

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

活量の測定値と状態図との整合性*

Thermodynamic Consistency between Activity Measurements and Phase Diagrams

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

し 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「Phase Relationship and Activities of Components in CaO-SiO₂-Cr₂O₃ Ternary System at 1573 K」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、東北大学・三木貴博教 授が主査された「スラグ・介在物制御による高清浄度クロム 鋼溶製研究会」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。研究会での議論や講演大会での質疑応答を基 に考察を深められたことが本受賞に繋がったものと、心より 御礼申し上げます。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

炭素は鋼の機械的特性に大きな影響を与える元素であり、 転炉や二次精錬において酸化反応により除去されます。図1 に示すエリンガム図¹³⁾によれば、Cr-Cr₂O₃間の平衡酸素分 圧はFe-FeO間よりもはるかに低いことから、クロムを含有 する特殊鋼は普通鋼よりも脱炭が困難であると言えます。特 殊鋼中の炭素濃度を極めて低くするためには、真空排気やア ルゴンガスを用いてCOガスを希釈してその分圧を低下さ せる必要があります。一方、クロムは精錬スラグ中へ酸化ロ スしやすく、環境負荷増大や製造コスト増加の要因となりま す。そのため、酸化クロムを含有するスラグの熱力学的性質 に関する研究が数多く行われてきました。 例えば、Moritaらは還元雰囲気、温度1873KにおいてCaO-SiO₂一酸化クロム擬三元系での酸化クロムの活量を測定し、等活量曲線を示しました⁴⁾。また、種々のシリケートスラグへの酸化クロムの溶解度と酸化還元比Cr³⁺/Cr²⁺が酸素分圧とスラグの塩基度の上昇とともに増加することも報告しています⁵⁾。これら先行研究の知見に従えば、状態図や酸化クロムの活量は酸化還元比を通じて酸素ポテンシャルに大きく影響を受けるため、異なる酸素分圧条件下での活量値を比較したり、活量と状態図の整合性を検討したりする際には充分な注意が必要と言えます。

そこで本研究では、液相が存在せず全てのクロムが三価と



岩橋広大,橋本修志,山内遼平,齋藤啓次郎,長谷川将克:「Phase Relationship and Activities of Components in CaO-SiO₂-Cr₂O₃ Ternary System at 1573 KJ ISIJ International, Vol.61 (2021), No.5, pp. 1404-1411 (2023年澤 村論文賞受賞)

^{* [}今回の対象論文]

仮定できる二固相あるいは三固相共存領域に着目しました。 実操業での精錬温度と比べてかなり低温にはなってしまいま すが、温度1573KにおけるCaO-SiO₂-Cr₂O₃三元系の相平衡関 係を求め、Cr₂O₃活量を測定しました。

図2に実験装置の模式図を示します。Ar+H₂+CO₂混合ガス を反応管内に導入し、管内の酸素分圧を制御しました。固相 平衡を調査する実験では酸素分圧を1×10⁻¹⁵ atmとし、種々の 組成の試料を1573Kで保持しました(図2(a))。試料は適宜 急冷して粉末X線回折に供し、回折パターンが変化しなくな るまで昇温を繰り返しました。得られた相平衡関係を三元系 状態図の等温断面図として図3(b)に示します。続いて図中の CaO+CaCr₂O₄二相共存領域とCaSiO₃+SiO₂+Ca₃Cr₂Si₃O₁₂三相 共存領域でのCr₂O₃活量を測定するため、1573Kにおいて液 体Cu-Cr合金と酸化物相を平衡させました(図2(b))。実験を 記述する反応式とその平衡定数*K*は次のように表されます。

 $2 [Cr]_{Cu^+} (3/2) O_2 (gas) = (Cr_2O_3)_{slag} \dots (1)$

 $\log K(1) = \log a_{Cr_2O_3} - 2 \log a_{Cr} - (3/2) \log P_{O_2} = 23.94^3 \text{ at } 1573\text{K}$ (2)

溶銅中のCr活量*a_{cr}*を活量係数γ_{cr}とモル分率*X_{cr}*の積で表せば、次のように式変形できます。

 $\log X_{Cr} = -(3/4) \log P_{O_2} - \log \gamma_{Cr} - (1/2) \log K(1)$ $+ (1/2) \log a_{Cr_2O_3}$ (3)

式 (3) より、 γ_{Cr} の値が既知のとき酸素分圧 P_{0_2} を制御した雰 囲気下で酸化物と共存する溶銅中の平衡Cr濃度 X_{Cr} を分析す れば、 Cr_2O_3 活量 $a_{Cr_2O_3}$ を求められます。本研究でははじめに 純粋固体 Cr_2O_3 で作成したるつぼ ($a_{Cr_2O_3}=1$)中でCu-Cr合金 を平衡させ、 $\log \gamma_{Cr}=1.54$ を得ました。1573Kにおけるこの 値は、Ono 6⁶⁰ やKobayashi 6⁷⁰の報告値とよく一致してい ました。

CaO+CaCr₂O₄二相共存領域では次式が成り立ちます。

 $CaO+Cr_2O_3 = CaCr_2O_4$ (4)

実験では初期試料としてCaOるつぼにCu-Cr合金を入れたものとCaCr₂O₄るつぼにCuを入れたものの二種類を用意しました。反応管内では式 (1) と (4) を組み合わせた式 (5) が酸化方向、あるいは還元方向に進行して平衡に到達します。

 $2 [Cr]_{Cu} + (3/2) O_2 (gas) + CaO = CaCr_2O_4 \cdots (5)$



図3 (a) 1573Kにおける CaO-SiO₂二元系での CaO 活量、(b) 1573K における CaO-SiO₂-Cr₂O₃三元系の相平衡関係¹⁾



図2 実験装置の模式図 (a)相平衡関係、(b)活量測定¹⁾

同様にCaSiO₃+SiO₂混合物るつぼにCu-Cr合金を入れた試料を1573Kで保持すれば、反応式(7)が右向きに進行して、CaSiO₃+SiO₂+Ca₃Cr₂Si₃O₁₂三相共存るつぼとCu-Cr合金が平衡します。

 $3CaSiO_3 + Cr_2O_3 = Ca_3Cr_2Si_3O_{12} \cdots (6)$

 $2 [Cr]_{Cu} + (3/2) O_2 (gas) + 3CaSiO_3 = Ca_3Cr_2Si_3O_{12} \cdots (7)$

実験結果として、平衡 Cr 濃度と制御した P_{O_2} の関係を図4に 示します。溶銅中のCr活量にHenry則が成り立つとき(γ_{Cr} 一定)、式(3)より log X_{Cr} と log P_{O_2} の関係は傾き-3/4の直線 になると言え、実験結果にもその傾向が見られました。回帰 直線の切片から1573Kでの Cr_2O_3 活量を求めました。

 $\log a_{Cr_2O_3} = -1.33$

CaO+CaCr ₂ O ₄ 二相共存領域 ·······(8)
log $a_{Cr_2O_3} = -0.35$ CaSiO ₃ +SiO ₂ +Ca ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂ 三相共存領域
また活量値より反応 (4) と (6) の標準 Gibbs エネルギー変化 ΔG° が算出できました。
$\Delta G^{\circ}(4) = RT \ln a_{Cr_2O_3} = -40.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{at } 1573 \text{K}$ (10)
$\Delta G^{\circ}(6) = RT \ln a_{Cr_2O_3} = -10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 1573K

論文での考察では、粉末X線回折による相同定結果と測定した活量値が熱力学的に整合しているかを検討するため、 $a_{Cr_{2}O_{3}}$ 値を用いてCaO-SiO₂-Cr₂O₃三元系の1573Kにおける相平衡関係を再現することを試みました。CaCr₂O₄が化学量論化合物であると仮定すると、CaCr₂O₄中のCaO活量とCr₂O₃



図4 溶銅中の平衡Cr濃度と酸素分圧の関係¹⁾

活量の間には式(12)の関係が成立します。

 $\log a_{CaO} + \log a_{Cr_2O_3} = -\log K(4) = \log a_{Cr_2O_3} (CaO + CaCr_2O_4)$ = -1.33 at 1573K (12)

 $CaCr_2O_4$ が Cr_2O_3 と共存するとき $a_{Cr_2O_3} = 1$ であり、CaO活量 は次のように得られます。

 $\log a_{CaO} (\text{CaCr}_{2}\text{O}_{4} + \text{Cr}_{2}\text{O}_{3}) = -\log K(4) = -1.33 \dots (13)$

一方1573KにおけるCaO-SiO₂二元系のCaO活量は化合物 のGibbsエネルギーの文献値^{8,9)}から計算することができ、 その結果を図3 (a) に図示しました。式 (13) と図3 (a) より CaCr₂O₄+Cr₂O₃+Ca₂SiO₄三相共存領域 (網掛けした三角形) が存在することが分かり、Ca₃SiO₅はCaCr₂O₄と共存するこ とになります (破線)。CaSiO₃+SiO₂+Ca₃Cr₂Si₃O₁₂三相共存 領域 (網掛けした三角形) は本研究でCr₂O₃活量を測定した 領域であり、幾何学的な条件によりCa₃Cr₂Si₃O₁₂はCa₃Si₂O₇ 及びCr₂O₃と共存すると結論づけられます (点線)。さらに 式 (11) とCaO-SiO₂二元系化合物のGibbsエネルギーの文献 値^{8,9}より、反応 (14) の ΔG° は次のように得られました。

 $\Delta G^{\circ} (14) = -7.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ at } 1573 \text{K} \cdot \dots$ (15)

 ΔG° (14) が負の値になったことから1573Kでは反応式 (14) の右辺が安定相であり、Ca₃Si₂O₇はCr₂O₃と共存し (一点鎖 線)、Ca₂SiO₄とCa₃Cr₂Si₃O₁₂は共存し得ないことになりま す。以上の考察によりCr₂O₃活量値に基づいて描いた相平衡 関係は、粉末X線回折の結果と同一であり、測定したCr₂O₃ 活量はCaO-SiO₂-Cr₂O₃三元系状態図と整合していたと言え ます。論文の考察ではそのほか、全ての三相共存領域におけ る成分活量の算出、反応式 (4)の標準Gibbsエネルギーの文 献値との比較、1873KでのMoritaらによる等活量曲線⁴との 整合性について記述しました。

3 平衡に到達しているのか?

活量を測定しているとき、系が平衡に到達しているか否か の確認には常に注意しています。まず本研究では「温度を決 めれば活量の値が定まる」熱力学的自由度が1の領域、すな わち二成分系での二相共存領域、三成分系での三相共存領域 を測定対象としました。想定外の反応を避けるため、平衡さ せたい酸化物相でるつぼを作成したことも本研究の特徴と言 えます。さらに初期Cr濃度が異なる合金を準備して反応(1) を酸化/還元の両方向へ進行させ、図5(a)に示すようにCr 濃度が誤差範囲内で一致すれば平衡に到達したと判断しま



図5 (a) 溶銅中 Cr濃度の時間変化の模式図、(b) 溶銅中 の平衡 Cr濃度と酸素分圧の模式的な関係

した。得られた活量値やGibbsエネルギーが文献値や状態図 (相平衡関係)と矛盾がないことに関する考察については概 要で述べた通りです。

さて本論文の後、別の温度で実験を行っているときに研究 室でちょっとした事件が起こりました。図5(a)に示す方法 で平衡に到達したと判断したにも関わらず、logX_{Cr}とlog P_{O2} の関係が傾き-3/4の直線にならなかったのです(図5(b)黒 丸)。学生さんと原因を調査した結果、制御したガス流量から 酸素分圧を算出する過程にミスがあったことが判明し、酸素 分圧を再計算したところ傾きは-3/4に非常に近くなりまし た(図5(b)白丸)。この思わぬ出来事により、逆に「実験系 は平衡に到達している」と少し自信が持てました。

4 おわりに

澤村宏名誉教授の流れを汲みます研究室の一員として本論 文賞を受賞できましたこと、改めまして光栄に思います。当 研究室ではCr₂O₃活量の他、脱リンスラグ中のFeOとP₂O₅の 活量¹⁰⁾ や脱硫スラグのサルファイドキャパシティ^{11,12)} などを 測定しています。実験結果についての熱力学的議論を学生さ んと日々楽しみながら今後も研究に励みたいと存じますの で、ご指導・ご鞭撻の程、何卒よろしくお願い申し上げます。

参考文献

- K. Iwahashi, S. Hashimoto, R. Yamauchi, K. Saito and M. Hasegawa : ISIJ Int., 61 (2021), 1404.
- O.Kubaschewski and C.B.Alcock : Metallurgical Thermochemistry 5th ed., Pergamon Press, Oxford, UK, (1979), 378.
- E.T.Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980), 10.
- 4) K. Morita, M. Mori, M. Guo, T. Ikagawa and N. Sano : Steel Res., 70 (1999), 319.
- 5) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, 74 (1988), 999.
- K. Ono, S. Nishi and T. Oishi : Trans. Jpn. Inst. Met., 25 (1984), 810.
- 7) Y.Kobayashi, K.Morita and N.Sano : Metall. Mater. Trans. B, 26 (1995), 557.
- 8) O.Kubaschewski, C.B.Alcock and P.J.Spencer : Materials Thermochemistry 6th ed., Pergamon Press, Oxford, UK, (1993), 257.
- 9) S. Seetharaman ed. : Treatise on Process Metallurgy, vol.1 Process Fundamentals, Elsevier, Oxford, UK, (2014), 539.
- K. Saito, Y. Kashiwaya and M. Hasegawa : ISIJ Int., 63 (2023), 631.
- K.Awaya, D.Mitsuyama, K.Tamaki, K.Saito, Y.Kashiwaya and M.Hasegawa : ISIJ Int., 63 (2023), 822.
- 12) K.Saito, S.Nagata, Y.Kashiwaya and M.Hasegawa : ISIJ Int., 63 (2023), 1178.

(2023年4月24日受付)