

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25C 3/28 (2006.01)

C22B 34/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820606.1

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296520C

[22] 申请日 2002.10.11 [21] 申请号 02820606.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.17 [33] JP [31] 319467/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/010588 2002.10.11

[87] 国际公布 WO2003/038156 日 2003.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.16

[73] 专利权人 日本轻金属株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 小野胜敏 铃木亮辅

[72] 发明人 小野胜敏 铃木亮辅

[56] 参考文献

WO9804750A1 1998.2.5 C22B34/12

JP2000345252A 2000.12.12 C22B34/12

JP4099829A 1992.12.31 C22B34/12

JP2000219922A 2000.8.8 C22B34/12

审查员 郑 金

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

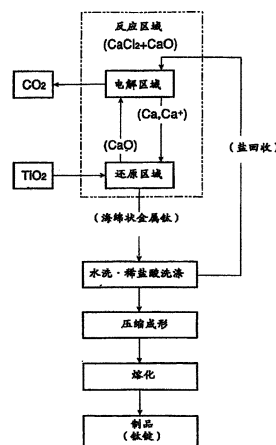
权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图 14 页

[54] 发明名称

金属钛的炼制方法及炼制装置

[57] 摘要

本发明是热还原氧化钛 (TiO_2) 来制造金属钛 (Ti) 的金属钛的炼制方法, 是在反应容器的内部收纳氯化钙 (CaCl_2) 和氧化钙 (CaO) 的混合盐, 加热该混合盐并调制成反应区域的熔融盐, 电解前述熔融盐并把前述反应区域做成在熔融盐中存在 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca) 的强还原性熔融盐, 向前述强还原性熔融盐中供给氧化钛, 由 1 价钙离子和/或钙还原该氧化钛, 同时进行由氧化钛的还原生成的金属钛的脱氧的金属钛的炼制方法及炼制装置, 可以用氧化钛在工业上有利地制造适用于各种各样用途的金属钛。



1. 金属钛的炼制方法，是热还原氧化钛 (TiO_2) 来制造金属钛 (Ti) 的金属钛炼制方法，其特征在于，在反应容器的内部收纳氯化钙 (CaCl_2) 和氧化钙 (CaO) 的混合盐，加热该混合盐并调制成反应区域的熔融盐，电解前述熔融盐并把前述反应区域做成在熔融盐中存在 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca) 的强还原性熔融盐，向前述强还原性熔融盐中供给氧化钛，由 1 价钙离子和/或钙还原该氧化钛，同时进行由氧化钛还原所生成的金属钛的脱氧。

2. 如权利要求 1 所述的金属钛的炼制方法，其中，连续地进行熔融盐的电解，而且连续地供给氧化钛并连续地进行氧化钛的还原和生成的金属钛的脱氧。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的金属钛的炼制方法，其中，通过调节生成的金属钛被保持在熔融盐中的保持时间来调节金属钛中的固溶氧浓度。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的金属钛的炼制方法，其中，熔融盐中的钙浓度 (Ca 浓度) 在 1.5 重量%以下，氧化钙浓度 (CaO 浓度) 在 11.0 重量%以下。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的金属钛的炼制方法，其中，用消耗性碳阳极材料作阳极来电解熔融盐，使在氧化钛的还原及脱氧中生成的氧与前述消耗性阳极材料反应生成一氧化碳和/或二氧化碳并排出到系统外。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的金属钛的炼制方法，其中，熔融盐构成的反应区域被划分成进行熔融盐的电解的电解区域和进行氧化钛的还原和生成的金属钛的脱氧的还原区域。

7. 如权利要求 6 所述的金属钛的炼制方法，其中，在电解区域和还原区域之间，用允许在电解区域生成的 1 价钙离子和/或钙移动到还原区域同时允许在还原区域生成的氧化钙移动到电解区域的隔离机构进行隔离。

8. 如权利要求 7 所述的金属钛的炼制方法，其中，隔离机构是介于电解区域和还原区域之间的隔离壁。

9. 如权利要求 7 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 隔离机构是与电解区域的阳极相对的构成阴极的阴极材料。

10. 如权利要求 6 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 在还原区域上, 在上部配置收容氧化钛同时流入在电解区域生成的 1 价钙离子和/或钙的还原反应容器, 在该还原反应容器内还原氧化钛, 同时使生成的金属钛脱氧, 脱氧结束后, 把还原反应容器从还原区域拉上来并回收金属钛。

11. 如权利要求 7 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 在还原区域上, 在上部配置收容氧化钛同时流入在电解区域生成的 1 价钙离子和/或钙的还原反应容器, 在该还原反应容器内还原氧化钛, 同时使生成的金属钛脱氧, 脱氧结束后, 把还原反应容器从还原区域拉上来并回收金属钛。

12. 如权利要求 6 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 还原区域由还原反应容器构成, 而电解区域由比还原反应容器小的、空开规定间隔地收容在还原反应容器内的电解反应容器构成, 在前述电解反应容器中, 向该电解反应容器连续地供给熔融盐, 在该电解反应容器中连续地进行电解, 同时使含有由该电解生成的 1 价钙离子和/或钙的熔融盐从电解反应容器中溢流, 而在前述还原反应容器中, 向从电解反应容器中溢流并存留在还原反应容器内的熔融盐中连续地供给氧化钛, 用熔融盐中的 1 价钙离子和/或钙还原氧化钛, 同时进行生成的金属钛的脱氧。

13. 如权利要求 7 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 还原区域由还原反应容器构成, 而电解区域由比还原反应容器小的、空开规定间隔地收容在还原反应容器内的电解反应容器构成, 在前述电解反应容器中, 向该电解反应容器连续地供给熔融盐, 在该电解反应容器中连续地进行电解, 同时使含有由该电解生成的 1 价钙离子和/或钙的熔融盐从电解反应容器中溢流, 而在前述还原反应容器中, 向从电解反应容器中溢流并存留在还原反应容器内的熔融盐中连续地供给氧化钛, 用熔融盐中的 1 价钙离子和/或钙还原氧化钛, 同时进行生成的金属钛的脱氧。

14. 如权利要求 1 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 从反应区域回收的金属钛, 是在还原区域内凝聚烧结并成为数 mm 至数 10mm 大小, 而且容易因加压而崩裂的多孔质状的海绵状金属钛。

15. 如权利要求 6 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 从反应区域回收的金属钛, 是在还原区域内凝聚烧结并成为数 mm 至数 10mm 大小, 而且容易因加压而崩裂的多孔质状的海绵状金属钛。

16. 如权利要求 1 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 从反应区域回收的金属钛, 在作为钛锭而被制品化之前, 用水和/或稀盐酸洗涤, 去除附着的盐。

17. 如权利要求 6 所述的金属钛的炼制方法, 其中, 从反应区域回收的金属钛, 在作为钛锭而被制品化之前, 用水和/或稀盐酸洗涤, 去除附着的盐。

金属钛的炼制方法及炼制装置

技术领域

本发明涉及热还原氧化钛(TiO₂)来制造金属钛(Ti)的能在工业上大量生产的金属钛的炼制方法及其炼制装置。

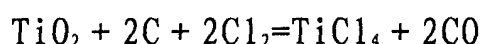
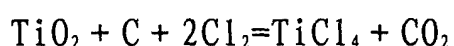
背景技术

金属钛的优良性质日益明显,不仅在航空和宇宙领域,近年来,在照相机、眼镜、钟表、高尔夫球杆等民用品领域也被利用,进一步在建材和机动车领域也有需求。

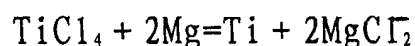
然而,该金属钛的工业制造方法,现在除了用于制造半导体用高纯度钛的极小规模地进行钛炼制的电解法之外,只有所谓的克洛尔法。

由该克洛尔法进行的金属钛的炼制,如图13所示,如下面那样进行。

首先,作为第1阶段(S1),在碳(C)存在的条件下,使作为原料的氧化钛(TiO₂)与氯气(Cl₂)在1000℃下反应,制造(氯化:S101)低沸点(沸点136℃)的四氯化钛(TiCl₄),接下来,对通过蒸馏得到的四氯化钛进行精制去除铁(Fe)、铝(Al)、钒(V)等杂质,制造(蒸馏精制:S102)高纯度的四氯化钛。这时的四氯化钛的生成反应如下式:



接下来,在第2阶段(S2),将这样得到的四氯化钛在金属镁(Mg)存在的条件下进行还原(还原:S201),制造金属钛。该四氯化钛的还原,是把金属镁装入铁制气密容器内,加热到975℃使金属镁熔融,在该熔融的金属镁中滴入四氯化钛来进行,根据下面的反应式生成金属钛。



用该四氯化钛的还原得到的金属钛,通常得到反映了还原装置的内部形状的一个大的块,例如圆柱形状的块,是多孔质固体状,被称为所谓的

海绵状金属钛，在其内部包含副产的氯化镁和未反应的金属镁，一般情况下，在其中心部，固溶氧浓度低到 400~600ppm 左右，富有韧性，相反，在外皮部，固溶氧浓度在 800~1000ppm 左右，在硬度上优良。

因此，对于该海绵状金属钛，首先在 1000℃ 以上、 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Torr 的条件下减压并加热，进行去除包含在海绵状金属钛内的副产的氯化镁 (MgCl_2) 和未反应的金属镁的真空分离 (真空分离: S202)。

再有，该真空分离回收的氯化镁被电解成金属镁和氯气 (Cl_2) (电解: S203)，回收的金属镁和在真空分离中回收的未反应的金属镁 (未图示) 一起在前述四氯化钛的还原反应中被利用，而回收的氯气在前述氧化钛的氯化反应中被利用。

接下来，在用消耗电极式真空电弧熔合法由该海绵状金属钛制造制品的钛锭的第 3 阶段 (S3) 中，首先，对成为大的一块的生成的海绵状金属钛进行破碎和粉碎，以便制造一次电极块 (破碎和粉碎处理)，但这时，根据情况，考虑制造的钛锭的用途和因海绵状的金属钛的部位 (中心部和外皮部) 引起的固溶氧浓度的差别，例如，在需要韧性金属钛的情况，主要收集从中心部得到的粉碎的海绵状金属钛，而在需要高硬度金属钛的情况，主要收集从外皮部得到的粉碎的海绵状金属钛。

然后，这样制造的粉碎的海绵状金属钛，在压缩成形工序中压缩成块之后 (压缩成形: S301)，把它们垒成多段由 TIG 焊接做成圆筒状的电极，再在真空电弧熔化或高频熔化等熔化工序中被熔化 (熔化: S302)，切削去除表面的氧化膜后制成目的的制品钛锭。

可是，在由这样的克洛尔法炼制的金属钛中，虽然把氧化钛作为制造原料，但是一旦把该氧化钛变成低沸点的四氯化钛后进行还原，其制造工序将变长，而且在海绵状的金属钛的制造过程中，高温减压下的真空分离是不可缺少的，再有，被制造的海绵状金属钛被做成大的一整块，所以在制造制品钛锭时，该海绵状金属钛的破碎和粉碎是不可少的，而且，由于海绵状金属钛在其中心部和外皮部上固溶氧浓度有很大差异，所以必须根据制品钛锭的用途，分别对来自中心部的金属钛和来自外皮部的金属钛进行破碎和粉碎处理，这样做的结果，使金属钛的制造成本非常高。

另外,关于该金属钛的炼制方法,除了前述的克洛尔法以外,还提出了几种方法。

例如,竹内 荣及渡边 治在日本金属学会第 28 卷(1964)第 9 号第 549~554 页记述的方法,如图 14 所示,把石墨制坩埚 a 作为阳极,把钼制电极 b 作为阴极配置在其中央部,在坩埚 a 内装入由氯化钙(CaCl_2)、氧化钙(CaO)及氧化钛(TiO_2)构成的 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 的混合熔融盐 c,在未图示的惰性气体氩(Ar)的气氛下在混合熔融盐 c 中电解氧化钛,使生成的钛离子(Ti^{4+})在钼制电极 b 的表面上析出,来制造金属钛 d。

另外,在 WO 99/64638 中记述的方法,如图 15 所示,通过在反应容器内装入氯化钙(CaCl_2)的熔融盐 c,在该熔融盐 c 中分别配置作为阳极的石墨制电极 a、作为阴极的氧化钛制电极 b,在这些石墨制电极 a 和氧化钛制电极 b 之间施加电压后从阴极的氧化钛制电极 b 提取氧离子(O^{2-}),该提取的氧离子在阳极的石墨制电极 a 上形成二氧化碳和/或者氧气(O_2)后放出,氧化钛制电极 b 自身还原变换成金属钛 d。

可是,在前者的竹内和渡边的论文中记述的方法中,由于析出的金属钛 d 在混合熔融盐 c 中与高浓度的氧化钙不断地接触,所以控制或者降低被制造的金属钛 d 中的固溶氧浓度来制造韧性优良的金属钛 d 是困难的,并且,由于在钼制电极 b 的表面上呈细微的树枝状析出,所以大量生产是困难的,作为工业的制造方法存在不适合的问题。而在后者的 WO 99/64638 记述的方法中,由于在阴极上生成的金属钛 d 中的微量氧的固体内扩散支配反应速度,所以存在需要长时间脱氧的问题。

因此,本发明者们对与以前的克洛尔法不同的、不需要高温减压下的真空分离和海绵状金属钛的破碎和粉碎处理就可以容易地制造金属钛,并且也可以容易地控制得到的金属钛中的固溶氧浓度的金属钛的炼制方法及其炼制装置进行了专心的研究。

而且,本发明者们发现,通过在反应容器的内部形成由氯化钙(CaCl_2)和氧化钙(CaO)构成的熔融盐的反应区域,在该反应区域中电解熔融盐生成 1 价钙离子和/或钙来作为强还原性熔融盐,向该强还原性熔融盐中供给氧化钛,通过所述 1 价钙离子和/或钙进行还原,同时进行该还原中

生成的金属钛的脱氧,在反应容器的反应区域内热还原氧化钛来连续地制造金属钛(Ti)是可能的,不仅可以在工业上有利地制造金属钛,而且控制该金属钛中的固溶氧浓度也是可能的,从而完成了本发明。

因此,本发明的目的在于,提供可以在工业上有利地制造金属钛的金属钛的炼制方法。

本发明的目的还在于,提供可以在工业上有利地制造能控制固溶氧浓度的金属钛的炼制方法。

另外,本发明的另一个的目的在于,提供可以在工业上有利地制造金属钛的金属钛的炼制装置。

再有,本发明的另一个目的在于,提供可以在工业上有利地制造能控制固溶氧浓度的金属钛的炼制装置。

发明内容

即,本发明的金属钛的炼制方法,是热还原氧化钛(TiO_2)来制造金属钛(Ti)的金属钛的炼制方法,其特征在于,在反应容器的内部收纳氯化钙(CaCl_2)和氧化钙(CaO)的混合盐,加热该混合盐并制造反应区域的熔融盐,电解前述熔融盐并把反应区域做成在熔融盐中存在1价钙离子(Ca^+)和/或钙(Ca)的强还原性熔融盐,向前述强还原性熔融盐中供给氧化钛,通过1价钙离子和/或钙还原氧化钛,同时进行通过氧化钛的还原生成的金属钛的脱氧。

另外,本发明是把前述熔融盐构成的反应区域划分成进行熔融盐的电解的电解区域、和进行氧化钛的还原和生成的金属钛的脱氧的还原区域的金属钛的炼制方法。

再有,本发明的用于热还原氧化钛(TiO_2)来制造金属钛(Ti)的金属钛的炼制装置,其特征在于,包括收容由氯化钙(CaCl_2)和氧化钙(CaO)构成的成为反应区域的熔融盐的反应容器、相互以规定的间隔配置在该反应容器内来进行前述熔融盐的电解的阳极和阴极、把前述反应区域的上方的一部或全部维持在惰性气体气氛的气体导入机构、以及在惰性气体气氛下向反应区域供给氧化钛的原料供给机构。

还有,本发明的金属钛的炼制装置,在所述反应容器内,把该反应区域划分成电解熔融盐的电解区域、和与还原氧化钛一起进行生成的金属钛的脱氧的还原区域,另外,还设置了允许在电解区域的1价钙离子(Ca^+)和/或钙移动到还原区域同时允许在还原区域生成的氧化钙(CaO)移动到电解区域的隔离机构。

在本发明中,对于作为原料用的氧化钛,可以是无论用哪一种方法得到的,对于纯度,由于该氧化钛中的杂质残留在被制造的金属钛中,所以优选在被制造的制品钛锭中允许的杂质浓度范围内,对于性状,与白色颜料的原料等情况不同,在结晶类型、粒子直径、形状、表面状态等方面不受特别的制约。一般说来,用于涂料和颜料的氧化钛,粒度被精密地调整并由平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的高纯度的白色微粒构成,但在本发明中使用的氧化钛,与其相比,不需要调整粒径,对其纯度和性状的要求也低,纯度在99.7重量%左右,粒径不需要特别调整,可以更廉价地采购到。

另外,在本发明中,在还原氧化钛时,作为构成其反应区域的反应介质,使用由氯化钙(CaCl_2)及氧化钙(CaO)和/或钙(Ca)构成的通常 $750\sim 1000^\circ\text{C}$ 的熔融盐。构成该反应区域的熔融盐,在开始电解时,可以单独用氯化钙(CaCl_2),在该情况,通过氯化钙的电解生成1价钙离子(Ca^+)和电子(e),电解开始后,立即生成氧化钙(CaO)或钙(Ca)。该熔融盐中的钙和氧化钙的存在范围,通常是钙在1.5重量%以下,氧化钙在11.0重量%以下,例如,在混合熔融盐的温度为 900°C 的情况,钙在0.5~1.5重量%的范围,氧化钙在0.1~5.0重量%的范围。

再有,在本发明中,把电解前述熔融盐生成的1价钙离子(Ca^+)以及电子(e)、特别是1价钙离子(Ca^+)和在其后立即生成的钙(Ca)用作氧化钛的还原剂或脱氧剂,对于这时的熔融盐的组成,要考虑被制造的金属钛的固溶氧浓度并进行调整。当熔融盐中的 Ca/CaO 浓度比大时,还原或脱氧的能力变大,相反,则对氧化钙的电解能力下降。该 Ca 浓度及 CaO 浓度的调整,例如,可以通过改变电解的电流大小和原料的氧化钛的供给速度来进行。

而且,在本发明中,把由前述熔融盐构成的反应区域划分成进行熔融

盐的电解的电解区域、和进行氧化钛的还原及生成的金属钛的脱氧的还原区域，在电解区域中，电解熔融盐，用作氧化钛的还原反应时的还原剂，还有在生成的金属钛的脱氧反应时生成用作脱氧剂的 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca)，另外，在还原区域中，用在该电解区域生成的 1 价钙离子和/或钙还原氧化钛来产生金属钛，同时进行去除含在该金属钛中的固溶氧的脱氧。

在此，把前述反应区域划分成电解区域和还原区域的机构，其允许在电解区域生成的 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca) 移动到还原区域同时允许在还原区域生成的氧化钙移动到电解区域，优选只要是具有供给还原区域的作为原料的氧化钛和在还原区域生成的金属钛不移动到电解区域的机构，就没有特别地限制，例如，除了可以另外设置隔离壁等来进行划分而外，也可以用电解反应容器和/或还原反应容器分别构成电解区域和/或还原区域，另外，也可以利用与电解区域的阳极相对的构成阴极的阴极材料进行划分，还可以配置阴极材料，在反应区域的中央部划分成还原区域，同时在夹住该还原区域的两侧或者在包围该还原区域的周围形成电解区域。

另外，在本发明中，前述电解区域中的阳极，使用由石墨、焦炭、沥青等形成的碳阳极材料，可以用该碳阳极材料捕获电解熔融盐中的氧化钙时生成的氧，形成一氧化碳和/或二氧化碳并从反应区域中去除到系统外。而且，这时被使用的碳阳极材料，优选至少在浸渍在熔融盐中的 1 部分上形成悬空状的倾斜面，由此，在该碳阳极材料的表面上生成的二氧化碳沿前述悬空状的倾斜面，不需要在熔融盐中扩散就能排除到系统外。

在本发明中，当氧化钛被供给还原区域的熔融盐中时，该氧化钛瞬间被熔融盐中的 1 价钙离子还原，生成的金属钛粒子在凝聚和烧结的同时从该熔融盐中下降，其间，进行不定形且缓慢的结合，成长成具有从数 mm 至数 10mm 大小的孔的粗糙的多孔质状块（所谓的海绵状金属钛），堆积在还原区域的底部（在使用还原反应容器的情况，在其底部）。

接着，从还原区域回收的金属钛，用水和/或稀盐酸洗涤，去除附着在表面的氯化钙和氧化钙的附着盐。这时的金属钛的水洗和/或酸洗，例

如,组合向清洗槽导入高压水来溶解附着盐的工序和由湿式旋风器回收金属钛的回收工序来进行。

另外,这样制造的金属钛,与原有的克洛尔法同样地在下面的压缩成型工序中做成电极,再在真空电弧熔化或高频熔化等熔化工序中熔化,调整熔化锭的表层来制造目的的制品钛锭。

下面根据表示本发明的基本原理的流程图、装置模式图及曲线图具体地说明本发明。

图1表示本发明的金属钛的炼制方法的流程图,而图2表示在本发明的金属钛的炼制方法中使用的炼制装置的模式图。

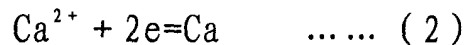
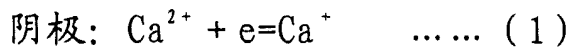
如图2的装置模式图所表示的那样,本发明的炼制装置,由反应容器1、把氯化钙(CaCl_2)和氧化钙(CaO)的混合盐加热到 $750\sim 1000^\circ\text{C}$ 并进行调制,被收纳在前述反应容器1内并构成反应区域2的熔融盐、配置在由该熔融盐构成的反应区域2内,相互对峙并由直流电源5连接,电解熔融盐(CaCl_2 和/或 CaO)的阳极3及阴极4、夹住前述阴极4并位于阳极3的相反侧,把作为原料的氧化钛供给由熔融盐构成的反应区域2内的原料投入口6构成。而且,前述反应区域2在概念上分成由阳极3及阴极4进行电解的电解区域、和进行由原料投入口6供给的氧化钛的还原及生成的金属钛的脱氧的还原区域。作为前述阳极3,优选使用石墨、焦炭、沥青等消耗性碳阳极材料,而作为阴极4优选使用铁、钛等非消耗性阴极材料。

为了用该反应容器1进行金属钛的炼制,首先,把氯化钙(CaCl_2)和氧化钙(CaO)的混合盐收纳在反应容器1内,把该混合盐加热到 $750\sim 1000^\circ\text{C}$ 使其熔融,调制成反应区域2的熔融盐。在此,熔融盐中的氯化钙(图2中②)起到熔剂的作用。另外,氯化钙的钙离子在化学计量论上是2价,但在熔融的氯化钙中也存在1价的钙离子(Ca^+),存在该1价钙离子的熔融盐在 $\text{CaCl}-\text{CaO}-\text{Ca}$ 三元系状态下成为均匀液相。

另外,对于构成该反应区域2的熔融盐,也可以在开始电解时单独用氯化钙,在该情况,氯化钙由电解生成1价钙离子(Ca^+)及电子(e),在电解开始后其一部分立即变成氧化钙(CaO)及钙(Ca)。

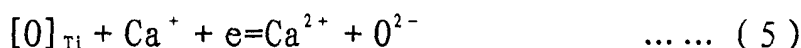
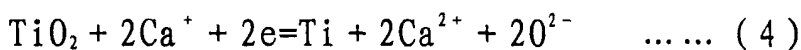
而且,构成该反应区域2的熔融盐中的钙和氧化钙的存在范围,通常是钙在1.5重量%以下,氧化钙在11.0重量%以下,例如在熔融盐的温度是900℃的情况,钙在0.5~1.5重量%的范围,氧化钙在0.1~5.0重量%的范围。而且熔融盐中的1价钙离子被用作氧化钛的还原剂或脱氧剂,对于这时的熔融盐的组成,要考虑被制造的金属钛的固溶氧浓度并进行调整,当熔融盐中的Ca/CaO浓度比大时,还原和脱氧的功能变大,相反则对氧化钙的电解能力下降。该Ca浓度及CaO浓度的调整,例如,可以通过改变电解的电流大小和作为原料的氧化钛的供给速度来进行。

前述熔融盐的电解,在熔融盐中生成1价钙离子(Ca^+)和/或钙(Ca),由此,形成强还原性熔融盐,同时在开始了氧化钛的还原和由此生成的金属钛的脱氧之后,由这些还原和脱氧补充消耗的1价钙离子和/或钙,通常,在氯化钙的分解电压以下的直流电压(例如,3.0V左右)下进行,如图2中③的反应式(1)所示的那样,从非消耗性阴极材料的阴极4供给的电子使2价的钙离子(Ca^{2+})还原成为1价钙离子并生成在熔融盐中,在该熔融盐中当1价钙离子达到饱和溶解度时,开始析出纯钙(Ca)。



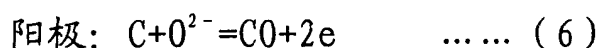
另外,如上述那样,通过任意增加施加在电解的电极的电位,产生氯化钙自身的电解,同时也可能引起与前述(1)~(3)同样的反应。该反应,由于氧化钙的理论分解电压比氯化钙的理论分解电压低,所以可以看作氯化钙和氧化钙的同时电解反应。

这样一来,当在构成反应区域2的熔融盐中进行该熔融盐的电解时,在该反应区域2的熔融盐中,成为1价钙离子(Ca^+)和/或钙(Ca)存在的强还原性熔融盐,从原料投入口6供给该反应区域2的氧化钛(TiO_2) (图2中①),根据图2中⑤及⑥所示的反应式(4)及(5),被这些1价钙离子和/或钙还原,而生成的金属钛中的固溶氧($[\text{O}]_{\text{Ti}}$)被脱氧。



而且,由于在反应区域2的熔融盐中进行由氧化钛的还原反应和由此生成的金属钛的脱氧反应,在钛离子附近,1价钙离子被消耗且其浓度(Ca^+ 浓度)减少,相反,氧离子浓度(O^{2-} 浓度)上升,与其相伴,氧化钙浓度(CaO 浓度)增加。

即,在阳极3和阴极4存在的电解区域中,由于熔融盐的电解首先生成1价钙离子(Ca^+)及电子(e),接着,该1价钙离子(Ca^+)和/或生成的钙(Ca)扩散到反应区域2的还原区域侧,在原料投入口6存在的还原区域中,1价钙离子(Ca^+)和/或钙(Ca)被消耗,氧化钙浓度(CaO 浓度)和氧离子浓度(O^{2-} 浓度)上升并扩散到电解区域侧,氧化钙在阴极4上再被电解成1价钙离子(Ca^+)和/或钙(Ca),氧离子在由消耗性碳阳极材料构成的阳极3上,根据下述的反应式(6)及(7)与碳反应,成为图2中④的一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO_2)并被排出到系统外。



这样一来,从原料投入口6向反应区域2的熔融盐中连续地供给氧化钛,该氧化钛在强还原性熔融盐中沉降的过程中被还原,当生成的金属钛被脱氧时,这时,从氧化钛相变成金属钛相时开始,由于钛粒子的凝聚进行粒子成长,在反应容器1的底部堆积粒径0.1~1mm左右的钛粒子高密度存在的浆液。在该钛粒子的浆液中,也可以根据图2中⑥所示的反应式(5)进行脱氧反应。

在此,当金属钛(Ti)与纯钙(Ca)及氧化钙(CaO)共存并处于平衡状态时,溶入钛中的氧的平衡浓度如图3所示那样。该固溶氧浓度,表示由纯钙(活性 $a_{\text{Ca}}=1$)形成的钛的脱氧界限,是用纯钙还原氧化钛(TiO_2)时的迁移氧浓度。如图3所示,在1000℃时是500ppm以下。在熔融的氯化钙(CaCl_2)中,在钙超过饱和溶解度后一部分从液体中析出上浮并在表面上作为钙的独立相存在时,当氧化钛被还原且副产的氧化钙被氯化钙稀释时,作为其浓度函数的生成的钛中的迁移固溶氧浓度,如图4那样进行变化。在该图4中,把钙对氧化钙的稀释度用活性比 $r(=a_{\text{Ca}}/a_{\text{CaO}})$ 表示,随着活性比 r 的增大,钛中的固溶氧浓度大大降低。

另外,氯化钙中的氧化钙在由消耗型碳阳极材料构成的阳极 3 和由非消耗型阴极材料构成的阴极 4 之间被电解,在阴极 4 的附近,溶入氯化钙的钙或者与纯钙共存的钙饱和的氯化钙被制造出来。该理论分解电压 E° 如图 5 所示,作为温度函数被表示。在本发明中,氧化钙的电解,把氯化钙中的氧化钙中的 2 价的钙离子 (Ca^{2+}) 还原成 1 价的钙离子 (Ca^+) 并在熔融盐中扩散,通过氧化钛的还原和脱氧补充被消耗的 1 价钙离子并完成返回到钙饱和浓度附近的任务,即完成维持强还原性熔融盐的任务,制造纯钙并不是目的。但是,当由电解引起的 1 价钙离子的生成速度超过由氧化钛的还原和脱氧引起的 1 价钙离子的消耗速度时,也能引起液体钙的析出,但在本发明的钛炼制中并没有特别不合适。

这样制造的金属钛,通常,作为海绵状金属钛或者作为它的浆液从反应容器 1 内取出,如图 1 所示,施加水洗和稀盐酸清洗。该金属钛的水洗,是通过冷却金属钛之后投入水中并进行搅拌来进行,附着在金属钛上的氯化钙溶解水中,而氧化钙成为氢氧化钙悬浮在水中,金属钛沉降。在金属钛的稀盐酸清洗中,附着在金属钛上的钙分被溶解,然后通过再次水洗被去除。

水洗和稀盐酸清洗后被干燥的金属钛,接着用压缩机等机构压缩成型并做成块,由电子束熔化做成制品的钛锭,或者从块加工成电极,再在真空电弧熔化或高频熔化等熔化工序中进行熔化,调整铸件表面并做成制品的钛锭。

附图说明

图 1 是表示本发明的金属钛的炼制方法的原理的流程图。

图 2 是模式地表示本发明的金属钛的炼制方法及其炼制装置的原理的说明图。

图 3 是在 $\text{CaCl}_2\text{—CaO—Ca}$ 的 3 元系平衡状态下的固溶氧浓度—温度的曲线图。

图 4 是用温度和钛中的固溶氧浓度的关系表示熔融氯化钙中的钙活性和氧化钙活性的活性比的曲线图。

图 5 是用温度和理论分解电压的关系表示熔融氯化钙中的钙活性的曲线图。

图 6 是模式地表示本发明的实施例 1 的金属钛的炼制装置的剖面说明图。

图 7 是模式地表示本发明的实施例 2 的金属钛的炼制装置的剖面说明图。

图 8 是模式地表示本发明的实施例 3 的金属钛的炼制装置的剖面说明图。

图 9 是放大图 8 的主要部分表示的局部剖面说明图。

图 10 是模式地表示本发明的实施例 4 的金属钛的炼制装置的剖面说明图。

图 11 是模式地表示本发明的实施例 5 的金属钛的炼制装置的剖面说明图。

图 12 是模式地表示本发明的实施例 6 的金属钛的炼制装置的剖面说明图。

图 13 是表示由现有克洛尔法炼制金属钛的流程图。

图 14 是模式地表示现有的金属钛的炼制方法的剖面说明图。

图 15 是模式地表示现有的另一种金属钛的炼制方法的剖面说明图。

具体实施方式

下面根据实施例更具体地说明本发明的优选的实施形态。

[实施例 1]

图 6 是用于概略地说明本发明的实施例 1 的金属钛的炼制装置的模式图。

该实施例 1 的炼制装置,是使电解区域和还原区域在反应区域 2 中共存并进行钛炼制的装置,包括收纳由氯化钙(CaCl_2)和氧化钙(CaO)构成的熔融盐的反应容器(不锈钢制容器)1、收纳该反应容器1的气密容器7、设置在该气密容器7上的向气密容器7的内部导入氩气(Ar)等惰性气体的气体导入机构8、由配置在反应容器1内的熔融盐中的石墨板制

的消耗性碳阳极材料构成的阳极 3 及由铁制阴极材料构成的阴极 4。

前述气密容器 7 由收纳反应容器 1 的铝制的容器本体 7a 和关闭该容器本体 7a 的开口部的不锈钢制的盖体 7b 构成,前述气体导入机构 8 由设置在盖体 7b 上的气体导入口 8a 及气体排出口 8b 构成。还有,在容器本体 7a 的下部的周边上配置加热熔融盐的电炉加热元件 9,在所述反应容器 1 和气密容器 7 之间,配置从盖体 7b 的开口部插入到反应容器 1 的附近的用于测定熔融盐的温度并用保护管 10a 保护的热电偶 10。

另外,在该实施例 1 的炼制装置中,配置具有上部开口且在内部收容氧化钛粉末 12,夹住阴极 4 并位于阳极 3 的相反侧的由吊下线 11a 可以上下拉动地浸渍在熔融盐中,从上部开口能流入含有 1 价钙离子的强还原性熔融盐的钼制的还原反应容器(原料供给机构)11。

在所述阳极 3 和阴极 4 之间,连接直流电源 5,而阴极 4 和反应容器 1 之间被连接,用于保持反应容器 1 与阴极 4 之间的相同电位,在所述阳极 3 和阴极 4 及反应容器 1 之间,例如施加 2.9V 的电解电压。

再有,在该实施例 1 中,在气密容器 7 的盖体 7b 上,设置用于观察反应容器 1 内的状态的观察窗 13,同时设置检测熔融盐的液面水平的液面传感器 14,在直流电源 5 上与阴极 4 并列地连接反应容器 1 来维持与阴极 4 的相同电位。

使用本实施例 1 的金属钛的炼制装置,可以如下述那样地制造金属钛。

首先,在 950g 氯化钙(CaCl_2)的熔融盐中混合 60g 的氧化钙(CaO)来制造由这些氯化钙和氧化钙的混合盐的熔融盐构成的反应区域 2(氯化钙浴)。

而且,使由 $100\text{mm} \times 50\text{mm} \times 15\text{mm}$ 大小的石墨阳极板构成的阳极 3 和由 $60\text{mm} \times 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 大小的铁制阴极板构成的阴极 4 以 40mm 的间隔相互垂直地对峙并插入该反应区域 2 中,在阴极 4 的背面侧(阳极 3 的相反侧),由吊下线 11a 吊下收容了 20g 氧化钛粉末 12 的钼制的还原反应容器 11 并进行浸渍。

接着,经气体导入机构 8 的气体导入口 8a 及气体排出口 8b 使反应容

器1的内部充满惰性气体(Ar)气氛,在该状态下从观察窗13观察反应容器1内,在观察从阳极3附近放出CO—CO₂气的气泡15的同时,在900℃的温度下进行电解,由在该电解中生成的1价钙离子(Ca⁺)和/或钙(Ca)进行还原反应容器11内的氧化钛的还原和生成的金属钛的脱氧。

在将该电解和还原及脱氧继续24小时之后,停止向电炉加热元件9的通电,从反应容器1的反应区域2中上拉还原反应容器11,在该状态下冷却电炉,接着从气密容器7内取出还原反应容器11并进行水洗和稀盐酸清洗,回收残留在该还原反应容器11内的金属钛。

通过该实施例1的氧化钛的还原和脱氧,得到固溶氧浓度910ppm的粒状的金属钛11.8g(回收率98重量%)。

[实施例2]

相对于氧化钛(TiO₂)的连续还原,需要连续地供给含钙(Ca)的氯化钙(CaCl₂)。图7是概略地说明实施例2的金属钛的炼制装置的构造的模式剖面图。

在该实施例2中,反应容器1由比较大的进行氧化钛的还原反应的铁制的还原反应容器1a和比较小的维持规定的间隔收容在前述还原反应容器1a内进行熔融盐的电解的电解反应容器1b构成并成为双重容器构造,该反应容器1配置在由不锈钢制的容器本体7a和封闭其上端开口的不锈钢制的盖体7b构成的气密容器7内。

而且,在前述盖体7b上,设置贯通其中央部且下端到达前述电解反应容器1b内的熔融盐,在其下端上连接铁制的阴极4的阴极导管21、构成气体导入机构8的气体导入口8a及气体排出口8b、用于把氧化钛投入前述还原反应容器1a内的原料投入管22(原料供给机构)。在封闭前述阴极导管21的上端开口的盖体21a上,设置贯通该盖体21a,下端到达电解反应容器1b内的熔融盐的上方位置,用于排出从电解反应容器1b的石墨制圆筒阳极3产生的CO—CO₂混合气体的排气管23。再在封闭该排气管23的上端开口的盖体23a上设置贯通其中央部,下端延伸到构成电解反应容器1b的反应区域2的熔融盐的上方位置,用于向该电解反应容器1b内投入氯化钙和氧化钙的混合盐的盐投入管24,还设置了用于把CO

—CO₂气体排出外部的排气口 23b。而且，在前述盐投入管 24 的下端部，与前述阴极 4 有规定间隔地安装石墨制圆筒阳极 3，从该阳极 3 产生的 CO—CO₂混合气体，被导入前述排气管 23 内，从设置在其盖体 23a 上的排气管 23 排出到外部。再有，贯通前述盖体 7b 的阴极导管 21、贯通该阴极导管 21 的盖体 21a 的排气管 23 及贯通该排气管 23 的盖体 23a 的盐投入管 24，分别由绝缘体 25 进行电绝缘，在前述阴极导管 21 的侧壁上，在气密容器 7 内且在电解反应容器 1b 的上方位置上，开设连通该阴极导管 21 的内外部的气体透孔 21b。

再有，在前述盖体 7b 上设置用保护管 10a 保护的热电偶 10，还设置下端延伸到还原反应容器 1a 的熔融盐中并用于搅拌该熔融盐的搅拌器 20，在前述下端具有阳极 3 的盐投入管 24 和下具有阴极 4 的阴极导管 21 之间连接直流电源（未图示）。

在该实施例 2 的炼制装置中，反应容器 1 被分成还原反应容器 1a 和电解反应容器 1b，因此，构成熔融盐的反应区域 2 被划分成还原反应容器 1a 内的还原区域 2a 和电解反应容器 1b 内的电解区域 2b。

下面说明用本实施例 2 的炼制装置从氧化钛连续地制造金属钛的方法。

首先，使用气体导入机构 8 把气密容器 7 内全体用氩气置换，在该氩气的气氛下，从盐投入管 24 向电解反应容器 1b 内投入氯化钙和氧化钙的混合盐，由未图示的加热装置保持该电解反应容器 1b 和还原反应容器 1a 在 900℃ 的温度上。

接着，用未图示的直流电源在阳极 3 和阴极 4 之间施加电解电压，使电解反应容器 1b 内的氯化钙及氧化钙电解。

由该电解得到的含有钙的熔融盐，由于连续地投入混合盐，所以作为溢流 2c 从电解反应容器 1b 溢出，供给收容该电解反应容器 1b 的还原反应容器 1a 内。

在该还原反应容器 1a 内，用搅拌器 20 搅拌从电解反应容器 1b 通过溢流 2c 供给的熔融盐，同时连续地从原料投入管 22 供给氧化钛，由存在于熔融盐中的 1 价钙离子 (Ca⁺) 和/或钙 (Ca) 还原该氧化钛，再进行生

成的金属钛的脱氧。这样操作，例如继续进行3个小时，到还原反应容器1a内积蓄了规定量的金属钛时停止操作。

然后，进行冷却，取出还原反应容器1a并浸渍水中，使氯化钙成分溶出，分离悬浮的氢氧化钙和沉降的金属钛粒子，对于得到的金属钛粒子，再用稀盐酸洗涤后，进行水洗及干燥后进行回收。

由实施例2得到的金属钛粒子的固溶氧浓度是1013ppm。

[实施例3]

图8及图9是表示用于说明本发明的实施例3的炼制装置的模式的面图。

在该实施例3中，炼制装置配置了在钢制的箱型容器1c内施加并形成了厚度200mm石墨内衬1d和不锈钢内衬1e的内容积为长度1m×宽度0.7m×高度1m的反应容器1、在上部设置具有惰性气体氩(Ar)的导入口8a和排出口8b的气体导入机构8，同时具有闭塞上端开口的绝缘性的盖体4a，在下部的周壁部上把该周壁的一部分从下方向上方切起，具有向斜下方外侧开口的未图示的多个透孔的金属钛制的阴极4、与该阴极4的周壁离开极间距离55cm并在其周边用石墨等碳材料形成的阳极3，在这些阳极3和阴极4之间设置施加直流电压的直流电源5。

另外，在被形成了前述筒状的阴极4的下部的内部，配置与其周壁维持5cm的间隙并形成上端开口的筒状，在上部具有接受从贯通前述阴极4的盖体4a那样配置的原料投入管22(原料供给机构)供给的氧化钛的原料供给口26和由在该上部周壁上形成的比较大的透孔构成的流入口27，而在下部及底部上具有设置了由比较小的透孔构成的多个流出孔29的收容部28的金属钛制的还原反应容器1a，用未图示的升降机构可以向上拉起。

再有，在该实施例3中，在前述阳极3上，在与阴极4相对的浸渍在混合熔融盐中的侧面上，设置相对于垂直方向成约5~45度左右的角度的悬空状倾斜的倾斜面3a，在该阳极3的倾斜面3a上生成的二氧化碳(CO₂)沿着该悬空状的倾斜面3a被导向的同时上升。在前述阳极3和阴极4浸渍混合熔融盐的部分上，把相互对向的面积设计成形成宽度50cm×高度

60cm 大小的电解区域。

在该实施例 3 中, 在前述反应容器 1 内, 预先把以 5.5 重量%的比例含有氧化钙 (CaO) 的氯化钙 (CaCl_2) 加热到 1000°C 并装入 350kg 熔融的熔融盐来形成反应区域 2, 前述阴极 4 起隔离壁的作用, 把该反应区域 2 划分成阳极 3 和阴极 4 之间的电解区域 2b 和形成了筒状的阴极 4 内部, 特别是还原反应容器 1a 内部的还原区域 2a。

在此, 当在形成前述电解区域 2b 的阳极 3 和阴极 4 之间施加的直流电压不超过 3.2V 的范围时, 在阳极 3 的倾斜面 3a 上生成的二氧化碳沿着该倾斜面 3a 上升, 从反应区域 2 排出到外部, 同时在阴极 4 的表面上生成的 1 价钙离子 (Ca^+) 和钙 (Ca), 被阴极 4 的未图示的透孔过滤后流入筒状的阴极 4 内部的还原区域 2a 内, 生成的 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca) 再从在还原反应容器 1a 的上部周壁上形成的流入口 27 流入到该还原反应容器 1a 内的上部。

当在该状态下从前述原料投入管 22 与氩气一起把平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的粉末状的氧化钛供给还原反应容器 1a 的原料供给口 26 内的还原区域 2a 时, 该氧化钛与 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca) 进行放热反应并瞬间被还原, 析出的金属钛粒子在还原区域 2a 的混合熔融盐中下降, 在该过程中反复烧结, 作为海绵状金属钛 30 堆积在还原反应容器 1a 的下部的收容部 28 内。

在此, 在反应容器 1 内构成反应区域 2 的熔融盐, 由于电解区域 2b 的二氧化碳和 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca) 的上升, 成为缓慢的上升流, 而在还原区域 2a 内特别在还原反应容器 1a 内, 由于生成的海绵状金属钛 30 的下降, 成为缓慢的下降流, 在图 9 中放大表示的电解区域 2b 与还原区域 2a, 特别是还原反应容器 1a 内之间, 产生缓慢的顺时针方向的熔融盐的流动。为此, 通过还原反应容器 1a 的收容部 28 内的熔融盐的流动, 溶解了在该还原反应容器 1a 内的还原区域 2a 中的氧化钛的还原反应和海绵状金属钛 30 的脱氧反应中生成的氧化钙, 把该氧化钙从收容部 28 的多个流出孔 29 移动到电解区域 2b。

在供给规定量的氧化钛, 生成的海绵状金属钛 30 在熔融盐中滞留规

定时间并在规定的脱氧反应结束之后，还原反应容器 1a 由其未图示的升降机构慢慢地拉上来，生成的海绵状金属钛 30，从该还原反应容器 1a 中取出到外部来回收。

在该反应容器 1 的操作作业中，实现不超过 3.2V 的电解电压及 0.6A/cm² 的阳极定电流密度下的热的正常状态，在通电开始后经 13 个小时把氩气气氛下的还原反应容器 1a 浸渍在熔融盐中。

再有，从原料投入管 22 与氩气一起投入还原反应容器 1a 内的氧化钛，其纯度是 99.8 重量%，与氩气一起以 11g/分的供给速度喷射在还原反应容器 1a 内的混合熔融盐的整个表面上。在把电解操作和氧化钛的供给连续进行 12 小时之后，停止氧化钛的供给，在经过 3 小时后，以 6cm/分的速度把还原反应容器 1a 拉上来，在冷却到 300℃后，取出到外部并放置冷却到大气温度。

另外，在前述电解操作时，在熔融盐的表面的阳极 3 和阴极 4 之间，浮游并集聚从阳极 3 游离的碳，对于该浮游碳浓缩层 31，应间歇地去除，使其厚度不超过 10mm 以上，同时，从阳极 3 的背面侧补充与伴随着该浮游碳一起取出到外部的熔融氯化钙相称的量的熔融氯化钙。

如上述那样被上拉到外部，放置冷却到大气温度的还原反应容器 1a，接下来原封不动地浸渍在 5℃的水中 10 分钟，由此，使海绵状金属钛 30 从还原反应容器 1a 的内面上分离，接着，浸渍在 5mol% 的盐酸水溶液中并充分搅拌内部的海绵状金属钛 30，由此，附着在海绵状金属钛 30 的表面的氯化钙等附着盐被充分地去除，然后，从该还原反应容器 1a 内取出的海绵状金属钛 30 被充分干燥。

在该实施例 3 中，供给前述还原反应容器 1a 内的氧化钛，总计是 8.2Kg，而得到的海绵状金属钛是 4.8Kg，回收率是 96 重量%。得到的海绵状金属钛的粒径，广泛地分布在 0.2 ~ 30mm，是比较松的烧结成的物体，容易因加压而崩裂。再有，测量杂质氧、碳、氮、铁及氯的结果，氧是 0.07wt%、碳是 0.05wt%、氮是 0.01wt%、铁是 0.18wt%、氯是 0.16wt%。

接着，用这样得到的海绵状金属钛 0.13kg，用压缩压力机装置（ゴンノ公司制造）用 100Kg/cm² 的压力压缩成型，形成直径 30mm × 高度 40mm

的压丸。

把得到的压丸通过钨电极惰性气体焊接 (TIG 焊接) 相互连接形成直径 30mm×长度 150mm 的电极棒。接着进行真空电弧熔化 (VAR), 切削去除铸件表面的氧化膜后得到钛圆棒。

另一方面, 把上述得到的压丸填充在电子束熔化装置 (ALD 公司制造) 的冷槽内, 把电子束直接照射在该冷槽内的压丸上并由电子束熔化 (EBM) 进行熔化来得到钛板坯。

对于用前述真空电弧熔化 (VAR) 及电子束熔化 (EBM) 分别得到的熔化钛, 通过微量气体分析及发光分析进行含有杂质的定量分析。

结果表示在表 1 中。

[表 1]

	氧	碳	氮	铁	氯
VAR (wt%)	0.01	0.06	0.01	0.08	0.04
EBM (wt%)	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01

[实施例 4]

图 10 表示本发明的实施例 4 的金属钛的炼制装置。

在该炼制装置中, 与前述实施例 3 的情况不同, 在铁制的反应容器 1 内, 形成由熔融的氯化钙构成的熔融盐的反应区域 2, 在该熔融盐中, 在用石墨等碳材料形成的阳极 3 的两侧配置断面为曲柄形状的一对铁制阴极 4, 该一对阴极 4 划分反应区域 2, 在前述阳极 3 和一对阴极之间形成电解区域 2b, 同时在该一对阴极 4 的外侧 (阳极 3 相反侧) 形成还原区域 2a。

而且, 在前述反应容器 1 中, 在其各还原区域 2a 的上方位置分别形成原料投入口 (原料供给机构) 32, 而在各还原区域 2a 的下方位置上分别堆积生成的金属钛 30, 形成具有该堆积的金属钛 30 的取出口 33a 的体积部 33。

在该实施例 4 的炼制装置中, 也与前述实施例 3 同样, 从原料投入口 32 投入的氧化钛, 由在电解区域 2b 上生成的 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙

(Ca) 还原, 成为金属钛 30 并在还原区域 2a 处下降, 在堆积在体积部 33 上时被脱氧, 炼制成具有规定的固溶氧浓度的金属钛 30。

[实施例 5]

图 11 表示本发明的实施例 5 的金属钛的炼制装置。该炼制装置是由气化了的气体钙 (Ca) 还原氧化钛 (TiO_2) 和氯化钙 (CaCl_2) 的混合物 34 的装置, 包括气密容器 7、配置在该气密容器 7 内的收纳氧化钛和氯化钙的混合物 34 的第一反应皿 35、配置在前述气密容器 7 内的收纳粒状钙 (Ca) 36 的第二反应皿 37、由例如氩气 (Ar) 等惰性气体的气体导入口 8a 和气体排出口 8b, 用于向前述气密容器 7 内导入惰性气体并把该气密容器 7 内维持在惰性气体气氛下的气体导入机构 8、加热前述第一反应皿 35 内的混合物 34 和第二反应皿 37 内的粒状钙 36 的电炉加热元件 9 等加热机构, 熔融前述混合物 34 的氯化钙来形成熔融盐, 同时把从在第二反应皿 37 内熔融了的熔融钙中产生的钙蒸气溶入第一反应皿 35 内的熔融盐中并在该熔融盐中生成 1 价钙离子 (Ca^+) 和/或钙 (Ca), 用 1 价钙离子和/或钙还原熔融盐中的氧化钛, 同时进行生成的金属钛的脱氧。

在该实施例 5 中, 第一反应皿 35 和第二反应皿 37, 前者位于后者的上方, 被收纳在备有不锈钢制的盖体 1f 的不锈钢制的反应容器 1 内。该反应容器 1 夹在底板 38 和顶板 39 之间, 由设置在这些底板 38 和顶板 39 之间的螺栓 40 和螺母 41 固定, 反应容器 1 内用其盖体 1f 密封, 使钙蒸气不扩散到整个气密容器 7 内, 使其高效率地溶入第一反应皿 35 的熔融盐中。反应容器 1, 在其上端开口边缘部上施以锥形加工后成为刀刃的形状, 由此, 盖体 1f 的密封性提高了。

另外, 前述气密容器 7 由容器本体 7a 和盖体 7b 构成, 在该气密容器 7 的内部配置用于测定内部的温度、特别是反应容器 1 附近的温度的镍铝—镍铬合金热电偶等热电偶 10。

由于在高温下在氧化钛和氯化钙之间没有相互溶解度, 所以在第一反应皿 35 内分成 2 层, 氯化钙的熔融盐 (构成反应区域) 为上层, 固体状的氧化钛为下层, 氧化钛被氯化钙的熔融盐完全覆盖并被外部的气相遮断。从下段的第二反应皿 37 内的熔化钙 (Ca) 挥发钙蒸气并充满反应容

器 1，溶入氯化钙的熔融盐中，还原氧化钛再进行生成的金属钛的脱氧。

在规定温度下进行规定时间的反应后，冷却炉子，从第一反应皿 35 内取出反应物，进行水洗及稀盐酸清洗后回收金属钛，进行干燥。

在该实施例 5 的炼制装置中，准备具有内径 50mm 及高度 80mm 大小的反应容器 1 和内径 350mm 及长度 720mm 大小的气密容器 7 的实验装置，在表 2 所示的条件下进行氧化钛的还原和脱氧，对于得到的金属钛，测量其固溶氧浓度。

把结果与还原条件一起表示在表 2 中。

[表 2]

实验 No.	试料重量 (g)		还原温度 (℃)	反应时间 (hr)	固溶氧浓度 (wt%)
	TiO ₂	CaCl ₂			
1	4.6	0	950	24	1.883
2	4.6	100	950	1	0.127
3	4.6	100	950	3	0.085

在如表 2 中实验 No. 1 那样不用氯化钙还原氧化钛的情况，尽管氧化钛直接由钙蒸气还原，但是钛中的固溶氧浓度高。当如实验 No. 2 及 3 那样用溶入氯化钙中的钙进行还原和脱氧时，得到的金属钛中的固溶氧浓度随着反应时间的增加急剧下降。在不用氯化钙还原的情况，与在还原氧化钛时，副产的氧化钙覆盖钛粒子的表面，更不用说阻碍钙蒸气的侵入，相反，当氯化钙的熔融盐存在时，该副产的氧化钙不存在于由还原生成的钛粒子的周围而是溶入熔融盐中，钛粒子直接与在熔融盐中存在的钙接触，顺利地进行脱氧反应。

[实施例 6]

在钛的连续炼制中，需要把还原生成的金属钛连续地从反应容器 1 取出到外部。

因此，在图 12 所示的实施例 6 中，在收容构成反应区域 2 的熔融盐的铁制的反应容器 1 中，设置了备有设置在其底部的排出塞子 16a 和操作该排出塞子的开和关的塞子驱动装置 16b 的排出机构 16。

前述反应容器 1, 由收容成为反应区域 2 的熔融盐的圆筒状的还原反应部和堆积生成的金属钛 (Ti) 的漏斗形状的圆锥部构成, 整体收容在气密容器 7 内。在反应容器 1 的还原反应部中, 在其反应区域 2 的熔融盐中被还原而生成的金属钛以比重差沉降, 堆积在反应容器 1 的圆锥部并继续脱氧, 形成钛浆液 17。该钛浆液 17 因含有熔融盐, 作为整体显示出流动性, 因重力而下降并堆积在反应容器 1 的圆锥部, 由前述排出机构 16 排出。

前述气密容器 7, 其整体用不锈钢形成, 由设置了用于观察设置在收纳于该气密容器 7 内的反应容器 1 的圆锥部下端的排出机构 16 的排出塞子 16a 的观察窗 13 的上下两端开口的容器本体 7a、封闭该容器本体 7a 的上方开口部的盖体 7b、设置在容器本体 7a 的下端开口部上的底部 7c 构成。

另外, 前述排出机构 16, 配置在构成气密容器 7 的盖体 7b 的上方, 由用马达驱动或者手动驱动进行操作的塞子驱动装置 16b 使反应容器 1 的圆锥部下端的排出塞子 16a 回转或者向上下方向移动, 由此, 把钛浆液 17 排出到反应容器 1 的下方。

而且, 在前述气密容器 7 的底部 7c 上配置用于设置未图示的水冷装置, 同时接受从反应容器 1 的圆锥部下端排出的钛浆液 17 并冷却钛浆液 17 的不锈钢制的承受器 18。

再有, 在气密容器 7 的周围, 装备分别加热反应容器 1 和排出塞子 16a, 能保持不同温度的外部的加热器 (图示省略), 在气密容器 7 的盖体 7b 上设置用于投入氧化钛粉末的原料供给机构 19 和构成气体导入机构 8 的气体导入口 8a 及气体排出口 8b。在观察窗 13 的窗安装口 13a 上设置另一个气体导入口 8c, 可以与前述气体导入口 8a 相辅, 把整个气密容器 7 内维持在氩气 (Ar) 等惰性气体气氛下。再有, 前述原料供给机构 19, 下端延伸到构成反应区域 2 的熔融盐的表面附近, 而且上端在盖体 7b 的上方用分枝成 Y 字状的管子构成, 其中一个分枝管形成原料投入口 19a, 在其另一个分枝管上设置搅拌导入熔融盐中的氧化钛粉末使其分散的搅拌器 20。

该实施例6的金属钛的炼制装置，如下述那样操作。

首先，关闭反应容器1的底部的排出塞子16a，在把氩气从气体导入口8a导入气密容器7内并使其整个内部处于氩气气氛之后，用外部加热器（图示省略）把反应容器1加热到氯化钙的熔点以上的900℃，同时把堆积钛浆液17的反应容器1的圆锥部的温度保持在氯化钙的熔点以下的700℃。

接着，从原料投入口19a把氯化钙投入反应容器1内，使其在该反应容器1内熔融。该熔融的氯化钙凝固在反应容器1下部的圆锥部壁面上，在该凝固层的上面维持熔融盐的状态。这样做之后，在氯化钙的熔融盐在反应容器1内蓄积到规定量之后，在饱和浓度以下的范围内添加钙（Ca），形成成为反应区域2的熔融盐。

这样做之后，在反应容器1内准备了成为反应区域2的熔融盐之后，一边用搅拌器20搅拌该熔融盐，一边从原料投入口19a连续地添加规定量的氧化钛。

在添加结束后，把反应容器1原封不动地保持10个小时，经过该时间后，用外部加热器（图示省略）使反应容器1的圆锥部的温度慢慢上升，当超过氯化钙的熔点时，使塞子驱动装置16b动作来打开排出塞子16a，进行还原和脱氧并使生成的钛浆液17排出到下方的承受器18内，在承受器18内冷却该钛浆液17。

产业上的利用可能性

根据本发明的金属钛的炼制方法及炼制装置，用比较低纯度的廉价的氧化钛可以容易地制造高纯度的金属钛，另外，由于可以连续地进行原料氧化钛的投入和生成的金属钛的排出，生产性高，适于大量产生，所以可以在工业上有利地制造金属钛，再有，可以控制生成的金属钛中的固溶氧浓度，可以在工业上有利地制造适用于各种用途的金属钛。

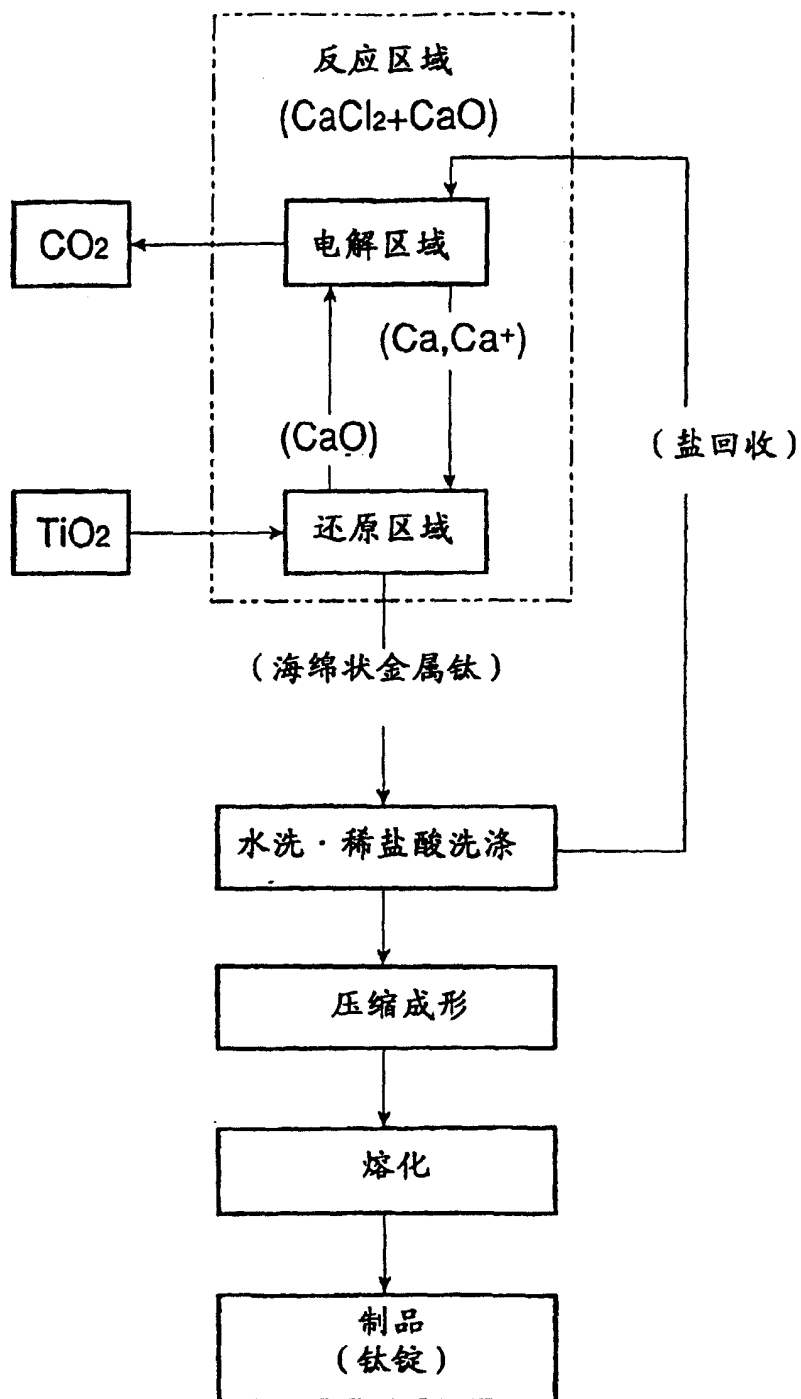


图1

图 2

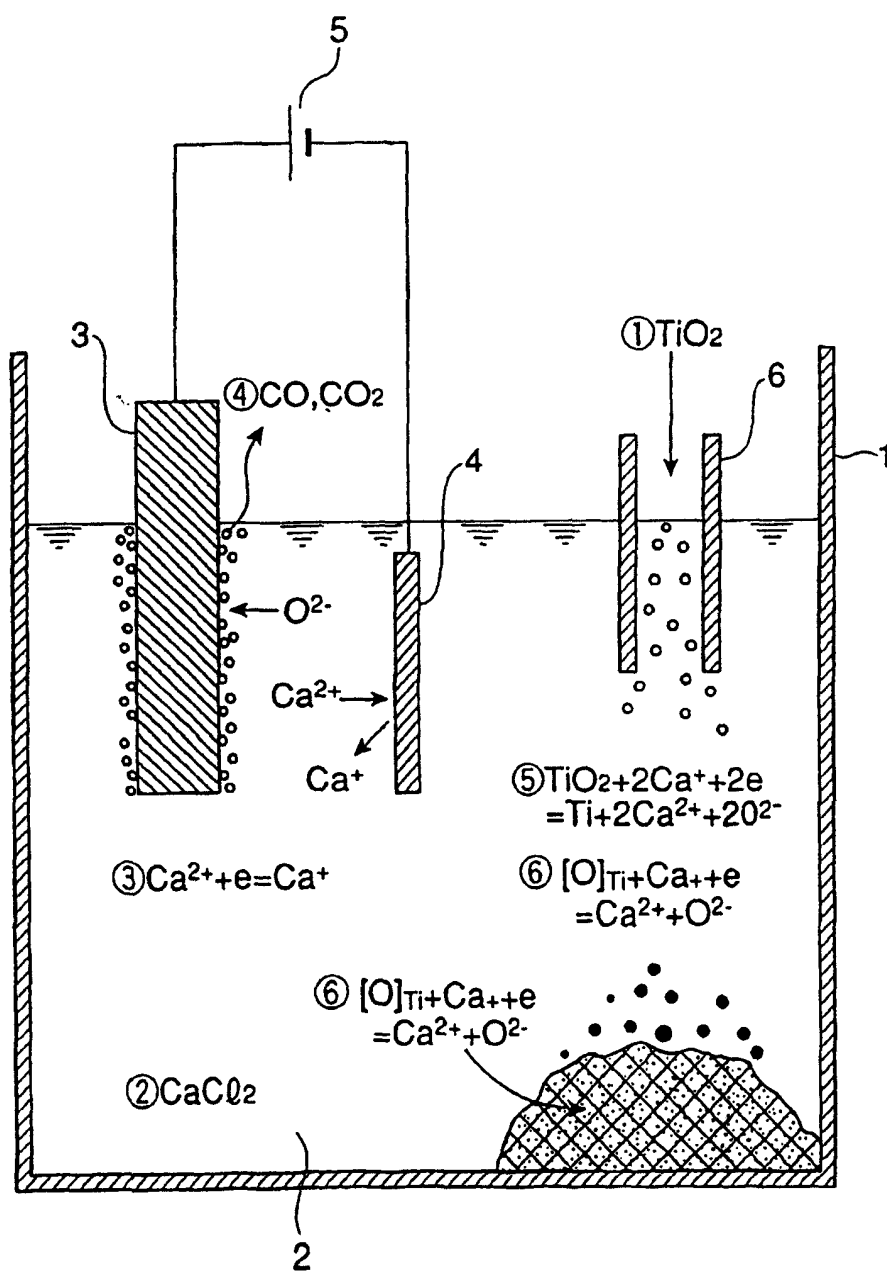


图 3

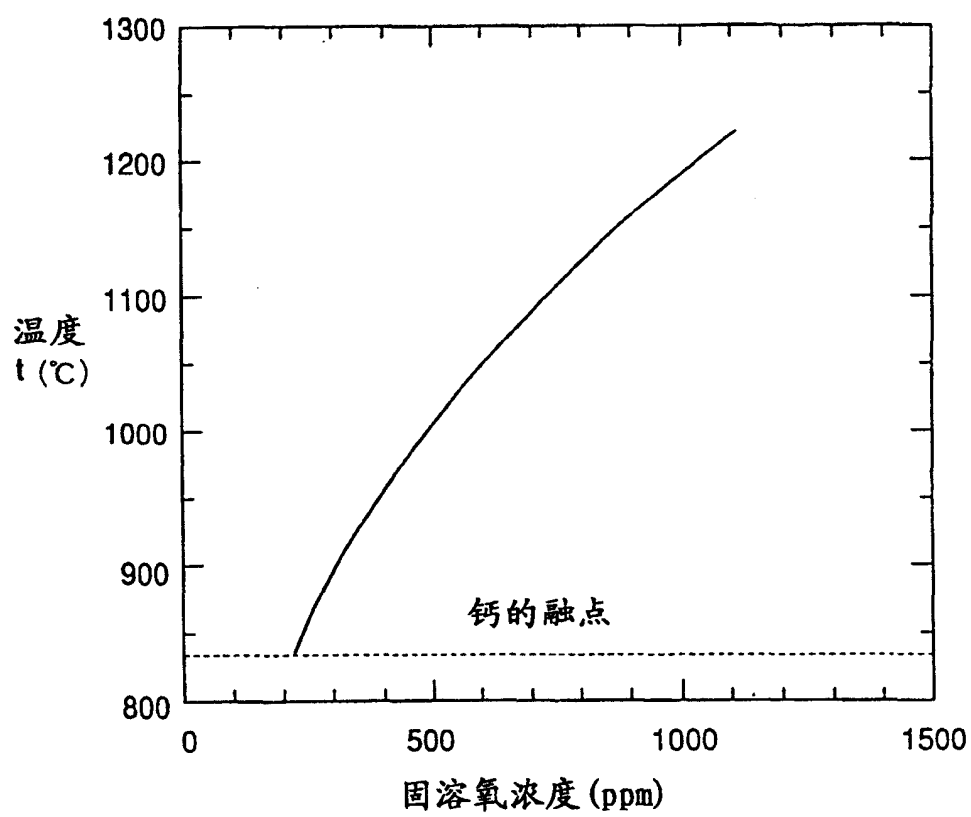


图 4

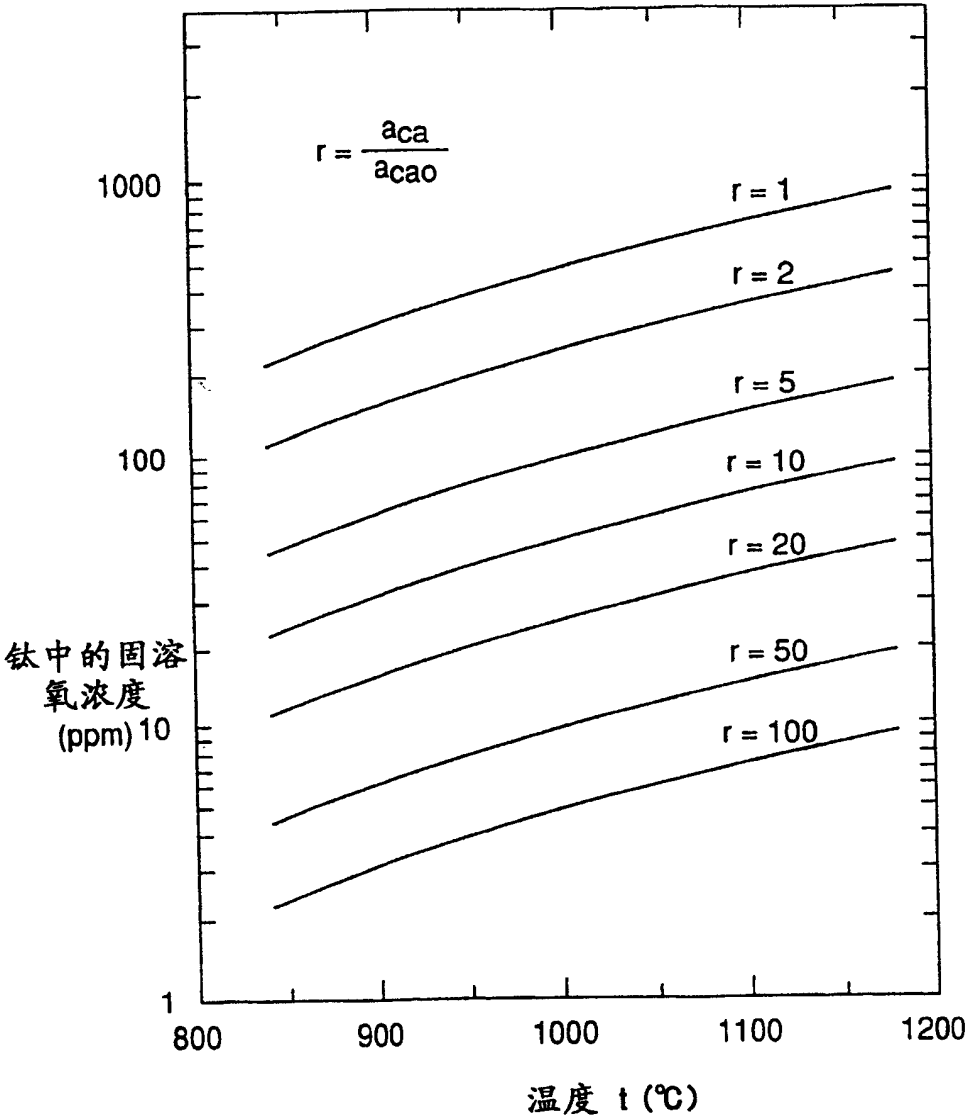


图 5

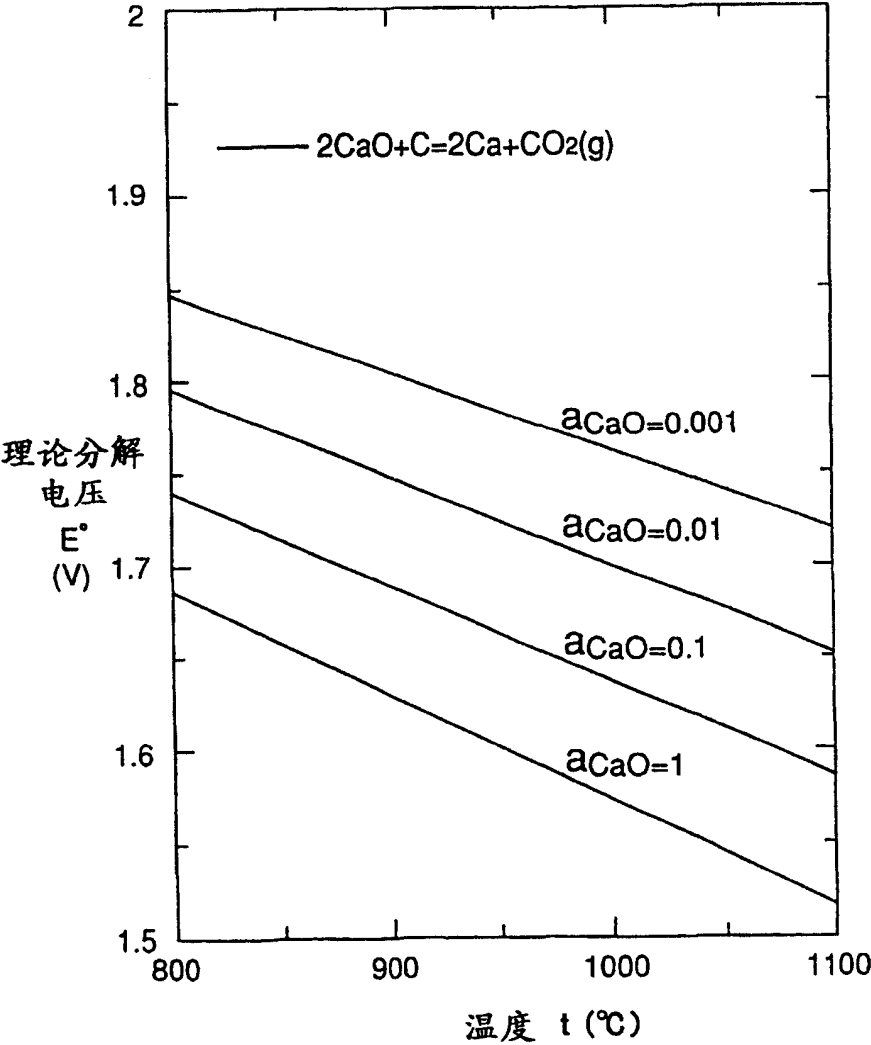


图 6

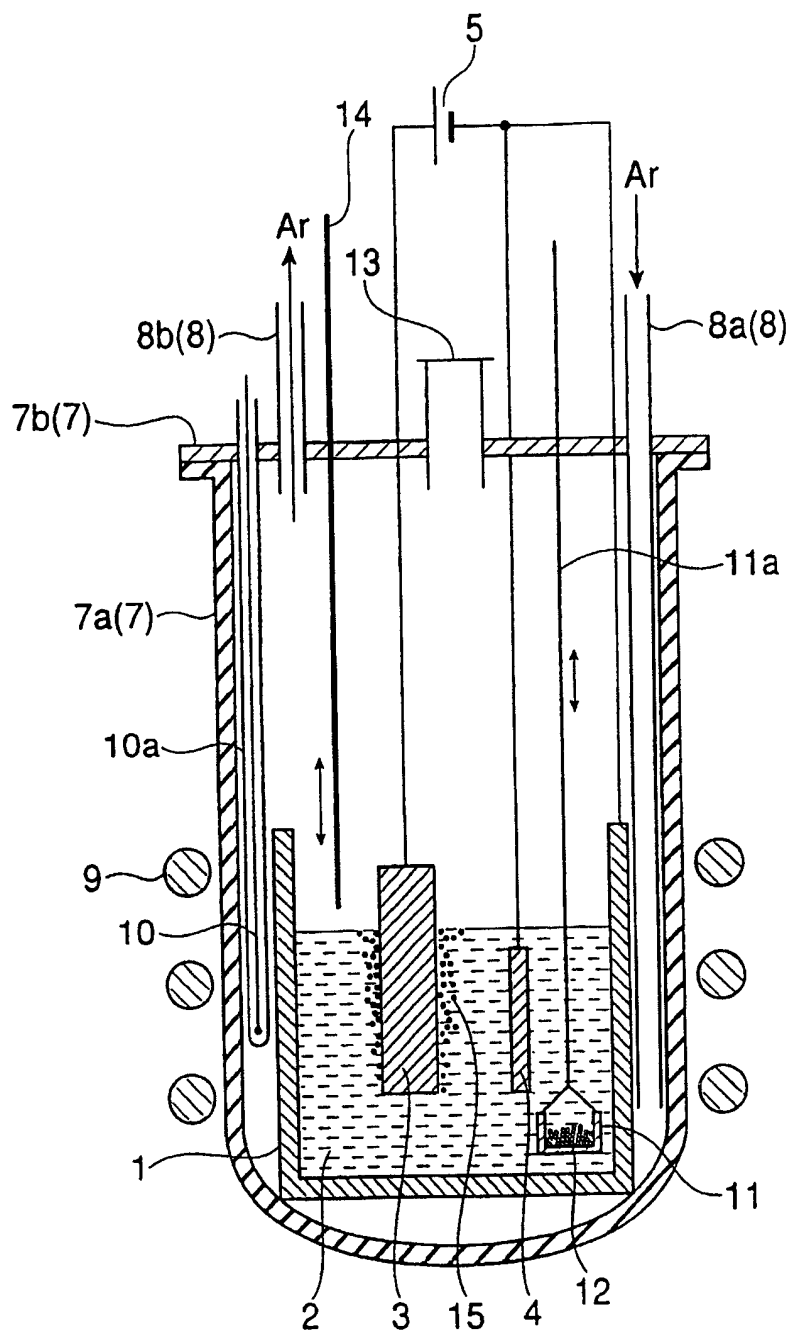


图 7

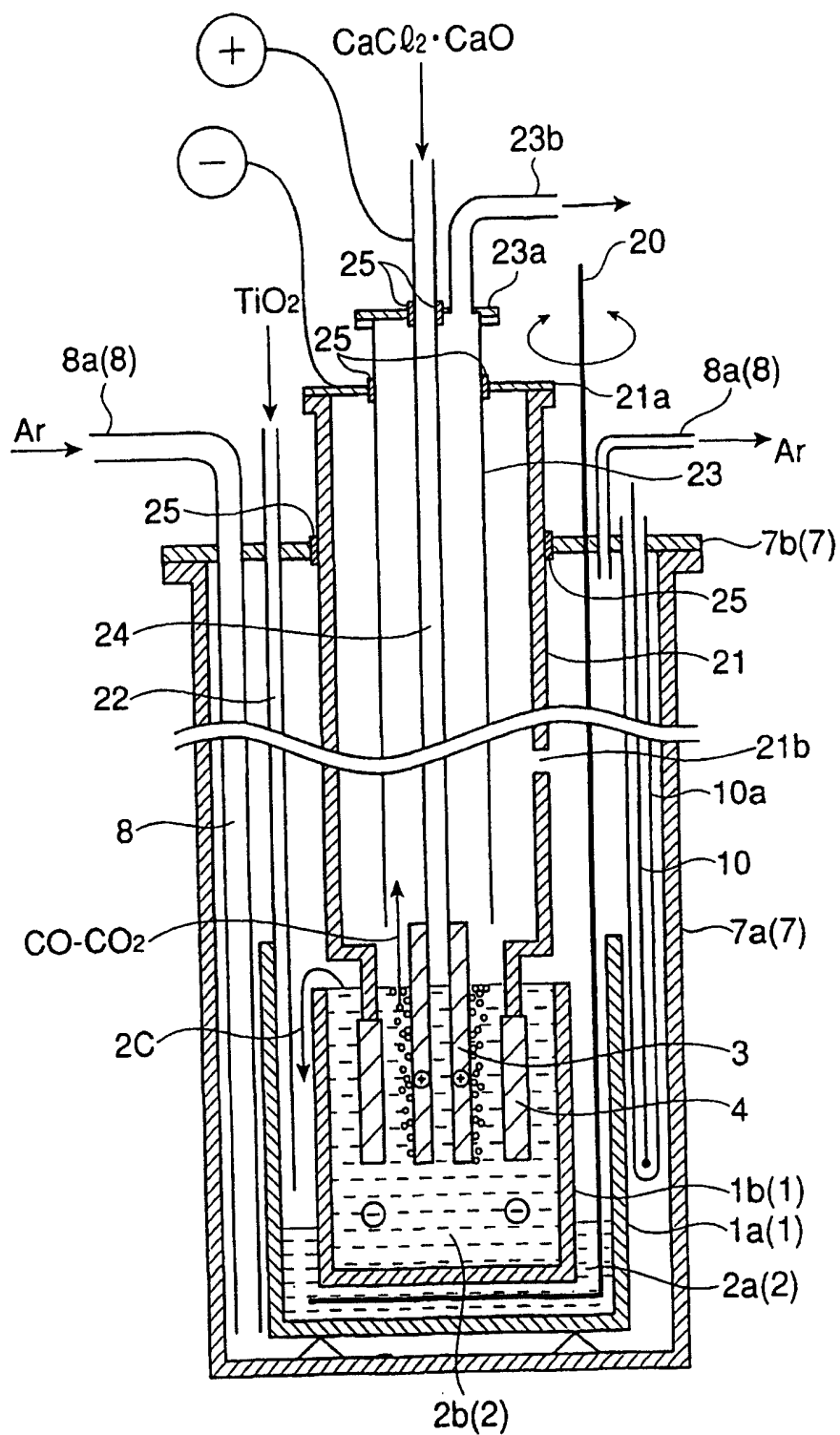
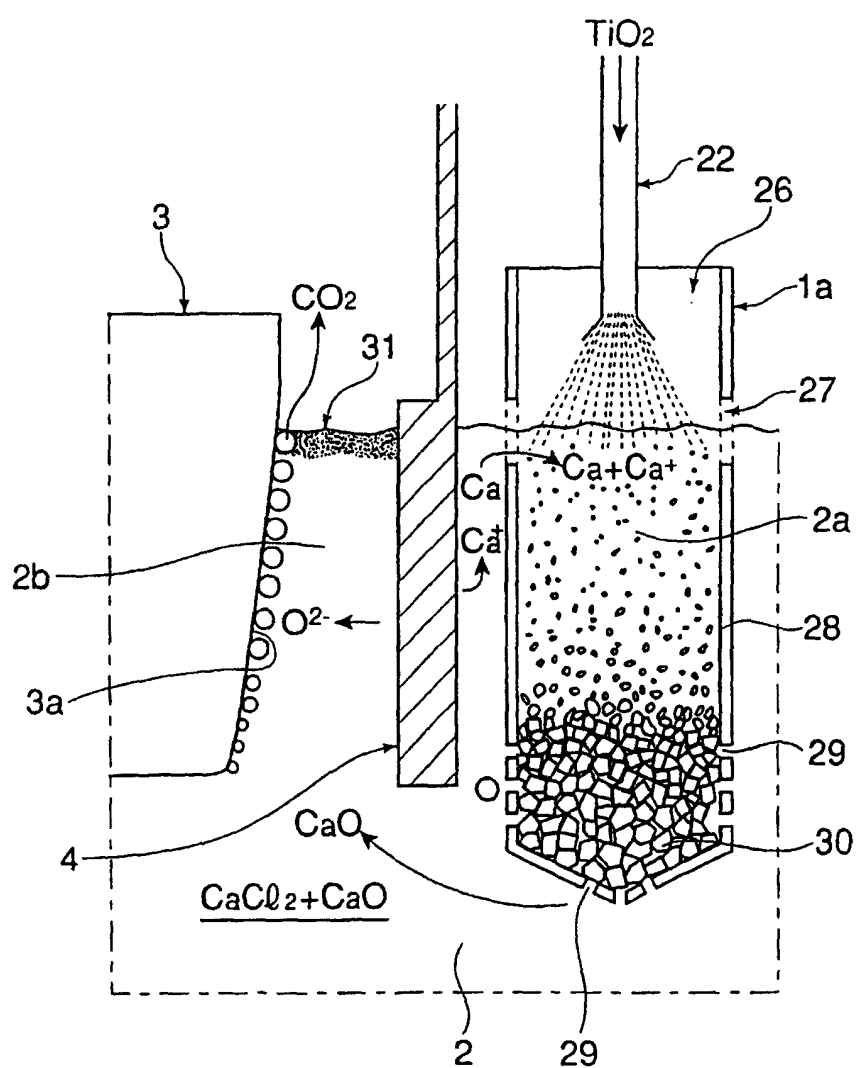


图9



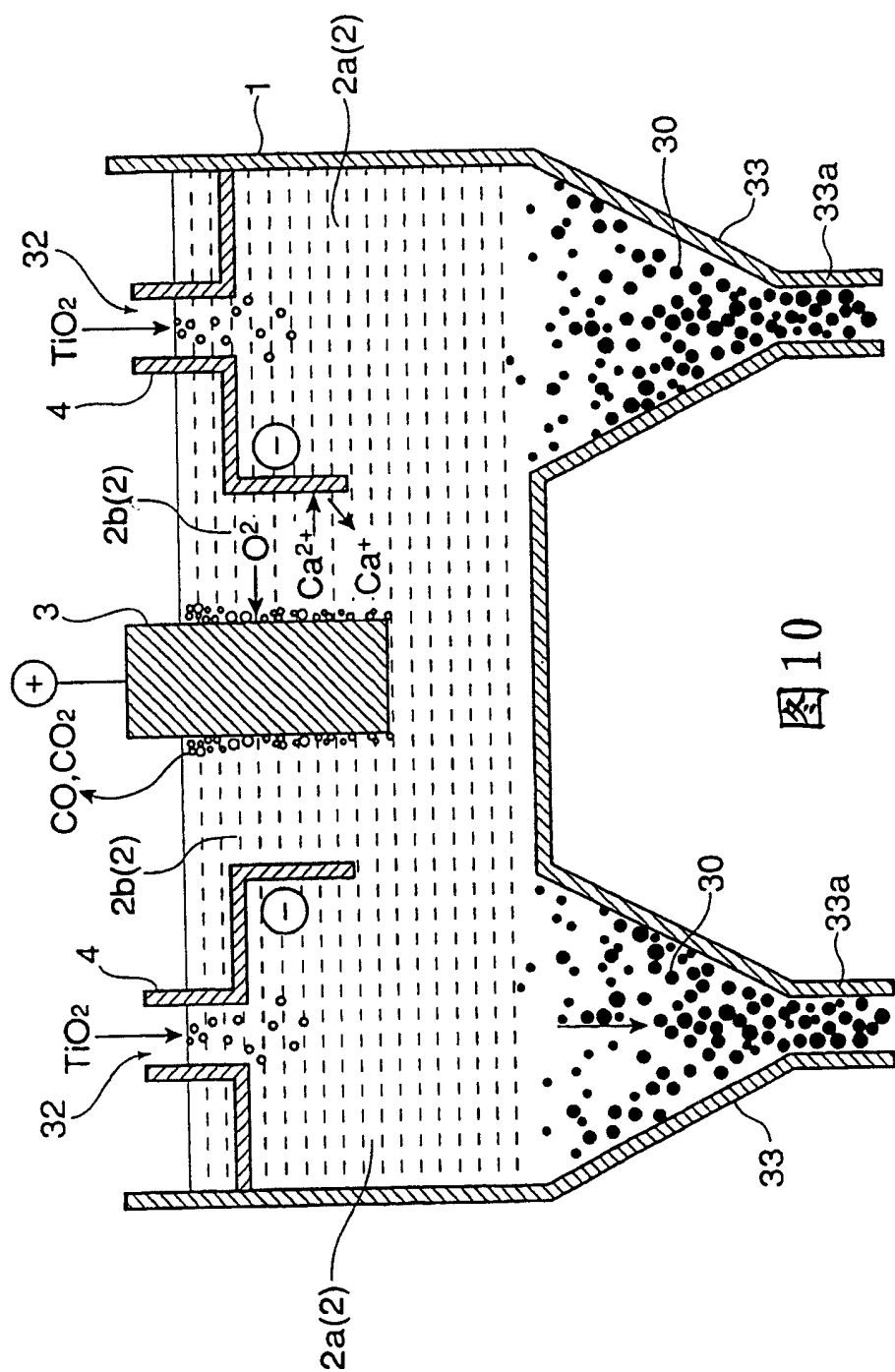


图 10

图 11

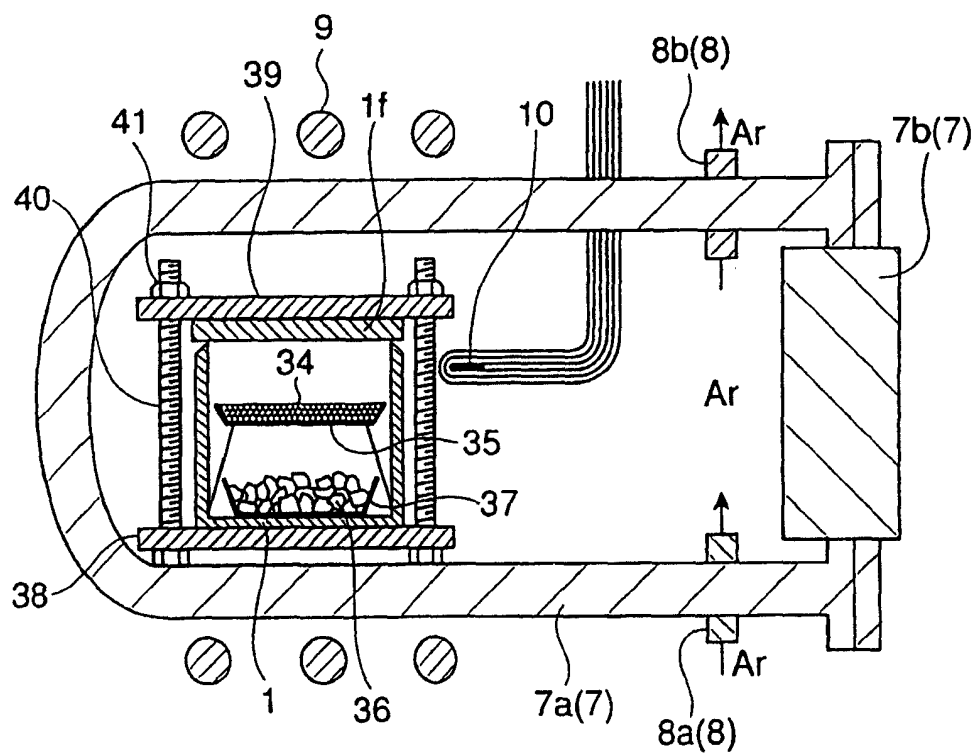


图12

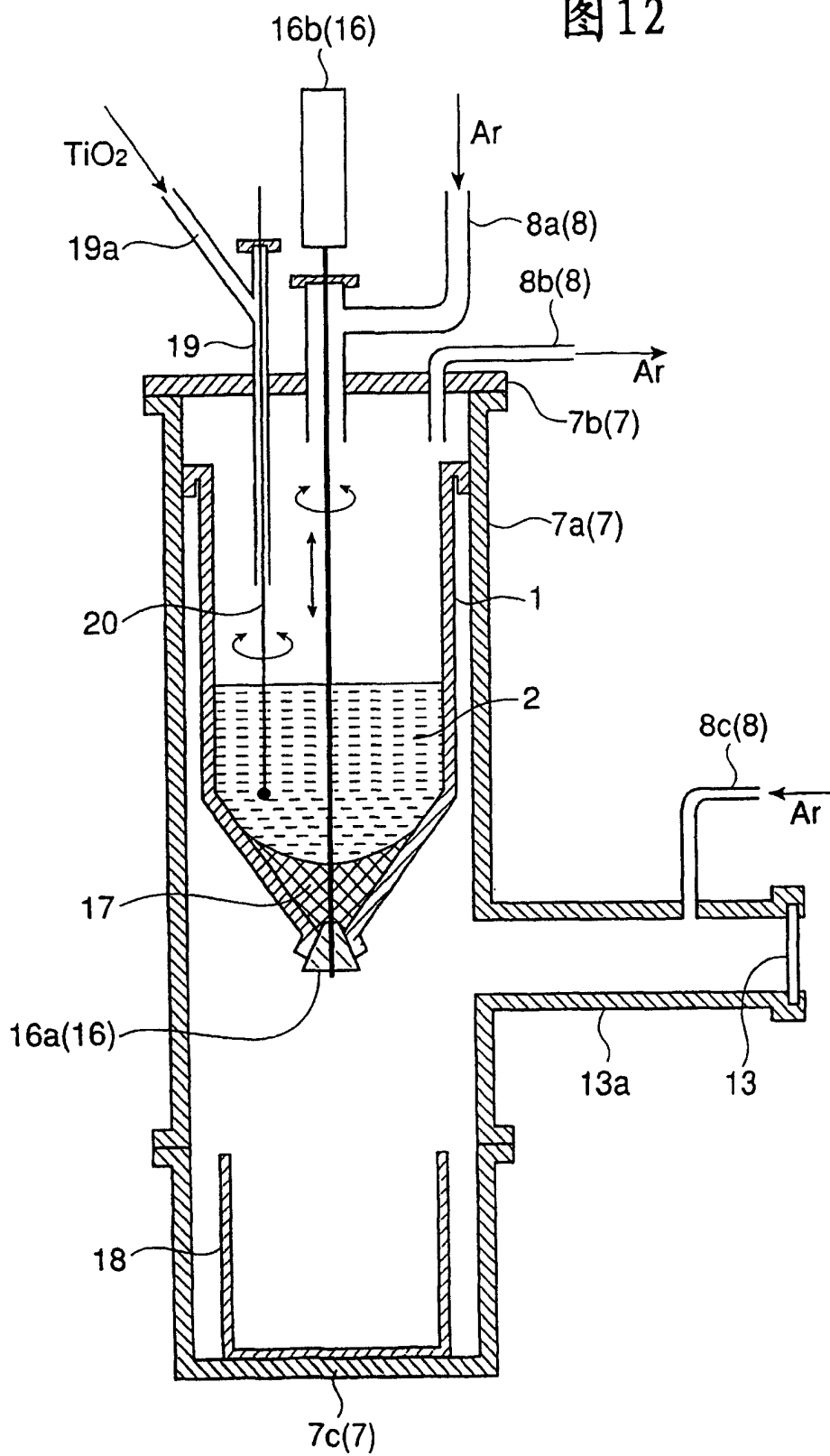


图13
(现有技术)

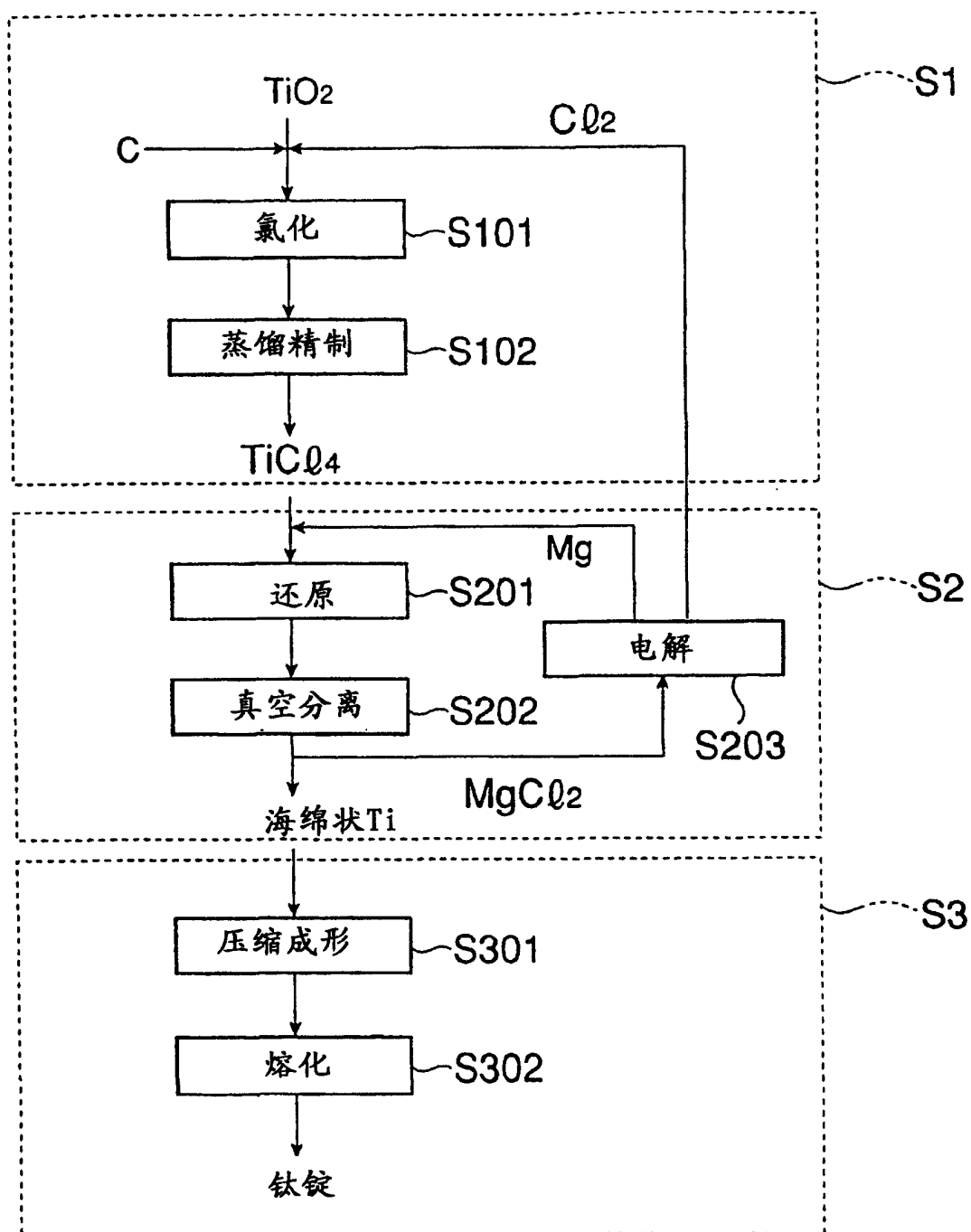


图14
(现有技术)

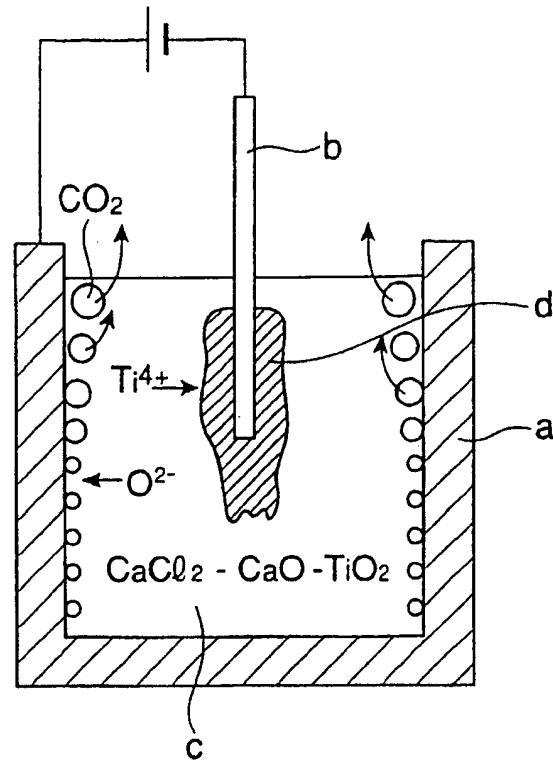


图15
(现有技术)

