

審査の結果の要旨

氏名 坂元基紘

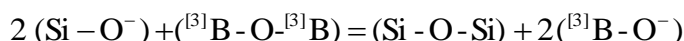
本論文は、鉄鋼製錬での基本組成であるケイ酸塩溶融酸化物中での P と B の局所構造に着目し、それらの局所構造を核磁気共鳴法により調査し、その熱力学的性質および物性との関係を明らかにすることを目的とした研究であり全 5 章よりなる。

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されている。また、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ている。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され、その課題が示された。

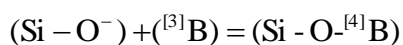
第 2 章では、製鋼プロセスの中で特に重要である脱リン反応に着目し、溶融酸化物中 P の局所構造を調査した。1873 K で溶融した $\text{CaO-SiO}_2\text{-PO}_{2.5}$ 系酸化物を急冷させることにより得たガラス中の P および Si の局所構造について、 ^{31}P および ^{29}Si マジック角回転核磁気共鳴法 (MAS-NMR) を用いて測定を行った。溶融スラグ中で $\text{PO}_{2.5}$ 濃度の増加に伴い P はリン酸イオンの単量体である PO_4^{3-} の構造とその二量体である $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の二つの存在形態を取ることが確認され、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ていた。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、 $\text{PO}_{2.5}$ 濃度の増加に伴いシリケートネットワークの重合反応が進行することが確認された。さらに、溶融酸化物中の 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/SiO_2 比に依らずに一様に変化することが確認された。

第 3 章では、連続 casting 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 B_2O_3 に着目し、フラックス中 B の局所構造が核磁気共鳴法により測定された。大気雰囲気下、1823 K で溶融した $\text{CaO-SiO}_2\text{-BO}_{1.5}$ 系酸化物を急冷することにより得た種々の組成の試料中の B および Si の局所構造を ^{11}B および ^{29}Si MAS-NMR と ^{11}B 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、B が酸素を 3 つ配位した構造 (^{13}B) と 4 つ配位した構造 (^{14}B) をとることが確認された。また、 ^{14}B の存在比は $\text{BO}_{1.5}$ 濃度の増加に伴い増加し、 CaO/SiO_2 比の増加に伴い減少した。 ^{14}B 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 ^{14}B の存在比が減少することが確認された。次に、 ^{11}B

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、 ^{13}B および ^{14}B の構造にはそれぞれ二つの構造が存在することが確認された。それらの構造は ring 状の ^{13}B と non-ring 状の ^{13}B と推定され、また ^{14}B の局所構造は、4 つの Si と結合した $^{14}\text{B}(\text{4B}(0\text{B},4\text{Si}))$ と 3 つの Si と 1 つの B と結合した $^{14}\text{B}(\text{4B}(1\text{B},3\text{Si}))$ と推定された。一方、Si の局所構造を観測した結果、 $\text{BO}_{1.5}$ 濃度の増加に伴い Si 周辺の架橋酸素が増加したことから、 $\text{BO}_{1.5}$ 濃度の増加に伴い熔融酸化物中で B が ^{13}B の局所構造をとる場合には、



の反応が進行し、 ^{14}B の局所構造をとる場合には、



の反応が進行することが推察された。また、 ^{11}B MAS-NMR から計算した Si 周辺の非架橋酸素の数(NBO/T)および ^{29}Si MAS-NMR から計算した NBO/T を比較検討することにより、 ^{13}B 周辺の非架橋酸素数が 1 つであることが推察された。最後に、熔融酸化物の構造と粘度との対応を確認し、 $\text{BO}_{1.5}$ 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- ^{14}B 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であると推察された。

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 $\text{BO}_{1.5}$ および SiO_2 の活量、活量係数が測定された。 $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数は $\text{BO}_{1.5}$ 濃度の増加に伴い増加し、 CaO/SiO_2 比には依存しなかった。また、 CaO/SiO_2 比が近い組成の試料中では ^{14}B の存在比の増加に伴い $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数が増加し、 ^{14}B の存在比と ^{14}B の存在比との間には正の相関が示された。一方で、熔融酸化物中での SiO_2 の熱力学的性質も測定を行い、 $\text{BO}_{1.5}$ 濃度の増加に伴い SiO_2 の活量係数が増加することが確認された。これは、 ^{29}Si MAS-NMR でも確認されたように、 CaO/SiO_2 比が一定の場合では $\text{BO}_{1.5}$ 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、 SiO_2 の活量係数は CaO/SiO_2 比の増加に伴い減少したが、これは CaO の増加がシリケートネットワークを切断したためであると考察した。

以上のように、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系熔融酸化物に $\text{PO}_{2.5}$ や $\text{BO}_{1.5}$ を添加した熔融酸化物中での P、B、Si の局所構造の測定を行うことにより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ており、種々の精錬プロセスでのフラックス組成の開発指針を与え、高温物性の理解の発展に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。