電熱用ニクロムの低圧溶解について

川上 登* 林 英* 岡本正三**

Noboru Kawakami, Akira Hayashi and Masazo Okamoto : On Low Pressure Melting of Nichrome for Electric Heating Materials. The influence of different sort of raw material chromium on properties of Nichrome for electric heating materials has been clarified, this paper being the first report. The alloys containing the different sort of chromium were melted in magnesia crucible by high frequency induction heating under air of 100 mmHg, deoxidized with Ni-C or Ni-Mg, and then cast in a copper mold. The chemical compositions and the plastic workability of these ingots were examined. The results obtained were as follows,

(1) The Ni-C alloy was found to be mixed easily into the melt due to its high density, and a vigorous boiling phenomenon was observed to occur immediately after its addition causing the reduction of the oxygen content of the melt to a marked degree. (2) All ingots prepared by such process were capable of being forged, rolled and drawn, and also they did not show any noticeable difference among them. There was no trouble for both hot and cold working of ingots obtained from the home-made electrolytic chromium. However, air-melted Nichrome showed somewhat deterioration in the plastic workability, the effect of raw materials of chromium being found a little. (3) For the addition of 0.1% carbon by the Ni-C alloy, a boiling occurred for 14~27 minutes, and 0.021~0.007% C was found to remain in those ingots. The degree of the deoxidation of the molten metal was estimated to be about 0.1% as oxygen. Besides the deoxidation of molten Nichrome, some crucible reaction appeared to proceed.

(Received June 29, 1963)

I. 結 言

現在ニクロムの原料Crには主に輸入品のテルミットCrが使用せられ、国産の電解製あるいはテルミットによるCrはあまり使用されていない状況である。その理由として電解Crは(1)大気溶解した場合、Niとの濡れと比重の差のために溶解中に溶湯中を浮上しやすく、作業上不更であること、(2)原料Cr中に酸素含量が多いため鋳塊に割れを生じたり、後の鑄造時に割れを発生することがある、(3)電熱材としての寿命値が劣る、などの欠点があるとされている。原料Crがニクロムの材質におよぼす影響についての報告^{(1)~(3)}によると、電解Crを使用した場合、鋳塊中に残留酸素が多くなり、鍛造および線引が困難になるとされているが、またタンマン炉にて急速溶製したものはテルミットCrを使用したものに比べて良好なクリープ特性を有するとも述べられている。ここではニクロムの製造における国産の原料Crの得失を検討し、さらにその利用の拡大をはかる目的をもって、種々のCrを原料とし、Mnの蒸発損失が少なくしかも脱酸の目的をよく達成するために、100 mmHgの低圧空气中溶解をおこない、Ni-C合金の添加による脱酸を試み、この溶湯の脱酸法を従来のMg脱酸法と比較し、得られた鋳塊が板や線などの製品となるまでの行程について検討した。

II. ニクロムの調製について

試料の調製にはTable 1に示す種々の原料Crを使用した。溶解条件はTable 2に示す通りで、溶解雰囲気調節することができる高周波炉にてマグネシヤ坩堝中で1回に5 kgを溶解した。

溶解方法はあらかじめ坩堝中にNiとCrを混合して装入し、溶解雰囲気を常に100 mmHg 空気中になるように調整しながら溶け落ちに至らして後15分間保持し、Si、Mnを同時添加し、最後にNi-MgあるいはNi-Cを添加して60 mm角の銅製金型に注入した。Ni-Cを添加した場合は沸騰精錬が起るが、これが充分静止するのをまつて1550°~1620°Cで注湯した。得られた鋳塊は1200°Cで2時間拡散焼鈍を行なった後、950°~1100°Cで鍛造と圧延とにより13 mmφの棒として、さらに冷間引拔と1000°Cにおける焼鈍とをくり返して行ないながら0.5 mmφの線材とすることとし、その間の諸現象について考察した。

III. 結 果 と そ の 考 察

1. 溶 解

原料CrのNiに対する合金化の速さはテルミットCrの方が電解クロムよりも幾分よく、また溶解途中の湯面の酸化膜の厚さもテルミットCrの方が少なかった。このことは溶融状態のNiに対する固態Crの濡れの多少に基因するとみられる。しかし湯面に生じた酸化膜はSi、Mnの同時添加によりその大部分が除去され、さらにNi-MgあるいはNi-Cの添加によりよく脱酸される。真空溶解時に黒鉛の電極屑を用うときは電解クロムを使用したもので著

* 鉄興社中央研究所 (Central Research Institute of Tekkosha Co., Tokyo)

** 東京工業大学 (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

(1) 尾島, 加藤: 三菱電機技報, **32** (1958), 682.

(2) C. J. Smithells, S. V. Williams and E. J. Grimwood: J. Inst. Metals, **46** (1931), 433.

(3) 岡本, 依田: 鉄と鋼, **44** (1958), 53.

しい脱酸効果がある⁽⁴⁾とされているが、ここで用いた Ni-C 合金は比重大きくかつその中に含まれている C は遊離黒 脱酸したものは Ni-Mg を用いたものよりも溶解歩留りおよび Cr 歩留りが概してよいようである。

Table 1 Chemical analyses of various sorts of chromium used.

Mark	Chemical composition (%)											
	Si	C	P	S	Fe	Al	Pb	Cu	N	O	H	Cr
E.Cr	0.01	0.018	0.002	0.025	0.07	0.009	0.002	0.0001	0.028	0.55	0.006	99.27
T.Cr	0.21	0.02	0.005	0.020	0.17	0.25	0.001	0.001	0.023	0.040	0.0001	99.26
L.Cr	0.09	0.05	tr	0.020	0.20	0.20	0.005	0.006	0.08	0.030	tr	99.32
R.Cr	0.01	0.013	0.001	0.014	0.10	0.003	0.003	0.0001	0.020	0.080	0.001	99.74

E.Cr: Electrolytic Cr, T.Cr: Thermit Cr, L.Cr: Thermit Cr, R.Cr: Deoxidized with hydrogen after electrolysis, All home-products except L. Cr.

Table 2 Melting conditions under the air of 100 mmHg.

Mark	Sort of chromium	Deoxidizer	Charge composition (%)					
			Ni	Cr	Mn	Si	Mg	C
1LM	L.Cr	Si, Mn, Ni-Mg*	77.0	20.0	2.0	1.0	0.1	—
2LC	L.Cr	Si, Mn, Ni-C**	77.0	20.0	2.0	1.0	—	0.1
3TC	T.Cr	Si, Mn, Ni-C**	77.0	20.0	2.0	1.0	—	0.1
4EC	E.Cr	Si, Mn, Ni-C**	77.0	20.0	2.0	1.0	—	0.1
5RC	R.Cr	Si, Mn, Ni-C**	77.0	20.0	2.0	1.0	—	0.1

* 5.91% Mg-Ni alloy was used, ** 2.03% C-Ni alloy was used.

鉛の形であつて、これにより脱酸する場合はその添加と同時に溶湯の沸騰現象が起りその脱酸効果は大きい。この場合圧力の変化はあまり大きくなく、110~115 mmHg 程度に上昇するにとどまつた。この沸騰は原料 Cr 中で酸素含量の高い電解 Cr (4EC) を使用したときにとくに激しく、他はほとんど差が認められなかつた。ここに溶製した種々の合金で Ni-C による沸騰時間と鋳塊中の残留 C% の関係を見るに、14 分間で 0.021% C, 21 分間で 0.018% C, 28 分間で 0.007% C と沸騰時間の長いほど鋳塊中の C% が少なくなる傾向がみられる。溶湯の沸騰に消費された C がすべて CO の形であるとみなした場合の脱酸量は、2LC で 0.105%, 3TC で 0.110%, 4EC で 0.107%, 5RC で 0.125%, とかなり大量となるところから、溶湯の脱酸以外に溶解中の坩堝反応も無視出来ないものがあるようである。

2. 鋳塊について

金型に注入した鋳塊はいずれも健全で溶解による歩留り

また、このようにして調製したニクロムの化学組成は Table 4 のごとくで、鋳造および線引の際に問題となる C, S, Pb の各元素の濃度はいずれも低くなつており、原料 Cr の差は溶製したニクロムにおいて化学分析値にはほとんど認められない。つぎに Mg 脱酸の 1LM は C, O ともに低いが、C 脱酸のものは O がやや高かつ C も少しく多い。

3. 塑性加工性について

Cr 原料を異にして低圧溶解した種々のニクロムについ

Table 3 The yield rate of chromium by the melting.

Mark	Ingot wt. (g)	Melting yield (%) / 5.005 g charge	Yield of chromium (%)
1LM	4,363	87.1	85.1
2LC	4,998	99.8	99.2
3TC	4,985	99.5	99.4
4EC	4,835	96.5	95.5
5RC	4,992	99.7	99.7

Table 4 Chemical analyses of specimens used.

Mark	Chemical composition (%)											
	C	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	S	P	Pb	O	H	N
1LM	0.008	76.04	19.51	1.09	1.91	0.90	0.003	0.005	—	0.012	0.0004	0.017
2LC	0.021	76.04	19.88	0.27	1.86	0.93	0.002	0.003	0.0003	0.025	0.0005	0.010
3TC	0.018	76.79	19.91	0.38	1.97	0.95	0.002	0.002	—	0.019	0.0004	0.013
4EC	0.021	76.79	19.78	0.30	1.93	0.93	0.002	0.007	0.0003	0.020	0.0002	0.010
5RC	0.007	76.58	20.00	0.30	1.97	0.81	0.003	0.003	—	0.020	0.0004	0.012

は Table 3 に示すごとくであり、溶湯を最後に Ni-C で (4) 川畑, 渡辺: 鉄と鋼, 47 (1961), 716.

て鍛造, 圧延, 線引きなどの際の加工性を詳細に検討したが、いずれの試料でも熱間, 冷間ともに変形に全く支障が

1 LM, as cast

4 EC, as cast

2 LC, as cast

4 EC, 1200°C-2 hr soaked.

Photo. 1 Microstructures of as cast or soaked specimens, etched electrolytically with 80% phosphoric acid. ($\times 100$)

4 EC, forged and w.q. from 1050°C

4 EC, forged and w.q. from 1100°C

4 EC, forged and w.q. from 1150°C

4 EC, forged and a.c. from 1050°C

Photo. 2 Microstructures of 4 EC water quenched from various temperatures or air cooled, etched electrolytically with 80% phosphoric acid. ($\times 100$)

なかつた。ただしニクロムを大気溶解する場合には若干の塑性加工性の劣化 および原料 Cr による加工性の相違が認められた。

4. 硬度と顕微鏡組織

鑄造状態の硬度はいずれも R_B 62~64 で試料により差がほとんど見い出せない。また 1200°C -2 hr 均一化処理状態の硬度は、 R_B 60~63 でここでもまた差を認めなかつた。それらの顕微鏡組織を **Photo. 1** に示す。これによると鑄造状態では微量の介在物のほかにデンドライトのある有芯組織が認められるが、 1200°C -2 hr の均一化処理をすることによりこの樹枝状組織は全く消える。**Photo. 2** は 1100°C で 50 % 圧延した試料を 1050°C ~ 1150°C で水冷したものと 1050°C より炉冷したものであつて、焼入温度が高くなるにしたがつて結晶粒が大きくなっている。また、 1050°C よりの冷却速度が遅い場合も結晶粒がやや粗大化するが、析出物らしいものはほとんど認められなかつた。

IV. 総 括

電熱材用ニクロムにおよぼす原料 Cr の優劣を検討し、

併せて国産 Cr の利用の拡大をはかる目的をもつて、各種原料 Cr を使用し、100 mmHg 低圧空气中で高周波炉によつて種々の条件下でニクロムを溶製し、その鑄塊について種々の観点から原料 Cr の優劣をしらべた。その結果を要約すると次の通りである。

(1) 溶湯に Ni-C を加えるときはこの合金が比重大でよく溶湯中に入り、それに含まれる黒鉛によつてこの合金の添加と同時に激しい沸騰をみて脱酸がよく進む。

(2) いずれの試料も鍛造、圧延および線引が可能で、原料 Cr による優劣は認められない。国産の電解 Cr を使用した鑄塊でも熱間、冷間の加工に全く問題がない。ただし大気溶解したニクロムの塑性加工性は 100 mmHg 空气中的溶解によるものよりも劣り、かつ原料 Cr による合金の性質に若干の相違を認めた。

(3) 鑄塊中の C % は添加量 0.1% C に対して 0.021~0.007% となり、Ni-C 添加による沸騰時間は 14~27 分であつた。溶湯の C 脱酸の程度は 0.1% O にもおよぶと推測せられ、原料金属より入ってくる溶湯中の O が脱酸されることのほかに坩堝反応の関与することも無視出来ないようである。