

Fig. 3. Relation of molten metal pool depth and current.

#### 6.2 介在物の粒度分布におよぼす電圧の影響

エレクトロスラグ溶解した鋼塊の1つの特徴として非金属介在物が減少することが挙げられる。この介在物の分離機構として、1)溶鋼滴がスラグ層を落下する途中において分離される。2)溶鋼プールにおいてスラグ層へ浮上分離される。この2点が考えられる。そこで先に40Vおよび50Vの電圧で溶解を行なった鋼塊について介在物の粒度分布状態を調べた。測定は清浄度測定用の格子( $20 \times 20$ )中に入ったものの粒度を調べ 60 視野3回の平均をとつた。Table 2にその結果を示す。

定常層とは一定の電流電圧で溶解が行なわれ水冷凝固された部分で急冷層とは溶鋼プールの深さを測定するために鉄片を投入して溶鋼が攪拌、急冷された層である。定常層では  $5\mu$  以上の介在物は外側より中心部に向つて減少しているが急冷層ではその傾向はみられない。

溶湯は layer by layer に凝固しているために溶湯状態に保たれる時間は中心から周辺に行くにつれて短くなっている<sup>10)</sup>。したがつて介在物がストークスの法則にしたがつて浮上しているため中心部よりも外周部の方が粒度の大きな介在物が多くなつたと推定される。しかし急冷層においては攪拌凝固されるためこの法則にしたがつていない。

また溶解電圧が 50V になれば  $10\mu$  以上の介在物は非常に少なくなつた。これは粒度の大きな介在物は溶鋼プールに落下してくるまでにすなわちスラグ層で分離されるものと思われる。

#### 7. 結 言

エレクトロスラグ再溶解法における溶解時の現象について実験を行なつた結果、次のようなことが推定される。

- a) 鋼塊は電流変動、電極寸度などに影響され  $D/d$  が大きくなるにしたがつて電流密度を増す必要がある。
- b) 溶鋼滴の大きさは約 12mm 程度の球と推定され

る。

c) スラグの運動はスラグ表面において中央から外周に向つて流れている。

d) 溶解速度は電圧が 50V になれば 40V におけるよりも約 17% 速くなるがプールの深さは浅くなる。また電圧が一定であれば溶鋼プール深さは大体電流に比例して深くなる。

e) 介在物はストークスの法則にしたがつて浮上分離されているが粒度の大きいものはスラグ層中でも分離されていると思われる。その分布は外周の方に粒度の高いものが多い。

#### 文 献

- 1) A. F. TREGUBENKO, S. A. LEIBENZON: エレクトロスラグ再溶解法(昭39-5) 日ソ通信社
- 2) N. ROBINSON and J. A. GRAINGER: Metallurgia, 67 (1963) 4, p. 161
- 3) B. E. PATON and B. I. MEDVAR et al: Iron and Steel, 34 (1961) 3, p. 102
- 4) B. I. メドワル, Yu. V. ラタシュ: ソ連冶金技術シリーズ, No. 1
- 5) 出口, 吉村, 他: 鉄と鋼, 50 (1965) 4, p. 791
- 6) 草道, 成田, 他: 鉄と鋼, 50 (1965) 4, p. 802
- 7) 実用金属便覧: p. 179
- 8) I. A. GAREVSKIKH, Yu. A. SHUL'TE et al: Stal in English, (1962) 1, p. 32
- 9) V. V. TOPILIN, M. M. KLYUEV et al: Stal in English, (1963) 9, p. 700
- 10) 西原, 八木, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 2, p. 144

#### (92) 交流小型エレクトロスラグ再溶解炉による反応機構の検討

(エレクトロスラグ再溶解法に関する基礎的研究—I)

神戸製鋼所, 中央研究所

成田 貴一・○伊藤 孝道

松本 重喜

Slag-Metal Reaction in the Electro-Slag Remelting Process.

(Fundamental studies on electro-slag remelting—I)

Kiichi NARITA, Takamichi ITO  
and Shigeki MATSUMOTO.

#### 1. 緒 言

エレクトロスラグ再溶解 (ESR) 法は金属、特に鉄鋼材料の品質を改善する目的でソ連のウクライナ科学アカデミー, E. O. PATON 電気溶接研究所において開発された技術であり、本法を適用することにより、均一な凝固組織を有する鋼塊が得られ、Oならびに S は減少し、非金属介在物の少ない清浄度のすぐれた鋼材が得られる

Table 1. Chemical composition of electrodes. (%)

No.	C	Si	Mn	P	S	O	N	Added element
1	0.25	0.25	0.46	0.013	0.018	0.0023	0.0044	—
2	0.23	0.31	0.70	0.006	0.009	0.0105	0.0066	Cr 0.60
3	0.24	0.36	0.72	0.005	0.009	0.0099	0.0086	Ni 0.49
4	0.27	0.33	0.68	0.005	0.009	0.0078	0.0074	Ti 0.47
5	0.27	0.32	0.69	0.006	0.009	0.0079	0.0069	W 0.34
6	0.25	0.34	0.61	0.006	0.010	0.0060	0.0124	V 0.51
7	0.26	0.36	0.72	0.006	0.010	0.0089	0.0072	Nb 0.51
8	0.26	0.43	0.84	0.006	0.010	0.0023	0.0036	Al 0.77
9	0.26	0.34	0.68	0.006	0.010	0.0063	0.0063	Mo 0.47
10	0.22	0.45	0.69	0.032	0.019	0.0078	0.0057	Y 0.49
11	0.29	0.27	0.54	0.009	0.015	0.0070	0.0060	Ta 0.56
12	0.29	0.32	0.61	0.006	0.017	0.0069	0.0023	Zr 0.43
13	0.78	0.25	0.50	0.015	0.022	0.0026	0.0066	—

Table 2. Chemical composition of slags. (%)

Slag \ Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	FeO	P	S	TiO <sub>2</sub>
G80	37.44	13.12	7.49	16.04	10.89	0.05	6.57	4.30	0.032	0.008	3.66
FTs7	38.47	0.55	17.95	2.74	14.86	1.36	6.09	—	0.064	0.007	—
AN22	18.86	17.61	6.24	15.16	11.32	3.14	20.38	—	0.098	0.037	—
AN8	41.08	12.28	15.50	8.43	4.61	—	15.24	1.57	0.070	0.010	2.50
ANF6	—	34.75	—	0.34	—	—	63.00	—	<0.001	0.013	—
ANF7	—	—	—	19.40	—	—	72.94	—	0.020	0.024	—
48OF6A	—	25.27	—	20.09	—	—	54.47	—	0.021	0.022	—
48OF6	—	25.89	—	20.42	3.76	—	48.36	0.86	0.108	0.042	—
48OF6C	—	23.34	—	21.49	9.80	—	39.05	1.87	0.102	0.064	—
AN25	7.75	—	—	16.56	5.01	—	33.75	—	0.058	0.023	34.84

と言わされている<sup>1)~3)</sup>。

しかしながら前報<sup>4)</sup>において ESR 時における溶鋼の清浄化作用ならびに脱酸効果は使用的電源(交、直流)の種類、スラグおよび電極材の化学成分組成ならびに再溶解条件などによつて著しく左右されることを明らかにし、ESR 法によつて材質の向上をはかるためには、まず上記の諸点について統一的な見解を明確に把握する必要のあることを指摘した。そこで ESR 法に関する基礎的研究の一環として本報においてはまず再溶解過程における各種合金元素の挙動について検討をおこなつた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 電極材

100kVA 塩基性高周波誘導炉を用いて炭素鋼(0.30% C)を溶製し、これに Ni, W, Mo, Cr, V, Nb, Ta, Y, C, Ti, Zr および Al などを添加したのち、溶鋼を 100kg 丸型鋳型に鋳込んだ。このようにして造つた鋼塊を直径 11mm および 13mm に鍛造し、電極材として用いた。それらの電極材の化学成分組成を示すと、Table 1 のとおりである。

### 2.2 スラグ

スラグはソ連のエレクトロスラグ溶接用スラグ規格<sup>1)</sup>に準じて溶製した AN 22, FTs 7, AN 8, 48-OF-6, ANF 6, ANF 7, AN 25 ならびに市販ユニオンマルトコンポジション G80、さらに当所において調製した 48-OF-6A および 48-OF-6C の 9 種類を用いた。これらのスラグの化学成分組成を示すと Table 2 のとおりで

Table 3. Slag stability coefficients of various oxides.

Oxide	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO
Mi	2.16	1.61	1.37	1.14	1.00	0.71	0.26

Table 4. Slag stability of the slags used in this experiment.

Slag	FTs7	AN8	G80	A N22	ANF6	48-OF-6	ANF7
Ss	1.1	1.2	1.4	1.5	1.7	1.8	2.0

あり、スラグはいずれも使用前に十分よく乾燥して使用した。

### 2.3 再溶解

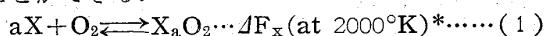
底面の内径 35mm、高さ約 200mm、テーパー 1/40 の水冷銅ルツボを用い、32kVA の交流トランスを使用して溶解電圧約 30V、溶解電流約 280A、電極材の溶解速度約 100g/min のもとで ESR をおこなつた。なお再溶解の始めには点弧材として炭素鋼の切屑と、また始動スラグとして AN 25 を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 O の挙動

本実験結果によれば、再溶解材中の O 量はスラグおよび電極材の化学成分組成によつてほぼ一義的に決まる。そこで実験結果の考察にあたり、スラグの化学的安定

度を  $S_s$  とし、つきのように定義する。すなわちスラグを構成している金属元素 X が(1)式の反応によって酸化物  $X_aO_2$  を生成する場合の標準自由エネルギーの変化を  $\Delta F_x$  とし、比較の基準に Si をとりあげ、  
 $Si + O_2 \rightleftharpoons SiO_2$  反応の標準自由エネルギーの変化  $\Delta F_{Si}$  をえらび酸化物  $X_aO_2$  に対する安定度係数をかりに(2)式で示すと、スラグの安定度  $S_s$  は便宜的に(3)式をもつて表わすことができる。



$$\text{一般的に, } M_i = \left( \frac{\Delta F_i}{\Delta F_{Si}} \right)^2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

M<sub>i</sub> はスラグ中の酸化物 (i) の安定度係数, N<sub>i</sub> はそのモル分率である。以上の定義にもとづいて種々の熱力学的数値<sup>5)</sup> より計算によって求めた各種酸化物の安定度係数 M<sub>i</sub> の値を参考までに示すと Table 3 のとおりであり、また上記の定義にもとづいて、本実験に使用したスラグの安定度 S<sub>s</sub> を計算した結果を示すと Table 4 のとおりである。このようにして求めたスラグの S<sub>s</sub> とエレクトロスラグ再溶解材中のO量との関係を示すと Fig. 1 のとおりであり、これより再溶解後のO量は電極材の化学成分組成とスラグの S<sub>s</sub> とによって決まることがわかる。すなわち電極材中のO量が Fig. 1 に示したO水準曲線よりも多い場合には、再溶解後の鋼塊中のO量はその曲線まで減少し、逆にO水準曲線よりも少なければ、再溶解によってO量はその水準まで増加する。

また電極材中に添加した合金元素のOに対する親和力が大きく、スラグのS<sub>s</sub>値の小さいほど、再溶解材中におけるO量は多くなり、またスラグのS<sub>s</sub>値が大きいほどO量は少なくなることがわかる。

### 3.2 Nの運動

再溶解材中のN量におよぼすスラグの影響についてはあまり明白でない。しかしながら Ti, Zr, AlなどのようにNに対する親和力の強い元素を含む場合には、エレクトロスラグ再溶解によってNの低減を図ることは困難である。

### 3・3 Sの挙動

本実験結果より脱硫比 ( $S\%/[S\%]$ ) とスラグの塩基度  $B_L$ <sup>6)</sup>との関係を示すと Fig. 2 のとおりである。この結果には実験の性格上かなりのばらつきがあるが、ANF 7 や 48-OF-6 のように  $CaO$  を含むフッ化物系スラグの脱硫力は、酸化物系スラグのそれに較べて著しく大きいことがわかる。Fig. 2において  $B_L$  が約 3・5 以上の範囲では曲線の傾きが小さくなっているが、これは  $B_L$  の計算に際し、 $CaF_2$  を中性成分と考えたことに起因するものである。なお一般の平炉操業における脱硫比が 10 程度であることを考慮すると、エレクトロスラグ再溶解は平炉よりも脱硫が容易であり、ANF 7 や 48-OF-6 のようなスラグを用いれば、 $S$  量が 0・01% 程度の電極材を用いても 40~60% の脱硫が可能である。

### 3・4 Pの挙動

本実験の範囲内においては脱リン現象は認められず、むしろスラグの種類によつては復リンする傾向が認めら

れた。これはエレクトロスラグ再溶解時における温度が比較的に高く（推定温度：約2000°K），スラグの酸化力が弱いためである。再溶解過程における合金元素の酸化を防止し、歩留りをあげるために中性または還元性のスラグを用いる必要があるので、エレクトロスラグ再溶解において脱リンを期待することは困難である。

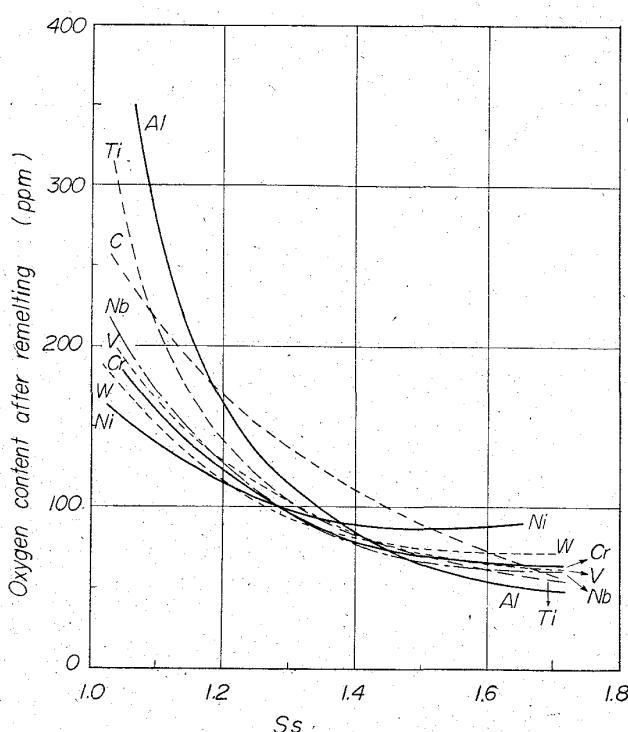


Fig. 1. Variation of oxygen content with slag stability and added element.

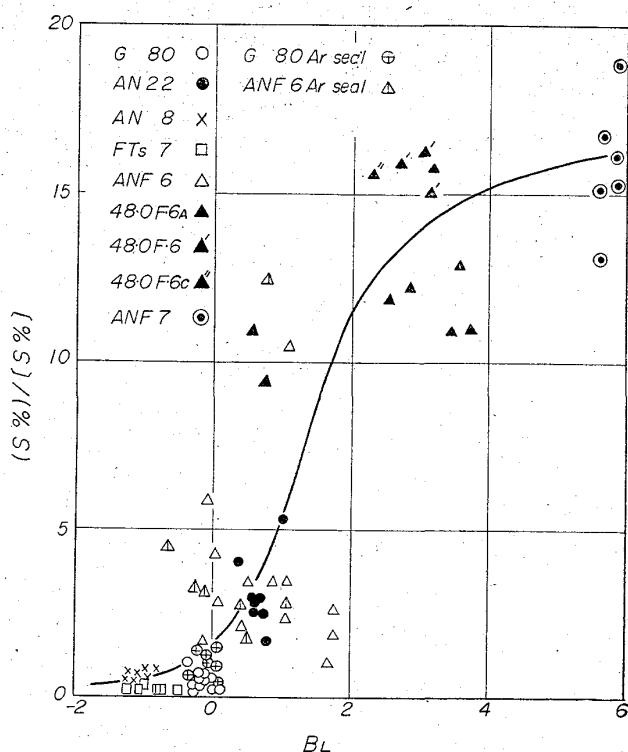


Fig. 2. Variation of sulfur distribution ratio with the basicity of slag.

\* (注) 文献<sup>3)</sup>および前報の実験結果<sup>4)</sup>より再溶解時の温度を一応約  $2000^{\circ}\text{K}$  と推定した。

Table 5. The recovery of alloying elements. (%)\*

Added element Slag	A1	Zr	Ti	Ta	**C	***Si	Y	Nb	V	Cr	Mo	W	Ni
FTs7	39	—	38	—	101	96	—	69	92	87	102	103	106
AN8	49	35	38	41	102	84	106	77	94	87	108	97	104
G80	42	33	27	36	102	96	67	82	100	102	100	97	96
G80Ar seal	42	44	27	38	—	—	53	82	—	—	—	—	106
AN22	40	—	40	—	100	76	—	100	98	100	96	100	104
ANF6	69	23	45	64	101	64	100	102	102	88	98	102	100
ANF6 Ar seal	79	26	53	73	—	—	67	100	—	—	—	—	106
48OF6A	68	—	47	—	100	48	—	94	106	88	89	103	94
48OF6	70	—	49	—	—	—	—	70	—	—	—	103	106
ANF7	49	—	55	—	101	—	—	100	98	97	89	102	108

\* electrode=100%, \*\* recovery in the case of 0.8%C steel, \*\*\* recovery in the case of 0.3%C steel.

### 3.5 合金元素の歩留り

電極材を基準にして再溶解材中における合金元素の歩留り率を計算した結果を示すと Table 5 のとおりである。なお Table 5 において、合金元素はOに対する親和力の大きなものから順に左から右に、また S<sub>s</sub> は上から下に順次大きくなるようにならべた。この結果からあきらかなように、炭素鋼中には規格成分上 Si, Mn が含まれているので、炭素鋼にいろいろな合金元素を添加した場合、Oに対する親和力が Cr よりも弱い元素では再溶解材中にはほぼ定量的に残り、歩留り率は約100%を示すが、Oに対する親和力の強い元素では再溶解材中における歩留り率は低くなる。なお A1 の歩留り率が一般に Ti よりも高く一見矛盾するようであるが、これは本実験に使用したスラグの大半が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分をかなり含有しているためであり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も TiO<sub>2</sub> 成分も含まないスラグ ANF 7 ではやはり Ti の歩留り率の方が A1 よりも高くなっている。各種合金元素の脱酸力に関する現在の熱力学的数値についてはなお若干検討の余地はあるが、本実験結果から、Nb のOに対する親和力は V よりもやや大きく、また Y は Nb とほぼ同程度であると推定される。再溶解時に系内を Ar 雰囲気に保持した場合には、やはり合金元素の歩留り率の向上が認められる。

### 4. 結 言

交流電源によるエレクトロスラグ再溶解法について2, 3の化学冶金学的検討をおこなつた。その結果を要約するとつきのとおりである。

(1) エレクトロスラグ再溶解後の鋼中のO量は電極およびスラグの化学成分組成によつてできる。スラグの安定度 S<sub>s</sub> が大きくなるにつれて溶解後の鋼中のO量は少なくなる。

(2) 実用鋼材の場合、Cr よりも Oに対する親和力の弱い合金元素は再溶解によつてほとんど酸化消耗せず歩留りはほぼ 100% となる。

(3) 電極材中に約 0.01% 以上の S が含まれる場合、塩基度の大きいスラグを用いることにより 40~60% の脱硫が可能であるが、本溶解法の性格上、脱リンは期待できない。

(4) 再溶解時における N 量は電極材およびスラグの化学成分組成によつてほぼきまる。

### 文 献

- 1) W. RICHLING: Neue Hütte, 6 (1961), p. 565
- 2) I. A. GAREVSKII et al.: Stal in English, (1964), Jan., p. 33
- 3) A. C. WILLIAMS: J. Iron & Steel Inst., (U.K.), (1962), July p. 581
- 4) 草道, 成田, 福原, 小山: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 805
- 5) J. CHIPMAN: Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963), p. 135
- 6) 森: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466, 金属学会誌, 24 (1960), p. 383

### (93) 介在物の生成ならびに分解挙動について

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎的研究—VI)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本信也  
川崎製鉄 四十万 小二

About the Formation and Decomposition Behavior of Inclusions.

(Fundamental studies on the nonmetallic inclusions in steels of Fe-Cr-O system—VI)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO  
and Shōji SHIJIMA.

### 1. 緒 言

クロム鋼、ステンレス鋼に生ずる酸化物介在物に関する基礎研究として、もつとも単純な Fe-Cr-O 系鋼について研究をすすめきた、最初にある特定の添加クロム領域について出現する一次生成介在物について調査し報告してきた<sup>1)</sup>。この時の添加剤としては、工業上一般にもちいられるフェロクロムを溶鉄に投入した結果であり、不純物特にシリコンの影響はさけられない。この影響を除ぐためには、添加剤として電解クロムをもちいて不純