



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/04/21

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/11/04

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/10/15

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: JP 2003/005065

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/094312

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> C01D 3/20, C01F 11/32, C22B 34/12,  
C22B 9/10

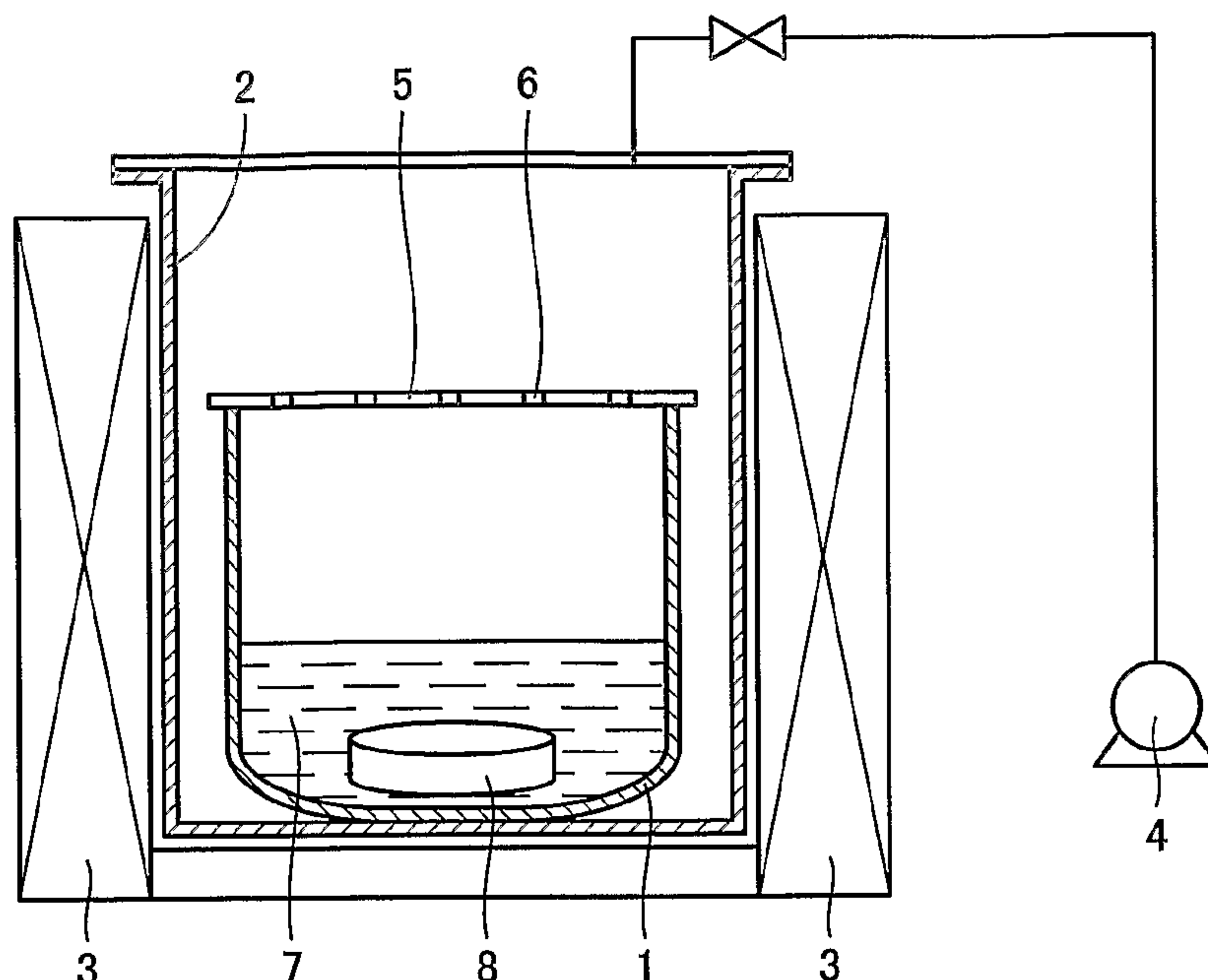
(71) Demandeur/Applicant:  
SUMITOMO TITANIUM CORPORATION, JP

(72) Inventeur/Inventor:  
SHIMOSAKI, SHINJI, JP

(74) Agent: GOWLING LAFLEUR HENDERSON LLP

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION D'UN SEL METALLIQUE, PROCEDE DE DESACIDIFICATION D'UN  
MATERIAU DE TITANE, ET PROCEDE DE PRODUCTION DE CE MATERIAU

(54) Title: METHOD OF PURIFYING METAL SALT, METHOD OF DEACIDIFYING TITANIUM MATERIAL AND METHOD  
OF PRODUCING THE SAME



(57) **Abrégé/Abstract:**

A method of purifying a metal salt which comprises contacting a metal salt in a molten state (an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof) with titanium or the like to thereby adsorb impurities in the metal salt; a deacidification method which comprises dissolving a metallic calcium in the molten metal salt purified by the above method and contacting with a titanium material; and a method of producing a titanium material which comprises using the molten metal salt purified by the above method as an electrolytic bath to thereby electrolyze the metal salt. According to the purification method or the production method as described above, a molten metal salt (an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof) can be conveniently and efficiently purified without resort to any special apparatus. Using the metal salt having been purified by the purification method, a titanium material with excellent qualities can be produced while minimizing contamination caused by metallic impurities in the molten salt. Thus, the methods are widely applicable in producing highly pure titanium appropriate for electronic parts.



## ABSTRACT

A purification method of a metal salt which comprises bringing a metal salt formed by melting an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof into contact with titanium or the like, thereby adsorbing impurities in the metal salt, a deoxidization method by melting metallic calcium into a molten product of the metal salt purified by the purification method and bringing the same into contact with a titanium material, and a production method of the titanium material which comprises conducting molten salt electrolysis by using the molten product of the metal salt purified by the purification method for an electrolytic bath. According to the purification method or the production method, a molten metal salt comprising an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof can be purified simply and conveniently at good efficiency. Then, use of the metal salt purified by the purification method can minimize contamination caused by the metal impurities in the molten salt and the titanium material of high quality can be produced. This is applicable generally as a production method of titanium of high impurity optimal for use in electronic parts.



## 明 細 書

## 金属塩の精製方法並びにチタン材の脱酸方法および製造方法

## 技術分野

05       本発明は、金属塩の精製方法並びにチタン材の脱酸方法および製造方法に係り、より詳しくは、製造工程で熔融塩からの汚染を防ぎ、高品質の製品を歩留まりよく製造するための、金属塩の精製方法並びにチタン材の脱酸方法および製造方法に関するものである。

## 10       背景技術

      近年、チタンは、スパッタに用いるターゲット材をはじめとする電子材料としても使用され、その使用分野が拡大しつつある。高い精度が要求される電子部品の材料として、チタンが広く用いられるためには、品質的に純度が高いことが要求される。現在では、電子部品用として一層の品質向上が要求されるようになり、これらに用いられるため、さらに高純度のチタンが求められる。

      しかしながら、チタンはその性質上、高温において特に活性な金属であることから製造工程で接触する物質からの汚染を受け易く、高純度のチタンを製造することは困難である。そのため、その製造工程において、他の物質との接触による汚染を軽減することが、高純度のチタンを歩留まりよく製造するための重要な技術的課題となる。

      また、チタンは活性な金属であるため、酸素と容易に結合して、酸化物を形成する。チタン中の酸素を低減させる方法として、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の塩を熔融し、その熔融塩中で熔融した金属カルシウムによるチタンの脱酸を行う方法が開発されている。例えば、特公平8-14009号公報には、酸素含有量を低減したチタンの製造方法に関する発明が記載されている。この公報に記載の方法では、熔融塩（フ



ラックス) 中にチタン原料を装入し、金属カルシウムを気体液体状で熔融塩と接触させて熔融塩中に溶解させ、チタン原料に作用させることで、チタンを脱酸するものである。

上記公報に記載の方法では、酸素を効果的に除去することは可能であるが、純度が低い熔融塩を用いる場合に、熔融塩中に含まれる酸素以外の大部分の不純物がチタンに引き寄せられて、チタンを汚染することになり、チタンの純度は低下する。

市販されている一般品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩は、不純物として、鉄、ニッケルのような重金属を微量に含んでいる。このため、チタンの脱酸工程において、これらの不純物が製品チタンへ移行し、製品を汚染するという問題がある。

試薬特級クラスの品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩を用いれば、製品の汚染を軽減することができるが、工業的には、金属塩を大量に使用することが必要となり、このような高価な塩の大量使用は、コスト面を配慮すると現実的ではない。

一般品位の金属塩を精製することを目的として、熔融塩に塩素ガスをバブリングして、熔融塩を精製する方法が一般に行われるが、この精製方法は主に熔融塩中に残留する水分を除去するものであり、金属不純物を除去することはできない。

したがって、一般品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩を出発原料として、これらを簡易的に金属不純物の少ない塩にする精製方法の開発が望まれていた。そして、簡易的に金属不純物の少ないアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が得られれば、そのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を用い、チタンの脱酸や高純度のチタンの製造が可能となる。

発明の開示



本発明は、上述した精製方法の開発要請に基づいてなされたものであり、チタンの製造工程で汚染源となりうる溶融塩を簡便かつ効率的に精製できる金属塩の精製方法、さらに、この精製方法によって精製した金属塩を用いたチタン材の脱酸方法およびチタン材の製造方法を提供することを目的としている。

本発明者は、金属不純物の吸着材としてのチタン、ジルコニウムに着目した。チタン、ジルコニウムはともに高温において非常に活性な金属であり、溶融塩中に含まれる微量の鉄、ニッケルなどの金属不純物と容易に結合する。また、チタン合金およびジルコニウム合金も同様に活性な金属であることから、チタン、ジルコニウムに代えてチタン合金またはジルコニウム合金を用いても同様の効果が期待できる。

そこで、チタン、チタン合金、ジルコニウムまたはジルコニウム合金を溶融塩に接触させることにより、金属塩中の不純物を吸着すれば、溶融塩の精製ができる。このようにして得られたアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の溶融塩では、金属不純物の含有量が極めて少ない。

そして、このように精製された溶融塩を用いて、高純度チタン材の脱酸や製造を行えば、金属不純物による汚染を招くことなく、高純度チタン材に含まれる酸素を容易に除去できる、またはより高品質の高純度チタン材を製造することができる。

本発明は、上述の知見に基づいて完成に至ったものであり、その要旨は、下記（１）および（２）を特徴とする金属塩の精製方法、下記（３）を特徴とするチタン材の脱酸方法、および下記（４）を特徴とするチタンの製造方法にある。

（１）アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物を溶融した金属塩にチタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの１種または２種以上を接触させることにより金属塩中の不純物を吸着させる金属塩の精製方法である。



(2) チタン製またはチタン合金製容器、もしくはチタンまたはチタン合金が内張りされた容器で金属塩を溶融させる上記(1)に記載の金属塩の精製方法である。

05 (3) 上記(1)または(2)に記載の精製方法で精製した金属塩の溶融物に金属カルシウムを溶解し、チタン材と接触させるチタン材の脱酸方法である。

(4) 上記(1)または(2)に記載の精製方法で精製した金属塩の溶融物を電解浴に用いて溶融塩電解を行うチタン材の製造方法である。

## 10 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例で用いた溶融塩を精製する装置の構成を模式的に説明した図である。

図2は、金属不純物の吸着材として板状チタンおよび箔状チタンを使用したときの塩化カルシウム中の鉄濃度の推移を示した図である。

15

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の内容は、大別して、(A) 金属塩の精製方法、(B) チタン材の脱酸方法および(C) 溶融塩電解によるチタン材の製造方法とからなる。したがって、以下では、その内容を(A)、(B) および(C) にそれぞれに区分して詳述する。

20

### (A) 金属塩の精製方法

金属塩の精製は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物を溶融した金属塩（以下、「溶融塩」ともいう）に、チタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの1種または2種以上（以下、これらを「チタンなど」という）を接触させることにより、金属塩中の不純物をチタンなどに吸着させることにより行う。

25

ここで、チタンなどを接触させるとは、単に金属塩中にチタンなどを浸



漬させることをいい、例えば、熔融塩に電流を通電するなど特別な処理を伴うものではない。

前述したように、市販されている一般品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩は、不純物として重金属を微量に含んでいる。このような塩を熔融した熔融塩を用いて、高純度チタン材の脱酸、または熔融塩電解による高純度チタン材の製造を行うと、金属不純物が高純度チタン材に取り込まれ、高純度チタン材の純度が低下する。これを避けるために、予め熔融塩の精製を行う。ここで用いるアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびそれらの混合物を熔融した金属塩、すなわち熔融塩はその種類や混合比率などは問わない。

熔融塩には、チタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの1種または2種以上を選択して、接触させる。こうすることで、チタンなどは金属不純物の吸着材として作用し、熔融塩中の金属不純物がチタンなどに取り込まれる。熔融塩とチタンなどを接触させるにあたっては、チタンなどを熔融塩中にすべて漬浸するだけでなく、その一部を漬浸するだけでも吸着材として作用する。

金属塩を精製する際には、チタンなどが漬浸する総表面積が、より大きくなるように、チタンなどを容器内に装入するのが好ましい。このようにすることで、より効率よく精製を進行することができる。また、さらに効率よく精製を進めるために、熔融塩を攪拌などしてもよい。

チタンなどは、板状をはじめとしてどのような形状でもよい。上述したように、熔融塩中に漬浸する総表面積が大きければ、精製効率が向上するので、例えば、箔状、ハニカム状、スポンジ状（多孔質体状）などとするのが好ましい。コスト面を考慮すると、チタンを機械加工する際に発生するダライなどは安価に入手でき、かつ薄板状であるため十分な効果を得ることができる。

より具体的には、金属塩の体積を  $V$  ( $\text{cm}^3$ )、チタンなどが漬浸する総



表面積を  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) とした場合、両者の比  $V/S$  が 10 以下であることが好ましい。 $V/S$  が 10 以下であれば、約 50 時間で各金属不純物の含有量を 1 ppm 以下のオーダーにまで低下させることができるからである。ただし、 $V/S$  が 10 以上であっても、 $V/S$  が 100 以下であれば、金属塩を攪拌する、またはチタンなどを金属塩中で振動、揺動させることによって、同様に金属不純物の含有量を低下させることができる。

熔融塩とチタンなどを接触させることにより得られる吸着効果は、熔融塩の温度が融点以上であれば、500℃程度において得ることができる。金属不純物をより効率的に吸着し、効果的に精製を行うには、熔融塩の温度を 700℃以上とすることが好ましい。熔融塩の温度の上限は特に言及しないが、熔融塩の沸点以下かつチタンの融点以下であることが必要である。

金属塩を熔融させる容器は、熔融塩に不純物となりうる成分を溶出しない材料から構成する。例えば、石英、アルミナなどの酸化物、ニッケル、チタン、モリブデンなどを容器材料として使用することができる。容器は、そのすべてがこれらの材料で構成されている必要はなく、少なくともこれらの材料が熔融塩に接触する部分に内張りされていればよい。

後の工程で、金属塩の精製を行ったのと同じの容器中で高純度チタンの脱酸を行う場合などを考慮すると、容器の少なくとも熔融塩と接触する部分が、チタン製またはチタン合金製であることが好ましい。本発明の最終製品と同一金属を用いれば、容器からの溶出による汚染の懸念がなく、さらに、チタンまたはチタン合金の場合、不純物金属を吸着する作用もあるからである。

#### (B) チタン材の脱酸方法

前記 (A) の精製方法で精製した熔融塩（金属塩の熔融物）に金属カルシウムを溶解し、チタン材と接触させることでチタン材を脱酸することができる。脱酸は、熔融塩中に溶解したカルシウムがチタン材中の酸素と反



応してCaOを形成し、酸素が熔融塩中に放出されることにより進行する。

本発明では、(A)の精製方法で精製した熔融塩を使用するので、チタン材に金属不純物が混入することを防止でき、最終製品が汚染されることによる品質の低下、歩留まりの低下を防ぐことができる。

05      チタン材の脱酸は、(A)の精製方法で使用した容器で(A)の精製方法を実施した後に続けて行うことができる。このようにすれば、効率的に製造工程を進行させることができ、容器の入れ替えや輸送によって混入する不純物による汚染の心配もない。

#### (C) 熔融塩電解によるチタン材の製造方法

10      前記(A)の精製方法で精製した熔融塩(金属塩の熔融物)を電解浴に用いて熔融塩電解を行うことでより高純度のチタン材を製造することができる。熔融塩電解とは、熔融塩中でアノード溶解とカソード析出を行うものであり、チタン材をより高純度なものとするためには、アノードとして高純度のチタン材を使用することが好ましい。本発明では、(A)の精製方法  
15      法で精製した熔融塩を電解浴に使用するので、チタン材に金属不純物が混入することを防止でき、最終製品が汚染されることによる品質の低下、歩留まりの低下を防ぐことができる。

20      熔融塩電解によるチタン材の製造も、(B)と同様に、(A)の精製方法で使用した容器で(A)の精製方法を実施した後に続けて行うことができる。この場合も、効率的に製造工程を進行させることができ、容器の入れ替えや輸送によって混入する不純物による汚染の心配もない。

#### (実施例)

25      以下に、(A)金属塩の精製方法、(B)チタン材の脱酸方法および(C)熔融塩電解によるチタン材の製造方法に分けて具体的な事例に基づいて説明する。

#### (A) 金属塩の精製方法

まず、チタン板による金属不純物の吸着効果を確認するため、熔融塩の



入った容器内にチタン板を装入して熔融塩を精製した。

図1は、実施例で用いた熔融塩を精製する装置の構成を模式的に示した図である。図1に示すように、熔融塩の精製装置は、熔融塩を収容する内容器1とその内容器1を収容する外容器2からなる。外容器2の周りにはヒータ3が設置されており、熔融塩7の温度を調整できるようになっている。また、外容器4は真空ポンプ4と連結され、外容器2内の雰囲気を整えることができる。

上記の構成からなる精製装置を用いて、チタン板8による精製を行った。石英製の内容器1に無水塩化カルシウム（融点772℃）10kgと厚み約1mmの板状のチタン100gを装入し、ステンレス製の外容器2に収容した。内容器1には、上部から汚染物が落下して熔融塩中に入り込むのを防ぐために石英製の蓋5をした。この蓋5には、真空排気、昇温、アルゴン置換の時にガスが通過できるように小孔6が設けられている。

内容器1を外容器2中に収容した後は、外容器2に蓋をして密閉し、容器内に存在する水分および塩化カルシウムの吸湿水分を取り除くために、容器内を真空排気しながら徐々に700℃まで昇温して真空排気を停止した。次に、容器内の圧力が大気圧と同じになるようにアルゴンガスを導入し、さらに950℃まで昇温した。この温度では、塩化カルシウムは熔融状態となる。

この後、950℃で25時間保持した後、塩化カルシウムをサンプリングし、さらに25時間、合計50時間保持した後、再度サンプリングした。サンプリングした試料は冷却後、含有する金属不純物を調べるために、ICPにより分析を行った。また、精製に使用したチタン板の金属不純物についてもICPにより分析した。

一方、これに対し、内容器1にチタン板を装入せず、同様の試験も行った。

表1は、塩化カルシウムをチタン板で精製したときの塩化カルシウム中



の金属不純物の含有量を示した表である。

表 1

| 試 料               | 塩化カルシウム中の金属不純物の含有量 (ppm) |     |     |     |     |
|-------------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                   | F e                      | Ni  | Cr  | Al  | Mn  |
| 精 製 前             | 5                        | 4   | 1.1 | 0.8 | 0.7 |
| 950 °C × 25 時間精製後 | 2.2                      | 1.6 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| 950 °C × 50 時間精製後 | 0.8                      | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

注) 吸着材としてチタン板 (板状チタン) を使用

表 2 は、塩化カルシウムをチタン板で精製したときのチタン板中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 2

| 試 料   | チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm) |     |     |    |     |
|-------|-----------------------|-----|-----|----|-----|
|       | F e                   | Ni  | Cr  | Al | Mn  |
| 精 製 前 | 10                    | 2   | < 1 | 1  | < 1 |
| 精 製 後 | 420                   | 240 | 80  | 60 | 50  |

表 3 は、塩化カルシウムをチタン板なしで溶融したときの、溶融開始から 50 時間後の塩化カルシウム中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 3

| 試 料   | 塩化カルシウム中の金属不純物の含有量 (ppm) |    |     |     |     |
|-------|--------------------------|----|-----|-----|-----|
|       | F e                      | Ni | Cr  | Al  | Mn  |
| 溶 融 前 | 5                        | 4  | 0.8 | 0.8 | 0.7 |
| 溶 融 後 | 5                        | 4  | 0.9 | 0.9 | 1.0 |

注) 吸着材なし

表 1、表 2 の結果では、塩化カルシウム中の金属不純物の含有量が減少し、チタン板の金属不純物の含有量が増加しているのに対し、表 3 によれば、溶融前と溶融後の塩化カルシウム中の金属不純物の含有量はほとんど



変化していない。このことから、チタン板は吸着材として作用し、塩化カルシウムを精製するのに有効であることがわかる。

続いて、箔状のチタン100gを用いて、同様な試験を行った。ここで用いた箔状チタンの厚みは約0.1mmであり、前述したチタン板（厚み約1mm）の約10分の1である。そのため、その表面積は板状のチタンの表面積の約10倍となる。なお、これ以外の試験条件については、前述のチタン板の場合と全く同じである。

表4は、塩化カルシウムを箔状チタンで精製したときの塩化カルシウム中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 4

| 試 料          | 塩化カルシウム中の金属不純物の含有量 (ppm) |     |     |     |     |
|--------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
|              | Fe                       | Ni  | Cr  | Al  | Mn  |
| 精 製 前        | 5                        | 4   | 1.1 | 0.8 | 0.7 |
| 950℃×25時間精製後 | 1.1                      | 0.8 | 0.3 | 0.3 | 0.2 |
| 950℃×50時間精製後 | 0.5                      | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |

注) 吸着材として箔状チタンを使用

表4から明らかなように、塩化カルシウム中の金属不純物の含有量は減少しており、箔状チタンは吸着材として作用し、塩化カルシウムを精製できることが分かる。一方、チタンを箔状にしたときの効果を明らかにするため、チタン板を使用したときと箔状チタンを使用したときの塩化カルシウム中の不純物金属を比較した。

図2は、吸着材として板状チタン（チタン板）および箔状チタンを使用したときの塩化カルシウム中の鉄（Fe）濃度を示した図である。図2から明らかなように、板状チタンを用いたものに比べ、表面積の大きい箔状チタンを用いた方が、塩化カルシウム中に不純物金属として存在する鉄濃度を減少させるのに有効である。

次に、複数の金属塩を混合した熔融塩についても、同様な吸着効果があ



るか否かを調べた。無水塩化リチウムと無水塩化カリウムの混合塩、すなわち  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩は、共晶により融点が低下することから、チタンやジルコニウムの電解精製、精錬にしばしば用いられる有用な混合塩である。

そのため、金属塩として、無水塩化リチウム 4 kg と無水塩化カリウム 6 kg を用い、箔状チタン 100 g による精製を行った。この場合も、熔融塩、チタンの形状以外の試験条件については、前述のチタン板の場合と全く同じである。

表 5 は、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩を箔状チタンで精製したときの  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 5

| 試 料               | LiCl-KCl 系混合塩の金属不純物の含有量 (ppm) |     |     |     |     |
|-------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                   | Fe                            | Ni  | Cr  | Al  | Mn  |
| 精 製 前             | 5                             | 4   | 1.1 | 0.8 | 0.7 |
| 950 °C × 50 時間精製後 | 0.3                           | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |

注) 吸着材として箔状チタンを使用

表 5 から明らかなように、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩中の金属不純物の含有量は減少しており、このような混合塩に対してもチタンは吸着材として作用し、混合塩が精製できることが分かる。

#### (B) チタン材の脱酸方法

前記 (A) において箔状チタンで精製した塩化カルシウム、すなわち、表 4 における 50 時間、精製処理を行った塩化カルシウムを熔融塩としてチタン材の脱酸を試みた。

脱酸処理は、この熔融塩に塩化カルシウム重量に対して 3 重量%の金属カルシウムを溶解し、厚み 1 mm の高純度チタン材 200 g を浸漬して、アルゴン雰囲気中で、10 時間、950 °C で温度保持することで行った。

脱酸処理が終了した後、炉冷して凝固させた塩化カルシウム中から高純



度チタン材を取り出し、金属不純物の含有量を I C P で分析した。一方、市販の無水塩化カルシウムを用い、同様に脱酸処理を施した高純度チタン材についても I C P で分析した。

表 6 は、箔状チタンで精製した塩化カルシウムを溶融塩として脱酸処理した前後のチタン材中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 6

| 試 料   | チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm) |    |     |     |     |     |
|-------|-----------------------|----|-----|-----|-----|-----|
|       | Fe                    | Ni | Cr  | Al  | Mn  | O   |
| 脱酸処理前 | 5                     | 2  | 1.0 | 0.8 | 0.7 | 300 |
| 脱酸処理後 | 6                     | 2  | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 30  |

注) 溶融塩として精製した塩化カルシウムを使用

表 7 は、一般品位の塩化カルシウムを溶融塩として脱酸処理した前後のチタン材中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 7

| 試 料   | チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm) |    |      |     |     |     |
|-------|-----------------------|----|------|-----|-----|-----|
|       | Fe                    | Ni | Cr   | Al  | Mn  | O   |
| 脱酸処理前 | 5                     | 2  | 1.0  | 0.8 | 0.7 | 300 |
| 脱酸処理後 | 240                   | 90 | 45.0 | 50  | 60  | 30  |

注) 溶融塩として一般品位の塩化カルシウムを使用

表 6、表 7 の結果から、箔状チタンで精製した塩化カルシウムを溶融塩として使用した場合には、チタン材に含まれる金属不純物の含有量がほとんど変わらないのにもかかわらず、脱酸を達成できる。これに対し、一般品位の塩化カルシウムを溶融塩として使用した場合には、脱酸は期待できるものの、溶融塩中の金属不純物により、チタン材が汚染され、チタン材中の金属不純物の含有量が増加していることがわかる。

#### (C) 溶融塩電解によるチタン材の製造方法

前記 (A) において精製した L i C l - K C l 系混合塩、すなわち、表



5における50時間、精製処理を行ったLiCl-KCl系混合塩を熔融塩として電解を試みた。

電解は、陰極としてチタン材を、陽極としてニッケル網に入れたスポンジチタン粒をこの熔融塩に浸漬させ、900℃で温度保持しながら、15時間、両電極間に電流を流すことで行った。電解が終了した後、陰極に析出したチタン材の金属不純物の含有量をICPで分析した。

一方、表5における精製前のLiCl-KCl系混合塩を熔融塩として、同様に電解を行い、陰極に析出したチタン材の金属不純物の含有量をICPで分析した。

表8は、精製したLiCl-KCl系混合塩および精製前のLiCl-KCl系混合塩を熔融塩として用い、電解を行ったときの、陰極に析出したチタン材中の金属不純物の含有量を示した表である。

表8

| 試料               | チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm) |       |     |     |     |    |
|------------------|-----------------------|-------|-----|-----|-----|----|
|                  | Fe                    | Ni    | Cr  | Al  | Mn  | O  |
| 精製した Li-KCl 系混合塩 | < 0.1                 | < 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 80 |
| 精製前の Li-KCl 系混合塩 | 110                   | 40    | 22  | 17  | 20  | 80 |

表8から明らかなように、精製したLiCl-KCl系混合塩を用いた場合には、極めて高純度のチタン材を製造することができるが、精製前のLiCl-KCl系混合塩を用いた場合には、混合塩中の金属不純物に汚染され、高純度のチタン材を製造できないことが分かる。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の金属塩の精製方法は、製造コストの増加につながるような特別な装置を必要とせず、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物からなる熔融した金属塩を簡便に、効率よく精製できる。そして、



この精製方法で精製した金属塩を用いることで、熔融塩の金属不純物に起因する汚染を最小限に抑えることができ、高品質なチタン材を製造できる。これにより、高い精度が要求される電子部品の材料として用いられる高純度チタンの製法として、広く適用することができる。



# METHOD OF PURIFYING METAL SALT, AND DEOXIDIZING METHOD AND PRODUCTION METHOD OF TITANIUM MATERIAL

## Technical Field

The present invention concerns a method of purifying a metal salt, as well as a deoxidization method and a production method of a titanium material and, more in particular, it relates to a method of purifying a metal salt, as well as a deoxidization method and a production method of a titanium material for preventing contamination from a molten salt in a production step and producing products of high quality at a good yield.

## Background Art

In recent years, titanium has been used also as electronic materials including target materials for use in sputtering and the application field thereof has been extending. For generalized use of titanium as materials for electronic parts requiring high accuracy, it is necessary for high purity in view of quality. Recently, further improvement of the quality for use as electronic parts has been demanded and titanium of higher purity is demanded for use in them.

However, since titanium is a metal which is, by nature, active, particularly at high temperature, it is liable to undergo contamination from substances in contact therewith in the production step and it is difficult to produce titanium of high purity. Therefore, it is an important technical subject to mitigate contamination due to contact with other substances in the production step thereof for producing titanium of high purity at a good yield.

Further, since titanium is an active metal, it tends to chemically bond



with oxygen to form oxides. As a method of decreasing oxygen in titanium, a method of melting a salt of an alkali metal and/or alkaline earth metal and deoxidizing titanium with metallic calcium melted in the molten salt thereof has been developed. For example, Publication of Examined Japanese Patent Application No. 08-14009 describes an invention relating to a method of producing titanium with a reduced oxygen content. In the method described in this publication, starting titanium material is charged in a molten salt (flux), melting metallic calcium in a molten salt while bringing into contact with the molten salt in a gaseous or liquidus state, causing the same to react on the starting titanium material, thereby deoxidizing titanium.

In the method described in the publication, while oxygen can be removed effectively, in a case of using a molten salt of low purity, most of impurities other than oxygen contained in the molten salt are attracted to titanium and contaminate titanium to lower the purity of titanium.

Commercially available salts of alkali metals or alkaline earth metals of usual grade contain a trace amount of heavy metals such as iron or nickel as impurities. Accordingly, such impurities migrate in the titanium deoxidizing process to titanium products to bring about a problem of contaminating the products.

While contamination of the products can be mitigated by using the salts of alkali metals or alkaline earth metals at the reagent guaranteed class, it industrially requires the use of the metal salt in a great amount, and use of such expensive salt in a great amount is not practical from an economical view point of the cost.

With an aim of purifying a metal salt of a usual grade, while a method



of bubbling gaseous chlorine in a molten salt to purify the molten salt has been conducted generally, but this purification method mainly intends to remove the water content remaining in the molten salt and can not remove metal impurities.

Accordingly, it has been demanded for development of a purification method starting from the salt of alkali metal or alkaline earth metal of usual grade as the raw material and forming the same simply into a salt with less metal impurities. Then, in a case where the alkali metal salt or alkaline earth metal salt with less metal impurities can be obtained simply, it is possible for deoxidizing titanium or producing titanium of high quality by using such alkali metal salt or alkaline earth metal salt.

#### Disclosure of the Invention

The present invention has been accomplished in view of the demand for the development of the purification method described above and it is an object thereof to provide a purification method of a metal salt capable of simply and effectively purifying a molten salt which may possibly form a contamination source in the production step of titanium, as well as a deoxidization method of a titanium material and a production method of a titanium material using the metal salt purified by the purification method.

The present inventors have noted on titanium and zirconium as adsorbents for metal impurities. Both titanium and zirconium are highly active metals at high temperature and tends to chemically bond with a trace amount of metal impurities such as iron or nickel contained in molten salts. Further, since titanium alloys and zirconium alloys are also active metals, a



similar effect can be expected also by using the titanium alloys or the zirconium alloys instead of titanium and zirconium.

In view of the above, by adsorbing impurities in the metal salt by bringing titanium, titanium alloy, zirconium or zirconium alloy into contact with the molten salt, the molten salt can be purified. The content of metal impurities is extremely low in the molten salt of the thus obtained alkali metal and/or alkaline earth metal.

Then, when deoxidization or production of a titanium material of high purity is conducted by using the molten salt purified as described above, oxygen contained in the titanium material of high purity can be removed easily with no contamination caused by the metal impurities, or a titanium material of high purity having higher quality can be produced.

The present invention has been accomplished based on the finding described above and the gist thereof resides in a method of purifying a metal salt having a feature in the following (1) and (2), a method of deoxidizing a titanium material having a feature in the following (3), and a production method for titanium having the following feature (4).

(1) A purification method for a metal salt comprising adsorbing impurities in the metal salt by bringing the metal salt formed by melting an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof into contact with one or more of titanium, titanium alloy, zirconium and zirconium alloy.

(2) A method of purifying the metal salt described in (1) above wherein the metal salt is melted in a vessel made of titanium or made of titanium alloy, or in a vessel lined with the titanium or the titanium alloy.

(3) A method of deoxidizing a titanium material comprising the step



of melting metallic calcium in a molten product of the metal salt purified by the purification method described in (1) or (2) above and bringing the same into contact with the titanium material.

(4) A method of producing the titanium material comprising the step of conducting molten salt electrolysis by using the molten product of the metal salt purified by the purification method described in (1) or (2) above for the electrolysis bath.

#### Brief Explanation of Drawings

Fig. 1 is a view schematically explaining the constitution of an apparatus for purifying a molten salt used in the example of the present invention.

Fig. 2 is a view showing the progress of the concentration of iron in calcium chloride when plate-like titanium or foil-like titanium is used as an adsorbent for metal impurities.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

The content of the present invention comprises, being classified generally, (A) a purification method of a metal salt, (B) a deoxidization method of a titanium material and (C) a production method of the titanium material by molten salt electrolysis. Accordingly, the content is to be described specifically while being partitioned into (A), (B) and (C) respectively.

##### (A) Purification method of metal salt

Purification of a metal salt is conducted by bringing a metal salt formed by melting an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a



mixture thereof (hereinafter also referred to as "molten salt") into contact with one or more of titanium, titanium alloy, zirconium and zirconium alloy (hereinafter referred to as "titanium or the like"), thereby adsorbing the impurities in the metal salt to titanium or the like.

Contact of titanium or the like means herein mere immersion of titanium or the like in the metal salt and it is not accompanied, for example, by a special treatment such as supply of current to the molten salt.

As described above, a commercially available salt of an alkali metal or alkaline earth metal of usual grade contains a trace amount of heavy metals as impurities. In a case of deoxidizing a titanium material of high purity or producing a titanium material of high purity by molten salt electrolysis by using the molten salt formed by melting such a salt, metal impurities are taken into the titanium material of high purity to lower the purity of the titanium material at high purity. In order to avoid this, the molten salt is previously purified. The type and the mixing ratio of the metal salts formed by melting the alkali metal salt, alkaline earth metal salt and a mixture thereof, that is, the molten salt used herein are not restricted particularly.

For the molten salt, one or more of titanium, titanium alloy, zirconium and zirconium alloy is selected and brought into contact therewith. Thus, the titanium or the like acts as the adsorbent for the metal impurities, and the metal impurities in the molten salt are taken into titanium or the like. Upon contact of the molten salt and titanium or the like, the titanium or the like acts as the adsorbent by not only entirely immersing the titanium or the like but also partially immersing them into the molten salt.

Upon purification of the metal salt, it is preferred that the titanium or



the like is disposed in a vessel so that the total immersing surface area of the titanium or the like is larger. This can proceed purification at a higher efficiency. Further, for proceeding purification at a higher efficiency, the molten salt may be stirred.

The titanium or the like may be in any form including a plate-like shape. As described above, since the purification efficiency is improved as the total immersing surface area in the molten salt is larger, it is preferably in the form, for example, of foil, honeycomb, or sponge (porous body). In view of the cost, since machining chips formed upon machining titanium are available at a reduced cost and in the form of thin plate, a sufficient effect can be obtained.

More specifically, assuming the volume of the metal salt as  $V$  (cm<sup>3</sup>) and the total immersing surface area of the titanium or the like as  $S$  (cm<sup>2</sup>), it is preferred that the ratio  $V/S$  is 10 or less. This is because the content of each of metal impurities can be lowered to the order of 1 ppm or less in about 50 hrs in a case where  $V/S$  is 10 or less. However, even when  $V/S$  is 10 or more, the content of the metal impurities can be lowered in the same manner, providing that  $V/S$  is 100 or less, by stirring the metal salt, or shaking or jogging the titanium or the like in the metal salt.

The adsorption effect obtained by the contact of the molten salt with the titanium or the like can be obtained at about 500°C providing that the temperature of the molten salt is at or above the melting point. For adsorbing the metal impurities more efficiently and conducting the purification effectively, the temperature of the molten salt is preferably 700°C or higher. While the upper limit for the temperature of the molten salt is not defined particularly, it is necessary that the temperature is at the boiling point of the molten salt or



lower and at the melting point of the titanium or lower.

The vessel for melting the metal salt is constituted of a material not leaching ingredients that may form impurities to the molten salt. For example, oxides such as quartz and alumina, nickel, titanium, molybdenum or the like can be used as the material for the vessel. It is not necessary that the vessel is entirely constituted with the material described above, but the material may be lined at least to a portion that it is in contact with the molten salt.

Considering a case where the titanium of high purity is deoxidized in the exactly same vessel used for the purification of the metal salt, it is preferred that at least the portion of the vessel in contact with the molten salt is made of the titanium or the titanium alloy. This is because use of the metal identical with that of the final product in the present invention has no worry of contamination caused by leaching from the vessel and, further, titanium or the titanium alloy also has an effect of adsorbing the impurity metals.

#### (B) Deoxidization method of titanium material

The titanium material can be deoxidized by melting metallic calcium into a molten salt (molten product of metal salt) purified by the purification method (A) described above and bringing it into contact with the titanium material. Deoxidization proceeds when the calcium melted in the molten salt reacts with oxygen in the titanium material to form CaO and oxygen is released into the molten salt.

In the present invention, since the molten salt purified by the purification method (A) is used, it is possible to prevent intrusion of the metal impurities into the titanium material and prevent degradation of the quality and lowering of the yield caused by the contamination of the final product.



The deoxidization of the titanium material can be conducted successively after practicing the purification method (A) in the vessel used for the purification method (A). This can efficiently proceed the production step and is free from the worry of contamination caused by the impurities intruded upon exchange or transportation of the vessel.

(C) Production process of titanium material by molten salt electrolysis

The titanium material of high purity can be produced by conducting the molten salt electrolysis using the molten salt (molten metal salt) purified by the purification method (A) for the electrolytic bath. In the molten salt electrolysis, anodic melting and cathodic precipitation are conducted in the molten salt and, in order to purify the titanium material to a higher level, use of titanium material of high purity as the anode is preferred. In the present invention, since the molten salt purified by the purification method (A) is used for the electrolytic bath, it is possible to prevent the intrusion of the metal impurities into the titanium material and prevent the degradation of the quality and the lowering of the yield caused by contamination of the final products.

Production of the titanium material by the molten salt electrolysis can also be conducted successively, like in (B), after practicing the purification method (A) in the vessel used for the purification method (A). Also in this case, the production step can be proceeded efficiently and it is free from the worry of contamination caused by the impurities intruded upon exchange or transportation of the vessel.

(Example)

Descriptions are to be separately made for (A) purification method of a



metal salt, (B) deoxidization method of a titanium material and (C) production method of a titanium material by molten salt electrolysis with reference to concrete examples.

(A) Purification method of metal salt

At first, for confirming the adsorption effect of metal impurities by a titanium plate, the titanium plate was charged in a vessel containing a molten salt and the molten salt was purified.

Fig. 1 schematically shows the constitution of an apparatus for purifying a molten salt used in the example. As shown in Fig. 1, the purification apparatus for the molten salt comprises an inner vessel 1 for containing the molten salt and an outer vessel 2 for containing the inner vessel 1. A heater 3 is located at the periphery of the outer vessel 2, so that temperature of a molten salt 7 can be controlled. Further, an outer vessel 4 is connected with a vacuum pump 4 and the atmosphere in the outer vessel 2 can be controlled.

Purification by a titanium plate 8 was conducted by using the purification apparatus with the constitution described above. 10 kg of anhydrous calcium chloride (melting point: 772°C) and 100 g of titanium in the form of a plate of about 1 mm thickness were charged in the inner vessel 1 made of quartz, which were contained in the outer vessel 2 made of stainless steel. A cover 5 made of quartz was placed for preventing dropping of contaminants from above and intrusion in the molten salt. Fine apertures 6 are formed in the cover 5 so as to allow gas to pass therethrough upon vacuum evacuation, temperature elevation or argon substitution.

After containing the inner vessel 1 in the outer vessel 2, the outer



vessel 2 was tightly closed by a cover and the temperature inside the vessel was gradually elevated to 700°C under vacuum evacuation in order to remove the water content present in the vessel and hygroscopic moisture content of calcium chloride and then the evacuation was stopped. Then, argon gas was introduced such that the pressure in the vessel was equal with the atmospheric pressure and then the temperature was further elevated to 950°C. At the temperature, calcium chloride is in a molten state.

Subsequently, after keeping at 950°C for 25 hours, the calcium chloride was sampled and after keeping further for 25 hours, that is, 50 hours in total, it was sampled again. The sampled specimen was analyzed by ICP after cooling in order to examine the contained metal impurities. Further, metal impurities in the titanium plate used for purification was also analyzed by ICP.

On the other hand, a test was also conducted without charging the titanium plate in the inner vessel 1.

Table 1 shows the content of the metal impurities in the calcium chloride when the calcium chloride was purified by the titanium plate.

Table 1

| Specimen                                | Content of metal impurities<br>in calcium chloride (ppm) |     |     |     |     |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                         | Fe                                                       | Ni  | Cr  | Al  | Mn  |
| Before purification                     | 5                                                        | 4   | 1.1 | 0.8 | 0.7 |
| After purification<br>at 950°C × 25 hrs | 2.2                                                      | 1.6 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| After purification<br>at 950°C × 50 hrs | 0.8                                                      | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

Note) Titanium plate (plate-like titanium) was used as an adsorbent.



Table 2 shows the content of the metal impurities in the titanium plate when calcium chloride is purified by the titanium plate.

Table 2

| Specimen            | Content of metal impurities in titanium plate (ppm) |     |    |    |    |
|---------------------|-----------------------------------------------------|-----|----|----|----|
|                     | Fe                                                  | Ni  | Cr | Al | Mn |
| Before purification | 10                                                  | 2   | <1 | 1  | <1 |
| After purification  | 420                                                 | 240 | 80 | 60 | 50 |

Table 3 shows the content of the metal impurities in calcium chloride 50 hrs after the start of melting in a case where calcium chloride is melted without using the titanium plate.

Table 3

| Specimen       | Content of metal impurities in calcium chloride (ppm) |    |     |     |     |
|----------------|-------------------------------------------------------|----|-----|-----|-----|
|                | Fe                                                    | Ni | Cr  | Al  | Mn  |
| Before melting | 5                                                     | 4  | 0.8 | 0.8 | 0.7 |
| After melting  | 5                                                     | 4  | 0.9 | 0.9 | 1.0 |

Note) with no adsorbent

According to the results in Table 1 and Table 2, the content of the metal impurities in the calcium chloride was decreased and the content of metal impurities in the titanium plate was increased whereas, according to Table 3, the content of metal impurities in the calcium chloride before melting and after melting was scarcely changed. In view of the above, it can be seen that the titanium plate acts as the adsorbent and is effective for purification of calcium chloride.

Successively, a similar test was conducted by using 100 g of foil-shaped



titanium. The thickness of the foil-shaped titanium used herein was about 0.1 mm, which was about 1/10 of the titanium plate described above (about 1 mm thickness).

Accordingly, the surface area was about ten times more than the surface area of the plate-like titanium. Other test conditions than those described above were identical with those for the titanium plate described above.

Table 4 shows the content of the metal impurities in calcium chloride when calcium chloride was purified by the foil-like titanium.

Table 4

| Specimen                             | Content of metal impurities in calcium chloride (ppm) |     |     |     |     |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                      | Fe                                                    | Ni  | Cr  | Al  | Mn  |
| Before purification                  | 5                                                     | 4   | 1.1 | 0.8 | 0.7 |
| After purification at 950°C × 25 hrs | 1.1                                                   | 0.8 | 0.3 | 0.3 | 0.2 |
| After purification at 950°C × 50 hrs | 0.5                                                   | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |

Note) Foil-like titanium was used as an adsorbent.

As apparent from Table 4, the content of the metal impurities in the calcium chloride was decreased and it can be seen that the foil-like titanium acts as an adsorbent and the calcium chloride can be purified. On the other hand, for demonstrating the effect when titanium was formed into a foil-like shape, the impurity metals in the calcium chloride were compared between a case of using the titanium plate and a case of using the foil-like titanium.

Fig. 2 is a graph showing the concentration of iron (Fe) in the calcium chloride when the plate-like titanium (titanium plate) or foil-like titanium were



used as an adsorbent. As apparent from Fig. 2, use of the foil-like titanium having a larger surface area compared with the use of the plate-like titanium is more effective for decreasing the concentration of iron as the impurity metal present in the calcium chloride.

Then, it was examined as to whether the same adsorbing effect is obtained or not also for a molten salt comprising plural kinds of metal salts in admixture. Since the melting point of a mixed salt of anhydrous lithium chloride and anhydrous potassium chloride, that is, LiCl-KCl system mixed salt is lowered by eutectics, this is a useful mixed salt frequently used for electrolytic purification and refining of titanium or zirconium.

Then, 4 kg of anhydrous lithium chloride and 6 kg of anhydrous potassium chloride were used as the metal salt and purified by 100 g of the foil-like titanium. Also in this case, other test conditions than the molten salt and the shape of titanium were identical with those in the case of the titanium plate described previously.

Table 5 shows the content of the metal impurities in LiCl-KCl system mixed salt when LiCl-KCl system mixed salt was purified by the foil-like titanium.

Table 5

| Specimen                             | Content of metal impurities in LiCl-KCl system mixed salt (ppm) |     |     |     |     |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                      | Fe                                                              | Ni  | Cr  | Al  | Mn  |
| Before purification                  | 5                                                               | 4   | 1.1 | 0.8 | 0.7 |
| After purification at 950°C × 50 hrs | 0.3                                                             | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |

Note) Foil-like titanium was used as an adsorbent.



As apparent from Table 5, it can be seen that the content of the metal impurities in the LiCl-KCl system mixed salt was decreased and titanium acted as the adsorbent also to such mixed salt and the mixed salt can be purified.

(B) Deoxidization method of titanium material

Using the calcium chloride purified by the foil-like titanium in (A) above, that is, the calcium chloride subjected to the purification treatment for 50 hours in Table 4 was used as the molten salt and deoxidation of the titanium material was attempted. The deoxidizing treatment was conducted by melting metallic calcium by 3% of weight based on the weight of calcium chloride to the molten salt, dipping 200 g of a titanium material of high purity of 1 mm thickness and keeping the temperature of 950°C for 10 hours in an argon atmosphere.

After completing the deoxidizing treatment, the titanium material of high purity was recovered from the calcium chloride which was cooled and solidified in the furnace, and the content of the metal impurities was analyzed by ICP. On the other hand, the titanium material of high purity applied with the deoxidizing treatment in the same manner using commercially available anhydrous calcium chloride was also analyzed by ICP.

Table 6 shows the content of the metal impurities in the titanium material before and after the deoxidizing treatment using the calcium chloride purified by the foil-like titanium as a molten salt.



Table 6

| Specimen                     | Content of metal impurities in titanium plate (ppm) |    |     |     |     |     |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|
|                              | Fe                                                  | Ni | Cr  | Al  | Mn  | O   |
| Before deoxidizing treatment | 5                                                   | 2  | 1.0 | 0.8 | 0.7 | 300 |
| After deoxidizing treatment  | 6                                                   | 2  | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 30  |

Note) Purified calcium chloride was used as a molten salt.

Table 7 shows the content of the metal impurities in the titanium material before and after the deoxidizing treatment using calcium chloride of general or usual grade as a molten salt.

Table 7

| Specimen                     | Content of metal impurities in titanium plate (ppm) |    |      |     |     |     |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|----|------|-----|-----|-----|
|                              | Fe                                                  | Ni | Cr   | Al  | Mn  | O   |
| Before deoxidizing treatment | 5                                                   | 2  | 1.0  | 0.8 | 0.7 | 300 |
| After deoxidizing treatment  | 240                                                 | 90 | 45.0 | 50  | 60  | 30  |

Note) Calcium chloride of usual grade was used as a molten salt.

It can be seen, from the results of Table 6 and Table 7, that the deoxidization could be attained although the content of the metal impurities contained in the titanium material were scarcely changed in a case of using the calcium chloride purified by the foil-like titanium as a molten salt. On the contrary, the titanium material was contaminated by the metal impurities in the molten salt and the content of the metal impurities in the titanium material was increased in a case of using the calcium chloride of usual grade.



## (C) Production method of titanium material by molten salt electrolysis

Electrolysis was attempted by using the LiCl-KCl system mixed salt purified in (A) above, that is, the LiCl-KCl system mixed salt subjected to the purification treatment for 50 hours in Table 5 were used as the molten salt.

Electrolysis was conducted by immersing a titanium material as a cathode and sponge titanium particles contained in a nickel net as an anode in the molten salt and supplying electric current between both of the electrodes for 15 hours while keeping the temperature at 900°C. After completing the electrolysis, the content of the metal impurities in the titanium material deposited on the cathode was analyzed by ICP.

On the other hand, electrolysis was conducted in the same manner by using the LiCl-KCl system mixed salt before purification in Table 5 as the molten salt, and the content of the metal impurities in the titanium material deposited on the cathode was analyzed by ICP.

Table 8 shows the content of the metal impurities in the titanium material deposited on the cathode when electrolysis was conducted by using the purified LiCl-KCl system mixed salt and the LiCl-KCl system mixed salt before purification as a molten salts.

Table 8

| Specimen                              | Content of metal impurities in titanium plate (ppm) |       |     |     |     |    |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------|-----|-----|-----|----|
|                                       | Fe                                                  | Ni    | Cr  | Al  | Mn  | O  |
| Purified Li-KCl system mixed salt     | < 0.1                                               | < 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 80 |
| Li-KCl mixed salt before purification | 110                                                 | 40    | 22  | 17  | 20  | 80 |



As apparent from Table 8, the titanium material of extremely high purity could be produced in a case of using the purified LiCl-KCl system mixed salt, whereas the titanium material of high purity could not be produced being contaminated by the metal impurities in the mixed salt in a case of using the LiCl-KCl system mixed salt before purification.

### Industrial Applicability

According to the purification method of the metal salt of the present invention, a molten metal salt comprising an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof can be purified simply and conveniently at a good efficiency, requiring no special apparatus leading to an increase in the production cost. Then, contamination caused by the metal impurities in the molten salt can be minimized by using the metal salt purified by the purification method and the titanium material of high quality can be produced. This can be applied generally as a method of producing the titanium of high purity used as the material for electronic parts requiring high accuracy.



## 請 求 の 範 囲

1. アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物を溶融した金属塩にチタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの1種または2種以上を接触させることにより金属塩中の不純物を吸着させることを特徴とする金属塩の精製方法。

2. チタン製またはチタン合金製容器、もしくはチタンまたはチタン合金が内張りされた容器で金属塩を溶融させることを特徴とする請求項1に記載の金属塩の精製方法。

3. 吸着材として箔状チタンを用いることを特徴とする請求項1または2に記載の金属塩の精製方法。

4. 請求項1または2に記載の精製方法で精製した金属塩の溶融物に金属カルシウムを溶解し、チタン材と接触させることを特徴とするチタン材の脱酸方法。

5. 溶融塩として塩化カルシウムを用いることを特徴とする請求項4に記載のチタン材の脱酸方法。

6. 金属塩の精製を行ったのと同じの容器を用いることを特徴とする請求項4または5に記載のチタン材の脱酸方法。

7. 請求項1または2に記載の精製方法で精製した金属塩の溶融物を電解浴に用いて溶融塩電解を行うことを特徴とするチタン材の製造方法。

8. 溶融塩としてLiCl-KCl系混合塩を電解して用いることを特徴とする請求項7に記載のチタン材の製造方法。

9. 金属塩の精製を行ったのと同じの容器を用いることを特徴とする請求項7または8に記載のチタン材の製造方法。



## CLAIMS

1. A method of purifying a metal salt which comprises bringing the metal salt formed by melting an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof into contact with one or more of titanium, titanium alloy, zirconium and zirconium alloy, thereby adsorbing impurities in the metal salt.
2. A purification method of a metal salt according to claim 1, wherein the metal salt is melted in a vessel made of titanium or titanium alloy, or a vessel lined with titanium or titanium alloy.
3. A purification method of a metal salt according to claim 1 or 2, wherein foil-like titanium is used as an adsorbent.
4. A method of deoxidizing a titanium material comprising dissolving metallic calcium to a molten product of a metal salt purified by the purification method according to claim 1 or 2 and bringing the same into contact with the titanium material.
5. A deoxidization method of a titanium material according to claim 4, wherein calcium chloride is used as the molten salt.
6. A deoxidization method of a titanium material according to claim 4 or 5, wherein the exactly same vessel used for the purification of the metal salt is used.
7. A method of producing a titanium material which comprises conducting molten salt electrolysis by using a molten product of a metal salt purified by the purification method according to claim 1 or 2 for electrolytic bath.
8. A production method of a titanium material according to claim 7, wherein an LiCl-KCl system mixed salt is used under electrolysis as the molten salt.



9. A production method of a titanium material according to claim 7 or 8, wherein the exactly same vessel used for the purification of metal salt is used.



FIG.1

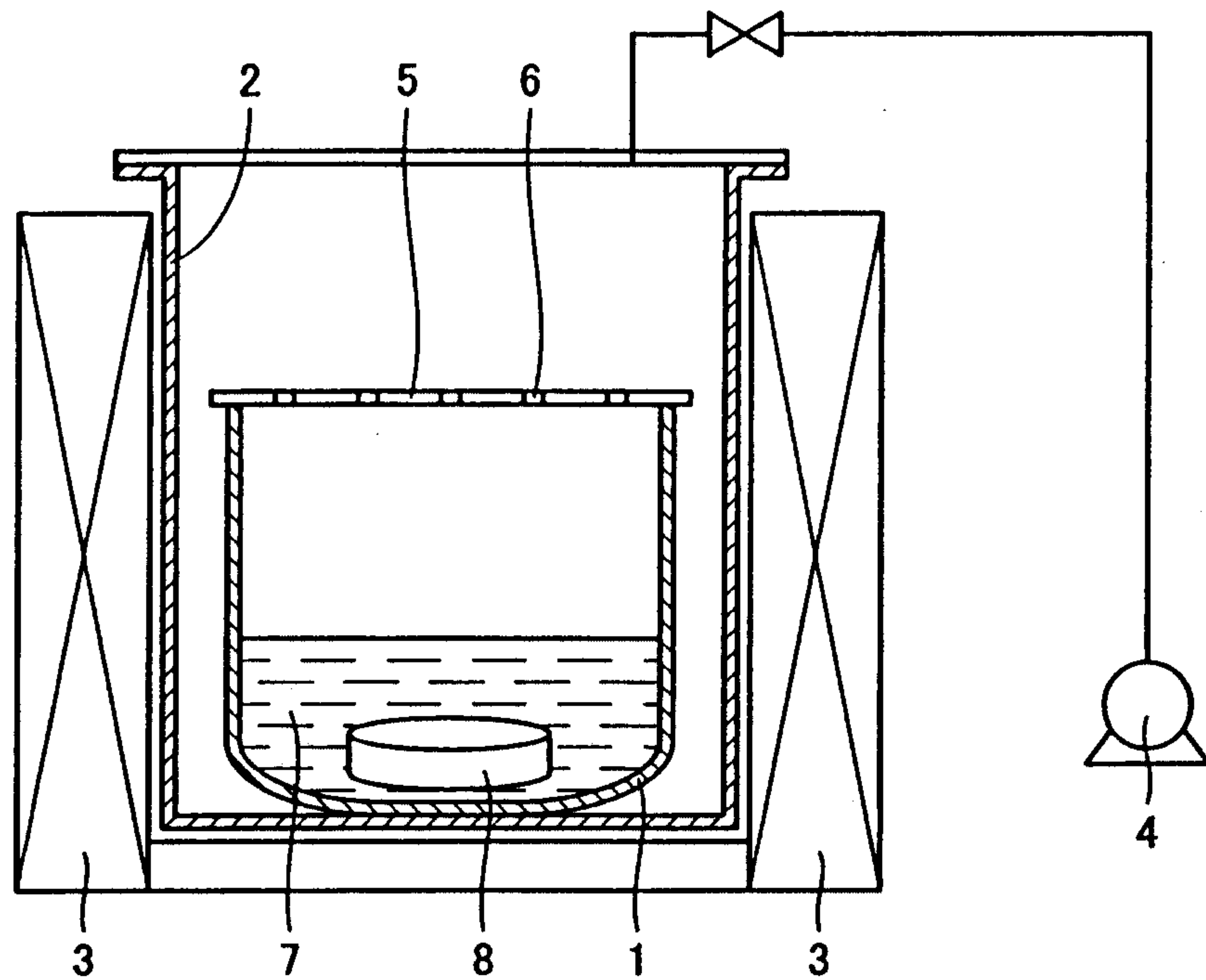


FIG.2

