



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	新製鍊の最新動向 2005秋
Author(s)	山口, 誠; 山口, 雅憲; 鈴木, 亮輔
Citation	チタン, 54(1), 78-82
Issue Date	2006-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50306
Type	journal article
File Information	Tit54-1_78-82.pdf

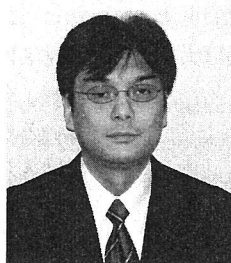


新製錬の最新動向 2005秋

New Titanium Processes- State of Art at 2005 Autumn



山口 誠^{*1}
YAMAGUCHI, Makoto^{*1}



山口 雅憲^{*2}
YAMAGUCHI, Masanori^{*2}



鈴木 亮輔^{*3}
SUZUKI, Ryosuke O.^{*3}

The energetic researches for an alternative process of the Hunter and Kroll Processes have been continued since titanium was first produced commercially. In the spring of 2004, Kraft reported that 20 activities around the world were seeking to provide lower cost-titanium by new extraction methods. The authors updated their status and reviewed 5 additional proposals based on the latest information from the four international conferences, which were held in the summer and the autumn of 2005. Also in Japan a new process developed by the JTS, and it initiated the four-year project using METI grant.

1. はじめに

安価なスポンジチタンの供給をめざし、チタンの新製錬関係について精力的な研究開発が世界各地で行われている。例えば、Kraft は、2004年の春の時点で、世界で20件の研究が行われていると報告していた¹⁾²⁾。

我が国でも日本チタン協会が中心になって新製錬法の開発を進めている (JTS 法)。この実用化を含む国家プロジェクト「高機能チタン合金創製プロセス開発プロ

ジェクト」(フォーカス21型研究開発プロジェクト/ナノテクノロジー・材料分野/革新的部材産業創出プログラム)が経済産業省の助成を得て平成17年度より4年間の計画でスタートした。

2005年夏から秋にかけて、世界の4ヶ所でチタン新製錬関係の報告がなされた国際会議が開催された。開催順に、1)第7回国際溶融塩シンポジウム (MS7, 8/29~9/2 フランス, ツールズ), 2)ヨーロッパ材料学会 (Euromat 2005, 9/4~8 チェコ, プラハ), 3)国際チタン協会年会 (ITA, 9/25~27 アメリカ, スコットズデール), 4)国際チタン会議 (XITC'05, 10/16~19 中国, 西安) である。本稿では、この4つの会議で得た情報をもとに、世界の最新製錬法の2005年秋までの開発状況を再整理した。MS7 は鈴木亮輔, Euromat は山口誠, ITA は山口雅憲, XITC については山口誠, が主として担当した。

2. 新製錬法の最新動向まとめ

Table 1 に、先に紹介した Kraft のまとめに今回の情報を追加し再整理した。この表から2005年には少なくとも5件の研究が追加され、この秋現在、世界で25種類の独自の研究が行われていることになる。この分類には著者らの意見も分かれるところであるが、酸化チタン

^{*1} 住友チタニウム㈱ 開発部 プロセス開発グループ長
〒660-8533 兵庫県尼崎市東浜町1番地
Manager New Process Development Group R&D Department

1 Higashihama-cho, Amagasaki, Hyogo 660-8533
^{*2} 東邦チタニウム㈱ チタン統括本部チタン技術部 主任技師
〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5
Senior Engineer Titanium Technology Dept. Titanium Division

3-3-5, Chigasaki, Chigasaki-City, Kanagawa 253-8510
^{*3} 京都大学エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻 助教授 工学博士
〒606-8501 京都市左京区吉田本町
Associated Prof., Dr. Engg.
Department of Energy Science and Technology, Kyoto University
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

Table 1 Twenty-five New Titanium Processes—States of Art at 2005 Autumn

原料	分類	名称(組織)	プロセス	製品形状
TiO ₂	1. 直接電解法	1 FFC(ケンブリッジ大/Quinetti Q/TIMET)	熔融 CaCl ₂ 中で TiO ₂ 焼結体の電気化学的還元	粉末, 焼結体
		2 (QIT リオティント)	Ti スラッグの電気化学的還元	液体
		3 (CSIR 南ア)	CaF ₂ 浴中で Ti スラッグの電気化学的還元	液体
		4 ESR 法 (豊橋技科大)	スラッグ中の TiO ₂ の電解還元	液体
		5 (MER 社)	TiO ₂ の陽極還元, ハロゲン浴中の移動カソード析出	粉末
		6 (北京科学技術大学)	TiO ₂ の C 還元, TiO _{1+x} を陽極とした電解採取	粉末
		7 (MIT)	熔融塩中に溶けた TiO ₂ の電気化学的還元	液体
	2. Ca 熱還元法	1 OS (京大)	TiO ₂ のカルシウム熱還元 (MgO, ZrO ₂ 隔膜使用)	粉末, スポンジ
		2 EMR・MSE (東大)	TiO ₂ と液体 Ca 合金電解セル	粉末
		3 プレフォームリダクション (東大)	Ca による TiO ₂ 還元	粉末コンパクト
		4 Polar Ti (BHP ビリトン)	熔融 CaCl ₂ 中で TiO ₂ 焼結体の電気化学的還元	粉末, 焼結体
	3. その他	1 (DMR アメリカ)	TiO ₂ のアルミ熱還元	液体, 合金
		2 (アーヘン大学 ドイツ)	TiO ₂ のアルミ熱還元	液体, 合金
		3 (MIR Chem)	振動炉内での TiO ₂ の沃素還元	粒状
TiCl ₄	1. 電解法	1 (ジナッタ)	熔融塩中に溶けた TiCl ₄ の電気化学的還元	液体
	2. Mg 還元法	1 (Tresis)	TiCl ₄ の Mg, Na を使用した Ar プラズマ還元	不明
		2 メカノケミカル法 (アイダホリサーチ)	液体 TiCl ₄ のボールミル中での Mg または Ca 還元	粉末, 合金
		3 (CSIRO オーストラリア)	TiCl ₄ 蒸気の Mg 蒸気還元	粉末
		4 サブクロ反応 (東大)	TiCl ₂ と Mg の反応	粉末
	3. Na 還元法	1 アームストロング法 (ITP 社)	TiCl ₄ 蒸気の液体 Na 還元	粉末
	4. 水素還元法	1 (アイダホ チタン テクノロジー)	TiCl ₄ プラズマの水素還元	粉末
		2 (SRI インターナショナル)	TiCl ₄ の流動層水素還元	粉末, 顆粒
		3 (Vartech)	TiCl ₄ 蒸気の水素還元	粉末
そ の 他		1 MHDH 法 (非鉄金属 北西協会 中国)	Ti スクラップ等からの H ₂ /脱 H ₂ 粉末	粉末
		2 (ミレニアム化学)	詳細不明	粉末

を原料とし、かつ陰極として直接電解を行ってチタンを得る方法として、「直接電解法」として分類した。また、酸化チタンを原料として強い還元剤であるカルシウムを作用させる方法を「Ca 熱還元法」として分類した。現在のクロール法の原料である四塩化チタンを、出発原料とする方法も現在活発に研究されていることがわかる。各新製錬法は現在では互いに融合・交錯しているので、必ずしもこの分類・命名法が正しいわけではないが、分かり易くするため、Table 1 はこの様に大別した。

FFC 法については纏めて記すことにする。

3. 会議の概要とトピックス

3.1 MS7 (7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology)

第1回国際溶融塩大会が日本で開催されて以来、4年に1回のペースで開催されてきた世界的な溶融塩学会である。日本からの発表者も多く、伊藤(同志社大)らによる熔融 CaCl₂ 中での SiO₂ の還元の報告もあった。チタンの新製錬法に係る溶融 CaCl₂ の物性値、電解挙動等、基礎的な知見が約35件報告された。例えば、電位スイープによる電気化学的特性の他、CaO の溶解度や伝導率、粘性などである。フランスからは OS 法の CaCl₂ に溶解した金属 Ca とは Ca₂⁺ と解すべきであると

の発表があり議論となった。鈴木は熔融 CaCl_2 を利用して Ta_2O_5 を還元するとブロッコリ様の形状をした Ta 粉末が得られたと報告した。Mishra (コロラド鉱山大) は熔融 CaCl_2 の CaO 電解の際に MgO 隔膜を利用するのがよいとのかねてよりの主張を繰り返した。

チタンの新製錬としては川上、竹中 (豊橋技術科学大) の ESR 法、後述の Fray (ケンブリッジ大) らのグループによるチタン新製錬の基礎研究の現況、の発表等があった。川上、竹中は、直流エレクトロスラグ還元 (ESR) を採用している。 TiO_2 を他の酸化物と混合し炭素陽極に 2 kA, 100V を与えて酸化物に通電して酸化物スラグに融解し、電解還元して熔融 Ti を得る研究の最新報告をされた。実験の映像が好評を博した。

周 (北京科学工科大学) は TiO_2 を C で還元し TiO_{1+x} に変え (炭素含有量を減らすためにやや酸素過剰)、これを陽極に成形して電解採取し、陰極に Ti を析出させる方法を発表した。 TiO_2 を陽極とする方法はかねてから研究されているが、 TiO_2 は電気伝導性が低いので良導体の TiO とし、電流効率 90% 以上、400 mA/cm² という高電流密度を得て酸素濃度 250 ppm 以下の良質の Ti を得た。熔融塩には酸素を溶解しない KCl-NaCl 浴を用いる工夫がある。

3.2 EUROMAT 2005 (European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes)

一般報告約 400 件、ポスター約 1600 件の大規模な材料に関する会議である。このうち新製錬関係の報告は 18 件あった。製錬・電気化学のセッションでは伊藤が基調講演を行った。岡部 (東大) は、熔融塩を用いる EMR/MSE 法の研究成果、およびプレフォームを用いた気体 Mg を用いる酸化物還元、の 2 件について報告した。鈴木 (京大) は、 Y_2O_3 安定化ジルコニアを、隔膜と言うより陽極の一部として用いることにより、OS 法で酸素 1200 ppm、炭素 300 ppm を実現した。FFC 法に関する発表が主であったが、OS 法についての欧州での関心の高さを実感した。

3.3 ITA (21st Annual International Titanium Association Conference)

MS7, Euromat が大学関係者を中心とした学会であるのに対して ITA は、企業からの参加者が多い。新製錬関係に関しては、2005 年版として Kraft が新製錬法の内の 12 種類について各研究者から調査した最新情報のレビューがあった。その他で興味深いのは Rigby と Moxson の報告であった。

オーストラリアの Rigby (BHP Billiton) が FFC, OS 法に似た方法での試験報告を初めて行った。最大 1000 kg の CaCl_2 溶解設備を準備して 4800A, 16V という大電流で 1 バッチ 2 kg まで、現在までの累積で 13 kg の生産実証を行っている。酸素量は最低で 0.3% 程度と

未だ高いが、炭素量は 300 ppm 以下を実現し、珊瑚状のスポンジチタンで Polar Ti と名付けたチタンの製造に成功している。発表されたデータや設備から類推すると、この開発では TiO_2 を溶媒である CaCl_2 の電気分解によって得られた Ca を用いて還元していると思われる。

米国の Moxson (ADMA Products) は、最近研究・発表されている新製錬法で製造されるチタンのほとんどが粉末状で得られることに着目し、粉末を使用した直接圧延 (Direct Powder Rolling) について発表を行った。工程は、ホッパーに入れたチタン粉 (及び合金粉末) をロールで圧着、焼結・再圧延・熱処理を行ってシートに仕上げるものである。この製法は、工程の簡略化と合金の場合の組成均一化が特徴であり、CP-Ti, Ti-6Al-4V, Ti-Al などのついて幅 12 インチ、厚さ 0.02 インチのシート製造まで実証した。

3.4 XITC'05 (2005 年西安国際チタン会議)

XITC'05 は、西北有色金属 (非鉄金属) 研究院と中国有色金属協会が主催し、13 ヶ国 300 人の参加者がありチタン全般にわたって交流、討議された。XITC の開催は、近年の中国の製錬、加工分野での躍進ぶりを象徴するものである。

新製錬に関する報告は、Christoph (アーヘン大) から酸化チタンのアルミ熱還元反応により TiAl 合金を製造した報告があったのみである。これは原料として TiO_2 41w%, Al 38.6w%, CaO 8.3w%, KClO_4 12.1w% を用い、1750~1920°C においてアルミ還元反応により酸素濃度 1.6w% まで還元する。その後不活性ガス中で CaF_2 中に溶解した Ca にて酸素濃度を 500 ppm まで低減し、 CaF_2 -Ca-CaO スラグを除去後、アーク溶解し TiAl インゴットを得た。

4. FFC 法の現況

現在 FFC 法の実用化に向けた世界での主な研究状況を公表された範囲で Table 2 にまとめた。少なくとも 8 ヶ所で実用化または基礎的な研究開発が続けられている。2003 年の 5 月に開始された Timet での実用化に向けた研究については残念なことに一切報告されていない。MS7, Euromat では、主として Fray (ケンブリッジ大), Chen (ノッティンゲン大), Inman (インペリアルカレッジ), Evans (UC バークレイ), Haarberg (ノルウェー科学技術大) 等のグループから一連の成果が報告された。大学毎に特色のある研究や考え方があり、報告後の質疑応答の熱気を帯びたやりとりは、各研究者の研究に対する熱意を強く感じるものであった。各報告の重点は、生産性、コストより基礎的なデータの採取とその解析に置かれていた。

Fray らは MgCl_2 の電気分解の過電圧を例に CaCl_2 浴でも分解電圧以上に電圧をかけても Ca 発生はないとの考えを示し、また TiO_2 の直接還元中の生成物について

Table 2 Main Projects for FFC Process

分類	組織名	主 取 組 内 容
企業	タイメット	DARPA 実験進行中。当初マイルストーン計画の第1段階クリア 2nd ステージへ。その他詳細不明。
	British Titan	バスケットカソード内に多量の酸化チタンペレットをセットし通電後約5日間で2 kg のTiを得た。CaCl ₂ 中のBrが容器内壁を汚染する。
	BHP ビリトン	セル内部構造不明であるが、4800 A, 16 V の大電流で1バッチ2 kg の生産実証のテスト中。
	Qineti Q	FFC 法の手法を用いて原料の酸化チタンに金属酸化物を混ぜて焼結体を作り一度に合金を製造する技術に特化し研究開発中。チタン協会にて報告 (2005年6月尼崎)
大学	ケンブリッジ大学	FFC 法の発明者の1人 Fray の下に基本的実験継続中。
	ノッティンゲン大学	FFC 法の発明者の1人 Chen が助教授として赴任。酸化クロムなどの合金酸化物の脱酸実験展開中。
	インペリアル大学	基本実験継続中。酸化チタンからチタンに脱酸されていく過程を詳細に研究し状態図との関連付けを進める。
	UC バークレイ	還元モデル数値解析。酸化チタンからチタンに脱酸されていく過程を数学的モデルを用いて解析中。

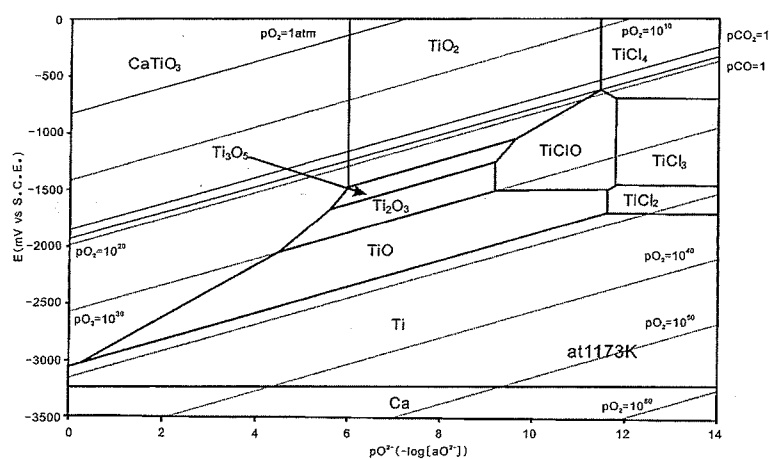


Fig. 1 Predominance diagram for the Ca-Ti-C-O-Cl system at 1173 K (by Inman et al.)

電位と酸素、塩素分圧の関係から論じた。FrayらはTiOがCaTi₂O₄から生じるとしたが、Fig. 1はTiOの分解からCaTiO₃が生じるとしており、相違があった。Fig. 1によると還元初期には低い電圧で良いが、還元後期には脱酸のために電圧を高くする必要がある。FFC法によるTi以外の酸化物の還元や各種β-Ti合金の直接製造、Nb₃Snのような機能性化合物の合成などへの応用例や、5円玉のように穴の空いた厚さ5 mm程度のTi円板の実物展示があった。

イギリスのBritish TitanからはEuromatで、TiO₂の小さなペレットをバスケットの中にセットして5日間かけて約2 kgのスポンジTiを得たという報告があった。酸素濃度が0.3% (部分的に数%)のTiを得たとのことである。CaCl₂中の水分はもちろん除去しなくてはならないが、BrがCaCl₂の不純物として混入しており、炉内材料を著しく痛めるとの報告があった。FFC

法の実機テストでは第1回目の還元で得られたチタンの純度は悪いが、CaCl₂の繰り返し使用と共に、生成したチタンの純度が良くなった。なお、生成したチタンはアメリカのTimetで分析しているとのこと、別々の場所で研究を行いながらも協力する場面では協力している印象を受けた。

2003年の春に開始されたTimetの開発についての報告が、4つの国際会議を通じて全くなかった。しかし、TimetのMartin会長の話として、開始後18ヶ月目に研究成果の1回目の審査があり、これをクリアして開発を継続中であるとの情報があった。ケンブリッジ大学をはじめとしたFFC法に対する基礎的事項のバックアップや、新合金製造への展開に向けた研究は、上記のようにかなり熱心である。どこの研究機関も各国政府や大企業から資金援助を受けて開発を継続されている事実

を実感した。FFC 法にとってのキーテクノロジーとなる、原料の高純度酸化チタンのコスト低減と電解脱酸の生産性向上を目指した開発を今現在も行われているのは確実である。アメリカの Timet のプロジェクトに加えて、オーストラリアの BHP Billiton も熱心に工業化に向けた取り組みを行っている。

4. おわりに

世界の製錬法開発状況をこの夏から秋に開催された 4 つの国際会議で得た情報をもとに再整理してみた。新製錬法の最大の目的であるコスト低減を目指した研究は益々盛んに行われている。これらの研究の中からどれかが一日も早く工業化され、チタン産業界の要請（低コスト

トに必要な量を供給可能であること）に応えることが望まれる。今、製錬と加工の分野で世界のトップランナーである日本で一番に開発成功させたいものである。

参 考 文 献

- 1) E. H. Kraft; Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies, A Study Performed For US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory Subcontract 4000023694, Jan. 2004
- 2) E. H. Kraft; Economic Analysis of the Application of Emerging Reduction Technologies to Mill Products Production, Cost-Affordable Titanium, P27-34, Mar. 2004

海水熱交換器用チタン 使用ガイドライン

発行図書紹介

海水を冷媒等にするチタン製
熱交換器利用法の解説

- I. まえがき
- II. チタンの基本特性
 1. 耐食特性
 2. 水素吸収特性
 3. チタンの機械的性質に及ぼす水素吸収の影響
- III. 海水用チタン製熱交換器の使用実績
 1. 使用実績の概要
 - 1.1 装置の種類
 - 1.2 設置後の経過年数
 - 1.3 更新後の経過年数
 - 1.4 使用温度
 2. チタンチューブ熱交換器のトラブル事例
 3. チタンチューブ使用に際しての留意点
 - 3.1 設計上の問題点と評価
 - 3.2 運転上の問題点と評価
 - 3.3 保全上の問題点と評価
- IV. チタンチューブの使用ガイドライン
 1. 「海水」/「チタン」/「水素脆化」に関連した事項
 2. その他の事項



発行：(社)日本チタン協会

定価3,150円（本体3,000円）送料別