

材料プロセスへの応用

金属材料技術研究所 福澤 章、櫻谷和之、渡邊敏昭*、岩崎 智、小林能直

1. 緒 言

コールドクルーシブル溶解法は、電磁力により金属を浮揚した状態で誘導溶解する溶解法で、熔融金属がらつばに接触しないことから高融点金属、活性金属を溶解する方法として従来から存在したが、その溶解能力は数 10g以下で、用途は研究用に限られていた。そのため、当研ではコールドクルーシブル浮揚溶解技術の大型化に努めてきた。その結果、高周波2周波を重畳して対象金属に印加することにより、大量の金属を安定的に浮揚溶解することに成功した¹⁾。

しかしながら、ハードウエアとしての浮揚溶解装置として一応の完成を見たが、次ぎのステップとして材料プロセスとしてその特徴を生かした溶解精製技術の提示が求められてきた。このため、ここではコールドクルーシブルの特性を明らかにするものとして、高融点金属の一つである純チタンの単純溶解おける成分変動の検討、およびフラックスを用いた精錬の可能性について、ステンレス鋼からの燐の除去を対象に検討した結果を報告する。

2. 純チタンの溶解と成分挙動

2.1 実験方法

チタン溶解実験に用いたコールドクルーシブルは内容積150ml、Ti溶解量450g、セグメント数24で、電源は50kHz、出力は60~70kWの1電源で行った。コイルは12mm口、9巻を用いた。雰囲気は全てアルゴン雰囲気で行い、ロータリーポンプで3回排気後、 6.7×10^4 Paの弱減圧下で溶解した。雰囲気容器は800 ϕ x 1000mmである。

溶湯温度は2色高温計を用い、ほぼ2100Kに調節した。電力投入後目標温度まで1min以内で到達し、保持時間は0~20minの間で種々試みたが、いずれも安定した溶解が可能であった。

溶解原料はボタン材とチップ材でその代表的成分範囲を表1に示す。ボタン材はスポンジチタンロットの評価のため溶製した50mm ϕ x 10~50mmの円柱材で、コールドクルーシブル用溶解材用として寸法的には最適な形状である。しかし、ボタン毎に成分が異なるため、出発材料の同一性を維持することが難しい。一方、スクラップチップ材は厚さ2~3mmで20mmx50mm程の薄板切断済み品で、インゴットのリサイクル原料としてロットとして評価されたもので、出発材料としての同一性は確保されたものを使用した。酸

* 現在 富士電機ファーンズ株式会社

素や鉄成分は所定インゴット成分に調整し溶解されたものであるため、一般的なスポンジチタンの成分に比べ含有量が高い。

表1 溶解用チタンの分析値/ppm

	Fe	Ni	Cr	Al	Sn	O	N
ボタン材	140-250	80-160	30-110	20-80	110-150	280-380	30-60
チップ材	300-600	150-200	150-200	50-100	100-150	300-1000	20-40

2. 2実験結果

精製特性に関する溶解実験の初めに、ブランクテストとして雰囲気容器からの汚染を含めた性能を知る目的で、4N、4N8、CE(集中配管Ar)、6NとArの純度を変えてチタン中の酸素含有量の増加に対する影響を調べたが、差は認められなかった。

図1 にボタン材、チップ材の各元素の溶解前、溶解後の濃度変化を示した。横軸が溶解前、縦軸が溶解後である。これらの図からFeとSnは変化が少なく、Ni、Al、Nは減少する傾向にあり、Crは増加が認められる。Nは現用の分析法では30ppmが下限のため、溶解後30ppm以下の試料も図では30ppmとしてプロットした。

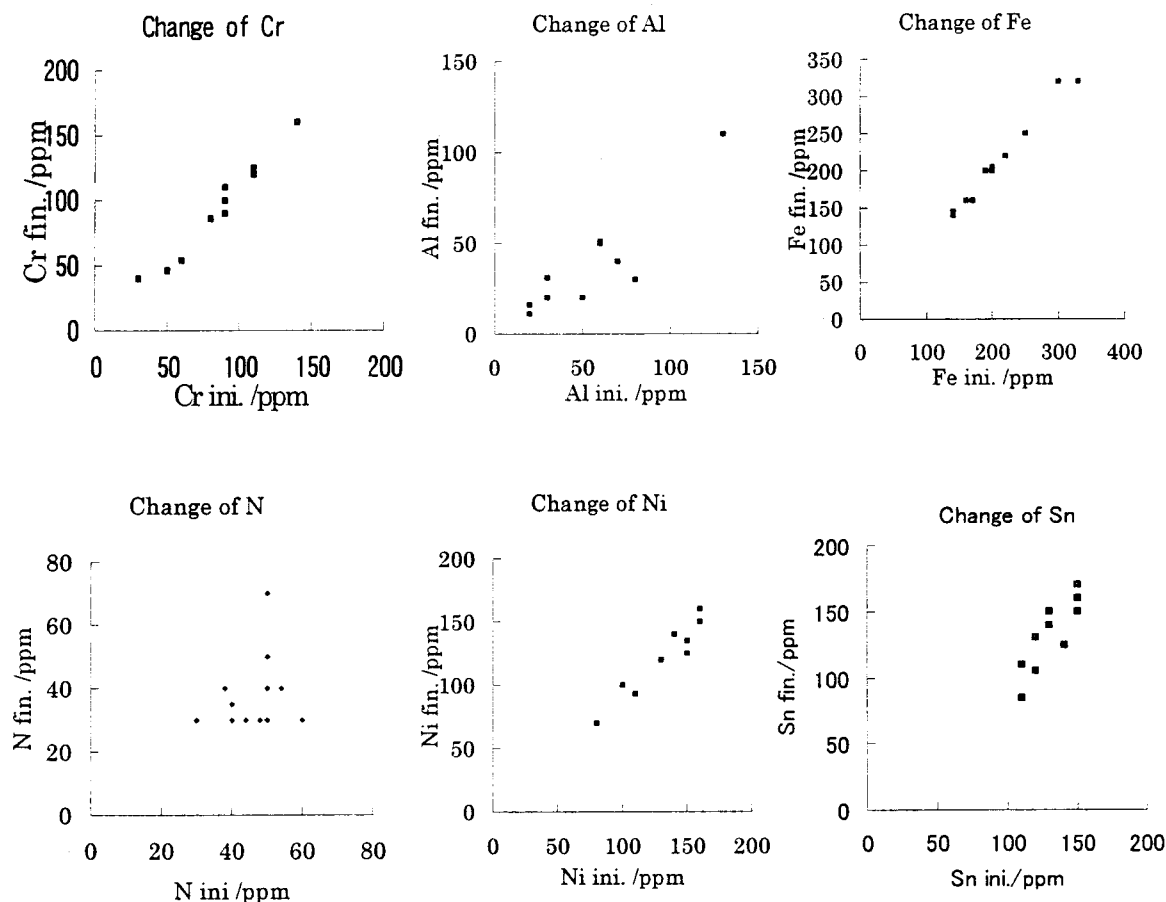


図1 溶解前後の溶湯成分濃度変化

溶解時間と溶湯成分の溶解前後の濃度差との関係をO、Nについて図2に示す。両元素とも上述の増減傾向を示すものの、時間経過との関係は認められなかった。時間経過

のデータにばらつきがあるのは、1溶解で1試料しか取れないため、時系列的判断をするには溶解数が足りないことにも原因があるといえるが、逆に本装置による成分の変動範囲はこれらの図の範囲にあるともいえる。

Tiの溶解で汚染が避けられないとされている酸素の増加量は、図2に見られるように実験初期の2溶解を除きほぼ100ppm以下であり、溶解時間の影響は認められなかった。より高い酸素量での溶解では、酸素含有量1380ppmのチップ材を1min、2溶解したところ、1試料は20ppmの増加、他の1試料は30ppmの減少結果も得られている。

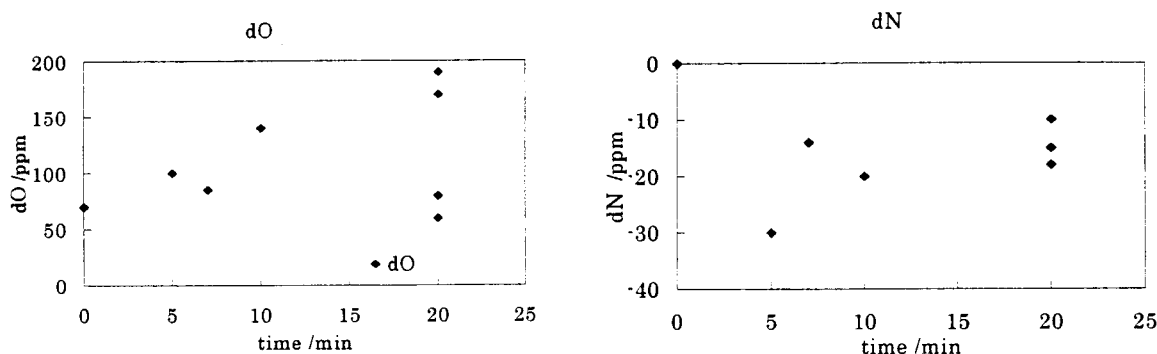


図2. OとNの時間変化

さらに、高酸素域で溶解挙動を見るため、酸素量990ppmのチップ材に4NTiO₂5gを添加して5min溶製した目標酸素量6000ppmの原料を、分析試料採取後再溶解し、10min保持した結果、低、中酸素域と異なり、酸素含有量が200~500ppmほど減少する結果が得られた。この原因としてAl₂O₃の形成による脱酸が考えられるが²⁾。マスバランスからはこれのみでなく他の要因も関係していると思われる。

2.3 まとめ

コールドクルーシブル溶解法による純Tiの溶解を試みた結果、不純物の大幅な増加もなく、100K以上のスーパーヒートが連続的に可能な溶解法であることが確認できた。また、酸素の吸増も100ppm以下に抑えることが可能であり、期待通り汚染の少ない溶解法であることが確認された。

3. ステンレス鋼の還元脱リン

3.1 目的

本研では、現在使われている鋼の強度2倍、寿命2倍を目標とした飛躍的に優れた鋼(超鉄鋼)を創製し、既存のインフラをリプレイスするための「新世紀構造材料研究」という研究プロジェクトが遂行されている。その中で寿命2倍化の課題のひとつに「ステンレス鋼の極低リン化による耐食性の向上」があり、コールドクルーシブルを用いたリンの除去の可能性を検討した。

ステンレス鋼中のリンは、機械的性質や化学的性質に大きな影響を及ぼす不純物元

素のひとつであり、例えば、18Cr-10Ni 鋼ではリン濃度が 0.003~0.005mass%以上になると MgCl₂ 溶液(423K)中で応力腐食割れ¹²⁾が生じるなど、悪影響を及ぼすことから、ステンレス鋼からのリンの十分な除去が望まれている。

通常、鋼中のリンは、CaO 系のフラックスの存在下で酸化精錬反応によりフラックス中へ除去される。しかし、ステンレス鋼では耐食性発現元素として不可欠のクロムが共存するが、酸化精錬において高価なクロムがリンよりも優先的に酸化され、経済的にも成り立たないという問題が存在する。このため現在のステンレス製鋼法ではリンは数 100ppm が限度とされてきた。

この問題を解決するにはリンをクロムより先に除去する必要があるが、その方法として、強還元性元素である金属カルシウムなどを主成分とするフラックスにより極低酸素分圧雰囲気中で還元脱リンを行うことが中村により提唱され¹⁷⁾、ESR(Electro-Slag Remelting)法に還元性スラグを用いることにより 20ppm 程度にまでステンレス鋼中のリンを下げることに成功している。フラックス(スラグ)中の金属カルシウム濃度の増加に伴いリンの除去は進行するが、この方法はスラグに生ずるジュール熱を熱源としている。このため金属カルシウムの増加に伴い電気抵抗が低下し十分な発熱が得られないという本質的な問題があり、極低リン化の妨げとなっていた。

本研究では、ESR同様に水冷銅容器で構成され、還元性フラックスによる侵食の問題がないコールドクルーシブルによる還元脱リンの可能性を検討した。これまで、コールドクルーシブルにフラックスを共存させ精錬反応を行わせるという例は認められない。浮揚溶解したメタルの周辺にメタルからの伝熱により溶融したフラックスのプールを存在させるには、メタルを融点より充分過熱出来る能力のコールドクルーシブルが必要であるが、開発した装置はその条件を十分に満たした。また、この方式は単にメタルのみを溶解した場合に比べ、溶融フラックス中に溶湯が存在する状態になり、アルキメデスの原理によって、よりメタルの浮揚力が強くなり、安定した溶解状態が得られることが特徴である^{3,4)}。

3. 2実験方法

本研究では、るつぼ本体のスケールアップ及び形状の改良による溶解量の増大も目的の一つとしていたため、実験では内径 60mm、深さ 85mm、セグメント数 24、上コイル 8mm 角 9 巻、下コイル 8mm 角 4 巻のものと、内径 84mm、深さ 150mm、セグメント数 20、上コイル 10mm 角 8 巻、下コイル 8mm 角 6 巻のもの 2 種類の銅坩堝を用い、前者(溶解量 800g)は Ca 系フラックスの実験に、後者(溶解量 1600g)は Ba 系フラックスの実験に用いた。上コイルは周波数約 50kHz、最大出力 150kW の電源を、下コイルは周波数約 3~9kHz 最大出力 100kW の電源を用いた。図3はその概略図である。内径 900mm、奥行き 1000mm の真空溶解炉内にセットしたコールドクルーシブル中に、表2に示す組成の市販の SUS316L ステンレス鋼の丸棒から切り出したメタルと、Ca 系では試薬 CaF₂ または MgF₂、SrF₂、BaF₂(それぞれ純度 99.99%)30g を、Ba 系では試薬 BaF₂90g を装入した。

表2 供試 SUS316L ステンレス鋼の組成(mass%)

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	S	P
16.41	13.54	2.06	0.64	0.54	0.013	0.001	0.026

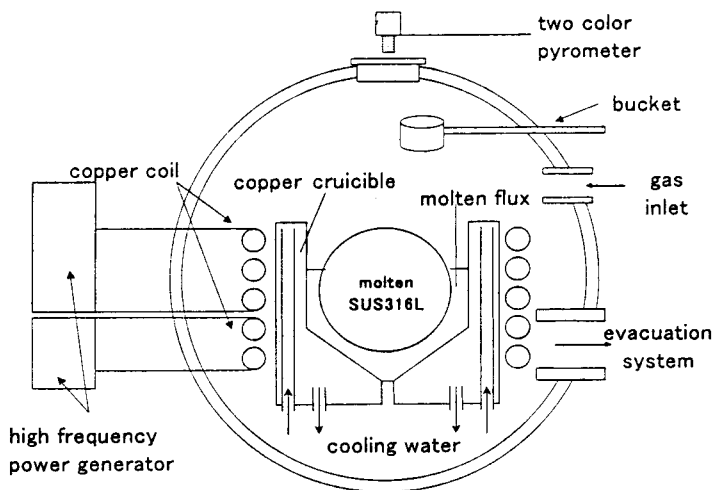


図3. コールドクルーシブル装置概略図.

油回転ポンプ、メカニカルブー
スターポンプ、及び油拡散ポンプ
による排気と、アルゴンガス(純度
99.99%以上)の導入を 3 回繰り返
してチャンバー内を 0.66atm のア
ルゴン雰囲気中に置換した後、高
周波誘導加熱により浮揚溶解し
た。温度測定はチャンバーの上
部に取り付けられたポートより、
石英ガラス窓を通して 2 色高温計
により行った。溶解後、所定の温
度(Ca 系では 1823K、Ba 系では
1923K)に到達した後、Ca 系では

あらかじめ鉄るつぼ中で粒状金属カルシウム(純度 99.5%)と試薬 CaF_2 を予備熔融したフラックス(70mol%Ca - 30mol% CaF_2)を切り子状に削り出したもの 5g または 20g を、Ba 系では板片状金属バリウム(純度 99.0%)15g を、チャンバー内に備え付けたバケットより添加し、所定の時間保持した。

Ca 系ではフラックス添加直後、そのまま銅坩堝中で急冷凝固したメタルから切り出したものを、Ba 系では金属バリウムを添加後、所定の時間ごとに石英管を用いて実験中溶湯から採取し、凝固したメタルから切り出したものを試料として化学分析に供した。メタル中リン濃度はモリブデン青吸光度法、Ca、Ba、Cr、Ni、Mo、Mn は ICP 発光分光分析法、Si は重量法、O、N は LECO 社製酸素窒素同時分析装置、C は LECO 社製炭素硫黄同時分析装置にて定量を行った。

3. 3 実験結果と考察

本研究の実験温度は金属カルシウムの沸点(約 1773K)を越えており、カルシウムの蒸気圧を下げるためフッ化物系フラックスを用いている。図4に Ca- CaF_2 系の保持時間 10min. の実験における、フラックス添加量と合金中 Cr、Ni、Mo 濃度との関係を示す。還元精錬であるため Cr の損失は見られず、また主要合金成分である Ni、Mo の濃度変化もなく、フラックスへの損失がないことが確認された。Si、Mn についても濃度変化は認められなかった。図5に軽元素 C、O、N および混入する Ca の濃度変化を示す。O、N に関しては除去効果が認められるが、C については変動は見られなかった。またフラックス中のカルシウムはメタル中へ溶解し、カルシウム濃度はフラックスの添加量に伴って増加した。Ba 系ではメタル中バリウム濃度は 0.0010mass%以下でほとんど溶解しな

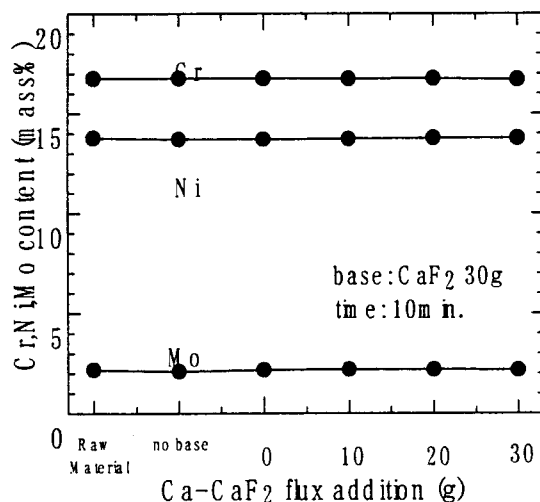


図4. フラックス添加量と Cr, Ni, Mo 濃度の関係

かった。1823KにおけるCa-CaF₂フラックス添加量5g、20gの添加実験における保持時間とメタル中リン濃度の関係を示す。いずれも添加直後にリン濃度は大きく低下し、Ca-CaF₂フラックス添加量20gの実験では8ppmまでリン濃度を低減することができた。またBa系でも添加直後にリン濃度は大きく低下し、Ca系と同様の挙動を示した。

しかし、図から明らかのように添加終了直後からフラックス中のCaの蒸気圧が高いことに起因すると思われるリンの急激な戻りが発生することがわかった。また、一度に大量のフラックスを添加すると発煙が激しく、炉況も不安定になる。このため、より低リン化を進める方法として、同一試料に上記の処理を複数回おこなう脱リンをより効果的に処理する方法⁵⁾を試みた。すなわち、1溶解あたりの還元性フラックス添加量を10gとし、これを4溶解繰り返した。その結果を図7に示す。図から明らかのように4回の処理で2

ppmにまでリンを低減することができた。これまでに得られたリン濃度の異なるイン

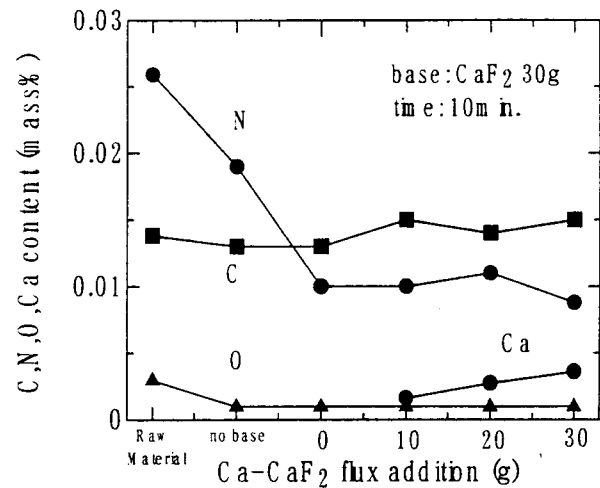


図5. フラックス添加量とC,O,N,Ca濃度との関係

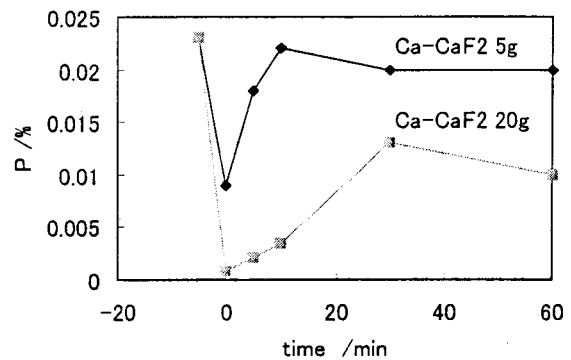


図6. 還元性フラックスによる脱リン

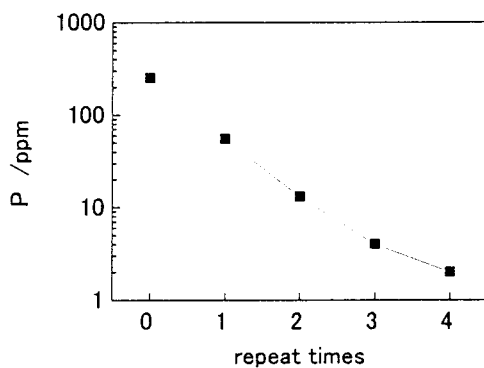


図7. 脱リン処理回数とリン濃度の関係

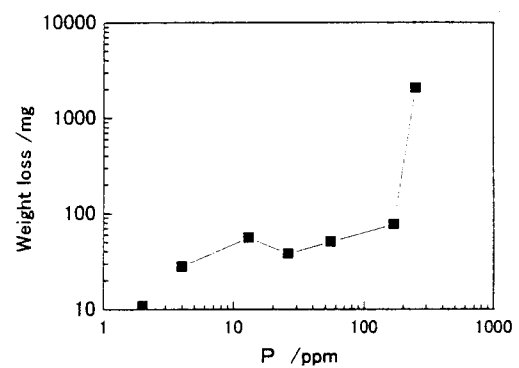


図8. ステンレス鋼のリン濃度と腐食量の関係(硝酸腐食48h後)

ゴットを鍛造、圧延のあと、固溶化、鋭敏化の熱処理後、機械加工、研磨を行い、試験片を作製し腐食試験(65%硝酸腐食試験方法 JIS G 0573)に供した。その結果を図8に示す。図は、腐食試験開始48h経過後のリン濃度と腐食減量の関係であるが、リン濃度が減少に伴い腐食減量が大幅に低下しており、リンの除去が耐硝酸腐食に非常に

効果があることが再認された。

3.4 まとめ

コールドクルーシブルに還元性フラックスを共存させ、溶解のみでなく積極的に高純度化精錬を試みた結果、ESR法における電気抵抗という制限もなく、より高Ca濃度フラックスの使用によりppmオーダーの極低リンステンレス鋼の溶製に成功した。

4. 今後の展望

本研究を通して、コールドクルーシブル浮揚溶解法が高融点金属、活性金属の単純溶解による揮発成分の除去による清浄化作用のみでなく、フラックスを併用することにより、多様な精錬が可能なことを明らかにすることができた。これは、既存の電子ビーム溶解法あるいはプラズマ溶解法では不可能であり、高温冶金プロセスに新技術をもたらすものと言える。特に、通常のセラミックスあるいは黒鉛るつぼでは扱えない還元性フラックスを用いた精錬を可能にする特性を生かした材料作りの発展が期待される。

文献

- 1) 発明の名称 浮上溶解装置(2周波重畳) 特許番号第2967092号
登録日平成11年(1999)8月20日
- 2) 八幡稔文、三次 敬、前田正史:材料とプロセス、3(1990), 1646
- 3) 発明の名称 熔融金属の精製方法(フラックス共存) 特許番号 第2949222号
登録日 平成11年(1999)7月9日
- 4) 発明の名称 ステンレス鋼の脱リン精製方法 特許番号 第3023774号
登録日 平成12年(2000)1月21日
- 5) 発明の名称 耐食性に優れたステンレス鋼の製造方法 特許番号 第3023786号
登録日 平成12年(2000)1月21日