

© 1986 ISIJ

製鋼技術と科学の課題



—高純度化とプロセスの連続化に関する

冶金現象を中心として—

川上 公成*

Investigations in Innovative Steelmaking Technologies in Japan

—Focused to the Metallurgical Phenomena Stimulating the Developments of More High-purity Refining of Steel and Continuation of Steelmaking Processes—

Kiminari KAWAKAMI

緒 言

基幹材料の中核となる鉄鋼は 21 世紀においても引き続き産業の骨格を形成し、一方機能材料は産業の脳細胞（電子材料）や神経細胞（通信材料）などを構成する。この意味では材料として登場して以来の歴史の新旧の論議は的を得ておらず、“基幹”か“機能”かその材料の果たす役割りによつて論ずるべきである。これから 21 世紀にかけてわが国は鉄鋼を含めて多様化した素材ニーズに対応する“材料の世代 (Materials generation)”に入ってきている。このようなわが国における材料世代のなかで鉄鋼の果たす役割りは鉄鋼素材としてのみではなく“鉄鋼の技術と科学の適応拡大”の貢献するところが大きい。これらを総称して“Materials processing”と呼ぶことができるが、Materials processing のなかでも製精錬から凝固現象にいたる製鋼部門の技術と科学的発展的な適応拡大は今後期待されるところが大きい。

ここでは今後の製鋼技術の課題として、鋼の高純度化、プロセスの連続化（例、鑄床脱りん、ストリップ・キャスター、電磁気铸造など）を支柱として冶金現象に重点を置いてとりまとめ、さらに電気炉製鋼技術の動向について述べることにした。その趣旨から現在活発に生産が行われている技術項目、たとえば溶銑予備処理、複合転炉、転炉熱付加、取鍋精錬、インジェクション技術、連続铸造-熱間圧延の直結化などの主生産プロセスとその基礎研究には触れないこととした。また機能材料溶解の分野での物理化学の役割りについてもここでは取り上げていない。

このような課題をとりあげたバックグラウンドのなかで鉄鋼生産の変遷を以下に略記する。Fig. 1 から Fig. 6 は鉄鋼統計委員会により企画され、日本鉄鋼連盟から

編集・発行されている鉄鋼統計要覧と International Iron and Steel Institute (IISI) の発表データにもとづいて著者が 5 年間隔で大きな鉄鋼生産の変遷の流れを知るために図化したものである。Fig. 1 によれば特殊鋼、表面処理鋼材、広幅冷延材は増加してきているが厚中板・熱圧延は低減している。棒鋼・線材は約 1/3 の比率に達している。Fig. 2 は粗鋼生産量について転炉、電気炉、平炉の出鋼炉別の出鋼比率によつて区分して 1973~1983 年にわたつて各国別に図示したものである。各国それぞれの特徴が見受けられ、ソ連を除いて平炉鋼が転炉鋼と電気炉鋼に置き換えられた姿となつている。今後転炉鋼と電炉鋼の出鋼比率はどのように推移するのであろうか。Fig. 3 は日本における鉄くずの年間発生量の実績と今後の推定に関する IISI の鉄くずの中長期展望のデータを図化したものである。鉄鋼の年間国内消費高 70 百万 t と比較するとこの年間鉄くず発生量はずいぶんと

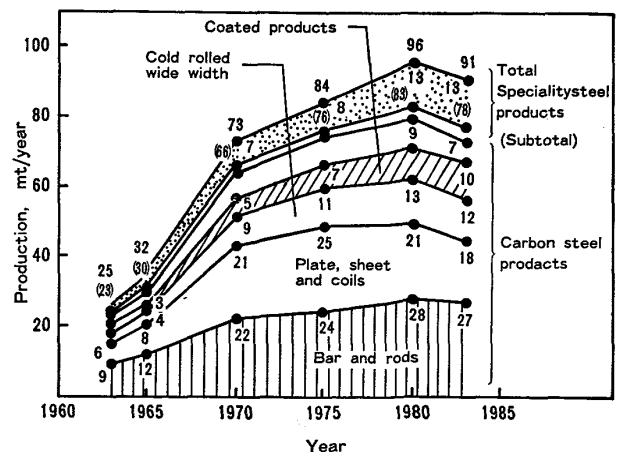


Fig. 1. Changes in rolled products production of carbon steels, specialty steels and total amount.

昭和 61 年 3 月 6 日日本会東北支部特別講演会にて発表 昭和 61 年 3 月 24 日受付 (Received Mar. 24, 1986) (依頼技術資料)

* 日本鋼管(株)中央研究所部長 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

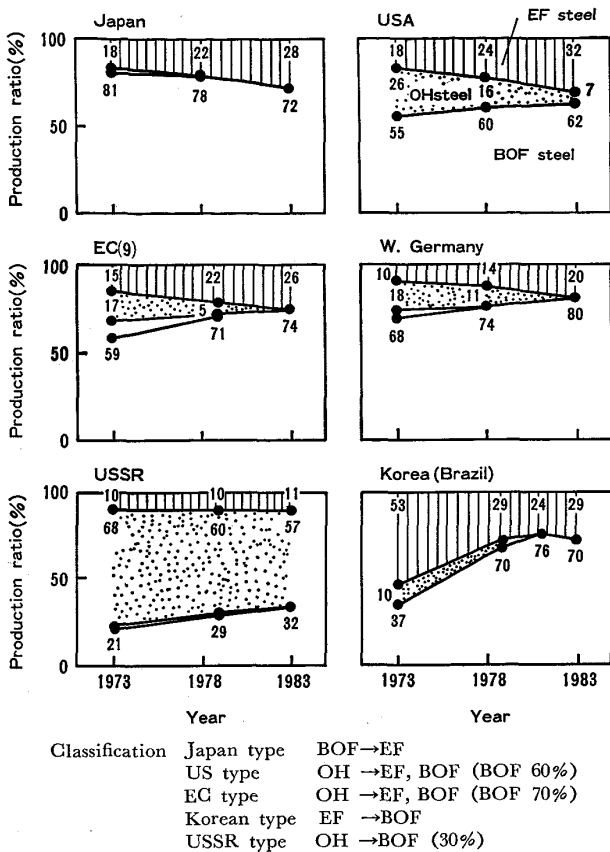


Fig. 2. Changes in steel production ratios in various countries.

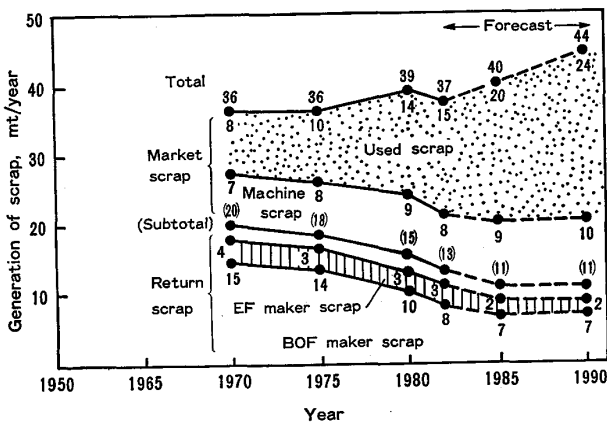


Fig. 3. Change in home scraps and market scraps, in Japan.

高い値と見受けられるが一つの鍵としては、国土の平野面積 km^2 当たりの鉄鋼備蓄量が約 6 100 t とすでにしてアメリカの 14 倍、西ドイツの 1.6 倍、他の EC 諸国の約 6 倍という事実に関わりがあるとも考えられる。この他に鉄くずの輸入量は年間約 400 万 t となっている。Fig. 4 は鉄鋼見掛けの消費量の推移を図化したものであるが先進国グループが約 7% 減で、中進製鉄 10 か国および共産圏諸国はおおの数%増しとなっており鉄鋼が今後とも基幹材料の座を保ちつづけることは異論がない。Fig. 5 は国別の鉄鋼生産高の推移であり、共産圏各

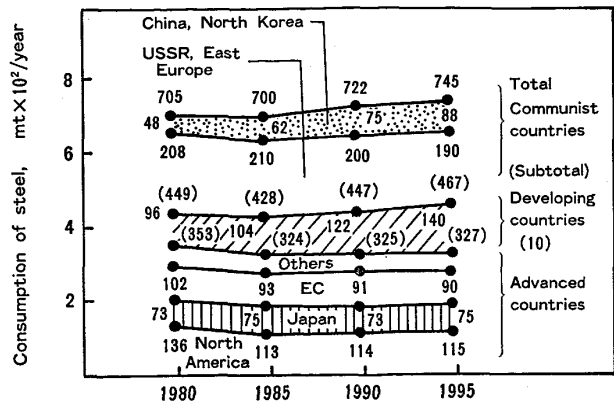


Fig. 4. Change in consumption of steels in the world.

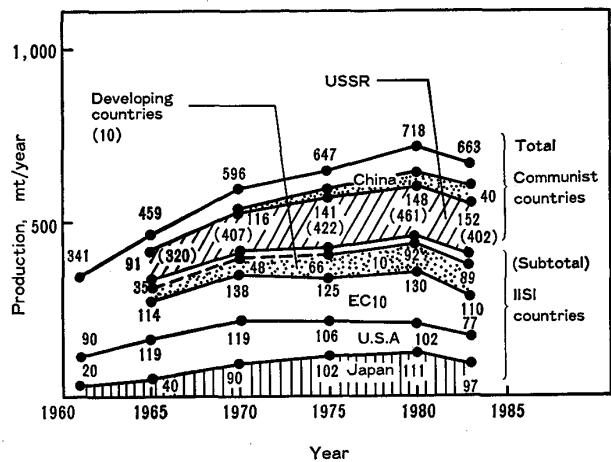


Fig. 5. Change in steel production of the world.

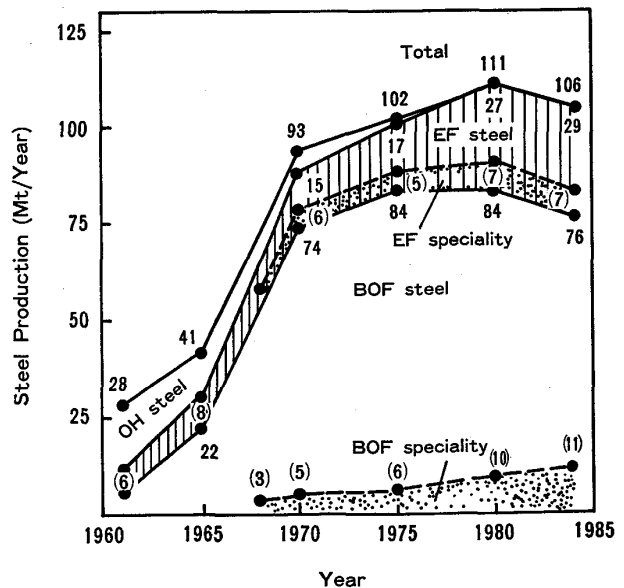


Fig. 6. Change in productions of BOF steels, EAF steels and speciality steels of each process.

国と中進製鉄 10 か国グループの躍進が著しい。これらこの図によれば、今後世界的に鉄鋼の需要そのものにはゆるぎがないことが示されるが、我々にとって大きな問題

点は今後日本の鉄鋼にどれだけの需要が維持・増加させるかということ、第二には国内の転炉鋼と電気炉鋼の出鋼比率および鋳石粗鋼と鉄くず粗鋼の比率が現在はいたまたま両者とも大略 7:3 であるが今後この値がどのように推移してゆくのかという点にある。Fig. 6 は日本の転炉鋼、電気炉鋼およびおのおの特殊鋼の生産高の推移を示す。世界の主要製鉄国における特殊鋼生産高比率の 1974 年から 1984 年の推移は以下のとおりである：日本 11.5% から 18.3%，アメリカ 13.1% から 13.6% へ、西ドイツ 14.6% から 22.0% へ、フランス 12.0% から 17.9% へ、イタリア 13.0% から 23.4% へ、スウェーデン 30% などとなつている。

1. 高純度処理

鋼はどこまで高純度化が可能であろうか。熱力学的には多分限界はないと考えられるが、現実的には反応速度とか異相分離とか、溶融状態から凝固した際の結晶粒界現象などいくつかの問題があり、それらが解決されて高純度鋼が生まれる。

ここでいう高純度処理とは鉄鋼中の“目的に合った成分以外の元素をとり除くこと”を意味する。高純度処理した溶鋼に目的にそつた合金元素を添加した後圧延加工熱処理を行い結晶制御・変態制御を行う。この結果 Micro-alloying 技術が効果を発揮して鉄鋼の性質を革新的に変化・向上させて鉄鋼の用途を拡大し新しいニーズを生み出すことになる。

溶鋼の高純度化について、雀部¹⁾は機納的に Table 1 のような将来予測を行つている。また Table 1 には昨年発表された各社の高純度化レベルの例も併せて示す。

1.1 高純度鋼を製造するための新耐火物、フラックス、フィルター

これからの高純度鋼はクラスター径が 10 μm 前後の Al_2O_3 介在物の除去が一つのテーマとなる。従来は介在物除去は攪拌による凝集浮上などが手法であつた。

Table 1. Regression equations for yearly decreasing of impurities in high-purity steels¹⁾.

Element	Equation $\log x =$	Extra- porated 1940	Actual data 1940	Estima- tion 2000
C	$-0.03187y + 64.5308$	500	800	6
S	$-0.05187y + 103.7056$	1000	250-340	—
P	$-0.066y + 131.58^*$	—	—	0.4
	$-0.03223y + 65.3605$	680	100-650	—
O	$-0.064y + 128.26^{**}$	—	—	2
	$-0.02130y + 43.2502$	85	50-100	5
N	$-0.009952y + 21.0374$	54	10-80	14
H	$-0.02743y + 54.2236$	10	2-4	0.2

* Since 1962, x: Content of element in ppm

** Since 1976, y: Calendar year

High-purity steels in 1985

		S	P	O	N	C
NK	Keihin	5	15	10	15	15 (separately)
NSC	Yawata	under 50 ppm in total				
SM	Kashima	5	20	9	20	— (separately)

浅井は乱流下の液体塊の挙動について、KOLMOGOROFF の最小うず径の理論より、乱流下のうず径は $\eta = (\mu^3 / \rho^2 \cdot \epsilon)^{1/4}$ にて計算され強攪拌溶鋼中には直径 50 μm 程度の渦が生成するが、小径 Al_2O_3 はこの渦中に静かにただよつており隣の小径 Al_2O_3 と接する機会はなく、結果として小径 Al_2O_3 は攪拌では除去に限界があることが推定されることを指摘した²⁾。また同様に永田らの乱流攪拌における微粒子の物質移動に関する測定結果によれば、粒径 10 μm 以下の物質移動係数はほぼ一定値となり、その値は RANG-MARSHALL の相関式 ($Sh = 2.0 + 0.60 Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$) の最小値 2.0 (無限大の静上流体中の単一粒子の物質移動) よりはるかに小さいことを指摘した。 Al_2O_3 小径クラスターもこのような挙動であるならば物質移動は極めて小さい速度によるものと推定されよう。この対策にも通ずる項目の一つとしてカルシアが種々の形で研究開発され始めてきている。

カルシアのもつ幅広い精錬能力を知るため、カルシアとその化合物の共融点温度を高温側から低温側へと例示し、そのおのおのの精錬能力の概要をまとめて Table 2 に示す。理化学実験材料、耐火材料、セラミック機能材料についてはカルシアの持つ高い溶融温度 (耐火度) と高い精錬能を利用する用途が開発されてきている。高合金の真空精密鑄造ではアルミナ系およびジルコニア系フィルターあるいはフォームによりアルミナ系介在物の低減がはかられているが、カルシアの活用も検討されよう。精錬実験用フラックスとしてカルシア、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ やさらにハロゲン化物 CaF_2 や CaCl_2 などを添加したもの、粒状・粉末化、顆粒処理、プリメルト処理などを加えたものは今後溶鋼のいつその高純度化への段階で多用されてゆくことになる。セラミック機能材料としてのカルシアの用途は幅広いと考えられるが、例えば $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ の耐熱材料への用途、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ の高温耐食材への用途などはその代表例で

Table 2. Characteristics of calcia and its compounds.

	Eutectic temperature	Refining capability
Pure calcia	2 570°C	Absorbes Al_2O_3 to form C_3A and absorbes sulphur
Periclase	2 150	—
Ca_3T_2 e. p.	1 695	—
CT e. p.	1 460	—
C_3S_2 e. p.	1 464	Conventional steelmaking slag
CS e. p.	1 436	
C_3A e. p.	1 360	
$\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2$ (14.5%)	1 360	Reaction capacity with Al_2O_3 and or sulphur
C_2F e. p.	1 133	Dephosphorization capacity
$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{MnO}$		

Increase melting capacity by addition of halides such as CaF_2 , CaCl_2 etc. and increase refining capability

Desulphurization reaction are possible to be accelerated by addition of 5~10% SiO_2 to C_3A

Rates of melting and reaction are possible to be accelerated by treatments such as pulverization and pre-melt

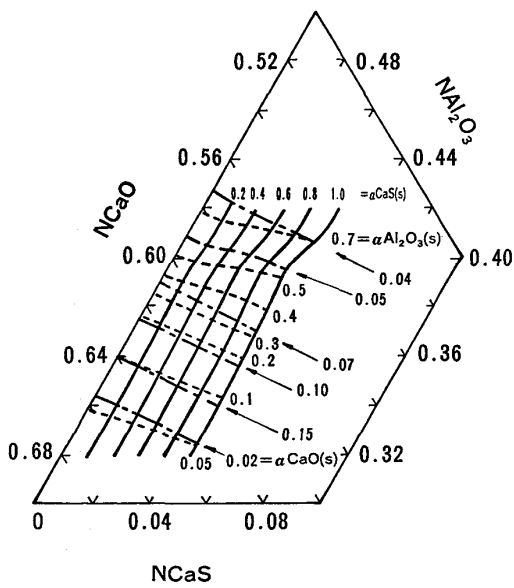


Fig. 7. Iso-activity diagram for CaO-Al₂O₃-CaS system at 1823K³⁾.

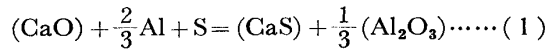
ある。

CaO と Al₂O₃ の化合物共融体は CaO と SiO₂ の化合物共融体に比べていくつかの特性を有している。CaO-Al₂O₃ 二元系の大きな特徴としては、系内に Al₂O₃ の活量が 0.005% 以下と低い範囲が存在し溶鋼中 Al₂O₃ の吸収に活性であること、CaS の活量が 0.01 と低い範囲が存在し溶鋼中 [S] の吸収に活性であることおよび 12CaO·7Al₂O₃ 近傍に融融点が 1360±5°C の共融体があることの三点が挙げられる。Fig. 7³⁾ は CaO-Al₂O₃-CaS 系溶融スラグと平衡する溶鉄中の各成分の活量を示す (1823 K, a₀=3×10⁻⁵)。a_S は全域にわたって 0.002~0.004 と極めて低い。a_{Al} は N_{CaO} 0.65 近傍で 0.07 となっており、これから CaO-Al₂O₃ 系スラグは脱硫能力と脱酸能力 (Al₂O₃ 吸収能力) が高いことが示される。

わが国は高純度カルシア資源に恵まれた数少ない国の一つであり、これまで石灰媒溶剤として多様に使用され

て高純度鋼の開発と製造に寄与してきた。今後はカルシアの持つ精錬機能そのものが効果的に活用されることになる。

高合金鋼および超合金の製造においては新たな品質要求を満たすためスラグ精錬に対する期待が持たれている。真空誘導溶解炉でカルシアライニングをほどこした場合は脱酸能・脱硫挙動が実験・解析された⁴⁾⁵⁾。処理後のライニングのマイクロ観察によれば CaO の粒界に沿って CaO-Al₂O₃ (TiO₂) 系融体が生成しており、表層部には CaS が認められた。脱酸は脱酸生成物と CaO の反応により生成した熔融カルシウム、アルミネートにより行われ、また脱硫はこの低 a_{CaS} の熔融スラグと反応して吸収されたものと考えられる。5t 真空溶解試験炉でカルシアライニングにより低炭素鋼を溶製した脱硫実験によれば⁵⁾、ここでの反応は次の 2 式に従うものと考えられる。



$$\log a_S = \frac{2}{3} \log a_{Al} + \log a_{CaS} - \log a_{CaO} - \frac{15640}{T} + 5.329 \dots\dots (2)$$

この実験結果により 3CaO·Al₂O₃ のサルファイド・キャパシティは 200×10⁻⁴、L_S=(S)/[S] は 1000 以上が得られた (表層での [S]=2% 以上)。カルシア耐火物は

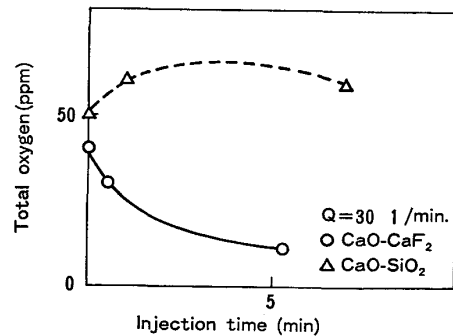


Fig. 8. Change in total oxygen content during injection⁶⁾.

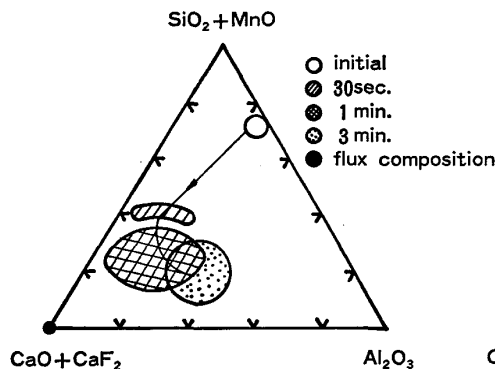


Fig. 9. Change in composition of inclusion (CaO-CaF₂)⁶⁾.

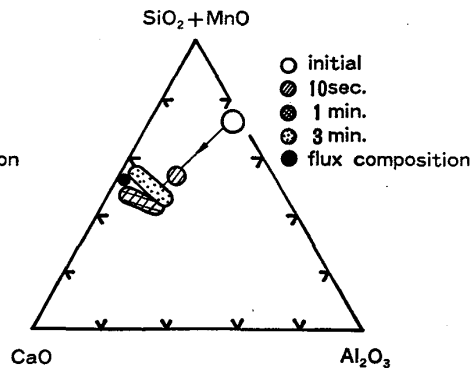


Fig. 10. Change in composition of inclusion (CaO-SiO₂)⁶⁾.

吸湿性が強いことなどによりこのままでは使用しにくく吸湿防止などが必要となる。

Al_2O_3 小クラスターの物質移動速度が小さいことを補うために、フィルトレーションとかカルシア微粉末のインジェクションによる付着除去などの新しい手法の研究・開発が進められている。

小川ら⁶⁾は 300 kg 高周波誘導炉を用いて実験を行い、 Al_2O_3 -C 系ランスで CaO-CaF₂ 系フラックスを Ar でインジェクションを行った。使用したフラックス組成は CaO(83.8%)-CaF₂(14.0%) 系および CaO(43.3%)- Al_2O_3 (2.4%)-SiO₂(53.2%) 系の 2 種類であり、得られた結果を Fig. 8, Fig. 9 および Fig. 10 に示す。CaO-CaF₂ 系フラックスにおいては全酸素値は 12 ppm($a_0 = 2$ ppm)、比較のために行った CaO-SiO₂ 系フラックスにおいては全酸素値は時間とともに増加した。フラックス・インジェクション法は上置き法よりその精錬効率が高く、CaO-CaF₂ のようなフラックスを用いることにより非常に低い a_0 値を得ることができる。

井上ら⁷⁾は電融マグネシアるつばで約 5 kg の溶鋼を溶解しフラックスを上置きして激しい誘導攪拌実験を行った。CaO50%- Al_2O_3 30%-CaF₂20% フラックスにより全酸素量は 6 ppm, (S)/[S] は 610 が得られた。CaO50%- Al_2O_3 30%-CaCl₂20% のフラックスにより同様にして 6 ppm, 600 が得られた。この結果をふまえて 250 t AP 炉において CaO62%- Al_2O_3 18%-CaF₂20% を 8 kg/t を添加した実験において全酸素量は 10 ppm, [S] 5 ppm の高純度鋼が得られた。

浮上分離とは異なる機構で介在物を除去する目的でセラミック・フィルターを使用することがアルミニウム精錬では古くから行われており⁸⁾、とくにアルミ箔の製造には不可欠とされている⁹⁾¹⁰⁾。アルミニウム精錬で使用されるフィルターは数 mm 前後のアルミナ粒を積み重ねたものが主体であり、介在物の除去機構は APELIAN ら¹¹⁾によれば溶湯の流れが変化するところで溶湯中からアルミナ粒子がはじき出されるとした。APELIAN ら¹²⁾はこれを鋼に適用しようと実験し、Ni 基合金については SUTTON ら¹³⁾がフォーム状フィルターを真空精密鑄

造などに適応している。

市橋ら^{14)~16)}は 200 kg の高周波大気溶解炉を用いて Fig. 11 に示す方法で実験を行った。2-20 mmφ の小径多孔を有する円板状で $Al_2O_3 > 99.5\%$ 、密度 3.92 の微細アルミナによるセラミック・フォームを選んだ。アルミナ介在物はフィルターに付着し、溶鋼のアルミナ・クラスターの低減に効果が見られた。溶鋼流れの変化するフィルター界面において流れから介在物が飛び出してフィルターに付着する機構と考えられた。ここでは APELIAN の考え方とは異なり、流速が速いほど吸着率が上がるという結果を得た。

溶融中のアルミナ介在物をタンディッシュ内で耐火物性の吸着管などによつて除去する方法や多孔質の耐火物フィルターをタンディッシュに適用する可能性の検討¹⁷⁾など連続鑄造への適応が研究されている。水上ら¹⁸⁾は 8 mmφ の小径多孔の横型フィルターにおけるアルミナ介在物の付着分離機構を検討した。その結果、フィルター壁近傍の溶鋼流速の遅い停滞層内(壁内面から 500 μm)において Al_2O_3 粒子が停滞し一部壁と弱い結合を行つて分離されると考えた。この除去機構についてはノズル閉塞現象を解析した N. SINGH¹⁰⁾の推定に近い考え方となつている。新日本製鉄(株)光技術研究所¹⁹⁾はステンレス鋼連鑄へのセラミック・フィルターの適応を検討するために真空溶解炉の基礎実験の後、5t のタンディッシュに適用した。フィルターはフォーム・タイプであり、孔径を 11~12 pores/cm とし材質は ZrO₂ 質である。タンディッシュでのフィルターの鑄造性は良好で、約 10 ppm の全酸素値の低減が得られた。

大太平洋金属(株)八戸工場²⁰⁾はタンディッシュに多孔質セラミック・フィルターを 3~4 枚組み込んだせきをセットしてテストを行った。フィルターが実作業レベルで実用でき効果あることがわかつた。日本鋼管(株)京浜²¹⁾はタンディッシュ内に衝突孔式せきを設けてフィルター実験を行った。対象鋼種は Ti-B 系アルミキルド鋼で、フィルター材質は Al_2O_3 が主成分である。せき通過前 8~16 ppm の溶鋼の全酸素値が通過後 8 ppm に低下している。孔内付着物は Al_2O_3 -CaO 系, FeO- Al_2O_3 系および

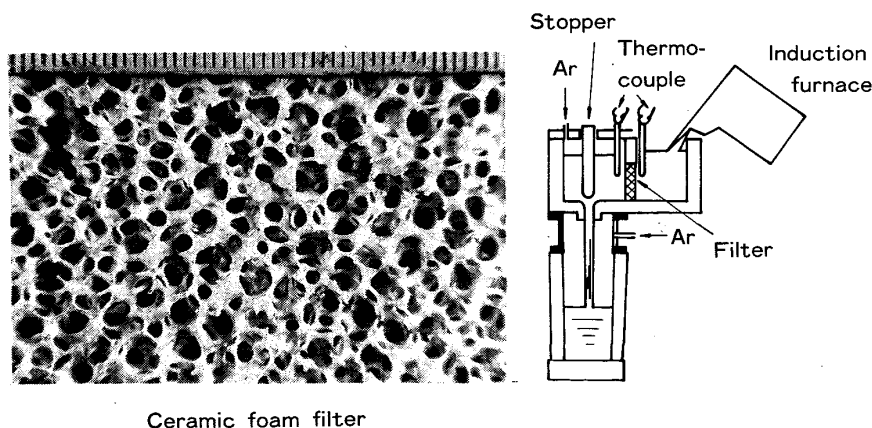


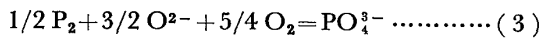
Fig. 11. Testing procedure of ceramic foam filter¹⁴⁾.

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系であつた.

1.2 合金溶鋼の脱りん反応

含クロム溶鋼や高マンガン鋼の脱りん処理には現在二通りの方法が研究されてきている. その一は高塩基性フラックスを用いての酸化脱りんであり, 他は熔融金属カルシウムによる強還元性雰囲気下での脱りんである. 前者に対してはフラックスとして BaO, Li₂CO₃, ソーダ灰, CaO-CaF₂, K₂CO₃, Na₂CO₃-塩化物, CaO-CaCl₂, CaF₂-CaCl₂-oxide あるいは CaO-NaF をベースとするものがあり, 後者には Ca-CaF₂ および CaC₂-CaF₂ をベースとするものがある.

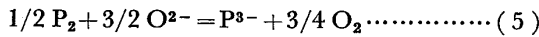
BaO-BaF₂ 融体中のりん酸塩とりん化合物の物理化学に関して, 田淵ら²²⁾によれば酸化精錬における脱りん反応のイオン式は (3) および (4) 式で表される.



$$K_1 = \frac{a_{PO_4^{3-}}}{P_2^{1/2} \cdot a_{O_2}^{3/2} \cdot P_2^{5/4}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで K₁ は (3) 式の平衡定数, P_i, a_i はそれぞれ i 成分の分圧と活量を表す.

強還元雰囲気下では, スラグ中のりんはりん化合物として挙動するので, 脱りん反応のイオン式は (5) 式および (6) 式で表される



$$K_2 = \frac{a_{P^{3-}} \cdot P_2^{3/4}}{P_2^{1/2} \cdot a_{O_2}^{3/2}} \dots\dots\dots (6)$$

脱りん反応の酸素分圧依存性は, りん酸塩に関しては

$$\log \frac{(\% PO_4^{3-})}{P_2^{1/2}} = 5/4 \log P_{O_2} + \log \frac{a_{O_2}^{3/2}}{K_1 \cdot f_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots (7)$$

りん化合物に関しては

$$\log \frac{(\% P^{3-})}{P_2^{1/2}} = -3/4 \log P_{O_2} + \log \frac{a_{O_2}^{3/2}}{K_3 \cdot f_{P^{3-}}} \dots\dots\dots (8)$$

と表される. 田淵らによる BaO 飽和スラグ実験による測定結果を Fig. 12 に示す. フォスフェイト・キャパシティ (C_{PO₄³⁻}) について CaO-CaF₂²³⁾ 系と温度 1350 °C, モル分率 0.26 の条件で比較すると BaO 系の方がりんのスラグ-メタル間の分配比にして約 8 倍脱りん力が高い.

原島ら²⁴⁾は CaO 共存化における CaF₂ や CaCl₂ を添加剤としたときの精錬能力について各イオン種の役割について検討した. その結果スラグ中には Cl⁻ と F⁻ と化学量論的に結びつかないフリー Ca²⁺ が存在していることが示され, 脱りんはフリー Ca²⁺, O²⁻, Fe²⁺ (または Fe³⁺) によつてもたらされることが示された. この場合には, 見掛けのりん分配比, L_P, はスラグ塩基度, B, (≡N_{CaO}/(2N_{SiO₂}+3N_{P₂O₅})), スラグ中の添加剤のモル分率, N_i, および酸素圧力により定められる.

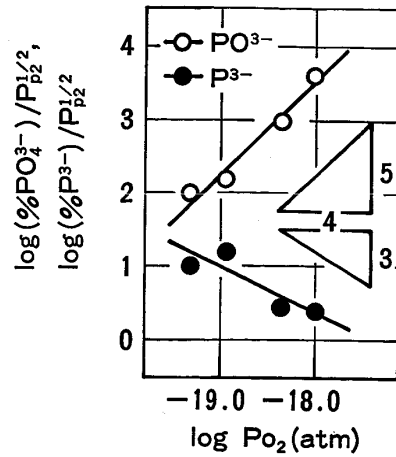


Fig. 12. (%PO₄³⁻)/P₂^{1/2} and (%P³⁻)/P₂^{1/2} for BaF₂ containing 26-28 wt% of BaO as a function of log P_{O₂} at 1350°C²²⁾.

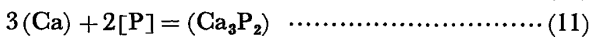
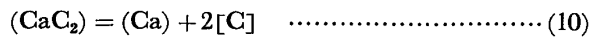
L_P(≡(P)/[P]) は実験的に大気中では次式で表すことができることが求められた.

$$L_P \cdot \exp(\epsilon_P^{\frac{1}{2}} \cdot N_i) = 110 \exp(20 \cdot \log B) \dots\dots\dots (9)$$

ここで N_i は添加剤のモル分率 (0.15~0.5), B ≤ 1.2 ε_P^{1/2} は各添加剤に対して一定で, CaCl₂ に対しては -6.7, CaF₂-CaCl₂ に対しては -1.7, CaF₂ に対しては 0 である.

日新製鋼(株)周南研究所²⁵⁾では Li₂CO₃ を添加した CaO-CaF₂-FeO 系フラックスを用いた低りんステンレス鋼の製造プロセスの開発を行っている. AOD 炉内の約 30 t の SUS 304 用溶銑 (C 3.6%, Si 1.6%, P 0.025%, S 0.057%, Ni 9.2%, Cr 18%) に工業用炭酸リチウム, 低 SiO₂ ホタル石, ミルスケールなどを投入し 8 min の脱りん吹錬を 3 回くり返して行つた. 250 ppm の [P] が最終的に 60 ppm になつた. 住友金属工業(株)²⁶⁾はスラグ処理の容易な酸化脱りん法に着目し BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ 系フラックスによるステンレス鋼の脱りんの工業化を開発している. SUS 316 の粗溶鋼を 10 t 電気炉にて溶解後, AOD 炉にて BaO(50%)-BaCl₂ を 110 kg/l 投入し Ar ガスで攪拌して脱りん処理を行つた. 5 min 2 回くり返しにより 0.0023% [P] から 0.006% [P] に脱りんできた. 温度 1400 °C 以下で高い P 分配が得られた.

Cr よりも貴なる P, As, Sb, Bi, Sn, Pb, N, S, O, Se などが熔融金属カルシウムを含むフラックスにより強還元雰囲気下で除去可能となつてきている. この条件下では P は Ca₃(PO₄)₂ ではなくて Ca₃P₂ として除去される. CaC₂-CaF₂ 系フラックス処理においては脱りんは次式で進行すると考えられる²⁷⁾.



CaC₂ の分解量は a_[C] が小さいほど多く, スラグ中への (Ca) の生成量が多くなる²⁸⁾. いったんスラグに含有さ

れた (Ca) は蒸発ロスにより損失してしまうので、最も望ましい条件としての $a_{[C]}$ および処理温度が片山ら²⁹⁾、竹之内ら³⁰⁾により求められている。この還元脱りん処理は物理化学の面ではたいへん興味深い反応であるが、生成したスラグが冷却中に大気中の湿分に触れると有害な PH_3 や H_2S を発生するのでその対策が必要となる。一例としては、スラグを熔融状態のまま酸化処理する方法などが検討されている。

(株)日立製作所勝田工場³¹⁾では還元脱りんの研究を行った。10 t エル型三相アーク炉で溶鋼中の [C] および [O] が最適脱りん条件に到達後溶鋼重量に対して 1.1% の金属 Ca ワイヤーを連続装入し脱りんした。1 h の処理で脱りん率は 31%、脱硫率は 55% となった。また処理後のスラグは PH_3 および H_2S を発生するため、酸化物系スラグを混合熔融しかつ酸素を吹き込むことによりスラグ安定化を行った。新日本製鉄(株)³²⁾は加圧精錬によるステンレス鋼の還元脱りん反応を研究し、Ar 与圧 5 kg/cm² で最大脱りん率 72% が得られ、S, As, Sb, Sn の除去も行われた。

2. 高炉鑄床の溶銑樋における溶銑の連続精錬

溶銑の脱けい処理と脱りん処理が出銑中の高炉鑄床樋で達成されれば、処理後の溶銑温度がレードル脱りん処理時に比べて約 80°C 高くなることが知られている。脱りん処理された溶銑を使用する BOF 法では、マンガン鉱石やクロム鉱石を直接転炉中に添加し [Mn] や [Cr] をスラグ-メタル分配比に従って分配添加することが可能となる。処理後の溶銑温度が約 80°C 高いことにより鉱石添加により与えられる合金元素の量が増加しコスト的に有利となる。

山田ら³³⁾³⁴⁾は鋼管福山 No. 4 高炉の鑄床において樋脱りんの実験を実施している。鑄床脱けいおよび脱りん実験用の試験装置を Fig. 13 に示す。鑄床の出銑樋で脱けい、脱りん処理を行うためには、高温での反応処理温度で脱りんを達成することが必要となる。また出銑樋においては浮上したスラグとメタルとの間の物質移動速度が遅いためここでのスラグ-メタルの精錬効果を期待す

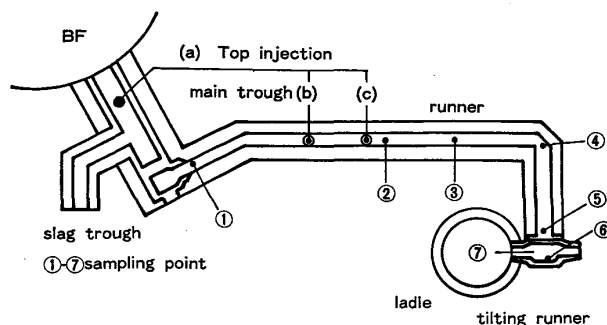


Fig. 13. Layout of BF cast house runner and the injection and sampling points³³⁾.

ることはできず、吹き込まれたフラックス粉粒体が浴中を移動するこの短時間のうちにフラックスの熔融と脱りん反応を完了することが必要である。このためフラックスはディスペンサーとランスを用いて流れる溶銑浴面に酸素と一緒にトップ・インジェクションを行う方法とした (Fig. 14)。また必要なフラックス特性としては融点が低く (1 200°C 前後またはそれ以下)、反応界面の酸素ポテンシャルを高めるのに十分な酸化剤 (Fe_xO) を含んでいることの二点である。一例として 40 kg/l のフラックスを吹き込んで処理した結果、0.04%P, 0.20%Mn, Si トレース, 4.20%C の脱けいと脱りんが達成された。トップ・インジェクションでは吹き込まれる粉粒体の粒径は 0.1~0.3 mm 程度であり、吹き込み時の流速が数 10 m/s なので浴中に進入するのに 1 s 未満を要し、進行後粉粒体が凝集、軟化熔融、変形、ガスの巻き込みまたは発生などの変化をするため浴中のスラグ粒径が数 mm ~ 数 10 mm に成長し浮上するのに数秒を要すると推定される。この時のフラックス粉粒体とメタルの反応界面は上置きスラグの反応界面の数 10 倍に達していると推定される (Fig. 15)。

このプロセスの脱りん反応は以下のごとく推定される。CaO, CaF_2 および酸化鉄を混合したフラックスは酸素で吹き込まれた浴中において粉粒体とメタルとの界面で熔融して高い酸化力を有し、メタル中のりんと激しく反応してりんをりん酸の形で 10% 程度の含有量までスラグ粒滴中に吸収する。この脱りん反応は吹き込みか

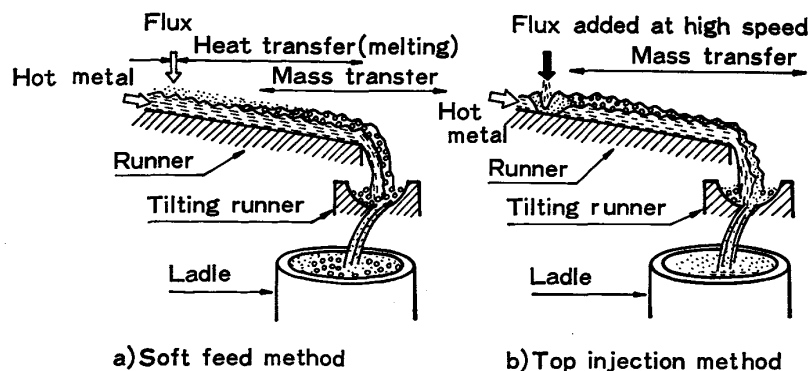


Fig. 14. Schematic drawing of a) soft feed method and b) top injection method for continuous refining of hot metal at blast furnace runner³⁴⁾.

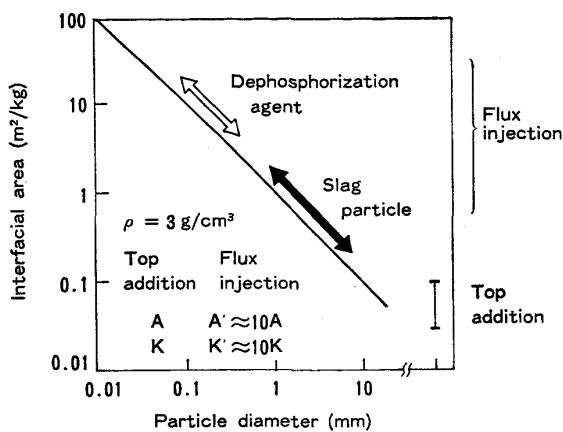


Fig. 15. Relation between particle diameter and slag-metal interfacial area in continuous refining of hot metal at blast furnace runner³⁴⁾.

ら浮上までの間の時間内に完了する。このような形の脱りん反応は浴全体のスラグ-メタル反応としては非平衡であるが、吹き込まれ浮上中のスラグ粒滴の周辺では局部的な平衡に近づく反応の形態となつていることになる。

基礎研究の分野においては、ここに挙げた連続精錬の例と先に述べたフラックス・インジェクションの例にも見られるように、ガス、スラグおよびメタルの高温界面移動現象として例えばメタル中のスラグの濡れ性に関して、反応を伴う場合やスラグ組成が反応生成物を吸収して変化してゆく場合やスラグが気泡と一緒に存在する場合などの解析が望まれている。このようなテーマは昭和61年度発足予定の日本鉄鋼協会などの鉄鋼基礎共同研究会「界面移動現象部会」の研究項目の一つとなつている。

3. 上底吹き転炉における溶融還元

フェロクロムは従来は低シャフト型の電気炉によつて生産されてきている。これに対して電力を使用しない新しい溶融還元法の開発が行われてきている。藤田および片山ら³⁵⁾³⁶⁾は 100 kg 誘導加熱炉と 550 kg の試験用上

底吹き転炉を用いて強攪拌利用を実験しその原理的可能性を調査し、梶岡ら³⁷⁾はその結果を考察した。研究項目としては、1) 耐火物の負担軽減のために従来法より低い製錬温度でどのようにして反応速度を高めるか、2) 熱付加のために必要な炭素源燃焼のための酸化雰囲気とクロム還元反応をどのように両立させるかの二条件を成立させることである。実験は 100 kg 規模炉 (Fig. 16-a) で炭素飽和の溶湯を十分攪拌しながら、クロム・ペレット、フラックス、コークスを投入し、スラグ中のクロムの量と形態の変化および還元反応の界面について調べた。スラグ系は Al_2O_3 - MgO - SiO_2 - CaO (Cr_2O_3) である。550 kg 規模実験炉 (Fig. 16-b) では高クロム溶湯の種湯を装入した小型上底吹き転炉で吹酸しながら上記と同様の調査を行つた。

クロム・ペレットの溶融還元は、クロム・スピネル ($MgO \cdot Sr_2O_3$) の溶融シリケートスラグ相への溶解→溶融スラグ中のクロムと炭材界面での鉄とクロムの還元→メタルの成分は最初は Fe リッチで後クロムが濃縮し粒滴が成長、沈降する (Fig. 17)。クロム還元が行われる場所としては、1) 溶融金属浴の表面、2) コークスの表面の二つが考えられる。メタルの Cr が 20% 以上では、還元速度、到達値とも [%Cr] に依存しないことと還元速度はコークス添加量とともに増加することの二つの実験結果から炭材表面における還元が主体と考えられる。

比較的低い製鋼温度 (約 1600°C) でもクロム還元を促進するには強攪拌、スラグ中にコークスを共存させることおよび適正なスラグ組成の選択が必要となる。 Al_2O_3 は 21% 以上ではクロム・スピネルの溶解が阻害されて還元が極端に遅くなる。

クロム鉱石溶融還元の研究課題を検討するに先立つてまず反応を構成する三つの要素に関する研究を紹介する。a) スラグ系に関して森田ら³⁸⁾は Cr_2O_3 および $MgO \cdot Cr_2O_3$ スピネルの飽和溶解温度におよぼす SiO_2 , CaO の影響を測定して平衡状態図を作成し、 CaO の添加により溶解度が大幅に増加することなどを求めた

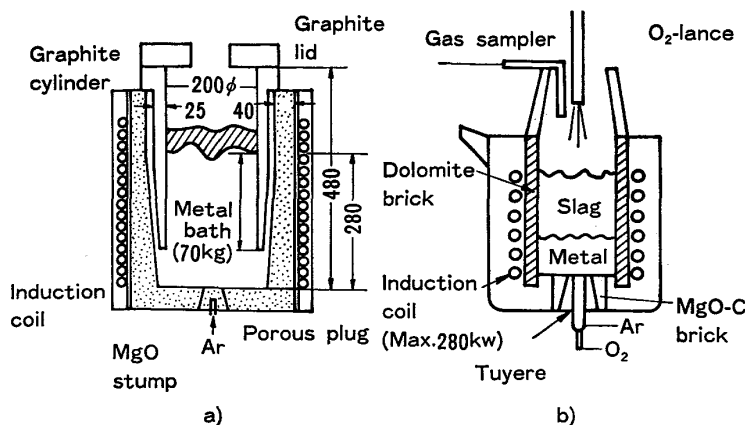


Fig. 16. Experimental apparatus for smelting reduction of chromium containing ore, a) 100-kg and b) 550-kg furnaces³⁵⁾³⁶⁾.

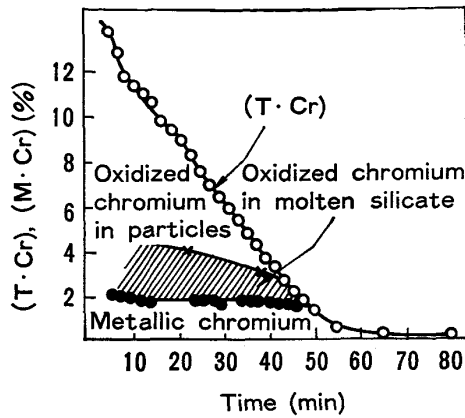


Fig. 17. Behavior of chromium oxide and metallic chromium in silicate slag during smelting reduction³⁷⁾.

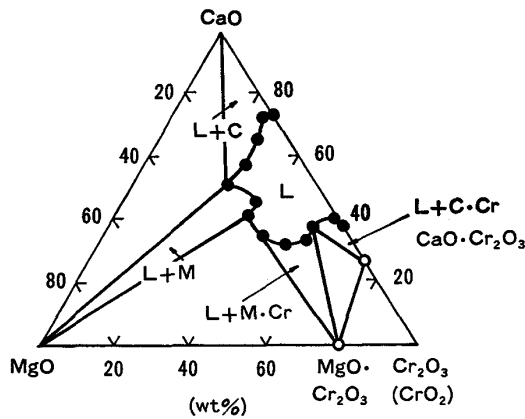


Fig. 18. Liquidus at 1600°C for the equilibrium phase diagram of the MgO-CaO-Cr₂O₃-(CrO₃) ternary system in the air atmosphere³⁸⁾.

(Fig. 18). b) スラグ中の Cr₂O₃ の変化については前述の片山らの測定 (Fig. 17) が行われている, c) メタル側 ([Cr]/[Fe]) の挙動に関して川上ら³⁹⁾は還元生成物のメタルドロップに関して [Cr]/[Fe] の時間的変化とスラグ組成の影響を調べた結果, 鉄が最初に還元されその後反応の進行に伴ってクロムが濃化してゆき, 最終的にクロム鉱石の Cr/Fe 比=1.5 に到達することを測定した (Fig. 19, Table 3, Table 4).

最も重要な還元反応式については記述が少ない。これ

Table 3. Chemical composition of chrome ores (wt%)³⁹⁾.

Ore	Cr ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr/Fe
Indian	51.5	15.5	tr	12.4	10.5	5.7	2.92
Philippines	46.9	17.4	0.4	17.4	11.7	5.1	2.37
South african	44.8	25.3	0.8	10.3	14.5	3.0	1.56

Table 4. Chemical composition of slags (wt%)³⁹⁾.

Slag	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	m. p. °C
A	25.0	25.0	25.0	25.0	1 650
B	15.0	15.0	20.0	25.0	1 300
C	25.0	10.0	15.0	50.0	1 300
D	25.0	10.0	25.0	40.0	1 400
E	40.0	5.0	15.0	40.0	1 300

Table 5. Research subjects in smelting reduction of chromium containing ore.

Slag	Investigation of equilibrium phase diagram ●Solubilities of MgO·Cr ₂ O ₃ spinel by CaO and/or SiO ₂ ●Solubility limit of (T·Cr) in slag ●Investigation of molecule, ion of (Cr) in molten slag and activity diagram
Flux	Development of fluxes capable of accelerating smelting reduction ●Acceleration of melting of spinel ●Measurement of activities of chromium oxides ●Measurement of refining capability (ex. Ca ⁺⁺) of flux
Process	Slag designing ●Fully molten slag (larger slag amount) or partially molten slag (lower reduction ratio of Cr) ●High-chromium content (Cr/Fe=1.5, C-saturation) or stainless mother melt (Cr/Fe≤0.25, C=1~2%) Furnace designing.....strong stirring ●Suspension of particles in slag ●Acceleration of slag-metal reaction
Observation of reaction	Selection of reaction pattern Selection and observation of most effective reactivity between six patterns of gas, solid, liquid state of reducing reagent (3) by liquid, solid of ore (2) ●Absorption and melting of Cr ₂ O ₃ in slag ●Reduction reaction at carbon source interface ●Relation between refractory and flux ●Quantitative study of effects of stirring
Reducing reaction	●Reaction equations

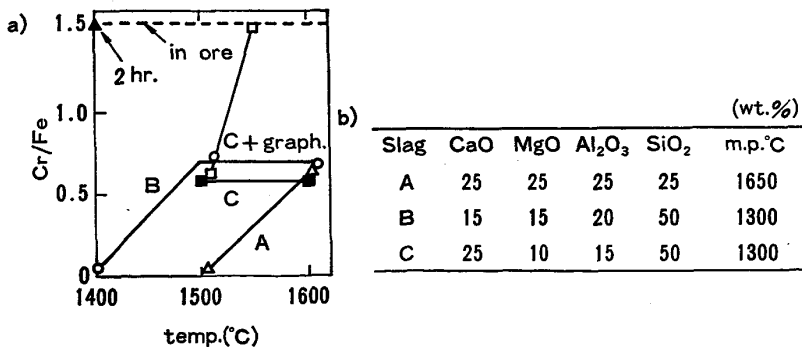
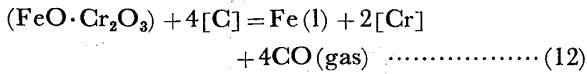
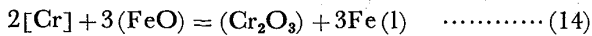


Fig. 19. Change of Cr/Fe ratio in metal droplet suspended in slag layer during smelting reduction of chromium ore with reduction temperature³⁹⁾.

はまだ反応そのもの実態が把握されていないことにもよるが、一例として次式が用いられて検討されている。



$$\log K = -46760/T + 29.9 \dots\dots\dots (13)$$



$$\log K = -15000/T - 10.0 \dots\dots\dots (15)$$

今後クロム鉱石の転炉型溶融還元法（フェロクロム溶湯あるいは含クロム溶湯製造用）に関して検討すべき冶金現象は Table 5 のごとくまとめられる。つぎに得られたクロム溶湯は脱炭、脱りん、脱硫、脱窒などの高純度化処理が行われてコマーシャル・ステンレス鋼あるいはコマーシャル・アロイとなる。クロム溶融還元法においては研究対象のシードとして興味深い、一方ではニーズから見た場合、フェロクロム溶湯かステンレス母溶湯か中クロム含有母溶湯かなど目的の絞り込みと研究努力の集中・重複の程度にも留意することが必要になる。

製錬新基盤技術研究組合は国家の研究プロジェクトとしての財政援助に基づいてフェロクロムの鉄溶融還元技術の研究を期間6年間にわたって実施中である。この研究はパイロットプラントとして日産30tの酸素上底吹き転炉と付随する予備還元炉を設置して実施されることになる。

4. 酸素ジェットの火点における金属の蒸発

三崎ら⁴⁰⁾は酸素上底吹き転炉の火点における鉄、ニッケルおよびマンガンの蒸発挙動について研究した。ここでは鉄とニッケルの蒸発が LANGMUIR の蒸発速度式に従うとして解析を行い、アウトプットの一つとして予備処理溶銑を用いた少量スラグ転炉操業におけるダストロスの増加の可能性について述べた。

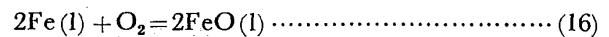
転炉製鋼法は上底吹き法を経て今後操業様式が変化してゆき、少量スラグ法とか部分溶融還元が逐次導入されることになる。従来転炉法におけるダストロスは鋼t当たり10~12kg前後であるが、今後スラグ量の低減や吹錬用酸素量の増量に伴ってダストロスが増加するかどうかの検討が必要である。ダストロスにはヒュームダストとスプラッシュダストがあり、前者は蒸発現象に起因する微細粒ダストであり後者はスロッピングやスピッキングに起因するやや粗粒ダストと分類される。

転炉法の酸素ジェットの火点における金属の蒸発現象について解析を行つたので以下に略述する⁴¹⁾。

単孔ランスを用いてランス頂部から光電導セル、分光器および二色高温計による火点の計測を実施し、視野内の光輝放射温度を測定することができた。分光スペクトルでは2400~2600°C、二色高温計では2000~2300°Cと求められた。フォトセルによる測定結果では放射率の算定が必要となる。この測定時の酸素ジェットの拡散によるジェット内への炉内ガスの巻き込み量は体積比で

0.34、放射に関わるヒューム・ダストの平均含有量は1.8 mgr/l・ジェットとなる。放射率を $\epsilon = 1 - e^{-0.0025 \times L \times d}$ (L:有効長さ, d:放射微粒子量) より求めれば $\epsilon = 0.01$ を得、光輝放射温度は2150~2600°Cと求めることができる。この結果、測定された火点の光輝放射温度を火点温度の実態と考えることができる。

火点はエマルジョンの状態と想定される。エマルジョンの役割として、1) 酸素の鉄浴への吸収と2) 鉄浴からのヒュームの蒸発の二つを想定した。鉄浴への酸素の吸収は次式で行われ、光輝放射温度と(16)式の反応界面における酸素のポテンシャル P_{O_2} の関係は Fig. 20 のごとく求められる。



$$\Delta G^0 = -RT \ln a_{\text{FeO}}/P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}} = -111.40 + 21.66T \dots\dots\dots (17)$$

鉄の蒸発現象に関しては E. T. TURKDOGAN ら⁴²⁾の counter-flux-transport theory があるが、この理論と転炉火点蒸発とは Table 6 に示すような差異があることから、ここでは蒸発律速であるとして検討を進めた。

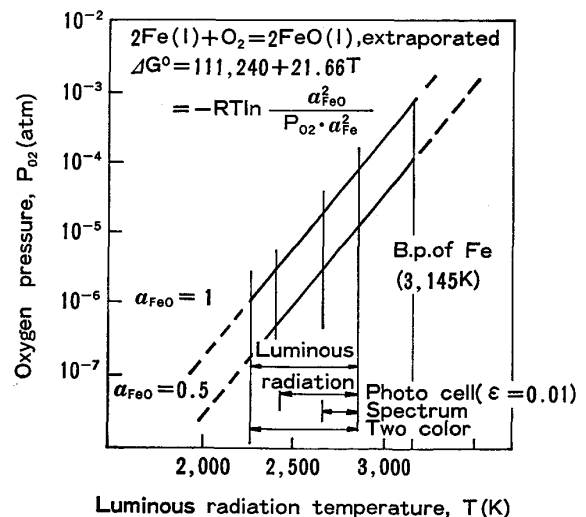


Fig. 20. Relation between temperature of the luminous radiation and the oxygen potential at the hot spot⁴¹⁾.

Table 6. Comparison between counter-flux-transport theory and hot spot of oxygen jet⁴¹⁾.

Counter-flux-transport theory	Hot spot of oxygen jet
Fe evaporate in oxygen atmosphere; Fe vapor and oxygen stream are at the condition of counter flux	Outside of oxygen jet are CO gas atmosphere and CO flows out very rapidly
Experimental conditions are stationary and quiet	Bath are vigorously stirred, hot spot is at the condition of emulsion
Fe vapor movement are possible to observe	
Constant temperature of 1 600 °C ($P_{\text{Fe}}^0 = 10 \text{ Pa}$)	2 000~2 600°C ($P_{\text{Fe}}^0 = 5/10^2 \sim 3/10^4 \text{ Pa}$)
Counter-flux condition is also achieved with CO ₂ atmosphere	Fe fume are possible to be decreased widely by addition of CO ₂ to oxygen jet

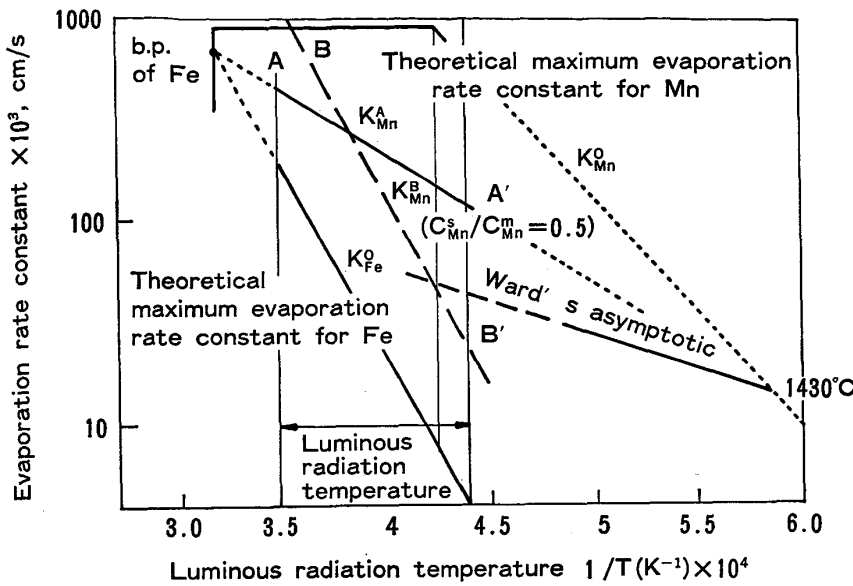


Fig. 21. Relation between temperature of the luminous radiation and the evaporation rate constants for iron and manganese⁴¹⁾.

まず鉄に関しては気相律速であり、かつCO排ガスによる鉄ヒュームの排出が極めて迅速であることからHertz-knudsen-Langmuir式に従うと考えられ、鉄の蒸発フラックスは

$$\phi_{Fe} = \frac{\alpha \cdot P_{Fe}^0 \cdot \gamma}{\rho} \sqrt{\frac{M_{Fe}}{2\pi RT}} \cdot C_s \dots\dots\dots (18)$$

$$= K_{Fe}^0 \cdot C_s \dots\dots\dots (19)$$

$$K_{Fe}^0 = \frac{\alpha \cdot P_{Fe}^0 \cdot \gamma_{Fe}}{\rho} \sqrt{\frac{M_{Fe}}{2\pi RT}} \dots\dots\dots (20)$$

で表される。ここでα：凝縮係数、γ：活量係数、M_{Fe}：鉄の分子量、C_s：蒸発界面のFe濃度でα、γ、C_sは1とした。Fe-O系のO原子による界面活性の影響は対象とする温度が2000°C以上と高温であるため考慮する必要はない。

一方、Mnの蒸発に関しては、R. A. WARDら⁴³⁾によればFe-Mn系で測定したMnの蒸発は液側の攪拌を伴う拡散によつて支配されることが測定され蒸発フラックスを表す漸近線を求めた。攪拌の程度によつて液側の律速条件が異なるが、実験室実験の結果から転炉吹錬中の液側の拡散を推測することは困難であり、仮定として鉄の沸点でK_{Mn} = K_{Fe} = K_{Fe}⁰とした。また火点温度域でK_{Mn} · C_{Mn}^s = mK_{Fe}⁰ · C_{Mn}^m (m = [Mn]_{fume} / [Mn]_{melt})とする。このようにして求めたK_{Fe}⁰とK_{Mn}(直線A-A')をFig. 21に示す。

ダストロスの主体は鉄分であるので鉄の蒸発ロスを低減する方法としては火点の温度を低下することが有力である。鉄の蒸発フラックスK_{Fe}⁰は光輝輻射温度範囲で火点温度を約200°C低下することにより約1/2になることが求められる。酸素ジェットに冷却ガスを添加することや石灰石粉末添加などによる冷却方法が検討対象とされよう。

スプラッシュ・ダストロスの低減の対策としては新日本製鉄(株)は、上吹き酸素はソフトブローとする(酸素量は増大)、多孔ノズルで構成させる火点をオーバーラップさせない、底吹き攪拌のガス量を増大して十分な攪拌を行うの3点に集約されるとしている。

5. 溶融金属のオンライン分析

小野ら⁴⁴⁾は高炉出鉄樋にサンプリング装置を設置し種々なサンプリング・デバイスを使用して溶融鉄と溶鋼のオンライン分析を研究している(Fig. 22)。この方法によればサンプリング装置から約40m離れた場所に設置したICP発光分析によりマンガン、シリコンなどをオンライン分析することができる。

溶融金属が直接にして連続的なサンプリングを可能にするデバイスや方法について開発が進められている。小野ら⁴⁵⁾は溶融金属表面と電極の間のスパーク放電により生成した超微粒子やアルゴン・ガス・バブリングにより微粒子を生成させこれを搬送する方法を開発している。また同様にスパーク放電により発生した光をオプティカル・ファイバーにより導く方法も実験した。

日本鋼管(株)⁴⁵⁾はハロゲンガスと分活性ガスの混合したものを溶融金属に吹き込む実験を行っている。ハロゲンガスは浴内のマンガン、シリコン、アルミニウムおよびりんと反応してこの系の温度ではガス状のハライドを生成する。これらのハライドガスはICPに搬送されて同時分析される。150kg実験炉において石英チューブでアルゴン中10vol%のHClをガスインジェクションした実験によれば、ICP分析におけるこれらの成分の分光分析値は従来法により求められた値と精度、再現性とも良好であった。この方式においては上記成分のハロゲン化合物の活量補正が必要となる。

川崎製鉄(株)⁴⁶⁾は溶融金属面に赤外線レーザー・ピ

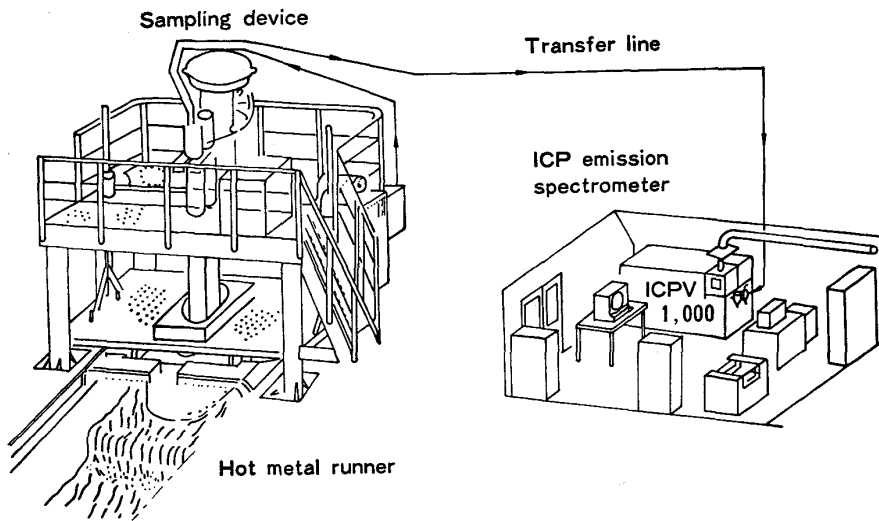
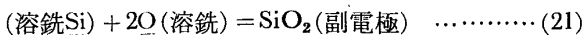


Fig. 22. Schematic view of the industrial application of UFP-ICP system to direct analysis for silicon determination of hot metal at blast furnace runner⁴⁴⁾.

ームを照射し分光分析を行つてオンライン分析を実験している。炭素、シリコン、マンガン、りんおよび硫黄を同時に分析することが可能で、その分析値は従来法と良好な関連を有している。(株)神戸製鋼所⁴⁷⁾は溶銑表面に直接スパーク放電してそのビームを分光分析を行いシリコンのオンライン分析を実験している。

後藤ら⁴⁸⁾は酸素センサーの研究を実施してきているが、高炉出銑樋で溶銑とスラグの酸素ポテンシャルの連続測定を新たに実施した。このセンサーは四つの機能を有している。1) 固体電解質にち密な $ZrO_2 \cdot 6mol\% MgO$ 焼結体を用いる、2) 支持体に黒鉛管を用いる、3) 標準極には空気-白金極を用いる、4) 溶銑との電気的接触には黒鉛管を用いる。このセンサーを川崎製鉄(株)千葉製鉄所の高炉において実験した結果、溶銑用センサーは3回の出銑の間中連続して 157 min、スラグでは1回の出銑で78 min の間測定ができた。

岩瀬ら⁴⁹⁾と日新製鋼(株)は溶銑用シリコンセンサー開発の基礎研究を実施している。ジルコニア電解質を用いたがその原理としては、 SiO_2 の活量が一定となるよう酸化物 2 相を混合して副電極とし、これをジルコニア固体電解質表面に塗りつける。こうすると副電極と溶銑中のシリコンの間に



の平衡が成立し、固体電解質/溶銑/副電極の酸素の活量を測定すれば3相界面におけるシリコンの活量を間接的に知ることができる。この方法は溶銑中のシリコン濃度の制約、酸素イオンの移動など今後も検討が進められる。

6. 電磁気冶金

電磁気冶金の項目には電磁気力の利用と電磁気精錬の二つの分野が含まれる。

電磁気力は熔融金属に次の二種類の効果を有している。

- 1) 非接触下での攪拌と輸送
 - 2) 熔融金属の形状制御と表面形状の安定化
- この特性は今後凝固プロセス連続化に大きな役割を果たすことが期待される。

アルミニウムの鑄造においてすでに実施されている従来の電磁鑄造においては、形状制御は高周波磁場を印加することによつて行われている。このような方式の鑄造方法においてはメタル-モールドの接触により生成する表面欠陥はない。この方法は軽金属の鑄造には適しているが、低い電気伝導度と熱伝導度および高い密度を有する金属には不適であり設備の巨大化は免れない。

浅井ら⁵⁰⁾は新しい電磁鑄造法として直流電流と直流磁場を印加することによつて熔融金属を浮遊させ、モールドとの接触をさせないで凝固・鑄造する方法を研究している。高密度の金属でも軽設備で鑄造可能である。この鑄造法の原理は Fleming の左手の法則であり、概念図を Fig. 23 に示す。直流電流①を熔融金属②と凝固した金属④に結線し通電する。電磁気力が重力の方向と逆向きに作用するようにノズルから流出する熔融金属③に直交する方向から直流磁束を印加する。Bi-Sn-Zn 合金

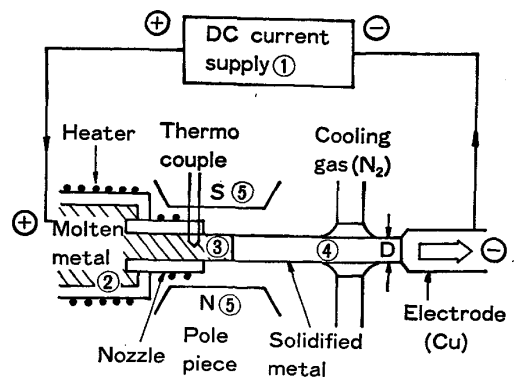


Fig. 23. Principle of horizontal electromagnetic casting using direct electric and magnetic currents⁵⁰⁾.

(溶融点: 130°C , 密度: $8.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) を用いて磁束密度 0.7 T , 電流 $6 \sim 4.5 \text{ A}$ を印加することにより良好な表面性状の直径約 7 mm のバーが連続製造できた。

電磁気溶解・精錬は今後ますます重要になる。クリーン・メタルの製造にはクリーンな雰囲気とクリーンなエネルギーが必要で、プラズマ・ビーム, エレクトロン・ビーム, レーザー・ビーム, 真空アークなど高真空・高温溶解・精錬が今後いつそう研究されることになろう。

7. 薄鋳片製造技術

ストリップ・キャストは通常造塊法と通常連続鋳造法と全く異なるプロセスであり, この方法の開発にはいくつかの技術的問題点を解析・解決してゆくことが必要である。まずつぎの2点がストリップ・キャストの前提条件となる

1) $10 \sim 10^3 \text{ C/s}$ の冷却速度が鋼の顕微鏡組織および材質に与える影響の調査

2) 鋳造すべきストリップの厚みおよび鋼コイルやシート製造プロセスの省略の可能性

炭素鋼, 二相ステンレス鋼および低炭素アルミキルド鋼の溶鋼を静置型分割銅モールド(鋳片厚み $20, 10, 5, 2$ および 1 mm) に注入して, 急冷凝固による顕微鏡組織の変化と材質変化を調査した⁵¹⁾。

焼入特性: 炭素鋼のような高い焼入性を有している鋼は急速凝固によつて直接 100% ベイナイト組織が得られる。この焼入組織を利用することにより, 球状セメントタイト鋼板を簡略化されたプロセスで製造できる可能性がある。また急冷後の鋳片を水焼入れすることにより板厚の厚い鋳片でも同様の組織を得ることができる。

相変態の抑制: 二相ステンレス鋼では, $\delta\text{-}\gamma$ 相変態が急冷凝固により抑制され, $2 \times 10^2 \text{ C/s}$ 以上の冷却速

度ではほぼフェライト単相の組織が得られる。

結晶粒微細化: この効果はすべての鋼種に観察されたが, 10^3 C/s 以下の冷却速度では最終製品としては不十分である。しかし低炭素アルミキルド鋼のように相変態を有する鋼においては急冷凝固の後 $\alpha\text{-}\gamma$ 変態を利用して鋳片組織の微細化を行うことができる。これを冷圧・焼鈍することにより従来プロセスで製造された連続焼鈍冷延鋼板と同等の組織が得られる可能性がある。

代表的製鉄所で現在生産されているホット・コイルの最終厚みのヒストグラムを Fig. 24 に示す。大半が厚み 8 mm 以下であることが示される。

5連続スタンドのホット・タンデム・ミルの圧下率を最大 0.893 とすれば 25 mm の鋳片厚みによりほとんどすべてのコイルが製造でき, 3連続スタンドで3回パス

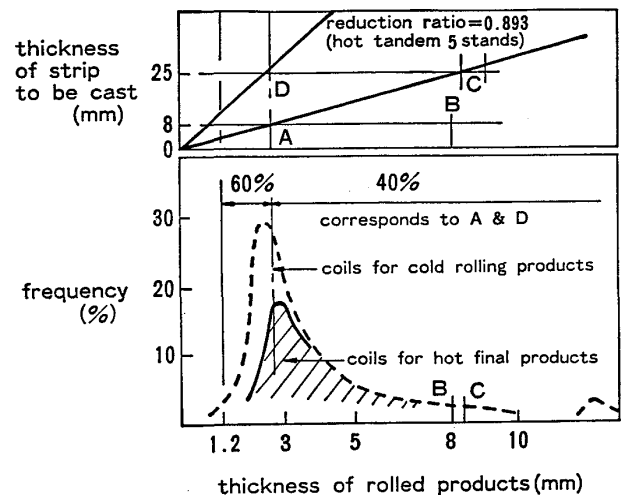


Fig. 24. Histogram of thickness of hot rolled products at one of major hot strip tandem mill and thickness of strip to be cast.

Table 7. Researches for strip casting technologies with pilot plants in Japan.

Researcher	Machine type	Strip size (mm)	Items of research	Steel grades
NKK ⁵¹⁾	Twin roll	$100w$ & $400w$	Paraffin model study (shell formation & heat transfer) Casting: $V_c = 40 \text{ m/min max}$ Improvement of surface quality	C-steel Al-killed steel Stainless steel
Kawasaki ⁵²⁾	Twin belt	$30t \times 100w$	Steel belt with high speed thin film water cooling, insert nozzle, pinch roll Casting: $V_c = 1.9 \sim 4.4 \text{ m/min}$, $K = 18 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1/2}$	Stainless steel
Sumitomo ⁵³⁾	Twin belt (Hazellet)	$40t \times 600w$	Measure heat transfer coefficient by simulator Study on structure & behavior of solidified shell	Al-killed steel
Nippon Metal ⁵⁴⁾	Twin roll	$300w$	Rolls with different diameters Casting: 300 kg/heat , Circumference velocity = 20 & 30 m/min Study on slab quality & mechanical properties of rolled products. Surface temperature measurement.	Stainless steel
NRIM ⁵⁵⁾	Hazellet	$50t \times 250w$	Steel belt with water cooling (1 mm thickness) fixed side drum. Casting: Machine angle 20° , $V_c = 2 \sim 3 \text{ m/min}$ Mold: Graphite lubricated Tundish: Opened two holes	Spring steel
Waseda U. ⁵⁵⁾	Twin roll		First step: 1959-1969 roll angle = 45° Second step: From 1980- $V_c = 12 \sim 15 \text{ m/min}$	Cast products Stainless steel Si-steel Mild steel
Kobe ⁵⁷⁾	Twin roll Brock type	$1 \sim 2t \times 270w$ (pretest)	Spheroidized fine graphite particle Stationary water-cooled copper mold ($3 \sim 40 \text{ mm}^2$), 40 mm thickness corresponds to chill brock caster, under 10 mm thickness to roll type	Gray cast iron $0.8\% \text{ C}$ -steel

を行えば圧下率は最大 0.666 まで可能で 鋳片厚みが 8 mm あればほとんどすべてのコイルが製造できる。また ストリップ・キャスト技術が非常に向上すれば直接冷圧により冷延鋼板が得られることになる。

現在国内で実施されている薄鋳片製造装置のパイロットによる研究・開発をまとめて Table 7 に示す。これらのパイロット・プラントのモールド内初期凝固現象は従来法とは異なり複雑な凝固形態となる。すなわちここでは鋳型である水冷モールド表面とノズルや側セキなどの耐火物表面と熔融金属・初期凝固シェルの三者が集中する“三重点”がある。オープン鋳造を採用すれば三重点は避けられるが溶鋼の空気酸化、メニスカスの不安定さなど別なもつと困難な問題が生じる。

Fig. 25-a) はピレット用の水平連続鋳造機 (HORICAST) のモールド内初期凝固を示す。三重点における凝固シェルの移動はダミーバーにより間欠的に行われ、ホットティアとコールド・シャットを有するがクラックのない健全な鋳片が得られる。ブレイク・リング周辺のトリプル・ポイントの研究はこのプロセスを開発するための基本的な事項である。ストリップ・キャスターを完成させる冶金現象の一つとしては溶鋼プールにおいてどのように円滑かつ連続的に凝固を行わせるかにある。例えばノズル耐火物の周辺に形成されたシェルがモールド側に形成されたシェルと接着すると破断が生じて表面重欠陥を誘起する (Fig. 19-b))。これらの防止のためには三重点の周りの伝熱挙動、流動、シェル形成に関するシミュレーション解析と具体的な対策が必要となり、実証的に鋳造実験により確認する必要がある。

ストリップ・キャスターはプロセスの連続化を達成するものであるが、この技術を完成させるためにミクロ的

にも連続引抜き可能な初期凝固現象を完成させるという初の命題にとりくむことになる。

8. 電気炉製鋼技術における開発

ソ連、中国など共産圏を除いて電気炉製鋼法は世界的に見て順調に進展してきている。電気炉製鋼法は生産量の伸びと同時に技術開発の面でも目ざましい活動を展開しており、Table 8 に最近の主な技術開発の項目をかかげる。

世界の直接還元鉄の生産能力は 1983 年の 19054 千 t から 1984 年の 20220 千 t へ、またその生産高は 7801 千 t から 9250 千 t へと増加してきている。DRI の製法別では、ガスベースとしての Midlex 法 (全体の 52%) と HYL 法 (同 39%) が全体の 90% 余を占め、石炭ベースが 4%、残りは大部分が Fior 法によるものである。今後、発展途上国の鉄鋼への進出やエネルギー価格の沈静化とともに DRI 生産量は増加してゆくものと考えられる。

鉄くずの連続溶解法を実現する新しい方法が米国で開始されようとしている⁵⁹⁾。Nucor Steel は Intersteel Technology から “Consteel process” を導入して従来電気炉を改造して連続スラップ溶解設備にしようとしている。情報によれば 5 m 直径の電気炉は約 10 か月間で改造されて、500°C 予熱装入物、年間 7500 h の連続稼働で 430000 t の出鋼能力となつている。MVA/h 当たりの出鋼能は従来法の 1.10 に対して 2.00 (500°C 予熱) といわれている。同社は同様に DC アーク電気炉の導入と Thin-Slab-Casting 技術の開発にとり込み、Midi-Mill の発展に掛ける意欲は大きい。

1984 年における IISI 西側諸国の生産高は BOF 鋼が 287.7 百万 t、電気炉鋼 129 百万 t (生産比率 29.7%) である。国別の電気炉の出鋼 t 数と出鋼比率のおもなものは以下のとおりである：日本 29 百万 t (27.7%)、USA 28.5 百万 t (33.9%)、イタリア 12.7 百万 t (52.8%)、スペイン 8 百万 t (60%)、西ドイツ 7.7 百万 t (19.4%)、ブラジル 4.8 百万 t (25.9%) などとなつている。

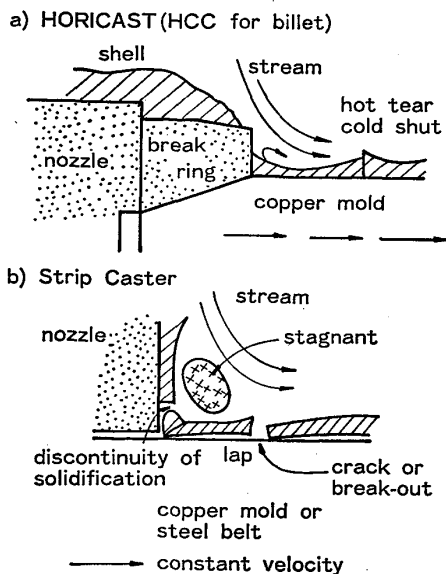


Fig. 25. Conception of “triple point”, mold substrate, solidified shell and refractory nozzle, for a) HORICAST and b) Strip Caster.

Table 8. Recent development in electric arc furnace steelmaking.

USA	Midi-, Mini-Mills Consteel D-C arc furnace Coated electrode Thin slab caster
Europe	Bottom tapping A-C plasma arc D-C arc furnace D-C plasma arc
D. C.	DRI-EAF mini-mill
Common	Electricity demand controle Serap preheater Trend to flat rolled products

9. ま と め

これからの製鋼技術の課題として、1) 鋼の高純度化および2) 製鋼プロセスの連続化に着目して具体的な例といくつかの研究項目を示した。またこのような課題を選んだバック・グラウンドの一つとして鉄鋼生産の変遷について調査した結果の一部を示した。

流動・伝熱・組成変化を伴う高温界面現象や反応・酸化物の吸収、流動・凝固を伴う非定常伝熱現象、オンライン・センサー技術などこれからの技術と科学の課題は豊富であり、かつクリエイティブな展開が期待される。

電気炉の量的発展と技術的発展は目ざましい。今後の製鋼技術は国別、地域別などそれぞれの状況に応じて、鉄鋼需要、エネルギー事情、原料需給、生産規模などに対応した展開と技術開発が進められることになる。鉄鋼の研究・開発に関して最近印象に残った言葉を引用して結びに代えることとする。

The key to the future lies in doing more effective, rather than more expensive, research.

—Bill DENNIS, AIME—

文 献

- 1) 雀部 実: 第 90・91 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1983), p. 21, 鉄と鋼, 69(1983), p. 1831
- 2) 浅井滋生: 第 100・101 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1983), p. 65
- 3) 藤澤敏治, 井上 茂, 高木茂義, 鰐部吉基, 坂尾弘: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 839
- 4) 宮本 学, 小川兼広, 西 誠治, 金山宏志, 尾上俊雄: 鉄と鋼, 70 (1984), S 883
- 5) 川上公成, 尾関昭矢, 細田義郎, 河井良彦, 菊地良輝, 天満英昭: 鉄と鋼, 71 (1985), S 957
- 6) 尾上俊雄, 小川兼広: 学振 19 委-No. 10691 (昭和 60 年 10 月)
- 7) 井上 茂, 碓井 務, 山田健三, 寺岡卓治, 石川勝, 白谷勇介: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1081
- 8) L. C. BLAYDEN and K. J. BRONDYKE: *Light Met.* (1973), p. 493
- 9) R. MUTHARASN, D. APELIAN and C. ROMANOWSKI: *J. Met.*, 33 (1981) Nov., p. 12
- 10) S. N. SINGH: *Metall. Trans.*, 5 (1974), p. 2165
- 11) D. APELIAN and R. MUTHARASON: *J. Met.*, 32 (1980) Sep., p. 14
- 12) D. APELIAN: *Japan-US Corporative Science program Seminar on Solidification Processing, Massachusetts* (1983)
- 13) W. H. SUTTON: *Proceedings of 7th International Conference on Vacuum Metallurgy, Special Melting* (1982), p. 916
- 14) 市橋弘行, 川島康弘, 池田隆果: 鉄と鋼, 69 (1983), S 207
- 15) 市橋弘行, 川島康弘, 池田隆果: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 705
- 16) 市橋弘行, 川島康弘, 池田隆果: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 990
- 17) 喜多村実, 副島利行, 安封淳治, 秋泉清春, 大前正徳, 志水直喜: 鉄と鋼, 68 (1982), S 224
- 18) 水上秀昭, 細田義朗, 川上公成, 栗林章雄, 鈴木克紀, 村上勝彦: 鉄と鋼, 69 (1983), S 916
- 19) 中尾隆二, 竹内英磨, 鈴木康夫, 森重博明, 有吉春樹, 小舞忠信: 鉄と鋼, 71 (1985), S 991
- 20) 山田柱三, 渡辺十四雄, 福田和郎, 河原木武志, 田代時夫: 鉄と鋼, 71 (1985), S 992
- 21) 田口喜代美, 半明正之, 山上 諄, 鈴木克紀, 松尾和彦: 鉄と鋼, 71 (1985), S 993
- 22) 田淵 敏, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 687
- 23) S. TABUCHI and M. SANO: *Metall. Trans.*, 15B (1984), p. 351
- 24) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 不破 祐: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1012
- 25) 山内 隆, 長谷川守弘, 丸橋茂樹: 鉄と鋼, 69 (1985), p. 1795
- 26) 阪根武良, 亀川憲一, 松尾 享: 鉄と鋼, 70 (1984), S 953
- 27) 例えば, 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 28) 例えば, 北村和夫, 竹之内朋夫: 融体精錬反応シンポジウム (1985 年 5 月), p. 297
- 29) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 30) K. KITAMURA, M. FUNAZAKI, Y. IWANAMI and T. TAKEUCHI: *Trans. ISIJ*, 24 (1984), p. 631
- 31) 荒戸利昭, 内田哲郎, 大森義文, 荒木一郎: 鉄と鋼, 70 (1984), S 238
- 32) 河内雄二, 前出弘文, 神坂栄治: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1071
- 33) 山田健三, 岩崎克博, 伊藤春男, 中谷源治, 大槻満: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1615
- 34) 川和高穂, 岩崎克博, 山田健三, 碓井 務, 北川融, 中島龍一, 伊藤春男: 学振 19 委-No. 10689 (昭和 60 年 10 月)
- 35) 桑山正年, 片山裕幸, 博岡博幸, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, 70 (1984), S 116
- 36) 榎戸恒夫, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, 70 (1984), S 117
- 37) 梶岡博幸, 石川英毅, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹: 鉄と鋼, 71 (1985), S 922
- 38) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), S 141
- 39) 川上正博, 吉賀博文, 野間正泰, 伊藤公充: 鉄と鋼, 69 (1983), S 15
- 40) 三崎規生, 今井卓雄: 学振 19 委-No. 10690 (昭和 60 年 10 月)
- 41) 川上公成: 鉄と鋼, 72 (1986), S 186
- 42) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and L. S. DARKEN: *J. Phys. Chem.*, 67 (1963), p. 1647
- 43) R. A. WARD: *JISI.*, (1966) Sep., p. 920
- 44) 小野昭敏, 千葉光一, 佐伯正夫, 仁部晴美, 笠井茂夫: 鉄と鋼, 71 (1985), A 129
- 45) 高橋隆昌, 近藤隆明, 富田知旨, 瀬野英夫: 鉄と鋼, 72 (1986), S 411
- 46) 角山浩三, 谷本 亘, 久田秀穂, 浅川久夫: 鉄と鋼, 71 (1985), A 133
- 47) 野々村英造, 小谷直美, 徳田利幸, 成田貴一, 吉田康夫, 矢場田武: 鉄と鋼, 71 (1985), A 125
- 48) 永田和宏, 植田暢男, 浦田邦芳, 松岡正雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 183

-
- 49) 岩瀬正則, 北口 仁, 一瀬英爾, 中村 一, 森谷尚玄, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1594
50) 浅井滋生, 小塚敏之: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1640
51) 稲垣淳一, 高田芳一, 中岡一秀, 山本圭太郎: 鉄と鋼, 71 (1985), A 233
52) 西岡信一, 土田 裕, 北川 融, 藤田米章, 佐藤博明, 大槻政明: 鉄と鋼, 71 (1985), A 241
53) 糸山誓司, 中戸 参, 野崎 努, 垣生泰弘, 別所永康: 鉄と鋼, 71 (1985), A 249
54) 杉谷泰夫, 中村正宜, 白井善久, 岡寄 卓, 吉原正裕: 鉄と鋼, 71 (1985), A 253
55) 遠山直人, 阿保秀年, 新井 宏, 義村 博: 鉄と鋼, 71 (1985), A 245
56) 吉松史郎, 田中 稔: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1684
57) 草川隆次: 鉄と鋼, 71 (1985), A 200
58) 吉田千里, 谷口一幸, 須藤正俊, 野崎輝彦: 鉄と鋼, 71 (1985), A 237
59) J. A. VALLOMY: Iron and Steelmaking, ISS, AIME (1986), p. 37
-