総説

金属・合金の電子ビーム溶解・精錬*

小 野 勝 敏¹

Electron Beam Melting and Refining of Metals and Alloys

by Katsutoshi ONO¹

1. Prof., Dr., Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606

1. はじめに

電子ビーム溶解法はもともと Pirani によって提案されたものであるが、Smith ら¹⁾が直接工業用装置としてニオブなどの超高融点金属の溶解に初めて使用し、その顕著な精製効果のため箔に圧延することができた。現在では 10^{-4} ~ 10 Paの真空度範囲、 10^3 ~ 10^6 W/cm²のエネルギー密度で作動する全出力 2,000~4,000 kWの大型電子ビーム溶解炉(以下EBと略す)も出現しているが、エレクトロニクス技術が支配する真空炉であり、利点もあれば欠点も種々指摘されているため、実用炉としての将来性は金属産業の今後の技術的、経済的動向により左右されると考えられる。

EBの実用化は主として米国における純チタンの再溶解、ニオブおよびタンタルの溶解精錬などごく限られた例しか存在しないのが現状である。しかしEBは電子熱源、高真空、水冷銅ハースの3要素により本来最高の清浄度を有する冶金炉として、種々の応用研究、試験が行われているのも事実である。

そこで本稿ではEBの原理とその技術的可能性、溶解技術の現状ならびに将来の展望などについて解説したい。

2. EBの基本的動作

高電圧で加速し磁場により収束させた高エネルギー密度の電子ビームを熱源として金属を溶解させようとするとき、電子ビームと気体分子との衝突によるエネルギーの散逸を防ぐために真空気圏を必要とする。真空条件が整えばビームの発生は瞬時であり、ビームが照射された冷材は瞬間的に融解する。炉内装備は水冷銅クルーシブルが融体を保持するほか、耐火材をいっさい使用しない水冷温度の環境下にあり、外部へ与える動的な要因は少なく、従来の溶解、精錬炉と比較して静的で清浄な環境が保たれる。

EBのエネルギー源はFig.1に構造の概略を示した電子銃が担う。タングステンフィラメントから放出される熱電子を加速してまずタンタル製ブロックカソードを加熱し、そこから電子ビームを引き出して高電圧(数10kV)と磁場で高エネルギー密度の電流にして溶解材に照射する。このような電子銃は単独または複数基、溶解方式にしたがって設計された炉体の適切な個所に設置される。

電子銃の内部は高真空が望ましいので、通常ターボ分子ポンプ

Fig. 1 Cross-section view of EB gun.

などで炉内真空度より常時低い圧力に保たれ、電子銃とチャンバーの間にバルブを設けて、炉内が大気開放されるときも高真空が保持されるようになっている。タングステンフィラメントとタンタルブロックカソードは残留ガス吸収と結晶粒粗大化のために脆化するの、ある使用時間が経過すると交換する必要がある以外に電子銃の保守にはそれほど手間はかからない。

電子ビーム溶解炉内部における可能な装備の概念がFig.2である。EBは本来目的とする溶解方式によって自由に炉体を設計でき、かつ電子銃は単独もしくは複数基必要な個所にフランジにより取り付けることができる。Fig.2の3, 6, 8, 12はコールドハースあるいはトラフと呼ばれる水冷銅の融体保持容器であり、4のような電子ビーム走査パターンにより一般に浅い湯が形成される。2は垂直に懸垂した溶解用冷材で、回転させながら電子銃1により下部を加熱して液滴をトラフ3に落下させる。電子銃はトラフ内融体と原料を交互に照射している。トラフ6では水平フィーダにより原料を供給しつつ電子銃5により溶解を行っている。この場合も電子銃は原料の先端と同時に溶湯表面を衝撃して融体保持につとめている。トラフ8では不定形の金属小ブロック9を溶解

* 1993年1月5日受付 2月2日受理

1. 正会員 工博 京都大学教授 工学部冶金学科

キーワード: 電子ビーム溶解, 金属精錬, 活性金属, インゴット溶解

Fig. 2 Concept of electron beam melting and refining.

している。電子銃は普通垂直に設置されるが傾けて取り付けてもよく、極端な場合10のようにマグネット11によるビームの磁場偏向装置を内蔵している電子銃は上向きに設置することができ、ビームを湾曲させて溶湯に照射する。これは炉の構造上必要になる場合や電子銃が蒸発物の付着を嫌う場合に利用される。トラフ12はスキマーまたはバリアーと呼ばれる水冷銅製の溶湯流れの上層堰止め水冷銅装置14を装備している。その役割は溶湯表面に浮上している介在物やスラグなどを除去することであり、清浄な融体のみをクリスタライザと呼ばれるインゴット溶製のクルーシブル15へ流入させている。電子銃13はクリスタライザ内の溶湯を円型のビームパターン16で均質に加熱しているほか、トラフ内の溶湯保持のためのビーム走査も交互に行っている。

クリスタライザ15は断面が円形のインゴット17を引き抜くためのものであるが、18は断面が長方形のスラブ19を引き抜くためのものであり、ビームパターン20によりクリスタライザのコーナー部も均質に加熱することが可能である。

Fig.2の概念は電子銃、コールドハウス、クリスタライザおよび原料の可能な配置をすべて組み合わせた模式的なものであって、小型EBでは通常電子銃、クリスタライザそれぞれ1基で操作する場合が多い。また以上の装置全体は油拡散ポンプ排気による真空気圏内に収められており、電子銃の内部のみは別にターボ分子ポンプまたは油拡散ポンプで高真空中に保持される。

3. EBにおける融体の表面現象

EBにおいては金属の溶解に要するエネルギーは溶湯表面から導入され、内部を拡散して水冷銅中へ吸収される。また融体表面からの種々の物質の蒸発特性が溶製される素材の品質に最も大きな影響を与える。この意味で表面現象を物理化学的に正確に把握しておくことが重要である。

EBにおける融体の表面現象は電子ビームによるエネルギー転換と物質移動の二つに大別される。まず電子ビームが金属表面に衝突したときに起る過程は、Fig.3の左側に模式的に示したようにEBのエネルギーはほとんどは金属中に吸収され溶解に寄与し、一部は熱輻射により失われる。残りの部分はX線および各種の2次電子放出に消費される。一般に金属溶解用の電子ビームは数アンペアにも達し、エネルギー密度が相当大きいので金属が照射されると同時に溶解を開始する。また電子ビームを絞って金属融体の表面に当てると窪みが生じる。発生するX線の強度はビームパワーに比例するが、外部への漏洩がないように窓は鉛ガラスを使用し、フランジはX線の遮断構造になっている。

融体表面からの物質移動に関してもFig.3の右側に模式的に示している。EBは真空溶解法の一つであり真空脱ガスによる融体の精錬効果が大きい期待できる。コールドハウスやクリスタライザ内の金属融体中不純物脱ガスに関する物理化学的挙動については後述するが、EBでは攪拌効果はほとんどなく、スーパーヒートされた融体表面からのみ真空中へ脱ガスする。水素、窒素はそれぞれ H_2 , N_2 分子、炭素と酸素は結合してCO分子、酸素はまたベースメタルMそのものと結合して揮発性酸化物 MO_x 分子として脱ガスする。その他の含有成分XおよびベースメタルMが蒸発する。

融体表面の気相内には極微小距離の熱拡散領域が存在すると考えられる。この領域内の蒸発分子は熱的に安定であり、この領域の外へ拡散するとエネルギーを失って温度が低下し、分子相互の衝突により凝縮してクラスタを形成しながら真空チャンバ空間内を飛散していき、最初の衝突面上に蒸着して堆積する。ただし

Fig. 3 Surface phenomena of molten metal in the electron beam melting and refining.

H₂, N₂, COなどのパーマナントガスはそのまま排気系へと吸引されていく。このような融体の極表面の真空蒸発現象はEBの利点および欠点を決定付ける重要な要素をもっているので十分理解しておく必要がある。

融体表面から物質が蒸発してもそれがすべてそのままチャンバ内空間へ流出してしまう訳ではない。気相内には残留ガス分子（例えば空気）が存在しており、蒸発分子はそれらと衝突を繰返すことにより一部は融体へもどると考えなければならない。この過程は拡散による移動であり、拡散が生じるためには気相内に蒸発物質の分圧勾配がなければならない。全体として蒸発物質は空間内へ失われていくのであるからその濃度は蒸発面近傍で大きく、遠くへ離れるにしたがって小さくなっていくであろう。しかし蒸発源へ向う蒸気分子の拡散流も存在しているのであるから、蒸発源付近のある場所で最高の蒸気分圧となり、蒸発面へ向って再び減少するとともに空間方向へも減少していくFig.3のような蒸気密度プロファイルが定常化するものとみなされる。真空蒸発の理論的解析にしばしば適用されるLangmuirの理論では、蒸発面は蒸発物質の飽和蒸気圧の層で覆われていることになっている。これは拡散方程式を解くために境界条件が必要となるため、このような仮定を置くに過ぎないのであって、実際蒸発面が絶えず飽和蒸気圧層で覆われているならば全く蒸発は起らないはずである。

上に論じた熱拡散層内では種々の蒸発分子、残留ガス分子は混合した状態にあるが、温度の低下するある特定の場所で気体と凝縮相との相分離が起る。これが凝結現象である。ガス成分は常温において気体分子のまま熱的に安定であるが、金属蒸気のように温度の低下によって過飽和状態になりやすい蒸発物は、相互の衝突によりまずクラスタを形成し、合併を繰り返して次第に成長し微粉体化する。

EBは真空溶解であるから溶解の際の溶解材の蒸発損失を考慮に入れなければならない。蒸発速度を下げるには上に述べた蒸発理論から明らかなように、不活性ガスを用いて残留ガス圧を高くすることが有効である。しかし反対にEBの電子とガス分子との衝突によるエネルギーの散逸が大きくなり印加圧力に制限がある。また溶解の際には溶湯を必要以上に過熱しないよう融点直上に保つことが望ましい。そこで融点での各金属融体からの理論真空蒸発速度を比較したのがTable 1である。これらの金属の間ではMoが最も蒸発損失が大きく、実際にMoのEB溶解では溶解後チャンバ内壁に付着する金属微粉体の量はとくに多いことが経験されている。

EBの弱点の一つは合金溶解における各成分の蒸発速度の違い

Table 1 Thermodynamic behaviours in evaporation of metals.

Metals	Melting point(K)	Boiling point(K)	Vapor pressure at melting pt.	Evaporation rate at m.pt.
Nb	2740	5008	0.13	6.6×10^{20}
Ta	3269	5514	0.76	2.6×10^{21}
Mo	2890	4920	3.41	1.7×10^{22}
W	3680	5935	4.60	1.5×10^{22}
Ti	1933	3563	0.49	4.2×10^{21}
Zr	2125	4305	0.0013	2.7×10^{20}
Hf	2459	4723	0.26	1.0×10^{21}
Pb	601	2010	9.4×10^{-7}	7.2×10^{15}
Al	932	2723	7.7×10^{-4}	1.3×10^{19}
Cu	1357	2846	6.2×10^{-2}	5.6×10^{18}
Fe	1809	3148	3.1×10^{-6}	2.6×10^{16}

Evaporation rate = $(d n / d t) (m^{-2} \cdot s^{-1})$, n : Number of atoms.

Vapor pressure, p° is in Pa.

による組成変動にあると言われている。例えばジェットエンジン用のTi-6Al-4Vなど高級品は、本来EBのクリーン溶解が魅力的であるが、AlおよびVの蒸発によって組成制御に信頼が乏しく、その対策としてビーム走査パターン工夫により克服しようとする試みがなされているが根本的な解決には至っていない。

4. EBCHRプロセス

Electron Beam Cold Hearth Remelting and Refining (EBCHR)と呼ばれる溶解法はEBに独特のもので、主としてジェットエンジン材料溶製の分野で研究されてきた。先に述べたようにコールドハースを有効に活用することにより、EBを単に清浄溶解の手段のみならず精錬炉としての機能を発揮させようとするもので、一般に精錬炉は攪拌効果が重要な役割を担うのにたいして、EBCHRでは浅くかつ静的な溶湯からの精錬に特徴がある。

融体に含まれている不純物の除去過程は、(i)不純物原子の融体内拡散による表面への露出、(ii)表面での融体内安定位置から吸着状態への移行、(iii)吸着状態での同種または異種原子との分子形成およびガス相への離脱、(iv)気相内拡散、などの素過程からなっていると考えられる。これらの素過程のうちいずれが精錬の律速段階となるかは不純物濃度および融体周辺の真空度などにより左右される。

ガス成分濃度の大きい段階では溶湯のパブリングやスプラッシュが発生して攪拌されるが、濃度が低下するにつれて次第に静止状態となり、融体内拡散が脱ガス速度を律するようになる。表面活性状態での揮発性分子の生成速度は個々の物質に特有のもので単純に論じることができないが、不純物濃度が大きい間は律速段階になり易い。また融体周辺で真空度の悪い場合は、先に述べたように揮発した分子の気相内拡散が阻害され、さらに気相から融体へ再突入する分子の個数も多くなるので精錬効果を遅延させる原因となる。

EBによる精錬効果を物理化学的理論に基づく特別な指標で表わすことができれば有意義である。すなわち精錬しようとする金属をM、不純物元素をXで表わすと(1)式のような無次元量Rを定義することができる。

$$R = \left(\frac{\sum n p_{M_m X_n}}{\sum m p_{M_m X_n}} \right)_{\text{gas}} \left(\frac{N_X}{N_M} \right)_{\text{metal}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $p_{M_m X_n}$ は金属Mの上にある気相中の蒸発分子種 $M_m X_n$ の平衡蒸気圧、 N_X および N_M は金属M中のそれぞれ不純物元素XおよびMのモル分率を表わす。(1)式においては $m=0$ および $n=0$ を含むすべての蒸気種 $M_m X_n$ についての総和をとる。 $m=0$ にたいしては蒸発分子種は X_n であり、 $n=0$ にたいしてはベースメタルMそのものの蒸発に相当する。(1)式のRは平衡論的な指標である。すなわち等温真空密閉系内にMをベースメタルとするM-X系融体を保持したとき、融体から成分が分子、原子状で蒸発して平衡分圧を形成する。このとき気相中の不純物にたいするベースメタルのモル比 $(\sum n p_{M_m X_n}) / (\sum m p_{M_m X_n})$ とベースメタル中の不純物にたいするベースメタルのモル比 N_X / N_M を比較するために(1)式の形をとる。Rの値が大きければ大きいほど不純物がベースメタルにたいして優先的にガス相へ逃散する傾向にあって精錬効果が期待でき、逆に1より小さい場合はベースメタルの蒸発が著しく、時間とともに不純物が濃縮されていく。このようにR値は精錬の可能性を評価する上で役に立つものであるが、残念ながらEBで取り扱われる金属融体の熱化学データはほとんど見当たらないのが現状である。ただし不純物酸素に限り高温の固体にたいしてR値が求められており²⁾、融体からの脱酸についてお

Table 2 Evaporation ratios relating to the deoxidation of refractory metal in solid state.

Metals	Temperature (K)	R	Metals	Temperature (K)	R
Ti	1800	2	Ta	1800	42
Zr	20000	2	Cr	1800	3
Hf	2000	0.2	Mo	2000	7350
V	1800	4	W	1973	4900
Nb	2000	28			

よその目安となるのでそれを Table 2 に掲げた。IV_a 族および V, Cr などの R 値は 1 に近く、E B による真空脱酸は困難で、逆に Mo, W は効果的に脱酸され、V_a 族の Nb, Ta などは金属の損失も認めるならば脱酸は十分可能である。

E B C H R の主要な機能は原料に含まれている非金属介在物の除去である。Fig. 2 に示したように箱型水冷銅のコールドハースにスキマーまたはバリアーと呼ばれる水冷銅堰止め装置を装備する。コールドハース内で溶湯の下部は凝固しており、融体の深さは例えば 20~30 mm 程度である。コールドハースにおいて密度差により浮上または沈降する非金属介在物の除去効果については、介在物定量法として E B ボタンテストがある。この方法は E B ボタン溶解時に浮上してくる酸化物、窒化物、硫化物などの介在物を、電子ビーム走査を工夫して中央部に集めてそのまま凝固させ、ラフトと称する介在物のかさぶたをサイズおよび化学分析などにより定量する。

E B C H R においては溶湯がコールドハースに滞在中にのみ介在物が浮上分離されるのではなく、原料冷材を電子ビームが直撃して融体を形成する瞬間に内部の介在物が表面に露出してくるのを観察することができる。しかし浮上した介在物を分離できるのはコールドハース内で溶湯が静的な状態を保つからにはほかならない。したがって湯の浅いことが E B C H R の必要条件である。電子ビームの衝撃により融体の極表面はスーパーヒートされ、一方僅かな距離の深度に凝固層が存在するために融体内の温度勾配は相当大きいはずである。

5. 特殊溶解法としての E B の現状

溶解挙動が特殊であったり、特殊な精錬が要求される材料にたいしては表 3 に列挙されているような種々の特殊溶解法が単独もしくは組み合わせで適用される。E B が独自の溶解法として単独で使用されている現状と将来性に関しては後述する。E B の原理上の弱点については先に述べたところであるが、そのゆえに他の溶解法との組み合わせが推奨されたりしているのが現状である。

V A R および V I M は同じ真空であっても不活性ガスを印加した比較的高い圧力範囲で作動するので、合金成分の蒸発損失が少なく成分調整に有利であることから現在では未だ E B へ移行する機運にはない。チタン合金の溶解がその顕著な例である。しかし E B 特有の介在物除去機能を重要視して E B-V A R の組み合わせでジェットエンジン用チタン合金を溶製しようとする動きもある。

E S R はチタンなどの活性金属および活性金属を高濃度で含む合金にたいしては、スラグ構成の困難性から主として鉄系合金、

表 3 主な工業的特殊溶解法

名 称	略称
真空アーク溶解	V A R
エレクトロスラグ再溶解	E S R
真空誘導溶解	V I M
プラズマビーム溶解	P B M
電子ビーム溶解	E B M

ニッケル系合金への適用に限定されている。またジェットエンジン用インコネルの溶製法として E S R-V A R-E S R のトリプルメルトが有利であるとのエンジンメーカーの見解もあり、この分野へ進出しようとする E B にとっては不利な動向である。

V I M は表 3 の特殊溶解法の中で唯一耐火材クルーシブルを使用する。鉄系合金の溶解が主で E B と組み合わせる場合は予備溶解炉として E B 炉内に組み込むことが可能である。

P B は経済的な理由により量産型溶解法としては未だ広く使用されていないが、将来 E B と最も競合する溶解法であると考えられる。P B は一般にアルゴンを作動ガスとして減圧下でビームとして材料を衝撃加熱し、水冷銅モールド内に溶湯を作る点は E B と類似のものである。E B では真空排気系統に設備費の負担が大きいのにたいして、P B では多量のアルゴンガス循環のための精製系に負担が大きいとされている。米国の Teledyne Allvac では航空機材料用のチタン合金溶製のために 750 kW のプラズマ Torch 4 基とそれぞれが受け持つコールドハース 4 台を装備したプラズマコールドハース溶解炉を稼働させている³⁾。この炉は直径 350~762 mm、長さ 6,350 mm のインゴットの引抜きが可能である。

これにたいして Axel Johnson Metals Inc. が建設中のチタンおよびチタン合金溶解用の E B⁴⁾ は 600 kW および 750 kW の電子銃をそれぞれ 3 および 2 基装備した最大出力 3,300 kW の巨大なもので、直径 900 mm、長さ 4,625 mm のインゴットと 500 mm × 1,500 mm × 4,625 mm のスラブを溶製しうる。

このように航空宇宙産業と軍需産業を背後に持つ米国の金属工業界では E B は商用炉として活躍している。一方、日本国内では実用 E B 炉としてはタンタルの溶解にみられるに過ぎない。

6. E B による金属・合金の溶解・精錬

6・1 チタンおよびチタン合金

チタンと酸素、窒素、炭素など非金属元素との化学的親和力がきわめて強いために、一度これらがチタン中へ溶解すると経済的かつ効果的な除去手段は存在しない。Table 2 のチタンにたいする R 値からも判断されるように溶解時での脱酸は期待できず、また CO および N₂ 脱ガスも起こりえない。またチタンは高温ではほとんどすべての化合物を分解してしまうので水冷銅以外のクルーシブル材料は考えられない。したがって E B における電子熱源、真空、水冷銅の 3 要素はチタンの溶解にとって本来最も清浄度の高い条件であることから、E B はチタンの溶解法として早くから研究されてきた。

まずスポンジチタンの E B 溶解ではスポンジに含まれている塩化マグネシウムの蒸発物が電子銃および排気系内へ侵入付着することによるトラブルが問題となるほか、塩化物の蒸発の際に生ずる液滴のスプラッシュが溶解の歩留りを悪化させている。またチタン自体の蒸発損失もあり、これらを低減させるために融体の局所過熱を避ける電子ビーム走査パターンが要求される⁵⁾。

純チタンスクラップの再溶解はスポンジチタンの溶解にみられるような多量の蒸発物がない反面、介在物の原因となる酸素、窒素、炭素の溶解ならびに加工時の超硬工具に使われている炭化タングステンなどの介在物化をいかに防止するかが問題となる。とくにチタンスクラップの表面は酸化されている場合が多く、将来多量にスクラップの再生が必要になれば、あらかじめ脱酸処理を施す必要がある。また介在物除去のためには E B C H R の採用が不可欠である。工業用純チタンインゴットが 1 回の E B C H R で生産可能となれば、そのコストは現在の Consel-V A R ダブルメルトと競合することになるだろう。

Fig. 4 Surface roughness of the titanium slab.

次にチタン合金とりわけ航空機用材料のチタン合金については、合金成分の蒸発というEBの難点が克服されているとはいえないが、その介在物除去機能をもつ高纯净度溶解には期待するところ大である。航空機構造用材料としては強度特性、耐食性、耐熱性および溶接性を含めた加工性の観点からTi-6Al-4Vが主流となっている。この材料の溶解において最も強く要求されているのが成分偏析の防止と介在物除去であるが、言うまでもなく材料破壊につながる欠陥を徹底的に排除するためである。このうち偏析はFe, O偏析, β -fleecks および Tree-ring, 介在物はHard α と呼ばれる低密度介在物およびタングステンカーバイドなどの高密度介在物などがあり、EBCHRがこれらを完全に解消することができれば、成分調整用にVARを組み合わせたEBCHR-VAR 2段階溶解法が現在のVAR単独溶解プロセスに取ってかわる可能性がある。

EBCHR単独でのチタン合金溶解の実用化となると現時点では信頼性が確立されていない。AlおよびVの蒸発を極力おさえるために最適のビーム走査パターンで溶解するほか、損失に見合うAl, Vを余分に添加するなどの手段が考えられている。

次にチタンのスラブ溶解—直接圧延のための条件として、鋳肌の性状と凝固組織の改善が必要である。インゴットは間欠的に引き下げる関係上、Fig. 4のように水冷銅クルーシブルと接触している表面は波状欠陥が生じ、これを完全に防止することは困難で、いかに滑らかな鋳肌に改良できるかが問題である。また凝固組織としては結晶粒度の微細化が要求される。一般に冷却速度の大きな水冷銅に近い外周部は細くなる傾向にあるが、内部へ行くほど結晶粒は粗大化しており、この問題の解決は容易ではないと考えられている。

6・2 ニオブおよびニオブ合金

超高熔点のニオブはEBにとって最も量産が期待されてきた金属の一つである。ニオブもチタンと同様に活性な金属であるためEBの高纯净溶解が適しているのみならず、ガス成分も含めた不純物除去の精錬効果が期待できるからである。

まずニオブの脱酸に関してはTa, Mo, W以外の他の金属にはみられない揮発脱酸効果が知られている。高温ではニオブの低位酸化物NbO, NbO₂の蒸気圧が高いので、ニオブ中に固溶している酸素は表面へ拡散してくるとベースメタルと結合し、NbO_xの形で気相中へ除去される。とくに真空中ではその効果が大きい。Table 2におけるVa, VIa族超高熔点金属のR値が大きいのは、このような揮発脱酸によるものである。Fig. 5はニオブ低位酸化物の高温における平衡蒸気圧⁶⁾を示している。この測定結果は固体Nbにたいするものであるが、熔融Nbにたいしては当然これより高い蒸気圧となるので脱酸の駆動力はより大きくなる。

Fig. 5 Vapor pressure of NbO_x over the Nb-NbO two phase coexistence as a function of temperature.

ニオブ中の不純物炭素は酸素が高い濃度で共存していればCOガスとして十分低いレベルまで脱炭され、また窒素もN₂分子を形成して真空中へ放出される。したがってニオブから炭素、酸素、窒素の三つの主非金属成分をすべて除去するためには、酸素を添加してCOガスとして炭素を除き、残留する過剰の酸素を低位酸化物の揮発脱酸により除去すると、窒素はその過程で単独で除去されていくので最終的には延性に富むニオブが溶製できる。

超高熔点のNb中の金属不純物はNbの溶解時に蒸発によって低減される。勿論Ta, Mo, Wのような同じ超高熔点金属は難しい。

以上のようにEBはNbの精錬炉となるので粗ニオブを経済的に製造できるならば高純度ニオブの量産が可能となる。現在粗ニオブはパイロクロア原鉱の選鉱と溶媒抽出などの湿式処理でつくられる五酸化ニオブをアルミニウムで還元して得られる純度95%程度のATR-Nb (Alumino-Thermal Reduced Nb)であり、これを2回EB溶解を繰り返すとTable 4に示すように高純度ニオブが製造される。

Nb-Ti 超電導合金は超電導マグネット用の将来性が大きく、現在はVARの複数回メルトで溶製されており、極細線化に向けて(1)成分組成精密制御、(2)ミクロ・マクロ組成の均質性(無偏析)、(3)無介在物、無欠陥、(4)高純度化が達成された高品質インゴットが必要となってくる。EB単独でNbとTiから上記の要件をすべて満足する合金をつくることは困難であり、とくにTiの蒸発損失の方が大きいので組成制御に難点があるため、EBはこの分野では評価されてこなかった。しかしEBは原料Nb中の不純物とTiが化合してできる介在物やチタンスクラップから来る介在物

Table 4 Chemical analysis of ATR-Nb before and after double melting by an electron beam.

Materials	Al	Si	W	Ta	Zr	Fe
Raw material (mass%)	1.8	0.15	0.05	0.19	0.008	0.12
2nd melt Nb (mass%)	0.0038	0.0045	0.04	0.185	0.005	0.003
Materials	Ni	Ti	C	O	N	
Raw material (mass%)	0.005	0.008	0.05	2.8	0.08	
2nd melt Nb (mass%)	0.001	0.001	0.001	0.0087	0.0032	

を除去しうる働きがあるので、EBによる合金化、精製とVARによる均質合金化、組成制御を組み合わせたEB-VAR複合溶解プロセスは検討に値すると考えられる。

ニオブが将来化学工業用高級耐食材料として常用されるようになると、溶接性の改善のためにNb-1% Zr合金の量産が必要となるので、EBによる溶製法も試験研究の対象となる。

6・3 タンタル

タンタルは現在コンデンサ用粉末および化学装置の高級耐食材料が主な用途で、日本国内ではEBが商用炉として稼動している唯一の例である。

タンタルの製法は K_2TaF_7 をNaで還元してTa粉末を得、EB溶解によりインゴットにしている。このとき酸素はタンタル低位酸化物の揮発により脱酸され、窒素をはじめ他の不純物も蒸発により除去され高純度化される。高純度タンタル粉末を製造するためには、このインゴットを水素化-熱分解プロセスにより微粉化し、コンデンサ用に多量に消費されている。タンタルにたいしてEBは精錬炉として機能するのでタンタルスクラップの再生に最適の溶解炉である。

6・4 高ニッケル合金・ステンレス鋼

高ニッケル合金のうちINCONEL 718をはじめとするジェットエンジン用スーパーアロイの溶製にたいするEBのアプローチは、とくに米国において精力的に行われている。従来、VIM, VAR, ESR単独もしくはこれらの組み合わせ溶解プロセスが定着しているかに思われていたが、航空機のジェットエンジントラブルによる墜落事故が起る度に一段と清浄度の高い材料が国家的な要請として求められるに至り、それにたいするEBの可能性を追求する試みが活発に行われるようになっていく。

これらの合金には蒸気圧の比較的高い元素も入っているが、そもそも溶解温度が高くないこと、あるいは低濃度であることなどにより組成制御が可能で、非金属介在物の除去に信頼性があるほか、ガス成分にたいする精錬効果が期待できるなどの要因が挙げられる。

1970年代初期に低炭素・窒素26% Cr-1% Moステンレス鋼の溶製に大型マルチハースEBCHRが稼動している⁷⁾。しかしEBCHRがステンレス鋼にたいして経済的なプロセスとは考えられておらず、今後の研究開発に待たなければならない。

まずステンレス鋼は現在スラブ溶解-連続鋳造圧延が常識となっているので、EBにその能力を付与させることができるか、Cr, Mnなどの揮発成分の制御が可能か、介在物のみならずC, N, O, S, Pのような非金属成分を低、極低レベルまで除去できるかなどの冶金学的な課題のほか、熱源電力、排気系動力用電力、エレクトロニクス保守それに設備費など経済的課題を抱えている。

一方、核融合、原子力、超高真空など特殊用途の高級ステンレス鋼あるいはシャドウマスク用インバー合金にたいしては、現在

のEBは適用可能と考えられる。

6・5 シリコン

太陽電池用大型多結晶シリコンの溶解鋳造法としては誘導溶解コールドクルーシブル法の適用⁸⁾⁹⁾が成果を挙げているが、EBも研究されており、大型インゴットの引き抜きに関する報告は未だ見当たらないが、不純物除去の観点からの研究がある¹⁰⁾。

シリコンは約970K以下に脆性温度領域が存在し、半導体としての性質が不純物のみならず熱履歴により大きく影響され、急冷によって応力、欠陥が導入されるので、結晶の品位を確保するためには冷却速度を厳密に制御できなければならない。上記のコールドクルーシブル法では水冷銅のクルーシブルの下に温度制御が可能な補助加熱装置が装備されている。

6・6 超高純度金属

スパッタ用ターゲット材の超高純度金属は溶解インゴットから加工する必要上、非汚染型溶解法が必要となり、この用途のTi, Zr, Cr, Nb, Ta, Mo, W, CuなどはEB溶解が適している。

7. おわりに

EB技術そのものはすでに成熟期にあり、大型化にたいする技術的障害はほとんど存在しないと考えられる。問題は今後産業分野がEBの得意とする材料を大量に要求するかどうかにかかっている。その第一は純チタンである。チタン製錬法の進歩によってチタンの価格が大幅に下り、多方面の分野にチタンが大量に消費される時代になれば、チタンのリサイクルも含めて大型EBにたいする期待が高まってくると予想される。次にニオブの用途開発、例えば化学工業用耐食材料として需要が飛躍的に増大すると、ニオブのリサイクルも合わせてEB溶解の守備範囲が大きく拡大されることが考えられる。

引用文献

- 1) Smith, H. R., Hunt, C. A., & Hanks, C. W.: J. Metals, Vol. 11, p. 112-116, (1959)
- 2) Ono, K. and Moriyama, J.: Metallurgical Trans., Vol. 13B, p. 241-249, (1982)
- 3) Chinniss, W. R.: Proc. Conf. Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1990, Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 128-134, (1990)
- 4) Tilmont, S. M. and Harker, H. R.: ibid., p. 135-145, (1990)
- 5) 金山宏志・草道龍彦・村岡哲弘・尾上俊雄・西村 孝: 鉄と鋼, Vol. 77, p. 512-519, (1991)
- 6) Ono, K. and Kim Yong Hwan: International Issue, The Iron and Steel Inst. Japan, Vol. 32, p. 650-655, (1992)
- 7) Mafejka, W. A.: Proc. 4th International Conf. on Vacuum Met., Tokyo, p. 151-155, (1974)
- 8) 金子恭二郎・三沢輝起・増田淳也: 日本金属学会報, Vol. 29, p. 247-251, (1990)
- 9) 金子恭二郎: 溶融塩および高温化学, Vol. 35, p. 95-101, (1992)
- 10) Ikeda, T. and Maeda, M.: International Issue, The Iron and Steel Inst. Japan, Vol. 32, p. 650-655, (1992)