

ISIJ International 掲載記事概要

ISIJ International, Vol. 32 (1992), No. 5

掲載記事概要

Special Issue on Melting, Refining and Solidification of Rare Metals and Their Alloys, and Superalloys

Melting and refining of superalloys titanium alloys (Review) By A. MITCHELL.

The processes used for the manufacture of both superalloys and titanium for the aerospace industry i.e. vacuum induction melting, vacuum arc melting and electroslag remelting, are to be considered as mature technologies. They have been developed over many years in regard to both the equipment used and the process techniques. They have been found to have advantages and have been manifestly successful in producing high quality material as attested to by the impressive reliability of turbines in service. However, in the present progress of turbine manufacture we have arrived at a position where the operational improvements in engine performance require alloy components of even higher reliability-beyond that which can be guaranteed by the present processes, for reasons which are discussed below. We are hence at an interesting stage in the development of the melting processes where we have little potential left in the present techniques and must therefore introduce the next stage in the technical development. The discussion below outlines the rationale for the choice of this type of new process, based on both absolute quality and also on quality assurance through process control. It is concluded that for both titanium alloys and superalloys, electron-beam melting can provide the incremental improvement which we need, as is being presently demonstrated by the industrial introduction of electron beam technology.

Electron beam melting and refining of metals and alloys (Review) By A. CHOUDHURY

Vacuum induction melting is indispensable in the manufacture of Ni- and Co-based superalloys and other sophisticated alloys because of their reactivity atmospheric oxygen and nitrogen. The paper describes the technology of melting and refining in a vacuum induction furnace, the programmable furnace control and metallurgical results. The paper also describes subsequent remelting processes like VAR and ESR which make it possible to meet the very high quality requirements for aerospace applications.

Titanium and Its Alloys

Continuous casting of titanium alloy by an induction cold crucible By T. TANAKA *et al.*

分割された導電性冷却のつばを用いる誘導加熱法により、Ti 合金の連続鋳造を行った。このプロセスでは、るつばにスリットが存在するため誘導コイルと金属負荷の電磁気的結合が促進される。溶融 Ti 合金はるつば壁と非接触で保持されるとともに加熱および攪拌される。引抜き量に相当する分量の原料を供給することにより安定な鋳造が実現される。

Ti の切り粉と合金元素の混合物を供給して Ti 合金を鋳造する技術を開発した。この技術は鋳造可能な Ti 合金種の自由度を高める点で有益である。インゴットには Cu 元素の増加および Al 元素の増加および Al 元素の減少は認められなかった。

適切な鋳造パラメータを選択することにより表面割れが存在せず、平坦度 $\pm 5 \mu\text{m}$ の表面粗さを持つインゴットが得られた。表面品質を高めるためには、インゴットの周囲における凝固界面を溶湯とるつば壁の接点に一致させる必要がある。

The effect of beam oscillation rate on Al evaporation from a Ti-6Al-4V alloy in the electron beam melting process By H. NAKAMURA *et al.*

本論文はチタン合金を電子ビーム溶解した際のビーム走査速度のアルミニウム蒸発挙動に与える影響を調査することを目的とした。

小型の EB 溶解炉 (公称 30 kW) で Ti-6Al-4V 合金を溶解した。溶解出力を一定としてビーム走査速度を 0 (静止), 0.1, 1.0, 10.0 Hz と変化させた。ビーム走査速度の影響は、サンプルの重量減少に見られたが、アルミニウム濃度の低下にはあまり明確に見られなかった。

上記の実験結果を基に 1 次元および 2 次元の伝熱および蒸発モデルを作製した。このモデルではビーム走査速度を 1.0 Hz まで増加させれば蒸発量が減少できることが示された。この結果は溶湯表面の過熱がかなり抑えられることにより説明できる。しかし走査速度をさらに上げて蒸発量の抑制効果は得られない。

以上の結果から蒸発量を抑制するという観点から、最適ビーム走査速度は 1.0~10.0 Hz の範囲にあると考えられる。

Temperature measurement of molten metal surface in electron beam melting of titanium alloys

By T. KUSAMICHI *et al.*

本研究の目的は、チタン合金の電子ビーム (EB) 溶解におけるメタル浴の表面温度を測定する技術の確立である。実験は出力 80 kW の EB ガン 2 基を有する炉で実施した。さまざまな炉内圧力の下で、チタンやその合金浴の温度を、測定波長 500 と 580 nm である二色温度計、および 400~800 nm の可視光範囲での分光測定器とで測定した。またタングステン-レニウム (5/26) 熱電対を直接にメタル浴に挿入して测温し、光学的な測定結果の補正を行った。

得られた結果は、次のとおりである。

(1) 炉内圧力が 0.04 Pa 以下の場合にのみ、二色温度計をチタン浴温度測定に利用できる。

(2) 炉内圧力が 0.04 Pa 以上の場合には、チタン蒸気の発光による輝線スペクトルの内の特に 500 nm の輝線が原因となり、二色温度計による测温が妨害される。

(3) ハース内のチタン合金溶湯の温度と EB 照射出力との関係は、簡単な熱収支モデルで良く表すことができる。

Dissolution of refractory elements to titanium alloy in VAR

By A. YAMANAKA *et al.*

β 型 Ti 合金は、Ta, Mo, V 等の難溶性の成分を含んでおり鋳塊でしばしば溶け残りを生じ問題となる。そこで、これらの元素の初期粒径を種々変化させて、スポンジ Ti と配合し、56 mm 径の VAR 一次電極を作製した。この一次電極を 100 mm 径の鋳型で VAR 溶解し各元素の溶解挙動を調査した。また Ti 溶湯中の各元素の溶解挙動を粒子周囲の濃度境界層の拡散を律速とするモデルより検討した。これらより以下の知見が得られた。

(1) Ta は 200 mesh 以下、Mo は 100 mesh 以下の粒度のものを用いれば、溶け残りなく溶解でき、V は 6 mesh の粒度でも溶け残りなく溶解できることが判明した。V は電極内で熱的に溶解し、Ta, Mo については、鋳塊のメタルプール内で濃度境界層を形成しながら溶解が進む。

(2) 数学モデルにより、Ta, Mo の Ti 溶湯中での溶解挙動が良く表現でき、溶解の難易の指標となり得るパラメータ (tn) が得られた。また溶け残りを出さないための初期粒径には臨界値が存在し、これに近い値のものを選定することが最も有効であることが判明した。

Aluminum evaporation from titanium alloy in electron beam hearth melting process

By T. IZAWA *et al.*

EB ハース溶解法における Al の蒸発挙動を調査するために Ti 合金を 250 kW EB 溶解炉で再溶解した。本実験で用いた Ti 合金は Ti-6-4 合金、Ti-8-1-1 合金ならびに NKK で新しく開発した SP 700 合金である。溶解出力をほぼ一定として铸造速度を変化させて 136 mm ϕ のインゴットを溶製した。実験中は 2 色温度計で溶湯表面の温度を測定した。実験後は Al の蒸発サイトを明らかにするために溶解原料、ハーススカルおよびインゴットの分析を行った。

Al の歩留りは铸造速度の増加とともに増大した。また本実験条件下では Al の蒸発は完全混合と考えられるハース内で主に進行したものと考えられた。

以上の実験結果を基にして、Al の蒸発速度を溶湯中の移動過程ならびに表面での蒸発反応過程を考慮に入れることにより考察した。計算結果によると、溶湯の表面温度が 1800~1900°C の範囲にあれば実験で得られた Al の蒸発挙動が良く説明できた。これは実測した溶湯温度と比較的良く一致する値であった。

Changes in oxygen contents of titanium aluminides by vacuum induction, cold crucible induction and electron beam melting

By K. SAKAMOTO *et al.*

軽量で耐熱性、高温強度等に優れた特性を示すチタンアルミナイドの溶解プロセスとして、カルシアるつばを用いた真空誘導溶解(VIM)、コールドクルーシブル誘導溶解(CCM)、電子ビーム溶解(EBM)を取り上げ、不純物元素挙動、特に酸素濃度の挙動について比較検討した。VIMにおける酸素濃度はカルシアるつばからの汚染により保持時間とともに増加した。CCMにおいては、ほとんど変化せず一定であった。EBMにおいてはアルミニウムの蒸発に伴い、著しく減少した。

一方、VIM、CCMにより得られた鑄塊は、成分偏析は認められなかったが、EBM鑄塊にはアルミニウムの成分偏析が確認された。

これらの結果から、EBMとCCMを組み合わせたダブルメルト法(EB-CCM)により、酸素濃度 0.02 mass% の低酸素均一鑄塊の試作に成功した。本鑄造材の常温における引張強さは 500~600 N/mm²、伸びは 1% 程度を示した。

Control of chemical compositions of Ti-6 Al-4 V alloy during melting by electron beam furnace

By S. WATAKABE *et al.*

電子ビーム溶解法は溶湯からの成分の蒸発が激しいため、蒸気圧の異なる合金成分を含有する Ti-6 Al-4 V 合金の溶解は困難である。本研究では、同合金のバッチ溶解において、最も蒸気圧が高い Al の蒸発機構について調査した。合金成分を調整するために、溶解に従う濃度の低下を補正するために添加した Al の歩留りから、溶湯の成分変化に伴う反応律速段階の変化を明らかにし、この結果から Al の蒸発速度、さらに活量を求めた。また Al を添加したときの溶湯表面温度の変動値から、添加歩留りを予測するパラメータを見出した。

Solar-grade Silicon

Removal of boron from metallurgical grade silicon by applying the plasma treatment

By K. SUZUKI *et al.*

太陽電池用シリコンを安価に製造する技術を開発するために、Ar/H₂O プラズマ処理による金属シリコンからの脱ボロンについて調査した。Ar+1.24 vol% H₂O のプラズマガスを用いた実験では、25 min の溶解で金属シリコンのボロン濃度を 35.7 ppm から 0.4 ppm まで低減できた。

総括脱ボロン反応はシリコン浴内での B の拡散によって律速され、反応の速度はプラズマガス種によって影響される。ボロンの最大低減率は Ar/H₂O プラズマの時に得られた。本調査結果では、シリコン中の B は、プラズマの衝突する領域でのみ、ガス中の酸素と反応することを示した。

この方法はシリコンの B 濃度を太陽電池用シリコンに要求される 0.1 ppm まで低減できる可能性を有している。

Purification of metallurgical silicon for solar-grade silicon by electron beam button melting

By T. IKEDA *et al.*

金属シリコン中の不純物である C, P, B, Ca, Al, Fe, Ti について、電子ビーム溶解法を用いた除去の可能性について検討した。10⁻²Pa 以下で 30 min の電子ビーム溶解によって、C は 90%、Al は 75%、Ca は 89%、P は 93% 除去されることがわかった。溶解後の濃度は、C は 15 ppmw、Al は 470 ppmw、Ca は 150 ppmw、P は 3 ppmw であった。

C, Ca, Al の除去は、一次反応速度式で整理することができた。また、P については二次反応速度式で整理することができた。速度定数の値は、C, Ca, Al については 0.01~0.1 min⁻¹ であり、P については、0.003~0.01 ppmw⁻¹ min⁻¹ であった。

Production of high purity silicon by carbothermic reduction of silica using AC-arc furnace with heated shaft

By Y. SAKAGUCHI *et al.*

安価な太陽電池級高純度シリコンを製造するために、熱力学的にシリカを炭素熱還元する金属シリコン製造用のアーク炉を開発した。この炉は密閉型で、シャフトとアーク電極およびシリカ吹込みノズルを有する炉底からなる。還元剤の炭素ペレットは炉上部から装入され、一方、粉末状のシリカは炉底のアーク火点に吹き込まれる。SiO₂+C→SiO+CO や SiO+CO の反応で生成した SiO や SiC は加熱されたシャフト下部で主に SiO+SiC→2Si+CO の反応により熔融シリコンを製造する。熔融シリコンは炉底に溜り、そして排出される。

この炉でシリコンを生産した結果、生産能力が約 2 kg/h で、シリコン収率が 86% であった。得られたシリコンを分析した結果、不純物濃度は B が 0.1 ppmw 以下、Fe が 12 ppmw、他の元素は 5 ppmw 以下であった。このシリコンを脱炭、一方向凝固を行ったものを原料とした単結晶太陽電池は変換効率が 16.5% であった。この値は半導体級高純度シリコンを用いた太陽電池の変換効率と同等であった。

Refractory Metals

Electron beam melting and refining of niobium

By K. ONO *et al.*

ニオブは SSC 用 Nb-Ti 合金超電導線のみならず新規耐食材料として今後の量産が重要視されている。

そのための精錬用原料は、五酸化ニオブをアルミニウムで還元した粗ニオブ(ATR·Nb)が適しており、ニオブにたいして溶解と同時に精錬機能を有する電子ビーム溶解炉により、主要な不純物がある Al, O をはじめ Fe, Si などを除去して純度 99.9% 以上のニオブインゴットを溶製する必要がある。

本研究はそのための基礎研究として、まずニオブ中酸素の揮発脱酸の可能性を平衡論的に立証したのち、ポタン溶解規模での酸素の除去精錬実験を行った。その結果酸素レベルは 100 ppm 以下にまで効果的に低下することができ、さらに Al, Si などが共存する場合、これらの低位酸化物の揮発脱酸が加わって脱酸は促進されることが明らかになった。

次にニオブの本溶解精錬実験として、300 kW 電子ビームトラフ溶解を行い、100 mm ϕ × 500 mm のインゴットを得た。

Electron beam cold hearth melting and refining (EB-CHR) of refractory metals

By F. SHIMIZU *et al.*

2000 kW、400 kW の EB-CHR 炉及び 70 kW EB 炉を用いて Nb, Mo, Ta 等の高融点金属の精製と Nb-1% Zr の製造試験を実施した。電子ビームコールドハースメルティングにより不純物成分の低減が図られ、特に酸素成分については蒸発パラメーター R で整理することができた。

Nb-1% Zr の製造においては蒸気圧の高い Zr 成分のコントロールは可能であり、Zr 成分のロス挙動は蒸発と偏析を考慮することで整理できた。2000 kW EB-CHR 炉での Mo 溶解時の熱バランスを測定し、電子ビームのエネルギー効率 70% を得た。エネルギーロス 30% は、一般に言われている後方散乱電子比 30% と良く一致した。鑄造された Mo の鑄造、圧延試験の結果、加工性は良好であり、板、シート等の加工が可能であった。

Composition control of refractory and reactive metals in electron beam melting

By S. FUKUMOTO *et al.*

電子ビーム溶解における純 Ti, Ti 合金の成分調整および純 Nb の高純化を目的として溶解試験を実施し、以下の知見を得た。(1) 純 Ti の溶解では機械的性質に大きな影響を及ぼす [O] 濃度の溶解前後の成分変化はない。酸素源とし TiO₂ 粉を添加し、[O] の微量成分調整を可能とした。また、製品の材質特性は従来の VAR-鑄造工程と同等であることを確認した。(2) Ti-6Al-4V 合金の溶解では Al の蒸発が Langmuir の式で整理できることを確認し、スポンジチタンと Al-V 合金の供給速度を独立に制御する方法において、溶融プール温度を管理することによる [Al], [V] の均一な成分調整を可能とした。(3) 純 Nb の溶解では脱酸、脱窒率は溶解エネルギーの増大により向上し、界面化学反応律速と考えられた。併せて、RRR (残留電気抵抗比) と不純物濃度の関係を定量化し、RRR の向上に及ぼす [O] 濃度低減の効果が大きいことを見出した。

Superalloys and Others

The state of the art for the production of superalloys for aerospace and other applications through the route of VIM/VAR or VIM/ESR (Review)

By A. CHOUDHURY

The increasing need for improved refractory and reactive high strength materials has led to the development of special production. This article will consider electron beam melting and refining which is playing an important role especially in the production of nickel base superalloys, specialty steels, refractory metals such as tantalum, niobium, tungsten, and molybdenum and reactive metals such as hafnium, vanadium, zirconium, and titanium and their alloys. The drip and cold hearth melting and refining techniques including the electron beam heat sources are described. Process data and results for various materials are given.

The use of ceramic foam filters in the production of high integrity steels and nickel base alloys (Communication)

By P. BATES *et al.*

Inclusion removal using ceramic foam filtration in the casting industry is well known, however the effect of ceramic foam filters on removing inclusions from 'clean' metal is not so well documented. This communication provides a preliminary report of the findings to date.

Ceramic foam filters have been used in the production of approximately 3.3 tonne casts using the new VIDP furnace at Special Melted Products Ltd. Clean metal is supplied by the use of a specially designed launder system preheated to 900°C prior to teeming.

Examination of impregnated filter cross sections from an alloy 718 and FV458 casts have revealed the ability of ceramic foam filters to remove inclusions in the < 20 μm size range.

The types of inclusion that are removed using this method include, from alloy 718, titanium nitride and primary deoxidation products containing aluminium and magnesium. Examination of FV458 shows deoxidation products containing aluminium and calcium.

Evaporation of alloying elements and behavior of degassing reactions of high chromium steel electron beam melting

By R. NAKAO *et al.*

ステンレス鋼および高クロム鋼の電子ビーム溶解時の成分蒸発および高純化反応挙動を 250 kW EBR を用いて調査し、以下の結果が得られた。

溶解時の Mn, Cr, Cu の成分蒸発は一次反応式で表され、メタル-気相界面における蒸発反応律速と考えられる。成分蒸発率は蒸気圧の高い元素ほど大きく、また、成分蒸発速度は、電子ビーム溶解エネルギーの 1/2 乗に比例し、この関係はラングミュアの式より導出される。

脱酸・脱炭反応は、CO 脱ガス反応により進行する。また脱窒反応は、CO 脱ガス反応量の増加により増大して、30% 以上の除去が可能である。

これらの結果により、溶解インゴットの成分制御が可能となり、また、25% クロム鋼で C+O+N ≤ 50 ppm の高純化が達成可能となった。

Removal of inclusions in stainless steel by electron beam melting

By R. NAKAO *et al.*

高温高真空下での溶解により、脱酸および介在物除去効果の期待される電子ビーム溶解法について、ステンレス鋼を対象として、250 kW EBR を用いてロッド溶解法による試験を行い、以下の結果が得られた。

電子ビーム溶解法では CO 脱ガス反応により、脱酸が進行し、T. [O] ≤ 15 ppm が安定して可能である。

脱酸反応の進行と共に介在物の除去も進行し、1 回の電子ビーム溶解で、介在物量は 1/10 以下に低減される。この除去効果は大型の介在物ほど顕著である。

介在物の除去の主体は、低 [O] 化にとともに、介在物が解離し、解離した酸素が [C] との反応により系外に除去されると考えられる。

これらの結果により、従来にない介在物清浄性が確認され、断線なく安定して、線径 30 μm の極細線の製造が可能になった。

会員には「鉄と鋼」あるいは「ISIJ International」のいずれかを毎号無料で配布いたします。「鉄と鋼」と「ISIJ International」の両誌希望の会員には、特別料金 5 000 円の追加で両誌が配布されます。