

チタンの新製造プロセスの開発

東京大学生産技術研究所 岡部 徹

去年の Nature 誌に、チタンの新製錬プロセスに関する報文が掲載された⁽¹⁾。ケンブリッジ大の Fray 教授らを中心とする研究グループによる 'Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride' と題する研究についてである。非鉄金属製錬の研究がトップジャーナルに掲載されたのも驚きであったが、同時に、従来のチタン製造プロセスを抜本的に変え得る新しい手法の一つとしてアカデミアだけでなく産業界でも話題となった。

本題に入る前に、金属チタンの製造プロセスの現状と課題について簡単に説明する。チタンは、資源的にも豊富で、軽量でかつ高強度であり、抜群の耐環境性を備えているため夢の金属素材として注目されてきた。しかし、現状では航空機やメガネのフレームなど限られた用途にしか使われていない。これは、チタン素材の製造コストが高いことが主な要因である。現在、チタンはクロール法⁽²⁾とよばれる金属熱還元法により製造されている。クロール法の総括反応は $\text{TiCl}_4(l, g) + 2 \text{Mg}(l, g) = \text{Ti}(s) + 2 \text{MgCl}_2(l)$ で表され、工業的には 800 前後の鋼製反応容器内で何日もかけて TiCl_4 を金属マグネシウムにより還元する。チタンは高温で極めて活性な金属で酸素などにより汚染されやすいが、クロール法では密閉容器内でチタンの還元を行なうため比較的高純度の金属チタンが得られる。しかし、この方法の欠点は反応生成物がスポンジ状の固体であるためプロセスの連続化が実現できないことである。現在では一つの反応容器で 10 トンものチタンを一度に製造できるようになったものの⁽³⁾、依然として還元工程はバッチ式（回分方式）であり、反応容器の冷却などの工程も含めると一還元サイクルに約 10 日も要する。バッチ式の還元反応の低い生産性を補うため、多数の反応容器を還元工場内に設置し、並列処理によりチタンを製造している。

さて、本題であるが、Fray らの研究グループは、チタン塩化物を金属還元剤で還元する既存のプロセスからの脱却を目指し、酸化チタン(TiO_2)原料を電解して直接金属チタンを製造するプロセスの工業化を試みている。この方法は FFC 法とよばれ、原料の TiO_2 を焼結し電極として成形後、カソード（陰極）として熔融 CaCl_2 中に浸漬して電解し、金属チタンを直接製造する方法である。主たる反応は、 $\text{TiO}_x(\text{cathode}) + 2x \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}(s) + x \text{O}^{2-}(\text{in CaCl}_2)$ となる。チタンの鉱石は酸化物であるため、FFC 法では原料の製造工程が簡略化され、さらに、プロセスが連続化できる利点がある。酸化チタンの直接電解は、シンプルがゆえに類似の方法が過去にも研究されてきたが⁽⁴⁾、酸素をはじめとする不純

物の除去が困難であったため実用プロセスとしての検討は行なわれなかった。

チタンは、酸素との親和力が極めて強いだけでなく、酸素の溶解度が 33 mol% と非常に大きい。このため、酸化物を還元して直接金属チタンを得ても金属中に固溶し残存する酸素の除去が深刻な問題となる。従来解釈では、酸化物を出発原料にした場合、クロール法と同等レベルの酸素濃度 (500 mass ppm) の金属チタンを製造することは不可能とされてきた。今から 10 年ほど前、著者らは京大の小野教授 (現名誉教授) の指導の下この難問を解決するべく金属チタンから直接酸素を除去する手法の開発を行なった。数々の試行錯誤の結果、カルシウム - ハライドフラックス脱酸法⁽⁵⁾ という高純度化手法を考案し、酸素濃度が高いチタンから直接、低酸素濃度 (<100 ppm) のチタンを製造する方法を開発した。さらにこの方法を発展させ、熔融 CaCl_2 などのハライド系フラックスの中にチタン試料を電極として浸漬し、貴な電位に保持すれば、 $\text{O} (in \text{Ti}) + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-} (in \text{flux})$ による脱酸反応によりチタン中の酸素が効率良く除去できることを示した⁽⁶⁾。この電気化学的手法は、一般的な分析手法による検出限界 (10 ppm) より低いレベルまで酸素を除去できる方法であるため、Fray らはこれに着目し酸化物からのチタンの直接製造プロセスの開発を試みている。著者らが開発した究極の脱酸手法が、よもや異国の地にてチタンの新しい製造プロセスに応用され、FFC 法として工業化まで検討されるとは夢にも思わなかった。かつて身を粉にして得た研究成果が、時間と場所を越えて見知らぬ研究者の目にとまり、新しい形で発展して行くことに喜びを覚えると同時に、自らの手で応用研究まで踏み込めなかった非力さも痛感した。これも絶えず進歩する研究の醍醐味であり、また、研究成果を報文として纏め誰もが利用できる知的財として残すことの重要性があらためて認識される。

話題の FFC 法は、不純物の制御や熔融塩の効率の良い分離方法の確立など、工業化に向けて解決しなくてはならない技術的な課題が多く残されている。我が国でも、Takenaka らが、直流エレクトロスラグ溶解法 (DC-ESR) を利用したチタンの直接電解について研究を行っている⁽⁷⁾。この方法は直接融体のチタンが取り出せるため連続化が容易であるという特徴があるが、いまのところ得られるチタンの純度や電流効率などの問題を抱えている。今回紹介した酸化物の直接電解還元法がチタンの製錬プロセスに新しい流れを生み、夢の素材を広く普及させる足がかりとなることが期待される。

参考文献

- 1) Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, Nature, 407 (2000) 361-364.
- 2) W. Kroll: Tr. Electrochem. Soc., 78(1940) 35-47.
- 3) 守屋惇郎、金井章：資源と素材, 109 (1993)1164-1169.
- 4) T. Oki, H. Inoue: Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ., 19, (1967) 164-166.
- 5) T. H. Okabe, T. Oishi, and K. Ono: J. Alloys and Compounds, 184 (1992) 43-56.

- 6) T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi, K. Ono: Met. Trans. B, 24B, June, (1993) 449-455.
- 7) T. Takenaka, T. Suzuki, M. Ishikawa, E. Fukasawa, M. Kawakami: Electrochemistry (The Electrochemical Society of Japan) 67, (1999) 661-668.

('チタンの新製造プロセスの開発, 岡部 徹: まてりあ (日本金属学会会報), vol.40, no.9 (2001) p.818. より転載)