



FeO_x-SiO₂-CaO系の液相面に及ぼす酸素分圧, Al₂O₃, MgOの影響

矢澤 彬*

Effects of Oxygen Pressure, Al₂O₃ and MgO on the Liquidus Surface of FeO_x-SiO₂-CaO System

Akira YAZAWA

Synopsis : Various basic data are available for FeO_x-SiO₂-CaO system in coexistence with metallic iron, which are useful to reductive smelting, but available data are scarce on the effect of minor oxides, especially at higher oxygen potential. In the present paper, the liquidus surface data are reviewed precisely, and recent progress of the experimental and thermodynamic studies is introduced. On the olivine (fayalite) liquidus surface which spreads widely in reductive condition, the addition of CaO or Al₂O₃ decreases the liquidus temperature, but at higher oxygen pressure more than 10⁻⁹ atm, olivine is replaced by spinel (Fe₃O₄). Above 10⁻⁹ P_{O₂}, the silicate liquid region in the FeO_x-SiO₂-CaO system is limited by 4 primary surfaces of Fe₃O₄, SiO₂, CaSiO₃ and Ca₂SiO₄, and solid Fe₃O₄ surface extends substantially by increases in oxygen pressure, Al₂O₃, and CaO as well as decrease in temperature. However, addition of Al₂O₃ tends to enlarge the liquid region at SiO₂, CaSiO₃ and Ca₂SiO₄ surfaces. The addition of MgO increases the melting temperature substantially regardless the kinds of primary crystal surface. Besides conventional fayalite and calcium ferrite slags, the ferrous calcium silicate (FCS) slag is newly proposed. Instead of triangle FeO_x-SiO₂-CaO diagram, the phase diagram of CaO plotted against Fe/SiO₂ is useful especially for the expression of multi-component system at higher oxygen potential. Also to predict the liquidus surface of these complex systems, the computer aided thermodynamic assessments must be useful method.

Key words : FeO_x-SiO₂-CaO system; liquidus surface; oxygen pressure; Al₂O₃; MgO; slag; sinter.

1. はじめに

FeO_x-SiO₂-CaO系は製錬スラグや鉄鉱石の焼結、還元過程で生成する融体の基本系として重要でありながら、いまだ多くの問題を残しており、実際の製錬を考える上で障害となっている。議論の出発点となるべき状態図についても鉄共存下と空気下の知見に限られていたので、還元条件の溶融製錬の理解には役立ってきたが、焼結や酸化溶融製錬で必要とされる酸素分圧下では、溶融範囲やAl₂O₃, CaO, MgO, Cu₂Oの影響など、最も基本的な問題が定量的に把握できていない状態であった。筆者は永年にわたり主に非鉄製錬の立場からFayaliteスラグ、Calcium Ferriteスラグ、さらに最近提案しているFerrous Calcium Silicate (FCS)スラグ¹⁾の研究に携わってこの系とかかわってきたが、言うまでもなく本系は鉄鉱石の焼結や溶融機構、製鋼スラグ、脱磷フラックスなど鉄鋼製錬の根幹の一つであり、また近年の廃棄物溶融処理にもかかわる系である。筆者の知識は限られているが、本報告では実用酸素分圧下におけるFeO_x-SiO₂-CaO系液相面と、少量酸化物の及ぼす影響について、まず従来の文献からの知識を洗い直して議論し、ついで最近の研究の成果を紹介し、各種の製錬プロセスのより良い

理解と最適条件の探求に資することを試みた。

2. FeO_x-SiO₂-CaO系の既存データとその考察

FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO 4元系は、製錬の基本系であるだけに関連するデータは数多いが、この4元4面体を構成する4つの基本3元系をまとめ直して一括図示するとFig. 1のようになる。Fig. 1(a)に示す金属鉄共存下のFeO-SiO₂-CaO 3元状態図²⁾は教科書にも必ず登場するが、これは特に還元製錬において重要である。実用上重要な1300°Cでの溶融範囲を見ると、(a)図においてFeO-SiO₂ 2元系から3元中央部、さらにFeO-CaO 2元にかけて広い連続範囲が認められ、還元溶融製錬でのこの系の有用性や選択の広さを示している。図にはFayalite (Olivine), Wustiteなど主要初晶面範囲も記しているが、FeO-SiO₂系にCaOが加わるとFayalite (Olivine)初晶面において融点が1100°C程度まで下がるので、このあたりのスラグをFayalite Slagと呼び、非鉄還元溶融で多用している。一方鉄鋼製錬ではFeOの減少したCaSiO₃寄りの領域も重要になる。

対照的に高酸素ポテンシャル下ということで、Fig. 1(b)に示す空気下のFe₂O₃-SiO₂-CaO 3元状態図²⁾も著名なもの

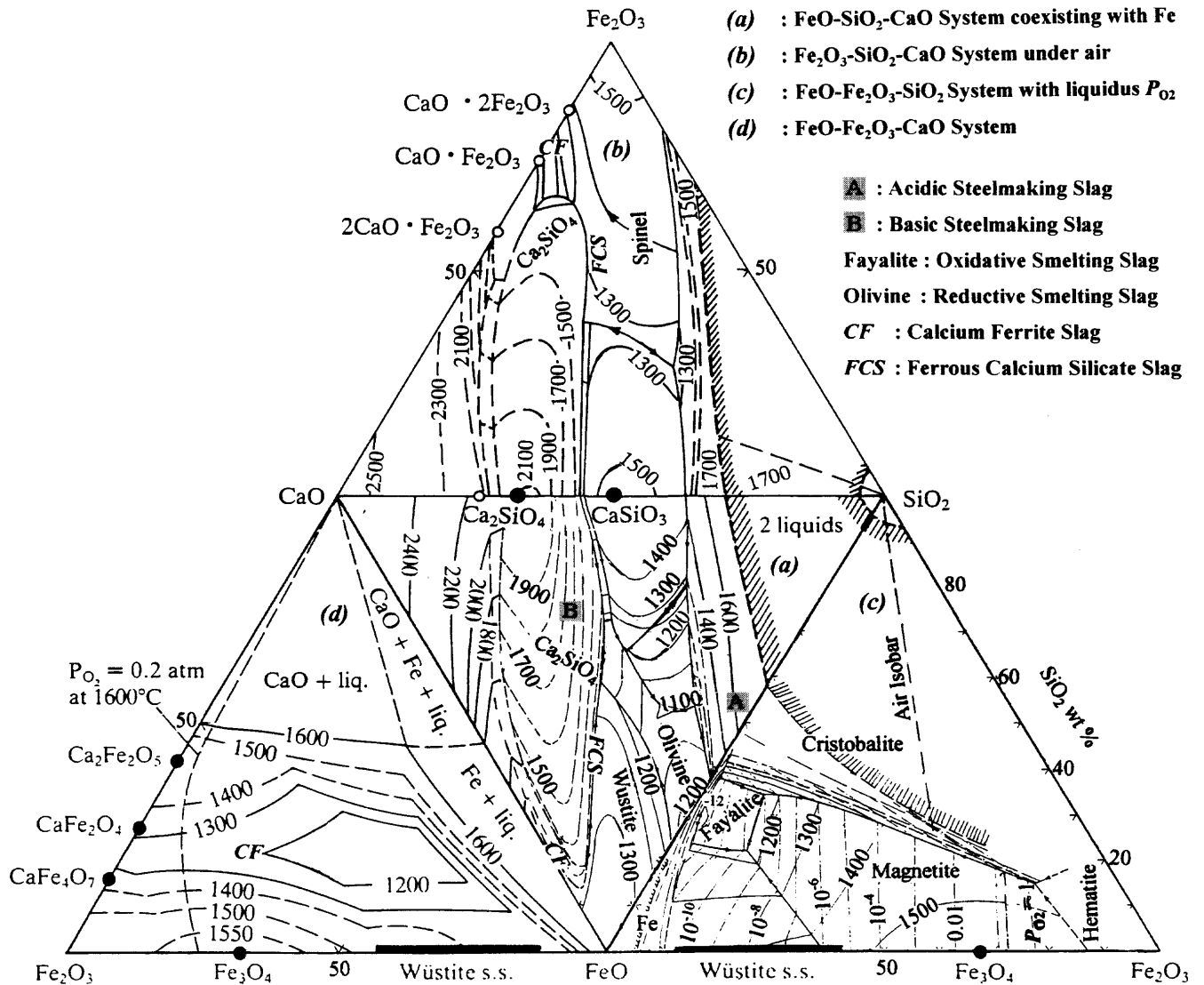


Fig. 1. Phase diagrams for FeO-SiO₂-CaO system in contact with metallic iron (a), for Fe₂O₃-SiO₂-CaO system in air (b), for FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system showing oxygen isobars (c), and for FeO-Fe₂O₃-CaO system (d).

である。(a)図に比べると Fayalite, Wüstite は消失して Magnetite (Spinel) に代わり、概して融点は高く、1300°C の溶融範囲は中央部の鼓型三元融体と、上部 Fe₂O₃-CaO 端のカルシウムフェライト融体 (CF) に限られる。鉄鉱石焼結ではこの2融体が初期融液の生成とその後の同化挙動に関連して論議の対象となり、銅溶錬では高酸素分圧下での操作の困難性を示唆するものとしてこの図が使われる。しかし実はこの(a), (b) 両者の中間の酸素分圧 10⁻¹⁰ から 10⁻⁴ における状態図的知見が、銅の酸化溶融製錬や鉄鉱石焼結で必須なわけであるが、従来断片的な報告しか利用できず、(a), (b) に基づく推測に頼ってきた次第である。この両図を下から上まで見渡して言えることは、中央部がかまぼこ型の低温域でその右側は SiO₂ 絶壁を控えた谷、左側は 2CaO·SiO₂ の絶壁の落ち込む谷を形成していること、もう一つの低融点域は Calcium Ferrite 領域 (CF) となることで、これらの谷が後の議論の際に基本になる。

ところで望まれる中間酸素分圧下の知見としては、(a),

(b)図で二元として示されている FeO_x-SiO₂, FeO_x-CaO 系についてよく知られた状態図が利用できる。Fig. 1(c) の FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系²⁾は Fayalite 系スラグの基本として製錬全般に重要であり、Fig. 1(d) の FeO-Fe₂O₃-CaO 系³⁾は Ferrite 系スラグの基本系として筆者らにより構成されたものである。議論の必要上 (c) 図では Fayalite, Magnetite, Wüstite などの初晶面を区分けして示し、これら初晶面上で呈する酸素分圧も鎖線で記してある。

製錬上の特徴を示すものとして、Fig. 2 に 1300°C における (c), (d) 両者の溶融範囲の相互比較と酸素分圧を示した³⁾。同じく酸素分圧といっても Fig. 2 では定温融体の示す値であり、Fig. 1(c) では液相面温度での値である。Fig. 2 から知られるように、酸素分圧が高くなると Fayalite slag は固体 Magnetite を析出して支障をきたす恐れがあるが、Ferrite slag は懸念なく連続製錬に適用できることが理解される。

上述のように FeO_x-SiO₂ 系スラグは Fayalite slag と通称されており、Fig. 1(a) に見るように還元溶錬のスラグは確か

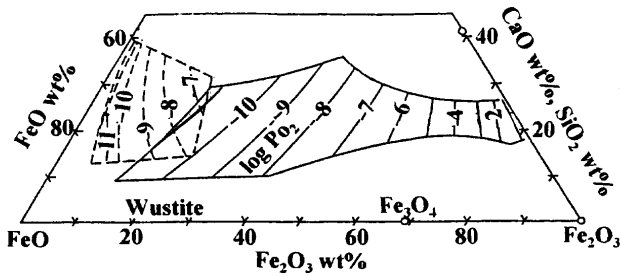


Fig. 2. Liquidus isotherms and oxygen isobars at 1300°C for the systems of FeO-Fe₂O₃-CaO (solid lines) and FeO-Fe₂O₃-SiO₂ (dashed lines).

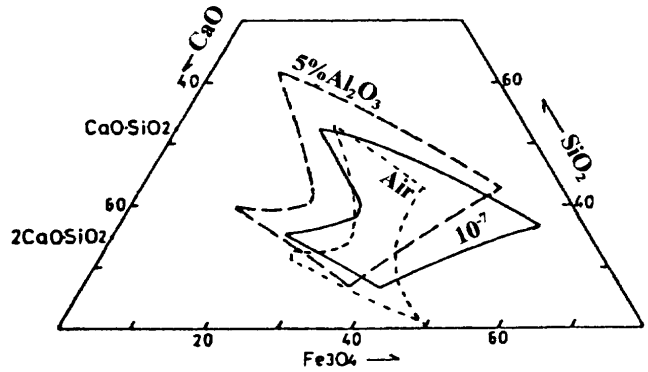


Fig. 4. Liquidus isotherms for ternary Fe₃O₄-SiO₂-CaO system at 1300°C. Solid line: at P_{O₂} = 10⁻⁷ atm, dashed line: at P_{O₂} = 10⁻⁷ atm with 5% Al₂O₃ addition, dotted line: under air (Shigaki et al.).

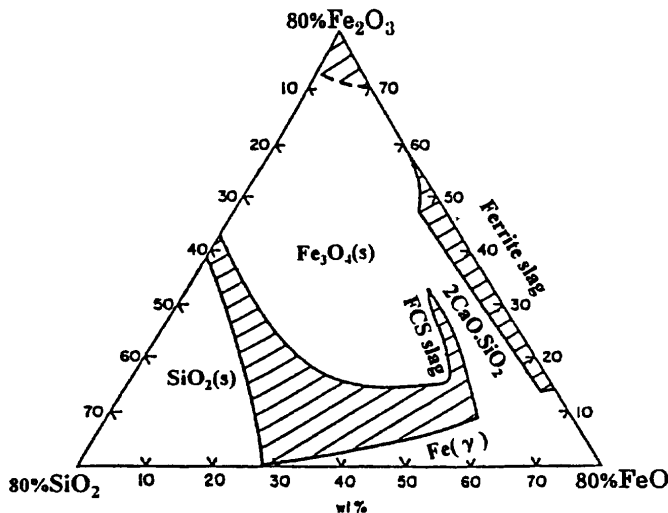


Fig. 3. Liquid region at 1300°C in the FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO system containing 20% CaO.

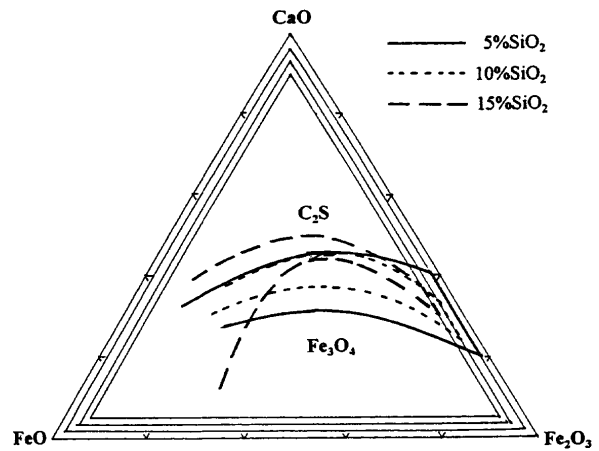


Fig. 5. Liquid region at 1300°C in the FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system containing a given SiO₂ content (Toguzov et al.).

にFayalite (Olivine) 初晶面ということで納得できるが、酸素分圧が高くなると(b), (c) 図からもわかるようにFayaliteは消失しMagnetiteに支配される。この両者の入れ替わる条件は、(c)図から想像すると液相面酸素分圧が10⁻⁹から10⁻¹⁰あたりと推測される。このことは従来全く注意が払われなかったが、後述するように極めて重要な意義を持つと思われる。

Fig. 1(a), (b) の液相面が中間酸素ポテンシャル下でどのように変わるかについては、不完全ながら文献からいくつかの情報が利用できる。Timucinら⁴⁾は30%までSiO₂を含有するFeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO系につき、1450°と1550°Cで液相範囲と酸素分圧の図を与えているが、温度が高すぎて非鉄や焼結の参考になり難い。前田ら⁵⁾はFig. 2のFeO-Fe₂O₃-SiO₂系の1300°Cの矩形状溶融範囲に及ぼすCaOの影響を調査した。CaO増加によりこの矩形はSiO₂ rich側に細長く拡大するが、Fe₃O₄の溶解度を増す傾向は認められず、20% CaOの4元融体範囲はFig. 3のようになる。この図には当時一般には認識が十分でなかったFerrite slag, FCS slagの範囲も示されている。一方、志垣ら⁶⁾は焼結鉄の基礎研究として、酸素分圧10⁻⁷の下でFe₃O₄-SiO₂-CaO系の1300°Cの溶融範囲をFig. 4の実線のように定め、Fig. 1(b)

の空気下の鼓型融体範囲も点線で示し比較しているが、FeO_x-SiO₂系に現れるべき融体の解釈に疑問がある。図の破線は後に触れるがAl₂O₃の影響を測定したものである。また、Toguzovら⁷⁾はFig. 1(d)のFeO-Fe₂O₃-CaO 3元系にSiO₂を15%まで加えた場合の溶融範囲を提出しているが、その結果を1300°Cでまとめ直したのがFig. 5である。Fig. 3, 5の結果から推して、液相面未詳のFCS slagも1300°Cでそれなりの溶融範囲を持っていることが窺われる。

念のためにFig. 1の上から従来使われてきたスラグの基本組成を記しまとめてみると次のようになる。

■: 昔の酸性製鋼スラグ

■: 塩基性製鋼スラグ

Fayalite: 銅の酸化溶錬スラグ

Olivine: 鉛, 亜鉛, 銅の還元溶錬スラグ

CF: Calcium Ferriteスラグ (連続製鋼)

FCS: Ferrous Calcium Silicateスラグ

Ferrite Slagは三菱連続製鋼法で始めて使用され、筆者が与えたこの名称で世界的に認知されるに至っているが、最後のFCSスラグはごく最近の提案で、適度の粘性と鉛, 珪素

の除去能を有し、有価金属の酸化損失が少ない珪酸塩であることから、Fayalite, Ferrite スラグの欠点を補う代替目的に叶う可能性がある¹⁾。

Fig. 1(b) の 1300°C の鼓型可溶範囲から推して、高い酸素分圧下でシリケート融体を得るには 25% 前後の高い CaO が必要なようで、これを非鉄酸化溶錬スラグに使うとなると、酸化鉄が少なく量の多いスラグになってしまう。これに対し、フェライトスラグは、Fig. 1(d), Fig. 2 に見るように酸素分圧にかかわり無く、20% CaO あたりで鉄含量の高い溶融スラグとなるわけである。よく知られているように、鉄鉱石焼結では初期融液としてこの 2 種類の融体が出現する可能性があり、その後の鉱物相生成および塊成化過程に影響するため、これらが酸素分圧や Al₂O₃, MgO などによりどのように変わるかが関心事となる。

本稿の主題から外れるので詳論しないが、製錬上は、FeO_x-SiO₂-CaO 融体中の諸成分の活量挙動が重要である。FeO, NiO, CuO_{0.5}, SnO など比較的中性の酸化物の活量挙動は、FeO_x と Calcium silicates 間に強い分離傾向が潜在し、両者を結ぶ線上で強い屈曲を示すので、FCS スラグに沿うこの線上で活量係数は最大、したがって有価金属含量 (%) は最小になる。ただし AsO_{1.5}, PO_{2.5} のような酸性成分ではこの線は FeO_x-SiO₂ 側に、PbO のような塩基性の強い成分では FeO_x-CaO 側にずれることが実験、ならびに相分離熱力学計算により示され、有価物のスラグ損失や不純物除去の上で重要な意義を持っている⁸⁾。

3. CaO, Al₂O₃, MgO などの及ぼす影響について

3.1 CaO の影響

鉄シリケートスラグに及ぼす少量酸化物の影響については、Fig. 1(a) のような鉄共存状態図から類推されているが、酸化溶融製錬や鉄鉱石焼結の条件下では実は確たる証拠は無い。実用的にもよく使われるパラメータとして Fe/SiO₂ 一定の下に CaO が増加する場合の影響をさらってみると、Fig. 1(a) でいえば FeO-SiO₂ 2 元系上の 1 点と CaO を結ぶ線上を動くことになり、Olivine (Fayalite) 初晶の還元条件であれば、15% CaO あたりまで融点は下がりそうであるが、Wustite 面ではかえって融点増加の傾向になる。Fig. 1(c) から初晶面酸素分圧が 10⁻⁹ より高いと、Fayalite 初晶から Magnetite あるいは Wustite 初晶になることが示唆されるので、このあたりで CaO の効き方が反転する可能性があるが、ちょうど銅溶錬や焼結でも問題になる酸素ポテンシャルである。前田ら⁹⁾ は実験前の期待に反し、CaO のスラグへの添加は Fe₃O₄ 溶解度を増加させる気配は無かったと報告しており、CaO が FeO_x-SiO₂ スラグの融点を常に下げるとかどうかが疑問で、後述の電算熱力学計算の結果も逆の傾向になることも多いことを示唆している。

非鉄製錬スラグとしては酸化鉄含量が多く低融点の領域

が対象になるが、鉄鉱石の焼結とそれに続く高炉内還元過程では、早期溶融は通気性、還元性を妨げるので、FeO→Fe の固体還元がある程度進んだあたりでも通気構造と適度の融点を保つ酸化物相が望まれる。したがって、製鋼スラグとも重なる Calcium silicates よりの低 FeO 組成の研究は、鉄ルツボが使えることもあって、数多く文献²⁾に見られる。

3.2 Al₂O₃ の影響

鉄シリケート融体に及ぼす Al₂O₃ の影響としては、Fig. 6(a) に示す鉄共存下の FeO-SiO₂-Al₂O₃ 系状態図²⁾ が常に引用される。Fayalite 域では CaO と同様、5-10% までは融点降下をもたらす、還元溶融製錬では物性面への影響は別として、数パーセント以下なら問題ないように思われる。しかし限度を超え Hercynite 域に入ると急激に融点上昇をもたらす。対応する空気下の状態図²⁾ を Fig. 6(b) に示すが、一定 Fe/SiO₂ 下で Al₂O₃ が加わると、Spinel 域でも温度を上昇させる傾向である。このことは焼結や酸化溶融製錬で Al₂O₃ は Magnetite (Spinel) 初晶面で融点上昇をもたらすことを示唆しており、後の電算熱力学計算でも CaO より温度上昇幅が大きいことが示されている。

実用上、特に鉄鉱石の焼結や還元過程、また亜鉛溶錬スラグでは FeO_x-SiO₂-CaO 系に対する Al₂O₃ の影響が興味を持たれてきた。鉄共存下の Al₂O₃ の影響は ISP グループの支援による電算計算が行われており、その一部が文献から拾えるが、Fig. 7 に 6% Al₂O₃ の図⁹⁾ を示した。Olivine (Fayalite) 域の融点はかなり低く、CaO の効果も 15% 位まで顕著である。しかし Hercynite, Wustite 面では CaO, Al₂O₃ は融点上昇をもたらす。

鉄共存のこの系に及ぼす Al₂O₃ の影響は高炉の融着帯における焼結塊からの還元、融液生成過程で重要である。Fig. 7 の左上側では Anorthite (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) と Melilite (Gehlenite, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂) の面に挟まれて Olivine 液相面が見られるが、Al₂O₃ が増加すると、Olivine 面は縮小する。このあたりから Calcium silicates 寄りの Al₂O₃ を含む液相面の 1 例として、Fig. 8 に FeO-CaO·SiO₂-CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (Anorthite) 系の図²⁾ を示す。Olivine から中央部 Melilite 域にかけてが低温域で、最低融点は 1120°C 前後となりその概略組成は FeO を除けば、37% CaO, 48% SiO₂-15% Al₂O₃ と酸性で高アルミナである。類似の図が FeO-CaO·SiO₂-2CaO·Al₂O₃·SiO₂ (Melilite) についても利用できるが、その Olivine 域は Fig. 8 の下部に点線で示す狭い矩形範囲に限定される。最低融点が約 1180°C と Anorthite 系より 60°C ほど高く、そのあたりの FeO 除外の組成は 47% CaO, 44% SiO₂, 9% Al₂O₃ と塩基性で低アルミナである。過早溶融を防ぐという立場からは、酸性-高アルミナより塩基性-低アルミナが有利になる。後述するように 1% で 25°C も融点を上げる MgO の作用が興味深い。最近 Hino ら¹⁰⁾ は高炉融着帯における液滴生成に及ぼす組成の影響につき

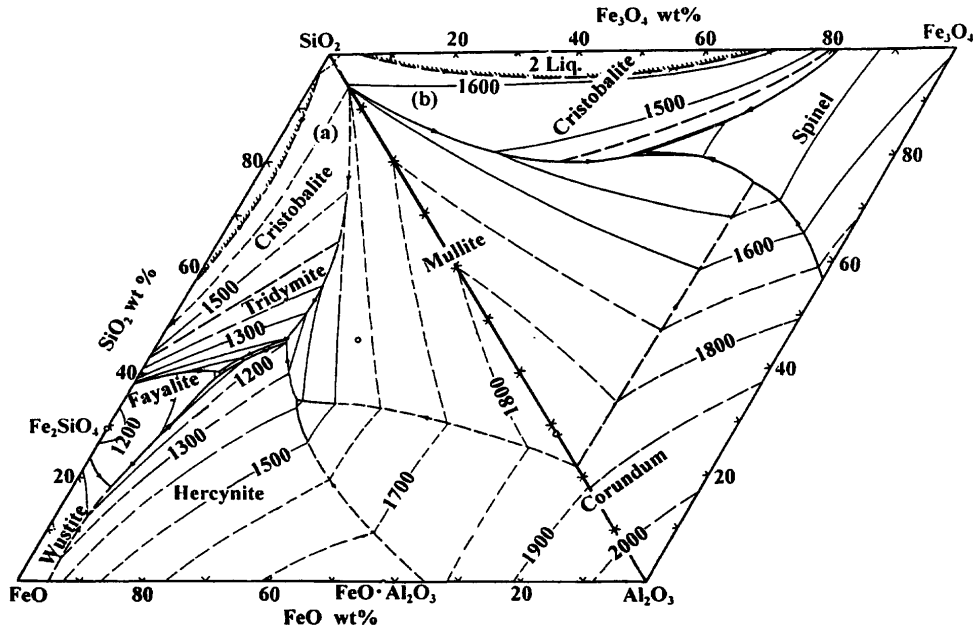


Fig. 6. Phase diagrams for FeO-SiO₂-Al₂O₃ system in contact with metallic iron (a), and for Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ in air (b).

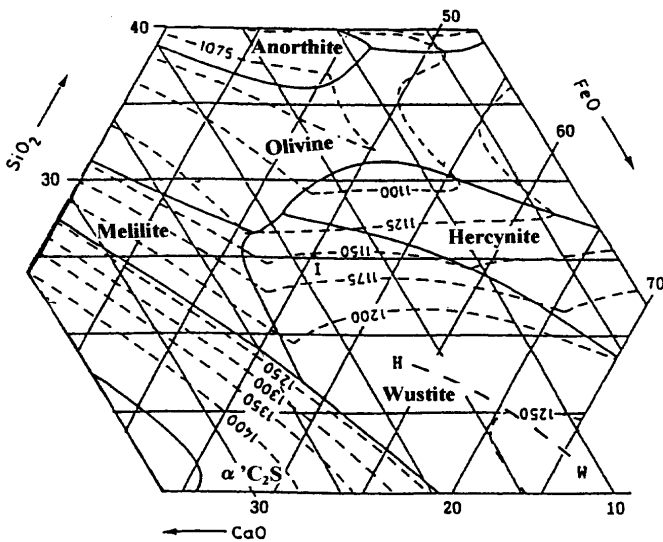


Fig. 7. Liquidus surface for FeO-CaO-SiO₂-6%Al₂O₃ system in contact with metallic iron. HW: Boundary between hercynite and wustite at 8% Al₂O₃.

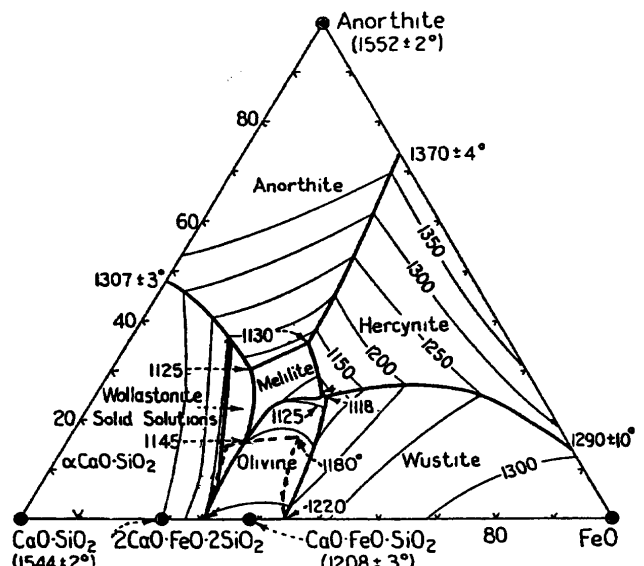


Fig. 8. Liquidus surface diagram in FeO-CaO·SiO₂-CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (Anorthite) join. The dotted square at the bottom of the figure represents olivine surface in FeO-CaO·SiO₂-2CaO·Al₂O₃·SiO₂ (Melilite) join.

興味深い研究を提出している。

酸素分圧の高い焼結を念頭に置いた志垣らの研究結果では、Al₂O₃が0と5%の場合がFig. 4の実線と破線で対比されている。概していえば熔融範囲が左上にシフトした形、すなわち上で予期したようにMagnetite面で融け難くなって範囲が狭まり、そのかわりCalcium silicate側が広がった形になっている。楊ら¹¹⁾は空気下のFe₂O₃-SiO₂-CaO系、すなわちFig. 1(b)に2% Al₂O₃の入った場合の1300°Cでの熔融範囲をFig. 9のように定めている。中央部の3元溶解域と下端のFerrite融体が一続きになっておりAl₂O₃ 2%のためと説明されている。鼓型の3元シリケート融体はFig. 1(b)に比べ少し低酸化鉄側にずれていることはFig. 4と同

様で、これは、Al₂O₃の影響の一般的傾向としてこの後にも見られるところで、Fig. 8との関連もあろうかと思われる。

3.3 MgOの影響

MgOについては報告が少ないが、FeO_x-SiO₂-MgO系の鉄飽和と空気下の3元状態図をFig.10(a), (b)²⁾に示した。両図ともMgOの添加は初晶面のいかにかわらず、ひたすら融点上昇を招くことがうかがわれ、製錬上不都合なこともあるが、耐火物として有用ということになり、また装入物の過早熔融を防いだりスラグの塩基性、流動性を改善

するなどの効果ももたらす。

FeO_x-SiO₂-CaO系スラグに及ぼすMgOの影響については、Kongoliら¹²⁾が5-12% MgOの範囲にわたり詳しい電算熱力学計算を行っており、特にニッケル製錬に有益なデータを提出している。例としてFig.11に9% MgO, 2% Al₂O₃のスラグについてP_{O₂}=10⁻⁸の等温線を実線で、10⁻¹¹のそれを破線で示した。また1375°C, 10⁻⁸でMgOが5%, 7%の場合を鎖線で描き加えた。ところでFig. 1からFig. 9まではすべて組成3角形による表示を採ってきたが、4元表示は複雑になり、Fig. 3, 5, 7のように一定添加量で4面体を切った形で示す場合と、Fig. 4, 9のように4面体底面に投影した形で示す場合と様々で混乱を招きやすい。厳密には2価、3価の鉄があるのでMgOが入ると5元になり、実際

のスラグはさらに多元で、とても組成3角形では表わせない。解決策としてKongoliは図に見るように、組成3角形に代えCaOとFe/SiO₂比の関係図を採用している。

MgOは他の酸化物と異なりOlivine, Wustiteを安定化するので、この二つの液相面が主な対象となるが、いずれにしてもMgOが増すと融点上がり液相範囲が狭くなる。すなわちWustite飽和ラインは左側にシフトし、Olivine飽和ラインは大幅に上方にシフトする。MgOが5%以上になると、1% MgOごとにスラグのCaOを数%増さないと同じ温度で融けないことになる。Fig.11には9% MgOの下での温度の影響が示され、前述のようにOlivine (Fayalite) 領域であればCaO増加により融点は下がるが、Wustite面では上がることになる。Al₂O₃も同様であることを著者らは別の図で示している。ここでの酸素分圧の影響は小さいが、低

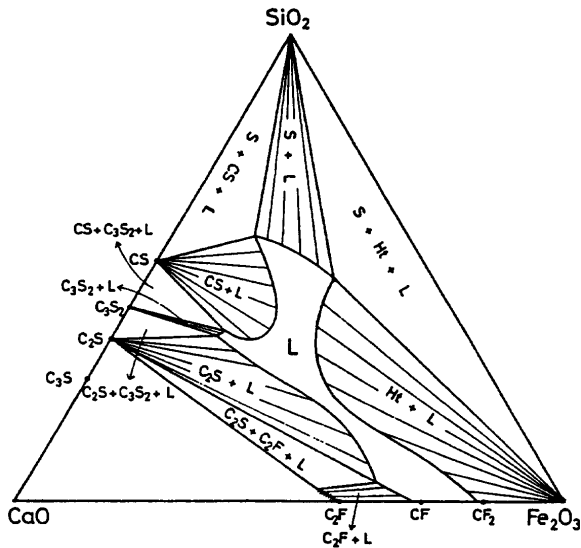


Fig. 9. Liquid-solid phase relations in the Fe₂O₃-SiO₂-CaO-2%Al₂O₃ in air (Yang et al.).

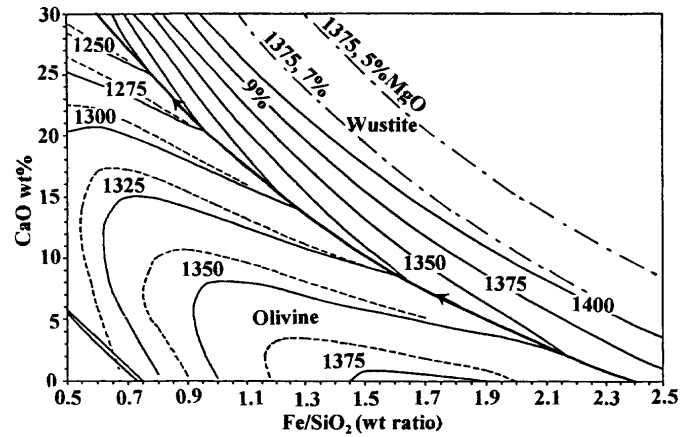


Fig. 11. Liquidus surface of iron silicate slag containing 9% MgO and 2% Al₂O₃ at oxygen pressures of 10⁻⁸ (solid lines) and 10⁻¹¹ (dashed lines). Dash-dot lines are 5 and 7% MgO at 10⁻⁸ and 1375°C (Kongoli et al.).

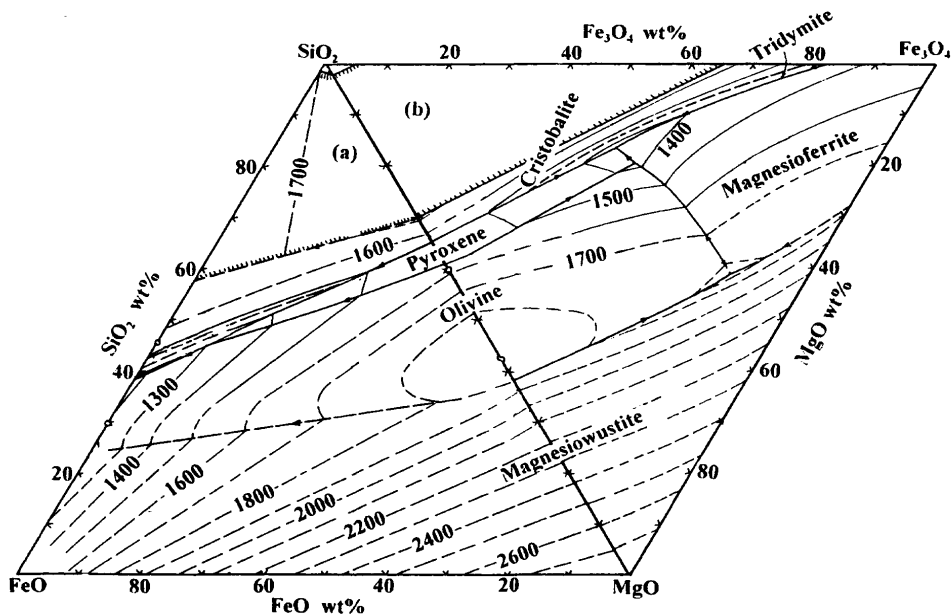


Fig. 10. Phase diagrams for FeO-SiO₂-MgO system in contact with metallic iron (a), and for Fe₃O₄-SiO₂-MgO system in air (b).

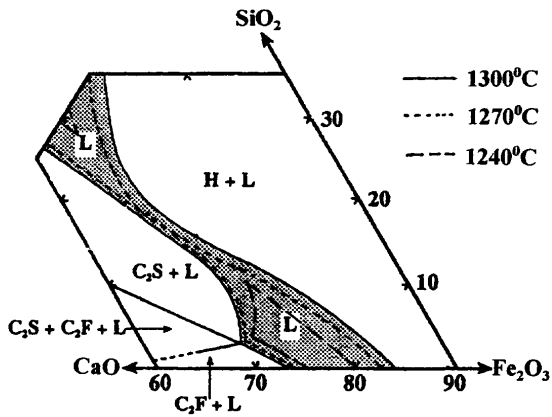


Fig. 12. Liquid regions of Fe₂O₃-SiO₂-CaO system in air at 1300°C (solid lines), 1270°C (dotted lines) and 1240°C (dashed lines). (Pownceby et al.).

酸素圧の方がやや溶融範囲を狭めている点は面白い。より高い酸素圧で Olivine, Wustite が不安定になると、もちろん融点は上昇しよう。

4. 最近の進歩について

以上は従来知られた文献の知識をまとめ直したものであるが、製錬の基礎になるこのような地味な分野でもここ1~2年の間に新たな展開が垣間みられる。いまだ継続中の研究で、一般的にはよく知られていないと思われる最近の進歩を、筆者らの仕事を含め本項で手短かにまとめておく。

Fig. 1(b)の空気下の Fe₂O₃-CaO-SiO₂系状態図は Muanらのグループ¹³⁾の労作で、金科玉条のごとく扱われてきたが、最近 Powncebyら¹⁴⁾は空気下で1270°C以上になると中央部の鼓型シリケート融体とフェライト融体が、Fig.12にまとめて示すように一続きになると主張している。前述のように、この2種の融体は焼結機構を考える上で重要であるが、Fig. 9のように Al₂O₃や Cu₂O, Na₂Oの共存の場合は別として、連結するのはもっと高温と考えられてきた。非鉄製錬ではこの渡り廊下状融体はちょうど筆者の提案している FCSスラグ領域に当たる。Powncebyらはなお他成分や酸素分圧の影響も実験中とのことで、今後注意深い検討が望まれる。

ごく最近、10⁻⁶~10⁻⁸程度の酸素分圧下で1300°Cという、焼結操業や銅溶錬で重要な条件下で、月橋¹⁵⁾が FeO_x-SiO₂-CaO系の溶融範囲を測定している。Fig.13に2×10⁻⁶(実線)、2×10⁻⁸(破線)の結果をまとめて示した。10⁻⁸での溶融範囲はかなり広く、Fig. 1(a)の鉄飽和の場合と大差ないほどであるが、FeO_x-SiO₂二元上がやや狭まっている。10⁻⁶になるとこの二元近傍が融けなくなるが、このあたりの実験が未完のようで、平衡固相が同定されていない。Fig. 1(b), (c)に関連して述べたように、この酸素分圧では Magnetite (Spinel)のはずである。Fig.13には酸素分圧2×10⁻⁸で

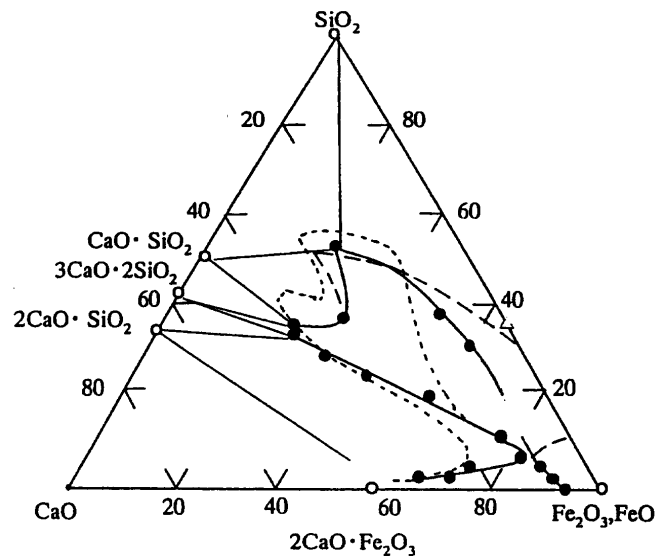


Fig. 13. Liquidus regions at 1300°C in the FeO_x-SiO₂-CaO system (Tsukihashi). —●—: P_{O₂}=2×10⁻⁶, - - - -: P_{O₂}=2×10⁻⁸, ·····: P_{O₂}=2×10⁻⁸ and 5% Al₂O₃.

5% Al₂O₃添加の月橋のデータも点線で示したが、鼓型の3元融体は Fig. 4, 9の場合と同様、酸性低酸化鉄側にずれている。この際の FeO_x-SiO₂系寄りの領域では、Al₂O₃添加が融点を上げ、溶融範囲を狭くしているように見受けられる。後述のように電算熱力学計算結果とも概してよく合っており、貴重な実験として完成が待たれる。

金属鉄共存下、すなわち Fig. 1(a)の3元融体に及ぼす Al₂O₃, MgOの影響について、最近 Zhaoら¹⁶⁾が実験研究結果を発表しており、また直接液相面温度を測ったものではないが、最近の日野ら¹⁰⁾の高炉融着帯の研究も実操業への架橋上注視されよう。別に Kongoliら^{12,17)}が電算熱力学計算結果を報告している。定性的傾向は前述のとおりで、Al₂O₃は添加量の少ない間は Olivine (Fayalite) 初晶面で融点を下げるが、MgO添加は常に上昇傾向になる。Zhaoらのデータをまとめてみると、Al₂O₃は1%につき5~6°Cの降下、MgOは25°C程度の上昇になるようで、これは Kongoliの電算熱力学による計算とよく合っているとと言える。

このようにモデリングがしっかりしていれば、最近の電算状態図計算はかなり信頼でき、実験困難な条件を含め広範囲の条件での液相面の定量的推定が可能と思われるので、筆者も最近 Kongoliの要請を受け高酸素分圧、多成分の FeO_x-SiO₂-CaO系の液相面の研究にかかわっている。Fig.14に酸素分圧が10⁻⁸, 10⁻⁷, 10⁻⁶の場合の1300°Cにおける溶融範囲¹⁸⁾を示したが、10⁻⁸の計算結果は Fig.13の月橋の実験結果と極めてよく合っている。実用上興味ある知見として、銅のマット溶錬の行われる10⁻⁸あたりでの溶融範囲は、鉄共存還元溶錬 (Fig. 1(a))の場合に劣らぬほど広いが、転炉製銅での酸素分圧10⁻⁶あたりでは範囲が狭まり Fe₃O₄が出易くなる。また高酸化鉄の非鉄酸化溶錬スラグとしては、やはり Fayalite (F), Calcium ferrite (CF) に加え

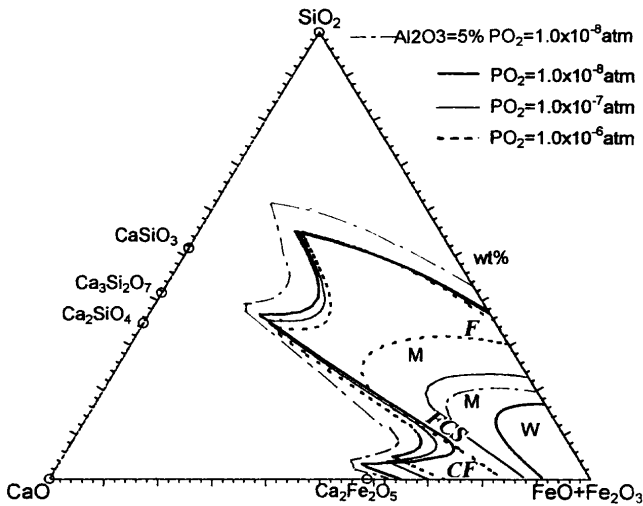


Fig. 14. Liquidus regions at 1300°C and various P_{O_2} in the FeO_x - SiO_2 - CaO system predicted by model calculations (Kongoli et al.).

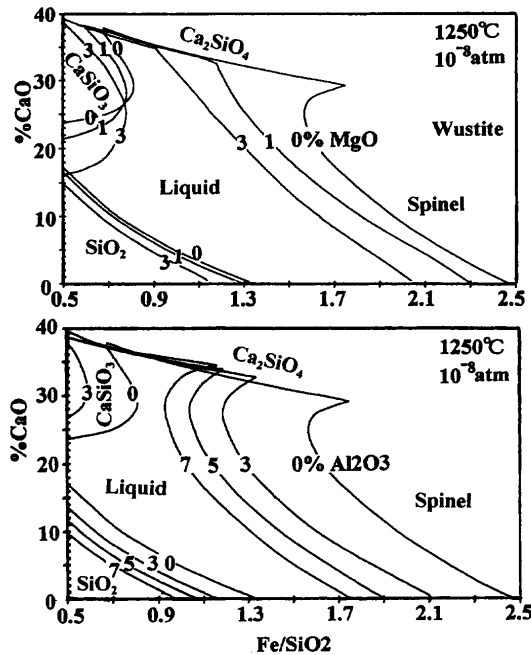


Fig. 15. Effects of MgO (top) and Al_2O_3 (bottom) contents on liquidus region of FeO_x - SiO_2 - CaO system at 1250°C and $P_{O_2}=10^{-8}$ (Kongoli et al.).

Ferrous calcium silicate slag (FCS), の3者が候補に挙げられることも理解できよう。鉄鉱石焼結条件は均質ではないが、平均的な酸素分圧はもう少し高いと思われるので、3元シリケート溶融範囲は 10^{-6} の場合より狭い可能性も考えられる。Fig.14には 10^{-8} P_{O_2} の下で5% Al_2O_3 の影響の計算結果も併記しているが、前述の諸実験の傾向と同様、Magnetite側で融け難くなる反面、Calcium silicates側の溶融範囲は拡大しており、焼結、高炉融着帯、FCSスラグなどの溶融機構上重要である。

このように各種随伴酸化物についても多くの計算結果が蓄積されつつあるが、例として1250°C, $P_{O_2}=10^{-8}$ で Al_2O_3 ,

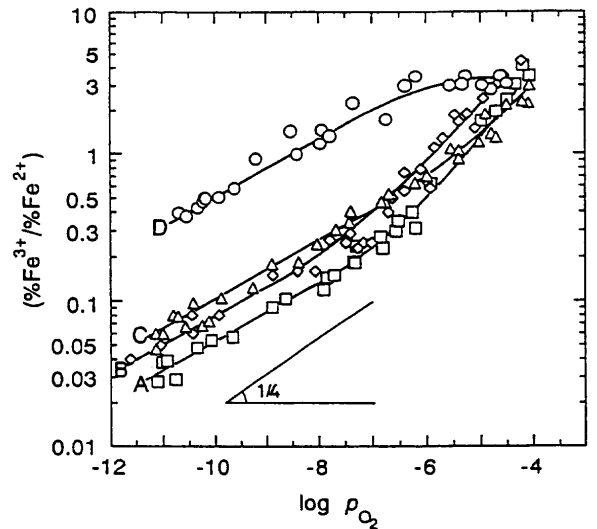


Fig. 16. Ferric to ferrous ratio in FeO_x - SiO_2 - CaO slag melted in MgO crucible at 1300°C. A: FeO_x - SiO_2 slag, B: Ternary slag with $CaO/SiO_2=2/3$, C: Ternary slag with $CaO/SiO_2=1/1$, D: FeO_x - CaO slag. (Takeda).

MgOの含量を変えた場合の結果をFig.15に示す¹⁸⁾。前記の鉄共存の場合と異なり酸素分圧が高いので、CaO, Al_2O_3 , MgOいずれも添加により溶融範囲は概して狭まり融点は上昇するが、上述のように Al_2O_3 の添加は $CaSiO_3$ 寄りの領域で溶融範囲を広げている。この領域でのMgOの挙動は複雑で、酸性側と塩基性側で逆転する結果になっており、信頼性に問題はあるが、MgOのフラックス挙動に多様な意見があることの一因かも知れない。この図から正確には読めないが、 $Fe/SiO_2=1.1$ 程度のごく普通の非鉄スラグに対し、CaOは1%につき3°C程度、 Al_2O_3 は7°C程度、MgOは7~8°Cから組成によっては20°C以上も融点を上昇させる結果が得られている。逆に融点を下げるものとしては Cu_2O や Na_2O などが挙げられるので、連続製銅スラグの融点は単純な FeO_x - SiO_2 - CaO スラグに比べ30°C以上低くなることが期待される。

5. 図示方法について

上に見てきたように、スラグの液相面は多くの場合組成3角形の図により表わされる。第4成分の影響を見るための図示は可能ではあるが、それなり複雑になることと、人により表示法が異なることが問題である。またFeの2価、3価が酸素分圧のみならず温度、組成により複雑に変化するので、鉄共存か空気下の場合とはともかくとして、中間酸素ポテンシャルとなると厳密な表現は難しく、近似的な表わし方に止まることになる。Fig.16にTakeda¹⁹⁾が FeO_x - SiO_2 - CaO 系の代表的な4つのスラグ組成につき、1300°Cで Fe^{3+}/Fe^{2+} 比と酸素ポテンシャルの関係を定めた結果を示す。フェライトスラグは別として、3種のシリケートスラグ間では大差ないとすると、 FeO_x の値として P_{O_2} が 10^{-8}

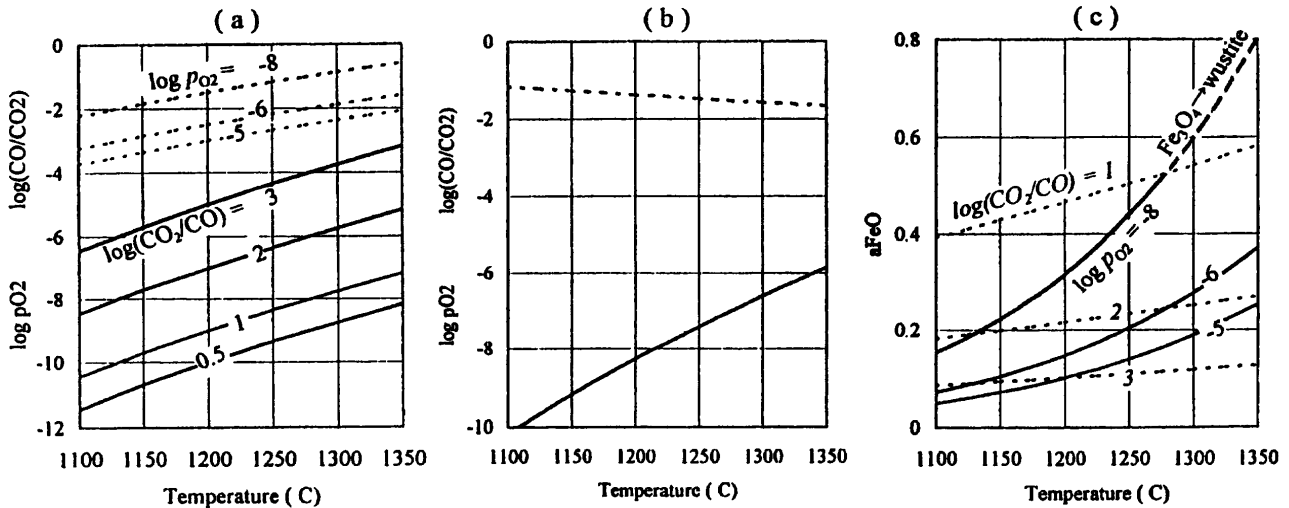


Fig. 17. Comparison between fixed oxygen pressure and fixed CO₂/CO for describing liquidus surface of slag. The temperature dependence of O₂, CO/CO₂ or a_{FeO}. (a) 2CO(g)+O₂(g)=2CO₂(g) dotted lines: fixed P_{O₂}, solid lines: fixed CO₂/CO. (b) When the melt is kept at a_{Fe₃O₄}=1 and a_{FeO}=0.35, solid line: P_{O₂} from 6FeO(l)+O₂(g)=2Fe₃O₄(s), dotted line: CO/CO₂ from 3FeO(l)+CO₂(g)=Fe₃O₄(s)+CO(g). (c) Effect of temperature on a_{FeO} in the melt conjugating with Fe₃O₄(s) under fixed P_{O₂} (solid lines) or under fixed CO₂/CO (dotted lines).

の場合およそ FeO_{1.1}, 10⁻⁶の場合 FeO_{1.2}と採れば, 実用上十分な近似で表現が可能になる。ただし Fig.16の縦軸2で FeO_{1.33}, すなわち Fe₃O₄組成となり, 実用のフェライトスラグはこの程度か, より Fe³⁺に富むことも理解して置く必要がある。Takedaは銅溶錬に関連して FeO_x-SiO₂-CaO系の実験データを蓄積しており, 近く公表が期待される。

Fig.11, 15に例示した Kongoliの方式は組成三角形を離れ, 実業でも重要なパラメータとして使われる Fe/SiO₂比と CaO%の関係で FeO_x-SiO₂-CaO系状態図を記述するものである。酸素分圧が変わったり, MgOその他の酸化物が加わっても, この図自体は意味を持っており, 実業や実験室のデータとの対比も容易であることは Fig.11, 15からも察せられる。難点としては普遍的な組成三角形図での図形を直接イメージできないが, この間の相互変換は上記の FeO_xのXの値を与えることで容易に可能になるので, 今後両方式が並んで使われることになる。

いずれの方式にせよ, 実用上重要な中間酸素ポテンシャル下での状態図表示には留意すべき問題点がある。現在のところ, 専ら P_{O₂}一定下での図が造られており, これは Fig.15の例のように一定温度下では問題なく有益な方法であるが, 普通の状態図のように高温から低温まで液相面を記述する場合には, Fig.11の例のように温度にかかわらず P_{O₂}は 10⁻⁸あるいは 10⁻¹¹というように一定 P_{O₂}の図になってしまう。酸化鉄スラグは組成が同じでも温度により大幅に平衡 P_{O₂}が変わるものであり, たとえば Fig. 1(c)で 1300°C, P_{O₂}が 10⁻⁷で生成したスラグでも, 1150°Cあたりで凝固しようとするスラグは 10⁻⁹以下に低下してしまう。この間析出固相も前述のように Magnetiteから Fayaliteに変わる可能性もある。したがって固定 P_{O₂}の図で凝固過程を

追うことはできず, 高温と低温の状況を1枚の図で比較するのは危険な場合がある。

中間酸素ポテンシャル下で, 温度の変わる酸化鉄スラグ液相面を表すのに完全無欠な方法は無いが, 次善の策として筆者は一定酸素圧の代わりに, 一定 CO₂/CO比の下で状態図を描くことを提案したい。CO₂/CO自体が温度により酸素圧を変え, スラグの呈する酸素圧変化を和らげ, 1枚の図である程度実際のスラグの温度による変化を見通せることを期待するわけである。いまだ実例を作成, 提示することができないが, Fig.17に原理上の可能性を示した。(a)図は CO-CO₂-O₂間の平衡を, (b)図は一定の FeO, Fe₃O₄活量のスラグと平衡する O₂と CO₂/CO比の比較を, また(c)図は O₂あるいは CO₂/CO比一定と仮定したときの FeOの活量変化を, いずれも温度を横軸にして示したものである。実線の方が変動が大きく, 点線の方はゆるやかで近似的には一定とすら見えることから, 一定 CO₂/CO比の下での状態図に期待が持てそうに思われる。一定 CO₂/CO比の状態図は熱分析的手法も可能で実験との繋がりがよく, 現場所見との対応にも簡便で, その意味からも試みる価値がある。

6. おわりに

FeO_x-SiO₂-CaO系は製錬にとって, 最も重要な基本の一つで, 鉄, 非鉄を通じ関係するプロセスは多いが, 従来の知識は金属鉄共存条件のものが多く, 実用条件下での情報は乏しかった。本稿は酸素分圧と随伴酸化物の影響に重点を置きながら従来の文献をまとめ直し, 最近の研究動向から察し, 古くから知られたこの系に新しい開発余地が多く

残されていることを指摘しようとしたものである。いくつかのポイントをまとめてみると、

(1) 還元条件で常に現れる Fayalite (Olivine)は少し酸素分圧が上がると消失し、WustiteあるいはMagnetiteに変わる。その転換点は液相面で P_{O_2} が 10^{-9} から 10^{-10} あたりであろう。

(2) 鉄シリケートスラグに対する第3成分の影響を考えるに当たっては初晶面析出物の考慮が重要で、これがFayalite (Olivine)ならCaO, Al_2O_3 は融点を下げる傾向になる。 P_{O_2} が 10^{-9} 以上では FeO_x-SiO_2-CaO 系中央部の可溶範囲は、およそ Fe_3O_4 , SiO_2 , $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 の4初晶面で囲まれると見てよいが、 P_{O_2} , Al_2O_3 , CaOの上昇は Fe_3O_4 初晶面を拡大し、可溶範囲をかなり狭める。しかし Al_2O_3 の添加は SiO_2 , $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 側の可溶範囲を逆に広げることにより留意すべきであろう。MgOは初晶に関わりなく常に融点を上昇させる。

(3) 鉄鉱石の焼結では3価の鉄が多量にある下でMgOも Al_2O_3 も融点を上げる傾向であるが、高炉での還元過程ではFeO含有スラグの融点をCaO, Al_2O_3 が低下させる。特に Al_2O_3 , SiO_2 の高い酸性の組成で著しく、早期溶融で通気還元性をそこなう恐れがある。MgOは少量でも融点上昇に寄与する。

(4) 酸化鉄スラグとしては、従来のFayalite slag, Calcium ferrite slagの他にFerrous calcium silicate slag (FCS)が興味深い。 FeO_x-SiO_2-CaO 系中央部の3元シリケート融体と、下端のフェライト融体を結ぶ渡り廊下状融体の諸条件下での検討が、FCSスラグにとり重要であるが、このあたりの領域はまた鉄鉱石焼結における生成融液設計上、極めて重要である。

(5) 欠落している条件下での実験研究が強く望まれるが、困難かつ複雑に過ぎる場合が多いので、電算熱力学による液相面計算が有力な武器となる。

(6) 従来の組成3角形表示の他に、 Fe/SiO_2 とCaOの関係で描く状態図も利点が多い。特に多元系の表示、実用スラグの記述に使い慣らすことが望ましい。

(7) 中間酸素ポテンシャル下の状態図が実用上重要であるが、一定酸素圧下とともに、一定 CO_2/CO 比の下での状態図の検討も望まれる。

本稿の執筆に当たっては東北大学素材工学研究所の葛西栄輝助教授に有益なご助言、ご高配を戴いた。またカナダFLOGEN Technologies社のF. Kongoli氏との本系に関する討論は啓発されるところが多かった。合わせて厚く御礼を申し上げたい。また新しいFCSスラグの研究にご支援を賜った三菱マテリアル(株)、住友金属鉱山(株)の両社に謝意を表する次第である。

文 献

- 1) A.Yazawa, Y.Takeda and S.Nakazawa: Proc. of the Copper 99, Vol. IV, Smelting, Technology Development, Process Modeling and Fundamentals, ed. by C.Diaz *et al.*, TMS, Warrendale, (1999), 587.
- 2) A.Muan and E.F.Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steel-making, Addison Wesley, Mass., (1965); E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Am. Ceramic Soc., Columbus, (1964, 1969).
- 3) Y.Takeda, S.Nakazawa and A.Yazawa: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **97** (1981), 473; A.Yazawa, Y.Takeda and Y.Waseda: *Can. Metall. Q.*, **20** (1981) 2, 129.
- 4) M.Timucin and A.E.Morris: *Metall. Mater. Trans.*, **1** (1970), 3193.
- 5) M.Maeda, S.Nakazawa, T.Azakami and A.Yazawa: *Senken-Iho*, **32** (1976), 22.
- 6) I.Shigaki, M.Sawada, O.Tsuchiya, K.Yoshioka and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2208.
- 7) M.Z.Toguzov, V.I.Jarygin and A.I.Pancencko: *Tsvetn. Met.*, **26** (1985), 26.
- 8) A.Yazawa and M.Hino: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 79.
- 9) ISP Ltd. Unpublished data; A. Yazawa and K.Kikuta: Zinc and Lead '95, MMII, Tokyo, (1995), 780.
- 10) M.Hino, T.Nagasaka, A.Katsumata, K.Higuchi, K.Yamaguchi and N.Kon-no: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 671.
- 11) C.K.Yang, T.Shoji and S.Takenouchi: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **94** (1978), 575.
- 12) F.Kongoli, E.J.Grimsey and A.D.Pelton: EPD Congress 1998, ed. by B.Mishra, TMS, Warrendale, (1998), 821; Computer application in metallurgy and materials processing, ed. by S.A.Argyropoulos *et al.*, CIM, Quebec, (1998), 127.
- 13) B.Phillips and A.Muan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 413.
- 14) M.I.Pownceby, J.M.F.Clout and M.J.Fisher-White: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **107** (1988), C1.
- 15) 月橋文孝: Advanced Approach to Intelligent Agglomeration, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会新塊成鉱の基礎研究会編, 日本鉄鋼協会, (1999), 135.
- 16) B.Zhao, E.Jak and P.C.Hayes: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 597; 1017.
- 17) F.Kongoli and I.McBow: Proc. of the Copper 99, Vol. IV, Smelting, Technology Development, Process Modeling and Fundamentals, ed. by C.Diaz *et al.*, TMS, Warrendale, (1999), 613.
- 18) F.Kongoli and A.Yazawa: The papers presented at the 6th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, Stockholm-Helsinki, June, 2000.
- 19) Y.Takeda: Metallurgical process for early 21st century, ed. by H.Y.Sohn, TMS, Warrendale, (1994), 453.