スポンジチタンの工業生産技術の開発と余話

野田 敏 男*

1. は じ め に

大阪チタニウムにおける原料チタンスラグからスポンジチタンのパイロットプラントを経て、現在の10トンバッチ迄の生産技術の開発実施が、1964年と1988年の2回にわたって米国のAIMEのannual meetingで、筆者により報告⁽¹⁾⁽²⁾されている。加えて、世界の開発状況の全貌を補う意味で“チタニウム製錬の進歩(1)”，“同じく(2)”と題して本誌の進歩総説として、1971年より2回にわたって報告している⁽³⁾⁽⁴⁾。この間の進歩解説としては、池島ら⁽⁵⁾および南條ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾による報告がある。そこで問題となるのは、スポンジチタンはクロール法(マグネシウム還元)とハンター法(ナトリウム還元)何れもが、工業化が始まって50年近い年月が経った今日でも主流であるが、(1)今日のスポンジチタン工業はどんな経緯で現在の姿になったのか、(2)どうしてバッチ法なのか、(3)各時代の話題となって来た電解法はどうなっているのか、(4)もっと別の方法でコストが安い方法はないのか、等の問題が当然出てくる。

ところで、第二次大戦後の二極化した世界であった米国とソ連にとって金属チタンは国防上極めて重要な新材料であった。ソ連のことは分からないが、米国にとっては、当然のことながら国家機関であるNational Materials Advisory Boardで、学会、業界の権威者を集めて調査、検討が行われ、1974年には“Direct Reduction Process for Production of Titanium Metal”⁽⁸⁾と題し、1983年には“Titanium Past, Present, and Future”⁽⁹⁾と題して、2冊の大部のReportが答申発行されている。また別に原料についても同様の報告⁽¹⁰⁾がある。

筆者は1952年(昭和27年)以降、すなわち50kgバッチのパイロット時代から10トンバッチの現在までの間、開発と製造に従事し、自由世界の同業の人々とも交流して来

たので、上記諸報告を含めて総括し、今後の新プロセスの開発に従事する諸兄の参考にして戴ければ幸いと筆を執った次第である。

2. 金属チタン産業の全貌

今日、スポンジチタンの工業生産技術をreviewする場合に、先行して工業化されたAl, Mgとの関連と、川上の原料チタン鉱石と酸化チタンとの関係、および川下の金属チタン加工業の全貌を、併せて見ることは出来ない。Al, Mg, Tiの自由世界の生産量の推移を図1に数量を対数目盛で示した。推移の大勢比較が一見して分かる。現在の生産量がTiに対し、Mgが1桁、Alが2桁多いことが特徴である。

またスポンジチタンの川下は、前述の米国の権威者のパネルによるNational Materials Advisory Boardの“Titanium. Past, Present, and Future”(1983)の結論と提言の一部を以下に再録し(頁数の制限のためにスポンジチタンに直接関係を持つ項目のみに限った)、この種の報告を目にすることの少ない人々にも、世界政治と軍事に強く結びついた新金属、チタンの工業生産技術の問題点につい

図1 アルミニウム、マグネシウム、チタンの自由世界生産量。

* 大阪チタニウム製造(株)顧問

Review on Development of Titanium Sponge Production Technology; Toshio Noda (Osaka Titanium Co., Ltd., Amagasaki)

Keywords: titanium sponge, production technology, chemical metallurgy, titanium, development of titanium metal winning, vacuum metallurgy, structure metal of high strength, new light metal, new anti corrosion metal, titanium alloy

1990年10月1日受理

てその具体的全貌を知って貰うことにした。

『結論：当パネルが出した結論の主たるものは次の通りである。

1) 米国のチタニウム業界は、金属チタニウムを構造金属として大量に商業化する最後の機会を得た。この機会には、1948年、偶然に次のような経過を辿って訪れた。すなわち、米鉱山局のクロール法によるチタニウムスポンジ製造実験の成功、ジェットエンジンの出現、および冷戦への“加熱”である。政府の強力な支援によって米国の業界は、急速にチタニウムスポンジの生産、溶解、合金、製品、および熱処理の分野で世界一となった。現在でもチタニウムスポンジの生産を除いた分野では依然として世界一の地位を維持している。ソ連および日本は、より近代的な、そして恐らくよりコストの低い工場を持ち、より品質の高いスポンジを生産している。更に、ソ連は米国をはるかに凌ぐ生産能力を有している。

(以下2), 3), 4)省略)

5) チタニウムスポンジメーカーにおける主たる変動要素は次の通りである。

① 還元剤をマグネシウムにするか、あるいはナトリウムにするのかの選択。

② バイプロダクトであり品質の劣化をまねく塩化物をどこで段階で真空分離するか、すなわち1950年代の方法である酸洗いを行って真空溶解するか(真空溶解中に付随的に分離が行われる)、あるいはスポンジの真空分離を別途行うかの選択、クロール法における最新の工場では、一般的に後者を選択する方がより良い方法とされている。

(以下6)省略)

7) 米国における初期のチタニウムスポンジ工場が老朽化している最大の理由は製品需要の度重なる好況、不況の繰り返しである。(図2参照) (以下省略)

(以下8), 9)省略)

10) 新規のチタニウム工場は、完成までに3年から5年

を必要とするであろう。従って、1980年代後半の適切なチタニウムスポンジ供給能力は直ちに計画されなくてはならない。(以下省略)

(以下11), 12), 13), 14)省略)

15) チタニウムの生産サイクルに関する詳しい研究によって各工程における最適生産を妨げている隘路が明らかとなった。これ等隘路のうち重要な部分は次の通りである。

① チタニウムスポンジの反応炉が小型であること、および反応炉からスポンジを取り出す方法が非効率的であること。

② 溶解のための消耗電極が手作りであること、およびインゴットによっては三重溶解が必要であること。

③ チタニウムの生産は注文生産の性格があり、パッチタイプの生産であるためにコストが高く効率が悪いこと。

④ 第1次加工の前後にインゴットおよびブルームに対し、広範囲な調整を行う必要があること。Metal Heating および設備と工程が不適當であること。

(以下16), 17), 18), 19)省略)

提言：

1) もし、政府として民間企業の金融力でまかなえる以上の新しいチタニウムスポンジの生産能力が、米国にとって必要であるとの結論を下すなら、政府は既存のスポンジメーカーがその設備を近代化する、あるいは彼等もしくは他の企業がもっと効率の良い工場を建設するのを促進させるために国家備蓄法にのっとりスポンジを購入するべきである(例えば複数年の最低価格保証契約によって)。

(以下2)~10)省略)

以上]

上記 Advisory Board の検討の結論と提言は、1983年に提出されたものであるが、今日でも十分チタニウム工業のreview にあたって、その過去、現在、未来の全貌を理解するのに役立つ見解と言えよう。

3. チタン鉱石と主生産物 TiO_2 顔料と金属チタンの関係

1990年3月、シドニーでミネラルサンドの国際会議が開催され、1995年迄のチタン鉱の需給の展望が、世界最大のミネラルサンド生産者である豪州のRGC(レニソン・ゴールドフィールズ・コンソリデーター)のヒーブ氏より出されている。酸化チタンの西側世界の需給の実績と予測は、表1⁽¹¹⁾の如くであった。

上表でチタン鉱の90%は酸化チタンに向けられ、金属チタンスポンジ用は2%で(ルチールとしては10%)、そのほか溶接棒被覆材、セラミックス、化学品などに使われて

表1 自由世界の酸化チタンとチタン鉱の需給。

	1989年	1995年
酸化チタン：消費	275万トン	316万トン
生産能力	295万トン	380万トン (+85万トン)
(実生産)	265万トン	(342万トン)
チタン鉱生産	350万トン	450万トン (+100万トン)

図2 自由世界および日本のスポンジチタンおよび酸化チタンの生産量。

いる。公害対策の面から塩素法は順次比率が増大し、90年代の増産分の83%は塩素法で、来年には50:50になると言われる。

1989年の数字で比較すれば、酸化チタンの消費量275万トンの中の純Ti分は60%であるから、純Ti分は165万トンとなる。一方、同年のスポンジチタンの消費量は約5万トンである。金属チタンの形で使用量は、酸化チタンとして使用されるチタン鉱石中のTi分総量の約3%にすぎない。酸化チタン(TiO_2)は、早くから硫酸法アナターゼ型酸化チタン顔料として実用され、金属チタンが実用に供された40年程以前の頃には早くも四塩化チタン(TiCl_4)の酸化焙焼法によるルチル型酸化チタンが、より高品質のルチル型高級白色顔料として市場に現われている。

自由世界全体と日本だけに分けて、酸化チタンとスポンジチタンの生産の推移⁽⁵⁾⁽¹²⁾を同じ図2の中にプロットして示した。数量の縦軸は対数表示なので桁違いの差が分かる。

以上の数字から、川上にあたるスポンジチタン産業は、①資源的に見た元素の量的な面でも、②その中間原料としての四塩化チタンの量からしても(酸化チタンが塩素法として扱う TiCl_4 は、1989年で年間330万トン、一方スポンジチタンは年間高々24万トン)酸化チタン工業の中に派生すべき性格のものであった。Advisory Boardでも報告しているが、当初スポンジチタンを創業した酸化チタンメーカーは、短期間で何れも金属チタン産業の将来の見通し難と、当面の収益見込み難のため撤退してしまった⁽⁹⁾。以上の事実は、天然のチタン鉱石の採掘、選鉱、精錬、および四塩化チタン(TiCl_4)の製造技術迄は、すべて酸化チタン工業が工業生産技術の開発の担い手であったことを物語る。

(1) チタン鉱石の grade up と TiCl_4 の製造技術

酸化チタン顔料は、当初アナターゼ型で十分であったので、硫酸法で製造され、原料もイルミナイトの他、低品位イルミナイトから脱鉄して作られたチタンスラグで十分であった。四塩化チタン用として、日本では野田ら⁽¹⁾により人工ルチルと呼ぶほどの高 TiO_2 の高チタンスラグが、団鉱法用に開発されたが⁽¹⁾、 TiCl_4 の製造法の主流が流動塩化法になるにつれ限定された粒度分布が要求されて、開発は停止状態となった。そこで、粒度を維持しながらチタン鉱石中のFe分を抜く方法、いわゆる grade up 法が開発された。石原産業の硫酸処理によるルベーク、豪州のAMC社の塩酸処理法⁽¹³⁾による人工ルチル、ブラジルのRio Doseの塩酸処理による人工ルチル等が酸化チタン関連で開発された。塩素法向けの高チタン鉱は、特に需要の伸びが高く年率7%と言われている。チタンの鉱物資源としての資料は多いが⁽¹⁰⁾、杉山の「チタン原料について」⁽¹⁴⁾は古典となったが一読に値する。

次に TiCl_4 の製造法の流動塩化技術については、問題は

如何により低品質の grade up イルミナイトを使用出来るかに関する技術に力が注がれており、特にDu Pontが優れていると言われている。 TiCl_4 の製造、精製法で⁽¹⁾⁽²⁾、使用する装置類、分析系等すべて自動制御方式が確立しているのは、酸化チタン工業の先行技術開発の力が大と言えよう⁽²⁾。

以上を総括して、スポンジチタンの原料として TiCl_4 を経たプロセスを前提とすれば、金属チタン産業は如何に安定、安価なチタン鉱石を長期にわたって確保するか、その酸化チタン、金属チタンを含む全生産プロセスを統合して、世界のどこに工場立地するのが有利かと言うことになる。企業戦略として金属チタンを含めては、何も示唆するものが出来て来ていないのは、スポンジチタンを製造する方法が、今後も依然としてクロール法か？ハンター法か？あるいは電解法か？、別の直接法と呼ばれる新しい方法か？、明確に方向づけられないからである。

原料チタン地金部門は、 TiCl_4 を経由する方法が存続しつづけるなら、酸化チタン産業に連結する部門として構成されるのが、資源の形態および量的な原料面と、 TiCl_4 の製造コストが酸化チタン工業の支配下にあることから、より自然であることになろう。スポンジチタンの製造原価は、これに加工費を上乗せしたものとなる。

4. スポンジチタンの工業生産技術

筆者が本会報に報告した“チタニウム製錬の進歩”の進歩総説⁽³⁾⁽⁴⁾以来、約20年弱になる。数多くの次世代スポンジチタンの工業生産技術の開発がなされ報告されていることは既に述べた。従って、ここでは重複を避けて関心を集めてきた3項目に限りたい。

(1) クロール法またはナトリウム法のバッチ大型化：これは前述のAdvisory Boardでも第一に、強く提案されている。

つけ加えて、バッチ法であるがために、品質偏析が不可避で、次工程の消耗電極溶解工程で均一なインゴットを製造すべく、如何に粉塊混合物の統計的品質管理の手法を活用したかを述べたい。

(2) TiCl_4 の電解法：現在でもRMIで、イタリアのGinatta法のパイロットが実験されていると聞くが、詳細は公表されていない。今日現在、工業化に成功した電解法はない。今迄本誌に紹介されたことがないSonyの平滑板法も加えて、当初のBureau of Mines法と比較しつつ進歩を見てみたい。

(3) 直接還元法：Advisory Boardが“Direct Reduction Process for the Production of Titanium Metal”として、1974年に特に1冊の報告を作った程の期待された方法である。しかし、まだ工業化の実現はない。最近日本で通産主導のミネルバ計画の一環として、国家的開発プロジェクトになり、色々な可能性を提起している。

(1) クロール法またはナトリウム法のバッチ大型化

バッチ法は、チタン工業の出発点であった。そして40年近く経た現在でも、まだ替わる工業的方法が実現しないままにこの方法で工業生産が行われている。この間、Na法は、2段目の還元バッチを当初の約2トン程度より拡大したとの報告がなく、また英国 Dee Side のNa法も改良されたとの報告がないので、それまでのことはすべて報告⁽³⁾⁻⁽⁸⁾されていることからここでは省略する。Mg法についても、Timetの1トンバッチは創業以来続いており、大型化したとの報告はなく、最近日本の会社と合併で大型バッチ工場を新設するとの新聞報道があった。Oremetの真空分離に替わるアルゴンシーピング法を取り入れた6トンバッチも既に多くの紹介があり、その後の大型化の報告はないので省略する⁽³⁾⁻⁽⁸⁾。

そこでバッチの大型化の歴史については、筆者が1954年の1トンから1982年の10トンまでを工業的に実施した実績の報告⁽¹⁾⁽²⁾以外にはないので、バッチの大型化がクロール法でどのような役割を果たしたかを、真空分離を含めた全系列として説明することで代表させて貰いたい。

図3は、1954年より現在に至る迄のプロセス構成の改良を4つの時期に分けて示した。

この間の原料からMgCl₂電解回収までを含む主要な改良点は表2の如くであった。スポンジ製造で実施した反応分離一体化の装置説明図は図4に示す。バッチ容量は10~11トンである。10トンバッチと、現存する最古の2トンバッチのスポンジケーキの外見と形状の比較のため図5を示した。

表2 主要な技術改善。

	1964年	1989年
原料	チタンスラグ	ルチル
塩化	固定床	流動床
TiCl ₄ の蒸留	連続蒸留(熱媒使用) バナジウム除去 (H ₂ S使用)	連続蒸留(蒸気使用) バナジウム除去 (重油系使用)
スポンジ製造	従来法(非一体化法) 固体Mg充填 1.4トンバッチ	一体化法 溶融Mg供給 10トンバッチ
MgCl ₂ 電解	30 kA 単極セル	110 kA 多極セル

図4 反応分離一体化装置。

1トンバッチから10トンバッチ迄のバッチ生産の諸元について、初期⁽¹⁾と現在⁽²⁾との発表諸元を合併して一覧表にして示すと、表3の如くである。大型化しても断面積

図3 大阪チタニウム製造(株)のスポンジチタン製造技術の進歩。

図5 スポンジチタン塊 (2 トンと10 トン).

1 m² 当たりの還元速度は頭打ちである。しかし、反応分離一体化に伴って消費エネルギーは大幅に低下した。その時系列的進歩を図6に示す。

一方では、スポンジチタンバッチの大型化に加えて、副生 MgCl₂ より Mg を再生リサイクルする無水 MgCl₂ の電解槽も 40 kA より 80 kA に大型化され、更に Multipolar Cell が開発された。その結果、電力消費が半減した^{(15)~(18)}。

バッチの大型化と反応分離一体化に Multipolar Cell が合体して、現在のスポンジチタン製造諸元は、1964年の1 トンバッチ創生期と比較して表4に示すように合理化された。日本のスポンジチタン産業はバッチの大型化と無水 MgCl₂ の電解槽のマルチ化を実施して、この期間に起こ

図6 バッチサイズと消費電力.

表4 スポンジチタン製造における主要因の改良.

	1964年	1989年
Ti 歩留 (%)	91.3	97.7
Mg 歩留 (%)	92	98.7
Cl ₂ 歩留 (%)	75	93.2
消費エネルギー		
電力消費 (MJ/kg-Ti)	133.2	60.8
[MWh/t-Ti]	[37]	[16.9]
直流電力消費 (MJ/kg-Mg)	63.7~65.5	34.2~36.0
[MWh/t-Mg]	[17.7~18.2]	[9.5~10.0]
重油 (cm ³ /kg-Ti)	1500	150
[L/t-Ti]	[1500]	[150]

った2度のオイルショックによる電気料金を主とするエネルギー費の高騰を克服して、今日、生き残ることができた。これはアルミニウム産業が、日本で、当時年産150万トンの規模を持ち、最新の合理化設備を持ちながら壊滅し

表3 バッチサイズと Mg 還元.

実施者	チタン製造量 (1 バッチ) (kg)	バッチの内寸法 (mm)	バッチの断面積 (m ²)	チタン生成速度 〔平均〕 (g/m ² ・s) [kg/m ² ・h]	チタン生成速度 〔最大〕 (g/m ² ・s) [kg/m ² ・h]	Ti 歩留 (%)	Mg 反応 率 (%)	
米国鉱山局 (ワートマン)	34.2	25.4	0.051	—	6.11 [22]	—	—	
米国鉱山局 (ボールダー市工場)	122	730	0.419	9.17 [33.0]	13.61-16.67 [49-60]	—	81.0	
大阪チタニウム (実験室)	20	272 (内筒)	0.058	8.19 [29.5]	17.42 [62.7]	—	75.7	
大阪チタニウム (パイロット・プラント)	100-244	708 (内筒)	0.394	5.42 [19.5]	14.72 [53.0]	96.8	74.2	
大阪チタニウム (1 トンバッチ)	1,000	1,125 (内筒)	0.994	5.39 [19.4]	13.61 [49.0]	95.8	74.1	
バッチサイズ			スポンジ製造 (kg/バッチ)	真空分離速度 (指数)	全製造速度 (指数)			
大阪チタニウム	内筒付き非一体化法		**	1.0	1.0	**	97.0	
	1.4 トン 1400							
	2 トン 2000							
	一体化法*			2.48	3.28			99.8
	5 トン 5700							
	7 トン 7800							
10 トン 10300		3.81	4.61			99.8		

*無内筒容器 **非公開.

図7 10トンバッチ硬度の分布.

たのと極めて対称的であった。

(i) スポンジチタンの品質保証

現在実用しているスポンジチタンは、バッチ式であるので、生成したスポンジチタンの品質のバッチ内の偏析は大きい。10トンバッチ中のBHNの分布の一例は図7に示す⁽²⁾。

一方、通常12.7mm~20 meshに破碎したスポンジチタンの需要は大半が6Al-4V合金か、更に複雑な合金である。しかもインゴット製造法は消耗電極の溶解部分の積層造塊方式である。そこで消耗電極のどの部分も均一成分になる電極を作らねばならない。このためにはスポンジチタンの粒の最小集合体を出来る限り均一品質にしなければならない。たった数粒を任意に取って分析しても、その分析結果は1バッチ、1ドラム、1ロットの代表値にならない。まして取引上の5トンとか10トンの大きなロットを代表する品質特性値にすることは不可能である。筆者はここで第二次大戦中から、石炭などの粉塊混合物の品質管理、品質保証を研究されていた東大の故石川 馨教授に教

えを受け、1ロットが1kgのスポンジチタン粒集合体で代表されるサンプリング法、および品質保証法を開発し、この原理に基づく均一化処理製造プロセスを完成した⁽¹⁾。この結果、ドラム内、ドラム間の均一性は図8に示すロットを構成出来るようになった⁽¹⁹⁾⁻⁽²³⁾。

これらの技術は、金属冶金とか化学工学技術とは別の統計的品質管理の技術に属するが、スポンジチタンが今日の如く実用化されている根拠を支える極めて大切な技術であり、日本のスポンジが世界第一の品質の名声を維持し続けている根拠を支えるものである。

(2) Ti 電解法

Tiの電解法については、筆者の本会報での進歩総説⁽³⁾⁽⁴⁾に、また1970年初め頃までの開発研究については総説、TiCl₄の直接電解、可溶性陽極法の電解、粗チタン合金を原料とする可溶性陽極電解等についての各種の研究が紹介されている⁽²⁴⁾⁻⁽³⁶⁾。個々については、ここでは既に知られた事例として省略したい。

溶融塩電解については、米国のBureau of Minesの研究が早く、先ずTiのスクラップ精製から始まった⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾⁽³⁰⁾。TiCl₄からTi metalの製造については、Leoneら⁽³⁷⁾の1967年の報告があり、以後TimetのPriscu⁽²⁸⁾が40 kAのパイロットについて1968年に報告し、New Jersey ZincのMyren⁽²⁹⁾が同じく1968年に31 kAの報告を出している。

以上の成果を改良して、Cobelら⁽³⁸⁾により1969年にDow-Howmet法が報告されている。以上までは本会報⁽⁴⁾⁽⁵⁾に個々の詳細が報告されているので省略する。まだ本誌に掲載されていない石原-Sony法(1975年)とGinatta法(1987年)のみの図を付し、Leone⁽³⁷⁾と比較した図9にして説明する。当初は各方法の一覧表で展望することを試みたが、与えられた紙数に制限があるため、ここでは結局

図8 ドラム缶間およびドラム缶内の粒度の偏析.

Bureau of Mines ⁽³⁷⁾	Sony ⁽³⁸⁾	EMG (Ginatta) ⁽⁴³⁾
<p>①陽極 ②陰極 ③供給陰極 ④供給管 ⑤スチレンスライド管 ⑥均圧管 ⑦スライッドバルブ ⑧電解浴</p>	<p>①モータ ②空気送入口 ③空気排出口 ④アルゴン送入口 ⑤攪拌器 ⑥冷却管 ⑦冷却部 ⑧分離器 ⑨断熱煉瓦 ⑩高温部 ⑪アルゴン排出口 ⑫絶縁バイブ ⑬カーボン陽極 ⑭隔壁 ⑮回転陰極バイブ ⑯電解部 ⑰シリカ煉瓦 ⑱スチール容器</p>	<p>【フローシート】 $\text{TiCl}_4(\text{V}) \rightarrow \text{Dissolution-cell} \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{PbCl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ $\text{TiCl}_4(\text{I}) \rightarrow \text{Extraction-cell} \rightarrow \text{Ti}$ 電解 化学反応 電解 電解 電解 Dセル: $\text{TiCl}_4 + \text{Pb} \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{Pb} \rightarrow \text{TiCl}_3 + \text{PbCl}_2$ $\text{TiCl}_4 + \text{Pb} \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{PbCl}_2$ Eセル: $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{l}) + \text{Cl}_2$ $\text{TiCl}_2 \rightarrow \text{Ti}(\text{s}) + \text{Cl}_2$</p>
特 徴 電 流 密 度 電 流 効 率 電 流 交 換 電 流 効 率 電		

図 9 電解精錬法比較。

省略して縮小した。

Ginatta 法⁽³⁹⁾⁻⁽⁴⁵⁾は、目下 RMI で大型 Pilot plant をテスト中と報道されており、相当な長期間を経ており、最近の RMI の追加的な増産設備⁽⁴⁶⁾は従来のナトリウム法で実施される模様なので、Ginatta 法自体の工業化の成否は明らかでない。公表されている米国特許⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾では、Ginatta 法が、当初は D セルと称する Dissolution セルと E セルと称する Extraction セルに 2 分割して、D セルでは Pb を使用して PbCl_2 を生成させ、E セルでは PbCl_2 を分解して $\text{Pb} + \text{Cl}_2$ に再生し、Pb を再生リサイクルしている。改良装置では、D セルと E セルを同一容器とし、D セルで生成した浴をポンプで移動させているようである。いずれにしても 873~1073 K の浴中でのポンプと言い、不活性ガス雰囲気中の電解槽中の可動運搬設備と言い、実用に至る迄は大変な開発研究になるだろうと想像される。第 6 回チタン国際会議(カンズ)で展示された製品結晶は Timet の Priscu が報告した結晶と類似したものであったと聞く。

最後に金属チタン平滑板電着法について述べる。徳本⁽⁴⁹⁾は、1953 年頃(昭和 28 年)から石原産業で金属チタンの平滑板電着法に着手し、いくつかの特許⁽⁵⁰⁾⁻⁽⁵²⁾を出した。大きな特徴は、今迄述べた電解法が、何れもスポンジチタンと類似の空隙率の大きい bulky な樹枝状品の集合体を析出させたのに対し、徳本は電解槽からの取り出しに際し高価な TiCl_4 を含む浴塩ロスを伴うことなく、一挙に solid な平滑板状電着物を取り出し得る方法を考案した。通電はパルス電流を使用した。当初は 673~723 K で臭化物塩を使用した。後塩化物浴に変えた。得られた平滑板の厚みは、実見した人の話では薄い方の数 mm であったようだ。平滑化を維持するために適当な周期で陰極付近の攪拌をする等の種々の手段が導入されたが、細かいことは図 9 と原文を見てほしい⁽⁵³⁾。

研究は石原産業から Sony 中央研究所に移って続けられた。実験室で得られた金属チタンは確かに平滑板状であり、品質の検査は外部に公開されて、委託分析評価された。この平滑板自体をそのまま展伸材原材料として、直ちに圧延などして実用することは不可能と判断され、円筒状に巻いて 1 次電極にして溶解せざるを得ないとされた。最終的には、この研究開発の工業化実現の決着を見ることなく徳本氏が逝去されたので、Sony 法は開発を中止した。

最後に、ソ連の Ti 電解開発については、古くは Ivanov ら⁽⁵⁴⁾の報告があるが、最近は情報が入手出来ないのではっきり分からない。

(3) 直接還元法

米国で重要戦略金属として、チタンが Advisory Board で、その製造法が検討、批判された時も、Henrie⁽⁵⁵⁾の精錬可能な経路図によって行われた⁽⁸⁾⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾。

したがって、ここではこの委員会の検討結果の結論と勧告の要約を掲載して全貌をまず review し、次に当面の話題を付加することにした。

『1) 結論

- (1), (2) 省略
- (3) 最近数年間にクロール法でいくつかの技術改善が実現しているが、しかし依然としてパッチプロセスであることに変わりがなく、連続プロセスへの移行は容易でないように見受けられる。
- (4), (5) 省略
- (6) スポンジチタンをインゴットにするのに、更にエネルギーを必要とするのであるから、むしろ将来は直接インゴットを生産する方法によってコスト引下げが達成されるであろう。(以下省略)

溶融チタンを直接生産する方法は今後引き続き関心の対象となり、長期の開発目標とするに値する。

- (7), (8), (9) 省略

2) 勧告

- (1) 生産コストを引下げるために、現行還元技術の改善研究を更に推進すべきである。
- (2) 省略
- (3) 電解還元法の改善に関する研究とエンジニアリングの開発を、一層推進する必要がある。(以下省略)
- (4) 塩化物等の精製原料から、直接にチタンあるいはチタン合金のミル製品を得るプロセスを可能にするために、連続法での高温溶融相の取り扱いに必要な技術と材料改善の開発をするべきである。』

Advisory Board のもう一つの報告の問題点であったパッチの大型化については既に報告した。直接還元法中の一項目となっている電解法についても最近の review をした。これらの review に対し、Advisory Board の見解は依然として有効且つ適切なもので以下に再録する。

『前述のプロセスでは、最初に得られるチタン生成物はスポンジか結晶であり、それらはかなり複雑な、溶解または合金のプロセスで金属状にしなければならない。(以下省略)チタンの価格を大きく下げ、利用し易い低コストのチタンを製造するために、スポンジ(あるいは結晶)と溶解段階をやめるべきである。』

連続液体プロセスでは、再溶解の廃止、反応容器温度の制御、そして連続性等により、エネルギーと操業コストの 25~30% が節減できるだろう。(以下省略)溶融チタンを製造するいかなるプロセスも、必然的に高温プロセスでなければならない。』

ここで溶融チタン法が強く提案されている。その説明として、

『現在のクロール法はチタンの融点 1940°C よりずっと低い温度でガス状 TiCl_4 を液体マグネシウムで還元する。ガス状 TiCl_4 との接触により、Ti スポンジと MgCl_2 を生成し固体チタンができる。(以下省略)

スポンジからインゴットまでの全処理費は、金属チタンのコストの大部分をしめる。チタンの融点以上の温度で還

元すれば、スポンジのステップはなくなる。(以下省略)
Halomet⁽⁵⁸⁾は最終製品として、チタンまたはチタン合金のインゴットの製造可能な連続溶融チタンプロセスの開発を手がけた。そのプロセスでは **1970 K** 以上の温度で、マグネシウムで四塩化チタンの還元を行う。反応容器は電気加熱され、**0.5~1.0 MPa** のアルゴン雰囲気で行われる。容器壁は水冷され、それにより溶融相と容器壁との間にスカル層ができる。溶融 MgCl_2 は溶融チタンの上に浮くから、スカル壁は、上部は MgCl_2 、下部は Ti である。溶融 MgCl_2 と Ti は別の口から取り出される。溶融チタンは真空中で凝固し、その結果残留 Mg が除去される。(以下省略)

高温プロセスの主な問題は、制御と構造材料である。スカル溶解は精度の高い温度制御を要し、一方、完全な溶解は特別な構造材料を必要とする。委員会の知る限りこのプロセスの連続操業は確認されなかった。(以下省略)』

ここで提案されている Halomet 法⁽⁵⁹⁾は、図10に示す如きもので、説明のために実施例の数字も入れてある。

1960年代末のドイツ Tellus A. G. の研究では、 $\phi 1 \text{ m} \times h 3 \text{ m}$ で **10~12 kg** のインゴットを作っているとの未

図10 Halomet 法特許の実施例。

図11 NEDO 流動法。

公表情報もある。溶融チタンを得る方法については、Halomet 法類似の特許が Griffiths ら⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾より多数出されている。これらの方法についての論評は上述の Advisory Board の報告で十分なされているので省略する。

一挙にチタンインゴット迄でなく、スポンジチタンの顆粒状のものを流動層を使用して連続的に製造する方式は、最近日本のミネルバ計画で提案されている。先行研究のシリコン顆粒について NEDO 法の流動床の説明図は図11⁽⁶²⁾に示す。

(4) 余 話

Kroll が来日(1953年)した時、クロール法(マグネシウム還元)が、将来、永い期間生産プロセスとして継続出来るとは考えなかった。15年後には電解法がクロール法に交替するだろうと筆者の質問に答えた。マグネシウム還元よりもナトリウム還元の方が工業生産法として適しているとも考えていた。ナトリウムが **371 K** で液化して輸送し易く、連続法の可能性が高いこと、安価なナトリウムが使用出来る見込みがあったことによってであった。クロールの期待に反し、電解法とか直接還元法が実現しないままに、今日まで工業生産方式として残ったのはバッチ法であるクロール法とナトリウム法のみとなった。何れも強いと言えば間接電解法とも言えなくもないが。

エネルギー多消費型プロセスとして、いつも問題となってきたクロール法の消費エネルギーについて言えば、1964年の創業当初と現在とでは表4の如き実績となっている。全体で消費電力は1/2に減少しているが、 Mg 電解の直流電力消費で1/2、残りの反応分離を含む加熱用で1/2強である。反応分離一体化も大きく貢献したが、 Mg 電解槽のマルチ化による合理化は、特にクロール法の生き残りに大きな効果を出した。

どうして Al が日本で消滅し、 Ti が Mg に支えられて生き残ったかを説明すると、 Al のデーターは、Welch の “Aluminum Reduction Technology—Entering The

図12 Al と Mg の電力原単位の推移。(Mg はモノポラーからマルチポラーに移行)

Second Century” の論文⁽⁶³⁾中の Al のデーターを借用し、Mg データーは筆者の報告の数字を同一のグラフの中にプロットして、図12に示して考察すれば理解し易い。

Al は、280 kA の完全自動の大型単極セルが開発実用されているが、Mg の Multipolar Cell と比較する時、Al は依然として大型電解セルでも電力多消費プロセスである。

Alcan の Kingston 研究所長であった McGeer は、1986 年、Al 工業の100年を review⁽⁶⁴⁾しての結論として、次の如く述べている。

Al industry could not make any fundamental change in the process of Al production by electrolysis even after 100 years of the development through the world.

Al は、Multipolar Cell の実用化が出来なかった。電解されて電解浴上に浮く Mg と底に沈む Al とが分かれ目であった。スポンジチタン産業をバッチ式クロール法で今まで継続させ得た真の功労者は、Mg 電解セルのマルチ化であった。

果たしてクロール法に近い将来変わり得るのか？ 少なくとも、Advisory Board が取り上げた問題点の検討よりすれば、近い将来実現と言う可能性は少ない。当面、話題にあがるのは RMI の Ginatta 法、東邦チタニウムの Halomet 法、ミネルバ計画の流動法であるが、何れも決定的な見込みがついた段階まで進展しているとは言い難い。

5. 終わりに

スポンジチタンの工業生産技術について、筆者が40年近く従事したクロール法と、その間に耳にし、目にした情報に基づいて、原料からスポンジチタン迄の間を、従来発表されている解説との重複を避けて最近に至る迄の経過を、大きな流れとして見た記述を試みた。

筆者は、すでに多くは故人となった Kroll⁽²⁵⁾, Wartman⁽⁶⁵⁾, Shelton⁽⁶⁶⁾, Gonser⁽⁶⁷⁾らの、この分野で創成期の仕事をした人々に直接教を受けた恐らく現存する最後の技術者である。皆米国在住の学者であり、技術者であった。すなわち、日本のスポンジチタン産業の当初の先生は、多くの他の産業と同じく、第二次大戦直後の米国人であったのである。それ故に、その進歩の実績を日本で報告する前に AIME の年次総会で報告し、J. Metals に掲載して貰った。何れも先方からの要請でもあったが、一方では恩返しと考えたわけである。筆者の意を理解して許可してくれた歴代の経営者と、苦しい初期の時代に、汗とガスの中で一緒にやってくれた同僚、社員の皆様には心からの感謝を贈りたい。

文 献

- (1) T. Noda: J. Metals, **17** (1965), 25.
- (2) T. Noda: J. Metals, **40** (1988), 12.
T. Noda: Recent Progress in Ti Sponge Production in OTC (Part 2), Light Metals 1988, (1988), 759.
- (3) 野田敏男: 日本金属学会会報, **10** (1971), 794.
- (4) 野田敏男: 日本金属学会会報, **11** (1972), 22.
- (5) 池島俊雄, 井関順吉, 成富辰雄: 日本金属学会会報, **24** (1985), 573.
- (6) 南條道夫, 三村耕司: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **41** (II) (1985), 193.
- (7) 南條道夫, 三村耕司, 佐藤修彰: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **42** (I) (1986), 183.
- (8) National Materials Advisory Board: Processes for Rutile Substitutes, NMAB-293. (Washington, D.C.: National Academy of Sciences) (1972).
- (9) National Materials Advisory Board: Titanium Past, Present, and Future, PB83-171132, National Academy Press, Washington, D.C. (1983).
- (10) National Materials Advisory Board: Direct Reduction Process for the Production of Titanium Metal, PB232545 NMAB-304, National Academy of Science, Washington, D.C., (1974), 20.
- (11) レアメタル・ニュース No. 1544 1990年(平成2年)5月1日6頁.
- (12) 日本酸化チタン工業会資料その他.
- (13) AMC Mineral Sands Ltd カタログ1988.
- (14) 杉山周三: チタン原料について, チタニウム協会発行, (1971).
- (15) O. G. Sivilotti: "Procedures and Apparatus for Electrolytic Production of Metals", US Patent 4,055,474 (1977).
- (16) O. G. Sivilotti, et al.: "Recent Developments in the Alcan-Type Magnesium Cell," Light Metals, **1** (1976), 437.
- (17) O. G. Sivilotti: "Metal Production by Electrolysis of Molten Metal Electrolyte", European Patent 96,990 (1983).
- (18) O. G. Sivilotti: "Operating Performance of the Alcan Multipolar Magnesium Cell", (to be published) 117th AIME Annual Meeting, Phoenix, (1988).
- (19) T. Noda, et al.: Ref. Stat. Appl. Res., **7** (JUSE) 3 (1960).
- (20) T. Noda, et al.: Report at The 6th Quality Control Conference in Japan, (1956).
- (21) T. Noda, et al.: Report at The 8th Quality Control Conference in Japan, (1958).

- (22) T. Noda, *et al.*: Report at The 10th Quality Control Conference in Japan, (1960).
- (23) K. Shimasaki, *et al.*: Japan Analyst, **6**(1957), 572-9. Osaka Titanium Co., Ltd., "How the Quality of Titanium Sponge was Guaranteed in the Shipment for the Commodity Credit Corporation", (1962) (unpublished).
- (24) M. W. Siherts and M. A. Steinberg: J. Metals, **8**(1956), 1162.
- (25) W. J. Kroll: *The Fusion Electrolysis of Titanium*, Chemistry and Industry, (1960), 1314.
- (26) W. R. Opie and K. A. Svanstorm: Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 256.
- (27) W. R. Opie and O. W. Moles: *ibid.*, **218**(1960), 646.
- (28) J. C. Priscu: *Titanium Electrowining Cell*, The extractive metallurgy symposium of AIME in Cleneland, Ohio, (1968).
- (29) A. J. Myhren, *et al.*: J. Metals, **20**(1968), 38.
- (30) F. P. Haver and D. H. Baker, Jr.: Development of A 10000 Ampere Cell for Electro refining Titanium, Bureau of Mines R. I. 5805 (1961).
- (31) 渡辺 治: チタニウム・ジルコニウム, **15**(1967), 215.
- (32) 友成忠雄: 電気化学, **32**(1969), 490.
- (33) 友成忠雄: 電気化学, **32**(1969), 566.
- (34) 友成忠雄: 電気化学, **32**(1969), 646.
- (35) 大倉幸雄: 「チタンの電解精錬法」, 金属(臨増), 82-86(1976).
- (36) O. Q. Leone: U. S. Breau of Mines R. I. 5805 41 (1960).
- (37) O. Q. Leone, *et al.*: J. Metals, Mar. 1 (1967).
- (38) G. Cobel, J. Fisher and L. E. Snyder: (D-H Titanium) Titanium '80 Science and Technology, (1969).
- (39) M. V. Ginatta: Master Thesis T 1342, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, December (1970).
- (40) M. V. Ginatta: TMS-AIME Annual Meeting, J. Metals, December (1970), 22A.
- (41) M. V. Ginatta: Electrochemical Society Spring Meeting, Houston, Texas, May (1972) Abstract No. 192.
- (42) M. V. Ginatta: U. S. Patent 4,400,247, Aug. 23 (1983).
- (43) M. V. Ginatta: U. S. Patent 4,670,121, June 2 (1987).
- (44) U. Ginatta: Metal Bulletin Conference, L. A., Mar. 25-27 (1987).
- (45) Metal Bulletin, 25 February (1988).
- (46) レアメタル・ニュース No. 1080, Aug. 24 (1980).
- (47) U. S. Patent 4,400,247, Aug. 23 (1983).
- (48) U. S. Patent 4,670,121, June 2 (1987).
- (49) 徳本慎一, 田中宗次, 角田重男: チタニウム・ジルコニウム, **7**(1959), 4.
- (50) 徳本慎一: 日本特許229,378 (1956), 公告昭和31-6604.
- (51) 徳本慎一: 日本特許229,381 (1956), 公告昭和31-6812.
- (52) 徳本慎一他: 日本特許212,080(1954).
- (53) S. Tokumoto: J. Metals, Nov. 18 (1975).
- (54) A. I. Ivanov: "Study on Electrolytic Production and Refining of Titanium", Titanium and Its Alloys, **6**(1961), 124.
- (55) T. A. Henrie: Met. Soc. Conf., **34**(1968), 139.
- (56) 大倉幸雄(訳): チタニウム・ジルコニウム, **24**(1976), 68.
- (57) 成富辰雄他, チタニウム・ジルコニウム, **24**(1976), 130.
- (58) Halomet, 1970; Other and Nowak (1973).
- (59) ルドルフ・ノバック(ハロメット社, スイス)日本特許: 昭46-19761.
- (60) K. F. Griffiths: U. S. Patent 3,085,871 (1963); U. S. Patent 3,085,872 (1963).
- (61) J. F. Maurer: U. S. Patent 2,941,867 (1957).
- (62) 本宮達彦, 金子喜典司: サンシャインジャーナル, (1983), Vol. 4 No. 1, 2~10頁.
- (63) B. J. Welch: J. Metals, Nov. 19 (1988).
- (64) J. P. McGeer: J. Metals, Nov. 27 (1986).
- (65) F. S. Wartman, D. H., J. R. Nettle and V. J. Holme: J. Electrochem. Soc., **101**(1954), 507.
- (66) S. M. Shelton: U. S. Patent 3,464,813, Sept. 2 (1969).
- (67) BMI (Battelle Memorial Institute)-523, Mar. 6 (1951).

<新 刊 案 内>

凝固と溶融加工

G. J. Davies 著, 池田徹之, 小林俊郎, 市川理衛 共/訳

溶融加工法を積極的に利用して新材料の開発, 品質および製造方法の改革が目的とされるようになった。液体金属から直接製品を作ることは, 省プロセス, 省エネルギーの観点から必要であり, 一方, 材料の組織・構造の制御によって高機能化が達成できる可能性を有しているからである。

本書は G. J. DAVIES 著, SOLIDIFICATION AND CASTING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS LTD. の日本語訳に新しい溶融加工技術の紹介が訳者によって書き加えられている。イギリス伝統の緻密で整然とした記述は, 溶融加工学の入門書として適当である。チャルマース, フレミングスの同種の本が出版されているが, 凝固理論および溶融加工技術を分かりやすく解説し, また, 最近のすでに工業化されている

凝固プロセスや研究途上の新凝固プロセスについての紹介は, 凝固を学ぼうとする人は言うに及ばず専門分野以外の人にさえ興味をいだかせる優れた本である。

訳書にありがちな難読な日本語ではなく, 実にすらと次の章にすすめる。これは訳者らの凝固と溶融加工に対する理解の深さと, 学問に対する誠実さによるものであろう。

液体金属から核生成, 結晶成長, 凝固組織の形成と, それに伴う偏析や気泡や割れなどの欠陥を継続的に理解できる。入門者でも一読ののちは, 基礎知識が修得されるので, 従来にないような溶融加工法の創意工夫を楽しむことができると考える。 (K. F. K)

[A5 判 260頁 1990年 4,800円 (社)新日本鋳鍛造協会]