

炭化鉄の生成挙動に及ぼす脈石成分の影響

江頭 誠*・前田 敬之*²・中川 大*²・清水 正賢*²

The Effect of Gangue Composition on the Behavior of the Fe₃C Synthesis

Makoto EGASHIRA, Takayuki MAEDA, Hiroshi NAKAGAWA and Masakata SHIMIZU

Synopsis : The purpose of this investigation is to clarify the effect of gangue composition (Al₂O₃, CaO, SiO₂ and MgO) in the hematite pellets on the synthesis of Fe₃C pellets. Pure hematite pellets and those contained one, two or three kinds of the gangue compositions were reacted in the atmosphere with H₂-30vol%CH₄ gas mixture at 750°C.

It was confirmed that the Fe₃C were produced when the pellets containing Al₂O₃ (1, 3, 5 mass%), MgO (1, 3, 5 mass%) and SiO₂ (5 mass%) were reduced. All of the reduced pellets had the similar supecific surface area. However, the structure of reduced iron phase were different form each other. The reduced pellets containing Fe₃C had the iron phase with many micro pores, and the reduced pellets containing no Fe₃C had that with no micro pores.

For the pellets contained two or three kinds of the gangue compositions, it was recognized that the formation of Fe₃C is suppressed by CaO and promoted by Al₂O₃.

Key words : iron carbide; cementite; hematite pellet; gangue; H₂-CH₄ mixture.

1. 緒言

現在、高品位スクラップの不足などから、比較的小規模なプラントで製造できるアイアンカーバイド（以下Fe₃C、セメントイト）が新鉄源として注目されている。Fe₃Cは以下のような利点を有する。(1)自然発火しない(2)天然ガスの利用によりCO₂排出量の削減に貢献できる(3)溶鋼への溶解度が大きく、電気炉等へ直接供給が可能である。

しかし、現在Fe₃C生成に関する研究¹⁻⁸⁾はまだ少なく、またそれらは鉄鉱石粉、工業用ペレットなどを出発物質として用いたものが主流であり、出発物質である酸化鉄試料の特性や生成鉄構造とFe₃C生成挙動の関係を調査した研究は、著者ら⁶⁻⁸⁾による多孔質および緻密質な鉱石を用いた研究および試薬ヘマタイトペレットを用いた研究以外ほとんどないのが現状である。

著者らは前報⁸⁾にて、試薬ヘマタイトペレットからのFe₃C生成実験を通してペレットの気孔率、比表面積、不純物、構成粒子径、生成鉄の性状などがFe₃C生成に及ぼす影響について調査した。そのなかでとくに生成鉄の性状がFe₃C生成に強い影響を与え、その生成鉄は不純物、すなわち脈石成分が少ない高純度Fe₂O₃ではFe₃C生成に不利な組織を有することを報告した。

そこで本研究では、鉄鉱石の主要な脈石成分であるAl₂O₃、CaO、SiO₂、MgOがFe₃C生成に及ぼす影響について調査した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

ペレットの作製には、市販の99.99%の高純度Fe₂O₃試薬に脈石成分としてAl₂O₃、CaCO₃、SiO₂、MgO試薬を1成分、あるいは2・3成分添加して作成した。今回使用したFe₂O₃試薬の平均粒径は0.5 μmと非常に小さい。そこで他の試薬と粒度をそろえるため、大気中、1000°Cにて60 min予備焼成後、瑪瑙の乳鉢で粉碎して用いた。粒子沈降法により測定した粉碎後のFe₂O₃試薬並びにAl₂O₃、SiO₂試薬の粒度分布をFig. 1に示す。ほぼ同じオーダーの粒度が得られた。

これらの試薬を所定量混合し、少量の水を加え、ハンドロール法によりペレット状に成形後、大気中、1100°Cにて300 min焼成した。5 mass% Al₂O₃および5 mass% CaOを添加したペレットのEPMAによる特性X線像をFig. 2に示す。Al₂O₃、CaOともペレット内に均一に分散しており、またX線回折分析による同定から化合物が生成していないことを確認した。

2.2 実験方法

電気炉内の透明石英製反応管（内径35 mm）内に白金線を用いてペレットを吊し、N₂ガスを流しながら炉を昇温し、所定の温度に達したところで反応ガスに切り替えた。ガスの総流量はサーマルマスフローコントローラーにて3.33×10⁻⁵ Nm³ s⁻¹に制御し、適宜ガスクロマトグラフに

Table 1. Properties of prepared pellets.

pellets	diameter (mm)	weight (g)	porosity (%)
pure Fe ₂ O ₃	11.5	2.8	32
1mass%Al ₂ O ₃	11.5	2.7	30
3mass%Al ₂ O ₃	11	2.6	30
5mass%Al ₂ O ₃	11.5	2.6	36
1mass%CaO	11	2.5	25
3mass%CaO	11	2.7	29
5mass%CaO	11.5	2.7	35
1mass%SiO ₂	11.5	2.6	33
3mass%SiO ₂	12	2.6	38
5mass%SiO ₂	12	2.6	40
1mass%MgO	11	2.7	32
3mass%MgO	11	2.6	32
5mass%MgO	11.5	2.7	34

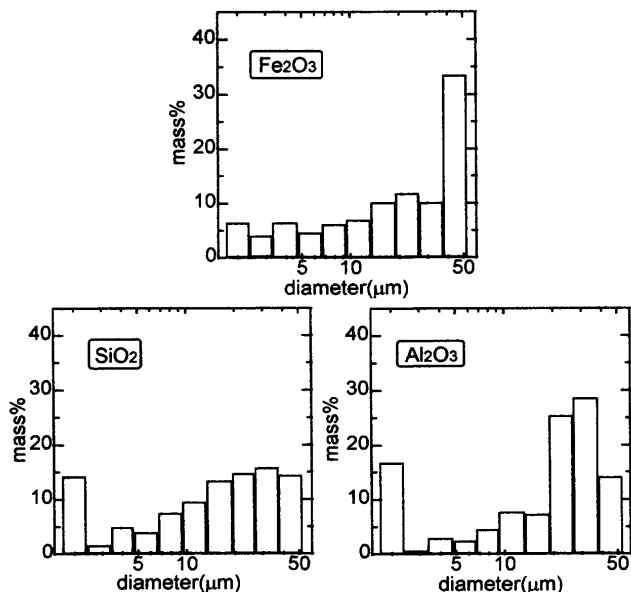


Fig. 1. Particle size distributions of reagents.

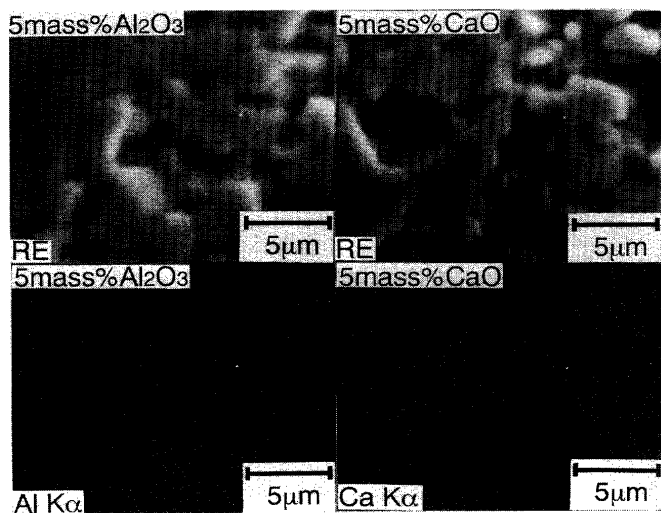


Fig. 2. Characteristic X-ray image of pellets.

て組成の確認を行った。ガスはすべて市販のボンベガスを使用した。反応による試料の重量変化を反応管上部に設置した熱天秤（精度 1.0 μg）で測定した。実験条件は著者らの既報⁶⁾にて比較的安定に Fe₃C を生成することを確認している 750°C、H₂-30 vol%CH₄ とした。実験時間は 900 min とした。実験後の試料は X 線回折分析を用いて同定した。

3. 1 成分添加ペレット

3.1 結果と考察

脈石成分を 1 成分添加して作成したペレットの性状を Table 1 にまとめた。脈石を添加していないペレットを pure Fe₂O₃ とし、また脈石成分の添加量はそれぞれ 1, 3, 5 mass% とした。ペレット重量は 2.5-2.8 g、径は 11-12 mm、気孔率は 25-40% であるが、SiO₂ 添加ペレットの気孔率が比較

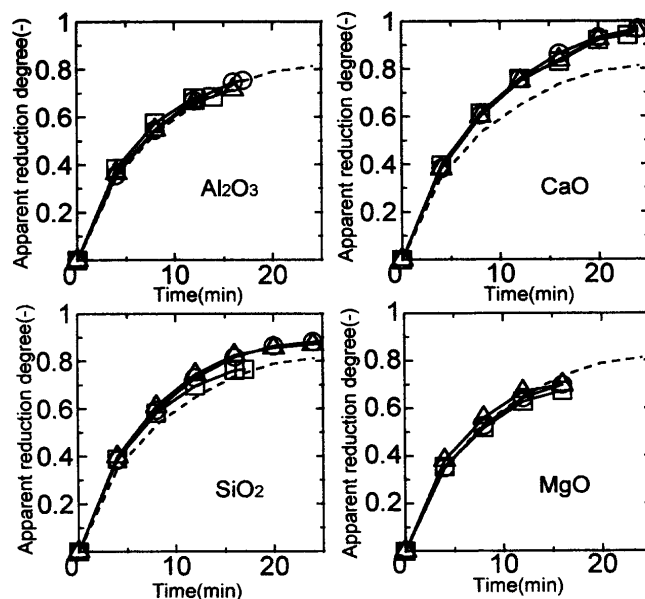


Fig. 3. Apparent reduction curves.
○ 1 mass%; △ 3 mass%; □ 5 mass%; - - - pure Fe₂O₃

的大きく、また脈石成分の添加量が増すごとに大きくなった。

前報⁸⁾同様に、実験中の試料重量は①重量減少段階②停滞段階③重量増加段階に分けられる。①重量減少段階では主に還元が起こり、後半では C 析出も同時に起こっている。②停滞段階では還元による重量減少と C 析出による重量の増加が見かけ上釣り合っている。③重量の増加段階では主に C 析出が起こり、前半では還元も同時に起こっている。以上のように本実験条件下では、重量変化のみから還元と C 析出を明確に分けることは難しい。よって、反応挙動を比較するために①重量減少段階では還元のみが、③重量増加段階では C 析出のみが起こっていると仮定し、それぞれ見かけの還元率、見かけの C 析出率として整理した。

Fig. 3 に見かけの還元率曲線を示す。CaO 添加ペレットで最終還元率がわずかに大きくなっているが、どのペレットも pure Fe₂O₃ ペレットとほぼ同様であった。各ペレットの実験後の Fe₃C 生成の有無については後述するが、Fe₃C が生成したペレットでは還元が終了する前に重量の増加が

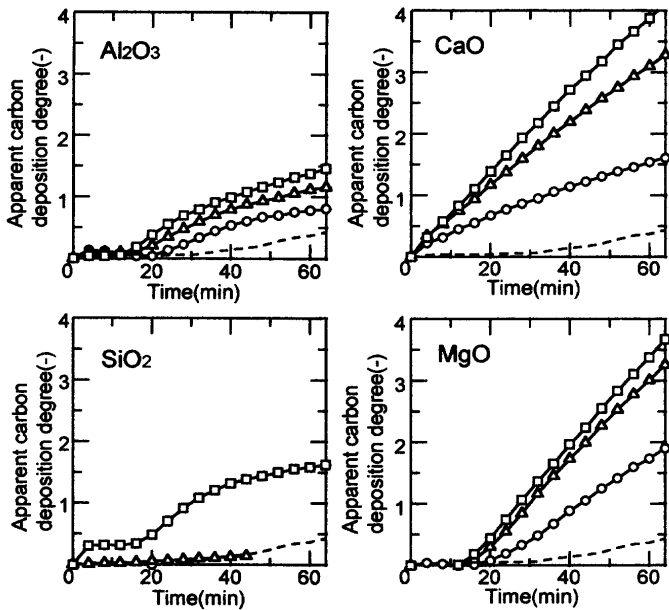


Fig. 4. Apparent carbon deposition degree curves.
○ 1 mass%; △ 3 mass%; □ 5 mass%; - - - pure Fe_2O_3

始まっていた。

Fig. 4に見かけのC析出率曲線を示す。各ペレットで重量の増加が始まった時点を経験0とし、試料の重量増加量をペレットの100 mass% Fe_3C 転化に必要なCの重量で割ったものをC析出率と定義した。すなわち、C析出率には Fe_3C に転化したCおよび遊離のCの両方が含まれ、縦軸の1は100% mass Fe_3C に相当するC析出量である。いずれの脈石成分も添加量が増すごとにC析出率は大きくなり、CaO, MgO添加ペレットでC析出率が他のペレットに比べて大きくなった。一方 pure Fe_2O_3 ペレット, 3 mass% SiO_2 添加ペレットでは最終C析出率が小さく, 1 mass% SiO_2 添加ペレットではC析出率はほとんど増加しなかった。また, Al_2O_3 添加ペレット, MgO添加ペレット, 5 mass% SiO_2 ペレットにおいては, 重量増加開始後約15 min間C析出率の増加割合が小さい。これは, C析出後ペレット表面に Fe_3C が生成し, CH_4 分解の触媒がFeから Fe_3C に変わって触媒能が低下したため, Cの析出量が低下したものと考えられる。

次に実験後の試料のX線回折分析より得られた回折図を, pure Fe_2O_3 , 1 mass% Al_2O_3 , 1 mass% CaO, 1 mass% MgO, 1 mass% SiO_2 , 5 mass% SiO_2 ペレットについて Fig. 5に示す。pure Fe_2O_3 ペレットでは, 主要なピークはFeのものであるが Fe_3C のピークも存在することから Fe_3C が少量生成したことが確認できた。 Al_2O_3 , MgOを添加すると, それらの添加量にかかわらず Fe_3C の生成量が増した。しかしCaOを添加すると, Fig. 4からもわかる通り最終C析出率が高いにもかかわらず, Fe_3C は生成しなかった。一方 SiO_2 を添加すると, 最終C析出率が小さかった1 mass%, 3 mass% 添加では Fe_3C が生成しないが, 最終C析出率が高かった

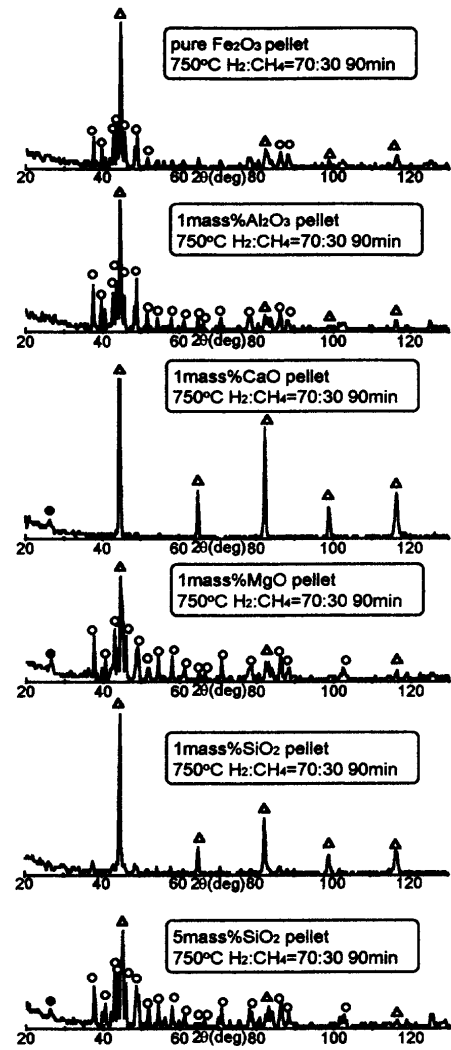


Fig. 5. XRD patterns obtained from some kinds pellets.
○ Fe_3C ; △ Fe; ● C

Table 2. Results of experiments of different pellets.

pellets	Fe_3C generation	C deposition (g)
pure Fe_2O_3	△	0.217
1mass% Al_2O_3	○	0.336
3mass% Al_2O_3	○	0.406
5mass% Al_2O_3	○	0.490
1mass% CaO	×	0.167
3mass% CaO	×	0.534
5mass% CaO	×	0.679
1mass% SiO_2	×	0.074
3mass% SiO_2	×	0.121
5mass% SiO_2	○	0.365
1mass% MgO	○	0.571
3mass% MgO	○	0.763
5mass% MgO	○	0.870

○ : generation △ : little generation × : no generation

5 mass% 添加では Fe_3C 生成が確認された。これらの結果は実験前後の各ペレットの重量測定から得られたC析出量 (Fe_3C に転化したものも含む) とともに Table 2にまとめた。

ところでCaO添加ペレットでは, 最終C析出率が高いにもかかわらず Fe_3C の生成は認められなかった。しかし, 反応初期でいったん生成した Fe_3C が分解した可能性も考

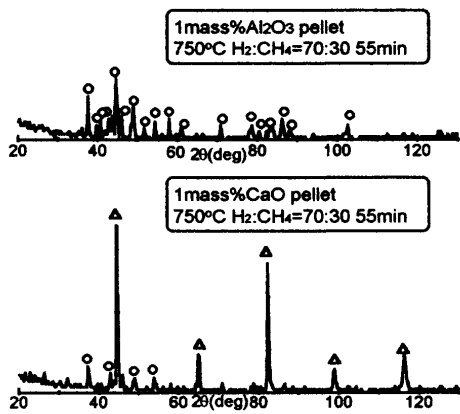


Fig. 6. XRD patterns obtained by 1 mass% Al₂O₃ and 1 mass% CaO pellet reacted for 55 min.
○ Fe₃C; △ Fe

えられた。そこで1 mass% Al₂O₃, 1 mass% CaOペレットを用いて、C析出率が100 mass% Fe₃Cに相当する時点で反応を中断した試料を作製しX線回折分析により同定した。結果をFig. 6に示す。1 mass% Al₂O₃ペレットではFe₃Cのピークしか認められず高純度のFe₃Cが生成しているが、1 mass% CaOペレットにおけるFe₃Cの生成量はわずかである。このことから、CaOペレットでは反応初期にわずかに生成したFe₃Cがすぐ分解し、その後は遊離Cの析出のみが起こったと考えられる。またCaO添加ペレットがAl₂O₃添加ペレットより最終C析出率が高いが、これはAl₂O₃添加ペレットではペレット表面にFe₃Cが生成することでCH₄の分解触媒能が下がり遊離Cの析出が抑えられるのに対して、CaOペレットでは生成したFe₃Cが分解しペレット表面にFeが常に存在するため遊離Cの析出量が増えたものと考えられる。

このように脈石成分によって反応挙動に大きな違いが現れたが、前報⁸⁾の結果から、生成鉄の性状が重要な要因の一つであると考えられたので、pure Fe₂O₃, 1 mass% Al₂O₃, 1 mass% CaO添加ペレットの還元前後のペレットの比表面積の測定を行った。遊離Cの析出による比表面積の測定誤差を考慮し還元には100% H₂を用いたが、比較のために、pure Fe₂O₃, 1 mass% Al₂O₃ペレットについてはH₂-30vol% CH₄も用いた。ところでFig. 3に示したように、pure Fe₂O₃, 1 mass% Al₂O₃ペレットではCの析出が還元率約80%の段階、1 mass% CaOペレットでは還元率約100%の段階で始まっていた。そこでpure Fe₂O₃, 1 mass% Al₂O₃ペレットについては還元率が80%、1 mass% CaOペレットでは還元率が100%のペレットを比表面積測定に供した。結果をTable 3にまとめた。井口ら⁹⁾は、還元鉄の性質に及ぼす添加酸化物の影響について調査し、Al₂O₃は還元鉄の気孔径を小さくし、CaOは大きくする作用があることを報告している。本実験でも100% H₂による還元後は、比表面積がpure Fe₂O₃に比べAl₂O₃添加でやや大きく、CaO添加でやや小さくなっていった。またH₂-30 vol%CH₄による還元後のペレ

Table 3. Specific surface area of several pellets.

pellets	prepared	100%H ₂ reduction	H ₂ -30vol%CH ₄ reduction
pure Fe ₂ O ₃	0.248	0.445 (80%)	0.462 (80%)
1mass%Al ₂ O ₃	0.190	0.555 (80%)	0.625 (80%)
1mass%CaO	0.137	0.386 (100%)	-

(× 10³m²/kg)

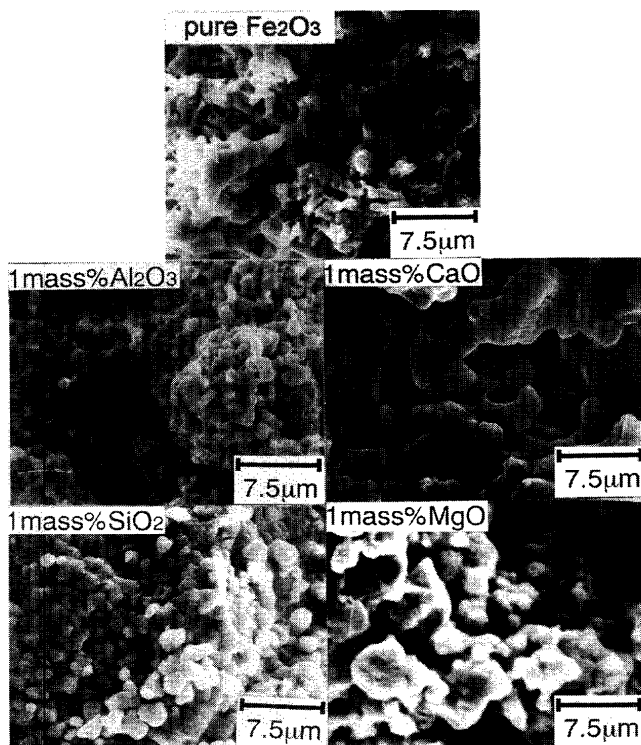


Fig. 7. Microstructure of reduced Fe.

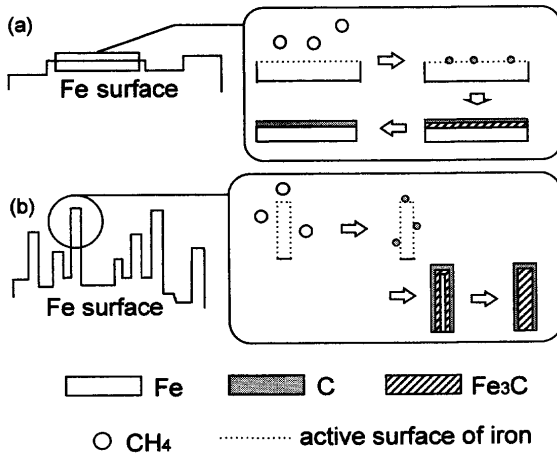
トの比表面積は100% H₂よりわずかに大きい程度であり、C析出の初期段階では比表面積にそれ程の差は現れていない。

以上のようにAl₂O₃, CaO添加は還元鉄性状に影響を与えることがわかったが、Al₂O₃添加とCaO添加による比表面積の差は小さく、反応挙動の違いを比表面積によって説明することはできない。よってより詳細な還元鉄性状の調査を行うため、pure Fe₂O₃, 1 mass% Al₂O₃, 1 mass% CaO, 1 mass% MgO, 1 mass% SiO₂各ペレットをH₂-30 vol%CH₄ガスで40%還元し、その生成鉄破面のSEM観察を行った。結果をFig. 7に示す。pure Fe₂O₃ペレットは所々気孔の少ない滑らかな部分が見られた。1 mass% Al₂O₃ペレットでは全体に均一に組織が細くなっており、微細気孔が多数見られた。1 mass% CaOペレットは組織全体が滑らかで微細気孔はほとんど見られない。1 mass% MgOペレットでは粒一つ一つが細かくばらけており、1 mass% SiO₂ペレットでは一つ一つの粒子が丸くなりそれらが集まって微細気孔の少ない構造をしていた。よってSEM観察ではFe₃Cが生成したペレットは組織が細かく微細気孔を多く有しており、生成しなかったペレットは組織が滑らかで微細気孔をほとんど含まない組織であった。

Table 4. Properties of pellets.

name	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	porosity (%)
No.1	2.5	2.5	0	33
No.2	3	2	0	30
No.3	4	1	0	30
No.4	0	2.5	2.5	32
No.5	0	1	4	37
No.6	2.5	0	2.5	40
No.7	2	1	2	34
No.8	2.25	0.5	2.25	37
No.9	3	1	1	34

(mass%)

Fig. 8. Illustration of Fe₃C generation process.

ところでAl₂O₃添加ペレットとCaO添加ペレットの組織は大きく異なっていたが比表面積はほぼ同じオーダーであった。この理由は、還元後の両ペレットの収縮率がそれぞれ40%, 20%であったことおよび先述の井口ら⁹⁾の結果を考慮すると、Al₂O₃添加ペレットでは還元後ペレットが収縮するが、径が小さな気孔が多くなり、CaO添加ペレットでは気孔径は大きいがペレットの収縮が抑えられ、単位質量あたりの比表面積の値がほぼ同じオーダーになったものと推測される。

以上のような組織の違いがFe₃C生成に及ぼす影響を模式的に示したものがFig. 8である。生成鉄組織がFig. 8(a)に示すように平坦な場合、Cが析出してもFe内部にまでCが供給されるまでに時間がかかり内部までFe₃Cへの転化が進まず、鉄鋼中のFe₃Cの黒鉛化と同様にFe₃CとFe界面にCの核が生成し、Fe₃Cが分解するが、Fig. 8(b)に示すように生成鉄組織が細かい場合、Cが十分にFe内部に供給され、全体がFe₃CとなるとFeとの界面が存在しない分Fe₃Cが安定であると推察される。

以上のように、脈石成分は生成鉄性状、特にその形状に影響を与え、二次的にFe₃C生成に影響している。Fe₃C生成には微細気孔を多数有した生成鉄を作成することが求められる、その一つ的手段としてAl₂O₃、MgOの添加が利用できる。

4. 2成分および3成分添加ペレット

4.1 試料および実験

次に、Al₂O₃、CaO、SiO₂の3種類の脈石成分を2成分、あるいは3成分添加したペレットを用いてその影響を調査した。作成したペレットの性状をTable 4に示す。添加量は2種類または3種類の脈石成分の合計が5 mass%となるようにした。気孔率は30~40%で、1成分添加と同様にSiO₂を添加すると気孔率が比較的大きくなった。

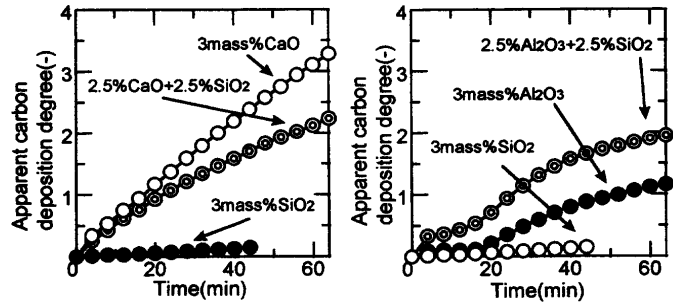
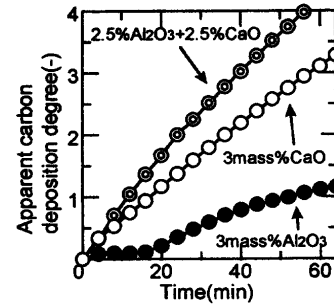


Fig. 9. Apparent carbon deposition degree curves.

2成分添加ペレットのうち、同量添加であるNo. 1, No. 4, NO. 6ペレットについて、1成分添加ペレットと同様に重量の増加を見かけのC析出率として整理したものがFig. 9である。参考として1成分3 mass%添加ペレットの結果も併せて示した。Al₂O₃+CaO添加では、C析出挙動がCaO 1成分添加に類似していた。CaOの添加量が1 mass%を越えるペレットではすべてこの傾向が現れた。CaO+SiO₂添加では最終C析出率は3 mass% CaOペレットに比べ減少しているが、挙動はCaO混合ペレットに類似している。Al₂O₃+SiO₂添加では十分なC析出が起きているが、SiO₂は1, 3 mass%添加ではC析出を抑制していることからAl₂O₃の影響が強いと考えられる。

2・3成分添加ペレットについてX線回折分析による同定結果からFe₃Cの生成を調査し、結果を状態図形式でまとめたものがFig.10である。全体的な傾向として、CaOが含まれるとFe₃Cの生成は阻害される。しかし、添加量が1 mass%以下では阻害効果は薄れる。また多種添加の場合でもAl₂O₃を添加することでFe₃Cの生成は促進されると考えられる。

以上の結果から、3種類の脈石を添加した場合でもAl₂O₃添加によりFe₃C生成が促進されるが、1 mass%以上

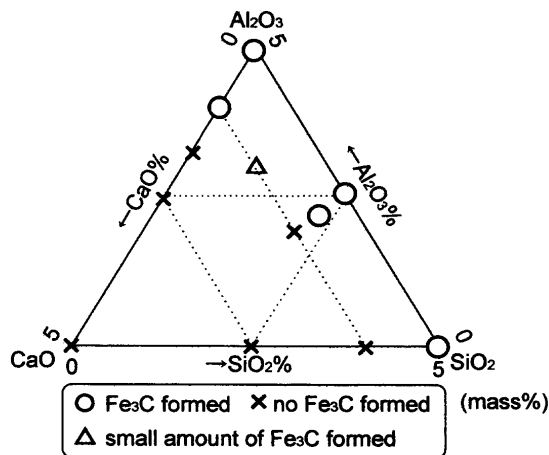


Fig. 10. Results of experiments for the pellets containing 3 kinds of gangue composition.

のCaOが存在するとその効果は阻害される。またSiO₂は他の脈石成分が存在すると、5 mass%以下であればその影響はほとんど現れない。

5. 結言

99.99% Fe₂O₃ 試薬に脈石成分(Al₂O₃, CaO, SiO₂, MgO)を添加し作成したペレットを用いてFe₃C生成実験を行い、以下の知見を得た。

(1) 脈石成分の1成分添加では、Al₂O₃, MgO, 5 mass% SiO₂添加でFe₃C生成の促進が確認された。またCaO添加

および、1 mass%・3 mass% SiO₂添加ではFe₃C生成は阻害された。

(2) Al₂O₃添加, CaO添加ペレットと脈石を添加していないペレットの還元後の比表面積に大きな違いは見られなかった。一方還元鉄組織は、Fe₃Cが生成したAl₂O₃ (1-5 mass%) 添加, MgO (1-5 mass%) 添加, SiO₂ (5 mass%) ペレットでは微細気孔の多い細かい組織であり、生成しなかったCaO (1-5 mass%) 添加, SiO₂ (3-5 mass%) 添加ペレットでは微細気孔がほとんどない滑らかな組織であった。

(3) 脈石成分は生成鉄性状、とくにその構造に影響を与え、二次的にFe₃C生成に影響する。

(4) Al₂O₃, CaO, SiO₂の3種類添加において、CaOは1 mass%以上存在するとFe₃Cの生成を阻害するが、Al₂O₃はFe₃C生成を促進する効果がある。

文 献

- 1) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 2) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 345.
- 3) S.Sawai, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 844.
- 4) S.Hayashi, O.Asai, S.Sawai and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 208.
- 5) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1053.
- 6) H.Nakagawa, T.Murayama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 261.
- 7) H.Nakagawa, T.Murayama, Y.Ono and T.Matsunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 14.
- 8) M.Egashira, T.Maeda, K.Nishioka and H.Nakagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 375.
- 9) Y.Iguchi and M.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 34.