論説

Paper

レビテーション溶解 - ガス噴霧法による 低酸素 Ti 合金粉末の製造

大河内敬雄^{*1}, 清水孝純^{*2}

Production of Ti Alloy Powder with Low Oxygen Content by Levitation Melting and Gas Atomization

Norio Okochi, and Takayoshi Shimizu

Synopsis

It is difficult to produce gas-atomized Ti alloy powders with low oxygen content by using refractory crucible because of high activity of Ti with oxygen. Levitation melting with water-cooled crucible is promising method to obtain Ti alloy with low oxygen content. We have newly developed a gas atomization apparatus in combination with levitation melting furnace to produce Ti alloy powder with low oxygen. Ti-6Al-4V atomized powder with low oxygen was successfully produced by using the new apparatus; the oxygen content of the powder (0.06 mass %) was 7 ~ 60 times lower than that of the powders atomized by using refractory crucibles.

1. 緒 言

チタン合金は元々航空機材料を主用途として発展してきたが、近年はその高耐食性、高比強度（軽量）といった特徴を生かして幅広い用途に用いられるようになってきている。そして、腐食環境にさらされる自動車部品や小型軽量の民生品など、粉末冶金用途への展開も期待されている。粉末冶金原料となるチタン粉末は、通常水素化 - 脱水素化法によって製造されている。この方法は数百度に加熱したチタンに一旦水素を吸収させて脆弱な水素化チタンとし、粉碎後再度加熱により脱水素してチタン粉末を得るものであり、現在工業的に製造されているチタン粉末のほとんどがこの方法によって作られている。しかしながら、チタン合金の粉末を得ようとする場合には水素吸収能が必ずしも充分でなく、粉碎によって粉末を得ることが困難である。

これに対し噴霧法によってチタン粉末を製造する方法としては、高周波誘導溶解ガス噴霧法（IAP 法）¹⁾ やプラズマ回転電極法（PREP 法）²⁾ などがある。高周波誘導溶

解ガス噴霧法は原料となるチタンをあらかじめ棒形状で準備し、この端部を高周波誘導溶解して溶湯流とすると同時に高圧の不活性ガス（アルゴンまたはヘリウム）で噴霧して粉末を得る方法である。プラズマ回転電極法は原料となるチタンをあらかじめ棒形状で準備し、これを高速回転させながら端部を対向する位置からプラズマを用いて溶解し、遠心力で噴霧して粉末を得る方法である。いずれの方法においても原料をチタン合金とすれば、合金粉末の製造が可能であるが、あらかじめ合金を棒形状に加工して準備する工程が付加されるため、粉末製造が必ずしも低コストで行えるとは言い難い。

また鉄基、ニッケル基等の合金粉末を製造する通常的气体噴霧法をチタン合金粉末製造に適用しようとするとき、チタンが高融点高活性金属であるため、溶解時に溶解坩堝と熔融チタン合金との間で反応が起こり、得られるチタン合金粉末への坩堝材質からの汚染が懸念される。

筆者らはチタン合金粉末を工業的に安定して低コストで製造することを目的とし、通常的气体噴霧法（耐火物坩

2003 年 8 月 12 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)粉末事業部 (Metal Powder Division, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

坩を用いた高周波誘導溶解 - ガス噴霧)で製造したチタン合金粉末の不純物汚染レベルを確認の上,コールドクルーシブルを用いたレピテーション溶解 - ガス噴霧装置を開発し,不純物汚染レベルの低いチタン合金粉末製造の検討を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 通常の高周波誘導溶解によるチタン合金粉末の製造方法

レピテーション溶解 - ガス噴霧法によって製造検討するチタン合金粉末と不純物レベルを比較することを目的とし,まず耐火物坩を用いた通常溶解 - ガス噴霧装置によるチタン合金の粉末製造を試みた。ガス噴霧装置の構成を Fig.1 に示す。溶解チャンバー及び噴霧チャンバーは予め真空引きの上アルゴンガス置換し,大気からの不純物汚染の影響を排除するために各チャンバー内の酸素濃度を 10ppm 以下としたアルゴン雰囲気中で溶解 - 噴霧を行った。チタン合金は代表的な Ti-6Al-4V とし,純 Ti, Al-50V 合金,純 Al を原料として Ti-6Al-4V の目標組成となるようチャージ当り計 2kg を配合した。溶解原料の不純物レベルを Table 1 に示す。溶解は高周波誘導加熱により,坩埚材質にジルコニア,カルシア,黒鉛の3種類を選定した。溶解後,温度 1900 に保持してタンディッシュに出湯し,コンファインド型ガス噴霧ノズル³⁾によってガス噴霧を行った。使用したコンファインド型噴霧ノズルは Fig.2 に示すように環状スリット形のガス噴射口を有するタイプであり,ガス噴射口の形状は本噴霧ノズルにおいて最も安定して(溶湯ノズル閉塞を起こさずに)噴霧が行える条件(スリットの内周側角度() = 40°,外周側角度() = 10°)⁴⁾とした。噴霧は圧力 3.0MPa のアルゴンガスで行い,得られた粉末の C, N, O レベルを分析した。

2.2 レピテーション溶解 - ガス噴霧による Ti 合金粉末の製造方法

2.2.1 装置及びレピテーション溶解の原理

不純物汚染レベルの低いチタン合金粉末の工業的な製造を目的とし,レピテーション溶解炉を適用したガス噴霧装置を設計製作した。Fig.3 に示すように,レピテーション溶解炉を適用したこと以外は基本的に通常のガス噴霧装置と同じ構成とした。溶解チャンバーは存在しないが,水冷銅製の溶解坩埚内にアルゴンガスを流し,大気圧のアルゴン雰囲気下で溶解できるようにした。

レピテーション溶解炉の仕様を Table 2, レピテーション溶解の原理を Fig.4 に示す。溶解炉は高周波コイルと円筒状の水冷銅坩埚とからなっているが,水冷銅坩埚には縦

Fig.1. Experimental apparatus of VIF-melting and gas atomization.

Table 1. Impurity contents of raw materials.

Raw material	(mass%)		
	C	N	O
Pure Ti	0.01	<0.005	0.05
Al-50V alloy	0.02	0.02	0.10
Pure Al	<0.01	<0.01	<0.01

Fig.2. Schematic diagram of atomization nozzle.

方向に複数の絶縁スリットが設けてあり,高周波コイル電流によって誘起される渦電流を水冷銅坩埚内の溶解原料表面にまで浸透させることができる。原料はこの渦電流に

Fig.3. Developed apparatus of levitation melting and gas atomization.

Table 2. Specifications of the levitation furnace.

Capacity	Power	Frequency	Coil	Crucible
12kg-Ti	450kW	15kHz	220D x 150H x 7T	150D x 330H

Fig.4. Principle diagram of levitation melting.

よるジュール熱によって溶融するが、溶湯の表皮電流とコイル電流との位相は 180° 異なるため、溶湯には坩堝中心方向へのローレンツ斥力が働き、溶湯は坩堝内壁から離れて立ち上がる (Fig.5)。溶湯の静水圧がローレンツ斥力より大きくなる坩堝底部付近では溶解原料は坩堝内壁と接触して凝固シェルを形成するが、この凝固シェルによって溶湯は坩堝と反応することなく清浄に保たれるのが特徴である^{5),6)}。

2.2.2 噴霧実験方法

レビテーション溶解の原理上、水冷銅坩堝内で溶湯は凝固シェルと共存するために溶解温度を任意に設定できない。すなわち、溶湯は溶け落ちて液相線温度直上に到達した後は、溶湯の表皮電流によるジュール熱 (入熱量) が

Fig.5. Appearance of molten metal by levitation melting.

凝固シェルを介して水冷銅坩堝へと移動する抜熱量および溶湯の輻射による抜熱量とバランスしてしまい、溶湯温度は保持時間によらず一定に保たれる (Fig.6)。このため、溶湯温度のスーパーヒートが不足し、耐火物坩堝を用いた通常溶解 - ガス噴霧の場合のような安定した噴霧が行えなくなることが懸念される。しかし、過去においてレビテーション溶解 - ガス噴霧の安定性についての研究が行われた例はなく、本検討では経験学的に事象の解析を行うこととし、溶湯噴霧状況の観察を十分に行えるよう準備して溶解 - 噴霧を試みた。

噴霧ノズルには上述の通常溶解 - ガス噴霧に適用したものと同一 (環状スリット形のガス噴射口を有するコンファインド型噴霧ノズル) のものを準備し、スリット形状、噴霧アルゴンガス圧力も同じ条件 (内周側角度 $(^\circ) = 40^\circ$ 、外周側角度 $(^\circ) = 10^\circ$ 、アルゴン圧力 = 3.0MPa) とした。溶解原料も通常溶解 - ガス噴霧で使用したものと同一とし、チャージ当たり 12kg の Ti-6Al-4V を溶解した。

溶解後の出湯は、坩堝底から噴霧ノズルに連通した溶湯ノズルからの直接出湯とし、出湯操作はコンファインド型噴霧ノズルからガスを噴射した際に溶湯ノズル内に生じる負圧 (ベルヌーイの定理による)⁷⁾ を利用し、溶湯を自然吸引することによって行った。

Fig.6. Temperature of Ti metal during levitation melting.

3. 結果と考察

3.1 通常のカス噴霧によるチタン合金粉末の製造実験結果

ジルコニア, カルシア, 黒鉛のいずれの坩堝においても溶解中は目視観察上, 特別な異常は発生せず, 溶湯ノズル閉塞もなく安定して噴霧することができた. しかし噴霧終了後の坩堝内部観察では, 溶湯との接触部に浸食による劣化が認められ, 溶湯と坩堝との反応が示唆された.

回収された粉末のC, N, O分析結果をTable 3に示す. 予測された通り, ジルコニア, カルシア坩堝を使用した粉末においては酸素汚染が, 黒鉛坩堝を使用した粉末においては炭素汚染が認められた. これらの汚染は1mass%を超えるレベルであり, 粉末冶金用原料として許容され得ないものであった.

Table 3. Impurity contents of Ti-6Al-4V powders by VIF-melting and gas atomization.

Material of crucible	(mass%)		
	C	N	O
ZrO ₂	0.03	0.020	3.8
	0.03	0.013	2.4
CaO	0.03	0.013	0.88
	0.03	0.017	3.6
Graphite	1.09	0.005	0.44

3.2 レビテーション溶解 - ガス噴霧によるTi合金粉末の製造実験結果

レビテーション溶解においては問題は発生しなかったが, 噴霧は数秒行えたのみで即座に溶湯ノズル閉塞に至り, 粉末製造は失敗に終わった. 噴霧観察状況はFig.7に示す通りであり, 溶湯ノズル先端部にはFig.8に示す凝固地金が付着して残った.

Fig.7. Appearance of recirculation flow of metal atomized with confined-type nozzle.

Fig.8. Tip of metal delivery tube after blockade of atomization.

噴霧状況観察結果から, 溶湯ノズル閉塞が発生した原因について次のように考察する.

数秒間ではあるが, 出湯がなされたことから坩堝底 - 噴霧ノズル間に連通した溶湯ノズル上部では, 出湯開始時には凝固シェルは存在していなかったものと考えられる. また, 噴霧状況 (Fig.7) において溶湯ノズル先端部の“溶湯循環流⁸⁾ (Fig.9)”が認められた. さらに, 溶湯ノズル先端部に残った地金は溶湯ノズル内部から連なっているのみならず, 溶湯ノズル先端下面にも強固に付着して溶湯ノズル外周部にまで成長していた.

Fig.9. Schematic representation of recirculation flow of metal atomized with confined-type nozzle.

これらの事象から、溶解坩堝底から噴霧ノズルに連通している溶湯ノズルにおいて、閉塞はその坩堝底側から発生したのではなく、“溶湯循環流”に起因して噴霧ノズル側の溶湯ノズル先端下面から発生したものと推測できる。

“溶湯循環流”はコンファインド型噴霧ノズルにおいて発生する特有な現象であり、噴霧ガスが溶湯ノズル先端部と干渉し、ガス噴射口と溶湯ノズル先端エッジ部とを結んだ直線と溶湯ノズル先端下面とで囲まれる空間がベルヌーイの定理に従って負圧となり、噴霧されつつある溶湯がこの負圧空間に引き戻されることによって発生するものである。コンファインド型噴霧ノズルにおいては、“溶湯循環流”によって溶湯の一次分裂が起こり^{9),10),11)}、噴霧粉末の微粉化が促進されると考えられている。通常、ガス噴霧ではスーパーヒートが十分にとれるため、ノズル先端面に溶湯が付着しても凝固が起こらずに二次分裂に至るが、レビテーション溶解 - ガス噴霧の場合は溶湯のスーパーヒートが十分にとれないために、一次分裂した溶湯がノズル先端面で凝固しやすくなっているものと考えられる。

3.3 噴霧ノズル条件の適正化 (水モデル実験結果)

レビテーション溶解のスーパーヒート不足及び“溶湯循環流”に起因する溶湯ノズル閉塞が発生したが、スーパーヒート不足はレビテーション溶解を適用する上で原理上不可避なものであるため、“溶湯循環流”を防止することを目的として、水モデルによる噴霧実験を行った。

噴霧ノズルの基本形状は上述した噴霧実験に適用したものと同一（環状スリット形のガス噴射口を有するコンファインド型噴霧ノズル）とした。ガス噴射口の角度（内周側角度： α ，外周側角度： β ）は上述の噴霧実験に適用した $(\alpha, \beta) = (40, 10^\circ)$ および噴霧ガスと溶湯ノズル先端との干渉を少なくし、“溶湯循環流”を防止することを狙ってガスの噴霧方向を出来るだけ下向きにしかつ、噴霧が出来る条件で $(\alpha, \beta) = (20, 0^\circ)$ ⁴⁾として比較を行った。噴霧アルゴン圧力は3.0MPaとし、水を噴霧して溶湯ノズル先端部の観察を行った。

また水を噴霧しない状態において、ベルヌーイの定理に従って発生する溶湯ノズル内部の負圧を溶湯ノズル上部に真空ゲージを取り付けて測定した。

“溶湯循環流”の発生状況を Fig.10、ガス噴射時の溶湯ノズル内の負圧の大きさを Table 4 に示す Fig.10 から明らかなように $(\alpha, \beta) = (20, 0^\circ)$ とすることで溶湯ノズル外周部の水膜の着き方が極端に少なくなり、“溶湯循環流”は大幅に低減されることが分かった。“溶湯循環流”

Fig.10. Influence of nozzle angle on water jet flow. (a) Gas jet angle is obtuse. (b) Gas jet angle is sharp.

Table 4. Suction pressure in the metal delivery nozzle.

Outer angle of slit ($^\circ$)	Outer angle of slit ($^\circ$)	Suction pressure (kPa)
40	10	-65
20	0	-38

の低減と相反し、溶湯ノズル内に発生する負圧の大きさが小さくなり、噴霧の安定性が低下する（逆に坩堝底側で溶湯ノズルが閉塞しやすくなる）ことも懸念されるが、 $(\alpha, \beta) = (20, 0^\circ)$ においても負圧は-38kPaであり、噴霧の安定性が損なわれるレベルではないと判断した。

3.4 改良ノズルによる Ti-6Al-4V 合金の噴霧結果

水モデル実験結果に基づきガス噴射口角度を $(\alpha, \beta) = (20, 0^\circ)$ に変更し、Ti-6Al-4V のレビテーション溶解 - ガス噴霧を行った。ガス噴射口角度以外の条件は全て2.2.2 項の噴霧実験方法と同一に設定した。

その結果、溶湯ノズル閉塞することなく噴霧は良好に完了し、Ti 合金 (Ti-6Al-4V) 粉末を製造することに成功した。粉末の SEM 像を Fig.11 に示す。回収した粉末の C, N, O 不純物レベルは Table 5 に示すように非常に低く良好なものであり、レビテーション溶解の効果が認められた。

ただし粉末の粒度は、ガス噴射口角度 $(\alpha, \beta) = (40, 10^\circ)$ で噴霧した耐火物坩堝溶解 - ガス噴霧の粉末と比べて粗粒化した (Fig.12)。この原因は ガス噴射口角度の鋭角化により粉化点が注湯ノズル先端より下方に離れたための溶湯

Fig.11. SEM photographs of Ti-6Al-4V powder by levitation-melting and gas atomization.

Table 5. Impurity contents of Ti-6Al-4V powders by levitation-melting and gas atomization.

Material of crucible	(mass%)		
	C	N	O
Water cooled copper	0.03	0.028	0.066
	0.03	0.026	0.057

Fig.12. Particle size distribution of Ti-6Al-4V powder by levitation-melting and gas atomization.

分断効率の低下および 耐火物坩堝溶解と比べてレビテーション溶解ではスーパーヒートが十分に取れず,出湯温度が低下することに伴って溶湯の粘性,表面張力が増大したことにより溶湯が分断しにくくなったためと考えられる。

4. 結 論

- (1)レビテーション溶解 - ガス噴霧装置を開発し,低酸素チタン合金粉末の製造に成功した。
- (2)本装置にて製造した Ti-6Al-4V 粉末の酸素レベルは0.06%と非常に低い値であった。
- (3)レビテーション溶解 - ガス噴霧において噴霧ノズルの噴射口角度を(,) = (20, 0°)と適正化することで,安定した噴霧を行うことが可能となった。ただし噴霧ノズル条件の制約のため,粉末粒度は耐火物坩堝溶解 - ガス噴霧によるものと比べて粗粒化しており,粉末の微細化に対しては今後の噴霧ノズル開発が課題となる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり,一連の実験の実施に協力していただいた大同特殊鋼(株)技術開発研究所 電磁材料研究

部 粉末・機能材料研究チームの秋吉哲男氏に感謝の意を表します。

(文 献)

- 1) 森盛,山崎孝二,白石博章,有本伸弘,落合崇:材料とプロセス 5(1992) 1811
- 2) 梶田治:機能材料 5(1994) 5
- 3) E. Y. Ting, and N. J. Grant: Progress in powder metallurgy, 41, MPIF(1986) 67
- 4) 大河内敬雄,清水孝純:電気製鋼,72(2001) 97
- 5) 出向井登,一柳信吾,芝田智樹,宮谷仁志:電気製鋼,62(1991) 12
- 6) N. Demukai: The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4) 2001) 369
- 7) T. Ando, C-Y. Tsao, J. Wahlroos, and N. J. Grant: Int. J. powder metall., 26(1990) 311
- 8) A. Unal: Metall. Trans. B, 20B(1989) 833
- 9) S. D. Ridder, P. I. Espina, and F. S. Biancanello: Physical Chemistry of powder Metals, Production and Processing, The Minerals, Metals, and Materials Society(1989) 163
- 10) S. D. Ridder, S. A. Osella, P. I. Espina, and F. S. Biancanello: Am. Soc. Mech. Eng. Mater. Div., 21(1990) 79
- 11) J. E. Anderson, R. S. Figliola, and H. Morton: Mater. Sci. Eng., A148(1991) 101