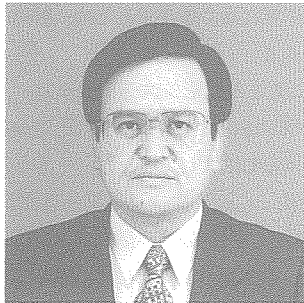
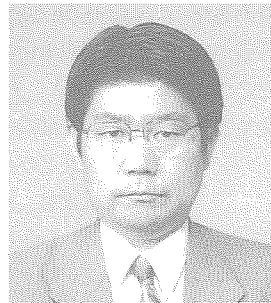


チタンの製錬溶解技術の動向

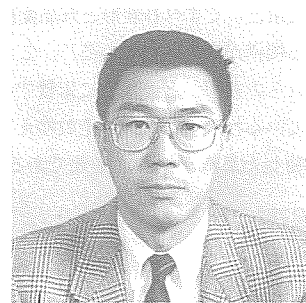
Technology Trend of Titanium Sponge and Ingot Production



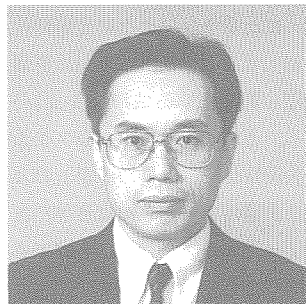
小瀬村 晋^{*(1)}
Susumu KOSEMURA



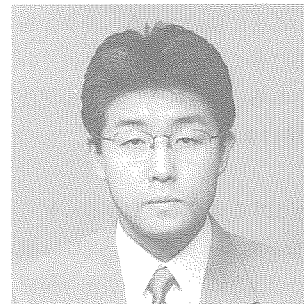
深澤 英一^{*(2)}
Eiichi FUKASAWA



安保 重男^{*(3)}
Shigeo AMPO



新良貴 健^{*(4)}
Takeshi SHIRAKI



三戸 武士^{*(5)}
Takeshi SANNOHE

抄 録

東邦チタニウム(株)でスポンジチタン及びチタンインゴットの製造を開始以来40年以上になる。この間製造技術は高品質低コストを指向して大きく改善された。現在の製造方法を紹介することで現状の技術を概説し、最近の技術動向についても触れた。

Abstract

Toho Titanium Company has produced Titanium sponge and ingots for more than 40 years and has improved its production technology for cost reduction and quality improvement. Current production technology and trend of R&D are outlined by the description of Toho's production process.

1. 緒 言

東邦チタニウム(株)では1954年にスポンジチタンの製造を、1960年にはチタンインゴットの製造をそれぞれ開始しており、以来40年以上を数える。この間製造技術は、高品質の製品をより多くかつ安く製造できるように大きく改善された。

本報告では、スポンジチタンとチタンインゴットの現在の製造方法及び技術動向を簡単に紹介する。

2. スポンジチタン製錬

現在工業的に製造されているスポンジチタンは、高純度が要求される電子材料用途向けの極一部を除き、すべて四塩化チタン(TiCl_4)をマグネシウム(Mg)で還元し(いわゆるクロール法)、これを真空分離して精製する製法による。この製法の工程を図1¹⁾に示す。

バッチ式であるため生産性が若干低い点はあるが、 TiCl_4 を蒸留

^{*(1)} 東邦チタニウム(株) スポンジ製造1部長
茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 ☎253-8510 ☎(0467)87-8729

^{*(2)} 東邦チタニウム(株) スポンジ製造1部 主任技師

^{*(3)} 東邦チタニウム(株) チタン企画室技術開発グループマネージャー

^{*(4)} 東邦チタニウム(株) インゴット製造部VARグループマネージャー
兼日立EBグループマネージャー兼高純度チタングループマネージャー

^{*(5)} 東邦チタニウム(株) インゴット製造部日立EBグループ
チームリーダー

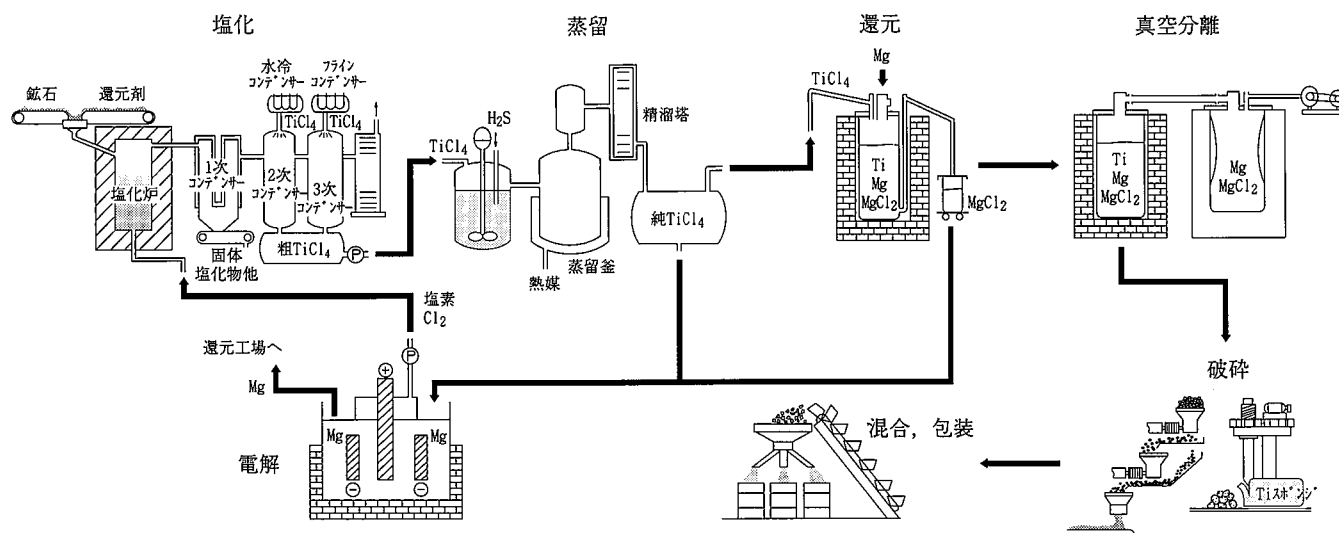


図1 スポンジチタン製造工程フロー

により精製でき、得られる金属チタンの純度を高められる利点などにより、チタンの製錬法として確立定着した。

過去、パッチサイズの大形化と電力原単位改善が重要課題であったが、最近では、さらなるコスト低減を目的とした効率化及び技術開発並びに用途に即した品質の差別化を指向している。また、クロール法では製造不可能といわれていた電子材料向け高純度品²⁾の製造も行っている。

2.1 原料鉍石

チタン製錬の主要原料は、天然ルチル、合成ルチル(UGI: Up Grade Ilmenite)及びチタンスラグである。後述するように、これらはTiCl₄の製造原料として流動塩化炉内へ供される。外観は砂状であり、平均粒径は100~200 μm程度である。これら原料の代表的品位を表1に示す。

天然ルチルはこれまで主要原料として使われてきた。多くは砂鉍床から採掘されるが、資源量が少なく価格変動も大きいことから、チタン製錬原料としての使用比率は低くなってきている。

合成ルチルは、イルメナイト(FeTiO₃)中の鉄分を選択的に浸出、除去して酸化チタン純度を90%以上にグレードアップした原料である。塩素法顔料酸化チタンの原料としても多量に生産、消費されており、最近では合成ルチルがチタン製錬の中心的な原料となっている。

チタンスラグは、イルメナイトとコークスを電気炉中で溶解し、

還元生成した鉄を銑鉄として分離除去して製造される³⁾。チタンスラグは、天然ルチルや合成ルチルと比較して、不純物が少し多いものの価格的に安定していることから、年々その使用比率は高まりつつある。

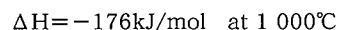
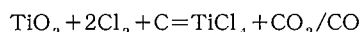
実際の使用にあたっては、TiCl₄製造工程でトラブルの原因となる不純物量(Fe, Mn, As, Vなど)と価格が重要であるが、廃棄物中の放射性元素の問題からUやThの含有量も考慮する必要がある。

2.2 スポンジチタン製錬工程

2.2.1 TiCl₄製造工程

酸化物原料から直接金属チタンを得ることは難しく、クロール法では中間原料であるTiCl₄を経て金属チタンが製造される。

TiCl₄は下記の反応(発熱反応)によって生成する。



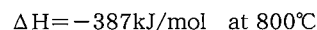
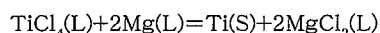
前述した原料鉍石とコークスを混合して流動塩化炉内へ連続的に供給し、炉底から塩素ガスを吹き込んで反応させる。反応熱により塩化炉内の温度は1000℃以上に保持されているので、生成したTiCl₄は高温のガス体である。この際、原料鉍石中に含まれるFeやAlなどの不純物金属も同時に塩化され、TiCl₄ガスと共に次段の冷却装置へ随伴される。

この高温ガスを段階的に冷却する過程で、塩化鉄などの不純物を固形物として捕集除去する。TiCl₄は、ガス冷却の最終段階で非凝縮性ガス(CO₂など)と分離し、液体として回収する。回収したTiCl₄(粗TiCl₄)中にはなお多くの不純物が含まれているが、沸点がTiCl₄に近いバナジウムやアルミの塩化物はあらかじめ化学処理して分離除去する⁴⁾。

最終的にTiCl₄は精溜塔(写真1)で精製し、4N(99.99%)以上の精製TiCl₄を得る。半導体用途に使われる高純度スポンジチタン製造用のTiCl₄は、さらに精溜して超高純度化(5N以上)している。

2.2.2 還元分離工程

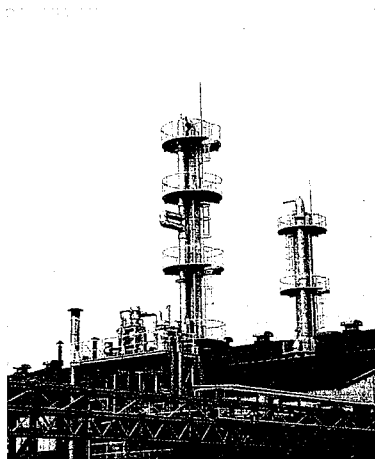
還元反応は、ステンレス鋼製の反応容器(直径約2m×長さ約5m)をAr雰囲気とした後、溶融状態のMgを装入してからTiCl₄を液体のままその上部から滴下して行う。



還元反応は多大な発熱を伴うため、この熱をいかに逃がすが工

表1 主要原料鉍石の品位例

原料	天然ルチル	合成ルチル	チタンスラグ
TiO ₂ 含有量(%)	95~97	90~96	90~96
Fe ₂ O ₃ (%)	0.3~1.0	2~5	2~5
MnO(%)	0.1~1.0	0.1~2	1~2
CaO(%)	0.02~0.1	0.03~0.1	0.1~0.2
SiO ₂ (%)	0.5~2	0.1~2	1~2
Al ₂ O ₃ (%)	0.5~1.0	0.3~1.0	1~2
V ₂ O ₅ (%)	0.2~0.5	0.1~0.5	0.5
SnO ₂ (%)	0.02~0.1	0.01~0.05	<0.01
As ₂ O ₃ (%)	0.001	<0.01	0.001
U(ppm)	20~50	10~30	10~20
Th(ppm)	20~70	20~70	10~40

写真1 精留塔(左側の精留塔は超高純度TiCl₄専用)

業的な反応速度の律速となる。

副生するMgCl₂(L)を間欠的に抜き出すことによって反応域のレベルを制御している。抜き出したMgCl₂(L)は電解工場に送りMg(L)とCl₂(G)に再生する。

還元工程では8 t バッチ処理の場合で約4日を要する。生産性を向上させるにはTiCl₄の供給速度を上げることに尽きるが、発熱量増加に伴う温度上昇に起因する反応容器成分の生成Tiへの移行(品質汚染)や反応容器の溶損(安全)などの問題を解決しなければならない。

還元反応が終わった反応容器は次段の真空分離工程に移動する。

真空分離は、Ti大塊中に捕捉されているMg(L)、MgCl₂(L)を蒸発除去する工程で、大塊を約1 000℃に加熱して実施する。真空分離後得られたTiは空隙のあるポーラスな状態であるためスポンジチタンと称される。

真空分離初期にはその伝熱はTi(S)、Mg(L)、MgCl₂(L)を通して行われるが、Mg及びMgCl₂の減少に伴いスポンジTiのみが伝熱を受け持つことになる。Ti自体の熱伝導率が悪いことに加え、空隙が存在することが熱供給を制約し真空分離操作の律速となっている。このため真空分離も約4日間を要する。

真空分離終了後さらに約4日間の冷却によって常温とし、プレスを用いてスポンジ大塊を反応容器上方へ押し抜く(写真2)。

Tiの窒化物は融点が高く、インゴット製造時にも溶解せずインゴット中の欠陥部となってしまう。特に航空機産業に使用されるTiは窒化物が混入していないことを強く求められるが、それを検査し、取り除くことが事実上不可能である。このため還元分離全工程

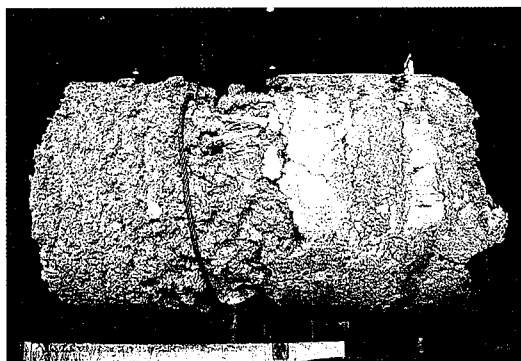


写真2 スポンジチタン大塊(直径約1.7m, 高さ約2.5mを横置き)

を通じて、航空機関連需要家により認定された工程を凍結し、かつ一定の条件を満足して製造されたものだけを航空機用途に出荷するという工程保証による品質保証を行っている。

2.2.3 破碎包装工程

取り出されたスポンジTi大塊は部位ごとに品質が異なる。これを均質化するために、大塊を粉碎して細粒化し、ミキサで混合する方法が一般的に採用されている。ギロチン様のプレス切断機で輪切り状に大割し、さらに数台の切断機、ダブルロール粉碎機を通過させ13mm以下の規格の粒にまで粉碎する。粉碎品を5 t 程度ミキサに投入し、混合して製品ロットを構成し、適切にサンプリングしてそのロットの成分品質を確定する。製品はドラム缶に入れAr置換して保管、出荷する。

2.2.4 MgCl₂ 電解工程

還元分離工程でスポンジチタンと共に副生する無水塩化マグネシウム(MgCl₂)は、溶融塩電解法によって金属Mgと塩素ガスに分解回収する。金属Mgは還元工程の還元剤として、塩素ガスはTiCl₄製造工程の原料としてリサイクル利用している。

MgCl₂ 電解工程の消費電力はチタン製錬全工程の60~70%を占めており、製錬コストの大きな要素となっている。東邦チタニウムの電解槽は操業当初の隔壁型から無隔壁型を経て、1985年に自社開発したパイポラ型へと変遷した⁵⁾。この変遷の過程で電解工程の生産性や電力原単位は飛躍的に向上した。図2に電解工程における電力原単位の変遷を示す。現在のパイポラ型電解槽の電力原単位は約10 000kWh/t-Mgであり、旧型電解槽(1978年当時)の約半分に低減された。

パイポラ型電解槽は、陽極(グラファイト)と陰極(鉄)の間に複数のパイポラ電極(グラファイト)を配置することにより、それぞれの電極表面で電解反応を行える構造になっている。図3にその概念を示す。パイポラ電極は外部に露出せず、電解槽の大きさも基

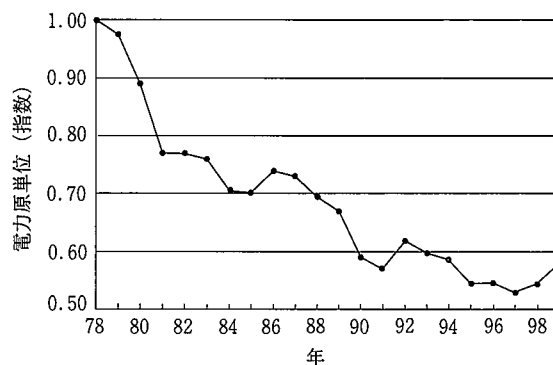


図2 電解工程における電力原単位の変遷

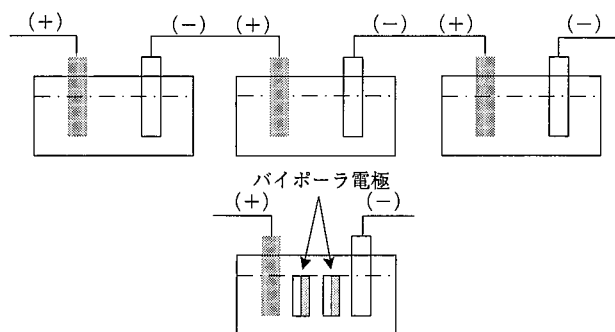


図3 旧型電解槽とパイポラ型電解槽の概念

本的に変わらないので放熱量(電力ロス)は旧型電解槽と同じである。結果として、例えば陽陰極間にパイボア電極2枚を配置した電解槽では、旧型電解槽に比べて生産性が3倍となり、電力原単位に占める放熱量は1/3に低減される。

2.3 新製錬方法

スポンジチタンの製錬はMgで還元するクロール法の他、Naで還元するハンター法⁶⁾も商業的に生産されていたが、クロール法に比べて合理化が進まなかったため1993年に最後の工場(RMI)が閉鎖されている。

上記二つのプロセスはいずれもバッチプロセスであり、連続プロセスを目指した製法として、

- 1) 電解採取法^{7, 8)}
- 2) 高温高圧還元法⁹⁾
- 3) 気相還元法¹⁰⁻¹²⁾

などがある。また、原料鉱石の直接還元法としてCaやAlなどを還元剤とした研究^{13, 14)}が行われた。これらの製法はコストや品質の面でクロール法に勝るものはなく、商業生産にまで至っていない。しかしながら、ターゲット材料原料の高純度チタンのように用途を限定した製法としては、電解法¹⁵⁾やヨード法¹⁶⁾が実用化されている。

一方、粉末冶金技術の向上とともに粉末チタンの需要も高まっている。従来はハンター法で製造されたスポンジファインとよばれる粉末が使用されていたが、ハンター法の撤退により水素化法やアトマイズ法による粉末が利用されている¹⁷⁾。しかし、これらはいずれもクロール法スポンジを原料としているため、直接チタン粉末を製造するEMR(導電体を介した反応, Electronically Mediated Reaction)を応用した製法^{18, 19)}が提案されている。

2000年9月にはケンブリッジ大からCa還元と熔融塩電解を組み合わせたFFCプロセス(酸化チタンからの直接還元法)が発表された²⁰⁾。

3. チタンインゴット溶解

チタンは酸素、窒素との親和力が強く、また融点が1 670℃と高い。従って溶解炉材として一般的な耐火材が使用できないので水冷銅つばを用いて真空または不活性ガス雰囲気中で溶解しなければならない。チタンの溶解法には、消耗電極式アーク溶解法、プラズマ溶解法、電子ビーム溶解法、エレクトロスラグ溶解法などがある²¹⁻²³⁾。ここでは、代表的な消耗電極式アーク溶解法(以下VARという)とコールドハースを用いた電子ビーム溶解法(以下EBCHRという)を紹介する。

3.1 VAR(Vacuum Arc Remelting)

VAR溶解法は他の溶解法に比べて運転技術が簡単であり、建設及び運転コストともに廉価であるため現在世界の主流となっている。図4に製造フローを示す。

スポンジチタン、チタンスクラップ、添加材、母合金等の原料を数十kgのブリケットにプレス成型し、不活性ガス雰囲気下で柱状に溶接して1次電極を作る。この1次電極はインゴットサイズにより数十個から数百個のブリケットで構成し、原料及び添加材もブリケットごとに均等に計量、混合する。

1次電極は図5に示すVAR炉で溶解する。炉の負極側に接続したチタン電極を、正極側に接続した水冷銅つばとの間に発生させる直流アークによって溶解、水冷銅つば内に積層凝固させてインゴットを形成する。均質なインゴットとするために一度溶解したイ

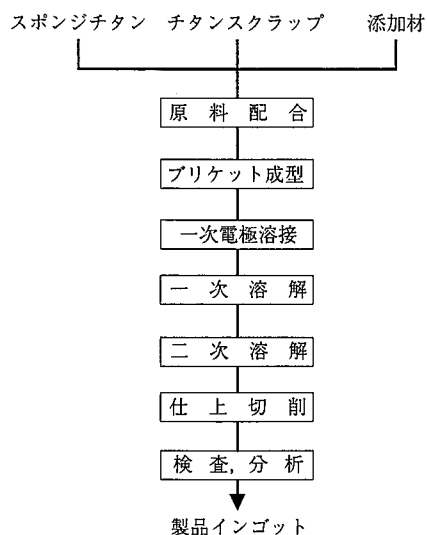


図4 VAR製造工程フロー

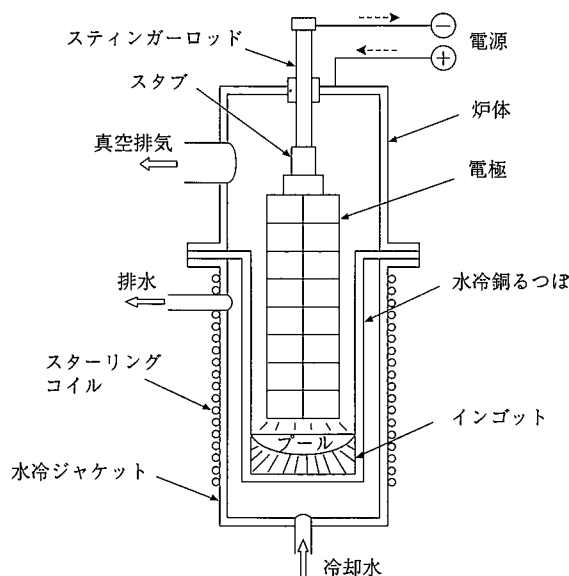
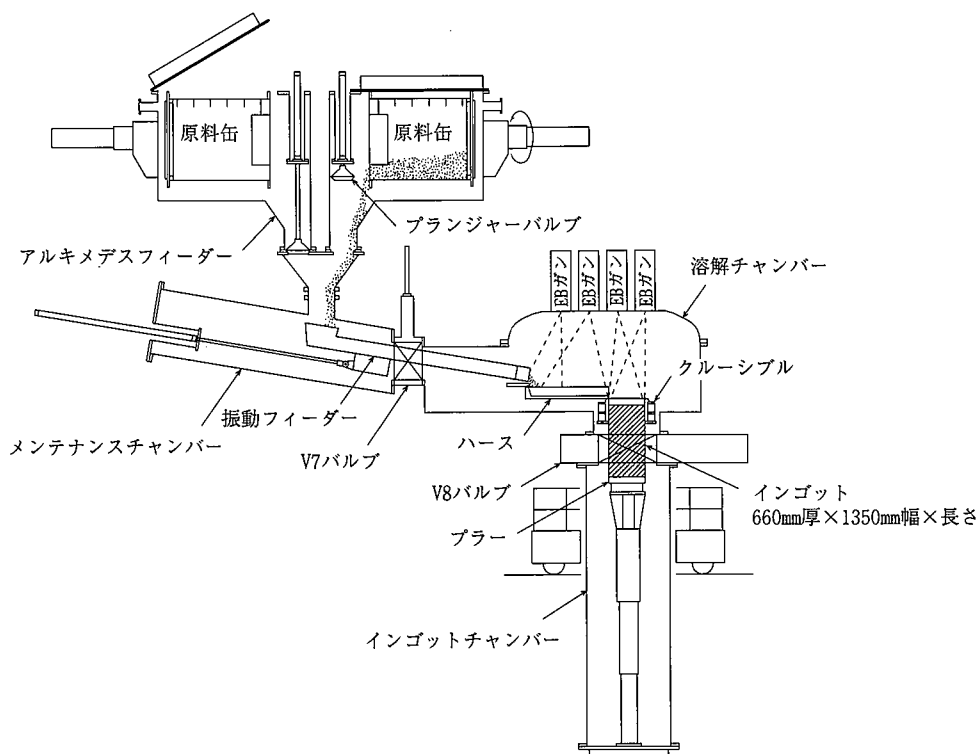


図5 VAR炉概要図

ンゴットを電極として2回又は3回溶解する。VAR法によるインゴットは質量4~8 tのものが一般的であるが、東邦チタニウムでは世界最大の直径1 250mm、質量15 tのインゴット溶解炉が稼働している。

インゴットの品質上重要な点は、介在物がないこと、偏析を抑制すること及び良好な鑄肌を得ることである。介在物は、タングステン等の高融点金属によるHDI(高密度介在物)とチタン窒化物によるLDI(低密度介在物)が主である。HDI、LDIともに起因物質の融点が高く、溶湯温度が1 800℃前後のVARではほとんど溶解しない。HDIは、切削用超硬バイト、タングステン製溶接トーチ及び母合金中の未溶解物の混入、LDIはスポンジチタン製造工程や溶解工程のエアリークにより生成する窒化物などに起因する。これらのHDI及びLDIはインゴットの正常部位に比べ非常に硬く延性が低いため、鍛造や圧延工程での割れや表面疵の原因となる。

インゴットの偏析にはマクロ的な化学成分の偏りとミクロ的な金属組織的偏析があり、いずれも機械的強度に影響を及ぼす。ブリケットの均質化、1次電極の成分勾配²⁴⁾及び熔融プール深さの制御

図6 EBCHR炉概要図²⁵⁾

が偏析抑制に有効である。一般に溶解速度を大きくすると铸肌は良くなるが、溶湯プール深さが増し偏析が助長されるという相反する関係にある。また、溶解の最終段階で電流を漸減することによってインゴット上部の均質化と収縮孔を浮上させる“ホットトップ”条件も適正に選ばなければならない。

3.2 EBCHR(Electron Beam Cold Hearth Refining)

この溶解法は1950年代半ばよりニオブ、タンタル、モリブデンなどの高融点金属の精錬を目的として開発されたが、現在はスーパーアロイやチタンの溶解法として注目されている。図6にEBCHR炉の概要²⁵⁾を示す。EB溶解は電子ビームを熱源とし、原料を水冷ハース内で溶解した後、水冷銅つぼへ注いでインゴットを形成する。現在稼働しているチタン用のEBCHRは出力5.4MWのものが世界最大であり、日本では東邦チタニウムの出力2MW炉のみが稼働している。

EBCHRはVARには無い以下のような優れた特徴がある。

- 1) 消耗電極の製作工程が省略でき、スクラップも多量に使用(100%まで可能)できる。
- 2) HDIとLDIの除去能が高い。
- 3) 純チタンの場合には1回溶解で均質なインゴットを製造することが可能である。
- 4) 角型インゴットを製造することが可能で、鍛造または分塊圧延工程での歩留向上が期待できる。

一方、チタン合金を溶解する場合は高真空のためAlなど蒸発しやすい成分のコントロールが難しい等の欠点もある。

以上、展伸材用として工業的に使用されている二つの溶解法を紹介した。VAR溶解は成熟した技術として今後もチタン溶解の重要な地位を占めると思われる。一方、HDIやLDIの除去能が高いEB溶解は、原子力発電用や航空機エンジン部品などのクリティカルな用途の他、スクラップ有効利用の観点からも今後ますます注目されるものと考えられる。

4. 結 言

チタン市場においても資本主義経済の原則にのっとり、競争力のない生産者が撤退を余儀なくされる動きが世界的に強まっている。この熾烈な競争に負けぬよう技術を高めることが、我が国チタン製造者に与えられた大きな課題といえるだろう。

参考文献

- 1) 東邦チタニウムパンフレット工程フロー図
- 2) 高橋勝一:チタン. 44 (2), 77(1996)
- 3) 草道英武 ほか:日本のチタン産業とその新技術. アグネ技術センター, 1996
- 4) 入江武文:溶融塩. 37 (1), 13(1994)
- 5) 小泉昌明 ほか:資源と素材. 109 (12), 1157(1993)
- 6) 原田 稔:チタニウム・ジルコニウム. 30 (2), 83(1982)
- 7) 友成忠雄:電気化学. 32, 490-501, 566-573, 646-652(1964)
- 8) Etol, G. C.:Titanium. 80, 1969(1980)
- 9) ルドルフ・ノバック(ハロメット社, スイス):日本特許 昭46-19761
- 10) 竹内栄 ほか:日本金属学会誌. 23 (11), 625(1959)
- 11) Denning, C. J. V.:Metal Industry. 86, 395(1955)
- 12) Hansen, D. A., Gardemman, S. J.:JOM. (Nov.), 56(1998)
- 13) 小野勝敏 ほか:鉄と鋼. 76 (4), 568(1990)
- 14) Henry, J. L. ほか: Development of Titanium Production Technology. BOM Bulletin, 690, 39(1987)
- 15) 宮崎英男 ほか:まてりあ. 33 (1), 51(1994)
- 16) 吉村泰徳 ほか:まてりあ. 33 (1), 48(1994)
- 17) 白石博章 ほか:チタン. 45 (2), 89(1997)
- 18) 宇田哲也 ほか:日本金属学会誌. 61 (7), 602(1997)
- 19) 宇田哲也 ほか:日本金属学会誌. 62 (9), 796(1998)
- 20) Chen, G. Z., Fray, D. J., Farthing, T. W.:Nature. 407 (Sep.), 361(2000)
- 21) Bomber, H. B., Froes, F. H.:Journal of Metals. (Dec.), 39(1984)
- 22) 小泉昌明:鉄と鋼. 74 (2), 9(1988)
- 23) Sears, J. W.:Journal of Metals. (March), 17(1990)
- 24) Adams, R. T., Rosenberg, H. W.:Titanium and Titanium Alloys. 1, 127 (1982)
- 25) 花木道夫 ほか:チタン. 47 (3), 204(1999)