

## 熔融チタンからの低酸素濃度チタンの直接製造

岡部 徹<sup>1,\*</sup>、上村 源<sup>1</sup>、池田 貴<sup>1</sup>、大内 隆成<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 生産技術研究所

\*責任著者: 岡部 徹 (okabe@iis.u-tokyo.ac.jp)、大内 隆成 (t-ouchi@iis.u-tokyo.ac.jp)

### 概要

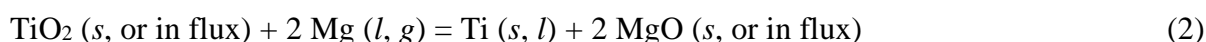
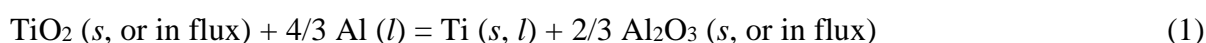
チタン (Ti) は資源的に豊富に存在し、優れた機械的・化学的性質を有する魅力的な材料である。しかし、Ti と酸素 (O) の化学的親和性が極めて高く、製錬や溶解・ casting による製造コストが高いため、Ti 製品は広く普及していない。そこで我々は、製錬・溶解・ casting プロセスの一貫化による Ti の高速大量生産法の確立を目指し、構造材料用途として十分に低い酸素濃度 (1000 mass ppm (0.1 mass%) レベル) まで、熔融状態の Ti から酸素を効果的に除去する新技術を提案する。本技術では、酸素との親和性が高いイットリウム (Y) などの希土類金属と、希土類金属のオキシハライド (YOF) の生成反応を利用して、酸素を含む液体の Ti から直接酸素を除去し、200 mass ppm 程度の酸素濃度の Ti を製造する。本技術を利用すれば、Ti の酸化物原料から、他の化合物を経由せずに、酸素濃度の低い Ti を直接製造することが可能となる。また、高酸素濃度の Ti スクラップから直接、低酸素濃度の Ti を製造するアップグレード・リサイクルが可能となる。これらの結果、Ti の製造コストが大幅に低減し、Ti の普及拡大に繋がると期待される。

## 本文

チタン (Ti) と Ti 合金は、金属材料の中で最高の比強度と抜群の耐食性を有している。資源的に無尽蔵であるにもかかわらず、Ti 製品が広く普及していない主な理由は、Ti と酸素 (O) の親和力が極めて高く、製錬や溶解・ casting が困難で、Ti 製品の製造コストが高いためである<sup>1</sup>。

現在、工業的に利用されている金属 Ti の製造法 (クロール法) では、まず、Ti 品位の高い、あるいは高純度化した Ti の酸化物鉱石 (TiO<sub>2</sub>) を、コークス (C) および塩素 (Cl<sub>2</sub>) ガスと 1273 K (1000 °C) 程度の高温で反応させ、Ti を塩化し、酸素を含まない四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) に変換する。つぎに、高純度化した TiCl<sub>4</sub> を金属マグネシウム (Mg) を用いて還元し、金属 Ti を製造する。この塩化製錬法では、500 mass ppm (0.05 mass%) 程度の酸素濃度の金属 Ti を製造できる。しかし、多量のエネルギーを消費し、膨大な量の CO<sub>2</sub> が発生し、環境負荷が大きく、生産性が低くコストが高い。また、従来の製錬法では、クロール法で製造したスポンジ Ti を溶解する必要があるため、さらにコストとエネルギー消費が増大する問題がある。しかし、現時点では、TiCl<sub>4</sub> を経由せずに、TiO<sub>2</sub> あるいは酸素濃度の高い金属 Ti から、低濃度 (~1000 mass ppm (~0.1 mass%)) まで酸素を除去する効率的な手法が確立していない。低コストで Ti を量産するために、高速かつ効率の良い製錬法の開発が求められている。

TiO<sub>2</sub> から酸素を分離し、金属 Ti を直接製造する手法として、Ti よりも酸素との化学的親和性が高いアルミニウム (Al) や Mg による TiO<sub>2</sub> の還元反応 (それぞれ、Aluminothermic Reduction (ATR) 反応、Magnesiothermic Reduction (MTR) 反応と呼ばれ、反応式 (1), (2) で表される) が考えられる<sup>2-7</sup>。



Al や Mg は、TiO<sub>2</sub> を金属状態まで還元できるが、生成した金属 Ti 中に溶解する酸素の除去能力、すなわち脱酸力は不十分である。それゆえ、ATR 反応により生成した Ti (ATR-Ti) や、MTR 反応により生成した Ti (MTR-Ti) には、必ず 10000 mass ppm (1 mass%) 以上の濃度で不純物酸素が残存する。一般に、構造材料として用いられる Ti 中の酸素濃度は、高くとも 4000 mass ppm (0.4 mass%) に制限されているため、ATR-Ti や MTR-Ti を構造材料としてそのまま利用することはできない。さらに、ATR-Ti は Al にひどく汚染されているため、商業用途には適さない<sup>7</sup>。

Ti に溶解した酸素を直接除去する方法として、酸素との化学的親和性が Al や Mg よりもさらに高い金属を脱酸剤として用いる手法が考案されている。著者らは、過

去の研究において、1300 K (1027 °C) 程度で、イットリウム (Y) などの希土類金属と希土類金属塩化物を、固体 Ti の表面に存在する酸素と反応させ、100 mass ppm (0.01 mass%) 以下まで酸素濃度を低減する技術を開発した<sup>8</sup>。この技術により、一般に厚みが数ミリメートルサイズである Ti のスクラップを脱酸することができ、高酸素濃度の Ti スクラップをリサイクルできるようになる。しかし、この手法では、固体 Ti 中の酸素の拡散がプロセスの律速段階となる。酸素濃度の高い Ti インゴットや、ATR-Ti や MTR-Ti のインゴットといった、より大きなサイズの Ti から酸素を除去する場合、プロセスが長時間となる。したがって、前述の手法を用いて、ATR-Ti や MTR-Ti から構造材料用途の低酸素濃度 Ti を高速に大量生産することは現実的に不可能である。

サイズの大きな Ti のインゴットから、酸素を高速に除去するためには、Ti を熔融させ、液体の Ti から直接酸素を除去する方が望ましい<sup>9-14</sup>。通常、Ti の溶解には、高周波誘導加熱炉やプラズマアーク溶解炉、電子ビーム溶解炉などが用いられる。特に、高周波誘導加熱を用いる場合、熔融した Ti がよく攪拌されるため、短時間で均質な Ti や Ti 合金を製造できるメリットが有る。しかし、熔融した Ti は酸素と極めて高い反応性を示すため、液体の Ti から酸素を除去することは容易ではない。

過去に、小林と月橋は、高周波誘導加熱炉の一つであるコールドクルーシブル型浮揚溶解装置を用い、Y による熔融 Ti の脱酸平衡実験を行った<sup>9</sup>。彼らの実験では、Y を添加することで、2400 mass ppm (0.24 mass%) まで熔融 Ti から酸素を除去できることが示された。また、福澤らは、希土類金属であるセリウム (Ce) や種々の希土類金属の混合物であるミッシュメタルを、フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) と共に液体 Ti に添加することで、Ti 中の酸素を除去する方法について研究を行った<sup>10</sup>。この手法では、5000 mass ppm (0.5 mass%) まで熔融 Ti から酸素を除去できる。しかし、これら方法では、構造材料用途として要求される濃度まで酸素を除去することはできなかった。

また、Al 濃度が高い Ti 合金の融体から酸素を除去する方法が提案されている。例えば、Y と CaF<sub>2</sub> を用いると、熔融した Ti-46mol%Al-8mol%Nb 合金から、800 mass ppm (0.08 mass%) まで酸素を除去できることが示された<sup>11</sup>。さらに、Al を 40 mass% 以上含む Ti-Al 合金を溶解することで、合金中の酸素を 220 mass ppm (0.022 mass%) まで除去できる<sup>12</sup>。純粋な Ti 中に比べて、Al を多量に含む Ti 合金中では、酸素の熱力学的安定性が低下するため、従来の技術でも低濃度まで酸素を除去できる。しかし、これらの手法を用いて、酸素の熱力学的安定性の高い純粋な Ti や Al 濃度の低い Ti 合金の融体から、低濃度まで酸素を除去することは不可能であった。

以上の背景から、本研究では、溶融した Ti から、1000 mass ppm (0.1 mass%) 以下の低濃度まで不純物酸素を除去し、低酸素濃度の Ti を製造できる新しい手法を提案する。本研究成果を利用すれば、図 1a に示すように、塩化製錬法を用いずに、TiO<sub>2</sub> 原料から低酸素濃度の Ti を製造できる革新的 Ti 製錬法を設計できる。また、図 1b に示すように、高酸素濃度の Ti スクラップから直接、低酸素濃度の Ti を製造できるようになる。

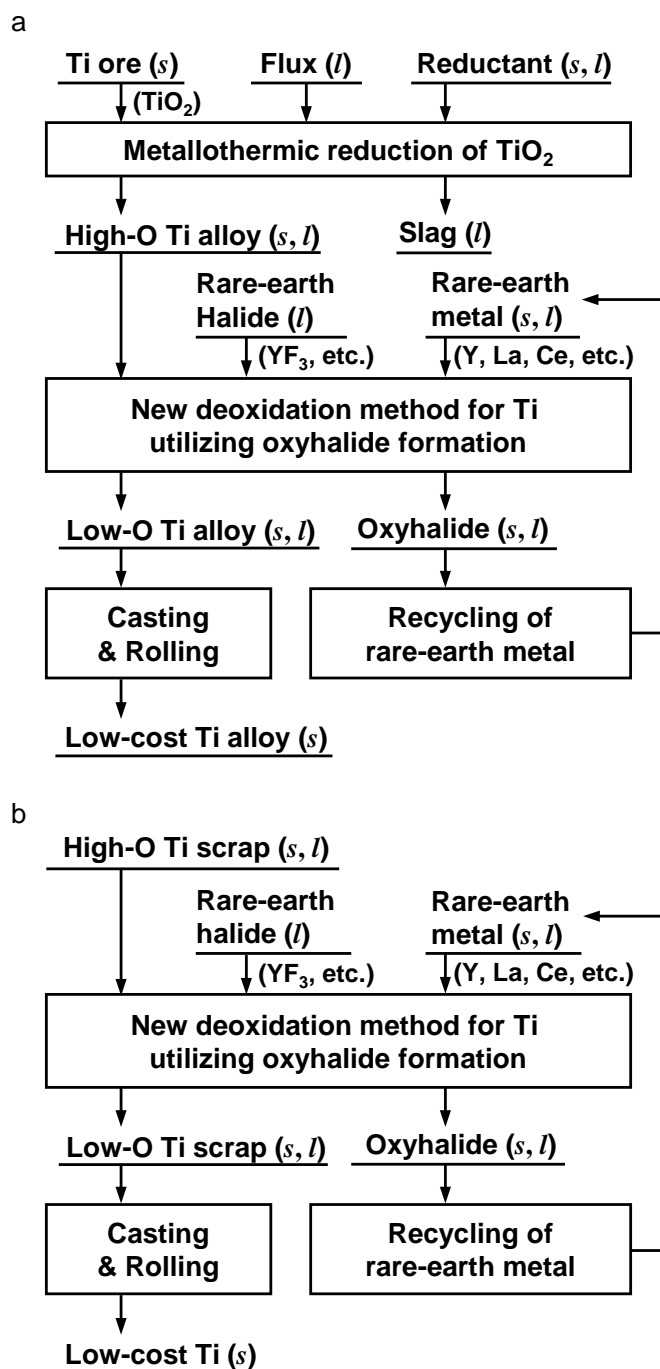


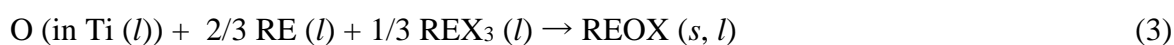
図 1

高酸素濃度の Ti 原料から、中間化合物を経由せず、低酸素濃度の Ti を直接製造するプロセスフローの例。a, Al や Mg により  $\text{TiO}_2$  を還元して得られた高酸素濃度 Ti 合金を、希土類金属とそのオキシハライド生成を利用する提案手法で脱酸することで、構造材料に適した低酸素濃度の Ti を直接製造できる。b, Ti インゴットの加工工程や使用済み Ti 製品から発生した高酸素濃度の Ti スクラップも、提案する手法により、直接、高純度 Ti へと転換できる。

## 結果と考察

### 液体 Ti の脱酸に関する熱力学的な検討

以下では、Ti から酸素を直接除去することが可能であるか、熱力学的な検討を行う<sup>7,15-27</sup>。本研究では、Ti の融点 1941 K (1668 °C) 以上の温度における熔融 Ti の脱酸剤として希土類金属の利用を検討する。さらに、脱酸反応を効果的に進行させる反応助剤 (フラックス) として、希土類金属のハロゲン化物を用いることを考える。フラックスを用いる過去の研究では、脱酸生成物である酸化物 (希土類金属酸化物 (REO<sub>x</sub>) など) を溶解させ、その活量を低下させるために、CaF<sub>2</sub> などの利用が検討された。一方、希土類金属と希土類金属のハロゲン化物を利用する Ti の脱酸反応は式 (3) に示される。



ここで、RE は Y やランタン (La) などの希土類金属を、X は塩素 (Cl) やフッ素 (F) などのハロゲン元素を表す。

この場合、脱酸生成物として、希土類金属のオキシハライド (REOX) を生成することで、酸化物活量を低下させる新しいタイプの反応経路を利用する。本研究では、希土類金属 (RE) として Y を、ハロゲン元素 (X) として F を考える。Y は希土類金属の中でも、特に優れた脱酸力を示す金属である。また、フッ化物化合物は、Ti の融点以上の高温においても液体として安定に存在するため、一般的にフラックスとして利用される。以下では、金属 Y による Ti の脱酸とイットリウムオキシフルオライド (YOF) の生成を利用する反応 (4) について議論する。



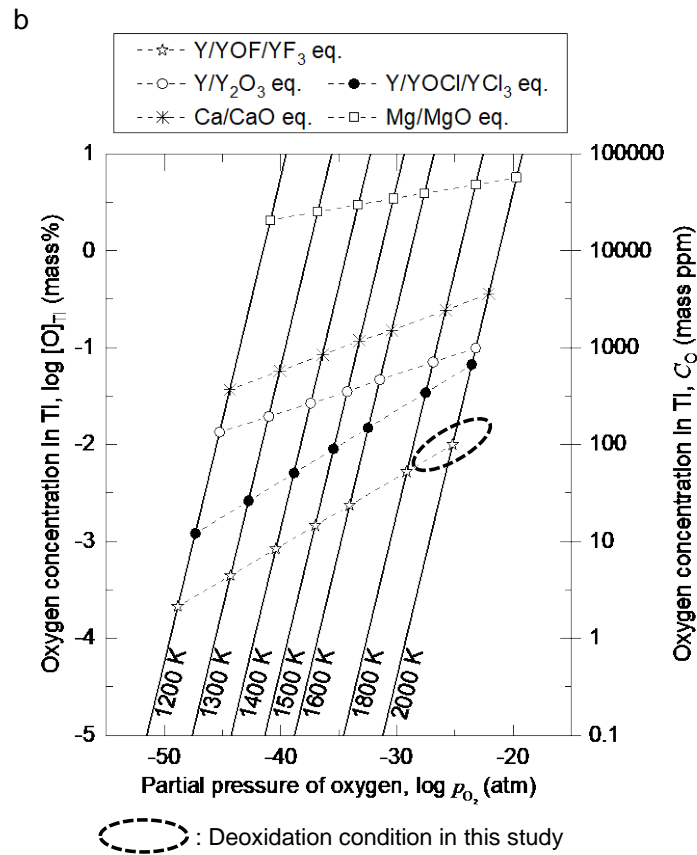
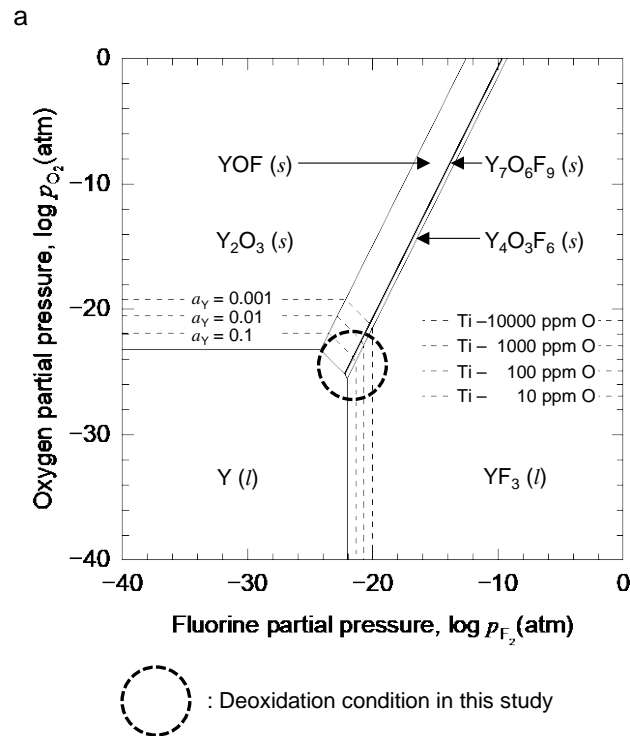
2000K (1727 °C) における Y–O–F 系の化合物の熱力学データを補足の表 1 にまとめた。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と YF<sub>3</sub> の熱力学データは Barin のデータ集から利用した<sup>24</sup>。Baek と Jung の研究によると、Ti の融点を超える 1973 K (1700 °C) の高温域でも、イットリウムオキシフルオライド相が YF<sub>3</sub> 液相と共存できることが示されている<sup>25</sup>。2000 K (1727 °C) における液体 Ti 中の酸素の熱力学データも補足の表 1 に含まれている。これらのデータ報告値は文献間で大きな誤差があることに注意されたい。

図 2a は、2000 K (1727 °C) における Y–O–F 系の等温化学ポテンシャル図である。図中には、縦軸の酸素分圧,  $p_{\text{O}_2}$  (atm), に対応する、Ti 融体中の平衡酸素濃度 (10–10000 mass ppm (0.001–1 mass%)) も併記した。図 2b に、様々な脱酸反応系における平衡酸素分圧と Ti 中の平衡酸素濃度,  $[\text{O}]_{\text{Ti}}$  (mass%), の熱力学的関係を示す。図 2c に、

Ti-O 二元系状態図における各脱酸反応系による Ti 中の平衡酸素濃度を示す。本研究で用いる反応平衡条件は、これら図中の点線で示される領域である。脱酸剤 (Y)、フラックス ( $YF_3$ )、反応生成物 (YOF) の活量の標準状態は、それぞれ純粋な固体 Y、純粋な液体  $YF_3$ 、純粋な固体 YOF とした。また、基本的な計算においては、これらの活量を 1 とした。なお、Y が Ti 融体へ溶解して Y 活量が低下する影響は、図 2a および 2c でも合わせて反映されている。実験において多量の  $YF_3$  フラックスを使用したことや、Ti の融点付近の温度での  $YF_3$  液相へのイットリウムオキシフルオライドの溶解度が比較的小さいことを踏まえると、 $YF_3$  と YOF の活量を 1 と仮定するのは妥当であると考えた。

これらの計算結果から、金属 Y と  $YF_3$  フラックス、YOF 脱酸生成物が共存する平衡 (Y/YOF/ $YF_3$  平衡) 下 ( $p_{O_2} = 10^{-25}$  atm 程度) では、Ti 融体中の不純物酸素を 100–1000 mass ppm (0.01–0.1 mass%) レベルまで除去できることがわかる。また、図 2c にプロットした過去の実験研究結果からもわかるように、1300 K (1027 °C) 付近の低温領域では、固体 Ti から 100 mass ppm (0.01 mass%) レベルまで酸素を除去することに成功した事例があるが、2000 K (1727 °C) 付近の温度で、1000 mass ppm (0.1 mass%) 以下の酸素濃度まで溶融 Ti を脱酸できた事例はない<sup>8,17–20</sup>。

以上のように、希土類金属の脱酸力と、希土類金属オキシハライドの生成反応を利用すれば、平衡論的に、溶融 Ti から十分に低い濃度まで酸素を直接除去できる可能性が示された。しかし、高温における希土類金属オキシハライドの熱力学的な安定性には不明点が多く、上記の計算予測は大きな不確かさを有する。そこで、溶融 Ti の脱酸実験を実施し、本脱酸反応系の有効性および脱酸限界を調査した。



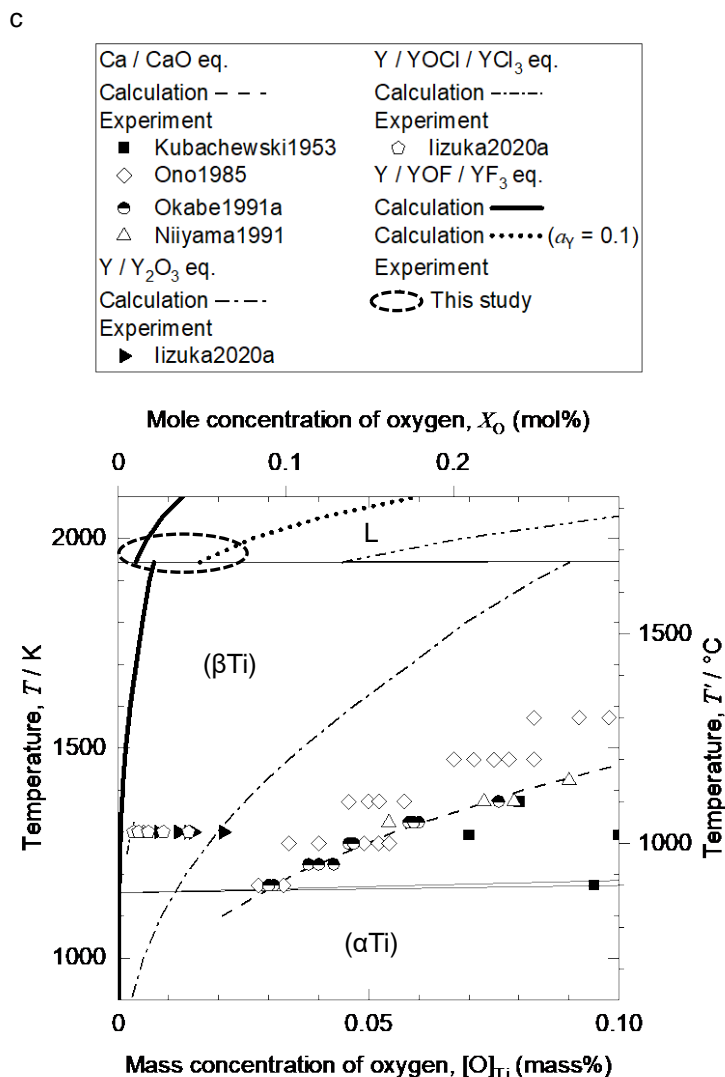


図 2

金属 Y と YOF 生成反応を利用する液体 Ti の脱酸に関する熱力学的計算。a, 2000 K (1727 °C) における Y-O-F 系の等温化学ポテンシャル図。b, 様々な温度における Ti 中の平衡酸素濃度と系内の平衡酸素分圧の関係。図中には、Y/YOF/YF<sub>3</sub> 平衡などの様々な脱酸平衡系における Ti 中の平衡酸素濃度もプロットした。c, Ti-O 二元系状態図にプロットした様々な脱酸反応系における Ti 中の平衡酸素濃度。図中の破線部分は、本研究で調査した脱酸条件を示す。

### 金属 Y と YOF 生成を利用する液体 Ti の脱酸

図 3 に、本研究で使用した Ti の溶解装置の断面模式図を示す。図 4 に、脱酸実験後、冷却凝固させて得られた試料の写真を示す。実験後の金属試料の酸素および窒素 (N) の濃度を、実験条件とともに表 1 に示す。図 4d は、脱酸した Ti インゴットを切断して得た分析用 Ti 試料 (実験 #1) を示す。

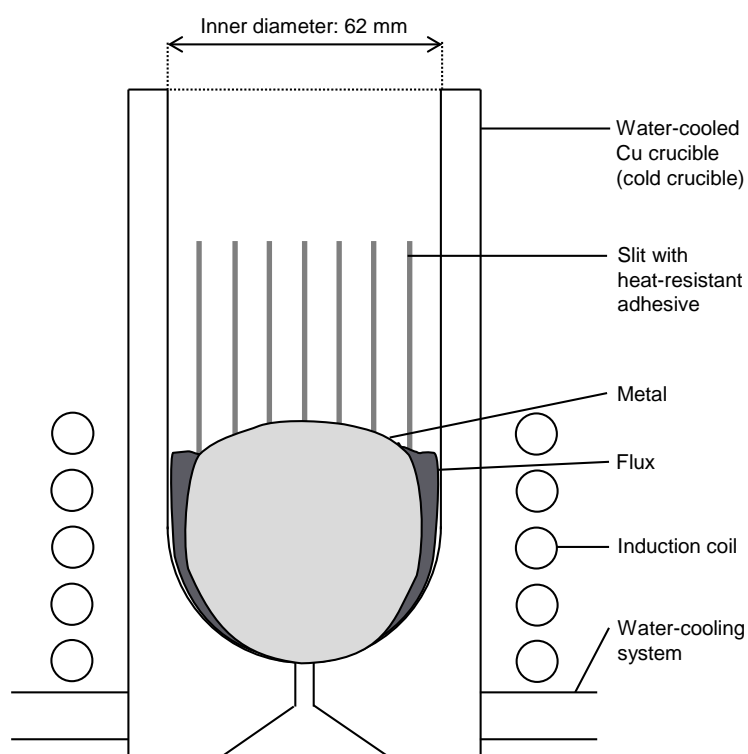
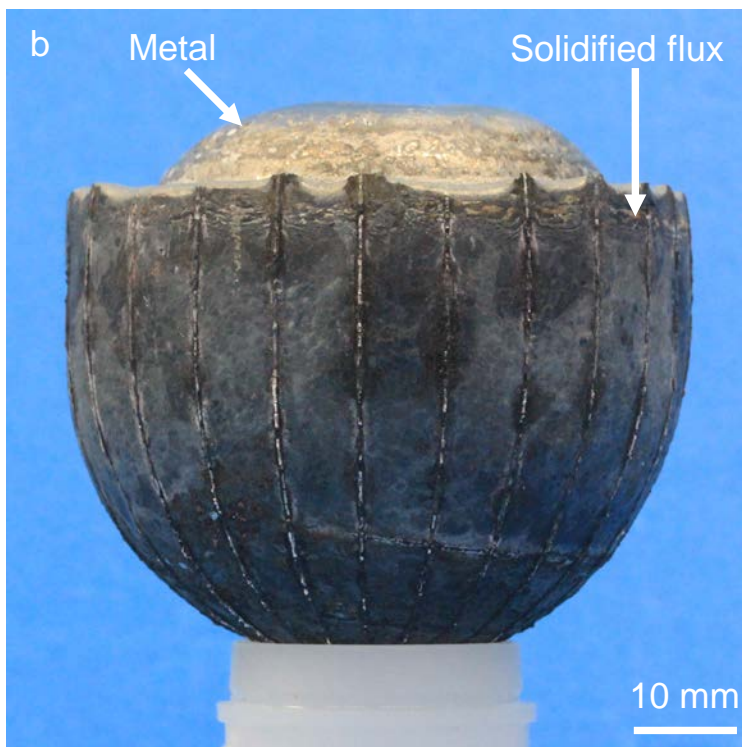
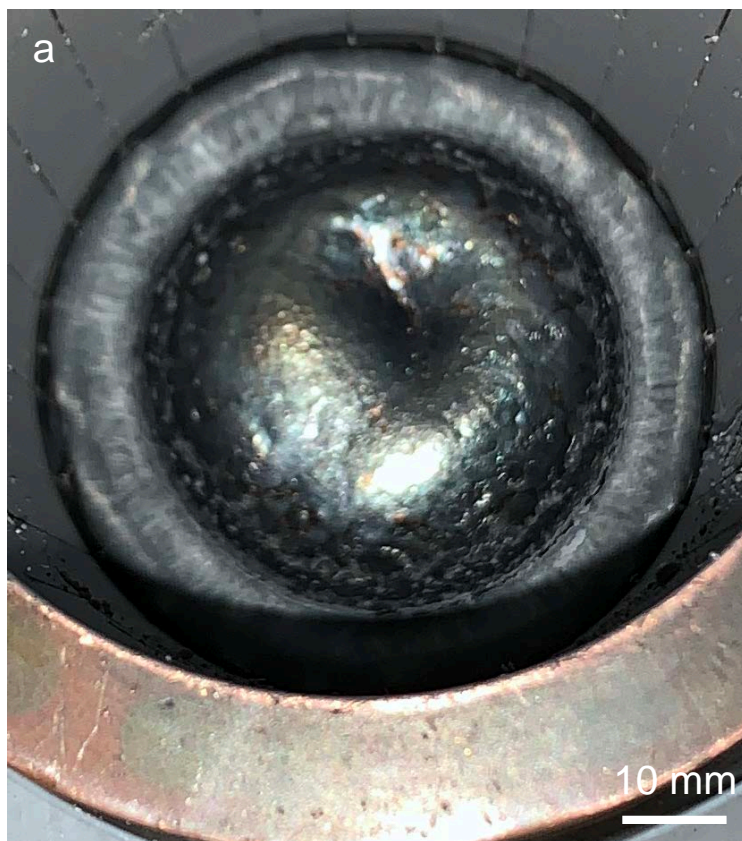


図 3

コールドクルーシブル高周波溶解炉を用いた Ti の溶解・脱酸装置の断面模式図。誘導加熱により生じたローレンツ力 (ピンチ力) により Ti 融体を浮遊・強攪拌することで、脱酸が効果的に進行し、均質な Ti インゴットを得ることができる。フラックスはローレンツ力を受けないため、インゴットの外側に除去することができる。コールドクルーシブルのスリット上に耐熱接着剤を塗布することで、金属の回収が容易となる。



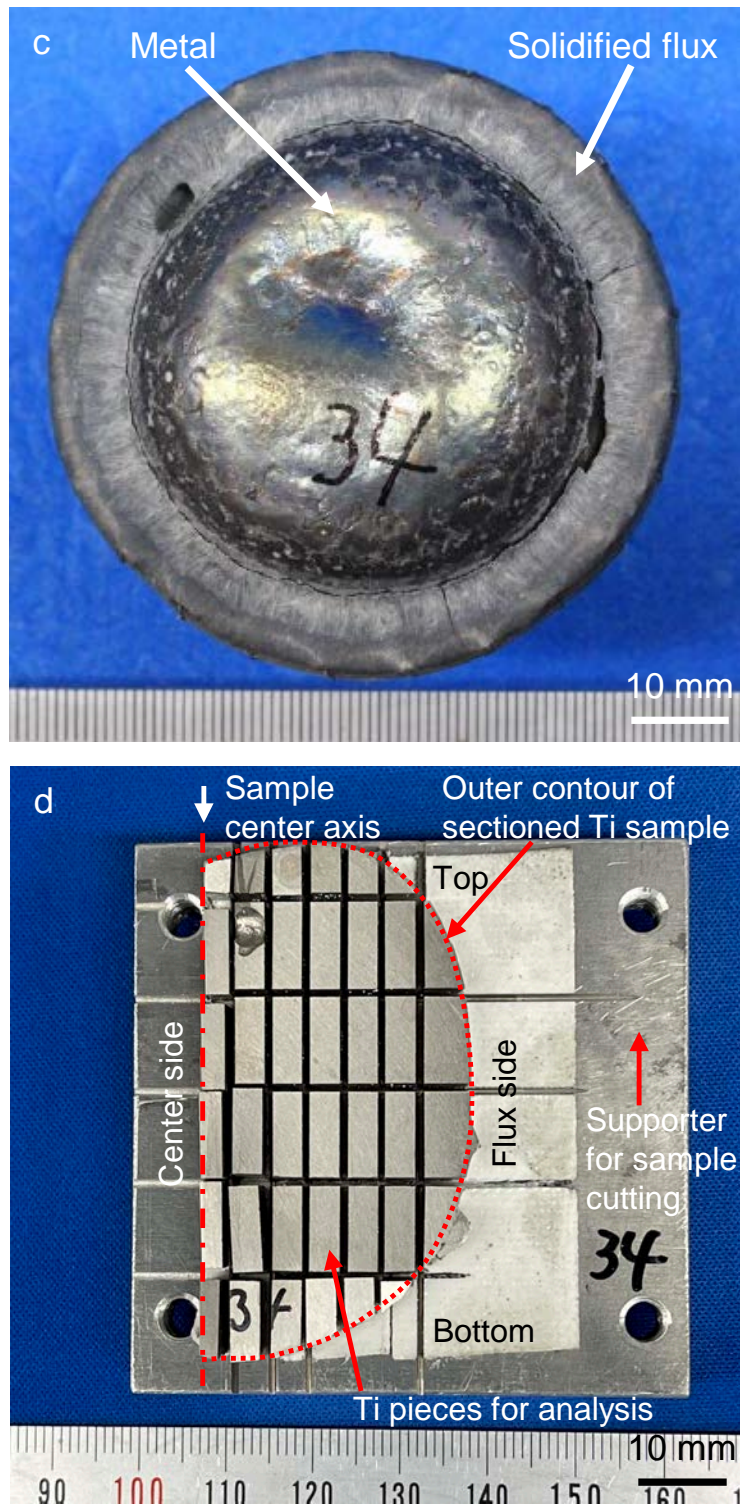


図 4

コールドクルーシブル誘導溶解炉を用いた溶解・脱酸後の Ti 試料の写真 (表 1 の実験 #1)。a, 溶解後のコールドクルーシブル内の試料。b, 試料側面図、ならびに、c, 試料上面図。d, 分析用に切り出した Ti 試料片。誘導溶解により、金属試料はフラックス相から物理的に分離されている。

表 1

**Ti 融体の脱酸実験条件と脱酸後に得られた金属 Ti 中の酸素と窒素の分析結果。**

Exp. #	Materials charged into induction melting, $w_i$ / g									Analytical results of Ti samples after deoxidation	
	Ti	Y	La	Ce	YF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	CeF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Oxygen concentration, C <sub>O</sub> (mass ppm)	Nitrogen concentration, C <sub>N</sub> (mass ppm)
1	350	12	-	-	110	-	-	-	-	170, 220, 110, 120, 140, 230, 110, 120, 190, 120	140, 140, 130, 120, 130, 150, 140, 120, 140, 150
2	350	1.6	-	-	110	-	-	-	-	600, 580, 620, 580, 600	100, 100, 100, 70, 110
3	350	65	-	-	110	-	-	-	-	870, 1300, 920, 1100	300, 300, 340, 310
4	350	65	-	-	110	-	-	-	-	680, 590, 760, 1100	180, 200, 210, 220
5	350	65	-	-	110	-	-	-	-	750, 920, 850, 730, 730	180, 180, 190, 180, 170
6	350	65	-	-	110	-	-	-	9.0	930, 850, 940, 700, 820, 820, 870, 790, 820	210, 220, 220, 180, 210, 180, 210, 210, 210
7	350	65	-	-	110	-	-	-	9.0	1400, 980, 1100, 1100, 1000, 1200	130, 160, 160, 140, 140, 170
8	350	65	-	-	110	-	-	-	9.0	1100, 860, 860, 780	240, 220, 230, 230
9	350	-	19	-	-	140	-	-	-	730, 750, 740, 740, 710	80, 90, 80, 90, 90
10	350	-	100	-	-	150	-	-	9.0	510, 500, 500, 980, 510	60, 50, 50, 90, 60
11	350	-	-	100	-	-	150	-	9.0	550, 570, 570, 570	150, 150, 130, 140
12	350	65	-	-	-	-	-	57	-	930, 870, 1400, 1300	150, 140, 160, 150
13	350	65	-	-	-	-	-	-	-	1400, 1400, 1200, 1900, 1100	170, 170, 150, 160, 130

Initial charged Ti samples: ~1000 mass ppm O, ~30 mass ppm N.

Melting conditions: Power input of ~100 kW in Ar atmosphere (500 Torr) for 10–20 min.

実験 #1 では、110–230 mass ppm (0.011–0.023 mass%) の極めて酸素濃度の低い金属試料が得られた。分析結果の詳細は、補足の図 2 ならびに補足の表 2 を参照されたい。試料の全領域において、酸素濃度は 200 mass ppm (0.02 mass%) まで低下しており、熱力学的予測ともよく一致する結果が得られた。また、試料の全領域に渡って均一に脱酸が進行したこともわかる。金属試料中の窒素濃度は、120–150 mass ppm (0.012–0.015 mass%)、Y 濃度は 2 mass% 程度であった。一般的に、塩化物を経由する Ti の工業的製造法を利用しても、200 mass ppm (0.02 mass%) 以下の低酸素濃度の Ti を得るのは困難である。したがって、本研究では、世界で初めて、液体 Ti から直接酸素を極低濃度まで除去する新しい製錬法の有効性を実証した。

実験 #2 では、約 600 mass ppm (0.06 mass%) の低酸素濃度の金属試料が得られた。分析結果の詳細は、補足の図 3 ならびに補足の表 3 を参照されたい。金属試料中の Y 濃度は 1 mass% 以下であった。このように、脱酸した Ti への Y の混入を最低限に抑えつつ、1000 mass ppm (0.1 mass%) 程度の低濃度まで酸素を除去できることが明らかとなった。

実験 #6、#7、#8 の条件のように、意図的に TiO<sub>2</sub> を加えて、Ti 中の初期酸素濃度を 10000 mass ppm (1 mass%) とした場合にも、約 1000 mass ppm (0.1 mass%) まで酸

素が除去された。実験 #8 における分析結果の詳細を、補足の図 4 ならびに補足の表 4 に示した。

実験 #9、#10、#11 では、La や Ce を脱酸剤として用いた場合にも、低酸素濃度の Ti が得られることが確認された。

一方、実験 #13 の対照実験のように、希土類金属ハロゲン化物を用いずに溶解した場合には、1000 mass ppm (0.1 mass%) 以下の低酸素濃度の金属試料は得られなかった。

図 5 に、溶解実験後に得られたフラックスの X 線回折 (XRD) 測定結果を示す。実験後のフラックス中には、イットリウムオキシフルオライドの生成が確認された一方、酸化物は検出されなかった。また、補足の図 6 ならびに補足の表 5 に、実験 #1、#8 のフラックスの、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 分析結果を示す。SEM-EDS 分析においても、実験後のフラックス中に  $Y_2O_3$  相は検出されなかった。以上の結果より、本研究の実験条件では、式 (3) や (4) に示す反応により Ti 中の酸素の除去が進行したことが示唆される。

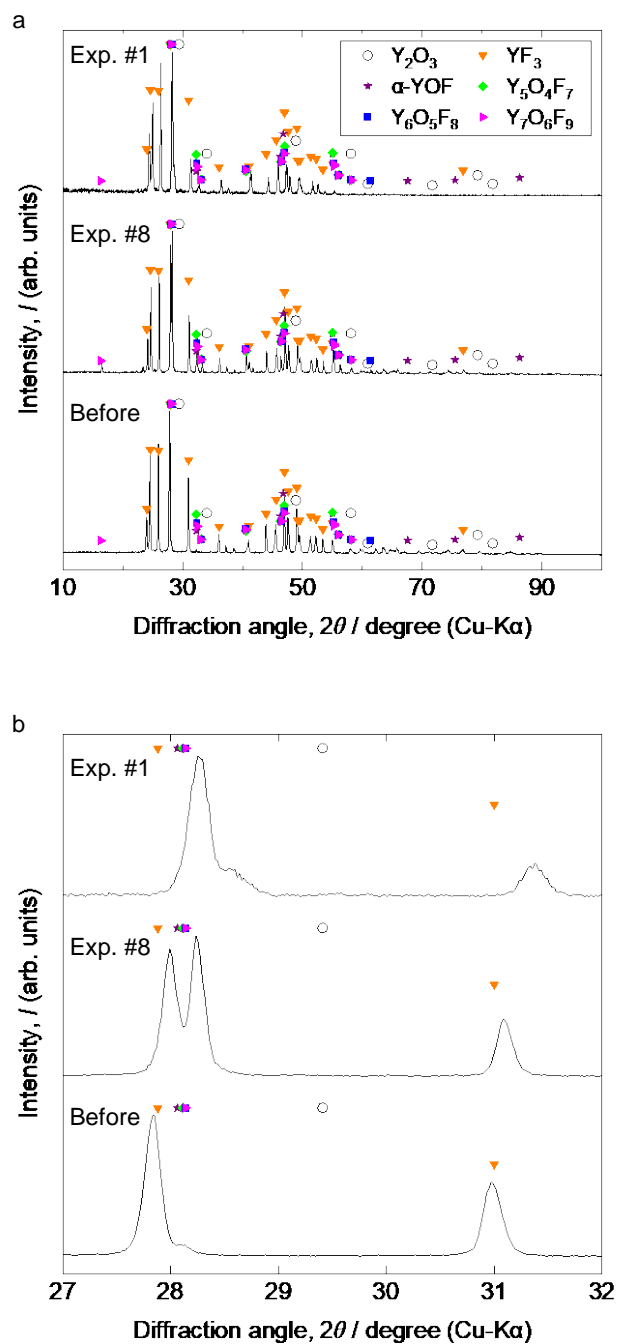


図 5

脱酸前後の  $YF_3$  フラックスの XRD パターン。回折強度は、(a) 広い回折角スケール (10–100 度) ならびに (b) 狭い回折角スケール (27–32 度) で示されている。脱酸実験後のフラックス中には、様々なイットリウムオキシフルオライド相が検出された一方、酸化イットリウム相や酸化チタン相は検出されなかった。これは、現実の反応系で  $Y/YOF/YF_3$  平衡が成立していたことを示唆する結果である。

## 今後期待される開発

現在の技術では、塩化製錬法を用いずに、酸化物やスクラップ原料から直接、低酸素濃度の Ti を、大量かつ高速に製造することは不可能である。一方、本研究の手法を用いれば、図 1a に示すように、TiO<sub>2</sub> から短い処理時間で 200 mass ppm (0.02 mass%) レベルの低酸素濃度の Ti を直接製造することが可能となる。

また、この方法を利用することで、図 1b に示すように、不純物酸素を多量に含む Ti スクラップから、低酸素濃度の Ti を製造できるため、スクラップの再利用が可能となる。Ti インゴットの切削工程で発生するスクラップや、使用済みの製品に由来する Ti スクラップをアップグレード・リサイクルすることで、Ti 製錬における CO<sub>2</sub> の排出量を大幅に削減することも可能である。

近年、磁石材料であるネオジウム (Nd) やジスプロシウム (Dy)、テルビウム (Tb) などの生産の増加に伴い、副産物として同時に産出する Y や La、Ce の供給が過剰となっている<sup>28-33</sup>。したがって、これら豊富な希土類金属を使用するプロセスは経済合理性を有するとともに、資源の有効活用の観点からも有用である。さらに、熔融塩電解などの方法を用いて、YOF から金属 Y と YF<sub>3</sub> を再生することも技術的に可能である。

図 6 に、本研究で提案する技術を用いた Ti の新しい製錬プロセスフローを示す。塩化製錬法を用いずに TiO<sub>2</sub> から Ti と酸素を分離できるため、Ti の製錬・溶解・鋳造プロセスを一貫化できる。第 1 工程における TiO<sub>2</sub> の還元剤には、Al や Mg のスクラップを用いることもできるため、実質的に CO<sub>2</sub> を発生させずに、高酸素濃度の Ti 合金を製造することが可能となる。このように得られた高酸素濃度 Ti 合金を脱酸することにより、極低酸素濃度の Ti 合金を製造することが可能となる。本研究で実証された熔融 Ti の脱酸法は、様々なタイプの溶解炉に適用可能である。工業的規模で大量の Ti を溶解するには、本研究で使用した誘導スカル炉よりも、プラズマアーク炉のような大規模な炉の方が適していると考えられる。

資源的に豊富な Ti 鉱石と Al スクラップを利用して、直接、高純度の金属 Ti を製造できれば、低コストで Ti の大量生産が可能となり、Ti 製品の爆発的な普及が期待できる。本研究成果は、レアメタルである Ti を、広く一般社会に普及させ、コモンメタル・ベースメタルに変える革新的なプロセス技術として発展する可能性がある。

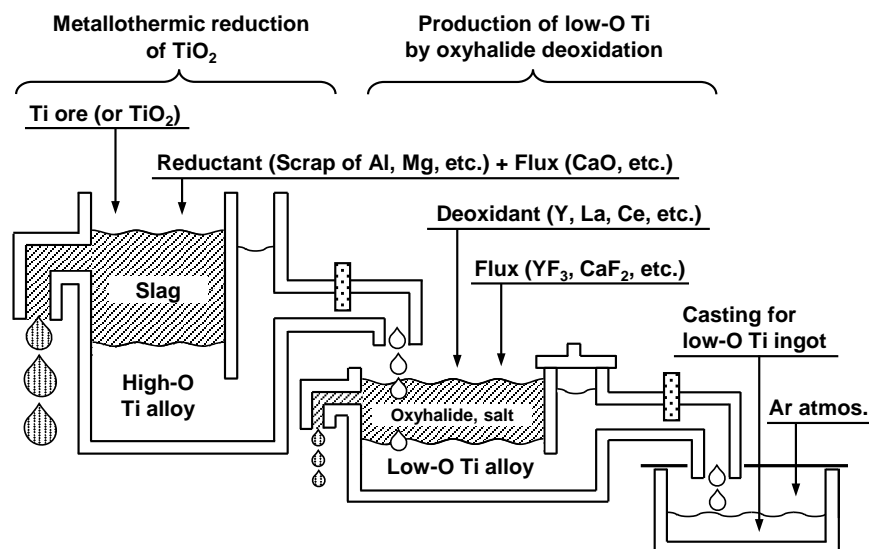


図 6

**TiO<sub>2</sub> から Ti または Ti 合金を製造する新しい製錬法の概念図。** 提案された脱酸技術により、製錬、溶解、 casting プロセスが一貫化され、Ti の大量生産を実現できる。

### 結言

本研究では、溶融した Ti から、直接、1000 mass ppm (0.1 mass%) 以下の低濃度まで酸素を除去する新しい技術を提案した。具体的には、Ti を、希土類金属および希土類金属ハライド塩とともに、高周波誘導加熱溶解炉によって加熱・溶解して反応させ、希土類金属オキシハライドの生成反応を利用して 200 mass ppm (0.02 mass%) の低酸素濃度の Ti を製造する技術を開発した。本手法は、塩化製錬法を用いずに、TiO<sub>2</sub> から、直接、高純度の Ti を製造する革新的な製錬法を構築できる可能性を秘めている。また、高酸素濃度の Ti スクラップのアップグレード・リサイクルが可能となる。将来的に本手法は、現行のクロール法に替わる Ti の新しい製造技術となり、その大量生産を実現することが期待される。

## 方法

### 脱酸実験

高周波誘導加熱装置の一種であるコールドクルーシブル誘導溶解炉 (最大出力 180 kW) を使用した。溶解炉は、磁場を透過しやすくするためのスリットを有する水冷銅 (Cu) るつぼ (内径 62 mm、深さ 130 mm)、るつぼの外周に配置される誘導コイル、るつぼの水冷機構から構成される。誘導コイルは高周波電源に接続されており、高周波電源の出力を調整することで Ti を熔融保持できる。

### 試料準備

代表的な脱酸実験条件として、水冷 Cu るつぼ内に、Ti の棒材や管材 (初期酸素濃度: 約 1000 mass ppm (~0.1 mass%)) 350 g と Y 塊 2–65 g、YF<sub>3</sub> 粉末 110 g を装入した。一部の実験 (実験 #6、#7、#8、#10、#11) では、熔融 Ti 中の初期酸素濃度を 10000 mass ppm (1 mass%) とするため、TiO<sub>2</sub> 粉末 9 g も合わせて装入した。

### 加熱・溶解手順

金属試料を 500 Torr のアルゴン (Ar) 雰囲気下で加熱熔融した。試料が全て溶解したことを目視で確認してから 10–20 分保持した (熔融保持条件: 出力 100 kW, 周波数 39 kHz)。ローレンツ力により、熔融 Ti が強撹拌されていることが目視で観察された。所定時間経過後、炉の出力を下げ空冷し、炉から試料を取り出した。

### 実験後の分析

図 4a は、実験後の水冷 Cu るつぼ内で凝固した Ti 試料の写真である。図 4b ならびに図 4c は、水冷 Cu るつぼから取り出した試料の外観である。取り出した金属試料塊は、スライス切断後、小片に切り分け (図 4d 参照)、不活性ガス融解-赤外吸収法により、試料中の酸素濃度ならびに窒素濃度を定量した。また、試料中の希土類金属濃度は、誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) 法、蛍光 X 線分光 (XRF) 法により決定した。SEM-EDS 分析ならびに XRD 測定により、実験後に得られたフラックス中に存在する結晶相を同定した。

## 参考文献

1. Fang, Z. Z., Froes, F. H. & Zhang, Y. *Extractive Metallurgy of Titanium* (Elsevier, 2020).
2. Stoephasius, J.-C. & Friedrich, B. Modelling of metallothermic reactions local reaction rates during aluminothermic  $\gamma$ -TiAl-Nb production. *World of Metallurgy – ERZMETALL* **58**, 63–69 (2005).
3. Bartosinski, M., Hassan-Pour, S., Friedrich, B., Ratiev, S. & Ryabtsev, A. Deoxidation Limits of Titanium Alloys during Pressure Electro Slag Remelting. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **143**, 012009 (2009).
4. Farhani, M., Hils, G. & Spitzer, K. H. Correlation of Oxygen and Aluminum Contents of Molten Titanium-Aluminum Alloys in Alumina and Calcia Crucibles. *Metall. Mater. Trans. B* **50**, 1193–1203 (2019).
5. Janakiram, V., Jayasankar, K., Babu, T. D., Bhargava, N. R. M. R. & Mukherjee, P. S. An Innovative Approach of Recycling Aluminium Scrap for Ferrotitanium Production. *J. Inst. Eng. India Ser. D* **101**, 7–13 (2020).
6. Chaikin, L. I., Kireev, A. E. & Loginova, I. V. Studying the Possibility of Obtaining Titanium Powder of Various Sizes by Alumino-Thermic Reduction. *Solid State Phenom.* **316**, 619–624 (2021).
7. Maeda, M., Yahata, T. & Ikeda, T. Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide. *Mater. Trans., JIM* **34**, 599–603 (1993).
8. Iizuka, A., Ouchi, T. & Okabe, T. H. Ultimate Deoxidation Method of Titanium Utilizing Y/YOCl/YCl<sub>3</sub> Equilibrium, *Metall. Mater. Trans. B* **51**, 433–442 (2020).
9. Kobayashi, Y. & Tsukihashi, F. Thermodynamics of yttrium and oxygen in molten Ti, Ti<sub>3</sub>Al, and TiAl. *Metall. Mater. Trans. B* **29**, 1037–1042 (1998).
10. Fukuzawa, A., Sakuraya, K., Watanabe, T. & Iwasaki, S. Japan patent P2949222, (1999).
11. Jiao, L. et al. Direct oxygen removal from titanium aluminide scraps by yttrium reduction. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **32**, 2428–2437 (2022).
12. Kudo, F., Matsuwaka, D., Deura, T., Sakamoto, K., Takahashi, D. & Ishida, H. Japan patent P6392179, (2018).
13. Yahata, T., Ikeda, T. & Maeda, M. Deoxidation of molten titanium by electron-beam remelting technique. *Metall. Trans. B* **24**, 599–604 (1993).
14. Tsukihashi, F., Hatta, T. & Tawara, E. Thermodynamics of calcium and oxygen in molten titanium and titanium-aluminum alloy. *Metall. Mater. Trans. B* **27**, 967–972 (1996).
15. Okabe, T. H., Kamimura, G., Ikeda, T. & Ouchi, T., Japan patent J58719A1, (2023).

16. Murray, J. L. & Wriedt, H. A. The O-Ti (Oxygen-Titanium) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8**, 148–165 (1987).
17. Kubaschewski, O. & Dench, W. A. The Free-energy Diagram of the System Titanium–Oxygen. *J. Inst. Met.* **82**, 87–91 (1953–1954).
18. Ono, K. & Miyazaki, S. Study on the Limit of Deoxidation of Titanium and the Reduction of Titanium Dioxide by Saturated Calcium Vapors. *J. Jpn. Inst. Met.* **49**, 871–875 (1985).
19. Okabe, T. H., Suzuki, R. O., Oishi, T. & Ono, K. Thermodynamic Properties of Dilute Titanium-Oxygen Solid Solution in Beta Phase. *Mater. Trans., JIM* **32**, 485–488 (1991).
20. Niiyama, H., Tajima, Y., Tsukihashi, F. & Sano, Nobuo, Deoxidation equilibrium of solid titanium, zirconium and niobium with calcium. *J. Less-Common Met.* **169**, 209–216 (1991).
21. Chang, Y. A. & Hu, D. C. On the gibbs energy interaction parameters of oxygen and nitrogen in liquid alloys. *Metall. Trans. B* **B**, 43–48 (1979).
22. Liang, W. W. & Schuster, W. Solubility of Oxides in Liquid Alloys Containing Titanium and Zirconium. *Trans. Jpn. Inst. Met.* **23**, 368–377 (1982).
23. Kobayashi, Y. & Tsukihashi, F. Thermodynamics of Oxygen in Molten Ti-Al and Zr-Al Alloys. *High Temp. Mater. Processes* **19**, 211–218 (2000).
24. Barin, I. *Thermochemical data of pure substances, 3rd ed.* (Wiley-VCH, 1995).
25. Baek, S. & Jung, I.-H. Phase diagram study and thermodynamic assessment of the  $Y_2O_3$ - $YF_3$  system. *J. Eur. Ceram. Soc.* **42**, 5079–5092 (2022).
26. Levitskii, V. A. & Balak, G. M. Determination of the thermodynamic properties of the oxide fluorides of yttrium and of the rare-earth metals by the e.m.f. method with a fluoride ion electrolyte. *Russ. J. Phys. Chem.* **56**, 668–673 (1982).
27. Sekimoto, H. & Sato, K. Titanium Film Formation at the Interface Between Liquid Rare-Earth Metal and Molten Salt. *Metall. Mater. Trans. B* **52**, 2842–2846 (2021).
28. Alonso, E. et al. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2406–3414 (2012).
29. Binnemans, K. et al. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean Prod.* **51**, 1–22 (2013).
30. Binnemans, K. et al. Rare-earth economics: the balance problem. *JOM* **65**, 846–848 (2013).
31. Zhou, B., Li, Z. & Chen, C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals* **7**, 203 (2017).
32. Schulze, R., Weidema, B. P., Schebek, L. & Buchert, M. Recycling and its effects on joint production systems and the environment—the case of rare earth magnet recycling—Part I— production model. *Resour. Conserv. Recycl.* **134**, 336–346 (2018).

33. Sims, Z. C. et al. How Cerium and Lanthanum as Coproducts Promote Stable Rare Earth Production and New Alloys. *J. Sustain. Metall.* **8**, 1225–1234 (2022).

## 謝辞

信越化学工業株式会社 廣田 晃一 氏に、希土類金属試料をご提供いただいた。また、株式会社コベルコ科研 工藤 史晃 氏に溶解実験をご支援いただいた。トーホーテック株式会社 藁科 洋一 氏、東邦チタニウム株式会社 結城 典夫 氏に、Ti 試料および Ti 合金試料をご提供いただいた。深く御礼申し上げます。東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻 大学院生 山崎 智揮 氏に、実験の補助および原稿への助言をしていただいた。本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成金 基盤研究 (S) (課題番号: JP19H05623) の助成を受けて行われた。

## 本研究の役割分担

岡部が、本発明の基本的な考案および実験の構想の完成、資金・材料集めを行った。上村、池田、大内が、溶解実験および分析、評価・解析、作図を行った。岡部、上村、大内が、本原稿の作成を行った。