

# 特別講演

□学術功績賞受賞記念

## 学問的好奇心から新プロセスの提案

Proposal of New Processes from Academic Curiosity

川上正博 豊橋技術科学大学 工学部 教授  
Masahiro Kawakami

### 1 はじめに

この度は栄えある学術功績賞をいただき、心より感謝致しております。これはひとえに、諸先輩方のご指導と皆様方のご支援の賜と心得ております。さて、受賞記念講演としては、私が何をモチベーションとして研究を行ってきたかをお話しし、若い方々のご参考になればと思い、このようなタイトルと致しました。しかし、学問的好奇心が研究のモチベーションであることは皆様も同じと思いますので、私の真意は「地道な基礎研究は伝統的冶金の研究室に任せて、新プロセス開発がやりたい」ということでございます。新プロセス提案の例として、

#### I. 素朴な疑問からの新プロセス提案

酸化物固溶体の還元による酸化物分散強化金属の新製法

#### II. プロセスモデルからの新プロセス提案

AODプロセスモデルからの

クロム鉱石の溶融還元

電気炉ダスト処理

メタルプール形成を利用した

直流ESRを用いたチタンの溶融塩電解

のお話をいたします。

### 2 NiO-MgO固溶体の還元によるMgO分散強化ニッケルの新製法<sup>1-5)</sup>

材料工学の講義の準備でNiO-MgOの状態図を見つけ、この系は全率固溶体を作ることを知りました。これを水素で還元したら、NiOは還元されるがMgOは還元されないはずだ。とすれば、このMgOは一体どんな形で残るのだろうか。うまくすれば微細粒子として均一に分散しないだろうか。そうすれば、TD-Niのような酸化物分散強化型の耐熱合金が

出来ないだろうか、という思いに至りました。そこで、種々の含有量でMgOを固溶させたNiO-MgOを作り<sup>1)</sup>、H<sub>2</sub>またはCOで還元してみました<sup>2)</sup>。その結果、図1に示しますように数十nmのMgO粒子が均一に分散したNi粉末が得られました<sup>3)</sup>。ところが、これを焼結しようとしたところ、なかなかうまくいきません<sup>4)</sup>。図2には、231 MPaの圧力でプレスした圧粉体の水素気流中での焼結挙動を示します。MgOを分散させることにより著しく焼結性が悪くなり、1573 Kにおいても相対密度が90%程度までしか上がりませんでした。しかもこの温度では、オストワルド成長によりMgO粒径が100 nm以上に粗大化していました。この粉末は高温強度をねらっていますので、高温での変形が悪く、焼結性が悪いのも致し方ないのかもしれませんが。幸いなことに本学の梅本教授のところに放電プラズマ焼結装置がありましたので、それをお借りすることになりました<sup>5)</sup>。表1にその結果を示します。10 mol%MgO以下のものでは、97%以上の相対密度が得られ、堅さがMgO含有量と共に増加しているこ

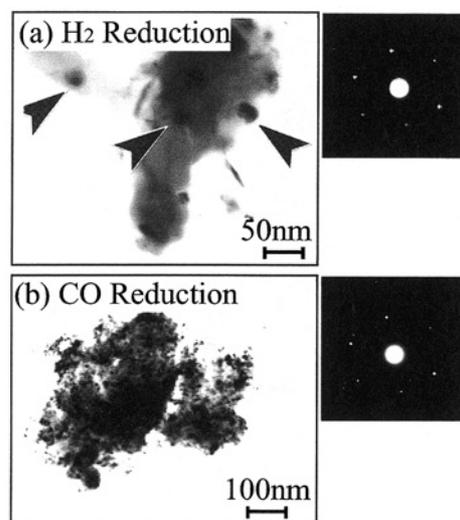


図1 還元Ni粉末中に微細分散したMgO粒子

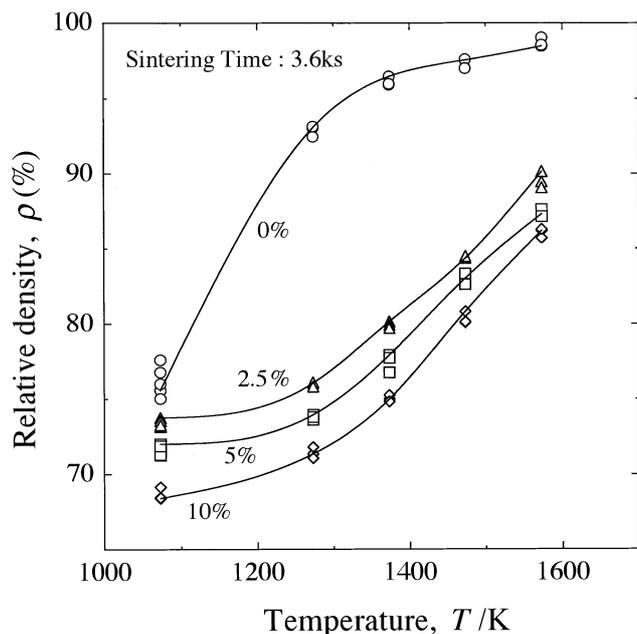


図2 MgO微細分散Ni粒子の通常焼結特性

表1 SPS焼結で得られた相対密度とヴィッカーズ硬さの最高値

	Relative density (%)	Hardness (Hv)
Pure Ni	99.0	111
Ni-2.5mol%MgO	97.6	218
Ni-5mol%MgO	97.3	248
Ni-10mol%MgO	97.6	258
Ni-20mol%MgO	93.3	329

とがわかります。このように一応酸化物分散強化金属が出来ることがわかりました。さて、高温強度ですが、現段階では引っ張り試験用の試験片を取り出せるだけ大きなものが出来ませんので、とりあえず、高温硬さを測定し、 $Hv=3\sigma_y$ の式より降伏応力 $\sigma_y$ を求め、TD-Niと比較しました。その結果を図3に示します。5 mol% MgOのものでは873 K以下ではTD-Niより高い値を示しています。また、20 mol% MgOのものでは1273 Kまで高い値を示しました。このように一応所期の目的は達成されたと考えております。

### 3 クロム鉱石の溶融還元<sup>6)</sup>

図4にAODプロセスのプロセスモデルを示します。炉底近くの羽口からAr-O<sub>2</sub>混合ガスが吹き込まれますので、羽口直前では、炭素ばかりでなく鉄やクロムも酸化されるはずで

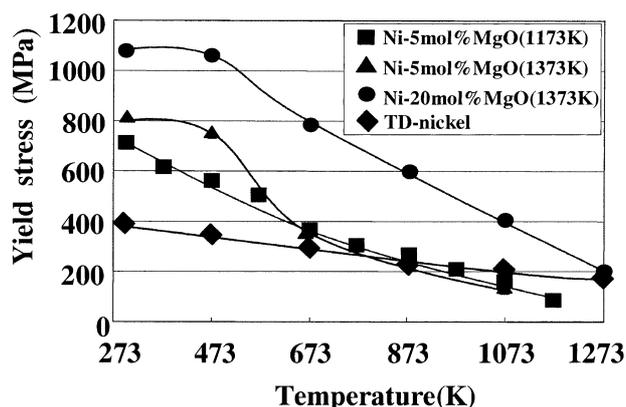


図3 提案プロセスにより造られたMgO分散Niの高温引っ張り特性

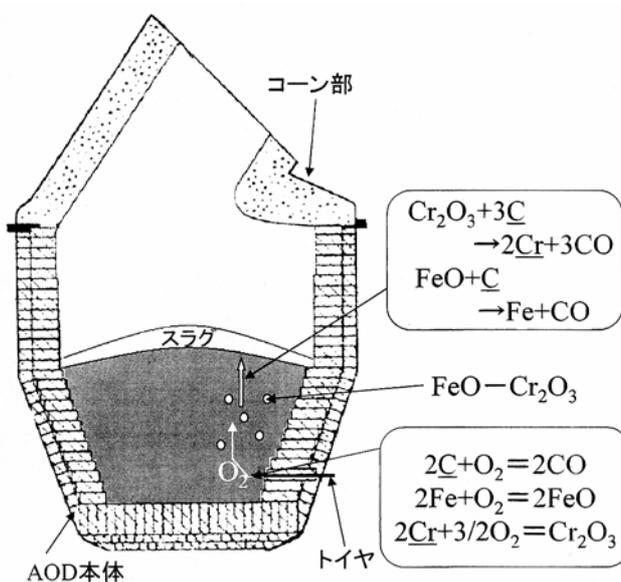


図4 AODプロセスのプロセスモデルの概念図

す。しかし、いったん生成したFeOやCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は溶鋼中のCによって還元され、最終的にはCが選択的に酸化される。これが、AODのプロセスモデルと考えられます。そこで、クロム鉱石の粉末をCを含む溶鉄中に吹き込めば、プロセスモデルの後半の過程によって還元され、ステンレス粗溶鋼が得られるのではないかと考えました。そこで、30 kg容量の高周波誘導炉に銑鉄を融し、炉底からクロム鉱石粉末を吹き込みました。その時のCとCr含有量の変化の様子を図5に示します。4% Cから始まる実線はCによるクロム鉱石還元化学量論的關係を示しています。Run No.27はほぼこの直線上を推移しています。Run No.25では、初期には直線の傾きが実線より大きくなっていますが、これは溶鉄中のSiが還元に寄与したためです。Siがなくなると直線の傾きは実線と一致します。このようにクロム含有量が低い場合は溶鉄中のCによりクロム鉱石は十分還元されることがわかりました。さらに初期クロム含有量を高めた実験も行いました。

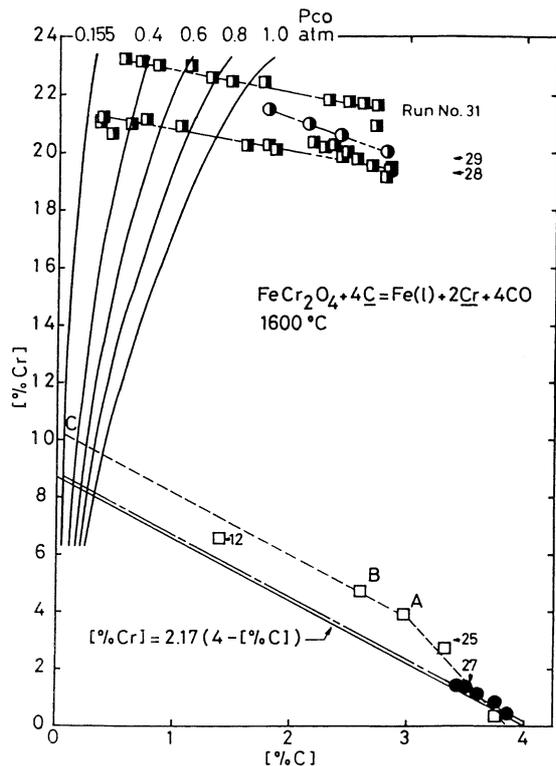


図5 溶鉄中に吹き込まれたクロム鉱石の溶融還元におけるC-Cr線図

Run Nos. 28, 29, 31がその結果です。直線の傾きは実線より小さいですが、20%以上のCr含有量の範囲でも還元は進行していることがわかります。また、左上の曲線群はCO分圧をパラメータとしたCによるクロム鉱石の還元平衡関係を示します。CO分圧が0.2 atmの平衡関係を越えてプロセスが進行していることがわかります。すなわち、低炭フェロクロム製造の可能性も示唆されました。この研究では、川崎製鉄株式会社の鉄鋼研究所の藤井徹也氏に共同研究者になっていただき、昭和59年～61年に文部省科学研究費補助金一試験研究をいただきました。藤井氏には5t試験転炉を用いた実証試験をお願い致しました。しかし、クロム鉱石は研磨材でもあり、吹き込み用の配管系が摩耗で保たないということがわかりました。しかし、鉱石を上から装入しても、強撈拌を加えれば、十分還元が進行することがわかり、現行プロセスへと発展を遂げました。

#### 4 電気炉ダスト処理<sup>7)</sup>

電気炉操業における問題点の一つとして、ダスト処理の問題があります。電気炉ダスト中には、Zn、Pb、Cdなどの有害元素が少量含まれるため、そのままでは埋め立てや投棄することが出来ません。含有量をもっと多ければ、非鉄金属製錬の原料として利用可能ですが、そのためには含有量が少な過ぎます。そこで、上記と同じ炉を用いて、ダストを溶鉄中

表2 吹き込まれたダストと2次ダストの金属成分組成

Sa. No.	Fe	Zn	Mn	Pb	Cd
7-1	3.83	36.5	5.79	1.16	0.18
7-2	7.73	29.6	4.38	0.62	0.11
Dust B	34.77	5.23	3.66	1.29	0.023
8-1	3.99	38.6	5.93	1.52	0.11
8-2	4.74	43.0	3.93	1.33	0.15
Dust C	33.37	8.39	3.51	1.24	0.022

に吹き込み、ダスト処理を試みました。なお、炉の上部には蓋をつけ、排ガスは煙道に導き、そこで、2次ダストを捕集しました。表2に2次ダストおよび吹き込んだダストの金属成分の含有量を示します。2次ダスト中の鉄は吹き込んだものの10分の1から5分の1に減少しています。ZnとCdは5倍から7倍に濃縮されています。Zn含有量は35から40%程度あれば亜鉛製錬の原料となりますので、この2次ダストは非鉄金属メーカーに売却出来ると考えられます。MnとPbの含有量は変わりませんでした。2次ダストの発生量は吹き込みダスト量のほぼ5分の1でしたので、鉄は95%以上鉄浴に回収されました。ZnとCdはほぼ100%2次ダスト中に回収されました。Mnはほぼ80%溶鉄中に回収されました。Pbは溶鉄中には溶解しませんので、不明分がありますが、ダスト中には幾分塩素があると考えられますので、蒸気圧の高い塩化鉛となって、捕集されずに飛散したものと考えられます。この実験では、グラスウールを充填した捕集器で2次ダストを捕集しましたが、排ガスを亜鉛浴にくぐらせるようにすれば、金属成分はすべて捕集出来るものと考えられます。このように、電気炉ダストを溶鉄中に吹き込むプロセスは、2次ダストの捕集方法を適切にすれば、極めて有効な処理方法であることがわかりました。

#### 5 メタルプール形成を利用した直流ESRを用いたチタンの溶融塩電解<sup>8)</sup>

チタンインゴットは、現在Kroll法で作製したスポンジチタンを数度にわたる真空アーク熔解により得られています。図6に示すように、Kroll法では、TiCl<sub>4</sub>を金属Mgで還元していますが、Mgは還元生成物のMgCl<sub>2</sub>を溶融塩電解して再生しています。このように製造工程が複雑なことがチタンの高価格の原因となっております。チタンを直接溶融塩電解で作れば、工程は簡素化され、コストダウンが期待できます。しかし、実際にやってみると、電析物がデンドライト状であるため、うまくいきません。以前、名古屋大学の山内睦文先生のお話で、「工業的に成功している溶融塩電解法は電析金属が液体のものだけである」というのを思い出しました。しかし、チタンは活性金属で、その溶解では容器の制約があることは周知の事実です。一方、東工大にいた時に、ESR

(Electro-Slag Remelting) 中の電位および温度分布を求める実験をやったことを思い出しました。ESR装置ではメタルプールは出来ている。ここをカソードにして、直流を使えば、メタルプールにチタンを電析出来るに違いない、と思ひ立ちました。幸いなことに、日本鉄鋼協会・日本金属学会の特別基礎共同研究部会「特殊精錬部会」で、名古屋大学の設置されていた直流ESR装置を譲り受けておりましたので、それを使って試してみました。実験装置を図7に示します。溶融塩にはCaF<sub>2</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>を用い、水冷銅鑄型の中で溶解します。アノードには黒鉛棒を用い、カソードには定盤上に鉄または銅板を置きました。これは、チタンの電析を分析に

より確認するためですが、一方では、熱量不足でチタンのメタルプールが出来ないためでもあります。通電条件は、40 V、1500 A程度です。この程度の電力では鉄のメタルプールも出来ないことがわかりました。銅を用いた実験ではメタルプールが出来ましたが、その外側のスラグ相中に、図8に示しますように、金属粒が見られました。その分析結果を表3に示します。ほぼ金属チタンであることがわかります。不純物のSi、Al、Oはスラグからの汚染で、Cはアノードからの汚染と考えられます。このようにスラグ中に金属粒が見られるのは、大電流のピンチ効果により、スラグ相に強い流れが起こったためと考えられます。また、Cの汚染は、アノードとの距離が短すぎたためで、これは、電源容量の不足に起因しています。しかし、これらの結果から、プロセスの可能性は示されたと考えています。さらに大容量の電源が得られれば、必ずや成功するものと考えております。

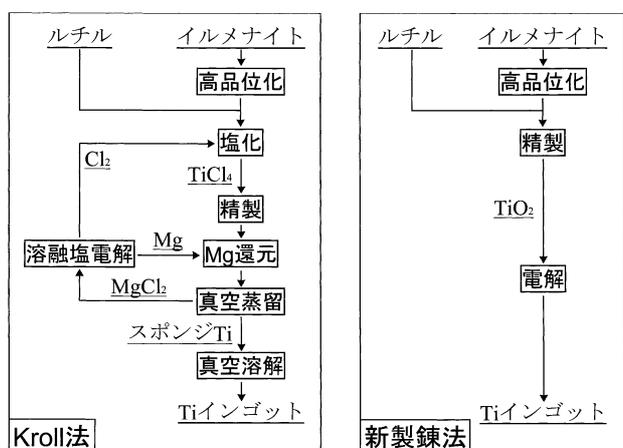


図6 チタンインゴット製造におけるKroll法と提案プロセスの比較

## 6 おわりに

時間の関係で、4つの例のみを紹介致しましたが、**超音波振動ノズルによる気泡の微細化**

**水素ガスを用いた製鋼**

なども試みております。超音波振動ノズルは、水モデル実験ではうまくいくのですが<sup>9)</sup>、高温系では用いる材質に問題がありそうです。水素ガスを用いた製鋼は以外と有望と考えていますが、本講演大会の別のセッションで発表しております<sup>10)</sup>。また、これからは、**液体金属を用いた鋼の凝固熱回収型水平連続鑄造装置の開発**を試みる積もりです。皆さんも新プロセス開発の夢を見ませんか。特に、若い皆さんにはそのことを

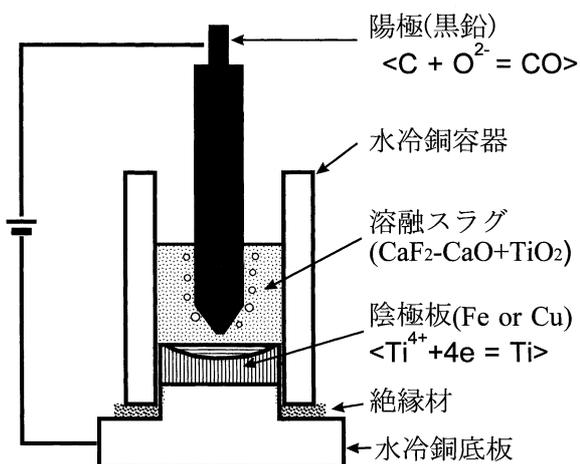


図7 反応装置とプロセスイメージ



図8 カソード析出した金属塊の例

表3 図8に示す金属塊の分析値

method	Elements (at%)					
	Ti	Cu	Si	Al	O	C
EPMA	95.0	ND	2.3	2.8	ND	ND
chemical analysis	BAL	0.10	0.57	0.80	4.0	0.8

ND: not detected, BAL: balance

強くお勧めして私の講演を終わらせていただきます。ご静聴、  
どうもありがとうございました。

#### 参考文献

- 1) 高橋勝彦, 浅田実, 川上正博: 鉄と鋼, 79 (1993), 555.
- 2) 高橋勝彦, 浅田実, 川上正博: 鉄と鋼, 80 (1994), 95.
- 3) 高橋勝彦, 横山聡二郎, 浅田実, 川上正博: 日本金属学会誌, 61 (1997), 1358.
- 4) 高橋勝彦, 浅田実, 川上正博: 日本金属学会誌, 63 (1999), 634.
- 5) 高橋勝彦, 清水満, 川上正博: 日本金属学会誌, 65 (2001), 122.
- 6) 川上正博, 北島要春, 橋本薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, 73 (1987), 820.
- 7) 川上正博, 北島要春, 伊藤公允: 鉄と鋼, 74 (1988), 1862.
- 8) T. Takenaka, T. Suzuki, M. Ishikawa, E. Fukusawa and M. Kawakami: 電気化学および工業物理化学, 67 (1999), 661.
- 9) 川上正博, 戸野直之, 堂脇正市, 伊藤公允: 鉄と鋼, 76 (1990), 856.
- 10) 前田孝彦, 川上正博, 柄戸崇宏: 材料とプロセス, 15 (2002), 114.

(2002年5月20日受付)