

Mg-Day in SENDAI III (於：東北大学 片平さくらホール)

公開セミナー (現地及びWeb会議)

主催 一般社団法人マグネシウム循環社会推進協議会
共催 東北大学 多元物質科学研究所 東北大学 産学連携先端材料研究開発センター
後援 東北経済産業局、内閣府沖縄総合事務局、宮城県、沖縄県久米島町、徳島県三好市、琉球大学、佐賀大学
海洋エネルギー研究センター、東京電機大学、玉川大学、東海大学、関西大学、産総研、一般社団法人久米島
海洋深層水協議会、(株)産業新聞社、(株)日刊工業新聞社、他

講演3

14:50~15:10

「Mgとチタン合金について」

東北大学・工学研究科金属フロンティア工学専攻

教授 朱 鴻民



Mg-Day in SENDAI III (於：東北大学 片平さくらホール)

公開セミナー（現地及びWeb会議）

主催
共催
後援

一般社団法人マグネシウム循環社会推進協議会

東北大学 多元物質科学研究所 東北大学 産学連携先端材料研究開発センター

東北経済産業局、内閣府沖縄総合事務局、宮城県、沖縄県久米島町、徳島県三好市、琉球大学、佐賀大学
海洋エネルギー研究センター、東京電機大学、玉川大学、東海大学、関西大学、産総研、一般社団法人久米島
海洋深層水協議会、(株)産業新聞社、(株)日刊工業新聞社、他

Mgとチタン合金について — 製錬プロセスの視点からのMgとTi

朱 鴻民

東北大学大学院工学研究科

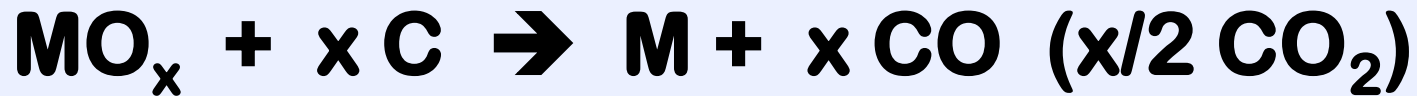


本日の報告内容

- 金属製錬プロセスについて
- MgとTiの共通点
- Tiについて
- Mgについて
- MgとTiの可能性

Metallurgy process of metals

➤ The overall reaction of metallurgical process can usually be described as



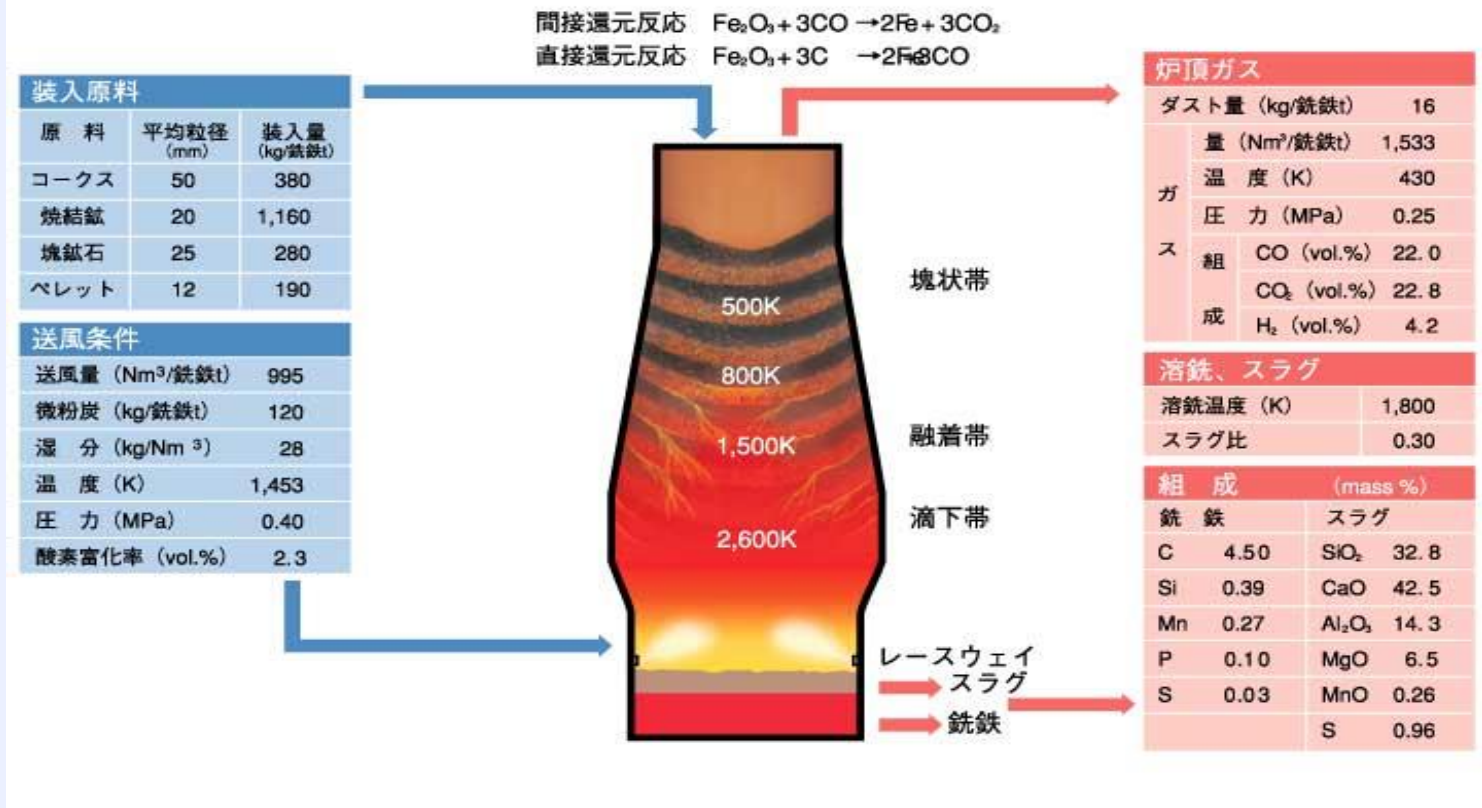
For example, the overall reaction of Fe, Al, Ti and Mg can be written as:



However, the detail process is completely different....

Iron, Fe

2D(2) 高炉操業と大型高炉の操業諸元

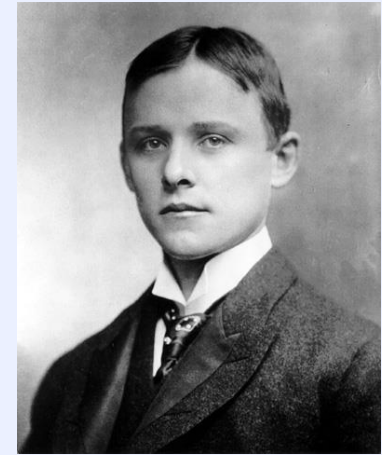
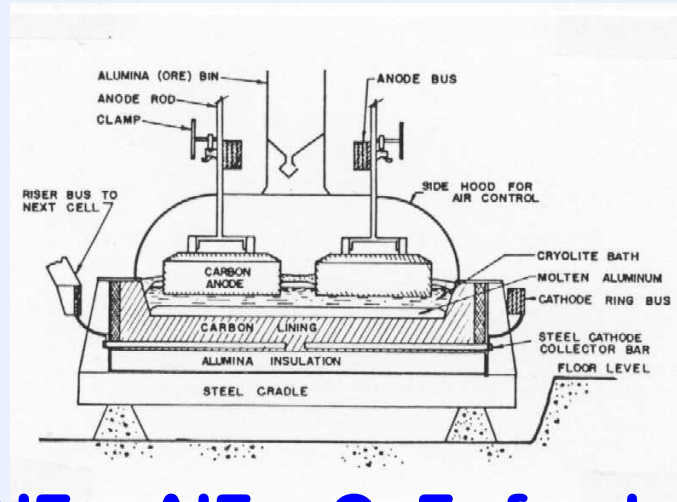


overall reaction : $Fe_2O_3 + 1.5C \rightarrow 2Fe + 1.5CO_2$

Fe₂O₃ is reduced by carbon (coke) directly in blast furnace

Al electrolysis

Hall-Hérout electrolysis



electrolyte: $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2$, feed: Al_2O_3

temperature: 970°C

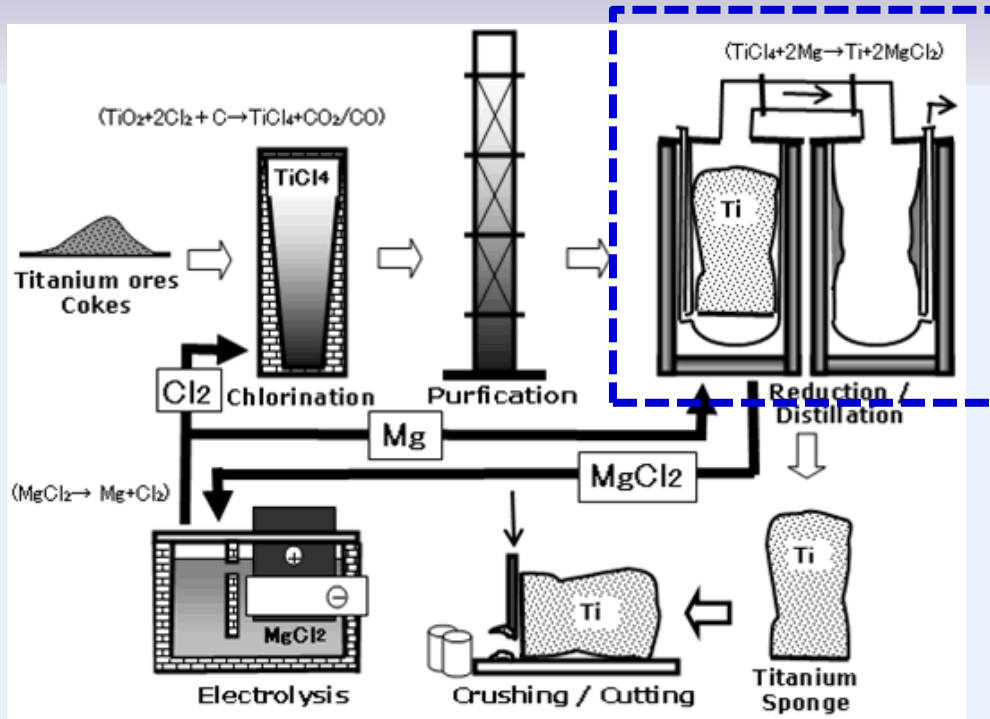
anodic reaction: $3 \text{O}^{2-} + 1.5 \text{C} \rightarrow 1.5 \text{CO}_2 + 6 \text{e}^-$

cathodic reaction: $2 \text{Al}^{3+} + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Al}$

overall reaction: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{C} \rightarrow 2 \text{Al} + 1.5 \text{CO}_2$

Al_2O_3 is reduced to Al through one operation step: electrolysis.

Kroll process for titanium production [1]



Tiチタン製錬はMg
を經由して行われ
ている



Chlorination



Magnesium reduction



Electrolysis



Overall reaction

[1] <http://www.toho-titanium.co.jp/products/sponge.html>[EB/OL]

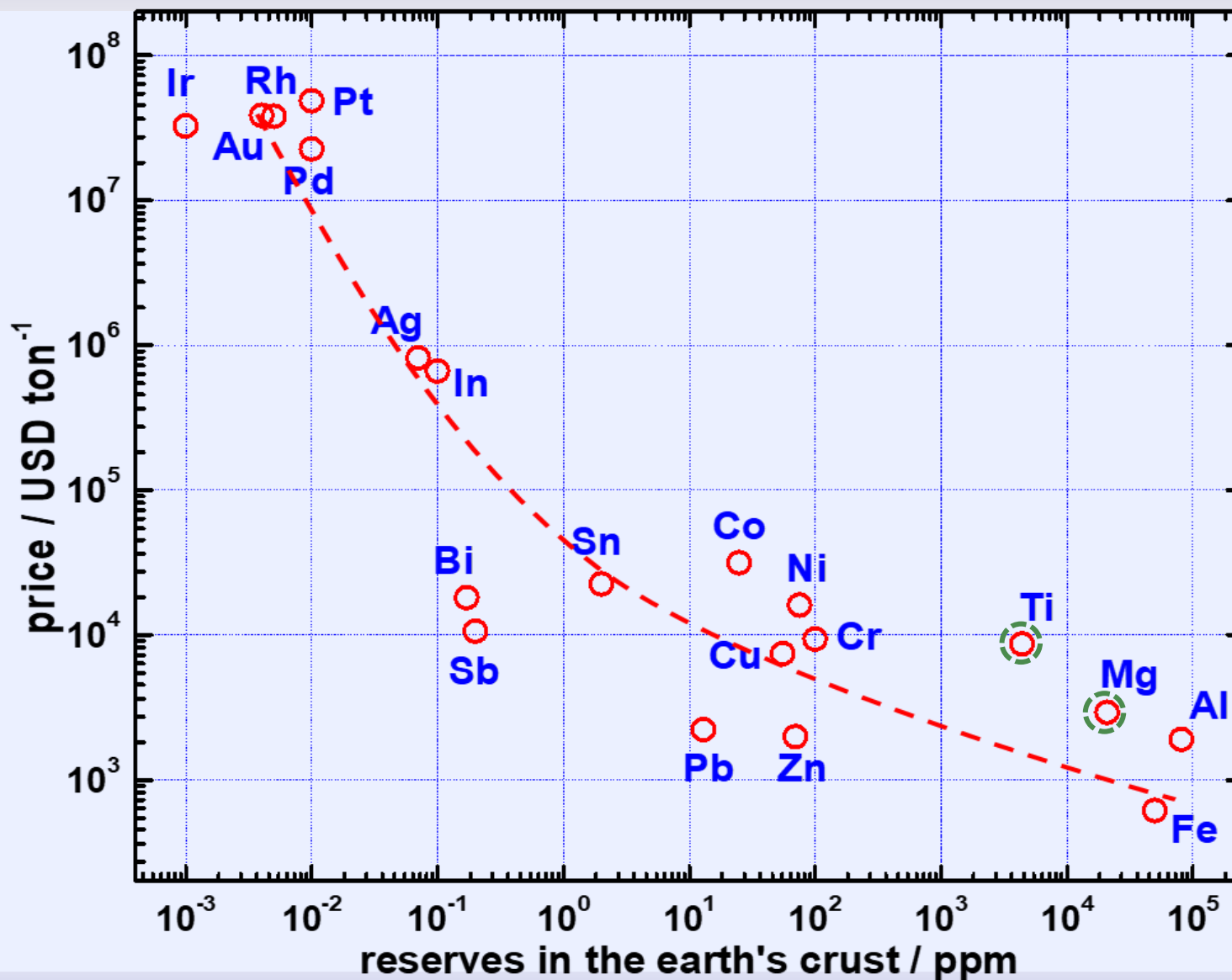
[2] Kroll W J. Trans. Am. Electrochem. Soc., 1940,78, 35

MgとTiの共通点

- 軽金属 ($d < 5.0 \text{ g cm}^{-3}$)
- 地球に大量に存在し、資源は無尽蔵
- 豊富な資源のわりに年間生産量が少ない
- これからの発展が期待される??

“物以稀为贵?”

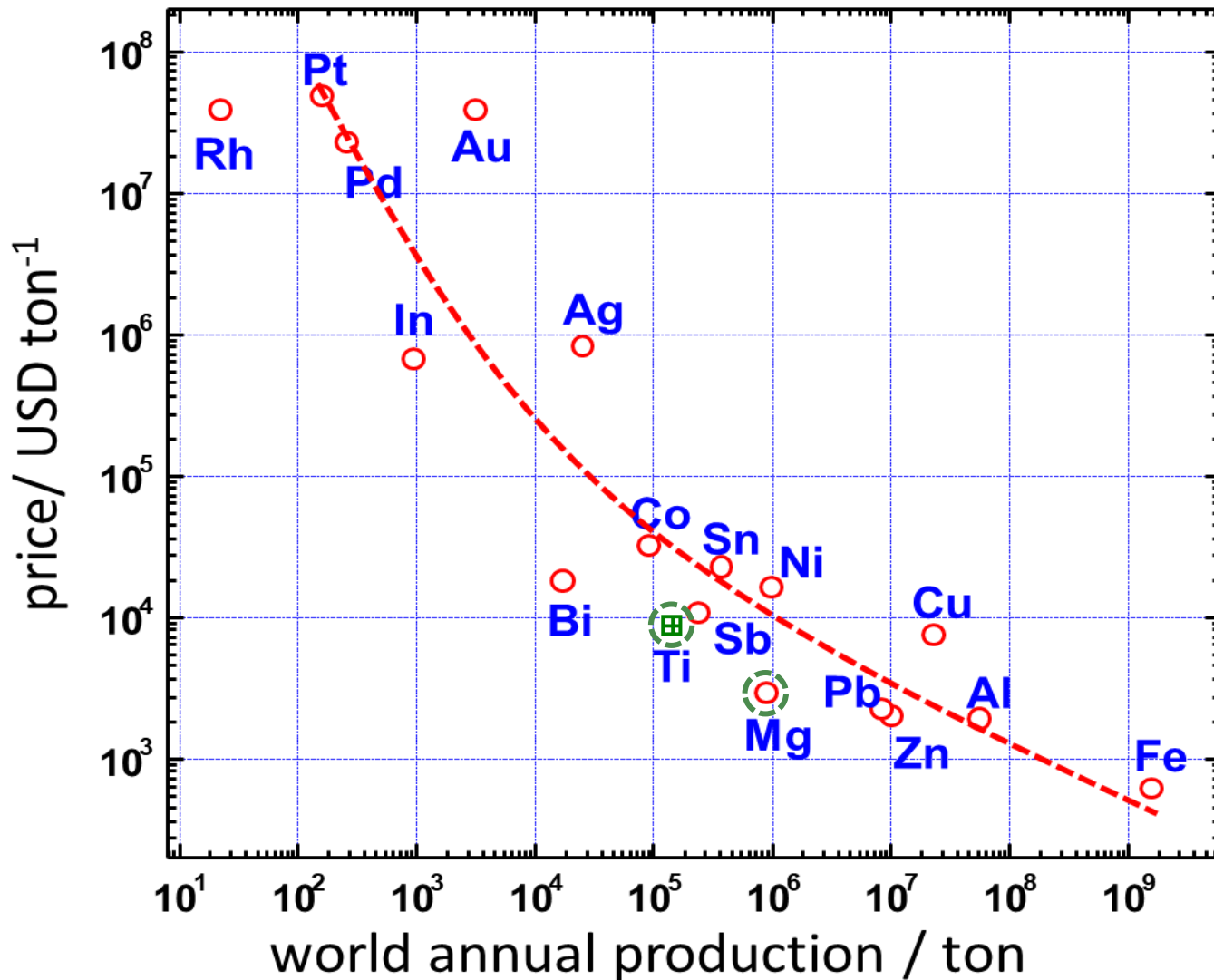
金属の価格と資源貯蔵



The relation between metal price and its reserves

“物以稀为贵?”

金属の価格と生産量



The relationship between metal price and its production.

reserves, world annual production, cost of ore, and price of metals (2016)

element	Clarke number ppm	Production (10 ⁴ ton/)	Cost of ore (US\$/ ton)	Price (US\$/ ton)
Al	81300	5800	260	2000
Fe	50000	162800	150	325
Mg	20900	101	245	2180
Ti	4400	20	460	8150
Zn	70	1400	2400	2860
Cu	55	2350	5090	5870
Pb	13	1110	2370	2720

チタンとマグネシウムの大量利用を制約する原因

Ti

- 莫大な生産コストとエネルギー消費

Mg

- 材料開発はまだ未完成
- 現行の主流生産プロセスは環境調和的
とは言い難い

本日の報告内容

MgとTiの共通点

Tiについて

Mgについて

MgとTiの可能性

Roof of Shrine (神社)

浅草寺様 本堂
チタン屋根改修工事

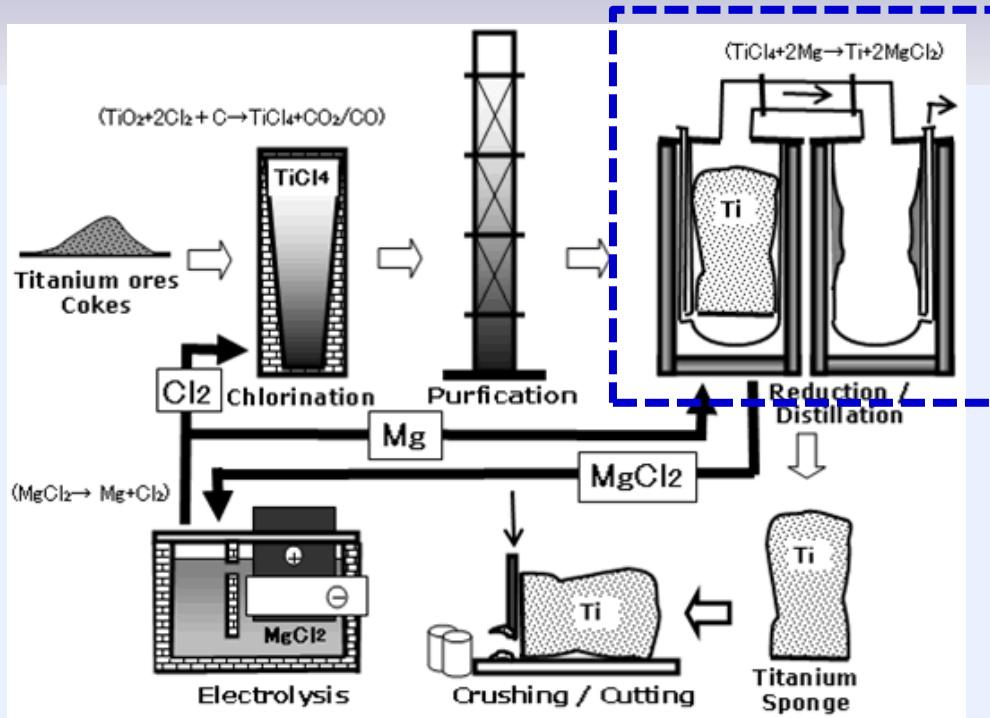


浅草寺本堂屋根・外装改修工事 (チタン カナメ段付本瓦葺き)
工期：平成21年2月～平成22年12月
施工：清水建設株式会社 (屋根工事：カナメ) [詳しくはこちら](#)

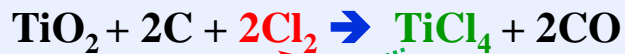


- チタン製： 100 g
- 粘土製： 2500 -- 3000 g

Kroll process for titanium production [1]



Tiチタン製錬はMg
を經由して行われ
ている



Chlorination



Magnesium reduction



Electrolysis



Overall reaction

[1] <http://www.toho-titanium.co.jp/products/sponge.html>[EB/OL]

[2] Kroll W J. Trans. Am. Electrochem. Soc., 1940,78, 35

Magnesium electrolysis

electrolyte: $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$

temperature: 700°C

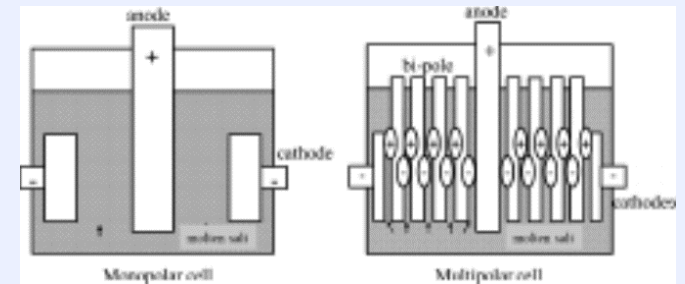
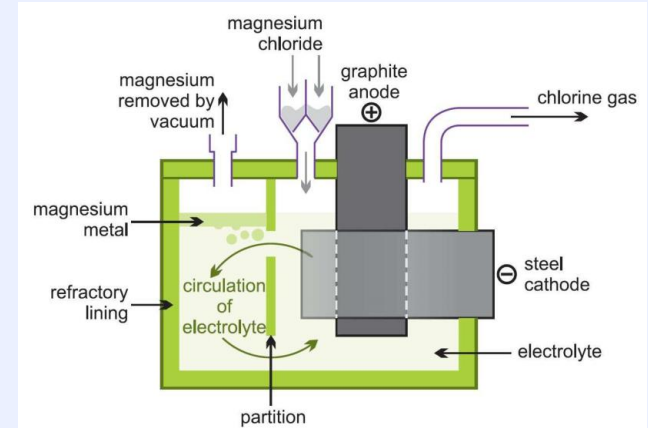
anode: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

cathode: $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Mg}$

$\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$

Standard potential: $E^\circ = 2.5\text{ V}$

Cell voltage: $\sim 5.0\text{ V}$



Deville process 1854

塩化反応



ナトリウム還元



塩化ナトリウム電解



総括反応



ilmeniteから金属チタンまでの化学反応を伴う工程

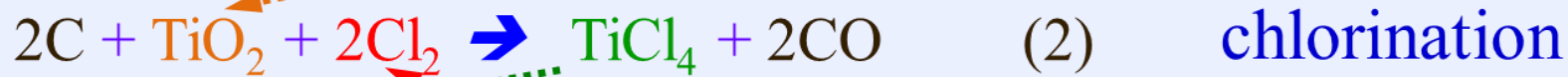


Fig. The chemical reactions in the current process of titanium production from ilmenite (FeTiO_3).

チタン、アルミニウムおよびステンレス鋼のインゴットの価格とそれぞれの鉍石コスト

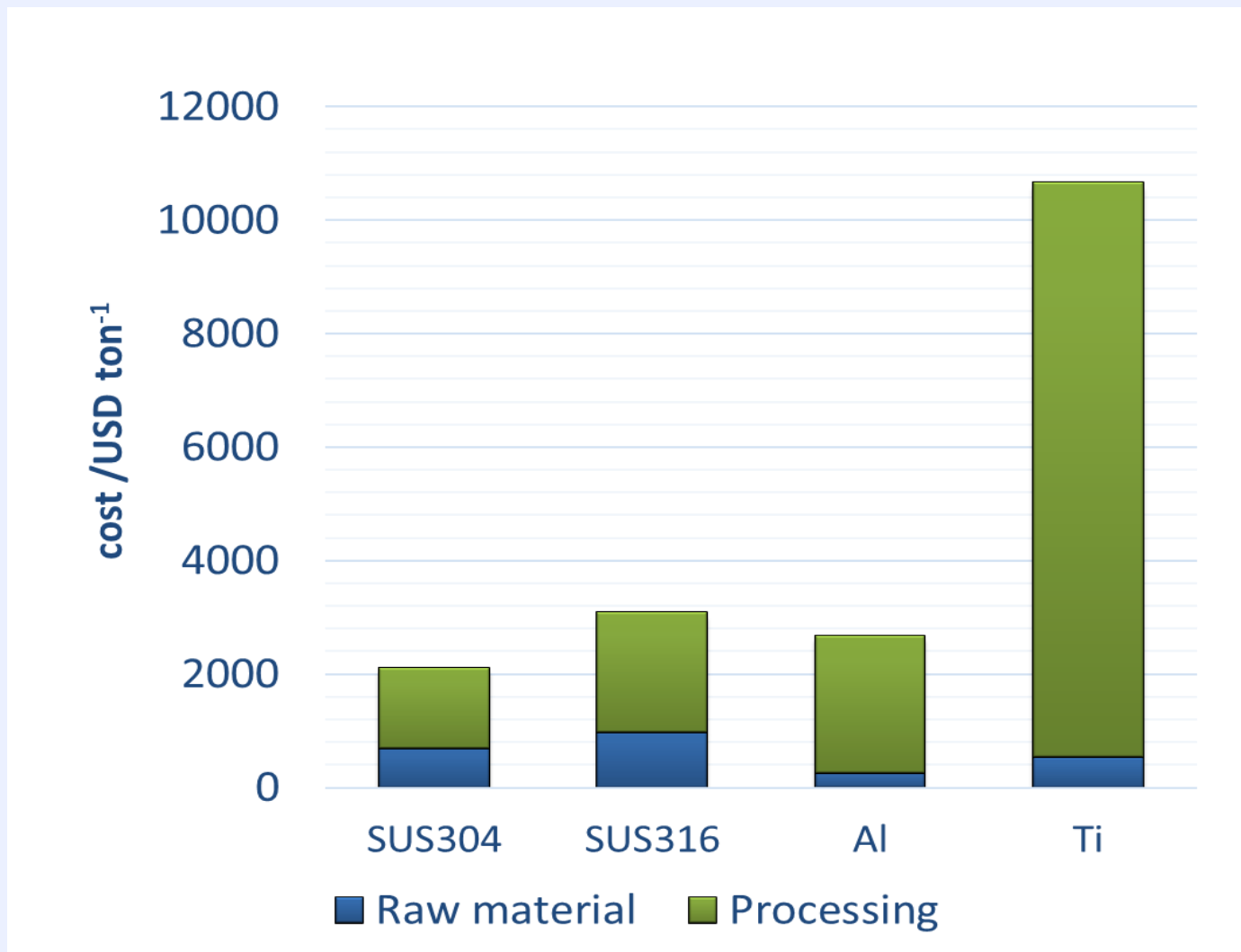
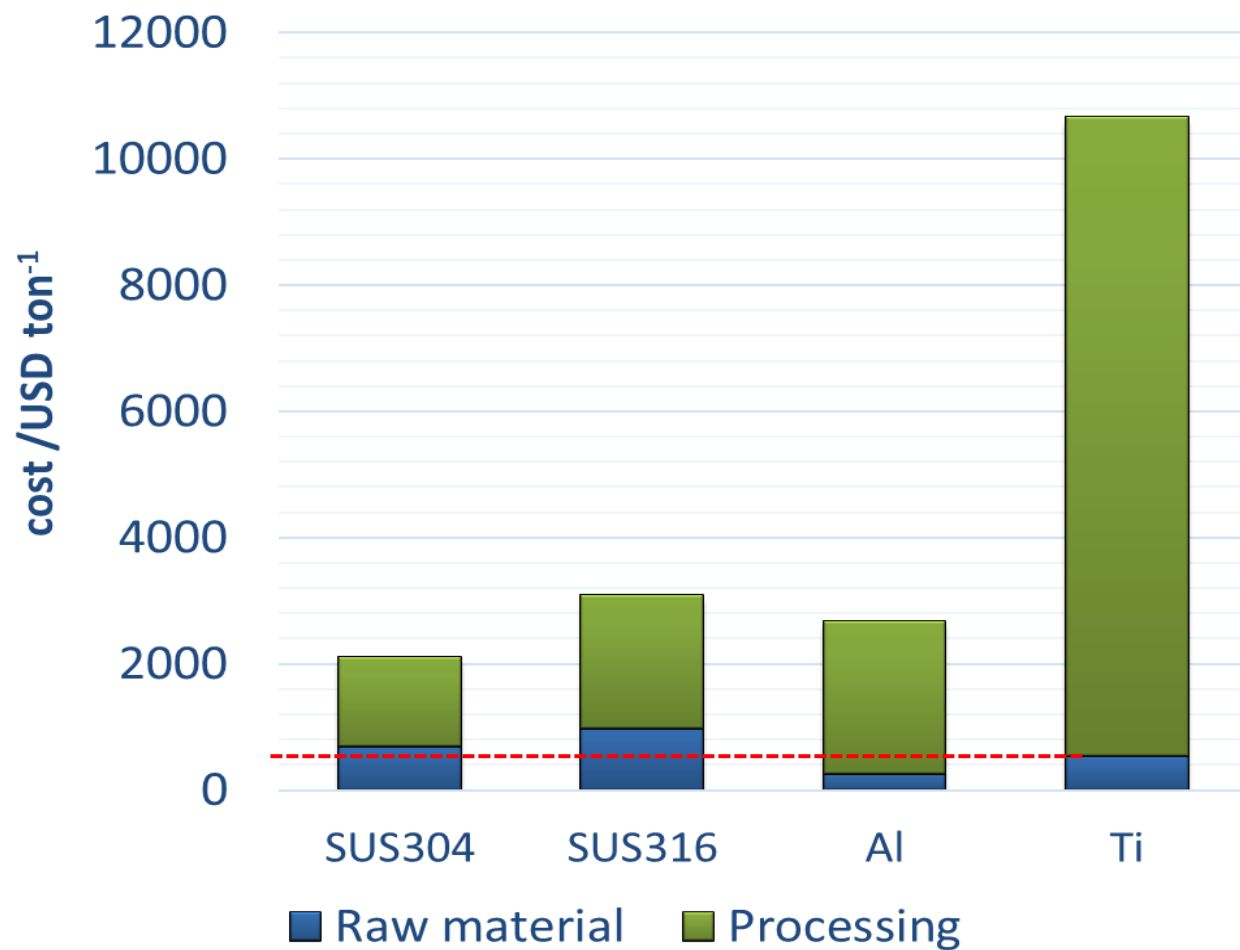


Fig. Comparison of subdivisioal cost on ingot of titanium, aluminum, and stainless steel.

チタン、アルミニウムおよびステンレス鋼のインゴットの価格とそれぞれの鉍石コスト



チタンの鉍石コストはステンレス鋼よりも安い！

Fig. Comparison of subdivisional cost on ingot of titanium, aluminum, and stainless steel.

チタン、アルミニウムおよびステンレス鋼のインゴット まで生産する工程のエネルギー消費内訳

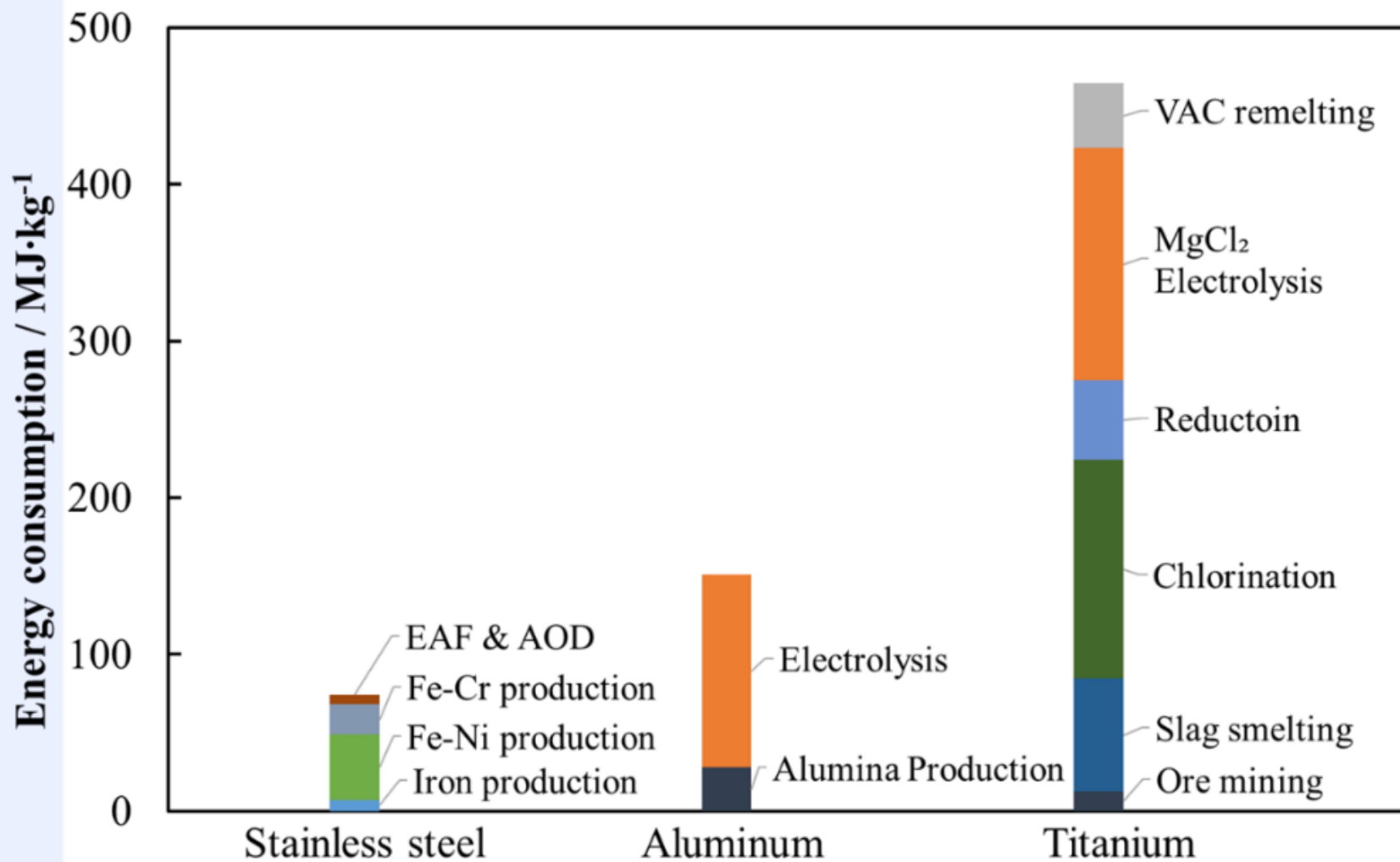
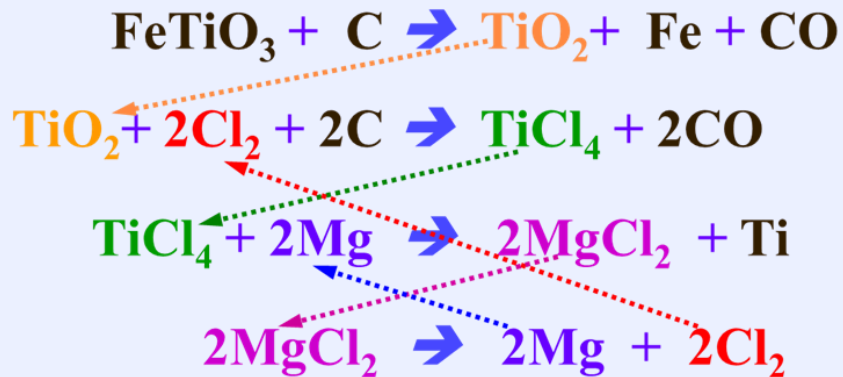


Fig. The energy consumption for ingot production of titanium, aluminum, and stainless steel.

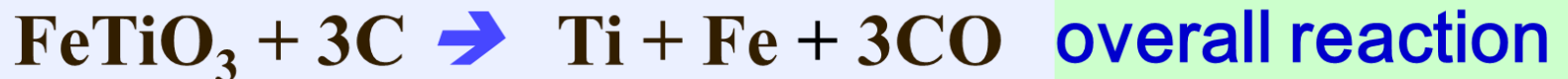
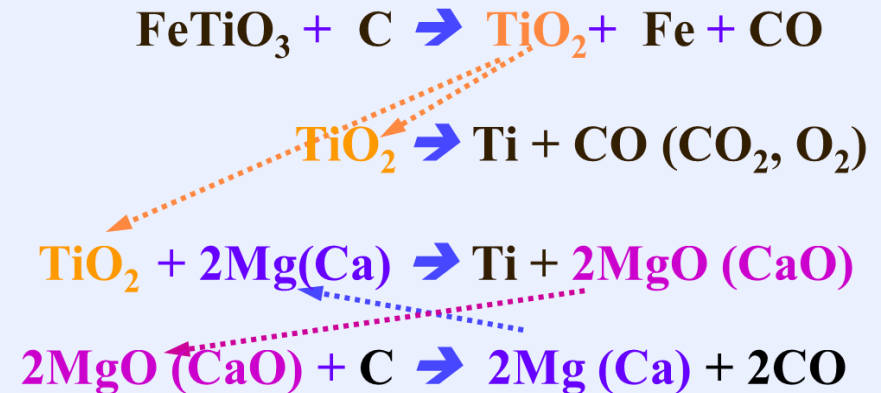
Metallurgical process of titanium production from ilmenite (FeTiO_3)

current

(carbon reduction-chlorination-
Mg reduction- electrolysis)



proposed new process



Metallurgical process of titanium production from ilmenite (FeTiO_3)

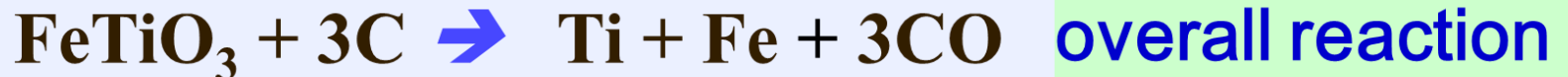
current

(carbon reduction-chlorination-
Mg reduction- electrolysis)



Our proposal of new process

(carbon reduction- electrolysis)



本日の報告内容

MgとTiの共通点

Tiについて

Mgについて

MgとTiの可能性

reserves, world annual production, cost of ore, and price of metals (2016)

element	Clarke number ppm	Production (10 ⁴ ton/)	Cost of ore (US\$/ ton)	Price (US\$/ ton)
Al	81300	5800	260	2000
Fe	50000	162800	150	325
Mg	20900	101	245	2180
Ti	4400	20	460	8150
Zn	70	1400	2400	2860
Cu	55	2350	5090	5870
Pb	13	1110	2370	2720

チタンとマグネシウムの大量利用を制約する原因

Ti

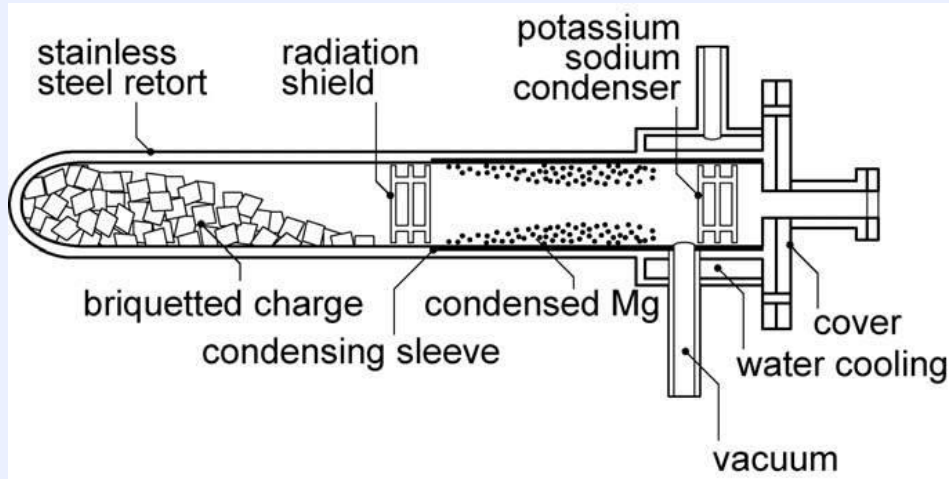
- 莫大な生産コストとエネルギー消費

Mg

- 材料開発はまだ未完成
- 現行の主流生産プロセスは環境調和的
とは言い難い

現在主流Mg生産プロセス

Pidgeon process (Si thermo-reduction)



<https://www.made-in-china.com/showroom/ccm050700/product-detailsqWmuciTAwUN/China-Magnesium-Metal-Reduction-Furnace.html>



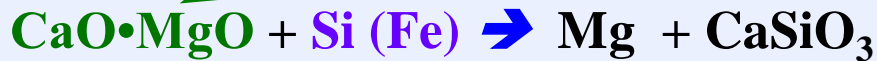
Mg production from dolomite($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) through Si reduction Pidgeon process (Si thermo-reduction)



Roast, 1100 ~ 1200°C



EAF Si-Fe production
1800 ~ 2000°C



Si reduction, 1200°C



overall reaction

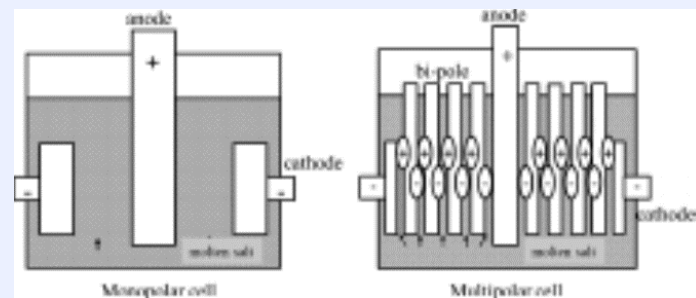
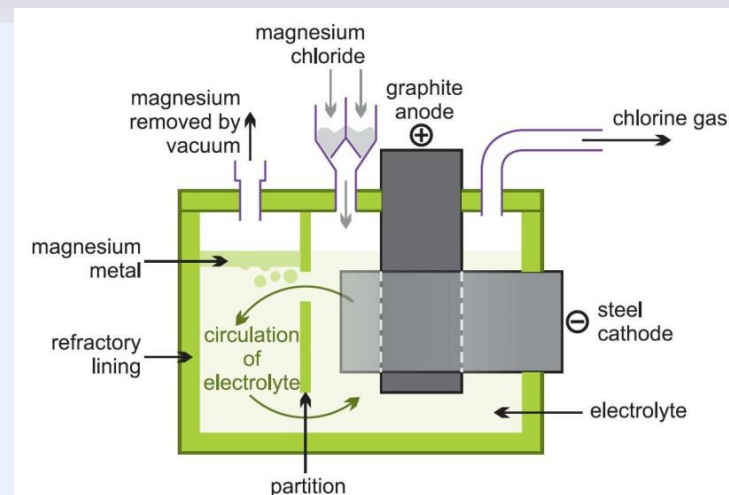


環境調和的とは言い難い!

Magnesium electrolysis

electrolyte: $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$

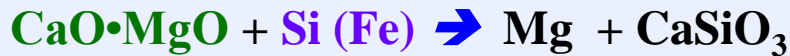
temperature: 700°C



- MgCl_2 電解技術かなり完成している
- 中間製品を経由せず、一つの工程で完成できる
- 理論上 carbon free

Comparison of Mg production

Si reduction from dolomite



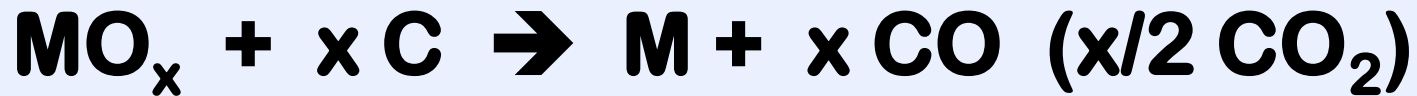
(MgCl₂ electrolysis)



- 理論上MgCl₂ 電解法がSi熱還元法より合理的である
- 前提は再生可能な安価な電力
- Mg はほぼ唯一carbon free可能な金属である

Metallurgy process of metals

➤ The overall reaction of metallurgical process can usually be described as

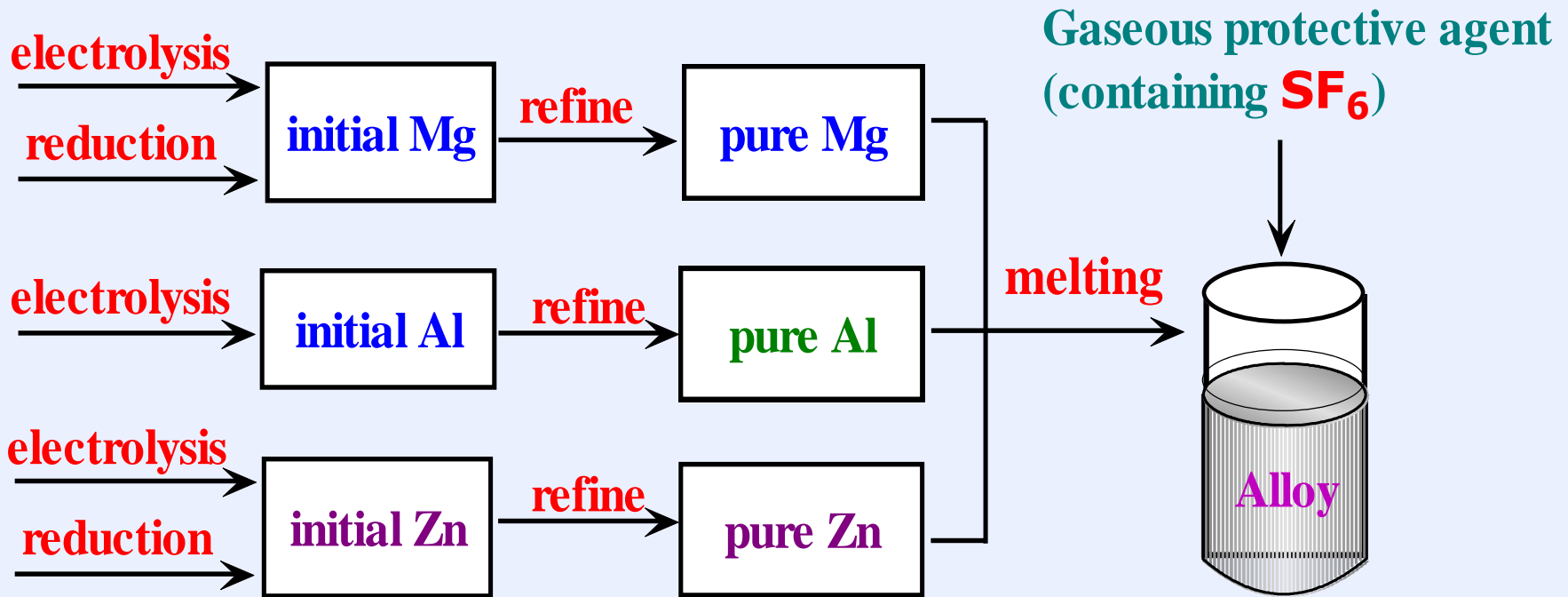


For example, the overall reaction of Fe, Al, Ti and Mg can be written as:



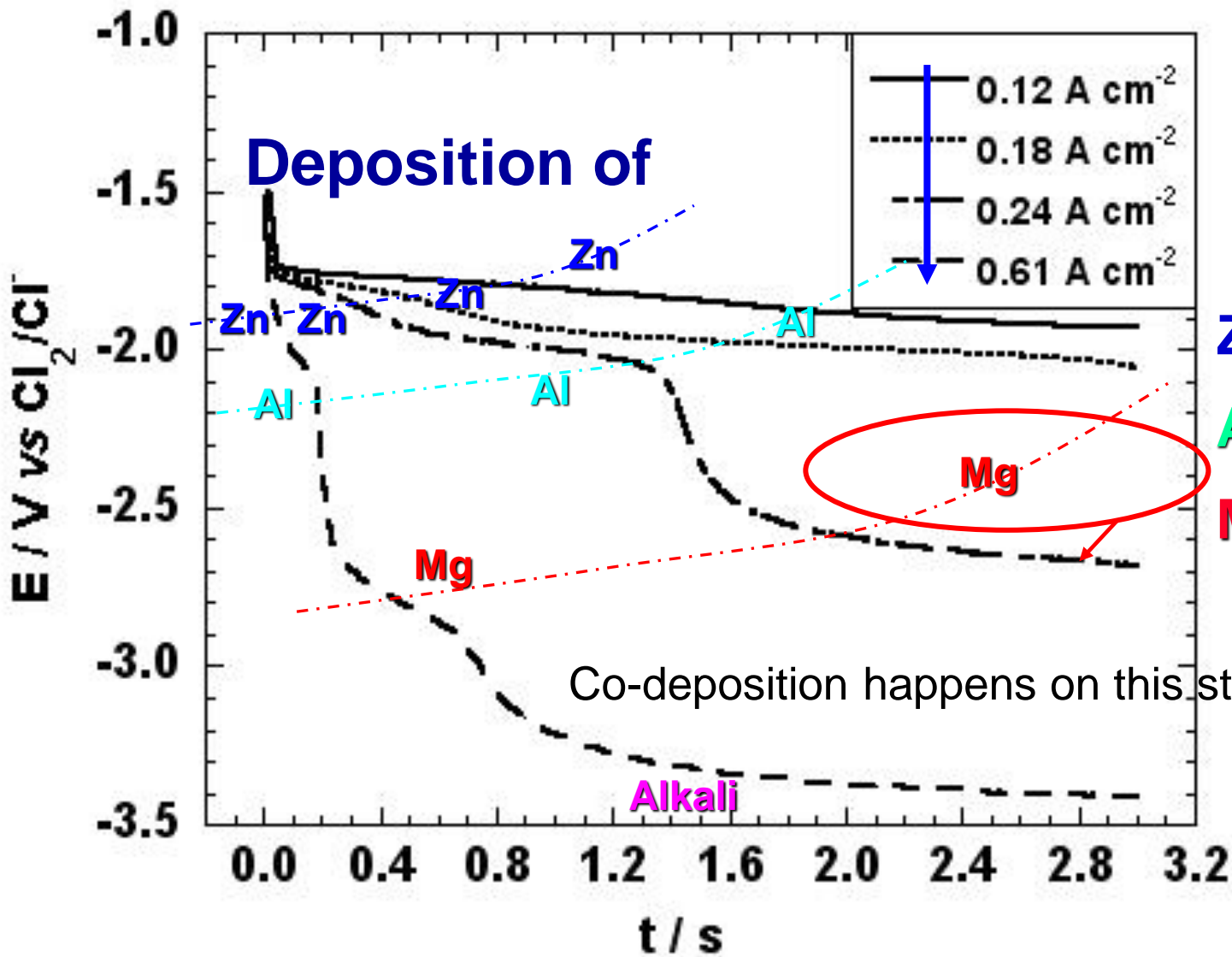
However, the detail process is completely different....

Another problem in Mg alloy

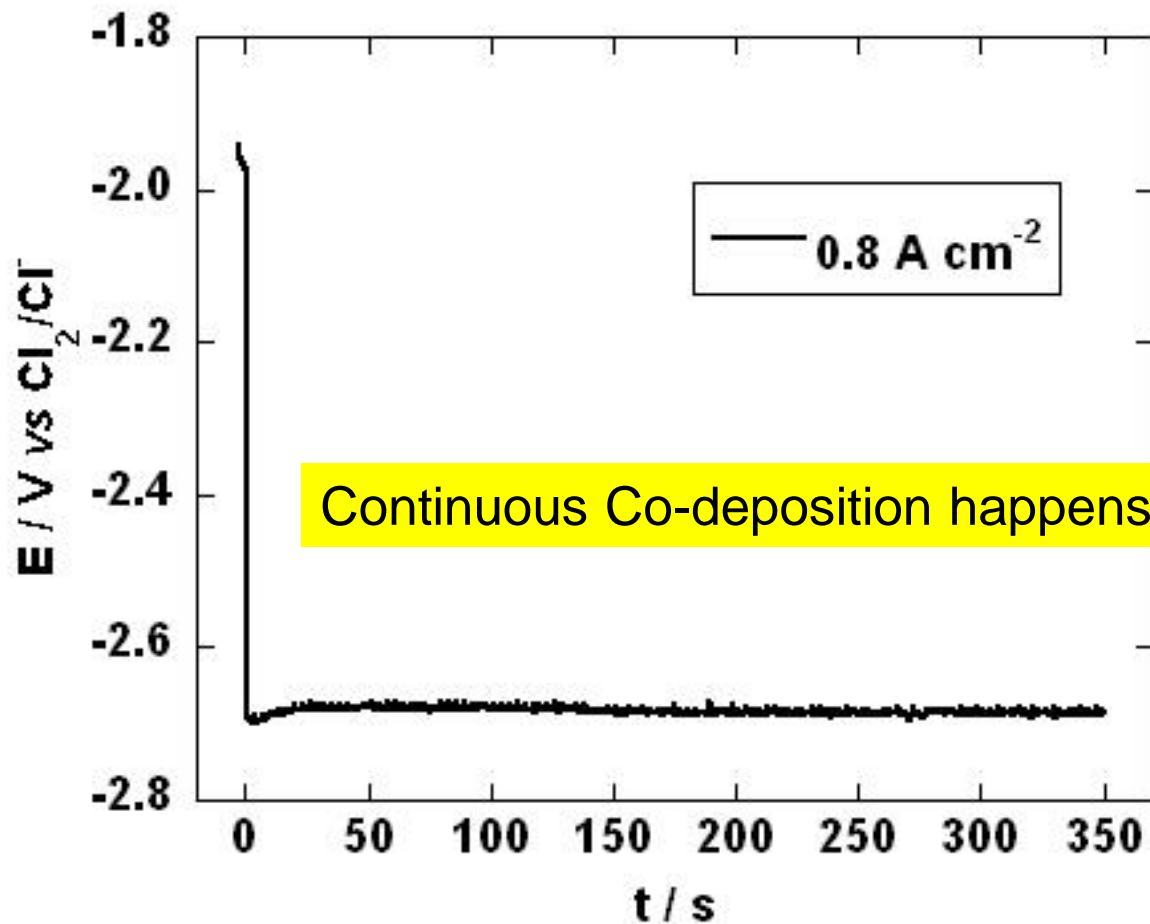


- ✘ Long process
- ✘ High metal waste rate
- ✘ Environmental problems





Chronopotentiograms of LiCl-NaCl-MgCl₂-AlCl₃-ZnCl₂ system on a tungsten electrode. [Mg²⁺]=200mM, [Zn²⁺]=200mM, [Al³⁺]=300mM.



Chronopotentiogram of $LiCl-NaCl-MgCl_2$ (10wt%) - $AlCl_3$ (0.1wt%) - $ZnCl_2$ (0.05wt%) system on a tungsten electrode.

Co-deposition conditions

- ✓ appropriate constant current
- ✓ concentration of Al^{3+} and Zn^{2+} was controlled at a low level
- ✓ concentration of Mg^{2+} is abundant

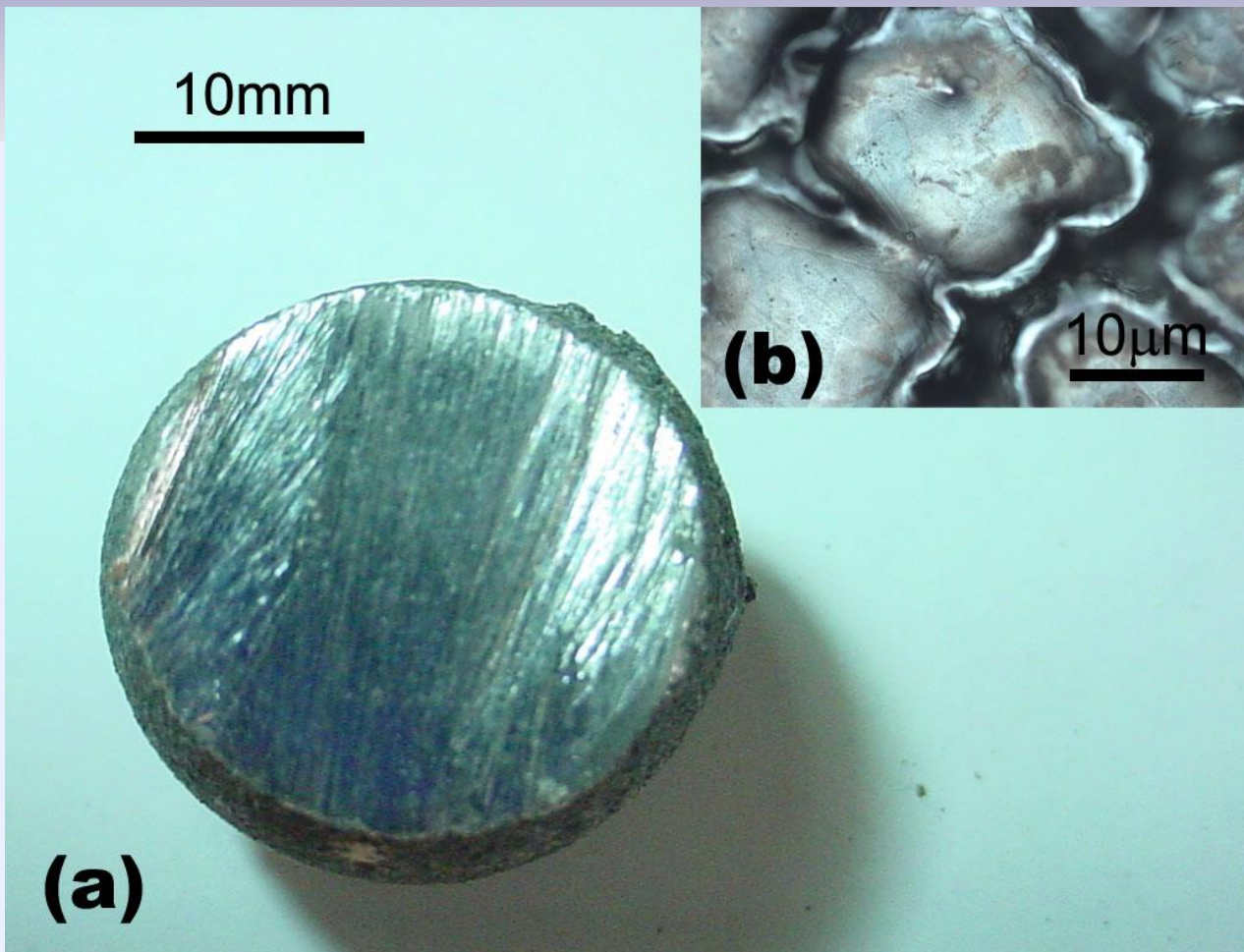


image of Mg-Al (12.85wt%) alloy after 10-hour electrolysis; (b) metallic phase image of the alloy amplified to 200 times.

本日の報告内容

- MgとTiの共通点
- Tiについて
- Mgについて
- MgとTiの可能性

チタン、アルミニウムおよびステンレス鋼のインゴットまで生産する工程のエネルギー消費内訳

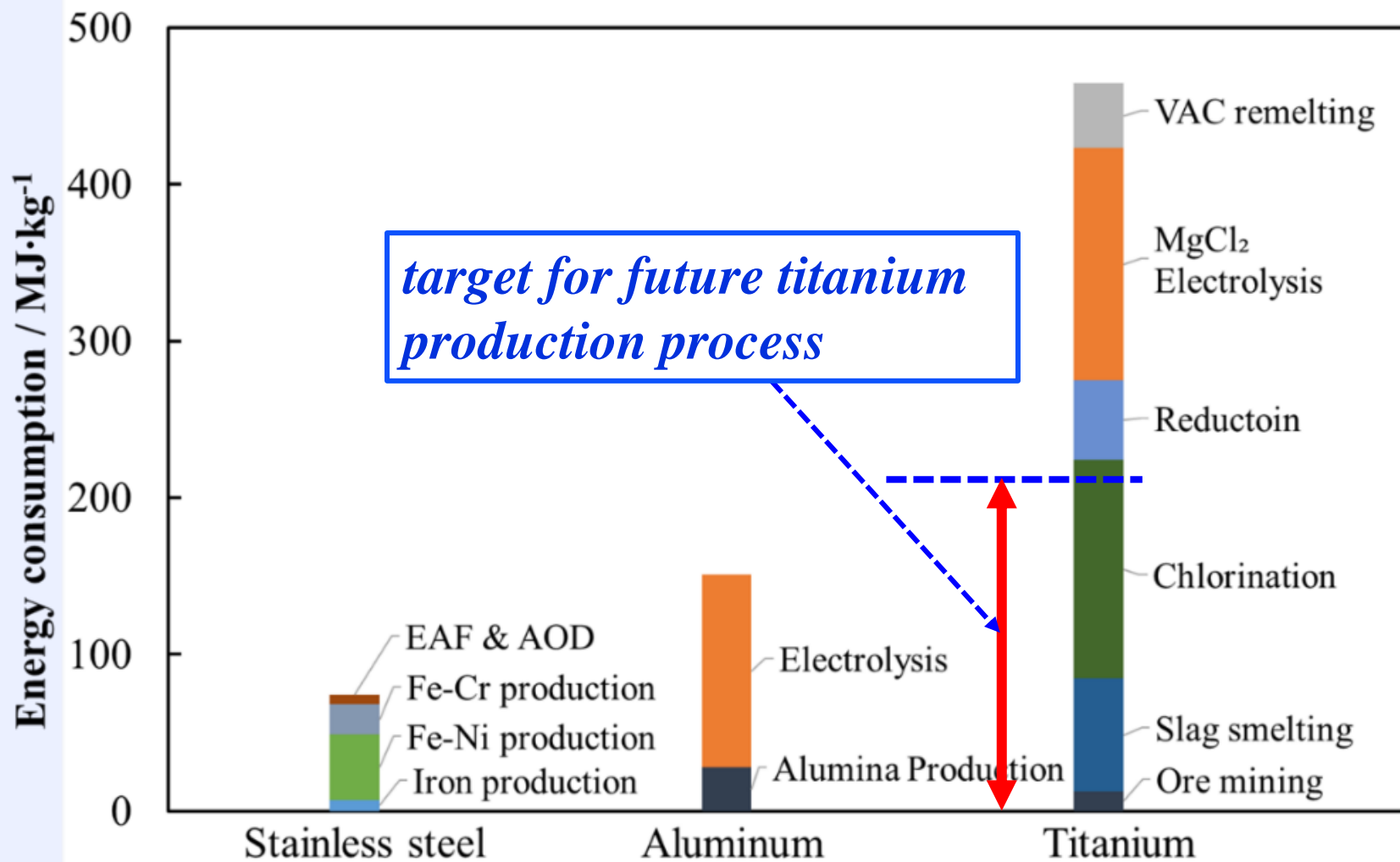


Fig. The energy consumption for ingot production of titanium, aluminum, and stainless steel.

未来チタンはステンレスの代替品で幅広く利用される

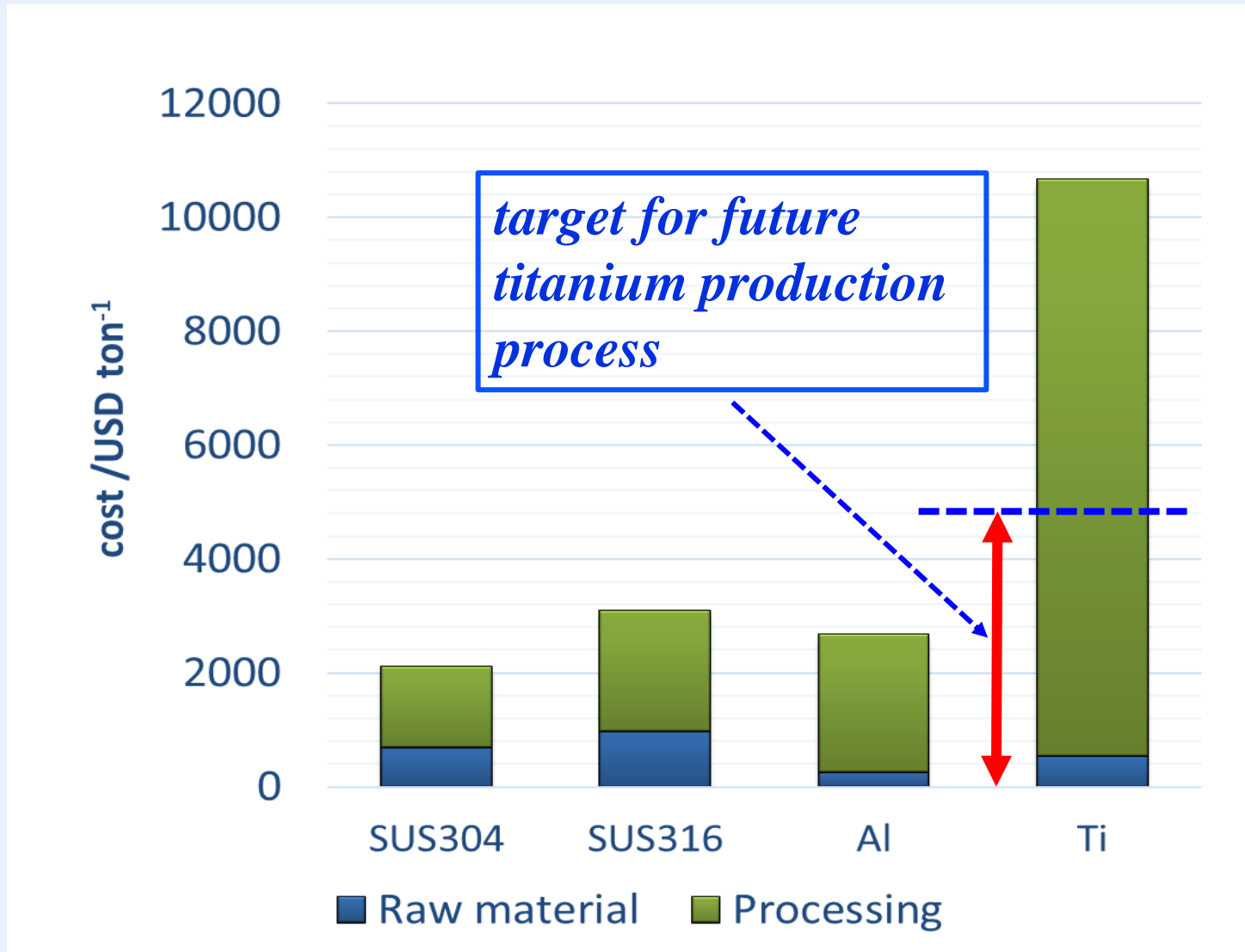
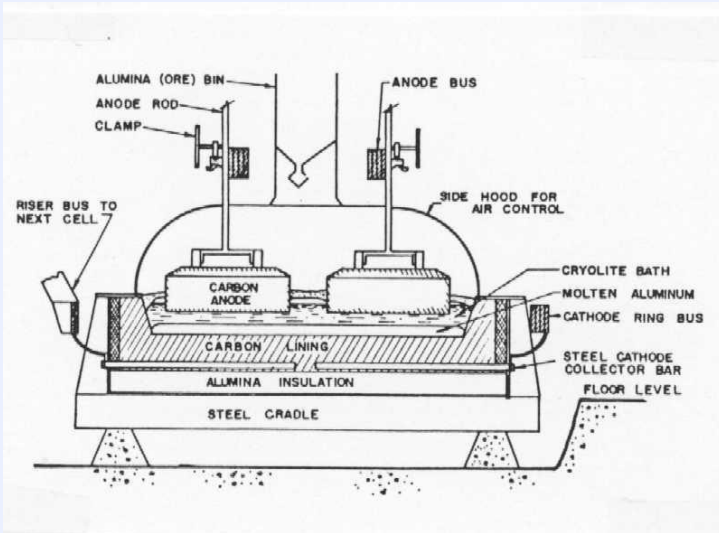


Fig. Comparison of subdivisinal cost on ingot of titanium, aluminum, and stainless steel.

Al

Hall-Héroult electrolysis

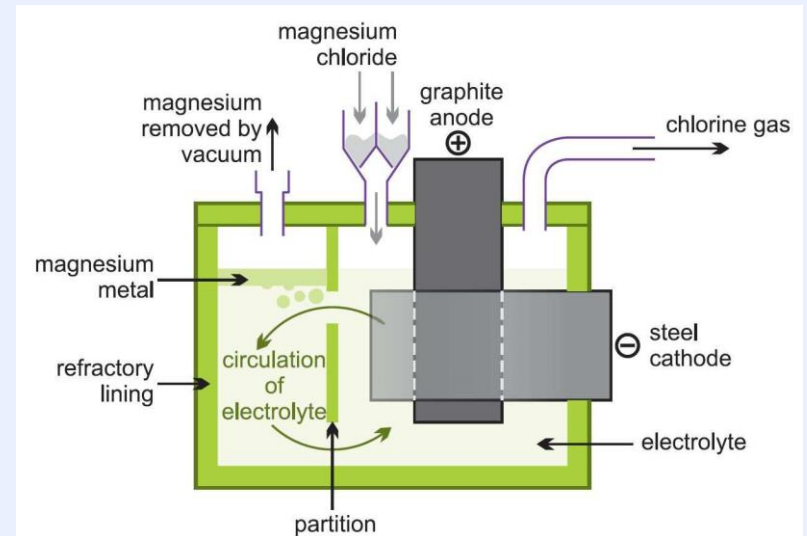


970°C, 4.2 - 4.5 V



Mg

MgCl₂ electrolysis

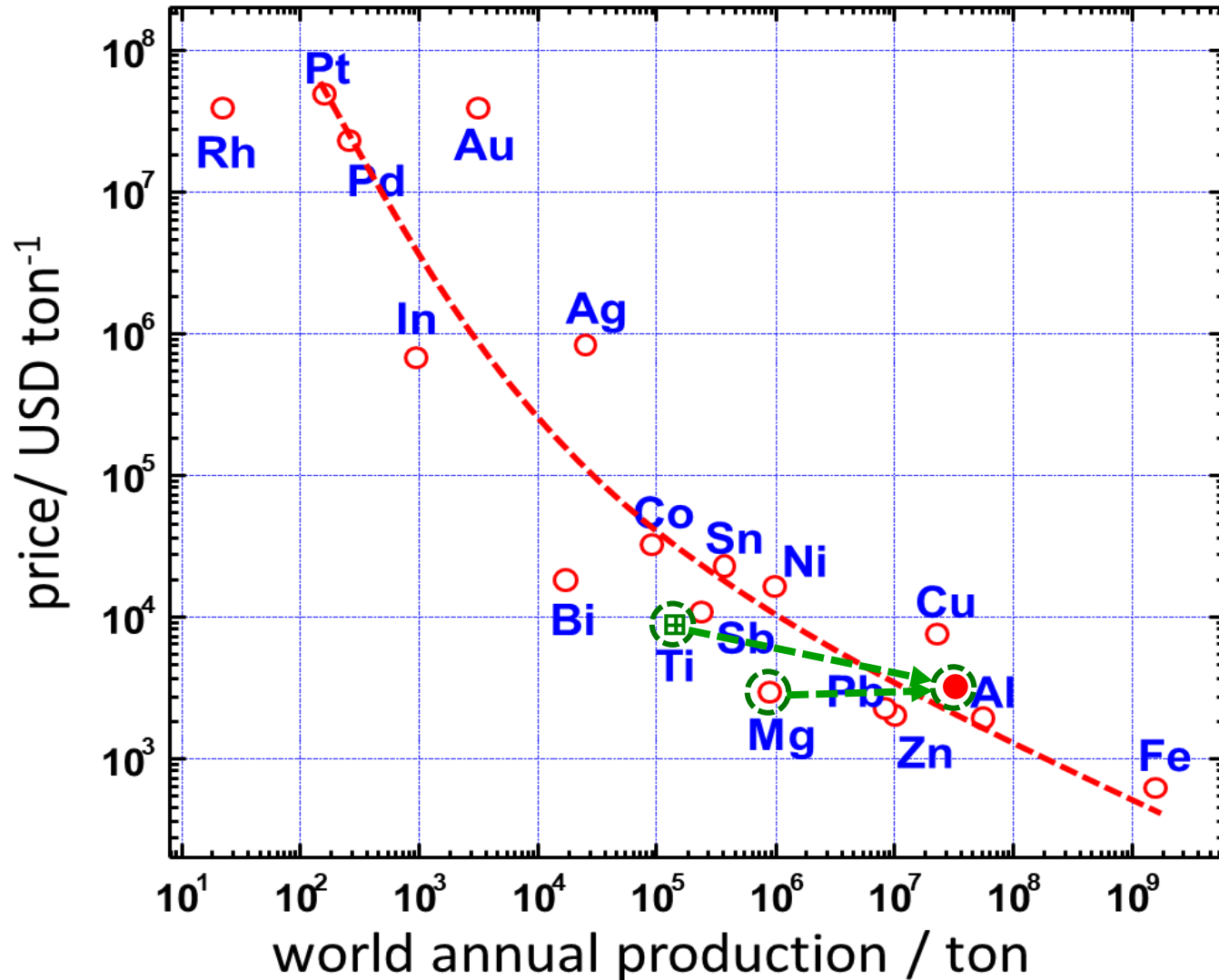


970°C, 5.0 - 5.5 V



Mg はほぼ唯一-carbon free可能な金属であり、将来的にはアルミウムの代替品の構造材として、期待される

チタンの未来



Production
(ton year⁻¹)

Ti Mg

200 1000



20,000

The relationship between metal price and its production.

ご清聴をありがとうございます。

THANKS FOR YOUR ATTENTION!