

氏 名	佐 藤 一 祐
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 3 月 15 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 5 0 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	金属チタンおよびジルコニウム製造プロセスの効率化 に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 戸澤 一光 東北大学教授 矢澤 彬 東北大学教授 江島 辰彦 東北大学教授 阿座上竹四 東北大学教授 南條 道夫

論 文 内 容 要 旨

金属チタンは、これまでの用途が航空機関係に著しく偏っていたことと、バッチ式で高エネルギー消費型のプロセスであることからくる高い製造コストがその大きな理由となっており、いまだ鉄、アルミニウムに次ぐ第三の金属として社会的に認知された存在とはなり得ていない。金属チタン製造技術に関しては、Kroll 法工業化以来、より効率の良い製造プロセスをめざして、電解法や連続還元法の研究開発が積極的に行われてきているものの、Kroll 法にとってかわるには技術的問題とともに経済性の点で、まだ問題が残されているのが現状である。一方 Kroll 法自体は、工業化当時に比べれば格段に効率の高いプロセスになってきており、金属チタン製造技術は今後しばらくの間はやはり Kroll 法を中心に展開していくものと思われる。

本研究においては以上のような基本認識の下に、より高効率、低コストの金属チタン製造をめざして独自の還元・分離一体化プロセスの開発を行った。また同じく Kroll 法で製造されている金属ジルコニウムについても、高純度ジルコニウムの製造が可能な高効率の還元プロセスを開発した。更に将来の post-Kroll 法として、連続還元プロセスについても実験をとおして検討を行い一つの方向性を示した。

本論文は以下に示す 8 章より成り、ここにその内容を要約する。

第1章 緒 言

本研究の背景，研究目的および論文の構成について述べる。

第2章 金属チタンの製錬技術について

本章では，金属チタン製錬技術の現状および問題点についてふれ，最近の技術革新の状況についても言及する。

第3章 Kroll法の物理化学的基礎

Kroll法の反応系における種々の反応の可能性について述べ，特に低級塩化物 (TiCl_2 ， TiCl_3)の生成について記述する。また炉内での実際の還元反応の進行過程，あるいは反応機構について，最も possible な考え方を示す。また真空分離の分離速度を考えるうえでの基本的な考え方を記述する。

第4章 金属チタン製造における一体化プロセスの開発

金属チタン製造技術における還元・分離一体化プロセスの独自方式の開発を目標に，小規模 (3 kg/Batch) 炉から 6 kg/Batch，50kg/Batch とスケールアップして実験を行っていく過程で，工業化に必要な種々の知見を得ることができた。この章で得られた結果は次のようである。

(1) 小規模炉による還元行程の解明

- 1) 本小規模炉は反応容器の径が115φと小さいため，生成Tiスポンジは初期Mg溶体表面付近の容器器壁からブリッジをわかし上方に成長する。
- 2) TiCl_4 供給速度 (還元反応速度) はMg反応率10~20%で最大値を示し，その後徐々に低下して50~60%以降は極端に小さくなる。したがって工業的にはMg反応率70%付近で反応を打切るのが妥当である。
- 3) 生成スポンジは全体に均一な性状ではなく，上層程緻密な微細スポンジ構造となる。スポンジ全体としての嵩密度は0.6~0.7 g/cm³で，実際に工業生産されているスポンジTiのそれ (1.0~1.2 g/cm³) に比べて小さい。
- 4) 3 kg/Batch と同一径で，高さ方向へのスケールアップを行った場合でも反応条件，生成スポンジ性状は基本的には変わらない。

(2) パイロット炉 (50kg/Batch) における還元反応

- 1) 50kg/Batch 炉 (450φ) における還元反応の結果，生成スポンジは炉底に沈積した形で得られ，実際の工業炉と同じ状況が実現された。
- 2) 反応の最盛期における冷却方式としては，反応ゾーンに相当スル部分に冷却ジャケットを取付けて直接冷却する方式が最も効率よく過大反応熱を除去できる。
- 3) MgCl_2 のタッピングは，それによって反応界面 (Mg表面) がある一定範囲内に維持できるようにその量と時期を決めるのが，過大反応熱除去のための冷却にも都合がよい。また反応終期には，スポンジの上部を溶体面から露出させる様に MgCl_2 タッピングを行うのがよい。

- 4) 真空分離の終点の判断基準としては、電気炉の負荷電力が炉の放散熱見合い分で一定になった時点が目安となる。
- (3) 還元・分離一体化プロセスの確立
- 1) 還元・分離一体化炉の最も重要な部分となる中間連結部の遮断機構として、Mg シールポット方式を開発したことにより、中間連結部を一旦開通させた後任意の時期に再遮断することが可能となった。
 - 2) このMg シールポット方式を採用した一体化プロセスについて、還元炉とコンデンサの種々の配置方式を検討した結果、コンデンサ並置型の一体化方式が最も有利との結論に達した。
 - 3) 本一体化方式では、真空分離終了後直ちに中間連結部を再遮断することにより、コンデンサを切りはなし、反応レトルトを単独で炉外強制冷却をすることが可能となった。その結果、還元炉の稼働率向上、生産性の向上が見込まれる。

第5章 一体化炉開発における工学的諸問題の検討

一体化炉開発に伴う主として工学的な諸問題について検討した結果、次のような知見を得た。

- (1) 工業規模にスケールアップする時に問題となる反応レトルトの高さおよび径については、バッチ規模との間に一定の相関があることを確認した。
- (2) 本一体化プロセスにおいて真空分離の時間を決定する要因としての真空排気に対する抵抗は、スポンジ自体（特に緻密スポンジ層）のそれがもっとも大きく、中間連結部は実質的な抵抗にはならない。
- (3) 反応レトルト（外筒）の材質としては、溶融Mgに対する耐食性および高温強度の観点からはSUS 304が最も適している。

第6章 ジルコニウム還元プロセスの効率化

バッチ操作の組合わせで効率の良い方法とはいえなかった従来の金属Zr製造プロセスに対して、溶融塩浴を利用したZrCl₄供給方式と、金属Tiにおいて独自に開発した還元・分離一体化方式を導入した新しいプロセスを提案し、50kg/Batchのパイロット規模でその実証をおこなった。その結果確認されたことがらは次のように要約される。

- (1) 溶融塩浴はすぐれた伝熱媒体（総括伝熱係数265 kJ/h・m²・deg）であり、これを利用した溶融塩昇華炉の採用により、還元炉へのZrCl₄の供給速度を自在にコントロールすることができる。
- (2) その結果、十分に高いZrCl₄供給速度での反応が可能となり、生産速度も向上する。
- (3) 溶融塩浴は不純物吸収能力にすぐれており、ZrCl₄の精製効果がある。
- (4) 本還元プロセスにおいては、ZrCl₄および還元反応で得られるZrスポンジが大気に曝されることがないため、従来プロセスで得られるZrスポンジよりも400～500ppm低酸素のものが得られる。
- (5) 上記3)、4)の結果、高純度のスポンジZrが得られる。

- (6) 従来プロセスにくらべて還元炉の大部分の空間を還元反応に有効に利用できるため、バッチ当りの生産性が向上する。
- (7) $ZrCl_4$ の昇華精製、還元反応、真空分離を各々バッチ式で行っていた従来プロセスに比べて、one batch に要する時間が大幅に短縮され、エネルギーコストも低減される。

第7章 チタンの連続還元プロセスに関する二・三の試み

将来の post-Kroll 法をにらんだ連続還元プロセス開発のため、予察的実験を含めた二・三の方法について検討を行った。得られた結果は次のように要約される。

(1) Kroll 法の還元反応で精製したTiを固体として取出す方式は、Tiの付着の問題があり、連続化は極めて困難である。

その原因の一つは、Ti粒子のバインダー的存在であるMgにあると考えられる。

- (2) 還元反応で生成したTiをZnとの合金として融体化することにより、低温（1000℃以下）での連続化が容易となった。
- (3) Mgを含む上記溶融合金中に $TiCl_4$ を吹込むことにより、次の二点において、より有利な連続化を目指すことができる。
 - 1) 溶融合金中のMg濃度が0.3～1.0%と十分に低い条件下でも、安定した還元反応が維持できる。
 - 2) 反応速度が著しく向上するため、極めて高い生産速度が期待できる。

第8章 結 言

金属チタンおよびジルコニウム製造プロセスの効率化を目的とした研究を行い、以下のような成果を得た。

- (1) 金属チタン製造のための還元・分離一体化プロセスとして、高効率の独自方式を開発することができた。
- (2) この一体化プロセスを金属ジルコニウム製造プロセスに適用し、原料 $ZrCl_4$ の新しい供給システムと合せて、高純度ジルコニウムの製造が可能な高効率の還元プロセスをつくりあげた。
- (3) バッチ式Kroll法を連続化するための基本的な考え方としてTi-Zn合金融体化と $TiCl_4$ 吹込み方式を組合わせたプロセスの利点を実験的に確認し、これによってチタンの連続還元プロセスの開発にひとつの方向性を示すことができた。

審査結果の要旨

金属チタン製造技術としてクロール法は工業化当時に比べると格段に効率のよいプロセスになり、金属チタンはまだ当分はクロール法によって製造されるものと思われる。本論文は、このような基本認識にたつて低コストの金属チタンを製造するために、四塩化チタンの還元工程をより高効率化する独自の還元・分離一体化プロセスを開発し、これを用いて高純度ジルコニウムの製造が可能であることを実証し、さらに連続還元プロセスの可能性についても検討し、連続化実現への一つの方向を示したもので全編8章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、金属チタンの製造技術の現状、最近の技術革新及び問題点を論じている。

第3章では、クロール法の反応について物理化学的立場から考察し、特に $TiCl_2$ 、 $TiCl_3$ の生成条件を検討している。

第4章では、金属マグネシウムによる四塩化チタンの還元工程を高効率化するために、還元炉と塩化マグネシウムを真空分離するコンデンサーの一体化を提案し、その連結部に金属マグネシウムの熔融・凝固により自由に開閉できる機構を用い、実験により詳細に検討し、十分可能であることを確認している。これは独創的な発想であり、高く評価できる。

第5章では、還元炉とコンデンサーを金属マグネシウムを介して一体化する提案を、パイロット・プラント(50kg/batch)操業から、省エネルギーによる製錬費の低減、生産性の向上が可能であることを実証した結果を述べたものである。

第6章は、この還元・分離一体化方式が金属ジルコニウムの製造にも有効であることを示したもので、昇華し易い四塩化ジルコニウムを熔融塩とし、高純度の四塩化ジルコニウムを供給する方法を開発している。

第7章では、四塩化チタンを熔融金属マグネシウム浴の中に吹き込み、連続的に還元することを試みた結果について述べ、金属チタンを亜鉛と合金させることにより融体化し、1000℃以下で連続還元が可能であることを見いだした。これは四塩化チタンの還元工程の連続化の可能性とこれからの方向を示したもので、重要な知見である。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、金属チタン製造プロセスの中で最も重要な還元工程が、新しい発想により還元と分離の一体化を実現して高効率化し、更に連続還元方式の可能性を提示したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。