

審査の結果の要旨

氏名 雷雲

本論文は、サルファイドフラックスによる溶銑からの脱 Cu プロセスと、 γ -Fe 中の硫化物介在物への Cu の固定化による鋼中 Cu の無害化手法を検討するために重要な、硫化物系の熱力学的性質を測定した研究であり、全 6 章からなる。

第 1 章では、緒言として鋼スクラップの利用増大による、鋼中の Cu を初めとしたトランブエメントの濃度増加に関する傾向とそれらの鋼品質に及ぼす影響を示し、特に鋼中 Cu の無害化プロセス確立の必要性を述べている。また、鋼中 Cu 除去の既往技術を纏めたうえでサルファイドフラックスによる溶銑からの脱 Cu プロセスの有効性を述べるとともに、鋼中での硫化銅含有介在物の形成による Cu の固定化の可能性を指摘している。それを踏まえて鋼中 Cu の無害化手法を検討するために明らかにすべき熱力学的諸量を示し、本研究の目的について述べている。

第 2 章では、 γ -Fe 中での MnS-CuS_{0.5} 系介在物の生成を検討するため、1473K において MnS-CuS_{0.5} 二元系の熱力学的性質を調査している。

第一に MnS-CuS_{0.5} 系状態図を、共焦点レーザー顕微鏡観察と相平衡実験により測定している。同系が共晶系状態図であることを示し、共晶温度近傍での CuS_{0.5} 固溶体中の MnS の固溶度を 1mol%、MnS 固溶体中の CuS_{0.5} の固溶度を 6~7mol% と求めている。

続いて 1473K における MnS-CuS_{0.5} 液相中各成分の活量の測定を行っている。本研究では、溶銅をリファレンスマタルに用いて MnS-CuS_{0.5} 液相と共存させる化学平衡法を用いており、第一に溶銅中 Mn の活量係数を求めている。固体 MnS と MnS-CuS_{0.5} 液相の 2 相と平衡させた溶銅中 Mn 濃度を測定することで、溶銅中 Mn の無限希薄状態での活量係数と自己相互作用パラメータをそれぞれ 0.197 ± 0.006 、 3.25 ± 0.06 と決定している。その後、種々の組成の MnS-CuS_{0.5} 液相中 MnS と CuS_{0.5} の活量を測定し、両成分とも理想挙動より正に偏倚することを明らかにしている。

得られた状態図ならびに MnS-CuS_{0.5} 液相中の活量に基づき、1473K における γ -Fe 中での硫化物相安定図を推算しており、 γ -Fe の高 Cu 濃度、低 Mn 濃度域で MnS-CuS_{0.5} 液相が安定であることを示している。

第 3 章では、第 2 章で調査した MnS-CuS_{0.5} 系に、鋼のマトリックスの硫化を考慮し

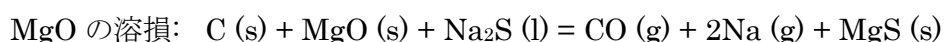
て FeS を加えた FeS-MnS-CuS_{0.5} 系の熱力学的性質を 1473K において調査している。

第一に FeS-MnS-CuS_{0.5} 液相と MnS 固溶体の相平衡関係の調査を行い、1473K における 3 元系等温断面図を決定している。液相中 MnS の溶解度が CuS_{0.5} 濃度の増加に伴い増加することを示している。また、MnS 固溶体は FeS を高濃度に固溶するとともに CuS_{0.5} を 10mol% まで固溶することを明らかにしている。

続いて、1473K における FeS-MnS-CuS_{0.5} 液相中 FeS、CuS_{0.5} の活量の測定を行っている。本研究では、炭素飽和溶鉄もしくは溶銅をリファレンスマタルに用いて MnS-CuS_{0.5} 液相と共存させる化学平衡法を用いており、まず炭素飽和溶鉄中 Cu の活量係数を求めている。炭素飽和鉄を Ag と平衡させて、両相間の Cu 分配比を測定することにより、1473K での炭素飽和溶鉄中 Cu の活量係数を $\ln\gamma_{\text{Cu}} = 3.76 - 11.45X_{\text{Cu}} - 4.74X_{\text{S}}$ ($0 \leq X_{\text{Cu}} \leq 0.033$, $0 \leq X_{\text{S}} \leq 0.018$) と決定している。その後、FeS-MnS-CuS_{0.5} 液相中を炭素飽和溶鉄もしくは溶銅と平衡させ、液相中 FeS、CuS_{0.5} の活量を測定するとともに、Gibbs-Duhem の式を用いて MnS の活量を予測している。これにより FeS-MnS-CuS_{0.5} 液相の全組成域における各成分の等活量線を提示している。

得られた熱力学データを用いて、1473K にいて FeS-MnS-CuS_{0.5} 液相と平衡する γ -Fe の組成を予測している。 γ -Fe 中の Cu を FeS-MnS-CuS_{0.5} 液相介在物に固定化するためには、 γ -Fe の組成を高 S 濃度、低 Mn 濃度に制御する必要があることを述べている。

第 4 章では FeS-Na₂S_{0.5} フラックスを用いた溶鉄からの脱 Cu を行う際の耐火物の溶損に関して検討するため、1473、1573K において FeS-Na₂S_{0.5} 液相中への MgO、Al₂O₃ の溶解挙動を調査している。FeS-Na₂S_{0.5} 液相への Mg もしくは Al の溶解量は、(1)液相中 Na₂S 濃度が高い、(2)黒鉛が共存する、(3)系の CO 分圧が低い、(4)より高温、の条件にて大きいことを示している。これらの傾向から、FeS-Na₂S_{0.5} 液相への MgO と Al₂O₃ の溶損反応は以下の反応により進行することを推定している。



また、Mg の溶解量は Al に比べてより大きいことから、Al₂O₃ 製の耐火物がより好適であると述べている。

第 5 章では、MnS 固溶体もしくは FeS-MnS-CuS_{0.5} 液相介在物による γ -Fe 中 Cu の固定化について議論し、より好適な鋼組成を示すとともに今後検討すべき課題を示している。

第 6 章では本研究により得られた成果を総括している。

以上のように、本件級はサルファイドフラックスによる溶鉄からの脱 Cu プロセスと、 γ -Fe 中の Cu 含有硫化物介在物生成に焦点を当てて硫化物の熱力学的性質を調査したものであり、これらの成果は鋼中 Cu の無害化法を検討するうえでの基礎的知見を与え、鋼スクラップ新規利用技術の開発へ向け大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。