

チタンとシリコンにかける思い - ある素材メーカーの地道な取り組み -



企業レポート

小笠原 忠司*

“Dedicating our passion for Titanium & Silicon”

- Endeavor by the one material maker -

Key Words : Titanium, Silicon, Production, Method, Material

1. はじめに

最近あちこちの金属材料の盗難騒ぎが新聞紙上で賑わっているが、鉄鋼等金属材料や各種素材の需要が旺盛である。一方、特に非鉄金属（AlやMgなど）で顕著であるが、製錬業が日本から姿を消している。このような中で当社はチタンと高純度シリコンを製造しているが、いずれ同じような道を辿る可能性もある。そこで本レポートでは小規模ながら残された非鉄製錬業を営むものとしてどのようなことと思いつつ日々奮闘しているのかを伝えてみたい。

2. 当社の沿革

住友チタニウム株式会社では、20世紀になって姿を現した、軽くて強く、しかも錆びない夢の金属チタンと産業の米と呼ばれている半導体用シリコンを製造している。この両先端材料を同じ社内で手がけているのは世界で当社のみである。その足跡を振り返ってみると、当社のルーツは1937年設立された大阪特殊製鉄所で、電気炉銑の廃棄物であるチタン酸化物が富化したスラグを頼りにスポンジチタンの製造技術開発に着手したのが1951年、翌1952年、大阪チタニウム製造株式会社と社名を変更し日本初のチタン試験工場を建設した。その年米国向けに1tの

輸出に成功し日本のチタンの歴史が始まった。またチタン製造時に副産物として生成する四塩化珪素を原料として1957年に多結晶シリコンの研究開発を開始し、1960年には多結晶シリコンの製造を開始した。1961年には単結晶の製造も開始した。またNEDOの助成を受けて電磁鑄造法による太陽電池用のインゴット、及びウェハー製造にも成功した。1998年シリコンウェハー事業は住友金属工業に合併され（これは後にSUMCOとなっていく）、現在の住友チタニウム株式会社はチタン部門と多結晶部門を中心とした会社となっている。そして2007年10月から社名を株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ（OSAKA Titanium technologies Co.,Ltd. 略称：OTC）に変更の予定である。

3. チタンについて¹⁾

チタンはイギリスで1791年、ドイツで1795年に独自に発見され「チタン」と命名された。若い元素である。チタンは資源に恵まれ、地殻を構成する元素としては9番目、実用金属としてはアルミニウム、鉄、マグネシウムに次ぐ埋蔵量（約0.6%）である。鉱石は、イルメナイト（またはチタン鉄鉱）や金紅石（またはルチル）などとして存在しており、主な採掘は、オーストラリア大陸やスカンディナヴィア半島、北アメリカ大陸などで、国別ではオーストラリア、カナダ、南アフリカ共和国、インドなどが多い。以前月面の岩石から12.1%のTiO₂が検出され話題となった。

3.1 チタンの特性と主な用途

3.1.1 チタンの特性

1) 軽いこと



* Tadashi OGASAWARA

1951年4月生
名古屋工業大学工学部工業化学科課程修了（1975年）
現在、住友チタニウム株式会社、開発部、技術顧問、技術士、化学工学、電気化学
TEL：06-6413-4309
FAX：06-6413-4361
E-mail：togasawara@sumitomo-ti.co.jp

比重4.5で銅やニッケルの約半分、鋼の約6割である。

2) 強い

純チタンの比強度はアルミの3倍 鋼を上回り、チタン合金では特殊鋼以上である。

3) さびない

耐食性はステンレス鋼を上回り、対海水性は白金並である。

4) その他

耐熱特性、人体適合性、弾性特性、意匠性(表面酸化着色)などもある。

3.1.2 主な用途

多くは各特性が組み合わされて使用されている。従来からのジェットエンジンをはじめとする航空・宇宙分野材料、建材、化学プラントや発電所用熱交換器、海洋関係材料が多かったが、最近では半導体、医療機器、人工歯根、人工関節/人工骨、腕時計、眼鏡、スポーツレジャー用品、自転車、車椅子、バイクマフラー、絵画さらに形状記憶合金の材料など民生品にもかなりの量が使われ始めている。

3.2 スポンジチタンの出荷量と

世界のスポンジメーカーの生産能力

以下に日本のスポンジチタン出荷量と世界のスポンジメーカーの生産能力を示す。世界のチタン需要は、一般産業用や民生用需要が着実に拡大している中で、民間航空機向け需要の大幅な増大(受注機数の増大だけでなく燃費向上を目的とした1機当たりチタン使用量の大幅増大)に伴い急速に拡大している。このような状況のもと、国内外のスポンジメーカーは、能力増強計画を相次いで発表している。

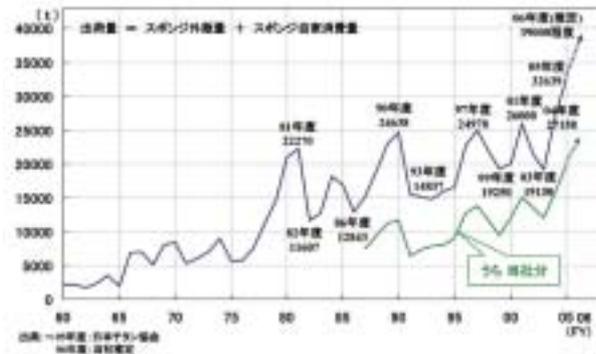


図1. 日本のスポンジチタン出荷量

国名	単位 (千t)							合計
	チタニウム	純チタン	純チタン	純チタン	純チタン	純チタン	純チタン	
2004	15	15	9	9	27	19	6	127
2005	20	20	12	12	36	25	9	167

表1. 世界のスポンジメーカーの生産能力²⁾³⁾

3.3 スポンジチタンの製造方法⁴⁾

3.3.1 製造概要

一般消費者の手にTiが渡るまでには、“ 鉍石 製錬(スポンジチタン) 溶解(インゴット) 加工(板やパイプ) 製品 ” といった工程を経る。少量ではあるがインゴットを経由せずにスポンジチタンを粉末化しそれを成形後焼結して製品とする場合もある。

当社では鉍石の製錬から溶解までの工程を担当し、鉍石から金属を抽出する一番川上を受け持っている。主要な製造方法は四塩化チタンをマグネシウムで還元するKroll法、ナトリウムで還元するHunter法、熔融塩中のサブクロライド(TiCl₃)を電解還元する電解法があるが現在はほぼ全てKroll法で製造が行われている。

3.3.2 当社の製造方法

当社の製造方法もKroll法である。以下に工程フローを示す。

チタンの製造工程は大別して、下記の5工程に区

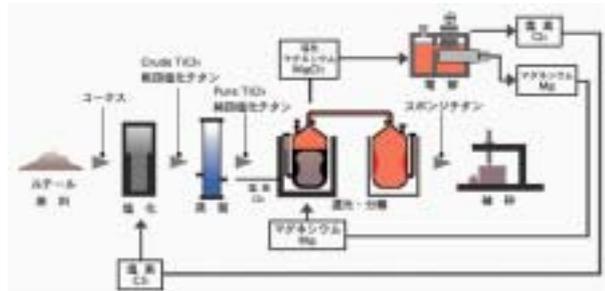


図2. チタン製造工程⁴⁾

分される。

- 1) 塩化・蒸留工程(純四塩化チタンの製造)
- 2) 還元・真空分離工程(スポンジチタンの精製)
- 3) 電解工程(塩化マグネシウムの電気分解)
- 4) 破碎・整粒・梱包工程
(スポンジチタンの破碎および梱包)
- 5) 溶解工程(チタンインゴットの製造)

最近の“チタンブーム？”により世界中でチタン製錬を始めようとする動きがあるが、彼らがうまくいかないのは「還元のみでTiが手に入る！」のではないことを理解していないことがその理由の一つである。塩化、電解、還元、分離等々個々の技術それぞれが完成し、それらがうまく組み合わせられ最適化されることにより全体として一つのプロセスとして完成しているのである。

1) 塩化・蒸留工程(純四塩化チタンの製造)

耐火物炉内で天然ルチル、合成ルチルおよびチタンスラグ等の酸化チタン原料と還元剤のカーボンで流動層を形成し、約1000℃で塩素化する。チタンと同時に不純物元素も塩素化されるので生成ガスに同伴された未反応原料や高沸点塩化物を粗取りし、四塩化チタンガスを液体四塩化チタンで凝縮液化させる。次に四塩化チタンは沸点が136℃なので沸点が近隣の不純物に注意しながら蒸留する。塩素化流動炉の生産性は世界でトップクラスであり、蒸留による四塩化チタンの品質は5Nを越えている。

2) 還元・真空分離工程(スポンジチタンの精製)

ステンレス製容器内で純四塩化チタンを900℃に加熱した金属マグネシウムで還元し、スポンジチタンを得る。副生成物の塩化マグネシウムは、還元反応中に圧力を加えて定期的に抜き取る。還元反応終了後のスポンジチタン塊に含まれる塩化マグネシウムと未反応マグネシウムは真空雰囲気の中で高温で蒸発除去(真空分離工程)されスポンジチタンとして取り出すことが可能となる(図3)。この還元と真空分離は以前は別々に行われていたが、当時の通産省の補助金を得て両方を組み合わせる「還元分離一体化」法を完成させ、高い生産性で製造に寄与している。

3) 電解工程(塩化マグネシウムの電気分解)

還元反応中に抜き取られた塩化マグネシウムは、電気分解により塩素とマグネシウムに分解され、塩素は塩化工程へ、マグネシウムは還元工程へそれぞれ送られ再利用される。この電解槽は従来の単極を使用した電解槽ではなく複極を使用しており、1978年当社で開発を始め、カナダのALCAN社も加わり、1980年から実用化された。電力原単位が大幅に向上



図3. スポンジチタン

し、しかも電解槽あたりの生産量は当時の小さな電解槽に比べると6倍、今では15倍にも達している。その技術はマグネシウム生産用に輸出されていたが、今は中国の熱還元製造法に押されている。しかし、将来的には再度活用されるのではないかと考えている。

4) 破碎・整粒・梱包工程

(スポンジチタンの破碎および梱包)

還元分離が終了したスポンジチタンは、押切型の破碎設備によって大割された後、切断機、クラッシャーにより、小割する。小割されたスポンジチタンは(図4)、部位によって微量成分が異なるためブレンダーによって混ぜ合わせて品質を均一化し、スプリッターでドラム缶に均等分配する。要求される粒度と品質に調整されたスポンジチタン(図4)は、品質検査の後、出荷される。



図4. スポンジチタン(整粒後)

5) 溶解工程(チタンインゴットの製造)

チタンを溶解する方法は、当社では消耗電極式アーク溶解法を採用している。まずスポンジチタンとチタンスクラップを原料とし、プレス機によっていくつかのコンパクトを成型し、これらをプラズマアーク溶接によって接合し、消耗電極を作成する。チタンは酸素、窒素、炭素などと容易に反応するため、溶解は真空または不活性な雰囲気とし、るつぼ(鋳型)は水冷銅を使用する。この電極をアーク溶解し一次インゴットとする。次に一次インゴットを、均質化のために再度電極として溶解する。この二次インゴットを検査終了後に出荷する。

3.3.3 現方法の課題と新しい方法への試み

1) 現製造方法の課題

現在の製造法はKrollの提案以来50年以上経過しているがこれに代わる方法は未だ現れていない。そればかりか製造方法は全てKroll法になってしまったと言っても良い。しかし、この方法は図5に示すように還元分離工程の生産性が低い。この工程はバッチによる生産のため生産量の限定、ハンドリングの多さ等問題を抱えている。バッチ法から連続法に代えることができればいいのだが高品質のチタンを製造するための“真空分離”を連続化することができていない。

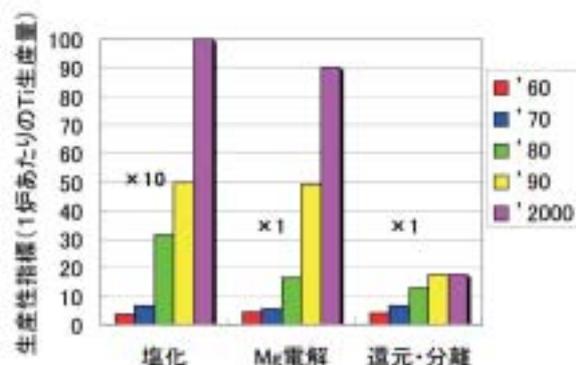


図5. 主要設備の生産性の推移

2) 新製錬法への試み

上記の問題の克服を目指して今までいくつもの方法が提案されたがうまくいかなかった。しかし、最近チタンの需要拡大の要求を受けて二十数種類の方法が提案されている。それらはもちろん連続化を狙ったものでありインゴットまであるいは粉末チタン

を直接入手できるようにと日夜研究されている。我々もJTS(日本チタン協会)法として経済産業省の補助金を得て開発を進めている。

4. シリコンについて

4.1 高純度シリコンの特性と主な用途

シリコンは酸素に次いで地殻中に豊富にある元素で、推定では地殻を構成する元素中の約28%を占めると言われている。

高純度シリコンの用途は11N(イレブン・ナイン純度99.99999999%)は半導体材料、純度6~7Nのものは太陽電池素材などに使用されるが、当社では半導体材料用高純度シリコンを製造している。

金属シリコンを半導体材料として利用するためには、不純物を取り除き、その純度を高める必要がある。一般的には純度98%程度の金属シリコンを塩化水素と反応させ、液体の三塩化シランを作り、これを蒸留により高純度(11N)に精製した後、水素で還元して多結晶シリコンを製造する方法だが、当社では塩化水素ではなく四塩化珪素と水素を使用する独自開発した方法を採用している。

4.2 高純度シリコンの需要とシェア

以下に半導体用シリコンの多結晶、単結晶シリコンの生産量とウエハーメーカーのシェアを示す。

4.3 高純度シリコンの製造方法

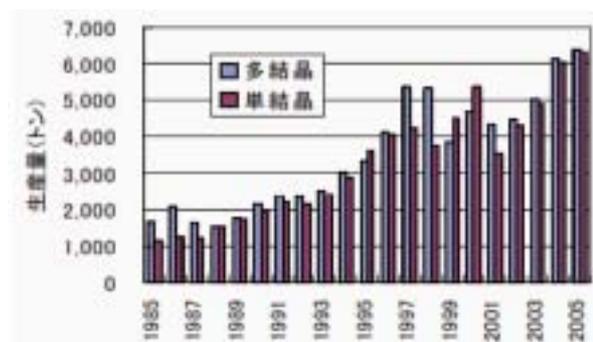


図6. 日本の高純度シリコンの生産・多結晶生産量と単結晶生産量⁵⁾

4.3.1 製造概要

海外メーカーで肥料製造副産物を使用してモノシランを製造している以外はほぼ工業用金属シリコンからモノシランあるいは三塩化シランを製造し、高

国内/海外	メーカー	資本金	2004年 売上高 (億円)	従業員数	2003年 シェア
国内	信越半導体(日)	100	2,904	1,450	30.1%
国内	SUMCO(日)	585	1,921	3,339	22.4%
海外	シムトロン(独)				14.4%
国内	シバデン(独)	157	225	620	
海外	MEMC(米)				12.9%
国内	エムイーエム(独)	75	170	550	
国内	コマン電子金属(日)	118	749	2,002	8.8%
国内	東芝シリコン(日)	187	370	2,514(会社)	4.2%
海外	LG-Siltronic(韓)				4.2%

表2. シリコンウエーハメーカーの会社規模⁵⁾

純度化した後還元し高純度シリコンを得ている。

4.3.2 当社の方法

当社の高純度シリコンの製造方法は当初四塩化珪素の還元から始まったが、三塩化シランの水素還元法で1960年わが国で初めてシリコンの工業生産を開始した。多結晶シリコンの製造工程は大別して次の4工程に区分される。

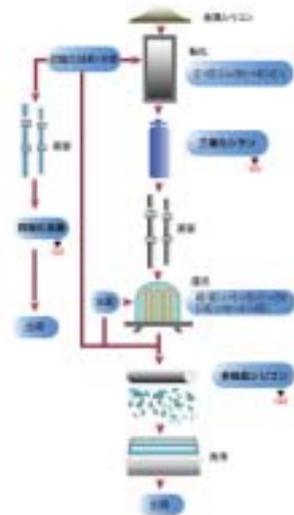


図7. 多結晶製造工程⁴⁾

- 1) 転化工程(三塩化シランの製造)
- 2) 蒸留工程(三塩化シランの精製)
- 3) 還元工程(多結晶シリコンの製造)
- 4) 加工・製品工程(多結晶シリコンの破碎, 洗浄)

多結晶シリコンの還元工程で副生される四塩化珪素や水素は、回収工程で回収し、再利用される。

1) 三塩化シランの製造工程【転化工程】

三塩化シランは、多結晶シリコンの製造工程で生成される中間物で、金属シリコン、水素、四塩化珪素を高温(約500℃)で反応させると、ガス状の三塩化シランが得られる。これをさらに冷却して液体

の三塩化シランとする。

2) 三塩化シランの製造工程【蒸留工程】

生成した三塩化シラン中には、四塩化珪素のほか、他の元素の塩化物や有機物などの不純物が少量含まれているので、蒸留工程において数百段もの蒸留塔を通して精度の高い蒸留を何回も繰り返す、高純度(イレブンナイン)の三塩化シランに精製する。

3) 多結晶シリコンの製造工程【還元工程】

金属反応炉(還元炉)内に設置された10mm弱程度の何本もの細いシリコン芯(シード)を通電加熱(約1,000℃以上)しておき、精製された高純度三塩化シランの蒸気と水素を混合したガスを流すと、シリコン芯の表面にシリコンが析出し、太い棒状に生成された高品位の多結晶シリコンが得られる。これが純度イレブンナインの高純度多結晶シリコンで、同時に副生する四塩化珪素や水素ガスは回収、再利用される。

4) 仕上げ【加工・製品工程】

還元工程で製造された多結晶シリコンはダイヤモンドカッター等で用途に応じた形に加工し、混酸によるエッチング(多結晶シリコン表面を溶かす)と純水による洗浄を行い、外観検査の後、梱包出荷する。



図8. 製品多結晶シリコン

4.3.3 現方法の課題と新しい方法への試み

シリコン単結晶の引き上げ速度(大雑把に単結晶の生産速度とみなせば)と多結晶の析出速度には1000倍の開きがあり、多結晶の方が遅い。しかし高純度の点から考えると直ぐ他の方法に取って代わる

ことはなかなか難しいと思われる。但し、純度をそれほど言わない太陽電池用シリコンの場合急速に需要が伸びていることもあり、新しい溶融析出法とともに古く提案された垂鉛還元法なども再度提案されている。

5. 我々のチタン・シリコンにかける思い

5.4.1 チタンを広く知らせたい

チタンの持っている優れた特性を広く世の中で役立てたいという気持ちとは裏腹に、今チタン業界がマーケットから突きつけられていることは”必要なときに必要な量を低価格で”という要求である。当社でも来年生産量を倍増するがそれでも追いつくことができないほどである。我々はその設備の垂直立ち上げと前記の連続製錬法の一刻も早い完成を目指す。

5.4.2 チタンを省エネルギー・環境対策・健康福祉のキーワードとして

1) 自らのチタン製造工程での省エネルギー化

一般的にチタン製造は電力多消費産業と言われてきたが、最も電力を消費していた塩化マグネシウムの電解に要する直流電力量を電解槽の抜本的改造により1970年代に比べて1985年以降は約半減させることができた。これからもたゆまぬ努力でエネルギー削減に努力していきたい。

2) チタンが使用されることでの省エネルギーと環境

化石燃料を使用する自動車、飛行機等の一部にチタンが使用されれば軽量化が図られ化石燃料の使用量も削減できる。また、チタンを化学工業用に使用し、SUSに代用すると耐食性により装置寿命が延長され、GER (Gross Energy Requirement), GWP(Global Warming Potential)の減少に結びつくとの報告⁶⁾もある。

また金属チタンではないが、中間原料の四塩化チタンを使用して紫外光及び可視光応答型光触媒酸化チタンも製造している。ノーメンテナンスでかつ光のエネルギーだけで空気や汚れの浄化を行うことができる。

3) さらに人体にも優しい材料

チタンは生体親和性に優れているので人工骨等にも使用されている。当社では球状粉末チタンをポーラス状に焼結した”タイポラス(商品名)”を製造しており、溶製チタンだけでなくこの分野にも寄与していきたい。

5.4.3 シリコンも省エネルギーと環境

当社のシリコンは全て半導体用に使用されている。半導体を利用した方面で省エネルギー・環境対策が急速に進み、身近な例でいえば照明分野等でも省電力化がなされてきている。ますます進んでいくことを期待したい。また当社ではこの一部のシリコンを原料とし一酸化珪素(SiO)を製造している。これはプラスチックフィルムに蒸着され酸素やガスバリア機能を発揮し包装用に使用され薬品や食品等の品質保持に役立っているが、将来有機ELのバリア材への用途も期待されている。さらにLiイオンの保持量が多いという特長も持っているため電池等の分野にも期待されている。

6. 素材メーカーとして我々の目指すこと

我々は一つの危惧も持っている。この何年かの間日本からアルミニウムやマグネシウムの製錬が消えた。このことは日本から技術も無くなっている(=技術者もいなくなっている)ということでもある。この先永久に輸入に頼ることになる。表面的には全く気付かないが、足元で取り返しのつかないことが進んでいるような気がする。

チタンの世界でも同じようになりそうである。ある報告では(実際には不明だが)中国ではスポンジチタンの製造能力が2006年に18ktだったが、2007年の終わりには56kt、2010年までには126ktという話もある(実際の製造量はここまではならないと思うが)。日本の計画量の倍である。

しかし、反面チタンがこのようにもはやされるようになったことも大きな目で見れば素晴らしいことであろう。我々はチタンが広く世の中に適用されることを願いつつ、またそうなればなるほど人類にとって良い方向に進むことを確信している。そしてなんとか日本の地で発展させたいとも思っている。

7. 参考文献

- 1) 市橋弘行：2大先端材料の発信基地として、軽金属,54(2004.6)264
- 2) Bloomberg社ニュース2007/06/27：第11回チタン国際会議で中国の西北有色金属研究所周廉・研究員の講演より
- 3) MDB China Market Research; <http://www2.mdb-net.com/chinainfo2/databank/material/001.html>より
- 4) 住友チタニウム株式会社ホームページ；
<http://www.sumitomo-ti.co.jp/>
- 5) 経済産業省非鉄金属課；2006/6 非鉄金属産業戦略より 3.チタン産業戦略 7.半導体材料産業戦略シリコン産業の現状と課題：
http://www.meti.go.jp/policy/nonferrous_metal/
- 6) T.E.Norgate, VRajakumar, S Trang, "Titanium and Other Light Metals-Technology Pathways to Sustainable Development Green Processing 2004 Proceedings",p.105 Fremantle WA.10-12 May 2004

