九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

フェライト系ステンレス鋼の液体マグネシウム中への溶解挙動

谷ノ内，勇樹
九州大学大学院工研究院材料工学部門

山口，翼
九州大学工学部物質科学工学科

岡部，徹
東京大学生産技術研究所

中野，博昭
九州大学大学院工研究院材料工学部門

https://hdl.handle.net/2324/7172652

出版情報：Tetsu-to-Hagane. 109 (2), pp.106-115, 2023-01-31. Iron and Steel Institute of Japan
バージョン：
権利関係：© 2023 一般社団法人 日本鉄鋼協会

KYUSHU UNIVERSITY

Tetsu-to-Hagané
Journal of the Iron and Steel Institute of Japan

Tetsu-to-Hagané Vol. 109 (2023), No. 2, pp. 106-115
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2022-105

Regular Article

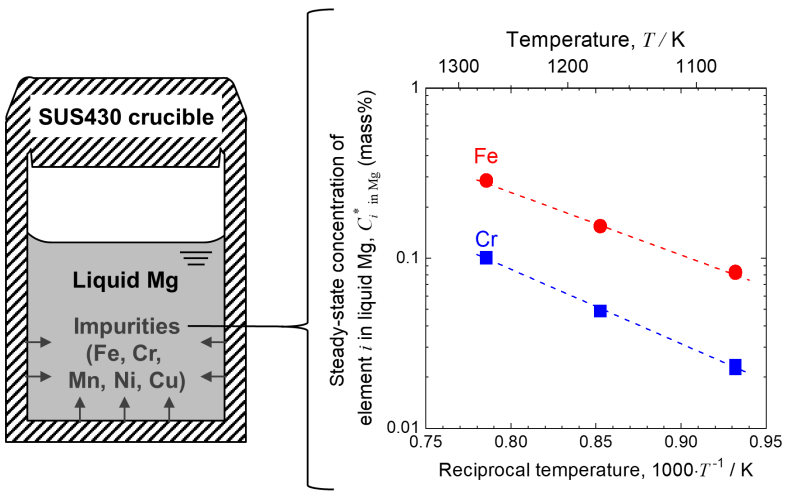
Dissolution Behavior of Ferritic Stainless Steel in Liquid Magnesium

Yu-ki Taninouchi[1)*], *Tsubasa* Yamaguchi[2)], *Toru H.* Okabe[3)] and *Hiroaki* Nakano[1)]

1) Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University
2) Faculty of Engineering, Kyushu University
3) Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

Abstract: Steel containers and equipment are used to handle Mg and Mg-alloy melts in industrial processes such as Mg casting and Ti smelting. In this study, the dissolution behavior of SUS430 ferritic stainless steel in liquid Mg was quantitatively evaluated in order to obtain fundamental information on the contamination of Mg with steel materials in these industrial processes. Pure Mg was sealed in a SUS430 crucible and melted at 1073−1273 K for 24−96 h. In addition to Fe and Cr, some minor elements in the SUS430 (Mn, Ni, and Cu) were evaluated as impurity elements dissolved in liquid Mg. The concentrations of Fe and Cr in liquid Mg reached a steady state within 24 h, and the empirical equations describing their temperature dependence were obtained. In contrast, the concentrations of Mn, Ni, and Cu in Mg increased with increase in melt holding time. With the dissolution of these elements, a region with Mn concentration lower than that of the original composition was formed on the inner wall of the SUS430 crucible. The validity of the experimental values of impurity concentration in Mg was discussed based on the thermodynamic data of Mg−*i* (*i* = Fe, Cr, Mn, Ni, and Cu) binary systems and SUS430. Furthermore, impurity uptake through liquid Mg during Ti production using the Kroll process was preliminary discussed. The findings of this study provide important and beneficial information for improving impurity control in the melting and casting of Mg and in Ti smelting using Mg as a reductant.

Keywords: stainless steel; magnesium; liquid metal; dissolution; impurity contamination.



Received on Oct. 12, 2022; Accepted on Oct. 26, 2022; originally published in ISIJ Int., Vol.63, 2023, No.1, pp.150-158

* Corresponding author. E-mail: taninouchi.yuki.329@m.kyushu-u.ac.jp, Address: Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395

© 2023 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

論文

鉄と鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 109 (2023), No. 2, pp. 106-115
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2022-105

フェライト系ステンレス鋼の液体マグネシウム中への溶解挙動

谷ノ内 勇樹[1)*]・山口 翼[2)]・岡部 徹[3)]・中野 博昭[1)]

Dissolution Behavior of Ferritic Stainless Steel in Liquid Magnesium

Yu-ki Taninouchi, *Tsubasa* Yamaguchi, *Toru H.* Okabe and *Hiroaki* Nakano

1. 緒言

Feは，Mgと金属間化合物を形成せず，液体Mg中の溶解度も小さい[1,2)]。そのため，金属Mgやその合金を溶解・鋳造する際には，鋼製の容器や器具が使用される[3)]。溶融塩電解による金属Mgの製造では，液体Mgが電着する陰極に鋼材が使用される場合もある[4)]。また，チタン製錬所では$TiCl_4$のMg熱還元により金属Ti（スポンジチタン）が生産されており，液体Mgの保持や輸送には鋼製の容器やパイプが用いられている[4,5)]。

鋼材からMgやMg合金の融体中に溶出するFeの量は比較的小さいが，その理解と制御は産業上重要である。例えば，Mgの耐食性はFeの混入によって著しく損なわれる[6,7)]。そのため，良好な耐食性が必要とされる構造用Mg合金では，Feの不純物濃度は通常50 mass ppm以下に制限されている。別の事例としてチタン製錬では，還元剤である液体Mgに含まれるFeやその他の不純物が，製造製品であるスポンジチタン中へと移行する[5)]。つまり，チタン製錬所では，鋼材から液体Mg中に溶出するFeやその他の元素が，スポンジチタンの品質と製造効率の低下要因となっている。

Mg系高温融体が接触する部材には，機械的強度などの観点で特殊鋼が使用されることも多い。このような場合には，鋼中に含まれるFe以外の元素も溶出する。例えば，Mgの坩堝材にはステンレス鋼（SUS430など）も使用される[3)]。ステンレス鋼にはCrが10.5 mass%以上添加されており，本鋼材からMg系融体中へと，微量ではあるがCrも溶出する。また，特殊鋼中に添加されることの多いNiは，Mgとの化学的親和性が高い[8)]。Ni含有量の大きい鋼材（例えば，SUS304やSUS316といったオーステナイト系ステンレス鋼）が液体Mgと接触すると，多量のNiが鋼材表面からMg中へと溶出する[7,9)]。そのため産業プロセスでは，Mg系融体とNi含有量の高い鋼材との直接的な接触は避けるよう工夫されている。融体の保持容器に優れた機械的特性が求められる際には，炭素鋼が内張りされたオーステナイト系ステンレス鋼容器が使用されることもある。

各種実用鋼材からMg系融体へと溶出する不純物の量や，融体との接触による鋼材の表面組織の変化は，Mg合金の製造やチタン製錬といった産業プロセスの不純物制御において重要な基礎情報となる。しかし，本点についてはこれまで限られた調査しかなされておらず[9–20)]，その詳細は未だ不明確である。

Table 1に，実用鋼材からMg系融体中への金属溶出量に関する過去の報告を示す[9,16–20)]。フェライト系ステンレス鋼に関しては，Kaitohらが，蒸留精製によって得られた高純度のMgをSUS430製の坩堝中で溶融する実験を行い，各種金属元素の混入量を報告している[16)]。Kaitohらの研究では，SUS430坩堝の表面にMgO層を形成させる前処理を行っており，973 Kで1.5 hの溶融処理後におけるMg中のFe濃度は0.001 mass%，Cr濃度は＜0.001 mass%であった。また，Sonodaらは，SUS430坩堝中で難燃性マグネシウム合金（AZX912）を溶融し，Feなどの混入量とMg合金の耐食性への影響を報告している[18)]。Sonodaらの調査では，1003 Kで1 hの溶融処理を行った場合，Mg合金中のFe濃度はSUS430からの溶出によって0.012～0.015 mass%に増加したが，Crの混入はICP発光分光分析法では認められなかった。

実用鋼材のMg系融体中への溶解に関する定量的な情報は乏しい。そこで本研究では，実産業において坩堝材として使用されるフェライト系ステンレス鋼SUS430を取り上げ，1073−1273 Kの温度域における液体Mg中への溶解挙動を調査した。定量評価したMg中への溶出元素は，FeとCr，および使用した鋼中の微量金属元素（Mn，Ni，Cu）である。実験で得られたMg中の不純物濃度の妥当性を，

原著論文：ISIJ Int., Vol.63（2023），No.1, pp.150-158
2022年10月12日受付　2022年10月26日受理（Received on Oct. 12, 2022; Accepted on Oct. 26, 2022; originally published in ISIJ Int., Vol.63, 2023, No.1, pp.150-158）
1）九州大学大学院工学研究院材料工学部門（Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University）
2）九州大学工学部物質科学工学科（Faculty of Engineering, Kyushu University）
3）東京大学生産技術研究所（Institute of Industrial Science, The University of Tokyo）
＊ Corresponding author. E-mail: taninouchi.yuki.329@m.kyushu-u.ac.jp, Address: Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395
© 2023 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

Mg-i二元系（i＝Fe, Cr, Mn, Ni, and Cu）とSUS430の熱力学データを基に議論した。また，得られた実験値を使用して，チタン製錬における液体Mgを介した不純物混入について予備的な議論を行った。

2. 実験方法

2・1　材料

Fig.1に本研究で使用した材料の外観写真を，またTable 2に本研究で使用したMgとSUS430の代表組成を示す。Mgは市販の棒材（diameter（ϕ）＝9.5 mm; Nilaco Corporation）を使用しており，その純度は＞99.9 mass%である。誘導結合プラズマ発光分光法（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES）によって分析したMg中の不純物濃度は，Feが0.009 mass%，Crが＜0.001 mass%，Mnが0.003 mass%，Niが＜0.001 mass%，Cuが＜0.001 mass%であった。坩堝（Outer diameter（O.D.）30 mm; inner diameter（I.D.）24 mm; depth（d）＝47 mm）と蓋は，JIS SUS430製の熱間仕上げ丸棒[21]を旋盤加工して作製した。使用したSUS430中のCr濃度は約16 mass%である。また，Crの他には，Mnが0.92 mass%，Niが0.22 mass%，Cuが0.18 mass%，Siが0.22 mass%含まれていた。なお，本研究で使用したSUS430中に比較的多量のCuが含まれているのは，製造原料中にスクラップが配合されていたためと考えられる。

2・2　液体マグネシウムの保持

高温の金属Mgは，揮発性および酸素や窒素との反応性が高い。そのため，Fig.2に示すように，Mgの棒材を入れた坩堝は，蓋をタングステン不活性ガス（TIG）溶接することで密封した。なお，坩堝内に保持したMgの重量は14.5 ± 2.0 gである。

SUS430坩堝内に密封した金属Mgは，アルゴン雰囲気の電気炉内で保持することにより溶融させた。溶融温度は1073−1273 K，保持時間は24−96 hである。所定の保持時間

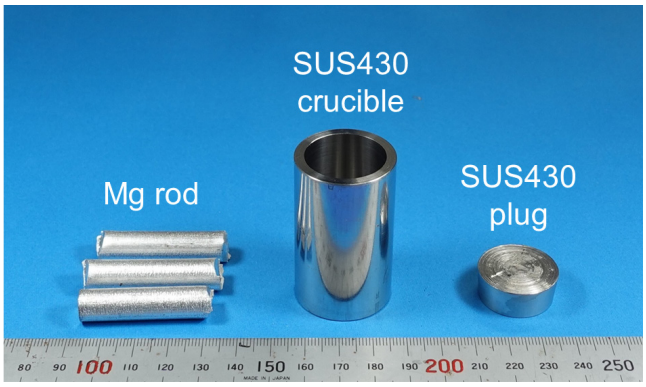


Fig. 1. Photograph of materials used in this study. (Online version in color.)

Table 1. Representative studies on the quantitative dissolution of steel materials in Mg or Mg-alloy melts[9,16–20].

Authors, Year	Steel / Melt	Temperature	Ref.
Kaitoh et al., 1995	Low carbon steel / pure Mg Ferritic stainless steel (JIS SUS430)[a] / pure Mg	973 K	16
Scharf & Ditze, 2007	Low carbon steel / Mg-Al alloy Low carbon steel / AZ91[b] Low carbon steel / AS31[c]	953−1043 K 1043−1103 K 953−1043 K	17
Sonoda et al., 2016	Ferritic stainless steel (JIS SUS430) / AZX912[d]	903−1003 K	18
Taninouchi et al., 2018	Low carbon steel / pure Mg Austenitic stainless steel (JIS SUS316) / pure Mg Pure Fe / pure Mg	1073−1323 K	9
Chen et al., 2020	Low carbon steel / AZ91[b] Low carbon steel / AM50[e] Chromium molybdenum steel (AISI H13) / AZ91[b] Chromium molybdenum steel (AISI H13) / AM50[e] Duplex stainless steel (GB 022Cr25Ni7Mo4N) / AZ91[b] Duplex stainless steel (GB 022Cr25Ni7Mo4N) / AM50[e]	923−1053 K	19
Taninouchi & Okabe, 2021	Austenitic stainless steel (JIS SUS316) / Mg-Ni alloy	1073−1273 K	20

a: Surface treatment to form an MgO layer was conducted.
b: Commercial Mg alloy containing ~9 mass% Al and ~1 mass% Zn.
c: Commercial Mg alloy containing ~3 mass% Al and ~1 mass% Si.
d: Commercial Mg alloy containing ~9 mass% Al, ~1 mass% Zn, and 2 mass% Ca.
e: Commercial Mg alloy containing ~5 mass% Al and ~0.4 mass% Mn.

Table 2. Typical compositions of Mg and SUS430 used in this study.

	Concentration of element i, C_i (mass%)									
	Mg	Fe	Cr	Mn	Ni	Cu	Si	C	P	S
Mg	>99.9	0.009	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	–[a]	–[a]	–[a]	–[a]
SUS430	–[a]	82[b]	16.3	0.92	0.22	0.18	0.22	0.09	0.03	0.002

a: No data.
b: $C_{Fe} = 100 - (C_{Cr} + C_{Mn} + C_{Ni} + C_{Cu} + C_{Si} + C_C + C_P + C_S)$.

に到達後，坩堝を炉から取り出し，直ちに水冷した。その後，各種分析のため，Fig.3に示すように，熱処理後の坩堝からディスク状の試料片を切り出した。

2・3　分析

溶融処理後のMgの組成をICP-AESにより評価した。分析用のMg試料を，ディスク状の試験片（Fig.3（b））より切り出した。次に，その表面に対してSiC耐水研磨紙による研磨と0.2 M HCl（*aq.*）による酸洗を行った後，約1 gのMg試料を100 mLの6 M HCl（*aq.*）で完全に溶解した。必要に応じて得られた溶液を6 M HCl（*aq.*）で希釈した後，分析溶液中のFe，Cr，Mn，Ni，Cuの濃度をThermo Fisher Scientific社製のiCAP PRO XP Duoを使用して測定した。

ICP測定の分析誤差としては，検量線の不確かさと測定の繰り返し精度を考慮した。分析溶液中のFe，Cr，Mnの濃度は，いずれも1−10 ppmの範囲となるように調整しており，各元素の分析誤差はそれぞれ約3%，約3%，約4%であった。また，Niについては，分析溶液中の濃度が0.4−7 ppmの範囲となるように調整しており，分析誤差は約3%であった。Cuについては，分析溶液中の濃度は0.3−5 ppmの範囲にあり，分析誤差は約3%であった。

一部の溶融処理では，液体Mgと接触していたSUS430坩堝内壁の組成・組織を，電子線プローブマイクロ分析法（Electron Probe Micro Analysis, EPMA）により評価した。ディスク状の試験片（Fig.3（b））の表面を，SiC耐水研磨紙により研磨した後，バフ研磨を施した。その後，MgとSUS430坩堝内壁の界面近傍を，島津製作所社製のEPMA-1720を使用して観察した。

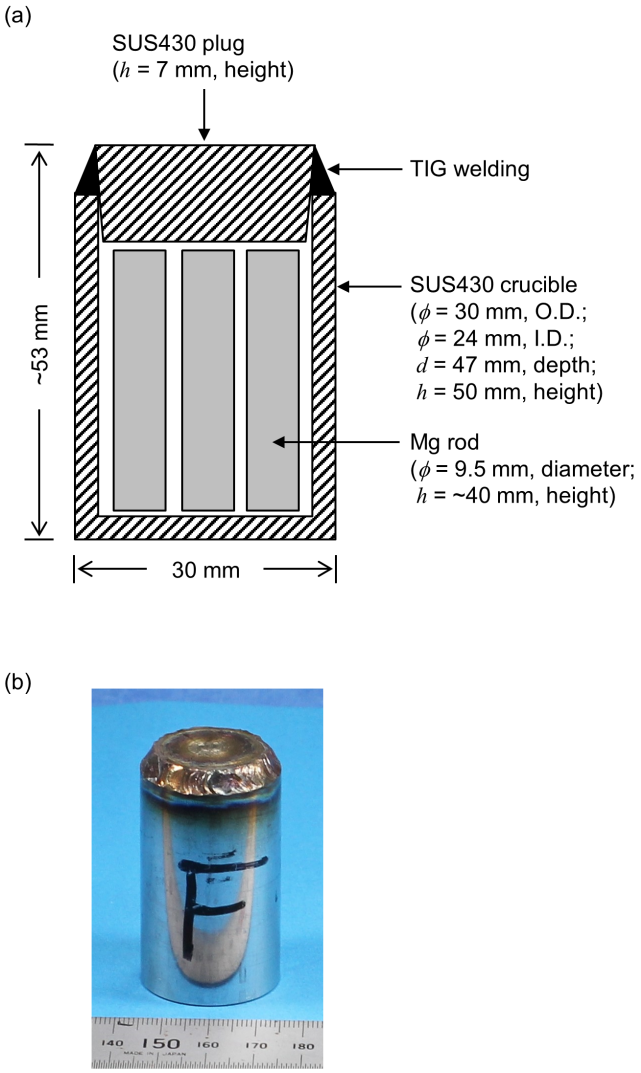


Fig. 2. (a) Schematic illustration and (b) photograph of closed crucible for holding liquid Mg (Exp. SUS430_06). (Online version in color.)

3. 結果

3・1　マグネシウムの組成

Table 3に，種々の温度・時間にて溶融処理後のMgの組成を示す。Mg中の各不純物元素の濃度（C_i(mass%)，i = Fe, Cr, Mn, Ni, Cu）は，SUS430からの溶出により増加した。各溶融処理条件において，Mg中の不純物量の大小関係は，$C_{Fe} > C_{Cr} \approx C_{Mn} > C_{Ni} > C_{Cu}$であった。また，融体の保持時間が同じ場合には，溶融処理温度が高いほどC_iの値は増大した。

Fig.4に，各溶融処理温度について，C_iの保持時間依存性を示す。C_{Fe}とC_{Cr}については，いずれの温度においても，

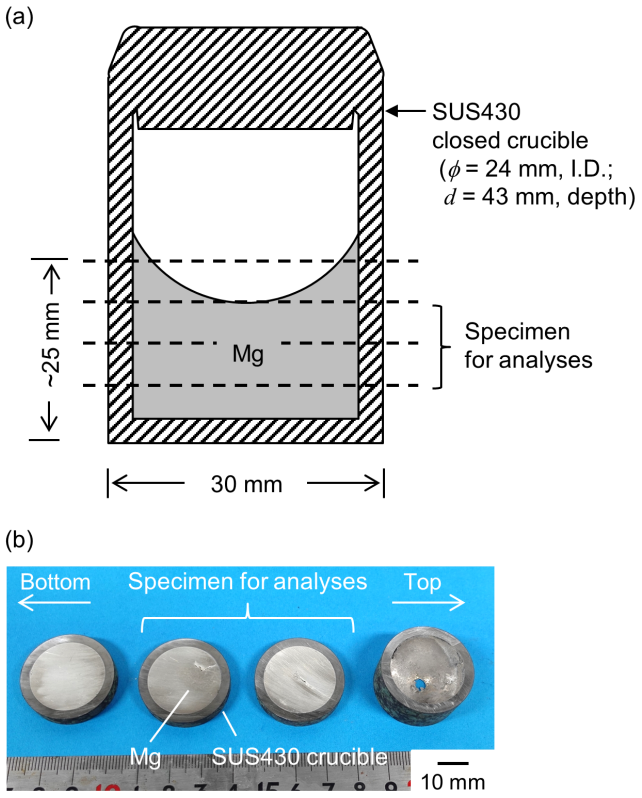


Fig. 3. (a) Schematic illustration of the closed crucible after the melt holding process. Dashed lines indicate the cut-out positions. (b) Photograph of typical specimens cut from the closed crucible (Exp. SUS430_09). (Online version in color.)

保持時間24−96 hの範囲で値は一定であった。一方，C_{Mn}とC_{Ni}，C_{Cu}については，保持時間が長いほど値が大きかった。FeとCrについては，保持時間24 h以内にSUS430から液体Mg中への溶出が停止している。一方，MnとNi，Cuについては，保持時間96 h後もSUS430からの溶出が継続していると考えられる。

Fig.5に，C_{Fe}とC_{Cr}の溶融処理温度依存性を示す。本研究で得られたC_{Fe}とC_{Cr}は，溶融処理温度の逆数と良好な線形関係を有している。最小二乗法による線形回帰により，Mg中のFe濃度とCr濃度の定常値（$C^*_{i\ \mathrm{in\ Mg}}$(mass%)，i＝Fe or Cr）と温度（T/K）の関係式として以下が得られた。

$$\log\left(C^*_{\mathrm{Fe\ in\ Mg}}\right) = -3.68\times10^3/T + 2.33(\pm0.02)\quad[1073-1273\,\mathrm{K}] \qquad (1)$$

$$\log\left(C^*_{\mathrm{Cr\ in\ Mg}}\right) = -4.37\times10^3/T + 2.43(\pm0.02)\quad[1073-1273\,\mathrm{K}] \qquad (2)$$

なお，log（$C^*_{i\ \mathrm{in\ Mg}}$）の不確かさは，線形回帰の標準誤差の2倍で評価した。

3・2　ステンレス鋼表面の組成変化

Fig.6とFig.7に，Mg/SUS430界面の断面組織の分析結果の代表例を示す。図示しているのは，1273 Kで96 hの溶融処理を行った試験片であり（Exp. SUS430_10），Fig.6は比較的低倍での，Fig.7は比較的高倍での分析結果である。少なくとも本研究のEPMAでは，Mgとの界面近傍においてSUS430中のFeとCrの濃度に有意な変化は認められなかった（Figs.6（b）& 7（b））。Table 4中に示すように，溶融処理後のMg中のCrとFeの重量比（Cr/Fe＝0.35）は，SUS430中のCrとFeの重量比（Cr/Fe＝0.20）と近い。SUS430中のFeとCrの組成にほとんど変化がないことは，液体Mg中への溶出量比の点で妥当である。

液体Mgとの接触によって，SUS430坩堝の内壁近傍ではMn濃度が低下していた。1273 Kで96 hの溶融処理を行った試料では，坩堝内壁からおおよそ400 μmまでの深さに渡って元の濃度（約1 mass%）より低下しており，最表面におけるMn濃度は約0.8 mass%であった（Figs.6（c）& 7（c））。溶融処理後のMgに含まれるMnとFeの重量比は，SUS430中のMnとFeの重量比より一桁以上大きい（Table 4）。SUS430表面でのMn濃度の低下は，液体Mg中へのMnとFeの溶出量比と矛盾しない。

溶融処理後のMgに含まれるNiとFeの重量比は，SUS430中のNiとFeの重量比より一桁以上大きい。また，溶融処理後のMgに含まれるCuとFeの重量比も，SUS430中のCuとFeの重量比より一桁以上大きい。よって，SUS430坩堝の内壁表面では元の組成と比べてNiとCuの濃度も減少していると予想される。しかしながら，SUS430中のNiとCuの含有濃度が元々小さいため，本研究のEPMAでは明確な情報は得られなかった。

4. 考察

4・1　液体マグネシウム中の不純物濃度

Fig.8に，Mg-i二元系（i＝Fe, Cr, Mn, Ni, Cu）における液体Mg中の金属元素iの飽和溶解度を示す[9,22–24]。SUS430の主成分であるFeとCrは，Mgと金属間化合物を形成せず，液体Mg中の飽和溶解度は小さい[1,2,9,22,25]。MnはFeやCrと同様にMgと金属間化合物を形成しないものの，その液体Mg中の飽和溶解度はFeやCrと比べると約1桁大きい[23]。そのため，SUS430中のMn濃度は1 mass%以下であるもの

Table 3. Chemical composition of Mg melted in the SUS430 crucible.

Exp. no.	Mass of Mg, w_{Mg}/g	Melt holding process		Conc. of element i in Mg, C_i (mass%)				
		Temp., T/K[a]	Time, t'/h	Fe	Cr	Mn	Ni	Cu
SUS430_01	14.90	1073	24	0.0835 (±0.0033)	0.0235 (±0.0013)	0.0152 (±0.0006)	0.0043 (±0.0002)	0.0033 (±0.0002)
SUS430_03	15.70		48	0.0822 (±0.0034)	0.0229 (±0.0012)	0.0212 (±0.0008)	0.0074 (±0.0003)	0.0056 (±0.0003)
SUS430_06	14.40		96	0.0815 (±0.0025)	0.0223 (±0.0008)	0.0263 (±0.0009)	0.0095 (±0.0003)	0.0070 (±0.0002)
SUS430_04	12.97	1173	24	0.153 (±0.005)	0.0489 (±0.0013)	0.0357 (±0.0013)	0.0106 (±0.0004)	0.0082 (±0.0003)
SUS430_07	15.28		48	0.155 (±0.005)	0.0488 (±0.0013)	0.0423 (±0.0014)	0.0158 (±0.0005)	0.01200 (±0.0003)
SUS430_09	14.72		96	0.153 (±0.005)	0.0486 (±0.0013)	0.0491 (±0.0016)	0.0221 (±0.0007)	0.0173 (±0.0004)
SUS430_05	12.50	1273	24	0.284 (±0.008)	0.100 (±0.002)	0.0765 (±0.0040)	0.0374 (±0.0012)	0.0283 (±0.0007)
SUS430_08	15.47		48	0.288 (±0.008)	0.101 (±0.002)	0.0858 (±0.0045)	0.0420 (±0.0013)	0.0312 (±0.0007)
SUS430_10	14.84		96	0.284 (±0.008)	0.0995 (±0.0023)	0.107 (±0.004)	0.0658 (±0.0020)	0.0502 (±0.0011)

a: Uncertainty of temperature ±5 K.

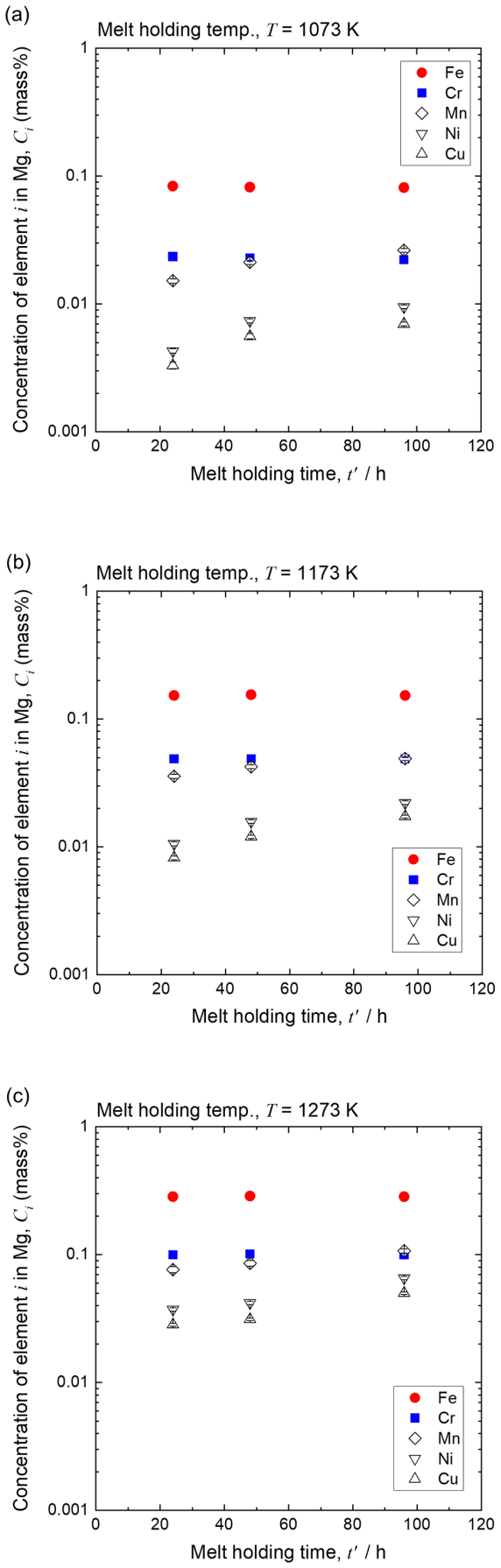


Fig. 4. Impurity concentrations in Mg melted in SUS430 crucible at (a) 1073 K, (b) 1173 K, and (c) 1273 K. (Online version in color.)

の（Table 2），液体Mg中へのMnの溶出量はCrの溶出量と同程度まで大きかったと考えられる（Fig.4）。一方，NiとCuは，Mgとの親和性が高いためMgと金属間化合物を形成し，液体Mg中の溶解度も大きい[23,24]。そのため，SUS430に含まれるNiとCuの量は0.2 mass%程度と低いが（Table 2），鋼中からNiとCuが溶出してMgを汚染したと考えられる（Fig.4）。

本研究において，液体Mg中のFeとCrの定常濃度（$C^*_{i\ \mathrm{in\ Mg}}$）が明らかとなった（Fig.5，式(1)，(2)）。そこで，SUS430とMg-Fe二元系，Mg-Cr二元系に関する既存の熱力学データを基にSUS430共存下における液体Mg中のFeとCrの飽和溶解度を推定し，本研究で得られた定常濃度との比較を行った。

Arai and Takedaは，フェライト相中のFeとCrの活量係数（γ_i, i＝Fe or Cr）を，Fe-Cr系やFe-Cr-Ni系で報告されている実験値を基にして以下のように定式化した[26]。

$$\gamma_{\mathrm{Fe}} = \exp\left[\left(3250/T - 2.57 + 1.24X_{\mathrm{Cr}}\right)X_{\mathrm{Cr}}^{\ 2}\right] \quad \cdots\cdots (3)$$

$$\gamma_{\mathrm{Cr}} = \exp\left[\left(3250/T - 1.95 + 1.24X_{\mathrm{Cr}}\right)\left(1 - X_{\mathrm{Cr}}\right)^2\right] \quad \cdots\cdots (4)$$

ここで，X_{Cr}は鋼中のCrのモル分率である。また，FeとCrの標準状態は，それぞれpure bcc Feとpure bcc Crである。本研究で使用したSUS430の組成は，Table 2に示した組成より，$\mathrm{Fe_{0.82}Cr_{0.18}}$（$X_{\mathrm{Fe}}$＝0.82, X_{Cr}＝0.18）と近似できる。本研究では，この近似組成と上記の式（3）と式（4）より，使用したSUS430中のFeとCrの活量（$a_{\mathrm{SUS430},i} = \gamma_i \cdot X_i$）を計算した。Fig.9に，$a_{\mathrm{SUS430},i}$の温度依存性を示す。

純Fe共存下における液体Mg中のFeの飽和溶解度（$C^\circ_{\mathrm{sol,Fe}}$），および純Crが共存する際の液体Mg中のCrの飽和溶解度（$C^\circ_{\mathrm{sol,Cr}}$）は，それぞれ以下の式で表されることが

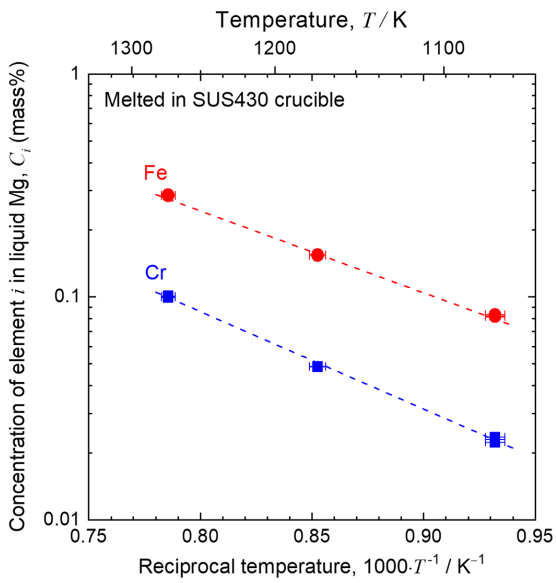


Fig. 5. Temperature dependence of Fe and Cr concentrations in Mg. (Online version in color.)

報告されている。

$$\log\left(C^{\circ}_{\mathrm{sol,Fe}}\right) = -3.67\times10^{3}/T + 2.48(\pm0.06)\ \ [1073-1323\ \mathrm{K}]^{9)} \quad \cdots\cdots (5)$$

$$\log\left(C^{\circ}_{\mathrm{sol,Cr}}\right) = -5.18\times10^{3}/T + 3.61(\pm0.07)\ \ [1073-1323\ \mathrm{K}]^{22)} \quad \cdots\cdots (6)$$

仮に$a_i = a_{\mathrm{SUS430},i}$である金属$i$が液体Mgと共存する場合，$i$の飽和溶解度は$a_{\mathrm{SUS430},i}\cdot C^{\circ}_{\mathrm{sol},i}$で与えられる。

Fig.10に，本研究の実験値である$C^{*}_{i\ \mathrm{in\ Mg}}$と$a_{\mathrm{SUS430},i}\cdot C^{\circ}_{\mathrm{sol},i}$の比較を示す。FeとCrの両者とも，$C^{*}_{i\ \mathrm{in\ Mg}}$と$a_{\mathrm{SUS430},i}\cdot C^{\circ}_{\mathrm{sol},i}$はよく一致している。このことは本研究で決定された$C_{\mathrm{Mg/SUS430},i}$の値の妥当性・信頼性を補強する。さらには，SUS430中で保持した液体Mgには多様な元素が溶出しているものの，

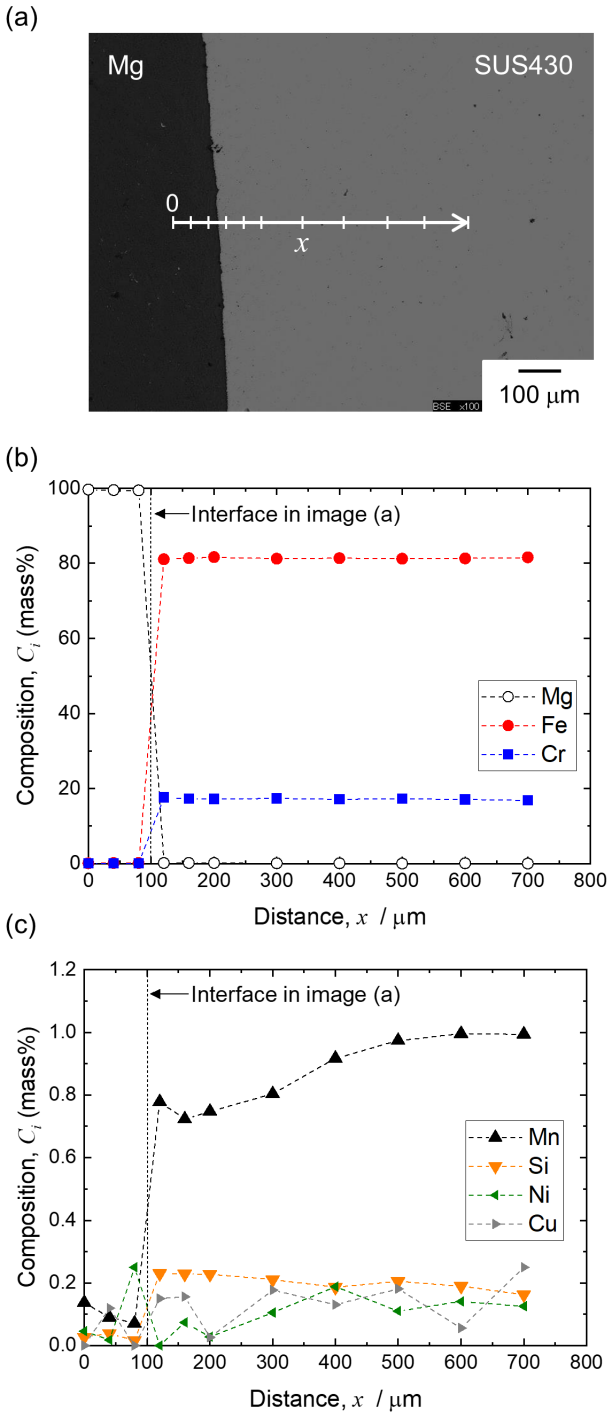


Fig. 6. (a) Backscattered electron image and (b,c) composition profiles for the interface between Mg and SUS430 crucible heated at 1273 K for 96 h (Exp. SUS430_10). Observation results at low magnification. (Online version in color.)

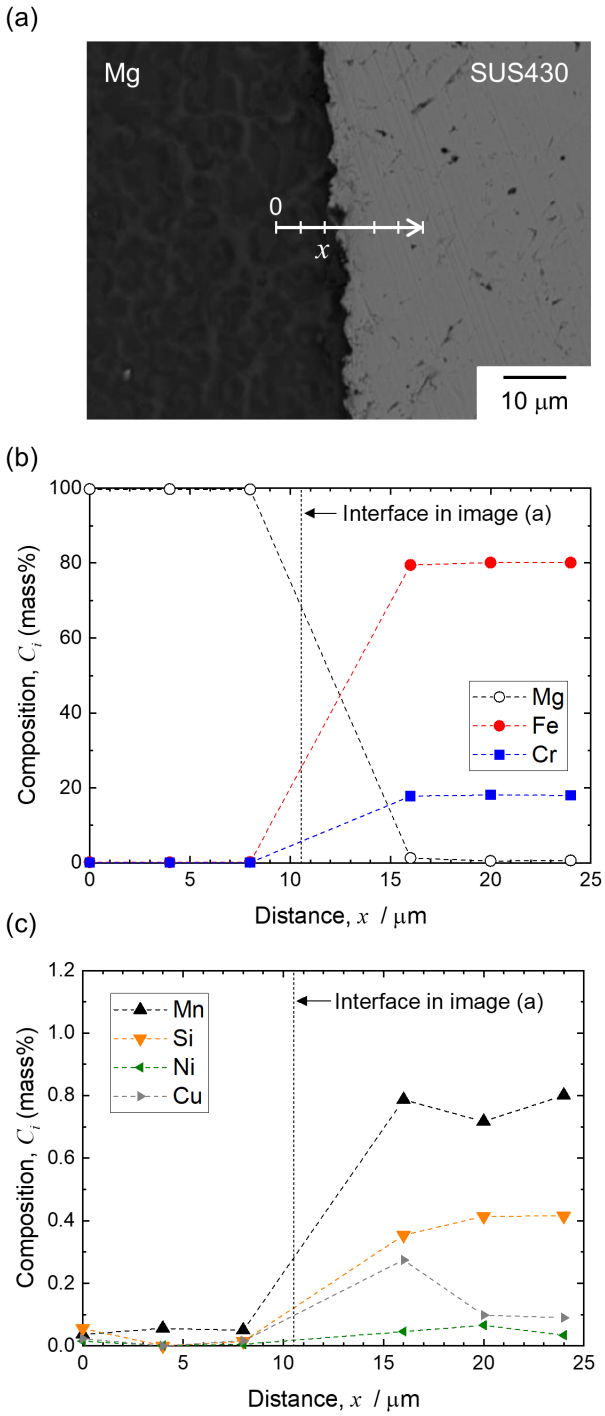


Fig. 7. (a) Backscattered electron image and (b,c) composition profiles for the interface between Mg and SUS430 crucible heated at 1273 K for 96 h (Exp. SUS430_10). Observation results at high magnification. (Online version in color.)

少なくともFeとCrについてはMgとの間の相互作用で飽和濃度がほぼ決まっていると考えられる。すなわち，Cr含有量が異なる鋼材が液体Mgと接触する場合にも，鋼中のFeとCrの活量の推定値と$C^{\circ}_{\mathrm{sol},i}$の積によって，Mg中へのFeとCrの最大混入量を実用上十分な精度で予測できると期待される。

4・2　チタン製錬における液体マグネシウムを介した不純物混入

クロール法として知られる現在のチタン製錬において，スポンジチタンを製造する還元工程の総括反応は以下で表

Table 4. Mass ratios of various impurity elements in Mg.

Exp. no.	Melt holding process		Mass ratio [a]			
	Temp., T/K	Time, t'/h	Cr/Fe	Mn/Fe	Ni/Fe	Cu/Fe
SUS430_01		24	0.28	0.18	0.052	0.040
SUS430_03	1073	48	0.28	0.26	0.090	0.068
SUS430_06		96	0.27	0.32	0.12	0.086
SUS430_04		24	0.32	0.23	0.069	0.054
SUS430_07	1173	48	0.31	0.27	0.10	0.077
SUS430_09		96	0.32	0.32	0.14	0.11
SUS430_05		24	0.35	0.27	0.13	0.10
SUS430_08	1273	48	0.35	0.30	0.15	0.11
SUS430_10		96	0.35	0.38	0.23	0.18
Reference			0.20[b]	0.011[b]	0.0027[b]	0.0022[b]

a: Calculated based on the impurity composition of Mg presented in Table 3.
b: Mass ratio of SUS430 used in this study. Calculated based on the compositional data presented in Table 2.

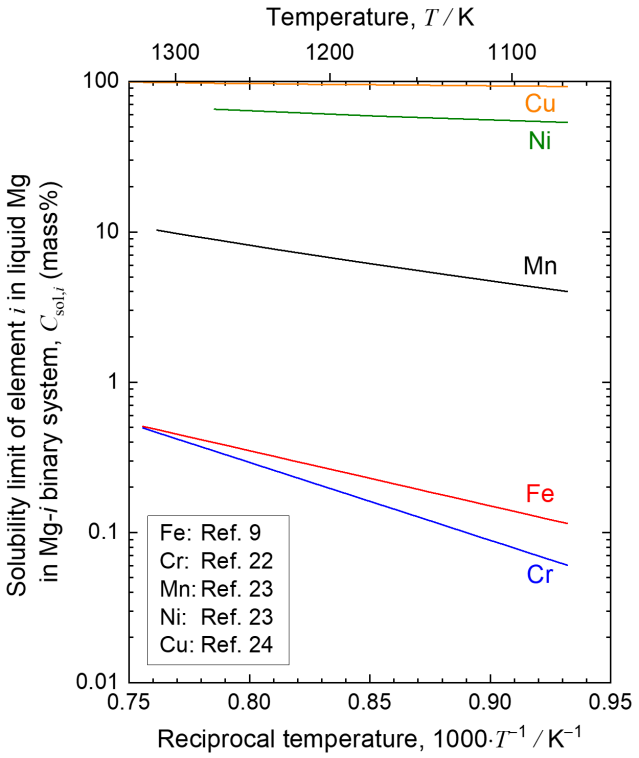


Fig. 8. Solubility limits of various elements in liquid Mg[9,22–24]. (Online version in color.)

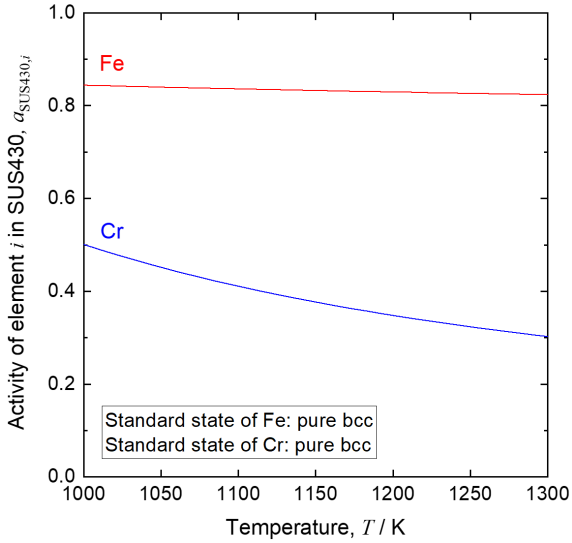


Fig. 9. Temperature dependence of assessed activities of Fe and Cr in SUS430. (Online version in color.)

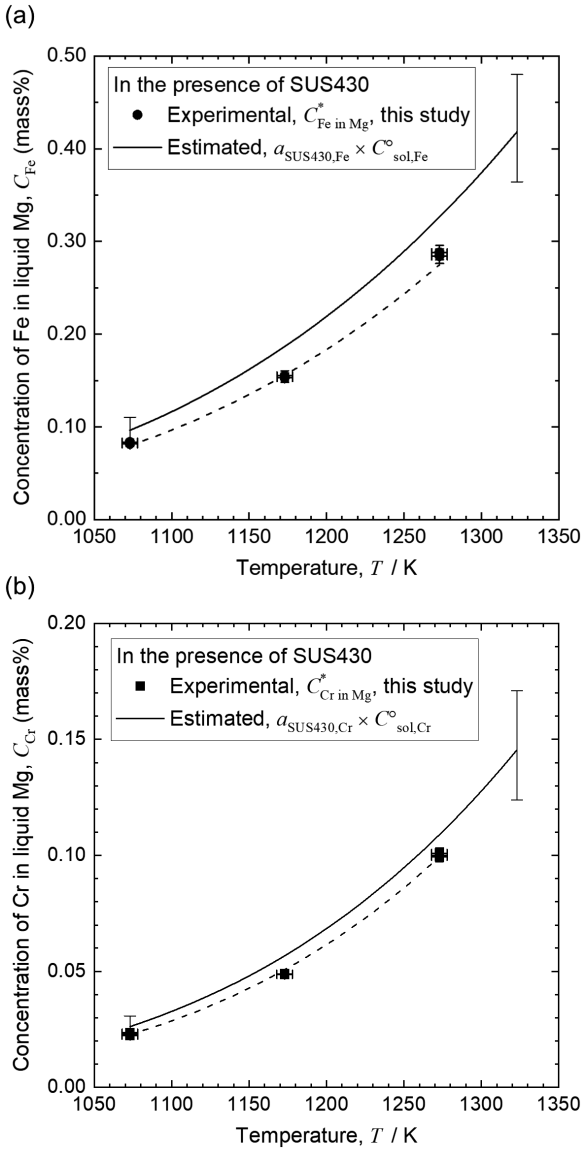


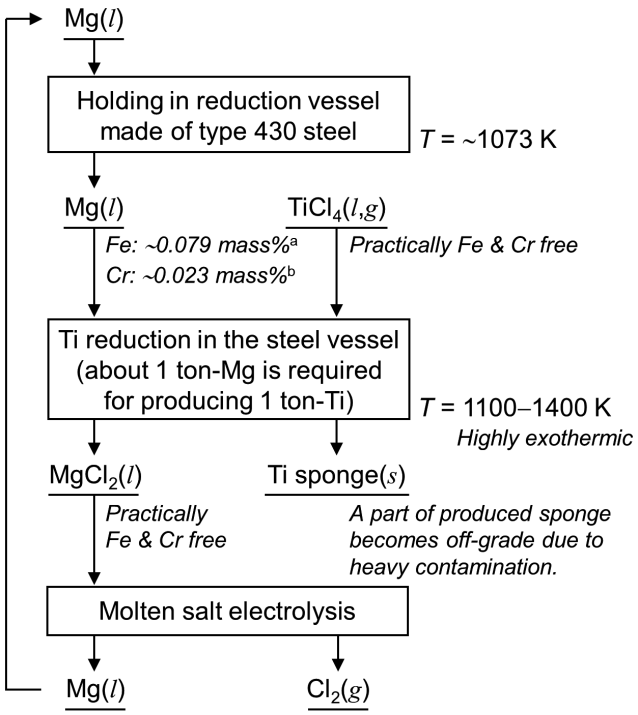
Fig. 10. Comparison of the concentration data for (a) Fe and (b) Cr in liquid Mg in the presence of SUS430.

される。

$$\mathrm{TiCl_4}(l,g)+2\mathrm{Mg}(l)=\mathrm{Ti}(s)+2\mathrm{MgCl_2}(l) \quad \cdots\cdots (7)$$

つまりスポンジチタンを1 ton製造するのに，少なくとも原料である$TiCl_4$が4 ton，還元剤である金属Mgが1 ton必要である。還元剤として使用される金属Mg中に含まれるFeをはじめとする不純物は，還元工程においてスポンジチタン中に移行し，製造製品の品質を下げる。そこで本節では，本研究で得られたMg中の不純物濃度の実験値を基に，チタン製錬における不純物の輸送・混入を考察した。なお簡便のため，鋼材から液体Mg中へと溶出する不純物元素はFeとCrのみとした。

Fig.11は，チタン製錬所におけるMgのフロー図である。チタン製錬の還元工程はバッチ式である。液体Mgを鋼製の気密容器内に充填し，約1073 Kのアルゴン雰囲気に保持する。その後，高純度$TiCl_4$を鋼製容器内に滴下し，1173 K程度で式 (7) の反応を進行させることによりスポンジチタンが製造される。なお，還元反応の副生成物である$MgCl_2$は溶融塩電解により金属Mgと塩素ガスに変換される。金属Mgは還元工程にて再利用され，塩素ガスは$TiCl_4$を製造するための鉱石の塩化焙焼工程にて使用される。



a: Calculated using Eq. (1).
b: Calculated using Eq. (2).

Fig. 11. Mg cycle in the current Ti smelting process (Kroll process). The concentrations of Fe and Cr in liquid Mg, estimated under the assumption that the reduction vessel is composed of SUS430 steel, is also shown. Note that the reduction vessel is typically composed of austenitic stainless steel or carbon-steel-lined austenitic stainless steel in practical industrial operation.

現在，日本国内における還元容器のバッチサイズは，10 ton前後である。実操業では，還元剤であるMgは半連続的に還元容器に投入され，また反応生成物である$MgCl_2$は間欠的に容器から取り出される。さらに，還元容器は，高温強度を担保するために，オーステナイト系ステンレス鋼やそれに炭素鋼をライニングした鋼材が使用されることが多い。しかし，ここでは計算を単純化するために，SUS430製の気密容器内に液体Mgを10 ton注ぎ込み，1073 Kに保持したと仮定する。この場合，式 (1) と式 (2) より，Mg中のFe濃度とCr濃度はそれぞれ0.079 ± 0.004 mass%と0.023 ± 0.001 mass%まで上昇しうることが分かる。つまり，還元容器内で保持されている10 tonの液体Mg中には，最大で8 kg程度のFeと2 kg程度のCrが溶解しており，それらのほぼ全量が還元反応の開始とともに生成物であるスポンジチタン中へと移行すると考えられる。

還元反応の進行時において，還元容器内に存在する液体Mgは容器内壁からスポンジチタン中へFeとCrを輸送する媒体としても作用する。式 (7) に示した還元反応は，強烈な発熱反応である。炉内の温度が1173 K程度となるように容器壁面からの抜熱が行われているものの，場所によっては1273 K程度まで温度が上昇する。式 (1) より計算すると，1273 Kにおける液体Mg中のFe濃度（～0.28 mass%）は，1173 Kにおける値（～0.16 mass%）の約1.8倍となる。また，式 (2) より計算すると，1273 Kにおける液体Mg中のCr濃度（～0.099 mass%）は，1173 Kにおける値（～0.051 mass%）の約1.9倍となる。このように，温度の上昇とともに，容器内に保持されている液体Mgの有する不純物輸送能力も大きく向上する。スポンジチタンの不純物汚染を低減するためには，反応熱を効率良く除去し，還元容器内部の温度を低く保つことが重要であることが定量的に理解できる。

現在のところ，スポンジチタンの溶解工程やその後の工程において，金属チタン中からFeやCrを直接取り除く産業技術は確立されていない。そのため，Feをはじめとする不純物の混入量が一定値を超えるスポンジチタンは，チタンやチタン合金のインゴットを製造するための原料として規格外（オフグレード）となり使用できない。反応容器の大きさなどのプロセス条件にもよるが，生産されたスポンジチタンの10−20%程度はオフグレードとなっており，それらは主に鉄鋼添加剤としてカスケード利用されている。本研究で示した定量的な解析は，スポンジチタンの製造効率の向上のためのプロセス条件の改善に今後役立つと予想される。

5. 結言

1073−1273 Kの温度域において，フェライト系ステンレス鋼SUS430から液体Mg中への各種金属元素（Fe, Cr, Mn,

Ni, Cu）の溶出量を評価した。Mg中への各元素の溶出量は，溶融保持時間が24−96 hでは，Fe＞Cr ≈ Mn＞Ni＞Cuという大小関係であった。また，保持時間が同じ場合には温度が高いほど各元素の溶出量は増加した。Mg中のFeとCrの濃度については保持時間24 h以内に定常に達し，その値（$C^*_{i\,\mathrm{in\,Mg}}$(mass%)，i＝Fe or Cr）と温度（T/K）の関係は

$$\log\left(C^*_{\mathrm{Fe\,in\,Mg}}\right) = -3.68\times10^3 / T + 2.33\left(\pm0.02\right)$$

$$\log\left(C^*_{\mathrm{Cr\,in\,Mg}}\right) = -4.37\times10^3 / T + 2.43\left(\pm0.02\right)$$

にて表された。一方，液体Mg中のMn, Ni, Cuの濃度は時間とともに増加し，96 hでは定常に達しなかった。このような元素の溶出にともない，SUS430坩堝の内壁表面では，元組成と比べてMn濃度の有意な低下が認められた。

Mg中の不純物濃度の実験値については，Mg-i二元系とSUS430に関する既存の熱力学データを用いた議論によって妥当性が示された。また，SUS430中で保持した液体Mg中のFeとCrの飽和濃度については，Mgとの二成分間相互作用で支配されており，他の溶存元素との間の相互作用の影響は小さいと推定された。本研究で得られた知見は，Mg合金の溶解・鋳造や還元剤として液体Mgを用いるチタン製錬において，不純物制御の向上を図る上で有用な基礎情報となる。

謝辞

東邦チタニウム株式会社 滝 千博 様，山口 雅憲 様，井上 洋介 様よりチタン製錬に関する情報の提供をいただいた。また，JFEテクノリサーチ株式会社 加藤 康 博士，九州大学 土山 聡宏 教授，増村 拓朗 博士よりステンレス鋼に関する情報の提供を戴いた。九州大学 大上 悟 様，高崎 幸代 様，宗藤 伸治 教授より微細組織観察に関する助力を戴いた。記して感謝申し上げる。

文　　献

1) O.Kubaschewski: Iron-Binary Phase Diagrams, Springer, Berlin, Heidelberg, (1982), 59.
2) A.A.Nayeb-Hashemi, J.B.Clark and L.J.Swartzendruber: *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **6**(1985), 235. https://doi.org/10.1007/BF02880405
3) K.Sakakibara: *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **86**(2014), 639 (in Japanese). https://doi.org/10.11279/jfes.86.639
4) Handbook of Extractive Metallurgy, Vol.2, ed. by F.Habashi, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, (1997), 1129.
5) H.Kusamichi, J.Iseki, A.Moriya, A.Kanai, T.Nishimura, H.Kanayama and T.Kusamichi: Titanium Industry in Japan and Its New Technologies, AGNE Gijutsu Center, Tokyo, (1996), 1 (in Japanese).
6) J.D.Hanawalt, C.E.Nelson and J.A.Peloubet: *Trans. AIME*, **147**(1942), 273.
7) Magnesium Technology, ed. by H.E.Friedrich and B.L.Mordike, Metallurgy, Design Data, Applications, Springer, Berlin, Heidelberg, (2006), 1. https://doi.org/10.1007/3-540-30812-1
8) A.A.Nayeb-Hashemi and J.B.Clark: *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **6**(1985), 238. https://doi.org/10.1007/BF02880406
9) Y.Taninouchi, K.Nose and T.H.Okabe: *Metall. Mater. Trans. B*, **49**(2018), 3432. https://doi.org/10.1007/s11663-018-1384-7
10) J.C.Viala, D.Pierre, F.Bosselet, M.Peronnet and J.Bouix: *Scr. Mater.*, **40**(1999), 1185. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00028-7
11) D.Pierre, F.Bosselet, M.Peronnet, J.C.Viala and J.Bouix: *Acta Mater.*, **49**(2001), 653. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00346-3
12) D.Pierre, M.Peronnet, F.Bosselet, J.C.Viala and J.Bouix: *Mater. Sci. Eng. B*, **94**(2002), 186. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00071-5
13) D.Pierre, J.C.Viala, M.Peronnet, F.Bosselet and J.Bouix: *Mater. Sci. Eng. A*, **349**(2003), 256. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00793-1
14) C.K.Tang, M.-A. Van Ende and I.-H.Jung: Magnesium Technology 2012 (Proc. TMS 2012 Annual Meeting and Exhibition), John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, (2012), 261. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48203-3_48
15) F.Czerwinski: Magnesium Alloys, Properties in Solid and Liquid States, IntechOpen, London, (2014), 131. https://doi.org/10.5772/59181
16) K.Kaitoh, T.Motegi and E.Satoh: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **45**(1995), 708 (in Japanese). https://doi.org/10.2464/jilm.45.708
17) C.Scharf and A.Ditze: *Adv. Eng. Mater.*, **9**(2007), 566. https://doi.org/10.1002/adem.200600280
18) M.Sonoda, Y.Takahashi, H.Era and N.Shinozaki: *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **88**(2016), 663 (in Japanese). https://doi.org/10.11279/jfes.88.663
19) T.Chen, X.Xiong, Y.Yuan, A.Tang, D.Li, A.Atrens and F.Pan: *Adv. Eng. Mater.*, **22**(2020), 2000338. https://doi.org/10.1002/adem.202000338
20) Y.Taninouchi and T.H.Okabe: *Metall. Mater. Trans. B*, **52**(2021), 611. https://doi.org/10.1007/s11663-020-02025-1
21) JIS G 4303: 2012, Stainless steel bars (in Japanese).
22) Y.Taninouchi, T.Yamaguchi, T.H.Okabe and H.Nakano: *Metall. Mater. Trans. B*, **53**(2022), 1851. https://doi.org/10.1007/s11663-022-02494-6
23) FactSage Thermochemical Software (version 7.3) and FTlite database, GTT-Technologies and Thermfact, Herzogenrath and Mount Royal, QC, (2019).
24) FactSage Thermochemical Software (version 7.3) and BINS database, GTT-Technologies and Thermfact, Herzogenrath and Mount Royal, QC, (2019).
25) H.Okamoto: *J. Phase Equilib.*, **21**(2000), 209. https://doi.org/10.1361/105497100770340336
26) H.Arai and S.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), 831 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.72.7_831