

論 文

UDC 669.046.58 : 669.187.26

エレクトロスラグ融解用酸化物系スラグの冶金学的検討*

成田 貴一**・尾上 俊雄***・石井 照朗***・草道 龍彦***

A Metallurgical Study of Oxide-Base Slag Used for Electroslag Remelting

Kiichi NARITA, Toshio ONOYE, Teruo ISHII, and Tatsuhiko KUSAMICHI

Synopsis:

The applicability of oxide-base slag were examined, because fluoride-base slag, usually used for electroslag remelting, sometimes accompanies fluorine emission during remelting. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -base slag were chosen and remelting were carried out by furnaces with 80 mm in diameter and with 360 mm. Operational characteristics and qualities of ingot were assessed in comparison with fluoride-base slag. Results obtained are as follows:

- (1) There is no trouble in operation with oxide-base slag with no fuming and good electric stability.
- (2) Tendency to form heterogeneous slag skin is improved by a small addition of CaF_2 .
- (3) Behaviors of elements are little affected with oxide-base slag because of the low activity of iron oxide in slag. Furthermore, excellent deoxidation and desulphurization are attained.
- (4) Because oxide-base slag has a small partition ratio of hydrogen, $(\text{H})/[\text{H}]$, remelting must be carried out more carefully to the moisture of slag. During remelting, however, the effect of the moisture in atmosphere is a little because of small transfer coefficient of hydrogen through gas-slag interface.
- (5) Power consumption decreases about 20~40% with oxide-base slag. Accordingly, it may be possible that $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -base slag takes the place of fluoride-base slag.

1. 緒 言

エレクトロスラグ融解 (ESR) プロセスにおいて、スラグは、i) 融解精錬のための電氣的な抵抗発熱体であり、ii) 溶融金属を覆つて外気ならびに鑄型からこれを保護し、さらにiii) 溶融金属を精製および浄化する、などの機能を必要とするので、その選択はきわめて重要である¹⁾。すなわち、スラグの電気伝導度は融解条件の設定、安定性、融解速度、電力原単位などに関係する操業上きわめて重要な因子であり、スラグの融点、粘度、界面張力などの物理的性質や脱酸、脱硫能など化学的性質は鑄塊肌や鑄塊内部の性状、凝固組織など主として鑄塊の品質に影響をあたえる。このような点から、鋼の ESR には従来から $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ などのフッ化物系が適当であるとして使用されている。しかしながらこれらのスラグはいずれも CaF_2 を多量に含有しており、使用条件によつては融解中にかなりのフッ素化合物の蒸発が認められる²⁾。

そこで著者らはこのようなフッ化物系スラグに代るも

のとして、熔融状態におけるスラグの電気伝導度、融点、蒸気圧などの物性値³⁾⁴⁾ から酸化物系スラグが適当であると判断し、さらに i) 電気伝導度が比較的大きく、ii) 融点が低く、iii) 化学的に安定で脱酸・脱硫力を有すること、などから、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグを基本系としてとりあげた。本研究においては、これらスラグの適用性を、小型炉および実用大型炉における操作性ならびに鑄塊の品質などから検討し、さらにこれらのスラグが CaO を含有しているために、大型鑄塊の製造にあつて問題となる水素の挙動を明らかにした。

2. 実 験 方 法

2.1 装 置

小型炉は電源容量 100kVA、最大 2 次電流 1800A の交流アーク溶接用トランス および 80 mmφ の固定式水冷銅鑄型からなり、8 kg の鑄塊をうることができる。大型炉は電源容量 675kVA の単相交流式であり、360 mmφ の 1 t 鑄塊をうることができる。いずれも所定の電圧となるように電極を昇降させる手動電圧制御方式で

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 1 月 31 日受付 (Received Jan. 31, 1978)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition of steels for electrode (%).

Kind of steel		C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Mo	O	N	H
80 mm ϕ ESR	S18C	0.18	0.26	0.82	0.012	0.023	0.033	—	—	—	0.0077	—	—
	S48C	0.49	0.23	0.81	0.017	0.018	0.025	—	—	—	0.0019	0.0044	—
	SUS304	0.051	0.51	1.52	0.032	0.007	—	8.77	18.1	0.32	0.0022	0.0228	0.00031
360 mm ϕ ESR	S26C	0.28	0.34	0.51	0.010	0.013	0.006	—	—	—	0.0031	0.0065	—

Table 2. Chemical composition of slags (%).

Kind of slag			CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	S	T. Fe	MnO
80 mm ϕ ESR	Fluoride-base slag	CaF ₂ -Al ₂ O ₃ (ANF-6)	66.1	—	33.1	—	0.68	0.008	0.1	—
		CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO (ANF-8)	54.2	19.5	24.6	0.8	1.1	0.006	0.11	0.07
	Oxide-base slag	CaO-Al ₂ O ₃ CaO-Al ₂ O ₃ -MgO	— —	49.7 46.3	48.9 45.0	0.6 7.36	1.24 1.19	0.031 0.015	0.20 0.23	0.12 0.05
360 mm ϕ ESR	CaO-Al ₂ O ₃		—	50.3	48.2	0.67	0.47	—	—	—
	CaO-Al ₂ O ₃ -MgO		—	47.2	45.8	6.32	0.54	—	—	—
	CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂		20.0	42.0	36.3	0.42	0.94	—	—	—
	CaO-Al ₂ O ₃ -MgO-CaF ₂		20.1	36.0	37.8	4.75	0.97	—	—	—

あり，コールド・スタート法を採用した。

2.2 電極材およびスラグ

小型炉の実験には電極材として所定の寸法に旋削加工した炭素鋼 (S 18C, S 48C) およびステンレス鋼 (SUS 304) を供した。酸化物系スラグとしては 30 kg アーク炉で溶製した比較的融点の低い CaO-Al₂O₃ (50/50) および CaO-Al₂O₃-MgO (47/47/6) スラグ，さらにこれらに各種添加物 (CaF₂, SiO₂, MgO) を加えてタンマン炉で溶解したものを用い，比較のために従来もつとも操業しやすいと言われている CaF₂-Al₂O₃ (ANF 6) および CaF₂-Al₂O₃-CaO (ANF 8) などのフッ化物系スラグを使用した。大型炉による実験では，240 mm ϕ に鍛造後ショット・ブラスト処理した炭素鋼 (S 26C) を電極とし，CaO-Al₂O₃ (50/50)，CaO-Al₂O₃-MgO (47/47/6)，CaO-Al₂O₃-MgO-CaF₂ (37/38/5/20) および脱硫を考慮した CaO-Al₂O₃-CaF₂ (44/36/20) スラグならびに比較のために通常のフッ化物系スラグを用いて融解をおこなった。これらの電極材および基本スラグの化学成分は Table 1 および 2 に示したとおりである。

2.3 融解雰囲気

ESR においては一般に大気下で融解をおこなう。そこで主としてスラグの精錬作用に対する雰囲気の影響を明らかにするため，アルゴンあるいは空気をスラグ表面上約 30 mm の位置から，それぞれ約 1, 10~15 l/min の流量 (吹付管 4 mm ϕ × 2 本) で吹付けながら融解をおこなった。なおアルゴンの場合には融解前に約 20 min 間置換した。

2.4 水素の挙動

融解中の水素の挙動を明らかにするため，CaO/Al₂O₃ 比のことなる CaO-Al₂O₃ スラグおよびこれに CaF₂, SiO₂, MgO などを添加したスラグ，ならびにフッ化物系スラグを使用して，所定の水蒸気分圧の雰囲気下で融解をおこなった。雰囲気の水蒸気分圧の調整は，アルゴンに所定の温度で水蒸気を飽和させ，これをスラグ表面上に約 30 mm の位置から 0.7~1 l/min の流量で吹付けた。電極材には試料からの水素の逸散を抑えるため，炭素鋼よりも水素の拡散の遅いステンレス鋼を使用した。水素分析用試料は，Fig. 1 に示すように融解中に溶鋼から真空採取器により採取した試料とその時の溶鋼ブ

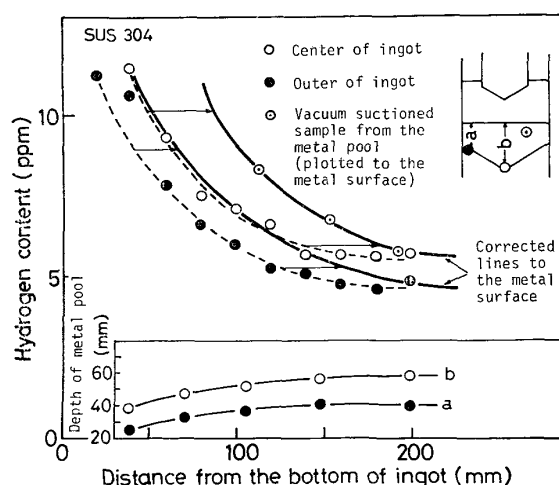


Fig. 1. Comparison of hydrogen contents of vacuum suctioned sample and solidified ingot sample.

Table 3. Experimental condition for 80 mm ϕ ESR.

Electrode	Kind of steel	S18C, S48C, SUS304
	Diameter	40, 45*, 50 mm ϕ
Slag	Kind	Oxide : CaO-Al ₂ O ₃ (50/50) Additives : MgO, SiO ₂ , CaF ₂ Fluoride : ANF6, ANF8
	Quantity	500*, 600 g
Remelting condition	Current	Oxide : 1 000~1 300A Fluoride : 1 100~1 500A
	Voltage	20~30 V

* mainly used

ールに相当する凝固鑄塊中心部から切り出した試料との水素値がよく一致したので、本実験においてはいずれも凝固鑄塊から採取した。スラグ試料はアルミナ管（日本化学陶業製，SSA-S，内径 3 mm）を用いて吸引採取し急冷したものであり，フッ化物系以外のほとんどのスラグはガラス化している。スラグの水素分析は不活性ガス抽出法⁵⁾によりおこなった。

2.5 実験条件

小型炉における実験条件をまとめると Table 3 のとおりであり，融解中のヒュームの発生状況や電流・電圧の変動（安定性），融解速度などの操業特性，鑄塊肌の性状，スラグによる精錬作用，水素の挙動などを調査した。

3. 実験結果

3.1 操業性

融解中のヒュームの発生状況を確認するため，CaO-Al₂O₃系スラグに CaF₂ をそれぞれ 5, 10, 15, 20, 40 および 55% 添加して融解をおこなった。その結果によると，スラグ中の CaF₂ が 20% 程度まではヒュームの

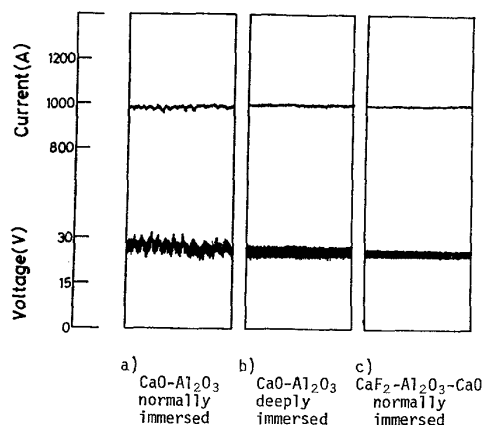


Fig. 2. Electrical stability during remelting.

発生はわずかであり，また臭気も感じられないのに対し，20% を越すとヒュームの発生がいちじるしくなる。

いつぼう融解中の電流・電圧の変動の 1 例を示すと Fig. 2 のとおりである。フッ化物系スラグでは c) のように変動は小さく安定しているのに対し，酸化物系スラグでは a) のように変動を示す場合があり，電極先端における融滴の形成・離脱によると考えられる電圧の変動巾も大きい。しかしながらスラグ浴への電極の浸漬深さを大きくすると，b) に示したように電流・電圧の変動は小さく安定になり，操業もしやすくなる。このように当初懸念された酸化物系スラグの電気伝導度が小さいことによる操業の不安定性はそれほどなく，むしろ電極部のインピーダンスの変化を受けにくく，融解過程を通じて融解速度の変化は少ない。ただスラグ組成の影響は顕著であり，酸化物系スラグに対し，CaF₂ の添加は当然のことながらより安定した操業となるのに対し，SiO₂ 10% 以上含むスラグでは電極の浸漬深さを変えても変動が大きく，安定な操業を維持することはむずかしい。

融解開始（コールド・スタート）時におけるスラグの融解性は，酸化物系スラグのほうが電気伝導度が小さく効率的に発熱できるため，Table 4 に示したようにスラグ溶解落ちまでの時間および消費電力は少ない。定常状態における投入電力と融解速度との関係は Fig. 3 に示したとおりであり，鋼種による差は当然であるが，同一投

Table 4. Melting characteristics of slag at cold starting of 80 mm ϕ ESR.

	Oxide-base slag	Fluoride-base slag
Slag quantity (g)	500~600	500~600
Melting time (min)	1~2	2~3
Power input (kWh)	0.8~1.6	1.4~3.0

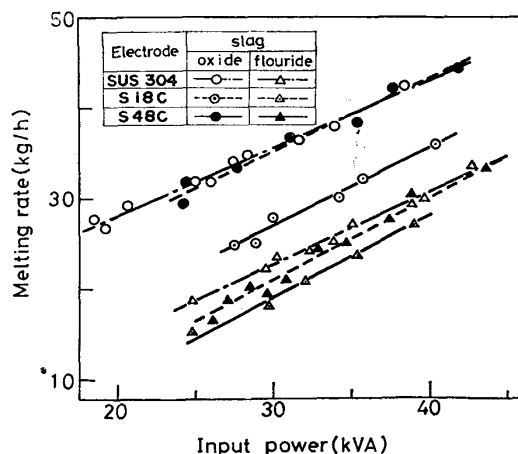


Fig. 3. Relation between input power and melting rate for various slags and steels.

入電力に対して 酸化物系スラグでは 融解速度が 20~40 % 向上する。

このように小型炉の実験では酸化物系スラグを用いても操作性はとくに問題とならないことが明らかとなった。

3.2 铸塊肌

铸塊肌の性状は鋼種、スラグの種類および融解条件によつてことになる。酸化物系スラグを用いた場合、同一融解速度においては融点の低い高炭素鋼やステンレス鋼において良好であり、また融解速度が大きくなるほどスラグ殻は薄くなり铸塊肌は良くなる傾向にある。スラグ組成の影響も顕著であり、酸化物系スラグではフッ化物系スラグよりもスラグ殻が薄く不均一に付着する傾向にあり、肌荒れを示す場合がある。しかしながら CaF_2 を添加した酸化物系スラグでは、Photo. 1 に示したように、スラグ殻の付着は均一になり、铸塊肌は改善される。したがってヒュームの発生しない範囲で CaF_2 を添加することは有効であろう。

3.3 精錬効果

各成分の挙動について炭素鋼の 1 例を示すと Fig. 4 のとおりである。C および Mn はアルゴン、大気雰囲気

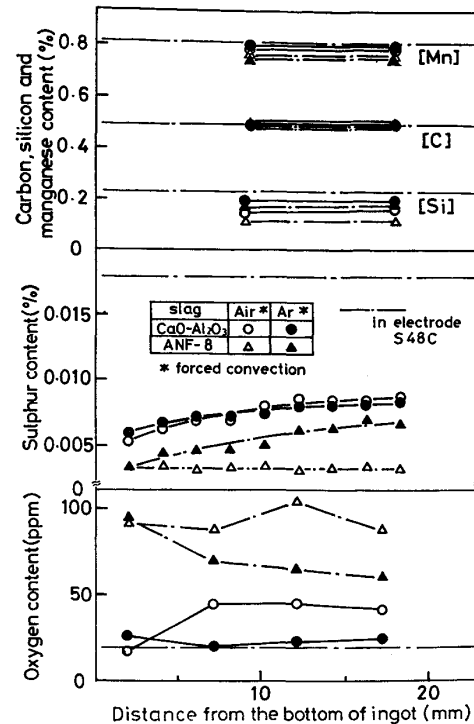
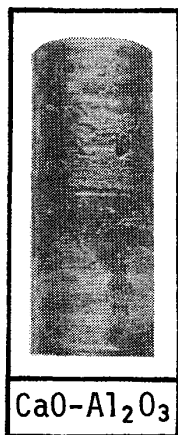


Fig. 4. Behaviors of carbon, silicon, manganese, sulphur and oxygen in steel during re-melting.

Steel: S48C

Melting rate:
25-27kg/h



50mm

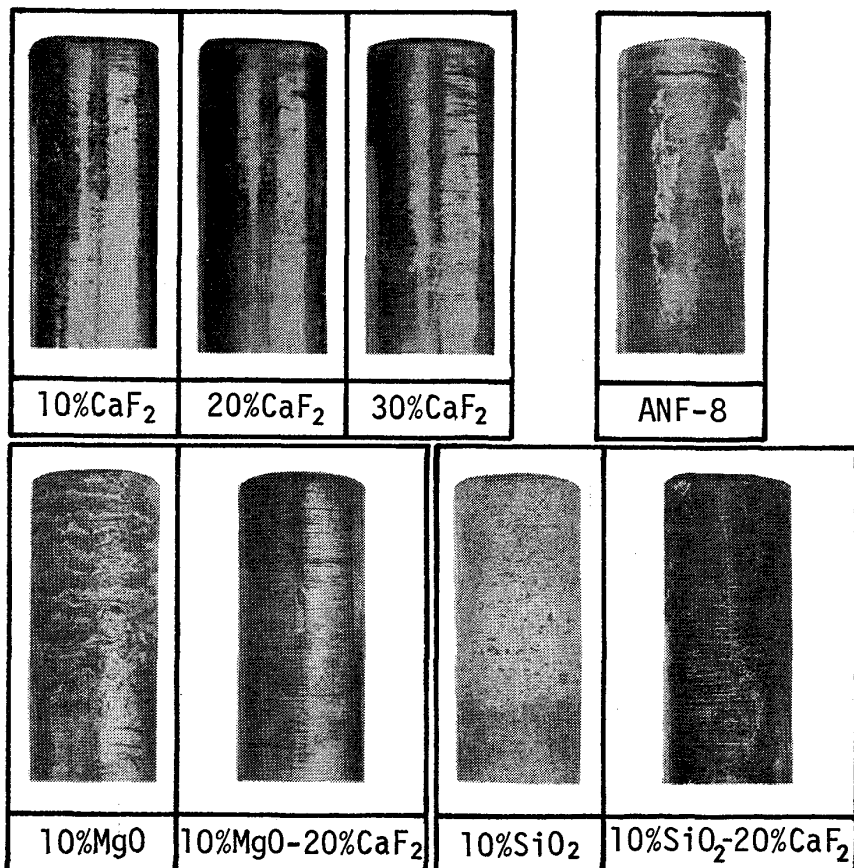


Photo. 1. Effect of slag composition on the surface quality of ingot.

気 (強制対流) とともに融解によりほとんど変化しない。Si はいずれのスラグ, 雰囲気の場合にも減少するが, その程度は酸化物系スラグよりもフッ化物系スラグで顕著であり, 当然のことながら大気雰囲気の場合に大きい。また Si はスラグ中の SiO_2 量とも関係し, SiO_2 10% 以上では逆に増加する。酸素は小型炉の実験では, 融解温度が高く, また鋳塊の凝固速度も大きいので, 大気酸化により電極材よりも増加する場合があります, 本実験の場合も同様の傾向を示すが, 酸化物系スラグを使用した場合はフッ化物系スラグにくらべて酸素量は低く, 雰囲気の影響も受けにくい。S の挙動については, フッ化物系スラグの場合, たとえば大気雰囲気 (強制対流) 下では Fig. 4 に見られるように気化脱流の影響が大きく比較的に高い脱硫率を示すが, 酸化物系スラグの場合には雰囲気に関係なく 60% 程度の脱硫率を示す。通常の大気雰囲気融解における脱硫に対する酸化物系スラグへの添加物の影響は Fig. 5 に示したとおりであり, CaF_2 では

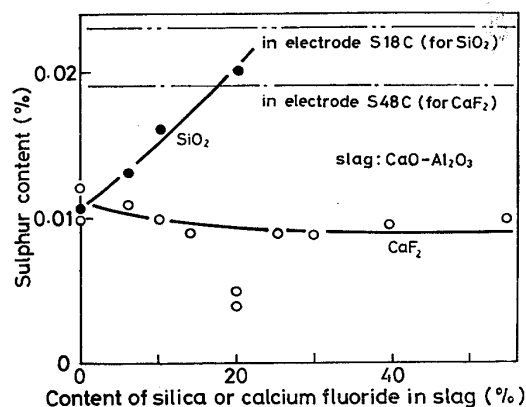


Fig. 5. Effect of silica and fluoride in oxide-base slag on desulphurization.

小さいが, SiO_2 は明らかに脱硫率の低下をきたす。

水素の挙動はスラグの種類によつてことなる。すなわち $P_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ mmHg}$ の雰囲気下におけるスラグおよび鋳塊中の水素量の変化を示すと Fig. 6 のとおりであり, フッ化物系スラグでは融解の進行とともに水素量は増加

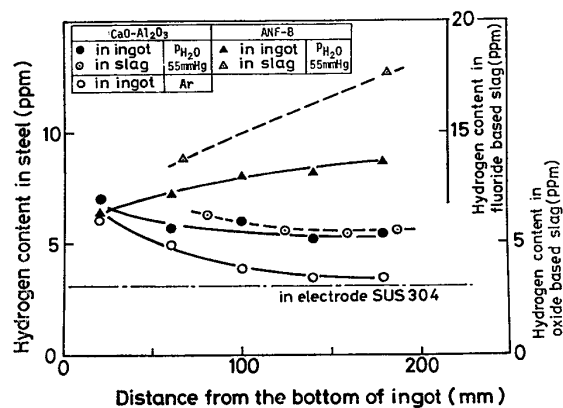


Fig. 6. Behavior of hydrogen in steel and slag during remelting.

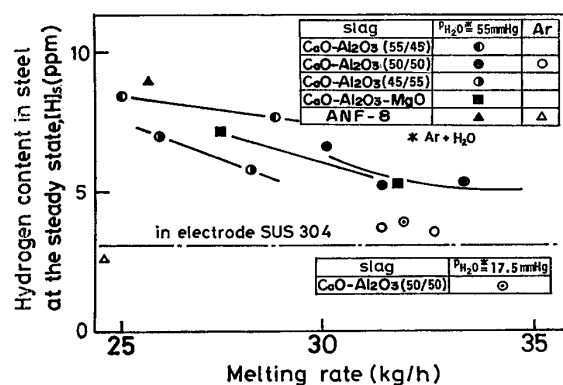


Fig. 7. Effect of remelting conditions on hydrogen content in steel at the steady state.

Table 5. Results on operation and refining at 360 mmφ ESR.

		$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaF}_2$	ANF6	ANF8
Slag quantity (kg)		50	50	50	50	70	60
Melting time of slag (min)		30	33	30	35	60	40
Power input for slag melting (kWh)		200	200	200	210	390	230
Total melting time (h)		4.17	3.22	2.83	3.08	4.75	4.17
Total power input (kWh)		1 110	1 120	1 040	1 120	1 680	1 500
Ingot weight (kg)		840	835	856	857	900	905
Power consumption (kWh/t)		1 321	1 341	1 215	1 307	1 867	1 657
Melting rate (kg/h)		225	230	275	255	193	218
Temperature of slag (°C)		1 825	1 781	1 765	1 765	—	—
Thickness of slag skin (mm)		1 817	1 781	1 692	1 798	—	—
		0.6~1.0	0.7~0.9	0.8~1.0	0.9~1.1	1.0~3.6	1.4~4.0
Chemical composition (%) (before/after)	Si	0.34/0.26	0.34/0.21	0.34/0.24	0.34/0.25	0.27/0.23	0.27/0.16
	S	0.013/0.003	0.013/0.003	0.013/0.003	0.013/0.003	0.020/0.010	0.020/0.003
	O	0.0031/0.0018	0.0031/0.0020	0.0031/0.0015	0.0031/0.0015	0.0040/0.0024	0.0040/0.0024

するのに対し、酸化物系スラグでは融解初期に高値を示すが、しだいに減少する。また P_{H_2O} が小さいほど銕塊水素量も低下する。いつばう融解後期のほぼ定常状態における銕塊水素量 $[H]_s$ に対して、融解条件およびスラグ組成の影響を示すと Fig. 7 のとおりである。 $[H]_s$ は融解速度が大きくなるほど電極水素量に近づく。また $[H]_s$ は CaO/Al_2O_3 が小さくなるほど低くなり、 CaO の一部を MgO で置換することによつても低下することがわかる。

このように $CaO-Al_2O_3$ スラグは脱酸脱硫力を有したひじょうに安定なスラグであり、精錬効果の面においてフッ化物系スラグに代替しうると考えられる。ただ融解初期にスラグの持込み水分などにより銕塊水素量が増加しやすいので、コールド・スタートの場合にはスラグの乾燥脱水処理、操業法などに十分注意する必要がある。

3.4 大型炉による実験

操業結果ならびに銕塊成分の代表値をまとめると Table 5 のとおりであり、ヒュームの発生状況、スラグの融解性、銕塊肌の性状、精錬効果はいずれも小型炉とほぼ同様の結果がえられた。また大型炉の場合、とくに酸化物系スラグによる脱酸・脱硫率はそれぞれ約 40, 70~85% を示し、通常のフッ化物系スラグと同程度またはそれ以上である。

4. 考 察

4.1 操業特性および電力原単位

酸化物系スラグの電気伝導度は CaF_2 のそれよりも 1桁小さく、通常のフッ化物系スラグの数分の 1 であり、温度依存性も大きい⁴⁾⁶⁾⁷⁾。それゆえ電極昇降による電気的な変動が大きく操業の安定性が懸念されたが、前述のように電極をスラグ浴にやや深く浸漬して操業することにより安定することが明らかとなつた。これはスラグがアルミン酸塩であり、同じ酸化物でもけい酸塩のような巨大な網目構造をとらず、比較的粘度が小さく、したがつて発熱部すなわちスラグ浴における温度が均一であり、後述するように電極の融解に使用される熱の割合が大きく、外的な変動による影響を受けにくいと考えられる。ただ融滴の生成・離脱状況がことなることによる電圧変動が大きい。小径電極の ESR においては融滴は電極先端で生成し⁸⁾。その離脱の瞬間に電極間隔が短くなり、スラグ浴電圧の低下が観察される。記録紙にあらわれた電圧変動の大きいことは、スラグの電気伝導度の小さいこと、電極からの融滴の垂れさがりの大きいことを意味している。いま電圧変動の頻度から 1 滴/回として融滴の重量を求め、融解速度に対して示すと Fig.

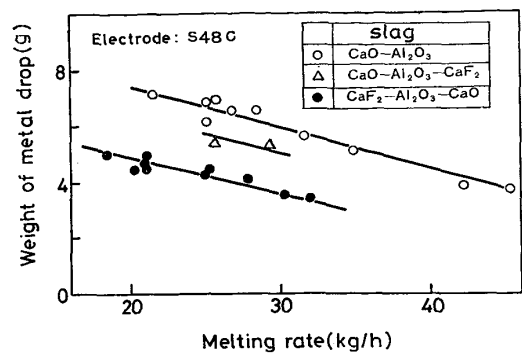


Fig. 8. Effect of melting rate on weight of a drop formed at the tip of electrode.

8 のとおりであり、同一融解速度では酸化物系スラグのほうが融滴は大きい。しかしながら融解電流に対して整理すると、鋼種、スラグの種類による差はほとんどなくなり、融解電流の増大とともに融滴は小さくなる。融滴の生成・離脱挙動はスラグ・メタル間界面張力・密度差、スラグ浴の動き、電磁気力（ピンチ効果）などに関係するが、本実験結果でみるかぎり、小径電極の ESR では融解電流によるピンチ力の影響が大きいと考えられる。融滴の大きさは精錬効果に影響するが、通常の融解条件では融滴-スラグ間反応の占める割合は小さいといわれており^{9)~11)}、本実験においてもとくに融解速度による差は認められなかつた。したがつて同一融解速度では物系スラグを使用しても融滴が大きいことによる精錬効、酸化果への影響はほとんどないと考えられる。大型炉の実験においても同様の現象が認められるが、操業上の電気的不安定性はない。

Fig. 3 に見られた酸化物系スラグとフッ化物系スラグによる融解速度の差は電力原単位の差となつて実用上きわめて大きな意味をもつ。通常投入電力はスラグによる発熱となつてその一部が電極の融解に使われるが、融解速度は Fig. 9 に示したように融点のあまりちがわない鋼種に対しては、スラグ組成によらずほぼスラグ温度と

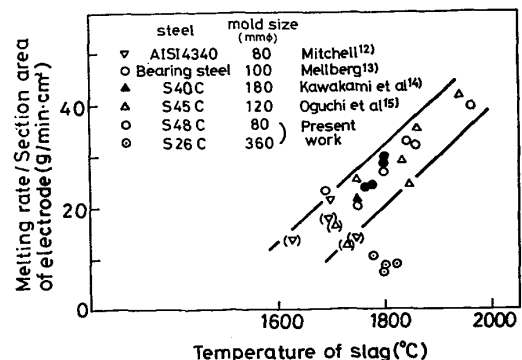


Fig. 9. Relation between temperature of slag and melting rate.

直線関係にあることがわかる。上記の差については、厳密には酸化物系スラグを使用した場合のスラグ浴における電位や温度分布、流動状況などを把握する必要があるが、つぎのようにスラグによつて熱の移動状況がことなるためと考えられる。すなわちフッ化物系スラグの場合、スラグの粘度が小さいためにスラグ浴全体の動きがはげしく、温度が均一でしかもスラグの熱伝導が良いため、とくに鋳型壁への熱損失が大きいものに対し、酸化物系スラグでは、スラグ浴の動きが比較的に緩慢で、スラグ浴内とくに鋳型壁周辺における熱伝達率が小さく、鋳型壁への熱損失率が少ない。またスラグ浴面からの熱損失は5%前後といわれているが¹⁶⁾、酸化物系スラグの場合には電極の浸漬深さが深いことスラグ浴表面の温度はかなり低下しており、放射による熱損失も少ないと考えられる。なお Fig. 9 において大型炉の場合の融解速度はやや小さい値を示すが、電極の融点が高いこと、熱収支がことなることなどが考えられる。このように酸化物系スラグによる融解の場合には、発生する熱が有効に電極の融解に消費され、融解速度が大きくなり、電力原単位は低下する。

4.2 鋳塊肌

鋳塊肌はスラグ殻の生成と関係が深く、一般に薄く均一なスラグ殻の場合にひじょうに良好である。凝固スラグおよびスラグ殻の観察から、溶鋼スラグのメニスカス近傍では Fig. 10 の状態にあると考えられる。スラグ殻はスラグ浴の鋳型壁において生成し、KAMENSKY ら¹⁷⁾によると、その凝固速度は熱収支から(1)式で示され、平衡に達した時の厚さは(2)式で示される。

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{T_s - T_0}{L\rho\left(\frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_s}\right)} - \frac{\alpha_l(T_l - T_s)}{L\rho} \dots\dots\dots (1)$$

$$\delta = \frac{\lambda}{\alpha_l} \frac{T_s - T_0}{T_l - T_s} - \frac{\lambda}{\alpha_s} \dots\dots\dots (2)$$

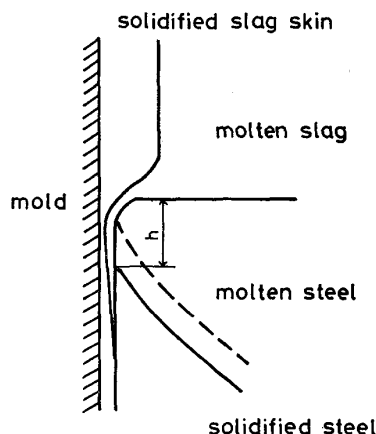


Fig. 10. Formation of slag skin at the meniscus of molten steel.

ただし、 δ : スラグ殻厚さ (cm), t : 時間 (s),

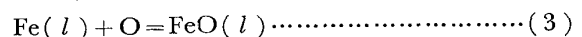
T_l : 溶融スラグの温度 ($^{\circ}\text{C}$), T_s : スラグの融点 ($^{\circ}\text{C}$), T_0 : 鋳型壁の温度 ($^{\circ}\text{C}$), L : スラグの凝固潜熱 (cal/g), ρ : スラグ殻の密度 (g/cm³), λ : スラグ殻の熱伝導度 (cal/s·cm·deg), α_l, α_s : 溶融スラグからスラグ殻およびスラグ殻から鋳型壁への熱伝達率 (cal/s·cm²·deg)

スラグ温度が高く、またスラグの融点が高いほどスラグ殻は薄くなることがわかる。メニスカス近傍では、融解の進行とともに溶鋼面の上昇により(1)式右辺の第2項で示されるスラグ殻への入熱が大となるので、スラグ殻の再融解がおこり、鋳塊-鋳型間のスラグ殻は薄くなり、場合によっては消失すると考えられる。CaF₂ を含むスラグを用いると良好な鋳塊肌がえられたが、これは CaO-Al₂O₃ スラグの場合とことなり、スラグ殻が結晶化しやすく、しかも熱伝導が大きいので鋳型壁に均一なスラグ殻として残るためと考えられる。いつぼう鋼の融点が高い場合や投入電力が小さい場合には、Fig. 10 の破線で示すように溶鋼がメニスカス近傍で凝固する。この凝固したメタル殻の先端は弱く、溶鋼の温度や動き、溶鋼面の上昇などの影響を受けやすいので、メニスカスの形成が不安定となり、鋳塊肌が荒れやすくなる。したがって良好な鋳塊肌をうるためには、溶鋼プールの円筒部(h)を大きくするような操作が肝要である。

4.3 成分元素の挙動

ESR における成分元素の挙動は鋼種およびスラグの種類に大きく左右される。すなわちスラグの化学的安定度と密接な関係があり¹³⁾、またとくにフッ化物系スラグにおいてはスラグ中の FeO の影響が大きい^{19)~21)}。

酸素の挙動を調べるため CaF₂ を添加した CaO-Al₂O₃ 系スラグによる小型実験の結果から、スラグ-メタル間の反応として(3)式の平衡を考え、スラグ中 T.Fe を FeO とし、



$$\log K' (= [\%O]/a_{\text{FeO}}) = -6320/T + 2.734 \dots\dots\dots (4)^{22)}$$

しかも(4)式が高温まで適用できるとして、スラグ中の FeO の活量係数を求めると Fig. 11 のとおりである。これによればスラグ中 CaF₂ 量の増加とともに FeO の活量は大きくなる。フッ化物系スラグ(CaF₂-Al₂O₃-CaO)について活量係数 γ_{FeO} は Miska ら²¹⁾ が 1700 $^{\circ}$ ~1800 $^{\circ}$ C, (FeO)=1.5% について求めた値 (γ_{FeO} =7~8) にくらべて小さいが、大型実験の結果も γ_{FeO} は 1.5~2 程度であり、したがってスラグ中の FeO 濃度がそれほど高くない(<1%)場合には、フッ化物系スラグ中の FeO

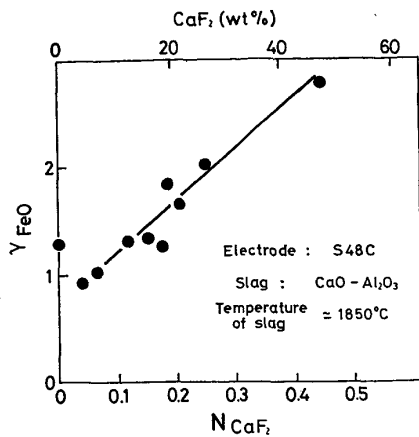


Fig. 11. Effect of fluoride on γ_{FeO} in slag.

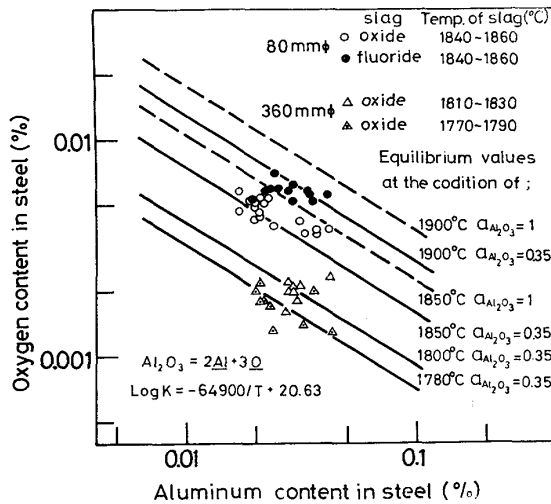
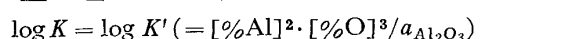
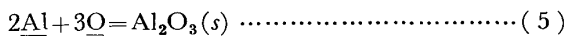


Fig. 12. Relationship of Al-O equilibrium.

の活量係数 γ_{FeO} は 1.5~3 の範囲にあると考えられる。

いつばう酸素の挙動と関連して、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系slagでは Al_2O_3 を含有するため、(5) 式の平衡反応をと



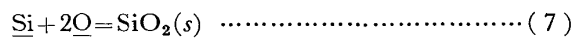
$\log K = \log K' (= [\% \text{Al}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3 / a_{\text{Al}_2\text{O}_3})$

$= -64900/T + 20.63 \dots\dots\dots (6)^{22)}$

係を実測slag温度とともに示すと Fig. 12 のとおりである。実験温度が高く、平衡値、活量などの外挿による

誤差は考慮しなければならないが、使用した酸化物系slagの活量を 0.35²³⁾とすると、slag温度は(6)式より計算によつて求めた温度ときわめてよく一致する。フッ化物系slagにおける実測値と平衡値は多少ずれるが、これはslag中の Al_2O_3 の活量がかかなり大きくなっているためであると考えられ、これまでの研究結果ともよく一致している¹⁸⁾²¹⁾²⁴⁾²⁵⁾。なおslag温度は W・Re 5-26 熱電対および BN 保護管を用い、電極-鋳型壁の中間、深さ 1/2 の位置で測定した。

Si の挙動については、slag中の SiO_2 が 10% 以上になると鋳塊中 Si が増加することからも推測されるように、slag-メタル間に(7)式の反応が考えられる。



$\log K' (= [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2 / a_{\text{SiO}_2})$
 $= -30410/T + 11.59 \dots\dots\dots (8)^{22)}$

本実験の場合にslag中の SiO_2 の活量²³⁾を考慮して $K' (= [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2 / a_{\text{SiO}_2})$ を求めると Table 6 に示すように $1 \sim 3 \times 10^{-2}$ であり、(8)式からslag温度に対して求めた平衡値 2×10^{-3} とはオーダーがことなり、本実験および熱力学数値の精度を考慮してもこの差は説明しがたい。このことは上記のように Al-O の関係がslag温度で説明できるとすると、 SiO_2 の活量の推定に

なお検討の余地があると考えられる。
 水素の挙動に関しては Fig. 6 に見られるように酸化物系slagとフッ化物系slagに大きな違いが認められたが、これはslag-メタル間の水素の分配比 $(\text{H})/[\text{H}]$ 、slagの水蒸気吸収能および吸収速度などの違いによるものと考えられる。slagおよび鋳塊中の水素量は融解過程を通じ同じ挙動を示しており、その分配比はslag組成によつてほぼ一定で、slag-メタル間の水素の移行がきわめて速いことを意味している。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系slagを使用してステンレス鋼を融解した場合の水素の分配比におよぼす CaF_2 、 MgO および SiO_2 の影響は Fig. 13 に示したとおりであり、酸化物系slagでは分配比はほぼ 1 であるのに対し、 CaF_2 量が増えると大きくなり、フッ化物系slagでは 2 前後となる。なお SiO_2

Table 6. $[\text{Si}]-[\text{O}]$ equilibrium.

Slag		$[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2$	(% SiO_2)	$[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2 / a_{\text{SiO}_2}$	Calculated values from eq. (8)
80 mmφ ESR	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	4.39	$1.1 \cdot 10^{-2}$	Temperature of slag: at 1850°C $K' = 1.8 \cdot 10^{-3}$ at 1900°C $K' = 3.9 \cdot 10^{-3}$
	-5% SiO_2 add.	$6.2 \cdot 10^{-6}$	7.12	$1.6 \cdot 10^{-2}$	
	-10% SiO_2	$18.2 \cdot 10^{-6}$	9.67	$3.6 \cdot 10^{-2}$	
	-20% SiO_2	$30.9 \cdot 10^{-6}$	16.7	$3.1 \cdot 10^{-2}$	
360 mmφ ESR	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	1.97	$1.2 \cdot 10^{-2}$	Temperature of slag: at 1800°C $K' = 0.8 \cdot 10^{-3}$
		$0.9 \cdot 10^{-6}$	2.74	$0.6 \cdot 10^{-2}$	

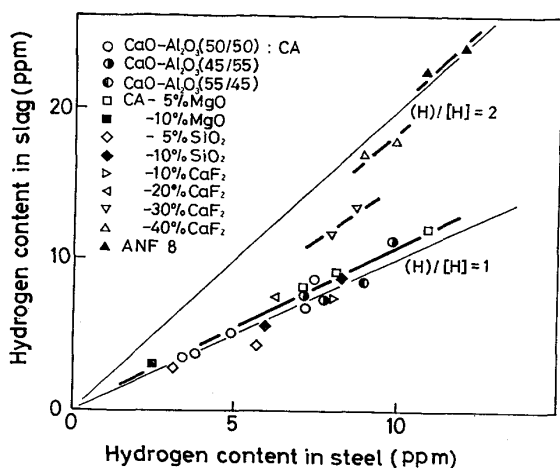


Fig. 13. Effect of calcium fluoride, magnesia and silica in slag on partition ratio hydrogen, $(H)/[H]$.

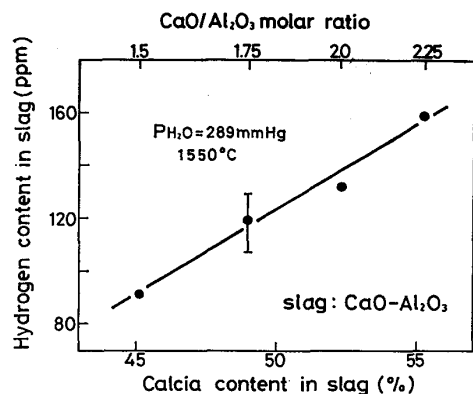
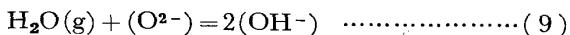


Fig. 14. Water vapor absorption of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag.

および MgO の影響はほとんど認められない。これらのことから酸化物系スラグを用いた場合、融解初期にスラグにより持込まれる水分は銑塊中水素の増加をきたしやすいたことがわかる。気相からスラグへの水素の移行に関しては、たとえば(9)式で示されるが、不破ら²⁵⁾と同



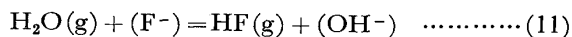
様の方法によりおこなった $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの水蒸気吸収実験の結果の1例を示すと Fig. 14 のとおりであり、この結果から ESR 融解過程におけるスラグ中の水素量は飽和に達していない。また Fig. 7 に示すように融解速度が大きくなると銑塊中水素量が減少することからも、気相-スラグ界面の移行が律速と考えられる。したがって本実験における水素の挙動は、気相-スラグ界面を通しての水素の移行を律速とした梶井ら²⁷⁾のモデルともよく一致する。水素の気相からスラグへの移行量 $\dot{n}_\text{H}(\text{g/s})$ は、融解が定常状態に達したのちの銑塊および電極中水素量から求められ、その見かけの物質移動係数

$k_\text{H}(\text{g/s} \cdot \text{cm}^2)$ を次式により求めると、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグでは、

$$\dot{n}_\text{H} = k_\text{H} \cdot A \cdot \{(H)_0 - (H)\} \cdot 10^{-6} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 A : 気相-スラグ界面積 (cm^2)、 $(H)_0$: 気相と平衡するスラグ中水素量 (ppm)

$1 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/s} \cdot \text{cm}^2$ となる。フッ化物系スラグについては、界面において(11)式に示したような反応がおこる



わけであるが、 $(H)_0$ の推定がきわめて困難であつたので物質移動係数を求めるに至っていない。中村ら²⁸⁾のフッ化物系スラグにおける k_H にくらべ、上記酸化物系スラグの値は $1/2 \sim 1/3$ である。酸化物系スラグを用いた融解では、スラグ表面温度が低下していることにも一因はあるが、いずれにしても融解過程の雰囲気からの水素の影響はフッ化物系スラグよりも受けにくいことがわかる。

5. 結 言

80 mmφ 小型炉および 360 mmφ 大型炉を用いて $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系を基本とした酸化物系スラグの ESR 用スラグとしての適用性を検討した結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 酸化物系スラグによる操業はフッ化物系スラグほどではないが安定しており、操業中のフッ素化合物の蒸発によるヒュームや臭気の発生はほとんど認められない。またスラグの融解は容易であり、融解時間も短い。

(2) 銑塊肌は $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグの場合にはスラグ殻が薄く不均一に付着する傾向があり、フッ化物系にくらべて概して良くないが、 CaF_2 の添加により改善される。

(3) 成分元素の挙動はスラグ中 FeO の活量にいちじるしく左右されるが、酸化物系スラグおよび少量の CaF_2 を添加したスラグの場合、従来のフッ化物系スラグにくらべてこの影響を受けにくく、脱酸・脱硫力はすぐれている。

(4) 酸化物系スラグにおいては、水素の分配比 $(H)/[H]$ が小さいためスラグの持込み水分による影響を受けやすいが、気相からのスラグへの水素の移行速度は小さく、従来のフッ化物系スラグにくらべて融解中の雰囲気の影響は受けにくい。

(5) 酸化物系スラグを用いた場合、同一投入電力で融解速度は $20 \sim 40\%$ 向上し、したがって電力原単位的大幅な低減が可能である。

以上の結果より、酸化物系スラグは鋼種に応じその適切な使用法を検討することにより、十分に実用化が可能

であると考えられる。

文 献

- 1) 成田貴一: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 247
- 2) たとえば, K. SCHWERDTFEGGER and K. KLEIN: Proc. 4th Intern. Symp. on Electroslag Remelting Processes, Tokyo, (1973), p. 81
- 3) 溶鋼溶滓部会: 溶鉄溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, (1971)
- 4) 鉄鋼基礎共同研究会, 特殊精錬部会第4分科会資料
- 5) 杉野守彦, 近藤 優, 五代友和, 杉山 暢: 溶接学会全国大会秋期講演概要集, (1976), p. 70
- 6) H. WINTERHAGER, R. KAMMEL, and A. GAD: 学振第 19 委資料 9681 (1973)
- 7) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2141
- 8) J. CAMPBELL: J. Metals, 22 (1970) 7, p. 23
- 9) M. E. FRASER and A. MITCHELL: Ironmaking Steelmaking, 3 (1976), p. 279, p. 288
- 10) M. N. KLYUEV and Yu. M. MIRONOV: Stal in Eng., (1967), p. 480
- 11) C. K. COOPER, D. GHOSH, D. A. R. KAY, and R. J. POMFRET: Electric Furnace Proc., 28 (1970), p. 8
- 12) A. MITCHELL and S. JOSHI: Met. Trans., 4 (1973), p. 631
- 13) P. O. MELLBERG: Proc. 4th Intern. Symp. on Electroslag Remelting Processes, Tokyo, (1973), p. 13
- 14) 川上正博, 永田和宏, 山村 稔, 坂田直起, 宮下芳雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2162
- 15) 小口征男, 且部祐二郎, 深山三郎, 江島彬夫: 鉄と鋼: 63 (1977), p. 2152
- 16) B. E. PATON, B. I. MEDOVAR, V. L. SHEVTSOV, G. S. MARINSKY, and V. I. SAGAN: Proc. 5th Intern. Symp. on Electroslag and Other Special Melting Technology, Pittsburgh, (1974), p. 410
- 17) Yu. M. KAMENSKY, Yu. I. AFANASJEV, B. N. SUKHOTIN, E. F. VEGMAN, V. I. YAVOJSKY, and L. A. SAFRONOVA: Special Electro-Metallurgy, Kiev, (1972) Part 1, p. 33
- 18) 成田貴一, 尾上俊雄, 岩本勝利: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 981
- 19) D. A. R. KAY, A. MITCHELL, and M. RAM: JISI, 208 (1970), p. 141
- 20) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: JISI, 209 (1971), p. 226
- 21) H. MISKA and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 19
- 22) 日本学術振興会 製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨値, (1968) [日刊工業新聞社]
- 23) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, AISI, (1963), p. 589
- 24) W. HOLZGRUBER and E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 638
- 25) G. PATEISKY, H. BIELE, and H. J. FLEISCHER: J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972), p. 1318
- 26) 不破 祐, 萬谷志郎, 福島 勤, 井口泰孝: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 91
- 27) A. MASUI, Y. SASAZIMA, and M. YAMAMURA: Proc. 5th Intern. Symp. on Electroslag and Other Special Melting Technology, Pittsburgh, (1974), p. 284
- 28) 中村 泰, 原島和海: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1235