

令和 4 年 9 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H05340・20K20356

研究課題名（和文）アルカリ金属によるチタンの還元反応メカニズムの解明と新プロセスのための学術指針

研究課題名（英文）Understanding the Mechanism of Titanium Reduction by Alkali Metals and Academic Principles for New Processes

研究代表者

宇田 哲也（UDA, TETSUYA）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80312651

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,800,000円

研究成果の概要（和文）：金属チタンは塩化物に転換してからチタンに還元されている。この際に、どのような還元剤を用いるかによって、生成するチタンの形態などが変化する。本研究では、ナトリウムを還元剤とする場合と工業生産で用いられているマグネシウムを還元剤とする場合との比較検討を行い、そのメカニズムを推定した。また、チタンヨウ化物のマグネシウム還元についても実験を実施し、チタン塩化物をマグネシウムで還元する場合との違いを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタンは資源が豊富で優れた性質を持つにもかかわらず、その普及は進んでいない。主要な原因はその製造プロセスにある。特に、高温の密閉容器中で行われる金属熱還元反応工程には多くの改善余地があると考えられるが反応がブラックボックス化しており開発指針に欠ける状態である。本研究では、ナトリウム還元に関するその場観察実験を実施し反応メカニズムに関する重要な学術的知見を得た。今後、この知見をもとに新しいプロセスの開発が進むことを期待する。

研究成果の概要（英文）：Metallic titanium is converted to chloride and then reduced to titanium. In this process, the form of titanium produced etc change depending on the type of reductant. In this study, the mechanism of the reduction of titanium iodide with sodium and that with magnesium, which is used in industrial production, were compared, and the mechanism of sodium reduction was estimated. Experiments were also conducted on the magnesium reduction of titanium iodide to show the difference from the reduction of titanium chloride with magnesium.

研究分野：金属生産工学

キーワード：チタン 金属熱還元法 クロール法 マグネシウム還元 ハンター法 ナトリウム還元 その場観察  
透過X線

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

チタンは現在、クロール法と呼ばれるマグネシウム還元法で製造されているが、クロール法は商業化以来、70年間大きな進展のない古典的プロセスである。しかし、チタンは資源が豊富で軽量で耐食性に優れ、燃費に優れた飛行機、自動車などの移動体や海洋建造物、化学プラントになくてはならない素材である。また、近年では、3Dプリンターを利用した金属部品の新しい製造法の研究が進められ、チタン粉を出発とする次世代の製造業の確立にも期待がかかる。TiCl<sub>4</sub>のナトリウム還元はマグネシウム還元以外では唯一の大量生産法として工業化された製錬法であり、ハンター法と呼ばれる。その特徴として鉄汚染の少ない粉末状のチタンが得られることが報告されている。近年の粉末市場の拡大を考慮すると、このような特徴は大変興味深い。それぞれの反応式は、以下のようである。



このように、ハンター法で製造したチタンとクロール法で製造したチタンは生成形態に違いがあり、また、反応部位も異なる。これらの違いの検討は古くからされているがその場観察の手法により今回は新しい知見を得るための実験を行った。

### 2. 研究の目的

私たちのグループでは、現在工業的に主流であるクロール法の反応メカニズムを解明してきた。本研究では、その経験を活かし、まず、ハンター法とクロール法では生成チタンの形状ならびに生成部位が違うことの理由を探った。ついで、ここで得た考察を元に、生成物の挙動に着目し、TiCl<sub>4</sub>ではなく TiI<sub>4</sub> の Mg による還元実験を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナトリウム還元法のトレース実験とX線透過実験の実験手法の確立

その場観察によるナトリウム還元反応メカニズムの解明を目的として実験を行った。実験の開始に当たって、マイクロフォーカスX線装置用に金属箔を照射窓として有する反応容器セルを作製し、X線透過による最適なX線強度の調査を行った。また、金属ナトリウムを用いた還元実験は、私たちにとって今回が初めての経験であり、マイクロフォーカスX線装置の装置を用いずにX線透過実験に用いる反応容器と同じ反応容器を用いて、予備的にTiCl<sub>4</sub>のナトリウム還元を実施した。X線の透過窓を有する容器として、5 mm厚のSUS430製のコの字型鋼材に厚さ0.03 mmのSUS430箔を挟み込むことで反応容器を作製した。この反応容器に金属Naを充填し、石英製の密閉容器内に設置した後、内部をアルゴン(Ar)で置換した。この密閉容器を電気炉で780℃まで昇温してNaを溶融させた後、SUS304製の鋼管を通して溶融Na上にTiCl<sub>4</sub>液体を滴下供給した。この実験の結果、還元中に石英の密閉容器が割れるというトラブルが発生した。割れた石英容器の内側は激しく腐食しており、割れ付近に付着していたサンプルをXRDで分析した結果、TiO<sub>2</sub>やNaClが検出され、NaやTiCl<sub>4</sub>の蒸気が石英容器壁面まで到達していたことが確認された。このことからNaが容器と反応することで割れにつながったものと推定された。そこで本研究ではNa蒸気と石英との接触を防止するため、石英容器の内側をX線が透過可能な厚さのSUS430箔で内張りすることを考案した。この手法を取り入れたことにより、石英との反応が抑制され清浄な状態を保ったまま実験を行うことに成功した。EDXの分析結果から液面付近の堆積物は還元で生成したTiと副生成物のNaClであると確認された。また、文献で報告されているようにナトリウム還元ではマグネシウム還元と異なり<100 μmの粉末状Tiが多く生成されていることが確認できた。この予備実験で得られた反応容器に様々な加速電圧・電流値でのX線を照射することで、X線透過像におけるTi、NaおよびNaClによるコントラストが明瞭となるX線の条件を得た。本研究で用いているW線ターゲットの封入型X線管球では、加速電圧90 kV 電流値600 μAで明瞭なコントラストを得た。続いて、X線装置内において、(1)溶融金属Naを設置した反応容器セルに、液送ポンプを用いTiCl<sub>4</sub>を供給し、ナトリウム還元によってTiCl<sub>4</sub>が還元される様子、(2)さらには、金属Naを仕込んだ容器に溶融NaClを上部から徐々に供給する様子をマイクロフォーカスX線透過観察法で観察した。

#### (2) 四ヨウ化チタンのマグネシウム還元

反応挙動に、反応生成物の密度が大きく影響を与えているのではないかと考え、TiCl<sub>4</sub>ではなくTiI<sub>4</sub>のマグネシウム還元実験を行った。すなわち、MgとMgCl<sub>2</sub>の密度は、800℃でそれぞれ、1.55と、1.66 g/ccであり、その差はわずかであるが、NaとNaClの密度は、900℃で、0.76 と、1.55 g/ccであり、その差は大きい。また、MgとMgI<sub>2</sub>の密度は、800℃で1.55 と、2.94 g/ccであり、同じマグネシウム還元でも密度差が大きい。TiI<sub>4</sub>の融点は150℃、沸点は377℃である。予想される反応は以下の通りである。



実験では、SUS403製の四角い容器に220.79gの金属Mgを入れ、Ar雰囲気中で800 °Cに加熱した。また、粉末TiI<sub>4</sub> 293.58 gを粉末計量供給機(アズワン社製、PSF-100SA、スクリー式)を用いて、内径23.4 mmのステンレスパイプを通して容器に供給した。TiI<sub>4</sub>が固体でかつ湿気との反応性が高いため、透過X線装置の利用は困難であり、反応後の試料の観察に留めた。TiI<sub>4</sub>と湿気との反応を防ぐため、供給装置は炉を備えたAr雰囲気のグローブボックス内に設置された。また、供給されたTiI<sub>4</sub>は、チタン量換算で100.43gのTiCl<sub>4</sub>と同等である。TiI<sub>4</sub>の平均供給量は21.6g/minで、容器の底面積で規格化すると645kg/m<sup>2</sup>/hに相当する。最高温度は855 °Cに達した。電気炉を室温まで冷却し、容器内を樹脂で埋め、反応容器を切断、研磨し、EPMAならびにレーザー顕微鏡で分析・観察した。

### (3) MgCl<sub>2</sub>とMgI<sub>2</sub>の濡れ挙動の比較実験

Ar雰囲気のグローブボックス内で、SUS430製反応容器にMgCl<sub>2</sub>粉末(97%、和光純薬株式会社)またはMgI<sub>2</sub>粉末(98%、Sigma-Aldrich Co. LLC)を充填し、エメリー紙(#800)で研磨したMgブロック(>99.95%、宇部物産マグネシウム株式会社)をその上に設置した。MgCl<sub>2</sub>は300 °Cで72時間以上乾燥させたものを使用した。SUS430製反応容器を石英製密閉容器に密封した後、グローブボックスから搬出した。次に、石英製容器を電気炉内に設置し、Ar置換を数回繰り返した後、Arガスフロー(流量:150 mL min<sup>-1</sup>または200 mL min<sup>-1</sup>)のもと電気炉を昇温した。その後、800-900 °Cで、Mg/MgCl<sub>2</sub>界面およびMg/MgI<sub>2</sub>界面の形状の透過観察を行った。

### (4) その他の試み

金属Mgの利用時における表面酸化物量について調査した。大気中もしくはArグローブボックス中で機械研磨(#4000番)をした場合と、水溶液中でクエン酸でエッチング処理した場合について大気STMでのトンネル電流の挙動で比較検討を行った。大気研磨の場合、0.1nAのトンネル電流値に対して、バイアス電圧が概ね3.5Vであり、これは湿度50%気温24 °C程度の条件でもおよそ1日経過してもほぼ変化はなかった。Arグローブボックスで同様に機械研磨した場合にも、大きな違いはなかった。一方で、クエン酸でエッチングした場合には、目標トンネル電流値50pAをバイアス電圧8Vでも達成ができなかった。このことから、表面酸化物の除去には、乾式の機械研磨がエッチング処理よりも優れていること、機械研磨の雰囲気は大きな問題でないこと、少なくとも研磨後1日は、研磨直後の状態を保つことが示唆された。

## 4. 研究成果

### (1) ナトリウム還元法のX線透過実験

X線装置内において、ナトリウム還元によってTiCl<sub>4</sub>が還元される様子をマイクロフォーカスX線透過観察法で観察した。その場観察実験後は、反応容器セル全体を樹脂埋めして垂直に切断し、反応部位の把握、反応で生成したチタンの形態をEPMAなどで観察した。還元実験前の様子から、熔融ナトリウムはSUS430に対して高い濡れ性を示し、ナトリウムは容器壁面を濡れあがることが判明した。これは、金属Naを仕込んだ容器に熔融NaClを上部から徐々に供給する実験でも観察された。副生されるNaClがナトリウムの水平液面で液溜まりを形成する様子は明瞭には見られなかった。マグネシウム還元と比べて、副生成物のNaClは速やかに反応場より離脱し、NaClが反応の阻害要因にはなりにくく、このため、容器壁面だけでなく反応容器中央部でも積極的な還元反応が進行していたと推測される。また、図1に示す金属Naを仕込んだ容器に熔融NaClを上部から徐々に供給する実験では、実験初期ではNaClが液溜まりを形成する様子も見られたが実験後期には明瞭な液溜まりを形成せずに連続的に容器の底部に堆積する様子が観察された。実験初期の液溜まりを形成するときにもNaClは、直径5mm程度の小さな液滴で金属Na中を落下した。これらは、ナトリウム還元の大きな特徴であり、大変興味深い。これらのことが要因となり生成するチタンの形態に違いが生じると推察された。すなわち、マグネシウム還元では、液溜りのMgCl<sub>2</sub>が落下するには、液滴の径として直径30mm程度までの成長する必要あり、結果、液溜りが反応を防止し容器壁面で優先的にチタンが還元されスポンジ状のネットワークが発達した形状が得られやすいのに対し、ナトリウム還元では、容器中央部でも還元反応が進行し、ここで生成したチタンは熔融NaClとともに沈降し、粉末状のチタンが得られやすいのではと考えた。

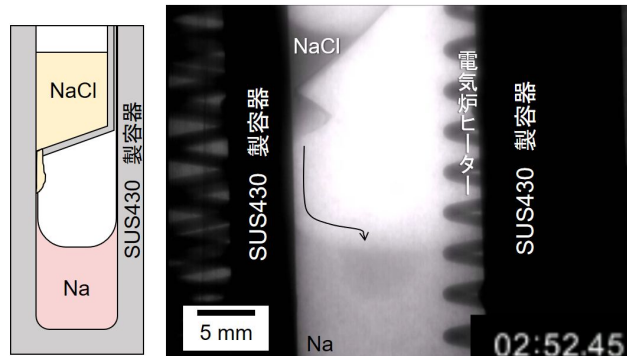


図1 金属Naを仕込んだ容器に溶融NaClを上部から徐々に供給する実験。中央付近にNaClの影が観察される。直径は5mm程度である。実験中盤以降は、この液溜りが観察されなかった。

## (2) 四ヨウ化チタンのマグネシウム還元

ナトリウム還元では、マグネシウム還元と比較して、反応生成物であるNaClが反応界面に $MgCl_2$ ほどにはとどまらず、すみやかに、反応容器下部に離脱することが示唆された。反応界面からの反応副生成物の離脱速度はその密度差だけが問題であれば、還元剤よりも反応副生成物の密度を大きくできれば離脱速度を向上できるはずである。そこで、同じマグネシウム還元でも四ヨウ化チタン( $TiCl_4$ )のマグネシウム還元を行うことにより、 $TiCl_4$ のナトリウム還元と同様な結果を得ることができるのではないかと考え実験を行った。図2に、還元後の断面の様子とEPMA分析結果を示す。結果、 $TiCl_4$ のマグネシウム還元で見られるような反応界面における液溜りの凝固で生成したと考えられるような球状の凝固塩は確認できなかったが、この点だけで液溜りの形成を否定することはできないと考えている<sup>#1</sup>。現時点で、 $TiCl_4$ の還元の特徴として以下の点が列挙される(1) $MgCl_2$ とMgの場合には、容器底部に濡れ広がったMgが存在し、その上に $MgCl_2$ が観察されたのに対し、 $MgI_2$ とMgの関係においては、その濡れ広がったMgは見られなかった。(2)反応容器上部にもっとも大きな違いがあり、 $TiCl_4$ の還元実験では、生成したチタンの空隙にほぼ隙間なくMgが濡れあがっていたのに対し、 $TiI_4$ の還元実験では、多くの空隙がみられるとともに、これが、生成チタン、Mg、 $MgI_2$ と共存する形で分散していた。このことは、単に生成溶融塩の密度だけで考察を行うことは困難であることを示唆している。<sup>#1</sup>一部年次報告と解釈をやり直した点がある。

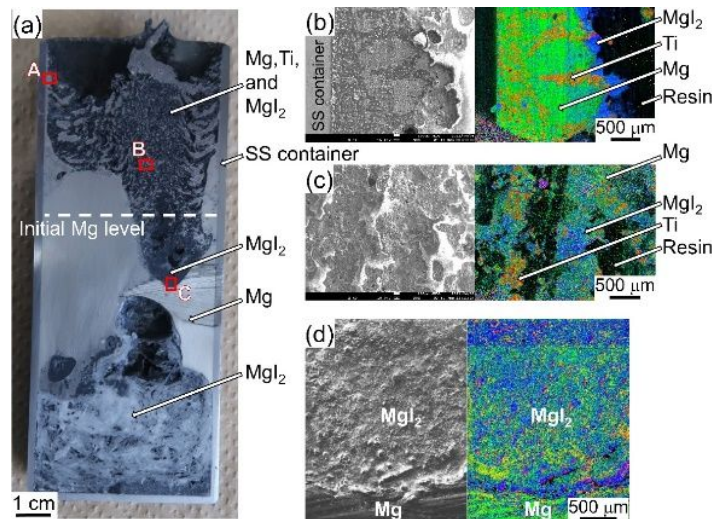


図2  $TiI_4$ のマグネシウム還元断面写真とEPMA分析結果

## (3) $MgCl_2$ と $MgI_2$ の濡れ挙動の比較実験

Mgは $MgCl_2$ に比べ圧倒的に金属に対する濡れ性がよいことがわかっている。これに対して、 $MgI_2$ とMgの濡れ性の比較を透過X線実験で行った。実験#1として、溶融Mgが上部に、 $MgI_2$ が下部に来るようにSUS430容器に保持し、観察したところ、容器壁近傍の塩と金属の境界部分では、上部のMgが若干濡れ下がることを見受けられた。これにより、 $MgI_2$ よりもMgの方が固体のステンレスには濡れやすいと言える。しかしながら、実験#1ではステンレス容器上部壁のMg領域に $MgI_2$ が点在して付着する様子が確認された。これは仕込み時の $MgI_2$ が上部のMg領域に残留したためであり、 $MgI_2$ が密度差に従って速やかに下部に移動しないという速度論的要因の存在が推察された。また、別の実験#2では、Mgと $MgI_2$ の界面が水平に発達せず、あたかも $MgI_2$ がステンレスに対して部分的に1~2センチほど濡れ上がっているような挙動が見られた。これは、濡れあがったというよりも、上記の点在して残留する $MgI_2$ が連続して残留している様子とも考えられる。このようなことはMgと $MgCl_2$ の組み合わせでは観察されなかったことが

ら、反応様式の違いにも関係している可能性も推察される。

#### (4) 研究ハイライトと今後の展望

TiCl<sub>4</sub> のナトリウム還元では、反応界面でできる塩の液溜りがその場観察実験では明瞭には観察されなかった。別の実験でも溶融 NaCl の Na 中での沈降の際の液滴は 5mm 程度と小さく、液溜りが反応を阻害する程度はマグネシウム還元のときのそれと比べて小さいと推定される。加えて、液溜りが小さいということは、Na が溶解した NaCl による塩を介したメカニズムによる反応が顕著となる可能性も付記する。

TiCl<sub>4</sub> のナトリウム還元では、マグネシウム還元とは異なり、SUS403 界面へ金属ナトリウムよりも塩の方が濡れる挙動も観察された。

このようなことが、マグネシウム還元との大きな違いの原因と推察される。ここで、NaCl の速やかな沈降は、還元剤に対して相対的に密度が大きいためと推察し、その検証として、TiCl<sub>4</sub> のマグネシウム還元を試みたが、実験手法の制約もあり、この点については明瞭な結論を得ることができなかった。一方で、TiCl<sub>4</sub> のマグネシウム還元では以下の特徴が示唆された。

MgCl<sub>2</sub> と Mg の場合には、容器底部には濡れ広がった Mg が存在し、その上に MgCl<sub>2</sub> が観察されたのに対し、MgI<sub>2</sub> と Mg の関係においては、その濡れ広がった Mg は見受けられなかった。

反応容器上部にもっとも大きな違いがあり、TiCl<sub>4</sub> の還元実験では、生成したチタンの空隙にほぼ隙間なく Mg が濡れあがっていたのに対し、TiI<sub>4</sub> の還元実験では、多くの空隙がみられ、これが生成チタン、Mg、MgI<sub>2</sub> と共存する形で分散していることがわかった。

MgCl<sub>2</sub> と MgI<sub>2</sub> の濡れ挙動の比較実験では、単に密度差に応じて、MgI<sub>2</sub> が Mg との密度差に従って速やかに下部に移動しないという速度論的要因の検討の必要性が示唆された。

すべての現象を平衡論的に統一的に理解するのは難しく、速度論的要因から融体の移動現象を理解する必要がある。一方で、新プロセスとしては、ナトリウム還元で着想を得たように反応生成物の密度を向上させる工夫が反応速度の向上やチタンの生成形態の制御に有効であると予想する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井上貴博、熊本和宏、岸本章宏、宇田 哲也
2. 発表標題 四塩化チタンのナトリウム還元その場観察による反応メカニズムの解明
3. 学会等名 資源素材学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	井上 貴博  (INOUE TAKAHIRO)		
連携研究者	岸本 章宏  (KISHIMOTO AKIHIRO)  (50816600)	京都大学・大学院工学研究科・助教   (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------