

# ミクロ気孔を有するカルシウムアルミネート焼結体への溶鉄中 Cu、Sn の選択浸透

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 准教授 中里英樹

## 1. 緒言

中国をはじめとする世界的な鉄鋼需要の拡大に伴い、日本の粗鋼生産量は 1 億トンを超えるレベルでなお増加傾向にある。一方で、地球温暖化の観点から、鉄鋼業における炭酸ガス排出抑制の要請は日増しに強まっており、特に製錬プロセスにおける炭素消費量の削減が強く求められている。しかしながら、元来、鉄鉱石の還元に必要なエネルギーが膨大であるため、炭酸ガス排出量の削減と粗鋼生産量の維持・増大を両立するための根本的な解決には、鉄スクラップの積極利用による炭素消費量の削減が不可避である。また鉄スクラップは、現状ではバージン鉄に希釈して、品質要求があまり厳しくない鋼へリサイクルしているが、長期的視野でみると劣質鉄スクラップの増加は確実であり、高純鋼へ大量リサイクルする方法の確立が重要である。このときに大きな問題となるのがスクラップの溶解時に鉄中に溶解し、鋼の品質に大きな影響を及ぼす Cu, Sn などのトラップ元素の除去である。本研究では、トラップ元素を多く含む劣質鉄スクラップの高純鋼への大量リサイクルを実現するための要素技術として、Cu, Sn が溶鉄表面に偏析し易い性質を利用して、溶鉄中 Cu, Sn を効率的に除去する方法について検討する。

鉄と比較して表面張力の小さい Cu や Sn などのトラップ元素は溶鉄表面に偏析しやすい性質を有する。Butler の式<sup>1)</sup>から計算される 1973K における溶鉄中 Cu, Sn のバルク濃度と表面濃度の関係を Fig. 1<sup>2,3)</sup>に示す。Cu や Sn を含有する溶鉄を多孔質で濡れ性が良い固体物質に接触させると、物質間の表面エネルギーの違いにより生じる濡れや浸透現象により、表面偏析した Cu, Sn を固体表面に吸着させて選択的に除去できる可能性がある。本手法は外部からのエネルギーを必要としないため、省エネルギーのプロセスを実現する上でも、注目すべき現象である。

浸透現象は古くから関心が持たれている現象である。材料製造プロセスにおける熔融金属や熔融スラグの浸透による耐火物の損耗防止やセラミックと金属の複合材料の創製を目的とした熔融金属の多孔質酸化物への浸透挙動に関する数多くの既往の研究が松下ら<sup>4)</sup>によってまとめられている。また、溶液中の溶質が固体表面に吸着する現象を利用し、濃縮、分離、精製、浄水の高度処理、産業廃棄物の吸着除去にすでに応用されている。鉄鋼精錬の分野では、固体 CaO の微細孔を利用して、毛細管現象により効果的に固-液反応を進行させて、溶銑脱 P および脱 S を行うキャピラリーリファイニングが提案されている<sup>5-8)</sup>。本研究では、固体物質を利用した溶鉄中 Cu, Sn の除去の可能性について検討する。

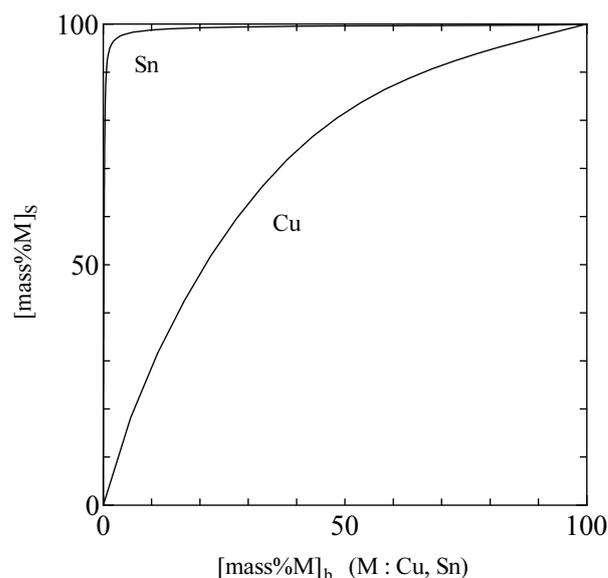


Fig.1 The estimated mass content of M in a surface phase for Fe-M(=Cu, Sn) alloys at 1973K.

## 2. 実験

### 2.1 試料作製

#### 2.1.1 メタルの作製

メタル作製には、高周波誘導炉を使用した。電解鉄をアルミナるつぼ(直径：38 mm, 深さ：45 mm, 容量：30 cm<sup>3</sup>)に入れ、Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気中で 1873K まで昇温した。昇温後、試薬 Cu(純度：99.0%)または試薬 Sn を添加し約 5 min 間保持した後、試料を急冷して Fe-Cu または Fe-Sn 合金を作製した。また、同様の手順に加え試薬 FeS を添加することによって、Fe-Cu-S, Fe-Sn-S 合金を作製した。

#### 2.1.2 固体物質の作製

種々の固体基板(酸化物, 窒化物等)と熔融 Cu または Sn との接触角<sup>9)</sup>を **Table 1** に示す。Table 1 に示すように、熔融金属と濡れる( $\theta < 90^\circ$ )固体基板は限られている。溶鉄と固体 CaO または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間の接触角はそれぞれ  $\theta = 117^\circ$ ,  $126^\circ$  である<sup>10)</sup>。一方、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と溶鉄間の接触角は  $\theta = 65^\circ$  であり<sup>11)</sup>、このように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系複合酸化物にすることによって、熔融金属と固体基板間の濡れ性が向上する。

**Table 1 Contact angles of liquid copper or tin on different solids.**

(a) Cu			(b) Sn		
Solid	T(K)	$\theta$ (degree)	Solid	T(K)	$\theta$ (degree)
AlN	1373	100	AlN	523	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1423	130	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1273	120
BN	1373	137	BN	1373	137
C(diamond)	1373	140	C(diamond)	1373	125
LaB <sub>6</sub>	1430	100	CoO	1173	0
MgO	1423	133	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1423	88
NiO	1473	68	MgO	505	121
SiO <sub>2</sub>	1423	138	NiO	1273	27
ZrO <sub>2</sub>	1473	122	SiC	1703	50
			SiO <sub>2</sub>	505	124
			Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1423	80
			ZnS	973	90
			ZrO <sub>2</sub>	1073	135

一方、Table 1 から NiO-溶銅間の接触角は  $\theta = 68^\circ$  であるが、Ni は Fe よりも貴なる金属であるため、本実験では使用できない。そこで、実際の製鉄プロセスにおいて、アルミナ系の耐火物が広く使用されている点も考慮して、2 種類のアルミネート系の固体物質 CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および NiO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用することとした。2 種類の固体物質は文献<sup>12,13)</sup>を参考にして、以下の手順により作製した。予め試薬 CaCO<sub>3</sub>(純度：99.5%)を 1273K, 12 h か焼して、CaO を作製した。作製した CaO および試薬 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 1:1 で秤量し、乳鉢で良く混合した。それをアルミナるつぼに入れ、1723K, 大気中の電気炉内で 27 h 以上保持し、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を作製した。同様に、試薬 NiO および試薬 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 1:1 で秤量し、乳鉢で良く混合した。それをアルミナるつぼに入れ、1673K, 大気中の電気

炉内で 20 h 以上保持し、 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を作製した。直径 16 mm のダイスを用いて、約 6 g の  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  または約 4 g の  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を 100 MPa, 5 min の条件でプレスし、円柱状の圧粉体を作製した。以下の昇温パターンで圧粉体を焼成し、実験に使用する固体物質とした。

(昇降温条件) 室温 → 1673K, 保持時間 : 20 h → 室温  
 (昇温速度:8 K/min) (降温速度:10 K/min)

それぞれの焼成後の固体試料の写真を Fig.2 に示す。

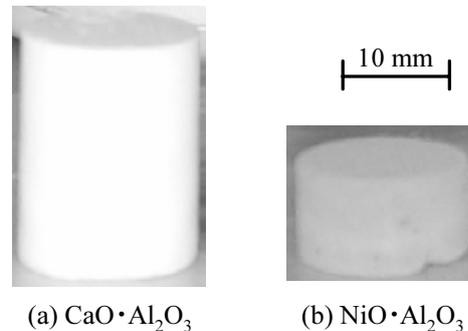


Fig.2 Photograph of sinter substances before the experiment.

## 2.2 実験方法

実験には高周波誘導炉を使用し、Fig.3 に示す 2 通りの方法で実験を行った。一つは、メタルの溶融後、上部から固体物質を浸漬させる方法(浸漬実験)であり、もう一つは始めから固体物質とメタルを接触させた状態でメタルを昇温させる方法(浸透実験)である。

### 2.2.1 浸漬実験

約 50 g の Fe-Cu(-S)合金をアルミナるつぼ(直径:38 mm, 深さ:45 mm, 容量:30 cm<sup>3</sup>)に入れ、Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気(混合比 7:3)中で 1823 K まで昇温した。昇温後、炉頂部から作製した焼結体をメタルに浸漬し、一定時間その状態で保持した(Fig.3(a))。保持後、焼結体をメタルから引き上げ、メタル試料を急冷させた。また、ICP 発光分光分析装置を用いて、実験前後のメタル中 Cu 濃度を分析した。実験条件を Table 2 に示す。

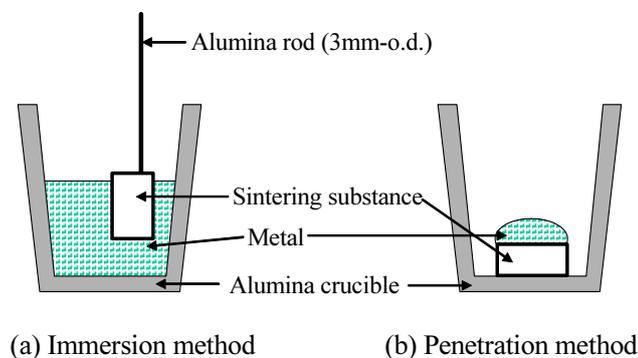


Fig.3 Schematic cross section of sample layout.

**Table 2 Experimental conditions of the immersion method for Fe-Cu alloy and the results.**

No.	Sintering substance	Mass of alloy (g)	Immersion time(s)	[mass%S]		[mass%Cu]		$R_S$ (%)	$R_{Cu}$ (%)
				Initial	Final	Initial	Final		
1	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	600	0	0	1.074	1.064	–	0.9
2		50	1200	0.019	0.020	1.021	1.010	0	1.1
3		50	1200	0.041	0.040	1.086	1.021	2.4	6.0
4		50	600	0.085	0.075	1.206	1.041	11.8	13.7
5		50	1200	0.085	0.077	1.206	1.037	9.4	14.1
6		50	480	0.420	0.400	1.104	1.059	4.8	4.1
7	NiO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	300	0	0	1.112	1.027	–	7.6
8		50	1200	0	0	1.112	1.067	–	4.0

### 2. 2. 2 浸透実験

約 6g の Fe-Cu 合金を NiO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 圧粉体上に置き、それをアルミナるつぼ(直径 : 38 mm, 深さ : 45 mm, 容量 : 30 cm<sup>3</sup>)に入れて、Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気(混合比 7:3)中で 1823 K まで昇温し、10 min または 20 min その状態で保持した(Fig.3(b))。保持後、試料を急冷させた。また、ICP 発光分光分析装置を用いて、実験前後のメタル中 Cu 濃度を分析した。実験条件を **Table 3** に示す。Fe-Sn 合金に対しても同様の実験を行った。その実験条件を **Table 4** に示す。

**Table 3 Experimental conditions of the penetration method for Fe-Cu alloy and the results.**

No.	Sintering substance	Mass of alloy (g)	Time(s)	[mass%Cu]		$R_{Cu}$ (%)
				Initial	Final	
9	NiO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	600	1.093	0.996	8.9
10		6	1200	1.075	0.928	13.6
11		6	1200	1.093	0.941	13.9
12		6	600	0.547	0.499	8.8
13		6	1200	0.547	0.466	14.7
14		6	1200	0.311	0.250	19.5
15		6	600	0.311	0.271	12.8
16		6	1200	0.098	0.080	18.9
17		6	600	0.098	0.086	12.1

## 3. 実験結果と考察

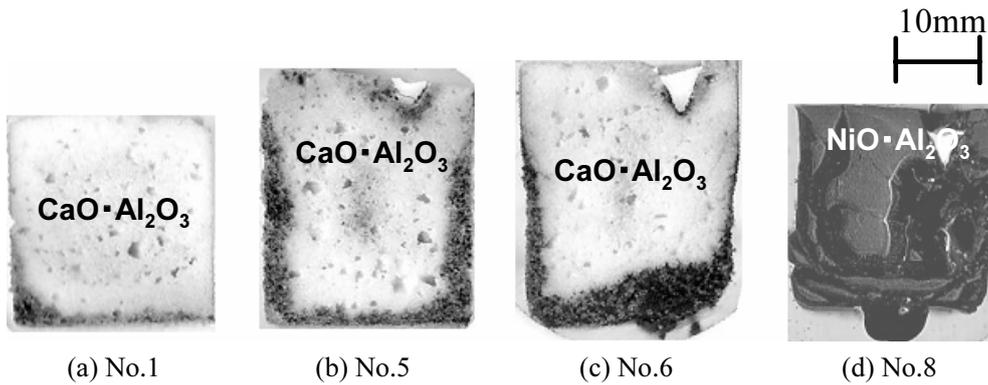
### 3. 1 浸漬実験

実験前後の Cu 濃度の分析値および脱 Cu 率( $R_{Cu}$ )を Table 2 に示す。脱 Cu 率は実験前の Cu 濃度に対する実験後の Cu 濃度の減少量の割合を百分率で表したものである。No.1, 5, 6, 8 の実験後の固体物質の断面写真を **Fig.4** に示す。固体物質として CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた Fig.4(a)~(c)において、メタルに S を含む系 (No.2~6) の方が S を含まない系 (No.1) に比べ、CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中へのメタルの浸透領域が広く、特に No.5 では  $R_{Cu}$  =14.1%と比較的高い脱 Cu 率が得られた。また、No.4, 5 の比較から、浸漬時間を長くすることによって、脱 Cu 率 ( $R_{Cu}$  =11.3%→14.3%) が上昇した。脱 Cu 率に及ぼ

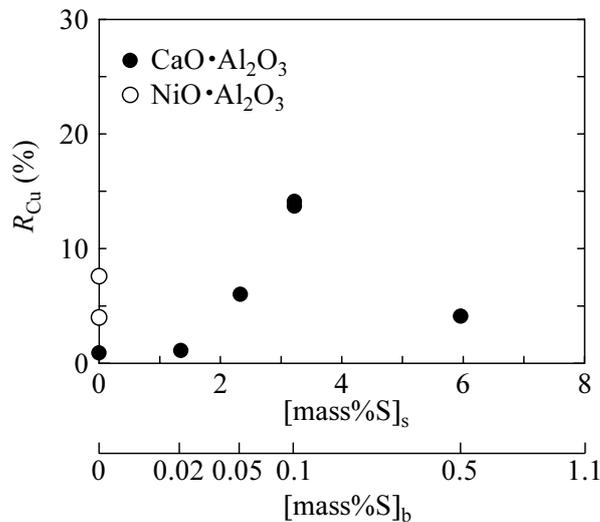
**Table 4 Experimental conditions of the penetration method for Fe-Sn alloy and the results.**

No.	Sintering substance	Mass of alloy (g)	Time(s)	[mass%S]		[mass%Sn]		$R_s$ (%)	$R_{Sn}$ (%)
				Initial	Final	Initial	Final		
18	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1200	0	0	0.099	0.097	-	2.0
19		6	1200	0.032	0.026	0.105	0.099	18.8	5.7
20		3	1200	0.15	0.078	0.098	0.073	48.0	25.5
21		3	3600	0.15	0.082	0.098	0.073	45.3	25.5
22		3	1200	0.3	0.23	0.095	0.063	23.3	33.7
23		3	1200	0.58	0.29	0.089	0.059	50.0	33.7
24	NiO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1200	0	0	0.099	0.071	-	28.3
25		3	1200	0.032	0.021	0.105	0.072	34.4	31.4
26		3	1200	0.15	0.094	0.098	0.059	37.3	39.8
27		3	1200	0.3	0.24	0.095	0.045	20.0	52.6
28		3	1200	0.58	0.33	0.089	0.042	43.1	52.8

す初期 S 濃度の影響を **Fig.5** に示す。固体物質に CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した場合、0.02mass%S 以下の条件では実験前後でほとんど Cu 濃度が減少していない。CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用して脱 Cu を進行させるにはメタル中にある一定量の S が必要であると考えられる。



**Fig.4 Schematic cross section of sintering substances after the experiments.**



**Fig.5 Effect of the initial sulfur content on the removal ratio of copper at 1823K.**

ラングミュアの単分子層の吸着モデルを仮定して、Fe-S 2 元系における S の表面被覆率および表面濃度を計算した。その結果を Fig.6 に示す。また、そのバルク濃度に対応する表面 S 濃度の値を Fig.5 の横軸に合わせて示す。本実験条件下では、熱力学的に Cu<sub>2</sub>S は生成しないが、Fig.1, 6 に示すように、溶鉄表面に Cu, S が偏析し、バルクに比べ表面では Cu, S 濃度が高くなっていると考えられる。そのため、メタルに S を含む系では、溶鉄と固体物質の濡れ性の向上や Cu-S 間に作用する親和力による S の Cu の固定効果によって、約 5~20%の脱 Cu 率が得られたと推察される。また、S 濃度が高くなるにつれ、Cu の表面被覆率が低下するため、最適な S 濃度が存在すると推察される。

一方、No.7, 8 の NiO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、メタルは S を含まない Fe-Cu 2 元系合金を使用した。CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合とは異なり、S を含まなくても、7.6, 4.0%の脱 Cu 率が得られた(Table 2 参照)。Fig.4(d)に示す実験後の NiO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の断面を観察すると、金属光沢(黒い部分)が見られ、溶媒である鉄も良く浸透していた。また、浸透物質の断面観察および実験前後のメタルの質量変化から、浸漬時間が大きいほど、メタルの浸透量が多かった。NiO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と溶鉄との濡れ性に関する文献は見当たらないが、本実験結果から CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ、NiO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は溶鉄との濡れ性が良く、両者で浸透脱 Cu の機構が異なっていることが示唆される。

### 3.2 浸透実験

浸漬実験では、溶鉄に NiO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体物質を浸漬させた際、急激な温度上昇により、固体 NiO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に大きな割れ(亀裂)が生じ、その亀裂を介してバルクの溶鉄が多量に浸透し、効果的に Cu を除去することができなかつた可能性がある。そこで、Fig.3(b)に示す浸透実験を行った。実験前後の Cu 濃度の分析値および脱 Cu 率( $R_{Cu}$ )を Table 3 に示す。保持時間が長いほど、脱 Cu 率が増加しており、また、浸漬法に比べ、脱 Cu 率が向上した。脱 Cu 率のメタル中初期 Cu 濃度依存性を Fig.7 に示す。Fig.7 から、初期 Cu 濃度に関係なく、10~20%の脱 Cu 率が得られた。

実験前後の Sn 濃度の分析値および脱 Sn 率( $R_{Sn}$ )を Table 4 に示す。脱 Sn 率のメタル中初期

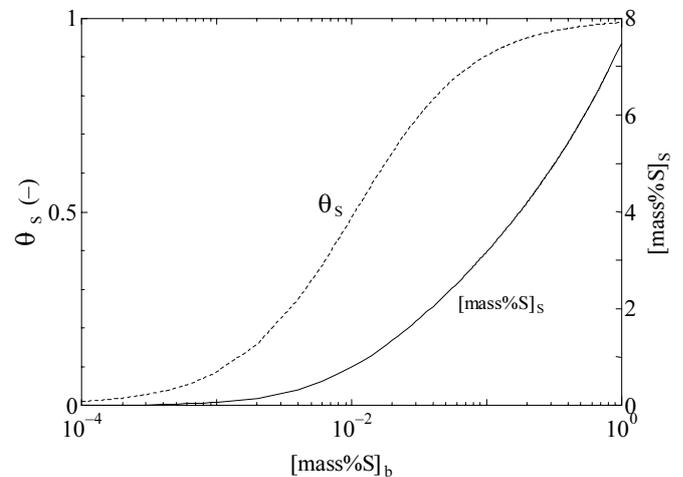


Fig.6 Dependence of the sulfur coverage and the sulfur content of the surface on the sulfur of the bulk in the Fe-S system at 1823K.

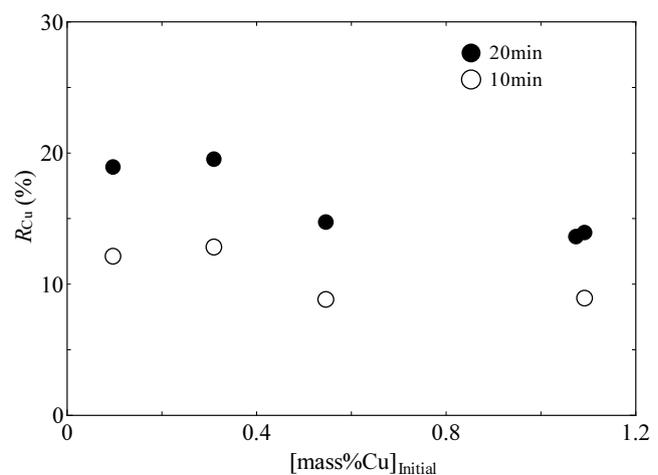


Fig.7 Effect of the initial content on the removal ratio of copper from Fe-Cu alloy in the case of NiO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

S 濃度依存性を Fig.8 に示す。Fig.8 から、固体物質に  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  のいずれを使用した場合でも S 濃度の増加に伴い  $R_{\text{Sn}}$  は増加することがわかる。 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使った場合、 $R_{\text{Sn}}$  が 2 → 37% に、 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使った場合、 $R_{\text{Sn}}$  が 28 → 53% に増加した。また、固体物質に  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使用した方が  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使用した場合に比べ、どの S 濃度においても  $R_{\text{Sn}}$  が高いことがわかる。

本実験結果から、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を溶鉄と接触させることにより、脱 Cu, Sn が進行することがわかった。使用した 2 種類の固体物質では、浸透による脱 Cu, Sn 機構が異なっていた。浸透現象は古くから関心が持たれている現象であるが、高温における浸透挙動はその機構が複雑であり、反応に関与する因子が非常に多い。例えば、浸透した熔融金属と固体物質との接触角に及ぼす熔融金属と固体物質の反応による生成物、雰囲気ならびに固体物質の表面状態の影響や固体物質の気孔構造が挙げられる。さらなる高脱 Cu, Sn 率を得るためには、それら各因子の影響を明らかにし、浸透による脱 Cu, Sn の最適条件を今後さらに調べていく必要がある。電炉のスクラップ溶解において、使用するスクラップの品質が一定でないため、溶解後のトランプエレメント濃度が許容値を超えてしまうケースも稀ではない。その対応策として、簡便に許容値以下の濃度に低減する技術として本手法が利用できる可能性がある。

#### 4. 結言

溶鉄と固体物質間の濡れ性を利用し、表面偏析する溶鉄中 Cu, Sn の除去を試みた。固体物質として、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の 2 種類を使用した。 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使用した場合、メタル中に S を含む系で脱 Cu が進行し、効果的に浸透脱 Cu が進む最適な S 濃度(0.05~0.5mass%)が存在し、そのときの脱 Cu 率は 14%であった。一方、 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  では、Fe-Cu 2 元系のメタルに対して脱 Cu が進行し、最大で 20%の脱 Cu 率が得られた。また、固体物質に  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  のいずれを使用した場合でも S 濃度の増加に伴い脱 Sn 率は増加し、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使用した場合、脱 Sn 率が 2 → 37% に、 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使った場合、脱 Sn 率が 28 → 53% に増加した。本実験結果から、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を溶鉄と接触させることにより、脱 Cu, Sn が進行することがわかった。

#### 参考文献

- 1) J. A. V. Butler: *Proc. R. Soc. (London)*, **135** (1932), 348.
- 2) H. Ono-Nakazato, T. Koyama and T. Usui: *ISIJ International*, **43** (2003), 298.
- 3) 中里英樹, 山田大介, 碓井建夫: *材料とプロセス*, **17** (2004), 760.
- 4) 松下泰志, 向井楠宏: *鉄と鋼*, **90** (2004), 429.
- 5) T. Tanaka, S. Hara, R. Oguni, K. Ueda and K. Marukawa: *ISIJ International*, **41** (2001), S70.

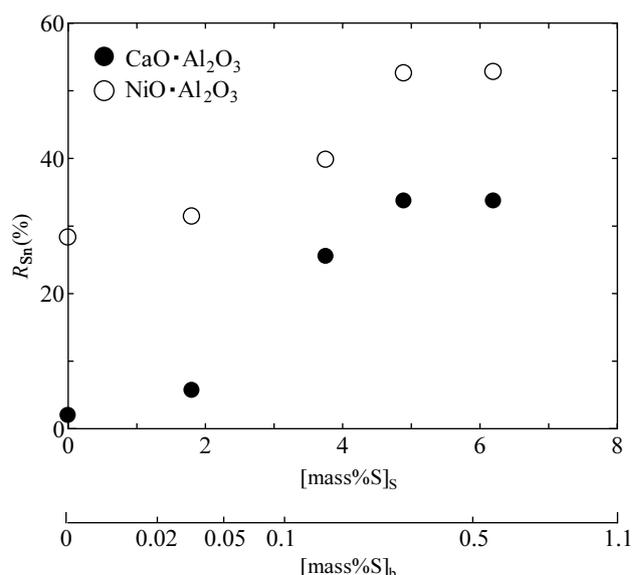


Fig.8 Effect of the initial sulfur content on the removal ratio of tin at 1823K.

- 6) 小木曾由美, 李俊昊, 田中敏宏, 上田満: 材料とプロセス, **17** (2004), 785.
- 7) 小木曾由美, 李俊昊, 田中敏宏, 上田満: 材料とプロセス, **18** (2005), No.4, P1.
- 8) 小木曾由美, 田中敏宏, 上田満: 材料とプロセス, **18** (2005), 910.
- 9) J. G. Li: *Journal of Materials Science Letters*, **11** (1992), 903.
- 10) 野城 清, 荻野和巳: 高温学会誌, **16** (1990), 20.
- 11) 水渡英昭: 第182・183回西山記念技術講座 介在物制御と高纯净度鋼製造技術, 日本鉄鋼協会, 東京, (2004), 27.
- 12) K. Fujii, W. Kondo and H. Ueno: *Journal of American Ceramic Society*, **69** (1986), 361.
- 13) Y. S. Han, J. B. Li, X. S. Ning, X. Z. Yang and B. Chi: *Materials Science and Engineering A*, **369** (2004), 241.