

特集

レアメタルの製造と利用

チ タ ン

Titanium

井 関 順 吉*・守 屋 惇 郎**

Junkichi Iseki Atsuo Moriya

1. はじめに

夢の金属としての期待をあつめ、1947年に米国で初めてKroll法によりスポンジチタンが工業的に製造され、すでに38年を経過した。1985年の生産能力は表1¹⁾に示すとおり120ktで、Kroll法によるものが大半を占め、電解法はいまだに工業化されていない。

空の金属として出発したチタンは図-1のように数度の大きな嵐に揉まれながらもその航跡を伸ばし、今や陸と海に用途を拡大しつつあり、鉄、アルミニウムに次ぐ第3の金属への道を歩みつつある。

2. チタン資源とアップグレードイルメナイト

チタンはクラーク数0.46で、金属としては8番目に多く存在する元素であり、世界埋蔵量(TiO₂換算)は16億t²⁾と豊富にある。チタンを含む鉱物が多いが、重要な鉱石はルチルとイルメナイトである。

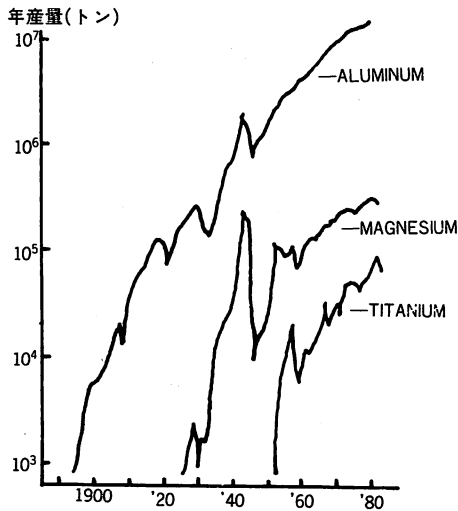


図-1 自由世界軽金属生産推移

ルチルやTiO₂の多いイルメナイトは、豪州、ニュージーランド、印度、南アに砂鉱として偏在し、米大陸や北欧は埋蔵量が多いが、岩石型の低品位イルメナイトとして産する。1984年の産出量はルチル380kt、イルメナイト3,500ktであるが、酸化チタン用が主で、金属チタン用はわずか10%である。ルチルは枯渇化傾向にあり、また多量消費の酸化チタンの動向で、その価格変動の大きいのが難点である。しかしルメナイトから

表1 世界のスポンジ・チタン生産能力

国名	会社名	トン	生産方法
日本	大阪チタニウム	18,000	MD
	東邦チタニウム	12,000	MD
	日本曹達	2,400	SL
	昭和タイタニウム	2,000	MD
USA	TIMET	14,500	ML
	RMI	8,600	SL
	OREMET	4,100	MH
	Wah Chang	1,400	MD
	I.T.I	3,600	MD
UK	Deeside Titanium	5,000	SL
USSR		45,000	MD
中国		3,000	MD,(SL)
合計		119,600	

M: Kroll法, S: Hunter法, D: 真空分離
L: リーチング, H: Heスウィーピング

表2 イルメナイトのアップグレード法

名称	TiO ₂ 分(%)	方法
乾式法 スラッグ法	70-90	カーボン添加し電気炉で溶解後、鉄分を銹鉄として回収
選択塩素化法	90-95	低温で鉄分のみを選択的に塩素化揮発させて脱鉄
湿式法 硫酸浸出法	95	弱還元後希硫酸で脱鉄
塩酸浸出法	90-93	弱還元後塩酸で脱鉄
還元鉄溶解法	90	鉄分を還元後水溶液中で脱鉄

* 大阪チタニウム製造㈱常務取締役

〒660 尼崎市東浜町一番地

** 大阪チタニウム製造㈱チタン製造部長

表3 ルチルとUGIの化学組成

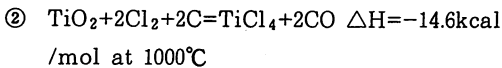
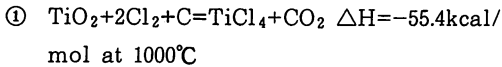
原料名	化学組成 (重量%)						
	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO
ルチルA	96.0	0.54	0.71	0.70	0.16	0.51	0.03
ルチルB	95.9	0.96	0.92	0.80	0.20	0.60	0.06
UGI C	95.4	1.87	0.15	0.60	0.84	0.24	0.06
UGI D	92.1	3.67	0.10	1.01	1.23	0.23	1.32

鉄分を除去してTiO₂分90%程度の合成ルチル（アップグレードイルメナイト，UGI）の生産が増加しつつあり，現在の生産能力226ktが，1987年には486ktへと増設が予定されている。アップグレードの方法と品質について，表2³⁾，表3に示す。

3. 四塩化チタンの製造

チタンを製造するには，チタン鉱石を塩素ガスと反応させて四塩化チタンをつくることから始まる。

四塩化チタンは分子量189.69，無色透明，発煙性の液体（d=1.73，沸点136°C）であり，ルチルなどにコークスを加え，約1,000°Cで塩素化してつくられる。



生産初期にはルチルやチタンスラグをコークスと混合し，ピッチで成型，焼結した赤熱団鉱を塩化炉に投入して塩化する方式（団鉱塩化法）が採用されていた。炉の容量は5-20t/日で，反応域は高温の②式が主体となるため，SiO₂やZrO₂も塩化され多量のHClが副生し，CやCl₂のロスが多く環境衛生上にも問題が多かった。これに対して，流動塩化法はルチルや合成ルチルをコークスとともに常温で投入してCl₂ガスで流動させ塩化する方法である。この場合，①式の反応が多くなり，SiO₂やZrO₂は塩化されずに蓄積する。流動塩化の省エネ操業としては①式による反応を進行しやすくすることである。このためには，流動層温度，層高およびC含有率を低く，また炉頂圧を高くして，しかも未反応Cl₂が出ない，焼結しない塩化条件を選ぶことが重要である。最近では炉の操業は原料配合も含めてプロコン化され，炉の容量も35~150t/日と大きい。団鉱法と流動法の比較を表4，5に示す。

いずれの方式でも，塩化されたTiCl₄は他の塩化物

表4 流動塩化反応熱 (kcal/kg TiCl₄) at 1000°C

CO ₂ :CO比	10:0	8:2	6:4	5:5	0:10
反応熱	310.5	267.0	223.6	201.8	93.2
正味発熱量	106.6	58.4	10.3	⊖ 13.8	⊖ 134.2
	(目標) ←		流動塩化法		→ (団鉱法)

表5 団鉱法と流動法のロス対比

	TiO ₂ ロス	Cl ₂ ロス	C原単位
団鉱法	3.0%	17.5%	138 kg
流動法	1.5%	4.5%	90 kg

とともにガス状で炉を出る。まずセパレーターで150~200°Cまで冷却して，固化した塩化物とキャリーオーバーした原料やコークスを除去する。つぎにコンデンサーに冷却TiCl₄を流下させTiCl₄蒸気を凝縮捕集し，さらに-10°Cまで冷却，ミストも含めて回収する。

塩素化で生成した粗TiCl₄は種々の塩化物を溶解しており，また不溶解性の懸濁物をも含んでいる。そこで，まず水処理によってAlCl₃を不活性化し，つぎにVOCl₃をH₂Sまたは鉱物油などで処理後，蒸留塔で精製して99.95%以上の精TiCl₄を得る。

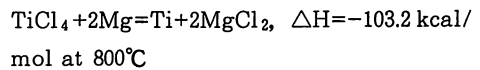
TiCl₄の用途としてはスポンジチタン製造用以外に酸化チタン（顔料），ポリプロピレン触媒用，アルキルチタネート，チタン酸バリウム，化学蒸着用材料，ガラスコーティング用などがある。

4. チタンの製錬

4.1 Kroll法

(1) Kroll法によるスポンジチタンの製造

Kroll法ではArガス雰囲気下（不銹）鋼製容器内でTiCl₄をMgで還元してスポンジチタンを生成させる。



この還元反応はバッチ方式で行われるが，発熱量が大きい。たとえばTiCl₄を10 l/minで滴下しても，反応熱：5.65×10⁵ kcal/hr，正味発熱量：4×10⁵ kcal/hr (470kw)で，容器中心部のMg表面は，Mgが蒸発する1100°Cまで上昇する。鋼製容器は反応温度1050°C以上で生成したスポンジチタンと合金化し，フェロチタンとなり溶損事故をおこす。また放熱を大きくして低温で還元すれば，低級塩化物（TiCl₂, TiCl₃）が副生し，MgCl₂に溶けて融点を高くし固化する。このため還元中断や品質低下をもたらす。

TiCl₄の滴下速度は平均100~200 kg/m²hrであり，Mg利用率が50~60%までは比較的大きい。その後，滴下速度は次第に小さくなり，70~75%で滴下は終了する。（Mgを回収しないリーチング法では75~85%のMg利用率まで滴下する。）

TiCl₄の滴下によって生成するスポンジチタンは器壁にも附着するが，大部分は副生したMgCl₂と沈降し底部に設けられたロストル上に堆積していく。その形

状や品質はTiCl₄の滴下速度によって異なり、品質的には滴下速度の小さいほうがよい。

生成物の容積は消費Mgの3.8倍となる。したがって容器内にスポンジチタンを多くつくるには副生MgCl₂を還元中に数回タップしたり、Mgを追加チャージすることが行われている。

還元終了して副生MgCl₂をタップした後のスポンジチタンにはその中に30~35%の未反応Mgと15~20%のMgCl₂を含んでいる。したがって0.1~1Paの真空下で950~1050°Cに加熱し、真空蒸発によってこれらを除去する。スポンジチタンはポーラスで、真空下では低い熱伝導率(0.1kcal/mhr°C程度)しかない。このため真空分離時間は、容器径の大きいほど、還元速度の大きいほど、またMg利用率の高いほど長くなるので生産速度の向上はむずかしい。

スポンジチタンの精製法としては、真空分離方式のほかに、還元冷却後のスポンジチタンを旋盤で削り出して稀HClでリーチングする方式や、還元後、まず高温のHeガスをスイープさせてMgやMgCl₂を回収し、ついでリーチングする方式も行なわれている。これらは設備費や電力費は節減できるが、MgやMgCl₂のロスが多く、品質のよくないスポンジチタンとなる欠点がある。

初期の還元反応は容器内に内筒を装着して、その内部にスポンジチタンを生成させる方式であった。しかし、加熱や冷却の効率が悪いことから、内筒なし方式への転換や、バッチの大型化が行なわれてきた。さらに還元終了後、冷却なしに真空分離プロセスに移行する一体化方式が考案された。1956年米国で還元容器と凝縮容器をならべて導管で接続する装置(逆U型一体化法)や、1972年ソ連では還元容器の上に凝縮容器をのせてバルブなどで接続する装置(I型一体化法)が報告されている。日本でも1978年より逆U型一体化法による生産が開始され、バッチサイズも1~2t程度か

ら5~10tへと大型化されている。

バッチの大型化や一体化方式の採用により、省力や省エネルギーは大きく改善された。その反面、品質的な制約からTiCl₄の滴下速度の増加や真空分離時間の短縮がむずかしく、炉あたり年産量は、いまだに500tにすぎない。

精製されたスポンジチタンは、冷却後、押抜プレスで容器より取り出され、Fe含有量の多い側壁部や、Mgの不純物を吸収したケーキ底部のチタンをチッパーで除去する。その後、切断機、ジョークラッシャーで規定サイズ(1/2")以下になるよう破碎整粒する。

スポンジチタンは不純物の多いほど硬くなり破碎されやすい。したがって細粒ほど品質は悪くなる。スポンジチタンのロットは、各ドラム缶、ドラム缶内に品質のバラツキを小さくするために、ブレンダーで混合して粒度分布が均一になる状態で排出される。

スポンジチタンの代表品質はブリネル硬度で、この硬度範囲により品質分類をする。耐力を要求される場合にはO₂やFeを添加して硬度を高くすることも行なわれている。Kroll法真空分離方式によるスポンジチタンは最高の品質とされているが、バッチの大型化や還元分離の一体化の採用で不純物はさらに減少し、中心部でのブリネル硬度80前後のソフトスポンジが得られるようになっている。

なお、スポンジチタン製造上、コスト的に重要な電力原単位は、かつてチタン1トンあたり30,000kWhであったが、還元分離や後述のMg電解の省エネ化などにより、いまや15,000kWhに近づきつつある。

(2) MgCl₂の電解

チタン製錬時に副生するMgCl₂は、無水・熔融状態であるので、その電解は効率よく行なわれる。電解浴は電導性や加水分解性を改善するため、NaCl、CaCl₂、CaF₂を加えMgCl₂濃度を15~20%とする。650~670°Cで直流を通電すると陽極にCl₂ガスが発生し、陰極に

表6 マグネシウム各電解槽の操業データ例

諸 元	Dow 槽	IG 槽	Alcan 槽	新IG 槽 (新無隔壁式)	複極式多極槽
操 業 温 度 (°C)	700	700	670	720	660
槽 電 流 / kA	100	60	100	150	100
槽 電 圧 / V	6	6.5	5.5	5	10
電 極 間 距 離 / cm	3.8	8	5	6	1
電 流 効 率 / %	75~80	80~85	90	80~85	70~75
電力原単位/kWh/kg	17	17.5	13.5	13.5	10
槽あたり月産量 / t	25	16	29	40	72

は熔融状のMgが析出する（理論Mg析出量：0.4534 kg/kAh）。

MgCl₂電解槽の省エネ化は、電極間隙の減少をすすめる無隔壁形式での容量大型化、密閉化、さらに複極式多極電解槽の工業化などにより、従来18 kWh/kgであったものが10 kWh/kgと大幅に向上した。操業例を表6に示す。

4.2 Hunter法によるスポンジチタンの製造

鋼製容器内で金属NaをAr雰囲気下で加熱し、600～950℃でTiCl₄を滴下してつくられる。

TiCl₄+4Na=Ti+4NaCl, ΔH=-180.5 kcal/mol at 850℃

この反応は機構的には二段階で還元され、化学量論的に行なわれる。第一段の還元は低温（250～300℃）で連続的に行なわれTiCl₂が生成し、第二段は鋼製容器を用い、バッチ方式でNaを補給し、チタンとなる。一段法は日本、英国、また二段法は米国で採用されている。反応熱はKroll法に比し約2倍もあるので還元速度は遅い。また生成系の容積の増加は少ないが、副生NaCl中にNaやTiCl₂が溶解しているのでタップすることができず、容器内に生成するチタン量は少ない。生成スポンジチタンは容器より取り出し、破碎後、リーチングによってNaClを除去、乾燥して得られる。

5. チタンの溶解と加工

5.1 チタンの溶解

スポンジチタンにはMgCl₂あるいはNaClなどの塩化物が少量含有されているため、真空中で溶解し鑄塊とする。チタンはきわめて活性な金属であり、酸素、窒素ならびに炭素などはげしく反応するので、通常のモールドは使用できず、強制水冷された銅製のモールドを用いる。溶解雰囲気は真空のほうが揮発性不純物をよく除去できるので、アルゴン雰囲気より有利である。現在、工業的にもっとも普及しているチタンの溶解方法は消耗電極式アーク溶解法である。

ドを用いる。溶解雰囲気は真空のほうが揮発性不純物をよく除去できるので、アルゴン雰囲気より有利である。現在、工業的にもっとも普及しているチタンの溶解方法は消耗電極式アーク溶解法である。

(1) 消費電極式アーク溶解法

スポンジチタンをプレス成型、溶接したものを消耗電極とし、水冷モールド内に吊り下げ、先端で直流アークを発生させてモールド内に鑄塊をつくっていく。一次溶解したものを電極として、さらに二次（特別な場合は三次）アーク溶解して鑄塊とする。

この方式は電極からの不純物混入がなく、真空中で溶解するため、スポンジチタンに含有される塩化物や水素がよく除去されて高品質の鑄塊が得られるばかりでなく、生産性が高い。

(2) その他の溶解法

消耗電極式アーク溶解法のほかに、チタンには各種の溶解法がある。すなわち、非消耗電極式アーク溶解法、電子ビーム溶解法ならびにプラズマ・ビーム溶解法などである。これらは電極をつくらずにスポンジチタンやスクラップから直接溶解できるという特徴があり、設備技術の向上とともに、今後の発展が注目される。

5.2 チタンの加工

(1) 圧延加工

チタン鑄塊は通常丸型であるため、まず大型プレスを用い分塊圧延に適した形状のブルームに鍛造する。鉄鋼やステンレス鋼などにくらべると大きな力が必要であるが、日本では最新鋭の鉄鋼大型圧延設備を使用して分塊圧延、熱間連続（あるいは可逆）圧延、さらに冷間圧延などを行なう。板厚については現在、最小厚み0.01mmのものが得られている。

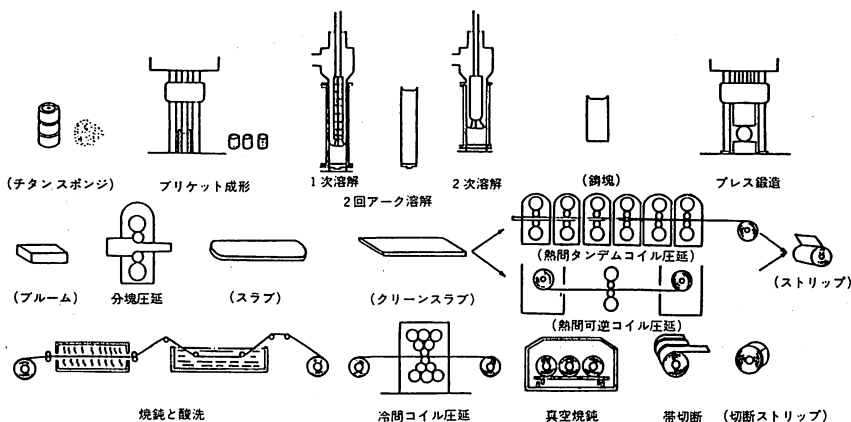


図-2 チタンストリップ製造工程

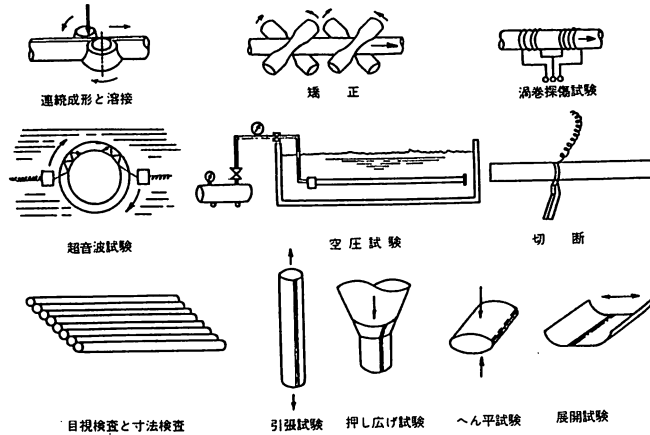


図-3 薄肉溶接チタン管の製造工程

純チタン薄肉溶接管の場合、スラブを皮削り、検査後、熱間連続圧延により板厚約4mmの熱延板とし、焼鈍、酸洗後、冷間圧延を行うことにより板厚0.3~0.7mmのストリップとする。このストリップを真空炉で脱水素をかねて燃鈍し、スリットにより細幅スリットとした後、さらに連続成形、TIG溶接、矯正を経て製品となる。なお、この溶接管は渦流探傷、超音波探傷など種々の検査工程を経て使用に供される。これらの工程図を図-2⁴⁾、3⁴⁾に示す。

(2) 機械加工

チタンおよびチタン合金は難加工材とされているがチタンの特性を理解し、適切な加工条件を選ぶことにより加工上の問題は解決される。

(3) 表面処理

チタンの硬度は普通100~130HBであるが、表面を窒化または炭化により硬度を飛躍的に向上させることができる。また、チタンの表面は酸化被膜で覆われているが、陽極酸化法により被膜の厚みを変え、あらゆる色を発色させることができる⁵⁾。

表7 チタンの物理的性質

原子番号	22
結晶構造	hcp<882℃<bcc
融点	℃ 1,668
密度	g/cm ³ 4.51
ヤング率	kgf/mm ² 10.85×10 ³
比熱	cal/g℃(100℃) 0.125
電気抵抗	μΩ・cm(20℃) 47~55
電気伝導度	(Cuを100とし) 3.1
線膨張係数	(20~100℃) 9.0×10 ⁻⁶

6. チタンの性質と用途

6.1 チタンの性質

チタンは周期律表上第4周期・IV-a族の原子番号22の遷移金属である。純チタンの物理的性質を表7に示す。純チタンの特徴は融点が高く、比重が鋼の約60%であり、熱膨張係数やヤング率が鋼にくらべ小さい。化学的性質としては耐食性に優れているのが特徴である。

チタンに合金元素を添加するとα/β変態温度が変動する。これらの添加元素を組み合わせることで各種の合金が開発されている。

(1) 工業用純チタン

純チタンの機械的性質に大きい影響をおよぼすのは酸素、鉄、窒素である。純チタンの最大の特徴は耐食性に優れていることであり、またもう一つの特色は軽くて強いことである。

(2) チタン合金

チタン合金は室温で安定な相により、α、α+β、β合金の3種類に大別される。Ti-5Al-2.5Sn合金に代表されるα合金はクリープおよび高温強度、耐酸化性、溶接性に優れるが、熱処理による硬化性に劣る。また、α+β合金であるTi-6Al-4Vは熱間加工性、溶接性、機械的性質など全体的バランスのとれた合金である。

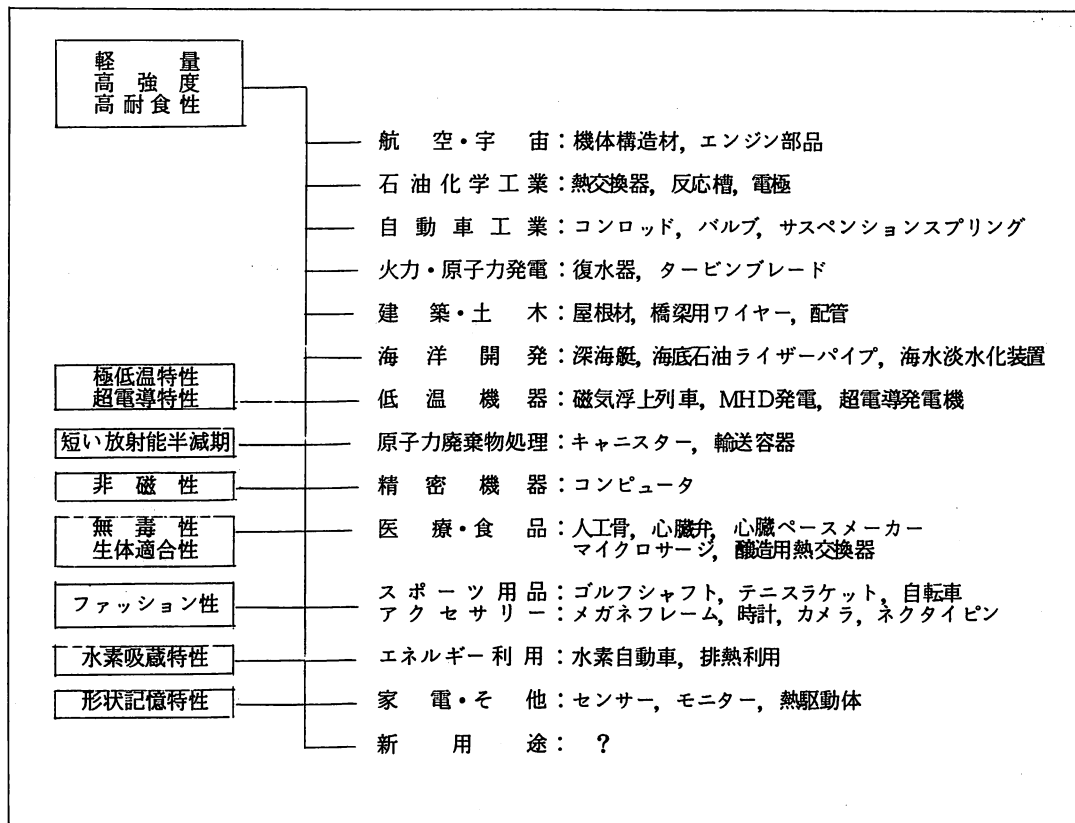
6.2 チタンの用途

チタンは特性を生かし、種々の分野で使用されているが、これを表8⁷⁾に示す。

7. おわりに

チタンはその優れた特性を生かし、空から、陸へ海

表 8 チタンの用途と特性



へと用途が伸びつつある。

このすばらしい金属が21世紀にむかって力強く歩み
つづけるために，製造・用途開発のすべての分野でな
お一層の努力が必要と考えられる。

参 考 文 献

1) NWAD: Titanium Past, Present, and Future, PB83-
171132, National Academy Press, Washington, D.C.,
(1983).

2) 木村啓造; 金属チタンとその応用, (1983) p.3 日刊工業新
聞社.
3) チタンガイド'77(1977) p.123, アルム出版社
4) 草道英武, 松本年男; 鉄と鋼, 69 (1983) p.1218
5) チタンの世界; (1984) p.14, チタニウム協会
6) 和泉修; 金属チタンとその応用, (1983) p.41, 日刊工業
新聞社
7) チタンの世界; (1984) p.16, チタニウム協会

