プラズマアーク炉によるTiの溶解*

山田博之**, 清水孝純**

Development of Plasma Arc Melting of Titanium

Hiroyuki Yamada and Takayoshi Shimizu

Synopsis

A PPC (Plasma Progressive Casting) furnace with a 200 mm dia. water cooled mold and three plasma torches was designed and constructed for development of titanium melting by plasma arc. C.P.titanium and titanium alloys were melted primarily by PPC directly from titanium sponge, various scraps with or without mother alloys and secondarily vacuum arc remelted. It was found that these PPC+VAR melted ingots satisfied the required qualities, such as chemistry, mechanical properties. Conclusively, plasma arc melting by PPC is very suitable for titanium melting, especially for reclamation of scraps.

1. 結 言

近年、資源価値のある活性金属材料スクラップの再生溶解技術の開発ニーズが高まってきている。Tiの切粉などのスクラップ再生には、非消耗電極溶解炉が適しており、水冷銅製回転電極を用いたアーク炉¹⁾、電子ビームを利用した炉^{2)~4)}などが開発されつつある。また、電極を使用しない方法として、インダクトスラグ溶解法⁵⁾も研究されている。

大同特殊鋼㈱では、長年プラズマ熱を利用した溶解技術、溶解炉の開発を行ってきており、TiやZrのような活性金属の溶解炉として、PPC (Plasma Progressive Casting) 炉の研究を行ってきた。

PPC 炉の特徴は、(1)高温で制御容易なプラズマアークを熱源として利用する。(2)プラズマアークは指向性が強く、雰囲気はAr 1 気圧ということもあり、グロー放電もなく安定している。それ故、連続操業が可能である。(3)溶解が1 気圧のため、炉の構造は単純で、メンテナンスも容易である。(4)ルツボは、水冷銅製でありルツボからの汚染がない。(5)溶解原料として種々の形状のものが使用でき、スクラップの再生に適しているという点にある。

以上の特徴をもつPPC 炉については、1 本トーチの小規模実験炉で基礎研究を積み重ね^{6),7)}、その結果を基に、3 本トーチを有する実験炉を製作して約2 年間研究調査を重ねてきた。

このような基礎研究を基にして、工業的規模の2t PPC 炉の建設を行い、昭和57 年秋より稼動を開始している。Table 1 にその仕様を示すが、この実証炉は、粉、粒、ベレット、スクラップ片等不定形原料の1 次溶解を主目的に建設され、6 本のプラズマトーチを有し、φ 360 (1t 用)、φ 440 (2t

昭和57年11月20日 受付

*7th ICVM, Tokyo (1982)で発表

**大同特殊鋼㈱中央研究所

Table 1. Specifications of the 2 t PPC furnace.

Plasma torches	6
Plasma power	max. 540 kW
Mold dia.	440mm, 360mm
Ingots size	$\phi 430 \times 3\,000$ mm (Ti 2 ton) $\phi 340 \times 3\,000$ mm (Ti 1 ton)

用)の2種類のVAR電極用インゴットを製造できる。最大出力は540kWで、2次溶解のVARとほぼ釣合った速度で溶解可能である。

実証2t PPC炉は現在、種々な溶解条件の下で試験溶解中であり、その操業の詳細は後日また報告する予定である。2t炉の建設は前記の如く、小型実験炉($\phi 200$)での成果に基づいているが、本報ではこの実験炉におけるこれまでのTiおよびTi合金の溶解実績、得られた材質の評価等を報告する。

2. 実験炉の構造と溶解方法

本実験に使用したPPC炉の概略構造をFig. 1に示す。仕様はTable 2に示す通りで、モールド径200mm、3本のプラズマトーチを有し、最大出力250kWである。

本実験炉の特徴は、(1)3本の複数トーチで、広い範囲の加熱ができる。(2)ルツボの反転により、アーク間も加熱できる。(3)回転磁界により溶湯を攪拌し、溶湯内の温度、組成の均一化を図ったことである。

実際の溶解は次のようにして行った。

まず炉内を真空排気し、その後1気圧のArを導入し、プラズマアークを着弧棒により着弧する。あらかじめルツボ内に装入した着弧材が溶けて溶湯ができた原料ホッパーから、ルツボ中心に原料を連続的に装入開始する。できたらインゴットは連続的に引き下げ、長さ400~450mm、重さ40~45kgのインゴットを溶製した。溶解条件は、出力220~250kW、装入速度1.8~3.2kg/minである。

これらのPPC溶解インゴットは溶接してVAR(真空アーク再溶解)電極とし、1~2回VA溶解を行って、 $\phi 240 \times 600 \sim 800$ mm、120~150kgのインゴットを得た。これらのインゴットを用い

Fig. 1. Scheme of PPC furnace.

Table 2. Specifications of the PPC furnace used for this experiment.

Plasma torches	3
Plasma power	max. 250 kW
Mold dia.	200 mm
Ingots size	$\phi 196 \times 450$ mm (Ti: 55 kg)
Angle of reciprocal rotation	$\pm 60^\circ$

て、化学成分、機械的性質および耐食性を調査した。

使用した原料は、Ti スポンジ、母合金とスクラップである。

3. 実験結果および考察

3.1 PPC 1次溶解

Fig. 2に、スポンジTiとTi-6Al-4V合金用に配合したバージン原料を溶解原料として、PPC溶解した時のインゴット見掛密度と原料装入速度、プラズマ出力の関係を示す。Photo. 1には、スポンジTiをPPC炉で溶解したインゴットの横断

面と、その表面状況を示す。

インゴットの見掛け密度は、プラズマ出力よりも、原料装入速度に大きく影響される。インゴットの見掛け密度の小さいものは内部にブローが多数みられる。また Ti-6Al-4V 合金の方が、純 Ti よりも見掛け密度が大きい。これは、溶解原料の中で、スポンジ Ti の見掛け密度が最も小さく、Ti-6Al-4V 合金では、その使用量が少ないこと、および母合金として使用している Al の融点が低く溶け易いためと考えられる。

Fig. 3 には、スポンジ Ti と Ti-6Al-4V 合金バーজন配合材を原料として PPC 溶解した時の電力原単位とインゴット見掛け密度の関係を示す。溶解速度が速くなるとインゴットの見掛け密度は低くなり電力原単位も小さくなる。最も小さい見掛け密度 = $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ の純 Ti インゴットであっても、

Fig. 2. Relation between the apparent densities and the feed rate.

VAR 用電極としての強度は十分であり、ガス放出も少なく健全なインゴットが得られた。なお、この時の PPC 1 次溶解電力原単位は $1.6\text{kWh}/\text{kg}$ であった。以前に報告した⁷⁾ 110kW 、1 トーチの結果ではインゴット見掛け密度を $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下にすると、インゴット表面に未溶解原料が残る、取り扱い中に落下するものが多かったが、3 トーチにしてルツポの回転ができるようにしたことにより、インゴット表面が均一に溶解できるようになって未溶解原料が少なくなり、VAR 用電極として必要なインゴット見掛け密度が低くとれ、その分電力原単位が改善された。

Photo. 2 には、Ti-6Al-4V 合金の線材を切断した材料と切粉を、バーজন原料と全く同じ条件で溶解した時の、PPC インゴットの外観を示した。

3.2 PPC 1 次溶解インゴットの VAR 状況

Photo. 3 に PPC+VAR 後の純 Ti インゴット

Fig. 3. Relation between the apparent densities and the power consumption.

$d=3.2\text{g}/\text{cm}^3$

$d=3.6\text{g}/\text{cm}^3$

Photo. 1. Typical surface appearance and cross section of C.P. Ti ingot melted by PPC from Ti sponge.

A

B

Photo. 2. Appearance of PPC melted ingots from scrap (A: cut wire B: turnings) of Ti-6Al-4V alloy.

Photo. 3. PPC+VAR melted C.P. Ti ingot.

の外観を示す。通常工程の2回VARインゴットと同一の表面肌をしている。VAR中、電極からの著しいガス放出もなく、真空度は、ほぼ一定に保持され安定した溶解ができた。

3.3 PPC+VAR後の純Ti, Ti合金の品質

(1) 純Ti: スポンジのみを原料としてPPC+VARした時の成分と機械的性質をTable 3に示す。

JIS 1種相当のスポンジを使用した時には、JIS 1種の規格を、JIS 2種相当のスポンジを使用した時には、JIS 2種の規格を満足するものが得られた。また、これらのインゴットの耐食性は、通常工程の2回VAR材と同等であった(Fig. 4)。

(2) Ti合金: パージン配合原料(スポンジTi, Al-V合金など)を使用して、PPC+VARしたTi-6Al-4V合金インゴットの偏析を調査した。結果は、Fig. 5に示す。1回VAR後でも、位置による差異は認められず、偏析は小さい。2回VAR後では、さらに均一化している。酸素については通常言われているように⁸⁾、BottomからTopにかけて減少していることがわかる。これは溶解初期では、ルツボと電極の隙間の排気抵抗が大きくて、熔融面上に残留しているガスが多く、Tiがゲッターとなって酸素を吸収するために、Bottom側で高くなると考えられる。

パージン原料によりPPC+1回VARで溶製したTi-6Al-4V合金の化学成分と機械的性質を調査した。結果はTable 4に示す。焼鈍、溶体化時効状態ともにAMSの規格を満足した。Ti-6Al-4V合金以外のTi合金-Ti-5Al-2.5Sn, Ti-6Al

Table 3. Chemical compositions and mechanical properties of PPC+VAR C.P.Ti.

	Heat No.		Chemical composition (wt %)							0.2%YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	E (%)	RA (%)	HB
			Mg	Cl	Fe	O	N	C	H					
JIS Grade 1	P3104	Sponge	0.04	0.08	0.02	0.04	0.005	0.01	0.002	27.9	36.9	38.5	73.5	105
		Ingot	<0.003	<0.005	0.022	0.059	0.008	0.003	0.0017					
		Spec.	—	—	≤0.20	≤0.15	≤0.05	—	≤0.015	—	28/42	≥27	—	≥100
JIS Grade 2	P3102	Sponge	0.04	0.08	0.05	0.07	0.006	0.01	0.003	35.2	43.3	37.2	64.8	121
		Ingot	<0.003	<0.005	0.07	0.07	0.009	0.003	0.0012					
		Spec.	—	—	≤0.25	≤0.20	≤0.05	—	≤0.015	—	35/52	≥23	—	≥110

Fig. 4. Corrosion resistance of PPC+single VAR C.P. Ti.

Fig. 5. Distribution of the alloying elements in the Ti-6Al-4V alloy ingot melted by PPC+single or double VAR from virgin materials.

Table 4. Chemical compositions and mechanical properties of PPC+VAR Ti-6Al-4V alloy.

Heat No.	Chemical compositions (wt %)							(φ30mm forged bar)				STA (955°C × 1 hr WQ, 560°C × 5 hr AC)			
								Annealed (790°C × 1 hr AC)							
	Al	V	Fe	O	C	N	H	0.2%YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	E (%)	RA (%)	0.2%YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	E (%)	RA (%)
P5401	6.37	4.05	0.20	0.167	0.031	0.027	0.0025	97.1	104.2	16.6	46.9	107.5	117.2	14.3	39.4
P5402	5.77	4.07	0.18	0.159	0.024	0.018	0.0032	96.6	103.3	14.9	45.5	101.0	113.0	15.1	38.5
AMS spec.	5.50/6.75	3.5/4.50	—/0.30	—/0.20	—/0.10	—/0.05	—/0.0125	≥84.4	≥91.4	≥10	≥25	≥98.4	≥105.5	≥8	≥20

-6V-2Sn 合金についても、Ti-6Al-4V 合金の場合と同様に、バージン原料を用いて、PPC+VAR でインゴットを溶製し、その成分と機械的性質を調査した。結果は Table 5 に示すように、いずれの合金とも AMS の規格を満足するものが得られた。以上より、バージン原料により、任意の Ti 合金が、PPC+VAR プロセスで溶製でき、品質的にも満足できるものが得られることがわかった。

次に、Ti-6Al-4V 合金スクラップ—線材切断屑および切粉—の PPC+VAR による再生試験を行った。Table 6 に、スクラップの分析結果を示す。この分析結果より明らかなように、切粉の場合には酸素量が 0.221 % であり、このままでは AMS の成分規格 (0.20 % 以下) を越えるため、バージン原料とミックスして、酸素量が 0.17 % になるようにして溶解を行った。また、切粉 100 % で溶解

Table 5. Chemical compositions and mechanical properties of PPC + VAR Ti alloys.
($\phi 30$ mm forged bar)

Alloys	Heat No.	Chemical compositions (wt %)						Annealed				STA			
		Al	V	Sn	Cu	Fe	O	0.2%YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	E (%)	RA (%)	0.2%YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	E (%)	RA (%)
Ti-5Al -2.5Sn	P7103	5.33	—	2.62	—	0.16	0.114	78.9	86.7	17.8	36.1				
	AMS spec.	4.0/ 6.0	—	2.0/ 3.0	—	—/ 0.50	—/ 0.20	≥77.3	≥80.8	≥10	≥25				
Ti-6Al -6V-2Sn	P2402	5.44	5.47	2.15	0.35	0.65	0.156	106.5	115.3	16.5	44.0	131.8	141.7	11.0	29.8
	AMS spec.	5.0/ 6.0	5.0/ 6.0	1.5/ 2.5	0.35/ 1.0	0.35/ 1.0	—/ 0.20	98.4/ 116	≥105.5	≥10	≥20	≥112.5	≥123.0	≥8	≥20

Table 6. Analyses of the scraps.

Kind of scraps	(wt %)						
	Al	V	Fe	O	C	N	H
9 th Cut wire	6.15	4.15	0.16	0.163	0.009	0.011	0.0036
Turnings	6.14	4.01	0.22	0.221	0.041	0.015	0.0074

した時の溶解状況，高密度介在物—WC など一の有無のチェックを目的として，切粉 100 % の溶解も実施した。

再生結果は Table 7 に示す。化学成分は Table 6 の原料分析値とほぼ同じであり，バージン原料とスクラップを混合したものも，目標とした酸素レベルのものが得られた。このことより，PPC + VAR プロセスによって化学成分はほとんど変化しないことがわかる。機械的性質についてもいずれも AMS の規格を満足した。また，高密度介在物については，超音波検査により調べたが該当する欠陥は認められなかった。

PPC 溶解 (Photo. 2)，VA 溶解ともバージン材と同様に行うことができた。PPC 溶解の場合には，逆に，スクラップを使用することによりインゴットの見掛密度が増し，電力原単位の低減につながった。

PPC 溶解法での汚染の有無を調べるために，Ti-6Al-4V 合金の PPC + 1 回 VAR インゴットについて，質量分析を行った。結果は Table 8 に示すように，トーチ，ルツボ，雰囲気からの W，Cu などの汚染がないことが明らかである。

4. ま と め

$\phi 200$ の水冷銅モールドで三本のプラズマトーチを有する Plasma Progressive Casting (PPC) 炉を使用して，プラズマアークによる Ti，Ti 合金の 1 次溶解の研究を行った結果，次のことが明らかとなった。

- (1) PPC 1 次溶解インゴットの見掛密度は，主に，材料の装入速度に依存し，装入速度が速い方が見掛密度が小さくなる。本実験で得られた最低の電力原単位は，1.6kWh/kg であり，その時のインゴットは VAR 用電極として十分な強度を有しており，見掛密度は，3.2g/cm³ であった。
- (2) バージンあるいはスクラップ原料を用いて，PPC + 1 回あるいは 2 回 VAR によって溶製した，純 Ti，Ti 合金インゴットの品質は，いずれも JIS あるいは AMS の規格要求を満足した。ただ，切粉を原料として使用する場合には，酸素が高いために注意する必要がある。
- (3) PPC 溶解による，トーチ，ルツボなどからの汚染はない。

Table 7. Results of the reclamation tests of the scraps.

Heat No.	Melting materials	Chemical compositions (wt %)						
		Al	V	Fe	O	C	N	H
P5408	Turnings	6.21	4.17	0.18	0.184	0.018	0.014	0.0027
P9402	Turnings 70% Virgin 30%	6.14	4.09	0.22	0.172	0.059	0.016	0.0028
P3702	Turnings 100%	6.13	4.05	0.21	0.232	0.034	0.016	0.0018

Heat No.	Annealed (790°C × 1 hr AC)				STA (955°C × 1 hr WQ, 560°C × 5 hr AC)			
	0.2% YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	E (%)	RA (%)	0.2% YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	E (%)	RA (%)
P5408	100.6	107.6	15.9	44.0	110.6	119.3	15.4	41.6
P9402	102.8	109.2	20.8	48.2	115.3	123.0	16.8	47.2
P3702	106.1	111.3	16.2	39.7	115.7	121.6	18.6	49.3

Table 8. Results of mass spectrum analysis of PPC + VAR Ti-6Al-4V ingots.

Melting material	(ppm)								
	Si	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Y	Zr	W
Mixed virgin materials	60	80	17	<10	50	<30	<1	<10	<5
	100	93	23	<10	42	<30	<1	<10	<5
Alloy scrap	110	85	15	<10	60	<30	<1	<10	<5

以上より、PPC 炉は Ti などの活性金属の溶解、スクラップの再生設備として、非常に優れた炉であることが明確となった。

本結果を基に設計、建設した 2t PPC 炉は、前記した如く順調に稼動しており、近々テスト溶解を終了して商業生産に移行する予定である。

(文 献)

- 1) 桑鶴：チタニウム-ジルコニウム，**19** (1971) 6, 152
- 2) J. Kueber：2nd Electron Beam Processing Seminar Proceedings, (1972), 261
- 3) U.S. Patent 4, 108, 644 (1978)
- 4) 特開昭 57-155332 (1982)
- 5) B. Francis and E.L. Courtught: BN-SA-1366
- 6) T. Fujiwara, K. Kato, K. Ono and H. Yamada: Trans. ISIJ, **19** (1979) 1, 48
- 7) T. Fujiwara, K. Kato, K. Ono and H. Yamada: Proceedings 4th ICT, Kyoto, (1980), 2135
- 8) E. DeTemple, A. Gerhardt and W. Knorr: The Science Technology and Application of Titanium, Pergamon Press, (1970), 35