

## コールドクルーシブル溶解炉を活用した金属材料の研究開発

Development of Metallic Materials using  
Cold-Crucible Melting Furnace

福岡県工業技術センター  
機械電子研究所 材料技術課  
金属プロセスチーム 専門研究員

博士（工学） 小川 俊文  
Toshifumi Ogawa



### 1. はじめに

金属材料の研究開発において、溶解炉は重要なアイテムの一つである。福岡県工業技術センター機械電子研究所には、3タイプの溶解炉（アーク溶解炉、高周波溶解炉、コールドクルーシブル溶解炉）があり、解放利用設備として企業の皆様にご活用いただいている。中でもコールドクルーシブル溶解炉（図1）は、現在国内公設試で利用出来るのは、弊所のみである。

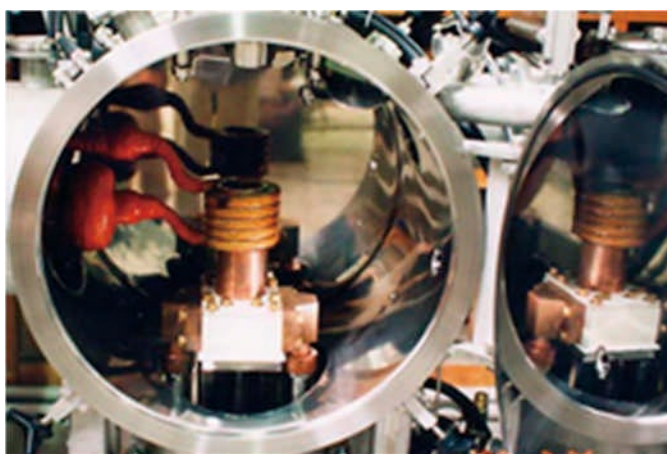


図1 コールドクルーシブル溶解炉チャンバー内部

コールドクルーシブル溶解炉は、水冷銅ルツボ中で原材料を高周波溶解するので、溶湯保持中は、熔融金属とルツボ壁がほとんど接触しないことから（図2）、熔融金属の純度が低下しない。さらに、真空または不活性ガス雰囲気中で溶解するため雰囲気からの熔融金属汚染を防ぐことが出来る。

そのため、合金添加元素を ppm レベルで制御した不純物の混入が極めて少ない高純度な金属材料やセラミックルツボでは不可能な溶解温度が 2000℃を超える高融点金属材料を溶製出来る。

本稿では、弊所が取組んだコールドクルーシブル溶解炉を活用した Fe-2mass%C 合金<sup>1)</sup>と Al-Si 合金<sup>2)</sup>に関する基礎的研究事例を紹介させていただく。

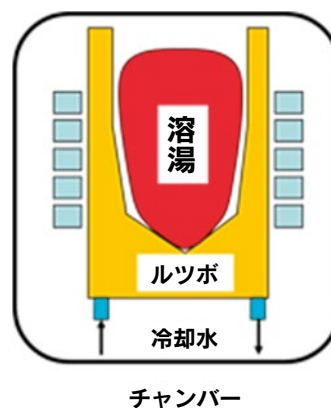


図2 溶湯保持中の模式図

### 2. Fe-2mass%C 合金に関する基礎的研究

高性能で環境負荷が小さくリサイクル性に優れた単純組成の鉄鋼材料が求められている。Fe-C合金の特性に関する研究は、多数行われてきている。しかしながら、炭素量 1mass%以上の高炭素鋼において高純度化に着目した特性研究は殆ど行われていない。ここでは、純度の異なる Fe-2mass%C合金を溶製して、組織と機械的特性に及ぼす高純度化の影響について検討した結果を述べる。

#### 2.1 純度の異なる Fe-2mass%C 合金の溶製

コールドクルーシブル溶解炉で純度の異なる 3種類の Fe-2mass%C合金を溶製した。低純度 Fe-2mass%C合金 (FL合金)は、機械構造用炭素鋼と高純度黒鉛を、高純度 Fe-2mass%C合金 (FH合金)は、高純度電解鉄と高純度黒鉛を、高純度 Fe-2mass%C-1mass%Si-0.5mass%Mn合金 (FM合金)

は、高純度電解鉄と高純度黒鉛と高純度珪素と高純度マンガンを原材料とした。溶解は、一度  $10^{-3}\text{Pa}$  台まで真空排気後、大気圧まで高純度アルゴンに置換した雰囲気で行った。10 分間の溶湯保持後、出力 OFF して水冷銅ルツボ中で凝固させた。図 3 に溶製した 1.5kg インゴット外観を示す。

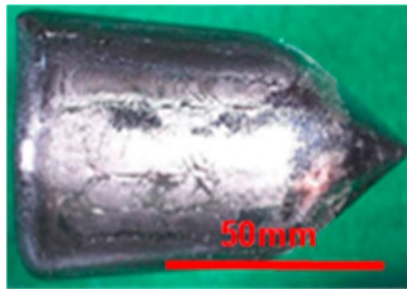


図 3 溶製したインゴットの外観

## 2.2 金属組織に及ぼす高純度化の影響

図 4 に各合金の凝固組織を示す。いずれも初析セメンタイトとパーライトから成る組織である。初析セメンタイトが、FL 合金と FM 合金では結晶粒界に沿って網目状に析出していたのに対し、FH 合金では板状に析出しているのが観察された。FL 合金よりも FM 合金は、粗い組織であった。図 5 に初析セメンタイト/パーライト境界の SEM 観察結果を示す。FL 合金においては、初析セメンタイトと隣接してパーライト組織が観察されるが、FH 合金においては、板状初析セメンタイトとパーライト組織との間にフェライト領域が存在していた。

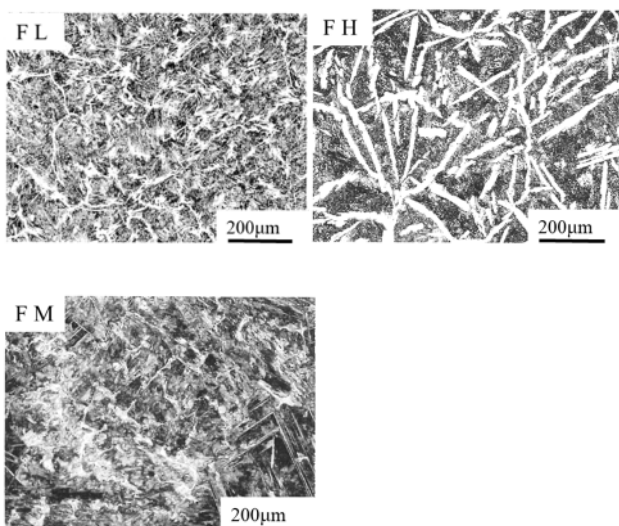


図 4 各合金の凝固組織の比較

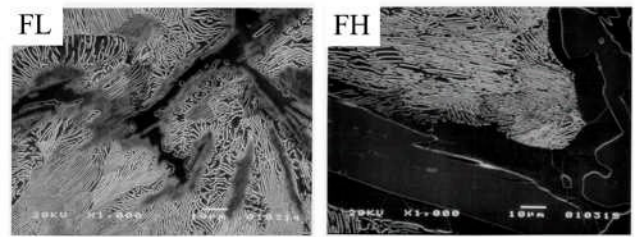


図 5 初析セメンタイト/パーライト境界の比較

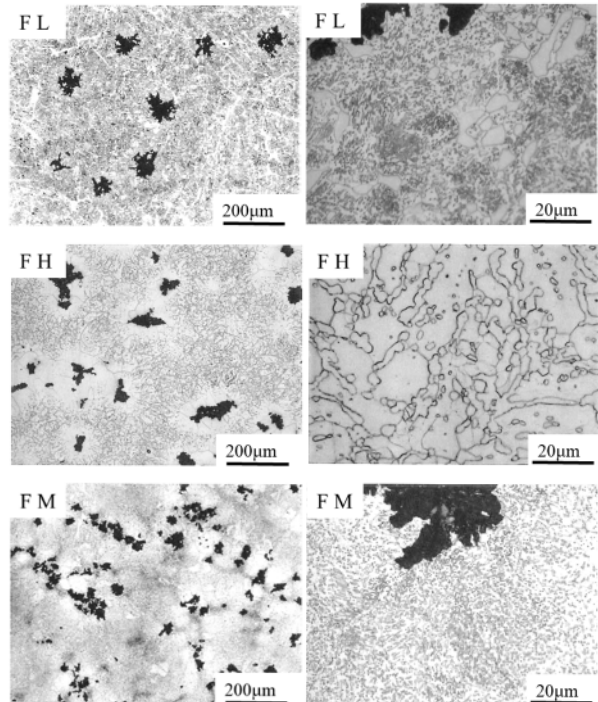


図 6 2 段階熱処理後の組織の比較<sup>1)</sup>

引け巣や急冷組織部分を除いた均質な組織部分から 10mm 角の熱処理用試験片を切り出した。横型電気抵抗加熱管状炉を用いてアルゴン雰囲気中で、パーライト可鍛鉄の熱処理を参考に熱処理を行い塊状黒鉛と球状セメンタイトが分散した組織を得るための熱処理条件検討を行った。熱処理は、工程①に続けて工程②を行う 2 段階熱処理を行った。工程①では、 $950^{\circ}\text{C}$ まで  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で加熱→ $950^{\circ}\text{C}$ で 15 時間保持→ $850^{\circ}\text{C}$ まで  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で炉冷→室温まで強制空冷した。工程②では、 $700^{\circ}\text{C}$ まで  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で加熱→ $700^{\circ}\text{C}$ で数時間保持→取り出して室温まで空冷した。工程②における  $700^{\circ}\text{C}$ での保時間を 2.5, 5, 10 時間の 3 通り変化させセメンタイト球状化の進行具合を検討した。FL 合金では、保持時間が長くなるに従い網目状初析セメンタイトやパーライト組織中のセメンタイトの分断・球状化は進んだが、10 時間保持した場合でも網目状初析セメンタイトが残

っているのが観察された。FH 合金では、2.5 時間保持だと球状化されずに残っている粗大な板状初析セメンタイトが観察され、5, 10 時間保持では、球状化が進んだが鎖状のセメンタイトも混在していた。また、塊状黒鉛を取り囲むフェライト領域が保持時間の増大に伴って広がっていた。FM 合金では、2.5 時間保持でセメンタイトの球状化がすでに終了していた。10 時間保持したものでは、球状化したセメンタイトの分散状態が不均一になる傾向が観察された。また、合金 FM では合金 FH と比べて塊状黒鉛及び球状セメンタイトのサイズが平均的に小さかった。図 6 に工程②で 700°C×5 時間保持した場合のマイクロ組織を示す。

### 2.3 機械的特性に及ぼす高純度化の影響

工程②の 700°C 保持時間を 5 時間にした熱処理を施した角柱片 (10mm×10mm×70mm) から平行部直径 4mm、平行部長さ 15mm の丸棒試験片を作製し室温大気中で引張試験を行った。図 7 に引張試験結果を示す。単純組成の FH 合金において引張強さは、FL 合金より約 300MPa 低くなったが、伸びは FL 合金の約 8 倍であった。Si と Mn を添加している FM 合金の引張強度は、FL 合金より約 160MPa 低くなったが、伸びは FL 合金の約 10 倍であった。

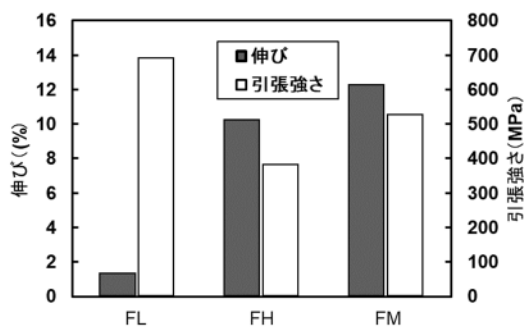


図 7 引張試験結果

図 8 に引張試験後の破断面観察結果を示す。FL 合金は全面において脆性破面であった。図 6 の熱処理後の組織でセメンタイトの分断や球状化が進んでいることが部分的に確認されたが、破断面ではデンプルが観察されなかった。このことから、FL 合金においては、分断や球状化がされていない初析セメンタイトとフェライトの界面が、破断面に多く出

現していると考えられる。これに対し、FH 合金と FM 合金は全面において延性破面であった。塊状黒鉛/フェライト界面と粒状セメンタイト/フェライト界面が破断面に出現していると考えられる。

以上の結果から、Fe-2mass%C 合金の凝固組織、熱処理組織と機械的特性は、高純度化の影響を大きく受け、高純度化が、Fe-2mass%C 合金の高機能化に有効であることが明らかになった。

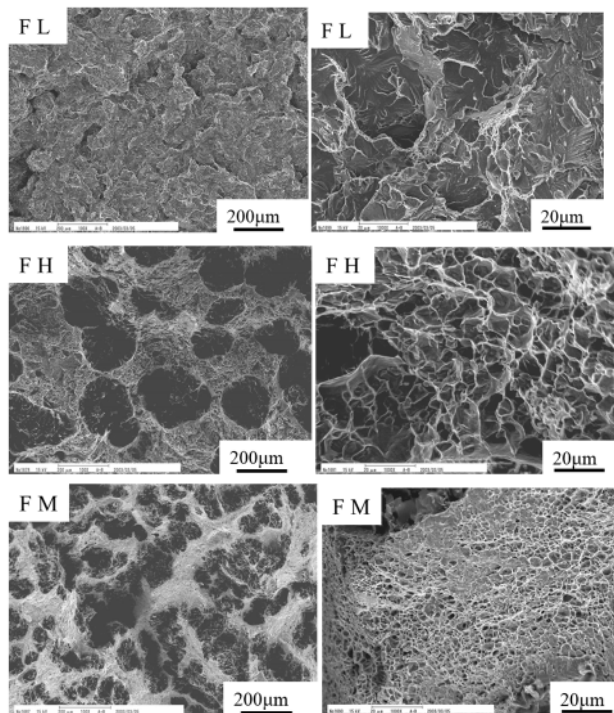


図 8 破断面の SEM 観察結果

### 3. Al-Si 亜共晶合金に関する基礎的研究

輸送機器等の軽量化の期待に応えるためアルミニウム合金鋳物は、更なる高性能化が要求されている。Al-Si 二元系合金は鋳物用合金として基本的な合金である。ここでは高純度化の視点から、アルミニウム合金鋳物の高機能化について検討した結果を述べる。

#### 3.1 純度の異なる Al-Si 合金の溶製

コールドクルーシブル溶解炉で純度の異なる 2 種類の Al-Si 亜共晶合金 (低純度合金 : L 合金、高純度合金 : H 合金) を溶製した。原材料として、L 合金には、純度 99.7mass% の純アルミニウムを、H 合金には、純度 99.99mass% の高純度アルミニウムを用いた。また、両合金とも純度 99.999mass% の粒

状純シリコンを用いた。溶製したインゴットの成分分析の結果を表 1 に示す。両合金の Si 含有量はほぼ同じで、亜共晶合金であることが確認できた。L 合金には、H 合金よりも Cu と Fe が多く含有されていた。両合金で原材料由来と考えられる改良処理元素の Ca が 10mass ppm 含有されていた。Al と Si 以外の元素を不純物元素と考えると、純度は、L 合金：99.89 mass%、H 合金：99.98 mass%であった。

表 1 溶製した Al-Si 亜共晶合金の成分分析結果

元素	L合金	H合金	元素	L合金	H合金
Cu	0.024	—	Sn	—	—
Si	11.2	11.1	Cr	< 0.001	< 0.001
Mg	0.002	0.004	Ca	0.001	0.001
Zn	< 0.001	—	Na	< 0.001	< 0.001
Fe	0.074	0.013	P	< 0.001	< 0.001
Mn	0.001	< 0.001	Sb	< 0.001	< 0.001
Ni	—	—	Sr	< 0.001	< 0.001
Ti	0.003	< 0.001	Al	bal.	bal.
Pb	—	—	(単位：mass%)		

### 3.2 凝固組織の比較

両合金の凝固組織を図 9 に示す。低倍率像より、初晶の  $\alpha$  相デンドライトは、H 合金に比べて L 合金の方が、1 次枝が短く  $\alpha$  相デンドライト全体が太めであった。純度が高くなると 1 次枝がより優先的に成長するためデンドライトセルの成長が小さくなると考えられる。高倍率像から、H 合金の共晶組織が L 合金の共晶組織よりも微細であることがわかる。特に、L 合金では板状 Si 粗大結晶が観察されたが、H 合金では全く観察されなかった。Al-Si 系合金の共晶組織に及ぼす微量の P の影響についての報告がある<sup>3)~7)</sup>。

そこで、EPMA により L 合金中の P の分析を行った。図 10 に L 合金における板状 Si 粗大結晶を線分析した結果を示す。板状 Si 粗大結晶の存在領域で P の強度レベルがわずかに高くなっており、板状 Si 粗大結晶の中に微量の P が全域的に存在していることがわかった。この線分析結果から、L 合金で観察される板状 Si 粗大結晶の晶出に微量の P が関係していると考えられ、L 合金と H 合金間の凝固組織の違いを引き起こした要因の一つと考えられる。

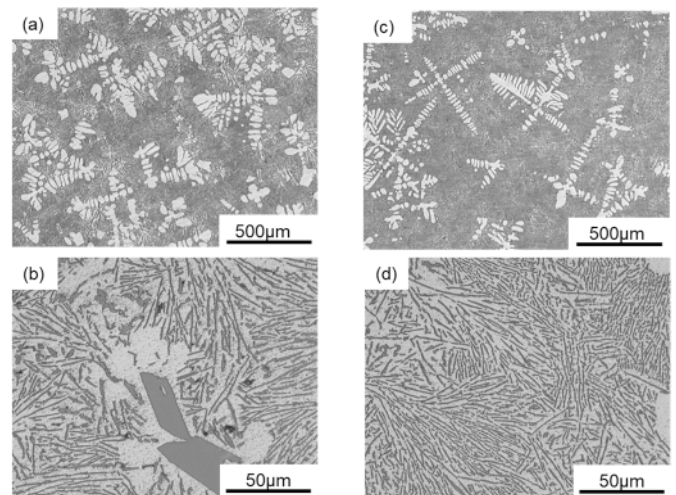


図 9 凝固組織の比較<sup>2)</sup>

(a)と(b)：L合金、(c)と(d)：H合金。

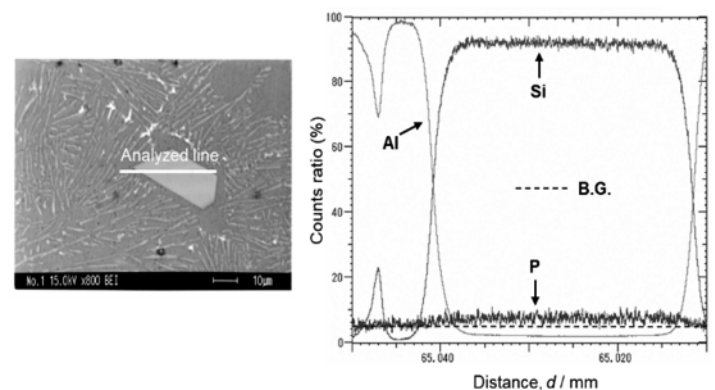


図 10 L 合金中の板状 Si 粗大結晶における EPMA 線分析結果 (B.G. : バックグラウンドレベル)<sup>2)</sup>

次に、L 合金に多く含有されていた不純物元素 Fe と Cu が、どのように分布しているのかわかるようにするために、EPMA で面分析を行った。L 合金の面分析結果を図 11 に示す。反射電子像において、白いコントラスト領域と Fe および Cu のマップ図が一致していることから、Fe と Cu は何らかの化合物として存在していると考えられる。本研究で溶製した合金は、JIS のアルミニウム合金鋳物 AC3A に相当する。改良処理されていない AC3A の砂型凝固組織において、Fe は針または短冊状の Al-Fe-Si 系化合物として晶出することが知られている。EPMA の面分析結果を考慮すると、本研究の L 合金には、Cu を含有した Al-Fe-Si 系化合物が存在していると考えられる。

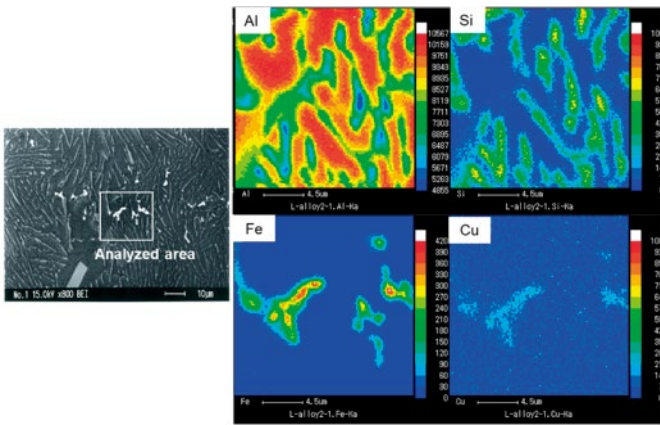


図 11 L 合金における EPMA 面分析結果<sup>2)</sup>

### 3.3 硬さと引張特性に及ぼす高純度化の影響

Al-Si 共晶合金の硬さに及ぼす高純度化の影響を調べるために、ブリネル硬さ試験を行った。L 合金の硬さは BHW:55、H 合金の硬さは BHW:52 であった。両合金の硬さに著しい違いが見られなかったことから、Al-Si 共晶合金の硬さへの高純度化の影響は小さいと考えられる。

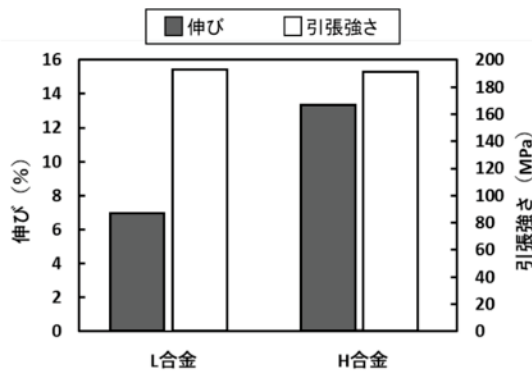


図 12 引張試験結果<sup>2)</sup>

引張試験結果を図 12 に示す。引張強さは、L 合金：193MPa、H 合金：191MPa で、ほぼ同じであった。これに対し伸びは、L 合金：7.0%、H 合金：13.4%で、H 合金の伸びは、L 合金の約 2 倍であった。一般的には金属材料の延性は、強度の低下に伴い大きくなることが知られている。しかしながら、本研究の場合、L 合金と H 合金の引張強さ、硬さは、ほぼ同じであるにもかかわらず、伸びは著しく異なっていた。これらの結果より、Al-Si 亜共晶合金は、高純化により引張強さをほとんど低下させることなく伸びを大きく向上できると考えられる。引張試験後、破断部近傍の直径を測定し絞りを求めた

結果、L 合金：8.5%、H 合金：15.1%で、H 合金の絞りは L 合金の約 2 倍となり、伸びの結果と同様であった。

引張試験結果を基に、加工硬化指数を求めると L 合金と H 合金ともに、約 0.14 となった。このことから、引張試験において伸びを受け持つ  $\alpha$  相の加工硬化、言い換えると均一伸びに対する不純物の影響は小さいと解釈できる。このことは L 合金の早期破断が  $\alpha$  相に起因するものではなく、他の要因によることを示唆している。

### 3.4 破断面の観察・分析

引張試験後の破断面の SEM 観察結果を図 13 に示す。低倍率像より、L 合金の破断面は、凹凸の程度が大きく粗いのにに対して、H 合金は凹凸の程度が小さく微細であった。また、高倍率像から、L 合金の破断面は、H 合金よりもフラットな面が多かった。

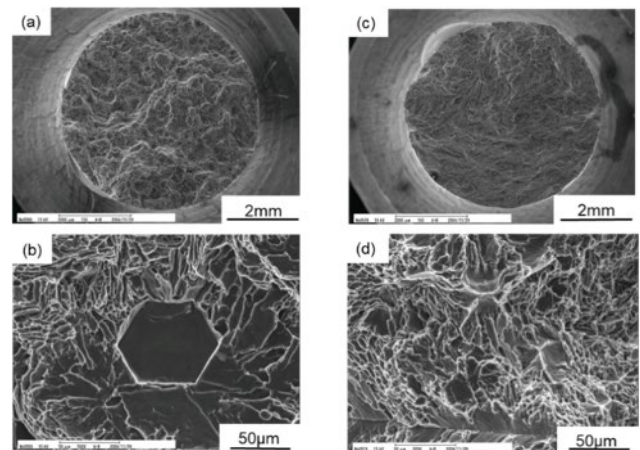
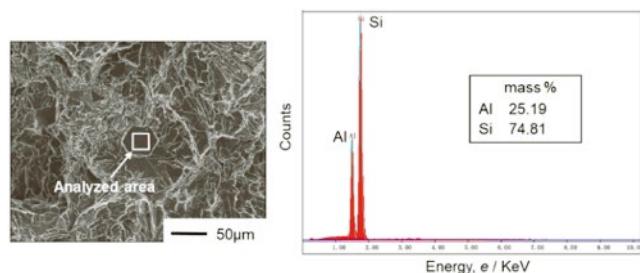


図 13 引張試験後の破断面の SEM 観察結果<sup>2)</sup>

(a)と(b) : L 合金、(c)と(d) : H 合金

ここで L 合金破断面のフラットな面を SEM-EDS 分析した結果を図 14 に示す。Si が約 75%、Al が約 25%であったことから、六角形のフラットな面は Si 結晶と考えられ、検出された Al は、 $\alpha$  相/Si 結晶界面で破壊後、Si 結晶上に残ったものと考えられる。

以上の観察・分析結果から、L 合金では  $\alpha$  相/共晶 Si 境界や  $\alpha$  相/板状 Si 粗大結晶境界において、スケールの大きな破壊が多く起こったと考えられ、L 合金における  $\alpha$  相/共晶 Si 界面の結合力は、H 合金よりも弱いと考えられる。

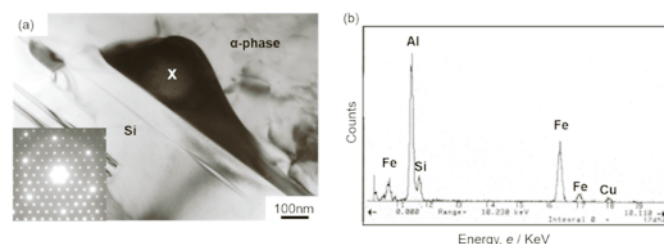
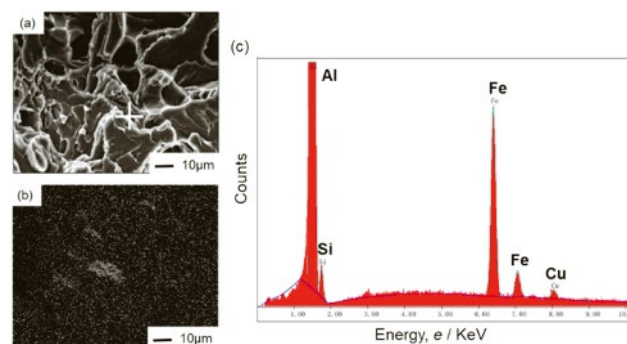
図 14 L 合金破断面における SEM-EDS 分析結果<sup>2)</sup>

### 3.5 $\alpha$ 相/共晶 Si 界面の観察・分析

$\alpha$ 相/共晶 Si 界面の状態が、L 合金と H 合金で違いがあるのか明らかにするために TEM-EDS 観察・分析を行った。その結果を図 15 に示す。L 合金の  $\alpha$ 相/共晶 Si 界面を観察した結果を図 15(a) に示す。 $\alpha$ 相と共晶 Si の間に、幅が 200~50nm 程の他の相 (X 相とする) が存在していた。この X 相の TEM-EDS 分析結果を図 15(b) に示す。合金の主成分元素である Al と Si 以外に、不純物元素である Fe と Cu が検出された。この分析結果を考慮して、図 15(a) に示す X 相の回折パターンを解析したところ  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si 化合物と考えられる結果を得た。しかしながら、格子定数が僅かにずれていることと、EDS 分析の結果 Cu の小さなピークが検出されたことから、この X 相は  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si 化合物に Cu が微量混じった化合物と考えられる。以上の界面観察の結果と不純物元素 Fe の含有量の違いから、H 合金に比べて L 合金では、 $\alpha$ 相/共晶 Si 界面に Al-Fe-Si 系化合物が多く存在していると考えられ、L 合金では  $\alpha$ 相/共晶 Si 界面での破壊が起こりやすくなっているものと推測される。

ここで、L 合金において、 $\alpha$ 相/共晶 Si 界面に存在する Al-Fe-Si 系化合物相で破壊が起こっているのであれば、破断面に Al-Fe-Si 系化合物相の痕跡があると考えられる。そこで、引張試験後の破断面で Fe が検出されるか否か、SEM-EDS で分析を行った。図 16(a) に示す破断面で Fe のマッピング分析を行った結果を図 16(b) に示す。これより分析領域のほぼ中央に Fe が多く存在していることがわかる。さらに、Fe が多く存在している部分で、点分析を行った。図 16(a) の白十字箇所での点分析結果を図 16(c) に示す。Al と Si のピーク以外に、Si よ

り大きな Fe のピークと小さな Cu のピークが得られていることから、この箇所には、Cu を含んだ Al-Fe-Si 系化合物相が存在していると考えられる。

図 15 L 合金における TEM-EDS 観察・分析結果<sup>2)</sup>  
(a)明視野像と制限視野回折パターン、(b)EDS 分析図 16 L 合金破断面における SEM-EDS 分析結果<sup>2)</sup>  
(a)SEM 像、(b)Fe マッピング、(c)点分析結果

以上の  $\alpha$ 相/共晶 Si 界面の観察・分析と破断面における分析結果より、L 合金では  $\alpha$ 相/共晶 Si 界面に幅がサブミクロンオーダーの Al-Fe-Si 系化合物相が多く存在するために破壊が起こりやすくなっていると考えられ、このことが L 合金の早期破断をもたらす主要因の一つと考えられる。

## 4. おわりに

弊所が取組んだコールドクルーシブル溶解炉を活用した金属材料の基礎的研究開発の例として Fe-2mass%C 合金と Al-Si 垂共晶合金の金属組織と機械的特性に及ぼす高純度化の影響をご紹介させていただきました。この他のコールドクルーシブル溶解炉活用事例として、特定の微量元素に着目した研究開発では、低温靱性に優れた球状黒鉛鑄鉄の開発<sup>8)</sup>、大入熱溶接部の靱性を向上させた 490N クラス厚板の開発<sup>9)</sup>などがあります。溶解条件に着目した研究

開発の例として、アルミニウム合金鋳物の延性に及ぼす溶解雰囲気の影響<sup>10)</sup>に関するものがあります。これらの活用事例の中には、実用化につながり、現在も生産されている金属材料もあります。活用事例は、まだ他にもございますので、お知りになりたい方は、お気軽にご連絡ください。

今回ご紹介させていただいた内容が、金属材料開発に携わっている方に少しでもお役に立ちましたら幸いです。コールドクルーシブル溶解炉に少しでも興味を持たれましたら、是非ご連絡ください。どなたでもご利用可能です。

最後になりましたが、今回、貴社の技報に技術解説を執筆させていただく機会を与えていただきまして誠に有難うございました。深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告書（平成14年度）
- 2) T. Ogawa, K. Kimura, Y. Koga, S. Haruyama, H. Era, K. Kishitake: J. JIMM 71(2007) 120.
- 3) M. Adachi, Y. Waku, H. Iwai, T. Nishi and A. Yoshida: J. JILM 39(1989) 487.
- 4) N. Oshiro, T. Suzuki and E. Kato: J. JILM 47(1997) 341.
- 5) E. Kato, H. Nomura and N. Oshiro: J. JILM 46(1996) 377.
- 6) M. Morinaka: J. JFS 75(2003) 325.
- 7) E. Kato, H. Nomura and N. Oshiro: J. JILM 47(1997) 667.
- 8) 平成 11～14 年度地域活性化創造技術研究開発費等補助金（中小企業技術開発産学官連携促進事業）成果普及発表会テキスト、p68
- 9) 福岡県工業技術センター概要と成果（令和3年度版）、p21
- 10) 2004年春期(第134回)大会日本金属学会講演概要、p213