1873、1523 K における Fe-Cu-B および Fe-Cu-Ag-B 系の 2 液相分離

Two Liquid Phases Separation of Fe-Cu-B and Fe-Cu-Ag-B systems at 1873 and 1523 K

中里 英樹*・山口 勝弘*・阿川 真吾*・田口 謙治**・碓井 建夫*

Hideki ONO-NAKAZATO, Katsuhiro YAMAGUCHI, Shingo AGAWA, Kenji TAGUCHI and Tateo USUI

(Received October 29, 2008)

In recycling of steel scraps, the accumulation of tramp element in steel has been one of serious problems. Because copper in steel causes hot-shortness, the copper content of steel scraps is strictly adjusted under the upper limiting value in steelmaking process. In addition, recycling of steel scrap is necessary for energy savings and to realize a recycling-oriented society. In the present study, it was found that addition of boron could separate a single liquid in Fe-Cu system into Fe-rich and Cu-rich phases. Equilibrium experiments in Fe-Cu-B ternary system at 1873 and 1523 K showed that the copper content in Fe-rich phase decreased to 4.3 mass%. Subsequently, equilibrium experiments in Fe-Cu-Ag-B system were carried out and the copper was observed to be distributed between Fe-B and Ag phases. The distribution ratio of $[\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})}$ was about 6 at 1873 K, regardless of copper content. It was found that the copper content of iron could be decreased by using silver as the solvent.

Key Words: Steelmaking, Copper, Silver, Boron, Recycling, Steel scrap, Distribution ratio

1. 緒 言

Fe-Cu 2 元系は溶融状態で均一液相を有するが、 $\text{C}^{1-3)}$ 、 $\text{P}^4)$ 、 $\text{Si}^6)$ 、 $\text{Co}^{7,8)}$ を添加することによって、Fe を多く含む Fe-rich 相と Cu を多く含む Cu-rich 相の 2 液相に分離することが報告されている。本研究では、B 添加による Fe-Cu 融体の 2 液相分離性を検討し、Fe-Cu-B 系の 2 液相分離条件や平衡分離組成、またその温度依存性について調べた。また、この 2 液相分離現象を利用した鉄、銅の分離・回収が考えられるが、Fe-rich 相中 Cu 濃度が高く鉄資源としてそのままの状態では利用することは難しい。本研究では、Fe-Ag が互いにほとんど溶け合わないこと、Fe-Cu-Ag 3 元系において Cu が Fe-rich 相と Ag-rich 相に分配されることに着目し、Fe-Cu 2 元系の 2 液相分離に最も効果的であると思われる B を用いて、1873 K、1523 K において Fe-B 合金と Ag 間における Cu の分配平衡実験を行うことにより、Fe-rich 相中 Cu 濃度の低減可能性を検討した。

2. 実験方法

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、① Fe-Cu-B、② Fe-Cu-Ag-B の 2 種類の系で実験を

行った。また、予備実験により、5 h 以上保持することにより系が平衡に達することを確認したので、以下の実験は全て保持時間を 5 h 以上とした。

2.1 Fe-B と Cu の 2 液相分離

予め作製した Fe-0.6 ~ 9 mass%B 合金 10 g と試薬 Cu 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、長さ：100 mm）に入れた。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 雰囲気下の電気炉内に装入し、5 h 以上保持して Fe-rich 相と Cu-rich 相を平衡させた。平衡後、試料を炉内から取り出し、Fe-rich 相中 B、Cu 濃度および Cu-rich 相中 B、Fe 濃度を ICP 発光分光分析装置にて分析した。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-rich 相中 B 濃度を約 3 mass% 以上とした。

2.2 Fe-B と Ag-Cu の 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 雰囲気下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-rich 相中 B、

* 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻（〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1）

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871 Japan)

** 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻、現 住友金属工業(株)

Graduate student, Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
(Now at Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Fig.1 View of two liquid phases separation of Fe-Cu-B system at 1873 K.

Table 1 Experimental results for separation in Fe-Cu-B system.

Sample No.	Temperature (K)	Fe-rich phase		Cu-rich phase	
		[mass%B]	[mass%Cu]	[mass%B]	[mass%Fe]
1	1873	0.63	17.4	<0.001	12.9
2		0.92	16.0	<0.001	12.9
3		1.30	11.8	<0.001	10.8
4		1.50	10.9	<0.001	9.55
5		1.60	6.20	<0.001	9.55
6		2.25	7.20	<0.001	7.85
7		2.70	7.30	<0.001	7.40
8		2.90	5.25	<0.001	6.50
9		3.39	5.98	<0.001	6.05
10		3.49	5.58	<0.001	6.70
11		3.71	5.98	<0.001	6.50
12		4.05	5.25	<0.001	5.50
13		4.60	5.80	<0.001	4.80
14		4.75	5.55	<0.001	5.00
15		6.00	6.30	<0.001	4.45
16		6.70	5.35	<0.001	3.85
17		8.90	5.40	0.012	2.75
18	1523	2.90	4.60	<0.001	5.30
19		3.57	5.14	<0.001	4.75
20		4.50	4.80	<0.001	4.20
21		5.39	4.33	<0.001	4.15

Cu、Ag 濃度および Ag-rich 相中 B、Cu、Fe 濃度の分析を行った。なお、ここでも 1523 K における実験では Fe-B 合金が液相になるように Fe-rich 相中 B 濃度を約 3mass% 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。

3. 実験結果

3.1 Fe-B と Cu の 2 液相分離

1873 K における実験後の試料断面写真を、Fe-rich 相中 B 濃度が 0.63、3.49、6.71 mass% の場合について Fig.1 に示す。いずれの場合も、上層に Fe を多く含む Fe-rich 相と下層に Cu を多く含む Cu-rich 相の 2 液相分離が確認された。Fe-rich 相中 Cu、B 濃度、Cu-rich 相中 Fe、B 濃度の分析結果を Table 1 に示し、本実験結果から得られた 1873 K における 2 液相分離域を示す等温断面図を Fig.2 に示す。Fe-rich 相中 B 濃度が約 3 mass% までは、Fe-rich 相中 Cu 濃度は急激に減少するが、それ以上の B 濃度域では、約 5 mass% の

Fig.2 Region of two liquid phases for Fe-Cu-B system at 1873 K.

Fig.3 Effect of boron content of Fe-rich phase on the copper content of Fe-rich phase and the iron content of Cu-rich phase.

ほぼ一定値を示した。一方、Fe-rich 相中の B 濃度が増加するにつれ、Cu-rich 相中 Fe 濃度は単調に減少する。

1873 K および 1523 K における Fe-rich 相中 Cu 濃度および Cu-rich 相中 Fe 濃度に及ぼす Fe-rich 相中 B 濃度の影響を Fig.3 に示す。1523 K、[mass%B]_(in Fe)=2.90 において、Fe-rich 相中 Cu 濃度および Cu-rich 相中 Fe 濃度はそれぞれ 4.60、5.30 mass% であった。この値は 1873 K の実験値より約 1 ~ 2 mass% 低いことから、温度が低下することによって、Fe-Cu-B 系における Fe-rich 相と Cu-rich 相の 2 液相分離領域が広がることがわかる。なお、Cu-rich 相中の B 濃度は、0.001 mass% 以下であった。

3.2 Fe-B と Ag-Cu の 2 液相分離

Fe-rich 相中 B、Cu、Ag 濃度および Ag-rich 相中 B、Cu、Fe 濃度の分析結果を Table 2 に示す。Ag-rich 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。また、Fig.4 は、1523 K において、実験後の Fe-rich 相中 Cu 濃度が 3.16、3.88 mass% となった試料の断面写真である。この系における平衡実験の試料断面は全て Fe-rich 相と

Table 2 Experimental results for phase separation in Fe-Cu-Ag-B system.

Sample No.	Temperature (K)	Fe-rich phase			Ag-rich phase		
		[mass%B]	[mass%Cu]	[mass%Ag]	[mass%B]	[mass%Cu]	[mass%Fe]
22	1873	–	1.78	0.77	–	3.91	0.44
23		0.98	1.48	0.42	<0.001	4.00	0.41
24		1.91	1.34	0.32	<0.001	4.14	0.31
25		2.86	1.14	0.20	<0.001	4.19	0.19
26		3.96	1.00	0.18	<0.001	4.31	0.31
27		4.72	0.99	0.15	<0.001	4.30	0.58
28		4.82	0.97	0.19	<0.001	4.19	0.51
29	1523	2.97	0.73	0.07	<0.001	4.38	0.09
30		3.16	0.73	0.05	<0.001	4.51	0.14
31		3.88	0.67	0.05	<0.001	4.61	0.06
32		4.51	0.62	0.04	<0.001	4.58	0.11
33		5.14	0.59	0.07	<0.001	4.52	0.11
34		3.17	0.08	0.06	<0.001	0.41	0.07
35		3.17	0.24	0.05	<0.001	1.33	0.09
36		3.21	0.41	0.05	<0.001	2.25	0.10
37		3.30	0.54	0.05	<0.001	3.20	0.10

Fig.4 View of two liquid phases separation of Fe-Cu-Ag-B system at 1523 K.

Ag-rich 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-rich 相中 B 濃度が増加するにつれて Fe-rich 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-rich 相中 B 濃度の影響を調べた。その結果を **Fig.5** に示す。ここで、Cu 分配比 L_{Cu} は (1) 式で表される。

$$L_{\text{Cu}} = [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})} \quad (1)$$

Fig.5 より Cu 分配比は Fe-rich 相中 B 濃度の増加とともに増大し、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-rich 相中 B 濃度を約 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.6** に示す。Cu 分配比は約 6 と

Fig.5 Effect of boron content of Fe-rich phase on L_{Cu} ($[\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{initial})} = 3.2$).

なり、Cu 濃度にかかわらずほぼ一定値を示すことがわかる。

以上のことから、3.1 節における Fe-Cu-B 系の 2 液相分離では、Fe-rich 相中 B 濃度が 2.9 mass% のとき、Fe-rich 相中 Cu 濃度は 4.6 mass% であったが、Ag を Cu の溶媒として用い Cu の活量を下げることで、Fe-rich 相中 Cu 濃度を低減することが可能であることがわかった。

なお、工業的な観点からは、B 添加は、B を必要とする鋼種での利用が可能であり、不要な場合も酸化除去が可能なので、Ag をいかに損耗を少なく、効率よく循環使用できるかが今後の課題と考えられる。

4. 考察

4.1 溶鉄中 B に対する Cu の相互作用助係数の決定

Fe-Cu-B 系において、Fe-rich 相と、Cu-rich 相との間で Cu が平衡しているとき、その平衡反応式は (2) 式のように

Fig.6 Relationship between copper content of Fe-rich and Ag-rich phases at 1523K. ($[\text{mass}\% \text{B}]_{(\text{in Fe})} \div 3$)

Fig.7 Relationship between the boron content of Fe-rich phase and $\log f_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ at 1873 K.

表される。またこの平衡定数 $K_{(2)}$ は (3) 式で表される⁹⁾。

$$\text{Cu} (l, \text{ in Cu-rich}) = \underline{\text{Cu}} (\text{mass}\%, \text{ in Fe-rich}) \quad (2)$$

$$\log K_{(2)} = 2.06 - \frac{1750}{T} \quad (3)$$

この平衡定数 $K_{(2)}$ は (4) 式のように表される。

$$K_{(2)} = \frac{h_{\text{Cu}} (\text{in Fe})}{a_{\text{Cu}} (\text{in Cu})} = \frac{f_{\text{Cu}} (\text{in Fe}) [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})}}{a_{\text{Cu}} (\text{in Cu})} \quad (4)$$

ここで、 $a_{\text{Cu}} (\text{in Cu})$ は純物質液体基準の Cu の活量、 $f_{\text{Cu}} (\text{in Fe})$ は Henry 基準の溶鉄中 Cu の活量係数、 $h_{\text{Cu}} (\text{in Fe})$ は Henry 基準の溶鉄中 Cu の活量を表す。 $f_{\text{Cu}} (\text{in Fe})$ は (5) 式のように表される。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Cu}} (\text{in Fe}) &= \log f_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} + \log f_{\text{Cu}}^{\text{B}} \\ &= e_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})} + \log f_{\text{Cu}}^{\text{B}} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 e_{Cu}^j は溶鉄中 i 成分に対する j 成分の相互作用助係数である。そして、(4) 式と (5) 式を組み合わせると、 $\log f_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ は (6) 式で、また、相互作用助係数を用いて (7) 式で表される。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Cu}}^{\text{B}} &= \log K_{(2)} - e_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})} \\ &\quad - \log [\text{mass}\% \text{Cu}]_{(\text{in Fe})} + \log a_{\text{Cu}} (\text{in Cu}) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\log f_{\text{Cu}}^{\text{B}} = e_{\text{Cu}}^{\text{B}} [\text{mass}\% \text{B}]_{(\text{in Fe})} \quad (7)$$

(6) 式の、 $e_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$ ⁹⁾、 $K_{(2)}$ ⁹⁾、 $a_{\text{Cu}} (\text{in Cu})$ ¹⁰⁾ に文献値を代入することにより $\log f_{\text{Cu}}^{\text{B}}$ を求めた。この値と $[\text{mass}\% \text{B}]_{(\text{in Fe})}$ との関係を図 7 について Fig.7 に与える。 $[\text{mass}\% \text{B}]_{(\text{in Fe})} < 3.3$ の範囲で直線の傾きから $e_{\text{Cu}}^{\text{B}} = 0.18 (\pm 0.01)$ が決定された。

4.2 Fe-Cu-M 系、Fe-Cu-Ag-M 系の過去の研究との比較

Table 3 に従来の Fe-Cu-M 系の 2 液相分離結果を本研究結果と併せて示す。これより、Fe 中に含まれる第 3 成分 M の量に対する Cu の除去効果は B が最も良好であることが

Table 3 Present and others' previous experimental results for phase separation in Fe-Cu-M (M=B, C, P, Si) system.

Temperture (K)	M	Fe-rich Phase		Cu-rich Phase		Ref.
		[mass%M]	[mass%Cu]	[mass%M]	[mass%Fe]	
1873	B	6.70	5.35	–	3.85	Present work
1523		2.90	4.60	–	5.30	
1673	C	4.30	9.30	–	4.00	Tanaka <i>et al.</i> ³⁾
1453		4.16	4.84	–	3.38	Yamaguchi <i>et al.</i> ¹⁾
1373	P	10.1	10.3	0.4	3.3	Yamaguchi <i>et al.</i> ⁴⁾
1723	Si	17.9	9.7	12.6	8.0	Hino <i>et al.</i> ⁶⁾
		9.9	13.0	3.8	8.2	
1623		14.5	8.0	5.9	7.1	Hino <i>et al.</i> ⁶⁾
		13.0	5.7	3.5	4.0	

わかる。次に Cu に対する成分 M の相互作用助係数を原子番号に対してプロットしたものを Fig.8 に示す。本研究結果 (B) 以外は、学振推奨値⁹⁾からの引用である。周期律表の各周期に対して、溶鉄中 H、C あるいは N に対する成分 M の相互作用助係数と成分 M の原子番号の間に規則性があることが知られているが¹¹⁾、Cu に対しても同様の規則性が見られることが分かる。さらに、Cu に対する相互作用助係数は B が最も大きい。Cu に対する成分 M の相互作用助係数 e_{Cu}^{M} が大きい元素ほど、Fe 中 Cu の活量係数を増大させ、混合エンタルピーを増加させるため、Fe-Cu-M 系 (M=B、C など) のような 2 液相分離を生じる系においては、その分離域を広げる効果がある。このことから、B が他の元素よりも Fe、Cu の 2 液相分離に効果があると言える。

Fig.9 に、Fe-Cu-Ag-M 系において第 4 成分 M に C、Si を選んだ場合¹²⁾ の Fe-Ag 間の分配比を本研究結果 (M=B) と比較して示す。Si を添加しても分配比の上昇はあまりない。また、第 4 成分 M が B、C の場合において、3 元系では B が C よりも効果的であり、Fe-Cu-Ag-M 4 元系においても C より B の分配比が高くなると予想されるが、Fig.9 において

Fig.8 Relationship between the atomic number and the interaction parameter of copper on component $M^9)$.

Fig.9 Relationship between composition of component $M(=B, C, Si)$ in Fe-rich phase and distribution ratio, L_{Cu} .

4 元系の場合はほぼ同程度の Cu 分配比を示している。この点について、C の場合の分析値にばらつきが大きく、再検討の必要があると考えられる。

5. 結論

1873、1523 K で Fe-Cu-B 3 元系および Fe-Cu-Ag-B 4 元系の平衡実験を行った結果、以下の結論を得た。

- 1) C、Si、P に比べ、B を添加した場合が、最も Fe 中 Cu の除去に効果がある。
- 2) Fe-Cu-B 系では、1873 K に比べ 1523 K の方が、Fe-Cu 系の 2 液相分離域が大きい。
- 3) 実験結果より、1873 K における溶鉄中 Cu に対する B の相互作用助係数を次のように決定した。

$$e_{Cu}^B = 0.18(\pm 0.01)$$

この値は、従来報告されている Fe-Cu-M ($M=C, Si, P$ など) の場合の相互作用助係数 e_{Cu}^M よりも大きく、結論 1) を裏付ける結果となっている。

- 4) Fe-Cu-Ag-B 系の場合、Ag 中に Cu が分配し、Fe-Cu-B 3 元系よりも Fe-rich 相中の Cu を大幅に低減できる。また、1523 K において Fe-Ag 間の Cu 分配比は約 6 であった。

引用文献

- 1) K. Yamaguchi and Y. Takeda: *Metallurgical Review of MMIJ*, 15 (1998), 26.
- 2) S. E. Amara, A. Belhadj, R. Kesri and S. H. Thibault: *Zeitschrift für Metallkunde*, 90 (1999), 116.
- 3) K. Marukawa, T. Tanaka and S. Hara: *Engineering Materials*, 43 (2000), 62.
- 4) M. Yamaguchi and T. Takeda: *JPN Published Patent Application*, P2004-83962A, (2004).
- 5) T. Yoshida, S. Ueda and K. Yamaguchi: *CAMP-ISIJ*, 17 (2004), P3.
- 6) M. Hino, T. Nagasaka and T. Washizu: *Journal of Phase Equilibria*, 20 (1999), 179.
- 7) A. Munitz: *Journal of Materials Science*, 30 (1995), 2901.
- 8) A. Munitz, R. Abbachian, C. Cotler and C. Shacham: *High Temperature Materials and Processes*, 15 (1996), 187.
- 9) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: *Steelmaking Data Sourcebook*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988), 278, 283.
- 10) 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), 48.
- 11) M. Ohtani and N. A. Gokcen: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 218 (1960), 533.
- 12) P. J. Koros and J. Chipman: *J. Metals*, 8 (1956), 1102.