酸化ニオブの炭化物還元によるニオブの精錬について*

木 村 啓 造** 佐々木 靖 男**

Hirozô Kimura and Yasuo Sasaki: On the Vacuum Reduction of Niobium Pentoxide with Niobium Carbide.

Using the vacuum process, carbide reduction of niobium pentoxide due to the following reaction was investigated experimentally: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{NbC} = 7 \text{Nb} + 5 \text{CO}$. The mixing ratio of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbC}$ was varied from 33/67 to 45/55. By means of fluctuation measurements of pressure and temperature, it was clarified that the reaction began to proceed rapidly above 1700°C . Crude niobium metal, containing 96 to 97% Nb, was obtained easily by this process. The purification of crude niobium metal obtained above was examined in a series of vacuum refining experiments. Impurities, such as carbon, oxygen and nitrogen in niobium metal decreased at the refining temperature above 2150°C at the pressure of 10^{-5} mmHg. The removal of carbon during refining process was dependent on both temperature and oxygen content. Rapid removal of oxygen was observed in the presence of carbon. Cold-rolling was attempted on each specimen of refined metals, and fabricable specimens containing above 99.7% Nb showed the Vickers hardness lower than 200.

(Received June 11, 1962)

I. 緒 言

Nb_2O_5 と NbC とを原料として金属 Nb をつくる真空高温還元法を実施した。本法はこれらの混合物を高真空中で高温に加熱することによって次の計算式にもとづいて金属 Nb を得るものである。 $5 \text{NbC} + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 7 \text{Nb} + 5 \text{CO} \uparrow$ 。この方法の可能性はすでに Balke ら⁽¹⁾ によって示され、またその熱力学的検討や反応機構の解明も多く、研究者^{(2)~(4)} によって試みられてきた。しかし炭素還元ないし炭化物還元によって金属ニオブを得る実際操作上の問題については種々不明の点が多く残されている。

この研究においては真空タンマン炉形式の炉を用いて Nb の真空還元ならびに真空精製実験を行なった。素原料の炭化物と酸化物の混合体から粗金属 Nb を得る還元過程と、粗金属 Nb からダクタイル Nb を得る精製過程との二つの過程にわけ、その各々について研究を行なった。還元および精製過程中の真空度、温度および時間を測定し、生成物の化学分析、硬度測定、顕微鏡組織検査、X線分析および加工性を検討した。

II. 試 料 お よ び 装 置

1. 試 料

この実験に用いた NbC と Nb_2O_5 とは Fansteel 社製のもので、その成分および粒度を Table 1 に示した。 NbC と

Nb_2O_5 との混合比は計算式： $5 \text{NbC} + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 7 \text{Nb} + 5 \text{CO}$ の化学量論的組成重量比 ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbC} = 33.6/66.4$) に近い

Table 1 Chemical analyses of niobium carbide and niobium pentoxide.

NbC (−325 mesh)		Nb_2O_5 (−325 mesh)	
free	O < 1.0 wt%		N : nil
	N < 0.3		C : nil
	C < 0.4		Fe: 0.02
	Fe: 0.02		Ti: 0.05
	Ti: 0.05		Ta: 0.08
	Ta: 0.05		Zr: 0.10
	Zr: 0.10		Ni: 0.02
	Ni: 0.02		W: 0.02
total	W: 0.02		
	C : 11.4		

5 種を選んだ。すなわち 33/67, 35/65, 37/63, 40/60 および 45/55 のものである。所定量の Nb_2O_5 と NbC とを秤量し攪拌機で充分混和した後、6 g を分け採り、3 t/cm² の圧力で圧縮成型して直径約 10 mm、高さ 20 mm のブリケットを作った。予備処理としてブリケットを 1000°C で 2 hr、 10^{-5} mmHg の真空中で脱ガスした後実験に供した。

2. 装 置

この反応を行なわせるための装置を Fig. 1 に示した。ステンレス製ベルジャーの中に保持された上下電極の間に黒鉛発熱体をわたし、この黒鉛発熱体の中心部におかれたブリケット試料を加熱する。黒鉛発熱体は Fig. 1 に示したように内径 12 mm のタンマン管にターミナルをつけたような形状で全長 180 mm の黒鉛棒である。試料と接触する内壁はあらかじめ Nb_2O_5 でライニングを行なった後、約 2000°C で 10^{-5} mmHg の真空中に約 2 hr 保持して炭化物よりなる表面被膜を生成させると同時に、発熱体自身の脱ガスを行なった後使用した。

装置の本体は水冷されたステンレス製のベルジャーでその内容積はおよそ 50 L である。6 インチの油拡散ポンプと

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1961 年 10 月本会札幌大会に発表

- (1) C. W. Balke: Trans. Electrochem. Soc., **85** (1944), 89.
- (2) P. O. Kolchin, N. V. Sumarkova and N. P. Chuveleva: J. Nucl. En., **2** (1957), 179.
- (3) M. E. Sibert and M. A. Steinberg: *Reactive Metals*, ed W. R. Clough. Metallurgical Soc. of AIME, (1959), 171.
- (4) L. R. Williams: J. Inst. Metals, **85** (1956~57), 385.

250 L/min の油回転ポンプによって常温においては 10^{-6} mmHg, 加熱時においては 2000°C で 10^{-5} mmHg に保持

測定したが, 1500°C 近傍において試料の輝度の急変があり, 部分的に内容物が溶解したことが観察された. またこ

Fig. 1 Sectional views of furnace and graphite heater.

することが出来る. 装置の電流容量は 10 V 3000 A であるが, Fig. 1 に示した発熱体を用いるときは 2000 A 以下で所要の温度条件を得ることができた. 還元および精製過程を電流, 電圧, 温度, 真空度および時間の測定を行なつて追跡した. 温度測定は黒鉛発熱体の側壁にあげられた直径 3 mm の穴を通してブリケット試料の側面の温度を光高温計によって測定した. この実験に用いた光高温計はすでに融点の明らかになった物質の融点を測定することによって補正し, その測定誤差範囲は 2000°C 以下においては $\pm 10^{\circ}\text{C}$ であつた⁽⁵⁾. 黒鉛発熱体の均熱部はその中心部において 50 mm であつた. 真空度はピラニーゲージおよびイオンゲージによって測定した.

III. 実験方法および結果

1. 還元過程

Nb_2O_5 と NbC との混合体ブリケット 2 個を黒鉛発熱体の中央部に積み重ねていた. 油回転ポンプのみを用いてベルジャーの内部を排気し 10^{-3} mmHg の真空度になつた後, 黒鉛発熱体に徐々に通電して加熱する. 還元過程における時間, 電流, 電圧, 真空度および温度の変化の一例を Fig. 2 に示す. Fig. 2 に明らかなように電流を徐々に増加させると温度は徐々に上昇する. 温度は光高温計によつて

Fig. 2 Temperature, pressure, voltage and amperage fluctuation curves during vacuum reduction process.

の温度付近より温度を上昇させると, 内部に試料を含む黒鉛発熱体の電気抵抗が小さくなるため電流値の急激な上昇が認められた. さらに温度を上昇させると $1700 \pm 50^{\circ}\text{C}$ において急激なガス放出が起り, 真空度は 10^{-1} mmHg 以下に低下し, 前述の還元反応が式の右辺へ急速に進行していることを確認した. 引き続き温度を保つと 20~30 min で真空度は回復し, 大部分の反応は終了したものと考えられた. ガス放出段階が終了真空度が 10^{-3} mmHg まで回復した後, 真空回路を切り換えて油拡散ポンプによつて高真空にするともに温度を 2000°C 前後まで上昇させる. 2000°C 前後に約 30 min 以上保持した後電流を徐々に低下させて約 1 hr で常温まで冷却する. 還元操作の数例を Table 2 に取りまとめ, それらの試料の成分, 還元条件, 反応生成物の成分および硬度を要約した. Table 2 に示した試料番号のうち 4 桁の数字は酸化物と炭化物との重量比を表わし, 前の 2 桁が Nb_2O_5 を, 後の 2 桁は NbC の重量を示した. すなわち例えば 3367 は $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbC}$ が 33/67 であることを示している. 還元条件は還元操作中の最高加熱温度とその温度に保持した時間を示し, 反応生成物の分析値のうち O 量は 100 % から Nb と C との分析値をさし引いたものである.

得られた還元生成物は金属光沢をもつた白銀色の塊状のものであつて, 一般に脆く鋼製ダイスで粉砕することが出来た. これらは必ずしも均一なものではなく, 外層すなわち黒鉛発熱体に接した部分には C を炭化物として含み, 一方内層には残留酸素があるためともに脆いものであつた. この 2 層の中間の部分には脱炭と脱酸素とがともに充分進行し理想的に反応が行なわれたと思われる部分があり, こ

(5) H. Kimura and Y. Sasaki: Trans. JIM, 2 (1961), 98.

のような部分は展延性があり、粉砕するとき粉末とならずから O や C を除くため真空精製を行なった。方法は還元過程の場合とはほぼ同様であるが、加熱温度は 2000°C 前後の片状金属として残留した。生成物の不均一性は黒鉛発熱体

Table 2 Experimental results of vacuum reduction process for oxide mixtures.

Specimen No.	Oxide-Carbide mixture				Reduction conditions		Crude metal			
	Nominal composition				Temp. (°C)	Time (min)	Chemical analyses			
	Nb (wt %)	C (wt %)	O (wt %)	O/C at. ratio			Nb (wt %)	C (wt %)	O (wt %)	O/C at. ratio
D-3367-1	82.4	7.66	9.93	0.97	1650	30	85.1	7.81	7.09	0.68
2	〃	〃	〃	〃	1700	〃	94.1	2.89	3.01	0.78
3	〃	〃	〃	〃	1750	〃	96.0	2.81	1.19	0.32
4	〃	〃	〃	〃	1800	〃	95.8	2.83	1.37	0.36
5	〃	〃	〃	〃	1850	〃	96.4	2.50	1.10	0.33
6	〃	〃	〃	〃	1900	〃	97.1	2.09	0.81	0.29
7	〃	〃	〃	〃	1950	〃	97.6	1.90	0.50	0.26
8	〃	〃	〃	〃	2000	〃	97.7	1.82	0.48	0.20
9	〃	〃	〃	〃	2050	〃	97.9	1.99	0.11	0.04
10	〃	〃	〃	〃	2100	〃	97.7	2.18	0.12	0.04
D-3565-1	82.0	7.44	10.53	1.06	1900	30	95.3	1.82	2.88	1.19
2	〃	〃	〃	〃	1950	〃	96.1	1.67	2.23	1.00
3	〃	〃	〃	〃	2000	〃	96.5	1.54	1.96	0.95
4	〃	〃	〃	〃	2050	〃	96.5	1.68	1.82	0.81
5	〃	〃	〃	〃	2050	40	96.8	1.71	1.49	0.65
6	〃	〃	〃	〃	2100	30	96.7	2.12	1.08	0.38
D-3763-1	81.7	7.21	11.14	1.16	1900	30	94.5	1.69	3.81	1.69
2	〃	〃	〃	〃	1950	〃	96.4	1.54	2.06	1.00
3	〃	〃	〃	〃	2050	〃	97.4	1.68	0.92	0.41
D-4060-1	81.1	6.86	12.04	1.31	1950	30	96.1	1.33	2.57	1.45
2	〃	〃	〃	〃	2100	〃	97.6	1.06	1.34	0.95
D-4555-1	80.2	6.29	13.54	1.61	1950	30	95.7	1.38	2.92	1.59
2	〃	〃	〃	〃	2100	〃	96.3	1.36	2.34	1.29

からの C の拡散にもとづくものであろうが、Photo.1 に示した D-3565-5 の試料の X 線粉末回折写真によれば、黒鉛発熱体の内壁に接した試料部分においては C は NbC や Nb₂C の形で存在することが認められ、内部のダクタイト部分は Nb の回折線のみを示した。

高温で行なった。前述の還元過程によつて得た反応生成物を粉砕したものを試料として用いた。若干の O や C を含む金属 Nb から C や O などの不純物元素が除去される機構などについては未だ不明の点も多いが、真空焼結精製の場合には Klopp ら⁽⁶⁾や O'Driscoll ら⁽⁷⁾の研究があり、電子ビ

Photo.1 X-ray powder diffraction photographs of reductant D-3565-5 (CuK α)

- (a) Layer contacting on graphite heater wall. Nb(b.c.c.) + Nb₂C(h.c.p.) + NbC(NaCl type).
 (b) Ductile part. Nb(b.c.c.).

Table 2 に表示した反応生成物の成分は生成物全体を粉砕し均一化したものの化学分析値である。黒鉛発熱体の上端で温度の低い部分の内壁には白銀色の薄膜が生成し、それらは X 線分析によつて Nb の炭化物などの混合物であることが認められた。

2. 精製過程

還元過程によつて得られた粗金属 Nb は 96~97% の純度でなお C や O などを 1~2% 程度含有しているの、このままでは脆く常温加工は不可能であつた。これらの粗金属

ーム溶解精製の場合については Smith ら⁽⁸⁾の報告がある。これらの報告によるといずれの場合も O の除去は Nb の低級炭化物である NbO の蒸気圧が Nb のそれよりも高いため、NbO として金属中から容易に除去される。一方 C を除

- (6) W.D.Klopp, C.T.Sims and R.I.Jaffee: *Technology of Columbium*, ed B.W.Gonser and M.E.Sherwood, Electrochem. Soc., (1958), 106.
 (7) W.G.O'Driscoll and G.L.Miller: *J.Inst.Metals*, **85**(1956~7), 379.
 (8) H.R.Smith, C.d'A.Hunt and C.W.Hanks: *J. Metals*, **11**(1959), 112.

去するためには試料中に含まれる O と C との原子比すなわち O/C が 1 より大になるよう成分を調整した後 C を CO と

Fig.3 Temperature, pressure, voltage and amperage fluctuation curves during vacuum refining process.

これら 4 種の粉末試料 (−100 メッシュ) を各々 2.5 g 採取して 10 t/cm² の圧力で径 10 mmφ 高さ 4 mm のブリケットとし還元過程の場合と同様黒鉛発熱体の中央部にいれて高真空中で加熱を行なつた。まず常温で油拡散ポンプと回転ポンプとによつて 10^{−5} mmHg の高真空中にベルジャー内を排気した後、除々に通電電流を増加させ加熱した。精製過程においては還元過程の場合と異なり試料の輝度変化や急激な大量のガス放出は認められなかつた。

精製過程の操作の一例を Fig. 3 に示した。精製過程はいずれの場合も最高加熱温度が 2000°C 以上でその温度での保持時間は 60 min 以上で行なつた。この過程では試料が溶融しないために前節の還元過程とは異なり、黒鉛発熱体に溶融密着しないので C の混入汚染は殆んど認められなかつた。2150°C 以上の温度で精製した試料の硬さは V.H.N. 200 以下で 85% の冷間圧延が可能であつた。

精製過程に用いた試料の成分、精製の条件、精製物の O, N および C の分析値、硬度および冷間加工性を Table 3 に要約した。

IV. 考 察

1. 還元過程

炭化物還元によって粗金属 Nb を得る際の原料の混合

Table 3 Experimental results of vacuum refining process for crude niobium metal.

Specimen No.	Chemical composition of briquettes					Refining conditions		Impurities in refined niobium			Hardness V.H.N.	Cold rolling workability* (85% Reduction)
	Chemical composition of crude metal			Nb ₂ O ₅ added (wt %)	O/C at ratio	Temp. (°C)	Time (min)	C (wt %)	O (wt %)	N (wt %)		
	Nb (wt %)	C (wt %)	O (wt %)									
F - 1	95.3	1.82	2.88	—	1.19	2050	60	0.08	0.55	0.12	274	NG
F - 2	∕	∕	∕	—	∕	2100	60	0.08	0.19	0.03	219	NG
F - 3	∕	∕	∕	—	∕	2150	60	0.04	0.08	0.02	181	G
F - 4	96.1	1.67	2.23	—	1.00	2150	60	0.06	0.10	0.07	178	G
F - 5	∕	∕	∕	—	∕	2200	120	0.03	0.07	0.04	123	G
F - 6	96.4	1.54	2.06	—	1.00	2000	120	0.83	0.76	0.24	388	NG
F - 7	∕	∕	∕	—	∕	2150	120	0.07	0.13	0.07	194	G
F - 8	∕	∕	∕	—	∕	2300	120	0.03	0.02	0.02	104	G
F - 9	95.8	2.83	1.37	8.5	1.10	2200	60	0.12	0.48	0.16	296	NG
F-10	∕	∕	∕	∕	∕	2200	120	0.08	0.21	0.04	222	NG
F-11	∕	∕	∕	∕	∕	2200	240	0.06	0.04	0.04	174	G
F-12	96.5	1.68	1.82	2.1	1.10	2050	60	0.31	0.41	0.08	339	NG
F-13	∕	∕	∕	∕	∕	2150	60	0.16	0.13	0.06	292	G
F-14	∕	∕	∕	∕	∕	2300	60	0.09	0.03	0.05	106	G

* NG denotes no good, failed by cracking; G denotes good, did not crack.

して除き、さらに残留した O を NbO として除去することが必要である。

それ故この研究においても還元反応生成物の O/C が 1.19 および 1.00 である粗金属 (Table 2 中の試料番号: D-3565-1, D-3565-2 および D-3763-2) を精製過程実験用試料とした。また O/C が 0.36 および 0.81 (Table 2 中の試料番号: D-3367-4 および D-3565-4) の粗金属に Nb₂O₅ の粉末を各々 8.5 および 2.1 wt% 加えて O/C が 1.10 になるよう成分調整をした試料をも精製実験に供した。

比、還元温度時間などの還元過程に関する諸因子の影響が Table 2 に要約されている。

この反応は Table 2 に示された D-3367 の試料の還元条件や Fig. 2 から明らかなように 1700°C 前後で急激に進行する。この温度は原料混合比によつても変化せず Klopp ら⁶⁾ の報告とも良く一致している。1500°C 前後で観察された輝度の急激な変化は Nb₂O₅ の融解にもとづくものと考えられる。

Table 2 において 2000°C 以上の温度で混合原料を処理

した場合には一般に還元生成物中のC量が増大する傾向が認められている。この原因は一部融解して黒鉛発熱体に密着した試料の部分では、黒鉛発熱体からのCの拡散が起るためと考えられる。

黒鉛発熱体の内壁の上端部にみられた白銀色の薄膜は主としてNbの炭化物であつたが、試料から蒸発したNbOが黒鉛内壁に凝集して黒鉛と反応して生成したものと考えられる。NbOの蒸発が容易であることはKloppら⁽⁶⁾の考察やNbOの高温における蒸気圧からも予測しうるものである。

2000°C以下の還元条件の場合一般に原料混合体のO/C比が大きいときには粗金属Nb中のO/C比も大である。還元過程においては生成物のNb含有量になるべく多くなるようにすることも必要であるが、O/C比が1より大きいような生成物をつくることも同時に必要である。この理由は次の精製過程にうつるときIII-2で述べたようにO/C比が1よりも大きい適当な価であれば成分調整の作業を省くことが出来るからである。2000°C以上の高温では黒鉛発熱体からのCの拡散汚染が激しいためO/C比が最初の価よりも小さくなる傾向が強く、また1600°Cのような低い温度では生成物中のNb含有量が少なく、CやOが多く残留する。それ故還元は上記の中間の温度である。1900°C～2000°Cで行なわせるのがのぞましい。以上述べたように還元生成物のNbの含有量、O/C比、黒鉛発熱体からのCの汚染などを考慮すると、Table 2からも明らかなようにこの還元反応の最適条件はNb₂O₅/NbCが35/65ないし37/63で、加熱温度は1950°C～2000°Cである。

2. 精 製 過 程

精製過程に関する諸因子がTable 3に要約されている。

Table 3に示されるような組成の粗Nbは2150°C以上の温度で10⁻⁵ mmHg程度の真空中に1 hr以上保持すれば、99.6%以上の純度のNbに精製される。これらの試料はいずれもビッカース硬度が200以下で大部分の試料は85%以上の冷間圧延が可能であつた。

精製温度が高い程、また保持時間が長い程、試料中のC、NおよびOなどの不純分含有量は少なく、特にO量はCやNと比べてその減少低下は著しい。C量については還元過程の場合と異なり生成物が黒鉛発熱体の内面に密着しないため、Cの拡散による試料中のC量の増大は殆んど認められなかつた。N量は精製時間が長ければやや低下するが、CやOのような急激な低下は認められなかつた。

精製過程においては、Table 3からも明らかなように95%以上のNbを含み、O/C比が1以上で1.2以下の粗金属Nbは10⁻⁵ mmHgの真空中で2150°C以上の温度に1 hr以上保持すれば冷間加工の可能な99.6ないし99.7%純度のNbが得られた。

V. 結 言

真空還元によつてNbCとNb₂O₅との混合物から粗金属Nbをえる最適条件は、重量混合比(Nb₂O₅/NbC)が35/65ないし37/63で加熱温度は1950°C～2000°Cである。10⁻⁵ mmHg程度の真空中で前述の条件で約30 minの加熱によつて還元を進行させ95%以上の粗金属Nbをえることが出来た。粗金属NbからダクタイルNbを得る真空精製過程においては不純物であるOとCとの原子比(O/C)が1ないし1.2とし、10⁻⁵ mmHgの真空中で2150°C以上の温度に1 hr以上加熱することによつて99.6ないし99.7%純度のダクタイルNbをえることが出来た。