

## チタンの革新的製造プロセス開発にかかわる 高品位な硫化チタンの製造プロセスの開発

Manufacturing process of high purity titanium sulfide for novel processing of metallic titanium

独立行政法人国立高等専門学校機構 津山工業高等専門学校

関 一郎

Department of National Institute of Technology, Tsuyama college

Ichiro Seki

Abstract: Titanium sulfide is available materials for manufacturing process of metallic titanium via thermal decomposition process. The titanium sulfide is produced from the titanium dioxide using a carbothermic reaction. The carbothermic reaction atmospherically controlled using carbon is accompanied with emission of carbon dioxide, and is also caused deposition of carbon into the product. The deposited carbon causes precipitation of titanium carbide, and dissolves into the reduced metallic titanium as impurity elements, influencing with the mechanical properties. In this researches, effectiveness for the processing of the titanium sulfide by hydrogen reduction substituted from that of the carbothermic reaction was investigated. In addition, it is focused to an issues of environment such as the global warming caused by the carbon dioxide of origin of a fossil fuel. Then, it is also investigated reaction behavior using the biomass fuels. For the both manners, the titanium sulfides are produced, and is also analytically investigated.

### 【 1. 研究の目的 】

我々の生活に密着し、日々の生活を支える橋梁などの公共インフラ設備の多くは鉄鋼材料が用いられることが多いものの、これらは長年の使用により腐食などが進行して寿命を迎えているものがあり、社会問題と化している。一方でチタンは高い強度と耐食性を併せ持つ金属材料ではあるものの、チタンと鉄鋼材料の価格差は10倍にも及び、チタンが大規模な構造用材として利用されることは現状では容易ではない。しかしながら、チタンを廉価に製造するプロセス

が確立されればチタンが一般に広く普及することは明らかであり、このことを目標にチタンの革新的製造プロセスを開発・実用化することが目的である。

### 【 2. 研究の内容と成果 】

Fig.1 はチタン酸化物を含むチタン基の化合物のエリンガム図を示している。一般的なチタン鉱石であるイルメナイトの主要成分であるチタン酸化物の結合力が非常に強力である一方で酸化物以外の窒化物や硫化物、塩化物の結合力は酸化物よりも小さく、

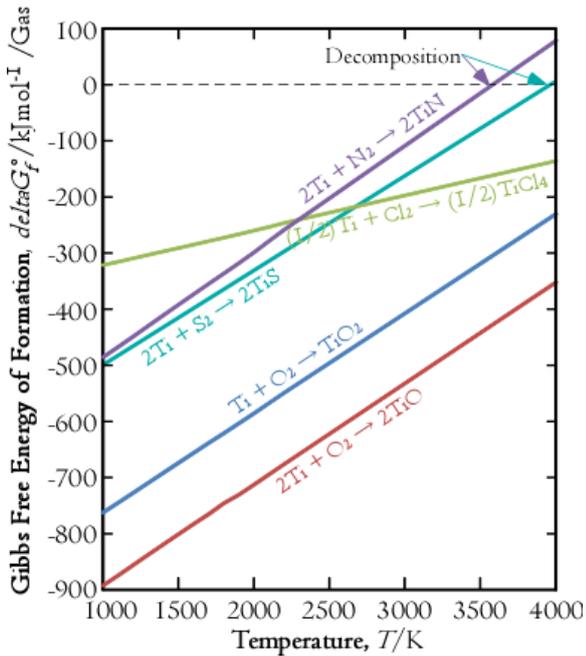


Fig.1 Temperature dependence for Gibbs free energy of formation / チタン化合物の標準生成エネルギーの比較

酸化物に比較すると容易に分解されて金属チタンに到ることが示されている。既に工業的にも実用化されているクロール法も、この塩化物を中間化合物に利用した方法である。また、この結合力は温度に対して依存しており、特に窒化物や硫化物が 3500K を超えた辺りで熱分解してチタンに至ることが示されている。窒化チタンについては本研究報告者らが過去に行った実験室規模の実験により熱分解で金属チタンが得られることを実証しており、同様に硫化チタンを用いた予備実験も行っている。本助成研究では、ここで明らかにした硫化チタンの製造方法の効率化と高浄化にかかわる知見を収集する方法を検討することを目的に実験的な調査を行うものである。

Fig.2 は熱分解法を用いた本法による金属チタンの製造プロセスと従来のチタン製造プロセスを比較したものである。本助成研究で検討を行っている熱分解法を利用することで従来法では必須であった還元

剤としての金属マグネシウムの電解プロセスを廃したり、得られたスポンジ状チタンを塊状にするためのアーク溶解プロセスを硫化チタンから金属チタンへの還元プロセスに置き換えることができるため、金属チタンの製造プロセスを簡素化することができ、設備やコスト面での優位性がある。一方でここで検討しているプロセスの実現のためには得られる金属チタンの品位向上にかかわる高純度化プロセスを確立する必要があり、本助成研究において検討を行った。さらに昨今、特に顕在化してきている気候変動問題に鑑み環境問題を配慮するため、化石燃料由来ではない燃料として植物由来のバイオマス燃料の有用性等についても検討を行った。

具体的な実験手法の詳細は成果報告論文<sup>[1-3]</sup>に示すが、主な実験方法は以下の通りである。本研究ではチタンの原料鉱石として主要な酸化チタンを熱分解の起りやすい中間化合物として硫化チタンを合

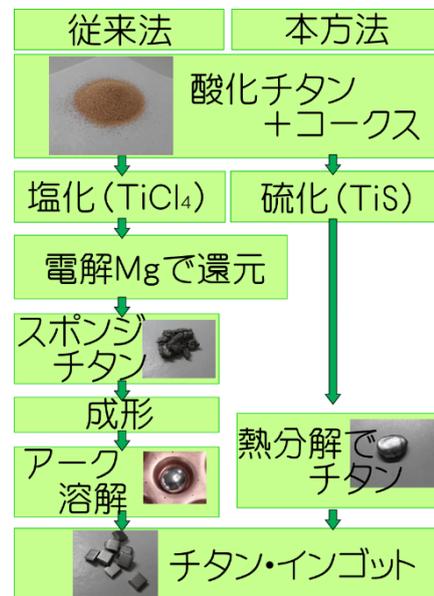


Fig.2 Comparison of commercial and proposed manufacturing process of metallic titanium / チタン製造の商用プロセスと研究プロセスの比較

成する研究と、合成した中間化合物を熱分解するための研究に大分できる。また、硫化チタンの製造に水素ガス還元を行うことで熱炭素還元法による炭素析出の影響を払拭した方法やバイオマス燃料を用いて還元反応を行った方法なども適宜実施している。実験目的に応じて多少の変更はあるものの、中間化合物の合成には横型の電気抵抗炉内に石英管を通したものを反応容器とし、その中央部に酸化チタン粉末等を入れたアルミナポートを利用した。実験では石英管内部を適宜真空引きをした後に Ar-4% $H_2$  混合ガスで雰囲気置換を行った後に所定温度にまで加熱、その状態で反応容器とは別の石英管容器内に設置した硫黄粉末を適宜加熱することで硫黄蒸気として酸化チタン粉末側に供給し、酸化チタンの硫化を行った。実験では酸化チタンの還元反応と硫化反応を同時に行う方法と還元反応と硫化反応を分けて行う2通りの実験方法を試みた。所定の反応を行った実験試料は炉から取り出し空冷を行って室温にまで空冷した。また、本実験条件の熱力学的検討により炭素熱還元反応よりも水素還元反応を行った方がチタン系硫化物を生成するための硫黄分圧が低くなるなどの利点を確認されたため、炭素による熱還元プロセスと水素還元を同時に行うことで還元反応が更に効率化に進むことを期待し、炭素と水素が共存するバイオマス粉末を混合したサンプルを用意してこれについても同様の還元・硫化の実験を試み、作製した硫化チタンは電子ビーム溶解装置を用いた熱分解による金属チタンの製造も試みた。実験前後の各々の試料粉末はエックス線回折法により生成相の同定を行った。

実験結果の一部として Fig.3 にバイオマス燃料としてコーヒー殻を酸化チタン粉末に混合して加熱す



Fig.3 Produced titanium sulfide powder as intermediate material using coffee husk as biomass fuel / コーヒー殻を用いて作製した硫化チタン粉末



Fig.4 Thermal decomposed metallic titanium from the produced  $TiS_x$  by the coffee husk using an electron beam melting method / コーヒー殻を用いて作製した硫化チタン粉末を電子ビーム溶解法により熱分解することで得られた金属チタン塊

ることで得られた硫化チタン粉末と Fig.4 にその硫化チタン粉末を電子ビーム溶解法により金属チタンにまで還元した場合の試料の表面状態を示す。水素混合ガスによる還元・硫化後の試料粉末の表面性状は薄く黄色みがかかった様に変化しており、エックス線回折法による相同定では複数の硫化チタンから成ることが判った。また、炭素熱反応による硫化反応を行ったものでは反応容器中の硫黄分圧を高くするためにキャリアガスを止めて硫化していたことに対し、本研

究の水素還元反応では酸素分圧を低く保つためにキャリアガスでもある水素混合ガス気流中で硫黄蒸気を供給する様な比較的低い硫黄分圧の下でもチタン硫化物を得ることができ、このことは水素混合ガス雰囲気下で硫化反応を進めることによって低い硫黄分圧下でも安定してチタン系硫化物が得られることが分かる。また、バイオマスを用いた同様の硫化チタンや金属チタンが得られており、詳細な分析を行うことで出発原料や還元雰囲気の違いによる差異は確認される可能性があるものの、いずれの方法でも目的のものを作製することができた。

### 【 3. 今後の研究方向と課題 】

水素ガス還元を適宜利用することによって硫化反応が起こりやすくなり、さらに従来の研究で懸念されていた炭素による汚染問題も解消されるものの、反応時間を含め、反応条件の制御が容易ではないため、硫化チタン以外の中間化合物の利用も検討しつつ、プロセスの実用化に向けた知見の収集に努めていく。

### 【 4. 成果の発表および論文等 】

#### 学術論文

1. Ichiro Seki, Materials Transactions, 62, 10 (2021) 1533-1540. "Reduction of Titanium Dioxide to Metallic Titanium by Thermal Decomposition via Titanium Disulfide"
2. Ichiro Seki, "Synthesis Process of Titanium Sulfides Suitable under a Dilute Hydrogen Gas Flow(仮題)", 投稿中
3. Ichiro Seki, Yuki Matsuoka, Chinami Matsuda,

Noa Watanabe, Chiyu Nakano, Yuta Nishina, "Manufacturing Process of Titanium Sulfides using Biomass fuels(仮題)", 投稿中

#### 学会発表

4. Y. Matsuoka, C. Matsuda, N. Watanabe and I. Seki, The 1st KOSEN Research International Symposium (KRIS2023), Hitotsubashi Hall, [Tokyo, Japan & Online], 2023.3.1-2 (A-O-5-4) KRIS No. 179, p28, "Reduction Process from Titanium Dioxide to Titanium Sulfide using Biomass Fuels for Metallic Titanium Production Process via Thermal Decomposition"
5. N. Watanabe, Y. Matsuoka, C. Matsuda, I. Seki, The 1st KOSEN Research International Symposium (KRIS2023), Hitotsubashi Hall, [Tokyo, Japan & Online], 2023.3.1-2 (P-2A-7) KRIS No. 202, p58, "Manufacturing Process of Titanium Phosphide using Carbothermic Reaction, and Its Thermodynamic Stability"
6. 松岡優希, 松田千波, 渡部 乃愛, 関一郎, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部・第52回「若手フォーラム」ーポスターセッション併催ーピュアリティまきび[岡山], 2023.2.18
7. 松田千波, 渡部乃愛, 松岡優希, 関一郎, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部・第52回「若手フォーラム」ーポスターセッション併催ーピュアリティまきび[岡山], 2023.2.18
8. 関一郎, 社団法人日本金属学会 第170回春季講演大会, リモート開催[-], 2022年3月15-17日の内の17日(72)