

素バーナーにより、電気炉ダストと還元スラグを溶融・スラグ化するプロセスが開発されている。スラグは路盤材として利用され、ダスト中Zn、Pbは2次ダストとして回収し、原料としてリサイクルされている。また、電気炉ダストを真空中で加熱還元することにより、ダスト中ZnOを還元して高純度のZnとして回収し、残渣の酸化鉄はペレット化後、電気炉にリサイクルする技術が開発されている。

オンサイトにおける熱間リサイクルとしては、横型ホットサイクリングがステンレス溶融還元炉に適用され、炉内への熱間リサイクルが行われている。また、簡易なリサイクル法として、電気炉集塵ダストにアルミドロス、廃油を混合して造粒したものを電気炉にリサイクルする方法が開発されている。この他、電気炉集塵ダストに生石灰を配合したブリケットの電気炉へのリサイクル、ダストを粉体のまま水冷ランプにより電気炉にインジェクションする方式も開発されている。

#### 2.7.4 廃耐火物

使用済み耐火物に関しては、耐火物原料としての再利用技術と耐火物原料以外への利用技術が開発されてきた。

典型的な再利用方法として、スライドゲートプレートの再生使用技術が開発された。これは、回収したプレートレンガの損傷が溶鋼接触部に限られることから、損傷部位をボーリング除去し、再生リングを装着することにより再使用する方式である。耐火物原料としての再利用は、主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、MgO系の使用済み耐火物を耐火物原料として再使用する技術が開発されている。今後更なる再利用を図る上で、スラグ・地金との分離回収、不定形耐火物のファイバーの除去などが課題となっている。

耐火物原料以外への利用としては、MgO-C、MgO、ドロマイト系の使用済み耐火物を転炉、電気炉、LFの生石灰、焼成ドロマイトの代替の造漬剤として使用する事が行われている。製鉄工程以外では、景観煉瓦や製鉄所内道路工事の路盤材などにも利用されている。

#### 2.7.5 他産業で発生する副産物の資源化

以前より、製紙スラッジ、アルミドロスは製鋼工程の保温材や造漬剤として利用されている。最近の大規模な取り組みとしては、廃タイヤチップの冷鉄源溶解炉への使用がある。溶解熱源である微粉炭の一部を廃タイヤチップで代替し、同時に廃タイヤ中に含まれるスチールコードを鉄源として利用している。

## 2.8 凝固現象・鋳造プロセスの学術的発展

### 2.8.1 動向

図2.25は、1994年から2003年までに鉄と鋼およびISIJ Internationalに掲載された凝固・鋳造分野の論文数である。全体としての論文数はほぼ一定といえるが、鉄と鋼に掲載された数は1997年を境として急速に減少し、代わりにISIJ Internationalの論文数が増している。図2.26は、ISIJ International掲載論文の筆頭著者名が外国人名と日本人名でわけた数である。1995年は凝固に関する特集号が出されているので、論文数は特に多くなっているが、それを除くと7割以上が外国人名となっている。この分類には、日本人との共著も含まれている（日本で学位を取得するために留学している外国人）ので、一概に外国からの投稿数が多いとは言えないが、外国および留学生の寄与が大きい反面、日本人生および企業による研究報告が減少している。このことは日本企業における凝固研究—主に連続鋳造凝固—の必要性が少なくなっているのか、あるいは凝固に関する大きなテーマが見つけにくいなどの研究に対するモチベーションの低下が考えられる。

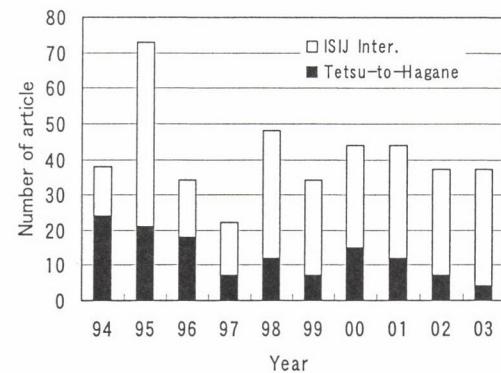


図2.25 ISIJ および鉄と鋼に掲載された凝固及び鋳造に関する論文数

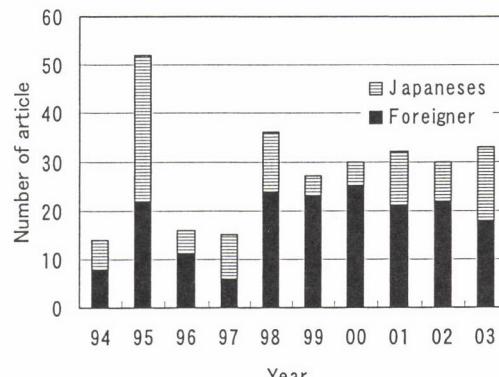


図2.26 日本および日本以外の国に分類したISIJの掲載論文数

凝固は、鋳型内に存在する溶湯が冷却によって液／固変態を生じ、固相形成過程そのものと流動による影響が凝固欠陥に直接関与するとして一連の過程で以下の項目に分類した。それを基としてここ10年間の掲載論文を分類してみると、相・組織形成に関する論文数は89編、非金属介在物27編、ミクロおよびマクロ的な流れ44編、凝固欠陥26編、初期凝固、11編、パウダー11編、塑性変形13編、電磁気に関する論文8編、その他の鋳造16編、その他となっている。ここでは注目する項目についての10年間の歩みと最新の研究を紹介する。

### 2.8.2 組織形成シミュレーションと凝固組織制御

凝固研究が盛んになり始めた1960年代から1990年当初までは、凝固組織形態と凝固条件の関係が実験および理論的解析で進められたが、ここ10年間はその研究が少なくなり、それに代わって組織形成シミュレーションの研究が進んでいる。ナノ-ミクロスケールのシミュレーションは分子動力学法やモンテカルロ法、ミクロ-メソスケールはフェーズフィールド法、そしてメソ-マクロスケールはセルラーオートマトン法が適しており、特にフェーズフィールド法とセルラーオートマトン法の研究報告が多くなっている。フェーズフィールド法は、固液界面を不連続ではなく非常に薄いが有限の厚さを持つ遷移層として扱い、自由エネルギーの減少が最大となる経路を計算することでデンドライトの形状を短時間で再現できる。始めは純物質や二元合金の単相の組織形成シミュレーションであったが、現在は多相の組織形成を描けるマルチフェーズフィールド法、さらには多成分合金のフェーズフィールド法などへ発展している。さらに定性的な形態しか描けない状態から、現在は定量的な関係まで得られるようになり、例えばフェーズフィールド法で描いたデンドライトの側枝間隔と部分凝固時間の関係が、実験値に近い結果となることが示されている。また介在物捕捉、オストワルド成長、さらには溶湯流動によるデンドライトの偏向までもフェーズフィールド法でシミュレーションできている。一方、セルラーオートマトン法は、結晶形態で描かれることが多く、凝固後に変態のない組織をシミュレーションすることに適しており、溶湯流動による微細化した結晶形態を実験結果と定性に対応させることができている。さらに最近ではデンドライト形態を描くことができるセルラーオートマトンも提案されている。しかし両法の欠点は、核生成条件を与えることにある。異質核生成に関する研究は、非鉄系で異質核生成能力を非整合度で整理することが多いが、鉄鋼ではその関係がまだ明確でない。鉄鋼の異質核生成挙動が明確になれば鉄鋼の凝固組織制御が可能となる。さらにナノスケールの問題である核生成をナノからマクロまで一元化できる計算手法が開発さ

れれば、初期濃度と鋳造条件だけで核生成、成長をシミュレーションできることが期待できる。

一方、日本鉄鋼協会の2000年秋季講演大会から2001年の秋季大会まで、3回にわたり「凝固に始まる材料組織制御とその特性」の討論会が開催された。参加者が多かったことから、この内容に大きな関心が寄せられていたことが伺える。これは凝固組織形成からその後の固相変態、加工までも含めていかに結晶粒組織を制御できるか、あるいは改善できるかということであった。鉄鋼業においてはこれまで凝固組織制御よりもマクロ偏析の防止、非金属介在物の除去等凝固方法制御に力点がおかれていたが、品質向上あるいはコスト削減のために下工程にいかに凝固組織制御を役立てようかとするものである。このことが、平成16年度からの鉄鋼協会の支援のもとに「 $\gamma$ 粒微細化に向けた凝固組織制御研究会」が発足し、新たな凝固組織制御の展開が図られている。 $\delta$ デンドライトが $\gamma$ 相へ変態するとき、二相共存状態では $\gamma$ 相の成長は見られないが、単相になると急速に成長する。この急速成長を抑制できれば微細な $\gamma$ 晶が形成でき、鋳片の表面割れの防止、あるいは再加熱無しの直接加工へ利用できることになる。

一方、鋼塊のマクロ偏析に関する実験、計算の報告は少なくなっている。また取り残された問題としてシミュレーション計算に必要な精度の高い物性値の測定、多成分系の凝固さらに固相の移動問題がある。シミュレーション精度を高めるためには、多くの物理的および化学的物性値が必要であると同時に高い精度が要求される。しかし近年、そのような基礎実験は嫌われる傾向にあり、大きな問題である。また多成分系の凝固は実際操業により近いこともあり、問題点があつても研究対象になりづらい点がある。さらに固相移動問題は定性的には既に指摘されているが、定量的な検討はほとんどなされていない。しかし固相の移動はマクロ偏析を引き起こすことから重要な問題である。このような問題の解決は、企業からの要求が最大であり、その要求が強ければ自ずと研究が進むことになる。

### 2.8.3 初期凝固およびモールドフラックスの影響

電磁力の浮揚機能を利用して初期凝固シェルと鋳型との直接接触を防止し、オシレーションマークを形成しない鋳片の作製が試みられ、ビレット連鉄において成功している。さらに凝固層の発達をモールド下部で開始することで、オシレーションマーク深さの低減、スラグおよびガスの巻き込み防止等が図られた。さらには回転流を与えることで、溶鋼流速を遅らせ、凝固進行を遅くすることも試みられている。このようにオシレーションマークが無いかあるいは浅い場合は鋳片表面の手入れが必要でなく、直送圧延化率も高くなる。電

磁気力に関しては、さらに粒子分離、結晶配向など凝固組織形成に有利な研究が進められており、この方面的研究は更に飛躍が期待される。

モールドフラックスの機能は、(i) 酸化防止、(ii) 潤滑性、(iii) 溶鋼とモールドとの直接接触の防止、(iv) 最適凝固層厚さを形成するための伝熱特性、(v) 非金属介在物の吸収であるが、凝固に直接与える機能は、(ii) と (iv) である。近年、鋳型一凝固層間に形成するスラグ層の凝固に与える影響が明確になってきている。特にガラススラグ層と液相膜とのあいだに形成する結晶質スラグ層の割合が多くなると、伝熱抵抗が大きくなることから、その生成量を制御することで凝固層の厚さを制御できることになる。例えば中炭素鋼に見られる表面縦割れは  $\delta/\gamma$  変態による変態歪みが4%を超えると割れることから、均一で薄い凝固層を形成する必要があり、そのためには凝固を遅らせることが有効であり、それに適したフラックスを用いることが必要である。さらにスラグ層内のカスピダイン結晶相の増加で鋳片表面の縦割れ無しに、5 m/min の高速鋳造を可能としている。一方、溶融スラグの溶鋼への巻き込みを防止するため高塩基性、高粘度を保つつカスピダインに代わる結晶相としてメリライト相を晶出するフラックス組成を設計し成果を挙げるなど、設計思想が確立しつつある。

#### 2.8.4 溶湯流動制御

鋳込み流による溶鋼流動は、凝固層形成時の正偏析、負偏析などのマクロ偏析の生成に直接関与すること、また密度差による溶質対流や凝固収縮流はそれぞれ鋼塊の逆V偏析、V偏析の形成に直接関与することから、溶湯流動のシミュレーションは30年以上前から行われている。この10年間でも連続鋳造における溶鋼流動の数値解析はさらに進み、近年は多相流動解析で、介在物やガスバブル捕捉など実際操業に直接役立つような方向に進んでいる。浸漬ノズル深さやノズル先端部の溶鋼吐出角度あるいは鋳造速度の違いによる粒子速度の軌跡を求めることができることは、非金属介在物の除去のための粒子の滞留時間を計算でき、この結果、非金属介在物の大きさによる除去率も定量的に予測できるようになった。例えば160 mm 角のビレット鋳造で、150~180 mm 浸漬深さのストレートノズル、鋳造速度が 1.5 m/min ~ 1.8 m/min での介在物の流動軌跡から 10  $\mu\text{m}$  大きさの介在物は 20%、50  $\mu\text{m}$  では 70% 以上の除去率となることが計算されている。一方、鋳片の品質に影響するアルゴン気泡の捕捉、あるいは溶鋼とスラグ界面におけるスラグの捕捉に関する研究は、二相水モデル実験も含めて進展している。一方、電磁気力の応用で、等軸晶の促進あるいは電磁ブレーキなどと流動の促進あるいは減衰など溶鋼流動制御も行われ、その

モデル解析も進められた。このような溶鋼流動制御は表面がステンレス鋼、内部が炭素鋼という複合材料を直接鋳造で製造できるところまで進んでいる。

水モデル実験を主体としているが、連続鋳造操業に与える数多くの成果が出ており、今後は多相流解析が進むと考えられる。一方、Saffman-Turner モデルなど介在物捕捉に関する乱流凝集モデルがいくつかの機構が提唱されているが、界面張力勾配による捕捉など新しい新しい機構も提示され、まだ十分解析されているとは言えない。極低炭素鋼における不均一凝固殻での介在物捕捉など実用的に解決すべき問題もあり、さらなる研究の進展が求められる。

#### 2.8.5 ミニミルーミクロミル

日本からの報告は無いが、薄板連鉄、ストリップキャスティングに関する研究が報告されている。スラブキャスティングが主流である日本の連続鋳造に対して、鋳片厚さが 50 mm 程度のミニミルから、さらには 2 mm 程度まで薄くなるミクロミルまで、コスト低減、装置のフレキシビリティなどの理由で、ヨーロッパ共同体 (EC) 等で操業され、その数は増えそうである。凝固から見た問題点は、凝固区間と鋳片強度、鋳片端部の不均一性等と同時に、原材料をスクラップとしていることから Sn や Cu の存在が問題視される。それらが存在した場合熱間割れとなる確率が高く、現状ではそれらを事前に少なくすることが検討課題であるが、一方では MnS を異質核とした Cu の微細分散の検討など Cu の積極的利用なども検討されている。ストリップキャスティングに関して日本では 1980 年代に研究し、技術的検討もされており、その結果として日本での経済性からその研究は顧みられなくなった。しかしアジアを対象としたときミニミルーミクロミルの要求も考えられ、日本がこれまで行ってきた操業条件技術—溶鋼温度、注入速度、回転速度、ロール間隔あるいは酸素濃度—を再度掘り起こす必要がある。

#### 2.8.6 可視化による実証

シクロヘキサノールなどの有機物を使って凝固現象を直接可視化する試みは 30 年以上も前から行われていたが、共焦点レーザー顕微鏡を使って鉄鋼試料の高温での変態を直接観察する試みが行われ、成果を挙げている。特に低炭素鋼の  $\delta/\gamma$  変態における核生成と、粒界移動などの研究成果はこれまでの考察を更に進める結果を提示している。またスラグの TTT 線図の構築、あるいはスラグの凝固におよぼすアルミナ異質核の影響なども行われている。低温での可視化実験はモデル実験であるが、高温での可視化実験はモデル実験よりも説得性がある。この方法は今後鉄系に限らずもっと多くの材料に適用されるべきであり、特に核生成とそれに続く初

期成長機構の解明にはより役立つと考える。

## 2.9 精鍊反応プロセスの学術的発展

### 2.9.1 製鋼の物理化学に関する基礎研究概観

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観する。ここ10年間は、高純度鋼、高清淨鋼溶製のための基礎研究が多数行われた。高純度鋼の溶製については、日本鉄鋼協会高温プロセス部会精鍊フォーラム、日本学術振興会製鋼第19委員会反応プロセス研究会編「大量生産規模における不純物元素の精鍊限界」(1996年)を参照されたい。高清淨鋼溶製に関しては以前にも増して多数の精緻な研究が行われている。これらに関する研究詳細は、同部会超清淨鋼研究会最終報告書「超清淨鋼研究の最近の展開」(1999年)、日本鉄鋼協会第182・183回西山記念技術講座「介在物制御と高清淨度鋼製造技術」(2004年)を参照されたい。

また、鉄スクラップからのトランプエレメントの除去に関しては、日本鉄鋼協会高温プロセス部会循環性元素分離研究会編「鉄スクラップ中のトランプエレメント分離法に関する基礎的検討」(1996年)に成果報告が良く纏められている。

鉄鋼スラグ、特に予備処理スラグと転炉スラグの極小化と再資源化については特に多くの研究がなされた。極小化については、日本鉄鋼協会生産技術部門製鋼部会製鋼スラグ極小化研究会最終報告書「製鋼スラグ極小化に向けての開発動向と課題」(1999年)に成果が報告されている。また再利用、資源化に関しては、新エネルギー・産業技術総合開発機構(委託先日本鉄鋼連盟)平成11年度調査報告書「エネルギー資源有効利用技術研究国際化調査—鉄鋼スラグの高度利用による省エネルギー技術に関する国際共同研究の探索調査一」(2000年)、日本鉄鋼協会第44・45回白石記念講座「鉄鋼スラグの特性と新たな活用—地球環境保全に挑戦する鉄鋼スラグの明日をみつめる—」(2001年)、日本機械工業連合会・日本鉄鋼連盟編「平成12年度製鋼スラグを用いた二酸化炭素の削減・固定化に関する調査報告書」(2001年)、日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学部会編・社会鉄鋼工学部会シンポジウム論文集「鉄鋼スラグの用途拡大に向けて」(2002年、2003年、2004年)、同部会「製鋼スラグを栄養源として利用した海洋植物プランクトン増殖によるCO<sub>2</sub>固定化」研究会最終報告書(2003年)などを参考されると最近の研究動向がよく理解できる。またその他の環境を意識した資源有効活用に関しての報告書としては、金属系材料研究開発センター・金属系二次資源有効活用部会調査報告書「環境の世紀に向けて、ゼロエミッション型製造プロセスの展望」(1996年)、同「環境の世紀に向けて、ゼロエミッション型生産プロセスの創成一研究

開発の課題と提案—」(1997年)、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究成果報告書「環境調和型新製鉄プロセスに関する研究」がある。

このような環境を重視する時代背景から、製鉄業を取り巻く環境に関する国際会議が開催されるようになり、中国金属学会が他団体と共に「International Symposium on Global Environment and Iron and Steel Industry (ISES '98)」(1998年)を開催したのを皮切りに、日本鉄鋼協会も「International Conference on Steel and Society—Steel Industry for Sustainable Society—」(2000年)を開催した。今後この種の国際会議が多く開催されることが予想される。

一方、精鍊反応プロセスを支える基礎データ集としては、ドイツ鉄鋼協会から「SLAG ATLAS」第2版(1995年)が出版され、日本鉄鋼協会高温プロセス部会高温物質の物性とその数学モデル研究会からは「高温物質の物性とその数学モデル」研究会資料集(2000年)、文部科学省振興調整費による科学技術総合研究「エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的精鍊反応に関する研究」からは「熱力学・物性・状態図データベースの構築」(2002年、2004年)、「製鉄系の熱力学・物性・状態図データベースの構築」(2002年)が報告されており、2005年にこれらを纏めて、日本鉄鋼協会と、日本学術振興会製銑第54委員会から共同出版される予定である。更に日本鉄鋼協会溶融酸化物高温物性値研究会からもデータ集(1994年)が発行されている。

ここ10年間で発刊された製鋼に関する教科書としては、日本国内では、日本鉄鋼協会監修・叢書鉄鋼技術の流れ第1シリーズ②梶岡博幸著「取鍋精鍊法」(1997年)、同③杉田清著「製銑・製鋼用耐火物」(1995年)、同第2シリーズ②野崎努著「底吹き転炉法」(2000年)、同③森井廉著「電気炉製鋼法」(2000年)、同⑨瀬戸浩蔵著「軸受用鋼」(1999年)、日本金属学会編金属化学入門シリーズ2萬谷志郎著「鉄鋼製鍊」(2000年)が相次いで出版された。国外では、E.T.Turkdogan著「Fundamentals of Steelmaking」(1996年)、N.Sano, W.-L. Lu, P.V.Riboud共著「Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy」(1997年)、Qiyong Han著「Rare Earth, Alkaline Earth and Other Elements in Metallurgy」(1998年)、H.-G.Lee著「Chemical Thermodynamics for Metals and Materials」(1999年)などが出版されている。

International Congress on Science and Technology of Steelmakingは1996年日本鉄鋼協会主催で千葉にて第1回会議が開催されて以来、第2回を2001年に英国で開催され、第3回は2005年に米国で開催される予定である。

一方、International Conference on Molten Slags, Fluxes and Saltsは第5回国議を1997年豪州シドニーで開催し、