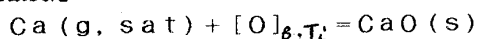


# (704) カルシウム飽和蒸気熱還元法によるTiおよびTi-Al合金粉末の製造に関する基礎的研究

京都大学工学部 鈴木亮輔 大石敏雄 ○小野勝敏  
京都大学大学院 小川正人

1. 緒言 酸化チタンのカルシウム飽和蒸気熱還元においてチタン中の脱酸素限界は、1200-1300Kの温度で400-500ppmの範囲にあることを平衡論的実験により確認している。<sup>1)</sup> 本研究は酸化チタンを原料としてチタンを、塩化チタン及び塩化アルミニウムを原料としてTi-Al合金粉末を製造するための基礎的研究として、プロセスの検討及び得られた金属の分析を行った。

2. 方法 還元装置はAr雰囲気還元炉、冷却室、Argローブボックスより成る (Fig.2)。還元容器内では酸化チタン粉末が下部の液体カルシウムから発生する飽和蒸気と反応して、金属チタンとCaOが生成する。金属チタン中の固溶酸素は脱酸素反応



によりFig.1のCa-CaO平衡の酸素濃度に近付いていく。平均粒径0.2  $\mu\text{m}$ の酸化チタンから1200Kの還元で約5  $\mu\text{m}$ のチタン粉末が得られる。還元終了後、容器は冷却室内の水冷銅カップへ急冷し、Argローブボックス内へ移動させたのち蓋を開け試料を取出す。還元生成物は希塩酸中へ浸漬してCaOを溶解除去後、水洗、真空乾燥を施してグローブボックス内で加圧成型し、分析に供する。

Ti-Al合金粉末の製造はFig.3にプロセスを示した。TiとAlをイオンとして含む水溶液から同時沈澱させることにより、TiとAlの極微細かつ均質混合の水酸化物が得られるので、Caによる還元過程ではすみやかに均質な合金化が達成される。

3. 結果 現在、残存酸素700ppm、残存カルシウム800ppmのチタンが得られている。活性なチタン微粉体にとって、表面吸着はきわめて深刻な問題で、チタン粒子を湿式処理するさい、溶液中の溶存酸素を排除しておかなければならず、また大気中への露出も許されない。本研究では、酸素、カルシウム分析時に空気中へ開放させるため、この瞬間に空気中の水蒸気、酸素のTi粒子表面への吸着及び残存Caによる酸素、水蒸気との化学反応が起り、結果としてTi粉末中の酸素分析値が高くなる傾向にあるものと考えられる。本還元法では反応生成物は全て固体であり、反応部に停滞して界面反応に障害作用を及ぼしている。すなわち、還元生成物のCaOが金属表面を覆い、またその周辺に堆積している状態にあり、カルシウム蒸気の界面への到達を妨げて

いる。この過程が反応全体の律速段階となっている可能性が大きい。

Fig.4は共還元法により得られたTi-Al合金粉末の格子定数測定結果である。Alが12%以下の $\alpha$ 相中では、Alの濃度に対して連続的に格子定数が変化しており、固溶限を越えると一定値を示している。このことからTi-Al均質合金が得られているものと考えられる。

一方、TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を焼結した原料をCa還元して得られる金属相にはX線回折によりAlの析出が認められており、この場合TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が同時には還元されていないことを示している。

## 参考文献

- 1) S. Miyazaki, T. Oishi and K. Ono: Titanium Science and Technology, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, vol.4 (1985), P.2657.

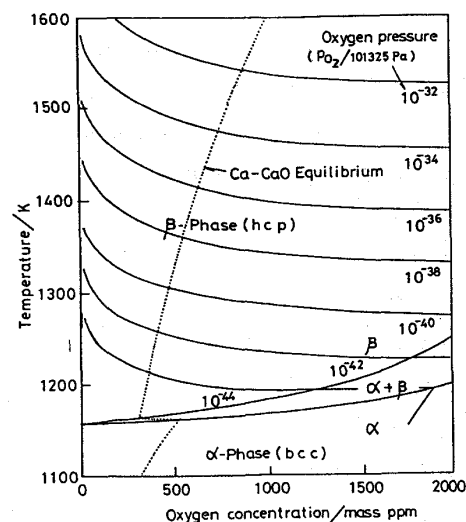


Fig.1 Oxygen potential-Temperature-composition diagram of the Ti-O alloy

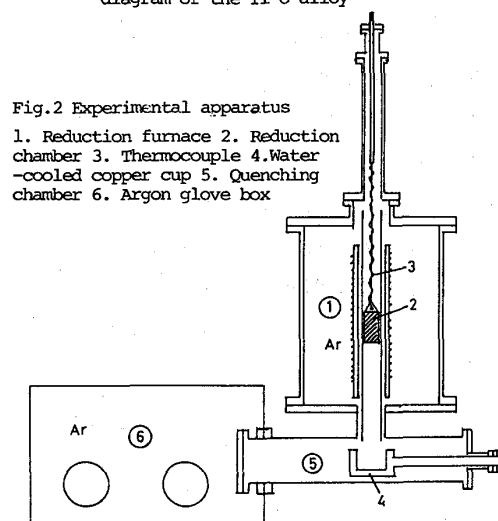


Fig.2 Experimental apparatus

1. Reduction furnace
2. Reduction chamber
3. Thermocouple
4. Water-cooled copper cup
5. Quenching chamber
6. Argon glove box

TiCl<sub>4</sub>      AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O  
↓  
Dissolution in HCl  
↓  
Neutralization with NH<sub>3</sub> aq. solution  
↓  
Co-precipitates  
↓  
Sublimation of NH<sub>4</sub>Cl  
↓  
Calciothermic reduction  
↓  
Reduction products  
↓  
Dissolution of CaO in CH<sub>3</sub>COOH  
↓  
Ti-Al alloy powders

Fig.3 Process for alloy preparation

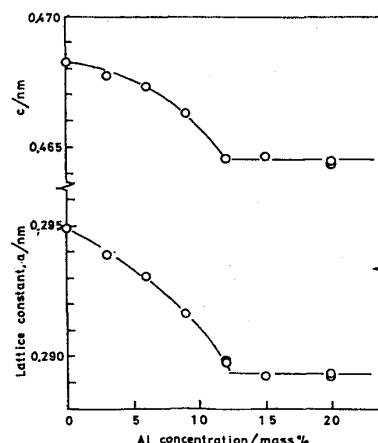


Fig.4 Lattice parameter of the Ti-Al alloy powders