

CO-CO₂雰囲気における固体鉄への浸炭速度

張 興和*・高橋 礼二郎*²・秋山 友宏*²・八木 順一郎*²

Carburization Rate into Solid Iron at CO-CO₂ Atmosphere

Xinghe ZHANG, Reijiro TAKAHASHI, Tomohiro AKIYAMA and Jun-ichiro YAGI

Synopsis : In order to construct a mathematical model of a moving bed type ironmaking process using iron scrap as the burden materials, the carburization rate from CO-CO₂ gas mixture into solid iron was studied experimentally and theoretically.

The mass change of an iron sample during carburization was measured by a thermo-balance over a temperature range of 973 to 1423K and CO concentration of 70 to 100%. In CO atmosphere, carburization rate increased significantly with temperature over 973K, however it decreased over 1273K. In CO-CO₂ atmosphere, carburization scarcely proceeded over 10% CO₂ concentration at 1273K.

The carburization rate equation was derived by considering CO dissociation and CO₂ formation as two elemental processes. Rate constants were obtained from experimental data. The rate equation obtained agreed well with experimental results.

Key words : ironmaking ; carburization ; iron scrap ; resources recycling ; energy saving.

1. 緒言

最近、鉄スクラップを原料とする各種移動層型製鉄プロセス^{1,2)}が注目されている。これらプロセスの特徴は、低還元ポテンシャルのガス組成のもと固体鉄中に浸炭が生じる条件下で、還元および溶解が行われている点にある。これはスクラップ原料が従来のキュポラ用原料である冷鉄より炭素含有量が極めて低いことに由来している。

固体鉄への浸炭現象は、原料スクラップの融点降下現象を引き起こすため、省エネルギーの観点から極めて重要な現象といえる。また、この融点の降下現象は炉内の流動、伝熱、反応などの諸現象に強く影響を与えることが予想されるにもかかわらず、反応速度論的観点からの研究は十分ではないため、数学的モデルを開発する上で大きな障害となっている。

固体鉄への浸炭機構についての研究はいままで多数報告されている³⁻⁷⁾。これらの研究では、浸炭反応は吸着中間体を経由して進行し、かつ吸着中間体の脱離を律速過程とする点では意見に一致が見られるが、中間体の種類および速度のCO分圧依存性について意見は一致していない。

葉ら^{7,8)}は厚さ(0.025-0.11mm)が異なる電解鉄箔を試料として、浸炭反応速度と温度およびガス相中のCO分圧の関係を研究した。これにより、初期の浸炭速度は試料の厚さに依存せず一定であり、CO分圧の低い場合には浸炭速度はCO分圧の自乗に比例し、高い場合にはCO分圧に比例するが、

中期以降では固体鉄内部における炭素の拡散の影響を受け表面反応律速から拡散律速に移行することを報告している。しかし、この研究では、CO₂からの影響は検討されておらず、用いられた試料も鉄箔のような薄いものに限られていることなどに問題がある。

一方、鉄鉱石の還元中の浸炭を調べるために、Dengら⁹⁾は海綿鉄(金属率:94.6mass%, C:0.13mass%), 焼結鉄、鉄鉱石などを、月橋ら¹⁰⁾は酸化鉄ペレット(試薬ヘマタイトを円柱状に成型し、空気中で1273K, 4時間焼成)を試料として、浸炭速度を測定した。鉄酸化物が多量に存在するとき浸炭は進みにくく、金属化率が高くなるにつれて浸炭速度が大きくなると述べているが、これらの知見は製鉄プロセスの数学的モデルに適用できるまでにはまとめられていない。

本研究で試料として従来用いられていた鉄箔の代わりに厚さ1.0mmの純鉄板を使用した。試料内部への炭素の拡散を1次元的に進行させるために、試料側面に浸炭防止用の耐熱接着剤を塗布した。浸炭反応ガスとして、CO₂による浸炭反応速度への影響を検討するためにCO-CO₂系ガスを使用した。反応温度は973-1423Kである。浸炭速度に関しては、鉄表面における浸炭反応と鉄内部における炭素の拡散を考慮し、浸炭過程の表面炭素濃度の変化を調べ、得られた表面炭素濃度と浸炭反応速度の関係を検討した。なお、還元溶解プロセスの数学的モデルに適用するために、浸炭速度に影響を与えるガス組成および反応温度を考慮して、浸炭反応速度を定式化した。

平成8年12月19日受付 平成9年3月7日受理 (Received on Dec. 19, 1996; Accepted on Mar. 7, 1997)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of iron sample.

Composition	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	O	N
mass%	.0011	<.0020	<.0002	<.0002	.0002	<.0002	.0430	<.0005

2. 実験方法

2・1 試料

試料として高純度の圧延鉄板を使用した。その化学成分をTable 1に示す。純度は99.95mass%であり、炭素含有量は0.0011mass%と低い。純鉄表面は特別に研磨せず、アセトン溶液中での超音波洗浄のみを行った。試料の形状は厚さ1mm、辺長各10mmの直方体である。試料内部への炭素の拡散が1次元になるように、側面を耐熱無機接着剤(アロンセラミックD)で被覆した。

2・2 装置

実験はFig. 1に示す赤外線加熱示差熱天秤(真空理工(株), TGD-7000型)を用いて行った。試料の予熱は酸化皮膜を除去するため、還元性ガスのAr+7% H_2 混合ガス雰囲気で行った。浸炭反応用のCO+CO₂混合ガスはCOとCO₂ガスをそれぞれ質量流量制御器を使用して所定濃度の混合ガスを作成して使用した。

熱電対の上端には、アルミナ製のセルを取り付け、試料を垂直に立てて反応ガスが試料両面を均等に流れるようにした。試料の重量変化はAD変換器を経てコンピュータに収録した。

2・3 実験条件

実験は次の手順で行った。(1)空気置換：試料装入後、Ar+7% H_2 ガスを3.6ks流して空気置換を行った。(2)試料予熱と酸化膜除去：Ar+7vol% H_2 流通下で、3.6ksかけて所定の浸炭反応温度までゆっくり昇温させた後、その温度に1.8ks保持した。(3)浸炭反応：一定温度の条件下で、CO+CO₂ガスに切り替え、3.6ksかけて浸炭反応を行った。(4)冷却：反応終了後、Ar+7vol% H_2 に切り替えると同時に、約6 K/sの冷却速度で冷却した。

1273KのCO雰囲気中で行った浸炭実験において、反応ガス流量が3.3ml/s以上では浸炭速度は変化しなかったため、本実験の反応ガス流量は5.0ml/s一定とした。ガス切り替えの重量変化に及ぼす影響を避けるため、Ar+7vol% H_2 の流量は反応ガスの質量流量と同一にした。

実験ガス組成と反応温度はFig. 2のFe-C-O系平衡状態図に示している。反応温度は973-1423K、ガス組成は100-70%COの範囲であった。

2・4 浸炭量の定義

試料表面への炭素析出がない場合は、鉄中への浸炭量は試料の重量変化に等しい。鉄表面への炭素析出は鉄中への浸炭が飽和濃度に近くなってから起こることが報告³⁾されている。本実験ではいずれの条件下でも、鉄表面への炭素

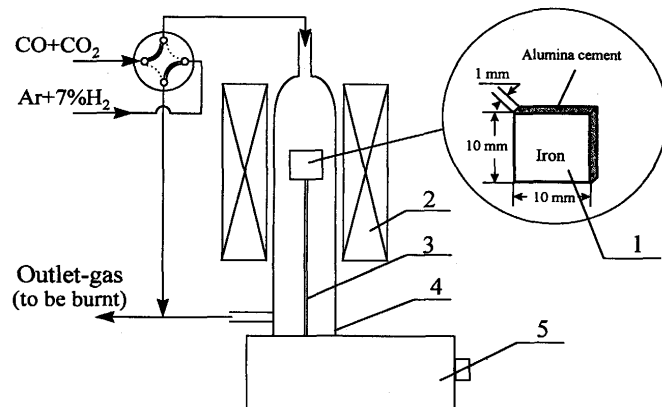


Fig. 1. Schematic illustration of thermo-balance. 1. Sample; 2. Infrared heater; 3. Thermocouple; 4. Quartz tube; 5. Balance

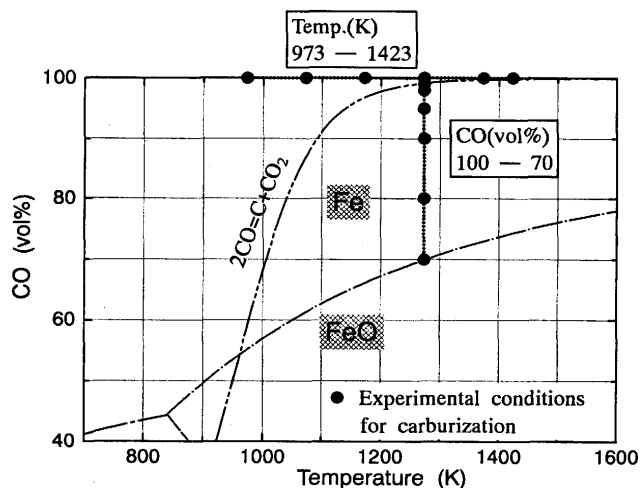


Fig. 2. Experimental conditions in Fe-C-O equilibrium diagram.

析出現象は観察されなかった。1273KのCO雰囲気中で0.1ks, 0.2ks, 0.5ks, 1ks, 2ks, 3.6ks浸炭させた試料内の炭素濃度分布をEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により測定した。得られた炭素濃度分布の積分から求めた浸炭量は、高速示差熱天秤によって測定された重量変化とよく一致した。このことは鉄表面への炭素析出が生じていないことを示すものである。

浸炭量は単位浸炭表面積における浸炭による試料の重量増加で定義した。

3. 実験結果

3・1 浸炭量と温度の関係

Fig. 3はCO雰囲気中で浸炭速度に及ぼす温度の影響を

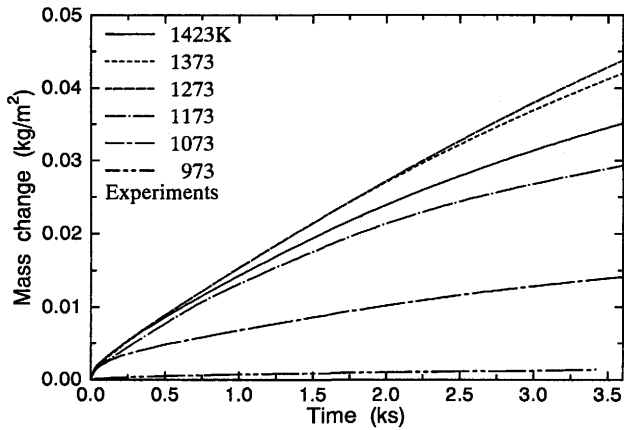


Fig. 3. Carburization curves at different temperatures in CO atmosphere.

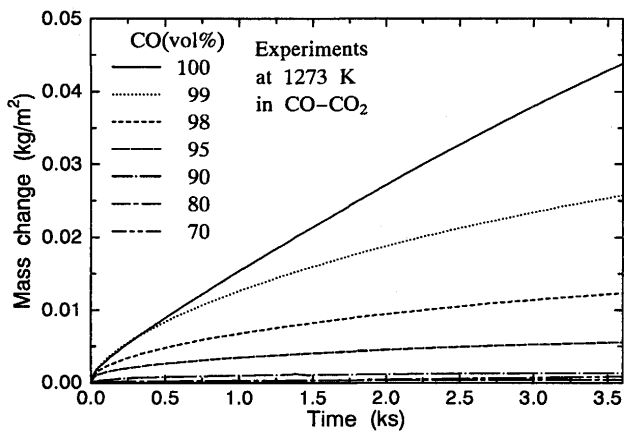


Fig. 4. Carburization curves at 1273K in different gas atmospheres.

示す。973Kでは浸炭反応はほとんど進まなかった。それ以上の温度では浸炭速度は温度の上昇と共に大きくなり、1273Kで最大速度となった。しかし、それ以上の温度では逆に低下してくる結果となっている。

3・2 浸炭量と組成の関係

温度1273Kで、CO-CO₂混合ガス中で浸炭反応させた場合の重量変化をFig. 4に示す。CO₂濃度の浸炭速度に及ぼす影響は大きく、少量のCO₂を添加しても浸炭速度は大きく低下した。CO濃度が90vol%以下ではほとんど浸炭しなかった。

4. 浸炭速度

4・1 浸炭機構

COガス中から鉄への浸炭機構はFig. 5に示すように2つの過程に分けて考えることができる。

第1の過程は表面浸炭反応である。この過程の第1段階は式(1)のCOガスの解離による鉄表面への酸素(O)の吸着と炭素(C)の溶解であり、第2段階は式(2)の吸着酸素とCOガスとの反応によるCO₂の生成である。

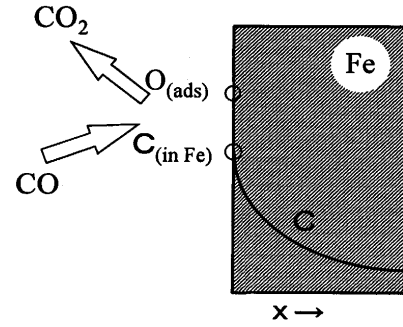
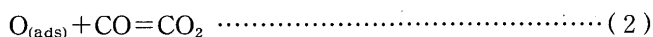
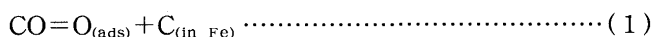
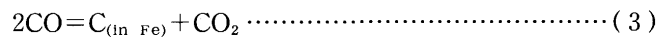
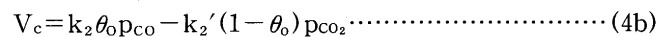
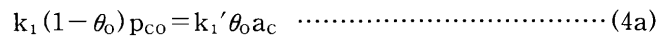


Fig. 5. Mechanism of carburization.

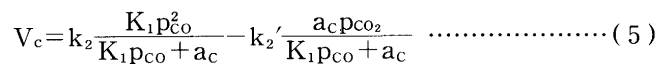
浸炭反応の素反応の式(1)と式(2)より、見かけ反応は式(3)となる。



式(1)の素反応は式(2)より速く、1273Kでは約5倍になると報告されている。ここで、式(1)が平衡し、式(2)が律速すると仮定すれば、反応速度式はそれぞれ以下のように表せる。



式(4a)に $K_1 = k_1/k_1'$ を代入し、得られた θ_0 を式(4b)に代入すれば、浸炭反応速度式は次になる。



この反応は鉄の表面においてのみ行われるので、式中の炭素活量 a_c は表面上での炭素活量である。

第2の過程は鉄中の炭素の拡散である。浸炭反応によって鉄表面へ溶解された炭素は内部へ向かって拡散していく。第1と第2の過程は直列過程であるため、表面炭素活量は表面浸炭反応と内部炭素拡散の影響を受ける。

4・2 炭素拡散係数と表面炭素濃度

鉄中の炭素の拡散速度はFickの拡散法則により式(6)で表せる。この式より炭素拡散係数(D)および炭素濃度分布($\frac{\partial C}{\partial x}$)が既知であれば、炭素の拡散速度を求めることができる。

$$V_d = -\frac{\rho}{100} D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{..... (6)}$$

ここで、

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{..... (7)}$$

一方、浸炭反応中の任意時刻の炭素濃度分布は式(8)により求めることができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{..... (8)}$$

境界条件と初期条件は式(9)となる。

$$\left. \begin{aligned} t=0, C=C_0=0 \\ x=0, -\frac{\rho}{100}D\frac{\partial C}{\partial x}=V_c \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

従来報告された炭素拡散係数は¹⁴Cトレーサ、脱炭反応などの測定法により異なっている。本研究では、1073-1423KのCO雰囲気中で浸炭させた試料内部の炭素濃度分布ををEPMAで測定した。測定された表面炭素濃度 C_s^0 および熱天秤で測定された浸炭量の経時変化を入力し、拡散係数Dの値を仮定して、拡散速度式(6)により表面炭素濃度 C_s が実測

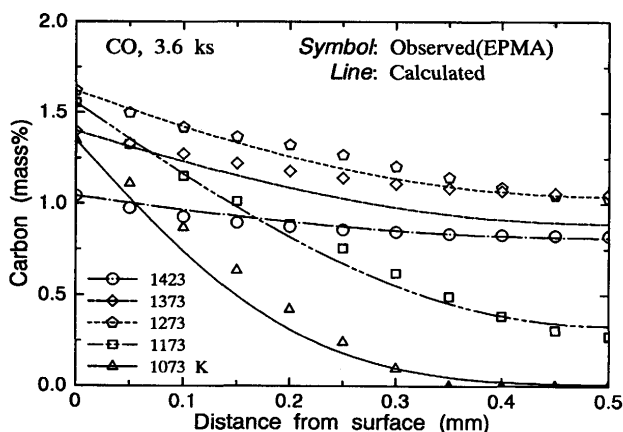


Fig. 6. Distributions of carbon concentration in iron samples after 3.6ks carburization at different temperatures.

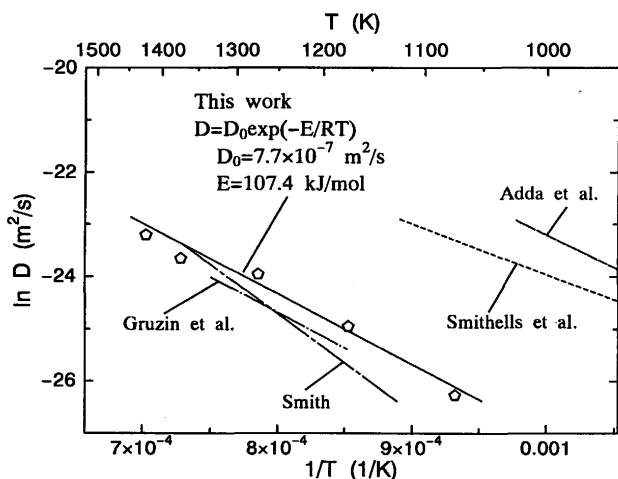


Fig. 7. Temperature dependence of diffusion coefficient of carbon in iron.

値に合うまで繰り返し計算を行った。以上の手順で各温度下での拡散係数および表面炭素濃度の経時変化を決定した。

得られた炭素拡散係数Dを使って、式(8)で計算した炭素濃度分布とEPMAによって測定された炭素濃度分布との比較をFig. 6に示す。両者はほぼ一致している。

各温度で得られた拡散係数DはFig. 7のようにまとめられ、その温度依存性は式(10)で表せる。

$$D=7.7 \times 10^{-7} \exp(-107.4/RT) \dots\dots\dots (10)$$

本研究で得られた頻度因子および活性化エネルギーは、従来報告されたものと比較してFig. 7とTable 2に示すが、両方ともにGruzinのデータ¹³⁾に近かった。

4.3 反応速度定数

CO雰囲気の場合、浸炭反応速度式(5)は次のように変換できる。従って、浸炭速度の逆数は表面炭素活量と比例する。

$$\frac{1}{V_c} = \frac{1}{k_2 K_1 p_{CO}^2} a_c + \frac{1}{k_2 p_{CO}} \dots\dots\dots (11)$$

ここで表面炭素活量 a_c は求めた表面炭素濃度からEllis¹⁵⁾がまとめた式(12)に基づいて算出した。

$$a_c = \frac{1.07C}{100 - 19.5C} \exp(4798.6/T) \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 8に1173-1423KのCO雰囲気における浸炭速度の逆数と表面炭素活量の関係を示す。各温度の測定値は直線関係にあり、式(11)が成立することを示している。最小二乗法で決めた直線の勾配と切片から式(11)中の k_2 と K_1 を求めた。

k_2 と K_1 の温度依存性はFig. 9に示す。温度の上昇につれて、反応速度定数の k_2 は増加するが、平衡定数の K_1 は低下した。 k_2 および K_1 と温度の関係は次の式で表せる。逆反応速度定数 k_2' については後述する。

$$k_2 = 1.61 \times 10^{-8} \exp(-42.1 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots (13)$$

$$K_1 = 5.34 \times 10^{-13} \exp(168.8 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots (14)$$

CO-CO₂雰囲気の場合、浸炭反応速度式(5)を変形すれば式(15)となり、左辺は表面炭素活量に比例する。

$$\frac{K_1 p_{CO} + a_c V_c}{p_{CO_2}} = \frac{k_2 K_1 p_{CO}^2}{p_{CO_2}} - k_2' a_c \dots\dots\dots (15)$$

Table 2. Comparison of diffusion coefficients of carbon in iron.

D ₀ (m ² /s)	E (kJ/mol)	Condition	Reference
6.2 × 10 ⁻⁷	80.4	623-1123K, Fe(α)	Smithells et al. ¹¹⁾
2.0 × 10 ⁻⁵	103.0	773-1023K, Fe(α)	Adda et al. ¹²⁾
1.0 × 10 ⁻⁶	113.0	1173-1333K, Fe(γ)	Gruzin et al. ¹³⁾
6.6 × 10 ⁻⁵	156.8	1123-1373K, Fe(γ)	Smith ¹⁴⁾
7.7 × 10 ⁻⁷	107.4	1073-1423K	This work

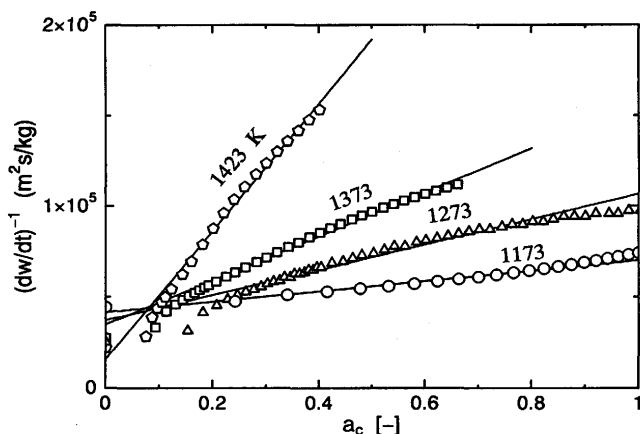


Fig. 8. Relation between reciprocal of carburization rate and carbon activity at iron surface.

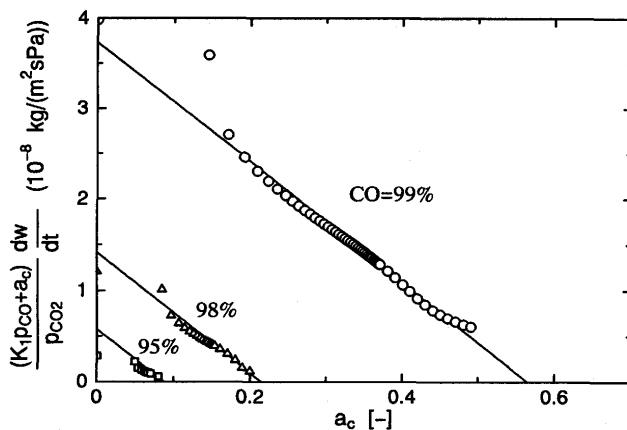


Fig. 10. Relation between carburization rate in CO-CO₂ gas mixture and carbon activity at iron surface.

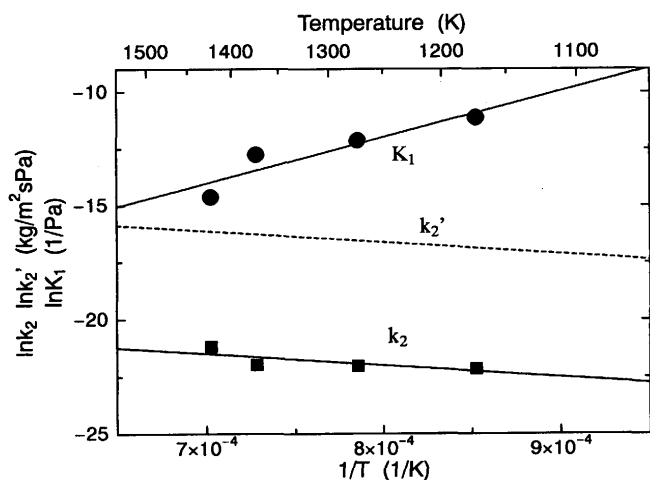


Fig. 9. Temperature dependencies of the reaction rate constants (k_2 , k_2') and equilibrium constant (K_1).

CO-CO₂雰囲気中で得られた測定値をこの式に適用して整理してFig.10に示す。異なるCO濃度のデータは直線関係を示し、しかも平行になっているので、式(5)の関係が成立する。これらの直線の勾配の平均値を k_2' とした。その値は $6.61 \times 10^{-8} \text{Pa}^{-1}$ であった。

式(3)の平衡定数は式(16)で計算できる¹⁶⁾。

$$-\log K_3 = 3.2673 - \frac{8820.690}{T} - 0.0012087T + 0.153734 \times 10^{-6} T^2 + 2.295483 \log T \quad \dots\dots\dots (16)$$

K_1 と K_3 を用いて素反応の式(2)の平衡定数 K_2 の温度依存性を求めることができる。反応式(2)の平衡定数 K_2 と正反応定数 k_2 を用いて得られた反応式(2)の逆反応の活性化エネルギーの値は41.6kJ/molとなった。この式に1273Kでの測定値($k_2' = 6.61 \times 10^{-8} \text{Pa}^{-1}$)を代入して得られた頻度因子は $3.31 \times 10^{-6} \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であった。結果として逆反応の速度定数 k_2' の温度依存性は式(17)で表せる。式(17)はFig. 9に示しているが k_2' は活性化エネルギーが、 k_2 とはほぼ同じであるものの頻度因子は大きかった。

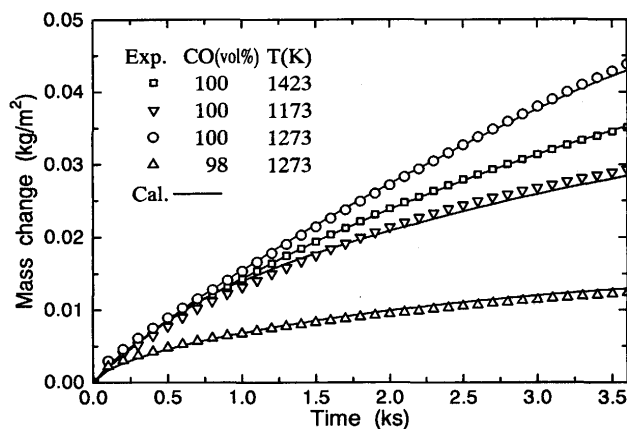


Fig. 11. Comparison between calculated and measured mass changes with time.

$$k_2' = 3.31 \times 10^{-6} \exp(-41.6 \times 10^3 / RT) \quad \dots\dots\dots (17)$$

4.4 浸炭量の計算値と実測値との比較

Fig.11は一例として温度1173K, 1273Kおよび1423K, CO-CO₂混合ガス中CO濃度100および98vol%の条件下における浸炭速度の実測値と得られた速度定数に基づく計算値との比較を示す。いずれの温度、ガス組成でも計算値は実測値によく一致している。

5. 考察

Fig. 3に示したように、反応温度の上昇につれて、浸炭速度は上昇し、1273Kでは最大値となり、それ以上の温度では低下した。1273K付近で浸炭速度が最大となる理由について考察する。

浸炭反応式(1)の平衡定数 K_1 、浸炭反応式(2)の反応速度定数 k_2 の温度依存性、および表面炭素活量が0.2, 0.5, 1.0の場合の浸炭速度の温度依存性をFig.12に示す。温度の上昇につれて k_2 は増加するが K_1 は減少する。つまり、温度が高いほど浸炭反応式(2)の正反応が促進するものの、浸

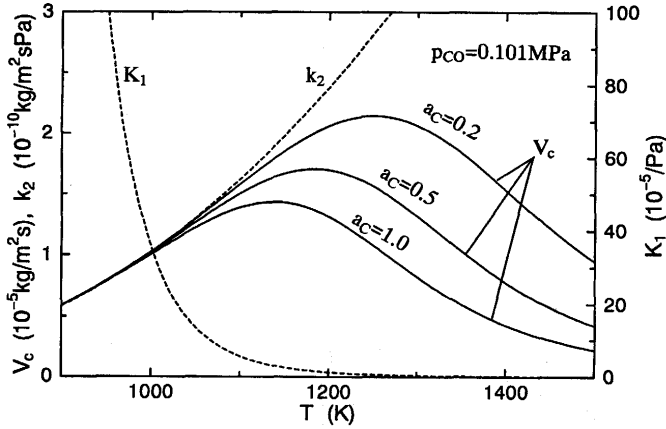


Fig. 12. Temperature dependencies of rate constant (k_2), equilibrium constant (K_1) and carburization rate (V_c) as a function of carbon activity (a_c).

炭反応式(1)の平衡は逆方向に進み、吸着酸素量が低下する。結果として、ある温度で最大浸炭速度が現れる。一方、表面炭素活性についてみると、表面炭素活性の増加につれて、浸炭速度は減少し、最大浸炭速度の温度も低温の方にずれている。また、1100K以下では、表面炭素活性の浸炭速度におよぼす影響は小さくなっている。これは1100K以下では浸炭反応式(1)の平衡定数が急激に増加し、鉄表面における吸着酸素の被覆率が1に近づいているからである。

6. 結言

厚さ1.0mmの純鉄板を用いて、温度973-1423K, CO-CO₂混合ガス(CO₂濃度: 0-30vol%)の条件下で浸炭実験を行い、浸炭反応機構および浸炭速度について検討し、以下の結論が得られた。

(1) 温度の上昇につれて浸炭速度は増加し、1300K付近で最大となり、さらに温度を上げると浸炭速度は減少した。973K以下ではCO雰囲気中でもほとんど浸炭しなかった。雰囲気中のCO₂の濃度の増加につれて浸炭速度は急激に低下した。1273KでCO₂が30vol%以上のCO-CO₂混合ガスではほとんど浸炭しなかった。

(2) 表面浸炭反応はCOガスの解離吸着および吸着酸素のCOガスとの反応の2つの素反応からなっている。前者が平衡、後者が律速である仮定して求めた速度式により、浸炭速度をよく説明できた。浸炭反応速度は次式で表すことができる。

$$V_c = k_2 \frac{K_1 p_{CO}^2}{K_1 p_{CO} + a_c} - k_2' \frac{a_c p_{CO_2}}{K_1 p_{CO} + a_c}$$

(3) 浸炭量の経時変化の実測値に基づいて、表面浸炭反応速度定数 k_2 および k_2' 、素反応の反応式(1)の平衡定数 K_1 および鉄中の炭素拡散係数 D を決定した。

(4) 1300K付近で最大浸炭速度となる理由を反応機構ならびに反応速度式の検討により明らかにした。

記号

- a_c : 鉄表面における炭素活性(-)
 - C : 鉄中の炭素濃度 (mass%)
 - C_s : 表面炭素濃度 (mass%)
 - C_s^0 : 表面炭素濃度の測定値 (mass%)
 - D : 固体鉄中における炭素拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 - D_0 : 炭素拡散係数の頻度因子 ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 - E : 活性化エネルギー ($J \cdot mol^{-1}$)
 - K_i : 反応式(i)の平衡定数 ($=k_i/k_i'$)
 - k_1 : 反応式(1)の正反応速度定数 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)
 - k_1' : 反応式(1)の逆反応速度定数 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
 - k_2 : 反応式(2)の正反応速度定数 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)
 - k_2' : 反応式(2)の逆反応速度定数 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)
 - p : 分圧 (Pa)
 - R : 気体定数 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
 - T : 温度 (K)
 - t : 時間 (s)
 - V_c : 浸炭反応速度 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
 - V_d : 固体鉄中における炭素拡散速度 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
 - x : 浸炭表面からの距離 (m)
 - θ_0 : 鉄表面における酸素(O)の被覆率(-)
 - ρ : 鉄の密度 ($kg \cdot m^{-3}$)
- 添字
 CO : COガス
 CO₂ : CO₂ガス
 i : 式(i)の反応 ($i = 1 - 3$)

文 献

- 1) 亀井康夫, 宮崎富夫, 山岡秀行: 鉄と鋼, **79** (1993), 139.
- 2) 埜上 洋, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 金属, **66** (1996), 109.
- 3) R.J.Fruehan: Met.Trans., **4** (1973), 2123.
- 4) S.R.Shatynski and H.J.Grabke: Arch.Eisenhuetten., **49** (1978), 129.
- 5) J.H.Kaspersma and R.H.Shay: Met.Trans.B, **12B** (1981), 77.
- 6) J.H.Kaspersma and R.H.Shay: Met.Trans.B, **13B** (1982), 267.
- 7) 葉 雲, 沼田博雄, 春山志郎: 日本金属学会誌, **49** (1985), 529.
- 8) 葉 雲, 沼田博雄, 春山志郎: 日本金属学会誌, **51** (1987), 624.
- 9) S.Deng, C.Che and L.Yan: Iron and Steel, **28** (1993)12, 12.
- 10) 月橋文孝, 相馬胤和: 鉄と鋼, **67** (1981), S740.
- 11) Metals Reference Book, 5th ed., ed. by C.J.Smithells *et al.*, Butterworths, (1976).
- 12) Y.Adda *et al.*: La Diffusion dans les Solides, Tome II, Press Univ.France, (1966).
- 13) P.L.Gruzin *et al.*: Dokl.Akad.Nauk USSR, **100** (1958), 1069.
- 14) R.P.Smith: Trans., AIME, **230** (1964), 407.
- 15) T.Ellis, I.M.Davidson and C.Bodsworth: J.Iron & Steel Inst., (1963) July, 582.
- 16) 第3版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1980), 601.