

# CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスによるアイアンカーバイドの製造

中川 大\*・村山武昭\*・小野陽一\*

Production of Iron Carbide in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> Mixtures

Hiroshi NAKAGAWA, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

**Synopsis :** In order to investigate the optimum operating conditions for the Fe<sub>3</sub>C production from iron ore particles in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixtures, experiments were carried out in a fixed bed or a fluidized bed in a flow of  $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  of CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixtures and temperature range from 650 to 950°C.

The present study has revealed the most appropriate conditions that ratio of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> is 40/60 and temperature is 750°C. Under these experimental conditions most of the reduced iron was converted into Fe<sub>3</sub>C for about 30 minutes. But during reaction, a part of the Fe<sub>3</sub>C was decomposed into Fe and C, although Fe<sub>3</sub>C formed at 750°C was hard to decompose in comparison with those formed at other temperatures.

During reaction, if unreduced FeO remained in iron ore it may accelerate the decomposition of Fe<sub>3</sub>C. Therefore, porous iron ore is better to produce Fe<sub>3</sub>C than dense iron ore because of high reducibility of porous iron ore.

**Key words :** iron carbide ; cementite ; methane ; hydrogen ; reduction.

## 1. 緒言

Fe<sub>3</sub>Cの最初の本格的な製造プロセスは1970年代初頭にF. A. Stephensら<sup>1)</sup>によって確立された。このプロセスは600°C前後の低温で、しかもFe-Fe<sub>3</sub>C-FeOの3相平衡に近いガス組成(CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)での反応であるため、反応時間は8~12時間を要し生産効率は非常に低いのが難点であった。当時はFe<sub>3</sub>Cを原料とした製鉄、製鋼技術が不十分であったことと安価なスクラップが多量に存在したため、このプロセスは普及しなかった。しかし最近の経済事情、環境、労働問題等から、多様な地理的、あるいは資本条件と目的に応じた製鉄法の必要性が高まる中で、Fe<sub>3</sub>Cは優れた製鉄、製鋼用原料<sup>2)</sup>となる可能性を持っている。Fe<sub>3</sub>C粒子の効率的な大量生産が可能になると、溶鉄あるいは有害元素を含まないスクラップの代替品として、スクラップ中の有害元素の希釈用鉄源として利用でき、操業コストの減少と鋼の品質向上に役立つと考えられる。最近になって、より効率的なFe<sub>3</sub>Cの製造法についての幾つかの報告がなされている<sup>3-6)</sup>。Fe<sub>3</sub>Cの製造に関しては、他に磁性材料用としての報告<sup>7-9)</sup>があるが、その研究の観点は磁気特性の調査が主であり、Fe<sub>3</sub>Cの生成と分解過程を詳細に調査した報告はほとんどなされていない。

そこで本研究では、CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>系ガスで鉄鉱石粒子からFe<sub>3</sub>Cを製造する際の最適な生成条件を温度、ガス組成比、反応

時間の観点から検討し、更にFe<sub>3</sub>Cの生成、分解と試料の性状との関係について調査した。

## 2. 実験方法

試料は多孔質と緻密質の2種類の鉄鉱石(粒径0.4mm~0.5mm)を使用した。主要な化学組成と気孔量(100μm以下)をTable 1に示す。実験には流動層反応装置及び固定層反応装置を用いた。流動層実験の場合は試料約2gを精秤し、石英フィルターの分散板で仕切られた内径10mmの透明石英管に挿入し、窒素気流中で実験温度(650~950°C)まで昇温した後、所定のガス組成比(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=20/80~45/55、マスフローコントローラで制御し、ガスクロマトグラフで検定)の反応ガス $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ を流して実験を行った。

反応中の排ガス濃度の経時変化を求めるときは、反応管径を内径20mm、試料採取量を10gに増加して固定層実験を行った。これで、ガスの線流速を落とすと同時に生成ガス量を増やし、ガスクロマトグラフで排ガスの濃度変化を測

Table 1. Chemical composition(mass%) and pore volume(m<sup>3</sup>/kg) of iron ore.

	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pore Volume
porous ore	67.51	0.16	0.60	0.92	$5.5 \times 10^{-5}$
dense ore	68.00	0.56	1.08	0.57	$3.0 \times 10^{-5}$

定できるようにした。固定層の層高は約20mmとそれほど高くないので流動層の実験結果と顕著な違いはなかったが、流動層の場合が固定層の場合よりも、個々の粒子内生成物の生成割合のばらつきが少なかった。また、還元の進行、炭素の析出、 $Fe_3C$ の生成、分解時期は流動層の方が早まるが、これらの経時変化の傾向にはほとんど違いがなかった。

補足実験の目的で鉄鉱石粒子以外に以下のような試料も使用した。

1)ペレット(試薬ヘマタイトからハンドロール法で作成、径11mm、気孔率30%)

2)緻密なウスタイトディスク<sup>10)</sup>(純鉄粉をCO-CO<sub>2</sub>混合ガスで酸化した後鉄坩堝で溶解し、炉冷後1mmの厚さで切り出し、再びCO-CO<sub>2</sub>混合ガスで酸化調整、径20mm)

3)純鉄粉(60mesh)

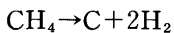
更に、排ガス中に含まれるCH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>ガスを、並列に2個取り付けたガス採取管で交互に採取してガスクロマトグラフで各ガス濃度の経時変化を調べた。生成したFe<sub>3</sub>CとFeの定量はX線回折法(誤差±5%)で、炭素量は燃烧容量法で求めた。また、Fe<sub>3</sub>Cの生成状況を観察するために、試料をピクリン酸アルカリ溶液で腐食し顕微鏡観察を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 セメントタイトの生成量とガス組成比の関係

Fe<sub>3</sub>Cを安価で効率よく製造するためには、できるだけ低い温度と短い反応時間であることが望ましい。本研究では、まず最初に多孔質鉱石を用いた予備実験の結果から、反応温度を比較的低い温度の675°C、反応時間を30分に固定し、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>比を変えて流動層実験を行い、Fe<sub>3</sub>Cの生成状況を調べた。

ところで、通常CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>系ガスによるFeの浸炭はCH<sub>4</sub>が次式



のように熱解離し、Fe表面に活性化吸着したCがFe格子内を拡散して進行する。Cの固溶量が温度によって決まる $\alpha$ Feあるいは $\gamma$ Fe中の飽和量に達した後も上式の反応が右に進行するほどCH<sub>4</sub>濃度が高ければFe<sub>3</sub>Cが生成し始めると考えられている。

Fig. 1に文献値<sup>11-15)</sup>から引用した熱力学データを基に作図した、温度675°CにおけるCH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の平衡状態図を示す。全圧0.1MPaにおけるFe<sub>3</sub>C-Feの平衡ガス組成比の18% CH<sub>4</sub>、82% H<sub>2</sub>に近い図中の記号(a)から(f)の範囲で、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>比を20/80から45/55まで、CH<sub>4</sub>濃度を5%ずつ増やして6種類のガス組成で流動層実験を行い、Fe<sub>3</sub>CとCの生成量を比較した。その結果をFig. 2に示す。

CH<sub>4</sub>濃度が平衡ガス組成比に近いCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=20/80では、

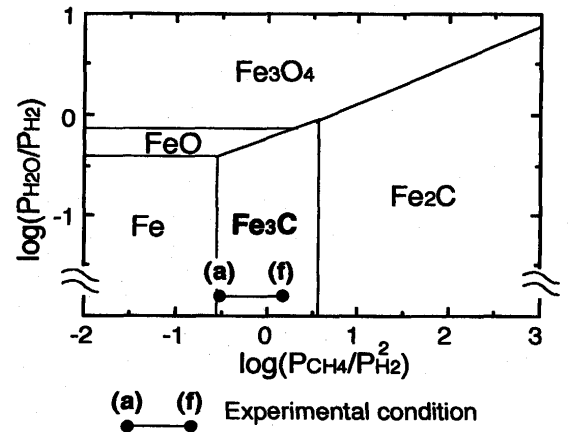


Fig. 1. Equilibrium diagram for Fe-C-O-H system at 675°C.

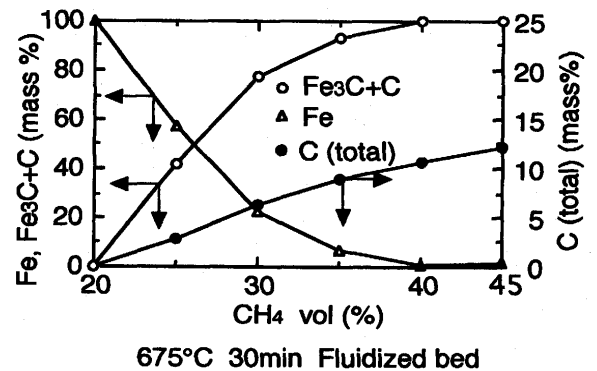


Fig. 2. Effects of the ratio of methane to hydrogen on the Fe<sub>3</sub>C product.

生成物はFeのみで、反応時間30分ではFe<sub>3</sub>Cと炭素は全く生成していない。CH<sub>4</sub>濃度が25%以上からFe<sub>3</sub>Cが生成し、CH<sub>4</sub>濃度が高くなるにつれてFe<sub>3</sub>Cの生成量は増え、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=40/60前後の濃度比で還元鉄の大部分はFe<sub>3</sub>Cに転換する。Cの析出量はCH<sub>4</sub>濃度と共に増加しておりCH<sub>4</sub>濃度が高すぎても過剰のCが析出して不都合になるものと思われる。

#### 3.2 セメントタイトの生成量と温度の関係

前述の最適なガス組成比の確認実験から、675°C付近の温度ではCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>比は40/60が適正な組成比であると判断した。次にこのガス組成比で、多孔質鉱石を用いてFe<sub>3</sub>Cの生成に及ぼす温度の影響について調べた。温度はそれぞれ650°C、675°C、700°C、750°C、850°C、950°Cで、反応時間をそれぞれ10分から120分の間で適宜変えて固定層実験を行った。Fig. 3にその結果を示す。650°Cから950°Cの温度範囲におけるFe<sub>3</sub>Cの生成と分解挙動は、下記の3つの温度域でいくつかの特徴が認められた。

##### 3.2.1 低温度域

650°C(Fig. 3(a)), 675°C(Fig. 3(b)), 700°C(Fig. 3(c))の結果を比較すると、反応初期(20分)では温度が高いほどFe<sub>3</sub>Cの生成量が多い。これは、CH<sub>4</sub>からの浸炭には温度が

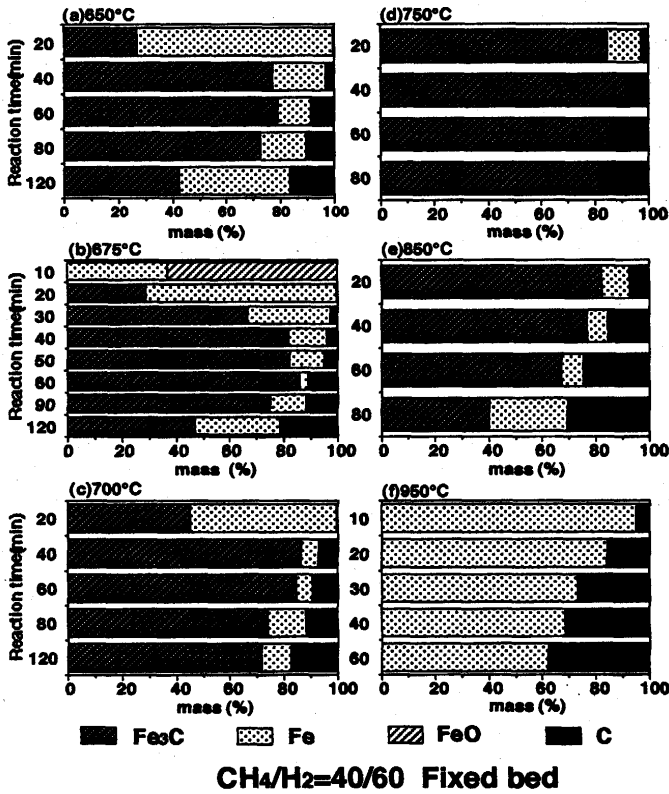


Fig. 3. Effects of reaction temperature and reaction time on the Fe<sub>3</sub>C product.

高い方がCの析出量が多く有利である<sup>16)</sup>ことと一致している。反応時間60分前後でFe<sub>3</sub>C量を比較するといずれの温度でも、80%前後の量が生成しているが、反応時間が60分を過ぎると生成したFe<sub>3</sub>Cの分解が始まる。この低温度域でのFe<sub>3</sub>Cの分解速度は、温度が低くなるほど速くなる傾向があった。

3.2.2 中間温度域

750°C (Fig. 3 (d)), 850°C (Fig. 3 (e))の温度ではFe<sub>3</sub>Cの生成速度は、低温度域よりかなり速く、反応時間20分で80%以上のFe<sub>3</sub>Cが生成する。750°Cでは、反応時間80分でもFe<sub>3</sub>Cはほとんど分解しないのに対し、850°Cでは反応時間60分を過ぎると急速に分解が始まる。

3.2.3 高温度域

950°C (Fig. 3 (f))では、状態図上ではFe<sub>3</sub>CはγFeから生成するはずである。しかし、本実験では10分から60分の間の反応時間内ではFe<sub>3</sub>Cは全く認められなかった。この理由は950°C以上の高温になると生成したFe<sub>3</sub>Cは極く短時間で分解してしまうためと考えられる。しかし、反応時間を5分と短くしてもFe<sub>3</sub>Cの生成が確認できないことから、950°C付近の温度では、例えば生成した還元鉄の活性度が低下する等、構造的にFe<sub>3</sub>Cが生成しにくい要因が出現した可能性もある。

Fe<sub>3</sub>Cの生成に及ぼす温度の影響についての一連の結果から、現象的には鉄-炭素系状態図上のA<sub>1</sub>点付近の750°Cが生成速度も速く、分解も遅く安定で有利であることが分かる。また、A<sub>1</sub>点付近の温度を基準として低温側、高温側にずれ

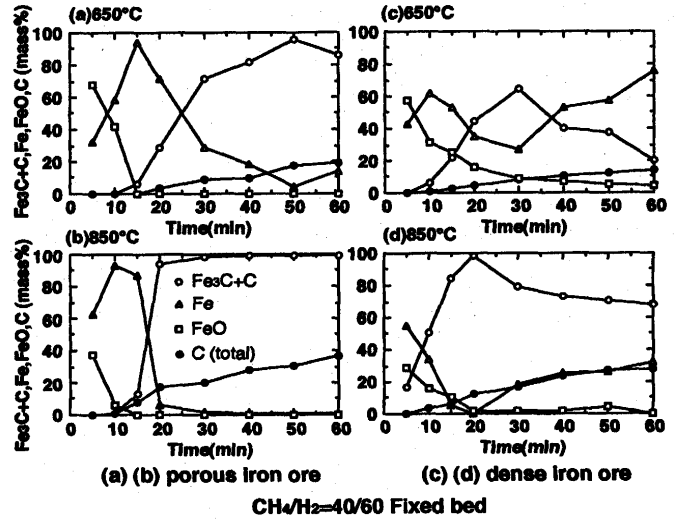


Fig. 4. Comparison of the Fe<sub>3</sub>C product at 650 and 850°C between porous iron ore and dense iron ore.

るほど分解が早い傾向が認められた。

CH<sub>4</sub>の熱分解による炭素の供給の熱力学的推進力から見れば温度が高い方がよいが、一方、還元鉄の活性度の点から言えば低温度の方が活性であり、CH<sub>4</sub>からのCをよく固溶すると考えられる。これらの要因のかねあいではA<sub>1</sub>点付近の温度が最適温度になったと考えられる。

3.3 試料の性状の影響

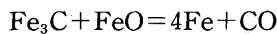
多孔質鉱石と緻密質鉱石を用いて、鉄鉱石の性状の影響について調査した。さらに、この調査から得られた結果を補完するために、多孔質Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレット、緻密なFeO試料、純鉄粉を用いた実験も行った。

Fig. 4 は多孔質鉱石と緻密質鉱石で650°Cと850°Cの時のFe<sub>3</sub>Cの生成量を比較した図である。多孔質鉱石は、低温側の650°Cでも15分後には還元が終了しているのに対し、緻密質鉱石は60分経過後も少量のFeOが残っており、被還元性は多孔質鉱石の方が優れている。

Fe<sub>3</sub>Cの生成時期は、多孔質鉱石では、650°Cも850°Cの場合も還元が終了した直後の15分後からFe<sub>3</sub>Cが生成し始める。一方、緻密質鉱石は、未還元のFeOが残った状態で、650°Cでは10分、850°Cでは5分間でFe<sub>3</sub>Cが生成し始めており、Fe<sub>3</sub>Cの生成開始時間は予想に反して、被還元性が悪い緻密質の鉱石が早い。

Fe<sub>3</sub>Cの生成量について比較すると650°Cでは、多孔質鉱石が反応時間50分で還元鉄の大部分がFe<sub>3</sub>Cに転換するのに対し、緻密質鉱石のFe<sub>3</sub>C量は、反応時間30分で約60%のピークに達した後、多孔質鉱石よりも急速にFe<sub>3</sub>Cの分解が始まり、反応時間60分では10%以下に減少している。850°Cの場合は、緻密質鉱石もFe<sub>3</sub>C量は反応時間20分で90%以上に達し、その後分解が始まる。分解速度は650°Cよりも緩やかであるが650°Cの場合と同様、緻密質鉱石の方が分解が早い傾

向を示す。このように緻密質鉱石の方が $\text{Fe}_3\text{C}$ の分解速度が速いのは、緻密質鉱石は被還元性が悪いので $\text{Fe}_3\text{C}$ が生成し始めても、未還元FeOが残っているために次式の反応



で $\text{Fe}_3\text{C}$ が消費される可能性がある。ただし、 $\text{Fe}_3\text{C}$ と $\text{FeO}$ が直接反応するわけではなく、それぞれのCとOの両方あるいは一方が拡散して全体として上記の反応が起こっているものと考えられる。Fig. 4 (c)の650°Cの場合がFig. 4 (d)の850°Cより分解が速いのは、温度が低い分未還元FeO量が多いため、 $\text{Fe}_3\text{C}$ の消費量も多いと考えられる。

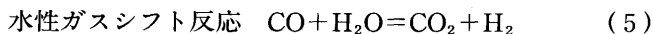
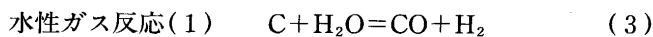
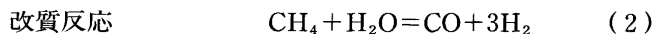
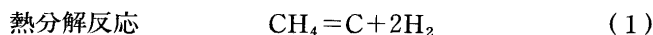
多孔質鉱石の850°Cでは、30分前後で還元鉄のほとんどが $\text{Fe}_3\text{C}$ に転換する。その後反応時間60分までは $\text{Fe}_3\text{C}$ の分解はほとんど起こらず、Cの析出はFeが $\text{Fe}_3\text{C}$ に転換した後も同じ傾向で増加が続いており、 $\text{Fe}_3\text{C}$ もFe同様に $\text{CH}_4$ 分解の触媒作用があることが分かる。

### 3・4 $\text{Fe}_3\text{C}$ の生成と分解過程の考察

$\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ 系ガスを使用した今回の実験条件では、 $\text{Fe}_3\text{C}$ は酸化鉄から直接生成するのではなく、還元で生成したFeと $\text{CH}_4$ の分解で生じたCとの反応で生成する。しかし試料に純鉄粉(60mesh)を使用した同様の実験(試料10g, 温度750°C,  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 40/60$ , 反応時間1hr)では析出炭素量はわずか30mg程度で $\text{CH}_4$ の分解は極僅かしか起こらず $\text{Fe}_3\text{C}$ は全く生成しなかった。このことは、本実験の温度範囲で $\text{CH}_4$ が分解するためには、比較的低温で生成され、しかも還元直後の活性度の高いFe表面が存在することが条件であることを示している。 $\text{CH}_4$ はこのような活性度の高いFe表面に活性化吸着をし熱解離し、解離直後のこれも活性度の高いCとFeとの反応で $\text{Fe}_3\text{C}$ が生成すると考えられる。

被還元性のよい多孔質鉱石や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ペレットが、緻密質試料に比べて $\text{Fe}_3\text{C}$ の生成時期が遅れる傾向がある。これは還元反応が生じている間は、還元生成ガスである $\text{H}_2\text{O}$ 濃度が高くなるため、いわゆるカーボンポテンシャルが低下する<sup>16)</sup>、あるいは $\text{H}_2\text{O}$ 濃度が一定量以上存在する間は、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子がFe表面を覆い $\text{CH}_4$ の活性化吸着を阻害する毒作用の効果、または $\text{CH}_4$ の分解で生成したCが、酸化鉄の還元で生成した $\text{H}_2\text{O}$ との水性ガス反応で消費され $\text{Fe}_3\text{C}$ が生成しにくくなったためと考えられる。

本研究の $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ 系では排ガス中には $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ の他に、未還元酸化鉄が存在する間は $\text{H}_2\text{O}$ の他に $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ が以下の反応で生じる可能性がある。



また、生成したCやCOによる還元反応も考えられ、実際

に生じている反応は非常に複雑であると考えられる。Fig. 5に緻密質鉱石を使用した実験温度650と850°Cのときの排ガス中の $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ 濃度の経時変化を示したが、この図から以下のことが分かる。

1) 反応開始と共に $\text{H}_2$ は還元消費され濃度は急激に低下し $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 比は逆転し、初期の酸化鉄の還元には $\text{CH}_4$ よりも $\text{H}_2$ の寄与が大きい。

2)  $\text{CO}_2$ は $\text{CO}$ に比べて比較的短時間で生成しなくなるが、 $\text{CO}$ は未還元酸化鉄が存在する間は生成する。その量は850°Cの場合が650°Cよりも最高時で5倍ほど多く、 $\text{CO}$ 濃度のピークは10分前後で $\text{CH}_4$ の分解時と対応している。

3)  $\text{CH}_4$ の分解量は終始高温の850°Cの方が多い。また、 $\text{CH}_4$ の分解量は反応開始後10分前後で最大となっているが、この時期生成し始めた還元鉄が触媒となって(1)式による $\text{CH}_4$ の分解反応が活発に起こっていると考えられる。

$\text{CO}$ 生成量に着目すると上式から $\text{CO}$ が生成する反応は(2)式、(3)式そして(6)式が考えられるが、 $\text{CO}$ 濃度のピークが $\text{CH}_4$ が活発に分解する時期と一致すること、そしてこの時期は比較的少量の $\text{H}_2\text{O}$ が還元で生成していることを考慮すると(2)式による $\text{CH}_4$ の改質反応、あるいは $\text{CH}_4$ の分解で生じたCと $\text{H}_2\text{O}$ と(3)式による水性ガス反応が進行していると思われる。一方、 $\text{CO}_2$ が生成する反応は(4)式と(5)式であるが、気体間の反応である(5)式の水性ガスシフト反応よりも(4)式の水性ガス反応が生じやすいと考えられるので、 $\text{CO}_2$ は主に $\text{CH}_4$ の熱分解で生じたCと $\text{H}_2\text{O}$ による(4)式の水性ガス反応で生じていると推定される。しかし、酸化鉄と $\text{CO}$ の反応で生成した $\text{CO}_2$ も含まれている可能性もあり、還元途中の $\text{H}_2\text{O}$ が生成する時期は上記のどの反応が主要な反応であるか判断するのは困難である。

還元で生じた $\text{H}_2\text{O}$ あるいは上記の反応で生じた $\text{CO}_2$ は鉄の

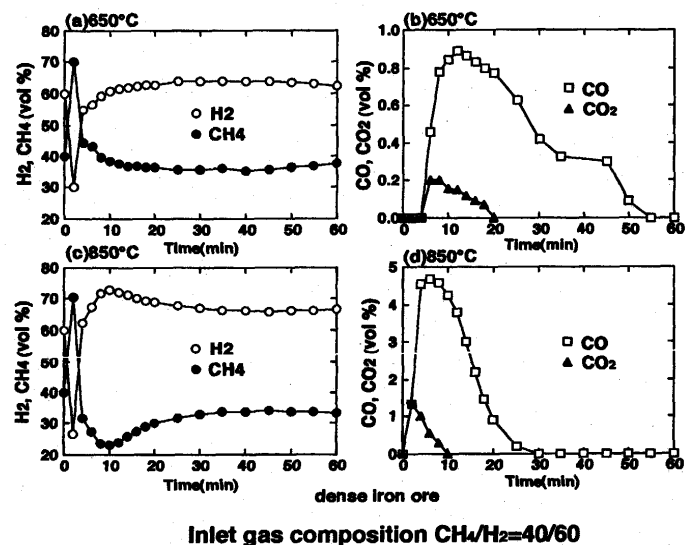


Fig. 5. Variation of gas composition in exit gas reacted at 650 and 850°C.

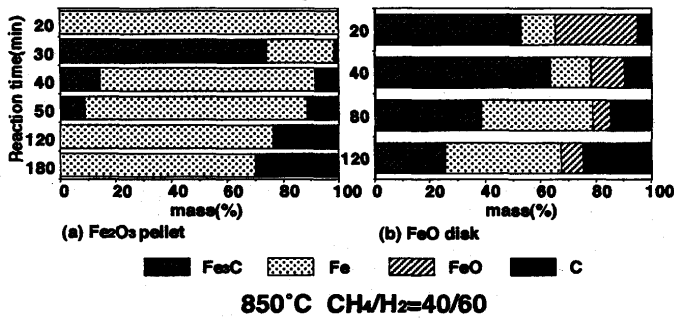


Fig. 6. Comparison of the Fe<sub>3</sub>C product between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet and FeO disk.

表面に吸着し浸炭反応を妨げると同時に、H<sub>2</sub>Oは解離したCとも反応し、浸炭を更に遅らせる原因となると考えられる。この機構は、後述の被還元性のよい多孔質ペレットを使用した場合、還元初期に比較的高濃度のH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>が生成しやすい条件となるため炭素の析出、Fe<sub>3</sub>Cの生成が他の試料よりも遅れるという実験結果とも一致する。

Fig. 6は多孔質Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレットと緻密質FeOディスクを用いて、還元性状とFe<sub>3</sub>Cの生成状況との関係と比較した図である。Fe<sub>3</sub>Cの生成時期は、鉱石の場合と同様に緻密なFeO試料の方が早い。ペレットは反応時間20分で完全に鉄まで還元される。この期間は還元が急速に進行している段階で、試料内部のH<sub>2</sub>O濃度が高いため、この時点での全C濃度はFeO試料と比べて痕跡程度でFe<sub>3</sub>Cも全く生成していない。しかし、還元終了後10分間の反応でC濃度は6.5%に増加し、約75%のFe<sub>3</sub>Cが生成する。このときFe<sub>3</sub>Cに含まれるC量は5.3%に相当し、残りの遊離の炭素量は1.2%に過ぎない。CH<sub>4</sub>の分解で生じたCの大部分は比較的短時間でFe<sub>3</sub>Cの生成に消費され、しかもその生成速度はかなり速いことを示している。FeO試料に比べてペレットのFe<sub>3</sub>Cの生成と分解速度が共に速いのは、試薬のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末で作成したペレットが多孔質で構成粒子が微細であるため、反応表面積が大きくなり拡散距離も短くなったためであろう。

Fig. 7に、多孔質鉱石を用いて650°Cで20分間実験したときの試料断面の顕微鏡写真を示す。鉱石中のFe<sub>3</sub>Cは円形でしかもほぼ一定の大きさであることから、Fe<sub>3</sub>Cは多くの核となる部分から同時多発的に生成し始めていることが分かる。この写真のようにFe<sub>3</sub>C核は、鉄鉱石粒子の内部の方に多く存在する例がよく見受けられたが、試料の外側のFe<sub>3</sub>Cはすでに分解したものと推測される。これはFe<sub>3</sub>CがCを析出して分解するとき比重の違いで体積の膨張を伴うため、周りをFeで囲まれている内部のFe<sub>3</sub>Cよりも、外側のFe<sub>3</sub>CがCを析出しやすい条件にありその分、分解しやすい<sup>17)</sup>ためであろう。

これまで見てきたように、Fe<sub>3</sub>Cは状態図上で比較的安定と考えられる温度とガス組成でも、反応中容易に分解することが分かった。そこで分解に及ぼすガス組成の影響を見



black: Fe<sub>3</sub>C white: Fe  
650°C 20min CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=40/60 Fixed bed

Fig. 7. Micrographs of cross section of porous iron ore reacted with CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>.

るために多孔質鉄鉱石を出発物質として温度675°C、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=40/60のガス組成比で40分間反応(90%前後の比較的高純度のFe<sub>3</sub>Cが生成する条件)後、引き続きCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>比を変えたり、あるいはArガス雰囲気中で同じ時間保持した後のFe<sub>3</sub>C量を調べた結果、分解量にはほとんど違いがなかった。

Fe<sub>3</sub>Cの分解速度は粒子の大きさ、温度、材料の性質など周りの状況で異なると思われるが<sup>3)</sup>、還元鉄中に生成したFe<sub>3</sub>Cの分解が比較的速いのは、Fe<sub>3</sub>C粒子が小さいことと、炭素が析出しやすい空間が多数確保されているためと考えられる。

#### 4. 結言

CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>系ガスを用いて鉄鉱石粒子からFe<sub>3</sub>Cを製造する際の最適条件について調査し以下の知見が得られた。

(1) 反応温度が650°Cから950°Cの間ではCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=40/60付近のガス組成比が最も効率がよい。

(2) 生成したFe<sub>3</sub>Cは反応温度が750°C前後で最も安定である。

(3) 反応中生成したFe<sub>3</sub>Cの分解は、反応温度と時間に関係し、分解をガス雰囲気調整で抑制することは困難である。

(4) 被還元性のよい鉱石が有利である。鉱石中の未還元FeOはFe<sub>3</sub>Cと反応し分解を促進する。

(5) 鉱石の還元中に生成するH<sub>2</sub>Oは炭素の析出を抑制しFe<sub>3</sub>Cの生成を遅らせる。

終わりに臨み、本研究の企画、実験条件の決定などにおいて多大な助言をいただいた新日本製鐵(株)プロセス技術研究所山口一良氏並びに実験に協力していただいた学生平山三十志君(現在、日新製鋼(株))と大学院生松永尚君(現在、三井ハイテック(株))に深甚の謝意を表します。

#### 文 献

1) F.A.Stephens, J.P.Hager and F.M.Stephens, Jr.: U.S.Patent

- 5,073, 194, December, (1991)
- 2) G.H.Geiger and F.A.Stephens: Ironmaking Conf. Proc., (1993), 333.
  - 3) 中川 大, 村山武昭, 小野陽一, 山口一良: 材料とプロセス, 5 (1992), 1178.
  - 4) 中川 大, 村山武昭, 小野陽一, 平山三十志, 山口一良: 材料とプロセス, 7 (1994), 85.
  - 5) 中川 大, 村山武昭, 小野陽一, 松永 尚, 山口一良: 材料とプロセス, 8 (1995), 109.
  - 6) 林 昭二, 村山和昭, 井口義章: 材料とプロセス, 8 (1995), 110.
  - 7) 田島 伸, 平野眞一: 粉体および粉末冶金, 38 (1971), 153.
  - 8) 宮川長二, 羽田紘一, 後藤公美, 宮原鉄洲: 日本金属学会誌, 53 (1989), 1168.
  - 9) 平野眞一, 田島 伸: 粉体および粉末冶金, 37 (1990), 421.
  - 10) 中川 大, 西原一浩, 小野陽一: 鉄と鋼, 74 (1988), 1554.
  - 11) D.R.Stull and H.Prophet: 熱力学データ表, JANAF Thermochemical Table 2nd ed., 堀越研究所, (1978)
  - 12) F.Gronvold and A.Sveen: J.Chem. Thermodyn., 6 (1974), 859.
  - 13) F.Gronvold and E.J.Samuelsen: J.Phys. Chem. Solids, 36 (1975), 249.
  - 14) J.F.Elliott and M.Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol.1, Addition Wesley, (1960)
  - 15) 鄭 元燮, 村山武昭, 小野陽一: 日本金属学会誌, 7 (1987), 659.
  - 16) 門間改三, 矢島悦次郎: 新制金属講座新版材料編鉄鋼III, 日本金属学会, (1967), 281.
  - 17) 大平吾郎, 谷村 熙: 新制金属講座新版材料編鉄鋼, 日本金属学会, (1963), 26.