



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | チタンの現製造方法と開発中の新製錬法  |
| Author(s)        | 鈴木, 亮輔  |
| Relation         | ”チタンの基礎・加工と最新応用技術 (Basic Materials Science, Manufacturing and Newly Advanced Technologies of Titanium and Its Alloys),” 新家光雄監修, ISBN: 978-4-7813-0107-5, 第4編, pp. 26-39 |
| Issue Date       | 2009-08   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/50309">https://hdl.handle.net/2115/50309</a>   |
| Type             | book part   |
| File Information | TKKS_26-39.pdf  |



## [第4編]

# チタンの現製造方法と開発中の新製錬法

鈴木亮輔\*

## 1 はじめに

金属のチタン生産国はアメリカ、CIS（旧ソ連）、日本と中国のみである。数多く提案されたチタンの製造方法の内、現在では世界的に Kroll 法がチタンの工業的製造方法のほぼ唯一のものとして採用され、世界中ではおよそ 12 万トンのチタンが Kroll 法で生産されている。アメリカで Kroll 博士が開発したこの方法を我が国はいち早く取り入れた結果、スポンジチタンの生産では世界有数の設備と技術を有し、現在その技術力、市場競争力において他国のライバルに対して一歩抜きん出ている。生産量に変動の大きいチタン業界では Kroll 法のバッチ式生産設備とアーク溶解設備の組み合わせによる生産を採用して、比較的小回りの効く生産体制を取ってきた。本稿前半では、現在でも日々改善の努力が続けられているその Kroll 法を簡単に説明する。

原料の酸化チタンと炭素が全量輸入品であること、またチタン製造には電力が不可欠で、単位重さ当たり鉄鋼材料の約 12 倍ものエネルギーを消費している<sup>1,2)</sup>ことを考えると、将来においても国際競争力を保ち続けるためには、我が国でしか達成することのできない新技術をチタン製錬方法に投入し続けることが必要である。鉄鋼生産では 25 分で 300 トンの鉄を生産できるのに対し、Kroll 法ではレトルトに原料を仕込んで 10 トンのチタンができるのに約 1 週間を要する。このように遅い生産方法では、我々が期待する「チタンが鉄鋼業と張り合う時代」を迎えることは到底不可能のように思える。本稿後半では、連続生産を目指した新しいチタンの製造方法の開発現況について解説する。

## 2 現在の製造法— Kroll 法

### 2.1 チタン資源

チタンは、酸化物  $\text{TiO}_2$  を原料とするが、ルチルとよばれる高品位な  $\text{TiO}_2$  鉱石は減少し、代わって鉄分を多く含むイルメナイト鉱石が利用され、現在では 90% 以上がイルメナイトより人工的に合成ルチル ( $\text{TiO}_2$ ) を製造している。イルメナイトの主な産出国は、オーストラリア、

---

\* Ryosuke O. Suzuki 北海道大学 大学院工学研究科 材料科学専攻 教授

カナダ，南アフリカ，ノルウェー，インド，マレーシア等であり，大陸の海浜砂鉱床として存在するものが多く，資源的な制約は少ない。我が国でも砂鉄の主成分としてチタンの酸化物が存在するが，これらは経済的に採算がとれず全量を輸入している。合成ルチルの85~90%はペンキに代表される白色顔料および溶接棒に使用されるので，合成ルチルの価格はこれらの需要に左右されている。合成ルチル生産量の残り10~15%より金属チタンが生産される。

## 2.2 Kroll 法による金属チタンの生産

鉄やアルミニウムは酸化物から炭素を用いて単一工程で製錬できるのに比べ，図1のようにKroll 法ではチタンは二段階の製錬方法である。この理由は，次の2点である。①酸素とチタンは，熱力学的に極めて強固に結合しているため，炭素による一段の直接還元が不可能であること，②炭素還元生成物  $TiO$  は，過剰の炭素と結合して超硬質の炭化チタン ( $TiO_{1-x}C_x$ ) が副成する。これは，材料の脆化を招き，航空機用材料のような高い信頼性が必要な分野には利用できない。

## 2.3 還元工程

Kroll 法の第1段階では，合成ルチル  $TiO_2$  を炭素と共に塩素ガスと約  $1000^{\circ}C$  で流動層で反応させ，一旦四塩化チタン ( $TiCl_4$ ) を作る。



$TiCl_4$  を作ることにより，チタンの大敵の一つである酸素を取り除くことができる。 $TiCl_4$  は，

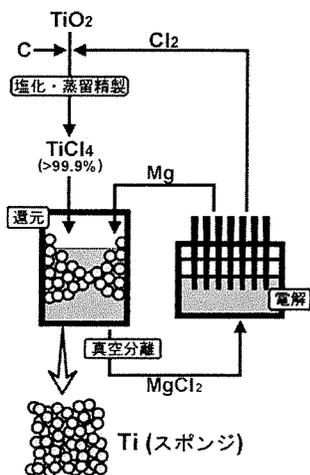


図1  $TiO_2$  からスポンジチタンを作る Kroll 法

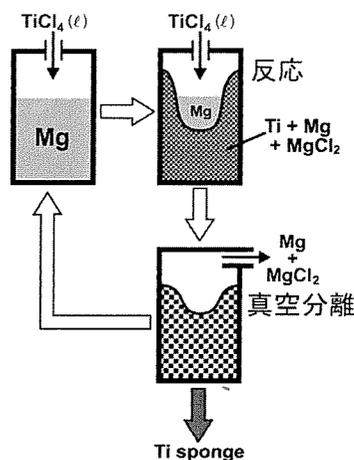


図2  $TiCl_4$  液体を滴下し液体金属 Mg と反応させる工程と  $MgCl_2$  の真空分離工程

沸点が136℃の液体なので、蒸留を繰り返すことにより、不純物のFeやAl、Vを除去し、純度を向上させる。

次に、第2段階では、図2および図3のように「レトルト」と呼ばれる鉄製密閉容器に詰めた熔融金属マグネシウムにTiCl<sub>4</sub>を滴下し還元する。



現在の製錬設備では、1つのレトルトで最大12トンのチタンを得ることができる。反応(2)は、激しい発熱反応であり、鉄容器と生成したチタンが反応しないように975℃を上回らないように冷却しながら行う。反応途中に随時レトルト中から副成物の液体MgCl<sub>2</sub>を抜き出すのが、徹底的に除去するために、反応終了後もレトルトを真空排気しMgCl<sub>2</sub>を外部から約2日間レトルトを加熱し続ける。冷却後に取り出したチタンは多孔質固体で、図4に示すように、粒子が硬く固着した状態であり、「スポンジチタン」と呼ばれる。これを図5に示すように、約1cm角に粉碎してから再び押し固め、大電流を使ったアークプラズマによって溶解し、水冷鑄型に鑄込んでインゴットとする。室温に冷やしたインゴットの表面酸化層を研削して除去した後(図6参照)、圧延して板などに加工する。

一方、還元剤Mgは、反応(2)によって液体MgCl<sub>2</sub>に変わるので、MgCl<sub>2</sub>を電気分解によって

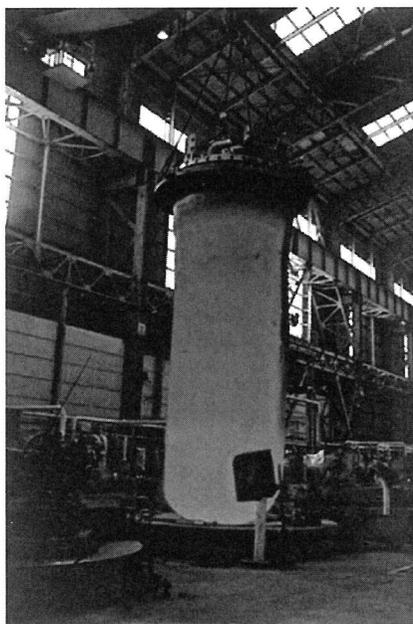


図3 加熱されたレトルトを引き上げた写真  
(大阪チタニウムテクノロジー提供)



図4 レトルトから取り出したスポンジチタン  
(大阪チタニウムテクノロジー提供)



図5 砕いたスポンジチタン  
(大阪チタニウムテクノロジー提供)

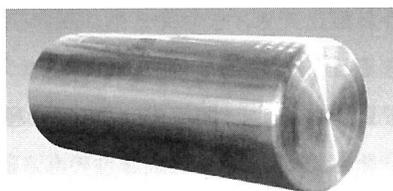


図6 アーク溶解後、表面を研削したチタンインゴット  
(大阪チタニウムテクノロジー提供)

再び還元原料の Mg と塩素化原料の  $\text{Cl}_2$  に戻す。現在、我が国ではマルチポーラ電極（複極式多極電解槽）の技術により  $\text{MgCl}_2$  の電気分解工程で要する電気量は年々向上し、理論的に必要な電気量に近づきつつある\*。大型化した還元工程とあわせるとスポンジチタン1トンの製造に要する電気量 15MWH は日本が最小である。しかし、 $\text{TiCl}_4$  製造工程および溶解、圧延工程での電力使用量も大きく（還元に必要な電力を 100 とすると約 50 が溶解に必要で展伸材の加工には約 150 を要する）、チタンは、アルミニウム以上の「電気の缶詰」となっている。

このような長い工程と Mg のリサイクル工程を経て、ようやくチタン製品が完成する。酸素や炭素の混入を嫌うチタンにあっては、設備も堅牢で大気混入に対して十分な設備が必要である。チタンの製造はすべての工学技術を集成・総合して高効率化しており、高い電力価格であっても日本のチタン製造業は強い国際競争力を有している。

### 3 Kroll 法に代わる製造方法とは

Kroll 法を熱技術的に見ると、二段階の金属製造工程（ $\text{TiCl}_4$  製造と還元、 $\text{MgCl}_2$  分離）と関連の工程（ $\text{MgCl}_2$  電解工程および Ti 溶解、圧延工程）で何度も加熱冷却が繰り返され電力使用量や加熱のための設備負担と熱損失が大きい。プロセス・設備の変更なくしては抜本的な省エネルギー対策、低価格化が困難である。長期的には、革新的な工程を導入して「一旦原料を加熱すれば製品が出てくるまで冷却しない」という方策、中間生成物  $\text{TiCl}_4$  やスポンジチタンを経ない方策を講じ、大量生産に耐えうる製造システムを構築する必要がある。

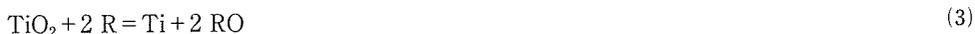
\* 塩化マグネシウムの電気分解で理論的に必要な電気量は、Mg 1トンあたり 6.065MWH で、Al (3.493MWH) の倍に近いが、実際の工程で要する電気量は逆転し、Al 12.9MWH/ton に対し Mg 10.0MWH/ton である。日本で発展したこの  $\text{MgCl}_2$  電解技術はこのように高効率で Mg をリサイクルするので、日本のチタン産業の国際競争力を高めている。還元だけで比較するとチタンの電力消費はアルミニウムの 25%増程度である。

古くから酸化チタンを金属チタンにするために多くの研究が行われ、60種類を越える方法に分類できるとも言われる。現在、再びチタンの製造方法を見直そうとの動きが世界中で盛んに研究されている。以下では、Kroll法とは原理の異なる最新の数々の製錬、精錬法の内、より安価にチタンを大量に製造できる将来性のある最近の技術を紹介したい。

## 4 酸化物の直接還元—熔融塩を用いた製錬法

### 4.1 カルシウム還元法

Kroll法に置き換わるべき新製錬法においては、 $\text{TiO}_2$ を原料として酸素、炭素の汚染なく、連続性があるエネルギー効率の良い一連のプロセスである必要がある。 $\text{TiO}_2$ から直接酸素を除去し金属チタンを得るのが最も近道と考えると、これに相応しい還元剤Rが必要である。



酸素が熱力学的に $\text{TiO}_2$ よりも安定な酸化物ROに転換することを利用すれば良いが、AlやCのように還元剤Rが生成したTiを汚染することなく、かつチタン中の酸素を1000ppm以下まで減少させることのできる還元剤Rは、熱力学的には希土類元素とCa以外にはない。Kroll法が開発される以前からRをCaとする酸化物直接還元法が提案された<sup>3)</sup>が、その実用化は、困難なものであった<sup>4)</sup>。図7(a)のように、 $\text{TiO}_2$ と反応したCaはTiの周りにCaOの皮膜を形成し、さらなるCaとの接触を阻害する。Ti粒の間に取り込まれたCaOは、酸性水溶液で除去できないのでCaO由来の酸素が後段の溶解過程でTi製品に混入し、最終的に韌性のないチタンとなる。なごらく酸化物の直接Ca還元が現実的なものとして省みられなかったのは、有効なCaO皮膜のその場での除去方法がなかったことも一因である。

一般に、酸化物は塩化物液体に難溶であるが、CaOのみが特異的に熔融 $\text{CaCl}_2$ に約20mol%

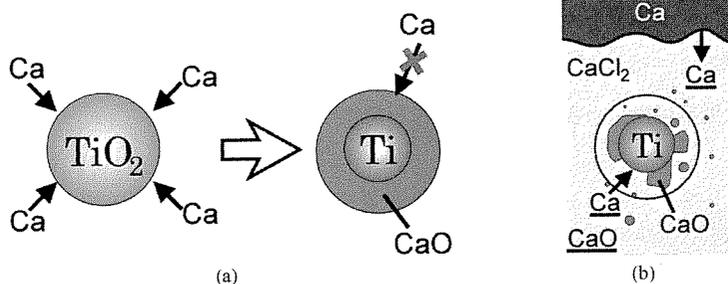


図7 球状 $\text{TiO}_2$ にCaが作用するとCaO皮膜を作る(a)が、熔融 $\text{CaCl}_2$ に溶解させることが可能(b)である。

溶解することを利用すれば、図7(b)のようにこのCaO皮膜の除去が可能であり、CaはCaCl<sub>2</sub>に約4mol%溶解するのでこれが還元剤となって、わずか1時間でTiO<sub>2</sub>より1400ppm酸素のレベルまで低下させる<sup>5)</sup>。CaCl<sub>2</sub>は北欧では鉱物として産出し、我が国ではNaClの溶融塩分解の副産物であるが、融雪に用いるほど安価なありふれた塩であり、還元剤である金属Caが安価に入手できるようになりさえすれば本法は期待できる。最近、岡部らは、CaCl<sub>2</sub>の使用量を大幅に減らしTiO<sub>2</sub>と混練した成形体をCa蒸気で還元してTiを得る提案を行っている<sup>6)</sup>。しかし、Ca還元では、高品位低価格のCa原料の入手が未だ困難という経済的な欠点がある。

#### 4.2 JTS法

小野と筆者は、「溶融CaCl<sub>2</sub>中でのカルシウム還元」に供するCaを連続的に製造し、還元副生成物であるCaOをTiO<sub>2</sub>の還元のための原料とすることを企てた<sup>7)</sup>。CaOの理論分解電圧は炭素電極を使えば1.6V程度で、CaCl<sub>2</sub>の3.2Vよりも低いためCaCl<sub>2</sub>に溶解しているCaOを3.0V程度で電気分解できる。陰極にCa金属液体が浮上析出するから、これを図8のように回収して還元槽に移し、TiO<sub>2</sub>と混合すれば還元は速やかに進みうる。CaOが濃化したCaCl<sub>2</sub>を取り出し、再び電解槽に戻すことができるならば、連続操作が可能である。現在のKroll法で採用されているMgCl<sub>2</sub>の電解槽と同様の化学工学的手法が流用できる。ところが、Caが直ちにCaCl<sub>2</sub>に再溶解するため、純粋液体Caを得ることができない。これは、MgCl<sub>2</sub>の溶融塩電解とは異なり、Ca

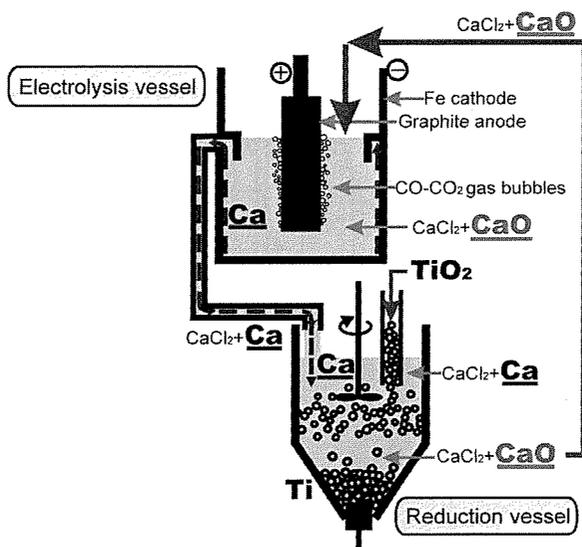


図8 CaCl<sub>2</sub>に溶解したCaOの電気分解と、CaCl<sub>2</sub>に溶解したCaを用いたTiO<sub>2</sub>の還元の模式図

の  $\text{CaCl}_2$  への溶解度が数 mol% あるため、わずかであるとはいえ、純粋 Ca を析出させることが難しく、CaO の電気分解はもとより、さらに電圧の高い状況である  $\text{CaCl}_2$  の電気分解ですら Ca 電析は困難である。

一方、カルシウム還元では、純粋液体の Ca が望ましいが不可欠ではない。 $\text{CaCl}_2$  に溶解した Ca であっても Ca の濃度が高く活量の高い状態であれば、充分  $\text{TiO}_2$  と反応し金属 Ti を得ることができる。すなわち、陰極近傍に大量に溶け込んでいる Ca を利用して、強還元性の熔融塩として電解槽の陰極近傍から熔融塩を取り出して、図 8 のように反応槽に送ればよい。未だその詳細は明らかにされていないが、現在、我が国のスポンジメーカー 2 社が協力して JTS 法として本法の実用化研究が鋭意行われている<sup>8)</sup>。

### 4.3 OS 法

$\text{CaCl}_2$  に溶解した  $\text{CaO}$  の電気化学的分解反応



は吸熱反応であるが、還元槽での反応は著しい発熱反応であるから、これら二つの槽を空間的に結合して熱エネルギーを有効に利用するプロセス (OS 法) が図 9 である。網状の陰極近傍には CaO の分解により生じた Ca が溶解し、 $\text{TiO}_2$  粉末を還元する。副生成する CaO は、 $\text{CaCl}_2$  に溶解し酸素イオンは陽極炭素と反応して系外に除去される。実験室の規模では、1173 K 3 時間で 1.0g の  $\text{TiO}_2$  粉末を 2000ppmO まで還元脱酸できた<sup>9)</sup>。この方法は、CaO より熱力学的に安定な希土類酸化物等を除けばチタンの他、原理上すべての酸化物還元に適用できる。OS 法あるいは JTS 法における  $\text{CaCl}_2$  中の Ca が還元に寄与することから、Nb, Ta, V などのいわゆるバルブメ

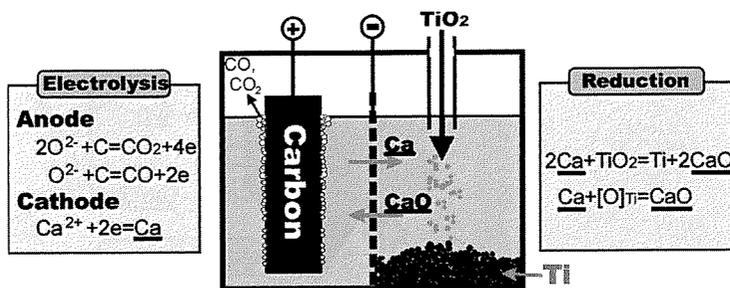


図 9 OS 法の原理図

左半分が電気分解、右半分が熱還元、脱酸工程を示す。

タルの他、Cr, Mg, 放射性同位元素など多様な酸化物還元の研究の輪が広がっている<sup>10~13)</sup>。必要な装置材料や陽極炭素についての基礎的知見も集積されつつある。強いてOS法の難点を挙げるならば、陽極で発生するCO<sub>2</sub>などが速やかに排出されない場合、陰極近傍のCaと反応するために熔融塩中に炭素を遊離しやすく、生成金属と反応する可能性がある<sup>14)</sup>。C汚染はチタンの場合許容限度が低いのでその低減が必要である<sup>15)</sup>。

図10は、連続化を意図した工業化モデルで、投入した酸化チタンを凝固した塩と共に上方に取り出す。陰極は軽いCaを上方に溶出するが、このCaは外気と遮断しながら供給されるTiO<sub>2</sub>と反応する。ガスの発生による対流と温度差による対流を上手に制御する必要がある。なお、炭素電極は、消耗するから電極間距離を制御するために左右に移動式が採用される。このようなユニットを多数直列につなぎ、連続的な操業を目指している。一方、図10の右半分は、炭素電極に代わって非消耗陽極が開発されたならば、高電圧を必要とするが電極間距離の制御や炭素汚染の心配なくチタンの製造が可能となることを示している。非消耗陽極の開発は、OS法にとって駆動部分を減らし人の関与を少なくするので操業上重要である。凝固した塩と共に生成したチタンを排出すると、湿式で塩を除去するためにCaCl<sub>2</sub>の損耗につながる。図10は籠状のバスケットを熔融塩から引き上げることで生成したチタンを上方に取り出す工夫を示しており、付着塩を大幅に減少させることが可能となる。陰極板を下方のCaCl<sub>2</sub>凝固層から差し込めるので、大電流設備としては、メリットがある。また、内熱型とすると、CaCl<sub>2</sub>凝固層は、熔融CaCl<sub>2</sub>の最適な

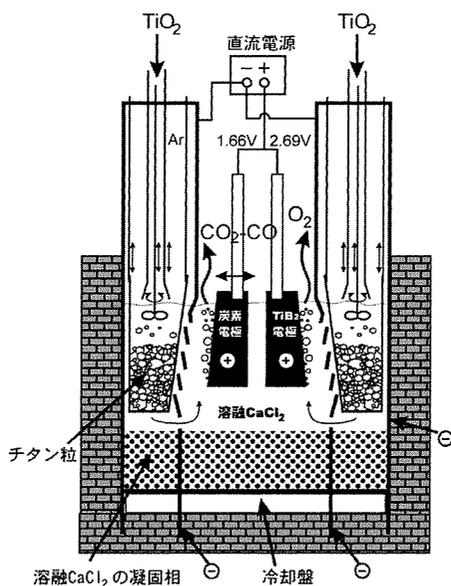


図10 OS法の実用化イメージ

保持容器である<sup>14)</sup>。

なお、岡部らは、一旦析出したCaを液体合金として蓄え、別の場所でカルシウム還元すればよいとの修正を提案している<sup>6)</sup>。重い金属と合金化することで、軽いCaを浮上させることなく炭素電極から離すことができるので、炭素汚染の問題が回避できる。合金化による還元能力低下を電気化学的に電位をかけて補うとの考えもあり、還元過程のモニターおよび制御方法としても興味深い。なお、電子を媒介としたメカニズムの寄与は、実験では、1-20%程度にとどまる。

#### 4.4 FFC法

イギリスのFrayらは、焼結した酸化チタン板を陰極に用いて熔融CaCl<sub>2</sub>中で電気分解すればTiO<sub>2</sub>がTiとO<sup>2-</sup>に分解すると考えて、図11に示すような単純明快な原理を示した<sup>16)</sup>。熔融CaCl<sub>2</sub>中にCaO、すなわちO<sup>2-</sup>が大量に溶解する性質を利用している。FFC法は、TiO<sub>2</sub>を陰極そのものにするので、電流効率が良くなる。電解初期はTiO<sub>2</sub>が不導体なので、電流が流れにくいですが、一部でもTiO<sub>2</sub>に還元されるとその部分に通電するので、反応が加速促進される。それにもかかわらず、1.6V以下での電気分解では、通電量が少なく、反応速度は、極めて遅い。熱化学的に考えると、活量が極めて小さい状態のCaの析出であるから、CaOとしての化学結合への駆動力が小さいため、反応は緩慢である。なお、野平らは、SiO<sub>2</sub>板の還元に関しFFC法を利用して、太陽電池級のSiの製造を試みている<sup>17)</sup>。その中で、印加電圧が大きいとCa-Si合金になるが、CaOの分解電圧より低い場合には、SiO<sub>2</sub>板の極表面ながら純Siが得られることを示しており、FFC法とOS法の相違を明示した点で興味深い。

FFC法では、陰極の焼成に余分の労力と費用を要することや、反応容器の材質の問題があり、

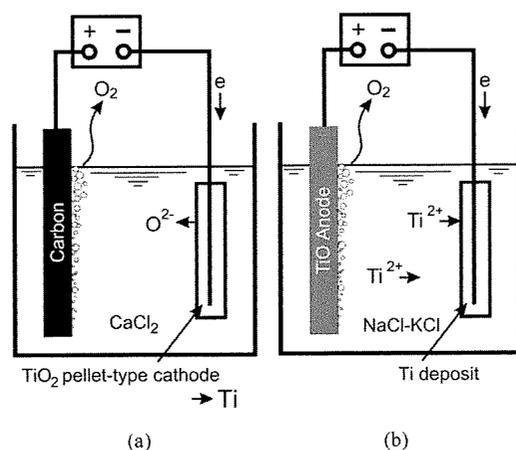


図11 (a)FFC法の原理、(b)Zhuらの提案原理

さらに生成したチタンが長時間の緩慢な反応のために焼結しているので溶融塩の洗浄に問題が残るが、原理的には操作の簡便なプロセスである。酸化物板を利用するので、粉末を利用するOS法よりも酸化物混合体からの共還元がより容易となり、実験室規模では、Nb, Cr等の還元の他、Ti-Al-V合金やNb<sub>3</sub>Sn等の合金や化合物の製造にも成功している<sup>16,18)</sup>。米国家プロジェクトとして大規模化試験研究が実施されている。

また、Frayらが本法の発表<sup>16)</sup>当初に示したように、チタン・スクラップの表面酸化皮膜の除去などに適用も可能である。チタン・市場スクラップは、酸化皮膜付着や固溶酸素量増加のために、従来はリサイクルされなかったが、リード線を付けて溶融塩に漬けるだけで再生できるならば、大いに期待される。岡部らは、極めて早い時期に既に固溶体チタン等からの脱酸を実証している<sup>19)</sup>が、酸化皮膜も除去できるのは当然であろう。

#### 4.5 陽極にTiO<sub>2</sub>を用いる電析法

北京科技大のZhuら<sup>20)</sup>は、TiO<sub>2</sub>の直接還元には多大の電気量を要すると考え、予め炭素でTiO<sub>2</sub>をTiOまで予備還元した後、これをOS法やFFC法のように陰極として用いるのではなく、図11(b)に示すように、陽極として電解し、陰極にTiを析出させることを提案している。半導体的性質のあるTiOを電極として用いること、陽極から酸素ガスを発生させるためTiOが酸化されることなどの問題はあがあるが、デンドライトでない良好なTi析出物を得ている。酸素イオンを溶解しないハライド系溶融塩を用いることで、低温操業が可能となった。高速化と析出物形状の制御が今後の鍵であろう。

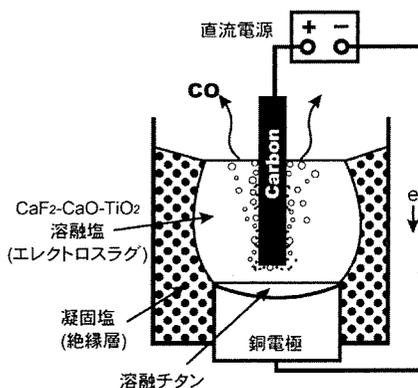


図12 エレクトロスラグを用いた製錬法

### 5 酸化物の直接還元—溶融酸化物を用いた製錬法

竹中ら<sup>21)</sup>およびカナダのQuebec Iron and Titanium社<sup>22)</sup>は、CaF<sub>2</sub>-CaO等を用いてエレクトロスラグ溶解法(ESR)を適用し、TiO<sub>2</sub>を溶解させた導電性溶融塩をつくり、図12のように炭素電極と組み合わせることで





なる反応を提案している。酸化物融体に通電して高温を保つと共に、電気化学的に還元反応を生じさせる。残念ながら、生成物は、容器の問題もあって、現状では、TiC や Ti-Fe 合金と報告されている<sup>21)</sup>。興味深いのは、析出したチタンは、他の方法のように固体粉末やデンドライト等ではなく流動性のある液体であって、将来鉄鋼の溶銑のように熔融チタンが連続的に生成する可能性を秘めていることである。酸化物融体から熔融チタンを連続的に得ることが可能であり、チタンインゴットを還元過程の製品とできる。このような製造方法は、溶解工程が省略できるので、今後のエネルギー削減のために極めて重要で究極的な方法の一つである。二液相を使うなどの工夫<sup>22)</sup>があるものの、現在のところ高温での還元と熱バランスとの調和、炭素汚染の回避が未だ難しいようである。

## 6 気相を用いた製錬法

TiO<sub>2</sub> の経済的な品位向上がなかなか困難であるため、現状の Kroll 法と同じく中間物 TiCl<sub>4</sub> を経由する方法も多く考案されている。TiCl<sub>4</sub> ガスの蒸留繰り返しによって純度を高めることができるからで、TiCl<sub>4</sub> の還元には最近の研究ではガス-ガス反応系が多く採用される。この方法では、化学反応装置設計上、反応物供給側の負担が楽になる。欠点は、気体は体積の割に生成物量が少ないので単位時間当たりの収量は少なくなること、あまりに微細な Ti 粉末であり回収と副成生物の分離に苦勞する点である。ガス-ガス反応では収率が低く、未反応ガスが多いので、生成した Ti の連続回収が困難であるとされてきた。TiCl<sub>4</sub> の還元剤としては、CH<sub>4</sub> ガスや CO ガスなど炭化水素系のガスは、不純物として TiC を生じるので避けられている。

### 6.1 気体 TiCl<sub>4</sub> の水素還元法

水素による還元では、プラズマアークなどの 3,000°C 以上の高温熱源が熱力学的に必要である。例えば、アメリカの Plasma Quench Technologies 社は、TiH<sub>2</sub> を生成させてサイクロンで回収すると提案している<sup>23)</sup>。水素還元では同時に高温の HCl が大量に副生し、低級塩化物を経由するために凝縮させる部位選択が困難であるが、最近では南アフリカの研究所 CSIR が高温装置の改良を背景とし新規参入計画を発表している。

### 6.2 気体 Na を用いる方法

アメリカの International Titanium Powder 社は、Hunter 法 (TiCl<sub>4</sub> の液体ナトリウム還元)

を改良した Armstrong 法を提唱している<sup>24)</sup>。円筒型容器の中央のノズルから噴出する  $\text{TiCl}_4$  ガスが気体 Na と反応し、下流で Ti 粉末を析出させる。Hunter 法では、副産物の液体 NaCl 中で低級チタン塩化物が生成して、Ti の晶出形態が制御しづらく、一段ではなく二段階に分けた反応を余儀なくされた経緯があるが、気体—気体の反応となり問題は少ないのかも知れない。生成物から初めに Na を取り除き、過剰の Na は循環使用する。続いて、わずかに残留する Na と NaCl を湿式処理で取り除く。回収した NaCl は、乾燥後 Na に電解する過程に回す。 $\text{VCl}_x$  や  $\text{AlCl}_3$  ガスと高温混合することで Ti-Al-V 合金も製造可能で、装置の大型化も試験している。高品質の Ti 粉末の供給を目指している。

### 6.3 気体 Mg と流動床を用いる方法

オーストラリア国立研究所 CSIRO は、気体 Mg と  $\text{TiCl}_4$  ガスを下方から供給し、流動床を形成させて反応させる方法を検討している<sup>25)</sup>。Kroll 法と同じ化学反応式であるが、 $1,200^\circ\text{C}$  程度で操業することで気体  $\text{MgCl}_2$  を反応炉より連続的に上方に取り出すとともに、下方に固体粉末 Ti を連続的に炉外へ排出する。懸念される Ti と反応容器との固着は、Kroll 法よりも高温の反応でありながら、衝突頻度を制御しているので生じないという。

低温還元である FFC 法や OS 法の粉末は数  $\mu\text{m}$  程度の微粒子が焼結した形状 (図 13(a)参照) で、気体—気体反応による粉末は概してサブミクロンであるが、CSIRO の作製した粉末は図 13(b)に示すように大きな粒子であることが特徴である。粉末冶金用としては、数十  $\mu\text{m}$  程度の粒子が望まれることから、粉末チタンを製造する手法ではいずれも粒子径を合わせ込む必要がある。

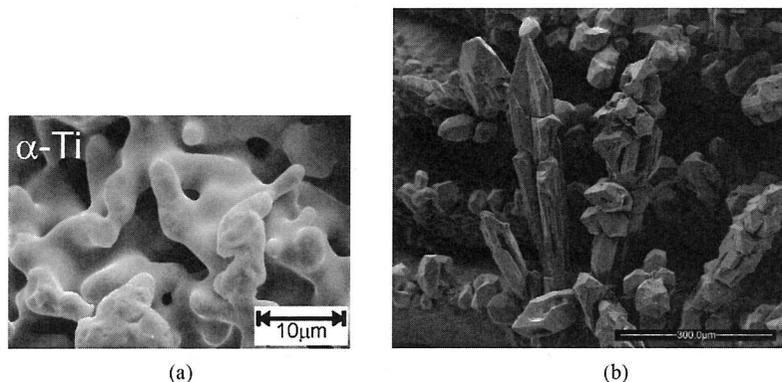


図 13 新製錬法による粉末の例  
(a)(b)はそれぞれ OS 法, CSIRO 提案の方法で作製された。

## 7 おわりに

Kroll の提言、「Kroll 法に取って代わりうる技術は熔融塩電解である」に則り、酸化物を低級塩化物かフッ化物 $K_2TiF_6$ 等に変換後、ハロゲン塩浴に溶解させることで電気分解を行い金属チタンを得る研究が従来より精力的に行われ、実用化一歩手前まで進んだ。しかし、装置材料などの問題、効率と生産速度の問題などで Kroll 法に対抗する技術とならなかった。Kroll 法と同質の原料  $TiCl_4$  等を用いるから、同じ電力原単位での製造価格と品質の競争となったこともその一因である。

このような状況であったにもかかわらず、世界的に新しいチタン製造法開発は、今極めて活発である。 $TiO_2$  を原料とした電気分解であれば中間生成物を省略できるし、液体回収を目指せば溶解工程の省略も可能であろう。技術的に、少なくとも、効率と生産速度は改善できると期待している。むしろ、現在の Kroll 法並の高品質と一層の低価格の両立を期待するのは、直ぐには難しい。当面は、粉末チタン合金に新製錬法の適用がなされるのであろう。着実かつ長い視点に立った開発研究が必要である。

## 文 献

- 1) 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, **43**, p.66 (1987); 南條道夫, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **43**, p.239 (1987)
- 2) 原田幸明, 山本良一, まてりあ, **33**, p.523 (1994)
- 3) P.P. Alexander, U.S. Patent, 2,038,402 (1936), U.S. Patent, 2,043,363, (1936) and U.S. Patent, 2,082,134 (1937)
- 4) 小野勝敏, 宮崎昭二, 日本金属学会誌, **49**, p.871 (1985); 小野勝敏, 岡部 徹, 小川貴道, 鈴木亮輔, 鉄と鋼, **76**, No.4, p.568 (1990); T.H. Okabe, R.O. Suzuki, T. Oishi and K. Ono, *Mater. Trans. JIM*, **32**, No.5, p.485 (1991)
- 5) R.O. Suzuki, S. Inoue, *Mater. Metal. Trans., B*, **34B**, p.277 (2003)
- 6) I. Park, T. Abiko and T.H. Okabe, *J. Phys. Chem. Solid*, **66**, No.2-4, p.410 (2003); T. Abiko *et al.*, Proc. 10th World Conf. on Titanium, (Deutsche Geselsch. Metalk. Germany, 2003), 253-260
- 7) K. Ono and R.O. Suzuki, *JOM Mem. J. Min. Met. Mater. Soc.*, **54**, No.2, p.59 (2002)
- 8) M. Yamaguchi, Y. Ono, S. Kosemura, W. Kagohashi and T. Takenaka, Proc.11<sup>th</sup> World Conf. on Titanium (JIMIC5, Kyoto, 3-7 June 2007) **1**, p.143; M. Yamaguchi, T. Ogasawara and H. Ichihashi, *ibid*, **1**, p.147

- 9) R.O. Suzuki, K. Teranuma and K. Ono, *Metall. Mater. Trans. B*, **34B**, p.287 (2003)
- 10) P.D. Ferro, B. Mishra, D.L. Olson and W.A. Averill, *Waste Management*, **17**, p.451 (1997) ; P.D. Ferro, B. Mishra, D.L. Olson and W.A. Averill, *Trans. Ind. Inst. Met.*, **51** (1998) 69-77 ; B. Mishra, *J. Phys. Chem. Solid*, **66**, No.2-4, p.396 (2003)
- 11) K.Dring, M. Jackson, R. Dashwood, H. Flower and D. Inman, Proc. Cost-Affordable Titanium Symp. Dedicated to Prof. H. Flower, TMS, 2004, p.95
- 12) I. Ratchev, S. Bliznyukov, R. Olivares, R.O. Watts, Proc. Cost-Affordable Titanium Symp. Dedicated to Prof. H. Flower, TMS, p.209 (2004) ; L. Strezov, I. Ratchev, S. Osborn, U. S. Patent, 6,663,763 B2 (2003)
- 13) M. Iizuka, K. Kinoshita and T. Koyama, *J. Phys. Chem. Solid*, **66**, No.2-4, p.427 (2003)
- 14) R.O. Suzuki and S. Fukui, *Mater. Trans.*, **45**, No.5, p.1665 (2004) ; R.O. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solid*, **66**, No.2-4, p.461 (2003) ; R.O. Suzuki, Proc. 10th World Conf. on Titanium, (Deutsche Geselsch. Metalk. Germany, 2003), p.245
- 15) 小野勝敏, まてりあ, **43**, No.5, p.425 (2004)
- 16) G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, *Nature*, **407**, p.361 (2000) ; D.J. Fray, J. Minerals, Metals & Materials Society (*JOM*), **53**, No.10, p.26 (2001) ; G.Z. Chen, D.J. Fray and T.W. Farthing, *Metall. Mater. Trans. B*, **32B**, p.1041 (2001)
- 17) T. Nohira, K. Yasuda and Y. Ito, *Nature Materials*, **2**, p.397 (2003) ; K. Yasuda, T. Nohira and Y. Ito, *J. Phys. Chem. Solid*, **66**, No.2-4, p.443 (2003)
- 18) X.Y. Yan, D.J. Fray, *Metall. Mater. Trans.*, **B**, **33B**, p.685 (2002) ; B.A. Glowacki, D. J. Fray, X-Y. Yan and G. Chen, *Physica C*, **387**, p.242 (2003) ; G.Z. Chen, E. Gordo, D. J. Fray, *Metall. Mater. Trans. B*, **35B**, No.2, p.223
- 19) 岡部 徹, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏, 鉄と鋼, **77**, p.93 (1991) ; T.H. Okabe, T. Oishi and K. Ono, *J. Alloys Comp.*, **184**, p.43 (1992) ; 大石敏雄, 岡部 徹, 小野勝敏, 軽金属, **43**, p.392 (1993)
- 20) S. Jiao and H. Zhu, *J. Alloys and Compounds*, **438**, No.1-2, p.243 (2007)
- 21) T. Takenaka, T. Suzuki, M. Ishikawa, E. Fukasawa, M. Kawakami, *Electrochemistry*, **67**, p.661 (1999) ; T. Takenaka, M. Kawakami, Proc. 10th World Conf. on Titanium, (Deutsche Geselsch. Metalk. Germany, 2003), p.237
- 22) F. Cardarelli, World Patent, WO 03/046258 A2 (2003)
- 23) Idaho Titanium Technologies, Final Report to DOE, USA (2000)
- 24) R.P. Anderson, W. Ernst, L. Jacobsen, D. Kogut, J.M. Steed, Proc. Cost-Affordable Titanium Symp. Dedicated to Prof. H.Flower, TMS, p.121 (2004)
- 25) R. Rajakumar, 私信 (2004)