論 説

超合金，ステンレス鋼のEB溶解における
成分挙動について

金川 淳*，藤根道彦**，木村泰廣*

Investigation on the Behavior of Chemical Elements by
Electron Beam Melting of Superalloy and Stainless
Steel

Atushi Kanagawa, Michihiko Fujine and Yasuhiro Kimura

Synopsis

Superalloy (Inconel 718) and stainless steel (SUS 316) were melted by using 300kW Electron Beam (EB) melting furnace and the evaporation behavior of elements and the effect of purification were investigated.

1) The evaporation behavior could be explained well by a Langmuir evaporation equation under the consideration of the vapor pressure of element and the activity in metal.

2) The uniformization of the chemical composition in the longitudinal direction can not be expected because the molten pool is not so deep, and so the accurate control of EB condition is important.

3) In the investigation on mechanical properties of Inconel 718, creep rupture properties of EB melted material were better than those of VAR remelted material, which is considered to be caused by the purification of EB melted ingot.

1. 緒 言

電子ビーム (EB) 溶解法は既存の他の溶解法、例えば真空アーク溶解法 (VAR)、プラズマビーム溶解法 (PBM)、真空誘導溶解法 (VIM) などと比較すると、下記のような特徴を有しており、金

属・合金を極めて清浄な条件下にて溶解・精錬することが可能である。

(1) 加熱源が清浄なEBであり、超高温の発生が可能である。

(2) 雰囲気が高真空である。

(3) 溶湯は水冷銅るつぼとのみ接触し、耐火物とは接触しない。

(4) 溶解系と凝固系がそれぞれ独立に制御できる。

これらの特性のうち超高温、雰囲気制御などに

1993年7月30日受付

*大同特殊鋼(株)研究開発本部

**大同特殊鋼(株)研究開発本部，工博

注目して、EB溶解法はTiを始め、Zr, Nb, Ta, Mo, Wなどの高融点活性金属やそれらの合金の溶解・再溶解への利用が研究されている。また清浄な溶解環境に着目して、ジェットエンジン部品用の超合金、ステンレス鋼の溶解についても種々研究されている。

一方、EB溶解法の精錬の原理は超高温下における真空蒸発精錬であるため、蒸気圧の異なる成分を含んだ合金の溶解は成分コントロールが難しく、EB溶解法の一つの欠点とされている。そこで本研究ではこの点に注目して、超合金(Inconel 718)、ステンレス鋼(SUS 316)のEB溶解時の成分挙動を検討し、清浄化の効果について調査したので、その結果を以下に報告する。また比較のために、高融点金属・合金(Mo系、Nb系、Ta系など)についての溶解も実施した。

2. 実験装置及び実験方法

実験に用いた装置はLeybold社(ドイツ)製の300kW EB溶解炉であり、150kW出力の電子銃2基を備えている。インゴットの重量は最大で500kg、寸法は最大で $\phi 200 \times 1850$ mmまで製造可能である。溶解はドリップ・メルト法であり、Fig. 1に示すように溶解母材(以下母材)を水平方向から供給するHorizontal Feed溶解法と、垂直方向から供給するVertical Feed溶解法の2種類が可能構造となっている。実験に使用した母材は、①Inconel 718はVIM-VAR溶解したインゴット、②SUS 316はアーク炉-AOD精錬をしたインゴット、③高融点金属はあらかじめHorizontal Feed法で溶解したインゴットを使用した。いずれ

の実験でも、Vertical Feed溶解を1回実施し、その前後の主成分、不純物の含有量の変化を調べた。なおEBはタイムシェアリング方式によって母材：溶湯プール=1：1の比率で照射した。

溶解条件は、高融点金属の溶解に関する以前の研究から¹⁾、るつば径、溶解速度、EB出力の関係が重要であることが分かっており、インゴットの歩留りが95%以上となる条件を選定した。Table 1に実験条件を示す。Inconel 718では溶解速度を35.60kg/hの2水準で実験をした。SUS 316は42kg/hの溶解速度であり、使用したるつばはいずれの場合も $\phi 180$ のものである。なお、高融点金属合金の溶解条件は純金属の場合とほとんど同じである。

分析用サンプルは、インゴット長手方向にはTop, Mid, Botの3部位から、一方半径方向には断面内の2カ所以上から採取して、その平均値を検討に用いた。分析方法は、C, Sは燃焼赤外線

Fig. 1. EB melting process.

Table 1. Melting condition.

Material	Power (kW)	Melt rate (kg/h)	Vacuum pressure (Pa)	Crucible dia. (mm)
Inconel 718	82	35	$<5 \times 10^{-3}$	$\phi 180$
	94	60	$<5 \times 10^{-3}$	$\phi 180$
SUS 316	91	42	$<5 \times 10^{-3}$	$\phi 180$
Mo alloy	274	50	$<5 \times 10^{-3}$	$\phi 160$
Ta alloy	300	50	$<5 \times 10^{-3}$	$\phi 140$
W	300	15	$<5 \times 10^{-3}$	$\phi 115$
Nb alloy	255	50	$<5 \times 10^{-3}$	$\phi 180$

吸収法, Oは不活性ガス中融解—赤外線吸収法, Nは不活性ガス中融解—熱伝導度測定法, その他の金属成分については原子吸光度法, 蛍光X線分析法, ICP 発光分光分析法などを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 金属系成分の変化と歩留り

Inconel 718のEB溶解においては, Crが低下すると報告されている^{2),3)}。Table 2は溶解速度を変えて実施したInconel 718のインゴット分析結果であり, やはりCrが低下している。しかも, 溶解速度の小さい方がCrの低下が大きい傾向にある。EB溶解によりCr, Mnが低減し, Mo, Ti, Nbが同等または若干濃化している現象は, 基本成分であるNiとの蒸気圧の差に起因していると推定される。しかし, Ni対比で蒸気圧の高いAl, Feが低下していない現象は, 単純に蒸気圧の差のみでは説明困難である。

SUS 316のEB溶解前後の化学成分をTable 3に示す。この場合も, Mn, Cu, Crが低減し, Ni, Moが同等または若干濃化している。これらの現象も, 基本成分であるFeとの蒸気圧の差によると推察されるが, Fe対比で蒸気圧の高いSiが低下して

いないことが確認された。

これらの成分の歩留りを, 高融点金属の合金歩留りとともにFig. 2に整理した。横軸は合金の融点における成分元素の蒸気圧, 縦軸はその成分元素の歩留りであり, 濃縮成分の歩留りは100%とした。蒸気圧の高い元素ほど歩留りは低くなる傾向があるが, いずれにしてもばらつきが比較的大きい。

Table 3. SUS 316 chemical composition. (wt %)

	Content before EB melting	Content after EB melting
Fe	Bal	Bal
Cr	16.82	16.48
Ni	10.40	10.46
Mo	2.07	2.16
Mn	1.50	0.25
Si	0.40	0.42
Cu	0.39	0.17
O	0.0084	0.0010
N	0.050	0.029
C	0.05	0.05

Table 2. Inconel 718 chemical composition. (wt %)

	Content before EB melting	Content after EB melting	
		Melt rate 35kg/h	Melt rate 60kg/h
Ni	Bal	Bal	Bal
Fe	18.69	18.82	18.72
Cr	18.19	17.25	17.91
Nb	5.14	5.22	5.23
Mo	3.09	3.15	3.11
Ti	1.00	1.01	1.01
Al	0.61	0.62	0.61
Si	0.05	0.05	0.05
Mn	0.03	<0.01	0.01
O	0.0008	0.0007	0.0008
N	0.010	0.006	0.008
C	0.04	0.04	0.04

Fig. 2. Relationship between vapor pressure and yield of each element.

この原因を検討するために、若干の理論的考察を行った。EB溶解法は真空中における蒸発精錬であるので、金属成分*i*の最大蒸発速度はLangmuirの蒸発式(1)で与えられる。

$$\frac{dm_i}{dt} = AP_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \quad \text{.....(1)}$$

ここで、金属系元素の蒸気圧*P_i*は実在溶湯中では活量に比例するため、*i*元素単独での蒸気圧を*P_i⁰*とすると、次のように表される。

$$P_i = a_i \cdot P_i^0 = N_i \times \gamma_i \times P_i^0 \quad \text{.....(2)}$$

溶湯から真空中へ金属系元素*i*が蒸発する場合、母材金属も同時に蒸発しているので、相関揮発度 α_{ix} を用いると(1)式は以下になる^{4)~6)}。

$$\frac{C_i}{C_i^0} = \left(1 - \frac{\Delta W}{W}\right)^{\alpha_{ix}} \quad \text{.....(3)}$$

$$\alpha_{ix} = \frac{\gamma_i}{\gamma_x} \cdot \frac{P_i^0}{P_x^0} \cdot \sqrt{\frac{M_x}{M_i}} \quad \text{.....(4)}$$

(4)式から、金属系元素の蒸発は*i*元素単独の蒸気圧*P_i⁰*と、*i*元素の活量係数 γ_i に依存することがわかる。Fig.2は活量係数の影響を無視して(3)、(4)式の歩留り(C_i/C_i^0)と*P_i⁰*との関係をプロットしたものであり、これがFig.2のデータのばらつきの原因となっていると考えられる。

そこで上式を用いて、Table 2, 3の実験結果を合理的に説明するための試算を行った。Table 4にInconel 718の各元素の蒸気圧、活量係数を示

した^{6)~8)}。(3)式の $(1 - \Delta W/W)$ はインゴットの溶解歩留りであり、Inconel 718の実績は、溶解速度 35kg/h の溶解で97.7%、溶解速度60kg/h の溶解で99.1%であった。これらの値を用いて(3)、(4)式より推定した各元素の歩留り、含有量をTable 4に併記した。いずれの元素についても含有量の計算値と実績値の一致は良好であり、Table 2におけるAl, Feの高歩留りは活量が小さいためであることがわかる。

同様にSUS 316についても、蒸気圧、活量係数を用い^{6),7)}、インゴットの溶解歩留り99.3%により試算するとTable 5 のようになる。Mnの計算値が実績値より低くなっているものの、他の元素は良く一致している。

このようにInconel 718, SUS 316のEB溶解を行う場合、特に主成分であるCrの変動が大きいので、EB溶解速度に応じてあらかじめ母材の成分値をコントロールしておくか、あるいは母材の成分値によりEB溶解速度をコントロールする必要がある。

SUS 316の長手方向の成分の分布をFig.3に示す。Crなどに若干のばらつきが認められるので、次にこの問題について検討してみた。

EB溶解法での溶湯攪拌は、EB照射あるいは液滴の溶湯プールへの落下によって引き起こされる程度であり、一般にはほとんど期待できない。

Table 4. Estimation of contents in Inconel 718.

	Vapor pressure of each element at (<i>P_i⁰</i> at 1873K) (Pa)	Activity coeff- icient in dilute solution (γ_i at 1873K)	Yield of each element $\left(\frac{C_i/C_i^0}{1-\Delta W/W}\right)$		Estimation of each element after EB melting (wt %)	
			35kg/h	60kg/h	35kg/h	60kg/h
Ni	3.9	1	—	—	—	—
Fe	8.0	0.36	1.010	1.004	18.88	18.76
Cr	25.3	0.46	0.955	0.982	17.37	17.86
Nb	9.8×10^{-8}	?				
Mo	1.6×10^{-6}	2.1	1.024	1.009	3.16	3.12
Ti	0.21	1.9×10^{-4}	1.021	1.008	1.02	1.01
Al	253	2.0×10^{-3}	1.019	1.007	0.62	0.61
Mn	6.3×10^4	1	10^{-15}	10^{-6}	0	0

Table 5. Estimation of contents in SUS 316.

	Vapor pressure of each element (P^0 at 1873K) (Pa)	Activity coeff- icient in dilute solution (γ_i at 1873K)	Yield of each element $\left(\frac{C_i/C_i^0}{1-\Delta W/W}\right)$	Estimation of each element after EB melting (wt %)
Fe	8.0	1	—	—
Cr	25.3	1	0.984	16.55
Ni	3.9	0.7	1.0	10.40
Mo	1.6×10^{-6}	1	1.01	2.09
Mn	6.3×10^4	1.3	2×10^{-3}	<0.01
Si	56	0.0072	1.01	0.40
Cu	133	8.0	0.419	0.16

Fig. 3. Chemical composition of SUS 316 in longitudinal direction.
(Ingot size : $\phi 174 \times 850 \ell$)

従って、インゴットの長手方向での成分変化が大きいといわれており、素原料からのEBシングル溶解を困難にしている。しかし、VARのように溶解速度を大きくして溶湯プールの深くできれば、長手方向の成分のばらつきが軽減できると推察される。そこで溶湯プールの深さについて以下の方法で検討した。

EB溶解インゴットのトップ部は、溶解直後にEB照射を中断すると、Fig.4に示すようにイン

Fig. 4. Schematic figure of ingot top.

ゴット上部と下部から同時に凝固が進行して、その間に凝固組織の境界層及び収縮孔の生成が認められる。この凝固組織の境界層とインゴット・トップからの距離(H_{max})を金属・合金の融点との関係により整理したものがFig.5である。融点の低い合金・金属ほど境界層までの距離が大きくなっており、また同じ合金でも溶解速度の大きい方がこの距離は大きくなっている。例えば、Inconel 718では溶解速度が35kg/hで25mm、60kg/hで40mmであった。

Photo.1にInconel 718を溶解速度60kg/hでEB溶解したときのインゴット・トップ部の断面マクロ組織を示す。柱状晶の成長方向と直角になる線がプールの形状と仮定すると、この溶解におけるプール深さは60mm程度と推定される。従って、溶解直後にEB照射を中断した場合、凝固はインゴットの上部と下部から同時に進行して、上

Fig. 5. Relationship between melting point and H_{max} .

部から境界層までの距離が40mm, 下部から境界層までの距離が20mmあり, その比率は2:1となっている。この比率が合金・金属によって差がないと仮定すると, Inconel 718, SUS 316などの溶解が最もプールが深いことになる。それでもVAR対比で1/2~1/5と浅く, 高融点金属・合金ではさらにプールは浅いと考えられ, 溶湯プール内攪拌によるインゴット長手方向での成分の均一化は期待できないと推察される。

このような結果から, Fig. 3のインゴット長手方向のCrなどのばらつきは, EB溶解条件, すなわち溶解速度, EB出力などの変動による各元素の蒸発量のばらつきに起因しているものと考えられるので, 溶解中はこれらの精密なコントロールが必要である。

3.2 ガス系不純物元素の除去

Table 2, 3に示すように, Inconel 718, SUS 316いずれのEB溶解においてもNの低減が認められる。Inconel 718では, 溶解速度が小さい場合にNの低減量が大きい傾向にある。

EB溶解炉のリーク量は, 真空排気系が無負荷の状態では $<0.1\text{Pa}\cdot\ell/\text{s}$ と非常に小さく, リークによる影響は無視できると考えられるので, 脱N反応は溶湯側境界層内の拡散過程により律速されると仮定すると成分含有量の経時変化は(5), (6)式で

Photo. 1. Macro structure of Inconel 718 (Melt rate 60kg/h).

示される⁹⁾。

$$\ln\left(\frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e}\right) = -k_a \cdot t \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$k_a = \frac{A}{V} \cdot \frac{D}{\delta} = \frac{A}{V} \cdot k \quad \dots\dots\dots (6)$$

EB溶解での脱Nは, 溶解母材表面を流れて溶湯プールへ滴下する液滴表面, 及び溶湯プール表面において進行すると考えられる。しかも液滴表面は滴下により絶えず更新されているので, 溶湯プールに比較して A/V はかなり大きく, δ はかなり小さいと推察されるが, 本実験のようなドリップ・メルト法では, (5), (6)式の各定数 (A , V , k)は溶解条件に依存するため, その推定は困難である。そこで, (5)式の時間 t をEB出力/溶解速度に変換して, 脱N率を整理した結果をFig. 6に示す。EB出力/溶解速度が大きいほど, すなわち単位溶湯当たりに投入されるEBエネルギーが大きいほど脱N率は大きくなっている。これは, EB出力/溶解速度が大きいほど溶湯の温度が高くなり, 物質移動係数 k が大きくなるためと考えられる^{10), 11)}。

一方, OについてはInconel 718では低減が認められなかったが, SUS 316では低減が確認された。Inconel 718は母材がVAR溶解品であったため, 既にOは8ppmと低く, EB溶解による明確な効果は認められなかったものと考えられる。これに対して, SUS 316は母材のOが84ppmと高い

Fig. 6. Relationship between kWh/kg and nitrogen desorption.

こともあり、90%近い脱O率が得られた。これは $<5 \times 10^{-3}$ Pa の高真空下でのCO脱酸と、積層凝固による酸化物の浮上分離効果によるものと考えられる。

3.4 高純度化の効果

Inconel 718では、Nの増加はTiNの凝集介在物の生成に、また金属系不純物は粒界析出に関与しており、機械的特性などの向上には、それらの低減が必要であるといわれている。EB溶解ではNや蒸気圧の高い金属系不純物の低減が可能であるので、これらの改善が期待できる。

Table 6は、60kg/hで溶解したEB溶解材と、比較材として同じロットの母材をVAR再溶解したインゴットとを、1373Kで $\phi 60$ まで鍛造して各種試験片に粗加工後、1243Kで固溶処理、991K $\rightarrow$ 894Kで時効処理して、常温引張試験、クリープラプチャー試験を行った結果である。常温引張試験ではEB溶解品とVAR再溶解品との間に差は認められない。

一方、クリープラプチャー試験では、破断時間には差は認められないが、伸び、絞りにはEB溶解材の方が良い傾向を示している。これは上記のNや金属系の微量不純物の低減効果によるものと考えられる。

4. 結 言

300kW EB溶解炉を用いて、Inconel 718, SUS 316, 高融点金属などの溶解精錬を行い、金属系・ガス系元素の挙動および高純度化の効果について検討し、以下の結果が得られた。

(1) Inconel 718, SUS 316のEB溶解前後の金属系元素の成分変化、歩留りを調査し、蒸気圧の差による蒸発だけでは単純には説明できない元素(例えばInconel 718中のAl, Fe, SUS 316中のSi)のあることがわかった。しかし活量による補正をすればLangmuirの式で説明可能であった。

(2) 実用合金のEB溶解では、活量を補正した蒸気圧を用いて成分の歩留りを推定し、かつEB溶解条件を選定する必要がある。特にCr, Mnなどの蒸気圧の高い元素を大量に含む合金では、母材中の成分をあらかじめコントロールしておくとともに、このような対策が不可欠である。

(3) 合金インゴットの溶解では長手方向の成分のばらつきは若干大きくなっていた。これは溶湯プールが浅いため、溶湯攪拌による成分の均一化が難しいためである。従って、EB溶解中には、溶解条件を一定とすることが必要である。

(4) ガス系成分ではSUS 316ではO, Nが、Inconel 718ではNの低減が認められた。

(5) 高純度化の品質に与える効果として、Inconel 718ではクリープラプチャー試験の伸び、絞りに向上が認められた。

Table 6. Mechanical properties of Inconel 718.

	Tensile test (RT)				Creep rupture test (973K, 515MPa)		
	0.2%YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	RA (%)	Time(h)	El(%)	RA(%)
EB	1 608	1 303	23.9	44.6	246	17.7	23.5
VA	1 098	1 274	24.4	45.3	244	8.7	16.6

使用記号

A : 蒸発面積 (m^2)
 a : 活量
 C : E B 溶解後の不純物元素含有量 (%)
 C_0 : E B 溶解前の不純物元素含有量 (%)
 D : 溶湯内溶質原子の拡散定数 (m^2/s)
 δ : 溶湯側境界層厚み (mm)
 k : 物質移動係数 (m/s)
 k_a : 物質移動容量係数 (s^{-1})
 M : モル質量 (kg/mol)
 m : 質量 (kg)
 N : モル分率
 P : 蒸気圧 (Pa)
 P^0 : 純物質の蒸気圧 (Pa)
 R : ガス定数
 T : 温度 (K)
 t : 時間 (s)
 V : 溶湯体積 (m^3)
 W : 母金属の E B 溶解前重量 (kg)
 γ : 活量係数
 γ_0 : 無限希薄溶液における活量係数
 ΔW : E B 溶解における母金属の重量損失量 (kg)
 X_t : 時刻 t における N 濃度 (%)
 X_0 : 初期の N 濃度 (%)
 X_e : 平衡状態における N 濃度 (%)
 添字
 i : 不純物元素
 x : 母金属

(文 献)

- 1) 加藤, 山田, 藤根, 野口: 電気製鋼, **59**(1988), 243
- 2) S. Patel, I. C. Elliott, H. Ranke, H. Stumpp: Superalloys(1988) The Metallurgical Society Inc., 397
- 3) M. Romberg, R. Schumann, H. Stephan, H. Stumpp: Electron Beam Melting and Refining State of Art, (1986), 260
- 4) M. Oleete: Int. Symp. on Phys. Chem. Process Metallurgy (Preprint), (AIME, 1959)
- 5) W. A. Fischer and M. Derenbach: Archiv Eisenhüttenwes., **35**(1964), 307
- 6) 森 一美: 鉄鋼便覧 I 基礎 (鉄鋼協会編) (1981), 171 [丸善]
- 7) E. A. Brandes: "Smithell's Metals Reference Book", 6th Ed., Butterworths(1983), 8-54
- 8) G. K. Sigworth, J. F. Elliott, G. Vaughn, G. H. Geiger: The Metallurgical Society of CIM (1977), 104
- 9) 岸田民也: 第72・73回西山記念技術講座 (鉄鋼協会編) (1981), 180
- 10) K. Sakamoto, K. Yoshikawa, T. Kusamichi, T. Onoue: ISIJ Int., **32**(1992), 616
- 11) F. Shimizu, T. Yano, Y. Umemoto, Y. Yukawa: ISIJ Int., **32**(1992), 656