



熱プラズマ溶解におけるチタンの表面温度分布

富田 晃生*・須佐 匡裕*²・永田 和宏*²

Distribution of Surface Temperature of Molten Titanium by Thermal Plasma

Akio TOMITA, Masahiro SUSA and Kazuhiro NAGATA

Synopsis : Surface temperature of molten titanium by thermal plasma was measured by a radiation thermometer. Direct current arc plasma was generated in a transferred type plasma system, in which a tungsten rod was used as a cathode and water-cooled copper plate as an anode. Titanium in column of about 3 grams in weight was melted by argon and argon-3~5%hydrogen plasma with the electric power of about 400 watts. The surface temperature was measured by a radiation thermometer and it was corrected by emissivity of molten titanium. The emissivity was determined using temperatures measured by a radiation thermometer and a thermocouple.

The emissivities of molten titanium were 0.33 and 0.25 in argon plasma and argon-hydrogen plasma, respectively. The surface temperature was the highest at the top of molten titanium and went downward steeply far from the top. The highest temperatures were approximately 2800K and 3000K in argon plasma and argon-hydrogen plasma, respectively. High temperature area above 2200K was limited to the area where plasma flame was directly irradiated. The temperature in the other area was approximately 1940K, around the melting point.

Key words : thermal plasma ; surface temperature ; molten titanium ; emissivity ; argon gas.

1. 緒言

熱プラズマは、そのもつ熱的、化学的特徴を生かして様々な材料プロセスに利用され、金属の溶解精錬分野においても高融点金属や活性金属の溶解に利用されている。しかし、そのプロセス研究に比較し、プラズマと熔融金属との反応に関する基礎的研究は少ないのが現状である。このような高温反応の機構を熱力学的に解析する場合、反応に最も寄与していると考えられる温度、すなわちプラズマが直接作用する熔融金属表面の温度を知ることが非常に重要となる。

この熔融金属の表面温度分布を測定する場合、熱電対等の接触方式の温度計で直接測定することは、被測定物の温度が2000℃以上の高温であること、また表面に大きな温度勾配があることが予想されることから非常に困難である。そのため測定には非接触方式の温度計を使用せざるを得ない。熱プラズマで熔融中の金属の表面温度を非接触方式で測定した報告例を挙げると、石塚ら¹⁾は、最大10kWのAr-H₂プラズマで5gのイルメナイト鉱を熔融還元した際、熔融試料表面の中でアークの影響の少ないつば接触部近傍の温度を光高温計を用いて測定した。その結果、10%H₂では約2100K、20%H₂では約2300Kと報告している。古ら²⁾は、数kWのArプラズマで4gの酸化チタンの熔融還元を炭素を

用いて行った。そしてその熔融温度を二色温度計を用いて測定し2600℃と報告している。またA. V. Laktionovら³⁾は、Ar-N₂プラズマで鉄を溶解し、その熔融温度を放射温度計を用いて測定した。そしてAr中では1960℃、N₂分圧0.2atmでは2000℃、0.4atmでは2250℃と報告している。しかし、いずれの報告も温度測定が主たる目的ではなく実験上の目安として測定した程度のものであり、測定点の位置を正確に定め、大きな温度勾配があると予測される表面の温度分布までは測定していない。

非接触方式で表面温度を測定する場合、被測定物の表面の放射率の決定が不可欠である。しかし、これまでの報告では被測定物の放射率に関する検討が不十分である。また放射率に関する多くの研究^{4)~8)}は、固体金属に関するものがほとんどであり、液体金属に関しては非常に少なく、Fe, Co, Ni, Cr, SiおよびCuに関する数件の報告があるだけである。

そこで本研究では、近年プラズマによる溶解法が開発された活性金属であるチタンに関して、その溶解時のプラズマと熔融チタンとの界面の反応機構を熱力学的に解析するため、最も重要な因子である表面温度をその測定位置を正確に定めて放射温度計で測定し、その表面温度分布を調べた。また熔融チタンの放射率は、その測定データがほとんどないため熱電対をプラズマ溶解中のチタン表面に直接接

平成5年2月17日受付 平成5年9月10日受理 (Received on Feb. 17, 1993; Accepted on Sep. 10, 1993)

* 東京工業大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152)

* 2 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

して真温度を測定し、同一点の放射温度計での測定温度と比較して決定した。そしてその値をもって放射温度計で測定した表面温度を補正した。

2. 実験方法

2・1 直流アーク溶解

Fig. 1 に使用した直流移行型の小型プラズマ溶解装置を示す。カソードには直径 3 mm、長さ 50mm のタングステン棒を、アノードには直径 30mm の水冷銅板を使用した。チャンバーは内径 50mm、長さ 250mm の円筒形透明石英ガラスである。

試料は直径 8 mm、高さ 13mm、質量約 3 g のチタン丸棒で、アノード銅板上に置きアルミナチューブでその周囲を囲む。アルミナチューブは、溶融時に半球状になる試料の形状を各試料ごと一定に保持する役割をする。(Fig. 2 参照)

プラズマは、両極に約 115V の直流電圧を印加し、高周波スターターでカソード先端からパイロットアークを飛ばすことによって発生させた。プラズマは、タングステンカソードとチタン試料との間に発生し、試料の上半分を溶解させた。主な溶解条件を Table 1 に示す。ただし、水素を 3 ~ 5 % 添加するとアーク電圧が上昇するので、アーク電流を下げプラズマ出力が約 400W と一定になるようにした。

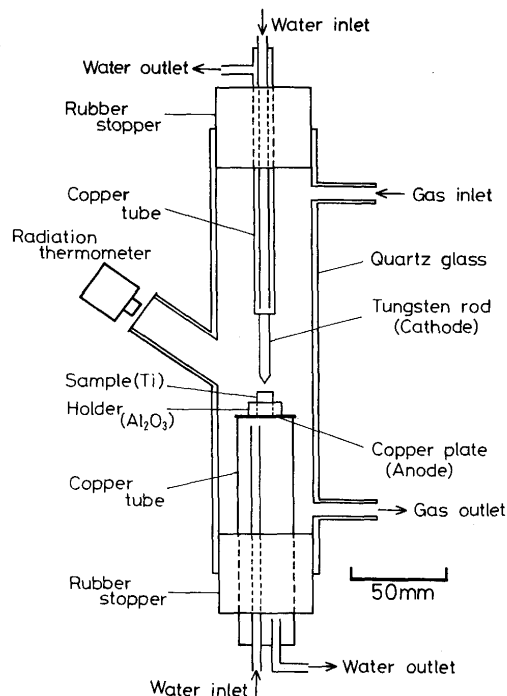


Fig. 1. Schematic diagram of plasma generator.

Table 1. Melting conditions.

Arc current	30A
Arc voltage	13.5V
Arc length	3mm
Gas flux	300ml/min.
Gas composition	Ar, Ar-3~5% H_2

2・2 溶融チタンの表面温度測定

溶融チタンの表面温度は、チタン試料の上半分が溶解しプラズマ炎が安定になりアーク電流およびアーク電圧が一定になったことを確認した後、試料から 10cm の位置にセットした放射温度計を用いて測定した。放射温度計は検出素子シリコン、測定波長 650nm の単色放射温度計で、測定可能温度範囲は 900 ~ 3000℃ である。ここで、Ar や H, Ti の発光スペクトルによる測定温度への影響を評価してみる。使用されている 650nm のフィルターの半値幅は 55nm で、この波長範囲には強い Ar のスペクトル (696.5nm) は存在しない。H (656.3nm) と Ti (625.8nm) の発光スペクトルが存在するが、その発光のエネルギーは 3000K において熱放射のエネルギーが $6.6 \times 10^5 \text{ J/s} \cdot \text{cm}^3$ であるのに比べ、それぞれ $2.9 \times 10^3 \text{ J/s} \cdot \text{cm}^3$ と $2.6 \times 10^2 \text{ J/s} \cdot \text{cm}^3$ で、0.4% と 0.04% 程度である。結局、放射温度計による表面温度測定にプラズマガスの発光は影響を及ぼさない。また、実験中プラズマが不安定になった時、短時間に間欠的にプラズマ炎が照射している点の温度を放射温度計を用いて測定したところ、プラズマ炎を通して測定している状態と通さずに測定している状態があるにもかかわらず測定温度に変化が見られなかった。この実験結果からも放射温度計による表面温度測定にプラズマガスによる影響はないと判断した。また測定精度は 2000℃ 未満で測定値 $\pm 1.0\%$ 、2000℃ 以上では $\pm 2.0\%$ である。測定点の大きさは接写レンズを用いて直径 0.4mm まで絞っている。これは面積にすると 0.125 mm^2 で、溶融チタンの表面積約 100 mm^2 に対して非常に小さく、表面上の細かい温度分布を測定することができる。

チタン試料の上半分は、溶解すると Fig. 2 に示すような半球状になる。表面温度分布を測定するため、基準点を図中の Top とし測定点の位置をそこからの角度 $\Delta\theta$ で表わした。ここで Top とは、プラズマ溶解により最高温度となる点であり、試料の中心軸とは必ずしも一致しないため図中ではずらして表記した。 $\Delta\theta$ は (1) ~ (4) 式により計算した。

$$V = \pi R^3 (2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi) / 3 \dots\dots\dots (1)$$

$$V = V_0 (l_0 - h) / l_0 \dots\dots\dots (2)$$

$$r = 2R\sin\phi \dots\dots\dots (3)$$

$$d^2 = 2R^2 (1 - \cos\Delta\theta) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、V および R はそれぞれ溶融部の体積および半径で

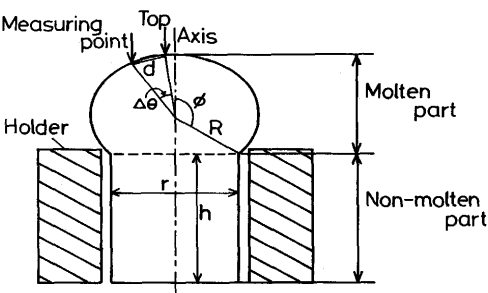


Fig. 2. Cross section of melted sample.

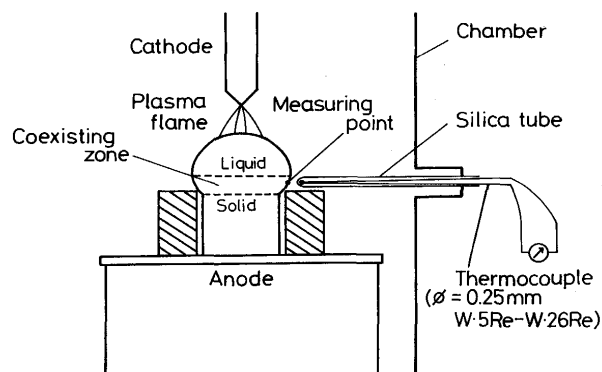


Fig. 3. Scheme for temperature measurement of molten titanium surface by a thermocouple.

あり、 V_0 、 l_0 および r は溶融前の試料の体積、高さおよび直径である。 ϕ は溶融部底部と中心軸との角度であり、 h は未溶融部の高さである。また d は溶融チタン頂上から測定点までの距離である。 V_0 、 l_0 および r は溶解前に測定し、 h は溶解後測定できるので(1)～(3)式から R が決定され、さらに温度測定中に放射温度計のファインダー内の目盛によって測定した d を用いて(4)式から $\Delta\theta$ を求めた。

2・3 溶融チタン表面の放射率測定

溶融チタン表面の放射率は、放射温度計と熱電対を用いて同一測定点の温度を測定し、その測定値から計算により求めた。Fig. 3は、熱電対による溶融チタン表面の温度測定の模式図である。熱電対は直径0.25mmのW・5%Re-W・26%Reで、2623Kまで測定可能である。使用した熱電対は、アルゴン雰囲気中でR型熱電対を用いて1923Kまで校正し、高温域に外挿して補正した。また、保護管および絶縁管にはシリカチューブを使用した。シリカチューブの先端の大きさは直径約1mmである。測定は、プラズマ炎が直接接触していない固液共存領域の一点で行った。その一点の温度を放射温度計で測定した後、熱電対の温接点を同一測定点の表面に接触させる。放射率は、ウィーンの放射式から得られる(5)式に二つの方法で測定した温度を代入して求めた。

$$1/T = 1/S + (\lambda/c_2) \ln(\epsilon/\epsilon_s) \quad (5)$$

T ：熱電対による測定温度(真温度)

S ：放射温度計による測定温度

ϵ_s ：放射温度計に設定した放射率(0.65)

ϵ ：表面の放射率

λ ：放射温度計の測定波長(650nm)

c_2 ：第2放射定数(1.4388×10^{-2} mK)

3. 実験結果

3・1 溶融チタン表面の放射率

固液共存領域での二つの方法による温度測定において、放射温度計による測定では、時間変化のほとんどない安定な測定値が得られた。しかし、熱電対による測定では、測

定ごとに不安定な起電力が得られた。Fig. 4は、熱電対の温接点を試料表面に接した際のチャートに記録された起電力変化の代表的な三つのパターンを模式的に表わしたものである。10秒以上経過すると、ほとんど切れてしまう。ここで、どの値をもって溶融チタン表面の真温度とするかが問題となる。熱電対と保護管あるいは熱電対と試料との反応などから正確に測定できる熱電対の寿命を考えると、最初のピークが最も真温度に近いと考えられることから本実験では、その値をもって真温度とした。その結果、温度はチタンの融点近傍であることがわかった。これは固液共存領域と判断した実験中の観察結果と一致した。この判断の根拠は、溶融中の試料を目視によって観察したところ、固液界面と見られる線が観察され、その線はプラズマ炎の微妙な揺れにともない上下に振動していたので、その線の近傍の測定点を放射温度計で測定したところ、測定点上への線の通過にともなう温度変化がみられなかったという観察結果である。

Fig. 5に(5)式より求めたArプラズマおよびAr-3～5% H_2 プラズマ中の溶融チタン表面の放射率を示す。この結果よりArプラズマ中の溶融チタン表面の放射率は0.33、Ar-3～5% H_2 プラズマ中の溶融チタン表面の放射率は0.25であった。

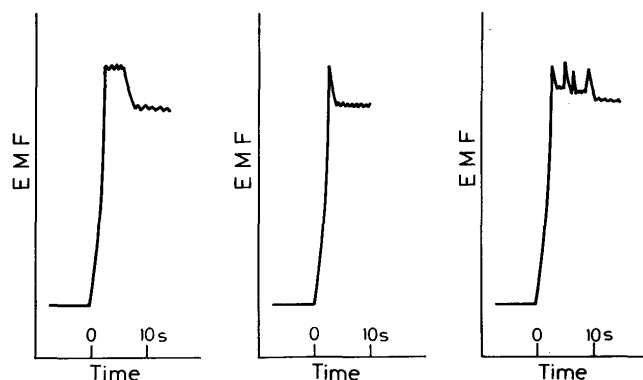


Fig. 4. EMF change by insertion of a thermocouple.

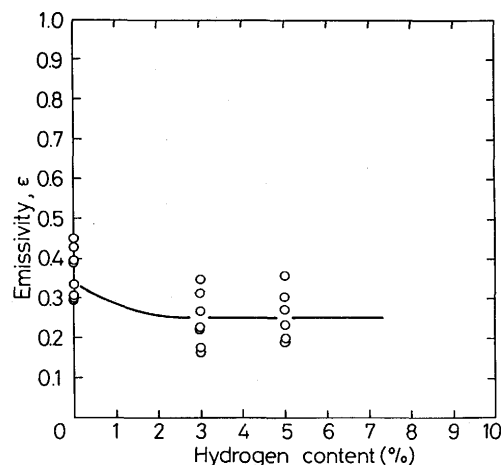


Fig. 5. Emissivity of molten titanium.

3・2 溶融チタンの表面温度分布

Fig. 6 にArプラズマ中の溶融チタンの表面温度分布を示す。図中のプロットは、放射温度計に放射率0.65とセットして測定した溶融チタンの表面温度である。この0.65という値は過去のデータ⁹⁾を参照した。図中の○□△の記号の違いは、試料の違いを表わし測定の再現性を示している。実線は、測定値を放射率0.33で補正した値である。溶融チタンの頂上温度は約2800Kに達し、頂上から離れるとともに急激な温度低下がみられる。Fig. 7 は、模式的に溶融チタン表面に等温線を描いたものである。2200K以上の高温になるのは、プラズマ炎が直接照射している頂上近傍の小さい領域に限られ、頂上から離れた溶融部の大半の温度は、融点近傍ではほぼ一定である。

Fig. 8 にAr-3% H_2 プラズマ中の溶融チタンの表面温度分布を示す。図は放射率を0.25として補正した温度分布であり、測定のばらつきはArプラズマの場合(Fig. 6)と同程度であった。水素の添加により、頂上温度は200K程度上昇し温度勾配も大きくなった。しかし頂上から離れた溶融部の

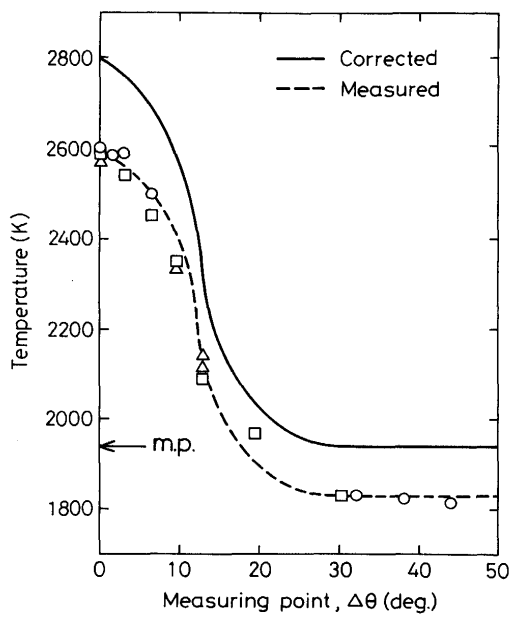


Fig. 6. Distribution of surface temperature of molten titanium in argon plasma.

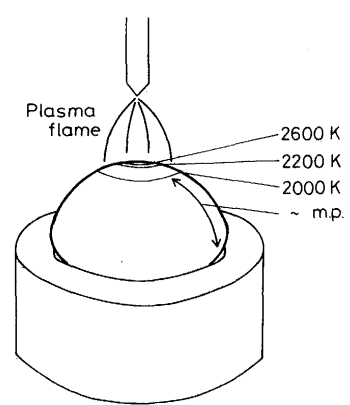


Fig. 7. Isotherms on the sample surface.

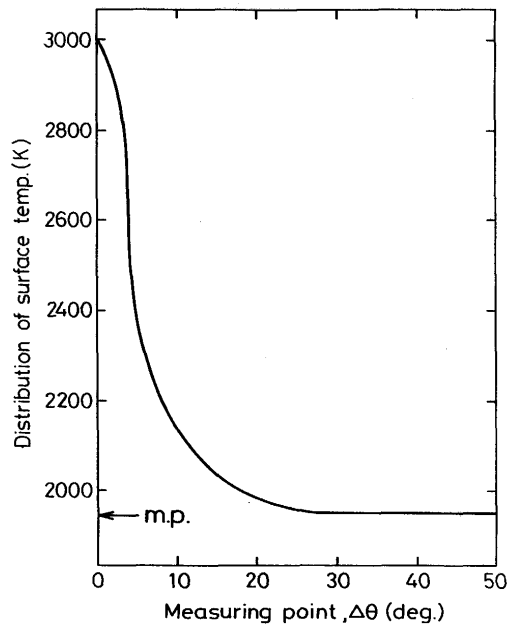


Fig. 8. Distribution of surface temperature of molten titanium in argon-3%hydrogen plasma.

温度は、融点近傍であり変化はなかった。また5% H_2 プラズマの場合の表面温度分布は、3% H_2 の場合とほとんど同じで大きな変化はみられなかった。

4. 考察

4・1 溶融チタン表面の放射率とその温度依存性

4・1・1 放射率の妥当性

Fig. 9 にFe, Co, Ni, CuおよびSiの放射率の温度依存性¹⁰⁾を示す。チタンの放射率に関するデータは、ほとんどが固体状態のものであり、液体状態のものとして報告されているのは、文献9)の0.65という値だけである。また、A. Sala⁴⁾により報告されているチタンの固体状態でのデータを温度に対してプロットし高温側に外挿すると、融点で0.45とい

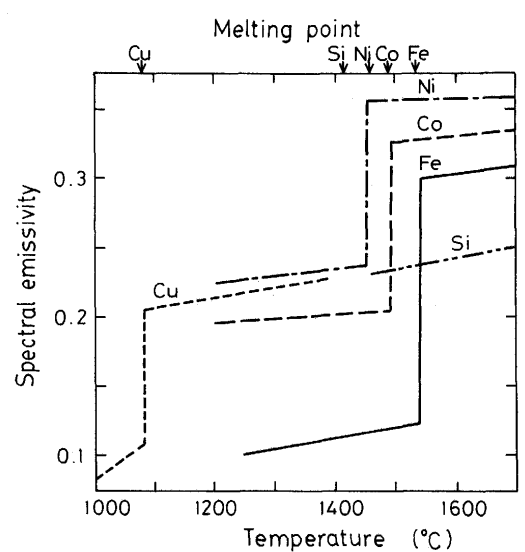


Fig. 9. Dependence of emissivity of iron, cobalt, nickel, copper and silicon on temperature.

う値が得られる。この0.45という値をもって固液共存領域での放射温度計による測定値を補正すると、1890Kとなる。これはチタンの融点よりも50Kほど低い温度であり固液共存領域の温度としては正しくない。またFig. 9から、これらの金属の放射率には固体-液体間に大きなギャップがあり、固体状態での放射率データから液体状態に外挿することは困難であることがわかる。一方、本研究では固液共存領域の温度を熱電対によって測定しているため、本実験で得た0.33という値は妥当性がある。

4.1.2 放射率の温度依存性

溶融チタンの放射率の温度依存性は不明であるが、他の溶融金属の放射率はFig. 9を参照すると、 $2.05 \times 10^{-5} \sim 6.95 \times 10^{-5}/K$ の正の温度依存性がある。また長根ら¹¹⁾は、溶融銅の放射率に関する研究で、その温度依存性は $3.19 \times 10^{-5}/K$ の負の傾向を示すと報告している。いずれにしても放射率の温度依存性は非常に小さい。そこで本実験では、溶融チタンの放射率の温度依存性はないと仮定し、チタンの融点近傍の温度で測定した放射率0.33をもって全ての測定値を補正した。ちなみに溶鉄と同様な傾向、すなわち $3.10 \times 10^{-5}/K$ の正の温度依存性があると仮定すると、融点1940Kで0.33の放射率は2800Kでは0.357となる。測定した頂上温度2580Kを0.33および0.357でそれぞれ補正すると、2800Kおよび2775Kとなり、その差は1%以下であり放射温度計の測定精度内に入る。

4.2 溶融チタン表面の放射率および温度分布に及ぼす水素ガスの影響

4.2.1 放射率に及ぼす水素ガスの影響

水素の添加によって放射率が小さくなった。この原因については、放射率に最も影響を与える要因である試料表面の状態の変化が考えられる。Arプラズマ溶解においては使用したArガス中に含まれる酸素($PO_2 = 10^{-5} \text{ atm}$)が、チタン表面に吸着する。これに対し、水素を添加すると雰囲気ガス中の酸素分圧が減少する($PO_2 = 10^{-20} \text{ atm}$ 以下)ためチタン表面への酸素の吸着料が減少すると考えられる。一般に、純金属に比べ金属酸化物の方が放射率が大きいので、本実験のような結果がみられた。したがって、本実験では純チタンの液体状態での放射率は0.25に近い値ということになるが、本実験のようなプラズマ溶解中という非常に大きな温度勾配下にある状態ではなく、雰囲気を制御した電気炉等で加熱し溶解した純チタンの表面の放射率を測定してみ必要がある。

4.2.2 表面温度分布に及ぼす水素ガスの影響

水素の添加によって溶融チタンの頂上近傍の温度が上昇

し、温度勾配が大きくなった。まず頂上近傍の温度が上昇したのは、熱プラズマから凝縮相への熱伝導には、解離した原子の会合による反応熱が大きく寄与していることから、解離によってその熱伝導度が大きくなる水素の影響によって、溶融チタン頂上部への伝達熱量が増加したためである。また温度勾配が大きくなったことに関しては、水素を添加するとピンチ効果によりプラズマ炎の形状が細くなり、試料への直接照射面積が小さくなったことから試料表面からの抜熱が大きくなったためである。溶融チタンの表面温度に及ぼす水素ガスの影響に関する報告はないが、三村ら¹²⁾は、水素プラズマ溶解法による高純度タンタルの製造の研究において、アルゴンに10~20%の水素を添加すると試料溶融温度が200~300K程度上昇すると報告している。

5. 結言

ArおよびAr-3~5% H_2 アークプラズマでチタンを溶解し、溶融チタン表面の放射率および温度分布を測定した。その結果は以下のとおりである。

(1) 本測定系での溶融チタン表面の放射率は、Arプラズマ中では0.33、Ar-3~5% H_2 プラズマ中では0.25である。

(2) 溶融チタン表面には急激な温度勾配があり、プラズマ炎が直接照射している頂上近傍の温度は2200K以上の高温になる。また頂上から離れた溶融部の大半の温度は、融点近傍でほぼ一定である。

(3) 3~5%の水素を添加することによって溶融チタンの頂上近傍の温度は上昇し、温度勾配は大きくなる。

文 献

- 1) 石塚隆一, 明石和夫: 日本金属学会誌, **45**(1981), p.1229
- 2) 古 偉良, 三村耕司, 谷内研太郎: 軽金属, **31**(1981), p.462
- 3) A. V. Laktionov, *et al.*: *Isv. VUZ Chern. Metall.*, **7**(1979), p.49
- 4) A. Sala: *Radiant properties of Materials*, (US, ISRN), (1986)
- 5) J. C. d'Entremont: *Transaction of The Metallurgical Society of AIME*, **227**(1963), p.482
- 6) 盛 利貞, 藤村侯夫, 東 敏宏, 吉本 宏: 鉄と鋼, **57**(1977), p.1198
- 7) 牧野俊郎, 長谷川宏幸, 成宮祥介, 松田昌平, 国友 孟: 日本機械学会論文集, **50B**(1984), p.2655
- 8) V. K. W. Lange und H. Schenck: *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, **39**(1968), p.611
- 9) 温度(工業計測技術大系1), (1965), p.243
- 10) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(日本鉄鋼協会編), (1972), p.308
- 11) 長根利弘, 富田晃生, 須佐匡裕, 永田和宏: 材料とプロセス, **5**(1992), p.27
- 12) K. Mimura and M. Nanjo: *Materials Transactions, JIM*, **31**(1990), p.293