

Title	異相界面を利用した環境調和型製鉄関連材料プロセス の検討
Author(s)	田中, 敏宏
Citation	山陽特殊製鋼技報. 2005, 12(1), p. 2-11
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26066
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

異相界面を利用した環境調和型製鉄関連材料プロセスの検討

田中 敏宏*

Toshihiro Tanaka

Synopsis: The present paper deals with some applications of surface phenomena to the development of environmentalfriendly iron and steelmaking processes aimed at architecture of recycling-oriented society. As one example, a recycle process of Cu and Fe from Fe & Cu mixed scrap by two liquid phase separation method is explained with some other unusual phenomena related to the combination of Fe & Cu. In addition, the author describes a trial of the application of capillary phenomena in solid CaO to dephosphorization of hot metal.

key words: tramp element, scrap, recycling, wettability, capillary phenomenon, dephosporization, CaO

1. はじめに

循環型社会形成は21世紀の大きな課題であり、特に素 材産業においては最終製品である人工物がその役割を終え た後の再資源化処理にまで配慮し、より付加価値の高い材 料の創製とリサイクルシステムの構築が求められている。 材料の高度な作り込みとリサイクル・再資源化の両者を目 標とした場合、「混合(接合)」と「分離」が循環型社会に おける材料プロセスの主たる要素技術のひとつであると考 えることができるが、その際、常に材料の「界面」が関わ ってくる。したがって、この界面の上手な利用こそが循環 型社会形成過程における材料技術の寄与の大きさを左右す ると考え, 著者らは異相界面を利用した環境調和型材料プ ロセスのあり方を検討している。本稿では、鉄鋼プロセス の中で、トランプエレメントである銅が関与するプロセス および精錬プロセスにおいて、界面を利用すればどのよう な新たな材料技術の展開の可能性があるかについて, 著者 らが進めている基礎研究の一部を紹介する。

2.鉄ー銅混合スクラップの最適リサイクル方法の検討(トランプエレメントであるCuの分離と利用法の検討)

近年,工業製品のリサイクルが様々な分野で問題となっ ている。工業製品を部品に分解し,さらに素材として再利 用できる状態に戻すことができれば循環型社会の根幹を構 築する上で理想的である。工業製品の中でも、その使用量 が多い金属材料を例に取ると、主要金属材料の中でも鉄は リサイクルしやすい材料であり、集められたスクラップを 加熱・溶解し、必要な成分の調整を行えばよいとされてい る^(1,2)。スクラップを再溶解する方法は、鉄鉱石を還元す る方法に比べて還元エネルギーを要しないため、鉄1トン 当たりの製造エネルギーは約1/3ですみ、炭酸ガス発生量 もその分減少する。したがって、スクラップ回生技術は、 省エネルギー・環境保全の立場からも不可欠な手段であ る。鉄鋼製品の製造過程で生じる"自家発生スクラップ" や"加工スクラップ"はその素性が明らかであるため、上 記の溶解過程を経ればリサイクルは可能となる。しかしな がら,いわゆる使用済み"老廃スクラップ"については, 様々な混入物の存在のために簡単には溶解・再生できな い。特に、鉄と同じ金属である銅は、現状の鉄鋼精錬で用 いられている酸化反応を利用した手法では、銅が鉄よりも 酸化しにくいため、一旦鉄中に溶解・混入するともはや除 去できなくなる。そのため、「トランプエレメント」と呼 ばれ、様々な除去方法が考案されたが、経済的にも見合う 適切な除去方法は未だ見つかっていない(1,2)。スクラップ 中のCuの存在形態には、(a)モーターコアのような鉄と銅 の混合物,(b)鋼材に溶け込んだ銅のように2種類の状態が あるが,ここで(a)については,これまでに次のような各 種除去方法が提案されている(1,2)。 すなわち,

- (1) 機械的に分離して磁選する。
- (2) 融点が低い金属浴に浸漬して、銅だけを溶かし出す。
- (3) 銅を塩化物にして蒸発させる。
- (4) 銅の融点以上,鉄の融点以下に加熱して,銅を融かし出す。

(5)銅をイオンとして水溶液に溶かし出す。 等々 上記の方法に含まれず、また高度な処理・環境制御が可 能な大量処理方式を採用している既存の製鉄設備を利用し

* 大阪大学大学院工学研究科教授

た循環型基盤材料供給プロセスの構築を目指して、著者ら はスクラップを溶解し、液体状態で鉄と銅を分離する手法 の検討を行ってきた (3-6)。本節では、著者らが試みた鉄と 銅の2液相分離の実験を紹介する。また、家電、自動車な どの電子機器化が進むにつれ、モーターなどの要素部品が 小型化し、スクラップ中の鉄と銅の分離がますます困難と なることが予想される状況下では⁽²⁾、鉄・銅混合スクラッ プの増加が不可避の状況であり,鉄中に混入した銅を除去 することを試みるだけでなく、むしろ積極的に鉄と銅が混 合した新たな素材を創り出すことも意義深い。すでにこの 観点に立って, 銅を添加した鋼の性能向上を目指した取り 組みがいくつかなされている (7)。著者らもその考え方に沿 って基礎研究を進めてみると、鉄と銅を混在させるという プロセスはこれまで通常考えられていなかったため、鉄と 銅が共存する場においては非常に珍しい現象をいくつか見 つけることができた。そこで本稿では鉄と銅が直接関与す る特異な物理化学の現象の例も紹介する。

2・1 2液相分離を利用した鉄・銅分離手法

著者らは、「溶鋼の大量精製処理が可能な製鉄設備を直 接利用し、高濃度の炭素を含む液体状態で高濃度鉄分の液 相と高濃度銅分の液相の2相分離を利用した鉄・銅混合ス クラップからのFe & Cuのリサイクル」 手法について検 討を行った⁽³⁻⁶⁾。この原理は、Fe-Cu2成分系では、2液 相分離は生じないが、炭素が飽和する状況下では、Figure 1に示すように、鉄濃度が高い液相と銅濃度が高い液相が 共存し、水と油のように両液相が上下に分離する現象を利 用している。本研究を始めた頃は、2液相分離が生じる濃 度域や、関連物性に関する情報も得られていなかったため、 次のような検討を行った。



Figure 1 Two liquid phases separation in Fe-Cu-C saturated alloy.

- Fe-C-Cu3成分系合金における相平衡実験ならびに 2液相分離状況の実験的確認
- (2) Fe-C-Cu3成分系合金における相平衡関係の熱力学 データを利用した検討 各種熱力学データならびに相平衡関係の情報の収集, 整理を行い, Fe-C-Cu3成分系合金おける相平衡関係 の熱力学計算からの2液相分離の可能性についての検 討
- (3) Fe中のCu含有量を減少させるための種々の試み

なお、この方法の適用については非鉄精錬の立場から銅の回収に主眼をおいて、山口・武田⁽⁸⁾も同様の検討を行っているが、本稿では上記の製鉄設備を利用することを念頭に置いた著者らの検討結果⁽³⁻⁶⁾を紹介する。

Figure 2に示す実験装置を用いて,黒鉛製るつぼ内にお いて,純鉄または炭素飽和鉄と所定量の銅を様々な形状で 混合し,1623K(1350℃)に加熱・保持した後,水中 に急冷した。急冷試料を切断研磨後,各相の組織観察およ び各相中の成分濃度の分析を行い,2相分離性の確認なら びに相平衡関係を検討した。



Figure 2 Experimental apparatus for two liquid phases separation.

2 · 1 · 1 2液相分離の確認

Figure 3に示すように、炭素飽和Fe-C-Cu3成分系合金 は、1623Kにおいて黒鉛と共存して高濃度鉄分の液相と 高濃度銅分の液相の2相に分離することを確認した。なお、 本稿では、以後、高濃度鉄分の液相と高濃度銅分の液相を それぞれ"Fe-rich液相"、"Cu-rich液相"と呼ぶことにする。



Figure 3 Liquid phase separation between Fe-rich phase and Cu-rich phase in Fe-C-Cu alloy.

2・1・2 Fe-C-Cu3成分系合金における相平衡関係

著者らは、Fe-C-Cu3成分系合金における相平衡や熱力 学量のデータを収集・整理し、熱力学データベースを作成 して、相平衡計算を行い、上記相平衡関係を確認した。た だし、Figure 4に示すように、Fe-rich液相における成分 組成は、実験結果と計算結果が一致しているが、Cu-rich 液相においては、計算結果よりも低いCu濃度の測定結果 が得られた。また、本測定結果は、Cu-rich液相内のFe濃 度は、山口・武田^(B)の結果と一致しているが、Fe-rich液 相内のCu濃度は彼らの結果よりも高い値が得られている。



Figure 4 Phase relations of liquid Fe-rich and liquid Cu-rich phases in Fe-C-Cu ternary system.

2・1・3 Fe-rich液相中のCu濃度の支配因子

前節で示したように、本手法を用いればFe-rich液相と Cu-rich液相に分離可能であるが、Fe-rich液相には数%の Cuが含まれる。そこで、このFe-rich液相中のCu濃度を低 減させるために、次のような試みを行った。

溶鉄中のCuの活量を増加させればCu濃度が低下する。 そこで、溶鉄中の相互作用係数の値を考慮したところ、Si が溶融Fe合金中のCuの活量を増大させる可能性があるた め、SiをFe中に添加して2液相分離の実験を行った。しか しながら、各相中の成分濃度に顕著な差は認められなかっ た。これは、SiがFe-rich液相中の炭素の活量をCuに対し てよりもさらに大きく増加させる効果を有しているため に、Fe-rich液相中の炭素の溶解度が減少し、溶鉄中にお いては炭素もCuの活量を増大させ、溶解度を減少させる 性質をもっているので、Cu濃度の減少の妨げになったと 考えられる。

さらに、 試料を1623Kで1時間保持した後、1523K まで冷却して1時間保持の後急冷することによって、 1523Kにおいて過飽和の炭素を試料内部に析出させて、 局所的に黒鉛とFe中のCuの接触を図り、それによってCu 濃度の低下(Cuの析出)を試みたが、各相中の成分濃度 に顕著な差は認められなかった。これより、Fe-rich液相 中の炭素溶解度を増大させないとFe-rich液相中のCu濃度 の減少には有効でないことがわかった。以上の結果から、 Fe-rich液相中のCu濃度に影響を与える最大支配因子は同 相中の炭素濃度であることが明らかとなった。

以上のように、Fe-C-Cu3元系合金を用いて2液相分離 を利用することにより、Fe-rich液相とCu-rich液相に分離 可能であることが明らかになった。Fe-rich液相中のCu濃 度の低下という問題が残されているが、Figure 4の平衡関 係を見ると、1623K近傍の温度では、黒鉛と共存する3 相平衡となり、出発原料のCuとFeの比率が3相平衡組成 内であれば、Fe-rich液相とCu-rich液相の各組成は固定さ れているため、出口材料として必ず同じ組成のFe-rich液 相とCu-rich液相が得られる。言い換えると、スクラップ 中の鉄と銅の混合割合が大幅に異なっても、Figure 4の3 相平衡領域内では、常に濃度が同じFe-rich液相とCu-rich 液相を安定に供給できることを意味している。

2.2 二重構造粒子 (9)

先に示した2液相分離においてCuの量を少なくすると, Figure 5に示すように、黒鉛るつぼの底部に溜まっている 密度の大きな液体銅と液体鉄との界面形状は下に凸の形状 となる。また、液体銅がるつぼと液体鉄に挟まれたところ まで吸いあがっていることがわかる。著者らは、液体鉄と 黒鉛の壁の隙間を液体銅が毛細管現象によって吸いあがる と考え、上部まで蓋のある坩堝で鉄と銅の混合物を融解す れば液体の鉄を全面に覆った2重構造の液滴が得られると 考えた。そのようにして作製した2重構造の試料をFigure 6に示す⁽⁹⁾。外見は銅であるが、内部は鉄であるため磁石 に吸引される。また、固体のるつぼ壁を液体のガラスに置 き換えても同様の結果が得られることがわかったため、ガ ラス中で試料を溶解させて2重構造の試料をつくり、ガラ スを粉砕して得られた2重構造の試料を磁石で回収するこ ともできた。この2重構造の液滴は液体の鉄と銅の表面張 カの差が駆動力になっている。Yamauchiら⁽¹⁰⁾は、鉄と よく似たコバルトと銅からなる合金の細線を凝固させて作 製する際に同様の現象を見出しており、また最近Wang ら⁽¹¹⁾は気相中に鉄と銅の混合試料を噴霧して、2重構造 や、3重構造の粉末を作製することに成功している。鉄と 銅の混合による特異な現象の一つである。



Figure 5 Phase separation between Fe-rich and Curich phases in graphite crucible.



Figure 6 Double layer particle of Fe-rich and Cu-rich phases.

2・3 特異拡張濡れ

前節では、鉄・銅混合スクラップからの鉄と銅に分離を 試みた実験を紹介したが、その際、鉄と銅の共存を考える と新規の特異な現象が生じることを述べた。トランプエレ メントのひとつであるCuを除去する試みは数多くなされ てきたにもかかわらず、経済的に満足できる条件のもとで 実施できる技術はいまだ開発されず, Cuを含有する鋼を 利用せざるを得ない状況にある。その際、Cuを含有する 鋼のなかには耐食性を有するものなど、Cuの添加を積極 的に利用する研究も多数なされてきている⁽⁷⁾。Cuを含有 する鋼に対して生じる問題としては、「熱間圧延時に生じ る赤熱脆性」が挙げられる。Figure 7はこの現象を模式的 に示した柴田ら⁽¹²⁾の説明である。同図に示すように、Cu 含有鋼を熱間圧延する際, Cuは同じ酸素分圧下において Feよりも酸化しにくいため、鋼表面においてはFeが優先 的に酸化し酸化鉄層を形成する。その後、酸化鉄層と鋼界 面において、もともと鋼中に溶解していたCu原子が凝集 して液体となって界面に析出し、さらに鋼表面の粒界に浸 透する。その際、圧延下では大きな圧力がかかっているた め、鋼が粒界に沿って割れることがある。その際、界面に おいて鋼側は表面酸化した鉄合金であり、一般に表面酸化 した固体金属材料は液体金属とは濡れにくいと考えられて いる。しかしながら、従来のいわゆる「動脈系材料プロセ ス」においては、Cuがトランプエレメントであるために、 FeとCuという組み合わせを避ける傾向にあったため、上 記の表面酸化した固体Fe上の液体Cuの濡れ性に関する情 報の蓄積は少なく、向井ら(13)や、原ら(14)が基礎実験結 果を報告しているが、その詳細は明らかではない。そこで、 著者らは、上述の液体Cuによる赤熱脆性現象の機構解明 とその対応策のための基礎となる「表面酸化した固体Fe に対する液体Cuの濡れ性」に関する検討を行い、その実 験の過程で異常な濡れ現象を見出したので、その結果(15,16) を紹介する。



Figure 7 Explanation of liquid embrittlement in Cu bearing steels.

著者らは、固体鉄と液体銅の濡れ性を調べるため、弱還 元性のタンマン炉内において銅の液滴を黒鉛基板上で作製 し、Figure 8に示すように上部から固体鉄の棒を液滴に接

触させる実験を行った。通常、半田付けで経験するように、 固体金属を液体金属で濡らす場合には、固体金属表面に酸 化物が付いていると濡れないために研磨を施し酸化物を除 去する。Figure 9(a)は表面を研磨して清浄な鉄の表面を 有する棒と銅の液滴を接触させた結果を示しており、接触 した部分においてよく濡れていることがわかる。ところが、 この固体鉄の表面をわずかに酸化させて同様な実験を行う と、Figure 9(b)に示すように液体の銅は直接接触してい ない固体鉄の表面を這い上がり, さらに酸化の度合いを上 げると液滴は固体金属棒の上部まで這いあがることがわか った (Figure 9(c))。ただし、酸化の度合いをあまり強く しすぎると銅液滴は固体鉄とは濡れない。Figure 10は、 複雑な形状を有するボルトを刳り貫いて孔をあけ、予め酸 化させて、その後、 刳り貫いた部分に銅の粒を入れ、 10%水素を含むArガス中で銅の融点まで昇温した試料を 示している。液体の銅は刳り貫いたカップの内壁を這い上 がり、外側にこぼれ出てボルトの表面全体を自発的な流動 によって濡らした。著者らはこの現象を見出し、「特異拡 張濡れ」と呼んでいる(15,16)。この現象の機構については、 鉄基板表面を酸化した後、還元性雰囲気内で表面が還元さ れているために、Figure 11に示すように、表面に微細な 空隙が多数生じ,毛細管現象によって液体Cuが浸透し, 拡張することが原因であると考えているが、依然この現象 の機構については不明な点も多い。この特異拡張濡れを利 用すれば、コンクリートの補強材である鉄筋の表面に酸化 物をある程度残したまま銅を薄く被覆でき、鉄筋の酸化を 抑えることも応用のひとつと考えている。また、酸化鉄を バインダーとしたセラミックの金属被覆や、セラミックス 間の接合などへの応用も可能となり、現在種々の材料に対 してこの現象の機構解明と応用展開を進めている。



Figure 8 Experimental setup for wetting of liquid Cu droplet with solid Fe rod. Atmosphere : Ar + a little bit CO gas, Temp. 1373K.



Figure 9 Wettability of liquid Cu droplet with (a) pure solid Fe rod, (b) surface-oxidized Fe rod and (c) strongly surface-oxidized Fe rod.





Figure 10 Unusual wetting behavior of liquid Cu on surface of solid Fe sample.



Figure 11 Unusual wetting behavior of liquid Cu on surface of solid Fe sample.

2・4 鉄ー銅混合スクラップの最適リサイクル方法の検討のまとめ

以上のように、"鉄"に対して「トランプエレメント」 と呼ばれる"銅"という組み合わせは、従来の動脈系の材 料開発では取り上げられなかった組み合わせであるため、 上記の非常に単純な実験で得られる現象でさえ見出される ことはなかった。鉄中の銅をトランプエレメントとして分 離しようとする試みだけでなく、むしろ積極的に銅を鉄中 に残した材料の有効利用を考え、さらには上記のように新 規の現象を見出し、その新たな応用を展開する時期に来て いるとも言える。リサイクルの問題は、単にこれまでの動 脈系プロセスの裏返しとしての静脈系プロセスを考えるだ けでなく、想像もしなかった新規の現象に出会う新たな発 想の場でもあるという認識を持つべきである。

3. 毛細管現象を利用した固体CaOによる脱りん 反応の基礎的検討

製鋼スラグ量の極少化のために高効率脱燐反応に対する 様々な検討がなされているが、本稿では固体CaOによる脱 燐反応の基礎的検討を行った結果を紹介する。 固体CaO が関与する脱燐反応については、熱力学的な立場ならびに 反応速度論的な立場からの検討がこれまでに数多くなされ ているが、本研究では、固体CaOによる脱燐反応について、 特に界面現象に着目した検討を行った。液体と固体が関係 する界面現象として最も基本的で,日常の生活や実用プロ セスにおいて出会う現象のひとつに、「液体による固体中 への浸透現象 (毛細管現象: Capillary Phenomenon)」 が挙げられる。これは、Figure12に示すように、液体の 表面張力と液体と固体の濡れ性が直接関係する現象で、特 に,液体と固体が濡れる場合には固体中の毛細管の中を高 速で液体が吸収される場合がある。その際、液体中に含ま れる不純物が液体とともに毛細管中に吸収されれば、新た な精錬方法として利用できる可能性がある⁽¹⁷⁾。固体CaO に対しては、溶融酸化鉄との接触によって溶融スラグ相が 形成されることから、その濡れ性はきわめて良好であると 考えられ、焼結過程や精錬過程における固体CaOへの溶融 酸化鉄の浸透を利用した研究がなされており、1950~ 1970年にドイツのTroemelらによって一連に研究が報告 されている⁽¹⁸⁾。さらに、固体CaOの細孔に着目した脱硫 反応に関する実験も上田らによってなされている⁽¹⁹⁾。上 田らの研究は固体CaOと溶銑の接触を扱っており、溶銑は 固体CaOとは濡れないため、細孔中への液体の浸透は生じ ないが、細孔を利用して固体の表面積を拡張することに着 目している。



Figure 12 Capillary phenomenon for absorption of impurities in liquid.

著者らは、Figure 13に示すように、固体CaO表面に多 数存在する微細孔を利用して、溶鉄/固体CaO界面に酸素 を供給することによって生じるFeO基溶融スラグと脱燐生 成物が毛細管現象によって固体CaO中に吸収される新たな 精錬プロセス(著者らはこの手法を"Capillary Refining" と呼んでいる)を想定し、基礎的検討を行ってきた^(17,20)。 特に、反応初期段階で生じる固体CaOへの溶融酸化鉄系ス ラグの浸透現象に着目し、それに伴う脱燐生成物の挙動を 観察する実験を行った。



Figure 13 Concept of capillary refining for dephosporization of hot metal.

3 · 1 溶銑の固体CaOによる脱燐実験⁽¹⁷⁾

溶銑脱燐を想定し、炭素飽和溶融鉄合金に対して局所的 酸化を行うために、Figure 14に示すような底に穴をあけ たCaOるつぼを炭素るつぼ内で溶解したFe-P合金に浸漬 し、るつぼの底部から炭素飽和溶融Fe-P合金をCaOるつ ぼ内に侵入させた。その後CaOるつぼの上部からCaOパイ プを用いて酸素ガスを吹き込み、CaOるつぼ内の溶鉄のみ を酸化させた。この場合、CaO外部の溶鉄は黒鉛るつぼ内 で溶解しているため炭素は飽和している。所定時間、酸素 の供給を行った後、CaOるつぼを炉から取り出して、空気 中で冷却した。その後、るつぼを切断し、溶融スラグ・気 相・溶鉄界面近傍の固体CaOるつぼ断面のEPMA観察を行 った。



Figure 14 Experimental apparatus of capillary refining for de-phosporization of hot metal.

Figure 15は、この実験で得られたCaOるつぼ中への溶 融スラグの浸透と、それに伴う燐酸化合物の浸透状況を示 している。Figure 15(b),(c)はそれぞれFe,Pの濃度分布 の測定結果であるが、溶融酸化鉄系スラグがFigure 15(a) に示した界面まで浸透していることが確認できた。さらに Figure 15(c)に示すように、溶融スラグが浸透した先端 部まで燐酸化合物が浸透していることが明らかとなった。



Figure 15 Experimental results of capillary refining of de-phosporization of hot metal.

上記の実験において生成した燐酸化合物はX線回折によ って、4CaOP₂O₅であることがわかった。さらに、Figure 16に示すように、CaO中への溶融スラグの浸透部を詳細 に調べた結果, 燐酸化合物は角状の形態をとっており, 4CaOP₂O₅であることが確認できた。また、この化合物の 周囲の溶融スラグ部はFe濃度が高く,溶融酸化鉄を主成 分とする溶融スラグであることがわかった。これより、溶 融酸化鉄を主成分とする溶融スラグがP₂O₅とともにCaOの 細孔に侵入し、CaO内で溶融スラグ中のCaO濃度が徐々に 高くなり、4CaOP205が生成したと考えられる。なお、同 図から、溶融スラグが細孔に浸透していない部分は純粋な CaOであることが確認できた。上記の一連の相はFigure 17に示す状態図中で液相, 4CaOP205および固体CaOで あり、本手法においてはこれらの3つの相が共存する領域 を精錬反応に利用していることになる。この手法では、均 ーな液相を利用していないが、固体CaOが反応中常時存在 することは、常に高い塩基度下で反応が進行することを意 味しており、熱力学的な駆動力が常に高い状態に保たれて いるという利点がある。



Figure 16 Micro-structure in the penetration region in solid CaO crucible.



Figure 17 Phase diagram in CaO-FeO-P_2O_5 ternary system.

3 · 2 溶融Fe-C-Si-P合金の脱燐実験⁽²⁰⁾

溶銑脱燐においてSiが共存する際には酸素の供給によっ て先ずSiO₂が生成し、さらにCaO表面においてSiO₂と CaOとの複合酸化物が生成する場合には、この複合酸化物 が溶融スラグの浸透を阻害することが考えられる。そこで、 1573Kにおいて、CaOるつぼ中で炭素飽和Fe-P-Si合金を 溶解し、CaOるつぼ中への脱燐生成物の浸透状況を調べた。 酸素供給量(時間)が少ない時には、溶融スラグはCaOる つぼ内の比較的大きな粒界だけに浸透し、この場合燐酸化 物は浸透しなかった。しかしながら、さらに酸素供給量 (時間)を増加させると、Figure 18に示すように、細孔 にも溶融スラグが浸透し、その浸透先端部まで脱燐生成物 が浸透することを確認できた。



Figure 18 Experimental result of capillary refining of liquid Fe-C-Si alloys by solid CaO.

3・3 浸透速度と脱燐反応について

上記の実験結果から、固体CaO中への溶融スラグの浸透 速度と脱燐生成物の進入速度は同程度と考えられ、本実験 条件のもとでは浸透速度は400 µ m/min程度であったが、 固体CaOの焼成度、酸素供給速度などに依存すると考えら れる。ここで固体中への液体の浸透速度について検討を行 った。Figure 19に示すような固体中の半径rの細孔への液 体の浸透距離Lは時間tの(1/2)乗に比例し、(1)式で与え られる⁽²¹⁾。

$$L = (r \sigma t/2 \eta)^{1/2}$$
(1)

ここで, r:細孔半径, σ :表面張力, t:時間, η :粘 度である。

この(1)式は、細孔の内径が大きく、表面張力が大きく、 粘度が小さな液体に対して、浸透速度が大きくなることを 示している。(1)式において、細孔径を1、10、100 μ m とし、溶融CaO-FeO - SiO₂系の物性値データ⁽²²⁾から液 体の表面張力を0.5Nm⁻¹、粘度を0.05~0.4Pasと評価し て、 $\sigma/\eta = 1, 5, 10$ とし、浸透深さを計算した。その結果 をFigure 20に示す。同図から、固体CaO中への溶融スラ グの浸透速度は、最も浸透速度が遅い条件(細孔径1 μ m, $\sigma/\eta = 1$ の場合)でも60秒で5mm程度浸透し、その速 度は極めて早いことがわかる。一方、本実験では、5分間 の酸素供給に対しても浸透深さがわずか2mmであること を考慮すると、浸透プロセスは炭素濃度が高い溶銑脱燐プロセスにおける律速段階ではなく、酸素供給とそれに伴う 共存元素の酸化過程が全体の速度を支配していると考えられる。



Figure 19 Penetration of molten slag into a capillary in solid CaO.



Figure 20 Calculated results of penetration distance of molten slag with the ratio of surface tension σ to viscosity η in a capillary with radius r.

3・4 毛細管現象を利用した固体CaOによる脱りん反応 のまとめ

固体CaOによる溶鉄の脱燐実験を行った結果,固体CaO 中への溶融酸化鉄系スラグの浸透に伴って,脱燐生成物も 固体CaO中に浸透し,脱燐反応が進行することがわかった。 一般に、固体を利用した化学反応は固体中の反応物質の拡 散速度が小さいために敬遠されることが多いが、固体中へ の液体の浸透現象を利用すれば、浸透速度が高速であるた めに反応物質の拡散律速によって反応速度が低く押さえら れることはなく、不純物除去速度は予想以上に高速である ことがわかった。本実験系に対しては、溶融酸化鉄の生成 が必要であるために適切な局所的酸素供給の方法を考えな ければならないが、固体CaO中への溶融スラグの浸透・吸 収を利用すれば復燐などの現象を回避することも可能であ る。著者らは本手法を溶鋼の脱硫反応へも応用している が⁽²³⁾、今後は浸透現象を速やかに生じさせる理想的な毛 細管構造を有する固体CaOの作製を優先課題としている。

4. おわりに

本稿では、鉄鋼が関与するプロセスにおいて、鉄・銅混 合スクラップからの鉄と銅の分離および両者を直接組み合 わせた材料、ならびに毛細管現象を利用した精錬プロセス に関する基礎研究を紹介した。動脈系材料プロセスの裏返 しとして、リサイクルを主体とする静脈系プロセスを考え ただけでは経済性などが主として問題となり、実施に至る 前にその可能性が否定されかねない。ここで循環型プロセ スを検討する際には、これまでに考えなかった、あるいは 考える必要がなかった材料の組み合わせやプロセスの組み 合わせを考慮せざるを得ない事態に遭遇することがある。 その際、現代の情報化社会にあってすら、それらの組み合 わせに関する情報が欠如している場合が多い。これらは以 外にも簡単な組み合わせである場合も多く、単純な基礎実 験を行って必要とする情報を得ることも可能であるが、そ の際、これまでに知られていなかった新たな現象に出くわ すことが多々でてくる。本稿で示した事例は、単純な2液 相分離、濡れ性、毛細管現象という、日常生活でもなじみ のある界面現象であるが、従来の材料プロセスでは取り上 げられてこなかったプロセスばかりである。循環型社会形 成に向けた新たな材料プロセス開発という分野は、21世 紀の課題と捉えるだけでなく、新材料およびそのプロセス 構築のヒントとなる新たな発見の宝庫であり、大きな一歩 を踏み出すチャンスと考えて、これまで以上に多くの目が この方面に注がれることを期待している。

参考文献

- (1) 片山裕之,水上義正:まてりあ,35(1996),1283.
- (2) 山内秀樹, 三輪 守, 小林日登志:ふえらむ, 4 (1999), 378.
- (3) T. Tanaka, K. Marukawa, S. Hara, K. Kinoi and Z. Morita : Proc. the 3rd Intern. Conf.on ECOMATERIALS, Tsukuba, Japan, (1997) 188.
- (4) K. Marukawa, T. Tanaka, T. Tagawa, and S. Hara : Proc. the

4th Intern. Conf. on ECO MATERIALS, Gifu, Japan, (1999), 263.

- (5) K. Marukawa, T. Tanaka, and S. Hara : Proc. ICSS 2000, Osaka, Japan, (2000) 451.
- (6) 丸川雄浄,田中敏宏,原茂太:工業材料,(2000) 62.
- (7) 大澤嘉昭: ミニ特集「低環境負荷社会へのプロセス革新」, ふぇらむ, 7 (2002), 261.
- (8) 山口勉功,武田要一:資源と素材,113(1997),1110.
- (9) 田中敏宏, 田川智史, 浅野祐一: 熱処理, 41 (2001), 1.
- (10) I. Yamauchi, N. Ueno, M. Shimaoka, and I. Ohnaka : J. Mat. Sci., 33 (1998), 371.
- (11) C.P. Wang, X.J. Lie, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : Science, **297** (2002), 990.
- (12) 柴田浩司,国重和俊,秦野正治:ふえらむ,7(2002),252.
- (13) 向井楠宏,山川茂人,松原 隆,森俊雄:材料とプロセス,7(1994),5.
- (14) 原 茂太:「鉄スクラップ中のトランプエレメント分離法に関する
 基礎的検討」日本鉄鋼協会,循環性元素分離部会研究会,(1996),
 105.

- (15) T. Tanaka, N. Takahira and S. Hara: 材料とプロセス, 16(2003), 1376.
- (16) 高平信幸,田中敏宏,李俊昊,原 茂太:日本金属学会誌,69 (2005), No.6.
- (17) T. Tanaka, S. Hara, R. Oguni, K. Ueda, K. Marukawa : ISIJ International, 41 (2001), S70.
- (18) V.G. Troemel et al. : Arch. Eisenhuettenw., 28 (1957), 489.
- (19) 上田 満,藤田泰彦,中井一吉,歳森恒孝,森田善一郎 : 鉄と鋼, 75(1989),58.
- (20) T. Tanaka, S. Hara and K. Marukawa : Proc. Asia Steel International Conference, Beijing, China, (2000), 69.
- (21) 余 仲達, 向井楠宏, 川崎和彦, 古里 功 : J. Ceramic Soc. Jpn,
 101 (1993), 533.
- (22) K.C. Mills and B.J. Keene : Intern. Mat. Reviews, **32** (1987), 1.
- (23) 小木曽由美,李俊昊,田中敏宏,上田満:材料とプロセス,17(2004),785.

