

---



---

**技 術 資 料**


---



---

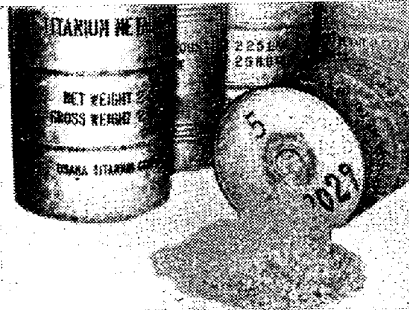


Photo. 1. Sponge titanium

## 金属チタンの製錬と加工

高尾善一郎\*・草道英武\*\*

### FACTS ABOUT TITANIUM AND ITS ALLOYS (I)—A Review.

*Zenichiro Takao and Hidetake Kusamichi*

#### Synopsis:

Characterized in light weight, strength, and excellent heat and corrosion-resistance, metallic titanium is coming into the limelight as a structural material. The properties of the element may be summarised as being intermediate between those of aluminum and stainless steel.

Although titanium alloys containing aluminum, manganese, chromium and molybdenum as alloying elements are still on the way to development at present, products of excellent quality are being produced out of industrially pure titanium.

Production of metallic titanium in Japan in 1954 was 610 tons, only next to the United States of America. Production plan for 1956 is aimed at 5,000 tons.

Since titanium ore is iron sand abundantly produced on the sea-coast of the North-eastern region and other parts of Japan, she will not become short of the resources in the future.

A brief description of refining and processing techniques of metallic titanium is as follows: Researches in the refining process of iron sand to extract pig iron from iron sand had been made by Dr. Iwase and many other laboratory men in Japan. It was before 1942 when the electric furnace refining process was developed to yield 60%  $TiO_2$  slag and pig iron on an industrial basis.

Therefore, slight improvements over the conventional know-how was all that was necessary to complete production technique for  $TiO_2$ , a material to be used in the industrial method of metallic titanium known production as the Kroll Process, which had been established by Dr. Kroll and Mr. F. S. Wartman.

The technique to chlorinate  $TiO_2$  to produce titanium tetrachloride, then to reduce it with magnesium to produce sponge titanium was accomplished in 1952 with Dr. Kroll's close supervision. Further, the technique of melting was completed with Mr. Gilbert's direct assistance. The subsequent processing techniques as forging, rolling, drawing and extrusion, are on the way to completion by the utilization of techniques and equipments for processing special steel and aluminum.

As pointed out in the main text, however, part of these techniques needs basic improvements. In order to find a method to substitute the Kroll Process, researches have been made on the fusion electrolysis method, the refining method of lower chloride, and the sodium reduction method, each of which is already developed to a stage of yielding a material as good in quality as one obtained by the Kroll Process. But, since these productions have not reached an industrial scale yet, they are not discussed in the main text excepting several special examples.

Discussions contained in the main text are as summarized below. Introduction about various characteristics of titanium as a structural material will ensue in the next issue.

- I. Flow sheet for titanium production in Japan.
- II. Mineral deposits yielding titanium.

\* 神戸製鋼所研究部長, 大阪チタン製造 K.K. 取締役. \*\* 神戸製鋼所研究課

- III. Iron elimination from ilmenite and beach sand.
- IV. Chlorination of titanium slag.
- V. Reduction of the Kroll process.
- VI. Separation of magnesium chloride from sponge. - Vacuum method.
- VII. Separation of magnesium chloride from sponge. - Aqueous method.
- VIII. Metallurgical chemistry for titanium production and the sodium reduction process.
- IX. Cost of production of the Kroll Process in Japan.
- X. Melting of commercially pure titanium and titanium alloys.

I. 緒 言

人類がはじめて使用した金属材料は銅およびその合金である。次いで鉄合金が極めて広範囲に利用され、さらに現代に至つてアルミニウムが実用金属として登場してきた。次に来るべき金属は何か？それはチタンであると断言しても差支えなからう。

金属 Ti は軽くて強くて耐熱性が良く、さらに耐蝕性もステンレス鋼以上に良く、構造用材料としては全く優れた性質を持っている。しかも Ti は地殻構成金属中 Al, Fe および Mg に次いで第 4 番目に多く産出し、特に我国においては Ti を含む砂鉄が広く分布しているので Ti に関する限り、わが国は資源にめぐまれているということが出来る。

現在 Ti の製錬法には 3 種ある。電解法<sup>1)~4)</sup>ヨード法<sup>5)~7)</sup>およびクロール法<sup>8)~12)</sup>であるが、この中工業化されているのはクロール法のみである。

クロール法の原理を W. J. Kroll 博士が発見したのは 1938 年<sup>13)</sup>である。しかしその後長い間この方法は一般の注意をひかなかつた。クロール法を工業化することに成功したのは米国鉱山局の F. S. Wartman 氏でそれは 1948 年のことである。

Ti 生産国の第 1 位にある米国では 1954 年度に約 5,000t のクロール法 Ti を、また約 1,200t の圧延製品を生産した<sup>14)</sup>。また 1956 年度には 25,000t の生産が見込まれている。これに対して米国内での需要量は年間 150,000 t は下るまいと言われているから Ti の不足はここ数年間解決しそうにはない。

わが国は米国に次いで Ti の生産が多く、1954 年度に 610t の生産実績を示した<sup>15)</sup>。1956 年には 5,000t の生産計画が樹てられている。

日米以外の諸国では 1954 年までには見るべき生産はなかつたようであるが、カナダおよび英国等では目下工場の建設中であると報じられている。

元来 Ti は大気中の O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 等と高温では反応し易く従つて純粋な Ti の工業的製錬は極めて困難でそのために製造コストは高い。クロール法でつくられるス

ポンジ・チタンの市場価格はポンド当り約 4 ドル即ち t 当り約 320 万円である。しかしながら吾々は Al は過去 60 年間にその価格が 1/10 に下落したことを知っている。Ti もこれと同様な経過をたどつて Al よりもつと短期間にその価格が下げられるであろうと思われる。

スポンジ・チタンを熔解して鑄塊 Ti とし、これを加工するには最新の特異な技術を要するがわが国では既に鍛造品、プレート、シート、ストリップ、ロッド、ワイヤー等が生産市販されている<sup>16)17)</sup>。さらにジェット機関化学機械、電気器具等の部品材料として利用されつつあつてわが国が世界に先立つて開発した用途も 2,3 数えられる<sup>18)</sup>。

Fig. 1 に砂鉄原料から最終製品までの製造工程図を掲げた。

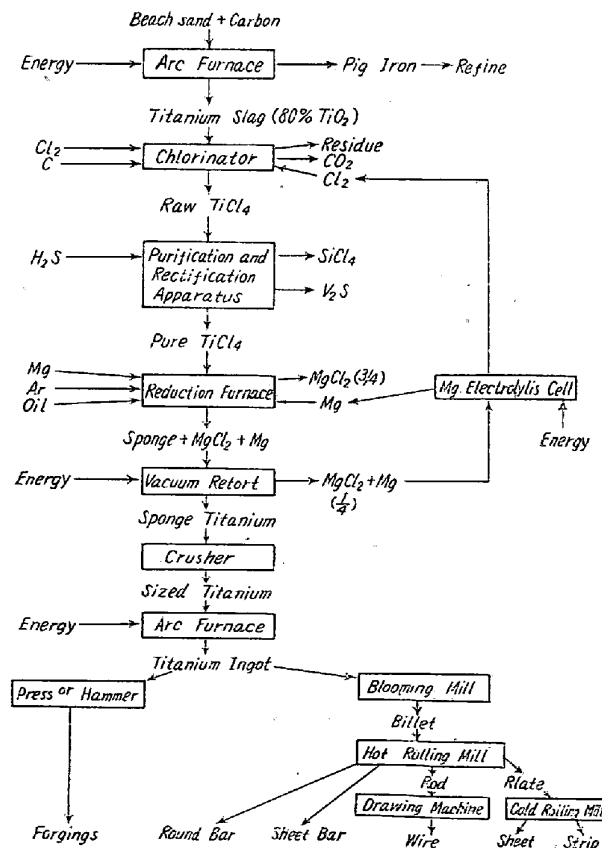


Fig. 1. Flowsheet for titanium production in Japan (Kroll Process)

II. チタンの資源<sup>19)~22)</sup>

現在使用されている Ti 原鉱石はルチル (金紅石), イルメナイト (含チタン磁鉄鉱) および砂鉄である。ルチルは結晶性酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) で TiO<sub>2</sub> 93~94% を含み, ノールエーのクラゲロ (Kragero) 島等に産するが一般にその規模は小さく世界をあげて年産 2 万 t 程度に過ぎない。イルメナイトは FeTiO<sub>3</sub> で示される天然産の酸化チタンで, 通常 Fe 36.8% Ti 31.6% (TiO<sub>2</sub> 52.7%) 程度の組成を持ち, 原鉱石としては最も一般的なものである。世界の年産は 70 万 t, その中米国が凡そ 35 万 t, インド 25 万 t 内外を産出する。中でも米国東北隅にあつて, 大規模な露天堀を実施しているアジロンダック (Adirondack) 山地は鉱量凡そ, 4,000 万 t ある。カナダのセントローレンス河口に近いアラード (Allard) もこれに類する。この種の大規模な鉱床はソ連ウラル地方にもあり, 鉱量 4 億 t, Ti 精鉱は TiO<sub>2</sub> 43% に達する。熱河省湾平地方にもまた同様な大鉱床があり, 大戦中我国によつて採掘せられ, これを粉碎磁選して鉄精鉱から V を抽出し, Ti 精鉱からチタン白を製造したが終戦後の状況はわからない。

インドのイルメナイトは主として海岸の砂中から得られるが, これはルチルを主としてジルコンおよびモナズ石を伴い, チタン精鉱は 50~60% の TiO<sub>2</sub> を含む。有名なものは西海岸のトラパンコーア鉱山であるが東海岸にも産出地が分布し, その埋蔵量は東西両岸併せて 3 億 5000 万 t と称せられる。

マレー半島の錫鉱業の副産物たるアマン (Among Ore) もジルコン 30%, モナズ石 7%, チタン鉄鉱 30% 内外を含み精鉱は TiO<sub>2</sub> に富む。わが国にはルチル鉱床もイルメナイト鉱床も殆んど無い。従つて Ti 資源としてはこれを全部砂鉄に求めなければならない。

砂鉄のわが国における分布は頗る広範囲に亘つており海砂鉄, 河砂鉄は全国到る所の海岸河川にある。就中北海道の噴火湾, 青森県の下北半島, 岩手県の久慈地方, 九州の南西部, 秋田, 福島, 鳥取, 島根の諸県は有名な産地である。これ等の内いわゆる真砂と称する酸性砂鉄を産する所は少く, 和鋼即ち日本刀地金の産地として昔から有名な山陰地方が主であつて, この他の地方に産する大部分の砂鉄は塩基性砂鉄である。砂鉄の埋蔵量はその品位が区々であるから正確には表わし得ない。ある人は数億 t といひ, またある人は数千万 t と言つている。何れの推定もその品位の標準を何処におくかによつて正しい事になる。Table 1 に各種砂鉄の分析例を掲げた。

Table 1. Chemical compositions of Iron sands in Japan.

Grade	Designation	Producing district	Chemical compositions %	
			TiO <sub>2</sub>	Fe
1 st	Sanin Masa Magnetic sand	Tottori pref.	3.46	67.61
2 nd	Kuji Satetsu Magnetic Sand	Iwate pref.	10.15	59.15
3 rd	Samishiro Sate-tsu. Nonmagnetic sand, dressed	Aomori pref.	32.92	43.6

Ti 製錬用砂鉄としては TiO<sub>2</sub> 30% 以上であることが望ましい。10~15% TiO<sub>2</sub> を含む砂鉄も磁選, ハンプレー式螺旋精選機或いは猫流し等によつてチタン精鉱とする事ができるが, 特別の例を除けば一般に磁選によつて TiO<sub>2</sub> を 35% 以上にすることは困難とされている。長谷川博士によると野牛産砂鉄の磁選結果は Table 2 の通りで非磁性の砂鉄中に含まれている TiO<sub>2</sub> は 34.22% であつた。

Table 2. Chemical compositions of deposits and dressed sand in Noushi, Aomori Pref.

	Chemical compositions	
	TiO <sub>2</sub>	Fe
Deposits	16.54	57.07
Strong magnetic sand	11.20	62.12
Weak magnetic sand	23.98	55.12
Non magnetic sand	34.22	44.58

III. 砂鉄及びイルメナイトからの鉄の除去<sup>20,21)</sup>

砂鉄の製錬法は歴史も古く研究もかなり進んでいたが鉱滓中に TiO<sub>2</sub> が 20% 以上含まれると著しく流動性が悪くなるという欠点があるため, 昭和 15 年以前には年間約 5 万 t 以上は利用されなかつた。然し岩瀬慶三博士によつて鉱滓成分の状態図の研究から 60% 以上 TiO<sub>2</sub> を含んだものに流動性の良好なものが発見され, その後需要の増加と共にこの方面の利用の道は大いに発展し<sup>23)24)</sup>, 昭和 29 年度には約 65 万 t の砂鉄中 20 万 t がこの原理を応用して電気鋸製造用で使用された。

金属 Ti の製造に必要とされるチタン・スラグの生産技術は上述の経験を基として昨今急速に進歩し, 30~35% TiO<sub>2</sub> を含む砂鉄から 90% 以上 TiO<sub>2</sub> を含むスラ

グの生産もできるようになった。TiO<sub>2</sub> 含有率の高いスラグ程チタン原料としては有利であるが、現在通常の製品スラグの化学成分は TiO<sub>2</sub> 80~90% でその他 FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO および SiO<sub>2</sub> 等を夫々数%以下含んでいる。この種スラグの月産量は約 250t でスラグ t 当りの所要電力は 4,000KWH である。

カナダ産のイルメナイトは通常 30~50% の TiO<sub>2</sub>, 30~50% の Fe および 12% 以下の脈石から成り、脈石成分の主要なものは CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> 等である。これを製錬して 67~75% TiO<sub>2</sub>, 5~15% FeO を主成分とし CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> を夫々数%以下含有するチタン・スラグおよび 1% の炭素, 0.5% の硫黄を含んだ銑鉄を製造する。この方法<sup>25)</sup>はカナダの Quebec Iron and Titanium Corp. によつて工業化された。その Sorel 工場では原銑石に石炭および造滓剤を加えて電気炉で製錬するに当つて、造滓剤の添加量を極めて少なくするか(原銑石の 6%以下)或いは全然加えず、また石炭添加量も酸化鉄を還元して鉄を炭化するに必要な理論値よりも幾分少なくする(原銑石に対して 8~14%)。かくすることによつて炉温 1,500~1,700 °C において極めて良好な流動性を示すスラグが得られるのである。このチタン・スラグは主として顔料酸化チタンの製造原料として利用されるが、TiCl<sub>4</sub> の原料としても極めて優れたものであることは既に我国に輸入されて経験された所である。

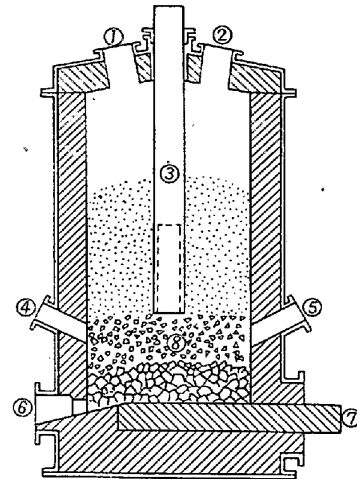
IV. チタンスラグの塩素化

四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) の原料としては米国ではルチル銑またはソレルのチタン・スラグを使用し、我国では砂鉄製錬チタンスラグを使用する。この場合直接ルチル或いはチタン・スラグを塩素化しても生成反応の標準自由エネルギー ΔF の値が+であるから、TiCl<sub>4</sub> は生成しない。炭素を加えなければならないことは Table 3 から明瞭である<sup>26)</sup>。

Table 3. Standard free-energy for formation of titanium chloride when reducing agent is used.

Reaction	ΔF	
	500°C	1000°C
$\frac{1}{2}\text{TiO}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{TiCl}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+19	+16
$\frac{1}{2}\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{CO}_2$	-47	-47
$\frac{1}{2}\text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{C}(\text{s}) + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{TiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	-28	-31

従つて操業に当つてはチタン・スラグの粉末原料に木炭粉末および粘結剤としてコールタール等を加えて団粒としこれを赤熱乾燥して水分を完全に除去したものを、Fig. 2 に示した塩化炉の炉頂から投入する。塩化炉の

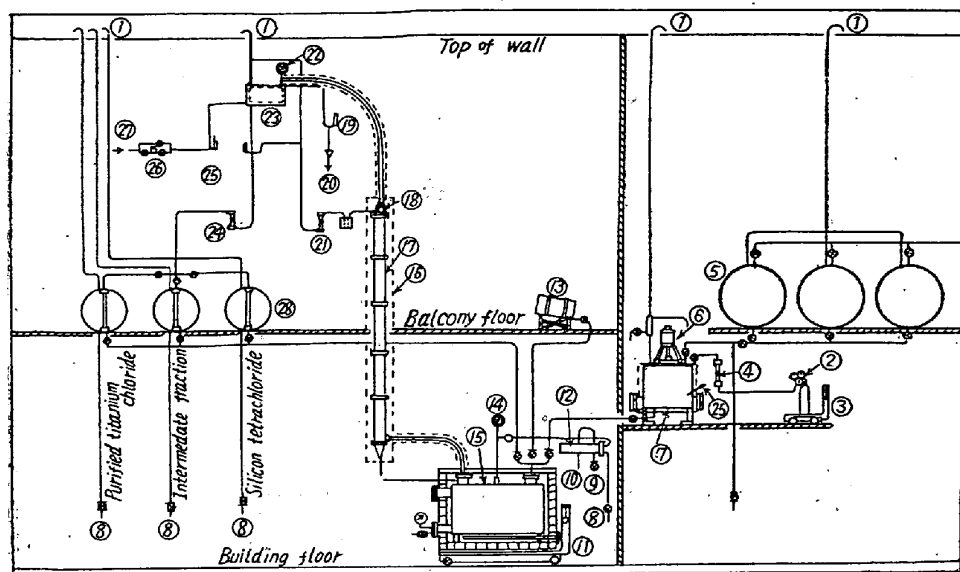


- ① (TiO<sub>2</sub> slag+Graphite) briquettes charging door
- ② Rew titanium tetrachloride and other vapor outlet
- ③ Carbon electrode
- ④ Chlorine gas inlet
- ⑤ Chlorine gas inlet
- ⑥ Residues outlet
- ⑦ Carbon electrode
- ⑧ Graphite bed

Fig. 2. Chlorinator

構造はマグネサイト (MgCO<sub>3</sub>) を焼成して MgO としこれを塩化して塩化マグネシウム (MgCl<sub>2</sub>) を製造する炉と同一の物が使用される<sup>27)</sup>。操業の最初に反応塔の上下にある電極間に交流を通じ抵抗体として電気的に加熱する。反応が起り始めたならば反応熱だけで反応速度は保たれる。反応温度は通常 500°~800°C である。TiCl<sub>4</sub> の生成と共に団粒を炉頂より添加して補う。ガス状の生成物は TiCl<sub>4</sub>, CO (一酸化炭素), CO<sub>2</sub> (炭酸ガス), COCl<sub>2</sub> (フォスゲン), SiCl<sub>4</sub> (四塩化珪素), VCl<sub>4</sub> (四塩化ヴァナヂン), FeCl<sub>3</sub> (三塩化鉄) 等で炉底からは MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> 等を取り除く。炉頂から取り出したガス状生成物の中、冷却操作によつて FeCl<sub>3</sub> 等を除去し、また CO<sub>2</sub>, CO, COCl<sub>2</sub> 等を分離して粗 TiCl<sub>4</sub> を得る。

粗 TiCl<sub>4</sub> 中の塩化バナジンは硫化水素処理によつて硫化バナジンとして除き、他は精溜塔に導いて分溜する。この工程図を示すと Fig. 3 の通りである<sup>18)</sup>。不純分を含まない TiCl<sub>4</sub> は無色透明であるが、TiCl<sub>4</sub> は元来空気中の水蒸気等と反応してオキシクロライドをつくり易くこの反応が進むと淡黄色に着色しこれを用いて還元して作ったスポンジ Ti は通常のものより酸素含有量が多くなる<sup>2)</sup>。従つて TiCl<sub>4</sub> の精製保存には特に注意が必要である。

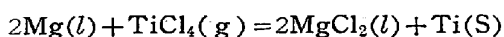


- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| ① Vent                | ⑮ Still boiler         |
| ② Hydrogen sulfide    | ⑯ Insulation           |
| ③ Scale               | ⑰ Rectification column |
| ④ Rotameter           | ⑱ Dial thermometer     |
| ⑤ Crude strage tanks  | ⑲ Thermo meter         |
| ⑥ Mixer               | ⑳ Water out            |
| ⑦ Treater vessel      | ㉑ Rotameter            |
| ⑧ Drain               | ㉒ Pressure gauge       |
| ⑨ In water            | ㉓ Condenser            |
| ⑩ Out water           | ㉔ Rotameter            |
| ⑪ Scale               | ㉕ Thermo meter         |
| ⑫ Scavenger condenser | ㉖ Water meter          |
| ⑬ Drum filling        | ㉗ Water in             |
| ⑭ Pressure gauge      | ㉘ Receiver tanks       |

Fig-3. Line diagram of equipment used for purifying titanium tetrachloride (Bureau of Mines U.S.A.)

### V. 還元法<sup>10)~13)28)</sup>

TiCl<sub>4</sub> を Mg で還元する主反応は次の式で示される。



米国鉱山局の F.S. Wartman 氏は 1 パッチ 250 kg のスポンジ・チタンを生産する還元炉を試作操業して好成績を取めたがその炉の説明図を Fig. 4 に示した。

まず酸洗乾燥した Mg を理論量より少し多目に鉄製容器中に収め、高真空に容器内を排気した後高純度のヘリウムガスを大気圧よりやや高目に封入する。還元容器を重油炉で加熱し炉内が 700~800°C に達した時、液状の TiCl<sub>4</sub> を滴化する。還元反応は発熱を伴う。TiCl<sub>4</sub> を滴下するに従つて容器内では Ti が骨格状に発達し、その間隙を通つて比重の小さい Mg は Ti の上に浮き比重の大きい MgCl<sub>2</sub> は下方に沈む。斯くして Mg の新しい湯面が生成 Ti の上にある間は反応は停滞することなく進む。然し通常 2/3 位の Mg を消費した時、反応速度が鈍るので特殊に工夫したバルブを開いて下部および骨格状 Ti の内部に溜つている MgCl<sub>2</sub> を容器外に取り出してやる。斯くすれば再び反応は活発となり理論量の TiCl<sub>4</sub> を全部反応させる事ができる。

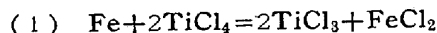
S. F. Wartman 氏の炉を初めとして一般に還元工程

においては TiCl<sub>4</sub> を液状として熔融 Mg の上に滴下するが、ガス状として加える場合もある。また Mg を初めから容器内に収めておかないで、2重室を通して反応室に投入する場合もあり<sup>29)</sup>、また熔融 Mg を供給するように改良した炉もある<sup>30)</sup>。

Mg を熔融状で供給する方が Mg の節約になるが、生成金属が緻密に過ぎ、MgCl<sub>2</sub> の分離が困難となる欠点がある。

Mg は 650°C で、また MgCl<sub>2</sub> は 720°C で熔融するから還元温度は 720°C 以上でなければならない、他方 Ti は 975°C 以上の高温で鉄と反応する。また次の様な好ましくない反応も起る。

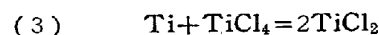
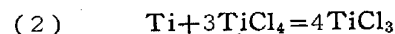
反応容器の鉄壁と TiCl<sub>4</sub> の還元反応としては



従つて還元温度の範囲は 720°~975°C に規正する必要がある。

Mg はスポンジ Ti の上に常に浮び出ていなければならないが、これが消耗してしまうと望ましくない反応がおこる。その反応の一つは (1) で示されるものであるが、さらに

既成 Ti と TiCl<sub>4</sub> が反応して 3 価および 2 価の Ti をつくる反応、



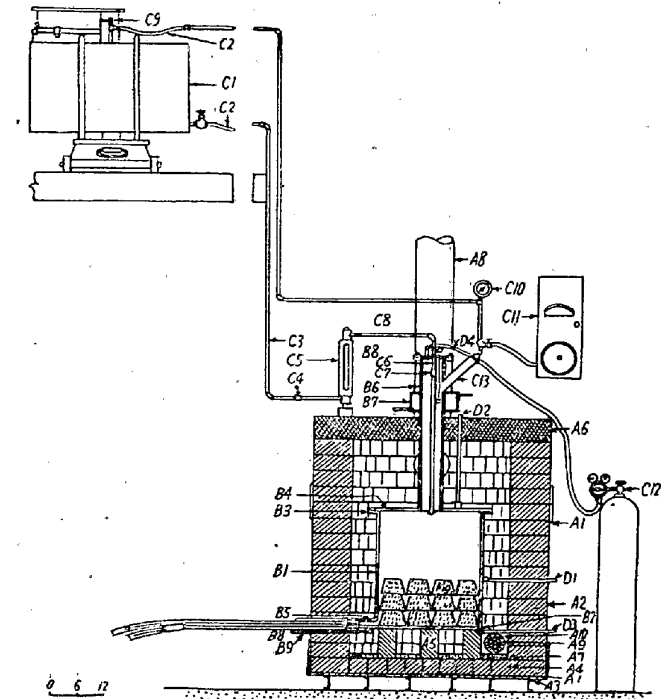
さらにこのようにしてできた TiCl<sub>3</sub> (三塩化チタン) がある適当な条件下に TiCl<sub>2</sub> (二塩化チタン) と TiCl<sub>4</sub> (四塩化チタン) に分離する反応



等がおこると考えられる。

これらの生成物は何れも爾後の加工の際に Ti の純度を下げる原因となり、また装置を傷める原因となるので一般に Mg の量を理論量より多くする事によつて防いでいる。還元容器は軟鋼製であるが何回も繰返して使用できる。

還元操作が終了すると生成したスポンジは 0.5%湿度



- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| A— 1 Oil Burning furnace       | B— 1 Reaction vessel                              |
| 2 Armor plate                  | 2 Reinforced base                                 |
| 3 Base plate                   | 3 Welded joint                                    |
| 4 Chamotte lining              | 4 Cover   |
| 5 Chamotte foundation          | 5 Tap hole  |
| 6 Chamotte cover, splitted     | 6 Center pipe                                     |
| 7 Sand bed                     | 7 Water cooling                                   |
| 8 Chimney                      | 8 Cooled stopper                                  |
| 9 Oil burner                   | 9 Pouring spout                                   |
| 10 Blower                      |   |
| C— 1 Titanium chloride tank    | 8 Helium balance tube                             |
| 2 Connecting tube              | 9 Discharge valve                                 |
| 3 Titanium chloride inlet pipe | 10 Helium pressure gage                           |
| 4 Titanium chloride valve      | 11 Gas gravimeter                                 |
| 5 Rotemeter                    | 12 Helium valve                                   |
| 6 Inlet pipe                   | 13 Support  |
| 7 Over run                     |   |
| D— 1 Thermo couple             | 3 Thermo couple                                   |
| 2 Thermo couple                | 4 Auxiliary inlet pipe for titanium tetrachloride |

Fig. 4. Reduction apparatus by F.S. Wartman

以下の乾燥室で削り取り、このチップ中になお含まれている  $MgCl_2$  や  $Mg$  は高温真空蒸溜によつて分離する。スポンジ  $Ti$  はジャイレートリー・クラッシャーで適当な寸法に粉碎する。還元操作の際孔のあいた底を持ったルツボを還元容器内に納め、この中で還元すると還元生成物は旋盤でチップ状に削り出す必要はなく、ルツボのまま真空分溜にかけられるので便利である。然し前述の方法、即ち還元生成物を一度大型旋盤にかけてチップとし、これを分溜容器に入れて  $MgCl_2$  を除去する方法に比して真空分溜が完全に行われ難いという欠点がある。また壁にスポンジが緻密に附着して取り出し作業が困難になる欠点もある。もつともルツボの内面が高炭素鋼或いは 18~28%  $Cr$  鋼でライニングされている場合にはこの限りではない。

クロール法の欠点である所謂バッチ・システムを連続式に改良しようとする試みは未だ成功していない。1.ベッ

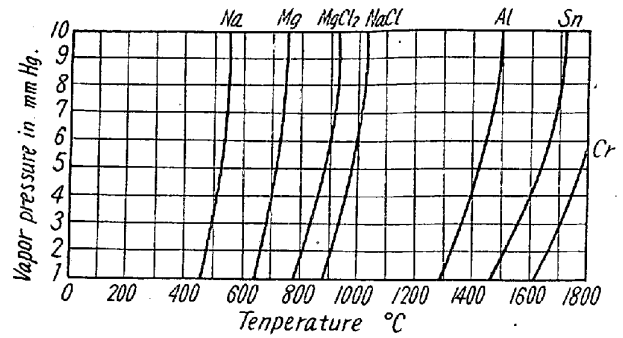


Fig. 5. Vapor pressure of metals and their chlorides at various temperature.

チの容量は大阪チタン製造株式会社では 1t, 米国の Du Pont では 2t である。

### VI. 真空分溜法

スポンジ中に含まれる  $Mg$  や  $MgCl_2$  を除去するに当つては、その揮発性を利用する真空高温分溜法が一般に用いられる。 $Mg$  および  $MgCl_2$  の温度—蒸気圧曲線を示すと Fig. 5 の通りである<sup>32)</sup>。

金属  $Ti$  の蒸気圧は勿論この範囲の温度では無視し得る程である。この性質を利用して 975°C 以下で、かつ分溜物質の蒸気圧が 10mm Hg 以上を示す温度以上でスポンジ状還元生成物を高真空レトルト中で蒸溜すると  $MgCl_2$  および  $Mg$  は蒸気となつて装置の低温部に凝縮附着する。また熔融状となつた  $MgCl_2$  および  $Mg$  が下部の受器に集まるように工夫すれば更に分離能率は高められる。

Fig. 6 は Kroll 博士の設計になる真空分溜装置である。炉は外熱式真空電気炉で、レトルトの上端に取り付けて加熱するが、この炉の取り外しは自由で他のレトルトにも取り付けられる。真空炉は廻転ポンプで 2~4 mm Hg の真空として操業する。レトルト自体は  $10^{-5}$  mm Hg 以下に達する様に高真空配管が施してある。

高真空蒸溜操作中に  $TiCl_4$  が分解して  $TiCl_3$  を生じポンプ等を損傷する原因となる恐れがあるので、一般に冷凍機をポンプと装置の間に取り付けてこれを防ぐ。真空蒸溜作業は温度の上昇に約 8h, 850~970°C に 15h 冷却に 24h 計 48h を要する。冷却時間は約 850°C で炉を取り外しレトルトを水冷する事によつて短縮できる。この場合レトルトの高温部を  $Mo$  を含んだ 18-8 ステンレス鋼で作つて酸化を防がねばならない。もしレトルトが軟鋼製であると高温で空気に曝される時スケールを発生して使用に耐えなくなる。従つて 450°C に冷却するまで電気炉の取外し作業を待たなければならない。

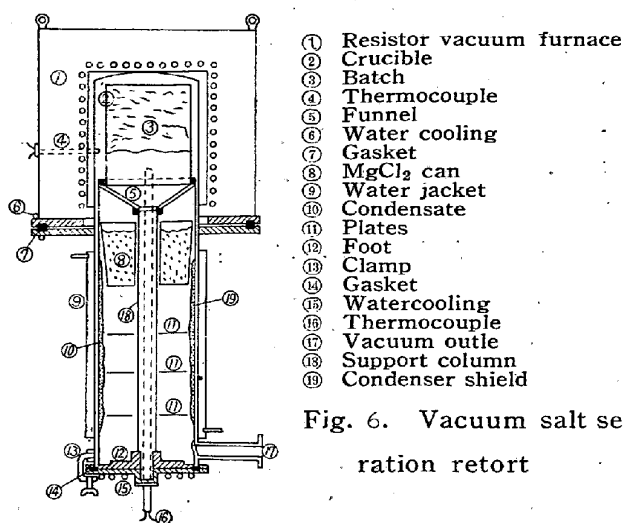


Fig. 6. Vacuum salt separation retort

鉄製のレトルトは約 70 回の操業に耐えステンレス鋼製のレトルトは寿命が殆んど無限である。

### VII. 湿式精製法<sup>9,10)</sup>

スポンジから  $MgCl_2$  を分離するには二つの方法がある。一つは前述の高温真空分溜法であるが、他は旋盤チップを粉砕して塩酸で抽出する所謂湿式法である。

湿式法はプレスや焼結によつて最終製品をつくる目的の粉末を製造する以外には余り用いられなかつた。この方法はチップの中の塩化物や  $Mg$  を pH 2 以下の冷塩酸で溶解し去り、洗滌後ボールミルで 35 メッシュ以下に粉砕する。次いで第 2 回目の塩酸処理を行うが、この時の酸濃度は 20° ボーメで Ti-Fe 合金が選択的に除去されるよう、45°C に保つ。酸洗後の Ti はよく水洗して乾燥しマグネット鉄分を除いて焼結または溶解工場へ送る。この方法が真空分溜法に劣る点は操作中に Ti 表面に酸化物ができて一般に硬度が高くなることと  $H_2$  含有量が高くなることであろう<sup>33)</sup>。以上の点を改良することは必ずしも不可能ではないから再検討の余地が残されているので説明を加えた。

### VIII. チタンの製造冶金化学と新製造法

(ナトリウム還元法) について<sup>26,34,35)</sup>

本項では Ti の製造冶金を熱力学の立場から論じてみよう。ある化学反応の生成標準自由エネルギー  $\Delta F$  と平衡恒数  $K$  との間には次の関係がある(但し各反応物質の活性係数を 1 と仮定する)。

$$\Delta F = -RT \ln K$$

ここに  $R$  はガス恒数である。従つて平衡が反応式の右に傾けば、 $K$  の値は大きくなるので  $\Delta F$  の値は小さく

なる。換言すれば  $\Delta F$  が小さい程反応生成物は安定である。

熱力学のデータから  $TiO_2$  と金属還元剤との化学反応の金属酸化物生成標準自由エネルギーを算出すると、Table 4 となる。

Table 4. Standard free energies  $\Delta F$  for the reduction reaction of titanium oxide with several reducing agents.

Reaction	$\Delta F$ Kcal/mol at 800°C
$TiO_2 + 2Ca = 2CaO + Ti$	-78
$TiO_2 + 2Mg = 2MgO + Ti$	-54
$TiO_2 + 2Ba = 2BaO + Ti$	-45
$TiO_2 + 1/3Al = 2/3Al_2O_3 + Ti$	-41

Table 4 から  $TiO_2$  を金属 Ca 等の強力還元剤で還元すると、800°C 以下では純 Ti ができることは明瞭であるが、実際は冷間可鍛性・金属 Ti はこの方法によつて現在製造されていない。

Ti は極く少量であつても  $O_2$ ,  $N_2$  等を混入するとその硬度が高くなつて冷間可鍛性が害される。従つて Ti 製造工程中、これらのガスやその化合物と活性状態の生成 Ti とが接触することは最もよくないことである。

Ti と  $O_2$ ,  $N_2$ , C,  $CO_2$  および  $H_2O$  (水蒸気) との化学平衡恒数を種々の温度で求めた結果を Table 5 に示した。

- (1)  $Ti(s) + O_2(g) = TiO_2(s)$
- (2)  $2Ti(s) + CO_2(g) = TiO_2(s) + TiC(s)$
- (3)  $Ti(s) + 1/2N_2(g) = TiN(s)$
- (4)  $3Ti(s) + 2CO(g) = TiO_2(s) + 2TiC(s)$
- (5)  $Ti(s) + 2H_2O(g) = TiO_2(s) + 2H_2(g)$
- (6)  $Ti(s) + 2CO_2(g) = TiO_2(s) + 2CO(g)$
- (7)  $Ti(s) + C(s) = TiC(s)$

Table 5. Equilibrium constant of titanium reactions.

	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C
(1) $-\log P_{O_2}$	155.7	95.5	64.8	48.3	38.0
(2) $-\log P_{CO_2}$	128.7	78.2	52.8	39.1	30.9
(3) $-\log P_{N_2}$	107.6	65.2	43.7	32.1	24.8
(4) $-\log P_{CO}$	94.7	57.2	37.9	27.3	22.1
(5) $-\log P_{H_2O/H_2}$	37.8	23.4	16.1	12.2	9.8
(6) $-\log P_{CO_2/CO}$	32.8	21.1	15.0	11.8	9.8
(7) $+\log k$	41.3	26.4	18.8	14.5	12.2

Table 5 の結果を要約すれば、(1) TiN および TiC は 800°C 以下の各温度において殆んど分解することなく安定であつて、熱力学の立場からいうと Ti は現在の

真空技術で到達し得る最低圧 ( $10^{-8}$ mmHg) 程度の  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  および  $CO_2$  ガスとも化合して安定な固体化合物を作る。(2) 水および  $CO_2$  と反応して夫々酸化物,  $H_2$  および  $CO$  を発生するが, この反応は  $800^\circ C$ ,  $10^{-8}$ mmHg の真空程度においても進行する。従つて純金属 Ti の製錬においてはこれら酸化物, 窒化物および炭化物を直接原料とすることは極めて不利である。また何等かの方法によつて製錬された活性状態の Ti がこれらガスおよび C と共存する状態にあることは絶対にさげなければならぬことも明瞭である。

次に  $TiCl_4$  の還元反応について考察することにする。クロール法では  $TiCl_4$  を金属 Mg で還元するが, 還元剤としては Mg の他に Ca, Na, Al 等が熱力学の立場からは適当と考えられる。これらの反応はすべて発熱反応であるから高温になると  $\Delta F$  は小さくなる。塩化物生成標準自由エネルギーを Table 6 に示した。

Table 6. Standard free energies  $\Delta F$  for the reduction reactions of titanium oxide with several reducing agents.

Reaction	$\Delta F$ Kcal/mol	
	$750^\circ C$	$1000^\circ C$
$TiCl_4 + 2Ca = 2CaCl_2 + Ti$	-170	-162
$TiCl_4 + 4Na = 4NaCl + Ti$	-166	-146
$TiCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Ti$	-90	-62
$TiCl_4 + 2/3Al_2 = 2/3Al_2Cl_6 + Ti$	-40	—

最近クロール法の応用として Na 還元法が登場してきた<sup>12)</sup>。Na は Mg より安価であり, 熱力学の立場からいえば Table 6 に示した Mg より Na の方が優れた還元力をもっているのであるから, よい方法に違いない。併し次の通り色々と解決すべき困難な問題が横わつているのでその前途は今なおわからない。

Kroll 博士が  $TiCl_4$  を Mg で還元する方法を発見する以前に, Hunter 氏は  $TiCl_4$  をポンベ中で Na 還元する方法について研究した。所謂ハンター法といわれているものであるが, 高圧になるため危険を伴い, かつ Hunter 氏が得た Ti は冷間可鍛性がなかつたので, この方法は長くかえりみられなかつた<sup>5)21)</sup>。然しクロール法のバッチ・システムに代る連続操業法が Na 還元法を採用することによつて可能となることが考えられるので漸く注目され始めた。現在工業化を急ぎつつある会社は米国の Electro Chem. Corp. および英国の Imperial Chemical Industries の 2 社で, 詳細は一切不明であるが, 気相反応によつて  $TiCl_4$  を Na 還元し, 微粉状の Ti を取出し, これを特殊な溶解炉を用いて铸塊と

するものであるらしい。ここでは還元法の根本的な問題について論じよう。

Na は  $98^\circ C$  で熔融し  $TiCl_4$  とは約  $300^\circ C$  で反応する。このとき生成される NaCl は  $800^\circ C$  で熔融状態になる。また Na は  $880^\circ C$  で蒸気となるから, 熔融状態で還元反応を行わせようとするれば, 反応温度範囲は僅かに  $80^\circ C$  以内となる。 $MgCl_2$  の融点は  $720^\circ C$  で Mg の沸点は  $1100^\circ C$  であるから, クロール法では  $380^\circ C$  の温度範囲が許されているわけである。従つてかかる Na 還元法では極めて厳格に温度範囲を管理しなければ爆発の危険がある。

ガス状の Na で還元する場合にはクロール法と同様反応最高温度は  $975^\circ C$  であるから, 結局温度範囲は,  $95^\circ C$  にすぎないことになる。何れの方法によるも, Na 還元の場合は温度許容範囲のせまいのが欠点であるがこの困難は解決できないわけではない。Na-K 合金を用いて還元すると,  $800^\circ C$  以下で実施できる。併しコスト高になる上に副産物 KCl-NaCl の混合塩を処理しなければならないので実用性は少い。

Na を含んだ塩とスポンジから Na を除く方法は最近 I.C.I が解決した。その方法は  $-40^\circ C$  の液体  $NH_3$  で還元生成物を洗滌し, Na だけを選択的に液体  $NH_3$  中に溶解し去る方法である。この場合の困難はむしろ第二義的なもので, 例えば液体  $NH_3$  と  $TiCl_4$  がどのような反応をおこすかということ等である。

Na と Mg の混合物で  $TiCl_4$  を還元することも可能である。この場合 Na は  $MgCl_2$  を完全に還元することからわかる通り, はじめは Na のみで  $TiCl_4$  の還元反応が進み, Na が全部なくなるまでこの反応は続き, ついで Mg によつて還元がおこなわれることになる。 $800^\circ C$  以下で反応を進めるとすれば半熔融状態の NaCl ができた後に  $MgCl_2$  ができてこの中に NaCl は熔融されることとなり, 最後には共晶点約  $480^\circ C$  の低温でも融けている筈である。併し  $800^\circ C$  以下の温度ですべて操業することはできないから, この方法は, ただ操業の最後にソルトの融点が低くなつているという利点があるに過ぎない。現在のスポンジ・チタンの価格では, Na, Mg の価格差は殆んど影響がない。還元剤の価格差が Ti の価格に影響するのは Ti の価格がもつと下落してからのことであろう。ともあれ, Na 還元法の将来は大いに期待できる。

#### IX. スポンジ・チタンの生産原単位と生産費<sup>26)</sup>

田中東馬氏によれば, クロール法 Ti 月産 t 当りの設

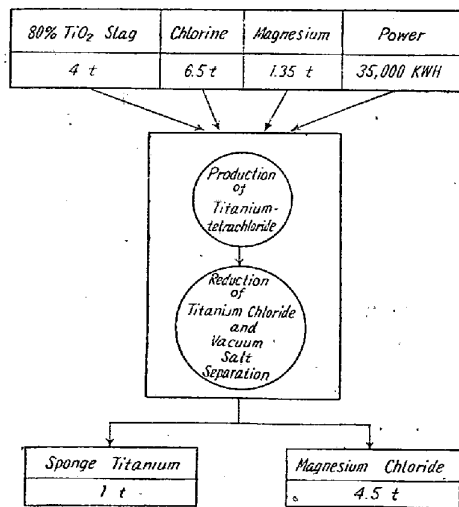


Table 7. Basic unit costs for 100t per month titanium plant, yen per ton of finished sponge.

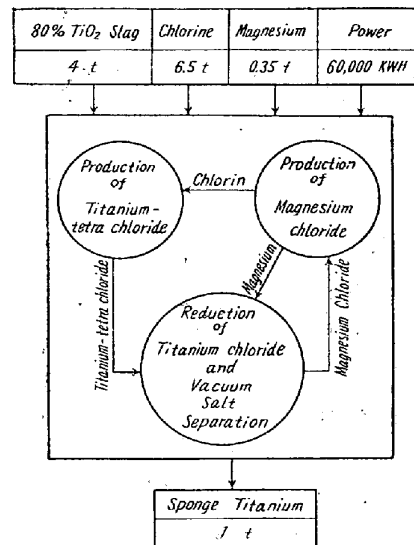
		The Plant without Mg cell		
80% TiO <sub>2</sub> slag	31,600Yen × 4t	= 126,400Yen	15.7%	
Graphite	20,000 × 1t	= 20,000	2.5	
Tar or pitch	15,000 × 1t	= 15,000	1.8	
Chlorine	29,500 × 6.5t	= 191,750	23.9	
Magnesium	305,000 × 1.35t	= 411,750	51.3	
△Magnesium chloride	△10,000 × 4.5t	= 45,000	△5.6	
Argon	1,500 × 15m <sup>3</sup>	= 22,500	2.8	
Can		40,000	5.0	
Oil and grease etc.		20,000	2.5	
Basic raw materials, total		802,460	100%	40.3%
Power	2.5 × 35,000kwh	= 87,500		4.4
Labor	25,000 × 6man month	= 150,000		7.6
Depreciation	12,000,000 × 12month × 5year	= 200,000		10.0
Interest	6,000,000 × 10%/12month	50,000		2.5
Total	(\$ 1.628 per pound)	1,289,900		64.8
Service etc.		700,000		35.2
Total	(\$ 2.512 per pound)	1,989,900		100%

		The plant with Mg cell		
80% TiO <sub>2</sub> slag	31,600Yen × 4t	= 126,400Yen	28%	
Graphite	20,000 × 1t	= 20,000	4.4	
Tar or pitch	15,000 × 1t	= 15,000	3.3	
Chlorine	29,500 × 4t	= 118,000	26	
Magnesium	305,000 × 0.35t	= 106,750	23.4	
△Magnesium Chloride				
Argon	1,500 × 15m <sup>3</sup>	= 22,500	4.9	
Can		25,000	5.5	
Oil and grease etc.		20,000	4.4	
Basic raw materials total		453,650	100	24.2%
Power	2.5 × 60,000kwh	= 150,000		8.0
Labor	25,000 × 7man month	= 175,000		9.4
Depreciation	15,000,000/12month × 5year	= 250,000		13.3
Interest	7,500,000 × 10%/12month	= 62,500		3.4
Total	(\$ 1.378 per pound)	1,091,150		58.3
Service etc.		781,660		41.7
Total	\$ 2.365 per pound)	1,872,810		100%



(1) The plant without Mg cell



(2) The plant with Mg cell

Fig. 7. Tentative data for 100t per month titanium plant

備資金は 1,300 万円~1,500万円と考えられる。この設備は MgCl<sub>2</sub> の回収を考慮に入れてある。従つて月産 100t のスポンジ Ti 生産設備は 15 億円である。この設備によるスポンジ Ti の生産コストをスポンジ Ti t 当について示すと Table 7 の通りである。

Fig. 7 に月産 100t 設備の主要材料の予想原単位を示した。

Ti がクロール法によつて生産される限り、t 当り 190 万円前後という数字は妥当で、それ以下は多く期待できないように考えられる。

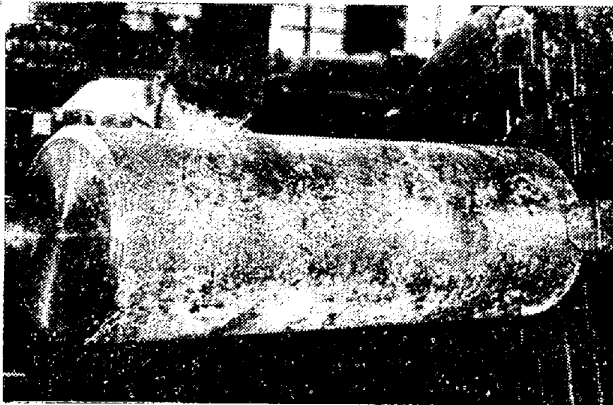


Photo 2. Skinning of titanium ingot

### X. チタン及びチタン合金の熔解法

Ti の熔解にはアーク熔解と高周波熔解の 2通りがあるが、後者は Ti スクラップ等の再熔解に用いられるのみであるから、ここではアーク熔解について説明する。

前述した通り Ti 中に O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C 等が少量でも混入すると材質を著しく傷めるが、これらの元素と Ti との化学親和力は著しく大きい。その上 Ti は融点が 1700°C 以上で鉄の融点よりも高いから、製錬の場合と同様に、Ti の熔解には特殊な技術を必要とする。

炉壁材料としてアルミナ・マグネシヤ等の耐火物は Ti の熔解には用いられない。またアーク用電極としてタングステンや炭素を用いることも、これが消耗して混入するからよくない。勿論大気中で熔解することはできないので、すべて高度の真空容器を用い、真空或いは不活性ガス気中で熔解しなければならない。Ti の熔解炉の発展の経過は著者が既に「最新の化学とその応用講座」(1953年—第5集)で詳細に述べた。ここでは工業的規模のアーク炉と将来発展する可能性があると考えられる新型熔解炉について述べよう。

#### (1) 消耗電極式 2重熔解炉<sup>12)37)38)</sup>

わが国の Ti 熔解炉は米国鈦山局技師 H.L. Gilbert 氏の直接指導によつて既に世界的水準に引き上げられた

と考えて差支えない。Gilbert 氏は世界で最初の消耗電極式 2重熔解炉を米国アルバニー (Albany) 鈦山局に建設試運転したが、わが国ではいち早くこの技術を導入し、さらに改良を加えて現在 1/2t Ti 鋳塊設備が稼働している。

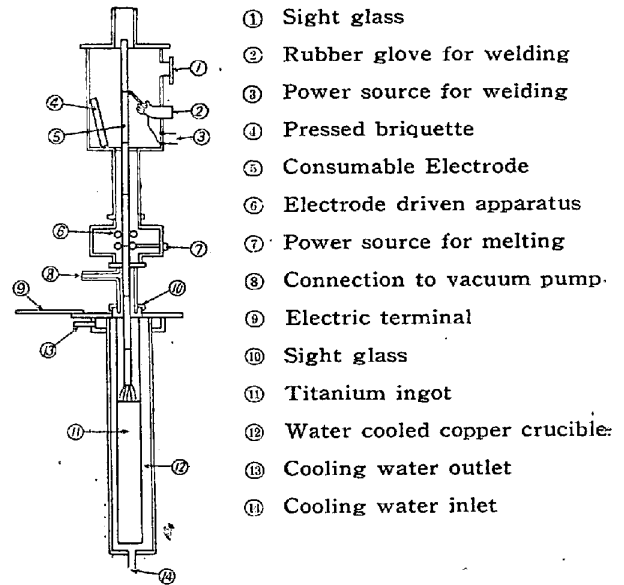


Fig. 8. The 1st consumable electrode melting furnace.

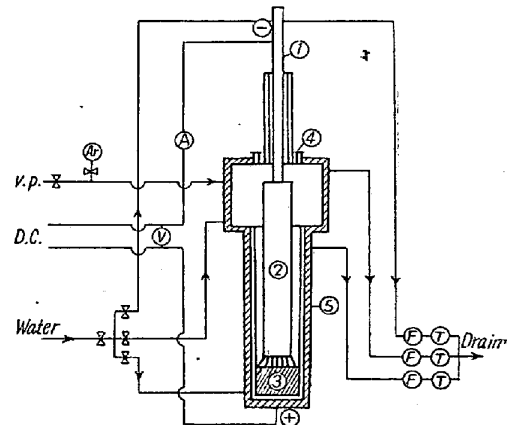


Fig. 9. The 2nd consumable electrode melting furnace.

米国も同一方法によつて現在 2t 鋳塊を生産している。Fig. 8 および Fig. 9 に、第 1 消耗電極式熔解炉および第 2 消耗電極式熔解炉の説明図を示した。この操業

はまず原料スポンジ Ti をプレスして予め一定形状に圧縮成形し、これを第1 熔解炉の上部で次ぎ次ぎに熔接して炉の下部へ送る。熔接された Ti は⊖または⊕の電極とされ、⊕または⊖の水冷銅ルツボ中へアーク熱により熔け落ちて Ti 鋳塊となる。アーク間距離が常に一定となるようプレス・チタン電極は降下させる必要があるが、これはアーク電圧を測定することによつて容易に実施できる。Gilbert 氏は Zr および Ti の熔解にこの方式の炉を使用した。スポンジ Zr の場合上下方向に 2,000t、前後方向に 1,500t の圧力を加え、50×50×500mm のプレス体を製作し、電気抵抗値の小さい電極を得た。第1 熔解の Ti 鋳塊はその表面にスポンジ Ti 中に含まれている MgCl<sub>2</sub> 等の揮発性物質が附着しているので、皮削りしてこれを除く。またボイド等の体積的欠陥が超音波探傷試験によつて認められるので、これをそのまま分塊圧延機やハンマーにかませることは無く、再び電極として第2 熔解を実施する。

第2 熔解では第1 熔解でつくつた鋳塊を電極とし、これを第1 熔解と同一要領で水冷銅ルツボ中へ鋳込む。このとき、ルツボの周囲に銅線でコイルを巻き、直流電気

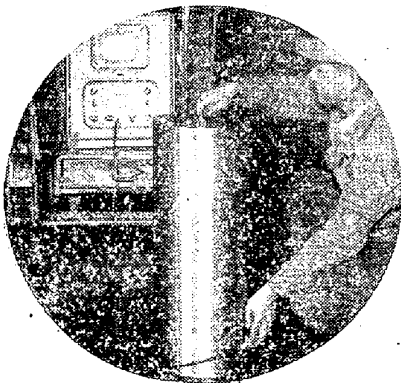


Photo. 3. All the titanium ingots are carefully inspected by Sperry's ultrasonic reflectoscope. Only the ingots that passed the inspection are transferred to work shops for forging, rolling or drawing operation.

を流すとアークおよび湯面に磁場が作用する。磁場はアーク電圧を上昇しアークに方向性をもたせ、また Ti の熔解帯に円運動を与える。従つて熔解操業は安定し、また Ti 鋳塊から偏析やボイド等の欠陥を除くのに役立つ。

水冷銅ルツボから多くの熱が奪い取られるので、大きな熔解帯をつくることは難しいが、ルツボ径を大きくし大電流を加えるに従つて熔解帯は飛躍的に大きくなる。6,000A の直流電気では直径 160mm の鋳塊を造つた場合でも既に熔解帯の深さはこの直径より大きく、200mm

に達する。

このようにして Ti のアーク熔解は、ルツボ径が大きくなる程健全鋳塊を製造することが容易となり、現在ではわが国においても消耗電極式 2 重熔解法を採用することによつて、均質健全な Ti 合金も製造可能となつている。

第2 熔解炉の熱精算の結果を示すと Table 8 の通りである。但し 1/2 kg 鋳塊用電気炉はタングステン・チップを使用した場合について示した。熱効率の悪い熔解法程操業が困難であることは当然のことである。

Table 8. Input and output energies for arc melting of titanium, % for three size furnaces<sup>39)</sup>

Furnace capacity	1/2 kg	50 kg	1/2 t
Useful energy for melting	4.1%	13.6%	28.5%
Energy loss by cooling water	86.0%	81.1%	67.7%
Energy loss by cooling air	9.9%	5.3%	3.8%
Total input energy	100.0%	100.3%	100.0%

なお熔解電源はアークの安定性からいえば、直流が最も良い。直流電源としては回転直流発電機、接触変流器、セレン整流器等種々考えられるが、アーク電圧 40~45V で大電流を必要とする Ti の熔解電源としてはセレン整流器が最も適している。交流電源による方法も考案されているがこれは高周波電流を重畳して用いる。

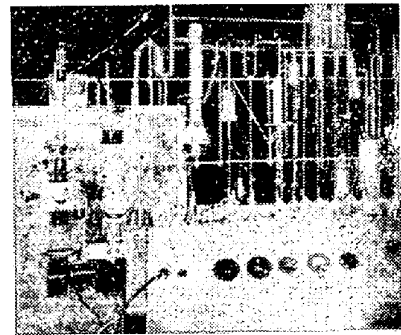
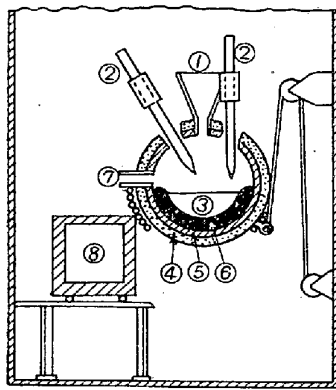


Photo. 4. National Research Corporation's vacuum fusion gas analysis apparatus enables us to carry out the difficult analysis of oxygen and hydrogen in titanium with high efficiency and precision.

第2 熔解を終つた Ti 鋳塊は化学分析、硬度測定、超音波探傷等の厳格な検査を経て分塊或いは鍛造工場へ送られる<sup>40)</sup>。

(2) スカール熔解炉<sup>29)41)42)</sup>

既述の如く Ti の熔解にあつては従来のアルミナ、マグネシア等の耐火物が利用できない。このためスカール



- ① Feed funnel
- ② Electrode
- ③ Molten pool
- ④ Alundum insulation
- ⑤ Graphite crucible
- ⑥ Skull
- ⑦ Spout
- ⑧ Mold

Fig. 10. Skull melting furnace

ル(skull)状のTiを耐火物の代りとして使用すれば、Ti中に不純分が混入する恐れもなく、またTiの大きな溶解帯をつくる事ができる。従つて合金溶解用としてもTi鑄物製造用としても実用される可能性がある。米国のRem-CruおよびN.R.C.両社における研究結果によれば、この種溶解炉の将来は期待をもつてよさそうである。Fig. 10のスカール炉はRem-Cru社のもので、50kg鑄塊まで生産が可能である。スカール状のTiルツボの周囲は内部から外部へゆくにしがたつて黒鉛ルツボ層、アラシダム絶縁層、ステンレス板層とあり、最外周には水冷銅コイルがある。アーク熱によつて溶解されたTiは各種の鑄型に注ぎ込まれるが、これらの装置はすべて真空容器中に納められていて、大気と遮断されている。アークの電極が黒鉛である場合にはTi中に黒鉛が吸収されるが、Ti中のC量が0.2%を超えることはない。N.R.C.のスカール炉もこれと大同小異である。

(昭和30年3月寄稿)

#### 文 献

- 1) 日本化学会, 近畿化学工業会共編, 最新の化学とその応用, 第5集 (1953)  
西村秀雄: 金属チタンの精練と性質  
岡田辰三: 金属チタンの熔融塩電解  
高尾善一郎: 金属チタンとその合金
- 2) 高尾, 高橋, 草道: 日本金属学会分科会報告, 第15集 (1954) 128
- 3) G.D.P. Cordner, H.W. Worner: Australian J. Appl. Sci 2 (1951) 358
- 4) 河根: 京都大学工学部研究所彙報, 6 (1954) 43
- 5) Van Arkel, de Voer: Reine Metalle; Berlin (1939) 235
- 6) B.W. Gonser: Titanium Symposium, Office of Naval Research Department of the Navy, Washington D. C., December (1948) 60
- 7) 浅田, 川西, 永井, 菊地: 金属チタニウム, 神戸製鋼所, Sept. (1951) 77
- 8) W. J. Kroll: Trans. Electrochem. Soc. 78 (1940) 35
- 9) W.H. Waggaman, E.A. Gee: Chem. Eng. News 26 (1948) 377
- 10) F. S. Wartman et. al. U. S. Bureau of Mines. R.I. 4519 (1949) R.I. 4879 (1952)
- 11) 西村, 久島, 森山: 京都大学工学部研究所彙報 6 (1954) 4
- 12) W.J. Kroll: Z. Metallkde. 45 (1954) 67
- 13) チタニウム懇話会編, 金属チタニウム (W. J. Kroll 博士記念講演集) (1953)
- 14) American Metal Market Jan. 26. (1955)
- 15) チタニウム No. 23 (1955) 37
- 16) チタニウム, 第1版 (1954) 神戸製鋼所カタログ
- 17) Titanium 1st Ed. (1955) Kobe Steel Works Ltd.
- 18) 阿部, 吉田: 昭和28年電気三学会支部連合大会 (関西) 講演 153  
吉田, 飯田: 昭和28年電気三学会支部連合大会 (関西) 講演 152  
早坂, 増沢, 鈴木: 通研月報 6 No. 11 (1953) 9677.
- 19) J. Barksdale: Titanium (Its Occurrence, Chemistry and Technology) 1949.
- 20) 長谷川熊彦: 砂鉄 (1936)
- 21) 岩瀬慶三: 砂鉄の研究 (1942)
- 22) 東北地方合チタン砂鉄調査委員会編: 東北のチタン砂鉄資源 (1953)
- 23) 有山恭蔵: 特許公報, 昭25—3707
- 24) 吉村四郎, 内田若葉, 的場源二: 特許公報, 昭25—3704
- 25) W. M. Peirce et. al.: U. S. P. 2,476,453 (1947)

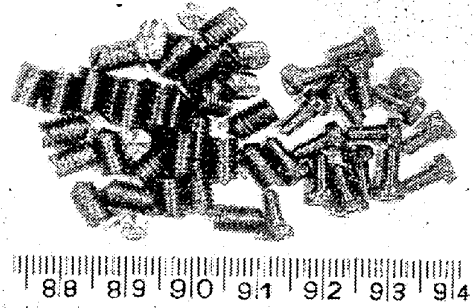


Photo. 5. Titanium alloy fasteners.

- 石原産業株式会社全訳：チタニウム No. 10 (1954) 21
- 26) H.H. Kellogg: Jnl of Metals, June (1950)862
- 27) 電気化学会編：電気化学便覧 (1942). 507
- 28) Gmelins: Handbuch der Anorganische Chemie. Titan Verlag Chemie (1951)
- 29) D.I. Brown: Iron Age, Oct 9 (1952) 260
- 30) P.J. Madex: U.S.P. 2,564,337 (1951)
- 31) 藤田：電気化学 22 (1954) 280
- 32) D.R. Stull: Ind. Eng. Chem. 39 (1947) 517
- 33) W. E, Kuhn: Jnl. of Electrochem. Soc. March (1952) 97
- 34) C.T. Osborn: Jnl. of Metals, Mar. (1950) 600
- 35) E. A. Gulbransen: Jnl of Metals, Oct(1949) 741
- 36) 田中東馬：金属チタニウム工業の現状 (1954)
- 37) H. L. Gilbert et al: Trans. of A. S. M. 45 (1953) 862
- 38) Rem-Cru: Titanium Manual. (1954) Ind. heating, June (1954) 1110
- 39) 高橋, 草道, 八木, 湯河: 神戸製鋼 5 No.2 (1955)
- 40) 草道, 八木, 湯河, 宮本: 軽金属 No. 12(1954) 118
- 41) O.W. Simmons: American Foundryman 23 No. 4 (1953) 121
- 42) Light Metal Age, Feb. (1954) 24

——書 評——

沢村 宏 著 “理論鉄冶金学・基礎理論篇” (丸善刊行)

冶金学特に高温度の炉内で行われる熔融金属と熔滓および炉内ガスとの反応については長い間その究明に努力が払われたにも拘らず、学問的進歩はむしろ遅々たるものであつた。しかし近年欧米各国ならびに我国の多数の研究者によつて製鉄および製鋼に関する理論的研究は著しく開拓され、鉄冶金学は漸く本来の学問的体系を形成しつつある現状である。著者が本書の序に述べている様に先般来朝した H. Schenck 教授の“Physikalische Chemie der Eishüttenprozesse” 発刊以来約 20 年、その間この方面の目ざましい発展を取りまとめて斯学に志す人々の机上に備うべきものが極めて少く、この意味においてまず本書は待望の書といふべきである。


著者は京都大学教授、日本鉄鋼協会会長並びに學術振興会製鋼第 19 委員会委員長として極めて多忙の身をもたれるにも拘らず、曩に刊行せられた初版に対し稿を改め、面目を全く一新してこの労作を世に出されたのである。

本書の内容は前半熱力学的化学平衡論を鉄冶金学に関連した多数の応用例を引用して懇切に説明し、後半に反応速度、拡散、粘性、表面張力および鉄滓論を記述してあり、その間豊富な文献の出所を明らかにしているので学ぶ者にとって何よりの便が与えられている。ひとり鉄冶金学を目指す者のみでなく非鉄冶金学の専攻者にも広く本書のひもとかれんことを希望する次第である。難をいえば熱力学を主体とした理論化学の教科書に鉄冶金の諸反応を織り込んだ形であるため、主体たるべき理論鉄冶金学としての系統に一貫性を欠くと思われる点であるが、これは読者によつてその便、不便が区々であるかも知れない。また最近の学問的興味を中心である熔鉄および熔滓中の各種成分の活量および活量係数については、この度新らたな項目として加えてあるが、それらの求め方並びに結果の応用を今少しく詳細に説明して欲しい気持がある。しかしこの点は追つて上梓せらる製鉄および製鋼理論篇に期待されるものであらう。(芥川 武記)

ニイカ7のミ-ハナイト+タリ

種 類


一般機械用(Gタイプ)	耐 蝕 用(Cタイプ)
耐 熱 用(Hタイプ)	粒状黒鉛(GSタイプ)
耐 磨 耗 用(Wタイプ)	



**株式 新潟鐵工所**

本社 東京都千代田区九段 I-6 電話(33)8391・8491  
支社 大阪・新潟 営業所 名古屋・札幌・下関

ミ-ハナイト  
製造工場



**特 長**

- a. 強度、靱性及び剛性が特に高い
- b. 耐磨耗性振動吸収能及び切欠抵抗性が大きい
- c. 鑄造後の変形、経年変形が少ない
- d. 機械加工性が良好で、精密仕上が可能

新潟製鋼工場 電話6121~8  
(新潟支社内)  
蒲田鑄造工場 電話(73)2131