

ンレス鋼においては  $Al_2O_3$  の減少がとくにいちじるしく、 $Al_2O_3$  の減少が全酸素の減少中占める割合が炭素鋼 SS-41 においては 98%、Ni-Cr-Mo 鋼 SAE 4340 においては 95%、軸受鋼 SUJ 2 においては 98~100%、ステンレス鋼 AISI 304 においては 42%、ステンレス鋼 17-7 PH の第 1 次溶解で 95%、第 2 次溶解では 50% を占める。また Al をほとんど含有しないか、あるいは比較的含有量の少ない鋼種で酸素が  $SiO_2$ 、 $MnO$  などとして多く存在しているものでは、これらはコンセルアーク溶解により明瞭に減少する。50 Fe-50 Ni 磁性材料においては  $SiO_2$ 、 $MnO$  の減少が全酸素量の減少中に占める割合がそれぞれ 58%、26% に達する。すなわち電極中に存在する酸化物はその形のいかんをとはずコンセルアーク溶解により顕著に減少する。

2. 窒素, 水素

窒素の減少は酸素ほどいちじるしくない。減少の多い場合で、その率は 30% 程度である。

水素は鉄鋼材料ではもともと含有量が少なく、またコンセルアーク材からは水素分析用試料を普通溶解におけるごとき方法で採取することができないが、分析を実施した鋼種では減少がいちじるしく、またチタンの場合真空中でコンセルアーク溶解すれば明瞭に減少するのが認められる。

3. 合金元素

蒸気圧の高い Mn はコンセルアーク溶解により明らかに減少する。鋼種、含有量により異なるが、コンセルアーク材は電極材の約 70% 程度になる。ついで蒸気圧の高い Cu、Sn は普通のコンセルアーク溶解では減少が目だたない。

(80) 消耗電極式アーク溶解における精錬作用について

(消耗電極式アーク溶解法の基礎研究—II)

神戸製鋼所中央研究所

西原 守・〇八木 芳郎

工博 成田 貴一・栗原 正男

Study on the Refining Process in Consumable Electrode Arc Melting.

(Basic study on the consumable electrode arc melting method—II)

Mamoru NISHIHARA, Yoshiro YAGI,

Dr. Kiichi NARITA and Masao KURIHARA

I. 緒 言

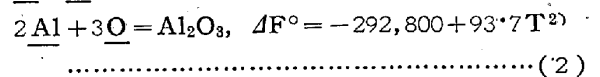
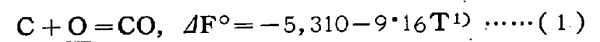
前報に述べたコンセルアーク溶解前後における各種成分の変化とさらに実施した実験の結果に基づき、コンセルアーク溶解中における精錬作用について考察を行なった。

II. 精錬作用の考察

1. 酸素について

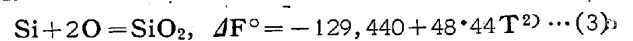
(1) 前報に述べたごとく、コンセルアーク溶解により  $Al_2O_3$  がいちじるしく減少する。まず  $Al_2O_3$  の C による還元を熱力学的にしらべた。ただし以後溶湯中の各元素の活量はそれぞれの%濃度に等しいとする。

溶鋼中での C、O の反応および Al、O の反応における標準自由エネルギー変化は次式であたえられる。



(1) 式より、溶解中の真空度が高くなると炭素の脱酸力がいちじるしく大となることはよく知られている。したがって真空中でコンセルアーク溶解すれば溶湯温度の高いことと相まって  $Al_2O_3$  が還元される可能性は大きい。その関係をみるため (1) 式より各種炭素含有量、各種 CO 分圧における  $RT \ln [\%O]$  と温度の関係を、また (2) 式より Al を 0.02% としたときの同様の関係を求めて Fig. 1 に示した。前者の直線群と後者の直線との交点以上の温度では  $Al_2O_3$  が溶湯中の炭素により還元されることとなる。コンセルアーク溶解時の溶湯温度を 1600~1800°C<sup>2)</sup> とすれば、Fig. 1 からみて充分還元される可能性がある。

(2)  $SiO_2$ 、 $MnO$ 、 $Cr_2O_3$  などはいずれも  $Al_2O_3$  より還元されやすい。



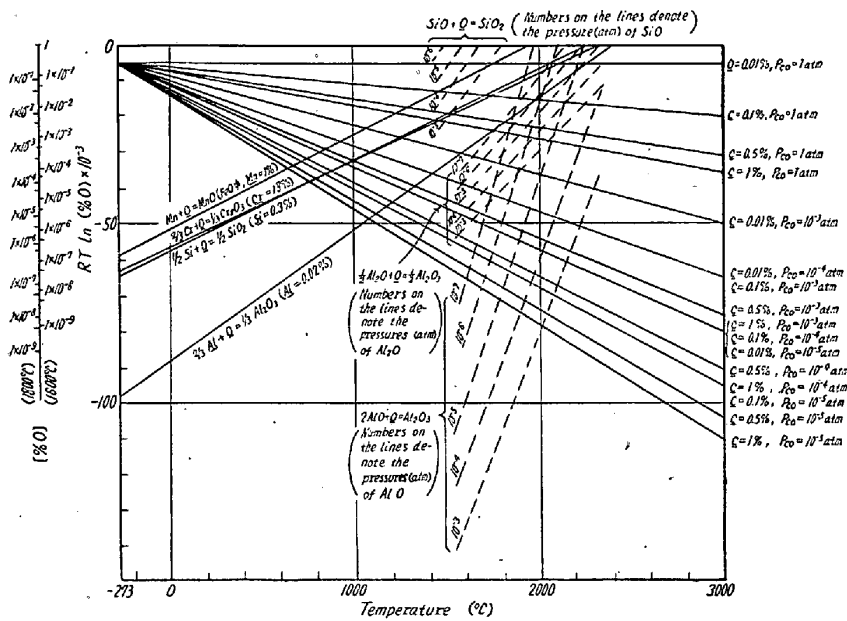


Fig. 1. Relations between temperature and  $RT \ln [\%O]$  of various components in molten steel.

$$\underline{Mn} + \underline{O} = \underline{MnO}(\text{FeO中}), \Delta F^\circ = -58,400 + 25 \cdot 98 T^\circ \dots \dots \dots (4)$$

$$2\underline{Cr} + 3\underline{O} = \underline{Cr_2O_3}, \Delta F^\circ = -189,960 + 84 \cdot 33 T^\circ \dots \dots \dots (5)$$

を用いて、一般的な値として  $Si=0.3\%$ ,  $Mn=1\%$ ,  $Cr=18\%$  の場合について前項と同様の関係を Fig. 1 に示した。いずれも還元される可能性がある。

(3)  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  の亜酸化物 ( $Al_2O$ ,  $AlO$ ,  $SiO$ ) は気体であるため、これらが生成すれば除去される。ELLIOTらの表<sup>4)</sup>, その他<sup>5)</sup>を用いて  $1600 \sim 1800^\circ C$  付近における亜酸化物生成の標準自由エネルギー変化を算出した。ただし (g) は気体を示す。

$$Al_2O_3 = Al_2O(g) + 2\underline{O}, \Delta F^\circ = 300,640 - 92 \cdot 7 T \dots \dots \dots (6)$$

$$Al_2O_3 = 2AlO(g) + \underline{O}, \Delta F^\circ = 381,000 - 105 \cdot 2 T \dots \dots \dots (7)$$

$$SiO_2 = SiO(g) + \underline{O}, \Delta F^\circ = 149,400 - 58 \cdot 4 T \dots \dots \dots (8)$$

溶鋼中の  $\underline{O}$  は  $Al$  によつて大体規定されるから,  $Al$  を  $0.02\%$  と仮定し (2) 式から  $[\%O]$  を算出すれば,  $1600 \sim 1800^\circ C$  で  $10^{-2} \sim 10^{-4}\%$  となる。この値, すなわち溶鋼中の酸素と平衡する  $P_{Al_2O}$ ,  $P_{AlO}$ ,  $P_{SiO}$  を (6), (7), (8) 式より求めた。その結果は  $P_{Al_2O}$ ,  $P_{AlO}$  の値は非常に小さいので,  $Al_2O_3$  の熱分解によるその亜酸化物の生成は考え難い。  $P_{SiO}$  はかなり大きい値を示し, 熱分解による  $SiO$  生成の可能性があると思われる。また (1) 項と同様に  $C$  による還元をみるためそれぞれの反応式より  $RT \ln [\%O]$  と温度の関係を

求めた結果を Fig. 1 に記した。

この関係から  $Al_2O_3$  は高温になると  $C$  によつて還元され亜酸化物を生成して除去される可能性があり,  $SiO_2$  は比較的低温よりその可能性が大きい。

(4) コンセルアーク溶解においてはいわゆる浮揚精練のあることがいわれており<sup>6), 6), 7)</sup>, 実際の溶解中にも不純物が湯面上に浮揚するのが観察される。この不純物には電極製作時に混入するスラグなどの比較的大きいものと, 砂疵, 介在物の原因となるごとき比較的小さいものがあるが, 後者の方が精練上重要である。

炭素鋼 SS-41 の溶解において鑄塊表面の浮上した不純物付着部分,

のサンド分析を実施した結果を Table 1 に示す。これより, 鑄塊表面の不純物付着部分は明瞭にサンド成分が多く,  $Al_2O_3$  が大部分を占めている。このことからコンセルアーク溶解中の浮揚精練作用が実際に行なわれていることを確認することができた。しかし, 表面に浮上した不純物は溶解中にその量に変化し, 溶解が進行すると次第に減少するのが認められる。すなわちこれら浮上した不純物も還元, 分解によつて除去されると考えられ, そのためその正確な量, あるいは還元精練と浮揚精練のいずれが主役割を演ずるかを断定することは難かしい。

2. 窒素および水素について

窒化物生成標準自由エネルギー・温度図<sup>8)</sup>よりわかるごとく, 高温度においては窒化物の解離圧が高いため  $Ti$ ,  $Zr$  などの特別の場合以外は窒化物としては存在しない。

溶鋼中に固溶する窒素はほぼ Sieverts の法則にしたがうと考えられるが, それから推定される値に比し, 実際の値はいちじるしく大きい。この原因としては, 溶湯内における窒素原子の拡散がおそいこと, 溶湯保持時間の短いこと,  $Cr$  を含有するときは窒素の活量が低下することが考えられる。また溶鋼の沸騰により脱ガスは助長されるから,  $C$  含有量の多い鋼種では窒素の減少が比較的明らかである。

水素の溶解度は Sieverts の法則にしたがい<sup>9)</sup>, コンセルアーク溶解により減少する。

3. 合金元素について

Table 1. Results of sand analysis of the surface and inner part of a Cons-el arc melted carbon steel ingot and its electrode. (Ex. 1)

Analysed part	Composition (%)				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Surface (a)	0.0236	0.0015	0.0023	tr	tr
Inner part	0.0004	0.0003	0.0005	None	None
Electrode	0.0054	0.0003	0.0004	None	None

(Ex. 2)

Analysed part	Composition (%)				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Surface (a)	0.0193	0.0007	0.0021	None	None
Inner part	0.0006	0.0004	0.0005	None	None
Electrode	0.0006	0.0004	0.0005	None	None

(Ex. 3)

Analysed part	Composition (%)				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Surface (b)	0.0010	0.0003	0.0016	None	None
Surface (c)	0.0010	0.0004	0.0015	None	None

(a): The place to which the impurities adhere.

(b): The flat place in which the impurities were not recognized

(c): The same place as (b) otherwise than being rugged.

(1) コンセルアーク溶解は高温中の真空溶解であるため、蒸気圧の高い元素は減少する。溶解中の成分変化は蒸気圧とともに活量係数が影響し必ずしも蒸気圧に比例しないが<sup>10)</sup>、Mn では明らかに減少が認められる。

(第 1 報)

(2) Cu, Sn は比較的蒸気圧が高いがその減少は明瞭でない。この原因としては、溶解中に蒸発したこれらの元素が水冷銅ルツボ内壁に蒸着し、溶解の進行とともにふたたびこれが溶け込むためと考えられる。

炭素鋼 SS-41 のコンセルアーク溶解のルツボ付着物の分析を行なった結果 Mn, Cu, Sn がいちじるしく多く、Cu, Sn も蒸発していることがわかる。したがって、もし溶解中に湯面が上昇しなければ、これらの合金成分は普通のコンセルアーク溶解におけるよりも一層減少すると考えられるので、引出式溶解を行なった。その結果を Fig. 2 に示すが引出式溶解を実施したところは、Mn, Cu, Sn が減少しておりさきに述べた現象が生じ

ていることがわかる。

4. コンセルアーク溶解における反応時間について  
本溶解法の性質上、湯面は短時間で凝固し、溶湯状態に保持される時間が短い。その時間は炉の大小、溶解条件によつて異なるが試験溶解炉 (第 1 報参照) では平均保持時間が数分程度である。そのためこれまでのべた諸反応が十分進行しないうちに凝固するのであつて、第 1 報に述べた各種材料において、コンセルアーク再溶解により酸素、窒素がさらに減少すること、あるいは酸素含有量が理論値よりはるかに高いことの原因の一つと考えられる。

## 文 献

- 1) 的場幸雄, 万谷志郎: 学振 19 委, 5436 号 (1959)
- 2) Basic Open Hearth Steel Making, AIME (1951) 672.
- 3) P. C. ROSSIN: Vacuum Metallurgy, Reihold Pub. (1958), 80.
- 4) J. F. ELLIOTT & M. GLISER: Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Pub. (1960) 161, 162, 197.
- 5) 草道英武: 神戸製鋼 8, (1958) 1; p. 3
- 6) 高尾善一郎, 草道英武, 八木芳郎: 鉄と鋼, 44. (1958) 11, p. 1249.
- 7) W. W. DYRKACZ: Arcs in inert atmosphere and vacuum, J. Willey & Sons Pub. (1956) 97.
- 8) J. PEARSON & URSULA J. C. ENDE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175, (1953) 1, p. 52.
- 9) 2) に同じ 642.
- 10) 斎藤恒三, 川合保治: 日本金属学会誌, 24, (1960) 1, A10.

### (81) クイックイマージョンにおける白金熱電対の劣化特性とその対策について

八幡製鉄所管理局

岡田芳太郎・岡田 小一・中町 勝吉

On Characteristic of Deterioration and its Countermeasure of the Pt-Wire in the Quick Immersion Thermocouple.

Yoshitaro OKADA, Koichi OKADA  
and Katsukichi NAKAMACHI

## I. 緒 言

白金熱電対の各種原因による劣化特性について各工場