

私のつくった極低酸素チタン

岡部 徹

1. 高純度チタンとは？

軽くて強く化学的性質も優れているチタンは、構造用材料として高く評価されている一方で、最近では超 LSI のゲート電極や配線材などの機能材料として利用されつつあり、スパッタリングターゲット材としての高純度チタンのニーズが高まっている。このためチタンの高純度化に関するさまざまな研究開発が行なわれており、日本では数社のメーカーが“高純度チタン”を製造している。表 1 にまとめて示したように、4 N 以上のグレードのチタンが高純度品として生産されている。

“高純度チタン”の不純物のほとんどが酸素であるにもかかわらず、酸素やそのほかのガス元素を除いた金属不純物元素だけをカウントして高純度チタンはグレード分けされている。チタン中に固溶した酸素を直接とり除くことが困難な上、酸素汚染源をなくするのは非常に難しいのである。そのため、一般の“高純度チタン”は 100~500 mass ppm の酸素を含有している。表 1 からわかるように金属不純物元素は 5~6 N レベルまで下げることができるが、酸素量をカウントするとこれらの“高純度チタン”でさえ、かるく 3 N 以下のグレードに下がってしまう。本当の意味でのチタンの高純度化は、チタン中のガス元素、特に酸素元素をどれだけ除去できるかにかかっている。

京都大学 工学部 冶金学科 大学院

〒606 京都市左京区吉田本町

Tel. 075-753-5444

金属不純物の除去は、本来酸素を含まないチタン-ハロゲン化合物によりチタンの精錬を行なっている業界の方々におまかせするとして、それらに含まれる高濃度酸素を「世界中で一番？」低濃度まで脱酸する方法を筆者らは開発した。この精製法は、筆者らが酸化チタンやチタン-アルミ複合酸化物の直接還元に関する基礎研究を行なった過程¹⁾²⁾でβチタン中の酸素の化学ポテンシャルを再測定した結果、酸素分圧を下げる方法さえあれば、いくらでもチタン中の固溶酸素濃度を下げることができることに気づいたのが発端であった。

2. チタンの敵は酸素！

チタンは多くの元素と安定な化合物をつくりやすく、高温できわめて活性な金属である。酸素・窒素などのガス元素との親和力は特に強く、チタン中に固溶した酸素はきわめて安定である。たとえば、500 mass ppm の酸素を含むチタンから 1000℃の高温下で 500 ppm 以下に酸素をとり除くためには約 10^{-40} 気圧の酸素分圧にしなくては

表 1 各社高純度チタン分析値 (単位は, mass ppm)

製造者	品位	Fe	Ni	Cr	Na	K	U	Th	C	N	O
A	4N8	5	<1	3	<.1	<.1	<.001	<.01	30	10	<200
B	4N5	3	<1	<1	<.005	<.005	<.001	<.001	15	34	240
	4Nup	4	16	8	<.1	<.1	<.001	<.001	39	39	70
C	5N	1	<1	1	<.1	<.1	—	—	—	—	400
D	4N	30	10	10	.1	.1	.001	.001	30	30	400
	5N	2	<.1	.2	<.002	<.004	<.001	<.001	—	10	100
E	5N5	<1	<1	<1	<.03	<.05	<.001	<.001	<50	—	<200
	6N	<.1	—	<.1	<.02	<.02	<.0005	<.0005	<10	—	120

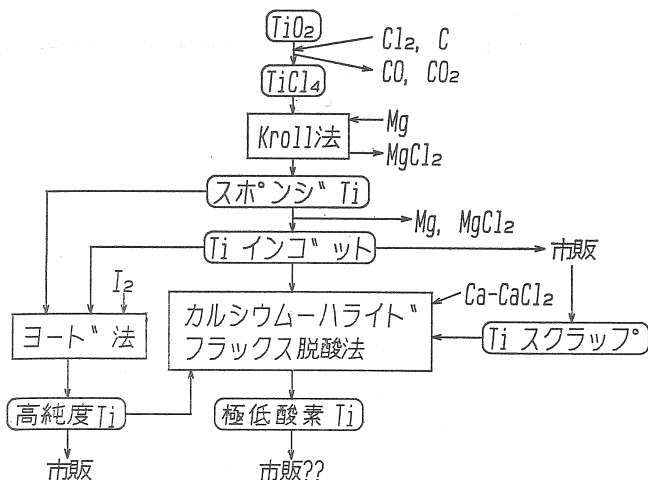


図1 チタンのつくり方

ならない³⁾。どんな真空ポンプを使ってもこのような低い酸素分圧にすることはできないので、逆に系内の酸素はすべてチタンと反応し吸収されてしまう。ちなみに密閉系内の酸素ガスをなくすためにチタンは最も高性能の酸素・窒素ゲッター（吸収）剤として使われているのは衆知である。

アルミニウムもチタンと同様、酸素との親和力が大きく高温で活性な金属の1つであるが、酸素をほとんど固溶しないため還元さえできれば低酸素濃度のやわらかいアルミニウムをつくることができる。一方、チタンは約 140000 ppm (33 mol%) も酸素を固溶するため、酸化物を還元して金属チタンを得たとしても多くの酸素を含んでいる。チタン中の酸素は侵入型元素としてチタン格子中に固溶し結晶格子を歪ませるため、酸素を多く含んだチタンは硬く脆くなる。

3. 一般的なチタンのつくり方

チタンの塩化物の還元は、酸化物からの還元より熱力学的にはるかに容易なため、現在、多くのチタンはクロール法⁴⁾によって量産されている。この方法は図1に示したように、塩化チタン (TiCl₄) を還元剤のマグネシウムと反応させてチタンを還元し、副生成物の塩化マグネシウム液体を分

離除去することによってスポンジ状のチタンを製造する方法である。4塩化チタン（沸点136℃の液体）は、原料の酸化チタン (TiO₂) を塩素化したのち、蒸留精製してつくられ、蒸留の段数を増やすことによって4塩化チタンの純度を上げ、金属不純物元素を除去することができる。スポンジチタンは還元剤や塩素などの不純物を多く含むが、アークや電子ビームによる溶解・ casting過程で除去が可能である。

こうしてつくられた清浄で均質な2～4Nグレード（金属不純物だけ）のチタンインゴットは通常、500～2000 mass ppm の酸素を含む。これは、還元剤のマグネシウムやナトリウムが、チタン中の酸素をとり除くために必要な酸素との親和力がないため、還元・溶解過程で汚染酸素がどんどんチタン中に蓄積するためである。

還元されたチタンは、さらにヨード法⁵⁾によって精製することができる。この方法は、原料のチタンとヨウ素ガスを反応させヨウ化チタンガス (TiI₄) にし、ヨウ化チタンを熱分解して固体チタンを析出させる方法である。表1に示したチタンはおそらくこの方法でつくられていると思われる。ヨード法は、酸素を含む全元素の精製に適しているが、ガスによる不均化反応を利用しているため反応速度が非常に遅く、また、原料や生成物の形状が制限される欠点がある。

クロール法やヨード法はチタンのハロゲン化物を還元しており、反応に酸素を含まないため原理的には低酸素のチタンができるはずである。しかし実際には、クロール法では 300 ppm, ヨード法でも 100 ppm を下回る酸素濃度のチタンを製造することはきわめて難しい。これらの製錬方法ではチタン中の酸素を直接とり除くプロセスがないため、不純物酸素の濃化は避けられない。

熔融塩中のチタンイオンを電解還元し、直接高

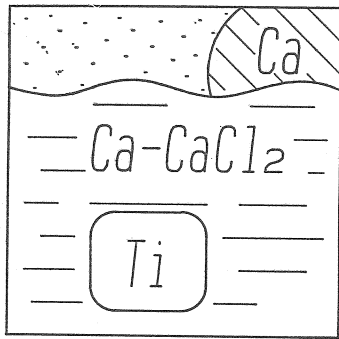


図2 カルシウム-ハライドフラックス脱酸法

純度チタンをつくる方法も現在検討されている。将来、この方法は量産型の高純度チタン精錬法として最も有望視されているが、いまのところ100 ppm を下回るレベルのチタンは製造されていないようである。

4. カルシウム-ハライドフラックス脱酸法

最近筆者らは固体チタンから直接酸素をとり除く方法を開発した⁶⁾⁷⁾。この方法は、カルシウムと酸素の親和力がマグネシウムなどの他のアルカリ土類金属に比べて大きいことと、チタン中にカルシウムや塩素がほとんど固溶しないことに着目し、チタンにカルシウム-塩化カルシウム (Ca-CaCl₂) フラックスを作用させチタン中の酸素を直接とり除くものである。図2に示したようにチタンを1000℃の液体フラックスに浸し、固体チタン中の酸素を拡散させフラックスに吸収させるだけなので、この方法の脱酸装置はきわめて簡単な構造となる。

フラックスを用いず金属カルシウムだけを1000℃でチタンと反応させた場合、どんなに高い酸素濃度のチタンでも約500 mass ppm までチタンを脱酸できるが、副生成する酸化カルシウム (CaO) が脱酸反応を阻害するため、この酸素濃度が熱力学的な脱酸限界となる。副生成した CaO を系外にどんどんとり除けば、脱酸反応は効果的にすすみ、さらに低い酸素レベルまで脱酸することがで

表2 チタンの脱酸実験の実験条件および酸素分析結果

実験番号	実験条件 フラックス 脱酸温度 脱酸時間	酸素分析結果(mass ppm)	
		初期 酸素濃度	脱酸後の 酸素濃度
1	Ca-CaCl ₂ flux	200	30
	900°C	720	40, 80
	60 hr	1200	60, 70, 100
2	Ca-CaCl ₂ flux	200	40, 90
	950°C	720	30, 80
	36 hr	1200	70, 90
3	Ca-CaCl ₂ flux	200	60, 70, 70
	1000°C	720	40, 40, 60, 70
	24 hr	1200	60

きるが、安定な CaO をとり除く有効な方法はいまのところ見あたらない。そこで、塩化カルシウムなどのハライド系フラックスを用いて副生成する CaO を溶解・吸収させ、CaO の化学ポテンシャルを下げることによって効果的な脱酸を試みた。原理的には、CaO の活量が下がれば下がるほどチタン中の平衡酸素濃度は低下する。すなわち、この方法でどんな酸素濃度のチタンでも脱酸でき、いくらでも酸素濃度を下げることができるはずである。

表2に、脱酸実験結果の一例を示した。200~1200 ppm の初期酸素濃度が異なるチタン線や小片を900~1000℃の温度範囲で脱酸した結果、1200 ppm の酸素を含有するチタンでさえ100 ppm を下回るレベルまで脱酸できた。いままでに脱酸してつくったチタンで最も酸素濃度の低いものは30~70 ppm レベルで、酸素の固体中の拡散が十分に行なわれた場合100 ppm を越えることはない、不活性ガス融解法による酸素分析の分析誤差とチタン中の酸素分析下限を考慮するといまのところ「100 ppm 以下の酸素濃度」としか言えないのが残念である。本法では酸素はいちじろしく低減されるが、他の元素が気になる。分析によれば、このようにして得た極低酸素チタン中のカルシウム濃度は約1 mass ppm 程度であっ

た。現在、種々のフラックスを用いてチタンの脱酸実験を行っており、より低酸素のチタンの製造を試みている⁸⁾。

カルシウム—ハライドフラックス脱酸法は、不純物金属元素の低い高純度のチタンをさらに脱酸する新しい精製方法として期待できるのではないだろうか。また、この方法は固体チタンを脱酸用フラックスにジャブんと漬けておくだけで酸素をとり除くことができるため、出発原料の形を変えずに脱酸処理できるという利点がある。本法の工業的応用に関し不利な点・問題点は、①金属カルシウムの価格、②カルシウム—ハライド中の不純物(特に酸素含有量が少ないものが必要)、③反応容器の気密性、④フラックスの除去と再利用、などがあげられる。

現在、酸素の濃化したチタンスクラップを再利用するときは、比較的酸素濃度の低いスポンジチタンと混ぜて再溶解し、酸素濃度を薄めて使っている。将来、カルシウム—ハライドフラックス脱酸法が実用化され、チタンやチタン合金のスクラ

ップが直接脱酸され再利用できるようになるのではないかと期待している。

文 献

- 1) 小野勝敏, 岡部 徹, 小川正人, 鈴木亮輔: 鉄と鋼, 76 (1990) 568.
- 2) R.O. Suzuki, M. Ikezawa, T.H. Okabe, T. Oishi and K. Ono: Materials Transactions, JIM., 31 (1990) 61.
- 3) 岡部 徹, 池沢正志, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏: 材料とプロセス, 3 (1990), p.101.
- 4) W.Kroll: Transactions of the Electrochemical Society. 78 (1940), p.35.
- 5) A.J. van Arkel and J.H. de Boer: Z. anorg. allgem. Chem., 148 (1925), p.345.
- 6) 岡部 徹, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏: 鉄と鋼, 投稿中.
- 7) 大石敏雄, 岡部 徹, 池沢正志, 小野勝敏, 鈴木亮輔: 国有特許申請中.
- 8) 岡部 徹, 植木達彦, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏: 材料とプロセス, (1990). 日本鉄鋼協会秋期大会にて発表予定.

なにやら境界領域が騒がしい

1990年9月15日発行(毎月1回15日発行)第6巻第9号 No.65

1986年11月20日第三種郵便物認可

ISSN-0916-2402

材料
開発
ジャーナル

バウンダリー

BOUNDARY ; 結晶粒界, 界面, 境界領域, 境目, フロントニア, すきま, 吹き溜まり, 出会いの場

1990. **9**. VOL. 6. NO. 9

〈シリーズ〉 いちばん!

世界最強の永久磁石/私のつくった極低酸素チタン

楽しくつくれるよオ

金属葉作製のノウハウと界面現象の不思議

〈実物添付〉 金色, 赤紫色の発色チタン

高温でのリアルタイム観察装置とその応用
真空理工(株) 34ページ参照

