

研究報告

UDC 669.187.26-982 : 669.245'28

20% Mo-Ni 合金の真空溶解の検討*

山西 博**・石川英次郎***

A Study of Melting Process for 20% Mo-Ni Alloy in Vacuum Induction Furnace

Hiroshi YAMANISHI and Eijiro ISHIKAWA

Synopsis:

For the purpose of improving the hot workability of 20% Mo-Ni alloy, the melting pattern was established by studying several important parameters.

The results are summarized as follows:

(1) Deoxidation rate reached up to approximately 80% before melt down. Keeping the molten bath for long times under vacuum deteriorated the hot workability. Therefore, the quick melting pattern should be applied after melt down.

(2) There was a clear relationship between the CO reaction rate ($R_{CO} = C_M/C_{CO} \times 100\%$) during melting process and the hot workability. This shows that the CO reaction rate can be applied as one of the important parameters during melting.

(3) The necessary amount of carbon to get the higher deoxidation before melt down could be calculated and — the CO reaction rate could be higher.

By these results, we could conduct an ideal melting pattern to get a good deoxidation rate and hot workability.

1. 結 言

無公害エネルギー源として脚光を浴びている、LNG (液化天然ガス) の運搬船および貯蔵基地のタンクなど、極低温用材料の一つとして、9% Ni 鋼が重視されているが、その溶接部の極低温じん性を確保するため、溶接棒としては、Ni 合金が、用いられる。しかし溶接金属に割れを生じやすいとか、継手部分の強度が、母材より弱いとか、溶接条件によつては、その他種々の問題も含んでおり、溶接材料の開発が進められていた。このような目的のために開発された、20% Mo-含有 Ni 合金¹⁾は、十分性能を満足することが確認され、実用化が、開始されている。しかし溶接心線用として、 $\phi 5.5$ 線材までの量産過程のなかでその熱間加工が容易ではない。熱間加工性の支配要因の中では、極微量の不純物元素²⁾の除去、あるいは、有効元素の添加なども必要であり、慎重な原料管理、作業管理が実施されるが、さらに溶解条件の確立が最も重要なことはもちろんである。したがつて量産化に際して、加工性向上のための溶解上の問題

を抽出し、その解決により、標準方式の確立をはかり、安定した量産技術を開発したので、ここに報告する。

2. 実験方法

2.1 装置³⁾

2000 kg 真空誘導炉の性能概要³⁾を Table 1 に示した。この炉は、2000 kg 容量であるが、実験溶解は1000 kg 容量にておこなつた。到達真空度は 1×10^{-3} Torr、リーク量は 2000 lusec ~ 4000 lusec の範囲をえた。

2.2 供試材

対象鋼種の標準化学成分と主成分の変動範囲を、Table 2 に示した。Table 3 に微量不純物元素分析結果の一例を示した。使用した溶解用原料の分析値および酸素含有量を、Table 4 に示したが、酸素含有量は、購入ロットによつて大きく変動することがあり、使用前に再分析をおこない、その分析値を使用した。Cの分析方法は、燃焼電量測定法、酸素については、Ar 流動融解電量測定法によりおこない、その他の元素については、螢

* 昭和52年2月28日受付 (Received Feb. 28, 1977)

** 大同特殊鋼(株)渋川工場 (Shibukawa Works, Daido Steel Co., Ltd., 500 Ishihara Shibukawa 377)

*** 大同特殊鋼(株) (Daido Steel Co., Ltd.)

Table 1. Outline of vacuum induction furnace.

Vacuum Vessel	Type Inner diameter Depth Inner volume	Vertical type 3 800 mm ϕ 4 000 mm 60m ³	Through-put of pump	Rotary pump Mechanical booster Oil diffusion pump	6 000 l / min 5 500m ³ /h 8 000 l / min
Electric Power Source	Type Power frequency Power	SCR 500 Hz 900KW (600)*	Vacuum gauge	1) Pirani-gauge 2) Alphatron-gauge	
Furnace	Inner diameter Depth Inner volume Coil voltage	570 mm ϕ * 800 mm* 204 l 800 V	Temperature measurement	13 PR Immersion Pyrometer	
Refractory Lining	MgO Balance CaO 1.1%	Al ₂ O ₃ 2.5% SiO ₂ 0.65%	Sampling	Mold immersion method	

* 1 000 kg melting

Table 2. Chemical composition (wt %).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	W	Fe	Cu	Al	Ti
Average	≤0.03	≤0.05	≤0.05	≤0.01	≤0.01	74.70	20.18	2.98	1.02	0.73	≤0.03	0.08
Deviation	—	—	—	—	—	±0.23	±0.17	±0.06	±0.05	±0.04	—	±0.015

Table 3. Impurity levels in products (ppm).

	S	Al	Zr	Bi	As	Sb	Sn	Pb	Ag
Content	25	300	10	<1	10	<1	<1	4	<1

Table 4. Chemical composition for raw materials (wt %).

	Electrolytic Ni	Metallic Mo	Alloy Fe-W	Electro- lytic Fe
C	0.005	0.003	0.18	0.006
Si	0.002	0.01	0.02	0.005
Mn	—	—	0.01	0.003
P	0.001	0.006	0.013	0.002
S	0.001	0.003	0.01	0.002
Ni	Bal.	0.005		
Mo		Bal.		
W			79.65	
Fe			18.6	Bal.
O	0.003~0.007	0.05~0.15	0.05	0.05~0.07

光X線分析方法および湿式化学分析方法によつて分析した。

2.3 実験方法

真空誘導溶解の方法は、Fig. 1 に示す溶解パターンを基準とし、溶解過程での分析用試料は、モールド浸漬方法によりくみとり、測温は、13 PR 浸漬温度計を用いておこなつた。溶解末期に強制脱酸の後、Ar ガス雰囲気中にて出鋼し、鋼塊に鑄込んだ。S 含有量により鍛造性に影響を与えないよう 300 ppm 以下に調整した。鋼塊の分塊は、ほぼ 1 300°C に加熱し、1.5 t ハンマーにておこなつた。鍛造中の疵の発生状況と加工指数により、良否の判定をおこなつた。

3. 試験結果

3.1 第1次試験結果

第1次試験として、製品状態での、C 含有量およびO 含有量と鍛造性の関係を調査した。出鋼温度は、1 510 ±10°C の範囲である。

3.1.1 製品C含有量とO含有量の関係

製品でのC含有量とO含有量の関係を、Fig. 2 に示した。O含有量は、1~18ppm、C含有量は、30~270ppm、の範囲にあり、C含有量とO含有量との関係は、明確でない。

3.1.2 製品C含有量、O含有量と鍛造性の関係

鍛造性と製品C含有量の関係を Fig. 3 に、製品O含有量との関係を、Fig. 4 に示した。C含有量は、280~

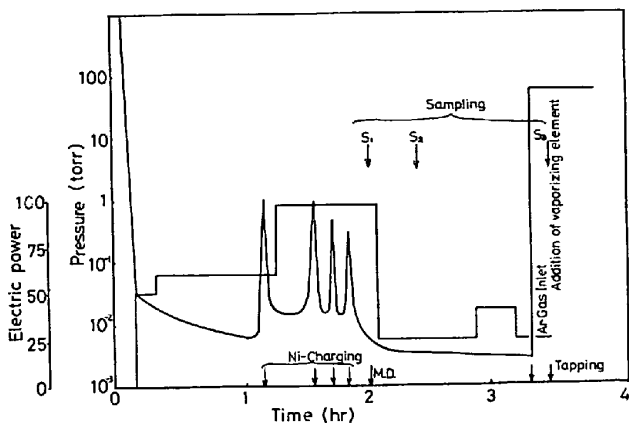


Fig. 1. Melting pattern of Ni base alloy.

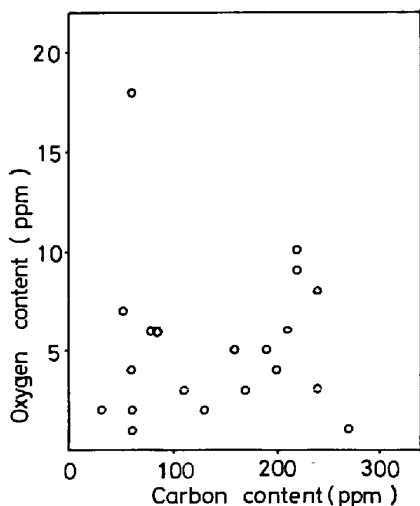


Fig. 2. Relation between carbon content and oxygen content of product.

20ppm の範囲にあり、C含有量の低下とともに、加工指数は低下し、C100ppm以下では、加工指数は、0.90以下と急激に低下し、鍛造性の劣化が顕著となる。C含有量150~280ppmの範囲では、加工指数は、0.90~0.99の範囲で横ばいとなり鍛造性は良好である。製品O含有量は、18ppm以下の低い値が得られたが、鍛造性との関係は、明確でなく、またO含有量とC含有量にも、明確な関係が得られなかつた。

3.2 第2次試験結果

第1次試験結果より、製品C含有量を、150~300ppmに調整し、溶解条件を変えた試験溶解をおこない、鍛造性との関係を調査した。全溶(M.D.)後の保持温度は、1520°C~1560°Cの範囲である。第2次試験結果を、Table 5, Table 6にまとめて示した。

3.2.1 溶解過程におけるO含有量とC含有量の変化

Table 5に示した試験N0.1~N0.5において、O含有量とC含有量の溶解過程における変化を図示すると、

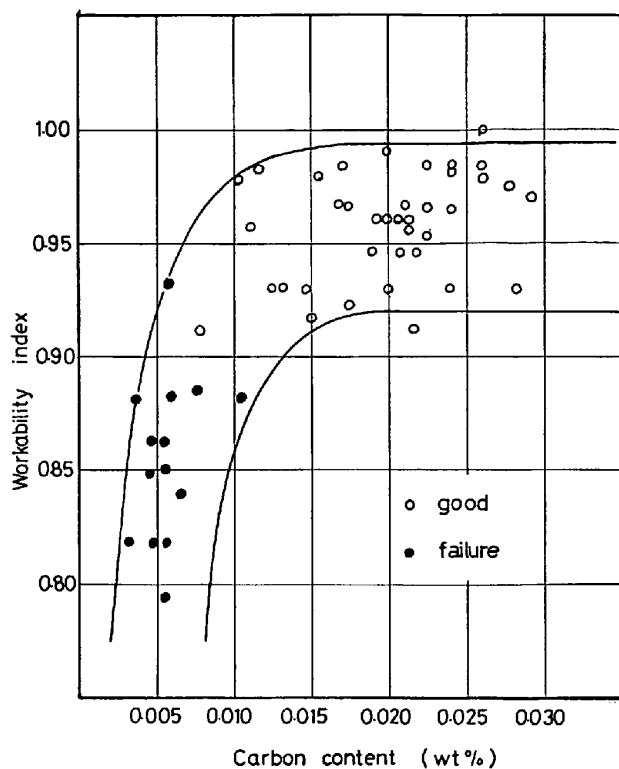


Fig. 3. Relation between carbon content and workability index.

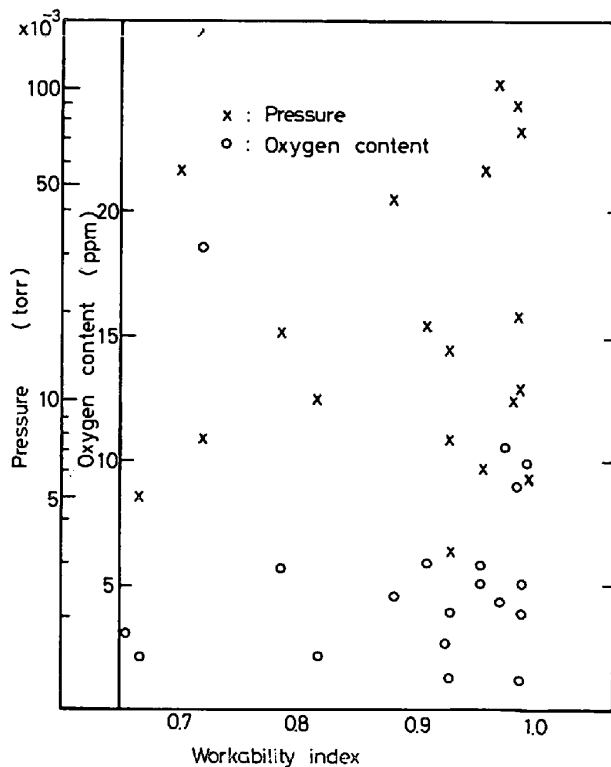


Fig. 4. Relation between oxygen content and workability.

Fig. 5のごとくなる。すなわちO含有量は、装入原料からS₁(M.D.時サンプル)において、急激に低下し、

Table 5. Experimental conditions and chemical analysis of [C] and [O].

	Raw materials		Melt down		ΔC (ppm)	ΔO (ppm)	others O(ppm)
	C(ppm)	O(ppm)	C(ppm)	O(ppm)			
D-1	431	103	130	28	301	75	326
2	479	103	190	42	289	61	324
3	611	103	290	10	321	93	335
4	436	103	210	7	226	96	205
5	436	103	260	8	176	95	40

*1 (Raw materials)-(Melt down).

*2 (Equivalent O calculated from ΔC)- ΔO .

Table 6. Experimental conditions and chemical analysis of [C] and [O].

	Charging rate of return materials	Melting time(min)		Check analysis in products		CO reaction rate at melt down	Forgeability	
		To the melt down	Total	C ppm	O ppm		Workability	Judgment*
A-1	25%	115	205	250	10	45	0.79	●
2	〃	92	190	200	6	135	0.96	○
3	〃	74	201	230	9	103	0.98	○
4	〃	95	165	270	7	78	0.94	○
5	〃	130	210	270	6	39	0.93	●
6	〃	99	200	300	—	44	0.87	●
7	〃	90	215	310	6	42	0.79	●
B-1	0	75	170	260	6	110	0.96	○
2	50	90	159	240	2	93	0.96	○
C-1	25	100	255	310	12	96	0	●
2	〃	127	296	210	17	105	0	●
3	〃	146	318	280	12	75	0	●

*: ○ good, ● failure

59.2%~93.2% 平均 81.5% の脱酸率を示した。S₁ から S₂ (精錬中期) においては、O 含有量は増加傾向にあり、0~26ppm 平均 11.2ppm 増加した。S₃ (出鋼直前) においては、出鋼直前の強制脱酸により O 含有量は、4~13ppm に低下した。

C 含有量は、装入原料から S₁ において、O 含有量の変化と同様に急激に低下し、脱炭率は、40.3%~69.8% 平均 54.9% である。S₁→S₂ においては、C 含有量は変化せず、S₃ において C 量調整の結果上昇した。C 減少量から計算される O 当量のうち、装入原料の O 含有量以外の O を、(その他) O として ΔC より逆算した結果、140~335ppm、平均 250ppm が得られた。

3.2.2 溶解条件と鍛造性の関係

(1) 全溶 (M.D.) 時の脱酸率と鍛造性の関係

M. D. 時の脱酸率の良否を判定するため CO 反応率として次のように定義し、Table 6 の実験データより算出した。

$$R_{CO} = (C_{MD}/C_{CO}) \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

ここで R_{CO} = CO 反応率 (%)

C_{MD} = MD までの消費 C 当量の O 量

C_{CO} = 使用原料 O + (その他) O 量

(その他) O 量 = 250ppm と仮定した。

Table 6 に示したように、CO 反応率は、39~135% が得られた。Fig. 6 に CO 反応率と鍛造性の関係を示した。CO 反応率 78% 以上の実験チャージは、加工指数も高く、鍛造性は良好である。CO 反応率が、45% 以下の実験チャージは、加工指数が、ほぼ 0.9 以下であるが、疵発生が多く鍛造性は良好でない。また実験チャージ C-1、C-2、C-3 は CO 反応率は 75%~105% を示しているが、後述の別の要因があり、いずれも製品化不能の鍛造性不良結果となっている。

(2) リターン材使用率との関係

Table 6 に示したように、リターン材使用率を、0%、50%、と変化させた結果、CO 反応率は 110%、93% で

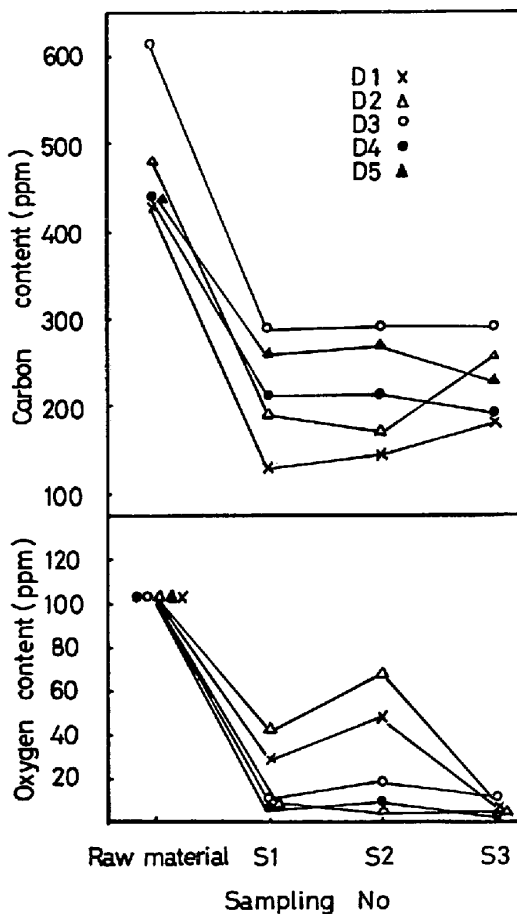


Fig. 5. Variation of [%C], [%O] in vacuum melting. S1 : melt down, S2 : before deoxidation, S3 : before tap.

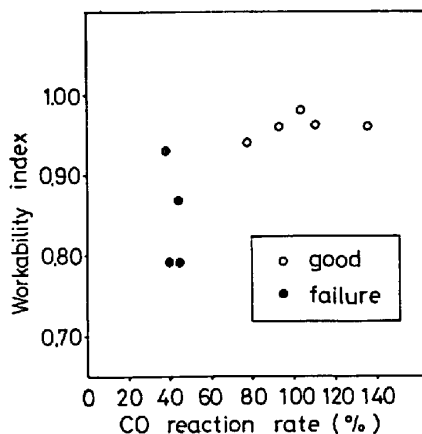


Fig. 6. Relation between CO reaction rate and workability index.

あり鍛造性も良好であり、製品O含有量は、6~2 ppmと低位であった。

(3) 溶解時間との関係

実験チャージ C-1, C-2, C-3 にて M. D.→出鋼の時間を長時間保持し、C含有量、O含有量の変化および

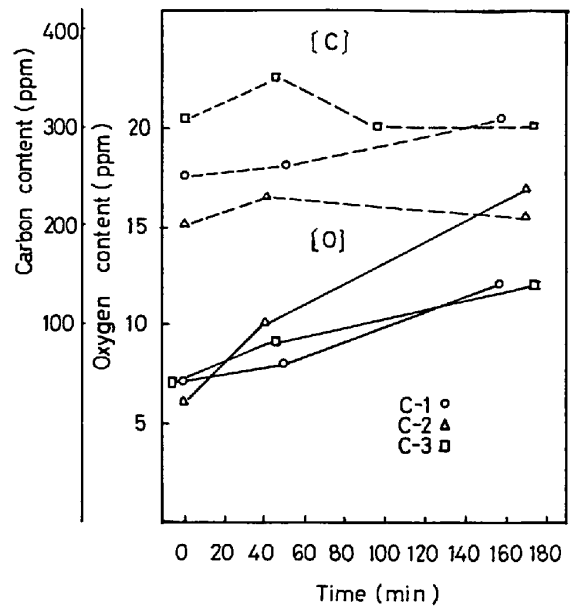


Fig. 7. Variation of [%C], [%O] after melt down.

鍛造性を調査した。C含有量、O含有量の変化を Fig. 7 に示した。O含有量の増加傾向は、Fig. 5 の D₁~D₅ と同じであり、ΔOの増加速度は 1.2~6.0ppm/h である。製品O含有量は、12~17ppm であつた。C含有量は、MD 以後大きな変化はみとめられない。鍛造性は C-1, C-2, C-3 とともに極めて不良であつた。

4. 考 察

4.1 製品C、O含有量と鍛造性

製品C含有量が、100ppm 以下では、鍛造性不良を生じやすいが、これは高Cのものほど、析出物が多く、結晶の粗大化が少なく、鍛造加工性に影響しているものと考えられ、また溶接材料強度面からも望ましく、Cレベルは、150~300ppm に調整する必要があつた。O含有量と鍛造性との関係は、本実験のO含有量の範囲では、明確な関係は見出せなかつた。C含有量に関係なくO含有量は、真空誘導溶解で得られる低レベルである。このことは、Fe 基鋼種の C-O 関係と異なる傾向を示しており、出鋼直前の強制脱酸の効果が極めて大きいことを示し、鎌倉⁴⁾らの 200 kg 真空誘導炉での実験結果と一致している。製品O含有量のみで鍛造性の判定をすることはできない。

4.2 溶解過程におけるO含有量、C含有量の変化

真空誘導溶解過程において、O含有量が、増加することについては数多⁵⁾⁶⁾くの報告があるが、本実験においても、M.D.以後時間の経過に比例してOのピックアップを生じ、上昇率は 1.2~6.0ppm/h であつた。M.D.

後のCの変化はほとんどなく、C脱酸はM.D.までに約80%完了する。M.D.以後は、(その他)Oによつて溶鋼汚染が進行し出鋼直前の強制脱酸により、製品のO含有量は正常なチャージでは、10ppm以下の低いレベルに低下し、これは強制脱酸が有効であつたことを示している。M.D.後の保持時間を長くした実験チャージC-1、C-2、C-3では、製品のO含有量は、12~17ppmと他の実験チャージに比して多少高いレベルである。このことは強制脱酸前のO含有量が非常に高く、強制脱酸剤の使用量が不足し、また多量の脱酸生成物を生じ、結果として鍛造性を害したものと推定される。この実験結果よりM.D.後の保持時間を短くし(迅速溶解)、(その他)Oによつて溶鋼汚染が著しく進行する前に、強制脱酸して出鋼すべきであることが推論される。実験結果より明らかかなように、脱酸率はM.D.までに、約80%完了し、M.D.以後はCO反応による脱酸より、(その他)Oのピックアップが優先する。

このことからC脱酸を、M.D.までにおこなうことが重要であり、脱酸用のCは初回装入または溶落以前の投入が必要である。

4.3 CO 反応率について

4.3.1 CO 反応率と鍛造性

実験チャージA-1~A-9、B-1~B-2にてM.D.時のCO反応率を計算し、鍛造性との関係を調査した結果、製品O含有量6~100ppmの範囲で、M.D.時のCO反応率は高い方が鍛造性は良好であり、CO反応率は78%以上確保すべきであるとの結論を得た。なおM.D.後長時間保持した実験チャージC-1~C-3では、CO反応率は75%~105%と高いが鍛造性は不良であることから、CO反応がほぼ終了するM.D.以後は、できるだけ早く操業を進めることが望ましい。製品C含有量と鍛造性との関係から明らかかなように、C含有量を高く保ちながら、M.D.時のCO反応率を高くすることが重要である。このことは、生産溶解での溶解プロセスのコントロールのファクターとして重要なものであると考えられる。

4.3.2 CO 反応率の溶解プロセスへの適用

(1)式に示したCO反応率を高くするためには、脱酸に必要なCを初期に投入することである。このために必要なC量を正確に計算する必要がある。(1)式すなわち、

$$R_{CO} = (C_{MD}/C_{CO}) \times 100 \quad \text{において}$$

$$C_{MD} = (\text{M.D. までの消費C当量のO量})$$

$$\times \frac{12}{16} = \text{消費C量}$$

$$C_{CO} = (\text{使用原料O} + (\text{その他})\text{O量})$$

$$\times \frac{12}{16} = \text{必要なC量}$$

と仮定し、脱酸に必要なC量を M_C とすると

$$M_C = A + B + C \dots\dots\dots (2)$$

A - 使用原料O $\times 12/16$

B - 製品の成分目標としてのC量

C = (その他)O $\times 12/16$

として得られる。ここで(その他)Oは、本実験では250ppmとみなした。この(その他)Oのソースとしては、耐火物ライニング、ライニング表面の附着酸化物、真空タンクの微小リーク、真空タンクの排気履歴、原料の表面スケール、などが考えられるが、それぞれの値を別々に定量することは困難であり、合計量としての(その他)Oを算定せざるを得ない。本実験で(その他)Oを計算した結果、約250ppmが得られたが、この値を使つてのCO反応率の計算結果と鍛造性の関係は、明らかに相関があり、また溶解プロセスのコントロールのパラメーターとして、極めて有効に利用できる。

4.4 溶解プロセス

本実験結果および考察の結果を総合すると、鍛造性と基本的な溶解プロセスの関係が得られ、これをFig. 8に定性的に示した。Fig. 8-[I]は理想的なプロセスであり、M.D.時のCO反応率は高く、C量も高い、M.D.以後の迅速溶解と出鋼直前の強制脱酸により、製品O量は低く、鍛造性も良好な結果が得られる。Fig. 8-[II]はM.D.時にC量が低くなり過ぎた場合で、直ちに追加のC脱酸をおこなつて以後[I]のプロセスに従えば、鍛造結果は良好である。

Fig. 8-[III]のプロセスは、[II]のプロセスのM.D.時に追加のC脱酸のアクションをとらないプロセスであり、出鋼直前にCの調整をおこなつても、鍛造性は極めて悪い結果が得られる。[I][II]プロセスともにM.D.

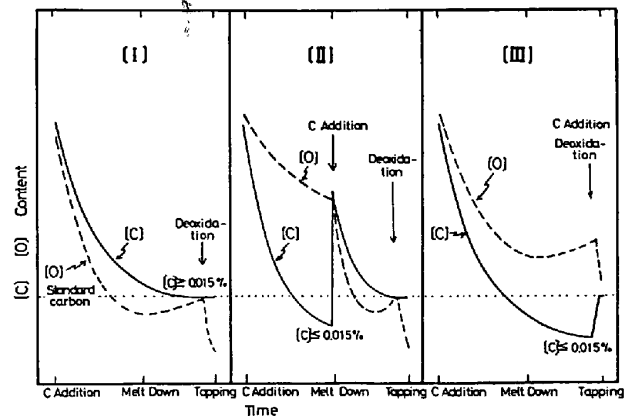


Fig. 8. Several melting pattern.

後不必要な長時間保持は、(その他) \underline{O} による \underline{O} ピックアップを増大し鍛造性の結果を害し、採用すべき方法ではない。生産溶解において安定した生産をおこなうために、Fig. 8-[I] のプロセスを実施し、何らかの原因で [I] のプロセスにずれた場合でも、M.D. 直後にアクションをとることで、[I] のプロセスに近づけることが可能である。

5. 結 言

20% Mo-含有 Ni 基合金について、溶解上の要因と鍛造性との関連で検討を加え、次の結果が明らかになった。

(1) 製品 C 含有量と鍛造性の関係には、明らかに相関があり、C 含有量 150ppm 以上では鍛造性は良好であるが、C 100ppm 以下では鍛造性は著しく低下する。

(2) 製品の C と O の関係は明確でなく、本鋼種のごとき $C \leq 0.030\%$ では、C 含有量に関係なく、O 含有量は低い値でばらついている。M.D. 以後の \underline{O} 量の変化からみて、出鋼直前の強制脱酸が有効であることを示している。製品 O 含有量のみでは、鍛造性の判断はできない。

(3) M.D. までに約 80% の \underline{C} による脱酸率が得られ、M.D. 以後は (その他) \underline{O} により、1.2~6.0ppm/h の溶鋼汚染を生じ、M.D. 後長時間保持した場合は、出鋼直前の強制脱酸の効果も少なく、鍛造性不良を生じる。M.D. 後は迅速溶解すべきである。

(4) 溶解プロセス中の脱酸程度の判定として、CO

反応率を $R_{CO} = (C_{MD}/C_{CO}) \times 100\%$ と定義し、実験チャージの R_{CO} と鍛造性の関係を検討した結果、 $R_{CO} \geq 80\%$ (約) で良好な結果が得られ、相関があることが、明らかになった。ここで (その他) \underline{O} は 250ppm とした。生産溶解において CO 反応率を溶解プロセスのコントロールに使用することができる。

(5) 溶解プロセスでの脱酸率を効率よくおこなうために、C 投入量の計算と C の初期投入が重要である。C 投入量の計算は、使用原料 $O \times 12/16$ 、製品の成分目標としての C 量、(その他) $O \times 12/16$ の総計で計算できる。C は M.D. 以前に投入し、M.D. までに十分な CO 反応率を得ることが重要である。

(6) 総合的に脱酸および鍛造性を良好にするための、溶解プロセスを決定することができた。

終りに本実験の実施にあたり、種々御指導頂いた、金属材料技術研究所、郡司好喜博士に厚く御礼申し上げます。また実験の一部を担当された、鎌倉正孝氏、三浦茂氏および谷山強臣氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 日本特許 No. 791769
- 2) J. HESLOP and A. R. KROFF: "Impurities & Workability" Metals & Materials (1971)
- 3) 山西 博, 三浦 茂: 特殊鋼, 22 (1973) 10
- 4) 鎌倉正孝, 石川英次郎: 鉄と鋼, 63 (1977) 1
- 5) 池田雅宣, 渋谷正吾, 沢 繁樹: 日特技報, 4 (1968) 1
- 6) E. SNAPE and P. R. BEELEY: Modern Casting, 53 (1968) 6, p. 159