

クロムを含有する鉄基およびニッケル基合金の誘導式 真空溶解法による脱ガスの研究*

川畑正夫**・渡辺哲弥**

Study of Degassing from Iron-Base and Nickel-Base Alloys Containing Chromium by Vacuum-Induction Melting.

Masao KAWAHATA and Tetsuya WATANABE.

Synopsis:

The growing interest in vacuum melting for production of alloys has promoted investigation of the variables in the process. One of the advantage of vacuum melting is the opportunity for reduction of oxygen content of the melt by the use of hydrogen or carbon, and reaction products of those are gas phases. This investigation dealt with the carbon-and-hydrogen refining phases of the process in vacuum induction melting of iron-base and nickel-base alloys containing 0~20% chromium which are major composition of heat-resisting steel. Attainable limit of gas content in vacuum melting has also been investigated with standard commercial alloys, AISI type 304 and Inconel.

Electrolytic materials weighting about 2 to 5 kg were melted in an Al_2O_3 crucible by using a laboratory-scale vacuum induction apparatus.

In the case of carbon reduction, 0~0.30% of granular graphite was added into the melt after the charge had been completely melted down, and the melt which was kept in vacuum during an hour for boiling and degassing.

In the case of hydrogen reduction, the melt was impinged for an hour with a stream of dry hydrogen, the dew point of which was varied in a range from $-30^\circ C$ to $-70^\circ C$. During deoxidation processes of both cases, the molten metal was kept at $1570\sim 1620^\circ C$.

Results were as follows:

1. Attainable oxygen level in nickel-base alloy was considered to be lower than in iron-base alloy in any reduction practice. The amount of oxygen attainable after reduction practice was increased by addition of chromium.
2. The oxygen and the nitrogen of standard commercial alloys finally attained by carbon treatment were respectively below 0.0010% and 0.0030% which were some tenths of those by the conventional method.
3. Deoxidation by dry hydrogen was incapable for reducing oxygen content in the alloys and metals except in pure nickel regardless of the dew point of hydrogen used.
4. The oxygen and nitrogen values obtained experimentally were extremely higher than the equilibrium values theoretically calculated. Therefore it may be presumed that, regarding the degassing by vacuum induction melting, the process of CO gas bubble formation and crucible reaction should be studied in conjunction with a study of the phenomenon from the kinetic point of view.

I. 結 言

ステンレス鋼、超耐熱合金の製鋼手段として誘導式真空溶解法が有効であることはすでに広く認められている。誘導式真空溶解法の特徴として大気との接触による溶鋼の汚染防止という消極的な効果のみならず、減圧下に溶湯をさらすことによる窒素、水素の脱ガス、さらに脱酸生成物が気体であるために、減圧下で脱酸力を増加するところの炭素を溶鋼に添加することや、水素ガス中で溶解することによる脱酸など積極的精練効果が期待で

きる。われわれは実験室的規模の溶解炉を用い、鉄基およびニッケル基にクロムを0~20%含有する実験組成の合金および若干のステンレス鋼および耐熱鋼実用合金について、溶鋼中への炭素添加および水素気流中の溶解を手段とした脱ガスに関する実験を行なった。

II. 実験方法

出力 25kW 約 60kC の真空管式高周波発振器を電源

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

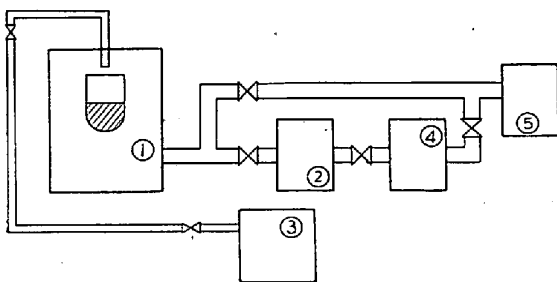
** 日本冶金工業株式会社川崎製造所

Table 1. Chemical composition of raw materials. (%)

Materials	C	Si	Mn	P	S	O	N
Electrolytic iron	0.015	0.004	0.007	0.002	0.005	0.0054	0.004
Electrolytic nickel	0.010	0.010	0.010	0.001	0.001	0.0025	0.007
Electrolytic chromium	0.018	0.010	0.010	0.002	0.024	0.55	0.026

Table 2. Typical composition of the material for crucibles (%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Alkalies	Total
98.19	1.23	0.16	0.05	0.12	0.18	99.93



① Vacuum tank (250 l) ④ 4" oil ejector pump
 ② 8" oil diffusion pump ⑤ 1800 l rotary pump
 ③ Gas reserving tank

Fig. 1. Apparatus for vacuum induction melting.

にし加熱コイルが真空槽内に含まれる形式の溶解能力約 10 kg の実験用真空溶解炉により行なつた。真空槽には水素ガスによる溶鋼処理ができるように、ルツボの上部にガス吹付用のノズルを付し、乾燥された水素は炉外に設置された貯蔵槽から供給されるようにした。装置の概要を Fig. 1 に示す。実験に使用した製鋼原料は市販純度の電解金属で、その分析値を Table 1 に示す。ルツボは内径 90mmφ のアルミナルツボを使用した。ルツボの化学組成を Table 2 に示す。

溶解量は 2~5 kg で予め目標組成となるように原料をルツボ中に配合した。炭素による脱酸の方法はつぎのように行なわれた。溶解後、米粒大に破碎した炭素電極屑を装入量の 0~0.30% の範囲のいろいろの量に添加し真空中で約 1 時間保持し、沸騰精錬を行なつた。一部の溶解では沸騰精錬時の初期にアルゴンガスを封入し急激な沸騰の開始を制御した。溶解中の真空度は 1~10 μ Hg 程度であつた。水素ガスによる脱酸の方法はつぎのように行なつた。市販ボンベガスをシリカゲル、パラジウム、五酸化磷、液体酸素トラップ、金属チタン (900°C) をこの順序でとおして乾燥を行なう。この場合乾燥条件を変化させて露点温度を -30°C ~ -70°C の範囲で変化

させたものを溶落後ただちにガス導入弁を通じて溶湯表面約 100mm 上部に位置するノズルをとおして流量 4~6 l/mn, 風圧約 50mmHg で溶湯表面に吹付けながらこの間油廻転ポンプにより連続的に排気し、真空槽内圧力を 3~5mmHg に保持した。このような処理を約 1 時間行なつたのちガス導入弁を閉止して排気し、真空度の回復をます鑄込を行なつた。脱ガス期の溶鋼温度は光高温計により真空槽の覗き穴のガラスをとおして測定したが、ガラス面への金属の蒸着のため正確な制御はきし難く、発振器の出力を調整することにより、おおむね 1570°C ~ 1620°C の間に保持した。溶製試料は 40mmφ の銅製水冷金型に鑄造し、これを熱間鍛造後真空溶融法による酸素分析およびマイクロケルダール法による窒素の分析に供した。

III. 実験結果および考察

(1) 炭素添加による脱酸

クロム含有量を異にする鉄基およびニッケル基合金について炭素使用量と最終到達酸素量の関係を Fig. 2 に示す。また残留炭素量と最終到達酸素量の関係を Fig. 3 に示す。この結果から明らかなようにニッケル基のものは、鉄合金よりも脱酸が容易であり、いずれの場合でもクロムが添加されると脱酸効果が減退する。文献¹⁾によ

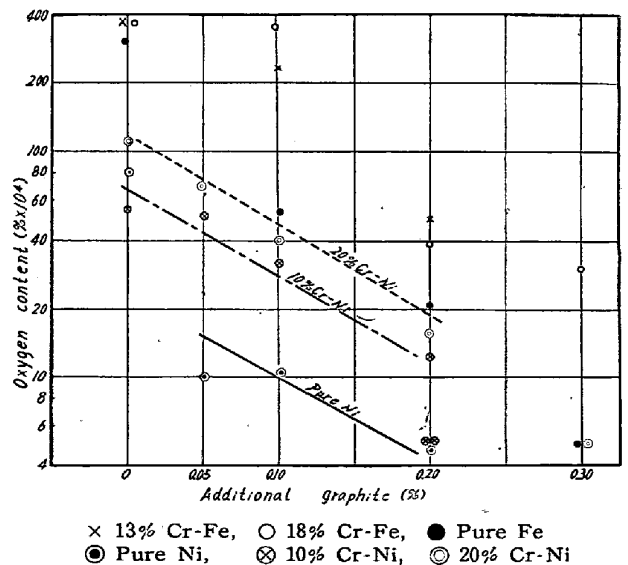


Fig. 2. Relationship between the final oxygen content and the amount of added graphite in vacuum induction melting.

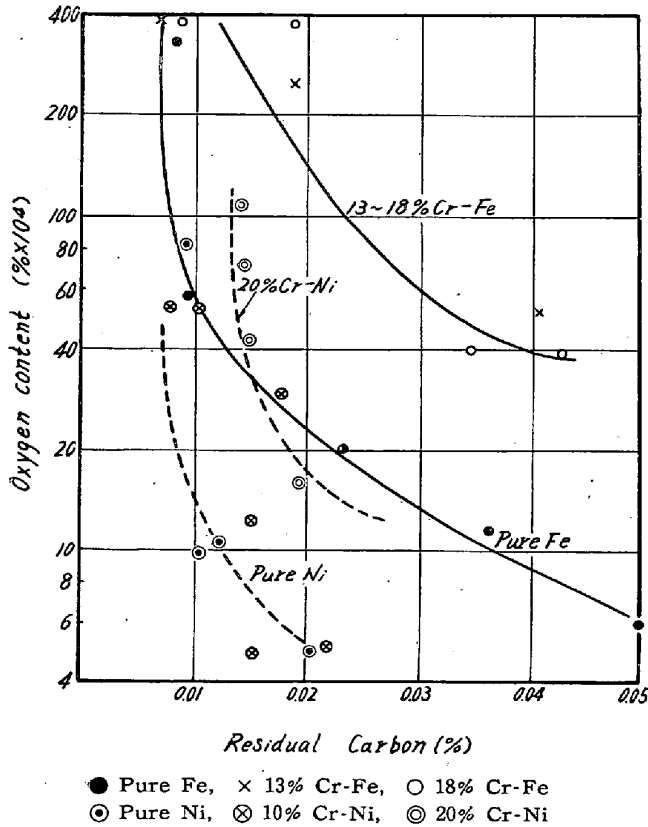


Fig. 3. Relationship between the final oxygen content and the residual carbon in vacuum induction melting.

る純鉄の場合のC—Oの平衡は低濃度側での炭素の活量はパーセント濃度に等しいとすれば次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} C + O &= (g)CO \\ \Delta F &= -8,510 - 7.52T \\ K &= P_{CO} / [\%C][\%O] \\ K_{1600^\circ C} &= 432 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

純ニッケルの場合、実験値は報告されていないが、純ニッケル溶液中への酸素の溶解時の自由エネルギー変化についてのCHIPMAN²⁾のデータを便宜的に炭素のそれは純鉄への溶解エネルギーの数値をそのまま使用して近似的に求めるとつぎのごとくなる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta F &= -22,700 - 7.8T \\ K_{1600^\circ C} &= 22.6 \times 10^4 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

かりに溶解真空度を 10⁻⁴atm とし平衡まで脱酸が到達したとすると [%C] × [%O] の値は純鉄の場合でも 2.3 × 10⁻⁷、純ニッケルの場合 4.3 × 10⁻⁹ となり、上述の実験結果は理論値より相当高いが、実験的にえられた合金基質組成による脱酸効果の相違は、上記のような理論的な相違と定性的に一致する。

(2) 水素ガスによる脱酸

純鉄、純ニッケル、およびクロムを含有する鉄基、ニッケル基合金について、導入した水素ガスの露点温度と

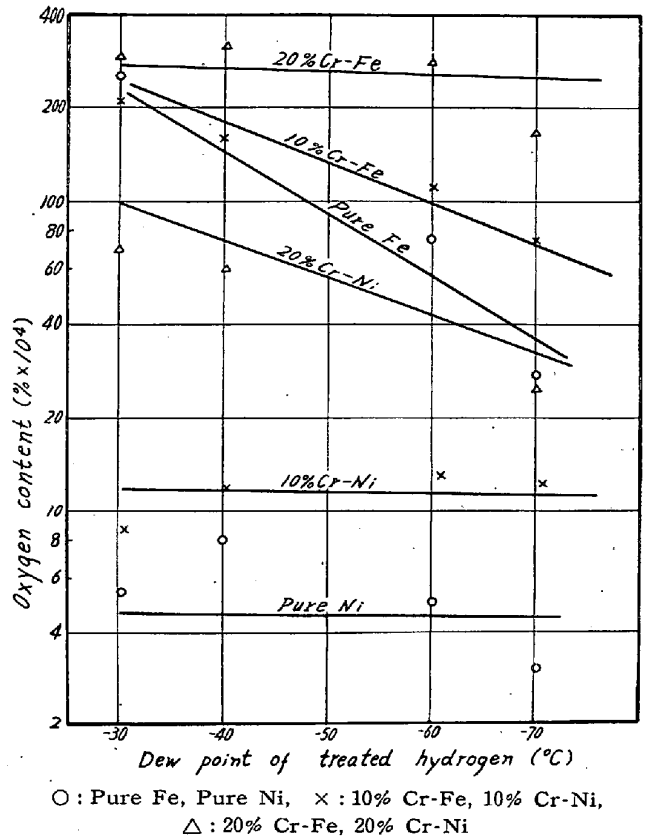


Fig. 4. Effect of hydrogen treatment upon the final oxygen content of Fe-base and Ni-base alloys in vacuum induction industry.

最終到達酸素量との関係を Fig. 4 に示す。この結果もまたニッケル基合金の方が鉄基合金よりも脱酸が容易であることを示している。鉄基合金は工業的に得られる純度の水素ではほとんど効果的な脱酸ができなかつたが、純ニッケルまたは比較的クロム含有量の低いニッケルクロム合金の場合には効果が大きかつた。純鉄の場合の水素ガスによる脱酸平衡は次式¹⁾により示される。

$$\left. \begin{aligned} O + H_2(g) &= H_2O(g) \\ \Delta F &= -32,250 + 14.50T \\ K &= P_{H_2O} / [\%O]P_{H_2} \\ K_{1600^\circ C} &= 3.93 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

つぎに純ニッケルの場合は WREIDT, CHIPMAN²⁾の測定結果によれば、つぎのごとくなる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta F &= -45,900 + 14.2T \\ K_{1600^\circ C} &= 1791 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

これらの平衡恒数から実験に使用した範囲の乾燥条件の水素ガスと平衡する酸素量を求めると平衡酸素量の値は前述の炭素による脱酸の場合と同程度の桁数となる。

(3) クロムの脱酸効果におよぼす影響

ステンレス鋼、耐熱鋼の主要合金成分であるクロムは溶鋼中の酸素を拘束し活量を変える。溶鋼中の酸素に対

するクロムの相互作用係数として CHIPMAN は次式を与えている³⁾。

$$\log f_0^{Cr} = -0.041[\%Cr] \dots\dots\dots(5)$$

この場合の (1) および (3) 式の脱酸平衡はそれぞれ

$$K = P_{CO} / [\%C] \cdot [f_0^{Cr} \cdot \%O] \dots\dots\dots(6)^*$$

$$K = P_{H_2O} / [f_0^{Cr} \cdot \%O] P_{H_2} \dots\dots\dots(7)$$

となり合金中のクロム含有量が増加するにしたがつて脱酸効果は純鉄、純ニッケルの場合よりも低下することになる。上述の実験結果でクロムが合金された場合の脱酸効果の低下はこのようなことで説明される。

以上上述までの実験結果はそれぞれの溶解条件について、合金組成と到達した酸素残留量との関係が定性的に平衡条件から期待できる関係と一致するのみで、定量的には酸素濃度は平衡値よりもはるかに高く、平衡論的にいえば炭素を添加しても、水素気流中で溶解しても同程度の脱酸が期待できるにもかかわらず実験値では水素による脱酸を行なった場合の脱酸効果が劣っている。これは誘導式真空溶解法による脱酸効果は、このような平衡論的観点からの考察のみならず、ルツボ耐火材と溶鋼の反応や、CO 気泡の生成過程など速度論的条件を含めて解析されねばならないためと考えられる。

(*厳密に表現すれば f_0 , f_0^{Cr} の影響も考慮されねばならないが、これは f_0^{Cr} にくらべて無視できるものとした。)

(4) 脱窒について

上述した単なる減圧下での溶解および炭素または水素による脱酸処理が行なわれた各溶解の最終窒素量とクロム含有量との関係を Fig. 5 に示す。クロム含有量の増加にしたがつて最終窒素量が高くなる傾向が認められ、

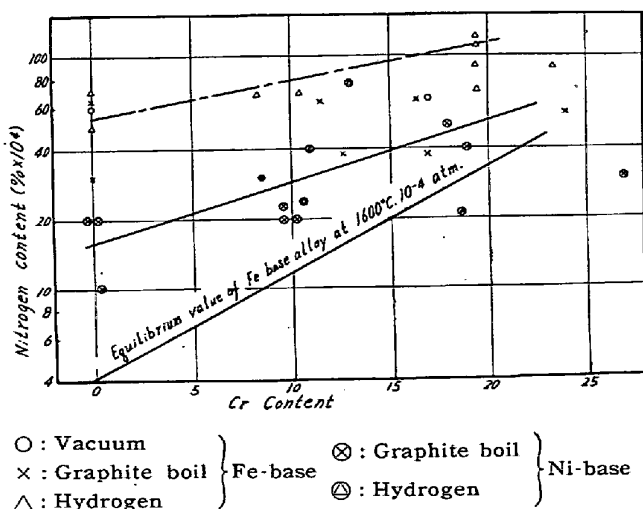


Fig. 5. Effect of nitrogen degassing in vacuum melting of Fe-base and Ni-base alloys by vacuum degassing practice.

この場合にもニッケル基合金の方がやや脱窒が良好である。また脱ガス法による相違としては炭素による脱酸処理を行なった溶解の窒素が他よりも稍低い結果が得られた。脱窒の平衡は SIEVERTS の法則から

$$N_2(g) = 2N \dots\dots\dots(8)$$

$$a_N = K_1 \sqrt{P_{N_2}}$$

純鉄の 1600°C における 1 気圧のガス相と平衡する窒素は 0.04% であるから⁴⁾

$$f_N^{Cr} \cdot \%N = 0.040 \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots\dots(9)$$

ここに溶鉄中の窒素に対するクロムの相互作用係数は、1600°C において次式が与えられている³⁾。

$$\log f_N^{Cr} = -0.040[\%Cr] \dots\dots\dots(10)$$

Fig. 5 に示した平衡値は炉内真空度を 10^{-4}atm として (9), (10) 式から求めた値であり、この場合もまた平衡値は実験的に得られた窒素残留量よりも相当低く、平衡状態までの到達の困難なことが示されている。実際問題として配合された原料中の窒素含有量を算出してみると、原料に随伴して導入された窒素はあまり除去されておらず、真空溶解といえども窒素を制限するためには原料の選択が重要であると考えられる。

(5) 実用合金の脱ガス試験

鉄基実用合金として各種オーステナイト・ステンレス鋼を、ニッケル基実用合金として Inconel および Inconel-X をえらび実験を行なった。それぞれの標準組成を Table 3 に示す。Fig. 6, Fig. 7 はそれぞれ炭素による脱酸処理を行なった場合最終酸素量および最終窒素量と溶鋼への炭素添加量の関係を示す。脱ガス時間はい

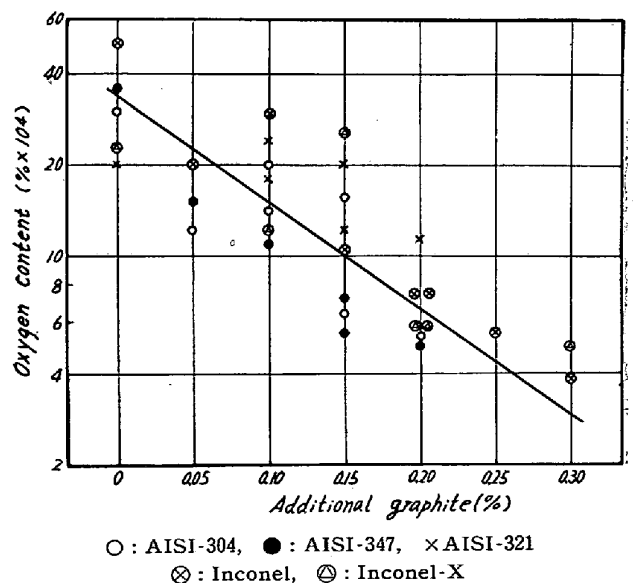


Fig. 6. Effect of graphite addition on the final oxygen content in vacuum melting of commercial alloys.

Table 3. Nominal composition of commercial alloys (%).

Alloys	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cb	Ti	Al	Fe
AISI-304	0.06	0.40	1.00	9.50	18.50	—	—	—	Bal
AISI-347	0.06	0.40	1.50	10.50	18.00	0.80	—	—	//
AISI-321	0.06	0.40	1.00	10.50	18.00	—	0.30	—	//
Inconel	0.06	0.30	0.60	Bal	15.00	—	—	—	5.00
Inconel X	0.06	0.30	0.60	Bal	15.00	1.00	2.50	0.80	7.00

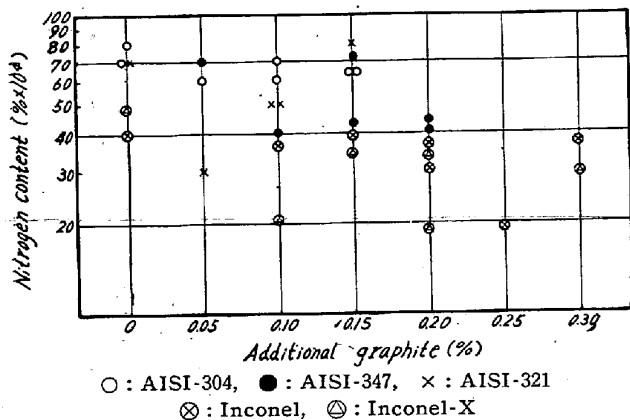


Fig. 7. Effect of graphite addition on the final nitrogen content in vacuum melting of commercial alloys.

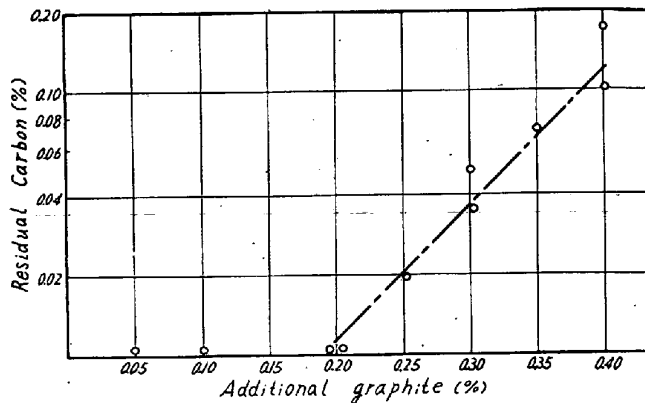


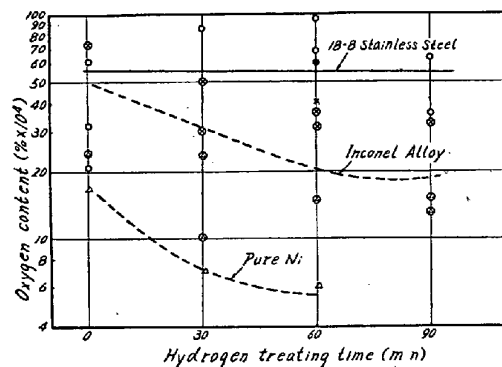
Fig. 8. Relationship between the amount of graphite added and residual carbon in melt in vacuum melting of 18-8 stainless steel.

ずれも一時間とした。炭素使用量の多いものほど良好な脱酸効果がえられ、脱酸効果の良い場合には真空溶解法のガス分析の検出感度の限度である 10 ppm 以下まで脱酸される。ステンレス鋼にインコネル系合金を比較すると、このような多元実用合金では、上述した鉄基合金とニッケル基合金の間にみられるような明瞭な脱酸効果の相違は他の影響のために必ずしもあらわれてこない。大気中溶解の場合にこの種合金で普通に到達しうる酸素量は 50~150ppm の範囲であるから一応両者とも真空溶解の目的は達せられたものとみなされる。窒素については炭素使用量の多いものほど良好な脱窒効果がえられているが、酸素の場合ほど顕著ではない。この実験での到達窒素量はステンレス鋼では 30~80 ppm に対し Inconel 系合金では 20~50 ppm であり、ニッケル基合金の方がやや低い値を示した。いずれも大気溶解材のガス含有量に比し約 1/10 程度の値である。

溶鋼に炭素を添加して脱酸を行なう場合、脱酸反応のために消費される炭素量は主として原料に随伴して導入される酸素量に支配される。Fig. 8 はステンレス鋼の場合について炭素使用量と沸騰精錬一時間後の鋼浴中に残留した炭素量との関係を示したものであり、炭素添加量がある量以上に増加するにつれ鋼浴中に残留する炭素量が増加しはじめる。もちろん定量的な炭素添加量と残留量との関係は原材料の条件により異なつた結果が得られる

はずのものである。

水素気流中で脱酸処理を行なつた場合の脱酸処理時間と最終到達酸素量との関係を Fig. 9, Fig. 10 に示した。使用した水素ガスの露点温度は -50°C に一定した。Inconel 系合金の場合にはやや脱酸が進行したが、ステンレス鋼の場合ほとんど脱酸効果がみとめられず、炭素処理に比較していちじるしく効果が少ない。窒素は両者とも脱ガス時間が長いほど低下するが、この場合もニッケル基合金の方が低くなる。



○ : AISI-304, ● : AISI-347, × : AISI-321
⊗ : Inconel, ⊙ : Inconel-X, △ : Pure Ni

Fig. 9. Effect of hydrogen treatment on the final oxygen content in vacuum melting of commercial alloys.

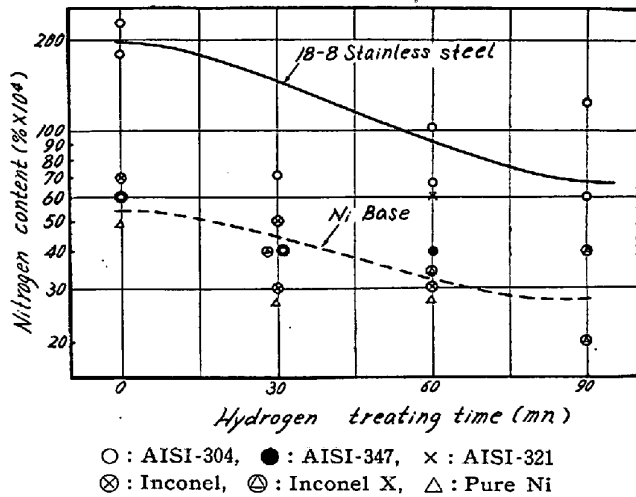


Fig. 10. Effect of hydrogen treatment on the final nitrogen content in vacuum melting of commercial alloys.

IV. 総 括

実験室的規模の誘導式真空溶解装置を用い、アルミナルツボ中で鉄基およびニッケル基にクロムを含有する組成の合金を溶解し溶鋼中への炭素添加および水素気流中の溶解による脱ガスに関してつぎの諸結果が得られた。

(1) 両脱酸処理の結果ともに鉄基合金はニッケル基合金の場合よりも脱酸が困難であり、鉄基、ニッケル基ともにクロム含有量が増加するにしたがつて脱酸効果が減退する。

(2) 炭素添加による脱酸方式の方が、いずれの合金組成でも、より確実な処理方式であり溶解原料の条件が同一ならば炭素使用量の増加にしたがつて脱酸効果が増

大する。これに対し水素ガスの脱酸方式の場合は純ニッケルおよび低クロムのニッケル基合金では有効に脱酸が行なわれるが、他の組成のものでは脱酸効果はよくない。

(3) 窒素の除去に関しては両脱酸処理法による差異は顕著でないけれども、やはり炭素添加による脱酸方式をとらせたものの方が低い窒素量が得られる傾向がある。また鉄基よりもニッケル基合金の方が低窒素量が得られやすい。

(4) 平衡論的観点から律して実験条件の範囲内の炭素量あるいは水素ガス分圧によりえられる酸素平衡値は実験的に検出された含有量よりもはるかに低い。このことは誘導真空溶解法による脱ガスはCO気泡の生成過程、ルツボ反応など速度論的観点を含めて考察されねばならないことを示す。

(5) 鉄基実用合金のオーステナイト・ステンレス鋼およびニッケル基実用合金のInconel標準組成について脱ガス試験を行なった結果によると、この場合も炭素添加による方式の方が良好な脱ガス結果が得られ、両合金とも酸素10ppm以下、窒素は30ppm以下が得られる。これは大気中溶解材の約1/10程度である。

(昭和35年10月寄稿)

文 献

- 1) Basic Open Hearth Steelmaking, AIME (1951)
- 2) H. W. WREIDT, J. CHIPMAN: Trans. Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 206 (1956) 1195
- 3) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955) June