

技術資料

UDC 669.187.26 : 669.046.587.4 : 669.046.541.55

冶金物理化学的立場からみたエレクトロスラグ
再溶融法の操業上の問題点*

井上 道雄**・小島 康**・加藤 誠***

Physico-Chemical Considerations on the Electroslag Remelting Process

Michio INOUE, Yasushi KOJIMA, and Makoto KATŌ

1. 序 論

第2次大戦後、急激な科学技術の発展、進歩にともない材料への品質要求が強まってきた。特に航空機産業、原子力工業、宇宙開発には、高品位な材料を欠かすことはできない。

鉄鋼メーカーは、高級鋼、高級合金鋼を製造するための手段として、真空誘導炉をまず開発した。しかし、いかに溶融鉄、あるいは合金から不純物を除去しても、通常の造塊法では凝固過程における偏析、2次介在物の生成を防ぐことはできなかつた。凝固速度を制御することにより、偏析を少なくする目的で、真空アーク再溶融法(VAR)が西側諸国でまたエレクトロスラグ再溶融法(ESR)が東側諸国で開発され実用化された。

特殊溶解法、例えばVARについては、朝熊¹⁾によつて、また、上記溶解法の比較²⁾及び製造されたインゴットの機械的性質あるいは、マクロ及びミクロ構造^{3)~15)}についてはすでに多くの解説がなされてきている。

ESRの場合よく知られている様に、再溶解すべき鋼を消耗電極として、CaF₂系スラグに浸析し、通電し、スラグのジュール発熱を利用して再溶解を行なう。この時、スラグの温度は1800~2000°C¹⁶⁾¹⁷⁾程度と測定されており、消耗電極の先端の溶鉄の温度もこの温度に近いと推定されるので、VARの場合の溶鋼の温度が、消耗電極の融点より15~40°C高い¹⁸⁾ことと比べると大きな相異がある。

著者らはここで、ESR法の解説を試みるものではない。著者らの小型ESR実験を通して得た経験では、ESR法によつて、再溶解されたインゴット中の諸元素の濃度関係は、溶解条件が同じであれば、予想に反し、再現性が良い。したがつて、多くの研究者によつて示された個々の論文の生のデータにかなり信頼がおけるも

のと思われる。

実験室的な小型の場合と、実際操業の大型の場合の再溶解では、例えば溶解速度と極性の関係、あるいは、脱硫率などに全く逆の結果が認められ、個々の論文を理解する上で混乱が生ずることもあつた。また、小型の装置を用いての実験結果から大型装置へ応用する時の参考になるとも考えられたので、現在著者らが集め得た論文から生のデータを取り出し相互に比較した。

ESRによつて製造されたインゴットの性質に関するデータは、ESR法の研究では最も重要であるがこれに関しては次の機会に報告することにし、ここでは第1の試みとして、溶解条件、および溶解時の各種元素の挙動を重点的に取り上げた。

2. 再溶解条件について

ESRの基本的原理は、1930年代R. K. HOPKINSの patentsとして知られている。しかし、技術的発展は、ソ連の研究者達によつて、20年以前からなされてきた。

この操業法は液体スラグを通過する電流の発熱によつて行なう通常小型の再溶解装置では、モールド1ヶに対し、消耗電極1ヶを用いるが、インゴットが巨大化されたり、またその断面が矩形では、複数の消耗電極が用いられる(図1)⁹⁾。

これまでに見られる操業条件を一括して表1に示した。

消耗電極の溶解から凝固するまでには、次の過程がある。

1. 電極棒表面の溶鉄の薄い層
2. 先端での滴生成
3. 滴のスラグ層の落下
4. メタルプール
5. 凝固過程

更に、スラグ直上部の電極表面の酸化、及びスラグ成

* 昭和49年4月17日受付(依頼技術資料)

** 名古屋大学工学部(Nagoya University, Furō-cho, Chikusaku Nagoya 464)

*** 国立名古屋工業技術試験場(The Nagoya Government Industrial Research Institute)

表 1. 操 業 条 件

文献	極 性	ス ラ グ 組 成	電極径 (mm)	インゴット 径 (mm)	電 流 (kA)	電 圧 (V)	溶解速度 (kg/min)
18	A C	$\text{CaF}_2 + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$	25	50	0.65	20	
19	A C & D C	$\text{CaF}_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaF}_2 + 5, 20, 30\% \text{CaO}$	25	45	0.6	20	
20	A C & D C	$\text{CaF}_2 + (0 \sim 25\%) \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaF}_2 + (0 \sim 25\%) \text{CaO}$	32	64	1.05~1.30		0.078~0.108
21 & 22	A C & D C	$\text{CaF}_2 + 25\% \text{Al}_2\text{O}_3$	38	80	(-) 1.15 (+) 0.96 A C 0.83	23 23 25.8	0.145~0.23 0.156 0.21~0.25
23	D C (-) A C	$\text{CaF}_2 + 25\% \text{Al}_2\text{O}_3$	r_e/r_i = 1/10~1/20	165 200×850 etc.	5 15	50 50	
24	D C	$\text{CaF}_2 + (1, 10, 25\% \text{Al}_2\text{O}_3)$	30	65	0.9	24	0.102~0.108
25	D C (-) A C	CaF_2 $\text{CaF}_2 + 25\% \text{Al}_2\text{O}_3$	32	50.8	0.7~1.05	23~25	0.126
26		ANF-6 AN-291	80	140	2.5	45	1.08
27	D C (-)	CaF_2 -30% Al_2O_3 CaF_2 -40% Al_2O_3 -17% CaO -13%- MgO 同 上	178×430 204×430 114×254	280×510 280×510 178×356	9.6	40~44	5.85
28		ANF-6	80×150	200~250			
29	A C	ANF-6 etc. その他 溶接用フラックス	11~13 140 260	35 200 360	0.28 4~7 7~8	30 30~40 35~50	0.1 1~3 3~5
30		ANF-6		100 250 300	1.2 4.2 6.0	40 45 55	
31		CaF_2 -35% Al_2O_3		750	23	45	
32	D C (-) A C	CaF_2 -35% Al_2O_3 $\text{CaF}_2, \text{CaF}_2 + 33\% \text{Al}_2\text{O}_3$ etc.	140 140	175 175	114kVA 8 65		
33		ANF-6, ANF-1P ANF-6, AN-29	160 200×200	300 425	5.5 7~8	60 60~70	
34	A C	CaF_2 - Al_2O_3	280 450	360 570	9 14	50 55	5.25 11.1
35	D C (-) A C	CaF_2 - Al_2O_3 -Oxide		102 178			
36		CaF_2 - Al_2O_3 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO -(MgO)	236	460×640			電極数 1 " 2
37		$\text{CaF}_2, \text{CaF}_2$ -35% Al_2O_3	50, 60, 70 90	90 150	1.25~2.05 1.5~3.5	30~35 30~40	0.58~0.86 0.6~1.2
38		CaF_2 - Al_2O_3		425			

kWh/ kg	スラグ量	鋼 種	雰 囲 気	備 考
			Ar	$\epsilon_S^X \cdot e_S^X (X = \text{Ni, W, Co, Cu, V, Nb, Cr})$ 1 635°C
		0.39%C · Steel En 19	Ar+H ₂ O	極性と[H] スラグ組成と[H]
		Armco iron	Ar	滴の大きさと極性 界面での過電圧の測定
1.9~3.0 2.3 1.35	700 g	AISI 4340	Air Ar	溶解速度と極性 熱収支
		(Fe-C) (Fe-Al)	Air	プール深さと凝固速度 介在物の浮上除去
1.27	4cm深さ	純 鉄	Air	スラグの融点とスラグスキンの状態 スラグスキン中のガス気泡の生成
0.87~1.31	600 g	Ferrovac E. AISI 4340, 321	Ar	酸化物系介在物の分布 物質移動と界面
				溶解速度とインゴット表面介在物の分布
1.09~1.20		18Ni-Steel Renc 41 Udimet		機械的性質, 介在物の分布 合金元素の歩溜まり 純 Ti, Ti-6Al-4V の溶解
1.2		Shkh 15 Shkh 15SG		Siの酸化, 脱研, その他の元素の挙動 インゴット中介在物の組成
1.4 1.56~2 1.15~1.36	50 g 40~50 kg	C-Steel S 50C SKH 9 etc.	Air Ar	溶解条件の検討 脱硫, 脱酸の機構, 介在物の分布 機械的性質
		ベアリング鋼		電流変化とスラグスキンの厚み
1.5		Ni-Cr-Mo-V 鋼		各種元素の濃度変化 介在物の分布, 凝固条件の検討 機械的性質
	55 kg 4~8 kg	Cr-Mo 鋼 AISI 52100		各種元素の挙動 特に脱硫について
		ChMTU 5319 (Cr : 13%, Ni, W...)		硫黄とスラグ成分, 非金属介在物 機械的性質
1.43 1.16	35 kg 110 kg	13Cr S.S high Speed 鋼 Const. 鋼		化学組成の変化
		各種特殊鋼	Ar Air	Ti の挙動, N, H, O の分布 機械的性質
1.7~1.9 1.3~1.4		Shkh 15 40Kh NMA 12Kh 2N4A		介在物の組成 インゴットの micro, -macro structure
1.0~1.39 1.25~1.94	50~100 mm (深さ) 80~110 mm	AISI 316, Hastelloy X Ni-20Cr		インゴット径と最適電流 スラグ組成とスキンの厚み, 操業条件 熱の収支
				介在物の種類と場所, 大きさ 介在物の浮上除去

文献	極 性	ス ラ グ 組 成	電極径 (mm)	インゴット 径 (mm)	電 流 (kA)	電 圧 (V)	溶解速度 (kg/min)
39	DC (-) AC	ANF-1P (CaO=5%)	40	100 230	$\begin{pmatrix} 1.0 \sim 1.4 \\ 2.2 \sim 2.4 \\ 8.3 \sim 8.5 \\ 9.5 \sim 9.8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 35 \sim 37 \\ 36 \\ 63 \sim 77 \\ 50 \sim 60 \end{pmatrix}$	
40	AC	CaF ₂ -(0, 10, 20, 30%)CaO	15.9	32	0.45	20	0.055~ 0.063
41	AC	CaF ₂ -(5, 10, 20%)CaO	75	150	2.5~2.75	30	0.66~0.82
42	DC	CaF ₂ -20%CaO	25.4	50.8	$\begin{pmatrix} 0.75 \\ 0.58 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 20 \\ 13 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.17 \\ 0.097 \end{pmatrix}$
43	AC (DC AC)	CaF ₂ , CaF ₂ +(15, 30%)CaO $\begin{cases} \text{CaF}_2\text{-}30\%\text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{CaF}_2\text{-}30\%\text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{CaF}_2\text{-}15\%\text{CaO-}15\%\text{Al}_2\text{O}_3 \end{cases}$	$\begin{pmatrix} 28.5 \\ 28.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 35 \\ 75 \\ 75 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.4 \sim 0.6 \\ 1 \sim 1.2 \\ 1 \sim 1.2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 20 \\ 30 \sim 40 \\ 36 \end{pmatrix}$	
44	DC	CaF ₂ -40%CaO CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃	$\begin{pmatrix} 130 \sim 170 \text{ } \phi \\ 350 \sim 415 \text{ } \phi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 220 \sim 270 \text{ } \phi \\ 550 \sim 625 \text{ } \phi \end{pmatrix}$			
45 46	DC	CaF ₂ -30% Calciumaluminate CaF ₂	$\begin{pmatrix} 25 \\ 38 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 57 \\ 82.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.68 \\ 1.2 \end{pmatrix}$	23~25	
47	DC	CaF ₂ (0, 20, 40%)CaTiO ₃	25	58.5	$\begin{pmatrix} (-)0.68 \\ (+)0.63 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 23.5 \\ 22.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.078 \sim 0.12 \\ 0.09 \sim 0.12 \end{pmatrix}$
48	AC	CaF ₂ -(0~12%)AlF ₃ CaF ₂ -(0~20%)LaF ₃ CaF ₂ -(0~30%)YF ₃	32	57	1.7	24	0.12
9	AC	CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃	25, 36, 65	100	0.6~1	26/40	0.18~0.3
49	DC & AC	CaF ₂ CaF ₂ -15%CaO-15%Al ₂ O ₃	12.5	50.8	0.6	14	
50		CaF ₂ -10%CaO CaF ₂ -10%CaO-10%Al ₂ O ₃	$\begin{pmatrix} 18 \\ 60 \end{pmatrix}$	100	$\begin{pmatrix} 0.65 \\ 0.55 \\ 1.8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 27 \\ 25 \sim 35 \end{pmatrix}$	0.06
51	DC AC	CaF ₂ -10%CaO-20%Al ₂ O ₃	30	$\begin{pmatrix} 50 \\ (\text{liv, ins.}) \end{pmatrix}$	0.53	$\begin{pmatrix} (-) \\ 23(+) \\ \text{AC} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.09 \sim 0.113 \\ 0.043 \sim 0.065 \\ 0.12 \sim 0.138 \end{pmatrix}$
52	DC AC	CaF ₂ -Al ₂ O ₃ (10, 20%, CaO) CaF ₂ -CaF-30%Al ₂ O ₃	30	50	0.53	23	
53		CaF ₂ -base Al ₂ O ₃ , CaO Fe ₂ O ₃	50	100	0.9~1.0	30~35	0.47
54	DC & AC	CaF ₂ -15%CaO-15%Al ₂ O ₃	70	100	1.6	22~26	0.16
16	AC	CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ +SiO ₂	57	95	1.55	26	0.11
55		CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ +SiO ₂	80	200	2~4	40~44	

kWh/ kg	スラグ量	鋼 種	典 困 気	備 考
		Armco iron 74 NMDG		電極侵析深さと介在物 脱硫と極性
2.72	60 g	Free cutting Steel	CO/CO ₂ Air	インゴット中 S 濃度の変化 ($P_{O_2} = \text{Const}$) (S)/[S] の検討
1.7~1.9		同 上		各界面での S の移動速度 各過程の S 濃度
1.3~1.5	25~45 mm 深さ	AISI 1020		熱収支, 溶解速度と極性 電極直下の温度測定
	80~100 g	AISI 316 SAE 8620	Ar Ar Air	スラグの前処理と [H] (CaO) と [H] AC と DC における [H] の比較 P_{H_2O} と [H]
0.9~2.4		18/8 Ti, Ni Alloy 18/8 Mo Ball Bearing etc.	Ar Air	V AR, E SR の非金属介在物の比較 スラグ量と消費電力, 反応界面の決定
	4 cm 深さ	AISI 1018 AISI 321 (S.S)		45) 熱収支, 電極棒の温度勾配 46) 極性, live or Insulated mold の抵抗, 電流経路
2.22~3.41 2~2.6		AISI 321	Air Air+O ₂	Ti 酸化の機構 Ti 酸化防止の手段
2.34	300 g	Hastelloy X AISI 321, 4340		スラグの電気伝導度 E S W の時の効果, スラグの適用範囲
1.44~2.22				操業法の解説, スラグの諸物性値 操業条件の検討
	100 g	Remko iron	Air Wet air	極性と [H] DC の Start 時の放電効果 添加酸化物と [H]
4.2~4.9	1/10 (インゴッ ト) 1.2 kg	SIS 2242 (工具鋼) 18-8 S.S		スラグ成分と介在物
1.8~2.3 3.1~4.7 1.5~1.7	2.5 kg	Const Steel		極性, モールド型式と溶解速度 (m, r) m, r と供給電力及びスラグ量
		Const Steel	Ar Air	極性と脱硫, スラグ組成と脱硫率 モールドタイプと脱硫率, 反応機構
1.2		Ferro Chrom (70%)		Fe-Cr 鋼中介在物のタイプ, 分布, 操業法
3.6~4.3	1.5 kg	高速度鋼		メタルプールを通しての S の移動と極性
6.1	1 kg	C 103, Cr 1.35 Si 0.35, Mn 0.37	Ar	スラグおよびインゴットの温度勾配
				α_{FeO} と (%FeO), K'_{Si} と塩基度 $K'_{Al_2O_3}$ と塩基度, 酸素の移動

文献	極 性	ス ラ グ 組 成	電極径 (mm)	インゴット 径 (mm)	電 流 (kA)	電 圧 (V)	溶解速度 (kg/min)
56 57	A C	$\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$	100	240 (etc)	3~4	45~50	1.6~2.3
58		$\text{CaF}_2\text{-5\%CaO-(1, 5, 10, 15\%Al}_2\text{O}_3\text{ANF-6)}$	200	425	7~7.5	61	2.3 3.8
59	D C & A C	$\text{CaF}_2\text{-10\%CaO-10\%Al}_2\text{O}_3$	230 (etc)	302	230kVA	A C (-) (+)	4.1 4.5 3.1
60		$\text{CaF}_2\text{-30\%CaO-30\%Al}_2\text{O}_3$	353	432	12		
61		$\text{CaF}_2\text{-15\%CaO-15\%Al}_2\text{O}_3$	178	254			
62	D C A C		120 152	204	3 2.2	22 30	0.68~0.93 0.95~1.12
63			150 220 220	180 260×260 350×350	5.5 8.1 8.3	39 40 42	2.7 4.3 4.3
64	A C	$\text{CaF}_2\text{-(0~40\%CaO-(0~40\%Al}_2\text{O}_3\text{)}$					
65			50	150	1.8	41	0.59
66		LiCl-KCl(59:41)	38	76			
67			480×480 etc	max 14	40~100	1.6~7.5	1.2~1.7
68			Wire	50~150	0.65~0.7	26~28	
69	D C	CaF_2 Y_2O_3		93×175 101 89	3~3.5 4.5 6	27~35 20~22 20~22	0.45 0.6
13		$\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$	75×2	3 ton			
14		$\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$		700 kg	2.8~3	70~80	5~16.5

分の気相への移動等が、化学反応を取扱う場合に無視し得ない。

再溶解の諸条件を検討してみると、AC か DC, スラグ組成, 電極径/モールド径の比 live mold か insulated mold かなどによつて、再溶解されたインゴットの諸性質が影響を受ける。ここで簡単に、これらの相互関係を記すと次のごとくになる。

- | | | |
|-------|---|--|
| スラグ組成 | { | 化学反応 (H. N. O. S 等の除去率) |
| | | 電気伝導度 (発熱, 電力消費量) |
| ACかDC | { | 粘性, 界面張力 (インゴット表面, 介在物の除去, 溶滴の大きさ) |
| | | 電気化学反応 (スラグ/メタル界面での反応方向, over potential, elec. Capillary vibration, 等) |
| | | 溶解速度 (電圧降下による局部的発熱, |

消費電力, 設備費)

電極/モールド径比—電流密度 (反応速度, 温度)

live or insulated mold—メタルプール表面の電流密度 (同上)

このように相互に密接に関連しているので1つの条件を変えてその影響度を調べるという従来の実験的手法を用いることはできない。

発熱に重要な役割を果すスラグは, CaF_2 (pure), 2 元素 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, あるいは $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 系及び $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系, 3 元素が最も一般的である。このスラグは, 操業温度において, 適当な電気伝導を持たなければならないし, 精製されたインゴットの表面を平滑にするため, 鋼の凝固温度より 100~150°C の低い融点が必要であると同時に粘性が低いことが要求される。また溶

kWh/kg	スラグ量	鋼 種	雰 囲 気	備 考
1.4		X 5, Cr, Ni 185, C 16, X 210, Cr 12, 100 Cr 6 etc.		最適操業条件[S][Si][O]と塩基度介在物組成と (SiO ₂)
2.3 1.6				平均滴重量(7~12 g), 脱硫の機構, スラグ成分 変化, 機械的性質と[O]
0.93 0.84 1.22	13.5 kg	M2 Tod Steel		Fill ratio と消費電力 熱の収支
	37~54 kg			V, I 極間距離, 電極送り速度のモデル数式化
	2.7 kg	M-50		インゴット中 Blowhole 生成機構 Spot segregation [H][O]を少なくする為の条件
1.2~1.6 1~1.2	4.5~8.1 kg	Hastelloy		スラグ量と溶解速度 極性と m, γ , 各元素の挙動
1.3 1.3 1.4	6 kg 24 kg 42 kg	高速度鋼		凝固機構及び結晶化と操業条件 機械的性質の比較
		炭素鋼		塩基度と S の分配, [O]と塩基度, 精浄度の比較, 各種元素の挙動
2.1				介在物と溶解速度, 滴の大きさ, 介在物の挙動
		Pb, Zn, Al, Cu		電極先端での滴生成現象 消耗電極と非消耗電極のプールの形状
1.2~1.7		各種鋼		各種元素の挙動, 組織, 機械的性質
				肉厚パイプの製作法
1.53 0.6		Ti-6Al-4V Mo	He	各種元素の濃度(VAR)との比較 濃度偏析
		Killed Steel		粉末添加の利点, 操業の概略
		各種合金		金属粒 (2.5~15.5 mm) を直接添加 HP, UHP と比較

滴とスラグの分離性をよくするために, 密度および界面張力に対しても配慮しなければならない。

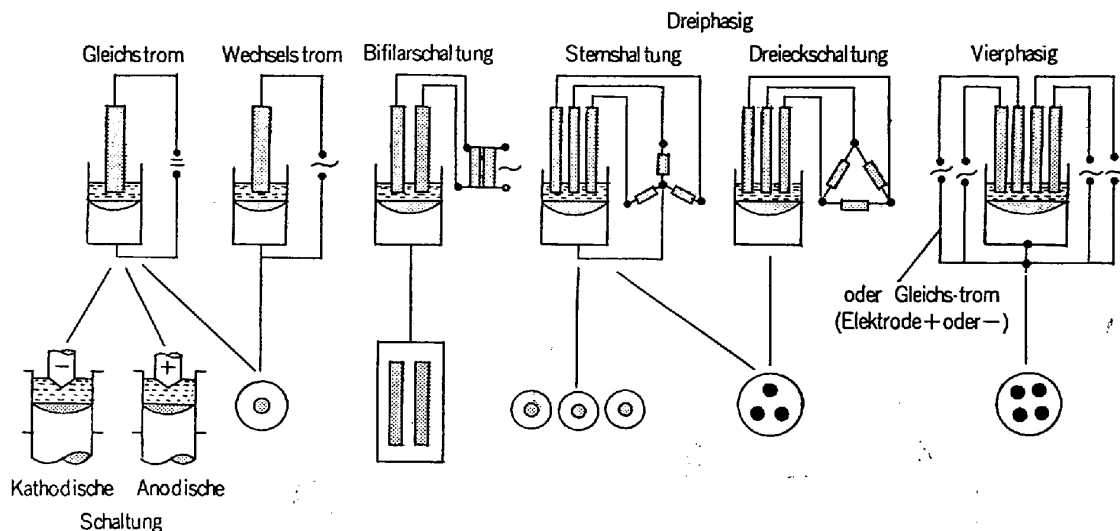
さらにスラグには, 溶鋼の製錬能力が要求される。例えば脱硫能を増すためには, CaO 量を増加すればよいが, 一方水素濃度を低くするためには, CaO 量が少ない方がよい。このように, 不純物の除去能力と同時に, 必要な元素, 例えば Al, Ti 等は出来るだけ酸化されないでインゴット中に留まることが望まれる。

これまでに ESR で取扱われた鋼種は, 純鉄から超耐熱鋼, 純チタン, シルコンまで数多い。この鋼種に対応して用いられたスラグは, 先にも記した如く, CaF₂ に電気抵抗を増すために添加された酸化物, あるいは, 酸化物を全く加えないでその代りにアルカリ金属の弗化物

の例もある^{69)~71)}。

特殊鋼の再溶解が西側諸国で VAR が先に実用化された歴史的な理由にもよるが, 研究の初期には, VAR の装置を利用したことによるが DC によつて研究されまた AC との比較がなされた。DC と AC の実験結果が集積されるにしたがつて, AC による操業の有利性が認められ, また経済的理由にもよるが, 大型になるにつれて, AC の操業が多くなっている。100 t を越す大型インゴットの作製には, 当然大型のトランスが必要となり, 電流効率を良くするために, サイリスターを用いて 2~10 Hz の低周波で行なわれる²⁾。

電気化学的立場からすれば, メタル/スラグ界面での反応様式が AC と DC では異なり, また DC の場合

図 1 ESR 法の配置図²⁾

極性によつて、反応方向が逆転するので、先に記した個々の界面での反応を追求することに興味が集る。

モールドとしては、銅製あるいは鋼製水冷鑄型を用いる。鑄型壁が基底部 (Base Plate) と電気的に絶縁されたものを isolated mold あるいは Insulated mold と呼び、また絶縁されていないのを live mold と呼んでいる。この両者の間では、通電経路が異なるので、発熱あるいは電流密度を考慮した電気化学的反應の速度を取扱う場合にモールドの型式が重要となる。

精製された溶鋼はモールド中で順次凝固しつつある。凝固速度は、同伴元素の固液の濃度分配係数に影響を及ぼし、またメタルプール中の非金属介在物の浮上除去と関連し、再溶解された鋼の最終的性質を決定する凝固組織に直接的な影響を及ぼす。定常状態で操作がなされているので凝固速度は、溶解速度に等しい。作業能率や経費に関連する溶解速度を如何にすべきかは、実用上重大な関心事である。

2.1 操業電流と消耗電極径 (あるいはインゴット径)

ESR 法での消耗電極径と、操業電流の関係を表 1 から取出し、図 2 に示した。鋼種が異なつても、またスラグ組成が異なつても両者の間には、およそ直線関係が認められる。また、後で記すように Fill ratio (電極径/インゴット径) の相異によつて電流と、電極径の関係はバラツキが生ずる。

また、電極径が小さいほど操業電圧が低く、例えば電極径が 20 mm では、およそ 20 V に対し、100 mm 径では 35~45 V、300 mm 径では 60~80 V と電圧が高くなる。

モールド径と電流の関係を図示してもほとんど同様な関係が得られ、バラツキも同程度であつた。

2.2 比電力消費量 (KWh/kg)

一定のモールド径に対し、凝固速度を変えた場合に比電力消費量がどうなるかを図 3 a, b, c に示した。モ-

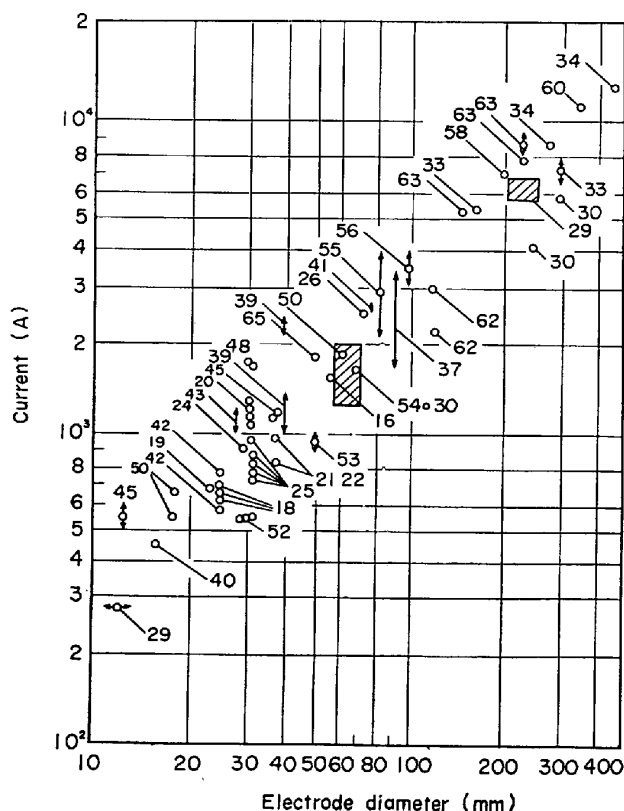


図 2 電極径と電流

ールド径が 50 mm と小型溶解炉では、凝固速度が早くなるにしたがい顕著に比電力消費量は小さくなる。100 mm のモールドの場合でもこの傾向は前に比べて弱まるものの比電力消費量は小さくなる。しかし、200 mm 以上のモールドの場合には、この傾向はほとんど認められずむしろ Slag の深さすなわち、電極とメタルプール間の距離によつて決められるものと考えられる。

この図に用いたデータは、それぞれの研究目的によつてなされた結果であり、この関係を追求した論文ももちろん含まれている。

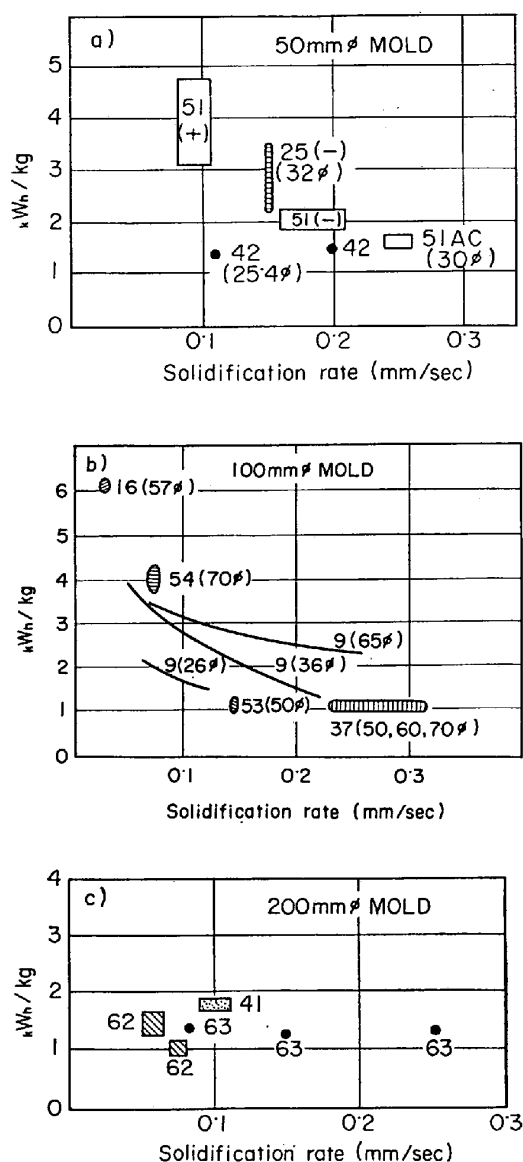


図 3 凝固速度と消費電力

インゴット径を約 300 mm と一定に保ち操業電力を 240kW として、電極径を 150, 190, 250 と変えて比電力消費量を求めた⁵⁹⁾。Fill ratio が大きくなるにしたがつて、2.54, 2.04, 1.33, 1.06 kWh/kg と順次小さくなった。ただしこの場合スラグとして CaF_2 -15% Al_2O_3 -15% CaO を用いて、電力が 240 kW となるようスラグ量を添加した。この様に Fill ratio を大きくすると消費電力は小さくなるがスラグの最高温度は逆に低くなる⁷⁴⁾。

2.3 電気種、及び極性と溶解速度の関係

AC, DCSP (直流電極負極性), DCRP (直流電極正極性) と、3 種類の操業が可能であり、どの電極配置が最も比電力消費量を少なくするかについて、これまで多くの研究がなされた。研究方法としては、一定の電力を供給した時の溶解速度を測定するもの⁴²⁾⁵¹⁾⁵⁹⁾⁶²⁾溶解速度を等しくするために電圧電流を変えたもの²¹⁾⁴⁷⁾の 2 種類が

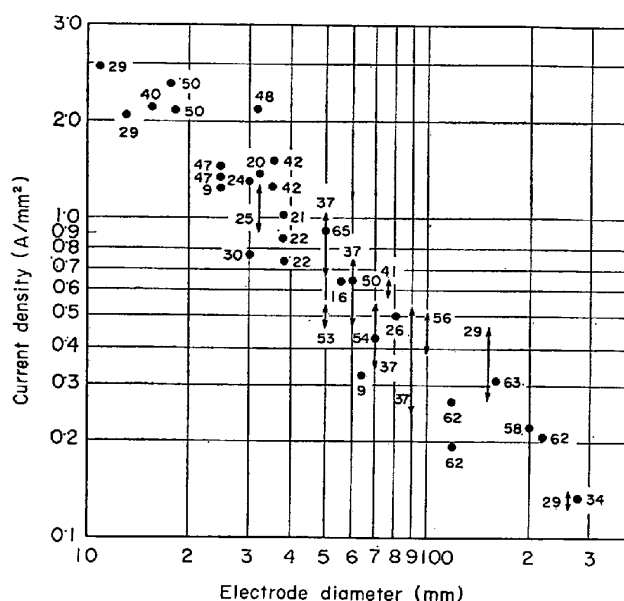


図 4 電極径と電流密度

見受けられる。結論を先に記すと、溶解速度

$$\{\text{DCRP}\} > \{\text{DCSP}\}_{42)47)51)}$$

$$\{\text{DCRP}\} < \{\text{DCSP}\}_{11)59)62)}$$

AC の溶解速度は、両者の中間¹¹⁾⁵⁹⁾⁶²⁾、AC が最も速いとするもの²²⁾⁵¹⁾である。

Metal/Slag の界面における電圧降下を論じた MITCHELL⁷⁵⁾によれば Anode における電圧降下が Cathode に比して大きいので熱の発生を考慮すれば、 $\{\text{DCRP}\} > \{\text{DCSP}\}$ となるはずである。興味あることに $\{\text{DCRP}\} > \{\text{DCSP}\}$ との結果を得た研究は、いずれも電極径が 50 mm 以下の小規模な実験であり、この逆の結果を得たものは、100 mm 以上の電極径で行なったものである。

ここで見かけの電流密度 (Ampere/電極断面積 mm²) と電極径の関係を図 4 に示した。この図から明らかなように、50 mm 以下の電極の場合には、みかけの電流密度は 0.5 Amp/mm² 以上の電極では 0.5 Amp/mm² 以下となる。この電流密度が 0.5 Amp/mm² を境にして、Mitchell が示した電圧降下が全く逆転するとは考えられないのでこの極性による溶解速度の相異については、今後研究する必要がある。

2.4 熱収支、及びスラグスキンについて

ESR 操業時に発生する熱量は、入力から計算できる。消耗電極がある鋼を再溶解するために消費される電力量は約 0.4 kWh/kg である。先の表にも示した様に実際に、再溶解に使用された電力量は大型で約 1 kWh/kg であるのに対し、小型では 3~4 kWh/kg と大きくなる。この値は、溶解速度を高めることによって小さくなる。(ESW の場合約 1.4 kWh/kg) この差が熱損失となる。熱損失は、スラグ表面あるいは電極表面からの輻射によるもの、また熔融スラグから水冷鋳型壁を通して冷却水へ移動するものと大別される。小型再溶解において見ら

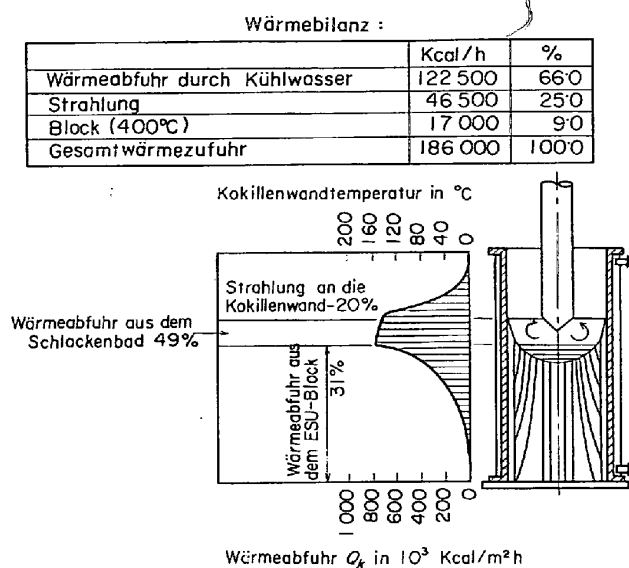


図 5 220 mm 四角形インゴット溶解時の熱収支⁵⁶⁾

れたように、溶解速度が小さい場合には、スラグの鋳型壁との比接触界面積 (cm/kg) が大きいのでスラグ/鋳型壁/冷却水の熱移動が大きくなる。

すでに溶解条件に関する項で記したように、AC, か DC, その極性, Fill ratio スラグ深さ (電極からメタルプール間の距離) 等によつて溶解速度が影響を受けるので、これらの条件に対応して、各位置の温度や熱損失の割合を一つの式で表わすのは難しい。

最初に発生した熱がどう消失するかを図 5 に示した⁵⁶⁾。図から明らかなように輻射による熱損失は、約 25% である。ROBERTS⁵⁹⁾は同様に Fill ratio が 0.5 の場合にはこの熱損失が約 28% であるのに、5/6 の場合には、わずか 12% であると報告している。

冷却水へ移動する熱はスラグ/鋳型壁、及びインゴットあるいはメタルプール/鋳型壁と、2種類がある。前者はもちろん、スラグ壁と接触するスラグ深さに比例するが、通常の操業では、30~40% がこの場所を通過する⁵⁹⁾。さらにこの問題を深く追求する目的で実験が行なわれた²¹⁾。溶融スラグと接触する鋳型壁附近の熱の移動を明らかにするために、鋳型壁の各位置に総計 48 ケの銅コンスタンタン熱電対を埋めこみ、温度分布を測定した。また同時に鋳型内の冷却水の温度変化を知るために、15 ケの熱電対を挿入した。スラグ中 Boron nitride に絶縁したモリブデン端子を入れ、電位分布を測定した。電位分布から各位置の発熱量を、また鋳型壁、電極棒、インゴット、及び熱輻射とそれぞれの熱移動量を明らかにした。

溶解速度が大きい場合にはスラグ/鋳型壁を通しての熱の移動は 39% となりかなり大型の実験値に近い結果を得たが、溶解速度が遅いと 50% 以上となる。

消耗電極棒に穴をあけその中に熱電対を挿入し、電極先端の温度を、また同時にスラグ中の温度を、熱電対お

よび光高温計により測定した⁴²⁾。ESR 炉の各位置の温度を知り、また発生する熱量も操業データより知ることができるので熱収支を考慮し、一次及び二次元解析を熱の流れについて行い、電極棒の温度勾配の計算値と実測値を比較し、よい一致をみた。電極径が 500 mm にも達すると、当然直径方向に温度勾配が生ずる。この研究では、電極先端部の温度分布を溶解速度、および Fill ratio が一定の場合について示した。

同様な解析はまた MITCHELL ら⁴⁶⁾によつてもなされている。

先の研究⁴²⁾⁴⁶⁾では、電極棒に一部附着するスラグスキンを無視した。実際には、スラグ表面と同一レベルの電極棒の表面温度は、スラグの融点より低いために、電極棒の周辺にスラグスキンが附着する。電極棒が降下するにしたがい温度が上昇するので、このスラグスキンは、再び融解する。スラグスキンの厚みは電極下降速度 (溶解速度) に依存する。スラグスキンの影響を考慮し、数式モデルを解き、電極棒の温度勾配を明らかにした⁸⁹⁾。

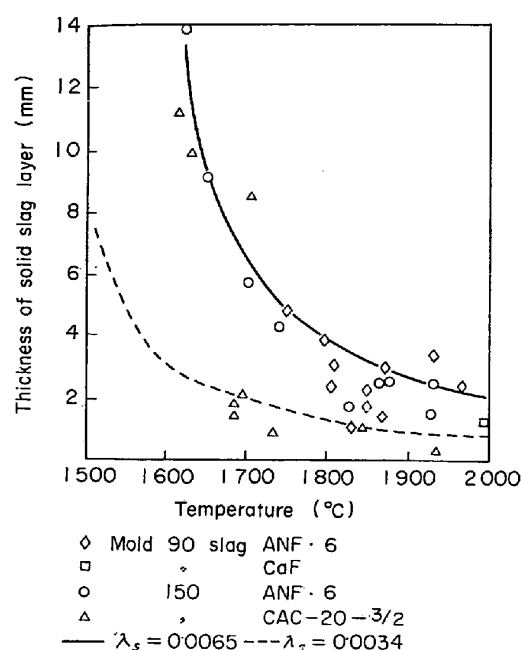
ESR 操業にとって、熱収支の問題は直接電力消費量に影響するので重要であるが、メタルプールの深さがまた極めて重要である。深さは溶解速度が大きくなると深くなり遅ければ浅くなる。メタルプールが深くなり過ぎると、介在物の分離、あるいは凝固組織を悪くする。操業上最も好ましいのは、メタルプールの深さをインゴット径のおよそ半分にするることである²⁾。

低融点金属のモデル実験⁶⁶⁾によれば、消耗電極の場合と非消耗電極の場合に、同一入力の場合のメタルプール深さを観察したが、明らかに前者の場合の方が深くなり、滴がメタルプール中へ落下することにより熱がメタルプールへかなり運ばれることを指摘した。

モールド壁とスラグ、あるいはインゴットの間にはスラグスキンが存在する。このスラグスキンの厚みが均一であればあるほどインゴット表面は滑かである。操業時の電流のゆれと、スラグスキンの厚みの変化=インゴット表面の凹凸とがよく対応する³⁰⁾のでスラグスキンについての研究がなされてきた。CaF₂-30% Al₂O₃ 系スラグの場合には、まず最初に 6Al₂O₃·CaO が析出する⁹⁰⁾。入力が十分でない場合に溶鉄がスラグスキンと接触する前に凝固してしまつていたので表面が悪くなる。入力が十分であれば、スラグスキンと接触した溶鉄がスラグスキンの一部を融解させるのでなめらかな表面となる。したがって経験的に、抵抗の少ないスラグを用いるとインゴット表面が悪くなるし、またスラグが深すぎると、やはり表面が悪くなる³⁷⁾ことを裏づける。

凝固部分のモード壁との間に存在するスラグスキンが厚いと、熱伝等が悪くなり、したがってメタルプールが深くなる。スラグスキンの厚みは、メタルプールの温度によつて決められる (図 6)。

実験室的には、銅シリンダーを、グラファイトルツボ

図 6 スラグスキンの厚みと、スラグ温度の関係³⁷⁾

中に溶解したスラグ中に浸し、それに附着するスラグスキンの電気抵抗を測定することにより、実際の鑄型壁に存在するスラグスキンの温度勾配を明らかにした³¹⁾。

(この時のスラグスキンの厚みは浸析後 10 秒間はほぼ一定であつた)。これらのデータに基づき、モールド壁/スラグスキン/スラグの温度分布を明らかにし、この部分を通して冷却水へ逃げる熱量を明らかにした。

メタルプールの形状は、種々の実験的手段で確められ定性的には溶解速度と関連づけられて報告されてきたが、操業条件の種々の値からモデル式を用いて、形状を求めた報告は見つからなかつた。

3. 各種元素および介在物の挙動

3.1 水素

再溶解時、あるいはインゴット中に固定された水素の挙動及び濃度に関する研究では、これまで冶金物理化学的研究と同様に、試料採取法及び分析までの保管に細心の注意がはらわれてきた。

試料作製法としては、1) メタルプールから吸上げによる Sampling 法¹⁹⁾—モールド及び消耗電極の立体的配置によつて小型溶解炉では不可能。この場合インゴット径は 110 mm φ。2) 再溶解したインゴットをそのまま分析試料に供する¹⁰⁾。(小型)、大型径のものは、ドライアイスで冷却しながら圧延し、適当な大きさに切断し、分析試料としたもの⁴³⁾、あるいは、冷却オイルを注ぎながらのこぎりで切断したものがある⁴⁹⁾。

インゴット中の水素の濃度を減少させるためには、水素の供給源を絶つことがある。大気中の水蒸気及び使用するスラグ中の水分を少なくすることが重要である。し

たがって研究は、

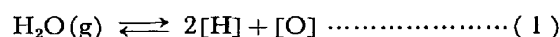
1) スラグの前処理と、インゴット中水素濃度の関係
2) 雰囲気の水蒸気圧を一定とした時、スラグ成分とインゴット中水素濃度

3) AC 及び DC (極性) によつて、水素濃度がどう変化するか 3 点に絞られた。

CaF₂ を一晩中 1000°C で焼いてもインゴット中水素濃度は、消耗電極のそれよりも高くなる。また、800°C で飽和蒸気を含んで焼いた CaF₂ スラグを用いると、インゴット中の水素濃度が 4~5 倍 (10~15 ppm) に達した⁴⁸⁾。このように、スラグの前処理は重要である。

CaF₂ スラグに CaO を添加して、雰囲気中の水蒸気圧を 5 mmHg と一定に保つて再溶解すると、インゴット中の水素濃度は、CaO 濃度の増加にともなつて直線的に増加する⁴³⁾。

水蒸気分圧と水素濃度の関係は次の様に表わされる⁴³⁾。



$$[\text{H}] = K_1 \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{A_0}} \dots\dots\dots (2)$$

インゴット中の酸素の活量はほとんど等しいので式は近似的に次の如く表わせる。

$$[\text{H}] = K_1' \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

一方よく知られているように、CaF₂-CaO 系スラグにわずかに数% の FeO が溶解しても FeO の活量は 1 になる。したがって FeO 濃度の微量の変化によつて、水素濃度が変化するものと推定される。

POCKLINGTON¹⁹⁾は、CaF₂-(5%, 30%) CaO 及び CaF₂-Al₂O₃ 系スラグで P_{H₂O}=4.5 及び 17 mmHg の一定の水蒸気圧下で再溶解した結果、電気種及び極性にもよるが FeO 濃度が低い場合は [H] は 10 ppm 以上にもなるが、0.4~0.6 mol-% FeO 以上になるといずれの場合も [H] < 5 ppm 以下になることを示した。また CaF₂-Al₂O₃ 系ではいずれの場合も [H] < 3 ppm となり、良い結果を得た。このようにスラグ中の FeO 濃度は [H] に大きく影響するので FeO のコントロールは重要である。(図 7)

FORNO ら⁴⁹⁾によれば CaF₂-15%, CaO-15% Al₂O₃ 系スラグに MnO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 及び CuO をそれぞれ添加し、インゴット中の H 濃度を調べた。MnO₂ の添加によつては、[H] の減少効果は全く認められなかつたが、その他の酸化物は 5% 以上添加すると著しく [H] が減少することを見出した。(4 ppm 以下)

この様な大量の酸化物の添加は、脱硫、脱酸の機能をスラグから奪うので実用的には意味がない。

18/8 Ti 安定化鋼を再溶解した BAGSHAW⁴³⁾の研究では、AC 及び DC (両極性) いずれの場合も [H] に差は認められなかつた。また AC で溶解速度を変えて、水素濃度を調べたが変化はなかつた。しかし、いずれの場

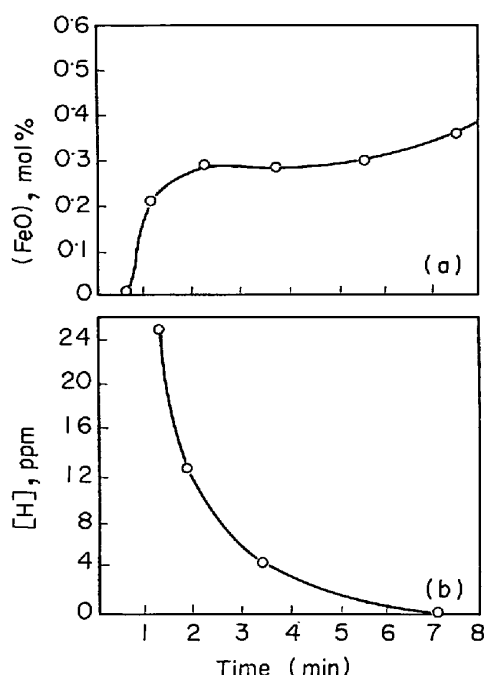


図 7 CaF_2 -30% Al_2O_3 スラグで 110 mm インゴットを再溶解した時の FeO と [H] の濃度変化¹⁹⁾

合にも再溶解開始直後ですなわち、インゴット最下部で [H] が電極材のそれよりも高い結果を得た。これはスラグの前処理が十分でなかったことに起因する。

FORNO ら⁴⁹⁾は Sweden 鋼を電極材に用いて再溶解したが AC の場合には [H] は 8~18 ppm (雰囲気との相異により幅がある。しかし、再現性はよくない) となるが、DCRP, DCSP いずれの極性においても、2 ppm 以下と低い値を得た。この論文に興味あることは、再溶解の開始を DCRP で行ない、引き続いて、AC で行なうと [H] は 2.6 ppm となつた。この理由としては、スラグ中に Al や Ca のような水素-Getter が開始時期のアーキ発生時に生じスラグ中に存在するためとしている。AC で Ca や Al の添加によつては、[H] は低くならないという実験結果があるからである。

C-Steel En 19 を再溶解した Pocklington の実験によれば、電気種あるいは極性の相異は、[H] にとつて重要でなく、スラグの化学成分と、また再溶解時の FeO 濃度が重要である。

最後に [H] を少なくするためには、次の条件が必要であらう。

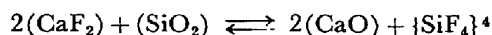
- a) 電極材作製時の脱水素、b) スラグの灼熱前処理、c) 雰囲気中の水分の低下

3.2 硫 黄

ESR 法の研究において、S の挙動に関しこれまで多くの注意がはらわれてきた。最初に Slag 中の硫黄濃度と、再溶解したインゴット中のその濃度関係について記す。

再溶解を行なうと、初めに SiO_2 を全く含有しないス

ラグを用いても溶鋼中の Si の酸化によつて、 SiO_2 がスラグ中に、急激に増加してくる。この濃度は再溶解開始後の比較的短時間に、一定の値となる。この濃度はまたスラグ中の CaO や Al_2O_3 の濃度と密接な関係があり、これらの酸化物がスラグ中に多ければ多いほど SiO_2 のみかけの飽和濃度が高くなる。それ以後 SiO_2 は CaF_2 との反応により分解するので、濃度は増加しないのである⁶⁴⁾。

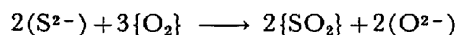


CaO を全く含まないスラグを用いても CaO が CaF_2 の分解により 3~5% 生ずる⁶⁴⁾のでスラグの脱硫能が生ずるのである。

(S)/[S] の値は、塩基度 (CaO)/(SiO_2) の関数となるが、 Al_2O_3 が少ないほど分配係数は大きくなる¹⁰⁾²⁹⁾⁵⁶⁾⁵⁷⁾⁶⁴⁾⁷⁶⁾。

再溶解する鋼の量に対し、スラグ量は少ないので (S) は一定の値となり、もし雰囲気酸化性でなければ、それ以上脱硫が進行しなくなる。再溶解の進行とともに、酸化物がスラグ中に徐々に増加するので逆に復硫の現象が認められインゴット中の [S] は電極濃度よりも高くなる⁴⁰⁾⁴¹⁾場合も認められる。(図 8)

通常は大気化で行なわれるので (S) は、酸素と反応する¹⁰⁾⁵²⁾⁵⁶⁾⁵⁷⁾⁶⁴⁾⁷⁶⁾。

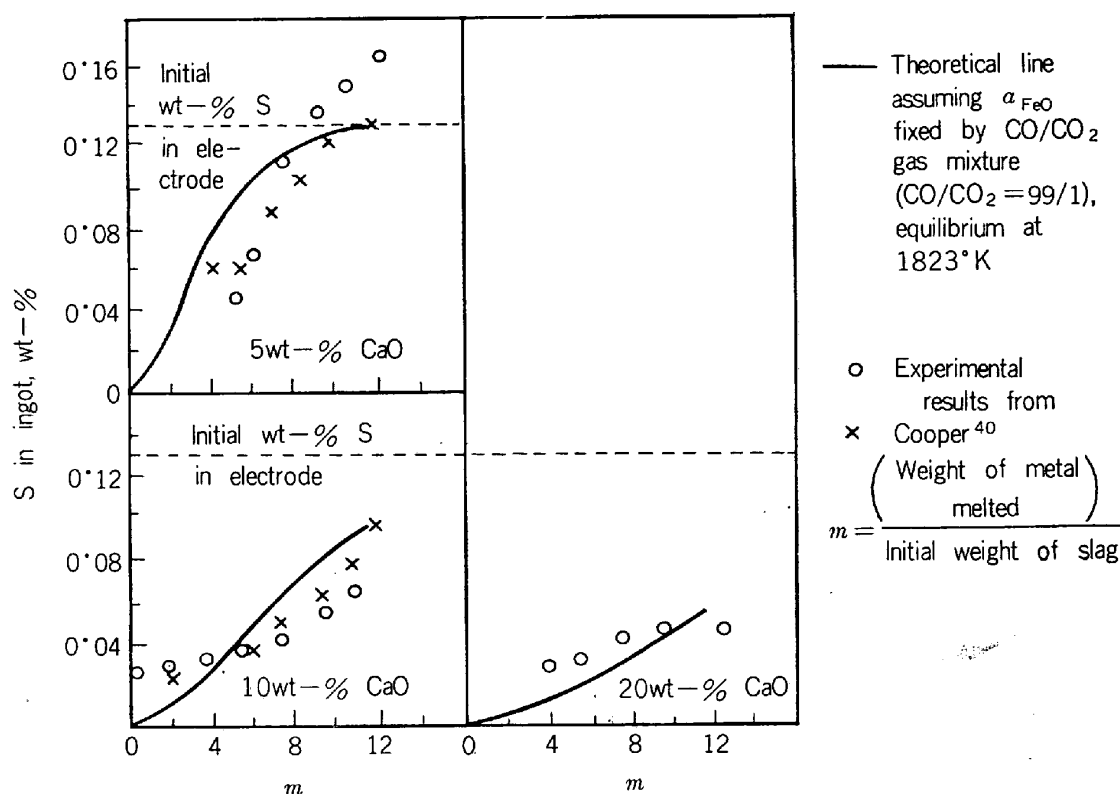


したがつて、全体的な脱硫速度は、スラグ中の S の酸化速度によつて決定されるようになる。

電極先端で溶解し、溶滴を作りスラグ中を落下し、メタルプールへ集積し、凝固する間に脱硫は進行する。溶滴が落下し、メタルプールへ到達するまで脱硫が完了し、スラグとメタルの間には分配平衡が成立すると仮定する。インゴット中の [S] と再溶解した鋼の重量との関係が計算によつて求められる⁴⁰⁾⁷⁷⁾⁷⁸⁾。また凝固したインゴット中の S の各場所における濃度を分析によつて知ることができる。

一方白金ルツボ中で CaF_2 系スラグを溶解し、一定の酸素、及び硫黄、ポテンシャルの雰囲気と平衡させ、スラグ中の (S) の溶解度を調べることによつて、Sulphur Capacity を測定した⁷⁸⁾。雰囲気中の酸素分圧 ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 99/1$)⁴⁰⁾を一定に保つと、 A_{FeO} が一定となり、この条件下での (S)/[S] の値が平衡実験から計算できる。この平衡分配係数を用いて、上記のインゴット中の [S] の濃度の実測値と、計算値を比較したところよく一致した⁷⁷⁾⁷⁸⁾。

COOPER ら⁴⁰⁾は、メタルプールの温度が低いので DAVIES らが測定した Sulphur Capacity に温度の補正を加えた方が両者の間により良い一致を見ることができると報告している。この様に [S] の濃度は熱力学的に予想できるので、Kinetics はそれほど重要でないとしている⁴⁰⁾。

図 8 再溶解されたインゴット中 S 濃度変化⁷⁸⁾

ESR の操業を行なう場合、硫黄の移動に関しどの反応界面が重要であるか、電気化学的な立場に立つならば興味を持たれるのは当然である。

S の移動界面としては次の界面が考えられる⁴¹⁾。

- 1) 消耗電極先端の溶融部及び溶滴生成時のスラグとの界面、(電気化学的反應 A, 化学的反應; B)
- 2) スラグ中を落下しつつある溶滴とスラグの界面、(B のみ)
- 3) メタルプールとスラグの界面、(A, B)
- 4) メタルプールと凝固インゴットの間の S の分配、(B)
- 5) スラグと気相との界面、(B)

電気化学的反應だけを考慮すれば、1) と 3) は常に逆方向の反應となる。電極/スラグとメタル/スラグの接触界面積が異なるので当然、電流密度は異なる。特に live mold を使用するとスラグスキン(1~1.5 mm)がモールド壁を覆つていても、電流が流れ分流する。その結果、メタルプール/スラグ界面の電流密度は Insulated mold の場合に比して小さくなり、反應速度も小さくなる⁶⁰⁾。

操業中にスラグ中を落下する滴、メタルプールから溶鋼を採取し、また、再溶解後のインゴット中の S 濃度を求めることにより各過程での [S] 濃度を求め、各界面の移動速度を明らかにした⁴¹⁾。AC で溶解を行なう時には、電極先端の界面が硫黄の移動に最も重要であることがわかつた。また DC の場合、電極の極性を負にした方が正の場合より結果的には [S] の低いインゴットが出来る

ことが明らかとなつたが、どの界面が最も重要かについては決定出来なかつた。これは、S の移動には電気化学的反應と相まつて、化学的反應も同時に進行するからである。しかし、いずれにせよスラグ相から気相への S の移動が全体的な脱硫速度を決めることには変わりない。

ESR の操業途中に FeS を一定量メタルプールへ添加し、メタルプール/スラグ界面での S の移動を調べた⁵⁴⁾。AC の場合には、スラグ中への S の移動はほとんど認められなかつた。DCRP の場合には [S] はスラグ中へ移動することが確かめられ、逆に DCSP ではむしろ (S) $\rightarrow$ [S] へと増加する。

一方 30 mm の電極棒を用いて、AC, DCRP 及び DCSP で live mold 及び Insulated mold を用いどの極性が脱硫率が良いかを調べた結果⁵²⁾、DCRP の場合が最も [S] が小さい結果を得た。また Insulated mold の方が live mold に比して脱硫率が高い。すなわち、電流密度が高いほど脱硫が進行する。この結果からプール/スラグの界面が脱硫反應の主要界面であり、電気化学的反應が重要であると結論される。しかし、この結果は、先の COOPER ら⁴¹⁾の実験結果と全く対立している。

3.3 酸素及び酸化物系介在物

インゴット中へ酸素が混入する過程としては、1) 電極中の酸素及び介在物、2) 再溶解時のスラグ直上部の電極表面の酸化により、酸化物がスラグあるいは溶鋼中に移動、3) 大気中からスラグを通してメタルプールから移動等が考えられる。

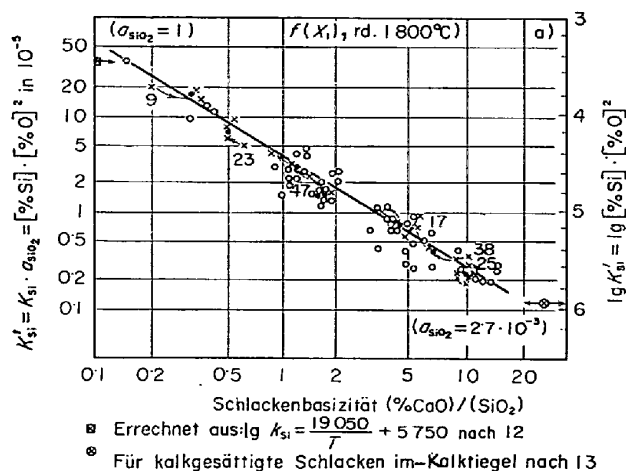


図 9 ESR 再溶解法における塩基度と Si の脱酸常数⁵⁶⁾

最初に、インゴット中の酸素濃度と、共存元素（脱酸剤）の濃度関係を調べてみよう。最溶解により酸素は、溶鋼中に脱酸剤がなければ、上記 1～3 の過程により、また脱硫とともに、メタルプール中へ移動する。例えば DCRP で電極先端の溶融部を操業後分析したところ 400 ppm (Armco 鉄) にも酸素濃度が達していた²⁰⁾。

したがって、通常この酸素の異常な増加を防ぐためには、電極中にあらかじめ脱酸剤 Si, Al, Ti 等を過剰に添加されている。

実用鋼を再溶解した場合に、メタルプール中では、酸素と脱酸剤の間にその温度に対応する濃度積が得られる^{10) 55) 56) 57) 79)}。例えば $[Si] \cdot [O]^2$ と塩基度の関係は、従来の平衡論的研究によつて得られた値³⁰⁾の 1800°C によく一致した。また $[Al]^2 \cdot [O]^3$ は、やはり 1800°C の平衡値とよく一致した⁵⁵⁾。(図 9)

Armco iron を電極に CaF_2 -(5~15%) Al_2O_3 系スラグで再溶解した時に、電極中の酸素濃度は 30 ppm であつたのが、DCSP では 500~800 ppm また DCRP の場合では 60~200 ppm とインゴット中の酸素濃度になつた。また DCRP の方が酸素がインゴット中に高くなるとの研究報告⁴⁴⁾もある。この場合、スラグ中の FeO 濃度及び活量を考慮しなければならないが、示されていない。また、FeO の活量については別の項で記す。

Cr-Mo 鋼を CaF_2 -35% Al_2O_3 スラグ、DCSP で再溶解した後のインゴット上部中央で [C] が 0.4% であるのに [O] は 420 ppm、また、中央部でも [O] は 200 ppm が報告されている³²⁾。この酸素濃度は、 $P_{CO}=1$ atm, 1650°C の平衡値⁸¹⁾に対して、2~6 倍大きい。

また 18% Ni maraging steel を CaF_2 - Al_2O_3 系スラグ、DCSP で再溶解した場合、インゴット中の [Ti] が約 0.4% に対し、[O] は 200~300 ppm が検出された。

仮りに、チタン酸化物の活量を 1 としても 1600°C の平衡値⁸²⁾に対し、約 20~30 倍高い値である。

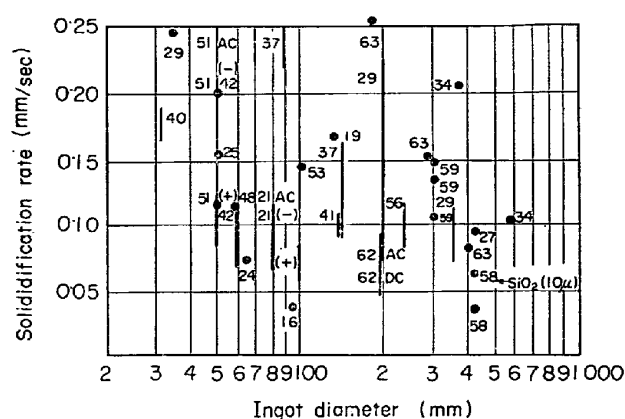


図 10 凝固速度とインゴット径

CaF_2 - $CaTiO_3$ (0, 20, 40%) のフラックスを用いて ETIENE ら⁴⁷⁾は小型の実験を行なつた結果を報じているが、DCSP では、[O] はほとんどインゴット中に増加しなかつたが、DCRP の場合には、Ti 濃度が 0.5% に対し、[O] は 100~400 ppm であつた。この場合電極中の [Ti] は 0.87% で、約 0.3~0.4% の Ti が酸化されたことになる。

これらの例からも明らかのように、メタルプール中での酸素と脱酸剤との濃度関係は常に平衡値から計算できるとは限らないので注意しなければならない。

次に介在物の挙動について考えてみよう。

最も常識的に考えれば電極中にある介在物は、溶解時電極先端の薄い溶融部、溶滴表面、メタルプールでスラグと接触すれば、それぞれの界面張力の間に次の関係が成立すればスラグ中へ除去される。

$$\delta_{M-1} + \delta_{M-S} > \delta_{S-1} \quad (83/84)$$

またメタルプール中へ除去されないで入つた介在物は、Stokes の法則によつて浮上速度が計算できるので、凝固速度をコントロールすることにより浮上除去できる^{23) 83) 84) 85)}。

ここでこれまでの研究結果で凝固速度がどうなつていのかを調べ図 10 に示した。

インゴット径が 200 mm 以上ではほとんど実際操業である。この凝固速度は、0.05 mm/sec から 0.30 mm/sec と広範囲にわたつていいる。Stokes の式を用いて、例えば 10μ SiO_2 介在物の浮上速度を計算し、図に示した。もし、上記理論が正しければ 10μ の介在物はインゴット中に捕集されることになるが、これら報告された論文では、インゴット底部を除いて、介在物の大きさはほとんど 5μ 以下である。

インゴット中に見出される介在物の組成を EPMA で分析した結果、スラグの組成と、密接な関係があることが認められた⁵⁰⁾。このことは、スラグが ESR 操業時の攪拌などによつて、メタルプール中へ介在物として分散することは先に記した界面張力の関係で不可能であるのでスラグ成分が電気化学的反応によつて、スラグ/プー

ル界面からメタルプールへ浸入し、凝固に伴って2次介在物を生成する⁵⁰⁾ことを意味する。

再溶解すべきベアリング鋼を電極に鑄込む場合に、アーク炉で溶製したものをESRで1回～2回再溶解したものを、同一条件下で再溶解したインゴット中の介在物の大きさ、数など精浄度について比較すると、明らかに電極の精浄度が良いものほど、インゴットの精浄度が高い⁸⁶⁾。

平炉鋼を取鍋でAlの量を変えて、脱酸した後、電極棒に鑄込んで再溶解を行なうと、介在物の量がインゴット中で異なる⁸⁷⁾。その他異なる脱酸剤を用いて、脱酸した溶鋼を電極に鑄込んで後、再溶解すると明らかにインゴットの精浄度が異なる⁵⁾。これらの実験結果は、明らかに電極中の脱酸剤が再溶解時の酸素の浸入防止に大きな役割を果たすこと、及び電極中の介在物は完全に再溶解によつて、スラグへ除去されないことを示している。

電極中にすでに含まれている介在物が再溶解時にどのような挙動を示すのかについて調べた報告がある⁶⁵⁾⁸⁵⁾。電極は、その先端で薄い層流を作りながら溶出し、滴を作る。したがって溶出速度が小さければ小さいほど、層流は薄く、それだけ介在物とスラグは接触する機会が多くなり除去される。したがってインゴットの精浄度は、溶解速度に関連する⁶⁵⁾。

電極先端及び溶滴の温度は均一でないが、1800～2000°Cと推定される。電極中に存在する Al_2O_3 や SiO_2 は溶解度が大きくなり、解離するものと考えられる。電極中の $[\text{O}]$ 濃度が高くなければ(電極棒を溶製する時に十分脱酸されているので酸素濃度は低い)この酸化物粒子の溶解速度は、拡散係数が与えられれば、計算し得る⁸⁵⁾。例えば20 μ の SiO_2 粒子は1800°Cでは2秒、2000°Cでは、0.8秒で溶解する。4 μ の Al_2O_3 介在物は、1800°Cでは、2秒間で約40%溶解するのに過ぎないが2000°Cでは0.9秒で溶解することになる。

実験方法は明らかでないが介在物はメタルプールへ到達する迄に約80%が溶鋼から消失すると報告した論文がある⁸⁴⁾。

3.4 電極先端での滴生成

電極先端で溶滴の生成現象を解明することは、溶鉄とスラグとの比界面積の計算の基礎⁹⁾⁵⁸⁾となつた。また介在物の除去にも関連する。

CAMBELL⁶⁶⁾はPb, Znなど低融点金属を消耗電極として、スラグにはLiCl-KCl(59:41)をモールドとして、石英管を用いて、電極先端での滴の生成現象を観察した。用いた電極径が細いときと太いときとは補正係数が異なるが溶解速度が遅ければ、界面張力から滴の重量が計算できることを示した。中間の速度になると、数滴が合体したような大きな塊となつて不連続に落下する。更に溶解速度が大きくなると、電極先端がほとんど平面でも(鋼の時にも溶解速度が早くなると、電極先端は平

らになる)中心部から層流液柱となつてスラグ中に延びその先端で滴が生成する。

鋼の再溶解の時のこの滴の生成状況を直接観察することはできないが、電流、あるいは電圧の操業時の変化から滴数が数えられる。その時の溶解速度を同時に知れば一滴の重量を計算できる。

ACでの再溶解の場合には、溶解速度、あるいは入力に関係せず約5gの滴が生成する。一方KAMMEL⁸⁹⁾によれば CaF_2 -30% Al_2O_3 系では入力にもよるが2.2～3.7gの滴がまた CaF_2 -5% CaO 系では全体的に大きくなり、4.3～6.1gの滴が生成したと報告している。成田²⁹⁾によると、5g以上の滴でまたTOPILIN⁶⁸⁾らによれば7～12gの滴であつた。

一方DCRPの場合には、1.5～2gの滴であるのに対し、DCSPの場合には入力が少ない場合に5～6gの滴が生成し、入力を大きくすると、小さくなり約3gであつた⁵¹⁾。

MITCHELL²⁰⁾によると、DCSPで CaF_2 - Al_2O_3 系約2.5gのものが一方DCRPでは1.2gの滴が生成した。しかし、 CaF_2 - CaO 系ではDCSPおよびDCRPいずれも差もなく2.1gの滴が認められた。この様に、著者によつて、溶解条件も異なるので明確に、滴の大きさは決められないが、ここで1滴が約5gと仮定する。成田らの操業で溶解速度は毎分1～3kgと報告されているので、電極先端で滴は200～600/min、生成したことになる。この滴生成速度がCAMBELLのモデル実験のどの速度に対応するかは興味がある。

4. CaF_2 系スラグの諸成分の平衡論的研究

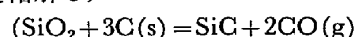
CaF_2 系スラグに含まれるFeOの活量の測定は、再溶解されたインゴット中の酸素の濃度を推定する場合、あるいは先にも記したごとく、水素濃度を減少させるための濃度を推定する場合、あるいは先にも記したごとく、水素濃度を減少させるためのFeO濃度を考察する場合に有益である。

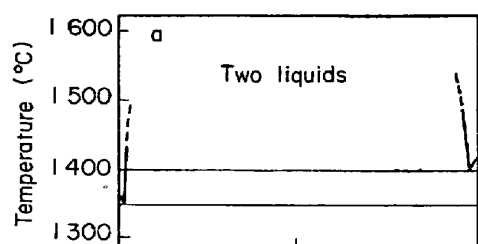
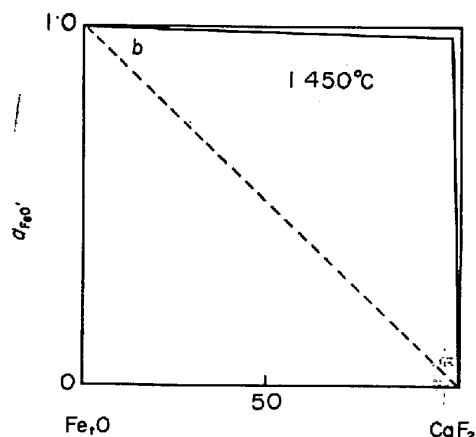
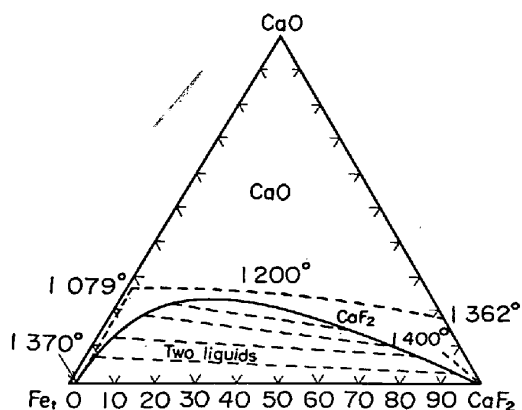
スラグ中FeOの活量は、鉄ルツボ中に CaF_2 系スラグを溶解し、FeO及び δ 鉄共存体の酸素分圧を求めることによつて明らかにされた⁹²⁾⁹³⁾。

CaF_2 - CaO -FeOの状態図⁹⁴⁾から明らかなように、二液相領域があるので、FeOが1.3mol-%で1420°Cでは A_{FeO} が約1となるが、1500°Cでは2.3mol-%で1となる。この様に温度の上昇とともに、活量係数が小さくなるのは、二液相領域が温度上昇とともに狭くなるためである。(図11, 12)

A_{FeO} は CaF_2 のみならず CaF_2 - CaO 及び Al_2O_3 , SrO , MgO 酸化物の影響のもとで測定されている⁹³⁾。

A_{SiO_2} はグラファイトルツボ中に CaF_2 - CaO - SiO_2 スラグを溶解し、



図 11 a) $\text{CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}$ 状態図⁹⁴⁾図 11 b) FeO の活量⁹²⁾図 12 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}$ 系状態図⁹⁴⁾

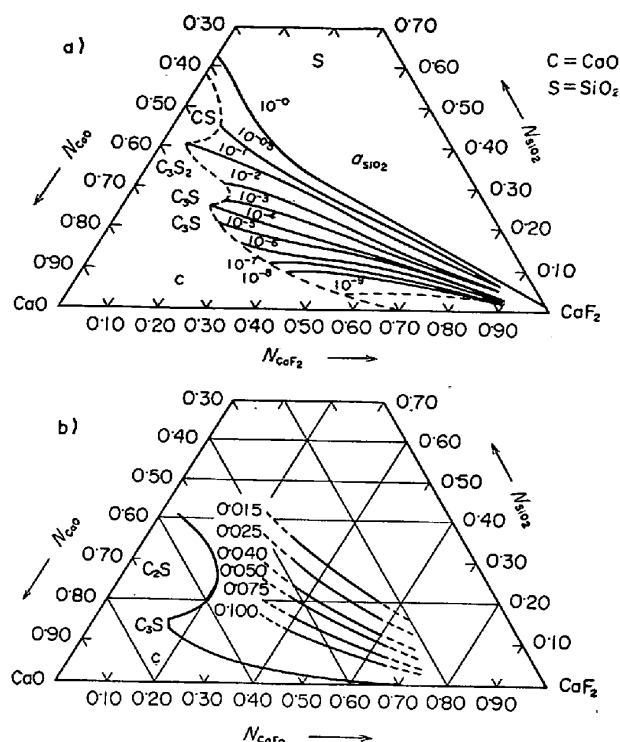
の平衡を種々の CO 分圧下で測定された⁹⁵⁾⁹⁶⁾。(1450°C)

SiO_2 の等活量曲線を用いて, CaO の等活量曲線も同時に計算された⁹⁶⁾。

また一方 A_{SiO_2} はグラファイトルツボ中で溶鉄と $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ スラグを CO 雰囲気化で溶解し, 平衡させ 1550°C で求められた⁹⁷⁾。(図 13)

白金ルツボ中に CaF_2 系スラグを溶解し CO , CO_2 , SO_2 , N_2 混合ガス雰囲気化のもとで溶解し, 平計させ $(P_{\text{S}_2}/P_{\text{O}_2})^{1/2}$ とスラグ中 (S) 濃度の関係を明らかにした⁷⁸⁾⁹⁸⁾。これらの平衡実験から得られた基礎的データを用いて ESR で再溶解したインゴット中の諸成分の濃度変化を求め実測値と比較した⁷⁸⁾⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾。

以上, 簡単に平衡測定の例を示したが, 測定はいずれ

図 13 a) 1450°C における SiO_2 の等活量曲線⁹⁵⁾b) 1450°C における CaO の等活量曲線⁹⁶⁾

も 1400~1550°C の比較的低温でなされている。しかし, ESR の場合にスラグの温度は 1800~2000°C にもなりこれらの基礎的測定値をどう利用するかは重大な問題となる。

5. ま と め

これまでに ESR 法について報告された論文を簡単に紹介し, 冶金反応の立場から興味ある現象を取上げ, スラグの物理化学的諸特性値, スラグの密度, 表面張力, 電気伝導度についてはここでは何も記さなかった。

Slag/metal 界面での化学反応を議論するために重要と思われる電気化学的界面現象については, MITCHELL²⁰⁾⁷⁶⁾によって測定されている。実際の ESR の場合の電流密度と, 測定時のそれとはかなり異なっているのどこまで応用できるか疑問であったのでふれなかった。

文 献

- 1) 朝熊利彦: 鉄と鋼, 59(1973), p. 508
- 2) M. WAHLSTER and H. SPITZER: Stahl u. Eisen, 92(1972), p. 961
- 3) B. PATON, B. MEDOVAR, and Yu LATASH: Electroslag Technology: 1st Int. Symp. (1967), part 2
- 4) M. WAHLSTER, A. CHOUDHURY, and K. FORSH: Stahl u. Eisen, 88(1968), p. 1193
- 5) M. S. VUL'FOVICH et al.: Stal in Eng. (1969),

* この点については R. KÄMMEL¹⁰¹⁾の報告を参照されたい。

- p. 715
- 6) T. N. KELLEY, D. A. JUNKER, and R. H. CHEN: 3rd Int. Symp. (1971), I-125
- 7) R. C. COOK, G. W. REESE Jr, and D. M. GADSBY: *ibid.*, I-142
- 8) G. K. BHAT: 1st Int. Symp. (1967), I
- 9) R. KAMMEL and H. WINTERHAGER: *Erzmetall*, 21(1968), p. 399
- 10) A. CHOUDHURY, H. J. KLINGERHÖFER, and M. WAHLSTER: 2nd Int. Symp. (1969), p. II
- 11) R. SCHALTER: 3rd Int. Symp. (1971), I-75
- 12) H. HINZE and H. SCHEIDIG: *ibid.*, II-159
- 13) J. LEVAUX *ibid.*: II-169
- 14) A. G. THOMAL: *ibid.* III-69
- 15) W. HOLZGRUBER, P. MACHER, Ch KUBISCH, and L. SCHWARZ: *ibid.* III-221
- 16) P. O. MELLBERG: *Scand. J. Met.*, 2(1973), p. 5
- 17) A. MITCHELL and S. JOSHI: *Met. Trans.* 4 (1973), p. 631
- 18) Z. BUZEK, I. CHMELEK and J. HLINENY: 2nd Int. Symp. (1969), II
- 19) D. N. POCKLINGTON: *JISI*, 211(1973), p. 419
- 20) A. MITCHELL and G. BEYON: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 3333
- 21) A. MITCHELL and S. JOSHI: *ibid.*, 4(1973), p. 631
- 22) S. JOSHI and A. MITCHELL: 3rd Int. Symp., (1971), I-27
- 23) O. MADONO: 2nd Int. Symp., (1969), I
- 24) M. BELL and A. MITCHELL: *JISI*, 209(1971), p. 658
- 25) M. ETIENNE and A. MITCHELL: *Elec. Fur. Proc.*, (1970), p. 28
- 26) O. S. YAKUSHEV et al.: *Steel in the USSR*, 1 (1971), p. 40
- 27) G. K. BHAT, J. B. TOBIAS, and R. L. KENNARD: 2nd Int. Symp. (1969), I
- 28) Yu. A. SCHUL'TE et al.: *Stal in Eng.* (1960), p. 45
- 29) 成田貴一, 尾上俊雄, 岩本勝利: *鉄と鋼*, 55 (1969), p. 981
- 30) Yu. A. SCHUL'TE et al.: *Stal in Eng.*, (1961), p. 263
- 31) H. TAKADA, Y. FUKUHARA, and M. MIURA: 2nd Int. Symp., (1969), III
- 32) H. KUSAMICHI, Y. FUKUHARA and K. IWAMOTO: 1st Int. Symp., (1967), II
- 33) G. A. KHASIN et al.: *Stal in Eng.*, (1963), p. 788
- 34) G. YUASA: 2nd Int. Symp., (1969), II
- 35) J. B. TOBIAS and G. K. BHAT: 1st Int. Symp., (1967), I
- 36) V. M. BUSHMELEV et al.: *Stal in Eng.*, (1970), p. 207
- 37) T. OHMURA, M. WAKABAYASHI, and T. HOSODA: 3rd Int. Symp., (1971), II-87
- 38) G. A. BACHUGOV and G. A. ANTROVA: *Stal in Eng.*, (1966), p. 112
- 39) B. E. PATON et al.: *Stal in Eng.*, (1962), p. 862
- 40) C. K. COOPER and D. A. R. KAY: *JISI*, 208 (1970), p. 856
- 41) C. K. COOPER, D. GHOSH, D. A. R. KAY, and R. J. POMFRET: *Elec. Fur. Proc.* (1970), p. 8
- 42) M. A. MAULVAULT and J. F. ELLIOTT: *ibid.*, (1970), p. 13
- 43) T. BAGSHAW: 3rd Int. Symp., (1971), II-183
- 44) G. GRÜNBAUM and K. GUSTAFSON: Soviet-Swedish Symp. on "Clean Steel" Sandviken, Sweden, (1971), p. 58
- 45) J. CAMERON, M. ETIENNE and A. MITCHELL: *Met. Trans.*, 1(1970), p. 1839
- 46) A. MITCHELL, S. JOSHI, and J. CAMERON: *Met. Trans.*, 2(1971), p. 561
- 47) M. ETIENNE and A. MITCHELL: 2nd Int. Symp. (1969), II
- 48) G. BACON, A. MITCHELL, and R. M. NISHIZAKI: *Met. Trans.*, 3(1972), p. 631
- 49) A. E. J. EORNO, M. E. PEOVER, and J. S. POWELL: *JISI*, 209(1971), p. 966
- 50) O. JARLEBORG: Soviet-Swedish Symp. on "Clean Steel", Sandviken, Sweden, (1971), p. 54
- 51) D. A. WHITTAKER, R. G. WARD, and G. R. PURDY: 2nd Int. Symp. (1969), III
- 52) *ibid.*
- 53) R. KAMMEL and H. WINTERHAGER: *Erzmetall*, 21(1968), p. 471
- 54) P. O. MELLBERG and H. SANDBERG: *Scand. J. Met.*, 2(1973), p. 121
- 55) W. H. MISKA and H. M. WAHLSTER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 44(1973), p. 19
- 56) W. HOLZGRUBER and E. PLÖCKINGER: *Stahl u. Eisen*, 88(1968), p. 638
- 57) *ibid.*: *Berg u. Hüttenmännische Monatsheft*, 113 (1968), p. 83
- 58) V. V. TOPILIN et al.: *Stal in Eng.* (1963), p. 700
- 59) R. J. ROBERTS: 2nd Int. Symp., (1969), II
- 60) J. W. TOMMNEY and D. A. KURAAI: 3rd Int. Symp., (1971), I-53
- 61) T. MUKHERJEE: 3rd Int. Symp., (1971), II-215
- 62) H. J. KLEIN: *Elec. Fur. Proc.*, (1970), p. 21
- 63) I. V. O. PETRMANN: 3rd Int. Symp., (1971), I-108
- 64) H. J. KLINGERHÖFER, P. MATHIS, and A. CHOUDHURY: *Arch. Eisenhüttenw.*, 42(1971), p. 299
- 65) G. A. VACHUGOV, V. V. KHLINOV, and G. A. KHASIN: *Stal in Eng.*, (1970), p. 483

- 66) J. CAMBELL: *J. Metals*, 22(1970) 7, p. 23
- 67) L. ANTOINE et al.: 1st Symp., (1967), I
- 68) J. E. NORCROSS: 3rd Int. Symp., (1971), III-249
- 69) R. A. BEALL et al.: 1st Int. Symp., (1967), I
- 70) R. H. NAFZIGER: 2nd Int. Symp. (1969), I
- 71) R. H. NAFZIGER and E. D. CALVERT: 3rd Int. Symp., (1971), II-253
- 72) R. D. THOMAS Jr and R. C. PARSON: 1st Int. Symp., (1967), I
- 73) R. C. PARSON: 3rd Int. Symp., (1971), I-176
- 74) O. MADONO: *ibid.*, I-17
- 75) A. MITCHELL: 2nd Int. Symp., (1969), I
- 76) W. H. Miska and H. M. WAHLSTER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 44(1973), p. 81
- 77) M. W. DAVIES, R. J. HAWKINS, and P. N. SMITH: *Steel Times*, 197 (1971), p. 237
- 78) R. J. HAWKINS, S. G. MEHERARI, and M. W. DAVIES: *JISI*, 209(1971), p. 646
- 79) W. HOLZGRUBER: 1st Int. Symp., (1967), II
- 80) H. SCHENCK and G. WIESNER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 27(1956), p. 1
- 81) 学振 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値, p. 11
日刊工業新聞社 (1968)
- 82) Y. KOJIMA, M. INOUE, and I. OHI: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40(1969), p. 667
- 83) D. A. R. KAY: 1st Int. Symp., (1967), II
- 84) M. M. KLYNEV and V. M. SHPITZBERG: *Stal in Eng.*, (1969), p. 168
- 85) D. A. R. KAY and R. J. POMFRET: *JISI*, 209 (1971), p. 962
- 86) I. A. PAVPEROVA: *Stal in Eng.*, (1964), p. 700
- 87) E. V. VERKHOVTSEV et al.: *ibid.*, (1966), p. 540
- 88) K. BUNGARDT and H. VOLLMER: *Stahl u. Eisen*, 82(1962), p. 409
- 89) J. MENDRYKOWSKI, J. J. POVERMO, J. SZEKELY and A. MITCHELL: *Met. Trans.*, 3(1972), p. 1761
- 90) A. MITCHELL and M. ETIENNE: *Trans. Met. Soc., AIME*, 242 (1968), p. 1462
- 91) A. MITCHELL and S. JOSHI: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 449
- 92) D. A. R. KAY, A. MITCHELL and M. RAM: *JISI*, 208(1970), p. 141
- 93) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: *JISI*, 209 (1971), p. 226
- 94) W. OELSON and H. MAETZ: *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst Eisenforsch.* 23(1941), p. 195
- 95) Hsu YUAN-SUN et al.: *Acta Met. Sinica*, 7 (1964), p. 24
- 96) I. D. SOMMERVILLE and D. A. R. KAY: *Met. Trans.*, 2(1971), p. 1727
- 97) I. ISAKSON and K-E. ÖBERG: *Scand. J. Met.*, 2(1973), p. 1
- 98) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: *Trans. Met. Soc., AIME*, 245(1969), p. 319
- 99) M. W. DAVIES, R. J. HAWKINS, and P. N. SMITH: *Steel Times*, (1969), p. 237
- 100) *ibid.*, p. 353
- 101) H. WINTERHAGER, R. KAMMEL, and A. GAD: "Elektrische Leitfähigkeit, Dichte und Oberflächenspannung fluoridhaltiger Schlacken für das Elektroschlacke-Umschmelzverfahren", *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, (1970), Nr. 2115
(電気製鋼 45(1974), p. 234)