

論文の内容の要旨

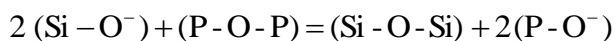
論文題目 溶融酸化物の構造および熱力学的性質・物性への影響

氏名 坂元 基紘

鉄鋼製錬では、鉄鉱石中の脈石に由来するスラグや精錬剤、潤滑剤として添加されるフラックスなどの溶融酸化物は各工程において重要な役割を果たしており、そのため溶融酸化物の熱力学的性質や物性が広範囲な組成で測定されている。諸物性の組成依存性は、溶融酸化物中での各元素の局所構造により著しく変化すると考えられており、構造と諸物性との関係を明らかにすることが求められている。一方で昨今では、核磁気共鳴法が発展し、原子レベルでの構造解析や元素ごとの局所構造の解析が可能となり、溶融酸化物やガラスの構造解析に期待されている。そこで本論文では、鉄鋼製錬での基本組成であるケイ酸塩溶融酸化物中での P と B の局所構造に着目し、それらの局所構造を核磁気共鳴法により調査し、その熱力学的性質および物性との関係を明らかにすることを目的とした。

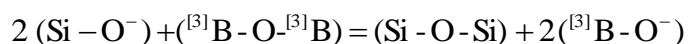
第1章では、序論として鉄鋼製錬プロセスでの溶融酸化物の役割や重要性について述べ、各プロセスで必要となる溶融酸化物の熱力学的性質および物性について整理し、それら諸物性が溶融酸化物の構造により著しく影響を受けることを示した。一方で、様々な構造解析手法を紹介し、鉄鋼製錬で利用されるスラグやフラックスのような多成分系の溶融酸化物の構造解析には核磁気共鳴法が有用であることを述べた。溶融酸化物中の P や B の既往の研究に関して熱力学的性質と構造の関係について整理し、その課題を示した。

第2章では、製鋼プロセスの中で特に重要である脱リン反応に着目し、溶融酸化物中 P の局所構造を調査した。1873 K で溶融した $\text{CaO-SiO}_2\text{-PO}_{2.5}$ 系酸化物を急冷させることにより得たガラス中の P および Si の局所構造について、 ^{31}P および ^{29}Si マジック角回転核磁気共鳴法 (MAS-NMR) を用いて測定を行った。組成を CaO/SiO_2 比が 1 または 1.3 と一定とし液相領域内で $\text{PO}_{2.5}$ 濃度を変化させた時、 $\text{PO}_{2.5}$ 濃度の増加に伴い P はリン酸イオンの単量体である PO_4^{3-} の構造とその二量体である $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の二つの存在形態を取ることを確認した。また、全ての試料中で主に P は PO_4^{3-} として存在しているものの、 $\text{PO}_{2.5}$ 濃度増加に伴い $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の存在比はわずかに増加し、 CaO/SiO_2 比の増加に伴い減少した。また、一方で Si 周辺の架橋酸素は $\text{PO}_{2.5}$ 濃度の増加に伴い増加した。これらの ^{31}P および ^{29}Si MAS-NMR の結果から、 $\text{PO}_{2.5}$ 濃度の増加に伴い

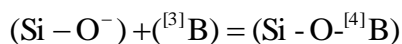


の反応が進行したと考察した。さらに、熔融酸化物中の P や Si の各局所構造の存在比の理論的光学的塩基度依存性を調査し、CaO/SiO₂比に依らずに一様に変化することを確認した。MAS-NMRにより直接確認されたこれらの各局所構造の光学的塩基度依存性は、Duffy らや難波らが提唱しているミクロな塩基度とマクロな塩基度の関係から各局所構造を予測する方法を用いて説明できることを明らかにした。

第3章では、連続鋳造プロセスで使用されるモールドフラックスの添加剤である B₂O₃に着目し、フラックス中 B の局所構造を核磁気共鳴法により測定した。大気雰囲気下、1823 K で熔融した CaO-SiO₂-BO_{1.5}系酸化物を急冷することにより得たガラス中の B および Si の局所構造を ¹¹B および ²⁹Si MAS-NMR と ¹¹B 多量子遷移マジック角回転核磁気共鳴法 (MQ-MAS) を用いて調査した。試料組成を CaO/SiO₂比を 0.68、0.92、1.15、1.38 と一定とし、BO_{1.5}濃度が 5 ~25mol%の組成範囲で実験を行った。この実験組成内では B は 3つの酸素が配位した構造(³B)と 4つの酸素が配位した構造(⁴B)をとることを確認した。また、⁴B の存在比は BO_{1.5}濃度の増加に伴い増加し、CaO/SiO₂比の増加に伴い減少した。⁴B の存在比の理論的光学的塩基度依存性についても調査し、光学的塩基度の増加に伴い⁴B の存在比が減少することを確認した。次に、¹¹B MQ-MAS 法により、第一近接原子より広範囲な距離での構造解析を行い、³B および⁴B の構造にはそれぞれ二つの構造が存在することを確認した。それらの構造を ring 状の³B と non-ring 状の³B と推定し、また⁴B の局所構造は、4つの Si と結合した⁴B(⁴B(0B,4Si))と 3つの Si と 1つの B と結合した⁴B(⁴B(1B,3Si))と推定した。一方で、²⁹Si MAS-NMR により熔融酸化物中での Si の局所構造を観測した結果、BO_{1.5}濃度の増加に伴い Si 周辺の架橋酸素の増加を確認した。このことから、BO_{1.5}濃度の増加に伴い熔融酸化物中で B が³B の局所構造をとる場合には、



の反応が進むことを、⁴B の局所構造をとる場合には、



の反応が進行すると推察した。また、¹¹B MAS-NMR から計算した Si 周辺の非架橋酸素の数(NBO/T) および ²⁹Si MAS-NMR から計算した NBO/T を比較検討することにより、³B 周辺の非架橋酸素数が 1つであると推定した。最後に、熔融酸化物の構造と粘度との対応を確認し、BO_{1.5}濃度の増加に伴い活性化エネルギーが増加するのは Si 周辺の架橋酸素が増加し Si-O-Si や Si-O-⁴B などの構造が形成されて、構造全体として結合が強くなるためと考察した。

第4章では、熔融酸化物中の構造と熱力学的性質の関係を明らかにするために、第3章で構造解析を行った組成と同様の組成範囲で Cu-Si を参照金属とした化学平衡法により 1823 K での熔融酸化物中 BO_{1.5} および SiO₂ の活量、活量係数を測定した。BO_{1.5} の活量係数は BO_{1.5} 濃度の増加に伴い増加し、また CaO/SiO₂比には依存しなかった。BO_{1.5} の活量係数と ⁴B の存在比との関係を調査した

ところ、CaO/SiO₂比が近い組成の試料中では¹⁴Bの存在比の増加に伴いBO_{1.5}の活量係数が増加し、¹⁴Bの存在比と¹⁴Bの存在比との間には正の相関があった。溶融酸化物中のBO_{1.5}濃度が増加した場合、BO_{1.5}が酸性酸化物であるために塩基度は減少する。塩基度が減少すると、第3章で示したように本実験組成では¹⁴Bの存在比が増え、また同時にBO_{1.5}は酸性酸化物であるためにBO_{1.5}の活量係数は増加する。このように、塩基度の減少に伴いBO_{1.5}の活量係数および¹⁴Bの存在比も共に増加するため、¹⁴Bの存在比と熱力学的性質の間には正の相関があると考察した。一方で、溶融酸化物中でのSiO₂の熱力学的性質も測定を行い、BO_{1.5}濃度の増加に伴いSiO₂の活量係数が増加することを確認した。これは、²⁹Si MAS-NMRでも確認されたように、CaO/SiO₂比が一定の場合ではBO_{1.5}濃度の増加に伴い、Si周辺の架橋酸素が増加したためと考えられる。また、SiO₂の活量係数はCaO/SiO₂比の増加に伴い減少した。これはCaO/SiO₂比の増加に伴いCaOがSiとOが形成する網目構造を切断したためであると考察した。

以上のように、CaO-SiO₂系溶融酸化物にPO_{2.5}やBO_{1.5}を添加した溶融酸化物中でのP、B、Siの局所構造の測定を行いその組成依存性を明らかにし、各元素の局所構造が粘度や熱力学的性質に対応することを明らかにした。