

論文の内容の要旨

論文題目 低級塩化物を利用するチタンの新製造プロセス

氏名 竹田 修

チタンは優れた特性と豊富な資源を有しているにもかかわらず、その普及は限定的であり、工業生産が始まってから半世紀以上も経った現在でも未だレアメタルの域にとどまっている。それは、現行のチタンの製造プロセスであるクロール法の生産性が低いためである。そこで、本研究ではクロール法の最大の特長である高品質なチタンを確実に製造できる塩化物製錬法を利用し、連続化・高速化が可能な新しい還元プロセスの可能性を検討することを目標とした。具体的には、チタンの低級塩化物（サブハライド）、二塩化チタン（ TiCl_2 ）あるいは三塩化チタン（ TiCl_3 ）、のマグネシウム熱還元法（サブハライド還元法）を基盤とする生産性の高いチタンの高速・（半）連続製造プロセスの開発を行った。本研究で明らかにされた具体的事実を以下に述べる。

第 1 章では、チタンの発見から工業生産までの歴史、これまでに行われてきたチタンの製造プロセスの研究やその特徴、問題点などを解析し、サブハライド還元法の原理と特長について論じた。クロール法の原料である四塩化チタン（ TiCl_4 ）は室温で蒸気圧の高い共有結合性の液体であるのに対し、チタンの低級塩化物は室温で非常に低い蒸気圧を有し、固体として安定である。低級塩化物を還元工程の原料として用いる利点は以下のとおりである。

(1) クロール法では、 TiCl_4 のマグネシウム熱還元反応が強烈な発熱反応であり、反応容器の温度コントロールのため、生産速度が制限されている。しかし、低級塩化物の還元反応に伴う発熱は TiCl_4 のそれよりも低いため、還元反応で発生する熱量を低減でき、プロセスの高速化が可能である。

また、クロール法の還元反応は、主に反応容器内の金属マグネシウム浴の表面における二次元の反応場で起こる TiCl_4 ガスと熔融マグネシウムの反応である。一方、サブハライド還元法の場合、チタンの低級塩化物が還元温度（約 1073 K）においても凝縮相として安定で、凝縮相中で還元反応を進行させることができる。よって、反応場からの抜熱速度を増加できるため、プロセスを高速化できる。さらに、クロール法の二次元の反応場とは異なり、三次元の反応場を利用するため、反応の空間利用効率も高まる。

(2) クロール法では、原料である TiCl_4 が金属チタンと容易に反応し、腐食するため、金属チタンを反応容器材料として用いることができない。そのため、現行の製造プロセスは鉄鋼製の反応容器を用いており、容器からの鉄汚染を避けることができない。一方、 TiCl_2 は金属チタンと化学平衡するため、 $\text{Ti} / \text{TiCl}_2$ 平衡下で還元反応を進行させることにより、ク

ロール法で利用が不可能であったチタン製の反応容器が利用できる。よって、容器からの鉄などの汚染を効果的に防止できる。

(3) 低級塩化物のマグネシウム熱還元反応による反応生成物は MgCl_2 であり、高い蒸気圧を有する ($p_{\text{MgCl}_2}^{\circ} = 1 \times 10^{-2} \text{ atm @ } 1200 \text{ K}$) ので、クロール法と同様に真空蒸留により副生成物を容易に分離できる。よって、リーチングを用いずに、効率の高いマグネシウム電解を利用して金属マグネシウムおよび塩素ガスへの再生が容易に行える。

(4) チタン製反応容器を利用することで、反応容器内壁からの汚染を防ぐことができるため、反応容器のサイズを大幅に小さくすることができる (例えば 20~40 kg バッチ)。よって、容器からの抜熱、反応生成物の分離を高速に行うことができ、小ロットの容器を連続的に逐次処理することで、プロセスの (半) 連続化が可能である。さらに、チタン製の反応容器を利用することで、必ずしも破碎工程を必要せず、還元分離工程後、チタン製反応容器ごと直接溶解・鋳造することができる。

(5) 低級塩化物を製造する際に、今後増大すると予想されるチタンのスクラップを有効に利用することで環境調和型のプロセスも構築できる。

これらの特長を有するサブハライド還元法が原理的に可能であるか、基礎的な実験による検討を行った結果について、第 2 章以降に記した。

第 2 章では、サブハライド還元法の原料であるチタンの低級塩化物の効率の良い製造プロセスの開発のために、金属チタンと四塩化チタン (TiCl_4) の反応について基礎的な実験による検討を行った。ガス流通型反応容器を用いて低級塩化物の合成実験を行い、ガスの流通経路がある場合は TiCl_3 の生成・散逸により生成物の析出位置が分散し、低級塩化物の合成反応の効率 (金属チタン原料の消費率) は 13~44% と低いことがわかった。

そこで、反応容器内でのガス流を制御するために新たに作製した閉鎖型反応容器を用いて低級塩化物の合成実験を行い、生成物の析出位置をある程度限定することができた。しかし、反応の効率 (金属チタン原料の消費率) は 42~45% と依然として低く、反応の効率を高めるためには、生成した TiCl_2 をチタン表面の反応界面から除去し、さらに TiCl_4 との反応を防ぐ必要があることがわかった。

第 3 章では、第 2 章の結果を踏まえて、熔融塩を反応媒体として用いる、より効率の良い低級塩化物の製造プロセスについて検討を行った。熔融塩化マグネシウム (MgCl_2) 中で TiCl_4 と金属チタンを反応させる低級塩化物の合成プロセスの検討を行い、 TiCl_4 ガスを直接金属チタンに供給する方法に比べ、反応の効率 (金属チタン原料の消費率) を 75~93% に大幅に向上できることがわかった。

さらに、低級塩化物の熔融塩中への溶解度の温度依存性を利用して、低級塩化物を濃縮することを試みた。 TiCl_2 の熔融 MgCl_2 への溶解度の温度依存性を利用した低級塩化物の濃縮実験を行い、チタンの低級塩化物を含む熔融 MgCl_2 中で、 TiCl_2 を濃縮できることを明らかにした。

かにした。今後は、より効率的なプロセスの構築のために、詳細な反応メカニズム、濃縮メカニズムの解明が期待される。

第4章では、チタン製反応容器を用いた TiCl_2 のマグネシウム熱還元反応によるチタンの高速製造プロセスの実現可能性の検証を目的とした基礎的な実験を行った。あらかじめ合成した TiCl_2 のマグネシウム熱還元反応の解析を行い、現行のクロール法に比べ、チタンの生成速度が格段に速く、高速な還元プロセスに適していることがわかった。また、クロール法では用いることのできない、チタン製反応容器の使用が可能であることを示した。さらに、反応生成物の真空分離プロセスを組み合わせることによって、条件によっては純度99%以上のチタンを効率よく得られることがわかった。

今後は、 TiCl_2 のマグネシウム熱還元反応によるチタンの生成速度のより正確な決定、また、その析出メカニズムの解明、真空分離プロセスにおける形態変化のメカニズムなどが解明されることが期待される。

第5章では、第4章の結果を踏まえて、チタン製反応容器に対して負荷のかかる TiCl_3 のマグネシウム熱還元によるチタンの製造実験を行った。 TiCl_3 のマグネシウム熱還元反応が高速な還元プロセスに適していることを実証し、純度99%以上のチタンを効率よく得た。また、 TiCl_3 を用いるプロセスでも、実験条件によってはチタン製の反応容器の使用が可能であることがわかった。

さらに、機械的分離法（ドレイン）と真空分離を組み合わせた反応生成物の分離プロセスについても検討を行い、真空分離のみの場合に比べて反応生成物をより効率よく除去できることがわかった。今後は、析出するチタンの微細構造とドレインおよび真空分離による反応生成物の詳細な除去過程の解明が期待される。

これらの研究成果によって、低級塩化物を利用するチタンの高速・(半)連続製造プロセス（サブハライド還元法）が原理的に可能であることが実証された。本プロセスは、低級塩化物を用いることによって還元反応に伴う発熱が低減し、凝縮相で反応を進行させることで抜熱速度が向上し、プロセスの高速化が可能であるという特長を有する。さらに、従来研究が行われてきた種々の手法とは異なり、チタン製の反応容器を利用できるので反応容器からの汚染を効果的に防止することができる。本研究で新たに検討を行った還元プロセスの高速化技術や汚染防御技術は、クロール法に代わる次世代のチタンの製造プロセスに必須の要素技術である。本研究は、小規模の極めて基礎的な実験によるものであるが、本論文の結果から得られた知見は、今後のチタンの製造プロセスの研究分野に貢献できるものと考えている。今後の当該研究分野の発展によって、チタンがレアメタルからコモンメタルへと変貌をとげ、より豊かな社会を構築するために貢献することを切に願う。

以上