

氏 名	渡 辺 雅 俊
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	熔融フラックスと水蒸気との反応に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 井口 泰孝
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 井口 泰孝      東北大学教授 水渡 英昭 東北大学教授 山村 力

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

酸化物中の水蒸気は、ガラス中の欠陥の生成、光ファイバーの伝送損失、構造用セラミックスや機能性セラミックスの劣化現象、マグマの挙動等様々な現象に関与するが、とりわけ熔融スラグおよび熔融フラックス中の水蒸気は溶鋼中の水素と密接に関連している。

鋼中の水素は微量でも白点、毛割れ、遅れ破壊などの脆化現象を引き起す有害元素である。精錬過程において水素は、空気中の水蒸気、造滓材、耐火物中の水分などが熔融スラグ層を介して鋼中に入ると考えられる。

従って、高品位鋼の製造のためには熔融フラックスと水蒸気との反応について知る事が重要である。

熔融酸化物中の水蒸気の平衡濃度は次式に示すように雰囲気の水蒸気分圧の平方根に比例する事が知られ、水蒸気の溶解度を表す指標として hidrooksilkyapacitii (水蒸気キャパシティー)  $C_{OH}$  が用いられている。

$$C_{OH} = (\%H_2O) / P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

従来、熔融シリケートの hidrooksilkyapacitii については多くの研究がなされているが、近年二次精錬フラックスとして注目されている熔融アルミネートに関する研究は少ない。また、熔融酸化物中への水蒸気の溶解速度に関しては、熔融シリケートに関して数例報告されているのみで、アルミネートに関しては従来報告されていない。

そこで、本研究では、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックス、およびこれに MgO, SrO, BaO 等を添加したア

ルミネートフラックスについて、精密熱天秤を用いて水蒸気の溶解、放出速度、ならびにハイドロオキシルキャパシティーを測定し、速度論的および平衡論的な検討を行なった。さらに、溶液モデルであるセルモデルに新たなパラメータを導入する事で、アルミネート及びシリケートを含む広い組成範囲の溶融酸化物についてハイドロオキシルキャパシティーのモデルによる定式化を行ない、その有効性について検討した。

## 第2章 装置及び実験方法

本章では、実験装置、試料、実験方法について述べるとともに、測定上の問題点について記述し、本研究の妥当性を明らかにしている。本研究では、精密熱天秤を用いた熱重量法により、溶融フラックスへの水蒸気の溶解および放出に伴う重量変化を直接測定した。

本研究における実験方法は以下の通りである。

あらかじめ秤量した試料を白金ロジウム合金るつばに挿入し、熱天秤にセットして1973Kにて融解する。試料が融解した後、炉内に乾燥アルゴンを流し、試料の重量が一定となるまで脱ガスを行ない、その後雰囲気を所定の水蒸気分圧のアルゴン-水蒸気混合ガスに切り替えて試料への水蒸気の溶解にともなう重量変化を測定する。また、試料の水蒸気吸収が平衡に達した後、再び雰囲気を乾燥アルゴンに切り替えて水蒸気放出速度の測定を行なう。

実験温度範囲は1773Kから1973Kで、標準的な実験条件ではアルゴン-水蒸気混合ガスの水蒸気分圧は0.308atm、また、乾燥アルゴン、及びアルゴン-水蒸気混合ガスの流量は400cc/minとした。

## 第3章 溶融アルミネート中への水蒸気の溶解速度

本章では、溶融アルミネート中への水蒸気の溶解および放出の過程について速度論的な検討を行ない、律速段階について明らかにしている。

本系のような気-液不均一反応では、その過程を次の素過程に分けて考える事ができる。これらのうち最も大きな抵抗を有する過程が律速段階となる。

1. 気-液界面ガス側境膜内の物質移動
2. 気-液界面における化学反応
3. 気-液界面液側境膜内の物質移動
4. 液体バルク中の拡散

以上の各過程について検討した結果、本研究の実験条件において、アルミネートフラックス中への水蒸気の溶解過程の律速段階は、融体バルク中の水蒸気の拡散と考えられ、水蒸気の溶解速度は有限体中の非定常拡散モデルで説明された。

また、モデル式へのフィッティングにより、フラックス中に溶解した水蒸気の見かけの拡散係数が求められる。

一方、アルミネートフラックスからの水蒸気の放出過程については融体バルク中の水蒸気の拡散では説明できず、水蒸気放出速度は、気-液界面液側境膜内物質移動律速を仮定した速度式に従っ

た。また、水蒸気の放出速度は、ガス-メタル-フラックス界面の影響を受ける事がわかった。

しかしながら、高SiO<sub>2</sub>組成のフラックスでは、水蒸気の溶解、放出ともに融体バルク中の水蒸気の拡散律速と考えられる結果が得られた。

#### 第4章 溶融アルミネート中の水蒸気の見かけの拡散係数

本章では、溶融アルミネート中への水蒸気の溶解速度を解析して得られた溶融アルミネート中の水蒸気の見かけの拡散係数についてまとめ、温度、組成の影響、粘性との関係などを検討し、拡散の機構について推察している。得られた結論は以下の通りである。

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系においては、水蒸気の見かけの拡散係数はCaO濃度が増すにつれ単調に減少した。また、MgO, SrO, BaOの影響について検討した結果、アルカリ土類酸化物がアルミネートフラックス中の水蒸気のみかけの拡散係数を減少させる効果は、陽イオン半径の大きな酸化物ほど大きい事がわかった。

また、水蒸気の見かけの拡散係数は、酸化物中の他のイオンの拡散係数に比べて大きい事がわかった。また、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の水蒸気のみかけの拡散係数を粘性係数と比較した結果、拡散係数は粘性の大きな組成で増大し、ストークス-アインシュタインの式等には従わない。

これらの事実から、溶融アルミネート中に溶解した水蒸気の拡散機構は通常のイオンや中性ガス分子の移動では説明し難い。実験事実を説明し得る拡散の機構としては、水素イオンが酸素イオンの電子雲の影響を受けながら移動するプロトンジャンプのような機構が考えられる。

#### 第5章 溶融アルミネートの水蒸気キャパシティー

本章では、溶融アルミネートの hidroキシルキャパシティーについてまとめ、温度、組成の影響や他の熱力学的な量との関係について検討し、溶融アルミネート中での水蒸気の状態について推察している。得られた結論は以下の通りである。

溶融アルミネートの hidroキシルキャパシティーの温度依存性は小さく、無視し得る程度であった。

また、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の hidroキシルキャパシティーはCaO濃度が増すにつれ単調に増大した。さらにMgO, SrO, BaOの及ぼす効果について検討した結果、アルカリ土類酸化物がアルミネートフラックスの hidroキシルキャパシティーを増大させる効果は、陽イオン半径が大きく、より塩基性の強い酸化物ほど大きい事がわかった。

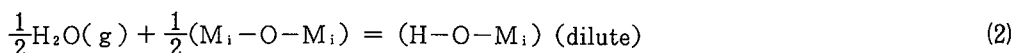
さらに、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系における hidroキシルキャパシティーと、サルファイドキャパシティー、フォスフェイトキャパシティー、カーボネイトキャパシティーとの間には明確な相関関係が認められ、これらの相関の対応関係は、水蒸気が水酸イオンの形態で酸化物中に溶解するとの仮定に基づく予測と一致した。

#### 第6章 溶融フラックスの水蒸気キャパシティーへのセルモデルの適用

本章では、溶融酸化物の構造関連モデルの一つであるセルモデルに着目し、水蒸気キャパシティー

のモデルによる定式化を行ない、その有効性について検討した。

本研究では、セルモデルを用いてハイドロオキシルキャパシティーを表現するために、新たな概念として、以下の反応式に示すように水蒸気と純粋な  $(M_i-O-M_i)$  セル、すなわち純粋な熔融酸化物  $(M_i)_xO$  から、水素を一つ含んだ希薄なセルが生成する反応の自由エネルギー変化  $W_{Hi}$  をパラメータとして導入する事で、ハイドロオキシルキャパシティーを表現する方法を提案した。



$CaO-Al_2O_3$ ,  $CaO-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3$ ,  $CaO-MgO-SiO_2$ の各系について、実測値へのフィッティングからセルモデルのパラメータを求め、 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系のハイドロオキシルキャパシティーを1723~1873Kの温度範囲で定式化した。その結果、ハイドロオキシルキャパシティーの実測値と、モデルによる計算値は、広い組成範囲で整合性を示した。

また、本研究で得られたパラメータ  $W_{Hi}$  と、各酸化物と水蒸気から水酸化物が生成する反応の自由エネルギー変化との間には直線関係が認められた。この事から、水酸化物に関する熱力学的なデータからハイドロオキシルキャパシティーを予測可能である事が示された。

## 第7章 結 論

本章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

酸化物中の水蒸気は、ガラス中の欠陥の生成、光ファイバーの伝送損失、構造用セラミックスや機能性セラミックスの劣化現象、マグマの挙動等様々な現象に関与するが、とりわけ熔融スラグおよびフラックス中の水蒸気は溶鋼中の水素と密接に関連している。本論文は、熱重量法により、鋼の二次精錬用フラックスとして重要な熔融アルミネート中への水蒸気の溶解反応について測定した結果に基づき、水蒸気の溶解・放出機構、水蒸気存在形態について検討するとともに、溶液モデルによるハイドロキシルキャパシティーの定式化について提案したもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、従来の研究についてまとめるとともに、本研究の目的、意義について述べている。

第2章では実験装置、試料、実験方法ならびに実験上の問題点について述べ、本研究の妥当性を明らかにしている。

第3章では熔融フラックス中への水蒸気の溶解および放出の速度について速度論的な検討を行ない、水蒸気溶解過程における律速段階を明らかにしている。

第4章では熔融フラックス中に溶解した水蒸気の見かけの拡散係数についてまとめ、温度やフラックス組成の影響、粘性との関係等について検討し、熔融フラックス中の水蒸気存在形態および拡散の機構に関する重要な知見を得ている。

第5章では熔融フラックスのハイドロキシルキャパシティーへの温度、組成等の影響、水蒸気存在形態および他の熱力学的諸量との関係について検討している。

第6章では溶液モデルであるセルモデルの新たな取り扱い方法を提案し、本研究および既報の研究によるハイドロキシルキャパシティーのデータを基に熔融フラックスのハイドロキシルキャパシティーの定式化を試み、広い組成及び温度範囲で実測値との整合性を得ている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、熔融フラックス中への水蒸気の溶解反応について速度論および平衡論的に検討し、有益な基礎的知見を提示するとともに、ハイドロキシルキャパシティーの溶液モデルによる定式化について新たな手法を提唱し、定量的な解析への道を開いたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。