気相反応により生成された結晶チタンの 純度並びに機械的性質**

竹 内 栄* 手塚 光雄*

Sakae Takeuchi and Mitsuo Tezuka : On the Purity and the Mechanical Properties of Crystalline Ti Produced by the Gaseous Reaction of TiCl_4 and Mg. The purity and mechanical properties were examined experimentally on crystalline Ti produced by the reaction in the gaseous phase of TiCl_4 and Mg. We found that it had a purity near that of the iodide process Ti by chemical analysis. Even if a slightly low grade of TiCl_4 or Mg was used as the raw material, high purity Ti was obtained owing to the distillation effect followed by the evaporation of TiCl_4 and Mg. The possibility of admixture of Fe from the construction materials of the reaction vessels was specially studied, but it was found that the admixture of Fe was extremely reduced by using a graphite lining on the inner surfaces of leading pipes of TiCl_4 and Ti-coated frames and sleeves. Iron contamination can occur in the case of excess TiCl_4 which may be caused by the fluctuation of the flow rate of both vapours, therefore when the control of the flow rate is kept precisely constant the admixture of Fe could be kept below 0.01%. The hardness of crystalline Ti produced at our laboratory was in the range of 82 to 100 in V.H.N and 85 in the average. Tensile and Charpy impact tests were carried out and we obtained 30~35kg/mm² in tensile strength, 13~20 kg/mm² in yield strength, 84~82 % in reduction of area and 60~58 % in elongation. It was shown that the crystalline Ti has excellent mechanical properties of high ductility in spite of slightly higher strength than the iodide process Ti. In the impact tests the test specimens with V notch and U notch were not broken even in the low temperature range of liquid nitrogen, and it was shown that the impact value of crystalline Ti was higher as the temperature was lowered.

(Received June 6, 1959)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾においては主として気相反応により結晶 Ti を製造する方法、装置、或いは反応の収率に影響する因子等について詳述して来たが、本論文においてはこの方法で得られた結晶 Ti の純度並びにこれを熔解加工せるものについての機械的性質などを検討した結果を報告する。

II. 結 晶 Ti の 純 度

これまで述べて来た如き型式の気相反応により Ti を製造するに当つては、原料 TiCl_4 還元剤 Mg は共に液相より比較的低温度で低圧の下に蒸発せしめて気相として使用する故蒸溜効果が期待され、従つて TiCl_4 , Mg を液体として使用する場合よりも当然純度は高くなると考えられ、また原料或いは還元剤に多少不純物が含まれておつてもその影響は少ないと予想される。本実験に供した TiCl_4 および Mg の純度は Table 1 の如くである。

この表の中 No.1 の TiCl_4 は鉄容器を使用しその保存不良のためかなり加水分解しているようであり、コロイド状の沈殿物または浮遊物が認められかつ赤褐色を呈してい

た。O₂ の分析値は加水分解に由来するものである。また N₂ も化合物の形で含まれているものである。Mg は Pid-gion 法によりて作られたものである。

Table 1 Chemical compositions of impurities contained in raw materials.

Element (wt%)	TiCl_4		Mg	
	No.2	No.1	Element (wt%)	F-F
Si	0.0048	0.001	Si	0.003~
Fe	0.0017	0.0023		0.006
V	0.001	<0.0025	Mn	0.002
Mn		<0.008	Al	0.003
O ₂		0.021	Fe	0.001
Cl ₂ (free)		0.029	Cu	0.007
N ₂		<0.001	N ₂	0.003~
				0.008

上記の如く使用した TiCl_4 No.1 は不純のものであつたが、得られた結晶 Ti については No.2 使用の場合と何等差異は認められなかつた。

従つて不純物が結晶 Ti に混入する機会はむしろ TiCl_4 蒸気が単独で装置の構成材料に接触する場合に起る。この意味で高温の TiCl_4 蒸気が常に接触する装置の部分の材料には注意しなければならない。また反応中に TiCl_4 が当量の Mg より過剰になることがあれば反応室の構成材料は 18-8 不銹鋼で作られている故これと反応し Fe などの不純物が混入する。

実験の初期においては TiCl_4 蒸気を反応室に送り込む噴射筒は 18-8 不銹鋼で作られており、これを保護するため

* 東北大学金属材料研究所

** 気相反応による金属チタンの製造に関する研究 (第4報)

(1) 竹内, 黒沢, 手塚: 本誌, 23(1959), 625.

(2) 竹内, 黒沢, 手塚, 江田, 田村: 本誌, 23(1959), 629.

(3) 竹内, 黒沢, 手塚, 江田, 田村: 本誌, 23(1959), 633.

に Mo 板を加工して管状とし噴射筒に挿入し内張りとした噴射筒の部分は $800\sim 850^{\circ}$ 近く温度が上昇しているからである。しかし Mo 板の加工が不十分なため TiCl_4 蒸気は Mo 管と基地の 18-8 不銹鋼管の間隙を流れ、不銹鋼管も著しく侵され、また Mo 管自体も腐蝕を受けるために製品に Fe の混入が生じた。そこで TiCl_4 に対する耐蝕性においては最も優れている黒鉛管を Mo 管の代りに噴射筒に挿入し内張りとした。これによつて噴射筒の腐蝕は殆んど完全に防ぐことが出来た。

次に問題となるのは Ti リボンの支持棒およびこの棒を包むスリーブである。これらはいずれも軟鋼製であるから Fe の混入する機会を与えると考えられる。すなわち TiCl_4 蒸発槽よりの TiCl_4 蒸気の送給が時間的に変動し、時々当量の Mg よりも過剰になることがあれば TiCl_4 は Fe と反応し、塩化鉄 FeCl_2 と TiCl_2 または TiCl_3 を生じ FeCl_2 は Mg により還元され Fe が生成 Ti に混入する恐れがある。次の Fig.1 の結果はこれを明瞭に示している。

Fig.1 Iron content in deposited crystalline Ti.

Fig.1 は結晶 Ti 中の Fe の含有量を Ti リボン支持棒の上中下の析出部分に分けて図示したもので、この中 No.4, No.3 および No.2 は TiCl_4 蒸発槽を電気炉で直接加熱する初期の方式で TiCl_4 蒸気の流速に著しい変動が起つている場合で、No.1 は蒸発槽が 100° の沸騰水で加熱され、 TiCl_4 蒸気の変動は著しく抑制された場合である(第2報, 第3報参照)。さて No.4 は酸洗後エメリー紙で研磨した軟鋼製スリーブおよび軟鋼の Ti リボン支持棒を用いて実験した結果で Fe の含有量はかなり高く 0.06% から 0.1% 程度にも達している。No.3 は前回の実験によつて Ti が薄くコーティングした軟鋼スリーブを再度使用し、支持棒は新しいものを使用した場合の実験例で、No.1 はスリーブおよび支持棒共前回の実験で Ti のコーティングが生じているものを再三使用した例である。以上の例で見ると TiCl_4 蒸気が直接 Fe に接触する機会が少なくなるほど Fe の含有量は減少し No.1 では Fe は 0.01% 程度にすぎない。これに対し No.2 は比較のためにリボン支持棒およびスリーブ共に Ti 棒或いは Ti 板から製作したものを使用した場合の結果で、度々使用して Ti が薄くコーティングした棒およびスリーブをそのまま用いた No.1 の場合より Fe の含有量は多少多い。これら両者の場合で条件の相違は No.2 は前述のように TiCl_4 流速に著しい変動があるのに対して No.1 は変動が充分制御され平滑な流速を示したということだけである。この原因は反

応室(18-8 不銹鋼製)の内壁はいずれの場合もスリーブによつて反応の起る支持棒の部分と遮断されているが、しかし真空系を異にするほど保護は完全でないため TiCl_4 が過剰の場合には反応室にも多少侵入し、これを腐蝕する結果生成 Ti に Fe が混入したものと考えられる。従つて TiCl_4 および Mg の流速調節の正確度が反応の収率に影響する(前報参照)ばかりでなく製品の純度にも影響を与えることを示すものである。

以上 Fe の含有量の外に Mg , Cl_2 , H_2 および N_2 などについても分析値を求めたが試料採取位置によつて、また実験の前記の如き条件によつて明瞭な相違は認められなかつた。

なお装置の真空度がどの程度製品の純度に影響するかという点については反応前に 10^{-3}mmHg 程度に排気し、それより真空ポンプを止め 18 時間放置し約 1 mmHg に真空度が低下する程度の洩れの量の場合には析出 Ti の N_2 含有量には無視し得る程度の影響しか与えず、充分高純度の軟い Ti を得ることが出来た。

結晶の硬度：析出 Ti の純度を判定する一つの目安として析出した Ti の結晶自身の硬度を試料を採取した支持棒の位置について測定したのが Fig.2 である。硬度値はマイクロビッカース値で示されている。図の曲線の番号は Fig.1 におけるものと同一のもので、すなわち No.1 は TiCl_4 蒸気の流速の調節が充分平滑で No.2 および No.3 は前述の通り TiCl_4 流速に変動のあつた場合の測定値である。Fig.3 は Fig.2 に対する試料を溶解し 200g の鋳塊とした場合のブリネル硬度値を示す。硬度は Fig.1 と同じような傾向を示し Fe の含有量が影響していることを意味

Fig.2 Micro Vickers hardness of deposited Ti.

Fig.3 Brinell hardness of Ti ingot as cast.

している。それ故不銹鋼製の TiCl_4 噴射筒の内側に挿入する黒鉛保護管を完全にし、正確かつ平滑な TiCl_4 および Mg 蒸気の流速の調節が行われ、鉄製の Ti リボン支持棒並びにスリーブを再度使用することによつて Ti が薄くコ

ーティングされたものを使用すれば Fe の含有量の非常に低い、低硬度の結晶 Ti を得ることが出来る。

Table 2 には結晶 Ti の化学分析値を示し比較のためスポンジ Ti⁽⁴⁾⁽⁵⁾、および沃度法⁽⁶⁾⁽⁷⁾の Ti の分析値を掲げた。

Table 2 Chemical compositions of Ti produced by different methods.

Element	Fe	N ₂	H ₂	C	Mg	Cl ₂	BHN	VHN
U.S. Sponge	0.15	0.03	0.005	0.05	0.05	0.10	130	
Japanese A spong Ti	0.03	0.02	0.008	0.01			113	
B	0.02	0.006		0.02	0.02	0.04	100	
Iodide A	0.02	0.002		0.03		0.03		105
	0.0025	0.004	0.009		0.0015	0.013		
Ti B	0.0035	0.008			0.002	0.015		83.4
	0.01	0.005	0.001	0.01	0.002	0.001	82	85
Crystal Ti	0.04	0.008	0.002	0.03	0.01	0.035	97	100

この表から見られる如く沃度法による Ti の範囲内に入る高純度のものである。特に Mg および Cl₂ の含有量はスポンジ Ti と比較して非常に低く⁽⁸⁾、実際にアルゴン気流中でのアーク溶解に際して揮発性物質は極めて少く溶解性が極めて良好である。なお製品が大きな結晶塊であり、MgCl₂ などを含まないため大気中に放置しておいても吸湿或いは酸化することなく、実際大気中に 6 ヶ月放置後溶解しても鋳塊の硬度は全く上昇しない。従つて保存性が極めて優れている。

III. 結晶 Ti の顕微鏡組織

気相反応により Ti リボン上に析出成長した結晶 Ti は析出位置によつて、すなわち Ti リボン支持枠の上下によつて多少長さが異なるが、いずれも柱状に発達し一見単結晶柱の集りの如く見える(第 2 報参照)。反応温度は勿論 β 相の領域で結晶生長が起り結晶学的にある特定の方向に発達し単結晶として成長するが、反応終了後炉中冷却して取り出すため途中で $\beta \rightarrow \alpha$ 変態が起り、常温で観察すれば当然多結晶組織となるわけである。**Photo. 1** は柱状の結晶の縦断面を平滑に磨き電解研磨の上 HF+HNO₃ 溶液で腐蝕した顕微鏡組織である。(a) は支持枠の上部に析出したもの、(b) は下部に析出したもので、いずれも結晶粒内に多数の変形双晶が見られる。**Photo. 2** は Kroll 法のスポンジ Ti 塊の組織で多数の空隙があり結晶粒も小さい。

IV. 機 械 的 性 質

気相反応により得られた結晶 Ti の機械的性質を検討するため抗張試験およびシャルピー衝撃試験を行った。結晶 Ti を約 1 kg 宛水冷銅坩堝、W 電極アーク溶解炉でアルゴン 1 気圧の下で 400~600 Amp で溶解しインゴットとし、800° で熱間鍛造、 $\phi 15$ mm の丸棒および 12×12 mm の角材にそれぞれ鍛造した。抗張試験片は **Fig. 4** に示すものを用いた。すなわち平行部の径 10 mm、長 35 mm、全長 110 mm に仕上げたものを用い、またシャルピー衝撃

試験片は JIS 規格の V ノッチおよび U ノッチを有する 2 種類を使用した。これらの試験片はそれぞれ上記の寸法

(a) ×110

(b) ×110

Photo. 1 Microstructures of crystalline Ti in the upper part (a) and the lower part (b) of the frame.

×110

Photo. 2 Microstructure of sponge Ti.

に仕上げた後 800° で 1 時間真空焼鈍した。なお別に水素含有の有無を調べるためにシャルピー試験片を 800° に 9 時間真空焼鈍したものを試験に供し比較を行った。

上記試験料製作のため溶解した結晶 Ti の純度は前に述べたようにリボン支持枠の上中下と採取位

置によつ

て多少異なっている。このためそれぞれの純度のもを区別し、さらに操業が不良で生じた不良品質(硬度がやゝ高い)をも含めて数種の純度の結晶 Ti をそれぞれ 1 kg 宛溶解し実験に供した試料の硬度はビッカースで VHN 80~110 の範囲に収まっている。

Fig. 5 はこれらの各種の硬度の試料について

行った抗張試験の結果を示す。硬度の増加と共に抗張力、降伏点は緩慢に増加する。抗張力に比べて降伏点は高純度低硬度のものほど特に低い値を示す。なお靱性を示す伸びおよび絞りも硬度の増加と共にわずかに低下する。

Fig. 6 はシャルピー衝撃試験の結果を示し、U ノッチを有する試験片については -196°, 常温および 220°, また V

(4) 竹内(勝): 軽金属, No.19(1956), 90.

(5) 及川: チタニウム, No.56(1957), 5.

(6) Jaffee, Ogden and Maykuth: D.J., 188(1950), 1261.

(7) F.C.Holden: Trans. AIME, 197(1953), 238.

(8) U.Zwicker: Z.Metallk., 46(1955), 842.

ノッチについては -196° および常温の各温度で衝撃値を求めた。図中↓印以外の測定点はシャルピー衝撃により破断しない場合の値である。この程度の硬度の変化に対しては各温度における試験ではいずれも衝撃値に明瞭

Fig. 4 Dimension of specimens for the tensile strength test.

Fig. 5 Correlations between mechanical properties and hardness of crystalline Ti.

Fig. 6 Effects of hardness on V notched and U notched Charpy impact values of crystalline Ti at -190° , room temperature and 220° .

な相違は認められない。しかし破断しない試験片でもノッチの下部の破断しないで残っている部分の厚みは一般に硬度の低いものほど厚く、例えばUノッチ試験片で常温の試験ではVHN 84のものについては5~7mmの厚さを残し、VHN 100のものでは1.5~2mmの厚さを残している。

シャルピー衝撃値の温度変化に対しては一例としてVHN 84の試料について図示したものがFig. 7である。一般に温度が低いほど衝撃値は高く著しい靱性を示す。微

量の水素含有によって耐衝撃性は著しく低下することはJaffeの(9)(10)(11)によって指摘されているが、Fig. 6の如く低温に至るほど衝撃値の高いのは水素を含んでいないことを示すものであろう。この点を確かめるためにVHN 96および93の試料について800°, 9時間の真空焼鈍を行ったものについての衝撃

Fig. 7 Effect of temperature on V notched and U notched Charpy impact values.

Table 3 Charpy impact value on the U notched and V notched of VHN 93 and 96 specimens.

V.H.N. (10kg load)	Heat treatment	U notch m-kG/mm ²		V notch m-kG/mm ²	
		-196°C	Room temperature	-196°C	Room temperature
93	800°C 1hr anneal	37.36	30.19	34.49	29.85
	9hrs anneal	37.39	32.10	35.04	29.43
96	800°C 1hr anneal	37.37	31.61	33.60	30.00
	9hrs anneal	36.33	32.95	34.75	30.77

Table 4 Mechanical properties of Ti produced by different processes.

Properties	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	VHN	BHN
Crystal Ti	30	14	60	84	85	82
	35	20	58	82	100	97
Iodide Ti A	32.2	19	40	61	105	
	25.6	14	72	86	83.4	
Japanese A	37	27.1	33			113
	41.2	27.5	35			130

良品をも比較のため試験したが、著者らの用いた気相反応法によって得られる結晶Tiの硬度範囲はVHN 85程度のもが多く、非常に悪く見積ってもVHN 85~100の範囲に収る。従つてこの範囲で得られる機械的性質を取りまとめてTable 4に示した。なお比較のため沃度法のTi(6)および日本製(4)(5)のKroll法によるスポンジTiについての機械的性質をも記載した。この表から見る如くスポンジTiに比し著しく優れた性質をもち、沃度法Tiに近い。特に沃度法Tiに比べて抗張力はやや高めであるにも拘らず、伸び並びに絞りなどの靱性を示す性質はむしろ高く、これらの点に著しい特徴があるということが出来る。

V. 総 括

- (9) R.I. Jaffee: Trans. AIME, **200**(1954), 1282.
 (10) R.I. Jaffee: Trans. AIME, **206**(1956), 1282.
 (11) L.W. Berger: Trans. AIME, **212**(1958), 41.

気相反応により製造された結晶 Ti の純度並びに機械的性質が検討された。その結果を総括すると次の如くである。

(1) 原料 TiCl_4 、還元剤 Mg の純度が多少低くとも、これらを気相の状態で使用するため蒸溜効果が随伴し、従つて得られる Ti は本質的に高純度のものとなる。

(2) 反応装置の構成材料として 18-8 不銹鋼が使用されているためこれらより主として Fe の混入の可能性が実験的に検討され、この結果は TiCl_4 噴射筒内面に黒鉛管を挿入し内張とすることにより Fe の混入は全く除くことが出来た。また結晶の支持棒、およびスリーブなどからの Fe の混入は一度使用して Ti が薄くコーティングせるものを再三使用することによつて全く防ぐことが出来た。

(3) TiCl_4 、Mg 蒸気の流速に変動があり、 TiCl_4 過剰となる場合には反応室内壁からの Fe の混入が多少認められる。しかしこれら蒸気の流速を正確に平滑に調節する時は Fe の混入は殆んどない。Fe を 0.01% 程度に保つことが出来た。

(4) 反応室の真空度は 10^{-3}mmHg 程度で排気出来、ポ

ンプを止めて 18 時間後に 1mmHg 程度に低下しても製品の硬度には殆んど影響がない。

(5) 結晶 Ti の硬度は支持棒の位置によつて多少の変動がある。ビッカース硬度で VHN 82 から悪くても 100 程度で、平均 VHN 85 程度である。

(6) 抗張力は $30\sim 35\text{kg/mm}^2$ 、降伏点 $13\sim 20\text{kg/mm}^2$ に対し絞りは $84\sim 82\%$ 、伸び $60\sim 58\%$ で Kroll 法スポンジ Ti よりは勿論優れており、沃度法 Ti に近い性質を示す。特に沃度法 Ti に比較し抗張力はやゝ高めであるがそれにも拘らず絞り、伸びなどの靱性は同程度或いはむしろ高く、これらの点は著しい特徴である。

(7) シャルピー衝撃試験は V および U ノッチ共に液体空気の低温に至るも破断せず、高い値を示し、低温度に至るほど衝撃値は増大する。すなわち低温になるほど耐衝撃性は高くなる。

終りに臨み以上 4 報にわたる本研究の遂行に終始御援助をいただいた古河鉱業株式会社、古河電工株式会社に深甚なる感謝の意を表する。なお本研究は文部省機関研究費によつたものである。