

# 最近のスポンジチタン製造技術

守屋 惇郎

株式会社チックス尼崎・常務取締役

## Recent Advances in Manufacturing Process for Titanium Sponge

Atsuo Moriya

まえがき = Ti の工業生産化は 1948 年の Du Pont 社における Kroll 法による製造が最初である。Kroll 法は  $TiO_2$  を  $TiCl_4$  に塩化した後, Mg で還元する方法である。Kroll 法に遅れること 7 年, Mg の代わりに Na で還元する Hunter 法が米国 RMI 社によって工業化され, 以降二つの製法でスポンジチタンが製造されてきた<sup>1)</sup>。

しかしながら, Hunter 法で生産を続けていた日本曹達は 1982 年に, また RMI 社と英国 Deeside 社が 1993 年に生産を中止し, 以降スポンジチタンの量産技術としては Kroll 法のみとなった。

Kroll 法によるスポンジの生産は近年のピークである 1997 年には世界で 84 000 トン, 日本では 25 000 トンであり日本が世界の約 3 割を占めている。Kroll 法の生産フローを第 1 図に示す。 $TiO_2$  の塩化と高純度化された  $TiCl_4$  の Mg による還元, チタン中に残留した Mg,  $MgCl_2$  のチタンからの分離がメインの工程であり, 周辺の工程として  $MgCl_2$  の電気分解がある。

### 1. $TiCl_4$ の製造技術

$TiO_2$  の原料であるルチルと還元剤のコークスを炉頂より装入し, 炉底からは  $Cl_2$  ガスを吹き込み, 約 1 000 度で流動化しながら  $TiCl_4$  を生成する。原料中に含まれる不純物のうち, 一部は塩化されずに炉内に蓄積し, 他の不純物は  $TiCl_4$  とともに気体として塩化炉の炉頂より排出される。炉頂から排出されたガスは冷却されて不純物を含む液状の粗  $TiCl_4$  になる。この粗  $TiCl_4$  を再度蒸発させてから, 沸点の差を利用した蒸留工程を通して 99.98% 以上に精製する<sup>1)</sup>。後述する高純度チタンの製造にはこの蒸留段階での純度向上も大きく関与しており, 現在では 99.999% までの精製も可能となっている。

### 2. 還元分離工程

ステンレス製容器内で 900 前後に保持された熔融 Mg の上に精製された  $TiCl_4$  を滴下して還元する。還元反応で生成したチタンは副生した  $MgCl_2$  とともに少量の Mg をともなって沈降, 堆積しスポンジチタンとなる。

還元反応が完了した後, 残留した Mg と  $MgCl_2$  をスポンジチタンから分離するために容器を約 1 000 度に加熱

しながら真空蒸発させる。従来, この工程は二つの炉を使っておこなわれていたが生産性の向上と省エネルギーを目的の一つの炉で実施する, 一体化法が 1978 年に開発された。またステンレス容器も 10ton まで大型化され, スポンジの高純度化<sup>1)</sup>も可能になり, 品質, 価格ともに日本のスポンジの競争力向上に寄与している。

近年, 航空機エンジン用特殊品では低 Fe, Ni, Cr が要求され始めており, 上記の大型化とともにステンレス容器からの Ni, Cr の汚染を防止すべく, ステンレス容器の内側に炭素鋼を内張りした容器を用いる<sup>2)</sup>ことがなされている。さらには電子材料向けの 5N (99.999%) 用高純度チタンの需要には原料の選択から蒸留, 還元, 整粒の各工程でも不純物の除去と汚染防止に特別の配慮がなされ, 99.995% から 99.999% の高純度チタンがえられている<sup>1)</sup>。

### 3. マグネシウム電気分解技術

Mg 電解における電力使用量は Kroll 法の全電力使用量の 75% を占める。したがって電力単価の高い日本では電解法の改善がスポンジチタンのコストダウンに与える影響はきわめて大きい。

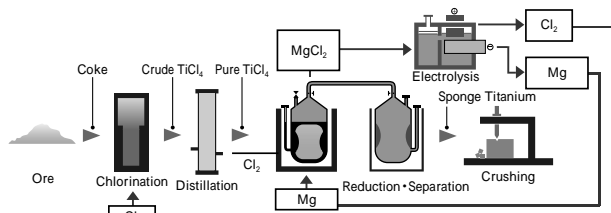
複極式多極電解槽による生産性ならびに電力原単位の向上と電解槽内への大型熱交換器の導入による高電流電解の実現などの技術改善が 1990 年までに完成し, 電力原単位はこの 30 年間で半減し, Mg 精錬メーカーに比べ遜色のない技術を有し<sup>1)</sup>, コスト競争力確保に大きく寄与している。

Kroll 法が開発されてから今年ですでに 63 年が経つ。近年, 新しい製錬技術として通産省の補助金を受けてのミネルバ計画が実行された。Mg 還元法の連続化, スピードアップの目処などもでき熱回収の可能なことが確認された<sup>3)</sup>。しかし, 生成されたチタンの連続取出しの困難さとインゴット成分の調整に問題を残しており, 実用の時期・経済性も含めて, 残念ながら当面は Kroll 法が主流と考えざるをえないのが実態である。

今回, チタン特集号の編纂にあたって, スポンジチタンの技術を紹介させていただいたが, 当社は操業以来, 神戸製鋼に展伸材用スポンジチタンを納入させて頂いている。今後とも高品質のスポンジを納入し, 御社のチタン事業発展の一助になれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 草道英武ほか: “日本チタン産業とその新技術”, アグネ技術センター出版, (1996)。
- 2) 守屋惇郎ほか: 日本特許, 第 2009685 号。
- 3) 小笠原忠司: チタン, Vol.43, No.4 (1995) p.261。



第 1 図 Kroll 法によるスポンジチタンの製造工程  
Fig. 1 Manufacturing process for titanium sponge by Kroll Method