

技術報告

チタン合金スクラップの一括溶解法

岡 勉*・前 義 治*²

Package Melting Method of Titanium Alloy Scraps

Tsutomu OKA and Yoshiharu MAE

Synopsis:

Concerning the product cost, the use of recycled scraps for the production of ingots of titanium alloys is of great importance. Thus, the authors have developed a new melting technique, called the package melting method, for titanium alloy scraps. The process is summarized as follows. At first, massive scraps, chips and turnings are packed together into the gutter regardless the size and type of scraps. Secondary, the gutter is set horizontally into vacuum furnace, melted with plasma electron beam or electron beam and cast into ingot continuously.

Experiments carried out on Ti-6Al-4V alloy scraps result in the following conclusions.

- (1) Ingots obtained by this method have good surface quality and no shrinkage porosity and segregation.
- (2) Since the ingot has good workability with only a single melt, secondary melting is not necessary.
- (3) The bars produced from recycled scrap have mechanical properties equivalent to those of the bars from sponge.
- (4) Owing to the simple processing steps and high scrap ratio, this method has cost advantages over other melting method.

1. 緒 言

Ti 合金は優れた比強度と耐食性を有することから近年注目を集めているが、高価であるという最大の問題点のために、その用途は大部分、宇宙航空分野に限られている。それゆえ、非宇宙航空分野の需要拡大を図るべく、製錬、溶解、加工などの技術改善が強力に押し進められている。中でもスクラップの回収は原価の低減にとって最重要な課題である。これは 1984 年の第 5 回 Ti 国際会議に独立したセッションで取り上げられたことからわかる¹⁾²⁾。

現在、スクラップの回収方法としては消耗電極式および非消耗電極式の真空アーク溶解、プラズマビーム溶解、電子ビーム溶解などが開発・利用されている^{3)~5)}。

消耗電極式真空アーク溶解の場合、大きな塊状スクラップはアルゴンシールを用いて大気中で溶接し一次電極とする。小さな塊状や切粉はスポンジチタンとともにプレスしてブリケットとし、これを溶接し一次電極をつくる。この一次電極を二重溶解して鋳塊を製造するのであるが、スクラップの大きさによる仕分け、切断、プレスによるブリケット製造、溶接、電極強度によるスクラッ

プの使用制限という問題がある。

非消耗電極式真空アーク溶解の場合、水冷銅電極を高速回転させながら熔融プールとの間でアークを発生させ、切粉や小さな塊状のスクラップを直接溶解する。また、スカル溶解を併用すれば重質の不純物を除去できるため、磁気や X 線的に検査されていない超硬工具のチップで汚染されているような切粉でも溶解できる。しかし、スクラップの大きさによる仕分け、大きな塊状スクラップは溶解可能な小さな塊状に切断しなければならないという問題がある。

プラズマビーム溶解、電子ビーム溶解はともにスクラップを水冷銅ハース上でプラズマビームまたは電子ビームにより溶解しながら、直接モールドに注ぎ込んで鋳塊を得る。これらの方法では非消耗電極式真空アーク溶解と同様の問題を有し、さらに電子ビーム溶解では蒸気圧の高い合金成分が高真空のために蒸発し、合金組成を変えてしまうという問題もある。

このように、現状のスクラップ溶解法はおおの問題を有しており、必ずしも原価の低減に役立っているとはいえない。

そこで、筆者らは簡単にしかも安価にスクラップを溶

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 4 月 23 日受付 (Received Apr. 23, 1986)

* 三菱金属(株)中央研究所 (Central Research Institute, Mitsubishi Metal Corp., 1-297 Kitabukuro-cho Omiya 330)

*² 三菱金属(株)中央研究所 工博 (Central Research Institute, Mitsubishi Metal Corp.)

解し鑄塊を得る方法として、Ti 合金スクラップを大小一括して同材質の樋の上に詰め込み、これを溶解炉中に水平に設置、プラズマビームや電子ビーム等の加熱源を用いて溶解し鑄塊を得る一括溶解法 (Package melting) を開発した⁶⁾。

本報告では、一括溶解法の概要と Ti-6Al-4V 合金に

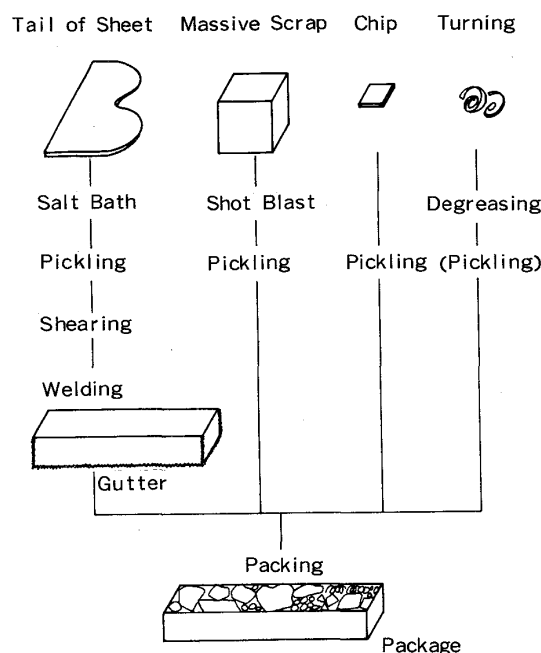


Fig. 1. Flow sheet of making package.

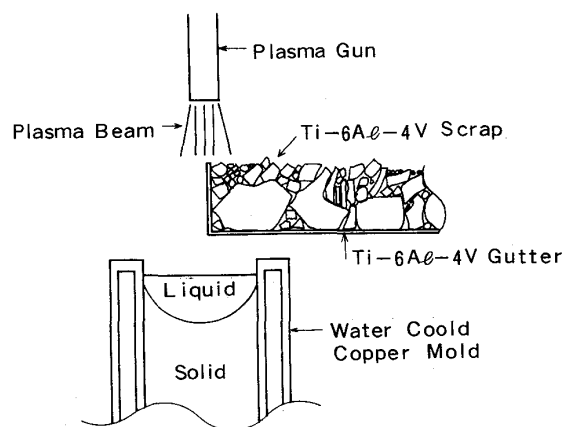


Fig. 2. Schematic drawing of the package melting method using vacuum plasma-electron beam.

適用して得られた鑄塊の健全性、さらに鑄塊より製造した棒の機械的性質について述べる。

2. 一括溶解法の概要

一括溶解法のパッケージ (Package) 製造工程を Fig. 1 に、溶解状態の概略図を Fig. 2 に示す。スクラップとしては板端材、塊状スクラップ、板屑や小片、切粉などが発生する。板端材は塩浴、酸洗により酸化膜を除去する。この処理時間は数分～十数分で良い。これを適当な寸法に切断後、組立溶接により溶解樋とする。溶解樋は角状が良く、後で述べるように上開きとすると充填率および製造の容易さの点で有利である。塊状スクラップはショットブラストにより酸化膜を除去し酸洗する。板屑や小片は酸洗のみ、切粉は脱脂のみ行う。しかしこれらの前処理は適宜変更可能である。

これらのスクラップを適当に同材質の溶解樋に詰め込んでパッケージとし、これを溶解炉中に水平に設置、プラズマビームや電子ビームなどの加熱源により先端から順次溶解し、溶解速度に応じた引き下げ速度で下方に引き抜くことにより鑄塊を得る。

3. 第一回溶解試験

本方法による溶解の可能性を確かめるため、種々の寸法の溶解樋を用いて試験を行った。

3.1 実験方法

試験に供したスクラップは最小 5 mm 角の板屑から最

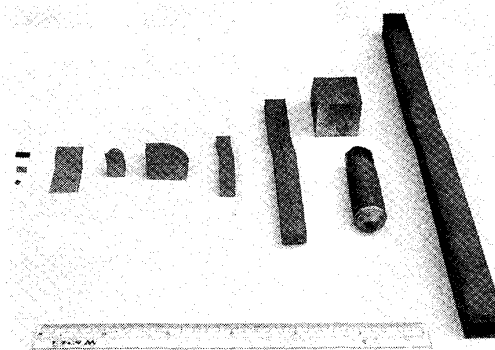


Photo. 1. The appearance of Ti-6Al-4V scraps used in this experiment.

Table 1. Test conditions of the package melting in the first experiment.

Heat No.	Gutter size width×height×length (mm)	Gutter type	Weight (kg)	Packing rate (%)	Beam voltage (V)	Feed rate (mm/min)	Withdrawing rate (mm/min)
1	50×50×855	closed	6.1	53	30~36	3~8	2~3
2	50×60×890	closed	7.2	57			
3	50×70×890	closed	8.5	58			
4	50×80×900	closed	10.4	63			
5	50×100×900	closed	11.8	56			
6	50×60×1050	open	11.2	79			

大 40 mm 角の大きさに至る種々の寸法の Ti-6Al-4V 合金スクラップであり、Photo. 1 にその外観を示す。これらを Al_2O_3 を用いたショットブラスト処理により酸化膜を除去後、Table 1 に示すように幅を 50 mm と一定にし高さを 50~100 mm に変化させた Ti-6Al-4V 合金製角状溶解樋に詰め込んだ。充填率は溶解樋形状を密閉とした場合 53~63 % であるが、上開きとすると 79 % まで向上した。上開きの溶解樋にスクラップを充填した状態を Photo. 2 に示す。

このパッケージを日本真空技術製プラズマビーム溶解炉中に水平に設置した。プラズマ作動ガスは Ar ガスであり、溶解開始時の種板として純 Ti を用いた。溶解条件はモールド径 82 mm、真空度 0.01 Torr、プラズマ出力 30~36 kW、パッケージ送り速度 3~8 mm/min、鋳塊引き下げ速度 2~3 mm/min であった (Table 1)。この際、プラズマビームはモールド上を一定の円を描くように回転 (30 mm/s) しているので、パッケージを十分溶かすためにパッケージ上にビームが来ると 0.5 s 停止させた。

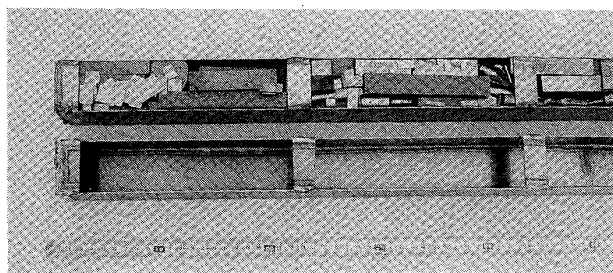


Photo. 2. The appearance after packing the scrap into the gutter with open top.



Photo. 3. View into the chamber of the furnace during melting.

得られた鋳塊については表面を 0.5 mm 皮削りした後表面と縦断面のマクロ組織観察、表層部のトップ、ミドル、ボトムの化学分析および内部より切り出した試料について Al と V の蛍光 X 線分析を行い、鋳塊の健全性を評価した。なお、化学分析は AMS 規格の成分元素を対象にし、合金成分は切粉をガス成分は小片を採取して行った。

また、得られた鋳塊の一つを β 域に加熱して熱間孔型圧延後さらに $\alpha+\beta$ 域に再加熱して熱間孔型圧延し、直径 9.5 mm 棒とした。これを鋳塊のトップおよびボトム側に相当する部分より試料を採取した後、さらに冷間伸線により直径 6.5 mm とし、鋳塊のトップ側に相当する部分より試料を採取した。これらの試料のうち径 9.5 mm 棒には焼鈍 $720^\circ\text{C}\times 1\text{h AC}$ 、溶体化時効 $955^\circ\text{C}\times 1\text{h WQ}+540^\circ\text{C}\times 4\text{h AC}$ 、径 6.5 mm 棒には焼鈍 $720^\circ\text{C}\times 1\text{h AC}$ を施し、組織観察と引張試験を行った。

3.2 実験結果

Photo. 3 に溶解中の状態を示す。プラズマビームが途切れて見えるのは高周波コイルで囲まれているためである。溶解中、スクラップが溶解樋から溶湯に落ちることは認められず、また溶解樋の高さや充填率が変化しても大きな変化は認められなかった。

得られた鋳塊 (直径 80 mm×高さ 230 mm) の例を溶解後の溶解樋とともに Photo. 4 に示す。鋳塊のミドルからトップ側にかけて表面の酸化および割れが若干認められるが、おおむね良好な表面状態である。

鋳塊表面のトップ、ミドル、ボトムの化学分析結果をスクラップ主要成分と合わせて Table 2 に、鋳塊内部 (溶番 2) の表面近傍側と中央側の蛍光 X 線分析結果を Fig. 3 にそれぞれ示す。溶番 1 において、Al 量がスクラップ時に比べて低下しており、蒸発損失が認められる。なお鋳塊のトップ、ミドルに比べてボトムの Al、V 含有量が低下しているが、これは種板に純 Ti を用いたためである。また、鋳塊内部では表面近傍側と中央側にお

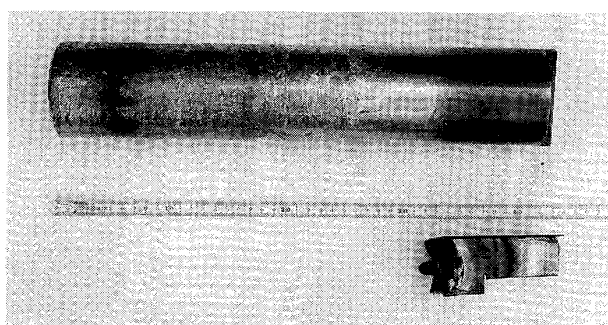


Photo. 4. The appearance of ingot produced by the package melting method.

Table 2. Chemical compositions (wt%) of ingots produced in the first experiment.

Heat No.	Ingot	Al	V	Fe	O	C	N	H
1	Top	5.65	4.23	0.20	0.17	0.011	0.007	0.002
	Middle	5.73	4.18	0.16	—	0.010	—	—
	Bottom	5.40	3.90	0.15	0.19	0.011	0.016	0.002
2	Top	6.31	4.29	0.22	—	0.011	—	—
	Middle	6.61	4.27	0.20	—	0.010	—	—
	Bottom	5.80	3.75	0.16	—	0.016	—	—
Melting stock		6.29	4.04	0.16	0.18	0.005	0.007	0.005
Specification AMS 4928		6.75 5.50	4.50 3.50	0.30	0.20	0.10	0.05	0.015

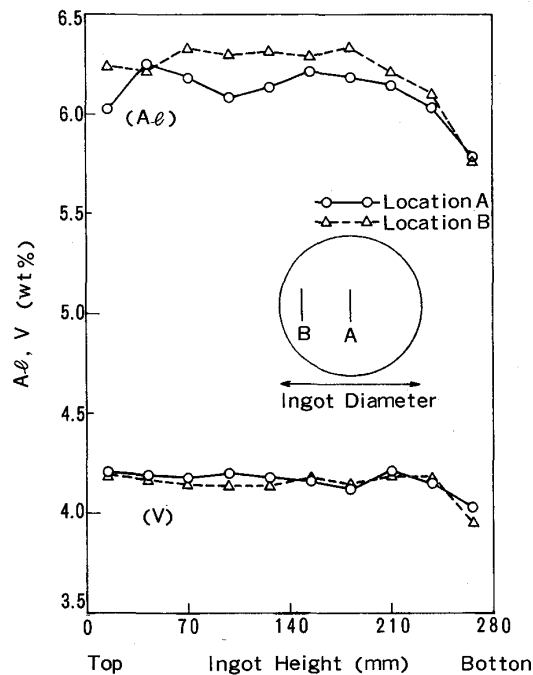


Fig. 3. Variation in Al and V contents inside the ingot, heat 2, by fluorescent X-ray.

いて Al, V とともにばらつきが小さいことがわかる。

Photo. 5 は鋳塊表面および内部のマクロ組織 (溶番 1) を示したものである。鋳塊のトップからボトムへと一方向のマクロ組織が認められる。また内部に偏析や欠陥などは認められない。なお、鋳塊側面が凹んでいるのは分析試料を採取したためである。

鋳塊より製造した径 9.5 mm 棒のミクロ組織を Photo. 6 に示す。焼鈍状態および溶体化時効状態ともに等軸 α を有する一般的組織である。

Fig. 4 は 径 9.5 mm 棒と径 6.5 mm 棒の引張試験結果を AMS 規格と合わせて示したものである。いずれも規格を十分満足しており、鋳塊のトップとボトム側で差は認められない。

このように本溶解法では一回溶解のみで健全なインゴットが得られるが、これは他のスクラップ溶解法と異なりスクラップが溶湯中に直接投入されず、一度溶解桶

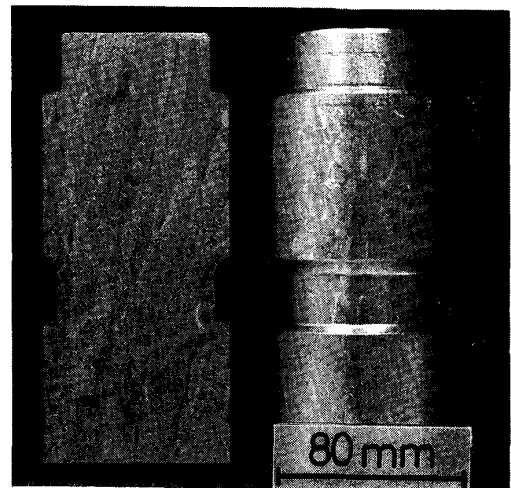


Photo. 5. Macrostructures of surface and center of the ingot, heat 1, produced by the package melting method.

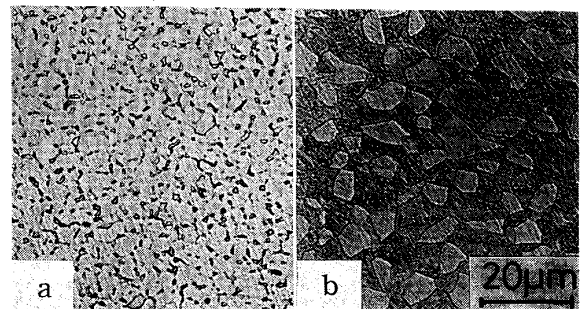


Photo. 6. Microstructures of Ti-6Al-4V bars with diameter of 9.5 mm at (a) annealed condition, 720°C×1 h A. C. and (b) STA condition, 955°C×1 h W. Q. → 540°C×4 h A. C..

上で溶融し液滴となつてモールド中に落下するためと考えられる。この点も本方法が従来法と大きく異なる点である。

4. 第二回溶解試験

前回の溶解試験により、本方法での Ti 合金スクラップの溶解の可能性が確認されたため、続いて、溶解桶に Ti 合金のかわりに純 Ti を使用した場合およびスク

ラップ原料に塊状や板状の端材でなく切粉を使用した場合について検討することとした。

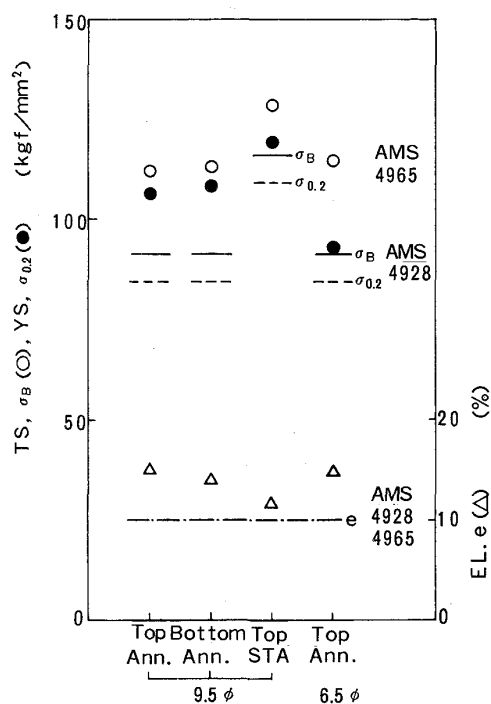


Fig. 4. Tensile properties of bars in the first experiment.

4.1 実験方法

Table 3 に本実験に使用した溶番 (No.1 は欠番), スクラップ原料の形状, 溶解樋の材質, 溶解樋の重量, スクラップ原料の重量および溶解樋の断面形状などの諸条件を示した. 切粉はプレスで圧力を加えて細片に破断し, その後アセトン中で超音波洗浄・乾燥して原料とした. ブロック材はアルミナ粒でブラスト処理し, その後酸洗して原料とした. 溶解樋の長さは約 1100 mm であり, 溶番 5 の切粉の場合はほぼ全長にわたって溶解したが, 他は長さ約 700 mm まで溶解した. その結果, 径 80 mm, 高さ 300 mm, 重量約 6.8 kg の鋳塊を得た. これを Fig. 5 に示す工程で加工し, 中間製品として径 20 mm 棒と最終製品として 12 mm×12 mm 角棒を製造した.

確性試験として, 径 20 mm 棒のトップおよびボトムでの分析および径 20 mm 棒の一部をさらに熱間鍛造した 12 mm×12 mm 角棒について引張試験と組織観察を行つた.

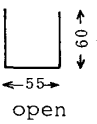
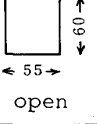
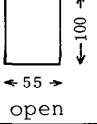
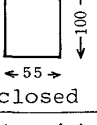
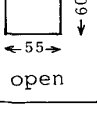
4.2 実験結果

Photo. 7 にここで溶解した 5 本の鋳塊の外観を示す. いずれの溶解条件でも良好な外観を呈している.

Fig. 6 から 8 に径 20 mm 棒のトップ側とボトム側の Al, V, Fe, O, C, N, H の分析結果を示す.

Fig. 6 の結果から, 純 Ti 製の溶解樋を用いた溶番 2

Table 3. Test conditions in the second experiment.

Heat No.	Scrap Type	Gutter Material	Weight of Gutter and Scrap (kg)		Cross-section of Gutter (mm)
2	massive scrap	C. P. Ti	gutter scrap total	0.50 7.10 7.60	
3	massive scrap	Ti-6Al-4V	total	7.30	
4	massive scrap + turning	Ti-6Al-4V	gutter + massive scrap turning total	4.34 3.16 7.50	
5	turning	Ti-6Al-4V	gutter turning total	1.74 5.66 7.40	
6	massive scrap	C. P. Ti	gutter scrap total	1.20 6.20 7.40	

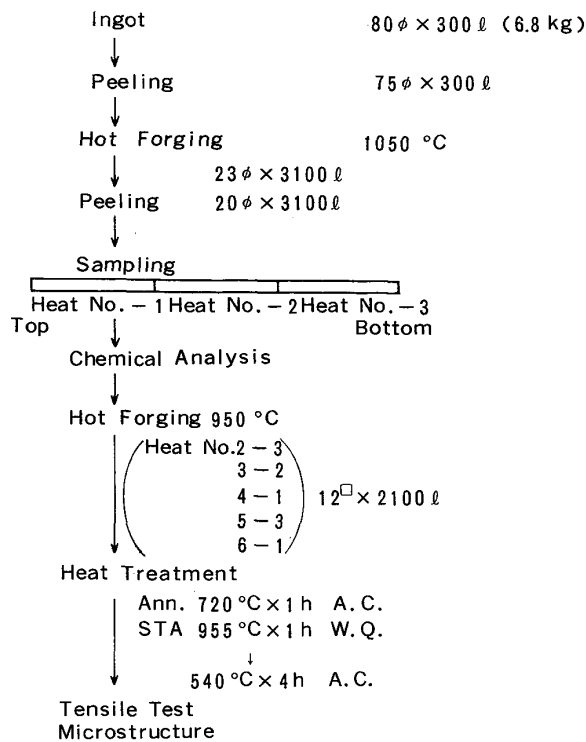


Fig. 5. Flow sheet of manufacturing and evaluation of Ti-6Al-4V bars.

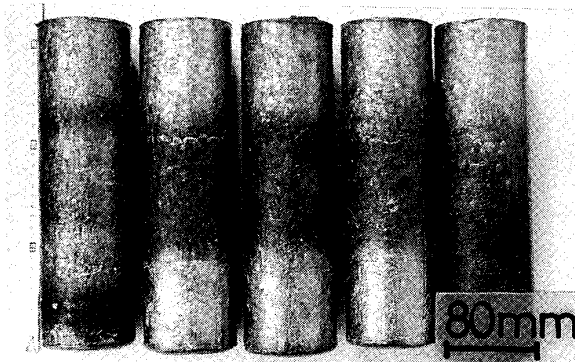


Photo. 7. The appearance of ingots produced by the package melting method in the second experiment.

と6で合金成分がやや希釈されているものの、ほぼAMS規格内に入っているが、むしろすべてTi-6Al-4V合金を使用した溶番4の方が全体的に合金濃度が下がっていることが認められる。スクラップを全量塊状とした溶番3と全量切粉とした溶番5とも合金成分は規格内に十分収まっており、切粉と塊状の両方を使用した溶番4の合金濃度が低下していることは不思議である。

Fig. 7の結果から、Feは溶解後も規格内に十分収まるものの、O量は規格値よりもかなり増大する傾向にあることが認められる。特に切粉を使用したHeat No.4および5ではO量がかなり増大している。

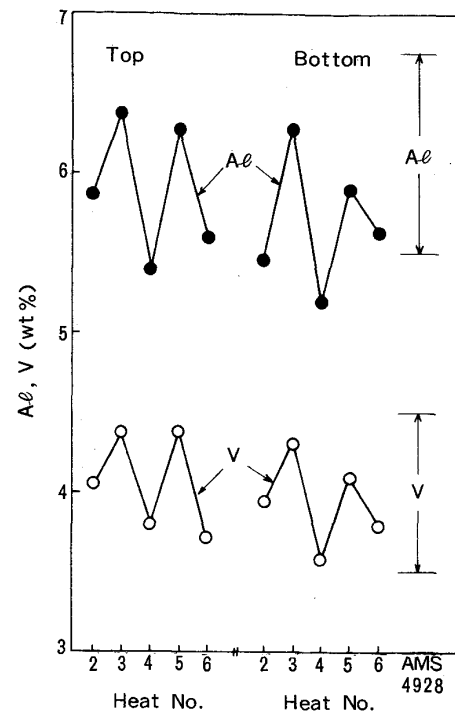


Fig. 6. Al and V contents at the top and bottom of ingots in the second experiment.

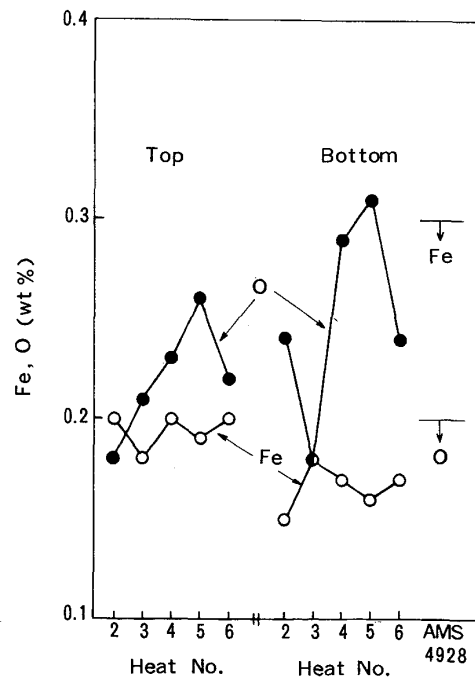
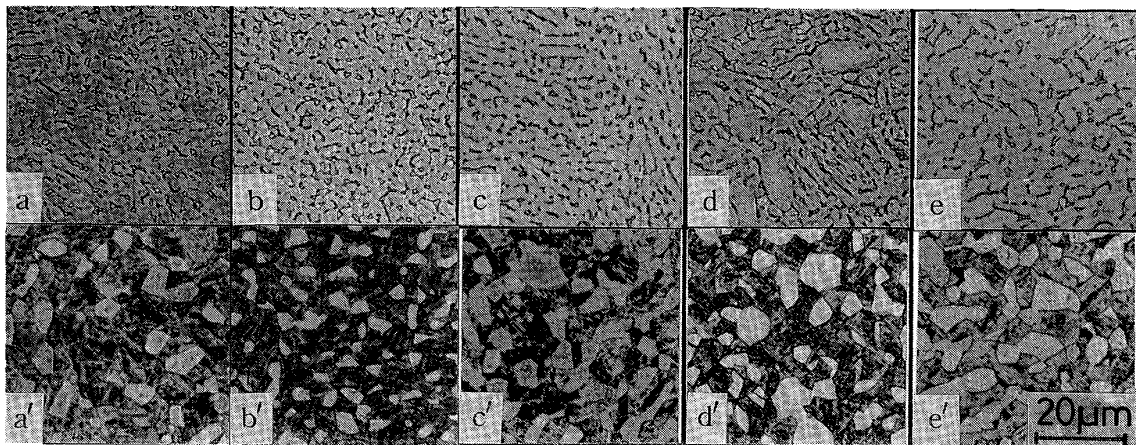


Fig. 7. Fe and O contents at the top and bottom of ingots in the second experiment.

Fig. 8の結果から、C、NおよびHは一応規格を満足することがわかる。ただし、この場合も切粉を使用したHeat No.4および5ではC量がかなり増大することが認められる。



a, b, c, d, e : Ann., Heat No. 2, 3, 4, 5, 6
a', b', c', d', e' : STA, Heat No. 2, 3, 4, 5, 6

Photo. 8. Microstructures of bars produced from ingots in the second experiment.

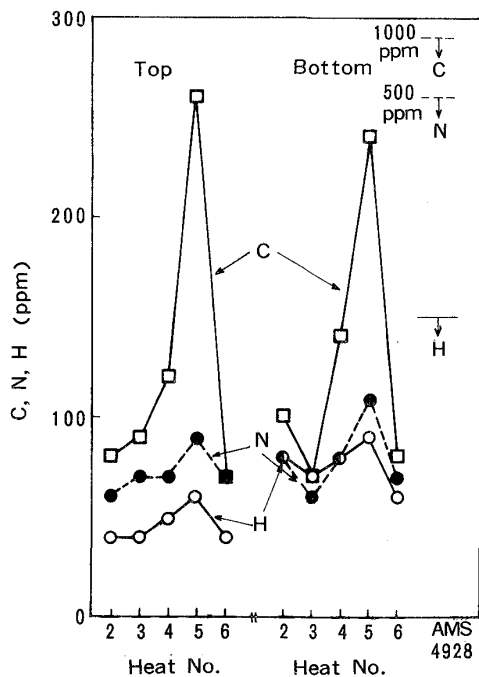


Fig. 8. C, N and H contents at the top and bottom of ingots in the second experiment.

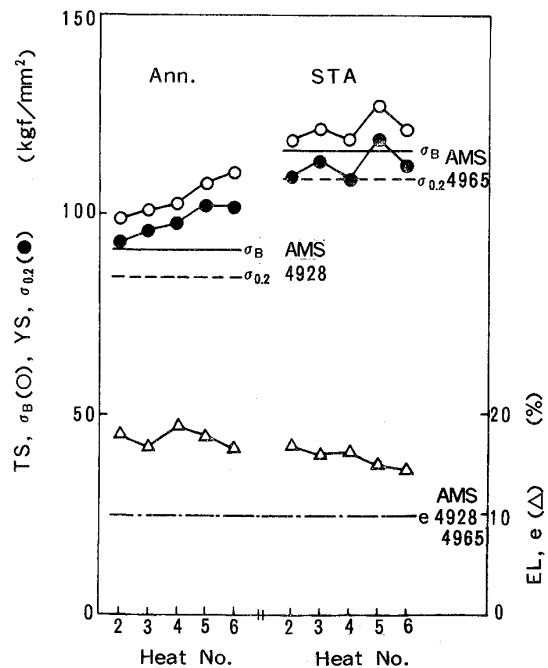


Fig. 9. Tensile properties of bars produced from ingots in the second experiment.

Fig. 9 に 12 mm×12 mm 角棒の引張試験結果を示す。焼鈍状態および溶体化時効状態とも規格を満足していることがわかる。Fig. 7 の結果から O 量の増大による脆化が懸念されたが、伸びも十分であり、かつ溶解方法によらず最終製品の引張性質は 10% 内のばらつきに収まっている。

Photo. 8 に引張試験を行った素材のミクロ組織 (T 断面) を示す。α + β 領域での加工度が鍛錬比 2.8 とや

や小さいため、焼鈍状態では完全な α + β 等軸晶になりきっていないが微細な二相組織である。ただ全量切粉を使用した溶番 5 については、O 量および C 量が多いことによる α 相の安定化と思われる粗大な α 晶が混在する組織となっている。しかし、溶体化時効状態では通常材と同等かつ本実験の他の試料とも差異のない組織を呈している。

5. 結 言

Ti 合金スクラップを今までの溶解法と異なり、その形状と無関係に同材質の溶解樋の上に詰め込み、これを溶解炉中に水平に設置し、加熱源として例えばプラズマビームなどを用いて先端より順次溶解する一括溶解法 (Package melting) を考案し、種々の条件で溶解を行い、続いて、これを棒に加工して材質について検討を行った。

目的どおり溶解樋に入るものであればあらゆる形状のスクラップが溶解可能であり、溶解作業も極めてスムーズである。得られた鋳塊も偏析や引け巣もなく健全であり、再溶解の必要がなく、そのまま塑性加工が可能であることが確認された。

塑性加工性も通常材と変わらず良好であり、棒などの最終製品が容易に製造できる。またこれら最終製品の機械的性質も通常材と大差ないものとなっている。ただしスクラップを使用しているため、特に切粉が多い場合は表面の酸素富化層による酸素量の増大が避けられず、そのまま AMS 規格を満足することは困難である。しかし切粉中の酸素富化層は極めてうすいといわれており切粉を酸洗して表面の酸素富化層を除去すればインゴット中

の酸素も低減できると考えられる。さらにいえば本実験結果でも示しているように酸素量が 2 000 ppm 以上であっても、機械的性質は 2 000 ppm 以下のものに対して 10 % 内のばらつきで収まるため一般用途には十分使用可能と考えられる。

軽くて強く耐食性のある材料として、Ti 合金は一般材としての需要も急激に増大しているが、高価格が実用化の最大の障碍となつている。この高価格の問題を打ち破るものとして、スクラップの形状にとらわれず一括して溶解できる本溶解法は、Ti 合金製品の原価低減に極めて有効であると考えられ今後の発展が期待される。

文 献

- 1) 例えば K. RÜDINGER : Titanium '84 Science and Technology, 1 (1985), p. 249
- 2) 前 義治 : チタニウム・ジルコニウム誌, 33 (1985), p. 15
- 3) 小泉昌明 : 金属, 11 (1983), p. 36
- 4) H. B. BOMBERGER and F. H. FROES : J. Met., 12 (1984), p. 39
- 5) K. RÜDINGER : Titanium '84 Science and Technology, 1 (1985), p. 55
- 6) 岡 勉, 前 義治 : 鉄と鋼, 71 (1985), S1634