

1573KにおけるCaO-SiO₂-FeO_x系状態図液相線に及ぼすAl₂O₃とMgO添加の影響

木村 久雄*・小川 勤*²・柿木 充*³・松本 新*⁴・濱野 翼*⁵・月橋 文孝*⁵

Effect of Al₂O₃ and MgO Additions on Liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x System at 1573K

Hisao KIMURA, Tsutomu OGAWA, Mitsuru KAKIKI, Arata MATSUMOTO, Tasuku HAMANO and Fumitaka TSUKIHASHI

Synopsis : Phase diagrams for the CaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃ or -MgO systems at various oxygen partial pressures are necessary for the design of raw material for ironmaking, the analysis of smelting reaction and sintering process. To clarify the effect of Al₂O₃ or MgO content on the formation of melts in the sintering process is important for the development of new sinter. In this study, liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃ or -MgO systems at various oxygen partial pressures were observed at 1573K by using chemical equilibration technique. The liquid phase area changed with adding Al₂O₃ or MgO. The effect of the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio on the melting mechanism is discussed.

Key words : phase diagram; thermodynamics; CaO-SiO₂-FeO_x system; Al₂O₃ addition; MgO addition; oxygen partial pressure; melting behavior.

1. 緒言

近年、鉱石品質が劣化し、脈石成分であるAl₂O₃やMgOの濃度が増加しているため、焼結プロセスにおける融液生成機構や鉄鉱石、銅鉱石の製錬反応の解析を行う上でCaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃系およびCaO-SiO₂-FeO_x-MgO系の状態図が熱力学データとして必要となっている。さらに、低融点で軟化、還元特性に優れた新焼結プロセスに適した原料設計を行うには、相平衡に関する知見が重要である。

これまでに、大気雰囲気中で測定されたCaO-SiO₂-Fe₂O₃系および鉄共存の条件で測定されたCaO-SiO₂-FeO系の状態図が知られている^{1,2)}。著者らは1573KにおけるCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系状態図液相線に及ぼす酸素分圧の影響について調べ、酸素分圧の低下に伴い液相領域が拡大することから、焼結品質の管理には酸素分圧の制御が重要であることを示した³⁾。

しかし、脈石成分であるAl₂O₃やMgOがCaO-SiO₂-FeO_x系の液相線に及ぼす影響については十分に明らかにされておらず、これらの系の状態図に関する研究は少ない。楊ら⁴⁾は1573K、大気雰囲気においてCaO-SiO₂-Fe₂O₃系の液相領域に及ぼすAl₂O₃添加の影響について調べ、Al₂O₃を2mass%添加すると、二つに分離していた液相領域が拡大

して一つになることを示した。また、志垣ら⁵⁾は1573K、酸素分圧10⁻²PaでCaO-SiO₂-Fe₃O₄系の液相線を測定し、Al₂O₃添加の影響を調べた。Al₂O₃を5mass%添加すると、三元系状態図のCaOとSiO₂頂点方向に液相領域は拡大した。

近年、Kongoliら⁶⁾は、1573KにおけるCaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃および-MgO系状態図の液相領域を様々な酸素分圧で計算した。

製鉄プロセスにおける焼結鉱の特性は、焼結プロセスにおける融液の生成に大きく依存する。焼結鉱の化学組成を制御することが高品質の焼結鉱生成の重要な因子となっている。よって、様々な酸素分圧におけるCaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃および-MgO系の相平衡の知見が必要である。

本研究では、種々の低酸素分圧におけるCaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃および-MgO系の状態図を化学平衡法を用いて測定し、焼結鉱の設計における化学組成について検討した。

2. 実験方法

前報³⁾に示したように化学平衡法を用いてCaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃および-MgO系の相平衡を測定した。CaO、

原著論文：ISIJ Int. Vol. 45 (2005), No. 4, pp. 506-512.

平成18年3月16日受付 平成18年4月17日受理 (Received on Mar. 16, 2006; Accepted on Apr. 17, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 45, 2005, No. 4, pp. 506-512)

* 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro Tokyo 153-8508)

* 2 日鉱金属 (株) 佐賀関製錬所 (Saganoseki Smelter & Refinery, Nippon Mining & Metals Co., Ltd.)

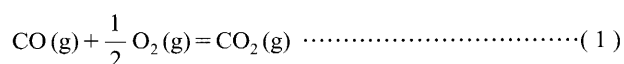
* 3 新日本製鐵 (株) 名古屋製鐵所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

* 4 東京大学工学部元学部学生 (Formerly Student, Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

* 5 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

SiO₂, FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃およびMgOを所定の組成に混合した試料約8gを白金るつぼ(内径35mm, 高さ40mm)に装入し, CO-CO₂あるいはアルゴン-空気混合ガス(流量: 約150cm³/min)雰囲気中で飽和相ペレット(2CaO·Fe₂O₃, Fe₂O₃, 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂, CaO·SiO₂, SiO₂)と平衡させた。

試料を装入した白金るつぼを電気炉内のムライト製反応管(内径52mm, 外径60mm, 高さ1000mm)に挿入し, 系の酸素分圧を10⁻³から10⁻¹Paの場合はCO/CO₂比を変化させて(1)式により制御した。



$$\Delta G^\circ = -281000 + 85.23T \text{ J/mol}^\dagger \dots\dots\dots (2)$$

高純度COガスはソーダライム, 硫酸, 過塩素酸マグネシウムを通じて精製し, CO₂ガスは硫酸, 過塩素酸マグネシウムで精製して用いた。酸素分圧が2.1×10²Paの場合は高純度アルゴンと空気を混合して制御した。試料は1573Kにおいて20時間電気炉内で保持して平衡に到達させた。

平衡到達後, 白金るつぼを電気炉から取り出し, 試料にアルゴンを吹き付けて急冷した。試料中CaO, Fe²⁺, Fe³⁺は滴定法, Al, MgはICP発光分光分析法, SiO₂は重量法を用いて分析した。

スラグ試料には特級試薬のCaO, SiO₂, Al₂O₃, MgOおよびFe₂O₃を用いた。FeOは電解鉄粉と特級試薬のFe₂O₃を鉄るつぼに装入して溶解し, 試料をるつぼごと水中急冷して準備した。X線回折によりFeOの生成を確認した。

2CaO·Fe₂O₃, Fe₂O₃, 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂, CaO·SiO₂, SiO₂の飽和相ペレットは各酸化物の特級試薬を混合して圧粉成型し, 焼結して作成した。急冷中にスラグ試料中に飽和相ペレットが混入しないように, 飽和相ペレットとスラグ試料は白金板で仕切った。2CaO·SiO₂相飽和の実験では冷却中に粉化するため, 白金の皿に乗せた飽和相ペレットを, 試料を取り出す前に引き上げて飽和相ペレットのスラグへの混入を防いだ。

また, 飽和相ペレットを含まないスラグ試料のみを白金るつぼに装入して所定の酸素分圧に制御した電気炉内に設置し, 熔融挙動を観察する実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃系の液相線

Table 1, 2, 3に, CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃系の1573K, 酸素分圧1.8×10⁻³, 1.8×10⁻¹, 2.1×10²Paでのスラグの組成分析結果を示す。Fig. 1, 2, 3に, 1573K, 酸素分圧1.8×10⁻³, 1.8×10⁻¹, 2.1×10²PaにおけるCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃系状態図を示す。本研究ではスラグはCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系であるため, 四元系状態図として示すべきで

Table 1. Experimental results for the CaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃ system with P_{O₂} = 1.8×10⁻³ Pa at 1573K.

Sample No.	Slag composition (mass%)					Fe ³⁺ /Fe ²⁺
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
101	25.5	54.2	5.25	10.0	5.02	1.73
102	13.5	43.6	15.6	22.6	4.66	1.30
103	14.4	47.9	21.4	11.3	5.04	0.475
104	19.2	50.6	8.14	16.5	5.59	1.82
105	27.6	53.0	10.2	3.12	6.13	0.230
106	28.5	39.2	11.8	13.5	7.03	1.02
107	32.6	37.4	13.7	4.30	12.1	0.286
108	35.8	36.5	13.9	4.28	9.46	0.281
109	32.1	28.9	19.1	9.08	10.7	0.428
110	26.8	21.1	30.5	12.9	8.75	0.381
111	22.6	4.82	32.6	35.4	4.58	0.977
112	30.9	3.35	22.5	38.8	4.45	1.55
113	-	36.0	51.6	7.89	4.54	0.137
114	6.72	42.1	40.4	7.13	3.64	0.159
115	-	18.8	60.6	16.1	4.48	0.239
116	8.13	-	40.3	49.5	2.09	0.240
117	6.63	11.5	38.7	40.4	2.89	0.939

Table 2. Experimental results for the CaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃ system with P_{O₂} = 1.8×10⁻¹ Pa at 1573K.

Sample No.	Slag composition (mass%)					Fe ³⁺ /Fe ²⁺
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
201	42.3	27.2	9.42	16.1	4.98	1.53
202	22.1	11.6	19.6	42.0	4.73	1.93
203	25.9	10.0	17.6	42.3	4.16	2.16
204	28.8	18.8	16.5	32.5	3.50	1.77
205	19.4	51.2	16.6	8.24	4.60	0.447
206	9.3	36.3	29.8	20.4	4.24	0.618
207	0.00	22.5	33.4	39.5	4.61	1.06
208	30.4	41.1	13.7	10.1	4.65	0.664
209	25.6	52.1	11.2	6.51	4.62	0.524
210	-	17.6	38.9	38.9	4.58	0.899
211	9.17	-	25.5	60.6	4.73	0.899
212	6.44	11.5	40.7	36.3	5.12	0.802
213	45.8	33.0	7.19	9.62	4.35	1.20
214	45.6	38.0	5.79	6.25	4.38	1.20

Table 3. Experimental results for the CaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃ system with P_{O₂} = 2.1×10² Pa at 1573K.

Sample No.	Slag composition (mass%)					Fe ³⁺ /Fe ²⁺
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
301	12.4	-	16.2	67.2	4.18	3.74
302	21.9	19.3	12.9	41.1	4.73	2.86
303	16.2	7.87	15.0	56.5	4.43	3.39
304	19.2	29.0	13.8	33.4	4.63	2.17
305	13.1	37.3	15.4	29.9	4.34	1.75
306	17.7	45.1	11.1	21.4	4.69	1.73
307	26.5	53.8	4.95	10.4	4.32	1.90
308	49.6	32.6	1.68	12.0	4.14	6.43
309	35.7	45.9	3.62	10.1	4.65	2.51
310	40.6	45.4	1.95	7.30	4.80	3.38
311	38.0	-	1.07	55.7	5.30	46.5
312	32.4	5.47	0.62	58.0	3.54	85.0
313	33.2	10.7	1.17	50.9	4.02	39.1
314	37.1	2.75	0.44	56.6	3.14	115
315	37.4	3.17	23.4	31.9	4.08	1.22
316	31.8	16.9	2.66	43.9	4.75	14.9
317	29.2	11.2	2.16	53.1	4.34	22.1
318	32.4	5.47	0.62	58.0	3.54	85.0

あるが, 四元系の状態図上の液相線を示すにはデータ数が少なく, Al₂O₃の添加量が4~5mass%でほぼ一定であるため, 状態図はCaO-SiO₂-(FeO+Fe₂O₃)擬三元系で示した。

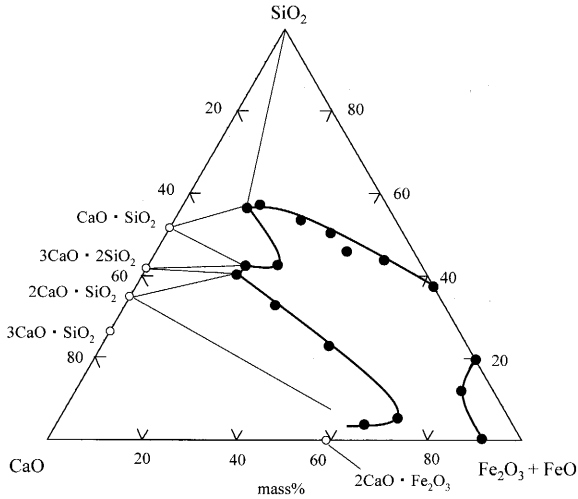


Fig. 1. Liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%Al₂O₃ system with $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-3}$ Pa at 1573K.

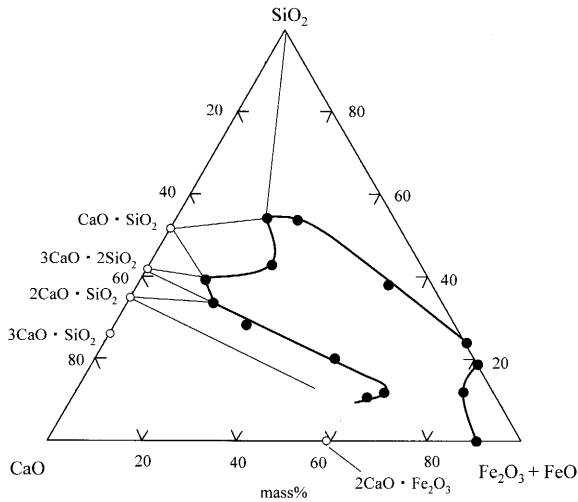


Fig. 2. Liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%Al₂O₃ system with $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-1}$ Pa at 1573K.

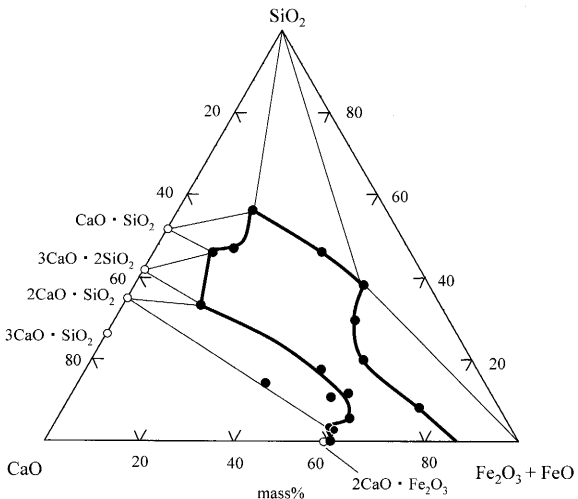


Fig. 3. Liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%Al₂O₃ system with $P_{O_2} = 2.1 \times 10^2$ Pa at 1573K.

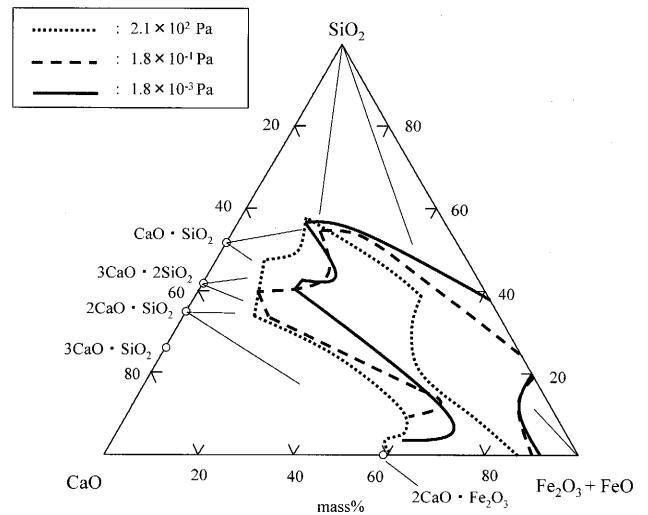


Fig. 4. Effect of oxygen partial pressure on the liquidus of the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%Al₂O₃ system at 1573K.

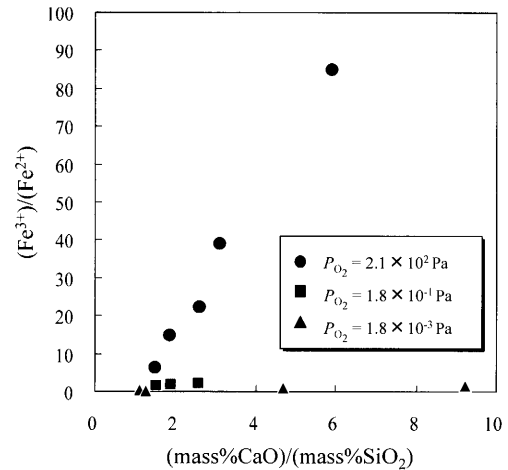


Fig. 5. Relationship between the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio and $(\text{mass}\%CaO)/(\text{mass}\%SiO_2)$ on $2CaO \cdot SiO_2$ liquidus at 1573K for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%Al₂O₃ system.

Fig. 4に1573K、酸素分圧 2.1×10^2 、 1.8×10^{-1} 、 1.8×10^{-3} Paの液相線と比較して示す。酸素分圧が高くなるに従い、液相領域が高酸化鉄濃度側では縮小し、高CaO側に移動する。また低酸素分圧ではSiO₂-(FeO+Fe₂O₃)系の液相が存在するが、酸素分圧が高い 2.1×10^2 Paでは表れない。CaO濃度が高い領域では、酸素分圧の上昇に伴い液相領域が拡大する。

3.2 Fe³⁺/Fe²⁺比と酸素分圧の関係

1573K、酸素分圧 2.1×10^2 、 1.8×10^{-1} 、 1.8×10^{-3} PaにおけるCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃系の $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和の液相線上のスラグ中Fe³⁺/Fe²⁺比とスラグの $(\text{mass}\%CaO)/(\text{mass}\%SiO_2)$ 比の関係をFig. 5に示す。いずれの酸素分圧においてもスラグの $(\text{mass}\%CaO)/(\text{mass}\%SiO_2)$ 比が増加するに従いFe³⁺/Fe²⁺比は増加する。

溶融スラグ中のFe³⁺とFe²⁺の反応および平衡定数は

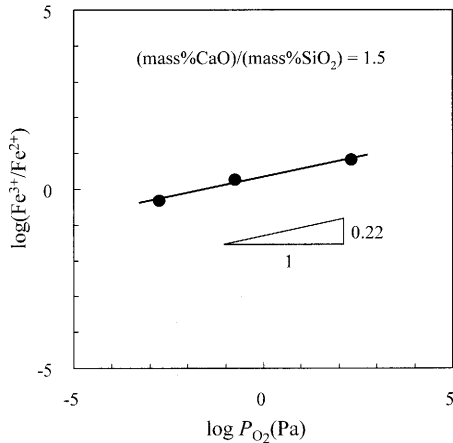


Fig. 6. Relationship between the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio and the oxygen partial pressure at 1573K for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-5mass\%Al}_2\text{O}_3$ system.

Table 4. Experimental results for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-MgO}$ system with $P_{\text{O}_2}=1.8 \times 10^{-3}$ Pa at 1573K.

Sample No.	Slag composition (mass%)					$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	
401	20.3	50.1	20.6	4.98	3.99	0.217
402	11.8	46.3	31.1	6.16	4.62	0.178
403	-	38.8	48.7	8.26	4.21	0.153
404	27.3	53.5	13.0	2.15	4.08	0.149
405	27.1	29.2	24.6	15.3	3.88	0.558
406	13.3	4.96	40.4	34.8	6.56	0.775
407	13.5	11.2	42.2	28.1	4.88	0.599
408	26.0	21.4	26.7	22.3	3.68	0.751
409	42.0	32.9	14.6	6.93	3.56	0.428
410	28.3	6.68	26.9	34.0	4.13	1.136
411	45.3	35.1	10.7	4.64	4.27	0.392
412	38.2	39.0	14.5	4.09	4.24	0.254
413	44.4	36.7	10.5	4.41	3.99	0.373
414	0.00	13.1	53.2	30.6	3.18	0.517
415	7.79	8.01	48.7	31.8	3.61	0.517
416	8.29	-	47.9	40.2	3.56	0.755

(2), (3)式となる。2CaO·SiO₂飽和の液相線におけるO²⁻の活量がほとんど変化せず、スラグ組成が変化してもFe³⁺とFe²⁺の活量係数の比がほぼ一定であると仮定すると、(3)式よりlog(Fe³⁺/Fe²⁺)とlog P_{O₂}の間に、傾き0.25の直線関係があると予想される。Fig. 5で(mass%CaO)/(mass%SiO₂)比が1.5のときのFe³⁺/Fe²⁺比と酸素分圧の関係をFig. 6に示す。傾き0.22の直線関係があり、(3)式から予想される0.25に近い値であった。

$$\text{Fe}^{2+} + \left(n - \frac{1}{2}\right) \text{O}^{2-} + \frac{1}{4} \text{O}_2 = \text{FeO}_n^{3-2n} \dots\dots\dots (2)$$

$$K = \frac{f_{\text{FeO}_n^{3-2n}} \cdot (\text{mass\%FeO}_n^{3-2n})}{f_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (\text{mass\%Fe}^{2+}) \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{n-1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4}} \dots\dots\dots (3)$$

3.3 CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-MgO系の液相線

Table 4, 5, 6に、CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-MgO系の1573K、酸素分圧1.8×10⁻³、1.8×10⁻¹、2.1×10²Paでのスラグの組成分析結果を示す。Fig. 7, 8, 9に、1573K、酸素分圧1.8×10⁻³、1.8×10⁻¹、2.1×10²PaのCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-MgO系

Table 5. Experimental results for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-MgO}$ system with $P_{\text{O}_2}=1.8 \times 10^{-1}$ Pa at 1573K.

Sample No.	Slag composition (mass%)					$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	
501	35.7	23.5	11.3	24.0	5.55	1.91
502	9.29	5.05	18.1	62.3	5.21	3.09
503	24.2	19.3	17.2	35.3	3.96	2.06
504	18.7	5.10	3.69	67.3	5.25	17.6
505	19.2	51.2	16.4	8.78	4.47	0.483
506	10.6	43.8	25.1	16.1	4.29	0.577
507	-	23.8	39.3	32.3	4.51	0.740
508	42.1	39.4	7.30	6.65	4.55	0.820
509	39.7	40.4	7.82	6.05	5.97	0.696
510	31.4	41.3	13.2	9.20	4.86	0.626
511	25.1	56.5	9.08	5.22	4.11	0.517
512	-	18.0	34.8	42.7	4.54	1.10
513	9.78	-	16.7	68.0	5.51	3.66
514	12.1	1.73	20.3	61.1	4.76	2.71
515	10.7	15.4	20.3	49.2	4.27	2.18
516	16.4	16.6	19.6	42.6	4.79	1.95
517	13.6	5.13	13.9	60.8	6.54	3.92

Table 6. Experimental results for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-MgO}$ system with $P_{\text{O}_2}=2.1 \times 10^2$ Pa at 1573K.

Sample No.	Slag composition (mass%)					$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	
601	11.0	-	11.1	73.3	4.53	5.93
602	27.3	21.2	7.47	39.1	4.96	4.71
603	18.1	49.0	9.50	18.8	4.70	1.78
604	7.25	22.1	19.0	47.1	4.51	2.23
605	25.8	55.4	4.34	9.53	4.93	1.98
606	40.0	40.6	2.61	11.9	4.84	4.10

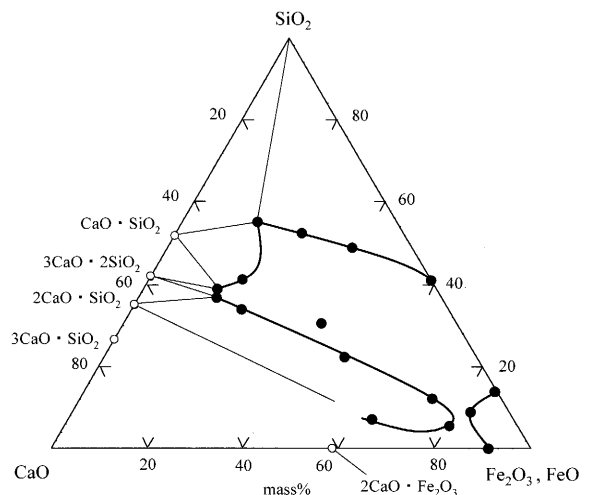


Fig. 7. Liquidus for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-5mass\%MgO}$ system with $P_{\text{O}_2}=1.8 \times 10^{-3}$ Pa at 1573K.

状態図を示す。ここで、前述のように状態図をCaO-SiO₂-(FeO+Fe₂O₃)擬三元系で示す。

酸素分圧2.1×10²Paでは、飽和相ペレットを共存させない場合の試料の溶融挙動を観察した。スラグ試料が均一液相の組成を○、固液共存状態の組成を□でFig. 9に示した。

Fig.10に1573K、酸素分圧2.1×10²、1.8×10⁻¹、1.8×10⁻³Paでの液相線を比較して示す。酸素分圧が高くなるに従い、液相領域が高酸化鉄濃度側では縮小し、CaOとSiO₂

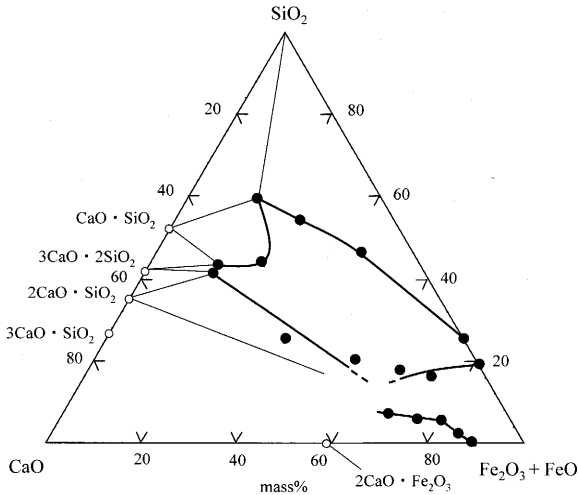


Fig. 8. Liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%MgO system with $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-1}$ Pa at 1573K.

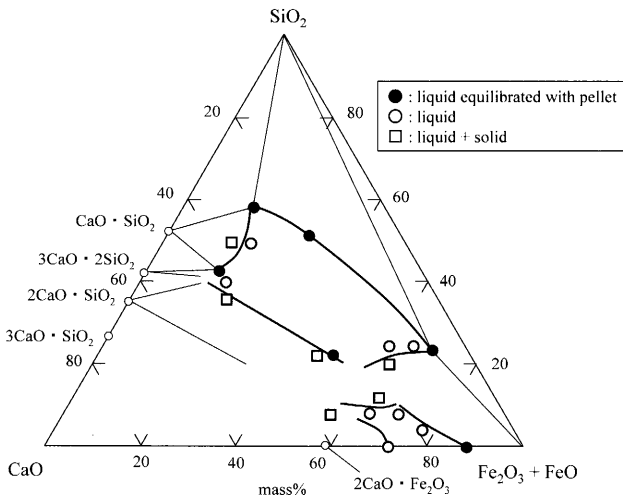


Fig. 9. Liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%MgO system with $P_{O_2} = 2.1 \times 10^2$ Pa at 1573K.

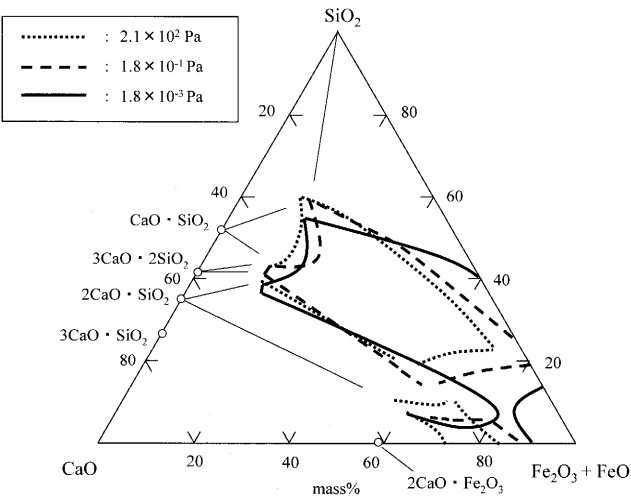


Fig. 10. Effect of oxygen partial pressure on the liquidus of the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%MgO system at 1573K.

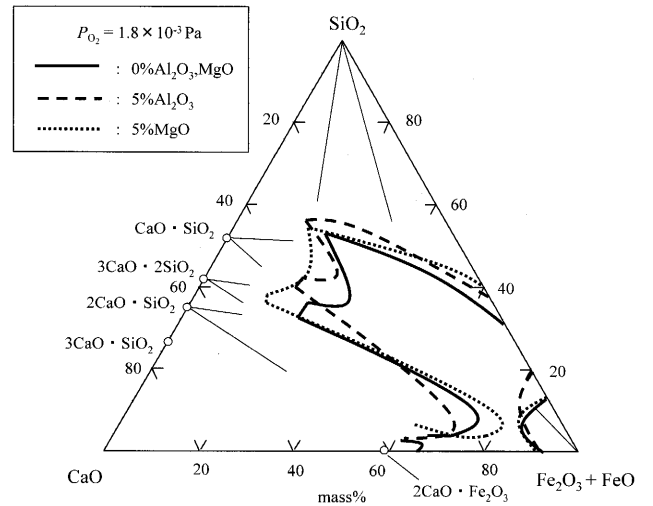


Fig. 11. Effect of Al₂O₃ and MgO addition on the liquidus of the CaO-SiO₂-FeO_x system with $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-3}$ Pa at 1573K.

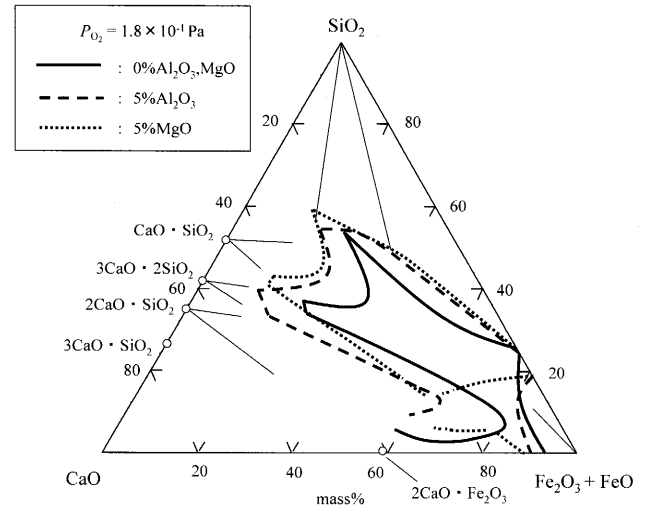


Fig. 12. Effect of Al₂O₃ and MgO addition on the liquidus of the CaO-SiO₂-FeO_x system with $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-1}$ Pa at 1573K.

濃度が増加する方向に移動する。また、酸素分圧の上昇に伴い、液相が二つに分かれ液相領域が縮小する。

3.4 CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系の液相線に及ぼす Al₂O₃, MgO 添加の影響

前報の CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系の液相線³⁾と比較して、CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系の液相線への Al₂O₃および MgOの添加の影響を、酸素分圧 1.8×10^{-3} , 1.8×10^{-1} , 2.1×10^2 Paのそれぞれについて Fig.11~13 に示す。

酸素分圧 1.8×10^{-3} Pa では CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系, CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃系, CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-MgO系のそれぞれの液相線の形はほぼ同様であるが、Fig.11に示すように、Al₂O₃の添加により液相領域は拡大し、MgOの添加により高酸化鉄濃度域の液相領域は縮小する。酸素分圧 1.8×10^{-1} Pa では Al₂O₃の添加により液相領域は著しく拡大する。一方、Fig.12に示すように、MgOの添加により、

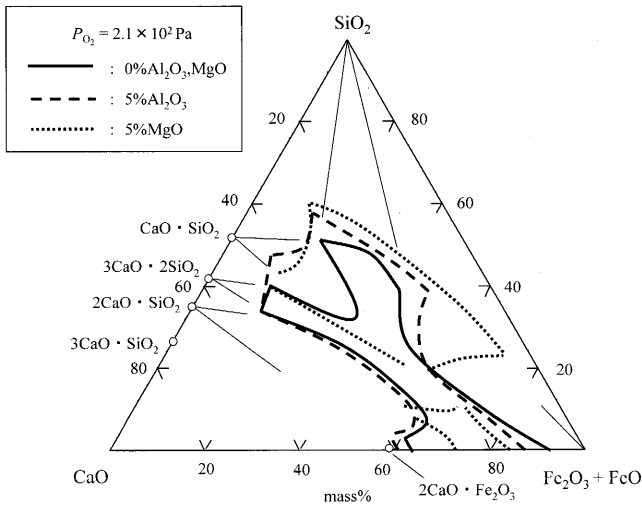


Fig. 13. Effect of Al₂O₃ and MgO addition on the liquidus of the CaO-SiO₂-FeO_x system with $P_{O_2}=2.1 \times 10^2$ Pa at 1573K.

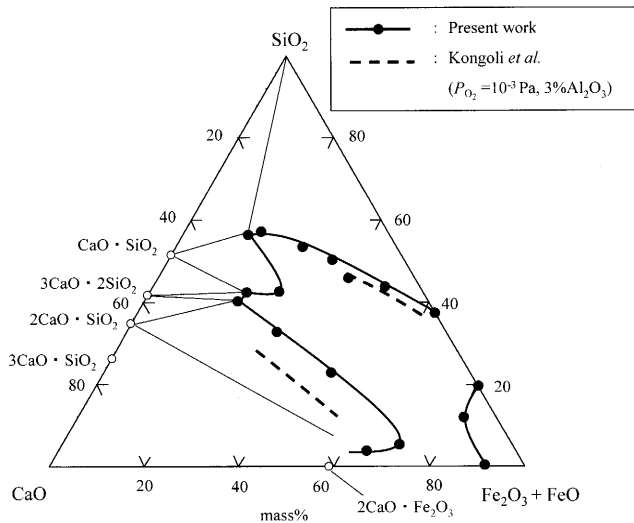


Fig. 14. Comparison of observed and calculated liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%Al₂O₃ system with $P_{O_2}=1.8 \times 10^{-3}$ Pa at 1573K.

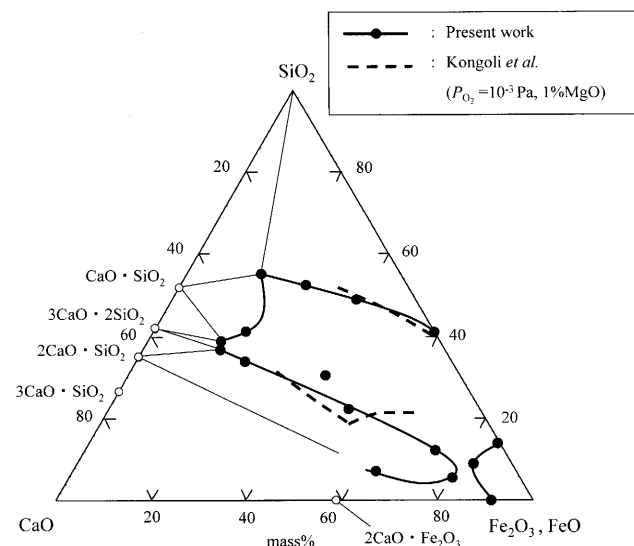


Fig. 15. Comparison of observed and calculated liquidus for the CaO-SiO₂-FeO_x-5mass%MgO system with $P_{O_2}=1.8 \times 10^{-3}$ Pa at 1573K.

高酸化鉄濃度域の液相領域は二つに分離する。酸素分圧 2.1×10^2 Pa では高酸化鉄側の液相領域はMgOの添加により二つの液相に分離する。これらの結果より、酸素分圧の変化は液相領域に大きな影響を及ぼすことがわかる。

Kongoliら⁶⁾は、近年、1573K、酸素分圧 10^{-3} PaでのCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-3mass%Al₂O₃系および-1mass%MgO系の計算状態図を報告している。彼らの計算状態図と本研究の結果を比較してFig.14, 15に示す。Kongoliらの計算によるCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-3mass%Al₂O₃系のSiO₂飽和あるいは2CaO·SiO₂飽和の液相線は、Al₂O₃濃度にわずかに違いがあるが、本研究の結果とよく一致している。

CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-MgO系については、Kongoliらの計算状態図では二つに分離した液相領域が報告されている。本研究結果ではMgO濃度が5mass%であり、Kongoliらの計算におけるMgO 1mass%よりも添加量が多いにも

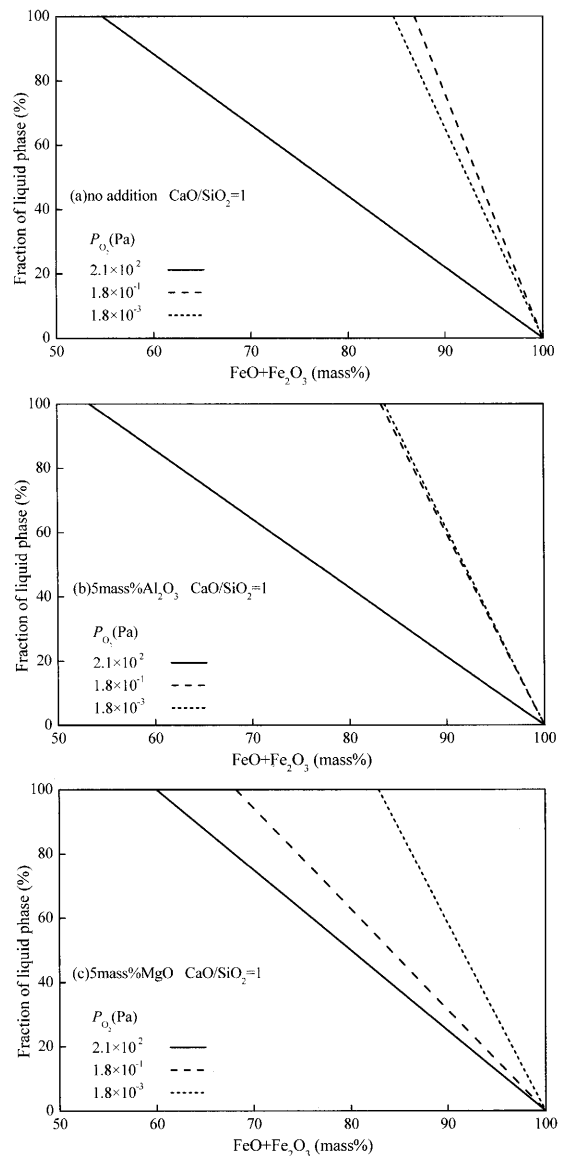


Fig. 16. Relationship between the fraction of liquid phase in the solid-liquid two phase region at high iron oxide area and composition of iron oxide.

関わらず、液相は一つの領域となっており、この違いの原因は不明である。

Fig.16に高酸化鉄濃度の固液共存領域のCaO/SiO₂=1の場合の液相率を酸化鉄濃度の関数として示す。一定の酸化鉄濃度では、酸素分圧が低下するに伴い、液相率が増加する。このことは、低酸素分圧において液相が生成することを示している。

Fig.11, 12, 13に示すように液相領域はAl₂O₃あるいはMgO添加、および酸素分圧により変化する。実用的な焼結操作において高酸化鉄濃度域の挙動は溶融、焼結プロセスを制御する上で極めて重要である。高酸化鉄領域では、Al₂O₃の添加に伴い、液相線は酸化鉄側からCaO側に移動する。そのため、鉍石の選択とフラックス組成の選択が、溶融焼結挙動を制御するために重要である。

4. 結言

1573K, 酸素分圧 2.1×10^2 , 1.8×10^{-1} , 1.8×10^{-3} Paでの

CaO-SiO₂-FeO_x-Al₂O₃および-MgO系状態図を化学平衡法を用いて測定し、系の液相領域に及ぼすAl₂O₃あるいはMgO添加の影響について考察した。Al₂O₃の添加により液相領域は拡大し、MgOの添加により縮小する。一定の酸素分圧では、スラグの(mass%CaO)/(mass%SiO₂)比の増加に伴い、スラグ中Fe³⁺/Fe²⁺比は増加する。

文 献

- 1) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, (1964), 204 (Fig. 656), 228 (Fig. 586).
- 2) B.Phillips and A.Muan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 413.
- 3) H.Kimura, S.Endo, K.Yajima and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2040.
- 4) Y.Yan, T.Shoji and S.Takenouchi: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **94** (1978), 575.
- 5) I.Shigaki, M.Sawada, O.Tsuchiya, K.Yoshioka and S.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2208.
- 6) F.Kongoli, I.McBow and A.Yazawa: Proc. of Yazawa Int. Symp., Vol. 1, TMS, Pennsylvania, (2003), 917.
- 7) E.T.Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980), 7.