



Institute of Industrial Science
The University of Tokyo

未来材料：チタン

Future materials: Titanium

東京大学 生産技術研究所

岡部 徹

Toru H. Okabe

Q. この彫像は何でできている？



ヒント1. 1858年作

ヒント2. 皇帝ナポレオンIII世
のために作られた

ヒント3. この時代、金属チタンは
存在しない。

(JOM, November 2000, Coverpage , Photo courtesy of the
Carnegie Museum of Art, Pittsburgh, Pennsylvania.)

Q. この彫像は何でできている？



答. アルミニウム
(脚部は金)

ヒント1. 1858年作

ヒント2. 皇帝ナポレオン三世
のために作られた

ヒント3. この時代、金属チタンは
存在しない。

(JOM, November 2000, Coverpage , Photo courtesy of the
Carnegie Museum of Art, Pittsburgh, Pennsylvania.)

アルミニウムは、
当時、稀少な金属だった



この時代はまだ
金属チタンは得られていない

(ただし、この時代より100年も前に
チタン元素は酸化物として発見されてる)

チタンの新しい 還元プロセスの研究開発

チタンの用途
生産量・価格・リサイクルの現状
チタンの歴史
チタンの製造方法

最近話題の新製造法
技術革新と材料プロセス研究



チタンの用途

その1：一般用途



最近のノートパソコンにも
チタンが使われている。

新登場です。チタニウムのPowerBook G4。

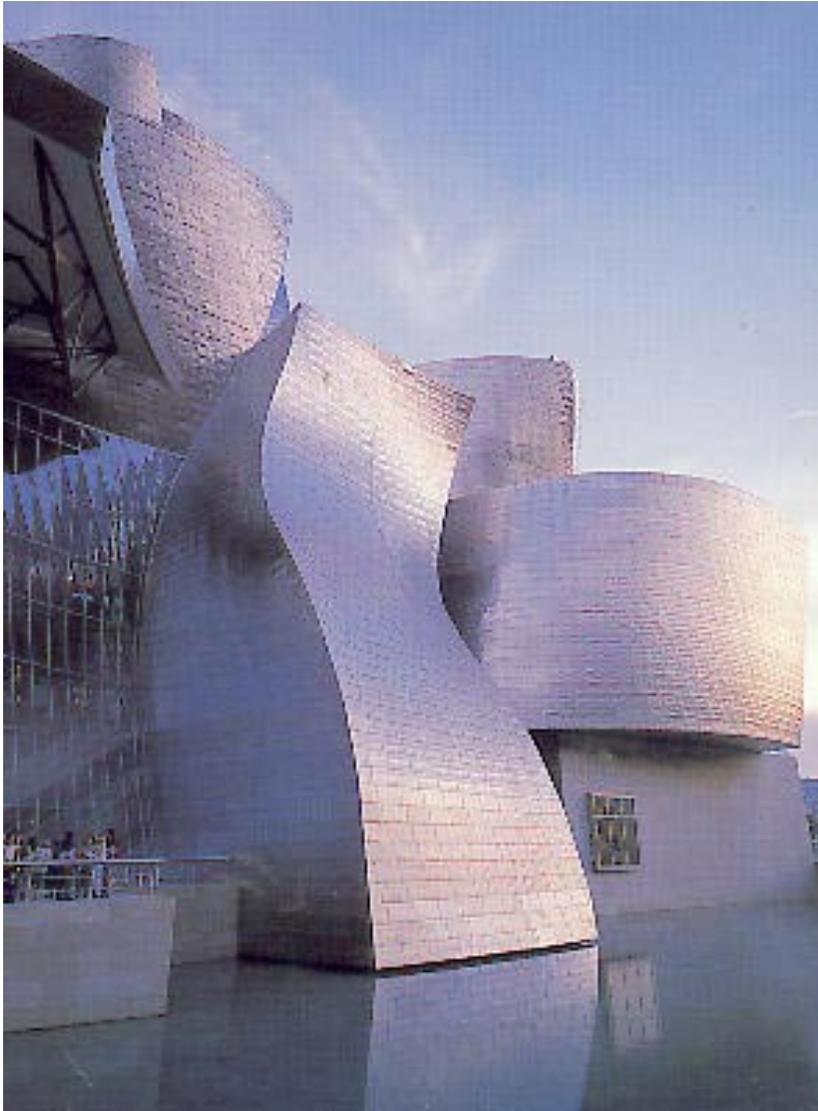


um	titanium 22 Ti 47.867(1)	vanadi 23 V 50.941
10(8)	zirconium 40 Zr	niobiu 41 Ni



<http://www.apple.co.jp/powerbook/>

Guggenheim Museum in Bilbao, Spain.
The entire building is finished with an ultra-thin layer of titanium metal.



ゴルフクラブのヘッド



メガネのフレーム



ゴルチエのチタン製フレーム

高性能品のボディーはチタン



自転車や車椅子のフレーム



e.g. <http://www.daido.co.jp/products>

食器にも使われている



キャンプ用品・装飾食器



次期最新鋭戦闘爆撃機



Courtesy of Flight International

コストよりも高い性能を追求すると
チタン合金の使用量は増える

戦闘機の機体やエンジンには
チタン合金が多用されている

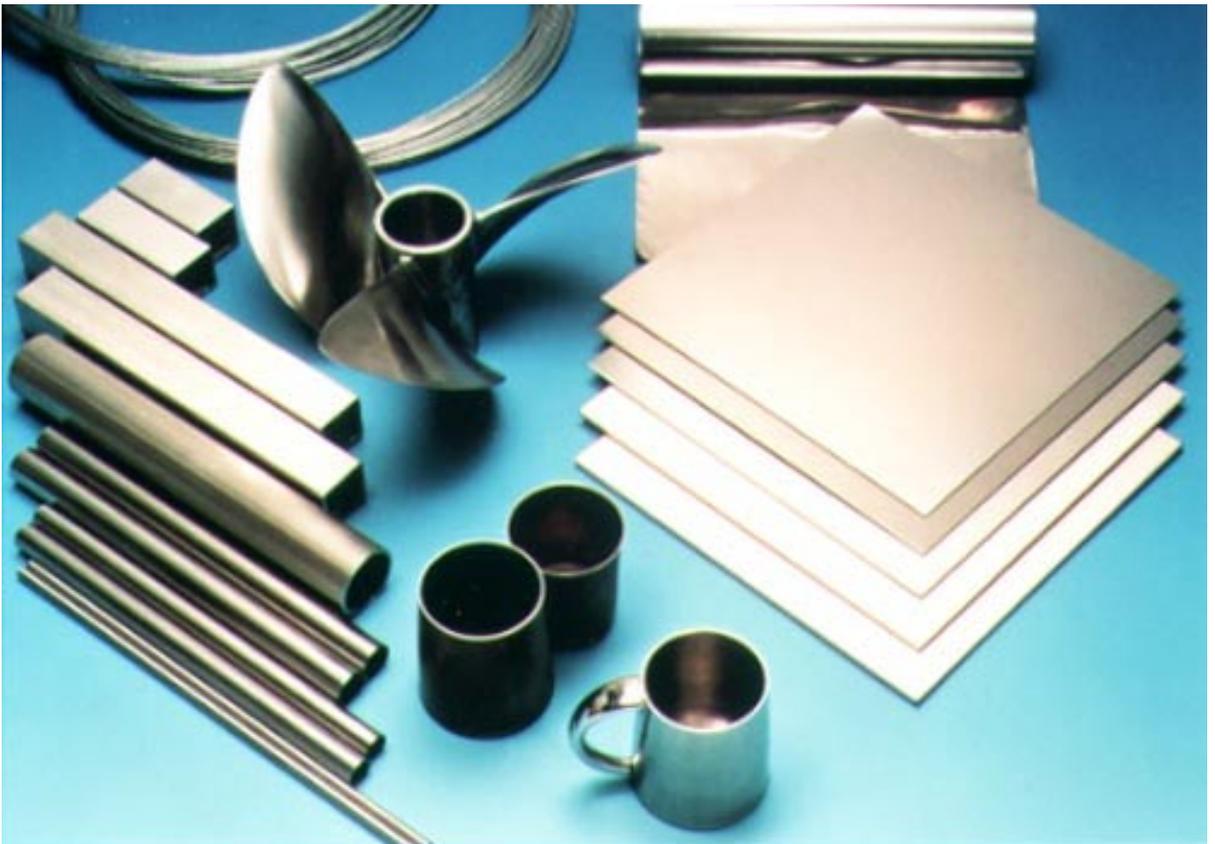


⇒ チタン合金は、
最高の比強度を有する
構造材料

各種チタン素材

➡ 高強度・軽量

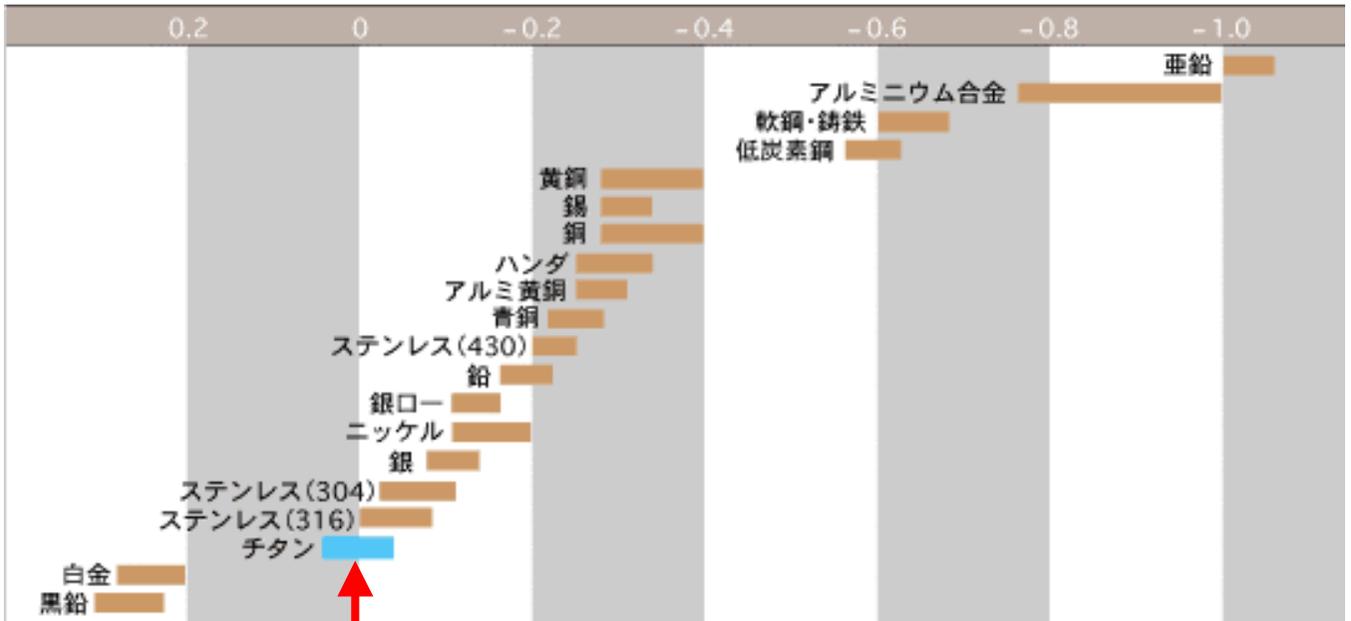
➡ 抜群の耐腐食性



<http://www.hikari.nsc.co.jp/>

チタンの耐食性

海水での腐食電位(流水)



Courtesy of NIPPON STEEL CORPORATION.

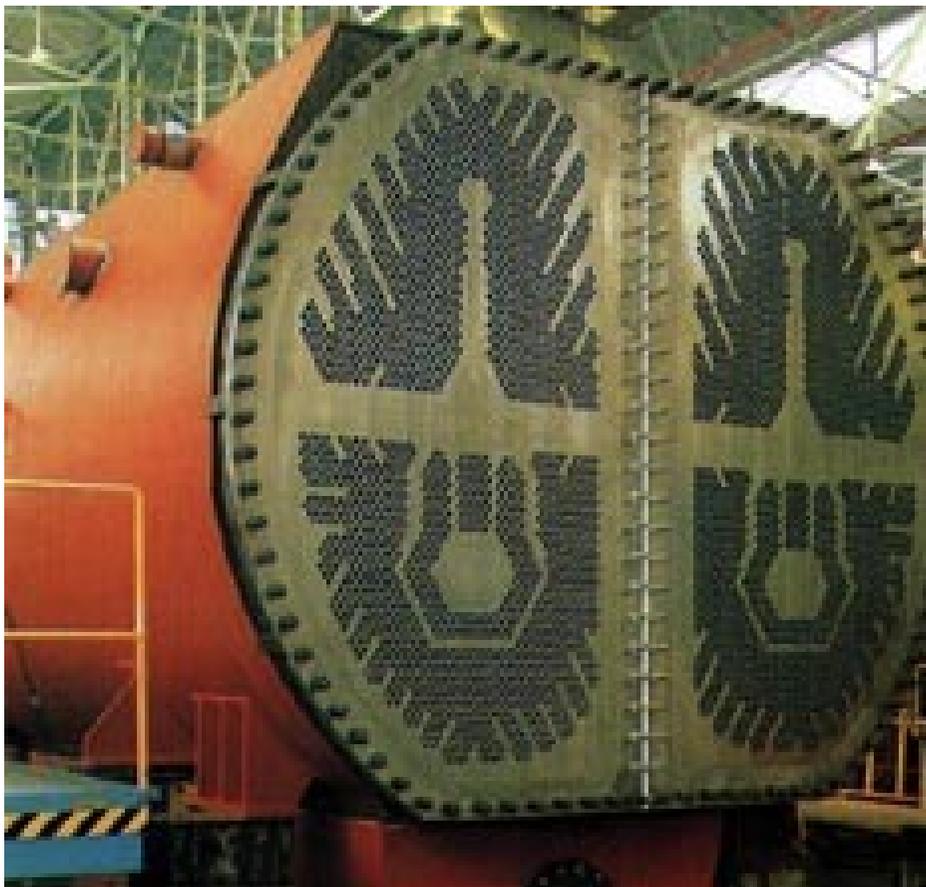
チタンの耐食性はステンレス鋼よりも優れている

熱交換器



<http://www.toho-titanium.co.jp>

発電用のコンデンサー



<http://www.hikari.nsc.co.jp/>

チタンの特徴(1)

軽い

高強度

→最高の比強度

抜群の耐候性

→海水にも耐える

一部の合金:

形状記憶特性

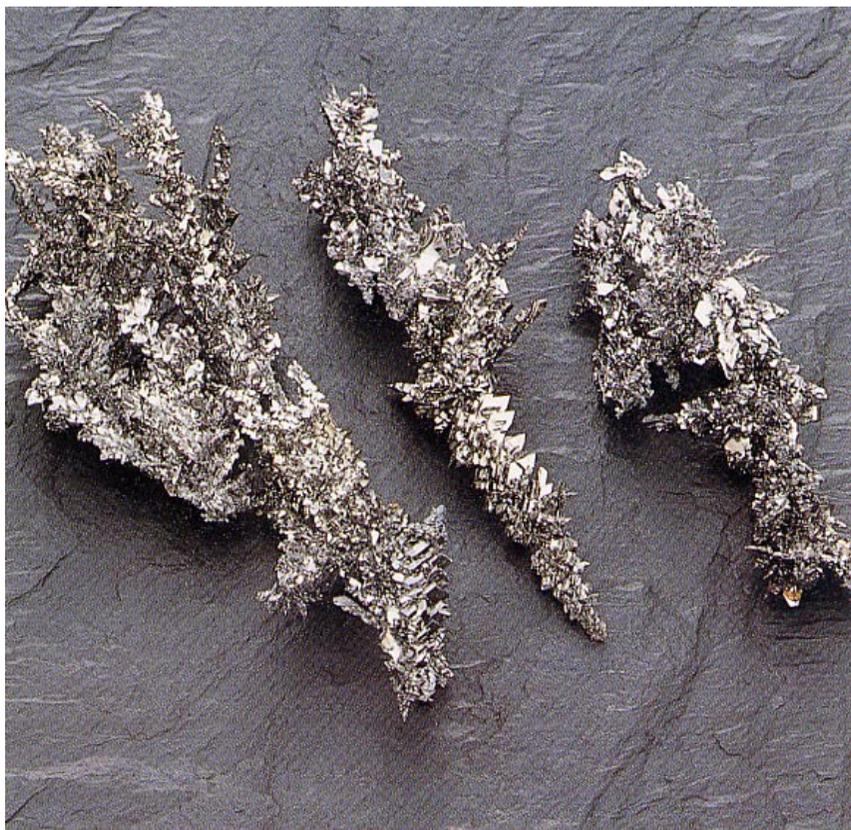
超弾性

チタンの用途

その2: 特殊用途

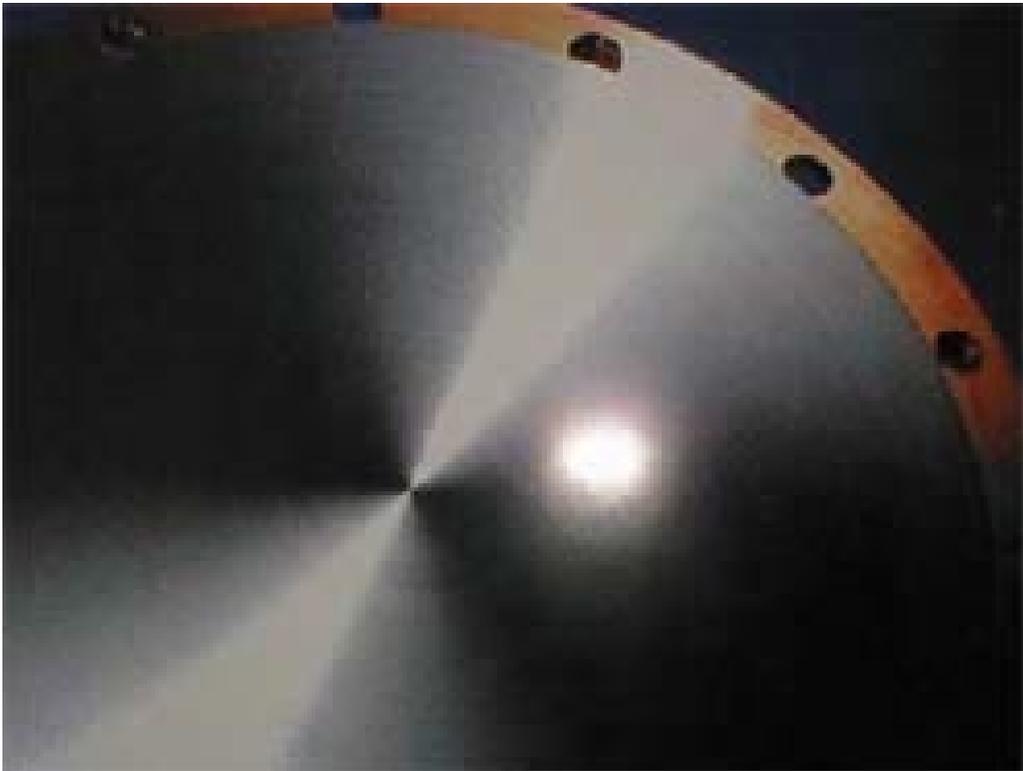


電解精製により得られた 超高純度チタン



東邦チタニウム株式会社 会社資料より

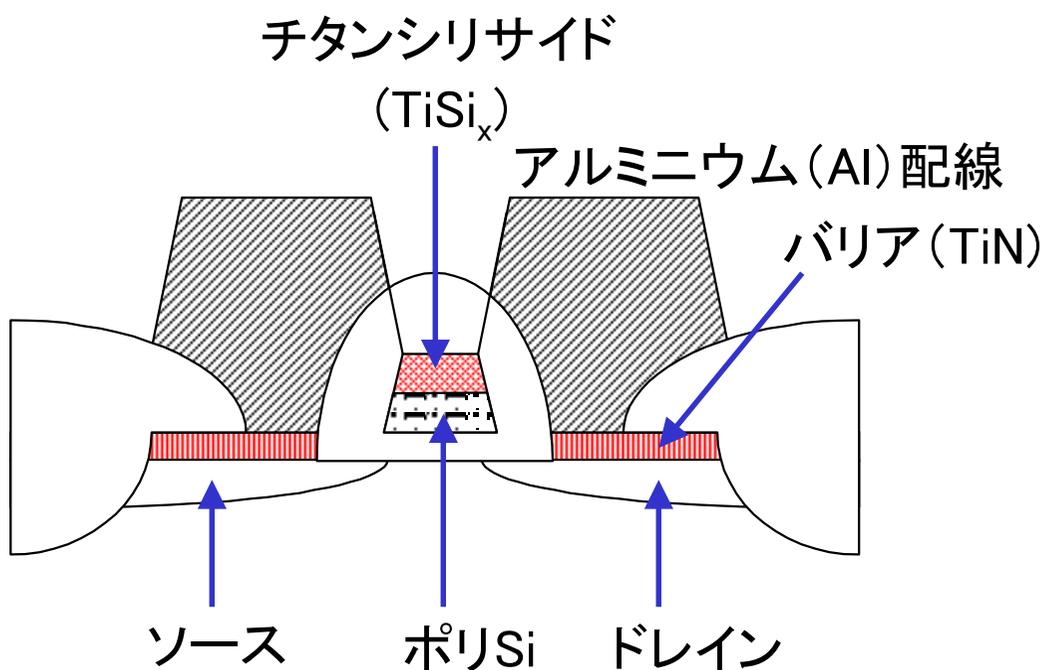
高純度チタンは、半導体製造用の
スパッタリングターゲット材として
利用されている



⇒半導体用バリアメタル

<http://www.sumitomocorp.co.jp/o-hitetsu/high-pur.htm>

電子材料用チタンは、半導体の
バリア材などに使用されている

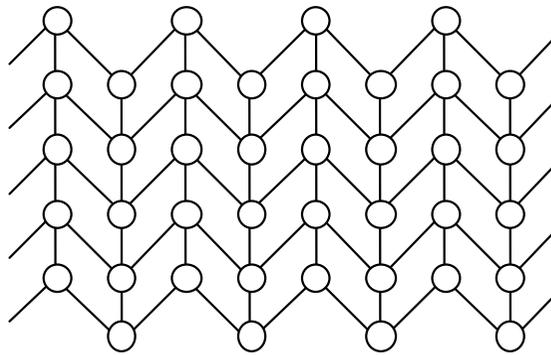


半導体DRAMの断面模式図

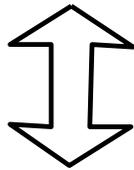
超弾性合金ワイヤーの用途

Ni-Ti超弾性合金ワイヤー
アンテナ

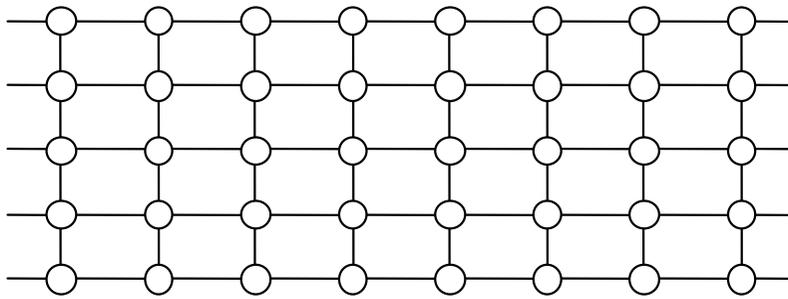




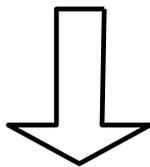
無拡散変態
(マルテンサイト変態)



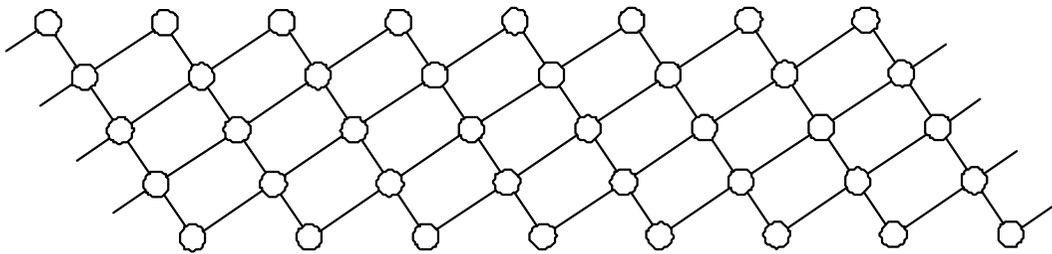
Diffusionless Transformation
(Martensitic Transformation)



塑性変形



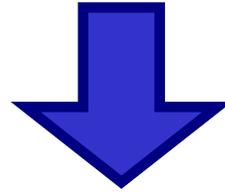
Plastic Transformation



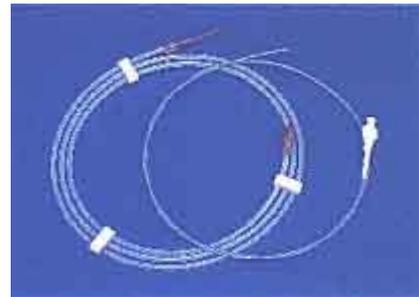
超弾性特性



Ni-Ti超弾性合金
ワイヤー



弾性変形域が広く
塑性変形しにくい
ゴムのような金属



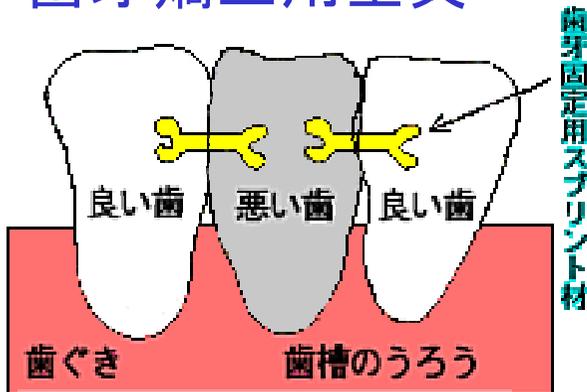
カテーテルガイドワイヤ

超弾性メガネフレーム

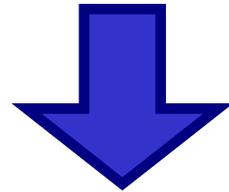
<http://www.daido.co.jp/products/>

形状記憶特性

歯牙矯正用金具



Ni-Ti形状記憶合金



お湯のバルブ弁



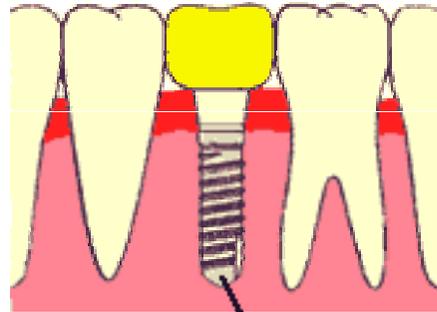
室温で変形すると
マルテンサイト変態し、
熱を加えるもとにもどる合金

or

温度を変化させると
マルテンサイト変態により
形状が変化する合金

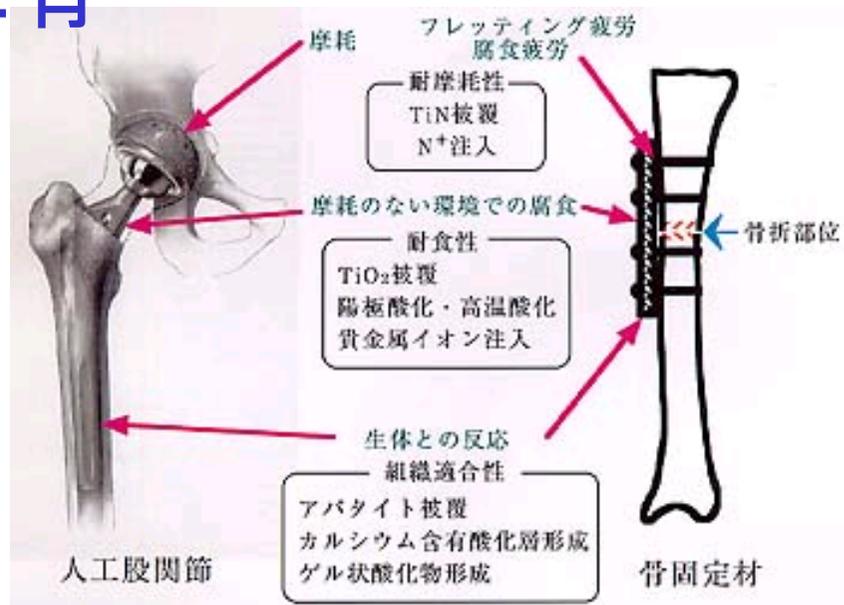
高い生体適合性

人工歯根



インプラント

人工骨

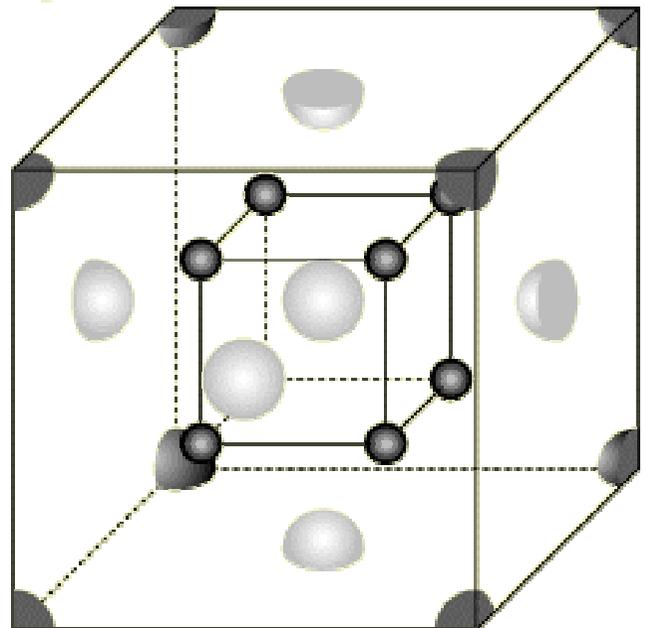


水素吸蔵合金の構造と用途

水素吸蔵合金では、体心立方構造のチタン系合金に水素原子が下の図のように入る。



1金属原子あたり
2個の水素原子が
吸蔵される。



- ① パワーコントロールユニット
- ② パワートレーンユニット
- ③ 燃料電池スタック
- ④ 水素貯蔵装置



用途例：
電気自動車の
水素燃料電池

水素貯蔵装置

豊田自動車ホームページより

チタンの特徴(2)

多様性:

構造材料だけでなく
機能性材料としても
利用されている



超伝導素材
形状記憶合金
生体適合性
水素吸蔵合金
電子材料(バリアメタル)

高いファッション性



Ray-Ban レイバン
TITANIUM 2



大人気！チタンリング

高い発色性能

「チタンアート」 熱帯魚



「チタンの細線とボビン」



優れた耐候性・発色性



表札にも使われている

<http://www.horie.co.jp>

チタンの特徴(3)

意匠性が高い

- 表面酸化皮膜の厚さを調節することによりあらゆる色調がだせる。

イメージが良い

- 「チタン」というだけで、高級感・高性能感があるため、意味のない(?)ところにも使われる

チタン製印鑑



チタン製鳥居

伊奈富神社



チタン, vol.48, no.4, (2000)より

?なぜチタンなのか？

世界初、チタンドラム



チタンスネアドラム

- サイズ / 14" * 5"
- シェル / **チタン** 2.5mm
- フープ / プレスフープ
- ラグ / 真鍮 六角ラグ
- カラー / ハンドバフ仕上げ
- ワイヤー / **チタン**



チタン強化した
4カ所ガブン構造と
ダブルのしなりが
サーブ、ストローク
をパワーアップ。

振動吸収に優れた
独自の「ツインチュー
ブ構造」も採用した
究極のラケット。

ゴーセンホームページより

宇宙から深海まで



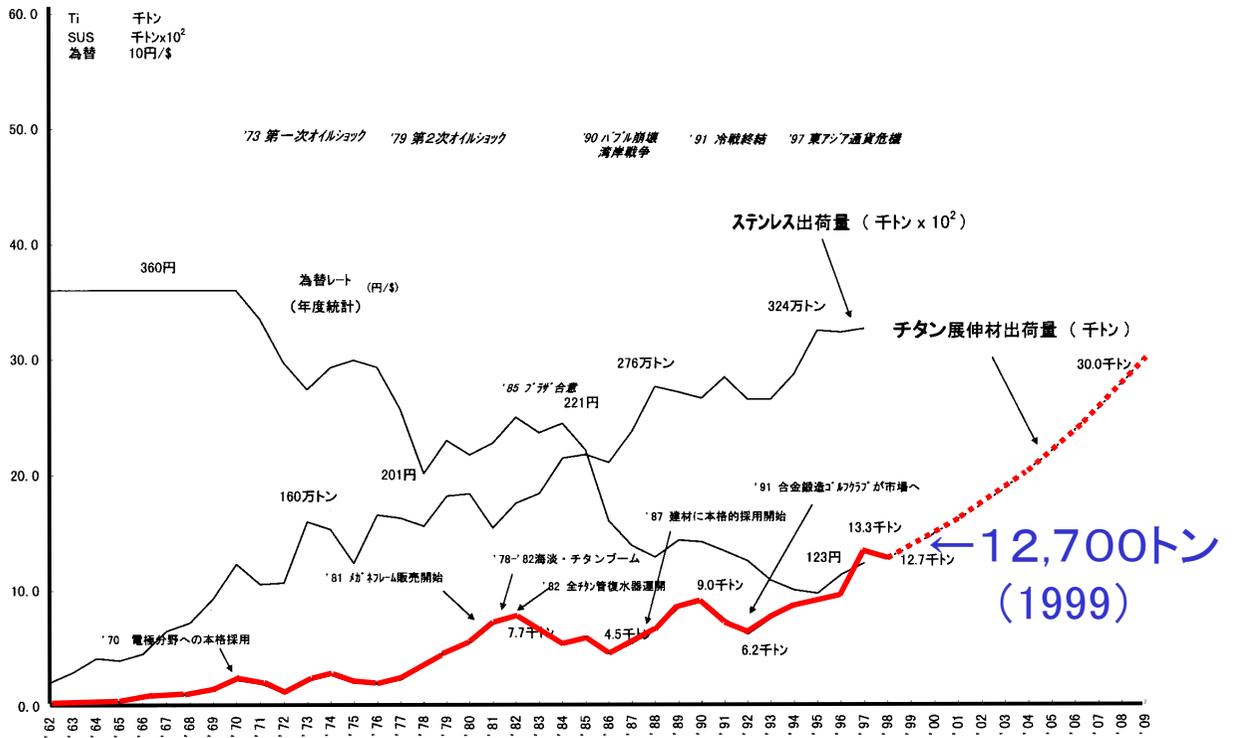
チタンの 生産量・価格・ リサイクルの現状

kg
ton



¥ \$

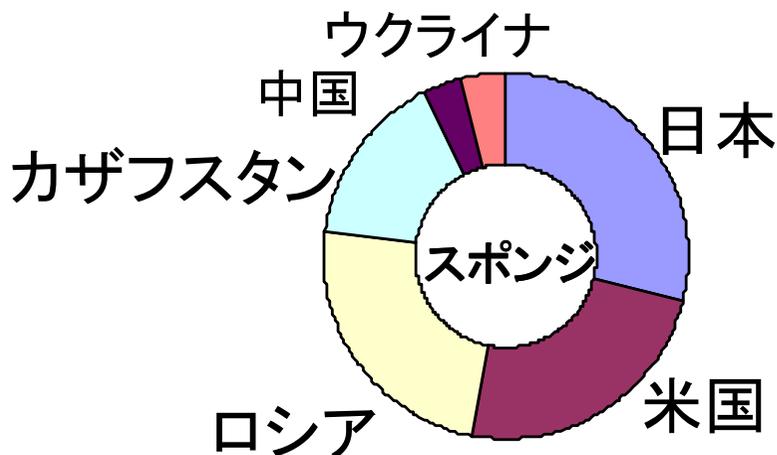
我が国のチタン展伸材出荷量推移



日本の金属チタンの市場は明るい(?)

チタン vol.47 No.4 平成11年10月(1999)p.313.

スポンジチタンの生産量

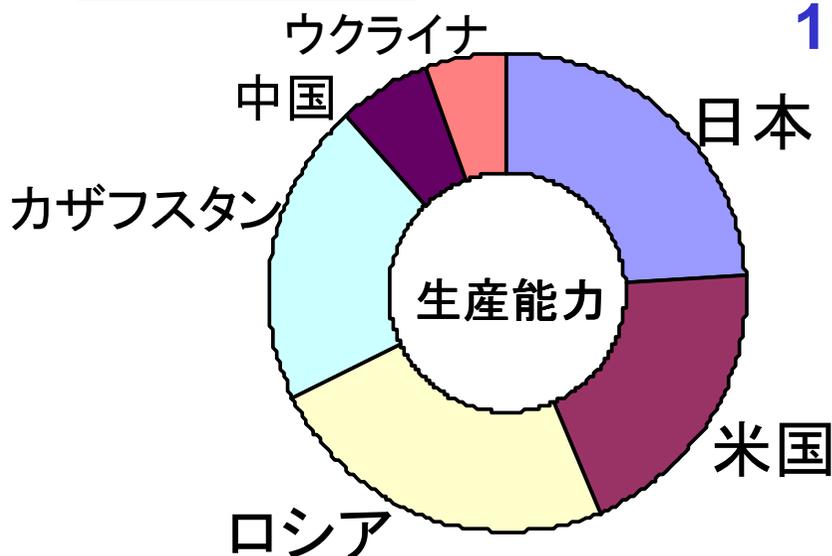


66,000 ton (1999)

米国のデータは非公開。
暫定的に1600 t (74% capa.)
とした。

➡ 日米で約50%シェアを占める

生産能力



110,000 ton (1999)

U.S. Geological Survey,
Mineral Commodity Summaries, February 2000

日本はチタンの
生産大国

輸出もしている

チタンの価格

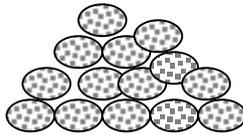
Concentrate and oxide:



酸化物	Ilmenite	⇒ \$ 0.1 ~ 0.2 / kgTi
	Rutile	⇒ \$ 0.8 / kgTi
	Titanium slag (80~85% TiO ₂)	⇒ \$ 0.6 ~ 0.7 / kgTi
	Pigment	⇒ \$ 3.7 / kgTi

メタル

Sponge titanium:



\$ 4.4 / lbTi

⇒ \$ 10 / kgTi

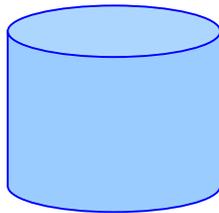
Ferrotitanium:

\$ 5 / kgTi

Scrap titanium:

\$ 2.4 / kgTi

Bulk metal:



\$ 18 ~ 20 / kgTi

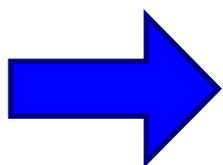
Bars & Rods:

⇒ \$ 30 ~ 50 / kgTi

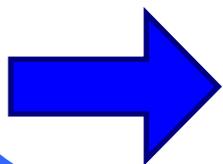
⇒ **最終製品は: 300万円以上/トン**

チタン鉱石

600万トン以上のチタン鉱石が産出されているが、金属チタン製造用は20万トンに満たない

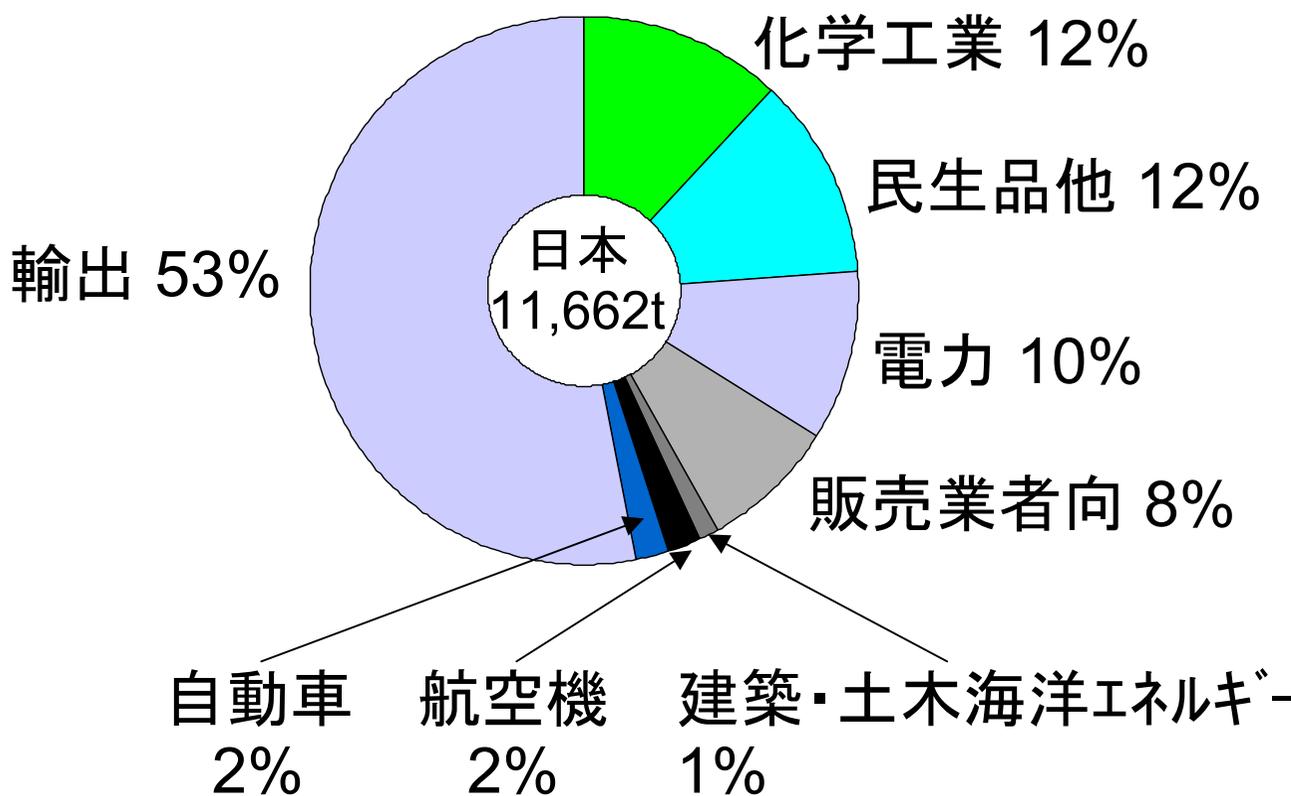
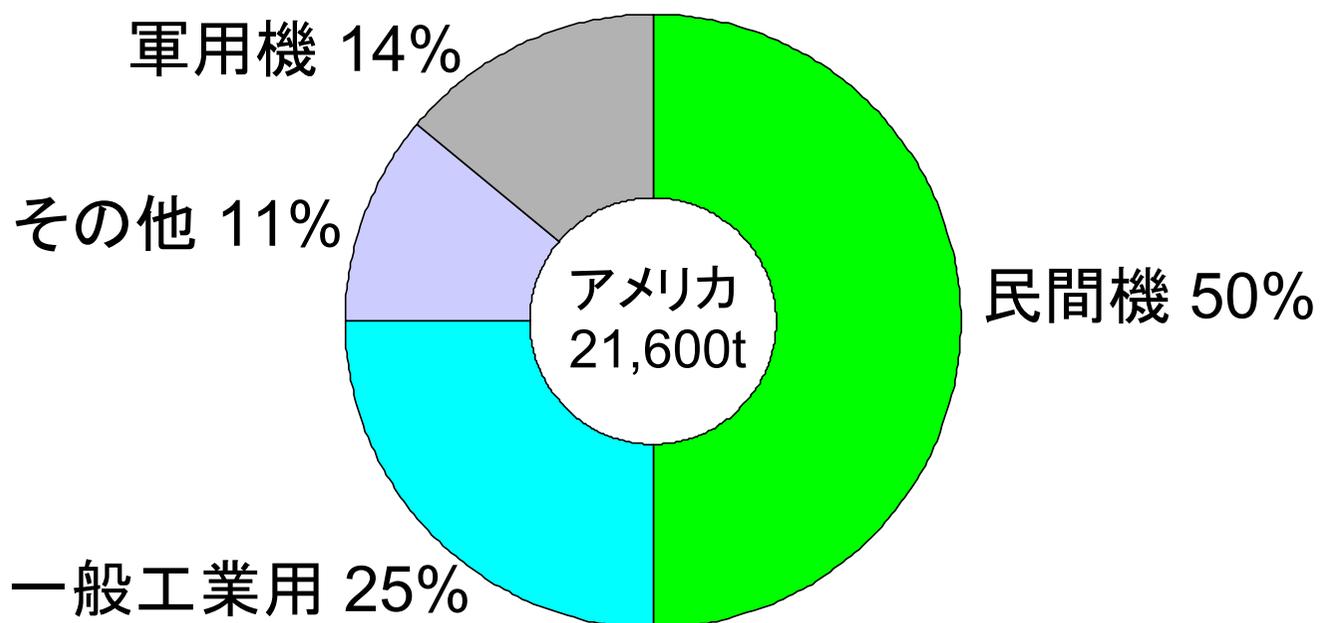


チタンの95%が白色顔料や塗料用の酸化物として消費される



日本は全量輸入

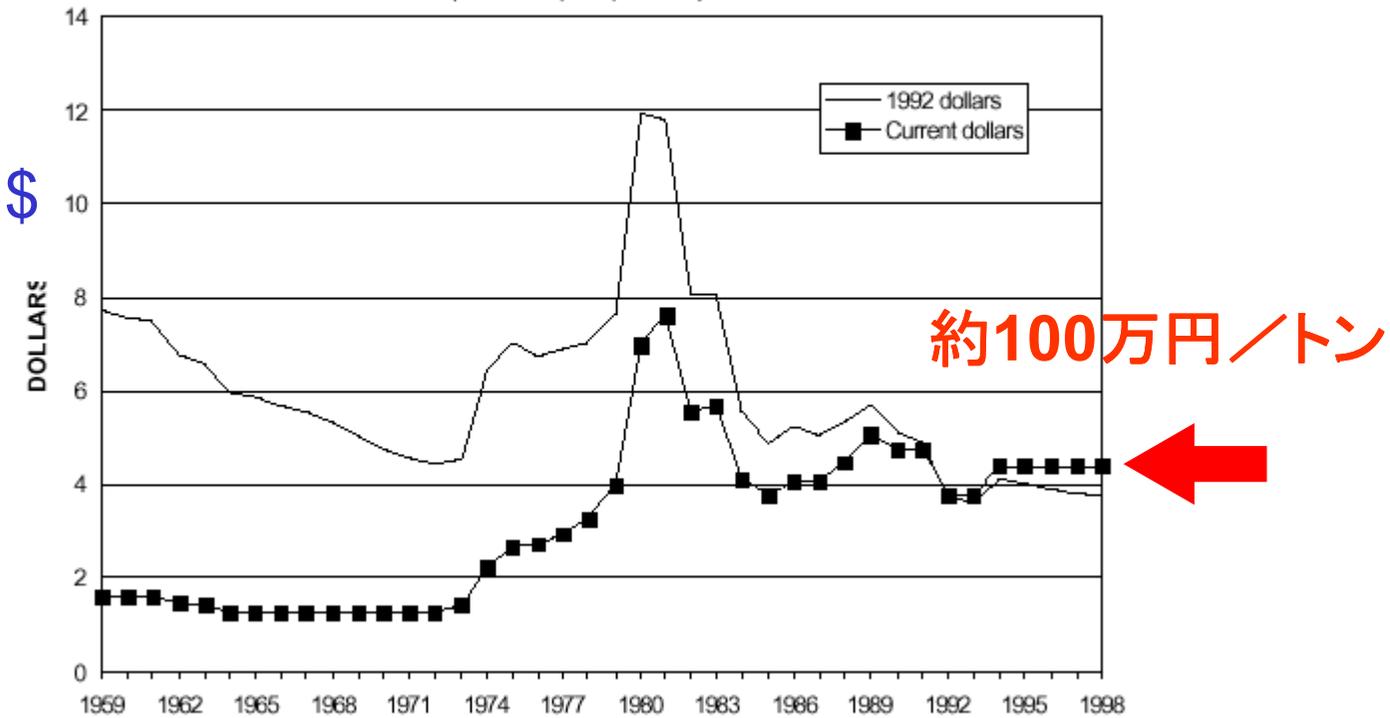
チタン展伸材の日米、用途別出荷(1999)



(出典:日本チタン協会)

スポンジチタンの価格推移

Average Yearend Titanium Sponge Price
(Dollars per pound)



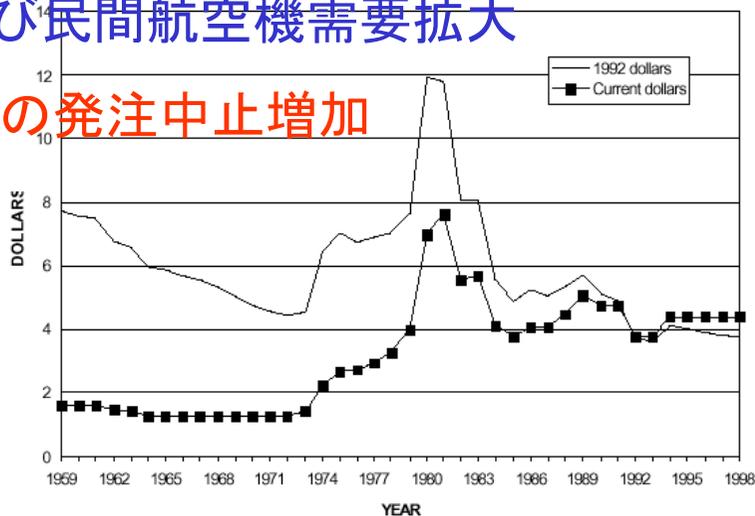
Year

↑ 民間航空機の発注急増

↑ 航空機市場の崩壊

チタン産業における重要事象 (戦後・米国)

- 1971 超音速旅客機開発計画中止
- 1975-76 軍用機製造ピーク (F-14 and F-15)
- 1977-81 民間航空機の発注急増
- 1982-84 民間航空機市場の崩壊
- 1984-86 B1-B 爆撃機の製造
- 1985-89 民間航空機市場回復
- 1988-89 米国のスポンジ生産能力拡大
- 1990-94 軍用および民間航空機の需要低下
- 1994-97 民生品および民間航空機需要拡大
- 1997-98 民間航空機の発注中止増加



現在のチタン産業

チタン産業は、米国の航空機産業に大きな影響をうける

最近は、航空機以外の民生品の需要が増大したが、依然として、チタンの生産動向は米国の航空機市場と連動している



日本のチタン市場は
航空機産業ではなく
民生品の需要に
支えられている



現在のチタン産業

チタン産業は、米国の航空機産業に大きな影響をうける

最近は、航空機以外の民生品の需要が増大したが、依然として、チタンの生産動向は米国の航空機市場と連動している

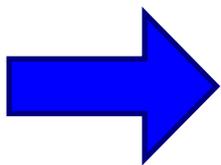
チタンのリサイクル量

Table Salient U.S. recycling statics for titanium.^a

	Recycled quantity (metric tons)	Percent recycled ^b (%)	Value of recycled metal (thousand dollars)
1995	20,500	49	41,800
1996	26,300	48	50,700
1997	28,200	46	37,600
1998	28,600	50	22,100
1999	<u>21,900</u>	55	28,900

a : "Recycling—Metals": U.S. Geological Survey Minerals Yearbook—1999

b : Percentage recycled based on titanium scrap consumed divided by primary sponge and scrap consumption.

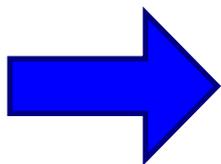


年間約2万トンの
チタンが再利用されている。

Table Salient U.S. recycling statics for selected metals (1999).^a

	Recycled quantity (metric tons)	Percent recycled ^b (%)	Value of recycled metal (thousand dollars)
Lead	1,090,000	61	1,050,000
<u>Titanium</u>	<u>21,900</u>	<u>55</u>	<u>28,900</u>
Iron and Steel	71,000,000	54	6,680,000
Aluminum	3,750,000	38	5,420,000
Magnesium	87,300	38	298,000
Nickel	71,000	34	427,000
Tin	16,300	28	132,000
Zinc	406,000	25	437,000
Copper	1,330,000	24	2,230,000
Chromium	118,000	21	85,500

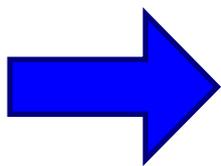
a : "Recycling—Metals": U.S. Geological Survey Minerals Yearbook—1999



チタンのリサイクル率は
55%と高い

まとめ（現状）

チタンは多くの優れた性質を有しているが、生産量は10万トン／年・世界にも満たない。



現在 1トン~300万円

コストが高い製造プロセスの革新が必要

すこしは、
学際的な
チタンの話を...

Titanium

Ti

		s-block		d-block										p-block						s-block	
		1 IA New Designation Original Designation		Transition Metals										Non-Metals						18 VIIIA	
		1 H 1.0094												13 14 15 16 17 IIIA IVA VA VIA VIIA						2 He 4.00260	
		s-block																			
		3 Li 6.941												5 B 10.81						10 Ne 20.179	
		4 Be 9.0122												6 C 12.011						9 F 18.998	
		11 Na 22.990												7 N 14.007						8 O 15.999	
		12 Mg 24.305												8 O 15.999						9 F 18.998	
		19 K 39.098												9 Ne 20.179						18 Ar 39.948	
		20 Ca 40.08												10 Ni 58.69						17 Cl 35.453	
		21 Sc 44.956												11 Cu 63.546						18 Ar 39.948	
		22 Ti 47.88												12 Zn 65.39						36 Kr 83.80	
		23 V 50.942												13 Al 26.982						35 Br 79.904	
		24 Cr 51.996												14 Si 28.086						34 Se 78.96	
		25 Mn 54.938												15 P 30.974						33 As 74.922	
		26 Fe 55.847												16 S 32.06						32 Ge 72.59	
		27 Co 58.933												17 Cl 35.453						31 Ga 69.72	
		28 Ni 58.69												18 Ar 39.948						30 Zn 65.39	
		29 Cu 63.546												19 K 39.098						29 Cu 63.546	
		30 Zn 65.39												20 Ca 40.08						28 Ni 58.69	
		31 Ga 69.72												21 Sc 44.956						27 Co 58.933	
		32 Ge 72.59												22 Ti 47.88						26 Fe 55.847	
		33 As 74.922												23 V 50.942						25 Mn 54.938	
		34 Se 78.96												24 Cr 51.996						24 Cr 51.996	
		35 Br 79.904												25 Mn 54.938						23 V 50.942	
		36 Kr 83.80												26 Fe 55.847						22 Ti 47.88	
		37 Rb 85.468												27 Co 58.933						21 Sc 44.956	
		38 Sr 87.62												28 Ni 58.69						20 Ca 40.08	
		39 Y 88.906												29 Cu 63.546						19 K 39.098	
		40 Zr 91.224												30 Zn 65.39						18 Ar 39.948	
		41 Nb 92.906												31 Ga 69.72						17 Cl 35.453	
		42 Mo 95.94												32 Ge 72.59						16 S 32.06	
		(98)												33 As 74.922						15 P 30.974	
		101.07												34 Se 78.96						14 Si 28.086	
		102.91												35 Br 79.904						13 Al 26.982	
		106.42												36 Kr 83.80						12 Mg 24.305	
		107.87												37 Rb 85.468						11 Na 22.990	
		112.41												38 Sr 87.62						10 Ne 20.179	
		114.82												39 Y 88.906						9 F 18.998	
		118.71												40 Zr 91.224						8 O 15.999	
		121.75												41 Nb 92.906						7 N 14.007	
		127.60												42 Mo 95.94						6 C 12.011	
		126.91												43 Tc (98)						5 B 10.81	
		131.29												44 Ru 101.07						4 Be 9.0122	
		132.91												45 Rh 102.91						3 Li 6.941	
		(223)												46 Pd 106.42						2 He 4.00260	
		226.03												47 Ag 107.87						1 H 1.0094	
		to 103												48 Cd 112.41							
		178.49												49 In 114.82							
		180.95												50 Sn 118.71							
		183.85												51 Sb 121.75							
		186.21												52 Te 127.60							
		(262)												53 I 126.91							
		(263)												54 Xe 131.29							
		(262)												55 Cs 132.91							
		(265)												56 Ba 137.33							
		(266)												57 Rb 85.468							
		(267)												58 La 138.91							
														59 Pr 140.91							
														60 Nd 144.24							
														61 Pm (145)							
														62 Sm 150.36							
														63 Eu 151.96							
														64 Gd 157.25							
														65 Tb 158.93							
														66 Dy 162.50							
														67 Ho 164.93							
														68 Er 167.26							
														69 Tm 168.93							
														70 Yb 173.04							
														71 Lu 174.97							
														72 Hf 178.49							
														73 Ta 180.95							
														74 W 183.85							
														75 Re 186.21							
														76 Os 190.2							
														77 Ir 192.22							
														78 Pt 195.08							
														79 Au 196.97							
														80 Hg 200.59							
														81 Tl 204.38							
														82 Pb 207.2							
														83 Bi 208.98							
														84 Po (209)							
														85 At (210)							
														86 Rn (222)							
														87 Fr (223)							
														88 Ra 226.03							
														89 to 103							
														90 Th 232.04							
														91 Pa 231.04							
														92 U 238.03							
														93 Np 237.05							
														94 Pu (244)							
														95 Am (243)							
														96 Cm (247)							
														97 Bk (247)							
														98 Cf (251)							
														99 Es (252)							
														100 Fm (257)							
														101 Md (258)							
														102 No (259)							
														103 Lr (260)							
		Rare Earth Elements		d-block										f-block							
		Lanthanide Series																			
		Actinide Series																			

(Mass Numbers in Parentheses are from the most stable of common isotopes.)

Phases
Solid
Liquid
Gas

Titanium

Atomic number	22
Atomic weight	47.90 g/mol
Density at 293 K	<u>4.50 g/cm³</u>
Atomic volume	10.64 cm ³ /mol
Melting point	1933.2 K (<u>1660°C</u>)
Boiling point	3558 K (3285°C)
Heat of fusion	15.450 kJ/mol
Heat of evap.	421.00 kJ/mol
Electron config.	[Ar] 3d ² 4s ²
Oxidation num.	(-1,) 0, (1, 2, 3,) <u>4</u>
Cry. structure	hcp
Color	gray

物理的性質

1. 軽い(鋼の約60%)
2. 融点が高い(m.p. 約1668°C)
3. 熱膨張係数が小さい(ステンレスの約50%)
4. 熱伝導率が小さい(ステンレスなみ)
5. 電気抵抗が大きい(電気伝導度は銅の3%)
6. ヤング率が小さい(鋼の約50%)

チタンの歴史

History
of
Titanium

L. titans,
the first sons of the Earth,
mythology

The element is the ninth most abundant in the crust of the earth. Titanium is almost always present in igneous rocks and in the sediments derived from them.

地球の表面近くに
存在する元素の
組成比を概算したもの

多さの順	元素	クラーク数
1	^{8}O	49.50
2	^{14}Si	25.80
3	^{13}Al	7.56
4	^{26}Fe	4.70
5	^{20}Ca	3.39
6	^{11}Na	2.63
7	^{19}K	2.40
8	^{12}Mg	1.93
9	^{1}H	0.87
10	^{22}Ti	0.46
11	^{17}Cl	0.19
12	^{25}Mn	0.09
13	^{15}P	0.08
14	^{6}C	0.08
15	^{16}S	0.03
16	^{7}N	0.03
17	^{9}F	0.03
18	^{37}Rb	0.03
19	^{56}Ba	0.02
20	^{40}Zr	0.02
21	^{24}Cr	0.02
22	^{38}Sr	0.02
23	^{23}V	0.02
24	^{28}Ni	0.01
25	^{29}Cu	0.01
26	^{74}W	6×10^{-3}
27	^{3}Li	6×10^{-3}
28	^{58}Ce	4.5×10^{-3}
29	^{27}Co	4×10^{-3}
30	^{50}Sn	4×10^{-3}

チタンは地球上
で10番目に多く
存在する元素

チタンの存在量

チタンは、太陽系の中でも主要な元素である。

アポロ17号による月面探査により、月面の石の12.1%がTiO₂であることがわかった。

チタンの歴史

1791年

R. W. Gregor(英)によりmenachaniteという鉱石として発見される

1795年

ドイツの化学者Klaproth によりルチル鉱石の中に再発見されチタンと命名される

1887年

Nilson とPettersson は不純物を多く含む金属チタンを製造に成功

1910年

M. A. Hunterが、 TiCl_4 と金属ナトリウムを鋼製反応容器内で反応させ純度99.9%のチタンの製造に成功（**元素の発見から119年**）

1946年

W. Krollが、 TiCl_4 を金属マグネシウムで還元する方法を開発し、工業的な生産が始まる



William J. Kroll

Born November 24, 1889 - Died March 30, 1973

Method for Manufacturing Titanium and Alloys Thereof
Patent No. 2,205,854

現在のチタンの量産プロセスは、
クロール氏によって確立された

1946年

<http://www.invent.org/book/book-text/kroll.html>

チタンの歴史

200年前以上昔に発見されたが、金属が得られるまで約100年かかった。

⇒ 金属中の不純物の除去が極めて困難

工業生産が開始されてから、半世紀しか経過していない。

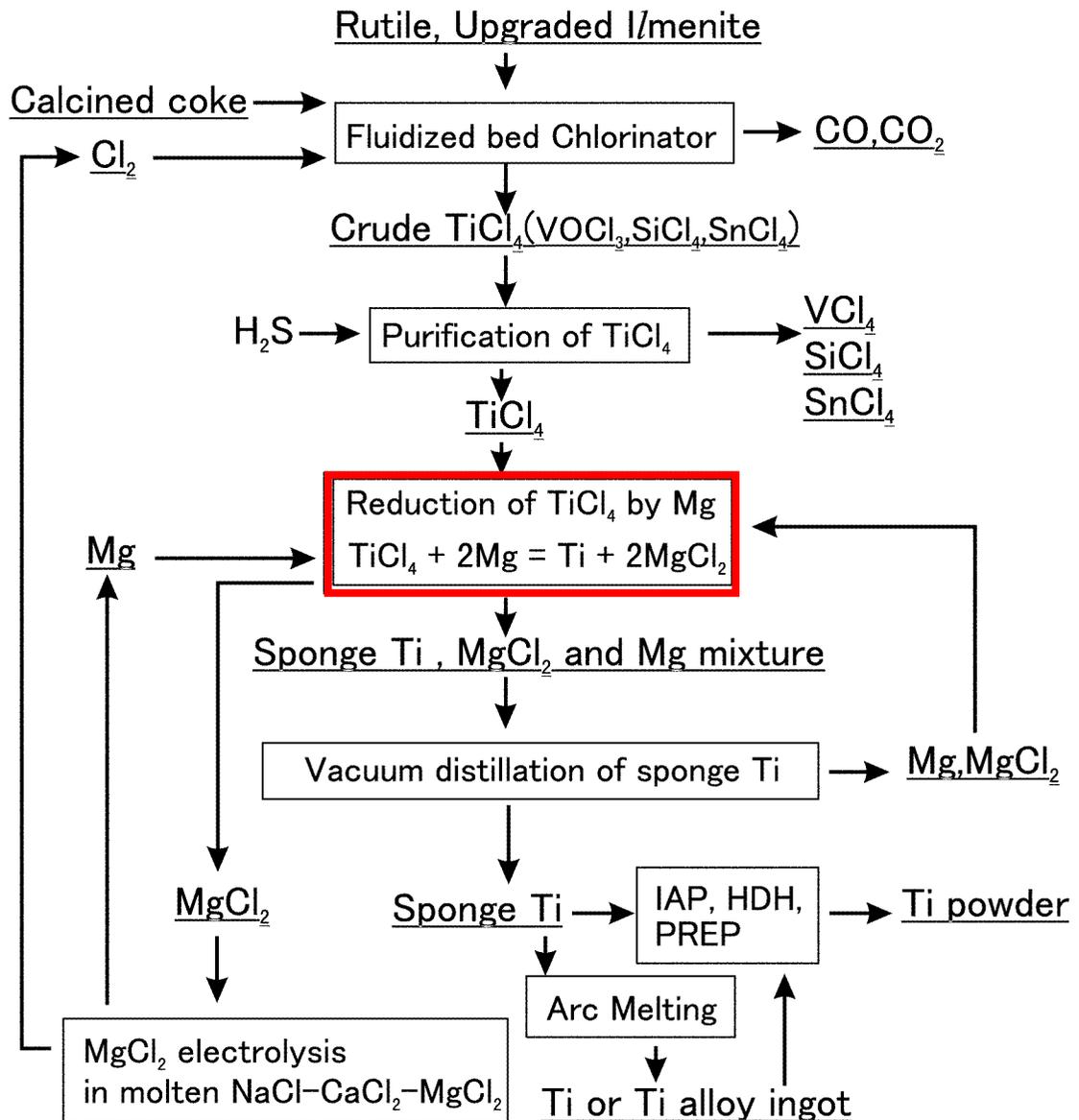
⇒ 金属素材の中でも新しい材料

チタンの還元プロセス

Reduction process

現状と問題点

Kroll process



クロール法



非常に大きな発熱反応
→反応に数日要する

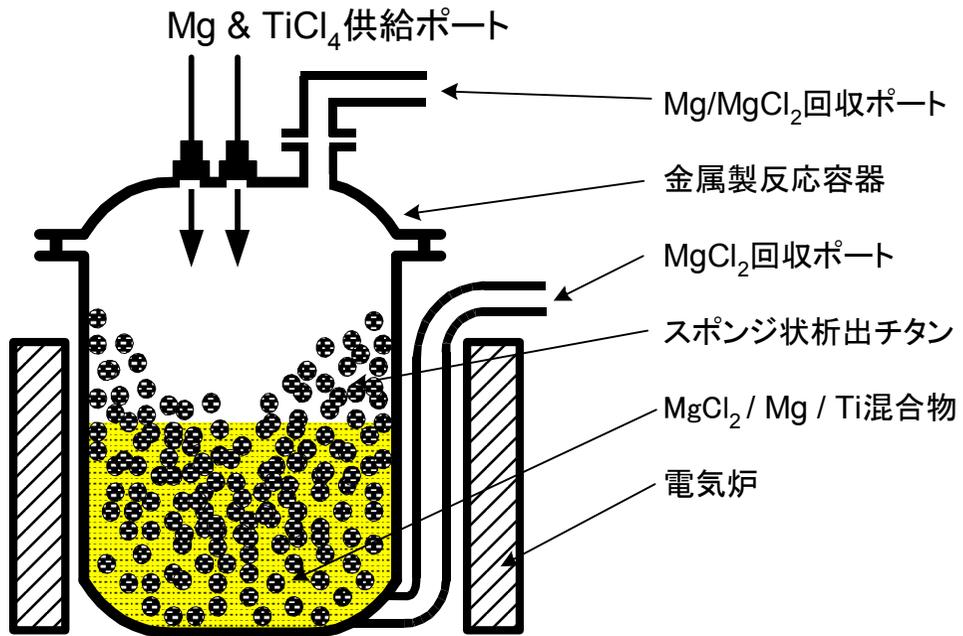


図 クロール法によるチタンの還元反応装置

還元反応終了後の反応容器外観



⇒ 冷却に長時間を要する

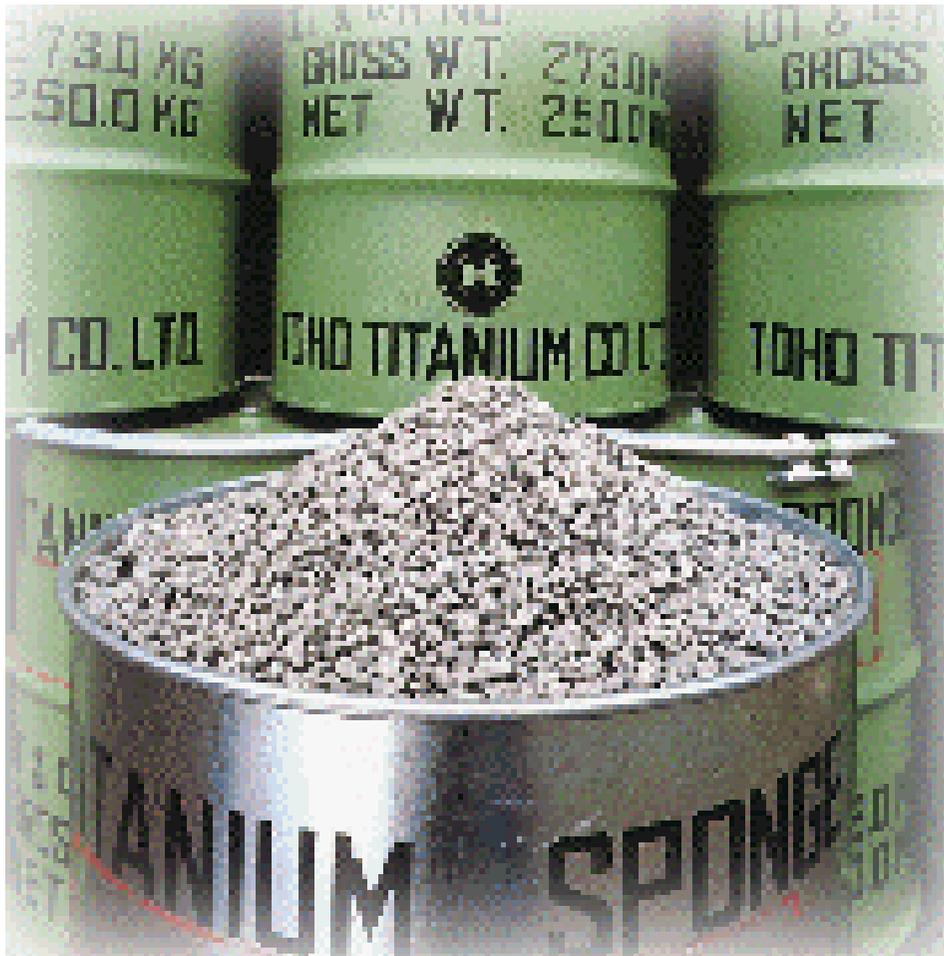
<http://www.toho-titanium.co.jp>

冷却後、
反応容器から取り出したスポンジチタン



<http://www.toho-titanium.co.jp>

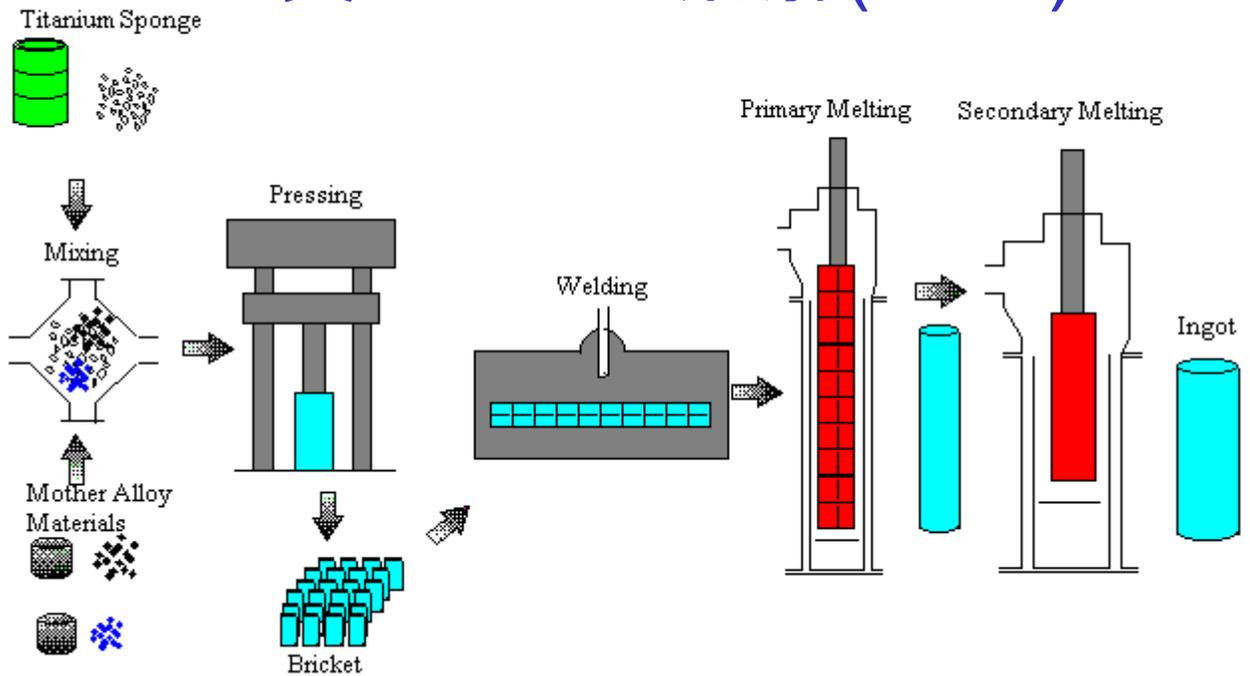
粉碎・分別後のスポンジチタン



⇒ 一部はこのまま米国などへ出荷する

<http://www.toho-titanium.co.jp>

真空アーク溶解(VAR)



<http://www.toho-titanium.co.jp>

塩化工程



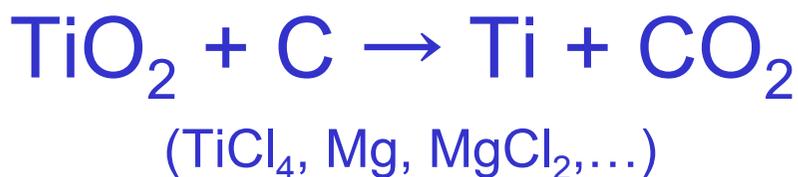
還元工程

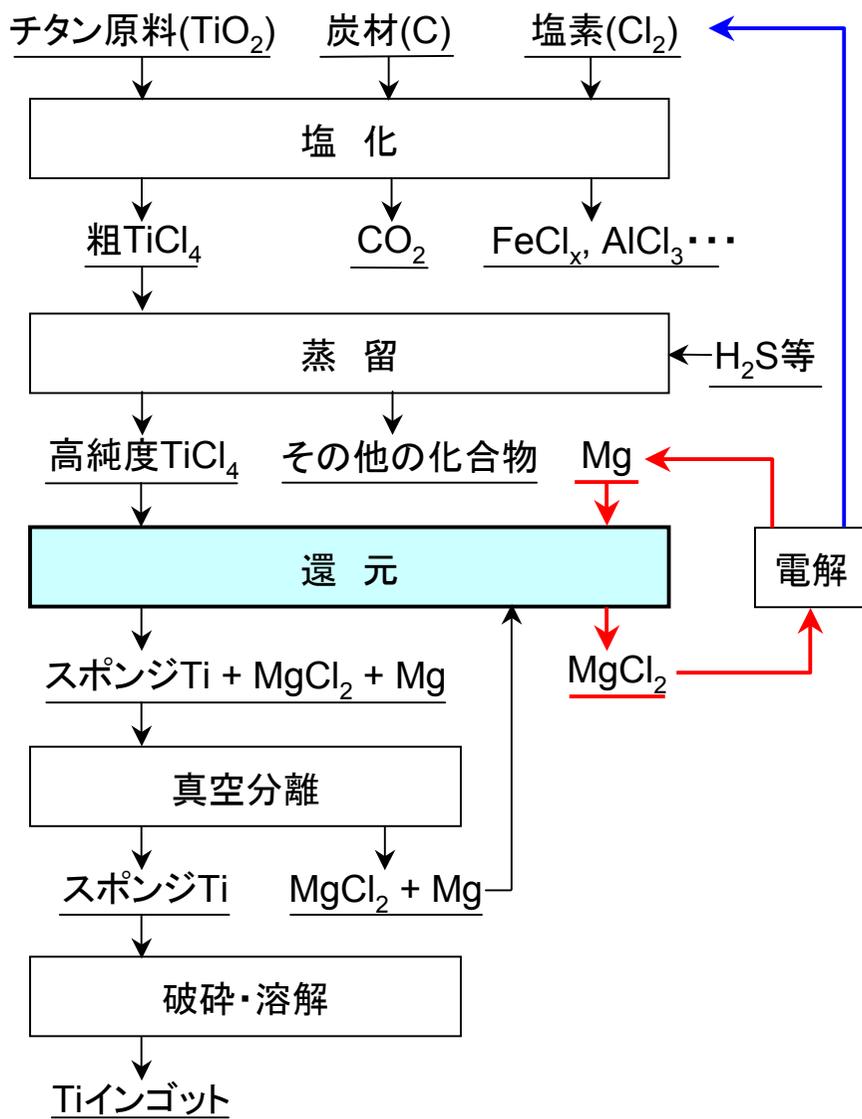


電解工程



総括反応

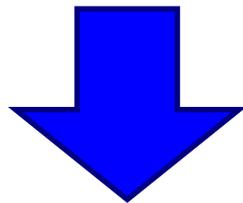




クロール法によるチタンの製造プロセス

還元プロセスの大型化が進み、
1バッチで10トンのスポンジが
製造が可能となった。

しかし、還元・反応生成物の
除去・冷却の1サイクルに
約10日必要



反応容器一基あたりの
生産性は高々~1トン／日

スポンジチタンの分析例

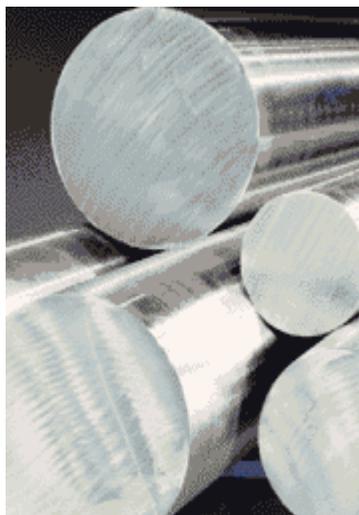
不純物濃度 (mass ppm)

Fe	Ni	Cr	Al	Mn	O	N	C
17	3	<1	2	<1	290	20	50

スポンジチタン中の
不純物としては酸素が
圧倒的に多い。

→後のプロセスで酸素濃度は
さらに増加する。

チタン中の酸素濃度は、電子ビーム溶解(EB)法を用いてもかならず増加する



EBトラフ溶解・鋳造工程

溶解後のチタンインゴット



溶解後、酸素濃度は500ppm
以上になる場合が多い

<http://www.toho-titanium.co.jp>

チタン中の不純物としては 酸素が他の不純物に較べ多い

表 チタンの製品規格

品 種	規 格	化学成分 (wt%)						
		Fe	C	N	O	H	Al	その他
		(以下)	(以下)	(以下)	(以下)	(以下)		
純チタン	1種 (ASTM Cr1)	0.07	0.02	0.010	0.100	0.013	-	-
	2種 (ASTM Cr2)	0.10	0.03	0.015	0.150	0.013	-	-
	3種 (ASTM Cr3)	0.15	0.03	0.020	0.250	0.013	-	-
	4種 (ASTM Cr4)	0.25	0.05	0.040	0.400	0.013	-	-
チタン合金	60種 (ASTM Cr5)	0.40	0.03	0.050	0.200	0.013	5.5~6.75	V 3.5~4.5
	12種 (ASTM Cr7)	0.10	0.03	0.015	0.150	0.013	-	Pd 0.15以上
	(ASTM Cr9)	0.25	0.10	0.020	0.120	0.013	2.5~3.5	V 2.0~3.0

通常のチタンは
1000ppm (0.1%) 前後の
不純物酸素を含む

クロール法の問題点

1. 還元プロセスがバッチ（回分）プロセスであるため、生産性が低い

⇒還元プロセスの
連続化・高速化が重要

2. 酸素などの汚染に対し、有効な除去方法がない

⇒不純物の効果的な制御
プロセスの確立が必要

Q.

なぜ、チタンは、
酸化物原料を一度、塩化して
還元し、大気と遮断して
真空（・不活性ガス）溶解
しなくてはならないのか？

A.

チタンは、酸素との親和力が
非常に強く、金属チタン中の
不純物酸素の除去が困難だから

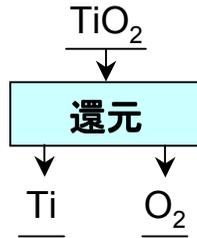
チタンは、量産金属の中では、極めて生産性の低い還元プロセスを経由して製造されている。

しかし、残念ながら現状では、Kroll法に勝るプロセスは開発されていない。

チタンの新しい還元プロセスの 研究開発

**Development of
New Reduction Process of Titanium**

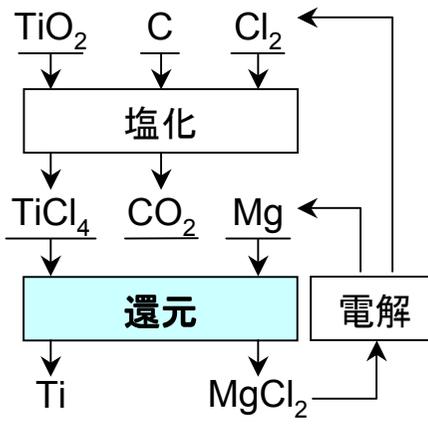
(a) 究極の還元プロセス



(b) 現在注目されている新製錬法



(c) クロール法



チタンの還元プロセスの工程図

新技術紹介(1)

カルシウム-ハライドフラックス脱酸法
によるチタン中の酸素の除去

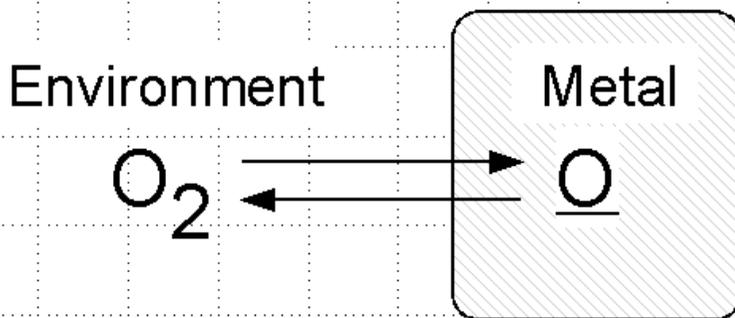


従来不可能とされていた
金属チタン中の酸素の直接除
去の可能性が示された

100ppm以下の極低酸素
濃度のチタンが製造できる
ようになった

最近の10年間で

チタン中の酸素の除去に関する熱力学的な研究も進んだ



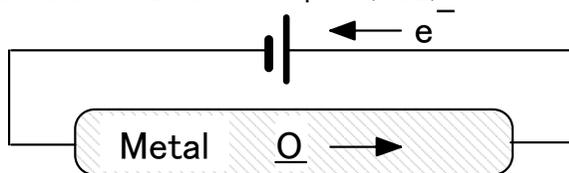
$$\mu_{O_2(\text{Env.})} = \mu_{O_2(\text{Env.})}^{\circ} + RT \ln p_{O_2(\text{Env.})}$$

$$\mu_{O(\text{Metal})} = \mu_{O(\text{Metal})}^{\circ} + RT \ln a_{O(\text{Metal})}$$

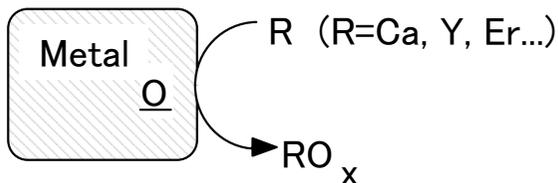
Fig. 1.1.2 Deoxidation of metal is thermodynamically feasible when μ_{O_2} is lower than μ_O . $dG_{1,\text{Metal}} (= \mu_O - \mu_{O_2,\text{env}})$ can be used for discussion of feasibility of deoxidation, and also for estimating deoxidation limit under various p_{O_2} range.

種々の脱酸手法

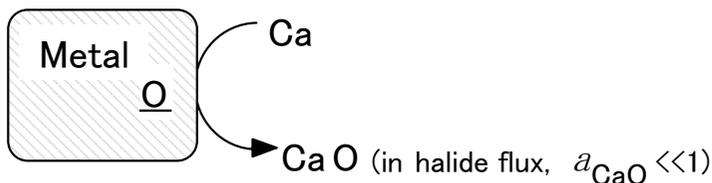
(a) Solid State Electrotransport (SSE)



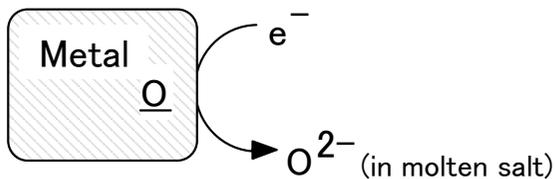
(b) Deoxidation by Metal / Metal Oxide Equilibrium



(c) Calcium-Halide Flux Deoxidation



(d) Electrochemical Deoxidation



(e) Deoxidation by Oxyhalide Formation

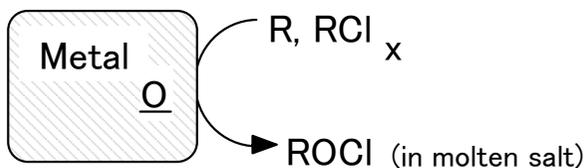


Fig. Principles of some solid state purification methods which are capable of reducing oxygen in reactive metals down to ppm level.

新技術紹介(2)

電気化学的手法を用いた チタン中の酸素の除去

カソード反応(還元反応)



アノード反応(酸化反応)



検出下限(10ppm)以下の極低酸素レベルまで金属チタン中の酸素の直接除去が可能となった

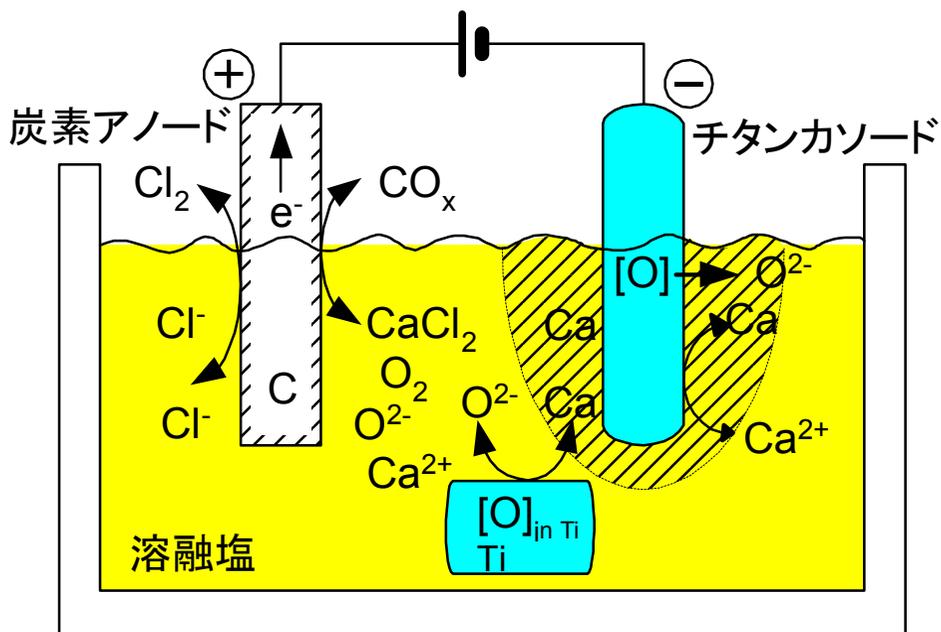
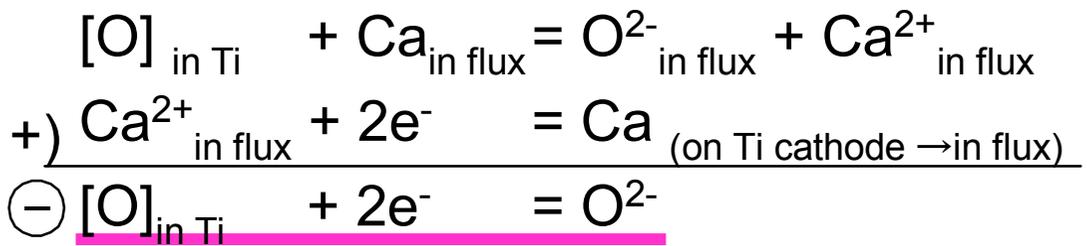


図 電気化学的手法を用いたチタンの脱酸原理

従来のチタン製造プロセスでは、酸素が関与しない反応系が工業プロセスとして検討されていた。



電気化学的手法による酸素の直接除去が可能となり、原理的には酸素濃度10ppm以下のチタンが製造できるようになったため、新しいチタン製錬プロセス設計が可能となった。

最近、話題の チタンの新しい製造法

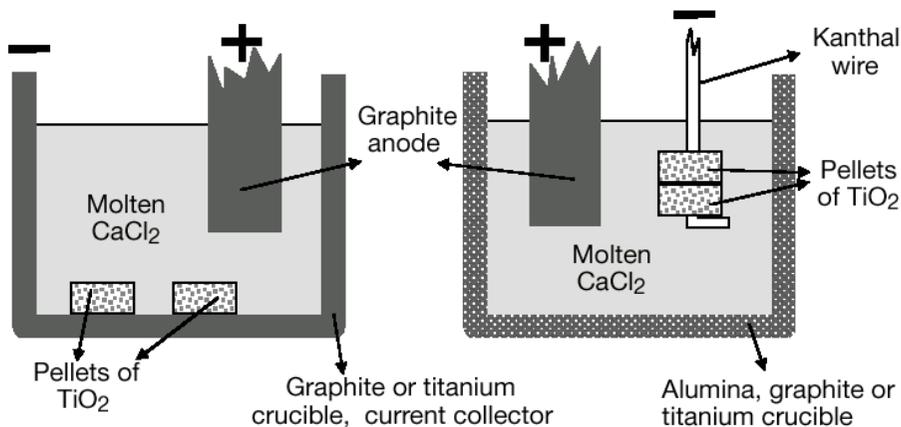
新技術紹介(3)

Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride

George Zheng Chen*, Derek J. Fray* & Tom W. Farthing†

* Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK

† 71 Sir Richards Drive, Harborne, Birmingham B17 8SG, UK



Nature, vol. 407, no. 21, September (2000) p.361.

→ **FFC Cambridge Process** とよばれている

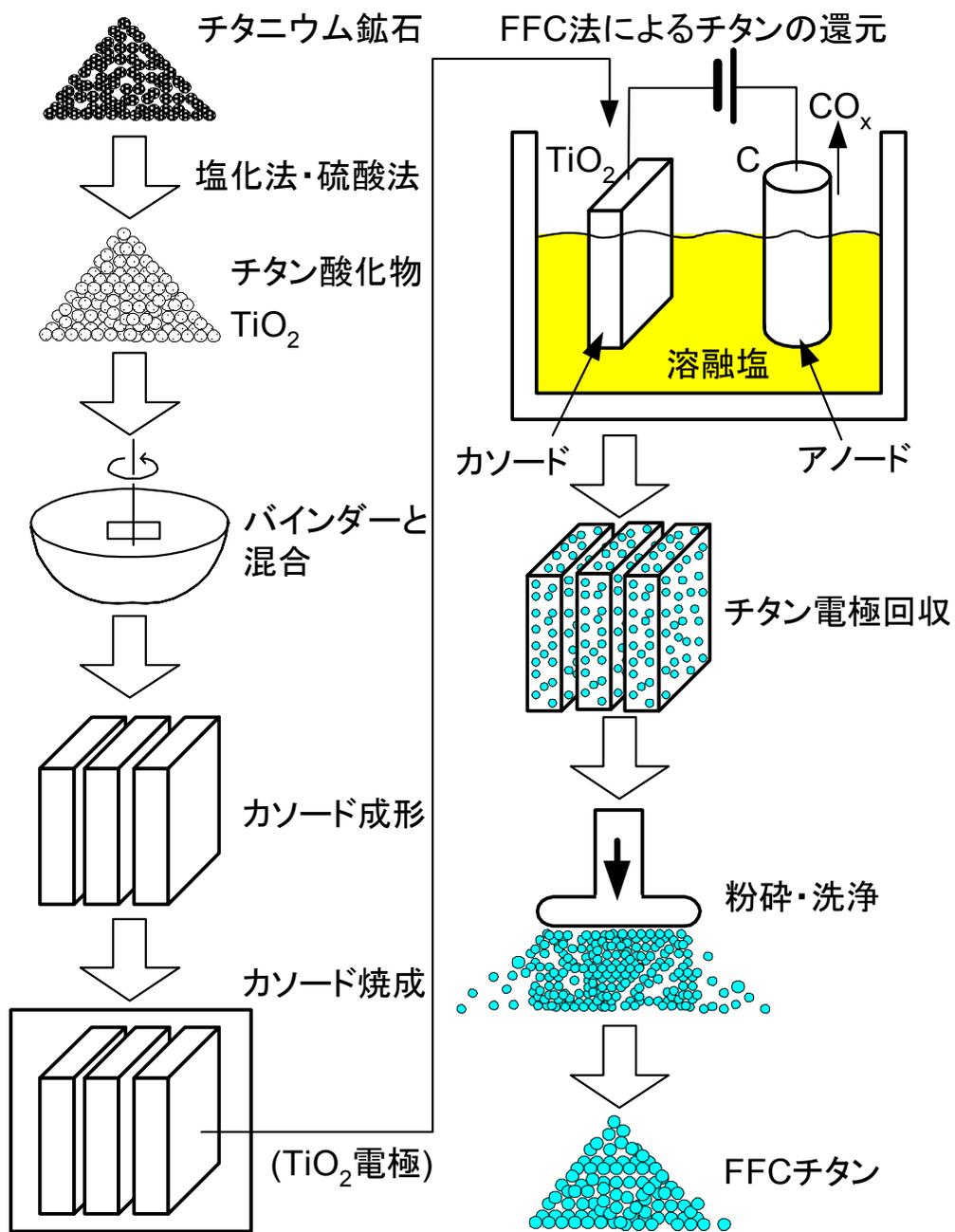
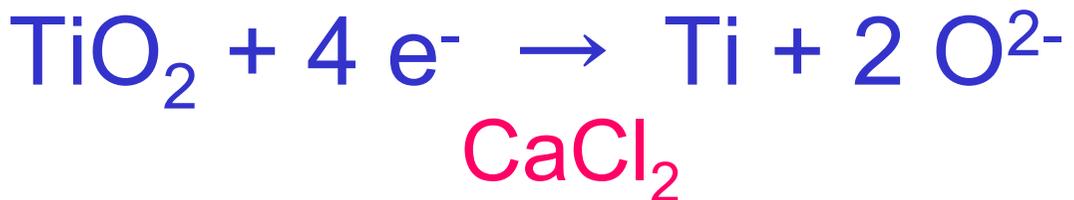


図 FFC法によるチタン新しい製造プロセス

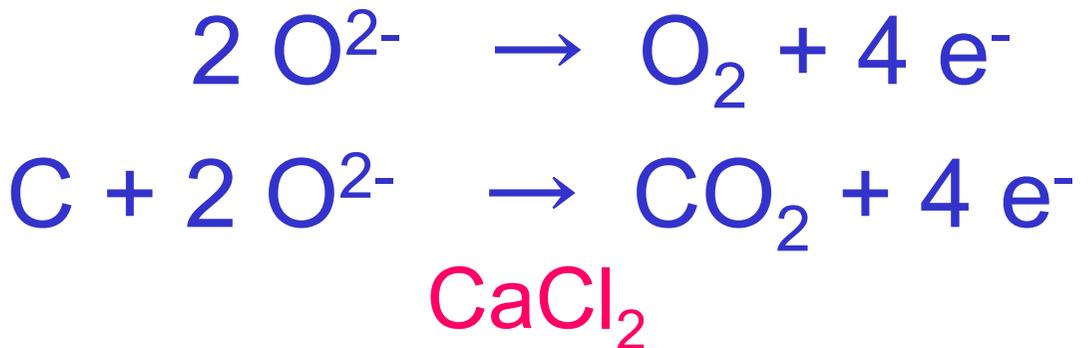
The FFC Cambridge Process

熔融塩中でチタン酸化物を
直接、電解により還元・脱酸する方法

カソード反応(還元・脱酸反応)

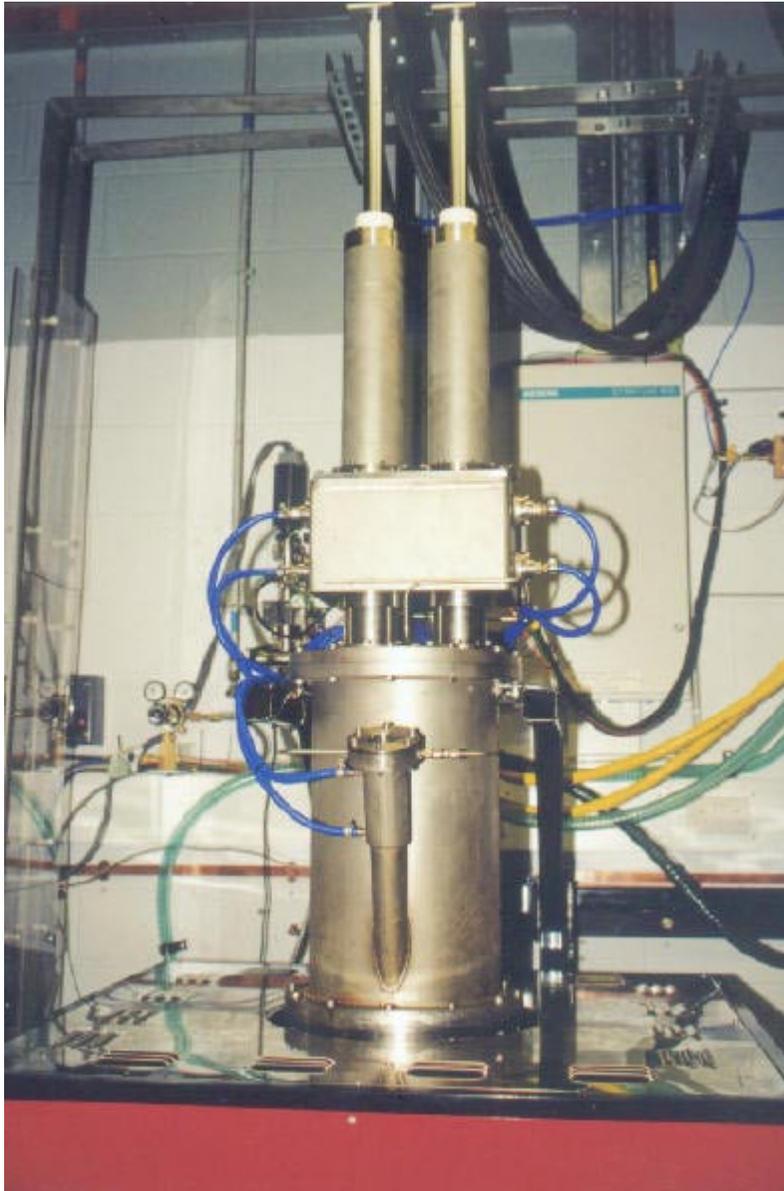


アノード反応(酸化反応)



The FFC Cambridge Process

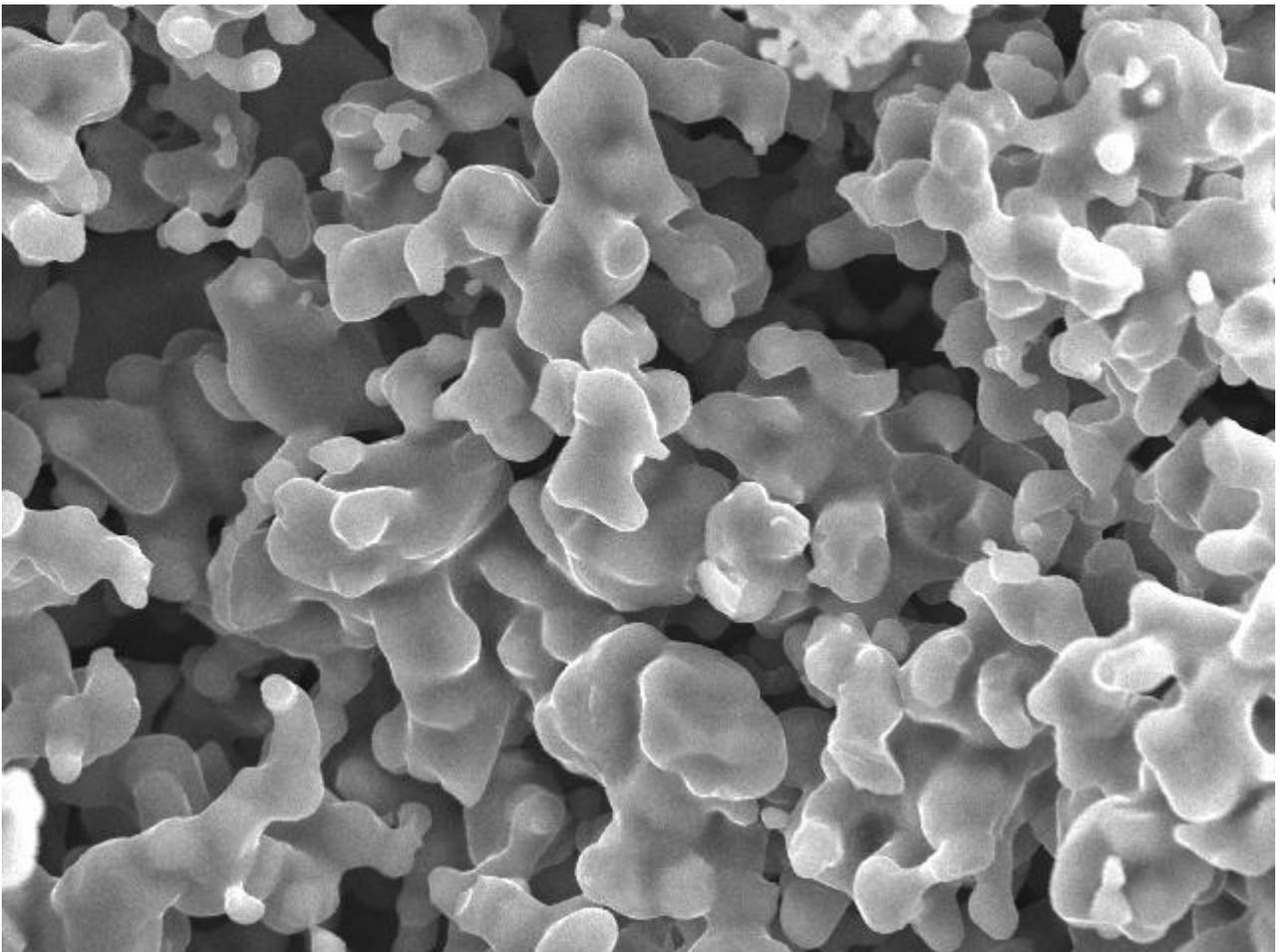
Close-up of the electrode apparatus over the furnace.
The TiO_2 is reduced by molten salt electrolysis



<http://www.britishtitanium.co.uk/pictures.htm>

Scanning Electron Micrograph of metallised titanium dioxide.

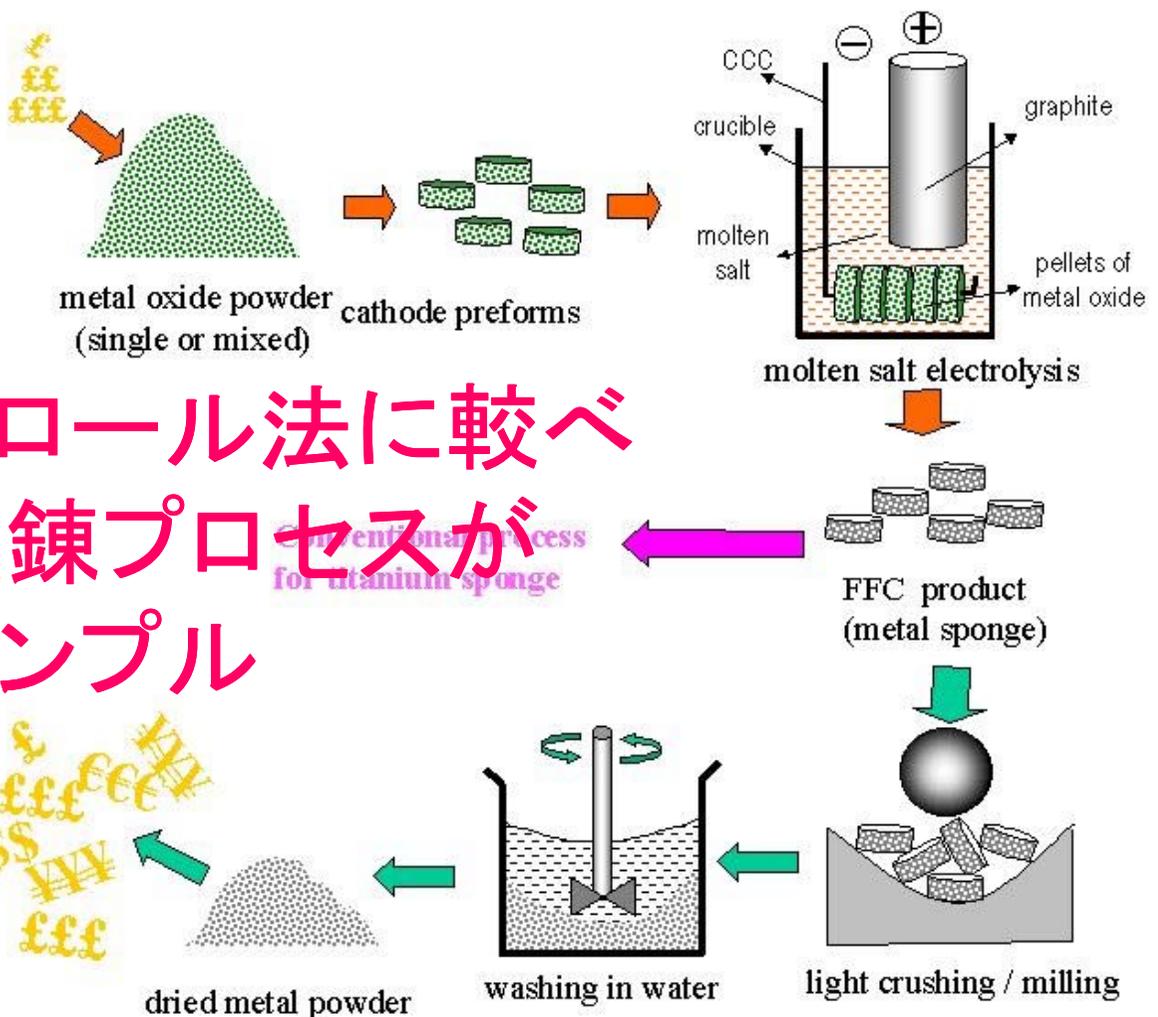
The oxygen has been stripped out leaving titanium metal sponge. The structure is typical of materials produced by electrolysis. Total original width of the picture is 50 microns.



<http://www.britishtitanium.co.uk/>

FFC Cambridge Process

The Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge Process, patented globally in 1998, is a novel electrolytic method for reducing metal oxide to metal in molten salt. The unique feature of this process is that, instead of being dissolved into the electrolyte, the metal oxide remains in solid state during electrolysis, avoiding e.g. redox cycling and dendritic deposition. At present, the largest application of the FFC Cambridge process is identified for extraction of titanium and alloys. However, the method has also potentials in many other areas of producing-processing materials. *In particular, the concept of inducing chemical changes in solid phase by combined thermal and electrochemical means provides electrochemists many more new challenges and opportunities.*



クロール法に較べ
製錬プロセスが
シンプル

Conventional process for titanium sponge

酸化物の焼結体を電極として利用
するところがFFC法の特徴である。



電気化学的手法による脱酸法と
併用できるので酸素濃度が低い
チタンを製造することが原理的には
可能である。

新技術紹介(3')

京大のグループが開発中の新製錬プロセス

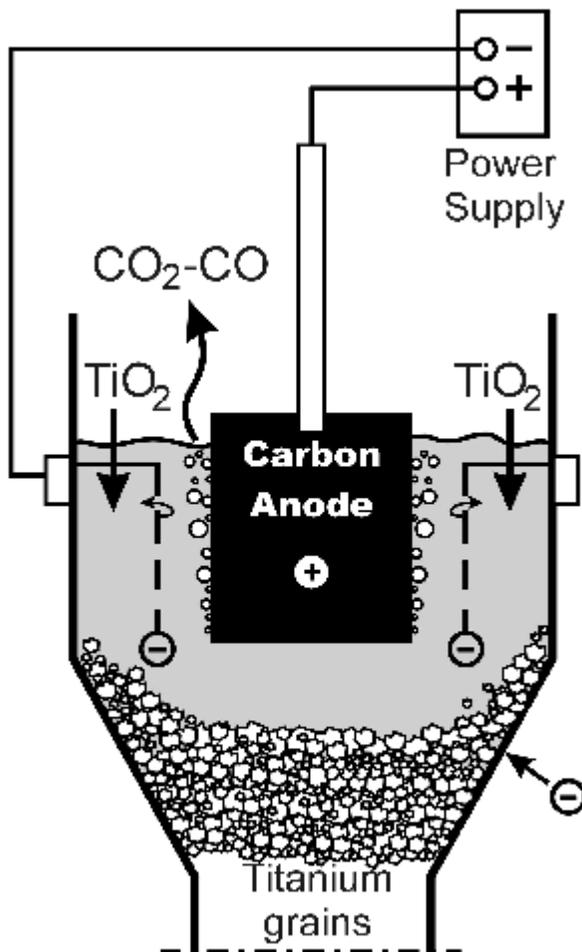


Fig.1 Concept of cell design

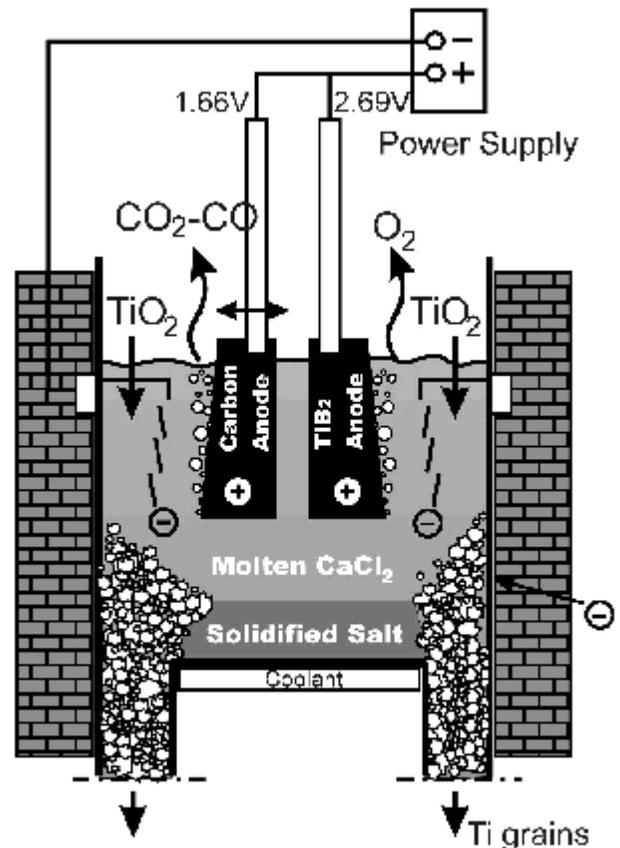


Fig.3 Conceptual cell design.

- 1) 小野勝敏、鈴木亮輔: までりあ 41[1](2002)
- 2) K.Ono and R.O. Suzuki : JOM, Feb. (2002) in press.
- 3) (CaCl₂+CaO)溶融塩電解による酸化チタンの還元と新製錬法
鈴木亮輔、寺沼考、井上修一、福井慎次、小野勝敏、日本鉄鋼協会春季大会概要(2002)

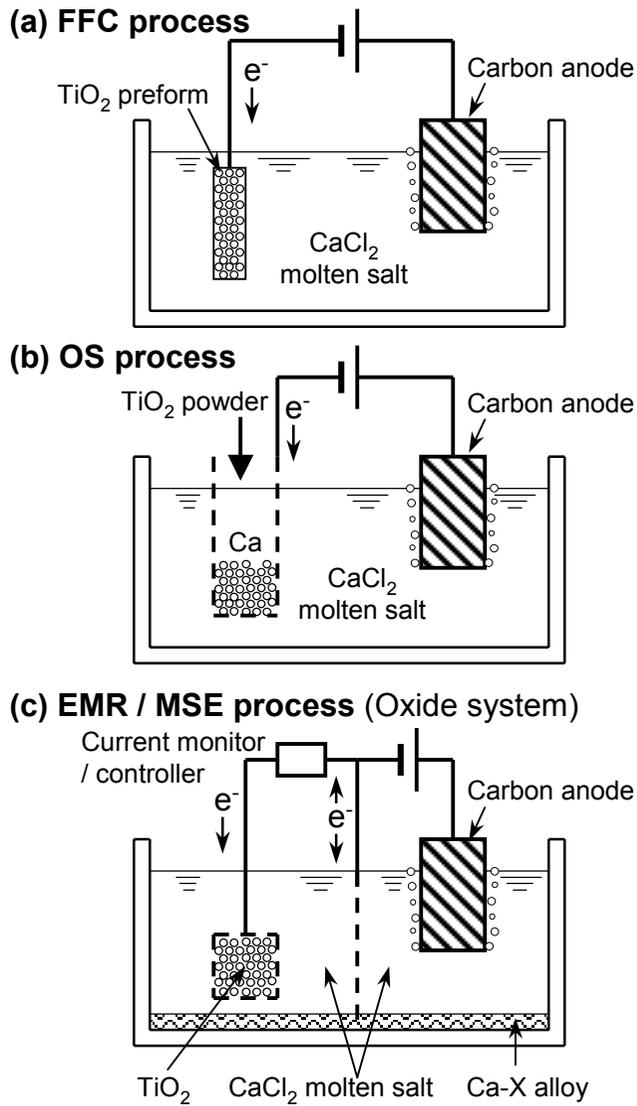


Fig. 3

Comparison of various reduction processes of titanium oxide in molten calcium chloride medium.

還元セル
(EMRによるチタンの還元) 電解セル
(還元剤の製造)

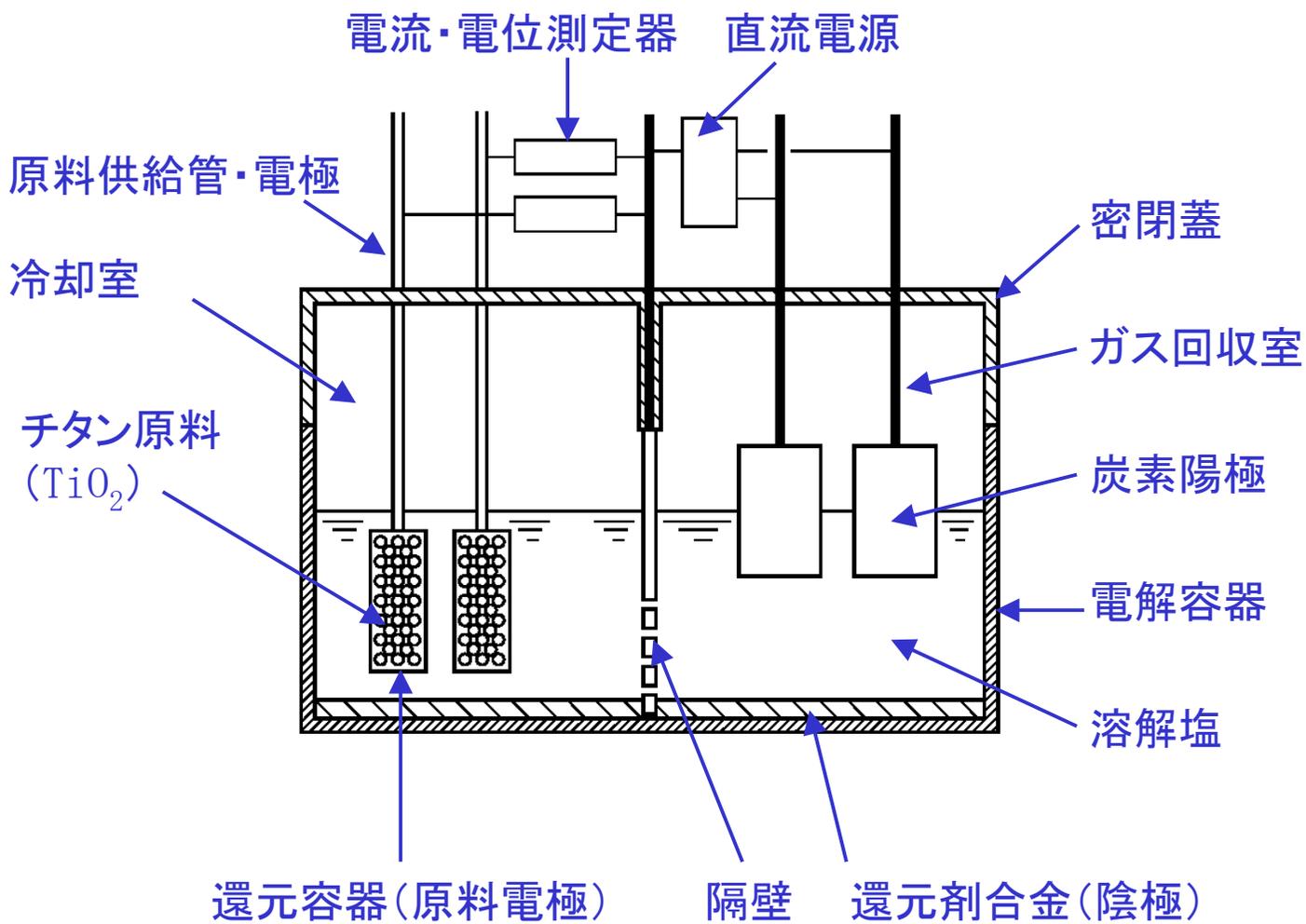


図2 チタンの製造装置の断面構成図(2)

各還元プロセスの特徴

Kroll Process

- ◎高純度のチタンが得られる
 - ◎メタルと反応浴の分離が容易
 - 塩素サイクルが確立している
 - 還元と電解は同時に行う必要はない
 - 効率の良いMgの電解を利用
 - ×プロセスが複雑
 - ×還元プロセスの速度が遅い
 - ×バッチ式プロセスのため生産速度が遅い
-

FFC Process

- ◎プロセスがシンプル
 - プロセスの連続化が可能
 - ×電解と還元を同時に行う必要がある
 - ×メタルと反応浴の分離が困難
 - △炭素や鉄などの汚染に敏感
 - △電流効率が低い
-

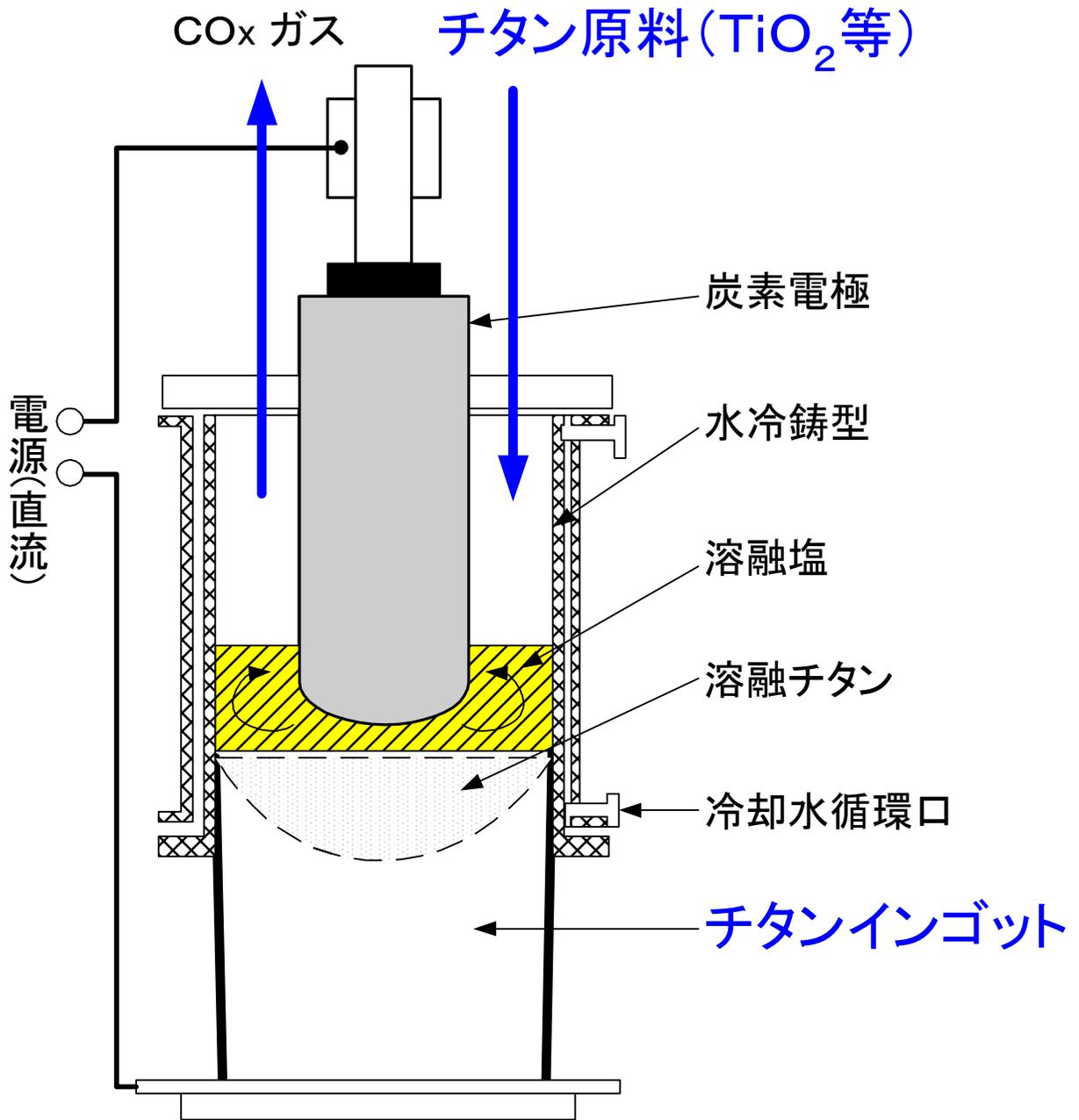
OS Process

- ◎プロセスがシンプル
 - プロセスの連続化が可能
 - ×メタルと反応浴の分離が困難
 - △炭素や鉄などの汚染に敏感
 - △電流効率が低い
-

EMR / MSE Process

- ◎炭素や鉄などの汚染を防止できる
 - 還元と電解は同時に行う必要はない
 - プロセスの連続化が可能
 - ×酸化物系の場合、メタルと反応浴の分離が困難
 - ×セルの構造が複雑
 - △プロセスが複雑
-

新技術紹介(4)



直流エレクトロスラグ再溶解法を利用した
チタンの新しい製造法

酸化物の直接還元法

工業化に向けて解決しなくてはならない課題が大きい

- ⇒ 不純物(酸素、炭素等)の制御
- ⇒ 溶融塩とメタルの分離等
- ⇒ 電流効率
- ⇒ 歩留まり

反応媒体(mediator)を利用するチタン粉末の高効率製造法

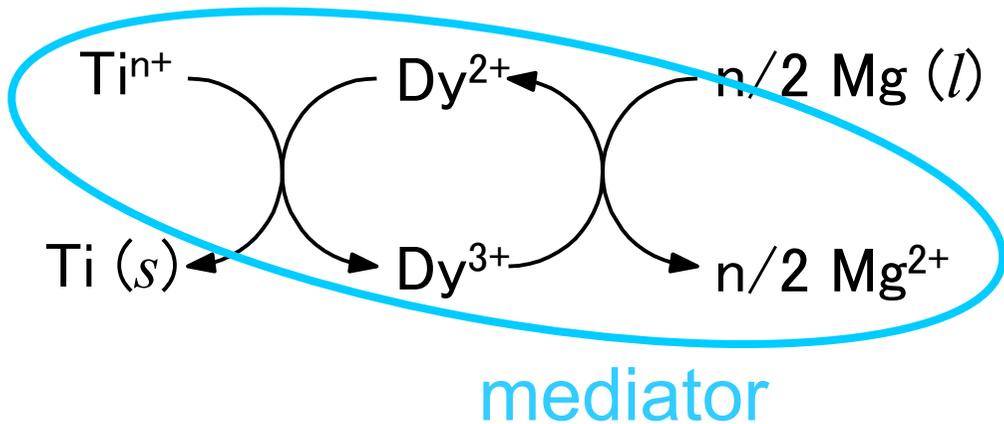


図 還元力を有する溶融塩を利用するチタン粉末の生成反応の一例

還元反応が反応媒体塩中全体で進行する。

→ 高速かつ均一な反応が可能

反応媒体塩を利用する方法

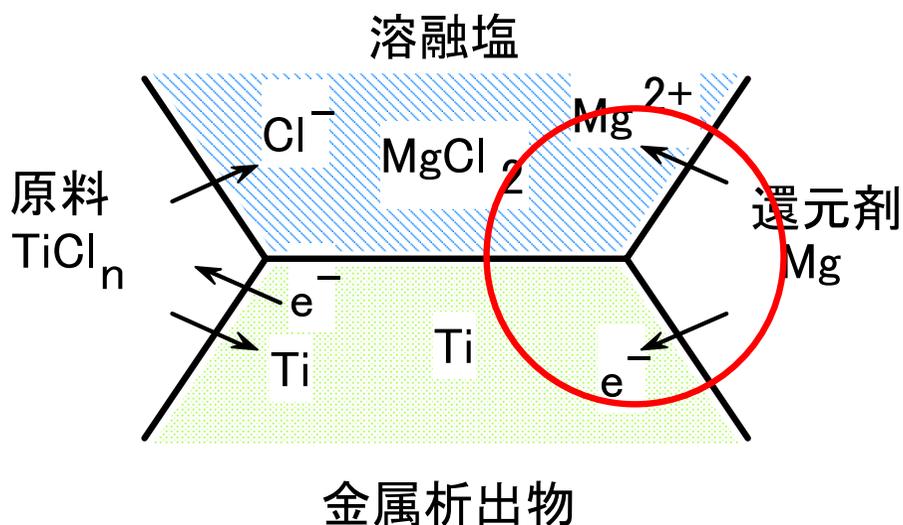
特徴

- ⇒ 還元反応の(超?)高速化
- ⇒ 粉末の製造が可能
 - ⇒ プロセスの連続化(?)

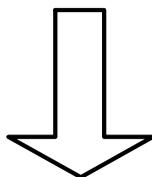
解決しなくてはならない課題

- ⇒ 熔融塩とメタルの分離等
- ⇒ マグネシウムと塩素サイクルの確立

本研究の目的



イオンと電子の動きやすい反応媒体を利用するために
金属還元剤と溶融塩を攪拌し、微細混合体を作成。



○ TiCl_4 の Mg 還元による Ti 粉末の直接製造

➡ 還元プロセスの連続化

○ 反応媒体の攪拌

➡ 反応熱の除去が容易となり
還元プロセスの高速化

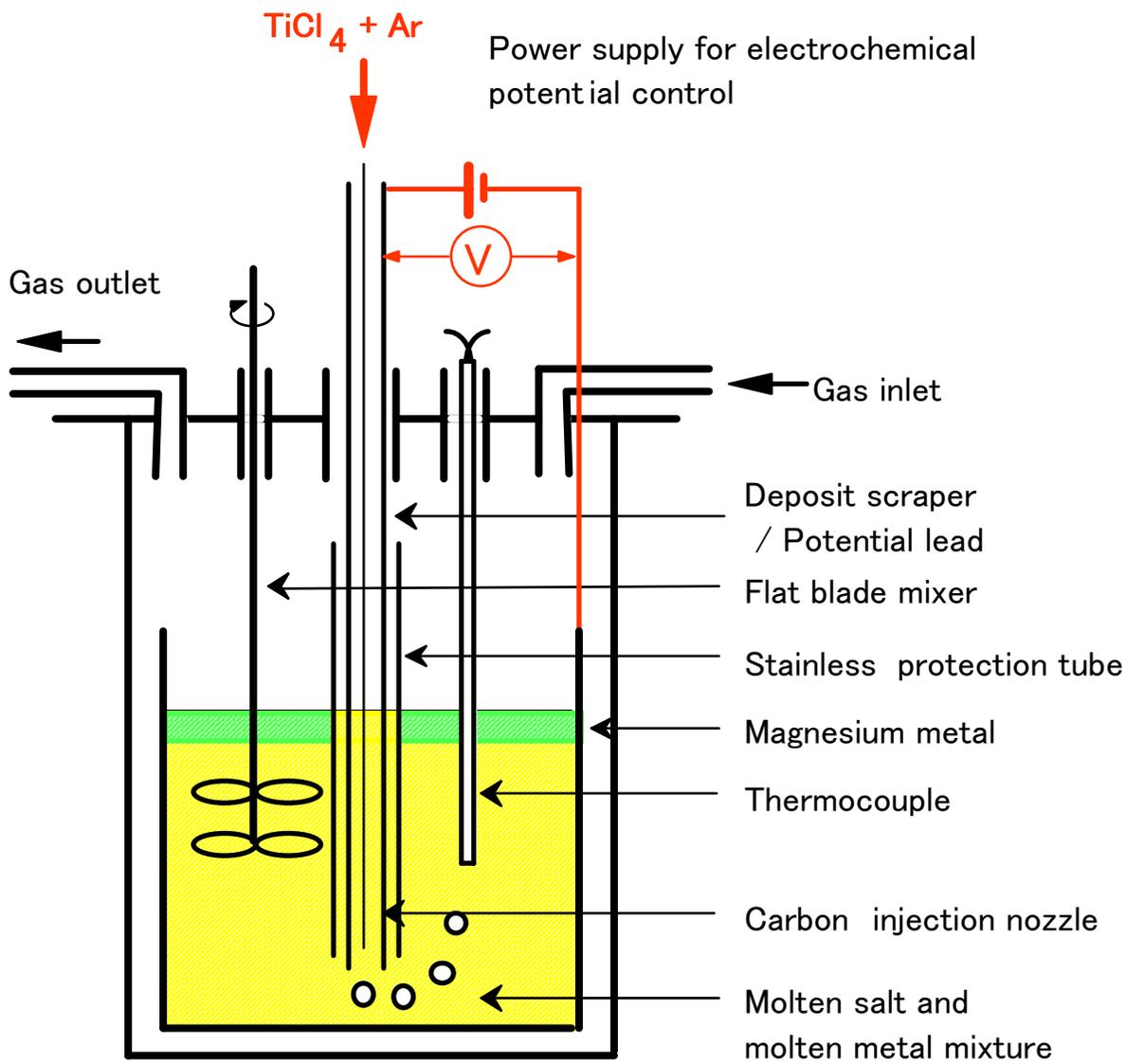


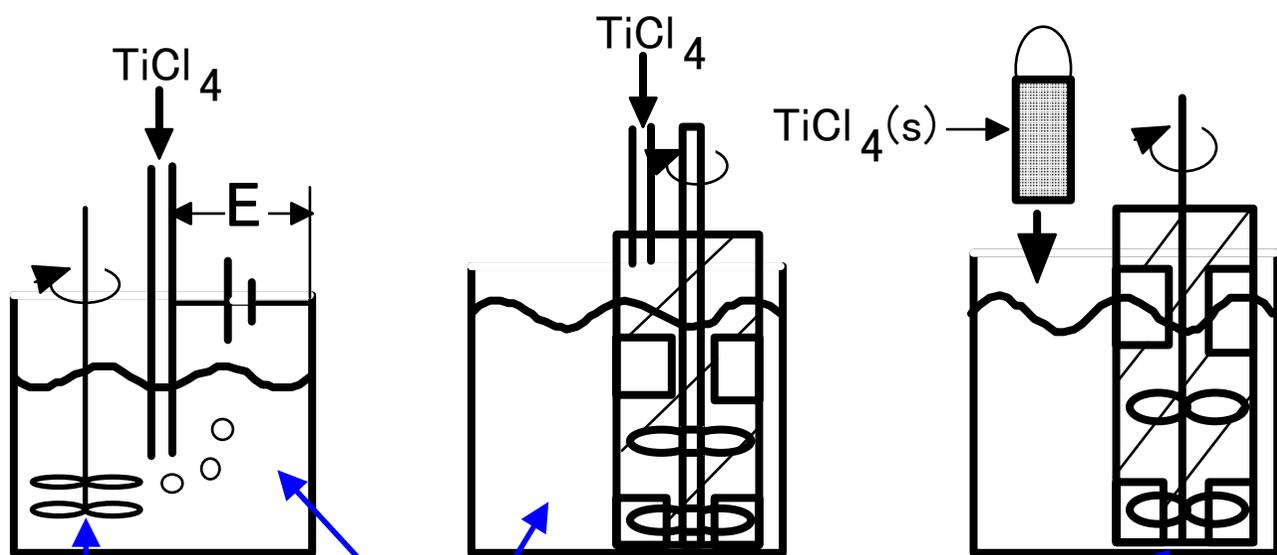
図 電気化学的手法を用いた TiCl_4 供給管の閉塞防止法の一例

還元プロセスの高速化を目指し、 反応媒体の有効利用を検討

(a)

(b)

(c)



攪拌器

反応媒体塩

ウェル式攪拌器

チタン製錬技術の新しい可能性

⇒ 酸化物の直接還元

→FFC法

→京大のグループによる直接還元法

→ESRを応用する方法

→EMRを利用する方法

⇒ ハライド系熔融塩を使う方法

→熔融塩電解

→熔融塩中への原料の吹き込み

→EMRを利用する方法

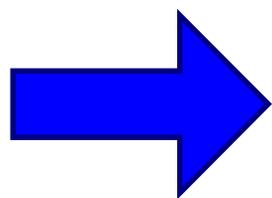
→強攪拌条件下での超高速還元法

⇒ 気相還元法

⇒ その他

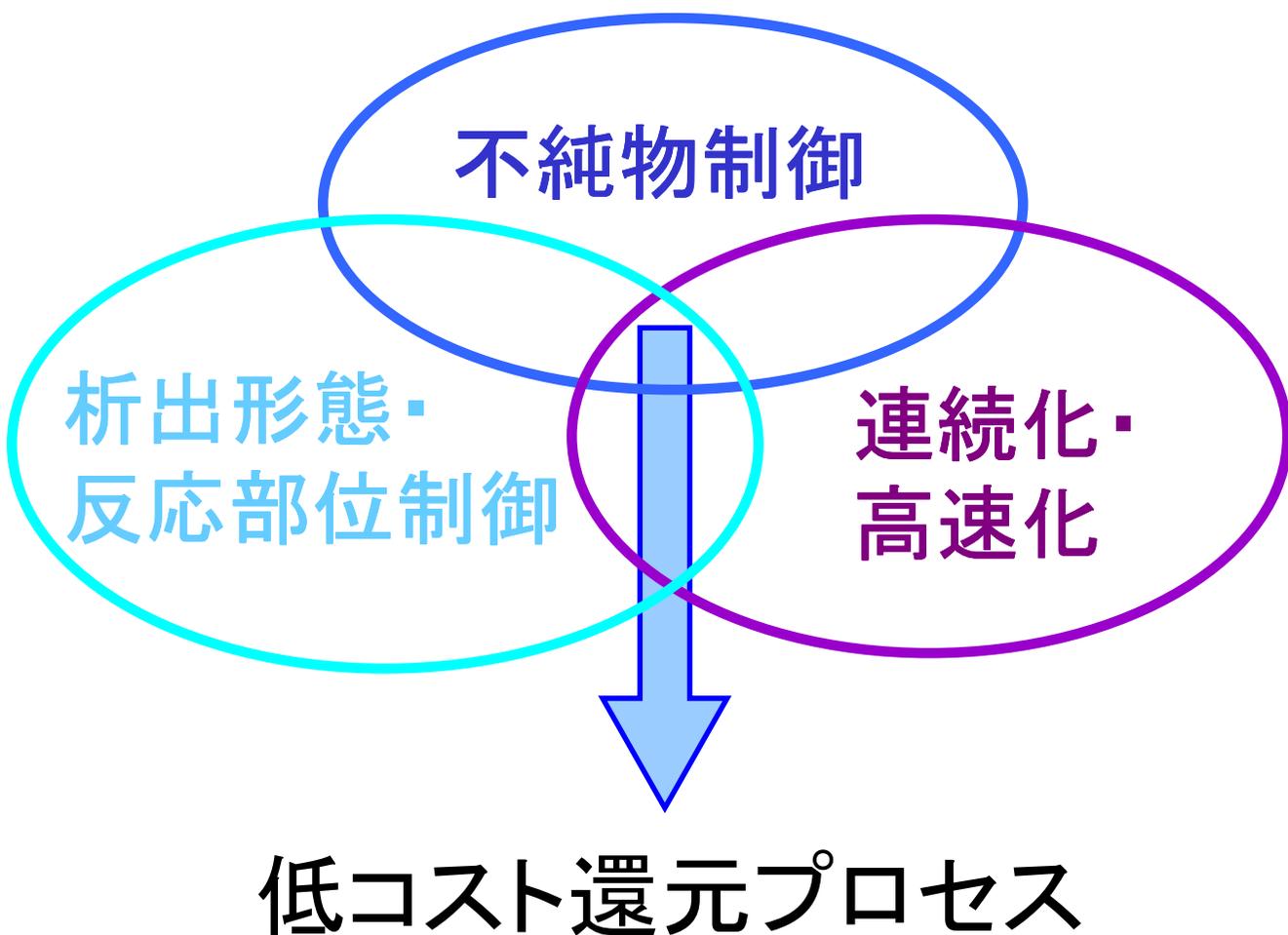
まとめ

チタンの新しい製造プロセス
の開発は重要



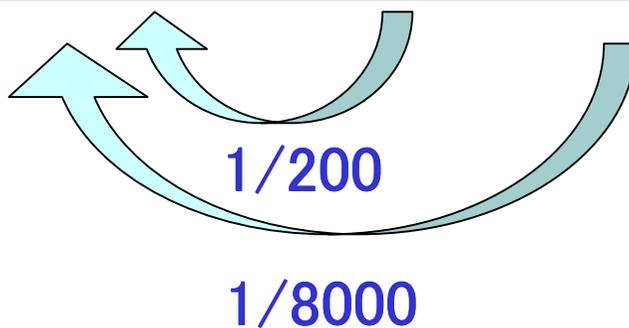
還元プロセスの
高速化・連続化・合理化
を目指した研究が
現在も行なわれている。

チタン素材の 製造プロセスの今後の課題

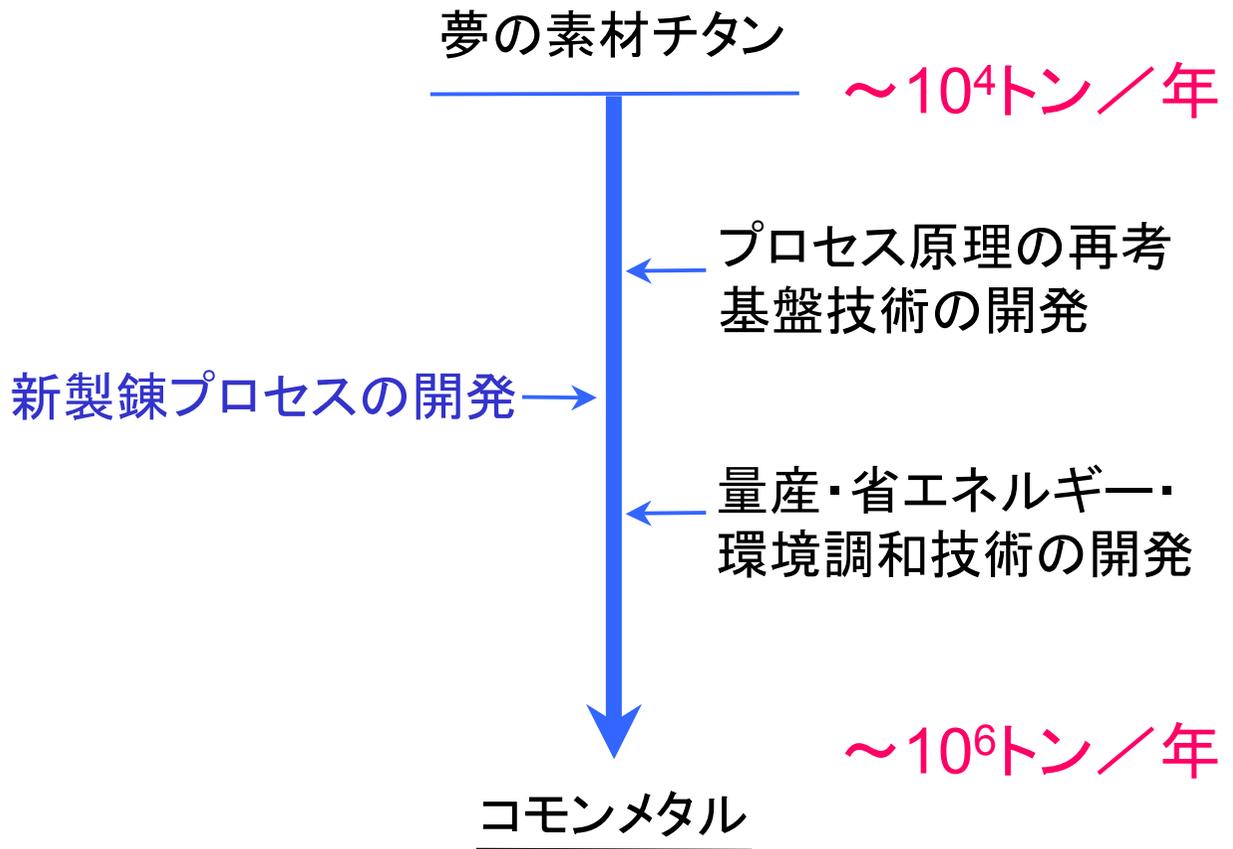


チタン、アルミニウム、鉄の物性・価格・生産量比較

	チタン	アルミニウム	鉄
元素記号	Ti	Al	Fe
融点	1660°C	660°C	1540°C
密度 (g/cc @25°C)	4.5	2.7	7.9
比強度 ((kgf/mm ²)/(g/cc))	8~10	3~6	4~7
価格 (¥/kg)	3,000	600	50
生産量 (t/year・世界)	100,000	20,000,000	800,000,000



レアメタルからコモンメタルへ



技術革新が レアメタルを コモンメタルに変える



1858年にナポレオンIIIのためにつくられたアルミニウム製彫像：アルミニウムは当時、皇帝にふさわしい貴金属であった。

チタンが、アルミニウムのように
普及する時代を目指して...

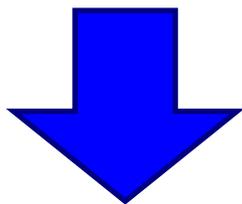


チタンの製造プロセスの課題

連続化

高速化

不純物の制御



製造コストの低下

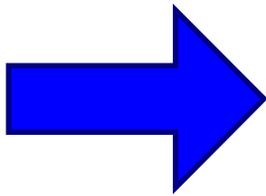
資源的に豊富なチタンが低いコストで製造できるようになれば、アルミニウムやステンレス鋼のように普及する可能性がある。



未来材料：チタン

東京大学生産技術研究所
岡部 徹

クロール法に代わる新しい
還元プロセスの開発は重要課題

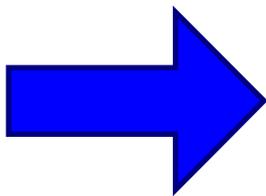


純度ならびに形態を
効率良く制御できる
新しいプロセスの
開発が望まれる。



未来材料：チタン

材料研究の中では夢とロマンに
満ち溢れた研究テーマ



Never Give Up,
Challenge
の精神で開発を続ける
必要がある