ASTE Vol.A22 (2014) : Annual Report of RISE, Waseda Univ.

溶融マグネ小滴の４塩化チタンの還元反応による新チタン製造法の研究

研究代表者　不破 章雄
（創造理工学部 環境資源工学科　教授）

1．研究課題

本研究は、高純度チタン製造における反応時間短縮、高純度化技術のシーズとして有望な、Mg小滴による$TiCl_4$の還元反応の基礎的知見を得る研究である。具体的には、溶融Mg小滴を生成し、$TiCl_4$の気体が導入されている円筒型の反応容器内に滴下、導入する。Mgの落下中に還元反応によって、Ti(固体)、$MgCl_2$(溶体)を得るものであり、反応界面積が増大し、反応速度の改善を図ることができる。さらに、Mg小滴、$TiCl_4$の連続導入により、クロール法操業の連続化、反応容器からの汚染低減の可能性によりチタンの高純度化に繋がる可能性がある。期間内に、溶融マグネシウム小滴生成条件の把握、小滴特性等の観察、$TiCl_4$の還元装置の考案、反応の様相観察等を行うものである。

本研究課題は、経済産業省、新構造材料研究組合の再委託研究である。

2．主な研究成果

（１）Mg 小滴生成装置に関して

昨年度に設計・製作を行った Mg 小滴生成装置を実験室に設置した。坩堝内の Mg に加える圧力を容器に調整するためにニードルバルブを設置した。

（２）水の滴下実験

実験方法の確立と小滴生成理論の検証のため、Mg 滴下実験に先立って水の滴下実験を行った。水の滴下実験には、オリフィスを有するノズルを取り付けた坩堝を使用した。この坩堝に水を供給した後、Ar を供給して水に圧力を加えることにより水を滴下した。容器で滴下物を捕集し、天秤にて連続的に重量変化を計測した。ただし、滴下した水の一部が炉心管や滴下観測部のガラス管内壁に付着してしまい、滴下した水の質量が正しく測定されないことから、炉心管や滴下観測部のガラス管は取り外して実験を行った。オリフィス直径は 0.1, 0.3, 0.5mm の 3 種類とし、加える差圧は 0～60kPa として実験を行った。これらの条件の基、実験を行った結果は、（A）オリフィスを通過した水がノズル先端で滞留し、成長してから低頻度で滴下する場合と、（B）オリフィスを通過した水がノズル先端で滞留せずにそのまま滴下する場合の２つに大別できた。（B）の場合、水はノズルから出た直後は連続流であるが、すぐに分離して水滴となり、滴下と共に分散していくことが分かった。（A）の滴下はオリフィス径が小さく、差圧が小さい場合に起きやすく、（B）の滴下はオリフィス径が大きく、差圧が大きい場合に起きやすい傾向があった。このことから、水がオリフィスを通過するための駆動力が大きく、抵抗力が小さい程、水はノズル先端で滞留しにくいと考えられる。なお、ピエゾ装置を用いて坩堝内の水に振動を付与する実験も行ったが、振動による滴下への影響は確認出来なかった。

滴下速度は、実験値と計算値は近い値を取った。直径が異なるオリフィスを用いた実験でも同様

の結果となったため、この実験にはベルヌーイ理論が適用できることが分かった。

（３）Mg 滴下実験

Mg と $TiCl_4$ の反応実験において、Mg 液滴の供給速度はオリフィス径や加える差圧のみで調節しなければばならない。そのためには、Mg が安定して滴下する条件及び、オリフィス径や差圧と滴下速度の相関を知る必要がある。本年度はこれらの調査を目的として Mg 滴下実験を行った。Mg 滴下実験には、オリフィスを有するノズルを取り付けた坩堝、底面にオリフィスを有する坩堝、オリフィスを有するグラファイト製の部品を取り付けた坩堝の 3 種類を使用した。表面の酸化被膜を除去するため、使用する Mg は酸洗してから、この坩堝内に挿入した。その後、装置内を Ar 雰囲気にし、坩堝を加熱して Mg を溶融した。その後、Ar を供給して溶融 Mg に圧力を加える事により溶融 Mg を滴下した。計画では Mg 浴に振動を付与する予定であったが、振動の付与が Mg の滴下に必須でない事が判明したため、振動の付与はしなかった。

実験条件を表１にまとめて示す。表中の「栓」とは、溶融 Mg が実験開始までオリフィスに到達しないように塞ぐものである。

表１ Mg 滴下実験の実験条件

Mg 挿入量（g）	100, 150, 200, 300
Mg 試料１つあたりの体積（mm^3）	170, 25000
オリフィス径（mm）	0.2, 0.3, 0.5
炉設定温度（℃）	710～850
るつぼ内温度（℃）	660～810
差圧（kPa）	0～60
栓の有無	有り、無し

実験の結果は、（A）滴下せず、（B）オリフィス通過後に滞留してから滴下、（C）オリフィス通過後に滞留せずに滴下の 3 つに大別できた。（B）の場合、滞留箇所で成長してから滴下するため、（C）の場合よりも液滴径が大きくなると考えられる。液滴径が大きいと比表面積が小さくなり、反応の際に反応効率が低くなってしまうため、（B）は不適だといえる。栓を用いない実験では滴下しない事が多く、滴下しても挿入量の約 3 割程度しか滴下しなかった。この原因としては、Mg と観測部の残存酸素や、オリフィスの SUS 成分との反応による高融点・高粘性物質の生成が考えられる。Mg がオリフィス内に長時間存在するとこの反応が起きやすく、オリフィス閉塞に繋がった可能性が高い。このことから、Mg を安定して滴下するためには栓が必須である事が分かった。オリフィスを有するノズルを取り付けた坩堝を用いた実験では（２）の結果となる事が多かった。これは、オリフィス出口側に筒状の部分が存在し、Mg が滞留しやすい構造であったためだと考えられる。一方、底面にオリフィスを有する坩堝や、オリフィスを有するグラファイト製の部品を取り付けた坩堝のようにオリフィス出口側に構造物が無い場合は滞留する事が少なかった。そのため、オリフィス出口側には構造物が無い方が好ましい事が分かった。

底面に φ0.3mm のオリフィスを有する坩堝を用いた実験における差圧と流量の関係を、バラつきはあるが、実験値と計算値は近い値であった。底面に φ0.2, 0.5mm のオリフィスを有する坩堝を用いた実験でもベルヌーイ理論より算出した計算値と同程度の実験結果を得る事が出来た。来年度の反応実験での Mg 供給速度の制御はこれらの値を利用して行う予定である。ただし、オリフィス径が 0.5mm の場合は Mg 流量が大きく、反応実験の際に必要となる TiCl4 供給速度が非常

に大きくなってしまう。そのため、来年度の反応実験ではφ0.2, 0.3㎜のオリフィスを用いるべきである事が分かった。

この実験で捕集された滴下物は金色粒と銀灰色塊の周囲に粒が存在するものの２種類に大別できた。金色粒は Mg 流量が少なく、C）の滴下が起きた場合に得られ、銀灰色塊はB）の滴下や流量の大きい滴下で得られた。このことから、流量及び液滴径が小さければ、Mg が滴下中に凝固する可能性がある事が分かった。ほとんどの捕集物が粒状で得られた実験における捕集物の粒度分布を測定したところ､粒径がオリフィス径の 2.00～2.83 倍であるものが多い事が分かった。

計画段階で考慮していた Rayleigh の不安定性理論、振動付与による液滴の生成理論は振動を付与した場合の理論であるため、本実験では考察に用いていない。

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

なし

5. 研究活動の課題と展望

今後、溶融Ｍｇ小滴と四塩化チタンとの反応を起こさせる装置の作製を行う。この装置は、予備実験で用いた Mg 小滴生成装置を改造して製作する予定である。具体的には、炉心管を長くし、観測部を１段のみにし、$TiCl_4$の給気・排気系統を設置する予定である。

以上