



アラカルト

若手研究者・技術者へのメッセージ-3

素材製造プロセス研究の夢

Dream of Research on Materials Production

川上正博

Masahiro Kawakami

豊橋技術科学大学 名誉教授

1 はじめに

研究者冥利に尽きる研究は新発見や新発明につながる研究だと思います。大学人の研究として基礎的研究は当然のことですが、私は原理的な追求から何か新しいプロセス提案ができないか、という観点からも研究を進めました。そのような思いに至った経緯をまずお話しします。

ポスドクの修行にスウェーデン王立工科大学へ参りました。そこで与えられたテーマは「ステンレス溶鋼の脱磷」というものでした。ステンレス鋼中のクロムは酸化されやすいので、酸化精錬では、脱磷の前にクロムの酸化が起こり、通常の方法では不可能と考えられていました。その時のsupervisorのEketorp先生のお考えは、アルカリ酸化物を含むスラグ粉末の吹き込み、脱磷生成物の活量を下げることにより、クロムの酸化に優先して脱磷出来ないか、というものでした。更に、スラグ粉末の吹き込みにより反応速度を飛躍的に高めようというものでした。このプロジェクトには、二つの基礎的なポイントがあります。一つは、熱力学的原理の応用で、「生成物の活量を下げることによる選択酸化」ということです。このことは、ステンレス溶鋼の脱炭プロセスであるAODやVODにも共通することです。もう一つは、異相間反応の促進のために粉末を吹き込み、反応界面積を飛躍的に増大しよう、ということです。日本の大学では、原理は教えてくれますし、現象解明のための基礎的研究は行われていますが、原理を使って新しいプロセス開発、あるいは、プロセス提案のような研究はなかったように思います。そこで、冶金屋の原点に触れたような感激を覚えました。

帰国後、新設の豊橋技術科学大学に研究の場を得られたのを機に、「プロセス原理から新プロセス提案」の研究を始めました。以下に、プロセス提案研究の例を簡単に紹介し、最後に、やり残したテーマを説明し、若い研究者の方々に私の夢の達成を託したいと思います。

2 これまでのプロセス開発研究の2、3の例

2.1 クロム鉱石の熔融還元によるステンレス溶鋼の直接溶製

AODプロセスは、ArとO₂の混合ガスを溶鋼中に底吹きし、クロムの酸化を抑えて脱炭を優先させようというものです。その反応機構は図1のように考えられます。とにかく、O₂を底吹きするのですから、羽口先端では、炭素はもとより、鉄もクロムも酸化されるはずですが、生成した酸化鉄や酸化クロムの粒子が溶鋼中を上昇する間に、炭素により還元され、その結果、脱炭が優先するようになります。そこで、炭素を含む溶鉄に酸化鉄とクロム酸化物の複合酸化物であるクロム鉱石を吹き込めば、還元されて溶鉄中にクロムを添加できるのではないかと考えました。スウェーデンでは粉末吹き込みの研究をしていましたので、それを何らかの形

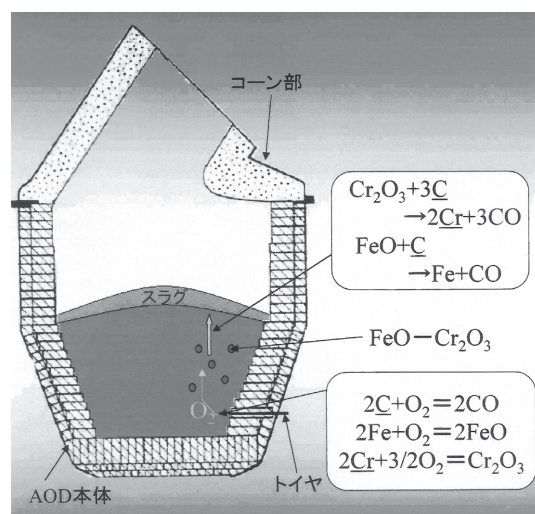


図1 AODプロセスの反応機構の概念図

で継続したいという思いもありました。当時、フラックスインジェクションによるスラグーメタル間反応の促進は製鋼現場で、すでに試みられており、何か別の研究はないかと思っていましたので、この研究を始めました。自作の粉末供給装置を工夫して、溶鉄中へのクロム鉱石粉末の底吹き実験を始めましたところ、クロム鉱石の還元は可能であることがわかりました。その結果を発表したところ注目していただきました。科研費の試験研究でこのテーマを申請したところ、うまく採択していただきました。この科研費プロジェクトでは、当時の川崎製鉄株式会社の藤井徹也氏に協同研究者になっていただき、5tの試験転炉でパイロットプラント実験を行う、というシナリオでした。実際には、クロム鉱石というのは研磨材としても使用できるような硬い物質ですので、底吹きのためのニューマチックトランスポートはできないということがわかりました。しかし、クロム鉱石を転炉の上から装入しても強撈拌をすれば、還元できるということがわかり、本技術の工業化に貢献しました。また、基礎研究としては、粉末インジェクションの反応機構として新しい知見を得ることができました¹⁾。残念ながら、当時の国家プロジェクトでクロム鉱石の溶融還元によるフェロクロム製造というのが走っており、そちらの方が有名になりました。

2.2 酸化物固溶体のガス還元による酸化物粒子分散強化金属の製造

豊橋技術科学大学に着任早々、大学1年生の講義として、材料工学入門を担当することになりました。その時選んだ教科書を見てみると、NiO-MgO系は全率固溶するという状態図を見つけました²⁾。そこで、この固溶体をガス還元したら、NiOは還元できるが、MgOは還元できないだろう。そうすると還元されないMgOはどうなるだろう。おそらくは微細に均一に分散するのではないか。そうすれば酸化物粒子分散強化金属ができるだろう。当時は酸化トリウム粒子を均一分散させたTD-Niが有名でしたが、トリウムは放射性物質でもあり、それよりはMgOを分散させたNiの方がより良いのではないかと考えました。この構想は豊橋技術科学大学に着任早々浮かんだのですが、クロム鉱石の溶融還元を優先しましたので、しばらくは進展しませんでした。たまたま、卒業生で現富山工業高等専門学校教授の高橋勝彦氏が内地留学で研究室にいられたので、彼に進めてもらいました。条件を選べば、100ナノ以下のMgO粒子の分散した還元粉末ができました^{3,4)}。また、同様の原理で、CaOやAl₂O₃を固溶するNiOや酸化鉄の還元による酸化物粒子分散粉末の製造に成功しました。粉末のままでは用途は限られますので、つぎに、この粉末の焼結を試みました。ところが、これが大変難しく、最終的には放電プラズマ焼結により、ようやく緻密

な焼結体を得ることができました⁵⁾。ねらった酸化物分散ニッケルというのは耐熱材料ですので、高温変形性が悪く焼結しにくいのは当然だったのかもしれませんが、ただし、残念ながら、合金を一旦、酸化して酸化物固溶体を作り、それを還元して同様に酸化物分散金属を作るという特許があり、特許にはできませんでした。

2.3 直流ESR装置を用いたチタンの溶融塩電解採取

チタンは比強度が高く、耐食性に優れた金属ですが、値段が高いのが欠点です。現行のクロール法は、溶融塩電解で作ったマグネシウムで精製された四塩化チタンを還元する、という方法です。しかしどうせ溶融塩電解するのなら、直接チタンを電解採取する方がプロセスは簡素化され、コストも下がるだろうと考えました。色々チタンの溶融塩電解を試みましたが、1000℃程度の温度では、電析物は樹枝状で、バルク材はできませんでした。たまたま、名古屋大学の山内睦文先生と溶融塩電解の話をしていたとき、先生は、「溶融塩電解プロセスで実用化されているものは電析物が液体のものだけだ。」とおっしゃいました。さて、チタンを液体状態で電析させるにはどうすればよいか。チタンの融点は1675℃です。更に、高温では非常に活性ですので、るつぼがありません。そこで、以前ESRの実験をしたことを思い出しました。ESRは、スラグに大電流を流し、ジュール熱で電極を溶かし、水冷鋳型内に固めていこうというプロセスです。鋳型内インゴットの上にはメタルプールという液相が存在します。通常の鋼のESRでは交流が使われますが、直流を使ってメタルプールを陰極にすれば、液体チタンの電析ができるのではないかと考えました。このテーマで科研費の基盤研究(A)を申請したところ、採択されました。そこで、最大電流2000Aの電源と内径120mmの水冷銅鋳型を用いて、色々な条件で実験をしました。しかし、この程度の電力では、チタンのメタルプールは得られませんでした。そこで、スタートの陰極として銅板を用い、溶融塩としてCaO-CaF₂-Al₂O₃系を用いて実験を行ったところ、チタン-アルミ合金を、最大電流効率約50%で得ることができました⁶⁾。アルミの入らない純チタンを得るためにはCaO-CaF₂系を用いなければなりませんが、このスラグ系は電導度が高すぎて、スラグの温度が上がらず、電流効率が上がらないことがわかりました。もう一つの問題は、スラグ層の上部には陽極として黒鉛棒を用いますので、電析物への炭素の混入があります。そこで、図2に示すような⁶⁾、陽極室と陰極室を溶融塩ブリッジで結ぶ構造のツインセル電解装置を考えましたが、この装置での実験の成功を見ずに、私の研究生活がタイムアップとなってしまいました。どなたがご興味をもたれた方に引き継いでいただけないかと考えています。

3 やり残した研究のアイデア

以下に、構想は浮かんだのですが、やり残した研究のアイデアを記します。この中にはかなり絞り込んだものもありますが、単なるアイデア段階のものもあります。これらに興味を感じ、チャレンジしていただける方がいらっしゃれば、幸いです。

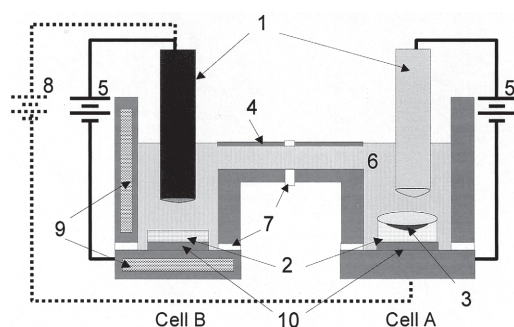
3.1 凝固熱回収型連続鋳造機

近年の鉄鋼製造プロセスにおける省エネ技術は格段の進歩を見せていますが、溶鋼が凝固する時に放出する凝固潜熱の回収という概念は未だ示されていないように思います。たとえば、厚さ250mm、幅2000mmの連続鋳造機を引き抜き速度1.0m/分で操業する場合、1800Kから1000Kまで冷却する間に放出される熱量は、概算で78MWとなります。このうち1/7が回収できたとしても、1万kWの電力が得られることになります。従来の連続鋳造機では、一旦できた凝固殻の外側から、ミストスプレーにより水を吹きかけ、水の蒸発により冷却を行っています。しかし、その蒸気は回収利用されことなく水に戻されているだけです。この従来法では排熱の回収は困難であると考えられます。

私は、一時期、溶融塩熱技術研究会の幹事を務めていたことがあり、以前、溶融塩を冷却媒体とした高炉のパーマナント出銑滓孔の設計研究を行ったことがあります^{7,8)}。また、溶鋼中への銀と鉛の溶解度が非常に小さいこと、溶融銀と溶

融鉛の密度は溶鋼より大きいこと、大きな板ガラスの製造プロセスで溶融錫の上に融けたガラスを導いて凝固させるプロセスがあること、といった知見を持っています。そこで、溶鋼を溶融銀あるいは溶融鉛浴の上に導き、そこに排熱を回収するというプロセスを思いつきました。併せて、溶鋼表面は溶融塩で被覆し、酸化を防ぐとともに排熱の回収を行います。溶融金属や溶融塩は一次ループを形成し、低温部に熱交換器を置いて二次ループを形成し、高温高压蒸気を作成し、発電を行います。これにより凝固潜熱を利用した発電と凝固プロセスにおける鉄歩留りの向上が期待できます。プロセスの概念図を図3に示します。

このプロセス開発で一番重要な部分は連鋳機の開発です。溶融鉛浴を用いた連鋳機のプロセス概念図を図4に示します。溶鋼は水冷銅モールドを通して、水平に置かれた連鋳機に導かれます。この水冷モールドは焼き付き防止のために、超音波振動モールドとします。溶鋼は鉛浴上に流れ込みますが、密度差のために浴上に浮き、凝固します。凝固潜熱は鉛一次ループにより取り去られます。溶鋼表面は溶融塩で覆われ、これによっても熱を奪われて凝固します。凝固潜熱は溶融塩



- 1 Anode (Cell A : Fe electrode)
(Cell B : graphite electrode)
- 2 Cathode
- 3 Metal pool
- 4 Mold
- 5 Power unit
- 6 Molten slag
- 7 Insulator
- 8 Power unit after switching
- 9 Cooling water
- 10 Stool

図2 チタン電解用ツインセル電解装置の概略図

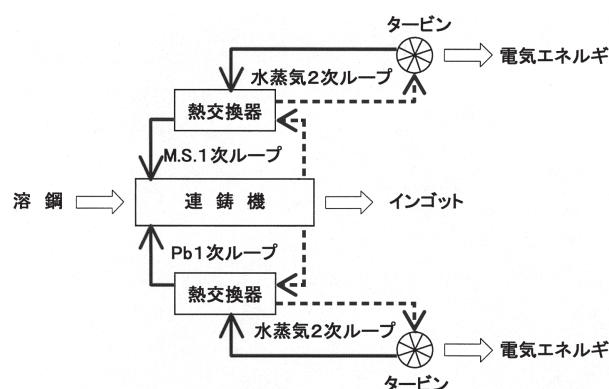


図3 提案プロセスの概念図

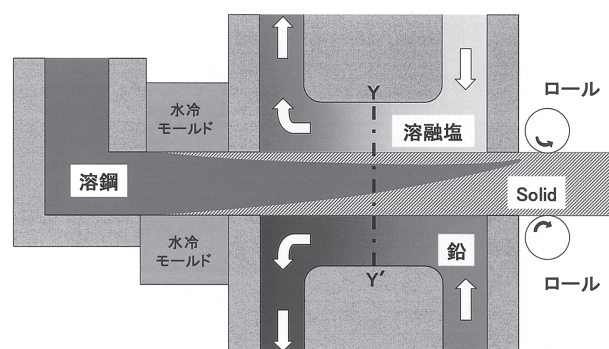


図4 連鋳機のプロセス概念図

(M.S.) 一次ループにより取り去られます。凝固殻は所定の速度で引き抜かれます。

さて、このようにプロセスイメージができますと、次のような研究テーマが見えてきます。

(1) 溶鋼と熔融金属および熔融塩との伝熱解析

図4中のY-Y'断面内の温度分布を図5に示します。右側から熔融鉛1次ループケーシングの壁、壁側境界層、熔融鉛流れパルク、鉄殻側境界層、鉄殻、溶鉄パルクの順に各層が並んでいます。それぞれの相内には図に示されるような温度分布があります。左半分は熔融鉛浴とは対称に熔融塩浴があり、その中にも図のような温度分布があります。また、時間の経過とともに鉄殻の厚みは増すはずですが、凝固殻は連続的に引き抜かれています。これに伴い、溶鋼パルクはこの紙面と垂直方向に移動しています。凝固した分だけ引き抜かれると考えると、定常状態では凝固殻厚みは一定となり、この温度分布は一定となると考えられます。このような状態における伝熱は二次元で考えられるので、各界面での熱収支式を立てることにより伝熱モデルを構築することができます。それを数値解法で解くことにより、熔融鉛一次ループおよび熔融塩一次ループへの伝熱量を引き抜き速度の関数として求めます。

(2) 各種融体の熱物性測定

上記の解析には、まず、溶鋼の熱容量、凝固潜熱のデータが必要ですが、これらについては多くの報告があります。しかし、ループ用融体については、比熱、熱伝導率ともに、特に1500℃付近の高温では、データが不足していますので、それらを測定する必要があります。また、鋼の凝固殻とループ用融体との間の熱伝達係数も求める必要があります。そのた

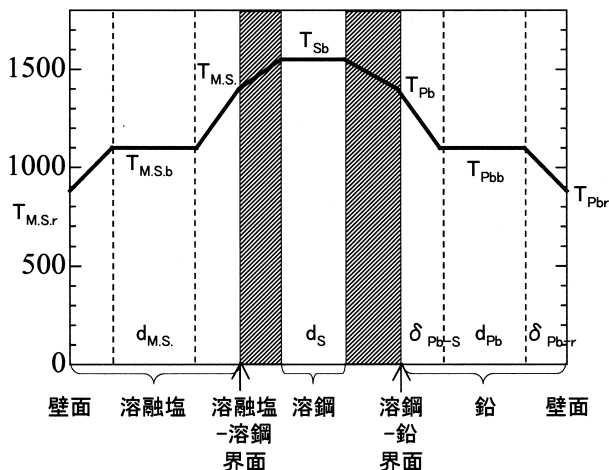


図5 図4中のY-Y'断面における温度分布

めには次のような測定法も考えられます。用いる装置の概略を図6に示します。装置は、ステンレス鋼製流路と流体の注入口および受液槽からなっています。流路には電熱線を巻き付けて、流路面温度 T_w がコントロールできるようにしてあります。温度 T_1 の流体を注入口から注ぎ、受液槽で受け取ります。この時の温度 T_2 を測定します。流れ落ちる時間 t 、温度 T_w 、 T_1 および T_2 を測定します。これらの値と装置寸法の L 、 d から熱伝達係数を求めることができます。傾き角 θ を変えることにより流速を変え、熱伝達係数に対する速度や装置定数依存性を無次元関数として整理します。ループ用融体としては、銀、鉛、および熔融塩としては、CaO-(CaF₂, CaCl₂)-Al₂O₃系などが考えられます。

(3) 溶鋼と熔融金属の相分離および溶鋼と熔融金属間の分配平衡測定

ループ用金属が溶鋼に溶解すれば、鋼の性質を損ねる可能性があります。また、ループ用金属のロスになります。逆に、溶鋼がループ用金属に溶け出せば、ループの低温側で析出し、ループ閉塞をきたす可能性があります。溶鉄と溶融銀、鉛の相互溶解度のデータはすでに報告されていますが、精度を上げて、温度依存性や第3元素の影響などを再調査する必要があります。さらに、溶鋼とループ用金属間の添加元素の分配平衡も調べておく必要があると考えられます。

(4) 溶鋼の凝固解析

図7に示すように、溶鋼を鉛浴上に注ぎ、凝固時間を測定します。この間、鉛浴の温度変化を記録します。凝固後の鋼片の断面を顕微鏡で観察し、EPMAにより、鋼片中の鉛の分布を調べます。最後に、製品である鋳片の性質を調べるこ

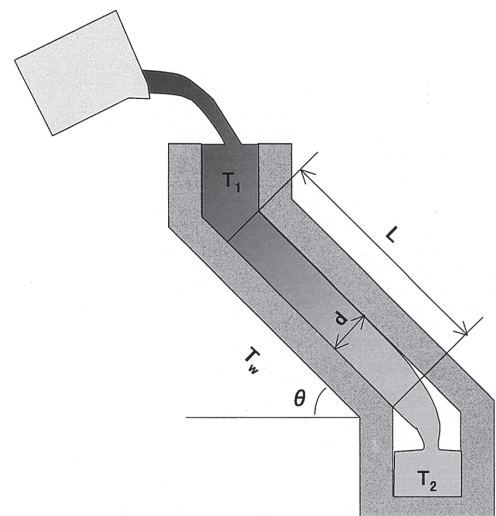


図6 熱伝達係数測定用の装置の概略図

とも重要と考えられます。(1)の伝熱解析の結果を基に、与えられた熱伝達速度で、凝固組織がどのようになるかを検討しておくことが重要です。さらに、ループ速度の調整等により、最適な凝固組織の得られる条件を調べることが望まれます。また、ループ用金属の巻き込みにも注意が必要で、鑄造速度の最適化も必要と考えます。

3.2 高炉と転炉を結合した連続製鋼装置

製鉄業におけるCO₂排出量の削減が求められていることは周知のことです。その一つの解決策として、高炉と転炉の一体化を考えました。転炉の脱炭最盛期には高純度で高温のCOガスが発生します。それを直接高炉に入れてはどうかという考え方です。すなわち、高炉の炉底に純酸素底吹き転炉を直結する、ということです。これにより、脱炭反応で生じた高温のCOガスは直接高炉に入り、鉬石の還元に使われると期待できます。その分、高炉で使われるコークスあるいは微粉炭の量が削減できるはずで、さて、このようにプロセスイメージができますと、次のような研究テーマが見えてきます。

(1) 高炉と転炉の繋ぎの構造の設計

高炉の炉芯部にはデットマンというコークスの堆積層がありますが、これをどうやって維持するかが構造上の第一関門と考えられます。これには、炉底の中央部に黒鉛あるいはセラミックス製の火格子をおくことが考えられます。当然ながら、1600℃付近の高温に耐えるようにするには、内部を熔融塩等により冷却したものが良いでしょう。この内部冷却火格子の設計が第一歩と考えられます。

(2) パーマネント出鋼滓孔の設計

プロセスを連続化するためにはパーマネント出鋼滓孔が必要になります。これは高炉のパーマネント出鉄滓孔の設計研究を行いましたので、その延長で考えることができます。

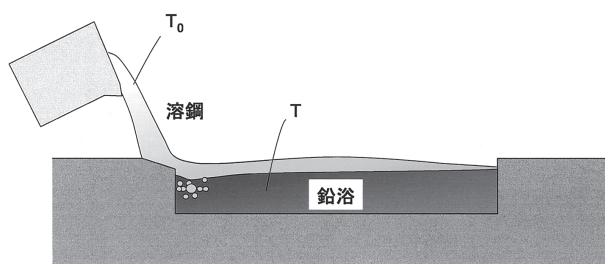


図7 鋼の凝固シミュレーション実験の概念図

(3) 高炉操業のリストモデル等による解析

現行高炉の炉底から高温の純度の高いCOガスが入ってきた場合に、単純に45kg/t・pigの炭材節約になるのか、節約量はそれ以上期待できるのか、あるいはそれ以下なのか、はリストモデル等により検討出来るのではないのでしょうか。

(4) 転炉側の反応特性の検討

現行高炉の羽口前面の圧力は0.5MPa程度の高圧です。したがって、転炉プロセスもその程度の高圧操業となります。この場合、製鋼反応はどうなるのでしょうか。たぶん、高酸化性になるので、脱珪、脱磷には有利となることが予想されます。逆に、脱硫には不利となるので、還元性の二次精錬が必要になるでしょう。

3.3 常温超伝導材料の開発

人類は時としてそれまでには考えられなかったようなものを発明しています。まずは、飛行機がそうでしょう。それは「人が鳥のように空を飛べたらいいな」という憧れがドライビングフォースになっています。現代では何があるのでしょうか。すべて満ち足りているように見えますが、まだまだ、「あったらいいな」というものがあります。その一つが常温超伝導材料でしょう。将来、もしそのようなものが発明されたらどんなものなのでしょうか。その一つの形として図8に示すようなものを考えました。それは、有機物で、六員環あるいは五員環を、環面と直交する方向に積み重ねてトンネル状の管を作ります。その管の外側の所々にプラスとマイナスイオンをちりばめます。そうすると管内がプラスあるいはマイナスに帯電されます。たとえば、プラスに帯電されたとします。そこに、電子が入ってくるとその周りの電荷はなくなります

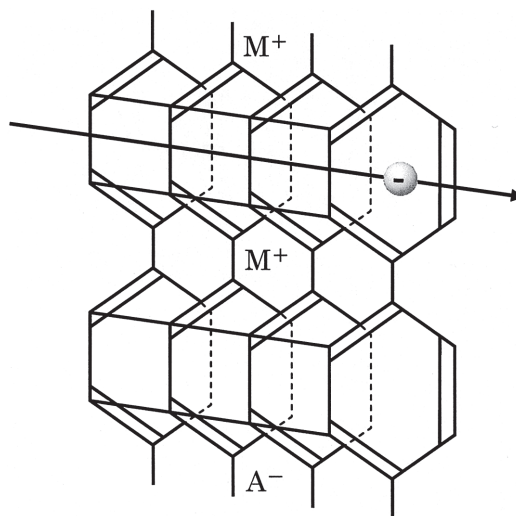


図8 常温超伝導材料の構造の概念図

が、少し先はプラスに帯電されていますので、電子は引かれて行きます。これを仮に「リニアモーターモデル」と称します。もしこのようなものができれば、常温の構成原子の熱振動の影響を受けずに高伝導性が保たれる可能性があるのではないのでしょうか。問題は六員環を縦に並べたようなものができるかということです。たとえば、強磁場下に有機合成をすれば、あるいはできるかもしれないと考えています。あまりにも荒唐無稽なSFかもしれませんが、試してみる価値があるとは思われませんか。

3.4 ハイドロシリコンポリマー

SF ついでにもう一つ、ご紹介します。地球上の有機物はハイドロカーボンからできています。シリコンも炭素と同じ四属原子ですから、地球上のハイドロカーボンの炭素をすべてシリコンに換えた化合物は可能ではないのでしょうか。その概念図を図9に示します。それがどんな物質なのかわかりませんが、全く新しい性質を持った物質ではないのでしょうか。地球外の天体の中には、ハイドロシリコンでできた生物体があり、呼吸をするとSiO₂ガスを吐き出す、とまで行くとSFが過ぎますね。でも、これくらいの夢を描いてもいいのではないのでしょうか。

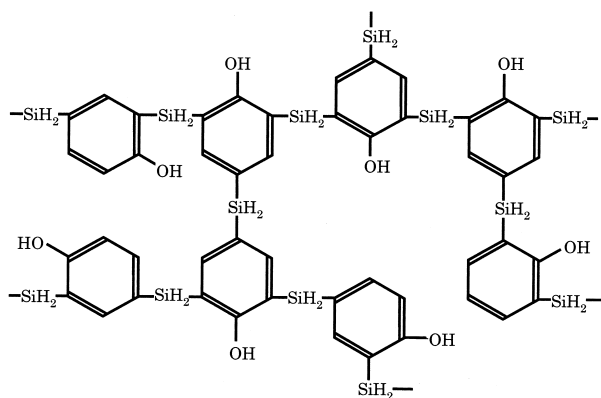


図9 ハイドロシリコンポリマーの構造の概念図

4 おわりに

ここまで、私がどのようにして、いろいろな研究テーマを思いついたか、をお示ししました。最近、業績主義が横行し、論文数で業績が評価される風潮ですが、本当に必要なことは新しい発見や発明ではないのでしょうか。そういうものは、何物にも束縛されない自由な発想から生まれるのではないのでしょうか。幸いなことに私はある程度自由な発想を楽しむことができました。そのことをご紹介したわけですが、若い研究者の方々のこれからの研究の方向付けに少しでもお役に立てば幸いです。

参考文献

- 1) 川上正博, 北島要春, 橋本薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, 73 (1987) 7, 820.
- 2) Lawrence.H.van Vlack: Materials Science for Engineers, Addison-Wesley, (1977) 348.
- 3) 高橋勝彦, 浅田実, 川上正博: 鉄と鋼, 80 (1994) 2, 95.
- 4) 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) 12, 1358.
- 5) 高橋勝彦, 清水満, 川上正博: 日本金属学会誌, 65 (2001) 2, 122.
- 6) M.Kawakami, T.Takenaka, T.Kawabata, A.Matsuyama and S.Yokoyama: Proc.Innovations in Titanium Technology Symp., TMS, Orlando Florida, (2007), 145-153.
- 7) 川上正博: 魅力ある製鉄技術を求めて, 製鉄部会 製鉄技術検討会 報告書, 日本鉄鋼協会, 共同研究会 製鉄部会 製鉄技術検討会, (1993), 164.
- 8) 川上正博, 光藤浩之: 金属溶解炉からの熔融金属排出制御方法及びその排出口, 特願平5-293148号

(2008年8月4日受付)