

## 論 文

UDC 669.245 : 669.15'24'26-194.56 : 669.046.564-982 : 669.046.55-982

## 極低炭素オーステナイトステンレス鋼, Ni 基高合金の真空誘導溶解時の C-O 関係について\*

鎌倉正孝\*\*・石川英次郎\*\*

## C-O Relations of the Extremely Low Carbon Austenitic Stainless Steels and Nickel Base High Alloys in Vacuum Induction Melting

Masataka KAMAKURA and Eijiro ISHIKAWA

## Synopsis:

The C-O carbon vs. oxygen relations of extremely low carbon austenitic stainless steel and Ni-base alloy, in comparison with iron, were studied for the vacuum refined melts together with some thermodynamic considerations.

Sampling was made during the quiescent period of melts in a 200 kg vacuum induction furnace with the MgO lining, and then the chemical compositions were determined.

During quiescent period after violent boiling the  $\underline{C}$ - $\underline{O}$  relations in the stainless steels with C%  $\approx$  0.01 were shown to be in equilibrium and the following relations were obtained.

Melt	Temp. ( $^{\circ}$ C)	$\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}, K = P_{\text{CO}}/a_{\text{O}} \cdot a_{\text{C}}$ $a_0 = F(a_{\text{C}})$	$P_{\text{CO}}$ (Atm.)
Fe	1 600	$a_0 = 6.59 \times 10^{-5} a_{\text{C}}^{-1.05}$	$3-4 \times 10^{-2}$
Austenitic Stainless steel	{ 1 550	$a_0 = 4.89 \times 10^{-6} a_{\text{C}}^{-1.01}$	$2-3 \times 10^{-3}$
	{ 1 650	$a_0 = 1.44 \times 10^{-5} a_{\text{C}}^{-0.92}$	$3-4 \times 10^{-3}$
Ni base high alloy	1 550		$5-15 \times 10^{-3}$

Calculated values of  $P_{\text{CO}}$  for the iron melts were about 10 times higher than those for stainless steels. It is considered that the effect of refractory on the oxygen potential of molten steel depends on accompanying elements.

For the Ni base high alloys it was found that the  $\underline{C}$ - $\underline{O}$  relation was similar to those for steel and the efficiency of deoxidizer added at tapping was greater than those for steels.

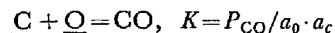
## 1. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼, Ni 基高合金の真空溶解材については, その微量不純物が耐蝕性, 高温強度などの諸特性に悪影響をおよぼすことが知られているが<sup>1)</sup>最近では原子力関係をはじめ各種化学プラントなどでとくに高品位のものが要求され, C についても 0.01% 以下の極低炭素範囲のものが必要になつてきている. このような鋼種では, 精錬中の C, O 関係について検討した例も少なく<sup>5)~6)</sup>. 極低炭素領域での研究はほとんどみられない.

本報ではオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS 308, 309, 316) および Ni 基高合金 (20Cr-2.6Nb, 20Mo-3W) の実用鋼を 200 kg 真空誘導炉で溶解し, 精錬時の

$\underline{C}$  と  $\underline{O}$  の挙動を調査し, 熱力学的解析を加えた. なお比較のため純鉄についても同時に検討した.

溶融鉄中の  $\underline{C}$  と  $\underline{O}$  間の反応においては,



の平衡関係が成立し, 添加元素の影響も活量係数の導入によつて処理されているが, 高真空中で C 含有量の極めて低いオーステナイトステンレス鋼の溶液にまで適用できるかどうかは不明なので検討を加えた.

また, Ni 溶液については, O 溶解度以外に熱力学的解析を行なうに十分な数値が得られていないが<sup>7)~11)</sup> V. I. ARTEMOV<sup>12)</sup> らおよび D. I. SYUY<sup>13)</sup> らの  $\underline{C}$ ,  $\underline{O}$  に関する平衡定数と, 最近では Ni 溶液中の O の活量におよぼす添加元素の影響が F. D. JANKE<sup>14)</sup> らにより報告されたので, それらの値を用いて本実験の結果を検討した.

\* 昭和48年10月本会講演会にて発表 昭和51年4月15日受付 (Received April 15, 1976)

\*\* 特殊製鋼(株) (Tokushu Seico Co., Ltd.)

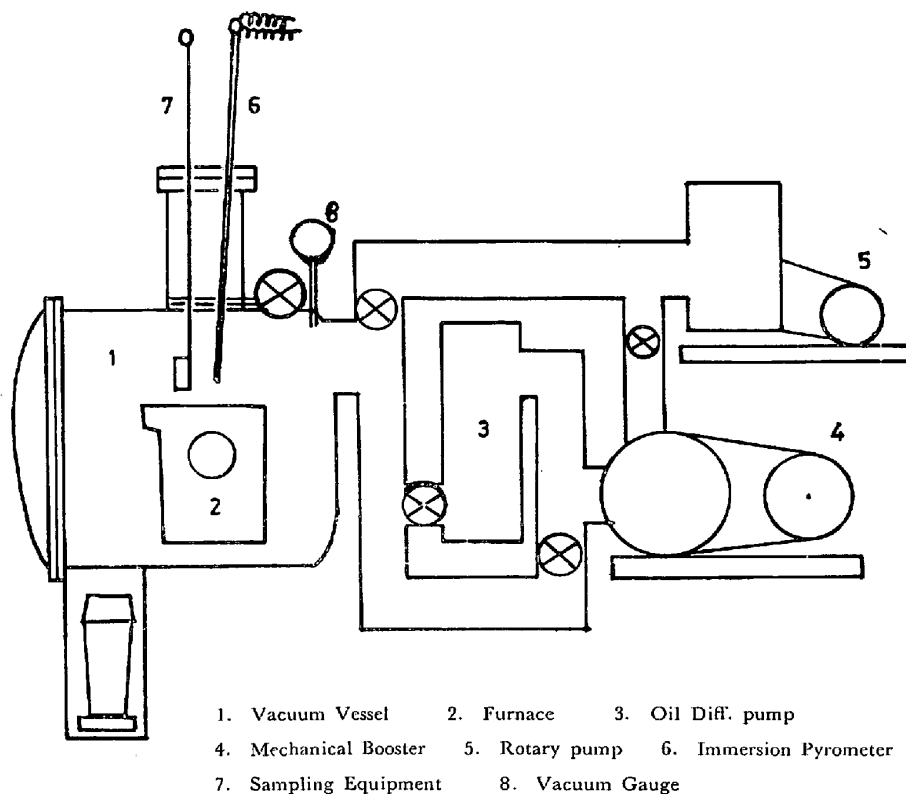


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum furnace.

さらに, ステンレス鋼と Ni 基高合金の注入時溶湯の C, O の含有量を調査した結果から, 各脱酸成分の効果が Fe 基と Ni 基高合金では異なることが明らかとなったので, 若干の考察を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置

200 kg真空誘導炉の概略を Fig. 1 に, またその性能を Table 1 に示した。到達真空度は空積で  $0.3 \sim 0.8 \times 10^{-3}$  Torr であった。

### 2.2 供試材

溶解実験を行なった鋼種の化学成分目標値を, 各成分の変動範囲とともに Table 2 に示した。また使用した溶解原料の化学成分を Table 3 に示したが, 電解鉄および金属クロムの O 含有量は数 100ppm 電解ニッケル, 金属モリブデン, 金属タングステン, フェロニオブの O 含有量は数 10ppm であった。

C の分析方法は燃焼電量測定法 (分析精度: 含有量 < 0.02% に対して  $\sigma = 0.001\%$ ) O については Ar 流動融解電量測定法 (分析精度: 含有量 < 0.005% に対して  $\sigma = 0.0002\%$ , < 0.02% に対して  $\sigma = 0.0005\%$ ) により実施し, その他の元素については蛍光 X 線分析方法および湿式化学分析方法によつて求めた。

Table 1. Outline of vacuum induction furnace (200 kg).

Vacuum vessel	Inner diameter Depth	1 640 mm $\phi$ 2 200 mm
Through-put of pump	Rotary pump	6 000 l / min
	Mechanical booster	3 400 m <sup>3</sup> /hr
	Oil diffusion pump	4 000 l / min
Furnace	Power	125 kVA (3 kHz)
	Inner diameter	320 mm $\phi$
	Depth	430 mm
Refractory	MgO 68.5%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28.0%, SiO <sub>2</sub> 2.5%	
Vacuum gauge	1. Pirani-gauge 2. Alphasatron (Ionization by Ra <sup>226</sup> )	
Temperature measurement	13PR Immersion pyrometer	
Sampling	Mold immersion method	

### 2.3 実験方法

200 kg真空誘導炉で下記の手順により溶解し, 精錬各期に測温, サンプリグを行ない C, O およびその他化学成分の分析を行なった。なお, 温度測定は, 13PR 浸漬温度計を用いたが, 測定誤差はおよそ  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  であった。

Table 2. Chemical compositions of samples\*.

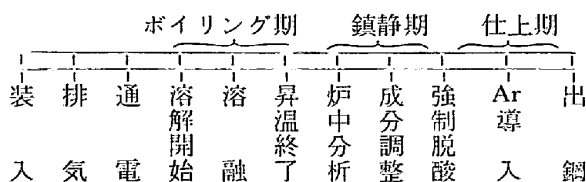
Mark	Kinds of melts	C	Si**	Mn**	P	S	Ni	Cr	Mo	Oters
Steel-A	SUS 308	<0.010	0.05	2.3	<0.010	<0.010	10.4	20.2	—	{Nb 2.6 Fe 1.3 Ti 0.5 *2 W 3.0 Fe 1.2 {Al<0.003 Cu<0.010
Steel-B	SUS 309	//	//	1.7	//	//	13.5	23.3	—	
Steel-C	SUS 316	//	//	2.3	//	//	13.0	19.2	2.4	
Alloy-D	Ni-Base Alloy	//	0.10	3.2	//	//	73.0	19.5	—	
Alloy-E	Ni-Base Alloy	<0.025	<0.05	<0.05	//	//	74.7	—	20.0	
Fe		<0.010	<0.010	<0.02	//	//	<0.010	<0.010	—	

\* The deviations of content for each element were as follows; Austenitic stainless steels, Ni: ±0.2%, Cr: ±0.4%, Mo: ±0.1%. Ni-Base Alloy Cr: ±0.4%, Mo: ±0.3%, Nb: ±0.1%, W: ±0.1% Fe: ±0.1%.

\*\* Si, Mn and Ti added after carbon deoxidation.

Table 3. Chemical compositions of raw materials.

	Electrolytic Fe	Electrolytic Ni	Metallic Cr	Metallic Mo	Alloy Fe-Nb	Metallic W
C	0.008	0.004	0.01	0.004	0.05	0.01
Si	0.004	0.002	0.005	0.01 <sub>g</sub>	0.20	0.10
Mn	0.004	—	—	—	—	—
P	0.002	<0.001	0.002	0.005	0.04	0.015
S	0.002	0.001	0.003	0.005	0.01	0.020
Al	—	—	0.006	0.008	0.15	—
Fe	Bal.	—	—	—	Bal.	—
Ni	—	Bal.	—	—	—	—
Cr	—	—	Bal.	—	—	—
Mo	—	—	—	Bal.	—	—
Nb	—	—	—	—	60.1	—
W	—	—	—	—	—	Bal.



### 3. 実験結果

#### 3-1 溶解経過にともなう C, O の変化

真空溶解では一般に装入材料が全部溶解してからもなおしばらくはC-O反応による溶鋼のボイリングが続く。この時期を過ぎると溶鋼は徐々に鎮静して約20~30 min程度でC-O反応も定常状態が保たれるようになる。Fig. 2に純鉄, Steel-C および Alloy-D の例について溶解経過にともなう [%C][%O] の変化を記した。いずれも鎮静期にはおよそ一定値に近付き、純鉄で  $1 \times 10^{-4}$ , Steel-C, Alloy-D では  $2 \sim 5 \times 10^{-5}$  を示し、従来の報告<sup>(5)(16)</sup>とも一致している。したがって、以後の試料は鎮静期に入つて 20 min 以上経過した後に採取したものをを用いた。

#### 3-2 試料採取条件と測定結果

温度は、1550°Cと1650°Cの2水準としたが、純鉄の場合は変動が大きいので平均値として1600°Cを用い

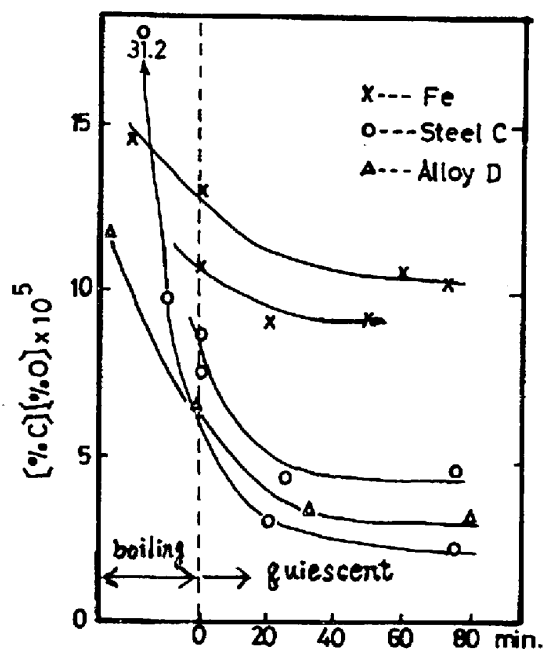


Fig. 2. Variation of [%C][%O] in vacuum melting.

ることとした。

試料採取時の溶鋼温度、炉内真空度およびC, Oの分析値を Table 4 にまとめて示した。

Table 4. Experimental conditions and chemical analysis\* of [C] and [O].

Sample	No.	Temp. (°C)	Press. ( $\times 10^{-3}$ Torr.)	C ( $\times 10^{-4}\%$ )	O ( $\times 10^{-4}\%$ )	Sample	No.	Temp. (°C)	Press. ( $\times 10^{-3}$ Torr.)	C ( $\times 10^{-4}\%$ )	O ( $\times 10^{-4}\%$ )		
Fe	1	1560	9~20	37	247	Steel B	1	1615	3~30	30	417		
		1560		28	423			2		1680	80	320	
		—		16	331			3		1610	45	303	
	2	1640		19	680			4		1635	90	149	
		1560		11	660			5		1640	150	130	
		1630		16	629			6		1535	27	261	
	3	1625		16	639			7		—	30	221	
		1570		23	401			8		1580	30	276	
		1580		17	384		7	—	21	387			
	1590	39		278	1550			34	234				
	4	1625		17	338		8	—	26	276			
		1620		20	581			1540	100	87			
		1580		20	495		60	95					
	5	1580		62	139		Steel C	1	1650	10~25	60	144	
		1585		200	76				2		1650	60	218
		1620		97	64				3		1650	40	184
6	1580	43	254	4	1650	48			244				
	1645	25	511	5	1670	40			245				
	7	1670	6~30	260	120	6			1670		130	97	
—		180		115	7	1650			100		112		
1640		44		333	8	1650			90		84		
8	1630	1~9	70	273	9	1560			40		108		
	1540		190	94	10	—			40		113		
	—		70	83	8	1540	109	81					
—	39	254	1540	31		177							
9	1550	1~9	33	248	9	—	36	143					
	—		39	200		1540	37	161					
	—		22	325	10	1540	50	138					
1540	39	204	—	69		98							
10	1550	1~9	29	181	9	—	30	235					
	1550		40	255		1555	39	206					
	—		—	—	—	—	110	66					
Steel A	1	1560	12~22	50	5	10	—	90	83				
		—		130	3		1560	50	70				
		1560		40	18		10	—	—	—			
		±20°C		30	30								
		2		—	12~22		130	6	10	—	—	—	
				—			85	6					
				—			70	19					

Table 4. (continued) Experimental conditions and chemical analysis\* of [C] and [O].

Sample	No.	Temp. (°C)	Press. ( $\times 10^{-3}$ Torr.)	C ( $\times 10^{-4}\%$ )	O ( $\times 10^{-4}\%$ )
Alloy D	1	1580	8~15	200	68
		1570		210	66
		—		160	57
		1540		125	54
2	—	—	8~15	120	64
		1545		90	63
		—		60	56
3	—	1560	8~15	150	64
		—		55	77
		—		—	—
Alloy E	1	±20°C	12~22	50	5
				130	3
				40	18
				30	30
2	—	12~22	12~22	130	6
				85	6
				70	19

\* Each value is the average of 1~5 measures under the same condition.

3.3 熱力学的解析

CおよびO含有量の低い純鉄とステンレス鋼を真空中

で溶解した場合溶鉄の C-O 反応の中, (1)式の適用が考えられる. 平衡定数, その他熱力学的諸資料としては学振推奨値<sup>17)</sup>, SCHENCK ら<sup>18)</sup>および坂尾ら<sup>19)</sup>の数値から(1)~(6)式および相互作用助係数として Table 5 の値が提出されている. なお希薄溶液に適用されるこれらの式について, 18-8ステンレス鋼でも成立するといわれる<sup>20)</sup>ので本報でも応用することとした.

$$C + O = CO \dots\dots\dots (1)$$

$$K = P_{CO}/a_0 \cdot a_c \dots\dots\dots (2)$$

$$a_0 = f_0[\%O], f_0 = f_0' \cdot f_0^{(3)} \cdot f_0^{(4)} \dots f_0^{(n)} \dots (3)$$

$$a_c = f_c[\%C], f_c = f_c' \cdot f_c^{(3)} \cdot f_c^{(4)} \dots f_c^{(n)} \dots (4)$$

$$\lg f^{(j)} = e^{(j)}[\%j] \dots\dots\dots (5)$$

$$K = 1160/T + 2.003 \dots\dots\dots (6)$$

(3), (4), (5)式の関係と Table 5 の相互作用助係数を用いて, Table 4 の実測値から各鋼種の  $a_0$ ,  $a_c$  の値をそれぞれ算出した. 純鉄について Fig. 3 に記したが, 比較のため引用した渡辺<sup>5)</sup>, G. H. BENNET ら<sup>21)</sup>の測定値ともほぼ一致した.

$\lg a_0 - \lg a_c$  関係の直線の勾配は -1.05 と -1 に近

Table 5. Interaction parameter ( $e_i^j$ ) of Fe-M-O (-C) solutions\*.

$i \backslash j$	O	C	Ni	Cr	Mo	Nb	W
O	-0.20	-0.421	0.006	-0.41	0.004	—	—
C	-0.34	-0.298	0.012	-0.024	-0.009	-0.060	-0.003

\* Recommended values by Japanese society for the promotion of science (17) and SCHNEUR et al. (18)

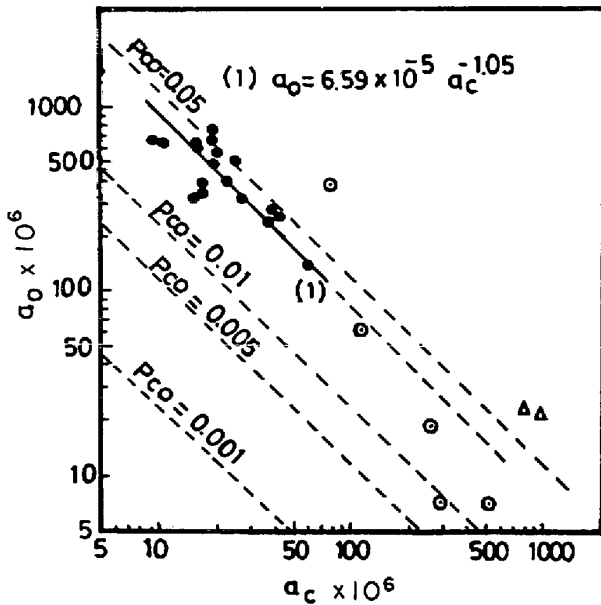


Fig. 3. Relation between  $a_c$  and  $a_0$  for Fe.

- WATANABE<sup>5)</sup>
- △ BENNET et al<sup>20)</sup>
- Present work

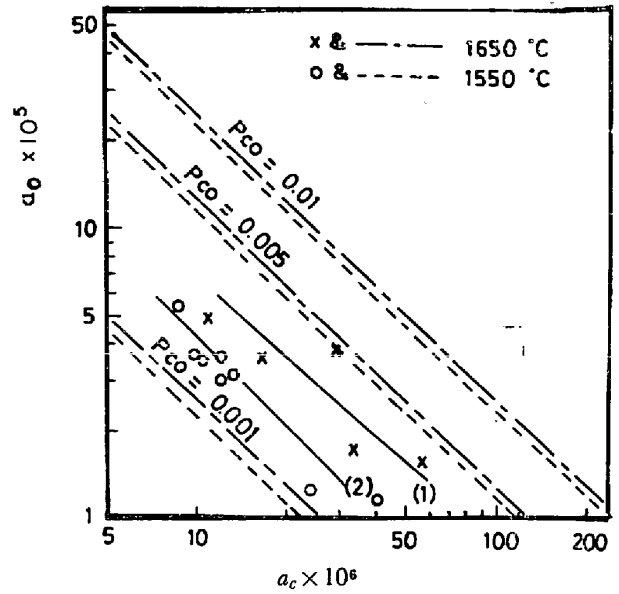


Fig. 5 Relation between  $a_c$  and  $a_0$  for steel B.

- (1)  $a_0 = 1.09 \times 10^{-5} a_c^{-0.93}$
- (2)  $a_0 = 3.13 \times 10^{-6} a_c^{-1.04}$

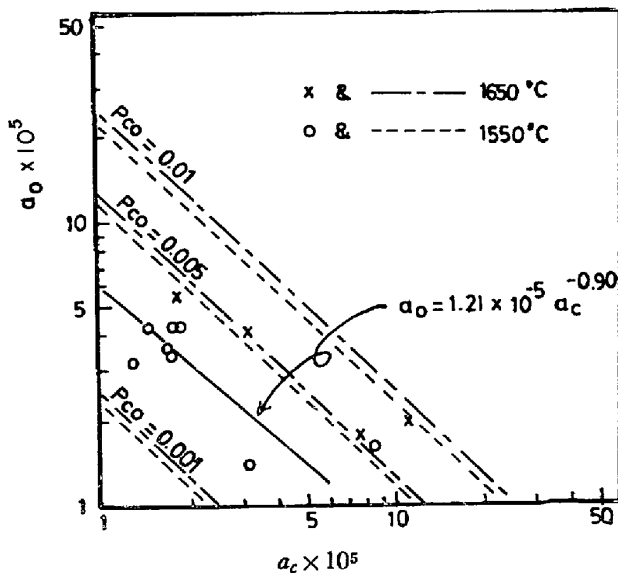


Fig. 4. Relation between  $a_c$  and  $a_0$  for steel A.

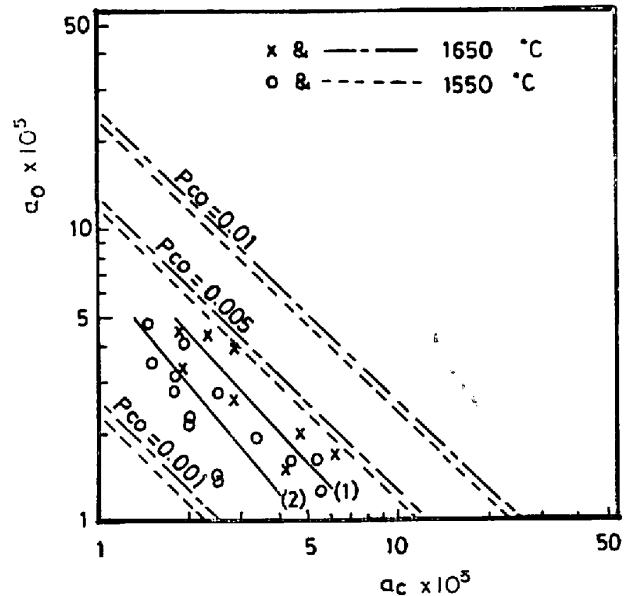


Fig. 6. Relation between  $a_c$  and  $a_0$  for steel C.

- (1)  $a_0 = 4.08 \times 10^{-6} a_c^{-1.12}$
- (2)  $a_0 = 1.20 \times 10^{-6} a_c^{-1.25}$

い値が得られ、(2)式が適用できると考えられる。

ステンレス鋼A, B, Cについてもそれぞれ Fig. 4 ~6 に  $a_0$ - $a_c$  関係を示した。さらに、 $a_0$ - $a_c$  間の回帰式を求めて図中に併記したが、鋼種、温度別にまとめたも

のが Table 6 である。図中  $a_0$  の  $a_c$  に対する勾配をみると、ステンレス鋼の場合も  $-1$  に近いことが知られ、単純に平均値をとると  $-1.05$  になり、(2)式が成

Table 6.  $a_c$ - $a_0$  relations for pure Fe and austenitic stainless steels.

Mark	Temp. (°C)	$a_0 = F(a_c)$	unit : %
Fe	1600	$a_0 = 6.59 \times 10^{-5} a_c^{-1.05}$	
A B C	1550	$a_0 = 1.21 \times 10^{-5} a_c^{-0.90}$ $a_0 = 3.13 \times 10^{-6} a_c^{-1.04}$ $a_0 = 1.20 \times 10^{-6} a_c^{-1.25}$	
B C	1650	$a_0 = 1.09 \times 10^{-5} a_c^{-0.93}$ $a_0 = 4.08 \times 10^{-6} a_c^{-1.12}$	

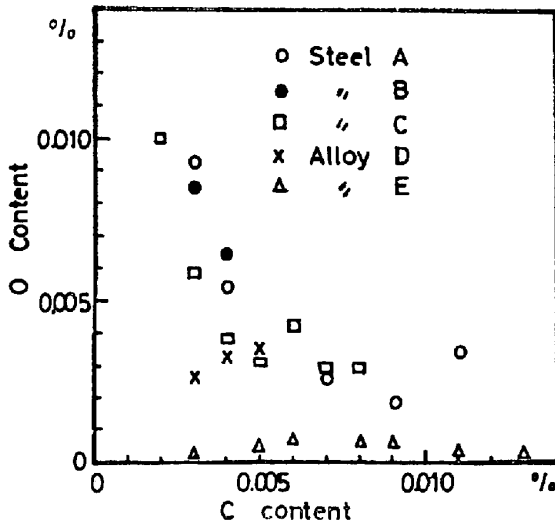


Fig. 7. [C%] [O%] of austenitic stainless steels and Ni high alloys at tapping. (each plot is the average of 1 to 5 measurements)

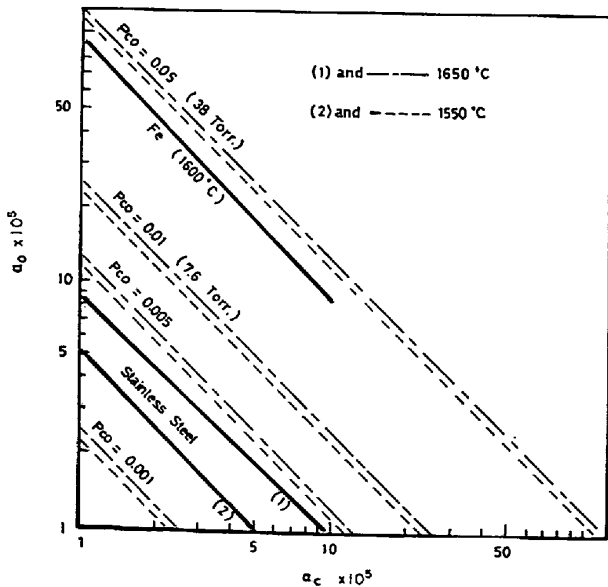


Fig. 8.  $a_c$ - $a_0$  relations for Fe and stainless steel.

- (1) :  $a_0 = 1.44 \times 10^{-5} a_c^{-0.92}$
- (2) :  $a_0 = 4.89 \times 10^{-6} a_c^{-1.01}$

立する条件にあるといえる。

### 3.4 出鋼時の C-O 関係

精錬過程が仕上期に入り Si, Mn, Al, Ti などの添

加による強制脱酸が行なわれた後, 出鋼時に試料を採取分析した結果, Fig. 7 が得られた. ステンレス鋼 A, B, C では鎮静期と同様の C-O 関係がみられるが, Ni 基合金の場合は明らかでなく, C 量と無関係に極めて低い O 量を示す例 (Alloy-E) もある.

## 4. 考 察

### 4.1 純鉄の C-O 関係

真空溶解した純鉄の  $a_0$ ,  $a_c$  関係を他の研究者の数値と比較して (Fig. 3) その延長上で一致した傾向が得られ, また Table 6 の関係式からみて, 本報告の実験条件で, 極低炭素領域 (C ≈ 0.01%) の C-O 関係に (2) 式による平衡論的取扱いのできることがわかった.

### 4.2 オーステナイトステンレス鋼の C-O 関係

オーステナイトステンレス鋼 A, B, C の  $a_0$ ,  $a_c$  関係についても (Fig. 4~6), 先に記したように勾配は -1 に近い. また, (6) 式の平衡定数から求めた  $P_{CO}$  を各図に併記したが, 各鋼種とも  $P_{CO}$  は, 1550°C で  $2 \sim 3 \times 10^{-3}$  atm, 1650°C で  $3 \sim 4 \times 10^{-3}$  atm の範囲にあつて一致している. したがつて 3 鋼種は一括して同時に解析できると考え, まとめて計算した結果を Fig. 8 に示した. 比較のため純鉄の結果も記入した. 各温度における回帰式と,  $P_{CO}$  は下記のとおりであつた.

鋼種	温度 (°C)	$a_0 = F(a_c)$	$P_{CO}$ (atm)
Fe	1600	$a_0 = 0.59 \times 10^{-5} a_c^{-1.05}$	$3 \sim 4 \times 10^{-2}$
オーステナイト	1550	$a_0 = 4.89 \times 10^{-6} a_c^{-1.01}$	$2 \sim 3 \times 10^{-3}$
ステンレス鋼	1650	$a_0 = 1.44 \times 10^{-5} a_c^{-0.92}$	$3 \sim 4 \times 10^{-3}$

これらの結果から, オーステナイトステンレス鋼の場合も平衡論的に扱かうことができるとともに, Table 5 の相互作用助係数の数値を用いて妥当な結果が得られたと考えられる.

溶解精錬時の炉内圧力  $1 \sim 30 \times 10^{-3}$  Torr と [%C] [%O] から算出された上記の CO 分圧 (2~30 Torr) では大きな差がある. この傾向は従来の報告<sup>5)21)</sup>にもみられ, 理由としては, 炉壁または耐火物からの O の供給が主原因とされ, 炉体などのわずかな真空洩れはほとんど影響しない<sup>16)</sup>といわれる.

また, 上記によるとステンレス鋼の  $P_{CO}$  が純鉄の約 1/10 になつてはいるが, 溶鋼の CO 分圧に変動を与える大きな要因としては, 耐火物の酸素ポテンシャルに与える影響が鋼種によつて異なること<sup>5)22)23)</sup>考えられる. すなわち, 耐火物主成分の MgO は溶鋼と接触して  $MgO = Mg(G) + O$  の解離を起こし, Mg は蒸発し, O は溶

Table 7. Activity coefficient of Ni-M-O solutions after D. JANKE et al<sup>14)</sup>.

Element	$\log f_i^{\%}$	Range in %
W	-0.004[W%]	<20
Mo	-0.024[Mo%]	<19
Cr	-0.231[Cr%] + 0.009[Cr%] <sup>2</sup>	<11
C	-21.6[C%] + 111.8[C%] <sup>2</sup>	<0.05

鋼中に入り酸素の定常的供給源となる<sup>24)</sup>。ステンレス溶鋼中の Cr が耐火物表面で反応に関与すると、高温で安定な MgO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の複合酸化物などが<sup>25)</sup>炉壁表面に生成し MgO の解離を抑制することになる。したがって溶鋼への O 供給が減少し P<sub>CO</sub> が低値になると推定される。

#### 4.3 Ni 合金の C-O 関係

Ni 溶液中の C に対する各合金元素の活量係数が不明であるなど、熱力学的数値は不足しているが、(1)~(5)の関係が適用できると仮定して解析した。V. I. ARTEMOV ら<sup>12)</sup>および D. I. SYUY ら<sup>13)</sup>の C, O に関する平衡定数と、最近の F. D. JANKE ら<sup>14)</sup>による Ni 溶液中の O の活量におよぼす添加元素の影響の数値を用い C については Fe 溶液の場合の数値を用いて a<sub>0</sub>-a<sub>c</sub> 関係を計算した。解析にあたって次の仮定をおいた。

a) (1)式についての平衡定数

V. I. ARTEMOV らによる値、

$$K = 4426(1950^{\circ}\text{C}, P_{\text{CO}}=1)$$

D. I. SYUY らによる値、 $K = 12050(1525^{\circ}\text{C}, P_{\text{CO}}=1)$

から、 $K = 9770(1600^{\circ}\text{C}, P_{\text{CO}}=1)$  を推定した。

b) O の活量係数

F. D. JANKE<sup>14)</sup>らによる Table 7 の値を用いた。

なお、Nb については測定値が得られていないので、 $f_i^{\%b} = 1$  とした。

c) C の活量係数。Fe 溶液に対する値(Table 5)を引用して求めることとしたが、O の相互作用、助係数  $e_i^{\%}$  だけは、上記 Table 7 の  $\lg f_i^{\%} = -21.60[\%C] + 111.8[\%C]^2$  の第1項から計算により求めた。なお、第2項は、0.01% C 程度の含有量では無視し得るので省略した。結果として、 $e_i^{\%} = -16.22$  が得られた。

d) C, O とも微量のため  $f_i^{\%}, f_i^{\%} = 1$  とした。

Table 4 の実測値からそれぞれ a<sub>0</sub>, a<sub>c</sub> を計算により求めて、Fig. 9 に記した。a<sub>0</sub> と a<sub>c</sub> の関係は、(2)式の平衡関係を適用できる条件にあることが推定される。P<sub>CO</sub> はおよそ 5~15×10<sup>-3</sup> atm であった。この値は、ステンレス鋼と純鉄の間にあることを示している。

#### 4.4 強制脱酸剤の効果

出鋼時溶湯の C-O 関係をみると (Fig. 7) ステンレ

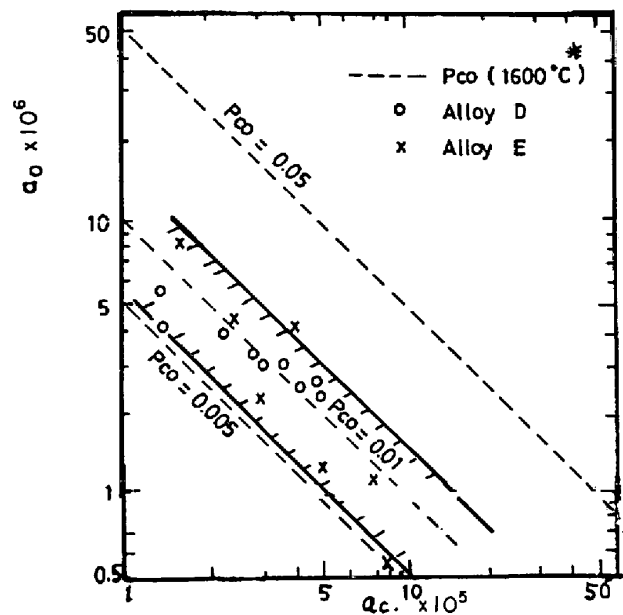


Fig. 9. Relation of a<sub>c</sub> and a<sub>0</sub> for nickel base alloy.  
\* Calculated from literature(11) (12)

ス鋼では鎮静期の C-O 関係と類似して C が低いと O が高くなる傾向にあり、強制脱酸後もその影響が大きく残っていることがわかった。一方、Ni 基高合金では強制脱酸の効果が大きく、また溶鋼成分の脱酸剤の活量におよぼす影響も鉄鋼の場合と異なることが考えられる<sup>10)</sup>。

V. V. AVERIN<sup>10)</sup>によれば、Mn, Al, Si および Ti などの Ni 溶液における脱酸能は鉄溶液より大きいことが示されており、さらに Ni 溶液中の W, Mo などは、脱酸元素の活量を増加することが明らかにされている。Alloy-D (Ni-Cr 系) に比して Alloy-E (Ni-Mo 系) が C 量と無関係に極めて低い O 含有量になることも上記により定性的に理解できる。

## 5. 結 言

極低炭素オーステナイトステンレス鋼と Ni 基高合金の真空溶解時の C-O 関係を検討し、次の結果が明らかになった。

(1) 溶解開始から激しいボイリング期を経て C, O 量が低下し、鎮静期に入ると、オーステナイトステンレス鋼の場合にも、(1), (2)式の C-O 平衡関係で整理できるようになることがわかった。得られた a<sub>0</sub>, a<sub>c</sub> および P<sub>CO</sub> の関係を純鉄と比較して下記に示した。

純鉄	1600°C	$a_0 = 6.59 \times 10^{-5} a_c^{-1.05}$ $P_{\text{CO}} = 3 \sim 4 \times 10^{-2} \text{atm}$
オーステナイト	1550°C	$a_0 = 4.89 \times 10^{-6} a_c^{-1.01}$ $P_{\text{CO}} = 2 \sim 3 \times 10^{-3}$
ステンレス鋼*	1650°C	$a_0 = 1.44 \times 10^{-5} a_c^{-0.92}$ $P_{\text{CO}} = 3 \sim 4 \times 10^{-3}$

\* 成分範囲: C: 0.002%~0.02%, Ni: 10.0%~13.5%, Cr: 19%~23%, Mo: 0~2.5%

ステンレス鋼の CO 分圧が純鉄に比して低いのは, 溶鋼の酸素ポテンシャルに対する耐火物の影響が溶鋼成分によつて異なるためと考えられる.

(2) Ni 基高合金でも同様に, 鎮静期の溶融合金の C-O 関係は平衡状態に近いことが推察された. CO 分圧の推定値は 1550°C で  $P_{CO}=5\sim 15\times 10^{-3}$  atm であつたが, Ni 合金溶液に対する熱力学的数値が少ないことから多くの仮定をおこななければならなかつた.

(3) 出鋼時溶鋼の C-O 関係から強制脱酸剤 (Si, Mn, Al, Ti など) の脱酸能は, Ni 基高合金の方がオーステナイトステンレス鋼より大きいことが明らかになり, Ni 溶液における各成分の挙動が Fe 溶液の場合より脱酸に有利に働らくことから定性的に説明された.

終りに本研究の実施にあたり, 種々御指導いただきました, 金属材料技術研究所, 郡司好喜博士に厚くお礼申し上げます.

#### 文 献

- 1) Ya. M. BOKSHTZKII: Stal in English., (1958) 6, p. 520
- 2) F. N. DARMARA, J. S. HUNTINGTON, and E. S. MACHLIN: JISI, (1959), p. 266
- 3) B. G. BELOV, A. V. SMIRNOVA, and L. V. ZUBOVA: Stal in English, (1970), p. 638
- 4) 野村, 長谷川: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, p. 531
- 5) T. WATANABE: J. of Vacuum Science and Technology., 7 (1971), p. 144
- 6) W. NICODEMI: Metallurgia Ital. 60 (1968), p. 620
- 7) J. E. BOWERS: J. Inst. Metals, 90 (1961~62), p. 321
- 8) E. S. TANKINS and N. A. GOKGEN: Met. Trans., 2 (1971), p. 1605
- 9) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962) 4, p. 240
- 10) V. V. AVERIN: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集 (1967), p. 84 [日本鉄鋼協会]
- 11) 後藤, 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 49(1963) 2, p. 138
- 12) V. I. ARTEMOV, V. T. BURTSEV, V. I. KASHIN, and L. N. SAKSONOVA: Izv. Akad. Nauk, SSSR Metall., (1972) 4, p. 25
- 13) D. I. SYUY, V. I. KASHIN, A. Yu. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: Izv. AN USSR Metallurgy and Mining. (1964) 6, p. 75
- 14) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 5, p. 297
- 15) T. RRAUS: Trans. Vac. Met-Conf. (1963) [A.V.S. Boston], (1964), p. 50
- 16) A. G. COWEN and J. A. CHARLES: JISI, (1971) p. 37
- 17) 学振, 製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), p. 2 [日刊工業新聞社]
- 18) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungs Parameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen. Stahleisen-Sonderberichte. Heft 7 (1968)
- 19) 坂尾, 伊藤, 鱈部: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 3
- 20) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 53 (1971), p. 331
- 21) G. H. BENNET, H. T. PROTHEROE, and R. G. WARD: JISI, (1960), p. 174
- 22) E. SNAPE and P. R. BEELEY: Modern Cast., (1968) 12, p. 159
- 23) M. GARD, E. JOSSE, and B. MIGAUD: Métallurgie, 100 (1968) 3, p. 165
- 24) 日本鉄鋼協会: 鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩, (1969), p. 34 [日本鉄鋼協会]
- 25) 宗宮: 鉄と鋼, 60 (1974) 5, p. 557