

Title	金属2液相分離を利用した溶鉄中トランプ元素の除去
Author(s)	山口, 勝弘
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26860
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

2年 15770

金属2液相分離を利用した
溶鉄中トランプ元素の除去

2011年

山口 勝弘

6
0.8

金属 2 液相分離を利用した溶鉄中
トランプ元素の除去

2011年

山口 勝弘

目次

第 1 章 序論	1
1.1 国内における鉄スクラップの現状	1
1.1.1 鉄スクラップの種類と排出量	1
1.1.2 老廃スクラップのリサイクルの必要性	3
1.1.3 老廃スクラップのカスケードリサイクル	3
1.1.4 トランプ元素に対する工業的取り組み	6
1.2 トランプ元素処理における過去の研究	8
1.2.1 混合不純物の除去	8
1.2.2 合金系不純物の処理	9
1.3 本研究の目的	13
1.4 本論文の構成	14
参考文献	17
第 2 章 Fe-Cu-B(-Ag)系の 2 液相分離	21
2.1 緒言	21
2.2 実験方法	22
2.2.1 Fe-Cu-B 系 2 液相分離	22
2.2.2 Fe-Cu-B-Ag 系 2 液相分離	22
2.2.3 化学分析方法	22
2.3 実験結果	23
2.3.1 Fe-Cu-B 系 2 液相分離	23
2.3.2 Fe-Ag 間の Cu 分配比測定	25
2.4 考察	28
2.4.1 1873 K における Fe 中 Cu, B 間の相互作用パラメータの決定	28
2.4.2 Fe-Cu-B-Ag 系 2 液相分離実験結果を用いた Fe 中 Cu, B 間の 2 次の相互作用係数の修正	30
2.4.3 1523 K における Fe 中 Cu, B 間の相互作用パラメータの決定	31
2.4.4 Fe-Cu-B 系 2 液相分離における Fe, Cu-rich 相の組成曲線の導出	34
2.4.5 Fe-Ag-Cu-M 系の Cu 分配比 L_{Cu} の比較	38
2.5 結言	39
参考文献	40

第 3 章 Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去	41
3.1 緒言.....	41
3.2 原理.....	42
3.3 実験方法.....	43
3.3.1 Cu ₂ O の活量測定.....	43
3.3.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配反応挙動の調査.....	44
3.3.3 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配比の測定.....	45
3.3.4 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去.....	46
3.3.5 化学分析方法.....	47
3.4 実験結果.....	48
3.4.1 Cu ₂ O の活量測定.....	48
3.4.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配反応挙動の調査.....	49
3.4.3 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配比の測定.....	52
3.4.4 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の除去.....	53
3.5 考察.....	54
3.5.1 Cu ₂ O の活量.....	54
3.5.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配反応における律速段階の推定.....	56
3.5.3 炭素飽和溶鉄中 Cu の活量係数の決定.....	57
3.5.4 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の除去.....	59
3.5.5 本手法の他元素への適用.....	61
3.6 結言.....	62
参考文献.....	63
第 4 章 Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去	65
4.1 緒言.....	65
4.2 原理.....	65
4.3 実験方法.....	67
4.3.1 Ag-Sn 合金の酸化脱 Sn.....	67
4.3.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Sn 分配比の測定.....	67
4.3.3 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去.....	69
4.3.4 化学分析方法.....	70
4.4 実験結果.....	71
4.4.1 Ag-Sn 合金の酸化脱 Sn 実験.....	71

4.4.2	炭素飽和溶鉄-Ag 間の Sn 分配比の測定	72
4.4.3	Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の除去	73
4.5	考察	74
4.5.1	炭素飽和溶鉄中 Sn の活量係数の決定	74
4.5.2	酸化除去後 Ag 中 Sn 濃度の計算値との比較	76
4.6	結言	78
	参考文献	79
第 5 章	Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の B₂O₃ 系フラックスへの酸化除去	81
5.1	緒言	81
5.2	原理	81
5.3	実験方法	84
5.3.1	B ₂ O ₃ 系フラックス中 Cu ₂ O の活量係数の測定	85
5.3.2	Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の B ₂ O ₃ 系フラックスへの酸化除去	85
5.3.3	化学分析方法	87
5.4	実験結果	89
5.4.1	B ₂ O ₃ 系フラックス中 Cu ₂ O の活量係数の測定	89
5.4.2	B ₂ O ₃ 系フラックス、Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去	92
5.5	考察	94
5.5.1	B ₂ O ₃ 系フラックス中 Cu ₂ O, Ag ₂ O の活量係数	94
5.5.2	フラックスを用いた酸化脱 Cu における溶質元素の挙動	97
5.5.3	数値計算による Ag 相中溶質元素の挙動調査	97
5.6	結言	105
	参考文献	106
第 6 章	Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の Na₂S 系フラックスへの硫化除去	107
6.1	緒言	107
6.2	原理	107
6.3	実験方法	109
6.3.1	フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定	109
6.3.2	Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の硫化除去	111
6.3.3	化学分析方法	113

6.4 実験結果.....	115
6.4.1 フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定.....	115
6.4.2 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu のフラックス中への硫化除去.....	120
6.5 考察.....	121
6.5.1 フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定.....	121
6.5.2 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu のフラックス中への硫化除去.....	124
6.5.3 数値計算による Ag 相中溶質 Cu, Fe 元素の硫化挙動.....	133
6.6 結言.....	136
参考文献.....	137
第 7 章 総括.....	139

第1章 序論

1.1 国内における鉄スクラップの現状

1.1.1 鉄スクラップの種類と排出量

鉄鋼業はわが国において「産業の米」と呼ばれるように国内産業の中枢を担っており、重要産業のひとつである。Fig. 1.1 に国内の粗鋼生産量を示す^{1.1)}。鉄は自動車、造船を代表とする製造業、道路、ダムなどのインフラ整備に欠かすことのできない素材であり、2010年において、国内では世界2位の約1億トンの粗鋼を高炉、電気炉より生産している。2008年のリーマンショックにより一時的に粗鋼生産量は減少したが、2010年度には2008年以前の水準に回復し、開発途上国の経済発展、人口増加、国内のインフラ整備の拡充を勘案すると鉄鋼材料の需要は長期的に増加すると見込まれる。一方で、鋼材の生産量が増すごとに、廃棄される鉄スクラップの量も増加する。ここで、廃棄される鉄スクラップは製鉄工場内で発生する工場内発生スクラップとは別に、市中で発生する以下に示す2分野に大別される。

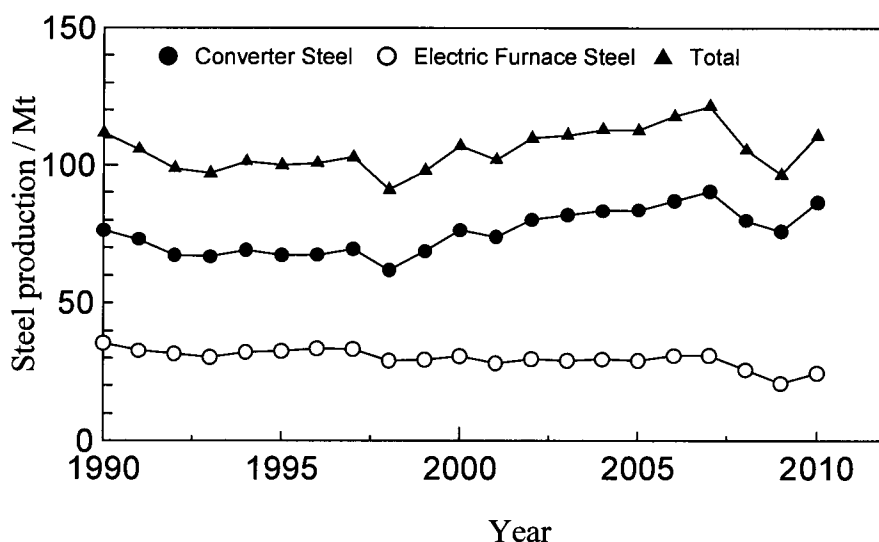


Fig. 1.1 Trends in domestic crude steel production.

(1)加工スクラップ

製品の製造時に発生する切り板、打ち抜き屑、切削屑などに由来し、新断、鋼ダライ、銑くずとして流通する。2010年度は約640万トン^{1.1)}が供給されており、品位面では素性の分かるスクラップである。また、発生、回収、搬送時の異物の混入も起こりにくく、リサイクル面では問題にならない。

(2)老廃スクラップ

鉄鋼製品が老朽化にともなって廃棄された鉄スクラップであり、発生箇所は建造物の解体時、機械類の更新時、使用済み自動車および容器など、多岐にわたっている。また発生形状がそれぞれ異なるため、回収後はサイジング、破碎、減容などの加工がなされ、スクラップ中の成分濃度を把握することは難しい。鉄くずとしてはヘビー、プレス、シュレッダーとして流通し、2010年度は約2500万トンが供給されており^{1.1)}、スクラップのリサイクルを考える際に問題となるスクラップである。

国内の鉄鋼備蓄量は2006年度に13億トンを超えるようになり、最近10年間においてはリーマンショックの影響を受けた2009年度を除き、備蓄量が年間500~1500万トン増加している^{1.1)}。Fig. 1.2に国内の鉄鋼備蓄量と老廃スクラップ回収量の変化を示す^{1.1)}。国内において鉄鋼備蓄量の約2.5%が老廃スクラップとして回収されており^{1.2)}、この老廃スクラップの回収率が鉄鋼備蓄量にかかわらず今後も変わらないとすれば、毎年回収される鉄鋼備蓄量が大きくなるにつれ、回収される老廃スクラップ量も毎年数十万トンずつ増加する計算となる。

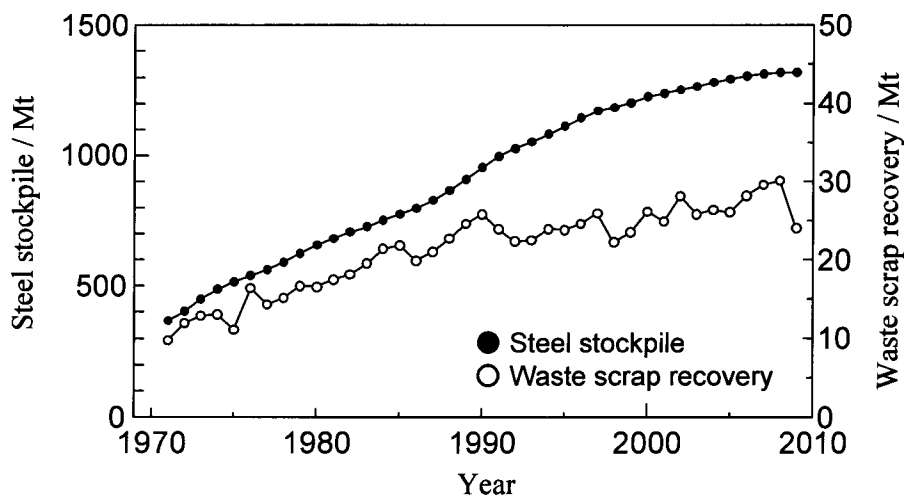


Fig. 1.2 Trends in domestic steel stockpile and waste scrap recovery.

1.1.2 老廃スクラップのリサイクルの必要性

1.1.1 項で述べたように、鉄の廃棄物として特に問題となるのが老廃スクラップである。国内において、廃棄物の発生量が増大、最終処分場の不足、「大量生産・大量消費・大量廃棄」型の経済社会からの脱却を背景とし、平成 12 年に循環型社会形成推進基本法が公布され、グリーン購入法、家電リサイクル法、資源有効利用促進法などの法律が組み込まれ、資源の循環利用が推進されている^{1.3)}。鉄鋼業においても、鋼材の積極的なリサイクルが求められている。したがって、老廃スクラップに関する現状の把握と将来の予測を立てることは重要であり、ポピュレーションバランスモデルを用いた老廃スクラップ排出量の予測がなされている^{1.4-1.6)}。各文献において推計に用いられるシナリオが異なるため、推計結果は異なるが、2030 年までの老廃スクラップ排出量は年間 3000~3500 万トンの間で推移するという点で一致している。現在の排出量が 2500~3000 万トン^{1.1)}であることから、今後、現在以上の老廃スクラップが回収されると見込まれ、循環利用の推進がいつそう求められる。

鉄スクラップのリサイクルは省エネルギー、環境負荷低減の観点から有効な手段である。鉄スクラップを再利用した場合、鉄鉱石を還元して製造する高炉-転炉法よりも必要なエネルギーが約 3 分の 1 であり、炭酸ガス排出量に換算すると約 4 分の 1 となる^{1.7)}。現在、炭酸ガスの排出抑制を迫られている鉄鋼業界において鉄スクラップのリサイクルは不可欠である。

また、国内の鉄鋼業において、製造に必要な鉄鉱石、石炭をほぼ全量輸入している一方で、回収された老廃スクラップのうち、約 300-400 万トンが輸出されている^{1.1)}。このようなスクラップは貴重な鉄資源であり、スクラップとして輸出するよりも、積極的にリサイクルし、鉄鋼用原料として国内で使用するのが望ましいと考えられる。

以上のように、年々増加する老廃スクラップに対し、政策、エネルギー、環境、資源などの観点から積極的なリサイクルが求められている。

1.1.3 老廃スクラップのカスケードリサイクル

1.1.2 項で述べたように還元済みの老廃スクラップをリサイクルすることは、製鉄プロセスにおける炭酸ガス排出量の削減につながる。しかしながら老廃スクラップ中には製品由来の不純物が含まれている。

転炉における酸化精錬プロセスは、酸素を上底吹きすることで Si, Mn, C, P を酸化物として除去している。1873 K において転炉内の酸素分圧は、反応開始時が C から CO ガスを生成する反応より 10^{-16} atm となり、 10^{-9} atm 以上になると Fe が FeO となるため、この酸素分圧の間で制御されている。一方 Cu を酸化精錬で除去する場合、1873 K では $10^{-2.5}$ atm の酸素分圧が

必要であり、転炉においてCuを酸化除去することはできない。このように、Cu, Sn, Ni, Cr, Mo, Zn, Pb, As, Sb, Biなどの元素は、転炉において酸化除去することができず、溶鋼中に蓄積する。このような、一般の酸化精錬で除去できない元素はトランプエレメントと呼ばれている。

Table 1.1 にトランプエレメントが鋼材におよぼす悪影響の例を示す^{1.8)}。このうちNi, Cr, Moはステンレス鋼の添加元素であり、Ni, Cr, Moは高価な元素であるため、ステンレス鋼の老廃スクラップは溶融され、再びステンレス鋼としてリサイクルされる。本研究ではこれらのトランプエレメントのうち特に対策が急がれるCu, Snに着目した。

Fe中のCu, Snは熱間加工性に悪影響をおよぼすことが古くから知られている^{1.9-1.13)}。Fig. 1.3に熱間割れの生じるCu, Sn濃度の相互関係を示す^{1.14)}。図中の実線、破線はそれぞれ日本鉄鋼協会(ISIJ)、河合ら^{1.10)}によって定められた熱間割れ限界である。また、各鉄鋼製品におけるCu, Sn濃度の管理値^{1.15)}をTable 1.2に示す。このように、Fe中にCu, Snが溶解すると熱間割れを引き起こすため、各種鉄鋼製品に対するCu, Sn濃度の許容度が決められている。したがって、回収された老廃スクラップ中のCu, Sn濃度が高い場合、不純物を含まない銑鉄などで希釈し、許容度の高い形鋼、棒鋼などの製造に充てている。このように、将来においてもスクラップ中のトランプエレメントの除去方法が確立されず、希釈に頼った対処を継続した場合、経年的に鋼材中のトランプエレメントが濃化し、希釈で対応できず、再利用されないスクラップが発生する可能性が高い。

Daigoらによると、現行のスクラップ回収、輸出、鋼材需要が続けば、2030年まで再利用不能スクラップは発生しないが、高品位のスクラップが輸出された場合、2016年から再利用不能スクラップが国内から発生すると推算している^{1.4)}。またFujimakiらは建設用電炉鋼材に着目し、Cu濃度の低い高品位スクラップの輸出量が増加すると、2009年に建設用電炉鋼材中のCu濃度が、鋼に悪影響を及ぼす0.4 mass%に達すると推算しており^{1.16)}、現在は既にこのレベルに到達していると考えられる。このことから、建設用電炉鋼材に関して既に再利用不能スクラップが発生している可能性がある。

以上のように、トランプエレメントが存在するために、老廃スクラップはリサイクルを繰り返す度に品質が低下するカスケードリサイクルである。鉄はリサイクル性の高い素材とされているが、実際には循環系内にトランプエレメントの除去プロセスが確立していないため、本質的な循環は成立しておらず、循環型社会の構築という目標に対し、トランプエレメントを除去するプロセスの構築が不可欠である。また、トランプエレメントの除去プロセスが確立すれば、スクラップを選別することなくあらゆる老廃スクラップから国際的に競争力の高い高級鋼が製造できるようになり、国内経済の発展にもつながるため、メリットは大きいと考えられる。

Table 1.1 Adverse effects of tramp elements on the quality of steel products in recycling scraps.

Element	Adverse effect on quality of steel
Cu	• Adversely affects hot workability at content of about 0.2%
Sn	• Adversely affects hot workability at content of about 0.04% • Adversely affects cold workability and temper brittleness at content of about 0.2%
Ni	• Increase hardness and objectional for sheet product
Cr	• Increase hardness and objectional for sheet product • Adversely affects cold workability
Zn	• Forms white smoke during iron casting
Pb	• Adversely affects hot workability at content of 0.001%
As	• Adversely affects hot workability at content of 0.03% • Adversely affects cold workability and temper brittleness at content of about 0.02%
Bi	• Adversely affects hot workability at content of 0.005%

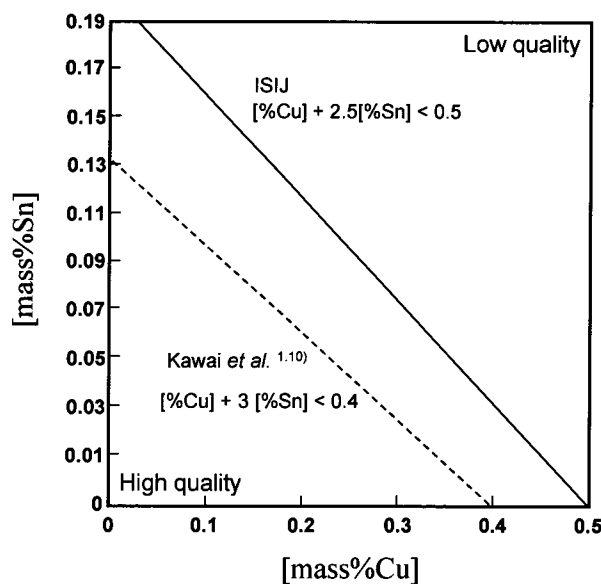


Fig. 1.3 Relationship of Cu and Sn contents which cause the hot shortness of steel^{1,14)}.

Table 1.2 Variations of acceptable level of Cu and Sn contents of steel with the steel grade (mass%).

Steel grade	Cu	Sn
Deep draw quality plate	≤ 0.06	≤ 0.010
Hot or cold rolled sheet	≤ 0.10	≤ 0.020
Shape	≤ 0.30	≤ 0.025
Bar	≤ 0.40	≤ 0.060

1.1.4 トランプエレメントに対する工業的取り組み

スクラップ中トランプエレメントの存在形態は大別すると以下の3種類に大別される^{1.8)}。

(1) 付着不純物

ある程度の質量をもつ非鉄金属の単体が鉄と共存したものを指し、例えばモーター類や、ワイヤーハーネスが残った自動車プレス、鉛フリーはんだ (Snが主成分) 等が挙げられる。

(2) 表層不純物

鉄の表面に薄い非鉄金属相として共存するものを指し、亜鉛めっき鋼板や錫めっき鋼板に代表される表面処理鋼板が例として挙げられる。

(3) 合金系不純物

鉄鋼製品の性能を上げるために合金成分として意図的に鉄鋼中に添加された元素に基づくものを指し、Cuを含有する耐候性鋼が挙げられる。あるいはトランプエレメントを含んだ鉄スクラップから製造された鋼材もここに含まれる。

以上のように、トランプエレメントは老廃スクラップに混合物として混入、またはFe中に溶解した状態で回収される。

付着不純物に関して、工業的には中間加工処理によって除去するプロセスが存在する。スクラップの中間加工処理方法の代表的な例としてギロチン法、シュレッダー法、プレス法が挙げられる^{1.17)}。

ギロチン法は建物解体時に発生する形鋼や鉄筋屑など条鋼類のスクラップを受け入れる鉄

鋼メーカーの炉容に合わせた切断加工であり、加工処理後はヘビースクラップとして流通する。ギロチン法はサイジングが目的であり、トランプエレメントへの対応ではない。

シュレッダー法の目的は破碎による減容化、およびシュレディング後の磁選による Fe の回収にある。シュレディング、磁選を精緻に行うことにより、付着した銅線などのトランプエレメントを除去することが可能である。例えば、エンジン、ギヤ、タイヤ、バッテリーなどを取り外した一次解体後の自動車スクラップ中 Cu 濃度は約 2 mass% であるが、シュレディング後のスクラップ中 Cu 濃度は 0.1-0.2 mass% に低減される^{1.18)}。またスクラップを液体窒素で脆化温度まで冷却し破碎する低温破碎技術も開発され、Cu 濃度を 0.06 mass% 以下に低減することができる^{1.8)}。

プレス法は主に減容の目的で行われ、自動車を例に挙げると、一次解体後の廃車ガラから、さらにワイヤーハーネスやモーターなど有価部品を手選別により除去したものを直方体状にプレスしたものが A プレスであり、プレススクラップとして流通する。A プレス中 Cu 濃度は手選別の徹底具合に依存し、0.3-1.5 mass% となるが^{1.18)}、約 1 mass% 程度と高濃度のものが主体である^{1.19)}。手選別を徹底することにより Cu 濃度を大きく低減できるが、コストが大きいためあまり実施されない。

このように、中間加工処理において老廃スクラップに付着する不純物を分離する技術は向上しているが、Fe に付着している Cu を完全に取り除くことは困難であり、鋼種によっては高度の除去が不要なものもあるため、コストの観点から必要以上の脱 Cu 処理が施されないスクラップも多く存在すると考えられる。

表層不純物として多く存在する錫めっき鋼板のような表面処理鋼板からの Sn の除去に関しては、電気分解法、および表面層の Sn を SnO₂ として剥離、SnS, SnO として蒸発除去する方法が技術として確立している^{1.8)}。しかしながら、電気分解法は電力費の高い国内では実施できず、蒸発除去法も定着には至っていない。合金系不純物も経済的に除去する方法は確立しておらず、電炉により製造された鋼のような Cu 濃度の高いスクラップに関しては上述したように銑鉄などで希釈して対応せざるを得ない状況である。

一方で、鋼中に Cu, Cr, Ni などが少量添加されると、表面に緻密な酸化被膜を形成することが知られている。JIS-G3114 に耐候性鋼の規格が定められており、Cu 濃度は 0.20-0.50 mass% である。この耐候性鋼は塗装が不要であるため、メンテナンスコストが小さく、主に橋梁など構造用に使用されている。2008 年度には約 10 万トンの鋼が受注され、上述の理由から年々使用量が増加している。老廃スクラップ中 Cu 濃度と規格の値がほぼ一致するため、橋梁用の鋼材は老廃スクラップから製造するのが望ましいと考えられる。しかしながら、年間 2400-3000 万トン発生する老廃スクラップ量に対して、橋梁用耐候性鋼の使用量が占める割合

は1%未満であり、発生する老廃スクラップを十分に消費できない^{1,20)}。

1.2 トランプエレメント処理における過去の研究

以上のように、Cu, Sn が付着した老廃スクラップをシュレディング、磁選により Fe を回収する方法が、工業的に成り立つ除去方法として確立している少ない例である。しかし、この方法では付着した Cu, Sn を完全には除去できない。したがって、これまでに多くの脱 Cu, 脱 Sn に関する研究がなされている。

Table 1.3 にこれまでに研究されている混合不純物(付着、表層不純物)、合金系不純物への対応策とその手法を示した。また、以下に過去のトランプエレメント対策に関する研究をまとめた。

Table 1.3 Countermeasures against adverse effects of tramp elements.

	Countermeasure	Method
Mixing impurity	Removal	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dissolution into liquidus bath ▪ Evaporative removal as gaseous compound
Alloying impurity	Removal	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Evaporative removal ▪ Sulfurization removal ▪ Penetration into sintered body ▪ Utilization of Immiscibility
	Prevention of crack or hot shortness	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Performing hot rolling in proper conditions ▪ Addition of alloy element ▪ Shot peening
	Effective utilization	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Development of sintered material

1.2.1 混合不純物の除去

Cu, Sn が混合物として混入している場合、これらの純度は高く、化学的に活性な状態である。したがって不純物そのものの物性を利用した脱 Cu 方法が適用できる。

(1) アンモニア水溶液への Cu の選択溶解

Cu は過剰の NH_3 水溶液に対し錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を形成し、溶解する性質が知られている。Majima らはこの Cu のアンモニア侵出法を廃車スクラップ中のモーター屑からの Cu, Fe の分離回収を目的とし、Cu(II)アンミン水溶液による Cu の溶解挙動を調査した。その結果、Cu の選択溶解が可能であることを示し、Cu(I)アンミンを酸化させることで溶解速度の低下を抑止できることを示した^{1.21, 1.22)}。Zhou らは廃車スクラップにおけるモーター、ダイナモ屑に適用した。酸素循環法を適用し、5 h で 80% 以上の脱 Cu 率が得られることを報告した^{1.23, 1.24)}。以上のように NH_3 水溶液を用いることで Cu を選択溶解することができるが、モーター、ダイナモ屑のような Cu が主成分のスクラップへの適用に留まっており、A プレスのような主成分が Fe であるスクラップへの適用には課題が多いと考えられる。

(2) 塩素ガスを用いた Cu の気化除去

Matsumaru らは、塩素-酸素混合ガスを用いて、Fe を酸化して保護膜とし、蒸気圧の高い Cu を塩化物として除去する Cu の選択除去を検討した。結果 Cu 塩化物の蒸発は活発に生じ、Cu が選択除去されることが明らかとなった^{1.25)}。しかしながら、排ガスが有毒であるため完全密閉型の反応容器が必要である。

(3) 低融点金属への Cu の選択溶解

Iwase らは Fe よりも融点の低い液体 Al, Pb, Mg に鉄スクラップを浸漬して、Cu のみを浴中に溶解させる方法を提案した。Cu に関して、溶解能、溶解速度が最も大きい金属は Al であり、約 10 min で 98 % の Cu を除去できることを明らかにした^{1.26-1.28)}。

1.2.2 合金系不純物の処理

老廃スクラップ中に溶解しているトランプ元素は活性が小さいため、1.2.1 項のように純粋な元素にみられる特性を利用した手法は適用できないため、一般的に除去が非常に困難である。したがって特に溶鉄中に合金として溶解した Cu, Sn の除去に関する様々な研究がなされている。

1.2.2.1 溶鉄からの Cu, Sn の除去

(1) Cu, Sn の蒸発除去

Cu, Sn は Fe よりも蒸気圧が高い。この性質を利用することで原理的に Cu, Sn を除去することが可能である。そこで Cu を含む溶鉄からの真空除去が検討されたが、鉄表面での蒸発過程

などで律速し、高真空下においても Cu の除去速度は小さいことが示されている^{1.29)}。そこで、Chen らは実用真空度(100Pa 程度)において溶鉄中共存元素 S, Ni, Cr の、Taguchi らは Si, C の脱 Cu 速度に与える影響を調査した^{1.29-1.31)}。その結果 S, Si, C を添加した場合、Cu の除去速度が大きくなり、Ni, Cr の場合除去速度が低下することが明らかになった。一方で Morales らは溶鉄中 Si, S が Sn の蒸発除去速度を高めることを明らかにした^{1.32)}。また Cu, Sn の蒸発速度を大きくするために、C を含有した溶鉄に弱酸化剤(MgO, SiO₂)を添加し、減圧下の脱炭反応により発生する CO ガスで溶鋼を攪拌することを検討し、Cu, Sn の蒸発除去が促進することが明らかになった^{1.33, 1.34)}。しかしながら工業的に利用できる速度には至っていない。また、Ono らは連続排気の減圧下で NH₃ ガスを溶鋼に吹き付けることにより溶鋼が激しく沸騰する現象を見出し、この現象により蒸発界面積が飛躍的に増加した状態での Cu の蒸発除去が可能であることを示した^{1.35, 1.36)}。Sasabe らは Cu を蒸気圧の高い塩化物として除去する点に着目し、Cu を含む炭素飽和溶鉄に FeCl₂ を添加し、Cu が蒸発除去されることを示した。しかし、塩化物を用いるため反応容器に制限があり、FeCl₂ の反応効率が 0.15% と低く、実用化への課題は多い^{1.37)}。

(2) Cu の硫化除去

Fig. 1.4 に Cu, Fe の 1573 K における酸素-硫黄ポテンシャル図を示す^{1.38)}。図より Cu は Fe よりも酸化しにくい元素であるため、既存の酸化精錬プロセスで Cu を除去することは極めて困難である。しかしながら Cu は Fe に比べて硫化しやすい元素であるため、炭素飽和溶鉄と硫化物フラックスを接触させることにより、溶鉄中に溶解している Cu を硫化物フラックス中に除去する方法が検討された^{1.39-1.42)}。しかしながら、硫化物フラックス中に Fe が FeS として溶解することでフラックスの Cu 吸収能が低下し、また脱 Cu 後の Fe 中に S が 1 mass% 程度溶解するため、処理後の脱硫工程が不可欠であるため、改善が必要である。

(3) 焼結体への溶鉄中 Cu, Sn の選択浸透

Cu, Sn は Fe と比較して表面張力が小さいため、溶鉄表面に偏析しやすい。Ono らは表面に偏析した Cu, Sn を固体表面と接触させることで濡れ、浸透現象により溶鉄中より除去することを試みた^{1.43)}。その結果、CaO・Al₂O₃ および NiO・Al₂O₃ 焼結体を用いた場合に Cu, Sn が除去され、除去率 Cu が最大 20%, Sn が最大 53% であった。また、溶鉄中に S を添加することで焼結体中への浸透が顕著になり、脱 Cu, Sn 効果が向上することが示された。

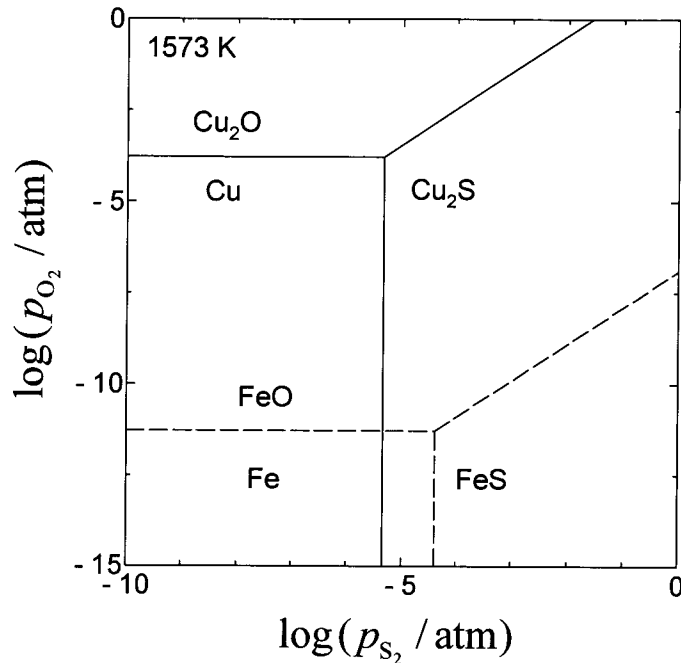


Fig. 1.4 Oxygen and sulfur potential diagram of Fe and Cu at 1573 K.

(4) 2 液相分離を利用した除去

Fe-Cu 2 元系は熔融状態で均一な液相となるが、溶鉄中に B^{1.44}), C^{1.45, 1.46}), P^{1.47}), Si^{1.48}), Co^{1.49}) を添加することにより Fe-Cu 間の親和力に影響をおよぼし、Fe を多く含む Fe-rich 相と Cu を多く含む Cu-rich 相の 2 液相に分離する性質を有することが報告された。この性質を利用すると溶鉄中の Cu を Cu-rich 相に濃縮させることが可能となる。結果として上記 5 元素のうち C, B が特に分離に効果的であり、溶鉄中の Cu を約 5 mass% まで低減可能であることが示された。この方法はモーター、ダイナモ屑のような Cu が主成分のスクラップ、および自動車のシュレッダーダスト (ASR) のメタル相からの Cu 資源の回収には効果的であるが、得られた Fe は Cu 濃度が高いため、Fe 資源としてそのまま再利用することはできない。また、Ono らは Fe-Sn-B-(Cu)系の 2 液相分離について調査しており、Fe-Sn-B 系の相分離は Fe-Cu-B 系よりも分離幅が小さく、Cu-rich 相中に分配除去されやすいことを明らかにした^{1.50)}。

また、Fe と相互溶解度をもたない Ag、Pb を用いて Fe-Ag(Pb)間に Cu を分配除去する試みがなされており^{1.46, 1.51)}、この反応を繰り返すことにより Fe 中 Cu 濃度を十分に低下させることができる。しかしながら、Fe-Ag(Pb)間の Cu 分配比が十分ではなく、Cu の除去に必要な Ag(Pb)量が膨大となるため、実用化が困難である。

1.2.2.2 赤熱脆性の防止

(1) 適正な熱間加工条件の選択

Fig. 1.5 に Cu に起因する熱間割れの機構を示す。Fe は Cu に比べて酸化しやすいため、高温、大気雰囲気では Fe が優先的に酸化され、鋼と酸化物相の間に Cu の濃縮相が生じる。そして鋼中 Cu 濃度が局所的に固溶限を超えると、Cu が析出し、その状態で熱間加工がなされると Cu の液相がオーステナイトの結晶粒界に沿って侵入する。その結果、鋼の表面にきずや割れが生じると考えられる^{1.52)}。また、Sn は Cu の固溶限を低下させるため、割れを助長する性質がある。Shibata らは 1473 K 以上の温度に加熱すると、Cu-Sn 濃化合金が鋼-酸化物相間ではなく酸化物相内に存在する傾向がみられることを見出し、また Si, P を添加することで Cu-Sn 濃化合金の結晶粒界への侵入を抑制することを見出した^{1.53, 1.54)}。

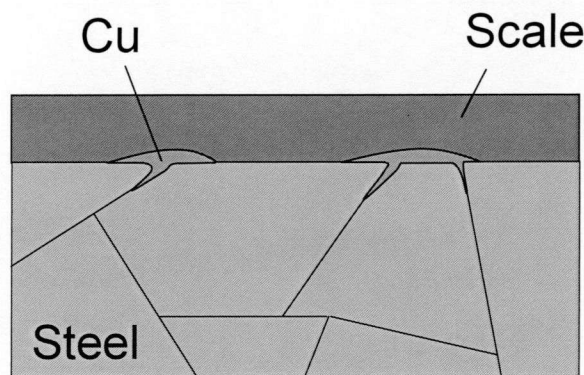


Fig. 1.5 Mechanism of surface cracking by liquid embrittlement of Cu.

(2) 合金元素添加による赤熱脆性の防止

Cu の固溶限を拡大する Ni を添加することで、Cu 起因の熱間割れを抑制する方法が検討された^{1.55-1.57)}。本手法は、熱間割れを抑制することは可能であるが、Ni が高価であるため製造コストが大きくなり、Ni 自体がトランプエレメントである点から、大量使用はできない。

Hamatani らは Ni の添加量を低減するために、磁場駆動プラズマにより表面のみを融解し、溶融部に Ni を添加する方法を検討した^{1.58)}。本手法は熱間割れの生じる鋳片表層にのみ Ni を添加するため、Ni 使用量が大幅に低減可能である。しかしながら、得られた鋳片が切断、溶接などの熱加工された場合の脆化挙動は確認されておらず、実用化に至るまでの課題は多い。

(3) ショットピーニングの利用

Takemura らは、上記の高温加熱による熱間割れの抑制、Ni 添加による熱間割れの防止方法において、酸化物相、鋼界面に激しい凹凸が生じている点に着目した。そして凹凸と赤熱脆性の抑制に相関があると考え、ショットピーニングを鋼表面に施したところ、Cu を含む鋳片の脆性が大幅に改善された^{1.59)}。本手法は新しい技術であり、今後の展開が期待される。

1.2.2.3 鋼中 Cu の有効利用

粉末冶金法において鉄系焼結部品の焼結密度向上のために Cu を約 5 mass% 添加することもある。Kakisawa ら^{1.60)}、Osawa^{1.61)}は、自動車のシュレッダーダストのように高い Cu 濃度かつ再利用不能で埋め立て処分されていたメタル分に着目した。アトマイズ法などにより Fe-Cu 合金を急冷凝固させることで粉末内部に Cu を微細に封じ込め、Cu の液相が生じない低温で強加工成形を施すことにより、最大 15 mass% の Cu 濃度において鋼中 Cu の析出強化、結晶粒微細化効果が得られた。本手法は 1.2.2.1 で述べた Fe-Cu-C 系の 2 液相分離で得られた Cu を約 5 mass% 含む Fe-rich 相にも適用可能と考えられ、特に再利用が困難なシュレッダーダスト中の Fe のリサイクルにおいて有効な手段と考えられるが、現状では基礎検討にとどまっている。

以上のように合金系の Cu, Sn の除去は困難であるため、無害化、有効利用の観点からの研究も同時に進められているのが現状である。したがって、実用化を目標とした新たな切り口での脱 Cu, Sn 方法の提案が必要とされている。

1.3 本研究の目的

鉄はリサイクル性の高い素材であるものの、市中から回収された老廃スクラップはトランプエレメントを含有しているために、老廃スクラップからの高級鋼の製造は難しい。したがって、鉄スクラップは品質要求の低い鋼材の製造に充てられるカスケードリサイクルが行われているのが現状である。そしてトランプエレメント濃度が管理値を超えた場合、銑鉄などのバージンメタルで希釈して使用される。このようなリサイクルが繰り返された場合、トランプエレメントが徐々に蓄積して、将来的にはリサイクル困難な鉄スクラップが大量に発生すると予想される。したがって鉄資源の完全な循環利用のためには、トランプエレメントの除去技術の確立が必要である。そこで本研究では、老廃スクラップ中からのトランプエレメントの除去に着目した。トランプエレメントが鉄鋼中から除去されれば、鉄スクラップを選別することなく使用し、幅広い用途の鋼材が製造できるようになるため、その意義は大

きい。

Fe 中からの Cu, Si の酸化除去を例とした原理図を Fig. 1.6(a), (b) に示す。ここで溶鉄中 Si, Cu を酸化するためには、酸素分圧がそれぞれ 10^{-16} atm, $10^{-2.5}$ atm 以上必要である。Fig. 1.6(a) に示すように、溶鉄の酸化精錬において、酸素分圧の上限は 10^{-9} atm 程度と低いため、Si は酸化除去されるが、Cu は除去されない。しかしながら、Fig. 1.6(b) に示すように、媒介相を用いて Fe-A(媒介相), A-ガス界面の間に酸素分圧差を設けることができれば、Fe 中から媒介相 A 中に分配された Cu を酸化し、系から除去することが可能になる。その際、Fe 相の酸素分圧は低いため、Fe は酸化されない。本手法により、酸素分圧を上げることで酸化精錬能を高め、不純物の除去限界を低減する新たな精錬法が考えられる。本研究ではその可能性について検討するため、2 液相間の不純物分配反応と不純物の除去反応を組み合わせたトランプ元素の除去を検討した。

本研究では、媒介相として溶鉄と相互溶解度が小さく酸化雰囲気で安定な Ag を使用する。Ag を用いることにより、高酸素ポテンシャルでの処理が可能であり、Ag 相に分配された溶質元素の酸化除去が可能となる。なお、この原理による硫化除去も可能である。本論文では、この原理を用いて、トランプ元素の中でも特に対策が急がれる Cu, Sn の除去を行った。

一方で、溶鉄中 Cu の活量係数を大きくすることにより、ある酸素、硫黄ポテンシャルにおいて熱力学的に計算される溶鉄中 Cu 濃度の低減限界値が低下し、Fe-Ag 間の Cu 分配反応における駆動力が大きくなる。1.2.2.1 で述べたように、Fe-Cu-M 系の 2 液相分離において相分離幅の大きい第 3 元素は C がよく知られているが、B も有効であることが明らかになっている。したがって、Fe 中 Cu の分離に与える B の熱力学的影響に関する知見は重要である。

本研究では、まず、Fe-Cu-B 系の 2 液相分離、および Fe-B, Ag 間の Cu 分配比について熱力学的に調査し、Fe 中 Cu の分離効果を C と比較する。次に Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu, Sn の酸化除去、および Cu の硫化除去を検討する。また、酸化物、硫化物フラックスを用いた Cu の高度除去を試みる。一連の研究を通じて媒介相を用いた溶鉄中不純物元素の強酸化、強硫化精錬法について検討する。

1.4 本論文の構成

本論文は以下の 7 章より構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景として老廃スクラップのリサイクルの重要性およびリサイクルを阻害するトランプ元素について述べ、工業的な対処方法、および既往の研究を総括した。

第 2 章では、C と同様に溶鉄中 Cu の分離を促進する B に着目し、Fe-Cu-B 系の 2 液相分離

挙動、Fe-B, Ag 間の Cu 分配挙動に与える B の熱力学的影響について調査する。

第 3, 4 章は、溶鉄と相互溶解度をもたない Ag 相を介した溶鉄中 Cu, Sn の酸化除去方法について検討し、得られた知見について述べる。

第 3 章では、Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去について調査する。また、Fe 中 Cu 濃度の低減限界を算出するために、Cu₂O の活量、Fe 中 Cu の活量係数、Fe-Ag 間の Cu 分配比の測定および分配反応の挙動の調査を行う。

第 4 章では、第 3 章で得られた Cu の酸化除去方法を、同様にトランプエレメントで鋼材の性質に悪影響を及ぼす Sn に適用し、Ag 相を介した溶鉄中 Sn の酸化除去することを検討する。また、Fe 中 Sn 濃度の低減限界を把握するために、Fe 中 Sn の活量係数、Fe-Ag 間の Sn 分配比を測定する。

第 5, 6 章は、第 3, 4 章における不純物の除去方法に対し、Cu を吸収するフラックスを用いて溶鉄中 Cu 濃度を高度に低減する方法について検討し、得られた知見について述べる。

第 5 章では、Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu を B₂O₃ 系フラックス中に酸化除去する方法を 1523 K において検討する。熱力学的に評価するために B₂O₃ 系フラックス中 Cu₂O の活量係数を測定し、フラックス-Fe 間の Cu 分配比の計算を行う。また、Ag 相中の溶質元素の挙動を調査し、酸化脱 Cu のメカニズムについて考察を加える。

第 6 章では、フラックスとして Na₂S 系の硫化物を用い、Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の硫化除去を 1473 K において試みる。また、Fe-フラックス間の Cu 分配比を見積もるため、Ag-フラックス間の Cu 分配比を調査する。

最後に、第 7 章として本研究の内容を総括した。

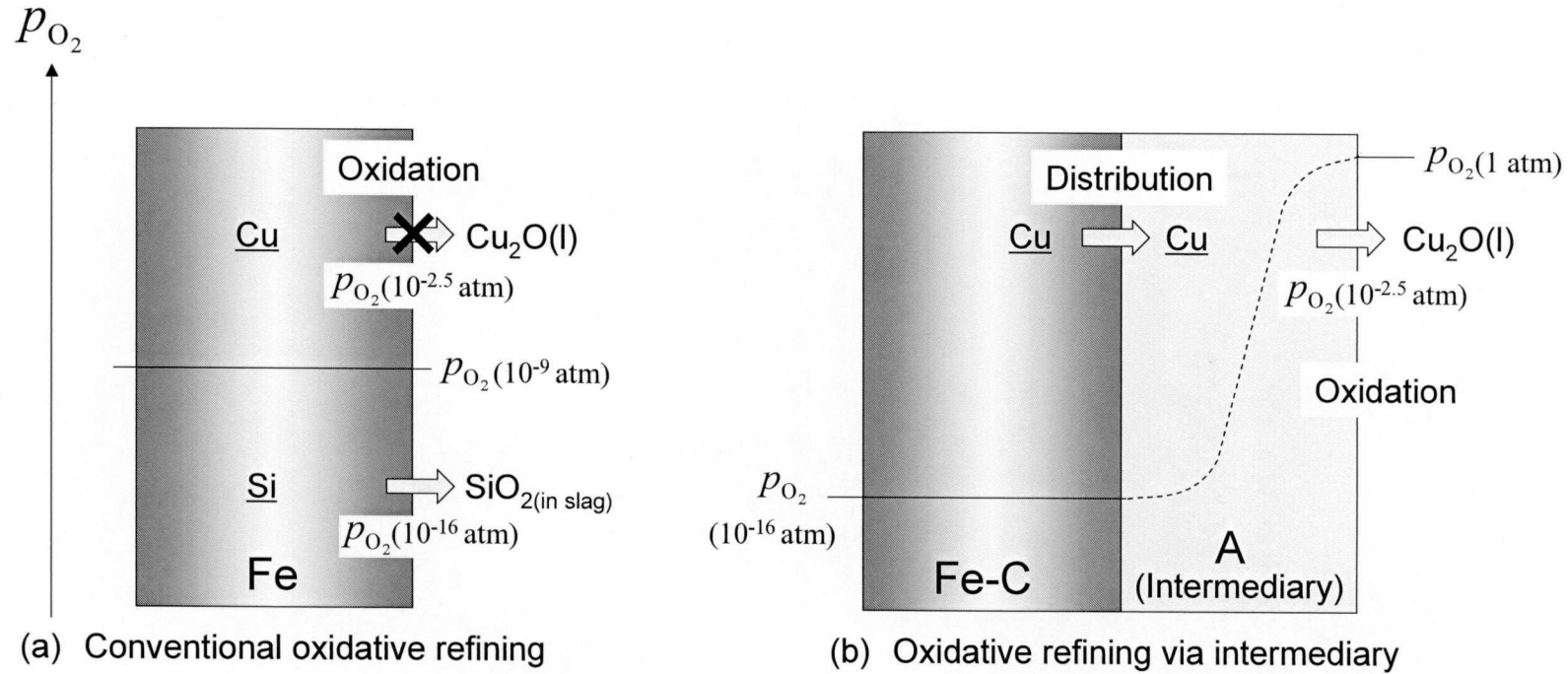


Fig. 1.6 Principle of oxidative refining via intermediary phase proposed in this study.

参考文献

- 1.1) The Japan Ferrous Raw Materials Association: Annual Report of Iron Source, The Japan Ferrous Raw Materials Association, Tokyo, **22**(2011), 4, 14, 30.
- 1.2) H. Yamauchi, M. Miwa and H. Kobayashi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn. (Ferrum)*, **4**(1999), 378.
- 1.3) 環境省ホームページ, 循環型社会へ挑戦:
(<http://www.env.go.jp/recycle/circul/pamph/index.html>, 2011.11.13)
- 1.4) I. Daigo, D. Fujimaki, Y. Matsuno and Y. Adachi: *Tetsu-to-Hagané*, **91**(2005), 171.
- 1.5) Y. Igarashi, E. Kakiuchi, I. Daigo, Y. Matsuno and Y. Adachi: *Tetsu-to-Hagané*, **93**(2007), 782.
- 1.6) Y. Matsuno: *Journal of MMIJ*, **123**(2007), 845.
- 1.7) T. Nakamura, E. Kasai and Y. Waseda: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn. (Ferrum)*, **5**(2000), 512.
- 1.8) Y. Mizukami: *Journal of the SICE*, **36**(1997), 691.
- 1.9) K. Takadera, N. Matuura and T. Kirino: *Tetsu-to-Hagané*, **29**(1943), 176.
- 1.10) M. Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **38**(1952), 710.
- 1.11) S. Sasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **40**(1954), 499.
- 1.12) E. Asano and A. Suseki: *Tetsu-to-Hagané*, **45**(1959), 27.
- 1.13) C. Nagasaki, H. Uchino, K. Shibata, K. Asakura and M. Hatano: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 322.
- 1.14) 日本鉄鋼協会編: 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, 高温プロセス部会, 循環性元素分離研究会 (1996).
- 1.15) H. Katayama and Y. Mizukami: *Materia Japan*, **35**(1996), 1283.
- 1.16) D. Fujimaki, Y. Igarashi, I. Daigo, Y. Matsuno and Y. Adachi: *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), 401.
- 1.17) 経済産業省ホームページ:
(http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/pdf/model15-4_1.pdf, 2011. 11. 13)
- 1.18) Y. Adachi: *JRCM NEWS*, (2003), No.200, 1.
- 1.19) 経済産業省ホームページ:
(http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/pdf/model15-4_3.pdf, 2011. 11. 13)
- 1.20) 社団法人 日本橋梁建設協会: 耐候性鋼橋梁実績資料集第 15 版, 無塗装部会, (2010).
(http://www.jasbc.or.jp/technique/files/jisseki08_001.pdf, 2011.11.13)
- 1.21) H. Majima, S. Nigo, T. Hirato, Y. Awakura and M. Iwai: *Shigen-to-Sozai*, **109**(1993), 191.
- 1.22) S. Nigo, H. Majima, T. Hirato, Y. Awakura and M. Iwai: *Shigen-to-Sozai*, **109**(1993), 337.
- 1.23) K. Zhou, K. Shinme and M. Anezaki: *Shigen-to-Sozai*, **111**(1995), 49.

- 1.24) K. Zhou, K. Shinme and M. Anezaki: *Shigen-to-Sozai*, **111**(1995), 55.
- 1.25) K. Matsumaru, M. Susa and K. Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **82**(1996), 799.
- 1.26) M. Iwase and K. Tokinori: *steel research*, **62**(1991), 235.
- 1.27) M. Iwase, K. Tokinori and H. Ohshita: *Iron Steelmaker*, **20**(1993), 61.
- 1.28) M. Iwase and H. Ohshita: *steel research*, **65**(1994), 362.
- 1.29) X. Chen, N. Tominaga, K. Nakajima and K. Mori: *CAMP-ISIJ*, **6**(1993), 1088.
- 1.30) X. Chen, N. Ito, K. Nakajima and K. Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **81**(1995), 959.
- 1.31) K. Taguchi, H. Ono-Nakazato and T. Usui: *Resources Processing*, **51**(2004), 158.
- 1.32) R. Morales D. and N. Sano: *Ironmaking and Steelmaking*, **9**(1982), 64.
- 1.33) T. Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **86**(2000), 741
- 1.34) T. Nishi, S. Fukagawa, K. Shinme and T. Matsuo: *ISIJ Int.*, **39**(1999), 905.
- 1.35) T. Hidani, K. Takemura, R. O. Suzuki and K. Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82**(1996), 135.
- 1.36) K. Ono, E. Ichise, R. O. Suzuki and M. Iwase and T. Hidani: *steel research*, **66**(1995), 372.
- 1.37) M. Sasabe, E. Harada and S. Yamashita: *Tetsu-to-Hagané*, **82**(1996), 129.
- 1.38) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 10, 11.
- 1.39) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 504.
- 1.40) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 644.
- 1.41) R. Shimpo, Y. Fukaya, T. Ishikawa and O. Ogawa: *Metall. Mater. Trans. B*, **28B**(1997), 1029.
- 1.42) T. Imai and N. Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 640.
- 1.43) H. Ono, K. Taguchi, Y. Sorata and T. Usui: *Journal of JSEM*, **10**(2010), 290.
- 1.44) K. Taguchi, H. Ono-Nakazato, T. Usui: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 29.
- 1.45) K. Yamaguchi and Y. Takeda: *Shigen-to-Sozai*, **113**(1997), 1110.
- 1.46) K. Marukawa, T. Tanaka and S. Hara: *Eng. Mater.*, **48**(2000), 62.
- 1.47) K. Yamaguchi, T. Ohara, S. Ueda and Y. Takeda: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 1864.
- 1.48) C. N. Esimai: *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **16**(1987), 267.
- 1.49) A. Munitz: *Journal of Materials Science*, **30**(1995), 2901.
- 1.50) H. Ono-Nakazato, K. Taguchi, D. Kawauchi and T. Usui: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 864.
- 1.51) P. J. Koros and J. Chipman: *Trans. AIME*, **206**(1956), 1102.
- 1.52) T. Kajitani, M. Wakoh, N. Tokumitsu, S. Ogibayashi and S. Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **81**(1995), 185.
- 1.53) K. Shibata, K. Kunishige and M. Hatano: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn. (Ferrum)*, **7**(2002), 252.

- 1.54) K. Shibata, S. J. Seo, M. Kaga, H. Uchino, A. Sasanuma, K. Asakura and C. Nagasaki: *Mater. Trans.*, **43**(2002), 292.
- 1.55) S. Akamatsu, K. Koyama and O. Akisue: *CAMP-ISIJ*, **7**(1994), 1712.
- 1.56) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: *ISIJ Int.*, **37**(1997), 217.
- 1.57) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: *ISIJ Int.*, **37**(1997), 224.
- 1.58) H. Hamatani, K. Yamamoto, S. Takeuchi, K. Umetsu, T. Toh, J. Tanaka: *Preprints of the National Meeting of JWS*, **83**(2008), 426.
- 1.59) A. Takemura, K. Kunishige, S. Okaguchi and K. Fujiwara: *Tetsu-to-Hagané*, **95**(2009), 369.
- 1.60) H. Kakisawa, K. Minagawa, M. Otaguchi and K. Halada: *Mater. Trans.*, **43**(2002), 864.
- 1.61) Y. Osawa: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn. (Ferrum)*, **7**(2002), 261.

第 2 章 Fe-Cu-B(-Ag)系の 2 液相分離

2.1 緒言

本研究では、鉄鋼中トランプ元素の Cu, Sn に対して Ag 相を媒介とした除去を検討するが、効果的に除去するために、第 3 元素を添加することによって Fe 中 Cu の分離を促進する必要がある。本章では、Fe 中 Cu の分離効果をもつ B に着目し、Fe-Cu-B(-Ag)系の 2 液相分離現象について調査した。

Fe-Cu₂ 元系は均一液相である。そこに C^{2.1, 2.2)}, Si^{2.3)}, P^{2.4)}などを加えることで、Fe-rich 相、Cu-rich 相に分離することが報告されている。Taguchi らは過去に Fe-Cu-B 系の 2 液相分離^{2.5)}について調べ、B が C と同様に 2 液相の分離幅が大きいことを明らかにし、それを利用した Fe-Cu 合金からの Fe, Cu の回収について報告している^{2.6)}。しかしながら低 B 濃度領域での実験結果が不足しており、2 液相分離が起こる B 濃度など、2 液相分離現象を考察するために必要なデータが十分ではない。本章では、B の Fe 中 Cu の活量係数に与える影響について詳細に調査するため、1873 K、低 B 濃度範囲での Fe-Cu-B 系相分離の平衡関係を調べた。本研究では、Fe-Cu-B 系の熱力学諸量の解析のために Wagner^{2.7)}の Taylor 級数展開式と Darken^{2.8, 2.9)}の 2 乗形式を用いた。過去に Wagner と Darken の式を用いた熱力学量の算出は Miki^{2.10, 2.11)}らによってなされている。Miki らはこれらの式を係数比較し、Redlich-Kister 型多項式を用いることにより、多成分系に適用できる熱力学諸量を算出している。本章では、Fe-Cu-B 系において、Cu の活量係数に関する 1, 2 次の相互作用係数に 3 つの未知数があることに着目し、これら未知数に数値を与えるために Darken の 2 乗形式との係数比較を行い、Cu の活量係数に関する 1, 2 次の相互作用係数を算出した。また、B 添加による Fe-Cu 系の 2 相分離後の組成を決定するために、Fe-B, Cu の擬 2 元系の正則溶液近似を用いた解析を行った。

一方、Fe と相互溶解度の小さい Ag, Pb を用いて Fe 中 Cu を Ag, Pb 中に分配除去する方法が検討され、Fe 中に C を溶解させることで Fe-Ag 間の Cu 分配比が上昇し、Cu を効率的に除去できることが示された^{2.2, 2.12)}。

本章では 1873, 1523 K において Fe 中 B 濃度が Fe-Ag 間の Cu 分配比に与える影響を調査した。またこの実験から Fe-Cu-B 系の平衡実験で得られた Fe 中 Cu におよぼす B の相互作用係数に修正を加えた。

2.2 実験方法

実験にはムライト製反応管(外径 60 mm, 内径 52 mm, 長さ 1000 mm)を使用したガス雰囲気制御ができる電気抵抗炉を用いた。

2.2.1 Fe-Cu-B 系 2 液相分離

電解鉄, 試薬 B(純度 99.8 %)をアルミナるつぼ(外径 38 mm, 深さ 45 mm, 容量 30 cm³)に入れ、高周波誘導炉を用いて Ar-H₂ 雰囲気中で試料を熔融し、あらかじめ Fe-1 mass%B 合金を作製した。

Fe-Cu-B 系平衡実験は、あらかじめ作製した Fe-B 合金と電解鉄をあわせて 10 g と、試薬 Cu(純度 99.0 %) 10 g をそれぞれ秤量し、アルミナるつぼ(外径 15 mm, 内径 12 mm, 深さ 100 mm)に入れた。このアルミナるつぼを、黒鉛るつぼ(外径 42 mm, 内径 34 mm, 深さ 125 mm)に入れ、1873 K, Ar(99.99 %)の炉に装入し、5 h 以上保持し、試料を平衡させた。保持後、炉から取り出し、氷水で急冷した。得られた試料は縦方向に切断し、上部の Fe-rich 相中 B, Cu 濃度、下部の Cu-rich 相中 B, Fe 濃度を、ICP 発光分光分析装置を用いて分析を行った。

2.2.2 Fe-Cu-B-Ag 系 2 液相分離

予め作製した Fe-5.0 mass%B 合金と電解鉄をあわせて約 10 g と試薬 Ag 約 20 g, 試薬 Cu 約 1 g を秤量し、アルミナるつぼ(外径 15 mm, 内径 12 mm, 深さ 100 mm)に入れた。B 濃度は Fe-5.0 mass%B 合金と電解鉄の質量比により変化させた。そのアルミナるつぼを黒鉛るつぼに入れ、1873 K または 1523 K, Ar 雰囲気の電気炉内に装入し、5 h 以上保持して平衡させた。平衡後、Fe 相中 B, Cu, Ag 濃度および Ag 相中 B, Cu, Fe 濃度の分析を行った。なお、1523 K における実験では Fe-B 合金が液相になるように Fe 相中 B 濃度を 3 mass%以上とした。また、Fe-B 合金、電解鉄、Ag の質量比一定のもとで Cu を 0.1~1 g の間で変化させて、同様の実験を行った。

2.2.3 化学分析方法

標準溶液の調製

標準 Fe 溶液 市販の原子吸光分析用標準液(1000 $\mu\text{g}-\text{Fe}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1)HNO₃ を 100 cm³ のメスフラスコに 5 cm³ 加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより 0, 0.1, 1, 10, 100 $\mu\text{g}-\text{Fe}/\text{cm}^3$ の標準 Fe 溶液を用意した。

標準 Cu 溶液 市販の原子吸光分析用標準液($1000 \mu\text{g}-\text{Cu}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1) HNO_3 を 100cm^3 のメスフラスコに 5cm^3 加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより 0, 0.01, 0.1, 1, 10, $100 \mu\text{g}-\text{Cu}/\text{cm}^3$ の標準 Cu 溶液を用意した。

標準 B 溶液 市販の原子吸光分析用標準液($1000 \mu\text{g}-\text{B}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1) HNO_3 を 100cm^3 のメスフラスコに 5cm^3 加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより、0, 0.01, 0.1, 1, 10, 20, $100 \mu\text{g}-\text{B}/\text{cm}^3$ の標準 B 溶液を用意した。

標準 Ag 溶液 市販の原子吸光分析用標準液($1000 \mu\text{g}-\text{Ag}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1) HNO_3 を 100cm^3 のメスフラスコに 5cm^3 加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより、0, 0.01, 0.1, 1, 10, $100 \mu\text{g}-\text{Ag}/\text{cm}^3$ の標準 Ag 溶液を用意した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を細かく切断し、それぞれを秤量した後ビーカー(50cm^3)に入れた。
2. (1+1) HNO_3 5cm^3 をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100cm^3 のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めた。

2.3 実験結果

2.3.1 Fe-Cu-B 系 2 液相分離

Table 2.1 に Fe-rich 相、Cu-rich 相の濃度分析結果を示す。これより、Cu-rich 相中 B 濃度は Fe-rich 相中の B 濃度より非常に小さいことが分かる。次に、Fe-rich 相中 Cu 濃度と Cu-rich 相中 Fe 濃度を、Fe-rich 相中 B 濃度に対してプロットし、Taguchi らの結果^{2.5)}とともに Fig. 2.1(a), (b)に示す。これより、本実験結果と Taguchi らの結果に整合性が認められた。そして本実験結果を Fe-Cu-B 3 元系のモル分率で表し、Fig. 2.2 に示す。これより、B の添加量の増加に伴い 2 液相分離の幅が広がることがわかる。

Table 2.1 Experimental results on two liquid phases separation in Fe-Cu-B system at 1873 K.

Run No.	Fe-rich phase		Cu-rich phase	
	[mass%Cu]	[mass%B]	[mass%Fe]	[mass%B]
1	40.9	0.006	34.8	0.001
2	46.5	0.012	39.6	0.007
3	42.2	0.016	39.4	0.007
4	44.7	0.019	28.1	0.004
5	45.4	0.027	31.7	0.007
6	39.8	0.033	30.5	0.006
7	42.1	0.091	41.1	0.058
8	36.5	0.183	23.0	0.038
9	32.0	0.250	25.0	0.029
10	29.5	0.433	17.5	0.019
11	23.9	0.568	14.4	0.016
12	19.6	0.840	12.5	0.023

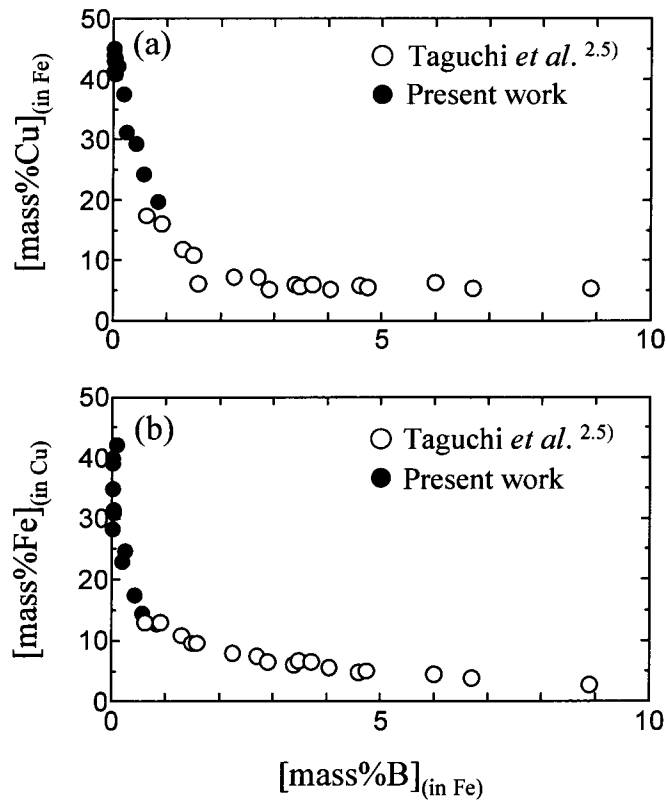


Fig. 2.1 Influence of B content of the Fe on the Cu content of the Fe and on the Fe content of the Cu at 1873 K.

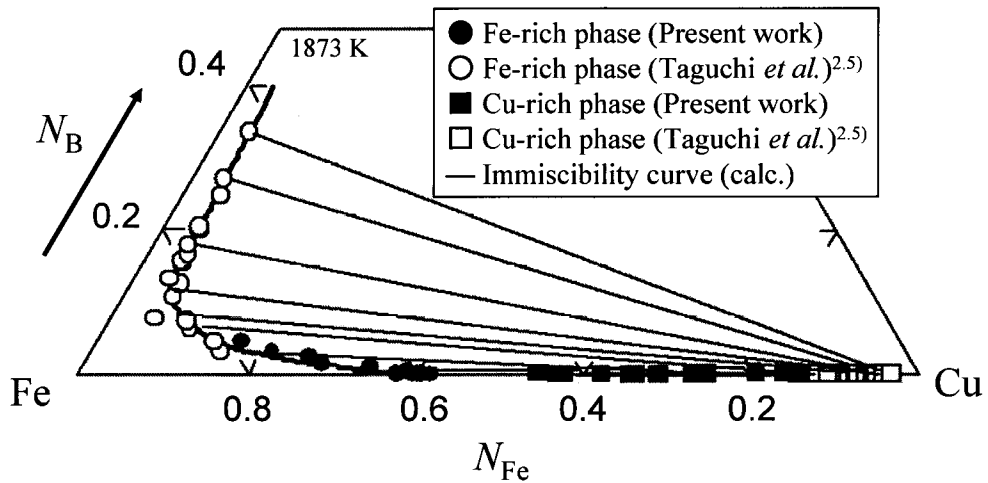


Fig. 2.2 Isothermal section of Fe-Cu-B ternary system at 1873 K.

2.3.2 Fe-Ag 間の Cu 分配比測定

Fe 相中 B, Cu, Ag 濃度および Ag 相中 B, Cu, Fe 濃度の分析結果を Table 2.2 に示す。Ag 相中の B 濃度は、すべての試料において 0.001 mass% 以下であった。Fig. 2.3 に 1523 K において、実験後の Fe 相中 Cu 濃度が 3.16, 3.88 mass% となった試料の断面写真を示す。この系における平衡実験の試料断面は全て Fe 相と Ag 相に 2 液相分離していた。また、1873 K において、 $[\text{mass}\% \text{B}]_{(\text{in Fe})=0}$ のとき $[\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})}=1.78$ で、Fe 相中 B 濃度が増加するにつれて Fe 相中の Cu 濃度は小さくなった。 $[\text{mass}\% \text{B}]_{(\text{in Fe})}=3.96$ のとき $[\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})}=1.00$ となり、それ以上 B 濃度を増加させても Cu 濃度はあまり低下しなかった。

1873 K および 1523 K において、初期 Cu 濃度を 3.2 mass% に固定して、Cu 分配比に及ぼす Fe 相中 B 濃度の影響を調べた。その結果を Fig. 2.4 に示す。ここで、Cu 分配比 L_{Cu} は(2.1)式で表される。

$$L_{\text{Cu}} = [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})} \quad (2.1)$$

Fig. 2.4 より Cu 分配比は Fe 相中 B 濃度の増加とともに大きくなり、また 1523 K における Cu 分配比は 1873 K での実験結果より大きいことがわかる。つぎに Fe 相中 B 濃度を 3 mass% に固定し、Cu 濃度を変化させて、Cu 分配比を調べた。その結果を Fig. 2.5 に示す。Cu 分配比は 6.0 となり、Cu 濃度にかかわらずほぼ一定値を示した。

Table 2.2 Experimental results on Cu distribution between Fe and Ag phases at 1873 and 1523 K.

Run No.	Temperature (K)	Fe phase			Ag phase		
		[mass%B]	[mass%Cu]	[mass%Ag]	[mass%B]	[mass%Cu]	[mass%Fe]
13	1873	-	1.78	0.77	-	3.91	0.44
14		0.98	1.48	0.42	<0.001	4.00	0.41
15		1.91	1.34	0.32	<0.001	4.14	0.31
16		2.86	1.14	0.20	<0.001	4.19	0.19
17		3.96	1.00	0.18	<0.001	4.31	0.31
18		4.72	0.99	0.15	<0.001	4.30	0.58
19		4.82	0.97	0.19	<0.001	4.19	0.51
20	1523	2.97	0.73	0.07	<0.001	4.38	0.09
21		3.16	0.73	0.05	<0.001	4.51	0.14
22		3.88	0.67	0.05	<0.001	4.61	0.06
23		4.51	0.62	0.04	<0.001	4.58	0.11
24		5.14	0.59	0.07	<0.001	4.52	0.11
25		3.17	0.08	0.06	<0.001	0.41	0.07
26		3.17	0.24	0.05	<0.001	1.33	0.09
27		3.21	0.41	0.05	<0.001	2.25	0.10
28		3.30	0.54	0.05	<0.001	3.20	0.10

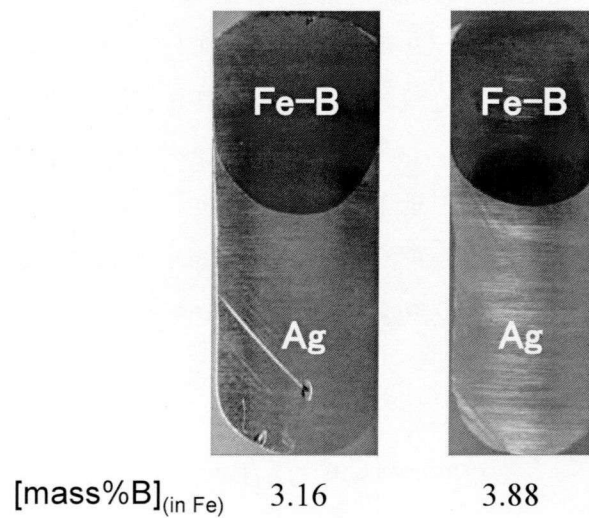


Fig. 2.3 View of liquid immiscibility of the Fe-Cu-B-Ag system at 1523 K.

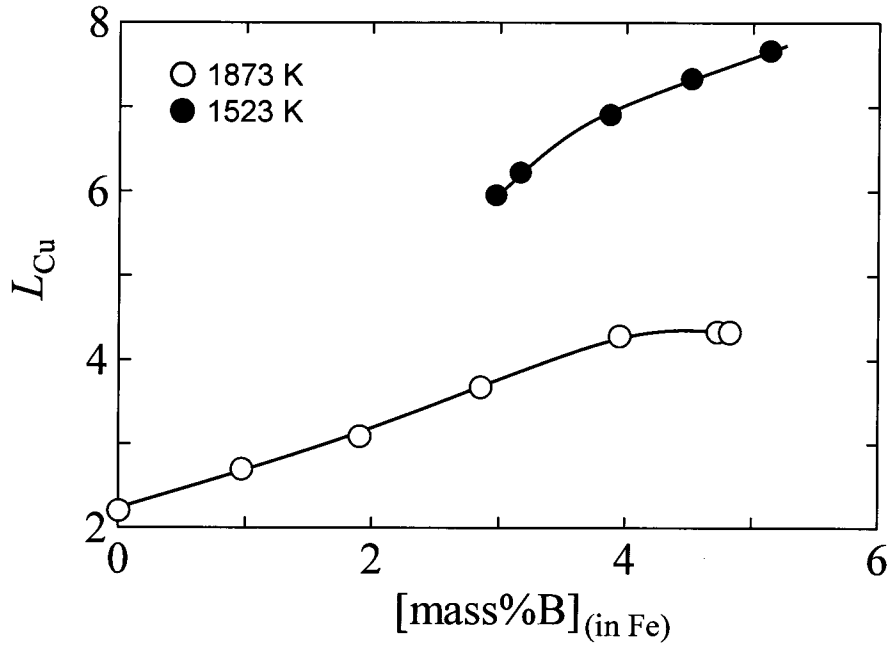


Fig. 2.4 Influence of B content of the Fe on L_{Cu} when the Cu content of the system is fixed to be 3.2 mass%.

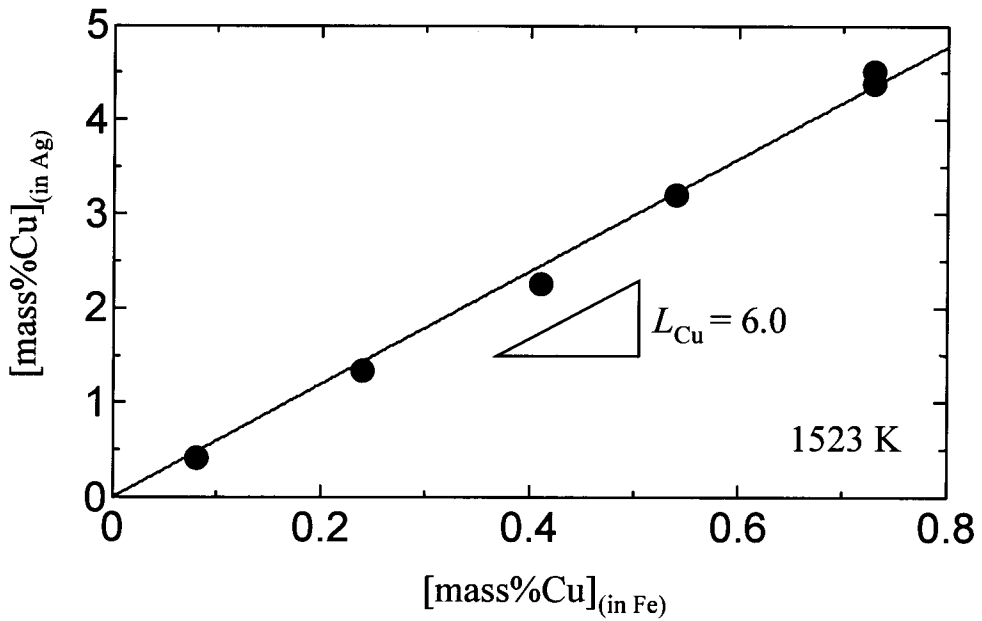


Fig. 2.5 Relationship between the Cu contents of the Fe and the Ag at 1523 K when the B content of the Fe is fixed to be 3 mass%.

2.4 考察

2.4.1 1873 KにおけるFe中Cu, B間の相互作用パラメータの決定

Wagner^{2,7)}のTaylor級数展開式とDarken^{2,8,2,9)}の2乗形式の関係を用いてFe-Cu-B系、Fe-rich相中Cuの活量係数を表すとそれぞれ(2.2), (2.3)式で表される。

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}/\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}^{\circ}) &= \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}} + \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B(in Fe)}} \\ &+ \rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}}^2 + \rho_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B(in Fe)}}^2 + \rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}} N_{\text{Cu(in Fe)}} N_{\text{B(in Fe)}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}/\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}^{\circ}) &= -2\alpha_{\text{Fe-Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}} + (\alpha_{\text{Cu-B}} - \alpha_{\text{Fe-Cu}} - \alpha_{\text{Fe-B}}) N_{\text{B(in Fe)}} \\ &+ \alpha_{\text{Fe-Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}}^2 + \alpha_{\text{Fe-B}} N_{\text{B(in Fe)}}^2 \\ &+ (\alpha_{\text{Fe-Cu}} + \alpha_{\text{Fe-B}} - \alpha_{\text{Cu-B}}) N_{\text{Cu(in Fe)}} N_{\text{B(in Fe)}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで $N_{i(\text{in } j)}$ は j 中 i 成分のモル分率である。 ε_i^j , ρ_i^j はそれぞれFe中 i 成分に対する j 成分の1,2次の相互作用母係数であり、 $\rho_i^{i,j}$ は i 成分に対する i, j 成分の2次の相互作用母係数である。 $\gamma_{i(\text{in } j)}$ は j 中 i 成分の活量係数であり、 $\gamma_{i(\text{in } j)}^{\circ}$ は無限希薄溶液における活量係数である。また、 α_{i-j} は $i-j$ 二元系溶体の、等温等圧での熱力学的性質を示す値である。ここで未知数 $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}}$, $\rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}}$ に着目すると(2.2), (2.3)式を係数比較して(2.4)式の関係が得られる。

$$\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} = \alpha_{\text{Cu-B}} - \alpha_{\text{Fe-Cu}} - \alpha_{\text{Fe-B}} = -\rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}} \quad (2.4)$$

(2.4)式を考慮すると(2.2)式は(2.5)式で書き直される。

$$\begin{aligned} \{\ln(\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}/\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}^{\circ}) - \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}} - \rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}}^2\} / N_{\text{B(in Fe)}}^2 \\ = \{(1 - N_{\text{Cu(in Fe)}}) / N_{\text{B(in Fe)}}\} \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} + \rho_{\text{Cu}}^{\text{B}} \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで、 $\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}^{\circ}$ (=8.58)^{2.13)}、 $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$ (=−6.74)^{2.14)}、 $\rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$ (=9.9)^{2.14)}は定数である。Cuの活量係数 $\gamma_{\text{Cu(in Fe)}}$ は、Cu-rich相中のB濃度が無視できるほど小さいことから、Cu-rich相のFe, Cu組成を、1873 KでのFe-Cu二元系の活量曲線^{2.15)}を参照することで求められる。(2.5)式の左辺を $(1 - N_{\text{Cu(in Fe)}}) / N_{\text{B(in Fe)}}$ に対して $0.014 < N_{\text{B(in Fe)}}$ の範囲でプロットし、Fig. 2.6に示す。 $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ と $\rho_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ の値がFig. 2.6の回帰直線の傾きと切片から求められる。決定された値は以下の通りである。

$$\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} = -\rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}} = 12.1(\pm 0.6), \rho_{\text{Cu}}^{\text{B}} = -18.9(\pm 11.0) \quad (2.6)$$

$$(0.014 < N_{\text{B(in Fe)}} < 0.34)$$

これらの値を相互作用助係数に変換すると、 e_{Cu}^{B} と r_{Cu}^{B} が以下のように定められる。

$$e_{\text{Cu}}^{\text{B}} = 0.254(\pm 0.014), r_{\text{Cu}}^{\text{B}} = -0.032(\pm 0.014) \quad (2.7)$$

$$(0.25 < [\text{mass}\% \text{B}]_{\text{(in Fe)}} < 8.9)$$

これらの値は本研究と Taguchi らの実験結果^{2.5)}を用いて算出しており、より広い濃度範囲で適用できるように修正された。

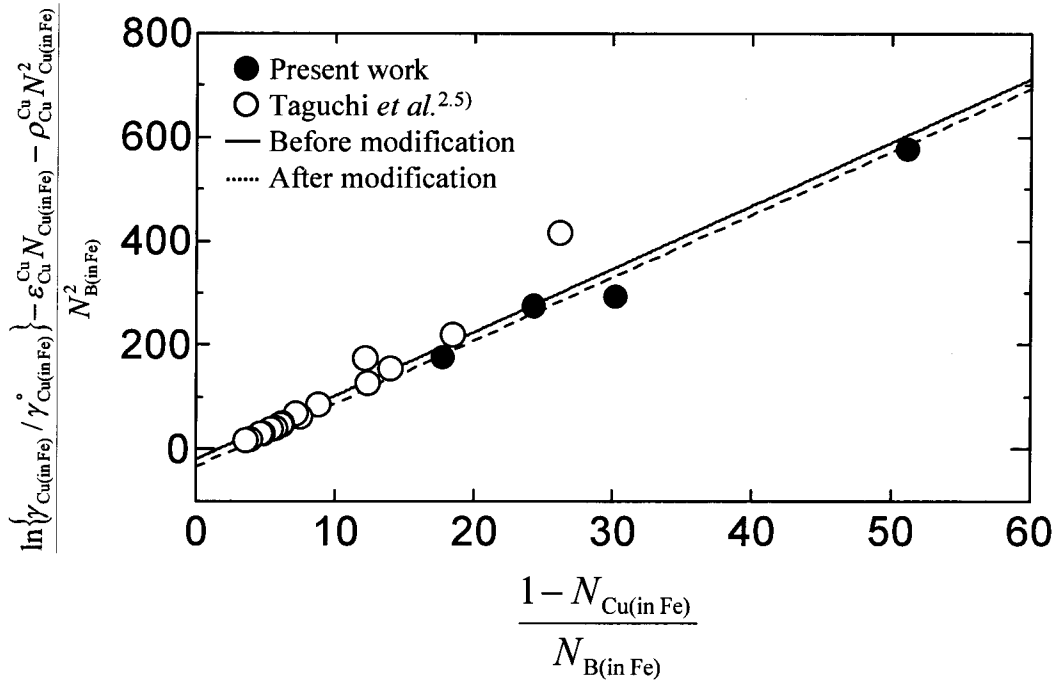


Fig. 2.6 Dependence of the left hand side of Eq.(2.5) on $(1 - N_{\text{Cu(in Fe)}})/N_{\text{B(in Fe)}}$ at 1873 K.

2.4.2 Fe-Cu-B-Ag 系 2 相分離実験結果を用いた Fe 中 Cu, B 間の 2 次の相互作用係数の修正

2.4.1 項では 1873 K において Fe 中 Cu に対する B の 1, 2 次の相互作用係数を求めたが、(2.6) 式で示した 2 次の相互作用母係数 $\rho_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ の誤差が大きい。そこで、 $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ と $\rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}}$ の値は正しいと仮定し、Fe-Cu-B-Ag 系の 2 液相の Cu の分配平衡実験結果を用いて Fe 中 Cu, B 間の 2 次の相互作用係数を修正する。Fe 中 Cu の活量係数を表す(2.2)式の各項のうち、文献値と実験結果で表される項を左辺に移項すると次式のように表される。

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{\text{Cu(in Fe)}} / \gamma_{\text{Cu(in Fe)}}^{\circ}) - \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}} - \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B(in Fe)}} - \rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}}^2 - \rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}} N_{\text{Cu(in Fe)}} N_{\text{B(in Fe)}} - \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Ag}} N_{\text{Ag(in Fe)}} \\ = \rho_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B(in Fe)}}^2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

ここで Ag 濃度を含む項は Ag のモル分率が 1×10^{-3} よりも小さく、十分希薄であるとし、無視した。Fig. 2.7 に 1873 K における(2.8)式の左辺と $N_{\text{B(in Fe)}}^2$ の関係を示す。原点を通る回帰直線の傾きから Fe 中 Cu に対する B の 2 次の相互作用母係数 $\rho_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ が $-33.3(\pm 3.1)$ と算出された。同様に Fe 中 Cu に対する B の 2 次の相互作用助係数 r_{Cu}^{B} は $-0.0497(\pm 0.0042)$ と算出された。切

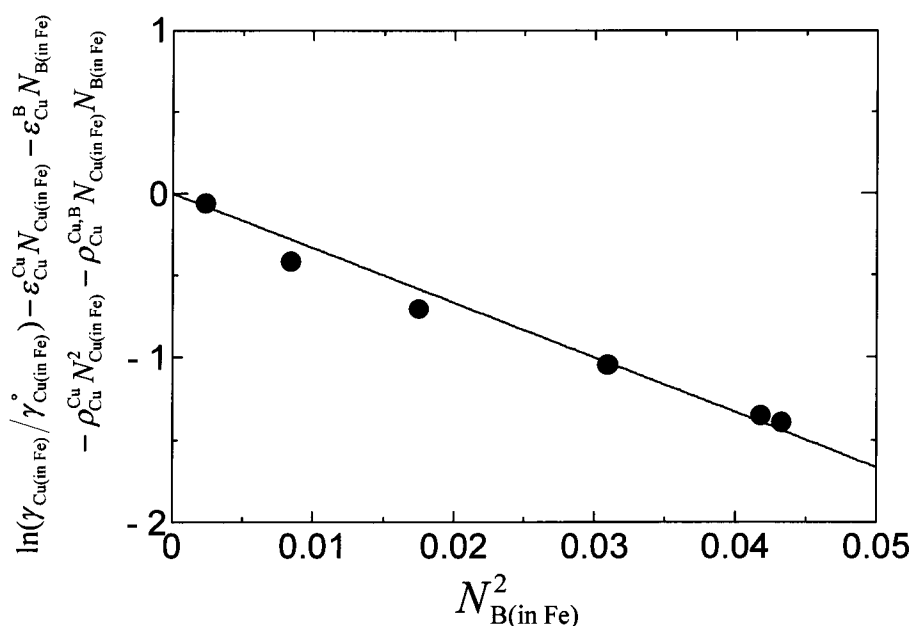


Fig. 2.7 Dependence of the left hand side of Eq.(2.8) on $N_{\text{B(in Fe)}}^2$ at 1873 K.

片に修正された $\rho_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ の値、傾きを $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ とした直線を Fig. 2.6 に示す。図より修正された値も Fe-Cu-B 系の実験結果を良く表していることがわかる。

2.4.3 1523 K における Fe 中 Cu, B 間の相互作用パラメータの決定

Fe-Ag 間の Cu 分配は(2.9)式で表される。平衡状態では、Fe, Ag 各相における Cu の部分モルギブズ自由エネルギーが等しく、各相の Cu の活量を、同じ基準にとると活量が等しくなる。活量は活量係数とモル分率で表されるため、(2.10)式、(2.11)式が成り立つ。ここで Ag 中 Cu 濃度は希薄溶液を仮定し、無限希薄における活量係数を用いた。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Fe})} = \underline{\text{Cu}}_{(\text{in Ag})} \quad (2.9)$$

$$a_{\text{Cu}(\text{in Fe})} = a_{\text{Cu}(\text{in Ag})} \quad (2.10)$$

$$\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe})} N_{\text{Cu}(\text{in Fe})} = \gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^{\circ} N_{\text{Cu}(\text{in Ag})} \quad (2.11)$$

ここで $a_{\text{Cu}(\text{in Fe})}$, $a_{\text{Cu}(\text{in Ag})}$ は純物質液体基準の活量を表す。Fe 中 Cu の活量係数を 1 次の相互作用母係数を用いて表すと(2.12)式のように表される。ここで Fe 中 Ag 濃度は非常に小さいため、Ag 濃度の項は無視できると仮定した。

$$\ln(\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe})} / \gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe})}^{\circ}) = \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu}(\text{in Fe})} + \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B}(\text{in Fe})} \quad (2.12)$$

(2.11)式を(2.12)式に代入することで Fe-Ag 間のモル分率表示の Cu 分配比は(2.13)式で表される。

$$\begin{aligned} \ln(N_{\text{Cu}(\text{in Ag})} / N_{\text{Cu}(\text{in Fe})}) &= \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu}(\text{in Fe})} + \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B}(\text{in Fe})} \\ &+ \ln \gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe})}^{\circ} - \ln \gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^{\circ} \end{aligned} \quad (2.13)$$

$N_{\text{B}(\text{in Fe})}$ が一定のとき、定数項を(2.14)式のようにまとめて C_1 とし、(2.13)式を変形すると (2.15)式が成り立つ。

$$C_1 = \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B}(\text{in Fe})} + \ln \gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe})}^{\circ} - \ln \gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^{\circ} = \text{const.} \quad (2.14)$$

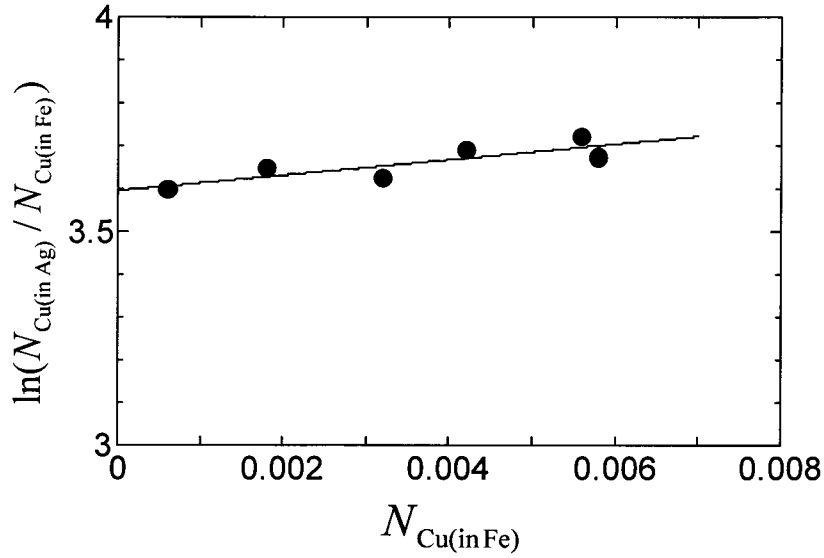


Fig. 2.8 Dependence of the left hand side of Eq.(2.15) on $N_{\text{Cu(in Fe)}}$ at 1523 K.

$$\ln(N_{\text{Cu(in Ag)}} / N_{\text{Cu(in Fe)}}) = \epsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}} + C_1 \quad (2.15)$$

Fig. 2.8 に 1523 K における $N_{\text{Cu(in Fe)}}$ と $\ln(N_{\text{Cu(in Ag)}} / N_{\text{Cu(in Fe)}})$ の関係を示す。ここで $N_{\text{B(in Fe)}}$ が $0.14(\pm 0.01)$ の結果を用いた。原点を通る回帰直線の傾きから 1523 K における Fe 中 Cu の 1 次の自己相互作用母係数 $\epsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$ は $18.3(\pm 16.1)$ と算出された。この値は誤差が大きい。

Fe 中 B 濃度の変化を考慮したとき、同様に定数項を(2.17)式のようにまとめて C_2 とし、(2.13) 式を変形すると (2.17) 式が成り立つ。

$$C_2 = \ln \gamma_{\text{Cu(in Fe)}}^\circ - \ln \gamma_{\text{Cu(in Ag)}}^\circ = \text{const.} \quad (2.16)$$

$$\ln(N_{\text{Cu(in Ag)}} / N_{\text{Cu(in Fe)}}) - \epsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}} = \epsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} N_{\text{B(in Fe)}} + C_2 \quad (2.17)$$

(2.17) 式の左辺と $N_{\text{B(in Fe)}}$ の関係を Fig. 2.9 に示す。 $\epsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$ は大きな誤差を含んでいるが、Fe 中 Cu 濃度が十分に小さく、本実験条件における Cu の自己相互作用係数の項が(2.17)式の左辺の値に与える影響は無視できる。 $0.14 < N_{\text{B(in Fe)}} < 0.22$ の濃度範囲におけるプロットの回帰直線の傾きから、 $\epsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ の値は $4.6(\pm 0.7)$ と決定された。この値は 2.4.1 項において、1873 K で決定された

値(=12.1)よりも小さい。これは、1873 K での値は $N_{B(\text{in Fe})} > 0.014$ の結果から算出しており、Taguchi らの結果^{2,5)}から $N_{B(\text{in Fe})} > 0.15$ において 2 次の相互作用係数の影響が無視できなくなる。一方、1523 K の値は $0.14 < N_{B(\text{in Fe})} < 0.22$ と高濃度領域で算出され、1873 K では 2 次の相互作用係数の影響が出る濃度領域であるが 1 次の相互作用係数のみで表している。このため 1873 K の値と大きな差が生じたと考えられる。

また、本研究で算出された Fe 中 Cu に与える B の相互作用係数の値を Table 2.3 にまとめて示した。(2.18)式に(2.11)式から得られる Fe-Ag 間の Cu 分配比の関係を示す。

$$L_{\text{Cu(mol)}} = N_{\text{Cu(in Ag)}} / N_{\text{Cu(in Fe)}} = \gamma_{\text{Cu(in Fe)}} / \gamma_{\text{Cu(in Ag)}} \quad (2.18)$$

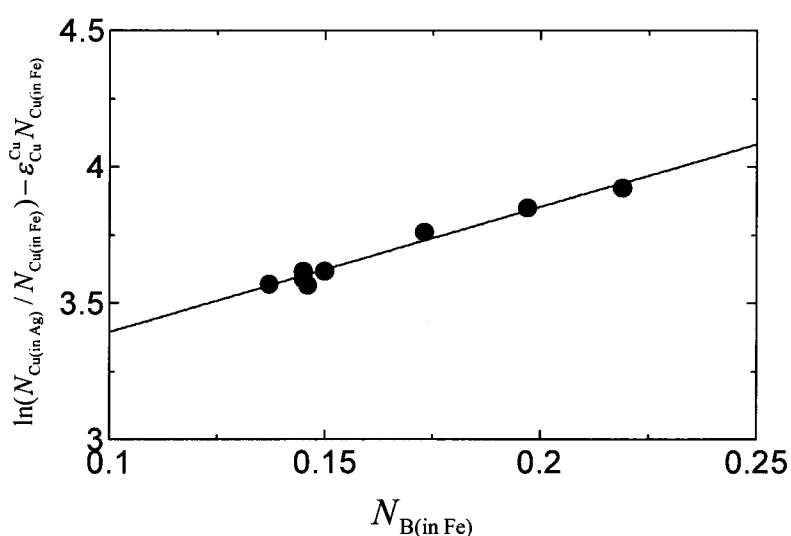


Fig. 2.9 Dependence of the left hand side of Eq.(2.17) on $N_{B(\text{in Fe})}$ at 1523 K.

Table 2.3 Interaction parameters of Fe-Cu-B system determined in this work.

Temperature (K)	Symbol	Value	Composition range
1873	$\epsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}}$	12.1(±0.6)	$0.014 < N_{B(\text{in Fe})} < 0.34$
	$\rho_{\text{Cu}}^{\text{B}}$	-33.3(±3.1)	
	$\rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}}$	12.1(±0.6)	
	e_{Cu}^{B}	0.254(±0.014)	$0.25 < [\text{mass}\%B]_{(\text{in Fe})} < 8.9$
	r_{Cu}^{B}	-0.0497(±0.0042)	
1523	$\epsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}}$	4.6(±0.7)	$0.14 < N_{B(\text{in Fe})} < 0.22$
	e_{Cu}^{B}	0.085(±0.016)	$3.0 < [\text{mass}\%B]_{(\text{in Fe})} < 5.1$

ここで $L_{\text{Cu(mol)}}$ は Fe-Ag 間のモル分率換算の Cu 分配比を示す。(2.18)式に示すように Fe 中 Cu の活量係数を増加させることにより、Fe-Ag 間の Cu 分配比は大きくなる。Table 2.3 より、希薄溶液に対して 1 次の相互作用係数が正の値であることは、溶鉄中 B 濃度が大きくなるほど Cu の活量係数を増加させる性質を有していることを示している。したがって B 濃度が大きいほど、Fe-Ag 間の Cu 分配比が大きくなり、Fig. 2.2-2.4 はその傾向を表している。第 3, 5, 6 章における Ag 相を介した溶鉄中 Cu の除去において、溶鉄中 Cu の活量係数を増加させると Cu 濃度の低減限界値が低下し、Fe-Ag 間の Cu 分配反応の駆動力が大きくなるため、B は C と同様、Cu の除去を促進させる元素である。

2.4.4 Fe-Cu-B 系 2 液相分離における Fe, Cu-rich 相の組成曲線の導出

Fe-Cu-B 系において、Fe, Cu は置換型元素、B は侵入型元素であり、添加した B はほぼ全量が Fe-rich 相中に存在する。ここで置換型元素である Fe, Cu のみに着目した場合の Fe, Cu-rich 相中 Cu のモル分率を(2.19)式で定義する。

$$N'_{\text{Cu(in M)}} = N_{\text{Cu(in M)}} / (N_{\text{Fe(in M)}} + N_{\text{Cu(in M)}}) \quad (\text{M} = \text{Fe, Cu}) \quad (2.19)$$

Fig. 2.10 に縦軸に Fe-rich 相中 B のモル分率、横軸に Fe, Cu-rich 相の $N'_{\text{Cu(in M)}} (M = \text{Fe, Cu})$ をプロットした図を示す。図より Fe-rich 相から B を除くと Fe, Cu-rich 相の組成が $N'_{\text{Cu}} = 0.5$ に対してほぼ対称形であり、Fe 中 B 濃度が増加すると対称形を維持しながら 2 液相分離する傾向を示した。この実験事実より、Fe-Cu-B 系は B を除くと対称溶液と仮定し、2 液相分離後の組成を計算する。

合金が対称溶液とみなせる場合、Fe-Cu 系混合自由エネルギー変化は以下のように表わされる。

$$\Delta G^{\text{mix}} = (1 - N'_{\text{Cu}})N'_{\text{Cu}} A_{\text{Fe-Cu-B}} + RT \left\{ (1 - N'_{\text{Cu}}) \ln(1 - N'_{\text{Cu}}) + N'_{\text{Cu}} \ln N'_{\text{Cu}} \right\} \quad (2.20)$$

ここで $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ は Fe-B, Cu 間の相互作用パラメータで、定温、定圧のもとで、Fe 中 B 濃度に依存する定数である。右辺第 2 項はエントロピー項である。この場合、 ΔG^{mix} は対称の図形となる。

2 液相分離する場合、(2.20)式で表される曲線は ΔG^{mix} を最小にする共通接線を持ち、 $N'_{\text{Cu}} = 0.5$ に対して対称図形であるため、接点と極小値が一致する。よって $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ による相分離後の Fe, Cu-rich 相の組成は ΔG^{mix} の極小値である。(2.20)式を N'_{Cu} で微分し、極小値を求

めるために微分式を0とすると、以下の式が得られる。

$$\frac{d\Delta G^{\text{mix}}}{dN_{\text{Cu}}'} = A_{\text{Fe-Cu-B}}(1-2N_{\text{Cu}}') + RT \ln\left(\frac{N_{\text{Cu}}'}{1-N_{\text{Cu}}'}\right) = 0 \quad (2.21)$$

$A_{\text{Fe-Cu-B}}$ と N_{Cu}' の関係を表す曲線を Fig. 2.11 に示す。各実験点の $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ の値は実験結果の $N_{\text{Cu}}'(\text{in Fe})$ の値を曲線上にプロットして求めた。そしてこの $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ に対して $N_{\text{Cu}}'(\text{in Cu})$ の実験結果をプロットした。Cu-rich 相の実験結果は Fig. 2.11 上の曲線と概ね一致し、このことから Fe-rich 相と Cu-rich 相の Fe, Cu のモル分率比は対称形となっていることが示され、本モデルが適用可能であると考えられる。

Fig. 2.12 に Fe-rich 相中 B のモル分率と $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ の関係を示す。 $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ の値は $N_{\text{B}(\text{in Fe})} < 0.14$ の範囲で単調増加し、その回帰直線の式は(2.22)式で表される。

$$A_{\text{Fe-Cu-B}} = 152000N_{\text{B}(\text{in Fe})} + 31400 \text{ (J/mol)} \quad (N_{\text{B}(\text{in Fe})} < 0.14) \quad (2.22)$$

適用範囲を広げるために2乗の項を加えた式を(2.23)式に示す。

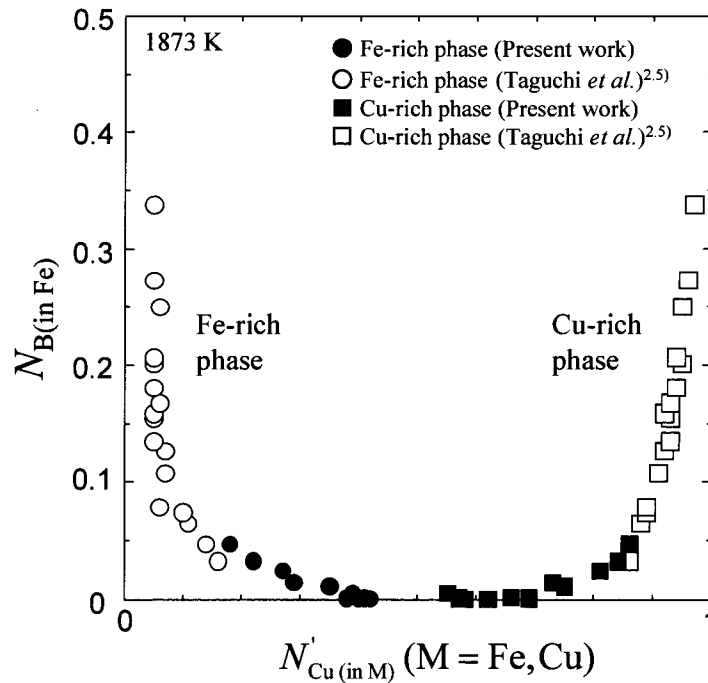


Fig. 2.10 Influence of $N_{\text{B}(\text{in Fe})}$ on the liquid immiscibility of Fe-Cu-B system at 1873 K.

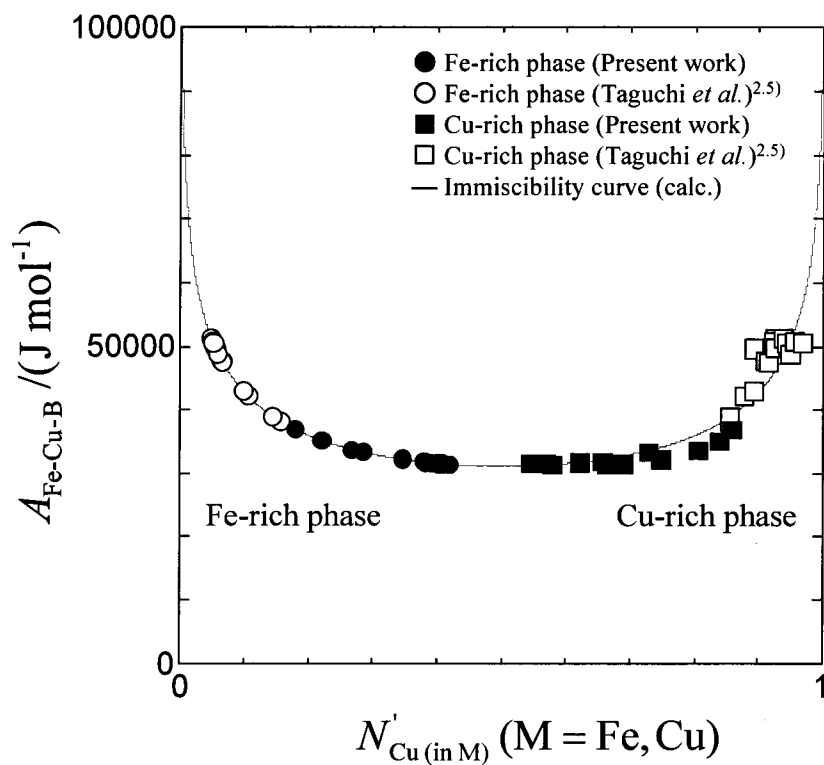


Fig. 2.11 Relationship between $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ and $N'_{\text{Cu(in M)}}$ in Fe-rich and Cu-rich phases at 1873 K.

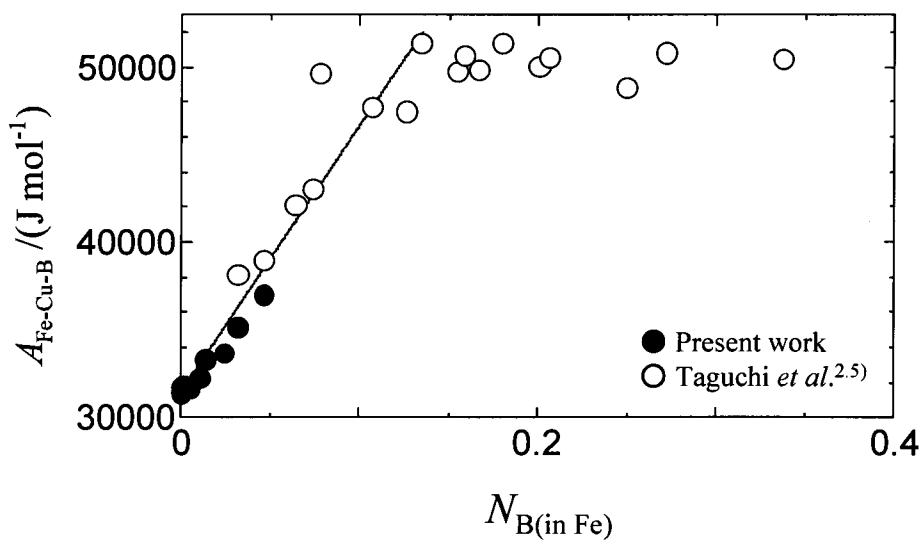


Fig. 2.12 Relationship between $N_{\text{B(in Fe)}}$ and $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ at 1873 K.

$$A_{\text{Fe-Cu-B}} - 152000N_{\text{B(in Fe)}} - 31400 = k N_{\text{B(in Fe)}}^2 \quad (2.23)$$

(2.23)式の左辺と $N_{\text{B(in Fe)}}^2$ の関係を Fig. 2.13 に示す。 k の値が原点を通る回帰直線の傾きから -280000 と決定された。以上より、 $0.14 < N_{\text{B(in Fe)}} < 0.34$ の範囲で、 $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ の値は $N_{\text{B(in Fe)}}$ の関数として次式のように与えられる。

$$A_{\text{Fe-Cu-B}} = -280000N_{\text{B(in Fe)}}^2 + 152000N_{\text{B(in Fe)}} + 31400 \text{ (J/mol)} \quad (2.24)$$

$(0.14 < N_{\text{B(in Fe)}} < 0.34)$

2 液相の組成を表す曲線は $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ から描かれる。まず $N_{\text{B(in Fe)}}$ の値に対応する $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ の値を (2.22)式または(2.24)式から求める。この値を(2.21)式に代入して解を出し、 $N_{\text{Cu}}' < 0.5$ の解が $N_{\text{Cu(in Fe)}}'$ 、 $N_{\text{Cu}}' > 0.5$ の解が $N_{\text{Cu(in Cu)}}'$ を表す。また(2.25), (2.26)式から Fe, Cu-rich 相中 Cu のモル分率が計算される。

$$N_{\text{Cu(in Fe)}} = (1 - N_{\text{B(in Fe)}})N_{\text{Cu(in Fe)}}' \quad (2.25)$$

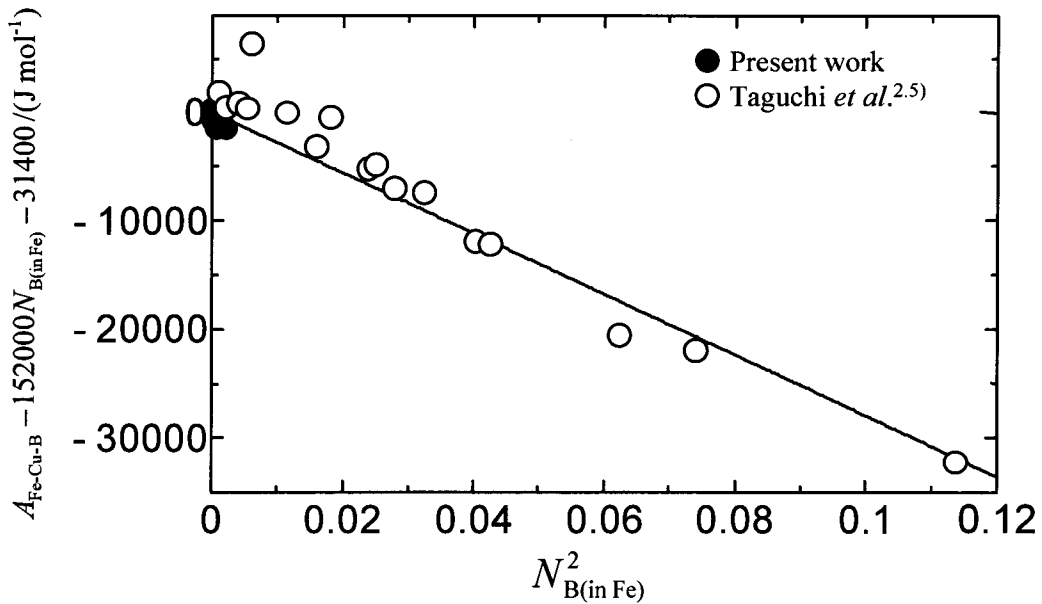


Fig. 2.13 Relationship between the left hand side of Eq.(2.23) and $N_{\text{B(in Fe)}}^2$ at 1873 K.

$$N_{\text{Cu(in Cu)}} = N'_{\text{Cu(in Cu)}} \quad (2.26)$$

以上により各 $N_{\text{B(in Fe)}}$ の値に対応する Fe, Cu-rich 相の組成を計算し、2 液相の組成を Fig. 2.2 に計算値として曲線で示した。この曲線は本実験結果を良く表している。

2.4.5 Fe-Ag-Cu-M 系の Cu 分配比 L_{Cu} の比較

Fe-Ag-Cu-M 系における Fe-Ag 間の Cu 分配比 L_{Cu} と Fe 中 M 濃度 ($M = \text{B}, \text{C}^{2.1, 2.2}, \text{Si}^{2.3}$), $[\text{mass}\%M]_{(\text{in Fe})}$ の関係を Fig. 2.14 に示す。図において B と C が Cu 分配比の増加に効果的であった。M = C で炭素飽和の実験結果と本実験を比較すると、Fe, Ag 中 Cu 濃度が本実験条件と異なり、Cu 濃度も分配比に影響を与えるため B と C のうちどちらがより Cu 分配比の増加に効果的であるかを Fig. 2.14 から判断することは難しい。しかし、1873 K において Fe 中 Cu に対する C の相互作用助係数は 0.016 であり^{2.13}、本実験で得られた値である 0.254 よりも小さいことから、B の方がより Fe-Ag 間の Cu 分配比を上昇させると考えられる。しかしながら実質的な差は大きくないため、次章以降は工業的に容易に使用可能である C を添加元素として用いることとした。

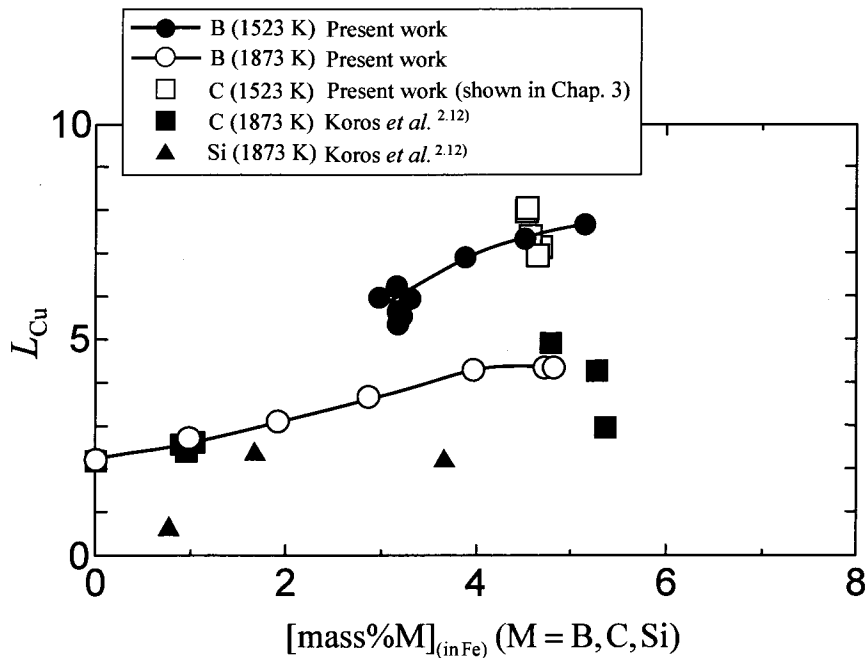


Fig. 2.14 Variation of the distribution ratio of Cu, $L_{\text{Cu}} (= [\text{mass}\%Cu]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\%Cu]_{(\text{in Fe})})$ with the M (=B, C, Si) contents of the Fe.

2.5 結言

1873 K における Fe-Cu-B 系の Fe, Cu-rich 相の 2 液相分離を調査し、1873, 1523 K において Fe-Cu-B-Ag 系の Fe-Ag 間の Cu 分配比を調査した結果、以下の結言を得た。

(1) Fe 中 B 濃度が $[\text{mass}\%B]_{(\text{in Fe})} = 0.006$ の低濃度でも 2 液相分離は確認された。

(2) Fe-Cu-B-Ag 系の場合、Fe-Ag 間に Cu が分配し、1523 K において Fe 中 B 濃度が 3.2 mass% のとき Fe-Ag 間の Cu 分配比は 6.0 であった。Ag を用いることにより、Fe-Cu-B 3 元系よりも Fe-rich 相中の Cu 濃度を大幅に低減できる。

(3) 1873 K における Fe 中 Cu, B 間の 1, 2 次の相互作用係数を Wagner の式と Darken の式を組み合わせて算出した。さらに 1873 K における Fe-Cu-B-Ag 系の平衡実験の結果から $\rho_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ の値を修正した。以上の結果から Fe 中 Cu, B 間の 1, 2 次の相互作用係数は以下のように算出された。

$$\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} = -\rho_{\text{Cu}}^{\text{Cu,B}} = 12.1(\pm 0.6), \rho_{\text{Cu}}^{\text{B}} = -33.3(\pm 3.1) \\ (0.014 < N_{\text{B}(\text{in Fe})} < 0.34)$$

$$e_{\text{Cu}}^{\text{B}} = 0.254(\pm 0.014), r_{\text{Cu}}^{\text{B}} = -0.0497(\pm 0.0042) \\ (0.25 < [\text{mass}\%B]_{(\text{in Fe})} < 8.9)$$

(4) 1523 K における Fe 中 Cu に対する B の 1 次の相互作用係数が以下のように求められた。

$$\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{B}} = 4.6(\pm 0.7) \quad (0.14 < N_{\text{B}(\text{in Fe})} < 0.22)$$

$$e_{\text{Cu}}^{\text{B}} = 0.085(\pm 0.016) \quad (3.0 < [\text{mass}\%B]_{(\text{in Fe})} < 5.1)$$

(5) Fe-Cu-B 系の 2 液相分離を Fe-B, Cu 擬 2 元系と仮定した場合、対称溶液と見なすことができ、実験結果より Fe-Cu-B 系の相互作用パラメータ $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ を求めた。 $A_{\text{Fe-Cu-B}}$ を用いて、任意の B 濃度における 2 液相分離組成を計算することができる。

参考文献

- 2.1) K. Yamaguchi and Y. Takeda: *Metall. Rev. MMIJ*, **15**(1998), 26.
- 2.2) K. Marukawa, T. Tanaka and S. Hara: *Eng. Mater.*, **48**(2000), 62.
- 2.3) M. Hino, T. Nagasaka and T. Washizu: *J. Phase Equilibria*, **20**(1999), 179.
- 2.4) K. Yamaguchi, T. Ohara, S. Ueda and Y. Takeda: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 1864.
- 2.5) K. Taguchi, H. Ono-Nakazato and T. Usui: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 29.
- 2.6) K. Taguchi, H. Ono-Nakazato and T. Usui: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 633.
- 2.7) C. Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Cambridge, MA, (1952).
- 2.8) L. S. Darken: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 80.
- 2.9) L. S. Darken: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 90.
- 2.10) T. Miki and M. Hino: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 1800.
- 2.11) T. Miki and M. Hino: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 1848.
- 2.12) P. J. Koros and J. Chipman: *Trans. AIME*, **206**(1956), 1102.
- 2.13) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: *Steelmaking Data Sourcebook*, (Gorden and Breach Science Publishers, New York, 1988), 278, 281.
- 2.14) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: *Acta Met.*, **14**(1966), 529.
- 2.15) The 140th Committee of Japan Society for Promotion of Science: *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures*, (ISIJ, Tokyo, 1988), 46.

第3章 Ag相を介した炭素飽和溶鉄中Cuの酸化除去

3.1 緒言

近年、廃棄物の有効利用、炭酸ガスによる環境負荷低減の観点から鉄スクラップのリサイクルの重要性が増している。しかし一般の酸化精錬で除去できないトランプエレメント(Cu, Sn など)のために、これらを多く含むスクラップのリサイクルは困難である。

過去にC, Bを用いてFe-Cu系をFe-rich相、Cu-rich相の2液相に分離させ、Fe, Cu資源として回収する方法が検討され、Fe中Cu濃度は約5 mass%まで低減されることが明らかとなった^{3.1-3.3}。また第2章においてFe中B濃度が0.006 mass%でも2液相分離が生じていることが明らかになり、BはFe-Cu系の2液相分離に効果的な元素であることが明らかになった。しかし、2液相分離により得られるFe中Cu濃度は高く、この方法で得たFeを鉄資源としてそのままリサイクルすることはできない。一方、Feと相互溶解度をもたないAg, Pbを用いてFe-Ag(Pb)間にCuを分配除去する試みがなされている^{3.2, 3.4}。また第2章においてFe中B濃度を増加させるとFe-Ag間のCu分配比が大きくなることを示した。しかしながら、Fe-Ag(Pb)間のCu分配比は十分ではないため、大量にAg(Pb)が必要になるため、実用化が困難である。

ところで、一般の転炉における酸化精錬において、酸素分圧の上限は 10^9 atm程度と低く、Si, Mn, P, Cなどの不純物は酸化除去されるが、トランプエレメントであるCuは除去されない。しかしながら、媒介相を用いてFe-A(媒介相), A-ガス界面の間に酸素分圧差を設けることができれば、Fe中から媒介相A中に分配されたCuを酸化し、系から除去することが可能になる。その際、Fe相の酸素分圧は低いため、Feは酸化されない。本手法により酸化精錬の限界をなくし、酸素分圧を上げることで不純物の除去限界を低減する新たな精錬法を考案し、その可能性について検討するため、本研究では液相間の不純物分配反応と不純物の除去反応を組み合わせることによるトランプエレメントの除去を検討した。本章ではFeと相互溶解度が小さく、酸化雰囲気で安定なAgをCuの媒介相として用い、炭素飽和溶鉄-Ag間のCuの分配反応とAgからのCuの酸化除去反応を組み合わせた溶鉄中Cuの酸化除去を検討した。

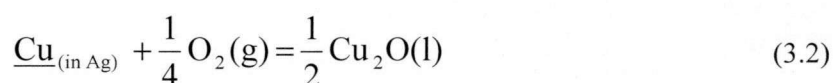
また、炭素飽和溶鉄中Cu濃度の低減限界を調査するために、1523 KにおけるCu₂Oの活量、炭素飽和溶鉄中Cuの活量係数、炭素飽和溶鉄-Ag間のCu分配比の測定および分配反応挙動の調査を行った。

3.2 原理

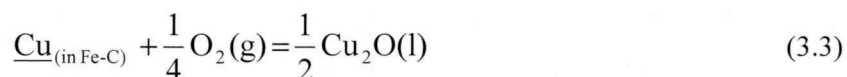
Cu は Fe と比較して酸化物の標準生成自由エネルギーの値が大きいため、酸化精錬で Fe 中から Cu を除去することはできない。そこで本研究では Fe と相互溶解度をもたず、Fe, Cu よりも酸化物の標準生成ギブスエネルギー変化の大きい Ag に着目した。Fig. 3.1 に原理図を示す。炭素飽和溶鉄、Ag 間に Cu が分配する反応は、(3.1)式で表される。



Ag 中に分配した Cu は酸素ガスで酸化され、その反応式を(3.2)式に示す。ここで本実験温度(1523 K)では Cu_2O が酸化物として安定である。



(3.1), (3.2)式を組み合わせると、Fe 中 Cu の酸化を表す(3.3)式が得られる。



ここで (3.3)式の反応の標準ギブスエネルギー変化、 $\Delta G_{(3.3)}^\circ$ の値は、Cu の活量基準を純物質

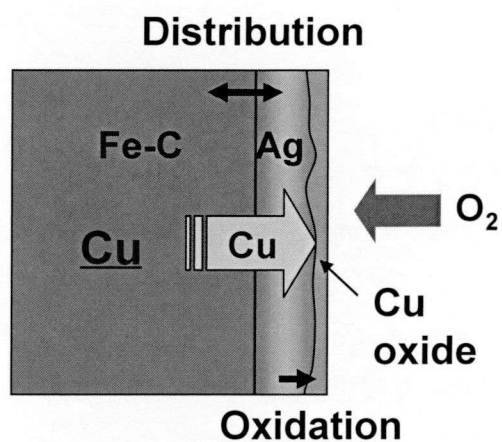
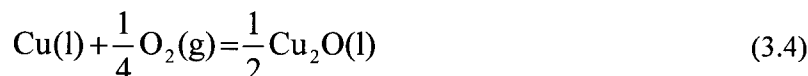


Fig. 3.1 Schematic representation of the oxidative removal of Cu from Fe-C(satd.) via Ag proposed in this study.

液体にとると、(3.4)式に示す Cu_2O の生成反応における、(3.5)式の標準生成ギブスエネルギー変化 $\Delta G_{(3.4)}^\circ$ ^{3.5)} に等しい。



$$\Delta G_{(3.4)}^\circ = -59300 + 19.7T \quad (\text{J/mol}) \quad (3.5)$$

(3.3)式の平衡関係から炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度は(3.6)式で表される。

$$N_{\text{Cu(in Fe-C)}} = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{1/2}}{\gamma_{\text{Cu(in Fe-C)}}^\circ K_{(3.3)} p_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad (3.6)$$

ここで $N_{i(\text{in } j)}$, $K_{(3.3)}$, $\gamma_{i(\text{in } j)}^\circ$, p_{O_2} , a_i はそれぞれ溶媒 j 中成分 i のモル分率、(3.3)式の平衡定数(= 10.1, (1523 K))^{3.5)}、純物質液体基準における溶媒 j 中成分 i の無限希薄における活量係数、酸素分圧(atm)、成分 i の純物質液体基準での活量である。 $\gamma_{\text{Cu(in Fe-C)}}^\circ$ と $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ の値が分かれば、炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度の低減限界を算出することができる。ここで、Ag は Fe-Ag 間に Cu を分配させて酸化除去するために用いており、原理上、少量の Ag で脱 Cu 処理することが可能である。

本研究では、この原理に基づいて Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去、および平衡実験より炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度の低減限界の算出を試みた。なお、Fe は炭素飽和鉄を用いることで脱 Cu 処理温度の低下、Cu の活量係数上昇に伴う Fe-Ag 間の Cu 分配比の向上が見込めるため、本研究では炭素飽和鉄を用いて実験を行った。

3.3 実験方法

実験にはムライト製反応管 (外径 70 mm, 内径 60 mm, 長さ 1000 mm) を使用したガス雰囲気制御ができる電気抵抗炉を用いた。

3.3.1 Cu_2O の活量測定

実験条件を Table 3.1 に結果とともに示す。試薬 Ag (purity: 99.9%) 約 10 g、試薬 Cu (purity:

Table 3.1 Experimental conditions and results of the measurement of Cu_2O activity at 1523 K.

Run No.	Experimental conditions				Experimental results				$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$
	[mass%Cu] (initial)	Temperature [K]	Time [h]	P_{O_2} [atm]	(In Ag)	(In Oxide)			
					[mass%Cu]	[mass%Cu]	[mass%Ag]	[mass%Al]	
1	3.5			0.1	1.95				0.34
2	6.1			0.1	2.55				0.58
3	3.4			0.2	1.81				0.42
4	3.7			0.3	1.55				0.37
5	3.2			0.4	1.62				0.47
6	4.0			0.5	1.34				0.36
7	2.8	1523	>10	0.6	1.46		—		0.47
8	3.6			0.7	1.61				0.62
9	5.5			0.8	1.38				0.49
10	3.4			1	1.45				0.60
11	3.1			1	1.51				0.65
12	3.2			1	1.46				0.61
13	3.5			1	1.52				0.66
14	3.0	1523	15	1	1.50	39.2	38.3	6.98	0.64

99 %) を所定の組成となるようにそれぞれアルミナるつぼ (外径 25 mm, 内径 21 mm, 高さ 36 mm) に入れ、これをアルミナホルダー (外径 46 mm, 内径 34 mm, 高さ 62 mm) に入れた。これを 1523 K, Ar 雰囲気の中に入れて、 O_2 ガスをメタル表面から約 1 cm 上方より流量 150 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{s.t.p.})$ で吹き付けた。予備実験により 5 h 以上で平衡することが確認されたので、本実験では 5 h 以上を保持時間とした。その後炉内から取り出し、Ar 気流中で急冷した。実験後、Ag 中 Cu 濃度を ICP 発光分光分析法により測定した。また、Run 14 においては Cu, CuO 粉末を Cu_2O の組成となるように混合し、2.7 g 添加した。得られた酸化物相を採取し Cu, Ag, Al 分析を ICP 発光分光分析法により測定した。

3.3.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配反応挙動の調査

実験条件を Table 3.2 に結果と共に示す。黒鉛るつぼ (外径 17 mm, 内径 12 mm, 高さ 80 mm) 内に試薬 Ag 15 g, あらかじめ作製した Fe-3 mass%Cu-C(satd.)合金 15 g を入れた。このるつぼをアルミナホルダー (外径 46 mm, 内径 34 mm, 高さ 62 mm) に入れ、1523 K, Ar 雰囲気の中に入れて、炉に装入した。試料を上方から観察し、Ag, Fe-Cu-C 合金がともに熔融した時点から 3-120 min 保持した後、試料を炉から取り出し、Ar 気流中で空冷した。炉出しした試料は縦に切断し、炭素飽和溶鉄中 Cu, Ag 濃度は 5 mm 間隔で計 3 箇所、Ag 中 Cu 濃度は 5 mm 間隔で計 2 箇所をそれぞれ ICP 発光分光分析法により測定した。同時に、Fe-Ag 界面付近、および Ag 相全体の Cu 濃度の線分析を EPMA により行った。

Table 3.2 Experimental conditions and results of the investigation of the distribution behavior of Cu between carbon saturated iron and silver at 1523 K.

Run No.	Experimental conditions			Experimental results								
	Initial weight (g)		Time [min]	[mass%Cu] _(in Fe-C)			[mass%Cu] _(in Ag)		[mass%Ag] _(in Fe)			
	Ag	Fe-Cu-C		Position (mm)			Position (mm)		Position (mm)			
			-15	-10	-5	5	10	-15	-10	-5		
15	15.1	15.3	3	0.857	0.719	0.706	2.93	1.88	0.042	0.044	0.043	
16	14.9	15.1	10	0.611	0.591	0.608	2.52	2.04	0.047	0.048	0.048	
17	14.9	14.8	30	0.568	0.565	0.552	2.59	2.02	0.053	0.054	0.052	
				-13	-8	-3	7	12	-13	-8	-3	
18	15.0	15.0	120	0.410	0.408	0.409	2.66	2.51	0.054	0.052	0.048	

3.3.3 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配比の測定

実験に使用した Fe-Cu-C(satd.)合金は、黒鉛るつぼ (外径 44 mm, 内径 36 mm, 高さ 125 mm) に Fe-4 mass%Cu-C(satd.)の組成になるように電解鉄、試薬 Cu, 試薬 C 粉末を入れ、Ar 雰囲気、1600 K の炉内で 2.5 h 保持することによって作製した。

試薬 Ag 6 g, 電解鉄とあらかじめ作製した Fe-4 mass%Cu-C(satd.)合金を目的の組成になるようにあわせて約 6 g, 黒鉛片 0.3 g を、アルミなるつぼ (外径 15 mm, 内径 11 mm, 高さ 100 mm) に入れた。ここで電解鉄は Cu 濃度の調整のために用いた。これを黒鉛るつぼ (外径 42 mm, 内径 34 mm, 長さ 125 mm) に入れ、1523 K, Ar 雰囲気炉に装入し、Ar ガス 100 cm³/min(s.t.p.) 気流中で 5-15 h 保持した。各実験の保持時間を Table 3.3 に結果と共に示す。その後炉内から取り出し、Ar 気流中で急冷した。得られた試料は切断し、Ag 中 Cu 濃度、炭素飽和溶鉄中 Cu, Ag 濃度を ICP 発光分光分析法により測定した。また、炭素飽和溶鉄中 C 濃度の分析を高周波燃焼赤外線吸収法で行った。なお、炭素飽和溶鉄中 C, Ag 濃度はそれぞれ約 4.5 mass%, 約 0.07 mass% で一定であった。

Table 3.3 Holding time and experimental results of the measurement of the distribution ratio of Cu between Fe-C(satd.) and Ag, $L_{Cu(mass\%)}$ (= $[mass\%Cu]_{(in Ag)} / [mass\%Cu]_{(in Fe-C)}$) at 1523 K.

Run No.	Time [h]	[mass%Cu]		$L_{Cu(mass\%)}$
		(In Fe-C)	(In Ag)	
19	15	0.10	0.69	6.94
20	15	0.14	1.03	7.39
21	15	0.24	1.71	7.13
22	15	1.12	8.93	7.98
23	5	1.15	9.26	8.05

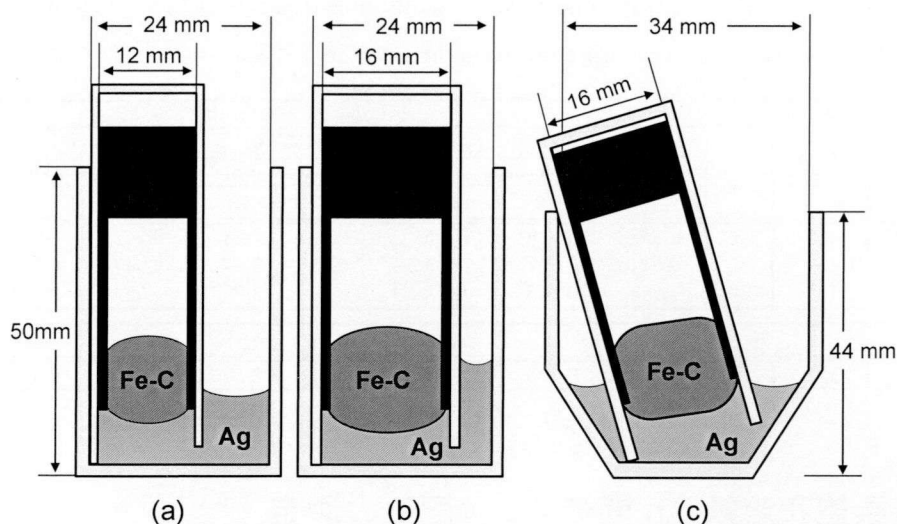


Fig. 3.2 Schematic cross sections of the experimental samples.

3.3.4 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去

本実験では、Fe に対して小さい Ag 重量割合での Cu の除去を試みるため、Fig. 3.2(a)-(c)に示すように、アルミナるつぼとアルミナ円筒の種類を変え、Fe, Ag の重量比を変化させて実験を行った。実験条件を実験結果と共に Table 3.4 に示す。Fe から分配された Cu を円筒外に移動させるためにアルミナ円筒の下部に開口部(幅 5 mm, 高さ 2 mm)を設け、アルミナるつぼ内に設置した。試薬 Ag, 試薬 Cu を Ag 中 Cu 濃度が約 2 mass% となるように秤量し、円筒内外に入れた。黒鉛円筒 (Run 24, 25: 外径 11.5 mm, 内径 9 mm, 高さ 35 mm, Run 26-32: 外径 15 mm, 内径 12 mm, 高さ 35 mm) をアルミナ円筒内に入れ、あらかじめ作製した Fe-4 mass%Cu-C(satd.)合金を黒鉛円筒内に入れ、黒鉛のふたを上にした。このアルミナ円筒にアルミナ製のふたを取り付け、アルミナセメントで密閉した。このアルミナるつぼをアルミナホルダー (Run 24-32: 外径 45 mm, 内径 35 mm, 高さ 100 mm) に入れ、1373 K の炉内に装入し、Ar (100 cm³/min(s.t.p.))気流中で 0.5 h 保持し、Ag, Cu のみをプリメルトした。その後 1523 K まで昇温し、0.5 h 保持した後、あらかじめ挿入したガス吹き付け管より O₂ ガス (150 cm³/min(s.t.p.)) を、Fig. 3.2(a), (c)は Ag 浴表面から約 1 cm, Fig. 3.2(b)は約 3 cm 上方から所定時間吹き付けた。実験後試料を炉から取り出し、Ar 気流中で急冷した。急冷後の試料を切断し、Ag 中 Cu 濃度、炭素飽和溶鉄中 Cu, Ag 濃度を ICP 発光分光分析法により測定した。炭素飽和溶鉄中 C 濃度の分析を高周波燃焼赤外線吸収法により行った。なお、炭素飽和溶鉄中 C, Ag 濃度はそれぞれ約 4.5 mass%, 約 0.07 mass% で一定であった。

Table 3.4 Experimental conditions and results of the oxidative removal of Cu in the Fe-C(satd.) via the Ag at 1523 K.

Run No.	Experimental conditions					Experimental results			
	Crucible	Alumina tube	Initial weight [g]		Time [h]	[mass%Cu]		$L_{Cu(\text{mass}\%)}$	R_{Cu} [%]
			Fe-Cu-C	Ag		(In Fe-C)	(In Ag)		
24		$\phi 17\text{mm} \times$	4	30	3	0.32	1.50	4.67	35.9
25		$\phi 12\text{mm} \times$ 55mm							
26	$\phi 30\text{mm} \times$ $\phi 24\text{mm} \times$ 50mm	$\phi 21\text{mm} \times$ $\phi 16\text{mm} \times$ 55mm	10	15	3	0.54	2.48	4.56	33.8
27					10	0.48	2.30	4.79	41.7
28					20	0.49	2.34	4.78	41.4
29					30	0.47	2.55	5.42	38.1
30	$\phi 37\text{mm} \times$ $\phi 34\text{mm} \times$ 45mm		10	25	3	0.57	1.32	2.30	57.5
31					3	0.41	1.41	3.41	55.3
32					3	0.44	1.36	3.13	56.9

3.3.5 化学分析方法

3.3.5.1 炭素飽和溶鉄中 Cu, Ag 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu, Ag 溶液

- 市販の Cu, Ag 原子吸光分析用標準液 (各 $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) を各 10 cm^3 , $(1+1)\text{HNO}_3$ 5 cm^3 , $10 \text{ mass}\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 3 cm^3 , 電解鉄粉 50 mg , 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 をビーカー (50 cm^3) に加えた。
- ビーカーを時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
- 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
- 純水を用いて溶液を全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めることにより $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。
- 4 で作製した溶液 10 cm^3 , $(1+1)\text{HNO}_3$ 4.5 cm^3 , $10 \text{ mass}\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 2.7 cm^3 , 電解鉄粉 45 mg , 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 9 cm^3 をビーカー (50 cm^3) に入れ、同様にして $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。
- 以下同様にして $0, 0.1, 1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料をスタンプミルで粉碎し、秤量した後ビーカー (50 cm³) に入れた。
2. (1+1)HNO₃ 5 cm³, 10 mass%H₂SO₄ 3 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³ をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. 残渣をろ紙 (5種 B) を用いてろ過した。
5. 純水を用いてろ液を全量 100 cm³ のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めた。

3.3.5.2 Ag 中 Cu 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu 溶液 市販の原子吸光分析用標準液(1000 μg-Cu/cm³)を主液とし、(1+1)HNO₃ を 100 cm³ のメスフラスコに 5 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³ を 100 cm³ のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより 0, 0.1, 1, 10, 100 μg-Cu/cm³ の標準 Cu 溶液を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を細かく切断し、それぞれを秤量した後ビーカー(50 cm³)に入れた。
2. (1+1)HNO₃ 5 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³ をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し時計皿の下面を水で洗浄した後時計皿を取り除いた。
4. (1+4)HCl 2 cm³ を加えて Ag を沈殿させ、沈殿物をろ紙 (5種 C) を用いてろ過した。
5. 純水を用いてろ液を全量 100 cm³ のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めた。

3.4 実験結果

3.4.1 Cu₂O の活量測定

Table 3.1 に実験結果を示す。全ての試料で初期組成よりも実験後の Cu 濃度は低下しており、酸素により Ag 中 Cu の酸化反応が進行した。Fig. 3.3 に酸素分圧 p_{O_2} と Ag 中 Cu 濃度の関係を示す。Fig. 3.3 より酸素分圧が高いほど、Ag 中 Cu 濃度が低下する傾向がみられた。

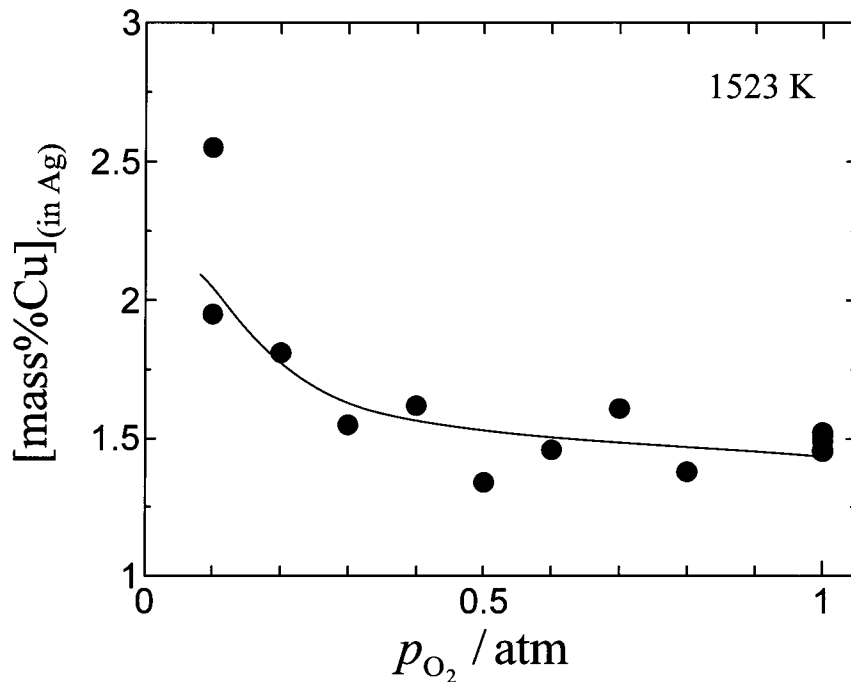


Fig. 3.3 Dependence of Cu content of Ag on the oxygen partial pressure at 1523 K.

3.4.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配反応挙動の調査

3.3.2 項の実験における ICP 発光分光分析法による濃度分析結果を Table 3.2 に示す。また Fig. 3.4 に Run 15-18 の試料断面模式図を示す。ここで、Table 3.2 中の位置は試料の採取場所を示し、Fig. 3.4 に示すように Fe-Ag 界面のメニスカス下面を位置 0 mm とし、その位置から Ag 相側を正とした。また Run 18 は他の試料より 2 mm ずれた場所を測定した。Cu 濃度分析結果より保持時間が長くなるにつれて、位置間の Cu 濃度差が小さくなる傾向がみられた。そして Fe 相は約 17 mm, Ag 相は約 13 mm であり、Fe-C(satd.)の体積が Ag よりも大きいため Fe 相が Ag 相よりも長かったが、位置による Cu 濃度差は Ag 相の方が大きかった。また、炭素飽和溶鉄中 Ag の位置による濃度差はみられなかった。

Fig. 3.5 に 保持時間 3-120 min (Run 15-18)の Fe-Ag 界面付近の EPMA による Cu の濃度分析結果 (線分析) を示す。Fig. 3.5 中の白線は線分析を行った位置を示し、各測定位置での Cu に対する特性 X 線強度(a.u.)を Fig. 3.5 中に示した。なお、極端に大きいノイズは図面上では

カットして示している。図より、Fe 相よりも Ag 相の特性 X 線強度が大きく、Fe 中より Ag 中 Cu 濃度が高かった ICP 発光分光分析法による濃度分析結果と傾向が一致した。

Fe-Ag 界面付近のみを線分析した Fig. 3.5 では Fe, Ag 相中において位置による Cu 濃度差が表れなかった。また炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度は低いため EPMA による定量分析は困難であり、ICP 発光分光分析法による濃度分析の結果、全ての実験において -10 ~ 0 mm の間 (Run 18 のみ -8 ~ 0 mm) は位置による濃度差が表れなかった。そこで、Ag 相全体の EPMA による線分析を行い、その結果を Fig. 3.6 に示した。Fig. 3.6 中の曲線は特性 X 線強度の中間の値をつないだものである。Fig. 3.6 より保持時間の短い試料ほど位置による Cu 濃度差が生じていることが分かった。ICP 発光分光分析法による 2 箇所の Ag 中 Cu 濃度分析より検量線を作成し、この特性 X 線強度を合わせることにより、位置による Ag 中 Cu 濃度を求めた。この結果を Fig. 3.7 に示す。

図に示すように、特に保持時間が 3 min の Run 15 で位置による Cu 濃度差が大きかった。また、保持時間が 10 min と 30 min で結果がほとんど変わらなかった。図中の直線は初期組成から計算した平衡後の組成である。保持時間を長くすることにより平衡組成に近づき、120 min で Cu 濃度の分布が小さくなった。また Fe 相に関しては保持時間の短い Run 15 以外は Cu 濃度に分布がなく、一様に Cu 濃度が低下していた。

以上の結果から、本実験条件において炭素飽和溶鉄, Ag 中 Cu 濃度は融解してから 2 h で平衡に近い状態に達するため、3.3.3 項の実験は十分に時間をとり、5 h 以上で行った。

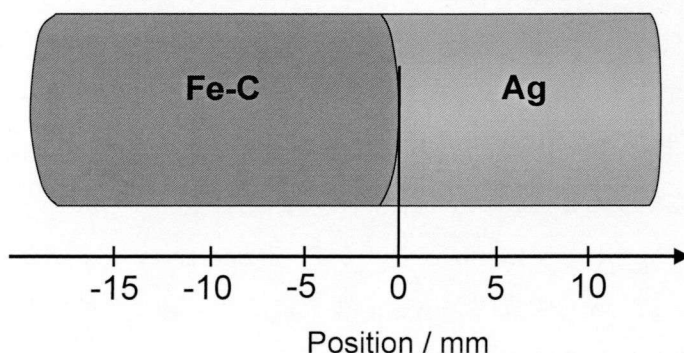


Fig. 3.4 Schematic drawing of Fe-C and Ag phases and definition of the position of the sample.

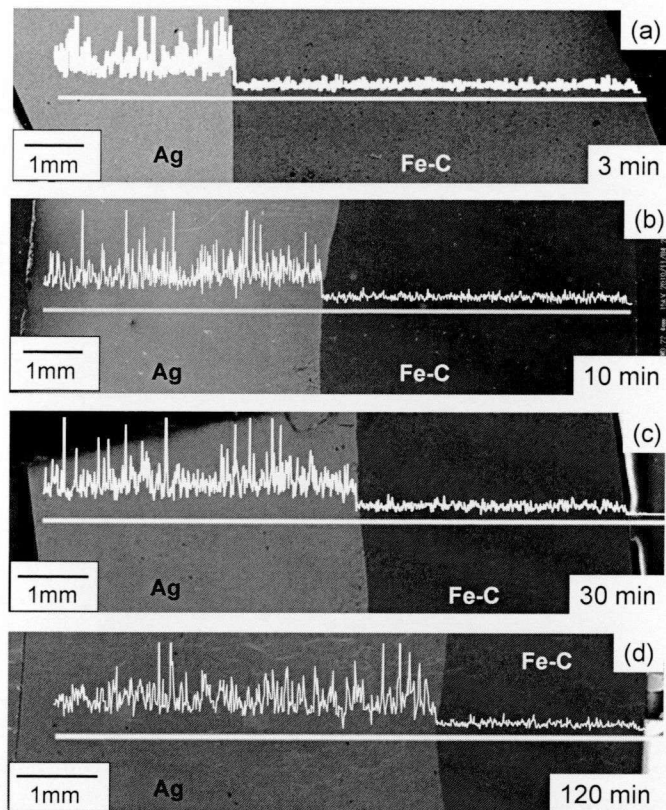


Fig. 3.5 Line analysis of Cu content at the vicinity of Fe-C(satd.) and Ag interface by EPMA.

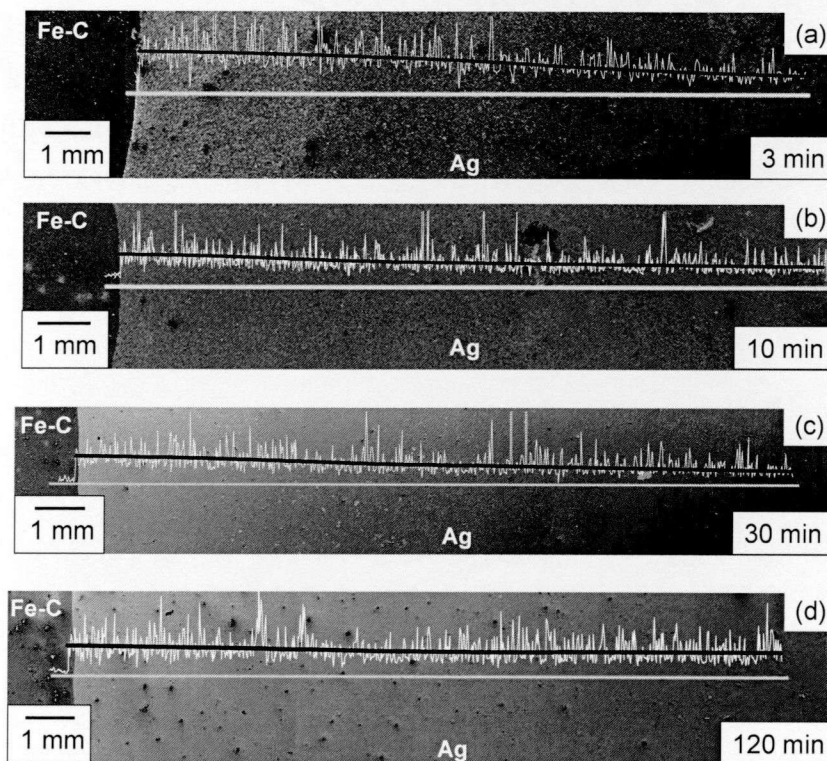


Fig. 3.6 Line analysis of Cu content of the whole Ag phase by EPMA.

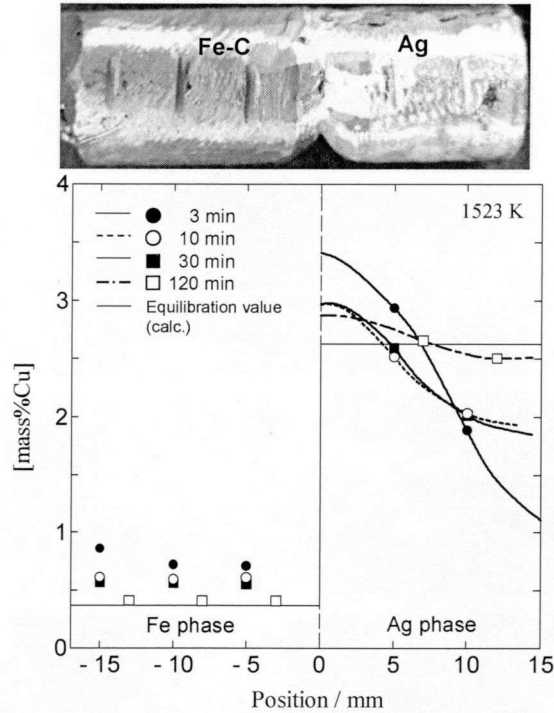


Fig. 3.7 Cu contents of the Fe and Ag phases determined from both EPMA and ICP-AES analysis with time at 1523 K.

3.4.3 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配比の測定

Table 3.3 に実験結果を示す。また、横軸に炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度、縦軸に Ag 中 Cu 濃度として、実験結果を Fig. 3.8 に示した。ここで図中の実線と破線は炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度が 0.3 mass%以下の希薄な範囲における Cu 分配比 $L_{\text{Cu(mass\%)}}$ を算術平均したもので、傾き 7.15 の直線である。ここで $L_{\text{Cu(mass\%)}}$ は(3.7)式で定義した。

$$L_{\text{Cu(mass\%)}} = [\text{mass\%Cu}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass\%Cu}]_{(\text{in Fe-C})} \quad (3.7)$$

この結果から、炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度が 0.24 mass%以下において炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配比は 7.15 で一定とみなせた。ここで炭素飽和溶鉄, Ag 間のモル分率表示での Cu 分配比 $L_{\text{Cu(mol\%)}}$ は、炭素飽和溶鉄, Ag 中 Cu の純物質液体基準の活量係数の比で表され、(3.8)式で表される。

$$L_{\text{Cu(mol\%)}} = N_{\text{Cu(in Ag)}} / N_{\text{Cu(in Fe-C)}} = \gamma_{\text{Cu(in Fe-C)}} / \gamma_{\text{Cu(in Ag)}} \quad (3.8)$$

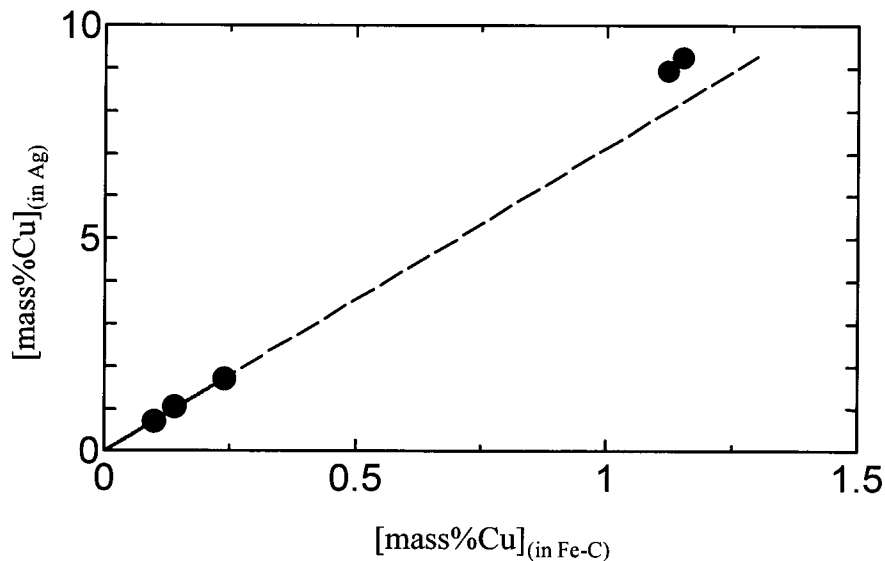


Fig. 3.8 Cu contents of the Fe-C(satd.) and the Ag in the measurement of the distribution ratio of Cu between Fe-C(satd.) and Ag at 1523 K.

ここで $\gamma_{i(\text{in } j)}$ は溶媒 j 中成分 i の純物質液体基準の活量係数であり、両相中Cu濃度が無限希薄とみなせる場合一定値となる。このとき、質量分率表示のCu分配比も一定値となるため、分配比が一定とみなせるCu濃度領域においては無限希薄溶液を適用できるものと考えられる。

3.4.4 Agを介した炭素飽和溶鉄中Cuの除去

Table 3.4に実験結果を示す。表より、本手法によって炭素飽和溶鉄中Cu濃度は4 mass%から0.3-0.6 mass%に低減し、炭素飽和溶鉄中Cuの約90%が除去された。また、Cu分配比 $L_{\text{Cu(mass%)}}$ は2.3-6.5と実験条件によって異なり、いずれにおいても3.4.3項で求めた7.15よりも小さい値となった。

本研究において、メタルから酸化除去されたCuの質量割合を脱Cu率 $R_{\text{Cu}}[\%]$ とし、以下のように定義した。

$$R_{\text{Cu}}[\%] = \left(\frac{\text{Mass of Cu removed from the metal (g)}}{\text{Initial mass of Cu (g)}} \right) \times 100 \quad (3.9)$$

この定義による各実験条件における脱Cu率は34-60%となり、Cuの酸化除去が進行してい

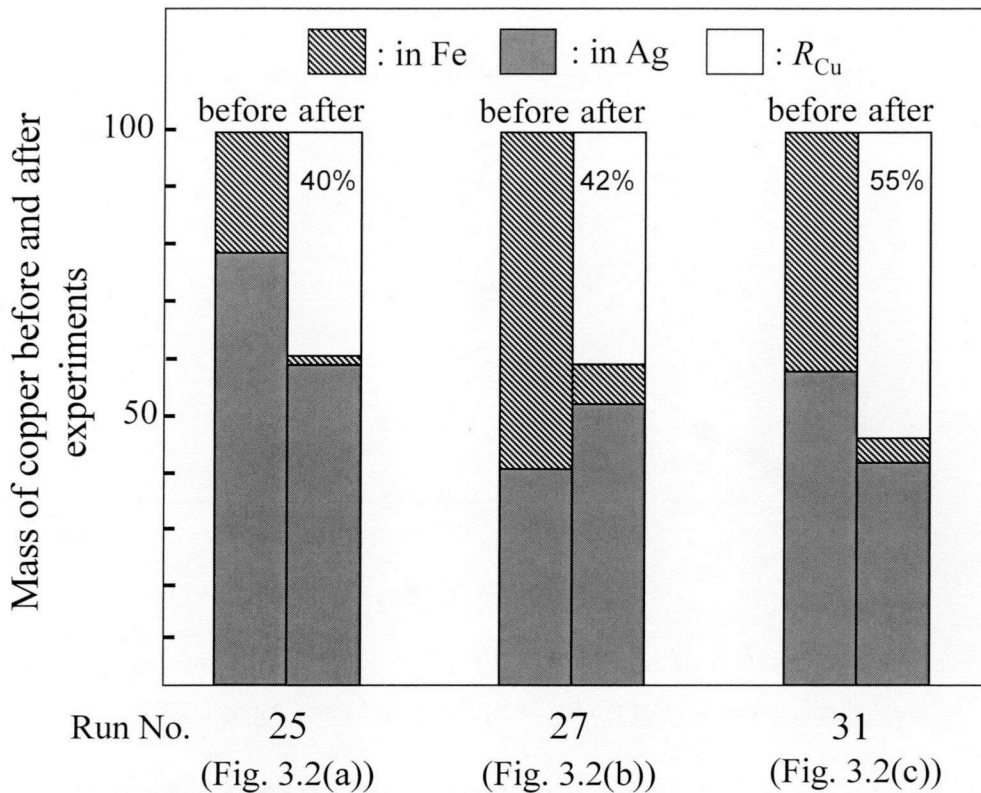


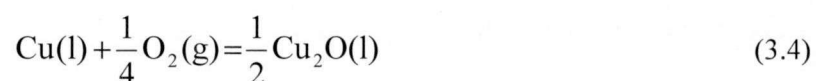
Fig. 3.9 Mass balance of Cu between before and after the experiments of oxidative removal of Cu at 1523 K.

ることが示され、Fig. 3.2(c)の除去率が高かった。また、Fig. 3.9 に物質収支の計算結果を示す。Cuの質量を100 gとし、炭素飽和溶鉄, Ag, 酸化物相中に溶解しているCuの質量(g)を実験前後に分けて示した。Fig. 3.9より、Fig. 3.2(a), (b)の試料では全体の約40%のCuが酸化物として除去され、(c)では55%が酸化除去された。また、Fig. 3.2(a)-(c)のそれぞれの試料で、保持時間に関わらずほぼ同様の結果となり、本実験条件において平衡状態に達していると考えられる。

3.5 考察

3.5.1 Cu_2O の活量

本研究においてCuの酸化反応を(3.4)式に、 Cu_2O の標準生成ギブスエネルギー変化の値を(3.5)式にそれぞれ示す。



$$\Delta G_{(3.4)}^\circ = -59300 + 19.7T \quad (\text{J/mol})^{3.5} \quad (3.5)$$

また、(3.4)式の平衡定数は(3.10)式で表され、平衡状態における Cu_2O の活量は(3.10)式の Cu の活量を活量係数と濃度の積で表し、(3.11)式で表される。

$$K_{(3.4)} = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{1/2}}{a_{\text{Cu}} p_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad (3.10)$$

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}} = \left(K_{(3.4)} \gamma_{\text{Cu(in Ag)}}^\circ N_{\text{Cu(in Ag)}} p_{\text{O}_2}^{1/4} \right)^2 \quad (3.11)$$

ここで a_i , $K_{(3.4)}$ ($=10.1$, (1523 K)) はそれぞれ成分 i の活量、(3.4)式の反応の平衡定数^{3.5)}である。Ag 中 Cu 濃度は無限希薄溶液が成り立つとし、活量係数は文献値^{3.6)}を 1523 K に正則溶液近似した値($=3.14$)を用いた。これらの値と p_{O_2} と Ag 中 Cu 濃度から Cu_2O の活量を算出した。Fig. 3.10 に p_{O_2} と $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ の関係を示す。 p_{O_2} が高くなるほど $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ が単調増加する傾向がみ

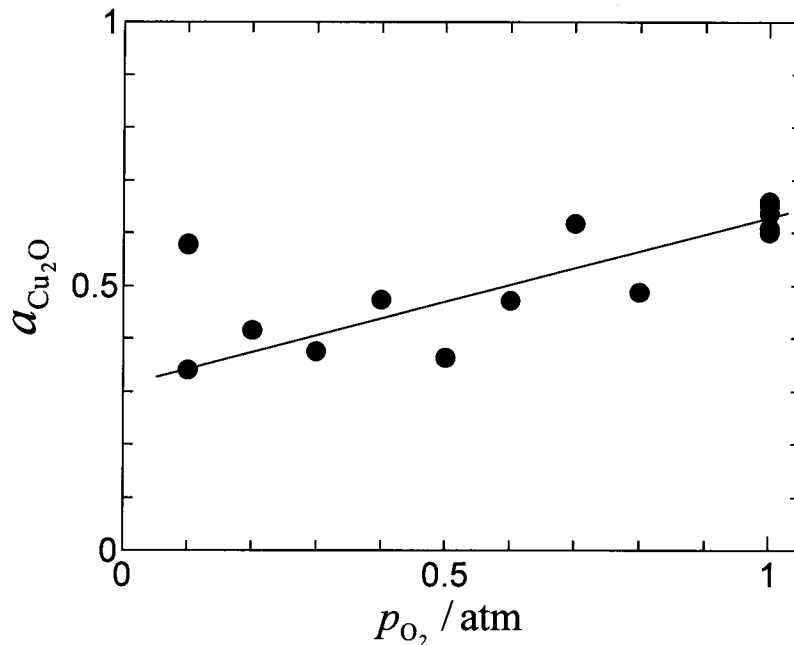


Fig. 3.10 Relationship between p_{O_2} and $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ at 1523 K.

られ、値は 0.3-0.7 の範囲内であった。 $p_{O_2} = 0.1 \text{ atm}$ の Run 1, 2 は実験結果が大きく異なるが、Fig. 3.10 の傾向から、Run 1 が平衡に達していると考えられる。

本実験系では $p_{O_2} > 0.1 \text{ atm}$ の雰囲気、アルミナるつぼおよび Ag, Cu を用いており、酸化物中に Al_2O_3 ^{3,7)}, Ag_2O ^{3,8,3,9)} が溶解すると考えられる。そこで、Run 14 では Cu-CuO 混合粉末を添加し、濃度分析が可能になるスラグ量を得、スラグ中 Cu, Ag, Al 濃度を分析した。その結果を Table 3.1 に示す。結果より、Cu, Ag, Al 濃度はそれぞれ 39, 38, 7 mass% となり、Cu 系酸化物中に Ag, Al が溶解することが明らかになった。なお、予備実験で同様の実験を行い、Cu, Ag のみの分析を行った結果と同様の値が得られ、再現性が得られている。また、Cu, Ag, Al の酸化物が Cu_2O , Ag_2O , Al_2O_3 であると仮定した場合のモル分率はそれぞれ 0.50, 0.29, 0.21 となり、純物質液体基準の酸化物中 Cu_2O の活量係数、 $\gamma_{Cu_2O(\text{in oxide})}$ は 1.3 となった。

3.5.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配反応における律速段階の推定

Fig. 3.7 において、Cu 濃度が時間により変化した。炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度は、10 min 以上の保持時間で位置にかかわらず等しくなったため、Fe-Ag 界面の炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度は位置-5 mm の値 (Run 18 のみ-3 mm の値) と等しいとした。また Fe-Ag 界面の Ag 中 Cu 濃度は Fig. 3.7 の EPMA による濃度分析結果の曲線から読み取った値とした。このようにして Fe-Ag 界面での Cu 分配比を計算し、Fig. 3.11 に保持時間に対してプロットした。保持時間が 3, 10, 30,

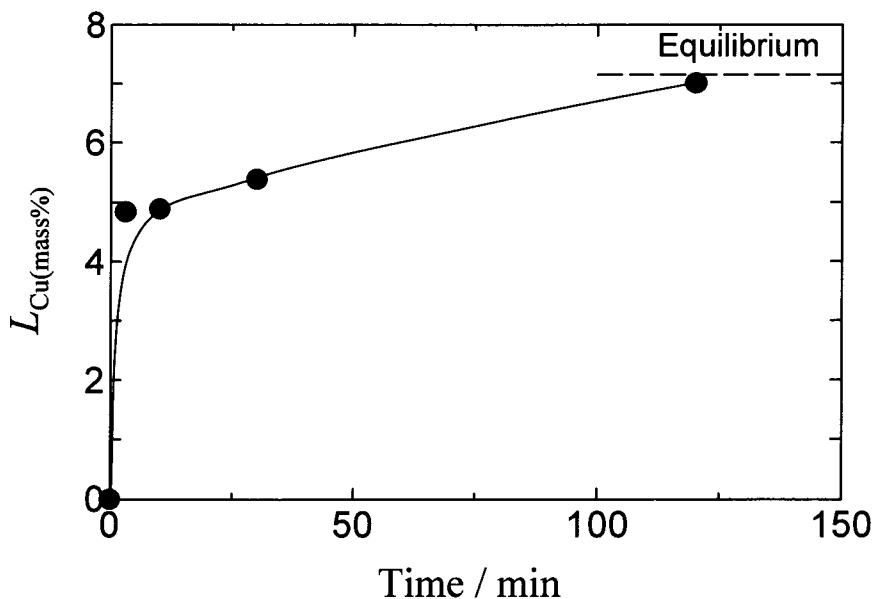


Fig. 3.11 Variation in the distribution ratio of Cu, $L_{Cu(\text{mass}\%)} (= [\text{mass}\%Cu]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\%Cu]_{(\text{in Fe-C})})$, with time at 1523 K.

120 min の試料に対してそれぞれ Cu 分配比は 4.8, 4.9, 5.4, 7.0 となり、平衡分配比に近いのは保持時間が 120 min の Run 18 のみであった。

Fe-Ag 間の Cu の分配反応で律速段階として考えられるのは①Fe 中 Cu の物質移動、②Fe-Ag 間の Cu の分配反応、③Ag 中 Cu の物質移動、の 3 点である。

ここで、炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度が場所によらず一定であったことから、①は律速段階ではないと考えられる。

また、Ag 中に Cu の濃度勾配が存在するため、③は律速段階であると考えられる。

③のみが律速段階であるとする、Fe-Ag 界面での Cu 分配比が平衡分配比と一致すると考えられるが、Fig. 3.11 に示すように実際には一致していない。従って、本実験条件における Fe-Ag 間の Cu 分配反応は②、③の混合律速状態であると考えられ、より速く Cu を Ag 相に移動させるためには Fe-Ag 界面積を増加させ、Ag 相を攪拌することが有効であると考えられる。

3.5.3 炭素飽和溶鉄中 Cu の活量係数の決定

平衡状態において、炭素飽和溶鉄、Ag 中 Cu の活量は等しいので、(3.1)式に対して(3.12)式が成り立つ。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Fe-C})} = \underline{\text{Cu}}_{(\text{in Ag})} \quad (3.1)$$

$$a_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})} = a_{\text{Cu}(\text{in Ag})} \quad (3.12)$$

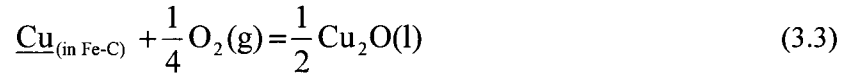
(3.1)式を無限希薄溶液での活量係数とモル分率の積で表すと炭素飽和溶鉄中 Cu の活量係数は(3.13)式で表される。

$$\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^{\circ} = \frac{N_{\text{Cu}(\text{in Ag})}}{N_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}} \gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^{\circ} \quad (3.13)$$

炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度が 0.3 mass% 以下の実験結果と、 $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^{\circ} (= 3.14)^{3.6)}$ を用いて $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^{\circ}$ の平均値を求めたところ、50.2 となった。この値と文献値^{3.4, 3.10-3.13)}を比較した図を Fig. 3.12 に示す。本実験結果の値を正則溶体近似した直線を図中に示した。本実験結果は、温度の異なる他の結果とおよそ一致した。

炭素飽和溶鉄中 Cu のモル分率は、3.5.1 項と同様、Cu の活量を純物質液体基準の炭素飽和

溶鉄中 Cu の活量係数を用いると(3.3)式の反応から、(3.6)式で表される。



$$N_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})} = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{1/2}}{\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^\circ K_{(3.3)} p_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad (3.6)$$

(3.6)式の右辺に $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $K_{(3.3)} (=10.1, (1523 \text{ K}))^{3.5}$ と本研究で得られた $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^\circ (=50.2)$ を代入すると、 $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ と炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度の関係が次式で与えられる。

$$[\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe-C})} = 0.261 a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{1/2} \quad (3.14)$$

ここで炭素飽和溶鉄中 C 濃度は 4.5 mass% で一定とし、炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度を質量分率で表示した。3.5.1 項より $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ において $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ の平均が 0.63 であるから、炭素飽和溶鉄中

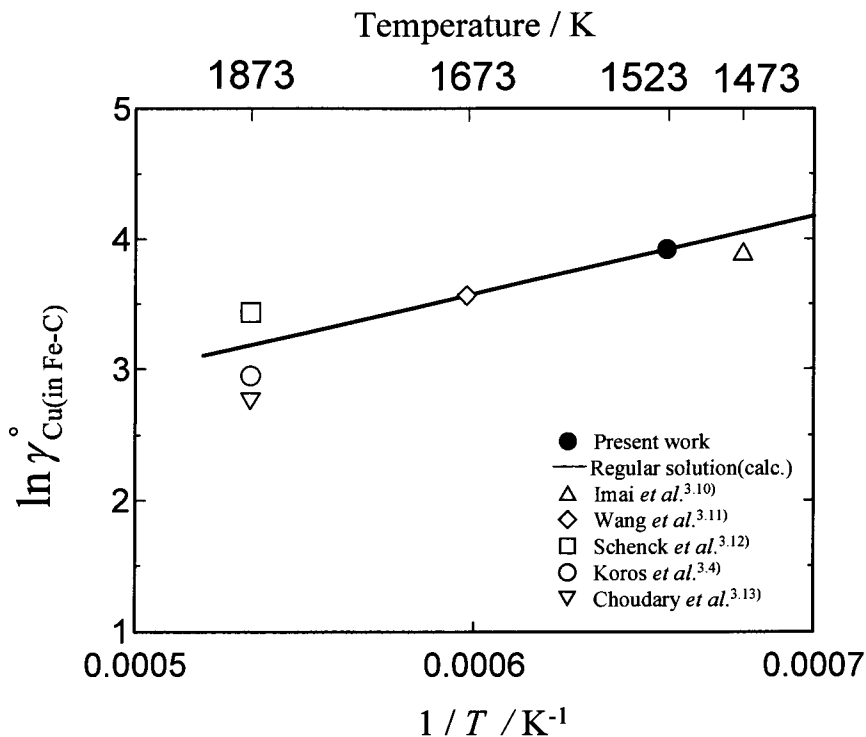


Fig. 3.12 Dependence of the activity coefficient of Cu in Fe-C(satd.) at infinite dilution on temperature.

Cu 濃度は 0.21 mass%まで低下することが見込まれる。また、フラックス等を用いて $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ の活量を低下させることにより、さらなる炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度の低減が可能になる。

3.5.4 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の除去

実験において、アルミナるつぼとアルミナ円筒の組み合わせは Fig. 3.2(a)-(c)とし、保持時間を変化させて実験を行ったが、結果はるつぼと円筒の組み合わせのみに依存し、保持時間によらなかった。これは、全ての実験試料において平衡状態に達していたことを示している。

Fig. 3.13 に実験前後の濃度分析結果を示す。図中の破線は 3.4.3 項で得られた Cu 分配比 7.15 の直線で、◎は初期組成を表す。×印は $p_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$ における Cu 濃度の計算値である。

Run 24, 25, 30-32 (Fig. 3.2(a), (c)) においては、3.4.1 項の $p_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$ の Ag 中 Cu 濃度とほぼ一致しており、気相と Ag 相は平衡状態に達していると考えられるが、炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度が十分に低減していない。その原因として、(1)Ag 中に O が溶解、拡散して Fe-Ag 界面に

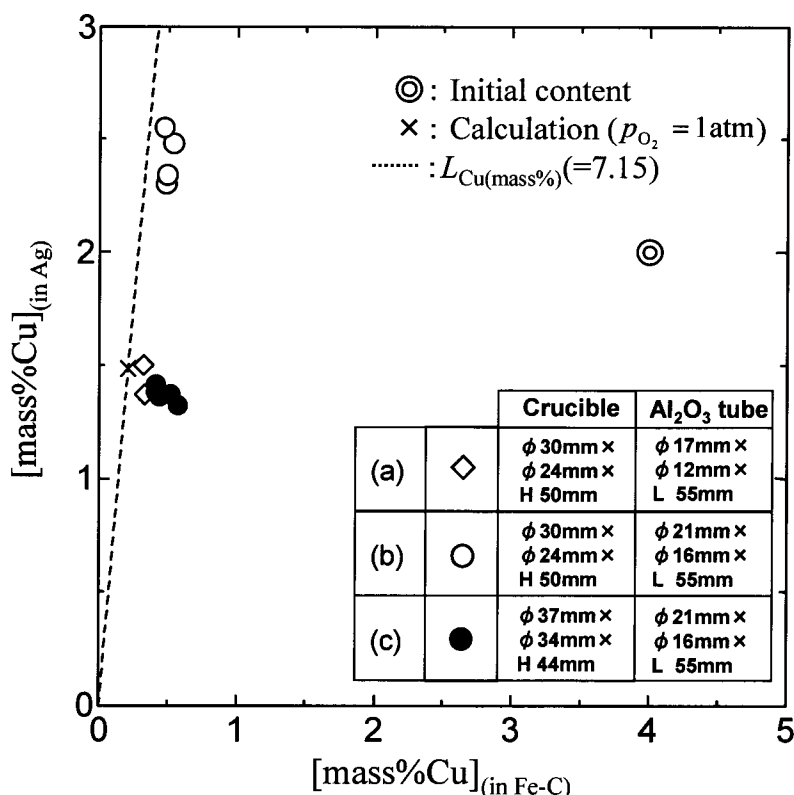


Fig. 3.13 Cu contents of the Fe-C(satd.) and the Ag before and after the experiments of the oxidative removal of Cu, and the comparison of them with the equilibrium value ($p_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$) at 1523 K.

達した、(2)Ag 中に溶解した酸素がメタル元素と酸化物を生成し、開口部を栓塞して Cu の移動が妨げられた、等が考えられる。(1)について、Fe-Ag 界面に O が到達すると、Ag 相に分配された Cu が酸化しても、近くの C により Cu の酸化物が還元され、Fe 中に再溶解すると考えられ、見かけ上反応が進行しなくなった可能性がある。(2)について、本実験における Ag 相の分析はアルミナ円筒の外側のみであり、仮に開口部が栓塞されていた場合、アルミナ円筒内の Ag 中 Cu 濃度が外側と異なると考えられる。(1)、(2)を区別するためにはアルミナ円筒内外の Ag 中 Cu 濃度を測定し、濃度が一致すれば(1)、しなければ(2)が原因であると推定できる。また、開口部における酸化物の有無を調査し、酸化物が存在すれば(2)が原因であると決定できる。

一方、Ag 中に Cu が十分に溶解している間は Cu の酸化反応のみが生じ、酸素が消費されるため、(1)、(2)のような現象は生じないと思われる。そして Fe 中 Cu 濃度が低下し、Ag 相への分配量が減少した状態において酸素の影響が表れると考えられる。

Run 26-29 (Fig. 3.2(b)) においては、Ag 中 Cu 濃度が初期濃度である 2 mass% より高くなった。これは、アルミナのつぼの内径とアルミナ円筒の外径の差が小さいため酸素ガスが Ag 相表面に十分に供給されず、Fe 相から Ag 相に移動した Cu が十分に酸化されなかったためと考えられる。Fig. 3.3 を考慮すると、メタル表面において p_{O_2} が 0.1 atm 以下になっていたと考えられる。酸素供給が十分であった Run 24, 25, 30-32 (Fig. 3.2(a), (c)) を比較すると、Ag 中 Cu 濃度は一致し、Fe 中 Cu 濃度は Fig. 3.2(a)の方がわずかに低かった。これは Fe に対する Ag の重量割合が大きいため、分配反応が有利に進行したためと考えられる。

また 3.5.3 項より、 $p_{O_2}=1$ atm における平衡 Cu 濃度は Ag よりも Fe の方が低いいため、Ag の量に対し Fe の量が大きい Fig. 3.2(c)の試料の方がメタルからの脱 Cu 量が大きくなったと考えられる。

以上のように Fe, Ag の重量比を変化させることで異なる結果が得られた。しかしながら、Table 3.4 に示すように、いずれの試料も初期に添加された Cu のうち 30 %以上が酸化除去されていることから、全ての試料において Cu の酸化反応が生じ、炭素飽和溶鉄中に溶解している Cu を Ag 中に移動させて酸化除去するプロセスは可能であり、Fe に対する Ag の重量割合を小さくした場合でも Fe 相から Cu を酸化除去できると考えられる。その一方で、開口部に酸化物が析出していると推定されることから、その検証が必要である。また開口部に酸化物が析出するためには Ag 中 O の溶解、拡散が生じている可能性が高い。第 5 章では開口部に着目した実験、および Ag 中溶質元素の拡散挙動に関する考察を行ったのでそちらで詳しく説明する。

3.5.5 本手法の他元素への適用

種々の不純物元素の Fe, Ag 中の溶解度から、本手法による溶鉄中不純物除去の可能性について検討した。その結果を Table 3.5 に示す。ここで、状態図^{3.14)}を参照し、1873 K において Fe, Ag 中に十分な溶解度を持つ元素、Ag にのみ溶解する元素 (Fe 中への溶解度が 10 mass% 未満であり 2 相分離する)、Fe にのみ溶解する (Ag 中への溶解度が 10 mass% 未満であり 2 相分離する) 元素に分類した。なお、同文献に状態図のなかった Ag-W, Ag-Nb 系は文献^{3.15)}から相互溶解度が小さいことを確認し、分類を行った。この分類により、Fe-Ag 間に不純物を分配させた場合ほぼ全量が Ag 中に移動する元素 (Pb, Bi, In) と、Cu のように Fe, Ag 両相中に分配される元素 (Sn, Sb, As, Zn) に対して本手法が適用可能であると推定される。また Table 3.6 に Fe, Ag 両相中に分配される元素 (Cu, Sn, Sb, As, Zn) の Fe-Ag 間の分配比を示す。計算値は実験結果および純物質液体基準での希薄溶液における活量係数の文献値^{3.6, 3.16-3.19)}を、正則溶液近似を用いて 1523 K の値に換算し、(3.8)式に代入して求めた。Sn に関しては第 4 章の実験結果から与えた活量係数の値を用い、その値を Table 3.6 に示した。Table 3.6 より、Sn, Sb, As, Zn のうち As 以外の元素について Fe-Ag 間の分配比が Cu よりも大きく、本手法により効

Table 3.5 Investigation of the distribution of impurity elements between Fe and Ag phases.

Dissolved in Fe and Ag	Dissolved in Ag	Dissolved in Fe
Cu, Sn, Sb, As, Zn	Pb, Bi, In	Co, Ni, W, V, Nb, Mo, Cr

Table 3.6 Distribution ratio of impurity M between Fe-C(satd.) and Ag phases, $L_{M(\text{mass}\%)} (= [\text{mass}\%M]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\%M]_{(\text{in Fe-C})})$ and $L_{M(\text{mol}\%)} (= [\text{mol}\%M]_{(\text{in Ag})} / [\text{mol}\%M]_{(\text{in Fe-C})})$, at 1523 K.

Element M	(In Ag)		(In Fe-C)		$L_{M(\text{mol}\%)}$	$L_{M(\text{mass}\%)}$
	$\gamma_{M(\text{in Ag})}^{\circ}$	Ref.	$\gamma_{M(\text{in Fe-C})}^{\circ}$	Ref.		
Cu	3.14	3.10)	50.2	Present work	16.0	7.15
Sn	0.123	3.10)	12.2	Present work	99.3	44
Sb	0.044	3.21)	3.44	3.22)	78.2	34.8
As	0.375	3.23)	0.063	3.22)	0.168	0.075
Zn	0.43	3.10)	16.0	3.24)	37.2	16.6

果的に除去できると考えられる。本研究で除去対象としているトラップ元素の Sn に対しても本手法は有効と考えられ、第 4 章では Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去を試みた。

3.6 結言

1523 K において、Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去実験を行った。また、炭素飽和溶鉄中 Cu の低減限界を見積もるために必要となる熱力学データの測定を行い、炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu 分配反応の挙動を調査した。その結果、以下の結言を得た。

- (1) 1523 K において、炭素飽和溶鉄-Ag 間の平衡 Cu 分配比 $L_{\text{Cu}(\text{mass}\%)}=7.15$ を得た。本結果から、炭素飽和溶鉄中 Cu の活量係数 $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^{\circ}=50.2$ を得た。
- (2) 1523 K において、炭素飽和溶鉄-Ag 間の Cu の物質移動に関しては、Fe-Ag 間の Cu 分配反応、Ag 中 Cu の物質移動の混合律速が推定される。
- (3) 得られた熱力学データから、炭素飽和溶鉄中 Cu の除去限界を計算し、 $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ においてアルミナるつぼを用いた場合、0.21 mass%まで低下することが見込まれ、 $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ を低減させることでさらに Cu 濃度が低下する可能性がある。
- (4) Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去実験を行った結果、炭素飽和溶鉄中 Cu は 4 mass%から 0.3-0.6 mass%に低減し、初期添加された Cu のうち 30 %以上がメタル相から酸化除去され、本手法による酸化脱 Cu が可能であることを明らかにした。

参考文献

- 3.1) K. Yamaguchi and Y. Takeda: *Metall. Rev. MMIJ*, **113**(1997), 1110.
- 3.2) K. Marukawa, T. Tanaka and S. Hara: *Eng. Mater.*, **48**(2000), 62.
- 3.3) K. Taguchi, H. Ono-Nakazato, T. Usui: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 29.
- 3.4) P. J. Koros and J. Chipman: *Trans. AIME*, **206**(1956), 1102.
- 3.5) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 10.
- 3.6) R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metal Park, Ohio(1968), 44.
- 3.7) A. M. M. Gadalla and J. White: *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **63**(1964), 39.
- 3.8) Y. Takeda and G. Roghani: *Proc. of 1st Int. Conf. Process. Mater. Prop.*, (Hawaii, United States, November 7-10, 1993), 357.
- 3.9) J. Assal, B. Hallstedt and L. J. Gauckler: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1997), 3054.
- 3.10) T. Imai and N. Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 640.
- 3.11) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 504.
- 3.12) H. Schenck and W. Spieker: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **30**(1959), 641.
- 3.13) U. V. Choudary, J. A. Serkin and G. R. Berton: *Metall. Trans. B*, **6B**(1975), 399.
- 3.14) T. B. Massalski: *BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS*, Metals Park, Ohio, (1986), (CD-ROM).
- 3.15) M. R. Baren: *Bullapd*, **10**(1989), 640.
- 3.16) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), 245.
- 3.17) F. Tsukihashi, K. Kuroda, S. Arakawa and N. Sano: *steel research*, **65**(1994), 53.
- 3.18) M. Hino, T. Azakami and A. Kameda: *J. Mining Metall. Inst. Japan*, **97**(1981), 1269.
- 3.19) W. Luo and M. E. Schlesinger: *Metall. Mater. Trans. B*, **25B**(1994), 569.

第4章 Ag相を介した炭素飽和溶鉄中 Snの酸化除去

4.1 緒言

市中から集められる老廃スクラップにはぶりき缶、および電子・電気基板が含まれている。これらのスクラップには Sn が錫めっき、はんだ合金などが付着しており、スクラップのリサイクル時に Fe 中に溶解する。Sn は本研究の目的である老廃スクラップ中トランプ元素の1つであり、鋼中の Sn 濃度が高くなると、Cu とともに製品の熱間加工性を悪化させ、溶接部高温割れの要因となるなど、鋼の性能を低下させるため、また、対策方法の確立が急がれている。

第3章では、Ag相を介した溶鉄中 Cu の酸化除去を 1523 K において検討した。その結果、溶鉄中 Cu 濃度が 4 mass% から 0.3-0.6 mass% に低減し、これまで酸化精錬ができない溶鉄中 Cu を本手法により除去可能であることを示した。本手法は原理的に Ag に溶解し、Ag より卑な全ての元素の除去に適用可能であり、Sn は Cu よりも酸化しやすく、Ag 中に溶解する元素のため、効果的に除去できる可能性がある。

本章では第3章と同様に、炭素飽和溶鉄中に溶解した Sn を、Ag を媒介相として用いて酸化除去することを検討した。また、炭素飽和溶鉄中 Sn 濃度の低減限界を把握するために、1523 K における炭素飽和溶鉄中 Sn の活量係数、炭素飽和溶鉄-Ag 間の Sn 分配比の測定を行った。

4.2 原理

Sn は Fe と比較して酸化物の標準ギブスエネルギー変化の値が大きいため、酸化精錬で Fe 中から Sn を除去することはできない。そこで第3章と同様に Sn の酸化除去を可能にするため、Fe と相互溶解度をもたず、Sn よりも貴な Ag を用いた。Fig. 4.1 に原理図を示す。炭素飽和溶鉄、Ag 間に Sn が分配する反応は、(4.1)式で表される。

$$\underline{\text{Sn}}_{(\text{in Fe-C})} = \underline{\text{Sn}}_{(\text{in Ag})} \quad (4.1)$$

Ag 中に分配した Sn は、(4.2)式により酸化される。



(4.1), (4.2)式を組み合わせると、Fe 中 Sn の酸化を表す(4.3)式が得られ、Fe の酸化を抑制し Sn を優先的に酸化除去できることが期待される。



本研究では、この原理に基づいて Ag 相を介した Fe 中 Sn の酸化除去を試みた。ここで、Ag は Fe-Ag 間に Sn を分配させて酸化除去するために用いており、原理上、少量の Ag で脱 Sn 処理することが可能である。なお、Fe-Ag 系は、2 元系において 2 液相分離を示すが、処理温度の低下、Ag 相への Sn 分配比の向上などの観点から、炭素飽和溶鉄が有利であるため、本研究では Fe 相を炭素飽和鉄として実験を行った。

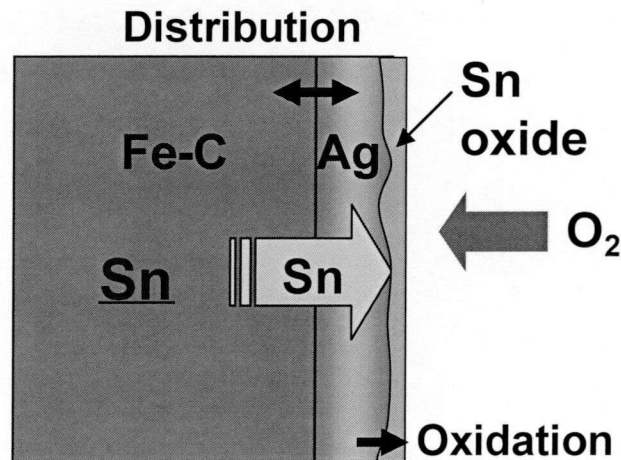


Fig. 4.1 Schematic representation of the oxidative removal of Sn from Fe-C(satd.) via Ag.

4.3 実験方法

実験にはガス雰囲気制御ができるムライト製反応管 (外径 70 mm, 内径 60 mm, 長さ 1000 mm) の電気抵抗炉を用いた。

4.3.1 Ag-Sn 合金の酸化脱 Sn

実験条件を結果とともに Table 4.1 に示す。試薬 Ag 約 10 g, 試薬 Sn 約 0.3 g を秤量しアルミナるつぼ (外径 30 mm, 内径 24 mm, 深さ 50 mm) に入れた。これをアルミナホルダー (外径 51 mm, 内径 45 mm, 深さ 100 mm) に入れ、Ar 雰囲気、1523 K の炉内に装入し Ar 気流中 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}(\text{s.t.p.})$) で 0.5 h 保持し、試料を融解した。その後 O_2 ガス ($180 \text{ cm}^3/\text{min}(\text{s.t.p.})$) に切り替え、それぞれ 3~15 h 保持した。その後炉から取り出し Ar ガスを吹き付け急冷した。また Run 4 の実験後の試料の Ag 相-るつぼ界面を切削し、得られた粉末に対し XRD による分析を行い Ag-Sn-O-Al 系の平衡相を同定した。また、Ag 中 Sn 濃度を ICP 発光分光分析法にて測定した。

Table 4.1 Experimental conditions and results of the oxidative removal of Sn in Ag at 1523 K.

Run No.	Experimental conditions		Experimental results
	Time[h]	[mass%Sn] _(in Ag)	[mass%Sn] _(in Ag)
1	3	3.1	<0.001
2	5	3.2	<0.001
3	10	3.2	<0.001
4	15	2.9	<0.001

4.3.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Sn 分配比の測定

装置図を Fig. 4.2 に示す。複数の実験中は反応管内に Pt-6 %Rh / Pt-30 %Rh 熱電対を上方から装入し、試料付近の温度を測定しながら実験を行った。実験に使用した Fe-Sn-C(satd.)合金は、黒鉛るつぼ (外径 42 mm, 内径 36 mm, 深さ 80 mm) に Fe-3 mass%Sn-C(satd.)の組成になるように電解鉄、試薬 Sn, 黒鉛粉末を入れ、Ar 雰囲気、1523 K の炉内で 3 h 保持することによって作製した。

Table 4.2 に実験条件を示す。試薬 Ag を約 10 g, 電解鉄、Fe-3 mass%Sn-C(satd.)合金あわせて約 10 g をアルミナるつぼ(外径 15 mm, 内径 11 mm, 深さ 100 mm) に入れ、炭素飽和を維持するために黒鉛片 0.3 g を試料上に置いた。アルミナるつぼ (外径 51 mm, 内径 45 mm, 深さ 100 mm) をホルダーとし、アルミナるつぼ 1~3 個をホルダーに入れて初期条件を変えた実験を行った。アルミナホルダーを 1523 K, Ar 雰囲気の中に入れて Ar ガス 100 cm³/min(s.t.p.) 気流中で 15 h 以上保持した。その後炉内から取り出し、Ar 気流中で急冷した。得られた試料を切断し、ICP 発光分光分析法によって Fe 相中 Sn, Ag 濃度、Ag 相中 Sn 濃度を測定した。

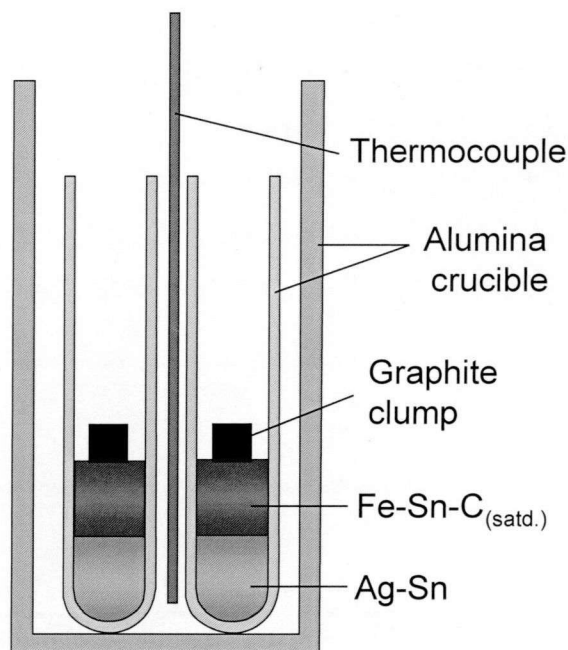


Fig. 4.2 Schematic cross section of the experimental samples for the measurement of the distribution ratio of Sn between Fe-C(satd.) and Ag.

Table 4.2 Experimental conditions of the measurement of the distribution ratio of Sn between Fe-C(satd.) and Ag at 1523 K.

Run No.	Time[h]	Initial weight (g)		
		Fe-Sn-C	Electrolytic iron	Ag
5	15	3.5	6.5	9.9
6	15	6.6	3.5	10.1
7	15	10.0	-	10.1
8	20	10.3	-	10.4
9	20	10.1	-	10.0
10	20	10.1	-	10.5

4.3.3 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去

本実験では Fig. 4.3(a), (b) に示すアルミナるつぼとアルミナ円筒を用いて実験を行った。実験条件を Table 4.3 に示す。Run 11 は Fig. 4.3(a)、Run 12-15 は Fig. 4.3(b) に示すアルミナるつぼ、アルミナ円筒を用いた。Run 11 は Run 12-15 と比較して Ag に対する Fe の量を大きくした。アルミナるつぼに開口部 (幅 5 mm, 高さ 2 mm) を設けたアルミナ円筒を入れ、試薬 Ag, 試薬 Sn を Ag 中 Sn 濃度が 0~2 mass% となるように秤量し、アルミナ円筒内外に入れた。黒鉛円筒をアルミナ円筒内に入れ、あらかじめ作製した Fe-3 mass%Sn-C(satd.) 合金を黒鉛円筒内に入れ、黒鉛円柱を上に乗せた。このアルミナ円筒にアルミナ製のふたを取り付け、アルミナセメントで密閉した。これをアルミナホルダーに入れ、1373 K の炉に装入し、Ar 気流中(100 cm³/min(s.t.p.))で 0.5 h 保持し、Ag, Sn のみをプリメルトした。その後 1523 K まで昇温し、0.5 h 保持した後 O₂ ガス(180 cm³/min(s.t.p.))に切換え、所定時間保持した。実験後試料を炉から取り出し、Ar 気流中で急冷した。試料を切断し、Fe 相中 Sn 濃度、Ag 相中 Sn 濃度分析を ICP 発光分光分析法を用いて行った。また、4.3.1 項と同様に Run 12 の Ag 相-るつぼ界面を切削し、XRD による分析により界面における平衡相を同定した。

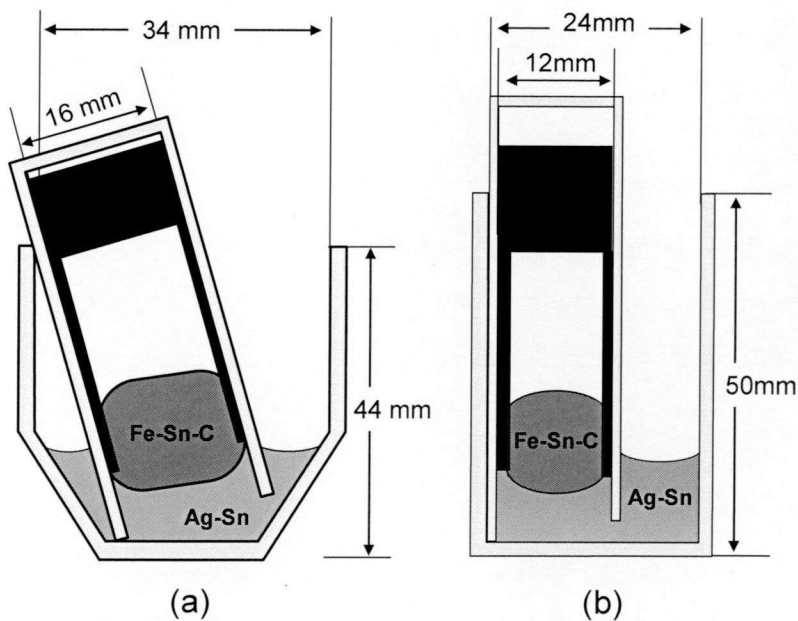


Fig. 4.3 Schematic cross sections of the experimental samples for the Sn removal from Fe-C(satd.) via Ag.

Table 4.3 Experimental conditions of the oxidative removal of Sn from Fe-C(satd.) via Ag at 1523 K.

Run No.	Time[h]	Initial weight (g)		Initial [mass%Sn]	
		Fe-Sn-C	Ag-Sn	(In Fe-C)	(In Ag)
11	3	10	25	2.85	2.01
12	6	5	30		1.01
13	6				1.03
14	5				0.98
15	3			3.09	0

4.3.4 化学分析方法

4.3.4.1 Fe 相中 Sn, Ag 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Sn 溶液

市販の原子吸光分析用標準液($1001 \mu\text{g-Sn}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1) HNO_3 20 cm^3 と conc. HCl 30 cm^3 を 100 cm^3 のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより $0, 0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g-Sn}/\text{cm}^3$ の標準 Sn 溶液を作製した。

標準 Ag 溶液

市販の原子吸光分析用標準液($1000 \mu\text{g-Ag}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1) HNO_3 20 cm^3 と conc. HCl 30 cm^3 を 100 cm^3 のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより $0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g-Ag}/\text{cm}^3$ の標準 Ag 溶液を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を細かく碎き秤量した後ビーカー (50 cm^3) に入れた。
2. (1+1) HNO_3 20 cm^3 と conc. HCl 30 cm^3 をビーカーに加えて時計皿で覆い電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、時計皿の下面を純水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. この溶液をろ紙 (5 種 B) を用いてろ過することにより残渣を除去し、全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ純水を用いて溶液を標線まで薄めた。

4.3.4.2 Ag 相中 Sn 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Sn 溶液

市販の原子吸光分析用標準液($1001 \mu\text{g}-\text{Sn}/\text{cm}^3$)を主液とし、 $(1+1)\text{H}_2\text{SO}_4$ 20 cm^3 を 100 cm^3 のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより $0, 0.1, 1, 5, 10, 50, 100 \mu\text{g}-\text{Sn}/\text{cm}^3$ の標準 Sn 溶液を用意した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を細かく切断し、秤量した後ビーカー (50 cm^3) に入れた。
2. conc. HNO_3 10 cm^3 をビーカーに加えて時計皿で覆い電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後、 $(1+1)\text{H}_2\text{SO}_4$ 20 cm^3 を入れ、試料溶液の濁りがなくなるまで加熱した。
4. その後溶液を冷却し、時計皿の下面を純水で洗浄して時計皿を取り除いた。
5. この溶液をろ紙 (5 種 B) を用いてろ過することによって残渣を除去し、全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ純水を用いて溶液を標線まで薄めた。

4.4 実験結果

4.4.1 Ag-Sn 合金の酸化脱 Sn 実験

Table 4.1 に Ag 中 Sn 濃度分析結果を示す。全ての実験結果において Ag 中 Sn 濃度が $0.001 \text{ mass}\%$ 以下となり、 O_2 ガスにより Sn の酸化反応が進行していた。本実験条件において保持時間が 3 h でも Sn 濃度が $0.001 \text{ mass}\%$ 以下に低下した。

Fig. 4.4 に Run 4 の Ag 相-るつぼ界面の XRD 分析結果を示す。確認された相は Ag, SnO_2 およびるつぼの成分の Al_2O_3 であった。この結果 Ag 中に溶解した Sn は酸化され SnO_2 として析出し、その SnO_2 とるつぼ成分の Al_2O_3 は化合物を形成しないことが確認された。この点について、 SnO_2 - Al_2O_3 系状態図^{4.1)}と一致した。また第 3 章では Cu_2O が 1523 K において液体であり、 Ag_2O と酸化物融体を生成したが、 SnO_2 は固体であり SnO_2 のピークが明瞭に表れたので、以降の考察において SnO_2 は純物質の固体として取り扱った。

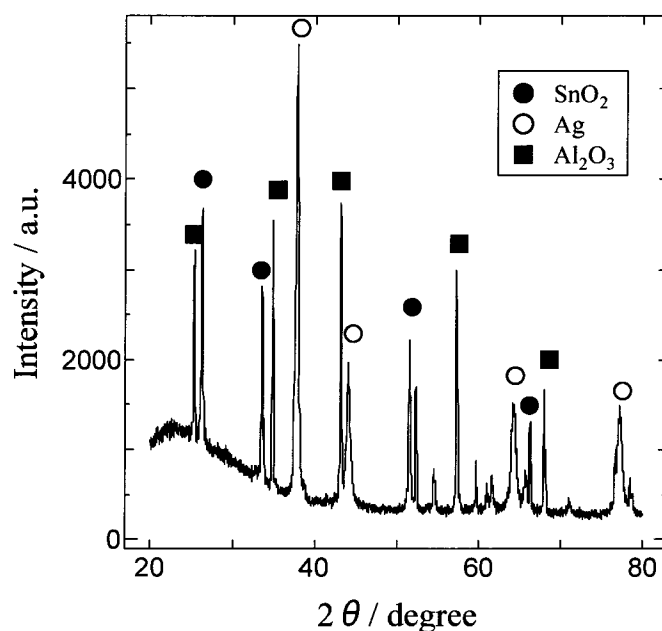


Fig. 4.4 X-ray diffraction pattern of powder collected from the surface of the sample in Run 4.

4.4.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Sn 分配比の測定

Table 4.4 に実験結果を示す。その結果を横軸に Fe-C 中 Sn 濃度、縦軸に Ag 中 Sn 濃度として、Fig. 4.5 にプロットした。ここで分配比 $L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)}$, $L_{\text{Sn}(\text{mol}\%)}$ は(4.4), (4.5)式で定義される。また、 $N_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})}$ は溶鉄中飽和炭素濃度を 4.5 mass% に固定して計算した。

$$L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)} = [\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Fe-C})} \quad (4.4)$$

$$L_{\text{Sn}(\text{mol}\%)} = N_{\text{Sn}(\text{in Ag})} / N_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})} \quad (4.5)$$

ここで $[\text{mass}\% i]_{(\text{in } j)}$, $N_{i(\text{in } j)}$ はそれぞれ溶媒 j 中 i の質量分率、モル分率を表す。本実験結果を代入して得られた値の平均値から、1523 K における $L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)}$, $L_{\text{Sn}(\text{mol}\%)}$ の値はそれぞれ 44.0 (± 4.3)、99.0 (± 9.6) となった。

Table 4.4 Experimental results of the measurement of the distribution ratio of Sn between Ag and Fe-C(satd.), $L_{\text{Sn(mol\%)}} (= [\text{mol\%Cu}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mol\%Cu}]_{(\text{in Fe-C})})$ and $L_{\text{Sn(mass\%)}} (= [\text{mass\%Cu}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass\%Cu}]_{(\text{in Fe-C})})$, at 1523 K.

Run No.	Temperature [K]	Fe-C phase				Ag phase		$L_{\text{Sn(mol\%)}}$	$L_{\text{Sn(mass\%)}}$	$\gamma_{\text{Sn(inFe-C)}}^{\circ}$
		[mass%Sn]	$N_{\text{Sn}} \times 10^4$	[mass%Ag]	$N_{\text{Ag}} \times 10^4$	[mass%Sn]	N_{Sn}			
5	1523	0.016	0.6	0.079	3.5	0.83	0.0076	117.2	52.1	14.4
6		0.036	1.5	0.057	2.5	1.59	0.0145	99.5	44.2	12.2
7		0.059	2.4	0.065	2.9	2.48	0.0225	94.4	41.9	11.6
8		0.061	2.5	0.061	2.7	2.56	0.0233	94.5	42.0	11.6
9		0.063	2.5	0.067	3.0	2.67	0.0243	95.4	42.4	11.7
10		0.065	2.6	0.057	2.5	2.69	0.0245	93.2	41.4	11.5

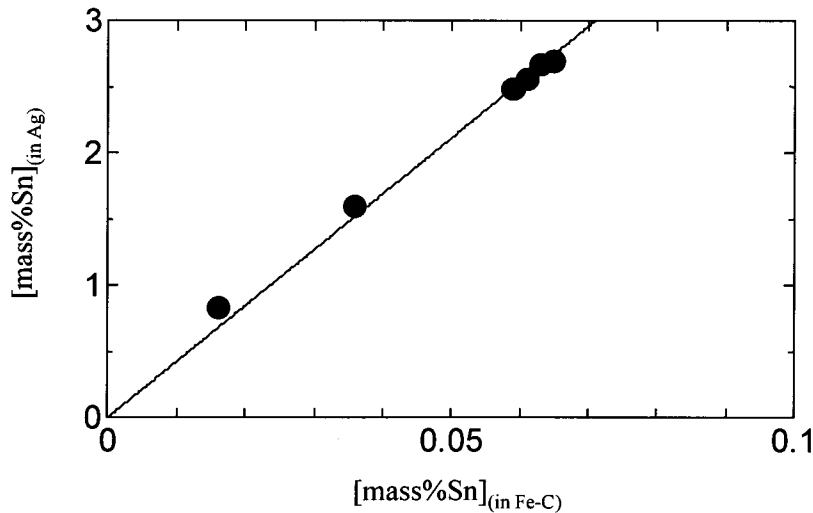


Fig. 4.5 Sn contents of the Fe-C(satd.) and the Ag in the measurement of the distribution ratio of Sn between Fe-C(satd.) and Ag at 1523 K.

4.4.3 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の除去

Table 4.5 に実験結果を示す。4.4.2 項の結果から得られた分配比の値を用いて、初期条件から酸化除去前の仮想的な平衡分配状態を計算した結果を示した。全ての実験において炭素飽和溶鉄中 Sn 濃度は 3 mass% から 0.015 mass% 以下に低減しており、本手法により酸化除去前の Fe, Ag 中 Sn 濃度の計算値より Sn 濃度が低減した。また Run 11, 12 の 2 点においては、分析下限値である 0.001 mass% 以下となった。Run 14, 15 における Ag 中 Sn 濃度は試料に偏析が生じておりばらつきが大きく、0.01 mass% 以下と分析された。また、Fig. 4.3(a), (b) に示すよう

Table 4.5 Experimental results of the oxidative removal of Sn from Fe-C(satd.) via Ag at 1523 K.

Run No.	Before oxidation(calc.)		Experimental results		R_{Sn} [%]
	[mass%Sn]		[mass%Sn]		
	(In Fe-C)	(In Ag)	(In Fe-C)	(In Ag)	
11	0.071	3.12	<0.001	0.005	99.8
12	0.034	1.48	<0.001	0.004	99.7
13	0.034	1.50	0.015	0.004	99.6
14	0.033	1.45	<0.01	0.005	99.5
15	0.012	0.51	<0.01	0.006	98.5

に Fe, Ag の量比を変化させた実験を行ったが、結果はほぼ一致した。本研究において、Fe、Ag 相から酸化除去された Sn の質量割合を R_{Sn} とし、以下の式で定義した。

$$R_{Sn} [\%] = \left(\frac{\text{Mass of Sn removed from Fe and Ag phases (g)}}{\text{Initial mass of Sn (g)}} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

各実験条件における酸化脱 Sn 率 R_{Sn} を Table 4.4 に示す。 R_{Sn} が 98.5% となった Run 13 を除いて 99.5 % 以上の高い値を示した。また、Run 12 の XRD 分析の結果は Fig. 4.4 と同様であった。

4.5 考察

4.5.1 炭素飽和溶鉄中 Sn の活量係数の決定

炭素飽和溶鉄、Ag 中 Sn が平衡しているとき、各相中に含まれる Sn の活量は純物質液体基準では等しく、(4.7)式に対して(4.8), (4.9)式が成り立つ。ここで、炭素飽和溶鉄、Ag 中 Sn 濃度は希薄であると仮定した。

$$\underline{Sn}_{(in Fe-C)} = \underline{Sn}_{(in Ag)} \quad (4.7)$$

$$a_{Sn(in Fe-C)} = a_{Sn(in Ag)} \quad (4.8)$$

$$\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ} N_{\text{Sn(in Fe-C)}} = \gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^{\circ} N_{\text{Sn(in Ag)}} \quad (4.9)$$

ここで、 $\gamma_{i(\text{in } j)}^{\circ}$ は溶媒 j 中 i の無限希薄溶液における純物質液体基準の活量係数を表す。(4.9) 式より、炭素飽和溶鉄中 Sn の活量係数 $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ} &= \gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^{\circ} (N_{\text{Sn(in Ag)}} / N_{\text{Sn(in Fe-C)}}) \\ &= \gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^{\circ} L_{\text{Sn(mol\%)}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Ag 中 Sn の活量係数 $\gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^{\circ}$ は、Yamaji らの 1423 K での値 (= 0.106) を正則溶液近似し、1523 K に換算した値 (= 0.123) を用いた^{4.2)}。この $\gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^{\circ}$ と本実験から得られた $L_{\text{Sn(mol\%)}}$ (= 99.0) から $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ が計算される。本実験結果から求めた $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ の値を、t 検定を用いて 95% 信頼区間を算出し、1523 K における炭素飽和溶鉄中 Sn の活量係数を $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ} = 12.2(\pm 1.2)$ と決定した。Fig. 4.6 に $\ln \gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ を温度の逆数に対して示した。また、 $\ln \gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ の値を正則溶液近似した直線を Fig. 4.6 中に実線で示した。一方、 $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ の文献値^{4.3, 4.4)}を Fig. 4.6 に示す。また、Wang らの与えた温度、Sn, S 濃度に対する $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ の式を(4.11)式に示す^{4.3)}。

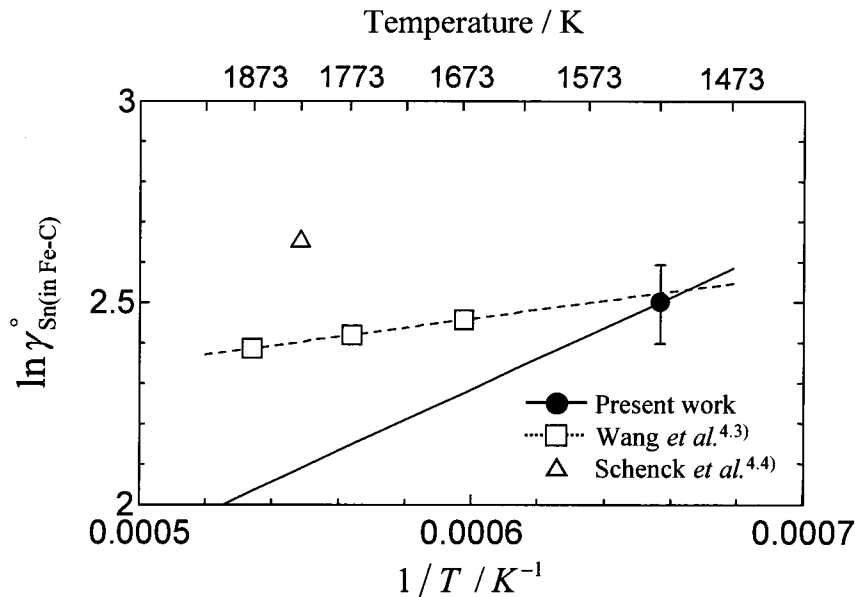


Fig. 4.6 Dependence of the activity coefficient of Sn in Fe-C(satd.) at infinite dilution on the reciprocal of temperature.

$$\log \gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}} = 485/T + 0.777 - 28.33N_{\text{Sn(in Fe-C)}} - 4.20N_{\text{S(in Fe-C)}} \quad (4.11)$$

$$(1673 \text{ K} < T < 1873 \text{ K}, [\text{mass\%Sn}]_{\text{(in Fe-C)}} \leq 1.5, [\text{mass\%S}]_{\text{(in Fe-C)}} \leq 1.9)$$

ここで本実験系と比較するために $N_{\text{Sn(in Fe-C)}} = 0$, $N_{\text{S(in Fe-C)}} = 0$ を代入すると、各温度に対する $\ln \gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ が求められ、Fig. 4.6 中に破線で示した。本実験結果の正則溶液近似の直線は文献値のいずれとも一致しないが、Wang らの与えた関係式と本実験結果が良い一致を示した。このことから、 $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$ は正則溶液近似を適用することができないと考えられる。そして、(4.11)式は本実験温度の 1523 K は適用範囲外であるが、外挿値が本実験結果とよく合うことから、(4.11)式は少なくとも 1523 K まで外挿可能であると考えられる。

4.5.2 酸化除去後 Ag 中 Sn 濃度の計算値との比較

1523 K, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ において、Ag-Sn 合金の酸化後の生成酸化物は SnO_2 であった。この反応の反応式は(4.12)式で表され、この反応の標準生成ギブスエネルギー変化は文献より(4.13)式で表される^{4.5)}。



$$\Delta G_{(4.12)}^{\circ} = -575000 + 198T(\text{J/mol}) (505 \text{ K} < T < 1903 \text{ K}) \quad (4.13)$$

(4.12)式が平衡状態にあるとき(4.14)式が成り立ち、この式を展開して(4.15)式を得た。ここで Ag 中 Sn の活量係数は Ag 中 Sn 濃度が希薄であると仮定し、4.5.1 項と同様に $\gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^{\circ} = 0.123$ を用いた^{4.2)}。

$$\Delta G_{(4.12)}^{\circ} = -RT \ln \frac{a_{\text{SnO}_2}}{a_{\text{Sn}} p_{\text{O}_2}} \quad (4.14)$$

$$N_{\text{Sn(in Ag)}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{(4.12)}^{\circ}}{RT}\right) \frac{a_{\text{SnO}_2}}{p_{\text{O}_2} \gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^{\circ}} \quad (4.15)$$

(4.15)式において SnO_2 が純粋な固体であると仮定し、活量を 1 とする。これらの条件から本実験条件である 1523 K, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ での Ag 中 Sn の溶解度が計算され、 $N_{\text{Sn}(\text{in Ag})} = 3.6 \times 10^{-9}$, $[\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Ag})} = 4.0 \times 10^{-7}$ を得た。Ag-Sn 系の O_2 による脱 Sn 実験において、Ag 中 Sn 濃度は全ての実験で分析下限値である 0.001 mass% 以下となり、計算結果を満足する。

一方、炭素飽和溶鉄中 Sn 濃度は分配比 $L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)}$ を用いて(4.16)式のように表される。

$$[\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Fe-C})} = [\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Ag})} / L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)} \quad (4.16)$$

4.4.2 項より 1523 K における Fe-Ag 間の Sn の分配比 $L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)}$ は 44.0 である。よって Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去実験の結果は、1523 K, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ での Ag 中 Sn の溶解度と $L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)} = 44.0$ より、Fe 中 Sn 濃度は $[\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Fe-C})} = 9.1 \times 10^{-9}$ と計算される。この値は Fe 中 Sn の低減限界値である。Fig. 4.7 にこの低減限界値と本実験結果を示した。ただし、Table 4.4 より、本実験結果の Fe 中 Sn 濃度は非常に低く、分析により値を正確に決定できなかったため、本研究で求めた $L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)}$ と Ag 中 Sn 濃度分析値から Fe 中 Sn 濃度を計算し、プロットした。実際には Ag 中 Sn 濃度が、4.4.1 項の実験結果および $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ での平衡計算

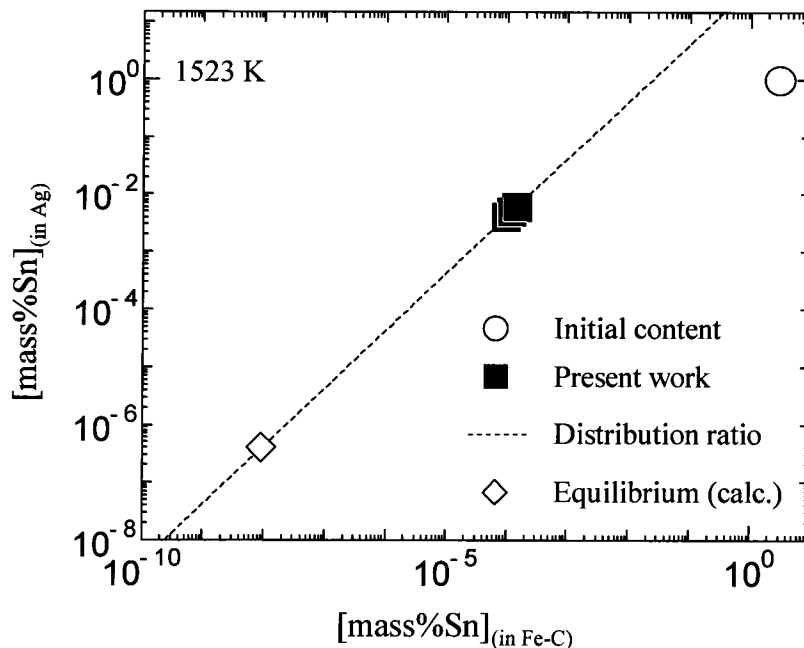


Fig. 4.7 Sn contents of the Fe-C(satd.) and the Ag before and after the experiments of the oxidative removal of Sn, and the comparison of them with the equilibrium value ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) at 1523 K.

値より高くなったため、Fe 中 Sn 濃度は約 1×10^{-4} mass% と計算された。この理由として Fe の影響が考えられる。1533 K において、Fe-4.15 mass% C 合金と Ag を接触させたとき、Ag 中 Fe の溶解度は 0.084 mass% であり^{4,6)}、Ag 中 Sn 濃度よりも一桁大きい。Ag 中 Sn 濃度が十分低下した場合、Fe 濃度が Sn 濃度よりも高くなり、Fe が Sn に優先して酸化反応を開始し、Sn の酸化が阻害される可能性が考えられる。しかしながら本実験により、Fe 中 Sn 濃度は 1×10^{-4} mass% 程度に低減されると考えられ、Fe-Ag 系の 2 液相分離を利用した炭素飽和溶鉄中の Sn の酸化除去が十分に可能であることが明らかになった。

4.6 結言

1523 K において、Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去実験を行った。また、除去限界を見積もるために必要となる熱力学データの測定を行い、以下の結論を得た。

- (1) 炭素飽和溶鉄-Ag 間の平衡 Sn 分配比 $L_{\text{Sn}(\text{mass}\%)} = 44.0 (\pm 4.3)$ を得た。本結果から、炭素飽和溶鉄中 Sn の活量係数 $\gamma_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})}^{\circ} = 12.2 (\pm 1.2)$ を得た。
- (2) 得られた熱力学データから、炭素飽和溶鉄中 Sn の除去限界を計算した結果、1523 K, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ において 9.1×10^{-9} mass% まで低下することが見込まれる。
- (3) Ag を介した Fe 中 Sn の酸化除去を行い、Fe 中 Sn 濃度を 0.001 mass% 以下 (Ag 中 Sn 濃度からの推算によると 1×10^{-4} mass%) にまで低減できることを示した。Fe, Ag 両相からは 98.5 % 以上が除去され、Ag を介した Fe 中 Sn の酸化除去は十分に可能である。

参考文献

- 4.1) V. J. Barczak and R. H. Insley: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(1962), 144.
- 4.2) T. Yamaji and E. Kato: *Metall. Trans.*, **3**(1972), 1002.
- 4.3) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1992), 245.
- 4.4) H. Schenck and W. Spieker: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **30**(1959), 641.
- 4.5) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 21.
- 4.6) C. Wang, J. Hirama, T. Nagasaka and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 353.

第 5 章 Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の B₂O₃ 系フラックスへの酸化除去

5.1 緒言

第 3, 4 章において、Ag 相を介した溶鉄中 Cu, Sn の酸化除去実験を行い、Fe 中 Cu 濃度を 0.3-0.6 mass% に、Fe 中 Sn 濃度を 0.001mass% 以下に低減できることを示した。このことから、Fe 中 Sn は本手法を用いて十分に除去される。一方で Fe 中 Cu 濃度は圧延時の割れの原因となる赤熱脆性を引き起こす濃度レベルであり、さらなる低減が必要である。これは本手法による Cu の低減限界値が実験条件(1523 K, 1 atm)において 0.21 mass% と高いためである。

本手法において、生成した Cu₂O をフラックス中に溶解することで活量を下げれば、溶鉄中 Cu の低減限界値をさらに低い濃度まで下げることが可能である。したがって、Cu₂O と親和力が大きい、Cu 吸収能に優れたフラックスの設計は重要である。

本章では Ag 相を介した溶鉄中 Cu の酸化除去において、B₂O₃ 系フラックスを用いてさらに高度に脱 Cu することを目的とし、B₂O₃ 系フラックス中 Cu₂O の活量係数の測定ならびに、Ag 相を介した溶鉄中 Cu の B₂O₃ 系フラックスへの酸化除去実験を行った。

5.2 原理

Cu は Fe と比較して酸化物の標準生成自由エネルギーの値が大きいため、酸化精錬で Fe 中から除去することはできない。そこで本研究では Fe と相互溶解度をもたず、Fe、Cu よりも酸化しにくい Ag に着目した。Fig. 5.1 に原理図を示す。炭素飽和溶鉄、Ag 間に Cu が分配する反応は、(5.1)式で表される。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Fe-C})} = \underline{\text{Cu}}_{(\text{in Ag})} \quad (5.1)$$

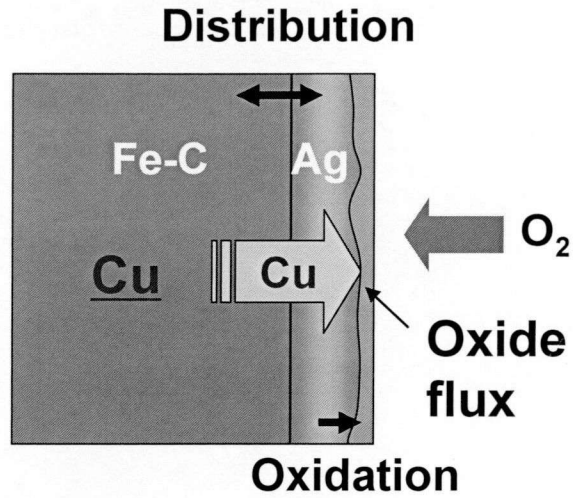
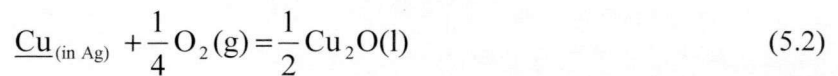
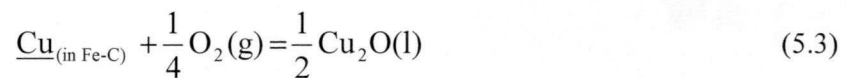


Fig. 5.1 Schematic representation of the oxidative removal of Cu from Fe-C(satd.) into oxide flux via Ag proposed in this study.

Ag 中に分配した Cu は酸素ガスで酸化され、その反応式を(5.2)式に示す。ここで本実験温度 (1523 K) では Cu_2O が酸化物として安定である。



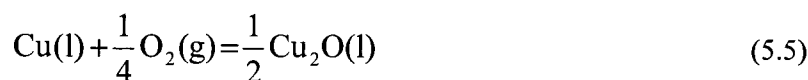
(5.1), (5.2)式を組み合わせると、Fe 中 Cu の酸化を表す(5.3)式が得られ、平衡関係から炭素飽和溶鉄中 Cu 濃度は(5.4)式で表される。



$$N_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})} = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{1/2}}{\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^\circ K_{(5.3)} p_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad (5.4)$$

ここで(5.3)式の反応の標準ギブスエネルギー変化、 $\Delta G_{(5.3)}^\circ$ の値は、Cu の活量基準を純物質液体にとると、(5.5)式の Cu_2O の標準生成ギブスエネルギー変化 $\Delta G_{(5.5)}^\circ$ に等しく、その値を

(5.6)式に示す。



$$\Delta G_{(5.5)}^\circ = -59300 + 19.7T \quad (\text{J/mol}) \quad (5.6)$$

ここで $N_{i(\text{in } j)}$, $K_{(5.3)}$, $\gamma_{i(\text{in } j)}^\circ$, p_{O_2} , a_i はそれぞれ溶媒 j 中成分 i のモル分率、(5.3)式の平衡定数 (= 10.1 (1523 K))^{5.1)}、純物質液体基準における溶媒 j 中成分 i の無限希薄での活量係数、酸素分圧 (atm)、成分 i の純物質液体基準での活量である。 $\gamma_{\text{Cu(in Fe-C)}}^\circ$ (= 50.2) (第3章より)、 p_{O_2} に 1 atm を代入し、 $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ に第3章で求められた 0.63 を代入すると、 $N_{\text{Cu(in Fe-C)}}$ は 1.56×10^{-3} (0.21 mass%) と計算され、この条件における Cu の低減限界値となる。ここで(5.4)式から、 Cu_2O の活量を低下させることで、溶鉄中 Cu 濃度を下げることが可能となる。 Cu_2O の活量を効果的に低下させるためには、処理温度で熔融し、 Cu_2O と親和性の高いフラックスを使用する必要がある。

Morinaga らはスラグの塩基度をカチオンと酸化物イオンのクーロン力の逆数に比例する量と考え、次式で表される塩基度パラメータ B を提案した^{5.2)}。

$$B_i' = \left[\frac{z_i \times 2}{(r_i + 1.40)^2} \right]^{-1}$$

$$B_i = \frac{B_i' - B_{\text{SiO}_2}'}{B_{\text{CaO}}' - B_{\text{SiO}_2}'} \quad (5.7)$$

$$B = \sum_i n_i B_i$$

ここで z_i はカチオン i の電荷、 r_i はイオン半径 (Å)、 n_i はカチオン i の組成比である。この定義に基づく種々の酸化物の塩基度パラ

Table 5.1 Values of the basicity parameter, B , for various oxides proposed by Morinaga *et al.*^{5.2)}.

Oxide	B
K ₂ O	3.381
Na ₂ O	2.349
Cu ₂ O	2.326
Li ₂ O	1.719
BaO	1.561
PbO	1.307
SrO	1.269
CaO	1.000
SnO	0.931
FeO	0.723
ZnO	0.723
CuO	0.703
MgO	0.641
Bi ₂ O ₃	0.512
Fe ₂ O ₃	0.282
Ga ₂ O ₃	0.269
Al ₂ O ₃	0.198
ZrO ₂	0.190
SnO ₂	0.148
TiO ₂	0.133
TeO ₂	0.078
GeO ₂	0.045
B ₂ O ₃	0.026
SiO ₂	0.000
P ₂ O ₅	-0.103

メータ B を Table 5.1 に示す。表において B の値が大きい酸化物ほど塩基性が強いことを示す。表から、この定義において Cu_2O は塩基性酸化物である。したがってフラックス成分として、 B_2O_3 、 SiO_2 などの酸性酸化物を用いれば、 Cu_2O の吸収能が高くなる可能性がある。酸性酸化物の中で、 B_2O_3 は融点が 753 K と低く、本実験温度で液体である。また、Fig. 5.2 に熱力学計算ソフト *FactSage 6.1* により計算した B_2O_3 と Cu_2O の 1523 K における活量曲線を示す。図より、 B_2O_3 と Cu_2O は負に偏倚し、この点からも B_2O_3 の高い Cu 吸収能が期待される。

そこで本研究では、 B_2O_3 の Cu 吸収能を調査し、さらに Ag 相を介して Fe 中 Cu を B_2O_3 中に酸化除去することを試みた。

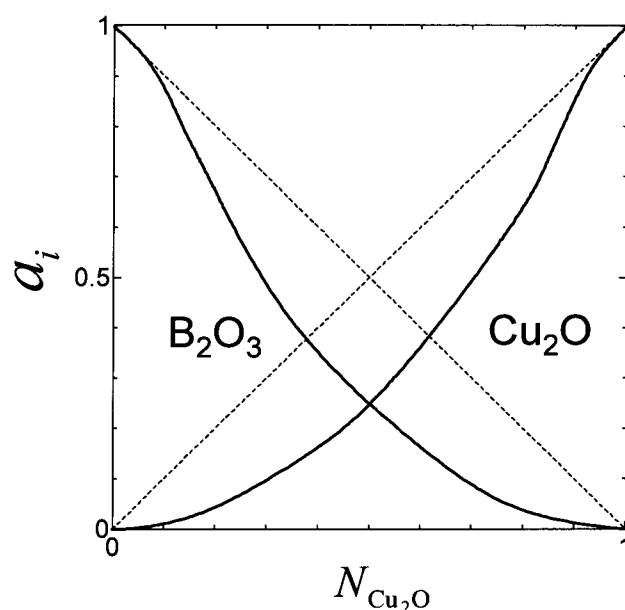


Fig. 5.2 Activity curve of the Cu_2O - B_2O_3 system calculated by *FactSage 6.1* at 1523 K.

5.3 実験方法

実験にはガス雰囲気制御ができるムライト製反応管 (外径 70 mm, 内径 60 mm, 長さ 1000 mm) の電気抵抗炉を用いた。

5.3.1 B₂O₃系フラックス中 Cu₂O の活量係数の測定

Table 5.2 に実験条件を示す。試薬 Ag 10 g, 試薬 Cu 0.20-0.22 g, 試薬 B₂O₃ 0.45-0.97 g をアルミナるつぼ (外径 38 mm, 深さ 45 mm, 容量 30 cm³) に入れ、これをアルミナ製のホルダー (外径 52 mm, 内径 42 mm, 深さ 100 mm) に入れて Ar 雰囲気、1523 K の炉内に装入した。試料が融解した後、Ar, O₂ ガスを全ガス流量が 150 cm³/min (s.t.p.) となるように混合し、酸素分圧を 0.1-1 atm の間で制御した。保持時間は 1-12 h とした。保持後、炉から取り出し、アルゴン気流中で急冷した。Ag 相中 Cu 濃度、フラックス中 Ag, Cu, Al, B 濃度を ICP 発光分光分析法にて測定した。

Table 5.2 Experimental conditions of the measurement of the activity coefficient of Cu₂O in B₂O₃ flux at 1523 K.

No.	Initial mass of reagent (g)			Time (h)	p_{O_2} (atm)
	Ag	Cu	B ₂ O ₃		
1	10	0.20	0.45	6	0.1
2	10	0.20	0.50	6	0.4
3	10	0.20	0.50	6	0.6
4	10	0.21	0.46	6	0.6
5	10	0.21	0.51	1	1
6	10	0.20	0.46	6	1
7	10	0.22	0.50	12	1
8	10	0.22	0.97	12	1

5.3.2 Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の B₂O₃ 系フラックスへの酸化除去

Fig. 5.3 に試料の概略図を示す。また実験条件を Table 5.3 に示す。Fig. 5.3(a)(Run 9), (b)(Run 10-17) の 2 種類の実験を行った。Run 9-11 は B₂O₃ を使用せずに行った。使用した B₂O₃ はあらかじめ以下の方法で B₂O₃, B₂O₃-Al₂O₃-Ag₂O フラックスを作製して用い、フラックスの組成を ICP 発光分光分析法で測定した。

(1) B₂O₃ フラックス: 試薬 B₂O₃ を入れたアルミナるつぼ (外径 38 mm, 深さ 45 mm, 容量 30 cm³) を Ar 雰囲気、1523 K の炉内に装入し 3 h プリメルトした。フラックス中 Al₂O₃ 濃度は 0.4 mass% であり、B₂O₃-Al₂O₃ 系の状態図における B₂O₃ 中 Al₂O₃ の溶解度(約 4 mass%)^{5,3)} よりも低かった。

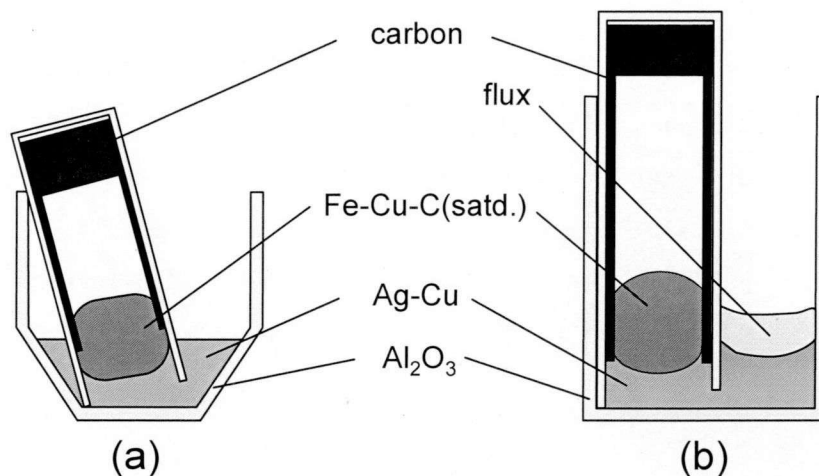


Fig. 5.3 Schematic cross sections of the experimental samples for the oxidative removal of Cu from Fe-C(satd.) into flux via Ag.

(2) B_2O_3 - Al_2O_3 - Ag_2O フラックス: 試薬 B_2O_3 , Ag をアルミナるつぼ (外径 38 mm, 深さ 45 mm, 容量 30 cm^3) に入れ、1523 K, Ar 雰囲気の中に入れて、プリメルトした後、アルミナ管 (外径 3 mm, 内径 2 mm) を融体内に挿入し、 O_2 ガス ($150\text{ cm}^3/\text{min}(\text{s.t.p.})$) を 1.5 h バブリングすることにより作製した。作製後のフラックス組成は B_2O_3 -6~7 mass% Al_2O_3 -15 mass% Ag_2O であった。

アルミナるつぼ内に開口部(幅 16 mm, 高さ 1-2 mm)を設けたアルミナ円筒 (外径 21 mm,

Table 5.3 Experimental conditions of the oxidative removal of Cu from Fe-C(satd.) into B_2O_3 flux via Ag at 1523 K.

No.	Flux	Ag(g)	Cu(g)	Fe alloy(g)	[mass%Cu] (in Fe-C)	Flux (g)	P_{O_2} (atm)	Time (h)	Flow rate (cm^3/min)
9		30	0.61	9.9	3.0			7	15
10	-	65	2.0	7.4	3.0	-	1	0.25	100
11		65	2.0	7.7	3.9			0.5	15
12	B_2O_3 - Al_2O_3	60	0.55	8.0	3.9	3.5	1	3	150
13		60	0.17	8.0	3.9	3.6		3	
14	B_2O_3 - Al_2O_3 - Ag_2O	59	0.55	7.9	3.9	6.0	1	1	150
15		60	1.0	7.9	3.9	3.5		3	
16		59	0.56	7.9	3.9	6.0		1	
17		60	1.0	7.8	3.9	3.7		3.5	
18		60	1.8	8.0	3.6	5.1		0.25	
19	60	1.7	8.2	3.6	5.1	0.5			

内径 16 mm, 長さ 50 mm) を入れ、管内外に試薬 Ag, Cu を入れた。アルミナ円筒内に黒鉛管、Fe-4 mass%Cu-C(satd.)合金、黒鉛円柱を順に入れ、管外に作製したフラックスを入れた。アルミナ円筒にアルミナ製の蓋を取り付けセメントで密閉し、これをアルミナ製のホルダー (外径 52 mm, 内径 42 mm, 深さ 100 mm) に入れ、Ar 雰囲気、室温の炉内に装入し 1523 K まで 2.5 h で昇温した。Run 12-17 の試料は O₂ ガス 150 cm³/min (s.t.p.) を B₂O₃ フラックス表面から約 4 cm 上方から所定の時間吹き付けた。Run 11 の試料はアルミナ管 (外径 3 mm, 内径 2 mm) を熔融 Ag 相中に挿入し、O₂ ガス 15 cm³/min (s.t.p.) を Ag 相中に 0.5 h 吹き込んだ。ただし Run 9-13 は 1373 K で Ag, Cu を 0.5 h プリメルトしたのち昇温し、1523 K に達してから 0.5 h 保持し、Fe-Ag 間に Cu を平衡分配させた後、ガスを吹き付けた。また Run 18, 19 はフラックス、Ag が熔融した時点より O₂ ガス 150 cm³/min (s.t.p.) を吹き付けた。

保持後、アルミナ製のホルダーを炉から取り出し、アルゴン気流中で急冷した。Fe 相中 Cu, Ag 濃度、Ag 相中 Cu 濃度、フラックス中 Cu, Ag, Al, B 濃度を ICP 発光分光分析法にて分析した。Ag の分析に関して、アルミナ円筒内外の分析を分けて行った。また、Run 9 の開口部のアルミナ円筒に付着した酸化物相を XRD にて同定した。第 3 章の結果より、炭素飽和溶鉄中 C 濃度は約 4.5 mass% であったため、新たな分析は行わなかった。

5.3.3 化学分析方法

5.3.3.1 Fe 相中 Cu, Ag 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu, Ag 溶液

1. 市販の Cu, Ag 原子吸光分析用標準液 (各 1000 μg/cm³) を各 10 cm³、(1+1)HNO₃ 5 cm³、10 mass%H₂SO₄ 3 cm³、電解鉄粉 50 mg、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³ をビーカー (50 cm³) に加えた。
2. ビーカーを時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100 cm³ のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めることにより 100 μg/cm³ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。
5. 4 で作製した溶液 10 cm³、(1+1)HNO₃ 4.5 cm³、10 mass%H₂SO₄ 2.7 cm³、電解鉄粉 45 mg、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 9 cm³ をビーカー (50 cm³) に入れ、同様に 10 μg/cm³ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。
6. 以下同様にして 0, 0.1, 1 μg/cm³ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料をスタンプミルで粉碎し、秤量した後ビーカー（50 cm³）に入れた。
2. (1+1)HNO₃ 5 cm³, 10 mass%H₂SO₄ 3 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100 cm³のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めた。

5.3.3.2 Ag 相中 Cu 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu 溶液 市販の原子吸光分析用標準液(1000 μg-Cu/cm³)を主液とし、(1+1)HNO₃を 100 cm³のメスフラスコに 5 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³を 100 cm³のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより 0, 0.1, 1, 10, 100 μg-Cu/cm³の標準 Cu 溶液を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を細かく切断し、それぞれを秤量した後ビーカー(50 cm³)に入れた。
2. (1+1)HNO₃ 5 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し時計皿の下面を水で洗浄した後、(1+4)HCl 2 cm³を加えて Ag を沈殿させ、沈殿物をろ紙（5種C）を用いてろ過し、その後時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100 cm³のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めた。

5.3.3.3 フラックス中 Cu, Ag, Fe, Al, B 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu, Ag, Fe, Al, B 溶液 市販の Cu, Ag, Fe, Al, B 原子吸光分析用標準液(各 1000 μg/cm³)を主液とし、各 10 cm³, (1+1)HNO₃ 5 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³を 100 cm³のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより 0, 0.1, 1, 10, 100 μg/cm³の標準 Cu, Ag, Fe, Al, B 溶液 (1 μg-Y/cm³) を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を破碎し、秤量した後ビーカー (50 cm³) に入れた。
2. (1+1)HNO₃ 5 cm³, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 μg-Y/cm³ 10 cm³ をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し時計皿の下面を水で洗浄した後、時計皿を取り除いた。
4. 残渣が生じた場合、この溶液をろ紙 (5種B) を用いてろ過し、残渣を除去した。
5. 純水を用いて溶液を全量 100 cm³ のメスフラスコに移し入れ純水を用いて溶液を標線まで薄めた。

5.4 実験結果

5.4.1 B₂O₃ 系フラックス中 Cu₂O の活量係数の測定

実験結果を Table 5.4 に示す。表中の各酸化物のモル分率は、構成酸化物が完全な B₂O₃, Cu₂O, Al₂O₃, Ag₂O であるとして計算した。本研究において *i-j* 間の Cu 分配比を $L_{Cu(i-j)} = [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(in\ i)} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(in\ j)}$ と定義した。フラックスを用いずに同様の実験を行った第3章において Ag 中 Cu 濃度は約 1.5 mass% であったのに対し、全ての実験 (Run 1-8) で Ag 中 Cu 濃度が 1.5 mass% を下回り、Cu が酸化物としてフラックス中に吸収された。酸素分圧が 1 atm, 初期 B₂O₃, Cu 質量比が約 2 である Run 5-7 において、保持時間のみを変化させた実験の Ag 中 Cu 濃度変化を Fig. 5.4 に示す。このとき、1 h で Ag 中 Cu 濃度はほぼ一定値に達した。従って本実験条件において 1 h 以上で平衡に達していると判断し、以降の実験は平衡に十分な 6 h 以上を保持時間とした。また同様に Run 1-7 において、酸素分圧に対する Ag, フラックス中 Cu 濃度と、フラックス-Ag 間の Cu 分配比 ($L_{Cu(\text{flux-Ag})}$) をそれぞれ Fig. 5.5, 5.6 に示す。図より酸素分圧が Ag

Table 5.4 Experimental results of the measurement of the activity coefficient of Cu₂O in B₂O₃ flux at 1523 K.

No.	In Ag (mass%)	In oxide flux (mass%)				L_{Cu} (flux-Ag)	Flux composition (mole fraction)				γ_{Cu_2O}
	Cu	Cu	Ag	Al	B		N_{Cu_2O}	N_{Ag_2O}	$N_{Al_2O_3}$	$N_{B_2O_3}$	
1	0.779	7.1	26.6	8.5	7.22	9.1	0.084	0.184	0.234	0.498	0.676
2	0.543	7.3	35.4	9.9	7.66	13.4	0.076	0.216	0.242	0.467	0.729
3	0.475	8.0	38.1	10.1	7.45	16.8	0.082	0.229	0.242	0.447	0.634
4	0.492	7.6	39.3	9.9	7.53	15.4	0.077	0.236	0.236	0.451	0.719
5	0.499	7.5	39.0	9.3	7.19	15.1	0.079	0.242	0.232	0.447	0.927
6	0.537	8.0	40.5	10.5	4.08	14.8	0.099	0.297	0.306	0.298	0.861
7	0.638	8.3	38.6	10.8	3.63	13.0	0.106	0.292	0.327	0.275	1.128
8	0.352	5.1	41.7	10.8	4.79	14.6	0.062	0.295	0.306	0.338	0.595

中 Cu 濃度に与える影響が大きく、 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ の最大値は酸素分圧 0.6 atm のときに最大値 17 となった。また、酸素分圧に対するフラックス中 Ag 濃度を Fig. 5.7 に示す。図より酸素分圧が上昇するほどフラックス中の Ag 濃度が高くなった。

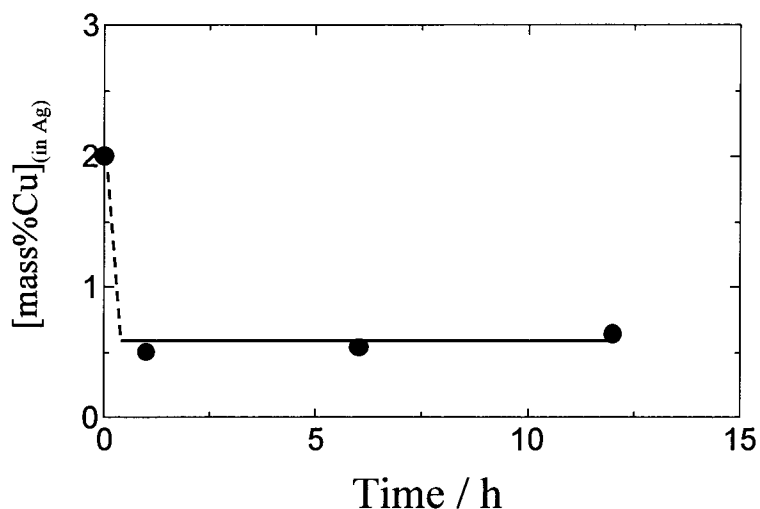


Fig. 5.4 Variation of the Cu content of the Ag with time in the experiments of the oxidative removal of Cu in Ag into B_2O_3 flux at 1523 K.

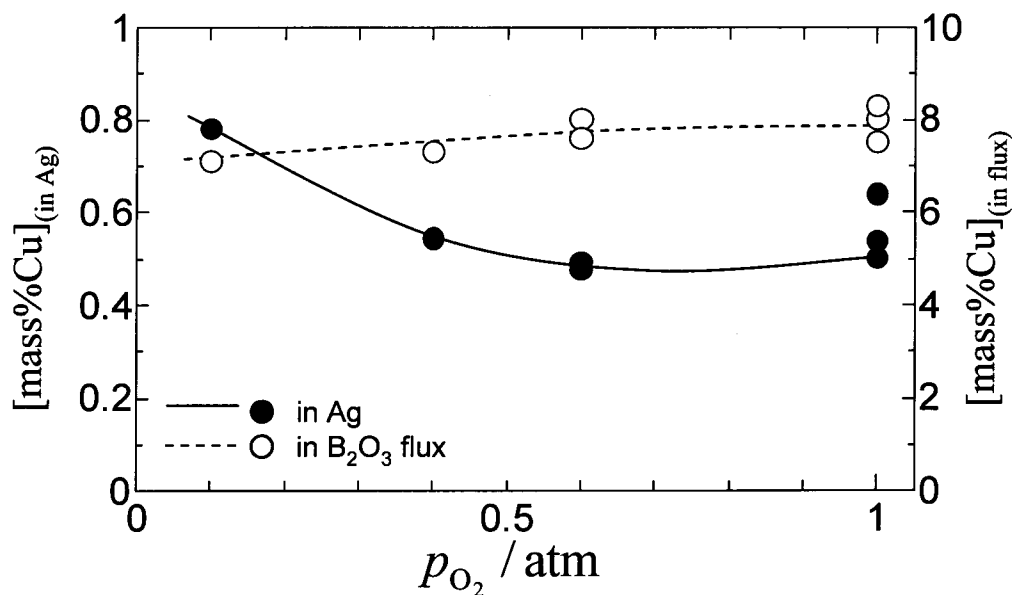


Fig. 5.5 Dependence of the Cu contents of the Ag and the B_2O_3 flux on oxygen partial pressure at 1523 K.

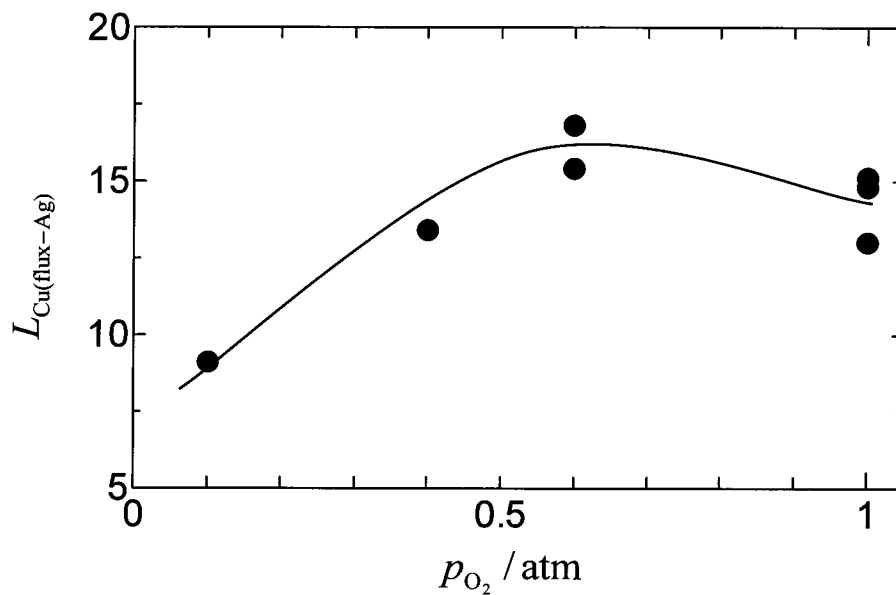


Fig. 5.6 Variation of the distribution ratio of Cu between B_2O_3 flux and Ag, $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ ($= [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in flux})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Ag})}$), with oxygen partial pressure at 1523 K.

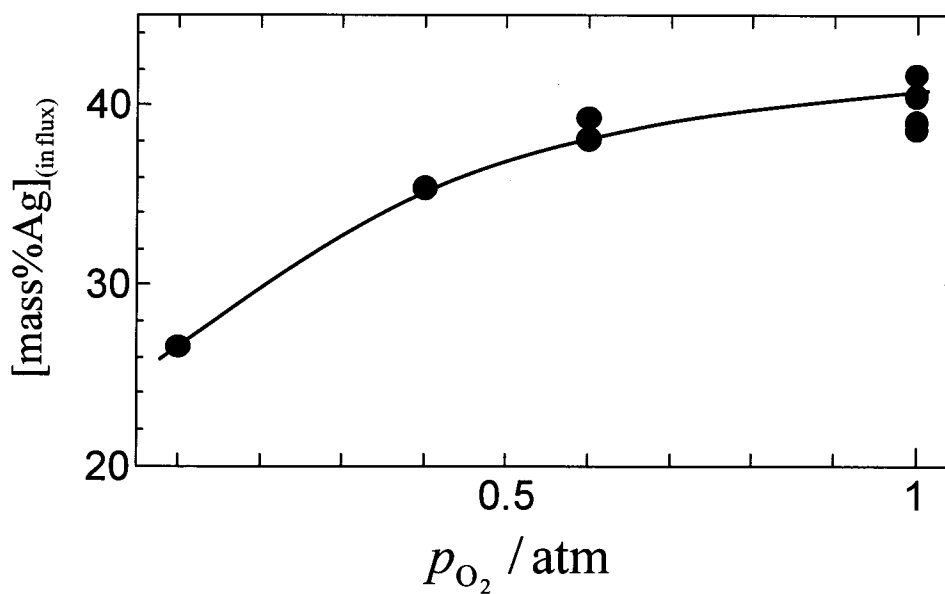


Fig. 5.7 Dependence of the Ag content of the B_2O_3 flux on the oxygen partial pressure at 1523 K.

5.4.2 B₂O₃系フラックス、Agを介した炭素飽和溶鉄中Cuの酸化除去

実験結果を Table 5.5 に示す。表中に初期条件で添加した Cu が Fe, Ag 間に平衡分配された場合の計算値 ($L_{\text{Cu(Ag-Fe)}}=7.15$ (第3章より)) を酸化除去前の値として示した。B₂O₃を使用しなかった Run 9, 11 は酸化前の平衡分配状態の計算値と比較して Fe, Ag 中 Cu 濃度がわずかに低減した。また Run 10 では、溶鉄がアルミナ円筒外に移動し、酸化鉄となった。B₂O₃-(Al₂O₃-Ag₂O)系フラックスを用いた試料(Run 12-19)では、(1)フラックス中 Cu, Ag 濃度は低く、Fe, Ag 中 Cu 濃度も低下しない(Run 12, 13)、(2)フラックス中に Cu が溶解し、Fe は溶解しない(Run 14, 15, 18, 19)、(3)フラックス中に Cu, Fe が溶解する(No.16, 17)、の3通りの結果が得られた。また、Run 15-17, 19 においての試料はアルミナ円筒内に Ag 相が少なく分析できなかった。Fig. 5.8 に Run 14-16 の実験前後の各相中 Cu 濃度を示す。ここで除去前の組成は、Fe, Ag, Cu の初期重量と Fe-Ag 間の Cu 平衡分配比($L_{\text{Cu(Ag-Fe)}}=7.15$ (第3章より))より算出した。また Fig. 5.8 の括弧内の値はフラックス中 Cu 濃度を示す。結果より、B₂O₃-Al₂O₃-Ag₂O 系フラックスを用いることで Fe-Ag 間の Cu 分配反応、Ag 中 Cu のフラックス中への酸化除去が同時に生じていることが明らかになった。また、Run 14 において Fe 中 Cu 濃度が 0.2 mass%以下に低下した。

Ag 相が融解した時点より O₂ ガスを吹き付けた Run 18, 19 の実験結果を時間に対してプロットし、Fig. 5.9 に示す。時間の経過に伴い Fe 中 Cu 濃度が低下し、フラックス中 Cu 濃度が上昇し、Ag 中 Cu 濃度はほとんど変化しなかった。この結果からも、Fe 中 Cu が Ag 相を介してフラックス中に酸化除去されることがわかる。

Fig. 5.3(a)の試料である Run 9 については、アルミナ円筒内外で Cu 濃度が異なりアルミナ

Table 5.5 Experimental results of the oxidative removal of Cu from Fe-C(satd.) into B₂O₃ flux via Ag at 1523 K.

No.	Before oxidation (calc.) (mass%)		Experimental result (mass%)									$L_{\text{Cu(Ag-Fe)}}$	
	(In Ag)	(In Fe)	(In Ag)		(In Fe)		(In B ₂ O ₃)						
	Cu		Cu (outer)	Cu (inner)	Cu	Ag	Cu	Ag	B	Fe	Al	(outer)	(inner)
9	2.92	0.41	2.75	1.61	0.38	0.08						4.2	7.2
10	3.27	0.46	-	-	-	-						-	-
11	3.53	0.49	3.22	3.12	0.47	0.06						6.6	6.9
12	1.40	0.20	1.47	1.37	0.18	0.06	0.068	0.193	30.6	0.51	1.46	8.3	7.0
13	0.79	0.11	0.81	0.78	0.11	0.07	0.044	0.151	32.1	0.49	1.46	7.3	7.1
14	1.48	0.21	1.25	1.36	0.19	0.06	1.73	17.9	20.0	0.19	9.46	6.5	6.6
15	2.13	0.30	1.72	-	0.29	0.09	6.89	25.2	14.4	1.71	10.7	6.0	-
16	1.49	0.21	1.37	-	0.20	0.07	0.98	9.81	21.1	4.61	9.71	7.0	-
17	2.11	0.30	1.71	-	0.41	0.12	2.08	3.77	10.3	27.4	11.6	4.1	-
18	3.51	0.49	2.84	2.87	1.14	0.04	2.12	19.9	19.1	0.06	7.80	2.5	-
19	3.47	0.48	2.93	-	0.42	0.08	4.42	15.2	19.6	0.79	6.45	6.9	-

円筒内の Cu 分配比、 $L_{\text{Cu(Ag(inside)-Fe)}}$ は平衡分配状態の計算値とほぼ一致し、円筒外の Cu 分配比、 $L_{\text{Cu(Ag(outside)-Fe)}}$ は計算値よりも小さかった。この差が生じた原因を調査するため開口部付近を切削し、得られた生成物を同定した結果を Fig. 5.10 に示す。図より、 FeAl_2O_4 が同定され、これが開口部をふさいでアルミナ円筒内外を分断していることが分かった。

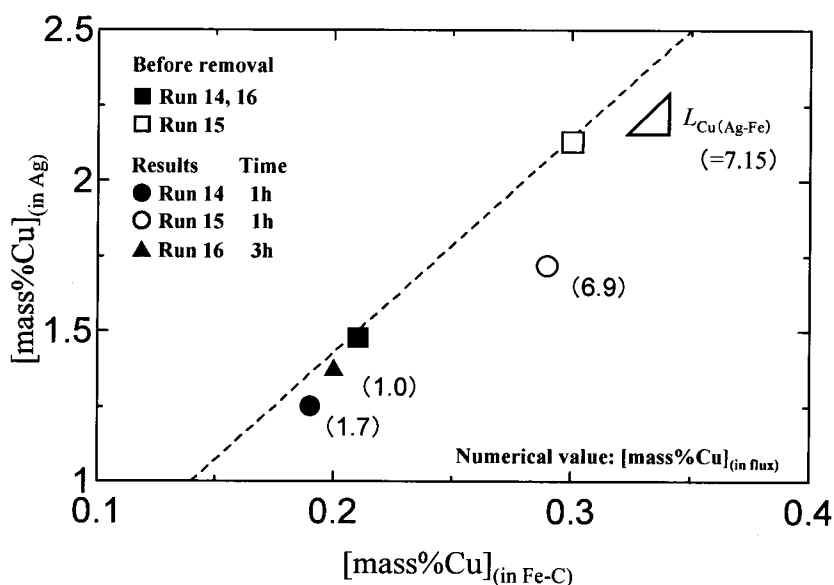


Fig. 5.8 Cu contents of the Fe-C(satd.) and the Ag before and after the experiments of the oxidative removal of Cu from Fe-C(satd.) into B_2O_3 flux via Ag in Runs 14-16 at 1523 K.

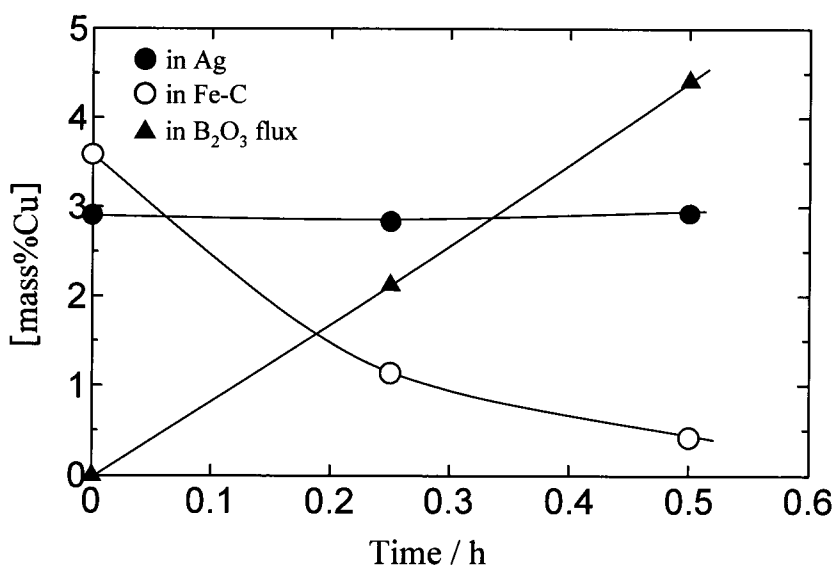


Fig. 5.9 Variation of the Cu contents of the Fe-C(satd.), the Ag and the B_2O_3 flux in the experiments of the oxidative removal of Cu from Fe-C(satd.) into B_2O_3 flux via Ag with time in Runs 18 and 19 at 1523 K.

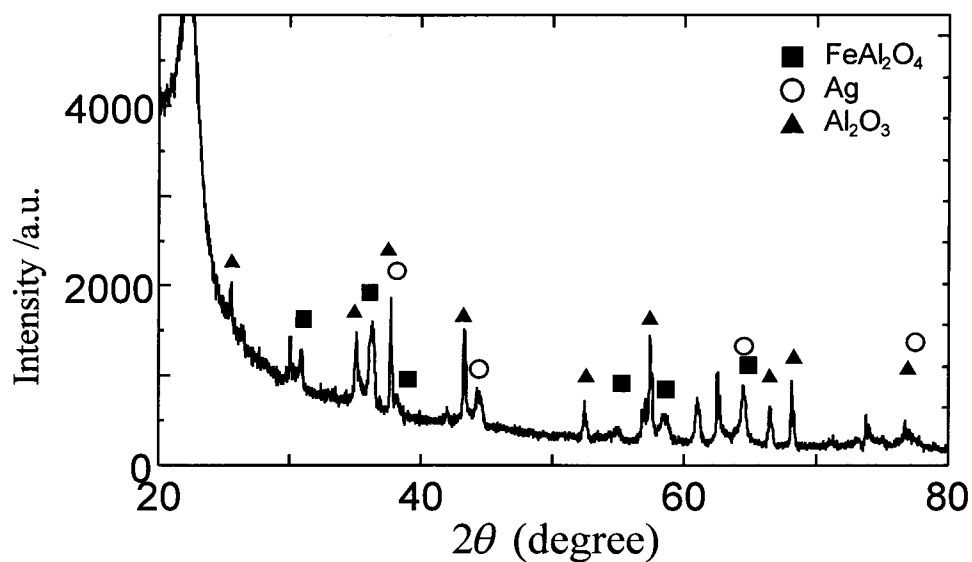
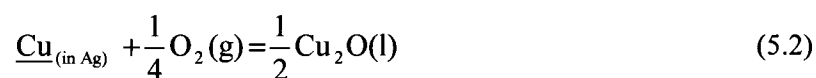


Fig. 5.10 X-ray diffraction pattern of powder collected around the path at the lower part of the alumina tube in Run 9.

5.5 考察

5.5.1 B₂O₃系フラックス中 Cu₂O, Ag₂O の活量係数

(5.2)式の反応の平衡からフラックス中 Cu₂O の活量係数は(5.9)式で表される。ここで(5.2)式の Cu, Cu₂O の活量は純物質液体を基準とし、(5.2)式の反応の標準ギブスエネルギー変化は、(5.8)式に示す Cu₂O の標準生成ギブスエネルギー変化の値を用いた。



$$\Delta G_{(5.2)}^\circ = \Delta G_{(5.5)}^\circ = -59300 + 19.7T \quad (\text{J/mol}) \quad (5.8)$$

$$\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{in flux})} = \frac{\gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^2 N_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} K_{(5.2)}^2}{N_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{in flux})}} \quad (5.9)$$

ここで $K_{(5.2)}$ ($=10.1(1523 \text{ K})^{5.1}$), $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^\circ$ ($=3.14$)^{5.4} の値をそれぞれ代入し、実験条件、結果を (5.9) 式に代入すると $\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{in flux})}$ が計算される。 $N_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{in flux})}$ と $\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{in flux})}$ の関係を Fig. 5.11 に示す。図より Cu_2O の活量係数はフラックス中 B_2O_3 濃度が高いほど減少する傾向がみられた。このことから、本研究で用いた B_2O_3 系フラックスは Cu_2O に対して親和性が高く、濃度が高いほど Cu_2O の活量を低下させ、フラックス中に Cu を除去しやすくなることがわかる。

また、フラックス-Fe 間の Cu 分配比 ($L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$) はフラックス-Ag 間、Fe-Ag 間の Cu 分配比 ($L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$, $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe})}$) の積で表される。第 3 章より 1523 K における $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe})}$ の値は希薄溶液の範囲内で 7.15 である。本実験結果より $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ は $p_{\text{O}_2} = 0.6 \text{ atm}$ のときに最大 17 であることから、 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ は最大で約 120 となることが期待される。

一方で、Ag の酸化反応は (5.10) 式で表され、その標準生成ギブスエネルギーは (5.11) 式で表される^{5.1}。また (5.10) 式の平衡関係からフラックス中 Ag_2O の活量係数は (5.12) 式で表される。

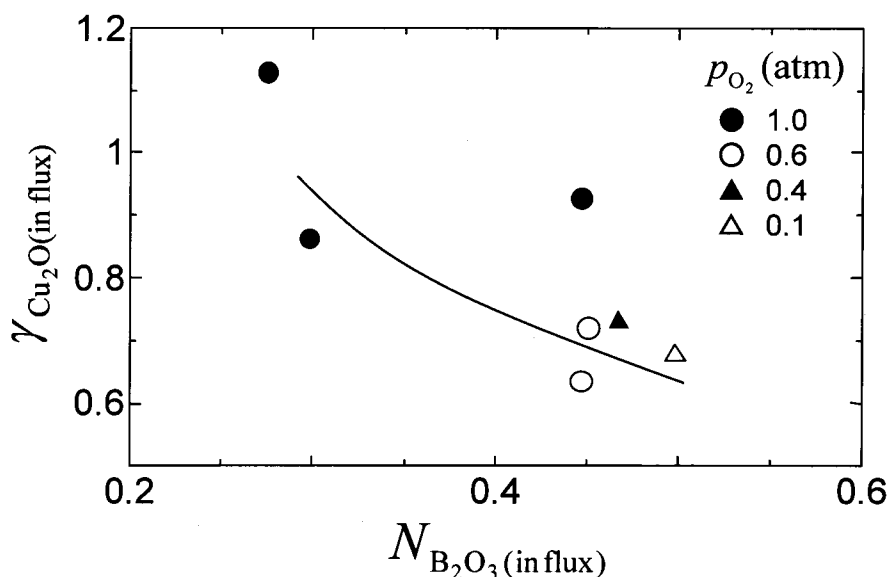


Fig. 5.11 Dependence of $\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{in flux})}$ on $N_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{in flux})}$ at 1523 K
(p_{O_2} (atm): 1.0, 0.6, 0.4 and 0.1).

$$\Delta G_{(5.10)}^\circ = -26600 + 42.2T \text{ (J/mol)} \quad (5.11)$$

$$\gamma_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{in flux})} = \frac{a_{\text{Ag}}^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} K_{(5.10)}^2}{N_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{in flux})}} \quad (5.12)$$

ここでフラックス中 Ag_2O の活量は純物質固体を基準とした^{5.5)} Ag の活量はほぼ 1 であるため、フラックス中の Ag_2O の活量は酸素分圧と Ag_2O のモル分率により決定される。 $K_{(5.10)}$ ($=0.051$ (1523 K)) を代入し計算より求めた $\gamma_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{in flux})}$ を $N_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{in flux})}$ に対してプロットした図を Fig. 5.12 に示す。図より、 B_2O_3 濃度が高いほど Ag_2O の活量係数が低下する傾向があり Cu_2O の傾向と同じであったが、値は Cu_2O よりも小さい。また、酸素分圧が高くなるにつれて Fig. 5.7 に示したようにフラックス中 $\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{O})$ 濃度が高くなり、 B_2O_3 濃度が下がるため、 Cu_2O の活量係数が増大したと考えられる。したがって、本実験条件において Fig. 5.6 に示すように Ag -フラックス間の Cu 分配比が最大となる酸素分圧が存在し、本実験結果から $p_{\text{O}_2} = 0.6 \text{ atm}$ が最適であると考えられる。

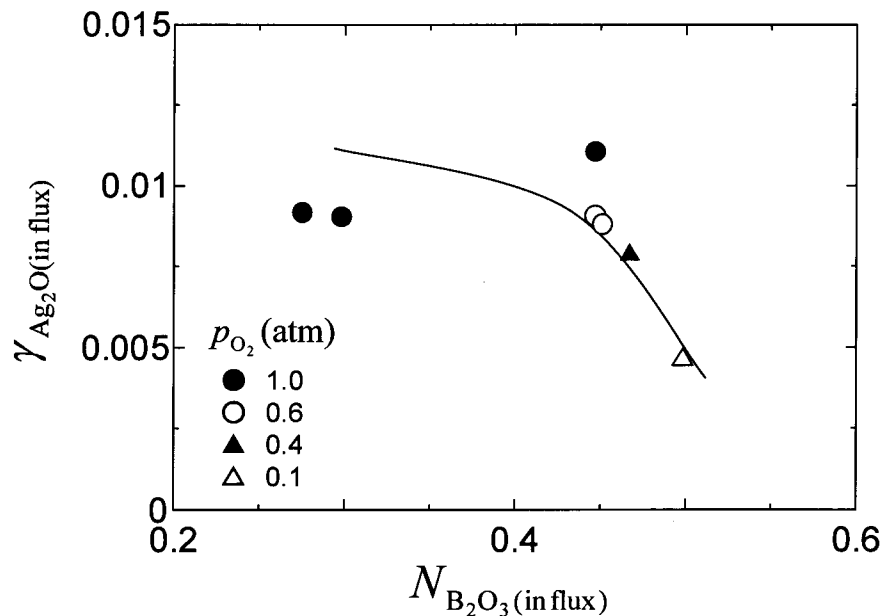


Fig. 5.12 Dependence of $\gamma_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{in flux})}$ on $N_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{in flux})}$ at 1523 K (p_{O_2} (atm): 1.0, 0.6, 0.4 and 0.1).

5.5.2 フラックスを用いた酸化脱 Cu における溶質元素の挙動

本実験において、Run 9 のように FeAl_2O_4 が開口部をふさいだのは、Ag 中に酸素が溶解していたためと考えられる。Ag 中に溶解した酸素が、Cu とわずかに溶解している Fe と反応し、アルミナ円筒とろつぼが接近している開口部付近に析出することにより、アルミナ円筒内外を分断したと考えられる。Run 10 では Fig. 5.3(b) のように開口部を広くして同様の実験を行ったところ、溶鉄が管外に押し出される現象がみられた。これは Ag 中に溶解した酸素が炭素飽和溶鉄にまで達し、CO ガスを発生させ、アルミナ円筒内の内圧が上昇したためと考えられる。Run 9 では Fe 系酸化物が開口部を栓塞し、酸素のアルミナ円筒への移動が止まったために溶鉄が管外に押し出されなかった。同時に開口部での Cu の移動も妨げられたためにアルミナ円筒内の Cu 分配比が平衡分配比と一致したと考えられる。したがって、Ag 相への酸素供給のコントロールが重要であると考えられる。

一方、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスを用いた Run 12, 13 ではメタル中 Cu 濃度は低下せず、Cu が酸化されなかった。これはフラックス中への酸素の溶解が遅く、Ag 中 Cu との酸化反応が生じなかったためと考えられる。 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ フラックスを用いた Run 14-17 では、Cu が酸化されてフラックス中に溶解した。これは Ag_2O によりフラックス中の酸素ポテンシャルが高くなったためと考えられる。

本実験では平衡分配後の Cu 濃度が、フラックスなしの条件における Fe 中 Cu 濃度の低減限界値($=0.21 [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe-C})}$)に近く、Fe-Ag 間の Cu 分配反応の駆動力は小さいが、Fig. 5.8 に示すように、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ フラックスを用いることで、溶鉄からの脱 Cu が促進することが明らかになった。

5.5.3 数値計算による Ag 相中溶質元素の挙動調査

5.5.2 項より、メタル中 Cu の酸化除去の挙動において、Ag 中溶解酸素の拡散が大きく影響すると考えられる。ここでは Ag 中の溶質元素の拡散挙動を数値計算により表し、最適な処理方法を検討する。

1523 K における Ag 中 Cu, Fe, O の拡散係数はそれぞれ $4.49 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$, $4.93 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$, $1.76 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{s})$ ^{5,6)}である。また、 $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ における Ag 中 O の飽和溶解度は 0.24 mass% である^{5,7)}。ここで長さ 20 mm の 1 次元の Ag 相を仮定し、位置 0 mm を Fe-Ag 界面、20 mm を Ag-フラックス界面とする。はじめに Cu, Fe, O が Ag 相内で反応しない場合の拡散挙動を Fick の第 2 法則に基づいて計算する。計算条件は以下の通りとする。

- (1) 位置 0 mm において Ag 中 Cu, Fe のモル分率はそれぞれ 0.05, 0.0012 (3.0 mass%, 0.08 mass%) で固定する。このとき Fe 中 Cu 濃度は、Ag 中 Cu 濃度を Fe-Ag 間の平衡 Cu 分配比 7.15(第 3 章より) で除することにより 0.42 mass% となる。
- (2) 位置 0 mm まで達した O は C と反応し、Ag 中 O のモル分率は 0 になるとする。
- (3) 位置 20 mm において、Cu のモル分率は、第 3 章の実験結果より $p_{O_2} = 1$ atm における Ag 中 Cu の飽和溶解度である 0.0252(1.5 mass%(in Ag)) とし、Fe は完全に酸化され、Fe のモル分率は 0 になるとする。
- (4) 位置 20 mm における O のモル分率は、 $p_{O_2} = 1$ atm における Ag 中 O の飽和溶解度である 0.016 (0.24 mass%) で固定する。

以上の条件のもと、Cu, Fe, O 濃度を 0.1 s, 1 mm 刻みで計算し、定常状態に達した状態を Fig. 5.13 に示す。ここで濃度はモル分率 N_i ($i = \text{Cu, Fe, O}$) で表示した。図より Fe に比べて Cu, O の絶対量が多い。そこで次に Cu, O について酸化反応を考慮した計算を行った。計算の条件は以下の通りとする。

- (1) 初期条件において、位置 0 mm の Cu のモル分率を 0.05 (3.0 mass%(in Ag), 0.42 mass%(in

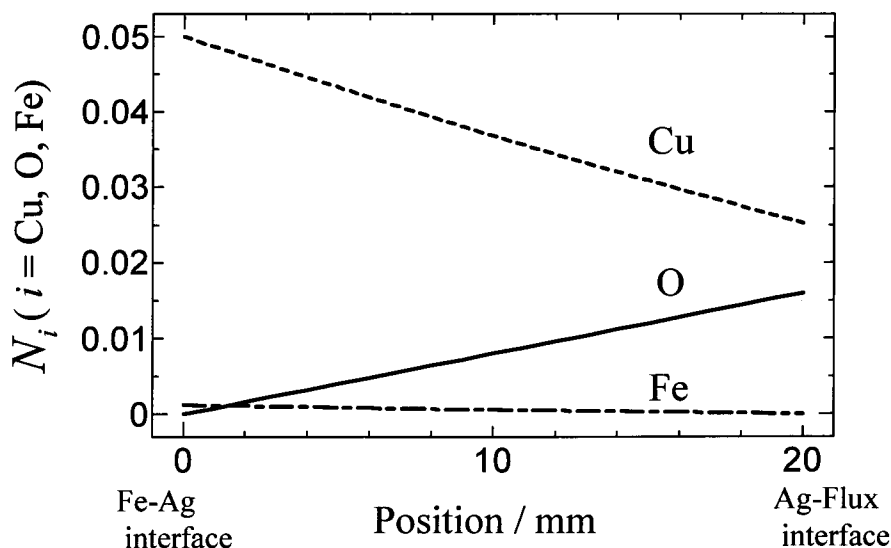


Fig. 5.13 The mole fraction profiles by the diffusion of Cu, O and Fe in the Ag at the steady state when the oxidative reaction is not taken into account.

Fe))とし、その他は 0.0252(1.5 mass%(in Ag))とする。

(2) 初期条件において、位置 20 mm の O のモル分率を 0.016(0.24 mass%)とし、その他は 0 とする。

(3) Cu と O は速やかに反応し、 Cu_2O として系外に除去される。

(4) Cu のモル分率は 0.0252 以下にならない。

以上の条件のもと、0.1 s, 1 mm 刻みで Cu, O 濃度を計算した結果を Fig. 5.14(a)に示す。また、Ag 相中にあらかじめ Cu が溶解している状態を想定し、Ag 相中の Cu の初期モル分率を 0.05(3.0 mass%(in Ag))とした計算結果を Fig. 5.14(b)に示す。Fig. 5.14(a)より、一旦 Cu が正の方向に拡散し、0.5 ks で反応し得る Cu が 7 mm の位置まで拡散した後、O が Cu と反応した。最終的には、酸化しうる Cu が 4 mm の位置まで後退し、7 ks で定常状態となった。Cu と O の反応位置が後退したのは Cu よりも O の拡散係数が大きいためである。このことから Ag 相に Cu と O_2 ガスを定常的に供給し Ag 相の長さを 20 mm とした場合、7 ks で定常状態に達し、ある位置でのみ Cu と O が反応するようになると考えられる。Fig. 5.14(b)より、あらかじめ Ag 相中に Cu が $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ で酸化しうる状態で溶解している場合、図のように Cu が酸

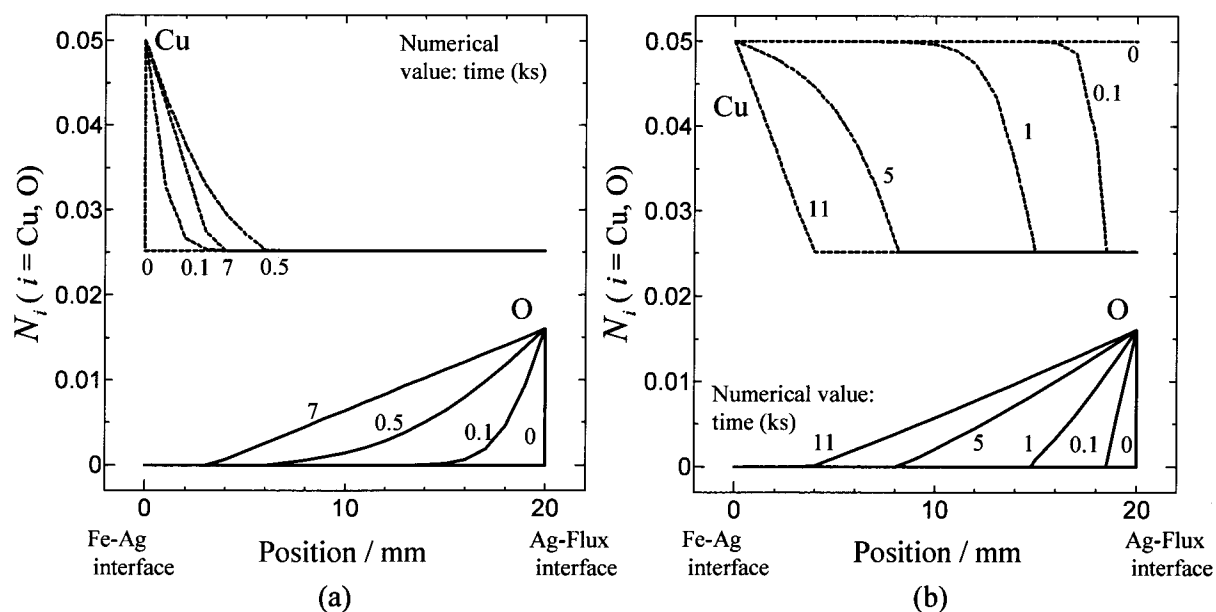


Fig. 5.14 Variation of the mole fraction profiles by the diffusion of Cu and O in the Ag with time when the oxidative reaction is taken into account at 1523 K (Initial mole fraction of Cu in the Ag phase: (a) 0.0252, (b) 0.05).

化され、Ag 中 O 濃度が上昇し、最終的に 11 ks で定常状態に達した。これらの結果は、Cu, O の反応位置がアルミナ円筒外に固定されるように Cu 濃度、反応容器を設計することで、O が Fe-Ag 界面に到達することなく脱 Cu 反応を進行させることができることを示している。また Fig. 5.14(b)は Ag 相への酸素の供給を一時的に止めて Cu の分配を促進させることでより効率的に Cu を酸化できることを示している。

Fe-Ag 界面での Cu のモル分率を 0.1 (6.1 mass%(in Ag), 0.86 mass%(in Fe)), 0.05 (3.0 mass%(in Ag), 0.42 mass%(in Fe)), 0.04 (2.4 mass%(in Ag), 0.34 mass%(in Fe)), 0.03 (1.8 mass%(in Ag), 0.25 mass%(in Fe))で固定し、0.1 s, 1 mm 刻みで計算し、15 ks における結果を Fig. 5.15 に示す。ここで Cu のモル分率が 0.03 の計算結果以外は定常状態に達している。図より Fe-Ag 界面の Cu 濃度が低下するにつれ Cu, O の反応位置が Fe-Ag 界面方向に移動し、Cu のモル分率が 0.03 のとき位置 0 mm の O 濃度が 0 より大きくなった。以上を踏まえると、Ag 相を介した酸化脱 Cu 実験において、Cu が酸化除去され、Fe 中 Cu 濃度が低下するに従い Fe-Ag 界面の Cu 濃度が低下し、O が Fe-Ag 界面に近づく。そして、ある Cu 濃度以下になったとき、Fe-Ag 界面における O の供給量が Cu の供給量を上回り、O が Fe 相に達すると考えられる。O が Fe 相に達すると Fe 中 C と反応し、CO ガスを発生させると考えられる。なお、Cu のモル分率が 0.03

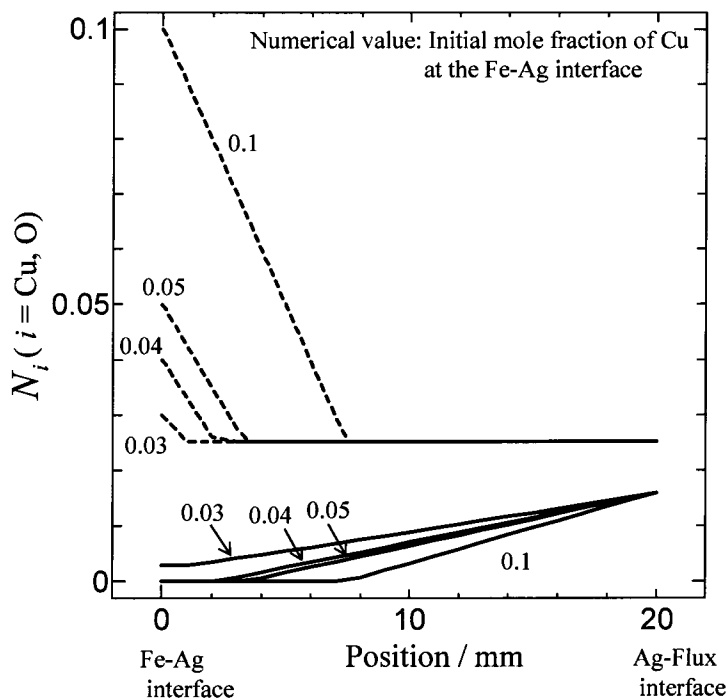


Fig. 5.15 Variation of the mole fraction profiles by the diffusion of Cu and O in the Ag with the initial mole fraction of Cu at the Fe-Ag interface when the oxidative reaction is taken into account after 15 ks at 1523 K.

(1.8 mass%(in Ag), 0.25 mass%(in Fe))の位置 0 mm における O 濃度は時間が進むごとに高くなり、定常状態ではない。同様の計算で O が Fe 相に初めて到達するのは、位置 0 mm の Ag 中 Cu のモル分率が 0.0318(1.90 mass%(in Ag), 0.27 mass%(in Fe))のときである。第 3 章の平衡実験より求められた $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ における Fe 中 Cu の低減限界値、0.21 mass% よりも高い濃度で Fe-Ag 界面に O が達し、Fe 中から Cu を除去できなくなることを示している。第 3 章の実験後の Fe 中 Cu 濃度は 0.3-0.6 mass% であったが、このことが原因のひとつであると思われる。

また本章の実験では Run 15-17 において、O が Fe 相に達し、CO ガスが発生した。Run 15 では CO ガスが発生したためにアルミナ円筒内の Ag の一部がアルミナ円筒外に押し出され、Run 16, 17 ではアルミナ円筒内のほとんどの Ag と Fe の一部が押し出された。O の拡散によるガスの発生という点で計算結果と実際の現象の傾向は一致している。

また、Fe, O について酸化反応を考慮した計算を行った。計算の条件は以下の通りとする。

- (1) 初期条件において、位置 0-20 mm の Ag 中 Fe のモル分率を 0.00154 (0.08 mass%^{5,8}) とする。位置 0 mm の Ag 中 Fe のモル分率は固定する。

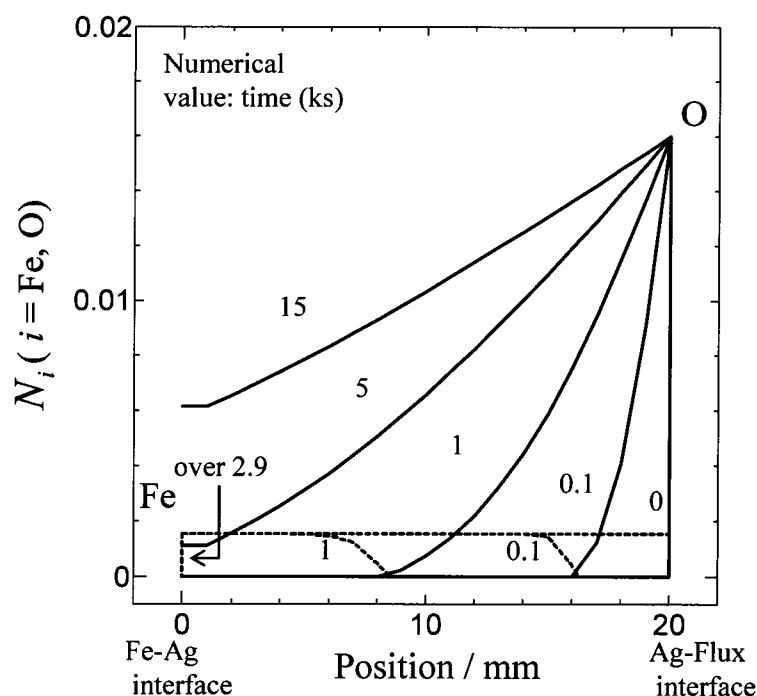


Fig. 5.16 Variation of the mole fraction profiles by the diffusion of Fe and O in the Ag with time when the oxidative reaction is taken into account at 1523 K.

- (2) 初期条件において、位置 20 mm の O のモル分率を 0.016(0.24 mass%)とし、その他は 0 とする。
- (3) Fe と O は速やかに反応し、FeO として系外に除去される。

以上の条件のもと、0.1 s, 1 mm 刻みで Fe, O 濃度を計算した結果を Fig. 5.16 に示す。Ag 中 Fe は溶解度が O に比べて小さいため、Fe の供給量が O に比べて小さく、O が容易に Fe-Ag 界面に到達し Cu, O の反応計算にみられた反応位置は形成しないと考えられる。

また、一旦アルミナ円筒内まで酸素が達すると、アルミナ円筒内の Fe, Cu は O と反応しても酸化物が浮上して Fe-Ag 相界面で C と反応し、還元される。その結果、見かけ上脱 C 反応のみが生じ、Fe 中 Cu 濃度が下がらなくなる可能性がある。本実験条件は、フラックス中に Cu が溶解した Run 14-17 において酸化除去前の Fe 中 Cu 濃度が 0.21-0.30 mass% と低いため、O が Fe 相に到達しやすい条件である。そこで、本実験のように a_{Cu_2O} を低下させて Cu の分配反応の駆動力を高める方法、1次元の Ag 相を長くし、O 濃度勾配を小さくする方法を検討

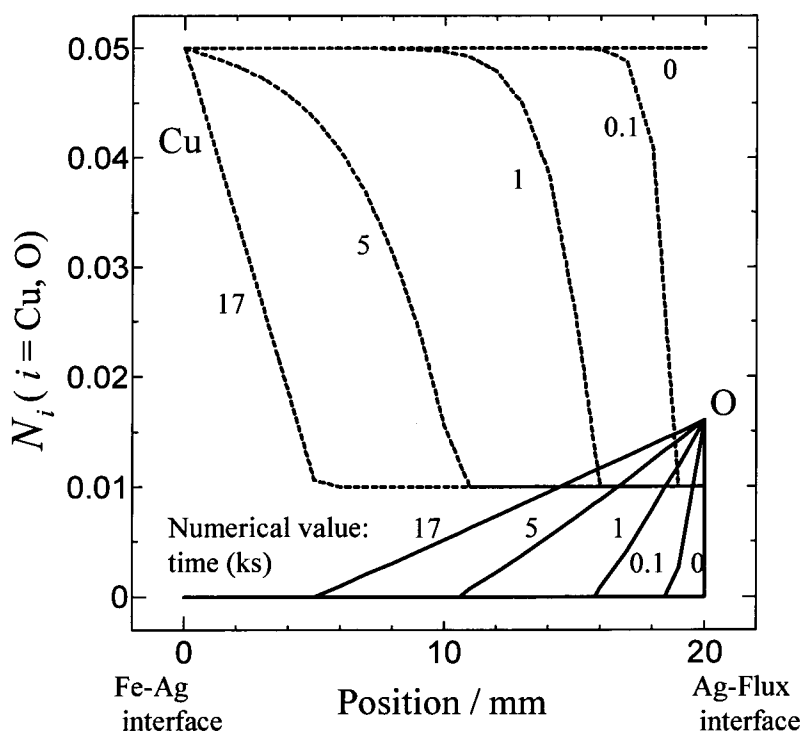


Fig. 5.17 Variation of the mole fraction profiles by the diffusion of Cu and O in the Ag with time when the oxidative reaction is taken into account and the lowering limit of Cu is decreased by using flux at 1523 K.

した。

$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ を低下させて Cu の分配反応の駆動力を高める方法として、Cu 吸収能を有するフラックスを用いて、Ag 中 Cu の低減限界のモル分率が 0.01 (0.6 mass%) に下がった場合の計算結果を Fig. 5.17 に示す。このとき $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ は 0.10 であり、初期条件の Ag 相中の Cu のモル分率は 0.05 (3.0 mass%(in Ag)) とし、他の計算条件は Fig. 5.13 で行った計算と同様である。計算結果より、定常状態に達する時間は 17 ks となり、Cu と O の反応位置は 5 mm となった。Fig. 5.14(b) と比較すると、反応位置が 1 mm フラックス側に移動し、反応する Cu の量が増えたことから定常状態に達する時間も長くなった。このことから脱 Cu フラックスを用いることはアルミナ円筒内への酸素の移動を抑制する効果を有すると推定される。

Ag 相の長さを変え O の濃度勾配を変化させた計算として、Fe-Ag 界面での Ag 中 Cu のモル分率を 0.03 (1.8 mass%(in Ag)) で固定し、その他の条件は Fig. 5.13 を得た計算条件と同様にして計算を行った。Ag 相の長さを 20 mm とし、0.1 s, 1 mm 刻みで計算した 4.7 ks における結果を Fig. 5.18(a) に示し、この時点で O が Fe-Ag 界面に到達し、Fig. 5.15 に示すように時間経過とともに 0 mm の O 濃度が上昇する。また、Ag 相の長さを 40 mm とし、1 s, 1 mm 刻みで計算した 35 ks における計算結果を Fig. 5.18(b) に示す。Ag 相を長くした結果 35 ks で定常状態に達し、Cu と O の反応位置は 1 mm となり O が Fe 相に到達しない結果となった。これは Ag 相を長くすることで Fe-Ag 界面と Ag-フラックス界面間の O 濃度の勾配が小さくなり、各位置における O の移動量が小さくなったためと考えられる。このことから、Ag の量を増し、Ag 相を長くすることで O の Fe-Ag 界面への到達を抑制でき、Fe 中 Cu 濃度をより低減限界値に近づけることが可能になると考えられる。

一方、Cu の物質移動を促進する方法として、攪拌が有効な手段である。Fig. 5.15 において O が Fe 相に達した、Fe-Ag 界面の Cu のモル分率を 0.03 とした場合における、Cu, O 濃度の関係を Fig. 5.19(a) に示す。Fig. 5.19(a) より、Cu, O の反応位置が形成されず、Fig. 5.15 と同様位置 0 mm に O が達している。そこで Fe-Ag 界面側を攪拌し、位置 5 mm まで Cu のモル分率が 0.03 に一致すると仮定した場合の計算結果を Fig. 5.19(b) に示す。Cu, O の反応位置が 6 mm となり、2.6 ks で定常状態に達した。この計算結果より、O の存在しない Ag 相を理想的に攪拌し Cu のみの物質移動を促進できれば、O が Fe 相に達することなく、連続的に酸化脱 Cu 反応が進行すると考えられる。

以上のことから、脱 Cu を効果的に進めるためには、

- (1) Cu, O の反応位置をアルミナ円筒外に固定するために、反応位置より Fe-Ag 界面側を攪拌する、

- (2) Cu, O の反応位置をアルミナ円筒外に固定するために、フラックスを用いて Cu の低減限界値を十分に下げる、
- (3) Ag 相を長くし、O 濃度勾配を小さくすることで O の移動量を抑制する、
- (4) 酸素の供給を一時的に止めて Cu の分配を促進させる、

等の方法が有効であると考えられる。

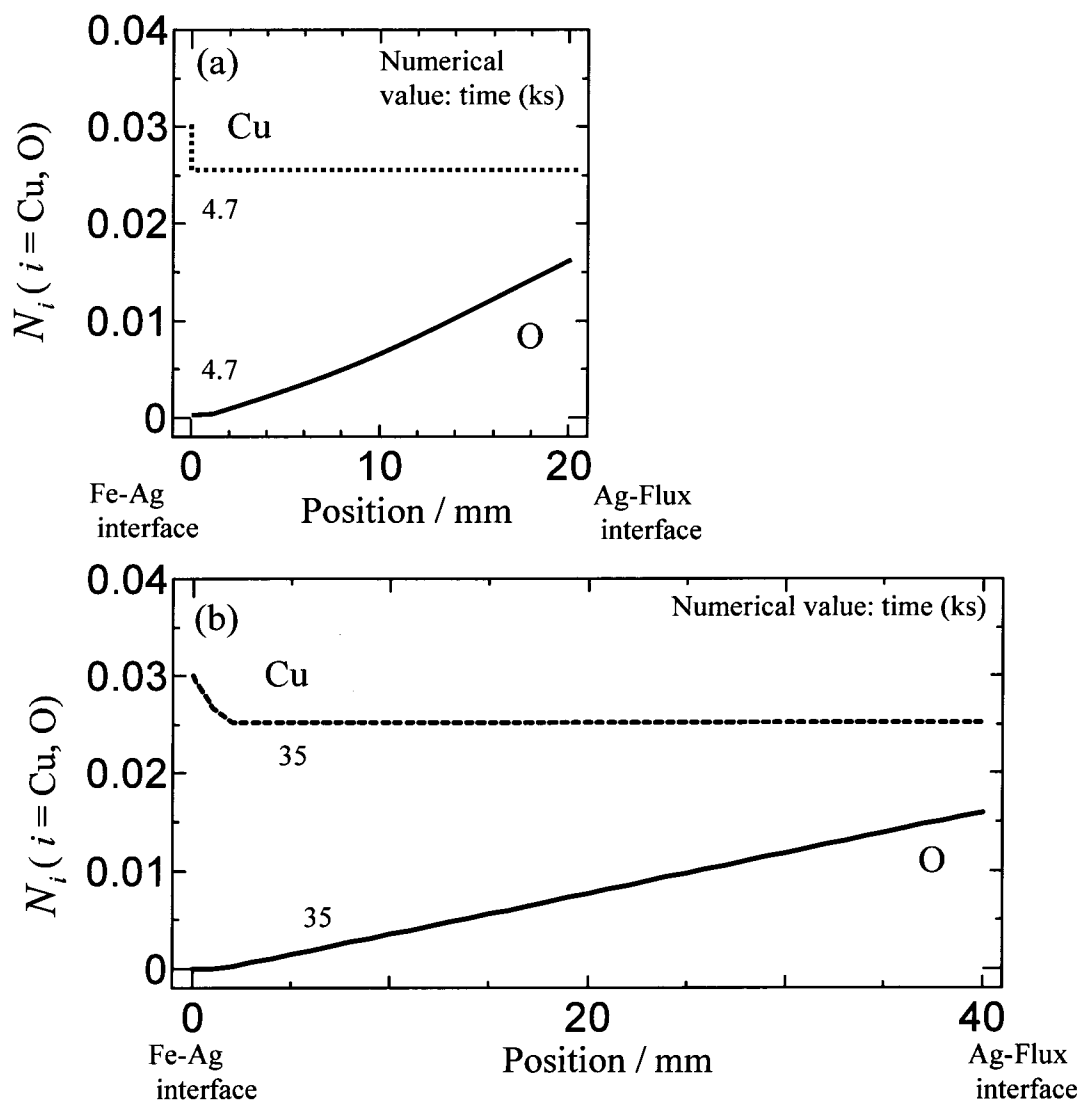


Fig. 5.18 Variation of the mole fraction profiles by the diffusion of Cu and O in the Ag at 1523 K when the initial mole fraction of Cu at the Fe-Ag interface is 0.03 ((a) the length of Ag phase: 20 mm, time: 4.7 ks, (b) the length of Ag phase: 40 mm, time: 35 ks).

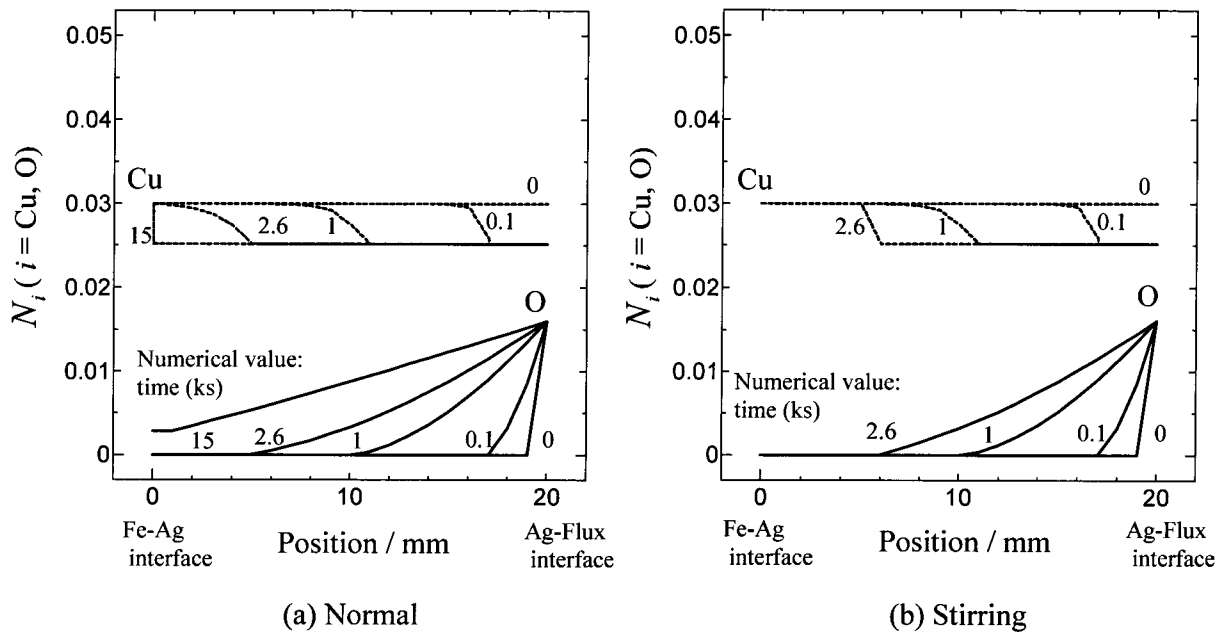


Fig. 5.19 Variation of the mole fraction profiles by the diffusion of Cu and O in the Ag with time when the oxidative reaction is taken into account at 1523 K ((a): Normal, (b): Stirring).

5.6 結言

1523 K において B_2O_3 系フラックス中 Cu_2O の活量係数の測定ならびに Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の B_2O_3 系フラックス中への酸化除去実験を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) B_2O_3 系フラックスは Cu_2O の活量係数を低減し、Cu 吸収能の高いフラックスである。また Cu と同様に Ag もフラックス中に溶解するため、処理に最適な酸素分圧が存在し、本実験においては 0.6 atm が最適であった。そのときフラックス-Ag 間の Cu 分配比、 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ は本実験条件で最大 17 となった。この値を用いて、フラックス-Fe 間の Cu 分配比、 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ を計算するとおよそ 120 と見積もられた。
- (2) Ag を介した溶鉄中 Cu の B_2O_3 系フラックスへの酸化除去を検討した結果、酸素源として B_2O_3 フラックス中にあらかじめ Ag_2O を溶解させることにより、フラックス中に Cu が酸化除去されることを示した。
- (3) Ag 中溶質元素の移動現象の数値計算を行った。本手法を用いて Fe, Ag 中 Cu を効率的に酸化除去するためには、酸素供給量の制御、酸化反応の生じる位置より Fe 側の Ag 相の攪拌、フラックスによる脱 Cu 限界値の低下、が重要である。

参考文献

- 5.1) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5, 10.
- 5.2) K. Morinaga, H. Yoshida and H. Takebe: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 3113.
- 5.3) P. J. M. Gielisse and W. R. Foster: *Nature*, **195**(1962), 69.
- 5.4) R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metal Park, Ohio (1968), 44.
- 5.5) T. Wakasugi, A. Hirota, J. Fukunaga and R. Ota: *J. Non-Cryst. Solids*, **210**(1997), 141.
- 5.6) The 140th Committee of Japan Society for Promotion of Science: *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures*, ed. by Y. Kawai and Y. Shiraishi, ISIJ, Tokyo, (1988), 184, 185.
- 5.7) I. D. Shah and N. A. D. Parlee: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**(1967), 763.
- 5.8) C. Wang, J. Hirama, T. Nagasaka and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 353.

第 6 章 Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の Na₂S 系フラックスへの硫化除去

6.1 緒言

第 3, 4 章で Ag 相を媒介相として用いた溶鉄中 Cu, Sn の酸化除去について検討し、Sn の除去に関しては 0.001 mass% 以下に低減されたが、Fe 中 Cu 濃度は低減限界値が Sn よりも高いため、0.3-0.6 mass% と十分に低減しなかった。そこで第 5 章において、Cu₂O の活量を低下させるフラックスを用いた炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去について検討し、Ag₂O を含んだ B₂O₃-Al₂O₃-Ag₂O フラックスを用いることにより Fe 中 Cu 濃度を低下できることを示した。

本章では Cu が硫化しやすい性質に着目し、溶鉄中 Cu を硫化により除去することを検討した。過去に炭素飽和溶鉄と硫化物フラックスを接触させることにより、溶鉄中に溶解している Cu を硫化物フラックス中に除去する方法が検討された^{6.1-6.4}。しかしながら、硫化物フラックス中に Fe が FeS として溶解することでフラックスの Cu 吸収能が低下し、フラックス-Fe 間の Cu 分配比は LiS_{0.5}-FeS 系フラックスを用いた場合で最大 30 となり、十分な分配比が得られない。また脱 Cu 後の Fe 中に S が 1 mass% 程度溶解するため、処理後の脱硫が必要である。

本研究では Fe, 硫化物フラックス間に Ag を配置することにより、溶鉄中 Cu を、Ag を媒介としてフラックス中へ硫化除去する方法に着目した。Ag は Fe と相互溶解度をもたないため、Fe の硫化を抑制し、高い Cu 吸収能をもつフラックス中に Cu のみを硫化できる可能性がある。本章では硫化物フラックスとして Na₂S を用い、Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の硫化除去実験を行った。また、炭素飽和溶鉄-フラックス間の Cu 分配比を見積もるため、Ag-フラックス間の Cu 分配比の測定を行った。

6.2 原理

Fig. 6.1 に 1573 K における Fe, Cu, Ag の酸素-硫黄ポテンシャル図を示す^{6.5}。ここで Fe, FeS, FeO は固体として計算を行った。AgO_{0.5} に関する熱力学量は文献値を高温側に外挿して用い、Ag₂O は固体として計算した。その他の成分に関しては液体として計算した。図より、Cu は

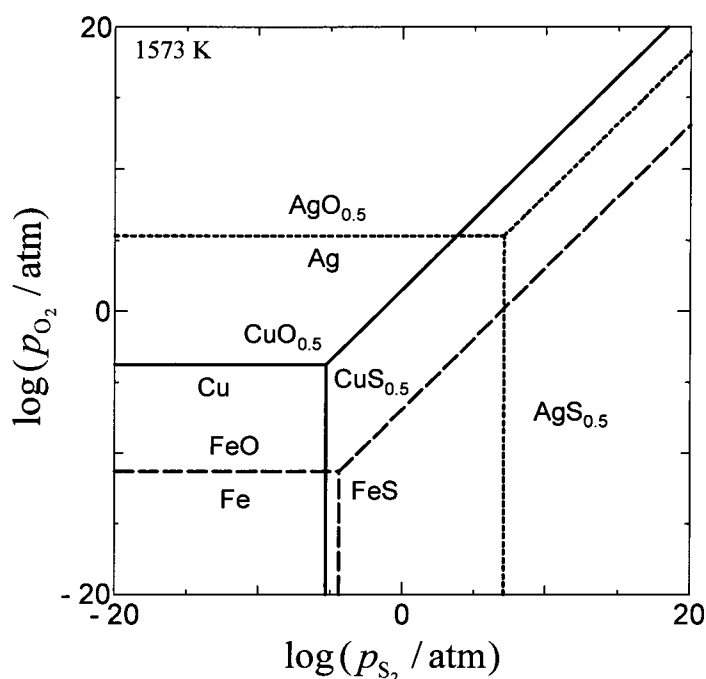
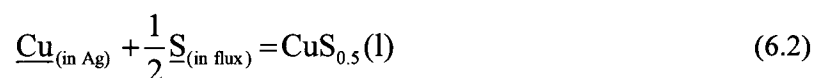


Fig. 6.1 Oxygen and sulfur potential diagram of Fe, Cu and Ag at 1573 K.

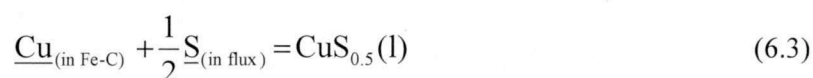
Feと比較して酸化物の標準生成自由エネルギーの値が大きいが、硫化物は小さい。そのため、Fe中Cuは酸化除去よりも硫化除去が熱力学的に有利である。またAgはFe, Cuよりも酸化、硫化しにくい元素である。そこで本研究ではFeと相互溶解度をもたず、Fe, Cuよりも硫化しにくいAgを媒介として使用した。Fig. 6.2に原理図を示す。炭素飽和溶鉄、Ag間にCuが分配する反応は、(6.1)式で表される。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Fe-C})} = \underline{\text{Cu}}_{(\text{in Ag})} \quad (6.1)$$

Ag中に分配したCuは、(6.2)式によりフラックス中のSにより硫化される。ここで本研究では硫化物はカチオン1個あたりを基本単位として表記し、フラックス中硫化物濃度はそのカチオン分率に等しいとした。



(6.1), (6.2)式を組み合わせると、Fe中Cuの硫化を表す(6.3)式が得られる。



本研究では、この原理に基づいて Ag 相を介した Fe 中 Cu の硫化除去を試みた。また本研究も第 3-5 章と同様、Fe 相を炭素飽和鉄として実験に用いた。本研究では硫化物フラックスとして Na₂S を用いた。

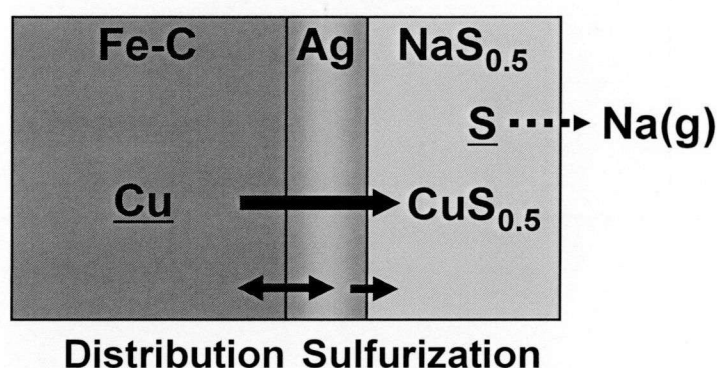


Fig. 6.2 Schematic representation of the sulfurizative removal of from Fe-C(satd.) into NaS_{0.5} flux via Ag phase proposed in this study.

6.3 実験方法

実験にはガス雰囲気制御ができるムライト製反応管の電気抵抗炉 (外径 70 mm, 内径 60 mm, 長さ 1000 mm) を用いた。

6.3.1 フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定

Table 6.1 に実験条件を示す。実験は Run 1-3, Run 4-7, Run 8-13 の 3 通りで行われ、実験方法を以下に示す。ここで、Run 4-7 の実験は Run 1-3 と同様であるが、Na の蒸発を抑制する目的でアルミナレンガの蓋を取付け、継ぎ目をアルミナセメントで接着している点が異なる。

Cu をアルミナ円筒内外に入れた。アルミナ円筒内に黒鉛円筒、あらかじめ作製した Fe-Cu-C 合金を入れ、アルミナ円筒をアルミナセメントで密閉した。その後、試薬 Na_2S をアルミナ円筒外に入れ、室温の炉内に装入した。炉内を Ar 雰囲気中で 1373 K まで 2 h で昇温して 0.5 h 保持し、Ag-Cu 相のみを融解させた。その後 1473 K (± 5 K) まで 0.5 h で昇温し、同温度に達しからの時間を計測し、保持時間とした。保持時間は 0.5-4 h とした。その後試料を炉から取り出し、Ar 気流中で空冷した。

(2) Run 18

Fig. 6.3(b)に実験装置図を示す。黒鉛のつぼ (外径 38 mm, 内径 34 mm, 高さ 50 mm) 内に開口部を入れた黒鉛円筒 (外径 25 mm, 内径 22 mm, 高さ 30 mm) を入れ、固定した。試薬 Ag, Cu を黒鉛円筒内外に入れ、黒鉛円筒内にあらかじめ作製した Fe-Cu-C 合金を入れ、円筒外に試薬 Na_2S を入れた。直径 1.7 mm の穴を開けた黒鉛製の蓋 (直径 34 mm, 厚さ 3 mm) を、穴が Na_2S の上方に位置するように取り付けた。この試料を 1473 K, Ar 雰囲気の炉内に装入し、1.5 h 保持した。保持後試料を炉から取り出し、空冷した。

(3) Run 19-22

Fig. 6.3(c)に実験装置図を示す。窒化ホウ素製のつぼ (外径 38 mm, 内径 32 mm, 高さ 50 mm, 以下窒化ホウ素を BN と表記する) 内に、開口部(幅 16 mm, 高さ 2 mm)を設けた BN 管

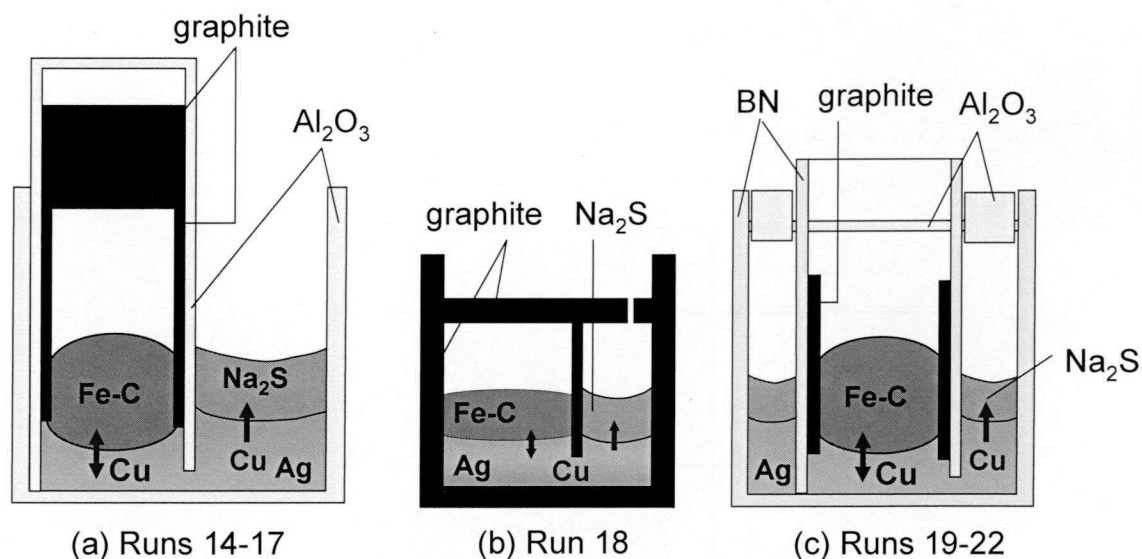


Fig. 6.3 Schematic cross sections of the experimental samples for the sulfurizative removal of Cu from Fe-C(satd.) into Na_2S flux via Ag.

(外径 21 mm, 内径 16 mm, 長さ 55 mm) をるつぼの中央に位置するように固定した。試薬 Ag, Cu を BN 管内外に入れ、管内に黒鉛円筒、あらかじめ作製した Fe-Cu-C 合金を入れた。その後、この試料を 1473 K, Ar 雰囲気炉内に装入し、所定時間保持した。ここで Fe 相が熔融した時点で開始時間とした。保持後試料を炉から取り出し、Ar 気流中で空冷した。

実験後の試料に対し、Fe 中 Cu, Ag 濃度、Ag 中 Cu 濃度、フラックス中 Cu, Ag, Na, Fe 濃度を ICP 発光分光分析法、Fe 中 C, S 濃度分析は高周波燃焼赤外線吸収法にて分析を行った。Ag 中 Cu 濃度に関しては円筒内外に残った Ag を分けて分析した。

6.3.3 化学分析方法

6.3.3.1 Fe 相中 Cu, Ag 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu, Ag 溶液

1. 市販の Cu, Ag 原子吸光分析用標準液 (各 $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) を各 10 cm^3 、 $(1+1)\text{HNO}_3$ 5 cm^3 、 $10 \text{ mass}\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 3 cm^3 、電解鉄粉 50 mg, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 をビーカー (50 cm^3) に加えた。
2. ビーカーを時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めることにより $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。
5. 4 で作製した溶液 10 cm^3 、 $(1+1)\text{HNO}_3$ 4.5 cm^3 、 $10 \text{ mass}\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 2.7 cm^3 、電解鉄粉 45 mg, 希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 9 cm^3 をビーカー (50 cm^3) に入れ、同様にして $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。
6. 以下同様にして $0, 0.1, 1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag 溶液を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料をスタンプミルで粉砕し、秤量した後ビーカー (50 cm^3) に入れた。
2. $(1+1)\text{HNO}_3$ 5 cm^3 、 $10 \text{ mass}\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 3 cm^3 、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めた。

6.3.3.2 Ag 相中 Cu 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu 溶液 市販の原子吸光分析用標準液($1000 \mu\text{g}-\text{Cu}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1) HNO_3 を 100 cm^3 のメスフラスコに 5 cm^3 、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 を 100 cm^3 のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより $0, 0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g}-\text{Cu}/\text{cm}^3$ の標準 Cu 溶液を作製した。

標準 Fe 溶液 市販の原子吸光分析用標準液($1000 \mu\text{g}-\text{Fe}/\text{cm}^3$)を主液とし、(1+1) HNO_3 を 100 cm^3 のメスフラスコに 5 cm^3 、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 を 100 cm^3 のメスフラスコに加えた後、純水で標線まで薄めた。これにより $0, 0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g}-\text{Fe}/\text{cm}^3$ の標準 Fe 溶液を作製した。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を細かく切断し、それぞれを秤量した後ビーカー(50 cm^3)に入れた。
2. (1+1) HNO_3 5 cm^3 、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し時計皿の下面を水で洗浄した後、(1+4) HCl 2 cm^3 を加えて Ag を沈殿させ、沈殿物をろ紙 (5 種 C) を用いてろ過し、その後時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めた。

6.3.3.3 フラックス中 Cu, Ag, Na, Fe 濃度の分析

標準溶液の調製

標準 Cu, Ag, Na 溶液

1. 市販の Cu, Ag 原子吸光分析用標準液 (各 $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) を各 10 cm^3 、(1+1) HNO_3 5 cm^3 、試薬 Na_2SO_4 46.8 mg 、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 をビーカー (50 cm^3) に加えた。
2. ビーカーを時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し、その後時計皿の下面を水で洗浄して時計皿を取り除いた。
4. 純水を用いて溶液を全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めることにより Cu, Ag 濃度、Na 濃度がそれぞれ $100, 151.5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag, Na 溶液を作製した。
5. 4 で作製した溶液 10 cm^3 、(1+1) HNO_3 4.5 cm^3 、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 $10 \mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 9 cm^3 を全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ、標線まで薄めることにより

Cu, Ag 濃度、Na 濃度がそれぞれ 10, 15.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag, Na 溶液を作製した。

6. 以下同様にして Cu, Ag 濃度、Na 濃度がそれぞれ 0, 0.1, 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, 0, 0.1515, 1.515 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の標準 Cu, Ag, Na 溶液を作製した。

標準 Fe 溶液 6.3.3.2 で使用したものと同様のものを用いた。

試料溶液の調製

1. 実験後の試料を破砕し、秤量した後ビーカー (50 cm^3) に入れた。
2. (1+1) HNO_3 5 cm^3 、希釈した市販の原子吸光分析用標準液 10 $\mu\text{g}-\text{Y}/\text{cm}^3$ 10 cm^3 をビーカーに加えて時計皿で覆い、電気ホットプレート上で穏やかに加熱し、試料を分解した。
3. 分解後溶液を冷却し時計皿の下面を水で洗浄した後、時計皿を取り除いた。
4. この溶液をろ紙 (5 種 B) を用いてろ過し、残渣を除去した。
5. 純水を用いて溶液を全量 100 cm^3 のメスフラスコに移し入れ純水を用いて溶液を標線まで薄めた。

6.4 実験結果

6.4.1 フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定

実験結果を Table 6.3 に示す。表中の各硫化物組成は、カチオン 1 個あたりを基本単位として表記し、フラックス中の硫化物濃度はそのカチオン分率に等しいとした。以降熱力学的に取り扱いする際には Cu, Ag, Na の硫化物を $\text{CuS}_{0.5}$, $\text{AgS}_{0.5}$, $\text{NaS}_{0.5}$ として扱う。本研究において $i-j$ 間の Cu 分配比を $L_{\text{Cu}(i-j)} (= [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(in i)} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(in j)})$ と定義した。Ag 中 S 濃度分析は ICP 発光分光分析法、高周波燃焼赤外線吸収法、熱分解-よう素酸カリウム滴定法の 3 通りを検討したが、ICP 発光分光分析法では Ag の酸溶解中に二酸化硫黄ガスが発生していると思われる臭いが発生しており、S 成分の損失が疑われ、分析の再現性も得られなかったため、不適とした。高周波燃焼赤外線吸収法は燃焼時に S が Ag にトラップされ再現性が得られないため、不適とした。そこで熱分解-よう素酸カリウム滴定法にて分析されたが、精度が低かったため参考値とし、一部の試料にのみ分析を行った。

Fig. 6.4 に Run 1-7 における保持時間に対する Ag 中 Cu 濃度を示す。黒丸は Run 1-3, 白丸は Run 4-7 である。図より明らかなように保持時間が長いほど、Ag 中 Cu 濃度が低下する傾向がみられ、蓋を付けていない Run 1-3 は Run 4-7 に比べて Ag 中 Cu 濃度の低下が速かった。Fig. 6.5 に Run 1-7 における保持時間に対するフラックス-Ag 間の Cu 分配比 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ の関係を示す。

Table 6.3 Experimental results of the measurement of the distribution ratio of Cu between sulfide flux and Ag, $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})} (= [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in flux})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Ag})}$), at 1473 K.

No.	Crucible	Mass fraction (mass%)					Mole fraction			$L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$
		(In Ag)		(In flux)			(In flux)			
		Cu	S	Cu	Ag	Na	$N_{\text{CuS}_{0.5}}$	$N_{\text{AgS}_{0.5}}$	$N_{\text{NaS}_{0.5}}$	
1	Al ₂ O ₃	0.796	-	4.08	6.77	39.1	0.035	0.034	0.930	5.1
2		0.492	-	3.40	9.65	35.4	0.032	0.053	0.915	6.9
3		0.369	-	4.00	15.1	42.0	0.031	0.069	0.900	11
4		0.650	(0.02)	3.90	10.4	46.7	0.028	0.044	0.928	6.0
5		0.440	(0.02)	4.20	17.6	41.2	0.033	0.081	0.887	9.5
6		0.243	(0.07)	4.45	23.8	31.3	0.042	0.134	0.824	18
7		0.085	-	3.59	47.7	17.9	0.044	0.346	0.610	42
8	C	0.767	-	8.05	22.4	33.3	0.071	0.116	0.812	11
9		0.754	-	7.50	20.9	31.9	0.070	0.114	0.816	10
10		0.674	-	8.27	23.5	30.1	0.079	0.131	0.790	12
11		0.676	-	8.58	26.9	31.5	0.077	0.142	0.781	13
12		0.428	-	8.20	31.8	25.9	0.083	0.190	0.727	19
13		0.486	-	8.43	33.4	27.4	0.081	0.189	0.729	17

図より保持時間が長くなるにつれて分配比が大きくなる傾向を示した。また Fig. 6.6 に実験結果を NaS_{0.5}-CuS_{0.5}-AgS_{0.5} 3 元系状態上にプロットした。また図中の数字は $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ を表す。この結果より、フラックス中 AgS_{0.5} 濃度が高くなるほど Cu 分配比が上昇し、分配比は最大 42 となった。

一方 1473 K における Ag-Fe 間の平衡 Cu 分配比 $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe})}$ は、以下のようにして計算される。平衡状態において、Fe, Ag 中 Cu の活量は等しいので、(6.4)式に対して(6.5)式が成り立つ。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Fe-C})} = \underline{\text{Cu}}_{(\text{in Ag})} \quad (6.4)$$

$$a_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})} = a_{\text{Cu}(\text{in Ag})} \quad (6.5)$$

(6.5)式を無限希薄溶液での活量係数とモル分率の積で表すと Fe-Ag 間のモル分率表示の Cu 分配比、 $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe, mol})}$ は(6.6)式で表される。

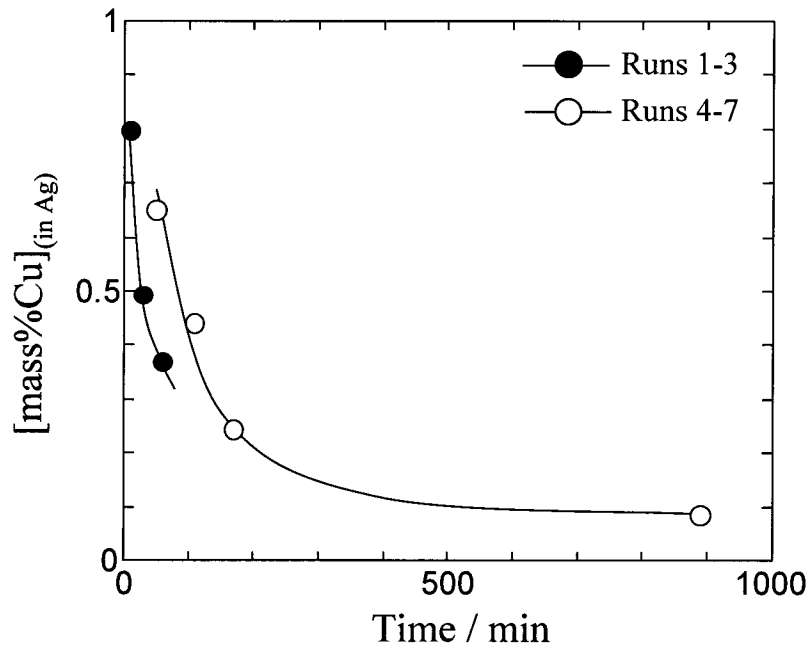


Fig. 6.4 Variation of Cu content of the Ag with time at 1473 K.

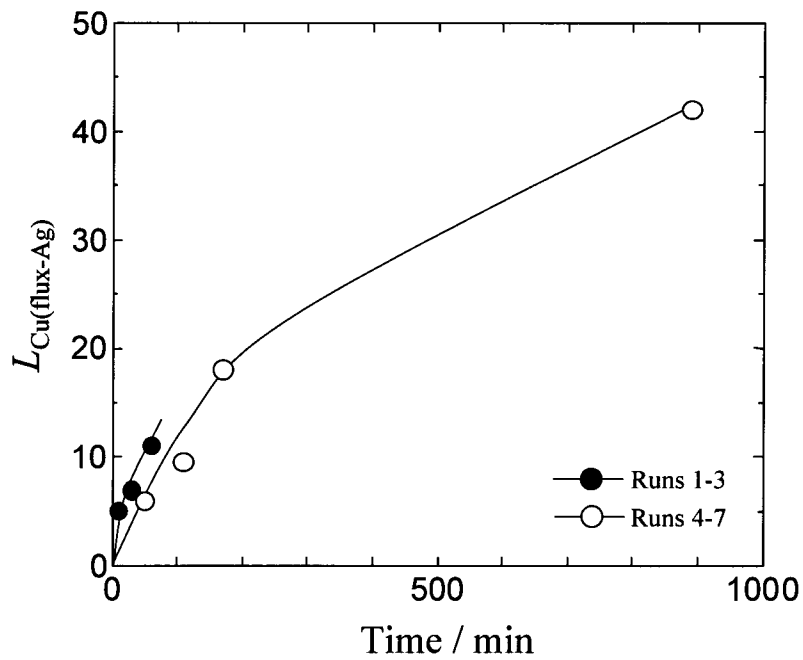


Fig. 6.5 Variation of the distribution ratio of Cu between flux and Ag, $L_{Cu(flux-Ag)}$ ($= [\text{mass}\%Cu]_{(in\ flux)} / [\text{mass}\%Cu]_{(in\ Ag)}$), with time at 1473 K.

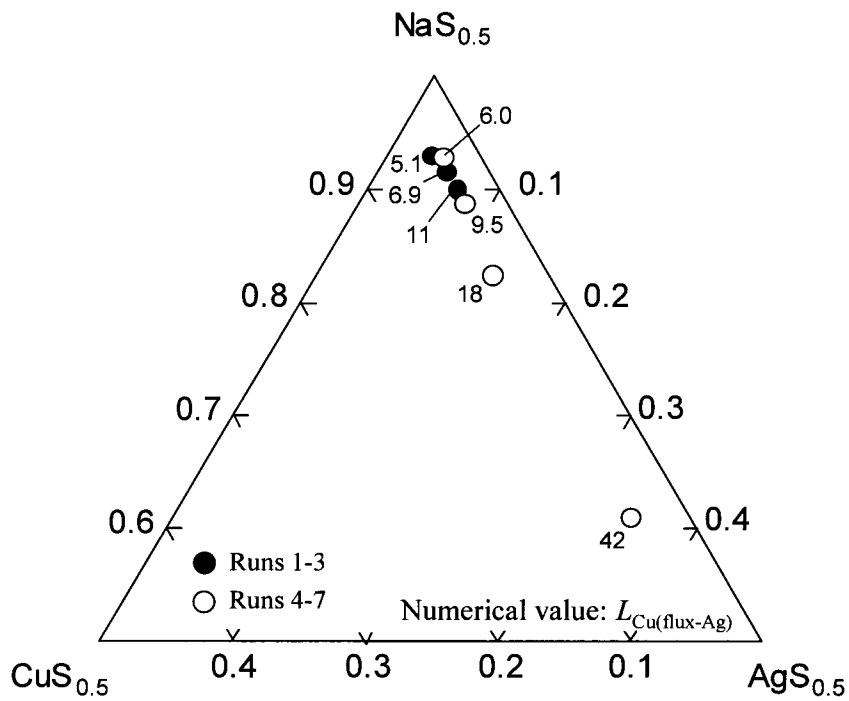


Fig. 6.6 The $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ values of the $\text{NaS}_{0.5}\text{-CuS}_{0.5}\text{-AgS}_{0.5}$ flux in Runs 1-7 at 1473 K.

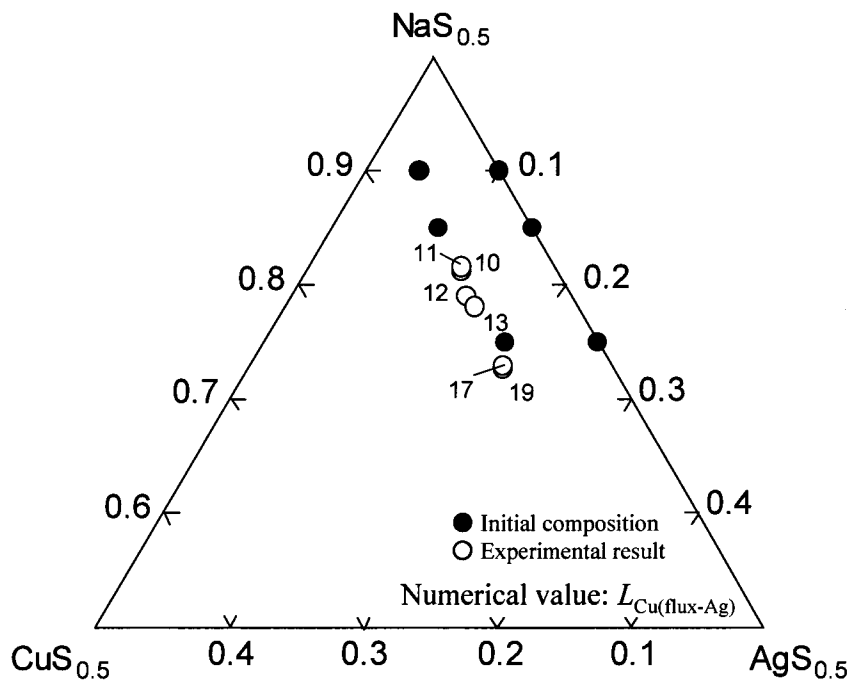


Fig. 6.7 The $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ values of the $\text{NaS}_{0.5}\text{-CuS}_{0.5}\text{-AgS}_{0.5}$ flux in Runs 8-13 at 1473 K.

$$L_{\text{Cu(Ag-Fe, mol)}} = \frac{N_{\text{Cu(in Ag)}}}{N_{\text{Cu(in Fe-C)}}} = \frac{\gamma_{\text{Cu(in Fe-C)}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Cu(in Ag)}}^{\circ}} \quad (6.6)$$

ここで、第3章で求めた 1523 K における $\gamma_{\text{Cu(in Fe-C)}}^{\circ}$ (= 50.2) を、正則溶液近似を用いて 1473 K に変換した値 (= 57.3) と、 $\gamma_{\text{Cu(in Ag)}}^{\circ}$ (= 3.26)^{6.6)} を代入し、質量濃度に換算すると、 $L_{\text{Cu(Ag-Fe)}} = 7.86$ が得られる。 $L_{\text{Cu(flux-Ag)}}$ と $L_{\text{Cu(Ag-Fe)}}$ の積より、フラックス-Fe 間の Cu 分配比 $L_{\text{Cu(flux-Fe)}}$ は約 330 となり、本実験の硫化物フラックスは Cu 吸収能が非常に大きいと考えられる。Run 8-13 の実験結果を $\text{NaS}_{0.5}\text{-CuS}_{0.5}\text{-AgS}_{0.5}$ 3 元系状態図上にプロットしたものを Fig. 6.7 に示す。黒丸がフラックスの初期組成、白丸が実験結果を表す。また図中に $L_{\text{Cu(flux-Ag)}}$ の値を示した。この結果、Fig. 6.6 と同様にフラックス中 $\text{AgS}_{0.5}$ 濃度が高くなるほど $L_{\text{Cu(flux-Ag)}}$ の値が上昇した。また、本実験のように Cu, S の量を固定した場合、フラックス組成が $\text{CuS}_{0.5}$ のモル分率がほぼ一定の直線上に表された。また、初期フラックス組成において $\text{NaS}_{0.5}$ のモル分率を 0.90, 0.85, 0.75 の 3 通りで実験を行っており、各初期 $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度において実験結果がほぼ一致した。また、実験前後の $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度の減少率は、初期モル分率が 0.90, 0.85, 0.75 の試料でそれぞれ 9.5 %, 7.6%, 2.9 % となり、初期 $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度が高い試料ほど大きくなった。

本実験条件ではフラックスが Ag の周りを覆っており、フラックスとるつぼが直接接触していた。Fig. 6.8 にアルミナるつぼ内側の切削粉末の同定結果を示す。図より、 Al_2O_3 と NaAlO_2 が同定され、 Al_2O_3 と Na_2S が反応していることが明らかとなった。

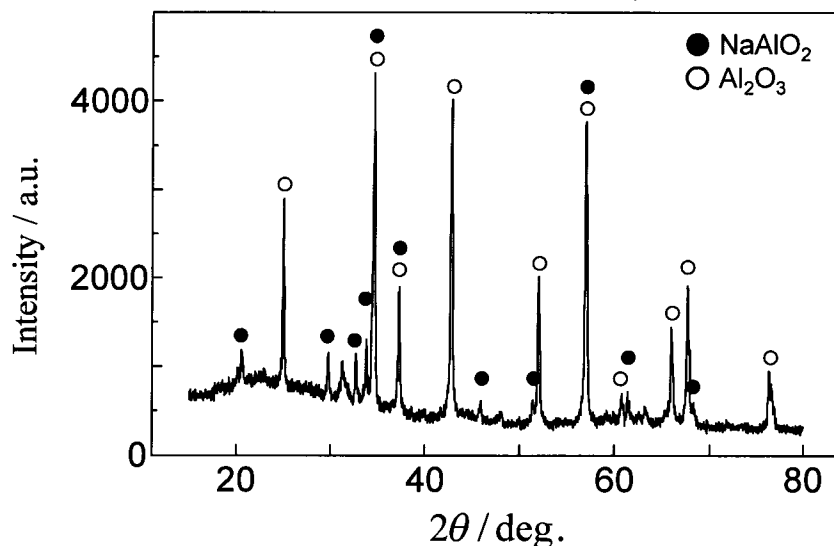


Fig. 6.8 X-ray diffraction pattern of the oxide formed on the alumina crucible in Run 3.

6.4.2 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu のフラックス中への硫化除去

Table 6.4 に実験結果を示す。除去前の Fe, Ag 中 Cu 濃度は 6.4.1 項で算出した 1473 K における $L_{\text{Cu(Ag-Fe)}}$ の値 (= 7.82) と初期組成の Fe, Cu, Ag の重量から分配平衡した場合の濃度を算出した。この Cu 濃度の計算値と本実験結果を比較すると、実験時間が 0.5 h の Run 15, 19 を除き Fe 中 Cu 濃度は計算値より低下し、Ag 中 Cu 濃度は全ての実験で計算値よりも低下しており、Fe-Ag 間の Cu 分配反応、Ag 中 Cu の硫化除去反応が同時に生じていた。

Fe の濃度分析結果より、Run 17, 20-22 において、硫化物フラックスにより平衡分配後の Fe 中 Cu 濃度が 0.1 mass% 以下であってもさらに Cu 濃度が低下することが明らかになった。また、Ag 濃度は 0.05-0.08 mass% の範囲内であり、概ね 0.06 mass% であった。S 濃度は初期条件が一致している Run 19-22 で比較すると、保持時間が長いほど上昇する傾向があった。しかしながら Run 22 以外は 0.1 mass% 以下であり、0.02 mass% 前後と低かった。

Ag の濃度分析結果より、黒鉛るつぼを用いた Run 18 においては円筒内に Ag 相が存在しなかったため分析できなかった。また、一部の試料(Run 21, 22)に関しては Fe 濃度の分析も行い、結果を表中に記載した。Ag 中には Fe もわずかに溶解していた。円筒内外の Cu 濃度はほぼ一致しており、第 3, 5 章で議論された開口部の閉塞はなかったと考えられる。

フラックスの濃度分析より、全ての実験で Cu がフラックス中に溶解しており、これはメタル中 Cu が硫化していることが示している。一方、Ag 濃度は 6.3.1 項の実験と同様 Cu よりも高くなり、本実験条件のような Cu 濃度が低い条件では Cu より Ag の硫化量が大きいことが分かった。Fig. 6.9 に初期条件が一致している Run 19-22 の保持時間に対する $L_{\text{Cu(flux-Fe)}}$, フラッ

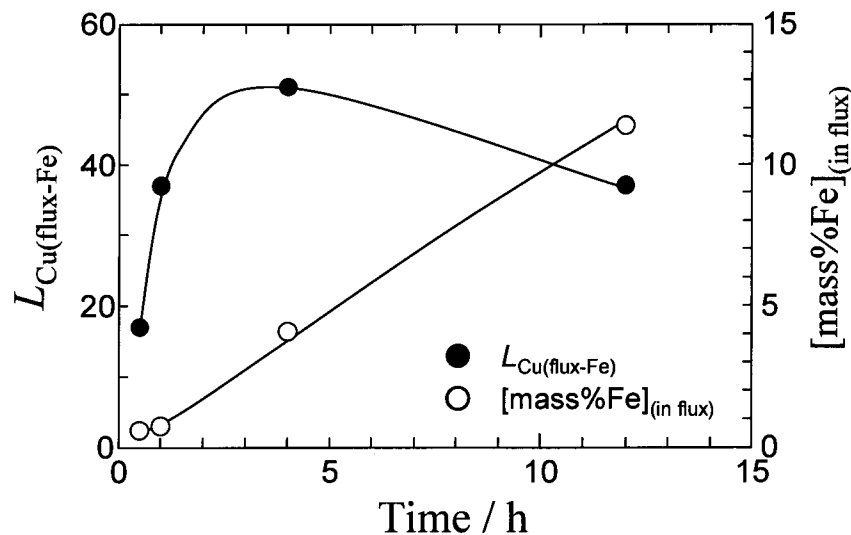


Fig. 6.9 Variation of $L_{\text{Cu(flux-Fe)}}$ ($= [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in flux})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe-C})}$) and Fe content of the sulfide flux with time at 1473 K.

クス中 Fe 濃度の関係を示す。フラックス中 Fe 濃度は保持時間が長いほど上昇する傾向がみられ、12 h 保持した場合、11.4 mass%と高濃度であった。Run 14-19 の試料においても Fe 濃度が数 mass%の実験結果が複数あり、本実験条件において Fe の Ag 相内の拡散、硫化による FeS の生成反応は無視できない。Na 濃度は Ag, Cu, Fe の硫化にともない低下した。フラックス-Ag 間、フラックス-Fe 間の Cu 分配比を Table 6.4 中に示した。本実験条件において、 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ は 4-9, $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ は 17-51 となった。 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ は 6.3.1 項の実験結果の最大値である 42 よりも小さく、6.4.1 項で計算された高い分配比が得られた試料はなかった。しかしながら、本実験の硫化物フラックスが脱 Cu 能をもつことが、本項の実験により明らかになった。

本実験では、 Al_2O_3 、黒鉛、BN 製のるつぼを用いた。ここで Al_2O_3 製のるつぼと黒鉛製のるつぼを用いた実験では、るつぼ、円筒が Ag より Na_2S と濡れるために、それぞれ添加した硫化物の一部が円筒を伝って Fe 相に移動した。この現象は特に黒鉛製のるつぼにおいて顕著であった。一方、BN 製のるつぼを用いた場合、12 h 保持した Run 22 以外は Fe の上に硫化物は存在せず、硫化物の移動が生じにくかった。このことから Ag を介した溶鉄中 Cu の硫化除去実験においては BN るつぼの使用が最適であり、 Al_2O_3 、黒鉛を用いる場合はるつぼ、円筒の形状を考慮する必要がある。

6.5 考察

6.5.1 フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定

6.5.1.1 本実験系における硫黄源

Table 6.3, Fig. 6.4, 6.5 より、保持時間が長いほど Ag 中 Cu 濃度が下がり、フラックス中 Cu, Ag 濃度の上昇、 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ の上昇がみられた。また、蓋を取付けた Run 4-7 に対して Run 1-3 は Ag 中 Cu 濃度の低下、フラックス-Ag 間の Cu 分配比の上昇がともに速かった。この結果から、硫化物フラックスの構成成分の蒸発、それによる S ポテンシャルの増大が考えられる。本研究において用いた硫化物フラックスは $\text{NaS}_{0.5}$ であり、Imai らの報告より、硫化物フラックスからは Na ガスが生じていると考えられる^{6.4)}。一方アルミナるつぼを用いた実験において、Fig. 6.8 より $\text{NaS}_{0.5}$ は Al_2O_3 と反応し、 NaAlO_2 を形成していることから、S ポテンシャルの増大は Na のガス化と NaAlO_2 の形成が主因であると考えられる。

したがって、本研究における脱 Cu は以下の反応によって進行すると推定される。

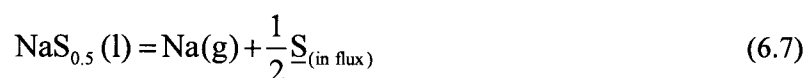
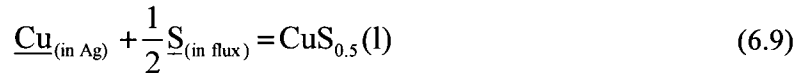
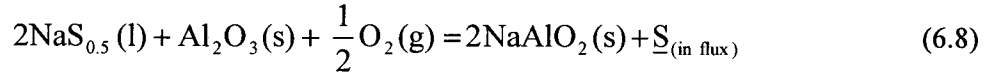


Table 6.4 Experimental results of the sulfurizative removal of Cu from Fe-C(satd.) into sulfide flux via Ag at 1473 K.

No.	Before removal (calc.)		Experimental results (mass%)											
	(In Fe)	(In Ag)	(In Fe)				(In Ag) (outside)		(In Ag) (inside)		(In flux)			
	Cu	Cu	Cu	Ag	C	S	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Ag	Na	Fe
14	0.243	1.90	0.179	0.054	4.51	0.007	1.17	-	1.18	-	6.5	9.9	38.5	2.7
15	0.241	1.88	0.259	0.045	4.51	0.012	1.24	-	1.26	-	5.2	8.3	41.2	0.43
16	0.195	1.52	0.164	0.076	4.72	0.018	1.02	-	1.02	-	4.8	7.3	21.9	6.4
17	0.090	0.71	0.061	0.057	4.58	0.094	0.29	-	0.29	-	2.6	16.9	22.5	0.61
18	0.221	1.73	0.187	0.066	4.51	0.022	1.26	-	-	-	7.8	9.6	36.0	5.3
19	0.096	0.75	0.121	0.056	4.37	0.016	0.49	-	0.48	-	2.0	10.8	43.7	0.60
20	0.095	0.74	0.071	0.054	4.33	0.025	0.43	-	0.44	-	2.6	12.7	38.8	0.74
21	0.097	0.76	0.068	0.059	4.37	0.040	0.41	0.013	0.43	0.015	3.5	15.3	36.6	4.1
22	0.095	0.75	0.074	0.058	4.34	0.110	0.42	0.007	0.51	0.028	2.8	13.9	24.3	11.4



Ag 中 Cu が硫化するためには S 源が必要であり、本実験条件における S 源は $\text{NaS}_{0.5}$ のみである。このことから、(6.7), (6.8)式の反応により $\text{NaS}_{0.5}$ が分解し、それによって生じた S によって(6.9)式のように Cu が硫化されると考えられる。しかしながら Fig. 6.4 に示すようにアルミナの蓋を取付けることにより Cu の硫化が遅くなったことから、Na の蒸発が影響していると考えられる。一方、黒鉛るつぼ、BN るつぼを用いた Run 8-13 においては Al_2O_3 が含まれないため、Na の蒸発のみが影響していると考えられる。

6.5.1.2 分配比測定の平衡

保持時間が一定で、黒鉛るつぼを用いた Run 8-13 において、実験前後の各成分におけるモル分率の増減率を Table 6.5 に示す。表中において正の値、負の値は実験前後でそれぞれ増加、減少したことを表す。Run 9, 10, 12 においては初期 $\text{CuS}_{0.5}$ 濃度がゼロであり明らかに $\text{CuS}_{0.5}$ 濃度が増加しているため「Increase」と表記した。表より、 $\text{NaS}_{0.5}$ の初期モル分率を 0.90 とした Run 8, 9 は、実験後 $\text{CuS}_{0.5}$, $\text{AgS}_{0.5}$ のモル分率がともに上昇した。一方、 $\text{NaS}_{0.5}$ の初期モル分率を 0.85 とした Run 10, 11 において、 $\text{CuS}_{0.5}$ 濃度は増加したが、 $\text{AgS}_{0.5}$ 濃度は Run 11 が上昇、Run 10 が減少した。また Run 10, 11 の実験後のフラックス組成はほぼ等しかった。 $\text{NaS}_{0.5}$ の初期モル分率を 0.75 とした Run 12, 13 も同様の傾向を示した。

以上のことから Run 10, 11 と Run 12, 13 において、Cu は硫化反応のみが生じていたが、Ag に関しては Ag の硫化反応、 $\text{AgS}_{0.5}$ の分解反応の双方向の反応が生じたと考えられる。Run 8-13 のように別途 $\text{AgS}_{0.5}$ を添加した場合、過剰の $\text{AgS}_{0.5}$ は分解し、生じた S は Cu の硫化に消費され、Ag は Ag 相に溶解すると考えられる。つまり初期組成において $\text{AgS}_{0.5}$ が過剰な Run 10, 12 は、熔融時の S ポテンシャルが高く、分解することで S ポテンシャルが低下する方向に反応が進むと考えられる。逆に初期組成よりも $\text{AgS}_{0.5}$ 濃度が上昇した試料は実験中に S ポテンシャルが上昇していると考えられる。

初期 $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度が高いほど $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度の減少率が大きいのは(6.8)式における $\text{NaS}_{0.5}$ の活量が大きく、Na ガスの分圧が大きいためと考えられる。また実験後の $\text{NaS}_{0.5}$ のモル分率が初期組成に依存する理由は、 $\text{NaS}_{0.5}$ のモル分率が 0.75-0.90 と高く、活量がラウールの法則に近いと

推定され、Na のガス分圧、Na のトータルガス化量が $\text{CuS}_{0.5}$, $\text{AgS}_{0.5}$ の初期濃度ではなく $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度のみに依存するためと考えられる。

黒鉛るつぼを用いた Run 10, 11 と Run 12, 13 の結果より、フラックス溶融時より S ポテンシャルが増加する方向、減少する方向の反応が生じ、また、実験後のフラックス組成がほぼ一致していることから、各実験において Ag-フラックス間は平衡状態にあると考えられる。そして Na がガス化することで、平衡関係を保ちながら S ポテンシャルが変化していると考えられる。Run 12-13 では $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度があまり減少していないことから、Na のガス化が遅く、黒鉛は $\text{NaS}_{0.5}$ と反応しないため、このまま長時間保持しても Ag-フラックス間の組成は大きく変化しないと考えられる。そして初期 $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度を Run12, 13 の組成よりも低くした場合 Na のガス化速度が小さくなり、実験前後でフラックス中 $\text{NaS}_{0.5}$ 濃度が変化せずに Cu, Ag, S 間の反応のみが生じると予想される。ただし、本実験条件 (Run 8-13) のようにフラックス-気相界面積を小さくし、黒鉛蓋を設けることにより、Na の蒸発を抑制した場合に限定される。

Table 6.5 Increasing ratio of the mole fraction of $\text{CuS}_{0.5}$, $\text{AgS}_{0.5}$ and $\text{NaS}_{0.5}$ after the experiments against each initial mole fraction.

No.	N (%)		
	$N_{\text{CuS}_{0.5}}$	$N_{\text{AgS}_{0.5}}$	$N_{\text{NaS}_{0.5}}$
8	19	191	-10
9	Increase	14	-9
10	Increase	-13	-7
11	10	78	-8
12	Increase	-24	-3
13	16	5	-3

"Increase" means that the mole fraction of $\text{CuS}_{0.5}$ before experiment is zero and that after experiment is more than zero.

6.5.2 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu のフラックス中への硫化除去

6.5.2.1 炭素飽和溶鉄中の p_{S_2} の算出

Ag を介した溶鉄中 Cu の除去において、媒介相の効果を確かめるために、溶鉄中の S ポテンシャルを調べることは重要である。本研究では Fe-S-C 系の p_{S_2} を導出するために

Chipman^{6.7-6.9)}による侵入型溶体モデルを適用した。これは過去に硫化物フラックスと炭素飽和溶鉄を直接接触させることによる硫化脱 Cu の研究において、Wang ら^{6.10)}が解析に用いたモデルである。炭素飽和溶鉄における Fe-C-S 系の相互作用係数の導出がなされた例は見当たらず、Wang らの結果^{6.1, 6.2)}と比較するため、本章では本モデルを用いて S 分圧を算出した。

溶鉄は fcc 格子を構成していると考えられ^{6.10)}、侵入型元素の侵入位置の数は Fe 1 原子に対し 1 箇所である。Chipman は侵入型原子と鉄原子の原子数比を原子比 Y_i 、充填されている侵入位置と空いている侵入位置の数の比を格子比 Z_i 、活量係数 Ψ_i 、相互作用係数 θ_i を(6.10)-(6.13)式のように定義した^{6.7-6.9)}。

$$Y_i = N_{i(\text{in Fe})} / \sum N_{j(\text{in Fe})} \quad (6.10)$$

$$Z_i = N_{i(\text{in Fe})} / (2 \sum N_{j(\text{in Fe})} - 1) \quad (6.11)$$

$$\Psi_i = a_i / Z_i \quad (6.12)$$

$$\theta_i = (\partial \ln \Psi_i / \partial Y_i) \quad (6.13)$$

ここで $N_{i(\text{in Fe})}$ は元素 i のモル分率、 $N_{j(\text{in Fe})}$ は置換型元素 j のモル分率を表す。活量の基準はヘンリーの法則にとり、 Z_i (格子比) $\rightarrow 0$ のとき $\Psi_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow Z_i$ となるように決める。(6.10)-(6.13)式から Fe 中 S の活量は(6.14)式で表される。

$$\begin{aligned} \ln a_s &= \ln \Psi_s + \ln Z_s \\ &= \theta_s^s Y_s + \theta_s^c Y_c + \theta_s^{\text{Cu}} Y_{\text{Cu}} + \ln Z_s \end{aligned} \quad (6.14)$$

ここで θ_i^j は元素 i に対する j の 1 次の相互作用係数であり、 θ_s^s , θ_s^c は以下の値を用いた。 θ_s^c は温度依存性がないと仮定でき^{6.10)}、本実験条件において Fe 中 Cu のモル分率は非常に小さく、 θ_s^{Cu} を含む項が a_s に与える影響は非常に小さいため無視できる。

$$\theta_s^s = -250/T - 7.71 \quad (6.15)$$

$$\theta_s^c = 6.0 \quad (6.16)$$

また、Fe 中 S のガス化反応式と標準ギブスエネルギー変化は(6.17), (6.18)式で表される^{6.10)}。



$$\Delta G_{(6.17)}^\circ = 125100 - 52.17T \text{ (J/mol)} \quad (6.18)$$

(6.17)式の平衡式から Fe 中 S の分圧 p_{S_2} が(6.19)式で与えられる。

$$p_{S_2} \text{ (atm)} = \exp \left[2 \left(\ln a_S - \frac{\Delta G_{(6.17)}^\circ}{RT} \right) \right] \quad (6.19)$$

(6.19)式に(6.10)- (6.16), (6.18)式の計算結果を代入し、 p_{S_2} を算出した。ここで、本実験と比較したのは 1673 K, 炭素飽和溶鉄と $\text{NaS}_{0.5}\text{-FeS}$ フラックス^{6.1)}および $\text{LiS}_{0.5}\text{-FeS}$ フラックス^{6.2)}間

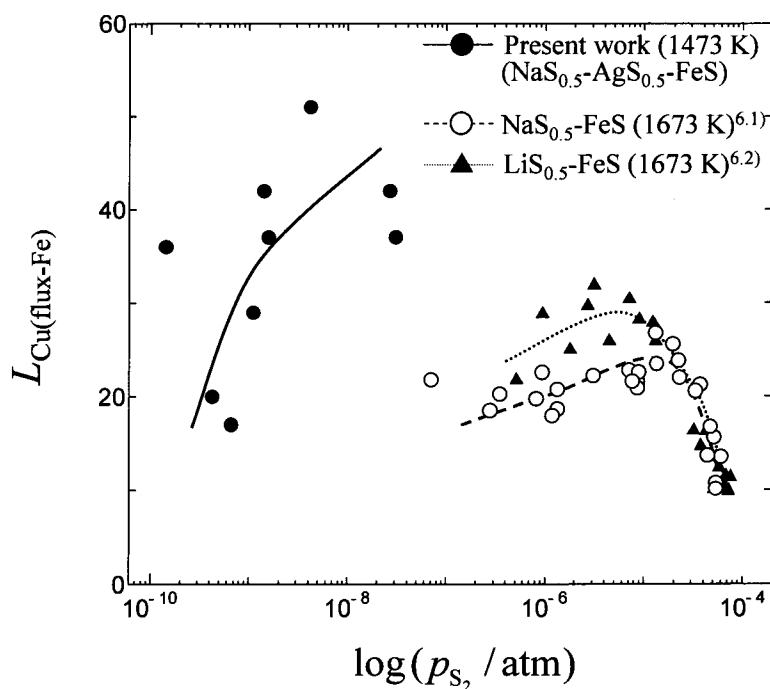


Fig. 6.10 Dependence of $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})} (= [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in flux})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe-C})})$ on p_{S_2}

for several sulfide fluxes.

の Cu 分配比 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ 測定結果である。LiS_{0.5} は NaS_{0.5} 系フラックスを用いた場合よりも $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ の値が大きかった。Fig. 6.10 に $\log p_{\text{S}_2}$ と $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ の関係を示す。図より、LiS_{0.5}, NaS_{0.5} 系フラックスを用いた実験の p_{S_2} は 10^{-7} - 10^{-4} atm となったのに対し、本実験結果は 10^{-10} - 10^{-8} atm となり、平均して約 3 ケタ低くなり、Fe 中 S 濃度も本研究結果の方が小さかった。また本実験の保持時間が 0.5 h 以上の試料において $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ の値は 29 以上であり LiS_{0.5}, NaS_{0.5} 系フラックスの実験結果よりも高いと言える。このことから、Fe 中 S ポテンシャルを低く保ったまま溶鉄中 Cu 濃度が低減していると考えられる。

6.5.2.2 Ag-フラックス間の p_{S_2} の概算

Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の本実験において、Ag-フラックス間の p_{S_2} を知ることは Ag 中溶質元素の挙動、およびフラックスの Cu 吸収能を知る上で重要である。しかし Ag 中 S 濃度を精度良く分析することができないため、6.3.1 項の試料の分析値より p_{S_2} を概算した。

Ag 中に溶解している S のガス化反応式と標準ギブスエネルギー変化は(6.20), (6.21)式で表される^{6.11)}。



$$\Delta G_{(6.20)}^\circ = 64417 \text{ (J/mol) (1473 K)} \quad (6.21)$$

ここで(6.20)式の Ag 中 S の活量の基準はヘンリーの法則にとっており、Ag 中に S が 1 mol% 溶解したときの S 活量を 1 とした。Ag 中 S 濃度は希薄であるから活量係数を 1 とすると、Ag 中 S 濃度より p_{S_2} が(6.22)式で与えられる。

$$p_{\text{S}_2} = \left[100 \times \exp\left(-\frac{\Delta G_{(6.20)}^\circ}{RT}\right) N_{\text{S}(\text{in Ag})} \right]^2 \quad (6.22)$$

Fig. 6.11 に Ag 中 S 濃度に対する p_{S_2} の関係を示す。6.3.1 項の実験で得られた Ag 中 S の濃度分析結果は 0.02 mass%, 0.07 mass%であったため、分析誤差を含めて Ag 中 S 濃度を 0.01- 0.1 mass%として p_{S_2} を計算したところ、 $3.1 \times 10^{-8} < p_{\text{S}_2} < 3.1 \times 10^{-6}$ (atm)となった。実際に分析が

なされた 6.3.1 項の実験後のフラックス組成と本実験で得られた組成に大きな差がないため、 p_{S_2} の値はおよそ一致すると考えられる。この値は 6.5.2.1 で求めた Fe 側の p_{S_2} の値よりもおよそ 2 桁大きく、Fe-Ag 界面と Ag-フラックス界面で S ポテンシャル差が生じている。このことから本研究の目的である Ag 相を介した溶鉄中 Cu の硫化除去が Fe 中よりも高い S ポテンシャル条件で行われていることを示しており、Ag 相を介することで S の Fe への溶解を抑止する効果があると考えられる。

6.5.2.3 硫化物フラックス-Fe 間の Cu 分配比の指標

本実験において Cu の硫化反応は(6.23)式で表され、(6.23)式の標準生成ギブスエネルギー変化を(6.24)式に示す^{6.5, 6.12}。フラックス中 $CuS_{0.5}$ の活量、およびメタル中 Cu の活量を活量係数とモル分率の積で表すと、メタル中 Cu 濃度が(6.25)式で表される。



$$\Delta G_{(6.23)}^\circ = -74400 + 21.8T \quad (\text{J/mol}) \quad (6.24)$$

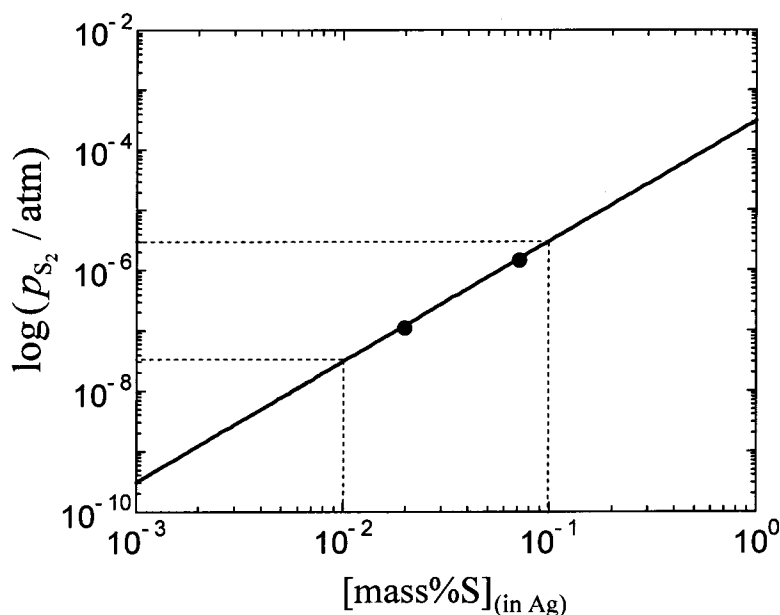


Fig. 6.11 Estimation of p_{S_2} at Ag-flux interface calculated from S content of the Ag at 1473 K

(Filled marks show the experimental results of Runs 4-6.).

$$N_{\text{Cu(in metal)}} = \frac{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})} N_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}}{\gamma_{\text{Cu(in metal)}}^{\circ} K_{(6.23)} p_{\text{S}_2}^{1/4}} \quad (6.25)$$

ここで $\gamma_{i(\text{in } j)}$, $\gamma_{i(\text{in } j)}^{\circ}$, $K_{(6.23)}$ はそれぞれ純物質液体基準の溶媒 j 中 i の活量係数、純物質液体基準の希薄溶液における溶媒 j 中 i の活量係数、(6.23)式の平衡定数を表す。ここで $K_{(6.23)}$ の値は(6.24)式から 1473 K において 14.7 である。ここである硫化物フラックスを用いて硫化脱 Cu を行う際、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}$ が小さく、 p_{S_2} が大きければ、メタル中 Cu 濃度を効果的に低下させることができる。しかし、本実験条件において Ag 中 S 濃度の分析が困難であったため、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}$ 、フラックス中 p_{S_2} の両方を測定できない。したがって、本研究では新たにフラックス-Fe 間の Cu 分配比の指標 I_{Cu} を(6.26)式のように定義した。

$$I_{\text{Cu}} \equiv \frac{p_{\text{S}_2}^{1/4}}{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}} \quad (6.26)$$

一方、(6.25)式において $N_{\text{Cu(in metal)}}$, $N_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}$ は次式のように mass%表示で近似できる。ここで M_i は i の式量であり、フラックスの式量は(6.29)式により計算した。

$$N_{\text{Cu(in metal)}} \approx \frac{[\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in metal})}}{100} \times \frac{M_{\text{metal}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (6.27)$$

$$N_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})} \approx \frac{[\text{mass}\% \text{CuS}_{0.5}]_{(\text{in flux})}}{100} \times \frac{M_{\text{flux}}}{M_{\text{CuS}_{0.5}}} \quad (6.28)$$

$$M_{\text{flux}} = \sum M_{\text{MS}_x} N_{\text{MS}_x(\text{in flux})} \quad (6.29)$$

ここで(6.30)式の関係から $N_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}$ が(6.31)式で書き直される。

$$[\text{mass}\% \text{CuS}_{0.5}]_{(\text{in flux})} = [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in flux})} \times \frac{M_{\text{CuS}_{0.5}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (6.30)$$

$$N_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})} \approx \frac{[\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in flux})}}{100} \times \frac{M_{\text{flux}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (6.31)$$

(6.27)-(6.31)式を(6.25)式に代入して整理すると、(6.32)式のように I_{Cu} の値は文献値とメタル、フラックスの濃度分析結果のみから求められる。

$$I_{\text{Cu}} \equiv \frac{p_{\text{S}_2}^{1/4}}{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}} = L_{\text{Cu}(\text{flux-metal})} \frac{M_{\text{flux}}}{M_{\text{metal}} \gamma_{\text{Cu}(\text{in metal})} K_{(6.23)}} \quad (6.32)$$

(6.32)式においてメタルを Fe とすると(6.33)式が得られる。

$$L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})} = \frac{M_{\text{Fe-C}} \gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})} K_{(6.23)} I_{\text{Cu}}}{M_{\text{flux}}} \quad (6.33)$$

ここでフラックスの式量と得られた I_{Cu} 、および既知の値である 1473 K における Fe-C(satd.)の式量(= 48.2)、 $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe})}^{\circ}$ (= 57.3)、 $K_{(6.23)}$ (= 14.7)の値を代入すると、メタル種に依らない実験で(6.33)式に示すようにフラックス-Fe(炭素飽和鉄)間の Cu 分配比を見積もることができる。

Fig. 6.12 に(6.33)式より導かれるフラックス-Fe 間の Cu 分配比を $1 - N_{\text{Na}(\text{Li})\text{S}_{0.5}(\text{in flux})}$ に対してプロットした。また Fig. 6.12 中に Wang らの $\text{NaS}_{0.5}$ -FeS, $\text{LiS}_{0.5}$ -FeS フラックスによる溶鉄からの脱 Cu 実験結果をあわせて示した^{6.1, 6.2}。ここで文献の Fe 相は本実験と同様に炭素飽和鉄である。また、Cu 分配比に関して、測定値はそのまま使用し、Fe を用いていない 6.3.1 項の実験試料($\text{NaS}_{0.5}$ -Ag $\text{S}_{0.5}$ フラックス)にのみ(6.34)式を用いた。Fig. 6.12 より、6.3.1 項の実験試料($\text{NaS}_{0.5}$ -Ag $\text{S}_{0.5}$ フラックス)において最も高い Cu 分配比が得られ、最大約 330 となった。また 6.3.2 項の実験試料 ($\text{NaS}_{0.5}$ -Ag $\text{S}_{0.5}$ -FeS フラックス)の Cu 分配比は $1 - N_{\text{NaS}_{0.5}(\text{in flux})} = 0.15$ を境に小さくなった。これはフラックス中に Ag $\text{S}_{0.5}$ ではなく FeS が溶解しているためである。このことからフラックスに FeS を溶解させないことで、FeS を含む文献よりも高い Cu 分配比を得ることが期待できる。

一方、 p_{S_2} と $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}$ の影響を考察するため、Fig. 6.13 において、本実験結果と文献値に対して(6.32)式から I_{Cu} を計算し、 $1 - N_{\text{Na}(\text{Li})\text{S}_{0.5}(\text{in flux})}$ に対してプロットした。 I_{Cu} の値は Fe を用いなかった 6.3.1 項の実験試料 ($\text{NaS}_{0.5}$ -Ag $\text{S}_{0.5}$ フラックス) が最も大きい値を示し、 $\text{NaS}_{0.5}$ -FeS,

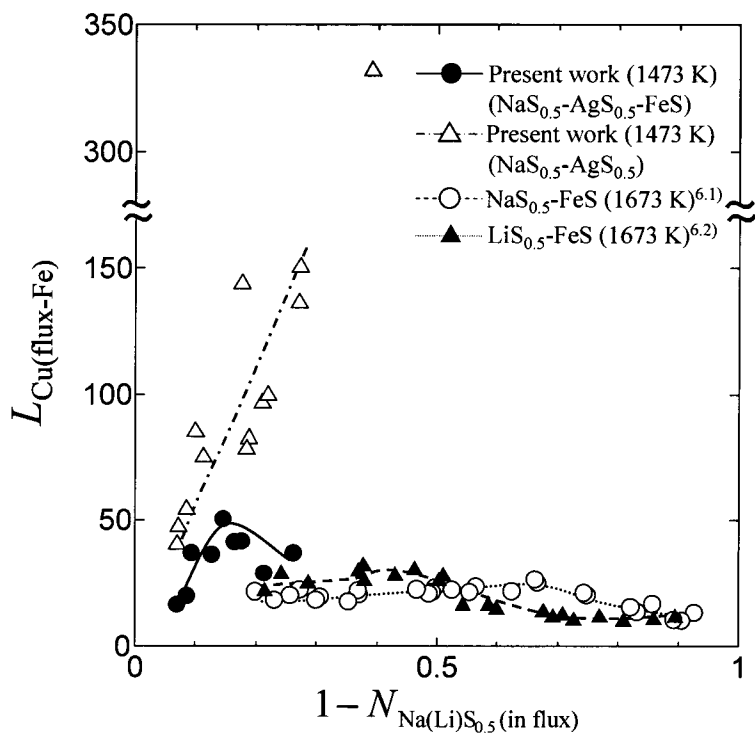


Fig. 6.12 Comparison of the Cu distribution between flux and Fe, $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ ($\equiv [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in flux})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe-C})}$), among several sulfide fluxes.

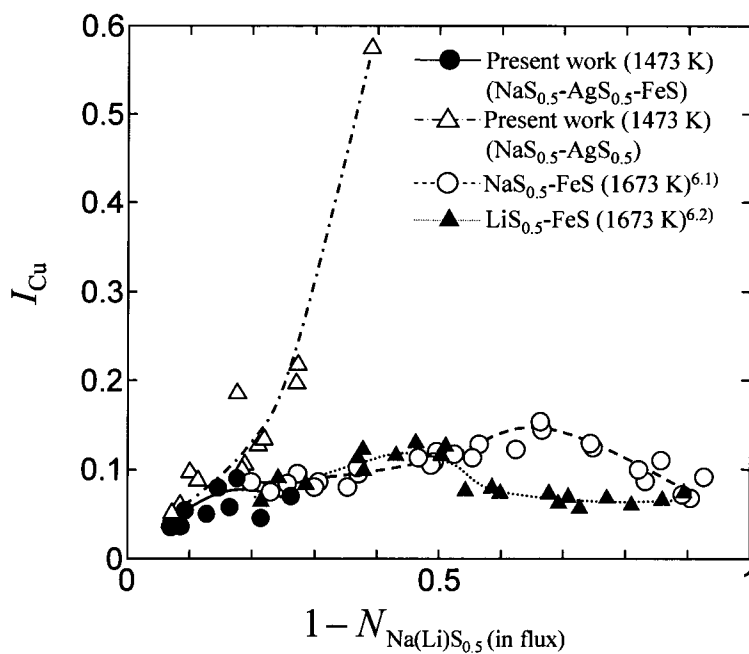


Fig. 6.13 Comparison of the index of Cu distribution between flux and Fe, I_{Cu} ($\equiv p_{\text{S}_2}^{1/4} / \gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{in flux})}$), among several sulfide fluxes.

LiS_{0.5}-FeS フラックスを用いた試料、6.3.2 項の実験試料 (NaS_{0.5}-AgS_{0.5}-FeS フラックス) の順で小さくなった。NaS_{0.5}, LiS_{0.5} 濃度の大きい領域では I_{Cu} の値は低く、文献と傾向が一致した。このことから NaS_{0.5}, LiS_{0.5} は CuS_{0.5} の活量係数を小さくする効果はあるが、雰囲気制御しない場合 p_{S_2} が小さくなるため、脱 Cu 効果が小さくなると考えられる。6.3.2 項の実験試料 (NaS_{0.5}-AgS_{0.5}-FeS フラックス) は特に NaS_{0.5} 濃度が高く、低 p_{S_2} の領域であると考えられ、 I_{Cu} の値が小さくなったと考えられる。しかしながら同じ I_{Cu} の値であれば(6.34)式によりフラックスの平均式量が小さいほど Cu 分配比が大きくなるため、Fig. 6.12 より、 $1 - N_{Na(Li)S_{0.5}(in\ flux)} = 0.15$ 前後で 6.3.2 項の実験試料(NaS_{0.5}-AgS_{0.5}-FeS フラックス)の Cu 分配比が大きくなったと考えられる。

一方、Wang らの結果のうち、FeS 濃度の高い領域では p_{S_2} は大きくなるが、 $\gamma_{CuS_{0.5}(in\ flux)}$ も大きくなるため、結果的に I_{Cu} の値は低下したと考えられる。Fig. 6.13 における本研究の実験結果を比較すると、 $1 - N_{NaS_{0.5}(in\ flux)}$ が大きくなるにつれて I_{Cu} の値に差が生じた。これは上述の通り、Fe を用いた実験では $1 - N_{NaS_{0.5}(in\ flux)}$ が大きいほど AgS_{0.5} ではなく FeS 濃度が増加しているためである。このことから、AgS_{0.5} は FeS よりも I_{Cu} の値を大きくする性質があると考えられる。

Fig. 6.14 に I_{Cu} と $N_{AgS_{0.5}(in\ flux)}$ の関係を $N_{AgS_{0.5}(in\ flux)} < 0.2$ の範囲で示す。本研究の実験結果を比較すると、 $N_{AgS_{0.5}(in\ flux)}$ が等しいとき、6.3.2 項の Fe を用いた実験の I_{Cu} の値がわずかに小さ

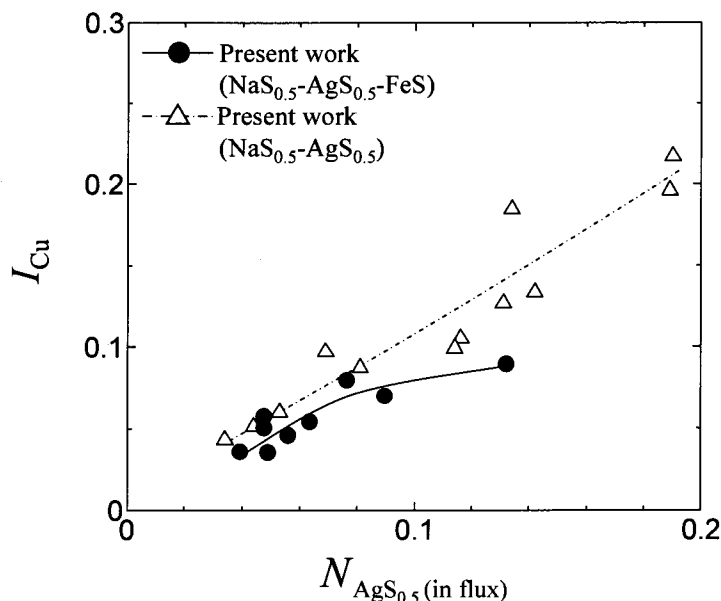


Fig. 6.14 Relationship between $N_{AgS_{0.5}(in\ flux)}$ and $I_{Cu} (\equiv p_{S_2}^{1/4} / \gamma_{CuS_{0.5}(in\ flux)})$ in this work at 1473 K ($N_{AgS_{0.5}(in\ flux)} < 0.2$).

なくなった。これはフラックス中に FeS が溶解し、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}(\text{influx})}$ が上昇したためと考えられるが、本研究のように $\text{AgS}_{0.5}$ がフラックスに含まれる場合、 I_{Cu} の値は $\text{AgS}_{0.5}$ 濃度に大きく依存すると考えられる。以上のことから、 $\text{AgS}_{0.5}$ を高濃度含み FeS を含まないフラックスが最も I_{Cu} の値を大きくすると考えられる。

以上のことから、初期フラックス組成に $\text{AgS}_{0.5}$ を加え、熔融時に高い S ポテンシャルの硫化物フラックスを用いることで Fe 中 Cu 濃度をより低下できると考えられる。そして FeS は Cu 分配比、 I_{Cu} を低下させるため、フラックス中に Fe 硫化される前に処理を終えるべきである。

6.5.3 数値計算による Ag 相中溶質 Cu, Fe 元素の硫化挙動

Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の硫化除去の実験結果より、長時間保持した試料ほどフラックス中に高濃度の Fe が溶解していた。Ag と Fe は相互溶解度が小さいため、Ag 中 Fe 濃度が小さいと考えられるが、拡散による影響を調査する必要がある。そこで Ag 中 Fe, Cu の硫化挙動を数値計算により推定した。

1473 K における Ag 中 Cu, Fe の拡散係数はそれぞれ $4.02 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$, $4.43 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ である^{6.13)}。ここで長さ 30 mm の 1 次元の Ag 相を仮定し、位置 0 mm を Fe-Ag 界面、30 mm を Ag-フラックス界面とする。また、本計算において、以下の仮定を設定した。

- (1) Ag の硫化は本計算から除外する。
- (2) Cu, Fe は Ag-フラックス界面のみで反応する。
- (3) Cu, Fe は $\text{CuS}_{0.5}$, FeS を生成する。
- (4) Cu と Fe は平衡濃度まで完全に硫化する (Ag-フラックス界面の Cu, Fe 濃度を固定する)。

(1)の仮定は計算の簡略のために設定した。(2)は第 3-5 章の酸化脱 Cu 実験における p_{O_2} に比べて p_{S_2} が非常に小さく、S 源はガスで供給していないため、供給速度が小さいと考えられるため、Ag 中の S の溶解量は小さいと仮定した。上記の仮定に基づき、Cu, Fe の挙動を Fick の第 2 法則に基づいて計算した。計算条件は以下の通りとする。

- (1) 位置 0 mm において Ag 中 Fe のモル分率は Wang らの 1533 K における実験値から 0.00154 (0.08 mass%(in Ag)) で固定する^{6.10)}。
- (2) 位置 0 mm において Ag 中 Cu のモル分率は固定し、Run 21 のアルミナ円筒内の Cu 濃度

である 0.0072 (0.43 mass%(in Ag), 0.055 mass%(in Fe))から 0.05 (3.0 mass%(in Ag), 0.38 mass%(in Fe))の範囲でそれぞれ計算を行った。

- (3) 位置 30 mm において、Cu, Fe のモル分率は、Run 21 の結果よりそれぞれ 0.0069 (0.41 mass%(in Ag)), 0.00019 (0.01 mass%(in Ag))とし、固定した。
- (4) 位置 1~29 mm の初期濃度は(3)の値を用いた。

以上の条件で Cu, Fe 濃度を計算し、定常状態に達した状態を Fig. 6.15 に示す。ここで濃度はモル分率 $N_{i(\text{in Ag})}$ ($i = \text{Cu, Fe}$)で表示した。図より Ag 中の Fe 濃度より Cu 濃度が高いことが分かる。

上記の計算において、フラックス中 $\text{CuS}_{0.5}$, FeS の単位時間、単位面積あたりの生成量を以下の式で計算した。

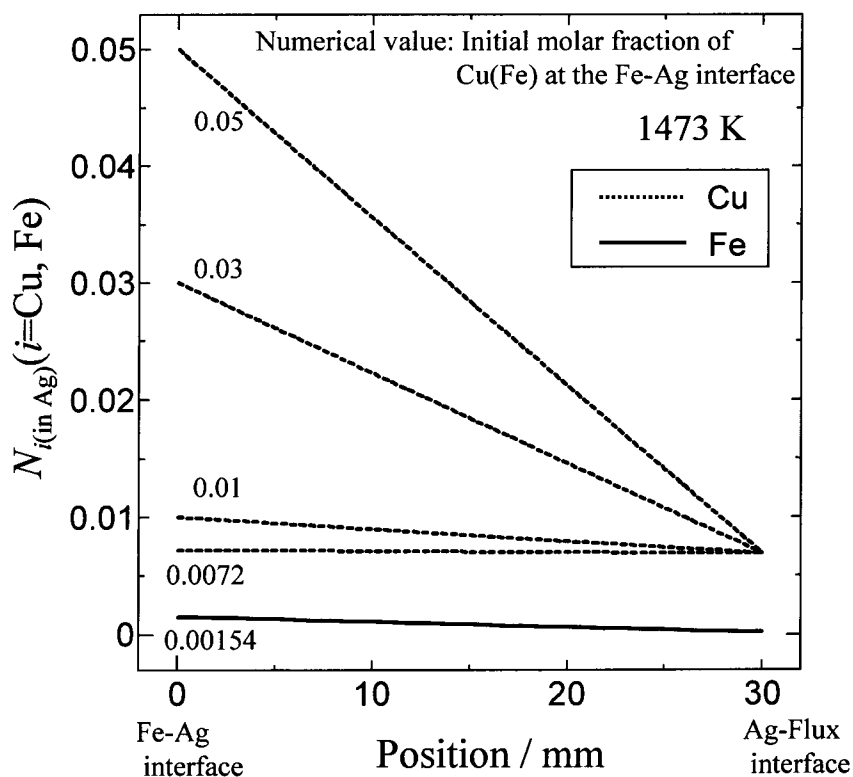


Fig. 6.15 Variation of the mole fraction profiles by the diffusion of Cu and Fe in the Ag at the steady state when the mole fractions of Cu and Fe at 30 mm are fixed to be 0.0069 and 0.00019, respectively, at 1473 K.

$$J_i(t) = -D_i \frac{C_{i(t,30\text{mm})} - C_{i(t,29\text{mm})}}{\Delta x} \quad (6.34)$$

ここで J_i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) は単位時間、単位面積あたりに流入する成分 i のモル数であり、 $C_{i(t, x \text{ mm})}$, D_i はそれぞれ成分 i の時間 t , 位置 x におけるモル分率、成分 i の拡散係数 (m^2/s) である。また、ある時間経過後の硫化物の生成量 (mol/m^2) は以下の式により算出される。

$$Q_i(t) = \int_0^t J_i(t) dt \quad (6.35)$$

上記の式に基づき計算した Fe, Cu の硫化量を Fig. 6.16 に時間に対して示した。0 mm における Ag 中 Cu 濃度が高い場合、硫化量は Fe よりも Cu の方が大きい。しかしながら、0 mm

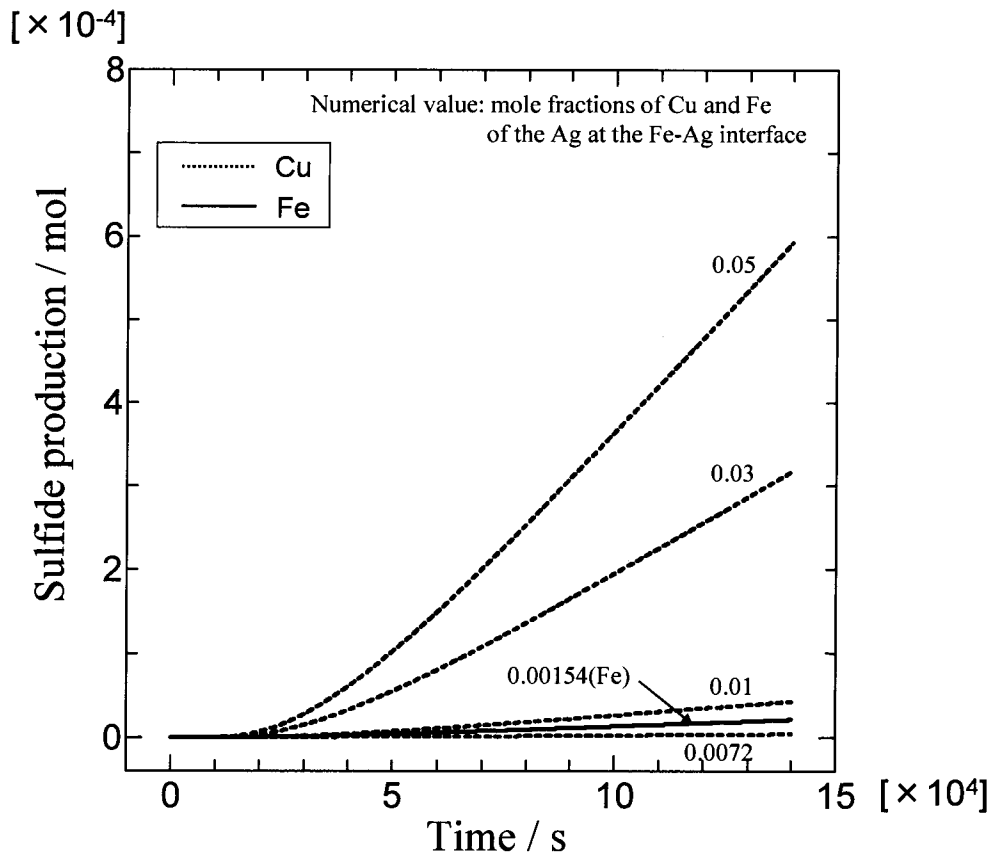


Fig. 6.16 Variation of the amounts of Cu and Fe sulfide production with time in the several mole fractions of Cu and Fe of the Ag at the Fe-Ag interface at 1473 K.

における Ag 中 Cu 濃度が低下し、Cu 濃度の勾配が小さくなると Ag 中に低濃度溶解する Fe が無視できなくなり、Fe の硫化量が Cu を上回る結果となった。

本実験条件では Fe 中 Cu 濃度が低下するため Ag 中 Cu 濃度は時間変化する。またマランゴニ対流や振動など Cu, Fe の物質移動に与える影響、Ag の硫化、Ag 中への S の拡散など、実際に起こりうる現象を無視している。しかしながら Run 21 のように脱 Cu 反応の終期において Ag 中 Cu 濃度の勾配が小さくなると、Cu の硫化は停滞する。一方、Fe は Fe 相が存在する限り定常的に Ag 中を拡散するため、Ag 中の溶解度が小さくても硫化が無視できなくなると考えられ、本実験結果と計算結果の傾向が一致した。したがって、効果的に脱 Cu するためには、①高い S ポテンシャルのフラックスを用い、②FeS がフラックスに溶解するまでに処理を終えるべきである。

6.6 結言

老廃スクラップ中の難除去性元素である Cu の除去を目的とし、1473 K にて NaS_{0.5}系フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定、および Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu のフラックス中への硫化除去実験を行った。その結果、以下の結言が得られた。

- (1) AgS_{0.5}を含む NaS_{0.5}フラックス-Ag 間の Cu 分配比 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ は最大 42 となった。この値を用いて、 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ の値を計算すると最大約 330 と見積もられた。またフラックス中 AgS_{0.5}濃度が高いほど $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ は大きく、 p_{S_2} が上昇していると考えられる。
- (2) Ag を介した溶鉄中 Cu の NaS_{0.5}フラックスへの硫化除去を検討した結果、溶鉄中 Cu 濃度は初期濃度が 0.1 mass% から 0.06 mass% まで低減された。また本実験における溶鉄中 S 濃度は、NaS_{0.5}-FeS, LiS_{0.5}-FeS フラックスを用いて直接脱 Cu を行った文献値よりも小さかった。フラックス-Fe 間の Cu 分配比は最大 51 となり、(1)の計算値より小さかった。
- (3) フラックス-Fe 間の Cu 分配比は p_{S_2} と $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$ の値から指標 I_{Cu} で評価でき、NaS_{0.5}-AgS_{0.5}系のフラックス-Fe 間の Cu 分配比は、過去の NaS_{0.5}-FeS, LiS_{0.5}-FeS 系フラックスよりも大きくなり、AgS_{0.5}濃度の高い NaS_{0.5}フラックスは硫化脱 Cu 能の高いフラックスであるといえる。
- (4) Ag 中 Fe, Cu の移動現象の数値計算を行った結果、Ag 中 Cu 濃度の勾配が小さくなる脱 Cu 限界濃度付近では Fe の硫化が無視できなくなる。

参考文献

- 6.1) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 504.
- 6.2) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 644.
- 6.3) R. Shimpo, Y. Fukaya, T. Ishikawa and O. Ogawa: *Metall. Mater. Trans. B*, **28B**(1997), 1029.
- 6.4) T. Imai and N. Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 640.
- 6.5) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5, 10, 11.
- 6.6) R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metal Park, Ohio (1968), 44.
- 6.7) J. Chipman: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 1332, 2251.
- 6.8) J. Chipman: *Metall. Trans.*, **1**(1970), 2163.
- 6.9) J. Chipman: *Metall. Trans.*, **3**(1972), 55, 879.
- 6.10) C. Wang, J. Hiram, T. Nagasaka and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 353.
- 6.11) G. C. Kaushal and M. L. Kapoor: *Z. Metallkde.*, **73**(1982), 115.
- 6.12) R. Schuhmann, Jr and O. W. Moles: *Transaction AIME*, 191(1951), 235.
- 6.13) The 140th Committee of Japan Society for Promotion of Science: *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures*, ed. by Y. Kawai and Y. Shiraishi, ISIJ, Tokyo, (1988), 184.

第7章 総括

本論文は、老廃スクラップのリサイクルに必要な不純物除去方法として、金属液相を媒介として用いた精錬法を提案し、Ag相を介した鉄鋼中のトラップエレメントであるCu, Snの除去を行い、その可能性について研究した。章ごとに、実施された項目、内容と得られた成果を以下に示す。

第1章は序論であり、本研究の背景として老廃スクラップのリサイクルの重要性およびリサイクルを阻害するトラップエレメントについて述べ、工業的な対処方法、既存の精錬プロセス、および既往の研究についてまとめた。また、本研究の目的および本論文の構成を述べた。

第2章では、金属媒介相を用いた溶鉄中Cuの除去を熱力学的に有利な条件で実施するために、溶鉄に添加する第3元素について調査した。溶鉄中に第3元素を添加して溶鉄中Cuの活量係数を大きくすると、Fe中のCu濃度の低減限界が低下し、Fe-媒介相間におけるCuの分配反応の駆動力が高められる。その結果、溶鉄中Cuの除去反応が効果的に進行する。したがってFe-Cu-M系の2液相分離挙動、Fe-Ag間のCu分配反応挙動の調査はその指標となる。本章では、Cと同様に溶鉄中Cuの分離を促進するBに着目し、Fe-Cu-B系の2液相分離挙動、Fe-B, Ag間のCu分配挙動に与えるBの熱力学的影響について調べた。

1873 KにおけるFe-Cu-B系のFe, Cu-rich相の2液相分離を低B濃度領域において調査し、Fe中BのCuに与える熱力学的影響を調べた結果、Fe中B濃度が $[\text{mass}\%B]_{(\text{in Fe})}=0.006$ の低濃度でも2液相分離は確認された。このことからFe中にBが溶解することでCuの活量係数が増大し、BはFe中Cuの分離に効果的な元素であることが明らかになった。

また1873, 1523 KにおいてFe-Cu-B-Ag系のFe-B, Ag間のCu分配比を調査した結果、1523 KにおいてFe中B濃度が3.2 mass%のときFe-Ag間のCu分配比は6.0であり、Fe中B濃度が上昇するとCu分配比も増大し、5.1 mass%のとき最大7.7となった。この分配比はCの2液相分離と同程度であり、Cuの分離に与えるBの効果は大きかった。第3章以降は、実用上より第3元素として添加しやすいCを用いて実験を行った。

第3章では、本研究で提案する、金属媒介相を用いた溶鉄中 Cu の強酸化精錬を 1523 K に
おいて検討した。媒介相として酸化雰囲気中で安定な Ag を用い、まず炭素飽和溶鉄中 Cu の低
減限界を見積もるために必要となる熱力学データの測定を行った。その結果 $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ にお
いてアルミナるつぼを用いた場合、0.21 mass%まで低下することが見込まれ、フラックスを
用いて a_{Cu_2O} を低減させることで、さらに Cu 濃度が低下する可能性を示した。

次に Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去を試みた。その結果、炭素飽和溶鉄中 Cu
は 4 mass%から 0.3-0.6 mass%に低減し、これまで酸化精錬できなかった溶鉄中 Cu を酸化によ
り除去可能であることを示した。

Fe-Ag 間の Cu の分配挙動を調査した結果、Cu の分配反応、Ag 中 Cu の物質移動の混合律
速が推定され、より速く Cu を Ag 相に移動させるためには Fe-Ag 界面積を増加させ、Ag 相
を攪拌することが有効であると考えられる。一方で、Ag 中酸素の溶解が酸化脱 Cu に悪影響
を及ぼしている可能性を指摘した。

第4章では、錫めっきおよび鉛フリーはんだなどからの混入が考えられ、Cu と同様にトラ
ンプエレメントである Sn の酸化除去を検討した。溶鉄中 Sn を、Ag 相を介して酸化除去を行
うために、まず 1523 K において炭素飽和溶鉄中 Sn の活量係数を測定し、炭素飽和溶鉄中 Sn
の低減限界を見積もった。その結果、炭素飽和溶鉄中 Sn 濃度の低減限界値は $9.1 \times 10^{-9} \text{ mass\%}$
と算出された。

次に Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去実験を行い、Fe 中 Sn 濃度が 0.001 mass%
以下 (Ag 中 Sn 濃度からの推算によると $1 \times 10^{-4} \text{ mass\%}$) に低減された。Fe, Ag 両相からは
98.5 %以上が除去され、Ag 相を介した Fe 中 Sn の酸化除去は十分に可能であることを示した。

第5章では、第3章の結果よりさらに低減する必要のある溶鉄中 Cu 濃度に関して、 B_2O_3
系フラックスの Cu 吸収能を利用した Cu の酸化除去を検討した。まず 1523 K にて B_2O_3 系フ
ラックス-Ag 間の Cu 分配比を、酸素分圧を変化させて測定した。その結果、酸素分圧が 0.6 atm
のときフラックス-Ag 間の Cu 分配比は本実験条件で最大 17 となり、そのときのフラックス
-Fe 間の Cu 分配比に換算すると約 120 と見積もられた。また Cu と同様に Ag も B_2O_3 系フラ
ックス中に溶解することが明らかになった。

次に Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の B_2O_3 系フラックス中への酸化除去実験を 1523 K に
て行った。その結果、酸素ポテンシャルの高い B_2O_3 - Al_2O_3 - Ag_2O フラックスを用いることで、
フラックス中に Cu が酸化除去された。また Ag 中 Cu, Fe, O の移動現象の数値計算を行った
結果、Fe, Ag 中 Cu を連続的に酸化除去させるためには、酸素供給量の制御、酸化反応の生じ

る位置より Fe 側の Ag 相の攪拌、フラックスによる Cu 濃度の低減限界値の低下などが必要であると考えられる。

第 6 章では、Cu が Fe より硫化しやすい性質に着目し、Ag 相を介した溶鉄中 Cu の硫化除去について検討した。まず 1473 K にて $\text{NaS}_{0.5}$ 系フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定を行った。その結果、 $\text{AgS}_{0.5}$ を含む $\text{NaS}_{0.5}$ フラックス-Ag 間の Cu 分配比は最大 42 となった。この値を用いて、フラックス-Fe 間の Cu 分配比の値を計算すると、およそ 330 と見積もられる。またフラックス中 $\text{AgS}_{0.5}$ 濃度が高いほど Cu 分配比は大きく、 p_{S_2} が上昇していると考えられる。

次に Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の $\text{NaS}_{0.5}$ フラックスへの硫化除去を検討した結果、溶鉄中 Cu 濃度は初期濃度が 0.1 mass% から 0.07 mass% まで低減され、本手法は有効な精錬方法であることを示した。また溶鉄中 S 濃度は、 $\text{NaS}_{0.5}$ -FeS, $\text{LiS}_{0.5}$ -FeS フラックスを用いて直接脱 Cu を行った文献値よりも小さく、Ag を介することで Fe 中 S 濃度を低く保ちながら Cu を除去できることを明らかにした。本実験結果より Ag 相内で硫黄ポテンシャルの勾配が生じていると推察され、本研究の目的である Ag 相を媒介とした Cu の硫化除去は可能であると考えられる。また、Ag 中 Fe, Cu の硫化現象の数値計算を行った結果、Ag 中 Cu 濃度の勾配が小さくなる脱 Cu 限界濃度付近では Fe の硫化が無視できなくなると考えられる。

以上より、Ag 相を介した溶鉄中 Cu の酸化、硫化除去、および Sn の酸化除去を行った結果、Sn は酸化精錬で十分に除去可能であり、Cu は硫化することにより脱 Cu 効果が向上した。本論文で提案した手法は Cu, Sn に限らない溶鉄中のトランプエレメントに対して適用できる可能性がある。種々の不純物元素の Fe, Ag 中の溶解度から、本手法による除去可能性について検討した結果を Table 7.1 に示す。ここで、状態図^{7.1)}を参照し、1873 K において Fe, Ag 中に十分な溶解度を持つ元素 (Fe, Ag 中への溶解度が 10 mass% 以上)、Ag にのみ溶解する元素、Fe にのみ溶解する元素に分類した。なお、同文献に状態図のなかった Ag-W, Ag-Nb 系は文献^{7.2)}から相互溶解度が小さいことを確認し、分類を行った。この分類により、Fe-Ag 間に不純物を分配させた場合ほぼ全量が Ag 中に移動する元素 (Pb, Bi, In) と、Cu のように Fe, Ag 両相中に分配される元素に対して本手法が適用可能であると推定される。例えば Sb, As の場合、酸化物が低沸点の Sb_2O_3 , As_2O_3 であり、 Sb_2O_3 , As_2O_3 ガスを連続的に回収することで反応が進行すると思われる。また、トランプエレメントのうち、Pb, Bi は Fe 中の溶解度が小さいため、Ag を介することでほぼ全量 Ag 中に回収できると予想される。以上のことから溶鉄中のトランプエレメントの大部分は本手法を用いて除去可能であると考えられる。

Table 7.1 Investigation of the distribution of impurity elements between Fe and Ag phases.

Dissolved in Fe and Ag	Dissolved in Ag	Dissolved in Fe
Cu, Sn, Sb, As, Zn	Pb, Bi, In	Co, Ni, W, V, Nb, Mo, Cr

溶鉄からの Cu の硫化除去に関して、本研究では S ポテンシャルが小さい領域で実験がなされていた。ここで Ag_2S , PbS のような単独で S ポテンシャルの高い硫化物を Na_2S に混合することで、熔融した時点で高い S ポテンシャルをもつフラックスが得られ、本論文で見積もられたフラックス-Fe 間の Cu 分配比が 300 を超える実験結果が得られる可能性がある。

一方、第 3-6 章の結果より、本研究で得られた Fe 中には Ag が 0.05 mass% 程度溶解するため、Ag を媒介相とした酸化(硫化)精錬法における Fe 中への Ag の損失は無視できない。この濃度は鉄鋼 1 トンに対して Ag が 0.5 kg (0.8~3 万円, (2005-2009 年)) に相当するため、Ag の回収が別途必要である。Fe 中 Ag を除去する方法として、真空精錬が考えられる。純物質の Ag の 1523 K における蒸気圧は 4×10^{-4} atm であり、同温度での純 Fe の蒸気圧が 4×10^{-7} atm と比較して 3 桁大きい^{7.3)}。純物質に近い Ag 相と平衡する Fe 中 Ag 濃度は、本研究の実験結果より 1523 K において約 0.05 mass% であり、活量は純物質液体基準でほぼ 1 である。すなわち Fe 中 Ag の活量係数は約 3×10^3 と非常に大きいため、Fe 中 Ag 濃度が希薄であっても Ag の蒸気圧は高く維持される。したがって、既存の真空脱ガス装置で容易に Ag が除去され、ダストから回収できると見込まれる。一方、本手法はリサイクル不能老廃鉄スクラップをリサイクルできる点が特長である。スクラップを利用した製鉄では、鉄 1 トンあたり炭酸ガスの排出が 1.5 トン抑制される。今後導入される可能性のある炭素税は、日本においてエネルギー消費量の 6% 削減を目標とする場合、課税効果のみで目標を達成するのであれば、炭素 1 トンあたり 4.5 万円の炭素税が必要との試算もある^{7.4)}。このことから、炭酸ガスの排出にコストが生じる場合、炭素税の金額次第で本手法による Ag の損失によるコスト増が相対的に小さくなる可能性がある。しかしながら、Fe 中の Ag の溶解による損失は大きいため、Ag を効率よく回収するのが望ましい。

以上、将来に向けた、劣質資源への対応、老廃スクラップの完全循環利用、炭酸ガス排出抑制、ならびに鉄鋼の高純度化のためには技術革新が必要であり、本研究はその一端を担うものである。今後理想的な鉄資源の利用に基づく循環型社会の構築を目指すためには、さらなる高機能、高効率を目指した新しい鉄鋼精錬技術の確立に努力する必要がある。

参考文献

- 7.1) T. B. Massalski: BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, Metals Park, Ohio, (1986), (CD-ROM).
- 7.2) M. R. Baren: *Bullapd*, 10(1989), 640.
- 7.3) E. T. Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980), 5, 11.
- 7.4) 環境省ホームページ:
(http://www.env.go.jp/council/16pol-ear/y162-08/ref01_1.pdf, 2011.11.13)

本研究に関する論文

- (1) Katsuhiko Yamaguchi and Hideki Ono:
"Oxidative Removal of Cu from Carbon-Saturated Iron via Ag Phase into B₂O₃ Flux"
ISIJ International, **52**(2012), pp. 18-25.

- (2) 小野英樹、田中良和、山口勝弘、碓井建夫:
"Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去"
鉄と鋼, **96**(2010), pp. 641-645.

- (3) 山口勝弘、小野英樹、碓井建夫:
"Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の酸化除去"
鉄と鋼, **96**(2010), pp. 531-535.

- (4) Katsuhiko Yamaguchi, Hideki Ono and Tateo Usui:
"The Equilibrium Relation of Immiscibility in an Fe-Cu-B System at 1873 K"
Materials Transactions, **51**(2009), pp. 1222-1226.

- (5) 中里英樹, 山口勝弘, 阿川真吾, 田口謙治, 碓井建夫:
"1873, 1523 K における Fe-Cu-B および Fe-Cu-Ag-B 系の 2 液相分離"
高温学会誌, **35**(2009), pp. 40-44.

本研究に関する国際会議発表論文

- (1) Katsuhiro Yamaguchi, Hideki Ono, Shingo Agawa and Tateo Usui:
"Liquid Immiscibility of Fe-Ag-Cu-B System",
Proc. of 6th International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in
Experimental Mechanics (Osaka, Japan, November 3-5, 2011), CD-ROM.
- (2) Katsuhiro Yamaguchi and Hideki Ono:
"Oxidative Refining of Cu in Iron through Ag into B₂O₃",
Proc. of International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society
Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability (Osaka, Japan, November 28-30,
2011), CD-ROM.(Poster session)
- (3) Katsuhiro Yamaguchi, Hideki Ono and Tateo Usui:
"Thermodynamics on Liquid Immiscibility in Fe-Cu-B System",
Ironmaking for Sustainable Development 2010 (ISISD2010, Osaka, Japan, January 28-29, 2010),
pp. 141-143.
- (4) Tateo Usui, Hideki Ono-Nakazato, Katsuhiro Yamaguchi and Yasuhisa Tachiiri:
"Immiscibility of Fe-Cu-B System and Interaction Parameters of B for Cu in Fe at 1873 K",
Proceedings of the the Advances in the Theory of Ironmaking and Steelmaking, (ATIS 2009,
Bangalore, India, December 9-11, 2009), pp. 118-124.
- (5) Katsuhiro Yamaguchi, Hideki Ono, Yasuhisa Tachiiri and Tateo Usui:
"Variation of Phase Separation Property with B Content in Liquid Fe-Cu System",
Proc. of 4th International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in
Experimental Mechanics (Niigata, Japan, November 28-30, 2009), CD-ROM.
- (6) Katsuhiro Yamaguchi, Hideki Ono-Nakazato and Tateo Usui:
"Derivation of Interaction Parameters between Cu and B in Fe from Data on Two Liquid Phases
Separation in Fe-Cu-B System at 1873 K",
Proc. of Asia Steel International Conference 2009 (Busan, Korea, May 24-27, 2009), CD-ROM.
- (7) Hideki Ono-Nakazato, Shingo Agawa, Katsuhiro Yamaguchi, Kenji Taguchi and Tateo Usui:
"Recovery of Iron and Copper by Two Liquid Phases Separation between Fe-B and Ag Phases",
Proc. of 7th Japan and Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in

Metallurgical Industries, (Sao Paulo, Brazil, September 8-10, 2008), CD-ROM.

- (8) Kenji Taguchi, Hideki Ono-Nakazato, Katsuhiro Yamaguchi and Tateo Usui:
"Liquid Immiscibility in Fe-Cu-B-C System",
Proc. of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, (ICS2008,
Gifu, Japan, October 6-8, 2008), pp.678-681.
- (9) Hideki Ono, Katsuhiro Yamaguchi and Tateo Usui:
"Oxidation Removal of Cu from Molten Iron via Silver",
CAMP-ISIJ, Vol.23, (Hokkaido, Japan, September 25-27, 2010), pp.793-795.

本研究に関する国内会議発表

(1) 山口勝弘、小野英樹

"B₂O₃フラックス-Ag間のCu分配比に及ぼす酸素分圧の影響"
日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」、24(2011), p.855.
大阪大学、吹田市、9月22日(2011)。(口頭発表)

(2) 山口勝弘、小野英樹

"Ag相を介した溶鉄中CuのB₂O₃フラックス中への酸化除去"
日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」、24(2011), p.856.
大阪大学、吹田市、9月22日(2011)。(口頭発表)

(3) 小野英樹、山口勝弘

"Ag-Fe₂液相分離を利用したFeスクラップの回生"
日本鉄鋼協会第162回秋季講演大会シンポジウム 資源循環フォーラム「パイロリサイクル」.
大阪大学、吹田市、9月21日(2011)。(口頭発表)

(4) 小野英樹、山口勝弘、碓井建夫:

"Ag相を介した炭素飽和溶鉄中Cuの酸化除去"
(独)日本学術振興会製鋼第19委員会反応プロセス研究会第52回研究会資料, 19委-12484,
(2010), pp.7.1-7.8.
名古屋大学、名古屋市、5月10日(2010)。(口頭発表)

(5) 小野英樹、山口勝弘、碓井建夫:

"3相間における反応ならびに移動現象を考慮した溶鉄中不純物の除去"
日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」、23(2010), pp.542-545.
北海道大学、札幌市、9月26日(2010)。(口頭発表)

(6) 山口勝弘、田中良和、小野英樹、碓井建夫:

"炭素飽和溶鉄中トランプ元素の酸化除去"
日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」、23(2010), p.1314.
北海道大学、札幌市、9月26日(2010)。(口頭発表)

(7) 山口勝弘、小野英樹、碓井建夫:

"Fe-Ag 系の 2 液相分離を利用した溶鉄の脱銅"

(社) 高温学会 平成 22 年度春季総合学術講演会 講演概要、pp. 3-4.
大阪大学、吹田市、5 月 31 日 (2010). (口頭発表)

(8) 山口勝弘、小野英樹、碓井建夫:

"Fe-Ag 間の 2 液相分離を利用した炭素飽和鉄中 Cu の酸化除去"
日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」、23(2010), p.33.
筑波大学、つくば市、3 月 29 日 (2010). (口頭発表)

(9) 小野英樹、山口勝弘、碓井建夫:

"Fe-Ag 系の 2 液相分離を利用した溶鉄中 Cu の酸化除去"
日本鉄鋼協会環境・エネルギー工学部会資源循環フォーラムシンポジウム、鉄スクラップ利用の新しい視野と新技術、(2010), pp.33-37.
ハーモニーホール、千代田区、1 月 22 日 (2010). (口頭発表)

(10) 阿川真吾、山口勝弘、小野英樹、碓井建夫:

"Fe-B 合金と Ag の 2 液相分離による鉄中銅の除去"
(社) 高温学会 平成 21 年度春季総合学術講演会 講演概要、p. 16.
大阪大学、吹田市、5 月 27 日 (2009). (口頭発表)

(11) 山口勝弘、小野英樹:

"Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中トランプ元素の酸化除去"
日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会学生ポスターセッションアブストラクト集 p.24
北海道大学、札幌市、9 月 26 日 (2010). (ポスター発表)

(12) 山口勝弘、碓井建夫、中里英樹:

"Fe-Cu-B 系の 2 液相分離に関する熱力学的考察"
日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会学生ポスターセッションアブストラクト集 p.3
熊本大学、熊本市、9 月 24 日 (2008). (ポスター発表)

(13) 山口勝弘、碓井建夫、中里英樹:

"2 乗形式を用いた Fe-Cu-B 系熱力学諸量の数値解析"
材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会 合同研究会 ポスターセッション
大阪大学、吹田市、12 月 19 日 (2008). (ポスター発表)

その他の研究に関する論文

(1) Hideki Ono, Yasuhisa Tachiiri, Katsuhiro Yamaguchi and Tateo Usui:

"Influence of Neodymium on the Deoxidation and Desulfurization Equilibria of Liquid Iron in the Fe-Nd-O-S(-Al) System at 1873 K"

ISIJ International, **49**(2009), pp. 1656-1660.

その他の研究に関する国際会議論文

(1) Hideki Ono-Nakazato, Yasuhisa Tachiiri, Katsuhiro Yamaguchi and Tateo Usui:

"Deoxidation and Desulfurization Equilibria of Liquid Iron by Neodymium at 1873 K",

Proc. of Asia Steel International Conference 2009 (Busan, Korea, May 24-27, 2009), CD-ROM.

その他の研究に関する国内会議発表

- (1) 立入靖久、山口勝弘、小野英樹、碓井建夫:
"溶鋼の Nd 脱酸・脱硫平衡に関する熱力学的研究"
日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」、22(2009), p.806.
京都大学、京都市、9月15日(2009). (口頭発表)

- (2) 立入靖久、山口勝弘、小野英樹、碓井建夫:
"溶鋼の Nd 脱酸・脱硫平衡と脱硫プロセスに関する基礎的検討"
(社)高温学会 平成21年度春季総合学術講演会 講演概要、pp. 14-15.
大阪大学、吹田市、5月27日(2009). (口頭発表)

- (3) 山口勝弘、立入靖久、中里英樹、碓井建夫:
"Nd 添加による溶鉄の脱硫・脱酸に関する実験"
(社)高温学会 平成20年度春季総合学術講演会 講演概要、pp. 10-11.
大阪大学、吹田市、5月30日(2008). (口頭発表)

- (4) 山口勝弘、碓井建夫、中里英樹、立入靖久:
"Nd 添加による溶鉄の脱硫・脱酸平衡"
日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」、21(2008), p.77
武蔵工業大学、世田谷区、3月27日(2008). (口頭発表)

- (5) 立入靖久、山口勝弘、小野英樹、碓井建夫:
"溶鉄の Nd 脱酸・脱硫平衡に関する熱力学的研究"
材料科学研究会・鉄鋼プロセス研究会 合同研究会 ポスターセッション
京都大学、京都市、11月30日(2009). (ポスター発表)

謝辞

本論文は筆者が大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻に在籍中の研究成果をまとめたものであり、本論文作成にあたり細部にわたりご指導を賜りました同専攻教授 竹内栄一博士に深く感謝いたします。

お忙しい中、副査として本論文の細部にわたりご指導を賜りました、同専攻教授 田中敏宏博士、山下弘巳博士に深く感謝いたします。

学部生の頃より多大なる研究指導を賜り、本論文の副査としてご指導していただきました福井工業大学工学部機械工学科教授 碓井建夫博士に深く感謝いたします。

本研究における指導教員として理論、実験方法など多くをご教示いただき、副査として本論文作成に全面的なご協力を賜りました大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻准教授 小野英樹博士に心より御礼申し上げます。

実験結果の解析方法に関するご助言をいただきました同専攻助教 小西宏和博士、実験装置の作製、実験機器の操作方法等に関する的確なご助言をいただきました同専攻技術専門員 川端弘俊氏に深く感謝いたします。

本研究内容、および今後の展望についてご助言を賜りました同専攻招聘教授 山本高郁博士に深く感謝致します。

本研究の実験手法、理論に関する重要なご助言を賜りました同専攻特任助教 中本将嗣博士に深く感謝いたします。

測定機器の使用に際し、ご協力、ご助言をいただきました同専攻技術専門員 中田淳二氏に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、実験に協力していただきました同専攻大学院生 阿川真吾氏(現 JFE スチール株式会社)、田中良和氏に深く感謝いたします。

また本研究の一部は、(独)日本学術振興会 特別研究員奨励費(課題番号 23-244)、および研究拠点形成費補助金グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」(大阪大学)により研究費を支援していただきました。ここに感謝の意を表します。

最後に、これまで 6 年間の研究室生活において公私ともに支えて下さった碓井研究室、反応プロセス工学領域研究室、竹内研究室の皆様に深く感謝いたします。

