

名誉会員からのメッセージ

科学は疑ってかかれ

Question is Best for Promoting Science

東京工業大学
名誉教授

永田和宏



1 少年追い易く学成り難し

これには諸説があるが、朱子学の完成者、南宋の朱熹^{しゅうき} (1130～1200年) の詩「偶成」(無題) の一節と言われている。「少年追い易く、学成り難し。一寸の光陰、軽んず可からず。未だ覚めず、池塘春草の夢。階前の梧葉すでに秋声。」この詩が意味するところは若いうちは先があると思っていると、すぐに年をとってしまい何も学べないで終わってしまう、池堤の若草の上で寝転んで春の日の夢を見ているうちに、階段の前の青桐の葉には秋風の音がし始め、人生の終わりが近づいてくる、ということである。「馬齢を重ねる」と言うが、興味を持って始めた研究は未だ思ったところに到達せず、時間だけが過ぎ、無為に年を重ねてきたように思う。

大学で鉄冶金学を専攻し、熱力学、反応速度論、移動論などを勉強した。それぞれの学問は自己完結しており、それぞれを理解することができたが、これらの学問の間の関連が不明で、ご都合主義的な仮定が持ち込まれていた。その後、G.ニコリスとI.ブリゴジヌ著の「散逸構造」¹⁾を読み、非平衡熱力学がある程度理解でき疑問が解消された。

そこで、この非平衡熱力学を高温冶金反応に適用できないかと思い、研究を続けた。特に定常状態を「エントロピー生成速度極小の定理」いう概念でとらえると、この極小値の維持が安定操業である。定常状態はいくつかあり、外界の条件の変化で、別の定常状態に遷移する場合もある。これは事故につながる場合もあり、操業が止まれば、エントロピー生成速度がゼロの状態、すなわち平衡状態になる。この理論を実際の複雑なパラメーターが作用している操業に適用するとどこから手を付けてよいのか皆目見当もつかない。今も「若草の上で寝転んで春の日の夢を見ている」状態である。

2 現実是非平衡状態

製鉄会社の高炉や転炉での化学反応はどのくらい平衡からずれているだろうか。非平衡状態では化学ポテンシャルに差が生じる。この差がギブスエネルギー変化で反応の方向を決定する。このギブスエネルギー変化の大きさを非平衡度と定義した。

現場の操業施設を使つての最初の実験は、博士課程を修了した昭和50年頃、日本鋼管(株)京浜工場にあった半工業的規模の交流ESR(交流エレクトロスラグリメルティング)を使った実験であった。溶解させる鋼の電極棒中にタングステン熱電対を埋め込み、温度分布と電位分布を同時に測定し、発熱分布図を作成した。これを基に適正なスラグプール形状を作る条件を示した。

昭和53年、ベネズエラ国立科学研究所勤務から帰国し東京工業大学の技官に赴任した。ベネズエラ国立科学研究所では、ラテライト鉱石の硫化・塩化法による製錬を研究した。アマゾンの奥地に鉱石を採取しに行くなど、原料調整から製錬まで一連の工程を研究した。

帰国後、日本鋼管扇島製鉄所の100tLD転炉(純酸素上吹き転炉)と川崎製鉄(株)千葉製鉄所の230tQ-BOP(純酸素底吹き転炉)を用いて操業中の溶融スラグとメタル中の温度と酸素分圧を酸素センサーで測定した。この結果、スラグとメタルの温度差はほとんど無いが、酸素分圧は常にスラグが溶鋼より高く、LDでは1桁の差があった。一方、攪拌の大きいQ-BOPではその差が小さくなっていった²⁾。

川崎製鉄千葉工場の第3高炉の出鉄口近傍で溶鉄とスラグ中の酸素分圧と温度を測定した。溶鉄とスラグの温度に差はみられないのに、酸素分圧は常にスラグの方が1桁大きい。この結果を用いて炉下部の各反応の化学親和力を計算し、スラグ/メタル間でのSiO₂の還元や脱硫の可能性は無いなど、炉下部の反応状況を解析した。

連続鋳造機のモールドにおける緩冷却操業では、モールド

フラックス中のカスピダイン化合物を含めた状態図の作成や、スラグの構造解析と熱力学的状態、結晶を含むスラグ薄膜を通した熱伝達機構を解明し、フラックスの適正な組成範囲を提案した。

3 拡散現象は複雑

博士論文は「溶融スラグ中の拡散に関する実験的理論的研究」と題し、CaO と SiO₂ 等いくつかの系の拡散係数の測定結果をまとめ論文を提出したが、新規性がないと一蹴された。

半年の延長願を提出し、流れとその原因となる力の線形関係を用いて、スラグ中のイオンの拡散を解析した。その結果は大変興味深いものであった。全てのイオンの流れは全てのイオンの電気化学ポテンシャルの勾配による力に比例して起こる。その線形関係の比例定数すなわちトランスポート係数の中で独立な係数の数は、相互拡散係数やトレーサー拡散係数、電気伝導度、輸率の物理定数の数より少ない。このことは例えば、多元系酸化物スラグ系の電気伝導度と輸率、トレーサー拡散係数から相互拡散係数を厳密に計算できることを示している。酸化物スラグや溶融塩で計算し、実測値と良く一致した³⁾。異なったイオン間の流れと力のトランスポート係数をクロス項という。従来、電気伝導度と輸率からイオンの自己拡散係数を計算するネルンスト・アインシュタインの関係が知られているが、これは厳密にはクロス項がゼロの場合に成立する。

4 熱が流れると物質も移動する

これは大変面白いと思い、非等温状態の系の熱拡散現象に応用した³⁾。ここでは、熱流と温度勾配がイオンの流れと力に加わる。まず、溶融スラグの熱伝導度を熱線法で測定した。溶融スラグの中に張った細い白金線に定電流を流し、その線の温度上昇速度を測定した。この方法は短時間で測定ができ、対流の発生を避けることができる。この方法で、耐火物の熱伝導度や連続鑄造機で用いるモールドフラックスの焼結過程の熱伝導度等を測定した。

金属もアニオンを電子と考えれば同様に取り扱いえる。そこで、溶融金属の熱伝導度を熱線法で測定した。溶融金属は温度差が付くと容易に熱対流が起こるので、当時北海道の上砂川に設置されていた10秒間の無重力状態が得られる落下施設で測定した。熱伝導の研究は、さらにフォノン伝導の研究へと発展し、溶融スラグの音速と構造の関係を究明した。

5 製鉄工程における空間的・時間的流れ構造の出現

物質の拡散や熱伝導は化学反応と比べると非常に遅い流れである。このようなゆっくりとした変化では、経験的に流れと力の間に線形関係が成立する。対流や化学反応のような速い変化は非線形関係になる。この関係では空間的・時間的に新しい構造が発生する。例えば、液体を静かに冷却すると対流を構成する六角形のセル構造が現れる。レイリー対流として知られている。乱流から生じるカルマン渦もある。表面張力差によって引き起こされるマランゴニー対流は、取鍋のスラグラインで起こる耐火物の溶損の原因である。還元鉄が炭材との接点で急速に銑鉄を生成するのも同じ原理である。

化学反応と拡散が関連して物質の濃度が空間的、時間的に振動する現象がある。鉄イオンとセリウムイオンの酸化還元が交互に起るペルーソフ・ヤボチンスキー反応などが知られている。このようなリズムが発生する条件は、開放系で化学反応方程式に3次以上の非線形項があることである。CO-CO₂混合ガスによる溶鋼の炭素と酸素の吸収・離脱反応速度は同じ経路を取らない。非線形方程式で解析すると実測値と良く一致した⁴⁾。

6 たたらと錆び難い鉄

たたら製鉄の原料は、直径が0.1mm程度のマグネタイト鉄鉱石粉の砂鉄である。一方、高炉では通気性を確保するためにクルミ大の赤鉄鉱石を用いる。当然、比表面積が大きい砂鉄を使うたたら製鉄の方が、短時間で銑鉄を生成する。たたら製鉄では、粉の飛散防止のために炉の構造や操業方法に様々な工夫がなされている。西洋を含めた古代・前近代的製鉄法の炉の高さは1~1.2mである。FeOの多いスラグ組成で、低温・弱還元雰囲気中で製錬を行った。このため、不純物濃度、特にリン濃度の低い銑鉄や鋼塊が得られた。この銑鉄はさらに脱炭炉や大鍛冶で低炭素濃度の錬鉄や包丁鉄(割鉄)にした。これは間接製鉄法である⁵⁾。

還元された鉄粉は木炭と接触して急速に吸炭し溶解する。溶鉄粒は羽口前で空気により表面酸化し、発熱して昇温し明るく輝いて炉底に落ちる。この時、溶鉄は酸素を溶解する。

できた鋼塊は鍛錬を経て鋼材になる。鍛錬では鍛造で伸ばし、折り曲げて溶接する。これを数回から十数回行う。この時、鋼材の表面は空気中で酸化・発熱し、温度が1500℃以上に急速に上がって表面が溶解する。この時、明るい白い火花、沸き花が発生する。

たたら製鉄ではどの工程でも、鋼の表面を酸化・発熱させ表面を溶解する。FeOに覆われた溶鋼は1528℃で酸素が

0.17mass%以上溶解するが、急速に凝固するため、鋼材中に酸素が過飽和に固溶する。表面に固溶した酸素は加熱や湿気などがトリガーになり分解して表面に緻密なマグネタイトの薄膜である「黒錆」を短時間に生成する。この黒錆が腐食の進行を防止している。

7 製鉄はどこまで速くできるか

高炉では鉄鉱石から銑鉄が生成するまでの時間は6～8時間である。もっと速くできないだろうか。混合粉末は比表面積が大きく反応時間を短くできる。しかし、ガス加熱では飛散する。そこでマイクロ波加熱製銑法を開発した⁶⁾。数分でリン濃度の低い銑鉄が生成する。マイクロ波は原料中に局所的に吸収されて原料が発熱し、大きな非平衡状態を作る。非平衡度が大きくなると反応速度は速くなる。どこまで銑鉄生成速度を早くすることができるか、今後の課題である。

8 おわりに

非平衡状態を研究してきて未だ隔靴搔痒の感を免れない。一向に本質に迫れていない。しかし、長く研究することで対象が少しずつ見えてきたようでもある。「継続は力なり」である。

参考文献

- 1) G. ニコリス, I. プリゴジヌ：散逸構造, 小島陽之助, 相沢洋二訳, 岩波, (1979)
- 2) 永田和宏, 中西恭二, 数土文夫, 後藤和弘：鉄と鋼, 68 (1982), 277.
- 3) 永田和宏, 後藤和弘：日本金属学会会報, 26 (1987), 498.
- 4) M.Susa and K.Nagata：Metall. Mater. Trans., 26B (1995), 997.
- 5) 永田和宏：人はどのようにして鉄を作ったか, ブルーバックス, 講談社, (2017)
- 6) K.Nagata, K.Hara and M.Sato：ISIJ Int., 59 (2019), 1034.

(2019年6月6日受付)