技術資料

UDC 621.356.2 : 621.365.3 : 669.187.26 : 669.18-982

真空溶解について*

河合 重 徳**

Vacuum Melting —Development, Kinetics and Operation—

Shigenori KAWAI

1. 緒 言

ガスタービンエンジン、航空機、宇宙関係材料、原子力、核燃料関連機器材料など、高度の品質要求、とくに高温強度、クリープラプチャー強度を必要とする超耐熱合金、高抗張力レベルでの靱性を要求される高強度鋼、たとえばマルエージング鋼などの使用される分野が大幅に拡大しており、かつ高度の信頼性が必要とされることから、これらの分野で使用される材料に対しては、真空溶解が必須の製造方法になってきている。真空溶解を行なうことにより、酸素含有量の低減、非金属介在物の減少、化学成分の正確な調整、材料特性の安定化、信頼性の向上などが期待される。

真空溶解には、真空誘導溶解と真空アーク溶解があり前者は真空精錬による不純物の除去と合金組成の正確な調整、後者はルツボおよび雰囲気による汚染のない状況下での凝固組織の改善、偏析の防止、を主たる特徴としている。したがって両者を併用する真空二重溶解を行なえば最高の品質水準が期待できる。最近、ESR溶解、電子ビーム溶解、プラズマ溶解など新しい技術が開発され、一部はこれらの方法に置換えられているが、真空溶解法はいぜん高品質材料製造法の主流となっている。対象となる鋼種は低合金高張力鋼、軸受鋼から、合金成分が50%以上にもなる超耐熱合金、特殊な分野では磁性合金や封着合金、電子管材料なども真空溶解される。

本稿では、真空溶解法の発展、真空精錬、設備、操業などについて概説する。

2. 真空溶解法の発展

真空中で溶解し大気との反応を防ぐ、あるいは、真空ポンプを利用して熔融金属中のガスを除去するという考えは、すでに19世紀末に提案されていたが、必要とする真空ポンプの能力の点から、実用化されるまでに非常に長時間を必要とした。それでも1905年にはW. von BOLTONが減圧アルゴン雰囲気下、水冷銅鑄型により、

Taを消耗電極アーク溶解している¹⁾²⁾。1917年にはW. ROHNが抵抗加熱炉を用いてNi基合金の真空溶解を始めたが¹⁾³⁾、その真空度は2~5 mmHg程度で、現在の基準で考えると十分なものではなかった⁴⁾。1923年にはHeraeus Vakuumschmelze A. G.が真空誘導炉による溶解を開始、1926年には8 000 lb、350 kWの設備を動かすに至った。これが実際生産規模での真空溶解の嚆矢で熱電対用材料、抵抗材などを溶解したと伝えられている¹⁾⁵⁾⁶⁾。しかし溶解に長時間(排気を含め15 h)を要し、コストも高かったため、適用範囲も限られたものであった。

その後も実験室的規模での真空溶解一主として真空誘導溶解一は継続されていたが、工業的規模での真空溶解が行なわれるようになったのは、第二次世界大戦終了後大容量真空ポンプの開発および真空機器類の性能向上ならびに清浄度、強度に対する要求の非常に厳しいジェットエンジン材料に対する需要が始まつてからである⁷⁾。

2.1 真空誘導炉溶解法の発展

1945年頃にG.E.およびNACAで小型炉によるCo基合金、Ni基合金の真空溶解を、NRCでは純鉄および純銅の真空溶解(生産規模)を行なっている¹⁾。

1950年代になると、米国ではジェットエンジン材料に対する需要の大幅な増加に対応しAllegheny Ludlum, Allvac, Carpenter, Crucible Steel, GE, Kelsey-Hayes, Universal Cyclopsなどの各社が工業的生産用の真空誘導炉を設置⁸⁾した。真空誘導炉のメーカーとして著名なInductotherm社も1956年頃誕生している⁹⁾。しかし炉の大きさとしてはまだ小型で、1960年における最大の設備でも5 000 lbであつた⁸⁾。1960年代には、大容量真空ポンプ(メカニカルブースター、スチームエジェクター)の開発、高性能絶縁材料(シリコンラバーなど)の開発により設備能力は大型化の一途をたどり、1961年にAllvacが12 000 lbs⁹⁾¹⁰⁾、1963年にLatrobeが30 000 lbs⁹⁾¹¹⁾、1967年にCameronが60 t炉⁹⁾、1969年にはUniversal Cyclopsが60 000 lbsの設備¹²⁾¹³⁾、

* 昭和52年4月5日受付 (Received Apr. 5, 1977) (依頼技術資料)

** 日立金属(株) (Hitachi Metals Ltd., 2-1-2 Marunouchi Chiyoda-ku Tokyo 100)

を設置している。炉の大型化はだいたいこの頃で一段落し、その後はこれ以上の設備は設置されていない。

一方ヨーロッパでは、1954年に Krupp の 500 lbs 炉翌年 Ste. Metallurgique d'Imphy の 500 lbs 炉、1958年には Jessop-Saville の 600 lbs 炉⁶⁾などが設置されている¹⁾。1960年代に入ると米国と同様に大型化の傾向を示し、H. Wiggin の 3 500 lbs 炉、DEW の 2 800 lbs 炉のあと、1966年に英国 Cameron の 20 000 lbs 炉が設置され、その後 1969年に Firth Brown¹⁴⁾ の 12 t 炉¹⁴⁾、Creusot Loire の 7 t 炉が設置されている。

日本においてもほぼ類似の状況が認められる。初期の設備は技術的に内熱式が困難であったが、第二次大戦後大容量真空ポンプの開発と絶縁法など技術的問題の解決により、実験室的規模から工業的規模へ進展した。1954年、東北金属に NRC 社製 50 kg 炉の設置されたのが最初で、主として電磁気材料の製造に使用された。その後国内真空機器メーカーも製作に着手し、国産設備が使用されるようになった⁷⁾。わが国の主要設備の状況を表 1 に示す。初期に 50 kg 程度であった設備が 1960 年に 1 t 炉 (志村化工) 1969 年には国内最大の 25 t 炉 (日立金属) が設置されている。

使用電圧は初期 250 V 程度のものから、真空絶縁技術の大幅な進歩により最近 800 V 程度まで昇圧、真空排気系は大容量メカニカルブースタおよびディフュージョンポンプまたはスチームエジェクタが採用されるようになった。構造的には、溶解材料の装入、鑄型準備を溶解ごとに真空を破つて行なわねばならぬバッチ型式から、鑄型準備用予備排気室を設け、主タンクの真空を破らずに操業を継続できる半連続操業型式に変つてきている。これにより、主タンク内の汚染が避けられ、かつ炉稼動設備効率の向上が図れる。

表 1 わが国における主要真空誘導炉

会 社 名	容 量
志 村 化 工	1 000 kg
住友特殊金属	500 kg 2 000 kg
大 同 特 殊 鋼	2 000 kg
東京芝浦電気	500 kg 1 000 kg
東北金属工業	500 kg
日本冶金工業	1 000 kg
日 立 金 属	25 000 kg
三 菱 金 属	3 000 kg
三 菱 製 鋼	2 000 kg

2.2 消耗電極式真空アーク溶解法の発展

1900 年代初期に W. Von BOLTON が、現在の消耗電極式真空溶解炉と類似の特長、(1) 熱源として高温アーク、(2) 水冷の溶湯容器、(3) 真空または不活性密閉雰囲気、を有する装置で、金属電極の溶解を行なっている⁷⁾¹⁶⁾。

1935 年に R. K. HOPKINS が、水冷ルツボと消耗電極方式を量産規模に適用し、いわゆる HOPKINS 法を開発した。ただしこの方法は、真空アークではなく溶融フラックス抵抗加熱で、現在の ESR 法につながる方法である。同じ頃に水冷ルツボ、真空下アークによる高融点金属、活性金属の溶解の研究が開始された。このなかに、W. J. KROLL の Ti インゴットの製造に関する研究も含まれており、1950年代には工業的生産に発展した。

当初、Ti, Zr, Moなどを対象にした真空アーク溶解は、Allegheny Ludlum で 1950 年初期より鋼に対する適用が検討され、1954 年には鋼用の設備が設置されて工業的生産が開始された¹⁷⁾。この方法は真空誘導炉に比して低コストであったこと、偏析の少ない大型鋼塊が得られることなどの利点があり、1950 年代後半から 1960 年代にかけ急速に発展した。鋼塊大きさも 1955 年の Max. 20" φ 5 000 lb から 1 500 mm φ, 50 t (Midvale-Heppenstall) へ大型化している⁹⁾。

ヨーロッパでは 1956 年に Jessop-Saville および Imperial Chemical Industry がそれぞれ最初の真空アーク溶解炉を設置、1957 年には Fried Krupp および Pechiney, Ugine が Ti, Zr 用の設備を設置している¹⁾。これ以後ほぼ毎年のごとく新しい設備が設置され、1967 年の時点で 14" φ 以上のもの約 30 基最大 12 t に達している。

日本においても 1953 年に神戸製鋼が Ti の真空アーク溶解を開始、ついでこの方法の鋼溶解への適用を計り 1958 年に鋼溶解用設備を設置した¹⁸⁾。翌年には関東製鋼 (現 大同特殊鋼)、1960 年には関東特殊製鋼 (4 t)、日立金属 (1 t)、大阪特殊製鋼 (現 山陽特殊製鋼) (1 t) などに設置されたのをはじめ各所に増設され、現在表 2 のごとくになっている。わが国での最大の設備は 1968 年に設置された 25 t 炉 (日本特殊鋼、現 大同特殊鋼) である⁷⁾。

3. 真空溶解における精錬反応

真空あるいは低圧に曝された溶鋼からは、含有されていた水素、窒素、酸素などの放出と、蒸気圧の低い共存元素の蒸発が生ずる。真空溶解の目的の一つはこれらの精錬反応による不純物の除去、それによる品質、信頼度の向上である。

3.1 ガス成分の減少

水素、窒素、酸素などは、溶鋼中に原子として溶解するが、その溶解量と、雰囲気中のガス (2 原子分子) 分圧との間には、いわゆる Sieverts の法則が成立する。

表2 わが国における主要真空アーク炉

会社名	容量
川崎製鉄	12 t
関東特殊製鋼	4 t 15 t
神戸製鋼	10 t
山陽特殊製鋼	1 t
大同特殊鋼	6 t 6.8 t (旧, 特殊製鋼) 3 t (旧, 日本特殊鋼) 25 t (旧, 日本特殊鋼)
日本ステンレス	1 t
日本冶金工業	3 t
日立金属	1 t 10 t
日立製作所	10 t
不二越	1 t
三菱製鋼	13 t

図1 Fe-Ni合金の酸素含有量と酸素分圧²⁰⁾

すなわち, $2X=X_2$ (1)

における平衡定数 K_X は

$$K_X = a_X / \sqrt{P_{X_2}} \text{ (2)}$$

ただし, a_X : 元素 X の活量, P_{X_2} : 分子 X_2 の雰囲気中分圧. したがって溶鋼中に存在するガス成分は, 雰囲気中分圧と平衡しながら低下する. 水素および窒素は溶鋼に対する溶解度が大きいので, 上の関係に従うが, 酸素は雰囲気中の分圧が 10^{-8} atm 程度で溶鋼中に飽和し酸化鉄を生ずるため, 上記の反応によつては減少しない. O を減少させるためには酸素との親和力の大きい脱酸剤が必要であり, 反応生成物が気体の場合は減圧することにより反応を促進することができる. このことは酸素との親和力の比較的小さい Ni の場合も同様である. 図1に Fe-Ni 合金の酸素分圧と O 含有量の関係を示した²⁰⁾.

3.1.1 脱水素および脱窒素

(1)式で示される脱水素あるいは脱窒素の反応は次の素過程を経て進行する.

- (1) 溶質原子の溶鋼浴内部から自由表面近傍への移動
- (2) 表面境界層内の拡散
- (3) 自由表面での分子の生成および気相への移動
- (4) 表面上気相側境界層内の拡散

これらの内, もつとも速度の遅い過程が全体の反応の律速段階となる. 気相中の拡散は液相中の拡散より速く浴内部濃度は対流, 攪拌により均一と考えられるので, (2)表面境界層内の拡散, あるいは(3)分子の生成, 気相への移動の過程が律速段階と考えられる.

境界層内の拡散律速とすれば, 放出される分子数は, 表面に到達する原子数と表面積に比例するので, 溶質濃度の変化 $-d[X]/dt$ は次のように表わされる.

$$-d[X]/dt = \frac{A_{gm}}{V_m} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot ([X]_b - [X]_e) \text{ (3)}$$

ここで $[X]$: 浴内溶質濃度, $[X]_e$: 液相表面での平衡溶質濃度, A_{gm} : 気相液相有効界面積 (cm^2), V_m : 浴体積 (cm^3), D : 液相内溶質拡散係数 (cm^2/sec), δ : 液相内表面境界膜厚さ (cm) である. D/δ を k と書けば, これは蒸発係数あるいは物質移動係数に相当する.

気泡生成, 沸騰現象, 電磁攪拌など浴が運動している時は有効界面積 A_{gm} の変化とともに δ , ひいては k に変化を生じ, 実験結果から A_{gm}/V_m と k を分離して求めるのは非常に難しい. そのため(4)で定義される k_a

$$k_a = A_{gm}/V_m \cdot k \text{ (4)}$$

(物質移動容量係数 (sec^{-1})) が脱ガス過程で変化しないものとして(3)式に代入, 積分すれば, 初期濃度を $[X]_0$ とし

$$2.303 \log \frac{[X]_t - [X]_e}{[X]_0 - [X]_e} = -k_a \cdot t \text{ (5)}$$

(2)式から $[X]_e = K_X \cdot \sqrt{P_{X_2}}$ であるが, 真空溶解の際は P_{X_2} が十分に小さいと考えられるので $[X]_e$ を無視すれば

$$2.303 \log \frac{[X]_t}{[X]_0} = -k_a \cdot t \text{ (5)'}$$

真空誘導炉での脱水素および脱窒素状況の一例を図2, 3²¹⁾に示した. (5)式あるいは(5)'式を満足すると考えられる.

脱水素および脱窒素反応は雰囲気中分圧と平衡するところまで進行するはずである. 平衡定数は²²⁾

$$\log K_H = \log a_H / \sqrt{P_{H_2}} = -\frac{1905}{T} - 1.591 \text{ (6)}$$

$$\log K_N = \log a_N / \sqrt{P_{N_2}} = -\frac{188}{T} - 1.248 \pm 21.86/T \text{ (7)}$$

活量係数を1とみなし, 1600°C , 10^{-6} atm での平衡値を計算すると $[\%H] = 0.027\text{ppm}$, $[\%N] = 0.45\text{ppm}$ に

図2 脱水素による圧力変化²¹⁾ 図3 溶湯よりの脱窒素状況²¹⁾

なるが¹⁹⁾実際に到達される含有量はこの数倍ないし2桁程度高い。これは共存元素による活量の低下や、測定位置と反応位置(気液相界面)の真空度の差、耐火物吸着ガスあるいは排気系からの逆流などの影響によるものである。水素および窒素の活量に及ぼす共存元素の影響を図4²³⁾、5²⁴⁾に示した。C、Siなどは活量を増大させ溶鋼に対する溶解度を減少させ、脱ガスに対し有利であるが窒素に対するTi、V、Crなどは活量を低下させ溶解度を増加させるので、これらを多量に含む溶鋼からの脱窒素は困難である。

共存元素は脱ガス速度、特に脱窒素速度に対し影響する^{21)25)~27)}。図6に酸素²⁵⁾の、図7に硫黄含有量²⁷⁾の脱窒素速度に及ぼす影響についての実験結果を示した。これらの元素は少量でも脱窒素速度を大幅に低下させる。一方、CやSiなどは脱酸剤としての作用があるため、これらの元素の含有量が増加すると脱窒素速度は増加する。Ni、Mnはあまり影響しないが、Crは脱窒素速度を低下させる²⁶⁾。

図4 水素の活量係数に対する共存元素の影響²³⁾ 図5 窒素の活量に及ぼす共存元素の影響²⁴⁾

真空誘導炉における脱窒素速度は、ルツボ中心部で内部から浴表面に露出してきた浴鋼が周辺部に到達するまでの間、含有成分が気相に放出されるとするMACHLINのモデルで計算すると実測値との一致が良好である。この理論では、 $k = D/\delta = 2\sqrt{\frac{Dv}{\pi r_c}}$ (D : 拡散係数, v : 表面流速, r_c : ルツボ半径) で示され、表面流速は誘導炉入力による中央部の盛り上がり高さ h から計算できる。(図8参照) 表3に示すように、近似計算としては、実測値と計算値の一致は良好である。

物質移動係数実測値を表4に示す^{21)27)~30)35)}。水素の物質移動係数は窒素に比して大きく、急速に低下するが脱窒素には時間が必要である。

図6 脱窒素に対する酸素の影響²⁵⁾

図7 脱窒素におよぼす硫黄の影響²⁷⁾

脱窒素に関し、境界層内の拡散律速、一次反応とした場合の考察を紹介したが、表面反応 $2N \rightarrow N_2$ が律速過程で、二次反応としての取扱いが実験結果とよく一致するとの報告も多く^{31)~34)}、さらに今後の検討が必要である²⁶⁾。

真空アーク溶解での蒸発について SCHMITZ が報告している³⁵⁾。一次反応であれば(3)式に従うが、 A_{gm} , V_m が明確でない。溶鋼面の電極にカバーされない部分 ($F \cdot \text{cm}^2$) を蒸発面、浴体積 V_m を溶解速度 V_z で割った溶融持続時間を蒸発時間 (t) とし(5)'に代入する。電極溶解速度は電流 (I_L kA) に比例し³⁶⁾³⁷⁾、溶解定数 K_L ($\text{kg} \cdot \text{kA}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) を秒に換算、溶鋼密度を γ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) として(8)により与えられるので

$$V_z = K_L \cdot I_L / 3.6 \gamma \quad (8)$$

(5)' より

$$2.303 \log [N] / [N]_0 = -k_N \cdot F \cdot \gamma \cdot 3.6 / K_L \cdot I_L \quad (9)$$

真空アーク溶解前後の分析値 $[N]_0$ と $[N]$ から求め

図8 誘導炉内の溶鋼流の状況²¹⁾

表3 脱窒素速度係数の計算値と実測値²¹⁾。

温度 (°C)	入力 (kW)	h (cm)	$\bar{v}$ (計算) (cm/sec)	$\bar{v}$ (実測) (cm/sec)	$k \cdot 10^3$ (計算) (cm/sec)	$k \cdot 10^3$ (実測) (cm/sec)	$D \cdot 10^5$ (cm ² /sec)	$\delta \cdot 10^3$ (計算) (cm)	$\delta \cdot 10^3$ (実測) (cm)
1600	18	1.78	29	20	20.6	14.5	6.0	2.9	4.1
1700	21	2.02	32	20	23.8	17.3	7.0	2.9	4.0

$\mu: 1, f: 10^4 (\text{sec}^{-1}), F: 455 (\text{cm}^2), \gamma: 7 (\text{g/cm}^3), g: 981 (\text{cm} \cdot \text{sec}^{-2})$
 $\rho: 100.6 (1600^\circ) \text{ および } 106.3 (1700^\circ), V_c: 5.2 (\text{cm})$

表4 物質移動係数の測定値

物質移動係数	$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$	文献	条件
水素 k_H	91×10^{-3}	21)	[H]: 0~8 N cm ³ /100g
窒素 k_N	19×10^{-3}	28)	[O] 0.001~0.002%
	14.5×10^{-3}	21)	[N] 0.001~0.040%
	4×10^{-3}	25)	[O] 0.002~0.030%
	$\sim 3 \times 10^{-4}$		[O] 0.002~0.020~0.19~0.25%
	6.5×10^{-3}	29)	1650°, Ni: 9.75% Cr: 19.6%
	5.9×10^{-3}	30)	1550°, Cr: 0.77~18.75%
	$12.6 \sim 5 \times 10^{-3}$	35)	1500°, Cr: 1%~18%
	$1.8 \sim 0.27 \times 10^{-3}$	27)	1600° [O] 0.009~0.08%

図 9 真空アーク溶解時の窒素の物質移動係数³⁵⁾

た k_N 実測値と文献値の比較を図 9 に示す。真空誘導溶解について得られた k との一致は、比較的良好である³⁵⁾。

3.1.2 脱酸反応

溶鉄に対する酸素の溶解度は 1600°C で 0.23% 、これと平衡する酸素分圧は 0.8×10^{-8} atm 程度であるため真空溶解を行なっても、水素や窒素のような $2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2$ による酸素の除去は不可能である。酸素を除去するためには脱酸反応によらねばならない。通常の脱酸反応では脱酸生成物としての非金属介在物を生成、その分離の問題が生ずるが、C や水素による脱酸では、反応生成物が気体であり、系外へ容易に除去できる点で有利である。C、水素による脱酸平衡は³⁸⁾

$$\text{C} + \text{O} = \text{CO} \quad K_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}/a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}} \\ \log K_{\text{CO}} = 1160/T + 2.003 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}} \\ \log K_{\text{H}_2\text{O}} = 7040/T - 3.224 \quad \dots\dots\dots (11)$$

水素の場合、溶解度が低いので水素を連続的に供給しないと反応が進行しないため、真空にすると脱酸が進まないが、C の場合には真空にすることにより、脱酸が大幅に進行する。図 10 に各種元素の脱酸平衡と CO 分圧による C の脱酸限の状況を示した²⁰⁾³⁹⁾。

$\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ の反応は、不均質核生成反応で、気相液相界面で生ずる。ルツボ壁微小空隙部でもこの反応が起こり、形成された気泡の成長、離脱により沸騰現象（ボイル）を生ずる。反応の進行により $[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}]$ 積が小さくなると気泡が生成せずボイルがおさまる。通常ボイル終了時 $[\text{C}] \cdot [\text{O}]$ 積は平衡値よりはるかに大きい。真空度検出部と浴面の圧力差、酸素活量に対する共存元素の影響（図 11³⁹⁾）もあるが、ボイル継続に対しては物理的条件による影響が大きい。気泡生成時に CO 平衡圧は表面の圧力 P_0 、生成位置の溶鋼圧 ρgh (ρ : 溶鋼密度, h : 深さ, g : 重力加速度) および表面張力の影響 $2\sigma/\gamma$ (σ : 表面張力, γ : 気泡径) の合計以上でなければならない。

$$P_b = P_0 + \rho gh + 2\sigma/\gamma \quad \dots\dots\dots (12)$$

σ は $1500 \sim 1900$ dyn/cm で、表面張力による項は γ が 3 mm 以上の場合 3 Torr 以上にならない。溶鋼密

図 10 各種元素の脱酸力 (1600°C)²⁰⁾ 図 11 酸素の活量係数におよぼす共存元素の影響³⁹⁾

度は 7 g/cm^3 程度、表面下 1 cm の位置での圧力は、表面での圧力 P_0 が 1 Torr の時 6.5 Torr, 0.1 Torr の時 5.4 Torr, 0.01 Torr 以下の時には 5.30 Torr で、0.1 Torr 以下の圧力はボイルに関係しない。耐火物表面の空隙は気泡生長に重要で、空隙のない平滑な表面ではボイルが起こり難い。ただし一度始めると制御不能の突沸状態になる。耐火物の表面状況によるのでボイル終了時 $[\text{C}] \cdot [\text{O}]$ 積は広くばらつくことになる⁴⁰⁾。

CO 反応はボイルのない状態の浴表面でも進行する。CO 放出速度に対して、気液相界面の大きさや界面に接する金属の更新状況、攪拌状況の影響が大きい。ボイル時の CO 放出は非常に急速であるが、ボイル終了後は大幅に低下し、真空度が 0.1 Torr から 10^{-3} Torr に下つても CO 放出速度の増加には役立たない。誘導炉での攪拌、不活性ガス吹込による攪拌と気液相界面の形成などは CO 放出速度を大幅に増加させる。

CO 反応の速度について種々のモデルが考察されている²¹⁾⁴¹⁾⁴⁸⁾。CO 放出反応の律速過程は、 C 、 O の界面へ

表5 脱酸反応の物質移動係数の測定値²¹⁾⁴¹⁾

物質移動係数	cm·sec ⁻¹	備 考
酸素 k_O	2.0~12×10 ⁻³	0.1~1.0%C (PARLEE 他)
	20×10 ⁻³	0.01~0.04%O (BOGDANDY ²⁸⁾ 他)
	20×10 ⁻³	0.01~0.05%C (LARSEN 他)
	37.9×10 ⁻³	0.025%C (KRAUS)
	14.3~45.5×10 ⁻³	0.007~0.053%O (KNÜPPEL ²¹⁾ 他)
	30×10 ⁻³	0.03~0.14%C (TIBERG)

表6 耐火物に用いられる酸化物の生成・自由エネルギー⁴¹⁾

酸 化 物	生成自由エネルギー ΔG°_t (1800K), cal·mol ⁻¹
シリカ (SiO ₂)	-133 200
マグネシア (2MgO)	-172 660
アルミナ ($\frac{2}{3}$ Al ₂ O ₃)	-174 800
ジルコニア (ZrO ₂)	-181 000
ベリリア (2BeO)	-202 600
カルシア (2CaO)	-209 600
トリア (ThO ₂)	-210 000

の移動であると考えられ、DANKWERTS の表面更新(surface renewal) 理論⁴²⁾、MACHLIN⁴³⁾の流動モデル、KRAUS⁴⁴⁾の自然対流モデルなど、それぞれ適合する条件下で計算値と実験結果の一致は良好である。真空誘導炉の場合には MACHLIN の流動モデルが適合し、反応速度 $-d[C_b]/dt$ は

$$-d[C_b]/dt = 2 \left[\frac{2 D v}{\pi \gamma_c \cdot h^2} \right]^{1/2} (C_b - C_s) \dots\dots\dots (13)$$

C_b , C_s は浴内および表面での濃度, γ_c , h はルツボ径および深さ, D , v は拡散係数および表面流速である。

表5に酸素の物質移動係数の実測例を示した²¹⁾⁴¹⁾。

3.1.3 耐火物との反応

真空誘導炉溶解の場合、耐火物との反応、ルツボの侵食は、重要な影響を生ずる。

主要な酸化物の生成の自由エネルギーを表6に示した⁴¹⁾。通常使用される耐火物ではアルミナが最も安定である。アルミナ、マグネシア、シリカの解離の平衡恒数は、

シリカは相当量が溶解する。Mg は溶鋼への溶解度が低く、解離後気相へ蒸発する。なお低級酸化物の蒸発は、0.01%O の場合に SiO : 10⁻¹ Torr, Al₂O : 10⁻⁸ Torr, AlO : 10⁻⁷ Torr で SiO を除き無視できる⁴⁰⁾⁴²⁾。

含C浴の場合、耐火物の解離による浴へのOの供給とCO反応による脱酸が平行的に進行する。図12にFe-Al-C, Fe-Si-C系のアルミナ、シリカ中での平衡CO分圧を示した。平衡分圧以下では耐火物の還元が進行する

図12 アルミナ、シリカ耐火物中での Fe-Al-C 系, Fe-Si-C 系, 平衡 CO 分圧⁴⁰⁾ 図13 マグネシアルツボでの脱酸反応⁴⁷⁾

ことになる。

アルミナルツボ内での真空処理時の酸素含有量の変化⁴⁵⁾、マグネシアルツボでの真空脱酸⁴¹⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾時の挙動など幾つかの報告があるが、いずれもC含有量の低下の間、Oはほぼ一定で、Cが消費された後はOが急上昇する結果を得ている。一例を図13に示した⁴⁷⁾。

以上のごとく大気中では安定な酸化物も真空中では不安定で、溶鋼へのO供給源となるので、過度の真空中保

持, 特に低炭素溶湯の長時間保持は, 注意を要する. 実際の耐火物では不純物のあること, 装入物などにより炉内に持込まれる酸化物が耐火物表面に吸着され, $\bigcirc$ 供給源となることなどから $\bigcirc$ を数 ppm 以下に下げるのはかなり困難である.

3.2 脱硫反応

溶鋼中からの S の気体状 S_2 あるいは $S_{(g)}$ としての除去は, 必要とする真空度の点でほとんど期待できないが, 硫化物の中に蒸気圧が高く, 化合物としての脱硫が可能なのがある. 真空中での硫化物の蒸発について, SEHGAL が報告している^{(49)~(51)}.

真空脱硫の素過程は(1)溶質と S の気液相界面への移動, (2)硫化物の形成および放出, (3)気体硫化物の表面からの離脱であるが, (3)は速いので, (1)または(2)が律速段階になる. (1)の速度は

$$-dC_S/dt = A_{gm} \cdot k_m (C_S - C_S^s) \dots\dots\dots (14)$$

k_m : 物質移動係数, C_S^s : 表面での S 含有量

(2)の速度は, 表面での濃度勾配が無視できるとして,

$$-dC_S/dt = A_{gm} \cdot k_T C_S^s \cdot C_M \dots\dots\dots (15)$$

k_T : 反応速度係数, C_M : 硫化物生成元素含有量

(18), (19)の速度は等しいので, C_S^s を消去して

$$-dC_S/dt = A_{gm} \cdot K_T \cdot k_m / (k_T \cdot C_M + k_m) \cdot C_S \cdot C_M \dots\dots\dots (16)$$

攪拌のない状態では k_m は k_T に比して小さく, 溶質濃度 C_M が大きければ, 反応速度は S の濃度に比例する一次反応となり, S の物質移動律速である. 一方攪拌の強い状態では k_m は k_T より非常に大きくなる. $k_m \gg k_T \cdot C_M$ となれば反応速度は, S と溶質濃度の積に比例する二次反応となる. SiS , SnS の反応が代表的で図 14 に Si 含有量と脱硫速度の関係を示した. 真空度と脱硫速度の関係は図 15⁽⁵⁰⁾ に示すごとくで, 0.1% S 程度の場合, 10 Torr になると SiS の蒸発は起こらなくなる. SiS の蒸発に対し C, P の影響があり, C は速度係数を

図 14 Si 含有量と脱硫速度⁽⁴⁹⁾

図 15 真空度と脱硫速度⁽⁴⁹⁾

増加させ, P は減少させる, C, P の影響を入れて (2%まで) 反応速度は⁽⁵¹⁾

$$-dC_S/dt = k_e (0.37\% C - 0.23\% P) C_S \cdot C_{Si} \dots\dots\dots (17)$$

C, P はいずれも Si , S の活量を増加させる元素であるが, $Si + S \rightarrow SiS^* \rightarrow SiS$ の過程で生成する活性複合体 (activated complex) SiS^* の活量に対する影響が C と P では異なる, として理解されている.

3.3 溶質元素の蒸発

蒸気圧の高い元素は真空精錬過程で蒸発するので, 有害な不純物元素の除去の効果が期待される. 合金系蒸気圧は, 純金属蒸気圧, 活量係数および含有量により計算され, 表 7 に代表的元素の 2000K での蒸気圧推定値を示した⁽⁵²⁾. 真空アーク溶解時の条件に該当するが, Fe の蒸気圧は $3.7 \times 10^{-4} \text{ atm}$ であり, これより蒸気圧の高い元素, 例えば 1 原子%における Cu, Sb, Mn, Bi, Pb, As などは Fe 中から減少する. 同様に Ni 中からの各種元素の 1600°C での蒸発の可能性を表 8 に示した⁽⁵³⁾.

実際の真空溶解での微量不純物除去状況についての報告では, Fe 中からの Pb, Bi の蒸発は比較的急速に行なわれ, 到達水準も低い ($10^{-3} \sim 10^{-4}\%$) が, Sb, Cu, Sn の蒸発は遅く, 0.5 Torr 以上ではほとんど進行せず

表 7 真空アーク溶解時の蒸気圧⁽⁵²⁾

元 素	2000 K での 推定活量係数	2000K での蒸気圧計算値	
		1 原子%	0.01 原子%
As	(0.5)	36atm	$3.6 \times 10^{-1} \text{ atm}$
Pb	1000	8.9	8.9×10^{-2}
Bi	(>100)	>1.4	1.4×10^{-2}
Mn	1.4	1.9×10^{-2}	1.9×10^{-4}
Sb	(0.6)	7.0×10^{-3}	7.0×10^{-5}
Cu	9.5	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-6}
Cr	2.5	2.7×10^{-5}	2.7×10^{-7}
Sn	(0.3)	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-7}
Al	0.03	3.0×10^{-6}	3.0×10^{-8}
Co	1	1.6×10^{-6}	1.6×10^{-8}
Ni	0.6	1.1×10^{-6}	1.1×10^{-8}
Ti	(0.05)	6.0×10^{-9}	6.0×10^{-11}
Si	0.01	3.0×10^{-9}	3.0×10^{-11}
V	0.05	1.2×10^{-9}	1.2×10^{-11}
Mo	(1)	3.0×10^{-12}	3.0×10^{-14}
W	(1)	2.8×10^{-17}	2.8×10^{-19}

表8 Ni 中溶質元素の真空溶解中の蒸発 (1600°C)

元素	溶 質 元 素 存 在 量		
	1 %	0.01%	0.001%
As	○	○	○
Ba	○	○	×
Bi	○	○	?
Ca	○	○	○
Cd	○	○	○
Hg	○	○	○
K	○	○	○
Li	○	○	○
Mg	○	○	?
Na	○	○	○
Pb	○	○	○
Rb	○	○	○
Sb	○	○	×
Se	○	○	○
Sn	○	×	×
Sr	○	○	○
Te	○	○	○
Tl	○	○	○
Zn	○	○	○

○ : 蒸発により減少

× : 除去困難

10⁻³ Torr で低下が認められる。この挙動の差は溶解度の差に起因するものと考えられる。As は 0.04~0.05% 以下ではほとんど進行しない。一方 Ni 中からの不純物の除去は Fe 中からよりも遅く、Sb, Sn, As などは 10⁻³ Torr でも低下しない⁵⁴⁾⁵⁵⁾。

真空下での蒸発速度について Hertz-Knudsen-Langmuir の式が与えられている。蒸発速度 dm_i/dt は

$$-dm_i/dt = L \cdot \varepsilon \cdot \gamma_i N \cdot p_i^0 \cdot \sqrt{M_i T} \cdot S \quad (18)$$

ただし γ_i , N , p_i^0 , M_i はそれぞれ活量係数, モル分率, 蒸気圧および原子量, T は絶対温度, S は界面面積, ε は凝縮係数, L は常数である。希薄溶液の場合, 成分の蒸発速度は存在量の割合 (m_y/m_x) に比例する。 γ_y^∞ : 無限希釈溶液での活量係数として,

$$dm_y/dm_x = \gamma_y^\infty \frac{p_y^0}{p_x^0} \cdot \sqrt{\frac{M_x}{M_y}} \cdot \frac{m_y}{m_x} \quad (19)$$

$\alpha : \gamma_y^\infty \cdot p_y^0/p_x^0 \cdot \sqrt{M_x/M_y} = \text{const.}$ であり, (19) 式を積分し, $t=0$ において $m_x, m_y, t=t$ のとき ($m_x - \Delta m_x$),

($m_y - \Delta m_y$) として

$$\frac{m_y - \Delta m_y}{m_y} = \left(\frac{m_x - \Delta m_x}{m_x} \right)^\alpha \quad (20)$$

蒸発した割合を 100 $\Delta m_x/m_x = X(\%)$, 100 $\Delta m_y/m_y = Y(\%)$ とすれば

$$Y = 100 - 100(1 - X/100)^\alpha \quad (21)$$

$\alpha=1$ のときは $Y=X$ で組成は変わらず, $\alpha>1$ であれば y の濃度は減少, $\alpha<1$ であれば y が濃縮される。

x を Fe とし, 含有される元素 (y) の蒸発係数 α の計算値と実測例を表 9^{56)~58)} に示した。計算結果と実測例の間の差は, (1) 浴表面温度は内部より低い, (2) 表面濃度は内部より低い, (3) 攪拌により蒸発はさかになる, (4) 表面に特殊構造層 (例えば $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$ 層) ができ, 蒸発が抑制されること, などによるものと考えられる。

Mn, Cu, Cr などの蒸発の律速過程について W. A. FISCHER, D. JANKKE らは, 真空度と蒸発速度の関係から検討した⁶⁴⁾。

(1) 液相表面境界層の拡散律速とすれば, 物質移動係数を k_M とし, Q_D を拡散の活性化エネルギーとして MACHLIN の式から, 次の関係が導びける。

$$\log k_M = -Q_D/2RT \quad (22)$$

(2) 界面での蒸発が律速とすれば, LANGMUIR の式の両辺の対数を取り, 変化の小さい項を定数に近似すれば, 蒸気圧の活性エネルギーの項が残る, 次式が得られる。

$$\log k_L = -Q_V/T + C \quad (23)$$

(3) 気相内での拡散を律速とすれば, W. K. LEWIS, P. C. CHANG⁶⁵⁾, P. C. CARMAN⁶⁶⁾ の考察にしたがい, D_{12} を金属蒸気と気相の相互拡散係数 (これは気相の圧力に逆比例する) として, 速度係数 k_D は

$$k_D = \frac{D_{12}}{\delta} \cdot \frac{\gamma_x \cdot p_y^0}{\rho} \cdot \frac{M_x}{RT} \quad (24)$$

両辺の対数を取り, 温度の影響の小さい項を無視して

$$\log k_D = -Q_V/T + C' \quad (25)$$

すなわち, 気相内拡散律速であれば蒸発速度は気相圧力

表9 蒸発係数計算値と実測例⁶⁴⁾

	報告者	文献	Al	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	S	Si	Sn
実測例	OLETTE	55)		3			60	150		0.6	7.5	10	18
	SCHENCK-DOMALSKI	56)				34/121	198/880						18/60
	DUCKWORTH-APPLEBY	57)	10/20	1/2	1	2/20	60/150	150/300	0.5/2.6	1/6	10/30	20/50	20/100
	FISCHER-DERENBACH	58)	2.2/5.3	3.5	0.55	3.4	71	120	0.33	0.3/17		1.3/33	42
	ONILLON	59)				3.5	100						38
	OLETTE	60)											
	THIELMANN	61)				2.3	84	85/138					51
計 算 値			54)	0.77	0.18	3.5	100	960	0.3	0.005	3.2	1.410 ⁻⁴	33

図 16 真空度と Cu の蒸発速度係数⁶⁴⁾

により変化し、蒸発の活性化エネルギーと同じ活性化エネルギーとなるはずである。

Cu, Mn, Cr の蒸発速度係数を測定した結果は、真空度により 4 領域に分けられる。

(1) $P \leq 10^{-1}$ Torr の領域で蒸発速度係数は圧力に依存しない。

(2) $10^{-1} < P \leq 1$ Torr の領域は遷移領域である。

(3) $1 < P \leq 10$ Torr の領域は圧力と直線的関係にある。

(4) $P > 10$ Torr の領域で圧力依存性は減少、平坦化する。

この状況の一例として Cu の状況を図 16 に示した。

以上より、 $P \leq 10^{-1}$ Torr の領域は圧力に無関係なので気相内拡散は律速でない。 $\log k$ と $1/T$ の関係を求め、活性化エネルギーを算出すると拡散の活性化エネルギー (3000~5000 cal/mol) より 1 桁大きい。Cr の値は蒸発熱と一致し、蒸発律速と考えられるが、Cu, Mn では蒸発熱より小さい。

圧力に依存しない領域に関し、WARD⁶⁷⁾ は物質移動の点から $k_M(C_S - C_F) = k_L \cdot C_F$

(C_S : 全体濃度, C_F : 表面濃度)

$C_F = k_M/k_L + k_M \cdot C_S$ であるから、全体としての蒸発係数 k は

$$k = \frac{k_L \cdot k_M}{k_L + k_M} \dots\dots\dots (26)$$

$k_L \gg k_M$ の時 $k = k_M$, $k_M \gg k_L$ の時 $k = k_L$

$k_L = k_M$ であれば $k = k_L/2 = k_M/2$

k_L , k_M , (26) による k と、実測された速度係数の比較を図 17~19 に示す。0.1 Torr 以下の範囲で Cu, Mn の実測値は(26)による計算値とよく一致し、拡散と蒸発の混合律速、一方 Cr は k_L と一致し、蒸発律速であることを示している。1~10 Torr の領域は圧力依存性があり、気相側境界層内拡散律速であるが、10 Torr 以上では圧力依存性が低下する。圧力上昇に伴い拡散層厚さが減少するためであると考えられる⁶⁴⁾⁶⁷⁾。

図 17 Cu 蒸発係数の温度依存性⁶⁴⁾ 図 18 Mn 蒸発係数の温度依存性⁶⁴⁾ 図 19 Cr 蒸発係数の温度依存性⁶⁴⁾

図 20 真空アーク溶解時の Mn の物質移動係数³⁵⁾

Ni-Fe, Ni-Cr 合金からの Fe, Cr の蒸発について, N. O. OBRADOVIC, G. H. J. BENNETT は混合律速であるが拡散の比重が大きく, Fe で 86% 以上, Cr で 98% 以上が拡散によると報告している⁶⁸⁾。

真空アーク溶解過程での Mn の蒸発過程について検討した J. A. SCHMITZ³⁵⁾は, 蒸発係数の温度依存性から求めた活性化エネルギーが蒸発熱と一致し, 蒸発過程が律速段階であることを報告している。

真空アーク溶解での Mn の蒸発係数と溶解温度の関係を, 誘導炉溶解についての結果とともに図 20³⁵⁾70) に示した。

4. 真空溶解設備

真空溶解設備は, 1960年代に急速な発展をとげ, 最大

数 10 t の規模に達し, さらに生産効率, 品質向上を図るため種々の改良が加えられ, これらについて多数の報告が行なわれている^{11)13)71)~79)}。付帯設備は設備容量により差異があるが, 主体となる設備は, (1)真空容器, (2)溶解装置, (3)真空排気系であり, 内容的には同質のものである。

4.1 真空誘導溶解炉

真空誘導炉は, 真空容器内に誘導炉を置き, 外部からの供給電力によりルツボ内で原材料を溶解, ついで注湯する構造で, 一例を図 21 に示す⁸⁰⁾。

4.1.1 真空タンクおよび誘導炉

小型炉は通常円筒形真空タンクを横置きし, 中に誘導炉が設置してある。端面はドア形式で開閉可能, これにより準備作業を容易にする。タンク上部には, 合金類添加機構あるいは材料装入装置, 温度測定および試料採取機構, 操作用突き棒, 覗き窓などが配置してある。

真空タンク内に鑄造用のタンデッシュおよび鑄型を設置する。分注するためには, ターンテーブルまたは移動台車機構を用いる。中規模以上の設備では真空タンク端部に補助排気室, 台車駆動装置および真空バルブを置き, 主タンクの真空を保持したまま, 鑄造準備および鑄込後処理を可能にした半連続式のものが多い。

大型設備では真空タンクが堅型, 下部または前方に鑄造用モールドトンネルを付設, 上部には材料, 合金の装入装置, 試料採取, 測温用装置, 覗き窓などが設置され

図 21 真空誘導炉の構造⁸⁰⁾

る。普通はタンクのカバーにこれらが取付けられ、全体が横方向に移動、タンク内部での作業が実施できる構造である。大型真空誘導炉の構造の一例を図 22⁷²⁾ に示した。

モールドトンネル内部にはタンデッシュあるいは取鍋を置き、鋳造に使用する。また鋳造用台車機構を備え、

鋳型をその上に乗せ、鋳造、準備、搬入などに使用する。鋳造用トンネルはタンクに直結（一部構成）しているものと真空バルブにより切離し、必要な時のみ連結する型式のものがあるが、操業時の変化に適應できる点で、後者が便利である。

真空タンク内に誘導炉が設置される。水冷銅コイル、

図 22 大型真空誘導炉の構造⁷²⁾

図 23 真空誘導溶解設備排気系統⁸⁰⁾

表10 高性能スチームエジェクターの仕様

名 称	吸入圧力	吐出圧力	抽気量 (Torr)	使用蒸気量
第1ブースター (1B)	0.01 Torr	0.1 Torr	3.5 kg/h (0.01)	60 kg/h
第2 " (2B)	0.1 "	1.5 "	63.5 " (0.1)	270 "
第3 " (3B)	1.5 "	10 "	334 " (1.4)	860 "
第4 " (4B)	10 "	50 "	1 200 " (8)	4 250 "
第1エジェクター (1E)	50 "	200 "	914 " (55)	2 100 "
第2 " (2E)	200 "	大気圧	542 " (180)	1 810 "
エキゾースター (EX)	200 "	大気圧	1 320 " (180)	4 400 "
蒸気量	2E-1E-4B-3B-2B-1B	作動時計	9 900 kg/h	
冷却水	1BC, 2BC, 3BC	計	500m ³ /h	

無鉄心型であるが、真空中で使用されるため架電部が露出すると放電（コロナ、グローからアークに移行）を生じ大事故の原因となるので、コイル、通電導体（通常は水冷ケーブル）および接続部、真空タンク貫通部を完全に真空絶縁せねばならない。絶縁に使用する材料はガスを放出したり、真空や熱により分解、揮発したりしないもので、かつ接続部処理が容易なものでなければならない。マイカ、アスベストランバー、グラステープ、シリコンワニス、シリコンラバーなどが用いられるが、この種材料の開発で、大型真空誘導炉実用化が可能となつたとも言える⁸¹⁾。

4.1.2 真空排気系

真空排気系として中規模の設備までは油回転ポンプ、メカニカルブースタ、油拡散ポンプの系列が用いられる。到達真空度 10^{-4} Torr、操業時 10^{-3} Torr 程度の真空度である。半連続式あるいは材料、合金添加装置、試料採取装置などの予備排気に、主排気系と別の排気系が設置される。代表的な排気系統の例を図 23 に示す⁸⁰⁾。

大型設備の主排気系にはスチームエジェクターが使用される。水蒸気噴出による超音速流により気体を吸引するもので、最近ではこれのみで 10^{-3} Torr 領域まで到達可能である。高性能スチームエジェクターの仕様の一例を表 10 に示す。多量の水蒸気を噴出し、これが後段の負荷となるため中間コンデンサーを設置、冷却水を多量に流して凝縮させる。スチームエジェクターを使用するためには、ボイラーおよび多量の冷却水源を準備する必要がある。

4.1.3 誘導炉電源

誘導炉の場合、効率よく加熱するために臨界周波数があり、小型炉ほど高い。炉容量と周波数の関係を図 24 に示す。実験室規模の炉には発振式電源もあるが、工業用炉には電動発電機（500～3 000 Hz）、周波数励磁方式（150～540 Hz）、商用周波電源などが用いられる。周波数励磁方式は、変圧器と可飽和リアクトルの組合せで3倍周波に変換するもので、回転部のない静止型であるため保守の点で有利である。効率面からは有利でないが2段に組合せ、9倍周波への変換も可能である。

電源出力 (kW) と炉容量の関係はほぼ表 11 に示すこ

図 24 炉容量と周波数の関係⁸¹⁾

表11 溶解量と電源出力

溶解量	出力	周波数
10 kg	33 kW	3 000 Hz
50 t	67	3 000
100 "	120	1 000
300 "	240	1 000
500 "	320	500
1 000 t	500	500
3 000 "	1 200	300
5 000 "	1 500	150/180
10 t	2 500	150/180
15 t	4 200	50/60
30 t	6 650	50/60

とくで、大形炉は大容量の電源を必要とするが、定格出力が必要なのは溶解期のみでそれ以後はそれほどの入力とは必要としない。そのため溶解は大気炉で行ない、溶湯を真空誘導炉に装入する方式が有利であるが、この場合 25 t 炉で 3 000 kVA、50 t 炉で 6 000 kVA 程度の電源でよい。

4.2 真空アーク溶解炉

真空アーク溶解炉も基本的に(1)真空容器、(2)溶解用設備、(3)真空排気系により構成されている。真空アーク炉の概略を図 25⁸²⁾ に示す。

4.2.1 真空容器

真空アーク溶解炉の場合は、上部カバーとモールドにより真空容器が構成され、溶解はモールド内で行なわれる。生産性を上げるため、2 モールドステーションを設

図 25 真空アーク溶解炉⁸²⁾

置、上部カバー（炉体）の移動、旋回により交互に使用する。モールドステーションは通常ウォータージャケットになっており⁷¹⁾、この中にセットするモールドの大きさにより鋼塊大きさを変更する。またアーク溶解時に、電流による磁場の影響で浴の回転が起こり、これが斑点状偏析（フレックル）の原因となる⁸³⁾⁸⁴⁾。回転を防止するため、モールドあるいはウォータージャケットにコイルを巻き、電流により磁場を制御するようにしたものが多い⁷¹⁾。

4.2.2 溶解用設備

真空アーク溶解は、電極側を負、モールド側を正とした直流を使用するので、電源トランス、整流器および電流制御用可飽和リアクトルを用いる。整流器は初期にセレン、ついでゲルマニウム、最近ではシリコン整流器が使用される。可飽和リアクトルは、制御電流により直流出力を調整するために用いられるが、SCR制御により応答性を大幅に改善し、非常に高精度の制御が可能となった⁷¹⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾。整流器からはブスバー、ケーブルにより負極は上部のスティンガーロッド、正極側は下部モールドへ接続される。

スティンガーロッドはシールを介して真空タンク内へ貫入しており、電極昇降機構により上下される。下端には電極把持機構を備えているが、油圧、空圧などにより短時間で電極着脱が可能である。

電極昇降機構は、電極制御装置よりの信号に応じ、ス

図 26 電極昇降駆動方式と電極移動状況⁷³⁾

ティンガーロッドを上下させる。駆動方法として、モーター駆動チェンドライブまたはスクリー方式、油圧駆動ボールねじ方式などがあるが、チェンドライブでは電極重量によるチェンの伸びなどで応答が正確でなく、ボールねじ方式が優れており、信号に対する即応性の点から、二重差動ギヤーあるいは回転油圧駆動ボールねじ方式が最も優れた方法である。各方式の駆動状況を図 26 に示す。

電極制御装置は、一定条件で溶解を行なうため、アーク間隙を正確に制御する装置である。アーク長さを制御するための信号として、(1)放射線によるギャップ検出、(2)電極重量変化なども考えられたが、いずれも信頼性が乏しく、(3)アーク電圧による制御が当初より採用されている。アーク間隙とアーク電圧の間にほぼ直線的な関係のあることを利用し、アーク電圧を検出して設定電圧値と比較、その差が0になるように電極を駆動するものであるが、実際にはアーク電圧は、(i)圧力変化、密度変化、(ii)グロー放電、ディフューズドアークの発生、(iii)電流変化、などの影響を受ける。とくに低電流の時にアークが不安定となり、溶解末期ホットトップ操作時に自動制御が困難であること、大量のガス放出、スラグ落下などでアークが途切れグロー放電を生ずると、検出電圧が低下し電極を上昇させ正常な溶解ができなくなるなど、電圧制御にも種々の問題があった。これらを解決するため、アーク現象についての検討の結果から、パルス制御あるいは短絡制御と呼ばれる方法が開発されている。

アーク現象を高速オシログラフで観察すると⁸⁷⁾、アーク間隙を短かくしていくにつれ、おそらく電極よりの溶鋼の滴下、溶鋼面よりの泡立ち、金属蒸気の突出などによるものと考えられる瞬間的（～0.01 s 程度）なアーク長さの減少あるいは短絡⁸⁸⁾（幽霊短絡、Phantom short circuit）、および基底アーク電位の低下、パルス状の電圧上昇⁸⁹⁾⁹⁰⁾（ハッシュパターン、プラズマパルゼーション）などが認められる。これらの発生頻度は、アーク間隙長さに関係し、短くなると発生頻度が高くなるので、単位時間内の短絡あるいはパルス頻度が一定になるよう、電極

を下降させれば、アーク間隙は一定に保たれる。この制御方法を用いれば、(i)グロー発生時にも自動的に再点弧、(ii)低電流時にも高感度、(iii)電流、電圧、真空度による影響が少ない。(iv)モールド径に対し電極径を大きくして熱分布の均一化が図れる、などの利点がある。

この方法に対し、

Phantom Arc Short Circuit (Consarmatic)

Control: Consarc 社

Hash Control: Allegheny-Lectromelt 社

Super Heratron Control (SHC): Heraeus 社

と名付けている。

4.2.3 真空排気系

真空アーク炉では、溶解（ガス放出）速度はそれほど大きくない。溶解は細長いモールド内で行なわれ、電極とモールド壁の間隙も大きくないので、溶解部と炉体間の圧力勾配が非常に大きい。また安定なアークに対しては、ある程度の蒸気密度（圧力）が必要なこと、などから排気系能力は過大となつても無意味で、現在は、ロータリーポンプ、メカニカルブースター、ディフュージョンポンプの組合せで、適当な排期速度のものが使用される。

5. 真空溶解法

5.1 真空誘導炉の操業

真空誘導炉の操業法は、前述のごとく冷材料装入真空溶解方式と、溶鋼装入真空精錬方式とがある。前者は中型炉以下に、後者は大型炉対象に行なわれる。

5.1.1 冷材料真空溶解作業

この方法は、Ti, Cb, Al など活性元素を多量に含む合金の溶解に不可欠のもので、またこの種の循環屑の活用に非常に有効な方法である。

酸化物による汚染を避けるため、できるだけ清浄な原材料を密に装入し、真空下で誘導加熱する。材料の接触部で優先発熱するので、この部分から溶解が始まるが、時に部分溶解、凝固により棚吊り現象を生ずることがある。とくに低周波炉の場合、この現象を生じやすく注意を必要とする。溶解が進行し溶湯プールが生成すると溶解速度が早くなるが、この段階では C-O 反応による激しい突沸現象が起こりやすいので注意を要する。時には不活性ガスを封入して、この突沸現象の抑制を図る。

装入した材料および合金が完全に溶解したのち、真空度を上げ、真空精錬を行なう。精錬の進行状況は到達真空度により判断される。真空精錬の所要時間は、装入材料中のガス含有量によつてきまるので、真空溶解に用いる材料は特に酸化物、スケール、錆などのないものを選ぶ。このことは材料溶解時の突沸現象防止のためにも重要である。真空精錬と平行して活性でない合金成分の調整、極低炭素鋼の場合には脱炭精錬を行なう。

真空精錬終了後に活性元素を含む成分調整を行なうが

図 27 真空誘導炉操業状況

ルツボ壁付着酸化物、表面スラグ残存などに注意が必要である。蒸気圧の高い Mn は最後に添加し、その後は不活性ガスを封入し蒸発を防止する。このあと温度を調整し鑄込みに移行する。図 27 に操業状況の一例を示す。

鑄込みの際には、タンデッシュあるいは取鍋を使用するが、鑄込準備後長時間経過しているのが普通であり、作業時の調節、修正も不可能であるから、正確性と信頼性が非常に重要である。

真空下での鑄造の場合、外圧による抑制がないので、ブローホールを生成しやすく、かつ造塊用耐火物、鑄型表面からのガスの供給を受け、鑄造欠陥を生じやすい。鋼塊頭部保温については、最近では適当な発熱性保温材が開発され、実用化されている。

5.1.2 溶鋼装入真空精錬作業

溶鋼装入の場合は、溶解および予備精錬を大気中溶解炉、例えばアーク炉で行ない、その後溶鋼を真空誘導炉へ装入する。装入時、真空中への流滴脱ガスを併用し、真空精錬時間の短縮を図る設備もある。

溶鋼装入後は冷材料溶解の場合と同じで、要求される真空度に到達するまで真空精錬を行ない、平行的に成分調整を行なう。ついで活性元素の添加、Mn の添加を行ない、温度調整ののち、出鋼する。真空中での鑄造のほかに、取鍋に受鋼後真空をリークし、タンク外で保護雰囲気鑄造を行なう場合もある。

真空精錬の一例として酸素含有量の変化を図 28 に示す。30 min 程度でほぼ一定のレベルに到達し、それ以上の保持で大幅な低下は認められない。

5.2 真空アーク炉の操業

真空アーク溶解は、あらかじめアーク炉、高周波炉、真空誘導炉で溶製した電極の再溶解で、製品品質に対し電極、溶解状況（炉内圧力、溶解速度、アーク安定性、プール深さなど）が影響する。

電極は、成分を規格範囲に調整するが、Mn は溶解時

図 28 真空精錬による酸素量の低下⁹⁵⁾

に蒸発するので、高くしておく必要がある。蒸発量は真空度、溶融持続時間により変化するが、通常 20% 程度である。真空アーク溶解の鋼塊は真空中で凝固するためブローホールを生成しやすく、電極中の酸素を下げる必要があり、旋削、研削、ショットブラストにより表面スケールを除去する。脱酸条件にも注意が必要で、アルミナ系在物の方がシリカ系より分離されやすく、Al 脱酸が普通であるが、Ti 添加が有効と指摘されている⁹¹⁾。

電極は上部を直接クランプするように加工する場合もあるが、通常はスタブと呼ぶ接続治具を使用する。溶解準備後モールド底部にスターティングブロックあるいは清浄なグライコなどを置き、電極を吊込み、スタブをスターティングロッド先端にクランプし、スタブ下部と電極上部を真空アーク溶接する。溶接後、電極とモールドの間隙を再確認の上、再度真空排気し、所定真空度に到達後溶解を開始する。開始時にはモールドを傷めぬよう低電流を用いるが、プールが形成されアークが安定化すれば、最高電流まで増加する。溶解条件の一例を表 12 に示す⁵²⁾。標準溶解電流 I (kA) として、例えば、(D: 鋼塊

表12 真空アーク溶解条件

鋼 塊			溶解時間 (h)	電極-モ ールド間 隙 (cm)	電流 (kA)
直径 (cm)	長さ (cm)	重量 (kg)			
15	127	160	2	2.5	3.5
20	110	250	2 ^{3/4}	↑	4.5
30	165	850	4 ^{3/4}	↑	7.0
40	220	2 000	7	増加	10.0
50	275	3 950	9	↑	13.2
60	330	6 800	11	↓	17.0
75	415	13 300	14	5.0	23.0

図 29 電流値と溶解速度の関係³⁷⁾ 図 30 凝固までの所要時間³⁷⁾

径 cm)

$$I = 0.03D^{1.5} + 1.65 \quad \dots\dots\dots (35)$$

電流値と溶解速度の関係については多数の研究があるが³⁶⁾³⁷⁾⁹²⁾、溶解速度はほぼ電流値に比例する。図 29 に一例を示した³⁷⁾。この図の関係は、溶解速度を A (kg/min) として、

$$A = K \cdot I \quad (\text{ただし } K: 0.5 \sim 0.7 \text{ の定数}) \quad \dots\dots\dots (36)$$

なお K. BUNGARDT らは、電流値と浴深さなどの検討から、凝固までの時間 τ (min) につき (37) の関係を求めている³⁷⁾。

$$\tau = 0.001378 \left(\frac{D^2 \cdot \pi \cdot \gamma}{K \cdot I^{0.386}} \right)^{0.9905} \quad \dots\dots\dots (37)$$

この結果は図30に示すごとく実験結果との一致がよい。

表13 ルツボ用耐火物組成

Oxide	Alumina	Zirconia	Magnesia	Magnesite	Magnesia-Alumina	Alumina-Silica	Magnesite-Chrome
Al ₂ O ₃	99.2	—	0.4	0.3	8.3	89.3	8.1
MgO	<0.1	—	97.9	95.8	89.8	0.1	63.0
SiO ₂	0.2	—	0.8	0.8	0.7	10.0	1.0
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	17.4
Fe ₂ O ₃	0.2	—	0.2	0.4	0.3	0.2	10.5
CaO	0.2	4.0	0.6	2.7	0.9	0.1	0.6
ZrO ₂	—	96.0	—	—	—	—	—
TiO ₂	0.1	—	—	—	—	—	0.1
Porosity %	26.5	27	24.4	25	21.5	21	22

溶解終了段階では、電流値を下げて浴深さを浅くし、頭部収縮孔を軽減する。この方法をホットトップ操作と呼び、最大電流から徐々に電流を下げる方法、あるいは急速に下げ、一度切電後再通電する方法などがあるが、いずれにせよ、凝固速度の急変は鋼塊組織の不均質部生成の原因となるので注意せねばならない。

真空アーク溶解時の真空度は、通常 10^{-3} Torr のオーダーである。電極より大量のガス放出あるいは浴面浮遊スラグによるアーク中断、グロー放電などアーク不安定の状況になると、鋼塊表面状況の劣化（局部凝固層の形成、スラグ嚥込みなど）のみならず、凝固速度の変化により、凝固組織の不均一や偏析（年輪状偏析、斑点状偏析）を生ずる。最近の制御系はこれらの不安定状況の早期解消の手段を備えてはいるが、このような状況を生じないことが第一で、そのためには電極品質が重要である。

6. 真空溶解の問題点

真空溶解の操業過程、あるいは製品について、いくつかの問題点が指摘されている。

6.1 真空誘導溶解における問題点

真空誘導溶解では、溶鋼の性状、ルツボ寿命などに関連する耐火物が最も重要な問題である。例えば表 13 に示す煉瓦を用い、Ni 基合金を長時間保持した場合の炭素含有量の変化（酸素供給量）について図 31 のごとき結果を A. SIMKOVICH⁹³⁾、R. SCHLATTER⁷⁶⁾が報告している。

耐火物としては、化学的安定性ととも機械的強度、耐衝撃性が重要であり、小型炉の場合には、酸化物の成形焼成ルツボ、またはスタンプ焼結法が、大型炉の場合、煉瓦が使用される。原料としてはマグネシヤ、アルミナ、ジルコニア、マグネシヤ・アルミナスピネルあるいはマグネシヤ+アルミナなどが使用される。真空溶解の場合溶鋼と耐火物の反応が起きやすく、大気中で安定なマグネシヤでさえ解離するので、不純物の少ない、純度の高いものが要求される。ルツボ材は焼結が進むと脆くなり機械的あるいは熱的な衝撃によりクラックを生じやすく時にはクラックを通つて溶鋼が流出するので注意せねばならない。小型炉は使用周波数が高く、狭いクラックに

侵入した薄い溶鋼に対しても大きな入力に加わり、クラック先端部で過熱部分ができ、クラックの進展を促進する現象にも注意が必要である。

使用過程で耐火物内面は、溶鋼中より析出した酸化物あるいは残留金属層により生成した酸化物被膜などと反応して変質層を形成、これが次第に内部に拡散してゆく。表面変質層の状況の一例を図 32 に示した⁹⁴⁾。初期組成に対し、各種酸化物が富化していることがわかる。またルツボ表面に Ti、Nb、Zr などの窒化物、硫化物を含む薄層が共存し、耐火物の変質ならびに溶鋼の性状に影響を与える。表 14 に窒化物層、硫化物層の分析値を示した⁹⁴⁾。

大型真空誘導炉の場合は、レンガ内張方式が用いられ

図 31 ルツボ材と炭素低下量⁷⁶⁾ 図 32 ルツボ耐火物の変質状況⁹⁴⁾

1 内張り煉瓦 2 裏張り煉瓦
3 コイルセメント 4 断熱煉瓦
5 出鋼樋 6 コイル
7 クリート 8 ヨーク

図 33 大型誘導炉の縦断図

る⁷²⁾⁷³⁾⁷⁶⁾⁹⁵⁾⁹⁶⁾。通常二層とし、外層 (back-up lining) と内層 (working lining) の煉瓦材質を変える。図33に大型誘導炉のレンガ積の例を示した⁹⁵⁾。また内、外層の煉瓦分割面は同位置に来ないように、例えば外層は縦方向アーチ状に、内層は水平方向サークル状に分割する、などの工夫が払われる。特に大型真空炉用に開発された煉瓦の例を表 15 に示した、

溶鋼装入の場合には、特に熱衝撃に注意が必要である。ルツボ内表面の急激な昇温熱膨脹による大きな圧縮応力により、内表面の剝離現象を生じ、ルツボ寿命の低下をまねく。これを防ぐために十分な予熱を行なわねばならない。ルツボ寿命は種々の要因で変化し一概に言えないが、小型炉では 50 回程度、大型炉 (10~30 t 炉) で 20~45 回程度と言われる⁷³⁾⁹⁶⁾。

6.2 真空アーク溶解における問題点

真空アーク溶解では、鋼塊における成分、組織の均一性が最も重要な問題となる。成分については、溶解過程での蒸発および凝固過程での偏析を考察しなければならない。定常溶解状態では、易揮発元素、Mn, Cu, Crなどの蒸発はほぼ一定であり、あらかじめ電極成分を調整しておけば、蒸発に起因する成分変動は防止できる。ただしホットトップ時など凝固停滞状態の場合は成分変化を生ずるので、注意を必要とする。蒸発に関しては、むしろ冷たいモールド内壁面に凝縮した層が問題を生ずる。何らかの変動(突沸、アークストライクなど)により、この凝縮層が剝離、鋼浴内に落下すると、蒸発成分の異常濃縮部分が形成される。これを防止するために、易揮発成分を多量に含む場合、圧力制御溶解(不活性ガス圧力制

表14 ルツボ内表面耐火物層、金属層のN, S 富化状況

窒 素			硫 黄		
No.	位 置	含有量 (%)	No.	位 置	含有量 (%)
V-1-1-2	析出層	0.04	0-1	原 料	0.010
1-2-1	金属層	0.79	V-1-4-2	析出層	0.028
1-5-1	金属層	0.02	2-2-4	着色層	0.016
2-3-1	金属層	0.43	2-2-2	析出層	0.049
3-2-5	焼結層	0.03	2-3-2	析出層	0.063
2-2-2	析出層	0.35			
3-3-2	析出層	0.15			

表15 大型誘導炉用に開発された煉瓦の例

組 成	裏張用煉瓦		内 張 用 煉 瓦		
	A	B	A	B	C
Al ₂ O ₃	87.4%	71.5%	8.3%	8.3%	90
MgO	—	0.06	89.8	65.5	0.02
SiO ₂	8.5	24.0	0.7	4.0	9.6
Cr ₂ O ₃	—	—	—	13.0	—
Fe ₂ O ₃	1.2	1.2	0.3	6.3	0.2
CaO	—	—	0.9	—	0.04
TiO ₂	2.8	3.15	—	—	0.05
その他	—	0.15	—	—	0.1
気孔率	13-16%	14-18%	17-21%	16.5%	14-18%

御)を行なつて蒸発を抑制する。

組織の均一性に関しては、凝固進行状況の均一化、安定性が重要である。したがって入力と冷却のバランス、アークの安定性が重視される。この点からも前述の電極昇降制御系が重要となる。

真空アーク溶解後の鋼塊あるいは製品に認められる最も重大な組織的欠陥は、年輪状偏析 (tree-ring, ring-segregation) ならびに斑点状偏析 (freckle, spot, spotty-segregation) と呼ばれるものである。

フレックル (freckle) は、鋼塊または製品縦断面で線あるいは紐状の横断面で斑点状の異状組織、溶質元素富化部として認められる欠陥で、超耐熱合金 (A286, Inconel 718, Inconel 700 など)、高炭素工具鋼 (高速度鋼M2 など) において、しばしば見出される。写真1に一例を示した。鋼塊大きさが大きくなるとフレックルが発生しやすく、フレックル部は溶質富化の影響で硬く、靱性が低い。クリープ破断時の伸びなども大幅な低下を示す。

溶解電流と外部磁場の相互作用により溶鋼浴の回転が起き、これを組織微細化に使用することは古くから知られていた⁹⁸⁾⁹⁹⁾が、一方電磁気相互作用により高炭素鋼に斑点状偏析の生ずることを、OKOROKOV がすでに 1963 年に報告¹⁰⁰⁾している。その後、多くの研究、検討が行なわれ、浴の回転運動および気泡の生成、離脱などが、フレックル生成に影響すると指摘されている。

例えば PRESTON⁸³⁾は、4000A 溶解時に外部磁場を加

写真1 フレックル組織

えない状況下で、溶鋼浴は $3\frac{1}{2}$ rpm の回転を生じたがフレックルは生成しなかつた、20 Gauss の磁場を加えると $4\frac{1}{4}$ rpm となり、この部分にはフレックルを生じたむね報告した。

沢、渋谷、金原¹⁰¹⁾は、一方向凝固により真空アーク溶解の凝固をシミュレートし、回転振動を与え、その影響を調べた。与える振動の周期によりフレックル形成の最小半径があり、その位置での流速がほぼ $6\sim 7\text{m/min}$ に該当し、真空下でも 1 気圧 Ar 下でも同じであることを報告している。また CO 気泡が形成されると、溶質富化溶鋼の流入によりフレックルが発生することも報告した。この点については MITCHEL も 50% Fe-50% Cu 合金により実験して同様な結果を報告している¹⁰²⁾。

フレックルは、溶鋼の流動速度がある程度以上になると生成するので、これを防止するために周期的に外部磁場の方向を変え、浴の回転を抑制することが提案されている。これによりフレックルの生成が防止⁸³⁾⁸⁴⁾¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾できた、との報告もあるが、一方、外部磁場の調整による浴の回転停止は一時的なもので、湯面位置の変化により再度回転が起こったり、上下方向の流動が生じて、見掛上回転が停止していてもフレックルを生成するので、完全に防ぐためには、ケーブル、ブスなどを十分な共軸 (coaxiality) 配置とし、かつ電流ループを最小にすることにより、漏洩磁束による磁場強さの方向による不均一性の排除が最も重要と考えられている⁸²⁾。

また前述のように、ガス発生による固液共存域での流動や、密度逆転 (液相側濃縮層) による流動などもフレックルの成因となる。換言すれば凝固過程での流動現象を最低におさえるよう、溶解条件、電極準備などに配慮が必要である。

7. 結 言

以上、真空溶解に関連する諸項目について概説した。E S R、電子ビーム溶解、プラズマ溶解など新しい溶解技術が開発され、一部これらの溶解法に移行した分野も

あるが、ジェットエンジン、航空機、宇宙関係、原子力、核燃料関連機器など高度の信頼性を要求される分野で使用される材料に対しては、いぜん真空溶解が最も効果的な製造方法である。大容量真空溶解設備開発当初に経験された、誘導炉での耐火物の問題、アーク炉における偏析などの問題点については、数多くの研究の結果、しだいに解決され、現在は非常に安定したプロセスとして確立されている。

今後とも、高度の信頼性の必要とされる分野は拡大の傾向をたどるであろうし、真空溶解はこの分野に欠くことのできぬ技術として重視されるものと考えられる。

文 献

- 1) F. SPERNER and H. C. CHILD: Trans. Vac. Met. Conf., (1967), p. 73~121
- 2) W. Von BOLTON: Z. Elektrochem., 45(1905), p. 11
- 3) W. ROHN: German Patent 345, 161(1918)
- 4) F. N. DARMARA: Trans. Vac. Met. Conf., (1967), p. 343~359
F. N. DARMARA: J. Metals, 19(1967) 12, p. 42~48
- 5) W. ROHN: J. Inst. Metals, 42(1929) Vol. 1 p. 1909
- 6) H. C. CHILD and G. T. HARRIS: JISI, 193 (1958) Dec. p. 414~431
- 7) 日本鉄鋼協会、特殊鋼部会報告 “鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩” (1969)
- 8) Iron Age: 20(1960) Oct., p. 114
- 9) J. D. NISBET: Trans. Vac. Met. Conf., (1967), p. 15~36
- 10) B. P. HUDSON: Trans. Vac. Met. Conf., (1963), p. 103~109
- 11) R. SCHLATTER and A. SIMKOVICH: Trans. Vac. Met. Conf., (1966), p. 338~369
- 12) R. SCHLATTER and A. SIMKOVICH: Blast Furn. Steel Plant, 54(1966), p. 1029~1041
- 13) Blast Furn. Steel Plant., 57(1969), p. 660~661
- 14) C. P. MUELLER and D. W. COATE: Trans. Vac. Met. Conf., (1969), p. 629~650
- 15) The British Steelmaker, (1969) Dec., p. 14~16
- 16) S. J. NOESSEN: Trans. Vac. Met. Conf., (1967), p. 503~550
- 17) W. W. DYRKACZ: J. Metals, 9(1957) 12, p. 1513~1516
- 18) T. KATO and K. MATSUDA: Trans. Vac. Met. Conf., (1967), p. 49~71
- 19) 成田貴一: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2253~2272
- 20) O. WINKLER: Met. Rev., 5(1960) 17, p. 1~118
- 21) H. KNÜPPEL und F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962) 11, p. 729~743
- 22) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 148, p. 158, [丸善]
- 23) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 386~393
- 24) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Elect. Furn. Steelmaking, 11(1963), p. 124
- 25) W. A. FISCHER und A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw. 31(1960), 7, p. 411~417

- 26) T. SAITO: Proc. 4th Int. Conf. Vac. Met. (1973), p. 3~7
- 27) R. D. PELKHE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 844~855
- 28) L. von BOGDANDY, W. DICK, and I. N. STANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 329~337
- 29) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974) 6, p. 361~365
- 30) K. DAVID und J. A. SCHMITZ: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 215~217
- 31) 不破 祐, 萬谷志郎, 篠原忠広: 鉄と鋼, 53 (1967), S 328
- 32) 鈴木 鼎, 伊藤洋平, 森 一美: 鉄と鋼, 54 (1968), S 439
- 33) 不破 祐, 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男: 学振第19委報告 No. 8937(1969), No. 9036(1970)
- 34) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 58(1972), p. 254~266
- 35) J. A. SCHMITZ: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), 4, p. 373~379
- 36) F. SPERNER und G. PERSSON: Stahl u. Eisen., 82 (1962), p. 1099~1105
- 37) K. BUNGARDT und K. TRÖMEI: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964) 8, p. 725~737
- 38) 日本學術振興會製鋼第19委員會編: 製鋼反応の推奨平衡値, p. 2, p. 26, [丸善]
- 39) A. V. BRADSHAW and F. D. RICHARDSON: Iron Steel Inst. Spec. Rep. 92(1965), p. 24~44
- 40) J. F. ELLIOTT: Electric Furn. Proc., (1971), p. 12~17
- 41) G. J. M. KINSMAN, G. S. F. HAZELDEAN, and M. W. DAVIES: JISI, 207(1969), p. 1463~1478
- 42) P. V. DANKWERTS: Ind. Eng. Chem., 43 (1951), p. 1460~1467
- 43) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 314~326
- 44) T. KRAUS: Trans. Vac. Met. Met. Conf., (1963), p. 50
- 45) K. R. OLEN, L. S. GONANO, and E. L. HECK: J. Metals, 22(1970), 7, p. 36~41
- 46) G. H. J. BENNETT, H. T. PROTHEROE, and R. G. WARD: JISI, 195(1960) June, p. 74~180
- 47) K. E. ÖBERG, S. EKETORP, I. ISAKSSON, C-G. NILSSON, and A. S. JAIN: Jernkont. Ann., 155 (1971), p. 251~260
- 48) A. G. COVEN and J. A. CHARIES: JISI, 209 (1971) 1, p. 37~45
- 49) V. D. SEHGAL: JISI, 207(1969) Jan., p. 95~102
- 50) V. D. SEHGAL: JISI, 207(1969) Nov., p. 1507~1511
- 51) V. D. SEHGAL: JISI, 208(1970) Aug., p. 760~764
- 52) A. G. QUARRELL: BISI, 7597, Aug. (1969) (Met. ABM, 25(1969) May, p. 327~341)
- 53) R. S. CREMISIO: Electric Furn. Proc. (1971), p. 19~29
- 54) V. D. AZBUKIN, V. M. ANTIPOV, and A. B. SERGEEV: STAL in English, (1968) Apr., p. 311
- 55) B. G. CHERNOV and P. Ya AGREV: STAL in English, (1968) Nov., p. 939~941
- 56) M. OLETTE: Proc. 4th Int. Conf. Vac. Met., (1973), p. 29~34
- 57) M. OLETTE: Proc. AIME Int. Symp. Phys. Chem. Process Metall., (1959), p. 1065
- 58) H. SCHENK and H. H. DOMA LSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 753~760
- 59) W. E. DUCKWORTH and B. APPELBY: BISRA Report MG/G/107/62(1962)
- 60) W. A. EISCHER and M. DERENBACH: Arch. Eisenhüttenw., 33(1964) 307, p. 391
- 61) M. ONILLON and M. OLETTE: Proc. C.I.A.V.I. M., (1967), p. 55
- 62) M. ONILLON and M. OLETTE: Competus Rendus Ac. Sc. Paris., 261(1965), 3597 (Cu); 263 (1966), 1122, (Ni); 264 (1967), 46, (Cr); Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 6(1969) 245, (Sn)
- 63) R. THIELMAN: Report DEW (to be published, 1973)
- 64) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974) 8, p. 509~515
- 65) W. K. LEWIS and K. C. CHANG: Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 21(1938), p. 127~138
- 66) P. C. CARMAN: Trans. Faraday Soc., 44(1948), p. 529~536
- 67) R. G. WARD: JISI, 201(1963) 1, p. 11~15
- 68) N. D. OBRADVIC and G. H. J. BENNETT: J. Inst. Metals, 97 (1969), p. 186~190
- 69) O. KUBASCHEWSKI and E. LL. EVANS: Metallurgische Thermochemie (1959)
- 70) R. G. WARD and T. D. AURINI: JISI, 204 (1966), p. 920~923
- 71) R. J. TAYLOR and W. J. McELHANEY: Trans. Vac. Met. Conf., (1966), p. 289~303
- 72) J. S. HUNTINGTON: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1967), p. 413~432
- 73) R. SCHLATTER: Trans. Vac. Met. Conf., (1968), p. 333~354
R. SCHLATTER: Blast Furn. Steel Plant., 57 (1969) 1, p. 19~28
- 74) S. C. MYERS: Trans. Vac. Met. Conf., (1969), p. 349~356
- 75) C. C. HANSON: Trans. Vac. Met. Conf., (1969), p. 519~532
- 76) R. R. DeHAVEN: Trans. Vac. Met. Conf., (1968), p. 533~544
- 77) R. SCHLATTER: J. Metals, 22(1970) Apr. p. 33~39
- 78) R. SCHLATTER: J. Metals, 24 (1972) May, p. 17~25
- 79) 朝熊利彦: 鉄と鋼, 59 (1973) 3, p. 508~531
- 80) 真空誘導溶解炉 FMI シリーズ (日本真空技術)
- 81) 林 主税, 村松宏司: 真空技術講座 9, 「真空冶金」(1965)[日刊工業]
- 82) R. SCHLATTER: J. Vac. Sci. Technol., 11(1974) 6, p. 1047~1054
- 83) J. PRESTON: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1967), p. 569~588
- 84) J. W. TROUTMAN: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1967), p. 599~613
- 85) J. VIOLA, W. BURKEY, and R. TAYLOR: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1967), p. 477~488
- 86) W. A. FAUST and G. W. LAKE: Trans. Vac. Met. Conf., (1968), p. 403~414
- 87) T. E. BUTLER and R. P. MORGAN: Trans.

- Vac. Met. Conf., (1960), p. 49~63
- 88) 33/The Magazine of The Metals Producing Ind., 3(1965) 7, p. 71~79
- 89) G. R. MUMAU and W. B. AUFDERHAAR: J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972) 6, p. 315~317
- 90) C. F. REBHUN, J. L. REDMOND, and J. B. SHAW: Iron Steel Eng., 44(1967) 12, p. 97~100
- 91) A. N. MOROZOV: Proc. 4th Int. Conf. Vac. Met. (1973), p. 8~12
- 92) K. BUNGARDT and H. VOLLMER: Stahl u. Eisen, 82 (1962) 7, p. 401~419
- 93) A. SIMKOVICH: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1967) p. 361~375
- 94) 鎌倉正孝, 高木政明, 三浦 茂, 石川英次郎: 鉄と鋼 62(1976) 14, p. 1823~1832
- 95) 鈴木慎一, 高橋 徹, 辛島一生, 河合重徳: 鉄と鋼, 63(1977) (特殊精錬特集号)
- 96) R. SHLATTER and A. SIMKOVICH: Trans. Vac. Met. Conf., (1966), p. 338~369
- 97) M. C. HEBEISEN, et al: NASA Report Sp-5095 (1971)
- 98) D. E. COOPER and R. J. KRLEGER: Arcs in Inert Atmospheres and Vacuum, Wiley, New York, edited by W. E. KUHN (1956) p. 57~68
- 99) D. R. CARNAHAN, et al: Trans. Vac. Met. Conf., (1959), p. 49~57
- 100) G. N. OKOROKOV, V. Ya. BOYARSHINOV, Yv, P. SHAMIL', S. A. LEIBENZON, A. I. PAKHOMOV, and A. I. POLYAKOV: Stal (in English) (1963) Jan., p. 24~27
- 101) S. SAWA, S. SHIBUYA, and S. KINBARA: Proc., 4th Int. Conf. Vac. Met. (1973) p. 129~134
- 102) A. MITCHELL: Ironmaking Steelmaking (Quarterly), (1975) No. 3, p. 198~204
- 103) R. S. CREMISIO: Trans. Int. Conf., (1967), p. 635~674
- 104) R. C. BUEHL and J. K. McCAULY: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1967), p. 695~709