

© 1988 ISIJ

最近のチタンの溶解技術およびチタン インゴットの品質問題とその解決法



小泉昌明*

Recent Titanium Melting Techniques and the Effective Way to Improve Titanium Ingot Quality

Masaaki KOIZUMI

1. ま え が き

真空アーク溶解の発展なくして、工業材料としてのチタンを語ることはできない。スポンジチタンが工業的規模で生産されるようになったのは、1948年であるが溶解されてチタンインゴットが作られるようになったのはやや遅れた1950年代の初期である。チタンはその後、航空機の発展と共にますます利用されるようになり工業材料として欠くことのできない重要な金属として用途を拡大していった。今や、品質、コスト両面において他の工業材料と競合するまでに成長している。このような環境下にあつて、主原料であるスポンジチタンの価格、品質と共にインゴットの製造法は非常に重要である。本稿ではチタンインゴットの製造手段としての最近の溶解法について紹介する。また、それに伴う品質問題にも触れ、その解決法について考察を加えた。

2. 純チタンおよびチタン合金の溶解法

チタンの溶解は、他の工業量産金属に比べ、多少特殊である。酸素、窒素との親和力が強く、しかも融点が約1670°Cと高く、インゴットを溶解する炉材として耐火材が使えない点であり、また大気中で溶解できない点である。そのため、水冷あるいはNa-K冷却の銅るつぼの中で、真空またはアルゴンガスやヘリウムガスなどの不活性雰囲気中で溶解しなければならない。

2.1 消耗電極式アーク溶解 (Consumable electrode Vacuum Arc Remelting, 以下 Consel-VAR と略す)

現在、世界の大部分のチタンインゴットがこの Consel-VAR によつて作られている。Consel-VAR が他の溶解法に比べ運転技術が簡単であり、イニシャルコスト、ランニングコスト共に廉価であつて、さらにインゴット

品質の再現性にも優れているのがその理由である。航空機材料など厳しい品質条件を満足させるインゴット製造法として30年以上の実績を持つ Consel-VAR は今後もチタンの溶解法として重要な地位を占め続けるものと思われる。

Consel-VAR そのものは、現在既に技術的にほぼ完成したものといえるが、最近の技術面での改善は次の点である。まずインゴットの大型化が完成したこと、ついで溶解速度コントロールという制御システムを開発したこと、そして三番目が溶解電流の作る磁界の影響を少なくする給電方式を開発したことである。

2.1.1 インゴットの大型化

従来チタンインゴットは、直径が600 mmから900 mm、重量が2 tから6 t程度のサイズが標準的であつたが、航空機関連や発電所関連に使われる製品ロットが大型化しつつある点や、鉄鋼用の大型圧延機がチタンの圧延に使われるようになってきたために大型インゴットが必要となつてきた。このような事情から米国、日本において、この数年の間に大型チタンインゴットを製造し得る Consel-VAR が登場した。

米国の大型 Consel-VAR は、直径1219 mm、重量18 tのチタンインゴットの製造が可能である¹⁾。日本の大型 Consel-VAR は1985年に建設され、直径1250 mm、重量15 tのチタンインゴットの製造が可能である。米国、日本共にこの大型溶解炉は最大50 kAの電流で溶解される。このような大電流溶解が可能になつたのは、後述するように、品質的には、溶解速度コントロールが可能になつたためであり、操業の安全性からは、溶解電流の作り出す磁界の影響を除くことに成功したからである。

ちなみに、世界最大の Consel-VAR は、直径1524 mm、重量30 t以上のチタンインゴットを製造するこ

昭和62年4月1日受付 (Received Apr. 1, 1987) (依頼解説)

* 東邦チタニウム(株)茅ヶ崎工場溶解部溶解課 課長 (Chigasaki Plant, TOHO TITANIUM Co., LTD., 3-3-5 Chigasaki Chigasaki 253)

Key words: Titanium; titanium base alloys; vacuum arc remelting; electron beam melting; plasma arc melting; electroslog remelting; aerospace industry; ingot; concentration distribution; impurities.

とができると報告されている²⁾。

2.1.2 溶解速度コントロール

Consel-VAR にとって、溶解中の溶解速度を正確に把握し、これを溶解制御因子の一つとして、製造するインゴットの品質向上を図るために活用することは長年の夢であった。単位時間あたりの溶解速度は必ずしもインプットした電力とは正比例しない。インプットする電流、電圧が一定であつても消耗電極の温度の低い溶解初期は、比較的溶解速度は小さく、溶解が進行するにつれて消耗電極が加熱されて高温になり溶解速度は大きくなる。

DOBATKIN らが示しているように、インゴットの直径と溶解速度およびプールの深さについては、密接な関係がある³⁾。プール深さはインゴットの直径が一定ならば、溶解速度に正比例する。つまりプールの深さは溶解速度によつてコントロールされる。

後述するようにインゴットの成分偏析を防ぐためには、凝固のコントロールが必要であるが、これはプール深さのコントロール、つまり溶解速度のコントロールができて初めて可能になる。

この溶解速度コントロールシステムを確立するための最も大きな障壁は溶解中の消耗電極の重量を正確に計測することであつたが、1970年代の後半から1980年代の初期にかけて、ようやく工業規模の Consel-VAR において、周辺技術の進歩にバックアップされ、溶解中の消耗電極の重量測定が可能になつて溶解速度コントロールシステムが完成した⁴⁾。

溶解速度コントロールシステムは本来スーパーアロイの偏析防止の目的から開発された Consel-VAR の技術で、後述する Tree-ring や Center 偏析などといった偏析防止に効果がある⁴⁾、と報告されているが、最近ではチタンインゴット用の Consel-VAR にも適用されている。前述した最近建設された米国と日本の大型 Consel-VAR にはこの機能が備わっている。

2.1.3 同軸給電方式 (Co-axiality of Current Flow)

Consel-VAR は消耗電極を陰極、インゴットを陽極とした直流による溶解であるが、従来の溶解炉の電気の流れは図1に見られるように、るつぼの底部から溶解したインゴットを経て消耗電極を通つてステインガーロッドから電源に入る方式であつた。

ところが、このような電気回路に大電流が流れると大きな磁界が発生し溶解中のアークを不安定にし、またプールに不規則な回転を与え、インゴットの表面肌が悪影響を及ぼす。さらにスーパーアロイなどでは Freckle などの偏析を引き起こす原因となつたりする⁵⁾⁶⁾。

そこで、これらの磁界の影響を極力少なくするようにした Consel-VAR の電気回路が図2のように、陽極、陰極共に炉頂に接続された方式である。陰極であるステインガーロッドと消耗電極は、陽極である炉体とるつ

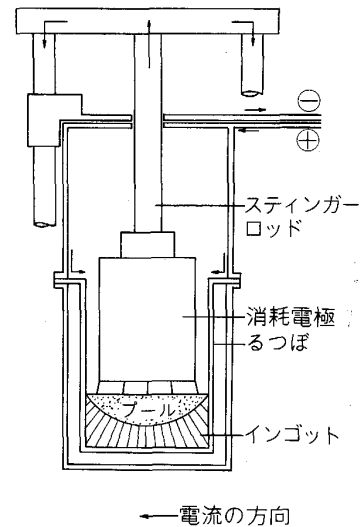


図 1 非同軸型 Consel-VAR

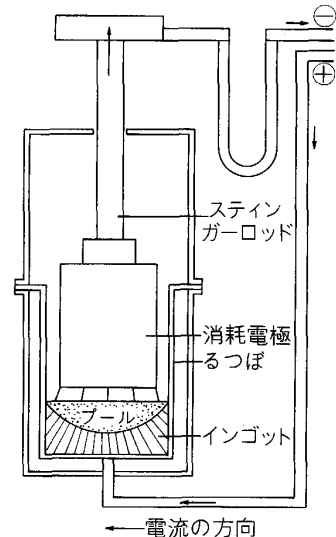


図 2 同軸型 Consel-VAR

ばに全周を均一に囲まれているので、発生する磁界は完全に互いが消し合う状態となつて、アークやプールに影響を及ぼすことがなく偏析を防止できる⁵⁾⁶⁾。

後者は同軸型 (Co-axial type) の給電方式と呼び前者を非同軸型 (Non Co-axial type) 給電方式と呼ぶ。溶解速度コントロールと同様、この技術もスーパーアロイの偏析防止を目的として開発されたものであるが、最近のチタンインゴット用 Consel-VAR にも同軸型の給電方式が適用されるようになってきている。特にチタンインゴットの大型化に伴い大電流が流されると、非同軸型の溶解炉では発生する磁界も大きくなり、インゴットの表面肌や内部品質に著しい悪影響を及ぼすようになる。

また、磁界によるアークの偏りでサイドアークが発生しやすくなるが、大電流溶解の場合にはるつぼの溶損、貫通にまで発展し、爆発事故も起こしかねないので、操業の安全確保の面からも大型 Consel-VAR は同軸型の給

電方式でなければならない。

Consel-VAR は、以上述べたように改善し得る技術はほとんど改善し尽くされた感があるが、以下の点は未解決のまま残されており今後の課題である。

一つは消耗電極を作らなければならないので、チタンスクラップの使用量に限界がある点である。一次溶解用の消耗電極は、原料をプレスで固めたブリケットを溶接して作られる。チタンスクラップは圧縮性が少ないのでスポンジチタンをバインダーとして使つてブリケットが作られるが、大電流溶解に耐えられるだけの消耗電極の強度が必要で、そのためにチタンスクラップのブリケットへの配合率が制限を受けるのである。

もう一つの大きな問題点は、プールを高温に保持しておくことができないので、Mo, Ta などの高融点金属や窒化チタンやタングステンカーバイドなどの高融点介在物を溶解することができない点である。Consel-VAR のこれらの問題点は、今後はむしろ、後述する他の溶解法との組合せによつて解決を図ることが望ましいと思われる。

2.2 非消耗電極式アーク溶解 (Non-Consumable Electrode Arc Melting, 以下 NC 溶解と略す)

非消耗電極としてタングステン、あるいはグラファイトを使つたこの溶解法は、歴史的には Consel-VAR よりも古く初期の Ti および Zr などは、このタイプの溶解炉を使つてインゴットが作られた。

しかしながら電極からの汚染が避けられないこと、また大型化が困難で生産規模として使用できないなどの理由で工業炉としては実用化されず、今はボタン溶解炉などの研究用としてしか使われていない。

しかし、その後タングステンあるいはグラファイトに代えて水冷銅の非消耗電極を使うことによつて、電極からの汚染の問題が解決し、チタンを溶解する工業炉として使われるようになった。

水冷銅電極を使つた NC 溶解炉としては二種類あり、いずれもアークによる非消耗銅電極の溶損を防ぐくふうがなされている。

一つは、磁場をかけて電極先端のアークを常に移動させる方法で、Durarc プロセスと呼ばれている⁷⁾。

もう一つは、あらかじめ傾かせた水冷銅電極を機械的に高速回転させてアークが電極先端の一個所に集中することを防ぐ方法で、Rototrode プロセスと呼ばれている⁸⁾⁹⁾。

両プロセス共に電極によるインゴットへの銅の汚染は、極めて少なく、また電極の寿命も使用時間で 50 h 以上と実用上ほとんど問題にならないと報告されている⁷⁾²⁾。

いつたん水冷銅るつば内で原料を溶解し、これを定期的に水冷銅モールドに傾注してインゴットを作る方式の溶解炉と、水冷銅モールドの中に連続的に原料を投入し

ながら溶解し、凝固したインゴットを引き下げる方式の溶解炉がある。生産性については後者の方が優れているが、前者の方式によればタングステンカーバイドなどの高密度介在物の除去が可能だといわれている⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾。

現在、ドイツで稼動中の Rototrode 方式のチタンの NC 溶解炉の規模は以下のとおり。

インゴットサイズ、直径 500~700 mm、最大重量 7 000 kg。溶解電流 8~20 kA、溶解速度 6~13 kg/min、工業炉として十分な容量を持つているといえよう。ただ、消費電力量は Consel-VAR よりも多く、約 1 400 kWh/t である¹²⁾。

NC 溶解されたインゴットは Consel-VAR で二次溶解されて製品インゴットになる。

NC 溶解の特徴は、チタンスクラップのインゴット化が容易である点である。チタンスクラップだけ、あるいはスポンジチタンだけを原料として溶解するのままつたく問題がないが通常は両方の原料を適宜配合して使うことが多い。

また、Consel-VAR に比べ、ブリケット製造から溶接による消耗電極製造と一次溶解までを 1 回の NC 溶解で済ませられるのでコスト面から有利であるともいわれている¹²⁾。

2.3 電子ビーム溶解 (Electron Beam Melting, 以下 EB 溶解と略す)

工業用としての EB 溶解は 1950 年代の半ばより Nb, Ta, Mo などの高融点金属の精錬を目的として開発されたものであるが、現在は高品質のスーパーアロイあるいはチタンの溶解法として最も注目を集めているインゴット製造技術である。

チタンの溶解用として使われる EB 溶解炉は水冷ハースのついた方式で、EBCHR (Electron Beam Cold Hearth Refining Process の略) と呼ばれている¹³⁾。

これを図 3 に示す。

チタンの溶解用としての EBCHR には従来の Consel-VAR や他の溶解法にはない以下のような多くの

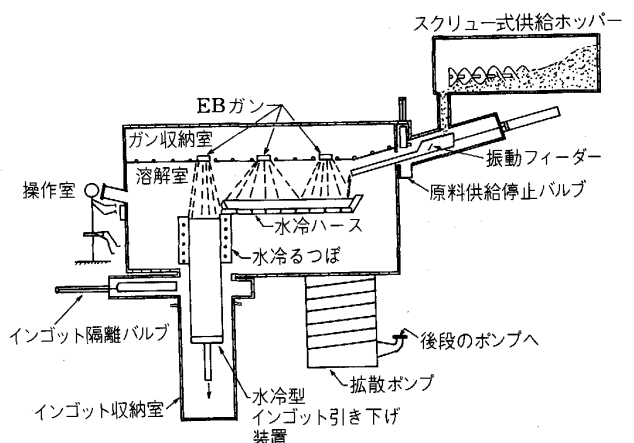


図 3 水冷ハース電子ビーム溶解炉

優れた機能がある。

(1) チタンスクラップのインゴット化が容易である。しかも、他の溶解法ではインゴット化しにくい低級チタンスクラップを使用して健全なインゴットを作ることができる¹⁴⁾。

(2) Ta, Mo, W などの高密度介在物と、チタンの窒化物などの低密度介在物の除去が可能である¹⁴⁾¹⁷⁾。

チタンスクラップの中には高密度介在物が混入していることがある。またスポンジチタンやチタンスクラップにはチタンの窒化物が混入していることがある。EBCHR 溶解では原料がいつたん水冷ハース内で EB によつて溶解され、完全に溶解した溶湯だけが水冷モールド内に注ぎ込まれ、ここで再度溶解されてからインゴットになる。水冷ハース内の溶湯は EB によつて高温に保持することができるので、融点の高いチタンの窒化物をも溶解してしまうことが可能である。また高密度介在物は溶湯が水冷ハース内で保持されている間にプールの底に沈んでしまうので、モールドの方に移動することがないのである。

(3) 直接スラブを作ることが可能で次の鍛造工程を省略することができる¹³⁾¹⁷⁾。

(4) 溶湯中から直接サンプリングすることが可能である¹⁷⁾。

一方、他の溶解法では見られない次のような欠点もある。

(1) チタン合金スクラップを溶解する際、Al など蒸発しやすい成分の蒸発ロスがあり、成分調整がむずかしい¹⁷⁾。

(2) スポンジチタンには $MgCl_2$ や $NaCl$ などの揮発成分が含まれているが、この蒸発により EB の発生が妨げられることがある。そのため、スポンジチタンの配合比率の多い原料を溶解する場合は、 $MgCl_2$ 、 $NaCl$ の含有量の低いスポンジチタンを選ぶことが必要である¹⁴⁾。

航空機のエンジンあるいは宇宙ロケットなどの材料として使われるチタン合金には常に完全性が要求される。なかでもチタンの窒化物は、後述するように航空機のエンジンなどの材料として致命的な欠陥である α 偏析の原因となる介在物である。チタンの窒化物は他の溶解法では取り除くことが困難である。

チタンの窒化物が全く含まれていないスポンジチタンあるいはチタンスクラップが原料としての理想であるが、仮に混入している場合であつても EBCHR はこれをインゴットに α 偏析として持ち込むことを防ぐ溶解法である。したがつて、今後チタン合金が厳しい用途に使われるようになればなるほど、EBCHR の有用性が認められることになると思われる。

2.4 プラズマ溶解 (Plasma Arc Melting)

非消耗電極としてプラズマトーチを用いた溶解法で、

プラズマトーチの特徴によつて低真空 ($10^{-3} \sim 10^{-1}$ Torr)¹⁸⁾ から大気圧¹⁹⁾まで広い範囲の圧力で溶解がなされる。

この溶解法は前述した EBCHR と同様に、丸型や角型などいろいろな形状のインゴットを作ることができる¹⁸⁾²⁰⁾²¹⁾。

またチタンスクラップを容易にインゴット化できる点も EBCHR と同様で、Consel-VAR に比べて有利な点である。

水冷ハース付きのプラズマ溶解は原料をハース内でいつたん溶解して、これをモールド内に流し込み、再度ここでプラズマ溶解するので、Consel-VAR で次の溶解をする必要はない。純チタンだけでなくチタン合金もこの方式であれば 1 回の溶解だけで健全なインゴットを作ることができるといわれている²²⁾。

るつぼ内に直接原料を投入し、凝固したインゴットを順次引き抜く方式の溶解炉の場合は、プラズマ溶解によつて作られたインゴットを消耗電極として Consel-VAR で二次溶解しなければならない²³⁾。

このようにプラズマ溶解は多くの点で EB 溶解と似た特徴を持つているが、ESCHENBACH らは、プラズマ溶解には合金元素の蒸発ロスがなく、スポンジチタンの使用率にも制限はない、また溶解炉の建設コストも運転コストも EB 溶解に比べて安いことなどを理由にチタンの溶解にはプラズマ溶解の方が有利であると述べている²⁴⁾。

しかしながら、EB 溶解、プラズマ溶解、チタンの溶解としてどちらが有利であるかは、原料事情や、最終製品の要求品質、また加工コストなどを総合的に判断しなければならない。この両溶解法の比較については、APELIAN らが原理まで含めて詳しく解説している¹⁵⁾。

2.5 エレクトロスラグ溶解 (Electroslag Remelting, 以下 ESR と略す)

ESR は Consel-VAR と同様に消耗電極を使う溶解法で、フラックスによる精製効果を目的としてスーパーアロイなどの溶解法として開発されたもので長い歴史をもっている。チタンの ESR についてはソ連において研究され、1961 年 MOROZOV らによつて初めて報告されている²⁵⁾。

真空処理をした CaF_2 をフラックスとして用い、円型のインゴットだけでなく、スラブ状のインゴットも作ることができる²⁶⁾。

また表面肌は Consel-VAR で溶解したインゴットよりも滑らかで疵もない²⁶⁾。

チタンの ESR の場合はフラックスによる精製効果もなく、しかも酸素のピックアップを避けるために溶解前に溶解炉は真空にしなければならないので排気設備が必要である。

さらに、Consel-VAR と同じように消耗電極を作らな

ければならないし、フラックスとして使う CaF_2 も高価であるので、経済的に優れた溶解法とはいえない。

また、インゴットへのスラグの汚染が避けられず、製品のじん性および衝撃強さを低下させるといわれている²⁷⁾²⁸⁾。これらの理由によりチタンの ESR はソ連以外の国では工業炉として採用されていない。ソ連においても実際稼動しているかどうかは不明である。

2.6 インダクトスラグ溶解 (Inductoslag Melting)

活性金属のインダクトスラグ溶解はスクラップを有効にリサイクルするための方法として、米国の Bureau of Mines で開発された溶解技術である²⁹⁾。チタンについては、Consel-VAR で二次溶解するための消耗電極をチタンスクラップから作ることが目的である。スポンジチタンも溶解することができるが、揮発成分の多いリーチング法で処理したスポンジチタンは溶解中に突沸現象を起こすので使えない。揮発成分の少ない真空分離処理をしたスポンジチタンならば問題なく溶解可能である³⁰⁾。

誘導溶解であるが、つぼは分割式の水冷銅つぼが用いられ、スラグとしては溶解したチタンとるつぼとの絶縁体として CaF_2 が使われる。これを図 4 に示す。

チタンの ESR の場合と同様に、インダクトスラグ溶解されたチタンインゴットはスラグに汚染されており、そのままでは、じん性、衝撃値の低下を引き起こすが、Consel-VAR で二次溶解すれば、汚染したスラグを除去できるので機械的性質への悪影響はないといわれている²⁸⁾³⁰⁾。

溶解はアルゴンガス雰囲気で行われるものの、インゴットへの酸素の吸収を避けるために溶解炉は溶解前に 10^{-2} Torr 程度まで排気しなければならず、 CaF_2 も使用前に真空溶解して不純物を除かなければならないので、コスト的には有利ともいえない。

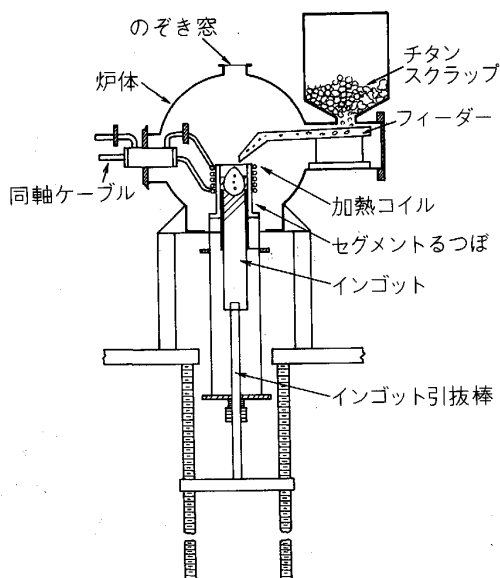


図 4 インダクトスラグ溶解炉

消費電力量も多く Consel-VAR の約 2 倍である。表面肌については ESR の場合と同様に Consel-VAR で溶解されたインゴットよりも良好で、ほとんど無手入れのまま鍛造ができる³⁰⁾。

いずれにしても工業用のチタンのインダクトスラグ溶解炉はまだ建設されていないので、現時点で正しい評価をするのはむずかしい。

3. チタンインゴットの品質的問題点

純チタンおよびチタン合金インゴットの溶解法としては前述したように Consel-VAR が最も普及しており品質に関する研究事例も多い。ここでは Consel-VAR で溶解したチタンインゴットに関する品質的問題点とその解決法について紹介する。

3.1 成分偏析

チタンインゴット中にみられる化学成分値の偏り、つまり成分偏析は多くの要因によつて引き起こされるが、消耗電極に成分の大きな偏りがない限り、平衡分配係数の値によつてある程度予測することが可能である²⁸⁾。

純チタンの場合は、その機械的性質が主としてそこに含まれている Fe, O によつて決まるのでこの両成分の偏析が問題となりチタン合金の場合は Fe, O とそのチタン合金を構成している合金元素の偏析が問題となる。対象としている元素の平衡分配係数が 1 より大きい場合は負偏析と呼ばれ、その元素がインゴットの底部と外周部の初期凝固層に濃化される傾向がある。平衡分配係数が 1 より小さい場合はその逆で正偏析と呼ばれ、チタンが液体状態で滞留時間の長いインゴットの中心部と頭部にその元素が濃化される傾向がある³¹⁾。

O は負偏析、Fe は正偏析の元素である。一般的にチタンの溶解速度はスチール、スーパーアロイに比べてはるかに大きい。しかもチタンは熱伝導度が小さく冷却されにくいのでプールがいつそう大きくなり成分偏析が助長されやすい。インゴットサイズが大きくなると溶解速度がさらに大きくなるので、この傾向はいつそう強調されるようになる。

純チタンの場合、JIS 1 種や JIS 2 種のように O, Fe の含有量が少なく、しかもインゴットサイズが小さい場合は成分偏析の機械的性質に及ぼす影響が少なく、問題となることもないが、JIS 3 種や ASTM の G4 のように O, Fe の含有量が多くなると、この影響が無視できなくなる。積極的に成分偏析を防止するようにしないと、製品になつて特性上の不合格となることもある。

平衡分配係数による成分偏析を抑える方法には二つある。一つは、成分偏析をあらかじめ予測し消耗電極を作る際にこれを補正しうるだけ、成分の濃度勾配をつけておく方法である³²⁾。ただしこの方法は、インゴットの頭部と底部間の成分偏析を抑えることはできるが、外周部と中心部間の成分偏析を抑えることはできない³¹⁾。

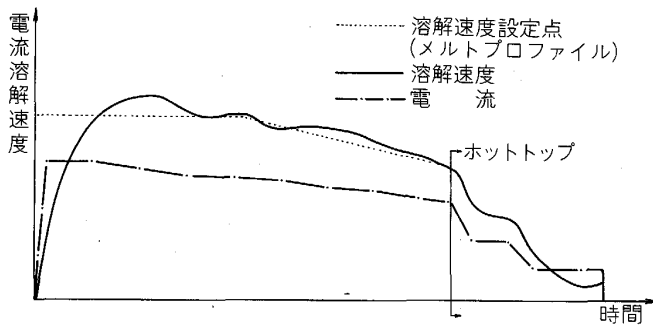


図5 溶解速度コントロールパターン

もう一つの方法は、前述した溶解速度コントロールによつてプールをコントロールし、成分偏析を抑える方法である。溶解初期はインゴットの冷却効果が良く、すぐに凝固してしまうので溶解速度を大きくしてプールをなるべく早く大きくする。溶解の途中から後半にかけては逆にプールが大きくなり過ぎないように溶解速度を徐々に小さくしていく方法である。

この溶解速度コントロールパターンの一例を図5に示す。適正な溶解速度コントロールのパターンは、インゴットのサイズと品種によつて実験的に求められる。

純チタンや簡単な組成のチタン合金の場合は前者の方法も有効であるが、複雑な組成のチタン合金の場合は消耗電極での成分調整が煩雑になる。

3.2 βフレック (β-flecks)

βフレックはβ安定化元素が部分的に濃化されたマクロ偏析で平衡分配係数が1より小さいCr, Cu, Fe, Mnなどを含むチタン合金、例えばTi-6Al-6V-2Sn, Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)などがこの偏析を起こしやすい。

βフレックそのものの機械的性質への影響については、まだ十分には解明されていない。FUNKENBUSCHらはTi-17におけるβフレックは低サイクル疲労強度を低下させると報告している³³⁾。

一方、RÜDINGERらはTi-6Al-6V-2Snにおけるβフレックは焼鈍材の機械的特性に影響を及ぼさないと報告している³⁴⁾。

根本的な解決法はβ安定化元素の濃化した部分のないインゴットを作ることであるが、RÜDINGERらによれば、鍛造や熱処理などの方法を考慮しても完全にβフレックのないTi-6Al-6V-2Snを作る技術はまだ確立されていないと報告されている。

現実的な対処の方法としては、インゴットサイズを小さくし、インゴットを早く凝固させてしまうこと²⁸⁾や、βフレックを引き起こしやすい元素の含有量を規格の下限に近いレベルまで下げる³⁴⁾、また他の条件が許す限り溶解速度を小さくしてプールをできるだけ小さくすることなどが考えられる。

Ti-6Al-6V-2Snのβフレックの一例を写真1に示

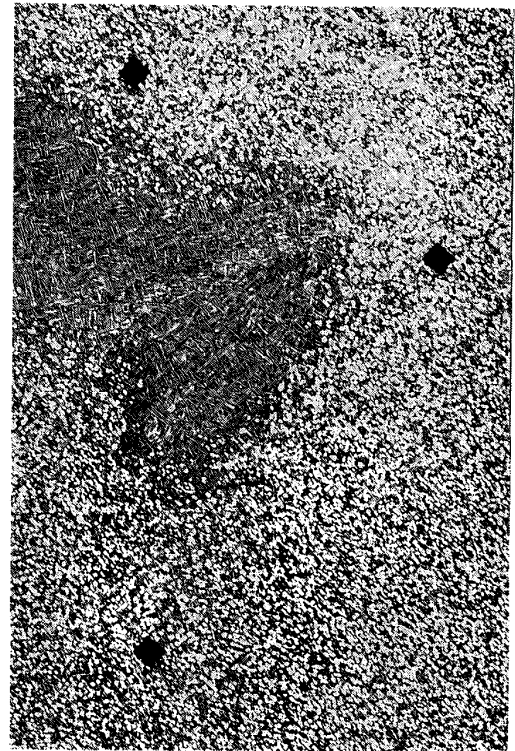


写真1 β-fleck (Ti-6Al-6V-2Sn) (倍率×120)

表1 Ti-6Al-6V-2Snにおけるβ-fleck (単位:重量%)

	Al	Cu	Sn	Fe	V	Ti
異常部	4.96	0.85	2.05	0.98	8.21	85.7
正常部	5.50	0.42	2.16	0.43	5.90	83.2

す。またこの部分の各合金元素の含有量を表1に示す。

3.3 Tree-ring

Tree-ringはスーパーアロイなどで時々発見される偏析であるが、Ti-6Al-4V, Ti-Nbなどのチタン合金にも発見されることがある。Tree-ringが存在する場合は、鍛造後のピレット断面をエッチングすると、年輪状の模様が発見され、構成元素の含有量に差が認められる。

たとえば、Ti-6Al-4Vの場合はVが0.2%, Feが0.3%多く、Alが0.9%少なかったとADAMSらは報告している³¹⁾。

Ti-Nbの場合も同様に成分変動が認められている。しかしながら、Tree-ring部分での成分変動幅は小さく、通常規格で許容される範囲内でのばらつきなので、機械的性質への影響はほとんど無視できる程度であるとされている³¹⁾。

この偏析の発生は、凝固プロセスの急激な変化に起因しているため、グロー放電や短絡などの不安定なアークを引き起こす要因を取り除くことによつて防止することが可能である²⁸⁾。

前述したように、溶解電流の作り出す磁界は凝固プロセスに大きな変動を与えるので、Tree-ringの発生を抑

える意味からも、溶解炉は同軸型の給電方式であることが望ましい。

3.4 低密度介在物 (Low Density Inclusions. 以下 LDI と略す)

Hard α , あるいは Type I と呼ばれる欠陥である。インゴットの中で、O, N などの α 安定化元素が局部的に濃化したもので、非常に硬く、もろいのが特徴である。LDI はチタンの品質欠陥の中では最も有害なもので、ジェットエンジンなどの材料としては、致命的な欠陥となる。

チタンの窒化物が、この欠陥の主たる原因で、スポンジチタンやチタンスクラップ中に混在したり、あるいは消耗電極を作る際の溶接時のシールド不良や、溶解中のリークなどによって作られる²⁸⁾³¹⁾。

チタンの窒化物は融点が高い (TiN : 2927°C)。

一方、Consel-VAR のプール温度は FILLIN と ISAYEV が報告している³⁵⁾ように最も高温である表層部でも 2080°C、内部では 1974°C とチタンの窒化物を溶解するには十分な温度ではない。溶解を繰り返すことにより LDI を少なくすることは可能であるが、二重溶解では残存する³⁶⁾。

これらの対策として、AMS-2380 ではプレミアムグレード用のチタン合金として、三重溶解が規定されているが、三重溶解が LDI の除去に完全に有効な対策であるかどうかは疑問である。

インゴット中に介在する LDI を非破壊検査で発見することはむずかしく、通常、鍛造や圧延などの加工によってクラックが生じた場合に、初めて超音波探傷検査によって検出が可能になる³⁷⁾。

LDI が存在する欠陥部は、正常なマトリックス部分に比べて非常に硬い。例えば Ti-6 Al-4 V の場合、マトリックス部分が HV : 300-400 の硬さであるのに対して、欠陥部は HV : 700-800 の硬さとなつていることがある³¹⁾。

正常なマトリックス部分が加工によって延びるのに対し、欠陥部は硬くてもろいために延びずに割れてしまうことが多いのである。検出された LDI 欠陥部を写真 2 に示す。

しかしながら、複雑な形状をしていて超音波探傷検査ができない鍛造品や、加工率が小さくて欠陥部がクラックとならない場合は、検出されないまま欠陥部が製品に残ってしまうので、例えばジェットエンジンの破壊などといった深刻な事故に発展することもある。

スポンジチタンの品質が改善されたことと、消耗電極の作り方や溶解作業そのものが進歩したこと、そして超音波探傷検査の検出精度が向上したことにより、今でこそ LDI による事故は稀になつたが、30 年前には航空機用として作られたインゴットのうち 2-4% は LDI を内蔵していたといわれている³⁶⁾。



写真 2 Hard α -Type I (Ti-6Al-4V) (倍率×50)

スポンジチタンに混入するチタンの窒化物は還元反応時、あるいは真空分離時の空気による汚染や、スポンジケーキを粉砕する工程での燃焼などによって作られるが、還元剤である Mg などからも持ち込まれることがある³⁶⁾。LDI 欠陥を防ぐ最も有効な手段は、LDI を含まない原料だけをインゴット原料として用いることであるが、いつたんスポンジチタンの中にチタンの窒化物が混入してしまうと、これを選別することは非常に困難である³⁶⁾ので、還元剤として使う Mg などを含めたスポンジチタン全体の製造工程の品質管理が重要である。

また、LDI を除去しうるチタンの溶解法としては、前述したように Consel-VAR には限界があるが、EBCHR は有効な手段といえる^{14)~17)}。

3.5 Soft α

Al などの α 安定化元素が局部的に濃化した偏析で、LDI 欠陥が Hard α あるいは Type I 欠陥と呼ばれるのに対して、Soft α あるいは Type II 欠陥と呼ばれる。Hard α は硬くてもろい特徴があるが、Soft α は硬さもマトリックス部とほとんど変わらず、展延性もあるので加工によってクラックとなることもない³⁸⁾。

したがって、超音波探傷検査などでは発見できず、偶然、検査する表面にこの偏析が存在する場合に特殊なエッチングによって検出される³⁷⁾。

この偏析は、Al, Sn などの蒸気圧の高い元素がインゴットの収縮孔の内面へ凝縮することによって発生す

る³⁸⁾が、適正なホットトップによつて避けることが可能である²⁸⁾。

機械的性質への影響については、Hard α に比べれば、はるかに少ないことは確かであるが、具体的にはまだ十分解明されていない。

3.6 高密度介在物 (High Density Inclusions, 以下 HDI と略す)

従来、チタンスクラップ中に混入している WC や消耗電極を作る際に用いる溶接機の非消耗電極である W が、インゴットの中に介在物として入り込み、残存したものを HDI と呼んでいたが、最近では Mo, Ta などの高密度金属が未溶融のままインゴットに残っている場合も HDI と呼ばれている。

WC, W, Mo, Ta はいずれも融点あるいは分解温度が 2600°C 以上と高いので、LDI の場合と同様に Consel-VAR では溶解することは困難である。WC は原料として使うチタンの切削屑から入ってくるので、使用前に X 線検査によつて混入していないことを確認しなければならない。

また、消耗電極の溶接に TIG を用いた場合は、溶接機の非消耗電極である W が折損して、電極中に混入してくることがあるので、TIG に代えてプラズマ溶接機や EB 溶接機を使わなければならない。

Mo や Ta はチタン合金の成分元素であるが、単体のまま添加すると溶解せずにプールの底に沈んでしまうので Al-Mo や Al-Mo-V, Ti-Ta などの母合金の形として、融点を下げてから添加される。

WC は純チタンおよびチタン合金を切削する超硬バイトの構成成分であり、バイトチップが切削中に折損することによつて、チタンの切削屑の中に混入している。

ところで、超硬バイトの構成成分としては WC の他に常磁性体である Co も含まれているので、非磁性であるチタンの切削屑の中に混入するバイトチップは、磁選によつて選別することが可能である。

また、チタン切削屑の嵩密度と WC の密度差を利用して選別することも可能であり、通常はこれらの二つの方法を併用してチタンの切削屑から WC が除去される。

そして、その確認をするために X 線透過検査が行われる。チタンの溶解法の中では、NC 溶解と EBCHR が HDI の除去に有効である^{7)10)11)14)~17)}。

また、プラズマ溶解の場合も水冷ハースの付いた方式であれば、HDI の除去が可能であると思われる。

3.7 インゴット表面肌

本質的な品質の問題ではないが、健全なインゴット表面肌を作ることはコスト面で重要である。

最終溶解後、表面切削をすることなく鑄造しのまま次工程に送れるような表面肌のインゴットを作ることが理想である。以下 Consel-VAR においてインゴットの表面肌に影響を及ぼす要因について列挙する。

(1)原料：一般的には揮発成分の少ない原料ほど、溶解中のスパッターの発生が少なく、良好な表面肌のインゴットを作りやすい。MgCl₂ や NaCl を多く含むスポンジチタンは、溶解中のグロー放電を引き起こし、プールの温度を下げることでインゴットの表面肌を悪くさせる。特に MgCl₂ を多く含むスポンジチタンの場合は、MgCl₂ に潮解性があるので、大気中の水分を持ち込み、スパッターの原因となる。

(2)圧力：アークが正常に飛ぶ範囲の圧力で溶解することが、良い表面肌のインゴットを作る条件である。圧力が低すぎても高すぎてもアークが不安定になつて、グロー放電に移行しやすくなり、表面肌が悪くなる。Consel-VAR の場合は、通常圧力は炉頂で測定されるが、経験的には 10⁻²~10⁻³ Torr の圧力範囲での溶解が最もアークが安定している。

(3)溶解速度：インゴットとるつば内面との間からの湯漏れを起こさない範囲ならば、溶解速度が大きいほど、プールとるつば内面との接触部を高温に保持することができるので、良い表面肌のインゴットを作りやすい。

(4)サイドクリアランス：消耗電極とるつば内面との距離をサイドクリアランスと呼ぶが、正常にアークを維持できる範囲で小さい方がプールとるつばの内壁との接触部を、高い温度で保持することができるので、良い表面肌が得られる。

しかし、実際は狭すぎるサイドクリアランスは、るつば内壁へのサイドアークを誘発し危険であるので、30 kA 以上の溶解電流で溶解する場合は、50~60 m/m のサイドクリアランスをとることが普通である。インゴットサイズが小さく、溶解電流も小さい場合は、20~40 m/m のサイドクリアランスでも問題はない。消耗電極のるつばに対する同心度、つまりセンターリングも非常に重要である。

センターリングが不正確では、表面肌の悪い部分と良い部分とが作られ、しかもサイドクリアランスの狭い側ではサイドアークの危険性も増す。

(5)磁界の影響：前述したように、非同軸型の Consel-VAR の場合は溶解電流の作り出す磁界によつてアークが偏つたり、プールが不規則に回転させられたりするので表面肌は悪くなる。インゴットが大型になつて流す電流が大きくなるほどこの傾向は強くなる。

同軸型の Consel-VAR ならば、磁界による表面肌への影響はない。

(6)アークギャップ：アークギャップと表面肌との関係は、サイドクリアランスとの関連において重要である。サイドクリアランスが変われば、良い表面肌を得るためのアークギャップも変化する。広すぎるアークギャップ、狭すぎるアークギャップ、共にプールとるつば内壁との接触部の温度を低下させ、表面肌に悪影響を及ぼす。また、アークギャップを溶解中一定に保つておくことも重

要で、短絡が繰り返されると表面肌が悪くなるだけでなく、Tree-ringなどの偏析も引き起こされる。

(7)スターリング：冷却ジャケットに電磁コイルを取り付け、直流電流を流して磁界を発生させ、アークを移動させたりプールを攪拌させる働きをスターリングという。アークが一個所に長時間固定されると、その間にプールの他の部分の温度が低くなるのでインゴットの表面肌は悪くなる。インゴットサイズが大きくなり、電流が大きくなるとアークは移動する際に大きなエネルギーを必要とするようになるので一個所に集中しやすくなる。これを防止するための一つの方法がスターリングであるが、非同軸型の溶解炉の場合は溶解電流の作り出す磁界の影響が強くてスターリングの効果がなくなってしまう。したがってスターリングを効果的に使つてインゴットの表面肌を改善するためには溶解炉は磁界の影響のない同軸型の給電方式になつていなければならない。

以上の要因の中で溶解速度については表面肌改善の条件と偏析防止の条件が相反する関係にあるので、インゴットのサイズ、品種によつて最適な条件を実験的に求めなければならない。偏析しにくい純チタンや Ti-6 Al-4 V などは表面肌を改善するために溶解速度をある程度大きくすることが可能であるが、偏析しやすいチタン合金である Ti-6 Al-6 V-2 Sn や Ti-10 V-2 Fe-3 Al, Ti-17 などは、表面肌の改善より偏析防止に主眼を置いて溶解条件を決めなければならない。

4. む す び

以上チタンの溶解法として現在使われているものと今後実用炉として期待のもてるものを紹介した。また現在懸案となつているチタンインゴットの品質の問題点を挙げ、その解決策についても紹介した。

我が国にも、ようやく最先端の機能を有する世界トップのチタン専用の大型 Consel-VAR が登場した。また Consel-VAR の欠点を補う EB 溶解炉も小型ながら稼動を開始している。設備面での強化だけでなく、V-2500 ジェットエンジンの国産化に代表されるように国産チタン合金のニーズも高まりつつある。そして世界の頂点に立つ日本の鉄鋼業界が世界のチタン業界に参入し、いよいよ我が国のチタン産業も本格化しようとしている。まず遅れをとつているチタン合金の分野で欧米諸国に追いつき、ついでこの素質豊かな夢の金属チタンを一刻も早く鉄、アルミニウムにつぐ第三の金属に育てあげなければならない。

文 献

- 1) W. M. MINKLER: J. Met. **36** (1984) 4, p. 69
- 2) W. KNORR: Titanium' 80, Sci. Technol. **1** (1980), p. 233
- 3) V. I. DOBATKIN and M. I. MUSATOV: Titanium Sci. Technol., **1** (1973), p. 319
- 4) D. C. EVANS and M. D. EVANS: 39 th Elect. Furnace Conf. Proc. (1981年12月), p. 92 [AIME]
- 5) R. SCHLATTER: J. Vac. Sci. Technol., **11** (1974), p. 1047
- 6) F. W. THOMAS, F. KNELL and F. WEINGÄRTNER: Proc. 5 th. Int.-Symp. on ESR and Other Spec. Melt. Tech. Part II (1974), p. 722
- 7) A. R. VAIA and R. R. AKERS: Titanium Sci. Technol., **1** (1973), p. 331
- 8) H. D. KESSLER: Titanium Sci. Technol., **1** (1973), p. 303
- 9) M. P. SCHLIENGER: Titanium Sci. Technol., **1** (1984), p. 15
- 10) G. D. WILLETTE: J. Vac. Sci. Technol., **11** (1974), p. 1060
- 11) P. LACOMBE: Titanium' 80, Sci. Technol., **1** (1980), p. 39
- 12) K. RÜDINGER, K. -E. PIPER and H. SCHNECKE: Titanium Sci. Technol., **1** (1984), p. 115
- 13) C. H. ENTREKIN and H. R. HARKER: Proc. 1984 Vac. Metall. Conf. Spec. Metals, Melting Process (1985), p. 45
- 14) C. H. ENTREKIN and D. S. CLARKSON: Metal Progress (1986) **7**, p. 35
- 15) D. APELIAN and C. H. ENTREKIN, Jr: International Metals Reviews, **31** (1986), p. 77
- 16) R. BAKISH: J. Met. (1986) **1**, p. 53
- 17) V. K. FORSBERG: Proc. 1984 Vac. Metall. Conf. Spec. Metals, Melting Process (1985), p. 39
- 18) Y. KOTANI, K. MURASE, F. SHIMIZU, T. SUZUKI and T. YAMAMOTO: Titanium' 80, Sci. Technol., **3** (1980), p. 2147
- 19) T. FUJIWARA, K. KATO, K. ONO and H. YAMADA: Titanium' 80, Sci. Technol., **3** (1980), p. 2135
- 20) B. E. PATON and V. I. LAKOMSKY: Titanium Sci. Technol., **1** (1973), p. 505
- 21) E. I. MOROZOV, M. I. MUSATOV, A. D. CHUCHURYUKIN and A. S. FRIDMAN: Titanium' 80, Sci. Technol., **3** (1980), p. 2157
- 22) K. MURASE, T. SUZUKI and T. YAMAMOTO: Titanium Sci. Technol., **1** (1984), p. 233
- 23) 山田博之, 清水孝純: 電気製鋼, **54** (1983), p. 53
- 24) R. C. ESCHENBACH and G. HERMAN: Proc. 1984 Vac. Metall. Conf. Spec. Metals, Melting Process (1985), p. 17
- 25) E. I. MOROZOV, A. S. RONZHIN, I. A. PROSTOV, V. S. MATVEAR: Titanv Promyshlennosti (1961) p. 314 [Oborongiz Moscow]
- 26) E. L. MOROSOV and A. D. TCHUTCHURUKIN: Titanium and Titanium Alloys, **1** (1982), p. 161
- 27) R. H. NATZIGER and Others: The Electroslag Melting Process (1976), p. 219 [Bumines Bull. 669]
- 28) H. B. BOMBERGER and F. H. FROES: J. Met. (1984) **12**, p. 39
- 29) P. G. CLITES and R. A. BEALL: Proc. the Fifth International Conference on Electroslag and Special Melting Technology (1975), p. 477
- 30) P. G. CLITES: The Inducto Slag Melting Process (1982), p. 32 [Bumines Bull. 673]
- 31) R. T. ADAMS and H. W. ROSENBERG: Titanium and Titanium Alloys, **1** (1982), p. 127
- 32) C. C. CHEN, J. A. HALL and R. R. BOYER: Titanium' 80, Sci. Technol., **1** (1980), p. 457
- 33) A. W. FUNKENBUSCH and L. F. COFFIN: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 1159
- 34) K. RÜDINGER and D. FISCHER: Titanium' 80, Sci. Technol., **3** (1980), p. 1907
- 35) A. Y. FILLIN and A. S. ISAYEV: Liteynoye Proizvodstvo Novykh Sudostroitelnykh Splavov (1971)
- 36) J. L. HENRY, S. D. HILL, J. L. SCHALLER and T. T. CAMPBELL: Metall. Trans., **4** (1973), p. 1859
- 37) F. J. VICKI: Titanium Sci. Technol., **1** (1973), p. 733
- 38) H. B. BOMBERGER: Titanium' 80, Sci. Technol., **3** (1980), p. 2197