

れた材料電磁プロセッシングの苗木に大輪の花を咲かせ、世界の鉄鋼技術者に鉄鋼プロセス革新の夢を現実のものとして見せたいものである。

### 9.2.3 プラズマの基礎と利用技術

#### (1) 概観

10年前の日本鉄鋼協会創立70周年記念特集号に目を通してみると、特殊金属、超合金あるいは合金鋼の溶解、精錬法としてのプラズマの登場と期待が半ページ以内で述べられているに過ぎない。しかし、その後の10年間は大きな飛躍のあった期間であったといえる。主な進展をまとめてみると、①プラズマ基礎現象の理解が進み、新しいプラズマの発生、制御技術が開発されたこと、②鉄鋼プロセスにおいてタンディッシュ内容鋼の加熱法が開発され普及し始めたこと、③プラズマ照射時の蒸発現象に対する多くの知見がえられ、水素プラズマを利用した新しいプロセスが開発されつつあること、④プラズマ合成、成膜技術に著しい進歩が見られたこと、⑤環境問題対応プラズマプロセスへの展開が始まったことなどがあげられる。日本鉄鋼協会においては平成元年度より平成4年度まで熱プラズマ研究部会として、その後、プラズマ分科会として活動が行われてきた。そこで取り上げられた内容を中心に、おもに熱プラズマに焦点を絞って、上に挙げた進展状況、課題、今後の展望などについて以下に述べる。

#### (2) プラズマ発生・制御と基礎現象理解における進展

具体的なプラズマ応用については次章以下に示すが、熱プラズマ応用の新しい展開には、大出力プラズマトーチの開発が進み、長時間安定にプラズマを維持する技術が確立されたこと、多様なプラズマ発生装置が開発され、目的にあったプラズマ発生法の利用が可能になったことなどが、寄与している。1980年代後半に我が国でプラズマアークの電極現象の解析研究が精力的に行われ、電極内の温度分布や熱応力分布、電極点の運動、電極の消耗と電流値の関係などについての知見が多く蓄積された。その結果、大出力でのトーチの安定運転ができるようになり、実用化基盤が確立したといえる。電流に対して電極損耗は指数関数的に増加するので、アーク電流値をできるだけ抑えてアーク電圧を高めることが、トーチの長寿命化に有効である。このことを実現するために、Fig. 9.11に示すアーク乱流化方法が開発された。乱流化によりアーク柱内の電位傾度が2倍以上になり、アーク電圧が高めることができる。電極材料についての研究でも成果があり、牛尾らは $\text{La}_2\text{O}_3$ や $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{LaB}_6$ などを添加したW材料の電極は、 $\text{ThO}_2$ 添加の従来材料より点火の安定性、耐久性において優れていることを見いだした。

プラズマアークにより広域加熱を効率的に行うため、外部交番磁界を印加してアークを高速で駆動し、広幅熱源とするFig. 9.12に示す磁気制御技術が開発された。

直流あるいは商用周波数の交流アーク発生法における技術進展のほかに、高周波誘導法によるプラズマ発生装置におい

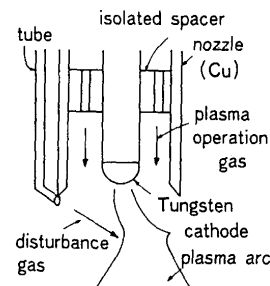


Fig. 9.11. Schematic illustration of mobile plasma torch. (Thermal Plasma Processing, ISIJ, Tokyo, (1992), p. 189)

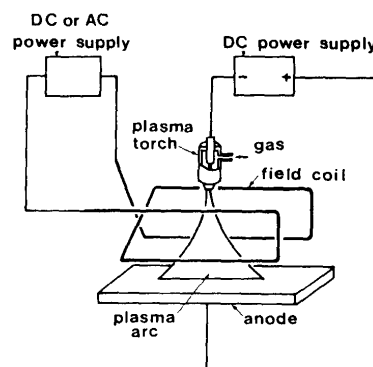


Fig. 9.12. Schematic arrangement for oscillating plasma arc by AC magnetic field. (*J. High Temp. Soc.*, 16 (1990), p. 363)

ても、大出力化が進んでおり、300 kW 級でのプラズマ発生・長時間維持が安定してできるようになっている。新しいプラズマ発生法として直流と高周波を組み合わせたハイブリッドプラズマ法 (Fig. 9.13) やマイクロ波によるプラズマジェット発生法が吉田らにより開発され、独自の利用分野が開かれている。

#### (3) 鉄鋼プロセスへの応用展開

ここ10年間に新しく登場し、実用が広まっている技術として、連続铸造タンディッシュ (以下 TD) 内容鋼の加熱法が挙げられる。近年、連続铸造では铸件品質の向上および操業の安定化を図るため、铸造中の溶鋼温度を一定に保つことの必要性が強く認識されるようになった。このため TD 内容鋼の加熱が行われる。この加熱装置として、誘導加熱方式とプラズマ加熱方式がある。プラズマ加熱方式の特徴は、設備構造が比較的簡単であること、溶鋼が無いときでも TD 耐火物の加熱が可能であることなどである。プラズマによる加熱には、直流プラズマアークによる方法と交流プラズマによる方法とがある。直流プラズマアーク法は交流プラズマアーク法に比べ、電力効率が低いこと、アークの安定度が高いことなどの利点があるが、溶鋼内に対極を設置しなければならない。一方、交流プラズマアーク法では、溶鋼内に対極の設置が不要であり、TD 内に溶鋼が無くても耐火物の加熱が容易であるという特徴があるが、複数のプラズマトーチが常に必要である。誘導加熱方式とプラズマ加熱方式のいずれが良いか、あるいは、プラズマ加熱方式でも直流、交流のいずれが

良いかは加熱能力, 加熱効率のほかに, TD, 取鍋などの周辺設備との整合性および保守性などの条件を考慮して決められる。直流プラズマアークによる TD 加熱法は, さらに, タングステン熱陰極トーチを用いる方式と水冷銅中空電極トーチを用いる方式とがある。中空水冷銅電極方式は熱陰極方式よりは大出力化が容易である。最大出力 1MW の直流熱陰極タイプの TD 加熱装置の構成例を, Fig. 9.14 に示す。この装置による加熱効率は 70~80% であると報告されている。Fig. 9.15 に示すようにプラズマ加熱なしでは 20 K 以上ある温度変動を, プラズマ加熱により 5 K 以内に押さえることが可能

になっている。Fig. 9.16 は, 交流プラズマアークによる TD 加熱法の設備概要である。ここでは単相交流が採用され, 2本のトーチで一式の電極対を構成している。最大出力は 2.4 MW である。

連続铸造非定常部の品質改善に関連して, TD 内溶鋼加熱以外のプラズマ利用技術もまた, 開発されている。鋳片の取鍋交換部の溶鋼の清浄性を保つには, 取鍋スラグによる溶鋼の再酸化防止が必要である。そのためには, 取鍋スラグの完全改質が必要であり, クリーンなエネルギーによるスラグの高温加熱を行わねばならない。三相交流プラズマを用い, 取鍋内スラグを加熱溶融させ, 改質材としての Al とスラグ中の FeO や MnO とを効率的に反応させスラグ改質を行うプラズマ加熱法が開発された。最大 5 MW 出力の三相交流プラズマトーチによる, Fig. 9.17 に示す加熱設備でスラグ改質を行った結果, 連続铸造の取鍋交換時において取鍋から注入される溶鋼はほとんど汚染されていないことが確認されている。

市中のスクラップを用いて製鋼すると, 鋼中に銅やすすといった有害なトランプ元素の含有量が増加する。プラズマの持つ高温を精錬に応用して, トランプ元素の蒸発除去の促進について検討されている。その結果プラズマを用いると, 減圧下はもとより, 大気圧下でも同時脱銅, 脱すすが効果的に進行することが松尾らにより確かめられている。特に水素が存在すると蒸発除去が加速されることが明ら

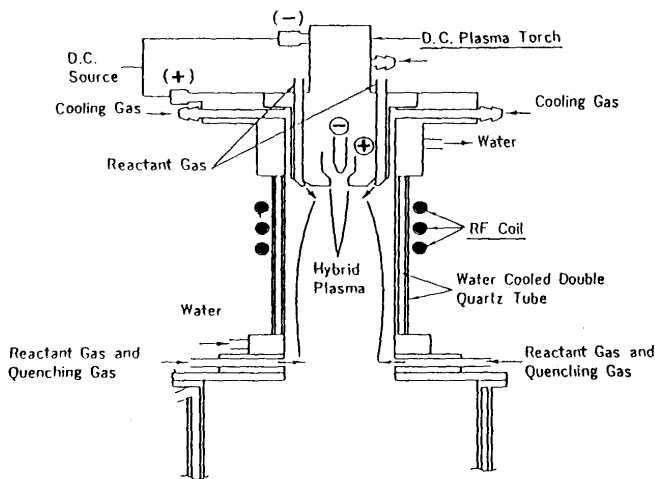


Fig. 9.13. View of DC-RF hybrid plasma reactor. (*J. Appl. Phys.*, 54 (1983), p. 640)

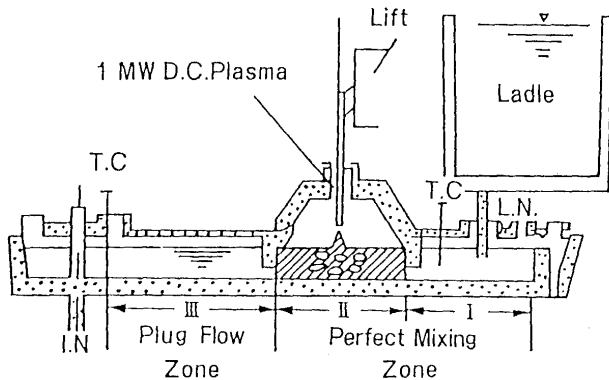


Fig. 9.14. Schematic illustration of DC plasma heater for tundish. (*Proc. ISPC-8, Tokyo*, (1987), p. 2247)

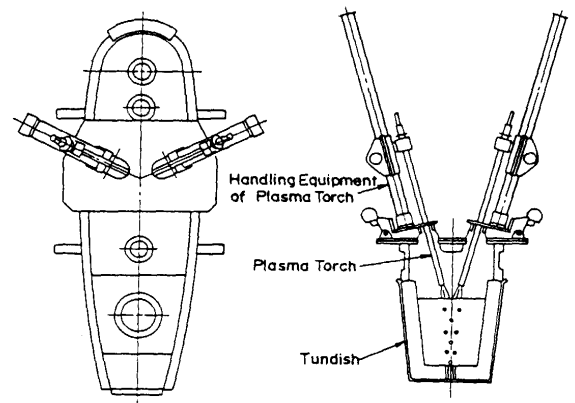


Fig. 9.16. Single phase AC plasma tundish heating equipment. (*Tetsu-to-Hagané*, 77(1991), p. 1649)

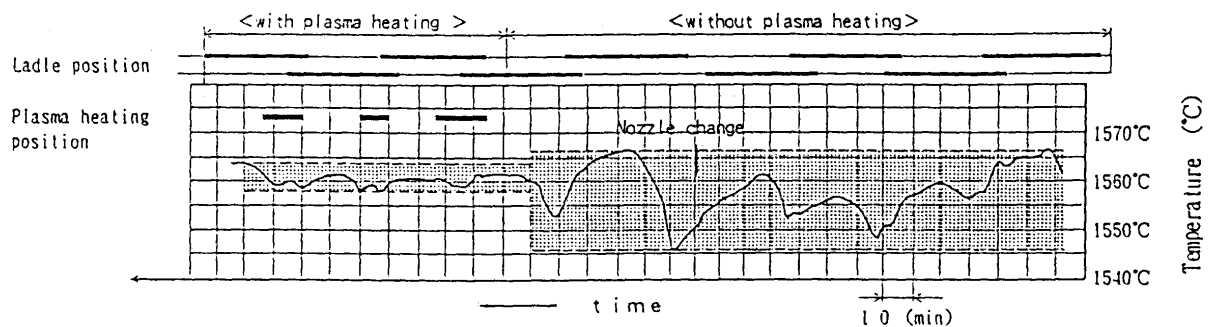


Fig. 9.15. Effect of plasma heating on the control of molten steel temperature in tundish. (*CAMP-ISIJ*, 6 (1993), p. 1155)

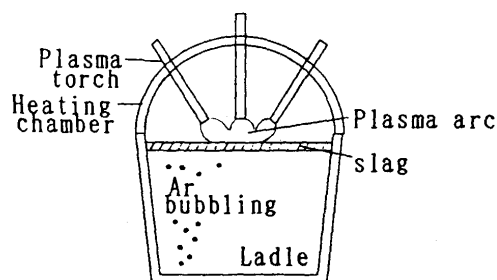


Fig. 9.17. Three phase AC plasma heater for slag conditioning in secondary steel making. (CAMP-ISIJ, 6 (1993), p. 269)

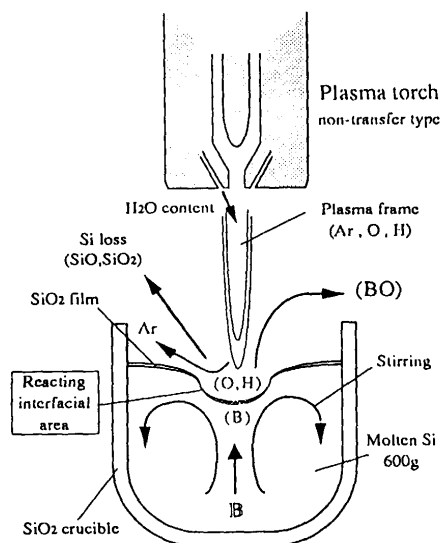


Fig. 9.18. Schematic illustration of plasma reactor for refining silicon. (Thermal Plasma Processing, ISIJ, Tokyo, (1992), p. 189)

かにされている。

#### (4) 非鉄金属その他材料プロセスへの応用展開

高融点金属の溶解やチタンの精錬にプラズマを用いることは、1970年代より広く行われており、基本的な装置技術は1980年代始めまでに確立されている。ここ10年間チタンの需要の高まりから、プラズマ溶解の利用実績が増えている。チタンおよびチタン合金の溶解法には、真空アーク法、電子ビーム法とプラズマアーク法がある。真空アーク法では原料をプレスして電極に成形して、消耗電極として溶解するのに対して、電子ビームやプラズマ法は非消耗電極による溶解法なので、原料をプレス成形する必要が無いという利点がある。さらにプラズマ法では電子ビームと異なり高い真空度を必要としないので原料に蒸発成分を多量に含んでいても、熱源の安定性が損なわれることもない。TiAlのような金属間化合物の溶解では、高真空下でのAlの蒸発が激しく、成分調整が困難であるので、不活性雰囲気でのプラズマ溶解が唯一の方法となる。前田らはプラズマ溶解炉を用い、チタン酸化物をAlで還元することにより直接チタン金属を製造する新しい方法を検討している。

省エネルギーや環境問題の解決手段の一つとして重要視さ

れている太陽電池用シリコンについては、水蒸気添加プラズマを用いて、シリコン中のボロンを除去する方法が検討され、ボロンを0.1 ppm以下にまで除去する技術が開発された。Fig. 9.18は実験に用いられた装置の概略図である。シリコン中のボロンはプラズマ中で解離した水蒸気の酸素と結びついて、気相に出ていく。ボロンの除去とともに脱炭も進行する。この技術をもとに、安価な金属シリコンを出発原料とした新しい太陽電池用シリコン製造プロセスが提案され、大幅なコストダウンプロセスの実現が期待されている。

プラズマプロセスにおいて活性化した解離水素が興味ある効果を持つことが明らかにされつつある。原子状水素は、分子状水素に比較して、はるかに容易にしかも多量に金属中に溶解しうる。鈴木らはアルゴンに10%水素を混合したプラズマを固体の銅や真鍮に照射すると、融点はかなり降下する現象を見いだしており、この理由として、水素が金属あるいは合金中に多量に固溶することによるとしている。

大野、宇田らは水素を含むプラズマによって金属を溶解すると、熔融金属の蒸発速度が異常に促進される現象を見いだしており、これをもとに新しい超微粒子製造法を開発している。この異常蒸発現象は水素の熔融金属中への溶解と放出がある周期をもって繰り返されるダイナミックな過程であることが明らかになっている。ガスや電極材料を適当に選ぶことにより、特異な形状のセラミック-金属の複合超微粒子が創出される。

水素プラズマにより高純度金属を製造する研究が種々行われており、水素の脱酸効果のほかに、高融点金属中に含まれる不純物金属元素の選択除去にも効果があることが見いだされている。具体的にはFe/Nb, Fe/Mo, Mn/Ta, Sn/Zr, Ni/Zr, Fe/Zr, Cr/Zr, Al/Vなどの組合せの系から、それぞれ、Fe, Fe, Mn, Sn, Ni, Fe, Cr, Alなどを除去できることが確認されている。反応機構として、三村らは熔融金属表面付近で金属元素と活性水素がゆるく結合し、蒸発が促進されるメカニズムを提案しているが、今後の詳細な研究が待たれるところである。

#### (5) 成膜プロセスへのプラズマ応用

プラズマ溶射は熱プラズマの利用技術としては、すでに広く実用化されているが、粒子酸化のない緻密な厚膜形成法として、減圧プラズマ溶射法、ハイブリッドプラズマ溶射法の研究が進んだ。減圧プラズマ溶射法を利用した高温超伝導厚膜が形成された。ハイブリッドプラズマ溶射法を利用し、固体電解質燃料電池の構造体の作成が試みられ、優れた発電特性をえている。

PVD, CVDについては、非平衡プラズマを用い、その化学的活性なことを利用した多くのプロセスが、特にエレクトロニクスデバイス分野を中心に開発されている。熱プラズマを用いた膜合成プロセスの研究も進んでいる。直流プラズマジェットおよび高周波プラズマを用いたダイヤモンド膜合成が試みられ、高速成膜が可能であることが実証されている。

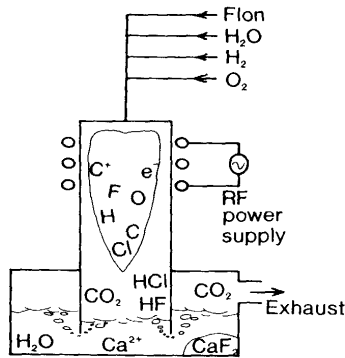


Fig. 9.19. Schematic drawing of chlorofluorocarbon decomposition by RF plasma. (Thermal Plasma Processing, ISIJ, Tokyo, (1992), p. 394)

粉体を反応合成の出発原料とするフラッシュ蒸発プロセスが吉田らにより開発され、高温超伝導膜の合成に成功している。成膜後の熱処理なしに超伝導特性がえられる。

#### (6) 環境問題対応プロセスへの応用

材料プロセッシングへの応用だけでなく、プラズマを環境問題を解決するために利用する研究も進んでいる。放射性廃棄物の溶融固化、都市ごみ焼却灰の溶融減容化処理法が開発されている。有害物質の分解が可能であること、ダイオキシンの発生が抑さえられること、さらに排ガスの量が少なくできることなどがプラズマ法の有利な点である。水プラズマを用いフロンを分解無害化する技術も開発されている。このプロセスの概念図を Fig. 9.19 に示した。

#### (7) 課題と今後の展望

MW 級プラズマ装置が日本の鉄鋼産業でも実用化され、大出力プラズマアーク利用の基盤技術が確立しつつある。TD 加熱への適用成功を基に、溶鋼加熱、精錬への応用は今後、さらに広がっていくと思われる。実操業での経験と、電極材料に関する基礎研究の知見とを合わせ、さらなるプラズマトーチの長寿命化、大出力化が望まれる。プラズマ中の解離水素、解離窒素など活性ガス種の金属への溶解、あるいは金属からの放出、その他の反応について、その機構が明確にされねばならない。

超微粉生成・成膜分野ではプラズマ応用の急速な進展がみられたが、高機能材料を創成する技術として、新たな展開の可能性を秘めている。環境問題対応プロセスとしてのプラズマの利用も今後発展が予想される。プラズマ中での熱および物質の輸送、極端な非平衡場での反応など明らかになっていないことが多い。プラズマ計測技術を充実させ、現象の理解が深まれば、応用が加速されることになろう。

### 9.2.4 粉末及び焼結技術

#### (1) はじめに

過去 10 年間焼結材料は鋳鍛材と比較して伸び率が高く、焼結機械部品に限ってみれば最近の円高不況においても他の素材形ほどの生産の落ち込みはなかったようである。これは

自動車関連を中心とする機械部品が着実に焼結材料で置き換えられている現状を示している。Fig. 9.20 に粉末冶金製品生産量推移を示す。日本の粉末冶金産業は、大雑把に言って、焼結機械部品、工具およびフェライト磁石の 3 分野より成っているが、世界的にみると、焼結機械部品とその原料粉が粉末冶金産業の主要な製品である。この分野における生産量は北米を 100 とするとヨーロッパと日本が 50、中国は 10、台湾および韓国が 5、ブラジルとインドがそれぞれ 4 と 3 という比率になる。この焼結機械部品分野における技術的な展開が最も変化に富んでおり発展のテンポも速い。この数年来とくに顕著なのは、高密度、高強度鉄系焼結部品への取り組みである。これらは内容的に焼結部品の高強度化および高靱性化を狙っており、そのための原料粉の製造、圧縮成形、および焼結固化、さらには熱処理なども含めて多大な努力が払われている。本稿ではまず鉄系焼結機械部品の進展について述べる。ついで将来にわたってその開発が要望されている複合プロセスの現状とその可能性について述べる。

#### (2) 鉄系焼結材料の進歩

##### ① 材質の変遷

初期のころの鉄系焼結体は、Fe-Cu, Fe-C, Fe-Cu-C など为主であり、一部 Fe-Ni-Cu-C が高強度材として使用されていた。焼結密度は  $6.4\sim 6.8 \text{ Mg/m}^3$ 、引張強さは  $200\sim 700 \text{ MPa}$  であった。その後 Fe-Ni-Mo-Cu-C や Fe-Cr-Mo-V-C、などで焼結密度が  $6.8\sim 7.5 \text{ Mg/m}^3$ 、引張強さが  $1,000 \text{ MPa}$  を超えるものが現れた。また、耐摩・耐食材料として、ステンレス鋼も開発された。現在では原料粉品質の改良、高温焼結あるいは焼結鍛造などの採用により焼結密度が  $7.4\sim 7.8 \text{ Mg/m}^3$ 、引張強さが  $1,500 \text{ MPa}$  以上になっている。

##### ② 生産技術の進歩と応用分野の拡大

プレス成形技術は、生産性の向上や複雑な部品の成形焼結体の高密度化、あるいは生産の自動化などの要請により年々進歩している。薄肉、多段、スプライン、長尺品、ヘリカルギヤ成形などの技術が実用化された。焼結炉も高温焼結に対応してセラミックメッシュベルト式焼結炉が開発されたり、焼結操業の全自動化が実現された。焼結鍛造が広く実用に供されるようになり、また焼結接合による複雑部品の成形技術も確立された。応用分野は輸送機械、産業機械、電気機械、その他となっており、これらの分野はずっと変わっていないが、製造工程の簡略化や部品の軽量化、さらには高性能化の要請に応じて、適用部品の種類は年々増加している。

##### ③ 原料粉の進歩

焼結材料の高密度化および高強度化における原料粉の果たす役割は極めて大きい。生産性の向上、作業環境の改善、コストダウンなど生産のすべての点で原料粉の特性が利いてくる。国産の粉末は品質的に世界のトップレベルにあるが、現状ではアトマイズ粉が主流であり、圧縮性と均質合金化の両方を満たすため部分合金化粉も開発された。また、偏折防止粉のような複合粉の利用も新しい傾向である。Fig. 9.21 に