

## 3.7 製鋼理論の進歩と今後求められるもの

### 3.7.1 物理化学

過去 10 年間の製鋼の物理化学に関する研究活動について以下に概説する。溶銑予備処理、転炉、取鍋精錬の物理化学は日本鉄鋼協会・製鋼基礎共同研究会（融体精錬反応部会、1985 年）の報告書「融体精錬反応の物理化学とプロセス工学」で述べられている。鉄鋼業におけるセンサ技術に関してはセンサ技術調査研究小委員会報告（1988 年）、また、スクラップのトランプエレメントの除去に関しては循環性元素分離部会から中間報告書（1993, 1994 年）が提出されている。鉄鋼スラグ、特に転炉スラグを中心に、その物理化学と再資源化プロセスをテーマとして、鉄鋼スラグの基礎と応用部会が 1993 年に発足された。西山記念技術講座「融体精錬反応の基礎と応用」（1988 年）および「最近の高純度鋼溶製技術の進歩」（1992 年）の中で、スラグの物性、熱力学、および高純度鋼溶製の物理化学について解説がなされている。

一方、学振第 19 委員会の活動としては、スラグ成分の活量、スラグ中の S, P, N, C の溶解度などを集録した「Chemical Properties of Molten Slags」（1991 年）が出版された。製鋼センサ小委員会の報告書「製鋼用センサの新しい展開」（1989 年）では固体電解質センサを中心にまとめられ、解決すべき問題点が明らかにされている。介在物の生成に関する物理化学（熱力学、過飽和現象、形態制御）については、鋼中非金属介在物小委員会からの報告書（1994 年）中にまとめられている。学振第 140 委員会からは、「Handbook of Physical-Chemical Properties at High Temperatures」（1988 年）として溶鋼、スラグの物性のデータが集録された。製鋼第 19 委員会の従来の製鋼反応協議会は、1993 年より“反応プロセス研究会”と改名して新しいメンバーでスタートした。この分野での今後の発展が期待される。

1970 年代から 80 年代前半にかけて、Richardson, Turkdogan, Lupis によって、相次いで製鋼の基礎理論の教科書が出版されたが、1985 年以來は Rao による「Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes」（1985 年）、United State Steel (USS) からの「The Making, Shaping and Treaty of Steel」（1985 年）の改訂版および Fe-O-X 3 成分系の状態図のデータ「Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys」（Raghanan, 1989 年）が出版されたのみである。製鋼基礎の物理化学に多大な貢献をした Philbrook (1988 年)、Bell (1988 年)、King (Met. Trans., 1989 年)、Elliott (1990 年)、Muan (J. Am. Cer. Soc., 1992 年)、Oeters (Steel Res., 1993 年)、および Turkdogan (1994 年) の記念シンポジウムが開催された。「Molten Slags and Fluxes」（1992 年）の国際会議が 1992 年に日本で開催さ

れ、我が国のスラグの基礎研究が高いレベルにあるという評価を受けた。この 10 年間、製鋼の物理化学に関する研究活動は精力的になされ、その業績は上記した報告書から明らかである。しかし、今後、解決すべき多くの問題が残されているにもかかわらず、この分野の一部の研究領域ではその活動が少なくなっていることも事実である。

以下の項目についてこの 10 年間の研究成果を概説したい。

#### (1) 溶鋼・スラグの物性

この分野では以前のように精力的な研究がなされず、物性データの蓄積が多くないのが残念である。しかし、従来の物性値についての評価がなされ、多成分系スラグの密度、表面張力、および結晶-ガラス混合相の熱的性質を評価する方法の理論的な検討が Mills ら (1987 年)、Cramb ら (1988 年) により行われた。連鑄の高速化に伴う連鑄パウダーの開発の基礎研究としては、液相線、鉍物相、粘性、熱拡散率などの測定が国内外でかなり精力的になされた。今後、製品の高級化への強い志向により、介在物の分離除去が重要な研究テーマとなってくる。そのため、多成分系スラグ、複合酸化物の表面張力、およびそれらと溶鋼間の界面張力（接触角）の測定が望まれる。

#### (2) 溶鋼、スラグ、介在物の熱力学

この分野の研究は過去 10 年間、我が国を中心に精力的になされ、特にスラグの精錬能に関してはかなり明らかにされたといえる。トランプエレメントおよび介在物に関する基礎研究も 1990 年代に入ってから行われた。従来研究と同様のアプローチとして、CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の転炉スラグおよび CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の取鍋スラグと溶鉄間の諸元素 (P, S, Mn, O など) の分配平衡実験がなされた。さらに、これらの基本スラグ成分に精錬能を向上することを目的として特殊な成分 (CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, BaO, NaF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> など) を加えたスラグ系の熱力学的研究が、溶銑脱りん、含クロム溶鋼の脱りんの観点からなされた。トランプエレメントの除去に関する基礎的研究として、カルシウム-ハライド系フラックス、Na<sub>2</sub>S, FeS 系スラグと炭素飽和溶銑間の分配平衡実験もなされた。このような特殊成分を含むスラグ系では実験室的には良好な結果が得られるものの、実操業への適用に際しては経済性、環境の面から実用化されにくい欠点があり、この問題の克服が今後の研究として残されている。

ガス/スラグ、スラグ/メタル間平衡実験によりスラグ中の CO<sub>2</sub>, P, S, N の溶解度が測定され、種々のスラグ系のキャパシティ値が報告された。多成分系スラグのキャパシティ値、特にサルファイドキャパシティと理論的光学塩基度との関連について多くの議論がなされた。スラグのモデルおよび多成

分系溶体の熱力学的な取り扱いに関する理論的考察も、この10年間、従来と同様になされた。これらの研究は実験データのない系に対する熱力学的評価に役立つが、数 ppm オーダで溶質を制御しなければならない高純度鋼の介在物などの研究にスラグモデルを適用することには問題がある。介在物の熱力学的研究としては、脱酸平衡定数 (Al, Ca, Ti, Mg, Ba など) および介在物の改質に関する Fe-Al-Ca-Mg-S-O 系の相平衡、および計算熱力学についての研究がなされ、従来の Sigworth と Elliott (1974 年) および学振第 19 委員会 (1984 年) の相互作用係数の推奨平衡値の再検討が一部について必要であることが明らかにされた。しかし、この分野の実験は以前のように活発ではなく、今後とも少ないことが予想される。数 ppm オーダの制御が重要となる鋼の溶製技術ならびに介在物組成の高精度な制御技術を確立するためには、従来の手法ではなく、新しい測定技術の開発ならびに新しい観点からの実験のアプローチにより精度の高い熱力学データの蓄積が今後望まれる。さらに、高合金鋼に関する熱力学データも不十分であり、その測定が必要である。

### (3) 成分センサー

ZrO<sub>2</sub>-MgO (CaO) 系固体電解質を用いた酸素濃淡電池により鋼浴中の酸素活量を測定する方法については、標準極の酸素ポテンシャルの算出および電子伝導性パラメータ値も含めて学振第 19 委員会の製鋼センサ小委員会 (1989 年) が詳細に検討を行った。その結果、極低酸素の測定上の問題点についてはほぼ明らかにされた。溶銑・溶鋼中の酸素以外の成分 (Si, Mn, P, Cr, Al) を迅速に測定するための成分センサーに関する研究は 1985 年以降急激に増えている。成分センサーは副電極型と相平衡型とが報告されている。副電極型とは、目的とする溶鋼中成分の酸化物または化合物 (ZrSiO<sub>4</sub>, MnO<sub>x</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をバインダーにより ZrO<sub>2</sub> 系固体電解質上に斑点状または層状に塗布したものである。測定対象は、Si, P が溶銑, Mn は溶鋼, Cr は 0.2~2% C を含む溶鋼である。相平衡型とは、目的とする溶鋼成分の酸化物を含む固体電解質を用いたものであり、ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 系電解質により溶銑中の Si が、ZrO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系電解質により溶銑中の P が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系電解質により溶鋼中の Si, Al および溶銑中の Si が測定されている。いずれのセンサーも、溶銑・溶鋼との界面において  $M+nO=MO_n$  (副電極または電解質中) の平衡が成立し、界面の  $a_{O^2-}$  を測定することによって、目的成分の濃度を知ることができる。しかし、塗布物または電解質の安定性が重要であり、低 Si 濃度において、C による SiO<sub>2</sub> の還元が原因と思われる異常値が現れている。これらの成分センサーの中では Si センサーに関する研究が最も多く、すでに商品化された。

溶鋼中の H については、N<sub>2</sub> ガスをバブリングして溶鋼中の H を H<sub>2</sub> とし電気電導度セルで測定する装置が実用化されている。

S センサーとしては β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>S, CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> を組み合わせたものがガス用として報告されているが、溶鋼・溶銑用センサーについての十分な成果は報告されていない。溶鋼中の C センサーは、ZrO<sub>2</sub>-CaO および ThO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二層から成る電解質の中心部から CO ガスをバブリングさせたものであり、測定原理は前述の副電極型成分センサーと同じである。今後、消耗型センサーではなく、長時間使用可能なセンサーの開発のための基礎研究が重要である。

### (4) データベース

オンラインで供給されるデータベースは 1970 年前後に存在していたが、端末機 (パーソナルコンピュータ) および大型のコンピュータの低価格化と、コンピュータ・ネットワークおよび衛星を用いた電話回線の発展により近年急速に普及してきた。実績のあるデータベースは、熱力学データおよび合金系状態図データを扱うもの (通常の Data Base) と、これらを用いて熱力学計算あるいは合金系状態図の推定を行うもの (Integrated Data Base) である。前者のデータベースとしては、欧州では SGTE (ドイツ・フランス・英国・スウェーデン), THERMO-CALC (スウェーデン), 北米では F\*A\*C\*T (カナダ), ASM/NBS (アメリカ, ただし合金系状態図に関する情報のみ) が代表的であり、端末機 (パーソナルコンピュータ) とは電話回線で連結される。また、TAPP (アメリカ) はフロッピーディスクとして供給されている。国内では、熱力学データを集録したものとして MALT がフロッピーディスクで供給されているが、相平衡計算を行うためには Chem Sage, FACT 用に変換する必要があり、普及度は低い。後者の代表例は、Chem Sage (ドイツ), F\*A\*C\*T, THERMO-CALC であるが、これらは電話回線でアクセスするより、基本プログラムをパーソナルコンピュータに組み込み、データはホストコンピュータのものを使用する方法が主流となりつつある。熱力学計算を行う場合の溶液モデルは、Chem Sage では Cell Model が主体であり、また、F\*A\*C\*T では Quasi-Chemical モデルが、THERMO-CALC では Sub-lattice モデルが用いられているが、多成分系スラグへの拡張性、および、P, S, フッ化物を含む系でのパラメータ不足があり、今後の発展が期待される。

データベースの製鋼反応への応用は、精錬スラグ組成の決定、Ca 添加時の操作条件と非金属介在物組成の関係を明らかにする、などに対して有効と考えられる。また、二次燃焼条件の考察にも有効に用いられている。さらに、多成分を含む鋼の液相・固相線温度を推定することにより、凝固率の計算がなされている。

熱力学データを基に多元系の平衡を計算によって求めることは、合金鋼を含めて鋼の高純度化、高純化を達成するための操作条件を模索する上で今後重要な指針となる。特に、実測データが無い場合にはその効果は大きい。さらに、新しい合金鋼開発に必要な状態図の推定、あるいは粘度、密度に関する最新の情報が手軽に入手できることもデータベースの

発展を促している。

### 3.7.2 移動速度論

製鋼反応は一般に不均一反応で、その総括反応には化学プロセスである界面反応と物理プロセスである物質移動の二つのプロセスが含まれる。現状では化学プロセスの速度を理論的に予測することはできず、個々の反応系について速度データを集積する仕事が行なわれている。一方、後者の物理プロセスには物質移動とともに流体の流動や熱移動も含まれ、いずれも支配方程式は明確になっている。したがって製鋼反応が物理プロセスで決定(律速)されている場合や、容器内の流動そのものを知りたい場合には、支配方程式を適当な初期、境界条件のもとで解くことにより製鋼反応速度や流速分布を机上で予測できることになる。近年の電子計算機の能力向上は、この計算機シミュレーションの進展を強力に援護した。しかし、ガス吹き込み攪拌のように複雑な2相流では、モデルを介することなく流動現象を予測することはできない。そのような分野では現象を正確に把握することと的確なモデルを模索することに精力が傾けられてきた。

#### (1) 反応速度と攪拌

製鋼反応にはガス-メタル間反応、スラグ-メタル間反応、固体-メタル間反応などがある。なかでもガス-メタル間反応に関する速度論的研究は1960年代より現在まで活発に行われており、最近の10年間でかなり充実した結果が得られている。紙面の都合で、本節では二、三のガス-メタル間反応に焦点を絞って解説する。

RHプロセスでは減圧脱炭によって極低炭素鋼の溶製が行われている。しかし溶鋼中炭素濃度が数10 ppm以下になると脱炭が停滞し始め、目的の炭素濃度に至るまで長い吹錬時間が必要になる。この原因の一つとして、取鍋の下部に浴が更新しない死空間があることが推測されていた。しかし溶鋼流動の計算機シミュレーション結果によれば、取鍋内の溶鋼は十分混合されており、死空間は存在しないことが示されている。減圧下での脱炭機構の解明を目的として、低炭素溶鋼表面に酸化性ガスを吹き付けたり、あらかじめ常圧下で炭素および酸素濃度を調整した溶鋼を減圧脱炭させるなどの基礎実験が行われている。これらの実験によれば、 $[C] < 10$  ppmの極低炭素領域になると脱炭は溶鋼自由表面への炭素の物質移動あるいは化学反応と物質移動とで律速され、溶鋼内部でCO気泡の生成を伴うような激しい脱炭は起こらない。これより極低炭素領域で脱炭速度を向上させるには、溶鋼循環流量を増加して液側物質移動係数を大きくし、真空槽を大型化して反応界面積を増加するなどの対策が有効であることが示された。

ところで、一般に溶鋼中の酸素濃度が極めて低い場合には、るつぼ材などの安定な酸化物も酸素の供給源となり、固-液界面で脱炭が進行する。この反応を積極的に利用して極低炭素まで効率よく脱炭できる真空吸引脱ガス法が提案さ

れている。

溶鋼の窒素吸収速度は溶鋼中窒素濃度に対して1次反応速度式で、脱窒速度は2次反応速度式でそれぞれよく整理でき、溶鋼中の微量のOやSなどの界面活性元素の存在で著しく低減することは従来から広く知られている。これらの現象に関する速度論的解釈は以下のようになされていた。脱窒については界面活性元素の含まれない条件では液側物質移動律速、界面活性元素の濃度が増えると溶鋼表面の空吸着座が減少して化学反応速度が低減する結果、化学反応律速となる。一方、脱窒では界面活性元素の有無によらず化学反応律速となる。しかし吸収と放出とで機構が異なることに疑問が投げかけられ、従来の溶鋼表面へのAr吹き付けの条件のみでなく溶鋼中へAr気泡を吹き込む条件でも相次いで実験的研究が行われた。またByrneらによって溶鋼表面の窒素の同位体交換反応実験が行われ、物質移動の影響のない化学反応速度が直接調べられた。それらの結果に基づく考察によって、窒素吸収および脱窒のいずれも界面反応と物質移動との混合律速機構で統一的に説明されるようになった。すなわち、ガス側および液側での窒素の物質移動抵抗と界面化学反応抵抗とを直列として得られる総括速度式に、適当な物質移動係数を代入して実測の速度に当てはめると界面化学反応の速度定数が求められる。その結果、脱窒速度定数は脱窒速度定数から平衡定数を使って算出した速度定数とよく一致し、さらに前述のByrneらのデータとも極めてよく一致した。ここに至り、溶鉄-窒素間の反応は速度論的に解明されたように思われた。しかし、減圧下でのAr吹き付けによる脱窒の速度定数が、O、S濃度の低い領域で常圧で得られている速度定数より数倍も大きいことが示されるなど、未解決の点も残されている。

その他、溶鋼中のSn、Sb、Znなどのトランブエメントの不活性ガス気流中への蒸発除去速度が測定され、その結果が速度論的に考察されている。

以上、ガス-メタル間反応速度を例としたが、一般に製鋼反応速度を増大させるには、(a)各相の強攪拌、(b)界面活性元素の低減、および(c)反応界面積の増加が有効である。減圧下の溶鋼への還元ガスの吹き付けや固体酸化剤の吹き込みによって脱窒が促進することが報告されているが、これらは(b)および(c)に起因する効果である。

#### (2) ガス吹き込み下の流動

ガス吹き込みによる溶鋼の攪拌は各種の精錬プロセスで広く行われ、攪拌による反応の促進、固体精錬剤のインジェクション、合金成分の均一化、介在物除去の促進など多岐の機能が実現されている。これに伴って、基礎研究の分野でも最近の10年間で非常に多くの実験・解析が行われ、有用な結果が蓄積されている。

液中への吹き込みガスの挙動は主に底吹き条件で水や低融点金属を用いて実験的に調べられている。ノズル出口のガス流速が音速以上ではノズル出口近傍にコアまたはキャビ