



# 鉄スクラップ利用拡大に向けた 鋼中遷移金属・循環元素の熱力学

Thermodynamics of Transition and Tramp Elements in Steel for  
Promoting the Utilization of Ferrous Scraps

富山大学  
大学院理工学研究部  
教授 小野英樹  
Hideki Ono

大阪大学  
低温センター  
助教 中本将嗣  
Masashi Nakamoto

## 1 背景

鉄鋼スクラップは将来にわたり増加が見込まれ、リサイクル型製鉄における主要資源の1つとして利用拡大が望まれている<sup>1,3)</sup>。鉄資源の多様化により、環境負荷を低減できると考えられ、社会・経済に大きく貢献できる。しかしながら、一部の老廃スクラップにはCuやSnのようないったん鉄中に溶解すると除去困難なトランプエレメントと称される元素が含まれ、鉄スクラップの利用拡大に伴って、鋼中循環性元素の濃度上昇は避けられないとの予測もある。そのため、鋼の性質におよぼす循環性元素の影響が調査され、数多くの報告がなされている。このようなことから鉄系スクラップの利用は、従来から鋼材に悪影響を及ぼすトランプエレメントなどの不純物元素を如何に許容値以下までに制御するかという観点から進められてきた。したがって、多種の元素を含有するようなスクラップに対しては元素の分離除去における経済的理由から必ずしも積極的な利用が進められてこなかったのが現状である。

そこで、鉄資源の多様化への対応の高度化に向け、平成23～25年度の3年間、高温プロセス部会精錬フォーラム内に『多相利用精錬プロセス研究グループ』が設置された。従来から鉄鋼精錬ではスラグ-メタル反応における塩基度、不純物キャパシティーといったスラグの化学的性質に基づき不純物除去が行われており、その精錬能向上のため不純物のスラグ-メタル間における分配比ならびにスラグの不純物吸収能(キャパシティー)に関して精力的に研究がなされてきた。同研究グループでは、更なる精錬能の向上を目指して精錬プロセス技術の提案、その基礎の確立を目的として活動が進められた。具体的には、スラグのみに特定せず、スラグ以外の新しい相を関与させることで生み出される各成分のポテンシャル

ギャップを上手に利用して、選択的に不純物を移動除去する、環境、リサイクル面(炭酸ガス抑制、スラグ極少化)も考えた新しい精錬プロセス技術が提案できないかを模索した。その中でスラグ以外の新しい相として金属Ag相を導入した強酸化精錬<sup>4,7)</sup>、スラグ-Ca合金-溶鉄系3相での強還元精錬<sup>8,9)</sup>、Caの偏析を利用した精錬・介在物形態制御<sup>10)</sup>などの可能性について議論し、その基礎原理の確立を目指して検討を重ねた。同研究グループの活動を通じて、顕在化してきたのが上記議論の基となる熱力学データの不足、必要性、重要性であった。そこで、平成26年度に精錬フォーラム内に「鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究グループを設置し、溶鉄中遷移金属元素・循環元素に関して活量係数・相互作用係数などの熱力学パラメータの調査・議論を進め、同研究グループの知見を基に平成27年度研究会Iに本研究会である「高度循環製鉄に向けた鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究会(英語名: Thermodynamics of transition and tramp elements in steel for advanced sustainable steelmaking)を提案した。幸運にも申請が認められ平成27～29年度での研究会としての活動を進めることとなった。

## 2 「高度循環製鉄に向けた鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究会の概要

老廃鉄スクラップ中に混入し、リサイクル時に溶鋼中に溶解するトランプエレメントは、鉄スクラップ使用比率向上の大きな妨げとなっている。この問題を解決すべく、高温プロセス分野のロードマップにおいては、循環資源活用精錬技術、資源循環型の組織・材料創出技術のニーズに対応するトランプエレメント分離、影響制御、有効利用により資源・環境調和型新機能鋼材・新商品の創造につながるリサイクル型

製鉄技術の構築が挙げられている。一方で、これら技術開発基盤の向上を目的として熱力学データベースの増強・構築の必要性も明示されている。合金元素の鋼品質・材質への影響は、一般に、鋼中における各成分元素の活量によって支配されるため、鉄鋼製造時において溶鋼中各成分活量が把握できれば、スクラップ利用の許容度拡大や高価な合金元素添加量を精緻に制御することが可能となる。スクラップ利用増大に加え、近年のハイテン化に伴う合金使用量増大に伴い、合金元素および、合金由来の遷移金属不純物も増加している。このような背景におけるリサイクル型製鉄技術を構築するための基盤として、循環元素同士や循環元素と遷移金属元素、脱酸元素間の熱力学データが必要不可欠である。近年、計算科学の進歩によりFactSageなど熱力学ソフトウェアの進歩が著しく、その有用性から鉄鋼プロセス分野においても対象物質の挙動を予測するため高温酸化物系、合金設計など多様な領域で使用されている。一方で、データベースの解析(最適化)は広い組成領域を対象としたものとなっているため、多元系におけるデータベースの系は限定的であり、鉄スクラップのリサイクルに関わってくるような多種多様な元素間(特に循環性元素)の挙動を予測するまでには至っていないのが現状である。これは熱力学ソフトウェアのデータベースのみならず熱力学パラメータの収録集<sup>11,12)</sup>における溶鉄中の循環性元素に関する相互作用係数などにおいても同様で、測定されていない系が多数見受けられる。例えば、図1の循環元素に関する溶鉄中の相互作用係数のデータ充足率からわかるように現状これらの重要な熱力学データは、特定の系に限定されている。この理由の一つとして、循環元素特有の測定の困難さに起因していることが「鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究グループでの議論で明らかになっており、溶鉄中循環元素の熱力学データ(相互作用係数)を系統的に得るためには、従来にはない測定方法の研究探査や確立が必要と考えられる。そこで、本研究会では効率的にデータを得るための新

しい測定手法を導入して、これまでに得られていない溶鉄中循環元素の熱力学データの整備を行うことを目的の一つとしている(図2)。本研究会を通して、合金元素添加量の削減ならびにスクラップ許容度の向上に結びつけるための知見を得るとともに、得られたデータに基づく溶鉄中合金元素間の相互作用係数の包括的理解を通して、熱力学パラメータ全体の体系化を目指している。

「鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究グループにおいて、熱力学パラメータ(活量係数・相互作用係数)を精査することにより以下の知見を得ている。

- ① 遷移金属を主とする合金元素リサイクル時に問題となる溶鉄中の循環元素に関する既存の熱力学データ(相互作用

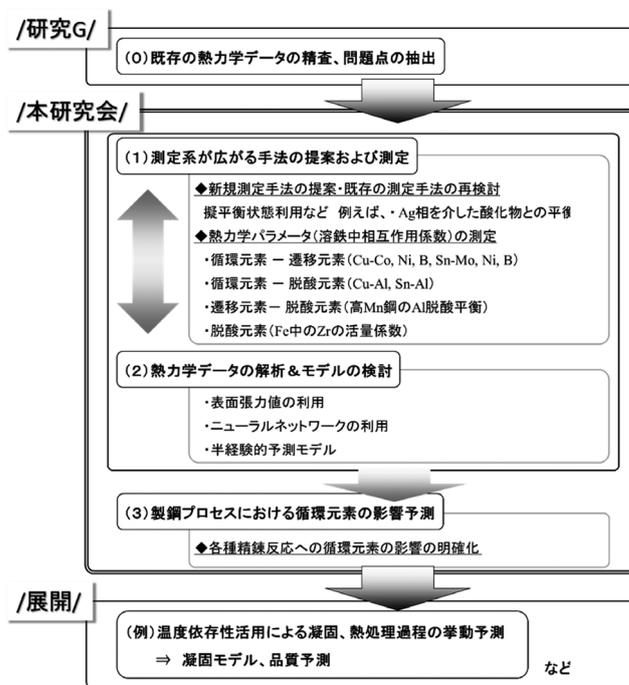


図2 「高度循環製鉄に向けた鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究会の概略図

	循環元素 Cu, Sn, Mo, Co, Ni, W	合金元素 Cr, Mn, Nb, Ti, V, Si, Ta
循環元素 Cu, Sn, Mo, Co, Ni W, As, Sb, Pb, Bi	27%	24%
合金元素 Cr, Mn, Nb, Ti V, Si, Ta	41%	60%
脱酸元素 Ce, La, Nd, Ca Mg, Al, Zr	10%	17%
主要不純物元素 B, N, C, O, H P, S, Se, Te	65%	67%

図1 循環元素に関する溶鉄中の相互作用係数のデータ充足率

係数)はO, Sなど主要不純物元素との間のデータに限定される。

- ②循環元素同士や循環元素と遷移金属元素・脱酸元素間の熱力学データはほとんどない。
- ③温度依存性に関する情報が少ない。
- ④統一的に推算できるモデルが存在しない(特異データの存在)、確認できない(データ量少)。

本研究会では、従来その重要性から精緻に測定がなされてきた熱力学的研究において、“熱力学パラメータの体系化”を目指すにあたり、測定データの充実にその重点をシフトし、(1)擬平衡状態の利用などにより測定系が飛躍的に広がる測定手法の提案、また、既存の測定手法の再検討を行い、それらの方法による熱力学パラメータ(相互作用係数)の測定を実施する。例えば、Ag相を介した酸化物との平衡を利用した測定法を新たに提案する(図3)。従来の化学平衡法では、ある元素Mの安定酸化物MOを基準に、添加元素*i*の影響(相互作用係数)が調べられてきた。この場合、Feより卑な元素、つまり、Fe/FeO平衡より酸化物共存平衡酸素分圧が低い元素に測定が限定される。新手法ではAg相を介して定常(非平衡)状態でFeよりも貴な元素M'の酸化物MO'の生成を實現し、従来のFe/FeO平衡の限界を超えたAg/Ag<sub>2</sub>O-Fe/FeO間の元素への適用も可能とする。同手法を利用して、循環元素と遷移元素の組み合わせであるCu-Co, Ni, B, Sn-Mo, Ni, Bなどの溶鉄中での相互作用係数を測定する。また、循環元素と脱酸元素の相互作用係数Cu-Al, Sn-Al, 高Mn鋼のAl脱酸平衡や脱酸元素Zrの活量係数の測定などを実施する。(2)このようにして新しく獲得したデータと既存のデータを併せて、循環元素に関して系統的に熱力学データを解析し、その傾向を包括的に把握するとともにモデルを検討する(図4)。例えば、近年様々な物性値の予測に用いられているニューラルネットワーク<sup>13,14)</sup>に基づく推算や合金の表面張力値からの熱力学パラメータの算出を試みるとともに半経験的予測モ

デルについて検討する。以上のような測定、解析から、新たに獲得したデータの収録、および、モデルを利用したデータの補完を行い、熱力学パラメータ全体の体系化およびデータベース化を目指す。さらに、スクラップ利用増大に加え、近年のハイテン化に伴う合金使用量増大に伴い、合金元素および、合金由来の遷移金属不純物も増加している。一方で、溶鋼の高清浄化のために、脱酸元素添加量の適正化が必要であり、脱酸元素に及ぼす合金元素、遷移元素の影響把握が必要である。本研究会で獲得もしくは推算した熱力学データを利用し、脱酸元素への循環性元素の影響の把握など製鋼プロセスにおける循環元素の影響予測・定量化を目指す。さらに、鋼の材質(強度、靱性、加工性)や品質(割れ、介在物)に影響を及ぼす介在物、析出物制御に対して、溶鋼～凝固～加熱温度域での熱力学データが必要である。本研究会で得られる熱力学データをベースとした知見を通して、鋼品質・材質の予測や凝固モデルなどへの展開を見据えている。

図5に本研究会の成果により期待される効果を示す。本研究会の成果として、溶鉄中遷移金属・循環性元素の熱力学データの整備が挙げられ、遷移金属・循環元素を含む多元系における溶鉄中各成分活量が把握できるようになる。したがって、脱酸剤などの精錬剤や合金元素添加量の精緻な制御が可能になることが期待される。さらに、近年熱力学諸量はデータベースとして利用され、凝固・熱処理時の現象解明に

・過剰自由エネルギーからの算出 ・ニューラルネットワーク

$$\epsilon_i^j = \left\{ \left( \frac{\partial^2 \Delta G^{EX}}{\partial x_j \partial x_i} \right)_{x_i \rightarrow 0, x_j \rightarrow 0} \right\} / kT$$

$\Delta G^{EX}$ : Semi-empirical model or 熱力学アセスメント

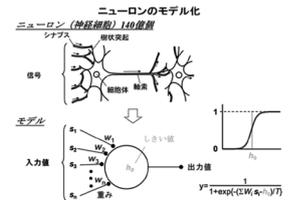


図4 熱力学データの推算

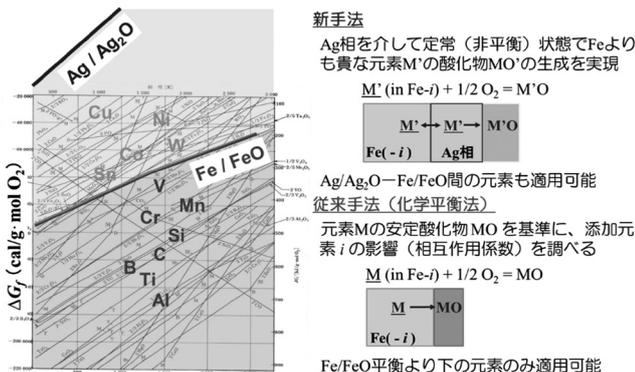


図3 Ag相を介した酸化物との平衡

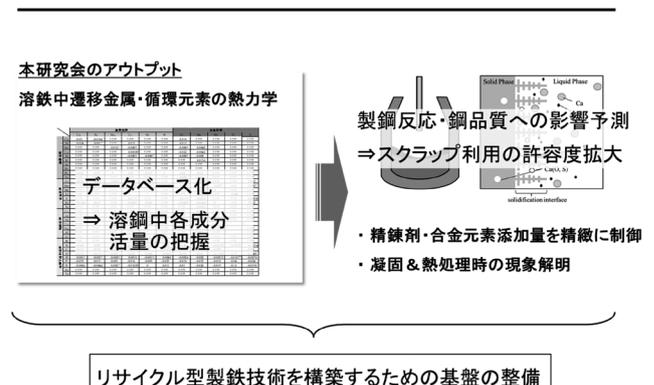


図5 本研究会の期待効果

も用いられるため、それを通して鋼品質・材質への影響が予測できるようになれば、スクラップ利用の許容度拡大が期待できる。また、リサイクル型製鉄技術を構築するための基盤が整備されることは、鉄スクラップの高度利用・使用比率向上からエネルギー・炭酸ガス削減効果に繋がるだけでなく、資源の多様化による価格変動リスクの低減が期待される。

#### 参考文献

- 1) 片山裕之, 水上義正 : まてりあ, 35 (1996), 1283.
- 2) Y.Igarashi, I.Daigo, Y.Matsuno and Y.Adachi : ISIJ Int., 47 (2007), 753.
- 3) H.Hatayama, I.Daigo, Y.Matsuno and Y.Adachi : Environmental Science and Technology, 44 (2010), 6457.
- 4) 山口勝弘, 小野英樹, 碓井建夫 : 鉄と鋼, 96 (2010), 531.
- 5) K.Yamaguchi and H.Ono : ISIJ Int., 52 (2012), 18.
- 6) 山口勝弘, 小野英樹, 竹内栄一 : 鉄と鋼, 101 (2015), 636.
- 7) 中本将嗣, 小野英樹 : 混相流, 30 (2016), 174.
- 8) 網干甚吾, 阿閉恭平, 小野英樹, 竹内栄一 : CAMP-ISIJ, 26 (2013), 819.
- 9) 網干甚吾, 小野英樹, 竹内栄一 : CAMP-ISIJ, 28 (2015), 185.
- 10) 小野英樹, 福田啓, 竹内栄一, 山村英明, 吉田直嗣 : CAMP-ISIJ, 26 (2013), 820.
- 11) The 19th Committee on Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science : Steelmaking Data Source Book, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1998)
- 12) Thermodynamic Data for Steelmaking, ed. by M.Hino and K.Ito, Tohoku University Press, Sendai, (2010)
- 13) M.Hanao, M.Kawamoto, T.Tanaka and M.Nakamoto : ISIJ Int., 46 (2006), 346.
- 14) M.Nakamoto, M.Hanao, T.Tanaka, M.Kawamoto, L.Holappa and M.Hämäläinen : ISIJ Int., 47 (2007), 1075.

(2018年3月13日受付)