

REM含有超耐熱合金へのESR法の適用

Application of ESR Process to REM Containing Superalloys

恩田 靖久*
Yasuhisa Onda

木原 茂*
Shigeru Kihara

高知尾 清孝**
Kiyotaka Takachio

希土類元素を添加した超耐熱合金へESR法を適用するにあたり、希土類フッ化物を主配合とし、酸化物を配合しないESRスラグを用いることによって、希土類元素の添加が可能となった。ESRスラグ中の希土類フッ化物の配合濃度を変化させることにより、ESR鋼塊中の希土類元素濃度の制御が可能になった。

During the Electro-Slag-Remelting (ESR) process applying to superalloys, the addition of the rare earth metal (REM) became possible by using rare earth fluorides and calcium fluorides in the ESR slag without any oxides. By controlling the amount of REM fluorides in the ESR slag, it became possible to control the concentration of REM in ESR ingots.

●Key Word：エレクトロスラグ再溶解法，希土類元素，超耐熱合金

●R&D Stage：Mass-production

1. 緒言

エレクトロスラグ再溶解法（ESR法：Electro-Slag-Remelting Process）は、非金属介在物の低減、炭化物の均一化と微細化、偏析の低減などに有効な溶解法で、特に高性能、高信頼性が要求される材料の溶製に用いられる。また、超耐熱合金の熱間加工を容易にする目的でESR法を用いる事例も多く^{1)～5)}、これは主として極低硫化と組織の均一微細化による改善効果を期待するものである。ESR法の構成を図1に示す。ESR法は電気炉、誘導炉などで製造した消耗電極を水冷鋳型内の熔融スラグに浸漬して通電する際、スラグに発生するジュール熱によって消耗電極先端を溶解し、水冷鋳型内で積層凝固させることによって、均質な鋼塊を製造する方法である。

日立金属は、活性元素を含有する超耐熱合金の一部をESR法により造塊しているが、活性元素の成分変動や偏析を抑制して均一化することが品質を確保するうえで重要である。特に、酸素との親和力が強い希土類元素（REM：Rare Earth Metal）の制御は容易でなく、REMを含む超耐熱合金の製造にESR法が適用された例は少ない。これは、一般にESR法は、スラグ精錬であり、かつオープンプロセスであるために、REMはESRプロセス中において酸化され、消耗電極中の含有量に比較して20%内外の量し

か残存せず、その残存量も安定しないためである。

本報告は、REMを含有した超耐熱合金をESR法で製作する方法の改善に関して、スラグ組成を適切に選定するこ

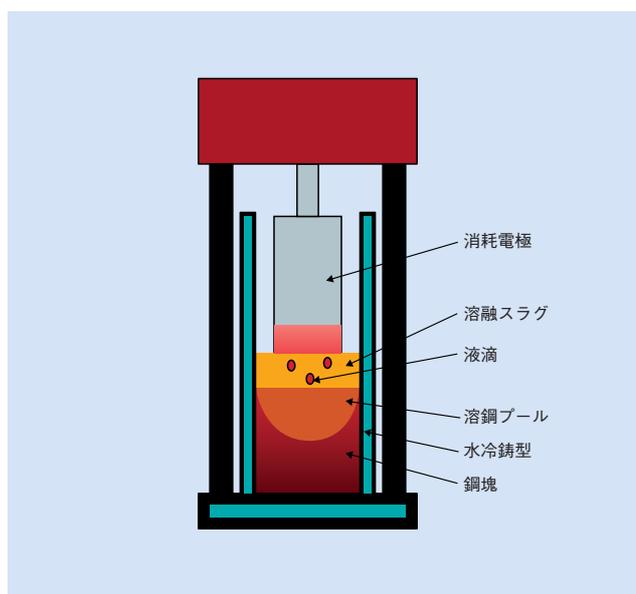


図1 ESR法の構成
Fig. 1 Configuration of ESR process

* 日立金属株式会社 特殊鋼カンパニー
** 日立金属株式会社 軟磁性材料カンパニー

* Specialty Steel Company, Hitachi Metals, Ltd.
** Soft Magnetic Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.

とにより、REM含有量の制御を実用レベルまで高めたことに関するものである。

2. 実験方法

2.1 供試鋼の成分

実験に供した合金 (Alloy188) の代表成分を表1に示す。REMとしてLa (ランタン) を含有したCo基合金であり、ESR用の消耗電極は真空誘導炉にて製造した。

表1 供試鋼Alloy188の成分 (mass%)
Table 1 Chemical composition of Alloy188 (mass%)

C	Ni	Cr	W	Co	Al	La
0.07-0.12	23.00-24.00	23.00-24.00	15.00-16.00	bal.	0.20-0.30	0.03-0.05

2.2 ESR設備

実験に使用したESR設備の仕様を表2に示す。

表2 ESR設備仕様
Table 2 Specifications of ESR apparatus

項目	仕様
電源容量 (kVA)	800
定格電流 (A)	12,000
定格電圧 (V)	70
電極駆動装置	チェーンドライブ式
モールド	固定式

2.3 ESR操業条件

ESR操業条件を表3に示す。

表3 ESR操業条件
Table 3 Operating conditions of ESR process

項目	ESR操業条件
スラグ組成	別記 (後述)
スタート方法	コールドスタート法
溶解雰囲気	不活性ガス (Arガス) 雰囲気
消耗電極溶製	VIM (真空誘導溶解法)
消耗電極質量	1トン
消耗電極手入れ	表面黒皮除去

3. 実験結果

3.1 予備実験

ESR法におけるREM含有量の制御方法には、スラグ組成の選定と溶解雰囲気制御の2種類がある。前者のスラグ組成に関してはLaの歩留に影響するため、各種スラグ組成に関して適否の検討を行った。詳細はESR前後での成分変動を調べた結果とあわせて後述する。

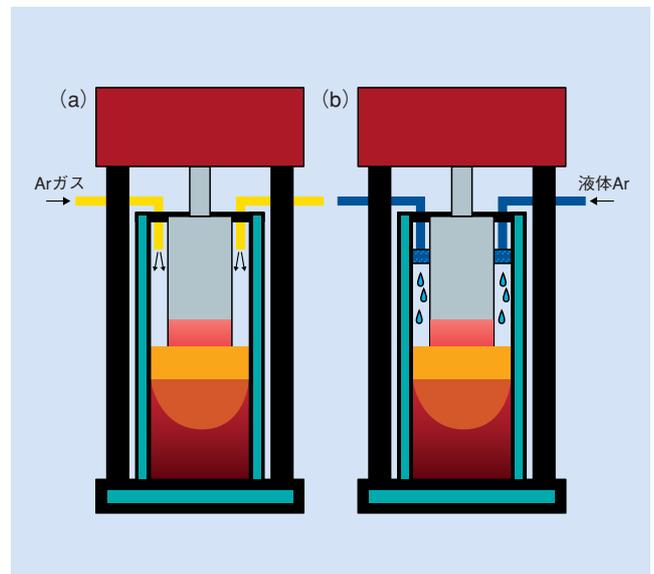


図2 シール法の概要 (a) Arガスシール法 (b) 液体Arシール法
Fig. 2 Schematic sealing method: (a) Ar-gas sealing (b) liquid-Ar sealing

まず溶解雰囲気の影響を調査するために、不活性ガス (Ar) 雰囲気中での溶解と大気中での溶解を比較して上記の検討を行った。Ar雰囲気にするためのシール方法については図2 (a), (b) に示す2種類の方法を検討した。図2 (a) に示すArガスシール法は、モールド上部を密閉しノズルを介してArガスを吹き込み、モールド内をAr雰囲気とする方法で、モールド内の酸素濃度は0.5%以下となる。一方、図2 (b) は本研究で採用した液体Arシール法であり、前述のArガスの代わりに液体Arを焼結金属製の噴出ノズルを介して滴下させ、熔融スラグの表面直上で気化させることによって、スラグを大気と遮断する方法である。Arガスシール法に比べてシール度が高いことが特長である。再溶解雰囲気の違いによるLa, N, O含有量の変動を表4に示す。

表4 再溶解雰囲気とLa, N, O含有量の変動
Table 4 Change of atmosphere and chemical composition

再溶解雰囲気		化学成分 (mass%)		[N], [O]はmass-ppm	
		La	[N]	[O]	
大気	消耗電極	0.12	21	6	
	ESR鋼塊	0.03	110	41	
Arガス	消耗電極	0.10	22	3	
	ESR鋼塊	0.03	25	40	
液体Ar	消耗電極	0.04	25	9	
	ESR鋼塊	0.01	28	26	

再溶解雰囲気の差異によるLaおよび酸素濃度に有意差は見られないが、窒素濃度の変動幅には大きな差が見られた。Ar雰囲気にして大気と遮断することによって、大気からの窒素ピックアップが大幅に抑制されている。した

がって、大気からの遮断に関してはシール効果が発揮されており、スラグの酸化も抑制されていると考えられる。一方、Arシール方法の違いによる有意差は見られなかった。

したがって、Laの含有量制御に関しては溶解雰囲気よりもスラグ組成に大きく依存していると考えられ、シール方法はArガスシールで十分なことが確認できたので、次にESRスラグ組成について調べた。

表5に予備実験に用いたESRスラグ組成と、消耗電極およびESR鋼塊中の成分分析値をまとめて示す。実験では、REMをLaとし、スラグ中への添加はLaのフッ化物であるLaF₃を使用した。なお、スラグ組成以外のESR溶解条件は同一とした。

表5 ESRスラグ組成とAl, La, O含有量の変動
Table 5 Change in slag composition and chemical composition

No.	スラグ組成 (mass%)				化学成分 (mass%) [O]はmass-ppm			
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	LaF ₃	Al	La	[O]	
1	53	13	13	21	消耗電極	0.22	0.04	7
					ESR鋼塊	0.22	0.01	21
2	33	14	14	39	消耗電極	0.26	0.10	3
					ESR鋼塊	0.30	0.03	40
3	33	14	14	39	消耗電極	0.24	0.12	6
					ESR鋼塊	0.27	0.03	41

試料No.1は、CaF₂-Al₂O₃-CaO系の基本三元系スラグに21 mass%のLaF₃を添加したものであるが、Laの含有量は消耗電極中の含有値0.04 mass%に対して、ESR鋼塊中では0.01 mass%と1/4に、すなわちESR後のLa歩留は25%になった。図3に、試料No.1のESRスラグ中のLa量の変動を示す。ESR鋼塊の底部 (Bottom) から鋼塊の頂部 (Top) にかけて、ESR鋼塊の表面に付着していた、いわゆるスキンスラグ中のLa濃度は、配合La濃度 (15 mass%) に比べて増加しており、LaがESRスラグ中へ移

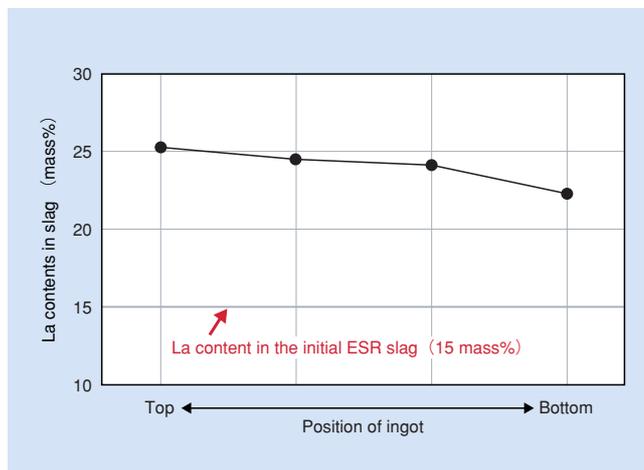


図3 予備実験材のスラグ成分変動 (試料No.1)
Fig. 3 Change in slag composition in preliminary experiment (Sample No. 1)

行していることがわかる。一方、ESR鋼塊の酸素量は消耗電極の酸素値7 ppmに対して、21 ppmと3倍に増加している。これは、Laは酸素との親和力が大きいためESR時に酸化物となり、一部はスラグに移行するが、残りは溶鋼から分離されないままESR鋼塊中に酸化物として残存していることを示唆している。

試料No.2とNo.3は、LaF₃の配合量を39 mass%に増量し、消耗電極のLa含有量も増量してESRを行ったものであるが、Laは1/3~1/4の0.03 mass%に減少した。ESR時のLa歩留自体は試料No.1と大差なく、25~30%であった。また、試料No.2およびNo.3では、ESR鋼塊中のAlの含有量が消耗電極中のそれよりも増加していることから、ESRスラグ中のAl₂O₃を消耗電極中のLaが還元していると考えられる。一方、ESR鋼塊中の酸素量についても試料No.1と同様に、消耗電極中のそれよりも増加しており、これは前述したように、ESR時に酸化物となった成分が鋼塊中に残存したためと考えられる。

以上の結果、CaF₂-Al₂O₃-CaO系の基本三元系スラグにLaを添加したスラグを用いてESRを行った場合、雰囲気中の残留酸素およびスラグ中の酸化物との酸化還元反応により、Laの歩留が低下し、かつAl量の変動し酸素量が増加するなどの変化が起こるので、鋼塊中の各元素の成分制御を精度よく行うことは容易でないと確認された。

3.2 本実験

前述の予備実験結果から、スラグ組成を大きく変えた溶解実験を行った。すなわち、通常使用されている酸化物スラグを使用しないことを試みた。その際、予備実験と同様にLaF₃を用いて、実質的に酸化物を含まないスラグ組成でESRを行った。酸化物を含まないスラグ組成では、ESRプロセスの熱源となるジュール熱が不足するために、溶解の安定性が失われる懸念があったが、ESR操業パラメータの最適化を行って溶解の安定性を確保した。その溶解実験結果を一括して表6に示す。

表6 酸化物を使用しないスラグ組成とAl, La, O含有量の変動
Table 6 Change in slag composition and chemical composition

No.	スラグ組成 (mass%)				成分 (mass%) [O]はmass-ppm			
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	LaF ₃	Al	La	[O]	
4	-	-	-	100	消耗電極	0.22	0.04	10
					ESR鋼塊	0.22	0.07	15
5	-	-	-	100	消耗電極	0.22	0.05	6
					ESR鋼塊	0.22	0.08	15
6	-	-	-	100	消耗電極	0.24	<0.01	6
					ESR鋼塊	0.23	0.07	13
7	15	-	-	85	消耗電極	0.22	0.05	6
					ESR鋼塊	0.22	0.05	16
8	30	-	-	70	消耗電極	0.22	0.05	6
					ESR鋼塊	0.22	0.05	20

試料No.4およびNo.5はLaF₃を100 mass%配合したものであり、これにより消耗電極中のLa含有量はESR鋼塊のそれよりも0.03 mass%増加した。ESR鋼塊の長さ方向と径方向へのLa成分の偏析は見られなかった。AlについてはESR前後で変動が確認されず、酸素量は5~9 ppm増加しているが、予備実験の結果と比較して、その増加量は小さい。図4に試料No.4のESRスラグ中のLa量の変動を示す。ESR鋼塊の底部(Bottom)から頂部(Top)にかけて、ESR鋼塊の表面に付着していたスキンスラグ中のLa濃度は、配合La濃度に比較して少なく、このことからESRスラグ中のLaがESR鋼塊中へ移行していることがわかる。

消耗電極にLaを添加していない試料のESR中の挙動を調べるために、La無添加の消耗電極を用い、LaF₃を100 mass%含有したスラグでESRを行った結果を試料No.6として示す。LaはESR鋼塊で0.07 mass%まで増加しており、消耗電極中にLaを添加しなくても、ESR鋼塊中にLaを添加できることを確認した。ここでも、予備実験結果と比較してAlの変動はESR前後でほとんどなく、酸素量は7ppmしか増加しない。

一方、LaF₃を100 mass%含有するスラグでESRを行った場合、La含有量が必要以上に高くなる可能性があるため、LaF₃スラグに希釈剤を添加してLa含有量を制御する方法の可否を検討した。希釈剤としてCaF₂を15 mass%および30 mass%添加してESRを行った結果を試料No.7およびNo.8として示す。いずれの試料も共にESR鋼塊中のLa含有量は消耗電極のLa含有量に対して、変動が確認されなかった。しかし、CaF₂を30 mass%添加した試料No.8の場合、鋼塊中の酸素量の増加が過剰であり、介在物による品質の悪化が懸念される。

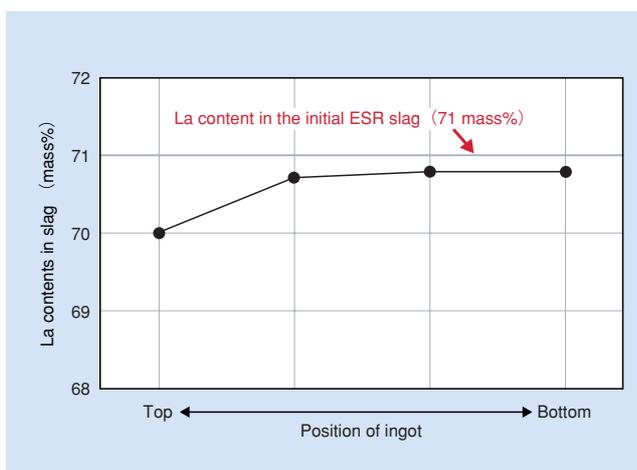


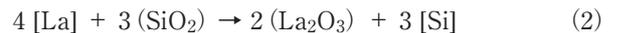
図4 実験溶解材のスラグ成分変動(試料No.4)
Fig. 4 Change in slag composition of sample No. 4

4. 考察

4.1 ESRプロセス中のLaの挙動

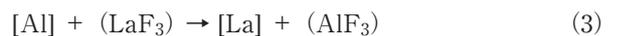
Laは酸素との親和力が強いいため、予備実験で示したと

おり、CaF₂-Al₂O₃-CaO系の基本三元系スラグを用いた場合(試料No.1~No.3)、LaはESRスラグ中に配合した形態で残存するか、またはESRスラグ中に配合した酸化物(Al₂O₃)や、不純物として含まれる酸化物(SiO₂)と以下の式で示す反応を起こすものと考えられる。



この反応により、LaはESRスラグ中のAl₂O₃やSiO₂を還元し、自身は酸化されて酸化物La₂O₃となり、この状態でスラグ中に残存し、その結果、図3に示すような、スラグ中のLa濃度の増加をきたす。試料No.2についてESR後のスラグのX線回折による調査を行ったところ、ESRスラグ中にはLaの酸化物が検出された。また、前述のとおりESR後の鋼塊中におけるAl含有量が増加していることなどから、上記反応が起こっていることは明らかである。

一方、試料No.4~No.6では、LaF₃を主配合としたESRスラグを用いてESRを行った結果、LaF₃を100 mass%配合した場合には、ESR鋼塊中のLa含有量が消耗電極のそれよりも増加した。このことから、Laの供給源がESRスラグであることを明らかにした。さらに試料No.4についてもESR後のスラグのX線回折による調査を行ったところ、スラグ中にAlF₃が検出された。このことから、次の式に示す反応が起こったものと考えられる。



フッ化物に関しては熱力学的データが不足しているため、平衡論上の検討を加えることはしないが、ESR前後でのLaとAlの収支計算を行うと、試料No.4の場合、(3)式の右辺、すなわち鋼塊中のLa含有量は0.03 mass%(質量0.270 kg)、左辺であるスラグ中のAl含有量は0.138 mass%(質量0.055 kg)である。LaとAlの原子量の比は、La:Al=5.15:1であり、試料No.4の場合にあてはめて計算すると、La:Al=270:55=4.91:1となり、原子量比とほぼ一致する。この計算結果から、(3)式の反応により、Laが鋼塊中へ移行したものと考えられる。

また、試料No.7~No.8ではLaF₃を主配合とし、CaF₂を15~30 mass%添加してESRを行った結果、ESR鋼塊中のLa含有量は共に消耗電極中のLa含有量に対して、変動がなかった。これは、(3)式の反応が進む一方、(2)式で示した反応によって、Laは添加したCaF₂に含まれる約1 mass%のSiO₂を還元し、結果として、Laの収支をゼロとしたものと考えられる。

4.2 Laの存在形態

本合金でのLaの役割は、高温での耐酸化性を高めることにある。これは、高温・腐食性雰囲気下において、Laが緻密な酸化皮膜を形成する性質を有することによってお

り、その効果を発現するためには、Laは合金中に金属Laとして存在しなければならない。そこで、実験材の鋼塊中におけるLaの存在形態について考察する。

Laは酸素のみならず、Sとも親和力が強いので、Laは次に示す反応により、合金中のこれらと結合する。



La₂O₃として存在するLaの質量比は、酸素の約5.8倍であり、LaSとして存在するLaの質量比は、Sの約4.3倍であるから、これらの和を超えるLaは金属Laとして存在すると考えられる。この前提で、金属Laの質量比を計算した結果を表7に示す。計算上、消耗電極ではいずれも金属Laが存在している一方、ESR後については、予備実験の試料No.1に金属Laは存在せず、鋼塊中のLaはすべて酸化物および硫化物として存在する。また、予備実験の試料No.2～No.3では金属Laが存在するが、その割合は無視しうる程度である。一方、試料No.4～No.8では、金属Laが多い計算結果となっている。

表7 La量 (mass%) と酸素量およびS量 (mass-ppm)
Table 7 La content (mass%), oxygen,
and sulfur content (mass ppm)

No.	消耗電極				ESR後			
	La	[O]	[S]	金属La量	La	[O]	[S]	金属La量
1	0.04	7	5	0.034	0.01	21	3	Δ0.003
2	0.10	3	10	0.094	0.03	40	7	0.004
3	0.12	6	10	0.112	0.03	41	5	0.004
4	0.04	10	12	0.029	0.07	15	12	0.056
5	0.05	6	10	0.042	0.08	15	10	0.067
6	<0.01	6	10	<0.002	0.07	13	10	0.058
7	0.05	6	10	0.042	0.05	16	10	0.036
8	0.05	6	10	0.042	0.05	20	10	0.034

試料No.2～No.3のように、Laを多量に添加した消耗電極を、CaF₂-Al₂O₃-CaO-LaF₃系のスラグを用いてESRを行った場合でも、La含有量を目標範囲内に入れることはできる。しかし、ESR鋼塊中のLaは、ほとんどが酸化物および硫化物とみられるので、高温耐酸化性に寄与する効果は期待できない。一方、試料No.4～No.8の方法では、高温での耐酸化性に必要な金属Laが安定して得られるように制御することが可能となる。

5. 結 言

- (1) REMフッ化物を主配合とし、酸化物を配合しないスラグを用いてESRを行うことによって、REMの添加が可能となった。
- (2) REMフッ化物の配合濃度により、ESR鋼塊中のREM濃度の制御が可能となり、実質的にREMを含まない消耗電極を用いた場合でも、鋼塊中へのREMの添加が可能となった。
- (3) 反応式量から、高温での耐酸化性に必要な金属Laが鋼塊中に安定して得られるように制御する方法を提案した。

引用文献

- 1) Pridgeon J.W. et al. : Transactions of Vacuum Metallurgy Conference, American Vacuum Society, New York, (1968) , p.525.
- 2) Harlow R.L. et al. : NASA Contr.Rept., CR-72726, (1970)
- 3) Cook R.A. et al. : Proc.Third International Symposium on Electroslag and Other Special Melting Technology, A.S.M and Mellon Institute, Pittsburgh, (1972) , Part1, p.42.
- 4) Dai Tongfu et al. : Effect of ESR on Constitution nearby Grain Boundary in a Co-Base Superalloy, Acta Metallurgica Sinca, 20 (1984) , No.1, p.A47.
- 5) R.H.Nafziger et al. : Electroslag Remelting of Cobalt-base Superalloys, Cobalt, 4 (1974) , p.79.



恩田 靖久

Yasuhisa Onda
日立金属株式会社
特殊鋼カンパニー
安来工場



木原 茂

Shigeru Kihara
日立金属株式会社
特殊鋼カンパニー
安来工場



高知尾 清孝

Kiyotaka Takachio
日立金属株式会社
軟磁性材料カンパニー
安来工場
技術士 (金属)