

東北大学 多元物質科学研究所  
資源変換・再生研究センター  
基盤素材プロセッシング研究分野

活動報告書 第4号

2008.4.1 ~ 2009.3.31



2009.3.31

北村研究室

## 2008年度の活動について

北村信也

本年度における人の動きとしては、まず、4月に助教(研究)として Farshid Pahlevani 君が採用された。Farshid 君の国籍はイランで溶銑脱燐シミュレーションモデルの開発のため所長裁量経費で採用した Postdoctoral Fellow である。また、金属フロンティアからマテリアル開発系の修士課程1年として、小野慎平君、原田晃史君、堀田哲朗君の3名が配属された。さらに、7月から5ヶ月間に渡りスウェーデン・王立工科大学から Kristofer Malmberg 君が修士論文研究のため研究生(大学間交流)として滞在した。この間、レーザー顕微鏡を用いて介在物と凝固殻と相互作用に関する研究を行った。9月からは4ヶ月間に渡りアメリカ・Missouri University of Science & Technology の D.G.C Robertson 教授が客員教授として滞在した。Robertson 先生は Coupled Reaction Model の開発者として著名であるが、精錬反応のモデリングに関する講演・議論や学生への指導など、多くの成果を残されて帰国した。10月には技術補佐員として水モデル実験を進めていただいていたフェリシア・ラズアルディさんが出産のため退職され、12月17日に元気な女の子さんが誕生した。11月からは小原恵さんが技術補佐員として採用された。3月には、歌川桂大君、木村光一郎君、武田真司君、前山俊明君の4名が卒業し新たな世界へと羽ばたいて行った。

本年度は新体制での4年目であり研究活動も軌道に乗り活性化した。特に、マルチフェーズスラグによる溶銑脱燐シミュレーションモデルが日本鉄鋼協会B型研究会の基本モデルとして採用され、産学連携でモデルの精度アップが進められることになった。さらに、固相内での介在物組成の変化をターゲットとして提案した非金属介在物の固相内組織組成制御研究会が日本鉄鋼協会A型研究会として採択され、北村が主査として活動を開始した。

研究テーマは以下に示すようなものを実施した。

### 1. マルチフェーズフラックスを利用した反応効率の向上 [柴田]

溶銑脱燐効率を大きく向上させ、スラグ発生量低減や劣質鉱石への対応を可能とする目的で、ダイカルシウムシリケート固相への燐酸の固溶を活用したマルチフェーズフラックス精錬技術を開発する。

#### 1.1 液相スラグ/固相酸化物間の不純物移動速度 [歌川(M2)]

ダイカルシウムシリケートとトリカルシウムフォスフェイトの固溶体(固相)ロッドを焼結で作成し、それを固溶体飽和の液相スラグへ浸漬させ固液間界面を観察した。その結果、液相から固溶体への $P_2O_5$ の移動は固溶体の一部が溶解しながら進行するのに対し、固溶体から液相への移動はほとんど起こらないことを見出した。

## 1.2 溶銑脱燐プロセスシミュレーション [ Farshid(PD) ]

固相の影響を考慮したシミュレーションモデルをVisual BasicからC++へ書き換え、計算速度の大幅アップが可能になった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、温度、上吹き酸素の影響も考慮できるようになり、日本鉄鋼協会B型研究会の基本モデルに採択された。

## 1.3 ダイカルシウムシリケートへの燐酸濃縮 [ Farshid(PD) ]

すでにCaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系で液相スラグからダイカルシウムシリケート固溶体が晶出する際の燐酸の固液分配を測定したが、酸化鉄をFeOとした場合の測定に着手した。

## 2. 製鋼副産物からの有価金属元素の分離回収 [ 柴田 ]

### 2.1 硫化処理による製鋼スラグからのマンガン回収 [ 堀田(M1) ]

製鋼スラグに含まれるマンガンをリンと分離して回収することを目的に、製鋼スラグとFeS-MnS系マット間のマンガン分配の測定に着手した。

### 2.2 難利用鉄系スクラップの利用拡大 [ 北村 ]

NEDO「難利用鉄系スクラップの利用拡大のための先導的研究」に参画し議論した。

## 3. 反応界面積の極大化による超高速精錬プロセスの追求 [ 丸岡 ]

### 3.1 気液反応界面積の定量化 [ フェリシア ]

水モデルを用いて底吹き攪拌時の気液反応界面積の評価を継続し、自由表面の被覆厚を変化させブルームアイと他領域との分離精度アップを試みた。

### 3.2 底吹きガスによるメタルエマルジョン生成条件の定量化 [ 前山(M2) ]

メタルのスラグ層へのエマルジョン挙動を把握し、液液反応の界面積増大を図るため、低融点金属(Pb)と熔融塩(NaCl-KCl-LiCl系)での実験方法を確立し、熔融塩中に数μmのPb粒子が多数懸濁していることを確認した。

### 3.3 熔融スラグに対する各種精錬剤の溶解速度 [ 丸岡 ]

精錬反応は添加した塊状フラックスの溶融・滓化速度に大きく影響されるが、実際の溶融速度を測定した例は非常に少ない。そこで、熔融スラグの組成変化からそれを測定することを試み、実験方法を確立した。

## 4. 非金属介在物による鉄鋼材料の凝固、変態、析出の動力学 [ 柴田 ]

### 4.1 酸化物・硫化物の加工熱処理による組成変化 [ 木村(M2) ]

すでにステンレス鋼で脱酸生成物であるマンガンシリケートが加熱によりマンガンクロマイトへ組成変化する現象を見出している。加熱時間、鋼組成を変えてその発現条件を明らかにした。また、固体鉄とマンガンシリケートを密着・加熱させ界面生成物を観察し、酸化物と固体鉄の間でSi、Mn、Crの交換反応が生じていることを明らかにした。

### 4.2 非金属介在物と凝固殻の相互作用 [ Kristofer(研究生) ]

凝固が進行する際に介在物が凝固殻にトラップされるものと押し出されるものがある。脱酸方法を種々変えた実験をCSLMで行った。

## 5. 無機材料の熱物性評価法の開発と測定 [ 柴田、武田(M2) ]

レーザーフラッシュ法を用いてZr基バルク金属ガラスの熱拡散率を室温から融点付

近まで、及び、溶融状態で測定した。併せて、密度、比熱、電気抵抗を測定し、臨界冷却速度と最大試料径を推定した。また、科学研究費の萌芽研究「熱物性顕微鏡による AlGa<sub>N</sub> 薄膜の熱物性評価とその組成依存性」に採択されたので、分担者として研究に参加している。

## 6. グリーン製鉄技術の開発 [丸岡、小野(M1)]

水素還元時に酸素ポテンシャルを制御し不純物含有量の少ない固体鉄を得る条件を明らかにする。溶融酸化物からの固体鉄析出時の不純物のメタル-スラグ間分配を測定するための実験に着手した。

講演会等では、引き続きベースメタル研究ステーションワークショップを開催した。特に、10月には“高速精錬に向けての基盤研究”と題して、昨年滞在した Indian Institute of Science の G.S.Gupta 准教授と客員教授として滞在中の Missouri University of Science and Engineering の D.G.C.Robertson 教授に講演をしていただいた。さらに、12月には“Advanced Steel Refining Technology”と題して、客員教授の D.G.C.Robertson 教授、韓国 POSCO 社の Shim Sang Chul 博士、及び、日本の鉄鋼各社及び大学の第一人者から講演していただいた。

外国出張を以下に示す。

・ SCANMET ; 6/8 ~ 11 , Lulea , スウェーデン ; 北村、丸岡

“Simulation Model of Dephosphorization by Liquid and Solid Coexisting Slag ; 北村”, “Influence of bottom stirring conditions on gas-liquid reaction rate ; 丸岡”について発表、その後、Royal Institute of Technology (Prof.Jonsson)を訪問

・ POSCO訪問 ; ; 8/26 ~ 29 , Pohang , 韓国 ; 柴田

POSCO steel conference にて、製鋼と連铸技術へ冶金反応の応用 について招待講演、また製鋼研究グループと意見交換を行った。

・ MOTEL2009 ; 1/18 ~ 21 , Santiago , チリ ; 北村

“Optimization of Slag Composition in Hot Metal Dephosphorization”について発表

・ POSCO訪問 ; 2/12 ~ 13 , Pohang , 韓国 ; 北村

“Future Subjects on the Production Technology of Stainless Steel” 及び “Development of the Japanese steel refining technology in these 10 years”について講演。その後、ステンレス鋼精錬技術に関し技術指導を行った。

**【研究活動報告】 基盤素材プロセッシング研究分野** (2008.4 ~ 2009.3)

教 授 : 北村信也  
 准 教 授 : 柴田浩幸  
 助 教 : 丸岡伸洋  
 助教(研究) : Farshid Pahlevani  
 技術補佐員 : Felicia Lazuarudi (~2008.10)  
                   小原 恵 (2008.11 ~)  
 大 学 院 生 :  
                   M2 歌川桂大、木村光一郎、武田真司、前山俊明、横山結花  
                   M1 小野慎平、原田晃史、堀田哲朗  
 客員教授 : D.G.C. Robertson (2008.9.1 ~ 12.31)  
 研究員 : Kristofer Malmberg (2008.7.1 ~ 11.30)

鉄鋼に代表されるベースメタル製造プロセスは、環境調和社会に向けた技術変革の時にある。本研究分野では、このベースメタルプロセッシング技術の新展開を支える基盤技術に関する研究活動を行っている。本分野では3月に3名の卒業生を送り出し、4月から新たに3名の学生が配属され、助教(研究)として Farshid Pahlevani 君が着任した。また、外国人客員教授としてアメリカ, Missouri University of Science & Technology の D.G.C Robertson 教授が4カ月、研究生としてスウェーデン, Royal Institute of Technology から Kristofer Malmberg 君が5か月、それぞれ滞在した。10月には技術補佐員の Felicia Lazuarudi さんが出産のため退職され、11月から小原恵さんが来られた。2008年の研究活動は以下のように概括される。

**1. マルチフェーズフラックスを用いた精錬プロセスの構築**

本研究は溶銑脱磷処理の反応効率を極限まで向上させることにより、スラグ発生量の低減を図るとともに、将来の劣質原燃料使用時へも対応できる精錬プロセスを構築する事を目標としている。脱磷スラグには磷酸を固溶できるダイカルシウムシリケート固相(C<sub>2</sub>S)が存在しているため、脱磷効率を上げるには、液相スラグからC<sub>2</sub>S相へ磷酸を移動させ、スラグ液相中の(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)濃度を低く維持することが重要である。本年は、固相の寄与を考慮した溶銑脱磷反応モデルを発展させ、温度依存性を考慮して転炉精錬への適用を図った(図1)。この成果は、日本鉄鋼協会

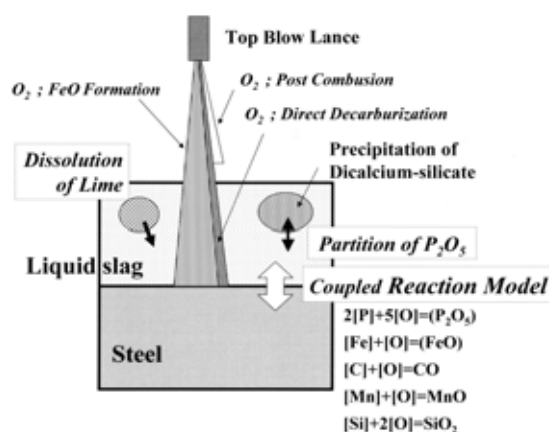


図1 転炉反応モデル

「マルチフェーズ利用による溶銑脱磷プロセスシミュレーション研究会」の基本モデルとして採用された。また、CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO<sub>x</sub>系での液相線組成と磷の固液間分配に関する知見を蓄積した。

## 2. 固体酸化物と液体スラグとの界面現象に関する研究

製鋼プロセスでは精錬剤として各種の固体酸化物を溶融スラグに添加している。反応を正しく理解し反応効率を高めるには、固体酸化物の溶解挙動と、それに伴う界面現象を把握することが重要である。本研究では、固体酸化物と液体スラグ間の物質移動速度と、その律速過程を解明することを目的としている。本年は、脱燐スラグとダイカルシウムシリケート固相間の燐の移動現象に関する研究を行ったが、図のように、燐の活量が固相 > 液相の場合には燐の移動が起こらないのに、固相 < 液相の場合には界面に反応層が生成することがわかった。この機構について引き続き検討するとともに、他の反応系への展開する。

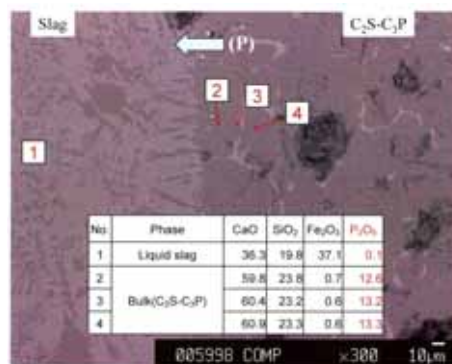


図 2 燐活量が固相 > 液相の時の界

## 3. 非金属介在物の固相内組織組成制御に関する研究

鋼の特性に作用する非金属介在物に関する研究は、これまで溶鋼中での非金属介在物の生成反応あるいは最終製品段階での非金属介在物の影響の調査が主流であった。しかし、実際の製造プロセスでは鋼は再加熱を受けてから圧延されることが多く、この過程での非金属介在物の挙動はほとんど研究されてこなかった。これまでの研究で、凝固後の固体のオーステナイト系ステンレス鋼中において、MnO-SiO<sub>2</sub>系介在物が、低Si濃度の場合にMnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物に熱処理により変化することが明らかになった。さらにFe - Cr系の合金においてCr、Si、Mn濃度を変化させたところ、Crが5%以上で、Siが0.2%以下の場合に前述の介在物の変化が起こることが明らかになった。また、Fe-Cr合金とMnO-SiO<sub>2</sub>系酸化物の拡散対を用いた実験から、本反応は酸化物とFe-Cr合金中のCr、Siの拡散に支配されていることが分かった。さらに、Sの影響やNb系酸化物について調査を実施している。

## 4. ベースメタルスラグからの有価元素リサイクル技術の研究

製鋼スラグにはマンガンやクロムといった有価元素が多く含まれているものの、それらは全く有効利用されていない。本研究は、スラグを資源と認識し、金属製錬技術を適用して有価元素を分離・回収する可能性を見極めることを目的としている。本研究の特徴はスラグを単純に還元するのではなく、一旦、FeS-MnS相を生成する点にあり、鉄やマンガンは硫化物を形成するがリン、クロムは硫化物を形成しないという化学的特性に着目し、非鉄製錬でマットと称される溶融硫化物相を生成させてリンとクロムをマンガンから完全に分離するものである。本年は、その基礎原理を確認するため、製鋼スラグの硫化処理によるマンガンの分配平衡測定の手続した。

## 5. 反応界面積の極大化による超高速精錬プロセスの追求に関する研究

スラグ-メタル間反応を高速化出来れば鋼の高度清浄化だけでなく、CaOの使用量およびスラグ排出量の削減が可能である。本研究ではメタルエマルジョンに着目し、スラグ中に溶鉄微粒子を懸濁することにより反応界面積増大化させることを目的とし、エマルジョン生成能の底吹きガス流量および各種物性値の寄与を検討した。そこでは電気炉内で低融点金属(鉛)および低融点スラグ(塩化物系溶融塩)を溶解し、下部からガス攪拌することでスラグ中のメタル懸濁粒子の評価を行った。本系で用いた溶融塩は水溶性で、水に溶かし、ろ過す

ることでメタル粒子を分離できるため、図 3 に示すメタル粒子を得ることに成功した。得られた粒子をデジタルマイクロスコープで観察、粒径測定した結果、底吹きガス流量とエマルジョン生成の関係には極大値が存在することが明らかになり、ガス流量が多ければ多いほどよいわけではないことが明らかになった。今後物性値を変化させた検討を行う予定である。

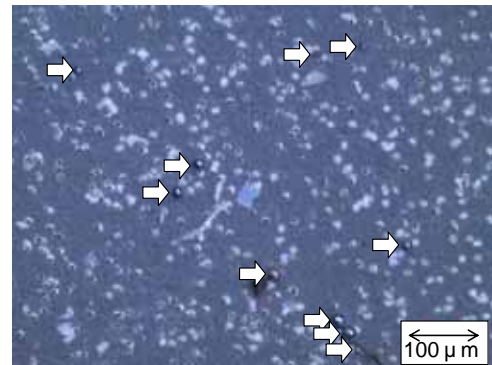


図 3 粒子のデジタルマイクロスコープ像

## 6. 無機材料の熱物性評価法の開発と測定

非常に高いガラス形成能を持つバルク金属ガラスの熱物性値は、その物質の本質的な特性の理解やさらには製造工程の最適化を進める上で大変重要であるにもかかわらず、輸送特性に関わる熱伝導率のデータはほとんど蓄積されていない。バルク金属ガラスの産業利用を進める上で、どのくらい大きなものが作製できるのかを伝熱シミュレーションにより評価する必要がある。この計算に不可欠な、Zr 基金属ガラスの熱伝導率を、レーザーフラッシュ法および、熱流速型示差走査熱量計を組み合わせ、ガラス状態、融体状態で評価した。また、輸送特性の発現の機構を調べるために電気抵抗率の測定も実施した。さらに、茨城大学 太田弘道教授と溶融酸化物の熱伝導率の測定用セルの改良や、AlGaN 単結晶薄膜の熱物性評価を実施している。

## 7. 水素還元雰囲気下における溶融酸化物からの固体鉄の生成および磷分配

現行の炭素を用いた鉄還元法(高炉)は炭素飽和であるため酸素ポテンシャルが低すぎ、P や Si などの不純物元素までもが還元されている。これに対し水素還元では酸素ポテンシャルを高く制御可能で、不純物含有量の少ない鉄を生成出来る可能性がある。炭素飽和鉄でないためその融点は高く固体鉄が得られるが、固体鉄への不純物元素の分配挙動は明確でない。そこで本研究では溶融酸化物からの固体鉄析出時の P, Mn および Si のメタル-スラグ間分配を測定し、不純物の少ない鉄を得られるスラグ組成、酸素分圧などの条件を調査する。溶融スラグに鉄箔を浸漬させ、平衡に達するまで保持後、取り出し急冷し、鉄およびスラグの成分分析を行う。本年は熱処理炉および酸素分圧調整、測定システムの立ち上げを行い、分配測定を開始した。

## 活動記録 [論文]

### 著書

Hiroyuki SHIBATA, Hiromichi OHTA, and Yoshio WASEDA

Thermal Diffusivity Measurements of Oxide and Metallic Melts at High Temperature by the Laser Flash Method, Chapter 5, High-Temperature Measurements of Materials edited by H.FUKUYAMA and Y.WASEDA, Springer, 2008, pp.85-108

### 一般論文

Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Ken-ichi Shimauchi and Shin-ya Saito

Importance of dicalcium silicate for hot metal dephosphorization reaction  
*La Revue de Métallurgie*, **105**(2008) pp.263-271.

Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka

Kinetic model of hot metal dephosphorization by liquid and solid coexisting slags,  
*Steel Research International*, **79**(2008) pp.586-590

J.Appelberg, K.Nakajima, H.Shibata, A.Tillander, P.Jonsson

In situ studies of misch-metal particle behavior on a molten stainless steel surface  
*Materials Science and Engineering A*, **495** (2008) p.p. 330-334

Yoshio Waseda, Ho-Sou Chen, Kallarackel Tohmas Jacob, Hiroyuki Shibata

On the Glass Forming Ability of Liquid Alloys.  
*Science and Technology of Advanced Materials*, **9**(2008), p.p.123003-023016

Kozo SHINODA, Hirotake HATAKEDA, Nobuhiro MARUOKA, Hiroyuki SHIBATA, Shinya KITAMURA and Shigeru SUZUKI

Chemical State of Chromium in CaO-SiO<sub>2</sub> Base Oxides Annealed under Different Conditions  
*ISIJ International*, **48**(2008), pp.1404-1408

Shin-ya KITAMURA, Hideki KURIYAMA, Nobuhiro MARUOKA, Katsunori YAMAGUCHI and Akira HASEGAWA

Distribution of Cobalt between MgO-saturated FeO<sub>x</sub>-MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> Slag and Fe-Cu-Co



Molten Alloy

*Materials Transactions*,49(2008),pp.2636-2641

**北村信也**、宮本健一郎、**柴田浩幸**、**丸岡伸洋**、松尾充高

マルチフェーズスラグによる溶銑脱燐モデルを用いた脱燐反応解析

*鉄と鋼*, 95(2009), pp.313-320

**島内謙一**、**北村信也**、**柴田浩幸**

CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグにおけるP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のダイカルシウムシリケートと液相スラグ間の固液分配

*鉄と鋼*, 95(2009), pp.229-235

J.Wilstrom, K.Nakajima, **H.Shibata**, A.Tilliander, P.Jonsson

In situ studies of agglomeration between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO inclusions at metal/gas, metal/slag interfaces and in slag

*Ironmaking and Steelmaking*, 35(2008), pp.589-599

**北村信也**、佐藤満、榊原瑞夫、埜上洋、長谷川晃

製銑プロセスでの微量放射化元素の挙動

*東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報*, 第 64 巻,第 1,2 号, - (2008.12)

**北村信也**、**柴田浩幸**

鉄鋼スラグからの合金元素回収に関する基礎検討

*東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報*, 第 64 巻,第 1,2 号, - (2008.12)

**D.G.C.Robertson**

The Kinetics of CO Formation During Coupled Reactions Involved in the Refining of Steel - Understanding G(CO)

*東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報*, 第 64 巻,第 1,2 号, - (2008.12)

## **国際会議論文集**

**Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, and Nobuhiro Maruoka**

Simulation Model of Dephosphorization by Liquid and Solid Coexisting Slag

*Proceedings of the 3rd International Conference of Process Development in Iron and Steelmaking, SCANMET III*, pp.283-294, Sweden, Luleå, MEFOS (2008.6)

**Nobuhiro Maruoka, Felicia Lazuardi, Toshiaki Maeyama, Hiroshi Nogami, G.S.Gupta, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura**

Influence of bottom stirring conditions on gas-liquid reaction rate

*Proceedings of the 3rd International Conference of Process Development in Iron and Steelmaking, SCANMET III*, pp.449-458, Sweden, Luleå, MEFOS (2008.6)

M.K.Mondal, **G.S.Gupta, S.Kitamura** and **N.Maruoka**

Fluid Dynamic Study of New Vacuum Degassing Process

*Proceedings of CHEMCA 2008*, pp.786-795, Australia, Brisbane, University of Queensland (2008.9)

**Hiroyuki SHIBATA, Yusuke WATANABE and Shin-ya KITAMURA**

Nucleation Site of Solid Steel from Molten Steel

*Proceedings of the 3rd International Symposium on Sustainable Materials Engineering*, pp.47-50, Japan, Sendai, IMRAM, Tohoku University (2008.10)

**Nobuhiro Maruoka, Hiroyuki Shibata**, Shigeru Ueda, Katsunori Yamaguchi and **Shin-ya Kitamura**

Modification of Stainless Steel Slag by Mixing the Nonferrous Slag

*Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ICS2008*, pp.140-143, Japan, Gifu, ISIJ (2008.10)

**Koichiro KIMURA, Hiroyuki SHIBATA, Tomoko TANAKA, Nobuhiro MARUOKA and Shin-ya KITAMURA**

Stability of Deoxidation Products in Si-Mn Deoxidized Stainless Steel

*Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ICS2008*, pp.449-452, Japan, Gifu, ISIJ (2008.10)

**Keita UTAGAWA, Kenichi SHIMAUCHI, Hiroyuki SHIBATA, Nobuhiro MARUOKA and Shin-ya KITAMURA**

Phosphorus Transfer between Liquid Slag and  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  Solid Solution

*Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ICS2008*, pp.586-589, Japan, Gifu, ISIJ (2008.10)

## Shin-ya KITAMURA

Optimization of slag composition in hot metal dephosphorization

*Proceedings of the 8th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, MOLTEN2009*, pp.586-589, Chile, Santiago,(2009.1)

## 解説記事等

### 北村信也

鉄鋼スラグの凝固組織制御による高機能無機材料の創製

ふえらむ,13(2008),p.244

### 柴田浩幸、北村信也、太田弘道

モールドフラックスを介した伝熱機構

日本学術振興会製鋼第19委員会凝固プロセス研究会,19委-12354,凝固プロセス 22,2008.5

### 鈴木茂、篠田弘造、畑田寛隆、丸岡伸洋、柴田浩幸、北村信也

クロムを含むCaO-SiO<sub>2</sub>系酸化物の化学状態分析

日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会,19委-12359,製鋼計測化学 26,2008.5

### 北村信也

介在物研究の動向と介在物分析のニーズ

日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会,19委-12377,製鋼計測化学 36,2008.10

## 活動記録 [国内学会発表]

### 一般講演

**柴田浩幸, 孫相漢, 張延玲, 葛西栄輝, 北村信也**

焼結鉍の見かけの熱拡散率の焼結化反応に伴う変化

日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会, 日本, 熊本, (2008.9.23-2008.9.25)

材料とプロセス, 21(2008), 753

**北村信也, 柴田浩幸, 丸岡伸洋, 宮本健一郎, 松尾充高**

マルチフェーズスラグによる溶銑脱燐モデルを用いた反応解析

日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会, 日本, 熊本, (2008.9.23-2008.9.25)

材料とプロセス, 21(2008), 791

**柴田浩幸, 北村信也, 太田弘道**

モールドフラックスを介した伝熱機構

日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会, 日本, 熊本, (2008.9.23-2008.9.25)

材料とプロセス, 21(2008), 818

**H.Shibata, Y.Watanabe and S.Kitamura**

Oxides as nucleation sites of solidifying steels

日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会, 日本, 熊本, (2008.9.23-2008.9.25)

材料とプロセス, 21(2008), 867

**柴田浩幸, 北村信也**

非金属介在物の加熱圧延による組成組織変化

日本鉄鋼協会第 157 回秋季講演大会, 日本, 東京, (2009.3.28-2009.3.30)

材料とプロセス, 22(2009), 250

**柴田浩幸, 木村光一郎, 北村信也**

Fe-Cr合金鋼におけるSi-Mn脱酸生成物の安定性に及ぼすCr濃度の影響

日本鉄鋼協会第 157 回秋季講演大会, 日本, 東京, (2009.3.28-2009.3.30)

材料とプロセス, 22(2009), 120

**丸岡伸洋, ラズアルディ・フェリシア, 北村信也, 柴田浩幸**

表面反応速度におよぼすスラグ相厚の影響

日本鉄鋼協会第 157 回秋季講演大会, 日本, 東京, (2009.3.28-2009.3.30)

## ポスターセッション

### 前山俊明

底吹きガスによるエマルジョン生成条件

日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会, 日本, 熊本, (2008.9.24)

### 武田真司

Zr 基バルク金属ガラスの輸送特性の評価

日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会, 日本, 熊本, (2008.9.24)

## 活動記録 [修士論文]

**歌川桂大**

製鋼スラグ中の固相 - 液相間での不純物の移動速度

**木村光一郎**

非金属介在物の加熱による固相内での組成変化

**武田真司**

Zr 基バルク金属ガラスの輸送特性

**前山俊明**

低融点金属 - 溶融塩系でのエマルジョン生成条件

## 活動記録 [講演会等]

昨年度よりベースメタル研究ステーションの正式な活動として「ベースメタル研究ステーションワークショップ」を開催している。これは、国内のベースメタルに関する研究が低調となっている状況をブレークスルーするため、所内外の研究者同士の自由な議論の場を提供し、課題の発掘や研究の高度化を図ることを目的としたものである。

運営は当研究室に加え、資源再生システム研究分野(中村研究室)の柴田悦郎助教、資源再生プロセス研究分野(葛西研究室)の村上太一助教、エネルギー変換システム研究分野(有山研究室)の植田滋助教を幹事とし、それぞれの専門分野を中心に4回/年を目標に開催する事とした。

2008年度は以下の講演会を行った。

### 第1回ベースメタル研究ステーションワークショップ

平成20年5月16日、於 東北大学多元物質科学研究所材料物性総合研究棟I大会議室、参加者数:24名

#### 主題： 廃棄物処理と資源リサイクル

企画担当:柴田悦郎(資源再生システム研究分野)

##### (1) RHFによる製鉄廃棄物処理と再利用

新日鐵 茨城哲治

製鉄プロセスで副生されるダストのリサイクル処理プロセスであるRHF(RHF:Rotary Hearth Furnace)の開発を行った。RHFは、従来リサイクルできなかった製鉄ダスト(酸化鉄や酸化亜鉛等)を還元ならびに脱亜鉛し、良質な高炉もしくは電気炉原料として再利用できるようにするリサイクル処理プロセスであり、その詳細な反応機構について明らかにした。

##### (2) 無機系廃棄物の無害化・安定化処理ならびに金属資源の回収

名古屋大学 佐野浩行

都市ごみ焼却灰・焼却飛灰等に対する、固体塩化剤を用いた"塩化揮発分離法"による重金属の分離・回収プロセス技術の開発を行った。揮発分離メカニズムの解明を行い、Pb、Zn、Cdが揮発分離可能なことが判明した。

##### (3) 亜鉛・鉛の選択的塩化揮発反応およびオキシクロライド化合物の生成挙動

東京大学 松浦宏行

焼却飛灰など酸化亜鉛や酸化鉛を含有した廃棄物の処理ならびに資源化に向けて、亜鉛と鉛の選択的塩化揮発反応の基礎的実験を詳細な条件化で行い、速度論的に解析した。その際、生成するオキシクロライド化合物の生成機構も明らかにした。

##### (4) 有機系廃棄物由来炭材の高機能化による酸化鉄還元反応の高速化

東北大学 植田 滋

高炉の還元材比低減を背景に、炭材と鉄鉱石粉を塊成化し、炭材のガス化反応と還元反応を近接場で行うことによって反応を加速する炭材内装鉱が注目されている。本研究では、バイオマス由来のチャーを炭材に用

いることによる反応速度向上を明らかにし、機構の解明を行った。

#### (4) 臭素系難燃プラスチックの熱分解と金属化合物の臭素化反応

東北大学 柴田悦郎

電気機器に含有される金属資源の回収ならびに環境リスクの低減のためにも、臭素系難燃プラスチックの分解処理が求められる。臭素系難燃プラスチックを熱分解する際、HBr が生成するため各種金属化合物の臭素化反応を把握することは、処理プロセスの効率化ならびに有価金属資源の揮発回収に向けて必要不可欠となる。臭素系難燃剤の熱分解機構ならびに分解生成した臭素化ガスと各種重金属酸化物との反応機構の解明を行った。

## 第2回ベースメタル研究ステーションワークショップ

平成20年6月26日、於 東北大学多元物質科学研究所素材研棟1号館2階交流スペース、参加者数:20名  
協賛 日本鉄鋼協会東北支部

### 主題 : Advanced Steelmaking Technology

企画担当:福山教授(窒化物センター)

#### (1) Computational Thermodynamics of Slag/Metal Reactions for Steelmaking

Pohang Institute of Technology Henri Gaye

製鋼スラグ/メタル間反応の解析用として IRSID で開発された熱力学データベースソフトウェア CEQCSI (Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry)について詳しい紹介がなされた。本ソフトウェアと計算流体力学、フェーズフィールドモデル、Ab-initio 計算、他の溶液モデルと組み合わせた利用や実際の製鋼プロセスデータの再現性について具体例を示しながら説明がなされた。また、他の熱力学ソフトウェア (FactSage, MPE) との比較がなされ、CEQCSI の優位性が示された。

#### (2) Characteristics of Dephosphorization with Slag Containing Mesoscopic Scale $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{CaO})$ Particles

IMRAM Tohoku University Ryo Inoue

スラグ融体/ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固体間にりん分配が存在し、スラグ融体中のFeO濃度が上昇するに伴ってりん分配比が上昇することを実験的に明らかにした。従来のスラグ融体/溶鋼間りん分配に加えてスラグ融体/ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固体間のりん分配を利用することにより、固液共存スラグ/溶鋼間りん分配は著しく上昇し、少ないスラグ原単位で溶鋼から効率的にリンを除去できることを示した。また、固液共存スラグ/溶鋼間界面でスラグ融体中のFeO濃度が急激に減少して固液共存スラグ側に  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 層が生成することにより、脱りん反応が停滞することを明らかにした。

#### (3) Modification of Stainless Steel Slag by Mixing the Nonferrous Slag

IMRAM Tohoku University Nobuhiro Maruoka

ステンレス精錬スラグ(以下SUSと略す)はダイカルシウムシリケート( $\text{C}_2\text{S}$ )を含有量するため粉化しやすく、資



源化の障害となっている。一方、非鉄精錬スラグ(以下NFSと略す)はPb, Znなどを含有しており、一部に重金属除去の問題がある。そこで特殊鋼と非鉄金属製錬の産業間リンクによるスラグ利材化プロセスを提案し、両スラグを混合することによる粉化抑制、有害金属の除去・希釈の可能性についての基礎的な検討を行った。その結果、SUSに重量比で20%程度のNFSを混合することで、粉化抑制の可能性を得た。また、混合することでNFS中のPb濃度が大きく低下することが判明した。

### 第3回ベースメタル研究ステーションワークショップ

平成20年7月4日, 於 東北大学多元物質科学研究所 事務棟大会議室, 参加者数 : 28名

#### 主題 : 製鉄工程のCO<sub>2</sub>排出削減へのアプローチ

企画担当; 村上太一(資源再生プロセス研究分野)

植田滋(エネルギー変換システム研究分野)

鉄鋼業は国内CO<sub>2</sub>発生の約14.6%を占め、製鉄工程が主要な排出源であることから、大幅なCO<sub>2</sub>削減を促進する革新的な製鉄プロセスの提案が急務である。そこで、新製鉄法のキーとなる反応である還元反応、ガス化反応および浸炭反応を極限まで低温・高速化させる可能性について最新の研究を紹介すると共に討議を行った。

#### (1) 高結晶水鉱石を利用した還元反応の低温高速化と制御

東北大学多元物質科学研究所 村上 太一

鉄鋼業は世界的な鉄鋼生産量の増加のもと、CO<sub>2</sub>の排出量削減のみならず、良質鉄鉱石資源の枯渇や原料価格高騰にも対応しなければならない難しい問題に直面している。このような課題を解決するためには、還元反応の低温化を実現することが有効な手段の一つと考えられ、その具体的な方法として炭材内装原料の使用が注目されている。本講演では、劣質鉱石に分類される結晶水含有量の多いマランバやピソライト鉱石を使用した炭材内装鉱に着眼し、鉱石特性が還元やガス化に与える影響を検討し、高結晶水含有鉱石の低温での還元・ガス化の優位性を報告し、高炉への適用の可能性などを議論した。

#### (2) 炭材と酸化鉄間の還元反応に対する残留揮発分の効果

大阪大学大学院工学研究科 小西 宏和

高炉内における熱保存帯温度低下と還元材比低減、さらには製鉄プロセスにおけるCO<sub>2</sub>排出量の削減を図るため、乾留時の最高温度を制御することで石炭チャーに揮発分を一部残留させた部分乾留チャーを使用した炭材内装鉱に着眼し、乾留温度と残留揮発成分や内装酸化鉄ペレットの還元特性の関係、更には炭材種が還元特性に及ぼす影響について報告し、そのメカニズムについて議論した。

#### (3) CO<sub>2</sub>削減のための炭材・鉱石近接配置の評価

東北大学多元物質科学研究所 植田 滋

高炉使用を想定した炭材内装塊成化物の簡便な反応モデルを構築し、高炉トータルモデルへの展開し、炭材内装塊成化物の評価を行うことを目的とする。これまでにモデルの基礎式となる微粉炭材のガス化速度の測定、炭材内装塊成化物の反応速度の実測を行いモデルの構築を進めてきた。本稿では炭材内装塊成鉱特有

の還元挙動のモデルの構築と実験による定量的検討について報告し、モデルと実験結果の整合性に関して議論を行った。

(4) 還元鉄の浸炭・溶融挙動に及ぼす炭材中固定結晶性の影響

九州大学大学院工学研究院 大野 光一郎

製鉄プロセスの中で最も高温を必要とする過程の一つは、還元鉄の溶融および脈石・灰分の滓化を伴う軟化・溶融過程である。この過程は高炉内の通気性を確保する重要な因子の一つであり、また低温・高速化を図ることはCO<sub>2</sub>排出削減につながる。そこで、本講演では還元された鉄と炭材との反応に着目し、CH<sub>4</sub>の熱分解で生成するカーボンブラックを用い、熱処理温度を変えることにより炭素の結晶性を制御し、その結晶性が浸炭・溶融に及ぼす影響について報告し、浸炭現象について議論した。

(5) 炭材内装原料におけるFe<sub>3</sub>C生成とその還元反応への影響

東北大学大学院工学研究科 三木 貴博

CO<sub>2</sub>排出量の削減が急務である製鉄プロセスにおいて、浸炭・溶融反応の低温化は非常に重要である。セメントは還元鉄の低融点化に寄与することが知られており、低温でセメントを生成させそれを高温まで残留させることが出来れば、浸炭・溶融反応の低温下に寄与できる。そこで、本講演では 500 ~ 1100Kの範囲でのセメント生成領域と安定性について報告し、浸炭・溶融への利用の可能性を議論した。

## 第4回 ベースメタル研究ステーションワークショップ

平成 20 年 10 月 15 日 , 於 東北大学多元物質科学研究所素材棟 2 号館ゼミ室 , 参加者数 : 約 15 名

### 主題 : 高速精錬に向けての基盤研究

企画担当 ; 北村教授(基盤素材プロセッシング研究分野)

(1) Computational Fluid Dynamic Study of New Vacuum Degassing Process

Indian Institute of Science G.S.Gupta

Recently, the demand of the steel having superior chemical and physical properties has increased for which the content of carbon must be in ultra low range. It has been claimed that using a new process, called REDA (Revolutionary Degassing Activator), one can achieve the carbon content below 10ppm in less time. Fluid flow phenomena affect the decarburization rate the most besides the chemical reaction rate. Therefore, momentum balance equations along with k-ε turbulent model have been solved for gas and liquid phases in two-dimension (2D) for REDA process. The fluid flow phenomena have been studied in details for this process by varying gas flow rate, depth of immersed snorkel in the steel, diameter of the snorkel and change in vacuum pressure. It is found that design of snorkel affects the mixing process of the bath significantly.

(2) Smelting and refining – faster, smoother, cheaper, safer

Missouri University of Science and Engineering D.G.C.Robertson  
(Visiting Professor of Tohoku University)

The purpose of research and development in pyrometallurgy is to achieve at least one of the goals mentioned

above. We can do so in a number of ways – through better kinetics, improved control, continuous processing, more efficient use of fuels, secure containment of molten phases, and lower emissions to the environment, to mention a few. This paper will review how basic research at the university can contribute to meeting these important goals, using examples mainly from work carried out by the author and his colleagues.

**第5回ベースメタル研究ステーションワークショップ**  
**共催：東北大学環境科学研究科，日本鉄鋼協会 資源エネルギーフォーラム**

平成 20 年 10 月 24 日，於 東北大学多元物質科学研究所材料物性総合研究棟，参加者数： 26名

**主題：最近の製鉄資源動向**

企画担当；葛西教授(資源再生プロセス研究分野)  
中野客員教授(環境科学研究科)

(1) 製鉄原料の利用技術の変遷

新日本製鐵(株) 稲角 忠弘

(2) 製鉄資源の現状と将来

新日本製鐵(株) 長野 研一

稲角氏と長野氏を講師としてお迎えし、日本鉄鋼業の資源事情変化とこれに伴う原料利用技術の変遷、鉄鉱石および石炭資源の現状と今後の資源需給動向を中心に、それぞれ詳しく解説して頂いた。また、講演後、両氏への質問および関連ディスカッションを行った。最近の世界的な鉄鋼需要の伸びに伴い、製鉄原料・資源供給の逼迫、価格の急上昇など顕著な変化がある中で、これまでの塊成化技術発展の経過、将来的に予測される鉄鉱石資源の性状変化などに関して自由に活発な意見交換が行われた。

**第6回 ベースメタル研究ステーションワークショップ**  
**第22回 日本鉄鋼協会東北支部 プロセス工学研究会**

平成 20 年 12 月 5 日，於 東北大学多元物質科学研究所材料物性総合研究棟，参加者数：約 50 名

**主題：Advanced Steel Refining Technology**

企画担当；北村教授(基盤素材プロセッシング研究分野)

(1) The computation of the kinetics of reactions between multiple phases

Missouri University of Science and Engineering D.G.C.Robertson  
(Visiting Professor of Tohoku University)

A method is described for the calculation of the kinetics of reactions between multiple phases, for example

metal/slag and metal/slag/gas reactions. Equilibrium is assumed to occur at the interface between each phase and free energy minimizer (FEM) software is used to compute that equilibrium. The transport of material to each interface is assumed to be determined by convective mass transfer/surface renewal. The fluxes to and from the interfaces, and the amounts of each phase, are represented as flows of material in a flow sheet. Therefore software designed for flow sheet simulation (such as METSIM) can be used to represent the whole process – for example the BOF – in which the phases and reactions are occurring. This software already provides a database of the properties of the reacting component, and all the facilities need to compute the heat and mass balance for the overall process – whether it is steady-state or dynamic.

## (2) Recent development of steelmaking process in POSCO

POSC, Korea Shim Sang Chul

韓国で最大の鉄鋼メーカーである POSCO は 1973 に設立後着実な進歩を遂げ、2007 は 31 百万トンを越える生産となった。現在の精錬分野での開発課題は、溶銑予備処理では蛍石を使わない環境調和プロセス、転炉では蛍石を使わない操業とランスデザイン、2 次精錬では処理時間短縮、RH+VTD プロセスによる高級鋼製造、RH 下降管ガス吹き込みによる高純度鋼溶製、スチールコード製造にある。本講演では現在の開発状況を紹介した。今後は、低価格原料の使用、プロセスの同期化、無欠陥鑄片、自動化、品質予測、環境調和が課題である。

## (3) 日本における製鋼技術の最近 10 年間の進歩

東北大学多元物質科学研究所 北村信也

我が国ではこの 10 年間に激しい経済状況の変動があったが、それに対応するため、精錬プロセスでは多くの技術が開発された。大別すると、高級鋼製造に対応するための溶銑予備処理、真空精錬技術、生産量変動に対応するための鉄源製造技術、環境問題に対応するためのダスト等のリサイクル技術になる。本報告では、この中の代表的なプロセスを紹介した。今後は、生産量の大きな変動にも耐えられるプロセス、高級鋼を大量に低コストで製造する技術、環境調和が課題である。

## (4) 転炉型溶銑脱磷プロセスの改善

新日本製鉄 小川雄司

溶銑脱磷は開発当初はトピードカーでフラックスインジェクションを用いて行われていたが、蛍石の使用が規制されてから、転炉を用いた、より低い塩基度で高い酸素ポテンシャルのスラグによる精錬が主流となっている。本講演では、転炉型溶銑脱磷で、スラグ遮断により酸素ガスを溶銑に直接と接触させないことで酸素ポテンシャルを増大させる技術、ダイカルシウムシリケートへ磷酸を固溶させることで脱磷効率を向上させる技術などが紹介された。

## (5) 高効率溶銑脱硫技術の開発

JFE スチール 菊池直樹

製品品質から要求される硫黄濃度が益々低下してきたため、極低硫鋼を効率的に大量溶製できる機械攪拌式脱硫プロセスが注目されている。このプロセスでは、攪拌羽根で形成される渦の深さが重要であり、渦深さが羽根の下端まで到達した場合に精錬剤の巻き込みが開始され、反応効率が急激に向上する。また、酸素ポテンシャル制御も重要でプロパン吹き付けが効果的である。本報告では、上記の事項に対する、基礎実験結果

と実機への適用結果が紹介された。

#### (6) 転炉高速吹錬用ランスの開発

住友金属工業 宮田政樹

高速で転炉脱炭を行うためには、スピittingを抑制する必要がある。本報告では、水モデルと動圧測定を、通常の10度(噴出角)及び15度の4孔ノズルと、12度と24度の2種類の角度を持つ6孔ノズルに対して行った。その結果、2種類のノズル径を適正にすることでスピittingが抑制できることがわかり、溶鉄脱炭に適用した結果でも、大きな低減効果を得た。

#### (7) ステンレス鋼精錬技術の改善

大同特殊鋼 羽田俊一

ステンレス鋼溶製には脱炭中のクロム酸化損失を抑制することが重要である。このため、AODプロセスでの脱炭において、低炭素領域で容器を真空に減圧する、AOD-VCRプロセスが開発された。本発表では、その原理を紹介し、高炭素域で吸収された窒素が真空処理で除去される機構について論じた。

#### (8) VODにおけるREM添加高Al含有フェライト系ステンレス鋼の精錬

日新製鋼 香月淳一

自動車排気ガス清浄化に使われる表記ステンレス鋼は、鑄造時にMgガス起因のブローホールが生成しやすい問題がある。これに対して、スラグ組成を制御し、(MgO)活量が低く粘性が高い組成を選択することでMgの還元を抑制することができた。

#### (9) 製鋼反応のモデリング

早稲田大学理工学研究院 伊藤公久

製鋼反応は高温のため一般的に化学反応速度は律速過程にならず物質移動が律速する場合が多い。本報告では、新しい試みとして、マクロスケールのモデリングに対して混合エントロピーの考え方を適用した手法、メゾスケールのモデリングに対して粒子法を適用した例を紹介した。両方法とも実験結果と良い対応が得られ、特に粒子法では、液体浴に液体ジェットが衝突するといった、大きな変形が表面で生じる場合への適用が可能であり、今後の発展が期待できる。

#### (10) 高合金鋼の脱酸平衡

東北大学工学研究科 三木貴博

Fe-Ni合金でのAl脱酸平衡を、化学平衡法を用い1873,1973Kで決定した。また、Fe-40%Niで $Al_2O_3$ と $FeO \cdot Al_2O_3$ が共存する条件を明らかにした。この結果に基づき、 $Al_2O_3$ 又は $FeO \cdot Al_2O_3$ とAl、酸素との平衡関係を、Darkenの2乗式と、Redlich-Kister型多項式で整理した。

#### (11) 製鋼プロセスに関わる高温物性値の評価

大阪大学工学研究科 田中敏宏

イオン性融体の表面張力を熱力学モデルで評価した。アルカリハライド系融体では、カチオンが共通の系では組成に比例した変化があり、アニオンが共通の系では大きく凹型に変移するが、この特徴を記述できた。この他に、融体の粘性を物理モデル、及び、ニューラルネットワークを用いて評価した例も紹介する。

## [Research Activities]

### **KITAMURA Laboratory (2008.4–2009.3)**

#### **Base Materials Processing Research Field Research Center for Sustainable Materials Engineering**

The production processes of base materials, such as iron- and steel-making processes, belong to an age of technical innovation toward an eco-friendly society. To support this innovation, fundamental studies are being conducted in our laboratory.

Dr. Farshid Pahlevani joined our laboratory as an Assistant Professor (Research) in April. He is Iranian and employed as a Postdoctoral Fellow to develop a simulation model of hot metal dephosphorization. Further, three new students of the Masters course—Mr. Shinpei Ono, Mr. Akifumi Harada, and Mr. Tetsuro Hotta—joined us. Mr. Kristofer Malmberg stayed with us for 5 months since July 2008 as a visiting researcher. He is Swedish and a student of the Masters course at the Royal Institute of Technology. He has investigated the interaction of inclusion and solidification shell using the confocal scanning laser microscope. Dr. David G.C. Robertson, Professor of Missouri University of Science & Technology, stayed with us for 4 months since September as a Visiting Professor. He is famous as the developer of the coupled reaction model and has provided us with many results through lectures on the modeling of the refining reaction, discussion with staff, and guidance to the students. In October, Ms. Fericia Murai Lazuarudi retired, and on December 17, she gave birth to a cute baby girl. Ms. Megumi Obara was employed from November to support the general affairs of the laboratory. In March this year, four of our students— Mr. Keita Utagawa, Mr. Koichiro Kimura, Mr. Shinji Takeda, and Mr. Toshiaki Maeyama—graduated and started their new careers.

This was the fourth year after the opening of this laboratory, and active research was carried out in this year. The simulation model of hot metal dephosphorization using multiphase slag was adopted as the basic model of the research project of the Iron & Steel Institute of Japan (ISIJ). This project was commenced in April for developing an industry-applicable model. Further, the research project of the ISIJ, entitled “The Structure and Composition Change of Non Metallic Inclusions in Solid Iron” was commenced this year. This project was proposed by our group, and Professor Kitamura was designated as its leader.

The research activities of this year are summarized as follows:

#### **1. Improvement in Reaction Efficiency by use of Multiphase Slag**

**[Prof. Shibata & Prof. Kitamura]**

This research was aimed at establishing a highly efficient dephosphorization process that can be used to decrease slag generation, by increasing the reaction efficiency to the maximum level. Further, it can

satisfy the requirements of an efficient refining process by using low-quality raw materials in the future.

### 1.1 Mass Transfer of Impurities between Solid Oxide and Liquid Slag (Mr. Utagawa; M2)

A solid solution of dicalcium silicate ( $C_2S$ ) and tricalcium phosphate ( $C_3P$ ) was prepared by a sintering method. The rod-shaped sintered solid solution was dipped into molten slag saturated with the same solid solution, and the interface was observed. When the activity of  $P_2O_5$  in liquid was greater than that in the solid solution, the transfer of  $P_2O_5$  from the liquid slag to the solid solution and the melting of a part of the solid solution were observed. In contrast, when the activity of  $P_2O_5$  in the liquid slag was lesser, the transfer of  $P_2O_5$  from the solid solution to the liquid slag was not observed (Figure 1).

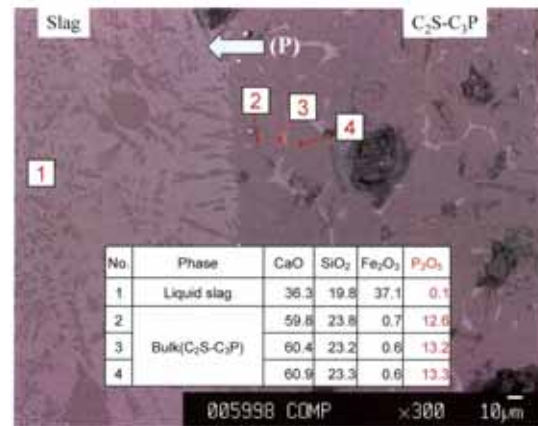


Fig.1 Example of interface between solid solution and liquid slag.

### 1.2 Simulation Model of Hot Metal Dephosphorization by Multiphase Slag (Dr. Pahlevani; PD)

Most of the dephosphorization slag is saturated with the dicalcium silicate ( $C_2S$ ) phase in which  $P_2O_5$  can be dissolved. A kinetic model of dephosphorization by considering the effect of the solid phase in the slag was developed. The application of this model to the BOF steelmaking process was established. An outline of the model is illustrated in Figure 2. This model was selected as the basic model of the ISIJ Project and rewritten using C++ to shorten the calculation time.

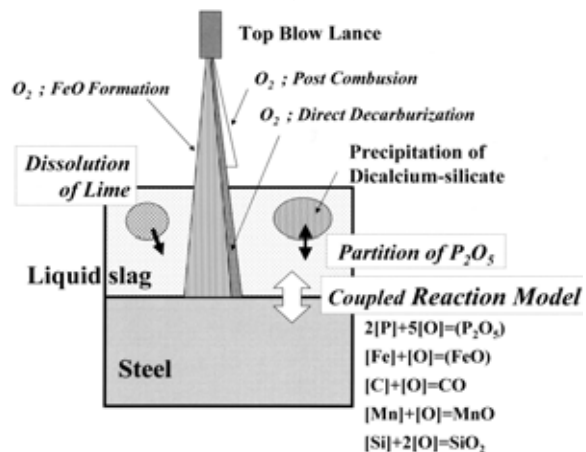


Fig.2 Outline of dephosphorization model for calculating BOF steelmaking reactions.

### 1.3 Distribution of $P_2O_5$ between Solid Solution and Liquid Slag (Dr. Pahlevani; PD)

When the solid solution was precipitated from the liquid slag by the decrease in temperature,  $P_2O_5$  was distributed between the solid solution and the liquid slag. The distribution ratio was already measured in the slag of a  $CaO-SiO_2-P_2O_5-Fe_2O_3$  system, and a good relation of the distribution ratio with (T.Fe) in the slag was observed (Figure 3). The measurement of the system in which FeO was used as an iron oxide was performed.

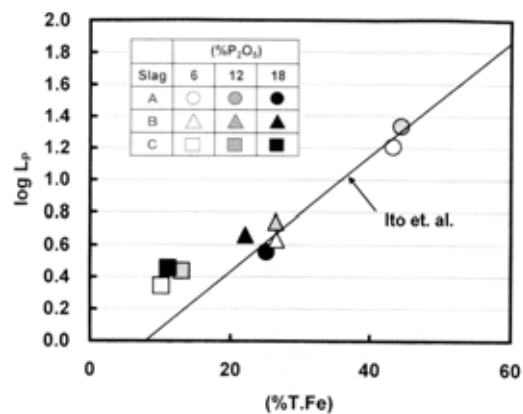


Fig.3 Relation between distribution ratio and T.Fe for  $CaO-SiO_2-P_2O_5-Fe_2O_3$  system.

## 2. Separation and Recovery of Rare Metals from By-product of Steelmaking Process

[Prof. Shibata & Prof. Kitamura]

### **2.1 Recovery of Manganese from Steelmaking Slag using Sulfuration [Mr. Hotta (M1)]**

Steelmaking slag contains many valuable elements such as manganese and chromium. The purpose of this research was to investigate the possibility of recovering these elements using pyrometallurgical technologies. As phosphorus is distributed in the metal phase by a simple reduction technology, it is difficult to use the recovered metal. To separate phosphorus from manganese, the technique of sulfurating the slag and forming a FeS-MnS matte was proposed. The experimental equipment to measure the distribution of manganese between the slag and the matte was installed.

## 3. Process Design of Highly Efficient Reactors by Enlargement of Reaction Interface

[Prof. Maruoka & Prof. Kitamura]

An improvement in the reaction rate can cause an increase in the productivity of high-grade steel and a decrease in heat loss during the treatment. The rate-controlling step of the reaction is different in each treatment. In this research, technologies for increasing the interfacial area of the reaction and the dissolution rate of lumpy materials in slag were investigated.

### **3.1 Evaluation of Reaction Rate at Bath Surface in Gas-liquid Reaction System [Ms. Razuarudi-Murai]**

The influence of bottom bubbling on the surface reaction rate was evaluated by the measurement of the oxygen removal rate in a water model. As illustrated in Figure 4, it was found that the measured volumetric rate constants of the surface reaction were closely related to the plume eye area. To evaluate the surface reaction rate at the plume eye area to that at another area separately, the entire surface except for the plume eye region was covered by styrene and the reaction rate was measured. The thickness of styrene on the surface was changed to evaluate the reaction rate at the plume eye.

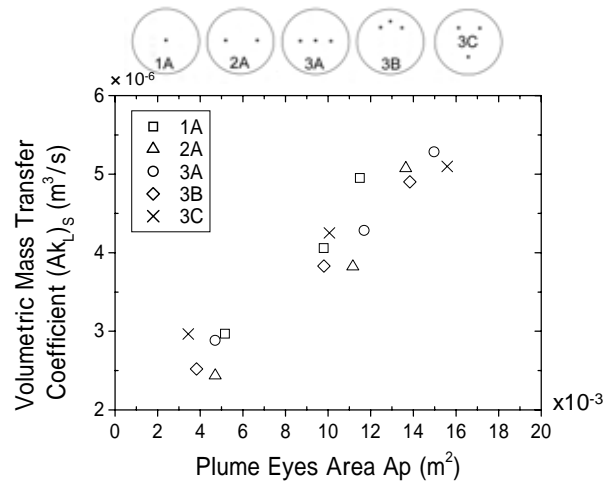


Fig.4 Relation between surface reaction rate and plume eye area.

### **3.2 Condition for Forming Metal Emulsion by Bottom Bubbling [Mr. Maeyama(M2)]**

To increase the interfacial area by the formation of metal particles suspended in the slag phase (called metal emulsion), the influence of the bubbling gas flow rate and the physical and chemical properties of the metal and slag phases on the emulsion formation behavior were investigated. An experimental method using lead as the metal phase and slag as the slag phase was established. As salt can be dissolved in water,



suspended lead particles can be separated in this system. By applying a special method for suppressing the formation of hydrate, many lead particles were observed, as shown in Figure 5.

### 3.3 Dissolution Rate of Lumpy Oxide in Molten Slag [Prof. Maruoka]

To determine the dissolution rate of fluxes such as lime, dolomite, and silica in molten slag, lumpy fluxes used in industry were added to the molten slag. The dissolution rate was evaluated on the basis of the composition change in the slag. The experimental procedure was established.

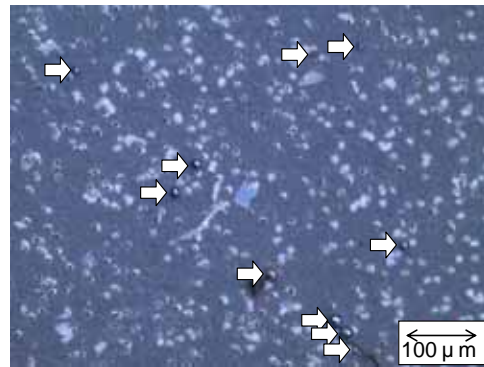


Fig.5 Optical microscope image of collected metal particles suspended in salt.

## 4. Effect of Non-metallic Inclusions on Kinetics of Solidification, Phase Transformation, and Precipitation in Steel

[Prof. Shibata & Prof. Kitamura]

### 4.1 Change in Oxide & Sulfide Composition by Heat Treatment [Mr. Kimura (M2) & Mr. Harada (M1)]

Recently, it has been reported that both the composition and the distribution of oxides change during annealing of austenitic stainless steel. This research was aimed at elucidating the possibility of applying this phenomenon to material design. The change in oxide composition by the heat treatment of a Fe-Cr alloy and the influence of Cr, Si, and Mn contents on this behavior were observed. From the observation carried out using a field-emission-type scanning electron microscope, the precipitation of the MnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase from the MnO-SiO<sub>2</sub> inclusion phase by the heat treatment was observed as shown in Figure 6. Rods of MnO-SiO<sub>2</sub> oxide and steel were contacted at 1673 K for 2 h under high compression pressure. At the interface, the composition gradient was observed in steel and in the MnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase formed in the oxide phase.

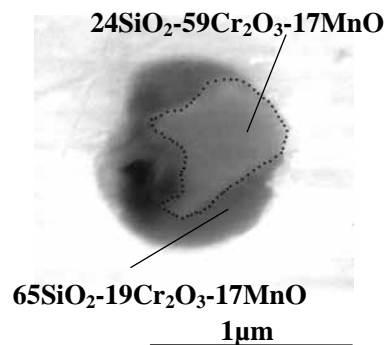


Fig.6 Typical inclusion after heating at 1473K for 5 min, which was MnO-SiO<sub>2</sub> before heating.

The influence of the composition change on the precipitation behavior of MnS in the oxide was also investigated.

### 4.2 Interaction between Nonmetallic Inclusions and Solidification Shell [Mr. Malmberg (KTH, Visiting Researcher)]

During the solidification of steel, some kinds of inclusions are trapped by the solidification shell, but the others are pushed out. To elucidate this phenomenon, the solidification front of steel with various deoxidation methods was observed by confocal scanning laser microscopy.

#### **4.3 Heterogeneous Nucleation of Iron-based Alloy [Prof. Shibata]**

For obtaining a suitable steel structure, it is of importance to control the nucleation site of steel during solidification. Nonmetallic inclusions are required as nucleants in the case of steels. In this research, the contact angle between pure molten iron and several single-crystal oxides and its relation with supercooling behavior were evaluated by using a sessile drop technique under a precisely controlled oxygen pressure. It was elucidated that the change in the impurity content of a liquid droplet by the formation of a reaction layer had a large influence on the supercooling behavior. Further, this year, the future research plan was discussed.

### **5. Development of Technique for Measurement of Thermal Properties of Advanced Materials [Prof Shibata]**

#### **5.1 Transport Properties of Zr-based Bulk Metallic Glass [Mr. Takeda (M2)]**

Using the laser flash technique, the thermal diffusivity of Zr-based metallic glass was measured in a wide temperature range, i.e., in the solid state from room temperature to near the melting temperatures and the liquid state. In addition, the density, specific heat, and electric conductivity of the glass were measured. On the basis of these results, the critical cooling rate and maximum diameter of the specimen for forming metallic glass were evaluated.

### **6. Green Iron- and Steelmaking Technology [Prof. Maruoka & Prof. Kitamura]**

#### **6.1 Direct Formation of High Purity Solid Steel by Hydrogen Gas [Mr. Ono (M1)]**

Because of the extremely low oxygen potential, impurities such as phosphorus and silicon are also reduced by the blast furnace process. On the contrary, reduction by hydrogen can possibly result in the production of high purity steel directly, as the oxygen potential can be controlled. In this research, distributions of phosphorus, manganese, and silicon between molten slag and solid steel were investigated. The equipment was installed and the experimental method was established.

#### **6.2 Reduction in Radioactive Waste by Low Activation Steel [Prof. Kitamura]**

Whenever a nuclear power plant is shut down, large amounts of steel scraps are generated. Since these scraps are radioactive wastes with low energy levels, their disposal incurs a very high cost. Such scraps can be recycled and used by decreasing the amount of radioactive elements in the steel scraps. The distribution ratio of cobalt between slag and metal was investigated, and low temperature and low basic slag were found to exhibit a high distribution ratio. This year, the project was summarized and the next step was discussed.

#### **6.3 Utilization of Stainless Steel Slag by Mixing with Nonferrous Slag [Prof. Maruoka]**

The dusting behavior of slag generated by the stainless steel refining process, which is caused by the phase transformation of dicalcium-silicate during cooling, is one of its disadvantages for the utilization of stainless steel slag. On the other hand, in some cases, the slag generated by nonferrous smelting contains heavy metals. The aim of this research was to develop a novel technology for utilizing slag generated by

the industrial linkage of ferrous and nonferrous metallurgies. Basic researches on the dusting behavior of slag and the distribution behavior of heavy metals between slag and metal phases have been conducted. This year, another method for utilizing nonferrous slag in the steelmaking process was discussed.

## Academic Staffs

### **Dr. Shinya KITAMURA (Professor)**

- 1978 Graduated from the Dept. of Material Science, Faculty of Eng. Tohoku Univ.
- 1980 Joined Nippon Steel Corp., Yawata R&D Lab.
- 1991 Awarded Dr. of Engineering from Kyushu Univ.
- 1993 Transferred to Steelmaking Process Research Lab., Technical R&D Div.
- 2001 Transferred to Hikari R&D Lab. (General manager)
- 2003 Joined Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp. (Head of R&D center)
- 2005 Joined Tohoku Univ. Institute of Multi-disciplinary Research for Advanced Materials. (Professor)

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), The Japan Institute of Metals (JIM), The mining and Materials Processing Institute of Japan (MMIJ), Association for Iron & Steel Technology (AIST)

### **Dr. Hiroyuki SHIBATA (Associate Professor)**

- 1987 Graduated from the Dept. of Material Processing, Faculty of Eng. Tohoku Univ.
- 1993 Completed Doctoral Degree Program, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., and awarded Doctoral Degree of Engineering (Tohoku University)
- 1993 Research Associate, Institute of Advanced Materials Processing, Tohoku University
- 2002 Visiting Researcher, Center for Iron and Steel Research, Carnegie Mellon University
- 2003 Promoted as a Lecturer, Tohoku University
- 2006 Promoted as a Associate Professor, Tohoku University

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), The Japan Institute of Metals (JIM)

### **Dr. Nobuhiro MARUOKA (Assistant Professor)**

- 2001 Graduated from Osaka Prefecture University (Dept. of Chemical Engineering)
- 2003 Completed Master's Degree Program, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
- 2006 Completed Doctoral Degree Program, Graduate School of Engineering, Hokkaido University
- 2006 Awarded Doctoral Degree of Philosophy (Hokkaido University)
- 2006 Research Associate, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), The Society of Chemical Engineers, Japan (SCEJ), The Japan Institute of Energy (JIE)

**Dr. Farshid PAHLEVANI (Assistant Professor (Research))**

- 2001 Graduated from Department of material and metallurgy Faculty of engineering, University of Tehran, Iran.
- 2003 Completed Master's Degree Program, Graduate School of Engineering, University of Tehran, Iran.
- 2007 Completed Doctoral Degree Program, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., and awarded Doctoral Degree of Engineering (Tohoku University), Japan.
- 2007 Postdoctoral fellow, Graduate School of Engineering, Tohoku University.
- 2008 Assistant Professor (Research), Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University.

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), Japan foundry society (JFS).

**Students**

**Master course students**

**2nd year**

**Mr. Keita Utagawa**

**Mr. Koichiro Kimura**

**Mr. Shinji Takeda**

**Mr. Toshiaki Maeyama**

**1st year**

**Mr. Shinpei Ono**

**Mr. Akifumi Harada**

**Mr. Tetsuro Hotta**

**Ms. Yuka Yokoyama**

## ***Book***

**Hiroyuki SHIBATA**, Hiromichi OHTA, and Yoshio WASEDA

Thermal Diffusivity Measurements of Oxide and Metallic Melts at High Temperature by the Laser Flash Method, Chapter 5, High-Temperature Measurements of Materials edited by H.FUKUYAMA and Y.WASEDA, Springer, 2008, pp.85-108

## ***Research Articles***

**Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Ken-ichi Shimauchi and Shin-ya Saito**

Importance of dicalcium silicate for hot metal dephosphorization reaction  
*La Revue de Métallurgie*, **105**(2008) pp.263-271.

**Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka**

Kinetic model of hot metal dephosphorization by liquid and solid coexisting slags,  
*Steel Research International*, **79**(2008) pp.586-590

J.Appelberg, K.Nakajima, **H.Shibata**, A.Tillander, P.Jonsson

In situ studies of misch-metal particle behavior on a molten stainless steel surface  
*Materials Science and Engineering A*, **495** (2008) p.p. 330-334

Yoshio Waseda, Ho-Sou Chen, Kallarackel Tohmas Jacob, **Hiroyuki Shibata**

On the Glass Forming Ability of Liquid Alloys.  
*Science and Technology of Advanced Materials*, **9**(2008),p.p.123003-023016

Kozo SHINODA, Hirotake HATAKEDA, **Nobuhiro MARUOKA, Hiroyuki SHIBATA, Shinya KITAMURA** and Shigeru SUZUKI

Chemical State of Chromium in CaO-SiO<sub>2</sub> Base Oxides Annealed under Different Conditions  
*ISIJ International*, **48**(2008), pp.1404-1408

**Shin-ya KITAMURA, Hideki KURIYAMA, Nobuhiro MARUOKA,** Katsunori YAMAGUCHI and Akira HASEGAWA

Distribution of Cobalt between MgO-saturated FeO<sub>x</sub>-MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> Slag and Fe-Cu-Co Molten Alloy

*Materials Transactions*, 49(2008), pp.2636-2641

**Shin-ya KITAMURA**, Ken-ichiro MIYAMOTO, **Hiroyuki SHIBATA**, **Nobuhiro MARUOKA** and Michitaka MATSUO

Analysis of dephosphorization reaction using a simulation model of hot metal dephosphorization by multiphase slag. (Japanese)

*Tetsu-to-Hagane*, 95(2009), pp.313-320

**Ken-ichi SHIMAUCHI**, **Shin-ya KITAMURA** and **Hiroyuki SHIBATA**

Distribution of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> between solid dicalcium silicate and liquid phases in CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag (Japanese)

*Tetsu-to-Hagane*, 95(2009), pp.229-235

J.Wilstrom, K.Nakajima, **H.Shibata**, A.Tilliander, P.Jonsson

In situ studies of agglomeration between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO inclusions at metal/gas, metal/slag interfaces and in slag

*Ironmaking and Steelmaking*, 35(2008), pp.589-599

**Shin-ya Kitamura**, Mitsuru Sato, Mizuo Sakakibara, Hiroshi Nogami and Akira Hasegawa  
Behavior of Radioactive Elements in Ironmaking Process (Japanese)

*Bulletin of the Advanced Materials Processing Building*, IMRAM, Tohoku University, 64(2008), pp.

**Shin-ya Kitamura** and **Hiroyuki Shibata**

Basic Study on Recovery of Alloying Elements from Steelmaking Slag (Japanese)

*Bulletin of the Advanced Materials Processing Building*, IMRAM, Tohoku University, 64(2008), pp.

**D.G.C.Robertson**

The Kinetics of CO Formation During Coupled Reactions Involved in the Refining of Steel - Understanding G(CO)

*Bulletin of the Advanced Materials Processing Building*, IMRAM, Tohoku University, 64(2008), pp.

## *Proceedings of International Conferences*

### **Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, and Nobuhiro Maruoka**

Simulation Model of Dephosphorization by Liquid and Solid Coexisting Slag  
*Proceedings of the 3rd International Conference of Process Development in Iron and Steelmaking, SCANMET III*, pp.283-294, Sweden, Luleå, MEFOS (2008.6)

### **Nobuhiro Maruoka, Felicia Lazuardi, Toshiaki Maeyama, Hiroshi Nogami, G.S.Gupta, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura**

Influence of bottom stirring conditions on gas-liquid reaction rate  
*Proceedings of the 3rd International Conference of Process Development in Iron and Steelmaking, SCANMET III*, pp.449-458, Sweden, Luleå, MEFOS (2008.6)

### **M.K.Mondal, G.S.Gupta, S.Kitamura and N.Maruoka**

Fluid Dynamic Study of New Vacuum Degassing Process  
*Proceedings of CHEMCA 2008*, pp.786-795, Australia, Brisbane, University of Queensland (2008.9)

### **Hiroyuki SHIBATA, Yusuke WATANABE and Shin-ya KITAMURA**

Nucleation Site of Solid Steel from Molten Steel  
*Proceedings of the 3rd International Symposium on Sustainable Materials Engineering*, pp.47-50, Japan, Sendai, IMRAM, Tohoku University (2008.10)

### **Nobuhiro Maruoka, Hiroyuki Shibata, Shigeru Ueda, Katsunori Yamaguchi and Shin-ya Kitamura**

Modification of Stainless Steel Slag by Mixing the Nonferrous Slag  
*Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ICS2008*, pp.140-143, Japan, Gifu, ISIJ (2008.10)

### **Koichiro KIMURA, Hiroyuki SHIBATA, Tomoko TANAKA, Nobuhiro MARUOKA and Shin-ya KITAMURA**

Stability of Deoxidation Products in Si-Mn Deoxidized Stainless Steel  
*Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ICS2008*, pp.449-452, Japan, Gifu, ISIJ (2008.10)

### **Keita UTAGAWA, Kenichi SHIMAUCHI, Hiroyuki SHIBATA, Nobuhiro MARUOKA**



**and Shin-ya KITAMURA**

Phosphorus Transfer between Liquid Slag and  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  Solid Solution  
*Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ICS2008*, pp.586-589, Japan, Gifu, ISIJ (2008.10)

**Shin-ya KITAMURA**

Optimization of slag composition in hot metal dephosphorization  
*Proceedings of the 8th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, MOLTEN2009*, pp.586-589, Chile, Santiago,(2009.1)

***Master Theses***

**Keita UTAGAWA**

Transfer Rate of Impurities between Solid and Liquid Phase in Steelmaking Slag

**Koichiro KIMURA**

Composition Change of Non-metallic Inclusions by Heat Treatment in Solid Phase

**Shinji TAKEDA**

Transport properties of Zr-based bulk metallic glasses

**Toshiaki MAEYAMA**

Conditions of Emulsion Formation in Lead - Molten Salt System