

技術報告

UDC 621.365.22 : 669.187.26 : 621.78.062.3

高ニッケル合金のプラズマ誘導溶解について*

藤原達雄**・杉浦三朗***

Plasma Induction Melting of High Nickel Alloys

Tatsuo FUJIWARA and Saburo SUGIURA

Synopsis:

The plasma arc melting process had been researched and developed in Daido Steel Co., Ltd. since 1963 and a 0.5 t plasma induction furnace (PIF) of nearly industrial scale was installed in Central Research Laboratory of Daido Steel Co., Ltd. in spring, 1969.

In this report, the refining characteristics of this furnace are described when low alloy steels, stainless steels, Ni-base magnetic alloys and high Mn electronics alloy are melted.

The effectiveness of this furnace was confirmed from the view-point of both quality and cost, especially in case of Ni-base magnetic alloys.

The reasons are:

- 1) Return scrap can be used without great operational difficulties.
- 2) Decarburization down to 0.01% C is easy and so is other composition controls.
- 3) Sulfur which is harmful for hot workability and oxygen which makes magnetic properties deteriorated can be removed very easily if a flux is used in argon atmosphere.

1. ま え が き

近年、耐火物容器の中でアルゴンガスプラズマジェットを熱源としてバッチタイプの溶解精錬を行う方法、すなわち Plasma Arc Melting (PAM) が発達してきた¹⁾。大同特殊鋼(株)でもこのような情勢に先がけ 1963 年の 100kW プラズマアーク溶解炉に始まり、それにさらに 130kW の高周波加熱を併用した炉へと開発を進め、プラズマアークの熱源としての安定性、超高温及び不活性ガス雰囲気などの利用をもとにした鉄、非鉄合金の新しい溶解法の研究をしてきた²⁾³⁾。これらの研究結果をもとにして 1969 年春には工業的規模に近い 0.5 t の Plasma Induction Furnace (PIF) が当社中央研究所に設置された。本報では特にこの設備についての溶解および精錬上の特質について述べる。なおこの炉により実操業上の様々な問題が解決された後、1975年6月に当社渋川工場に 2 t PIF が新設され現在順調に稼動中である。

2. プラズマ誘導炉の装置概要

2.1 装置概要

0.5 t PIF は Fig. 1 の構造をもち、直流プラズマア

ークと低周波誘導加熱を備えている。炉体外殻は鉄皮でおおわれ、炉蓋と本体の接触部にも耐火ゴム製 Oリングを使用するなど炉体の気密性には十分注意が払われている。そのためプラズマアークのキャリアーガス(アルゴン)により、炉内はほぼ完全なアルゴンガス雰囲気に維持されている。本炉の設備上の主要諸元は次の通りである。

炉容量：500 kg(鉄換算)

電気出力：(1) プラズマアーク 200kW

(2) 誘導加熱 200kW

電源：(1) 主電源 3相 60Hz 3300V

(2) 操作電源 3相 60Hz 200V

プラズマトーチ：トランスファータイプ ノズル部は水冷銅製(外径 110 mm φ)、陰極は Th-W 製(15 mm φ)

炉体：気密構造ルツボ型、炉蓋旋回材料装入形、炉体傾動出湯式(炉内径 450 mm、炉外径 640 mm、炉高さ 1400 mm)

PIF の主要部であるプラズマトーチを Fig. 2 に示す。この中心にある水冷された Th-W 合金製の陰極と湯面の間にアルゴンガスを媒体として高温アークが飛ぶ

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

** 大同特殊鋼(株) 工博 (Daido Steel Co., Ltd.)

*** 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

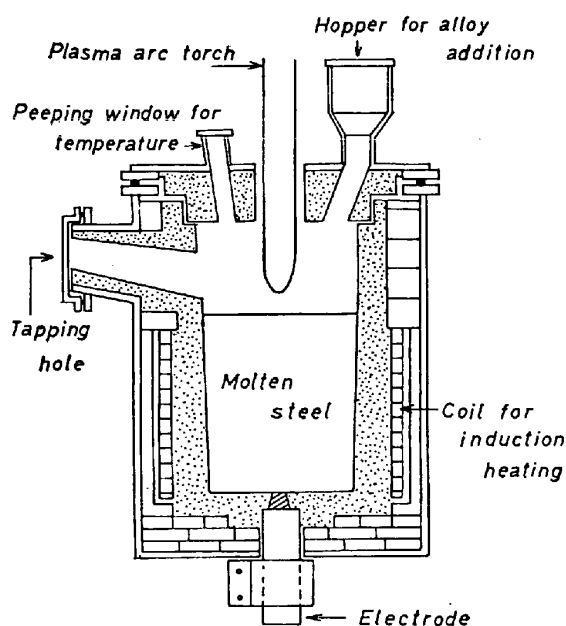


Fig. 1. Plasma induction furnace.

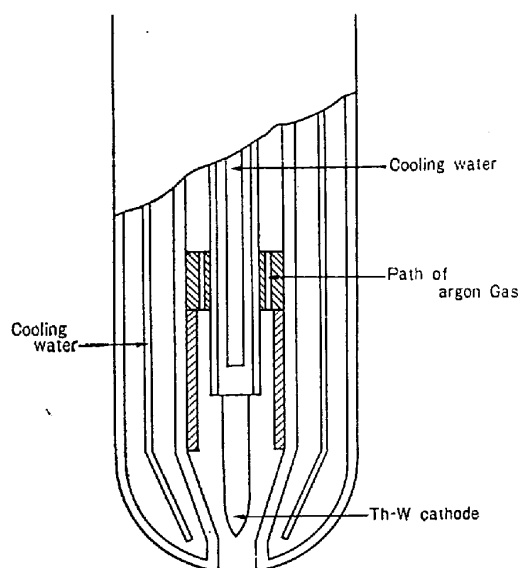


Fig. 2. Plasma arc torch.

ことになる。

アルゴンプラズマアークの利用法には、この場合のように陰極と加熱対象物との間にアークを飛ばすトランスファータイプと陰極とその周囲の導体の間にアークを作りこれをガスで噴射させるノントランスファータイプとがある。後者はプラズマ溶射、プラズマ溶断に利用されている。

2.2 築炉及び乾燥法

PIFは前述したように炉内の気密性を維持するために外殻は鉄皮でおおわれている。このためライニング材などに含まれる水分を除くことが、従来型の誘導炉に比べ難しく、この点に十分注意した施行法及び乾燥法を採ら

ないと、[H]に起因する溶解上のトラブルが発生することになる。

炉体スタンプの施行法について略述すると、まず炉底に断熱レンガを敷く。炉底部は特に乾燥がおそいので、レンガの角落しをして、重ね合わさった時にもガスの流通がしやすくしておくことは効果的である。このあと特殊な陽極用炉底電極をセットし、マグネシアで炉底をスタンプする。炉壁にはまずコイルセメントを張り付けるが、バインダーとしての水ガラスはできる限り少ない方がよい。つづいて炉内径に見合った黒鉛シリンダーをセットしその周囲の炉壁部をスタンプする。この黒鉛体はスタンプ完了後誘導加熱し耐火物の乾燥にも使用される。炉壁上部は熱的に十分な焼付ができず、スタンプでは強度的に不十分なため、アルミナラミング材を使用する。炉蓋の内張りにもこのラミング材を使う。黒鉛体の誘導加熱による予備乾燥後焼付溶解を行う。溶解後の休転時には底部より乾燥空気を導入し、常に炉体を乾燥状態に維持する。

3. 溶解能力と熱的特性について

3.1 プラズマトーチと最適アルゴンガス流量について

プラズマトーチはPIFの最も主要な部分であり、PIFの製作者である大同特殊鋼(株)高蔵製作所もこの研究開発に力を注いできた。これまでのところプラズマアーク電流2300Aまでのものは、実際に製作され実用に供されているが、さらに現状の技術で5000Aのプラズマトーチの製作が可能である見通しを得ている。プラズマアークの出口近傍の径とノズル孔の内径との比及びプラズマ電流とガス流量との間には密接な関係が実験的に得られている。ノズルの耐久性とプラズマアークの安定維持の点から、これらの適正な値を選ばなければならない。陰極の周りから吹き込むアルゴンガスはプラズマアークを収束し安定化させるが、アルゴンガス使用量の増加は溶解コストのアップにつながるため、適正な使用量を決める必要がある。Fig. 3は0.5t PIFについて、陰極-湯面間を150mmに保持して炭素鋼を溶解した場合($n=2$)の適正アルゴンガス流量とアーク電流との関係である。経済的に適正なガス流量は100l/minでほぼ一定値に達している。この炉の常用電流を1500Aとして、適正アルゴンガス流量を80l/minとした。

3.2 熱効率と溶解速度について

プラズマアーク加熱と低周波誘導加熱についてそれぞれの概算熱効率を得るために、次のようなテストを行なった。連続溶解を想定して炉内にいくらかの溶湯を残しそこへ冷材を投入し、IFのみ及びIF+PSにより溶解

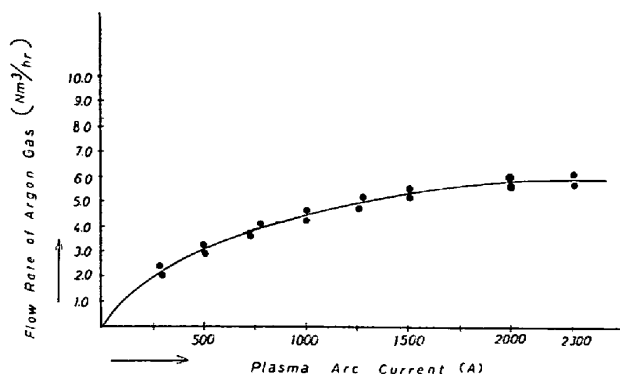


Fig. 3. Relation between flow rate of argon gas and plasma arc current.

を行なった。概算熱効率を冷材のみに対するものでありこれを計算するに当たり、次のような仮定及び熱的数値を用いた。

1) 他の実験データによれば、残湯量のある程度の変化は冷材溶解速度にほとんど影響しない。又残し湯した溶鋼の温度保持には 0.25 kW/kg の入熱が必要であるとした。

2) 理論溶解電力を算出するのに用いた熱的数値
鉄の平均比熱 $C=0.158 \text{ kcal/}^\circ\text{C kg (0}\sim\text{1 500}^\circ\text{C)}$
 $C=0.300 \text{ kcal/}^\circ\text{C kg (1 500}^\circ\text{C}\sim\text{1 600}^\circ\text{C)}$

鉄の融解熱 $L_f=65.6 \text{ kcal/kg}$

以上の仮定にもとづき計算した結果を Table 1 に示す。溶解期に比べ精錬期には熱的にも、精錬上からも P S の入熱配分を増した方が得策であることがわかる

4. 溶解精錬上の特色について

PIF の精錬上の特色は以下のように大別することができる。

常圧気密炉内の浴を

Table 1. Rough estimation of heat efficiency in melting and refining periods.

heating method	melting period			
	melting weight (kg)	melting time (min)	power consumption (KWH/t)	Induction heat efficiency
Induction	350	76	630	0.56
Induction + Plasma	350	66	830	0.56

Plasma arc heat efficiency	refining period	
	Induction heat efficiency	Plasma arc heat efficiency
—	0.23	—
0.29	0.23	0.36

- 1) プラズマアークにより上方から局部的に強熱する。
 - 2) 低周波誘導により激しく攪拌する。
- という条件下において

- 1) 雰囲気精錬が効果的に行われる。すなわち、純アルゴン雰囲気においては真空溶解なみの精錬が、弱酸化性雰囲気においては優先的に脱炭が進行する。
- 2) 雰囲気を制御したスラグ精錬が効果的に行われる。湯面上に添加した造滓化は容易であり、またスラグ-メタル間の接触は十分に行われる。

これらの特色にもとづく PIF における各精錬反応の特徴を鋼種別に詳述する。

4.1 一般合金鋼及びステンレス鋼について

4.1.1 脱酸について

PIF では精錬期に 99% 以上のアルゴン雰囲気溶解を行うために、[O] は低いレベルに維持することができる。Fig. 4 に炭素鋼 ($\text{Si}\approx 0.20\%$, $\text{Mn}\approx 0.70\%$) についての [C]-[O] 関係を示す。 $P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$ の平衡曲線よりもはるかに低く、むしろ真空溶解した時の結果に近い。さらにプラズマアークはスラグの使用を可能にするので、スラグによる拡散脱酸も可能である。Fig. 5 は一

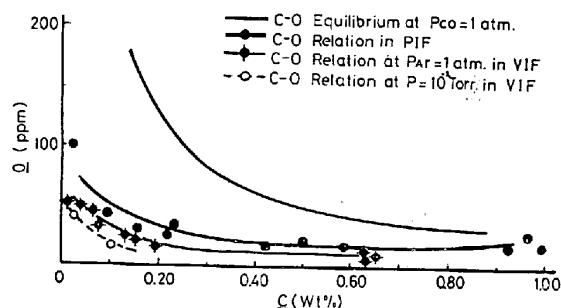


Fig. 4. C-O relations on various melting conditions.

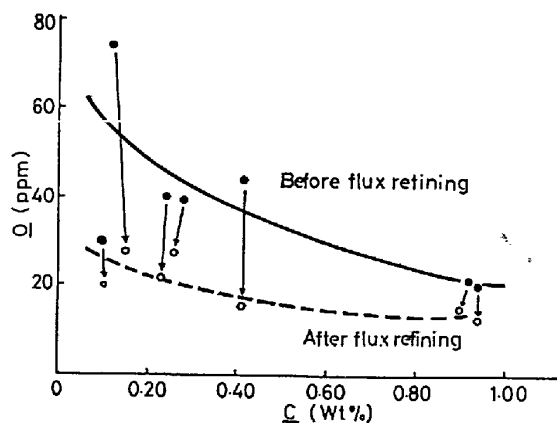


Fig. 5. Deoxidation by the use of flux in PIF.

Table 2. Inclusion levels of S50C, AISI 9254 melted by various methods.

Steel grade	Melting method	The J I S method				
		d	A ₁	A ₂	B	C
S50C	A F	0.12	0.06	0.04	0	0.02
	P I F	0.04	0.04	0	0	0
	V A F	0.05	0.03	0.01	0	0.01
AISI 9254	A F	0.11	0.04	0.01	0	0.06
	P I F	0.04	0.02	0.01	0	0.01
	V A F	0.03	0.01	0	0	0.02

般低合金鋼に CaO 60%-Al₂O₃ 40% 系スラグを添加 (スラグ比 3%) した場合の [C] の減少を示したものである。この系のスラグでは SiO₂ 濃度が低いために、鋼中の [Si] と [O] とが反応してスラグへ移行するのであろう。事実スラグの使用により、0.10~0.15% の [Si] が鋼中からスラグへ移行する。

いずれにせよ低い [O] レベルで溶解できるので、Al 使用量は少なく済み、しかも誘導攪拌により介在物の浮上分離が促進されるので、清浄鋼の溶製が期待できる。Table 2 は 2t AF で溶製した母材を PIF 及び VAF で再溶解したものの介在物の分布状態を示している。PIF 及び VAF による清浄効果はつきりと認められる。

4.1.2 脱硫について

PIF で常用したスラグは CaO-Al₂O₃ 系であるが、このスラグ系は周知のように Sulfur Capacity が大きく他の系に比べ顕著な脱硫能を有すること、又 SiO₂ 活量が低く $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$ の脱酸が可能であるなどの特長をもつ反面、Al₂O₃ 粉末の値段が高い、また塩基度が高いために流動性がよく炉壁が侵食されやすいという欠点を持っている。

Fig. 6 に 2t AF と PIF の脱硫率の比較を示す。低合金鋼、高合金鋼の場合とも PIF は AF に比べ良好な脱硫率を示している。とり分け低炭素ステンレス鋼の場合

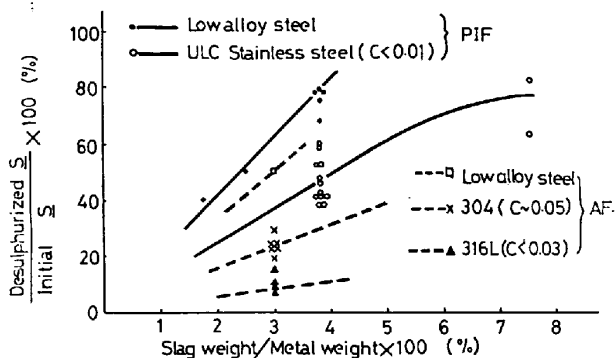


Fig. 6. Comparison of desulphurization ratio between PIF and AF.

合には、AF での脱硫は困難であるが、PIF ではこれが可能である。脱硫については次のような PIF の利点を挙げる事ができる

- 1) スラグを簡単に熔融することができること。しかもスラグ熱を与えやすいこと。
- 2) AF に比べ鋼中 [O] を低くできること。
- 3) 誘導攪拌によりスラグ-メタル接触を強化できること。

4.2 Ni-Fe 系電子材料について

これらの材料は従来一般には Vacuum Induction Furnace (VIF) で溶製されているが、以下に述べる PIF の経済性、作業性を考慮すれば、きわめて PIF 溶解にふさわしい材料であると言える。

この材料は一般には薄板状態で市場に供され、小さな電子機器部品となるため、その製品歩留りは低く 50% 以上のリターンスクラップが発生する。このスクラップをいかに再利用するかということはコスト上重要な点である。このリターンスクラップを利用する上で、従来の溶解法である VIF には作業上いくつかの制約があり、その使用量が限られる。

- 1) VIF は完全密閉型であるから、嵩比重の大きいリターンスクラップの使用量には自ずから制限がある。
- 2) この系の電子材料では C < 0.01% のものが多いが、スクラップ使用量が多くなるとこのコントロールが難しくなる。
- 3) S は Ni-Fe 系の熱間加工性を著しく害するが、スクラップ使用量の増加と共に高まるこの S を VIF で除くことは一般には困難とされている。
- 4) 電子材料はその電気的、磁気的特性ゆえに厳しい成分範囲が要求されるが、VIF では溶解中のサンプリングの作業性が悪く、それだけ成分コントロールがし難いことになる。

以上述べたような VIF の実作業上の問題点は、PIF ではそれほど問題とならず、安い原料から、良質のインゴットを製造することができる。

以下 PC パーマロイ (80Ni-4Mo) を中心とする溶製上の問題点について述べる。

4.2.1 溶解中の [H] の挙動

PIF 溶解で使用したアルゴンガスは露点 -60°C 以下のものであるが、実際には外部からの空気の侵入もあり精錬期の雰囲気ガス組成は N₂ 0.2%, O₂ 0.01% 程度である。アルゴン雰囲気は H₂, N₂ などについて化学的にはいわゆる真空と等価であつても、速度論的には等価でないことは言うまでもない。たとえば [H] について言えば、VIF では [H] < 1cc/100g は比較的容易であるが、

PIF ではこのレベル以下にすることは難しい. しかし前にも述べたように炉体の乾燥に十分注意を払い, これから述べるような溶解上の標準を遵守すれば 1~2cc/100g のレベルにはすることができる. この程度であれば品質上も特に問題はない. Ni-Fe 系での [H] の挙動について述べる前に, まずこの系についての [H] 分析上の問題について触れておく.

村松⁴⁾らは一定 H₂ 分圧で溶解した Fe 及び Ni を急冷凝固しその水素含有量を分析したところ, Ni では融点における融体の平衡水素溶解度に近い値を示すのに較べ, Fe の場合には融点における固体の平衡水素溶解度に近い値を示すと報告している. この事は Fe に比べ Ni 中での [H] の拡散がおそいことを示唆している. Table 3 は 80Ni-4Mo を大気誘導炉で溶解し同一時期に従来から鉄系に常用されている 6 mm φ の石英管による吸上げ水冷法と真空採取法との比較結果である. 真空採取法とは, 真空に封じ込めた石英管で熔融メタルを吸引し凝固時に放出される気体中の H₂ ガスとメタル中の [H] の両者を分析するものである. 水冷法と真空法との間には有意な差はなく, 採取後の水冷を十分行えば, 熔融状態での [H] 含有量を正しく示すことを確認した.

Fig. 7 は 80Ni-4Mo の融体がある炉内露点に 20~30 mm保持した後の露点と [H] の関係を示す. なお図中に併記した曲線は次式で計算される Ni 系での [O]=40ppm における平衡曲線である.

Table 3. Comparison between the sucking and water quenching method and the vacuum gathering method in hydrogen analysis of 80Ni-4Mo.

Melting condition	Time between sucking and water quenching	H (cc/100 gr)		
		Discharged H	Extracted H by fusion	Total
Dew point of atmosphere	0'		2.7	2.7
	30"		3.3	3.3
	60"		2.7	2.7
	5'		2.8	2.8
	10'		2.7	2.7
DP = -1°C	Vacuum gathering	0.4	2.6	3.0
Dew point of atmosphere DP = -8°C	0"		2.3	2.3
	0"		2.7	2.7
Dew point of atmosphere	0'		6.4	6.4
	30"		5.7	5.7
	60"		5.2	5.2
	5'		5.0	5.0
	10'		5.2	5.2
DP = +31°C	Vacuum gathering	1.6	4.3	5.9
		1.2	5.1	6.3

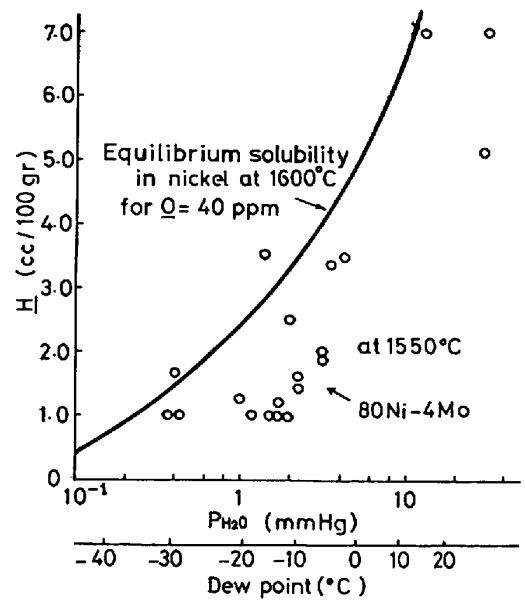


Fig. 7. Comparison of actual hydrogen contents with the equilibrium solubility in molten nickel.

Ni の場合

$$\underline{O} + H_2 = H_2O \quad \log K_N^I = \log P_{H_2O} / [\underline{O}] \cdot P_{H_2} = 2.080^5) \text{ at } 1873K \dots (1)$$

$$1/2 H_2 = \underline{H} \quad \log K_N^II = \log [H] / \sqrt{P_{H_2}} = -1.330 / T - 1.656^6) = -2.366 \text{ at } 1873K \dots (2)$$

$$\log K_N^{III} = 2 \log K_N^II - \log K_N^I = \log [H]^2 [\underline{O}] / P_{H_2O} = 7.188 \text{ at } 1873K \dots (3)$$

$$[H]^2 [\underline{O}] / P_{H_2O} = 1.54 \times 10^{-7}$$

Fe の場合

$$\underline{O} + H_2 = H_2O \quad \log K_F^I = \log P_{H_2O} / [\underline{O}] \cdot P_{H_2} = 7.040 / T - 3.242^7) = 0.513 \text{ at } 1873K \dots (4)$$

$$1/2 H_2 = \underline{H} \quad \log K_F^II = \log [H] / \sqrt{P_{H_2}} = -1.905 / T - 1.591^8) = -2.608 \text{ at } 1873K \dots (5)$$

$$\log K_F^{III} = 2 \log K_F^II - \log K_F^I = \log [H]^2 [\underline{O}] / P_{H_2O} = 6.271 \text{ at } 1873K \dots (6)$$

$$[H]^2 [\underline{O}] / P_{H_2O} = 1.87 \times 10^{-6}$$

ここで, [] : 各元素の重量%

T : 絶対温度

log : 常用対数

K_N, K_F : それぞれ Ni 及び Fe での平衡定数

Fig. 7 が示すように炉内露点を -30°C 前後にすれば合金中の [H] を ~1.00cc/100g まで低下させることができる.

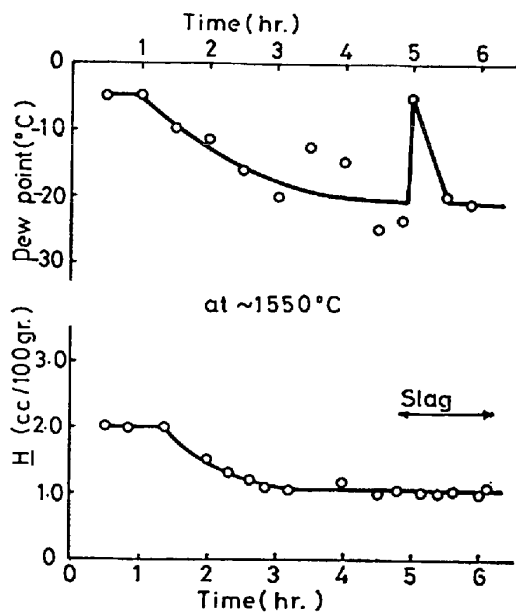


Fig. 8. Relation between hydrogen content and dew point of atmosphere (80Ni-4Mo).

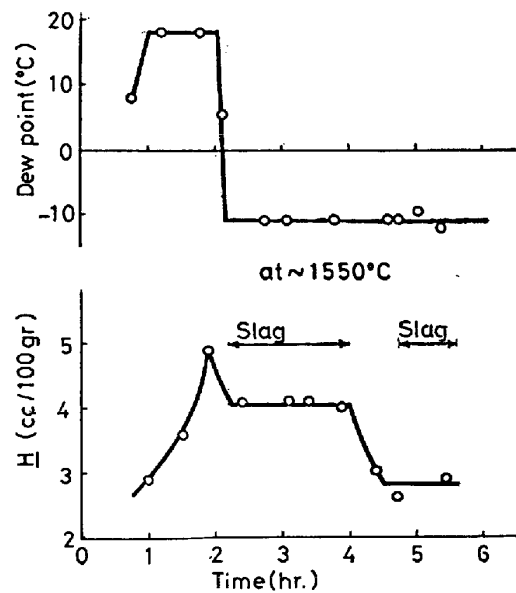


Fig. 9. Relation between hydrogen content and dew point of atmosphere (80Ni-4Mo).

実際の操作においても耐火物の乾燥に気を配り、露点の高い外気の侵入を防げば、この程度の露点の維持は可能である。

次に [H] の動的な挙動について述べる。Fig. 8 は露点を漸次低下させた場合の 80Ni-4Mo 合金中の [H] の変化を示す。露点の低下につれて [H] も減少している。途中で露点が急増しているのは、投入したスラグの乾燥が不十分であったために炉内で放出された水分と考えてよい。Fig. 9 も 80Ni-4Mo 合金の脱水素に関するものである。この場合には高純度アルゴンガスを故意に水中

をくぐらせ室温に近い露点を与えたガスを炉内に送気し溶湯中の [H] をあらかじめ高めておいた後炉内露点を -10°C に保持した場合の [H] の変化を示す。露点を -10°C にすると [H] は減少し出すが、スラグを投入すると低露点雰囲気と溶湯との直接の接触が妨げられるために脱 [H] は全く進行しなくなる。なおこの場合スラグの乾燥が十分なされているので、露点の一時的増加も認められない。除滓すれば再び脱 [H] は進行する。PIF では脱酸、脱硫のために精錬用スラグを使うことが特長の一つであるが、以上の結果からかかるように脱水素を行うにはスラグを投入する前に十分低露点下に炉内を維持し、しかも投入スラグ、合金の乾燥を十分しておくことが大切である。

4.2.2 脱酸について

Ni 系と Fe 系では相当脱酸元素の挙動が異なるのでできるだけ Fe 系と対比しながら Ni 系の脱酸について検討した。

(1) CO 脱酸について

C および O の活量は Fe よりも Ni ではきわめて高い。たとえば (1), (4) 式から計算されるように Fe を基準にとれば Ni での [O] の活量係数は約 37 倍大きいことになる。

$$\log K_N^I - \log K_F^I = 1.567$$

$$K_N^I / K_F^I = 36.9 \dots\dots\dots (7)$$

また Fe と Ni での [C], [O] 溶解度積は 1600°C の低炭素領域では次の通りである。

$$\text{Fe の場合}^9) : [\text{C}][\text{O}] = 2.45 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{Ni の場合}^{10)} : [\text{C}][\text{O}] = 3.5 \times 10^{-5} \dots\dots\dots (9)$$

Ni での溶解度積は Fe でのそれに比べ約 1/69 である。

(7) 式の結果を使えば、Ni での [C] の活量係数は Fe でのそれに比べ約 1.9 倍であることがわかる。この値は次式で示される Fe および Ni での炭素飽和溶解度式¹¹⁾ から計算される 1600°C での溶解度の比約 1.7 にほぼ等しいことから一応信頼できる値と考えてよい。

$$\text{Fe の場合 } \log N_C^F = -560/T - 0.375$$

$$N_C^F = 0.212 \text{ at } 1600^{\circ}\text{C} \dots\dots\dots (10)$$

$$\text{Ni の場合 } \log N_C^N = -1820/T + 0.097$$

$$N_C^N = 0.133 \text{ at } 1600^{\circ}\text{C} \dots\dots\dots (11)$$

$$N_C^F / N_C^N = 1.594 [\text{C}]^F / [\text{C}]^N = 1.7_1$$

ここで

N_C^F, N_C^N : Fe 及び Ni での炭素飽和溶解度 (モル分率)

$[\text{C}]^F, [\text{C}]^N$: " (重量%)

Fig. 10 に PIF で溶解した 80Ni-4Mo, 42Ni および 17Co-28Ni 合金のカーボン脱酸後の [C] [O] 関係

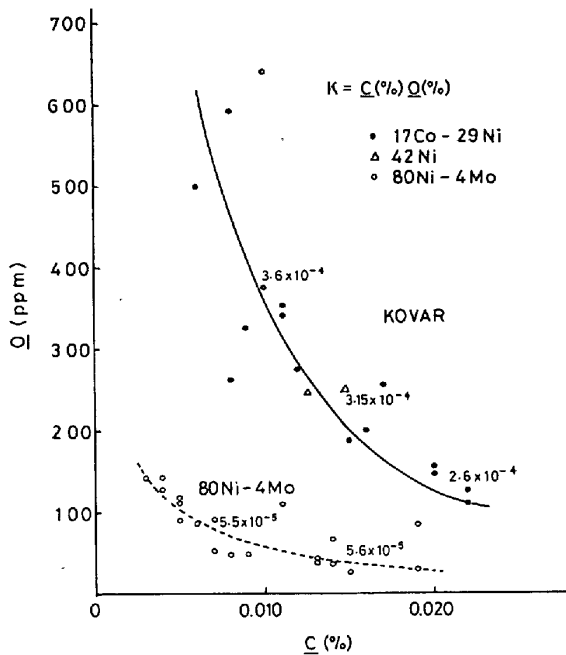


Fig. 10. Relationship between C and O in high nickel alloys.

を示す。[C] 約 0.010% 近傍での溶解度積は次の通りである。

- 80Ni-4Mo : $[C][O] = 5.5 \times 10^{-5}$ (12)
- 42Ni : $[C][O] = 3.6 \times 10^{-4}$ (13)
- 17Co-29Ni : $[C][O] = 3.6 \times 10^{-4}$ (14)

以上のように高 Ni 合金では $[C][O]$ 溶解度積が小さいために、カーボンによる脱酸およびそれに伴う脱ガスが容易である。この方法は実操業にも広く利用されている。

(2) Si 脱酸について

Si もまた C 同様、Fe 系よりも Ni 系での活量係数が大きい。Fe 系の 1600°C での γ_{Si} は 0.001 であるのに比べ Ni 系でのそれは次式で示され、1600°C での γ_{Si} (in Ni) = 0.01⁽²⁾ となり、Fe 系での γ_{Si} (in Fe) = 0.0011 に比べれば約 10 倍大きくなる。

$$Si(l) = Si(X)$$

$$\Delta G^\circ = -50000 + 17.6T \text{ (15)}$$

(1), (15) 式と他の既知の反応式を組み合わせれば、Ni-Si-O 系での $[Si]$ と $[O]$ の $a_{SiO_2} = 1$ における溶解度積は次式で計算される。

$$[Si][O]^2 = 8.2 \times 10^{-8} \text{ at } 1873K \text{ (16)}$$

この関係を Fe 系と対比して Fig. 11 に示す通り、Ni 系における Si 脱酸も又きわめて有効なことが分る。一方 Fe 系で常用される Al は Si とは逆に、Ni 系でむしろその脱酸力が低下する。この点については次節で述べる。

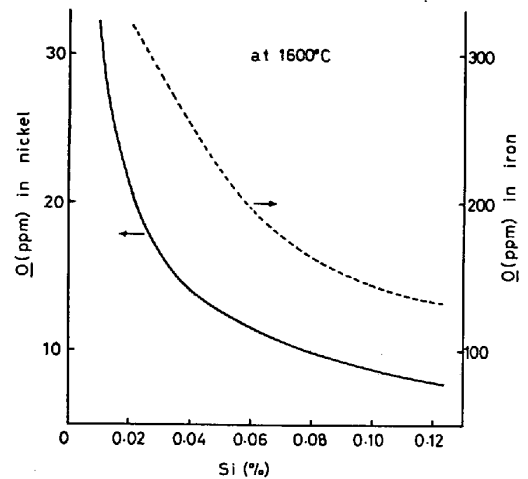


Fig. 11. Relationship between Si and O in Fe and Ni alloys.

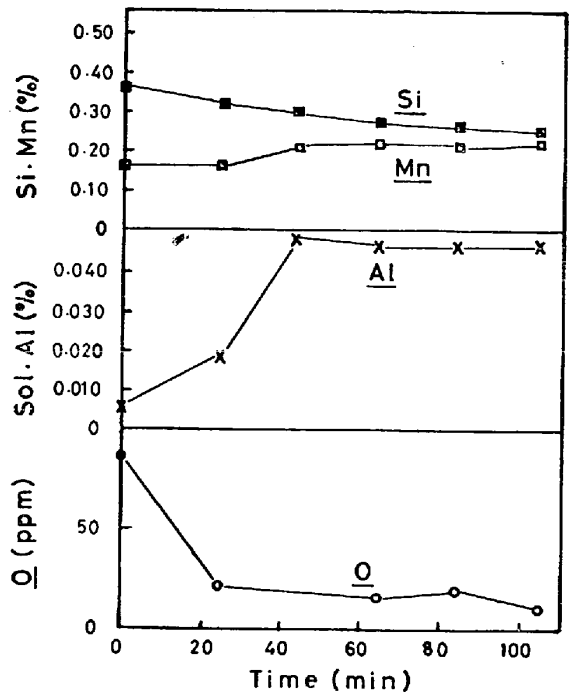


Fig. 12. Change in composition after addition of $CaO-Al_2O_3$ slags (80Ni-4Mo).

(3) Si と $CaO-Al_2O_3$ 系スラグによる脱酸

Fig. 12 は 80Ni-4Mo を Si, Mn で脱酸し、 CaO 60%- Al_2O_3 40% 系スラグを添加した後の各成分が平衡に達する状況の一例を示す。スラグ添加後溶湯中の $[Si]$ は $[O]$ と反応して、 SiO_2 活量の低いスラグへ移り脱酸が進行する。一方スラグ中の Al_2O_3 も溶湯中の $[Si]$ に還元されて、Fe 系では見られない高いレベルまで $[Al]$ がアップする。Fig. 13 は 80Ni-4Mo に CaO 60%- Al_2O_3 40% 系スラグを使った場合に Fig. 12 のようにして得られた $[Si]$ と $[Al]$ の平衡関係を示す。 $[Si]$ と $[Al]$ は次式で規制されているはずである。

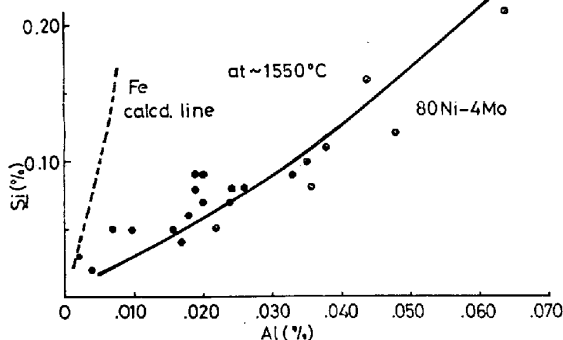
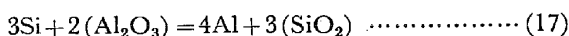


Fig. 13. Relation between Si and Al in case of using C/A slag.



80Ni-4Mo 合金について熱力学的データがないので、純 Ni 系に (17) 式を適用し、しかも Fig. 13 の関係を使つて、 γ_{Si}^0 (in Ni) を概算してみる。Ni-Al-Si 合金中、Al と Si が希薄溶液の挙動をすると仮定すれば、使用したスラグ組成はほぼ一定であるから $\text{Si} \propto \text{Al}^{4/3}$ の関係が成立するはずであり、Fig. 13 の結果はほぼこの関係を満足している。(17) 式に用いる値として、Fig. 13 から $[\text{Si}] = 0.10\%$ 、 $[\text{Al}] = 0.035\%$ 、またスラグ成分の活量として $a_{\text{SiO}_2} = 0.0001$ 、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.2$ とすれば、(17) 式から

$$\gamma_{\text{Si}}^0 \text{ (in Ni)} = 0.016 \text{ at } 1873\text{K} \dots\dots\dots (18)$$

ここで、Ni 系および Fe 系の $[\text{Si}]^{13)}$ 、 $[\text{Al}]^{14)}$ の活量係数をまとめると Table 4 のようになり、 $[\text{Si}]$ と $[\text{Al}]$ の働きが Ni 系と Fe 系で逆転していることがわかる。このことは高 Ni 合金の介在物を取り扱う場合にも十分注意が必要である。

Fig. 14 は 80Ni-4Mo 合金について 3 種類の脱酸処理をした後の $[\text{O}]$ レベルの変化を示したものである。高 Ni 系では Al 脱酸に比べ Si-Mn による脱酸が効果的なことは、前述の Ni 系における Si、Al の熱力学的検討結果と一致する。CaO-Al₂O₃ 系スラグを使用した場合にはさらに Si 脱酸が助長され最も低い $[\text{O}]$ レベルとなる。スラグは単に平衡論的に Si 脱酸を助長するばかりではなく、溶湯中あるいは溶湯表面に発生した酸化物を滓化吸収する動力学的効果もあると考えられる。

4.2.3 脱硫について

スラグの脱硫能を示す値として、Sulphur Capacity なる表示が用いられ、次式で示される。

$$C_S = (\text{wt}\% \text{ S}) P_{\text{O}_2}^{1/2} / P_{\text{S}_2}^{1/2} \dots\dots\dots (18)$$

脱硫反応を電極反応としてとらえれば次式のように書くことができる。

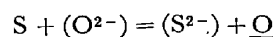


Table 4. Activity coefficients of silicon and aluminium.

	Ni	Fe
γ_{Si}^0	0.0104	0.0011
γ_{Al}^0	0.016	0.063

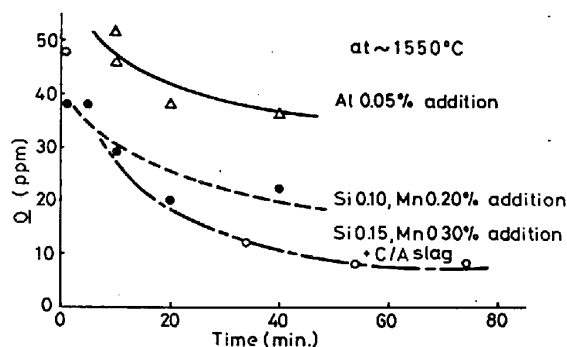


Fig. 14. Oxygen content as a function of time after various deoxidation treatments (80Ni-4Mo).

$$\begin{aligned} & (\text{S}^{2-}) [\text{O}] / [\text{S}] (\text{O}^{2-})^\alpha (\text{wt}\% \text{ S}) P_{\text{O}_2}^{1/2} / P_{\text{S}_2}^{1/2} (\text{O}^{2-}) \\ & = C_S / (\text{O}^{2-}) = \text{Const.} \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

すなわち、 C_S はスラグ中の (O^{2-}) に比例する量となり、すべてのスラグ系で使用できる統一的な塩基度の尺度と考えることができる便利な量であるが、実際にはごく限られた系について測定値が報告されている¹⁵⁾にすぎない。CaO/Al₂O₃=6/4 と CaO/SiO₂=6/4 のスラグについて C_S はそれぞれ $\log C_S(C/S) = -2.75$ となり CaO-Al₂O₃ 系スラグの方が CaO-SiO₂ 系に比べ約 10 倍の脱硫力を持つていることがわかる。Fig. 15 は 80Ni-4Mo 合金について $[\text{S}] / [\text{S}_0]$ の時間変化を各種スラグについて比較したものである。いずれの場合も Si-Mn により十分脱酸した後スラグ精錬を行っているが、CaO-SiO₂ 系では全く脱硫は進行していない。

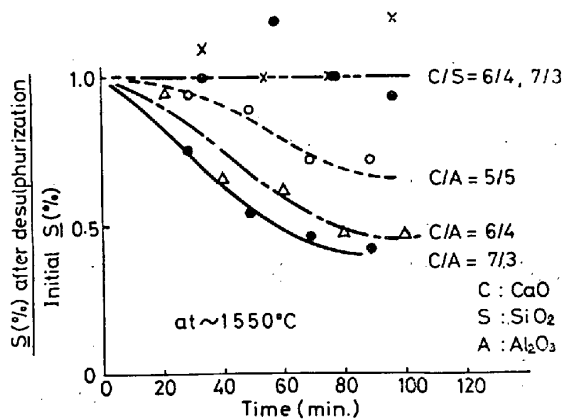


Fig. 15. Sulphur content as a function of time and basicity (80Ni-4Mo).

4.3 Mn-Fe 系高マンガン合金について

Mn を 50% 以上含有する合金は一般にはアルゴン雰気下で溶解される。Mn は酸化しやすい元素であるために大気溶解では酸化損失が大きく又溶湯中の[O]レベルも高くなる。一方真空溶解を採用するとしても、Mn の蒸気圧が高いために Mn の蒸発損失は 20% 以上になる。歩留損失のみについて言えば、アルゴン雰気溶解で十分であるが、熱間加工性を害する [O], [S] については必ずしも満足なレベルが得られているとは言えない。

これまで述べてきた PIF 溶解の特質であるスラグ精錬を実施すれば [O], [S], を半減させることができる。

4.3.1 脱酸について

70Mn-10Ni-20Cu の場合、これを大気誘導炉溶解すればその溶解歩留は約 90% 程度である。PIF 溶解の場合には 98~99% の Mn 歩留及び溶解歩留が得られている。

PIF 溶解の場合の脱酸率を Fig. 16 に示す。スラグ添加前の [O] レベルは少量の Si と Al による脱酸によつて約 0.05% まで下げることができる。その後スラグ精錬を施すことにより、出湯前には約 0.03% 以下の [O] レベルまで下げることができる。このレベルであれば熱間加工上も製品品質上も全く問題はない。

4.3.2 脱硫について

Fig. 17 に Mn 含有量と脱硫率の関係を示す。大気誘導炉の場合にはスラグを使用しても全く脱硫は進行しない。これは溶湯中の [O] が高いこと、スラグに十分な熱を与えることができないこと、スラグが溶け難く量的に十分なスラグが使用できないことによる。PIF 溶解の場合には、70Mn-10Ni-20Cu で 60% 以上の脱硫率を達成することができる。

5. プラズマ溶解法の将来

プラズマアークを利用した溶解炉としては大別すればこれまで述べてきた PIF タイプの一次溶解炉と VAR, ESR と比較されるべき二次溶解炉とがある。二次溶解炉については現在開発の緒についたところであるが、内外で報告されているところによれば、VAR に匹敵するコスト的、品質上のメリットがあるとされており、今後二次溶解分野にいかに進出して行くか期待される場所である。特にプラズマアーク二次溶解炉の場合、粒状原料の直接装入が可能であること又積層凝固コントロールが他の二法にくらべ容易である点は大きな武器となろう。

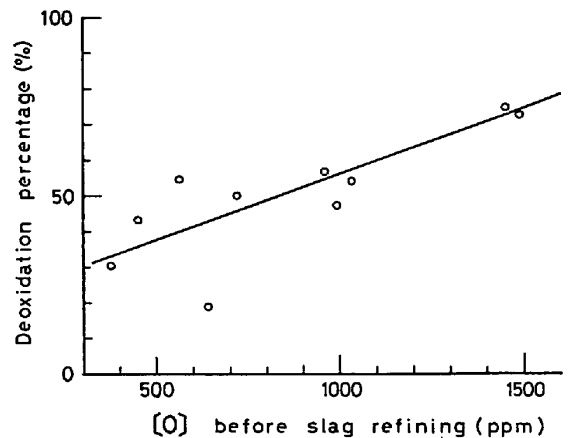


Fig. 16. Deoxidation of high Mn Alloys.

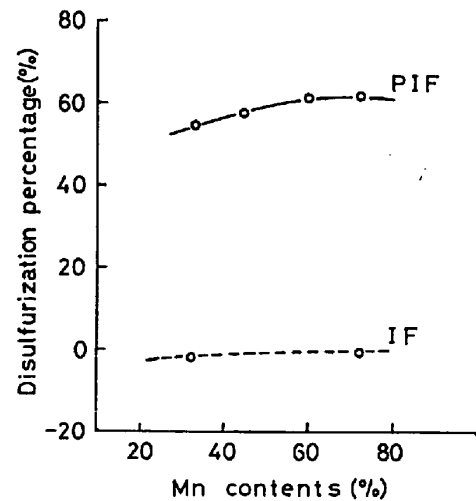


Fig. 17. Desulfurization of high Mn alloys.

一次溶解炉としての PIF は VIF に対応するもので、VIF に見られない PIF の特長については既に高 Ni 材溶解の項でも述べたが、結論的に言えば、VIF に勝る PIF の大きな特長は、その操作性が極めて良いために、スクラップの利用が容易であり、安い原料から高品質の材料が得られる点であろう。

PIF タイプの一次溶解炉の今後の問題点、課題としては次のような点を挙げる事ができる。

1) PIF の場合には一般的に言つて、気体生成反応、例えば、 $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$, $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$ あるいは揮発性微量不純元素 (Pb, Zn, Bi, etc.) の蒸発などの反応速度が VIF に比べれば比較的小さい。この点に関しては最近 Ar+H₂ プラズマアークによる精錬反応の研究が各所で始められており、その成果が待たれる。

2) 生産性の点から炉の大型化は今後の動向であるがそのためには耐用性の高い大容量プラズマトーチの開発が必要である。この目的から直流に代る交流プラズマトーチの開発も手がけられている。

3) PIF の場合、低周波誘導攪拌による激しいスラグ-メタルの攪拌は精錬上の大きな特長であるが、それに十分耐え得る耐火物種およびルツボ型炉の熱間補修法の開発は現場操業上是非とも必要である。

6. あとがき

これまで PIF の溶解上の特質について述べてきた。とりわけ高 Ni 材を溶解する場合の脱酸、脱硫、脱ガスなどの問題については一応明らかにできたと思つている。

PIF ではスラグ精錬ができる点が大きな特長であるが今後さらに使用するスラグ組成と磁性、封着性の関係などを追求していきたいと考えている。

本装置は大同特殊鋼株式会社高蔵製作所江口勇博士の発想と同博士および同社中央研究所加藤剛志博士の初期研究をもとに開発されたもので、現同社中央研究所顧問浅田千秋博士の御指導のもとに多数の関係者の協力によって今日の成果を得たもので、ここに記して厚く謝意を表するものである。

文 献

- 1) McCullough: Proc. Electric Furnace Steel Conf. (1962), p. 319
- 2) H. NODA and C. ASADA: Proc. International

Congress on Electro-Heat May, 1968 in Brighton

- 3) C. ASADA and T. ADACHI: Proc. 3rd International Symposium on ESR and Other Special Melting Technology June, 1971
- 4) 村松宏司: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 326
- 5) 坂尾 弘: 学位論文(名古屋大学), (1961), p. 40
- 6) 郡司好喜: 学振19委第3分科会資料, 19 委 622 (反応150) (1961), p. 3
- 7) 学振製鋼19委員会, 製鋼反応推奨平衡値, (1968), p. 26 [日刊工業新聞社]
- 8) 学振製鋼19委員会, 製鋼反応推奨平衡値, (1968), p. 148 [日刊工業新聞社]
- 9) 学振製鋼19委員会, 製鋼反応推奨平衡値, (1968), p. 10 [日刊工業新聞社]
- 10) E. PLÖCKINGER and H. STRAUBE: Did Edelmetallherzeugung Zweite Auflage (1965), p. 228 [Springer-Verlag]
- 11) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK, and S. I. HERLITY: JISI, 182(1956), p. 274
- 12) 坂尾 弘: 学位論文(名古屋大学), (1961), p. 91
- 13) I. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking Vol II (1963), p. 520 [Addison-Wesley Publishing Co., INC.]
- 14) 同 上, p. 493
- 15) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1954), p. 4