

金属材料の特殊溶解法

津 谷 和 男*

Modern Techniques in Melting of Metals.

Kazuo TSUYA

I. 緒 言

最近金属材料に対して高度の性能が要求されるようになるにつれて、その溶解法にもいろいろの新しい方法が考えられるようになった。これらの方法は多くの場合まず特殊な金属の溶解に用いられているが、効果が顕著な場合には鉄鋼材料などの一般材料にも適用されている。真空アーク溶解法などはそのよい例である。

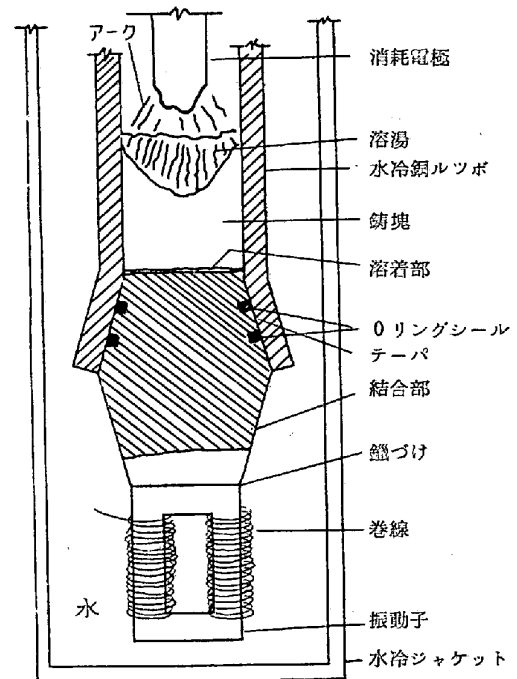
本稿はこれらの新しい溶解法のうち、まだ工業的な規模で実施されていないものや研究手段として使われているものについて解説を行なおうとするものである。(ただ紙数の関係で全論文をもうらすことが不可能であったので、輯録的な意味はない。)

II. 真空アーク溶解の際の結晶粒微細化

消耗電極を使用する真空アーク溶解法は現在工場において実際に使用されており、技術的に見ても完成された方法であるが、まったく問題がないわけではない。アーク溶解法で製造された鋳塊には方向性をもつたかなり大きな柱状晶が発達し、これが鋳塊の加工性に重要な影響をもつて来るので、加工性の余り良くない金属をアーク溶解する場合には、鋳塊の粒度調整が必要となる。

アーク溶解した鋳塊の粒度を微細化する方法は、微粒化作用のある合金成分の添加やソレノイドによる溶湯の攪拌、溶解電力を変化させる方法なども考えられているが、現在注目されているのは超音波による結晶粒の微細化である。第1図はその装置の説明図である。このような超音波による結晶粒の微細化を行なう場合には超音波を減衰させずに鋳塊に伝えることが必要である。振動子から鋳塊までの間に界面があるとそこで超音波は減衰するので、第1図の装置では鋳塊から振動子までが一体になるように工夫されている。すなわち振動子に鋳付けされた金属塊を鋳型底として使用し、鋳塊とこの金属塊は溶解の初期にアーク電流により溶接される。そしてこの金属塊はOリングで鋳塊から離されているので鋳型へのエネルギーの散逸は防がれる。

第1図の装置でアーク溶解を行なう場合には、最初だ



第1図 消耗電極アーク炉にとりつけられた超音波による結晶粒微細化装置

けアーク電流を大にして鋳塊と底部金属塊の溶接を行ない、その後正常な電流で溶解をつづける。そして溶解が定常状態になつてから振動子に 20kC, 400W の電力を供給して超音波を発生させる。鋳塊に加える超音波は鋳塊が共振するような周波数のものを選べばもつとも有効であるが、溶解過程で鋳塊の大きさは増大するので常に調整を行なうことが必要である。

III. スカル溶解法

前述のように真空アーク溶解法はすでに工業生産に用いられており、Ti, Zr および Mo などの活性金属の鋳塊がこの方法で作られている。しかしながら真空アーク溶解は万能な方法ではなく、特殊な場合には不都合なことがある。たとえば、(1) 真空アーク溶解法では鋳物を作ることができず、(2) 返り材の利用も困難であり、また (3) 均一な合金を作つて正確な合金組成のものを

* 金属材料技術研究所

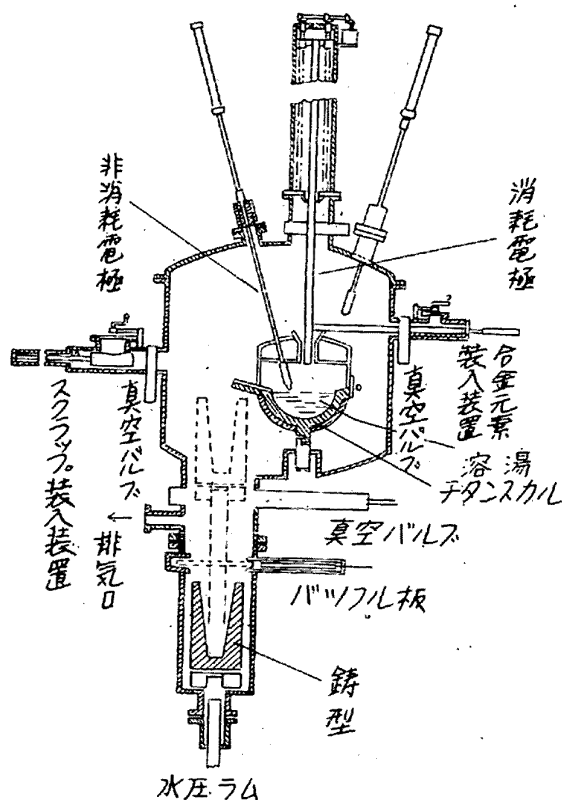
得ることも難しい。これらの要求を解決するために生れたのがスカル溶解法で、これは Ti や Zr などの活性金属をそれ自身のスカルの中でアーク溶解し、スカルの中にできた溶湯を型に注いで鋳物を作る方法である。この方法は本質的には、被溶解金属でできた鍋の中でその金属を溶し、鍋が溶けない範囲でできるだけ大きなプールができるような熱平衡状態を作ることが必要である。それゆえ溶解する金属の熱伝導率が悪い方が溶解が容易であるが、Ti や Zr は Al の 1/10 程度の熱伝導率なので、この方法に適しているといえることができる。

スカル溶解の対象は、耐火物の坩堝の中で溶解することができないような活性金属であるから、炉内の雰囲気の不活性ガスあるいは真空にすることが必要である。被溶解金属をあらかじめ作られたスカル内に全部装入してアーク溶解を行なう場合には W チップのついた非消耗電極が必要であるが、このような形式の電極を使うときには真空溶解は困難でアルゴン気中溶解が行なわれる。これは真空中のアークで発生した熱は正極(すなわち溶湯)と負極(すなわち電極)の両者に均等に分配され、W チップがとける恐れがあるからである。それゆえ真空中で溶解を行ないたい場合には消耗電極を用いる必要がある。

つぎに溶解した金属を鋳造する方式には傾注式と底注式の二つの方法がある。傾注式は坩堝を傾けて注湯するので注湯量の制限が容易であるが溶解効率は余りよくない。これに対して底注式は溶解後底部を強熱して栓を溶解して鋳造する方法で、溶解効率は大きいと注湯量の制限が不可能である。

第 2 図は消耗電極と非消耗電極の両者をそなえたスカル溶解炉³⁾の説明図で、この炉の特徴は真空溶解ができるので水素の少ない Ti の鋳物ができることである。スカルを保持する容器には水冷された鋼かまたは薄い耐火物でライニングしたステンレスが用いられる。W チップのついた非消耗電極は 4 本以上あり、注湯時には上方にひき上げられる。消耗電極はふつうのアーク炉のようにスポンジをプレスしこれを溶接して作られるほか、この炉で溶解鋳造して作ることも可能で、こうすれば電極作成の手間をかなり減らすことができる。つぎに鋳造するとき用いる鋳型には Ti の場合は黒鉛が用いられる。また溶解材料の装入口や鋳塊の取出口にはゲートバルブが装着されているので溶解作業を半連続的に行なうことができる。

溶解作業の順序はつぎのとおりである。まず消耗電極をプレスまたは鋳造で作成し炉内の電極供給装置にとりつける。スポンジをプレスして電極を作る場合でもその



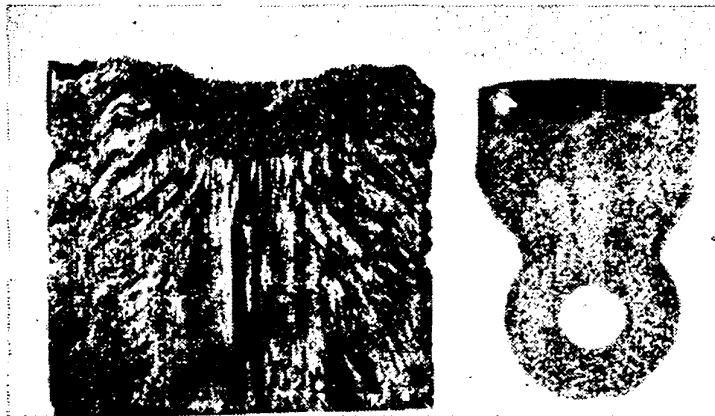
第 2 図 スカル溶解炉

中に合金成分を入れる必要がないので操作は簡単である。つぎに残りの装入材料および合金成分を炉に入れるが、炉が冷たい場合は直接スカル内に装入する。また連続溶解で熱いときは、装入装置およびゲート弁を通じて炉内に装入する。装入が終ると炉内を排気したのち不活性ガスを送入し、非消耗電極によりスカル内の金属を溶解する。溶解後炉内をふたたび排気し、消耗電極を用いて真空溶解を行なうが、この過程で水素の除去が行なわれる。その後ふたたび不活性ガスを送入して非消耗電極による溶解を行なつてプールを保持する。この期間に黒鉛でできたカップで溶湯から試料を取り分析して成分調整を行なう。そして最後に非消耗電極を引き上げて注湯する。

以上のようなスカル溶解はおもに Ti や Zr に適用されて来たが、最近では Mo のような高融点の金属にも応用されようとしている⁴⁾。第 3 図はスカル法で作られた重量 4 kg の Mo の鋳物の外観である。溶解は直径 3 寸の消耗電極を使つて行なわれた。アーク電流は最初は 2000 A でその後徐々に電流をまして 8000 A とし、2 分半保持したのち注湯している。溶解鋳造に要する時間は全体で 6 分 40 秒である。この鋳物のマクロ写真は第 4 図のとおりで、結晶粒の大きさは消耗電極アーク溶解によつて作られた Mo 鋳塊よりかなり小さい。またこの Mo



第3図 スカル溶解法で作られたモリブデンの鋳物



4 第図 モリブデンの鋳物とアーク溶解した鋳塊の結晶粒度の比較

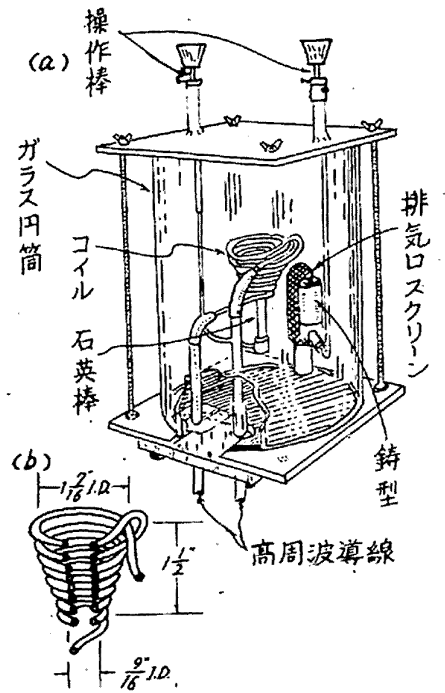
のリングの酸素量は 46~75 ppm で同一原料から作ったアーク溶解 Mo 鋳塊より大で内部には多くのガス孔が認められる。鋳型には黒鉛が用いられているが、黒鉛による汚染は切削加工により除くことができる。

IV. 浮遊溶解法

水冷銅坩堝を用いたアーク溶解法は耐火物からの不純物の混入を防ぐ方法として生れたものであるが、今一つの解決法として浮遊溶解法⁵⁾がある。これは文字通り坩堝を使わずに中空で溶解を行ない汚染をさけようとするもので、溶解コイルと試料内の渦電流の間に生ずる電磁力で試料を空中に浮遊させる。第5図はその装置の構造を示したものである。溶解コイルは(b)に示したように漏斗状で、巻数8のうち最上部の1回だけが逆巻になつ

ている。図の左側に見える操作棒は先端に石英の棒が取り付けられており下方からコイル内に試料を入れるときに使われる。また右側の操作棒には鋳型が取り付けられている。加熱に使用される電源は 450kC, 10kW の発振機である。

溶解する材料は金属粉末やチップを直径 1/2 吋程度の球状に成形し石英



第5図 浮遊溶解装置

棒の上にのせる。重量はふつう 4~28g 程度である。溶解時の雰囲気にはアルゴンガスまたはヘリウムガスが用いられるが、真空は用いられていない。溶解時間はふつう 1 分以内である。溶解のさいに熔融金属の温度は 2000 °C 以上に過熱され、金属の蒸発も起るので合金によっては組成が変化することがある。また Ba や Na などを含む合金では溶解中にアークが飛ぶことがある。鋳造をするさいには電圧を急速に減らすか、または電源を切る方法がとられる。電圧を急速に減らす場合は電磁的な漏斗が作られた形になり、熔融金属はこの漏斗を通過して鋳型中に落下する。

第1表は浮遊溶解した金属の例である。

浮遊溶解法は実験室で、ボタン試料を作るアルゴンアーク炉と同様な用途に用いられる。ボタン溶解は浮遊溶解に比べて多量の溶解ができるが、反面鋳造ができないこと、均一な合金ができにくいこと、非消耗電極などからの不純物の混入の恐れがあること、などの欠点があるので、これらの難点を解決するために浮遊溶解法が用いられる。浮遊溶解法の応用例をあげるとつぎのとおりである。硬度測定や時効硬化の測定、腐食試験、平衡状態図の決定などのための試料の鋳造、X線回折や導磁率測定のための試料の製作など。

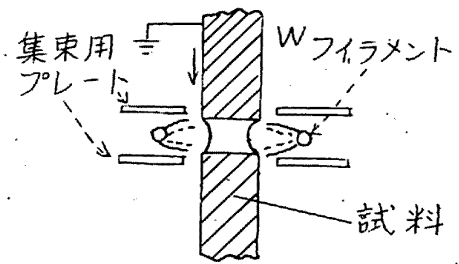
V. 電子衝撃による Zone Melting

Zone melting により金属や半導体を精製する場合に Ge のように融点の低いものはポットに入れ水平に移動

第1表 浮遊溶解した金属

金属	重量	溶解状況その他
Al	6g	最初熔融金属の表面に皮が張るが、温度が上るにしたがって消滅する。
Ag	4.5g	ふつうは梨状の形に溶けるものが、Agでは人蔘状になる。
Au	4.5g	2秒間浮遊し部分的に熔融してから落下した。
Si		純度97%のもの。(純Siは他の方法で予熱しないと溶解できない。)
Cu, Fe, Ni Co, Ti, Zr		
Cr		アルゴン気中の他水素気中でも溶解した。しかし水素気中で溶解したものは多孔質となった。
Mo, Nb	13.5g	
C Zr 炭化物 Zr 窒化物		溶けないでも浮揚する。Zr窒化物はアルゴンアンモニア気中で2050°C 10分間焼結した。
Al, Co, Cr Fe, Mo, Ni などの合金		Ni合金では純Ni粉末を使った場合、配合値に対して0.5%以内の組成の合金が得られた。また純度の悪い粉末を使うとスラグが表面にできAlの量が減少した。
304 ステンレス	20g	
Sn-Ti, Mo-Ti In-Mg		
La, Ba, Srを 5%以下含むZr 合金		Ba-Zr合金では白色の煙がでて、でなくなるとBaがなくなっていた。
Cr-Mo 合金		
11%Zr-Nb, 11% および 25% Cr-Nb 合金		11% Cr-Nb合金の重量減は11gを30秒間溶して0.1g以下であった。
Mo-Mn 合金		アークのため失敗
W	43g	固体では浮揚するがアークのため失敗
Ta	10g	浮揚しない

して zone melting が行なわれるが、Si のように融点の高い場合には縦型のいわゆる floating zone melting 法が採用される。この方法では加熱は誘導加熱であるが、これを電子衝撃に代えたものが最近かなり用いられるようになって来た²⁾。第6図はその説明図で、Wフィ



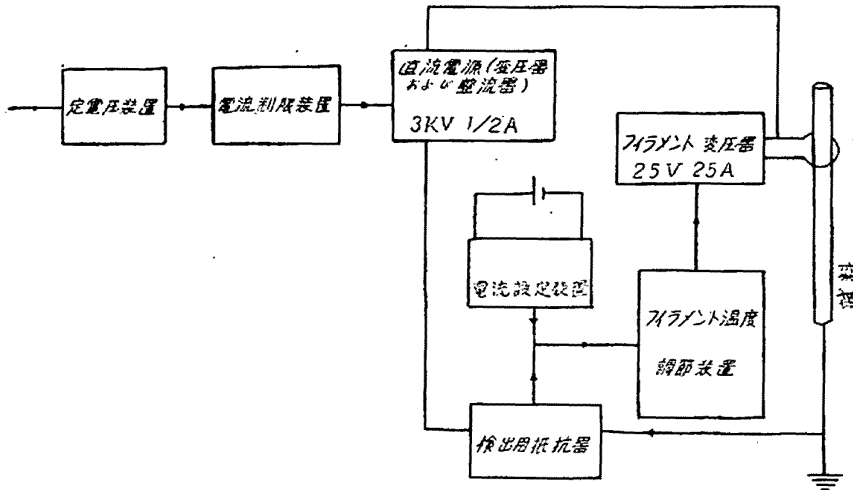
第6図 電子衝撃による zone melting 装置の説明図

ラメントよりの電子衝撃により zone melting が行なわれる。熔融した zone の中は集束用の極板の配置によって調節される。この方法で zone melting できる試料の直径は Si で 10mm, Wで 5mm 程度までである。

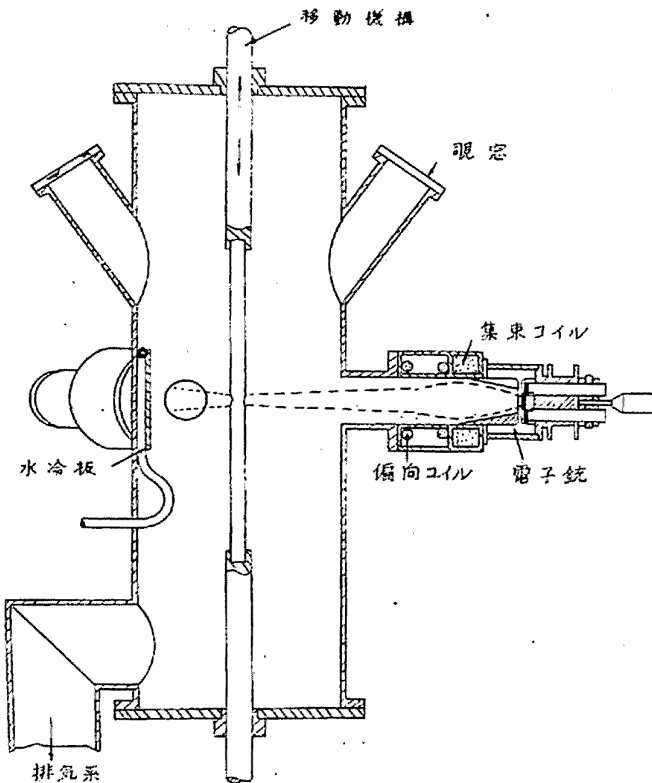
電子衝撃用の高圧電源の直流電圧はふつう数 kV(0.5~2.5kV くらい)で、電力は 1kW 程度である。また陰極に使用されるW線の径は 0.5mm 程度で、集束用の極板の間隔は約 6mm である。つぎに排気系はふつう4吋程度の油拡散ポンプが使用されるが、拡散油よりの炭素の汚染を防ぐため液体窒素のトラップが用いられる。特殊な例としては水銀拡散ポンプや Ti ゲッターポンプが用いられることもあるが、いずれの場合でも操作真空度は 10^{-5} mmHg 程度以上であることが必要である。

電子衝撃を使用した zone melting の場合の電極配置は陰極であるWフィラメントと陽極である試料とがきわめて接近しているため、放電を起す恐れが多分にある。それゆえ第7図に示すような電気的な保護装置³⁾が必要である。

第7図の装置では直流の電力は変圧器と二つの整流管によって供給され、変圧器への入力には電圧制限装置および電流制限装置の二つによって制限されるようになっている。試料は接地されWフィラメントには負の高圧がかけられているので、フィラメントより放射された電子は高圧により加速されて試料に衝突し加熱される。電子衝撃回路を流れる電流は、この電流が抵抗を流れるときの電圧降下分を一定にすることによって、一定に保たれる。この自動制御は、上に述べた電圧降下分を設定電圧と比較し、両者の電圧の差を増巾してこれをフィラメント変圧器の駆動用モーターに入れ、Wフィラメントの温度を変化させて電子衝撃電流を調節するものである。以上のような電流の自動制御のほか、試料がフィラメントからのW蒸気で汚染されるのを防止することも必要であるが、そのためには熔融した zone からWフィラメントが見えないように電極を配置して電子ビームを曲げてやるなどの手段を講ずればよい。第8図は改良された装



第7図 電子衝撃による Zone melting 装置の電気回路



第8図 3個の電子銃をもつた zone melting 装置⁹⁾の一例である。

この装置は従来の zone melting 装置のもつているつぎの欠点を改善して作られたものである。すなわち (1) 従来の装置では放電などの恐れがあるため加速電圧を余りあげることができず、したがって溶解電力をますためには衝撃電流をます必要がある。ところが電流をますと集束して溶解帯の巾を小さくすることが難しくなるので、結局余り大きな電力を入れることはできず、zone melting しうる大きさも制限される。(2) 電子ビームを集束して溶解帯の巾を小にすることが難しいので zone refining の効率も悪く、また溶解帯が崩れおちる

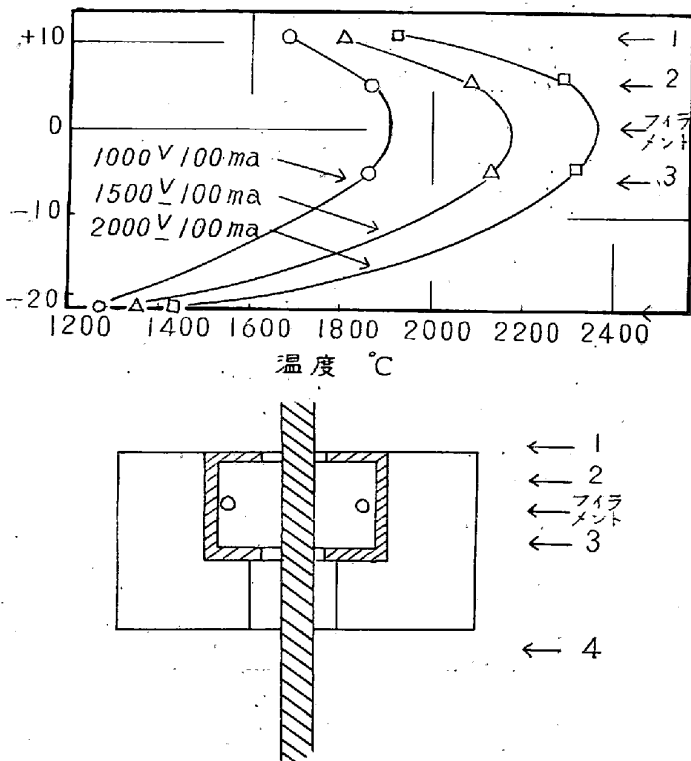
恐れがある。(3) 試料からの蒸着でフィラメントの寿命が短くなる。(4) イオン衝撃によるフィラメントの損傷がおこる。

第8図の装置はこれらの難点を克服するために3本の電子銃を水平におき、試料の周囲から水平に電子ビームを出して、溶解帯を狙いうちするような方法をとっている。そして電子ビームが目標から外れても炉体が損傷されないように、電子銃の反対側に水冷板をおき、またビームを正確な位置に当てるために偏向コイルをとりつけている。このような方法でつぎのような利点

が得られた。(1) 加速電圧を高くすることができるのでビームを細くしぼることができ、したがって溶解帯の巾をせまくできる。その上加速電圧が高いと溶解部の深さが深くなるので大きな径の試料を zone melt することが可能になる。(2) 試料と電子銃が遠くはなれているため、蒸着が余り問題にならず、電子銃の中に陽極と陰極があるため放電が少なくなり、その上蒸着によるフィラメントの汚染がなくなる。(3) 集束レンズと偏向レンズがついているので位置の調整が容易である。(4) ビームを偏向させているためにイオンによる陰極の損傷がなくなる。

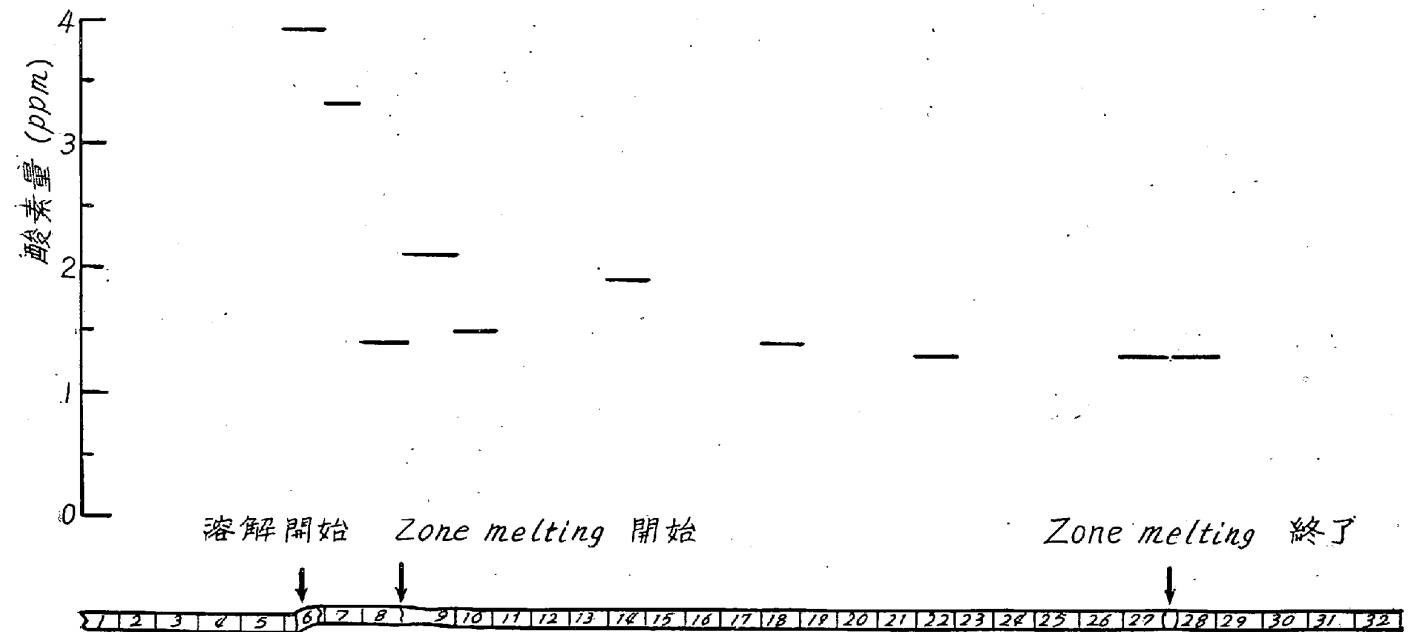
電子衝撃による zone melting の実験にもつともよく用いられている金属はWであるので、これについて実際の操作状況をのべるとつぎのごとくである。W の zone melting を行なう場合には、まず試料が溶解しない程度の速度で脱ガスを行ない、その後 zone melting を行なうのがふつうである。zone melting のさいの電力は 600W 位で速度は 2.5mm/mn 程度である。第9図は zone melting のさいのW試料の温度分布を電極の配置と対応させたものである⁹⁾。電力を入れすぎて溶解帯の長さが大になると zone は不安定になり崩壊するが、安定な溶解が行なわれているときの溶解帯の形状は第10図のごとくである。zone の長さは 7mm 位まで増大させることも可能であるが、図に示された 3mm 程度の長さをもつとも適当とされている。

Wを zone melting するとその単結晶棒が得られるが、その中の不純物がどの程度減少するかを調べてみるとつぎのとおりである⁷⁾。第2表のように溶解後の不純物量は溶解前に比べるとかなり減少している。この zone melting による不純物量の変化をとくに酸素について調べたところ第11図のような結果がえられた。(酸素をえらんだのはこの元素がWの機械的性質に重要な影



第9図 Floating zone melting の際の試料の温度分布

響をもっているからである。)第11図は zone melt したW棒の各位置の酸素量を分析した結果で、zone melt した部分の酸素量は 1.3~1.5 ppm であった。つぎに zone melt した試料の硬度は 290~350 DPHで、長手方向の硬度の分布は第12図のとおりである。不純物の除去が偏析によつて行なわれるならば硬度は徐々に増加し、最後にピークができるはずであるが、この曲線ではこのような傾向が見られない。これは結局不純物の除去

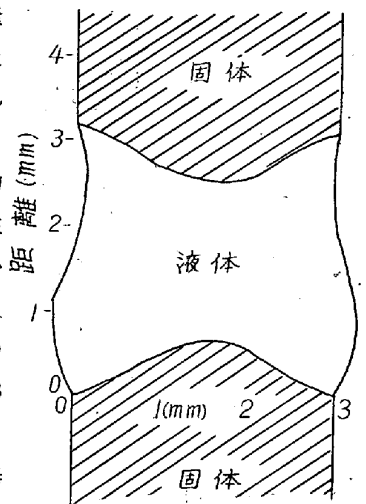


第11図 Zone melting を行つたW試料中の酸素量

がおもに選択的な蒸発によつて行なわれるためではないかと思われる。

以上のように不純物が除かれるとWの靱性が改善されるかどうかをしらべるために常温の曲げ試験を行なつたり。その結果は第13図のとおりである。図示のように市販のW棒(スエージしたまま)およびこれを再結晶させたものは脆くてまづたく曲らないが、これを zone melting したものは 110° 曲つてなお破断しない。また zone meltしたWの応力-歪線図は第14図のごとくで、No.1の試料はその方向が 111 または 110 に近く、断面収縮率は 100% である。これに対して 100 方向の No. 2, 3 は断面収縮率は小で (100) 面で劈開破断している。また伸び率は 15~25% 程度である。

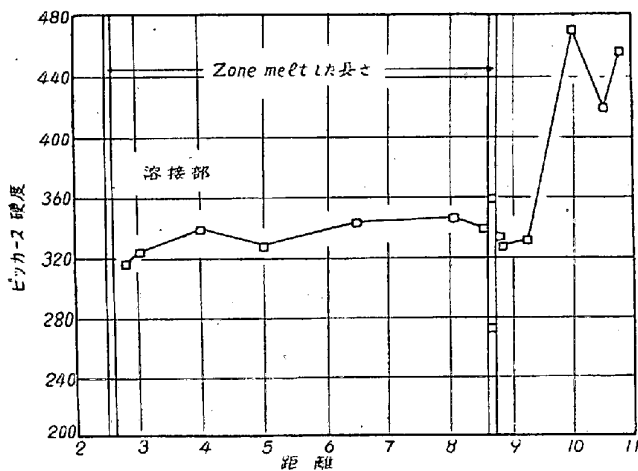
以上のようにWの機械的性質(とくに靱性)が改善される機構としてはつぎの3種類が考えられる¹⁰⁾。(1) 大傾角粒界の除去、(2) 蒸発による揮発性不純物の除去、(3) zone refining による不純物の分離。ところが歪焼鈍法によつてWの単結晶を作つても伸び率は 2% 程度であるので、(1) はあまり重要でないと考えられる。また



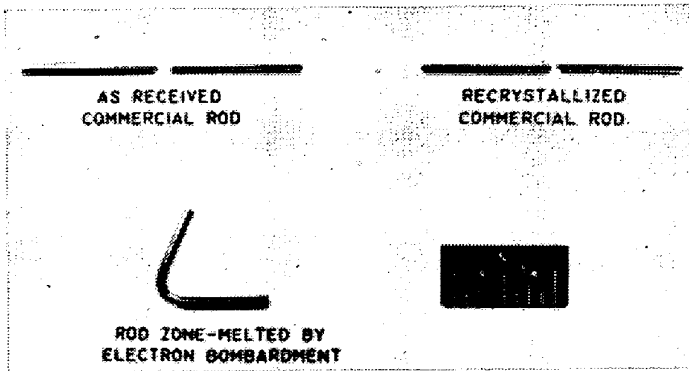
第10図 Zone melting の際の溶融帯の形状

第 2 表 電子衝撃を用いた Floating zone melting による W 中の不純物量の変化

元 素	溶 解 前	溶 解 後
Ca	0.001	N. D.
K	0.004	N. D.
Na	0.002	N. D.
Fe	0.001	N. D.
Mo	0.004	0.0001
Si	0.002	N. D.
C	0.007 ± 0.002	0.002 ± 0.001
O	0.0003 ± 0.0005	0.0001
N	0.00003 ± 0.00001	N. D.
H	0.00001 ± 0.00003	分析せず



第12図 Zone melting を行つた W 試料の硬度分布

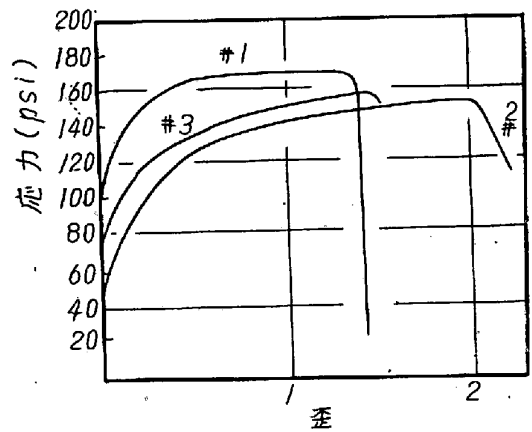


第13図 Zone-melt した W の常温曲げ試験

つぎの第 3 表のように試料の終端の比例限が pass 回数
の増加とともに減少することは、不純物除去が (3) のみ
によるものではないことを示しており、結局 (2) の不純
物の蒸発がもつとも効果があるものと考えられるが、ま
だ検討の余地がある。

VI. 電子ビーム溶解法

電子衝撃を加熱源として用いる溶解法は上記の zone
melting のほかにいわゆる電子ビーム溶解法がある。こ
の方法は一言でいえば、真空アーク溶解法の熱源であ



第14図 Zone-melt した W の応力歪線図

第 3 表 Zone melting による比例限の変化

Zone melting の 回 数	比 例 限	
	開始端 (PSI)	終了端 (PSI)
1	38,000	40,000
2	34,000	37,000
3	30,000	32,000
4	17,000	

るアークを電子衝撃におき代えたようなものである。こ
の方法が消耗電極アーク溶解法と比べた場合、製品の性
質にどのような差異があるかは、ひじょうに興味ある問
題であり、これがわかれば、電子ビーム溶解法が将来ど
のていど金属工業にとり入れられるかを予測することも
可能と思われる。しかし現在このような比較試験を行な
つた結果はひじょうに少ないので、アーク溶解との優劣
を論ずることも困難である。それゆえここでは、電子ビ
ーム溶解法が原理的にどのような利点をもっているかを
挙げるだけに留めることとする。

電子ビーム溶解の効果を考える場合に、まず問題にな
るのは、電子でたたくことが何か特殊な効果を生ずるで
あろうかという点である。もしこのような効果が存在す
れば、これは電子ビーム溶解の最大の特徴と考えられる
が、残念ながらこのような効果は期待できないようであ
る。文献によれば電子の浸透する深さは¹¹⁾、加速電圧 20
kV のときタンゲステンで 0.44 μ, アルミニウムで 3.1
μ でひじょうに小さく、電子の圧力もきわめて小である。
それゆえ電子ビーム溶解の場合、電子ビームの果す役割
は単なる熱源に過ぎないものと思われる。

第 2 に挙げられる電子ビーム溶解の特徴は、溶解時の
真空度が他の方法よりもよいという点である。アーク溶
解の真空度は、通常 10⁻³ mmHg 程度であるが、ビー
ム溶解の場合には 1 × 10⁻⁴ mmHg よりもよい真空度で

溶解が行なわれる。(これよりも真空度が低下すると、電子ビームのエネルギーが途中でガスの分子と衝突して失われ、また放電などの恐れもあるので、安定な溶解を行なうためには 10^{-3} mmHg 位の真空が要求される。) それゆえ不純物除去の効果もアーク溶解の場合と比べていちじるしいものと思われる。

第3の特徴は溶解速度の調節が容易な点である。消耗電極式の真空アーク炉では、電極が溶融滴下して鋳塊がつくられるので、溶解速度を遅くするとそれにしたがって溶解電力も低下し、完全な溶解が行なわれなくなる。それゆえ溶解速度を遅くして充分な脱ガスを行なうことは困難である。これに対して電子ビーム溶解では、溶解速度と溶解電力とを独立に調節できるので、溶解速度を極度に遅くし、しかも溶湯の温度を融点よりも相当高く保つことが可能である。このような特徴は、溶解時の真空度の高いことと同様に、ガス不純物の除去を促進するものと思われる。

第4の特徴は、電子ビームを熱源として用いると任意の場所を加熱できるという点である。アーク溶解では、アークは電極と溶湯間でとんで熱を発生するが、真空度の変化などにより、いわゆるサイドアークを生じ、水冷銅鑄型を穿孔破損することがある。そしてこれをさけるために電極と鑄型の間隙を大にすると、鋳塊の周辺部は溶湯の流動性が大になり、鋳肌が悪くなる。ところが電子ビーム溶解では、ビームが溶湯の全面をおおい、しかも鑄型に当たらないように調節することができるので、安定な溶解を行なうことができる。

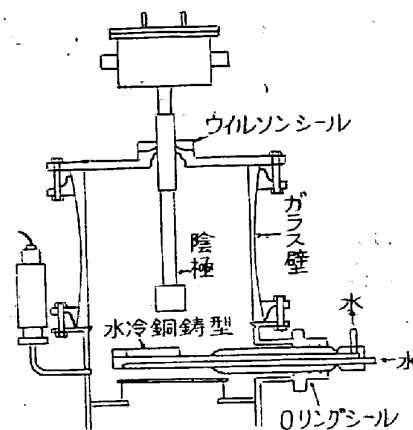
以上のような利点があるため、電子ビーム溶解炉はようやく生産設備として採用されようとしているが、現在のところ、その応用分野はアーク溶解炉とかなり重複しており、規模もアーク溶解に比べるとかなり小である。

(1) 電子ビーム溶解炉の種類

現在までに発表された電子ビーム溶解炉は実験室用のものから生産用のものまでいろいろの種類がある。ここではおのおのの炉の発表された時間的順序にしたがって変化のあとをたどることとする。電子ビーム溶解炉の形式は以下のべるようにいろいろの異なつた形式があり、真空アーク炉のように完成されたものではなく、決定版がでるのは将来のことと考えられる。

第15図は英国の原子力公社で使用されている実験室用の電子ビーム溶解炉¹²⁾で $3 \times 1/2 \times 1/2$ 吋の小さな鋳塊を作ることができる。この炉の特徴は真空アーク炉に使用されている水冷銅鑄型を初めて採用して溶融金属と容器の反応を防止した点にある。また真空度は 10^{-4} mm Hg よりもよい真空度に保持して、安定な溶解を行ない

うように設計している。排気系は9吋の油拡散ポンプで、炉体はその直上にとりつけられ、陰極のフィラメントは蚊取線香状にまかれた径 0.022 吋、長さ6吋のW線である。また試料は水冷銅のボートに入れられこのボートとWフ



第15図 英国原子力公社で作られた電子衝撃溶解炉

ィラメントの間に $0 \sim 9.5$ kV の直流高圧がかけられる。試料と陰極の間に流れる電子衝撃電流は最大 750 mA である。

この炉の本質的な特徴をあげると、(1) 被溶解材料自身が陽極となつているために、電気伝導度の悪いものの溶解は困難であり、溶解室が電場の中にあるため放電を起こし、電子銃を損傷しやうい。(2) 電子銃が溶解室内にあるため、溶湯から出る金属蒸気やガスにより電子銃が汚損されやうい(3) 試料をあらかじめ水冷鑄型中に装入して溶解する方式をとつているため、一度溶解した鋳塊を裏返してさらに溶かす必要がある。

これらの点はこの炉を工業的に使用する場合には、いずれも都合が悪いので、つぎに述べるようにいろいろの解決法が考えられている。電子ビーム炉を工業生産に用いることを一番初めに試みたのは米国カルフォルニアにある Temescal 社で 1958 年にその独得な形式の電子衝撃溶解炉が発表された¹³⁾。この装置は原理的には第15図の炉と同一である。すなわち (1) 被溶解物自身が陽極となつていて溶解室は電場の中であり、(2) 電子銃が被溶解金属と密接している。(3) それゆえ溶解のさいにガスが放出されると、放電を起こして安定な溶解を行ない得ない恐れがある。この困難を克服する方法は二通り考えられる。(1) 溶解速度の早い場合にも 0.1μ Hg よりよい真空に保ちうるような大容量のポンプを備えること、(2) 真空度が下つて放電が起つても、ビーム電流が増大しないような制限装置をつけること。以上であるが溶解時のガス放出は均一なものではなく、瞬間的にかなりの容積のガスが放出されるので、いたずらに大容量のポンプをつけるのは不経済である。それゆえ Temescal の炉では第16図(b)のように電流制限装置をつけて、高圧直流電源への入力電流の制限と陰極のエミッションの制限を行なつている。

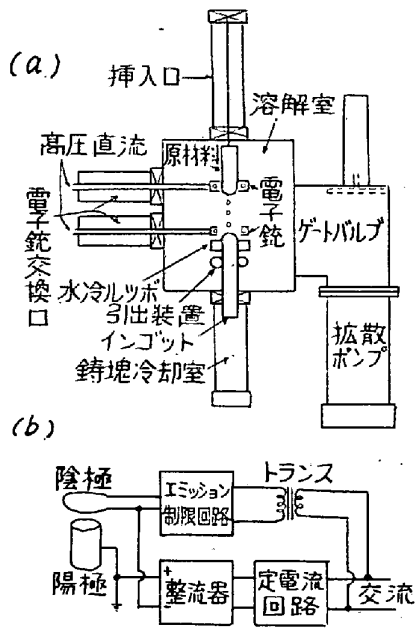
つぎに問題になるのは金属蒸気の蒸着で、この問題も電子銃と被溶解金属が近接した炉に特有な難点である。金属蒸気が電子銃のシールドにつけば、電子銃の特性が変化する危険があり、またフィラメントにつけば陰極のエミッション特性をかえる危険がある。それゆえこのような型の炉では、真空を破らずに銃を交換

しうることが必要で、Temescal の炉では図示のように交換口が設けられ、15分くらいで交換が可能のように作られている。(電子銃の寿命は数時間程度といわれている。)

以上のように Temescal の炉は原理的にはあまり新しい点はないが、冶金学的に見た場合にはかなりの長所を有し、脱ガス精製に便利な構造をもっている。第16図(a)はその構造を示したもので、被溶解材料は、真空槽上方の入口から供給され、上部電子銃により熔融され水冷銅鑄型中に滴下する。銅鑄型直上におかれた下部電子銃は、滴下した金属の電子衝撃を行ない、熔融状態にある時間を延長する。鑄型は浅く底がぬけており、凝固した鑄塊は引出装置により下方に引き出される。

この炉は前に述べた実験用の炉とは異なつて、被溶解金属が熔融状態で真空中を滴下するので、金属が真空に接する機会が多く、ガスがよく脱けるという利点を有している。そのほかこの形式の炉では一度溶製した鑄塊を再溶解することも容易である。(ただ被溶解材料をプレス成型せねばならないのは、工程が一つ増して不便である)。Temescal の炉に用いられている電子銃の電圧は4000~12000V の範囲で、また電流は0~15A の範囲で変化調節することが可能である。つぎにこの形式の炉の代表的なもののデータは第4表のとおりである。

またこの炉で精製を行なうための単位重量当たりの所要電力量は、Ta で 6~8 kWh/lb, Nb で 3~4 kWh/lb で、この値を Ta を焼結によつて精製する場合の



第16図 Temescal 社の電子衝撃溶解炉

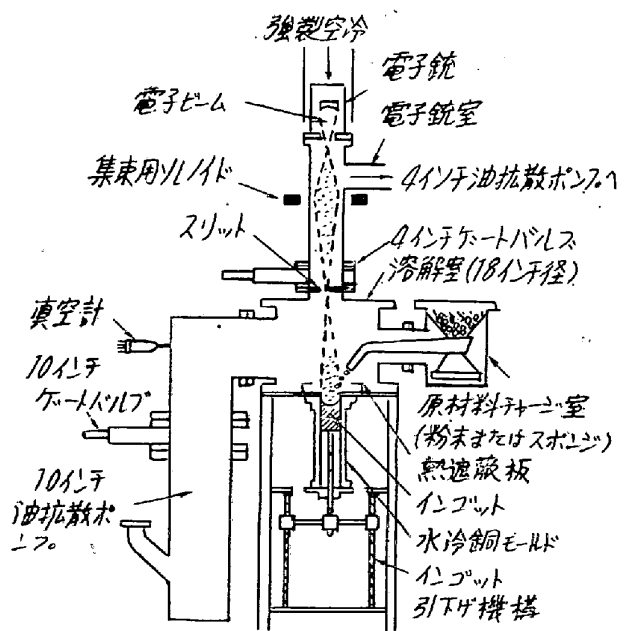
第4表 Temescal 社の電子衝撃溶解炉のデータ

電 源	30kW×2	225kW
溶 解 能 力	3 吋 径 の ベリリウ ム 鑄 塊 が 製 造 可 能	3~6 吋 径 の ニ オ ブ タ ン タ ル, モ リ ブ デ ン の 鑄 塊 が 製 造 可 能
拡 散 ポ ン プ	20 吋 6500 l/s	32 吋 × 2 34000 l/s
ブ ー ス タ ー ポ ン プ	180 l/s	
回 転 ポ ン プ	105 cfm 5HP	

500kWh/lb と比較すれば、電子ビーム溶解の電力費はきわめて低廉であるといわれている。

Temescal の炉の不便な点は、前に述べたように電子銃が溶解室内にあり、電場の中で溶解が行なわれる点にあつた。N.R.C. の CANDIUS¹⁴らは、この難点を解決するために被溶解金属を陽極とせず陽極と陰極から成る電子銃を溶解室と分離して別室におく設計を試みた。第17図はその構造を示すもので、電子顕微鏡に似た配置になっている。この炉では電子銃室と溶解室は電子ビームのおおる穴でさえぎられているので、溶解のさいに金属からガスが出て溶解室内の圧力が上昇しても電子銃室の真空度はあまり低下せず、放電を防止することができる。電子ビームは図示のようにソレノイドで集束されるので穴は小さなものでよく、したがつて電子銃室は別の小型真空ポンプで 10^{-5} mmHg 程度にひくだけで充分である。

このような方式をとると放電の恐れが少なくなり溶融金属の陰極への蒸着も防止できるので、真空ポンプも小さくてすみ、制限回路もへらすことができる。また溶解材料自身が陽極とならないので、酸化物のように電気を



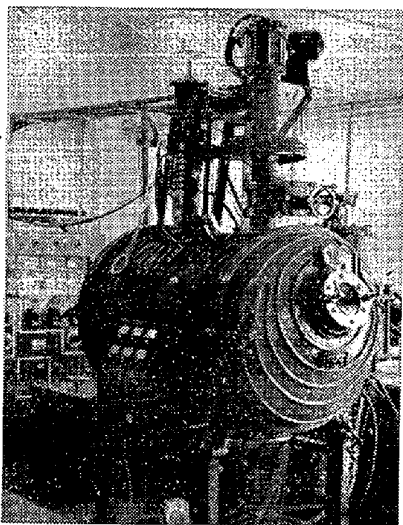
第17図 N.R.C. の電子ビーム溶解炉

伝えられないものも溶解することが可能である。

第 17 図に示した炉のおもな仕様はつぎのとおりである。電子銃はピアース型のもので陰極の材質はタンタルを用い加速電圧 20kV, ビーム電流 3A であり, 径 71 mm; 長さ 400mm の Ta インゴットを作ることが可能である。なお溶解室の排気系には 10 吋拡散ポンプおよび 100 cfm の回転ポンプが, また電子銃室には 4 吋の拡散ポンプおよび 6 cfm の回転ポンプが用いられている。

以上のようにこの炉は原理的にかなり新しいものがあり, 今後相当に発展するものと思われるが, 使用者の立場から見た場合, つぎの点については疑問がないでもない。すなわち (1) この形式で最大溶解能力がどの位のものができるか, (2) Temescal の炉のようにプレス成型を必要とせず, 粉末状やペレット状の金属を溶解するのは便利であるが, Temescal 型に比べて精製効果に差はないであろうか, (3) 一度溶製した鑄塊の再溶解が行えないのは不便ではないかなどである。

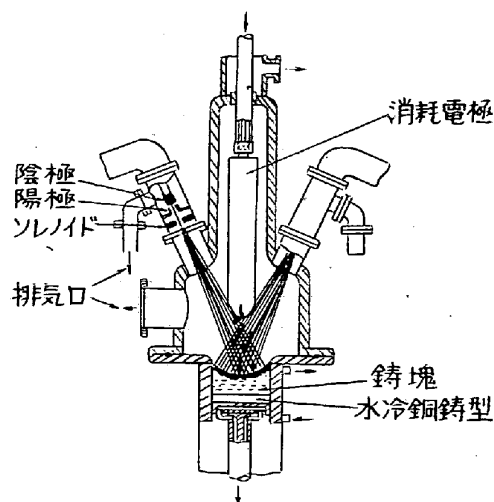
第 18 図は筆者らが日本真空技術株式会社に依頼して試作した本邦で初めての電子ビーム溶解炉¹⁵⁾の外観である。この炉は基本的には N.R.C. のものと同じであるが, つぎのような点はやや異なっている。(1) 水冷銅鑄型をボート状とした。これは少量の実験室的な溶解では鑄型底引下方式が困難なためと, 電子ビーム溶解による水平型 zone melting



第18図 金属材料技術研究所の電子ビーム溶解炉の外観

を行ないうるよう計画したためである。(2) 主ポンプにチタニウムゲッターポンプを用い真空度の向上を図った。以上である。そしてその主な仕様はつぎのとおりである。加速電圧 10kV, ビーム電流 0.75A. 水冷銅ボートの寸法 15×15×200mm, ボートの移動速度 0~100 mm/mn. 主排気系はチタンゲッターポンプ, 10吋拡散ポンプ, 4吋エゼクターポンプ, 700 l キネーポンプ, 電子銃室排気系は 4 吋拡散ポンプ, 60 l キネーポンプ。

Temescal の形式と N. R. C. の形式を折衷したものに Heraeus 社の電子ビーム溶解炉がある。第 19 図は



第19図 Heraeus社の電子ビーム溶解炉(説明図)

その説明図である。この炉では被溶解物は消耗電極に成型して装入され, 電子銃は別室に分離されている。そしてこの電子銃から出るビームは, 消耗電極を溶解滴下すると同時に, 滴下した金属のプールの保持の役目をも果している。それゆえ Temescal の炉と同程度の精製効果を有して, しかも電子銃の汚損や放電の恐れがない, というのがこの炉の狙いのである。(Heraeus の炉の電子銃の寿命は 50 時間以上といわれている)。またこの炉はその構造が真空アーク炉と同様なので, 直流電源をつければ消耗電極式のアーク溶解に用いることができる。この特徴は電子ビーム溶解炉を生産設備として普及するのに役立つのではないかなと思われる。

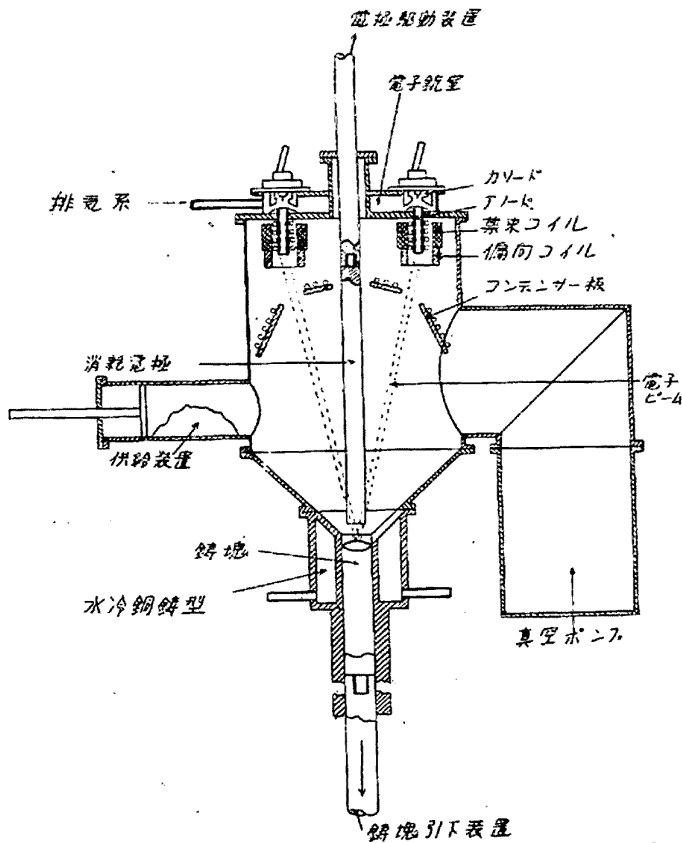
つぎに第 20 図は英国の A. E. I. 社で作られた 100 kW 炉¹⁶⁾の図で 3~4 個の電子銃を具えている。この炉の特徴は (1) 偏向コイルを具えてビームの位置調整を容易にしていること, (2) 陽極の穴を細長くして水冷し, この管状部によつて電子銃内へ多量のガスや金属蒸気が侵入するのを防いでいる, (3) 炉内にコンデンサー板を設けて蒸発した金属を捕集して回収している, などである。なおこの炉では 3 個の電子銃に 3 相交流の高圧をかけ, 炉自身の整流効果を利用して, 整流器を節約することも試みられている。

以上のように電子ビーム炉には各種の形式があるが, 今後研究が進み, 生産装置として用いられるようになれば, その構造もさらに変化するものと思われる。

(2) 電子ビーム溶解技術

電子ビーム溶解の技術についてはほとんど報告がないが, 筆者の経験をも含めて簡単にまとめてみることにする。

まず, どんな金属がこの溶解法で精製されるかについ



第20図 英国 A.E.I. 社の 100 kW 電子ビーム溶解炉

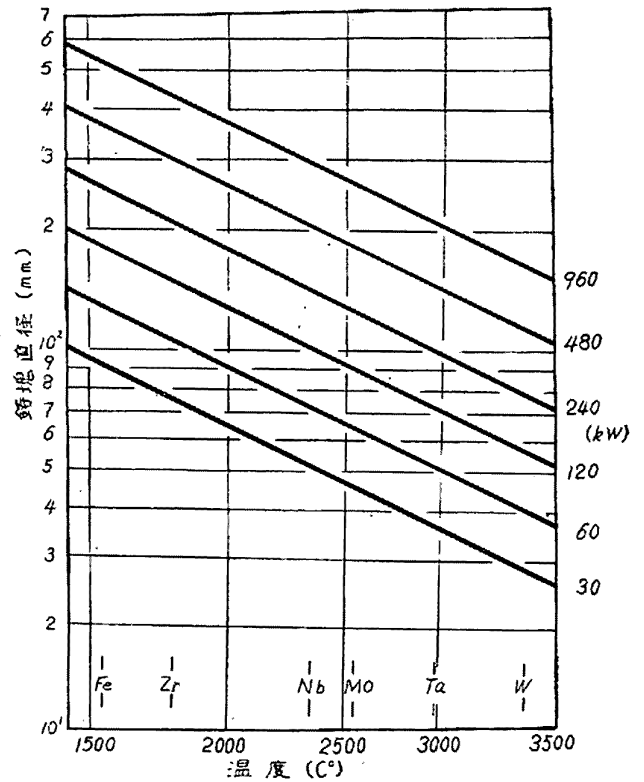
では Temescal の SMITH らの報告がある¹³⁾。その結果を要約すれば、溶解される金属自身が蒸発し難くその酸化物が蒸発しやすいものが、もつともよく精製されるというのである。それゆえ第5表のように金属と酸化物の蒸気圧の比をとれば、その比が1より小なものは脱酸不可能、1より大なるものは脱酸可能と考えられる。そしてこの表の数字は実験結果とよく一致することが報告されている。

つきにある金属をとかすのにどの位の電力の炉が必要かは第21図により推定することができる。図示のように溶解可能な鋳塊の直径は、電力が一定の場合は溶解する金属の融点が高くなるにつれて減少する。

つきに筆者らが 7.5kW の炉を用いて溶解実験を行な

第5表 各種金属とその酸化物の蒸気圧比

脱酸可能と考えられるもの	脱酸不能と考えられるもの
MoO/Mo = 10 ^{0.5}	TiO/Ti = 1
CbO/Cb = 10	VO/V = 10 ⁻²
BO/B = 10 ²	BeO/Be = 10 ⁻³
WO/W = 10 ²	CrO/Cr = 10 ⁻⁴
ZrO/Zr = 10 ²	MnO/Mn = 10 ⁻⁵
ThO/Th = 10 ³	FeO/Fe = 10 ⁻⁶
HfO/Hf = 10 ⁴	NiO/Ni = 10 ⁻⁷
TaO/Ta = 10 ⁴	
YO/Y = 10 ⁵	



第21図 電子ビーム溶解の際の電力と鋳塊直径の関係

つたさいに観察された事実¹⁵⁾をあげるとつぎのとおりである。(第17図に示した炉を使つて実験を行なつたので、この炉に特有な現象もある。) (1) 電子銃から放射されたビームの80~90%が試料に入り、比較的能率のよいことが認められた。(2) 放電現象による事故はほとんどなかった。(3) 溶解時真空度は 10⁻⁵ mmHg 台を確保できた。(4) 溶解時のビーム電流は電子銃室の真空度が変化するとこれに対応して変化し、真空が悪くなると電流は減少した。(5) 電子銃は約6カ月間故障取替なしで使い得た。(6) 溶解の難易は被溶解物の形状で異なり、スポンジや予備焼結した粉末は容易にとけるが、微粉状のものにビームを当てると飛散することが多く、溶解は難しかった。(7) Mo などのようにその融点で蒸気圧の高いものは蒸発がいちじるしく、ひどいときは50%が蒸発してなくなることがあつた。(8) アーク溶解に比べて視窓の曇り方がひどいので光高温計による測温は困難であつた。

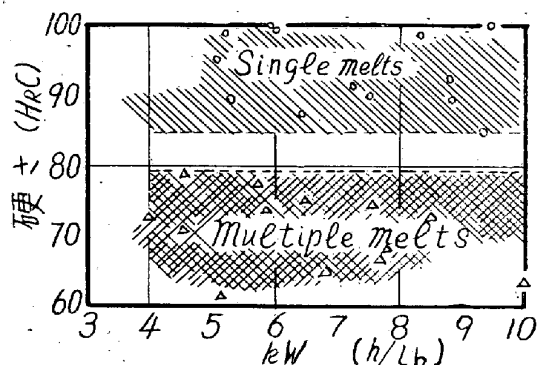
(3) 電子ビーム溶解の効果

電子ビーム溶解がどのような金属に応用され、その性質がいかに変化するかについては、まだひじょうに報告が少ない。ビーム溶解の効果がもつともよく調べられているのは Nb である。第6表は電子ビーム溶解による Nb の硬さおよび不純物量の変化を示したものである。

第6表 電子ビーム溶解によるニオブの硬さと不純物量の変化

	溶解前	溶解後
硬さ	120 V.H.N.	40~45 V.H.N.
{ O ₂	0.047%	0.001%
{ N ₂	0.001%	0.004%
{ O ₂	0.96%	0.009%
{ N ₂	1.28%	0.43%

この Nb の 3 吋径の鑄塊は中間焼鈍を行なわないで、0.0005 吋の箔に圧延することができるといわれている。ニオブを溶解して不純物を除去する場合には、熔融状態にある時間が長いことが必要である。



第22図 ニオブ鑄塊の硬さと溶解回数との関係

第 22 図は Nb 鑄塊の硬さと 1 ポンド当りの入力電力(kWh) の関係を示したものである¹⁶⁾が、この両者間には明瞭な関係は認められなかつた。しかし熔融状態にある時間が顕著な影響を与えることは明らかで、多重溶解したものの方がかなり低い硬さを示している。

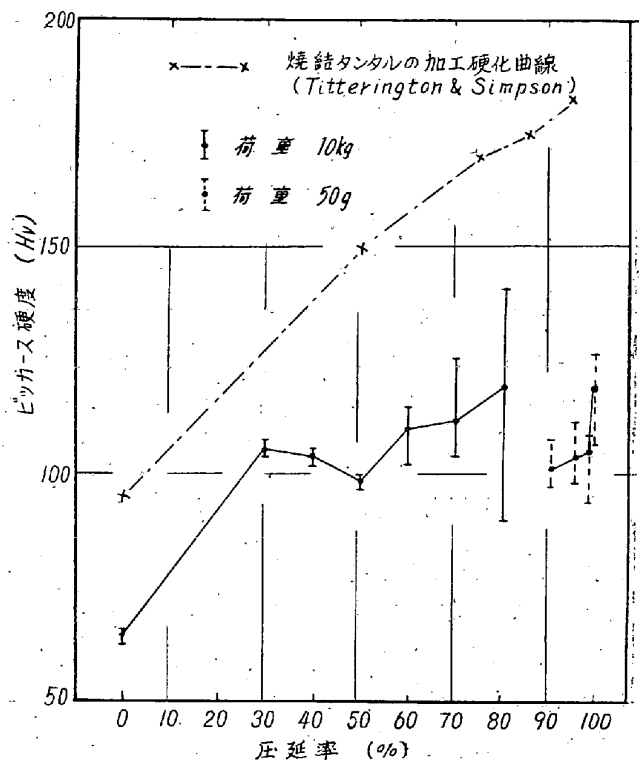
つぎに Ta は Nb とよく似た性質を有している金属であるが、ビーム溶解の効果はニオブ同様顕著である。第 7 表は溶解によるタンタル中の不純物量の変化を示したもので¹⁴⁾、Al, Fe, Ni のような金属不純物および H₂, O₂ のようなガス不純物がかなり減少していることが判る。

また第 23 図は筆者ら¹⁵⁾が電子ビーム溶解して作った

第 7 表 電子ビーム溶解によるタンタル中の不純物量の変化

不純物	Al	C	Cu	Fe	H	Mo
溶解前	<250	30	<50	<100	<100	<100
溶解後	<50	20	<50	<10	<1	<25

不純物	N	Nb	Ni	O	Si	Ti
溶解前	30	<100	<100	82	<250	50
溶解後	10	<25	<10	<6	28	<10



第23図 電子ビーム溶解したタンタルの加工硬化曲線

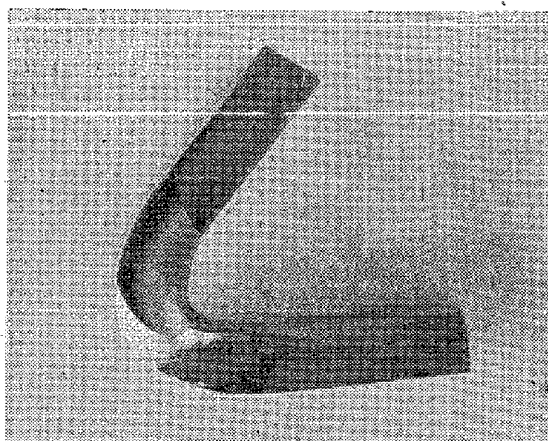
鑄塊の加工硬化曲線を文献に記載された焼結 Ta のそれと比較したもので、電子ビーム溶解したものの方が加工硬化の程度の小さいことが判る。

つぎに Mo の電子ビーム溶解については筆者らの実験でつぎのような事実が認められた。すなわちモリブデンを電子ビーム溶解するとその中の酸素量は第 8 表のように減少する¹⁵⁾。(分析は金属材料技研において行なつた)

電子ビーム溶解した Mo は不純物がかなり除去されて

第 8 表 各種モリブデンの酸素量の比較 (金属材料技研)

焼結モリブデン(国産)	62 ppm
アーク溶解モリブデン(米国 Climax 社)	44 "
電子ビーム溶解モリブデン(金属材料技研)	29 "



第24図 電子ビーム溶解した鑄塊の曲げ試験

いるにもかかわらず、依然として粒界において脆性を示すが炭素で脱酸するとかなりの延性を示すようになる。第 24 図は炭素脱酸した Mo 鑄塊から削り出した試験片を曲げ試験した結果で、かなりよく曲ることが判る¹⁷⁾。

以上はすべていわゆる新金属についての結果であるが、鉄鋼材料に対しても電子ビーム溶解が効果があることが報告されている¹⁶⁾。たとえば SAE 4340 をこの方法で溶解すると引張強さはあまり変化しないが、伸び率は 5% から 16% に増大する。また 17-7pH ステンレス鋼では伸び率が 4% から 15% に向上するといわれている。

VII. 結 言

以上主にまだあまり工業的に用いられていない溶解法について述べたが、これらの溶解法で作られた金属材料が他の方法により作られたものとのように違っているかはまだほとんど調べられていない。たとえば電子ビーム溶解法は今後相当な規模で工業生産にとり入れられるものと予想されているが、この方法で溶解された鑄塊あるいは加工材が真空アーク溶解のそれと本質的な差を有するか否かについてはまだ明確な解答は与えられていない。また熱源としての電子ビームは非常に高価なものであるから、経済的な観点からの考察も必要である。それゆえ上記の新しい溶解法を実用化するためには、まずその方法がひじょうにいちじるしい効果をもつ特殊な材料に適用して効果をあげ、その後逐次一般材料に応用して行くのも一つの方法と思われる。そして現在緊急に努力しなければならないのは、これらの諸方法が、日本で現在需要のある金属材料に対して、どのような効果を持っているか、という資料を得ることであると考えられる。

(抄録 675 ページよりつづく)

には Cu は 0.5% 以上含有することは、普通ないから考慮する必要はない。Cr は HClO₄ 白煙処理を十分行なつて 6 価に酸化しておけば妨害とはならない。その他鋼中に普通存在する Fe, Mo, W, V などは Ni に伴つて沈殿することなく妨害とはならない。分析操作の概要はつぎの如くである。

試料 0.1~0.2 g を HNO₃(1+1)3 ml で分解したあと、HClO₄(70%) 5 ml を加え白煙処理をして HNO₃ を駆除する。冷却後水 20 ml を加え煮沸するに至るまで加熱する。加熱をやめ直ちにクエン酸溶液 (10%) 5

文 献

- 1) D. R. CARNAHAN, J. H. KELLEY, L. M. BIANCHI: Trans. Vacuum Metallurgy Conference (1959) 49
- 2) D. H. LANE, J. W. CUNNINGHAM, W. A. TILLER: Metal Progr. 76, No. 3 (1959) 108
- 3) J. L. HAM: Vacuum Metallurgy (1958) 172
- 4) D. R. CARNAHAN, L. M. BIANCHI: Trans. Vacuum Metallurgy Conference (1959) 58
- 5) G. COMENETZ, J. W. SALATKA: J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 673
- 6) Symposium on Electron Bombardment Floating Zone Melting and Allied Electron Bombardment Techniques, March 10, (1959), Services Electronics Research Laboratory, Baldock, Herts., England
- 7) W. R. WITZKE: Trans. Vacuum Metallurgy Conference (1959) 140
- 8) N. F. EATON: J. Less Common Metals, 2 (1960) 104
- 9) H. W. SCHADLER: Proceedings of First Symposium on Electron Beam Melting (1959) 51
- 10) J. W. PUGH: Proceedings of First Symposium on Electron Beam Meltings (1959) 89
- 11) B. BAS, G. CREMOSNIK: Vacuum Technik, 8 (1959) 181
- 12) P. G. ENGLAND, H. N. JONES: J. Sci. Inst. 35 (1958) 66
- 13) H. R. SMITH, C. D'AHUNT, C. W. HANKS: J. Metals 11 (1959) 112
- 14) E. S. CANDIDUS, J. C. SIMON: Vacuum Symposium Trans (1958) 86
- 15) 津谷, 有富: 日本金属学会誌, 25 (1961) 124
- 16) H. R. SMITH, C. D'AHUNT, C. W. HANKS: Vacuum Symposium Trans. (1959)
- 17) 津谷, 有富: 1961 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

ml, NH₄OH 25 ml および H₂O₂(3%) 5 ml を加え, 5°C 以下に冷却し 5mn 以上放置する。沈殿を濾過器を用いて吸引濾過する。ただし沈殿の洗浄は行なわない。濾液はすてる。フラスコの壁に付着した沈殿を HCl 5 ml で溶解し, これを濾過中にそそぎ入れ主沈殿をも溶解する。これを受器中へ水で洗い落とし, クエン酸溶液 (10%) 2 ml および AgNO₃ 溶液 (0.5%) 1 ml を加える。NH₄OH を AgCl の沈殿が消失するまで加え中和する。以下常法の如く KI を指示薬として加え KCN 標準液で Ni を滴定する。(若松茂雄)