

特 別 講 演

669:541.1
冶金に関する物理化学的工学の夢*

佐 野 幸 吉**

A Hope on Physicochemical Engineering of Metallurgy

Kokichi SANO

1. 緒 言

最初に演題についてご説明いたしたいと思います。冶金に関する物理化学的工学というのは冶金物理化学とどこが違うのか、同じではないかと考えておられる方が多いのではないかと思います。自分はその内容が大分違うものと考えているのであります。冶金物理化学というのは応用物理とか応用化学というような応用理学の中の一つの部門だろうと思います。つまり、物理化学という学問体系があり、それはそのまま冶金、すなわち鉱石から金属材料を生産するというプロセスに応用するのが冶金物理化学ということであり、冶金に関する物理化学的工学というのは鉱石から金属材料の生産なる目的に対して物理学や化学の学問体系におかまなくその中に含まれている原理や法則を選び出して他の客観的な法則性、たとえば社会科学や人文科学における原理をも含めてこれをいろいろ組み合わせ適用せんとするものであります。そのような学問が現在体系化されているというわけではありませんが、そのような学問が必要であると考えるのであります。その中における夢でありますから何が飛び出すか、よほどご用心いただかなければならないということであり、

2. 化学熱力学の導入と工学的意義

私が大学に入学したのは昭和4年4月であります。当時の東北大学理学部では量子力学の体系化、導入という時期でありました。理論物理の研究室では量子力学に入っている数学の特別講義を数学の教授にやつてもらったということもありました。化学教室の物理化学では分子構造の研究や強電解質理論の研究もありましたが、多くは化学熱力学的研究に重点があつたように思います。私が卒業研究をやりました石川研究室では、電池による化学反応の自由エネルギー変化の研究で多数の論文が報告されていきました。このような時代に卒業し金属材料研究所に入所して、その初期に書いた論文が冶金における化学熱力学の応用であつたということであり、

が4、5年前のことではありますが、岩波から出版されている科学という月刊雑誌がありますが、その雑誌に掲載された論文の中に、日本の鉄鋼技術は今や世界のトップに立っているが、それらは全部外国から導入したもので日本の鉄冶金学における研究結果を基礎として開発されたものは一つもない。このように、日本における鉄冶金学の進歩が阻害されてきたのは、化学熱力学を鉄冶金学に導入したからであつて、その責任は重大である。というのがあります。この論文を見ていささかショックであつたのであります。ちやうど氣になつていたところでありましたので、全く痛いところにふれられて、はつとしたという感があつたのであります。もちろんそれが私に対して批判されたのだというふうなせん越なことは申すわけではありません。私としてこれまで発表してきた論文について考えてみますと、完全に化学熱力学的数値だけを測定したというものもずいぶんあるのであります。たとえば溶鉄中の酸素と水素ガスとの間の反応の平衡定数とか、さらにその場合の酸素の活量係数の測定というようなことに関する研究であります。これはこれで、化学熱力学を冶金反応に適用する場合の基礎的データを提供するものとして、その価値を認めていただきたいと思います。そのような数値の測定にだけに熱心であつて、その応用による現在の冶金にむける改善や進歩の実現に努力しなかつたということが、批判の対象であつたと思うのであります。そうなりますと、どうしても少し弁解したくなるのであります。もちろん自己批判することにやぶさかではありません。

私が最初に発表した化学熱力学の論文は昭和8年の鉄鋼協会で講演をしてから、鉄と鋼にも発表したセメントタイトの生成自由エネルギーについてという報告だと思えます。この論文は、金属材料研究所でも多少は注目を受け当時所長であられた本多先生から、アメリカの金属学

* 昭和44年3月本会第77回講演大会特別講演会にて講演

** 名古屋大学工学部 理博

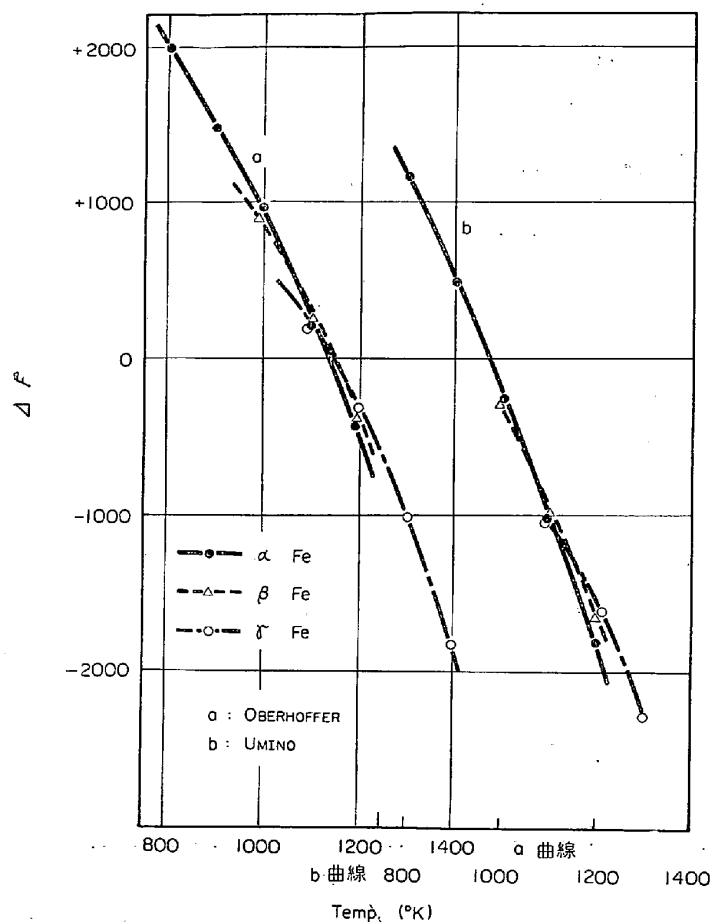
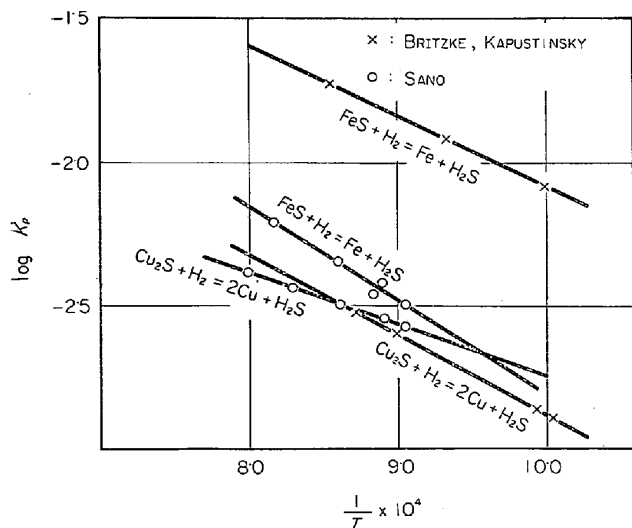
図1 $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$ の ΔF と温度との関係

図2 Fe および Cu の硫黄に対する親和力の比較

会誌にも発表するよにということ、先生と共著で、同学会誌に掲載されておるのであります。内容を申しますと、Fe, C, Fe_3C の原子、分子熱、変態熱、変態点などから計算した Fe_3C の生成自由エネルギーから考えると、図1のごとく、鉄-炭素系において、セメントと黒鉛との安定性は 900°C と 1000°C との間で逆転す

るということになるというのであります。当時は鉄-炭素系の二元状態図の二重性ということが問題になっていましたので、あまり説明の必要なしに、この結論は鉄冶金学において関心を集めたと思うのであります。

次にあげたいと思いますのは鉄および銅の硫黄に対する親和力の比較という論文であります。冶金で問題にされる金属硫化物は、その数少しとしませんが、それらの生成自由エネルギーを測定してみても、鉄の硫黄に対する親和力を、銅の場合に比較してみると、図2のごとく 700°C と 800°C の間で、逆転することがわかるのであります。つまり、鉄は低温度では、硫黄に対して、銅よりも強く結合するのであります。温度が上昇するにつれて、この関係が逆になって、たとえば、 1000°C というような温度では、銅のほうが鉄よりも強く硫黄に結合するのであります。銅の製錬において、脱鉄という過程があります。銅と鉄との硫化物であるマットを酸化することにより、鉄を除去して銅の含量を高めるという操作であります。これは、もちろん経験から生まれた技術であります。化学熱力学の応用によつても、当然出現したであろうところの製錬法であるのであります。鉄と銅との間の酸素に対する親和力を比較してみると、問題なく鉄のほうが強いのであります。その上に銅のほうが製錬の温度では、硫黄に対して鉄よりも酸素に対するのと反対に強い結合力を有するのでありますから、マットの酸化による

脱鉄法は、当然化学熱力学の検討の下に生まれ出るべきはずであります。

終戦後溶鋳炉の稼動が少なく、鉄鉄が非常に不足しました。屑鉄ばかり使用すると、銅の含有量が高くなるので困り抜き、脱銅ということが盛んに研究された中に、神戸製鋼の報告は、私の研究報告と関係なしにやられましたが、大変面白いと思つたのであります。それは溶鋼に硫黄を十分添加すると、銅は硫化物となつて分離除去できる。硫黄は後で、脱硫するという方法であります。この場合、炭素の共存によつて、硫黄の活量係数を高めることにより、さらにその効果を増大することができるのであります。

鉄と銅は塩素に対して、同程度の親和力を有するのであります。酸素に対する親和力には、非常に大きな差異を見出すことができます(表1)。したがつて、塩素を少量含有する空気中、硫酸を 600°C 位で処理すると、銅だけが塩化物になり、その高い蒸気圧のために、揮発して低温部に凝結し、純粋な酸化鉄を残留するわけであります。

精錬ということは本来2つ以上の元素または化合物の物理的または化学的性質の差異を利用してこれらを相互に分離することから成つていいるということができます。

表 1 種々金属の酸化物と塩化物の生成自由エネルギー

酸化物	ΔF_{298}° (cal/g mol O_2)	塩化物	ΔF_{298}° (cal/g mol Cl_2)
CuO	-60850	CuCl	-56410
Cu ₂ O	-69200		
ZnO	-152070	ZnCl ₂	-88380
CoO	-102840	CoCl ₂	-67450
Co ₃ O ₄	-91870		
NiO	-102860	NiCl ₂	-61360
PbO	-90620	PbCl ₂	-74780
SnO ₂	-123560	SnCl ₂	-72700
Sb ₂ O ₃	-98590	SbCl ₃	-51760
MnO	-173530	MnCl ₂	-102160
As ₂ O ₃	-91530	AsCl ₃	-47000
Cr ₂ O ₃	-166160	CrCl ₂	-83930
SiO ₂	-197250	SiCl ₄	-68650
Al ₂ O ₃	-251750	AlCl ₃	-101520
CaO	-288550	CaCl ₂	-178870
MgO	-272820	MgCl ₂	-141410
FeO	-115190	FeCl ₂	-72770
Fe ₃ O ₄	-119250		
Fe ₂ O ₃	-117020		

3. 異相系の反応機構における境界部分の構造的解明と工学的調整

私の卒業研究のテーマは、水酸化マグネシウムの解離圧を測定するというものであります。昭和6年4月という時期でした。純粋水酸化マグネシウムを作つて、分解しながら水蒸気圧を測定し、さらに逆反応として、吸収をやらせてみてわかつたことは、吸収量によつて、水蒸気圧は一定値を示すということがないことである。そこで問題としたのは吸着を考慮した反応機構であります。吸着ということで実験を繰り返してみた結果、第1段階ははつきり吸着であり、第2段階として化学反応があることを確認することができた。つまり吸着という非常に速い段階と、もつともつと遅い化学反応とが、めいりように別々に、その速度が測定できるのであります。この関係を酸化カルシウムについてみると、この第1段階と第2段階とが区別できないほど、化学反応速度が速く、これを別々に測定することは非常にむずかしい。それが酸化亜鉛になると、吸着という第1段階があり、第2段階の水蒸気と酸化亜鉛との化学反応は、事実上認めることができないのであります。酸化鉄はこの酸化亜鉛と同類のようであります。このような3つの種類の金属酸化物について、それぞれの特性ともいべきものが表面の構造に関して、なんらかの方法で究明することができれば、水蒸気と酸化物との反応の機構をさらに細かく知ることができるのみならず、反応の速度を正確にコントロールできるものと思うのであります。

溶融 Fe-C-Si-Mn 合金を水蒸気や炭酸ガスとアルゴンガスとの混合ガスというような非常に弱い酸化性ガスで酸化してみると、図3、図4に見るごとく、最初に界面における脱炭反応だけが先行し、酸化膜の生成とともに

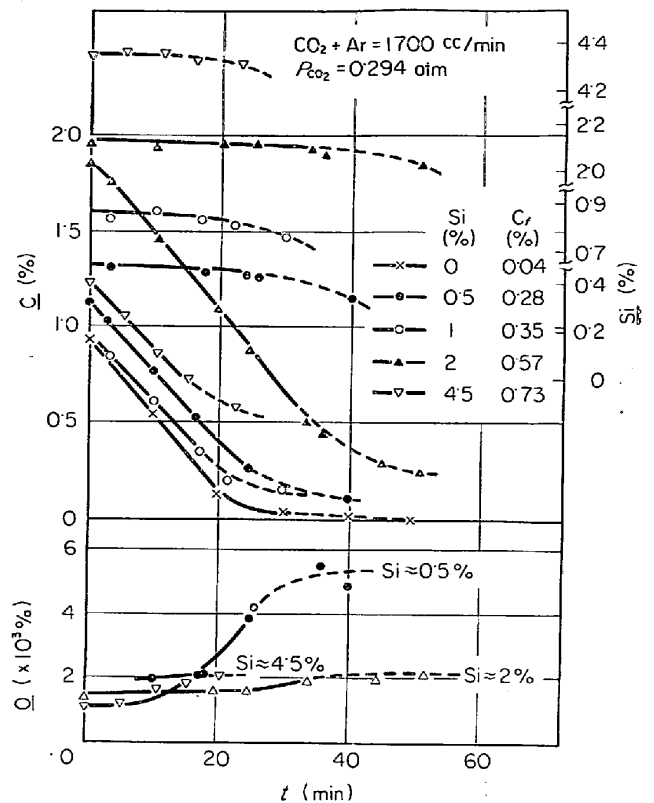


図3 Fe-C-Si 合金の脱炭反応中の成分変化

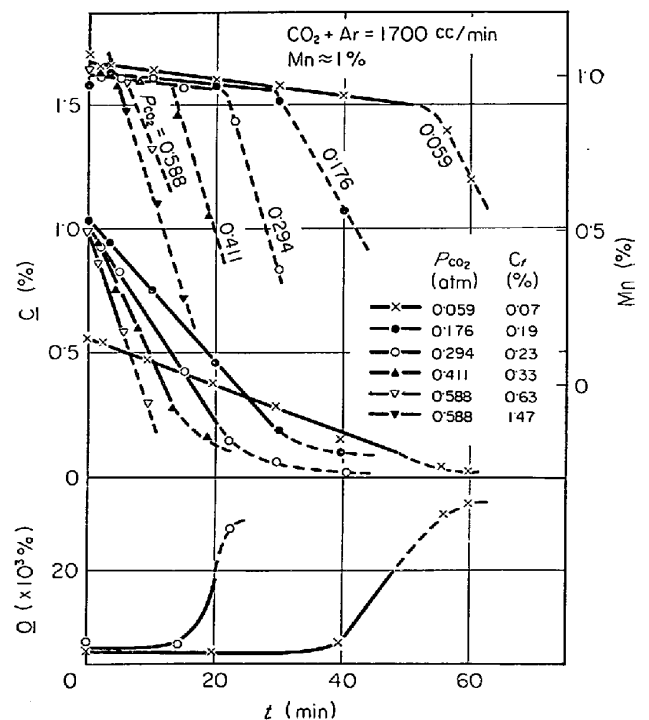


図4 Fe-C-Mn 合金の脱炭反応中の成分変化

に、脱炭反応速度は低下し、酸素の溶解、Si や Mn の酸化による減少が始まることが、明白にわかるのであります。ですから、この関係を利用すると、酸素の溶解なしに脱炭ができますから、真空処理によつて脱炭してから脱炭をするということで、非金属介在物のない鋼材も

製造可能であります。つまり、還元期が酸化期の前にあるということで現行の製鋼法と逆の方法になります。この場合にもまた、境界部分の構造や温度分布を、めいりようにすることによつて、反応機構を究明し、反応の精密なコントロールが可能になるものと考えてるのであります。

図5は酸素を含有する鉄合金の凝固の場合における凝固速度と固液両相における酸素の分配係数との関係を示すものでありますが、凝固の境界部分における温度分布や濃度勾配を含む構造の特異性を推察するに難くありません。

硫黄を含有する銅合金の凝固の場合には、鉄合金に比

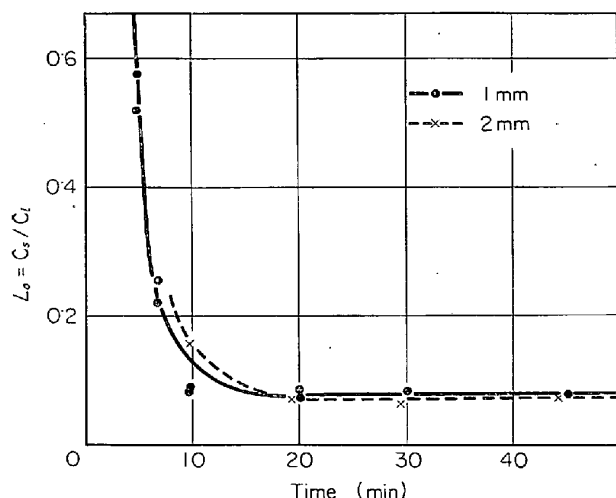


図5 分配比 (L_0) におよぼす間隔時間 (x) の影響

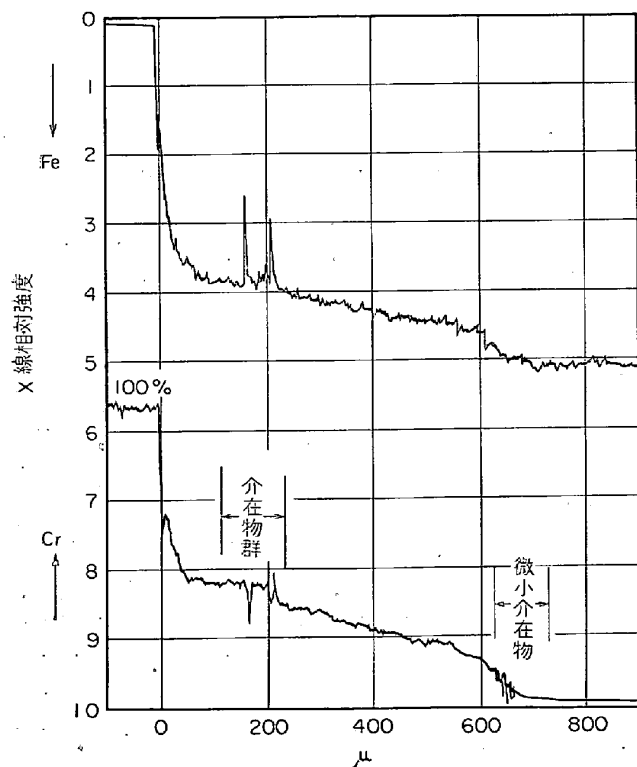


図6 境界層のクロム濃度の変化

較して同程度の凝固速度では固相の硫黄含量ははるかに低く、ほとんど純銅であり、鉄の場合のように溶質の過飽和と考えられるような状態は認められない。ただ共晶組織としての硫化銅粒は、加熱による再結晶に際して、いくつかの粒が集まって大きな硫化物介在物に成長することが認められ、このような場合には、境界部分として問題になるのは、介在物とマトリックスの間ということになると考えられます。

酸素を含有する溶鉄に、金属クロムを静かに接触してその境界部分の変化を観察すると、図6のごとく、クロム酸化物の凝集する部分が見られ、その部分のクロム含量の平衡関係からは、酸化クロムの共存が考えられるのに、実際にはクロマイトが存在し、クロム添加反応の境界部分の構造の複雑なことを、強く感ずるのであります。しかしながら、このことを究明することなしにはクロムの添加作業を合理化することはできません。

写真2は、酸素を含有する溶鉄にアルミニウムを静かに添加した場合における境界部分の模様を観察したものであります。この場合にもアルミナの多い層がアルミニウムが溶解拡散する前方に生成し、この層がアルミニウ

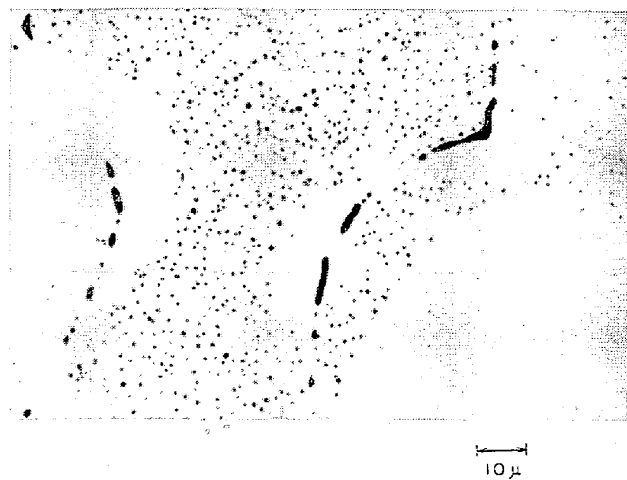


写真1 凝固速度 2 mm/30 sec, 0.52% S

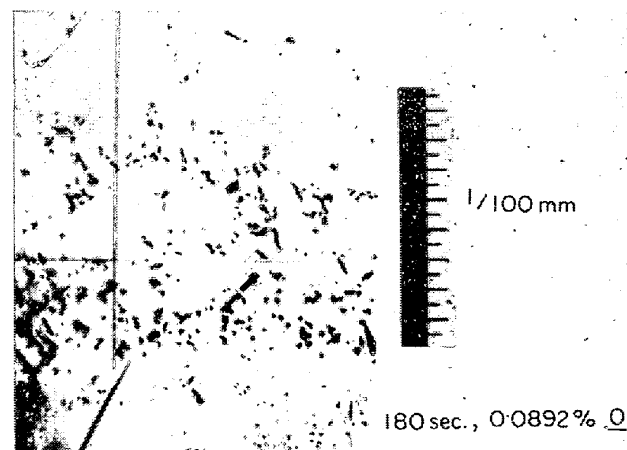


写真2 介在物層の顕微鏡写真

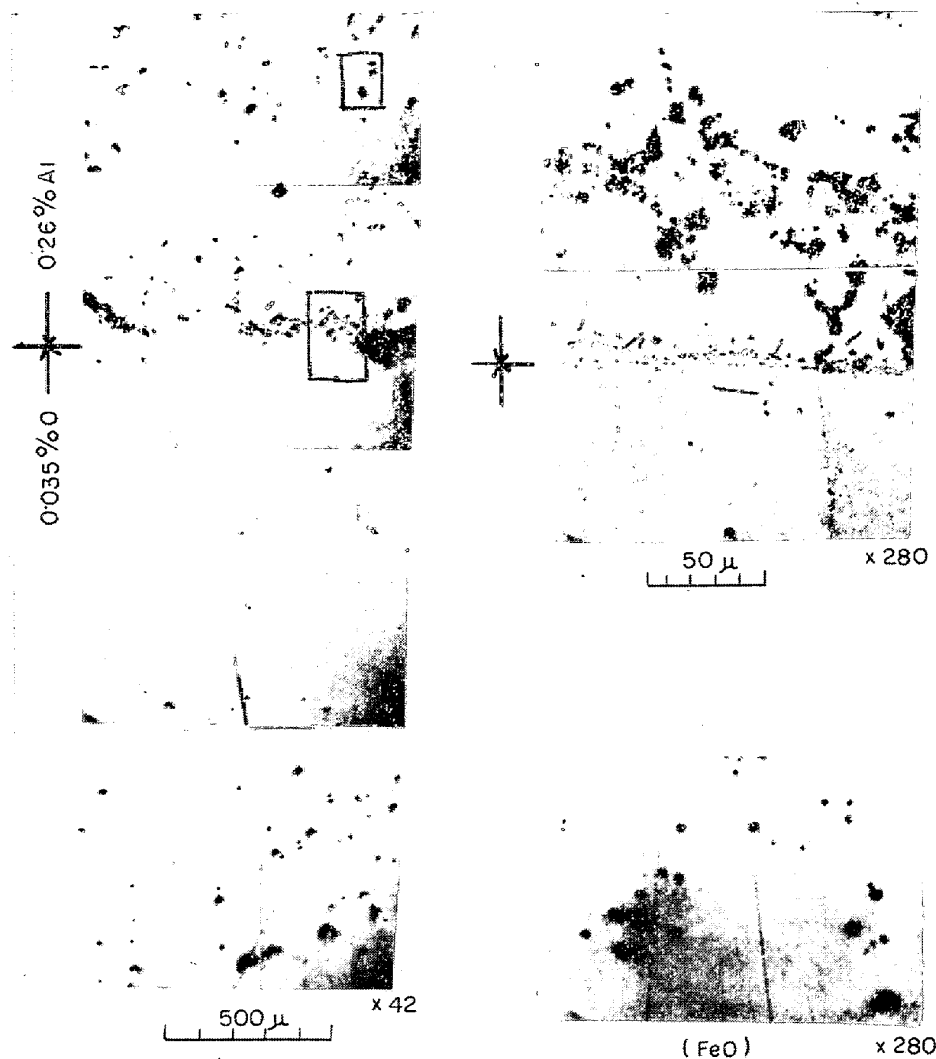


写真3 介在物層の顕微鏡写真

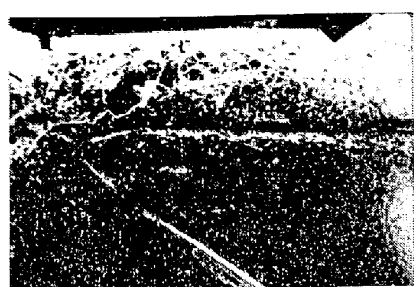
ムの前進を妨害することが見られるのであります。写真3は、アルミニウム含有量の低い鉄合金と酸素を含有する鉄を接触して、凝固温度近辺で熔融状態に保持したものであります。このような場合にもやはりアルミナの多い層状部分が見られるのであります。アルミニウムは、脱酸の目的でよく使用されるのであります。このような添加時における境界部分の複雑な構造はどのような影響を有するのか、その究明は重要であると考えられます。

炭素で飽和する溶鉄にシリコンを添加すれば、溶解度の減少のために黒鉛の析出が見られるはずであります。この反応は脱酸剤添加反応の場合から、化学反応を除外したようなことにもなるものと推察されるのであります。が、実際にやってみますと、黒鉛の析出はクロム、アルミニウムの場合に見られたとよく似ておまして、写真4のようにやはり黒鉛の層状部分が認められるのであります。

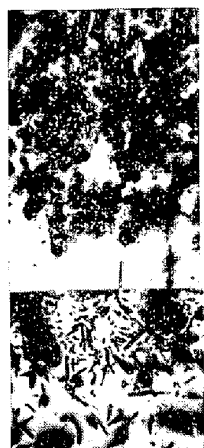
シリコンやマンガンを含む溶鋼を空气中で取り扱う場合に、最初に FeO-MnO-SiO_2 系の酸化物を生成

することがありますが、このものがその後溶鋼と反応するとすれば、その周囲の境界部分にどのような変化が起こるものか、興味深いのであります。写真5は、その一例を示すものであります。この写真で、中央の大きい介在物が最初に生成し、それがその周囲に小さい介在物を生みながら溶鋼中を上昇するというわけであります。

鋼は熔融状態でも非金属介在物を多少は含有しますが凝固の際には、必ずその生成残留ということがあるものと考えなければなりません。このようにして、固体の状態になったもの、つまり鋼塊を加熱炉で高温に加熱保持した場合、固相における非金属介在物との反応はどうなるのであろうか。少なくともその境界部分に変化を生ずることは確実であります。写真6は、この関係をマンガンを含む鉄合金の坩堝中で合成酸化物を加熱して境界部分の変化を観察したものであります。この場合その反応機構は、明らかにすることができないのであります。非常に不思議なことに鉄合金中にシリコンが含まれていないにもかかわらず、写真7の偏光写真に見られるように、シリカの介在物が認められることであります。



← 初期浮上 Gr 群
← 空白部
← Gr 群



← 初期浮上 Gr 群
← 空白部
← Gr 群

B-II-4	Gr ルツボ
1510°C	5.18% C
10min	水中急冷

写真4 炭素飽和溶鉄に Fe-Si 合金を加えた際の境界層の顕微鏡写真

す。以上のように2つ以上の異相が反応する場合の境界部分の構造は複雑でありまして、従来想像されているように、簡単ではありません。しかも冶金に関係して現われるものの大部分は、異相系の反応でありまして、その反応速度も境界部分の拡散によつて、律速されるとされるものが非常に多いのであります。したがつて反応をコントロールするとすればこの律速段階を形成する境界部分の温度分布や構造と、その性質というようなものを究明することが是非とも必要でありますし、またそのことなしに、反応速度を正確にコントロールして、生産を自動化することが困難であらうと思うのであります。

一つの例として冶金に関する反応ではありませんが、異相系の反応に第3物質を添加することにより境界部分の構造を調整して、反応速度を促進することのできた場合を、次に挙げてみたいと思うのであります。α-ピネンを50% 硫酸(1:3)で処理して抱水テルピンを製造する場合があります。これは水と油とか、slag と metal というような2つの異なる相から成る反応であります。これに界面活性剤として、ポリエチル、グリコール、モノラウリル、エーテルとか、セチル、ピリジニウム、クロリドとかを添加すると、図7、図8のように反応速度は著しく増大するのであります。界面活性剤の濃度と反応率との関係(図9)、界面活性剤の濃度と比界面張力との関係(図10)などから考えてみて、反応境界

部分の構造や性質の変化に伴つて、反応機構も根本的に影響を受けていることもありうるのではないのでしょうか。ここに一例として挙げた有機化学反応については、私が考えるような立場で研究されたものではありませんので、その点はまったく不明であります。しかしながらこの反応を生産装置に移して、精密にコントロールして全体の生産を自動化するには、もつと律速段階を形成している境界部分の構造と、その性質を明らかにしておく必要があるものと考えるのであります。

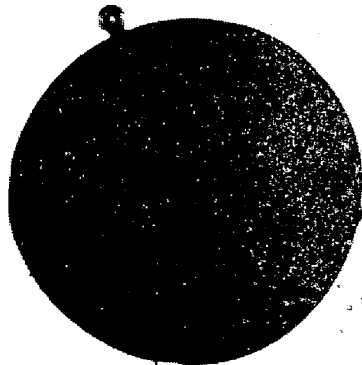


写真5 溶融 Fe-Si-Mn 合金中の FeO-MnO-SiO₂ 系介在物



写真6 Fe 6.0%Mn, FeO-SiO₂-Al₂O₃
36.7 44.1 19.2
1300°C, 10hr 均熱 (×100)

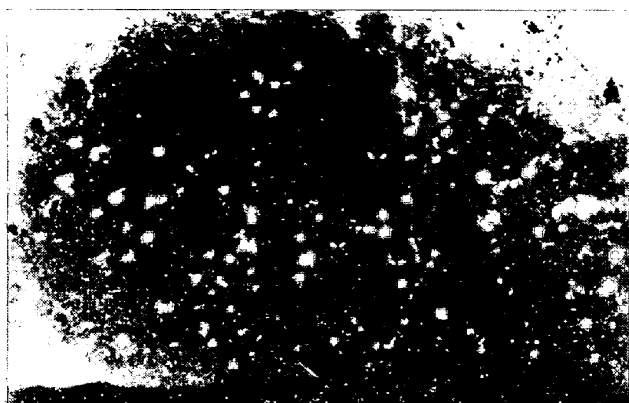


写真 7 写真 6 の偏光写真

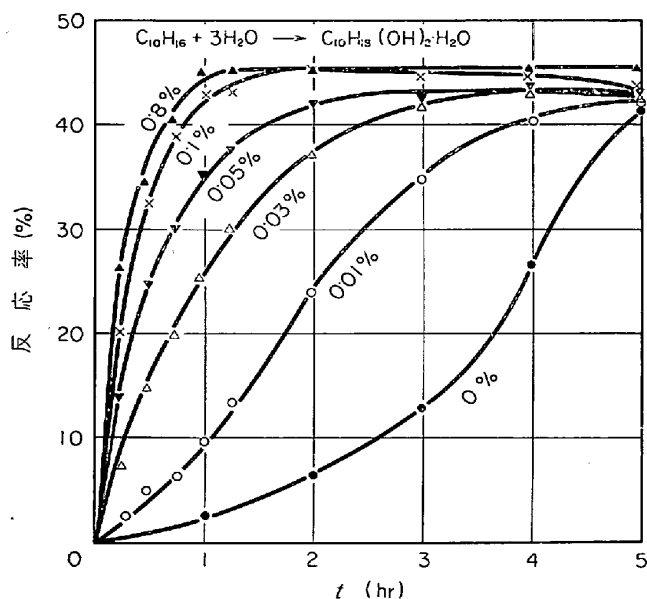


図 7 反応率と反応時間との関係 (CPC 添加)

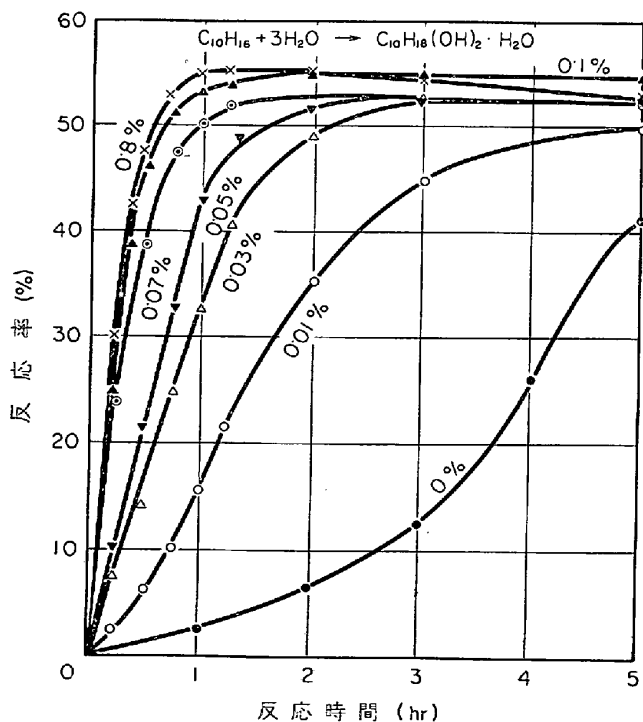


図 8 反応率と反応時間との関係 (PEG-L 添加)

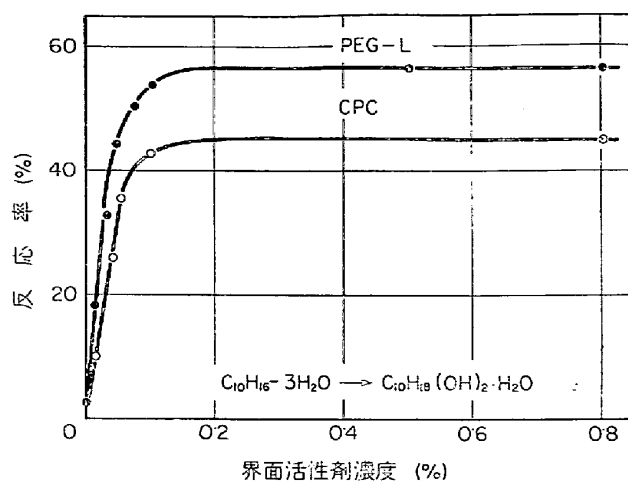
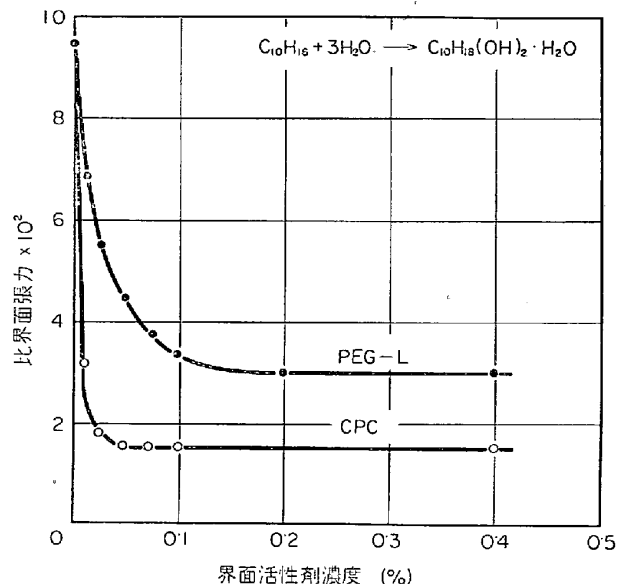


図 9 界面活性剤の濃度と反応率 (1 hr) との関係

図 10 界面活性剤の濃度と比界面張力 (50%硫酸- α -ピネン) との関係

4. 結 言

今日、わが国においては経済の自由化に伴って、国際競争力のかん養ということが強調されていますが、それは結局、科学技術における競争だともいえるのであります。競争というからには、相手があるはずであります。いつたいそれはどこの国なんでしょう。現時点では、欧米ということを考えるのが当然だと思っております。それではこれらの国の科学技術の進展状況はどうなっているのか、それを知ることなしに、競争の戦術はもちろんありえないのであります。アメリカの大学、たとえば M. I. T. について見ますと、毎年入学してくる学生数は約 950 名ですが、その中の 650 から 700 名が電気工学、物理、数学の学生なんでありまして、学科の学生定員というものがないのですから、こうなるのであります。それに対応して、教官数も非常に多いの

であります。たとえば電気工学の教授は 60 人くらいもあり、その他の教官も含めると 130 名位にもなるのであります。物理も、数学も、非常に教官が多い。それらの教官と学生が全部最近の最も新しい技術革新の先端ともいべき研究分野に向かつて、直接対決を迫っているように思うのであります。これに対して日本の大学では、学科の定員というものがあり、電気工学や数学、物理に自由に学生が志望することができません。その結果として、機械とか化学、冶金の卒業生も教官も、むしろ日本のほうがアメリカよりも多いのであります。しかも最近におけるアメリカの研究投資の累積は、わが国の 25 倍にも達し、その重点は宇宙科学、海洋科学、原子力科学などの巨大総合科学であります。この状態で、日本はどのような戦術で、アメリカの科学技術と競争するのでしょうか。それにはただ一つ、日本のこの状況に適した科学技術者の養成または、そのような目的の工学体系を考えるしかないと思うのであります。アメリカの工学教育は、理学の基礎ということを重視しており、応用理学的

工学といつてもよいのではないのでしょうか。つまりアメリカで大事にするのは、冶金物理化学であつて、物理化学的工学ではない。しかもそのような応用理学的研究でアメリカは大いに成果を収めたのであります。日本でこれと同じ方法を採用すれば、どうなるでしょうか。応用理学的科学者、技術者の数と研究費とにおける両者間の割合から考えて、競争の結果は明白であります。してみれば、もう一つの方法として、理学における原理や法則をその学問体系に無関係に、生産の目的のために組み合わせ、適用することを学問の体系とする工学を身につけた科学者技術者の獲得しか、国際競争における日本のための戦術はありません。このような工学に成功すれば、アメリカの総合革新技术を一度いろいろの要素に分解して、これらを従来の技術における原理や法則と組み合わせ換えることによつて、日本における技術を創造することも可能であろうと思うのであります。冶金物理化学の進歩も大事であります。物理化学的工学の重要性を特に強調するゆえんであります。