総説

チタン製錬研究の概要と新製造技術開発への提言*

二 上 菱¹ 岡 部 徹² 小 野 勝 敏³

Review on Titanium Refining Research, and Future Scope for Development of New Production Process

by Kaworu NIKAMI^a, Toru H. OKABE^b and Katsutoshi ONO^c

a. President, N.K.R. Co. Ltd., Hisagi, Zushi 249-0001, Japan

b. Associate Professor, Dr., Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

c. Emeritus Professor, Dr., Kyoto University

For increasing demand of titanium-based materials, and for making contribution to the development of Japanese material industry, it is essential to reduce production cost of titanium by developing new reduction process of titanium, which can replace the current Kroll process. When reviewing the past research works, there are many original studies and technologies developed. However, most of these technologies are not sufficient for practical development of the new process. The combination of some of these key technologies is expected to induce germination of the new process. After designing the target new process by assorting and arranging the past research findings, general program for development of the new process has to be initiated.

KEY WORDS : Refining of Titanium, Reduction Process, Calciothermic Reduction, Direct Reduction, Research Review, Technological Development, Kroll Process

1. は じ め に

チタンは比強度が高く耐食性、優れた機能特性等を持つ有用な金属であり商業生産開始以来、半世紀あまりを経ているが展伸材の年間の需要は全世界でいまだ5万t程度にすぎない(中村, 2001)。金属チタン製造には、チタン原鉱石から精製四塩化チタンをつくり、これをマグネシウムで還元してスポンジチタンとし、さらにこれを溶解精製して金属チタンとする。この工程は複雑で生産性は低く製造コストは非常に高くこれがチタンの需要拡大への大きな障害となっている。精製四塩化チタンからマグネシウム還元によるスポンジチタン製造はクロール法と呼ばれ工業的に広く用いられ、純度の高いスポンジチタンが得られるという点で優れた技術であるが、四塩化チタンの製造、その還元、副生物塩化マグネシウム電解によるマグネシウムの再生の各工程はそれぞれ同程度の製造コストを要し、さらにスポンジチタンの溶解精製にはスポンジチタン製造と略々同程度のコストを必要とする。クロール法に代わる溶解精製を含めた簡素で低廉なチタン製錬プロセスが開発されればチタン業界は大きく発展することができるが、いまのところ確定的なものはない。重要な金属資源の入手には技術的な協力が必要とされている今日(後藤, 1999)、資源に乏しいわが国が今後の金属資源を確保するためにも率先して新しいチタン製錬プロセスを確立することは大きな意義がある。技術産業立国を目指す日本の素材産業の発展に寄与するため、従来のチタン製錬に関する研究を概観総括し、問題点を整理し、チタンの新製錬技術の開発について述べる。

2. チタン製錬プロセス研究の概要

20世紀の半ばより、チタン還元プロセスはクロール法に定着してからはチタンの優れた特徴が認識されるとともにその製錬の合理化が種々検討され多様な研究結果が発表されている。米国では戦略物質としてチタン製錬プロセスの合理化に努力し、NMAB (National Material Advisory Board) のような公的機関を中心として精力的に活動し広範な調査検討を行ったが(野田, 1991; 大倉, 1976)、現在、研究は個々の努力に任せ、製造者と流通業界が一体となって毎年開催されるITA (International Titanium Association) 等をチタン発展の総合的な検討の場としている。世界的には4年ごとに開催される世界チタン国際会議 WCT (World Conference on Titanium) でも最近還元プロセスをはじめとする製錬に関する研究発表は合金開発等の研究に比べて極めて少ない。還元プロセスの新技術としては、最近 Nature 誌に発表されケンブリッジ大のFray らによって提唱された酸化物の直接還元が話題となっているに過ぎない(Chen et al., 2000)。わが国ではチタンと酸素その他不純物の挙動に関する基礎研究が精力的に行われ、高純度化、不純物除去プロセスに関する研究も進展し今後の新しい技術開発の策定に多くの示唆を与える基礎的な知見が得られている。チタンの製錬プロセスは金属熱還元法、電解採取法に大別されるが以下これらについて概説する。

2・1 チタン製錬の特徴

天然に産出するチタン鉱石は酸化物が主体であり表1に示すよ

表1 チタン鉱石の化学成分

鉱石	化学分析値, 重量%									
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅
Rutile	96.26	—	0.37	0.18	0.005	0.8	0.03	0.02	0.002	0.61
Ilmenite	54.57	25.15	16.34	0.04	1.67	0.53	0.3	0.32	0.13	1.18
Leucocene	67.3	2.85	2.85	—	—	3.39	—	—	—	—

* 2001年12月27日受付 2002年5月24日受理

1. NKR 代表

2. 普通会員 工博 東京大学助教授 生産技術研究所

3. 普通会員 工博 京都大学名誉教授

[著者連絡先] FAX 0468-73-9285 (NKR)

E-mail : kaworu.nikami@nifty.ne.jp

キーワード: チタン製錬, 還元プロセス, カルシウム熱還元, 直接還元, レビュー, 技術開発, クロール法

うに鉄をはじめとする不純物を多く含んでいる(吉田, 1992)。チタンは酸素との親和力が極めて強く、また金属チタン中への酸素の溶解度も大きいので、酸化チタンを原料とした直接還元による高純度チタンの製造が困難となっている。

図1に主な活性金属とその酸化物が平衡する酸素ポテンシャルを示す(Barin et al., 1973; Okabe et al., 1991)。熱力学的にはチタン酸化物はアルミニウムやマグネシウムで還元できるが1 mass %以下の低酸素濃度の金属チタンを生成できる金属元素は図のTi-TiO₂線より下方のカルシウム、ランタン、イットリウムなどの化学的に極めて活性な金属に限られることがわかる。

表2には1,273 Kにおける各種金属の酸化物、フッ化物、塩化物の分解電圧を示す(南条ら, 1986)。電解によってチタンを還元する場合、チタンより還元電位が低い元素(Fe, Cr, Zr, Mnなど)はチタンとともに析出する。したがってあらかじめこれらの不純物を電解浴から除去しておくことが必要であり、チタン鉱石など原料としてそのまま電解に供することはできない。

チタンは融点が1,941 Kと高く、融体はY₂O₃などの化学的に極めて安定な酸化物とも反応するためチタンを含む生成物を熔融状態で保持する場合、水冷銅ルツボを用いる必要がある。さらにチタンは多量の酸素や窒素を固溶するため、不活性雰囲気下で一連の操作を行う必要があり、その処理に多くの留意が必要である。鉄、銅、アルミニウムなどのコモンメタルに比べてプロセスが複雑となり、装置材料など設備上の制約も多くなり、このことがチタンの製錬プロセスの生産性を妨げる大きな要因となっている。このことは還元反応のプロセス原理確立のためにも考慮すべき重要な点である。

2・2 チタン製錬の考えられる経路

チタン製錬について熱力学的視点から考察すると式(1)に示すような原料であるTiO₂を還元可能な還元剤Rはアルミニウム、マグネシウム、炭素などである。しかしアルミニウムや炭素は生成するチタンと反応するため純チタンを直接得ることができない。

図1 チタン脱酸素関連の代表的酸化物のエリンガム図(Barin et al., 1973, 1977; Kubaschewski et al., 1993) 破線は特定の酸素含有量のTi-O固溶体の酸素ポテンシャル(Okabe et al., 1991)

さらに金属チタン中に固溶する酸素を直接除くことが困難のため、図1からもわかるように実際に酸化物の直接還元を利用できる還元剤はカルシウムや希土類元素などである。現状ではハロゲンなどの元素XをTiO₂と反応させTiXを生成させ、この中間生成物TiXを精製したのち還元する方法が用いられる。この場合、中間生成物TiXを還元する還元剤Zは元素Xとの親和力がチタンより大きくチタン中への溶解度が小さいことが好ましい。これらの金属熱還元条件を考慮し、さらに電解による方法を付加して作成したチタン製錬の考えられる経路を図2に示す。この図はHenrieやHayesらの解説をもとに著者らが加筆したものであり(Henrie, 1968; Hayes et al., 1984),チタン製錬プロセスを設計する上で様々な還元経路を俯瞰できる。

2・3 金属熱還元法によるチタン製錬

クロール法はバッチ方式で、中間製品であるTiCl₄を経過し、副生物であるMgCl₂の電解を必要とし工程が複雑であるなどの欠点があるが、これを改善するため多彩な検討がなされた。種々の金属熱還元法によるチタンの還元プロセスについてまとめた概要を表3に示す。表中の経路は前述の図2の反応経路に対応し、たとえば、クロール法は図2中では②-(B)となる。

表3中のS3, S4に示すように、過去には液体NH₃中でナトリウム還元やチタンフッ化物のアルミニウム還元が試みられたが純度の良いチタンを得ることはできなかった。最近ではMaedaらがS5に示すように1,973 Kの高温でTiO₂のアルミニウム熱還元を試み金属チタンの生成に成功している。チタン74 mass %, アルミニウム19 mass %の金属を得るにとどまっているが電子ビーム溶解によりアルミニウムを除去する際、同時に酸素も除去できることが示されているので今後の発展が期待される。プラズマ等の高エネルギーを利用してチタンを熔融状態で得る試みについて多くの検討がなされた。L1のプラズマを利用してTiCl₄をナトリウムで還元する方法はエネルギー消費が高くL2の炭素によるTiO₂の直接還元も安定なTi-C-O融体が形成されて純度の良いチタンは得られなかった。L3のHalometやL4のミネルパプロジェクトのようにTiCl₄をマグネシウムで還元し、加熱操作などを付加して生成

表2 酸化物、フッ化物、塩化物の1,000 Kにおける分解電圧(南条ら, 1986)

元素	分解電圧 E/V		
	酸化物	フッ化物	塩化物
K ⁺	2.35	4.76	3.53
Sr ²⁺	2.51	5.41	3.51
L ⁺	4.85	5.28	3.41
Na ⁺	2.84	4.86	3.31
Ca ²⁺	2.84	5.41	3.38
Mg ²⁺	2.57	4.78	2.49
Zr ²⁺	-	4.25	2.47
Zr ³⁺	-	4.32	2.33
Mn ²⁺	1.62	3.42	1.77
Zr ⁴⁺	-	4.1	1.92
Ti ²⁺	2.6	3.46	1.82
Ti ³⁺	-	3.85	1.72
Ti ⁴⁺	2.05	3.51	1.55
V ²⁺	1.69	3.48	1.74
Cr ²⁺	-	3.34	1.4
Fe ²⁺	1.02	2.98	1.16
K ₂ TiF ₆	-	1.85	-
H ⁺	0.8	-	-

図2 考えられるチタン製錬の経路
(Henrie, 1968 ; Hayse et al., 1984 の報文を参考に作成)

表3 チタン製錬法概要—熱還元法

プロセス	経路*	原料	還元剤	化学反応式および備考	出典
<生成物が固形>					
S1 Hunter	②→(B)	TiCl ₄	Na	TiCl ₄ (l.g)+4Na(l)→Ti(s)+4NaCl(l) 工業生産、現在は殆ど生産せず、パッチタイプ、粉末採取可能	Hunter, 1910
S2 Kroll	②→(B)	TiCl ₄	Mg	TiCl ₄ (l.g)+2Mg(l)→Ti(s)+2MgCl ₂ (l) 工業生産、最も一般的な方法、パッチタイプ	Kroll, 1937; 1940
S3 NH ₃ (l)中Na反応	②→(B)	TiCl ₄	Na	TiCl ₄ (l.g)+4Na(l)→Ti(s)+4NaCl(l) Ti及びN含有のTiを得る	Kameyama et al., 1955
S4 Al還元	④→	K ₂ TiF ₆	Al	K ₂ TiF ₆ +Al(l)→Ti-30 mass % Al+KF+AlF ₃ Alによる熱還元	Karlet, 1958
S5 Al還元	⑤→	TiO ₂	Al	TiO ₂ +Al→Ti-74 mass % Al-19 mass % CaCO ₃ , CaF ₂ をフラックスとして 1973K でAl還元	Maeda et al., 1993
<生成物が液体>					
L1 プラズマNa還元	②→(B)	TiCl ₄	Na	TiCl ₄ (g)+4Na(g)→Ti(l)+4NaCl(g) 溶融Ti連続生産、高エネルギー消費	Rio Algom Mines Ltd., 1965
L2 プラズマC還元	⑤→	TiO ₂	C	TiO ₂ +2C→Ti+2CO in Ar-20% H ₂ 3100KでTi-C-O固溶体を得る	古俣ら, 1981
L3 Halomet	②→(B)	TiCl ₄	Mg	TiCl ₄ (g)+2Mg(l)→Ti(l)+2MgCl ₂ (l) 2000Kで還元、溶融Tiを得る	Halomet, 1970
L4 ミネルバ	②→(B)	TiCl ₄	Mg	TiCl ₄ (g)+2Mg(l)→Ti(l)+2MgCl ₂ (l) TiCl ₄ を溶融Mgに圧入、生成物加熱溶融連続的にインゴットに溶着引抜き	小笠原忠司, 1995
<生成物が粉末>					
P1 気相反応	②→(B)	TiCl ₄	Mg	TiCl ₄ (g)+2Mg(l)→Ti(l)+2MgCl ₂ (l) TiCl ₄ をMgで気相還元	竹内ら, 1959a; 1959b; 1959c; 1959d
P2 プラズマH ₂ 還元	②→(C)	TiCl ₄	H ₂	TiCl ₄ (g)+2Mg(l)→Ti(l)+2MgCl ₂ (l) Ti粉末生成、低生産性	Krapuhin et al., 1968
P3 エアロゾル反応	②→(B)	TiCl ₄	Na	TiCl ₄ (g)+4Na(l)→Ti(s)+4NaCl(l) TiCl ₄ を液体Ti上のエアロゾルNaで還元	Leland, 1996
P4 TiLAC	④→	TiCl ₄	Mg	TiCl ₄ (g)+2Mg(l)→Ti(l)+2MgCl ₂ (l) MgCl ₂ +KCl塩浴を介して連続的に循環、沈殿Tiは連続抽出	Elliot, 1996
P5 連続気相反応	②→(B)	TiCl ₄	Mg	TiCl ₄ (l.g)+2Mg(l)→Ti(s)+2MgCl ₂ (l) 気相反応、Ti/Mg/MgCl ₂ 混合粉末は静電式分離器で分離	Hansen et al., 1998
P6 溶融塩中吹き込み	②→(B)	TiCl ₄	Mg	TiCl ₄ (l.g)+2Mg(l)→Ti(s)+2MgCl ₂ (l) TiCl ₄ をMg及び溶融塩浴中に吹き込みTi粉末生成	出浦ら, 1998
P7 TNK	②→(B)	TiCl ₄	Mg in MgCl ₂	TiCl ₄ (l.g)+2Mg(l)→Ti(s)+2MgCl ₂ (l) TiCl ₄ をMg+MgCl ₂ 溶融塩浴中に投入、攪拌、Ti粉末連続生成	田中ら, 2001
<生成物が低溶融Ti合金など>					
A1 Al-Ti	①→(A)	Na ₂ TiF ₆	Al in Al-Zn(l)	Na ₂ TiF ₆ (l)+4/3Al(l)+2NaF(l)→Na ₃ AlF ₆ +Ti Zn-Ti合金を得る、Znは1273Kで蒸留除去	Hard et al., 1983
A2 Znブール	②→(B)	TiCl ₄	Mg in Zn-Mg	TiCl ₄ (l.g)+2Mg(l)→Ti(s)+2MgCl ₂ (l) TiCl ₄ をTi-Mg, Znを含む溶融合金中に吹き込み連続化を図る	佐藤ら, 1989

*: 図2に示すチタン製錬の経路を参照

表 4 チタン製錬法概要－電解採取

プロセス	経路*	原料	生成物	反応媒体塩および備考	温度	Cathode	Anode	電流密度 A/cm ²	出典
E1 Basket Cathode	②-(B)	TiCl ₄	Sponge	NaCl バスケット内でTiCl ₄ +Ti→2TiCl ₂ 生成	1173 K	Fe	C	0.43	Opie et al., 1960
E2 New Jersey Zinc	②-(B)	TiCl ₄	Sponge	LiCl-KCl-NaCl, 数%のTi含有 上記法と類似、セラミック隔膜使用	823 K	Hastelly	C	0.25	Rand et al., 1964
E3 Bureau of Mines	②-(B)- (C)	TiCl ₄	Dendrite	LiCl-KCl-TiCl ₂ 析出物と塩の分離、隔膜の寿命問題	790 K	Fe	C	0.25	Leone et al., 1967
E4 Ginatta	②-(B)	TiCl ₄	Dendrite	NaCl-Pb-26 mass%TiCl ₂ セラミック隔壁は不使用、溶融Pb陰極	950 K	Pb(l)	C	過多	Ginatta, 1963
E5 カルシウムによる TiO ₂ の還元	⑤→	TiO ₂		CaCl ₂ 溶融塩 溶融CaCl ₂ 中でTiO ₂ からHot spot cathodeにTiを還元	1573 K	Fe	Pb線		Oki et al., 1967
E6 TiO ₂ を溶融塩還元、低 熔融Ti-Ni合金とし採取	⑤→	TiO ₂		CaCl ₂ -CaO 低融点Ti-24mol%Ni合金の中間生成物利用、基礎研究	1323 K	TiO ₂ +Ni	C		出浦ら, 1992
E7 プラズマによるチタン スラグの電解	⑤→	TiO ₂		CaO-MgO ₂ -TiO ₂		TiO ₂	Cなど		Larson et al., 1998
E8 ESRによるTi電解採取	⑤→	TiO ₂		CaF ₂ -20wt%CaO	>2000 K	Cu等種板	C		竹中ら, 2000
E9 FFC	⑤→	TiO ₂		CaCl ₂ CaCl ₂ 分解電圧以下のアンダーポテンシャル電解		焼結TiO ₂	C		Chen et al., 2000
E10 強還元性溶融塩に よるTi還元	⑤→	TiO ₂		CaCl ₂ など TiO ₂ をCa熱還元、発生したCaOと同時に電解再生する		Fe	C		小野ら, 2002

* : 図2 に示すチタン製錬の経路を参照

チタンを溶融状態とし、反応容器下部からチタンを融体として連続的に取り出し直接インゴットを生産する研究も行われた。この方法は、温度制御、高圧・高温に耐える装置の開発が進まず実用化には至っていない。生成チタンを粉状として連続的に採取する試みも行われている。P1 の竹内らによる気相反応による TiCl₄ をマグネシウムで還元する広範な研究をはじめ、P2 のプラズマ水素還元、P3 のナトリウムによるエアロゾル還元など米国で多くの特許が提案されている。また P4 のように TiCl₄ のマグネシウム還元で塩浴を連続的に循環還流させる TILAC 法、P5 は TiCl₄ ガスを反応塔内の 1,273 K に加熱したマグネシウムガスと反応させチタン粉を生成し、アルゴン気流に乗せて捕収装置で収集し連続的の操作を試みたものである。また P6 はマグネシウムと共存する溶融塩中に TiCl₄ を吹き込んで連続的にチタン粉を還元生成させる方法である。ほかに P7 の溶融塩を積極的に反応媒体、熱媒体として利用し TiCl₄ を反応媒体中で還元し生成チタン粉を溶融塩とともに連続的に採取分離する TNK 法などが提案されている。この方法は具体的には液体マグネシウムを包含する溶融 MgCl₂ を反応媒体塩とし、その中に気体状態の TiCl₄ を注入し強撹拌条件下の溶融塩中でチタン粉末を連続的に製造するプロセスである。従来の考えではクロール法において生成する MgCl₂ やチタンは TiCl₄ とマグネシウムの接触を妨げ反応を阻害するとされていたが、この方法では MgCl₂ およびチタンがそれぞれイオンおよび電子の導伝体として機能することに着目し、むしろ積極的に反応生成物を金属熱還元反応における電気化学的な反応の媒体として利用している。また表 3 の A1 のように Na₂TiF₆ を Al-Zn 浴中でアルミニウムにより還元し Zn-Ti 合金として採取し 1,273 K で Zn を蒸発除去する方法、A2 のように Zn プール中で TiCl₄ のマグネシウム還元を連続化をはかる試みがある。

以上金属熱還元法によるいくつかの研究概要を述べたが、いずれも個々には優れた特徴があっても実用化という観点からは総合的な検討不足で、現行のクロール法に代わる新技術として発展できるものとは言い難い。

2・4 チタンの電解製錬

チタンの電解採取の研究は 20 世紀半ばから精力的に行われたが、当初は入手容易なアルカリ・アルカリ土類金属のハロゲン化合物に TiCl₄ や K₂TiF₆ などのハロゲン化合物を溶解し不活性ガス中で

電解を行うものが中心であった。チタン酸化物の塩化物への溶解度が小さいため酸化物の電解に関する研究は少ない。

表 4 は種々の電解製錬プロセスの研究についてまとめたものである。E1 の Basket Cathode 法と E2 の New Jersey Zinc 法は類似の方法でありバスケット内で TiCl₄ とチタンを反応させ TiCl₂ を生成させる。E3 の Bureau of Mines 法は TiCl₄ を予備還元し TiCl₂ として電解する。E4 の Ginatta 法は溶融鉛を陰極として用い隔膜を使用しない。いずれの方法も析出物がスポンジ状や樹枝状になり、生成物の採取と溶融塩との分離に難点があり、また還元速度も金属熱還元法に比べて遅い。E5 の沖らの研究は、CaCl₂ 塩浴中で TiO₂ を直接電解する先駆的な研究であり、1,233 K の CaCl₂ 浴で 1,573 K の Hot cathode spot に純チタンを析出させた。

1980 年代以降、チタンの脱酸と精製に関する基礎的研究が行われ、この結果を活用して E6 ～ E10 に見るように TiO₂ からの電解採取が試みられている。E6 は酸化物から連続的にチタンを採取する目的で、TiO₂ を CaCl₂ 浴中でニッケルカソードを用いて電解により還元し溶融温度の低い液体 Ni-Ti 合金を生成させ Ti を採取する。E7 はプラズマを利用する方法であるが詳細な実験データは示されていない。Sadoway らも TiO₂ を電気化学的方法により直接チタンと酸素に分解するプロセスを検討している (Sadoway, 2001)。E8 は ESR を用いたチタン電解の研究で生成するチタンを液体として直接取り出すことが可能であるため今後の進展が期待される。E9 の FFC (Fray-Farthing-Chen) 法は最近 Fray らによって提唱された話題の手法であり、焼結 TiO₂ を陰極、炭素を陽極とし TiO₂ の還元を行い、さらに脱酸反応も進行させ低酸素濃度のチタンを電解採取する方法である。E10 のように金属カルシウムを含む CaCl₂ などの強還元性溶融塩によって TiO₂ の熱還元でチタンを析出させ、同時に溶融塩を電解して強還元性の塩を再生する試みなどが提案されている。最近の 10 年間の一連の研究については岡部らの解説を参照されたい (岡部ら, 2002)。

2・5 熱分解法 (ヨード法)

チタンのヨウ化物の熱分解温度が他のハライド塩に比べて低いことを利用し、ヨウ化チタンを合成し、これを熱分解することにより純度の高いチタンを析出させる方法がある。1925 年、Arkel らは 1,600 ～ 1,800 K に加熱したチタンフィラメント上で TiI_x(g) を熱分解し、はじめて冷間加工のできる高純度のチタンを得た (Arkel

表5 チタンの脱酸、カルシウム還元の研究一覧

題 目	概 要	出 典
C1 カルシウム熱還元法によるTiAl、Ti ₃ Al合金複合粉末の合成	精製TiAl、Ti ₃ Al合金複合粉末をTiO ₂ とAl ₂ O ₃ の混合物からカルシウム熱還元法で製造、Ti-Al化学量論的適正値を熱力学的に検討	Suzuki et al., 1990
C2 カルシウム熱還元法による酸化チタンから粉末チタンの製造	TiO ₂ のカルシウムによる熱還元の可能性の実験的検討、脱酸限界を平衡論的に明らかにし700 ppm O未満のチタン粉末を得る	小野ら, 1990
C3 カルシウム熱還元法によるAl ₃ Ti粉末合成の基礎研究	精製Al ₃ Ti合金複合粉末をTiO ₂ とAl ₂ O ₃ の混合物からCaH ₂ によるカルシウム熱還元法で製造、熱力学と実験からTi-Al-Ca状態図検討	Suzuki et al., 1991
C4 カルシウム飽和蒸気によるチタンの脱酸限界、酸化チタンの還元	カルシウムのチタン脱酸限界を基礎的に解明、Ca-CaOと平衡するチタン中酸素溶解度を1173-1573 Kの範囲で測定、300から900ppmまで温度とともに増加する、1273 Kのカルシウム飽和蒸気による酸化チタンの還元を試み、現象の総括的考察を行う	小野ら, 1985
C Ti-O系における酸素分圧と酸素含有量の関係検討	1273 Kの平衡状態の純Ca-CaO系で、酸素分圧P _{O₂} が10-40 atm以下の場合、チタン中の酸素含有量は500 mass ppm以下	Niiyama et al., 1991
C6 Ti-richのTi-O固溶体のβ相チタン内の熱力学的性質	Ti-O合金はカルシウム、カルシウム酸化物と1173K~1373Kで平衡し1273Kで酸素含量は490重量%、チタンの酸素分析値と熱力学的計算から酸素ポテンシャル、βチタン内の酸素量、温度の関係を得た。	Okabe et al., 1991
C7 カルシウムハイドロフラックス脱酸法による極低酸素チタンの製造	CaCl ₂ フラックスを用い副生CaOの活量を下げ1173K-1273Kでカルシウムによるチタン脱酸を行い酸素200-1430 mass %の試料から50-70 mass ppm Oのチタンを得た、フラックス中CaO活量が脱酸後の酸素濃度に及ぼす影響も調べた	岡部ら, 1991
C8 極低酸素チタンの製造とその評価	1273 KのCa-CaCl ₂ フラックスでチタン線を20-60 mass ppm Oに脱酸、硬度、電気抵抗を測定、測定結果、抵抗値への寄与88nΩm(mol.% O) ⁻¹	Okabe et al., 1992a
C9 アルミニウム活量制御によるTi-AlのCa-Al合金による脱酸	Ca-Alで1373KでTiAlの脱酸、Ti-Al-Ca平衡状態図を検討し実験、Ti-Alと平衡するCa-Al組成と適切な実験条件との関係は興味深い	Okabe et al., 1992b
C10 電気化学的手法によるチタンの脱酸	溶融媒体CaCl ₂ 中にチタン陰極、炭素陽極浸漬、約3Vの電圧を印加、CaCl ₂ は脱酸剤としてのCaをつくり、副生物のCaOの活量を低下させ反応を推進、Caのポテンシャルはチタン陰極表面付近で増大し脱酸が進む、副生物のCaO中のO ²⁻ は炭素陽極と反応しCO(CO+CO ₂)ガスとし除かれる、試料の1400 mass ppmの酸素が100 mass ppmに脱酸された	Okabe et al., 1993

et al., 1925)。熱分解法は気相を介して不均一反応を利用しているため反応速度が遅く、チタンの生成速度に制限があるため大量生産には適しないという欠点があるが極めて高い純度のチタンの製造法としては有効な方法である。吉村らはTiI₂の熱分解反応を利用した大規模な超高純度チタンの製造プロセスを開発し、金属不純物の濃度が1 ppm以下、酸素濃度30 ppmという極めて高純度のチタンの製造が工業的に可能であることを実証した（吉村ら, 1994；吉村, 1996）。

2・6 カルシウムによる酸化チタンの直接還元とチタンの脱酸

カルシウムは式(2)のように酸化チタンの有力な還元剤である。

$$\text{TiO}_2 + 2 \text{Ca} = \text{Ti} + 2 \text{CaO} \quad (2)$$

この反応は1,200～1,500 Kで容易に進行するが、これが実際に商業プロセスとして利用されるためには、生成チタンの酸素レベルが低いこと、副生物CaOからのカルシウムリサイクルが容易なことが必要条件である。カルシウムを用いたチタンの精製、脱酸に関する一連の基礎的研究は、表5に示すように1990年代、わが国で精力的に行われ、カルシウムによる脱酸限界について定量的な解析が行われた。この頃米国では溶融ナトリウム等の媒体中にカルシウムなどの脱酸剤を含ませて金属チタン等の酸化物の脱酸を促進する注目すべき特許が提案されている(Fisher, 1990, 1991)。

表のC1は複合金粉末TiAl、Ti₃AlをTiO₂とAl₂O₃の混合粉末から直接合成する試みである。ここではカルシウム蒸気、溶融カルシウム、CaH₂などの様々な還元方法を検討し、CaH₂粉末を還元剤として用いた場合1,200 ppm O、180 ppm CaのTi₃Alを得ることができた。なおこの際Ti-Al-Ca三元状態図について熱力学的に検討し、還元剤と原料の適切な配合比などの基礎的知見を得た。C2はTiO₂のカルシウムによる熱還元の可能性について実験を行い、カルシウムによる脱酸限界を平衡論的に検討し700 ppm O未満のチタン粉を得た。C3はC1と同様の考えでAl₃Tiを合成、C4～C6はTi-O二元合金中の酸素の熱力学的性質についての研究である。Kubaschewskiらの先駆的な熱力学的検討にはじまった固体チタン中の酸素の熱力学的性質に関する一連の研究はチタン製錬プロセスを研究する上で重要な基礎的なデータとなっている(Kubaschewski et al., 1953；Mah et al., 1957；Komarek et al., 1962

；Boureau et al., 1976)。C7はこれらの知見をもとにカルシウム脱酸にはCaOの活量低下が重要であることに着目し、ハライド系のフラックスを用いることによって極低酸素のチタンを製造する方法である。このカルシウム-ハライドフラックス法の開発により、70 ppm O程度の極低酸素のチタンを得た。C8はこの結果から極低酸素チタンの製造とその電気抵抗などの性質を調べ、比残留抵抗値(RRR)が100を超す従来にない高い純度のチタンを得た。C10はC7のカルシウム-ハライドフラックス脱酸法をさらに改良し電気化学的手法を応用することによって、10 ppmを下まわるレベルの脱酸の可能性を示しTiO₂の直接還元の可能性を実証したものである。最近ではChenらが電気化学的な脱酸手法について詳細な検討を行っている(Chen et al., 2001)。

3. 研究概要の総括と新技術開発の指針

3・1 研究概要の総括

1940年代後半にクロール法が確立されてからもチタン製錬法の合理化のために多彩な研究がなされた。熱還元法でK₂TiF₆やNa₂TiF₆などのハライド化合物を用いる方法、リサイクルに多大なエネルギーを要するナトリウムやマグネシウムに代わる還元材としてアルミニウムや炭素を利用する方法などが検討されたが、いずれも生成チタンの不純物の問題などが解決されず成功しなかった。

一方、生産性向上のため、生成物を溶融状態とし、あるいは粉末状態として連続採取する新しいプロセスの多くの研究が行われたが、生成物採取のエンジニアリング、正確かつ微妙な温度制御、高温装置の適切な材料の確保などが解決されず実用化されていない。また電解採取による方法も還元速度が遅いことや、生成物の酸素含有量が高いこと、さらに析出物が樹枝状やスポンジ状となるため媒体塩との分離採取などの問題が解決されず実用化に至っていない。

今後の新しい方向として反応媒体として溶融塩を積極的に利用する試みは重要である。この観点から、還元反応における溶融塩と金属を介した電子とイオンの役割については詳細に検討され(Okabe et al., 1997；Okabe et al., 1998)、宇田らはこの考え方をさ

らに発展させ、熔融塩そのものに還元力を付与しチタン塩化物を反応媒体塩そのもので還元するハライド熱還元法を開発した（宇田ら，1998）。さらに、道下らは熔融塩を利用したチタン粉末製造の基礎的検討を行い（道下ら，2000），この基礎研究をもとに田中らはその実用化検討を行った（田中ら，2001）。還元剤が放出する電子をうまく利用して電気化学的にチタンを還元する手法は、反応生成物中への汚染防御だけでなく、析出部位や形態の制御、電流効率の向上などに有効な手法の1つであるため今後も発展が期待される。

1990年代以降、カルシウムによる脱酸に関する研究が精力的に行われ、チタンの含有酸素を大幅に減少させる要素技術の確立が検討され新しいチタン製錬プロセスの1つの方向の見通しが得られた。以上の研究結果から理論的には金属カルシウムを用いれば1,273 Kでは500 ppm O程度のチタンが生成するが、実験的にも酸化物を還元して1,000 ppm O以下のチタンが製造可能であることが示されている。また、カルシウム-ハライドフラックス脱酸法を利用すれば100 ppm O以下まで、さらに電気化学的手法を用いれば10 ppm O以下までチタンの酸素が除去できることが示された。一連の研究は実験室的な規模で行われたが今後の新しいチタン製造技術開発の基盤となる多くの示唆を含んでいる。

さらに、高温反応における、プラズマ溶解、電子ビーム溶解（池田ら，1993）、エレクトロスラグ溶解の利用などの研究が進められている（竹中ら，2000）。以上、それぞれの研究には新しいアイデアや独創的なものがあるので、これらを実用化への総合的な見地から分類整理し、詳細に見直すことによって新しいチタン製錬技術開発の方策を策定することができる。

3・2 今後の検討課題と新技術開発の指針

次世代の新しいチタン製錬プロセスの開発を行うにあたって、クロール法からの脱却を目指し、1) プロセスの高効率化、2) 還元プロセスの超高速化、あるいは連続化、さらに可能ならば、3) 酸化物の直接還元などを達成すること、が最も重要な課題である。

開発の指針としては、1) チタンの用途とそれに適合する品質の確定とそれに見合う品質の制御、2) 還元プロセスにおける物質移動だけでなくイオンと電子の動きの制御、3) 反応生成物の形態・析出部位の制御、4) 工程の簡素化、自動化の容易さ、が挙げられる。

チタンは含有化学成分、不純物の種類と量によっては製造方法とコストが大幅に変わる可能性があり、チタンの汎用化のためには用途によっては過剰品質をさけて低コストで適正な品質とすることは重要である。また、従来は反応物質の接触が反応速度の律速と考えられていたが、イオンと電子の移動による反応も重要な要素を占めることが明らかとなりこの制御は反応律速と不純物制御に大きな影響をもつ。チタン製錬プロセスの革新的改善にはこの活用が極めて重要である。反応生成物の抽出採取と反応媒体との分離の難易、連続化への可能性は反応生成物の形状と析出状態によって決定的に影響される。また工程の簡素化、自動化の容易さは当然のことながら高速反応、生産性の増大、コストの低減には不可欠の要因である。

4. お わ り に

チタンは新時代の金属であり、用途は多岐にわたり、世界における産業の基盤となる重要素材である。現状のクロール法によるチタン製錬プロセスでのチタンの生産性の向上とコストの低減を図るには多くの問題があり、これらを解決してチタンの汎用性の拡大するためにはこのプロセスの大幅な改善が必要である。

従来の研究を概観すると個々には独創的な多くの基礎研究がある。これらについて総合的立体的に幅広い検討の場をもち、実用

化という観点から改めて再検討し、必要な要素研究によって補足し追求することにより、新しいチタン製錬プロセス開発の萌芽が生まれることが期待できる。

引 用 文 献

- Arkel, A.E. van. and Boer, J. H. de. (1925) : Darstellung von reinem titanium-, zirkonium-, hafnium-, und thorium metal, Z.Anorg.u.allgem.chem., Vol.148, p. 345-350
- Barie, I. and Knacke, O. (1973) : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, Berlin
- Bureau, G. and Gerdanian, P. (1976) : Thermodynamic Study of Interstitial Solid Solutions of Oxygen in Titanium at 1050 °C, Acta Metallurgica, Vol.24, p. 717-723
- Barie, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O. (1977) : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement, Springer, Verlag, Berlin
- Chen, Z., Fray, D. J. and Farthing, T. W. (2000) : Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium, Nature, Vol.407, p. 361-364
- Chen, Z., Fray, D. J. and Farthing, T. W. (2002) : Cathodic Deoxygenation of the Alpha Case on Titanium and Alloys in Molten Calcium Chloride, Metall. Materials Trans. B, 32B, Dec. p. 1041-1052
- 出浦哲史・岡部 徹・大石敏雄・小野勝敏 (1992) : 液体 Ti-Ni 合金を用いたチタンの新しい製錬プロセス, 熔融塩討論会 (電気化学協会) 概要, 1992. 11. 11., p. 3-4
- 出浦哲史・松永朋也・鈴木亮輔・小野勝敏 (1998) : 熔融塩中でのチタン塩化物の還元による粉末チタンの製造, 熔融塩および高温化学, Vol. 41, No. 1, p. 7-16
- Elliott, G.R.B. (1998) : The Continuous Production of Titanium Powder Using Circulating Molten Salt, JOM (J. Metals), Vol. 50, No. 9, p. 48-49
- Fisher, R. L. (1990) : Deoxidation of Titanium and Similar Metals Using a Deoxidant in a Molten Metal Carrier, U.S. Patent, May 8, No. 4, 923, 531
- Fisher, R. L. (1991) : Deoxidation of a Refractory Metal, U.S. Patent, June 11, No. 5, 022, 935
- Ginatta, M.V. (1963) : Method of Producing Metals by Cathodic Dissolution of Their Compounds, U.S. Patent, No. 4400247
- Ginatta, M.V. and Orsello, G. (1987) : Plant for the Electrolytic Production of Reactive Metals in Molten Salt, U.S. Patent, No. 4670121
- Ginatta, M.V., Orsello, G. and Berrad, R. (1991) : Method and Cell for the Electrolytic Production of a Polyvalent Metal, U. S. Patent, No. 5015342
- 後藤敬一 (1999) : わが国の非鉄金属資源産業の現状と課題, 資源と素材, Vol. 115, No. 1, p. 1-7
- Halomet, A.C. (1970) : Process of Obtaining Metals from Metal Halides, British Patent, No. 1187367
- Hansen, D.A. and Gerdemann, S.J. (1998) : Producing Titanium Powder by Continuous Vapor-Phase Reduction, JOM (J. Metals), Vol. 50, No. 11, p. 56-58
- Hard, R. A. and Priet, M.A. (1983) : Process for making Titanium Metal from Titanium Ore, U.S. Patent, No. 4390365
- Hayes, R.H., Bomberger, H.B. Froes, F.H., Kaufman, L. and Burte, H. M. (1984) : Advances in Titanium Extraction Metallurgy, JOM (J. Metals), June, p. 70-76
- Henrie, T.A. (1968) : Extractive Metallurgy of Titanium, High Temperature Refractory Metals Conference, New York, February 1965, TMS-AIME Conference, Vol. 34. Part1, p. 139-154
- Hunter, M.A. (1910) : Metallic Titanium, J.Am.Chem.Soc. 32, p. 330-336
- 池田 貴・時田敏夫・前田正史 (1993) : Al還元によるチタンの製造, 生産研究, Vol. 45, No. 4, p. 283-286
- Kameyama, N., Satoh, S. and Awata, M. (1955) : Titanium Prepared by a Non-Kroll Process, J.Sci.Res.Inst., Vol.49, p. 35-38
- Kamlet, J. (1958) : Cyclic process for the Manufacture of Titanium-Aluminum Alloys and Regeneration of Intermediates thereof, U.S. Patent, No. 2837426
- 加藤雅道 (2001) : 平成13年度夏期賛助会員総会・交流研修会, チタン, Vol. 49, No. 4, p. 62-65
- Komarek, K. L. and Silver, M. (1962) : Thermodynamic Properties of Zirconium-Oxygen, Titanium-Oxygen and Hafnium-Oxygen Alloys, Proc. IAEA Symp., Thermodynamics of Nuclear Materials, Wein, p. 749-774
- Krapuhin, V.V. and Korlev, E.A. (1968) : Titanium reduction from its tetrachloride in a low temperature plasma, Izv.VUZ.Tsvetn.Met. 11, p. 66-72
- 古俣良・三村耕司・谷内研太郎 (1981) : プラズマアークによる酸化チタンの酸素還元, 軽金属, Vol. 31, No. 7, p. 462-468
- Kroll, W. (1937) : Verformbares Titan und Zirkon, Z.Anorg.U.Alloy.Chem., Vol.34, p. 42-50
- Kroll, W. (1940) : The Production of Ductile Titanium, Tr.Electrochem.Soc. Vol.78, p. 35-47
- Kubaschewski, O. and Dench, W. A. (1953-54) : The Free-Energy Diagram of the System Titanium-Oxygen, J.Inst.Metals, Vol.82, p. 87-91
- Kubaschewski, O. Alock, C.B. and Spencer, P. J. (1993) : Materials Thermochemistry, 6th ed. Pergamon Press, Oxford
- Larson, N.R. and Eagar, T.W. (1998) : The Plasma-Enabled Recovery of Titanium by the Electrolysis of Titanate Slags, JOM, Vol. 50, No. 9, p. 56-57
- Leland, J.D. (1996) : Economically Producing Reactive Metals by Aerosol Reduction, JOM, Vol. 48, No. 10, p. 52-55
- Maeda, M., Yahata, T., Mitugi, K. and Ikeda, T. (1993) : 'Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide', Materials Trans. JIM, Vol.34, p. 599-603
- Mah, A. D., Kelly, K. K., Gillert, N. L., King, E. G. and O'Brian, C. J. (1957) : Thermodynamic Properties of Titanium-Oxygen Solutions and Compounds, Bureau of Mines Report Investigations 5316, March, p. 1-33
- 中村繁夫 (2001) : チタンスポンジ, 工業レアメタル, Vol. 117, Annual Review, 2001, p. 65-66

- 南条道夫・三村耕司(1985)：レア金属の精製錬(I) チタン(II)，東北大学選鉱製錬研究所彙報，Vol. 42, No. 2, p. 185-203
- Niiyma, H., Tajima, Y., Tsukishashi, F. and Sano, N. (1991)：Deoxidation equilibrium of solid titanium, zirconium and niobium with calcium, J.Less-Common Metals, Vol.169, p. 209-216
- 野田敏男(1991)：スポンジチタンの工業生産技術の開発と余話，日本金属学会会報，Vol. 30, No. 2, p. 150-159
- 小笠原忠司(1995)：チタン連続製錬プロセスの開発，チタン，Vol. 43, No. 4, p. 261-264
- Okabe, T. H., Suzuki, R. O., Oishi, T. and Ono, K. (1991)：Thermodynamic Properties of Dilute Titanium Oxygen Solid Solution in β phase, Mater. Trans. JIM, Vol. 32, No. 5, p. 485-488
- 岡部 徹・鈴木亮輔・大石敏雄・小野勝敏(1991)：カルシウムハライドフラックス脱酸法による極低酸素チタンの製造，鉄と鋼，Vol. 77, No. 1, p. 93-99
- Okabe, T.H., Oishi, T. and Ono, K. (1992a)：Preparation and Characterization of Extra-Low-Oxygen Titanium, J. Alloys and Compounds, Vol.184, p. 43-56
- Okabe, T. H., Oishi, T. and Ono, K. (1992b)：Deoxidation of titanium Aluminide by Ca-Al Alloy under Controlled Aluminum Activity, Met. Trans. B, 23B, October, p. 583-590
- Okabe, T. H., Nakamura, M., Oishi, T. and Ono, T. (1993)：Electrochemical Deoxidation of Titanium, Met. Trans. B, 24B, June, p. 449-455
- Okabe, T. H. and Waseda, Y.(1997)：Producing Titanium through an Electronically Mediated Reaction, JOM, 4, June, Vol.6, p. 28-32
- Okabe, T.H. and Sadoway, D. R. (1998)：Metallothermic Reduction as an Electronically Mediated Reaction, J. Materials Rresearch, Vol.12, p. 3372-3377
- 岡部 徹・二上 菱・小野勝敏(2002)：チタン製錬プロセスの最近の話題，ふえらむ，Vol. 7, No. 1, p. 39-45
- Oki, T. and Inoue, H.(1967)：Reduction of Titanium Dioxide by Calcium in Hot Cathode Spot Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ., Vol.19, p. 164-166
- 小野勝敏・宮崎昭二治(1985)：カルシウム飽和蒸気によるチタン脱酸限界と酸化チタンの還元に関する研究，日本金属学会誌，Vol. 49, No. 10, p. 871-875
- 小野勝敏・岡部 徹・小川正人・鈴木亮輔(1990)：酸化チタンのカルシウム熱還元による粉末チタンの製造，鉄と鋼，Vol. 76, No. 4, p. 568-575
- 小野勝敏・鈴木亮輔(2002)：還元性溶融塩による酸化チタンの直接還元，まてりあ，Vol. 41, No. 1, p. 28-31
- 大倉幸雄訳(1976)：金属チタン製造の直接還元プロセス前編，Direct Reduction Process for the Production of Titanium Metal，チタニウム・ジルコニウム，Vol. 24, p. 68-81
- Opie, W. R. and Moles, O. W. (1960)：Basket-cathode electrolytic cell for production of titanium metal, Trans. AIME, Vol.218, p.646-649
- Rand, M. J. and Reimert, L. J. (1964)：Electrolytic titanium from TiCl_4 . I. Operation of a reliable laboratory cell., J.Electrochem.Soc., Vol.111, p. 429-433
- Reimert, L. J. and Rand, M. J. (1964)：Electrolytic titanium from TiCl_4 . II. Influence of impurities in TiCl_4 ., J.Electrochem.Soc., Vol.111, p. 434-437
- Rio Algom Mines Ltd. (1965)：Plasma Jet Process and apparatus for the Production or Refinement of Refractory Metals, U. K. Patent, No. 1054162
- 佐藤一祐・木村悦治(1989)：チタンの連続還元プロセスに関する基礎的研究，資源と素材，Vol. 105, No. 8, p. 623-626
- Sadoway, D.R. (2001)：Inert Anodes for the Hall-Heroult Cell:The Ultimate Materials Challenge, JOM, May, p.34-35
- Suzuki, R.O., Ikazawa, M., Okabe, T.H., Oishi, T. and Ono, K. (1990)：Preparation of TiAl and Ti_3Al powders by Calciothermic Reduction of Oxides, Mater.Trans. JIM, Vol. 31, No. 1, p. 61-68
- Suzuki, R.O., Ueki, T., Ikezawa, M., Okabe, T.H., Oishi, T. and Ono, K. (1991)：A Fundamental Study on preparation of Al_3Ti Powder by Calciothermic Reduction of Oxides, Mater. Trans. JIM, Vol. 32, No. 3, p. 272-277
- 高橋 恭・村上 敦・石川 均・河合良英(2001)：オートバイチタン製排気制御バルブシステムの開発，チタン，Vol. 49, No. 1, p. 37-40
- 竹内 栄・黒沢利夫・手塚光夫(1959)：気相反応による金属チタンの生成に関する熱力学的考察，日本金属学会誌，Vol. 23, No.11 p. 625-629
- 竹内 栄・手塚光夫・黒沢利夫(1959)：気相反応による金属チタン製造用大形実験炉ならびにその実験結果，日本金属学会誌，Vol. 23, No. 11, p. 629-633
- 竹内 栄・手塚光夫・黒沢利夫(1959)：気相反応による金属チタン生成の収率に及ぼす種々の因子，日本金属学会誌，Vol. 23, No. 11, p. 633-636
- Takenaka, T., Suzuki, T., Ishikawa, M., Fukusawa, E. and Kawakami, M.(1999)：New Concept for Electrowinning Process of Liquid Titanium Metal in Molten Salt, The Electrochemical Society of Japan, Vol.67, p. 661-668
- 竹中俊英・川上正博(2000)：チタン溶融塩電解採取の新しい試み，溶融塩および高温化学，Vol. 43, No. 2, p. 149-159
- 田中淳一・岡部 徹・酒井直秀・藤谷 義・高橋和秀・道下尚則・梅津良昭・二上 菱(2001)：反応媒体塩を利用した新しいチタンの製造方法，日本金属学会誌，Vol. 15, No. 1, p. 7-16
- Uda, T., Okabe, T.H., Waseda, Y. and Jacob, K.T. (2000)：Contactless Electrochemical Reduction of Titanium Oxide, Metall. Mater. Trans.B., Vol.31B, p. 713-721
- 宇田哲也・岡部 徹・早稲田嘉夫(1998)：“ハライド熱還元法による粉末チタンの製造”，日本金属学会誌，Vol. 62, p.796-802
- 吉田国夫(1992)：チタン鉱，鉱産物の智識と取引，通産産業調査会，p. 537-542
- 吉村泰徳・大西 隆・藤本 誠(1994)：ヨウ化法によるチタン高純度化，まてりあ，Vol. 33, No. 1, p. 48-50
- 吉村泰徳(1996)：住友シチックスの高純度チタンの製造，チタン，Vol. 44, No. 2, p. 71-73