



ミニ特集・4

低環境負荷社会へのプロセス革新

回生鉄原料の不純物利用素形材化プロセス

New Processing for Recycling of Iron Scrap Involving Impurities

大澤嘉昭
Yoshiaki Osawa

独立行政法人 物質・材料研究機構 材料研究所
構造材料研究センター 材料創製研究グループ
主任研究員

1 はじめに

資源循環型社会の構築においては、ゼロエミッションが不可欠な課題となる。しかしながら、製品に使用される材料には高機能化により材料の複合化や、各種材料が組み合わせられるなどリサイクルの点で問題が多い。最終的に破碎された製品や、部品では残滓として各種金属や合金が分離不能の状態が存在し、埋め立て処分される。このような分離不能の回生原料中の不純物を積極的に利用し素形材化するプロセスの開発が望まれている。

現在、廃車リサイクルでは自動車を解体して最終的にシュレッターにかけた場合10～25%の廃棄物が発生し、シュレッターダストとして年間70万トンが埋め立て処分されている¹⁾。この中には小型モータコアなどの鉄に銅が多く混入したスクラップも含まれている。鉄と合金化した銅を分離するには電気分解などによりエネルギーを大量に消費し、コストの面からはほとんど分離不可能となる。そのため鉄に銅が多く混入したスクラップなどの有効利用法の開発が望まれる。

一方、日本においてスチール缶は80数パーセントの高いリサイクル率を誇っている。しかし、このリサイクルでは製鋼所で胴部のスチールだけ利用され、缶蓋のアルミニウム合金は酸化除去されている。このように鉄スクラップ中にアルミニウムが複合化したものや、アルミニウム合金中に鉄が混入した回生原料のリサイクル技術の開発が望まれている。

そこで、銅とアルミニウムが不純物として入った鉄スクラップの有効利用法について行った研究を紹介する。銅含有鉄スクラップでは、粉末冶金法の技術を用い、急凝固粉末中に不純物を封じ込めたまま、温間域で強加工成形する技術を検討した^{2,3)}。アルミニウム含有鉄スクラップでは、不純物に対して許容量が銅より大きい鑄鉄に着目し、アルミニウム含有鑄鉄の創製実験を試みた⁴⁾。

2 銅含有鉄スクラップの利用技術の開発

鉄系合金では溶製法で銅を添加元素の一つとして微量添加し、熱処理で鉄マトリックス中に微細な ϵ -Cuを析出させることにより鉄系合金材料の高強度化が図られることが知られている。粉末冶金法では鉄系焼結部品の焼結密度向上のため銅を最大5mass% (以下massを略す) 添加することもある。しかし銅に銅が0.2%以上含有すると熱間加工時に割れが生じるため、銅のリサイクルで問題となる。鉄に混入した銅は分離がかなり困難で、鉄に銅が多く混入したスクラップのリサイクル方法の開発が要望されている。

本研究では、Fe-Cu合金溶湯をアトマイズ法などにより急冷凝固させることで粉末内部に銅を微細に封じ込めることとした。水アトマイズ法による急冷凝固では、鉄中での銅は強制固溶されると考えられる。そしてこの粉末を液相が発生しない温度領域で強加工することにより粉末の微細組織を生かした高強度材料創製の可能性を検討した。

実験方法を以下に示す。まず銅含有量を0～15%と変化させたFe-Cu合金粉末を高圧水噴霧法により急冷凝固して作製した。それらの粉末は平均粒径 $5\mu\text{m}$ にふるい分けをして用いた。この粉末を直径40×高さ150mmのシース缶(S45C)に充填した後、480℃×53ksで真空脱気処理を施した。このシース缶に溝ロール圧延を行い、缶内の粉末を強加工成形した。溝ロール圧延は、上下ロール表面に山形の溝を有し、山の頂点の角度は1.57rad (90°) である。圧延後の断面形状は四角形となる。圧延は、1000℃、700℃、600℃の3通りの温度で行い、断面減少率90%の14mmの形状とした。

それぞれの強加工成形体について断面の組織観察、硬さ試験と引張試験を行った。組織観察は圧延方向に対して水平な断面(L断面)と垂直な断面(T断面)をSEMにより観察した。

また、T断面およびL断面のマイクロビッカース硬さ試験を試験荷重500N、荷重時間15sの条件で行った。引張試験は、平行部直径3.5mm、平行部長さ25mmの丸棒引張試験片に加工シクロスヘッド速度 $8.3 \times 10^{-3} \text{mm/s}$ で行った。

実験結果を以下に示す。図1に銅含有量10%の急凝固粉末断面のSEM写真を示す。粉末内部は銅の強制固溶は少なく、銅が微細に分散された急凝固組織を呈していた。溝ロール圧延による強加工成形体の相対密度を測定した結果98%以上を有することが確認できた。

図2に各温度領域での強加工成形体の引張強度と銅含有量の関係を示す。全ての強加工成形温度において、銅含有量が増加するほど引張強度は増加する傾向を示した。特に銅含有量が5%で銅の増加に伴う強度増加が顕著にみられた。しかし銅含有量5%以上では強度の変化に及ぼす影響はほとんど見られなかった。3つの温度領域では銅含有量が5%以上、加工温度700℃で強加工成形したものが最大の引張強度を示し、その値は約1000MPaに達した。

図3には強加工成形体の全伸びと銅含有量の関係を示した。銅含有量が増加するほど伸びが減少する傾向は強加工成形温度に関わらず同じであった。強加工温度を変えた場合の最も大きな伸びを示したのは1000℃で成形した材料で、銅含有量0.5%では伸び22%、銅の含有量15%でも5.8%の全

伸びが生じていた。図4に700℃で強加工成形試料の引張試験後の破面SEM観察を示す。

強加工成形後の硬さは、加工温度1000℃で純鉄粉末だけを用いたものはビッカース硬さでHv110である。それに対して銅含有量5%ではHv220と2倍の値を示した。

本研究のFe-Cu粉末を用いた場合、銅の含有量により強度が高くなった。特に加工温度700℃で銅含有量5%では約1000MPaにも達した。この試料では結晶粒径が $0.5 \mu\text{m}$ であった。この温度領域での強化機構は銅が結晶粒の微細化による強度の上昇が考えられる。

1000℃で強加工成形した場合、引張強度は他の温度の場合よりも低い。そして銅含有量が0%粉末では、純鉄の溶製材と同等の強度を示している。この温度領域は鉄の A_1 変態点以上の温度（オーステナイト領域）であるため、強加工成形時に結晶粒が粒成長（約 $12 \mu\text{m}$ ）し、結晶粒組織が粗大化したためと考えられる。しかしながら銅含有量が増加するほど引張強度は増大している。この強度上昇は結晶粒の微細化と銅の固溶硬化によるためと考えられる。

各温度で強加工成形後の伸びでは銅の含有量が増加するほど減少している。加工温度1000℃の場合は、結晶粒が粒成長し粗大化したため大きな伸びが出たと考えられる。加工温度700℃では、銅含有量が2%までは伸びは生じているが均一伸びはなく、銅含有量がそれ以上に増加した場合伸びは全

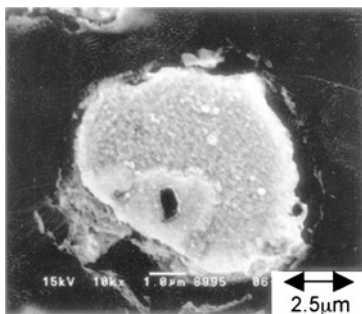


図1 Fe-10%Cu急凝固粉末断面のSEM観察

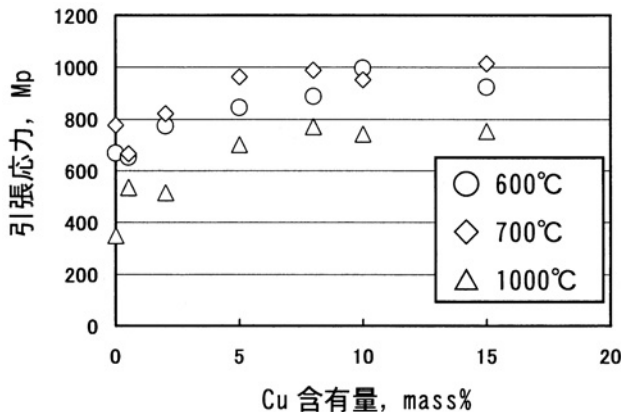


図2 各温度領域での強加工成形体の引張強度と銅含有量の関係

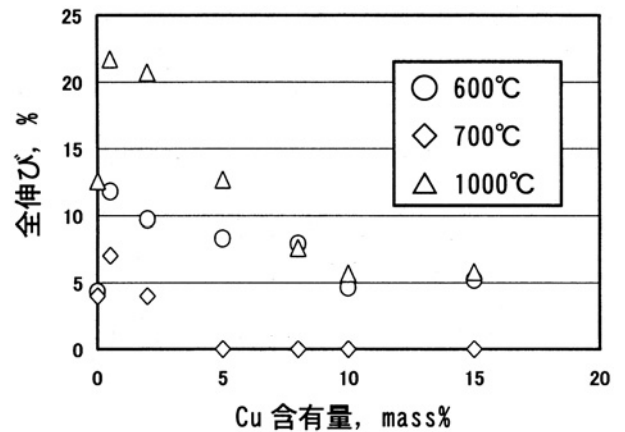


図3 強加工成形体の全伸びと銅含有量の関係

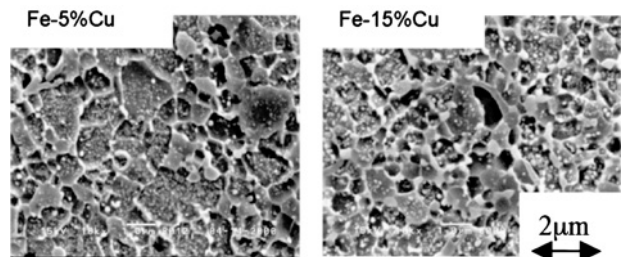


図4 700℃で強加工成形試料の引張試験後の破面SEM像

く生じていなかった。このことは酸化物の影響と銅含有量が2%以上になると過飽和に固溶している銅が結晶粒界と粒内に過剰に析出するため、伸びが生じなかったものと考えられる。

銅を多量に含む鉄スクラップの利用法として、Fe-Cu急冷凝固粉末にして強加工成形を施すことで、銅を含まない鉄鋼素材を上回る機械的特性に優れた素材材創製の可能性を見いだした。

3 アルミニウム含有鉄スクラップの利用技術の開発

鉄とアルミニウムが混合したスクラップを原料として利用できる材料が存在すれば、より有効なスクラップの利用が可能となる。このような可能性を持っている合金系としてFe-C-Si-Al系合金に注目した。すなわち鋳鉄にアルミニウムを添加した材料が、実用的利用価値の高いものとなれば、これらのスクラップも利用できるようになる。しかし、鋳鉄にアルミニウムを添加すると大気により溶湯表面が酸化し、大量のスラグが発生する。そして、湯流れなどの鋳造性が阻害されるため、脱酸剤として微量添加されることはあっても多く合金化することはなかった。

本研究では、アルミニウムを鋳鉄に添加したときの鋳鉄の組織変化、硬さ試験、摩耗特性および鋳鉄溶湯を一定温度で保持しその組成安定性について調べた。

実験方法を以下に示す。使用した原料は、銑鉄、電解鉄、電極黒鉛、フェロシリコン、金属シリコン、純アルミニウムである。銑鉄あるいは電解鉄と電極黒鉛を黒鉛のつぼに挿入し、高周波誘導炉により溶解した。1400℃まで昇温したところで、フェロシリコンあるいは金属シリコンを投入し、これらが完全に溶けた後、アルミニウムを添加し1450℃に加熱保持する。分析用試料は、1450℃になった時点から0minとし、0min、30min、60min、120min、で溶湯を黒鉛のつぼですくい、直径30mmの砂型に鋳込んだ。この間、10min間隔で表面のスラグを除去する作業を行った。この時の、目標組成は3.2% C-2.4% Si-5% Alである。

組織変化を見る場合は、鋳鉄組成は3.2% C-2.4% Si-X% AlでAlを0～16%まで変化させ生型に鋳造し、図5に示す鋳物試料を得た。この試料から顕微鏡観察試片を切り出し、光学顕微鏡で観察し、元素の分布状態を調べるためにEPMAにより解析した。また組織の硬さをマイクロビッカースで測定した。

そして、ピンオンディスク型摩耗試験機を用い、直径8mm長さ20mmの試験片を試料から切り出し、この試験片を相対速度0.5m/sで回転する焼き入れ焼き戻し処理を施し

たS55C材に2MPaの圧力で押し付け、試料の摩耗過程を調べた。

実験結果を以下に示す。図6に1,450℃で保持した鋳鉄溶湯中のアルミニウム含有量の経時変化を示す。時間とともにアルミニウム含有量が低下してくるのが分かる。しかしながら、その減少は120分後でも87%ほどは残留しており、アルミニウムは選択的に除去されるわけではないと考えられる。

図7に鋳鉄中のアルミニウム含有量による組織とそれに対応するビッカース硬さを示す。アルミニウム含有量が多くなるとパーライトが減少しフェライト化することがわかる。アルミニウム含有量4%ではパーライト量はかなり減り、粒状化している部分が観察される。アルミニウム含有量8%から20%まではナイトールでは腐食されることはなかった。8%では、色の濃く見える相がある。この相は、フェライトの部分と色の濃い部分の混合組織となっている。12%では、この色の濃い相がデンドライトとして晶出している。16%および20%では、均一な組織が見られるだけである。

これらの相のビッカース硬さを調べた。アルミニウム含有量0%から4%までは量は違うが、フェライトとパーライト

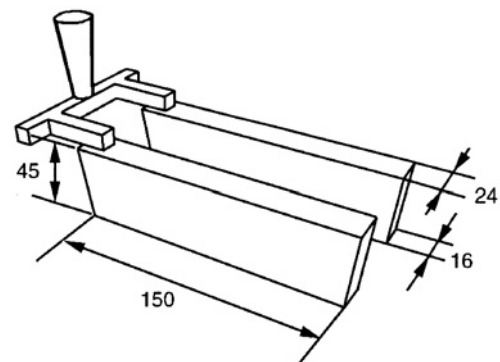


図5 試験片採取用鋳物形状

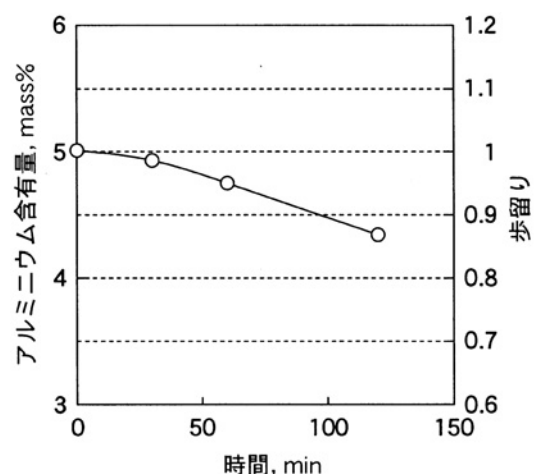


図6 1,450℃で保持した鋳鉄溶湯中のアルミニウム含有量の変化

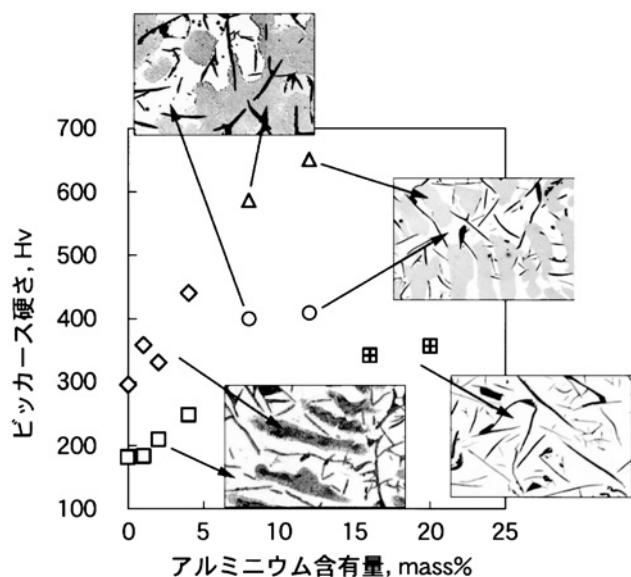


図7 鋳鉄中のアルミニウム含有量による組織とビッカース硬さの変化

が観察されたのでその硬さを測定した。8%と12%では、フェライトと思われる部分と色の濃い部分の硬さを測定した。16%と20%では組織が均一なので、マトリックスの硬さを測定した。0から4%ではアルミニウム含有量が増える程フェライトもパーライトも硬くなってくることがわかる。しかし8%になると非常に硬い相が晶出していることがわかる。12%においてはこの硬い相がデンドライトとして晶出している。この相はFe-Al炭化物と考えられる。この炭化物は κ 相と呼ばれる鉄とアルミニウムからなるダブルカーバイトで、炭素含有量が約4%の強磁性炭化物といわれている⁵⁾。組成は Fe_3AlC_x ($x=0.5\sim0.69$)である⁶⁾。アルミニウムが均一に合金化している16%、20%では4%の時の硬さと同じ程度にまでなっている。

摩耗実験の結果を図8に示す。今回の実験では、非常に過酷であったためアルミニウム含有量0~6%までは摩耗特性は、ほとんど普通鋳鉄(0%Al)と変わらず、摩擦距離が100mに達する前に実験不能な長さまで摩滅した。アルミニウム含有量8%と12%の摩耗量の違いは、8%では炭化物が固相から析出したと思える微細粒状に対し、12%では液相から晶出した粗大なデンドライト状のためと考えられる。10~16%においては、2000m試験した後も0.06mm以下の摩滅量にとどまっている。この組成領域においては、炭化物の面積率が40%以上であり、全体の硬度が高いため、優れた耐摩耗性を示すことがわかった。

鉄にアルミニウムが複合化されたスクラップの有効利用法として、アルミニウム含有鋳鉄を製造した。この鋳鉄でのアルミニウムの影響を検討し、耐摩耗性に優れた鋳鉄素形材化の可能性を見出した。

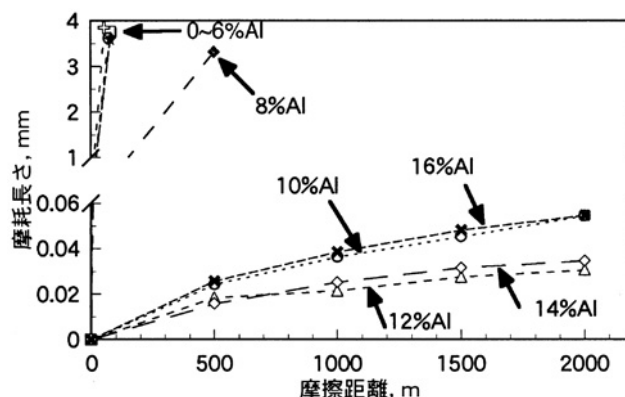


図8 アルミニウムを含有させた鋳鉄の耐摩耗性

4 おわりに

回生原料中の不純物を積極的に利用し素形材化するプロセスの開発として、鉄スクラップに大量に混入する銅やアルミニウムを封じ込め、または積極的に利用する研究を行った。銅含有鉄スクラップは急冷凝固粉末中に不純物を封じ込めたまま、温間域で強加工成形する技術で高強度材が創製できる可能性が見出された。アルミニウム含有鉄スクラップは鋳鉄に利用することで、耐摩耗性に優れた鋳鉄が創製できることが明らかになった。

環境負荷が低減されるためには、リサイクルしやすい設計、生産時のエネルギー低減、生産時及びリサイクル時の廃棄物の削減が重要となる。本研究の適用により、廃棄物削減の足がかりになることを切望する。

本研究は、科学技術事業団の科学技術振興調整費研究「材料の低環境負荷ライフサイクルデザイン実現のためのバリアフリープロセッシング技術に関する研究」の一環として行われているものである。

参考文献

- 1) 朝野秀次郎：金属，71 (2001)，67.
- 2) K. Minagawa, H. Kakisawa, H. Okuyama, M. Ohtaguchi and K. Halada : Proc. 2000 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, (2000), 211.
- 3) H. Kakisawa, K. Minagawa and K. Halada : 2001 Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials Part 2, New Orleans, (2001), 160.
- 4) 高森 晋, 木村 隆, 大澤嘉昭：鋳造工学, 74 (2002) 3.
- 5) 特殊鋳鉄鋳物，鋳造技術講座編集委員会編，日刊工業新聞社，(1967) 169.
- 6) 小池勝美，稲見和也，伊藤利秋，館野 学：栃木県工業技術センター研究報告，14 (1998)，23.

(2001年12月28日受付)