

還元鉄のCO-CO₂混合ガスによる炭化速度

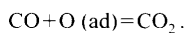
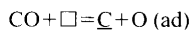
澤井 敏*・井口 義章*²・林 昭二*²

Carbidization Rate of Reduced Iron with CO-CO₂ Gas Mixture

Satoshi SAWAI, Yoshiaki IGUCHI and Shoji HAYASHI

Synopsis : The carbidization rate of iron ore was thermo-gravimetrically measured and analyzed with CO-CO₂ gas mixtures from 873K to 1073K, after it was completely reduced with H₂ gas containing sulfur low enough not to form sulfide. The fractional carbidization is defined as the mass gain relative to the mass of carbon required converting whole of iron to cementite, θ -Fe₃C. The reaction was composed of three stages: (1) Carbon was supersaturated in α -iron. (2) The fractional carbidization increased linearly after the nucleation of cementite, until it was saturated. The sulfur, which was adsorbed on the pore surface in iron ore, stabilized cementite and prevented free carbon from deposition. (3) However, at 873K and 1073K, free carbon deposited and mass gain was accelerated at a certain fractional carbidization. This phenomenon is a kind of percarbization of cementite without formation of percarbide, χ -Fe₅C₂. Carbide was decomposed into free carbon and metal and then iron ore was broken to powder, that is so-called 'metal dusting'.

The authors considered that the slope of straight line portion during the growth of carbide is the carbidization rate from 873K to 1023K, which contained no error of mass changes due to reduction and carbon deposition. The carbidization rate was formulated as a function of relative partial pressure of CO and CO₂, p_{CO}, p_{CO_2} , [—] and temperature, which is controlled by the following elementary reactions,



Key word : iron carbide; CO; CO₂; two-step method; carburization; carbidization; metal dusting; kinetics; percarbization; thermogravimetry; adsorbed sulfur.

1. 緒言

工業プロセスにおいてプロセス最適化と生産規模、採算性などの評価に、また、日々変化する原料の性状と供給、製品の需要に応じたコストと生産率、品質の管理にプロセスシミュレーションが欠かせない。炭化鉄の製造プロセスを実機化するためには、簡単で精度のよい炭化鉄の生成反応速度式が必要である。

鋼の表面処理として浸炭、焼入れは広く行われ、 γ -Feのガス浸炭の研究¹⁻⁶⁾は多いが、1000K以下の α -Fe安定領域では炭素の拡散や平衡論に関する研究^{7,8)}がほとんどである。還元装置や石油プラントなど、高温の高い炭素ポテンシャルの環境で、遊離炭素が析出して鋼材が粉化、侵食される、いわゆる、メタルダスティングが起こることはよく知られている^{9,10)}。そのため、遊離炭素の析出速度や形態と成長のメカニズムに関する研究¹¹⁻¹³⁾や、炭素析出下での浸炭速度の研究^{14,15)}は多い。

最近、ConejoとMartins¹⁶⁾らによって、823~923KでCO-H₂混合ガスとヘマタイトからの炭化鉄生成の速度論

的研究が行われた。還元完了後から炭化率約0.7で屈曲するまで炭化曲線は直線的で、この部分の傾きを炭化速度として解析している。中川ら¹⁷⁾はCH₄-H₂混合ガスで還元炭化実験を行い、生成物相の時間変化を示しているが、750°Cで遊離炭素が少なく、炭化鉄生成も速いと報告している。これらの研究¹⁶⁻¹⁹⁾で還元は炭化と同一工程で、さらに、遊離炭素の析出に対する考察が不十分で、ともに炭化挙動に少なからず影響を与えている。

筆者ら^{18,19)}は還元鉄表面の吸着硫黄が炭化鉄の分解を抑え、遊離炭素の析出を防止できることを示した。さらに、反応を金属鉄までの還元と炭化の2段に分け、炭化中に硫黄をほとんど供給しなくても還元中に吸着させた硫黄が遊離炭素の析出を抑え、COガスまたはH₂-CO混合ガスによって炭化鉄を安定に生成できることを示した²⁰⁾。そこで、還元が完了し、硫黄が吸着した鉄鉱石を炭化すれば、還元や遊離炭素の析出による質量変化の影響がない炭化速度を重量法によって測定できると考え、実験を行った。本報では最も簡単な系であるCO-CO₂混合ガスによる炭化鉄生成速度を解析し、温度やガス組成などが炭化反応や遊離炭素

平成10年8月3日受付 平成10年9月16日受理 (Received on Aug. 3, 1998; Accepted on Sep. 16, 1998)

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

* 2 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology)

Table 1. Chemical compositions [mass%] and apparent density of packed iron ore.

| Chemical composition [mass%] | | | | | | Apparent density | |
|------------------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|----------------------|---------------------------|
| T.Fe | FeO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | S | CW | [kg/m ³] | [kmol-Fe/m ³] |
| 68.08 | 0.44 | 0.56 | 0.80 | 0.003 | 1.43 | 2270 | 27.7 |

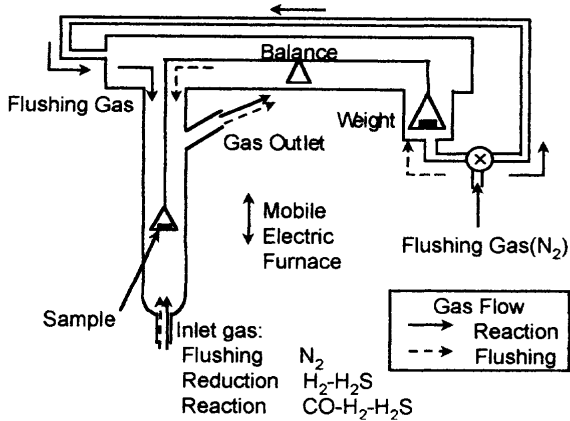


Fig. 1. Thermobalance.

の析出に及ぼす影響について考察する。

2. 実験方法

2.1 熱天秤による炭化速度の測定

鉄鉱石はポット実験²⁰⁾と同じ粒径0.15~0.21 mmの同じ赤鉄鉱石を用いた。その化学組成とかさ密度をTable 1に示す。かさ密度はメスシリンダーに鉄鉱石を静かに装入し体積と質量を2回計って求めた平均をとった。使用した熱天秤の概略をFig. 1に示す。所定量の鉄鉱石を直径13 mmの石英ファイバーフィルター上に分散させ、内径20 mmの反応管内につらし、熱天秤で質量変化を測定した。試料量を10~200 mgの間で変えると、973Kでは炭化速度が変化したので主に20 mgと50 mgでの速度を解析した。他の温度では速度が変わらなかったため試料量を50 mgとした。N₂ガスで昇温後、873, 973, 1023, 1073Kの常圧でH₂-H₂Sガス8.3×10⁻⁶ m³/sにより完了するまで還元した。Fig. 2に示すFe/FeSと平衡するガス中の硫黄濃度²¹⁾を基準とする硫黄活量 $a_s=0.1, 0.5$ に相当する量のH₂Sを還元ガスに混合した。還元時間はそれぞれ、5.4, 10.8, 11, 12.6 ksとした。H₂の影響¹⁴⁾を避けるため、反応管内をN₂で置換後、同温度でCO-CO₂混合ガスにより炭化し、N₂ガス中で急冷した。炭化ガス流量を変えたとき1.6×10⁻⁵ m³/s以上で炭化速度が増加しなくなったので、2.5×10⁻⁵ m³/sを採用した。炭化率 f_θ [-]は試料中の鉄がすべてセメントイト θ -Fe₃Cに変化したときの炭素量を基準として、炭化時の質量増加がすべて結合炭素(固溶炭素、炭化鉄 θ -Fe₃C(θ 相)、 χ -Fe₅C₂(χ 相)中の炭素)であると仮定して算出した。炭化後の試料はX線回折により生成相を確認し、X線回折ピークから内部比較法²⁰⁾で炭化率 f_θ^x [-]を求めた。

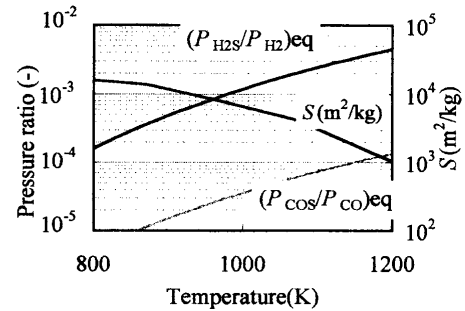


Fig. 2. Pressure ratio, $(p_{H_2S}+p_{CO_2})/(p_{H_2}+p_{CO})$ of sulfur bearing H₂-CO gas mixture at the Fe/FeS equilibrium²¹⁾ and pore surface area of iron reduced from hematite ore in H₂ gas²⁹⁾.

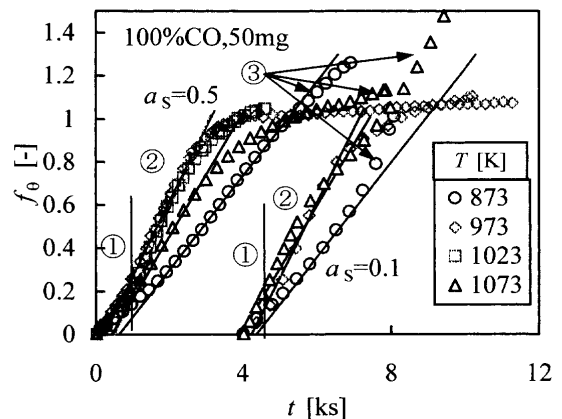


Fig. 3. Effect of sulfur activity, a_s [-] and temperature, T [K] on the carbidization curve in CO gas. The circled numbers denote the three period: ① carburization and nucleation period, ② carburization period, and ③ "percarbidization" period, i.e. the deposition of free carbon.

2.2 組織観察

炭化速度の解析のため、炭化率0.5で中断した試料をエポキシ樹脂に埋込み、断面を光学顕微鏡で観察した。光学顕微鏡下で暗灰色の酸化鉄は容易に区別がつくが、銀灰色の炭化鉄と金属鉄は区別できない。そこで、ピクリン酸ナトリウムのアルカリ溶液で炭化鉄を明褐色に染色エッチングした²²⁾。370Kで煮沸するとアルカリにより金属鉄が青黒く酸化され、また、樹脂が歪んで観察できなかった。そこで、320Kで200 sほどエッチングした²³⁾。金属鉄は腐食されないため、還元鉄の組織が保存されているとして、エッチング後の写真のみ示した。

3. 実験結果

3.1 COガスによる炭化反応に及ぼす温度と硫黄活量の影響

各温度、各硫黄活量におけるCOガスによる炭化の推移をFig. 3に示す。炭化反応は概ね3段階で進行することが分かった。まず①は金属鉄の浸炭段階と考えられ、炭化率は急に立ち上がった後、すぐに炭素が過飽和となって速度

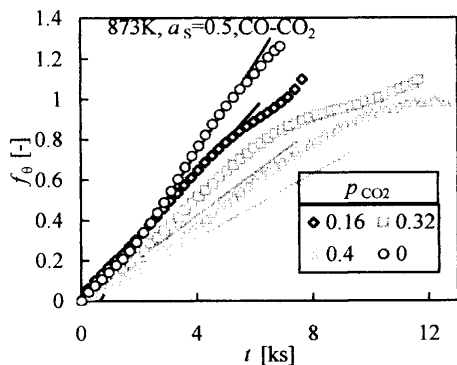


Fig. 4. Carbidization rate of reduced iron ore, in CO-CO₂ gas mixture and $a_s=0.5$ at 873K.

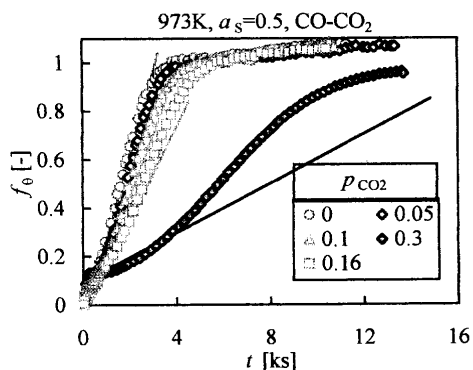


Fig. 5. Carbidization rate of reduced iron ore, in CO-CO₂ gas mixture and $a_s=0.5$ at 973K.

が緩やかになる。金属鉄中の炭素が炭化鉄として核生成と成長を始めると、再び加速してほぼ一定速度で炭化が進行した後、急に遅くなって炭化率が1に漸近した。この直線部分はまさに θ 相成長段階すなわち、炭化段階②と考えられ、直線の傾きを炭化速度 R [s^{-1}]として解析した。炭化は中間の973, 1023Kが最も速く、最も高い1073Kではわずかに遅くなった。後述の反応速度式から求めた炭化速度をFig. 3に直線で示すが、還元時の硫黄ポテンシャルの影響は小さく、同じ温度では $a_s=0.1$ と0.5の間で、ほぼ同じ傾きとなった。

873, 1073Kでは炭化段階の終了後、質量増加が加速する現象を認めた。CO-CO₂系の炭化実験では、 χ 相などの過炭化鉄のX線回折ピークは認められず、 θ 相しか確認できなかった。けれども、H₂-CO系の炭化実験²⁰⁾と同様、この試料質量の加速的増加を伴う現象は θ 相の過剰炭化反応による炭素析出¹⁰⁾と考えられ、この段階を過炭化段階③と呼ぶ。

3・2 CO-CO₂混合ガスによる炭化速度

Fig. 4, 5に $a_s=0.5$ での873, 973Kの炭化曲線をそれぞれ示す。炭化反応は浸炭(1)と、炭化鉄の析出反応(2)で構成される。

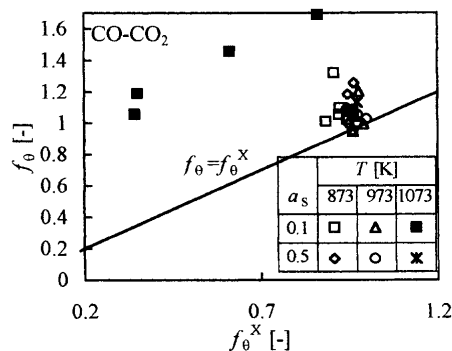
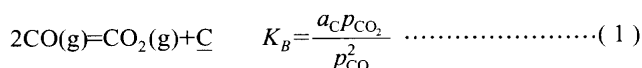
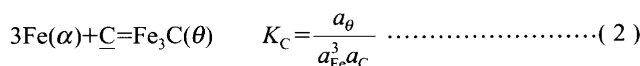


Fig. 6. Comparison between the fractional carbidization obtained gravimetrically, f_θ [-] and that analyzed by X-ray diffraction²⁰⁾, f_θ^X [-].



ただし、 p_j [-] は j 成分の標準大気圧 $P^\circ (=101325Pa)$ を基準とする相対分圧で、本実験のような常圧では気圧で表した分圧と値は等しい。反応(1)は低温ほど右向きに進みやすい^{8,21)}のでより少ないCO₂濃度で遅くなった。また、同じ駆動力 $F = p_{CO}^2 - (a_C^{eq}/K_B)p_{CO_2}$ [-]で比べると、COの場合と同様に中間のA₃変態点にちかい973, 1023Kが最も速く、炭化鉄が安定で過炭化段階が認められず、4ks以上炭化を継続しても遊離炭素の析出は少なかった。最も高い1073Kではわずかに遅くなった。また、873~1023Kでは平衡に近いCO₂濃度^{8,21)}でも炭化鉄が生成し、遊離炭素の析出は少なかった。A₃変態点付近の現象は、極大になるメカニズムが異なっているものの、中川ら¹⁷⁾の結果とよく似ている。したがって、硫黄を含む炭化能力がないガスで鉄鉱石を金属鉄まで還元し、973~1023KでCO-CO₂混合ガスにより炭化するの炭化鉄製造に最適と考えられる。特に炭化が直線的に進行するので炭化終了時間を短縮できる点の特徴である。還元時の硫黄ポテンシャルの影響は小さく、 $a_s=0.1$ と0.5の間で炭化速度に大差はなかった。

3・3 過炭化段階における炭素析出

873Kでは $a_s=0.1, 0.5$ ともにCO₂の添加量を増加すると、炭化速度が遅くなってから過炭化段階へ移行するまでの期間がしだいに長くなった。973Kでは過炭化段階はないが、Fig. 3を見ると炭化率が1に漸近するときの反応速度は $a_s=0.5$ ではほとんど0であるが、0.1では少しずつ増加している。

X線回折ピーク²⁰⁾と重量法から求めた実験後の炭化率 f_θ^X, f_θ [-]をFig. 6で比較する。 θ 相より炭素量の多い χ -Fe₅C₂は生成しなかったので $f_\theta \geq 1$ でも $f_\theta^X \approx 0.9 \sim 1$ で、 $f_\theta \geq f_\theta^X$ であった。 $f_\theta \geq 0.9$ での f_θ^X の値は973Kより873K、 $a_s=0.5$ より0.1の方がわずかに低く、973K、 $a_s=0.5$ では $f_\theta = f_\theta^X$ の直線に沿っていた。内部標準法の誤差($\pm 5\%$)であることも検討したが、これらの事実は過炭化段階の傾向と一致した。過炭化段階に移行した試料は黒鉛のX線回折ピ

ークが低く、ハローもないので、ConejoとMartins¹⁶⁾が炭化率0.7で反応曲線が屈曲しているが炭素析出はほとんどないと述べていることに一致した。屈曲点より過炭化段階に移行した直後では、メタルダスティングが始まって間がなく、遊離炭素は確認できない程度(<0.6 mass%)析出していることを示唆している。定量性のよい方法、例えば、Mössbauer吸光分析などで確認する必要がある。

$a_s=0.1$, 1073Kの条件ではConejoとMartins¹⁶⁾の結果のように、 f_θ が1に達する前に反応が一時停滞した後、炭化段階とほぼ同じ速度まで加速し、最終の f_θ は1を超えたが、 f_θ^x は屈曲点の f_θ に一致した。COガスでは $f_\theta^x \approx 0.9$ であったがCO₂濃度が増えるにつれて下がり、 γ/θ 平衡近傍のCO₂濃度の実験では $f_\theta^x \approx 0.3$ で、 γ -Feの固溶限^{8,24,25)}に近く、 γ -Feから炭化鉄が析出することが示唆される。試料はメタルダスティングによって粉化・膨張し⁹⁾、X線回折によって明瞭な黒鉛のピークと非晶質炭素(低結晶化度の黒鉛)と推定されるハローを検出した。一方、873K, $a_s=0.1$, COガスの場合、 $f_\theta=0.6$ で炭化段階から過炭化段階に直接移行して質量増加が加速したが、その後も炭化が進んで $f_\theta^x=0.9$ であった。メタルダスティングでは炭化鉄が分解、再析出を繰り返す⁹⁻¹³⁾といわれる。高温ほど炭化鉄の分解が速く、1073Kで炭化速度とほぼ同じ速度となったと考えられる。

吉原ら^{26,27)}は、硫黄が表面や粒界に偏析して表面エネルギーを下げ、炭化鉄の生成を安定化すると述べている。過炭化段階の存在は、炭化鉄が成長して金属鉄がほとんどなくなると硫黄の炭化鉄安定化作用が十分でなくなることを示唆している。低温では短絡路拡散によって粒界偏析している硫黄量が異なっていることも予測される^{20,28)}。重量法により、ポート実験での予想²⁰⁾をより明確にすることができた。ポート実験では炭化が始まるとH₂-H₂S混合ガスを添加するしないにかかわらず、脱硫がおこった。炭化鉄が安定に成長するときの炭化速度は $a_s=0.1\sim 0.5$ で還元鉄表面の硫黄の被覆率はほぼ同程度まで下がったため、還元時の硫黄ポテンシャルの影響をあまり受けなかったと推定される。

4. 考察

4.1 炭化鉄の生成形態と反応機構

炭化反応は次の4過程から構成される。

- ① ガスの拡散：鉄鉱石粒子間や鉄鉱石の気孔内をガスが拡散する。
- ② 浸炭反応：金属鉄の表面がCOにより浸炭される。
- ③ 炭素の拡散：炭素が金属鉄中や転位などの短絡路を拡散する。
- ④ 炭化鉄の核生成・成長：過飽和炭素が炭化鉄として核生成・成長する。

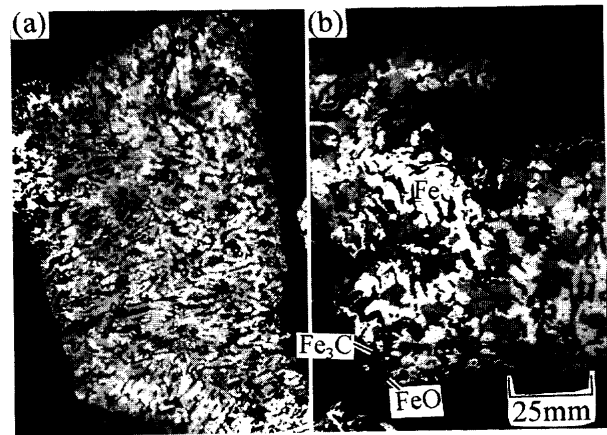


Fig. 7. Cross-section of iron ore etched by alkaline solution of sodium picrate²³⁾ after the carbidization in CO-CO₂ gas mixture and $a_s=0.5$. (a) 873K, $f_\theta=0.78$, (b) 973K, $f_\theta=0.52$.

873K ($f_\theta=0.8$), 973K ($f_\theta=0.5$)におけるエッチング後の断面組織の光学顕微鏡写真をそれぞれ、Fig. 7(a), (b)に示す。還元鉄は還元時に生じたと思われる数 μm のマクロ気孔が発達した網目状の構造になっており、粒子内のガス気孔拡散抵抗①は比較的小さいと考えられる。また、(b)のように鉱石粒子の中心線から蛇行しながら放射状にのびたマクロ気孔が観察された。金属鉄は約1~5 μm の大きさで、Fig. 7(a)の873Kの方が(b)の973Kより表面が入組んでいて細かい粒子が多く、比表面積が大きかった²⁹⁾と推定される。

つぎに炭化鉄の分布を見ると、還元とかなり異なって非トポケミカルで、還元鉄鉱石粒子の外表面だけでなく内部にも比較的大きな炭化鉄核がランダムに分散しており¹⁷⁾、過程④は核生成-成長型であると考えられる。973Kの(b)のように酸化鉄と接する炭化鉄もあった。Fig. 7(a)の873Kでは $f_\theta=0.8$ であるのに未反応の金属鉄は鉄鉱石内部だけでなく表面近くにも存在していて、炭化後期まで非トポケミカル的に進行したことが分かる。浸炭が過飽和になってから炭化開始まで潜伏期が存在し、CO-CO₂による炭化は過飽和度が小さいと考えられる。それで、最初は核生成律速で、十分な数の核が成長し始めると炭化が加速され、炭化率は直線的に増加する。やがて後期になると、炭化鉄同士の成長領域が重なって(重なるの効果³⁰⁾)遅くなる、シグモイド曲線になったと考えられる。

つぎに、金属鉄内の炭素の拡散③について議論する。炭素の拡散係数は炭化鉄中ではかなり小さいが、Fig. 8に示すように873~1023Kの α -Fe中では $10^{-11}\sim 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ で比較的速い³¹⁾。 γ -Feの炭素の拡散係数は一桁落ちる³¹⁾が、還元鉄のサブ粒子の直径(数 μm)程度であれば体拡散でも α -Fe, γ -Feとも1秒以内で均一になる。金属鉄表面および粒界や金属鉄/炭化鉄の界面は短絡路になっていて体拡散よりさらに速いので、Fe/炭化鉄の平衡が保たれている間は金属鉄内の炭素の拡散抵抗③はかなり小さいと考えられる。

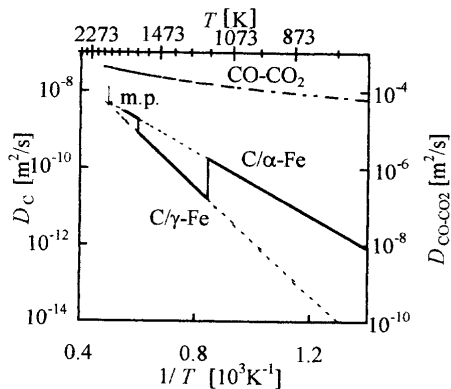


Fig. 8. Temperature dependence for the molecular diffusivity of CO-CO₂ gas system³²⁾ and diffusivities of carbon in the metallic iron³¹⁾.

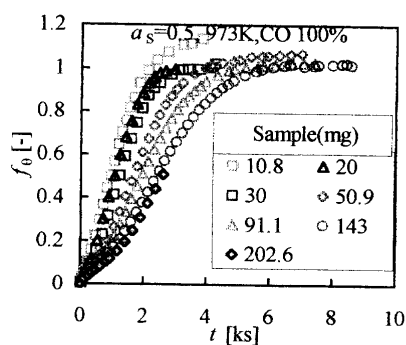


Fig. 9. Effect of the initial sample mass on the Carbidization rate of the reduced iron ore, in CO-CO₂ gas mixture and $a_s=0.5$ at 973K.

4・2 試料量の影響

試料量の影響を調べるため、炭化速度が比較的速い 973K, $a_s=0.5$ で、CO ガスにより炭化した結果を Fig. 9 に示す。試料量を増やすと試料の炭化速度が遅くなった。逆に試料量を減らすと、20 mg 付近で炭化速度があまり増加しなくなったので、ほぼ拡散の影響がなくなったとして、試料量 20 mg の炭化速度を解析に用いた。一方、973K 以外の温度では、50 mg より多くしても炭化速度はほとんど変わらなかったため、50 mg の試料による速度を解析した。

試料量の依存性が見られた 973K, $a_s=0.5$ でガス拡散①の抵抗について考える。試料 200 mg を CO ガスで $f_\theta=0.5$ まで炭化し、皿に載せたまま埋込んで縦断面を染色エッチングし、顕微鏡で観察した。緻密な還元鉱石は炭化が少し遅れたが、皿の中央も周辺も上部も底部も同じように行進していた。

そこで、同一試料について還元ステップ ($Fe_2O_3+3H_2=2Fe+3H_2O$) と炭化ステップ ($3Fe+2CO=Fe_3C+CO_2$) の速度を比較して炭化反応のガス拡散抵抗の大きさを見積もった。鉄鉱石中の酸素 (還元) と炭化鉄中の炭素 (炭化) の鉄に対する化学量論数はそれぞれ $O/Fe=3/2$ と $C/Fe=1/3$ で、その比は $C/O=2/9$ である。還元と炭化で拡散率が同じと仮定すれば有効拡散係数の比はお互いの分子拡散係数の

比, $D_{H_2-H_2O}/D_{CO-CO_2} \approx 7^{32)}$ となる。したがって、還元と炭化がガス境界膜または粒子間および気孔内のガス拡散律速であると仮定すると、炭化と還元の速度 [s^{-1}] の比は約 9/14 とならなくてはならない。一方、最も炭化速度の速かった、20 mg の試料を CO で炭化したとき、実際の還元速度は $0.11 s^{-1}$ (還元率 0.3~0.6) で、炭化速度は $5.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ であった。また、50% 反応完了時間を比べると、還元で約 45 s、炭化で約 720 s となる。どちらの場合も実際の炭化速度はガス拡散抵抗を最大に見積もったときの約 10% となって、ガス拡散抵抗はほとんど無視できると考えられる。

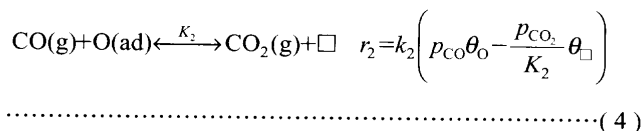
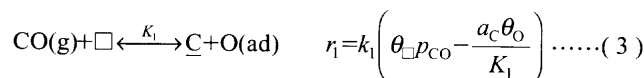
反応帯が試料全体に広がってガス拡散①と浸炭②が並列して起こる場合、試料量が増えて体積に対するガスの接触面積が減ると、拡散の影響が現れて均一反応のときよりも速度が小さくなる³³⁾。試料量 200 mg の試料では約 6~8 層あった。1/10 の 20 mg では Table 1 の嵩密度から皿の内径を 12 mm として計算しても 1 層以下の $80 \mu m$ となるので試料量の影響がなくなったと考えられる。

CO ガスによる炭化は 973K の 20 mg が最も速く、1023, 1073, 873K の順であった。炭化の最も速い 973K では組織観察では分からない程度であるが、粒子間拡散の影響によって試料量依存性を示したが、その他の条件では示さなかったと推定される。

973K では試料量を 10 mg にすると、速度が再び増加した。試料量依存性の小さい条件でも、炭化率が 1 に漸近するときの反応速度は試料量が少なくなると増加した。炭化後期では重なり効果により金属鉄中の炭素の消費量が減って³⁰⁾ 表面の炭素活量が増大する。試料量に対するガス流量の比が大きいと炭素活量はより早く増大するので、過炭化反応が起こりやすく、遊離炭素が析出しやすくなったと考えられる。

4・3 炭化反応に及ぼす CO₂ の影響

これまでの文献^{1-6,14-16,34)} から、浸炭 (1) の素反応過程は CO の解離による酸素の吸着と浸炭 (3) と CO による酸素の還元脱離 (4) に分けられる。



前節までの議論から、浸炭 (1) の素反応 (3), (4) と炭化鉄の核生成-成長反応 (2) が逐次的に起こっていて、金属鉄の過飽和度 $a_C - a_C^a$ は小さいと考えられる。ここで、(2) 式の平衡定数 K_C より求めた α/θ 平衡における炭素活量である^{8,21)}。すると、析出反応 (2) の抵抗は無視できて平衡とみなせるので、浸炭 (1) が律速段階となる。炭化曲線

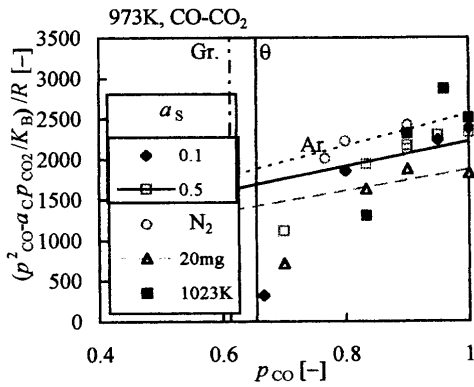


Fig. 10. Effect of relative partial pressure of CO, p_{CO} [-] and sulfur potential on the adsorption term, Eq. (6) at 973K and 1023K.

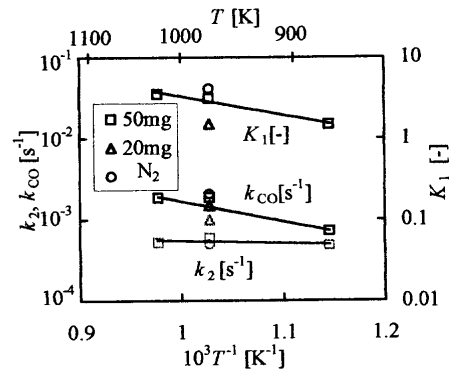


Fig. 12. Arrhenius plots of rate constants k_{CO} , k_2 [s^{-1}] and the equilibrium constant of the dissociation adsorption of CO, K_1 [-].

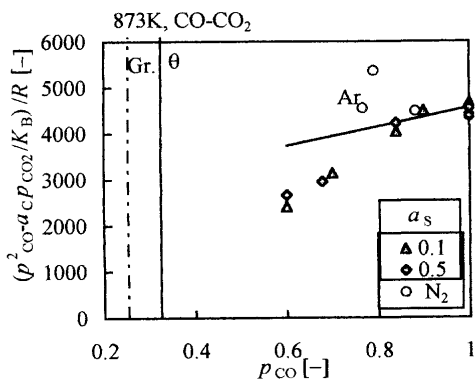


Fig. 11. Effect of relative partial pressure of CO, p_{CO} [-] and sulfur potential on the adsorption term, Eq. (6) at 873K.

Table 2. Rate constants, k_2 [$(s \cdot m^2)^{-1}$], and the equilibrium constant, K_1 [-].

| Reference | k_2 [$(s \cdot m^2)^{-1}$] | | K_1 [-] | | Carbon solution | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | A [$(s \cdot m^2)^{-1}$] | ΔE [kJ/mol] | ΔH [kJ/mol] | ΔS [J/(mol·K)] | ΔH° [kJ/mol] | ΔS° [J/(mol·K)] |
| Xinghe et al. ¹⁾ | 0.13 | 42.1 | -168.8 | -139.2 | 39.7 ²⁴⁾ | 51.2 ²⁴⁾ |
| Ye et al. ²⁾ | 28* | 41.6* | | | 42.3 ²⁵⁾ | |
| Grabke et al. ^{2, 34)} | | 169.1 | -125.6 | | | |
| Grabke et al. ^{2, 34)} | | 185.4 | -140.4 ³⁴⁾ | | | |
| This work | $1.1 \times 10^{4**}$ | 5.7** | 44.5 | 35.4 | 106.3 ⁸⁾ | 47.7 ⁸⁾ |

*: reverse reaction, **: [s^{-1}]

$$\frac{F}{R} = \frac{1}{k_{CO}} (a_C + K_1 p_{CO}) = \frac{a_C}{k_{CO}} + \frac{1}{k_2} p_{CO} \dots \dots \dots (6)$$

が直線で近似できるとき、 $k_{CO} = k_2 K_1$ [s^{-1}]とおくと炭化速度式は、次の式で表される。

$$\frac{df_{\theta}}{dt} \approx \frac{k_{CO}}{A(p_{CO}, p_{CO_2}, a_C^{eq})} \left(p_{CO}^2 - \frac{a_C^{eq} p_{CO_2}}{K_B} \right) \dots \dots \dots (5)$$

吸着項 $A(p_{CO}, p_{CO_2}, a_C^{eq})$ は反応速度の実測値に対する駆動力 $F = p_{CO}^2 - (a_C^{eq}/K_B)p_{CO_2}$ [-] の比、 F/R [s] から求めることができる。 F/R [s] のCOの相対分圧 p_{CO} [-] に対する変化を Fig. 10, 11 に示す。873, 973Kとも $a_s = 0.1, 0.5$ の間でCO₂濃度が高いところまで炭化速度がほぼ一致したため F/R の値はほぼ一致し、 p_{CO} が下がると F/R の値が低下する同一の曲線で表すことができた。Fig.10 に示す973Kおよびほぼ同じ速度の1023Kでは、ガス拡散抵抗などの影響は反応速度定数 k_{CO} が吸収するためか、添加ガスや試料量ごとに切片が異なるものの、ほぼ同じ傾きの直線にのった。Fig.11の873Kの場合、CO濃度が20 vol%以下のとき、 F/R の値は973Kに近い傾きで切片が正の直線にのった。Grabkeらをはじめ多くの研究者¹⁻⁶⁾ が主張しているように、(4)式のCO₂の解離吸着の影響は小さいと考えられるので、COの解離吸着(3)だけを考慮して、 F/R [-] は次の式になる。

Fig.10, 11の直線部分を(6)により解析して求めた各定数 K_1 [-], k_2 , k_{CO} [s^{-1}] をアレニウスプロットで Fig.12 に示す。1073Kでは遊離炭素の析出が激しく、また、反応(1)の平衡CO₂濃度が高くて条件の設定が難しく、炭化速度データがほとんど取れなかったため解析できなかった。973Kでは試料量50mgの条件のほかに、ArまたはN₂ガス添加および、試料量20mgの各条件についての結果をプロットした。解析した速度データ数が少ないためばらつくが、温度が上がると各定数とも大きくなった。

K_1 [-] については拡散抵抗の影響が少なかったため全速度データを、 k_{CO} , k_2 [s^{-1}] については973Kに限って試料量20mgのデータを用いて、各定数の頻度因子と活性化エネルギー、エンタルピーを求めた。その結果を γ -Feの浸炭のデータ^{1,2)} と合わせて Table 2 に示す。 k_2 の活性化エネルギー E [kJ/mol] は各文献で試料の表面状態によって異なっている。Fig. 2 に示したTurkdoganら²⁹⁾ の還元鉄の比表面積の絶対値は元の気孔率や還元条件などにより大きく変わるが、温度変化は相似になっている。本研究では k_2 の活性化エネルギーは約5 kJ/molで小さかったが、比表面積の温度変化を考慮すると46 kJ/molとなり、張らの値¹⁾ に近くなった。COの解離吸着エンタルピー変化は、主に γ -Feを対象にしているほかの文献^{1,2)} でほぼ同じ $\Delta H = -140 \pm$

20 kJ/molである。しかし、炭化速度を扱う本研究では 44.5 kJ/molとなり、符号、値とも大きく異なった。これは α/θ 平衡を仮定しており、Table 2に示すように炭素の標準溶解エンタルピー変化が、 γ -Feと α -Feでそれぞれ、約 40 kJ/mol^{24,25)}と約 110 kJ/mol⁸⁾で異なっているためと考えられる。また、吸熱なので高温ほどCOの解離吸着が進みやすいことを示しており、ConejoとMartins¹⁶⁾がより低温の823~923KでCOの吸着を考慮したことに呼応している。吸着熱が吸熱というのは一般に不自然である。炭化曲線は正確にはシグモイドになっているので核生成-成長速度の抵抗などの検討が必要であろう。

Table 2の定数から求めた炭化曲線をFig. 3~5に示す。873~1023Kにおいて直線部分の傾きがよく一致したが、CO₂濃度が高い条件では予測より速かった。CO₂濃度が高くなると遊離炭素の析出開始が遅れるので、酸素ポテンシャルが硫黄の吸着に及ぼす影響^{28,35,36)}と考えられる。 α/θ 平衡付近では駆動力が下がることによる遊離炭素の析出の影響もあると考えられる。

5. 結論

鉄鉱石を873~1073Kで硫黄ポテンシャルが $a_s=0.1, 0.5$ のH₂-H₂S混合ガスによって完全に還元した後、CO-CO₂混合ガスによる炭化速度を熱天秤で測定解析し、次の結論を得た。

- (1) 微量の硫黄を吸着させた還元鉄を用いることで、炭化時に硫黄を供給しなくても還元や遊離炭素析出による質量変化の影響のない炭化速度を重量法によって測定できた。
- (2) CO-CO₂混合ガスでは直線的に炭化率が増加したので、直線部分の傾きを炭化速度ととして解析し、還元鉄の気孔表面での浸炭反応が炭化反応を律速するとして速度式を提示した。
- (3) COの解離によって吸着した酸素の脱着反応が律速段階であるとして説明できた。
- (4) 還元時の硫黄ポテンシャルは $a_s=0.1$ と0.5の間で炭化速度にあまり影響を与えないが、表面の炭化が完了した後、還元時の硫黄ポテンシャルが低いと遊離炭素析出が起こりやすい。
- (5) 973~1023KでCO-CO₂混合ガスを用いれば、炭化鉄を分解せずに製造できるとの実用上非常に重要な知見を得た。

記 号

| | |
|-------|--|
| a_c | : 炭素活量 [—] |
| a_s | : Fe/FeS 基準の硫黄活量またはガスの硫黄ポテンシャル [—] |
| D_j | : 金属鉄中 j 成分の拡散係数、または、 j 混合ガス系の分子拡散係数 [m ² /s] |

| | |
|----------------------------------|---|
| F | : 炭化反応の駆動力 [—] |
| E | : 反応の活性化エネルギー [kJ/mol] |
| f_θ | : 天秤の重量増加から求めた θ -Fe ₃ C 基準の炭化率 [—] |
| f_θ^x | : X線回折ピークから内部標準法 ¹⁸⁾ で求めた θ -Fe ₃ C 基準の炭化率 [—] |
| k_j | : j 反応の速度定数 [s ⁻¹] |
| K_j | : j 反応の平衡定数 [—] |
| P° | : 標準大気圧 (=101325 Pa) |
| p_j | : 標準大気圧 P° を基準とする j 成分の相対分圧 [—]。気圧で表した分圧と値は等しい。 |
| R | : 総括炭化速度 [s ⁻¹] |
| R_j | : 炭化速度 [s ⁻¹] |
| S | : 還元鉄の比表面積 [m ² /kg] |
| T | : 温度 [K] |
| t | : 時間 [s] (または [ks]) |
| ギリシャ文字 | |
| ΔH | : 反応のエンタルピー変化 [kJ/mol] |
| ΔS | : 反応のエントロピー変化 [kJ/(mol · K)] |
| θ_j | : 吸着分子の被覆率(0~1) [—] |
| 添え字 | |
| o | : ヘンリー基準の反応の標準物理量 |
| 1 | : COの解離吸着反応 (3) |
| 2 | : COによる吸着酸素の脱着反応 (4) |
| B | : Boudouard 反応 (1) |
| C | : 金属鉄中の炭素 |
| CO | : COガスまたは、CO-CO ₂ 混合ガスによる炭化反応 |
| CO ₂ | : CO ₂ ガス |
| CO-CO ₂ | : CO-CO ₂ 混合ガス系 |
| eq | : α/θ の反応平衡 (反応式 (2)) |
| H ₂ | : H ₂ ガス |
| H ₂ -H ₂ O | : H ₂ -H ₂ O系 |
| O | : 吸着酸素 |
| S | : 吸着硫黄 |
| □ | : 空の吸着サイト |

文 献

- 1) X.Zhang, R.Takahashi, T.Akiyama and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 299.
- 2) X.Ye, H.Numata and S.Haruyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 529.
- 3) S.R.Shatynski and H.J.Grabke: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **49** (1978), 129.
- 4) J.H.Kaspersma and R.H.Shay: *Metall. Trans. B*, **12B** (1981), 77
- 5) H.J.Grabke, W.Paulitche, G.Tauber and H.Viefhaus: *Surf. Sci.*, **63** (1977), 377.
- 6) H.J.Grabke, E.M.Petersen and S.R.Srinivasan: *Surf. Sci.*, **67** (1977), 501.
- 7) J.C.Swartz: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 68.
- 8) J.Chipman: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 55.
- 9) J.C.Nava Paz and H.J.Grabke: *Oxid. Met.*, **39** (1992), 437.
- 10) E.Pippel, J.Woltersdorf, H.J.Grabke and Silke Strauß: *Steel Res.*, **66** (1995), 217.
- 11) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *J. Jpn. Inst. Met.*, **52** (1988), 1103.
- 12) S.Ando and H.Kimura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **53** (1989), 789.
- 13) M.Audier, P.Bowen, W.Jones: *J. Cryst. Growth*, **64** (1983), 291.
- 14) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Mater. Trans.*, **5** (1974), 11.
- 15) E.T.Turkdogan and R.G.Olsson: *Metall. Mater. Trans.*, **5** (1974), 21.
- 16) Alberto N.Conejo and Gerard P.Martins: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 967.
- 17) H.Nakagawa, T.Murayama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 251.
- 18) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 19) S.Hayashi and Y.Iguchi: *CAMP ISIJ*, **9** (1996), 668.
- 20) S.Sawai, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*
- 21) O.Knack, O.Kubaschewski and K.Hesselmann: *Thermochemical Property of Inorganic Substance*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- 22) 西澤泰二, 佐久間健人: 金属組織写真集 鉄鋼材料編, 日本金属学会, 丸善, 東京, (1979), 94.
- 23) G.Petzow 著, 内田裕久, 内田晴久訳: 組織学とエッチングマ

- ニユアル：金属・セラミクス・プラスチック，日刊工業新聞社，東京，(1997) 128.
- 24) T.Ellis, I.M.Davidson and C.Bodsworth: *J. Iron Steel Inst.*, **201** (1963) July, 582.
- 25) R.W.Gurry and L.S.Darken: *Physical Chemistry of Metals*, Int. Student Edition, McGraw-Hill Co. Inc., New York, (1953), 403.
- 26) K.Arai and K.Yoshiwara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 100.
- 27) K.Yoshiwara and K.Arai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 549.
- 28) Y.Ito, Y.Iguchi and S.Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 93.
- 29) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Mater. Trans.*, **3** (1972), 1561.
- 30) J.Burke 著，平野賢一，堀仁訳：金属相変態速度論入門，共立出版，東京，(1976), 160.
- 31) W.Hume-Rothery 著，平野賢一訳：鉄鋼物性工学入門—鉄とその合金の構造—，共立出版，東京，(1968)
- 32) T.Usui, S.Oumi, N.Hirashima and N.Kitagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1956.
- 33) G.F.Froment and K.B.Bischoff: *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1979), 178.
- 34) H.J.Grabke: *Ann. New York Academy Sci.*, **213** (1973), 110.
- 35) J.H.Swisher: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 110.
- 36) H.Sakamoto, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 175.