

機関番号：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2009

課題番号：18360365

研究課題名 (和文) サブハライドを原料として利用するチタンの高速製造法

研究課題名 (英文) High speed production process of titanium by utilizing subhalide feed

研究代表者

岡部 徹 (Okabe Toru H)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：00280884

研究成果の概要 (和文)：現在のチタンの量産プロセスであるクロール法は、原料として  $TiCl_4$  を利用するため還元プロセスにおける反応熱が非常に大きく、最新鋭の大型設備を用いても生産速度が非常に遅い。さらに、プロセスの連続化が困難で、反応容器から鉄などの汚染の防御も困難である。現行のチタンの製造プロセスが抱える本質的な問題からの脱却を目指し、マグネシウム熱還元法を基盤にチタンの低級塩化物を原料として用いる新しいタイプの高速還元法の開発を行った。

研究成果の概要 (英文)：The current process of mass production of titanium is based on the Kroll process. This process involves the use of titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ ) as a feed material, and a huge amount of heat is generated during the reduction process. For this reason, it is impossible to increase the reduction speed even when the most advanced modern large-scale reduction facilities are used. Furthermore, it is difficult to establish a continuous reduction process, and it is also difficult to avoid contamination of iron into the product from a reaction container. In order to solve the current problems in the titanium production process that is based on metallothermic reduction, a new process of high-speed titanium reduction using titanium subhalide as a feed material was studied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2007年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：チタン、非鉄製錬、還元プロセス、塩化物、マグネシウム、レアメタル、サブハライド

## 1. 研究開始当初の背景

意外に知られていないことであるが、我が国は世界に冠たるチタンの生産大国・技術(超)大国である。資源を全量輸入し、かつ、人件費とエネルギーコストが高いというハンディを負いながらも、現在、世界のチタン生産シェアの30~40%を占めている。今後も我が国がチタンの製錬技術でトップを走り続けるためには、新規なプロセス技術の開発が不可欠であることは論をまたない。

クラーク数が10番目で資源が豊富なチタンは、アルミニウムに次ぐコモンメタルになる可能性を有しているにもかかわらず、他の量産金属に比して生産量は少なく、構造用の量産金属としては、ほとんど普及していない。この主な理由は、鉱石(チタン酸化物: 主な不純物は鉄)を還元して高純度の金属を製造することが非常に困難で、製造コストが高いためである。

現時点では効率の良い製錬技術が確立されていないため、塩化製錬-金属マグネシウム還元法(クロール法)によってチタンは製造されている。クロール法では、最新技術を駆使してもチタンの還元プロセスの生産速度は還元容器一基あたり高々1トン/日程度であり、量産金属の中では非常に速度が遅いプロセスである。このため、チタン展伸材1トンあたりの製造コストは100万円以上となり、この値はおよそ鉄鋼の20倍、アルミニウムやステンレス鋼の数倍である。

チタン製錬では、鉱石から金属を製造するプロセス、特に還元プロセスの生産性が極めて低く高コストであることが深刻な問題である。このような背景から、近年、チタンの新製錬法の開発研究が国内外で活発に行われているが、現時点では実用化の目処が立っているものはない。現在、研究が進められているチタンの還元プロセスの多くは、酸化物の原料を直接還元する手法の開発が主であり、チタンの塩化物などのハロゲン化物を原料として用いる研究はほとんど行われていない。

本研究では、サブハライド(チタンの低級塩化物)を原料として用い、チタンを高速かつ低コストで効率良く製造する独創的な新しいタイプの還元プロセスの開発研究を行う。

資源が豊富であるにも関わらず、チタンは他の量産金属に比して生産量が少なく普及が遅れている。その原因は、現在の工業的なチタン製造法には四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )のマグネシウム(Mg)熱還元法(クロール法)が採用されているが、還元プロセスにおける反応熱が大きく、また生成した固体チタンが鋼鉄製反応容器内部に固着するために、プロセスの高速化・連続化ができず生産性が非常に低いためである。したがって、チタンの量産化を図

るためには、高速化と連続化を達成する新しいタイプの還元プロセスの開発が必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究は、塩化物製錬を利用する生産性の高いチタンの製造プロセスを開発することを目標とする。具体的には、チタンの低級塩化物である二塩化チタン( $\text{TiCl}_2$ )の不均化反応を基盤とするチタンの高速・連続製造プロセスの開発を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 二塩化チタン( $\text{TiCl}_2$ )の製造方法としては、 $\text{TiCl}_3$ の不均化反応による $\text{TiCl}_2$ の合成法、 $\text{TiCl}_4$ ガスのチタン還元による $\text{TiCl}_2$ の合成法などが報告されている。

不均化反応を利用する方法では、 $\text{TiCl}_3$ の熱分解を経て最終生成物を得るまでに長時間を要する。また、気相反応を利用する方法では、良好な反応速度が得られているが、純粋な $\text{TiCl}_2$ を得るために、反応箇所で作成した $\text{TiCl}_2$ を気相輸送し、別の箇所まで凝縮させて回収しているため、反応装置が複雑になる問題がある。

工業的な利用を視野に入れ、 $\text{TiCl}_2$ を大量かつ効率的に製造するためには、(a) $\text{TiCl}_4$ とマグネシウムの反応による合成法、(b)空間利用効率が高く簡潔な手法による、 $\text{TiCl}_4$ とチタンの反応による合成法が考えられる。チタンの塩化物を金属チタンで還元する(b)の手法の場合、還元剤として用いる金属チタンは、今後の増大が予想されるチタン・スクラップを利用することができるため、環境調和型のプロセスを構築することも可能である。本章では、熔融塩を反応媒体として利用し、(b)の手法により $\text{TiCl}_2$ を製造する手法について検討を行った。具体的には、金属チタンと $\text{TiCl}_4$ との反応で生成した $\text{TiCl}_2$ を熔融塩中に溶解、蓄積することにより、効率良く $\text{TiCl}_2$ を製造するプロセスについて、基礎的な実験を行い、反応メカニズムなどについて考察を行った。

(2) 熔融塩中に溶解する低級塩化物の反応を効率良く進行させることにより、従来の気相を利用する反応に比べて不均化反応の反応密度を飛躍的に増大させることを試みた。従来の不均化反応によるチタン製造プロセスの生産性が低いという問題点を克服することにより、高速かつ高効率の新規チタン製造プロセスを開発することを目的とした基礎的な実験を行い、その実現可能性を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) 本研究では、熔融塩として  $MgCl_2$  を選択した。無水  $MgCl_2$  を 72 h 真空乾燥してステンレス鋼製反応容器に充填し、アルゴン雰囲気下で 1273 K になるまで昇温した。 $MgCl_2$  の熔融を確認後、ステンレス鋼製バスケットに保持したスポンジチタンを熔融  $MgCl_2$  中に浸漬し、その後、液体  $TiCl_4$  を、チュービングポンプを用いて反応容器の内部に滴下した。全ての  $TiCl_4$  を滴下した後、5 分間温度を一定に保ち、バスケットを熔融塩から引き上げた。実験後、反応容器は電気炉内で徐冷後に開封した。容器中の各位置における反応生成物の組成差を調べるため、鉛直方向に対して 5 段階に分けて反応物を回収した。得られた試料は、誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES) 及び電位差滴定法により組成分析を行った。

$TiCl_2$  の合成実験後に得られた塩中のチタン濃度と塩素濃度から、 $MgCl_2 \cdot TiCl_x$  中の  $x$  値を求めた。容器の上部で得られた塩では、 $x$  値は 2.04~2.53 の範囲にあり、 $TiCl_2$  の組成に近いことがわかった。また、容器の下部で得られた塩では  $x$  値が 2 を下回るものが得られた。これは実験中に低級塩化物の不均化反応が進行し、Ti が生成した可能性も考えられるが、現在、詳細を検討中である。また、 $TiCl_2$  合成反応で消費されたスポンジチタンの割合は 84% であった。熔融塩を用いずに  $TiCl_4$  ガスと固体 Ti を直接反応させた実験では、消費チタンの割合が 42% 程度であると過去に報告されている。本研究では熔融  $MgCl_2$  を用いることで、効率良く  $TiCl_2$  が得られることがわかった。

表 1 チタンの低級塩化物の合成条件

Exp. No.	Mass of sample (wt. / g)			$TiCl_4$ feed rate, g / g min
	Ti	$TiCl_4$	$MgCl_2$	
A	8.01	92.55	100.07	0.13
B	15.91	98.12	100.18	0.85
C	37.90	150.18	100.32	0.95
D	71.89	150.98	100.38	1.81
E	87.86	150.84	100.43	2.16

表 2 チタンの低級塩化物合成実験における  $TiCl_x$  の収率およびチタンの消費率

Exp. No.	$TiCl_4$ feed rate, g / g min	Yield of $TiCl_x$ , %	Ti consumption ratio, %
A	0.13	75	84
B	0.65	68	75
C	0.85	42	84
D	1.61	12	91
E	2.16	9	29

(2)  $TiCl_2$  合成実験で得られた塩をニッケル製反応容器に充填した。アルゴン雰囲気下で 1273 K になるまで昇温した。3 h もしくは 6 h 温度を一定に保った後、電気炉内で反応容器

を徐冷して開封した。得られた試料は純水、酢酸、塩酸に浸漬して、 $MgCl_2$  と未反応の  $TiCl_x$  を溶出、除去した。さらに、純水、イソプロパノール、アセトンで洗浄し、乾燥させた後、分析に供した。分析は X 線回折装置 (XRD) により相の同定を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により試料の形態観察を、蛍光 X 線分析 (XRF) により組成分析を行った。

リーチング後に得られた試料は黒色の粉末であった。この粉末を XRD で同定した結果、 $\alpha$ -Ti のみのピークが検出された。また、XRF と SEM-EDS による組成分析の結果から、最高で約 99% の純度を有するチタン粉末を製造できたことがわかった。粉末状 Ti の製造が可能である本手法は、原理的に連続的なチタンの製造プロセスに応用可能であり、低コスト高速チタン製造プロセスへと発展させることも期待される。

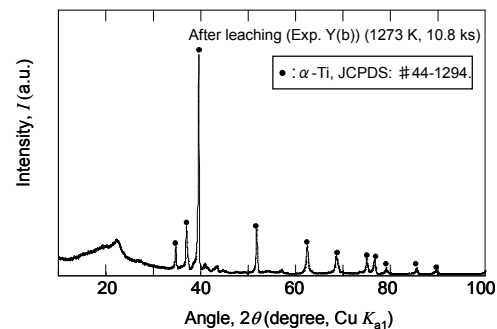


図 1 リーチング後の試料の XRD パターン

表 3 リーチング後の試料の組成分析結果

Exp. No. (Position)	Concentration of element, $C_i$ (mass%)				
	Ti	Fe	Ni	Cr	Mg
Y (a)	99.1	0.71	0.09	0.13	<0.01
Y (b)	99.2	0.53	0.09	0.15	<0.01
Z (a)	96.7	1.59	1.24	0.43	<0.01
Z (b)	97.5	1.36	1.00	0.30	<0.01

$MgCl_2$  熔融塩中で  $TiCl_2$  の不均化反応により金属 Ti を製造する、新しいタイプのプロセスが原理的に可能であることを実証した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1. 'Titanium Production Process by Disproportionation of Titanium Dichloride in  $MgCl_2$  Molten Salt', Taiji Oi and Toru H. Okabe;

The Third International Conference on Processing Materials for Properties,

pp.421-426 (2009) (査読無)

2. 'チタンの低級塩化物の不均化反応を利用するチタン製造法に関する基礎的研究', 大井 泰史、岡部 徹: チタン, vol.56, no.4 (2008) pp.268-275. (査読無)

3. 'チタンの製錬法の歴史と将来', 大井 泰史、岡部 徹: 金属, vol.78, no.2 (2008) pp.114-120. (査読無)

4. 'Fundamental Study on Synthesis and Enrichment of Titanium Subchloride', O. Takeda and T. H. Okabe: Journal of Alloys and Compounds, vol.457 (2008) pp.376-383. (査読有)

5. 'Titanium Production Process by Utilizing Titanium Subchlorides' [Poster Presentation], O. Takeda and T. H. Okabe: Proceedings of the 11th World Conference on Titanium, [Kyoto, Japan, Jun. 3-7, 2007] (2007.12), Vol.1, pp.115-118. (査読無)

6. 'Fundamental study on titanium production process by disproportionation reactions of titanium subchlorides' [Poster Presentation], T. Oi and T. H. Okabe: Proceedings of the 11th World Conference on Titanium, [Kyoto, Japan, Jun. 3-7, 2007] (2007.12), Vol.1, pp.111-114. (査読無)

7. 'Synthesis and Enrichment of Titanium Subchlorides in Molten Salts', O. Takeda and T. H. Okabe: Innovations in Titanium Technology, ed. by M. N. Gungor, M. A. Imam, F. H. Fores, The Minerals, Metals & Materials Society, U.S.A. (Proceedings of the 136th TMS Annual Meeting [Orlando, U.S.A., Feb.25-Mar.1, 2007]), [Orlando, Florida, Feb. 25-Mar. 1, 2007] (2007) pp.69-78. (査読無)

8. 'Fundamental Study on Magnesiothermic Reduction of Titanium Dichloride', O. Takeda and T. H. Okabe: Metall. Mater. Trans. B, vol.37B (2006) pp.823-830. (査読有)

9. 'High-Speed Titanium Production by Magnesiothermic Reduction of Titanium

Trichloride', O. Takeda and T. H. Okabe: Mater. Trans., vol.47, no.4 (2006) pp.1145-1154. (査読有) \*\*\* 第32回資源素材学会論文賞 \*\*\*

[学会発表] (計16件)

1. Titanium Recycling Process by Disproportionation of Titanium Subchloride in Molten Magnesium Chloride', Taiji Oi, and Toru H. Okabe: The 139th TMS Annual Meeting, [Seattle, U.S.A.] (2010.2.14-18).

2. 'Recent Topics on Titanium Production Processes' [Invited Lecture], Toru H. Okabe and, Taiji Oi: The 18th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM XVIII) (2009.12.12-14, Sendai, Tokyo) [Organized by 176th Committee on Process Created Materials Function Japan Society for the promotion of Science, Japan] (2009.12.13)

3. 'Recent Topics on Titanium Production Processes', Toru H. Okabe and, Taiji Oi: 1st China-Japan Joint Forum on Energy and Environmental Issues for Metallurgical and Material Processes (2009.9.28-29, Kunming, China) [Organized by National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, & Japan International Research Centre for Sustainable Materials, University of Tokyo] (2009.9.28)

4. 'Titanium Production and Refining Process by Disproportionation of Titanium Dichloride in Molten Magnesium Chloride' [Poster Presentation], Taiji Oi and Toru H. Okabe: The 4th KIFEE Symposium on Environment, Energy, Materials and Education, [Trondheim, Norway] (2009.9.6-9).

5. 'Titanium Recycling Process by Disproportionation of Titanium Dichloride in Molten Magnesium Chloride', Taiji Oi and Toru H. Okabe: 8th UT2-COSM Graduate Student Workshop (University of Toronto), [Toronto, Canada] (2009. 8.25-29).

6. 'Titanium Production/Coating Process by Disproportionation of Titanium Chloride in Molten Magnesium Chloride ',  
Taiji Oi and Toru H. Okabe:  
The 138th TMS Annual Meeting, [San Francisco, U.S.A.] (2009.2.15-19).

7. 'Recent Topics on Titanium and Silicon Production Technologies' [Invited Lecture],  
Toru H. Okabe, Koji Yasuda, and Taiji Oi:  
2008 Joint Symposium on Molten Salts, [Nichi-i Gakkan Kobe Port-Island Center, Kobe] (2008.10.19-23).

8. 'Recent topics on titanium production processes' [Invited Lecture],  
Toru H. Okabe:  
NIMS WEEK 2008, Materials Science for Highly Efficient Use of Energy and Resources, [Tsukuba, Japan] (2008.7.14-18).

9. 'Titanium Production Process Utilizing Disproportionation of Titanium Dichloride in Magnesium Chloride Molten Salt',  
Taiji Oi and Toru H. Okabe:  
COSM-UT2 2008 Graduate Student Workshop, [Tokyo, Japan] (2008.6.10-11).

10. 'Fundamental Study on Titanium Production Process by Disproportionation of  $TiCl_2$  in  $MgCl_2$  Molten Salt',  
Taiji Oi and Toru H. Okabe:  
International Symposium on Environment, Energy, and Materials, [Piazza Omi, Otsu, Japan] (2007.12.4-7).

11. 'Recent Topics on New Production Process of Titanium, and the EMR Process for Titanium Production' [Invited Lecture],  
T. H. Okabe:  
The 1st Symposium of Industrial Titanium Technology (organized by RIST), [Pohang, Korea] (2007.8.24).

12. 'Fundamental study on titanium production process by disproportionation reactions of titanium subchlorides' [Poster Presentation],  
T. Oi and T. H. Okabe:  
The 11th World Conference on Titanium, [Kyoto, Japan] (2007.6.3-7) [Proceedings, Vol.1, pp.111-114, 講演番号:P1-2].

13. 'Fundamental Study on Titanium Production Process by the Disproportionation Reactions of Titanium

Subchlorides',  
T. Oi and T. H. Okabe:  
3rd Workshop on Reactive Metal Processing (JSPS Core-to-Core Project / MIT), [Cambridge, U.S.A.] (2007.3.2-4).

14. 'Synthesis and Enrichment of Titanium Subchlorides in Molten Salts',  
O. Takeda and T. H. Okabe:  
The 136th TMS Annual Meeting, [Orlando, Florida] (2007.2.25-3.1) [Proceedings, pp.69-78].

15. 'Fundamental Study on Magnesiothermic Reduction of Titanium Subchlorides',  
O. Takeda and T. H. Okabe:  
16th Iketani Conference: Masuko Symposium, [Tokyo, Japan] (2006.11.12-16) [Proceedings, pp.715-720, 講演番号:3-B-6].

16. '溶融塩を用いたチタンの低級塩化物の合成プロセス',  
竹田 修、岡部 徹:  
資源・素材学会・秋季大会, [福岡] (2006.9.11-13) [予稿集 企画発表・一般発表 (C)(D)資料, pp.267-268].

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡部 徹 (Okabe Toru H)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 00280884

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし