

CH₄-H₂-H₂O および CO-CO₂ 系における アイアンカーバイドの相平衡

中川 大*・村山 武昭*・小野 陽一*²・松永 尚*³

Phase Equilibria of Iron Carbide in CH₄-H₂-H₂O and CO-CO₂ Gas Mixtures

Hiroshi NAKAGAWA, Takeaki MURAYAMA, Yoichi ONO and Takashi MATSUNAGA

Synopsis : Phase diagrams of Fe, FeO, Fe₃O₄, Fe₂C and Fe₃C in CH₄-H₂-H₂O and CO-CO₂ gas mixtures were made by using thermodynamic data at every 50°C in the temperature range from 550 to 850°C. On the basis of these diagrams, experimental conditions were determined. The reaction experiments were carried out by using fluidized bed or fixed bed reactor with the sample of two kinds of ore (dense and porous, 0.4–0.5 mm in diameter). The thermodynamic data used can be recommended because the experimental results under some conditions near the main phase boundary agreed well with the estimated one. It was confirmed that Fe₃C was produced via Fe₃O₄ in CO-CO₂ gas mixtures at 550°C. However, the reaction rate was very slow. This Fe₃C hardly decomposed to Fe and C. When the steam of 5 vol% or more was included in the CH₄-H₂-H₂O gas mixtures, Fe₃C was not generated in 0.1 MPa at all.

Key words : iron carbide; cementite; phase diagram; CH₄-H₂-H₂O mixture; CO-CO₂ mixture.

1. 緒言

現在の鉄鋼業における主たる鉄源は高炉溶鉄であるが、高炉の新設には大規模な投資が必要であり、その製造プロセスを維持するためには良質の原燃料を確保する必要がある。そのため、最近の経済、労働、環境問題等を考慮し、地理的あるいは資本条件に応じた新鉄源製造プロセス開発の気運が高まってきた。将来的な高品位鉄鉱石の不足を考えると、粉状鉄鉱石から天然ガスあるいは石炭ガスを用いたアイアンカーバイド（以後 Fe₃C）の製造は有望なプロセスであると言える。コマーシャルベースでの Fe₃C の製造は、Nucor が 1994 年から開始しているが、その生産規模は 1996 年度で約十三万トン程度と報告されている^{1,2)}。近年、我が国でも新鉄源としての Fe₃C が注目され、これまで幾つかの研究報告³⁻⁵⁾があるが、その数は少なく基礎的な研究はまだ不十分で、不明な点が多いのが現状である。

そこで、今回は熱力学データから CH₄-H₂-H₂O および CO-CO₂ ガス系における Fe₃C 領域と境界を接する鉄および各種酸化鉄の平衡状態図を作成し、それをもとに実験条件を設定し、幾つかの重要な相境界近傍の条件で実験を行い、反応生成物から状態図と実験結果の整合性を検討した。また、状態図をもとに反応経路の違いによる、Fe₃C の生成条件に及ぼす諸因子の影響についても調べた。

2. 実験方法および装置

まず熱力学データをもとに CH₄-H₂-H₂O ガス系と CO-CO₂ ガス系でそれぞれ 550~850°C の範囲で 50°C 毎の計算状態図を作成し、これをもとに実験条件を設定して固定層または流動層実験を行った。試料は多孔質と緻密質の 2 種類の鉄鉱石³⁾（粒径 0.4~0.5 mm）を使用した。流動層実験の場合は試料約 2 g を精秤し、石英フィルターの分散板で仕切られた内径 10 mm の透明石英管に充填し、窒素気流中で実験温度まで昇温した後、所定のガス組成比（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 3.33×10⁻⁵ m³/s を流して実験を行った。固定層実験の場合は試料重量は約 3 g で内径 20 mm の反応管を使用した。ガス流量は流動層の場合と同じである。ガスは市販の高純度ボンベガス（CH₄：純度 99.5% 以上）を使用し、水蒸気を添加する場合は、設定濃度になるように蒸留水をマスフローコントローラで制御して水蒸気発生装置部に供給した。そこで発生した水蒸気を水素、窒素等のキャリアガスで反応管下部へ送り、そこで他のガスと合流させて反応帯へ導入した。実験後に生成物の同定および観察を X 線回折と光学顕微鏡で行った。

平成 10 年 7 月 29 日受付 平成 10 年 9 月 26 日受理 (Received on July 29, 1998; Accepted on Oct. 26, 1998)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

* 2 九州大学工学部 (現：川崎製鉄 (株)) (Faculty of Engineering, Kyushu University, now Kawasaki Steel Corp.)

* 3 九州大学大学院生 (現：三井ハイテック (株)) (Graduate Student, Kyushu University, now Mitsui High-TC INC.)

Table 1. Standard free energy of reaction.⁶⁻¹²⁾

$$\Delta G^\circ = a + bT + cT^2$$

Components	a × 10 ⁴	b	c × 10 ⁻²	Temperature range (K)
H ₂	0.47524	-137.89	-1.2943	298-2500
O ₂	0.49075	-211.85	-1.4617	298-2500
H ₂ O	-23.687	-194.38	-1.7962	298-2500
CO	-10.578	-204.36	-1.3974	298-2500
CO ₂	-38.724	-220.62	-2.2759	298-2500
CH ₄	-7.1269	-183.01	-3.1201	298-2500
Fe	0.24545	-26.278	-1.9193	298-1809
C(graphite)	0.13611	-5.4274	-0.90166	298-2500
FeO	-26.713	-62.580	-3.0474	298-2500
Fe ₃ O ₄	-110.64	-137.03	-11.767	298-1800
Fe ₂ O ₃	-81.824	-74.358	-8.3157	298-1700
Fe ₃ C	3.9037	-118.35	-5.9554	298-2000
Fe ₂ C	2.6779	-67.726	-4.7712	298-2000

3. 状態図の作成法

3.1 各成分の自由エネルギー ΔG° の計算方法

状態図の作成にはまず各成分の自由エネルギーが必要となるが、文献値⁶⁻¹²⁾を用いて各成分のΔG°を求めた。相の成分は以下の13種類を考えた。混合相(気体)としてCH₄, H₂, H₂O, O₂, CO, CO₂の6種類、そして凝縮相(固体)としてFe, C(graphite), Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Fe₃C, Fe₂Cの7種である。これらの成分は単体と化合物に分けられるが、Fe, O₂等の単体は文献値から各温度での標準エンタルピー変化ΔH°および標準エントロピー変化ΔS°が得られるので100K間隔で反応の標準自由エネルギーΔG°を算出し、温度依存性を2次式で近似した。結果をTable 1に示したが、各成分ΔG°の近似式の相関係数Rの2乗はすべてR²=1.000で正確に近似できた。

3.2 相平衡計算

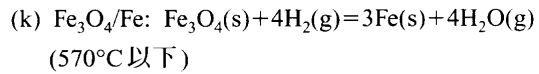
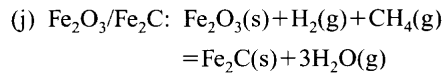
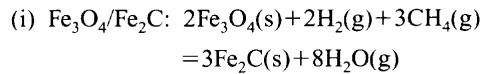
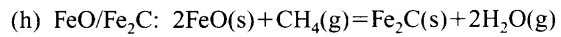
ここでは、鉄鉱石の還元とFe₃Cの生成過程を以下のCH₄-H₂-H₂O系とCO-CO₂系の2種類のガス系で考える。Cを供給する反応は前者がCH₄の分解反応(CH₄=C+2H₂)、後者がブドワー反応(2CO=C+CO₂)によるCの析出反応である。

3.2.1 CH₄-H₂-H₂O ガス系の相平衡

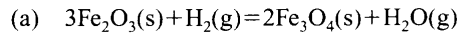
このガス系では以下の11個の反応について考える。

- (a) Fe₂O₃/Fe₃O₄: 3Fe₂O₃(s)+H₂(g)=2Fe₃O₄(s)+H₂O(g)
- (b) Fe₃O₄/FeO: Fe₃O₄(s)+H₂(g)=3FeO(s)+H₂O(g)
- (c) FeO/Fe: FeO(s)+H₂(g)=Fe(s)+H₂O(g)
- (d) Fe/Fe₃C: 3Fe(s)+CH₄(g)=Fe₃C(s)+2H₂(g)
- (e) FeO/Fe₃C: 3FeO(s)+H₂(g)+CH₄(g)
=Fe₃C(s)+3H₂O(g)
- (f) Fe₃O₄/Fe₃C: Fe₃O₄(s)+2H₂(g)+CH₄(g)
=Fe₃C(s)+4H₂O(g)
- (g) Fe₃C/Fe₂C: 2Fe₃C(s)+CH₄(g)

$$=3Fe_2C(s)+2H_2(g)$$



次にこれらの反応の平衡ガス組成(log(P_{H₂O}/P_{H₂}), log(P_{CH₄}/P_{H₂}²))を求める。ここで分圧比(P_{H₂O}/P_{H₂})は還元反応の平衡定数を表し、(P_{CH₄}/P_{H₂}²)はCH₄の分解反応の平衡定数を表している。反応(a)~(d)および(g), (k)のΔG°の値は以下の例(反応(a))のように簡単に求めることができる。



$$\Delta G_a = \Delta G_a^\circ + 19.14T \log \frac{a_{Fe_3O_4}^2 P_{H_2O}}{a_{Fe_2O_3}^3 P_{H_2}}$$

T=950Kとすると、Table 1に示した自由エネルギーの温度依存式から各成分のΔG°が得られるので

$$\Delta G_a^\circ = 2 \times \Delta G_{Fe_3O_4}^\circ + \Delta G_{H_2O}^\circ - (3 \times \Delta G_{Fe_2O_3}^\circ + \Delta G_{H_2}^\circ) = -93581.04 \text{ (J/mol)}$$

平衡状態でΔG_a=0であるから活量をa_{Fe₂O₃}=1, a_{Fe₃O₄}=1とすると

$$-93581.04 = -19.14 \times 950 \times \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

$$\log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 51.466 \text{ が得られる。}$$

同様の手順で(b), (c), (d), (g), (k)についても計算できるが(b) Fe₃O₄/FeOと(c) FeO/FeのΔG_b[°], ΔG_c[°]については、以前当研究室が実験で求めた測定値¹²⁾(後述)を使用した。一方、炭化物と酸化物の相境界反応である(e), (f), (h), (i), (j)ではlog(P_{H₂O}/P_{H₂}), log(P_{CH₄}/P_{H₂}²)に対して変化し、一次関数となるので次式の形で直線の式を求めた。

$$\log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = m \times \log \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + n \dots\dots\dots (1)$$

以下に反応(e)の3FeO(s)+H₂(g)+CH₄(g)=Fe₃C(s)+3H₂O(g)の場合の計算例について示すと

$$\begin{aligned} \Delta G_{(e)} &= \Delta G_{(e)}^\circ + 19.14T \log \frac{a_{Fe_3C} P_{H_2O}^3}{a_{FeO}^3 P_{H_2} P_{CH_4}} \\ &= \Delta G_{(e)}^\circ + 19.14T \log \frac{a_{Fe_3C} P_{H_2O}^3 P_{H_2}^2}{a_{FeO}^3 P_{H_2}^3 P_{CH_4}} \end{aligned}$$

a_{FeO}=1, a_{Fe₃C}=1として、

Table 2. Value "m" in equilibrium reaction equation.

$$\log = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = m \times \log \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + n$$

relation of equilibrium		m
e	FeO / Fe ₃ C	1/3
f	Fe ₃ O ₄ / Fe ₃ C	1/4
h	FeO / Fe ₂ C	1/2
i	Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ C	3/8
j	Fe ₂ O ₃ / Fe ₂ C	1/3

$$= \Delta G_{(e)}^\circ + 19.14T \left(\log \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} + 3 \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$$

温度 950K では Table 1 より,

$$\Delta G_{(e)}^\circ = \Delta G_{Fe_3C}^\circ + 3 \times \Delta G_{H_2O}^\circ - (3 \times \Delta G_{FeO}^\circ + \Delta G_{H_2}^\circ + \Delta G_{CH_4}^\circ) = 34927.30 \text{ (J/mol)}$$

平衡状態で $\Delta G_{(e)} = 0$ より,

$$34927.39 = -19.14 \times 950 \left(\log \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} + 3 \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$$

$$\log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{1}{3} \log \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} - 0.6403 \dots \dots \dots (1)$$

となり, (1) 式の直線の傾き m と切片 n を求めることができる。同様に反応 (f), (h), (i), (j) についても計算できる。ここでは $T=950K$ の場合について述べたが, 他の温度についても同様の手順で計算でき, 上述の傾きは温度に関係なくそれぞれの反応において Table 2 に示すような独自の値を持っている。

3.2.2 CO-CO₂ ガス系の相平衡

CH₄-H₂-H₂O ガス系と同様に 11 個の反応式を考え, 平衡ガス組成 $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$, $\log(P_{CO}^2/P_{CO_2})$ を求めた。

計算方法は CH₄-H₂-H₂O ガス系の場合と同様であるが, 反応 Fe₃O₄/FeO と FeO/Fe については以下に示す当研究室で測定した式を用いた¹²⁾。

$$\Delta G_{b(CO/CO_2)}^\circ = 60.336 + 0.060T \log T - 0.245T \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta G_{c(CO/CO_2)}^\circ = -17.449 + 3.364 \times 10^{-3}T \log T - 0.011T \dots \dots \dots (3)$$

次に示す $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ と $\log(P_{CO}^2/P_{CO_2})$ の関係式の m の値は CH₄-H₂-H₂O 系と等しく Table 2 で示した値となる。

$$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = m \times \log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} + n \dots \dots \dots (4)$$

また 3.2.1 の CH₄-H₂-H₂O 系では反応 (b) Fe₃O₄/FeO と (c) FeO/Fe の ΔG_b° , ΔG_c° は (2), (3) 式を变形して用いた。

4. 結果と考察

4.1 状態図

3.2 で求めた反応 (a)~(k) の平衡ガス組成をそれぞれ, CH₄-H₂-H₂O ガス系については $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ 対 $\log(P_{CH_4}/P_{H_2}^2)$ プロット, CO-CO₂ ガス系については $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ 対 $\log(P_{CO}^2/P_{CO_2})$ プロットを行うと種々の温度範囲の状態図の作成が可能になる。但し, 実際の作図作業では各データに含まれる誤差のため, 3 相領域の交点いわゆる 'トリプルポイント' は若干のズレが生じた。そのため以下のような手法で作図を完成させた。例えば Fig. 1 の Fe₃O₄/FeO/Fe₃C 領域の交点 m は, FeO/Fe と Fe/Fe₃C の境界線の交点 k から Table 2 より傾きが 1/3 である直線を FeO/Fe₃O₄ 境界線まで延長して求め, さらに Fe₃O₄/Fe₃C/Fe₂C 領域の交点 n は, 交点 m から傾きが 1/4 の直線を Fe₃C/Fe₂C 境界線まで延長して求めた。

Fig. 1~Fig. 3 にそれぞれ 650, 850°C の CH₄-H₂-H₂O ガス系の, そして Fig. 4 と Fig. 5 にそれぞれ 550, 700°C の CO-CO₂ ガス系の状態図を示した。Fig. 1 と Fig. 2 はともに同じ 650°C であるが, 反応ガス中の水蒸気濃度をそれぞれ 15 vol% と 5 vol% と固定した時の状態図である (図中の曲線については後述)。Fig. 3 は 850°C (水蒸気濃度 5 vol% に固定) の状態図である。これらの図の縦軸は酸化鉄の還元平衡を表し, 横軸は CH₄, CO の分解平衡を表している。これらの状態図における Fe₃C と酸化鉄 (FeO, Fe₃O₄) 相境界のプロフィールの特徴は Fig. 4 の FeO が生成しない低温域 (570°C) では FeO/Fe₃C の境界がなく, Fe₃C と接する酸化鉄は Fe₃O₄/Fe₃C の境界線のみである。Fig. 1 と Fig. 2 の中間温度域 (650°C) では FeO 領域が狭いため, FeO/Fe₂C がなく FeO/Fe₃C と Fe₃O₄/Fe₃C の境界線が存在する。さらに高温側 (850°C) になると Fig. 3 のように FeO 領域が広がるので FeO/Fe₃C と同時に FeO/Fe₂C の境界線が現れ, Fe₃O₄/Fe₃C の境界線が消える。Fig. 2 と Fig. 3 の比較からわかるように, CH₄-H₂-H₂O ガス系では高温ほど CH₄ の分解反応が進行するので状態図上の Fe₃C の領域は温度の上昇とともに CH₄ 濃度の低い左側にシフトしている。また, CO-CO₂ ガス系 (Fig. 4, Fig. 5) では CH₄-H₂-H₂O ガス系とは異なり, 低温ほどブドワー反応による C 析出が進行するので, Fe₃C の領域は CO 濃度の低い左側にシフトしている。

4.2 状態図と実験結果との整合性

状態図の作成に用いる熱力学データは, 測定者によって若干異なる場合が多い。そこで, 作成した状態図をもとに Fe/Fe₃C, FeO/Fe₃C, Fe₃O₄/Fe₃C, Fe₃C/Fe₂C の主要な相境界付近のガス組成で実験を行い, 実験後の試料中の生成物を X 線回折法で同定し, 状態図と実験結果との整合性について検討した。その結果, Fe₃C/Fe₂C 境界線付近での実験で Fe₂C の生成を確認することはできなかったが, 他の境界線については実用上問題なく, 作成した状態図の信頼性は

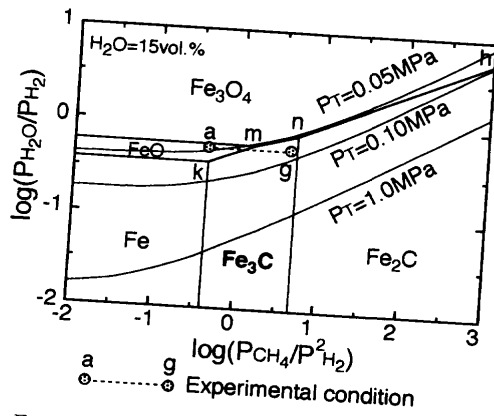


Fig. 1. Equilibrium diagram for Fe-C-O-H system at 650°C.

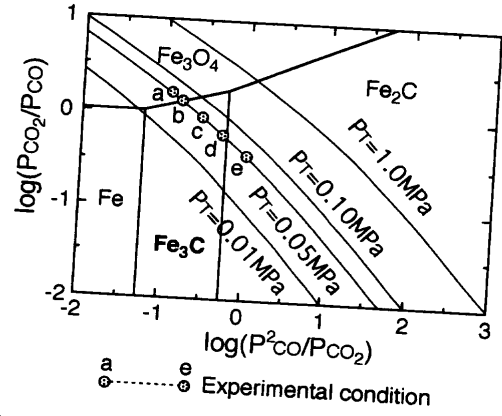


Fig. 4. Equilibrium diagram for Fe-C-O system at 550°C.

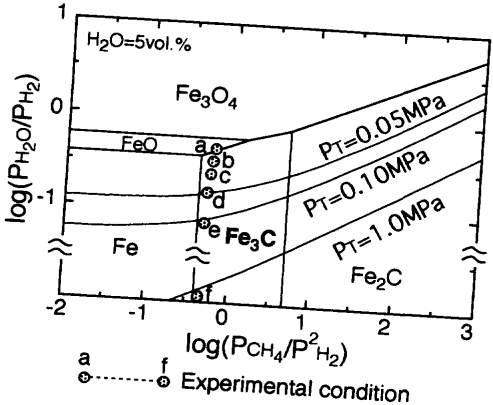


Fig. 2. Equilibrium diagram for Fe-C-O-H system at 650°C.

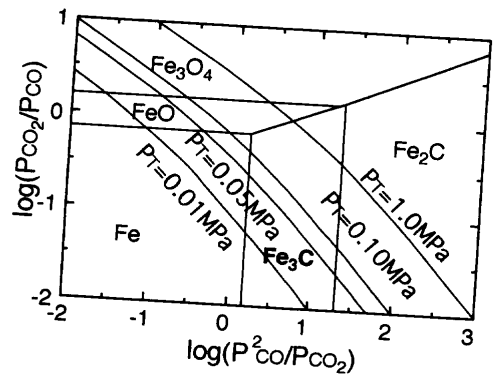


Fig. 5. Equilibrium diagram for Fe-C-O system at 700°C.

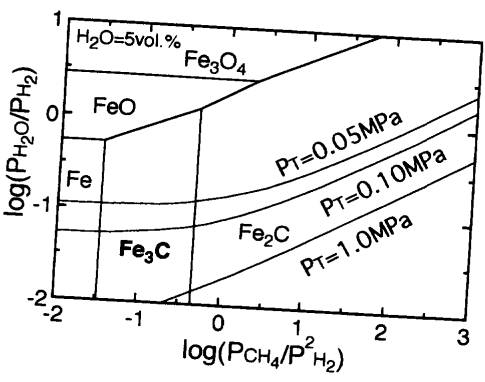


Fig. 3. Equilibrium diagram for Fe-C-O-H system at 850°C.

f)点での実験結果から、H₂Oが少量でも存在すると、たとえCH₄分解の触媒となり得るFeが存在しても、H₂Oが鉄表面に吸着し浸炭反応を妨げると同時にH₂Oは解離したCとも反応して浸炭をさらに遅らせる原因となると考えられる。このようなH₂Oの影響については、前報³⁾の、H₂Oを含まないCH₄-H₂ガス系と多孔質鉍石を用いたFe₃Cの合成実験において、還元終了時まで排ガス中から水性ガス反応、水性ガスシフト反応、メタンの改質反応等で生成したCOあるいはCO₂が検出され、Fe₃CはH₂Oが発生する還元途中ではほとんど生成せず、ほぼ還元が終了した段階で生成が始まることと符合する。

4.3 相平衡の圧力依存性

気体-固体間の相平衡は温度、ガス組成とともに系の圧力も関係する。以下に系の全圧が変化した時の平衡関係について検討した。

CH₄-H₂-H₂Oガス系では一つの成分の分圧を固定して、log(P_{CH₄}/P_{H₂})を決めると、(log(P_{H₂O}/P_{H₂}))も決まる。P_{H₂O}が一定として以下の関係を解くと}}

$$\log \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} = x, \quad \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = y, \quad P_T = P_{CH_4} + P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$y = \log \frac{P_{H_2O} + \sqrt{P_{H_2O}^2 (1 + 4P_T 10^x - 4P_{H_2O} 10^x)}}{2(P_T - P_{H_2O})} \dots \dots \dots (5)$$

高いことを確認した。Fig. 2の650°Cの状態図上に示した記号a)からf)の点は、CH₄/H₂比を1:3に保ち、H₂O濃度を25 vol%から0 vol%まで段階毎に減らしたガス組成比の実験条件である。実験後(反応時間2時間)の試料中の生成物を同定した結果、FeO領域のa)点での生成物はFeOのみであったが、FeO/Fe₃C相境界線直下のb)点の組成から鉄が生成し始め、H₂O濃度が小さくなるにつれてFeO量が減少しFeの生成量が増え、e)点の5 vol% H₂Oになると生成物はFeのみであった。この時点でCの析出は認められず2時間の反応ではFe₃Cは生成しなかった。H₂O無添加のf)点で初めて炭素が析出し、Fe₃Cの生成が確認された。e)点と

P_{H_2O} が一定の時の $\log(P_{CH_4}/P_{H_2}^2)$ と、 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ の関係が求まる。

例えば、Fig. 1~Fig. 3に示されている曲線（圧力一定曲線）は、反応ガス中の H_2O 濃度を 5 vol% あるいは 15 vol% に固定した時、全圧がそれぞれ 0.05, 0.1, 1.0 MPa の時に可能な $P_{CH_4}/P_{H_2}^2$ 比の経路を示している。換言すると、全圧が一定の時 H_2O 分圧を固定すると縦軸の H_2/H_2O 比と横軸の CH_4/H_2 比は一義的に決まり、それぞれの割合は各々の圧力一定曲線に沿ってのみ変化することができることを示している。Fig. 1~Fig. 3の比較からもわかるように、この圧力一定曲線は温度では変化せず P_{H_2O} のみに依存し、 P_{H_2O} の増加とともに圧力一定曲線は上方へ移動し、還元の駆動力が低下することを表している。Fig. 1から、温度が $650^\circ C$ で全圧が 0.05 MPa の場合、反応ガス中に H_2O が 15 vol% 含まれていると、平衡論的にはどのようなガス組成比でも Fe_3C の生成は期待できないが、全圧を上げるとそれが可能であることがわかる。本研究では装置の制約上、ガスの加圧実験は行っていないが、林ら¹³⁾は、温度が $800^\circ C$ で全圧が 0.1 MPa の反応ガス中に H_2O が 2.5 vol% 含まれると Fe_3C は生成しなかったが、加圧すると 0.3 MPa 程度から効果が認められ、0.5 MPa では 10 vol% H_2O 含有ガスでも Fe_3C は生成すると報告している。

一方、CO-CO₂ ガス系では、全圧が一定の時 $\log(P_{CO}^2/P_{CO_2})$ が決まると、 $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ も一義的に決まる。以下の関係を解くと、

$$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = x, \quad \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = y, \quad P_T = P_{CO} + P_{CO_2}$$

$$y = \log \left(\frac{2P_T}{-10^x + \sqrt{10^{2x} + 4P_T 10^x}} - 1 \right) \dots \dots \dots (6)$$

全圧一定の時の P_{CO}/P_{CO_2} 比が求まる。

Fig. 4 と Fig. 5 に $550^\circ C$ と $700^\circ C$ の時の圧力一定曲線を示したが、同じ温度、ガス組成比でも全圧が高いほど Fe_3C が生成しやすい条件になることが直観的に理解できる。

4.4 酸化鉄からの Fe_3C の生成

これまで示した状態図からもわかるように、 Fe_3C は平衡論的に Fe_3O_4 や FeO の酸化鉄からも生成可能である。状態図から温度とガス組成比を決定し、 Fe_3O_4/Fe_3C あるいは FeO/Fe_3C 相境界付近の条件で実験を行い Fe_3C の生成状況を調べた。

Fig. 4 の CO-CO₂ ($550^\circ C$) ガス系の状態図上に示したように、反応ガスの全圧を ($P_{CO} + P_{CO_2} = 0.05$ MPa, $P_{N_2} = 0.05$ MPa) に保ち、CO/CO₂ 比を a) 点の CO: 17 vol%, CO₂: 33 vol% から CO 濃度を 5 vol% 毎に増加して e) 点までの各ガス組成比で実験を行った。反応時間は 3 時間である。状態図上の a) 点と境界線上の b) 点での生成物は Fe_3O_4 のみであったが、c) 点のガス組成になると Fig. 6 に示したよう

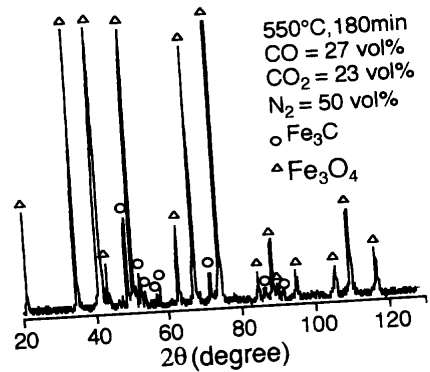


Fig. 6. Example of X-ray diffraction pattern.

に Fe_3O_4 の他に微量の Fe_3C が生成した。しかし、このガス組成では反応時間を 9 時間に延長しても生成物は Fe_3O_4 と Fe_3C のみで、その Fe_3C 量も 10 mass% 程度でしかなかった。さらに CO 濃度を d), e) 点と増すと Fe_3C 量は次第に増加していき、e) 点では Fe_3C , FeO , Fe_3O_4 , C が生成した。しかし、この段階でも X 線回折と光学顕微鏡観察では、還元や Fe_3C の分解で生じる Fe は認められず、原子オーダーの機構は不明だが現象的には Fe_3C は Fe_3O_4 から直接生成しているように見えた。このように還元ポテンシャルの低い条件では Fe_3C の生成速度は非常に遅いが、長時間の反応でも一旦生成した Fe_3C は分解しなかった。なお、e) 点は Fe_2C の生成領域であるが、本実験では Fe_2C の生成は観察されなかった。

光学顕微鏡観察によると、 Fe_3O_4 粒子全体に亀の甲羅状に多数の亀裂が入り、粒径は反応前よりもかなり膨張し脆くなっており、 Fe_3C は Fe_3O_4 粒子内の亀裂部分の縁に沿って少量生成しているだけであった。また、 Fe_3C の生成量は、多孔質鉄鉱石と緻密質鉄鉱石で違いはなかった。 CH_4 - H_2 - H_2O ガス系 ($650^\circ C$) でも酸化物相境界付近での実験を行った。Fig. 1 に示したようにガス組成比を a) 点 (CH_4 : 13 vol%, H_2 : 57 vol%, H_2O : 30 vol%) から g) 点 (CH_4 : 48 vol%, H_2 : 34 vol%, H_2O : 18 vol%) まで H_2/H_2O 比を一定に保持して、 CH_4 濃度を 5 vol% ずつ増やして 2 時間の反応実験を行った。しかし、どの組成比でも生成物は FeO と Fe_3O_4 のみであった。また、g) 点のガス組成で反応時間を 6 時間に延長しても Fe_3C や遊離の C は生成しなかった。その理由は反応ガス中の H_2O 濃度が比較的に高いため、 CH_4 濃度は十分高いにもかかわらず、4.2 節で述べた機構により C の析出が抑制されるため Fe_3C は生成できなかったと考えられる。

5. 結言

熱力学データから作成した CH_4 - H_2 - H_2O ガス系と CO-CO₂ ガス系の状態図をもとに実験条件を決定し、実験後の生成物を同定して状態図の精度を検証した。また平衡

論的観点から Fe₃C の生成条件について調べ以下の知見を得た。

(1) CH₄-H₂-H₂O ガス系, CO-CO₂ ガス系とも作成した状態図中の各生成物の領域は実験結果とよく対応しており, 使用した文献値は推奨できるデータである。

(2) CO-CO₂ (550°C) ガス系で $P_{CO}+P_{CO_2}=0.05$ MPa に保ち, CO/CO₂ 比を Fe₃O₄/Fe₃C 相境界線付近から圧力依存曲線に沿って変化させた実験で, Fe₃C は Fe を經由せずに酸化鉄 (Fe₃O₄) から直接生成することを確認した。しかし, その生成速度は非常に遅く, 反応時間 9 時間でも Fe₃C の生成量は約 10 mass% 程度であった。また, このような条件で生成した Fe₃C の分解は認められなかった。さらに, Fe₂C が生成する領域の実験条件でも Fe₂C の生成は観察されなかった。

(3) CH₄-H₂-H₂O (650°C) ガス系では Fe₃O₄, FeO からの Fe₃C の生成は確認できなかった。CH₄-H₂-H₂O ガス系では 5 vol% 以上の H₂O が含まれると, 炭素の析出が抑制され Fe₃C 生成領域でも Fe₃C はまったく生成しなかった。

文 献

- 1) K.M.Andderson and J.Scheel: Proc. of ISS 56th Ironmaking Conference, ISS, Warrendale, (1997), 25.
- 2) R.Garraway: Proc. of ISS 55th Ironmaking Conference, ISS, Warrendale, (1996), 27.
- 3) H.Nakagawa, T.Murayama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 261.
- 4) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 5) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 345.
- 6) D.D.Wagman, W.H.Evans, V.B.Parker, R.H.Schumm, I.Halow, S.M.Bailey, K.L.Churney and R.L.Nuttall: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol.11, Suppl. 2, (1982).
- 7) D.R.Stull and H.Prophet: 熱力学データ表, JANAF Thermochemical Table 2nd ed., 堀越研究所, 東京, (1978).
- 8) F.Gronvold and A.Sveen: *J. Chem. Thermodyn.*, **6** (1974), 859.
- 9) F.Gronvold and E.J.Samuelsen: *J. Phys. Chem. Solids*, **36** (1975), 249.
- 10) I.Barin, O.Knacke and O.Kubaschewski: *Thermodyn. Prop. Inorg. Substances*, **8** (1973).
- 11) J.F.Elliott and M.Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. 1, Addition-Wesley Publishing Co., Mass., (1960).
- 12) W.S.Chung, T.Murayama and Y.Ono: *J. Jpn. Inst. Met.*, **7** (1987), 659.
- 13) S.Hayashi, T.Yasuda and Y.Iguchi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 668.