

技術報告

 β 型チタン合金のプラズマ電子ビーム溶解高橋 順次*・藤田 充苗*²・河部 義邦*²Plasma Electron Beam Melting of β Titanium Alloys

Junji TAKAHASHI, Mitsutane FUJITA and Yoshikuni KAWABE

Synopsis :

The small-scale plasma electron beam melting method for β titanium alloys was investigated. The melting process was evaluated from the viewpoint of the yield of alloying elements in Ti-15Mo-2Fe-3Al and Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloys and the segregation of the elements in the ingots.

The process consists of double meltings. Through the primary melting, a bar ingot was produced on a hearth. In the secondary melting of the bar ingot, solidified metal was continuously withdrawn downwards at a speed corresponding to the melting rate of the bar ingot.

The yield of alloying elements after secondary melting was from 86 to 90% in Al, 86% in Cr and 100% in the other elements such as Fe, Sn and V. The segregation in the bar ingot was recognized, but the segregation in the secondary ingot was not detectable except in the small zone finally solidified. The amounts of impurities such as C, N, O except H were the same as those in commercial alloys. The weight-loss of 14% was observed after the secondary melting. In conclusion, this process is convenient and available for melting of small-scale ingots of titanium alloy.

Key word : plasma electron beam melting ; β titanium alloy ; yield ratio of alloying elements ; segregation ; amounts of impurities ; weight-loss.

1. 緒 言

金属チタンあるいはチタン合金の溶解においては、酸素、炭素、窒素、水素などの不純物元素の増加および合金元素の蒸発、飛散、未溶解、偏析が生じやすい。これらを軽減するため、種々の溶解方法が試みられてきた^{1)~9)}。工業的には主として消耗式真空アーク溶解による二重溶解法が用いられている。しかし、この溶解法では一次溶解用消耗電極の作製に伴う多くの欠点が指摘されている¹⁾⁴⁾⁸⁾。たとえば、大型プレスが必要とするのでコスト高となり、スクラップの形状とその利用率が制約され、また溶接によつて接合されるので不純物元素が増加する、などである。その他に、溶解速度が溶解電力によつて一義的に定まるので、溶解速度を任意に変えられない、インゴットの表面状態も悪いなどの問題がある。これらの点を改善するため、消耗電極を必要としない電子ビーム⁵⁾⁶⁾、プラズマアーク⁷⁾、プラズマ電子ビーム⁸⁾⁹⁾などの溶解法が試みられている。

プラズマ電子ビーム溶解法は、消耗電極を用いない利点の他に、電子ビームあるいは消耗式真空アーク溶解法

より真空度が 10^{-2} Torrと低いので、蒸気圧の高い合金元素の歩留りが高められる可能性を持つている。一方、プラズマアーク溶解法ではメタルプールを浅くでき、この場合、モールド壁側の表層に近い部分と中心部とで凝固状態に大きな差が生じない。このため、凝固組織と偏析の点で良質のインゴットが得られることが知られている¹⁰⁾。プラズマ電子ビーム溶解法でもメタルプールを浅くできるので、同様なインゴットの作製が期待できる。

ここでは、小型プラズマ電子ビーム炉で合金元素量の多い β 型チタン合金を溶解し、インゴットのマクロ組織、合金元素の歩留り、偏析状態を調べ、この炉によるチタン合金溶解の可能性を検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試験合金

Ti-15Mo-2Fe-3Al (以下 15Mo 合金と略) と Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (以下 15V 合金と略) の合金とを試験溶解に使用した。15Mo 合金は、融点の高い Mo が未溶解となりやすく、凝固時においても偏析が生じやすいので、難溶解合金の代表例として選んだ。なお、合金元

昭和 61 年 10 月 21 日本会議大会にて発表 昭和 62 年 3 月 19 日受付 (Received Mar. 19, 1987)

* 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba. 305)

*² 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

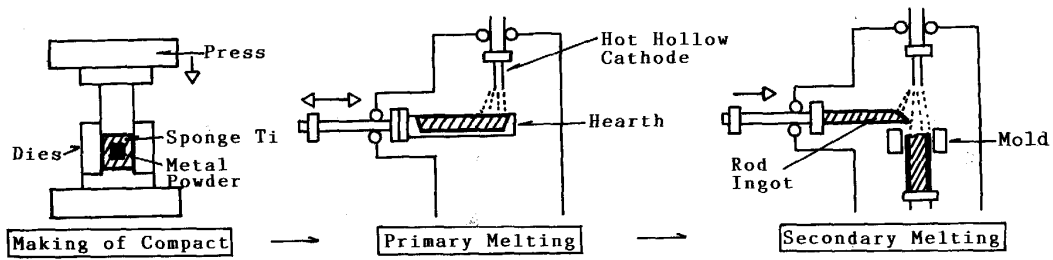
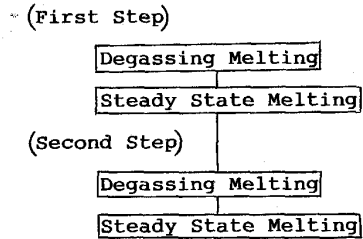


Fig. 1. Melting procedure by plasma electron beam furnace.

Table 1. Melting conditions.

Kind of melting		Accelerating voltage (V)	Beam current (A)	Melting speed (mm/min)
Primary	Degassing	25	300	19
	Steady state	30	500	7
Secondary	Melting of seed	35	800	0
	Steady state	38	900	20* 2.5**
	Hot topping	38-0	900-0	0

* Bar speed ** Downward speed



a) Flow chart of primary melting (Water cooled Cu hearth melting)

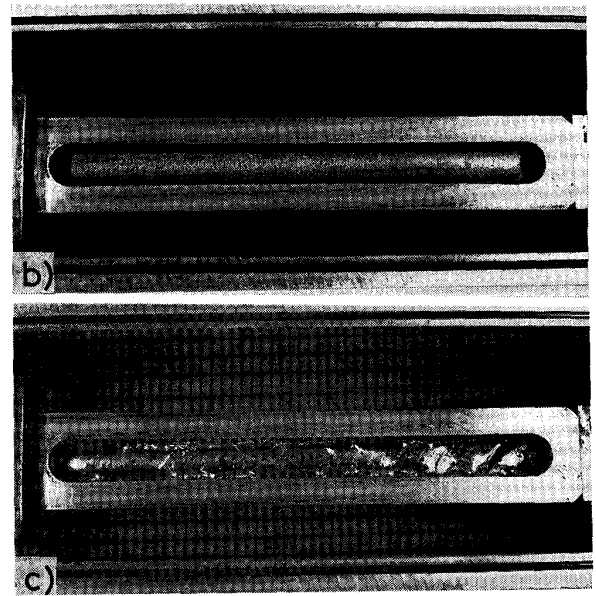
素は後述のように金属粉末を混合して添加することによつて、Moが未溶解となるのを避けるようにした。15V合金は、溶解上問題の少ない合金の例として選んだ。これらの合金を選択することによつて、チタン合金に使用される主要な合金元素の歩留りと偏析挙動とが把握できる。

2.2 溶解方法

Fig. 1 に示す方法にしたがつて、コンパクトの作製および一次と二次の二重溶解を行った。一次のハース溶解では、プレスによつて充填密度を高めたコンパクトを溶解材に用いた。二次の引下げ溶解では、一次溶解で作製した棒状インゴットを溶解材に用いた。これらの溶解条件を Table 1 に示す。プラズマ電子ビーム溶解法では、プラズマ中の Ar イオンが中空陰極に衝突した際に発生する熱電子を加速して熱源に用いる。この電源条件とハース移動速度あるいは引下げ速度を Table 1 の条件のように調整し、一次および二次溶解ともに真空度 10^{-2} Torr, Ar 流量 800cc/min のもつて、溶解を行った。これらの条件は、Ti-6Al-4V 合金をプラズマ電子ビーム炉で少規模溶解した条件⁹⁾ とほぼ同等である。

2.2.1 コンパクトの作製

コンパクトの原材料として、スポンジチタンは wt% で Mg : 0.03, 酸素 : 0.04, 炭素 : 0.0088, 窒素 : 0.004, 水素 : 0.002, 塩素 : 0.09 の不純物元素を含んだ純度 99.7%, 粒度 5~20 mesh のものを、合金元素は純度 99.7~99.9% で粒度 100~200 mesh 程度の純金属粉末を使用した。なお、V は長さ 15 mm, 幅 7 mm, 厚さ 0.5 mm 程度のフレック状のものをスポンジチタンに混合し



b) Harth and compact c) After melting
Fig. 2. Method and photographs of primary melting.

て使用した。コンパクト 1 個の総重量を 70 g とし、それ自体で目標の合金組成となるように、合金元素を配合した。秤量後、内径 30 mmφ の金型の外側にスポンジチタンを、中心部に合金組成に相当する純金属粉末の混合物を装入し、3t/cm² で加圧して、直径 30 mmφ, 高さ 30 mm のコンパクトを作製した。なお、コンパクトの見掛け比重は約 3.3 である。

2.2.2 一次溶解

一次溶解は、水冷銅ハースを用いて、Fig. 2 a) に示す手順で行つた。すなわち、一段目と二段目の溶解から

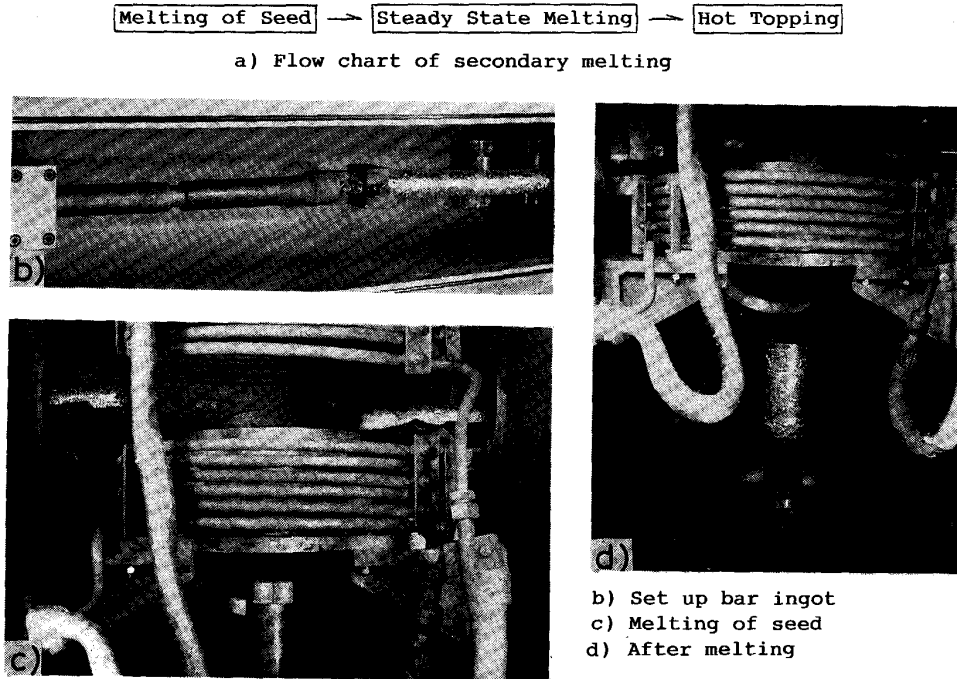


Fig. 3. Flow chart and photographs of secondary melting.

成っている。一段目の溶解は、まず、Fig. 2 b) に示すように、水冷銅ハースにコンパクトを一行に並べ、予備溶解した後、本溶解を行う。予備溶解は、スポンジチタン中の Cl, Mg の除去を目的とし、Table 1 に示したように、低電流、高速度で行った。本溶解は、合金元素の均一化を図るため、高電流、低速度で行った。その後、増量を目的とした二段目の溶解を行って、二次溶解材に使用する棒状インゴットを作製した。この溶解は、一段目の上にもう一度コンパクトを並べ、一段目と同様な条件で行った。一次溶解終了後の棒状インゴットの状態を Fig. 2 c) に示す。このインゴットは合計 4 回ビームを走らせて作製したものであり、高さ 30 mm、幅 45 mm、長さ 500 mm、重さ約 2 kg である。

2・2・3 二次溶解

二次溶解は、Fig. 3 a) に示す順序で行った。まず、Fig. 3 b) のように、一次溶解で使用した水冷銅ハースの位置に棒状インゴットを取り付ける。次に、Fig. 3 c) のように、種材（るつぼの底材）の上に、コンパクトを数個並べ、内径 80 mmφ の水冷銅るつぼ内にメタルプールを作る。これによつて、種材のチタンあるいは合金元素の混入を防ぐ。その後、棒状インゴットを順次溶解し、その溶解速度に応じた速度で連続的に引き下げながら凝固させ、Fig. 3 d) に示す円柱状のインゴットを作製した。

2・3 試験方法

マクロ組織の観察は、インゴットの中央部の縦断面と

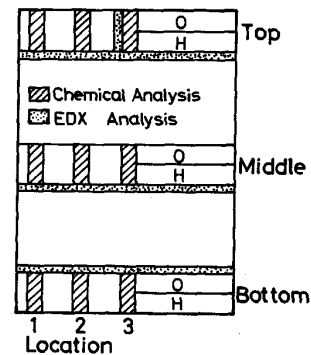


Fig. 4. Positions of chemical and EDX analysis in the ingot.

その横断面を切り出し、その断面を研削し、10 ml HF + 40 ml HNO₃ + 50 ml H₂O で腐食して行つた。合金元素の歩留りと偏析状態とを、化学分析と EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) による点分析とによつて調べた。二次溶解で作製したインゴットについて、合金組成を調べた位置を Fig. 4 に示す。上中下の三箇所において、それぞれ、化学分析では 3 点、EDX 分析では 9 点測定した。また、酸素と水素の化学分析は図に示す上中下の位置で行った。最終凝固部の偏析状態は上段中央で EDX 分析によつて調べた。なお、化学分析における 1 点の試料は縦 15 mm、横 7 mm、深さ 10 mm の領域から採取した。EDX による 1 点の分析は、0.5 × 0.8 mm² の面積で行った。

3. 溶解結果と考察

3.1 コンパクト

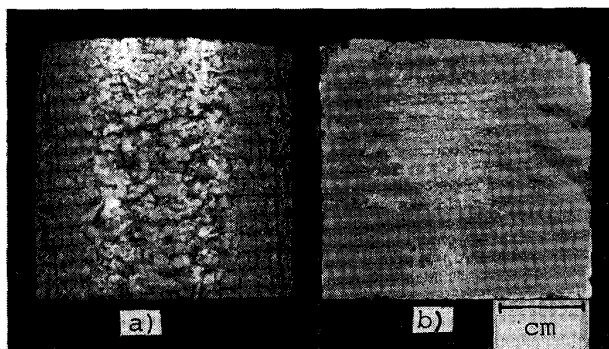
Photo. 1 に、コンパクトの外観と断面状態を示す。断面中央に周囲より白い領域が認められる。この領域が合金元素の粉末が圧縮された部分に相当する。

3.2 一次溶解

一次溶解の棒状インゴット断面のマクロ組織と合金元素の濃度変化を Fig. 5 に示す。この組織は一次溶解におけるすべての溶解が終了した状態のもので、この状態で二次溶解材として使用される。マクロ組織には、一次溶解での最終の二段目の本溶解においても、溶解した部分としなかつた部分との境界が認められ、溶解しなかつた部分は不均質な組織を呈している。このことは、一次溶解では、一段目と二段目とが完全に溶解・混合しないことを示している。

合金元素の濃度変化を、写真に示した線上に底部から上部へ 3 mm 間隔に EDX によって測定した。15 Mo 合金では、黒い部分で Mo が濃化し、その他の白い部分でいずれの合金元素も目標濃度を示している。15V 合金では、白い部分で V 濃度が低く、その他は目標に近い濃度を示している。また、底部では V と Sn の濃度が高くなっている。このように一次溶解のインゴットには、かなりの偏析が生じている。

偏析の生じる理由について、ハース溶解における溶解過程から考察してみる。この溶解におけるメタルプールの形状は、幅 50 mm、長さ 70 mm の楕円形であり、コンパクトの長さは 30 mm である。そこで、プールは一個以上のコンパクトで形成され、合金元素の完全な混合が可能であると考えた。しかし、Fig. 5 に示したように、一次溶解で作製したインゴットには合金元素の偏析が認められた。ハース溶解では、電子ビームが照射された部分では Mg、塩素などの蒸発がさかんになり、この蒸発



a) Surface b) Cross section

Photo. 1. Photographs of pressed compact.

で生じる圧力によつてプール面が押されるのでプール深さは浅く、しかも、ハースから奪われる熱量すなわち抜熱量が大きいためプール容積は小さい。そのため、コンパクト全体が溶けてプールを形成することなく、その端から溶け出した湯はただちに凝固するような溶解凝固過

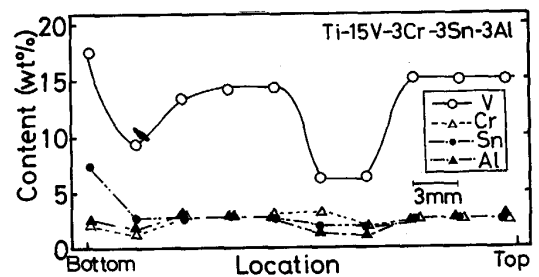
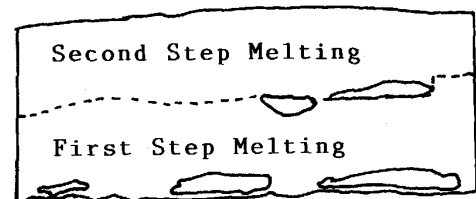
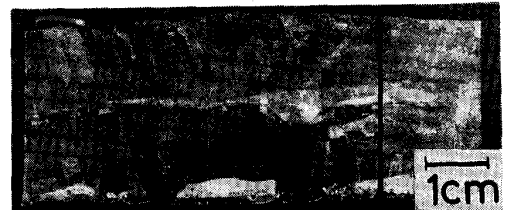
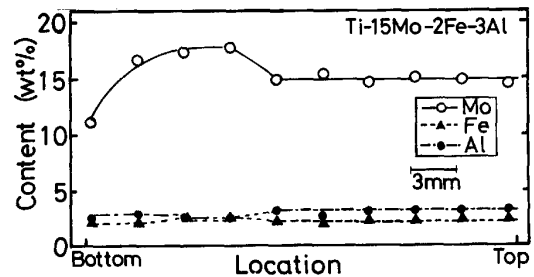
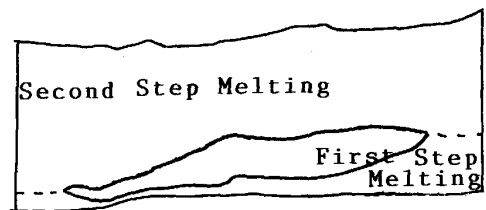
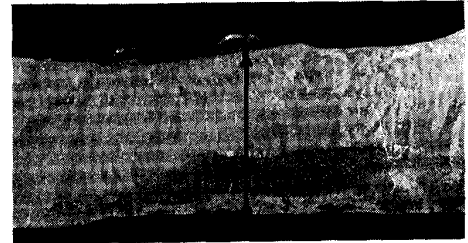


Fig. 5. Alloying elements distribution over position shown by arrow of cross section of primary melted ingot.

程になるであろう。このような過程では、ハースに接触している部分の溶解は不完全となり、さらにコンパクト内の組成不均一に対応した偏析が起こる。すなわち、スポンジチタンのみの部分およびそれと合金元素とから成る部分とがメタルプールで十分混合できない。このために、一次溶解のインゴットに偏析が認められるのであろう。

底部でV濃度が高い部分が認められるのは、上記の過程にしたがうと、スポンジチタンと混合したVのフレークがハースに接触していたため、溶解が不完全になったことが考えられる。

Photo. 1 b) に示したコンパクトの断面写真からわかるように、合金元素が中央に位置している。このようなコンパクトでは、まず、外側のスポンジチタンが溶解し、次に、合金元素が溶解することが考えられる。したがって、スポンジチタンで合金元素を囲めば、低融点あるいは蒸気圧の高い元素の溶解歩留り低下の防止が可能になるであろう。しかし、Fig. 5 に示したように、底部に

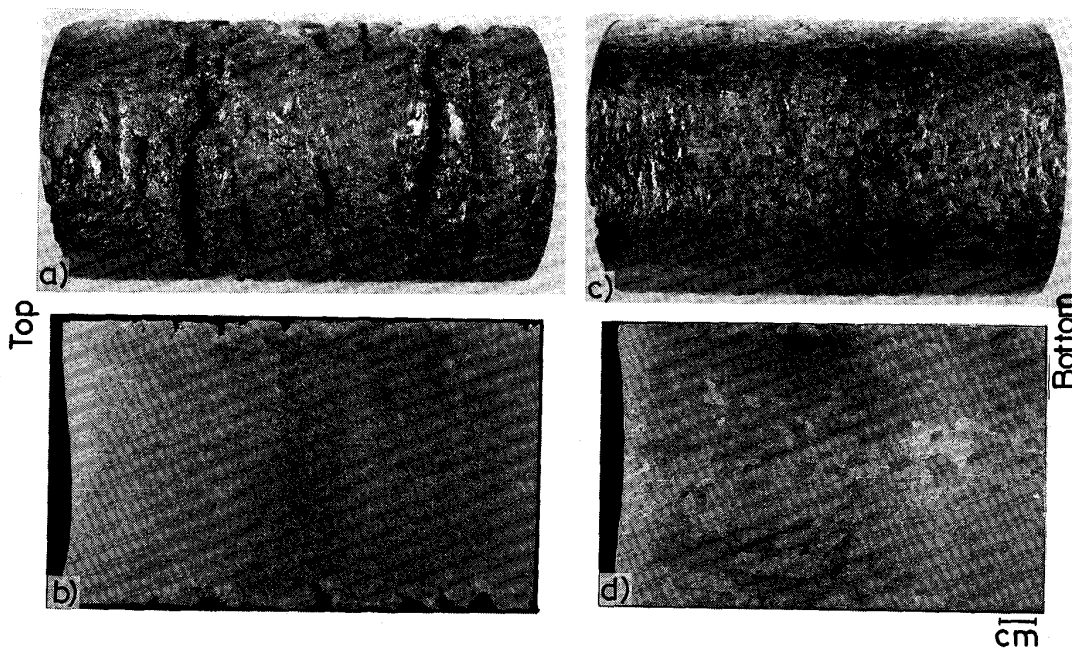
Sn の濃化が認められた。このことは、スポンジチタンの溶解以前に、低融点の Sn が中央から底に向かって溶け出したものと考えられる。したがって、合金元素をコンパクト中央に装入しても、低融点金属の場合は、早期溶解分離が起こることに注意しなければならない。このような現象は消耗式真空アーク溶解法でも認められ¹¹⁾、低融点金属を添加する場合には、融点の高い合金にするなどして、消耗電極が加熱されても早期に低融点金属のみが溶け出さないような工夫が必要とされている。このような工夫がコンパクト作製時になされるならば、ハース溶解においても偏析の低減が可能であろう。

一次溶解終了時の溶解歩留りは 92% であった。この重量減は、Mg と Cl の除去を目的とした予備溶解時の溶湯の飛散が主原因である。

3.3 二次溶解

3.3.1 表面状態とマクロ組織

二次溶解で作製したインゴットの表面状態とマクロ組織を Photo. 2 に示す。15 Mo 合金は非常に表面状態が



a), b) Ti-15Mo-2Fe-3Al

c), d) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

Photo. 2. Photographs of surface and cross section of ingots made by secondary melting.

Table 2. Chemical composition (%) at each position of secondary melted ingots in location of 2 shown in Fig. 4.

Alloying element	15Mo-2Fe-3Al			Alloying element	15V-3Cr-3Sn-3Al		
	Top	Middle	Bottom		Top	Middle	Bottom
Mo	15.08	15.14	15.02	V	14.98	14.95	15.13
Fe	2.06	1.99	2.08	Cr	2.98	2.84	2.79
Al	2.76	2.95	2.96	Sn	2.62	3.08	3.07
O	0.15	0.13	0.13	Al	2.98	2.98	3.02
C	0.011	0.010	0.011	O	0.16	0.15	0.13
N	0.0059	0.0064	0.0055	C	0.013	0.015	0.017
H	0.0052	0.0055	0.0036	N	0.0092	0.0099	0.0097
				H	0.0056	0.0034	0.0035

悪く、深い所では 8 mm 程度のき裂が認められる。15V 合金の表面は良好である。マクロ組織から、15 Mo 合金では結晶粒が小さく、15V 合金では大きいことがわかる。また、15 Mo 合金では腐食の濃淡が認められ、その濃淡からメタルプールの浅いことが推察される。

3.3.2 合金元素の歩留り

15 Mo 合金と 15V 合金の化学分析の結果を、Fig. 4 で示した分析位置にしたがって、Fig. 6 に示す。さらに、Table 2 に、直径方向の分析位置が Fig. 4 内の 2 に相当する位置における詳細な結果を示す。両合金元素とも

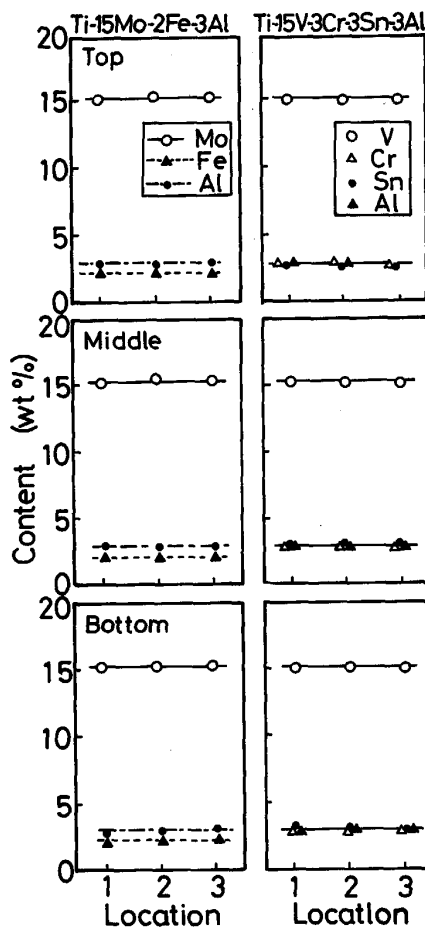


Fig. 6. Chemical composition at each position of cross section of ingot produced by secondary melting.

直径方向および上中下のいずれの位置でも目標の合金組成である。また、酸素、炭素、窒素、水素の不純物元素は、酸素を除いてスポンジチタンよりわずかに増加しているにすぎない。酸素はスポンジチタンより約 0.1% 増加しているが、その含有量は商用材とほぼ同程度である。また、水素は溶解によつて減少し、10 ppm 程度の水準にあるのが一般的であるが⁸⁾この溶解では 34~56 ppm の範囲にあつた。しかし、この程度の水準では、機械的性質などには影響をおよぼさないと考えられる。

両合金の化学分析結果から求めた合金元素の歩留りを Table 3 に示す。合金元素の歩留りは、測定した 9 点の分析値の平均値をもとにして計算した。いずれの元素とも標準偏差は小さく、分析値のばらつきは少なく、偏析が認められないといえる。しかし、化学分析では 1 点の分析領域が大きく、偏析状態を知るには適当でないので、偏析については EDX 分析によつて調べることにし、ここでは、合金元素の歩留りについてのみ触れることにする。

15 Mo 合金の場合、Al は従来の実験結果から 90% の歩留りを見込んだが、実際の歩留りは 86% であつた。Mo と Fe の歩留りは 100% である。15V 合金の場合、Al は 90% の歩留りでほぼ目標の合金組成が得られる。しかし、Cr は 90% の歩留りを見込んだが、86% の歩留りであつた。V と Sn の歩留りは 100% である。

Al と Cr の歩留り低下は、Al と Cr の蒸気圧が高いことに起因すると推察される。しかし、純金属の蒸気圧は Al, Sn, Cr, Ti の順に低く¹²⁾、そのみでは説明できない。すなわち、この程度の真空度においては、蒸気圧のみが歩留りの支配因子でないものと思われる。

3.3.3 偏析状態

15 Mo 合金の EDX 分析の結果を Fig. 7 に、15V 合金の結果を Fig. 8 に示す。測定は、直径方向に左側から右側へ 9 mm 間隔に行つた。両合金とも、いずれの位置でも、ほぼ目標の合金組成に達しており、その変動も少ない。また、Mo などの未溶解物は金相顕微鏡では観察されなかつた。したがつて、顕著な偏析が検出されな

Table 3. Summary of chemical compositions and yield of alloying elements.

Melted alloy	Alloying element	Composition before melting (wt%)	Composition after melting (wt%)		Yield of alloying element (%)
			Mean	Standard deviation (σ)	
Ti-15Mo-2Fe-3Al	Mo	15.0	15.03	0.081	100
	Fe	2.0	2.04	0.049	102
	Al	3.3	2.85	0.084	86
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	V	15.0	15.00	0.064	100
	Cr	3.3	2.84	0.071	86
	Sn	3.0	2.96	0.189	99
	Al	3.3	2.97	0.030	90

い均質なインゴットであることがわかる。

両合金の最終凝固部における偏析状態を調べた結果を Fig. 9 に示す。測定は、上端より深さ 15 mm まで 3 mm 間隔に EDX 分析によつて行つた。15 Mo 合金では最終凝固部で Mo 濃度が低下し、Fe 濃度は増加している。

15V 合金では V 濃度が増加し、Cr 濃度はわずかに増加の傾向にある。この偏析は両合金とも深さ 6 mm 程度のところから始まつている。また、このような偏析が認められる領域は直径 20 mm 以下の、小さな領域であつた。最終凝固部での、Mo 濃度の低下、V と Fe 濃度の上

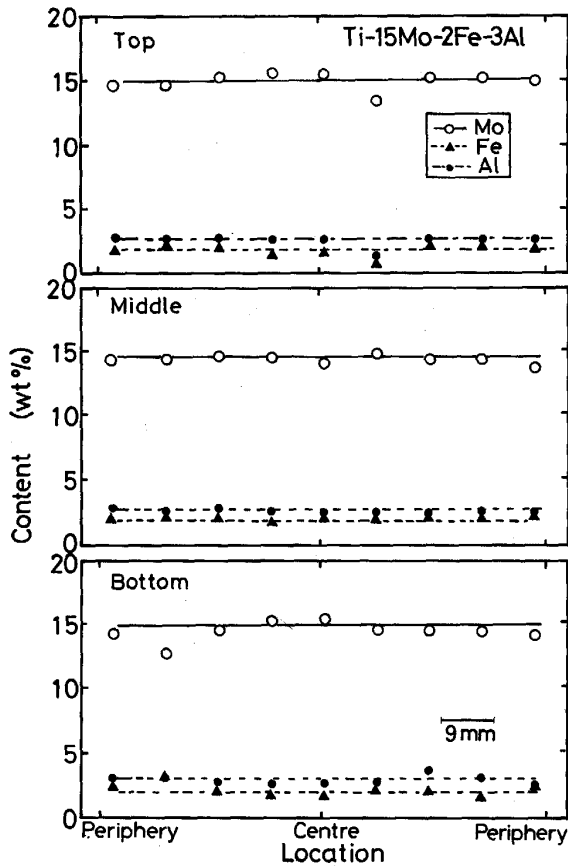


Fig. 7. Alloying elements distribution over each cross section of ingot produced by secondary melting in Ti-15Mo-2Fe-3Al alloy.

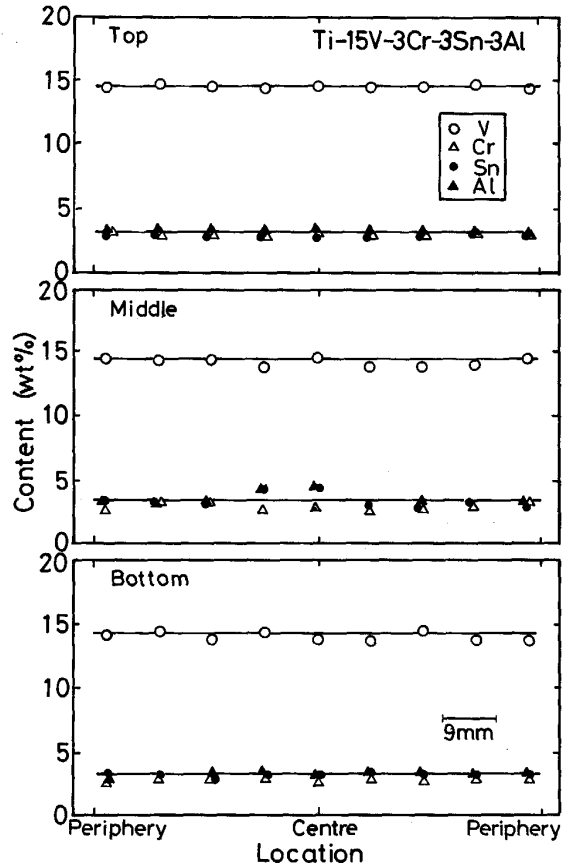


Fig. 8. Alloying elements distribution over each cross section of ingot produced by secondary melting in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy.

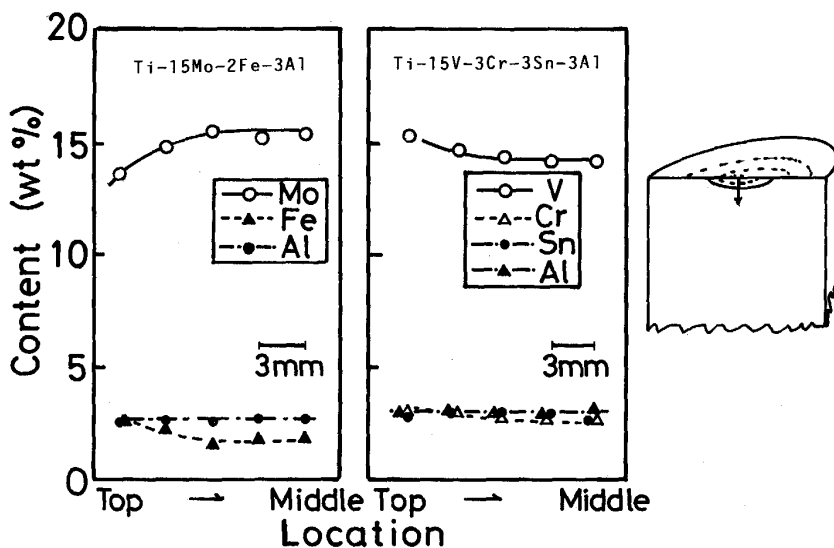


Fig. 9. Alloying elements distribution over cross section of part made by hot topping.

昇は、Ti合金における各合金元素の分配係数の大きさ¹⁾¹³⁾にしたがった傾向である。しかし、その偏析の程度は分配係数から予想されるほど大きくない。

二次溶解では、大きな偏析のある一次溶解材を使用したにもかかわらず、大きな偏析は生じない。その理由として、一次溶解材を溶解滴下し、その溶滴でメタルプールを形成する溶解なので、溶解・混合が十分に行われることが挙げられる。その他に、インゴット内で冷却中に合金元素の拡散が生じたこと、メタルプールが浅く、直径方向の温度勾配が小さいので、インゴットの表面部あるいは中心部へ合金元素の移動が起こらなかつたことが推察される。

二次溶解における重量減はほとんどなかつた。しかし、溶解材の棒状インゴットの保持部が溶け残り、これを含めると、二次溶解終了時の最終溶解歩留りは86%となつた。

4. 結 論

プラズマ電子ビーム炉で15Mo合金と15V合金を溶解し、合金元素の歩留り、インゴットの偏析状態を調べ、チタン合金の小規模溶解の可能性を検討した。その結果は次のとおりである。

- 1) 合金元素の歩留りは、Mo, Fe, Snでは100%であるが、AlとCrではそれぞれ90~86%, 86%と低い値を示した。
- 2) 最終凝固部の小領域を除いて、顕著な偏析傾向は検出されなかつた。
- 3) 不純物元素量は、wt%で酸素:0.13, 炭素:0.015, 窒素:0.010~0.006, 水素:0.005の水準にあり、水素を除いて商用材とほぼ同等である。
- 4) 二次溶解終了時の溶解歩留りは86%であつた。

この低下の主な原因は、一次溶解における溶湯の飛散と棒状インゴットの保持部の溶け残りによる。

5) プラズマ電子ビーム溶解法は、Ti合金の溶解に適し、また健全なインゴットが得られる方法であることを確認した。

文 献

- 1) H. B. BOMBERGER and F. H. FROES: *J. Met.*, **120** (1984), p. 39
- 2) 市橋弘行: チタン合金の溶解と凝固, 第3回チタン材料研究会資料(日本鉄鋼協会編)(1986)
- 3) 草道英武: 第11回白石記念講座(日本鉄鋼協会編)(1986), p. 20
- 4) 小野清雄: 電気製鋼, **45** (1974), p. 253
- 5) H. STEPHAN: *Titanium, Science and Technology*, ed. by R. I. JAFFEE and H. M. BURTE, **1** (1973), p. 343 [Plenum Press, New York]
- 6) P. M. STROCCHI and M. SOCCI: *Titanium, Science and Technology*, ed. by J. C. WILLIAMS and A. F. BELOV, **1** (1982), p. 197 [Plenum Press, New York]
- 7) T. FUJIWARA, K. KATO, K. ONO, and H. YAMADA: *Titanium '80, Science and Technology*, ed. by H. KIMURA and O. IZUMI, **3** (1980), p. 2135 [Warrendable, Pa.]
- 8) Y. KOTANI, K. MURASE, F. SHIMIZU, T. SUZUKI, and T. YAMAMOTO: *Titanium '80, Science and Technology*, ed. by H. KIMURA and O. IZUMI, **3** (1980), p. 2147 [Warrendable, Pa.]
- 9) 岡 勉, 前 義治: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 520
- 10) 藤原達雄, 加藤剛志, 小野清雄, 山田博之: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 101
- 11) V. I. DOBATKIN and N. F. ANOSHKIN: *The Science, Technology and Application of Titanium*, ed. by R. I. JAFFEE and N. E. PROMISEL (1970), p. 57 [Pergamon Press, New York]
- 12) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, C. B. ALCOCK: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed. (1967) [Pergamon Press, New York]
- 13) H. D. BRODY and S. A. DAVID: *The Science, Technology and Application of Titanium*, ed. by R. I. JAFFEE and N. E. PROMISEL (1970), p. 21, [Pergamon Press, New York]