

# チタンの製錬・精錬・リサイクル

岡 部 徹\*

## 1. はじめに

チタンは、資源としては無尽蔵の埋蔵量を有し、金属材料の中では抜群の耐食性、比強度を有する夢の未来材料である。しかし、現状では、低いコストで鉱石から金属チタンを製造する技術が存在しないため、広く一般には普及せず、用途は限定されている。現状では、航空機材料や化学プラント、生体材料などの分野で使用されている。一方で、チタンはその特殊な機能から、移動体分野やロボット、海洋産業など様々な分野での応用が期待されている。したがって、高効率・低コストのチタンの製造法の開発への期待は大きい。また、将来チタンが普及し、リサイクル量が増えると、スクラップを回収して精錬しチタン中の不純物を除去・高純度化する新技術の開発も重要な技術課題となる。このような背景から、本稿では、チタンの現状や製錬法の開発の歴史を振り返るとともに、これから期待される新しい製錬・精錬プロセス、さらには将来必要となるリサイクル技術の方向性について解説する。

## 2. 未来材料チタンが有するポテンシャル

チタンは地殻中に約0.6%存在し、地殻を構成する全元素の中で9番目に多い<sup>(1)</sup>。アルミニウム(Al)や鉄(Fe)の存在量には及ばないものの、構造材料として利用できる金属の中ではマグネシウム(Mg)に次いで4番目に多い。銅(Cu)や鉛(Pb)、亜鉛(Zn)などのベースメタル(汎用金属)よりも、“資源的には遥かに豊富に存在する”ことは意外と一般には知られていない。また、チタンの地殻存在量はステンレス鋼の主要構成元素であるクロム(Cr)やニッケル(Ni)と比較しても桁違いに多い。

資源的に豊富なチタンがベースメタルに比して広く普及しない理由は、鉱石から金属チタンを1トン製造するのに100万円以上のコストがかかるためである。仮に、ステンレス鋼などに経済的に対抗し得るコストでチタンを製造する新技術が開発されれば、チタンの生産量は10倍、100倍と飛躍的に成長する可能性を有している。

将来、技術革新、あるいはエネルギー革新が起こり、効率良く、低いコストでチタンが製造できるようになれば、チタンは鉄鋼やアルミニウムに次ぐベースメタルとして飛躍的に需要が増大するであろう。まさに夢の金属材料である。

## 3. チタンの現状と日本の状況

日本はチタンの生産大国であり、製造技術および研究開発については世界のトップランナーであることも、広く一般には知られていない。日本では、年間約4万トンのスポンジチタンが製造されており、世界シェアの約20%を占める<sup>(2)(3)</sup>。高い技術力をもとに、高品質のスポンジチタンを製造しているため、中国に次ぐ世界第2位の生産シェアを維持している。全ての資源を輸入し、環境規制が厳しく、高い電力コストと労務費の条件下でも日本がチタンの生産大国であることは、誇るべきことであると筆者は考えている。2015年は、世界で約18万トンのスポンジチタンが製造されており、約13万トンが溶解されインゴット等の展伸材に加工された。日本で生産されるスポンジチタンは品質が高いため、その多くが航空機向けに利用される。したがって、スポンジチタンは、そのまま米国をはじめとする海外に輸出されるため、日本の展伸材の生産シェアは12%(15000トン)と小さい<sup>(4)</sup>。現在のチタンおよびその合金の主たる用途は、航空機の構造材等の部品や発電所などの熱交換器などであり、特殊な事例としては、耐候性の屋根材などがある<sup>(2)</sup>。

## 4. チタンの現在の製造プロセス

チタンは、高温では極めて活性な金属であり、金属中の酸素や鉄などの不純物を直接除去する“精錬”が非常に難しい金属の一つである。それ故に、鉱石(酸化物)を還元して、鉄や酸素などの不純物濃度が低い高純度のチタンを製造する技術が完成するまでに、元素の発見(1791年)から120年を要した。(表1参照)

現時点でも、チタン中の不純物酸素を効率良く除去・低減する技術が工業レベルで達成できておらず、チタンの製錬や精錬・リサイクルに関する技術革新が進まない主な理由とな

\* 東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター センター長; 教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1) Smelting, Refining, and Recycling of Titanium; Toru H. Okabe(Integrated Research Center for Sustainable Energy and Materials, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)  
Keywords: titanium, smelting, refining, recycling  
2018年10月31日受理[doi:10.2320/materia.58.176]

表1 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 M. H. 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	L. F. Nilson と O. 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) →製錬がもっとも難しい元素の一つ
1948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
現在	年間約20万トンのチタンがクロール法により製造されているが、今後も需要は増大すると考えられている チタンは金属の中では、新しい素材 →今後、大いなる発展が期待できる

表2 チタンおよび代表的なチタン合金の製品規格と不純物元素の許容濃度.  
チタン中に混入した不純物の酸素や鉄を、チタンから直接、効率良く除去する技術が現時点では確立されていない。このため、鉄や酸素濃度が高いチタンのスクラップは、再溶解して再利用することが困難な場合が多い。

規格 (グレード)	許容不純物濃度, $C_i$ (mass%)					
	C	H	O	N	Fe	
純 Ti	ASTM Gr. 1	≤0.08	≤0.015	≤0.18	≤0.03	≤0.2
	ASTM Gr. 2	≤0.08	≤0.015	≤0.25	≤0.03	≤0.3
	ASTM Gr. 3	≤0.08	≤0.015	≤0.35	≤0.05	≤0.3
	ASTM Gr. 4	≤0.08	≤0.015	≤0.40	≤0.05	≤0.5
Ti-Al-V 合金	ASTM Gr. 5	≤0.08	≤0.015	≤0.20	≤0.05	≤0.40
	ASTM Gr. 23	≤0.08	≤0.0125	≤0.13	≤0.03	≤0.25

っている。表2には、工業的に利用されているチタンの規格を示す。表からわかるように、雰囲気制御技術や汚染防御技術が進歩した現在も、チタン中の不純物の中で鉄と酸素の除去が極めて難しいことがわかる。

チタンの鉱石は、主にイルメナイト鉱( $FeTiO_3$ )とルチル鉱( $TiO_2$ )が利用されるが、資源量と価格の観点から、チタン製品の80%以上がイルメナイト鉱から製造されている<sup>(5)(6)</sup>。(図1参照)鉱石から酸素と鉄を直接除去して、商業用純度の金属チタン(99%)の金属を製造する量産技術は現時点では存在しない。このため、現状では、イルメナイト鉱中に多量に含まれる鉄を除去(アップグレード)して、鉄分が低いチタン富化鉱(アップグレード鉱)を製造し、このチタン

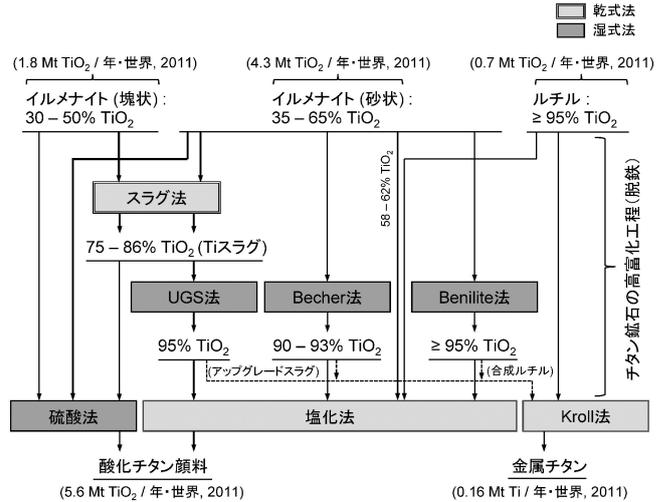


図1 酸化チタン顔料と金属チタンの生産における鉱石の富化工程<sup>(6)</sup>.

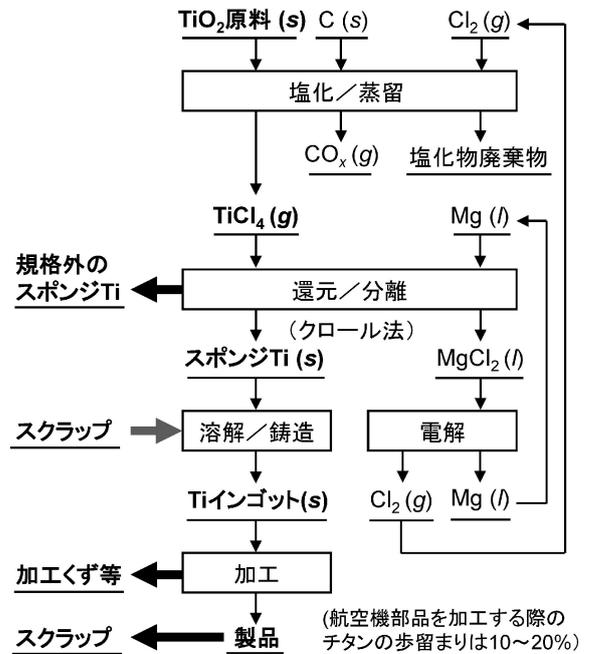


図2 チタン製錬・加工プロセス(クロール法)<sup>(8)</sup>.

富化鉱をさらに、塩化して、四塩化チタン( $TiCl_4$ )に変換することによって、不純物となる酸素と鉄をチタンから分離している。(図1, 2参照)

図2および図3に示すように、チタンは現在、クロール法とよばれる  $TiCl_4$  のマグネシウム熱還元法を利用して製造されている<sup>(5)</sup>。鉄鋼製の反応容器の中で、 $TiCl_4$ (中間原料)とマグネシウム(還元剤)を高温(800~1000°C)で反応させ、スポンジ状の固体の金属チタン(スポンジチタン)を製造している。(図3参照)本手法はバッチ式(回分式)であるため、生産性が低い。還元工程で得られたスポンジチタンは、溶解後、加工して展伸材(圧延材)となる。一連の製錬・溶解工程は、酸素や窒素を含まない不活性な雰囲気で行われる。

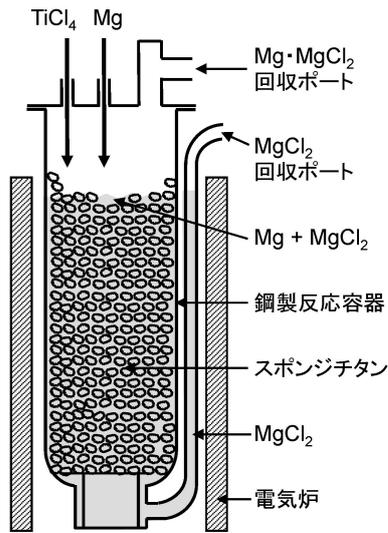
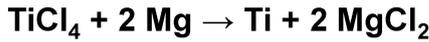


図3 チタンの還元反応容器(クロール法)<sup>(3)</sup>.

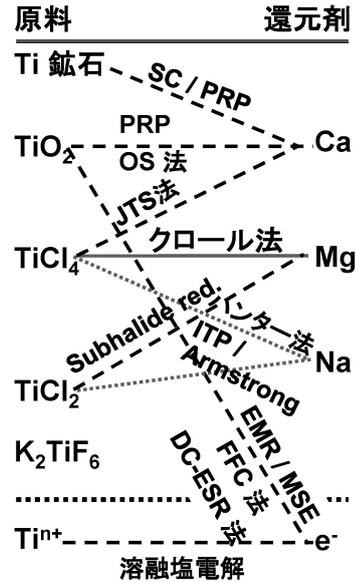


図4 チタン製錬プロセス開発の今後の課題. プロセスの略称については, 参考文献<sup>(9)(10)</sup>を参照.

表3 金属熱還元法によるチタンの各種製造プロセスの比較<sup>(5)</sup>.

還元剤	原料	原料
	TiCl <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>
Mg	◎ <ul style="list-style-type: none"> <li>高純度の Ti を確実に製造可能</li> <li>還元剤の Mg および副生成物 MgCl<sub>2</sub> を揮発により容易に除去可能</li> <li>効率の良い MgCl<sub>2</sub> の電解が利用可能 (クロール法に利用されている)</li> </ul>	× <ul style="list-style-type: none"> <li>実用水準まで不純物酸素を除去することが, 現在の技術では不可能</li> </ul>
Na	○ <ul style="list-style-type: none"> <li>高純度の Ti を確実に製造可能</li> <li>副生成物 NaCl を揮発により除去することが困難</li> <li>還元時の発熱量が大きく, 温度制御が困難 (ハンター法に利用されている)</li> </ul>	× <ul style="list-style-type: none"> <li>実用水準まで不純物酸素を除去することが, 現在の技術では不可能</li> </ul>
Ca	△ <ul style="list-style-type: none"> <li>高純度の Ti を確実に製造可能</li> <li>還元剤 Ca および副生成物 CaCl<sub>2</sub> を揮発により除去することが困難</li> <li>還元時の発熱量が Mg を用いる場合よりも大きく, 温度制御が困難かつエネルギーロスが大きい</li> </ul>	○ <ul style="list-style-type: none"> <li>実用的な還元剤</li> <li>Ca を安価に製造するプロセスが開発されていない.</li> </ul>
備考	TiCl <sub>4</sub> を出発原料とするプロセスの特徴 <ul style="list-style-type: none"> <li>TiCl<sub>4</sub> を蒸留により容易に高純度化可能であり, 原理的に高純度 Ti の製造に適する.</li> <li>Ti の鉱石は酸化物の状態では産出されるため, 塩化するための工程が必要.</li> </ul>	TiO <sub>2</sub> を出発原料とするプロセスの特徴 <ul style="list-style-type: none"> <li>鉱石から安価に高純度 TiO<sub>2</sub> を製造するプロセスが開発されていない.</li> <li>実用的な還元剤は Ca しか存在しないが, Ca は C や O との反応性が高く, 長時間安定操業を行うことができる電解セルの開発が困難.</li> </ul>

現在の技術では, マグネシウム熱還元法により 1 バッチあたり 10 トン程度のスポンジチタンを製造できるが, TiCl<sub>4</sub> の還元および反応生成物の分離工程には, 10 日以上の日数を要する. チタンの還元工程の反応生成物 (副生成物) である

MgCl<sub>2</sub> は, 熔融塩電解法によって金属マグネシウムと塩素ガス (Cl<sub>2</sub>) に再生され, 再び TiCl<sub>4</sub> の還元や鉱石の塩化に用いられる. この熔融塩電解によるマグネシウムと塩素の製造には, 膨大な電力を必要とする.

このように、チタンを製造するためには多量のエネルギーと長い時間、そして多くの工数と労力を要するため、製造コストが高くなっている。現時点の技術では、チタンの塊1トンを製造するのに100万円以上のコストと2週間以上のプロセス時間を要する。現在のチタンの世界生産量が20万トンに満たないのは、この高コストを負担しても高性能が不可欠な限られた用途にしか用いられていないためである。

## 5. 新製錬法の可能性

資源的な制約が存在せず、かつ、抜群の性能を有するチタンが普及しない理由は、チタンの製錬プロセス、特に還元・分離プロセスの生産性が極めて低く、チタンの製造コストが高いためである。このため、チタンの製造コストを下げる新製錬法の研究は、国内外で続けられている。筆者自身も30年間、この大きな難問に取り組んできた。しかし、技術的な解決の糸口すら現時点では、掴めていない。

新製錬法を確立するためには、酸素や鉄などの不純物が金属チタンに移行・濃縮しないように制御しつつ、効率良くチタンを製造する新技術を開発する必要がある。金属チタンの主たる製錬法であるクロール法は、還元プロセスの速度が非常に遅く、また、チタンの析出形態がスポンジ状の固体で、反応容器に固着するため、プロセスの連続化・高速化が達成できない。しかしながら、現時点では、クロール法に代わる新技術は確立されていない。

新製錬法としては、図4に示すように、原料と還元剤の候補の組み合わせだけでも、様々な可能性が考えられる。筆者は、不純物の制御や還元プロセスの速度という観点から、クロール法と同じく、塩化チタン( $TiCl_4$ )の金属マグネシウム還元法を利用し、かつ、高速で還元反応を行えるプロセス技術が、将来的には重要となると考えている。(表3参照<sup>(5)</sup>)

## 6. チタンのリサイクル

将来、チタンの製造量が増大すると、チタンのリサイクルも重要となる。現状では、チタンの需要が小さいため、鉄や酸素などで汚染されたチタンは、鉄鋼用の合金添加元素として利用されている。鉄鋼産業は、チタンの産業規模に比べて桁違いに大きいため、Fe-Ti合金の需要は大きく、鉄で汚染されたチタンは、現時点では鉄鋼用途に吸収され消費される。しかし、チタンの製造量が増大する場合、要求されるチタンの純度が低く価値が低い用途へのカスケードリサイクル(ダウングレードリサイクル)による消費は、限界が生じる。チタンのリサイクルについても、製錬と精錬と同様、チタン中に固溶する酸素や鉄などの不純物をいかに制御するかが最も重要な課題である。現時点では、チタン中の酸素を直接除去する工業プロセスが存在しないため、金属チタンを通常溶解・鋳造法でリサイクルすると必ずチタン製品中の酸素濃度は増加する。

チタンのスクラップの発生量は、将来増大が予想されるた

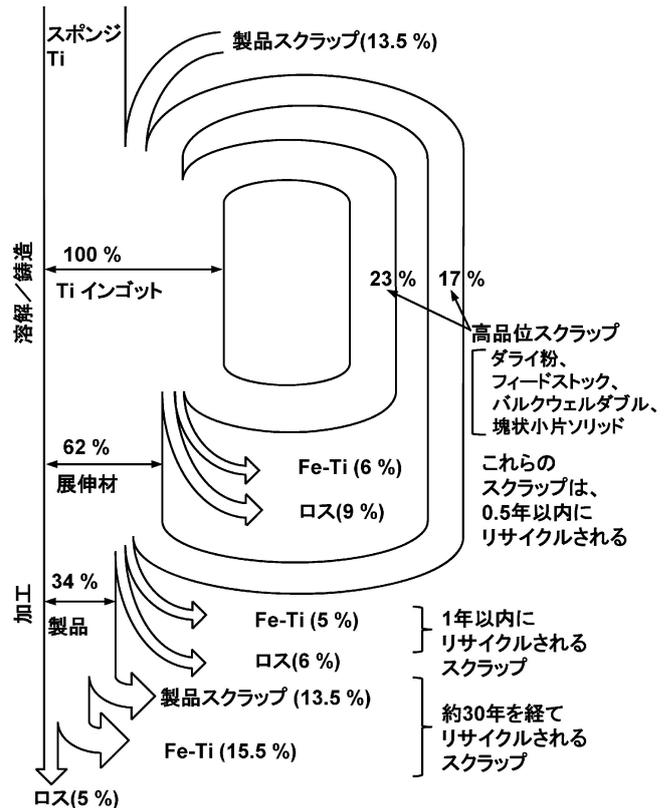


図5 チタンのマテリアルフロー(2007年, 日本)の一例。品位の高いスクラップは再溶解されインゴットに再生される。品位の低いスクラップは、鉄鋼用の合金添加材(フェロチタン: Fe-Ti合金)としてカスケード利用される<sup>(9)(10)</sup>。

め、チタンスクラップを、より高い純度に精錬して再利用する(アップグレードリサイクル)新技術の開発は重要である。チタンのスクラップを処理して、スポンジチタン(チタンの1次原料)よりも高い純度のチタンを製造する新技術の開発に著者らは現在、鋭意取り組んでいる<sup>(7)(8)</sup>。チタンのリサイクルの現状や諸技術については、最近の著者らの解説を参照されたい<sup>(9)(10)</sup>。(図5参照)

## 7. おわりに

現在、チタンはレアメタルに分類されているが、仮にチタンの製造コストが半分になれば、飛躍的に需要が増大し、ステンレス鋼の巨大な市場の一部に食い込むであろう。夢の材料チタンがレアメタルからコモンメタルに変身するのを夢見て、筆者は長年、研究に取り組んできた。ステンレス鋼などの用途に代わる新材料としてチタンが広く普及する日が待ち遠しい。

本稿をまとめるにあたり、東北大学大学院工学研究科 竹田 修 准教授、京都大学大学院工学研究科 谷ノ内 勇樹 特定准教授、(一社)日本チタン協会 木下 和宏 氏に貴重なコメントや情報の提供をいただいた。記して感謝する。

