

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鉄共存と大気雰囲気の中間の酸素分圧下におけるFeO _x -CaO-SiO ₂ 系スラグのFeO _{1.33} 活量とFeイオンの局所構造の関係
Title(English)	
著者(和文)	片平圭貴
Author(English)	Yoshitaka Katahira
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10029号, 授与年月日:2015年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 幸,須佐 匡裕,中村 吉男,小林 能直,林 重成
Citation(English)	Degree; Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10029号, Conferred date:2015/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

本論文は、「鉄共存と大気雰囲気の中間の酸素分圧下における $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの $\text{FeO}_{1.33}$ 活量と Fe イオンの局所構造の関係」と題し、7 章から構成されている。

第 1 章「緒論」では、粉鉱石、粉コークス及び石灰石の混合造粒物を焼結機により自己焼結させる焼結鉱製造プロセスにおいては、原料粒子同士を結合させるために融液生成が必須であるが、融液が急冷固化したガラス相は焼結鉱の強度・被還元性を低下させるため望ましくないことから、焼結機中で融液から酸化鉄やカルシウムフェライト等の結晶相を晶出させるべきであり、そのためには融液中の FeO_x 活量を高くする方が良いことを指摘している。また、高性能焼結鉱の製造プロセスを開発するためには、焼結鉱の主成分である $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの均一液相の鉄共存と大気雰囲気の中間の酸素分圧下における $\text{FeO}_{1.33}$ 活量を知ること、及び $\text{FeO}_{1.33}$ 活量とスラグ構造との関係を解明することが重要であると指摘し、本研究の意義と目的について述べている。

第 2 章「 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの均一液相生成領域」では、 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ及びこれに Al_2O_3 を最大 5 mass% まで添加したスラグにおいて、 1300°C 、酸素分圧 1.0×10^{-2} 、 1.0×10^{-4} 及び 2.5×10^{-6} atm における Fe_3O_4 と平衡する液相線組成を求め、均一液相領域を決定している。その結果、mass% 換算で CaO/SiO_2 比(C/S 値)が 0.6~2.0 である広い組成範囲において液相が Fe_3O_4 のみと平衡し、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と Fe_3O_4 の 2 固相が共存する組成域が存在しないこと、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ atm の酸素分圧範囲では液相線組成の酸素分圧依存性が無視できること、また、 Al_2O_3 濃度が増大するに従い液相線の FeO_x 濃度が低下し液相領域が縮小することを明らかにしている。

第 3 章「 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの酸化鉄活量測定」では、第 2 章で求めた均一液相領域内において $\text{FeO}_{1.33}$ 活量測定を行っている。 $\text{FeO}_{1.33}$ 活量はスラグ融液と平衡する Pt 箔中の Fe 濃度から決定しているが、導出に必要となる Pt 中の Fe の活量係数は本研究で求めた値を用いている。 $35\text{mass}\%\text{FeO}_x$ を含有する $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの $\text{FeO}_{1.33}$ 活量の C/S 値依存性を C/S 値が 0.6~1.5 の範囲において求めた結果、 $\text{FeO}_{1.33}$ 活量が最大となる C/S 値が存在すること、また、その C/S 値は酸素分圧が大きくなるに従い小さくなるが、5 mass% までの Al_2O_3 添加に対してはほとんど変化しないことを明らかにしている。

第 4 章「 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ中の Fe イオンの局所構造」では、均一液相中の Fe^{2+} 濃度に対する Fe^{3+} 濃度の比($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比)及び 4 配位位置の Fe^{3+} 濃度に対する 6 配位位置の Fe^{3+} 濃度の比($\text{Fe}^{3+}_{(\text{octa})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{tetra})}$ 比)をメスバウアー分光分析により測定している。その結果、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は酸素分圧が高くなるほど増加するのに対し、 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{octa})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{tetra})}$ 比は C/S 値の変化によるシリケート網目重合度の増減を打ち消すように変化することを明らかにしている。さらに、 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{octa})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{tetra})}$ 比は、シリケート網目重合度が減少するに従って 0.5~1.0

に漸近することを明らかにしており、これは、シリケートの電子供与能が増加すると鉄イオンがマグネタイトやカルシウムフェライトの結晶構造に近い錯イオンを形成しやすくなることを示していると考察している。

第5章「スラグ中 Fe イオンの局所構造と活量」では、第3章で求めた $\text{FeO}_{1.33}$ 活量を FeO_x 濃度で除した値を $\text{FeO}_{1.33}$ 活量係数と定義し、 $\text{FeO}_{1.33}$ 活量係数と第4章で求めた Fe イオンの局所構造との関係を考察している。酸素分圧が $2.5 \times 10^{-6} \text{ atm}$ 及び $1.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$ では、 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{octa})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{tetra})}$ 比が $0.5 \sim 1.0$ となると $\text{FeO}_{1.33}$ 活量係数が最大となることを見出し、これは鉄イオンがマグネタイトやカルシウムフェライトの結晶構造に近い錯イオンを形成することにより、酸化鉄と母相シリケートとの親和性が減少するためであると考察している。一方、酸素分圧が $1.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$ では $\text{Fe}^{3+}_{(\text{octa})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{tetra})}$ 比が大きくなるに従い活量係数が大きくなる傾向を見出しているが、これは酸素分圧が、 Fe^{3+} が全て 6 配位位置の結晶構造であるヘマタイトの安定領域に近づくためであると考察している。

第6章「焼結鉱製造における Fe の存在状態の制御」では、焼結鉱の強度・被還元性を向上させるためにスラグ融液中の $\text{FeO}_{1.33}$ 活量を上げるためには、第3章より雰囲気酸素分圧をスラグの C/S 値に応じた最適な値に制御すること、また第4章及び第5章より、鉄イオンがカルシウムフェライト等を晶出するのに望ましい結晶構造に近い錯イオンを形成することが重要であると結論し、それを達成する焼結鉱製造プロセスの改善策として、粉コークスの賦存状態の制御や焼結機内のガス吹込みによって雰囲気酸素分圧を制御し、局所的な酸素分圧の低下を抑制することを提言している。

第7章「総括」では本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は焼結機の酸素分圧である鉄共存と大気雰囲気の中間の酸素分圧下において、焼結鉱の主成分である $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの $\text{FeO}_{1.33}$ 活量と Fe イオンの局所構造の関係を明らかにすることにより、焼結鉱の強度・被還元性向上を目的としてスラグ融液中の $\text{FeO}_{1.33}$ 活量を上げるためには、酸素分圧をスラグの C/S 値に応じた適正な値に制御すること、また Fe^{3+} の配位構造がカルシウムフェライト等の結晶構造に近い錯イオンを形成することが重要であることを明らかにしたものである。