



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

Gibbsの相律とスラグ成分の活量測定

Gibbs' Phase Rule and Activity Measurements of Slag Components

長谷川将克 京都大学
Masakatsu Hasegawa 大学院エネルギー科学研究科
准教授

1 はじめに

この度は日本鉄鋼協会・澤村論文賞を頂きましたこと、大変光栄に感じております。また、対象論文「Activities of Fe_xO in Molten Slags Coexisting with Solid CaO and Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Solid Solution」¹⁾を紹介する機会を与えて頂き、誠にありがとうございます。本論文の内容は、東京工業大学・小林能直教授が主査された「生石灰高速滓化によるスラグフォーメーション研究会」にて当研究室が担当しました研究成果をまとめたものです。研究会ではメンバーの皆様より実験方針やその結果について日々適切なコメントを頂き、また、講演大会での質疑応答を基に考察を深めることができましたことが、この度の受賞に繋がったものと、心よりお礼申し上げます。本稿では、当該論文の概要と当研究室における熱力学実験の取り組み方についてご紹介致します。

2 当該論文の概要

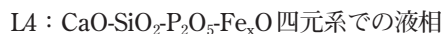
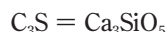
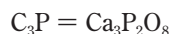
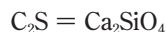
環境調和型の製鋼プロセスを目指す観点から、 CaO 消費量とスラグ発生量の低減が求められています。そのためには高効率の脱リンが必要であり、反応が進行する熱力学的条件は低 P_2O_5 活量、高 Fe_xO 活量、低温です。また、脱リン反応生成物である P_2O_5 は CaO と反応して Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体中に取り込まれることが知られているため²⁾、この論文では CaO - SiO_2 - P_2O_5 - Fe_xO 四元系において Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体と共存する液体スラグの組成と Fe_xO 活量を明らかにすることを目的としました。まず、研究背景となった先行研究を次に記述します。

Matsushimaらは熔融スラグ中に浸漬した固体 CaO 回転円柱の直径の減少量を測定し、 CaO の溶解速度を求めました³⁾。その結果を基にして、固体 CaO 溶解の駆動力は初期 CaO 濃度と Ca_2SiO_4 が共存する液体スラグ中の CaO 濃度の差で表されると結論づけました。

また、固体 CaO と熔融スラグの間の反応機構については、Hamanoら⁴⁾やFukagaiら⁵⁾によって次のように説明されています。

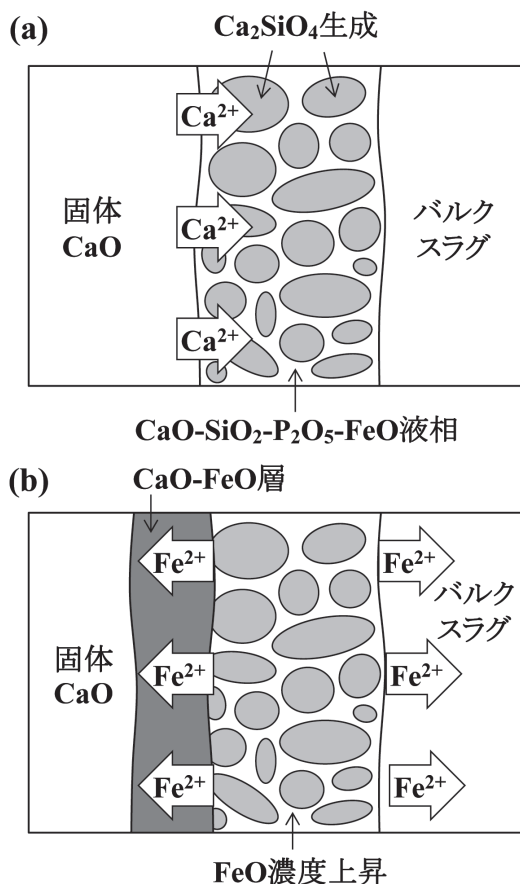
- (a) 固体 CaO が熔融スラグ中へ溶解し、 Ca_2SiO_4 相が生成することにより CaO と SiO_2 が消費される。(図1 (a))
- (b) 相対的に熔融スラグ中の FeO 濃度が上昇する。これにより生じた FeO の化学ポテンシャル勾配に従って、 Fe^{2+} が CaO 側およびバルクスラグ側の両方へ拡散し、固体 CaO 近傍には CaO - FeO 層が形成される。(図1 (b))

これらの知見をふまえ、固体 CaO + Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体 + 液相の三相共存領域において液相組成と Fe_xO 活量を測定し、報告されている固体 CaO の溶解メカニズムと整合することを示したいと考えました。図2は温度1573Kにおける CaO - SiO_2 - P_2O_5 - Fe_xO 四元系の相平衡関係の模式図¹⁾ですが、本研究で対象とした三相共存領域も図中に描かれています(以降は、次の略記を用いる)。



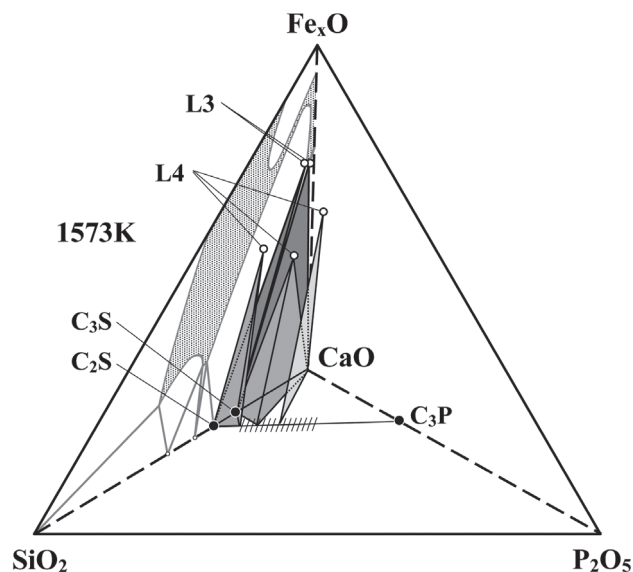
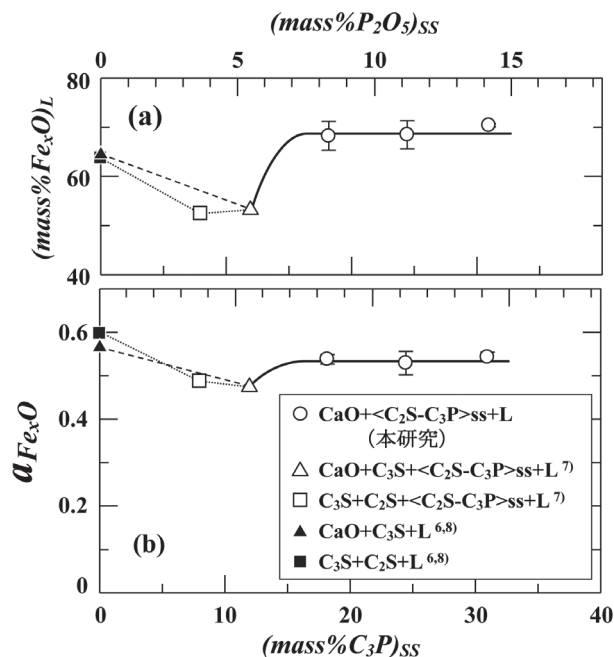
* [今回の対象論文]

三輪紘平, 松儀亮太, 長谷川将克: 「Activities of Fe_xO in Molten Slags Coexisting with Solid CaO and Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Solid Solution」, ISIJ International, Vol.57 (2017), No.10, pp.1725-1732 (第29回澤村論文賞受賞)

図1 固体CaOと熔融スラグの反応メカニズム⁴⁾

1573Kにおいて金属鉄共存下でスラグ試料を相平衡させ、急冷した試料を電子プローブX線マイクロアナリシス (EPMA) で分析して $\text{CaO} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ 三相共存領域の液相組成を求めました。図3 (a) に液体スラグ中の Fe_xO 濃度 ($\text{mass} \% \text{Fe}_x\text{O}$)_L と $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss}$ 中の C_3P 濃度 ($\text{mass} \% \text{C}_3\text{P}$)_{ss} の関係を示します¹⁾。図中には、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 三元系の $\text{CaO} + \text{C}_3\text{S} + \text{L3}$ および $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{L3}$ の各三相共存領域⁶⁾、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}$ 四元系の $\text{CaO} + \text{C}_3\text{S} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ および $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ の各四相共存領域⁷⁾ に関する文献値を合わせて示しました。 C_3P 濃度が 12mass% までは C_3P 濃度の増加とともに Fe_xO 濃度は低下しましたが、その後は上昇して $\text{CaO} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ 三相共存領域内ではほとんど一定になりました。また SiO_2 と P_2O_5 濃度は極めて低い値であったことから、固体 CaO および $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss}$ と共存する液体スラグは近似的に $\text{CaO-Fe}_x\text{O}$ 二元系であると言えます。これが固体 CaO の溶解メカニズムで説明されている固体 CaO 近傍に形成された CaO-FeO 層⁴⁾ に対応すると考えました。

安定化ジルコニア固体電解質を用いた電気化学法によって $\text{CaO} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ 三相共存スラグ中の Fe_xO と純

図2 1573Kにおける $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}$ 四元系相平衡の模式図図3 1573Kにおける液体スラグ中の Fe_xO 濃度および Fe_xO 活量と $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss}$ 中の C_3P 濃度の関係

粋固体鉄の間の平衡酸素分圧を測定し、スラグ中の Fe_xO 活量を求めました。1573Kにおける Fe_xO 活量 a_{FeO} と $(\text{mass} \% \text{C}_3\text{P})_{ss}$ の関係を文献値^{7,8)} と合わせて図3 (b) に示します¹⁾。 Fe_xO 活量は $\text{CaO} + \text{C}_3\text{S} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ あるいは $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ 四相共存領域において極小となり、 $\text{CaO} + \langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle \text{ss} + \text{L4}$ 三相共存領域ではほぼ一定となりましたが、これは図3 (a) で説明した液相中の Fe_xO 濃度と

(mass% C_3P) ssの関係と同様の傾向です。さて、図1 (b) に示した固体CaOの溶解メカニズムでは、Hamanoらは正則溶体モデルを用いて C_2S と共存する Fe_xO が濃化した液体スラグおよびバルクスラグ中の Fe_xO 活量を1573Kにおいてそれぞれ0.85、0.27と算出しました⁴⁾。本実験によれば、CaO- Fe_xO 液体スラグ (CaO- FeO 層) 中の Fe_xO 活量は0.53~0.54と測定されており、 C_2S と共存する Fe_xO が濃化した液体スラグよりも活量は低いことになります。これは溶解メカニズムで説明された Fe_xO の化学ポテンシャル勾配と矛盾しない結果です。

この他、論文の中では実験結果を用いて液体スラグ-溶鉄間の平衡リン分配比を算出し、リン分配比とスラグ組成の関係がCaO-SiO₂-P₂O₅- Fe_xO 四元系の相平衡関係と整合していることに言及しました。

3 岩瀬正則教授から教わったこと

筆者は14年余りの長きに亘り、岩瀬正則教授 (平成23年9月ご逝去) から化学熱力学について直接ご指導を頂きました。新しいテーマの実験を考えるとき、先生からは、まず「Gibbsの相律を使って自由度を求めなさい」と教えられました。先生が言われる「自由度を求める」とは、単に自由度の数字を答えるのではなく、系内の示強変数がどのように決まってくるかで考察することを意味していました。この教えは今でも当研究室で大切に受け継がれています。当該論文の実験を

組み立てたときのメモ書きを図4に示します。なおCaOをC、SiO₂をS、P₂O₅をP、 Fe_xO をWと略記し、成分の数から成分間で成り立つ平衡式の数を引いて独立成分の数を求めています。温度と $\langle C_2S-C_3P \rangle$ ss中の C_3P 濃度を決めれば、液体スラグの組成や活量が決まることが分かり、実際に温度と $\langle C_2S-C_3P \rangle$ ss中の C_3P 濃度を変化させて実験を行いました。この図ではP₂O₅活量の算出方法も明確になっておりますが、論文の考察では $\langle C_2S-C_3P \rangle$ ssに適用された溶体モデル⁹⁾を用いてP₂O₅活量を決定し、平衡リン分配比を求めました。

また、岩瀬先生は測定した活量と組成の関係が相平衡と整合しているかを常にチェックされておりました。例えば、先生の論文「A thermodynamic study of CaO + Al₂O₃ + Fe_xO at 1673K」¹⁰⁾ や「Chemical potentials of components in the system CaO + P₂O₅ + Fe_xO 」¹¹⁾ では活量と相平衡について詳細な考察がなされていますし、特に文献No.10では測定した活量-組成の関係から逆に三元系等温断面図を決定しておられます。この考えは学部講義にも活かされ、図5に示すような三元系等温断面図と活量の関係についての演習を出題されておりました。線分C-d上をバルク組成が変化するときの活量を定性的に描いています。当該論文では、概要で述べたように図2の相平衡に基づいて液相組成と活量の間を考察致しました。

この度の論文賞におきまして、「相平衡の理解、リン分配比予測およびその導出概念に価値がある」とのコメントを頂きましたが、岩瀬先生も自分の教えが活かされており、喜んで

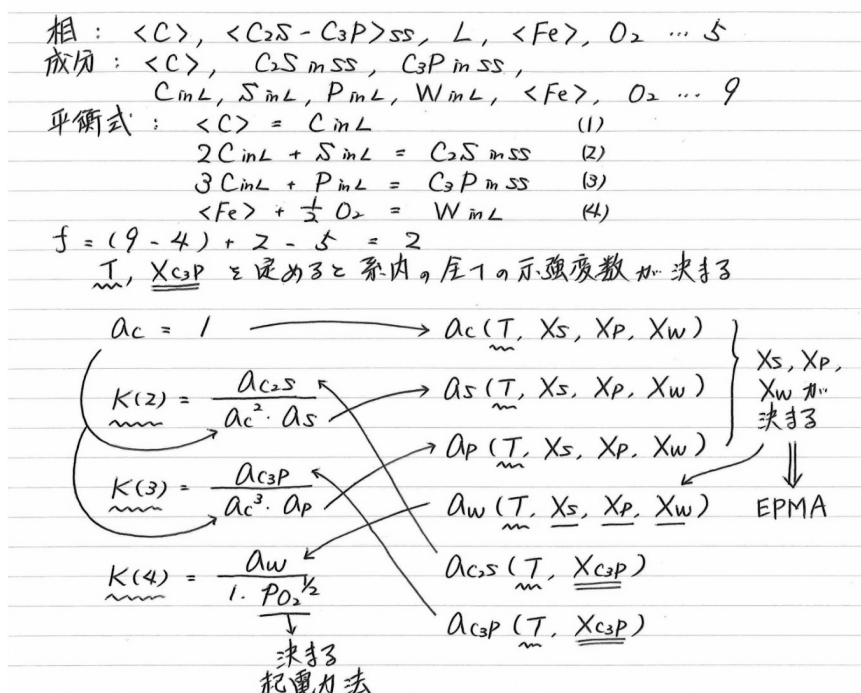


図4 Gibbsの相律を考えたメモ書き

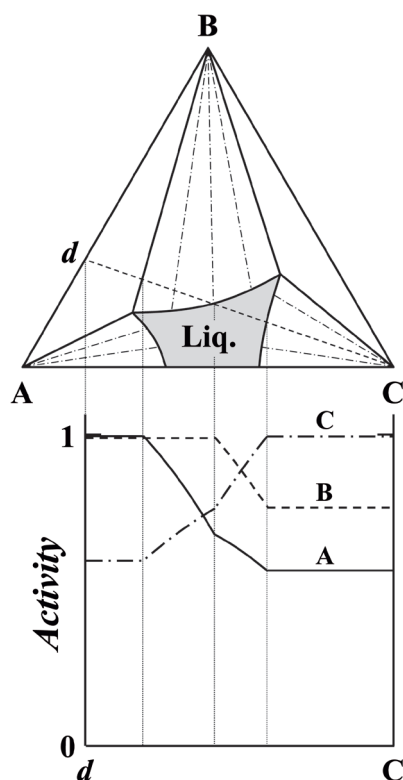


図5 三元系の等温断面図と活量の関係

下さっていることと感じました。

4 おわりに

当該論文では脱リンスラグの高塩基度域を対象としましたが、低塩基度域において Fe_xO と P_2O_5 の活量を測定した論文¹²⁾を同一号に掲載して頂きました。現在は、脱硫スラグのSulfide Capacityと成分活量の同時測定、高合金鋼溶製スラグやスピネル化合物の熱力学的性質などを研究対象としております。「熱力学には測定手法そのものを考える楽しみもある」

との岩瀬先生のお言葉を忘れず、日々学生さんと一緒に研究に励みたいと存じます。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) K.Miwa, R.Matsugi and M.Hasegawa : ISIJ Int., 57 (2017), 1725.
- 2) 水渡英昭, 林田由美子, 高橋愛和 : 鉄と鋼, 63 (1977), 1252.
- 3) 松島雅章, 矢動丸成行, 森克巳, 川合保治 : 鉄と鋼, 62 (1976), 182.
- 4) T.Hamano, S.Fukagai and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 46 (2006), 490.
- 5) S.Fukagai, T.Hamano and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 47 (2007), 187.
- 6) A.Muan and E.F.Osborn : Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1965), 113.
- 7) 長谷川将克, 岩瀬正則 : 鉄と鋼, 95 (2009), 222.
- 8) K.Takeuchi, T.Enaka, N.Kon-no, T.Hosotani, T.Orimoto and M.Iwase : Steel Res., 68 (1997), 516.
- 9) M.Hasegawa, Y.Kashiwaya and M.Iwase : High Temp. Mater. Process., 31 (2012), 421.
- 10) V.Espejo and M.Iwase : Metall. Trans. B, 26 (1995), 257.
- 11) H.Hoshino and M.Iwase : Metall. Trans. B, 27 (1996), 595.
- 12) R.Matsugi, K.Miwa and M.Hasegawa : ISIJ Int., 57 (2017), 1718.

(2019年6月27日受付)