

溶解することにより含有値はアーク溶解前より増加し、しかもこの平均値の増加は 95% 信頼限界にて有意であると判定される。Cr についてはその平均値の差は有意でない。分散比の検定では、N については両者のグループのバラツキは同程度であり、O については大気溶解材のバラツキは真空アーク溶解することにより著しく減少し、Mn は逆に真空アーク溶解の方がバラツキが大き

#### (2) A-286 についての偏析および組成変化

Table 2 に大気溶解、真空アーク溶解鋼塊本体各位置から採取した試料の分析試験結果を示す。両鋼塊の偏析度の比較は各成分についての分散比を検定すればよい。また両者の各成分の平均値の有意差を検討すれば、前項実験の場合と同様真空アーク溶解における各成分の動向を知ることができる。この場合両溶解法による鋼塊の凝固条件が全く異なるので対応あるものとはいえない。したがって検定手順としては、各成分についてまず両者の分析成分のバラツキを F 検定し、その結果分散が有意でなければ t 検定し、分散が有意であれば Welch の方法により両者の平均値の有意性を検出した。分散比の検定では C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, Al, N の各元素はいづれの場合も有意差がみとめられず、両者とも均一性に差はないことが判明した。Ti, O については真空アーク溶解鋼塊は大気溶解鋼塊に比較し、高度に均一であることが判明した。両者の平均値の有意性の検定では、真空アーク溶解による C, Mn, Ti, O の平均含有値の減少、Si, Ni, Mo の平均含有値の増加はいづれも高度に有意であり、Cr, V, Al, N の両者の平均含有値は有意でないと検定された。すなわちほぼ AISI-304 の結果と同様の傾向であるが、この場合脱窒効果はえられていない。

#### IV. 考 察

以上の解析結果を総括して考察すると、まず成分変化については、真空アーク溶解による含有値の減少が有意であったものは、C, Mn, O, N (AISI-304), Ti, 含有値の増加が有意であったものは Si, Ni, Mo, V, 含有値の変化に有意性がなかつたものは Cr, Al, N (A-286) ということになる。両鋼種の各元素の組成濃度における蒸気圧を考慮すると、鉄とはほぼ同一または鉄より高い蒸気圧を示すものは減少または成分変化をきたさず、鉄より低い蒸気圧を示す元素は濃縮する傾向がある。したがって真空アーク溶解においても、溶解中に組成金属の蒸発が間断なく行なわれ、わずかながら組成変化をおこしていることが判明した。また分散比の検定結果をあわせて脱ガス機構について考察すると、N は真空アーク溶解により有意に除去されるが、その到達値のバラツキは原料電極材程度であり、換言すれば真空アーク溶解による N 到達値は主として電極材中の N 量に支配されるともいえる。A-286 では N が有意に減少しなかつたことは、電極材中の N が低いことによるものであろう。O については極めて有意に除去されるのみならず、到達した O 量のバラツキは溶解前のバラツキを消滅し、極めて狭い範囲に管理されるものと考えられる。A-286 で Ti が有意に減少したことは、この場合むしろ有害な金属間化合物の偏析の解消と解釈した方が妥当であろう。このよう

に C, O 各両素の動向から溶融プール中における C-O 反応の存在が確証づけられる。とくに A-286 のごとく活性合金元素を多量に含有する組成においては、真空アーク溶解法により脱ガス効果が達せられるのみならず、合金元素を著しく均一化する効果があることが判明した。

最後に高蒸気圧成分 Mn の動向を考察すると、AISI-304 の場合では供試電極材はいづれも同チャージで、その含有量はほぼ同一であるにもかかわらず、これを真空アーク溶解したものはバラツキが著しかつた。これは Mn のごとき蒸発性元素の蒸発程度は、単に原料電極材の含有量のみで一次的にきまるものではないことを意味している。しかしこの場合でも真空アーク溶解鋼塊内の分布は極めて均一である。

#### (37) 消耗電極式真空アーク溶解法による鋼塊について

(鋼塊の内部性状—Ⅱ)

特殊製鋼

平野 昇・鈴木 紀政

石川英次郎・田中 哲夫

#### Ingots Melted in a Vacuum Melting Furnace with a Consumable Electrode.

(Internal structure of ingots—Ⅱ)

Noboru HIRANO, Michimasa SUZUKI,  
Eijiro ISHIKAWA and Akio TANAKA.

#### I. 緒 言

前報で消耗電極式真空アーク溶解法（以下真空アークメルト法と略称する）は優秀な鋼塊内部性状を得るための凝固条件を溶鋼に附与すること、当法による SUS 22 の鋼塊および鋼材は大気製のそれらに比較して著しく優れていることを報告した。

筆者らは、更に真空アークメルト法による SKH 2 の 100 kg および 200 kg 鋼塊ならびに SUJ 2 と 13 Cr-Mo の 300 kg 鋼塊について、それらの内部性状と鍛圧鋼材を調査したのでそれらの結果を報告する。

#### II. 試 験 要 領

大気中の酸性高周波炉にて SKH 2、塩基性電弧炉にて SUJ 2 および 13 Cr-Mo を溶解し、それぞれの鋼塊を鍛造後表面を約 1mm 旋削し、SKH 2 の棒鋼 (150  $\phi$   $\times$  約 760mm) を 5 本、SUJ 2 または 13 Cr-Mo の棒鋼 (177  $\phi$   $\times$  約 2230mm) を各 1 本製造し、これらを電極母材とした。これら母材の化学成分を Table 1 に示す。

これらの電極材を 1 t 真空アークメルト炉にて溶製し SKH 2 の 200 kg 鋼塊を 2 本 (SL-401: 195  $\phi$   $\times$  870 mm, SL-402: 195  $\phi$   $\times$  910 mm) と 100 kg 鋼塊 (SL-403: 195  $\phi$   $\times$  435 mm 磁場冷却) を 1 本得、SUJ 2 および 13 Cr-Mo の 300 kg 鋼塊を各 1 本 (VAC-1: 290  $\phi$   $\times$  700 mm, VAC-2: 290  $\phi$   $\times$  720 mm) 得た。この SL-401 および SL-403 鋼塊は軸心をとる縦断面をヘール仕上し、マクロ腐食後肉眼検査し、各所より分析試料と検鏡試験片を採取し、成分偏析、炭化物分布状態を調

Table 1. Chemical compositions of consumable electrodes.

Kind of metals	Composi- tion (%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	V	O	N	Total Al	Remarks
SKH 2		0.79	0.23	0.33	0.028	0.009	0.06	4.12	17.97	1.09	0.0064	0.016	0.031	Ladle analysis
SUJ 2		0.99	0.39	0.46	0.009	0.006	0.07	1.43	nil	nil	0.0023	0.009	0.033	Check analysis
13 Cr-Mo		0.14	0.30	0.45	0.022	0.026	0.60	12.00	Mo 0.50	—		0.021		Ladle analysis

Table 2. Distribution of chemical composition.

Sample No.	Chemical composition (%)									Remarks
	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	V		
SL-401-1	0.83	0.23	0.28	0.031	0.010	4.17	18.18	1.08	} Top. Near cavity. Middle Bottom.	
-2	0.83	0.23	0.30	0.032	0.011	4.16	18.22	1.12		
-3	0.73	0.24	0.31	0.029	0.010	3.71	17.66	1.01		
-4	0.83	0.23	0.30	0.031	0.011	4.17	18.21	1.07		
-5	0.81	0.25	0.28	0.031	0.009	4.12	18.25	1.06		
-6	0.88	0.23	0.30	0.033	0.010	4.12	18.11	1.08		
-7	0.79	0.24	0.27	0.031	0.009	4.14	18.17	1.08		
-8	0.78	0.25	0.26	0.031	0.010	4.12	18.10	1.08		
-9	0.79	0.23	0.29	0.031	0.009	4.14	18.20	1.08		
-10	0.78	0.23	0.26	0.031	0.008	4.11	18.14	1.05		
-11	0.78	0.24	0.27	0.031	0.009	4.12	18.10	1.07		
-12	0.84	0.24	0.25	0.031	0.011	4.11	18.11	1.07		
-13	0.81	0.24	0.26	0.031	0.011	4.12	18.15	1.12		
-14	0.83	0.23	0.26	0.031	0.009	4.12	18.24	1.12		
-15	0.79	0.23	0.26	0.031	0.009	4.11	18.16	1.07		
-16	0.78	0.23	0.26	0.032	0.009	4.12	18.11	1.07		
$\bar{x}$	0.8068	0.2356	0.2766	0.0311	0.0096	4.121	18.160	1.0768		
S	0.0304	0.0071	0.0189	0.0007	0.0009	0.0248	0.0699	0.0295		
VAC-1-1	1.01	0.40	0.35	0.009	0.009	0.08	1.43	0.09	} Top. Middle Bottom.	
-2	0.99	0.40	0.31	0.008	0.005	0.08	1.40	0.09		
-3	1.01	0.41	0.37	0.009	0.005	0.08	1.44	0.09		
-4	1.00	0.41	0.36	0.009	0.009	0.08	1.43	0.09		
-5	0.97	0.40	0.36	0.010	0.008	0.08	1.42	0.09		
-6	0.99	0.40	0.37	0.010	0.008	0.08	1.43	0.10		
-7	0.99	0.41	0.37	0.010	0.007	0.08	1.43	0.10		
-8	0.99	0.41	0.37	0.008	0.008	0.08	1.42	0.09		
-9	1.00	0.41	0.38	0.009	0.007	0.08	1.43	0.09		
$\bar{x}$	0.9944	0.4086	0.3567	0.0091	0.0074	0.0800	1.4344	0.0922		
S	0.0151	0.0050	0.0197	0.0007	0.0013	0	0.0107	0.0042		

査した。SL-403 は丸 65mm 鋼片に鍛伸し超音波探傷、地キズ、マクロ組織、顕微鏡組織、ガス成分などを調査した。VAC-1 および VAC-2 鋼塊は等分に横断し、頭部側はさらに中心面を残して縦断し、マクロ腐食組織ならびに成分偏析試験を行なった。残部を丸 50mm に鍛圧し上記 SKH 2 鋼片の調査項目のほかにサンド、圧壊値、電解研磨および海水試験などを調査した。

### III. 試験結果および考察

#### 1. 縦断鋼塊の試験結果

(1) マクロ腐食組織は Photo. 1 に示すごとく、各

鋼塊とも頭部には cavity があり、周辺の一部にはスキンホールがあるが、普通の鋼塊に比し緻密で、偏析は少く優秀である。ただし磁場冷却した SL-403 は鋼塊底部付近に微少のピットと偏析がわずかに認められ、また SUJ 2 は中心軸付近にデンドライトが多少認められる。

(2) 各種化学成分の偏析状態を Table 2 に示す。SL-401, -403 における C は頭部および尾部にやや偏析があり、とくに頭部の cavity 付近は著しい。なお両者の C 偏析を比較すると磁場冷却した SL-403 の方が軽微である。また VAC-1 の C はバラツキが少ない。頭部

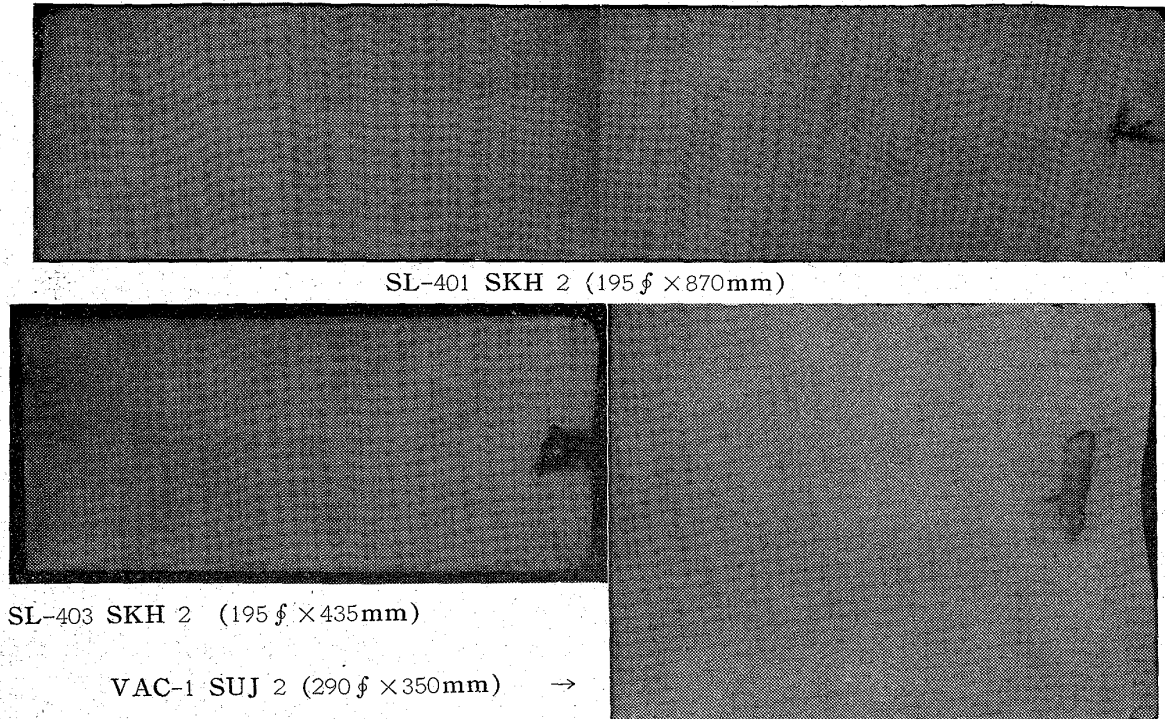


Photo. 1. Macro-etched structure of ingots melted in a vacuum melting furnace with a consumable electrode.

の cavity 付近における Cr と W は著しく低値を示しているが、他の部分ではバラツキが少ない。Si, V, P および S の偏析は少ない。Mn は蒸気圧が高いため電極材の Mn の約 80% 程度に減少し、とくに SL-401, -403 は尾部側にて低値を示している。これは溶解初期と後期で真空度に差があつたためかと推察する。

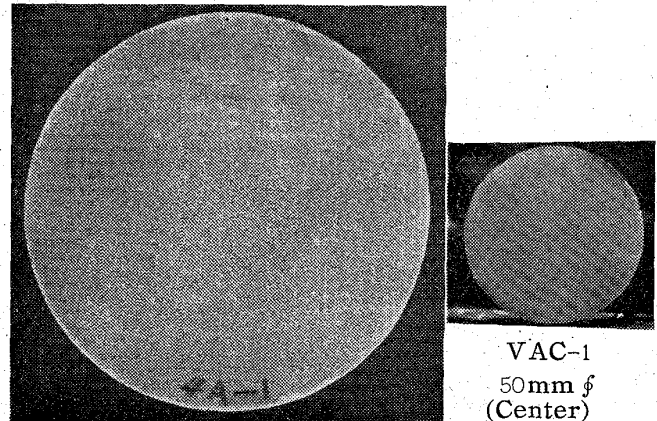
(3) 炭化物の分布状態を調査するため、SL-401, -403 鋼塊の頭、中央、尾部において外周から 39mm (1/5 D) および 87.5mm (中心) の各位置より検鏡試料を採取し、各々の顕微鏡組織を比較した結果、鑄造組織は均一かつ微細である。このことは鍛造鋼片の炭化物分布状態に大きい影響を与える。真空アークメルト溶解法の特徴として、湯面は短時間で凝固し、溶湯状態には短時間しか保たれていない。すなわち本法は急速溶解、急速冷却で内外部の凝固がほぼ同時に遂行されるため炭化物分布状態が良好である。なお SL-401 と SL-403 とではこの差が認められないのは磁場冷却の影響がないものと考えられる。

## 2. 鋼片の試験結果

(1) 超音波探傷試験を焼鈍の前後において行なつた結果、各鋼片とも無欠陥であつた。

(2) 地キズ試験片を SL-402 鋼片 (丸 60mm) の頭、中央、尾の各部より各 1 本ずつを採取し、D-2 および 1/2D の被検面を地キズ検査した結果、中央部試片の D-2 の被検面に地キズ No.1 のものが 1 コあつたのみで極めて優秀である。VAC-1 の丸 50mm 鋼片についても同様試験をした結果、鋼塊中央部に相当する位置の試片の 1/2D 被検面に No.2 が 1 コ、中央部と尾部の中間に相当する試片の D-2 被検面に No.1 および No.2 が各 1 コあつたのみで良好である。

(3) マクロ腐食組織は Photo. 2 に示すように SL-



SL-402 60mm f (Top)

Photo. 2. Macro-etched structure of billets.

402 鋼片においては鋼塊尾部付近に相当する位置に極めて軽微の中心偏析があり、pit はこの部分のほかにもわずかに存在する程度で全体としては優秀である。VAC-1 については鋼塊表面の旋削が少ないため表面層にキズが多少あるが大気材のマクロ腐食組織と比較し良好である。

(4) 高速度鋼の炭化物分布は鋼塊寸度および鍛錬成形比にも影響されるので、SL-402 を鍛錬成形比 (10:5) のほぼ等しい大気材と比較した結果、前者の分布の方が良好である。また SUJ 2 の顕微鏡組織は soaking および熱処理により左右されることが多いのでここでは言及しない。

(5) 酸素、酸化物、窒素、非金属介在物、 $O_2$  分析を SL-402 および VAC-1 鋼片について行なつた結果は 0.0028 および 0.0012% であり、前報における SUS 22 同様電極材の約 1/2 である。 $Al_2O_3$  は前報でも述べ

たごとく著しく減少する。SUJ 2 電極材と VAC-1 鋼片のサンド分析の結果にても約 1/2 に減少している。これは本溶解法においては溶湯温度と真空度が高くなるため C の脱酸力が著しく大となり、 $Al_2O_3$  が還元されるためと考えられる。N<sub>2</sub> 分析を SL-402 および VAC-1 鋼片にて行なつた結果は 0.014 および 0.008% にして、これらの値はそれぞれの電極材の N<sub>2</sub> の 88, 89% に相当しあまり減少していない。しかし 30~50% を減少したデータもあるので今後の研究の課題である。非金属介在物は大気材の 1/2~1/3 に減少している。

(6) 圧壊値は VAC-1 鋼片の頭、中央、尾部より試験片を採取し JIS 規格の検査規準にしたがつて行なつた結果、いずれも規格 (4.3t) を十分に上廻る値を示している。

その他 13Cr-Mo については電解研磨および海水試験を行ない大気材に比し著しく良い結果を得た。

### III. 結 言

鋼塊内部欠陥を発生し易い鋼種である SKH 2 および 13Cr-Mo の鋼塊ならびに航空機用などの重要軸受部分の鋼材として真空溶解軸受鋼を真空アークメルト法にて溶製し、その内部性状と鍛圧鋼材を調査し、大気製鋼塊および鋼材と比較して次の結論を得た。

(1) 縦断鋼塊のマクロ腐食組織は全般的にみて優秀であり、化学成分上は C と Mn が頭部と尾部においていくらか偏析し、その他の元素はほとんど問題はない。また炭化物分布状態も良好である。

(2) 鋼片の超音探傷、地キズ検査結果は良好にしてマクロ組織は一部に微細の pit と偏析が認められるが全般的には優秀である。

(3) O<sub>2</sub> 量および  $Al_2O_3$  は約 1/2 に減少し、非金属介在物も 1/2~1/3 に減少する。N<sub>2</sub> 量はあまり変化しないがさらに検討を要する。

(4) 圧壊値、電解研磨および海水試験結果も極めて良好である。

以上のごとく真空アークメルト法は健全な鋼塊を製造するのに非常に有効である。

### (38) 溶鉄中の磷、炭素、酸素間の平衡について

(脱磷反応に関する研究—I)

東北大学工学部

工博 ○萬谷志郎・工博 的場幸雄

### Equilibrium of Phosphorus, Carbon and Oxygen in Liquid Iron.

(Study of dephosphorization equilibrium—I)

Dr. Shiro BAN-YA and Dr. Sachio MATOBA.

### I. 結 言

鉄鋼材料中には常に微量の磷が含有され、製鋼過程においてこれを有効に酸化除去することは重要な課題の一つであり、塩基性操業における溶鉄相-鋼滓相間の磷の分配平衡についてはすでに多くの研究が報告されて来たが、各成分の物理化学的挙動に関する充分な認識がないため、その結果は必ずしも充分の一致をみていない。また最近では J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON & A.

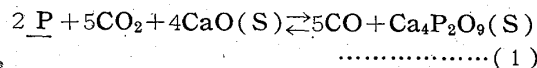
J. E. WELCH による H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスと溶鉄中磷および磷酸カルシウム間の平衡関係、G. URBAIN による Fe-Ag 間の分配平衡などの報告がなされているが、最近の著しい製鋼技術の進歩に追従し得ないの感がある。特に LD 法、Kaldo 法、Rotor 法などの新製鋼法においては、脱炭反応に先行して脱磷反応を行なう事が必要とされ、溶鉄中磷、炭素、酸素間の平衡関係は重要な課題である。

著者らはさきに CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄中炭素、酸素間の平衡関係を測定し本会に報告したが、これに磷を添加した系、すなわち CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス (ガス相) と溶鉄中磷、炭素、酸素 (溶鉄相) および CaO-4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (固相、坩堝内壁) 間の平衡関係を測定し、溶鉄中磷、炭素、酸素間の関係に対する基礎資料を得ようとした。

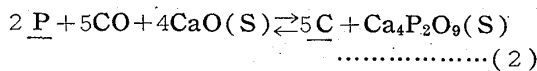
### II. 反応生成物および反応式

平衡実験を行なうに先立つて、磷の最終的酸化生成物である磷酸カルシウムの形態を確認することは、反応式の決定上重要である。

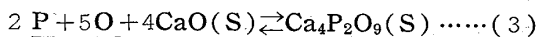
本研究では溶解坩堝として実験室で作製した純粋な CaO坩堝および磷酸カルシウム坩堝を使用した。数時間の溶解後、坩堝内壁を削り取つて粉末法による X線分析を行なつてみた。それによると M. A. BREDIG et al. により報告された 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tetracalcium phosphate) の解析線と 6本の一致した線を確認することが出来、反応生成物は 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であり、坩堝内壁は CaO および 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の混合物であることを確認出来た。CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系状態図によれば 1600°C 以下で遊離石灰存在の下では、安定相は CaO および 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であり、両相はほとんど相互溶解度を持たず、その活量を 1 とすることが出来る。また相律によれば独立成分は 5、相は 4 であるから自由度は 3 で、温度、圧力および CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの比を決定すれば平衡関係は決まり、次の平衡式で示される。



$$K_1 = P_{CO}^5 / P_{CO_2}^5 \cdot a_P^2$$



$$K_2 = a_C^5 / a_P^2 \cdot P_{CO}^5$$



$$K_3 = 1/a_P^2 \cdot a_O^5$$

したがって本系における測定は、上述の条件が満足されるような範囲に限定され、その測定範囲は 1530°, 1560°, 1585°C なる温度で行ない、ガス混合比  $P_{CO} / P_{CO_2} = 21 \sim 80$ 、炭素濃度 0.03~0.20%、磷濃度 0.03~1.2% であり、坩堝は石灰-磷酸カルシウム坩堝を使用する。

### III. 実験方法

実験装置および方法は著者らの前報<sup>1)</sup>における純 Fe-C-O 系平衡測定とはほぼ同様で、大略次のごとくである。

#### 1. 実験装置

CO<sub>2</sub> ガスはボンベガスを用い、CO ガスは熱硫酸に蟻