

(技術資料)

活性高融点金属のコールドクルーシブル溶解技術

Cold Crucible Melting for Alloys with Active and High Melting Point



草道龍彦*

Tatsuhiko Kusamichi



吉川克之** (工博)

Dr. Katsuyuki Yoshikawa

Cold crucible (water cooled Cu) melting technology can melt Ti-, Zr-, Cr-, V-base alloys without any resultant contamination. In this paper examples of melting and casting small amounts of material (dozens of kg) using Cold Crucible Induction Melting (CCIM), Electron Beam Melting (EBM), and Plasma Arc Melting (PAM) equipment are described.

まえがき = 電子材料 / 機能性材料などの新金属合金材料として、チタン (Ti) 系, ジルコニウム (Zr) 系, パナジウム (V) 系, クロム (Cr) 系合金などの活性高融点な金属材料に関する研究開発が, 国内の多くの研究機関で推進されている。最近, 国内の様々な大学や国立研究機関などから, 開発合金実用化に向けての溶解鑄造試作試験依頼がきている。

いずれの合金においても, 合金組成開発の段階では, グラム規模のボタン溶解法 (アーク溶解法) などが用いられているが 実用化を目指して数十 kg 規模に大型化を図るための試作試験依頼である。

当社では, Ti 合金や新材料 (スパッタリングターゲット材など) 向けの溶解鑄造プロセス技術の研究開発も進めてきたことから, 活性高融点金属合金の数十 kg 規模鑄塊を溶解鑄造できる特殊溶解設備 (コールドクルーシブル誘導溶解炉, 電子ビーム溶解炉, プラズマアーク溶解炉など) を有しており, 合金ごとの目標特性に合わせて溶解法を選定し, 鑄塊試作ができる。

これら特殊溶解法は, 水冷銅をつぼ (コールドクルーシブル) とすることが特徴である。本技術報告では, 水冷銅をつぼ方式特殊溶解法の特徴を説明し, 様々な新合金材の溶解鑄造試験の例を紹介する。

1. コールドクルーシブル溶解法

水冷銅をつぼは, 安全の見地から十分な水冷が必要であり (通常入熱 100kW に対して冷却水量 $6\text{m}^3/\text{h}$ 以上), たとえ金属浴温度が $1500 \sim 2000$ ほどでも, 銅をつぼ壁温度は 250 以上になることはなく, コールドクルーシブルと称される。

高温の熔融金属が水冷銅をつぼに接触すると, 熔融金属自体が急冷されて直ちに薄い凝固層 (スカルと呼ばれる) が形成され, 熔融金属はこの凝固層の内側に保持さ

れる状態となる。そのため, 熔融金属がをつぼからの汚染を受けにくいことが大きな特徴である。

コールドクルーシブル (水冷銅をつぼ) を用いる溶解法には, 熱源種類に応じて次のような方式がある。溶解材の内部に誘導電流を生じさせてその抵抗発熱を利用する誘導加熱方式 (コールドクルーシブル誘導溶解法: Cold Crucible Induction Melting (CCIM)¹⁾²⁾), 高真空下で高電圧加速した電子線を被溶解材表面に照射してその衝撃熱を用いる方式 (電子ビーム溶解法: Electron Beam Melting (EBM)³⁾), 1 気圧前後の不活性ガスでプラズマアークを形成させて被溶解材表面を加熱する方式 (プラズマアーク溶解法: Plasma Arc Melting (PAM)³⁾), などである。それぞれの溶解法に長所・短所があり, 目的に応じて使い分けることが重要である。当社の特殊溶解試験設備の基本仕様をまとめると表 1 のとおりである。

2. コールドクルーシブル誘導溶解法 (CCIM) の特性

CCIM 炉の基本構成は, 通常の真空誘導溶解炉と同様である。耐火物をつぼの替わりに水冷銅をつぼを用い, コイルが水冷銅をつぼの外側に配置されること, また大出力の高周波電源を用いること, が特徴である。ただし, 真空チャンバ, 真空排気ポンプ, 原料供給機構, 覗き窓, 溶湯サンプル採取機構, 冷却水機構などの構造は通常の真空誘導溶解炉と同様である。

本試験装置の水冷銅をつぼ (220mm) は, 24 本のセグメントにより構成されている。セグメント間スリット部には, 電気的絶縁のため耐火材が埋込まれる。スリット耐火材としてイトトリア (Y_2O_3) 系セメントを用いて Ti 合金溶解を実施し, 溶湯に吸収された Y の濃度を分析すると, 初期設計するつぼ (幅 1.5mm スリット) の場合は平均 330ppm であったのに対し, 最近のつぼ (幅 0.3mm) では 5ppm に低減しており, スリット幅短

*技術開発本部 材料研究所 **技術開発本部 開発企画部

表 1 溶解鑄造試験設備の基本仕様

Table 1 Fundamental equipment specification of the melting and casting test furnace with Cold Crucible Induction Melting (CCIM), Electron Beam Melting (EBM), and Plasma Arc Melting (PAM)

Process	Heating method and ability	Pressure (kPa)	Ingot production
CCIM	Induction heating Max. electric power : 400kW Frequency : 3 000Hz	1×10^{-5} to 1×10^2	Casting : 50 to 200 x 100 ~ 1 000Lmm, 20kg (Ti alloy) Withdrawal method : 220 x 600Lmm
EBM	Electron beam impact heating Max. electric power : 80kW Accelerating voltage : 30 000V	1×10^{-7} to 1×10^{-4}	Withdrawal method : 180(max.) x 800Lmm
PAM	Plasma arc heating Max. electric power : 100kW Current : 1 000A(DC)	1×10^1 to 1×10^2	Withdrawal method : 150(max.) x 800Lmm Casting : 1kg (Ti alloy)

縮の効果は大きい。ただし、スリット幅の単純な短縮では、セグメントでの電力損失が大きく、金属浴部の発熱効率が低下する。そこで磁場解析手法により、セグメント外周側スリット幅を増加した熱効率改善セグメント構造を開発し、使用している。

溶融時の金属浴は中心部が盛り上がったドーム形状になり、側面部は磁気力（溶湯静圧と均衡）により保持され、底面は水冷銅面と接して形成される凝固層（スカル）で保持される。溶解状態でのつぼコイル・鑄型配置と溶解状況の一例は写真 1 のとおりであり、セグメント部よりもスリット部で強い電磁気力が金属浴中心方向に作用するため、スリット部で金属浴が押込まれて波状模様となる。電磁気力により、金属浴が中心部で盛り上がるように強攪拌されるため、高融点金属元素（Nb, Mo など）を合金化溶解することが他の特殊溶解法に比べて容易である。しかし、Ti 溶湯（温度 1 730 ほど）中に、融点 3 380 の W 原料を添加すると、拡散により W 溶解が進み、粒状原料であれば 30 ~ 60 分ほどで溶解するが、大きな塊状の場合は 1 時間でも溶解できない。この状況は次の拡散律速モデル式 (1) で説明される。

$$R^2 = R_0^2 - 2VD(C_s - C_0)t \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 C_s 、 C_0 : 粒子表面および溶湯中濃度 (mol/m³)、 D :

拡散係数 (m²/sec)、 V : 粒子のモル容積 (m³/mol)、 t : 時間 (sec)、 R : 粒子半径、 R_0 : 初期粒子半径 (m)

この式 (1) は、溶解所要時間が粒子半径の 2 乗に比例することを示しており、高融点原料を効率よく溶解するためには原料サイズの調整が重要と分かる。

高融点材の溶解挙動は、Ti の介在物として知られている高比重材 (WC) や窒化物 (TiN) などが、溶湯を所定時間保持することで Ti 合金中に溶解・固溶させることが可能なことを示す。そこで、WC 粉末を Ti 溶湯に添加し、採取溶湯の W と C 濃度の時間変化を調べた結果は、図 1 のとおりであり、20 分ほど溶湯を保持することで WC が完全に Ti 溶湯に吸収されることが分かる。TiN の場合は、60 分弱ほどの保持で完全に溶解できていた。

本設備では、融点 1 900 程度の合金溶解が可能であり、これまでに Ti 系だけではなく、V 系、Cr 系、Zr 系などの合金溶解も実施している。溶湯温度が高くなると放射伝熱量が増えるため、大きな投入電力が必要である。種々の温度での溶湯保持に必要な熱量を放射伝熱により計算（放射率 0.5）し、220CCIM での金属浴加熱効率 (0.35) を用いて所要電源電力を計算すると、図 2 のとおりである。計算は、金属浴の形状を考慮して 3 ケースについて実施した。実際の溶解における合金種 (TiAl 系、

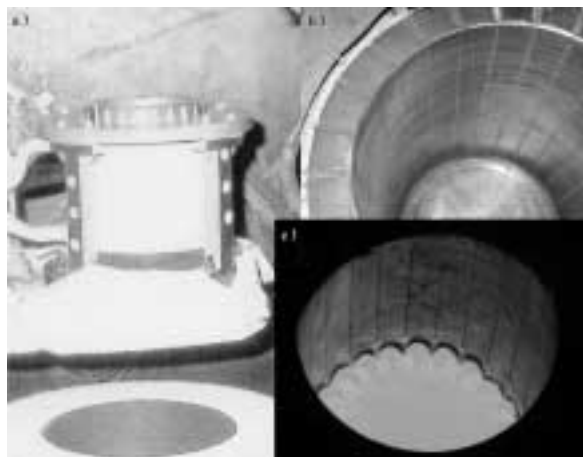


写真 1 200CCIM : 真空チャンバ内での溶解状況
a) りつぼ, コイル, 鑄型の配置, b) 水冷銅るつぼのセグメント構造, c) Zr 系合金の溶解状況

Photo 1 200CCIM: Melting in vacuum chamber
a) Arrangement of crucible, coil, mold, b) Segment structure of water cooled crucible, c) Melting situation of Zr-base alloy

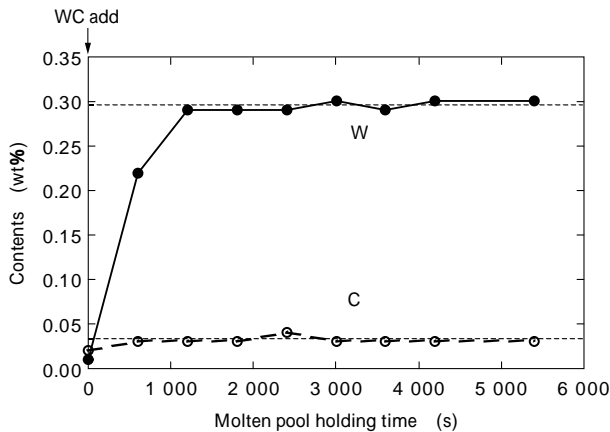


図1 200CCIM : Ti 溶湯に WC 添加した場合の溶湯中 W, C 濃度の時間変化

Fig. 1 200CCIM : Time change of W, C density in Ti molten pool after WC particle addition

Fe, Ni, Co 系, Ti 系, Cr 系, Zr, V 系合金) ごとの投入電力範囲を示すと, 計算値と良く整合している。

Fe, Ni, Co 系合金のように脱酸生成物と溶湯とが比重分離する材料の場合には, 写真 2 に示すように, 凝固スカル層に酸化物が凝集して付着し, 分離される現象が起こり, 溶湯の高清浄化が可能となる。例えばステンレス鋼 (SUS304, Al 脱酸材) を CCIM 処理することで, 酸素含有量は 50ppm から 5ppm 以下にまで低減する。

また, 金属 Al 熱還元法で作製された V 原料を真空溶解して脱 Al 処理した後, 希土類金属により脱酸試験を行った結果を図 3 に示す。金属 V は従来 EBM の繰返し溶解法で脱 Al, 脱酸が行われているが, CCIM 法でも脱酸できることが分かった⁵⁾。

本試験装置での casting 法は, りつば傾動で溶湯を鑄型に出湯する方式であり, りつばと鑄型の位置関係および出湯流の状況を写真 3 に示す。目的に応じて種々の形状の鑄型 (例えば 50, 100, 150mm など) を使用する。

また, 写真 4 a) に模式的に示すように, 水冷銅りつばの底部を分離し, りつばの上方から溶解原料を供給しつつ, 下端部から凝固した鑄塊を徐々に引抜いて長尺な鑄塊を製作する方式も適用できる。引抜き方式で作製した Ti 鑄塊 (210 × 450mm) の外観写真と断面マクロ組織例は写真 4 b) のとおりであり, 一方性凝固鑄塊と

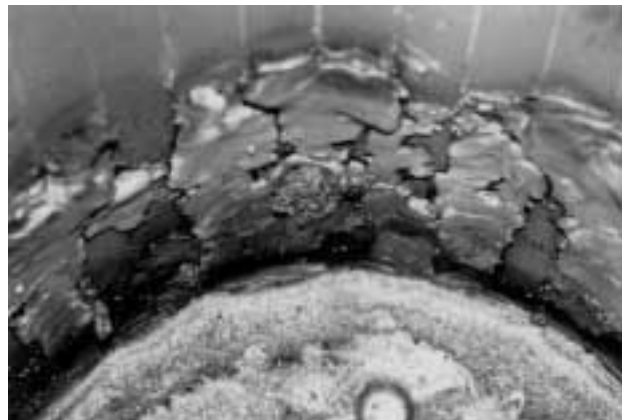


写真 2 200CCIM : SUS304 を溶解して出湯後のりつば内凝固スカルに付着する介在物の例

Photo 2 200CCIM : Example of the nonmetallic inclusions adhering the solidified skull in the crucible after the outflow of molten stainless steel (SUS304)

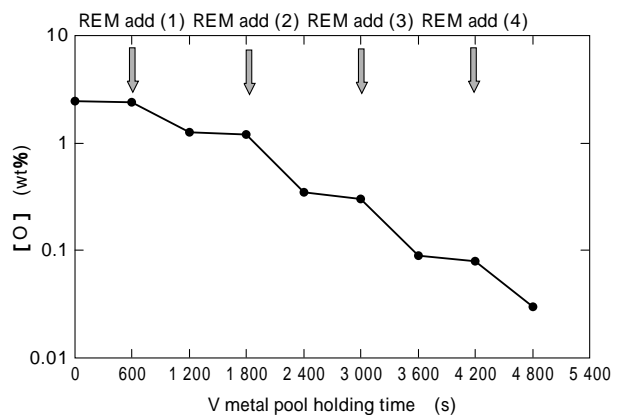


図3 220CCIM : V 金属浴の希土類元素脱酸による酸素濃度の時間変化

Fig. 3 220CCIM : Time change of the oxygen concentration [O] during the deoxidization by rare-earth metal (REM)

なるため, 引巢欠陥の少ないことが特徴である。しかし, この方式は合金成分の精密な調整が課題となり, 利用方法としては EBM や PAM の鑄塊引抜き方式と同様な 2 次溶解法とみなされる。

CCIM 技術の大型量産化については, 600mm (Ti : 500kg 規模) りつばまでの開発は進んでおり⁶⁾, 今後の活性高融点金属材料の市場ニーズの増加に対応して実用化されていくことになる。

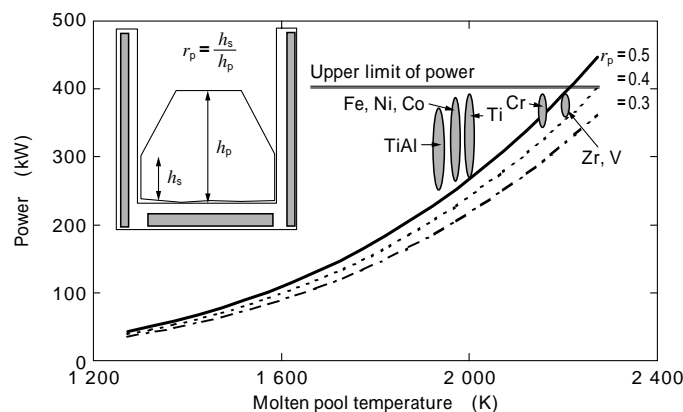


図2 200CCIM : りつば内金属浴の温度と溶解所要電力の関係 { 計算値および実操業値 (線 : 計算値, : 実際の溶解操業範囲) }

Fig. 2 200CCIM : Relation between the temperature of metal pool within the crucible and the electric power { Calculation value (line) and also real operation value () }

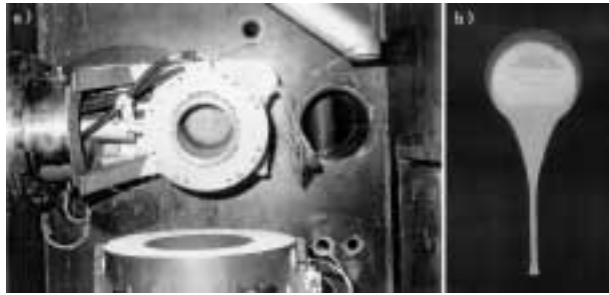


写真3 220CCIM：真空チャンバ内での出湯状況
 a) るつぼ・コイルを傾動した出湯位置, b) Ti 溶湯出湯中の状況
 Photo 3 220CCIM：Outflow situation in the vacuum chamber
 a) Outflow position after tilt the crucible and coil,
 b) Outflow situation of molten Ti

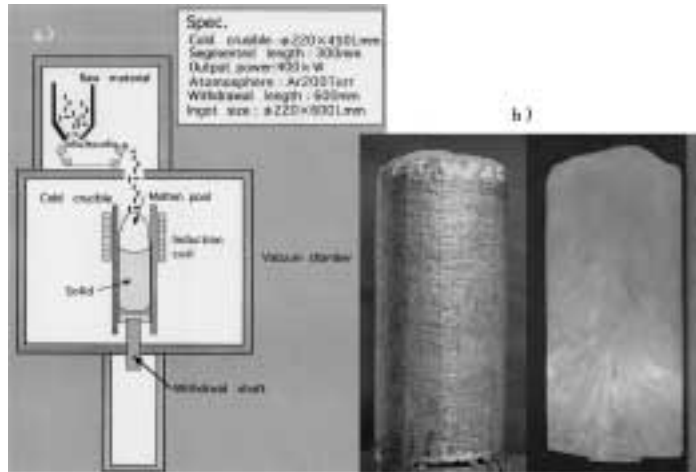


写真4 200CCIM 鑄塊引抜き方式
 a) 模式図, b) 引抜き法で作製した Ti 鑄塊外観と断面マクロ組織
 Photo 4 200CCIM Ingot withdrawal method
 a) Schematic diagram, b) Ti withdrawal ingot and macro structure of the section

3. 電子ビーム溶解(EBM)法

EBM 法は高真空下 ($3 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ Pa) で、高電圧加速した電子線を照射し、その衝撃熱により溶解を行う方式である。電子ビームの直径は 15mm ほどであり、エネルギー密度が高いため、ビーム径程度の領域では W でも溶解できる。溶解面積は、Ti の場合で最大直径 180mm, V では 150mm, Mo では 80mm ほどである。

本試験装置は写真 5 に示すように、水冷銅製ハース(水冷銅製壁つき)と鑄塊引抜き用水冷銅鑄型を用いる。ハース内で溶解して流出させて出湯し、下方の水冷銅鑄型

内に注入して、溶湯プール表面を溶解しつつ、下方からの冷却で凝固させた鑄塊を引抜く方式である。写真 5b) に示すような鑄塊 (Ti: 150~180 × 800Lmm) を作ることができる。EBM 法は高真空下の溶解となるため、Ti などと比べて蒸気圧の高い元素、例えば Al, Cr, Mn などが溶解中に蒸発除去されやすく、合金よりは高純度純金属の溶解に適している。

4. プラズマアーク溶解(PAM)法

プラズマアーク溶解法は、プラズマトーチからプラズマ化させた Ar あるいは He ガスを被溶解金属に吹付けて



写真5 EBM の溶解鑄造状況
 a) 真空チャンバ内の水冷銅ハース(水冷銅壁つき)と 150mm 水冷銅鑄型, b) 引抜き法で作製した Ti 合金鑄塊 (150 × 400Lmm)
 Photo 5 Situation of melting and casting in EBM
 a) Water-cooled Cu hearth (water-cooled Cu wall) and 150mm water-cooled Cu mold in the vacuum chamber, b) Ti alloy ingot (150 × 450Lmm) made by withdrawal method

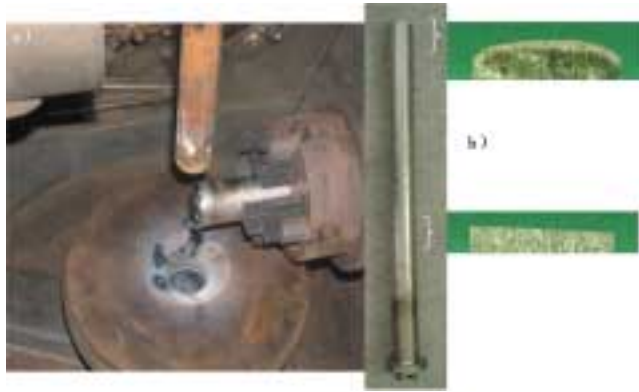


写真6 PAMの溶解・引抜き鑄造の状況

- a) 真空チャンバ内のプラズマトーチ, 溶解原料 50mm 丸棒(CCIMで製作), 50mm 水冷銅鑄型
 b) 50mm 引抜き鑄塊の外観と Top 部, Bot. 部断面のマクロ組織

Photo 6 Situation of melting and casting in PAM

- a) Plasma torch, melting material (TiAl alloy rod of 50mm made by CCIM), 50mm water-cooled Cu mold in the vacuum chamber,
 b) 50mm withdrawal ingot and macro structure of the section at top and bot. position



写真7 PAMの溶解・鑄造の状況

- a) 真空チャンバ内の半球状水冷銅鑄型(回転出湯方式)と板鑄造用鑄型 b) Zr系金属ガラス材試験片の例

Photo 7 Situation of melting and casting in PAM

- a) Hemispherical shape water-cooled Cu crucible(outflow by tilting)and mold for plate casting, b) Example of the test sample of Zr base bulk amorphous material

加熱溶解する方式である。本試験設備では、W カソードを用いる対極式直流プラズマを使用している。プラズマトーチ最大出力は100kW、プラズマガス流量は $1.8\text{m}^3/\text{h}$ 前後である。高融点材料を溶解する場合は、発熱効率の良いHeガスをを用いる。不活性ガス雰囲気とするため真空チャンバを用い、基本的に1気圧雰囲気下で溶解される。EBMに比べて合金成分の蒸発ロスは少なく、合金溶解に適すが、不純物除去効果は少ない。

PAM装置では、写真6のように丸棒状原料を横から供給してプラズマ炎中で溶解し、落下液滴を下方の水冷銅鑄型で集め、表面を溶融しつつ下側から凝固させて引抜く方法で鑄塊を作製する。写真6b)はTiAl系合金の50mm丸棒(CCIMで作製)を溶解原料にして、PAMで作製した50×600Lmm鑄塊であり、鑄塊Top Bot部の断面のマクロ組織も示した。一方向凝固のため、鑄塊中心部に引巢欠陥が発生せず、健全な鑄塊が作製できる。本設備で作製できる鑄塊のサイズはEBMと同様である。

また、PAM法では半球状の水冷銅るつぼを用いて1~2kgほどの溶湯を作り、るつぼを回転・出湯して下方に設けた鑄型内に溶湯を注入し、小型鑄塊試験片を作ることにも可能である。写真7にその設備と作製した板状鑄

塊(Zr系金属ガラス組成材)の例を示す。

むすび=コールドクルーシブル(水冷銅るつぼ)を用いる特殊溶解法・試験設備(CCIM法,EBM法,PAM法)の特徴や、種々の合金材への適用例を紹介した。CCIMは活性高融点金属の合金製造に適した溶解法(1次溶解)であり、EBM,PAM法は欠陥の少ない一方向性凝固鑄塊の製作に適した溶解鑄造法(2次溶解)といえる。今後、活性高融点金属材料の実用化の進展に応じて、より一層利用されるようになると予想される。

参考文献

- 1) 蜷川伸吾ほか：R&D 神戸製鋼技報 Vol.49, No.3 (1999) p.15.
- 2) 坂本浩一ほか：R&D 神戸製鋼技報 Vol.45, No.2 (1995) p.27.
- 3) 西誠治ほか：R&D 神戸製鋼技報 Vol.45, No.2 (1995) p.11.
- 4) 松下幸雄ほか：「冶金物理化学」, 丸善(株) .
- 5) 公開特許：平 11-293359.
- 6) US Patent : 6144690.