

チタン製造技術の系統化

Historical Development of Titanium Production Technologies

伊藤 喜昌 Yoshimasa Ito

■ 要旨

チタンは元素として発見されたのは 19 世紀初頭ではあったが、天然に存在する酸化物を主体とする鉱石 TiFeO_2 からチタンを抽出するためには精錬のための化学的基礎データならびに高度な精錬技術とそれに関連する真空技術、不活性ガス精製技術、高圧容器製造などが完成される第二次世界大戦後を待つ必要があった。

チタンの鉱石は全世界に幅広く分布しており、日本にも古くは砂鉄を採取して玉鋼（日本刀の原料）を作っていた東北、鳥取地区などでは 30% 程度含有するものが戦前の鋼研究で有害な元素として認識されていた。

チタンの精錬は 1930 年代ヨーロッパでクロール博士が基礎技術を開発し、アメリカに移って戦後工業化に成功していた。日本は第二次大戦後の混乱期にもかかわらずチタンの将来性をいち早く感じ取り、京都大学、大阪大学、神戸製鋼で共同研究が始められた。その後、通産省の行政指導もあり精錬については大阪チタニウム(株)を中心に進められ、次いで創業した東邦チタニウム(株)の二社に集約された。米クラーク博士の来日を受け、二社とも技術的先進性の先鞭を付けるきっかけとなった。昭和 26 年（1951 年）より日本において金属チタンの原料であるスポンジチタンの製造が開始された。スポンジチタンは昭和 30 年（1955 年）に初めてアメリカへ輸出され、年々ロットの大型化と省エネ化が進められ、世界で最も高純度でかつ低コスト生産が可能となった。近年は酸化チタンを直接還元する新精錬法も研究開発されつつあり、日本においても独自技術が開発されている。

スポンジチタンを溶解して鑄塊を作り、以下鍛造、圧延、押出し、鑄造などの展伸材製造は日本において 1955 年から開始された。溶解はアメリカで開発されたばかりのアーク溶解法が適用され、日本独自のサイドチャージ法も取入れられ、低コスト、大型化をリードした。アーク溶解法の他にプラズマアーク、電子ビームなども最終展伸材形状に対応した溶解法も開発された。

溶解に続く素形材製造では戦後の兵器関連の製造禁止令を受け、日本は化学工業に用いられる純チタン材製造に特化した。純チタン製造においては鍛造、圧延、管の各製造で鉄鋼製造設備がそのまま適用できたことから、鉄鋼の大型化の流れにのって、純チタン材製造も大型化がスムーズに進展した。チタン合金材を主体に進めていたアメリカやヨーロッパ諸国がチタン専用として小型設備でまともではなかったのとは異なる点であった。

チタン板材の製造は日本のチタン製造を代表するもので、世界一に発展した大型鉄鋼製造設備にその製造を組入れることによって、最高品質かつ低コストの大型板材の供給が可能となり、現在では純チタン市場では世界の約半分のシェアを占めるに至った。

管材の製造はシームレス管においては戦後フランスで開発されたガラス潤滑押出し技術をいち早く導入し、ステンレス鋼シームレス管に採用されていたものが純チタン管製造にも利用された。溶接管製造でもステンレス鋼設備が転用され、純チタン特有の成形特性をロール成形に反映させ、1970 年前後に開発された渦流探傷ならびに超音波探傷装置を組入れて材質の信頼性を向上させた。これらを絶対的な安全性が要求される火力・原子力発電所復水器へ適用することに成功し、純チタン溶接管の世界的供給基地となった。

鑄造は従来技術が適用できないため、溶解法、鑄型ともに新しく研究開発がされた。先行していたアメリカの製造技術に追随するも、1990 年前後に出現したゴルフのドライバーヘッドに代表される一般消費財への適用は 1960 年代とは異なる溶解法、鑄型材ならび鑄造法の開発となり、日本独自の開発が行われた。

本調査ではチタン元素の発見からひもとき、工業化への道のりを精錬、溶解そして各種形状の製品を製造するための素形材製造技術へと系統化を多面的視野から試みた。最後に今後の技術進展を展望するとともに、さらに民生化するための考察も行った。

■ Abstract

While titanium oxide was discovered in the early nineteenth century, vacuum technology, refining techniques using argon gas and manufacturing techniques using the high pressure chamber were needed to produce titanium metal as an industrial metal after the Second World War.

Titanium ore is distributed vastly worldwide. In Japan, Tohoku and San-in area are famous for Tamahagane, which is the raw material for producing traditional Japanese swords, but its TiO_2 content is less than 30 to 40 percent. The Japanese titanium industry imports ore with a higher TiO_2 content of more than 50 to 90 percent which exists in Australia, India, USA, China, Russia and other countries.

Dr. William J. Kroll developed the process for refining pure titanium in Belgium during the Second World War and escaped to the U.S.A before Hitler invaded Belgium. It was about ten years before the industrial production of titanium started. After the Second World War, the U.S. government recognized the importance of titanium as an aircraft material because U.S. jet fighters were inferior to Soviet ones in aerial combat during the Korean War. U.S. industry started sponge titanium production in 1949. Japanese industry had already started research on titanium in 1947, foreseeing the bright future of titanium.

There are two categories of titanium production: sponge titanium production for raw materials and titanium mill production for industrial materials. Osaka Titanium was established in 1951 for producing sponge titanium and Toho Titanium followed in 1953. In that year, the Japanese government invited Dr. Kroll to lecture on sponge titanium production. The two companies started to export sponge titanium to the U.S.A. in 1954. Mr. Henry Gilbert of the U.S. Bureau of Mines was also invited to teach about consumable electrode arc melting technology to Kobe Steel and Sumitomo Metals, and they started to melt sponge titanium into ingots in 1954.

Ingot making, forging and rolling of titanium started in 1955 in Japan. Titanium mill demand in the 1960's was so small that major steel companies such as Sumitomo Metals and Kobe Steel produced titanium mill products at a small scale and then were able to use their highest performance steel mills when the big demand for titanium mill products occurred in 1980's. Japanese titanium mill products, especially commercially pure titanium, have the high performance properties such as good gauge in thickness, the widest and longest, sheets and plates in the world and well controlled grain size and crystal texture for easy deforming or shaping. Nippon Steel joined in this field in 1984.

Japanese titanium sponge is also of high quality because of its controlled elemental content and very low impurities. This titanium sponge is the standard raw material for jet engine companies and aircraft companies around the world. Good quality titanium mill products in Japan are also based on this Japanese sponge titanium.

Now, the Japanese titanium industry supplies thirty percent of the sponge and twenty-five percent of the titanium mill products in the world.

In this report, I first introduce the discovery of the element titanium and the work done to refine titanium metal in the U.S.A. before the Second World War. Next, I introduce the development of the Japanese titanium industry for sponge titanium and titanium mill products. Last, I summarize the content and discuss future trends and the ways in which titanium might be used.

■ Profile

伊藤 喜昌 *Yoshimasa Ito*

国立科学博物館産業資料センター主任調査員

昭和47年3月 千葉工業大学 金属工学科卒業
昭和47年4月 (株)神戸製鋼所 入社
チタン材の研究開発に従事
昭和62年3月 工学博士(チタン)
平成14年9月 同社 定年退職
平成14年10月 日商岩井アルコニックス 技術担当部長
平成19年7月 同社 退職
平成19年8月 社団法人 日本チタン協会 コンサルタント

■ Contents

1. はじめに	213
2. 日本におけるチタン産業発展の推移	214
3. 金属チタンの誕生	216
4. 精錬技術の系譜	226
5. 溶解技術	235
6. 素形材製造技術	239
7. まとめと考察	258
8. チタン製造技術の系統化	260
9. あとがき、謝辞	262
付録	263

1 | はじめに

世界のチタン産業は 2007 年において原料であるスポンジチタンで 13 万トン、スポンジチタンから製造される鍛造品、圧延板類、管類ならびに線材などの展伸材は約 11 万トンである。日本は平成 19 年(2007 年)においてスポンジチタンで世界需要の約 30%である 38,865 トンを生産し、展伸材でも同じく世界需要の約 20%の 19,087 トンを供給している。展伸材には化学工業用に広く採用される純チタンと航空機に使われるチタン合金とがあるが、日本は純チタンの世界市場の約半分のシェアを有している。本調査ではこのように、世界市場をリードする日本のチタン産業が戦後スタートからいかに展開してきたかを技術的に検証することを目的に「製造技術」に焦点を当て、「チタン製造技術の発展」をテーマにその系統化を行った。

第 2 章では第二次大戦後のチタン製造スタートから現在までを概観し、日本のチタン産業が純チタンを主柱とするにいたった経過を述べる。

第 3 章ではチタン元素の発見いたる歴史を繙き、工

業化に向かうヨーロッパ、アメリカの相互関係からアメリカを主舞台へと移る歴史とその後の日本がチタン産業参入する背景を述べる。

第 4 章ではチタンの精錬技術としてチタン鉱石の前処理から精錬までを、アメリカからの技術導入より始まって日本独自の開発にいたる技術の系統化を述べる。また、酸化物から直接精錬を可能とする各種精錬法についても技術の流れから述べる。

第 5 章では精錬によってできたスポンジチタンを溶解してインゴット（鑄塊）にする溶解技術について、初期からのアーク溶解とその大型化、プラズマアーク溶解や電子ビーム溶解へと続く技術の流れを述べる。

第 6 章では溶解によりできたインゴット（鑄塊）から実際の製品を製造するための鍛造、圧延、造管、鑄造などの各種素形材製造技術を系統化する。

第 7 章では全体をまとめるとともに、今後の進むべき道を考察する。

2 | 日本におけるチタン産業発展の推移

金属チタンが工業材料として初めて登場したのは第二次世界大戦後の1950年代である。アメリカにおいて鉱山局が中心になって90kgあまりのスポンジチタンを製造できるようになったのが1951年である。日本も戦後すぐに精錬技術に取り組み、昭和27年（1952年）にはスポンジチタンの国産化に成功し、昭和29年（1954年）には板、棒などの展伸材の工業生産を開始した。

アメリカは当初より航空機用途を主体にチタン合金を開発し、生産量を伸ばしていった。

日本は戦後すぐで航空機産業への参入も困難な時代背景もあり、純チタンの耐食性に着目して化学工業用途を指向していった。当初は価格も高く、工業材料としての採用は限られていたが、腐食環境の厳しい石油化学工業の発展、化学繊維工業などが隆盛してくるに従って、昭和35年（1960年）頃には純チタンを中心とする需要が増加してきた。（図2.1 I）さらに、昭和45年（1970年）になると電力需要の増加に伴う原子力発電の開始、増設により信頼性の点からオールチタン製復水器が標準となり純チタンの使用量は大きく伸びることとなった。（図2.1 II）昭和55年（1980年）頃になると、中近東では不足する水を海水から造る海水淡水化プラントの建設が折からの石油資源開発ブームによって急増し、MSF（多段フラッシュ）方式への純チタン材適用が進んだことから、1施設 数100トンから1000トンと大量に使用されるようになった。

（同じく図2.1 II）平成2年（1990年代）に入り、大きなプロジェクトの有無によりチタン産業全体の生産量に影響が目立つようになり、幅広くチタンの用途を開拓すべく日本チタン協会の中に開発会議をもうけ、一般民生品向けも含めた新用途開拓を積極的にすすめた。（図2.1 III）

日本のチタン産業は当初は国内向けが主体であったが、昭和55年（1980年）以後はアメリカ、ヨーロッパを中心とする航空機産業、石油精製産業などのチタン必須工業の中で、日本も国際的供給基地の一つとして重要な地位を占めるに至った。これには日本のスポンジチタンメーカーの原料としての製造努力とチタン展伸材メーカーの品質並びにコストダウンの努力があった。

スポンジチタンの製造においては原料としての不純物除去が必須であるが、日本の高純度化を目指した精錬技術の進歩が大きく寄与している。日本のスポンジチタンはその品質の高さから、航空機産業、特にジェットエンジンにおいて高速回転する最重要部品のコンプレッサー（圧縮機）ディスク並びにコンプレッサーブレード（回転翼）に不可欠の素材となっている。最近のスポンジチタンの輸出量は図2.2に示すように生産量の増大もあるが、全体の30%前後で推移している。平成14年（2002年）に大きく低下したのは、アメリカにおける9.11テロによる航空機需要の激減に起因している。

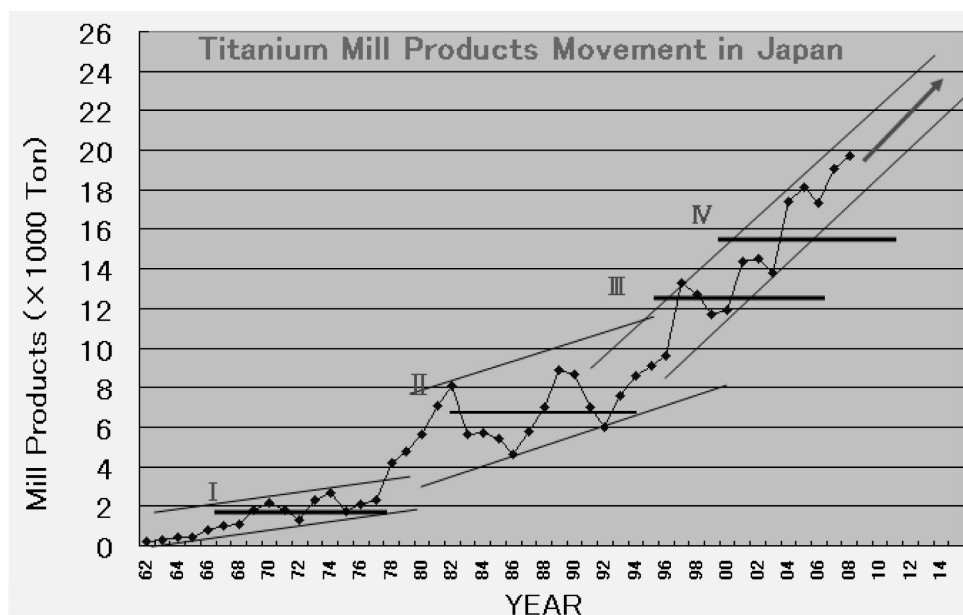


図2.1 日本におけるチタン展伸材の生産量推移
（伊藤喜昌作成：日本チタン協会 統計資料より）

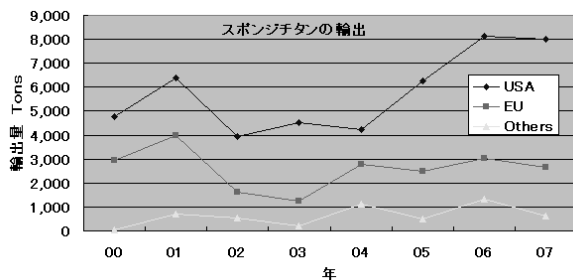


図 2.2 日本におけるスポンジチタンの出荷状況
(伊藤喜昌作成：日本チタン協会 統計資料より)

チタン展伸材も図 2.3 に示すようにスポンジチタン同様、最近では 50% 前後が海外向けである。平成 19 年（2007 年）の統計結果によれば国内向けと輸出向けに分けたチタン展伸材の用途は図 2.4 のようになっている。国内向けは最も多いのはプレート式熱交換器（Plate heat Exchanger）16%、電極材（電解）14%、自動車 13%、電力 9%、化学工業 7%、航空機 5%、民生品 7%、以下スポーツ・レジャー、船舶・海洋、建築・土木が 2～3% である。その他に向け先が多様である販売業者向けが 16% である。

化学工業は石油精製や石油化学などをまとめたものであるが、プレート式熱交換器、電極材も広い意味で化学工業向けであるのでこれらも合わせると 37% と

輸出用途解析 '07 年

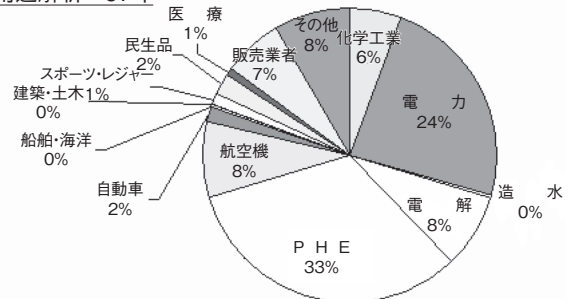


図 2.4 b) チタン展伸材の用途解析 輸出
(伊藤喜昌作成：日本チタン協会 統計資料より)

なり、広い意味での化学工業向けは全体の 1/3 になる。一方、輸出向けではやはり一番多いのはプレート式熱交換器 36% で電力 26%、航空機 7%、電極材（電解）6%、化学工業 5% とこままで 80% を超えている。輸出向けでも広い意味での化学工業向けは 50% 近くある。輸出材の向け先はほぼ固定しておりプレート式熱交換器用はヨーロッパ、特にスウェーデン、デンマーク、ドイツである。電力向けは海水を使用する蒸気タービン復水器用でほとんど中国向けである。航空機はフランス、イギリス、ドイツ向けである。

このように、日本は現在米、欧州、アジア圏に対するチタン供給国として重要な地位を占めている。



図 2.3 日本におけるチタン展伸材の出荷状況
(伊藤喜昌作成：日本チタン協会 統計資料より)

国内用途解析 '07 年

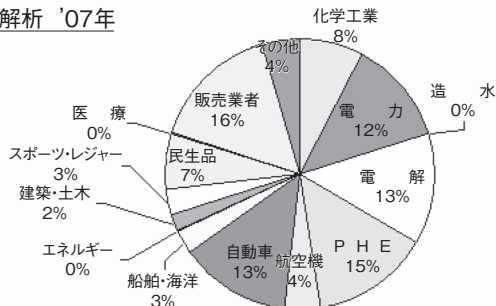


図 2.4 a) チタン展伸材の用途解析 国内出荷
(伊藤喜昌作成：日本チタン協会 統計資料より)

参考資料

- 1) (社)日本チタン協会 統計資料 2007 年度(2008)
- 2) アメリカ ITA(International Titanium Association) 統計資料 2007 年度 (2008)

3 | 金属チタンの誕生

3.1 チタン元素の発見

1791 年イギリスの聖職者（牧師）で鉱物学者であるウィリアム・グレゴール（William Gregor 1761-1817）はドイツの科学誌 *Crell's Annalen* に磁性のある（黒色火薬のような色の）黒い砂について発表した。現在チタンの鉱石の一つとして FeTiO_3 の組成で知られているイルメナイト Ilmenite の発見である。後年、これがチタンを含む鉱石であることが判ったため、このグレゴールによる発見をチタンの起源とすることになった。

グレゴールは当時 30 歳で、イギリス Cornwall にある Manaccan 近くの Gonhilly 谷を源流とする川で黒い砂を初めて発見した。そしてグレゴールはこの物質に彼の牧師としての教区の名前から Manaccanite と名付けた。グレゴールは彼の乏しい実験器具と限られた時間の中で Manaccanite を分析し、以下の組成にたどり着いた。

表 3.1 Gregor の Manaccanite 分析結果
(Kathleen L. Housley: BLACK SAND, Metal Management, Inc. (2007) P1)

磁鉄鉱	46 %
シリカ（ケイ酸）	3.5%
同定できない赤褐色の鉱石	45 %
残り（残渣）	4 ~ 5 %

同定できない赤褐色の鉱石が現在イルメナイト Ilmenite と呼んでいるチタン鉱石の主たる FeTiO_3 の部分である。

中世（～ 15 世紀）以後、酒類の醸造なども含めて錬金術に代表される当時の科学（化学）技術はキリスト教修道士、牧師などの聖職者によって担われていた。各種金属の発見もこれら多くの聖職者が関わってきた。グレゴールもその一人であるが、彼自身の学問的バックグラウンドは 1784 年に卒業したケンブリッジ St. John's College に遡る。しかし、大学では数学を専攻していて、卒業後この当時の多くのイギリスの科学者が自然科学や科学技術への道へ入っていったように、グレゴールも地質学の理論分野に興味を持ち、当時で言う科学者へとなっていた。当初はグレゴールの地場であるコーンウォール（Cornwall）地方の鉱物

分析に精力を注いだ。そして王立コーンウォール地質学会の創立者の一人となった。

教会の財政的背景、大学を卒業した科学者としての学問的背景さらには英国の科学ソサイアティの環境が、偶然ではなく、グレゴールにチタンの発見を可能にしたのであろう。

グレゴールは同定できなかった赤褐色の鉱石分を硫酸で溶かしたところ黄色の溶液となった。さらにこれを亜鉛、錫、または鉄で還元した結果、溶液は紫色に変わった。しかし、まだチタンとしての分離解析はできないでいた。グレゴールはその他の元素の分析も精力的に行っている。そして、多くのヨーロッパ中の研究者に鉱物サンプルを提供している。

グレゴールが研究者として過ごした時代には合計 29 の元素がグレゴール以外の研究者によって新たに発見された。その内 5 種類、バリウム (Ba)、ホウ素 (B)、カルシウム (Ca)、カリウム (K) ならびにナトリウム (Na) はデービー (Humphry Davy 1778-1829) によって同定されたが、1812 年に出版されてデービーの著書 *Elements of Chemical Philosophy* でグレゴールの寄与に謝辞の言葉を書いている。デービーはイギリスの化学者で、電気分解で電気化学の基礎を築いた人である。また、電磁気理論で著名なファラデー (Michael Faraday 1791-1867) の師でもある。

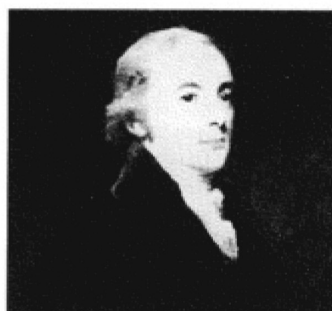


図 3.1 William Gregor (John Hoppner による肖像画)
(Kathleen L. Housley: BLACK SAND, Metal Management, Inc. (2007) P68)

グレゴールは 1817 年、肺結核で 55 年の生涯を閉じる。

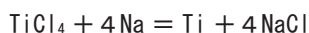
1793 年、グレゴールの Manaccanite の発表の 2 年後、ドイツの化学者クラプロート (Martin Heinrich Klaproth 1743-1817) はハンガリーの Boinik で採取された赤い鉱物からルチル (TiO_2) を分離した。クラプロートはこの結果を公表した時グレゴールの仕事と

グレゴールが見出した酸化物との同等性に言及している。そしてクラブロートがこの物質にギリシャ神話から新しい金属種 titanium と名付けた。ここで初めてチタン (titanium) という名称が誕生した。クラブロートは同様に 1789 年にウラン (U:ウラニウム uranium) も発見しているが、この時もギリシャ神話からウラニウムと命名している。

酸化物の形の金属元素発見までは探検・発見の時代の延長線上にあった。この酸化物 (鉱石) から純粋な金属を得るためには金属の種類によって、その困難さに大きな差が生ずることとなる。金、銀のように天然で純粋に近い状態で産する歴史をもつものから、鉄や銅などのように大気環境下で精錬ができる金属類は早い時期に工業化されてきた。しかし、チタンは酸素との結合力が大きいので精錬には真空や不活性ガスのアルゴン (Ar) が不可欠であったが、1800 年当時には真空装置もアルゴンも存在していなかった。ドイツ人の Julius Plucker、Heinrich Geissler が真空ポンプの基本形である水銀空気真空ポンプを発明したのが 1857 年である。またアルゴンがイギリス人の L. Rayleigh、W. Ramsay によって発見されたのが 1894 年である。工業的に利用できるまでにはさらに年数が必要であった。

3.2 金属チタンを手にする

ほぼ純粋な形での金属チタンを分離したのはロシアの科学者キリロフ (D.K. Kirillov) である。しかし彼が 1875 年にこの発見を発表した時、ロシア国内でのみしか実施しなかったため、西欧世界に知られることはなかった。続く 1880 年代は更なる高純度化の展開となった。1887 年、スウェーデンの Lars Fredrik Nilson (スカンジウム Sc の発見者) と Otto Petterson は気密鋼シリンダー中で四塩化チタン $TiCl_4$ をナトリウム Na で還元することに



より、95%の純度に達する金属チタンを得た。できたものは青味かった表面に黄色のスケール (酸化膜) が付いていた。

この時代になると電気が利用できるようになり、実験装置や方法も変化してきた。フランスの化学者モアッサン (Henri Moissan 1852-1907) は電気炉を発明し、以前では得ることのできなかった純度レベルの未知の元素を研究するのに利用した。この電気炉を使用して、彼は酸化物を炭素で高温加熱することにより 98%の純度まで上げることに成功した。得られたチタ

ン小塊は窒素も珪素も含有することもなく、炭素が 2%であった。その他多くの功績により、モアッサンは 1905 年にノーベル賞を受賞した。しかし、人体に有害なフッ素を含むプロセスを研究していたため 55 歳でこの世を去ることとなる。

この後、真に金属チタンの塊を手にするのは小さいと言えども 1910 年の Matthew Albert Hunter の成果を待たなければならない。

3.3 工業化への道

ニュージーランド出身のハンター (Matthew Albert Hunter) はアメリカ General Electric での勤務の後 1908 年、ニューヨークの Renssler Polytechnic Institute の電気部門に採用された。弱冠 30 歳ではあったが当時寿命の短かった白熱電球の炭素フィラメントにかわって金属のフィラメントを見出すことであった。ハンターのチタンに対する興味はチタンが 6000°C に近い高い熔融温度を有する (チタンの本当の熔融温度は 1668°C である) という間違った思い違いから始まった。



図 3.2 Matthew Albert Hunter
(Kathleen L. Housley: BLACK SAND, Metal Management, Inc. (2007) P68)

1910 年、ハンターは当時 Nilson らが考案した 1000cc の内容積を有する高压容器を用い、四塩化チタン $TiCl_4$ をナトリウム Na によって高温還元し、純チタン金属を得た。還元によって生成した NaCl を水で流し去り、残された純チタンは 99.9% まで高純度化していた。これを溶解したところ熔融温度として 1800°C が測定されたが、金属フィラメントとして 6000°C を期待していたハンターは大きく落胆した。ハンター以外にもチタンの金属学的研究をヨー

ロッパでも実施していた。ドイツの科学者 D. Lely, Jr と L. Hamburger は 1914 年オランダの Philips Glow Works でハンターと同様の装置を用い、電球のフィラメント材の改良を進めていた。1920 年代に入ると、やはり Philips Glow Works で働くドイツの科学者 A. E. Van Arkel、J. H. de Boer ならびに J. D. Fast により高純度で延性のあるチタン線がヨウ素法で製造された。これら多くの科学者によって造られたチタンはまだ少量の規模で工業材料と呼べる量になるにはチタンの父クロール William J. Kroll の登場を待たなければならなかった。しかし、20 世紀に入ったアメリカとヨーロッパで、同時進行的にそれも白熱電球用フィラメントの開発という結果的には実用化に結びつかない同じ目的で、1920 年までに金属チタンを得ることに成功していたのは興味深いことである。

3.4 チタンの父 William J. Kroll 登場

クロール (William J. Kroll 1889–1973) は鉄鋼業で有名なルクセンブルグで生まれ、生まれながらにして金属屋の環境で育った。祖父は鉄鉱石鉱山のオペレーター、父親はルクセンブルグ鉄鋼業の中心にあった溶鉱炉の責任者であった。ルクセンブルグの有名校である Atheneum でその後の基礎となる物理学や化学の素養を身につけた。ヨーロッパでもチタンが純粋な形で取り出せるようになった時期の 1910 年から 1917 年、クロールは金属の博士号を取るためにドイツの Berlin-Charlottenburg にある工科大学 Technische Hochschule で学んだ。ルクセンブルグはフランス、ドイツ、ベルギーに囲まれていることから、クロールはドイツ語、フランス語を話し、英語も話せたことから当時先端の各国語の科学誌を読むことができた。また Technische Hochschule はドイツでも各種実験設備、溶解炉を有し、ヨーロッパでも有名な金属研究者が在籍していた。ここでクロールはその後アメリカでの仕事でも関係するアメリカ人学生 Samuel Hoyt (後年 GE、A. O. Smith、Battelle Memorial Institute でめざましい活躍をする) に会う。

第一次世界大戦 (1914–1918 年) が勃発するが、クロールはほとんど影響されることなく鉄冶金の教授 Walther Mathesius の下、ホウ素の析出に関する研究を進めてることができた。学位を取得後、クロールはフラクフルトに本社があるドイツ有数の会社 Metallgesellschaft に採用される。仕事はまだチタンとは関係のない錫 Habbitt metal に代わる新合金の開発であった。1923 年クロールは 34 歳となった時ルク

センブルグに戻り、補助研究員、機械保守者並びに実験補助もする秘書を雇って自分の研究のためだけの研究所を開設した。ここでの最初の研究は金属組織学や分光分析で、チタンは登場しない。

クロールの記述で初めてチタンという言葉が登場するのは 1930 年 9 月である。この年にクロールは Nilson-Pettersson 法を用いて四塩化チタン $TiCl_4$ をナトリウム Na で還元して金属チタンを自分の手にした。この方法はその後アメリカでは Hunter がチタンで初めて用いたプロセスであったことから、Hunter 法と呼ばれることになる。クロールがチタン製造に着手したのはプライベート研究所を設立した数年後となるが、この間に四塩化チタン $TiCl_4$ の入手も容易 (1916 年 Louis E. Barton は $TiCl_4$ の製造法を発明) になり、Nilson-Pettersson の還元装置も金属の研究者の間で一般的となった。



図3.3 クロールの家兼プライベート金属研究所(ルクセンブルグ)
(Kathleen L. Housley: BLACK SAND, Metal Management, Inc. (2007) P6 9)

クロールはこの Hunter 法によって一回当たり 386g のフレク状の金属チタンを得、さらに溶解、鍛造、圧延などして金属小片 (板) を試作した。1932 年、クロールはこれらのチタンサンプルを持ってアメリカへ渡った。American Smelting and Refining Bell Telphon、Westinghouse、General Electric と見せに回ったが、どこも興味を示さず、落胆のうちに帰国した。1939 年代の世界はまだチタンのみならずジルコニウムも必要としていなかったということである。それは第二次世界大戦後、東西両陣営による兵器開発競争まで待たなければならない。

失意のうちに帰国したクロールは気を取り直して新しい挑戦を始めた。ナトリウムを使うプロセスではその反応があまりにも爆発的なので工業用のプロセスにはなり得ないという考えから、不活性ガスのアルゴンを部分的に使用して純カルシウムで還元する方法を開

始した。最初の精錬は1935年5月に始めたが、アルゴンの使用は反応速度をコントロールするのに非常に有効であった。さらに、1937年7月には還元金属をカルシウムから、現在の主流となっており後でクロール法と呼ばれるマグネシウムによる還元法にかえた。翌年、クロールはこの方法をジルコニウムにも適用し、 $ZrCl_4$ から金属ジルコニウム Zr を取出すことにも成功した。クロールの自宅兼実験工場は色々な製品を試作するには設備がなく限界があったので、1938年からは同じルクセンブルグにあった Cerametal 社の Dr. Nicolas Lanner に援助を求めた。この二人の科学者は工場が終わった後の夜間に合計 23kg の線材、棒材、板材を試作した。

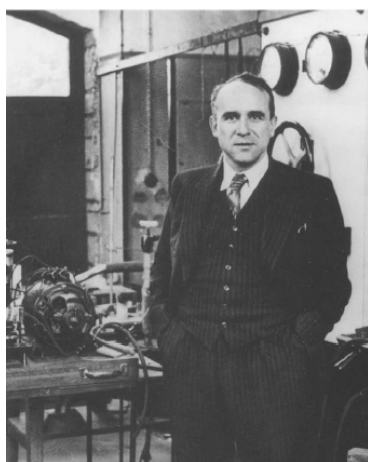


図 3.4 ルクセンブルグ時代(1937 年)の William J. Kroll
(Kathleen L. Housley: BLACK SAND, Metal Management, Inc. (2007) 表紙裏)

1938 年、クロールは今度こそはアメリカのメーカーも興味を持つであろうと大きな期待を持ちつつ、再び(前回訪米の6年後)これらのサンプルを持ってアメリカに向かった。前回同様 Union Carbide、Titanium Alloy Manufacturing、General Electric、International Nickel、Westinghouse を訪問したがやはり興味を持ってくれる会社は皆無に近かった。ただ1社 Westinghouse がささやかではあるが年間2ポンド(約1kg)の定期オーダーをくれた。またしても失意のうちにルクセンブルグに帰国したが、今度はヨーロッパ中を席捲していたヒトラーが1939年9月にその戦車部隊をポーランドに侵入させ、イギリスとフランスがドイツに宣戦布告した。ここに至ってルクセンブルグの独立性も危ぶまれるようになって研究続行のためにルクセンブルグからの脱出も考えざるをえなかった。そして1940年2月10日、クロールはすべてを処分し移民ビザを持ってアメリカへと旅立つ

た。それから丁度3ヶ月ヒトラーはルクセンブルグに侵入し、支配下に置いた。

クロールがニューヨークに着いた時、自分の名前の特許を30件持ち、健康状態は良く、未婚で、50歳になっていた。しかし、彼がアメリカに来たのはチタンの製造・開発のために研究所や企業から招待されたわけではなかった。Kroll がアメリカ鉱山局に招聘されチタン製造の仕事に就く1945年まで、Union Carbide のコンサルタントや以前アメリカを訪問した時にチタンのサンプルを紹介した Siemens & Halske などのためにチタン以外の仕事をしていた。

3.5 アメリカ鉱山局の決断

アメリカ鉱山局は1910年に設立され、資源の安定供給を目的に鉱山とその後の精錬プロセスの開発を進めてきた。アメリカ政府の中核にあって、第二次世界大戦中も含めて重要案件の開発のスポンサーとして機能してきた。金属チタンに関しては1938年に Dr. Reginald S. Dean を中心に研究を開始した。1941年には鉱山局 Salt Lake City 研究所の Frank S. Wartman がチタンの物性について研究し、「鋼に似た特性があり、重量も鋼の約60%であり、価格が安ければ構造部材に向いている」と言及していた。第二次世界大戦真っ只中の1942年には鉱山局でも15~20gの金属チタンが得られるようになり、1944年には約7kg弱、さらには50kgまで拡大する予定であった。しかし、技術的問題点が出てきて Kroll 招聘となる。

Kroll は1945年1月鉱山局 Albany 研究所についてすぐ機材を集め、Kroll 法によるスポンジチタン製造プラントの建設に取り掛かるとともに、関連設備も整えた。そして第二次世界大戦が終わり、ソ連との冷戦が本格化するに至り各種兵器の性能差が目に見えるようになってきた。特に朝鮮戦争でのソ連製ミグ戦闘機との空中戦ではアメリカの劣勢が認められたことから、各種金属材料の再検討に入るようになった。金属チタンの検討は1938年から開始されていたが、1948年までに多くの研究者が溶解法、鑄造法、粉末製造法、素材製造法、成形法、鍛造法、ミクロ組織構造、相変態と状態図の解明、耐食性などに具体的な成果を出し始めていた。Harold Kessler は Climax Molybdenum Corp. の協力ですでに Mo の溶製に採用されていた消耗式真空アーク溶解炉でスポンジチタンを溶解し、健全なミル製品を可能とした。さらに、Harold Margolin もチタンの溶解をセラミックやカーボンの坩堝で行ってはいけないと言及している。

3.6 アメリカチタン産業の確立

この時期になると冷戦下の影響で、陸軍、海軍、空軍のプロジェクトの中にチタンの研究が多数組入れられるようになり、1948 年末には Washington D.C. で初のチタン学会が海軍研究機構のもとで開催され、200 名近い関係者が集まった。

一方、工業生産のほうは同じく 1948 年に E. I. duPont de Nemours & Co. Inc. が日産約 50kg の生産能力を持つに至った。スポンジチタン製造の企業化第一号であった。Crucible Steel 社などの鉄鋼メーカーにスポンジチタンを供給することになり、生産量を飛躍的に伸ばしていった。1950 年になると 1940 年代からチタンの研究を始めていた Allegheny Ludlum 社と酸化チタンを塗料として使用していた National Lead 社の 2 社はスポンジチタン製造を共同で進めることを決め、Titanium Metals Corporation of America (TMCA、現在、世界最大のスポンジチタンおよびチタン展伸材メーカー) を設立した。同じく Remington Arms 社と Crucible Steel 社の 2 社もチタンを溶解・鍛造・圧延する Rem-Cru Titanium 社を立ち上げた。以後、スポンジチタン、チタン展伸材の製造メーカーが次々と創業し、現在もジェットエンジン・航空機用素材メーカーとして有力な企業群がそろってくることになる。

Kroll 博士が日本政府の要請で技術指導のために日本にきた 1953 年には、TMCA は 2,033 トンのスポンジチタン生産実績を持った。そして、この年、鉱山局の H. L. Gilbert はチタン溶解技術のスタンダードとなる消耗電極式二重アーク溶解技術を開発して発表した。Gilbert は Kroll 博士の勧めで、同じ年に日本を訪問し、神戸製鋼、住友金属にこの消耗電極式二重アーク溶解技術について技術指導を行い、日本のチタン工業が躍進するきっかけを作ったと言っても過言でない。

〈チタン精錬技術の歴史〉

- 1791 年 イギリスの僧侶 William Gregor が教会の近くの谷間の砂から未知金属の酸化物の存在を知った
- 1795 年 オーストリアの化学者 Martin Heinrich Klaproth は同一未知の元素の存在を確認、チタンと命名した。(この間は探検・発見の時代から科学技術への移行期で分析など周辺技術の登場を待った)
- 1887 年 L. F. Nielson & O. Peterson は $\text{TiCl}_4 + 4 \text{Na}$

$= \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$ の反応をボンベ内で実施したが、得られてチタンの純度は 95% であった。

- 1898 年 August J. Rossi はチタンの脱酸剤としての効果を確認し、フェロカーボン・チタンを発明した。
- 1905 年 Werner Von Bolton は真空容器内で高融点金属と電極間にアークを放電し、高融点金属を融解するプロセスを発明した。
- 1906 年 National Lead Co. (T. M. C. A. の親会社) は含チタン鉄鉱石を原料として溶鉱炉によるフェロ・カーボン・チタンの生産を開始した。August J. Rossi は TiO_2 の分離に成功。サラダ油と混合すると TiO_2 は顔料 (ペイント) として優れた性質を持つことを発見した。
- 1910 年 M. A. Hunter (General Electric Co.) は Nielson & Petersson と同じプロセスであることが、ボンベを改善して実験し、99.5% 純度のチタン小塊を取出すことに成功した。この小塊は熱間可鍛性はあるものの、冷間可鍛性は無かった。しかし、Hunter は可鍛性のチタンを作った最初の研究者である。
- 1916 年 Louis E. Barton は TiCl_4 の製造法を発明。
- 1923 年 William J. Kroll は Luxenburg で金属チタンの研究を始めた。
- 1925 年 ポーランドの Arkel が TiCl_4 をヨウ素で置換後、加熱フィラメントへの析出に成功した。
- 1930 年 William J. Kroll は Hunter 法 (Na 還元) により金属チタンをはじめて手にする。
- 1932 年 William J. Kroll はチタン板サンプルを持って渡米するが、全く反応なく失意のまま帰国した。
- 1937 年 William J. Kroll は Mg 還元 (Kroll 法) を確立し、安全に金属チタンを得る。
- 1938 年 William J. Kroll は再度アメリカに渡り、各種チタン材を提示するも、アメリカ各社の反応は大きくなかった。
- 1940 年 William J. Kroll ナチスのベルギー進出を嫌い、全財産処分してアメリカへ移る。
- 1946 年 William J. Kroll アメリカ鉱山局で TiCl_4 の Mg 還元法で金属チタン生産。
- 1947 年 DoPont 社 チタン精錬の研究を開始する。
- 1949 年 TMCA (Titanium Metal Corporation of America) 創業、スポンジチタンの製造を開始した。
- 1951 年 RMI (Reactive Metals Inc.) チタン展伸材生産を開始。

3.7 日本のチタン産業誕生まで

日本のチタン生産開始は第二次世界大戦後の昭和27年（1952年）であるが、その魁は原料の点で戦前から始まっていた。日本は日清戦争（1894-1895）、日露戦争（1904-1905）に勝利し、続く第一次世界大戦（1914-1918）にも連合国側として参加して勝利し、さらに軍備拡張の方向へと進みつつあった。このような社会情勢の中で、軍部は「本邦製鐵所が多量の海外鐵鋼を輸入しつつあるのを見て一朝有事に際し原料供給を危惧し砂鐵に期待する」という要請を当時から金属のメッカと言われていた東北大学付属金属材料研究所に出した。日本には良好な鉄鋼石を産する鉱脈はなく、方策の一つとして比較的豊富に砂鐵を利用せざるをえなかった現実もあった。

砂鐵を鉄鋼原料として使用する場合には砂鐵中に含まれるチタンの存在が問題となった。チタン量が多いほど熔融鉄鉄の上部に浮くスラグにチタン分が入るためスラグの流動性が悪くなり、高炉の操業に支障をきたす。昭和5年（1930年）本多光太郎所長の下、岩瀬慶三教授らが砂鐵の研究を開始し、スラグに TiO_2 が60%含まれていても良好な流動性を確保できる操業条件を出した。この時点では製鉄高炉操業技術の改良が達成されただけの意味であるが、これは戦後始まるチタン製造のための重要な原料である“高チタンスラグ”が誕生した瞬間でもあった。

引き続いて金属チタンを得るための精錬法の研究も行われ、昭和6年（1931年）には TiO_2 を40%含む気仙沼産の砂鐵と純 TiO_2 粉末、カーボンをミックス

して直接還元する実験も行った。 Ti 還元率は40%程度と低かったが、この実験はチタンに着目した日本最初のチタン精錬の実験であったと推定される。昭和12年（1937年）には同じく金属材料研究所の岡本正三は図3.5に示す熔融塩電解装置を用い金属チタンを得るべく努力したが、良い結果は得られなかった。この方法は現在も各国で低コスト化を目指して進められている先進的な方法である。

第二次世界大戦（1941-1945年）が終わり敗戦日本は産業界も混乱の極みではあったが、欧米の科学技術・産業情報は戦前の限られた情報量に比較すると当時の技術者にはあふれるほどの感を持ったであろう。この中で昭和23年頃、戦前神戸製鋼の社長で戦後相談役になっていた浅田長平がアメリカのライフ誌を読んでいて「アメリカの鉱山局研究所がチタンの精錬に成功、この金属は軽く強い上に耐熱性と耐食性に富み、正に夢の金属」という記事を見た。敗戦から立ち上がるためにはこれこそ最も注目すべき分野の一つとして決断、早速検討すべく指示を出した。草道英武博士、湯河透博士らの技術者はアメリカTMCA社で製造開始されたチタン金属に将来の大きな可能性を感じ、昭和24年（1949年）に京都大学 西村秀雄教授、大阪大学 浅田常三郎教授とチタンの精錬法、加工法について共同研究を開始した。クロール法の原料となる $TiCl_4$ は液体状で戦時中煙幕として利用されていた。戦後、堺の化学工場に残されていたガラス瓶詰めの $TiCl_4$ を京都大学に運び、実験が開始された。翌年の昭和25年（1950年）には京都大学西村研究室で森山徐一郎教授、亀井清らによりクロール法によるスポンジチタン200g/回の製造に成功した。大阪大学にいた石原博もクロールによるスポンジチタン製造法の研究を進めていて、戦前から電気鉄を製造していた㈱大阪特殊製鉄所と共同で研究を進め昭和26年（1951年）には数百gのスポンジチタンを生成することに成功した。この時期の日本は昭和25年（1950年）に勃発した朝鮮戦争による特需ブームで好況に沸き、産業界でもスポンジチタン製造のような新規事業も進めやすい環境になっていた。

日本政府は昭和26年（1951年）に工業化補助金制度を制定し、金属チタン製造についても事業化の募集がされた。神戸製鋼と大阪特殊製鉄所の二社が手を上げたが、1社1件の原則から神戸製鋼はチタン製造以外にも鋼製造部門でテーマを提案していたため降り、大阪特殊製鉄所が補助金560万円を得て日本初のスポンジチタン（試験）工場を建設した。 $TiCl_4$ の還元剤となる金属マグネシウムは国内に生産工場が無く、戦

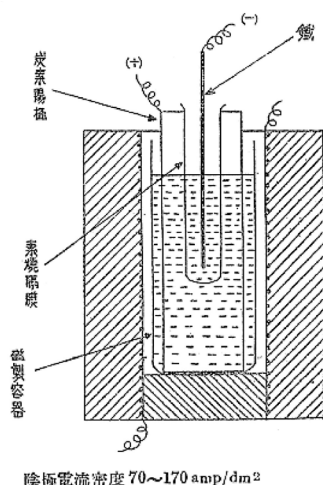


図3.5 東北大学 金属材料研究所で検討されていた熔融塩電解装置

（岡本正三：東北大学 金属の研究 Vol.14、No.2(1931)P46）

後日本の金属マグネシウムは神戸製鋼が全量保持していたのでクロール法に必要なマグネシウムを提供し、協力した。昭和27年（1952年）年産8トンのスポンジチタン工場が完成し、社名も大阪チタニウム製造(株)とした。この年、日本政府は閣議決定して「チタン工業育成対策要領」をたて、通産省は輸出産業として、また将来の基礎産業としてチタン工業の促進発展をはかるため、応用研究補助金、工業化試験補助金を交付した。住友金属と神戸製鋼は夫々、溶解以降の加工技術の研究開発に専念することになり、政府の補助金を住友金属は1,200万円、神戸製鋼は1,700万円を得た。富士製鉄（現 新日本製鉄）も日本の砂鉄から銑鉄およびチタン原料・製造工業化試験を実施し、その補助金として1,300万円の交付を受けた。この時、スポンジチタンの輸出について免税処置の優遇制度も決めている。また、大学、産業界などチタン金属の研究開発者が増加してきたことから、日本全体のチタン製造技術レベルアップを目的にチタニウム懇話会（現 社団法人 日本チタン協会の前身）が設立された。

昭和28年（1953年）、設立されたばかりのチタニウム懇話会と日本政府からの招請に応じる形でKrollは大阪チタニウム、東邦チタニウムならびに日本曹達にスポンジチタンの製造技術を教示するために行くことになる。さらにKrollのアドバイスにしたがって、神戸製鋼と住友金属は鉱山局のHenry Gilbertを招請して同様に真空アーク溶解技術についてのアドバイスを受けることになった。神戸製鋼、住友金属は以後、スポンジチタンを溶解して鍛造・圧延などで板、棒などのチタン展伸材メーカーへとなっていった。Kroll および Gilbert の両者の指導により、昭和29年（1954年）までに複数のスポンジチタンメーカーが立ち上がった。昭和28年の日本におけるスポンジチタン生産の総量は170トンに達した。昭和29年（1954年）東邦チタニウムはアメリカリパブリックスチール（RSC）社へ5,363kgのサンプル輸出に成功し、続いて昭和30年（1955年）にはアメリカでのスポンジチタン供給不足を補うべく米国物資金融公社（CCC）に大阪チタニウムは1,300トン、東邦チタニウムは720トンの成約を結び、これら日本のスポンジチタンメーカーは輸出できるレベルまで成長した。

この輸出は昭和32年（1957年）に第二次CCC契約もされ、大阪チタニウム、東邦チタニウム両社は5年間でそれぞれ3,000トンを越える輸出実績となり、日本のスポンジチタン産業の確立に大きく寄与した。これらのスポンジチタン輸出は当時の社会情勢も反映した結果でもあった。昭和30年前後は戦後10年を経

過していたが、まだ食料は不十分でアメリカの農産物余剰の背景もあって多くの食料品がアメリカから輸入されていた。この時輸入されたものに脱脂粉乳、小麦粉があり、当時の学童の学校給食開始のきっかけとなった。これらの輸入食品の決済としてアメリカが必要とする工業製品の日本からの輸入が考えられた。この工業製品のひとつがすでに冷戦時代に入っていたアメリカの必要とする航空機（戦闘機、爆撃機など）用チタン合金の原料である日本のスポンジチタンであった。現在も続いている高品質の航空機用スポンジチタンの輸出の原点はここにあった。

以下に示す昭和27年（1972年）11月18日の通商産業省通達「チタニウム工業育成対策要領」がこれらのチタン産業の活発な事業化の後ろ盾になっていた。

チタニウム工業育成対策要領

27.11.18 通商産業省

1. 方針

最近米国に於いて急速に発達してきたチタニウム工業は、将来鉄鋼業、アルミニウム工業などとともに産業構造の必要な部門をなすことが予想されるが、幸いわが国は資源的には含チタニウム砂鉄が豊富であり、なおかつ水力資源にも恵まれているので本工業の発展のための好適な立地条件をそなえていると言ふべきである。

政府は昨年度以来チタニウム製造の試験研究の助成を行って来たが、ここにその工業化を促進することが重要と考えられる。なお工業化に当たっては、チタニウム工業はその性質上極めて近代的な規模で行われることが望ましいので、投資の分散は極力避け適正規模の企業により、凡ゆる施策を結集して効率生産をはかることとし、国際市場における競争力を培養しつつわが国の有力な新規産業として育成するものとする。

（東邦チタニウム25年史（1978）P10より転記）

参考文献

- 1) Kathleen L. Housley: Black Sand -The history of Titanium- Metal Management, Inc. (2007)
- 2) 岡本正三: 東北大学 金属の研究 Vol.14, No.2 (1931)
- 3) 草道英武: 防錆管理 日本防錆技術協会、Vol.41, No.2 (1997) P30-39

- 4) 日本チタン協会：チタン 21 世紀へくチタニウム協会 40 周年記念＞（1992）
- 5) 草道英武：チタニウム・ジルコニウム Vol. 41、No. 4（1993）P1-5
- 6) 草道英武：金属 Vol. 65、No. 1（1995）P6-13
- 7) 湯河透：金属 Vol. 69、No. 8（1999）P75-81
- 8) チタニウム協会編集委員会：チタニウム・ジルコニウム Vol. 26 No. 1（1978）P3-10
- 9) 根元茂：チタニウム・ジルコニウム Vol. 26 No. 2（1978）P67-70
- 10) 大阪チタニウム 30 年史（1982）
- 11) 大阪チタニウム 50 年史（2002）
- 12) 東邦チタニウム 25 年史（1978）
- 13) 東邦チタニウム 50 年史（2003）
- 14) 株式会社神戸製鋼所 100 年史（2006）

表 3.2 第二次世界大戦後のチタン業界の動向

年	海 外 (主にアメリカ)	国 内
1946 年 昭和 21 年	米) 鉾山局 チタン試験工場建設 Kroll 博士スポンジチタン製造開始	
1947 年 昭和 22 年	鉾山局クロール法による 2 トンのチタン生産 DuPont チタン研究開始	
1948 年 昭和 23 年	DuPont スポンジチタン工場建設、生産開始 (工業生産のスタート)	
1949 年 昭和 24 年	TMCA 創業 スポンジチタン生産開始 鉾山局 5 トン、民間会社合計 23 トン	神戸製鋼 京都大学、大阪大学とチタンの精錬法、加工法の研究開始
1950 年 昭和 25 年	アメリカ国内のスポンジチタン生産総量 74 トンに	京大西村研でクロール法によるスポンジチタン 200g/回の製造に成功
1951 年 昭和 26 年	・Boulder City の鉾山局で 1 バッチ 90.7kg のスポンジチタンを生産 アメリカ全体で 462 トン ・RMI チタン展伸材生産開始	古川電工スポンジチタン生産開始
1952 年 昭和 27 年	・Union Carbide ,Dow Chemical, Crane スポンジチタン生産開始 (数年で休止) ・アメリカ全体でスポンジチタン生産量 988 トンに	・通産省「チタニウム工業育成対策要綱」を省議決定 ・政府スポンジチタンの免税処置 ・チタニウム懇話会発足 ・神戸製鋼 スポンジチタンの非消耗電極式アーク溶解に成功
1953 年 昭和 28 年	・H.L.Gilbert らはチタンやジルコニウムの消費極二重溶解技術を開発し報告した ・Boulder City の鉾山局スポンジチタン 86 トン生産、TMCA など 2,033 トンを生産	・Kroll 博士来日 ・チタニウム懇話会を社団法人に改組 ・鉾山局 Gilbert 氏来日、神鋼、住金を技術指導 ・日本のスポンジチタン 3 社 170 トンを生産した
1954 年 昭和 29 年	英) ICI Na 法でスポンジチタン生産開始 ソ連) Podolsk Chem.&Met. でチタン研究	・三井金属、日本曹達、電気冶金もスポンジチタン生産開始 ・神戸製鋼 50kg チタン鋳塊を溶製(工業生産第 1 号)
1955 年 昭和 30 年		・神戸製鋼所 合計 2 トンのチタン鋳塊を生産した ・神戸製鋼で展伸材の工業生産開始 東燃蒸留塔にチタン採用 (化学プラントでの初採用)
1956 年 昭和 31 年	仏) Ugine スポンジチタン生産開始 ソ連) Zaporozhye 工場 Ti-Mg 連結生産	チタン JIS 規格制定 ・三井金属、電気冶金スポンジチタン生産中止 (日本曹達は 1961 年に生産中止)
1957 年 昭和 32 年	RMI スポンジチタン生産開始 米スポンジ計 15,645 トン、展伸材 5,132 トン 米政府ミサイルへ戦略転換	・神戸製鋼 200kg チタン鋳塊が溶製可能に

大 阪 チ タ ニ ウ ム	東 邦 チ タ ニ ウ ム
(戦前より鉍滓や硫酸滓から電気銑を製造)	
・(株)大阪特殊製鉄所に改組 ・石塚氏クロール法の研究に着手	
・金属チタンの製造研究開始→数百 g の金属チタン ・通産省から工業化補助金 560 万円→試験工場の建設開始	
・住友金属 資本参加 ・日本初のスポンジチタン試験工場 (スポンジチタン 8 トン生産) ・社名を大阪チタニウム製造へ	
・Kroll 博士の技術指導を受ける ・神戸製鋼と資本提携 ・チタン工場建設開始 ・米社とスポンジチタン輸出契約締結	・東邦チタニウム創業 ・Kroll 博士の技術指導を受ける ・チタン工場建設開始
・操業開始 スポンジチタン年産 300 トン設備	・操業開始 スポンジチタン年産 240 トン設備 ・米へ 5,363kg 初輸出 ・設備増強年産 360 トンへ
・設備増強年産 720 トンへ ・米国物資金融公社 (CCC)との第 1 次契約	・設備増強年産 600 トンへ ・連続還元分離の試験開始 ・電解設備試験開始 ・米国物資金融公社との第 1 次契約 720 トン/年
・設備増強年産 1,440 トンへ	・設備増強年産 1,200 トンへ ・還元分離工場完成 ・設備増強年産 1,800 トンへ
・電解法チタン実験工場完成 ・設備増強年産 2,040 トンへ ・第 2 次 CCC 契約成立	・酸化チタンの研究開発開始 ・電解工場完成 ・第 2 次 CCC 契約成立 3,445 トン/5 年

4 精錬技術の系譜

4.1 チタン鉱石と精製

1) チタン鉱石

チタンは単体では非常に活性な元素のため自然界では金のような金属単体として出現することはなく、存在もしえない。そのため鉱石は地球表面上に十分ある酸素と結合した TiO_2 並びに他の元素の複合酸化物として産する。多くはチタンと鉄の複合酸化物イルメナイト（チタン鉄鉱） $FeTiO_3$ やチタン磁鉄鉱 $FeTi_3O_4$ などの形が多い。チタン鉱石はすべての大陸に広く分布しており、アジア内陸部、北アメリカ内陸部などに見られる地球創成期に遡る起源をもつものは大陸内部で塊状鉱脈を形成し、以後のものはオーストラリア大陸の鉱脈の例に見られるように河川下流まで流されて海岸近傍の海砂下部に層状に分布存在する。これらの鉱床では TiO_2 の含有量が 40～50% 以上と高い。代表的なチタンを含む鉱石を表 4.1 に示す。日本でも砂鉄が取れる山陰や東北の海岸にはチタン鉱石（砂状）が見出されるが、 TiO_2 の含有量が 20% 以下と少なく、現在のところ採取されることはない。

チタン鉱石は鉱石成分以外の土砂組成などは山元で洗浄や比重選鉱を行って品位を上げる。日本に輸入されているチタン鉱石は TiO_2 換算ベースで 64 万トンである。

表 4.1 チタンを含むチタン鉱石
(木村啓造：金属チタンとその応用，日刊工業新聞社 (1983) P2)

鉱石名	化学組成	TiO ₂ %	結晶系	色調、特徴	
ルチル(金紅石)	Rutile	TiO ₂	100～95	正方晶系	赤褐色
板チタン石	Brookite	TiO ₂	〃	斜方晶系	赤褐色
鋭石	Anatase	TiO ₂	〃	正方晶系	褐色
偽金紅石	Pseudo-rutile	FeO ₃ ・3TiO ₂	60	六方晶系	赤褐色
イルメナイト(チタン鉄鉱)	Ilmenite	FeTiO ₃	52.7	三方晶系	黒色、弱磁性
ゲイキエ石	Geikielite	(MgFe)TiO ₃	66.3	三方晶系	褐黒色
灰チタン石	Perovskite	CaTiO ₃	58.8	等軸晶系	褐黒色
チタン磁鉄鉱	Titanomagnetite	FeTi ₃ O ₄	2～25	等軸晶系	強磁性

2) 鉱石の精製

精錬に先立って無駄な精錬時の化学反応を避けるために鉱石の品位をできるだけ上げる必要がある。理想的には TiO_2 が 95% からなるルチル（金紅石）のみで精錬できれば無駄がないが、実際にはルチル鉱はチタン鉱全体の数%にも満たない産出のためにイルメナイト（チタン鉄鉱）を使用することとなる。イルメナイトなど品位の低い鉱石を TiO_2 が 95% 以上に上げる処

理が精製（アップグレード、Up Grading）である。これには図 4.1 に示すように、乾式の高チタン slag 法並びにイルメナイトより鉄分だけを塩酸、硫酸等で選択的に抽出する湿式法がある。アップグレードされたイルメナイトは UGI（Up Graded Ilmenite）と呼ばれる。

① 乾式法—高チタン slag 法

TiO_2 組成が 50% 前後のイルメナイト鉱を電気炉で還元剤の炭素及び造滓剤を加え熔融し、 TiO_2 を 90% 以上に濃縮する方法である。

② 湿式法—ビーチャー法、ルペーク法、ベニライト法など

イルメナイトより酸などの反応媒体を用いて選択的に鉄分だけを抽出し、 TiO_2 の品位を高める。このためにはイルメナイト中の鉄分を溶出可能な状態にするために鉱石の予備処理、リーチングの工程並びに回収の 3 段階の基本プロセスが組合せられている。

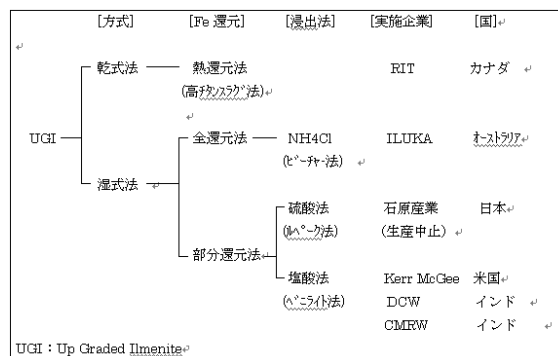


図 4.1 チタン鉱石のアップグレード (UGI) 法
(第 8 回チタン講習会テキスト、日本チタン協会 (2001) P15)

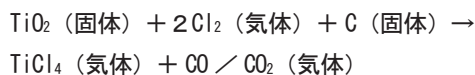
チタン鉱石の代表的組成を表 4.2 に示す。イルメナイトはアップグレードにより、天然ルチルとほぼ同程度の TiO_2 量 96% まであげられている。

表 4.2 チタン鉱石の組成 (%)
(第 8 回チタン講習会テキスト、日本チタン協会 (2001) P16)

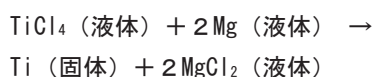
	TiO_2	Al_2O_3	V_2O_5	MnO	Fe	ZrO ₂	MgO	CaO	SiO ₂	U+0.4Th
天然ルチル	96.9	0.18	0.43	0.04	0.59	0.82	0.02	0.02	0.59	62 ppm
UGI A	95.7	0.48	0.17	0.04	2.00	0.02	0.02	0.03	0.81	30 ppm
B	96.0	0.80	0.30	0.96	1.13	0.10	0.71	0.08	1.14	34 ppm
C	95.8	0.64	0.22	0.03	1.06	100	0.02	0.02	0.76	38 ppm
D	96.4	0.54	0.43	0.05	0.88	0.04	0.34	0.14	2.07	14 ppm

4.2 精錬原理

TiO₂ が主成分となる鉱石から他の不純物組成も排除し、金属チタンを取出す過程が精錬である。最初の過程で TiO₂ (固体) を塩化して TiCl₄ (気体) にする工程



が前段の主たる反応である。同様に他の組成も塩素化され精製工程で排除される。次に精製され冷却して液化した TiCl₄ を 900℃ 近傍に溶融したマグネシウムに滴下し、



の反応によって金属チタンを得る。

次にそれぞれの塩化物は液化温度が異なるので石油精製と同じ原理で蒸留塔にて精製する。最も TiCl₄ の沸点 136.4℃ に近いバナジウムの塩化物 VCl₄、VOCl₂ (オキシ塩化バナジウム) は分離除去の効率が良くないので、蒸留の前段階で H₂S 処理により TiCl₄ に溶解している VOCl₃ を部分的に還元したり、鉱物油処理または銅粉と反応させて沈澱分離を行う。精製された TiCl₄ は冷却処理され、純度 99.99% 以上の無色透明の液体となる。

4.4 金属チタンへの還元

金属チタンの精錬には、図 4.3 のように原理的には種々の可能性が考えられてきた。しかし工業化が進められていく中で、できた金属チタンの品質、装置の安全性、操業性、装置寿命、エネルギーコスト比較などを経て Kroll 法 (TiCl₄ の Mg 還元) と Hunter 法 (TiCl₄ の Na 還元) のみが生き残った。そして現在は Kroll 法のみに絞られた。しかし、最近では反応速度論の詳

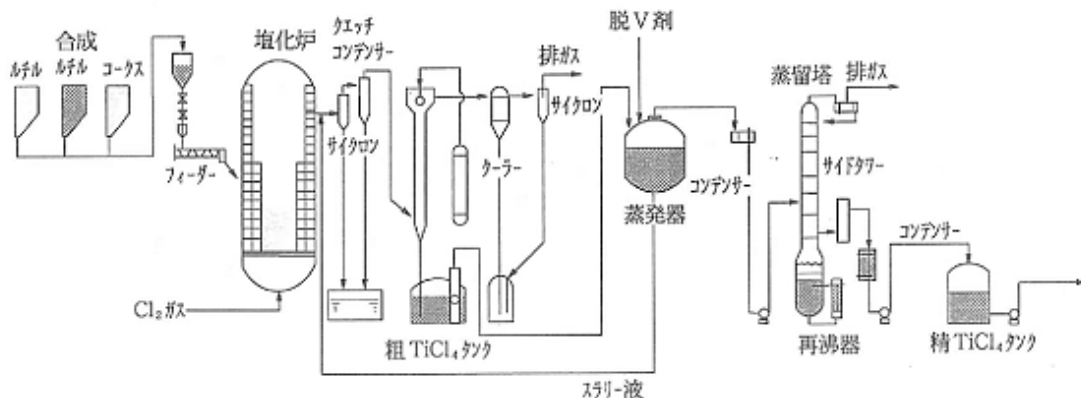


図 4.2 チタン鉱石から塩素化、TiCl₄ 精製まで
(草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその技術 (1996) P56)

4.3 TiCl₄ の精製

チタン鉱石から TiCl₄ 精製までの代表的工程を図 4.2 に示す。砂状になった天然ルチル、アップグレードイルメナイトはコークスを混ぜて流動炉 (塩化炉) に投入され、炉の下部から塩素ガスを吹き込んで約 1000℃ の高温で塩素化 (気相) する。生成されたガス状 TiCl₄ は冷却行程をへて液化する。鉱石で見られた各種元素の塩化物も含むため、この粗 TiCl₄ は褐色を呈している。

細解明、反応装置のハイテク化などにより従来不可能と思われた TiCl₄ 熔融塩電解または精製した TiO₂ を直接電解する還元法も検討が行われ、パイロットプラントの前段階まできているものもある。

1) クロール法の原理

クロール法は精製された 99.99% 以上の TiCl₄ を溶融マグネシウムで還元して金属チタンを得る方法である。工業的には現在実施されている唯一の方法である。具体的にはアルゴンガスで置換したステンレス製密閉容器に溶融マグネシウムを置き、900℃ 前後で溶融保持した状態で密閉容器上部より TiCl₄ を滴下して

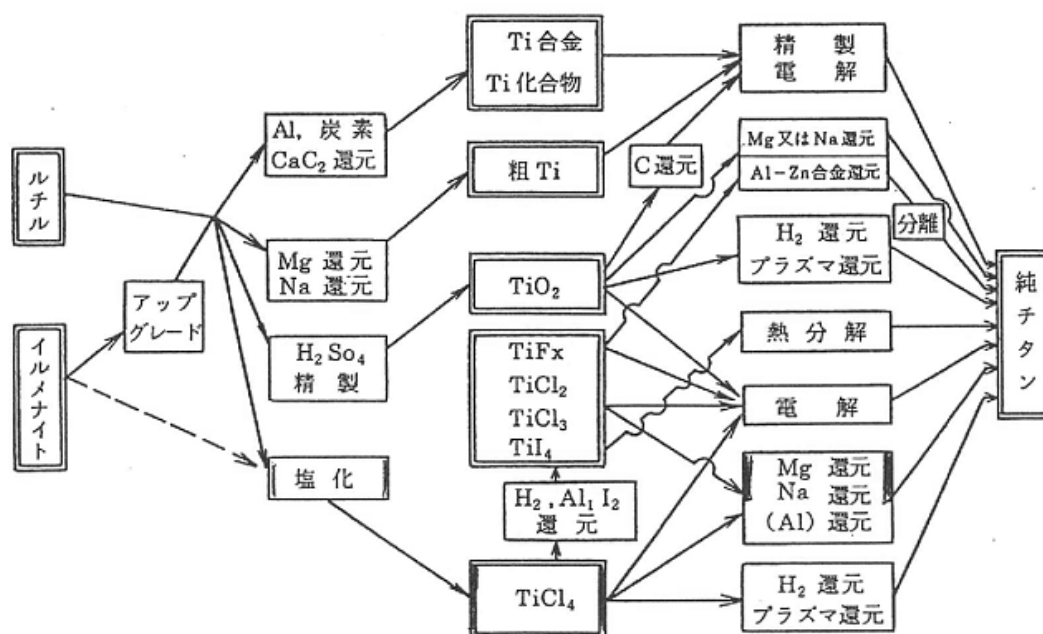
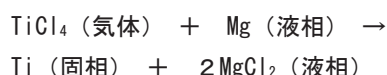


図 4.3 金属チタン精錬の各種プロセス
(木村啓造：日本鉄鋼協会 第 11 回白石記念講座 資料 (1986) P9)



の反応により、金属チタンを析出させる。900℃の密閉容器内では TiCl_4 (液体) が滴下され、瞬時にガス化 (TiCl_4 の沸点は 136.4℃) してやはり気化状態にあるマグネシウム液面上部のマグネシウムガスと気相反応してマグネシウム液面上にせき析出し、この反応の結果できた MgCl_2 (融点 712℃) は液体状態で熔融マグネシウム中に混ざっていくと推定されている。析出する金属チタンはガス反応特有の多くの空孔を有するスポンジ状の形態をとるためスポンジチタンと呼ばれる。この空孔には当然反応中にできた MgCl_2 も入り込んでおり、後工程の真空分離工程で除去される。

2) クロール法の工程

クロール法は TiCl_4 のマグネシウム還元工程とできた金属チタン中の副生成物 MgCl_2 や過剰のマグネシウムを除去する分離工程に分けられる。1960 年代まではアメリカから導入したままの還元工程と分離工程が分かれていたが、日本独自の技術開発により一体化を可能とした。図 4.4 は大阪チタニウム製造㈱における 1954 年創業からの製造工程の変遷を示しており、主要な技術改善項目を 1964 年と現在も行われている 1989 年の技術比較を表 4.3 に示す。

一体化法以前のクロール法 2 段階操業方式を図 4.5 に、新しい反応分離一体化操業方式を図 4.6 に示す。2 段階操業から反応分離一体化操業法に連続化した結果、操業上の熱的ロスが減少し、安全性・労働生産性も格段

に上がった。

表 4.3 主要な技術改善
(野田敏男：日本金属学会会報, Vol.30 No.2 (1991) P153)

	1964 年	1989 年
原 料	チタンスラグ	ルチル
塩 化	固定床	流動床
TiCl_4 の蒸留	連続蒸留 (熱媒使用) バナジウム除去 (H_2S 使用)	連続蒸留 (蒸気使用) バナジウム除去 (重油系使用)
スポンジチタン製造	従来法 (非一体化法) 固体 Mg 充填 1.4 トンバッチ	一体化法 熔融 Mg 供給 10 トンバッチ
MgCl_2 還元	30KA 単極セル	110KA 多極セル

3) 日本におけるクロール法の低コスト化

クロール法が日本において技術的にも定着して、実際に操業する国内 2 社はお互い切磋琢磨することによって前項で述べたように技術改善を加えていった。その主な技術改良はスポンジチタンを製造する精錬バッチの大型化と、その結果副生成する MgCl_2 の電解槽の大型化である。

精錬は鉍石を塩素ガスと反応させる塩化炉の工程とその後できた塩化物 (液体) を蒸留する工程があるが、まず前段階の塩化炉が 1960 年代後半に団鉍塩化法から流動塩化法へ換えられた。従来の団鉍塩化法は直径数 cm の団鉍を作る時にバインダーとしてピッチ (タールなどから作られる炭素粉) を用いていたので粉塵がひどく、とくに夏場の作業環境を悪化させた。次に成形団鉍はバッチ式焼結炉で焼き固められ塩化炉

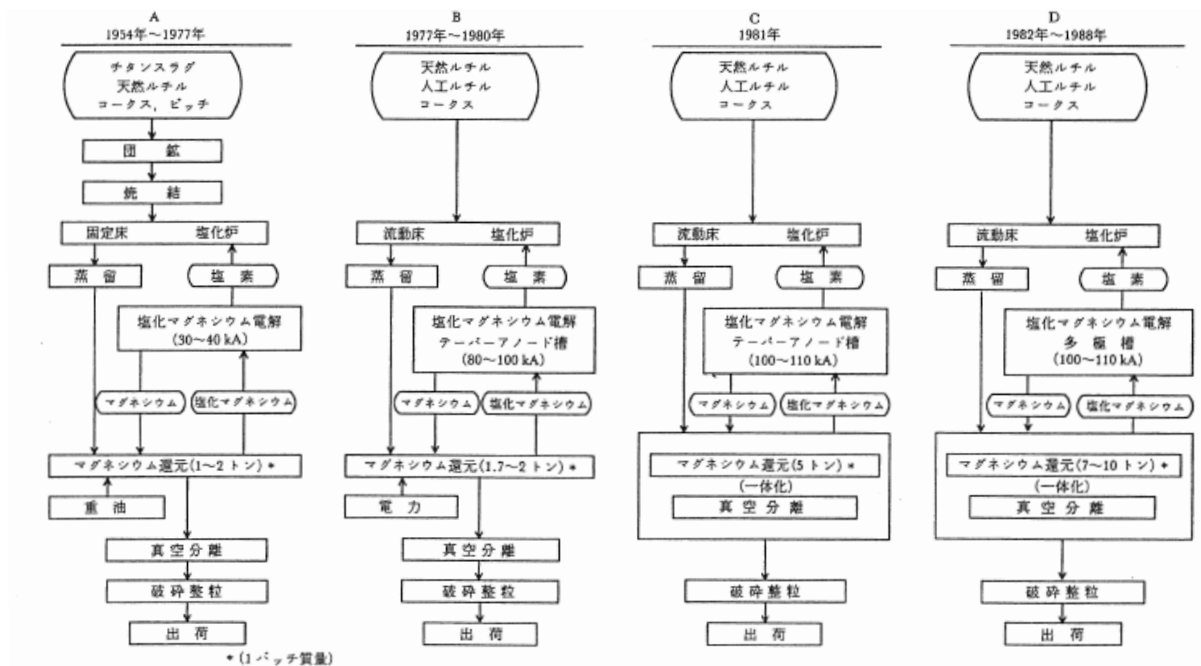


図 4.4 大阪チタニウム製造(株)のスポンジチタン製造法の推移
(野田敏男：日本金属学会会報, Vol.30 No.2 (1991) P153)

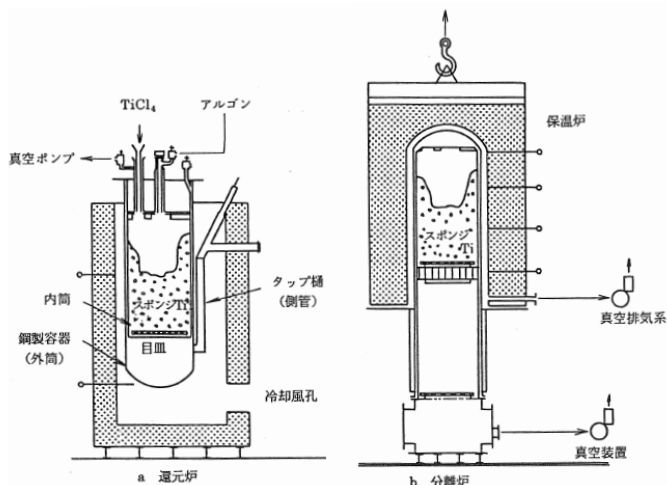


図 4.5 クロール法 2 段階操作方式
(木村啓造：日本鉄鋼協会 第 11 回白石記念講座
資料 (1986) P11)

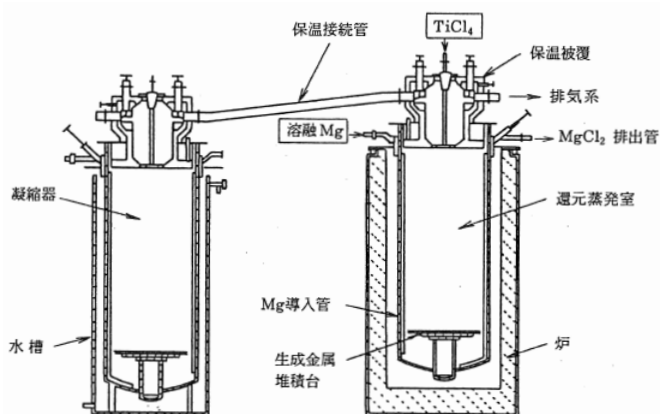


図 4.6 反応分離一体化操作方式
(野田敏男：日本金属学会会報, Vol.30 No.2
(1991) P153)

へ装入されたが、焼結炉からの発生ガス、塩化炉からの塩素漏れなど当時としても劣悪な労働環境でもあった。流動塩化法ではチタン鉱石を粉末状にし、コークスも粉状にして密閉構造の塩化炉は装入する方式にかわったのである。表 4.4 に団鉱塩化法と流動塩化法の比較を示すが、流動塩化法初期の低圧法（1977 年）でも団鉱法に比較して原料系の損出、カーボン（C）原単位が大幅に減り、生産性の事項も大きく改善されていることが判る。さらに塩化反応圧を中圧式（1994 年）に上げてこれらの損失因子、生産性が改善された。団鉱当時の 1／6 の人員で 10 倍量産できるようになった。流動塩化法は開放バッチ式であった団鉱塩化法を密閉連続化かつ大型化した典型的な事例で、チタン鉱石、塩素ガスなどの原料系の歩留まりアップ、労働生産性の向上が大幅な製造コスト低減へと結びついた。また、このことは労働環境の劇的改善にもつながったことも加えておく必要がある。

表 4.4 団鉱塩化法と流動塩化法の比較(大阪チタニウム)
(草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその技術
(1996) P57)

	TiO ₂ 損 失 (%)	Cl ₂ 損 出 (%)	C 原単位 (kg t-TiCl ₄)	TiCl ₄ 生産量 (t/日)	団鉱層 流動層 (m ²)	塩化層 生産性 (t/日・m ²)	労働 生産性 (t/月・人)
団鉱法 (1964 年)	5.0	17.5	180	20	19	1	15
流動法 低圧式(1977 年)	4.0	7.8	125	55	8	7	50
中圧式(1994 年)	1.5	4.1	85	200	15	13	200

蒸留は前工程でできたチタンを含む鉱石組成由来金属の混合塩化物から石油精製と同様の蒸発温度差を利用した仕組みで TiCl_4 のみを抽出する工程である。団鉱塩化法の際は塩化工程と蒸留工程は別個に運転されていたが、流動塩化法になってからは塩素化と蒸留を連結し、連続運転となった。 TiCl_4 凝縮熱を利用して原液を予熱する改善で重油の使用連単位を 1/3 に減少でき、連続化は床面積当たりの生産性も 5 倍に、労働生産性は約 2 倍に上がった。さらに蒸留プロセスは処理能力の大型化とコンピュータ化によって省エネ連続運転になっている。環境面でも残渣出しのための解体組立の作業が不要になったり、労働環境、公害防止等の面でも大きな改善となった。

表 4.5 は昭和 39 年（1964 年）からの技術改善による平成元年（1989 年）におけるコストダウン効果である。

表 4.5 スポンジチタン製造における改良
(野田敏男：日本金属学会会報, Vol.30 No.2
(1991) P153)

		1964 年	1989 年
Ti 歩留	(%)	91.3	97.7
Mg 歩留	(%)	92	98.7
Cl_2 歩留	(%)	75	93.2
消費エネルギー			
電力消費	(MJ/kg-Ti) [MWh/t-Ti]	133.2 [37]	60.8 [16.9]
直流電力消費	(MJ/kg-Mg) [MWh/t-Mg]	63.7~65.5 [17.7~18.2]	34.2~36.0 [9.5~10.0]
重油	(cm ³ /kg-Ti) [L/t-Ti]	1500 [1500]	150 [150]

最終的にできる金属チタンの歩留りは 91.3% から 97.7% まで増大し、還元に使う金属マグネシウムも歩留りは 92% から 98.7% まで上がった。塩化および MgCl_2 の還元工程で消費される塩素も歩留りは 75% から 93.2% まで大きく改善された。その結果としてのエネルギー消費も電力消費で 46% に、 MgCl_2 の電解で消費される直流電力消費も約半分となった。さらに重油消費は全体で 1/10 以下に低下した。

スポンジチタンバッチの大型化による電力消費の変遷を図 4.7 に示すが、1.7 トンバッチから始まって 5 トンバッチに進み、7 トンバッチ、10 トンバッチで大きく消費電力を低減した。世界的に見ても高い電力を使用する日本で、世界市場金属のチタン製造で生き残ることができた理由がここにあった。マグネシウムの電解はクロール法の全電力消費量の 70 ~ 80% を占め

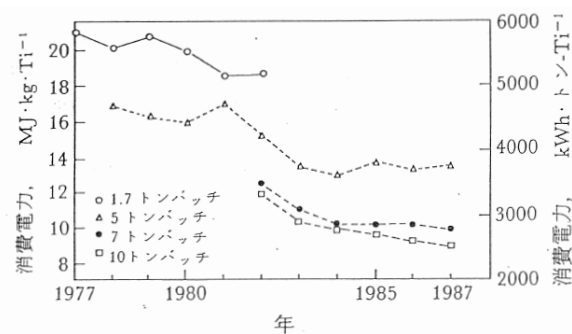


図 4.7 金属チタン精錬バッチサイズと消費電力の変遷
(野田敏男：日本金属学会会報, Vol.30 No.2
(1991) P154)

るのでコストダウン効果が大きい。 MgCl_2 電解槽の大型化は 30kA 単極セルから 110kA の多極セル化と反応分離の一体化によって達成された。

4) スポンジチタンの材質

基本設備の大型化は低コスト化を可能にしたのみならず、生産されるスポンジチタンの材質向上にも結び付いた。精錬反応はステンレス鋼製の容器の中で 900℃ という高温下で行われるため、容器壁に近い部分のスポンジチタンは鉄汚染が生じやすい。鉄汚染深さは温度によって一定なので、バッチ容器が大きいほどその割合は小さくなる。またスポンジチタンの等級を決める含有酸素量もバッチ容器の中心部ほど低くなるため、大型バッチほど等級の高いスポンジチタンの割合が高くなる。図 4.7 ~ 図 4.9 は 2 トンバッチから 10 トンバッチまでのバッチ内における鉄並びに酸素量とバッチ内硬さ分布である。

鉄の分布は図 4.8 に示さるよう、統計解析結果の平均値は 2 トンバッチの約 500ppm から 10 トンバッチでは約半分の 274ppm まで低減されている。図 4.9 の酸素の分布でも 2 トンバッチの 550ppm オーダーから 10 トンバッチの 320ppm オーダーまで改善されている。これらの不純物組成と関連する硬度は図 4.10 に示すように大バッチほど軟質の良好な数値となっている。

このように不純物組成が少なく、軟質なスポンジチタンは航空機用ジェットエンジンの高速回転部品用指定材質となり、日本がほとんどのシェアを有することとなった。

5) ハンター (Hunter) 法

ハンター法はクロール法に先だってアメリカ GE 社にいた Matthew Albert Hunter によって 1910 年に開発された。クロール法はマグネシウムによって TiCl_4 を還元して金属チタンを得るのに対して、ハンター法は金属ナトリウムで還元する方法である。

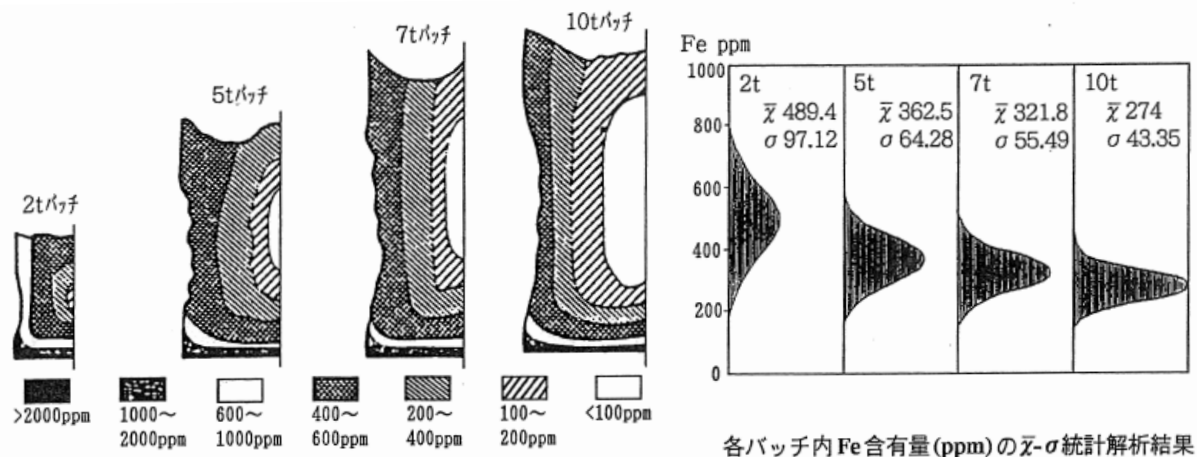


図 4.8 スポンジチタン精製 2 トンバッチから 10 バッチへのバッチ内 Fe 量分布
(草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術（1996）P66)

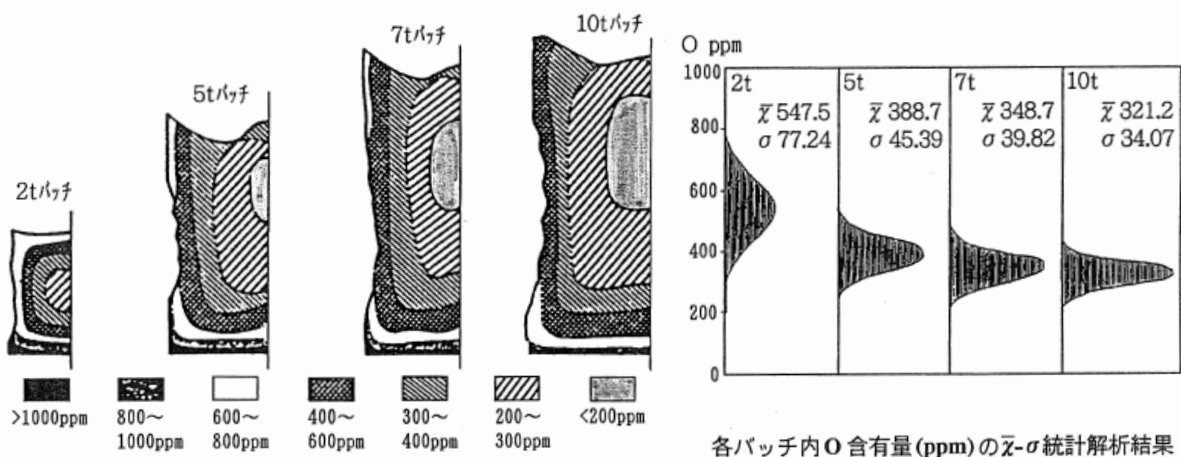


図 4.9 スポンジチタン精製 2 トンバッチから 10 バッチへのバッチ内 O 量分布
(草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術（1996）P66)

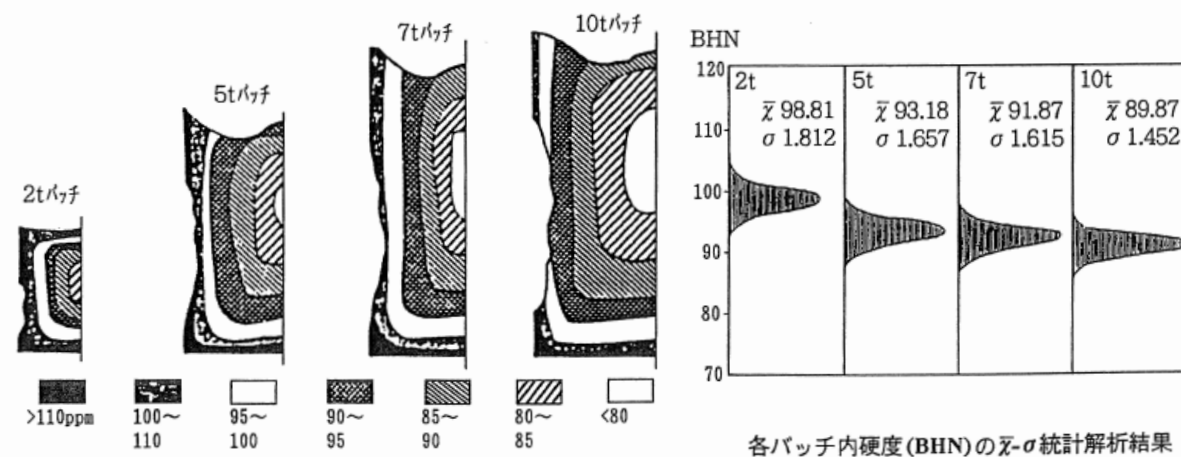


図 4.10 スポンジチタン精製 2 トンバッチから 10 バッチへのバッチ内硬さ分布
(草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術（1996）P66)

金属ナトリウムは非常に活性なため、密閉鋼製容器中アルゴンガス雰囲気中で 600 ～ 950℃に溶解し、TiCl₄ を上部から滴下して金属チタンとする。反応はTiCl₄ と Na を一気に反応させる一段法と中間に低級塩化物（スパルツ）の段階を経る二段法がある。一段法はクロール法とほぼ同様の形状の反応釜になっているが、二段法は図 4.11 に示すような 2 個の反応釜を用いる。

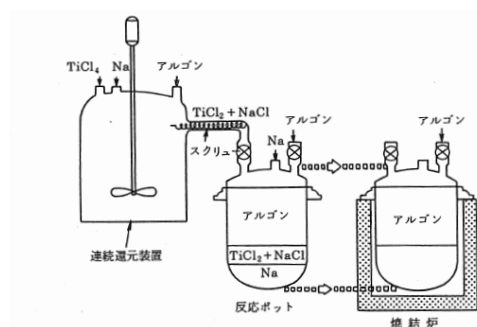
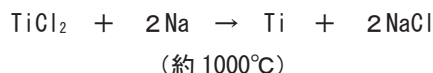
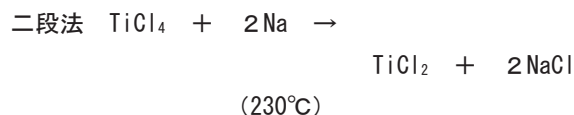


図 4.11 ハンター法

(木村啓造：日本鉄鋼協会 第 11 回白石記念講座 資料 (1986) P15)

化学反応は以下になる。(Na の融点は 97.9℃、沸点は 877.5℃)



二段法において初めの 230℃の反応は連続化が容易であるが、二段目の 1000℃の反応は一段法と同じよ

うにバッチ式となる。Na 還元法の反応はいずれも発熱反応で、逆反応は起きないが、総発熱量は Mg 還元の場合の 2 倍と大きいので、還元速度を遅くして製品スポンジチタンの品質や性状のコントロールを行う必要がある。還元反応を通して全体の容積増加はクロール法の場合より小さいことと反応生成物の NaCl 中に Na やチタンの低級塩化物が溶解するので、途中で NaCl を抽出することはない。

反応の終了後は室温まで冷却し、分離は鋼製容器内の反応物の混合体を機械的に破碎した後、水または希塩酸を用いてリーチング処理を行う。NaCl は蒸気圧が低いので、クロール法のような真空蒸留分離はできない。NaCl を抽出除去した後、チタンスポンジは真空乾燥される。

Na 還元法によるスポンジチタンは Mg 還元法によるものと比較すると、

- (1) 不純物の Fe 含有量が少ない
- (2) 硬さの低いものが得られる
- (3) 粒度の細かいものや純良な粉末が得られる
- (4) 粉末冶金に要求される圧縮成型性が良い

の利点が挙げられる。Fe 量は JIS 規格に規定している組成量を表 4.6 に示すが、Na 法の Fe 量は Mg 法の 1/3 になっているが判る。一方、Na 法スポンジチタンの欠点はアーク溶解に際してはスモークやスパッターの発生が多く、溶解性に問題があることも挙げられている。

ハンター法は国内、海外ともに 1990 年代までは金属チタンを製造する会社があったが、国内では 1994 年に昭和タイタニウムが製造中止し、海外でも 1993 年イギリス IMI が、同じくアメリカ RMI も製造中止した。最大の理由は溶解時の欠点にあるが、精錬の点

表 4.6 JIS によるスポンジチタンの品質
(日本工業規格 JIS H 2151 スポンジチタン)

種類	JIS 記号	化 学 成 分 (%)											HB 10/1500
		Fe	Cl	Mn	Mg	Na	Si	N	C	H	O	Ti	
1 種 M	TS-105M	0.10 以下	0.10 以下	0.01 以下	0.06 以下	--	0.03 以下	0.02 以下	0.03 以下	0.005 以下	0.08 以下	99.6 以上	105 以下
1 種 S	TS-105S	0.03 以下	0.15 以下	0.01 以下	--	0.10 以下	0.03 以下	0.01 以下	0.03 以下	0.010 以下	0.08 以下	99.6 以上	105 以下
2 種 M	TS-120M	0.15 以下	0.12 以下	0.02 以下	0.07 以下	--	0.03 以下	0.02 以下	0.03 以下	0.005 以下	0.12 以下	99.4 以上	105 を超え 120 以下
2 種 S	TS-120S	0.05 以下	0.20 以下	0.02 以下	--	0.15 以下	0.03 以下	0.01 以下	0.03 以下	0.010 以下	0.12 以下	99.4 以上	105 を超え 120 以下
3 種 M	TS-140M	0.20 以下	0.15 以下	0.05 以下	0.08 以下	--	0.03 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.005 以下	0.15 以下	99.3 以上	120 を超え 140 以下
3 種 S	TS-140S	0.07 以下	0.20 以下	0.05 以下	--	0.15 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.015 以下	0.15 以下	99.3 以上	120 を超え 140 以下
4 種 M	TS-160M	0.20 以下	0.15 以下	0.05 以下	0.08 以下	--	0.03 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.005 以下	0.25 以下	99.2 以上	140 を超え 160 以下
4 種 S	TS-160S	0.07 以下	0.20 以下	0.05 以下	--	0.15 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.015 以下	0.25 以下	99.2 以上	140 を超え 160 以下

M: マグネシウム還元法, S: Sodium を意味したナトリウム還元法

でも Na 還元は高温反応の性格上、日本が可能にしたクロール法のような大型化が不可能でコストダウンに限界あったことであろう。

4.5 その他の製錬法

チタンの酸化物から塩化を経てマグネシウムまたはナトリウムで還元する方法は前述のように大型化、エネルギー原単位の改善など進展してきたが、基本的には 1950 年代の方法と変化していない。マグネシウム還元、ナトリウム還元はいずれも他の金属の精錬に比較するとエネルギー消費量が大きく、バッチ式でもあるため高コストを要因を根本的に取除くには限界がある。近年の化学平衡論が明らかになって TiCl_4 の電解（電気分解）法と酸化物の直接電解法の可能性が出てきた。

1) TiCl_4 の電解法

電解法は早いものは 1960 年代後半から発表されてきた。その原理としては LiCl 、 KCl や BaCl_2 などの電解浴塩を使用し、精製された TiCl_4 を電解して陰極に Ti を析出させる方法である。図 4.12 ~ 4.14 は公表されたアメリカ D-H Titanium 法、日本の Sony 法ならびにイタリアで開発された EMG 法（Ginatta 法）のプロセス概略図である。図 4.12 の D-H Titanium 法は Dow Chemical の研究成果を工業化するために設立された会社 D-H Titanium 社が実用化を進めたが、1982 年に解散した。この電解法の解決すべき問題点は次の 4 点であった。

- ① 高温における腐食性物質に耐える電解槽の材質
- ② 陰極に析出するチタン結晶の電極交換
- ③ 陰極で析出チタンと共に取り出されるソルトとその回収・再生
- ④ 陰極室と陽極室を区切る隔膜の問題

隔膜の問題が最も難題で、同様の問題によってアメリカ Bureau of Mine（鉱山局）の方法も断念している。図 4.13 の Sony 法は石原産業でチタン種板に金属チタンを析出する電解方法を研究していた徳本慎一が 1970 年代に Sony 中央研究所に移って実用化をめざしたもので、板状の金属チタンは得られたがそのまま圧延できず溶解が必要だった。徳本氏の逝去により Sony 法の開発は中止された。Ginatta 法はイタリアの Electrochemica Marco Ginatta 社が開発した技術で溶解槽と抽出槽に分け、前出の D-H Titanium 法のように問題の隔膜を必要としない新電解法であった。

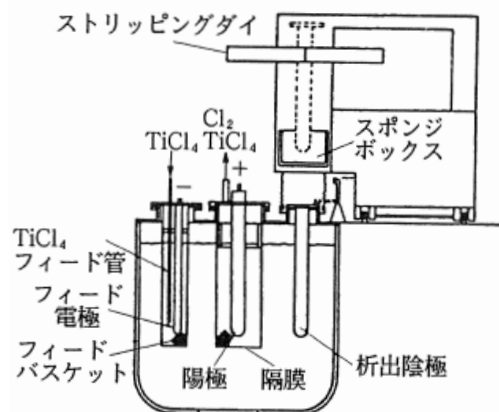
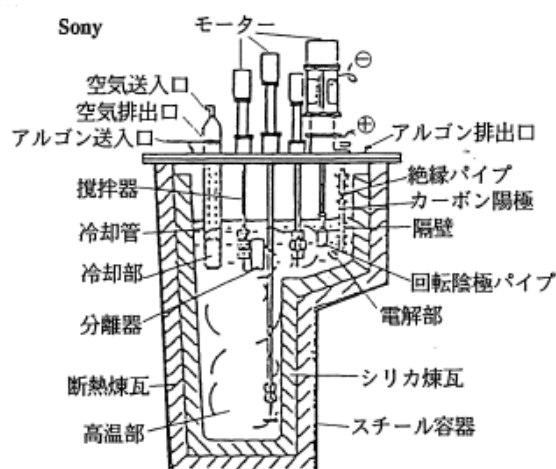


図 4.12 D-H Titanium 法（アメリカ）
（草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、アグネ技術センター（1996）P79）



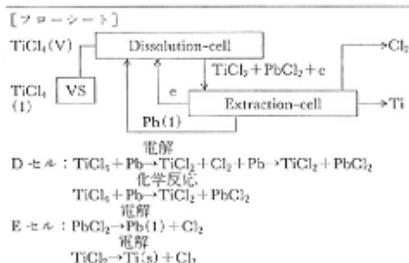
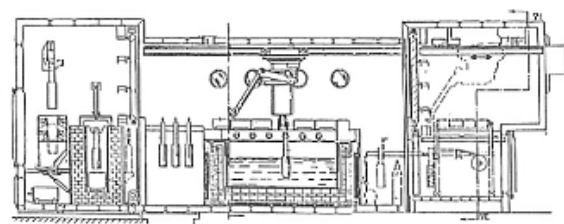
特徴

- ①チタンを平滑板状に析出させる
- ②電解浴の一部を攪拌
- ③カソードを回転
- ④パルス電流で電解
- ⑤石英ファイバーまたはセラミックダイヤフラム

電流密度：0.06~0.08 kA/m^2 (E-ケ 1.8~2.4)
電流効率：40~50% (工業的に推定80%)
温度：400~580℃
浴 塩： BaCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl , KCl , TiCl_x
析 出：板状 Ti

図 4.13 Sony 法（日本）

（草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、アグネ技術センター（1996）P80）



①ダイヤモンド使用せず。
 Dissolution-cell と Extraction-cell とに分ける
 ②Heterogeneous Bipolar Electrodes

Dセル：15 kA × 2.2 V Eセル：44.5 kA × 2.2 V
 High
 100%
 Every 43.2 ks
 77.7%
 953~973 K
 Eセル：NaCl 70%, PbCl₂ 4%, TiCl₂ 26%
 Powder (Crystal 司), Ti-Pb 供研
 小
 直流消費電力 50.4 MJ/kg-Ti 全消費電力 54 MJ/kg-Ti (15 kWh/Ti-kg)

図 4.14 Ginatta 法 (イタリア)

(草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、
 アグネ技術センター (1996) P81)

アメリカの RMI 社が技術導入し、140 トン／年のパイロットプラント運転までこぎつけたが経済性に問題があり、生産プラントに至らなかった。Ginatta 社も 1992 年に解散した。

1990 年代までの TiCl_4 の電解法はすべて工業生産までには到達できなかったが、これらの経験を生かした新たな試みは現在も続いている。

2) 酸化物の電解法

2000 年に入り、イギリス Cambridge 大学の D. J. Fray、T. W. Farthing、Z. Chen は TiO_2 を溶融 CaCl_2 中で直接電解して金属チタンを得ることに成功した。開発者の頭文字から FFC 法と呼ばれている。図 4.15 にプロセスの概要を示すが、不純物を除去した TiO_2 の粉末をバインダーなどで陰電極を形成し、溶融 CaCl_2 中で炭素陽極とて電解するのである。電解後、陰極には粉末状の金属チタンが残り、そのまま粉末冶金の原料に使用できる。陰極内にある酸化物はすべて還元されて金属になるので原料の酸化物の段階でチタンにとって有害な元素の酸化物を除去する必要がある。すでに数 kg／バッチを成功させ、ノルウェーとアメリカで実用化に向けた開発が進められている。

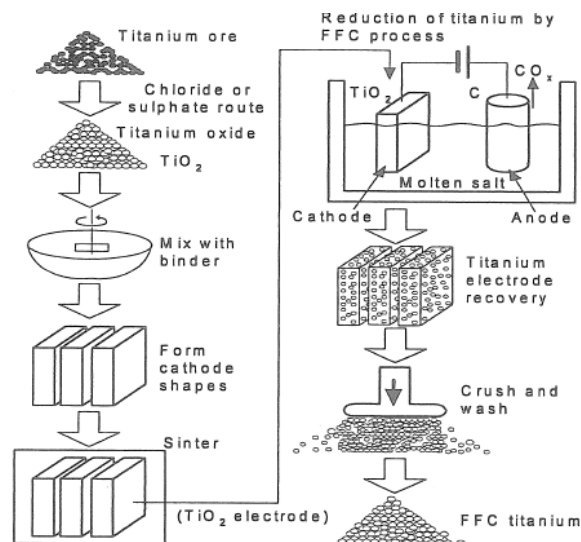


図 4.15 FFC 法

(Z.Chen, D.J.Fray and T.W.Farthing: nature Vol.407 (2000) P361)

参考文献

- 1) 草道、村上、木村、泉：金属チタンとその応用、日刊工業新聞社 (1983)
- 2) 木村啓造：日本鉄鋼協会 第 11 回白石記念講座資料 (1986)
- 3) 井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、アグネ技術センター (1996)
- 4) 野田敏男：日本金属学会会報 Vol. 10 No. 12 (1971) P794-803
- 5) 野田敏男：日本金属学会会報 Vol. 30 No. 2 (1991) P150-160
- 6) 第 8 回チタン講習会テキスト、日本チタン協会 (2001)
- 7) Ti-2007 Science and Technology (第 11 回チタン国際会議論文集) JIM (2007) P59-154
- 8) 日本工業規格 JIS H 2151 (スポンジチタン)

5 | 溶解技術

チタンは最も活性な金属の一つで酸素との化学的親和力が大きく、融点も約 1700℃と高いため以下の技術的障壁を超える必要があった。

1) 活性金属である

溶解するにあたっては酸素の存在を完全に絶ち、真空または不活性ガスの下でなければ健全な鋳塊（インゴット）は得られない。

↓

高真空を可能とするシステム技術が必要である
高純度アルゴンガスが安価に手に入る必要がある

2) 酸化物系鋳型と熔融チタンが反応する

溶解中の鋳塊を保持する鋳型（インゴットケース）も多くの金属溶解で使用されているアルミナ（ Al_2O_3 ）やシリカ（ SiO_2 ）などの酸化物系耐火物では酸化物を構成する酸素と反応して、鋳塊そのものが酸素に汚染されるため使用できない。

↓

密閉型水冷銅のつぼ方式のみが溶解を可能とする

3) 融点が高い

溶解熱源もチタンの溶融温度が約 1700℃と高いことと他の元素に汚染されやすい活属金属である点を考慮すると、鉄鋼のようなコークス燃焼や銅、アルミニウムなどの重油加熱も空气中酸素による燃焼なのでもちろん使用できない。

↓

高真空下でも可能な高熱源：アーク放電熱、
電子ビーム熱
希薄ガスでも可能な高熱源：プラズマ熱

チタンの溶解には以上の各技術が揃っていなければ健全な鋳塊が得られないが、第二次世界大戦後の 1950 年前後に多少の遅れはあるものの、すべての技術が採用可能となった。

5.1 アーク溶解法

アーク溶解は図 5.1 に示すように電極と熔融金属との間を大電流低電圧の状態にしてアークを発生させ、これを熱源とする溶解法で、電極に溶解する目的の金属を消耗電極とする。

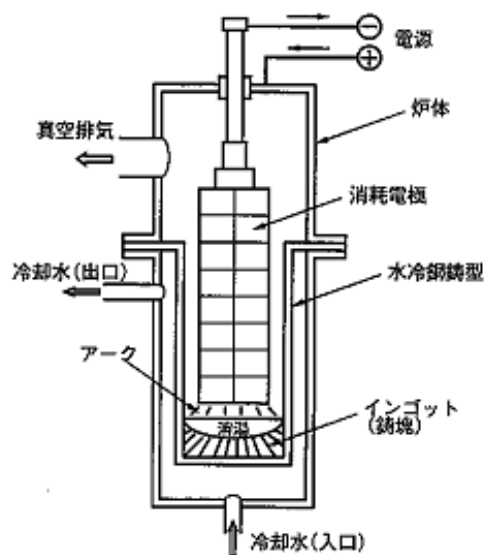


図 5.1 アーク溶解炉の断面
（日本チタン協会編：現場で生かす金属材料
チタン、工業調査会（2007）P169）

消耗電極はスポンジチタンを主体にプレス成型してブリケットを作り、これらを溶接して所定の長さ、重量とする。この時の溶接も他の物質、組成が混入しないようにアルゴンガスを入れた密閉チャンバー内でプラズマ溶接法にてブリケット間を接合する。インゴットケースは二重構造となっており、溶けたチタンが接する内側は銅製で外側はステンレス鋼製となっている。二重構造の空間部にはチタン溶解中の冷却のために冷却水が循環する。実際の工程を図 5.2 に示すが、一回のみの溶解では真密度にならないため、一次溶解の後このインゴットの上下を反転してさらに直径の大きいインゴットケースで二次溶解をする。できたインゴットには溶解中のスプラッシュがトップ部に付着したり、凝固収縮による空孔がインゴット上部近傍に内在するため、仕上げ切削が行われて製品インゴットとなる。

アーク溶解は最も広く世界中で採用されているチタンの溶解法で、日本国内では最大 15 トン、海外では 23 トンまで可能である。この大型の過程で、一次溶解の増量を図る目的で神戸製鋼は図 5.2 に示すように、溶解中に上部ホッパーからさらにチャージできるサイドチャージ式真空アーク溶解炉を昭和 34 年（1959 年）に開発した。

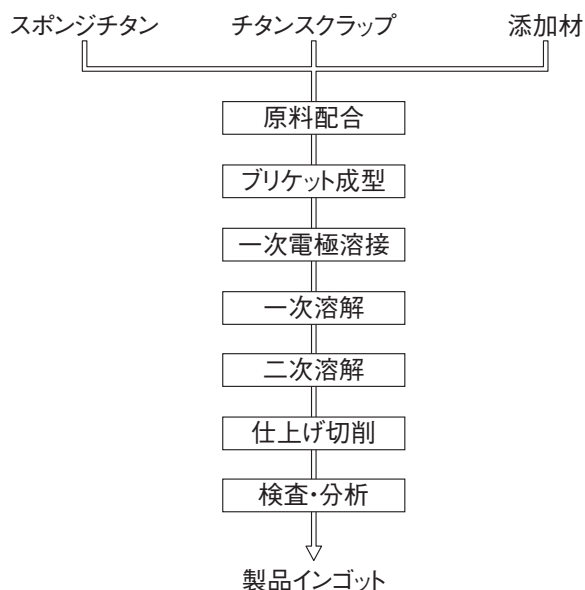


図 5.2 チタンアーク溶解工程

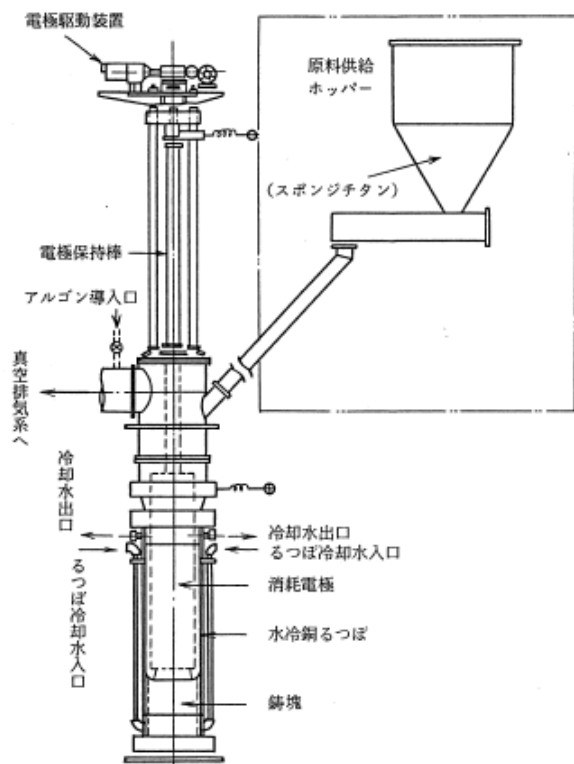


図 5.3 サイドチャージ式真空アーク溶解法（神戸法）
（草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、
アグネ技術センター（1996）P106）

5.2 プラズマ溶解法

スポンジチタンやスクラップを一次溶解に利用するもので、プラズマトーチが熱源となる非消耗電極式溶解法である。低真空（0.1～10MPa）から大気圧まで幅広い条件でプラズマを発生できる、複数ガンを装備して大型インゴットの製造も可能である。

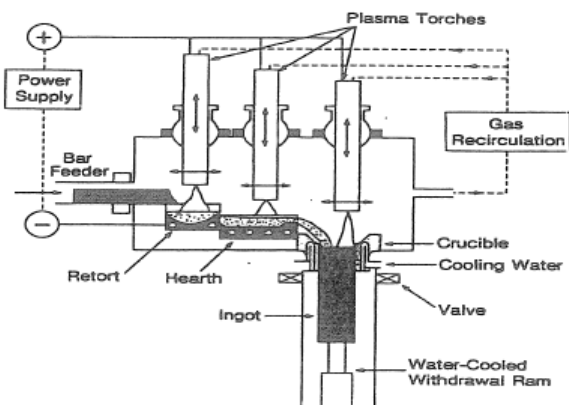


図 5.4 プラズマ溶解法
（草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、
アグネ技術センター（1996）P110）

5.3 電子ビーム溶解法

電子ビーム（EB）溶解法は0.001～0.1MPaの高真空中で陰極を加熱して熱電子を発生させ、高電圧下で

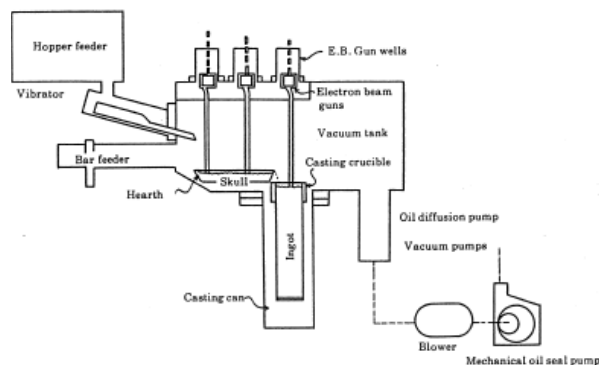


図 5.5 電子ビーム溶解法
（草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、
アグネ技術センター（1996）P110）

対象金属（チタン）に衝突させることによってこれを溶解する。最近では電子ビーム発生装置（ガン）と溶解炉内との排気系を分離することにより、ガンの寿命がながくなりまたガンは工業的に利用可能なまでに大型化された。実際には溶解素材の溶解用、溶湯保持用、インゴット溶湯湯面保持用と溶解炉内に複数のガンが装備されている。溶解されるインゴットは電子ビームの走査を制御すれば円形にも正方形、長方形にもできるので丸型、ビレット型、スラブ型にすることができる。スラブ型インゴットでは丸方インゴットが鍛造によってスラブ型にした後圧延する必要があるのに対して、そのまま圧延工程に入れる利便性がある。最近のスラブ型インゴットは数トンのものも可能となっており、製造工程の短縮化、コストダウンにも寄与している。

5.4 その他の溶解法

アーク溶解では水冷銅製の回転電極を陽極に用いた非消耗電極式のものもあり、プレス成形電極の必要がなく、スクラップの溶解にも使用できる。ただし、一次溶解にしか使用できず、消耗電極式に比較して消費電力が大きく、また回転電極先端の銅チップの消耗が大きいなどの欠点がある。

一般の高周波溶解は酸化物系のるつぼを用いるためチタンの溶解には使用できないが、るつぼを銅製水冷式とし、数分割以上のスリット式にすることによって高周波溶解が可能な溶解炉が1990年代後半に開発された。当初は数kg程度の小規模溶解であったが、最近では数百kgも溶解可能な大型炉も開発され、棒材用ビレット製造、鑄造用溶湯源として工業化された。

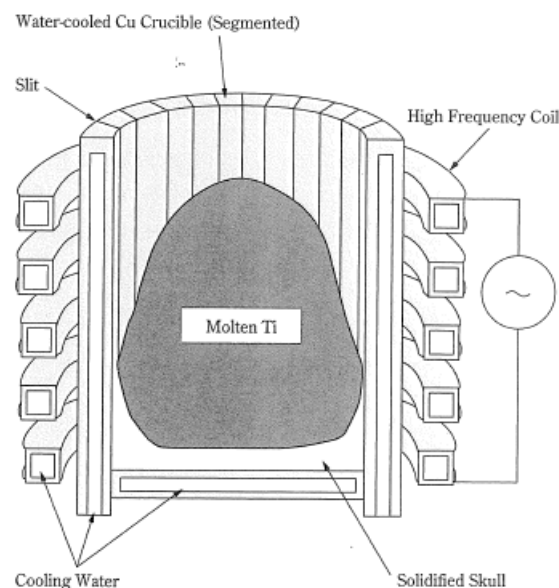


図 5.6 チタン用高周波溶解炉 (CCIM)
(蜷川、長尾、草道ら：R&D 神戸製鋼技報 Vol.49 No.3 (1999) P15)

5.5 主な溶解法の比較

これら各種チタン溶解法にはそれぞれ特長と欠点がある。現在、最も利用されているのは消耗電極式アーク溶解法である。表 5.1 に主要な工業的溶解法の特

表 5.1 主なチタン溶解法の技術比較
(草道英武：日本鉄鋼協会 第 11 回白石記念講座 資料 (1986) P30)

特 性	溶 解 法			
	消 耗 電 極 式 アーク溶解法	非 消 耗 電 極 式 アーク溶解法	電子ビーム溶解法	プラズマ・アーク溶解法
溶解原料とその形状	スポンジやスクラップを棒状の消耗電極に成形したものを使用する。 2次溶解では、1次溶解のインゴットを電極とする。	あらかじめ、スポンジやスクラップを装入するほかは供給装置からチャージする。 1次溶解は非消耗式 2次溶解は消耗式	消耗電極として成形したものを使用するが、1部はスポンジや、スクラップの細片をチャージする。	左に同じ
溶解時の真空度	$10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr	20~25 Torrのアルゴン雰囲気	$10^{-3} \sim 10^{-5}$ Torr	大気圧 $\sim 10^{-3}$ Torrのアルゴン雰囲気
溶解速度	他の方法に比較して最も速く25kg/min (2次溶解) である。	1次溶解例 約10kg/min	溶解例 約10kg/min	溶解例 約5kg/min
精錬効果	H, Mg, Cl などについて除去しうる。	期待できない上に電極の微量消耗による汚染が問題となる。	消耗電極式の場合とほぼ同じ。	消耗電極式の場合とほぼ同じだが電極の微量消耗による汚染が問題となる。
成分のコントロール	消耗電極中に合金元素を均一に添加しておけば、合金成分のコントロールは良好。	比較的良好	蒸気圧の高い成分のコントロールには特別な工夫を要する。	比較的良好
プール形状	深い	深い	浅い	浅い
操作と保全	溶解操作は容易である。炉本体ではなく電極の製造炉への取付け等が必要である。	溶解操作は特に問題なし。装置が単純なため保守は容易であるが、電極の清掃と交換が必要である。	他の方法に比べて操作は若干複雑であるが、特に問題はない。保守は複雑である。	操作は特に問題ない。トーチのノズルと電極の交換が必要である。
一溶解の電力原単位	0.6~1.1kWh/kg	1.4~2.0kWh/kg	1.3~2.0kWh/kg	2.0~7.0kWh/kg

をまとめて示した。

電力原単位は消耗電極式アーク溶解法が最も低く、
以下電子ビーム溶解法、非消耗電極式アーク溶解法、
プラズマ・アーク溶解法の順になっている。

参考文献

- 1) 草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、アグネ技術センター（1996）
- 2) 日本鉄鋼協会 第11回白石記念講座 資料 軽金属の製造・利用技術の最近の動向（1986）
- 3) 日本チタン協会編：現場で生かす金属材料 チタン、工業調査会（2007）
- 4) 蜷川、長尾、草道ら：R&D 神戸製鋼技報 Vol.49 No.3（1999）P15-18

6 | 素形材製造技術

6.1 鍛造

鍛造は図 6.1 に示すように溶解後のインゴットの粗鍛造から始まって、圧延の元素材となるスラブ（直方体の厚板）鍛造、型鍛造や丸棒や角棒にするためのビレット鍛造などが行われる。鍛造そのものは金属材料共通の熱間加工技術であり、チタン材料も第二次世界大戦後に誕生して従来の鍛造機器、加熱炉並びに鍛造技術をそのまま利用してきた。

しかし 1960 年代に入り、チタン材料の生産量が増加するに従ってチタンがゆえに生じる加熱雰囲気での水素吸収の問題点が出てきて、対策としての技術開発がされた。さらに、インゴット重量が 1 トンレベルから 5 トン、10 トンへと大型化するにしたがって小型インゴットでは予想できなかった加熱時の不均一温度分布（片焼け）現象も起こるようになり、問題解決にあたった。1970 年代には航空機用鍛造材の国産化も始まり、精密鍛造のための技術開発も進められた。

6.1.1. チタン独特の鍛造加熱条件

1) ソーキング条件の検討

インゴットを最初に加熱するのをソーキングと言うが、インゴット内部の組成を均質にし、溶解後の凝固組織を高温に加熱して再結晶化させ内部組織的にも均質化させる工程である。1950 年代後半に入ってチタンの工業生産が軌道に乗り、1960 年代は通常工程に

流れるインゴットを実際実験材として使用するに至った。溶解後のインゴット断面を見ると図 6.2 に示すように定常溶解状態に入ったインゴット上部ではインゴット直径の約 1.5 倍の溶湯プールが形成されて、インゴット下部、高さ方向炉壁部並びにインゴット中心部ではマクロ粒が大きく異なっていることも判った。これをソーキング条件を変化させて組成的にも組織的にも最適化するには 1200℃ から 1300℃ の高温加熱が必要であることがわかった。

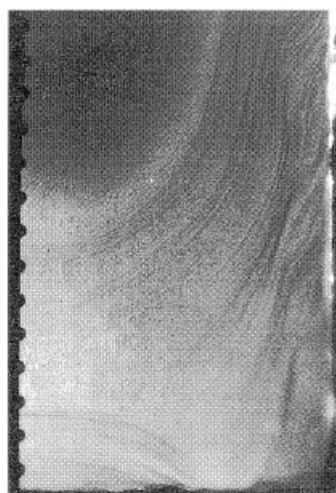


図 6.2 チタンインゴットの断面マクロ組織
（草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、アグネ技術センター（1996）P108）

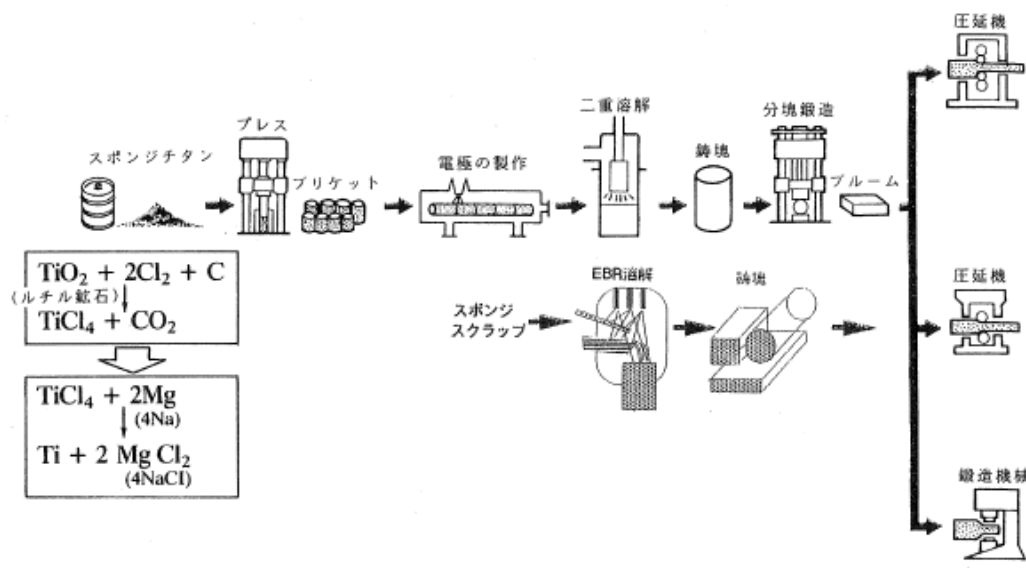


図 6.1 インゴットから鍛造によって各種素材へ
（日本チタン協会：第 8 回チタン講習会 テキスト（2001）P30）

次に加熱時間については鋼の実施条件を踏襲していたが、昭和 45 年頃（1970 年に入って）コンピューターによる入熱計算が可能となり、理論計算と実体インゴットへの熱電対測定を対応させながらシミュレーションを試みた。その結果、インゴット中心部の目標温度到達はインゴット外周部の目標温度到達と一致することが確認され、インゴットを加熱する場合の雰囲気温度測定のみならずインゴットへの熱電対接触測定の重要性が明らかとなった。

これらのソーキング条件はすぐ現場製造条件へと反映され、安定品質の基礎となった。

2) 加熱雰囲気への検討

チタンは酸素との化学的親和力が大きく酸化に対して注意が必要であるが、水素の吸収も起こりやすく水素を吸収した場合は水素化物 TiH_2 を形成し、脆化の原因となる。水素吸収が起こる水素源はインゴットを加熱する燃料中の水素である。アーク溶解後のインゴットでは溶解そのものが真空中で行われることもあり、原料中に含まれていた水素も溶解中に系外へ排出されるため、インゴット中の水素量は多くても通常数 10ppm レベルである。

昭和 45 年頃（1970 年）まではインゴットの加熱に重油バーナーが使用されていたが、その後公害問題を回避するため天然ガス（LNG）加熱が使われるに至ってインゴット中の水素量が増加する傾向が認められた。この現象は最終製品形状の板材で始めて発見され、全ての工程が見直されて天然ガスの未燃焼分からくることが突き止められた。同じように加熱する鋼では水素そのものが金属中に入ったとしても自然に抜け出していく性質があるため問題は生じないが、チタンでは金属格子内に水素を取り込んで脆化相 TiH_2 を形成するためである。

対策として過剰の空気を送り込んで天然ガスを完全燃焼する方法が取られ、以後インゴット加熱時の水素吸収の問題は起きなくなった。この問題の発生は日本がいち早く天然ガス加熱を大型鉄鋼製造設備に導入したことが発端で、日本のチタンミルメーカーがその素材製造にこれらの進んだ製造設備に組み込んだ結果起こった事象と言える。これ以後は十分な燃焼条件の管理がされるようになった。

6.1.2. 精密鍛造の検討

日本のチタン素材は現在でも純チタンが 80% 近い純チタン中心の産業であるが、1960 年代初頭からアメリカでの航空機産業に向けたチタン合金の採用によって、日本国内でもチタン合金の研究開発が活発となった。最も使用量の多い $Ti-6Al-4V$ 合金の検討か

ら始まり、この合金がアメリカ特許の有効期限で使用が制限されるため、同等の強度を有する $Ti-5Al-2Cr-1Fe$ 合金、 $Ti-2Cu-1Zr$ 合金などが神戸製鋼で発明されるに至った。

1) 工業用鍛造品の精密化

一方、航空機用チタン合金鍛造品は高価なことから、1970 年代に入って投入材料を減らすべく鍛造の精密形状化が世界的な検討課題となってきた。国内でも型鍛造の精密化が進められ、航空機部品への参入は壁が高いことから火力発電低圧タービン（長翼）に $Ti-6Al-4V$ 合金を適用させた。当初は神戸製鋼が先進的に自家発電用 30 インチブレードで実績を積み、次いで神戸製鋼、三菱重工、日立金属は海外でも実用化例

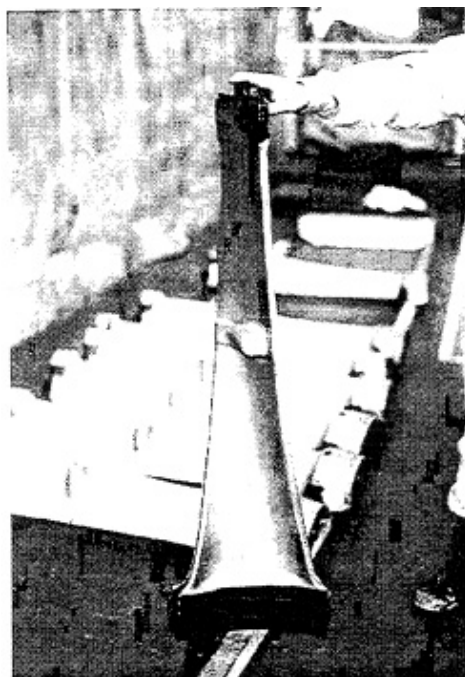


図 6.3 チタン合金製蒸気タービンブレード（40 インチ）
（第 8 回チタン講習会テキスト、日本チタン協会（2001）P47）

がない事業用発電の 40 インチまで拡大させ（図 6.3）成功した。この事業用タービンブレードでは蒸気が水滴化して翼端に衝突するドロップレットエロージョンがあり、鋼翼ではステライト板をろう付けして防止しているが、チタン合金翼では困難なため神戸製鋼が開発した $Ti-15Mo-5Zr$ ならびに $Ti-15Mo-5Zr-3Al$ 合金を硬化して付加された。日立、東芝、三菱重工の重電機三社はいずれもこの技術をそれぞれの方法で採用したが、世界でも初めての事業用発電の実用化例として電力業界で注目された。

さらに 1980 年代は日本のチタンメーカーも本格的に航空機用チタン合金の鍛造品を製造開始した記念すべき時代となった。航空自衛隊の主力戦闘機 F-15 イーグルが部品をアメリカから輸入して組立てるノックダ

ウン生産から国内部品メーカーによるライセンス生産が許可されるにいたり、機体部品並びにF100 ジェットエンジン部品が国産化された。これらのチタン合金鍛造品はコンプレッサーブレードに代表されるように精密鍛造品が多く、国内のチタン鍛造メーカーの技術レベルも向上した。これらを担当したチタン合金鍛造メーカーは神戸製鋼、住友金属、日立金属、大同特殊鋼などである。このライセンス生産により、その後の国産航空機ならびに国産ジェットエンジンの製造を可能とした。

2) 超塑性鍛造

もうひとつの動きは超塑性特性を利用した型鍛造である。超塑性には極めて細かい（数 μ レベル）金属組織を利用する微細粒超塑性と加工中に温度変化を与える変態超塑性の二つの機構があるが、型鍛造ではボリュームがあるため温度変化を与えるのは容易ではなく微細粒超塑性が選択される。1980年代にアメリカを中心に研究が進められたが、日本国内でも遅れることなく検討が進められた。神戸製鋼は図6.4に示すように3.3 μ mから成るTi-6Al-4V合金で1000%を越す大きな伸び変形（超塑性）を与えることに成功し、日本鋼管（現在のJFE）は超塑性用チタン合金SP700（Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe）を新たに開発した。SP700はアメリカ航空宇宙材料規格（AMS）にも規定され、ボーイングの機体部品として検討されている。神戸製鋼も超塑性用チタン合金Ti-9（Ti-4.5Al-2Mo-1.6V-0.5Fe-

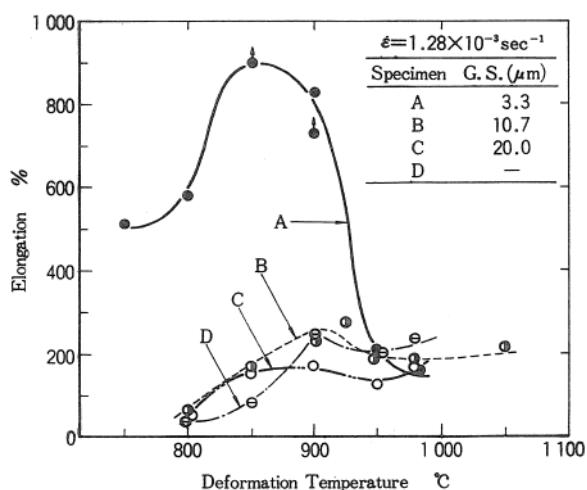


図 6.4 Ti-6Al-4V 合金の超塑性条件
(森口、長谷川、伊藤：R&D 神戸製鋼技報 Vol.32, No.1 (1982) P41)

0.3Si-0.03C) を新開発し、アメリカ材料規格 (ASTM) に入れられた。

鍛造や圧延のような高温での変形では変形速度が速いほど変形抵抗が大きくなり、鍛造の場合では同じ成形でもハンマー鍛造のようなひずみ速度 (= 変形速

度)の大きい機械では力量の大きいものが必要となる。40M-Ton のハンマー鍛造機の力量はひずみ速度の遅いプレス鍛造機に換算すると2万Tonの力量に相当する。超塑性はこのひずみ速度を低くコントロールして小さな力量でより大きな断面形状の製品を製造する方法である。同じ形状の製品を成形するのに超塑性成形では従来のプレス鍛造力量の1/3以下に下げることができる。住友金属は超塑性鍛造用の8000トンプレス鍛造機を新たに導入した。上下の金型は1000℃近くまで耐える特殊耐熱材料を使用し、金型の全周に800℃前後の温度を保持する加熱装置が組込まれている。超低速でかつ最適鍛造温度が保持された場合、鍛造変形抵抗は通常のプレス鍛造の1/4以下まで下げられるため、公称プレス容量の4~5倍の力量を有することと同じ意味をもつ。

超塑性は最終形状を出すまで予備成形、中間成形、最終成形と少なくとも3段階の金型が必要となる高コスト因子を含むため、製造数が少ない場合は採用できないケースも多い。そこで最適鍛造温度を維持しながら超塑性よりも早いひずみ速度で成形して、より最終製品に近い形状を出す恒温鍛造も現実的な手法として実施されるようになってきた。

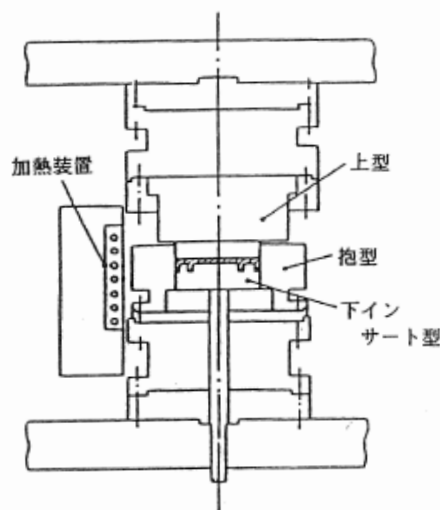


図 6.5 超塑性鍛造装置
(第8回チタン講習会テキスト、日本チタン協会 (2001) P48)

3) リングロール精密成形

鍛造と圧延の中間に位置する成形法にリングロール成形法がある。鍛造によって作られた大径ビレットに機械加工または鍛造穿孔によって中心孔を明ける。この穴明きビレットを再加熱して中心孔にマンドレルを通し、鍛造法で中心孔を広げるように大径化する。次に図6.6に示されるような圧延機を垂直にした構造を持つリングロール成形機を用い、加熱された孔明きビ

レットを圧延の要領でさらに大径化し表面形状も精密成形する加工法である。マンドレルロールで加工材料内径側を押さえ、外面形状を有するキングロールで外側から圧下するのである。径方向に大きくなるように加工材の幅（リング材の高さ）方向にアキシャルロールで上下を抑えこんでいる。この加工法は大径のリング状の部品を溶接のような内部材質が変化することなく、均質にかつ歩留り良く最終部品形状に近い精密成形が可能である。図 6.7 はリングロール精密成形法に

6.2 圧延技術

インゴットを鍛造してできたスラブまたは電子ビーム溶解、プラズマアーク溶解などで直接作られたスラブ型インゴットを素材として板製造のために圧延が開始される。図 6.8 に示すようにスラブ形状の素材（通常 350mm 前後の厚さがある）から 4mm 前後の厚さに落とすには高温加熱の熱間圧延が行われる。熱間圧

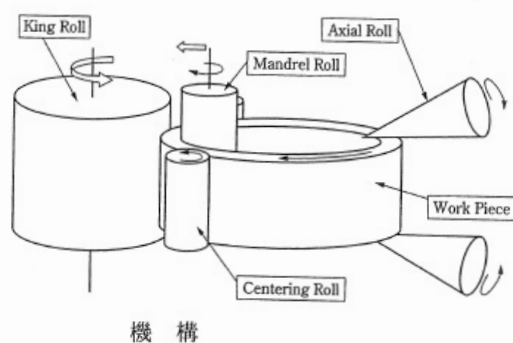
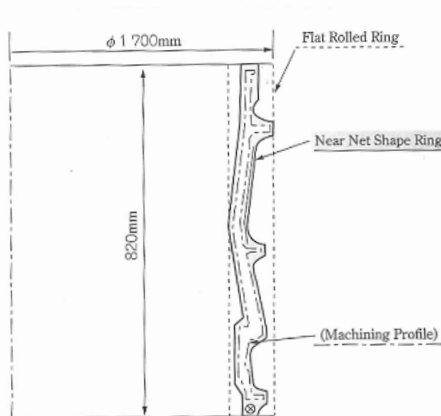


図 6.6 リングロール圧延機

（谷、石外ら：R&D 神戸製鋼技報、Vol.49 No.3（1999）P19-22）



a) 外 観



b) プロファイル

図 6.7 リングロール成形されたジェットエンジンファンケース部品

（谷、石外ら：R&D 神戸製鋼技報、Vol.49 No.3（1999）P19-22）

よって製造された Airbus A320 シリーズなどに使用されているジェットエンジン V2500 のファンケーシング素材である。直径 1700mm ϕ 、高さ 820mm のチタン合金（Ti-6Al-4V）リング材で、断面プロファイルで示される複雑形状が可能となっている。製造当初の素材投入量（ビレット重量）はこの外側キングロールの形状改善と温度低下防止の工夫により半分近くまでコストダウンができた。

延によって各種板厚の厚板製品（極厚板から厚板製品）ならびに冷間圧延素材となる熱延コイルが製造される。4mm 厚から下の厚さには図 6.9 のような工程で室温での圧延（冷間圧延）がされ、冷間圧延コイルさらにはこれをカットした各種サイズの薄板製品が製造される。

チタンの圧延技術も鍛造技術同様第二次世界大戦後に誕生した新金属ゆえ当初は戦前からある圧延機、加熱炉ならびに既存の圧延技術を借用して板製造が開始

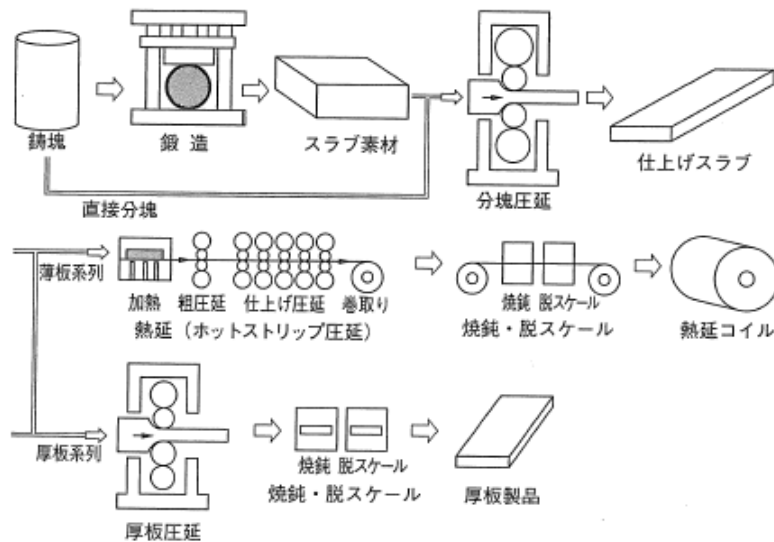


図 6.8 チタン熱間圧延プロセス
(日本チタン協会編：現場で生かす金属材料 チタン、
工業調査会 (2007) P184)

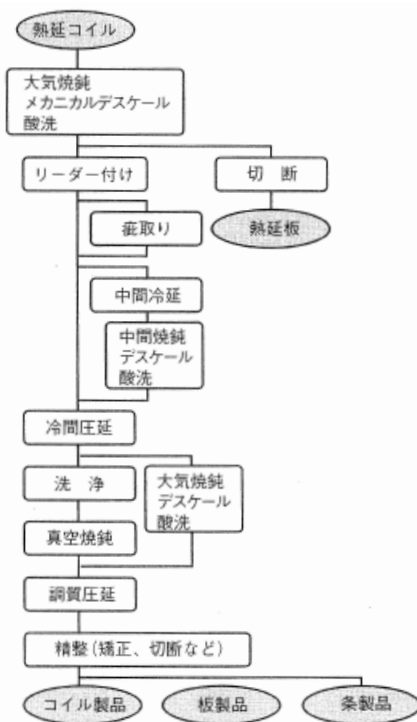


図 6.9 チタン冷間圧延プロセス
(日本チタン協会編：現場で生かす金属材料 チタン、
工業調査会 (2007) P197)

された。その後、チタンの板材開発には二つの方向があった。第一には生産量の拡大ならびに利用技術の拡大に沿った大型鉄鋼圧延機適用への検討、第二にチタンが稠密六方の結晶構造を持つが故の圧延方法の検討である。

6.2.1 大型鉄鋼圧延機の検討

日本で製造されるチタン素材は初めて工業化に成功した 1950 年代から現在まで板材が約 80% を占めるよ

うに、チタン製品の主たるものであったがチタン生産のための占有設備を持つには至っていない。

1) 大型熱間圧延設備へ

チタンの圧延変形抵抗は図 6.10 に示すように温度域は異なるものの鋼並みに高いため、1960 年に入って生産量が増加しても銅合金の圧延設備を借りて製造していた。銅圧延に使用する圧延機では圧延機（スタンド）が一つのみで、熱間圧延では圧延可能な温度の範囲において、何度も圧延機のゲージ厚さを下げながら繰返すという方法であった。1 ヒートの圧延が終了すると長くなった熱間板を最終製品寸法に合わせた長さで切断し、曲がりや表面傷などの手入れをして再び加熱炉に入れて加熱し熱間圧延を行ったのである。

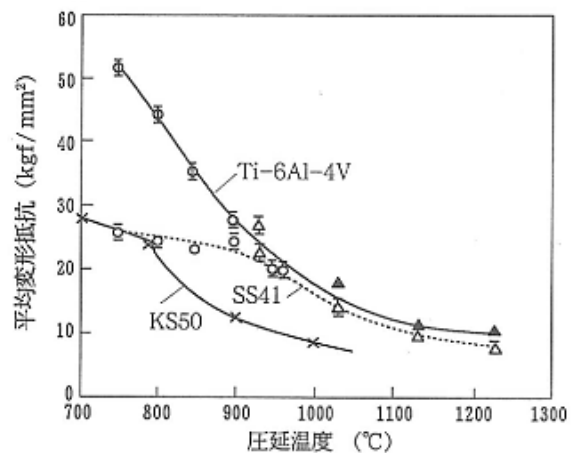


図 6.10 チタンの圧延加工における変形抵抗
(草道英武、井関順吉：日本のチタン産業とその新技術、
アグネ技術センター (1996) P129)

1960 年後半から 1970 年代にかけて純チタンのニーズも拡大し、インゴットの大型化もあって圧延単位の大量化に対応すべくチタンメーカー各社は大型鉄鋼圧延設備を利用することを考え始めた。熱間圧延は圧延変形抵抗が鋼に近いこともあり比較的スムーズに進んだ。鉄鋼大型圧延設備では銅の圧延機と異なり、図 6.11 のようにタンデム（多段＝7～8 機の圧延機が連続している）になっていて一度の加熱で最終厚さまで圧延できてかつコイルに巻き取れるという大きな変化をもたらしてくれた。当然生産コストは大幅に下げられることとなった。このような大型鉄鋼圧延設備を採用できたのは日本メーカーだけであり、純チタン圧延材で現在も世界的に優位に立っているのはここに起源があると言っても過言ではない。なぜ日本だけがこのような技術展開ができたかと言うと、多くの日本のチタンメーカーが鉄鋼メーカーの中の 1 セクションとして存在していたからである。1970 年代の主たるチタン板メーカーの神戸製鋼、住友金属はいずれも鉄鋼メーカーである。その他の三菱金属（現在の三菱マテリアル）、日本鉱業（現在の日鉱金属）は銅や耐熱合金の非鉄金属メーカーとして強力な熱間圧延設備を自前で持っていた。新日本製鉄は全くチタン材の生産はしていなかったが、1980 年代に入って最初から大型鉄鋼圧延設備を工程に組入れて純チタン圧延材の市場に参入した。

熱延コイル製造

熱間圧延

7 段タンデム 熱間圧延機
(熱延コイル)
3.0～6.0mm 厚
600～1600mm 幅

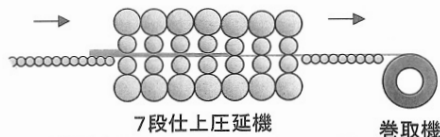
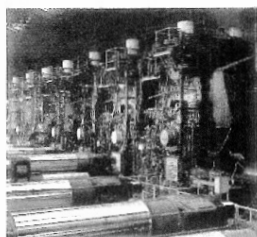


図 6.11 タンデム圧延機

(神戸製鋼所 加古川製鉄所 製造工程 説明資料 P6)

この大型鉄鋼圧延設備による熱間圧延はすべて順調に進んだわけではない。鍛造でも問題になったようなインゴットの片焼け（不均一加熱）、加熱炉からの抽出（取出し）失敗、圧延中の大曲り（反り返る又はその逆）、初期の圧延プログラムとの乖離などを克服してきた。特に圧延プログラムはすでに鋼では 1990 年代コンピューター制御が定常化していたが、チタンを

圧延するには各種温度でのひずみ速度も含めた変形抵抗データ不足、圧延スタンド間の微調整、巻取り機のコントロールなど多くの失敗を克服する必要があった。

圧延素材（スラブ）では 2000 年代に入り、従来の丸型インゴットを直方体に鍛造してスラブにする方法から、電子ビーム溶解炉で製造した直方体インゴットを直接圧延する方法も選択肢の一つとして選べるようになり、さらに生産コストの低下に寄与した。このスラブ型インゴットは溶解原料にスクラップも選択できることから、スクラップの有効利用とコスト低減に有効な方法となった。

2) 大型冷間圧延設備へ

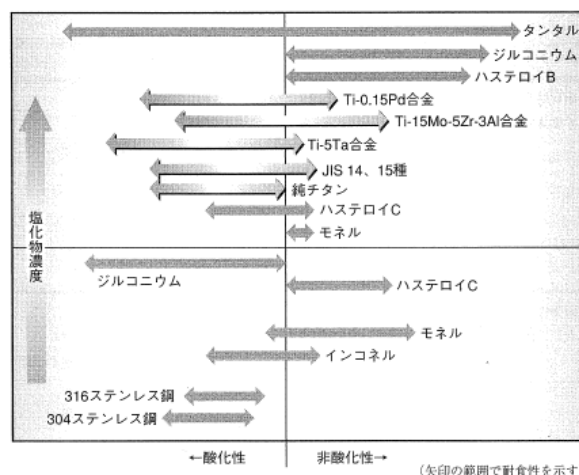


図 6.12 耐食性金属材料の使用可能範囲比較
(神戸製鋼 神戸チタン カタログより)

熱間圧延に引続く冷間圧延も熱間圧延設備の大型化への移行に伴って鉄鋼用の大型冷間圧延設備へと移っていった。チタン圧延材のニーズが高まってきた 1960 年代後半はすでに耐食鉄鋼材料のステンレス鋼の生産が年間数十万トンと本格的化しており、チタン板材の冷間圧延はこのステンレス鋼の製造設備で委託圧延する形を取った。ステンレス鋼業界は 1970 年代に入ると年間生産量 100 万トンからさらに 1980 年へ向けて 200 万トン生産時代に進んでいった。この広く工業界に普及し始めたステンレス鋼時代に、チタン材は耐食性に極めて優れた材料として、ステンレス鋼でも耐えられない化学工業環境が出現し始めたところで登場したことに大きい意味を持った。図 6.12 は耐食性金属材料の使用可能な環境を示すスターンの図であるが、ステンレス鋼は塩素イオンのない硝酸に代表される酸化性酸に使用可能な材料であるのに対して、チタンはさらに過酷な塩素イオンのある環境でも使用でき、同じく酸化性酸での使用可能範囲を示す矢印の領

域も広がっている。さらにタンタル(Ta)や白金(Pt)の少量合金化によって塩酸や硫酸に代表される還元性酸の領域での耐食性も付与されている。このような特性から、チタン材の生産量はステンレス鋼の生産量増加に呼応する形で順調に推移していった。

冷間圧延は熱間圧延で製造された4mm前後の厚さを有するコイルから始められる。1960年代後半のステンレス鋼の圧延機はすでに基本的に現在稼働している形式になっており、真ん中に正及び逆回転が可能な圧延機が1基(スタンド)とその両側にコイル巻取り装置が付いていて左右の巻取りを交互にしながら板圧を減じていくのである。1970年代入ると中近東の大型海水淡水化プラントなどのチタン材を大量使用するプロジェクトが出現し、チタン板材の生産量拡大が急務となり、チタン板材を生産する鉄鋼他各社はステンレス鋼メーカーへの委託圧延から自社製造への転換が迫られてきた。冷間圧延機にはロール(ワークロール)径が小さいものと大径の2タイプがあるが、ステンレス鋼では圧延時に変形抵抗が大きいいため、従来から幅は狭いが圧下力が大きくできる小径ロールの圧延機が使用されてきた。これに対して、大径ロールの圧延機では板圧のコントロールが小径ロール圧延機に劣るものの、幅広の板が製造し易いという利点がある。チタン板も圧延時の変形抵抗が大きいことから、小径ロールか大径ロールか選択が分かれるところである。ステンレス鋼を製造している鉄鋼メーカーは圧延ワークロールが50～80mmと小径の多段(20段前後)クラスターミル(ゼンジアミル 図6.13)を採用していた。神戸製鋼は圧延速度も速くでき、チタン以外の特殊材の圧延も可能なワークロールが150～400mmと大きい6段コンビネーションミル(図6.14)を選択した。

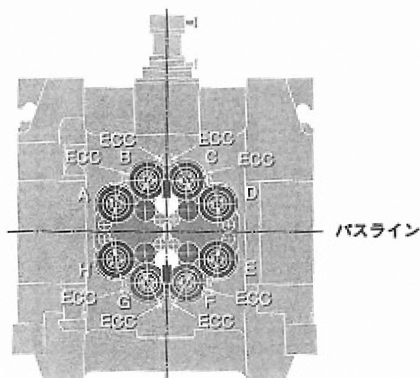


図6.13 ゼンジアミル圧延機のワークロール
(日本チタン協会編：現場で生かす金属材料チタン(2007)P198)

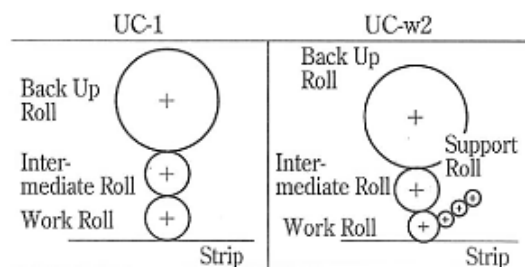


図6.14 6段コンビネーションミルのワークロール
(福田、井端、樽本、澤田：R&D 神戸製鋼技報 Vol.49 No.3 (1999) P33)

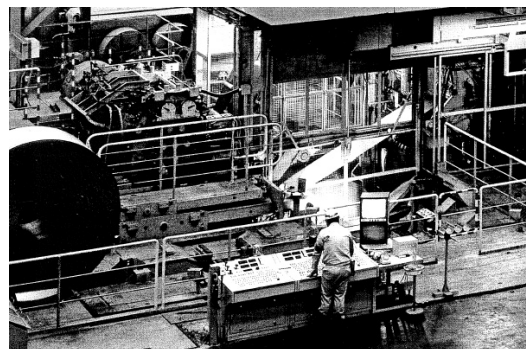


図6.15 6段コンビネーションミルの概観
(神戸製鋼 神戸チタン カタログより)

一方、すでにステンレス鋼を生産開始していた住友金属や1980年代に新規参入した新日本製鉄は自前のゼンジアミル圧延機をさらにチタン圧延ができるように改良した。図6.15は6段コンビネーションミルと巻取り装置である。

6.2.2 圧延技術の検討

チタンを圧延して所定の幅、厚さならびに長さに仕上げるのはステンレス鋼を圧延する圧延機を用いれば容易である。チタン材に対して単なる耐食金属材料として1960年代の化学機器の反応容器や配管などに使用されるのであれば寸法・形状が出てさえいれば良かった。しかし、チタン材に対して単なる耐食性金属材料の範疇から1970年に入り、成形・曲げ変形を行って高効率の熱交換性や複雑形状の要求が出てくるのにしたがって、チタン材そのものの内部特性の解明と改善が必要となった。

1) 結晶粒の調整

金属材料の機械的性質を決める一つに結晶粒があり、どの金属でも製造工程の基本として粒度調整を行っている。チタン板材も同様で熱間圧延と冷間圧延及びその後の熱処理の組み合わせを調整して製品としてのマクロ組織、ミクロ組織をコントロールしている。一般的には結晶粒が細くなるほど機械的強度、延性ともに良くなっていくが、チタン材の場合は変態点(純チタンでは885℃)があり、この温度を超えるとミク

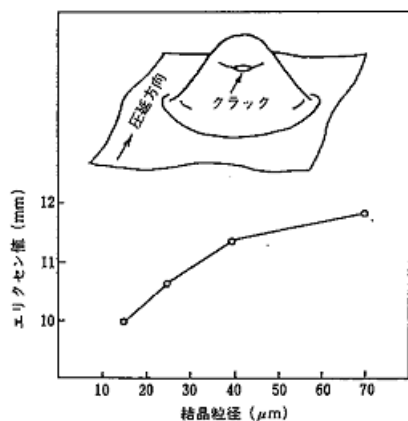


図 6.16 純チタン板材の張出し成形性と結晶粒の関係
(日本チタン協会編：チタンの加工技術、日刊工業新聞社
(1992) P85)

口組織が粗大粒に変わり鋼のようなその後の熱処理では変えることはできない。このため、高温と室温の圧延量の調整は多様性を呈する。1960 年代後半に入って国内チタンメーカー各社はチタン材の消費量を拡大すべく社団法人日本チタン協会が中心となって用途開拓に注力した。その一つにカメラケースなど一般消費財への適用があった。当初、細粒材が常識であったので、冷間圧延量が多くなるように工程設計して 20 μ m 前後に調整した結果、成形コーナー部の凸部で割れが発生してしまった。成形油も含めて成形条件を変化させても解決できなかった。海外でも検討データがなく、結晶粒の影響について張出し成形性を表すエリクセン値で調べた結果が図 6.16 である。試験板を平坦に押さえ、その下部から所定の径を有するポンチを押し上げて図中のような凸形状に膨らませ、凸のトップ部にクラックが生ずる限界高さ（エリクセン値）を試験するものである。成形性の良い材料ほどクラックが生ずることなくポンチ当り先端の高さが大きくな

る。粒結晶粒が大きいほどこの張出し成形性が良くなることが判明し、以後は冷間圧延後の焼鈍温度を高くして結晶粒を 80 μ m 前後に調整することになった。一方建材への適用も日本独自の用途開拓であったが、この長尺のロール曲げ成形では大きな結晶粒 (39 μ m) では図 6.17 (a) にあるように板幅中央にうねりのような大きな凹凸（ポケットウェーブ）が発生した。10 μ m の微細粒に変えた結果、図 6.17(b) のようにポケットウェーブ問題はなくなった。

同じ成形性でも三次元形状の張出し成形では結晶粒が大きいほうが良く、二次元形状の折り曲げ加工ではポケットウェーブを防止するために結晶粒が小さいほうが良いことが明らかにされた。これにより、日本が先行して適用に成功した図 6.18 に示すような博物館などの公共建築物の建材、特に長尺での屋根材並びに外壁材への利用となった。

2) 結晶方位の調整

チタン材は室温では図 6.19 に示される稠密六方という六角柱の結晶構造を持つため、この六角柱の傾き分布によって曲げ加工、凹凸成形などの特性に影響をあたえる。この結晶学の起源は 1912 年に X 線によるラウエ斑点で有名なフォン・ラウエ (von Laue) が「結晶は X 線を回折し、その仕方によって結晶構図がわかる」と発表してからである。1924 年になるとドイツ人ウェーバー (Wever) が結晶の分布図である極図形を著わし、目に見える形にした。この成果は欧米の結晶学研究者に広く伝わり、アメリカ、ドイツを中心に金属の結晶学的研究に反映された。各種金属の結晶構造の決定そのものの構造研究からそれぞれの金属に要求される特性との関係も調べられ、化学分析や金属内の応力測定、結晶配向など多数の研究成果が報告されるに至った。その後の学問的発展についてカ

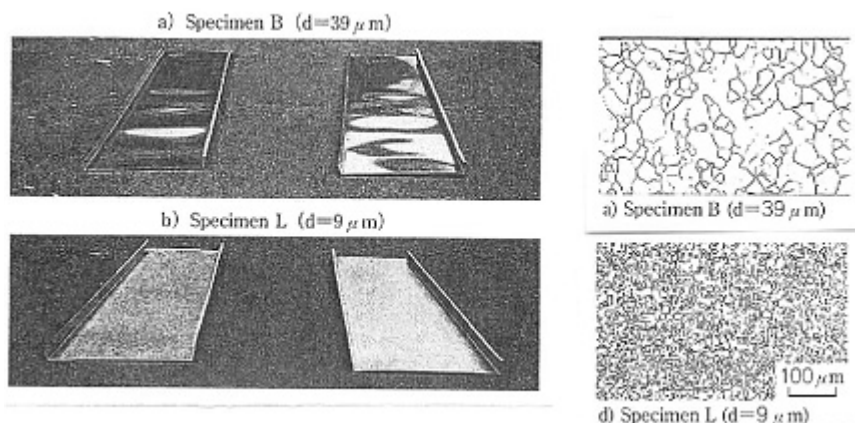
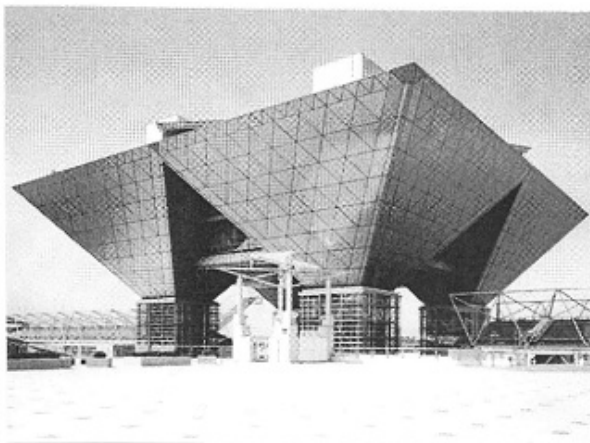
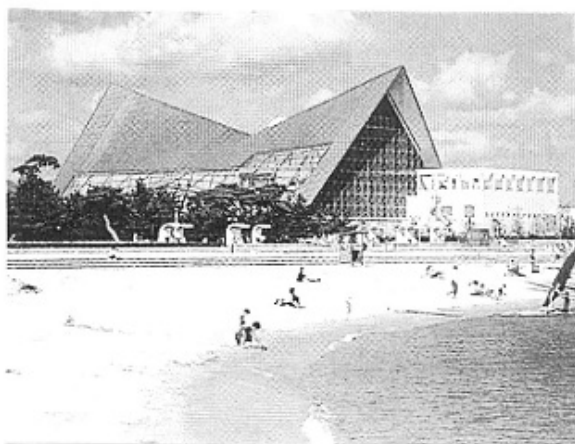


図 6.17 純チタン板におけるポケットウェーブ発生と
結晶粒の影響
(屋敷、宮本、岡本：R&D 神戸製鋼技報 Vol.49 No.3 (1999)
P36)



a) 神戸市立須磨水族園／チタン屋根
b) 東京ビックサイト／チタン外壁

図 6.18 チタン板を採用した建築物
(日本チタン協会 建材カタログより)

リティ (B. D. Cullity) が 1956 年に名著 "Element of X-Ray Diffraction" を著わし、世界中に X 線を用いた結晶学の研究が広まるきっかけとなった。この本は昭和 36 年 (1961 年) にカリティの弟子である松村源太郎によって翻訳され、"X 線回折 要論" として日本で出版された。さらに昭和 41 年 (1966 年) には日本金属学会の啓蒙事業の一つとして金属の X 線回折を長島晋一が "集合組織" を著書で出版し、日本国内の金属研究者の結晶組織学の教科書となった。

チタン材の X 線回折による研究は 1950 年クラーク (H. T. Clark) に始まり、1953 年にはマックハーグ (C. J. McHargue)、ハモンド (J. P. Hammond) が純チタン焼鈍材の (0002) 結晶面分布図である極点図を示している。1960 年に入るとアメリカでのチタン合金の航空機材料適用が本格化したことから、チタン合金の結晶方位集積による材料強化の方法がボッコフェン (W. A. Bockofen) らにより 1962 年に報告され、実際に利用が始まった。日本においてもこの年に住友金属の鋼の研究が学会で発表され、チタン材の分野についても神戸製鋼をはじめ住友金属でも研究が開始された。稠密六方の結晶構造を持つ金属にはチタンの他に亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、ベリリウム (Be)、ジルコニウム (Zr) があるが、この時期に日本国内で結晶方位の集合組織で研究が進んでいた金属は、原子力発電用燃料被覆管として丁度国産化の検討に入っていたジルコニウムであった。神戸製鋼も住友金属もこのジルコニウム原子力燃料被覆管の製造の準備に入っていたこともあり、ジルコニウムと同類の稠密六方であるチタンについてより早く研究に着手でき、製造条件に対応した成果を出しやすい環境であった。

図 6.19 に示したチタンの結晶構造で六角の側面 (柱面) が結晶学的に力を受けた時すべりやすく変形に寄与する。一方、六角の面 (底面) は変形しにくい結晶面のため、この底面の向きの集積度を測ると材料の変形の度合いを評価でき、コントロールすると複雑形状も可能な成形性の良い材料となる。図 6.20 に純チタンの熱間圧延時における集合組織変化の一例を示す。集合組織は天文学で用いられている天球儀と同じ方法でステレオ投影方式によって表されている。表示される円の上下が圧延板の圧延方向 (上に向かって圧延している) で、左右は圧延板の幅方向を表している。円の中心は圧延板の長さ方向および幅方向の垂直方向になり、圧延板から見ると圧延板に平行な面位置を見ていることとなる。円の最上部 (時計 12 時の位置) および最下部 (同 6 時の位置) は円の中心からは直角の面位置すなわち圧延板の長さ方向直角断面の面位置となる。同じように円の左右端 (3 時および 9 時の位

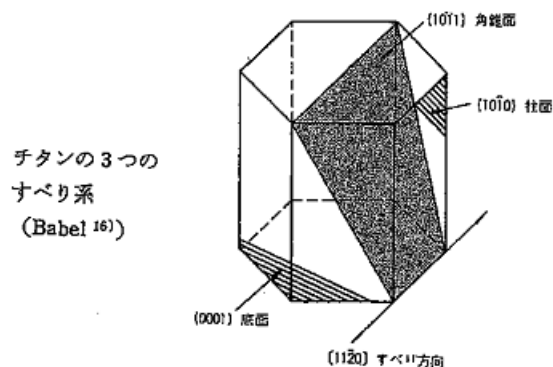


図 6.19 チタンの稠密六方晶構造
(草道、村上、木村、泉：金属チタンとその応用、日刊工業新聞社 (1983) P43)

置)は圧延板の長さ方向に平行な断面の面位置となる。図中では底面の集積度をステレオ投影方式の等高線で示していることになる。等高線の中の数字が大きいほど、等高線の数が少ないほど底面の集積度が高く、結晶異方性を呈する圧延板となる。

ランダムな方位を示すA材は圧延によって板幅上に集積してくるが、圧延温度が低いとより垂直方向に集積が立ってきている様子が判る。また、最初から板幅上に集積しているB材では集積度がより上がっている。結晶構造の方位コントロールは高温での厚板圧延ならびに室温での冷間圧延の両方を組み合わせて工程を組む必要があった。これには自社で持ち始めた圧延機、特に冷間圧延機特性と関連するため、研究での結晶構造解析と製造現場の圧延条件コントロールが一体となって1970年代に取り組み、神戸製鋼、住友金属ともに完成をみた。これには日本のスポンジチタンメー

カーだけが行き着いた高純度の軟質の素材に依存する材料自体の軟質も寄与した。図6.21で示されるように横軸の酸素含有量が少ない軟質材ほど張出し成形性であるエリクセン値が大きくなっており、成形性が改善されていることが判る。海外では航空機用のチタン合金70%以上であるのに対して、日本では純チタンが90%と純チタン製造に設備、技術の両方に注力できたことから、日本独自の製造技術となった。1970年代後半には日本の純チタン板製造技術が不可欠となるプレート式熱交換器用の板材(図6.21)の需要が増えはじめ、ここ数年は化学、食品のみならず船舶用にも適用が拡大して需要が急増している。この成形性に優れたチタン板材を製造できるのは日本メーカーのみで、基礎研究から製造まで一貫して成し遂げた神戸製鋼、住友金属、新日本製鐵のチタン板製造メーカーはメーカー主導が可能な市場を形成した。

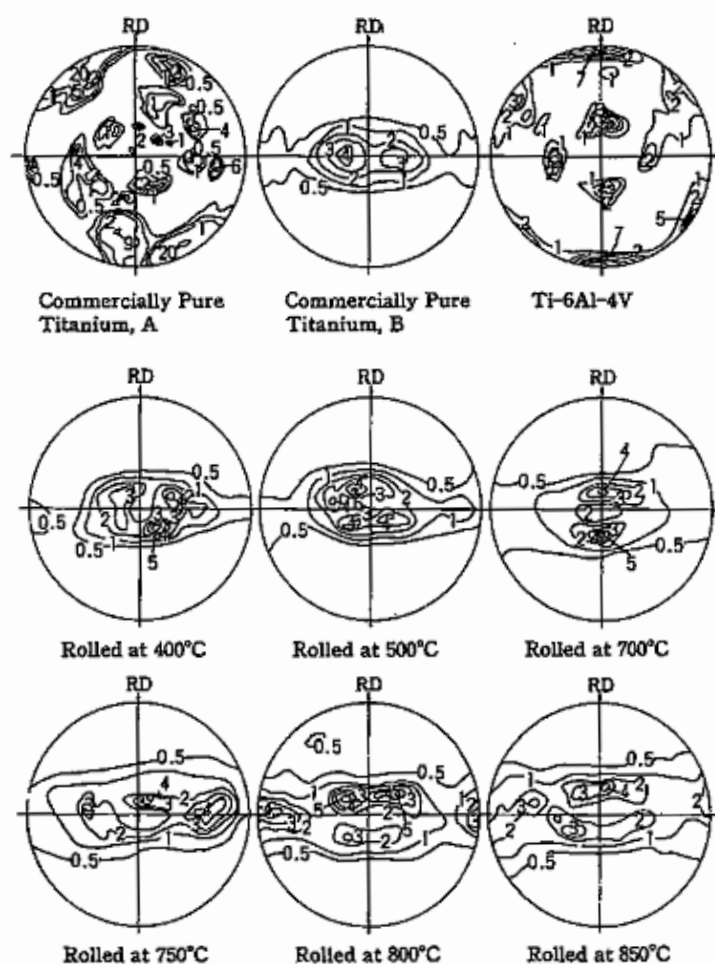


図 6.20 純チタンの熱間圧延による集合組織変化
(八木、福田、田部、西村：R&D 神戸製鋼技報 Vol.32 No.1
(1982) P49)

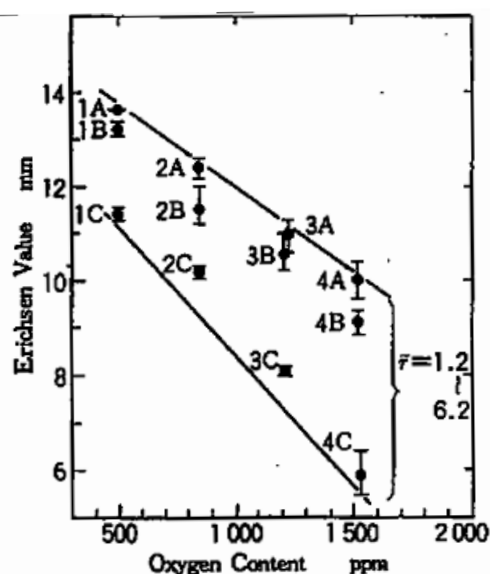


図 6.21 純チタン板の張出し成形性に及ぼす酸素量の影響
(森口、長谷川、西村、谷口：R&D 神戸製鋼技報 Vol.32
No.1 (1982) P25)

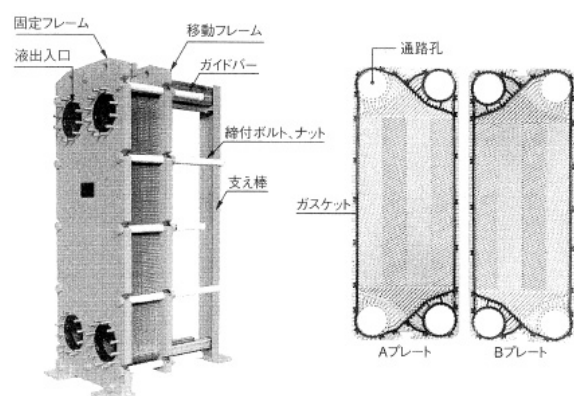


図 6.22 日本のチタン板材が不可欠なプレート式熱交換器
(日本チタン協会 カタログより)

6.3 造管技術

管を製造する方法としてはビレット（円柱状の素材に中心穴を開けたもの）を熱間押し出しで製造する方法と冷間圧延で製造した板材を長さ方向に溶接によって接合して管とする方法の二方法がある。前者は押し出し管またはシームレス管（溶接による継ぎ目＝シーム＜seam＞がない管の意味）と呼び、後者は溶接管と言っている。いずれの製造法も第二次世界大戦前後をはさんで鋼、ステンレス鋼や銅で盛んに適用された方法であり、チタン材はこれらの実績のある技術を背景に 1960 年代から製造が開始された。

6.3.1 押し出し管（シームレス管）

チタン材に適用された押し出し技術の日本における起源は昭和 31 年（1956 年）にさかのぼる。昭和 15 年

（1940 年）、フランスでセジュールネ（J. Sejournet）がガラス粉末を潤滑剤にする熱間押し出し法を開発した。この技術は昭和 31 年（1956 年）神戸製鋼がフランス CEFILAC 社から技術導入し、昭和 33 年（1958 年）からユジヌ・セジュールネ式熱間押し出し法として炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼の押し出し管の製造が開始された。ガラス粉末剤による潤滑はモリブデン入り油潤滑などの方法に比較して押し出し加工中にガラス粉末が溶けた潤滑膜が保温も兼ね、内外表面で途切れることなく肌荒れを起こすこともなく平滑な押し出し製品を可能とした。図 6.23 はこの押し出し法の原理図である。円盤状のガラス粉末潤滑剤が加熱されたビレットと一緒に押し出し機のコンテナに入れられ、押し出しが開始される時点ではガラス粉末潤滑剤はビレットの熱で融けてビレット全面を覆う。

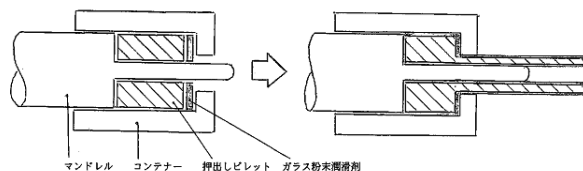


図 6.23 ユジヌ・セジュールネ式熱間押し出し法の原理
(筆者：新規作図)

チタンの押し出し管はこの押し出し機を使い 1960 年代から製造が開始された。チタンビレットの加熱温度は鋼やステンレス鋼と異なるため、ガラス粉末潤滑剤の融ける温度を適正にする必要があり、ガラス組成が調整された。押し出し機を出た管は素管と呼ばれ、内外表面に残っているガラス成分を砂ショットブラストなどで除去した後圧延で製品外径と肉厚に仕上げられ、この後焼鈍、酸洗して試験、検査され製品となる。

押し出し管と次節で述べる溶接管の使い分けは管の肉厚と径の大きさである。チタン押し出し管はこの押し出し機を使い 1960 年代から製造が開始された。チタンビレット限られたコンテナ径からそれよりも小さい径から押し出される原理から製品としての直径に限界が生じる。肉厚も押し出しで素材ビレット中央穴に挿入されるマンドレルとコンテナダイスの製品外径のクリアランスが製品押し出し管の肉厚になるので厚い側でも薄い側でもやはり限界がある。現在の押し出し管の標準的寸法を表 6.1 に示すが、最大外径は 110mm 前後、肉厚は 1～9mm である。この寸法限界から、押し出し管は肉厚を必要とする腐食環境の厳しい高圧配管等に限定されていった。

表 6.1 チタンシムレス管の外径と肉厚
(日本チタン協会 チタンの市場開発スタッフ養成講座
入門コース (2008) P20)

	外径 (mm)	肉厚 (mm)															
		10	12	16	20	30	40	50	60	80	100	150	200	250	300		
	80																
	100																
	159																
	190																
	217																
	254																
	272																
	318																
	340																
	381																
	427																
	450																
	486																
	508																
	540																
	571																
	605																
	635																
	660																
	700																
	763																
	826																
	881																
	1016																
	1143																
	1270																
	1398																
	1652																
	1778																
	2163																

6.3.2 溶接管 (シーム管)

溶接管は薄板圧延で製造された幅広コイルから製品寸法に必要な板幅に切ったフープを素材に多段のロール成形機で順次円形に丸めて、円形状態で板幅両端の接合部を溶接して管とする。造管設備はすでにステンレス鋼管が先行して製造を開始していた。同様の設備をチタン管用として昭和 40 年頃より設備化していき、チタン管製造独自の開発も行われた。神戸製鋼は薄肉チタン管の用途を拡大すべく火力発電所復水器への検討を開始した。この時期は国内の電力需要の急激な増加があり、量拡大の期待ができた。

昭和 44 年 (1969 年) 東北電力(株)秋田火力 1 号機 (350MW) の復水器 (株)日立製作所) のエアクーリングゾーンにチタン管を採用

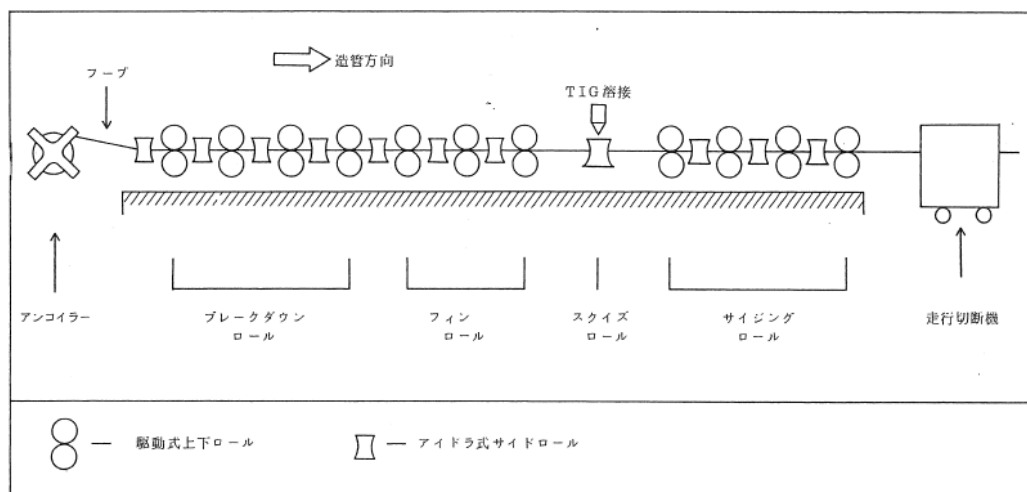


図 6.24 薄肉溶接チタン管の製造工程
(神戸製鋼 大河内賞受賞論文 (1982) P32)

昭和 45 年 (1970 年) 神戸製鋼尼崎製鉄所自家発 4 号機 (5MW) に全チタン管復水器を採用

昭和 49 年 (1974 年) 神戸製鋼加古川製鉄所 5 号機 (50MW) に全チタン復水器 (三菱重工(株)) を採用

昭和 52 年 (1977 年) 事業用として東京電力(株)広野火力 1 号機に初めて全チタン管腹水器が採用された

以後、薄肉溶接チタン管は多くのに新規沿岸発電所へ適用された。住友金属、古河金属、日本鉱業など他のチタンメーカーも薄肉溶接チタン管の製造を始めた。これらの使用実績が認められ、昭和 54 年 (1979 年) には東京電力(株)福島原子力発電所 II - 1 (BWR 型 1,100MW) への初採用を契機に同じく福島原子力発電所 II - 2、3、4 号機、九州電力(株)川内原子力発電所 1、2 号機 (PWR 型 890MW) へも採用となった。この間の発展には技術的に製造設備として生産速度の増加と製品形状改善のための溶接技術と素材フープの成形技術、最新の非破壊検査導入があった。

1) 溶接技術

フープ (狭幅薄板コイル) は図 6.24 に示すように 7 ~ 8 段あるロール成形 (ブレークダウンロール及びフィンロール) 機で管形状として接合部を TIG (タングステンイナートガス) 溶接した後 4 段のスクイズロールで形状を安定化させる。ステンレス鋼溶接管の製造技術を受け継いだ 1960 年代は溶接トーチも一つで溶接速度も 2m / 分前後と遅かった。また、溶接アークも不安定で

- ・溶接ビードの蛇行が起こる
- ・突合せ部に半溶融部分が生じる
- ・シールドガスが乱れてシールが不十分となり、

溶融部で酸化・脆化が生じる

などの現象となつてあらわれた。そこでアークの安定化で検討がされていた高周波溶接電源を採用することになった。高周波溶接電源の採用により図 6.25 に示すように溶接速度が早くなった場合でも、アークが安定していることが確認され、3.5m / 分以上の溶接速度の高速化が可能となった。

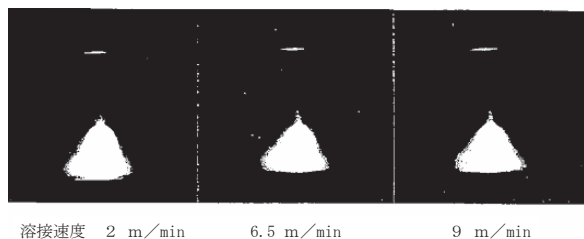


図 6.25 高周波溶接電源によるアークの安定化
溶接条件：溶接電流 100A / アーク長 7mm / 周波数 15KHz
(神戸製鋼 大河内賞受賞論文 (1982) P34)

さらに 1970 年代後半から 1980 年代に入って全チタン薄肉溶接管による復水器の時代をむかえ、生産量の拡大が急務となつてさらに造管スピードを上げるべく技術的検討に入った。一つは神戸製鋼独自技術となる 2 トーチ (ダブル TIG) 溶接と次に述べる成形技術である。2 トーチは従来の 1 つのタングステンアーク溶解 (1-TIG 法、1-Tungsten Inert Gas Welding Method) から直線方向に近接して 2 つ TIG トーチを置き、溶接時の入熱を大きくした方法である。2 トーチ溶接法は造管速度を従来の 2 倍近くまで可能となり、入熱量が上がることで厚肉溶接も可能とした。1.0mm 以上の厚肉溶接管ほどその効果は顕著であった。設備増強をすることもなく生産量を上げることができた。平成 8 年頃 (1990 年後半) には新規造管ラインも設備化され、デジタルインバーター化による造管の速度制御精度も向上された。

2) 成形技術

昭和 35 年頃 (1960 年代) はフープコイルを巻きほどこしながら平坦なままで図 6.24 に示した 7~8 段の成形スタンドで順次真円になるように曲げていった。しかし、真円度計で測ると溶接後は溶接部が凸になる形状をていしていた。これはフープ幅端がどうしても真円の形状になっていなかったため、昭和 45 年頃 (1970 年代に入って) 初期成形ロール (F1) 形状を図 6.26 に示すように幅端を最初から内側にアールを持たせることによって真円度の改善が図られた。この形状改善は溶接直前の成形ロール非対称にすることによってさらに真円に近づけることを可能にした。

3) 非破壊検査技術

1960 年代は溶接管用の非破壊検査としては水圧ま

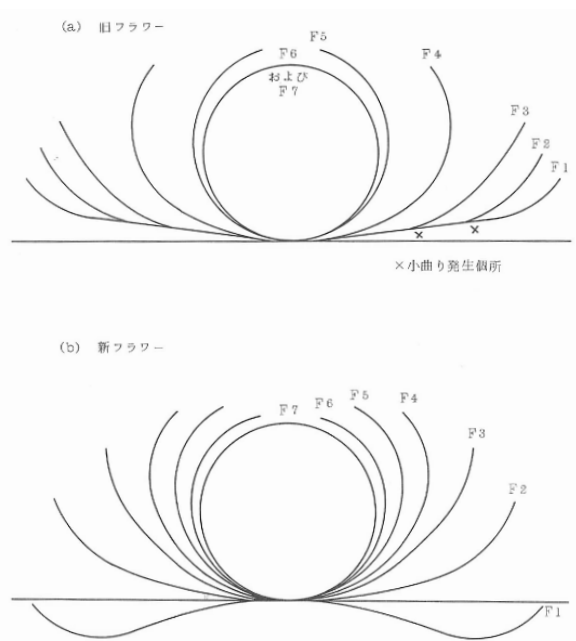
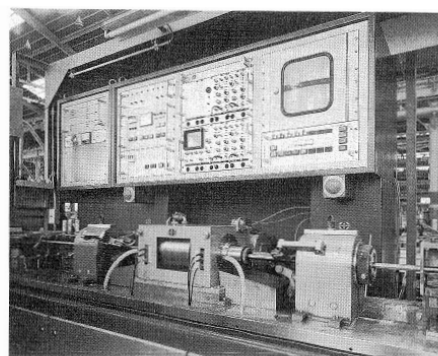


図 6.26 新旧ロール成形の断面形状の違い
(神戸製鋼 大河内賞受賞論文 (1982) P36)

たは空圧による漏れ試験法しかなく、溶接管納入後に漏れが発見されることもあった。昭和 45 年頃 (1970 年代) に入り電気的な渦電流や超音波を使用する非破壊検査法が実用化の時代をむかえ、管類への適用も可能な検査機器が手に入るようになった。1970 年代後半からチタン薄肉溶接管の世界規格でもある ASTM (American Standard for Testing and Materials) にも検査規定が入ってきて、国内チタンメーカー各社は薄肉溶接管にも国内での適用を開始した。図 6.27 は製造ラインに組み入れられた非破壊検査 (渦流探傷お



渦流探傷検査条件の概要

コイル型式	貫通式自己比較型
周波数	32kHz
検査速度	60m/min
警報装置	自動警報装置 (ブザー)
マーキング装置	自動マーキング装置 (フェルト・ペン式)
記録装置	自動記録装置 (ペンレコーダー式)
選別装置	自動選別装置

超音波探傷検査条件の概要

探傷方式	探触子回転式パルス反射斜角法
探触子	硫酸リチウム (ラインフォーカス型)
周波数	5MHz
繰返し周波数	18kHz
探触子回転数	6,000rpm
探触子数	4個 (時計・反時計方向×2対)
媒質	水 (局部水浸)
検査速度	60m/min
警報装置	自動警報装置 (ブザー)
マーキング装置	自動マーキング装置 (フェルト・ペン式)
記録装置	自動記録装置 (熱ペンレコーダー式)
選別装置	自動選別装置

図 6.27 薄肉溶接チタン管の非破壊装置
(神戸製鋼 大河内賞受賞論文 (1982) P50-51)

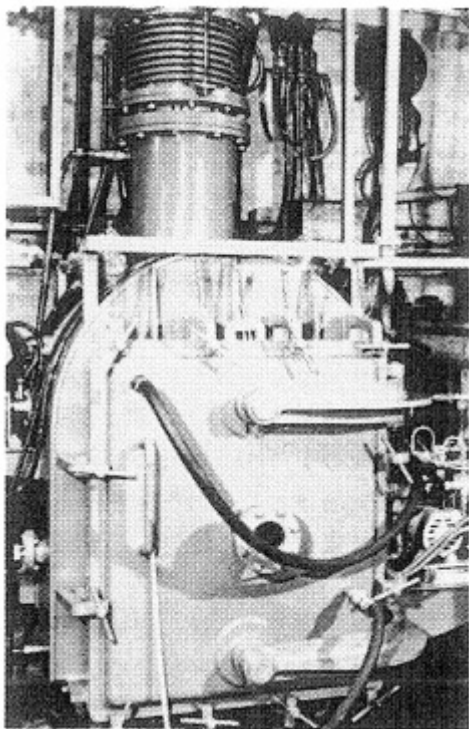
よび超音波探傷) 装置である。

神戸製鋼はチタン溶解から始まり、溶接管までの一貫したチタン製造技術開発に対して、「火力および原子力発電所復水器用チタンの製造加工技術の開発」として昭和 57 年 (1982 年) 大河内記念生産賞をチタン業界で初めて受賞した。

6.4 鑄造技術

鑄造は溶けた金属を製品形状の型に流し込んで製品を製造する方法である。チタンは化学的に活性な金属であり、大気中では酸化してしまうため溶解から鑄型まで真空中または不活性ガス雰囲気でのプロセスが必要である。チタン産業が最も進んでいたアメリカでは 1950 年に開発されたスカル溶解法を 1950 年代にチタンの鑄造に適用し、化学工業向けを中心として生産が開始されていた。日本では昭和 32 年 (1957 年) には工業技術院名古屋工業試験所で我が国初めてのチタン鑄物が研究所規模で製造された。昭和 35 年頃 (1960 年代) に入り、日本でも化学工業用途の拡大に伴ってチタン製のポンプ、バルブなどのニーズが高まり、企業化への動きとなった。

チタンの鑄造技術は製造条件の制約から、技術的には大型化と精密化の方向で進展した。



a) チタン鑄造炉外観

6.4.1 大型化への道

すでに各種チタンミル製品を製造していた神戸製鋼は 1960 年頃チタンの鑄造品を製造すべく研究開発に入っていた。製造法はアメリカで製造していた方法と同じで、図 6.28 に示すように、消耗電極式アーク溶解でチタン素材 (ビレット形状) を溶かし、水冷銅坩堝に最初に溶かしたチタンを固めてスカル (殻の意味) としてこれに鑄造のための溶湯をためた。溶解の最終段階でアーク溶解の投入電力を高めてスーパーヒートの状態にしてルツボを傾けて鑄型に注ぐ方式である。昭和 27 年 (1952 年) に真空装置の輸入販売を目的に創業された真空冶金(株) (現アルバックマテリアル(株)) も昭和 41 年 (1966 年) に真空冶金事業を分離独立してチタンの鑄造を開始した。神戸製鋼における試験鑄造炉とその内部スカルを図 6.29 に示す。

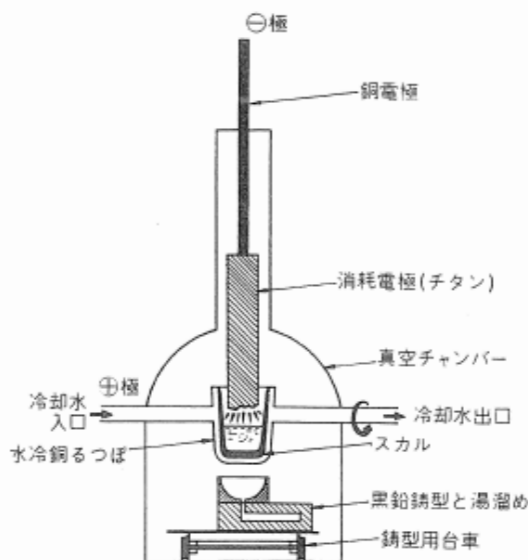
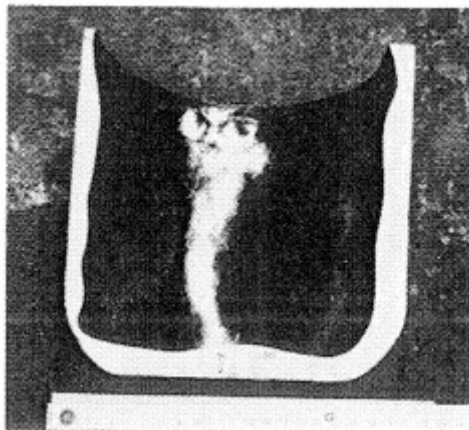
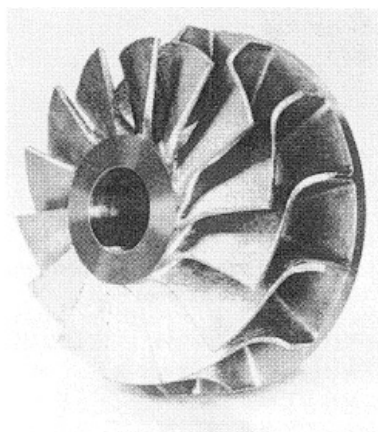


図 6.28 消耗電極式アークスカル炉の構造
(大谷、越智ら：R&D 神戸製鋼技報 Vol.21 No.2 (1971) P24)

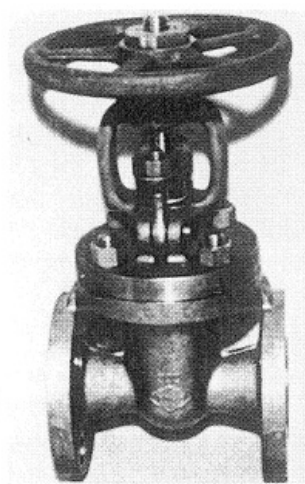


b) スカルの断面形状

図 6.29 消耗電極式アークスカル炉と内部スカル
(大谷、越智ら：R&D 神戸製鋼技報 Vol.21 No.2 (1971) P24)



a) 純チタン鋳物インペラー



b) 純チタン鋳物ゲートバルブ

図 6.30 チタン鋳造製品

(大谷、越智ら：R&D 神戸製鋼技報 Vol.21 No.2 (1971) P27)

この溶解炉では最大 80kg のチタン溶湯を出湯できた。昭和 50 年 (1975 年) で神戸製鋼はチタン鋳造から撤退し、その後昭和 64 年頃 (1980 年代後半) までは真空冶金(株)が国内唯一の会社となった。この過程で出湯量は 170kg / バッチへと拡大していたが、海外の 1 トン / バッチにするとまだ小規模であった。

1980 年代に入り化学工業の更なる拡大により、製造装置の大型化、複雑形状化からチタン鋳造製品の大型化への要望が大きくなってきた。日本国内でもチタン鋳造製品で数百 kg 近いインペラーなどのニーズが出てきて、真空冶金(株)はチタン出湯量を 170kg レベルに加えて小回りの利く 120kg 出湯量炉を新設した。大型製品に対しては溶接で組上げる手法も用いられ、500kg レベルの製品も可能となった。図 6.30 に消耗電極式アークスカル炉で製造されたチタン鋳造製品のインペラー並びにゲートバルブを示す。

チタン鋳造技術で鋳造法同様重要な技術が鋳型である。鋳型は従来の砂型 (酸化ケイ素が主体) では溶湯チタンと反応するため、反応が起こりにくいカーボンが使用された。製品の大小、複雑形状の程度からカーボンブロックを機械加工で削って組上たり、カーボン粉末に糖蜜などを加えて砂型と同じ要領で突き固めたものも使用された。バルブのような中空構造の製品では図 6.31 に示すように中空部分に相当するにカーボンブロックを機械加工して中子として、カーボン粉末を突き固めた外側用型にセットする方法が取られた。この鋳型製造手法は昭和 36 年頃 (1960 年代の当初) から行われ、現在も複雑度は変化したものの基本的には同一手法である。

昭和 55 年頃 (1980 年代) はチタン鋳造のための溶解技術並びに鋳型製造技術にとっても大きな転機の時

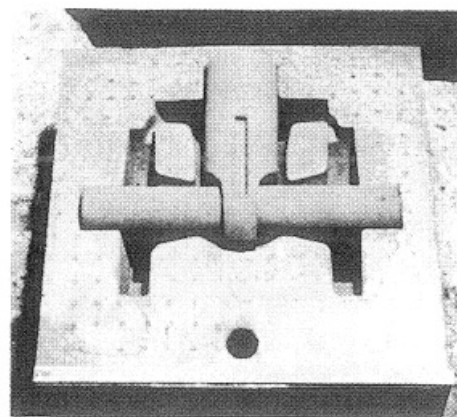


図 6.31 黒鉛粉末成形鋳型

中子：カーボンブロックを機械加工

全体鋳型：カーボン粉末の突き固め

(大谷、越智ら：R&D 神戸製鋼技報 Vol.21 No.2(1971)P25)

期となった。昭和 55 年 (1980 年代) に入り日本経済の拡大に伴って一般消費財へのチタン材適用が急速に広がり、精密鋳造品への要望も急速に高まった。より精密化、より簡便化された鋳造法が日本独自の技術として開発された。

6.4.2 精密化への道

一般消費財のさきがけとなったのはスポーツ用具であった。昭和 64 年 (1980 年代後半) に入り、ゴルフのドライバーヘッドにチタン精密鋳造法が適用され初めて世に出された。これを機に銅合金や他の金属の精密鋳造を行っていた企業や新たに参入する企業も相次いだ。全面曲面からなるヘッド形状は鋳造でしか製造できない製品として他の金属で多用されていたロストワックス法がチタンでも採用された。ロストワックス法は製品形状のワックスモデル表面に耐火泥を塗り、さらに補強泥を塗り重ねた後乾燥→焼成して中のワッ

クスを除去、鑄型が完成する。最初のチタンドライバーは製造にもコストがかかったが、チタンの原子番号が22番なので22万円と高い値が付けられたとも言われた。しかし、ここで鑄型材と鑄込むチタン溶解の両方に技術的問題点が発生した。

1) 鑄型材の開発

鑄型材は通常酸化物であるため酸素との親和力が強いチタンは溶解状態のような高温状態ではこれら酸化物と接触して酸化物の酸素を奪い取り自らは酸化するのである。開発当初は従来金属のロストワックス法で採用されていたSiO₂やMgOなどの耐火材が安易に適用されて、精密鑄造後の形状は問題なくともこの酸化の影響がボールの当たるフェース部分にでた。肉厚の薄い部分では表裏両面からチタン表面で酸化が起こり、酸化硬化してゴルフボールの強い衝撃力には耐えられず割れた現象であった。

鑄型材の基本に立ち返り、図6.32に示す酸化物の標準生成自由エネルギーから検討された。

この図で、チタンと酸化を起こさない酸化物は各温

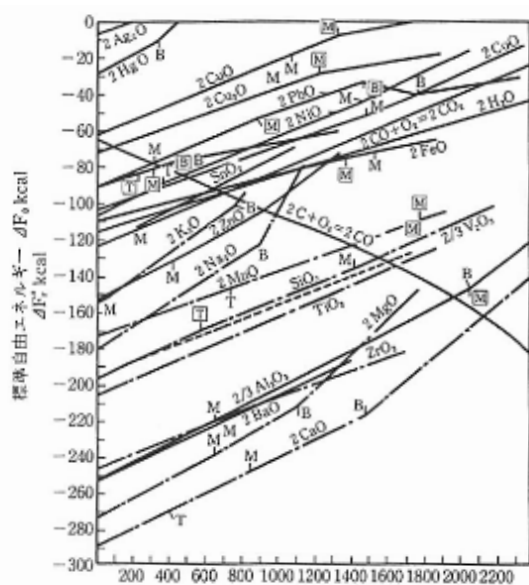


図 6.32 各種酸化物の標準生成自由エネルギー
(草道英武：日本鉄鋼協会 第11回白石記念講座 資料 (1986) P23)

度でTiO₂のデータ線より下にあるものを選択する必要がある。MgOはTiO₂線より下にあるが、チタンが溶かされる2000℃以上ではこの線より上に出てしまうことが予想されるデータとなっている。TiO₂線より下にある酸化物はAl₂O₃、ZrO₂、BaO、CaOである。これらの酸化物を耐火材として鑄型を成形することにより、チタン鑄造材の表面酸化を減らすことができた。しかし、酸化物を泥化→塗布→乾燥する過程でCaOのように水を使用できないものもあり、米田鑄造（現在はヨネダアドキャスト(株)）、三井造船(株)、IHI キャスティング(株)などの鑄造メーカー各社は組成で工夫している。ロストワックス法の標準的なプロセスを図6.33に示す。鑄造後は耐火鑄型を破砕し鑄込み口やバリなど機械的ならびにショットブラストで取り除いた後、表面を硝酸にて酸洗浄化を行う。このようなプロセスで図6.34にあるようなオートバイマフラー部品、自転車ペダル、工具類、アクセサリーペンダントなどの一般民生品が製造されている。

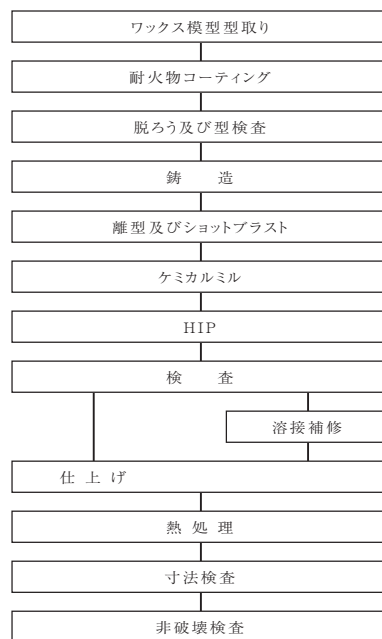


図 6.33 ロストワックス法のプロセス
(伊藤喜昌：金属 アグネ、VOL.58 No.2 (1988) P25)

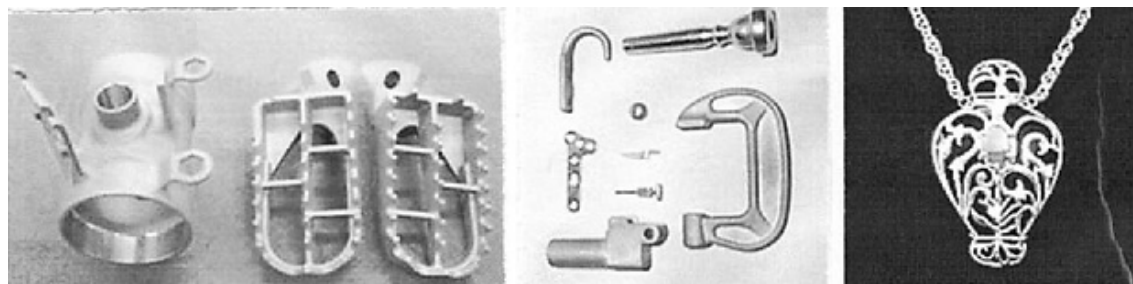


図 6.34 精密鑄造によって製造された一般民生品
(日本チタン協会 カタログより)

2) 溶解法の開発

一般消費財は産業用品とは異なり製品単体が kg オーダーを越すことはなく、溶解装置も大量生産向きに回転率の良いものとする必要がでてきた。新規参入した三菱マテリアル(株)は真空冶金(株)と同規模の 100 から 120kg の出湯量が可能なスカラーク炉を有していた。川崎製鉄(株)は新たに電子ビーム溶解炉を導入し、チタンの精密鑄造を開始すべく、研究を開始していた。米田鑄造(株) (現在 ヨネダアドキャスト(株)) は銅合金鑄造から同じ高周波溶解炉を使用してカルシア坩堝を使用しての新しい試みであった。カルシア坩堝方式では三井造船(株)も新規参入であった。この他にも関東特殊鋼(株)、日立金属(株)、石川島播磨重工業(株)もチタン精密鑄造品を新たなメニューとして加えた。

大同特殊鋼(株)は図 6.35 に示すように高周波溶解炉を使用するが内側に特殊な銅製水冷坩堝を置き、底部ではチタンのスカルが形成され上部ではチタン溶湯が側壁に接触することなく保持される特殊な炉(レビキャストシステム)を開発した。これにより、溶湯準備中

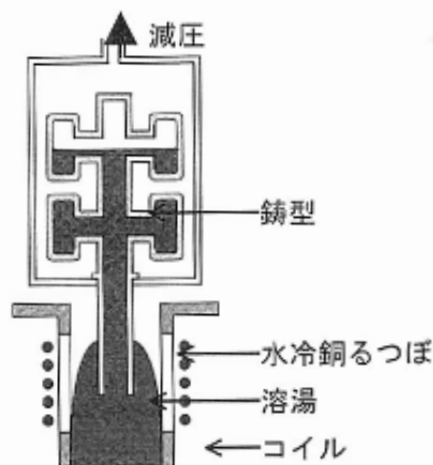


図 6.35 大同特殊鋼(株)のレビキャストシステム
(鈴木、山本ら：日本鉄鋼協会 チタンフォーラム第 1 回研究発表会 概要集 (2008) P56)

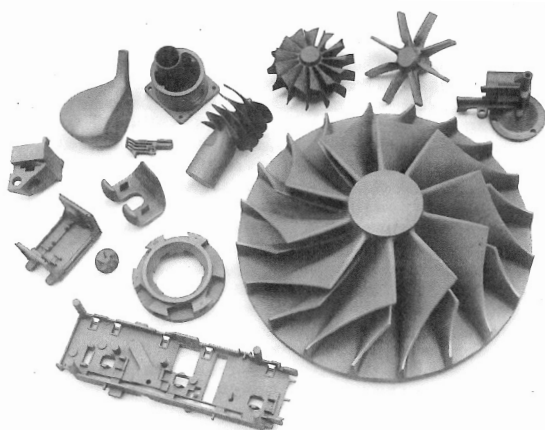


図 6.36 工業製品としてのチタン精密鑄造品
(小野寺幹男：チタン21世紀、日本チタン協会(1992)P175)

のるつぼからの汚染を無くすことができ、工業製品としての組成安定性が保たれ、バラツキの心配もなくなった。

6.4.3 その他の分野への適用

1977 年、アメリカの歯科シンポジウムにおいて R. M. Waterstrat が初めて「歯科用合金に代わるべき合金」としてチタン合金 (Ti-13Cu-4.5Ni) の歯科鑄造物を紹介した。これを契機に世界でチタン歯科鑄造の研究が開始された。日本においては昭和 53 年 (1978 年) の京都大学医用高分子研究センター井田教授、都賀谷らにより初めてチタン歯科鑄造の報告がされた。

歯科鑄造は従来より Co-Cr 合金、金合金などで金属床(入れ歯)金属冠などの歯科補綴物が歯科技工士により作られている。チタンの生体内安定性(適合性)が基礎研究され、整形外科、歯科分野への適用が研究されるに至り、鑄造用材料としても検討されるようになった。歯科分野で鑄造する場合は工業材料に比べてさらにサイズが小さく、寸法精度も工業製品より一桁高い。さらに Co-Cr 合金や金合金で使用されている鑄造機は大気かつガス加熱で溶解する仕組みのためチタンの鑄造には使用できない。鑄型材もリン酸塩やマグネシア系でチタンと高温で反応するためそのままでは使用できないものであった。工業用鑄造機も一般民生品用に小型機が開発されていたが、kg 単位の溶解で歯科鑄造の数十 g 単位の鑄造とは大きな隔たりがあり使用できなかった。昭和 53 年 (1978 年) の京都大学からの発表を契機に、チタン歯科鑄造機とそれに付随する鑄造システム(鑄型→焼成→鑄造)が開発されている。

1) 鑄型材

歯科鑄造鑄型には工業鑄型にはない鑄型寸法調整の特殊性がある。患者から型取りした寸法は実寸であり、これを原型に鑄造すると溶湯金属の凝固収縮で小さくなり、口腔内の形状にフィットしない。そのため、従来歯科鑄造ではリン酸系耐火物に膨張剤を加え、加熱焼成して鑄造金属の凝固収縮分を膨張させておいて、鑄造材が室温まで下がった時は型取りと同一寸法になるように調整されている。工業材料の鑄造では最初から凝固収縮分を計算で鑄型模型に反映させ大き目にしてあるのとは異なっている。

チタンの鑄造では溶湯チタンとリン酸系鑄型が反応するため鑄型材として使えない。そこで京都大学では以下の改良を加えながらチタンと反応しにくい金属ジルコニウムを使用する方法に行き着いた。

鋳 型主骨材＋二次添加剤	寸法適合性
マグネシア ＋ 重炭酸ソーダ ↓ (硬化促進剤)	＜寸法適合性不良＞
マグネシア ＋ 重炭酸ソーダ＋金属アルミニウム ↓ (硬化時膨張剤)	＜寸法適合性改善＞
マグネシア ＋ 重炭酸ソーダ＋金属ジルコニウム ↓ (加熱時酸化膨張剤)	＜寸法適合性改善中＞
マグネシア ＋ エチルシリケート、シリカゲル、ジルコニウム (結合剤)	＜寸法適合性改善大＞

その他、昭和大学歯科理工、東京医科歯科大学なども各種歯科鑄造機に対応した鋳型材システムを開発している。

2) 鑄造機

最初にチタン鑄造機を開発したのは㈱オハラであった。開発当初はアーク溶解部分のみアルゴン雰囲気にして、20～30gのチタン円柱体を全体溶解した瞬間を見計らって遠心鑄造装置を急速回転し、遠心鑄造するものであった。遠心鑄造中は大気中のためチタン鑄造材に酸化がおり、不良品も発生しやすかった。次に遠心鑄造装置を含むチャンバー全体をアルゴンガス雰囲気にすることで改善が図られた。図6.37は㈱オハラのチタン鑄造機外観とその構造である。岩谷産業㈱もほぼ同じ時期にチタン用の歯科用鑄造機を開発した。

鑄造装置は図6.38に示すように上下2室の構造になっている。上室が溶解、下室が鑄型を置く場所で、20g前後のチタンビレットをアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、チタンビレット全体が溶けて下に落ちる瞬間を見計らって溶解室側をアルゴンガスでさらに加圧、鑄造室側は真空中に吸引してチタン溶湯が鑄型の隅々まで入るようにした。さらにその後は鑄造タイミングの自動化や加圧圧力の増加などの改善が行われた。

コベルコ科研は工業用精密鑄造機を歯科用にミニ

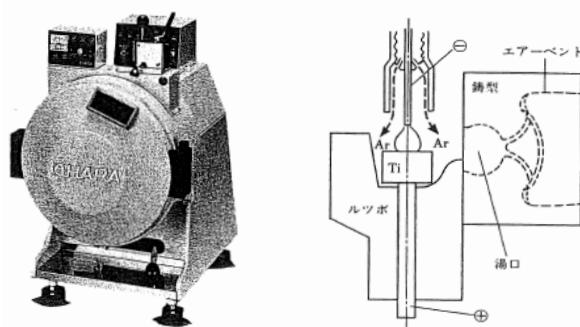


図 6.37 ㈱オハラの歯科用チタン鑄造機の外観と構造
(三浦、井田編：チタンの歯科利用、クインテッセンス
(1988) P78)

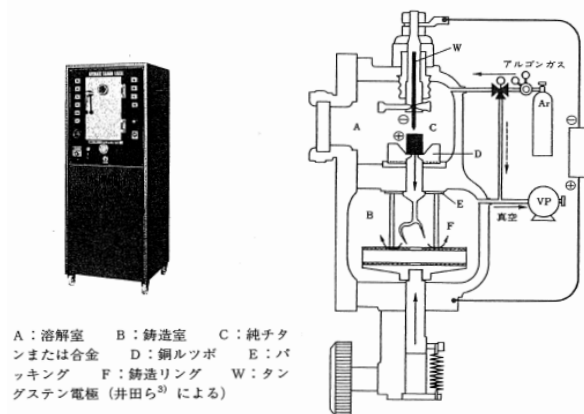


図 6.38 岩谷産業㈱の歯科用チタン鑄造機と構造
(三浦、井田編：チタンの歯科利用、クインテッセンス
(1988) P76)

チュア化した。溶解部分はチタンが溶解状態になった時になるべく反応が起きにくくするためにカーボンをつぼとし、システム全体をアルゴンガス雰囲気が可能な密閉チャンバー内に構成した。数十gと大きめのチタンビレットをアーク溶解し、ビレット全体が溶解した状態でスーパーヒート状態まで温度を上げ、下部に位置する遠心鑄造装置を回して溶湯を落として鑄造する方法である。工業用精密鑄造装置の数倍の遠心力を発生させることができるため、金属床のような大きめの鑄造も欠陥を少なくできた。

これら歯科用精密鑄造機は従来のCo-Cr合金や金合金の鑄造機に比較して数倍も大きく、高価で鑄造システムとしての習熟が要求されるため、大手歯科技工所(会社)が全国ネットで各歯科医院へ供給するシステムを取るようになっている。

参考文献

- 1) 日本チタン協会編 現場に生かすチタン (2007)
- 2) チタニウム協会創立 30 周年記念 国際シンポジウム論文集 (1982)
- 3) チタン 21 世紀へ チタニウム協会 40 周年記念論文集 (1992)
- 4) 日本チタン協会 創立 50 周年記念 論文集(2002)
- 5) 日本チタン協会 カタログ (2006 年)
- 6) 神戸製鋼 神戸チタン カタログ
- 7) 白い鋼 日本ステンレス 50 年史 (1984)
- 8) 日鉱鉬業 社史 1956-1985 (1985)
- 9) R&D 神戸製鋼技報 Vol. 21 No. 2 (1971)
- 10) R&D 神戸製鋼技報 Vol. 32 No. 1 (1982)
- 11) R&D 神戸製鋼技報 Vol. 49 No. 3 (1999)
- 12) 神戸製鋼 大河内賞受賞論文「火力および原子力発電所復水器用チタンの製造技術の開発」(1982)
- 13) カリティ (松村源太郎約) X 線回折要論、アグネ (1961)
- 14) 長島晋一：金属学新書 集合組織、日本金属学会 (1966)
- 15) 日本チタン協会編 チタンの加工技術 (1992)
- 16) 金属チタンとその応用、日刊工業新聞社 (1983)
- 17) 国立科学博物館：産業技術の歴史 資料番号 100410081042 ユジーヌ・セジュール式熱間押出法
- 18) 日本鉄鋼協会 第 11 回白石記念講座 資料集 (1986)
- 19) 日本鉄鋼協会 第 161・162 回西山記念講座 (1996) P119-214
- 20) 日本鉄鋼協会 基礎研究部「日本でチタンの研究開発はどこまで進んでいるか」(1993)
- 21) 日本チタン協会 第 9 回チタン講習会テキスト (2002)
- 22) 日本チタン協会 チタンの市場開発スタッフ養成講座 資料 (2008)
- 23) 大谷、越智ら：R&D 神戸製鋼技報 Vol. 21 No. 2 (1971) P24-27
- 24) 小野寺幹男：チタン 21 世紀、日本チタン協会(1992) P174-178
- 25) 真空冶金(株) 50 年史 (2007)
- 27) 飯久保知人：日本チタン協会 50 周年記念、日本チタン協会 (2002) P68-72
- 28) 鈴木、山本ら：日本鉄鋼協会 チタンフォーラム 第 1 回研究発表会 概要集 (2008) P56-63
- 29) 伊藤喜昌：チタンの鑄造、金属 アグネ Vol. 58 No. 2 (1988) P23-29
- 30) 三浦維四、井田一夫編：チタンの歯科利用、クインテッセンス出版 (1988 年)

7 | まとめと考察

7.1 まとめ

日本のチタン産業は第二次世界大戦後の混乱期に誕生したにも関わらず欧米列強の中で順調に発展を遂げ、チタン展伸材供給においてはアメリカ、ソ連（後 CIS）に次ぐ世界第三位を占める主要国となった。

日本のチタン産業の現在の発展には以下の要因があげられる。

- 1) 第二次世界大戦後の混乱期にもかかわらず、世界で初めてチタン製造を工業化したアメリカに遅れることなく数年でスポンジチタンの製造に追いついた。そして最大市場であるアメリカ航空機産業へスポンジチタンを供給するチャンス（冷戦の始まり）に巡り合えた。

↓

日本製スポンジチタンの品質は年々向上し、最高品質のランクを付けられて欧米の航空機産業には不可欠の素材となった。

- 2) 日本国内でのチタン展伸材製造は戦後の航空機・兵器関係製造の制限により、平和目的（石油精製、化学工業など）が明確な純チタン材製造に絞り込まれ、結果的にこれに特化された。

↓

純チタン材の製造技術、品質向上に注力でき、原料である高品質（高純度）の国内スポンジの存在にも恵まれて、最高品質の純チタン材を製造可能とした。

- 3) チタン材の需要が伸びてきた時期と日本の鉄鋼業が大きく拡大した時期が一致しており、多くは鉄鋼メーカーが自身でチタン材を製造していたため世界で最も進んだ大型鉄鋼製造設備でチタン材を製造することとなった。

↓

欧米のチタンメーカーは純チタン製造設備をチタン専用設備化としたが、かえってその後の大型化、ハイテク化ができなくなった。これに対し、日本では大型鉄鋼製造設備により広幅で均質・高品質大型コイル（巻板）を低コストで供給することができるようになった。

原料素材である世界最高品質の国内スポンジチタンと国内大型鉄鋼製造設備による高品質、低コスト製造が日本のチタン産業を世界のトップレベルに押し上げたと言える。

7.2 今後への考察

今後の日本のチタン産業を考える場合、他の産業の場合同様すでに肩を並べて安定した競合状態にあるアメリカ、ヨーロッパ、CIS 以外の発展途上国との関係を考える必要がある。特に近年の発展が著しい中国やインド、ベトナムなどである。

中国は数年前まではスポンジチタンを製造するメーカーは 2 社しかなかったが、2003 年前後を境に急激に増加して 2007 年末で 20 社以上になっている。スポンジチタンを原料とする展伸材メーカーも 2000 年以前に比較して数倍に増加している。そして 2007 年末時点でスポンジチタン、展伸材ともに中国国内需要量を超す生産量となり、生産量も日本を抜いた。さらに数%の伸びで生産量が伸びることが確実となっており、中国国内需要をオーバーする分は当然中国から輸出され、日本へも輸出攻勢をかけてくるものと推定される。日本としては中国の予想される輸出攻勢に対して今後どうすべきか考える必要がある。

1) スポンジチタンにおける技術的対策

日本のスポンジチタンは工業的に生産されている中で最も不純物が少なく、大規模生産によって製造コストも下げられていることはすでに述べた。これに対して中国の製造するスポンジチタンはジェットエンジン回転部品をはじめとする航空機重要部品への使用はまだ不可能なレベルで、高い成形性を要求される純チタン板用の極低酸素量のグレードは精錬法の問題からまだ製造できないでいる。この技術的格差はしばらく維持できると推定されるが、上記以外の日本市場の 50%以上を占める化学工業、自動車・民生品などの一般用途材は労働コストの安い中国材に席卷される恐れが出てくる。

対策としてはスポンジチタン製造コストを今以上に下げる必要がある。そのためには現状プロセスの低コスト化見直しと新精錬技術の早期実用化が考えられる。

① 現状プロセスの低コスト化

世界のスポンジチタンメーカーが未だできていないが、還元プロセスの完全連続化である。 TiCl_4 の Mg 還元 ($\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$) においていかに Ti 金属（スポンジ状）部分を抜き取りさらにスポンジ状 Ti に含まれる余剰未反応 Mg と生成 MgCl_2 を分

離するかである。これには前段の液体プロセスから後段の混合プロセスへの変化という困難さ

前段：液体（ TiCl_4 および溶融 Mg）プロセス

後段：固体（スポンジ Ti + 液体（溶融 Mg）

+ 気体（ガス状 MgCl_2 ）混合

はあるが、密閉内でのパイプ内プロセスから落下または機械的横移動を含めたプロセスを入れることで可能となるのではないだろうか。完全連続化は熱的エネルギーの低減に最も効果が出てくるであろう。

② 新精錬法の実用化による低コスト化

現在イギリス、アメリカがそれぞれ中心となって新チタン精錬法が研究されている。日本では大阪チタニウムテクノロジーズ、東邦チタニウムのスポンジチタンメーカー2社、神戸製鋼、新日本製鉄のチタン展伸材メーカー2社が経済産業省の補助金を得て日本チタン協会のもとで日本独自の JTS（Japan Titanium Society）法を技術開発中である。プロセスの概念を図 7.1 に示すが、精製された TiO_2 を CaO によって直接還元して金属 Ti とし、連続して溶解を行いインゴットとする方法である。工程の詳細は開示されていないため不明であるが、このプロセスによってスポンジチタン製造に相当するコストが 30% 低減されると推定されている。

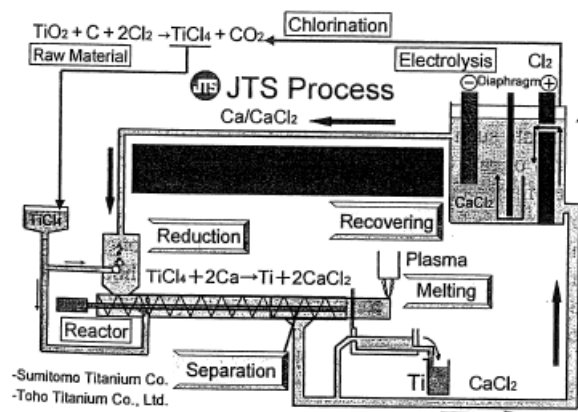


図 7.1 日本独自技術による新チタン精錬法（JTS 法）
（M.Yamaguchi et al :Ti-2007 Science and Technology
（2007）P143）

これらの新技術は実用化に至れば日本の独自技術として、中国対策のみならず世界のスポンジチタン製造をリードするものとなりえる。

2）チタン展伸材における技術対策

中国のチタン展伸材で日本の技術に追いついていないのは 1000mm 以上の幅広で 1mm 以下の薄板コイルと、この薄板から製造される薄肉溶接管である。いずれも新規設備投資と製造技術ならびに製造現場作業者の高

い技量が必要となる。この分野では日本の技術は世界のトップクラスにあり、数年は技術的優位を保てると考える。しかし、数年後にも技術優位を保つためには更なる工程の連続化、より低コストで可能な圧延ロールの広幅化、エネルギー原単位に立返った省エネルギー化、製品仕上がり精度の向上など積重ねる必要がある。

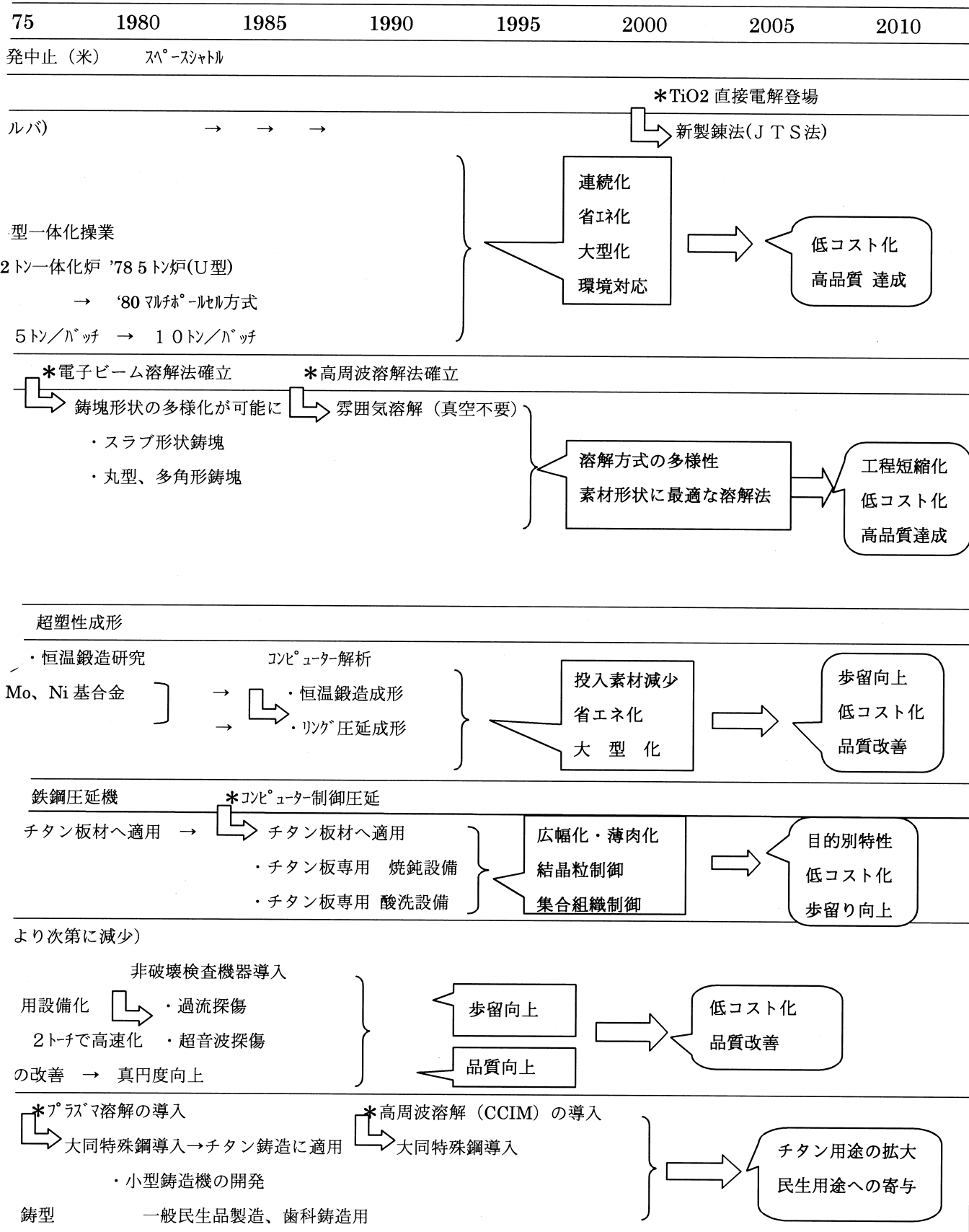
一方、中国がすでに技術的に追いついて輸出を開始している数 mm 以上の厚板、鍛造素材となるビレットや鍛造丸棒、線材などは国際分業化の流れとして致し方ないかもしれないが、神戸製鋼、住友金属、新日本製鐵グループがそれぞれ開発している低コスト耐食チタン合金や低コスト高強度チタン合金などのチタン材質で差別化して日本産のチタン材料を世界チタン市場に広め、新規需要拡大に寄与できると思う。

参考文献

- 1) 中国チタン協会 2008 年統計データ
- 2) 兵頭剛二：日本チタン協会西日本支部 平成 18 年度報告（2006）
- 3) Ti-2007 Science and Technology（第 11 回チタン国際会議論文集）JIM（2007）

8 | チタン製造技術の系統化

西暦	1940	1945	1950	1955	1960	1965	1970	19
歴史	第二次世界大戦		朝鮮戦争		ソ連人工衛星		ソ連有人宇宙飛行	
精錬技術	'37 クーロール法確立		'46 鉱山局金属 Ti 生産		* '53 クーロール博士来日		* TiCl ₄ 電解法登場	
			↳ '54 操業開始				↳ 新製錬法(ミネ	
	<塩化炉>		団鉱塩化炉		→		流動塩化炉	
	<精製>		銅線触媒		→ 硫化水素		→ ピッチ系へ	
	<Mg 還元>		還元／分離の2段階操業		→		I 字型一体化 or U 字	
	<Mg・MgCl 分離>						'76	
溶解技術	<MgCl 電解>				'61 電解開始(モノポール方式)		→ '74 電解密閉セル化	
	<スポンジチタン>		第1次・第2次 CCC 輸出				2トン／バッチ →	
	米 Mo アーク溶解法確立		→ * Ti アーク溶解法確立				* プラズマ溶解用確立	
鍛造技術			'53 Gilbert 氏来日		アーク溶解法を技術指導		↳ 溶解原料の拡大	
	↳ 神戸製鋼		→		チャージ法により大型化		・各種形状スクラップ	
圧延技術			住友金属				・スポンジチタン	
造管技術	<押し出し管>		ジューヌ法技術導入		→ Ti 管に適用		→ (溶接管の増強に	
	<溶接管>				ステンレス管製造設備の適用		→ Ti 管専	
鑄造技術	<溶解方式>				* アーク溶解の導入		↳ 消耗電極式アーク溶解鑄造炉	
	<鑄型材>				真空冶金、神戸製鋼		・カーボン鑄型	
鍛造技術							→ 酸化物系	



9 | あとがき・謝辞

今回の「チタン製造技術の系統化」では日本チタン協会筒井政博専務理事、伊藤均部長に協会が保有する多くの歴史的資料、チタン製造会社社史、カタログ類ならびに技術資料を活用させて頂いたことことを感謝いたします。所属するコンサルタント諸氏からも貴重な技術上の史実、アドバイスをもらいました。

スポンジチタン製造技術では大阪チタニウムテクノロジー(株)市橋弘行顧問、東邦チタニウム(株)小泉昌明

顧問からヒアリングさせていただきました。チタン溶解技術、展伸材製造技術では(株)神戸製鋼所元理事草道英武博士、西村孝博士にたくさんのご助言を賜り、鑄造技術におきましてはアルバック(株)小野寺幹男取締役 に多くの技術変遷を聞かせていただきました。

大学では東北大学金属材料研究所花田修二名誉教授並びに鎧屋匡研究生、関西大学工学部小松伸也教授、杉本隆史教授に学会関係のお話を伺いました。

付録 登録候補一覧

No.	名 称	資料形態	所在地	製作者	製作年	コメント
1	スポンジチタン精製分離炉	実機設備 稼 動	(株)大阪チタニウムテクノロジー	(株)大阪チタニウムテクノロジー	1970 年	1970 年頃のスポンジチタン製造に使用された。現存で最も古い。
2	気相還元反応による金属チタン	実 体 展 示	東北大学金属材料研究所	東北大学工学部	1959 年	昭和 34 年(1959 年) 竹内栄教授らが当時としては珍しい気相還元法で Mg と TiCl ₄ を反応させて高純度 Ti を得た。
3	ボタン溶解炉	実機設備 稼 動	東邦チタニウム(株)	東邦チタニウム(株)	1954 年	スポンジチタンの品質管理のためスポンジチタンを溶解するのに 1954 年から使用されている。
4	アーク溶解炉	実機設備 展 示	関西大学化学生命工学部	日本真空技術(株)	1959 年	関西大学工学部が創設された時に、合金開発のために当時珍しかったボタン溶解炉を導入した。
5	チタン製揚水ポンプ	実機設備 展 示	トーホーテック(株)	東邦チタニウム(株)	1973 年	1971 年から温泉向けポンプとして初めて製造された。
6	材料引張試験機	実機設備 展 示	関西大学化学生命工学部	Saml Denison & Son Lo Makers	1908 年	引張試験機としては最も古く、構造もテコ式で国内でも唯一と推定される。

国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第13集

平成21(2009)年5月29日

- 編集 独立行政法人 国立科学博物館
産業技術史資料情報センター
(担当：コーディネイト・エディット 永田宇征、エディット 大倉敏彦・久保田稔男)
- 発行 独立行政法人 国立科学博物館
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20
TEL：03-3822-0111
- デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク