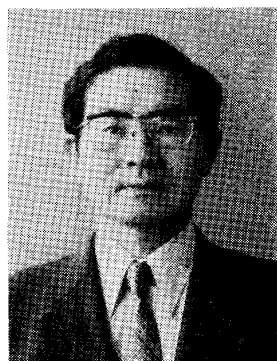
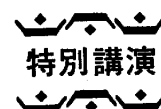


© 1984 ISIJ



鉄鋼業と真空技術



林 主 税*

Steel Industry and Vacuum

Chikara HAYASHI

鉄鋼協会から浅田賞を授与されたことを、まことに光栄と存じます。会長、副会長ならびに会員の皆様に、真空技術関係者を代表する気持ちで厚く御礼申し上げます。本稿では当日の話を主体に次のような順で記述致します。

1. 歴史的経過。
2. 現時点での設計思想的まとめ。
3. 最近の真空技術についてのノート。

おわりに鉄系金属に関する超微粒子についても少し紹介させていただきます。

1. 歴史的経過

真空技術が生産の技術として使われたのは、電球と真空管の製造(1910~1911)が最初でしたが、そこで必要とされた真空ポンプや真空系は科学実験で使われたものと同じ程度の大きさでした。鉄鋼に関しては1880年から1935年迄の間に、ヨーロッパと北米で溶鋼の脱ガス铸造についての多くの特許が取得されましたが、それらが実用化されたのは1950年代の後半からでした。その実用化のために必要な大規模の真空ポンプと真空シール(気密)技術は第2次大戦の末期のマッハッタン計画(米国の原爆開発計画)を契機として開発され、1950年代以後普通鋼、特殊鋼およびチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、レアアースなどの非鉄、活性金属の生産の要求に応じて発展(大型化、多様化)したと言えます。この様子を表1と表2にまとめて示します。

普通鋼の生産設備と技術は特に大型で、堅固で信頼性の高いものを要求され、それらの要求は1950年当時の真空機器製造企業の能力以上のものである場合も多かったのですが、スーパーアロイ、非鉄活性金属の分野の要求は装置の規模が比較的小さく、むしろプロセスの精密さ、新規性に重点があつたので、特殊鋼または活性金属製造企業と真空装置関連企業との間には相互発展的な関係が展開されました。表1の中で誘導加熱、アーク加熱、電子ビーム加熱、プラズマ加熱などの真空溶解、鑄

造炉あるいは焼結炉はその例です。

他方耐熱セラミックス材、シール材などの進歩と低温機器、回転機器の進歩は良い装置のための重要な因子でした。

1970年代に入り、環境汚染問題を契機として、鉄鋼製品の真空熱処理(焼なまし、焼入れ、焼もどし)と真空接合(ろうづけ、溶接、拡散接合)が主として自動車部品製造プロセスに採り入れられました。この分野での現在までの発展では、インライン方式真空炉の採用などで、日本の自動車産業は世界の先端にあると言えます。この場合、当初真空設備の価格が大きな障害とされましたが、多くの場合真空処理の採用により歩留りと品質の向上が得られ、単に廃液処理などの公害処理設備を不要とするばかりでなく、全体として眺めた場合の生産性の向上に役立つものであることが認められました。いまこの分野ではマイクロコンピュータによる制御が比較的ゆつくり、しかし確実に進んでいます。1973年以後の無公害、省資源の要求に応えるものの他の例として、歯車などの表層イオン窒化処理、ディーゼルエンジンノズル等の表層イオン浸炭処理および高速度鋼切削工具や治具などの表面にイオンプレーティングにより窒化物を成膜することをあげることができます。このうちあとの2つはまず日本で開発されましたが、鋼製切削工具のイオンプレーティング処理は1983年にはほとんどすべての工業国で実施されるようになりました。この応用により工具鋼製品の平均寿命は無被膜品に比べて3倍以上になりました。

第2次大戦終了以来約40年近くの間工業先進諸国では、それぞれの国の政策と経済状態に応じた鉄鋼関連産業の発達があつたとみられますが、真空技術の側から見ると日本ではジェットエンジン材料用スーパーアロイなど、航空宇宙開発に関する鉄鋼材料の分野だけが米国と西欧の国々に比べて十分ではないようです。また粉末冶金的な分野では各国とも、なお開発努力の余地が大いにあると思われれます。

コンピュータの発達は真空装置とプロセスについても

昭和58年10月4日 本会講演大会における浅田賞受賞記念特別講演

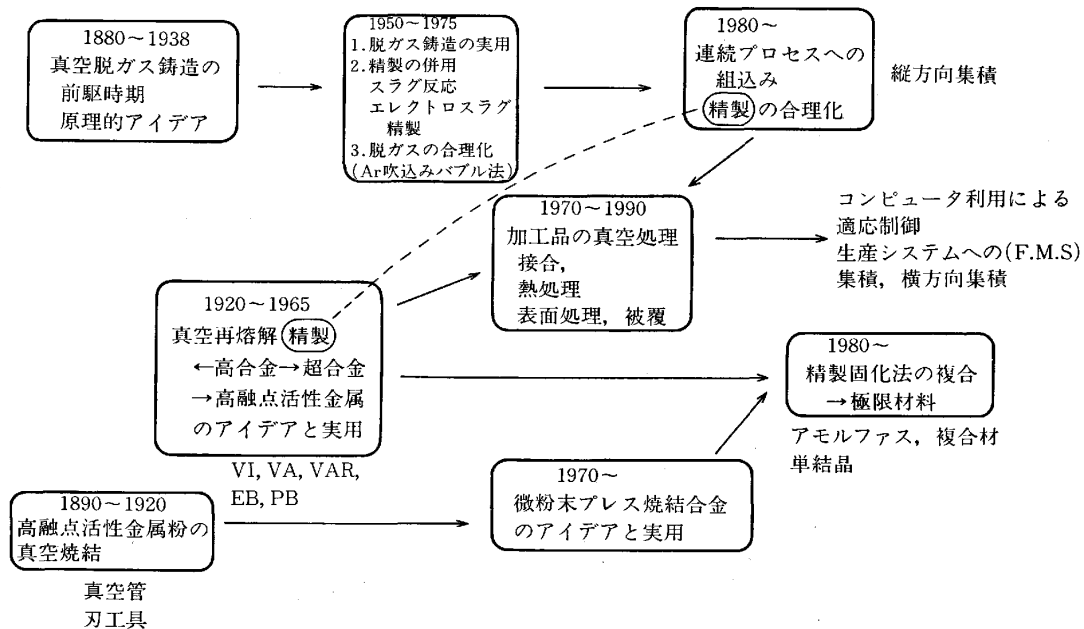
* 日本真空技術(株)代表取締役社長 (Ulvac Corp., 2500 Hagisono Chigasaki 253)

表1 鉄鋼業と非鉄金属業での真空炉採用の推移

PRECURSER			INDUSTRIAL				
前			工業化				
1880	1930	1940	1950	1960	1970	1980	
真空(大気圧)利用溶鋼吸上げ式モールド (メンゼマー)	真空脱ガス(THOLLANDER)	真空脱ガス(MARE)	珪素鋼・タービンシャフト脱ガス	DH, RH, VAD, LV (脱ガス+精製) 高品質低合金鋼 原子力, 電気, 造船 自動車, 化工機	E・S・R	L・Fシステム (大同特殊鋼)	
	D・H方式の原型(AITKEN)	R・H吹込ガス流動の原型(MILSON)	電磁材パーマロイ・スーパーマロイ (V.I)	チタニウム水冷モールド真空アーク炉 (V.A)	チタニウム用真空ブラズマ炉 (C.B)	アモルファス板材作製が 超合金粉末作製が	
	転炉と取鍋の脱ガス(THOLLANDER)	真空取鍋傾注(FAUSSIG)	高電導度銅用(V.I)	超合金鋼用(V.I+VAR)	タービンブレード単結晶製造炉 (E・B・Nカル+VI)	铸造法 粉末法	
	真空取鍋傾注(FAUSSIG)	真空取鍋傾注(FAUSSIG)		超合金鋼用(V.I+VAR)	タービンブレード単結晶製造炉 (E・B・Nカル+VI)		
	真空取鍋傾注(FAUSSIG)	真空取鍋傾注(FAUSSIG)		超合金鋼用(V.I+VAR)	タービンブレード単結晶製造炉 (E・B・Nカル+VI)		
	真空取鍋傾注(FAUSSIG)	真空取鍋傾注(FAUSSIG)		超合金鋼用(V.I+VAR)	タービンブレード単結晶製造炉 (E・B・Nカル+VI)		

高融点, 活性金属 Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, ジェットエンジン材料, 超合金

表2 鉄鋼業と非鉄金属業での真空プロセスの相関



複雑なプロセスを精密に行う可能性を与えました。第2表に示すように、1983年までには半導体関係の製造設備の多くはコンピュータによるプロセスの監視と制御が行われるものになりましたが、真空炉についてはまだこれからという状態です。

通観致しますと図1および図2の例に示すように低合金鋼の溶解、铸造と脱ガス精製に使われる真空設備

はすでに成熟期に入っており、これからはこれまでに開発された基本的原理と知識を基礎的な装置製作の技術と結びつけて最適化複合技術を追求する時代になったと考えられます。一方で表面処理、薄膜形成の技術では半導体産業の飛躍的発達によつて技術的、科学的な知識が毎年蓄積されています。例えば磁気テープ、磁性テープの分野では酸化物粒子の塗布による製法にかわつて真空蒸



写真 1 英国 I.M.I. 社に設置された真空ろうづけ炉（熱交換機用）の装入部

着、スパッタリング、イオンプレーティングなど真空成膜法（による金属磁性層）の比重が高くなっています。不純物原子を含まないような表面（薄）層の形成には、高真空中の成膜法が品質の多様性、制御の易しさ、および無公害化の易しさにおいて優れており、生産性においても優位に立つ可能性が大きいので、真空中の表面処理は今後の鉄鋼製品の開発に重要な役割を果たすべきものと予想されます。

2. 現時点での真空装置設計思想的まとめ

さて以上のような歴史的経過の後に経験と理論とによつて淘汰された考え方としては次のようなものをあげることができます。まず大量の溶湯処理については、

(1) 溶湯底部での静液圧が溶湯表面での気相圧にくらべて大きいような場合は有害な溶存ガスの除去を無害なキャリアガスのバブリングで行う。

(2) 脱ガスとスラグ還元精製の両方を併せて一つのユニットプロセスとする。

(3) 溶湯の加熱はスラグ通電、または気相放電（アークまたはプラズマ）が効率的。

(4) 合金成分の均一配分には誘導攪拌が良いが、強制注入とキャリアガス攪拌は経済性がよい。少量の場合はキャリアガス中に微粒状で混在させることも考えられる。

次にスーパーアロイなどの製造、または新素材の開発については、

(5) 高真空誘導炉による合金調整、高真空アーク炉による造塊が基本方式。

(6) 特に高純度を要求される場合には高真空、高電

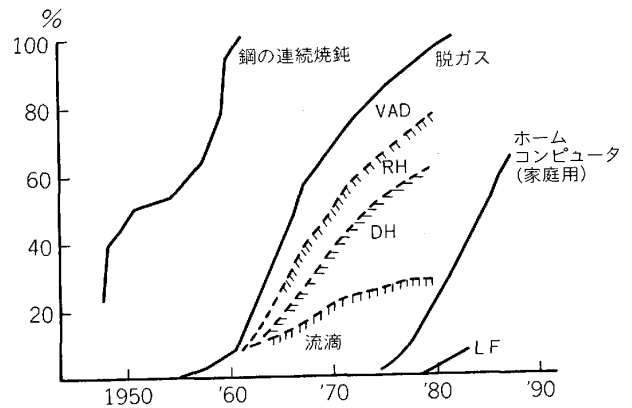


図 1 主要な会社への新技術プロセスの浸透の時間経過の例（-----は内わけ）

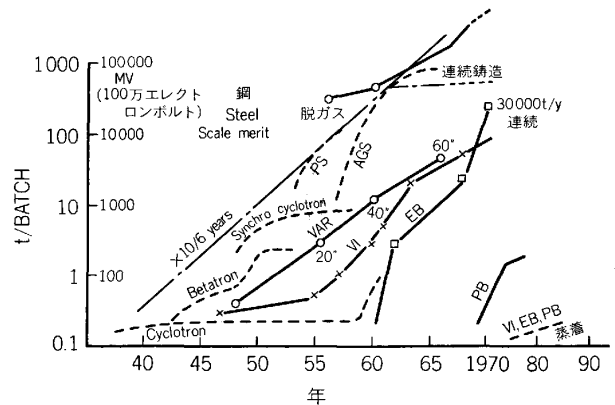


図 2 単一装置の容量・能力の大型化の時間経過（粒子加速器と真空溶解等の比較）

PS: プロトン・シンクロトン, AGS: オルタネーティング・グラディエント・シンクロトロン, PB: プラズマ・ビーム

圧、電子ビーム加熱、水冷銅るつぼ内での溶解、鑄造が考えられるが、この場合自発放電による溶解中断の危険は残る。

(7) 真空プラズマ溶解、鑄造では高真空、高電圧、電子ビーム法と同種類の精製が可能、また自発放電の危険が少なく合金成分の調整ではむしろ有利だが電力効率がしばしば問題にされる。

(8) 粉末焼結体、または鑄造塊の内部に残る空隙、空孔をなくすることは真空中処理だけでは達せられないが、鍛造、高温静均圧プレス（HIP）を組み合わせれば多くの場合良品が得られる。

(9) 銅合金製冷却円盤、または円筒を高速回転させ、その周上に溶湯の流れ、または滴を落とすことにより急冷によるアモルファス相合金をつくることのできる。

(10) コンピュータ制御により操作の精密度、信頼度とも向上し、真空中でも複雑な複合プロセスの開発が可能となった。（例、航空機用タービンブレードのスカル溶解、鑄造、誘導加熱定温度勾配保持による単結晶化、

多成分真空成膜による表面保護層形成)

さらに製品の表面処理については

(1) 真空成膜プロセスの最初の段階では電子顕微鏡観察的付着性, 厚さを増してゆく段階では膜の金相顕微鏡観察的微小構造が重要.

(2) 通常は化学的付着性に乏しい異種原子の間でも表面に衝突する原子のエネルギーが大きければ (>100 eV), 機械的には十分の付着性が得られる. (例. イオンプレーティング, イオン注入, スパッタリング成膜)

(3) 真空成膜プロセスは衝突原子の急冷プロセス(吸着実験などから予想される温度変化は容易に 10° K/s 以上) で表面温度を低く保つならばアモルファス層が形成される. しかし放熱速度が成膜時の発熱速度より小さければ, やがて再結晶化が起こる. 柱状晶の形成が一般的で柱の方向は通常入射原子密度の角度分布が最大の方角を向く.

(4) 衝突原子の運動エネルギー, 衝突頻度(密度), 下地表面の温度と凸凹(電子顕微鏡観察的不純物原子と径 1 μm 以下の超微粒子の介在(真空度および表面汚染)によつて, 多種多様な冶金学的構造を持った表面層の形成ができる. (例. 100 層以上の多層構造, 10 Å~100 Å の超微粒子を分散させたダイヤモンド類似構造の膜, 水素, 酸素などの原子で不飽和結合を埋められた層).

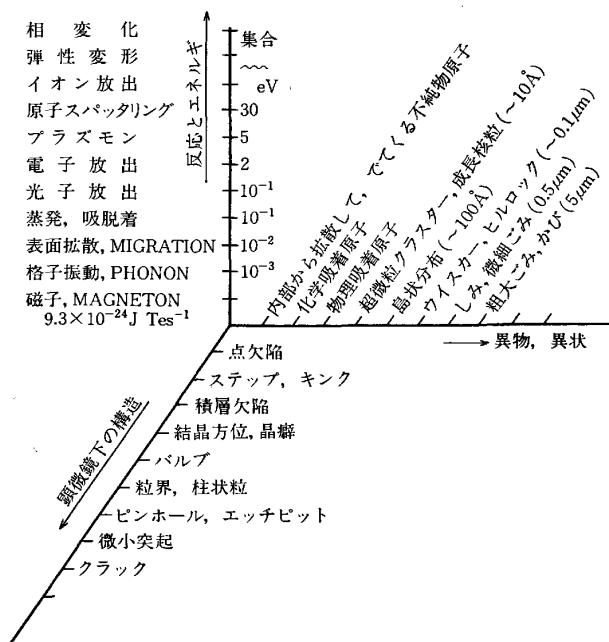
(5) 酸化物, 窒化物などの成膜層の下地屈曲による剥離は膜厚と下地曲率の比で決まると予想してよい. 1 μm 以下の膜厚では剥離はふつうには起こらない.

(6) 下地表面の有害な不純物, 微粒子が薄膜のピンホールの原因, ピンホール密度はふつうは膜厚 20 μm 程度まで膜厚の増大につれて減少する.

(7) 十分に平滑なロール面を下地として, 真空成膜により金属などの箔をつくることは可能で, その場合の経済性(生産性)は膜厚に反比例するので機械的圧延法との競争は 20 μm 以下に限られるであろう.

以上のようなしだいで真空成膜法を大規模の冶金学的処理に適用するにはまだ問題が多いように見えますが, 表面の改質という観点からは利用可能な知識が着々と蓄積されていると考えるべきでしょう. また半導体の生産工場では処理単位の大形化, 従つて装置の大形化も進行中です. 真空成膜の生産現場での最大の問題は下地表面に要求される清浄度が厳しいことです. それを達成するための経済的な手段がまだ不十分であります, それが解決されれば鉄鋼製品の分野にも大きな影響がでると予想されます. 表面の清浄度についての要求が(機能性をもつた)膜形成ほどには厳しくない領域に既述の接合(ろうづけ, 溶接など), 光輝焼鈍などがあります. そのような領域では真空処理が過去 10 年の間に主流になつたと言えます. 表 3 は表面で観察される現象を構造, 異物, エネルギーに分けて並べたもので原点に近いほど微細になります. 真空成膜法は微視的には原子を一個づつ

表 3 固体表面と気相との反応に関して観察される現象で微細なものから大きなものへ順次に並べてみる.



並べてゆくことでありますから真空利用の特徴が最も明確にでてくる方法であり, 問題点は成膜の経済性だけあります.

図 3 は昭和 58 年第 1 四半期と昭和 48 年第 1 四半期の真空機器の売上高(日本)の比を各品種別に示したものであります. 放射状の各軸に品種名と数字が書いてあります. 数字は, たとえば成膜のところは 62/3 となっていますが, これが成膜装置の売上比を示す数字です. 図 3 は真空成膜法の質的利点が経済的弱点をしのいで乗り越えてきたことを示しているであります.

3. 最近の真空技術についてのノート

冶金に関係があると思われる部分について簡単に述べます.

3.1 真空ポンプ系

最近 10 年の最も大きな変化は, クライオ(極低温, 15 K~100 K) ポンプの発達で電子工業では高真空ポンプの大部分はクライオポンプに置き換えられています. 特徴はポンプ自体からはヘリウム以外のガスは事実上出てこない(逆拡散による雰囲気汚染がない)こと, および動作中は補助(粗引き)ポンプが不要なこと. 従つてランニングコストが安いことです. 低温技術の利用は他にも進んでいて, 例えばスチームエゼクター用バロコンの冷却水温を 3~6°C に保つことによりブースターエゼクターの蒸気消費量を 1/4~1/6 にし, また大気圧側のエゼクターをウォーターリングポンプにおきかえることでエネルギーコストを約 40% 節約できます. この方式は精油工場などで一般化されましたが, 省エネルギーの程度

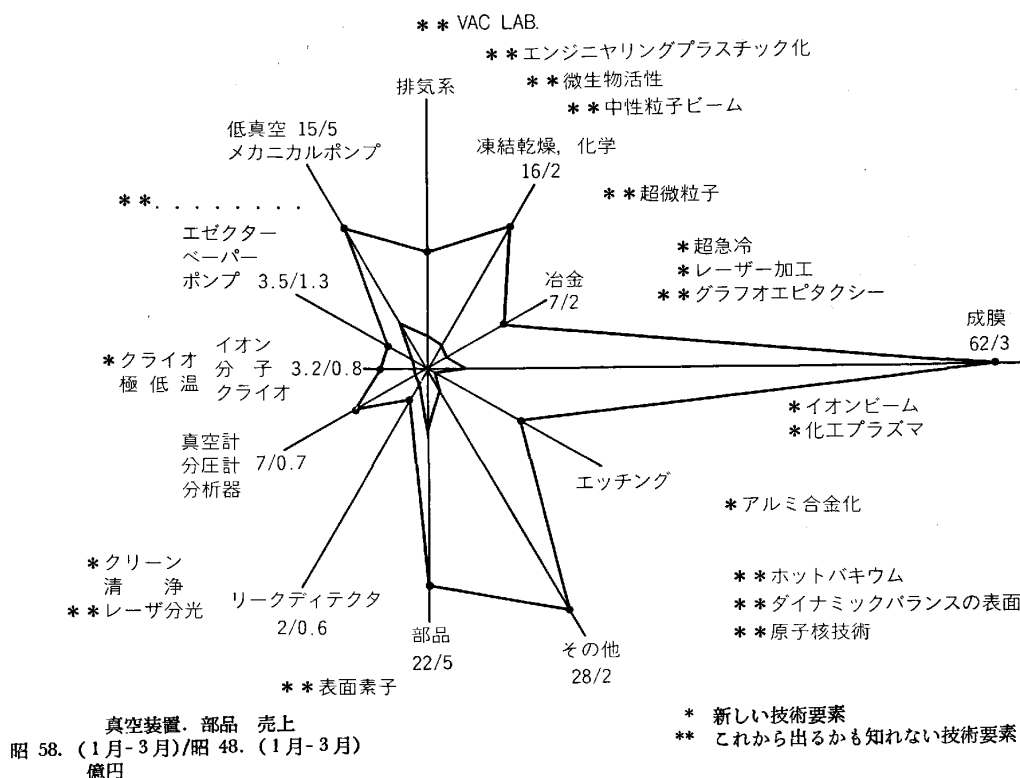


図 3 真空技術の利用の規模の推移

は各工場の局地的条件に左右されます。半導体工業ではハロゲン化物蒸気などの腐食性の蒸気をプラズマ CVD 式エッチングなどで積極的に導入するので、真空ポンプ材料の耐食性に問題があつてこの面では耐食鋼などの特別なものの開発が期待されています。

3.2 真空容器

耐蝕性の要請は真空容器壁についても同じで、最近はこの分野でも真空にした後に反応性ガス(蒸気)を再び導入する用途が多くなりました。また核融合の、例えば高エネルギー粒子と光子の衝突により壁材が内表面から破壊されることが未解決の問題です。さらに今後の話としては放射性破壊を考えに入れた壁材が真空系にも要求されてきます。

3.3 摩擦による微粒子の発生

ピンホールのない真空成膜のためには微粒子と揮発性吸着蒸気の介在をなくすることが要求されます。このためには油状の潤滑剤を使わず、また摩擦によつて金属性またはセラミック性の微粒子(ゴミ)の発生がないような機械系で高真空内で動作可能なものをつくらねばなりません。これは超集積回路製作のためのキーテクノロジーと考えられています。

3.4 レーザー技術の利用

レーザー分光は真空処理中の気相の成分解析、または固体表面の成分解析に使われていますが、電子、X線の利用による解析にくらべて非破壊的な利用も可能の利点があります。真空度計測の手段としてこれまでより微細

な精度の高い計測に用いられる可能性があります。また加熱源としての利用についても対象物質に共鳴する波長の光が使える場合には有利な場合があります。

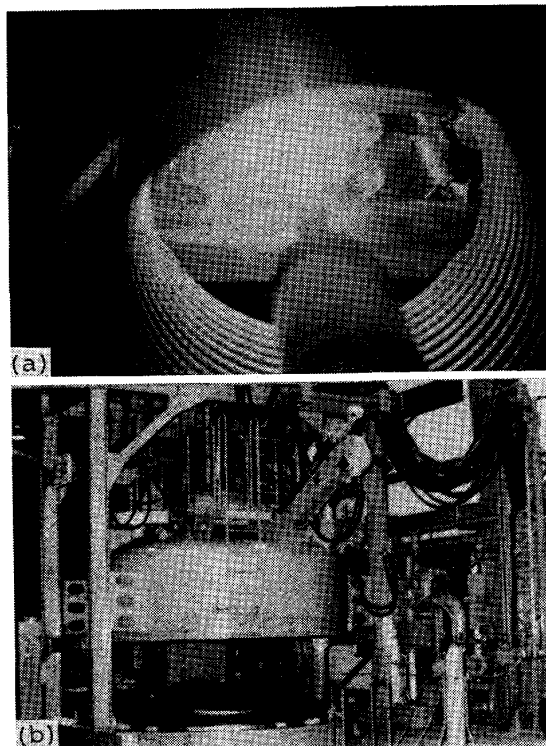


写真 2 (a) プラズマ(真空プラズマ)炉内部の 1 例
 (b) 粉末用プラズマ炉の 1 例

3.5 プラズマ

1973年鉄鋼協会主催(組織委員長, 齊藤恒三教授)で東京で開かれた第4回真空冶金国際会議で, プラズマの冶金的利用に関するパネルディスカッションが開かれました。それはおそらくこのテーマに関して世界で初めての会であつたと思われませんが, 以来10年プラズマの冶金的利用は熱源としての利用から半導体表面の原子化学的処理の方向に展開し, 集積回路の製造に必須の手段となりました。プラズマは気相放電, あるいはレーザー照射によつて作り出されます。プラズマはイオン, 電子, ラジカルと光子(電磁波)の混屯で特定の空間に閉じ込めることが易しくない。その点で電子ビーム, イオンビームとは異なる困難がありますが逆に大きな空間を比較的均一なプラズマでみだすことができる利点がありますので素材的なものの加工には電子, イオンビームよりも適している場合が多いのです。すなわち経済性にすぐれていると考えられます。

4. 超微粒子

真空溶解鑄造と焼結とが競合する場合と同じような並行技術の例として真空成膜法と超微粒子を出発点とする(超微粒子)技術とが競合すると予想されます。そこでのいまのところまだ経済的価値を証明されていませんが, 近い将来興味ある材料になるかも知れないという意味で, 鉄, ニッケル, コバルト系の超微粒子について若干述べさせていただきます。ここに言う超微粒子は粒径が 10Å ~ 1000Å 程度, 従つて電子顕微鏡でなければ見えないものです。現在の製造設備の一例を図4に示しますが, 真空誘導溶解炉の変形と考へてもよいでしょう。誘導炉のつぼの下方からヘリウム, アルゴン, 窒素などの不活性ガス約 100Pa ~ 10000Pa の流れをつくり, るつ

ぼから蒸発した鉄, ニッケル, コバルト原子を冷却, 気中凝縮させて超微粒子とした後, たとえば液体窒素温度付近まで冷却されたコンデンサーパネルに付着補集します。このようにしてつくられた超微粒子は以下のような興味ある性質を持ち経済性の問題が解決されれば大きな応用を約束されます。

1. 粒径 $200\sim 300\text{Å}$ のFe-Co-Ni粒子は制御された作りかたで長さ $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ の鎖状粒子に成型できる。そしてそのような超微粒子は最大保磁力 2500 エルステッド, 飽和磁化 4000 ガウスを示し, 磁気テープ用記録媒体として質的には最も優れている。成分比の調節により磁性は変化させることができる。

2. 除酸化法により安定化されたFe超微粒子は, 大気中常温付近で極めて安定。

3. 粒径 100Å 程度のNi超微粒子は水素添加触媒としてあるいはメタノール合成触媒として均一分散型で使用可能で極めてすぐれた選択性を示す。

4. 粒径 200Å 程度のNi超微粒子は 150°C でも相互付着性(焼結性)を示す。

5. Fe, またはFe-5%Niの超微粒子($\sim 100\text{Å}$)はベンゼンの熱分解触媒として働き, 強いグラファイトファイバーの生成(張力 200t/cm^2)に使える。

以上は粒径 100Å 以上のものについてですが, 原子数個~数十個の集合体はクラスターと呼ばれていて, 科学的研究の対象になつています。Feのクラスターの場合, たとえばHe気流中でレーザー蒸発によりクラスター化された粒子, をイオン化した後飛行時間型のマススペクトロメーターで観察すると集合原子数2, 6, 7, 9, 15などのクラスターの生成が比較的多く, またそれらのク

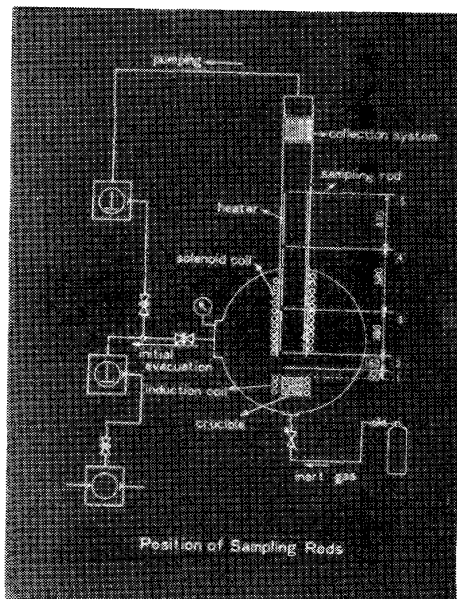


図4 超微粒子製造炉の内部の1例

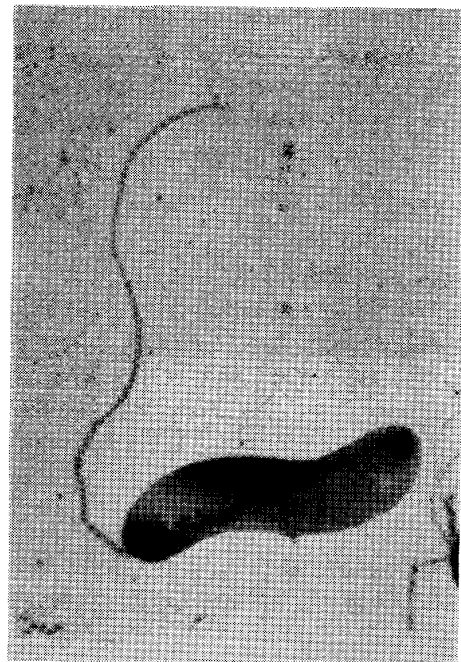


写真3 マグネタイト粒子(経, 約 300Å)を持つバクテリア(体内に数十個自製する)

ラスターの電子放射仕事関数を推定（測定）してみると Fe 固体の 4.4eV に対してずっと大きな値（たとえば 6eV 以上）を示しているなど興味ある結果が出されています。さらに興味深いことは米国ニューイングランドの湖沼の水中で Dr. BLAKEMORE により数年前に見出されたバクテリアで、写真 3 のように体内に粒径 500 Å 以下の磁性粒子（マグネタイト）を自ら形成し、それを遊泳の方向を定める目的に使っていたものであります。いまではこの種のバクテリアはオーストラリアでも、南米でも、日本でも見出されていますがバクテリアがマグネタイトの単結晶を高温過程なしにつくる能力を持っていること、超微粒子と微生物の運動との相関などは科学的に新しい知見であるとともに微生物工業の新しい側面が鉄鋼業とも大いに関係があるかも知れないことを示しているわけであります。

超微粒子の利用について予想してみますと下記のようなものが考えられます。

1. 磁気記録と磁性流体
2. エネルギー変換と貯蔵用流体
3. 光電, 光熱, ガス選択, 機械衝撃, 機能センサ
4. 燃焼速度制御用添加剤
5. 低温加熱交換器媒体
6. 低温焼結剤
7. 生物反応センサと生物反応制御用添加剤
8. その他従来からの加工プロセスの高効率化のための広汎な利用, あるいは複合材料の添加物
9. プラズマ反応制御用添加剤
10. 原子核反应用燃料または燃料容器
11. 公害防止, 環境衛生, 農水産環境改良用分散剤
12. 防衛技術

今回鉄鋼協会より浅田賞を真空技術の関係者に授与されましたことは真空関係者にはまことに大きな励みになることと信じます。厚く御礼申し上げますとともに鉄鋼協会と鉄鋼業の新たな発展を心から祈念致します。