銅の熔錬に関する研究(第1報)*

—FeS-FeO-SiO₂系の液相面について—

正会員 亀 田 満 雄**

正会員 矢 沢 彬***

Fundamental Studies on Copper Smelting. (1)

—Partial Liquidus Diagram for the FeS-FeO-SiO₂ System.—

Akira YAZAWA and Mitsuo KAMEDA

The ternary system FeS-FeO-SiO₂ was investigated from the stand point of non-ferrous metallurgy and its partial liquidus diagram was derived experimentally. Significant features of the diagram are the existence of three types of fields at about 1200°C, viz., the field in which a single phase of melt is present, the one in which two liquid phases coexist, and the one in which a solid phase exists together with melts. The location of the miscibility gap and the tie-line across it indicate that the matte in this system dissolves a considerable amount of wüstite, while the slag dissolves a certain amount of ferrous sulphide. Effects of some additions on the matte and the slag in equilibrium with solid silica were examined. From these results, the addition of Cu₂S, CaO, and Al₂O₃ was found to reduce the mutual solubility between matte and slag. The significance of the diagram in the field of copper metallurgy was explained by citing some examples.

I 緒 言

非鉄金属の熔錬に関する基礎的研究は鉄製錬の分野に比し従来はなほた僅少であつたが、近年諸種の困難を排し銅熔錬を理論的に解明せんとする機運がみられるに到つた。著者等も昭和23年以来銅熔錬の基礎的研究、特に鉾—鍍間の平衡関係の解明に従事してきた。本報はFeS-FeO-SiO₂系のとくに銅熔錬に関連の深い部分について液相面の決定を行つたものである。著者等が本研究を取上げたのは次のような理由による。1)著者等は以前の実験において鉄の硫化物と酸化物が比較的低温で均一相として熔け合うことを認めたが、この事実は第1図のFeS-FeO系に関するGianiの状態図により古くから知られていた。しかもこのFeS-FeO系の融液は極めて流動性のよいものである。この事実が今まで銅熔錬の解明に導入されていないということは特筆すべきことである。さらにこの系にSiO₂が加わった場合いかなる変化が起るか

いうことも極めて興味深いことと思われる。2)銅熔錬には最も単純化して考えると鉾—鍍系はCu₂S, FeS, FeO, SiO₂より成ると見なしうるが、

大抵の場合モル濃度では、Cu₂SよりFeSの方が多量である。したがつてFeS-FeO-SiO₂系は鉾—鍍平衡に関する最も基礎的な系の一つである。3)本系についての従来の研究はOl'shanskiiのものが唯一であるが原報入手不能のためその詳細は不明であり、さらに非鉄金属熔錬の立場からは検討されていないように見受けられる。

以上のごとき見地からFeS-FeO-SiO₂系の研究に着手したのであるが、まず関係する二元系について述べる。FeO-SiO₂系については第2図に示すBowen and

第1図 FeS-FeO系(Giani)

* 昭和28年9月7日受理 昭和28年10月 全国鉱業大会学術講演会講演、なおより詳細な報告を The Technology Reports of the Tohoku University VII (1953) No.3 に発表の予定。

** 工博 東北大学教授 金属工学教室

*** 東北大学助教授 金属工学教室

Schairer⁴⁾の著名な研究があり、これはその後の各研究者により大体正確なことが確かめられている。FeS-FeOの二元系としては第1図の Giani の状態図が著者らに

第2図 FeO-SiO₂系(Bowen and Schairer)

利用しうる唯一のものであるが、最近この系に関連しての Ol'shanskii, Vogel and Fülling, Hilty and Crafts らの研究が提出されている。したがって本研究に際してはGiani の状態図を基礎とし、著者らの実測及び上述各研究者の結果を考え合せ、共晶点、液相線などを多少変更して用いることとした。なお FeO-SiO₂ 系, FeS-FeO系は実は真の二元系ではなく、それぞれFe-O-SiO₂ 系, Fe-S-O系の切断図であり、ただ Fe₂O₃ の量の最も少ない条件であることは注意すべきであろう。FeS-SiO₂ 系については Ol'shanskii が報じている如く、FeS の融点以上相当高温になっても熔融 FeS に対する SiO₂ の溶解度は極めて微少と考えられる。完全な二元系状態図は不明であるが本研究の結果その他から推して SiO₂ の熔融点以上の高温では大きな二液相共存範囲が存在するものと想像される。

II 実験方法

試料

第3図 装置図

試料はすべて人工純物質から調製した。FeSについては著者等の以前の報告に既述した。FeOは Kahlbaum 製の蓚酸第一鉄を真空中で熱分解させて得られたもので、分析の結果金属鉄や Magnetite は僅少であつた。珪酸としては不透明石英細粉を用いた。

装置

本研究には大体2種類の実験方法が採用された。一つは二液相範囲を定めるために一定温度に試料を熔解保持し、共軛する二液相の組成を化学分析により知る方法であり、他の一つは初晶面温度を知るための熱分析法であつた。厳密に言えば FeS-FeO-SiO₂ 系は実は Fe-S-O-SiO₂ の四元系である。しかしながら FeS なる組成に比し Fe 或いは S が過剰でなく、また Fe₂O₃ の量が極少であれば三元系と見なすことが出来、しかもこのような融体と平衡する O₂, S₂, SO₂ の分圧は微小になり、中性気流で実験を行つても結果に影響を及ぼさぬものと考えられる。なお、この点については次報にて再述する。したがって純窒素ガスを 50cc/min 程度に流して熔解を行つた。

第3図に装置図を示す。窒素ガスは O₂, CO₂, 水分等を除いて反応管に送られる。反応管は内径31mm, 長さ500mm の不透明石英管より作製されたがこの図に示すものは主として二液相範囲の決定に用いられたものである。熱分析は窒素気流中で行う必要があり、かつ挿入される熱電対保護管による影響を防ぐために特殊な注意が払われた。第4図に熱分析用の反応管部分を示す。熱電対保護管は二重になっており内側は不透明石英製、外側は鉄パイプより作られ、これがゴム栓を通して上下に動かさうようになっている。

坩堝

熔解には多くの場合内径17mm, 長さ80mm の鉄坩堝を使用した。珪酸飽和の条件の時には不透明石英製坩堝

第4図 熱分析用反応管

坩を用いた。これらを常に黒鉛製保護坩埚に入れ溶解を行った。鉄坩埚は黒鉛との直接接触を避けるため外側をカオリンで被覆した。鉄と平衡にある融体は勿論 Fe_2O_3 の量は最小になる筈であり、本実験は大体その条件下で行われたこととなる。FeSを含んだ融体に対し鉄坩埚が安全に用いられるか否かについては考慮を要することであるが、測定した組成範囲にては 1200°C ならば金属鉄を溶かし込むことなく溶解を行うことができた。

二液相範囲の決定

本系にては 1200°C 前後にて FeS に富んだ下層と、FeO, SiO_2 に富んだ上層とが分離平衡する範囲があり、前者は鉄、後者は鏝に相当すると考えられる。この範囲を求めるために第3図に示した装置を用い、粉末試料混合物 10~15g を窒素ガス気流中で溶解し、所定の温度に90分保持して平衡に達せしめ、後炉を下して急冷した。得られた試料は分離して各々化学分析を行い、Fe, S, SiO_2 を定め、S を FeS とし残余の鉄を FeO として計算した。かくして得られる FeS, FeO, SiO_2 の和は分析誤差範囲内で100%と見做しえた。

熱分析

熱分析に際しては粉末試料混合物 15g を第4図の反応管により窒素気流中で溶解し、熔融点上約 50°C に保持した後 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 位の冷却速度で測定を行った。一般にか

かる岩石組成の融体は流動性や熱伝導が悪いため金属に比し熱分析は困難なものとされている。さらに本研究では窒素中で二重の熱電対保護管を用いての測定であつたため多大の苦心を必要とした。測定後の試料は熔融状態から急冷し、化学分析及び顕微鏡試験を行い組成を検討した。

III 実験結果

a) 二液相範囲

二液相範囲決定の実験はまず石英坩埚を用い珪酸飽和の条件下で温度を変えて行つた。 1150°C より 1300°C まで測定したのであるが共軛する二液相の分析結果は温度により顕著な差は認められなかつた。これら二液相の組成は第5図における点A, Bで示される。次に珪酸飽和の組成の試料を珪酸坩埚の代りに鉄坩埚を使用し 1200°C で溶解したのであるが、珪酸坩埚の場合とほぼ一致した値を得た。したがって珪酸飽和でない場合は鉄坩埚により溶解しうることがわかつた。ただし鉄坩埚はあまり高温にすると融体に犯されるおそれがあり測定温度は 1200°C に限られた。その実験結果は第5図において▲点で示され共軛する二液は点線で結ばれている。この結果から 1200°C の等温線がACBの如く引かれるが、その範囲は僅かの温度変化によつてはほとんど変らぬと考えられるから、そのまま二液相範囲（二液相面と初晶面の交り）を示すものと推定される。Critical point Cは正確には決定され難いが大体43% FeS, 50% FeO, 7% SiO_2 , 1154°C 程度の位置と考えられる。

b) 初 晶 面

この系には FeS, FeO, SiO_2 , Fe_2SiO_4 の四つの初晶面が考えられる。 SiO_2 の初晶面を調べるために前項 a) の場合と同じ方法により石英坩埚中で 1200°C で溶解を行った。この際融体は前 a) 項と異なり均一相でありその組成は第5図の×点により示される。FeO- SiO_2 の二元系及び前項 a) の珪酸飽和の場合の測定結果と考え合せ、 SiO_2 の初晶面は 1200°C 前後で絶壁をなし温度によりあまり組成の変らぬことが推定される。このことから SiO_2 , Fe_2SiO_4 両初晶面の境界をなすべき二元共晶線は第5図において E_1A の如く走り、Aに到つて二液相面と会し不変系反応 $MA \rightarrow MB + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$ を行うものと考えられる。その温度は熱分析の停点から 1141°C と決定された。FeSの初晶面は実験上の困難から実測し得なかつたが第5図におけるB, E_3 点等の位置から推して極めて狭い線状の部分に限られるものと思われる。したがって実験的に決定すべき初晶面は主としてFeOと Fe_2SiO_4 に関するものとなる。

第4図の装置を用いて測定した熱分析の結果を第5図に記入した。一般に熱分析の冷却曲線にては二次的な変

第5図 FeS-FeO- SiO_2 系液相面 (実測部分)

化は不明瞭な場合が多く、またFeS, FeOに富みSiO₂が減少するにしたがい第一次の折点すら不明瞭になつてゆく傾向をもち測定不可能な部分もあつた。得られた初晶面温度と、顕微鏡観察* による構成成分から E₂ より出発する二元共晶、すなわち FeO, Fe₂SiO₄ 両初晶面の境界が図の如く決定され、また等温線が引かれた。

第6図 FeS-FeO-SiO₂系の定性的液相面
(全系の推定)

第1表 FeS-FeO-SiO₂系における変系及び不変系反応

MNM (a)		M'N'L (b)	
↓	↑	↓	↑
MOK	MOL	Mo'M	Mo'K
$\begin{aligned} &MBL \rightleftharpoons M_{GM} + SiO_2 \\ &M'L \rightleftharpoons M_K + SiO_2 \\ &MKA \rightleftharpoons MMB + SiO_2 \\ &MCA \rightleftharpoons MCB + Fe_2SiO_4 \\ &ME_1A \rightleftharpoons Fe_2SiO_4 + SiO_2 \\ &ME_2E_3 \rightleftharpoons FeO + Fe_2SiO_4 \\ &ME_3E_4 \rightleftharpoons FeO + FeS \\ &ME_4I \rightleftharpoons FeS + SiO_2 \\ &MBL \rightleftharpoons Fe_2SiO_4 + SiO_2 \\ &MDFE \rightleftharpoons Fe_2SiO_4 + FeS \\ &MI \rightleftharpoons MK + M' + SiO_2 \\ &MA \rightleftharpoons MH + Fe_2SiO_4 + SiO_2 \\ &MI + SiO_2 \rightleftharpoons FeS + Fe_2SiO_4 \\ &ME_1 \rightleftharpoons FeS + FeO + Fe_2SiO_4 \end{aligned}$			

第2表 添加物の影響 (1200°C, 珪酸飽和)

No.	添加物	相	重 量 比 (%)							
			FeS	FeO	SiO ₂	Cu ₂ S	CaO	Al ₂ O ₃	S	
1	—	緩	17.90	54.82	27.28				6.53	
		鉄	72.42	27.42	0.16				26.42	
2	Cu ₂ S	鉄	7.59	57.73	33.83	0.85			2.94	
		緩	54.69	14.92	0.25	30.14			26.03	
3	CaO	鉄	8.84	46.72	37.80		6.64		3.23	
		緩	69.39	28.46	2.15				25.31	
4	Al ₂ O ₃	鉄	7.66	50.05	36.35			5.94	2.79	
		緩	72.15	27.54	0.31				26.32	

* 顕微鏡写真は紙面の都合により割愛する。

c) FeS-FeO-SiO₂系全域にわたる液相面の推定

実験上の困難から測定は全域にわたり得なかつたが実験結果と各二元系とを考へ合せ第6図の如き定性的状態図を推定した。この系における一変系及び不変系反応は第1表に総括されている。著しい特徴に複偏晶反応の推定であるが、かような例はMasing and Vogelにより記述され、とくに硫化物と珪酸塩の関係するとき現われることが指摘されている。△KLN内では第6図(a), (b)の如き二通りの変化が考えられる。

d) 添加物の影響に関する二三の実験

第5図における二液相範囲は鉄-鋳間の平衡の基礎を示すものであり、したがつてこれが添加物により如何に変るか調べることは極めて重要である。著者らは1200°Cにて珪酸飽和を用い、Cu₂S, CaO, Al₂O₃を添加物としa)におけると同様な平衡実験を行つた。得られた鉄, 鋳の分析結果を第2表に示した。No.1は添加物を加えない場合、すなわちすでにa)で述べたのであるが珪酸飽和で1200°Cにて溶解した際の鉄鋳の分析結果を示し、第5図のA, B点に相当する。この実験を基としそれに添加物を加えた結果がNo.2~4に示されている。表中には若干機械的な suspension を推測させる値もあるが結果を論ずるには差支えない。Cu₂Sの添加は鉄相からはFeOを、鋳相からはFeSを減少させている。すなわちCu₂Sの添加により鉄, 鋳は相互溶解度を減じ、劇然と分離するようになる。CaO, Al₂O₃を加えた場合には鉄相には格別の変化は見られないが鋳相は著しくFeSを減少する。すなわちCaO, Al₂O₃の添加は鋳相に対する鉄の溶解度を減少させるわけである。

IV 銅熔錬に対する二三の適用について

この簡単な系を複雑な実際の製錬過程に結びつけるにはさらに多くの研究を要するが、次のような推定は可能であろう。

a) 銅鉄の焼結を簡単化してFeS-SiO₂の混合物の酸化と考へ最高温度を1200°Cとすれば第5図における

BAE₁を境とし右側の組成のものは固体と融体と共存して良好な焼結塊が得られる可能性があるが、左側の組成をもつ場合には熔け落ちて所謂“over fusion”を惹起するおそれがあると想像される。もとより複雑な実際の場が常にこのような簡単な説明で盡されるとは思われないが、従来焼結の際の binding matrix は主として fayalite とされているが実は FeS-FeO-SiO₂系と考へるべきであろう。

b) 生鉄吹焼鉄戸の熔融過程については従来の考え方のほかに次のような機構が考

えられる。すなわちFeSは一部酸化されてまず酸化鉄との共融体として熔け、さらに酸化を受けながらSiO₂, Cu₂Sの作用により二相に分離し, CaO, Al₂O₃等も加わって漸次割然と分れた鉍, 鋳を形成してゆく。このような機構は最近の自熔製鉄においても適用されうるのであろう。

c) 鉍—鋳間の平衡については次のようなことが推定される。1) 鉍相にはFeOが相当溶解度をもつ。鉍中の硫黄がCu₂S—FeSの混合物として考えるより常に不足しているのはこれが主原因と考えられる。このことは第2表の鉍相中のSの値からも暗示される。2) 鋳にはFeSが溶け込む可能性がある。3) 鉍—鋳間の相互溶解度はある限界まではCu₂S, SiO₂, CaO, Al₂O₃の増加するほど減少してゆくものと想像される。

V 総 括

FeS—FeO—SiO₂系について検討し、主として銅溶錬に關係の深い範囲について液相面の決定を行つた。その結果は第5図に示す如くであるが1200°C前後にて二液相範囲の存在することが注意を惹く。この範囲が本系における鉍—鋳間の平衡關係を示すのであるが相互に相当な溶解度を持つており、SiO₂がFeSが減少すれば遂に均一相となるに到る。

三元系全域にわたる定性的な液相面を第6図の如く推定した。珪酸飽和の條件下における鉍—鋳間の關係に對

し添加物の影響を調べCu₂S, CaO, Al₂O₃等が相互溶解度を減少させることを認めた。なお銅製錬に対する本系の適用について二三の説明を試みた。

終りに當つて本研究に御鞭撻を賜つた学振69小委員会に謝す。また三元状態図の構成に関し御助言を賜つた名工大矢島悦次郎教授、ならびに東北工学部金子秀夫助教授に對し謝意を表する。なお実験の一部に助力された仲井康生君の勞を多とする。

参 考 文 献

- 1) 亀田満雄・矢沢彬・黒沢利夫：日本鉄業会誌，68（昭27）71頁
- 2) P. Oberhoffer：Das technische Eisen, 3Aufl (1936) p.106
- 3) Ya. I. Ol'schanskii；Chemical Abstracts 42 (1948) 6220e, 45 (1951) 7422h, 46 (1952) 3915e 他
- 4) N.L. Bowen and J.F. Schairer：American Journal of Science, 24 (1932) p.177
- 5) R. Vogel and W. Föling：Festskriften J. Arbid Hedvall (1948) p.597
- 6) D.C. Hilty and W. Crafts：Journal of Metals 4 (1952) p.1307
- 7) G. Masing：Handbuch der Metall Physik II (1937) p.349,549

交換・寄贈及び購入の雑誌・図書

受入No.	標 題	受 入 先	巻(年)	号	発行月(年)
1992	明日の日本と資源	総理府資源調査会 (寄)	叢書10	岩波全 178	(昭28)
1991	電気学会名簿	電気学会 (〆)			10(28)
2000	日本学術雑誌目録	国立国会図書館 (〆)			7(28)
1990	日本鉄産誌	工業技術院地質調査所 (購)			3(28)
1995	日本の塊状鉄床とその採鉄誌	日本鉄業会採鉄専門委員会 (寄)			9(28)
1996	粘土鉄物	須藤俊男氏＝著者 (〆)			10(28)
1998	藤山工業図書館和書雑誌目録	慶応義塾大藤山工業図書館 (〆)			10(昭27)
1997	わかりやすい鉄山の科学管理	日本鉄業協会技術部 (〆)			6(昭26)
2—21	鑄 物	日本鑄物協会 (社・法)	25	9	9
3—15,6	衛生工業協会誌	衛生工業協会 (〆)	27	9,10	9,10
143— 3	科学彙報	中華科学協進会	1	3	9
5—22,3	化学と工業	日本化学会 (社・法)	6	10,11	10,11
7—11	岩石鉄物鉄床学会誌	日本岩石鉄物鉄床学会	37	5	10
9—22,3	九州鉄山学会誌	九州鉄山学会	21	10,11	10,11
92— 8,9	九州大学工学彙報	九州大学工学部	26	1,2	7,10
11—22,3	九州炭鉄技術連盟会誌	九州炭鉄技術連盟	6	10,11	10,11
8—11	機械試験所々報	工業技術院機械試験所	7	6	11
121—10~12	金 属	アグネ出版社	23	10~12	10~12
22— 9	鉄山地質	月本地質学会	3	9	9
117—10,1	産業機械	産業機械協会	5—	36,7	10,11