W の電子ビーム溶解について*

鷹 合 徹 也**

Tetsuya Takaai: The Electron Beam Melting of Tungsten (The Electron Beam Melting of Refractory Metals (VIII)). Electron beam melting of tungsten has been studied mainly by spectroscopic analysis, X-ray diffraction of columnar crystal grains and considerations of recrystallization behaviours.

The actually required power for tungsten ingot melting was about twice as large as that estimated by E.B.Boas, probably due to the better thermal conductivity of metallic tungsten. The evaporation rate of tungsten during the electron beam melting is about 10~25% of the charged weight. The actual melting operation temperature is estimated to be about 4100°~4200°K from the measured evaporation rates. The electron-beam melted tungsten ingot consists of well-collimated long columnar crystal grains. The crystal orientations of these columnar crystal grains are distributed near (011)-(223) zone of the stereographic triangle. The orientation relationship between the upper and lower columnar grains in the electron-beam melted tungsten ingot reveals that the growth of the upper columnar crystal grains takes place almost epitaxially along the crystal orientation of the lower columnar crystal grains.

From the changes in elongation and ultimate tensile strength due to annealing, the recrystallization temperature of the electron-beam melted tungsten has been measured to be 900°~1000°C, in a way consistent with the sintered tungsten. However, there is a marked difference in the recrystallized microstructure between the electron-beam melted and the sintered tungsten.

(Received May 19, 1966)

I. 緒 言

Wは融点が 3383°C で実用金属中 もつとも高く、比重もまた 19.3 で最大である。しかもWは高温できわめて活性に富み、激しく酸化して揮発性の酸化物が生ずる。したがって従来はWを融解するための適当な熱源もなく、もちろん耐火物ルツボもないため、実用に供せられるWはすべて粉末冶金法で作られ、粉末冶金法による製造技術はすでに確立されたものとなっている。しかし、最近になつて溶解法でWを製造しようという試みがまつたくないわけではなく、1962年に Butler⁽¹⁾ らが W インゴットのアーク溶解についてアークの形状、真空度の影響などに関して検討を加えており、また電子ビーム溶解について Smith らが報告している⁽²⁾。しかしいずれも系統的な研究ではなく、とくに電子ビーム溶解については、電子ビームによる浮遊帯域熔融を除けば、単に電子ビーム溶解した事実について報告しているにすぎない。著者は本邦産の W 粉末原料を電子ビーム溶解して、直径 30 mmφ のインゴットとし、これを加工して線材としたものについて、検討する機会を持つたので、W インゴットの溶解時の蒸発の問題、インゴットの組織、柱状晶の結晶方位、また一部線材としたものについて引張試験をおこない、再結晶の挙動などについてそれぞれ考察し、溶解法によつて作つた W の特徴についてあきらかにするとともに、電子ビーム溶解法の特徴そのものについても検討を加えた。

II. 実験装置および実験方法

実験用溶解装置は Mo および Mo 合金の溶解実験に使用したものと同一の装置で容量約 60 kW、の自己加速方式の電子銃を備えたもので、性能その他についてはすでに簡単に報告してある⁽³⁾。インゴットの溶解には直径 30 mm の水冷銅モールドを使用し、長さ 100~200 mm のインゴットを溶製した。インゴットの表面を 2~3 mm 切削して直径 24~25 mm としたのち 1700°C 以上の高温で加熱、鍛造を繰返し、さらに 1300°~1400°C で加熱後スエーシングをおこない、2.5 mmφ の棒材としたのち、線引によつて約 0.4 mmφ の線材とした。加熱雰囲気はすべて水素気流中とした。インゴット中の金属不純物の分析、柱状晶の検討などは、インゴットを直接適当な形状に切断しておこなつたが、ラウキ写真による柱状晶の結晶方位の解析は、Cu 回転ターゲットを用い、電圧 35 kV、電流 60 mA、露光時間 20 min の条件でおこなつた。分析は Ja Co 分光分析装置を用い、Johnson Matthey 社製 W 棒を標準試料とした。線材について引張試験をおこなつたが、W 線のぜい-塑性遷移温度が常温以上にあることを考慮し、試験温度を 160°C に選んで Tensilon を用いて試験した。伸びは荷重-伸び線図上から求め、標点距離は直接通電による焼鈍で均一に加熱された長さとし、40 mm に選んだ。

III. 実験の結果および検討

1. W インゴットの電子ビーム溶解

直径 30 mmφ の W インゴットの溶解条件の数例を Table

(3) 鷹合: 本誌, 28 (1964), 670.

** 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Tokyo)

* 高熔点金属の電子ビーム溶解に関する研究 (第 8 報)

(1) T.E. Butler et al: J. of Metals, 14 (1962), 418.

(2) H.R. Smith et al: J. of Metals, 11 (1959), 112.

1 に示した。溶解電力の選定には Boas⁽⁴⁾ の各種金属についてのインゴット径と溶解電力に関するグラフが常に参考となるが、30 mmφ の W インゴットは Boas のグラフによれ

ると、30 mmφ の W インゴットの全表面が均一温度になっていると仮定した場合、W の熔融温度は 4100°~4200°K であると推定される。しかし実際は W の溶解原料として微

Table 1 Some examples of tungsten ingot melting conditions by electron beam melting method.

Ingot No.	Raw material	Vapourization(%)	Melting rate (g/sec)	Vapourization rate (g/sec)	Powers (kW/g/sec)
W-3021	N.W.	24.5	0.39	13.7×10^{-3}	76.9
W-3022	N.W.	22.7	0.35	11.8×10^{-3}	85.7
W-3023	N.W.	12.9	0.23	4.3×10^{-3}	130.4

ば 15 kW の電力で十分なはずであるから、Table 1 の結果にみるように、実際の所要電力は金属の融点、および熱輻射ロスから推定される値のほぼ 2 倍であることがわかる。これは電子ビームによる浮遊帯域溶融法による場合、実際に帯域溶融に要した電力が、W の熱伝導度、融点、熱輻射係数などから推定した所要電力量と、比較的よい一致を示す⁽⁵⁾結果と対照的であり、熱伝導度が Ta, Nb の約 3 倍、Ti, Zr より 8~10 倍大きく、また融解の潜熱が Ti, Zr の 2 倍以上である W (0.48 cal/cm/sec/°C) の場合、融点と熱輻射ロスのみを考慮した Boas の線図は簡単に適応され難いことを示している。電子ビームを照射して W を実際に溶融している温度の測定は観測窓の W 蒸気によるくもりがきわめて早いめほとんど不可能であるが、Table 1 の数例にもみられるように、数多くの W 溶解実験の結果、電子ビーム溶解中の W の蒸発速度は 0.01~0.015 g/cm²/sec であることが観察された。一方 Fig.1 は各温度における W の蒸

粉末をプレスした粒を用いるため、溶融中に吸着ガスのガス放出が激しく、Fig.2 に示すように溶融中、溶解タンク

Fig.2 Vacuum change of melting chamber during the electron beam melting of tungsten ingot.

内の真空度が激しい変動を示し、変動の原因となるガス放出にともなつて金属 W が飛散するため蒸発ロスは実際より高く現われる傾向があり、したがって蒸発速度から推定した熔融温度も実際より高温側にずれている可能性がある。このことはまた、微粉末原料を電子ビーム溶解することの困難性を示している。

2. W インゴット中の金属不純物の分析

電子ビーム溶解した W インゴット中の金属不純物の分光分析結果を、原料および蒸発物中の金属不純物の分析結果と比較して Table 2 に示した。この結果によると、Mo, Fe, Ca, Cu, Ni などについて精製効果がみとめられ、とくに蒸着物の分析では Mo, Fe, Cu の分析値が高く、これらの金属不純物の蒸発がいちじるしいことを示している。これらの分析値を基礎にしてたとえば Mo について簡単な計算をすると、いま溶解にともなう蒸発量が溶解量の 20% であると仮定すると、インゴット中の Mo 量は、蒸着物中の Mo 量の約 1/5 であることが分析結果からわかり、原料

Fig.1 Evaporation rate versus temperature relationships of metallic tungsten.

気圧から蒸発速度を求め、グラフに表わしたものであるが、このグラフ上で実測された W の蒸発速度をプロットす

(4) E.B.Boas: Vakuum Technik, 8 (1959), 181.

(5) 鷹合: 本誌, 30 (1966), 1017.

中に含まれていた Mo の約 80% が蒸発して除去されたことを示している。また Cu についても同様な計算を試みて

Photo.1 は電子ビーム溶解した W 横断面のマクロ組織の一例を示したもので、直径 7~10 mm の結晶粒が容易に成長

Table 2 Spectroscopic analysis results of electron beam melted tungsten ingots as compared with those of raw materials and the vapourization deposits (ppm).

	Mo	Mg	Si	Fe	Ca	Al	Cu	Cr	Ni	Pb	Co	Mn
Raw material	45~50	3~6	0	45~50	3~10	6~10	15	0	5~8	1	1	1
Ingots	10	3	1	20	1	5	3	1	1	1	0	1
Vapourization deposits	200	5	1	100	1	1	100	1	1	1	0	1

みると、インゴット中の Cu 重量は、蒸着物中の Cu 量の 1/8 以下で、原料中に含まれていた Cu のほぼ 90% が蒸発して失われたことを示している。Fig.1 の結果にしたがって、W の熔融温度が約 4100°K であったと仮定すると、Mo, Fe, Cu などの各種金属不純物それぞれの純粋状態における蒸気圧は 30 mmHg, 500 mmHg および 1000 mmHg で、W の蒸気圧は 0.8 mmHg である。さらに Mo 中の金属不純物の挙動について報告した⁽⁶⁾と同様に W 中の金属不純物の蒸発傾向に関する定数 α を次式にしたがって Mo, Fe, Cu について

$$\alpha = \frac{r_m \cdot P_m^0}{r_W \cdot P_W^0} \sqrt{\frac{M_W}{M_m}} \quad (1)$$

(ただし、 r_m , r_W : 溶解 W 中における金属不純物および W の活量係数, P_m^0 , P_W^0 : 金属不純物および W の純粋状態の蒸気圧, M_m , M_W : 金属不純物および W の原子量であるが、それぞれの不純物は W と理想溶液を形成しているものと仮定して計算。)

求めてみるとそれぞれ 0.23, 55.8, 31.8 で、この計算値によれば Fe が蒸発によつてもつとも失われやすく、W 中の Mo は逆に溶解によつてわずかながら濃縮させるはずである。したがってこの計算結果は Table 2 の分析結果といちじるしくむじゅんしているが、上の計算はそれぞれの金属不純物が W とそれぞれ理想溶液を形成しているという仮定でおこなったものであることを考慮すると、非常に稀薄な溶液であるとはいえ、それぞれの金属不純物元素の相互作用が無視し得ない程度に大きいことを示している。とくに W 中の Mo は理想溶液からいじめるしく偏っているといえる。結局金属不純物の全量で比較すると、電子ビーム溶解によつて原料中の金属不純物全量の約 2/3~3/4 が蒸発することがわかつた。

3. W インゴットの組織

電子ビーム溶解した W インゴットは組織上二つの大きな特徴をもっている。すなわち一つは高温度で溶解し、かつ金属不純物、ガス状不純物などが精製されることにもとづく結晶粒の粗大化であり、一つは W の熱伝導度が高く (W の熱伝導度は 0.48 cal/cm/sec/°C で、たとえば Fe の熱伝導度は 0.17 cal/cm/sec/°C の程度である) インゴットの軸方向における温度勾配が大きくなりやすく、結晶の成長速度が固相、液相界面の移動速度より大きくなりやすいことに原因すると考えられる。大きさは柱状晶の生成である。

($\times 2.5 \times 4/5$)

Photo.1 Macroscopic structure of electron beam melted tungsten ingot.

(2500 $\times$ 2/3)

Photo.2 Etching pits of electron beam melted tungsten ingot.

し、またその結晶粒界は深くエッチされやすいことが特色である。またこのように粗大化した W インゴットを光顕で観察すると、エッチピットが多数観察される場合が多い。

Photo.2 は電顕で観察したエッチピットの一例を示したもので、写真にみるように三角形の形状を示すピットが多く、結晶面の多くが (111) 面にちかい方位を持った面であることを示しているものであろう。このようなエッチピットの多くは粗大結晶粒の sub-grain-boundary に沿って配列している場合が多く、Michael ら⁽⁷⁾がアーク溶解した Nb, Ta インゴットなどに見出しているエッチピットと同種類のもので、水冷銅モールド中でインゴットが急冷されるために生ずる thermal stress が原因となる他に、電子ビーム溶解法では、水冷銅モールド中でインゴットを回転しながら溶解、凝固するため生ずる機械的な振動もこのようなエッチピットの発生原因の一つになつているものと考えられる。

(6) 鷹合: 本誌, 29(1965), 918.

(7) A.B.Michael et al: Acta Met., 5(1957), 339, 376.

4. W インゴットの柱状晶の結晶方位

電子ビーム溶解したWインゴットでは一般に大きな結晶粒が生長しやすいことはさきに Photo.1 でもその一例をみたとおりである。またこれらの結晶粒の結晶方位はエッチピットの観察から (111) 方位にちかいものが多いことがある程度予測できた。Fig.3 は任意の横断面の一例について

Fig.3 Crystal orientation of columnar grains in electron beam melted tungsten ingot.

結晶粒の結晶方位をステレオ三角形に投影したものである。この結果によれば、二、三の例外を除くと、インゴットの横断面上の結晶粒の方位はいずれも (011) 面と、ほぼ (223) 面を結ぶ晶帯上に分布している。B.C.C. 金属で、比較的冷却速度の早い場合には冷却方向に平行な結晶の生長方向は $\langle 100 \rangle$ 方向が多いことが Chalmer⁽⁸⁾ によって報告されており、また著者の電子ビーム溶解した Mo インゴットに関する同様な実験によれば⁽⁹⁾、Mo インゴットの任意の横断面における結晶粒のうち約半数が (001) 面であることが観察された。一方浮遊帯域熔融した Mo の結晶方位についても、Adams⁽⁹⁾ らによれば結晶面のほとんどがステレオ三角形上 (001) 面から 38° 以内に存在するといわれており、それぞれ一貫した結果が得られていない。これは融液からの結晶の生長方向に対しては、機械的な振動、などの外的要因がきわめて影響しやすいので、単純に比較したいことを意味しているものと考えられる。つぎにインゴットの軸方向に長く生長する柱状晶が上、下に連なつたものについて、その方位関係を検討した結果を Table 3 に示

Table 3 Crystal orientation relationships of columnar grains in electron beam melted tungsten ingot.

	(h.k.l.)	ϕ°	φ°	α°
No.1	(211)	2.0°	-3.5°	6.7°
No.1'	(211)	2.0°	-3.5°	7.3°
No.2	(110)	11.5°	-11.5°	39.0°
No.2'	(110)	-12.0°	-12.0°	39.2°
No.2''	(110)	-11.0°	-12.0°	37.7°
No.3	(110)	-13.0°	-9.0°	21.5°
No.3'	(110)	-13.0°	-9.0°	21.2°
No.4	(211)	5.5°	4.5°	29.2°
No.5	(110)	20.0°	5.0°	25.8°
No.5'	(110)	-5.0°	20.0°	-26.1°

(8) B. Chalmers: *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, Inc. (1964), New York.

(9) J. Adams: WADD TR59-441 Part II, Dec. '40.

す。調べた柱状晶は Fig.4 に概略的に示すようなもので、2' あるいは 3' はそれより下側にある柱状結晶 2 ならびに 3

Fig.4 Schematic illustration of columnar crystal grains in electron beam melted tungsten ingot.

は回転がみられるのみで、インゴット中の柱状晶の生長は、下の柱状晶の結晶方位にしたがつてほぼエピタキシーにおこなわれることを示している。しかし No.5, No.5' の例でみられるように、大きく屈曲し、また回転して生長している柱状晶の例もみられるが、このような大きな屈曲が起り、また回転が生じ、あるいは等方晶によつて柱状晶の生長が中断するのは、インゴットの熔融中に原料が不連続に投入されて融液の温度が急に低下したか、あるいはインゴットの回転、引下げにともなう機械的振動などが影響したためである。したがって以上の原因を取除くことを考慮すれば、大きな柱状晶を作ることも可能であり、Mo インゴットでは直径約 10 mm、長さ約 100 mm 程度の柱状晶を作ることができた⁽⁹⁾。

5. 電子ビーム溶解した W の再結晶曲線

II で説明した方法により直径約 0.4 mm の線材の再結晶曲線を粉末冶金法で作った W 線の再結晶曲線と比較検討した。Fig.5 はその結果を示したもので溶解法による W 線と、粉末冶金法による W 線の再結晶曲線の間にはきわめて明瞭なちがいが観察される。すなわち従来の W 線では焼鈍温度の上昇とともに、抗張力の低下が二段にわたつておこる、いわゆる一次再結晶と二次再結晶が観察されるが、電子ビーム溶解した W 線では $900^\circ \sim 1000^\circ \text{C}$ で明瞭な再結晶がみとめられるのみで、焼鈍温度 $1100^\circ \sim 1400^\circ \text{C}$ では再結晶後の強度もほぼ一定で、粉末冶金法で作った W 線の一次再結晶後の強度に比較すると約 30% 低く、 1800°C で焼鈍した粉末冶金法による W 線の引張強度とはほぼ等しい。伸びの変化についてみると、電子ビーム溶解した W 線は再結晶とともに恢復状態における値の約 2 倍以上に伸びが増大するが、焼鈍温度 1300°C 以上で急激に低下し、結晶粒の粗大化が起ることを示している。これは同じく電子ビーム溶

解した Mo 線⁽¹⁰⁾，あるいは真空溶解した銅など，純度の高い金属に特有な挙動である．一方粉末法で作った W 線の

Fig. 5 Recrystallization curves of electron beam melted tungsten wires and sintered tungsten wires.

Photo. 3 Recrystallization microstructure of tungsten wire, produced by electron beam melting; (annealed at 1170°C).

Photo. 4 Recrystallization microstructure of tungsten wire, produced by powder metallurgy (annealed at 1800°C).

再結晶にともなう伸びの変化は電子ビーム溶解した W 線ほど顕著でなく，また 900°~1800°C の焼鈍温度範囲では再結晶後の急激な伸びの低下もみられない．これは従来の W 線ではその使用目的に沿うようドーパ剤が加えられているために生ずる現象であるが，一部にはこれが W という金属に本来特有な性質であるかの印象を与えていた感があり，電子ビーム溶解した W の再結晶について調べた結果から粉末冶金法で作った W 線のみにもみられる現象であることがわかった．結局破断強度の変化からみると，電子ビーム溶解した W 線の再結晶温度は 900°~1000°C であり，従来の W 線の再結晶温度（一次再結晶）も 900°~1000°C ではほぼ同一温度範囲にある．しかし光顕組織を観察すると，前者が完全に再結晶組織を示すのは 1150°C 以上で，後者では 1580°C 以上であつた．Photo. 3 は電子ビーム溶解した W 線の 1170°C 焼鈍における再結晶組織を示したもので，等方晶が十分に発達した組織が特徴であり，Photo. 4 は粉末冶金法による W 線の 1800°C における焼鈍組織で，加工時の方向性があきらかにみとめられ，また組織中に細かな筋模様のみられるのは，ドーパ剤の痕跡を示すものである．

IV. 結 言

W インゴットを電子ビーム溶解し，溶解したインゴットについて組織の検討，分光分析，柱状晶の結晶方位などを検討し，また線材としたものについて再結晶曲線を求めたところつぎの結論が得られた．

(1) W インゴットを実際に電子ビーム溶解するに必要なパワーは Boas が融点，熱輻射ロスから推定した値のほぼ 2 倍であつた．

(2) 溶解中の W の蒸発速度から，実際の熔融温度は，4100°~4200°K と推定された．

(3) 電子ビーム溶解後のインゴットを分光分析したところ，Mo, Fe, Ca, Cu, Ni などについて精製効果がみとめられた．

(4) 電子ビーム溶解した W インゴットでは結晶粒の粗大化が起り，またインゴットの軸方向に柱状晶が生長しやすい．柱状晶の結晶方位はインゴットの横断面についてみるとステレオ三角形上 (011) 面とほぼ (223) 面を結ぶ晶帯上に分布することがわかつたが，上下に配列した柱状晶の方位関係を見ると，相互にわずかの屈曲，回転がみられるのみで，インゴット中の柱状晶の生長は，下側の柱状晶の結晶方位にしたがつてほぼエピタキシーにおこなわれることを示した．

(5) 従来の W 線と再結晶曲線を比較したところ，両者の間に顕著なちがいがみとめられ，電子ビーム溶解した W 線は 900°~1000°C で明瞭な再結晶を示し，それにとまつて伸びも増大するが，さらに焼鈍温度が高くなると，結晶粒の粗大化のために伸びが急激に低下する傾向がみられ，一般純金属の再結晶にみられるのとまったく同一の挙動を示した．

最後に本研究をすすめるにあたり，いろいろと御指導，御助言をいただいた元東京工大教授，森永卓一博士，東京工大教授田中良平博士，同大学助教授高橋恒夫博士に御礼申し上げる．また日ごろ適切な御指導，御討論いただいた日立製作所中央研究所伊地山昇博士，鴨下源一博士，矢島正美氏，石井満氏に感謝申し上げる．

(10) 鷹合，石井：本誌，29(1965)，441．