

## 誘導式真空溶解での炭素による脱酸平衡についての一考察\*

渡 辺 哲 弥\*\*

A Consideration on Deoxidation Equilibrium Caused  
by Carbon in Vacuum Induction Melting.

Tetsuya WATANABE

## Synopsis:

As pointed out in previous report, (Tetsu-to-Hagané, Vol 47 (1961) pp. 715~720), the degassing effect in vacuum induction melting by carbon should be considered with the study of the phenomenon of the kinetics.

Standing on this point, series of melts of iron-base alloys containing chromium have been made in magnesia crucibles in vacuum by carbon degassing practice, and some fundamentals such as the carbon-oxygen relationship, influence of the hydrostatic pressure on degassing effect, the process of CO bubble formation, crucible reaction and effect of Si during the procedure were investigated.

The results were as follows:

(1) The oxygen in the melt was rapidly reduced down with vigorous boiling. After the boiling was completed, the oxygen reached nearly the constant value. In the author's experiments, the critical value of  $P_{CO}$  at this stage obtained by substitution of the experimental activities of carbon and oxygen was some 10 mmHg regardless of the alloy composition melted.

(2) The oxygen level attainable by carbon degassing process was not influenced by changing the hydrostatic pressure in the vacuum tank in range of  $1\mu\text{Hg}\sim 10\text{ mmHg}$ .

(3) Comparing the change in the carbon and oxygen contents during the melt, the carbon lost was far in excess of that necessary to account for the observed oxygen drop.

(4) The abovementioned results could be explained as follow:

The rapid removal rate of oxygen, at the early stage of the melting, was mainly dependent on the high value of the  $P_{CO}$ . As the internal pressure of CO bubbles was gradually reduced and attained to the summed value of the factors, the hydrostatic pressure and surface tension of the molten metal, that limits growth of the bubbles, the bath became quiescent. It was presumed that an equilibrium state might be set up at the stage when the rate of removal of oxygen from the melt was equal to the rate of solution from the refractory.

(5) In vacuum melting of austenitic stainless steel, the residual oxygen after the carbon-degassing process was determined by the dynamic equilibrium relationship. In this case, the presence of silicon was apt to lower the residual oxygen in comparing with silicon free melts. Such an effect seemed to be attributed to the vaporization of silicon as Si suboxide gas in vacuum.

## I. 結 言

前回の報告で<sup>1)</sup> 筆者は誘導式真空溶解において、鉄基およびニッケル基に Cr を添加した組成について、水素および炭素添加による脱酸についての検討結果を報告し、その結果から誘導式真空溶解において到達しうる脱酸限は平衡式の  $P_{CO}$  に炉内圧力を近似的にあてた平衡値をはるかに逸脱することをしめし、このことは誘導式真空溶解での精錬条件は単に平衡論的観点のみならず、CO 気浄の生成過程、ルツボ反応など速度論的観点

からも考察されねばならないことを指摘した。

筆者は以上の観点にたち 18% Cr-Fe 組成および 18-8 ステンレス鋼の実用合金として AISI-316, 304 の組成について誘導式真空溶解における平衡条件を支配する要因として、脱酸過程または酸素量が定常状態に到達したと考えられた条件下での CO 圧力の値、ルツボとの反応過程などの諸条件、真空中での Si の脱酸能などにつ

\* 昭和 36 年 4 月本会講演大会にて発表

\*\* 日本冶金工業株式会社川崎製造所

いて実験を行ない、若干の熱力学的考察をこころみた。

## II. 実験方法

実験に使用した溶解装置は前回の実験の場合と同様で出力 25 kW 約 60 kC の真空管式高周波発振器を電源にした溶解能力約 10kg の実験炉により行なつた。

使用した溶解原料は電解鉄、電解ニッケル、電解クロムなどの国産純粋材料で、それぞれの含有ガス量は、酸素は、電解鉄の場合 0.03~0.05%，電解ニッケルは 0.005%，電解クロムは 0.5% 程度である。窒素については、電解鉄、電解ニッケルは 0.01% 以下で、電解クロムは 0.03% 程度の含有量のものである。

使用ルツボは国産電融マグネシアルツボを用いた。ルツボ組成の代表例を Table 1 にしめす。

炭素による脱酸の方法、溶解中の炉内圧力、測温方法溶解量などの条件は前回の場合と同様である。

実験はまず純鉄および 18% Cr-Fe の実験組成の合金について、真空中での炭素添加による沸騰精錬を約 90 分間行ない、精錬過程において溶落時より 30 分ごとに試料採取を定期的に行ない、C および O の濃度変化を調査した。このように溶解過程での C、O の濃度変化をすることにより、真空溶解において酸素量が定常状態になるまでの過程をすることができる。

つぎに以上の実験結果を基礎として、誘導式真空溶解での炭素による脱酸限を AISI-304, 316 などのオーステナイト・ステンレス鋼および純鉄の組成について確認する実験を行なつた。マグネシアルツボを用い、真空中で約 60 分間炭素添加による脱酸を行なわせ、溶鋼中の酸素が定常状態に達した後での残留炭素量と酸素量の関係をもとめた。

また誘導式真空溶解では C-O の脱酸平衡の減圧下でのポテンシャルの増加に期待し、Si, Mn などの鋼中に脱酸生成物を残す元素の添加は、脱酸の目的では行なわないといわれているので、この場合前項の炭素のみによる脱酸条件の溶解と平行して Si, Mn を併用した場合のそれぞれについて行なつた。Table 2 におのおの場合の溶解組成をしめす。

## III. 実験結果および考察

### 1. 脱酸過程での C、O の濃度変化

Table 3 に純鉄および 18% Cr-Fe 組成について行なつた精錬溶解過程での溶鋼の成分変化をしめす。

Fig. 1 はこれらの精錬過程での C、O の関係から純鉄およびクロム鋼の組成について、真空溶解で到達しうる脱酸限を定性的にしめしたものである。

Table 1. Typical composition of crucible (%)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Alkalies
0.31	1.76	0.15	0.81	97.03	0.01

Table 2. Composition of AISI-304, 316 stainless steel experimented.

Type	Composition (%)						Remarks
	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	
AISI-304	0	0	15.0	18.0	0	Bal	Si, Mn free
AISI-316	0	0	15.0	18.0	2.0	"	Si, Mn free
AISI-304	<3.0	<1.0	15.0	18.0	0	Bal	Si, Mn present
AISI-316	<3.0	<1.0	15.0	18.0	2.0	"	Si, Mn present

Table 3. Composition change during carbon-degassing vacuum melting.

Heat	Processing time (mn)	C (%)	O (%)	Cr (%)
F-1	0	0.078	0.0062	—
	30	0.056	0.0035	—
	60	0.036	0.0030	—
	90	0.018	0.0015	—
F-2	0	0.236	0.0020	—
	30	0.218	0.0010	—
	60	0.172	0.0007	—
	90	0.145	0.0009	—
G-1	0	0.140	0.0142	18.81
	30	0.091	0.0056	18.20
	60	0.049	0.0042	18.30
	90	0.016	0.0039	17.33
G-2	0	0.233	0.0159	18.70
	30	0.133	0.0061	18.43
	60	0.101	0.0044	17.96
	90	0.069	0.0031	17.33

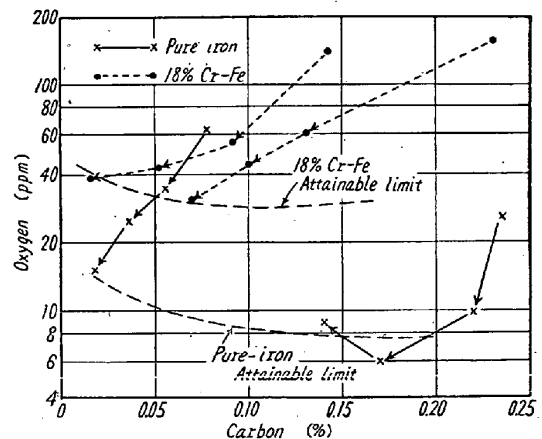
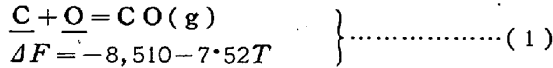


Fig. 1. C-O relation during carbon-degassing vacuum melting of pure iron and 18% Cr-Fe.

これらの結果を考察すると、真空中での C-O 反応は溶解初期の 30分~40分 の間に烈しい沸騰と炭素量の減少をともなつて急速に進行して酸素量は低下し、ほぼ真空溶解での到達可能な定常値まで除去された後は、酸素量はあまり変化なく脱炭現象のみを生ずる。

クロム鋼の炭素による脱酸平衡は次式<sup>2)</sup>でしめされる。



$$K = P_{CO} / a_C \cdot a_O \dots\dots\dots (2)$$

$$K = P_{CO} / [\%C \cdot f'_O \cdot f''_O \cdot f^{Cr}_C] \dots\dots\dots (3)$$

$$[\%O \cdot f'_O \cdot f''_O \cdot f^{Cr}_O] \dots\dots\dots (3)$$

BENETT<sup>3)</sup>などは炭素鋼について類似の実験を行ない、真空溶解での脱酸効果の評価を(2)式の平衡式にC, Oの活量を導入し、CO 圧を求めてこの値について論じている。すなわち、このようなデータの処理の方法により、炭素量の異なる組成の溶解での脱酸効果を  $P_{CO}$  の値の大小により比較することができる。

(3)式中の相互作用助係数は(4)式にしめす数値を用い各精錬過程でのCO 圧を求めると Fig. 2 にしめすごとくなる。(4)式の引用数値は CHIPMAN<sup>4)</sup> その他の論文中<sup>5)6)7)</sup>の数値および  $f'_O$  は BENETT<sup>3)</sup>が真空溶解

$$\left. \begin{aligned} \log f'_C &= 0.195[\%C] \\ \log f''_O &= -0.36[\%O] \\ \log f^{Cr}_C &= -0.020[\%Cr] \\ \log f^{Cr}_O &= -0.67[\%C] \\ \log f'_O &= -0.20[\%O] \\ \log f^{Cr}_O &= -0.041[\%Cr] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

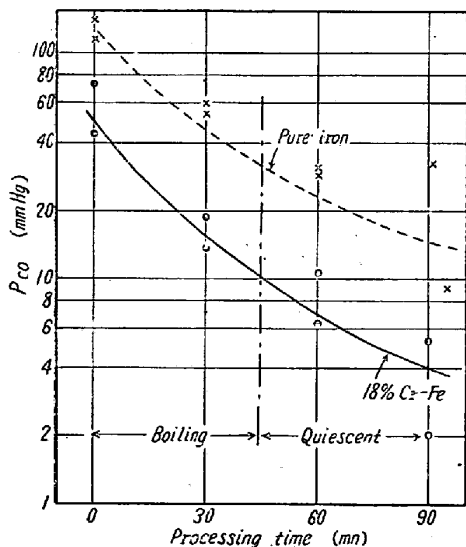
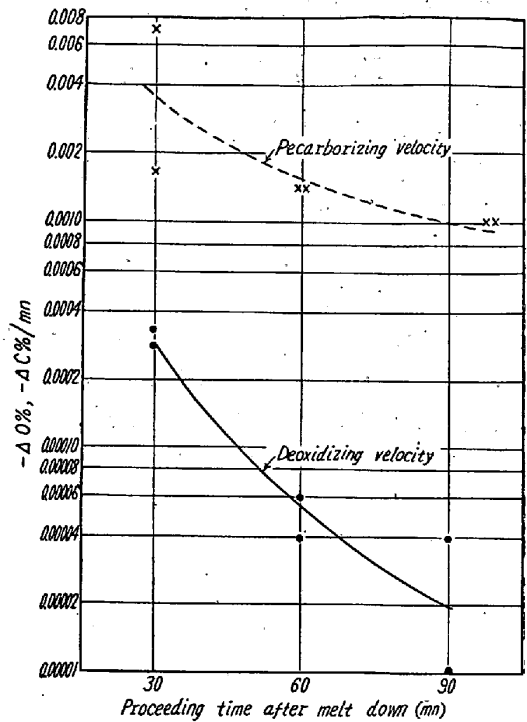


Fig. 2. Change in  $P_{CO}$  during carbon-degassing vacuum melting.



註) 図中 Pecarborizing velocity とあるは Decarborizing velocity の誤り

Fig. 3. Rate of carbon and oxygen removal during vacuum induction melting of 18% Cr-Fe.

での平衡実験から求めた数値を引用した。

すなわち、18% Cr-Fe 組成合金の場合沸騰期において  $P_{CO}$  は 70mmHg 程度から 10mmHg 程度までに急速に低下し、溶鋼が鎮静した時期においてもさらに低下してゆく。酸素量変化と  $P_{CO}$  変化をあわせて考察すると、酸素量がほぼ一定値を維持する鎮静期に達した時期での  $P_{CO}$  はこの場合約 10mmHg 程度である。それ以後は後述するように、ルツボから導入される酸素との反応による脱酸現象のため見かけ上の  $P_{CO}$  は低い値をしめすが、この時期での  $P_{CO}$  値は脱酸効果の評価する基準とはならない。純鉄組成の場合クロム鋼の場合より  $P_{CO}$  値が高い値でえられたことは、真空溶融法による酸素分析値の下限値の検出限度によるものと考えられる。18% Cr-Fe 系組成の場合について、精錬時の経過時間各段階での脱酸、脱炭速度を Fig. 3 にしめす。すなわち脱炭速度は沸騰期において大きな値をしめし、鎮静期においてはほぼ一定の脱炭速度を維持する。一方脱酸速度は精錬初期の沸騰期においては大きな値をしめすが、定常状態にはいつてからは、negligibly small value におちる。しかも酸素および炭素の減少比率は酸素減少量の約 10 倍の order の脱炭量をしめした。単に溶鋼中の酸素および炭素に着目すれば、脱酸のための炭素消費量は(1)式の化学当量比で減少すべきである

が、脱炭量と脱酸量に大きな差が検出されたことは、溶解全期を通じてルツボ材からの酸素の供給が間断なく行なわれていることをしめし、溶鋼中の酸素が定常状態をしめた時期では、ルツボ材からの酸素の供給と脱酸速度がつりあつた状態で、溶鋼中の酸素は変化することなくほぼ一定の酸素量をしめすものと考えられる。

また沸騰期において効果的な脱酸速度が得られたことは、CO 気泡の生成が寄与しているものと思われる。丹羽<sup>9)</sup>、SAMARIN<sup>9)</sup>らの研究によれば、真空溶解での炭素による脱酸過程のCO 気泡の生成過程はつぎのごとく考えられている。すなわちCO 気泡圧の構成要素は炉内静圧、気泡が生成する位置の鋼浴静圧および気泡の表面エネルギーからなるものとしている。

$$P_{CO} = P_1 + \rho h + 2\sigma / r \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし

- $P_1$ : 炉内静圧
- $\rho$ : 鋼浴の比重
- $h$ : 気泡が生成する位置での鋼浴の深さ
- $r$ : 気泡径

真空溶解では炉内静圧  $P_1$  は無視できるものとするれば  $h = 0$  とすると  $P_{CO}$  は事実上  $2\sigma / r$  に依存することとなり、減圧条件は気泡径の大きい場合に炭素の脱酸力を増加する結果をあたえるが、気泡径の小さい場合には鋼浴上の圧力をさらに下げても  $P_{CO}$  の値を減少する結果とはならない。すなわち炭素の脱酸力増加効果と真空度は

平行しないことになる。

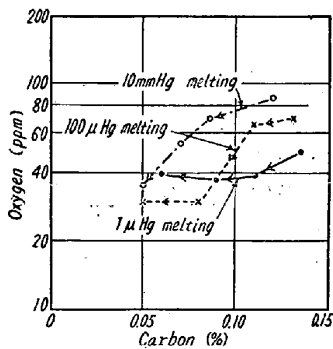


Fig. 4. C-O relation during carbon-degassing vacuum melting of 18-10 Cr-Ni stainless steel under various pressure.

のである。これらの結果はこのように炉内静圧を変化せしめた場合においても、炭素の脱酸力の相違はほとんどみとめられず、前述の考察の妥当性をしめすものである。

このように炭素による脱酸過程でCO 気泡が生成されるためには、CO 気泡圧が鋼浴静圧、CO 気浄表面エネルギーなどの気泡生成を抑制する諸因子の総和より大きいことが必要である。すなわち、

$$P_{CO} > \rho h + 2\sigma / r \quad \dots\dots\dots (6)$$

一方CO 気泡の生成はルツボの rough surface がきつかけとなることは定説<sup>8)9)</sup>となつているから、この場合(5)、(6)式の  $r$  はルツボの凹凸径に一致するはずのものであり、したがつてルツボの rough surface に対応する  $P_{CO}$  が誘導式真空溶解での炭素による脱酸限界ということになる。

溶鋼中での均一反応が反応系元素の反応界面への拡散が律速段階であるという考えで<sup>8)10)11)</sup>炭素による脱酸過程を考察すると、この場合酸素の反応界面への移動が律速段階となる。酸素の伝達速度は次式で表わされる。

$$\dot{n}_O = A \cdot D_0 / \delta_0 [\text{Co}(\text{bulk}) - \text{Co}(\text{equilibrium})] \quad \dots\dots\dots (7)$$

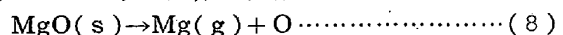
ただし

- $\dot{n}_O$ : 単位時間当りのOの移動量(mol/Sec)
- $A$ : 反応界面表面積
- $D_0$ : Oの拡散係数
- $\delta_0$ : 反応界面の厚さ
- Co(bulk): 溶鋼中のOの濃度
- Co(equilibrium): 反応界面でのOの濃度

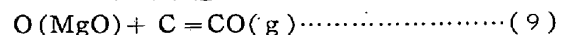
この場合 Co(equilibrium) は(2)式からえられる平衡値で与えられる。

すなわち炭素による脱酸過程の反応速度は反応界面の表面積と溶鋼中の酸素濃度に依存するものとしてよい。精錬初期の段階では鋼浴中の酸素濃度の高いこと、沸騰現象による反応界面の表面積が増加していることにより、脱酸は効果的に進行してゆくが、CO 気泡圧がルツボの rough surface に見合う定常値まで到達するとCO 気泡の生成はやみ定常状態にはいる。

一方ルツボからの酸素の供給はつぎの反応による。



(8)式の解離速度はMg 蒸気と溶鋼中の酸素の除去速度に依存するから、排気速度が一定の条件下ではこの反応は間断なく進行しているものと考えてさしつかえない。したがつて定常状態に入つた後での炭素は



の反応により、ルツボ材から導入される酸素の除去に消費され、そのため溶鋼中の酸素量は定常状態を維持しつつ脱炭現象が観察されるものと考察される。

## 2. 炭素による脱酸平衡について

前述までに、誘導式真空溶解の炭素による脱酸にさいしての定常状態になる過程を主として速度論的観点から考察を行なつた。これらの実験結果を基礎として、実用規格合金について、炭素による脱酸を行ない、定常状態に到達したと思われる状態におけるC、Oの平衡濃度よ

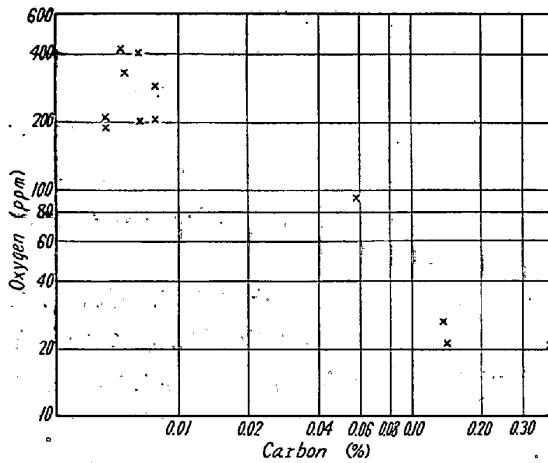


Fig. 5. Relation between residual  $\underline{C}$  and  $\underline{O}$  of Si free AISI-304 and 316 stainless steel.

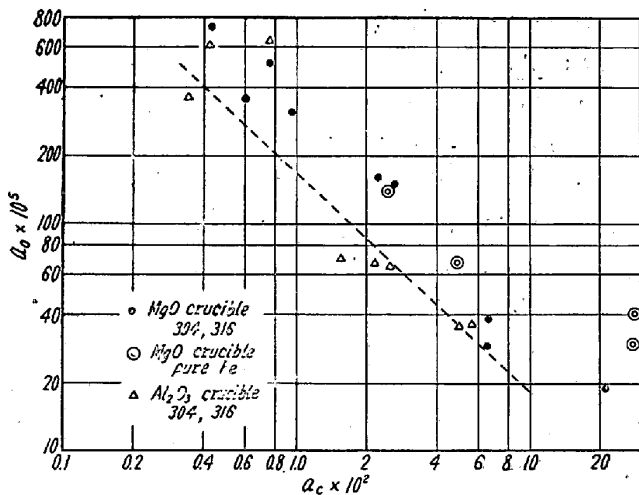


Fig. 6.  $a_c$ - $a_0$  relationship in vacuum induction melting.

り  $P_{CO}$  値を求めた。

Fig. 5 に Si を含有しない AISI-304, 316 および純鉄について真空中で種々の量で炭素を添加し、約 60 分間保持した後での到達酸素量と残留炭素の関係を示す。すなわち最終到達酸素量は残留炭素の関連下で整理する。これらの関係を (4) 式の相互作用助係数を用いて  $\underline{O}$ ,  $\underline{C}$  パーセント濃度を活量で表示し、 $a_c$ ,  $a_0$  の関係をしめすと Fig. 6 のごとくになる。これらの結果から  $P_{CO}$  値を概想すると、純鉄の高炭素濃度の場合を除いて純鉄、ステンレス鋼組成の場合ともにほぼ一定値がえられ、マグネシアルツボの場合約 10mmHg, アルミナルツボの場合はこれよりやや低い値がえられた。すなわち前項の実験で酸素量が定常状態になる時期での  $P_{CO}$  値とほぼ一致した値である。

アルミナルツボの場合、マグネシアルツボよりやや低

い値となつたことは、ルツボよりくる Al の影響か、マグネシアルツボとのルツボ表面条件の相違によるものかはつきりしない。純鉄の高炭素濃度側で  $P_{CO}$  値が逸脱したことは、前項の場合と同様酸素分析精度の検出限度に起因するものと思われる。

### 3. 珪素を含有するステンレス鋼の脱酸平衡

前項の実験と同様の過程で Si 3% 以下を含有するオーステナイト・ステンレス鋼について炭素添加による脱酸を行なつた場合の効果を調査した。この場合 Si はあらかじめ他の主原料とともに装入して溶解を行なつたものである。Fig. 7 に到達酸素量と残留炭素との関係をしめす。この場合前述の Si を含まない組成のものより到達酸素値は低くなる傾向がえられた。Si 量と到達酸素量との関係を求めると Fig. 8 にしめすごとく、Si 含有量で概ね傾向がえられる。

真空溶解の Si による脱酸効果は、ステンレス鋼の場合についての SAMARIN の報告があり、Si による脱酸効果を指摘しているがなら理論的な考察がなされていない。斎藤氏<sup>11)</sup>などによれば真空溶解で Si を添加した場合、Si-suboxide ガスの生成による脱酸効果の可能

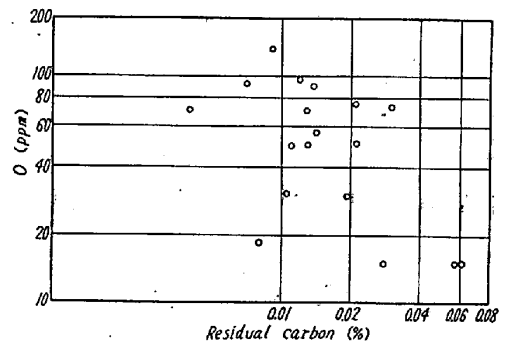


Fig. 7. Relationship between  $\underline{C}$  and  $\underline{O}$  of AISI-304 and 316 stainless steel containing Si.

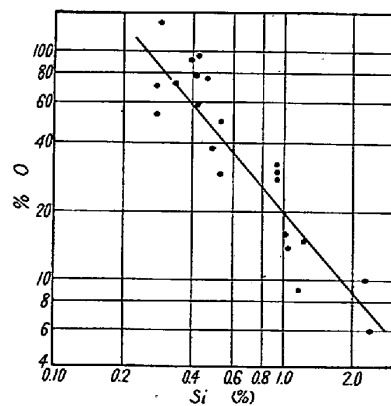


Fig. 8. Effect of Si content on deoxidation in vacuum induction melting of AISI 304 and 316 stainless steel.

性を指摘している。

溶鉄中の Si と酸素による SiO<sub>2</sub> ガス生成の自由エネルギー変化は次式でしめされる。

$$\left. \begin{aligned} \text{Si} + \text{O} &= \text{SiO}(\text{g}) \\ \Delta F &= -7,090 + 5.88T \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

$$\left. \begin{aligned} K &= P_{\text{SiO}}/P_{\text{SiO}}/a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}} \\ K_{1600^\circ\text{C}} &= 0.3942 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

Si による SiO<sub>2</sub> 生成の脱酸平衡は

$$\left. \begin{aligned} \text{Si} + 2\text{O} &= \text{SiO}_2(\text{s}) \\ \Delta F &= -146,500 + 56.3T \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

(10), (12)式より減圧条件では silica の析出をみない酸素含量の低い範囲において SiO<sub>2</sub> ガスを蒸発することにより脱酸の行なわれる可能性のあることをしめしている。

一方 Si の 1600°C における熱力学データはつぎのごとくである。

$$\left. \begin{aligned} \text{Si 純粋系での蒸気圧: } &0.42\text{mmHg} \\ \text{活量係数 } r^0 &: 0.0072 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

以上の数値から、1% Si-Fe 溶鋼中の P<sub>Si</sub> を求めると、6×10<sup>-5</sup>mmHg 程度の値となり、実用溶解真空度の範域で 1% 以上の Si 濃度まで存在可能である。

Fig. 8 でえられた試験結果から (11) 式を用い、P<sub>SiO</sub> の値を近似的に求めてみると 1mmHg 以下の order となる。(1)式の炭素による脱酸平衡式と (10) 式の SiO<sub>2</sub> ガス生成の脱酸平衡式 P<sub>CO</sub>, P<sub>SiO</sub> にそれぞれ同一圧力の数値をあたえて、実験範域の C, Si 濃度を考慮すると、あきらかに炭素による脱酸ポテンシャルの方が大きく、このような条件を想定すると、Si を共存せしめることにより、炭素単独の場合よりもさらに到達酸素量が低下する可能性は考えられない。

したがって本実験でえられた Si による脱酸効果は、(11)式の SiO<sub>2</sub> 生成の脱酸反応が C-O 反応のように、ルツボの表面条件に関連して CO 気泡圧に制約をうけることなく、SiO<sub>2</sub> としての Si の蒸発現象が脱酸効果を律速しているものと思われる。

#### IV. 総 括

実験室的規模の誘導式真空溶解装置を用い、マグネシウムルツボ中で鉄基にクロムを含有する組成について炭素による脱酸処理を行ない、溶解中の雰囲気圧力の脱酸効果への影響、脱酸過程での炭素、酸素の濃度変化、CO 気泡の生成過程、ルツボ反応などについて考察を行なった。さらに鉄基実用合金として、オーステナイト・ステンレス鋼について炭素による脱酸の限界を求め、同時に Si を配合した場合の効果につき実験を行なった。これ

らの結果を総括するとつぎのごとくである。

(1) 炭素による脱酸過程では、C-O反応による脱酸反応は精錬段階の初期において沸騰現象をともなつて急速に酸素量は低下し、以後は溶鋼中の酸素は定常状態をしめす。本実験におけるこの段階の P<sub>CO</sub> 値は約 10 mmHg であつた。

(2) 10mmHg 以下の圧力で炉内静圧を種々に変化せしめて炭素による脱酸を行なした場合は、到達酸素値は炉内静圧に関係なく一定の酸素値がえられた。

(3) 溶解中の炭素および酸素の濃度変化を比較すると、脱炭量は酸素の除去された量に比較していちじるしく大きい値をしめした。

(4) 以上のことより、誘導式真空溶解での炭素による脱酸過程はつぎのように考えられる。すなわち溶解初期においては P<sub>CO</sub> 値はきわめて高い値をしめすため十分なる沸騰現象が生じ有効な脱酸速度がえられる。CO 気泡圧が気泡表面エネルギーなど気泡生成を抑制する因子の圧力値まで低下すると気泡の生成はやみ、鋼浴中の酸素は定常状態をしめす。この段階においては、ルツボから導入される酸素の導入速度と脱酸速度がつりあつて、ほぼ一定の酸素値をしめすものと考えられる。

(5) AISI-304, 316 の実用合金組成について行なつた炭素による脱酸での到達酸素量はほぼ残炭素との関連下で整理される。Si を含有する組成のものは含有しないものに比較し到達酸素値は低くなる。このような真空溶解での Si の効果は SiO<sub>2</sub> としての Si の蒸発現象が寄与しているものと思われる。

(昭和 36 年 5 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 川畑, 渡辺: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 715~720
- 2) Basic Open Hearth Steelmaking: AIME (1951)
- 3) G. H. BENNETT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), pp 174~180 June.
- 4) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), pp 97~106 June
- 5) F. D. RICHARDSON, W. E. DENNIS: Trans. Farad. Soc., 49 (1953) 171~179
- 6) E. T. TURKDOGAN et al: Acta Met., 4 (1956) 396~406
- 7) T. P. FLORIDIS, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 212 (1958) 549~553
- 8) 丹羽, 下地, 伊藤: 学振 19 委 4668
- 9) A. M. SAMARIN: "Vacuum Metallurgy". R. Bunshah (Ed.), 255~265
- 10) T. B. KING: "Kinetics in Vacuum Metallurgy". New York University Vacuum Metallurgy Course, June (1958)
- 11) 斎藤, 川合: 学振 19 委 5862