



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

熱力学の研究に魅力を感じて

Thermodynamics has An Attraction for Me

長谷川将克

Masakatsu Hasegawa

京都大学 大学院エネルギー科学研究科
エネルギー応用科学専攻
プロセス熱化学分野 准教授

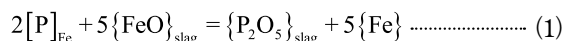
1 はじめに

筆者が所属している研究室は、京都大学創立時に設置された冶金学第一講座（鉄冶金学）に端を発しています。歴代、齋藤大吉先生、澤村宏先生、盛利貞先生、一瀬英爾先生、岩瀬正則先生が教授を務め、研究成果を上げてまいりました。また多くの先輩方が産業界で活躍しています。現在、研究室はエネルギー科学研究科に属し、化学熱力学を基礎学問とした精錬、リサイクル・再資源化、廃棄物処理などの高温乾式プロセスに関する研究・教育に携わっております。

今回、本稿を執筆する機会を与えていただきましたことに感謝申し上げ、筆者がこれまでに取り組みました研究例を紹介したいと思います。

2 CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO系 固液共存スラグの熱力学

製鋼スラグ発生量を低減するために、高効率の脱リンが求められています。溶鉄からの脱リン反応は基本的に酸化反応であり、式 (1) のように表わせます。



溶鉄脱リンスラグの基本である CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO 系において、生成物 P₂O₅ は Ca₂SiO₄-Ca₃P₂O₈ 固溶体（以後 <C₂S-C₃P>ss と略記）中に固定されることが知られており¹⁾、<C₂S-C₃P>ss の生成および P₂O₅ の固定機構²⁾ や <C₂S-C₃P>ss と液体スラグ間の平衡リン分配比が報告されています^{3,5)}。

さて、図1 (a) は均一液体スラグを用いて脱リンを行った場合の FeO 活量と P₂O₅ 活量の変化を模式的に表した図です。脱リン反応が進行するとともに、スラグ中の FeO 濃度の低下により FeO 活量は低下し、P₂O₅ 濃度の上昇により P₂O₅ 活量は上昇すると考えられます。したがって、溶鉄中のリン濃度

をさらに低下させるためには、FeO を添加して FeO 活量を上昇させる、あるいは CaO を添加して P₂O₅ 活量を低下させることが必要となり、このような添加はスラグ発生量の増加に直結します。

これに対し、スラグの共存相を調整して熱力学的自由度が 1 となるようにした固液共存スラグを用いて脱リンを行った場合には、図1 (b) に模式的に示すように、脱リン反応が進行して FeO バルク濃度が低下、P₂O₅ バルク濃度が上昇しても、温度一定の条件では FeO 活量、P₂O₅ 活量はともに一定に保たれることになります。つまり、初期スラグが持つ高い脱

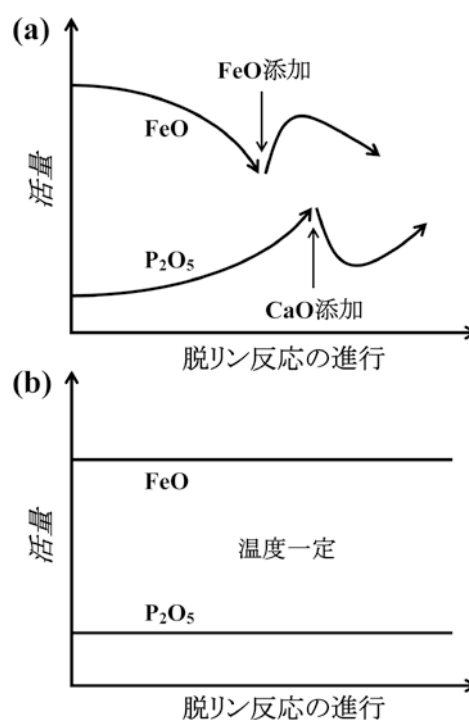


図1 脱リン反応中の活量の定性的な変化
(a) 均一液体スラグ
(b) 熱力学的自由度1のスラグ

リン能は反応が進行しても低下しないため、CaOやFeOのさらなる添加は不要となり、スラグ発生量の低減につながると考えられます。以上のような考察に基づいて「熱力学的自由度が1の固液共存スラグ」に注目し、CaO濃度が高い組成範囲におけるCaO-SiO₂-P₂O₅三元系の相平衡関係の解明⁶⁾、CaO-SiO₂-P₂O₅三元系の三相共存領域におけるP₂O₅活量の測定⁷⁾、CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO四元系の四相共存領域におけるFeO活量の測定⁸⁾を行ってきました。

図2 (a) に示した1573KにおけるCaO-SiO₂-P₂O₅三元系のCaO頂点近傍の状態図⁶⁾によれば、Ca₃SiO₅ + Ca₂SiO₄ + <C₂S-C₃P>ssの三相共存領域が存在します。この領域内のP₂O₅活量をガス-スラグ-メタル間の平衡によって測定しました⁷⁾。Ar + H₂ + H₂O混合ガス気流中、温度1548K、1573Kおよび1598Kにおいて{Cu-P}合金と三相共存スラグを平衡させました。このとき、ガス中のH₂O分圧PH₂Oは非常に低い値に制御する必要があり、シュウ酸二水和物とシュウ酸無水物の混合物を用

いました⁹⁾。試料をおよそ20時間間隔で急冷して取り出し、測定したCu中のP濃度が一定となったとき平衡に達したと判断しました。P₂O₅活量 $a_{P_2O_5}$ は次式で求めました。

$$2[P]_{Cu} + 5H_2O = \{P_2O_5\}_{slag} + 5H_2 \quad (2)$$

$$a_{P_2O_5} = K(2)hP^2 (PH_2O / PH_2)^5 \quad (3)$$

ここで $K(2)$ は反応(2)の平衡定数、 hP はCu-P合金中のP活量を表します。1573Kにおいて $\log a_{P_2O_5} = -25.63$ が得られました。

さて、図2 (a) に示した状態図によれば、<C₂S-C₃P>ssが固体CaOと共存する領域が存在します。正則溶体モデルを用いて<C₂S-C₃P>ss中の成分活量と組成の関係を算出することを考えました¹⁰⁾。図2 (b) に示すCa₂SiO₄-Ca₃P₂O₈擬二元系状態図によれば、 α -Ca₂SiO₄と $\bar{\alpha}$ -Ca₃P₂O₈の間で固溶体が生成することが分かります。固溶体中では“Ca₂SiO₄”と“(1/2)Ca₃P₂O₈”が置換すると考え(図3)、置換率 Y を次式で定義しました。

$$Y = 2nCa_3P_2O_8 / (nCa_2SiO_4 + 2nCa_3P_2O_8) \quad (4)$$

ここで n_i は固溶体中の成分 i のモル数を表します。固溶体に正則溶体モデルを適用すれば、標準状態を α -Ca₂SiO₄および α -Ca₃P₂O₈としたときの活量はそれぞれ次式で表されます。

$$RT \ln a_{Ca_2SiO_4} = \Delta G_i^\circ (Ca_2SiO_4) + RT \ln(1-Y) + \Omega Y^2 \quad (5)$$

$$RT \ln a_{Ca_3P_2O_8} = \Delta G_i^\circ (Ca_3P_2O_8) + 2RT \ln Y + 2\Omega(1-Y)^2 \quad (6)$$

ΔG_i° は相変態のGibbsエネルギー変化、 Ω は相互作用パ

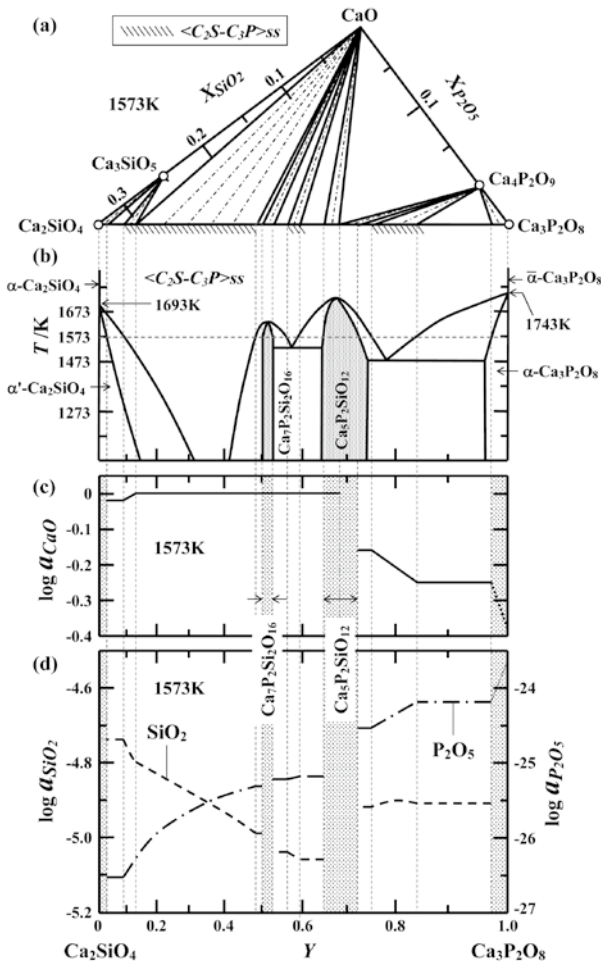


図2 (a) 1573KにおけるCaO頂点近傍のCaO-SiO₂-P₂O₅三元系の等温断面図
(b) Ca₂SiO₄-Ca₃P₂O₈擬二元系状態図
(c) 1573KにおけるCaOの活量
(d) 1573KにおけるSiO₂とP₂O₅の活量

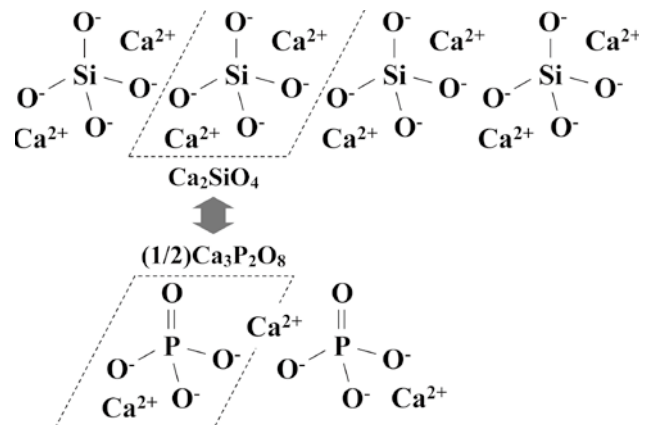


図3 Ca₂SiO₄-Ca₃P₂O₈固溶体の模式図

ラメータであり、 Ca_2SiO_4 の熱力学データおよび $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \langle \text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P} \rangle$ ss三相共存領域における1573Kでの実験値 $\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -25.63$ を用いて、1573Kにおける値を求めました。

$$\Delta G^\circ_f(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.13 \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.21 \pm 0.21 \quad (8)$$

$$\Omega/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 5.74 \pm 0.12 \quad (9)$$

図2 (a) に示すように $\langle \text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P} \rangle$ ssは組成により共存する固相が Ca_3SiO_5 、 CaO 、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ と変化します。これを考慮して CaO 、 SiO_2 、 P_2O_5 の活量を求めた結果を図2 (c)、(d) に示します。 CaO と共存する $\langle \text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P} \rangle$ ss中で CaO 活量は1であり、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ の割合が増加するほど P_2O_5 活量は上昇、 SiO_2 活量は低下しました。また $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ と $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ の標準生成自由エネルギー変化^{11,12)}から、1573Kにおける $\text{CaO} + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 三相共存領域、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 二相共存領域での P_2O_5 活量はそれぞれ $\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -25.18$ 、 -23.66 と求められますが、溶体モデルの計算値はこれらの文献値と熱力学的に矛盾しませんでした。

3 有機系廃棄物を利用した水素併産型製鉄法

有機系廃棄物を処理しながら酸化鉄を用いて水素ガスと金属鉄を併産するプロセスを開発することを目指し、(木材+酸化鉄)混合物と(ポリエチレン+酸化鉄)混合物を高温に急速加熱してガス化・還元し、ガス相及び凝縮相の生成割合や、凝縮相の形状とその組成を調べました^{13,14)}。

木材と酸化鉄の混合物では、市販の建材を粉砕して粉末とし、乾燥後に Fe_2O_3 粉末と混合しました。混合試料中のCと

Oのモル比を変化させ、ペレット状に成形しました。一方、ポリエチレンと酸化鉄の混合物では、可塑剤を含まないポリエチレン粉末(C_2H_4)_nと Fe_2O_3 粉末とを混合し、ペレット状に成形しました。

実験装置の概略図を図4に示します。反応室は、石英反応管内に装入した MgO 保護るつぼ、残渣を回収する MgO るつぼ、 Mo チューブから成り立っています。高周波コイルにより Mo チューブは誘導加熱され、炉内を実験温度(1673K~2073K)に保持しました。炉内にはキャリアガスとしてアルゴンガスを流量1L/min.で流通させました。

試料は全量約6gで、炉内を一定温度に保持しながら14分間に渡り一定間隔で試料を反応管内へ投下し、急速加熱しました。試料の投下開始と同時にガスの回収を開始し、ガス化反応室内で生成したガスはフィルター、コールドトラップを経由してガスバッグに21分間回収しました。コールドトラップは瓶内部を273K以下に保ち、生成ガス中の H_2O を回収して計量しました。ガスバッグにはキャリアのアルゴンガス及び生成ガスをすべて回収しました。回収したガスはガスクロマトグラフィーによって H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 濃度を分析し、生成したガス組成を求めました。

実験後に MgO るつぼ内に残留した残渣については、ディスクミルでn-ヘキサンと共に微粉末状に粉砕後、室温でn-ヘキサンを揮散させて試料とし、X線回折分析装置で分析を行いました。残渣中のCについては赤外線吸収法、Oについては不活性ガス搬送・融解-赤外線吸収法により定量分析を行いました。ただし炭素については、鉄中に溶解した炭素(溶解炭素)と固体炭素(遊離炭素)の2種類が共存する場合があります。その際には全炭素量を赤外線吸収法によって決定し、続いて残渣を酸溶解して遊離炭素を溶解残渣として回収し、その重量から遊離炭素量を求めました。そして全炭素量と遊離炭素量との差を溶解炭素量としました。

(木材+酸化鉄)混合物のガス化・還元について、図5に生

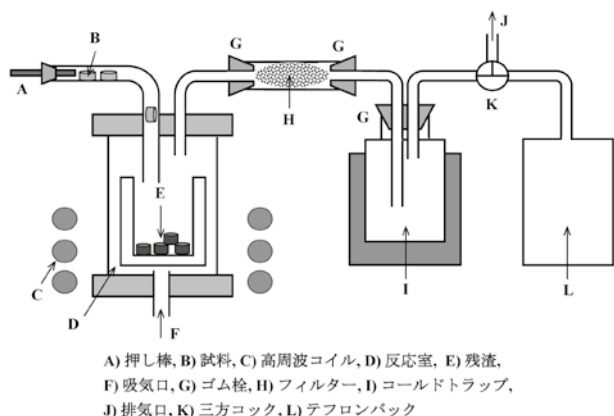


図4 実験装置の模式図

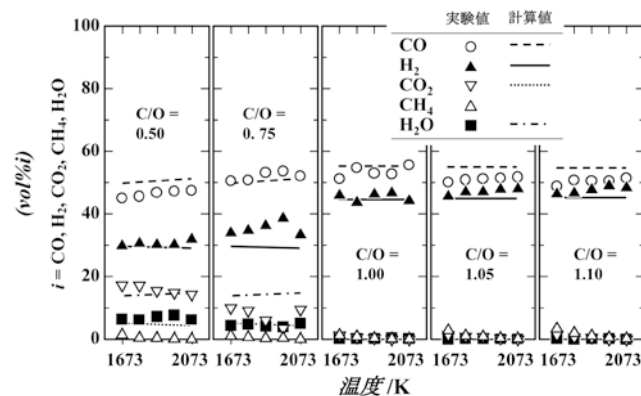


図5 (木材+酸化鉄)混合物のガス化・還元における生成ガス組成と温度の関係

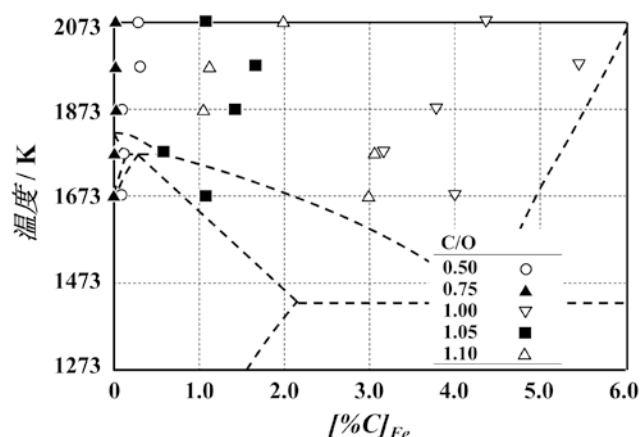


図6 (木材+酸化鉄) 混合物から生成した金属鉄中の炭素濃度

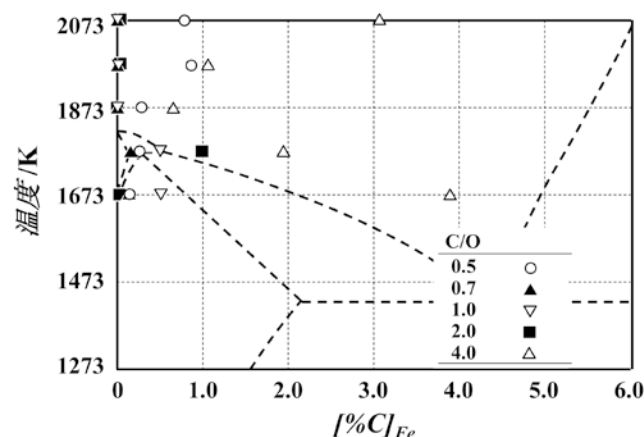


図8 (ポリエチレン+酸化鉄) 混合物から生成した金属鉄中の炭素濃度

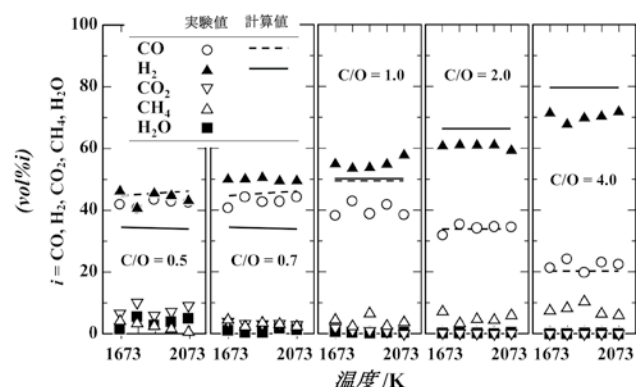


図7 (ポリエチレン+酸化鉄) 混合物のガス化・還元における生成ガス組成と温度の関係

成ガス組成と温度の関係を示します。図中には後に述べます熱力学的平衡計算値も示しました。生成ガスの主成分はCOとH₂であり、見かけ上酸化鉄は木材中のHではなく、Cにより還元されたと言えます。一方、混合物中のC/O比の増加と共にCO₂、H₂Oは減少し、特にC/O > 1.00ではほとんど生成しないことが分かりました。

生成した金属鉄中の炭素濃度 [%C]_{Fe} と温度の関係を図6に示します。C/O = 1.0の場合、1673K、1773Kにおいても [%C]_{Fe} は3%以上に達しており、鉄の融点以下においても浸炭が進行したことが確認されました。

次に、(ポリエチレン+酸化鉄) 混合物を用いた実験について、図7に生成ガス組成と熱分解温度の関係を示します。(木材+酸化鉄) 混合物の場合と同様に、生成ガスの主成分はCOとH₂でした。また、生成した金属鉄中の炭素濃度 [%C]_{Fe} と温度の関係を図8に示します。C/O = 0.5、0.7、1.0では [%C]_{Fe} はかなり低く、C/O = 2でも顕著に浸炭が進行したとはいえない結果となりましたが、C/O = 4.0では顕著な浸炭が認められました。

(木材+酸化鉄) 混合物および (ポリエチレン+Fe₂O₃) 混合物のガス化・還元により生成した凝縮相及びガス相の平衡値を考えます。ここでは、温度が純粋鉄の融点以上の場合についてのみ示します。試料中のCとOのモル比の変化に伴って生成する凝縮相は変化し、以下の3つの条件に分けられると考えられます。

- [条件A] C/O比が小さい時、混合物中のFe₂O₃は完全には還元されず、凝縮相として液体 [Fe-C-O] 合金及び液体FeOが生成する。
- [条件B] 条件AよりC/O比が大きくなり、液体 [Fe-C-O] 合金のみ生成する。
- [条件C] 条件BよりもさらにC/O比が大きくなり、Fe中のCは飽和し、凝縮相として液体 [Fe-C-O] 合金及び固体Cが生成する。

C、H、O、Feの各元素に関する物質収支、高温における成分間の平衡反応、Fe-C-O合金中の成分活量を考慮して熱力学的平衡値を計算しました。条件A、B、Cでの計算値はC/O比に対して連続的に変化する結果となりました。また図5、7に示すように、実験値は平衡計算値とよく一致しており、反応はほぼ熱力学平衡に達していたと考えられます。

4 おわりに

熱力学は極めて基礎的な学問であり、あまり華やかな分野ではないと思われることもありますが、反応の限界や解決には至らない道、新しい着眼点を示してくれるなど、非常に重要であると考えています。これまで一貫して化学熱力学をベースとした研究を続けてまいりましたが、まだまだ解明したい相平衡関係や測定したい溶体の成分活量などがあり、その学問的魅力は尽きません。研究室では、測定方法そのもの

を考えたり、実験結果をディスカッションしたり……、日々学生さんと一緒に熱力学を探求し、共に楽しんでいきます。昨年度より「生石灰高速滓化によるスラグフォーメーション研究会（主査：東京工業大学 小林能直先生）」にも参加させていただき、実操業の解析・改善に少しでも役立つ研究成果を上げたいと考えております。

大学の学部講義でも筆者は「熱化学」を担当しており、その内容は、基礎的な法則の説明に始まり、Ellingham図、状態図、溶体のGibbsエネルギーとモデル、Gibbsの相律、電池などです。特に状態図に関しては力を入れている項目で、筆者が学生時代にトロント大学A. McLean教授の特別講義で感銘を受けた「Metallurgists think everything through phase diagrams.」という言葉をお忘れず、素材産業を将来支えてくれるであろう学生さんに理解してもらえよう努力しています。この度、鉄鋼工学セミナー製鋼コースにおいて「状態図」の講義を担当させていただくことになり、光栄に思っております。

筆者は研究室に配属されて以来、14年余りの長きに亘り、岩瀬正則先生から直接ご指導をいただきました。その教えは、“実験の重要性”と“実験結果を用いた熱力学的考察の面白さ”でありました。岩瀬先生は平成23年9月に逝去されましたが、「鉄と鋼第100巻記念 製鋼特集号」に先生の名前が入った論文「アルミニウム添加による溶銑脱硫反応の促進機構」¹⁵⁾を掲載していただき、大変嬉しく思っております。岩瀬先生急逝直後の研究室混乱時期には、多くの皆様からご支援と励ましのお言葉をいただきましたこと、この場をお借りし、心より感謝申し上げます。今後とも、ご指導、ご鞭撻の程、何卒宜しくお願い申し上げます。

参考文献

- 1) 水渡英昭, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), 1252.
- 2) X.Yang, N.Matsuura and F.Tsukihashi: ISIJ Int., 49 (2009), 1298.
- 3) 伊藤公久, 柳沢正和, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), 342.
- 4) R.Inoue and H.Suito: ISIJ Int., 46 (2006), 174.
- 5) 島内謙一, 北村信也, 柴田浩幸: 鉄と鋼, 95 (2009), 229.
- 6) M.Matsu-sue, M.Hasegawa, K.Fushi-tani and M.Iwase: Steel Res. Int., 78 (2007), 465.
- 7) H.Takeshita, M.Hasegawa, Y.Kashiwaya and M.Iwase: Steel Res. Int., 81 (2010), 100.
- 8) 長谷川将克, 岩瀬正則: 鉄と鋼, 95 (2009) 222.
- 9) H.Takeshita, M.Hasegawa and M.Iwase: High Temp. Mater. Process., 27 (2008), 19.
- 10) M.Hasegawa, Y.Kashiwaya and M.Iwase: High Temp. Mater. Process., 31 (2012), 421.
- 11) M.Iwase, H.Fujiwara, E.Ichise, H.Kitaguchi and K.Ashida: Iron and Steelmaker, 16 (1989), 45.
- 12) H.Yama-zoye, E.Ichise, H.Fujiwara and M.Iwase: Iron and Steelmaker, 18 (1981), 75.
- 13) T.Matsuda, A.Ikemura, M.Hasegawa, Y.Tanaka, K.Wakimoto, T.Ariyama and M.Iwase: Steel Res.Int., 77 (2006), 774.
- 14) T.Matsuda, M.Hasegawa, Y.Ikemura, K.Wakimoto and M.Iwase: ISIJ Int., 48 (2008), 1188.
- 15) 長谷川将克, 片平圭貴, 仁井谷洋, 柿沼共宏, 岩瀬正則, 岩崎正樹: 鉄と鋼, 100 (2014), 516.

(2014年5月19日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

Professor Emeritus, University of Toronto

Alexander McLean

It is a particular privilege for me to provide a few comments for Ferrum concerning my good friend Dr. Masakatsu Hasegawa. I have the warmest memories of excellent times spent with Dr. Hasegawa together with Professor Iwase at Kyoto University. First I would like to explain our relationship and how we came to meet.

Dr. Hasegawa's Research Supervisor was my very special friend, the late Professor Masanori Iwase, well known throughout the world's metallurgical community for his innovative research endeavours related to the physical chemistry of iron and steelmaking processes and his pioneering activities pertaining to the development and application of electrochemical sensors for evaluation of liquid metal quality and the oxygen potential of slags. During the period 1979 to 1981, I had the opportunity to serve as host professor for Dr. Iwase's visit as a Research Associate to our Department of Metallurgy and Materials Science at the University of Toronto. From that time on, close links were maintained between our respective Research Groups with regular exchange visits between the two institutions. It was during my stays at Kyoto University with Professor Iwase that I first met Masa Hasegawa when he was a Graduate Student. I still remember how helpful he was to me in so many ways, both technical and social, to make sure I had everything I needed within Professor Iwase's Research Group. Subsequently Professor Iwase kindly made arrangements for Dr. Hasegawa to spend four to six weeks on a number of occasions over a period of several years as a Visiting Researcher with our Research Group at

the University of Toronto. During these times, he had an excellent influence on our Graduate students and was a great help to them in their research endeavours. Good friendships were established that still remain in place today.

Over the years, we have had opportunity to work together on a number of publications and Dr. Hasegawa has kindly and effectively presented our co-authored papers at international conferences. As evidenced by over fifty publications in refereed journals, international conference proceedings and book chapters, Dr. Hasegawa has made substantial contributions to the generation and communication of new knowledge particularly in areas related to the thermodynamics of metallic alloys, phase diagram studies of multi-oxide systems, use of waste materials in ironmaking, and the refining ability of metallurgical slags. An excellent indicator of the calibre of Dr. Hasegawa's research work and his standing within the community may be gained from the fact that he provided a significant invited contribution to a major three volume Treatise on Process Metallurgy that was published in 2013. Based on Dr. Hasegawa's superb intellectual and personal qualities; his ability for critical thought and analysis and the excellent quality of his publications, this is clearly an outstanding performer with potential for many significant achievements in the years ahead. I look forward to further visits by my good friend Dr. Hasegawa to our Steel Research Group at the University of Toronto and to the opportunity to conduct new collaborative projects involving our respective graduate students.

新日鐵住金株式会社 フェロー

上島 良之

鉄鋼業界では、今、持続可能な社会・低炭素社会の実現に向けて、石炭をミニマムにして水素を多用する新しい高炉プロセスの開発が進められています。また、少ない精錬剤で高速で精錬し、汎用鋼はもちろん、不純物の少ない高加工性高靱性ハイテン鋼材を安定に供給して社会に貢献すべく製鋼の技術開発が行われています。作り方が変わっても、やはり良い鋼材は生まれが肝心、不純物の少ない鋼を作るためには、良いスラグが必須です。スラグ設計を行うための熱化学には100年以上の蓄積が確かにありますが、現在の多相多元素の高精錬能スラグは複雑で実際は経験に基づく部分が多々あり、長谷川先生は、さらに進化した高効率精錬プロセスを実現すべく、より合理的なスラグ設計とプロセスルート開拓を目標に、物理化学の原理原則に基づく体系的な処方箋を作られつつあります。大変挑戦的な研究です。また、このような動脈系の鉄鋼製造だけでなく、静脈系のバイオマスを利用した製鉄プロセス、核燃料リサイクルに関わる酸化物系融体の物理化学など、高温熱化学をキーワードにして多岐に亘る研究活動を精力的にされています。小生は、鉄鋼会

社で製鋼分野の研究開発に携わり、この限られた経験から申しますと、一つの新しい技術を開発し実用化するとき、原点の発想はもちろん重要ですが、その後PDCAを繰り返す過程で、失敗の工学的な理解と対策、成功へ向けた新たな進路の切り返しに奮闘することになります。その際、表面的には何ら関連のない他の仕事で得た凡々たる知見が時を得て非常な武器になり、難局で、無から有を生み出す新たな原資になることがあります。また、常日頃から他人の武勇談や失敗談に接することも有意義で、自分の頭で再整理し（面白く！且つ無責任に？）擬似体験することで、眼前の事象と従来事象との間の本質的な差異の有無を瞬間的に判断する識別力が高められますし、やりとりを通じて人生がより豊かになる、というオマケも付いてきます。先生は、まさにこういう多様性が生む目に見えない大きな力を認識され、種々の分野で同時進行的に研究活動をされ、異分野の最新の知見をうまく結合させて、新しいコンセプト・新しいプロセスルートを作ろうと挑戦されているものと感じています。先生の今後のさらなるご研究の進展とご活躍を祈り、エールを送ります。