技術資料

Ni 基合金溶湯における脱鉄挙動

松淵 周司*, 井坂 剛*, 中山 傑*

The Behavior of Iron Removal in Ni-based Molten Metal

Shuji Matsubuchi, Takeshi Isaka and Suguru Nakayama

Synopsis

Daido Steel Shibukawa Plant has developed the iron removal method from Ni-based molten metal.

The results obtained in the running operation are summarized as follows,

- (1) Decreasing of activity of FeO by low basicity operation
- (2) Removal of Mn by O₂ enrich operation
- (3) Increasing of activity of MnO by MnO addition

[Fe] in Ni-based molten metal has been removed under 0.30% by these operations in the electric arc furnace.

Monel 400 and Nickel 200 ([Fe]<0.30%) are melted in EAF-VLF process without the contaminations of iron from EAF.

1. 緒 言

Ni 基合金は高温強度および耐食性に優れていることは一般的に知られているが、高価であるために普及はごく狭い分野にとどまっているのが現状である。その理由として、Ni 基合金は真空誘導炉で溶解するのが一般的であるが、その精錬能力から原料はメタル合金を使用するため、原料費かつ小ロットに起因する固定費増などがあげられる。

大同特殊鋼(株)渋谷工場(以下当工場)における、Ni 基合金の代表鋼種を Fig. 1 および Table 1 に示す。

Fig. 1. High alloyed metals in Shibukawa Plant.

当工場では、Ni 基合金の受注拡大および生産の増加に伴い発生するリターン屑の消化のために、Ni 基合金溶解の電気炉一炉外精錬プロセスへの移行を進めているが、その移行における最大の問題点は Fe 汚染である。Ni 基合金の専用溶解炉を保有しない現状において、Ni 基合金中の Fe を除

1994年11月4日受付

*大同特殊鋼(株)渋谷工場

Table 1. Chemical composition of high alloyed materials.

Use		Alloy name	Chemical composition (mass%)									
			C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Co	Fe	Al	Ti
For automobile	Exhaust valve	Inco X750	<0.06	<0.10	<0.10	<0.10	70.0	15.0	—	7.0	0.80	2.5
	Catalyst	KAN58	0.02	<0.30	<0.40	<0.30	40.5	23.0	—	Bal.	1.4	2.5
	Spark plug	Nickel 200	<0.15	<0.35	<0.35	—	>99	—	—	<0.40	—	—
For electronics	EB-gun	42Ni	<0.02	<0.30	0.50	<0.05	42.0	<0.10	—	Bal.	—	—
	Lead wire	KOVAR	<0.02	0.15	0.30	<0.05	29.0	<0.10	16.5	Bal.	—	—
Invar		PD Permalloy	<0.02	<0.01	1.0	—	36.0	—	—	Bal.	—	—
Electric wire		NCH1	<0.10	1.0	2.0	—	77.0	20.0	—	<1.0	—	—
Welding wire		Inconel 600	<0.15	<0.50	<1.0	—	72.0	15.0	—	8.0	—	—
For turbin blade		Udimet 520	0.04	<0.05	<0.05	<0.05	Bal.	19.0	12.0	<0.50	1.9	3.0
For aircraft		Inco 718	0.05	<0.10	<0.10	<0.10	53.0	18.0	—	18.0	0.7	1.0
For ship exhaust valve		Nimonic 80A	0.06	<0.50	<0.50	<0.10	Bal.	20.0	—	<1.0	1.4	2.5
Others		Monel 400	0.01	0.40	1.5	Bal.	67.0	—	—	<2.5	—	—

Table 2. Facilities for superalloys in melting shop of Shibukawa Plant.

EAF	Capacity	20t
	Capacity of transformer	6 250kVA
VLF	Capacity	8~34t
	Capacity of transformer	6 250kVA
	Facilities for vacuum	Steam ejector (200kg/h at 0.5Torr)

去することは必要不可欠である。

当工場の電気炉—炉外精錬プロセスにおける Ni 基合金 (non—Cr) での脱 Fe 挙動について、実操業下でテストした結果を以下に報告する。

2. 設 備 概 要

当工場における溶解プロセスを Fig. 2 に、製鋼部門の設備仕様を Table 2 に示す。

今回、Ni 基合金の脱 Fe に取り組んだ溶解プロセスは EAF (20t) —VLF—IC である。

3. Ni 基合金中での Fe 除去の考え方

Ni 基における熱力学的データは、Fe 基の場合と異なり非常に少なく、いまだ明確な解析がなされていないのが現状である。標準酸化物生成自由エネルギー ΔG についても同様であり、唯一クリコフの研究結果¹⁾が報告されているのみで詳細は

Fig. 2. Melting facilities and flow in Shibukawa Plant.

不明であるが、クリコフの研究結果ではNi基中のFeの酸化物生成自由エネルギーは下記の(1)式で示される。

$$\Delta G = -41115 + 23.44 T \text{ (cal/mol)} \quad (1)$$

(1)式から1873KにおけるFeの酸化物生成自由エネルギーは $\Delta G_{\text{FeO}} > 0$ となり、Feの酸化除去が難しいことを示している。

Feの酸化反応については(1)式より下記(2)式が成り立つ。

$$K = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{O}}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{f_{\text{Fe}} \cdot [\text{Fe}] \cdot f_{\text{O}} \cdot [\text{O}]} \quad (2)$$

4. 予備試験

4.1 予備試験方法

(1)および(2)式より実操作下でのFe除去の方策として、Fig. 3に示すものが考えられる。これらの方策の内、平衡定数 K を低減させるために低温操作することは実操作において適用困難で

$$\Delta G = -41115 + 23.44 T \text{ (kJ/mol)}$$

$$K = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{O}}}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Factor	Refining
$K \downarrow$	Low temp. operation
$a_{\text{O}} \uparrow$	O ₂ enrich operation
$a_{\text{FeO}} \downarrow$	Low basicity operation

Fig. 3. Refining for iron removal.

Fig. 4. Result of Fe removal test by NiO addition.

あり、酸素富化操作（酸素吹精および固体酸素(NiO)添加)によるFeの除去を試みた。

なお、今回試験に用いた鋼種はすべて Monel 400である。リターン屑配合率は30%、その組成を Table 1に示す。

4.2 試験結果

溶解実績を Fig. 4に示す。脱炭後、NiOの添加を実施したが、脱Feの効果は認められず、Cr, Mnの酸化ロスが認められた。

Fig. 5にNi基における酸化物標準生成自由エネルギーを示すが、 $\Delta G_{\text{FeO}} > \Delta G_{\text{MnO}}$ であり、リターン屑を配合した場合の脱Feはリターン屑中のMnの影響が大きいことがわかる。従って、Ni基合金における脱Feは式(3)、(4)で示される。

$$K = \frac{a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{MnO}}} = \frac{f_{\text{Mn}} \cdot [\text{Mn}] \cdot a_{\text{FeO}}}{f_{\text{Fe}} \cdot [\text{Fe}] \cdot a_{\text{MnO}}} \quad (4)$$

5. スラッグの低塩基度化と酸素富化操作試験

次に、(4)式の a_{FeO} 低減および、酸素富化操作下でのMn除去による脱Feを試行した。 a_{FeO} 低減は Fig. 6に示すCaO-SiO₂-FeO 3元系状態図²⁾を基に、CaO-SiO₂系スラッグでスラッグ塩基度を低下させることによって行った。

Fig. 5. Oxide growth free energy in Ni based superalloy.

Fig. 6. Relationship between SiO_2 -CaO-FeO slag and activity of FeO.

Fig. 7. Result of Fe removal test by change of basicity.

また、酸素富化操作による脱 Mn は、炉内への酸素吹精量増加により実施した。

5.1 スラグの低塩基度化試験結果

Fig. 7 にその結果を示す。 SiO_2 添加によるスラグの塩基度の低下に伴って溶鋼中の Fe が低下している。スラグ塩基度と $(\text{FeO})/[\text{Fe}]$ の関係を示したものが Fig. 8 である。塩基度の低下に伴ってスラグ・溶湯間の Fe 分配比が増加し、溶湯中の Fe が酸化物としてスラグ中へ除去されることを示している。しかし、Fe の酸化ロス以上に Mn の酸化ロスの方が大きいことが認められた。

5.2 酸素富化操作による Mn 除去結果

Mn を酸素吹精により酸化除去し、その後 NiO を添加した。その結果は Fig. 9 に示す通り Fe の酸化ロスは認められなかった。この原因としてはスラグ塩基度が、NiO 添加後で 2.22 と高く、 a_{FeO} が高いため Fe の酸化が進行しなかったものと考えられる。

Fig. 8. Relationship between $(\text{MnO})/[\text{Mn}]$ and $(\text{FeO})/[\text{Fe}]$.

Fig. 9. Fe removal test by Mn removal.

5.3 スラグの低塩基度化と酸素富化操作結果

上記の結果より、Mn を事前に酸素吹精によって除去し、その後 SiO_2 添加によりスラグ塩基度を低減し、更に NiO を添加した結果が Fig. 10 である。この結果、Fe は 1.20% から 0.85% まで低下した。これらの方策は有効であることが判明したが、目標値 ($\text{Fe} < 0.30\%$) に対し、まだ高いレベルであり更なる Fe 除去の方策が必要である。

6. a_{MnO} の増加による Fe 除去

Mn が溶湯中に存在する場合、スラグ低塩基度化と固体酸素添加のみでは Fe 除去の効果は不十分である。しかし実操作において $[\text{Mn}]$ を 0.10%

Fig. 10. Result of Fe removal test by Mn removal and change of basicity.

Factor	Refining
[Fe] ↓	O ₂ enrich operation
[Mn] ↓	NiO addition
a_{FeO} ↓	Low basicity operation
a_{MnO} ↑	MnO addition

Fig. 11. Refining for iron removal.

以下にすることは困難である。

よって Fig. 11 より a_{MnO} を増加させて Fe を除去するテストを行った。

(4)式より下記(5)式が成り立つ。

$$K = \frac{f_{Mn} \cdot [Mn] \cdot \gamma_{FeO} \cdot (FeO)}{f_{Fe} \cdot [Fe] \cdot \gamma_{MnO} \cdot (MnO)} \quad (5)$$

(5)式より

$$\frac{(FeO)}{[Fe]} = K' \cdot \frac{(MnO)}{[Mn]} \quad (6)$$

ここで

$$K' = \frac{f_{Fe} \cdot \gamma_{MnO}}{K \cdot f_{Mn} \cdot \gamma_{FeO}} \approx \text{const.} \quad (7)$$

(5), (6)式よりスラグ中へ MnO を添加することによって a_{MnO} を増加させる方策を試みた。

その結果を Fig. 12 に示す。これまでのテスト結果から得られた知見を基に、Mn を 0.12% まで除去しかつスラグ塩基度を 0.32 まで低下させたことにより Fe は 0.41% まで低下。その後、MnO および酸素源としての NiO 添加により Fe は 0.29% まで除去が可能となった。

7. 考 察

Ni 基合金中の Fe, Mn と O との関係は明確と

Fig. 12. Proceeding of removal test by MnO addition and behavior of Fe, Mn and their oxide.

なっていないが、クリコフの研究結果から判断し、下式が成り立つと推定される。

ここで

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (9)$$

であるため、(8), (9)式より 1873K における平衡定数 K は 1.54×10^{-3} となる。よって(4)式より

$$[Fe] = 941 \cdot \frac{a_{FeO}}{a_{MnO}} \cdot [Mn] \quad (10)$$

となる。ここで γ_{Mn} , γ_{Fe} はクリコフの研究結果からおの

$$\log \gamma_{Mn} = 0.025 - 547/T,$$

$$\log \gamma_{Fe} = 0.039 - 873/T \text{ として算出した。}$$

(10)式より MnO 添加前および添加後の a_{FeO} , a_{MnO} は Fig. 13, 14³⁾ に示す 3 元状態図より求めた結果下記の通りである。またその結果を(10)式に代入した結果が(11), (12)式である。

$$\begin{aligned} \text{MnO 添加前} \quad a_{FeO} &= 0.62, a_{MnO} = 0.11 \\ [Fe] &= 5.3 \times 10^3 \cdot [Mn] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{MnO 添加後} \quad a_{FeO} &= 0.27, a_{MnO} = 0.57 \\ [Fe] &= 45 \cdot [Mn] \end{aligned} \quad (12)$$

(11), (12)式の結果からは、Mn を含む Ni 基合金における脱 Fe が困難であることを示す。これは Cu 基合金でも同様の計算結果である。

しかし、実際には Fig. 15 に示すように、脱 Fe が進行しており、この現象を解析するためには、更に Ni 基合金の複合脱酸に関する熱力学データの解明が必要である。

Fig. 13. Activity of (FeO).

Fig. 14. Activity of (MnO).

Fig. 15. Result of iron removal.

8. 結 言

Ni 基合金の電気炉溶解において、Fe 以外の元素、特に Mn を含みリターン屑を配合した場合、

- (1) 低塩基度操業による a_{FeO} の低減
- (2) 酸素富化操業による Mn 除去
- (3) MnO 添加による a_{MnO} 増加

により $Fe < 0.30\%$ まで脱 Fe できることを確認した。

現在、当工場においては、この知見を基に電気炉での Fe 汚染の影響を受けず、Monei 400, Nickel 200 ($Fe < 0.30\%$) を溶製しており、低廉配合および生産性の向上により、大幅なコスト削

減を実現した。

今後は、Ni 基合金における熱力学データを明らかにし、電気炉における脱 Fe の可能性を追求して、更に低 Fe 鋼種の電気炉への溶解移行を進める所存である。

(文 献)

- 1) イ.エス.クリコフ(遠藤 敬一 訳): 金属の脱酸, (1977), 267 [日通通信社]
- 2) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1971), 141 [日刊工業新聞]
- 3) Schlackenatlas (1981), 127 [Verlag Stahleisen m. b. H.]