

論文

UDC 669.187.26 : 621.365.3 : 669.046.548.2 : 669.245

Ni合金のエレクトロスラグ溶解における活性元素の挙動について*

澤 繁樹**・渋谷 正吾***・金原 茂****

On the Behavior of Active Elements during Electroslag Remelting Process of Ni-base Alloy

Shigeki SAWA, Shohgo SHIBUYA, and Shigeru KINBARA

Synopsis:

Behavior of such active elements as magnesium, aluminum and silicon during electroslag remelting process of a nickel-base alloy has been studied in a small scale ESR unit.

CaF_2 -base Mg^{++} bearing slags of two or three components; CaF_2-MgO , $\text{CaF}_2-\text{MgF}_2$, $\text{CaF}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2-\text{MgF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2-\text{MgO}-\text{AlF}_3$, $\text{CaF}_2-\text{MgO}-\text{CaO}$ were compared with conventional CaF_2 mono- and $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ binary slags.

Several hundred ppm of magnesium was found in the ESR ingots remelted under slags containing suitable amount of Mg^{++} and low CaO and Al_2O_3 , although none of magnesium but aluminum or silicon was added to the original electrodes.

It was shown that the distribution ratio of magnesium between slag and metal was related to the concentration of Al^{++} in the slag, oxygen and aluminum in the metal.

1. 緒言

超耐熱合金をはじめとする Ni 合金鉄塊の製造にエレクトロスラグ再溶解法 (ESR) の適用は近年増加の傾向にあり、対象となる合金範囲も拡大しつつある。ESR には、Al, Ti など活性元素の酸化損失の問題があるが、真空アーク再溶解 (VAR) に比較して、鉄塊の表面性状、脱硫、熱間加工性、歩留およびこれらに附隨して製造コストの面で優れているため、再溶解を要する Ni 基合金の大部分は、VAR から ESR へ移行する可能性が認められる¹⁾²⁾³⁾。

Ni 基合金に微量の Mg を添加すると、高温での機械的性質ならびに熱間加工性が著しく改善されることが明らかにされている⁴⁾⁵⁾。Mg は蒸気圧が高く、また酸素との親和力が大きいので、VAR あるいは ESR などの再溶解鉄塊中に Mg の安定した量を含有させることは相当困難なことである。

多くの Ni 基合金は Al, Ti などの活性元素を含み、その僅かな成分変動が合金特性に大きな影響を与えるの

で、ESR 過程におけるこれら活性元素の酸化損失を抑制するため種々の手段が採られている。たとえば(i)スラグ面の不活性ガスによるシール⁶⁾⁷⁾、(ii)電極のアルミナペーストなどによるコーティング⁸⁾、(iii)溶解中のスラグの脱酸⁹⁾、(iv)スラグ組成の改善、などである。

活性元素を含む合金の溶解には、とくに酸素ポテンシャルの低いスラグを使うことが要求され、酸化物を含まない CaF_2 、化学的に比較的安定なアルミナを含む $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、あるいは Ti 含有合金の溶解に、これらに TiO_2 を添加したスラグ¹⁾⁶⁾などが使用されている。しかし CaF_2 スラグは、MITCHELL⁹⁾らが述べているように、電気伝導度が大きいために、鉄塊表面性状に問題があり、また $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグは活性元素の安定性の面で必ずしも適当でない。またこれらスラグに関する従来の研究では、Mg に関しては全く触れられていない。

著者らは、実験室的小型 ESR 炉を用いて Ni 基合金の再溶解特性に及ぼすスラグ組成の影響、ならびに Mg, Al および Si など活性元素の挙動に及ぼすスラグ組成

* 昭和52年2月25日受付 (Received Feb. 25, 1977)

** 大同特殊鋼(株) 工博 (Daido Steel Co. Ltd., 1-7-13 Nishi shinbashi Minato-ku Tokyo 105)

*** (株)アイコー (Aikoh Co. Ltd.)

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

および電極の酸素濃度の影響を検討した。主として用いたスラグは、 MgO 、 MgF_2 など Mg^{++} を含むもので、組成を適当に選択すれば、 CaF_2 スラグの欠点である発熱量不足による鉄塊表面の悪化を改善し、またスラグから適量の Mg を安定して鉄塊に移行させることができた。

2. 実験装置および方法

本実験に使用した交流 ESR 炉の装置の概略を Fig. 1 に示す。銅製モールド⑩の寸法は内径 50 mm、高さ 300 mm で、消耗電極⑨の直径は 30 mm であり（電極・モールド直径比 0.6）、電源トランジスの二次定格容量は 50 V-600A である。消耗電極の昇降は可変速モーター① によつておこなう。

試験には主に AMS 5754 (Hastelloy X) 相当の化学成分を有する Ni 基合金を (Table 1) 用いた。消耗電極は 26 kg の真空誘導溶解による鉄塊あるいは 8 kg の大気誘導溶解による鉄塊を 35 mm ϕ に鍛伸し、30 mm ϕ

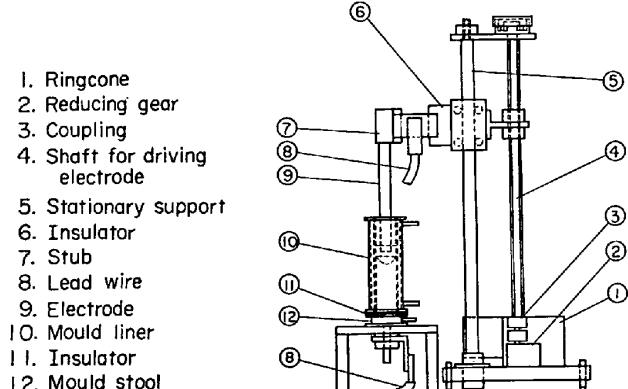


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 2. The types of slag used for experiment

1. Component	CaF_2
2. Components	$CaF_2-Al_2O_3$, CaF_2-MgF_2 CaF_2-MgO
3. Component	$CaF_2-MgF_2-Al_2O_3$ $CaF_2-MgO-Al_2O_3$ $CaF_2-MgO-AlF_3$ $CaF_2-MgO-CaO$

Table 1. Chemical composition of the material used for experiment.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe
0.05 ~0.15	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	bal.	20.50 ~23.00	8.00 ~10.00	0.20 ~1.00	0.50 ~2.50	17.00 ~20.00

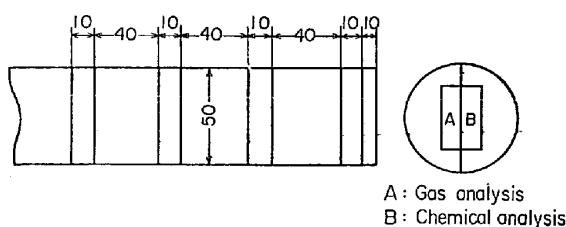


Fig. 2. Sampling position of the ESR ingot.

に旋削加工して製作した。Mg は ESR の過程でスラグ成分の MgO あるいは MgF_2 が還元されることにより、メタル中に移動することを意図し、またその可能性を検討することが本実験の目的の一つであつたので大部分の電極中には Mg を添加しなかつた。

実験に供したスラグ系を Table 2 に示す。スラグ組成には CaF_2 の一元系、 CaF_2-MgO および CaF_2-MgF_2 の二元系、あるいはこの二元系に Al_2O_3 、 AlF_3 、 CaO などを添加した多成分系スラグを用い、一回のスラグの投入量は 400 g に一定にした。着火時にその約 6割を投入し、スラグプールが形成された後漸時残量を追加した。なお溶解速度は 167 g/min にほぼ一定に保つた。

溶解後の鉄塊は Fig. 2 に示すとく一定間隔ごとに厚さ 10 mm の円板を切断し、化学分析試料およびガス分析試料を採取した。また溶解後のスラグは粉碎し蛍光 X 線分析に供した。

3. 実験結果

3.1 溶解特性、鉄塊の表面性状および ESR 前後の成分変動におよぼすスラグ組成の影響

3.1.1 CaF_2-MgF_2 系、 $CaF_2-MgF_2-Al_2O_3$ 系

(1) 溶解特性、鉄塊の表面性状

Al_2O_3 を含有しない CaF_2-MgF_2 二元系の場合には、沸化物のみから成る組成のためにスラグの電気伝導度が大きく、溶解条件は低電圧、高電流 (20~25 V, 600~750 A) となつてスラグの温度は上昇し難い。一方、この二元系に Al_2O_3 を添加した $CaF_2-MgF_2-Al_2O_3$ 三元系の場合には、 Al_2O_3 添加量の増加に伴い電気伝導度が低下し、スラグ温度が上昇するため溶解条件は安定する。Photo. 1 に $CaF_2-10\%MgF_2$ 、 $CaF_2-20\%MgF_2$ 、 $CaF_2-20\%MgF_2-10\%Al_2O_3$ スラグを使用した場合の鉄塊表面の外観を示す。

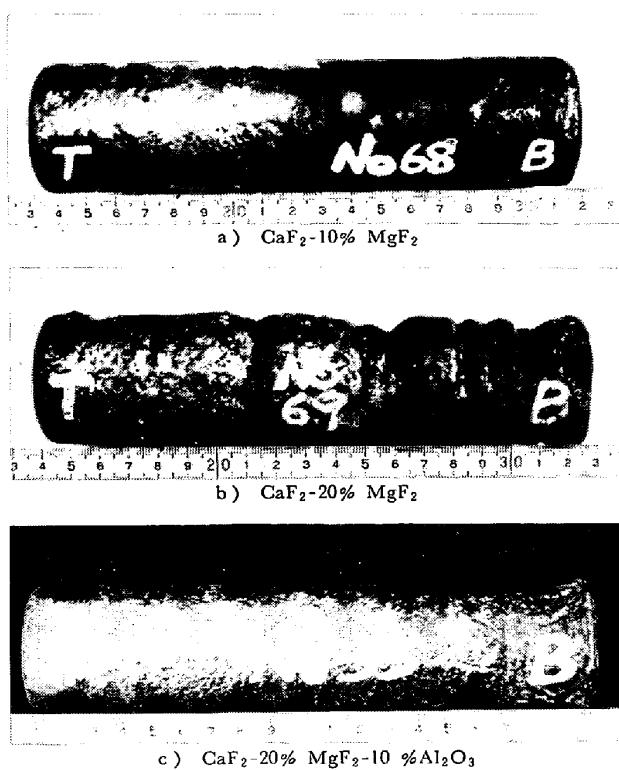


Photo. 1. Surface appearance of ESR ingots remelted by $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ and $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag.

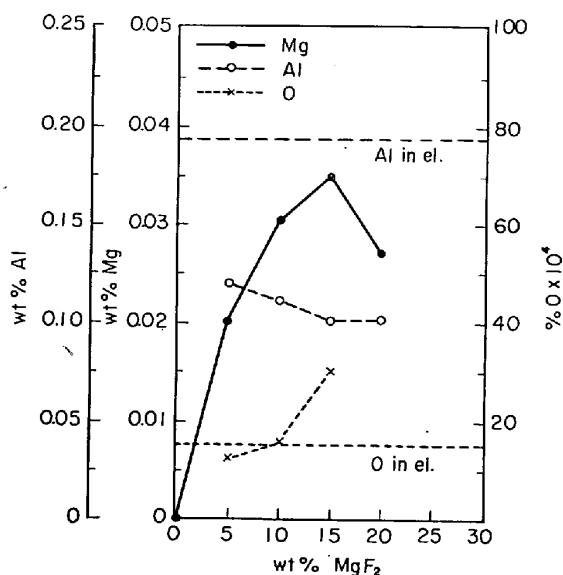


Fig. 3. Influence of MgF_2 addition on the concentration of magnesium, aluminum and oxygen in ESR ingots in the case of $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ slag.

す。二元系の場合、 MgF_2 添加量が 10% 以下では表面性状が良好であるが、それ以上になると slag skin が厚くなり性状が悪化する。三元系の場合には Al_2O_3 添加量の増加に伴い溶解条件は高電圧、低電流となり、 Al_2O_3 添

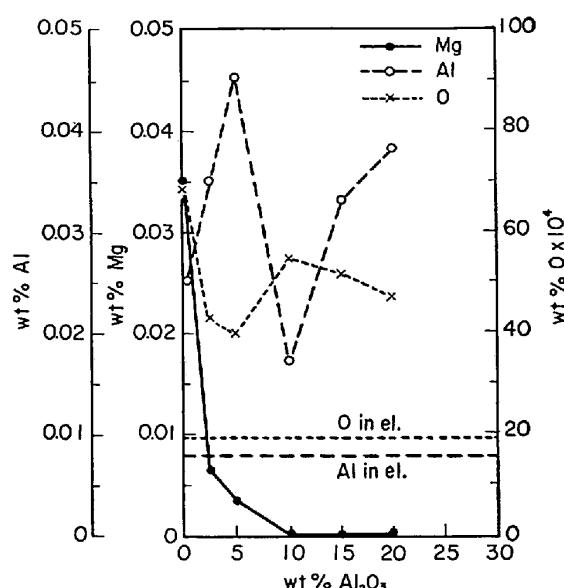


Fig. 4. Influence of Al_2O_3 addition on the concentration of magnesium, aluminum and oxygen in ESR ingots in the case of $\text{CaF}_2\text{-}10\%\text{MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag.

加量が 10% 以上になると MgF_2 量が 20% まで増加しても表面性状が良好な铸塊が得られた。

(2) Mg, Al, O の挙動

$\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ 二元系スラグの場合の MgF_2 の増加に伴つた ESR 前後の Mg, Al, O の挙動を Fig. 3 に示す。本実験では前述したごとくすべて Mg が無添加の電極を使用したが、 MgF_2 添加量が 15% 以下ではこの増加に伴い ESR 後の Mg 濃度は増加する傾向にあり、最大 0.0348% の Mg がスラグからメタルへ移動することが認められる。O 濃度は MgF_2 の増加に伴い増加し、Al 濃度は逆に減少する。Fig. 4 には三元系スラグを使用し、 MgF_2 添加量を 10% に一定にした条件下での Mg, Al, O の挙動におよぼす Al_2O_3 添加量の影響を示す。 Al_2O_3 添加量が増加すると ESR 後の Mg 増加量は減少し、 Al_2O_3 が 10% 以上ではスラグからメタルへの Mg の移動は全く認められなくなる。

3.1.2 $\text{CaF}_2\text{-MgO}$, $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系

(1) 溶解特性、铸塊の表面性状

$\text{CaF}_2\text{-MgO}$ 系スラグおよび $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを使用した場合の铸塊の表面性状の例を Photo. 2 に示す。 $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ 二元系の場合には MgO 添加量が 10% 以下の範囲内で溶解条件は安定しているが、MgO 添加量の増加に伴ない slag skin が厚くなり表面性状は劣化する。 $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ 系の共晶組成 (10% MgO) より過共晶の $\text{CaF}_2\text{-}20\%\text{MgO}$ の場合には、初晶 MgO が晶出する液相線温度が上昇するため、slag skin の厚さ



Photo. 2. Surface appearance of ESR ingots remelted by $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ and $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ slag.

が著しく増加する。この二元系に Al_2O_3 を添加するとスラグの電気伝導度の低下によりスラグ温度が上昇し溶解条件は安定する。MgO 添加量が 10% 一定の場合には Photo. 2 (c), (d) のごとく Al_2O_3 添加量の増加に伴い鉄塊の表面性状は良好になる。

(2) Mg, Al, O の挙動

$\text{CaF}_2\text{-MgO}$ 二元系スラグを用いた場合の MgO 添加量と ESR 前後の Mg, Al, O 濃度変化の関係を Fig. 5 に示す。MgO 添加量が 20% までの範囲内で ESR 後の Mg 濃度は MgO 添加量の増加に伴い増加することが認められる。ESR 後の O 濃度は電極中の濃度より著しく減少するが、MgO 添加量の増加に伴ない増加する傾向が認められる。

MgO 添加量を 10% に一定にした場合の Al_2O_3 添加量と Mg, Al, O 濃度変化の関係を Fig. 6 に示す。 $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 三元系の場合と同様に Al_2O_3 の増

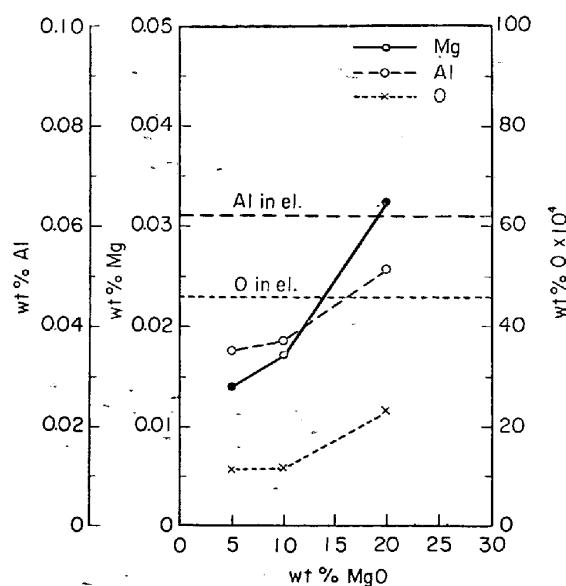


Fig. 5. Influence of MgO addition on the concentration of magnesium, aluminum and oxygen in ESR ingots in the case of $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ slag.

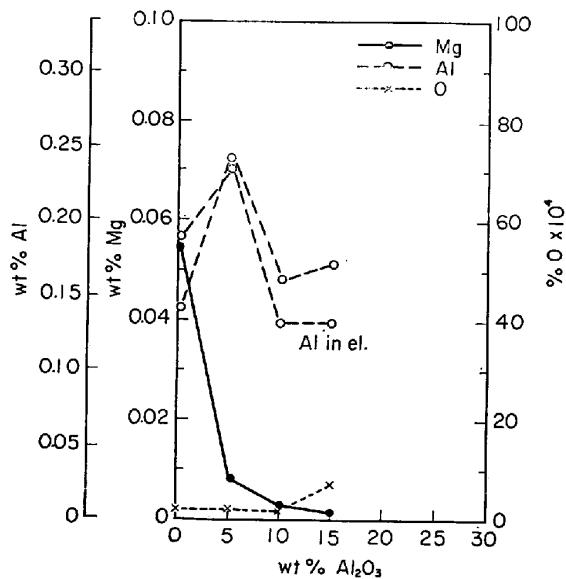


Fig. 6. Influence of Al_2O_3 addition on the concentration of magnesium, aluminum and oxygen in ESR ingots in the case of $\text{CaF}_2\text{-}10\%$ MgO- Al_2O_3 slag.

加に伴い鉄塊中の Mg 濃度は減少し、O 濃度は増加する。 Al_2O_3 添加量が 15% 以上に増加すると、スラグからメタルへの Mg の移動はほとんど認められなくなる。

3.1.3. $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系

(1) 溶解特性、鉄塊表面の性状

溶解特性におよぼす Al_2O_3 の影響は Al_2O_3 の場合とほぼ同等で、鉄塊表面の例を Photo. 3 に示す。



Photo. 3. Surface appearance of ESR ingots remelted by $\text{CaF}_2\text{-MgO-AlF}_3$ slag.

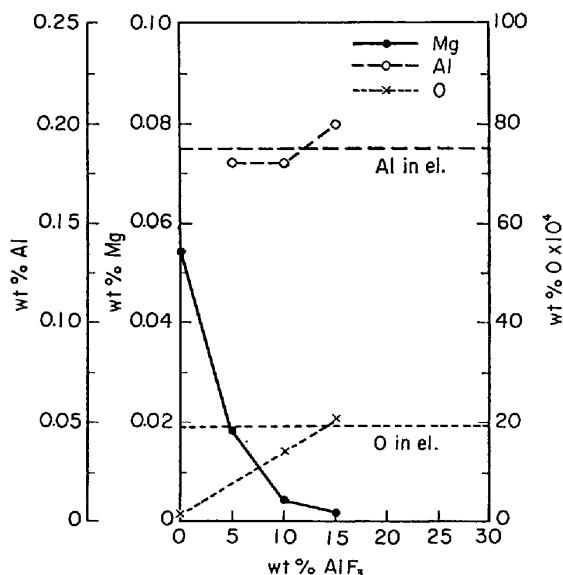


Fig. 7. Influence of AlF_3 addition on the concentration of magnesium, aluminum and oxygen in ESR ingots in the case of $\text{CaF}_2\text{-MgO-AlF}_3$ slag.

く MgO 添加量が一定の場合には、 AlF_3 添加量が増加するに伴い溶解特性は向上し、铸塊表面性状も良好となる。逆に AlF_3 添加量が一定の場合には MgO 添加量の増加に伴い表面性状は劣化する。

(2) $\text{Mg}, \text{Al}, \text{O}$ の挙動

MgO 添加量を 10% に一定にした場合の AlF_3 添加量と ESR 後の $\text{Mg}, \text{Al}, \text{O}$ 濃度の関係を Fig. 7 に示す。 AlF_3 の増加に伴い Mg のスラグからメタルへの移動量は減少し、逆に Al 濃度、 O 濃度が増加する傾向が認められる。

3.1.4 $\text{CaF}_2\text{-MgO-CaO}$ 系

(1) 溶解特性、铸塊表面の性状

MgO 添加量が 10% に一定の場合の铸塊表面性状と CaO 添加量の関係を Photo. 4 に示す。 CaO の増加に伴いスラグプール内で放電現象が認められ、表面性状

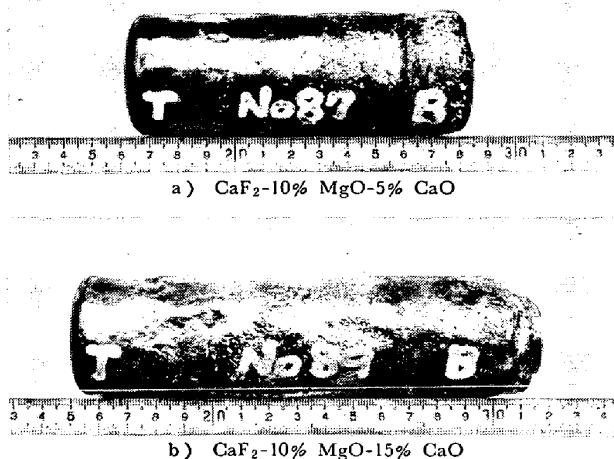


Photo. 4. Surface appearance of ESR ingots remelted by $\text{CaF}_2\text{-MgO-CaO}$ slag.

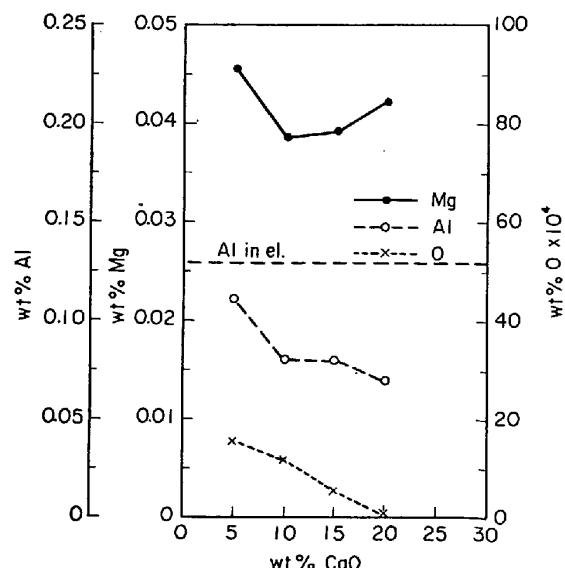


Fig. 8. Influence of CaO addition on the concentration of magnesium, aluminum and oxygen in ESR ingots in the case of $\text{CaF}_2\text{-MgO-CaO}$ slag.

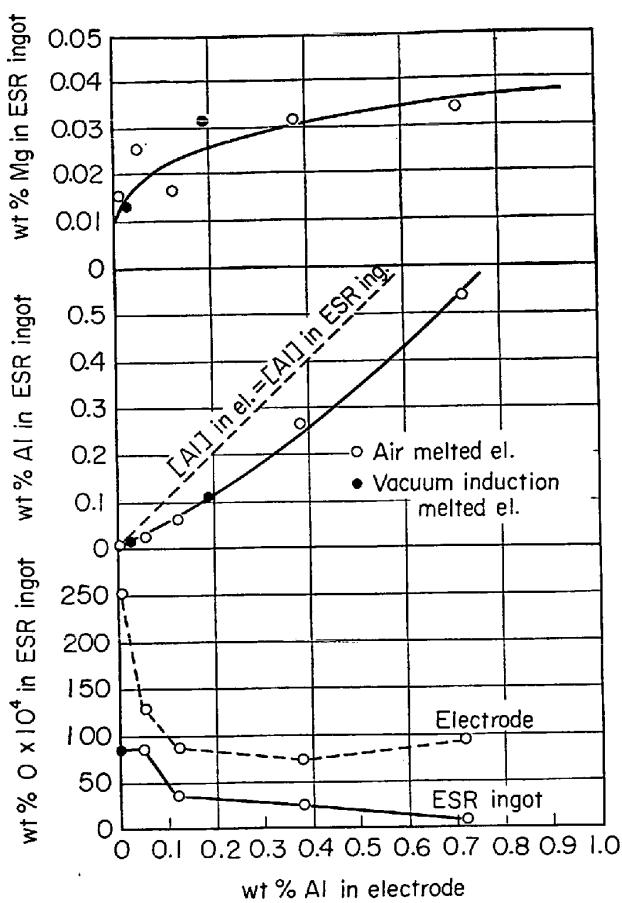


Fig. 9. Influence of the concentration of aluminum in the electrode on the concentration of magnesium, aluminum and oxygen in the ESR ingot in the case of $\text{CaF}_2\text{-}10\% \text{MgF}_2$ slag.

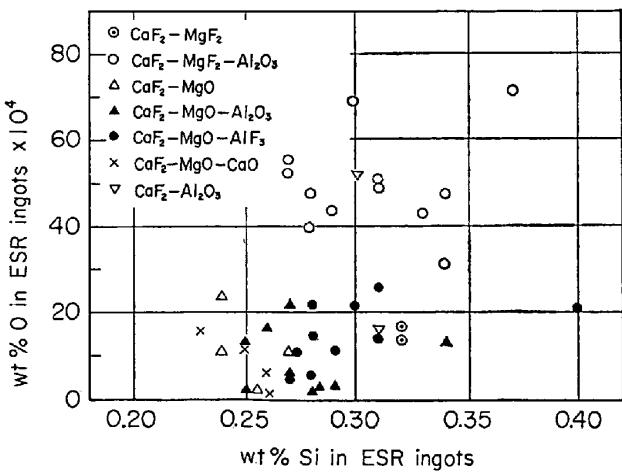


Fig. 10. Relation between the concentration of oxygen and silicon in the ESR ingot.

は劣化する傾向にある。

(2) Mg, Al, O の挙動

MgO 添加量が 10% の場合の CaO 添加量と Mg,

Al, O 濃度の関係を Fig. 8 に示す。ESR 鋳塊中の Mg 濃度と CaO 添加量の間には明瞭な関係は認められず、Mg はスラグよりメタルへ移動して最大 0.045% に達する。Al, O 濃度は CaO 添加量の増加に伴い減少する。

3.2 ESR 過程における Mg, O の挙動におよぼす電極中の Al 濃度の影響

電極の脱酸程度と ESR 鋳塊の Mg 濃度の関係を検討する目的で大気あるいは真空誘導溶解炉によって溶製した電極の Al 濃度を最小 0.005% 以下から最大 0.713% まで 5 段階に変化させ、 MgF_2 あるいは MgO を含有するスラグで ESR をおこなつた。 $\text{CaF}_2\text{-}10\% \text{MgF}_2$ スラグを用いた場合の ESR 後の Mg, Al, O 濃度におよぼす電極中の Al, O 濃度の影響を Fig. 9 に示す。図から電極中の Al 濃度の増加に伴い ESR 鋳塊中の Mg 濃度が増加し、Al 濃度は電極中の濃度より減少することが認められる。また O 濃度の高い大気溶解電極

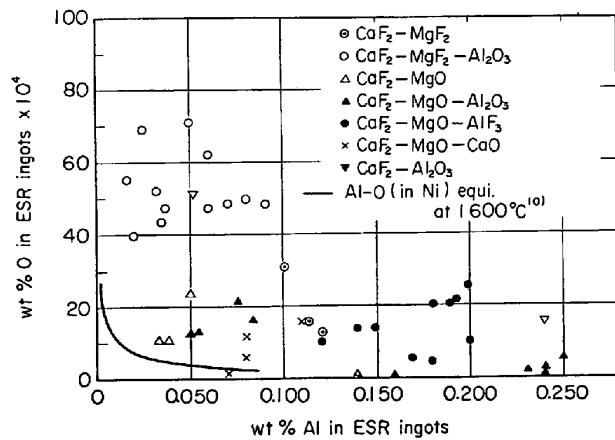


Fig. 11. Relation between the concentration of oxygen and aluminum in the ESR ingot.

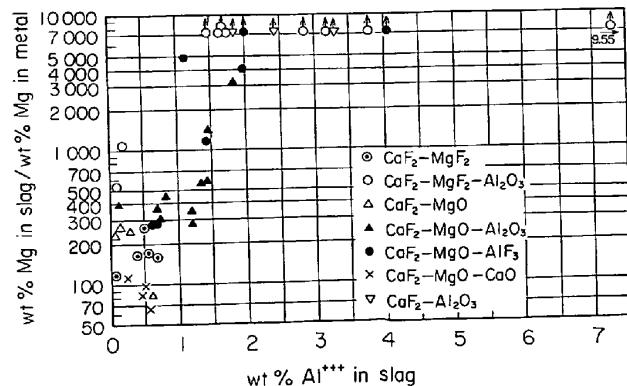


Fig. 12. Influence of the concentration of Al^{+++} in slag on the distribution ratio of Mg between slag and metal.

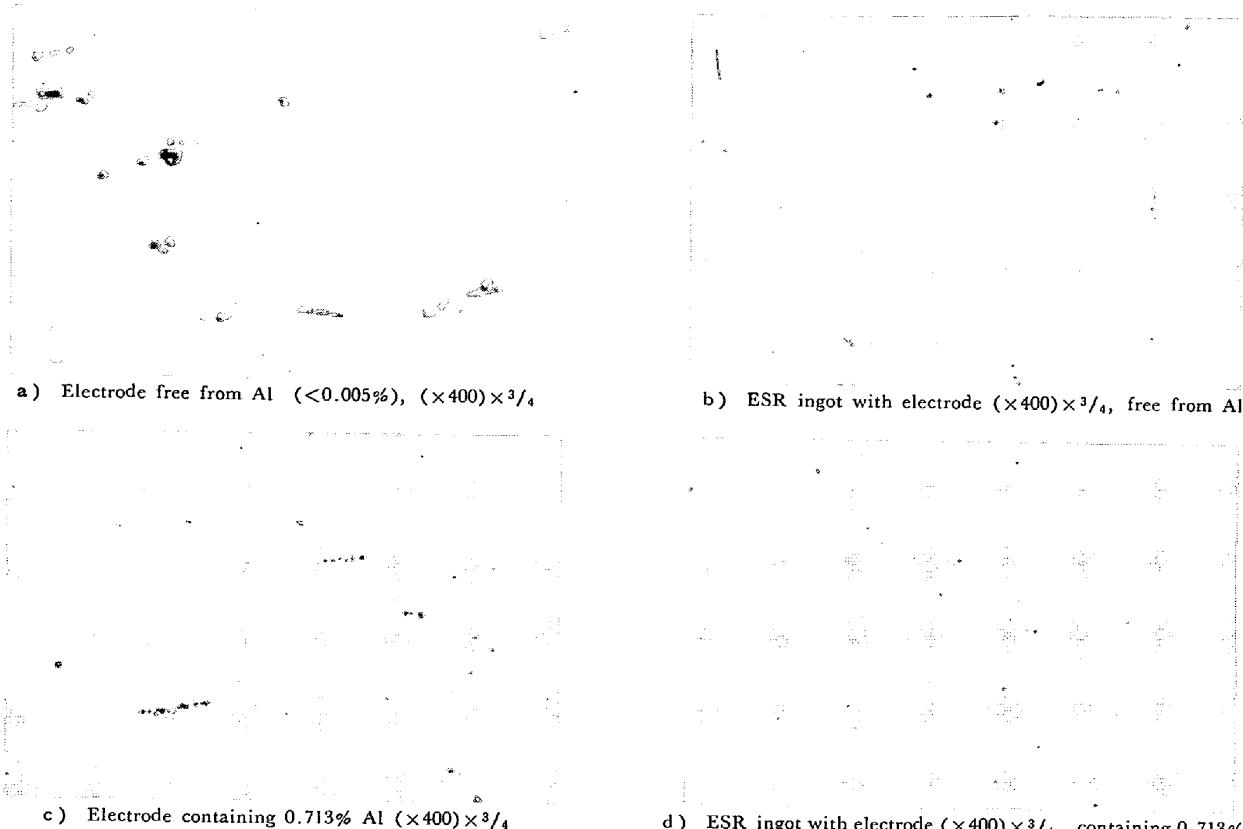


Photo. 5. Influence of the concentration of aluminum on the shape and distribution of nonmetallic inclusion in electrodes and ESR ingots.

を使用した場合の脱酸効果は極めて大きく、ESR 鋳塊の O 濃度は電極中の濃度に比較して 50% 以上減少する。Al 濃度が 0.005% 以下および 0.713% の電極について、ESR 前後の非金属介在物組織を Photo.5 に示す。Al 濃度の低い電極中ではシリケート系介在物が、Al を含有する電極中ではアルミナ系介在物が存在するが、これらは著しく減少し ESR 鋳塊は極めて清浄である。

3.3 ESR 鋳塊中の O 濃度におよぼす Al, Si, スラグ組成の影響

ESR 後の鋳塊における Si 濃度と O 濃度の関係を Fig. 10 に、また Al 濃度と O 濃度の関係を Fig. 11 に示す。Fig. 11 には 1600°C における純 Ni 融体中の Al-O の平衡曲線¹⁰⁾を併せて示した。これらの結果から O 濃度は Si 濃度には依存せず Al 濃度およびスラグ組成への依存性が認められる。ESR 中にスラグからメタルへの Mg の移動量が大きい CaF₂-MgO 系、CaF₂-MgO-CaO 系、CaF₂-MgO-Al₂O₃ (Al₂O₃≤5%) 系スラグの場合には他の成分系に比較して O 濃度は低く CaF₂-Al₂O₃ 系および CaF₂-MgF₂-Al₂O₃ 系の場合には O 濃度が高い。

3.4 スラグ-メタル間の Mg の分配比

スラグ-メタル間の Mg の分配比 (=Mg in slag/Mg in metal) におよぼすスラグ中の Al⁺⁺⁺ 濃度の影響、および ESR 鋳塊中の O 濃度の影響をそれぞれ Fig. 12, Fig. 13 に示す。Fig. 4, Fig. 6 からスラグ中の Al₂O₃, AlF₃ 濃度が増加するとスラグからメタルへの Mg の移動量は減少することが認められたが、Mg の分配比とスラグ中の Al⁺⁺⁺ 濃度の間には Fig. 12 のごとく相関性が認められる。すなわち Al⁺⁺⁺ 濃度が増加するに伴い分

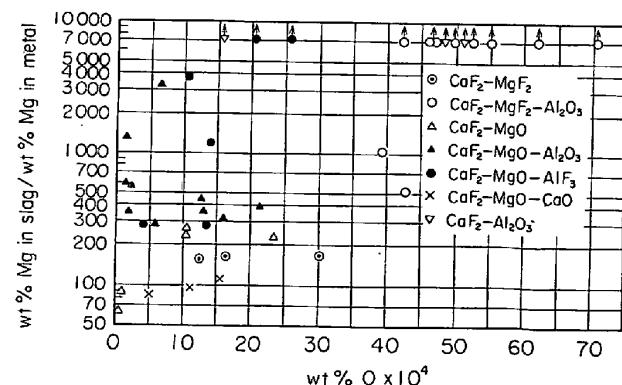


Fig. 13. Influence of the concentration of O in metal on the dispersion ratio of Mg between slag and metal.

配比は大きくなり、 Al^{+++} 濃度が 2% 以上に増加するとスラグからメタルへの Mg の移動はおこなわれなくなる。

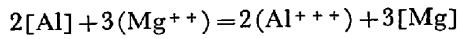
Mg の分配比と O 濃度との間には、前者とスラグ中の Al 濃度との関係ほど相関性は認められないが、O 濃度が 40ppm を越えると分配比は大きくなり、ESR 鋳塊に Mg が残留し難くなる。

実験に供した各スラグ系の中では、 $\text{CaF}_2\text{-MgO-CaO}$ 系、 $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ 系、 $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ 系がこれらの条件を満たし、スラグ-メタル間の Mg の分配比を減少させる。

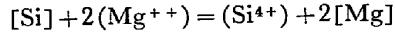
4. 考 察

本実験では Mg を添加しない Ni 基合金の電極を MgO あるいは MgF_2 を含有するスラグで ESR をおこなつ場合、ESR 鋳塊に微量の Mg が残留することが認められた。

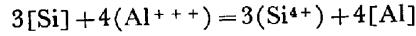
ESRにおいてメタル中に Al, Si などの脱酸元素が存在し、スラグ中に Al^{+++} , Si^{4+} , Mg^{++} が存在する場合これらの元素およびイオン間には次のような置換反応を考えることができる。



$$K_1 = \alpha_{\text{Al}}^2 \cdot \alpha_{\text{Mg}}^3 / \alpha_{\text{Al}}^2 \cdot \alpha_{\text{Mg}}^3 \dots\dots\dots (1)$$



$$K_2 = \alpha_{\text{Si}}^4 \cdot \alpha_{\text{Mg}}^2 / \alpha_{\text{Si}} \cdot \alpha_{\text{Mg}}^2 \dots\dots\dots (2)$$



$$K_3 = \alpha_{\text{Si}}^3 \cdot \alpha_{\text{Al}}^4 / \alpha_{\text{Si}}^3 \cdot \alpha_{\text{Al}}^4 \dots\dots\dots (3)$$

ここで

α_{Mg} = メタル中の Mg の活量

α_{Mg}^{++} = スラグ中の Mg^{++} の活量

α_{Al} = メタル中の Al の活量

α_{Al}^{+++} = スラグ中の Al^{+++} の活量

α_{Si} = メタル中の Si の活量

α_{Si}^{4+} = スラグ中の Si^{4+} の活量

K_1, K_2, K_3 = 定数

Mg のスラグからメタルへの移動は MgO あるいは MgF_2 として添加したスラグ中の Mg^{++} が (1) 式、(2) 式のごとくメタル中の Al, Si などの脱酸元素によつて還元されることによるものと考えられる。

Fig. 14 および Fig. 15 にはそれぞれ $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ 系スラグを用いた場合の ESR 前後の Al 变化量と Mg 变化量の関係および Si 变化量と Mg 变化量の関係を示す。図中の実線は ESR 鋳塊への Mg の增加が、(1) または (2) 式による Al または Si の酸化と化学量論的に対応するものとして計算した値である。Fig. 14 から明らかなように ESR 鋳塊中の実際の Mg 濃度の増

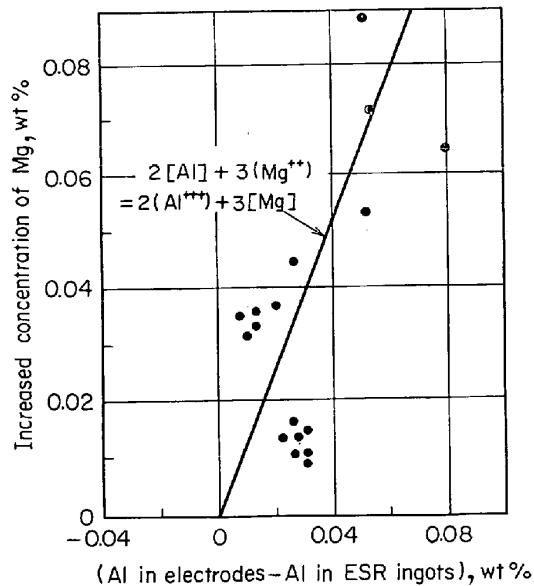


Fig. 14. Relation between the change of the concentration of Mg and Al during ESR in the case of $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ slag.

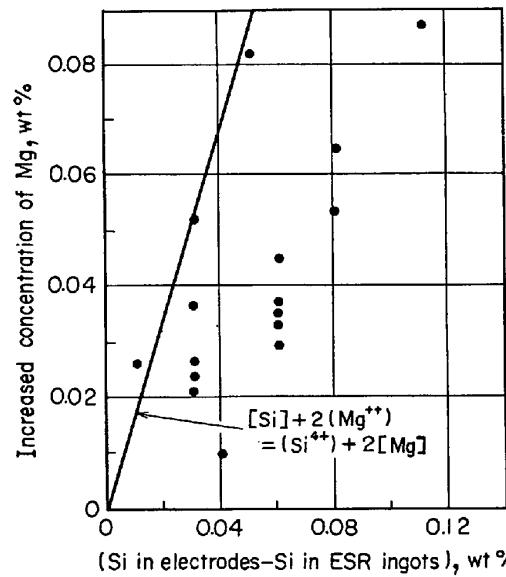


Fig. 15. Relation between the change of the concentration of Mg and Si during ESR in the case of $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ slag.

加量は (1) 式の Al 濃度の減少に伴なう Mg 濃度の增加量にほぼ相応した値が得られる。

一方、 $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{-MgO-AlF}_3$ などのようにスラグ中に Al^{+++} を含有するスラグを用いた場合には、 Al_2O_3 , AlF_3 の増加に伴い ESR 鋳塊中の Al 濃度は電極中のその濃度より増加し、また Al_2O_3 , AlF_3 添加量が少ない場合には、Al 濃度の増加に加えて Mg 濃度も増加する現象が認められた。 $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを用いた場合の ESR 前後の Al 濃度と Si 濃度

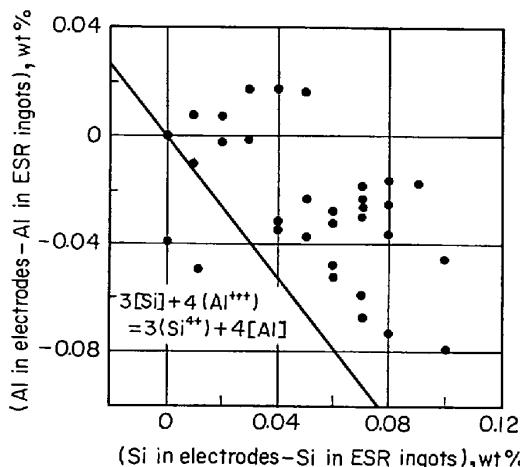


Fig. 16. Relation between the change of the concentration of Al and Si during ESR in the case of CaF_2 - MgO - Al_2O_3 slag.

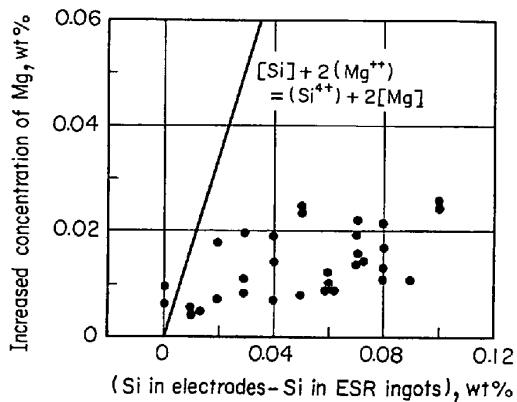


Fig. 17. Relation between the change of the concentration of Mg and Si during ESR in the case of CaF_2 - MgO - Al_2O_3 slag.

の変化量の関係を Fig. 16 に、Mg 濃度と Si 濃度の変化量の関係を Fig. 17 に示す。各図中の直線はそれぞれ (3) 式および (2) 式の Al と Si, Si と Mg の原子量比から計算した濃度変化の関係である。 Al_2O_3 あるいは AlF_3 を含有するスラグを用いた場合の ESR 鋳塊における Al 濃度の増加は Fig. 16 に示すようにメタル中の Si がスラグ中の Al^{+++} を還元することによつてもたらされるものと考えられる。また Fig. 17 から ESR 鋳塊中の実際の Mg 濃度の増加量は (2) 式の Si 濃度の減少に伴う Mg 濃度の増加量より小さいが、Si 濃度の減少に伴ない ESR 鋳塊における Mg 濃度は増加する傾向が認められる。メタル中に移動した Mg は蒸気圧が高い元素であるために、蒸発による損失がおこるであろうが、本実験のごとき小型 ESR 炉の場合には溶湯の滞留時間が短かい（中心部：約 1 min）ために損失量は少ないものと考えられる。

以上述べたように本実験の Ni 基合金の ESR 過程で認められるスラグからメタルへの Mg の移動は (1) 式あるいは (2) 式によって示されるようなメタル中の Al および Si によるスラグ中の Mg^{++} の還元置換反応に起因するものと考えられる。したがつてスラグ中の MgO あるいは MgF_2 の増加による Mg^{++} の活量の増大に伴ないメタル中の Mg 濃度は増加し、スラグ中の Al^{+++} の活量あるいはメタル中の O 濃度が増加するとスラグ-メタル間の Mg の分配比が大きくなる。

5. 結 言

実験室の小型 ESR 炉により、Ni 基合金 (AMS 5754 相当) の ESR 過程における Mg, Al, Si, O などの挙動について検討した。得られた結果を要約すると下記のごとくになる。

(1) スラグには CaF_2 - MgF_2 , CaF_2 - MgO およびこれらに Al_2O_3 , AlF_3 を添加した二元系、三元系を用いたが、電極中に Mg を添加しない場合でもスラグからメタルへの Mg の移動によって ESR 鋳塊中の Mg 濃度が増加する。

(2) スラグ中の Al^{+++} 濃度の増加およびメタル中の O 濃度の増加に伴ないスラグ-メタル間の Mg の分配比は増大し、前者が 2% 以上に増加した場合、あるいは後者が 40ppm 以上になると ESR 後の鋳塊に Mg は残留し難くなる。

(3) 電極中の Al 濃度の増加に伴ないスラグからメタルへの Mg の移動量は増加する。

(4) ESR 後の O 濃度はメタル中の Al 濃度およびスラグ組成に依存する。 CaF_2 - MgO - CaO 系、 CaF_2 - MgO 系の場合には他の組成のスラグに比較して鋳塊の O 濃度は低い。

(5) スラグからメタルへの Mg の移動はスラグ中の Mg^{++} がメタル中の Al あるいは Si などによって還元されることによるものと考えられる。

(6) スラグ中の MgO あるいは MgF_2 添加量が増加すると鋳塊の表面性状は劣化し、 MgO , MgF_2 量が一定の場合には Al_2O_3 , AlF_3 の増加に伴い表面性状は良好となる。

文 献

- 1) H. J. KLEIN and J. W. PRIDJON: Superalloys Processing Proceedings of the 2nd International Conference, AIME (1972), p. B-1
- 2) C. F. ELIOTT, et al.: Proceedings of the 4th International Conference on ESR, (1973), p. 298
- 3) G. K. BHAT: Proceedings of the International Conference on ESR, (1973), p. 196

- 4) C. T. SIMS and W. C. HAGEL: The Superalloys, John Wiley & Sons, (1972)
- 5) R. S. CREMISIO and D. A. SHINN: Proceedings of the 4th International Conference on ESR, (1973), p. 276
- 6) Yu. V. LATASH and B. I. MEDOVAR: Electro-slag Melting, Izd.-vo Metallurgia, Moscow, (1970)
- 7) R. H. NAFZIGER and R. L. LINCOLN: Cobalt (1974) 4, p. 79
- 8) M. I. KRICHÈVEC, et al: Reports of the International Symposium on Special Electrometallurgy, Kiev, June, (1972), p. 61
- 9) G. BACON, A. MITCHELL, and R. M. NISHIZAKI: Met. Trans., 3 (1972) 3, p. 631
- 10) A. M. SAMARIN: Production and Application of Clean Steels, (1973), p. 17