

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20479

研究課題名（和文）電炉における溶融金属の窒素吸収挙動の解明

研究課題名（英文）Elucidation of Nitrogen Absorption in Molten Metals in Electric Furnaces

研究代表者

宗岡 均（Muneoka, Hitoshi）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：50908803

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：カーボンニュートラル達成に向けた製鉄プロセスの抜本的転換（高炉法 電炉法）に向けて、アーク/溶鉄界面の窒素吸収現象についての基礎的測定を実施した。まず、高温炉内に、アーク制御系、光学測定系、試料採取機構等を導入した独自の実験系を構築した。その結果、窒素系活性種がアークの発光領域外にも広がることがわかった。また発光種やアーク温度分布が周囲温度によって異なり、周囲温度が高温の場合の方がむしろ陽極（溶鉄）側でのアークの緊縮が強く働く可能性を示した。このように、本研究で構築した実験系を用いた高温実験の有用性を示すとともに、今後窒素吸収現象の解明に必要な、溶鉄上のアークの基礎的知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本で最大のCO2排出源となっている鉄鋼業のカーボンニュートラル達成に向けて、製鉄プロセスの抜本的転換（高炉法 電炉法）が重要であり、その実現のために、本研究で対象としたアーク/溶鉄界面の窒素吸収現象の解明が求められている。本研究は本現象の基礎的知見を明らかにしたものであり、特に炉内の温度をアークとは独立して制御することで周囲温度がアークの広がりを与える影響を測定できた。これは、アーク溶接等の他分野における室温環境での研究と、本研究で主眼とする電炉内の高温環境におけるアーク研究を橋渡しするものである。

研究成果の概要（英文）：We have conducted basic measurements of nitrogen absorption phenomena at the arc/molten iron interface, which is important for a drastic change in the ironmaking process (from the blast furnace to the electric arc furnace) toward carbon neutrality. An original experimental system was constructed in a high-temperature furnace with an arc control system, optical measurement system, and sampling mechanism. As a result, it was found that nitrogen-based active species spread outside the emission region of the arc. It was also found that the emitting species and arc temperature distribution varied depending on the ambient temperature, and it was shown that arc strain on the anode (molten iron) side may be stronger when the ambient temperature is higher. Thus, we demonstrated the usefulness of the high-temperature experiments and obtained basic knowledge of arcs on molten iron, which is necessary for clarifying nitrogen absorption phenomena in the future.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：鉄鋼精錬 電気炉製鋼 アークプラズマ 窒素吸収 発光分光測定

1. 研究開始当初の背景

脱炭素社会の実現に向け、日本全体の CO₂ 排出量の約 13% (産業界の約 40%) を占める鉄鋼業の抜本的 CO₂ 排出削減は急務である。「鉄鉱石の還元材の転換 (炭素→水素)」と共に「エネルギー源の転換 (化石燃料→グリーン電力)」が必要であり、高炉-転炉法から電炉法への製鉄プロセスの抜本的転換 (電炉シフト) を目指した技術開発が、ここ数年の間に国内外で急加速している。電炉材の品質は年々向上しているものの、高炉材よりも品質面で依然劣位であることは否めない中で、電炉シフト推進には、従来の電炉法の限界を超え、高炉法並みの品質水準達成 (高級鋼製造) が必要となる。

電炉法では、アークによる窒素 (N) 吸収が過大であり、かつ N 濃度低下の精錬処理が難しいため、鋼中の N 濃度が低い「低 N 高級鋼」の製造が難しいという品質面での大きな課題がある。そのため現状では低 N 高級鋼は専ら高炉-転炉法により製造されているが、上述した電炉シフトへの社会的要請を受け、今後は従来困難だった電炉での低 N 高級鋼製造が必要となる。その実現のため、N 吸収現象のさらなる解明とそれに基づく電炉での N 吸収抑制方法の開発の必要性が急激に増している。一方、溶鉄を含む高温熔融金属は含有成分の蒸気圧の高さや励起の容易さ等の特徴を持つため、気相中のアークとの相互作用が大きく、固体や低温液体の界面反応との相違点が多い。また、高温環境での各種測定の難しさもあり、その理解は未だ不十分である。

N 吸収現象の解明には、反応場として、①アーク内部の窒素活性種生成過程、急激な温度勾配中の②活性種の輸送過程、③溶鉄表面 (界面) での反応過程の考慮が必要である。しかし、溶接分野を中心とした従来の研究 [1] では、アークが溶融のための熱源と窒素活性種の供給源を兼ねているため、①②③が連動してしまい独立制御されていない。そのためこれらの既往研究では、③に供給される窒素活性種の種類・フラックスや③の温度の明確化・制御ができていないという課題があり、それゆえに、下記のような未解明の課題がある。

1. 各種窒素活性種 (原子状 N や N₂* (振動励起状態の N₂))、他の元素と形成する分子状活性種などの反応機構と N 吸収全体への寄与。
 2. 逆反応を含めた界面反応の素過程やその速度。
- また、電炉等の大電流 (数 kA~数十 kA 以上) アークは不安定でありカオス的に振る舞うため [2]、①や②の時空間的変動 (ダイナミクス) が生じる。しかし、溶接等の既存研究の定常アーク (数十 A~数百 A) は比較的安定であり、以下の課題も未解明である
3. アーク不安定性による活性種の生成・輸送過程のダイナミクスの N 吸収への影響。

本研究ではこのうち、特に 1 と 3 に着目し、不安定なアークにおける窒素活性種の分布について明らかにする課題に着目した。

2. 研究の目的

本研究は、アーク/溶鉄界面における溶鉄への窒素の吸収挙動の解明を最終目的としており、その中で本研究課題では、最初の段階としてアーク側に着目して溶鉄上に存在するアーク中の活性種分布の基礎的知見を得ることを目的とした。また、従来のアーク溶接の研究とは異なり高温炉内でアークを生成することで、周囲温度の影響を評価することも目的とした。

3. 研究の方法

まず、既存の炉である抵抗加熱炉に、本研究に必要な諸機能を追加した新たな実験系 (図 1) を構築した。本研究で構築した実験系では、高温の電気炉内に、ガス制御・評価系、アーク制御のための電気系・電極制御系、光学測定系、試料採取機構等の全てを導入した。従来は高温の炉内でこれらの機構を単独あるいは 2 つ程度持つ実験系は存在するが、全ての機構を持つ実験系は恐らく存在せず、アークと溶鋼の相互作用について独自の観点で研究を実施する基盤を整えることができた。なお、本実験系は、従来のアーク溶接等の分野において一般的な室温環境におけるアーク実験装置とは異なり、炉内で溶鉄をあらかじめ生成してアークとは独立で温度を制御することで、室温への急激な冷却の影響を防ぎつつ、雰囲気温度等の影響を評価できることが特徴である。また、従来の電炉アークの研究では、溶鉄がこぼれることを防ぐため、坩堝の壁の高さよりも溶鉄の高さの方が低くすることが通常の実験手法であり、アークの様子を真横から工学的に観察する実験系を構築することは容易ではなかった。しかし、本研究では小規模実験である点を活かし、溶鉄試料が少々こぼれることを見越して対策を施した上で鉄試料を坩堝容量よりもやや多く装入し、表面張力により坩堝から膨らんではみ出す状態とした。この溶鉄に真上からアークを照射することで、アークの真横からの測定を実現した点で特色がある。

次に、構築した実験系において、溶鉄上に生成したアークを真横から分光測定することにより

アーク温度やアーク中の活性種（発光種）の空間分布評価を行った。その際に、高速で動き回り不安定なアークに対して、写真撮影と分光測定を同期して多数回（数百回以上。但し、バンドル光ファイバーにより同時多点測定を実施することで実質的に数千回以上に相当。）実施し、その結果をアークの動きに合わせて座標変換し、アークを基準とした座標系に変換した後に統計的に処理した。これにより、従来はスナップショット（瞬間的な切り取り）的な測定にとどまっていたのに対し、本研究ではアークという不安定な現象における温度・発光種分布の長時間での影響やそのばらつきを評価する素地を整えた。ここで、本研究で対象とする電炉の窒素吸収のような現象では、アーク側の光学的測定はスナップショット的に実施できるが、溶鉄側のサンプル採取はどうしても数十秒から数分に一度の測定が限度であり、反応界面の両側の測定において時間スケールに大きな差が生じるのが避けがたい。そのため、今後溶鉄側の評価を実施するためには、少なくともサンプル採取の時間間隔における平均的・累積的なアーク側の評価が望まれる。この場合であってもアーク側の瞬時の評価も重要となることは言うまでもないが、それのみでは不足であり、数十秒から数分程度の時間スケールにわたる統計的なばらつきの評価が不可欠である。本研究はそのために必要なばらつき評価も実施した。

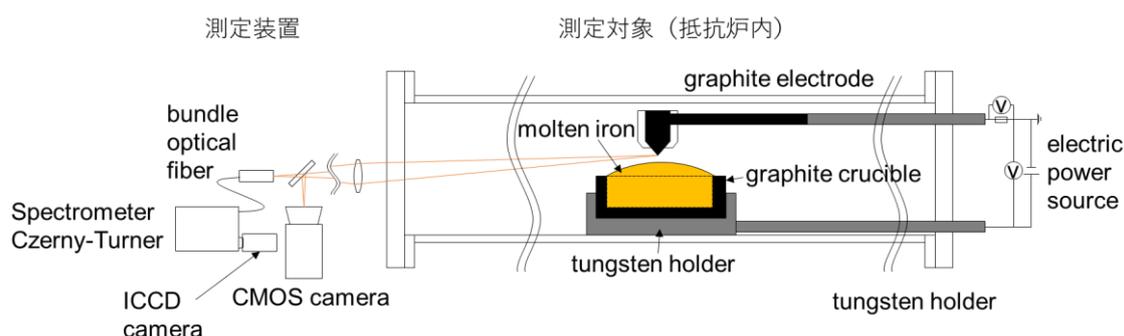


図 1 本研究で構築した実験系の模式図

4. 研究成果

実験系の立ち上げとアークによる N_2 吸収の評価

本実験系において、室温の固体鉄状態でアーク生成に成功したほか、高温で炉内部で鉄が溶解した状態でアーク生成に成功し、初年度において実験装置を順調に立ち上げることができた。

まず、 N_2 を含む系において、 N 吸収量がアーク有無によって大きく変化し、アークが存在する条件では通常の N_2 の飽和濃度よりも過剰に吸収することを確認した。図 2 において、 Ar/N_2 系において、 N_2 分圧が 0.05 atm を超える場合、アークの生成とともに溶鉄の膨張現象が確認された。また、雰囲気中の N_2 分圧が 0.01 atm 以下の場合にはアークを生成しても溶鉄は膨張しなかったほか、 N_2 分圧が 0.05 atm を超える場合でも、アークの生成がなければ膨張現象は確認されなかった。これは、アークにより生成された N 原子等の活性種が溶鉄に過剰に溶解して過飽和となり、坩堝の壁面等で核生成して N_2 気泡が溶鉄内部に形成されたためと考えられる。また、膨張とともに、生成した気泡が液面から飛び出す際に破裂するような挙動も確認された。なお、本現象において、 N_2 分圧が 0.05 atm の条件において、 N_2 の吸収率（アーク発光部を通過した N_2 のうち溶鉄に吸収された割合）は 20% 程度と見積もられた。

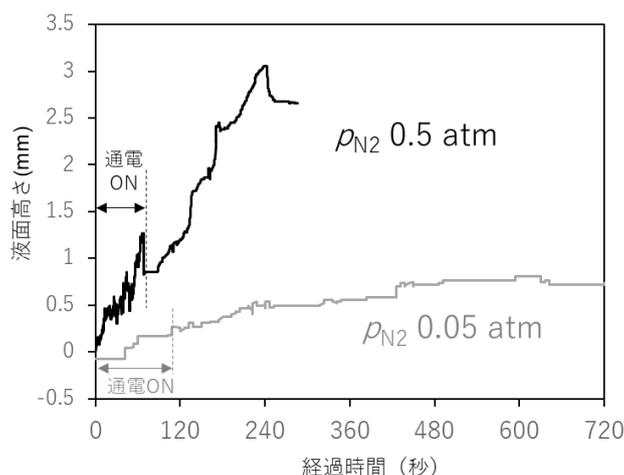


図 2 アーク生成による溶鋼の膨張の経時変化

アーク評価

アーク評価として、発光分光測定およびその位置分解測定系を構築した。アークは高速で動き回るものの、CMOSカメラによる撮影と分光測定の同期測定に成功し、バンドル光ファイバー（27芯）の各コアの測定位置とアークの位置関係を各測定ごとに整理して解析することに成功した（図3）。

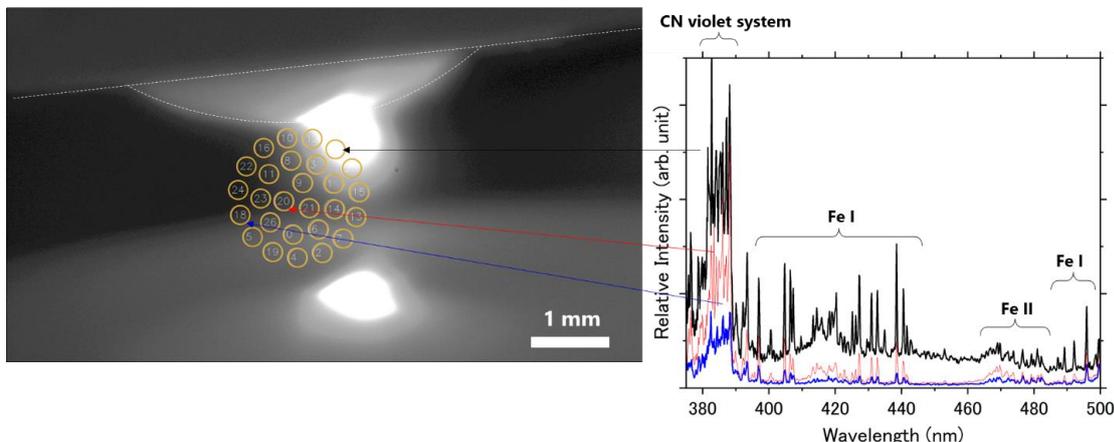


図3 バンドル光ファイバーを用いたアークの位置分解測定におけるアーク写真と分光測定結果の紐づけ

以下に示すようなデータ処理により、アーク温度や発光種のアークを中心とした空間分布を推定した。まず、図3に示すようにアーク写真とバンドル光ファイバーの各コアに相当する27か所の分光スペクトルを同時取得した。測定したスペクトルに対し、バックグラウンド処理と波長補正・感度補正を施した後、注目する発光ピークを抽出し、連続スペクトル成分を除去して線スペクトル強度に変換した。また、アーク写真の画像処理によりアークを円弧と仮定した場合の座標と27か所の測定点の座標を取得した。その後、アークと陽極が触れる部分の中心を $Y=0$ 、陰極が触れる部分の中心を $Y=1$ とし、測定点の座標を通りアーク円弧と垂直に交わる垂線を引き、垂線と円弧の交わる点の Y 座標を取得した。また、垂線とアーク円弧の交点から測定点までの距離を X 座標とした。このような座標変換を施すことにより、アークを基準とした座標系に変換することができる。続いて、座標変換後の座標を格子状にブロック分けし、そのブロックごとに統計的処理を行い、平均値や標準偏差等を計算した。これにより、アーク中心からの距離や陰極・陽極との近さが共通する測定点集団の平均発光強度やばらつきの分布を取得できるようになった。なお、図に表す際は、さらに計算した平均値にガウシアンフィルタをかけることでばらつきを平準化して図示することで、全体の傾向を捉えやすくした。また、発光強度ではなくアーク温度を計算する際は、文献[3]に記載の二線強度比法を用い、Fe Iの発光強度比をまず計算してアーク温度に変換した後に、同様の座標変換、統計処理を実施した。

上記に示した方法によりアークの分光測定を処理した結果を図4に示す。発光種の分布が原子・分子ごとに異なることや、炉の温度によってアークの発光種分布が大きく変化し、固体鉄状態（300 K）と溶鉄状態（1700 K、1800 K）で大きな差が見られることを確認した。特にアーク温度については、固体鉄状態の場合と比べて溶鉄状態の方が高温領域は大きいものの、陽極側（溶鉄側）に着目すると固体鉄状態の方が高温領域は広がっていることが分かった。これは、周囲温度が高温の場合の方がむしろ陽極（溶鉄）側でのアークの緊縮が強く働く可能性を示している。また、1700 K、1800 Kの間でも差が確認され、1800 Kの方がより高温領域が広がることや窒素を含む活性種であるNOの発光領域が広がることがわかった。このように、高温状態でも炉の温度の影響を受けてアークの活性種分布が変化することが示唆された。

また、図6(d)-(f)に示すように、NOの発光領域は測定範囲のほぼ全体に広がっているが、少なくとも可視光での発光領域はこれよりも小さい範囲であった。本研究ではNOが窒素吸収に寄与しているかの判定に至ることはできなかったが、このような活性種が溶鉄表面に広く分布しており、通常のアーク分布領域（高温領域）よりも広いことがわかった。

また、ばらつきについても評価を行い、アークの周縁部におけるばらつきが大きいだけでなく、アークの中心部においても温度は標準偏差で1000 Kを超えるばらつきが存在することがわかった。

このように、高温炉内での測定系を構築し、多数回測定するという本研究で構築した実験系の有用性を示すとともに、今後窒素吸収現象の解明に必要な、溶鉄上のアークの基礎的知見を得ることができた。

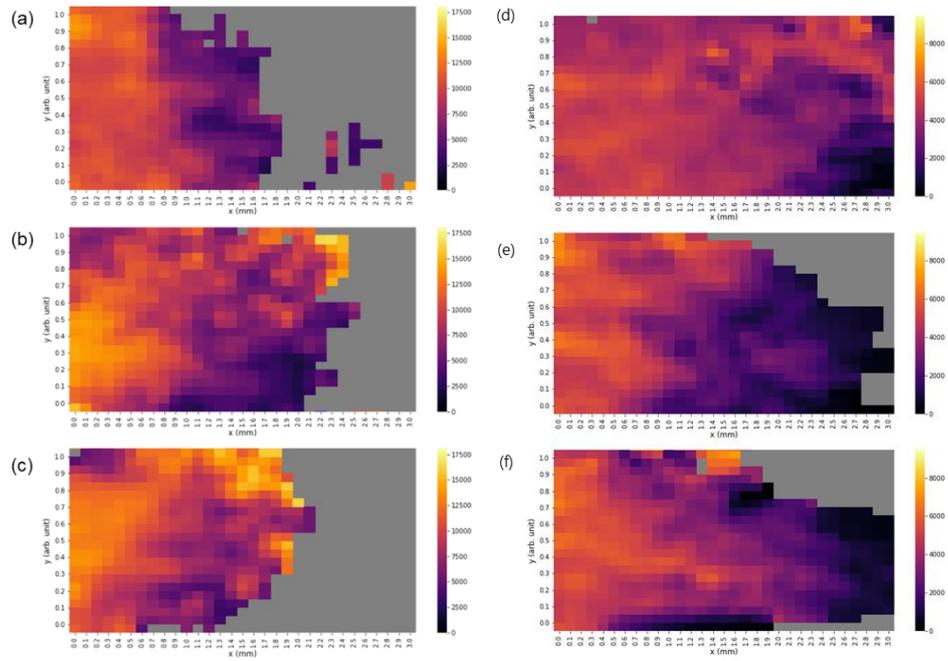


図 4 (a)300 K、(b)1700 K、(c)1800 K のそれぞれにおける、バンドル光ファイバーを用いたアークの位置分解測定により評価されたアーク温度分布。(d)300 K、(e)1700 K、(f)1800 K のそれぞれにおける、NO ラジカルの発光強度分布。

<参考文献>

- [1] 例えば、H. Kokawa, Weld. Int. 18 (2004) 277-287.
- [2] 例えば、Q. G. Reynolds, *et al.*, J. South. Afr. Inst. Min. Metall. 110 (2010) 733-742.
- [3] M. Shigeta et al: Welding International, 31 (2017) 669-680,

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宗岡均、佐藤航、伊藤剛仁、寺嶋和夫
2. 発表標題 電炉アークによる溶鉄への窒素吸収挙動解明に向けた溶鉄上のアーク・プラズマの測定
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宗岡均、郡司崇秀、伊藤剛仁、寺嶋和夫
2. 発表標題 電炉アークによる溶鉄への窒素吸収挙動解明に向けた溶鉄上のアークプラズマの測定（2）（発光スペクトル及び発光種の空間分布の雰囲気温度依存性）
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 郡司崇秀、宗岡均、佐藤航、伊藤剛仁、寺嶋和夫
2. 発表標題 Ar-N ₂ 雰囲気における溶鉄上のアークプラズマ発光分光測定の位置分解解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------