

熔融したチタンから酸素濃度の低いチタンを直接製造する革新的技術の開発

上村 源¹⁾ 池田 貴²⁾
大内隆成³⁾ 岡部 徹⁴⁾

1. はじめに

チタン(Ti)ならびに Ti 合金は、優れた力学特性や耐腐食性を有する夢の金属材料である。Ti は、地殻中で9番目に豊富に存在する元素であるため、建築物やインフラ、民生品など幅広い分野で需要が高まっている。

Ti は酸素(O)と極めて高い反応性を示すため、Ti の酸化物鉱石から直接金属の Ti を生産することは困難である。現在、金属の Ti はクロール法と呼ばれる塩化物製錬法を用いて生産されている。しかし、クロール法の生産性は著しく低く、プロセスコストが高いため、金属 Ti を安価に量産することはできない。その結果 Ti は価格の高いレアメタルとして、限られた分野でしか利用されていない。また、製造過程で大量の二酸化炭素(CO₂)が発生する。Ti 製造のコストや環境負荷を下げるために、Ti 鉱石から金属 Ti を効率的に製造する新しいプロセスが求められている。

以上の課題を踏まえて著者らは、熔融した Ti から酸素濃度の低い Ti を直接製造する新技術を開発した⁽¹⁾。本新技術により、希土類金属のオキシハライド生成反応を用いることで、熔融 Ti 中の酸素濃度を 200 mass ppm (0.02 mass%) まで低減できるようになる。本技術を応用することで、これまで不可能だと考えられていた「Ti の直接製・精錬」や「Ti のアップグレード・リサイクル」が可能となる。本報告では、新技術の概要や意義、将来性について紹介する。

2. 熔融したチタンから酸素濃度の低いチタンを直接製造する新技術

(1) 熱力学的原理

Ti の高速大量生産を実現するには、熔融した Ti を処理して、酸素との分離を行うプロセスが望ましい。しかし、熔融 Ti は酸素との反応性が極めて高く、酸素を除去(脱酸)することが技術的に困難であった。

本技術では、希土類金属の脱酸能力とそのオキシハライド生成反応に着目した。Ti の融点 1941 K (1668 °C) 以上の温度において、熔融 Ti の脱酸剤として希土類金属(RE)を、反応助剤(フラックス)として希土類金属のハロゲン化物(REX₃)を用いる。この場合反応式(1)に示されるように、脱酸生成物として希土類金属のオキシハライド(REOX)を生成する、従来にない脱酸原理となる。

$$\text{O(in Ti(l))} + 2/3 \text{RE(l)} + 1/3 \text{REX}_3(\text{l}) \rightarrow \text{REOX(s, l)} \quad (1)$$
ここで、RE はイットリウム(Y)やランタン(La)、セリウム(Ce)などの希土類金属を、X はフッ素(F)や塩素(Cl)などのハロゲンを表す。

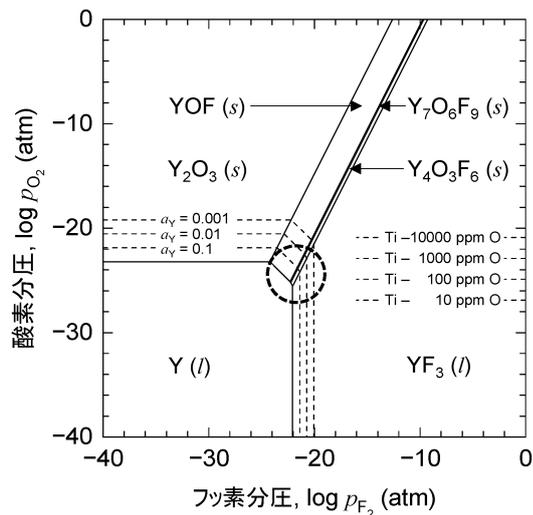
本技術では、希土類金属の中でも特に優れた脱酸能力を示す Y に着目した。フラックスとして、Ti の融点以上の高温でも液体として安定に存在するフッ化物(YF₃)の利用を考えた。金属 Y の脱酸能力とイットリウムオキシフルオライド(YOF)の生成反応を利用する Ti の脱酸反応は、以下の式(2)のように示される。

$$\text{O(in Ti(l))} + 2/3 \text{Y(l)} + 1/3 \text{YF}_3(\text{l}) \rightarrow \text{YOF(s, l)} \quad (2)$$

図1に、2000 K (1727 °C) における Y-O-F 系の等温化学ポテンシャル図を示す⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。図2に、Ti-O 二元系状態図における各脱酸反応系による Ti 中の平衡酸素濃度を示す⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾。

金属 Y と YF₃ フラックス、YOF 脱酸生成物が共存する平衡(Y/YOF/YF₃ 平衡)下では、Ti 融体中の不純物酸素を 100-1000 mass ppm (0.01-0.1 mass%) レベルまで除去できることがわかる。図2にプロットした過去の実験研究結果と比較しても、Y/YOF/YF₃ 平衡の脱酸能力が特に高いことがわ

* 東京大学生産技術研究所; 1) 助教(現マサチューセッツ工科大学), 2) 特任研究員, 3) 講師, 4) 教授
Development of an Innovative Technology for Direct Production of Low-oxygen-concentration Titanium from Molten Titanium; Gen Kamimura*, Takashi Ikeda*, Takanari Ouchi* and Toru H. Okabe* (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)
2024年10月20日受理[doi:10.2320/materia.64.47]



○ : 本技術の脱酸素条件

図1 2000 K (1727 °C)における Y-O-F 系の等温化学ポテンシャル図⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾.

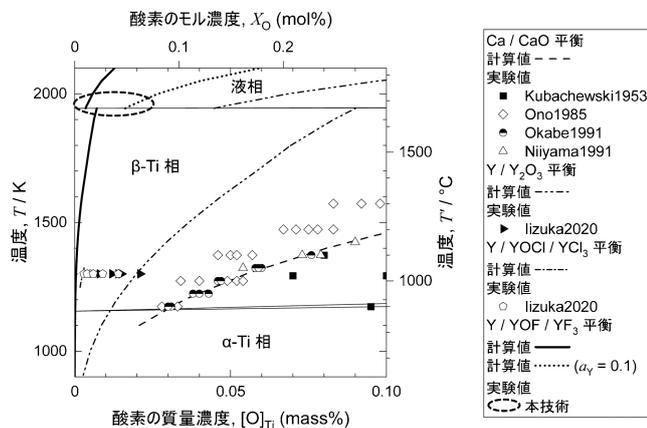


図2 Ti-O 二元系状態図にプロットした様々な脱酸素反応系における Ti 中の平衡酸素濃度⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾.

かる。

以上のように、希土類金属の脱酸素能力と希土類金属オキシハライドの生成反応を利用すれば、熔融 Ti から酸素を、十分に低い濃度まで直接除去できる可能性が示された。しかし、高温における希土類金属オキシハライドの熱力学的な安定性には不明点が多く、上記の計算予測は大きな不確かさを有する。そこで、熔融 Ti の脱酸素実験を実施し本技術の有効性および脱酸素限界を調査した。なお、イットリウムオキシハライド ($Y_xO_yF_z$) 生成反応を利用した熔融 Ti の脱酸素に関する熱力学的解析の詳細については、著者らの最近の論文を参照されたい⁽¹⁰⁾。

(2) 方法⁽¹⁾

Ti の溶解には、高周波誘導加熱装置の一種であるコールドクルーシブル誘導溶解炉を使用した。水冷銅 (Cu) りつば内に、Ti の棒材や管材 (初期酸素濃度: 約 1000 mass ppm (0.1 mass%)) 350 g と Y 塊 2-65 g, YF_3 粉末 110 g を装入した。一部の実験では、熔融 Ti 中の初期酸素濃度を 10000

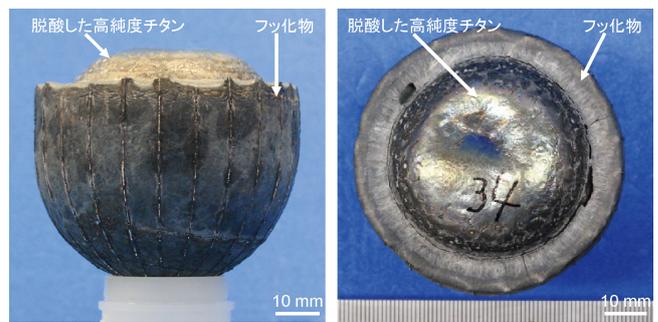


図3 新技術により製造した高純度 Ti 試料 (酸素濃度約 200 mass ppm (0.02 mass%)) の側面図 (左) と上面図 (右)⁽¹⁾。

mass ppm (1 mass%) まで上げるために、酸化チタン (TiO_2) 粉末 9 g も合わせて装入した。

金属試料を 500 Torr のアルゴン (Ar) 雰囲気下で誘導加熱により溶解した。試料が全て溶解したことを目視で確認してから 10~20 分保持した。所定時間経過後、炉の出力を下げ空冷し炉から試料を取り出した。

(3) 結果⁽¹⁾

一部の実験では、110-230 mass ppm (0.011-0.023 mass%) の極めて酸素濃度の低い金属試料が得られた (図 3)。試料の全領域において、酸素濃度は 200 mass ppm (0.02 mass%) まで低下しており、熱力学的予測と一致する結果であった。本技術により、工業的な塩化物製錬法で得られる金属 Ti よりも低酸素濃度の Ti が得られたことは、特筆すべき結果である。金属試料の周囲に存在していたフラックス中には、イットリウムオキシフロライド ($Y_xO_yF_z$) の生成が確認され、 $Y_xO_yF_z$ 生成反応により低酸素濃度まで脱酸が進行したと考えられる。

また、Y 添加量を抑え、金属試料中の Y 濃度が 1 mass% 以下と低い場合も、約 600 mass ppm (0.06 mass%) の低酸素濃度の金属試料が得られた。このように脱酸した Ti への Y の混入を最低限に抑えつつ、1000 mass ppm (0.1 mass%) 以下の低濃度まで酸素を除去できることが明らかとなった。

さらに、 TiO_2 を加えて、Ti 中の初期酸素濃度を 10000 mass ppm (1 mass%) とした場合にも、本技術により約 1000 mass ppm (0.1 mass%) まで酸素が除去された。また、La や Ce を脱酸素剤として用いた場合にも、低酸素濃度の Ti を得られることが確認された。

一連の実験結果は、本技術が TiO_2 から直接金属 Ti を製造する新製錬法に応用できることを示している。

3. まとめと今後の展望

本技術により、熔融した Ti から、200 mass ppm (0.02 mass%) 以下の低濃度まで不純物酸素を直接除去し、高純度の Ti を製造できる。図 4 に、本技術により実現される Ti の直接製・精錬プロセスの概略図を示す⁽¹⁾。新プロセスではまず、アルミニウム (Al) やマグネシウム (Mg) のスクラップにより TiO_2 を還元することで、実質的に CO_2 を発生させず

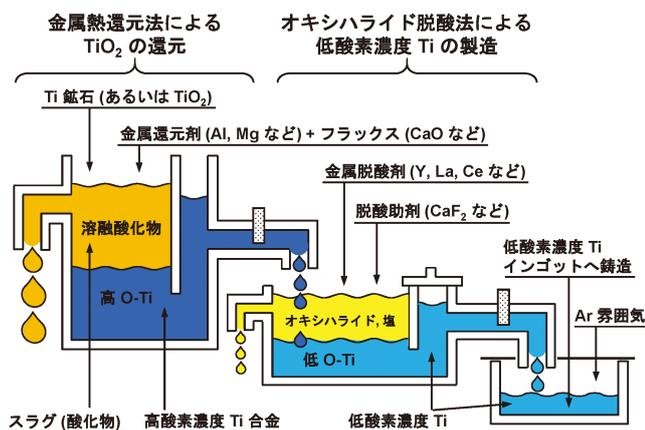


図4 Ti 鉱石から金属 Ti や Ti 合金を製造する新プロセスの概念図⁽¹⁾。本新技術を用いれば、Ti 鉱石や Ti スクラップから直接、低酸素濃度の Ti を製造できる。

に高酸素濃度の Ti 合金を製造する。次に、得られた高酸素濃度 Ti 合金の融体を本技術により脱酸して、極低酸素濃度の Ti または Ti 合金を製造する。得られた低酸素濃度の Ti または Ti 合金の融体は、直接インゴット状に铸造することができる。このように、現行の塩化製錬法を用いずに TiO₂ 原料から低酸素濃度の Ti を直接製造する革新的製錬法を設計できる。

また、新技術を利用することで、不純物酸素を多量に含む Ti スクラップから低酸素濃度の Ti を製造できる。Ti インゴットの切削工程で発生するスクラップや、使用済みの製品に由来する Ti スクラップをアップグレード・リサイクルすることで、Ti 製錬における CO₂ の排出量を大幅に削減することも可能である。スクラップのリサイクルは、鉱石から金属を製造する工程に比べてコストが低だけでなく、環境への負荷も小さいため、今後一層重要な技術となる。

本技術で利用する Y, La, Ce は、電気自動車などのモーター用磁石に用いられるネオジウム(Nd)やジスプロシウム(Dy)といった希土類金属の「副産物」として多量に生産されている。これら「副産物の希土類金属」は、高性能磁石の需要の急激な増大に伴い供給が過剰となっている。これらの余剰な希土類金属を、Ti の製造やリサイクルに利用することは、資源の有効利用という観点においても画期的な提案である。

今後、航空機の生産量増加に伴い、Ti の需要量がますます増加することが予想される。また、Apple 社製スマートフォンの筐体など、民生品への Ti の利用量も増加している。本技術が発展し、資源的に豊富な Ti 鉱石から、直接、高純度の金属 Ti を製造することができれば、Ti の生産コストが劇的に低下し Ti の大量生産が可能となる。その結果、レア

メタルである Ti がコモンメタル・ベースメタルに姿を変え、Ti 製品が爆発的に普及する将来が期待される。

4. 特 許

本技術に関して既に特許出願を行っている。以下に詳細を示す。

- (1) 岡部 徹, 上村 源, 池田 貴, 大内隆成: “チタンまたはチタン合金の製造方法”, 日本国特許, 特願 2023-117129号(2023年 7月18日出願)。
- (2) 岡部 徹, 上村 源, 池田 貴, 大内隆成: “チタンまたはチタン合金の製造方法”, PCT 国際出願, PCT/JP2024/015012(2024年 4月15日出願)。

信越化学工業株式会社 廣田晃一 氏に、希土類金属試料をご提供いただいた。株式会社コベルコ科研 工藤史晃 氏に、溶解実験をご支援いただいた。トーホーテック株式会社 藁科洋一 氏, 東邦チタニウム株式会社 結城典夫 氏に、Ti 試料および Ti 合金試料をご提供いただいた。東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 大学院生 山崎智揮 氏に、実験の補助をしていただいた。東邦チタニウム株式会社 兼 東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 大学院生 金子拓実 氏に、原稿への助言をいただいた。本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成金 基盤研究(S)(課題番号: JP19H05623)の助成を受けて行われた。

文 献

- (1) T. H. Okabe, G. Kamimura, T. Ikeda and T. Ouchi: Nat. Commun., **15**(2024), 5015.
- (2) I. Barin: Thermochemical data of pure substances, vol. 2, 3rd ed., (1995), 1819-1821.
- (3) S. Baek and I.-H. Jung: J. Eur. Ceram. Soc., **42**(2022), 5079-5092.
- (4) V. A. Levitskii and G. M. Balak: Russ. J. Phys. Chem., **56**(1982), 668-673.
- (5) J. L. Murray and H. A. Wriedt: Bull. Alloy Phase Diagr., **8**(1987), 148-165.
- (6) O. Kubaschewski and W. A. Dench: J. Inst. Met., **82**(1954), 87-91.
- (7) K. Ono and S. Miyazaki: J. Jpn. Inst. Met., **49**(1985), 871-875.
- (8) T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi and K. Ono: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 485-488.
- (9) H. Niiyama, Y. Tajima, F. Tsukihashi and N. Sano: J. Less-Common Met., **169**(1991), 209-216.
- (10) G. Kamimura, T. Ouchi and T. H. Okabe: JOM, (under review).