

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月26日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656474

研究課題名（和文）高機能鋼—酸化物複合発泡材料製造法の開発

研究課題名（英文）Development of Production Methods of Iron Based Foam Composite Material

研究代表者

村上 太一（MURAKAMI TAICHI）

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：80374966

研究成果の概要（和文）：溶融酸化物中でのバブリングによる発泡体製造と酸化物発泡体の還元プロセスによる高機能・高発泡金属（酸化物分散複合材料）の製造原理の創生を目的とし、発泡剤の粒径や  $\text{FeO}_x\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  系酸化物組成などが鉄含有酸化物融体の発泡特性に与える影響の調査を行い、高い発泡率の得られる組成範囲の決定し、また発泡酸化物の還元条件と得られる微細組織の関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, new manufacturing method of porous iron by foaming of molten oxide and reduction of foamed oxide was studied. Especially, the effects of the particle size of foaming agent and the composition of oxide on the foaming behavior were evaluated. The optimum composition for foaming was determined. Further, the relationship between the reduction condition of foamed material and obtained microstructure was clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：高温物理化学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：溶融スラグ物性、多孔質材料、還元反応、微細粒子分散複合材料、エネルギー吸収材料

## 1. 研究開始当初の背景

発泡金属は吸音材や断熱材、衝撃吸収材など多岐にわたる用途を持つことから、国内外の学会においても多くの発表があり、注目されている材料である。最も期待される用途はエネルギー吸収材であり、衝撃エネルギー吸収量は素材の強度が高い方がより大きい。発泡アルミニウムは合金化による高強度化が進められている。鉄鋼材料はアルミニウム系材料と比較して原材料費が低く、高強度であるため、鉄鋼材料を用いた発泡材料をアルミニウム発泡体並みの高発泡率で製造することが望まれている。我々はこれまでに鉄、黒鉛およびへマタイト粉末混合成型体を Fe-C 系状態図上の固液共存領域まで

加熱、保持することより、発泡鉄の製造が可能であること<sup>(Mat. Trans., 48(2007), 2937)</sup>を見出した。しかしながら、高い気孔率の発泡体の製造が困難、粉末を原料としているため高コストであるなどの問題点があった。

一方、製鋼プロセスでは古くからスラグのフォーミングが問題になっており、その抑制手段が研究<sup>(向井、鉄と鋼、77(1991)856 など)</sup>されてきた。逆に考えると、フォーミングを制御しつつ促進させることが出来れば、高い気孔率の酸化物発泡体の製造は可能であるといえる。さらに、高橋ら<sup>(鉄と鋼、94(2008)231)</sup>は  $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$  の還元後組織は微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が分散した粒子分散強化材料となることを、高平ら<sup>(日本金属学会誌、72(2008)254)</sup>は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元条件

によりナノサイズの気孔を持つ鉄の製造について報告しており、発泡させた酸化鉄ベースのスラグの還元条件を最適化することによりさまざまな機能を持つ発泡体製造の可能性がある。

## 2. 研究の目的

金属鉄では具現できない融体の発泡現象において重要な物性である低表面張力、高粘度、低密度などを実現しうる酸化鉄系スラグのフォーミングに着目した酸化鉄多孔質材料の製造、および条件によって様々な形態変化を示す酸化鉄の還元に着目した酸化鉄多孔質材料の還元プロセスによる高機能材料化を目的とし、酸化鉄ベースの酸化物融体の発泡挙動調査、高気孔率を得られる組成の調査、および、酸化鉄ベースの酸化物多孔質体の還元により得られる組織の調査を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 原料

試薬の Fe、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の試薬ならびに CaCO<sub>3</sub> 鉱石粒子を原料として用いた。これらを Table 1 に示す組成となるように混合し、直径 20mm のタブレット状に成形し、発泡用試料とした。

Table 1 Composition of sample slag.

Sample	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	70.0	20.0	10.0	0.0
2	67.9	19.4	9.7	3.0
3	66.5	19.0	9.5	5.0
4	65.1	18.6	9.3	7.0
5	63.0	18.0	9.0	10.0

### (2) 発泡試験

マグネシア坩堝(内径 22 mm φ、高さ 40 mm) に試料タブレットを入れ、高周波誘導加熱装置内の黒鉛るつぼに設置した。Ar ガス中で所定温度まで昇温し、所定時間保持した。なお、温度は、黒鉛るつぼの下に設置した熱電対と装置上部に設置した 2 色放射温度計を用いて測定した。なお、実験温度は熱電対の温度で表記してある。得られた試料の断面の組織観察を行い、画像解析により気孔率を求めた。なお、気孔率の算出に当たっては、スラグで囲まれた気孔のみを対象にし、るつぼと接触している気孔は対象としなかった。

### (3) 還元試験

発泡後の酸化物試料をおよそ 6 mm × 6 mm × 5 mm に成形し、十分に乾燥させた後、還元処理を Ar-3%H<sub>2</sub> ガス中にて実施した。還元前後の試料重量変化により、還元率を算出した。また、還元後の組織観察も実施した。

## 4. 研究成果

### (1) 酸化物融体の発泡挙動

#### ① 保持時間の影響

7mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレット(Sample No.4)を用い、

保持温度 1400 °C で発泡させた際の得られる気孔率と保持時間の関係を Fig.1 に示す。図中のエラーバーは複数のサンプルにおける最大値と最小値であり、プロットは平均値である。保持時間の増加に伴い気孔率は増大し、保持時間 100 s で最大気孔率 50%を得た後、減少に転じた。

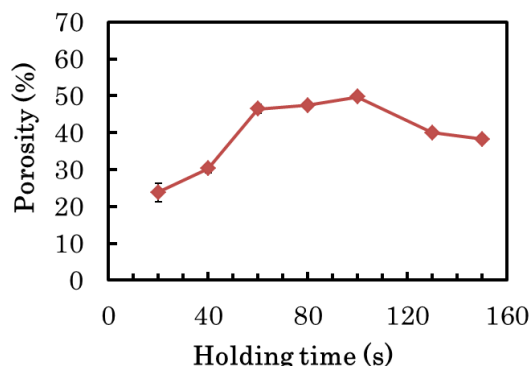


Fig. 1 Change in porosity with holding time at 1400°C.

Fig.2 に保持時間が(a) 40 s、(b) 100 s および (c) 150 s のときの試料断面写真を示す。40 s 保持では、試料下部に融液中でのガス発生により気孔を形成したことが確認できる。しかし、発泡後の試料は膨張しているものの発泡前のタブレット形状を維持しており、融液生成量は少量であると推察される。また、試料上部にはほとんど気孔の存在しない部分が認められる。これは、タブレットへの熱伝導が底面および側面からの伝熱により起こるため、温度分布が生じ、場所により熱履歴が異なることが原因である。100 s 保持では、更に大きな気孔が得られ、気孔率 50%の多孔質体となった。また溶融が進み、気泡の成長および凝集が促され、試料がドーム型に膨らんでいる。また、試料下部の気孔は球形に近い形状をしている。150 s 保持では、気泡の凝集が進み、粗大な気孔が観察された。また、発泡中に気泡の崩壊が観察された。

保持時間の増大に伴い、生成した気泡は成長および凝集し、最大気孔率を得た後、さらに粗大化し崩壊に至ることが判明した。以上の結果から、保持時間は極めて重要な因子であり、気泡の崩壊が起こる直前で凝固することにより高気孔率を有する多孔質体が得られることがわかった。

#### ② 保持温度の影響

10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレット(Sample No.5)を用いた際の各保持温度における気孔率と保持時間の関係を Fig.3 に示す。保持温度 1350°C、保持時間 30 s のときに最も高い気孔率を得られた。また、低保持温度ほど、最大気孔率を得る保持時間が長い。これは、低保持温度ほど融液の粘度が高く、気泡内のガス圧やガス発生速度が小さくなるためと考えられる。各保持温度における最大平均気孔率を比較すると、1350°C や 1400°C ではそれぞれ 57%、54%と比較的高い気孔率が

得られたが、1300℃では 49%と低い。こちらも、過度な増粘効果や小さなガス圧により、気泡が十分に成長しなかったことが原因であると考えられる。

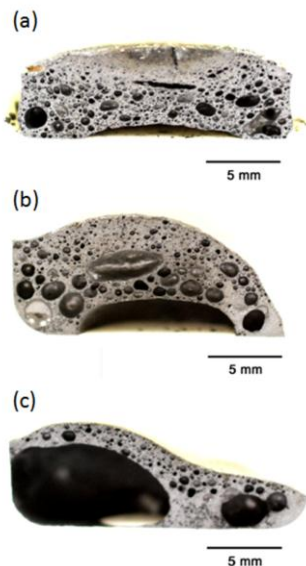


Fig.2 Sample cross section foamed at 1400°C for holding time of (a) 40s, (b) 100s and (c) 150s.

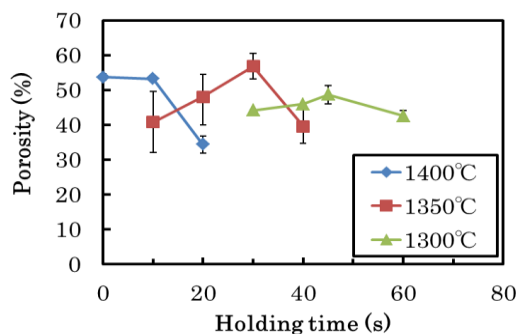


Fig.3 Change in porosity with holding time at 1300°C, 1350°C, and 1400°C.

### ③ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の影響

Fig.4に1350℃で発泡させた際の最大気孔率とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の関係を示す。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の変化に伴い、CaCO<sub>3</sub>濃度も変化する。そこで、発生するCO<sub>2</sub>量を一定にするため、原料の一部にCaCO<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料の混合タブレットを仮焼し粉碎したものを用い、組成を調整した。CO<sub>2</sub>量はNo.5試料からの発生量を基準とした。0%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のときに気孔率は最大となり、平均気孔率69%の多孔質体が得られた。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の低下に伴う特段の傾向は認められない。

溶液系の泡立ちには泡立ちやすさ(気泡力)と気泡の安定度という2つの因子が関わっている。気泡力は溶液に一定の機械力を加えたとき気体が気泡として溶液中に分散し得る尺度と考えられ、表面張力の減少により気泡力は増加する。泡の安定度は表面粘性などの膜の表面性質に直接関係しており、粘性が増加することで泡の

安定性が増加し泡の寿命が延びることが知られている。そこで、各スラグ組成における表面張力を計算し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度との関係を検討したが、その影響は大きくなかった。

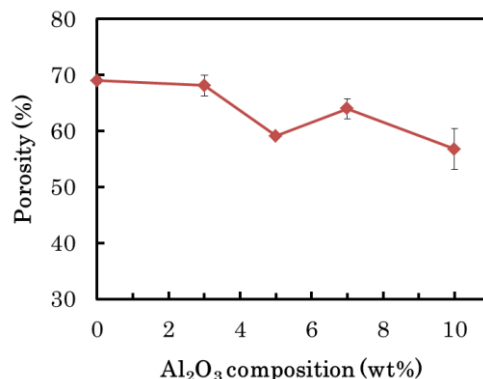


Fig. 4 Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on porosity at 1350°C.

本実験では1350℃で保持しているものの、保持温度は黒鉛るつぼ下部の熱電対の測定温度であるため、実際のスラグの温度とは異なる。スラグの温度は装置上部に設置した2色放射温度計で計測している。今回、各組成のスラグの温度は液相線温度に達していないため、スラグは固液共存状態である。そこで、スラグの温度・組成をもとにFactSage®で平衡計算を行い、固相率を算出した。スラグには温度分布が存在するため、固相率は正確な値ではないが、一定の指標になると考えられる。Fig.5に固相率と気孔率の関係を示す。固相率の増大に伴い気孔率は上昇し、固相率28vol%で最大気孔率を得たのち、低下に転じている。一般的に、固相率の増大に伴い構造粘性は増大することが知られている。そのため、固相率の増大に伴い構造粘性は増大し、気泡の安定度は上昇し、気孔率は増大する。しかし、次第に過度な増粘効果により気泡の成長は阻害され、気孔率は減少に転じると考えられる。

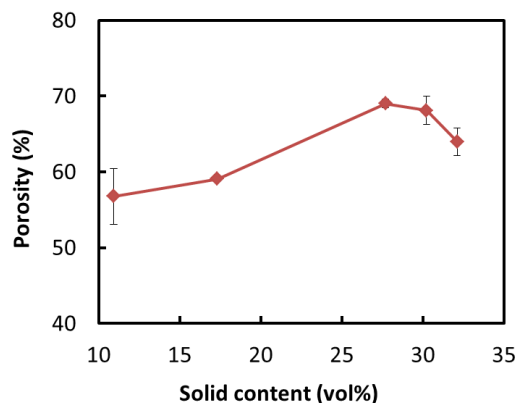


Fig. 5 Relationship between solid content and porosity.

保持時間により固相率をある程度制御できるにもかかわらず、組成によって最大気孔率を示

す固相率が異なる。この要因として、CO<sub>2</sub> ガスがトラップされ始めるに十分な液相が発生する温度が異なることが挙げられる。すなわち、十分量の液相の発生が高温で起こる組成であれば、発泡に利用される CO<sub>2</sub> ガス量が少ないため、高気孔率は低固相率側で得られる。一方、低温で十分量の液相が発生する場合、発泡に利用される CO<sub>2</sub> ガス量は多いため、高気孔率は気泡の安定および成長に最適な構造粘性の発揮される固相率 28vol%前後で得られる。

以上より、気孔率に対しては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度変化による融液の表面張力や粘度などの物性値変化よりも、固相率による構造粘性変化や発泡に利用されるガス量の影響が大きいことが推測される。これは、スラグの発泡による酸化多孔質体の製造においては、組成よりも保持温度や保持時間、発泡剤粒度などの発泡条件の影響が大きいことを示し、組成選択の自由度の高さを示唆するものである。

#### ④ CaCO<sub>3</sub> 粒度の影響

0wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレット(Sample No.1)を用いた際の発泡剤である CaCO<sub>3</sub> 鉱石の粒度が 1350℃で発泡させた試料の気孔率に及ぼす影響を Fig.6 に示す。CaCO<sub>3</sub> 粒度が大きくなるにつれ、気孔率は低下する。これは、CaCO<sub>3</sub> 粒度が大きくなるにつれ、高温まで未分解の CaCO<sub>3</sub> が多く残るため、高温でのガス発生量や気泡内のガス圧が大きくなり、気泡が崩壊しやすくなったためであると考えられる。

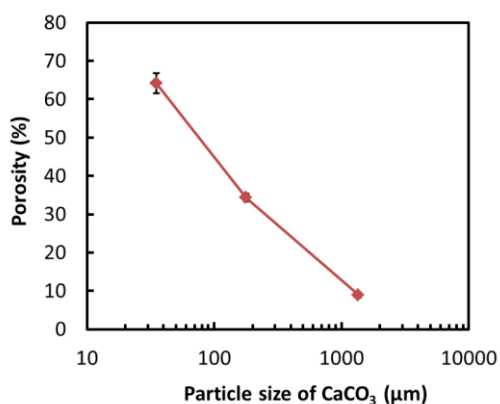


Fig.6 Effect of particle size of CaCO<sub>3</sub> on porosity of the foamed sample.

#### (2) 発泡試料の還元挙動

1350℃で発泡させた 10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料を用いて、600℃および 900℃で還元させた際の還元率変化を Fig.7 に示す。両温度とも時間の進行とともに還元は進行している。また、600℃よりも 900℃の方がより早く還元が進行する。900℃還元において、還元率が 95%に到達するために必要な時間は 32 時間である。

Fig.8 に上記試料の還元前(発泡後)および 95%還元後の試料の断面組織を示す。それぞれ倍率の異なる 2 種類の組織を占めている。還元前の試料、特に低媒質の写真から、直径数

十から数百 μm の球状の気孔が観察される。すなわちこの多孔質体は、Fig.2 で観察された数 mm の気孔以外にも数十 μm 程度の気孔も存在する。還元後の低倍率の組織には大幅な変化は認められない。一方、高倍率の組織からは数 μm の気孔の形成が認められる。これは試料中の酸化鉄の還元に伴う鉄生成によって形成したものである。このことから、本方法で作製する多孔質複合材料は様々な気孔径の穴を付与することが可能であり、用途によりそれらの形成制御の可能性もある。

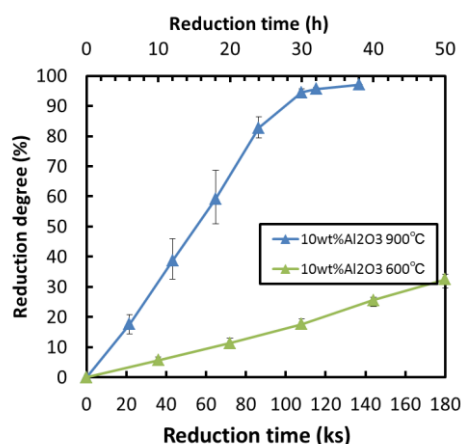


Fig.7 Change in reduction degree of iron oxide in obtained foamed sample reduced by Ar-H<sub>2</sub> gas at 600°C and 900°C with time.

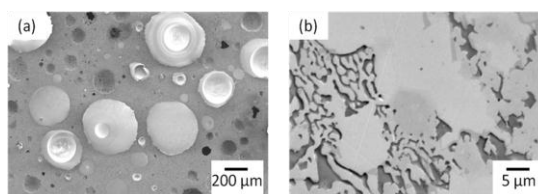


Fig.8 SEM images of 10mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous oxide, (a) x50 and (b) x2000.

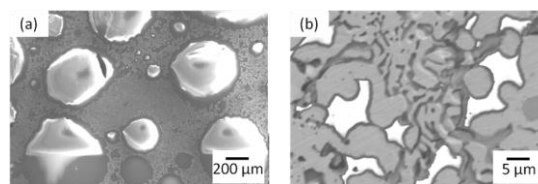


Fig.9 SEM images of 0mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous oxide, (a) x50 and (b) x2000.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

1. Taichi Murakami, Takuma Akagi, and Eiki Kasai, “New Method of Iron Based Foam Material by Slag Foaming of Molten Oxide and Its Reduction Process”, Proceedings of the 8th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013), June 23-26, Raleigh, NC, USA
2. 赤城拓馬、村上太一、葛西栄輝、“スラグフォーミングと還元プロセスによる多孔質鉄複合材料の開発”、日本金属学会第 152 回春季大会、東京、2013 年 3 月 27-29 日 (29 日)、第 152 回日本金属学会講演概要 (2013)、CD-ROM
3. Taichi Murakami, and Eiki Kasai, “Effective Utilization of Geothite Ores for Ore-coal Composite and Iron Coke”, 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (Scanmet IV), Lulea, Sweden, CD-ROM. (2012 年 6 月 12 日)

4.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

村上 太一 (MURAKAMI TAICHI)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号:80374966

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

葛西 栄輝 (KASAI EIKI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号:50134044