熔融塩の溶出を繰り返し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、X 線粉末回折(XRD)により相の同定を行い、析出物の形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

IV. 実験結果

1. DyCl₂ 作成結果

金属ジスプロシウムと MgCl₂ を 1073 K において反応させた結果、金属相が容器上部に浮かび、黒色の塩が容器下部から回収できた。塩相の組成分析結果、および塩相における塩素とジスプロシウムの mol 比を Table 3 に示す。表から明らかなように、塩相におけるマグネシウム濃度は、0.5~0.6 mol%程度と低く、また、これのジスプロシウムと塩素の mol 比は約2.1であることから、得られた塩はほぼ DyCl₂ と考えることができる。この量論比からのずれは、副生成した DyCl₃ による寄与と考えられる。また、金属相は XRF 分析の結果、Mg-Dy 合金であり、合金中の Dy 濃度は、あらかじめ充填した金属 Mg 量に依存し、4~10 mol%程度であった。なお、これらの塩相と金属相におけるジスプロシウムの分配関係に関する詳細な実験結果については、あらためて報告する予定である。

以下の TiCl₄ の還元実験では上記の手順で作成した DyCl₂ を還元剤として用いた。

2. DyCl₂ による TiCl₄ の還元

実験後に熔融塩上部に引き上げた粉末回収皿の写真を Fig. 3 に示す。写真では判別しにくい、灰色の粉末状析出物の堆積が確認される。粉末回収皿状に塩がほとんど観察されなかったのは、粉末回収皿を引き上げた時に未溶接部分の穴から塩が落ちたためである。

得られた堆積物から残留塩を溶出し、灰色の粉末状析出物を回収した。これの粉末X線回折パターンを Fig. 4 に、XRF による組成分析結果を Table 4 に示す。

Table 3 Analytical results of the salt obtained after MgCl₂ reduction by Dy at 1073 K.

Run. #	Composition (mol%)			Cl/Dy molar ratio
	Dy*	Cl†	Mg*	
1	31.0	68.4	0.57	2.17
2	31.6	67.9	0.56	2.11
3	32.1	67.4	0.56	2.06
ave.	31.6	67.9	0.56	2.12

* determined by ICP

† determined by gravimetric method

Fig. 4 から容易にわかるように得られた粉末状析出物は、金属チタンである。DyCl₂ 単浴あるいは NaCl-KCl-DyCl₂ 混合塩を用いた実験(exp. #A, exp. #B)で得られた粉末析出物はほぼチタン単相であったが、MgCl₂-DyCl₂ 混合塩を用いた実験(exp. #C)ではチタン以外に DyOCl 相が認められ

Fig. 3 Photograph of a dish after experiment (exp. #B).

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the precipitate obtained in a dish.

Table 4 Analytical results of the precipitate obtained on the dish.

Exp. #	Molten salt	Composition (mass%)			
		Ti	Fe	Dy	Cl
A	DyCl ₂	94.0	6.0	trace	trace
B	NaCl-KCl-DyCl ₂	98.0	1.2	0.7	0.1
C	MgCl ₂ -DyCl ₂	74.0	0.9	21.0	3.9

た. なお, Table 4 に示すように, 実験条件に依存するが装置の構成材料として用いた鉄が不純物として検出された.

回収したチタン量について, 供給量との関係を検討する. 例えば, NaCl-KCl-DyCl₂ 混合塩を用いた実験(exp. #B)では, 回収皿ならびに坩堝底から得た粉末状チタンは 1.96 g であり, これは供給した TiCl₄ に対して化学量論的に生成するチタン量(6.4 g)の 32% に相当することが判明した. なお, 坩堝壁の液面付近や TiCl₄ 供給管などに付着したチタンも認められ, これらのチタン量は 1.73 g であり, 供給した全チタン量の 27% に相当する. したがって, 実験(exp. #B)において回収できたチタンは, 供給量に対して 58% であった. 残りのチタンは, リーチングを行っていない塩もしくは坩堝壁に分散しているものと考えられる. これらのチタン粉末が, 坩堝底部もしくは粉末回収皿に堆積しなかったのは, アルゴンガスによる熔融塩中のバブリング等が主たる要因であると考えられる. なお, TiCl₄ 供給管に付着したチタン(0.63 g)は, 粉末状ではなく LR-EMR などでも得られるチタンと同様に金属壁に固着した堅い塊状の析出物であった. また, MgCl₂-DyCl₂ を混合塩に用いた実験(exp. #C)においても実験(exp. #B)と同様に, 坩堝底部, チタン回収皿から粉末状チタンを, TiCl₄ 供給管からこれに固着したチタンを回収することができた. 一方, 還元浴に DyCl₂ 単浴を用いた

実験(exp. #A)では, 熔融塩の液面付近から多くの析出した粉末状チタンが回収できた. これは, DyCl₂, DyCl₃ ならびにチタンの密度が, 例えば室温において, それぞれ, $\rho_{\text{DyCl}_2} = 5.0$, $\rho_{\text{DyCl}_3} = 3.6$, $\rho_{\text{Ti}} = 4.5 \text{ Mg/m}^3$ であることから予想できるように, 実験(exp. #A)では, 反応終了後も熔融塩はほぼ DyCl₂ であり, これよりも密度の小さいチタンが液面付近に集まったことに起因すると考えられる.

本実験で得られた粉末状チタンの代表的な形態を示す電子顕微鏡写真を Fig. 5 に示す.

生成した粉末状チタンは, 各々が数十ミクロン程度の大きさであるが, それぞれの粒は, Fig. 5(b) に認められるように, 1~2 ミクロン程度のさらに微細なスポンジ状の粒で構成されていた. このような数ミクロン程度の微視的な形態自体は, 従来のクロール法ならびに前報⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾で示した LR-EMR により生成した塊状のチタンでも認められた.

V. 考 察

1. ハライド熱還元法によるチタンの製造

本研究の実験結果は, 金属ではなく「ハライド塩を還元剤として用いチタン塩化物原料を還元しチタンを得る」という新しい考え方の妥当性を実証するとともに, DyCl₂ により TiCl₄ の還元が可能であり, しかもイオン性融体の物性を利用することによって生成チタンを反応容器壁に固着させず

Fig. 5 Scanning electron micrograph of titanium powder obtained in a dish (exp. #B).

Fig. 6 The reaction mechanism of reduction of TiCl₄ in molten salt.

(a) Homogeneous reaction during halidothermic reduction of TiCl₄ by DyCl₂.

(b) LR-EMR on the reactor wall during magnesiothermic reduction of TiCl₄.

(c) Local LR-EMR on the titanium particle in molten salt during halidothermic reduction of TiCl₄ by DyCl₂.

に、粉末状のまま回収できることを明瞭に示している。これは本研究で行った実験条件下では、Fig. 6(a)に例として示すように、熔融塩中に還元剤である Dy^{2+} が分散し、ほぼ均一反応の条件でチタン塩化物の還元反応が進行すると考えれば説明可能である。

一方、クロール法によって生成するチタンはスポンジ状の塊であり反応容器壁に固着する傾向があるが⁽⁵⁾、これは、 MgCl_2 中に金属マグネシウムがほとんど溶解しないため、チタンの還元反応は主に Fig. 6(b)に示すような反応容器壁および生成した金属チタンを導電体とする LR-EMR により生成し、反応容器壁に固着し塊状になると考えられるためである⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。本研究のように還元剤が熔融塩全体に分散した場合では、反応容器壁を電子の移動経路とした還元反応は、クロール法に比べて生じ難いが、反応浴そのものに電子伝導性がない限り局所的な LR-EMR が起こりうる。例えば、Fig. 6(a)の反応で熔融塩中に生成した粉末状チタン自身は良好な導電体であり、Fig. 6(c)に模式的に示すように、これを介した電子の移動により還元反応が進行する。これが、Fig. 5(b)に示すように、得られた粉末状チタンにおける数ミクロン程度の微視的形態が LR-EMR により生成されるチタンと類似する要因と思われる。また、 TiCl_4 供給管に付着して得られたチタンが、塊状のチタンであった原因は、Fig. 6(b)に示すように LR-EMR による供給管を介した電子供給でチタンの成長が進行したためと考えれば、容易に説明可能である。

2. DyCl_2 存在下でのチタン中の酸素不純物

金属チタンは酸素と親和力が強く、クロール法における Mg/MgO 平衡では、平衡論的にチタン中の酸素を十分に取除けない。しかし、一般的に希土類塩化物は酸素との親和力が非常に強く、塩化物の共存下ではオキシクロライドを形成する傾向が強い⁽²⁴⁾。そこで、 DyOCl の熱力学的安定性を評価し、チタン塩化物の DyCl_2 還元におけるチタン中の酸素の平衡論的な除去限界を検討した結果について述べる。計算に用いた熱力学データを Table 5 にまとめて示す。

DyCl_2 (l) の生成の Gibbs エネルギー変化は、分解電圧測定から得られた値を使用した。 DyOCl (s) の生成の Gibbs エネルギー変化は、 $\Delta H_{\text{DyOCl}, 298}^\circ$ (-987 kJ/mol ⁽²⁶⁾) を用い、かつ LaOCl , NdOCl , ならびに GdOCl の Gibbs エネルギー関数 (Δ_{gef}) が 1073 K においてほぼ同一(それぞれ, -181 ,

-184 , ならびに $-181 \text{ J/K}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁽¹⁴⁾ であることから、 DyOCl の Δ_{gef} を $-181 \text{ J/K}\cdot\text{mol}^{-1}$ として算出した。Table 5 に示すように DyOCl の生成の標準 Gibbs エネルギーは 1073 K において -793 kJ/mol であり、 DyOCl は極めて安定な化学種と考えられる。一方、著者らの知る限り DyCl_2 などの塩化物熔融塩に対する DyOCl の溶解度の実測値は報告されていないようであるが、 REOCl の希土類塩化物 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) への溶解度は RECl_3 の融点直上で 18~30 mol% REOCl と大きく⁽²⁷⁾、さらに 1073 K において MgCl_2 単塩に NdOCl は 40 mol% 以上溶解するとの報告⁽²⁸⁾がある。したがって、 DyOCl の DyCl_2 あるいは MgCl_2 などを含む塩化物系熔融塩への溶解度は比較的大きいことが予想される。

本研究でも、一部の実験で塩相のリーチング残渣から、 DyOCl が粉末状チタンに混入している例が確認されているが、これは上記の熱力学データとも矛盾しない。したがって、ジスプロシウム塩化物共存下では系内の酸素不純物の多くは熔融塩相に存在している可能性が高いので、 DyCl_2 を使ったハライド熱還元法によって得られる粉末状チタン中の不純物酸素濃度は、クロール法により得られるチタンに比べ低い可能性がある。そこで、式(5)に示す平衡を考え、チタン中の不純物酸素の計算を Table 5 のデータを使用して式(6)により試みた。

$$\log [\% \text{O}] = -1.29 + \log (a_{\text{DyCl}_3}/a_{\text{DyCl}_2}^2) + \log a_{\text{DyOCl}} \quad (6)$$

[1073 K]

本研究で行った DyCl_2 過剰雰囲気下では、 $a_{\text{DyCl}_3} < a_{\text{DyCl}_2}$ と考えて良いので、 DyOCl が熔融塩に大きく溶解度を持つとして DyOCl の活量を、例えば 0.01 と仮定すれば式(6)により、チタン中の平衡酸素濃度は 5 ppm 以下 ($\log (p_{\text{O}_2}) = -55$ 以下) と求めることができる。ここで a_i および p_i はそれぞれ純物質 i および 1 atm (101325 Pa) のガス i を標準状態とした活量とする。

一方で、 Mg/MgO 平衡下では、チタン中に固溶している酸素の除去限界は次式で与えられる。

$$\log [\% \text{O}] = 0.51 + \log a_{\text{MgO}} \quad (8)$$

[1073 K]

ここで、 MgO の活量 (a_{MgO}) を DyOCl の場合と同様に 0.01 とした場合、これと平衡するチタン中の酸素濃度は約 300 ppm ($\log (p_{\text{O}_2}) = -51$) となる。この熱力学的検討結果は、クロール法の場合に比べ DyCl_2 還元ではチタン中の平衡酸素濃度はかなり低く、ハライド熱還元法は反応終了後のチタン回収時に熔融塩と金属チタンを効果的に分離さえできれば、酸素濃度の低い粉末状チタンを直接製造できる可能性を示唆しており極めて興味深い。

3. 反応媒体塩としての $\text{DyCl}_2/\text{DyCl}_3$

本研究では還元剤として、工業的に一般的ではない DyCl_2 を用いたが、Fig. 1 に示す $\text{Dy}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ の酸化還元電位と

Table 5 Summary of the standard Gibbs energy of reactions at 1073 K, ΔG_i° used in this study.

Reactions	$\Delta G_i^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Note
$\text{Dy (s)} + 3/2\text{Cl}_2\text{ (g)} = \text{DyCl}_3\text{ (l)}$	-733	(14)
$\text{Dy (s)} + \text{Cl}_2\text{ (g)} = \text{DyCl}_2\text{ (l)}$	-502	(23)
$\text{Dy (s)} + 1/2\text{O}_2\text{ (g)} + 1/2\text{Cl}_2\text{ (g)} = \text{DyOCl (s)}$	-793	estimated
$\text{Mg (l)} + 1/2\text{O}_2\text{ (g)} = \text{MgO (s)}$	-484	(14)
$1/2\text{O}_2\text{ (g)} = \text{O (in } \alpha\text{-Ti, 1 mass\% std.)}$	-495	extrapolated (25)

Fig. 7 Schematic diagram of magnesiothermic reduction of Ti^{4+} utilizing Dy^{2+}/Dy^{3+} reaction mediate in molten salt.

Mg/Mg^{2+} の酸化還元電位との関係からも容易に推察できるように Dy^{3+} は次式に示す反応によって金属マグネシウムにより Dy^{2+} に再生可能である。

また、 $DyCl_2$ ならびに $DyCl_3$ は実験温度において、全率溶解⁽²⁹⁾であり、 Dy^{2+} によるチタン塩化物の還元反応ならびに反応生成物 Dy^{3+} のマグネシウムによる再還元反応は、金属マグネシウムが共存する熔融塩中で同時進行可能であり、これらの総括反応は式(10)となる。

この反応は、クロール法における $TiCl_4$ のマグネシウム還元反応と見かけ上、同一であり、還元剤として働く $DyCl_2$ の消耗はなくなり、 $DyCl_x$ は反応媒体塩として機能することを示唆している。このような条件下では、Fig. 7 に示すようにマグネシウム還元でも、反応容器壁ではなく熔融塩中でチタン塩化物の還元反応を進行させることが可能であり、しかも反応生成物は生成粉末チタン以外、すべて融体であるため、粉末状チタンの反応容器からの連続的な取り出しが容易になるものと考えられる。また、還元力を有する反応媒体塩を介して金属熱還元反応を行うといった手法は著者らの知る限り過去に報告されておらず、今後の発展が期待される。

VI. 結 論

金属マグネシウムではなく $DyCl_2$ を還元剤として用い、 $TiCl_4$ を還元する新しい手法を考案し、効果的に粉末状チタンを製造できる可能性を実証した。本法は、反応生成物である $DyCl_3$ が金属マグネシウムによって再生可能であり、しかも還元反応は融体中で進行し、生成する粉末状チタン以外はすべて融体なので、反応容器から生成チタンを連続的に取り出すプロセスの開発も可能と考えられ、粉末状チタンの連続生産法への応用が期待できる。具体的に得られた知見を列記すると以下の通りである。

- (1) $DyCl_2$ は 1073 K において $MgCl_2$ による金属ジスプロシウム還元で合成可能であることを実験的に確認した。
- (2) 1073 K において $DyCl_2$ 熔融塩単浴もしくはこれを 10 mol% 以上含む熔融塩中に $TiCl_4$ を供給した結果、粉末状チタンが得られることを確認した。

(3) 本研究で実証された新しい手法は、クロール法に比べ反応容器壁へのチタンの固着が低減できるのみではなく、生成したチタンの酸素濃度もクロール法で作製したスポンジチタンの酸素濃度より低くできる可能性が熱力学的検討によって示された。

本実験を行うに際し、有意義な議論を賜った東北大学、梅津良昭教授、葛西栄輝助教授、佐藤 譲助教授ならびに(株)NKR 二上 夢氏に深く感謝いたします。また、試料の提供を頂いた銻住金モリコープ 山中輝雄氏、海老澤幸弘氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) C. K. Gupta: *Int. Met. Rev.*, **29**(1984), 405.
- (2) F. H. Hayes, H. B. Bomberger, F. H. Froes, L. Kaufman and H. M. Burte: *J. Metals*, **36**(6)(1984), 70.
- (3) W. Kroll: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **234**(1937), 42.
- (4) W. Kroll: *Trans. Electrochem. Soc.*, **78**(1940), 35.
- (5) 森山徐一郎: 京都大学水曜会誌, **22**(1995), 335.
- (6) 佐藤一裕, 木村悦治: 資源素材, **105**(1989), 623.
- (7) 小笠原忠司: チタン, **43**(1995), 261.
- (8) 白石博章, 有本伸弘, 森 盛: チタニウム・ジルコニウム, **42**(1994), 252.
- (9) 深澤英一, 河野通晴: チタニウム・ジルコニウム, **42**(1994), 249.
- (10) 宇田哲也, 岡部 徹, 葛西栄輝, 早稲田嘉夫: 日本金属学会誌, **61**(1997), 602.
- (11) 岡部 徹, 宇田哲也, 葛西栄輝, 早稲田嘉夫: 日本金属学会誌, **61**(1997), 610.
- (12) 宇田哲也, 岡部 徹, 早稲田嘉夫: 日本金属学会誌, **62**(1998), 76.
- (13) 岡部 徹, 宇田哲也: 東北大学素材工学研究所集報, **53**(1997), 1.
- (14) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, (1989).
- (15) O. G. Polyachenok and G. I. Novikov: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **8**(1963), 816.
- (16) D. A. Johnson: *J. Chem. Soc(A)*, (1969), 2578.
- (17) L. R. Morss and H. O. Haug: *J. Chem. Thermodynamics*, **5**(1973), 513.
- (18) L. R. Morss and J. A. Fahey: *Proc. 12th Rare Earth Res. Conf.*, **1**(1976), 443.
- (19) L. R. Morss and M. C. McCue: *Inorg. Chem.*, **14**(1975), 1624.
- (20) V. F. Goryushkin: *Russ. J. Phys. Chem.*, **68**(1994), 1727.
- (21) V. F. Goryushkin: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **41**(1996), 538.
- (22) G. Meyer: *Chem. Rev.*, **88**(1988), 93.
- (23) 宇田哲也, 岡部 徹, 早稲田嘉夫: 日本金属学会春期大会講演概要, (1998), 382. (T. Uda, T. H. Okabe, Y. Waseda, K. T. Jacob: *J. Alloys. Compound*, Submitted.)
- (24) J. D. Corbett, J. D. Smith and E. Garcia: *J. Less. Common. Metals*, **115**(1986), 343.
- (25) S. Miyazaki, T. Oishi and K. Ono: *Proc. 5th. Int. Conf. Titan.*, (1984), 2657.
- (26) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**(1982).
- (27) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: *Phase diagrams for ceramists vol.1*, Am. Ceramic. Soc, Ohio, (1964).
- (28) P. G. Permyakov, B. G. Korshunov and V. A. Krokhin: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **20**(1975), 1096.
- (29) J. D. Corbett and B. McCollum: *Inorg. Chem.*, **5**(1966), 938.