東邦チタニウム(株)における金属チタンの製造*

小 瀬 村 晋¹ 安 保 重 男²
深 澤 英 一³ 八 太 好 弘⁴

Production of Titanium Metal at Toho Titanium Co., Ltd.

by Susumu KOSEMURA^a, Shigeo AMPO^b, Eiichi FUKASAWA^c and Yoshihiro HATTA^da. Executive Officer, Titanium Technology Department, Toho Titanium Co., Ltd., Chigasaki
Kanagawa Japan

b. General Manager, Titanium Production Department, Toho Titanium Co., Ltd.

c. General Manager, Titanium Technology Department, Toho Titanium Co., Ltd.

(Corresponding author E-mail: efukasawa@toho-titanium.co.jp)

d. Executive Officer, Titanium Project Division, Toho Titanium Co., Ltd.

Toho Titanium has been producing titanium metal since 1954.

The present production capacity of sponge titanium is about 14,000 tons per year. In order to increase the capacity, the productivity of the process has been improved in the chlorination of ores, reduction of $TiCl_4$, and electrolysis of $MgCl_2$. Also, the quality of sponge titanium has been remarkably improved since 1980. For example, the concentration of nitrogen, which is an undesirable impurity, has been reduced to approximately one fifth for 26 years.

Then, the production capacity of titanium ingot is 9,000 tons per year, which is being planned to increase to 19,000 tons per year in 2008.

As an advanced melting, electron-beam remelting furnaces have been introduced for commercial markets. The furnaces can efficiently recycle various shapes of titanium scrap.

KEY WORDS: Titanium, Metallurgy, Bipolar Electrolysis, Kroll Process, VAR, EBR

1. 緒 言

東邦チタニウム(株)は1954年にクロール法によりスポンジチタンの生産を開始し、現在のスポンジチタンの生産能力は年産約14,000tである。

過去、チタン市況は航空機の需要動向などにより何度も浮沈を繰り返してきたが、スポンジチタンの生産量はFig. 1に示す通り着実に増加している。

最近では、航空機用途のほかにプレート熱交換器などの民生品需要も拡大しており、現有設備では旺盛な需要に応えきれない状況となっている。金属チタンメカとしての供給責任を果たしつつ、さらなる飛躍を目指して、新立地でスポンジチタン製造工場とインゴット製造工場の建設を現在計画中である。

2. 最近10年間の経緯

この10年を振り返ると、いわゆるチタンサイクルと呼ばれる

市況の好不況期の山谷があったものの、世界の需要基調は堅調に右肩上がりの拡大傾向を示している。これに対応して、当社ではスポンジとインゴットの生産体制を順次拡大強化してきた。

スポンジ生産では、四塩化チタン($TiCl_4$)を生産する塩化炉の設備生産性拡大、塩化マグネシウム($MgCl_2$)電解槽の通電量増大による能力増強、還元分離炉の大型化による生産性とエネルギー効率の向上などの改善に加え、還元炉と分離炉を増設して生産能力の増強を進めてきた。

一方、インゴット生産では、真空アーク溶解炉(茅ヶ崎市)に加えて、1998年に国内では初めて電子ビーム溶解炉(日立市)を金属チタンの商業生産に導入した。この電子ビーム溶解炉は金属チタンのスクラップのリサイクルに適しており、その特徴を生かした利用が図られている。

3. 最近の操業

3・1 鉱石と $TiCl_4$

世界で生産されている金属チタンの殆どはマグネシウム熱還元法で生産されており、当社も同法を採用している。

この製法は、下記のチタン鉱石を塩素化して得られる $TiCl_4$ をマグネシウム(Mg)で還元して金属チタンを得るものであり、その発明者の名前からクロール法(Kroll process)とも呼ばれている。当社のスポンジチタン製造フローをFig. 2に示す。

チタンを含む鉱物は数多く知られているが、国内で金属チタン

* 2007年5月7日受付 10月11日受理

1. 東邦チタニウム(株) 執行役員

2. 東邦チタニウム(株) スポンジ製造部長

3. 東邦チタニウム(株) チタン技術部長

4. 東邦チタニウム(株) 執行役員

[著者連絡先] FAX: 0467-82-6661

E-mail: efukasawa@toho-titanium.co.jp

キーワード: チタン, 製錬, バイポーラ電解, クロール法, VAR 溶解, EB 溶解

Fig.1 Production output of sponge titanium at Toho Titanium since 1971.

Fig.2 Process flow of Kroll process.

Fig.3 Schematic diagram of bipolar electrolysis cell of molten $MgCl_2$ to produce Mg and chlorine.Table 1 An example of operation conditions of $MgCl_2$ electrolysis using bipolar cells.

Salt Composition	Production Capacity	Salt Temperature
MgCl ₂ 20%	1000 (Mg t/y/cell)	660(°C)
NaCl 50%		
CaCl ₂ 30%		

資源として利用されている鉱物はルチル (rutile) とイルメナイト (ilmenite) である²⁾。いずれも主成分は酸化チタン (TiO_2) であるが、イルメナイトは酸化鉄を 30 重量% 以上含んでいる。これら主要鉱物の埋蔵量は 5 億トン以上 (酸化チタン換算) とも言われているが、日本は使用する鉱石の全てを海外に依存している。

最近では、イルメナイトから酸化鉄を除去した合成ルチル (synthetic rutile) を主体に高品位 (94 ~ 96%) のものが使用されている。外観は砂状であり、粒径は 100 ~ 200 μm 程度である。

$TiCl_4$ は、チタン鉱石を還元剤のコークス (C) と共に塩素ガス (Cl_2) と反応 (塩素化) する塩化工程で生産される。

$TiCl_4$ は、チタン鉱石と粒状のコークスを反応容器内で流動化しながら塩素ガスと連続的に反応して製造される³⁾。

沸点 136°C の $TiCl_4$ はガス状で生成するが、チタン鉱石中の鉄、アルミニウム、バナジウムなどの不純物も同時に塩素化され、不純物塩化物 ($FeCl_3$ など) として $TiCl_4$ に混入する。これら不純物塩化物の多くは、生成ガスが冷却される過程で固化、析出するので、ガス状 $TiCl_4$ と分離することができる。

最終的には生成ガスを急冷して液状の $TiCl_4$ (粗 $TiCl_4$) を回収するが、なお多くの不純物塩化物が含まれているので、蒸留精製して無色透明な高純度 (99.9% 以上) の $TiCl_4$ (精製 $TiCl_4$) を得る。この精製 $TiCl_4$ は、後述する還元工程の原料となる。

また、この 10 年で半導体向けの高純度チタンの需要が大きく拡大したため、4N (99.99%) 以上の $TiCl_4$ も専用の蒸留設備で生産している。

総じて、この 10 年間に塩化炉の生産性 (1 炉当り生産能力) は 2 倍以上向上し、鉱石中のチタン抽出率は 97% 以上になった。

3・2 $MgCl_2$ 電解

$MgCl_2$ 電解は、後述する還元工程で副生した $MgCl_2$ を熔融塩電解法により金属 Mg と Cl_2 に電気分解する工程である。両者は、それぞれ還元工程と塩化工程で再利用 (リサイクル) される。

当社で採用しているパイプーラ型電解槽の概略を Fig. 3 に示す。

当社の Mg 電解槽は銅製外殻にレンガを内張りして約 660°C (Mg 融点: 651°C) の $MgCl_2$ を 20% 前後含む電解浴で満たし、直流電力を供給する。電解槽内部では、陽極で発生した Cl_2 ガス気泡の上昇によって陽・陰極間の電解浴流動が誘起される。陰極で発生する Mg 滴は、浴流動に伴って Mg 収集室に移動・集積され、熔融状態で定期的に回収して還元工程にリサイクルされる。 Cl_2 は電極上部の空間に集め、電解槽から連続的に吸引され塩化

Fig.4 Power consumption of Mg by electrolysis, and Kroll process at Toho since 1978.

Fig.5 Schematic diagram of reduction and separation vessels.

工程にリサイクルする。電解によって消費された MgCl_2 を補給するため、還元工程で副生した MgCl_2 を定期的に電解槽に供給する。

各電極間では Cl_2 ガス気泡と Mg 滴が電解浴中で混合・攪拌状態となっているため、一部は再反応 ($\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2$) する。再反応量を少なくし、電流効率を向上させるために電解浴組成や温度制御、電解槽構造などの最適化が重要である。

電解反応は次式で示される通り吸熱反応であり、理論電力量は $6,830\text{kWh/Mgt}$ である。

スポンジチタン製錬全体の電力の約 70% が Mg 電解工程で消費されるため、同工程の省電力は非常に重要である。Fig. 4 に 1978 年を基準とした Mg とチタン製錬の各電力原単位の推移を示す。

省電力には通電量の増加が必要であり、当社では操業開始 3 年後 (1957 年) に通電量 24kA でスタートし、順次大型化を進め 1981 年に通電量 100kA 、1985 年にはパイポラ型電解槽を開発して約 400kA まで増大した。

結果、電解槽の生産性は 1957 年当時の 15 倍以上となり、50% 近い省電力を実現した。

3・3 還元分離・破碎

還元分離は、前述の精製 TiCl_4 からスポンジチタンを製造する工程である。

当社のプロセスは、 TiCl_4 を Mg で還元してスポンジチタンを生成した後、スポンジチタンに残留した未反応 Mg と副生 MgCl_2 を真空雰囲気中で気化、分離する方法であり、航空機材料に使用可能な高品質のチタンを製造することができる。

還元反応を次式に示す。

Fig.6 Massive sponge titanium before crushing into pieces.

アルゴン雰囲気のステンレス容器内で TiCl_4 と Mg を反応して、副生する MgCl_2 を適時抜き出しながらスポンジチタンを生成させる。Fig. 5 に還元分離炉の概略を示す。

還元炉で反応を終了した容器は、分離炉に移動され、空の反応容器 (蒸発した Mg や塩化 MgCl_2 を凝縮固化させる冷却器として使用) と接続されて真空分離が行われる。

このプロセスはバッチ式であり、バッチの大型化が生産性及びエネルギー効率の向上に有効である。当社では 2000 年以降、約半数を占めていた 4t 設備を大型の 8t 設備に順次更新してきた。現在、 8t 設備が約 9 割を占めている。これにより、生産性が向上し、生産能力の拡大に加えて生産コスト削減も実現できた。

真空分離が終了すると、容器は常温まで冷却されて解体される。容器内部に生成されたスポンジチタン塊は、大型プレス機により容器上方へ押し出して取り出される。取り出されたスポンジチタンの外観を Fig. 6 に示す。

スポンジチタンには反応容器材質などに起因する微量金属成分や酸素・窒素に代表されるガス成分が含まれており、大塊全体は均質ではない。鉄を例にとると、反応容器部材に近い塊外周部や Mg 中に溶出した鉄を吸収する反応初期に生成した塊の底部側は、塊中心部に比べて鉄濃度が高い。このようなスポンジチタン塊の不均質性を解消する手段が次工程の破碎である。細かく粉碎して混合することで均質なスポンジチタン (ロット) を構成できる。

次に、破碎工程ではスポンジチタン塊をまずせん断機 (通称ギロチンプレス) で輪切り状に切断・粗砕し、4 段のシャーと 1 段のロールクラッシャ等から構成される粉碎ラインに順次投入して、 13mm 以下に整粒する。整粒されたスポンジチタンはミキサで混合されロットとなる。ロットはサンブラで評価サンプルを採取しながらドラム缶に充填され、保管中の変質を防止するためアルゴンを封入する。

スポンジチタン製品の品質は、分離工程の真空度の管理の改善などにより著しく改善した。Fig. 7 に示す様に、製品中の不純物として特に問題とされる窒素は、過去 26 年間に約 1/5 に低減した。

これらスポンジチタン製品の過半数は自社でインゴット原料として使用され、その他は社外のユーザーへ販売されている。

3・4 溶解 (インゴット製造)

チタンの溶解方法は、一般に消耗電極式真空アーク溶解法 (Consumable Electrode Vacuum Arc Remelting, 以下 VAR)、電子ビーム・コールドハース溶解法 (Electron Beam Cold Hearth Melting, 以下 EBCHM) やプラズマアーク・コールドハース溶解法 (Plasma Arc Cold Hearth Melting, 以下 PACHM) が実用化されている。ここでは現在当社で使用している VAR と EBCHM について概説する。

VAR の概念図を Fig. 8 に示す。VAR は、 $0.1 \sim 1\text{Pa}$ の真空中において、チタン原料などで構成された消耗式電極と溶湯との間に

Fig. 7 Transition of nitrogen content as an impurity in sponge titanium.

Fig. 8 Schematic diagram of vacuum-arc furnace.

アーク（大電流・低電圧）を発生させ、これを熱源として電極を溶解する方法である。溶解したチタンの液滴は、水冷された銅製鑄型内でメタルプールを形成しながら順次凝固してインゴットを形成する。純チタンインゴット（約 15t）の外観を Fig. 9 に示す。

VAR では、スポンジチタンを主体にした原料をプレスしてブリケットを成型し、これを複数個溶接して電極とする。電極は通常 2 回溶解されて製品インゴットとなるが、航空機の回転部材用途等、極めて過酷な用途に供される場合等には、介在物対策、成分偏析対策として 3 回溶解が指定される場合もある。これは、原料中に混入したチタン窒化物の溶解促進と、インゴット成分の均質化を目的として行われるものである。もし未溶解のままインゴット中に残留すると、加工後の製品で LDI (Low Density Inclusion) 欠陥となる可能性があるため、徹底した原料へのチタン窒化物の混入防止対策がとられている。

Fig. 9 Titanium ingot after removing the as-casted surface.

Fig. 10 Schematic diagram of electron-beam furnace.

当社の VAR の特徴は、最大 50kA の電流で直径 1250mm、重量約 15t の世界最大級の大型インゴットを製造できることであり、製品歩留が高く、近年のプレート熱交換器向けの広幅チタン冷延板のニーズにも対応できるようになっている。

一方、電子ビーム (EB) 溶解は、基本的には 0.01 ~ 0.1Pa の高真空中で EB 電子銃 (ガン) で発生した電子ビームを直接、対象物に衝突させることにより溶解する方法である⁴⁾。Fig. 10 に示す EBCHM は、鑄型の前段に水冷銅製ハースを設置し、このハース内で溶解された溶湯が鑄型に注がれ、インゴットが形成される方式である。

EBCHM は VAR に比し、原料形状や添加量に制約が少ないため、スクラップの利用が容易である。さらに、ハースで溶解すること

で原料中の高密度介在物(タングステン、ニオブ、モリブデンなどチタンよりも融点が高く比重の大きい物質)を沈降分離除去できる利点がある。さらに、鋳型形状に制約が少ないため、顧客夫々の鍛造、圧延工程に適したインゴット形状が得られる等、有利な点も多く、近年急速に発展してきた溶解法である。ただし、合金インゴットの溶解では、チタンに比してアルミ等の合金金属が蒸発し易いため、その成分コントロールが難しい。現在当社においては、EBCHMは主に純チタンインゴット製造用に使用しているが、並行してアルミ蒸発量と溶解諸条件の関係を各種調査により明らかにし、1回のEBCHM溶解で6-4合金の製品インゴットを製造できる技術を開発した。

4. 今後の課題

4・1 鉱石とTiCl₄

国内では厳格な廃棄物管理(放射線など)がなされており、問題となる不純物含有量が低い高品位の鉱石を安定的に確保することが重要である。海外の鉱石メーカと緊密な協力関係を保ちつつ、鉱石品位の安定と改善を今後も図っていく。

また、今後の世界的な競争を勝ち抜いていくためには、さらに生産性向上(大型化など)を進め、塩化炉の寿命延長(整備費低減など)などコスト低減に努める必要がある。

4・2 MgCl₂ 電解

前述した様に電解工程における電力原単位は金属チタン製錬コストに大きく影響するので、さらに電力原単位を低減する必要がある。そのためには、電解槽の熱バランスの最適化や中間電極を含む陽極(炭素)の損耗防止などが重要課題である。

4・3 還元分離・破碎

還元分離の今後の課題は生産性と効率の向上が中心であり、バッチサイズの大型化、反応時間短縮、分離時間短縮等によるサイクルタイム短縮を進める。製品歩留は、還元分離工程でほぼ決

まるため、インゴットの製造方法と絡めた製品歩留向上も重要な課題である。

破碎工程では、整粒サイズが粉碎時間を決めるため、自社インゴット向けの場合には大きなサイズを許容して粉碎所要時間を削減すること等が課題となる。

4・4 溶解(インゴット製造)

当社は、チタン専用の大型VARとEBCHM設備を有している。

また、インゴット単重は200kg程度から15tまで、品種は純チタン、各種合金から高純度チタンまで対応することができる。

この特徴を生かしながら、顧客ニーズに迅速かつ適切に応えるべく、努力したい。また、世界的にチタン需給がタイトな中、スクラップ・リサイクルの拡大が今後の重要課題だと考えている。

5. 結 言

過去、何度も浮沈を繰り返してきた金属チタン産業も多くの先人の努力により、新たな成長期を迎えつつある。

金属チタンの製錬メーカとしての供給責任を果たすべく、適宜生産能力を増強しながらコスト低減を進め、これからも高品質で安価な金属チタンを供給していきたい。

一方、金属チタン製錬は多大なエネルギーを消費する産業でもあり、省エネルギーに努めることが企業使命であると認識している。

References

- 1) S. Kosemura, E. Fukasawa, S. Ampo, K. Shiraki, T. Sannohe: Technical trend in production and melting of titanium metal, *Nippon Steel Giho*, **375**, 28(2001).
- 2) T. Tomonari: Titanium industry – its growing steps and future possibilities, *The Japan Titanium Society*, **15**(2001).
- 3) H. Kusamichi, J. Iseki: The new technologies of titanium metal industry in Japan, *Agne Gijutsu Center*, **57**(1996).
- 4) Y. Hatta, T. Sakai, K. Shiraki, T. Sannohe: The development of Ti-6Al-4V alloy ingot, *Titanium Japan, The Japan Titanium Society*, **51**, 2(2003).