

特別講演

□第163回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演
(平成24年3月28日)

基礎学問「鉄冶金熱力学」のすすめ

Exhortation toward "Basic Thermodynamics for Ferrous Process Metallurgy"

日野光兀 北海道職業能力開発大学校 校長
東北大学 名誉教授
Mitsutaka Hino



*脚注に略歴

はじめに

冶金の教科書としては、1556年世界で初めて、G.AgricolaによりDe Re Metallica Libri XII¹⁾が刊行された。また、1880年から1905に亘って、渡邊渡、野呂景義、的場中、今泉嘉一郎、俵国一など、日本における鉄冶金の黎明期を支えた多数の若者を初め、世界各国から教えを請うて留学してきた人々に、当時の鉄冶金の世界最新技術を講義した、Bergakademie Freiberg (1765年創立)のAdolf Ledebur教授(1837.1.11～1906.6.7)の講義録は、1883年、Das Hand-und Lehrbuch der Eisenhüttenkunde²⁾として初版が出版(後に5版まで出版)された。このように鉄冶金学の歴史は古く、約500年前から体系化され始め、熱力学も約100年前から導入され、その古い歴史故にもう研究することがないと、嘯く人がいるが、全くの認識不足である。これらの教科書は、エネルギー収支と流体力学理論に基づいて体系化されて、基礎的、理論的な考察が行われてきた。従って、筆者は1940年以降急速に冶金分野に適用されてきた熱力学的観点から製錬プロセスを再考察し新しい展開の可能性を探ってきたので、その一端を紹介したい。

1.1 熱力学観点からの製錬プロセスの再考察

金属鉱石は複雑な鉱物組織で構成されている。一般に、非鉄金属鉱石の品位は、最も高い銅でさえも精々2～3%であり、その他の金属鉱石の場合は、1%以下である。これらの鉱石は事前処理して精鉱にして品位を向上させても、純粋な酸化物や硫化物鉱物とは見做せない。一方、現在採掘されている鉄鉱石は品位30数%～60数%であるので、SiO₂、Al₂O₃などの脈石成分は数%に過ぎない。従って、鉄鉱石はほぼ純粋のFe₃O₄、Fe₂O₃と見做してよい。現在、高炉操業では、これ

でほとんど説明できるかのように、Rist操業線図が用いられている。しかし、このモデルはシャフト部における鉄鉱石の還元を物質収支と熱収支でのみ議論している。その後、CaO(+MgO)-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃から成る初期融液が生成する融着帯より下部においては、浸炭し始めた還元鉄と共存各酸化物成分の活量は1でなくなっているため、還元をどのように取り扱うべきかは物質収支と熱収支のみからでは議論できない。この環境に対しては、現在、標準反応熱である ΔH^0_{298} とFig.1に示すEllingham Diagramを用いて多くの場合議論さ

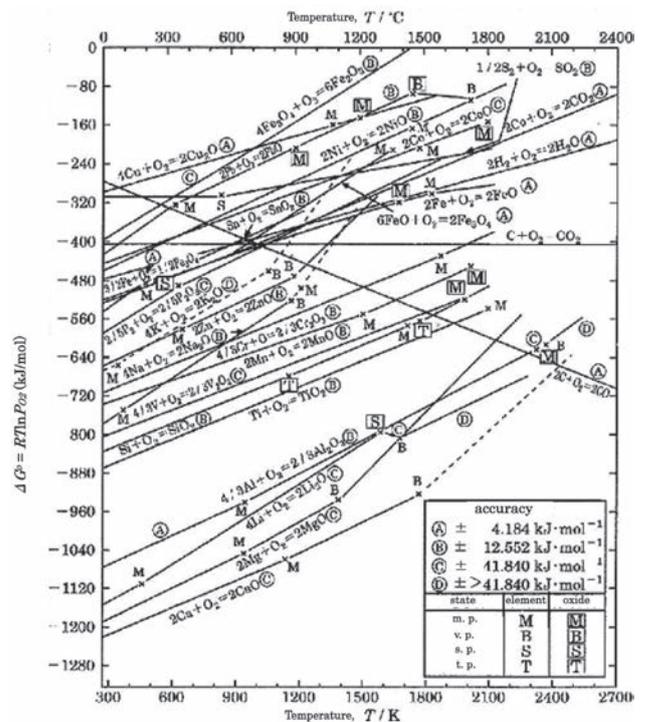
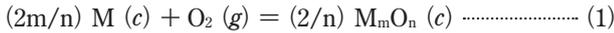


Fig.1 Ellingham Diagram

* 昭和45年東北大学工学部金属工学科卒業後、同大学修士課程、博士課程を修了し、50年に同大学工学部助手、同61年助教授、平成6年鉄鋼製錬学(後に金属プロセス工学と改称)講座担当教授に任ぜられた。21年北海道職業能力開発大学校校長に赴任し現在に至る。

れてきている。しかし、Ellingham Diagramは $a_{MmOn} = 1$ 、 $a_M = 1$ の基で描かれており、このままでは融着帯より下部での化学反応を定量的に取り扱うことは不可能である。

金属の製錬反応は多くの場合大気圧下で行われている。すなわち恒温恒圧（等温定圧）の化学変化として捕らえてよいことになる。従って、製錬反応式とその自由エネルギー変化は次のように記述される。



$$\begin{aligned} \Delta G^0_T &= -RT \ln K_T \\ &= - (2/n) RT \ln a_{MmOn} + (2m/n) RT \ln a_M + RT \ln P_{O_2} \\ &= A + BT = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

$$RT \ln P_{O_2} = A + BT + (2/n) RT \ln a_{MmOn} - (2m/n) RT \ln a_M \dots\dots\dots (3)$$

困みに、反応の方向とその傾向の強弱及び平衡の位置を表すのは以下に示すように ΔG であって、 ΔG^0 ではない。また ΔG は反応速度とは直接関係はない。

- $\Delta G < 0$: 反応が進む
- $\Delta G = 0$: 平衡状態
- $\Delta G > 0$: 逆反応が進む

ここで、 ΔG^0_T は標準生成自由エネルギー（熱力学データ集に収録されている）であり、 TK で標準状態（1気圧）の元素から標準状態の化合物を1モル（上の式の場合は $2/n$ モル）作るときの自由エネルギー変化である。 ΔG と ΔG^0_T の関係は次式で示される。

$$\Delta G = \Delta G^0_T + (2/n) RT \ln a_{MmOn} - (2m/n) RT \ln a_M - RT \ln P_{O_2} \dots\dots\dots (4)$$

これが一般的であるが、還元する鉱石が純鉱物でない場合、あるいはまた、そして還元後生成する金属が純金属でない場合、Ellingham Diagramはそのまま使用できない。従って、鉱石中の対象鉱物の正しい活量値、並びに、生成金属中の対象金属の正しい活量値を使用して、修正して使用しないと定量的な考察はできない。なお、前者の報告値はほぼ皆無に等しいし、後者の報告値は高合金組成については稀有であることが現実としては問題である。実際の製錬工程では、スラグと溶銑、または溶鋼が2相共存しているし、耐火物を内張りした容器中に溶銑または溶鋼を保持している。一般

論として、金属と酸化物間では相互溶解度が極めて少ない。しかし Fe_2O などの遷移金属の酸化物は固溶体を容易に作る。また還元生成した金属も純金属でない。従って、鉄鋼製錬では $a_{MmOn} \neq 1$ 、 $a_M \neq 1$ が普通である。例えば銑鉄の場合、 $a_{Fe} = 0.74$ である。Ellingham Diagramは成分活量が1でない場合、酸化物の還元平衡線は絶対温度が0KのY切片を中心にして、 $a_{MmOn} < 1$ の場合は右回転し、 $a_M < 1$ の場合は左回転する。

2 世界原料事情を考慮した製鉄法の技術開拓

以上の考えから、筆者は原料の研究に物質収支と反応熱だけの議論だけではなく熱力学を導入すべきであるという立場から、これまで研究を行ってきたので、その一端を紹介したい。

2.1 Cr 鉱石の還元

世界中で産出するCr 鉱石は勿論純粋な鉱物ではなく、 $FeO \cdot Cr_2O_3 \cdot MgO \cdot Cr_2O_3 \cdot MgO \cdot Al_2O_3$ 固溶体である。従って、Cr 鉱石中の Cr_2O_3 の活量は1ではない。そこで筆者はこの固溶体の活量を測定した³⁾ところ、Fig.2に示す結果が得られた。この測定を利用して南アフリカ産Cr 鉱石のコークス還元挙動を平衡論的に考察した⁴⁾ところ、Fig.3に示す結果が得られ、これは操業実績と良く整合していた。

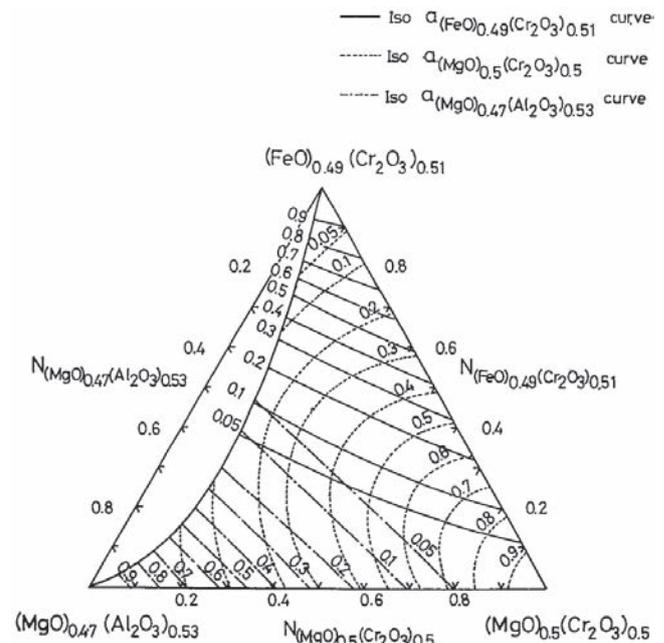


Fig.2 Activities of constituents in $(FeO)_{0.49} \cdot (Cr_2O_3)_{0.51} - (MgO)_{0.5} \cdot (Cr_2O_3)_{0.5} - (MgO)_{0.47} \cdot (Al_2O_3)_{0.53}$ system saturated with $(Cr, Al)_2O_3$ at 1573K

2.2 未使用劣質鉄鉱石利用の提案

高炉操業では高さ65m、容量5,000m³を越す高炉内で、2000℃以上の超高温で鉄鉱石の還元・溶融を行うので、原料としては塊鉄石で高品位のものが要求される。現在、資源メジャーの鉱山独占化によりその価格が高騰し、石炭もまた瀝青炭などの高級炭からコークスを製造するため、こちらも資源メジャーの独占化により価格が高騰し、早急の対応が渴望されている。また電気炉製鋼法においても、スクラップ価格変動が激しく、粉鉄石や貧鉄石、一般炭などの劣質炭を使用し、低温で製鉄を行いたいとの要望により多くの新製鉄法が試みられている。その多くの開発研究では、粉鉄石と粉状の炭材を混合すると、従来の高炉内での鉄鉱石とコークスの反応に比べて還元・浸炭反応が速いため、高炉操業の低エネルギー化実現の可能性を求めて、炭材内装ペレットの利用が検討されている。その場合、反応機構を知ることが重要となる。筆者らの研究⁵⁾によると、石炭ガスの主成分のCO-CO₂-H₂混合ガスとヘマタイト鉄石の主成分である粉状Fe₂O₃とを600℃という低温で反応させると、容易にFe₃Cが生成

- a) $FeO \cdot Cr_2O_3(s) + CO(g) = Fe(l, s) + Cr_2O(s) + CO_2(g)$
- b) $Fe(s) = Fe(l)$
- c) $3Cr_2O_3(s) + 13CO(g) = 2Cr_3C(s) + 11CO_2(g)$
- d) $7Cr_2O_3(s) + 33CO(g) = 2Cr_7C_3(s) + 27CO_2(g)$
- e) $2CO(g) = C(gr.) + CO_2(g)$
- f) $3Cr_7C_3(s) + 10CO(g) = 7Cr_3C_2(s) + 5CO_2(g)$

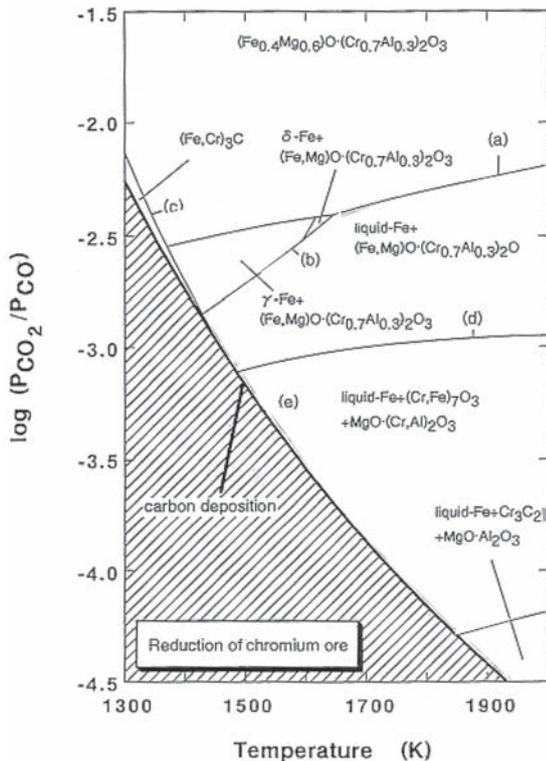


Fig.3 Log(PCO₂/PCO) -temperature diagram for the reduction of chromium ore by carbon

することが判明した。従って、Fig.4に示すように生成したFe₃Cを溶融分解すれば、1,250℃程度の低温で大量の溶融鉄を製造できる可能性がある。

従って、一旦Fe₃Cを生成させ、これと還元鉄を適当な割合に混合して、例えば電気炉内で昇温すれば、固体炭材との反応に比較して、固-液となり早急に還元鉄は浸炭され、任意のC濃度の鋼を容易に製造できる可能性がある。

一方、低品位の粉状鉄鉱石に注目すると、筆者らの研究^{6,7)}によると、これに粉状石炭を配合し昇温していくと、Fig.5に示すように1,200℃付近で、凝集焼結した還元鉄と脈石成分にきれいに分離した。従って金属相と脈石相は機械的強度が異なるので、この付近の温度から冷却粉碎し分離すれば、脈石成分をほとんど含まない還元鉄が製造できる可能性がある。これを製鋼工程に供給すれば、現行の還元鉄製造法を経て電気炉で溶融後にスラグ-メタル分離を行うよりも低エネルギーで製鋼できる可能性がある。

2.3 レアメタルの新資源 -Moの新資源開発-

最近レアメタルの資源確保が国際問題になっている。筆者^{8,9)}はレアメタルを含有する産業廃棄物に着目し、その回収の可能性を検討している。一例をあげれば、製銅産業

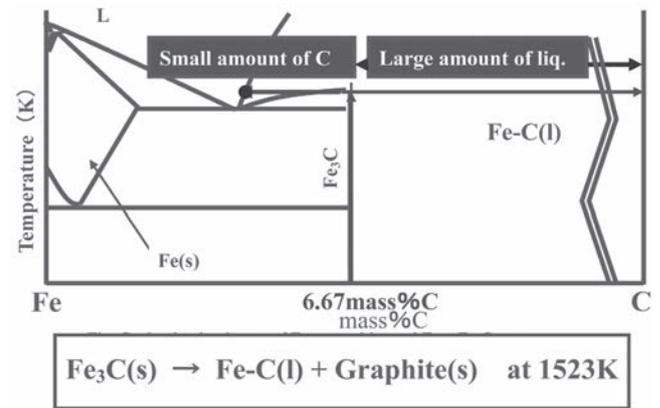


Fig.4 Decomposition of Fe₃C after melting

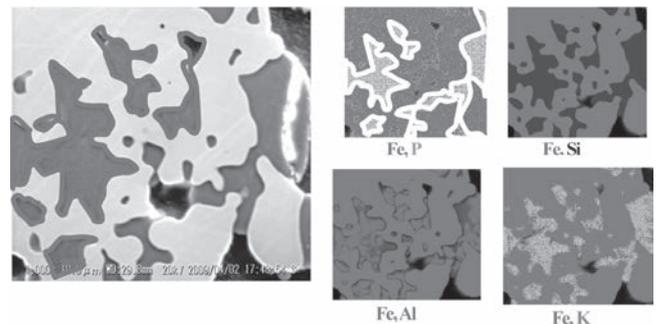


Fig.5 Partition of each component in reduced iron ore mixing with 23% carbon after 3hr heating at 1,200℃

におけるスラグクリーニング工程で発生するスラグに注目した。このスラグ中には、 MoO_2 の形でMo鉱石と同程度の0.3mass%Moを含有している。また化学工業の廃潤滑剤中には10数%の MoS_2 が含有されている。従ってこれを炭素還元すればFe-Mo合金が得られる筈であり、実際実行してみたところ、前者ではFe-0.65%Mo-4.4%C、後者ではFe-42.2%Mo-4.3%C合金として回収できた。

3 新熱力学溶液モデル

これまで鉄鋼製・精錬の研究対象は永く鋼であったが、最近は高合金や超合金鋼まで拡大してきている。このような高濃度溶液に関する熱力学モデルにはなかなか適切なものが提案されていなかった。そこで筆者¹⁰⁾は最近濃厚溶液へ二乗形式を基礎としながら、計算状態図の分野で広く使用されているRedlich-Kister型多項式を用いた新溶液モデルを導入したところ、希薄溶液から高合金、超合金組成に至る広範囲の溶液の熱力学的性質を記述することに成功した。これら3者のモデルの適用濃度範囲はFig.6に示すとおりである。

3.1 高合金鋼の脱酸

金属製・精錬は酸化、還元反応を利用しているの、そのキーテクノロジーは金属中の酸素濃度の制御となる。そこで筆者¹¹⁾は多元系高合金鋼溶液の脱酸平衡にRedlich-Kister型多項式を用いた新溶液モデルを適用したところ、例えばFe-Ni合金のAl脱酸平衡はFig.7に示すように全組成範囲で定量化することができた。また同時に脱酸生成物が、合金組成とAl濃度に依存して Al_2O_3 から $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ に変化する様子も定量的に記述することに成功した。

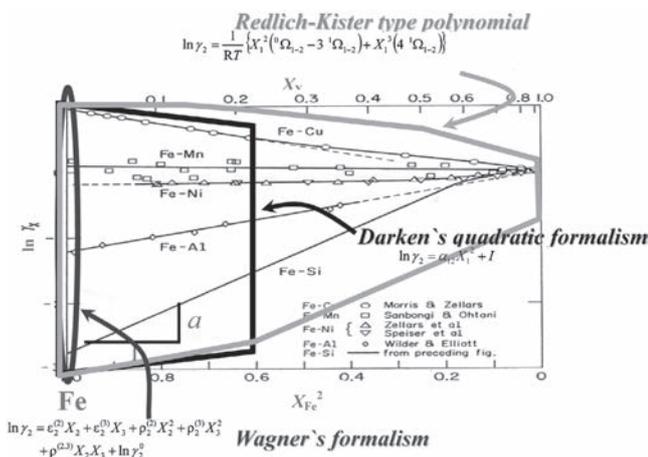


Fig.6 Applicable composition range of thermodynamic formalism

4 溶鋼と耐火物との反応

最近、鋼の高清浄化技術が飛躍的に向上し、元素によっては数mass ppmまで精錬されてきている。ここまで清浄化するには溶鋼と耐火物の反応を厳格に制御しないと高品質鋼の精錬は困難になる。例えばFe-Cr合金の溶製の場合、製品の粒界腐食等の耐食性の向上のために、酸化精錬をして脱炭する必要がある。このとき、精錬炉の内張り耐火物の種類により脱炭できる限界が異なることがあまり知られていない。Fig.8には製鋼用耐火物として Cr_2O_3 ないしは Al_2O_3 を用いた場合のCr溶鋼と耐火物間の共存関係を示している。そこで、実際に Cr_2O_3 ないしは Al_2O_3 、 MgO を耐火物として用いた場合のCr合金中のCr濃度と溶存酸素との関係を調査したところ、同一Cr濃度に対して、酸化物が析出してくる平衡酸素濃度は Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO の順に高くなる結果が得られた。こ

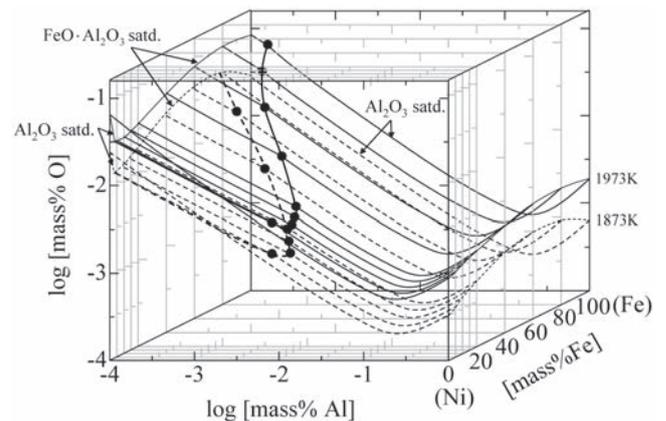


Fig.7 Relation between aluminum and oxygen contents in molten Fe-Ni alloy saturated with alumina or hercynite at 1873 and 1973K

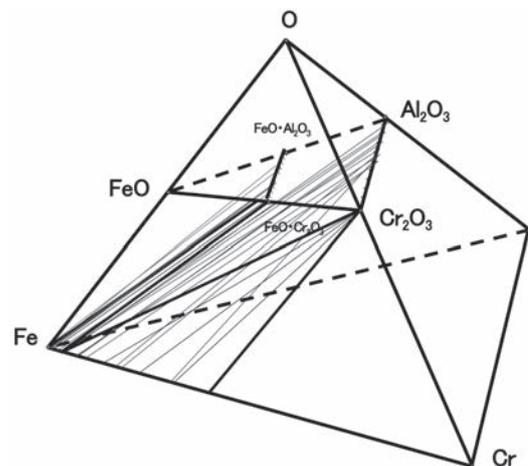


Fig.8 Phase relation between Fe-Cr alloy and Al_2O_3 - Cr_2O_3 or $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ solid solution

れは Al_2O_3 、 MgO が Cr_2O_3 と固溶体を作ることに起因している。従って、この順に溶存Cr濃度を酸化損失することなく、低濃度まで脱炭できることが判明した。

5 おわりに

筆者のこれまでの経験から述べると、基礎学力を持ち合わせている研究者ほど応用力がある。開発研究に従事するにはしっかりと基礎学力を持ち合わせてこそ、他に類のない明確な思想を持つことができると確信している。これと裏腹に、流行を追っているばかりの研究者にはオリジナリティの仕事は期待できないので、是非とも若い研究者には、基礎理論を大いに勉強していただきたい。そのため、中堅の研究者には若手の人材育成を是非担っていただきたい。そこには国境はない筈であり、寧ろ思考方法を異にする外国の人達と議論することにより考察の内容も広がるので、国境を越えて互いに切磋琢磨してこそ日本の国際競争力は付くのではないかと日頃考えている毎日である。

参考文献

- 1) G.Agricola : De Re Metallica Libri XII, Maxi Verlag GmbH, (2006)
- 2) A.Ledebur : Handbuch der Eisenhüttenkunde. Band III "Gluhfrischen", (1908)
- 3) M.Hino, K.Higuchi, T.Nagasaka and S.Ban-ya : ISIJ Int., 35 (1995) , 851.
- 4) M.Hino, K.Higuchi, T.Nagasaka and S.Ban-ya : Metal. and Mater. Trans. B, 29B, 2 (1998) , 351.
- 5) K.Sato, T.Noguchi, T.Miki, Y.Sasaki and M.Hino : ISIJ Int., 51 (2011) , 1269.
- 6) E.Matinde and M.Hino : ISIJ Int., 51 (2011) , 220.
- 7) E.Matinde and M.Hino : ISIJ Int., 51 (2011) , 544.
- 8) Tran Van Long, 三木貴博, 佐々木康, 日野光元 : 鉄と鋼, 98 (2012) , 39.
- 9) Tran Van Long, Jose Palacios, Mario Sanches, 三木貴博, 佐々木康, 日野光元 : 鉄と鋼, 98 (2012) , 48.
- 10) T.Miki, F.Ishii and M.Hino : Mater. Trans., 44 (2003) , 1817.
- 11) A.Hayashi, T.Uenishi, H.Kandori, T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 48 (2008) , 1533.

(2012年5月14日受付)