

エレクトロスラグ再溶解法について

On Electroslag Remelting Process

深山三郎*

Saburo Miyama

伊丹俊夫**

Toshio Itami

江島彬夫*

Akio Ejima

Synopsis:

Recent experimental studies on ESR process are reviewed. On the basis of the results reported in these studies, effects of operational conditions on refining phenomena and on qualities of resulting products are discussed.

Having such advantages as (1) good capabilities for desulphurization and deoxidation which result in the reduction in the amount and size of oxide inclusions, (2) improved surface and inner-qualities of ingots, (3) high yield on forging, (4) promising future for scaling-up, (5) versatility for shape casting, ESR process will continue considerable development in the near future.

1. 緒 言

鋼材を再度溶解精錬して高品位の鋼塊を製造する特殊溶解法の一つである ESR 法 (Electro-Slag Remelting Process) は、以前から普及していた VAR 法 (Vacuum Arc Remelting Process) には見られない種々の長所が認識され、最近10年間にめざましく発展、普及し、さらに、ここ数年来 100 t 以上の大型設備に対する関心が高まっている。当社技術研究所においても、大同一Leybold-Heraeus 型の 110 mmφ, 30 kg 試験用 ESR 炉を昨年購入し、溶解実験を行なってきた。

以下に、おもに国内外の最近の文献に基づき、一部著者らの実験結果を加えて、ESR 法の操業、精錬、品質などについてその概要を紹介する。

2. 操 業

2.1 ス ラ グ

スラグの組成は、融点、密度、導電性などの物性および高温における安定性を考慮して決定される。常用の基本組成は、 CaF_2 に CaO , Al_2O_3 の一方もしくは両方を添加したもので、必要に応じ、 SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 などを添加する。 CaO の一部を MgO や BaO で置き替えることもある。

2.1.1 スラグの物性

(1) 融 点

溶鋼の融点よりかなり低融点のスラグが通常使用される。溶鋼プールと鋳型との間には凝固

* 技術研究所製鋼研究室主任研究員

** 技術研究所製鋼研究室・理博

Table 1 List of references on physical properties of CaF_2 -based slags at higher temperature
(Figures in the column indicate reference numbers)

Main constituents											Physical properties					
CaF ₂	MgF ₂ BaF ₂	KF NaF	LaF ₃	CaO	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Melting point (Phase diagram)	Viscosity	Density	Electrical conductivity	Surface or interphase tension, wettability or contact angle
○													1, 12, 19	15, 28	1, 10, 25, 42	15, 28
○	○											1		40		
○		○										22		40		
○			○									17				
○		○		○											50	
○		○					○								50	
○		○						○							50	
○				○								36, 39	1, 12	9, 15, 18	1, 7, 10, 18, 25, 41	15, 18, 30
○					○								12	15	41	15
○						○									41	
○							○					31, 36, 39	1, 12, 13, 19	9, 15, 18	1, 7, 10, 18, 25, 41	15, 18
○									○					15		15
○										○				15	41	15
○											○			15	41	15
○				○	○							1				
○				○			○					20, 26, 36, 39	1, 12, 19, 24, 26, 27	9, 18, 28, 41	1, 7, 10, 18, 25, 27	18, 27, 28, 29, 30, 41, 43, 44, 50
○					○		○					1				
○									○			1, 37, 38, 39	34	9		45
○				○	○		○							9, 28	11	11, 28
○				○			○		○				21, 24, 35, 44		10, 21	
○				○	○		○		○				14	8	10	8, 16, 23, 46, 47, 48, 49
○							○	○	○				24			

Table 2 Examples of ESR slags⁵²⁾

Compositions							Melting point (°C)	Applications
CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	BaO	ZrO ₂		
70	30						1320—1340	Steel or alloy, without Ti, B Desulphurization to some extent
80		20					1200—1220	Steel or alloy, without Ti, B, Al Good desulphurization
60	20	20					1240—1260	Steel without Ti, B Good desulphurization
80				20				Steel without Ti, B Good desulphurization
80						20	1340—1360	Steel without Ti, B Good desulphurization (rather higher slag temperature)
80					20			Dephosphorization
50	25		25				1220—1240	Steel or alloy, containing Al, Ti
95		5					1390—1410	Steel or alloy, containing Al, Ti, B
	55	45						Steel or alloy, without Ti, B Higher slag temperature
18	40	25		17				Steel or alloy, without Ti, B High power melting
	60	35		5			1450	Steel or alloy, without Ti, B Good desulphurization, high power

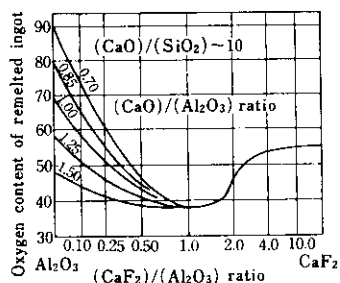


Fig. 2 Influence of $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ and $(\text{CaF}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio on final oxygen contents of electroslag remelted AISI 304 steel⁵⁹⁾

2.2 鋳型、電極、スタート法

2.2.1 鋳型

ESR用鋳型は通常銅製の水冷ジャケット式

で、振動を与えない点を除けば連続鋳造用鋳型と本質的には同等と見なされる。

単相単極式ESR法の場合、スラグから直接鋳型を通り抜ける電流を減らすため、鋳型～定盤間をアスベストリングなどにより絶縁するのが普通である。

大型鋼塊の場合には背の低い鋳型を用い、連続鋳造方式で鋼塊を下方に引抜くかまたは鋳型を連続的に上昇させる。鋼塊引拔式で作業床を固定させた方が作業性が良いが、約10 t以上（円形断面の場合）の鋼塊の場合は、より軽量の鋳型を移動させる方が有利と見られる⁶⁰⁾。鋼塊、鋳型とも固定の場合は、鋳型に下広のテーパをつけるが、鋼塊引拔式もしくは鋳型上昇式の場合はスラグ漏出防止のためストレートあるいは上広テーパ付鋳型が用いられる。

2.2.2 電 極

電極本数は1本のみの単極式から、双極式、3相3極式、単相4極式などが用いられ、ソ連では7本電極方式も考案されている。西独 Röchling 社（最大 $2.7\text{ m}\phi \times 5\text{ m}$, 220 t）では $1.3\text{ m}\phi$ までは単電極、それ以上では3相3本電極もしくは単相4本電極を用いている⁶¹⁾。一般に電極本数を増すと電極と鋼塊との断面積比、すなわち fill ratio が小さくなり、電極長さが増して建屋全高の増大を招く恐れがある。fill ratio が大きいと同一電圧下では電流が増し、かつ電極への伝熱量が増すため、溶解能率が向上し、電力原単位が低下する⁶²⁾。また鑄型壁付近までスラグが十分加熱され、スラグスキンが薄くなり、高速溶解とも関連して鑄肌が改善される。しかし、電極を太くし過ぎると電極—鑄型—スラグスキン—鋼塊の径路によるバイパス電流が増し、電圧低下を起しやすい。Roberts⁶²⁾は fill ratio が大きい場合の気化脱硫速度低下は空気を強制的に循環させることで容易に解決できると述べている。電極/鋼塊径の比は通常 $0.4 \sim 0.8$ で、大型鋼塊ほど大きい傾向にある。

鑄造もしくは鍛造した電極の表面スケールを除去する場合、形状仕上を兼ねて旋削する方法が広く行なわれている。しかし、造塊もしくは連鑄により所要寸法に鑄込んだ素材表面をショットブラストするだけでも鋼塊には悪影響がないといわれ、生産性ならびに経済的観点からこの方法を採用している会社もかなり多い⁶³⁾。

電極表面は溶解中に酸化され、スラグ中に FeO をもたらす。Fontaine ら⁶⁴⁾は種々の酸化物や Al で電極面の被覆を試みた結果、Ti を含むマレージング鋼を $70\%\text{CaF}_2$, $20\%\text{Al}_2\text{O}_3$, $10\%\text{TiO}_2$ スラグで溶解した場合、 $\text{MgO} + \text{Al}$ 被覆により Ti 歩留が 37% から 60% まで回復し、アルゴンシールの併用では 87% に向上することを認めた。

2.2.3 溶解スタート法

あらかじめ熔融したスラグ中に電極を浸漬、通電するホットスタート法と、スラグ粉を消耗電極を用いて熔融させ、そのまま定常溶解にうつるコ

ールドスタート法とがある。コールド法は設備費、操業費が低廉で操業しやすいが初期溶解条件が不安定で鋼塊底部切捨率が大い。

(1) ホットスタート法

ホットスタート法には黒鉛質耐火物内張電気炉であらかじめ溶かしておいたスラグを鑄型内に注入し、電極を浸漬し通電する方法と、鑄型内に粉末スラグを装入し、黒鉛製電極でスラグをアーク溶解後すぐに消耗電極と入れ替える方法とがある。別炉を用いると ESR 炉の稼働率を最高にできるが、設備、操業、人件費いずれも高くなるので、複数の ESR 炉に対して1基のスラグ溶解炉という設備構成が望ましい。スラグは C をかなり吸収するので使用直前に酸素をスラグ面に流して脱炭し、使用する。鑄型下部に連通するスラグ注入口を利用して熔融スラグを注入する方法⁶⁵⁾は能率、温度降下両面で特に有利である。

一方、鑄型内で非消耗電極を用いてスラグを溶解する方法⁶⁶⁾では時間損失を少なくするため、鑄型底部を切離し台車移動式にするなどのくふう⁶⁷⁾もなされている。このほか鑄型上方に小型炉を設け、出滓樋を通じてスラグを注入する方法⁶⁸⁾など、種々の試みが提案されている。

(2) コールドスタート法

コールドスタート方式でスラグを溶解する方法としては定盤と導通する鋼材、削り屑などと消耗電極との間のアーク熱を利用する方法と常温で導電性の良いスターティングスラグの粉末もしくは成形体のジュール熱を利用する方法がある。アーク法の場合、著者らの小型炉における実績によると、連続アークを維持するためには消耗電極を⊖極、起アーク材を⊕極とする正極性直流スタート法によるのが特に容易であり、交流スタート法がこれにつぎ、消耗電極を⊕極とする逆極性直流スタート法は最も不安定であった。一方スタート用スラグを使用する方法では消耗電極と定盤または敷板との間に良導電性スラグを充填しその周囲に粉末スラグを装入して通電する。スタートスラグタブレットの中に長い切削屑を含ませて導電性を改善する案も提唱されている⁶⁹⁾。ソ連のスタート用スラグ

AN-25 は螢石と大理石もしくは石灰、および二酸化チタンを配合したもので、30%CaF₂—15%CaO—40%TiO₂—10%SiO₂の組成を有し、固体状態で40~50Vの電圧で十分良好な導電性を示す⁷⁰⁾。他の組成のスタート用スラグとしては、TiO₂—Fe₃O₄系、Al(Mg)—CaF₂—KNO₃(+Fe₃O₄)系なども用いられる。スタート用スラグを用いると周囲に大量のスラグをあらかじめ装入でき、しかもアーク発生がほとんどないので初期の過酸化を少なくできるが、酸化鉄やSiO₂を多く含む場合は溶鋼中酸素含有量が増加する危険性が強い。

2.3 操業パラメーター

2.3.1 鋼塊サイズ、歩留、能率

鋼塊サイズと鍛造品サイズとの関係を Choudhury⁵⁷⁾らは Fig. 3 のように示した。この図では

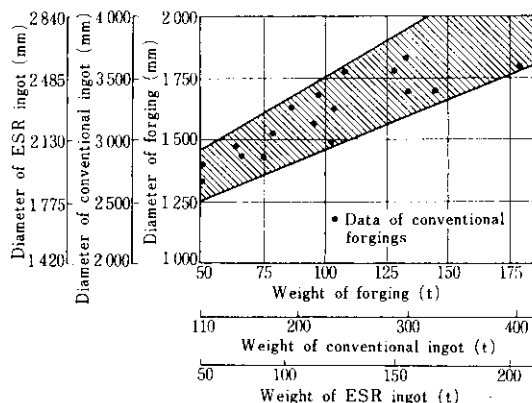
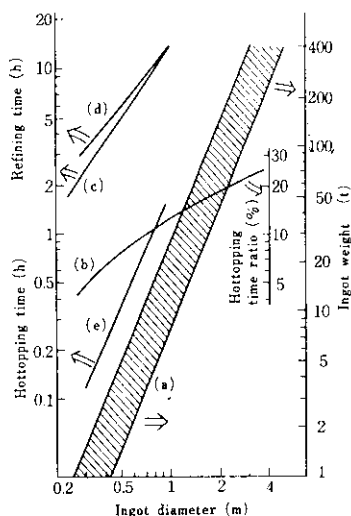


Fig. 3 Relationship between ingot size and forging size⁵⁷⁾

普通造塊法とESR法とが併記比較され、ESR鋼塊の歩留上の優位性が明瞭である。ESRでは消耗電極に対する鋼塊の歩留が100%に近く、スラグ・キャップの保温効果により頭部切捨量はせいぜい数%程度とされている。致命的な中心欠陥を生ずることなく細長い鋼塊を製造でき、長い鋼塊ほど歩留が向上する。鋼塊底部の品質はスタート状況に左右され、コールド・スタートの場合切捨量は数%~十数%と見られる。

Fig. 4にESR精錬所要時間および押湯所要時



- (a) By Choudhury⁵⁷⁾
- (b) By Holzgruber⁷¹⁾
- (c) Calculated from (a) and Holzgruber⁷²⁾
- (d) Calculated from (a) and Joshi⁷³⁾
- (e) Calculated from (a) and (c)

Fig. 4 Relationships between ingot size and net refining time, hottopping time, hottopping time ratio (compared with total refining time), and ingot weight

間を示す^{57,71~73)}。VAR法より押湯が簡単容易であるとはいうものの、大型鋼塊ではかなり長時間の押湯を必要とし、さらに押湯の数分の一程度のコールド・スタート所要時間を加えると全溶解時間に占める非精錬時間の割合は非常に大きい。それでもなお、生産能力の点では0.5mφ鋼塊で約3000t/yに対し、3mφ鋼塊では15000t/yと大型鋼塊ほど大幅な能力上昇が見込まれている⁷¹⁾。

ESR設備の操業要員は、1~5tで8人、10~100tで12人、100t以上で16人程度といわれている⁶⁰⁾。

2.3.2 スラグ量

スラグの使用量は各社のノウハウになっており、所要量と他の諸条件との関係は、明瞭には示されていない。草道ら⁷⁴⁾は、100kg鋼塊で4~8kg、1t鋼塊で30~50kgのスラグ量が適当で、100kg鋼塊ではスラグの追加は必要ないが、1t鋼塊では数kgの追加が必要であると述べている。一般にスラグ原単位は20~80kg/tといわれ、小型では高く、大型では低い傾向にある。しかし、

ソ連の7本電極のように鋳型上部を広くして、fill ratio を大きくするタイプではかなり増量する必要がある。

2.3.3 電 圧

鋼塊断面積あたりのslag量と電圧との関係をFig. 5に示す⁵³⁾。導電性の良すぎるCaF₂ slag

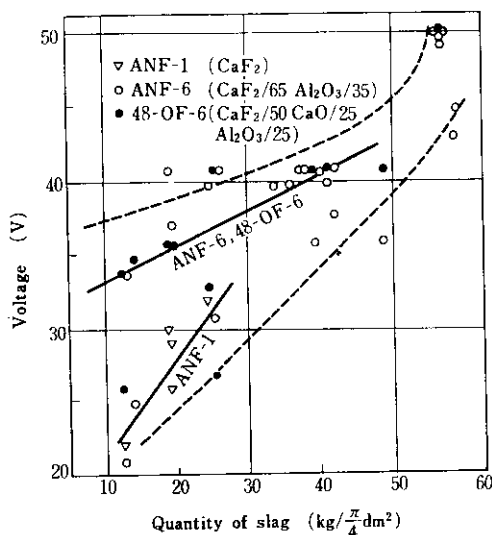


Fig. 5 Relation between quantity of slag and voltage⁵³⁾

より、CaF₂-Al₂O₃系およびCaF₂-CaO-Al₂O₃系slagの方が広範囲にかつ安定して電圧を調節しやすい。定盤と鋳型とを電気的に絶縁してある場合でも、鋳型-slagスキン-鋼塊間のパイバ

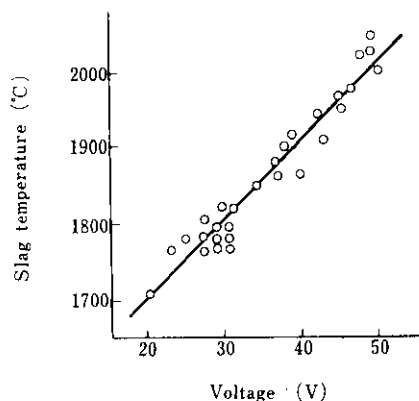


Fig. 6 Relation between voltage and surface temperature of slag bath (110 mm ingots, own results)

ス電流が操業条件にかなり影響するので、slag量を過度に増して電極-鋼塊間距離を大きくしても電圧はあまり増さず、slager-鋳型界面積増加によりslag温度低下、鋳肌劣化を生ずる。したがってslag量および電極のslag中への浸漬深さは、電圧の安定維持に必要な最小限にとどめるのが望ましいようである⁶²⁾。電圧の増加は一般にslag温度上昇をもたらす。(Fig. 6)

2.3.4 電 流

Ohmura⁷⁵⁾がまとめた鋼塊サイズ別電流実績値をFig. 7に示す。平均電流密度は大型鋼塊ほど

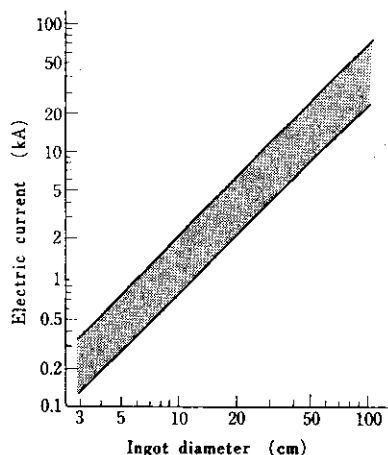


Fig. 7 Electric current for ESR⁷⁵⁾

低くなる⁵³⁾。電流が増すと電極内、鋼塊内の発熱量が増し、溶解速度および溶鋼プール深さが増加する(Fig. 8)。そのため、著者らの110 mmφ鋳型の実験では、slag浴表面温度は電圧により、また溶解速度は電流により支配される傾向が明瞭である。電圧上昇により溶解速度が増すという報告^{52,76,77)}においても電流の方がより強く影響している。したがって、電圧、電流の一方のみの影響を考慮する際に他方を一定にしているか、あるいは電力を一定にしているかなどの条件しだいで相反する結果が得られる可能性がある。ESR関連文献を調査する際は、この点に注意を要する。

ESR鋼塊の縦方向凝固速度は溶解速度に比例し、電流の増加に伴い増大する。一方、(横方向)/(縦方向)の凝固速度比は溶鋼プールが深いほど減

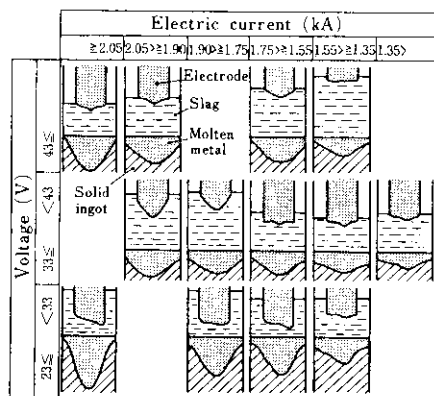


Fig. 8 Shape change in molten steel pool and electrode tip in accordance with electric conditions (110 mm ϕ ingot, 60 mm ϕ electrode, own results)

少し、この意味では電流の増加は凝固速度低下の原因となる。通常の操業条件では後者の影響が強く、大電流高速溶解は铸肌を改善するが、マイクロ偏析、大型介在物除去には不利とされている。この点に関し、Holzgruber ら⁷¹⁾は Mo のマイクロ偏析率が、プール深さの浅い場合、正常な場合、および深い場合のそれぞれについて、2.50, 2.70~2.75, および4.40であると述べ、Sjöberg ら⁷⁸⁾は 600 mm ϕ 鋼塊において、溶解速度 750 kg/h の場合の 15 μ 以上の介在物数は溶解速度 475 kg/h の場合の約 5 倍に達することを示している。

2.3.5 電 極 径

電極径 d と鋼塊径 D との比 (d/D) または、いわゆる “fill ratio” (d^2/D^2) が増すとスラグ表面からの熱放散が減り、電極への熱伝達総量が増して^{62, 79)}、溶解速度の上昇、電力原単位の低下をもたらす⁸⁰⁾。またスラグ—気相界面積減少により気化脱硫量が減少することもある⁷⁶⁾。Klyuev ら⁵²⁾は d/D の増加につれて溶鋼プール底部がしだいに平坦になると述べている。Bhat⁸¹⁾は溶鋼落滴の寸法が電極径増大につれて増し、電圧、電流値の増加につれて減少すると述べ、Campbell⁸²⁾は Pb や Al について透明スラグ ESR を実施し、電極径増大による落滴の増大を観察している。Dudko ら⁸³⁾による 100 mm ϕ 鋼塊における電流、電極径と落滴重量との関係を Fig. 9 に示す。これは Whittaker

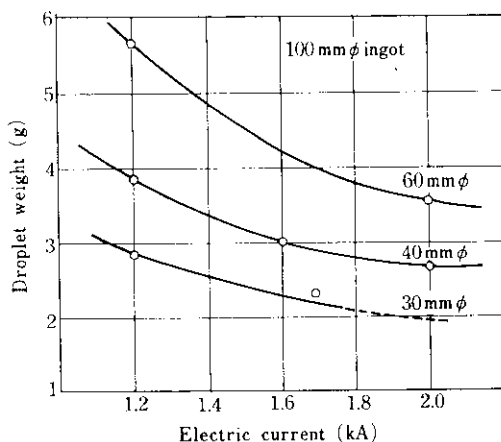


Fig. 9 Relationship between droplet size and electric current for different electrode diameter⁸³⁾

ら⁸⁴⁾の 50 mm ϕ 鋼塊における値とよく一致している。

3. スラグならびにメタル浴中の混合および伝熱

3.1 混 合

スラグ浴の流動状況は、ESR における精錬反応に重要な意味をもつ。Campbell⁸²⁾は KCl—LiCl 素熔融塩を用い、Pb, Al などを消耗電極とした透明モデルにおいて、铸型壁沿いの上昇流、中心の下降流が盛んであることを見出した。著者らの 110 mm ϕ 交流 ESR においてもスラグ表面は同様の流れを示している。Campbell⁸²⁾はスラグ流動の原因を、電荷を持つ流体中を電流が通過する際の局所的電流密度の差により発生する電磁力によるものと考えている。

一方、溶鋼プール内の流動状況は鋼塊組織や偏析に影響を与える。Kadose ら⁸⁵⁾は VAR では溶鋼プール内の水平面内回転防止に注意しないとリング状偏析を生ずるが、ESR 鋼塊にはリング状偏析が生じないと、暗に ESR では溶鋼の水平回転が生じにくいことを認めている。Campbell⁸²⁾も溶鋼プールでは電流が一様に流れるため流動は

強くないと考えており、Mitchell⁸⁶⁾もまた、溶質の実効分配係数が変、直流溶解、および溶質の平衡分配係数に関係なく高い値を示すことから、通常のデンドライト成長しているESR凝固界面はほとんど流動のない界面であると考えている。一方、中村ら⁸⁷⁾は電極中のNi、Co濃度に変化を与え、溶鋼プールの混合状況を調べたところ、鋼塊内の濃度分布は溶鋼プールをマクロ的に完全混合と考えることで説明できると述べている。

3.2 伝 熱

スラグ浴や溶鋼プール内の温度分布測定は、高温、高反応性スラグの存在によりかなりの困難を伴う。Mellberg⁸⁸⁾は100 mmφ 鋳型による交流ESRの際に、W—Re 系熱電対を窒化ボロン保護管に納め、鋼鋳型壁から水平に挿入してスラグ、溶鋼プールを测温した (Fig. 10)。ここで興味深いのは電極直下が周囲より低い温度を示していることで、これは Campbell⁸²⁾が前述の透明モデル実験において、電極直下からスラグ浴にかけて低温帯の存在を見出していることと一致する。

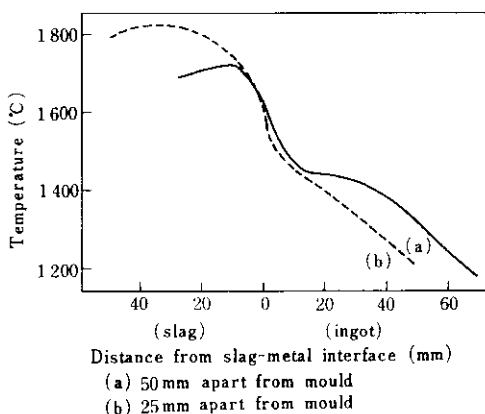


Fig. 10 Temperature distribution in 100 mmφ AC ESR ingot⁸⁸⁾,—39 V, 1.7 kA, 1.9 kg slag (CaF₂/70%, CaO/15%, Al₂O₃/15%)

Campbellは、この低温帯の原因を、電極の昇温、融解による熱消費量が大いいために考えている。Mitchellら⁸⁹⁾はスラグ内の温度、電位の実測値を用い、直流電極溶解について Fig. 11 のような

温度、電位分布を算出した。スラグ—溶鋼プール界面温度が最も高く、Fig. 10 とは異なる結果となっている。また、彼らは電極先端下方でスラグ浴内の電位勾配が最も急であることから、大部分の熱はこの位置で発生すると考えた。彼らはスラグ浴を各位置別温度に依存した抵抗回路網よりなるものと見なしてジュール発熱を計算し、入力電力と比較した結果、少なくとも実験室的規模のESRにおける発熱機構はスラグの単純な抵抗発熱であると結論している。また、スラグ中の発熱量のうち電極の溶解および溶鋼滴の加熱に消費される熱量は15~23%で、残りの大部分は冷却水へ逃げる と述べている。

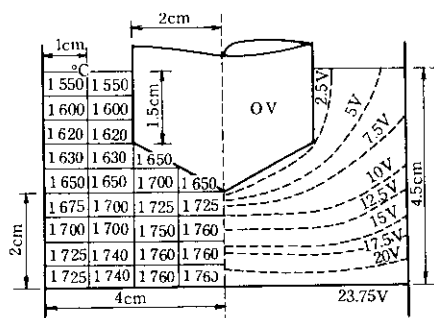


Fig. 11 Temperature distribution and voltage gradient in slag bath⁸⁹⁾ (CaF₂-25% Al₂O₃, DC negative electrode, 23.75V, 1150 A Ar atmosphere)

AISI 1018 鋼 25 mmφ 電極内の温度分布が Mendrykowskiら⁹⁰⁾により、1次元定常伝熱方程式を解いて求められ、Mitchellら⁹¹⁾による実測値と比較されているが、Fig. 12 に見られるように計算値は実測値と良く一致している。この際、電極のスラグ内浸漬部周辺における定常的なスラグ層の存在、平坦な電極先端、スラグ上のガス温度の指数関数的減少、電極内発熱無視、などの前提が設けられている。

スラグスキン領域の温度分布については、Mitchellら⁹²⁾により、熔融スラグ—鋼鋳型間の全熱伝導率の実測値 1.3×10^{-2} cal/sec·cm·°C を用い、87 mmφ 鋳型、38 mmφ 電極、スラグキャップ 40 mm、スラグスキン厚み 0.12 mm、溶解速度 1.6 g/sec, CaF₂ スラグ使用の場合について

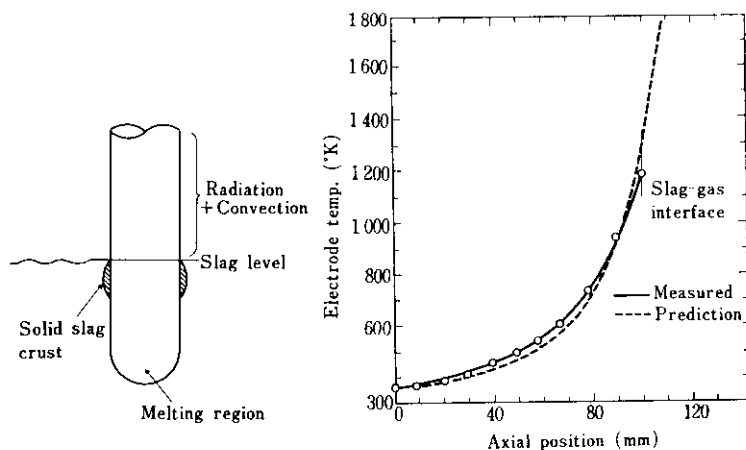


Fig. 12 Schematic for a model of ESR melting (left) and the measured and predicted electrode temperature gradients (right) for a 35 mm dia mild steel electrode melting under 60 Hz power supply⁹⁰⁾

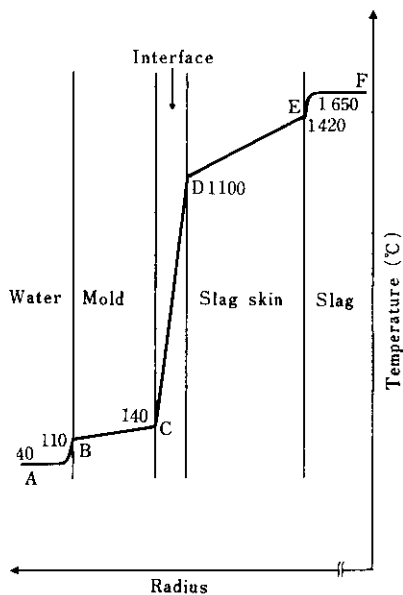


Fig. 13 Mold region temperature profile⁹²⁾

Fig. 13 のように見積られている。

鋼塊内温度分布について Patonら⁹³⁾は、軸対称 2次元非定常伝熱方程式を解き、固定式水冷鋳型 18 t 鋼塊の温度分布および固相線、液相線の経時変化を Fig. 14および Fig. 15のように得ている。特に、固・液相線の経時変化は、FeS, Wを投入した実測値と良く一致している。Sunら⁹⁴⁾も 140 mm 鋼塊について、溶鋼プールのスラグ界面温度を一定と仮定し、2次元非定常伝熱方程式の差分

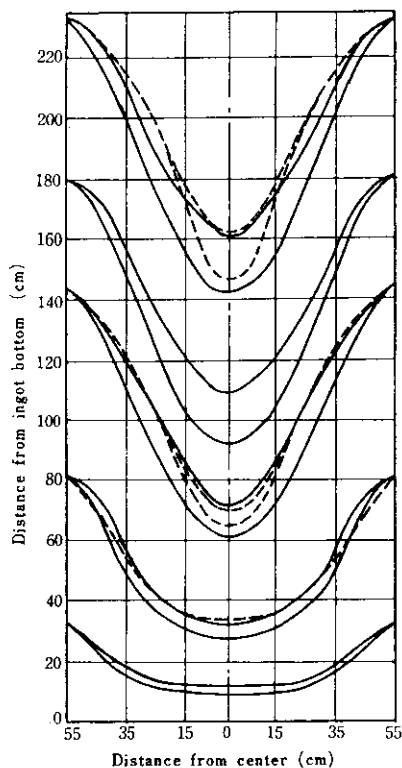


Fig. 14 Isotherms of liquidus and solidus⁹³⁾
Full lines : calculated
Dotted lines : experimental

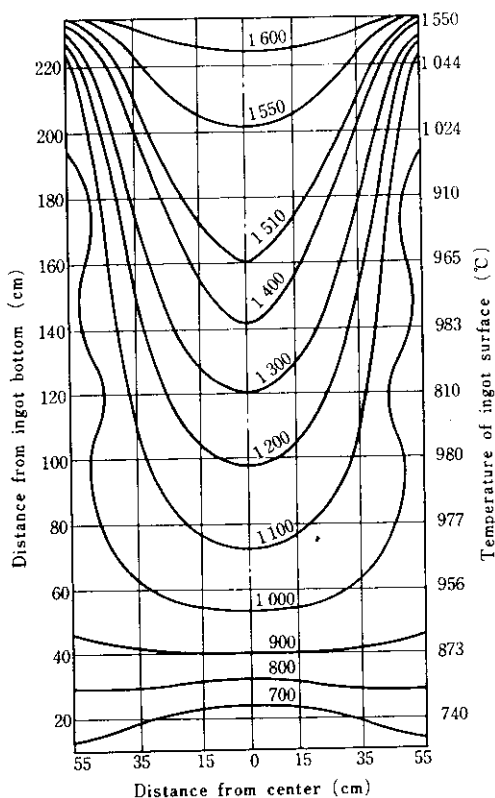


Fig. 15 Calculated temperature distribution in ESR ingot⁹³⁾

法による解を求め、鋼塊引抜速度（溶解速度）が増すと溶鋼プール深さが増す傾向などの計算値を示した。プール形状は溶解速度が小さい場合実測結果と良く合うが、溶解速度が大きくなると一致しなくなった。

Crawford⁹⁵⁾は1973年1月にSheffieldで開催された英国鉄鋼協会主催のESR会議において伝熱モデル計算による温度、凝固速度、プール形状などの推定に関しては、境界条件資料の不足や流動条件のモデル化の困難さにより、まだ満足すべきモデルは得られておらず、経験的アプローチによるモデル化法の今後の進歩の可能性にさへ疑問があるという意見、境界条件測定技術が発達した場合には、それを計算に応用するより現場作業に直接適用した方が有効だという意見や、逆にモデル化は可能で、より良いモデルの探求を続ける必要があり、現在の時点でもたとえばESRプロセスのコスト計算などで十分満足すべき結果が得られ

ているという意見などが討議の場を通じて明らかにされたことを報告している。

4. 精錬反応

ESRにおいては、他の再溶解法（VAR, Electron Beam Remelting, など）とは異なり、凝固組織の改善効果に加え、スラグー溶鋼間の精錬反応が著しいという特徴がある。

ESR（交流溶解）における反応を熱力学的平衡論で取扱おうとする試みがなされている^{96,97)}。ESRにおいては反応温度が通常の製鋼温度よりも高く、精錬時間も普通の製鋼などより十分長いため、平衡論の取扱いかもかなり可能であると思われるが、CaF₂系スラグに関する熱力学的データが十分でなく、また、スラグ浴、溶鋼プール内の温度分布や流動状況の知識も不十分で、反応の定量的把握はかなり困難である。

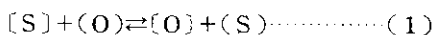
一方、スラグー溶鋼間の反応に電気化学的反応を重視する立場もある。Holzgruberら⁹⁸⁾は交流ESRにおける反応は化学的と考えて良く、直流溶解においては電気化学的反応と考えねばならないが、大型鋼塊では電流密度が減少するので電気化学的反応が重要で無くなると考えている。また、Mitchell⁹⁹⁾は溶鋼滴—スラグの反応は化学的であるが、電極先端—スラグ間および溶鋼プール—スラグ間の反応は交流溶解の場合でも分極効果のため電気化学的に考えねばならないと述べている。しかし、一般に多くの研究では、スラグ—メタル間反応が交流溶解では化学反応、直流溶解では電気化学的反応として取扱われており、ここでもその立場に沿って議論を進めることにする。

ESRにおける反応を各成分元素の挙動として独立に考察することは、厳密な意味では正当な方法とは言えないが、便宜上、以下にS、O（介在物も含む）、Hおよびその他の成分変化にわけて説明する。

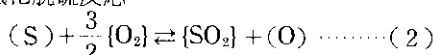
4.1 Sの挙動

4.1.1 交流溶解における[S]の挙動

Sの挙動は、一般に交換反応



および気化脱硫反応



の2つのメカニズムによると考えられる。

(1), (2) 式の平衡定数を K_1 , K_2 とすると,

$$K_1 \cdot a_{(S)} / a_{(S)} = a_{(O)} / a_{(O)} \cdots \cdots (3)$$

$$K_2 \cdot P_{SO_2} / a_{(S)} = P_{O_2}^{3/2} / a_{(O)} \cdots \cdots (4)$$

ここで

$a_{(S)}$: スラグ中Sの活量

$a_{(S)}$: 鋼中Sの活量

$a_{(O)}$: スラグ中Oの活量

$a_{(O)}$: 鋼中Oの活量

P_{SO_2} : 気相中 SO_2 分圧

P_{O_2} : 気相中O分圧

となり, 交換脱硫反応は, スラグの塩基度が高く, 鋼中 $[O]$ レベルの低いときに進行し, 気化脱硫反応は気相中酸素分圧, スラグ組成に依存する。

スラグ組成の脱硫反応に及ぼす影響は数多く研究されている^{53, 76, 100-102}。Holzgruberら⁷⁶)は CaF_2 — CaO — Al_2O_3 — SiO_2 系スラグの等脱硫線を求めている。 CaF_2 を含まない CaO — Al_2O_3 系スラグにおいては低融点脱硫可能組成範囲は $CaO/Al_2O_3 \approx 1$ の狭い範囲に限られるが, CaF_2 含有量が30~40%を超えると脱硫能が向上し, 広範囲の CaO/Al_2O_3 比に対し80~85%もの脱硫率を示す。成田ら⁵³)はSのスラグ—鋼塊間分配比 $(S)/[S]$ が, 森¹⁰³)により提案されたスラグ塩基度 B_L の増加とともに, 100 kg 鋼塊および1 t 鋼塊の双方に対しほぼ同じ傾向で増加することを見出し, また, B_L の小さい場合について, 0.5%の合金元素を含む炭素鋼の $(S)/[S]$ が実用鋼のそれに比較して小さいことを見出し, その違いの原因として酸素レベルの差を考えている。Miska ら¹⁰¹)はSの分配比が CaO 含有量の増加とともに増し, Al_2O_3 , FeO , CaF_2 , SiO_2 などの増加とともに減少すること, Al_2O_3 を含むスラグではSの分配比がスラグ中の FeO 量に依存しないことを示した。また, 脱硫率についても $CaO/SiO_2 > 1.5$ の条件下ではスラグ組成に独立に, $[S] = 0.045 \sim 0.055\%$ の電極母材濃度に対し70~80%のほぼ一定した値が得られると報告している。

一方, Klingelhöferら¹⁰²)は CaF_2 — Al_2O_3 — SiO_2

系スラグについて溶鋼プールのS分析値を用いて脱硫率と塩基度の関係を調べ, Fig. 16 の結果を得ている。 CaO/SiO_2 の増加は脱硫率の増加をもたらし, Al_2O_3 の添加は脱硫率をわずかに低下させるに過ぎなかった。しかしながら, Al_2O_3 の添加はFig. 17 に示すように $(S)/[S]$ を大幅に低下させる。これより彼らは Al_2O_3 含有スラグ中の

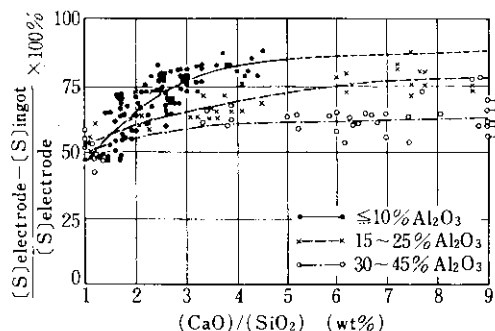


Fig. 16 Influence of slag composition on desulphurization during ESR¹⁰²)

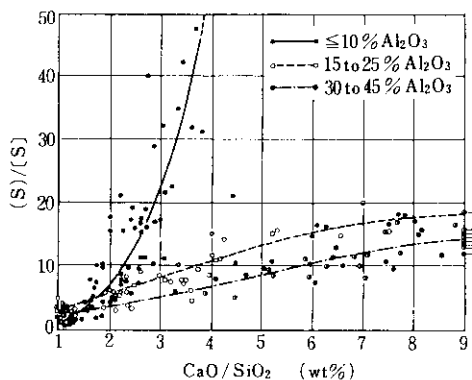


Fig. 17 Influence of slag composition on sulphur partition coefficient $(S)/[S]$ in ESR¹⁰²)

Sの活量が大きくて, (2)式で表わされる気化脱硫が進行すると考えている。 CaF_2 系スラグにおけるSの溶解度は完全に CaO が無い場合には零であるとされている^{104, 105}) ので, スラグ中のSの状態を便宜上分子説にしたがい CaS として考える。Hawkinsら¹⁰⁵)の CaF_2 — CaS 系スラグの1500°Cにおける測定によると, CaS の活量はFig. 18に見られるように大きく正に偏倚している。また, Williams¹⁰⁶) はニトロプルシド亜鉛紙により

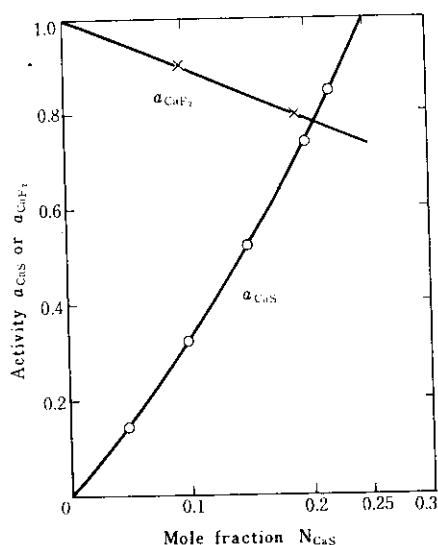
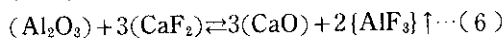
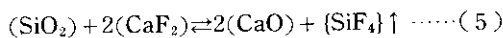


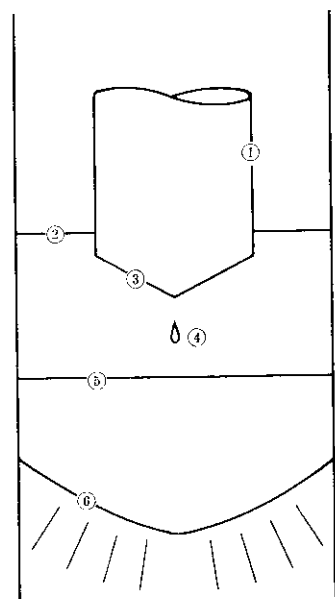
Fig. 18 Activities of CaS and CaF₂ in CaF₂-CaS binary at 1500°C⁽¹⁰⁵⁾

気相中にSO₂を確認しており、Whittakerら⁸⁴⁾は腐ガスをマススペクトル分析して気相中Sの大部分を占めるSO₂と微量のH₂Sの存在を確認している。これらの事実から見ても、ESRにおける(2)式の気化脱硫反応の重要性が明らかである。Miskaら¹⁰¹⁾はスラグの酸性組成側ではほとんど脱硫を認めていないがCaO/SiO₂>1.5の場合には鋼塊中のS含有量が、電極中およびスラグ中S含有量に関係なく一定の値となり、残りのSは気化脱硫していると報告している。高塩基性スラグにおける傾向は著者らの場合も同様の結果が得られている。Holzgruberら⁷⁶⁾によれば、スラグ塩基度が増すと気化脱硫率が増し、CaF₂含有量やfill ratioが増すと気化脱硫率は減少する。Cooperら¹⁰⁷⁾は溶解前後のSバランスをとり、CaF₂-CaO系スラグを用いた溶解ではCaOが10%以上になると気化脱硫が盛んになり、酸素の供給を断った溶解では気化脱硫が見られないという結果を得ている。気化脱硫の平衡式(4)によると、スラグの塩基度が増すと気化脱硫は抑制されるはずであるが、Holzgruberら⁷⁶⁾、およびCooperら¹⁰⁷⁾の結果は逆の傾向を示している。また、CaF₂特級試薬を用いた著者らの溶解結果ではかなりの脱硫が認められており、この場合、電極母材成分に起源を有するSiO₂やAl₂O₃との反応³²⁾



により溶解中に3%前後のCaOが生成していることを考慮しても、気化脱硫とスラグ組成の関係には不明確な点が多いと言わざるを得ない。

ESRにおける精錬反応の可能な場をFig. 19に示す。この中でどの箇所の反応が優先するかは



- ① Electrode-atmosphere interface
- ② Atmosphere-slag bath interface
- ③ Electrode-slag bath interface
- ④ Slag bath-liquid steel droplet interface
- ⑤ Slag bath-liquid steel pool interface
- ⑥ Liquid steel pool-solidified ingot interface

Fig. 19 Reaction sites in ESR

興味ある問題である。Klyuevら¹⁰⁸⁾は、溶鋼—スラグ間の接触面積と接触時間の積により界面反応の起りやすさAを定義し、電極先端の形を円錐と仮定し、溶鋼滴の直径および落下時間、溶解速度、電極先端の頂角の実測値を用い、150mmφおよび425mmφの鋼塊に対して、電極先端—スラグ、溶鋼滴—スラグ、および溶鋼プール—スラグにおけるAの値をそれぞれA_m、A_d、およびA_bとすると、大小いづれの鋼塊についてもA_m>A_b>A_dとなることを見出した。また、大型鋼塊ではA_dがほとんど無視できること、および電極先端において溶鋼層の厚さが小型鋼塊より薄くなる

ので、反応が進行しやすくなることを示した。この際各反応箇所における温度差、および、反応物質のケミカルポテンシャルの差は考慮されていないので、この議論から、脱Sの際の主要な反応箇所をスラグ—溶鋼プール界面ということとはできない。Holzgruber⁷⁶⁾も溶鋼滴の落下時間は短かく反応は無視できる程度にすぎず、一方溶鋼プール表面は電極先端に比べて電流密度が小さく、温度も低いため界面反応の進行には不利であるとして、電極先端を主要な反応場所と考えている。成田ら⁵³⁾は反応の進行する主要箇所は電極先端であるが、スラグの激しい流動を考慮に入れると溶鋼滴—スラグ界面反応の寄与もある程度考えられるとしている。Cooperら¹⁰⁹⁾は小型E S Rにおける溶鋼、熔融スラグ、および溶鋼滴のサンプリングを行ない、たまたま電極先端に残った鋼滴と落下滴のS濃度が同じであることから、溶鋼滴—スラグ間の反応を無視できることを確認した。彼らは電極先端よりスラグ、溶鋼プールよりスラグ、スラグより気相へのSの移動速度をサンプル分析値から計算し、電極先端における移動速度が最も大きく、溶鋼プールよりスラグへのSの移動速度は正にも負にもなり得ること、スラグより気相へのSの移動速度は条件により電極先端よりスラグへの移動速度なみに大きくなり得ることなどを示した。その一例をFig. 20に示す。一方、Mitchell⁹⁹⁾は溶鋼滴—スラグ界面は大きな物質移動係数を有しており、溶鋼滴におけるかなりの組成変化を見出すことがあり得ると述べている。また、Miskaら¹⁰¹⁾は、定性的な速度論的考察を行ない、S溶解度の低い低塩基度、高FeOスラグにおいては、脱硫反応の律速段階は溶鋼プールのスラグ界面の拡散であるとし、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1.5$ のスラグ組成においては、鋼中[S]がスラグ中を経て気相へ移行する過程が抵抗なく進行すると述べているが、この場合溶鋼プールのスラグ—気相間の反応を考えており、電極先端や溶鋼滴とスラグとの反応との関連が明確に示されていない。

以上に述べたように、従来の研究では必ずしも確立した説があるわけではないが、一応、Sの移動は電極先端で最も盛んであり、条件によっては気化脱硫の寄与がかなり大きいと考えるのが妥当

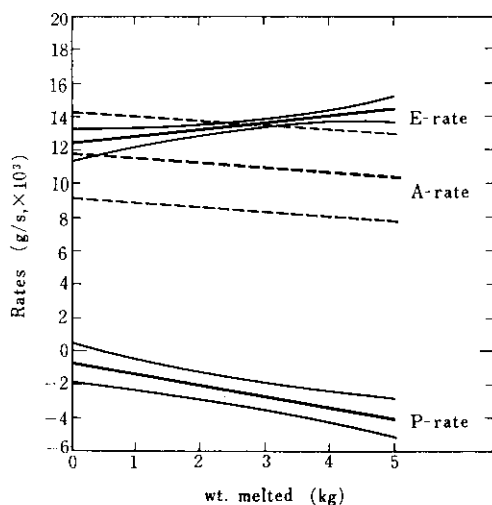


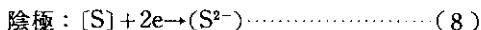
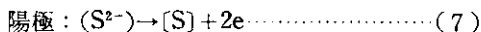
Fig. 20 The rate of sulphur transfer as a function of the weight of electrode melted¹⁰⁹⁾—CaF—5%CaO, 30V, 2500 A, melt rate 10.8 g/s, slag cap 3442 g, pool volumes 498 and 556 ml

E-rate : at the electrode-slag interface
P-rate : at the metal pool-slag interface
A-rate : at the slag-atmosphere interface

なようである。

4-1-2 直流溶解におけるのS挙動

Hawkinsら¹¹⁰⁾は熱力学的平衡論によりSの挙動を検討し、交流溶解の場合は平衡が成立するが直流溶解の場合には平衡が成立しないことを示した。一般に直流溶解においては化学的反応以外に次の電気化学的反応を考えねばならない。



Holzgruberら⁹⁸⁾は鋼塊の大小による直流⊕, 直流⊖, 交流溶解の脱硫率の相違を定性的に説明している。100 mmφ以下の鋼塊では直流電極⊖溶解の脱硫性が悪く、200 mmφ以上の鋼塊では逆にDC ⊕電極の方が脱硫率が低い。彼らはこの理由として、小型鋼塊では電極先端、溶鋼プール両界面において電気化学的反応が重要であるのに対し、大型鋼塊では電流密度が低く、溶鋼プール—スラグ界面における電気化学的反応が無視できるようになるためと説明している。Whittakerら⁸⁴⁾およびSwinden¹¹¹⁾はそれぞれ50 mmφ, 110 mmφ

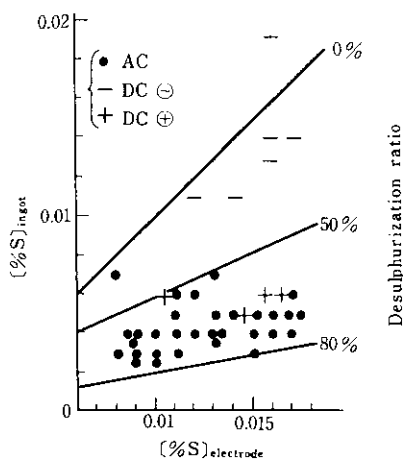


Fig. 21 Relation between ingot sulphur content and that of electrode—110 mm ϕ ingot, 60 mm ϕ electrode, 2.3 kg slag (40%CaF₂, 30%CaO, 30%Al₂O₃)

鋳型に対して Holzgruber らの「小型鋼塊」の傾向を認め、著者らも 110 mm ϕ 鋼塊で Fig. 21 に示すように同様の傾向を確認している。Grünbaum and Gustafsson¹¹²⁾はCaF₂—40%CaO スラグを用いアルゴンシールを行なった 170 mm ϕ 鋼塊に対して Holzgruber らの「大型鋼塊」と同じ傾向を見出している。以上の例はすべて Holzgruber ら⁹⁸⁾の分類に一致する傾向を示しているが、一方、鈴木ら¹¹³⁾は 300 mm ϕ 鋼塊において直流 $\oplus$ 溶解に比べて直流電極 $\ominus$ 溶解の方が鋼塊 [S] が高く、Holzgruber らの分類に反する傾向を示している。

交流溶解の場合には一般に直流溶解より脱硫率が良好である^{84, 98, 111)}。Holzgruber ら⁹⁸⁾は、その理由として、一定の周期で極性が変化するためにより速く平衡が達成されるためと考えている。ESR プロセスにおいてエレクトロキャピラリー効果が存在するかどうかの確認はまだなされていない。

Holzgruber ら⁹⁸⁾は、さらに、鋼塊が一層大型化すると電極先端における電流密度も十分減少し、電気化学的反応が無視できるようになると考え、鋼塊サイズと電流密度の実績値を用いてその限界サイズを推定し、電極径/鋼塊径の比が0.8および

0.6 の場合、それぞれ 500 mm ϕ および 875 mm ϕ 以上の鋼塊では電気化学的反応の影響が無くなるはずであると述べている。

4.2 O の挙動

ESR における酸素供給源としては次に示すものが考えられる。

- 1) 電極中の酸化物系介在物
- 2) 電極表面の酸化膜
- 3) スラグ中の酸化物もしくは酸素イオン
- 4) 雰囲気中の酸素

CaF₂ 主体のスラグ中 FeO の活量¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾は Fig. 22 に見られるように大きく正に偏寄しており、鋼中酸素レベル低下のためにはスラグ中 FeO 濃度を低く保つことが特にたいせつである。

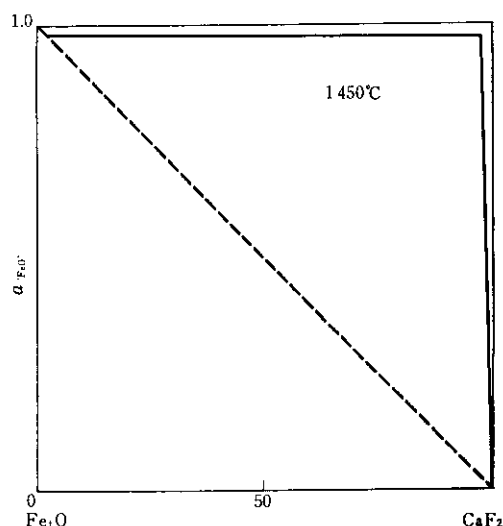


Fig. 22 a'_{FeO} as a function of wt.% Fe₂O in the CaO—Fe₂O system at 1450°C¹¹⁴⁾

4.2.1 酸化物系介在物の除去、組成変化

Latash¹¹⁷⁾ は介在物除去の機構として溶鋼プール内介在物のストークスの法則に従う浮上を考え、ESR の通常の凝固速度において浮上分離し得る介在物は 7.5~15 μ 以上であることを示した。鋼塊中 15 μ 以上の介在物の個数が高速溶解の場合増加するという報告もある⁷⁸⁾が、一方、鋼塊中の介在物量は溶解速度に依存しないという報告もある。脱硫に関しては最も重要な反応箇所とさ

れた電極先端における反応を無視した溶鋼プール内の浮上メカニズムによって介在物除去の大部分を説明することには無理がある。Klyuev ら¹¹⁹⁾は電極、溶鋼滴、鋼塊中の介在物量を比較し、浮上メカニズムにより除去される介在物量は全除去量の20%を越えず、大半は電極先端で除去されること、および熱力学的計算によると鋼塊中に見出される介在物のうち、凝固中に析出した介在物もあり得ることを示した。Povolotski ら⁴³⁾は物理的变化のみで介在物粒子がスラグ中に完全に除去されるための条件式

$$\sigma_{m-i} > \sigma_{m-s} + \sigma_{s-i} \quad (9)$$

σ_{m-i} : メタルー介在物間界面張力

σ_{m-s} : メタルースラグ間界面張力

σ_{s-i} : スラグー介在物間界面張力

を、界面張力、付着仕事の実測値に基づいて検討した。その結果、(9)式は満たされておらず、したがって介在物の除去には物理的反応のみならず化学的反応も伴われなければならないと結論した。Kay ら¹²⁰⁾は介在物の溶解速度を物質収支式に基づいて計算し、 4μ の Al_2O_3 、 20μ の SiO_2 粒子はいずれも $2000^\circ C$ では1秒以下で完全に溶解するとの結論を得ている。彼らはまた、電極先端で介在物が微細化していることを顕微鏡的に確認している。Boucher¹²¹⁾は SiO_2 系介在物のみを含む電極を $CaF_2-Al_2O_3$ 系スラグで再溶解すると鋼塊中介在物はすべて Al_2O_3 系介在物だけになることから、介在物は電極先端で除去され、鋼塊中に見られる介在物は凝固時に析出した二次脱酸生成物であると考えている。著者らの $110mm\phi$ 鋳型、 $CaF_2-CaO-Al_2O_3$ 系スラグによるAlキルド鋼の交流ESRにおいても介在物の微細化傾向が著しく、鋼塊内介在物はほとんど 5μ 以下の Al_2O_3 である。またプール深さに関係なくスラグ表面温度が高いほど鋼塊酸素含有量が増すこと、電極先端でも介在物が微細化することなどを確認しており、介在物は電極先端で溶解し凝固時に再析出したと考えるのが妥当なようである。

Siキルド鋼の介在物に対するスラグ組成の影響について Holzgruber ら⁷⁶⁾は Fig. 23 を示している。スラグ中 SiO_2 が増すと介在物中の Al_2O_3 が減り、 SiO_2 が増す。特に $(SiO_2) > 10\%$ の場合そ

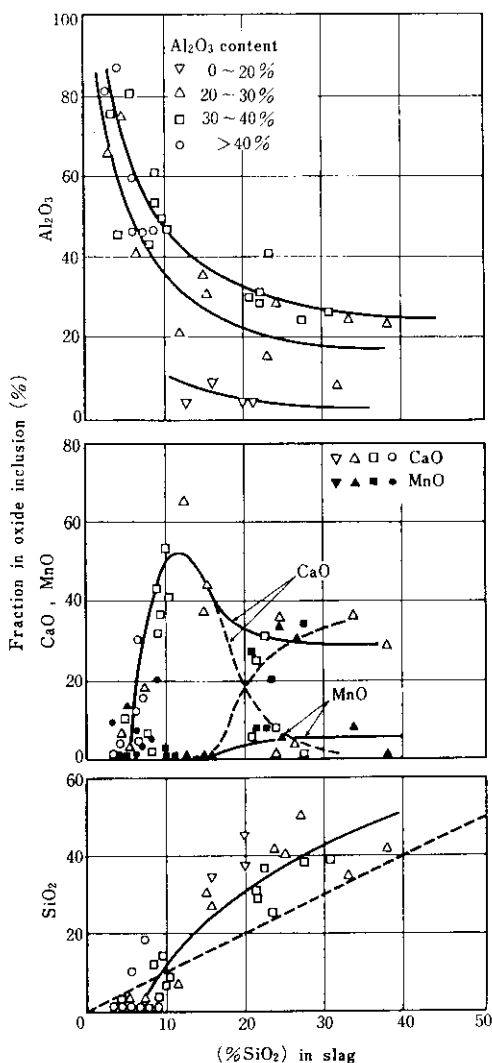


Fig. 23 Influence of slag composition on the compositions of inclusions in ESR ingot⁷⁶⁾

の傾向が著しい。また個々の介在物の大きさもスラグ中 (SiO_2) の増加に従い増大する。Siキルド鋼を CaF_2-CaO 系スラグにより再溶解した鋼塊中にはアルミナ系介在物は見られず、介在物中のCaOは10%まで認められる。

4.2.2 交流溶解におけるOの挙動

Holzgruber⁵⁹⁾は先に述べた種々の酸素源より溶鋼プールに持ち込まれた酸素は溶鋼中の脱酸元

素と平衡し、たとえばSiキルド鋼の酸素レベルは $[\text{Si}]$ の活量とスラグ中 SiO_2 の活量で決まるものとしている。スラグ中 (CaO) を増すと鋼塊中 $[\text{O}]$ は減少し、 $[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2$ を CaO/SiO_2 に対してプロットすると Fig. 24 のように

$$[\text{Si}] + 2[\text{O}] \rightleftharpoons (\text{SiO}_2) \quad (10)$$

の平衡に対する塩基度の影響が明瞭である。同様

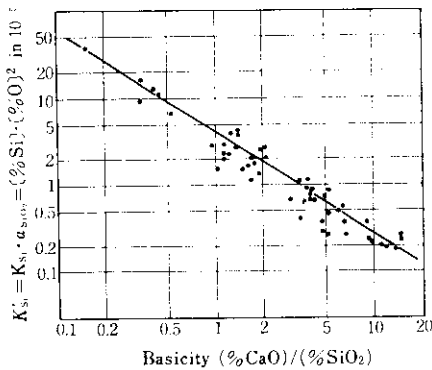


Fig. 24 Deoxidation coefficient of silicon (K'_{Si}) in ESR⁵⁹⁾

な平衡関係は Miska ら¹¹⁶⁾による Si キルド鋼の $\text{CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$ スラグ処理においても認められている。また、彼らは $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを用いて Al キルド鋼を再溶解し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 3$ の Al_2O_3 飽和スラグおよび $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} < 3$ の Al_2O_3 未飽和スラグの両組成に対して Al_2O_3 の活量を 1 とした解離平衡が成立すると述べている。

Holzgruber⁵⁹⁾ は溶解雰囲気中の酸素分圧が鋼中 $[\text{O}]$ 量に与える影響について Fig. 25 を示している。著者らの 110 mmφ 鋼塊の場合も $\text{CaF}_2\text{--CaO}$ スラグの場合に Ar シールの $[\text{O}]$ 減少効果が大きいことを経験している。

Hawkins¹¹⁰⁾は、Mitchell¹²²⁾の、 $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを用いた溶解では、化学的反應は $\frac{1}{4}$ に過ぎず、残りの $\frac{3}{4}$ は電気化学的反應によるという示唆を引用し、交流溶解の際に、メタルが陰極となる半サイクル間にスラグ側界面に析出したメタリック Al がメタル中へ拡散し、次の半サイクル間に同様にメタル中へ移行する酸素と反応して Al_2O_3 介在物をつくり、その多くはスラグ

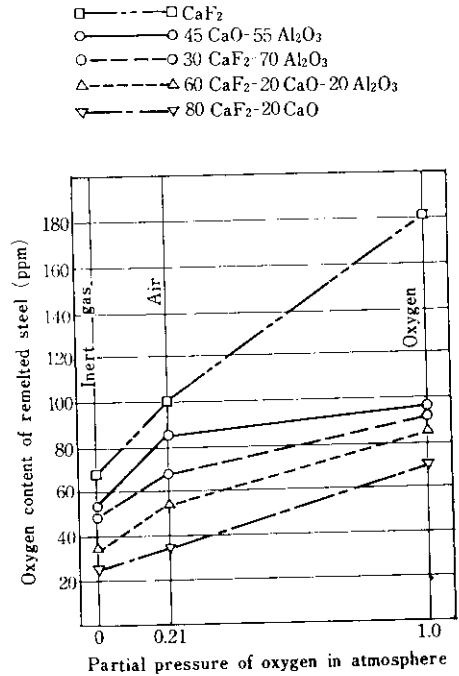


Fig. 25 Influence of the partial pressure of oxygen in the gas atmosphere on the oxygen contents of AISI 304 remelted under various slags⁵⁹⁾

へ除去される可能性について言及している。

酸素移動の速度論的な考察に関しては Miska ら¹¹⁶⁾が定性的な議論により、酸素移動の律速段階をスラグーメタル界面のスラグ側物質移動であると考察した以外はほとんど見当たらない。

4.2.3 直流溶解における O の挙動

直流溶解においては S の場合と同様に電気化学的反應が酸素に関しても生ずるが、O の関係するイオン種が O^{2-} , SiO_4^{4-} , AlO_3^{3-} , $\text{Al}_3\text{O}_7^{3-}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ などと多く、現象も非常に複雑である。

Holzgruber ら⁹⁸⁾は S の場合と同様に大型鋼塊と小型鋼塊とで、直流極性の鋼塊 $[\text{O}]$ 含有量に対する影響が逆転し、いずれの場合も交流より脱酸率が劣ると報告している。著者らの 110 mmφ 鋼塊の場合、鋼塊中酸素量は直流 $\ominus >$ 直流 $\oplus >$ 交流となり、彼らの説と一致している (Fig. 26)。Grünbaum ら¹¹²⁾は $\text{CaF}_2\text{--CaO}$ スラグによる 170 mmφ 鋼塊の Ar シール溶解では直流電極 $\ominus$ の場合に脱酸が認められるが、直流電極 $\oplus$ 溶解では逆に

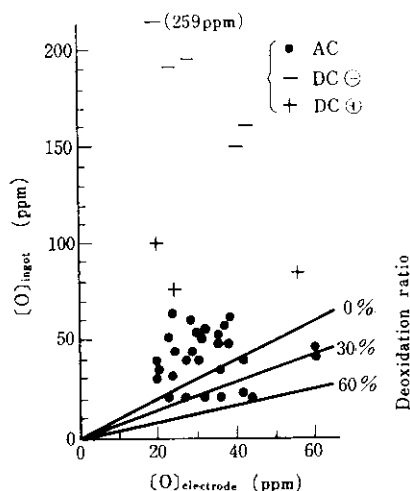


Fig. 26 Relation between ingot oxygen content and that of electrode—110 mm ϕ ingot, 60 mm ϕ electrode, 2.3 kg slag (40%CaF₂, 30%CaO, 30%Al₂O₃)

酸素ピックアップを生じており、Holzgruber らの「大型鋼塊」の傾向と一致している。また、彼らは、Al₂O₃ 含有スラグを用いた直流電極 $\ominus$ 溶解では、Al₂O₃ を含まないスラグの場合より酸素レベルが高くなることを見出し、その原因として、AlO₃³⁻イオンおよび Al₂O₃ の解離や AlO₃³⁻ イオンの電解による酸素のピックアップを考えている。一方、鈴木ら¹¹³⁾は 300 mm ϕ 鋼塊に対して、CaF₂—Al₂O₃ 系スラグの場合に直流 $\ominus$ 溶解の方が直流 $\oplus$ 溶解より鋼塊[O]が高くなり、Holzgruberら⁹⁸⁾の説に反する結果を得ている。

4.3 H の挙動

[H]の起源としては、一般に、電極母材、スラグ、雰囲気中のH₂または水分が考えられ、ESRではVARのように有効な脱水素が不可能なため、これらの起源を抑制することが重要になる。

井口ら¹²³⁾はCaF₂—CaO—Al₂O₃系スラグ(CaF₂ 30~60%, CaO と Al₂O₃ のモル分率の比 $N_{CaO}/N_{Al_2O_3} \approx 1.0 \sim 1.5$)の水蒸気溶解度を測定し、水蒸気分圧 $P_{H_2O} \approx 188$ mmHg において 1500~2500 ppmの値を得、CaO—SiO₂—MnO系スラグの $P_{H_2O} = 289$ mmHg における水蒸気溶解度が 400~700 ppmであるのに比べ著しく高いことを示した。ま

た彼らは水蒸気溶解度が(CaO)の増加につれて増大することを見出している。鋼塊底部における[H]の増加が特にコールドスタート法の場合に著しいこともスラグ中の水分に関係するものと考えられる^{123~125)}。また、(CaO)が増すと鋼中[H]が増すという報告もある^{125, 126)}。一方、Hawkinsら¹¹⁰⁾はCaF₂—CaO系およびCaF₂—Al₂O₃系のいずれのスラグについても、鋼塊[H]含有量に最も強く影響する要因はスラグ中の(FeO)濃度であると Fig. 27 を示し、さらに、他の条件が同じなら(CaO)の多いスラグほど低水素鋼が得られると、前述の諸報告とは逆の結果を報告し、水素の挙動に関しては、装置特性の影響が強いと付言している。

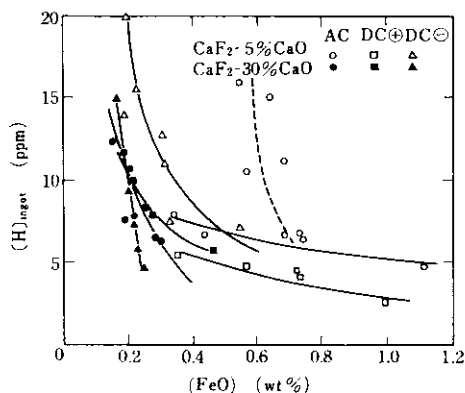


Fig. 27 Effect of iron oxide content in CaF₂-30%CaO and CaF₂-5%CaO slags on the hydrogen content of ESR ingot melted under an atmosphere saturated with water at 0°C¹¹⁰⁾

Niimi ら¹²⁸⁾は 1.5 m ϕ , 50 t 大型鋼塊について水蒸気分圧と[H]との関係を求め、Fig. 28 を

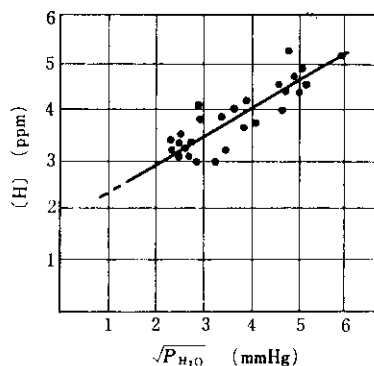


Fig. 28 Relationship between [H] and P_{H_2O} ¹²⁸⁾

得た。

[H]含有量に対する溶解極性の影響についての従来の報告は必ずしも一致した傾向を示していない。Fornoら¹²⁷⁾は50mmφ鋼塊について直流電極⊖溶解で水素ピックアップを防止できるという結果を得ている。一方、Bagshaw¹²⁴⁾は75mmφ鋼塊で直流⊖溶解の場合に必ずしも交流溶解より低水

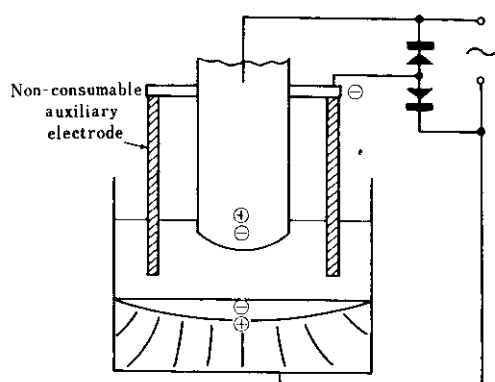


Fig. 29 AC remelting with an auxiliary AC electrode¹²⁵⁾

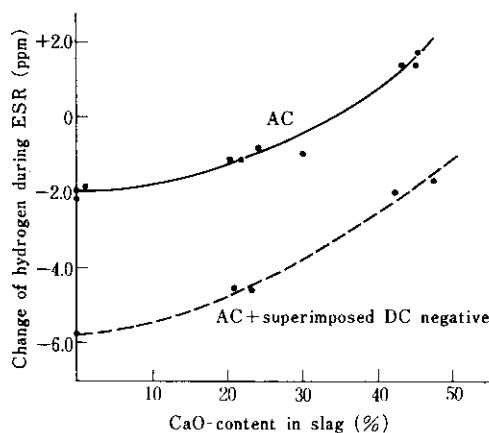


Fig. 30 The change of hydrogen in steel in dependence on lime content of slag and mode of current¹²⁵⁾
(18/8 Cr-Ni-steel, ingot dia. 90 mm, $H_{\text{electrode}}=8.1$ ppm)

素にならないと述べている。Medovar ら¹²⁶⁾は鋼塊中水素量は直流電極⊖>交流>直流電極⊕の順になるとの結果を紹介している。また Holzgruber ら¹²⁵⁾は90mmφ鋼塊について Fig. 29 に示すように非消耗性補助電極により直流⊖を重畳した交流溶解を行なうと脱水素が良好であることを見出した (Fig. 30)。スラグ中のHがOH⁻イオンの形で存在する場合には直流⊕重畳溶解の方が脱水素しやすいと思われるが、彼らは OH⁻ イオン中の H⁺ が O²⁻ サイト間のホッピングにより陰極に引き寄せられると説明している。

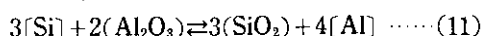
鋼塊中[H]を低く保つためには次のような方法が提案されている。

- (1) 電極汚れを十分に除去する¹²⁶⁾。
- (2) 真空脱ガス材を電極にする^{124, 125)}。
- (3) スラグの乾燥または予備溶解を乾燥雰囲気中で行なう^{124~126)}。
- (4) 低水蒸気分圧で溶解する¹²⁴⁾。たとえば Ar 電囲気¹²⁸⁾や乾燥ガス雰囲気中で溶解する。
- (5) 鑄型冷却水を温水にし、雰囲気中水蒸気の鑄型壁への凝着を防ぐ¹²⁴⁾。
- (6) スラグ浴あるいは溶鋼プール内へ Ar を吹込む¹²⁶⁾。
- (7) 直流⊖非消耗電極を重畳する¹²⁵⁾。

4.4 その他の成分変化

Si, Al, Ti などは溶解条件によってはかなりの酸化損失や逆にスラグからのピックアップを生ずる。Klingerhoferら¹⁰²⁾はCaF₂-CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグによるSiキルド鋼, Alキルド鋼のSi, Al損失が高塩基度側で大きくなり, (Al₂O₃)が増すと小さくなることを認め, (1)式の交換反応により溶鋼中にもたされる酸素の影響によるものと説明している。

Holzgruberら⁷⁶⁾はSiキルド鋼の[Si], [Mn], [C]の挙動に及ぼすスラグ組成の影響を Fig. 31のように報告している。酸性スラグ側では[Mn], [C]による(SiO₂)の還元により[Si]が増し[Mn], [C]が減少するが, 塩基性スラグの場合[C], [Mn]はほとんど変化せず[Si]の酸化が進行する。これは, たとえば



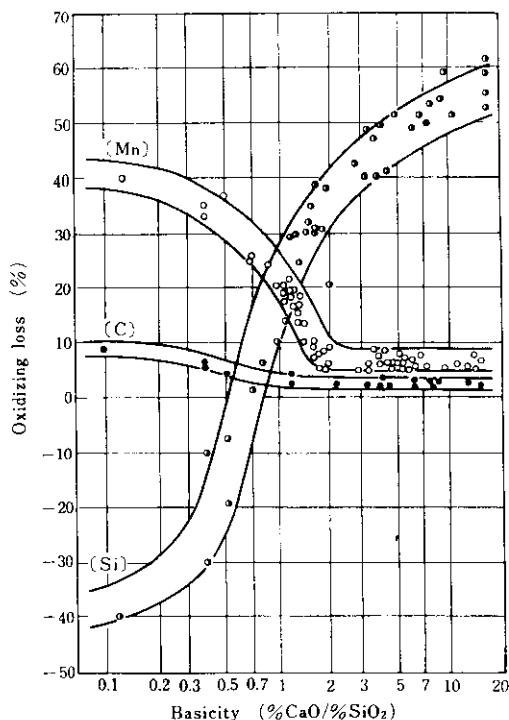


Fig. 31 Relationships between basicity and [C], [Mn], and [Si]⁷⁶⁾

などの反応によるものである。

同様に、Pateisky⁵⁸⁾はTiも Al_2O_3 を還元すると報告している。Klyuev¹²⁹⁾やMedovar¹³⁰⁾は (FeO) , (SiO_2) , (MnO) などが $[\text{Si}]$, $[\text{Al}]$ の損失に関係し, $[\text{Al}]$, $[\text{Si}]$, $[\text{Ti}]$ の変動を押えるにはスラグ中に還元されやすい酸化物を含めぬように注意するとともに, たとえばArシールや電極スケール除去など酸化防止策をとる必要があることを指摘している。

Klyuev¹³¹⁾は特に電極表面状況が成分変動に及ぼす影響を調べ, 電極スケールの悪影響を防ぐには溶解中Al添加によるスラグの還元が有効であると述べている。

Hawkins¹¹⁰⁾は, Moharty¹³²⁾の $\text{CaF}_2\text{—CaO—Cr}_2\text{O}_3$ 系および $\text{CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグにおける Cr_2O_3 の活量測定結果から, CaO の17.5%以上の添加や Al_2O_3 の添加はCr歩留を低下させること, CaO 15%以下の $\text{CaF}_2\text{—CaO}$ スラグの場合低温ほどCr歩留が良く, CaO 20%以上の場合には逆に高温の方が歩留が向上することを示唆

している。

Stubbs¹³³⁾は, 0.07% B および 0.015% B 鋼を CaF_2 スラグ, $\text{CaF}_2\text{—CaO}$ 系スラグにより溶解し, 大気溶解ではいずれの場合もB損失が大きい, CaO の少ないスラグでAr雰囲気溶解を行なうと0.015% B の場合ほとんど損失がなく, 0.07% B 鋼でもB損失はあまり大きくないことを見出した。

E S R法においては脱窒素はあまり期待できない。しかし, Holzgruber⁹⁸⁾は300 mm ϕ 铸型, $\text{CaF}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを用い, 非消耗電極で直流 $\oplus$ 極性を重畳した交流E S Rにより脱窒素が可能であることを示し, 窒素はスラグ中で NO^- の形で存在すると考えている。直流 $\oplus$ 重畳の交流E S Rは交流に比べ脱硫, 脱酸の点でもすぐれ, Si損失も防止できるという。一方, Hawkins¹¹⁰⁾の結果によると, 溶解初期には窒素のピックアップが大きく, 特に交流の場合に著しいが, 初期異常部を除いては交流, 直流 $\oplus$, $\ominus$ 間にはほとんど差が見られない。

E S Rの溶解温度が高いことは脱磷に関しては不利であり, 多くの場合, 脱磷効果は見られない。しかし, Medovar¹³⁴⁾は BaO を用いて良好な脱磷成績を得ている。 BaO はアーク安定剤として働くといわれており⁵²⁾, その実用性には疑問もある。Williams¹⁰⁶⁾は $\text{CaF}_2\text{—CaO}$, $\text{CaF}_2\text{—BaO}$, $\text{CaF}_2\text{—BaO—CaO}$, $\text{CaF}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの良好な脱磷効果を報告しているが, 用いられた電極母材中の $[\text{O}]$ が300 ppm程度に対し鋼塊中 $[\text{O}]$ が230~640 ppmという高い酸素レベルでの結果であり, 実用的意義はほとんどないと思われる。

5. 品 質

5.1 铸 肌

E S R鋼塊においては, いわゆる衣造塊法と同じ原理により良好な铸肌が得られることが, 大きな特徴の一つとなっている。良好な铸肌を維持するためには電力条件を一定にすることが重要である。Shul'te¹³⁵⁾は300 mm ϕ 鋼塊において電流変動と铸肌の凹凸とが対応することを示した。小型

炉では電流変動が铸肌に敏感に影響することを著者らも経験している。一方、スラグや溶鋼プールの熱容量の大きい大型炉では、この影響が緩和され、30 s 程度の電極交換では铸肌の極端な変化はないと言われる。

生産規模のESRについてKadoseら⁸⁵⁾は表面が非常に良好であり、そのために著しい歩留向上を生ずることがESR法の大きな利点であると述べ、Yuasaら¹³⁶⁾も表面が良好で鍛圧に際し手入は不要であると述べている。しかし、スラグの表面張力や粘性と铸肌との関係を定量的に論じた報告はまだ見られない。

5.2 マクロ組織, マクロ偏析

ESR溶解においては、VAR溶解のようなアークによる過熱がないので、一般に溶鋼プールがより浅く、柱状晶の発達方向がより垂直に近い。また、溶解終了時にスラグキャップの保温効果も大きい。このため、VAR鋼塊に現れやすいセンターポロシティ、収縮孔、フレックル偏析、リング状偏析などの欠陥がかなり改善される^{85,136)}。

Yuasaら¹³⁶⁾はESR材の一次組織がわずかな鍛圧比で破壊され、Fig. 32に見られるように容易に微細な結晶粒が得られると述べている。

Wahlsterら¹³⁷⁾は、2.3 mφ, 80 t 鋼塊について調査した結果、サルファープリントに現われるような濃厚偏析帯やゴーストラインが存在せず、またC, Cr, Mo, P, Sなどの水平断面内偏析も非常に小さく、普通造塊材に比べ大幅な偏析改善

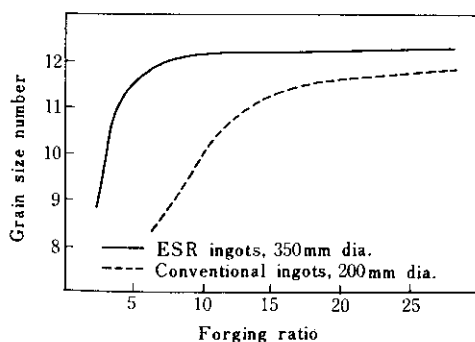


Fig. 32 Effect of forging ratio on the grain size of ESR and conventionally cast materials¹³⁸⁾

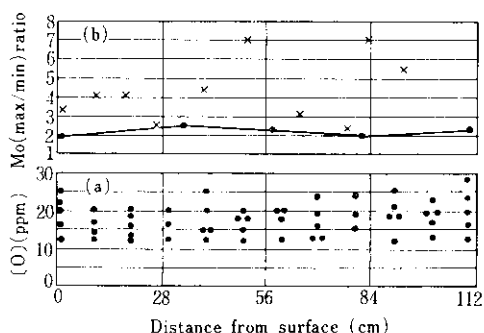


Fig. 33 Segregation in large ESR ingot of 3.5% Ni-rotor quality steel¹³⁹⁾

- a) Macro segregation of oxygen
b) Micro segregation of molybdenum
● ESR ingot, 2.3 mφ
× Conventional ingot, 2 mφ

効果が得られることを示した。このサイズの大型鋼塊で、Fig. 33(a)のように酸素含有量が12~25 ppmと低くかつ偏析が少ないことは注目に値する。

山口ら¹³⁹⁾は230~540 mmφの合金鋼塊について、コールドスタート時の異常部であるボトムより40 mmの位置の分析値を除けば、諸成分分析値の鋼塊内変動はきわめて小さいと述べている。

5.3 ミクロ組織, ミクロ偏析

ESR鋼塊中央部の凝固速度はVAR材や普通造塊材より大きく¹³⁸⁾、中央部の結晶粒もより細かく、表面と中心との差が少ない。したがって、二次デンドライト・アーム間隔がFig. 34のように小さく、ミクロ偏析もFig. 33(b)のように非常に小さい。

山口ら¹³⁹⁾の高炭素鋼の炭化物偏析調査結果によると、最大炭化物サイズは280 mmφ鋼塊の平均値が約18μであるのに対し、1800 mmφ鋼塊の場合平均約29μと鋼塊径が増すほど増大し、サイズの変動も増加する。普通造塊材と比べESR材の方が炭化物は細かく、とくに鋼塊中心部においてその傾向が顕著である。Mochizukiら¹⁴⁰⁾はデンドライト内の炭化物は均一に分散しているが、デンドライト間に見出される炭化物粒子はやや大きいこと、Crのミクロ偏析係数が普通造塊材の

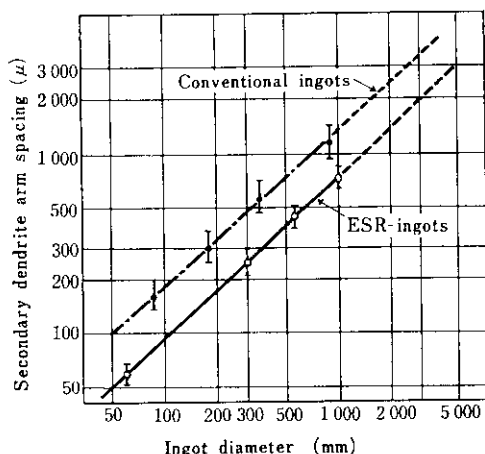


Fig. 34 Secondary dendrite arm spacing in the center of ESR and conventionally cast ingots⁷¹⁾

1.55に対し1.32と小さいことを報告している。Holzgruber ら⁷¹⁾によると、Cr, Mo などのマイクロ偏析は機械的性質、特に延性に大きな影響を及ぼす。マクロおよびマイクロ偏析の小さいことはESR材の非常に大きな利点であると言えよう。

5.4 非金属介在物

Kadosue ら⁸⁵⁾はVAR, ESR両鋼塊の介在物を比較し、酸化物含有量はVAR材の方が低く、一方、硫化物含有量はESR材の方が低く、全介在物含有量としては両者が同一レベルにあると述べている。また、山口らに¹³⁹⁾よるとESR材はVAR材より酸化物がやや多いが、硫化物の減少が顕著であり、地疵成績はESR法が最もすぐれている。これは介在物の微細化効果によるものと思われる。著者らの小型鋼塊の場合も介在物の微細化は非常に顕著であり、 10μ 以上の介在物がほとんど消滅し 2.5μ 以下の介在物が主体となる結果、ESRにおいて酸素ピックアップを生じた場合でさえも地疵が皆無になることを経験している。Yuasa ら¹³⁶⁾も鋼種、溶解条件、鋼塊寸法に(160~570 mm ϕ) 関係なくESRにより地疵の無い清浄鋼が得られると述べている。2.3 m ϕ 70 t の大型鋼塊でも、 23μ 前後の介在物がたまに認められる以外はすべて 16μ 以下の介在物のみで普通造塊

による大型鋼塊(～数百 μ)に比べ非常に微細化している¹³⁷⁾。

5.5 機械的性質

山口ら¹³⁹⁾は12%Cr鋼の1.8 t 鋼塊に対し、鍛造比の影響を調べ、鍛造比4で縦横方向の機械的性質が規格を満足し、従来のVAR材と同等の性質が得られ、伸び、絞りの改善効果を認めた。この鍛造比は、先に述べたYuasa ら¹³⁶⁾の一次結晶破壊に必要な鍛造比(Fig. 32)とほぼ対応している。

また、Inoue ら¹⁴¹⁾が820 mm ϕ の10 t 鋼塊を1070 mm ϕ まで据込み、さらに鍛伸して切削後最大径925 mmのローターシャフトを製造したところ、加工度の大小に応じて断面収縮率と50%脆性破面率がそれぞれ67%, -30°Cおよび59%, 0°Cとかなりの差がみられた。この場合、最大径部分は据込、鍛伸を含めて鍛造比約2であり、一方細い部分は図面から計算して鍛造比約5以上であって、前述の山口らやYuasa らの結果を裏付けている。しかし、鍛造比2の大径部でも従来法による、はるかに加工比の大きい普通造塊材からの製品の成績(52%, +20°C)に比べて延性、靱性が優れ、同一シャフト内の変動も小さい結果が得られている。Yuasa ら¹³⁶⁾は高速度鋼のESR材についてカーバイド粒子が細かく均一に分散し、結晶粒も細かいので、靱性、切削性が普通造塊材よりすぐれていると述べている。関本ら¹⁴²⁾は真空鑄造材とESR材とを比較し、マイクロ偏析による硬度、組織の局部的バラツキの少ないESR材の方がロール面の耐肌荒れ性が良いこと、および横方向に最も高い応力分布を持つ回転材の製造に適することを示した。

Mochizukiら¹⁴⁰⁾も800 mm ϕ ESR鋼塊から鍛造した450 mm ϕ ロールは従来のロールに比べ約2倍のt数を圧延でき、寿命延長効果を認めている。

Antoine¹⁴³⁾は航空機用Ni-Cr-Mo鋼の500 mm $\times$ 500 mm 角形鋼塊から製造したギアがすべての規格を満たし、回転曲げ疲労試験の成績が普通材に比べて格段に向上する点において、VAR材とほぼ同等であるが、ただし、過度に高速溶解を行

なうと banded structure を生じて疲労限界が低下すると報告している。

5.6 品質上の問題点

以上 ESR 材の品質上の長所のみを取り上げたが、逆に ESR 材の短所に関する報告もある。

Homsher¹⁴⁴⁾ はソ連製の高炭素軸受鋼の ESR ブルーム (635×480mm および 560×560mm 断面) を米国特許庁が購入調査した結果、偏析は全体に少なかったが、プレス鍛造した 228 mm ϕ のピレット断面の mid-radius にはスポット偏析が認められた。さらに 100 mm ϕ に圧延した場合のマクロ組織は規準に合格できないものであったと報告している。

山口ら¹³⁹⁾ は軸受鋼 ESR 材に現われるヘアークラックはスラグ中の CaO が多い場合に生じやすく真空脱ガス材の ESR 時においても水素欠陥防止が大切であると述べている。

また、関本ら¹⁴²⁾ は 50 t ESR 炉において溶鋼プールの水素量は大気中の水蒸気圧によって左右されるが、スラグ浴面にアルゴンを吹込むことにより水素ピックアップを 1 ppm 程度にとどめ得ると述べ、電極中の水素量を低下させておくことにより溶鋼プールの水素量を 1.5 ppm まで低下させ得ることを確認している。

水素ピックアップの問題のほかに、ESR 材の品質に影響する成分上の問題として脱磷およびその他の成分損失を考慮する必要がある。このうち脱磷に関しては、スラグ中の FeO 濃度を上げることが得策でない以上、ESR 以前に脱磷するべきと考えられる。一方、合金元素の成分損失、たとえば Si、Ti の酸化損失防止には、スラグ中に SiO₂ や TiO₂ を添加する方法、Si や Ti を添加する方法などがあり、特に Si と Al とを連続的に添加すると Si の歩留りをかなり安定させることができる。

これに反して Al をコントロールすることは非常に困難で、ESR 法による Al 歩留の不安定は、鋼種によっては問題となりそうに思われる。

6. 将 来

ESR 法の今後の発展は、適用鋼種もしくは生

産量の拡大、大型化、異形材の製造、粉、粒、塊状原料の再溶解さらには直接溶解などの方向へ向うものと見られる。

6.1 鋼種、生産量の拡大

適用鋼種の拡大に関しては VAR 法との競合が常に論議の対象となる。Bhat¹⁴⁵⁾ は航空機ガスタービン用スーパーアロイの生産量において、1980 年以降は ESR 法が VAR 法を追い越すであろうと予測している。VAR 法には ESR 法より酸素、水素含有量が低い利点があるので全面的に切替わることはないとしても、ESR 法は広範囲の鋼種において、今後さらに VAR 法の方野に進出するであろう。

特殊用途への鋼種拡大と同時に、低合金鋼、あるいは普通鋼の側への適用性拡大の課題も重要であるが、この場合は単に品質、歩留りのみならず、能率、コスト面での一層の改善がまたれる。

6.2 大 型 化

ESR の大型化に際して問題点もしくは疑問点としてしばしば挙げられる項目として、

- 1) 溶解速度、その他の操業面で小型と異なった面がないか。
- 2) 組織、偏析、介在物が特に悪化しないか。
- 3) 水素含有量の増加、水素性欠陥の発生がないか。
- 4) 電極の大型化もしくは多数化による不利をカバーできるか。

などがある。

Wooding¹⁴⁶⁾ は 1000 mm ϕ までの鋼塊と、750×1500 mm までのスラブに関しては高品質の鋳塊が得られると一般に受け入れられるようになったと述べている。

さらに、Wahlster¹³⁷⁾ の前述の 80 t 鋼塊 (2.3 m ϕ) の報告により、少なくとも上記項目 2) に関しては一応の回答が与えられ、大型化への関心はさらに一歩前進したと言えよう。

Niimi¹²⁸⁾ は、50 t 炭素鋼塊 (1.5 m ϕ) を調査し、溶解条件が適正でないと線状偏析が発生するが、適正条件を選択すれば欠陥を防止できると述べ、さらに溶鋼プール中の [H] は雰囲気中の P_{H_2O}

に比例するが、アルゴンシールを行なうことにより[H]を2 ppmに維持できることを確認し、これ以上の大型化は十分見込みがあると結論した。

Madono¹⁴⁷⁾は、多電極法は“fill ratio”が小さく、スラグからの熱損失が増すほか、スラグ厚が不均一で凝固遅れなど種々の問題があるとして、大型鋼塊では単電極固定、鋳型上昇式でfill ratioを大きくすることを提案している。

また Wooding ら¹⁴⁸⁾は300 t 鋼塊用の設備案を示し、大型電極の製造上の困難さや電極内偏析の問題を回避するため、鋳造セクターを組み合わせた複合単電極の使用を推奨し、この種の電極セクターは水平鋳造法で製造できると述べている。

6.3 異形材の製造

異形断面材のESRはすでにかなり実用化されており、今後ますます応用範囲が拡大されるものと考えられる。

Ujiie ら¹⁴⁹⁾は化学工場用厚肉パイプやその変形材、さらにはH形の鋼材などをFig. 35のような原理で製造し、結晶粒やカーバイド粒が細かく、ミクロ偏析が少ないので高温強度ならびに応力腐食割れ抵抗がすぐれていると述べている。

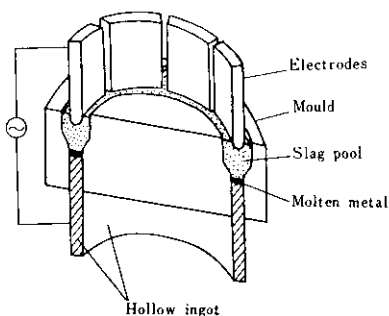


Fig. 35 Schematic view of hollow casting by ESR process

Bhat¹⁴⁵⁾はESRでマンドレルを用いた中空鋼塊を試作し、ESR中空鋼塊やそれを鍛造した製品はVAR鋼塊やVAR鍛造材よりすぐれていることが十分期待できると述べている。

Bojko ら¹⁵⁰⁾はESR法にエレクトロスラグ溶

接法(ESW)を組み合わせることにより圧力容器やクランクシャフトなど複雑な形状の大型製品を溶製し、鍛造を省略して切削仕上げのみで使用できることを示した。この方法によると大型ロールも容易に製造でき、コストダウンが著しい。

一方Norcross¹⁵¹⁾は矩形断面のシュー鋳型(shoe mould)を用いてスパイラル状に肉盛りをする厚肉大型パイプの製造法を示している。Tobiasら¹⁵²⁾は使用後切削して径が小さくなったロールと鋳型との間でESR溶解を行なって肉盛り、ロールを再生することに成功している。

6.4 エレクトロスラグ粉末溶解法(ESPM法)

これはFig. 36に示すように軟鋼ストリップを消耗電極とし、鉄、フェロアロイなどの粉末を添加しながら溶解する方法で、米国とベルギーで実施されている。

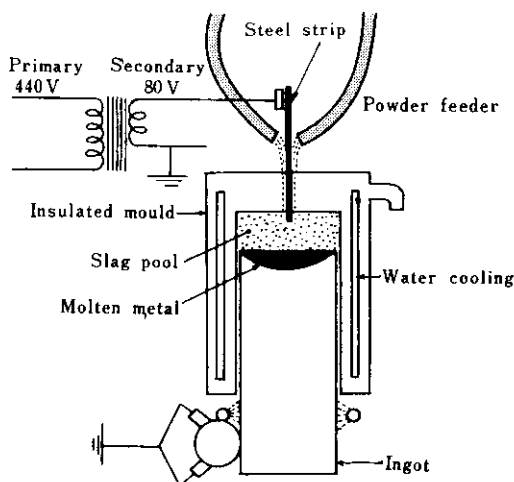


Fig. 36 Continuous electro-slag powder melting

Parsons¹⁵³⁾は100×100mm ビレットをこの方法で製造し、強塩基性スラグに強脱酸剤を併用することにより、鉄粉中に1200~1300ppm含まれていた[O]が鋼塊中で33 ppmまで低下することを確かめた。その際フラックスを連続的に添加し、熔融スラグを定期的に排出するのが、スラグの精錬効果を維持するために重要であると述べている。

また、Levaux¹⁵⁴⁾も類似の方法でストリップを3本用いた625mmφ 3t鋼塊を製造し、粉末を均

一に分布させ得るので溶鋼プールが平坦化し、ESR法より生産性が向上し、電流消費量が小さく、偏析が少ないと述べている。また鉄粉中の[H]は1 ppm以下であり、脱ガスなしで低水素鋼塊が得られると称している。彼らはその後21 t 鋼塊を製造し、引き続き40~50 t 鋼塊へのスケールアップを計画中である¹⁵⁵⁾。

6.5 直接エレクトロスラグ溶解法 (DESM 法)

これはESPM法のように原料を粉末化する工程をなくし、粒状合金鉄や海綿鉄などを原料とし

て消耗電極、または非消耗電極と併用装入し、溶解する方法で、原料の準備が安易かつ安価に実施できる。海綿鉄は2.5~5mmφ、合金鉄は2.5mmφ程度が良い。大き過ぎると溶解しきれず、小さ過ぎると周辺に集積して偏析を生じやすい。長い鋼塊で均一な良い表面を得るためにはスラグを定常的に供給排出する必要がある¹⁵⁶⁾。

Hoyle¹⁵⁷⁾はプラズマ加熱により粉末、粒状原料を溶解する方法を提案し、100 mmφ 実験炉を計画している。

参 考 文 献

- 1) D. J. Salt : 1st Intern. Symp. on ESR, (1967), Pittsburgh, Part 1
- 2) see ref. 4), pages 27 and 76
- 3) 江口 : 金属材料, 11 (1971) 11, 77
- 4) W. E. Duckworth and G. Hoyle : "Electroslag Refining", (1969), [Chapman and Hall, London]
- 5) V. M. Yudina, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1966) 3, 15
- 6) D. A. R. Kay : Intern. Symp. on Special Electrometallurgy, (1972), Kiev, Part 2
- 7) A. Mitchell and J. Cameron : Met. Trans., 2 (1971) 12, 3361
- 8) S. B. Yakobashvili : Autom. Weld., 21 (1968) 3, 18
- 9) V. V. Stepanov and B. E. Lopaev : Autom. Weld., 20 (1967) 2, 46
- 10) B. E. Lopaev, et al : Autom. Weld., 19 (1966) 1, 31
- 11) S. B. Yakobashvili, et al : Autom. Weld., 18 (1965) 1, 84
- 12) V. V. Stepanov and B. E. Lopaev : Autom. Weld., 18 (1965) 11, 31
- 13) V. N. Kolisnik : Autom. Weld., 18 (1965) 7, 80
- 14) A. I. Sergienko : Autom. Weld., 18 (1965) 6, 30
- 15) S. B. Yakobashvili and I. I. Frumin : Autom. Weld., 15 (1962) 10, 33
- 16) S. B. Yakobashvili : Autom. Weld., 22 (1969) 9, 31
- 17) R. H. Nafziger and N. F. Riazance : J. Amer. Ceram. Soc., 55 (1972) 3, 130
- 18) H. Winterbager, et al : Forschungsbericht des Landes NRW No. 2115, (1970), Köln-Opladen
- 19) M. W. Davies and F. A. Wright : Chemistry and Industry, (1970, Mar. 14.), 359
- 20) J. Mukerji : J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965) 4, 210
- 21) 松村, 明智 : 日本金属学会シンポジウム「熔融スラグの物性と製錬」, (1970), 大阪, No. 2
- 22) 谷内 : 東北大選研報, 27 (1971), 235
- 23) V. I. Yavoiski, et al : Steel in USSR, 1 (1971) 11, 856
- 24) A. M. Muratov : Izv. Akad. Nauk. SSSR Metally, (1972) 3, 63
- 25) G. I. Zhmoidin : Izv. Akad. Nauk. SSSR Metally, (1970) 3, 69
- 26) P. P. Evseev, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1966) 1, 74
- 27) D. Ya. Povolotskii, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1970) 12, 8
- 28) P. P. Evseev, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1965) 3, 70
- 29) A. A. Deryabin, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1964) 8, 5
- 30) S. K. Chumarev, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1967) 1, 16
- 31) A. Mitchell and B. Burel : JISI, 208 (1970) 4, 407

- 32) A. Mitchell : 1st Intern. Symp. on ESR, (1967), Pittsburgh, Part 2
- 33) S. B. Yakobashvili and I. I. Frumin : Autom. Weld., **15** (1962) 10, 41
- 34) 白石, 齊藤 : 日本金属学誌, **29** (1965) 6, 614
- 35) 加藤, 菱輪 : 鉄と鋼, **55** (1969) 4, 260
- 36) G. Zhmoidin : Izv. Akad. Nauk. SSSR Metally, (1969) 6, 9
- 37) J. Mukerji : Mem. Sci. Rev. Met., **60** (1963) 11, 785
- 38) W. Gutt and G. J. Osbourne : Trans. Brit. Ceram. Soc., **65** (1966) 9, 521
- 39) E. M. Levin, et al : "Phase Diagrams for Ceramists", (1956), [Amer. Ceram. Soc.]
- 40) A. D. Kirshenbaum, et al : J. Inorg. Chem., **15** (1960), 297
- 41) P. P. Evseev : Autom. Weld., **20** (1967) 11, 42
- 42) G. D. Robbing : J. Electrochem. Soc., **116** (1969) 6, 813
- 43) D. Ya. Povolotskii, et al : Steel in USSR, **1** (1971) 12, 952
- 44) P. M. Bills : JISI, **201** (1963) 2, 133
- 45) P. P. Evseev and A. F. Filippov : Izv. VUZov Cher. Met., (1967) 3, 55
- 46) S. I. Popel, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1963) 6, 5
- 47) S. I. Popel and A. A. Deriabin : Izv. VUZov Cher. Met., (1963) 9, 16
- 48) S. I. Popel, et al : Izv. VUZov. Cher. Met., (1966) 1, 21
- 49) B. I. Yavoiski, et al : Izv. VUZov Cher. Met., (1972) 5, 33
- 50) 荻野, et al : 鉄と鋼, **58** (1972) 11, S. 388
- 51) 海老原, et al : 鉄と鋼, **55** (1969) 11, S. 447
- 52) M. M. Klyuev and A. F. Kablukovskii : "Metallurgiya Electroshlakovo Pereplava", (1969), ["Metallurgiya", Moskva].; 「最新エレクトロスラグ冶金法」, (1970), [日ソ通信社]
- 53) 成田, et al : 鉄と鋼, **55** (1969) 12, 981
- 54) 江口 : 金属材料, **11** (1971) 12, 96
- 55) 山口, 梶岡 : 日本金属学会シンポジウム「溶融スラグの物性と製錬」, (1972), 大阪, No. 4
- 56) 溶鋼, 溶滓部会特別報告書, No. 12., 「溶鉄, 溶滓の物性値便覧」, (1972), [日本鉄鋼協会]
- 57) A. Choudhury, et al : 2nd Intern. Symp. on ESR, (1969), Pittsburgh. Part 2
- 58) G. Pateiski, et al : Intern. Symp. on Special Electrometallurgy, (1972), Kiev, Part 2
- 59) W. Holzgruber : 1st Intern. Symp. on ESR, (1967), Pittsburgh, Part 2
- 60) M. Wahlster and E. Zimmermann : 6th Intern. Forgemasters Meeting, (1972), Cherry-Hill, No. 18
- 61) H. Hinze, et al : 3rd Intern. Symp. on ESR, (1971), Pittsburgh, Part 2
- 62) R. J. Roberts : 2nd Intern. Symp. on ESR, (1969), Pittsburgh, Part 2
- 63) K. Goto : 4th Intern. Symp. on ESR, (1973), Tokyo, Opening Session
- 64) P. I. Fontaine and D. J. Palmer : Iron Steel, **45** (1972) 3, 286
- 65) B. I. Medovar : Metallurgist, **15** (1970) 4, 252
- 66) B. E. Paton, et al : 1st Intern Symp. on ESR, (1967), Pittsburgh, Part 2
- 67) G. K. Bhat : 第39回特殊鋼部会資料, (1969), No. 特 39-0-共 3
- 68) P. T. R. マスカル : 特許公報, 公告 No. 昭 45-15602 号 ; Metals, (1969) 3, 44
- 69) F. E. G. ラボールト : 特許公報, 公告 No. 昭 47-5403 号
- 70) S. A. Leibenzon and A. F. Tregbenko : "Proizvodstvo Stali Metodem Electroshlakovogo Pereplava", (1962), [Literaturny po Chernoi i Tsvetnoi Metallurgii, Moskva] ; 「エレクトロスラグ再溶解法による製鋼」, (1965), [日ソ通信社]
- 71) W. Holzgruber, et al : 3rd Intern. Symp. on ESR, (1971), Pittsburgh, Part 3
- 72) W. Holzgruber, et al : 2nd Intern. Symp. on ESR, (1969), Pittsburgh, Part 2
- 73) S. Joshi and A. Mitchell : 3rd Intern. Symp. on ESR, (1971), Pittsburgh, Part 1

- 74) 草道, 福原: 鉄と鋼, 52 (1966) 13, 1890
- 75) T. Ohmura, et al: 3rd Intern. Symp. on ESR, (1971), Pittsburgh, Part 2
- 76) W. Holzgruber and E. Plöckinger: Stahl u. Eisen, 88 (1968, Jun. 13.) 12, 638
- 77) 一安, et al: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, 1946
- 78) B. Sjöberg, et al: 4th Intern. Symp. on ESR, (1973), Tokyo, Session 4
- 79) P. E. Schneider: 33 Magaz. for Metals Prod., 7 (1969) 8, 90
- 80) K. Yamaguchi, et al: 4th Intern. Symp. on ESR, (1973), Tokyo, Session 2
- 81) G. K. Bhat: 1st Intern. Symp. on ESR, (1967), Pittsburgh, Part 2
- 82) J. Campbell: J. Metals, 22 (1970) 7, 23
- 83) D. A. Dudko, et al: Autom. Weld., 12 (1959) 5, 29
- 84) D. A. Whittaker, et al: 2nd Intern. Symp. on ESR, (1969), Pittsburgh, Part 3
- 85) M. Kadosé, et al: 4th Intern. Symp. on ESR, (1973), Tokyo, Session 4
- 86) A. Mitchell: 4th Intern. Symp. on ESR, (1973), Tokyo, Session 4
- 87) 中村, et al: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S. 131
- 88) P. O. Mellberg: 4th Intern. Symp. on ESR, (1973), Tokyo, Session 4
- 89) A. Mitchell and S. Joshi: Met. Trans., 4 (1973) 3, 631
- 90) J. Mendrykowski, et al: Met. Trans., 3 (1972) 3, 1761
- 91) A. Mitchell, et al: Met. Trans., 2 (1971) 2, 561
- 92) A. Mitchell and S. Joshi: Met. Trans., 2 (1971) 2, 449
- 93) B. E. Paton, et al: Intern. Symp. on Special Electrometallurgy, (1972), Kiev, Part 1
- 94) R. C. Sun and J. W. Pridgeon: 2nd Intern. Symp. on ESR, (1969), Pittsburgh, Part 3
- 95) C. W. J. Crawford: Steel Times, 201 (1973) 4, 317
- 96) D. A. R. Kay: 1st Intern. Symp. on ESR, (1967), Pittsburgh, Part 2
- 97) J. B. Cartwright: Intern. Symp. on Met. Chem., "Application in Ferrous Met.", (1971)
- 98) W. Holzgruber, et al: Trans. Intern. Vac. Met. Conf., (1969), 415
- 99) A. Mitchell: Intern. Symp. on Special Electrometallurgy, (1972), Kiev, Part 2
- 100) 森: 日本金属学会誌, 24 (1960) 6, 383
- 101) H. Miska and M. Wahlster: Archiv. Eisenhüttenw., 44 (1973) 2, 81
- 102) H. J. Klingerhöfer, et al: Archiv. Eisenhüttenw., 42 (1971) 5, 299
- 103) 森: 鉄と鋼, 46 (1960) 4, 466
- 104) G. J. W. Kor and F. D. Richardson: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 2, 319
- 105) R. J. Hawkins, et al: JISI, 209 (1971) 8, 646
- 106) A. C. Williams, et al: JISI, 202 (1964) 6, 581
- 107) C. K. Cooper and D. A. R. Kay: JISI, 208 (1970) 9, 856
- 108) M. M. Klyuev and Yu. M. Mironov: Stal in Eng., (1967) 6, 480
- 109) C. K. Cooper, et al: Elect. Furn. Proc., 28 (1970), 8
- 110) R. J. Hawkins, et al: Conf. on ESR, (1973), Sheffield, Session 1
- 111) D. J. Swinden: Intern. Symp. Met. Chem., "Application in Ferrous Metallurgy", (1971)
- 112) G. Grünbaum and K. Gustaffson: "Clean Steel" に関するソ連, スウェーデン合同シンポジウム, (1971, May)
- 113) 鈴木, 梶原: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S. 229
- 114) D. A. R. Kay, et al: JISI, 208 (1970) 2, 141
- 115) R. J. Hawkins and M. W. Davies: JISI, 209 (1971) 3, 226
- 116) H. Miska and M. Wahlster: Archiv. Eisenhüttenw., 44 (1973) 1, 19
- 117) Yu. V. Latash, et al: Autom. Weld., 13 (1960) 9, 14

- 118) B. I. Medovar, et al : "Electroslag Remelting", (1963), Moscow
- 119) M. M. Klyuev and V. M. Shpitsberg : *Stal in Eng.*, (1969) 2, 168
- 120) D. A. R. Kay and R. J. Pomfret : *JISI*, **209** (1971) 12, 962
- 121) A. Boucher : *Intern. Symp. on Special Electrometallurgy*, (1972), Kiev, Part 2
- 122) A. Mitchell and M. Bell : *Canad. Met. Qtly.*, **11** (1972), 363
- 123) 井口, et al : 日本学術振興会, 製鋼第19委員会, 第3分科会, 製鋼反応協議会, (1973, May, 23), No. 反応-343
- 124) T. Bagshaw : 3rd *Intern. Symp. on ESR*, (1971), Pittsburgh, Part 2
- 125) W. Holzgruber, et al : *Intern. Symp. on Special Electrometallurgy*, (1972), Kiev, Part 2
- 126) B. I. Medovar, et al : *Intern. Symp. on Special Electrometallurgy*, (1972), Kiev, Part 1
- 127) A. E. J. Forno, et al : *JISI*, **209** (1971) 12, 966
- 128) T. Niimi, et al : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 5
- 129) M. M. Klyuev, et al : *Stal in Eng.*, (1968) 2, 121
- 130) B. I. Medovar, et al : *Autom. Weld.*, **13** (1960) 12, 54
- 131) M. M. Klyuev, et al : *Intern. Symp. on Special Electrometallurgy*, (1972), Kiev, Part 1
- 132) A. K. Moharty : Ph. D. Thesis, Univ. of Sheffield, (1967)
- 133) R. C. P. Stubbs : M. Met. Thesis, Univ. of Sheffield, (1967)
- 134) B. I. Medovar, et al : *Autom. Weld.*, **15** (1962) 4, 5
- 135) Yu. A. Shulte, et al : *Stal in Eng.*, (1961) 4, 263
- 136) G. Yuasa, et al : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 4
- 137) M. Wahlster and R. Schumann : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 4
- 138) P. E. Schneider : *Elect. Furn. Proc.*, **27** (1969) 1, 89
- 139) 山口, et al : 「真空冶金シンポジウム講演概要集」, (1972), 早大, 東京, 43
- 140) T. Mochizuki and E. Ohga : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 4
- 141) M. Inoue, et al : 6th *Intern. Forgemasters Meeting*, (1972), Cherry-Hill, No. 17
- 142) 関本, et al : 「真空冶金シンポジウム講演概要集」, (1972), 早大, 東京, 45
- 143) L. M. Antoine : 2nd *Intern. Symp. on ESR*, (1969), Pittsburgh, Part 1. ; *Iron Age*, **204** (1969, Oct. 9.) 15, 75
- 144) F. L. Homsher : *Elect. Furn. Proc.*, (1971), 214
- 145) G. K. Bhat : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 3
- 146) P. J. Wooding and J. M. Mowat : 6th *Intern. Forgemasters Meeting*, (1972), Cherry-Hill, No. 19
- 147) O. Madono : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 5
- 148) P. J. Wooding and J. Luchok : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 5
- 149) A. Ujiie, et al : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 3
- 150) G. A. Bojko, et al : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 3
- 151) J. F. Norcross : 3rd *Intern. Symp. on ESR*, (1971), Pittsburgh, Part 3
- 152) J. B. Tobias, et al : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 3
- 153) R. C. Parsons, et al : 3rd *Intern. Symp. on ESR*, (1971), Pittsburgh, Part 1
- 154) J. Levaux : *Iron Steel Engr.*, **49** (1972) 1, 31
- 155) K. E. Dorshau and J. Descamps : 4th *Intern. Symp. on ESR*, (1973), Tokyo, Session 3
- 156) A. G. Thomas : 3rd *Intern. Symp. on ESR*, (1971), Pittsburgh, Part 3
- 157) G. Hoyle : *Iron Age*, **204** (1969, Oct. 9.) 15, 77