

## 技術報告

UDC 669.187.26 : 621.365.22 : 669.046.548.4 : 669.14.018.8 : 669.245'26'14

# エレクトロン・ビーム溶解における SUS 304, NCF-1 合金中の不純物元素の挙動\*

中 村 泰\*\*・向 井 達 夫\*\*\*  
桑 原 正 年\*\*\*\*・有 原 和 彦\*\*\*\*\*

## Behaviours of Impurities in SUS 304 and NCF-1 Alloys during Continuous Electron-Beam Melting

Yasushi NAKAMURA, Tatsuo MUKAI,  
Masatoshi KUWABARA, and Kazuhiko ARIHARA

## Synopsis:

The purpose of this work is to present experimental results of impurity elimination during electron-beam melting (EBM) of SUS 304 and NCF-1 alloys. A continuous drip-type EBM furnace of 30 kW max. Power and water cooled copper mold of 55 mm in inner diameter were used. SUS 304 alloy was twice melted at a given melting rate, while NCF-1 alloy was melted for once. Concentration changes of elements in the alloys were summarized as follows:

Remarkably decreased: Sb, O, Mn for SUS 304, and Pb, Bi, O, Mn for NCF-1.

Decreased: Cu, Zn, N, Cr, for SUS 304, and Cu, Sb, N, Cr for NCF-1.

Slightly decreased: As, Pb, (Sn, S) for SUS 304, and Sn, S for NCF-1.

Unchanged or increased: Si, P, Al, Ni, C, B, for SUS 304 and As, C, Si, P, Ni, Fe for NCF-1.

NCF-1 alloy was also melted by VAR, ESR, MSR, and PAM by using laboratory-scale furnaces. Removal degree of impurities during these melting processes were compared with that of EBM as to certify the superiority of EBM for the impurity removal.

### 1. 緒 言

エレクトロン・ビーム溶解法 (以下 EBM と略記) は、高融点金属 (Ti, Zr, Nb) の溶解・精製手段として発達したが、近年しだいに鋼の特殊溶解・精錬法として注目されるまでになつてきた<sup>1)</sup>。EBM の特徴は、材料の種類・形状によらず容易に加熱できる高真空・高温のため不純物除去が他の精錬法より能率的である、霧囲気、るつぼ (水冷銅容器)、熱源からの汚染がないことである。また、溶解と精錬が別途に調整しうる、したがって溶鋼表面積/体積比が大きくとれる。さらに電極の寸法や鋼塊の形状に制限が少ない。これらの特徴は、多くの

点で VAR (Vacuum Arc Remelting) では実現できない利点である。これらの利点は超合金や高級特殊鋼の分野においても精製手段として威力を発揮するものと考えられる<sup>2)</sup>。しかしながら、現状では EBM 炉の設備費<sup>1)3)</sup>は一般に割高である。この点で VAR, VIM (Vacuum Induction Melting) ほどの普及は難しいように思える。発展するには、EBMによつてのみ飛躍的な材質向上が可能であるか、設備費に見合うだけの生産量が確保できることが必要であろう。これを解決しつつある例として米国で実施された 26% Cr-1Mo フェライト系ステンレス鋼の EBM による製造である<sup>4)6)</sup>。C, N を従来法では実現できないほど極度に低いレベルまで除去し、フ

\* 昭和 52 年 2 月 8 日受付 (Received Feb. 8, 1977)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (現在: 本社技術開発部) (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (現在: 生産技術研究所) (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

ェライト系ステンレス鋼の靱性、耐食性を著しく向上させることを目的としている。しかし、極低窒素レベル (<50ppm) を実現するには大きな Cr 蒸発損失のわりに低い生産速度をとらざるを得ないため、実際的ではないように考える<sup>6)</sup>。

以上のごとく EBM は経済的な面から超合金や高級特殊鋼への適用が阻害されているが、EBM に関する研究報告、技術報告は数多い。その大部分は設備、操業、Cr や Mn の蒸発速度、材質に関するものである<sup>1)</sup>。EBM の基本的特徴である不純物元素の蒸発に関する報告は鋼に関して断片的で、系統的な研究はほとんどない。不純物元素は、高合金鋼や超合金の熱間加工性や材料特性に大きな影響を与えるといわれている。したがって、将来は不純物元素に対しても規格が厳しくなると予想される<sup>2)</sup>。そこで、本技術報告は、実験室規模ではあるが、オーステナイト系ステンレス鋼と Ni 基超合金について EBM 過程における諸不純物元素の挙動を調査した結果を提示し、EBM の適用範囲を判断するひとつの参考資料を提供することを目的としたものである。さらに Ni 基超合金について VAR, ESR (Electro-Slag Refining), MSR (Metal bearing Solution Refining), PAM (Plasma Arc Melting) の特殊精錬法で溶解した時の不純物元素の挙動を研究した結果をのべ、プロセスによる精錬能力の差異をあきらかにしておくものである。

## 2. EBM装置と溶解材料

使用した EBM 装置は既に報告したものと同一で、詳細は省略する<sup>7)</sup>。電源は最大 25kV×1.2A である。溶解法は、いわゆるドリップ型連続溶解 (continuous elect-

ronbeam drip-type melting) である。本装置では、電極は横方向から送り込まれる。電子線は縦方向から照射し、電極先端および鑄型内の鑄塊頭部の溶鋼プールを加熱する。鑄型は内径 55 mm の水冷銅鑄型である。電極は先端から溶け、点滴となつて鑄型内に落下する。溶鋼は順次凝固し、一定速度で縦方向に引抜いていく。

再溶解した電極は、SUS 304 鋼と NCF-1 合金である。SUS 304 鋼は市販の丸棒で、機械切削によつて直径約 54 mm の電極棒にする。NCF-1 合金は、50 kgVIM で溶製し、鍛造、切削によつて約 54 mm 径の電極棒を作製する。溶製中に Cu, As, Sb, Pb, Bi, Sn などを添加し、不純物元素を適当なレベルに調整してある。電極棒は、成分が若干異なる四種類を用意した。そのうちの三種類を EBM 実験の電極として使用した。電極の化学成分は Table 1, 2 に示してある。溶解手順の詳細は、既報<sup>6)</sup>で報告したので省略する。なお、引抜き棒の先端を保護するために、電極とほぼ同一成分の台座が設置してある。台座の一部の溶損による濃度分布が生じる長さは、たかだか鋼塊底部から 5 cm の長さ以内である。それ以上の長さの部分の鋼塊内の縦方向の濃度分布はない。

## 3. EBM実験の結果

### 3.1 SUS 304 鋼

SUS 304 鋼は、二回 EBM 処理を行なつた。第一回溶解は前節でのべた電極を使用する。得られた鋼塊の長さは約 15 cm である。鋼塊頭部 (最終凝固位置) の約 2 cm を切り取り、化学分析試料とする。ついで、鋼塊は表面手入れを行わずにそのまま電極とし、第 2 回溶解を行なう。再び得られた鋼塊の頭部より 2 cm 長さの分

Table 1. Composition of SUS 304 steel before and after EBM.

	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	O	N	Yield	
	(%)											
Electrode	0.070	0.43	1.95	0.019	0.007	0.006	8.68	19.01	0.0151	0.0357	/	
1st melt	0.067	0.49	0.15	0.024	0.008	0.008	8.75	17.59	0.0006	0.0122		91 %
2nd melt	0.080	0.55	<0.02	0.026	0.0019	0.007	9.67	15.4	<0.0005	0.0048		89 %

  

	K	Na	Mg	Ca	Cu	Zn	B	Sn	Pb	As	Sb
	(ppm)										
Electrode	<5	9	2	18	890	37	4	60	33	84	22
1st melt	<5	15	1	11	240	21	4	60	30	74	<5
2nd melt	<5	2	2	24	550*	15	5	40	30	72	<5

Table 2. Composition of NCF-1 alloy before and after EBM.

	Cu	As	Sb	Pb	Bi	Sn	Ca	Mg	O	N
	(ppm)									
electrode (A)	94	39	50	230	270	76	-	-	64	30
2.5 mm/min	33	40	21	4.5	5.8	48	-	-	8	10
electrode (B)	94	41	48	210	250	57	-	-	20	70
2.5 mm/min	34	40	22	5.9	5.3	51	-	-	<5	30
electrode (C)	90	35	43	41	48	44	<0.5	1.5	56	50
3.5 mm/min	50	38	28	3	<1	40	1.2	0.8	9	20

  

	S	P	Ti	Al	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
	(%)									
electrode (A)	.009	.011	<.2	.03	.086	.21	.28	16.14	74.86	8.18
2.5 mm/min	.007	.011	-	-	.094	.21	.04	13.88	76.44	9.14
electrode (B)	.009	.011	.21	.31	.086	.21	.29	16.01	74.94	8.17
2.5 mm/min	.007	.011	.23	.36	.086	.21	.04	13.97	76.74	8.55
electrode (C)	.012	.009	-	-	.074	.25	.25	16.08	75.36	8.25
3.5 mm/min	.010	.010	-	-	.080	.24	.08	15.36	75.75	8.44

析試料を切り出す。溶解条件は、真空度 $1.5 \times 10^{-5}$ Torr, 加速電圧 29 kV, ビーム電流 320mA, 鋼塊の生長速度 2.2 mm/min (36g/min) である。

成分変化は Table 1 に示してある Table 中の「歩留」は、実測した鋼塊重量と電極の消耗重量の比を示す。すなわち、両重量の差が全蒸発損失を意味する。第1回溶解で除去された不純物元素は、Cu, Sb, Zn, O, N である。僅かに As, Ca, Pb が減少したとみられる。Cr, Mn はあきらかに減少している。特に Mn が激しく蒸発損失する。第2回溶解で減少した元素は、Zn, Na, N, S, Cr, Mn である。Sn は減少した数値を得た。C, Si, P, Ni の濃度は増加している。

第1回溶解で減少した Cu が、第2回溶解では増加している。第1回溶解で得た鋳塊表面に鋳型からの Cu が付着していたためと考えられる。S は第2回溶解でのみ減少している。KAWAGUCHI ら<sup>9)</sup>によると、EBM によつて S は Si の共存下で減少し、その反応機構は SiS が生成するためであると報告している。第2回溶解時にはなんらかの理由でこの反応機構に都合のよい条件が成立したものであると思われる。Na が第1回溶解で増加し、第2回溶解で減少している。増加した理由は不明である。同様に第2回溶解で Ca が増加した原因も不明である。P, Si, Ni 濃度が増加したのは、他の元素より蒸発速度が小さいためである。たとえば、Ni は蒸発しているが、濃度としては増加することが知られている<sup>7)</sup>。C は第1回溶解で僅かに減少したとみられるが、第2回溶解で

は増加している。第1回は CO 反応で減少し、第2回は酸素不足で CO 反応が起きず<sup>6)</sup>、かつ P, Ni と同様に相対的な蒸発速度が小さいために増加する。合金成分である Cr, Mn の蒸発損失が大きいことは、EBM の欠点である。

### 3.2 NCF-1 合金

NCF-1 合金は Ni 基超合金で、主成分は 14/17Cr-6/10Fe-Ni である。SUS 304 鋼 (18Cr-8Ni-Fe) の Ni と Fe の割合を交換した成分に相当する。三本の NCF-1 合金電極について EBM 処理 (1回溶解) を行なつた。三本のうちの一本は、Al, Ti が添加してある。実験条件は、真空度が  $1 \times 10^{-5}$  Torr, 加速電圧は 30kV, 電流が 400mA である。鋼塊の引抜き速度は 2.5 と 3.5 mm/min (41, 58g/min) である。EBM 処理前と後の合金の化学成分は Table 2 に示してある。Pb, Bi, O は ppm オーダーまで減少する。Cu, Sb, Mn, N は 50%以上除去される。Cr もかなり蒸発している。Sn は減少傾向にある。一方、S, As, P, Si はほとんど変化しない。C は変化しないか、濃度としては増加傾向にある。Fe, Ni 濃度は増加する。Ti の存在は脱 N 反応を抑制するといわれているが<sup>7)</sup>、本実験の結果では Ti 添加の有無は、脱 N 量に対して無関係のようである。溶解速度の影響は顕著なものではないが、溶解速度が大きくなると不純物元素の除去程度は小さくなる傾向にある。

### 3.8 結果の比較

本節は、EBM 実験の結果と VIM で得られている知

識とを比較する。VIMでは高真空、長時間の実験ができるので、多くの元素についてその蒸発挙動がどの程度かがよく知られている。Fe合金については GILL and WILEY<sup>9)</sup>, 沢ら<sup>10)</sup>, DUCKWORTH and APPLEBY<sup>11)</sup>の研究がある。彼らの結果を総合すると、Cu, Sb, Sn, Zn, Pb, Bi, Mn が効率よく除去される。As は実質的に変化しない。S, Si, Ni, P は変化しない。むしろ濃度が増加する。Cr は中間の挙動を示す。

本報告の SUS 304 鋼の結果は、Sb, Cu, Zn, Mn が減少している。As は第1回溶解で僅かに減少したが、第2回溶解ではほとんど変化していない。Si, Ni, P は濃度が増加している。S も第1回溶解では減少していない。これらの挙動はVIMの結果と一致する。しかし、Pb, Sn は僅かに減少が認められる程度である。この点はVIMの結果と異なる。EBMでは反応時間が短い上に、電極の Pb, Sn 濃度が低い。このために蒸発速度が小さくなり、みかけ上本実験では Pb, Sn 濃度に変化がみられなかつたと思われる。VIMでのCによる脱酸はるつぼからの汚染により限界がある<sup>12)</sup>。これに対してEBMは 10ppm 以下のOレベルになる。Cr 濃度が高く、Nレベルが低い場合には脱N速度は非常に遅くなる<sup>6) 13)</sup>。このため SUS 304 のEBMによる脱窒は、Cr 蒸発量を制限するかぎり本実験で得られた 50ppm が限度

と考えられる。

VIMにおける Ni 基合金の不純物元素の挙動は、沢ら<sup>10)</sup>と TURILLON<sup>15)</sup>によつて報告されている。Zn, Pb, Bi は短時間で除去される。Cu, Sb は除去可能である。As, Sn は減少しない。Zn を除くこれらの挙動は、本報告の NCF-1 合金の結果と同じである。

#### 4. VAR, ESR, MSR, PAM での不純物の挙動

NCF-1 合金について他の精錬法による不純物元素の除去程度を実験的に調査し、その結果をEBMの場合と比較する。調査した溶解法は、真空精錬法としてVAR, スラグによる精錬法としてESR, 特殊スラグ精錬法としてMSR, 活性ガスによる精錬法としてのPAMである。

##### 4.1 VAR

使用した装置は別報<sup>16)</sup>でのべたものと同一である。鋳型内径は 100 mm, 電極径は 53 mm である。溶解速度は約 6 mm/min (340 g/min), 電流は 1000A, 操業真空度は  $3 \times 10^{-4}$  Torr および  $1.4 \times 10^{-2}$  Torr である。結果は Table 3 に示してある。測定位置は、鋳型上部のタンク内である。

減少した不純物元素は、Pb, Bi, Mg, O, Nである。

Table 3. Composition of NCF-1 alloy before and after VAR.

		Cu	As	Sb	Pb	Bi	Sn	Ca	Mg	O	N
		(ppm)									
electrode (B)		94	41	48	210	250	57	2.8	0.8	20	70
$10^{-4}$ Torr		97	40	44	27	36	33	3.3	4.8	16	30
electrode (D)		90	43	43	46	51	46	0.7	25	30	50
$10^{-4}$ Torr	T	80	41	44	6	8	51	1.0	0.7	8	20
"	B	80	35	45	6	7	54	0.5	0.7	9	<10
$10^{-2}$ Torr	T	80	46	43	6	8	51	1.6	0.8	8	20
"	B	80	48	44	5	7	50	0.8	0.7	9	10
(%)											
		S	P	Ti	Al	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
		(%)									
electrode (B)		.009	.011	.21	.31	.086	.21	.26	16.01	74.94	8.17
$10^{-4}$ Torr		.007	.010	.22	.31	.082	.19	.18	15.62	74.97	8.19
electrode (D)		.012	.010	-	-	.076	.23	.25	16.08	75.59	8.19
$10^{-4}$ Torr	T	.011	.010	-	-	.069	.21	.25	15.88	76.33	7.11
"	B	.011	.011	-	-	.073	.23	.26	15.91	76.24	7.11
$10^{-2}$ Torr	T	.009	.010	-	-	.068	.25	.23	16.15	76.24	7.19
"	B	.011	.010	-	-	.070	.21	.23	15.78	76.72	7.01

T and B denote the top and bottom of ingot, respectively.

Sb, Cu については効果がなく, EBM の結果と異なる。しかし, Pb, Bi についても VAR は EBM ほどは除去する能力はない。また, 操業圧力の影響はみられない。これはアーク直下の圧力が数 Torr といわれ<sup>17)</sup>, 炉内圧力の変化に鈍感なためと考えられる。VAR の実験条件は, EBM と比較してアーク近辺の圧力が高く<sup>19)</sup>

Table 4. Composition of NCF-1 alloy before and after ESR.

	Cu	As	Sb	Pb	Bi	Sn	Ca	Mg	O	N	
	(ppm)										
electrode (A)	94	39	50	230	270	76	2.8	0.6	64	30	
70CaF <sub>2</sub> -30CaO	94	38	52	260	180	59	160	70	30	20	
70CaF <sub>2</sub> -20CaO-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	39	51	260	310	55	4	1.4	39	40	
electrode (B)	94	41	48	210	250	57	2.8	0.6	20	70	
70CaF <sub>2</sub> -30CaO	96	41	43	220	120	55	190	110	8	20	
70CaF <sub>2</sub> -20CaO-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	43	51	240	310	58	5	1	11	30	
electrode (D)	90	43	43	46	51	46	1.0	19	30	50	
70CaF <sub>2</sub> -30CaO	T	100	41	35	43	30	48	150	33	25	30
"	M	90	39	40	44	31	49	140	33	22	30
"	B	90	40	41	45	29	48	100	31	36	30
70CaF <sub>2</sub> -25CaO-25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T	90	42	46	50	56	51	2	1.2	28	30
"	M	90	41	44	48	54	51	1	1.4	43	20
"	B	80	39	40	47	54	48	1	1.3	40	20

	S	P	Ti	Al	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	
	(%)										
electrode (A)	.009	.011	<.2	.03	.086	.21	.26	16.14	74.86	8.18	
70CaF <sub>2</sub> -30CaO	.003	.010	-	.008	.080	.14	.21	15.70	74.43	8.75	
70CaF <sub>2</sub> -20CaO-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.006	.010	-	.12	.080	.11	.21	15.68	74.14	9.33	
electrode (B)	.009	.011	.21	.31	.086	.21	.26	16.01	74.94	8.17	
70CaF <sub>2</sub> -30CaO	.003	.010	.20	.28	.084	.20	.20	15.85	74.26	8.78	
70CaF <sub>2</sub> -20CaO-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.005	.010	.14	.37	.078	.17	.19	15.64	74.17	9.43	
electrode (D)	.012	.010	<.01	<.01	.076	.23	.25	16.08	75.59	8.19	
70CaF <sub>2</sub> -30CaO	T	.0030	.013	-	-	.076	.16	.25	15.89	75.48	8.11
"	M	.0027	.013	<.01	<.01	.076	.17	.25	16.06	75.37	8.26
"	B	.0032	.015	-	-	.076	.16	.24	15.93	74.69	9.17
70CaF <sub>2</sub> -25CaO-25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T	.0036	.013	-	-	.077	.10	.25	16.20	75.28	8.15
"	M	.0048	.013	<.01	.11	.076	.13	.25	16.18	75.42	8.19
"	B	.0042	.013	-	-	.075	.13	.25	15.77	74.50	9.30

T: Top of ingot, M: Middle of ingot, B: Bottom of ingot

滞留時間が短い(溶解速度が大きい)。このため不純物元素の除去能力はそれだけ低下する。一方、除去能力が小さくなるため Cr, Mn の蒸発は EBM に比べてはるかに小さい。この面では VAR は EBM より有利といえる。C, S, P, Si は EBM の場合と同様に変化しない。

4.2 ESR, MSR

ESR 炉は既報<sup>18)</sup>のものと同一である。鑄型内径は 70 mm で、電極径は 40 mm である。溶解速度は 9 mm/min (250 g/min) である。電力は 17~25V, 1000A である。フラックスは CaF<sub>2</sub>-30%CaO, CaF<sub>2</sub>-20%CaO-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>-25%CaO-25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。初期

装入量は 600 g である。電極の記号 (Table 4 の Electrode-D) の場合についてのみフラックスは連続追加装入を行なった。この場合、CaF<sub>2</sub>-30%CaO 使用の時は追加装入量は 147 g で、電力は 14.5V×1500A である。CaF<sub>2</sub>-25%CaO-25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の時は追加量は 52 g で 25V×1000A 操業である。炉内の雰囲気は Ar である。

MSR は上記の ESR 炉を使用した。フラックスの初期装入量は 350 g で、成分は 6%Ca-CaF<sub>2</sub> である。連続追加量は、CaF<sub>2</sub> が 8 g/min, Ca が 3.8 g/min である。鑄型は 70 mm 内型、電極は 40 mm 径である。溶解速度は 9.4 mm/min 一定とし、12V, 1600A で操業した。炉内雰囲気は Ar である。

Table 5. Composition of NCF-1 alloy before and after MSR.

		Cu	As	Sb	Pb	Bi	Sn	Ca	Mg	O	N
		(ppm)									
electrode (C)		90	35	43	41	48	44	< 0.5	1.5	56	50
CaF <sub>2</sub> -6% Ca	T	100	3	5	7	2	18	15,200	130	< 5	100
"	M	90	3	2	7	< 1	30	10,300	110	15	80
"	B	90	3	1	7	< 1	32	5,900	95	11	60

  

		S	P	Ti	Al	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
		(%)									
electrode (C)		.012	.009	-	-	.074	.25	.25	16.08	75.36	8.25
CaF <sub>2</sub> -6% Ca	T	.0020	.002	-	-	.063	.20	.25	16.04	75.19	8.23
	M	.0026	.004	-	-	.073	.23	.24	16.04	75.34	8.12
	B	.0022	.010	-	-	.067	.21	.24	15.97	74.90	8.12

T : Top of ingot, M : Middle of ingot, B : Bottom of ingot

Table 6. Composition of NCF-1 alloy before and after PAM.

		Cu	As	Sb	Pb	Bi	Sn	Ca	Mg	O	N
		(ppm)									
Electrode		80	33	44	60	62	51	1.0	1.0	29	60
Ar	15 min	80	43	49	4	4	53	0.7	< 0.5	30	< 10
	40 min	90	49	51	< 1	1	52	0.5	< 0.5	20	< 10
Ar + H <sub>2</sub>	15 min	90	40	48	< 1	2	49	0.5	< 0.5	6	< 10
	40 min	80	44	48	< 1	1	51	1.3	< 0.5	7	< 10

  

		S	P	Ti	Al	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
		(%)									
Electrode		.011	.010	-	-	.079	.16	.24	16.23	75.64	8.42
Ar	15 min	.010	.011	-	-	.072	.19	.23	16.03	75.29	8.30
	40 min	.010	.011	-	-	.075	.22	.24	16.42	75.18	8.24
Ar - H <sub>2</sub>	15 min	.012	.012	-	-	.067	.19	.26	16.33	75.00	8.13
	40 min	.011	.011	-	-	.077	.19	.25	16.33	74.72	7.98

実験結果は、ESR は Table 4, MSR は Table 5 に示してある。ESR については、O, S が除去されている。しかし、As, Sb, Pb, Bi, Sn などの金属状の不純物元素は除去されない。C, P, Cr, Ni, Fe 濃度は変化しない。注目すべき点は、N および Si が低減していることである。さらに、Table 4 はフラックスの種類によつて Al または Ca が増加することを示している。すなわち、CaF<sub>2</sub>-CaO 系の ESR では合金中の Ca が増加し、CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では Al が増加する。DAVIES<sup>19)</sup>の解説によると、溶融合金中の還元性元素(本実験の場合 Si)によつて CaO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が還元されるためである。しかし、大気 ESR での Ca の増加は、スラグ中に FeO, MnO が存在するため起きないと考えられる。

MSR は As, Sb, Pb, Bi, P, S, O に対して著しい精錬能力がある (Table 5)。Sn も若干減少している。これは、ステンレス鋼に関する MSR 効果<sup>20)</sup>と一致する。この点で MSR は EBM よりはるかに優れた精錬能力をもつといえる。しかし、Ca 濃度が著しく増加する欠点がある。ステンレス鋼の場合は 100-200ppm の程度であるが、Ni 基合金では 10 000 ppm (1%) にも達する。これは脱 Ca 工程を必要とし、MSR の優位性が半減する。

#### 4.3 PAM

PAM装置は、プラズマによる窒素吸収の研究<sup>21)</sup>に使用したものと同一である。溶解はバッチ式で、試料寸法は 80 mmφ 30 mm h (約 950 g) である。試料は水冷銑型の中に置き、上よりプラズマ・アークで加熱溶解する。プラズマ・ガスは Ar (10 l/min) および Ar-H<sub>2</sub> 混合ガス (各成分につき 5 l/min) である。Ar プラズマの電流は 600 A, 電圧 30 V である。Ar-H<sub>2</sub> プラズマの場合は、340 A, 57 V である。溶解時間は 15 min と 45 min である。試料は一部のみが溶融し、Ar プラズマでは 570 g, Ar-H<sub>2</sub> プラズマでは 760 g である。

結果は Table 6 にまとめてある。除去された元素は Pb, Bi, N である。Ar-H<sub>2</sub> プラズマの場合のみ、O が除去される。他の元素はほとんど変化しない。金子ら<sup>22)</sup>は、H<sub>2</sub> プラズマは溶融 Fe-Cr 合金から C を除去すると報告した。しかし、Ni 基合金に関する本実験結果は僅かな C の減少を示したが、明確な結論は得られなかつた。このように PAM は、EBM に比べて不純物除去の能力は小さいと考えられる。

## 5. 総 括

SUS 304 および NCF-1 合金を EBM 処理した際の

不純物元素の挙動を実験的に検討し、元素の濃度変化は次のようになることがわかつた。

顕著な減少 : SUS 304; Sb, O, Mn

NCF-1; Pb, Bi, O, Mn

減少 : SUS 304; Cu, Zn, N, Cr

NCF-1; Cu, Sb, N, Cr

僅かな減少 : SUS 304; As, Pb, (Sn, S)

NCF-1: Sn, S

不変, または : SUS 304; Si, P, Al, Ni, C, B

増加 : NCF-1; As, C, Si, P, Ni

ここで、( )内の化学記号は、実験によつて多少挙動が異なる元素であることを示す。

これらの結果は VIM で研究した元素の挙動と定性的にはよく一致する。

VAR, ESR, MSR, PAM 法で NCF-1 合金を溶解し、除去される元素を検討した結果は次のようになる。

VAR : Pb, Bi, O, N

ESR : S, O, N

MSR : As, Sb, Pb, Bi, P, S, O

PAM : Pb, Bi, N, O

EBM と比較した場合、MSR が不純物除去の観点からは優れている。しかし、Ni 基合金については Ca 濃度が著しく増加する欠点がある。この点で EBM は、Cr, Mn の蒸発を除けば Ni 基合金を高純度化するもつとも優れた方法といえる。

## 文 献

- 1) R. BAKISH: Vacuum Metallurgy, ed. by O. WINKLER and R. BAKISH, (1971), p. 593 (Elsevier Publishings)
- 2) R. SCHLATTER: Superalloys-Processing, Proc. 2nd Intern. Conf. (AIME), 1972, p. A-1 (Metals and Ceramics Information Center)
- 3) C. d'A. HUNT and H. R. SMITH, Jr.: J. Metals, (1966), p. 570
- 4) T. H. HARRINGTON and R. B. PALMER: Proc. Electric Furn., 28(1970), p. 34
- 5) C. d'A. HUNT and C. V. HARRISON: Iron and Steel Eng., (1971), p. 85
- 6) Y. NAKAMURA and M. KUWABARA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 122
- 7) Y. NAKAMURA and M. KUWABARA: ibid., 15 (1975), p. 103
- 8) F. KAWAGUCHI, M. MORIYA, M. OKAMURA, S. KOYAMA, and K. NARITA: Iroc. 4th ICVM, ISIJ (1974), p. 135
- 9) G. M. GILL, E. INESON, and G. W. AUSTIN: JISI, 191 (1959), p. 172
- 10) 沢 繁雄, 渋谷正吾, 池田雅宣: 鉄と鋼, 57 (1971), S439
- 11) W. E. DUCKWORTH and B. APPELBY: BISRA Report, MG/C/107/72, (1972)

- 12) 鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩,  
(1969), p. 30 (日本鉄鋼協会)
- 13) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1443
- 14) R. M. VISOKEY, G. P. BERNSMANN, and A. McLEAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 1163
- 15) P. P. TURILLON: Trans. Vacuum Met. Conf. (Am. Vac. Conf.), p. 188, 1963
- 16) Y. NAKAMURA, H. ISHIKAWA, T. ONO, and M. KUWABARA: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 286
- 17) H. C. CHILD and G. E. OLDFIELD: Vacuum Metallurgy, *ibid*, p. 553
- 18) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 63 (1977) 13, p. 2172
- 19) M. W. DAVIES: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, (ISI), p. 43, 1973
- 20) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA, and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 21) 武田紘一, 中村 泰: 鉄と鋼, 62 (1977), p. 227
- 22) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 43