

<報文> 溶融還元によるニオブ-チタン合金の直接製造

| | |
|-----|--|
| 著者 | 三村 耕司, 高橋 亨, 南條 道夫 |
| 雑誌名 | 東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University |
| 巻号 | 46 2 |
| ページ | 77-86 |
| 発行年 | 1991-03-29 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/33049 |

溶融還元によるニオブ-チタン合金の直接製造

三村 耕司* 高橋 亨** 南條 道夫***

Study on Direct Preparation of Nb-Ti Alloy by Carbon-Reduction Smelting of Oxide Mixture. By Kouji MIMURA, Tohru TAKAHASHI and Michio NANJO.

Carbon-reduction smelting of a mixture of Nb₂O₅ and TiO₂ at nearly 2800 K under 0.1 MPa has been examined to investigate the feasibility of direct preparation of Nb-Ti alloys (Ti=45-50 mass%). A laboratory-scale plasma reactor and a 10%H₂-Ar plasma arc as heating source were used.

The sum of oxygen and carbon contents in the alloy products obtained after 60 min of reduction for the charge with 0.98 to 1.02 of C/O mole ratio was reduced to less than 2 mass%, but it was difficult to get lower than that value. The loss of Ti by evaporation of Ti-oxycarbide (Ti-O-C) was found to be significant during reduction but Nb-loss was scarcely observed. Therefore, the composition of Ti in the products decreased to nearly 40 mass%. These results indicate that deoxidation and decarburization from the Nb-Ti-O-C melt proceeded by evaporation of Ti-oxycarbide besides CO-degassing. The products were composed of two phases which were an Nb-Ti alloy phase containing a small amount of oxygen and carbon and a Ti-C-O precipitate phase containing Nb. Superconducting transition temperatures of these products were 9 to 10 K.

(Received October 30, 1990)

Keywords: niobium-titanium alloy, direct production, carbon-reduction smelting, plasma metallurgy, superconductor, deoxidation, decarburization.

1. 緒 言

実用的な超電導用材料として Nb-Ti 系合金が広く用いられている。Nb-Ti 合金の製造に関しては、電子ビーム溶解を経た高純度 Nb と高品位スポンジ Ti を原料に、消耗電極式真空アーク溶解法が工業的に用いられているが、均質な合金を得るために 3 回以上の溶解を繰り返し、また煩雑な電極製造工程を要する¹⁾。

ところで、上記の高価な高純度金属を原料とする場合に比べ、廉価な酸化物を出発原料とし、還元と合金化の両工程を同時に行い省工程化と均質化を図ることが可能であれば、合金製造コストの低減が期待される。本研究では Nb-Ti 合金の直接製造法として、Nb₂O₅ と TiO₂ の混合酸化物を出発原料とし、プラズマアーク高温下での炭素溶融還元を試みた。また、混合酸化物の還元機構について検討した。

既に、著者らは Nb₂O₅ および TiO₂ 各々の炭素溶融還元の結果を報告しているが^{2,3)}、Nb では容易に 99.6%*** 以上の金属 Nb が得られたのに対し、Ti に関しては酸素、炭素との親和力が強く、数%の酸素、炭素が残存する 93% 台の粗 Ti が得られたのみである。ただし、今回の Nb-Ti 合金系は全率固溶体を形成することから⁴⁾、合金融体中での Ti の活量は低下し、還元反応（脱

選鉱製錬研究所報告 第1823号 第1回 W-Ti-Re-Sb '88国際会議（中国、長沙）にて一部発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学大学院工学研究科（現宇部興産(株)）

*** 東北大学選鉱製錬研究所（平成2年5月26日逝去）

**** %は mass %を示し、気体に使用した%は vol %を示す。at %の場合には at %と記す。

CO 反応) はより促進されると予測される。

なお, N. Krishnamurthy らは⁵⁾, Nb₂O₅, TiO₂ 混合酸化物の固相減圧炭素熱還元 (温度2173 K, 到達真空度10⁻² Pa) と電子ビーム溶解を組み合わせ, Nb-Ti 合金の直接製造を試みている。しかし, 真空下での還元進行時には脱 CO と共に TiO, Ti 等の顕著な蒸発が生じ Ti 損失が著しく, 数%の Ti を含む Nb に近い組成の生成物が得られたにすぎない。本研究では, プラズマアーク高温下1気圧での炭素溶融還元であり, Ti の蒸発損失を抑えた還元進行が可能と考えられる。

2. 実験方法

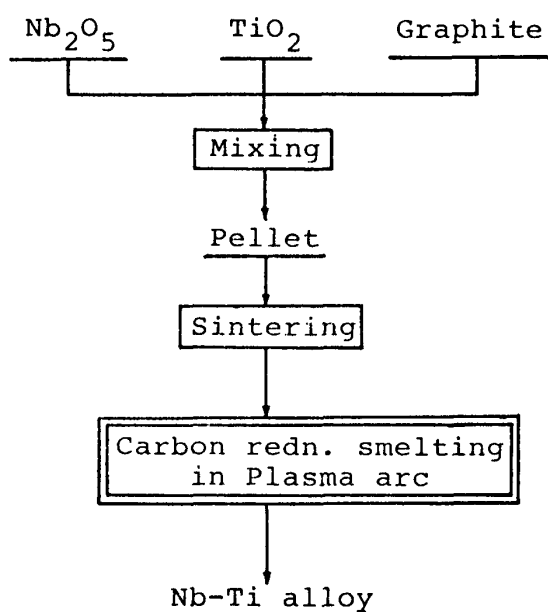


Fig. 1 Flowsheet of direct preparation of Nb-Ti alloy in this work.

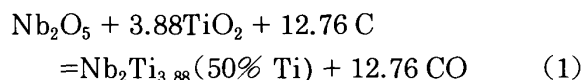
20 mm, 高さ16 mm, 重さ約10 g のペレットを作成した。また, 混合酸化物に対する最適な炭素の混合モル比を検討するために, (1)式に従い O/C モル比が1 (炭素当量) となる場合の炭素混合モル比を1.00とし, 炭素混合モル比0.95, 0.98, 1.00, 1.02, 1.05の5種類のペレットを作成した。なお, プラズマアーク加熱初期段階でのペレットの飛散を防止するために, 1.3Paの減圧下で1273 K, 60 min の予備焼成をした後, 炭素溶融還元に供した。

2. 2 炭素溶融還元

Fig. 2 に使用したプラズマアーク炉の概略図を示す。直流アーク放電方式, 最大出力は20 kW である。プラズマガスには市販の高純度 Ar ガス (99.9995%以上), 水素ガス (99.9999%以上) を用い, Ar または両者を混合した10%H₂-Ar プラズマアークにより, 水冷銅ルツボ上の焼成ペレットを加熱溶融し, 炭素溶融還元を行った。プラズマアーク出力は4.5 kW, ガス流量は5 l/min, トーチ先端と溶融ボタン状試料上端との距離は20 mmとした。また, 溶融還元時の炉内圧は1気圧である。なお, 加熱源として Ar プラズマアークの場合, 試料表層部は完全に溶融したが, 内部には溶融不十分な部分が認められた。一方, 同一出力に於いても10%H₂-Ar プラズマアーク加熱では内部まで十分に溶融している事が確認された。従って, 本実験では熱含量が高く, 被加熱物への熱伝導性が良好な10%H₂-Ar プラズマアークを主に用い, 約2800 K で溶融還

* Nb-Ti 合金組成と遷移温度, 臨界磁場の関係は Fig.11 に示した。

超電導用 Nb-Ti 合金の組成に関しては, 超電導遷移温度が8~9 KとNb($T_c = 9.17$ K) より若干低下するものの臨界磁場が10~12テスラと同合金組成中で最大となる45~50%Ti*が通常使用されている^{6,7)}。従って, 本研究では Nb-50% Ti 程度の合金が得られる条件として (1)式を基に, 溶融還元実験を行った。Fig. 1 に本実験のフローシートを示す。



2. 1 還元用ペレットの作成

(1)式に従い Nb₂O₅ (99.99%以上, -325mesh), TiO₂ (99.5%以上, -250 mesh) および黒鉛粉末 (灰分0.05%以下, -270 mesh) を所定の割合で混合し, V型混合機とライカイ機で十分に混和した後, 約30 MPa で加圧成型し直径

元を行った。加熱開始後 2 ~ 3 min 程度でペレットはボタン状に溶け落ち溶融状態となった。この溶融状態となった時点から計時し、以後 5 min おきに裏返し同様の加熱溶融還元を繰り返す、合計 10 ~ 60 min で 4 ~ 5 g の還元生成物を得た。

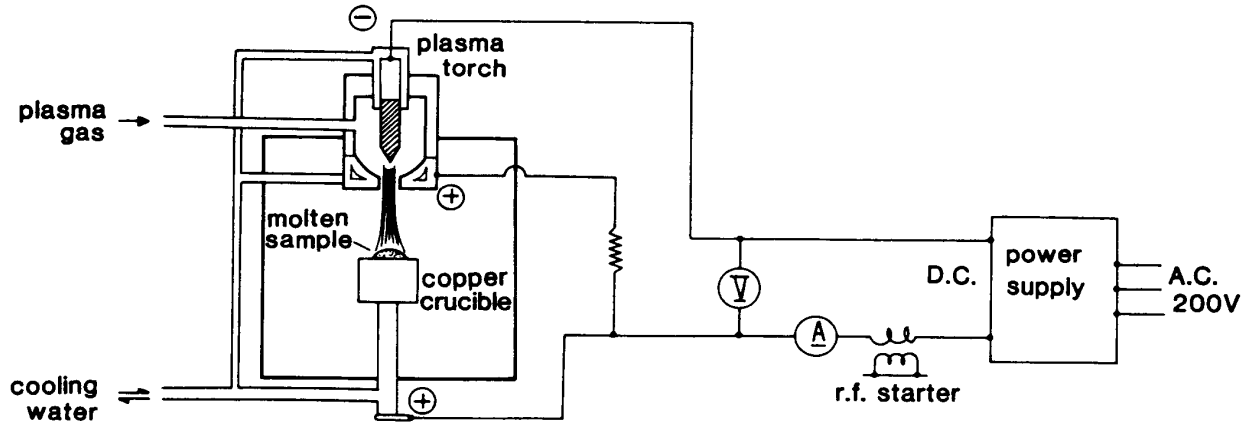


Fig. 2 Schematic diagram of a plasma arc reactor used in this work.

2. 3 還元生成物等の分析, 評価

還元生成物中の酸素は不活性ガス融解-赤外線吸収法 (LECO TC-36 型), 炭素は酸素ガス燃焼-赤外線吸収法 (LECO CS-46 型) により分析した。Nb, Ti 量は EPMA の定量分析により求めたが, 市販の Nb-Ti 合金 (Ti = 48.9%), 古河電気工業 (株) より提供された Nb-Ti 合金 (Ti = 46.5%) の測定により EPMA 定量分析の妥当性を確認した。その他, 還元生成物の X 線回折測定, ビッカース硬度測定を行った。また, 溶融還元時には炉壁等への蒸着物が認められ, X 線回折により蒸着物の同定を行った。

さらに, 今回得られた還元生成物の超電導遷移温度を, 四端子法により測定した。生成物から断面が約 1 mm 角, 長さ約 10 mm の直方体を切り出し, 表面を研磨して測定用試料とした。試料を液体 He (4.2 K) 中に浸漬後, 徐々に昇温させ温度に対する抵抗変化から遷移温度を求めた。測温には Au-0.07%Fe 熱電対を使用した。

3. 実験結果および考察

3. 1 炭素溶融還元結果

Photo. 1 に溶融還元前後の試料の写真を示す。(A) は焼成ペレット, (B) は 10% H₂-Ar プラ

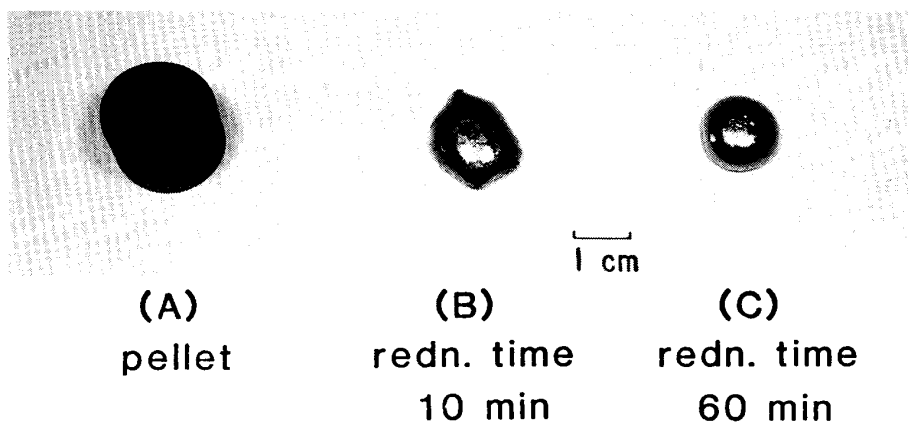
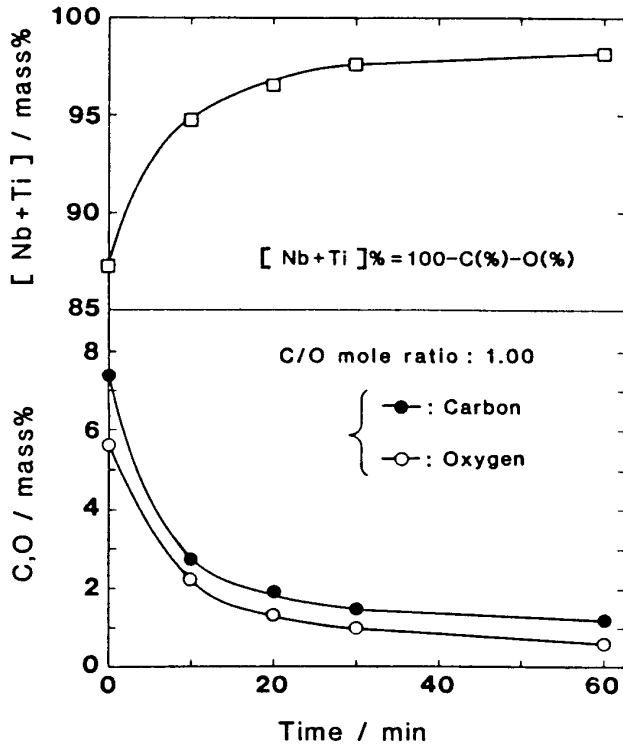


Photo. 1 A pellet and the products by carbon reduction smelting at 1.00 of carbon mixing mole ratio.

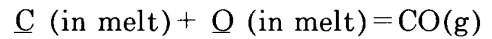
ズマーク加熱で溶融後10 min を経たもので, 金属光沢は認められるものの僅かに茶褐色を帯び, 完全にボタン状とはならず若干平板状である. これは残存する炭素, 酸素量が多く粘性が小さいためと考えられる. 20 min 程度ではほぼ完全にボタン状となり, (C) に示すように60 min には金属光沢を帯びたボタン状生成物が得られた.

3.1.1 還元時間の影響: Fig. 3 には炭素混合モル比1.00において, 還元時間に対する生成物中の



の酸素, 炭素量および酸素, 炭素量から概算した [Nb+Ti] 合計含有量の推移を示す. ペレット中の [Nb+Ti] 合計含有量は約51%であるが, 時間ゼロ (溶融状態となった時点) で既に87%程度に達しており, 溶け落ちるまでの短時間内に炭素と溶融酸化物との固液還元反応により迅速に脱COが進んだと言える. なお, 時間ゼロで炭素量が酸素量よりも大きな値となる点に関しては, 溶け落ちるまでの段階で酸化物の蒸発, 飛散が生じたためと考えられる.

Fig. 3 に示す結果は溶融後の還元進行状況, 言い換えれば(2)式に示す Nb-Ti-O-C 融体中での酸素と, 炭素の反応による脱酸, 脱炭の進行を示すものである. 20 min までに脱酸, 脱炭は更に進行するが, 炭素,



$$(2)$$

Fig. 3 Changes in oxygen, carbon and (niobium + titanium) contents of the products as a function of reduction time.

酸素合計量が3%以下に低減した後は, 脱酸, 脱炭速度は共に減少した. その後も酸素, 炭素量は漸減し60 min には合計量が2%以下に達し, 98%以上の合金生成物が得られた.

Fig. 4 には炭素混合モル比1.00, 還元時間20 min で得られた生成物のX線回折結果を示すが, Nb-Ti 合金と Ti-C-O 固溶体の両回折線が認められた. この Ti-C-O 固溶体の回折線強度は還元

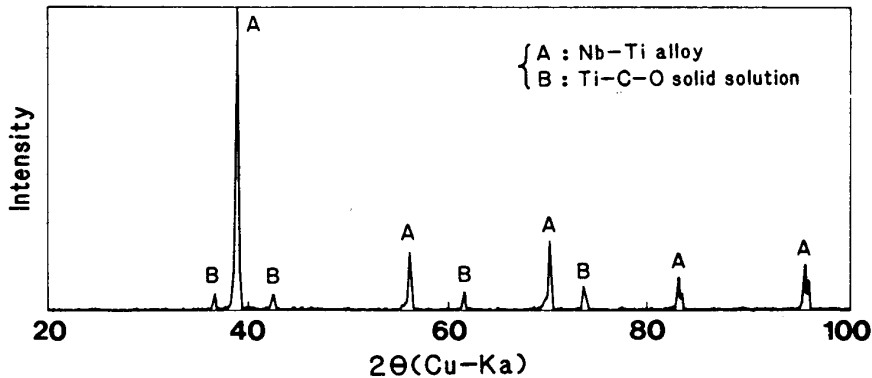


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of a product obtained at 20 min of reduction time and 0.98 of carbon mixing mole ratio.

3.1.2 炭素混合モル比の影響： Fig. 5 には還元時間20 min で得られた生成物中の酸素，炭素量を炭素混合モル比に対して示した。酸素，炭素量と炭素混合モル比の間には明らかな相関が認められ，炭素混合モル比の増加に伴い生成物の炭素量は増加し，逆に酸素量は顕著に低下している。Fig. 5 の結果から，酸素，炭素合計量が低い生成物を得る条件としては，(1)式に従う炭素混合モル比0.98~1.02が適当と言える。なお，炭素混合モル比1.05では，X線回折で TiC の回折線も認められた。

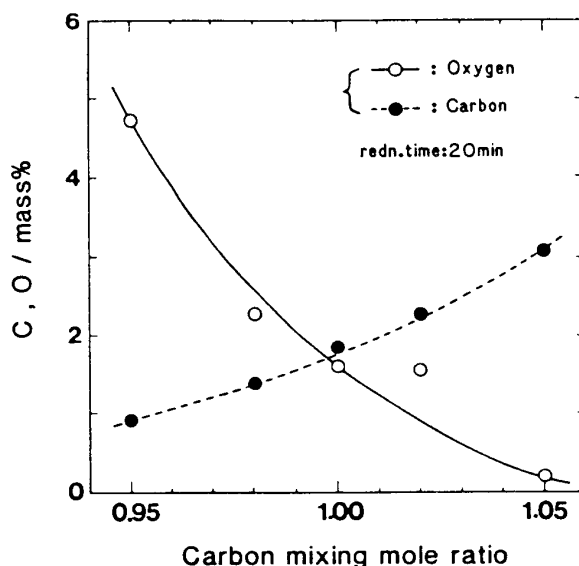


Fig. 5 Effect of carbon mixing mole ratio on oxygen and carbon contents of the products at 20 min.

3.1.3 Nb, Ti 組成の変化： Fig. 6 は炭素混合モル比0.98で得られた還元生成物中の Nb, Ti 量および酸素，炭素量の変化を還元時間に対して示す。質量比で50:50の Nb-Ti 合金生成を目指したが，還元の進行に伴い Nb 量が増加し，Ti 量が減少する傾向が認められ，60 min には Nb は約59%に増加し，一方 Ti は39%程度に減少した。そこで，原料ペレットの Nb, Ti 量を基に Nb, Ti の回収率を算出し，還元時間に対して Fig. 7 に示した。Nb の損失は殆ど認められないのに対し，Ti の損失が大きい。特に20 min までの初期段階で顕著であり，また炭素混合モル比が増すほど Ti 損失が増加する傾向が認められた。

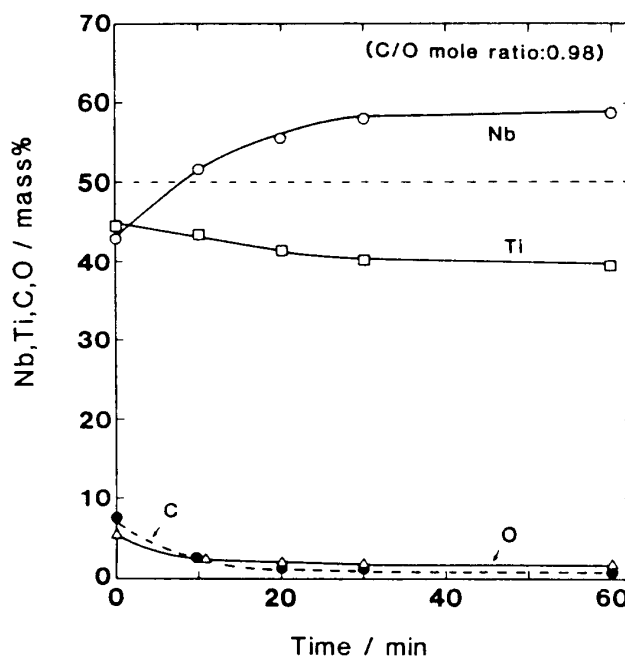


Fig. 6 Changes in niobium, titanium, oxygen and carbon contents of the products as a function of reduction time.

Ti 損失を検討するために，還元後に回収した炉壁上の黒色蒸着物の X 線回折測定を行った。その結果，TiO₂ の炭素溶融還元の場合³⁾と同様に，Ti オキシカーバイド (Ti-C-O 固溶体)* が同定された。特に蒸発量が多い溶融還元初期では TiC に近い回折線 (Ti-C-O 中の TiC/TiO 比 > 1) が，また20 min 以降の蒸着物では TiC と TiO の中間に位置する回折線が認められた。従って，Ti 損失は Nb-Ti-O-C 融体からの Ti オキシカーバイドの優先的な蒸発に起因し，また融体中の炭素量が多いほど蒸発量が大きいと考えられる。

3. 2 残留酸素，炭素量の関係及び脱酸・脱炭反応

Fig. 8 に本実験で得られた各生成物中の残留炭素，酸素量を at % に換算し，還元時間毎に C-O 曲線として相関関係を示した。また，炭素混合モル比0.95, 0.98, 1.00の場合については，

* TiC, TiO の両回折線の中間に回折線が現れる。TiC と TiO は共に岩塩構造を有し，また同程度の格子定数を持つことから，幅広い連続固溶体を形成する。

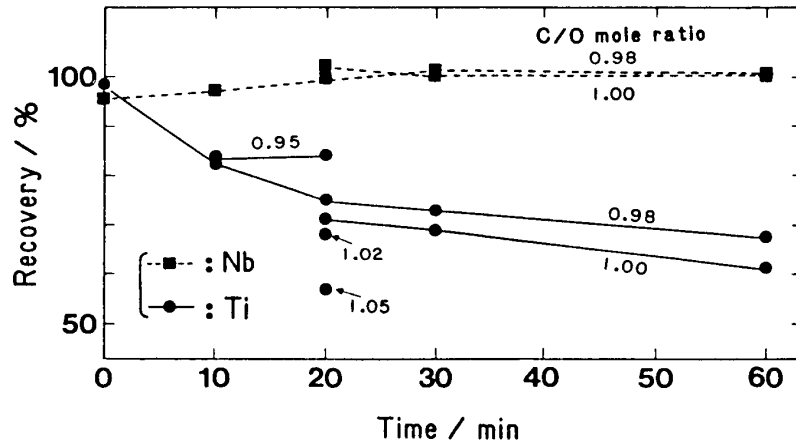


Fig. 7 Changes in recovery of niobium and titanium of the products as a function of reduction time.

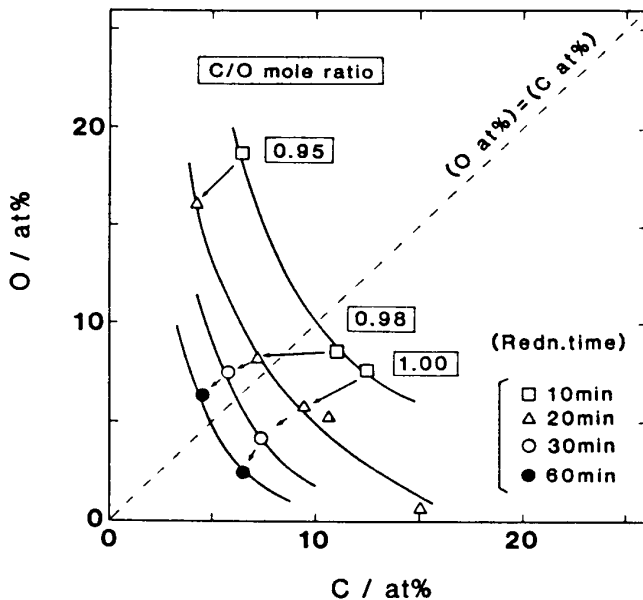


Fig. 8 Relation between residual oxygen and carbon contents (at%) of the products obtained by carbon reduction smelting.

図中に矢印で酸素, 炭素量の変化方向を示した。(1), (2)式に示した脱CO反応に従い脱炭, 脱炭が進行し平衡に向かうとすれば, 酸素, 炭素は両者の濃度積 $[C \text{ at\%}] \times [O \text{ at\%}]$ が一定となる双曲線に近い分布を取ると考えられる。しかし, 図中の $(C \text{ at\%}) = (O \text{ at\%})$ の直線に対して非対称な双曲線上に分布し, C-O曲線は低炭素側に偏倚している事が認められた。従って, Nb-Ti-O-C融体中での酸素の活量は小さく, 脱炭に較べ脱酸は困難と考えられる。また, Nb-Ti-O-C融体からの脱炭, 脱炭の進行に関しては, (2)式の脱CO反応と共に, Tiオキシカーバイドの蒸発による(3)式が重要な役割を担っていると言える。

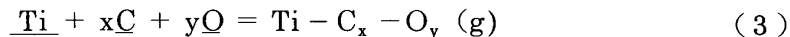


Fig. 8に矢印で示した酸素, 炭素量の変化方向から, 還元初期には脱酸以上に脱炭が進行し, その後炭素, 酸素の低減に伴い, 矢印の方向は図中に破線で示した $(C \text{ at\%}) = (O \text{ at\%})$ と平行になる傾向が認められる。この一連の変化に対しては, 蒸着物のX線回折結果の所でも記したように, 還元初期では炭素分が多い $\text{Ti-C}_x\text{-O}_y$ ($x > y$) の蒸発が関与し, その後蒸発量が減少し蒸発物の組成も $\text{Ti-C}_x\text{-O}_y$ ($x = y$) に近づくことから, 脱CO反応にTiオキシカーバイドの蒸発を加味する事で説明できる。

以上, 本炭素溶融還元で得られた最良のNb-Ti合金生成物においても, 残留酸素, 炭素量が2%に近く, $[\text{Nb} + \text{Ti}]$ 含有量は98%台であり, またNbとTiの質量比はTi損失によりNb:Ti = 60:40程度となった。酸化物を原料とし単一工程で還元・合金化は比較的迅速に進行するが, 当初の目的に較べ高品位なNb-Ti合金は得られなかった。しかし, 次段階に電子ビーム溶解等の精製工程を組み合わせることで目的のNb-Ti合金製造も可能と考えられる。

3. 3 還元生成物の評価

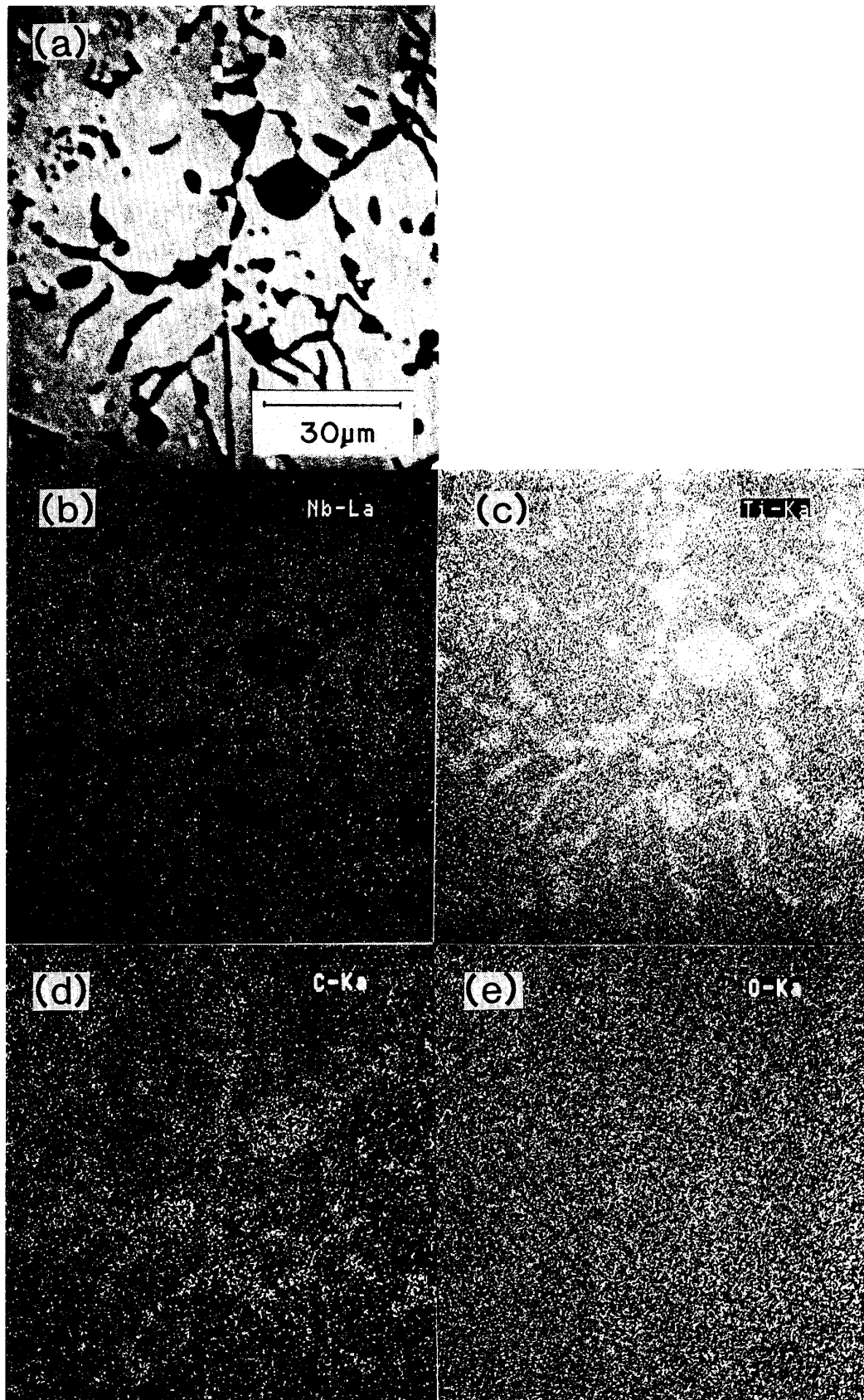


Photo. 2 SEM image (a) and Nb (b), Ti (c), carbon (d) and oxygen (e) in a product obtained at 30 min of reduction time and 1.00 of carbon mixing mole ratio.

3.3.1 組織観察および硬度測定: Photo. 2は炭素混合モル比1.00, 還元時間30 min で得られた生成物 (Nb = 58.0, Ti = 39.6, C = 1.42, O = 0.95%) 断面のEPMAによる組織及びNb, Ti, 炭素, 酸素の濃度分布を示す. 組織には地の部分と黒色に見える析出相の二相が明瞭に認められる. 各元素の分布およびX線回折の結果から, 地の部分はNb-Ti合金相, 析出相はNbを固溶したTi-C-O相と言える. 点分析により求めたNb-Ti合金相のTi量は35~37%であり, Tiが析出相に濃縮していることから生成物全体のTi分析値よりも若干減少している. また, 析出相のNb量は10%程度であった. また, 炭素は析出相に多く濃縮しているが, 酸素に関しては明瞭な差が認められず全体に分布し, 析出相と同程度の酸素がNb-Ti合金相に固溶していると考えられる.

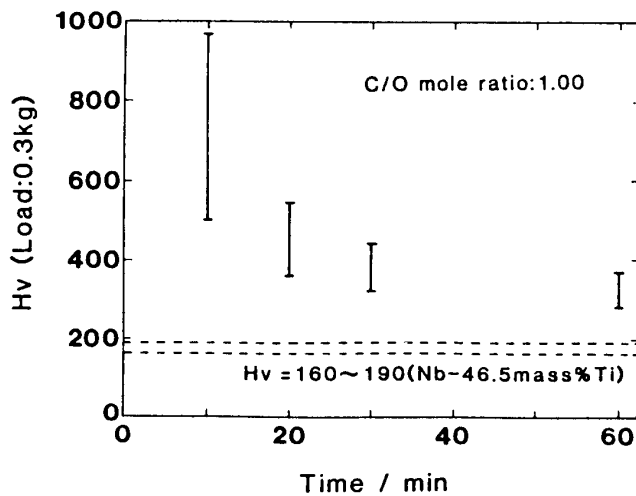


Fig. 9 Changes in Vickers hardness number of the products at 1.00 of carbon mixing mole ratio as a function of reduction time.

3.3.2 超電導遷移温度: Fig. 10には超電導遷移温度(T_c)を求めた際の, 測定結果の一例を示す. 横軸に温度, 縦軸に試料

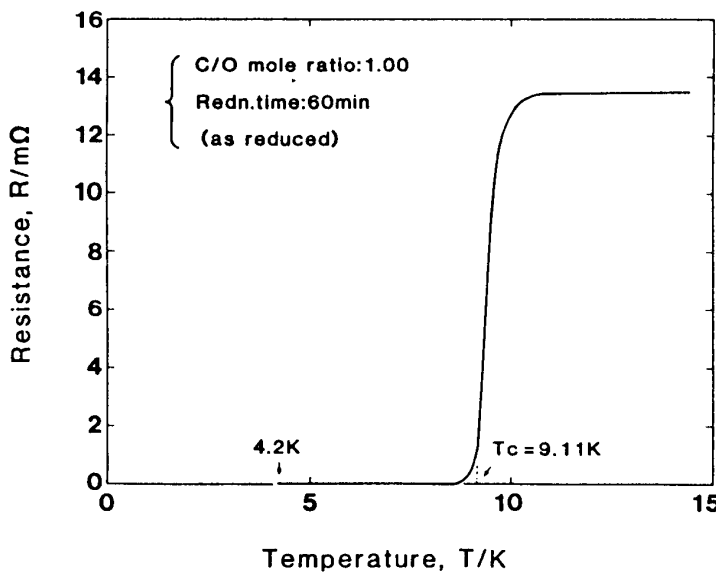


Fig. 10 A measurement result for superconducting transition temperature, T_c .

Fig. 9には炭素混合モル比1.00で得られた生成物のビッカース硬度変化を還元時間に対して示した. 図中に破線で示した $H_v = 160 \sim 190$ は, 古河電気工業(株)から提供された加工前のNb-Ti合金(Ti = 46.5%)インゴットの測定値である. 還元初期には炭素, 酸素を多量に固溶した合金相と多量なTi-C-O析出相が複雑に絡み合い, 硬度は500以上と大きく析出相では1000近い値を示し, 測定場所により大きな差が認められた. 以後, 酸素, 炭素の低減に伴い硬度は低下し, 生成物内での硬度差も減少してくる. 60minには $H_v = 300$ 前後に達するが, 残留酸素, 炭素量のために実用Nb-Ti合金に較べかなり大きいと言える.

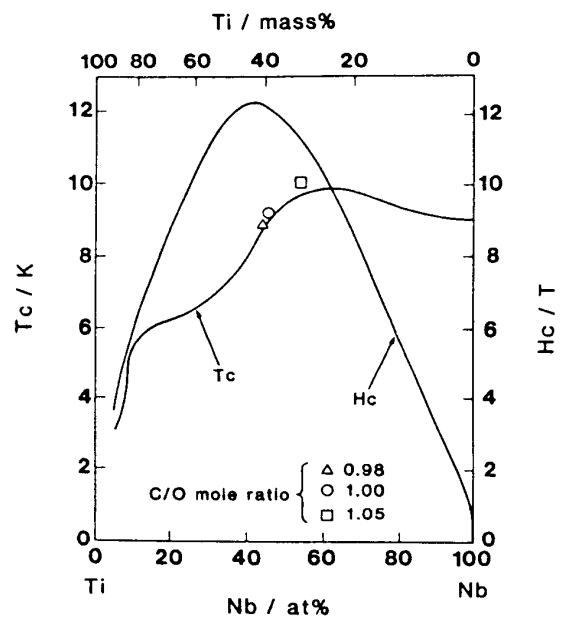


Fig. 11 Superconducting transition temperature (T_c) and upper critical magnetic field (H_c) at 4.2 K^{6,7)} as a function of Nb-Ti alloy composition, and T_c of the Nb-Ti alloy products obtained in this work.

の抵抗変化を示す。炭素混合モル比1.00、還元時間60 min で得られた生成物の結果で、 T_c は9.11 K と求められた。Fig. 11 には報告^{6,7)} されている Nb-Ti 合金組成に対する T_c と4.2 K に於ける臨界磁場 (H_c) を実線で示した。また、図中に本実験で得られた Nb-Ti 合金生成物の T_c 測定値をプロットした。前述したように、生成物中の Nb-Ti 合金相中には残留炭素、炭素が固溶しているものの、 T_c 値は実用 Nb-Ti 合金と同程度であった。なお、炭素混合モル比1.05で得られた合金生成物の T_c は10.1 K と大きく、残留炭素量の増加に伴い T_c が増す傾向が認められたが、この点に関しては今後の検討を要する。

4. 結 言

酸化物 Nb₂O₅、TiO₂ を原料として、10%H₂-Ar プラズマアーク高温下で炭素溶融還元と合金化を図り、超電導用 Nb-Ti 合金 (Ti = 45~50%) の直接製造を試みた。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 炭素混合モル比としては、炭素当量 (C/O モル比 = 1.00) 前後の0.98~1.02が適当であった。
- (2) 還元時間60 min で Nb, Ti 合計量が98%以上の合金生成物が得られたが、酸素、炭素が合計2%近く残存した。
- (3) 溶融還元時には Nb-Ti-O-C 融体から Ti オキシカーバイドの蒸発が生じ、Ti 損失が認められた。一方、Nb 損失は殆ど認められなかった。従って、合金生成物中の Ti 量は40%程度に減少した。
- (4) 還元生成物には酸素、炭素を固溶した Nb-Ti 合金相と Nb を固溶した Ti-C-O 析出相の2相が観察され、従って硬度 H_v は60 min の還元を経ても300程度と大きな値を示した。なお、還元の進行に伴い Ti-C-O 相の減少が認められた。
- (5) 脱酸、脱炭に関しては、脱 CO 反応と共に Ti オキシカーバイドの寄与を考慮する必要がある。
- (6) 還元時間60 min で得られた Nb-Ti 合金生成物の超電導遷移温度は9~10 K と求められ、実用 Nb-Ti 合金と同程度であった。

以上、混合酸化物原料から炭素溶融還元により一段で実用に値する高品位 Nb-Ti 合金を得るのは困難であった。しかし、電子ビーム溶解等の精製工程と組み合わせたプロセスを構築することで、Nb-Ti 合金製造が可能と考えられる。

最後に、超電導遷移温度測定に便宜を図って頂いた秋田大学の永田明彦教授 (当時、東北大学金属材料研究所) および酸素、炭素分析に御配慮を頂いた東北工業試験所の倉田良明氏に深謝致します。また、Nb-Ti 合金を提供して下さった古河電気工業 (株) の池田長氏に謝意を表します。また、図面の整理等に御協力下さった当所伊藤良雅技官に感謝致します。

文 献

- 1) 福塚淑郎, 文殊義之, 多田羅勇, 野口昌孝, 横地克洋, 松原光治: 神戸製鋼技法, **34**, No.3 (1984), 33.
- 2) Mimura, K.; Nanjo, M.: High Temperature Materials and Processes, **8**, No.1 (1988), 29.
- 3) 古 偉 良, 三村耕司, 谷内研太郎: 軽金属, **31** (1981), 462.
- 4) Hultgren, R.; Densai, P.D.; Hawkins, D.T.; Gleiser, M.; Kelley, K.K.: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, (1973), 1213, American Society for Metals.

- 5) Krishnamurthy, N; Venkataramani, R.; Garg, S.P.: *Mat. Res. Bull.*, **14** (1979), 993.
- 6) Collings, E.W.: *A Sourcebook of Titanium Alloy Superconductivity*, (1983), 213, Plenum Press, New York.
- 7) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉修: 金属チタンとその応用, (1985), 150, 日刊工業新聞社.