

水素ガス雰囲気中でのセメントイト粉末の還元および焼結処理によるFe-C合金の創製

中島 孝一*・大内田 伸顕*²・江頭 誠*³・土山 聡宏*・高木 節雄*

Production of Fe-C Alloys through Reduction and Sintering of Cementite Powders in Hydrogen Gas Atmosphere

Koichi NAKASHIMA, Nobuaki OUCHIDA, Makoto EGASHIRA, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : In recent years, it has become important to reduce emission of CO₂ from the iron and steel making process in terms of preserving ecological environment. Cementite is recognized as a new iron resource because there is no CO₂ emission on the reduction of cementite to iron. In this study, a new steel making process through reduction and sintering treatment of cementite powder was proposed, and microstructure of the material obtained by this process was examined by scanning electron microscopy and EBSP analysis. The cementite powder obtained by mechanical alloying technique was compacted and then subjected to the reduction and sintering treatment in H₂ gas atmosphere at 1073–1273K in order to obtain bulky steel materials. The relative density of sintered material became 95% or more when the sintering was performed at 1173K. The sintered material has ferrite–pearlite structure of the grain size of around 5 μm. This result demonstrates that the reduction and sintering of cementite is one of useful methods to fabricate fine-grained steel without CO₂ emission.

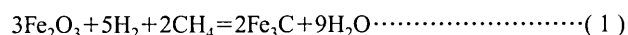
Key words : cementite; powder metallurgy; reduction; sintering; fine-grained steel.

1. 緒言

近年、省エネルギーやCO₂排出量の低減を目的として、鉄鋼材料の製造プロセスにおいて従来の高炉法にかわる新たな手法の確立が試みられており、直接還元鉄(DRI)や炭化鉄(セメントイト)を新鉄源として製造することが注目されている¹⁻⁴⁾。これらの新鉄源製造プラントは、高炉に比べ低温での操業が可能であるため製造コストを低く抑えることができるだけでなく、設備的に小規模であるため鉄鉱石等の原料の産地に建設できるという特長を有している。このプロセスにより、製鉄に必要な原料は鉄鉱石の産地から新鉄源の形で輸送されることとなり、酸素を30 mass%含む鉄鉱石の輸送に要していたコストを大幅に削減することができる。また同時に、コークス、石灰石などの原料の輸送が不要になる点も大きな利点である。

DRIの作製は、Midrex法に代表されるH₂+CO変性ガスを用いたガス還元法や、石炭を還元剤とする石炭還元法などが一般的である⁴⁻⁶⁾。これらの製造法はCO₂の排出を抑えた手法ではあるが、DRIは非常に多孔質であるため、大気中で酸化しやすく、発火の危険性がある。そのため、取り扱いや輸送が難しく、ホットブリケット化するなど再酸化防止のための処理が必要である。一方、セメントイトは

天然ガスやCOガスを用いた還元・炭化により製造される^{5,6)}。(1)式に示すように、製造に天然ガスを用いれば原理的にはCO₂を排出することなく鉄鉱石をセメントイト化できる。



セメントイトは室温において非常に安定なため、取り扱いが容易で保存や輸送に適している。さらに、密度が鉄の密度7.86 g/cm³と同程度(7.68 g/cm³)であり、DRIの輸送と比較しても重量ロスはほとんどない。

以上のセメントイト生成プロセスについてはこれまでに多数の報告がなされているが⁷⁻⁹⁾、製造されたセメントイトから鋼(Fe-C合金)を作製するプロセスについては、これまでほとんど研究がなされておらず、製造したセメントイトを溶鋼中に補助的に投入し、セメントイト中の炭素を熱源として利用する方法が行われている程度であった。しかも、この方法ではセメントイト中のCがCO₂として排出されてしまうという問題点も残されている。そこで、江頭らは(2)式に示すように、水素ガス雰囲気中にてセメントイト粉末を還元し、同時に焼結によるバルク化を達成する全く新しいFe-C合金の作製プロセスを提案した¹⁰⁾。

平成18年8月7日受付 平成18年9月19日受理 (Received on Aug. 7, 2006; Accepted on Sep. 19, 2006)

* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395)

*² 九州大学大学院生 (現: (株) 淀川製鋼所) (Graduate Student, Kyushu University, now Yodogawa Steel Works, Ltd.)

*³ 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 (現: 住友金属工業 (株)) (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)



この手法では、Fe-C合金を作製する行程においてCO₂の排出を伴わず、かつセメンタイト中の炭素をCH₄ガスとして回収して、再びセメンタイトの製造工程((1)式)に利用できるという特徴もある。そして、江頭らは実際にセメンタイト圧粉体を水素ガス雰囲気中にて高温で保持する実験により、(2)式に従ってセメンタイトから鉄への還元反応が進行することを確認している¹⁰⁾。しかし、実験室の小型の設備では一度の処理で得られるセメンタイトの量がわずかであるため、得られたバルク鉄の組織や機械的性質等の詳細については十分な検討がなされていない。とくに、焼結体の機械的性質に多大な影響を及ぼす相対密度については最高で約80%程度に留まっており、緻密化を達成するための条件を見出すことが大きな課題として残されている。

本研究では、原料であるセメンタイト粉末を一度の処理で多量に得ることができるメカニカルアロイング(MA)法を用いて作製し、セメンタイトの還元挙動ならびに焼結挙動について調査を行うことを目的とした。また、焼結体の緻密化に及ぼす焼結温度と時間および圧粉成形圧力の最適化を図り、相対密度の高い緻密な還元バルク鉄の作製も試みた。

2. 実験方法

鉄鉱石からセメンタイトを生成させるには、H₂-CH₄混合ガスを用いた酸化鉄ペレットの還元・炭化処理などが必要であるが^{5,6)} (以下、この手法により作製したセメンタイトをメタン還元セメンタイトと称す)、本研究では、十分な量のセメンタイト粉末を得るためMA法^{11,12)}を用いた(以下、この手法により作製したセメンタイトをMAセメンタイトと称す)。原料粉末には、ミルスケール還元鉄粉末(粒度: -100 μm)と黒鉛粉末(純度: 99.9%)を用いた。両粉末をFe-6.7%Cとなるように混合した後、鋼球(SUJ2製: φ10 mm)とともに容積3LのSUS304製のポットに充填し、振動型ボールミル装置を用いてアルゴンガス雰囲気中にて720 ksのMA処理に供した。鋼球/粉末重量比は12とした。MA処理後の粉末は、真空中にて773Kで3.6 ks保持した後に空冷し、セメンタイト粉末とした。得られたセメンタイト粉末は、水平型ボールミル装置を用いてアルゴンガス雰囲気中にて10.8 ks粉砕処理を施し、種々の圧力において圧粉成形した。なお、圧粉成形に際し、潤滑剤ならびにバインダーとしてステアリン酸溶液と1%ポリビニルアルコール溶液を少量添加した。得られた圧粉体は、水素ガス雰囲気中にて還元・焼結処理に供し、各種実験に供した。Table 1には、圧粉成形および還元・焼結処理の条件をまとめて示す。

Table 1. Compacting pressure and conditions for reduction and sintering treatment of cementite compacts.

Compacting pressure [MPa]		250, 500, 1000
Reduction and Sintering	temperature [K]	1073, 1173, 1273
	time [ks]	1.2~25

組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行い、バルク材の組織の結晶方位の測定ならびに解析は方位像顕微鏡(OIM)を用いてEBSP法により行った。SEM観察および結晶方位の測定は、研磨紙での湿式研磨およびAl₂O₃懸濁液によるバフ研磨後、3%ナイトル溶液により腐食した試料について行った。相の同定はX線回折装置を用いて行った。セメンタイト圧粉体の還元率は、炭素分析装置を用いて焼結体中の炭素量を測定し、次式により求めた。

還元率

$$= 1 - \frac{\text{焼結体中の炭素量(mass\%)}}{\text{セメンタイト中の理論炭素量(mass\%) (=6.7 mass\%)}$$

相対密度は、アルキメデス法を用いて焼結体の密度を測定し、純鉄の真密度(7.86 g/cm³)に対する比で評価した。

3. 結果および考察

3.1 MAセメンタイト粉末とメタン還元セメンタイト粉末の比較

Fig. 1は、MA処理前の混合ままの粉末(a)、混合粉末にMA処理を施した粉末(b)、MA粉末を773Kで3.6 ks保持後空冷した粉末(c)ならびにメタンガスによる還元法によって得られたセメンタイト粉末(d)¹⁰⁾のX線回折パターンを示す。MA処理前の混合ままの粉末(a)ではグラファイトとフェライト(純鉄)の回折ピークが観察されるが、この混合粉末に720 ksのMA処理を施した粉末(b)では、グラファイトのピークは消失してフェライトの回折ピークのみが観察されるようになり、添加した炭素がフェライト基地中に過飽和に固溶したことがわかる。さらに、このMA粉末を773Kで3.6 ks保持した粉末(c)では、フェライトの回折ピークは消失し、セメンタイトの回折ピークのみが観察されるようになる。この回折パターンとメタン還元法で得られたセメンタイト粉末の回折パターン(d)の間にはほとんど差異が認められず、両者は結晶学的に同じものと確認できる。Fig. 2は、MAセメンタイトとメタン還元セメンタイトのSEM像を示す。MAセメンタイト粉末では、メタン還元セメンタイト粉末に比べて粒子径が大きく、焼結性には若干劣るものの、メタン還元セメンタイト粉末の代用粉として使用可能なことを予備実験で確認している。

3.2 セメンタイト圧粉体の還元挙動

Fig. 3は、圧粉成形により固化したセメンタイト圧粉体

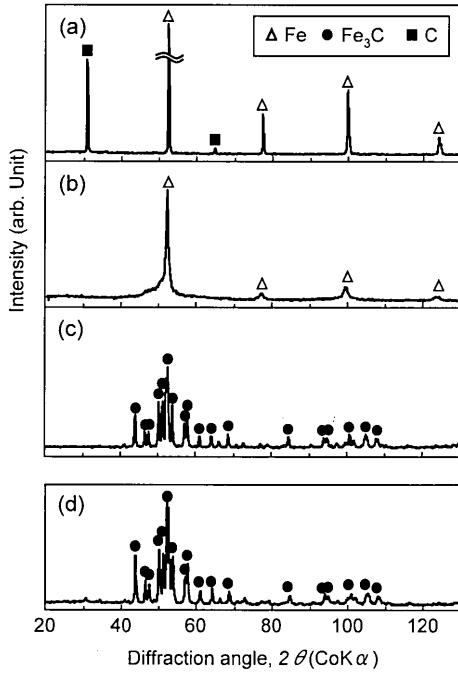


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of powders; as-mixed (a), 720 ks MA-treated (b) and annealed at 773K for 3.6 ks after the MA treatment (c). The data of cementite powder obtained by reduction and carbonization of Fe₂O₃ in H₂-CH₄ gas atmosphere is also shown for reference (d).¹⁰⁾

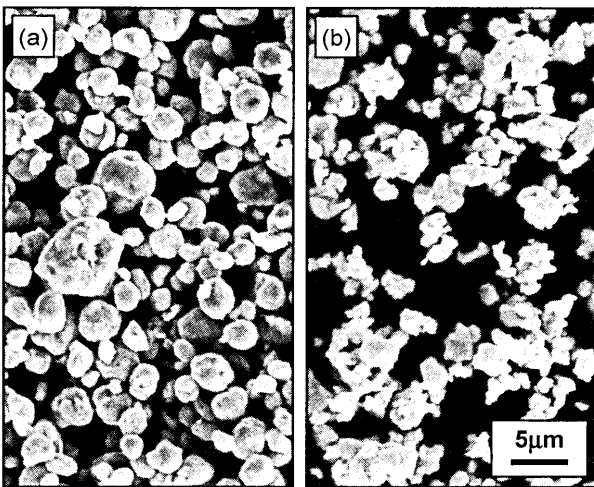


Fig. 2. SEM images of cementite powders obtained by 720 ks MA treatment (a) and reduction and carbonization of Fe₂O₃ in H₂-CH₄ gas atmosphere (b).¹⁰⁾

における圧粉成形圧力と相対密度の関係を示す。圧粉体の相対密度は、圧粉成形圧力を高くするほど上昇する傾向にはあるものの、セメントイトが硬質で脆いため、1000 MPa もの高圧で圧粉成形した場合でもその値は40%程度に留まっている。これらの初期相対密度の違いは還元・焼結後の相対密度にも影響を及ぼすが、それについては次節にて述べる。

Fig. 4は、250 MPaで圧粉成形したセメントイト粉末を用いて、高温の水素ガス雰囲気中での保持に伴う炭素濃度

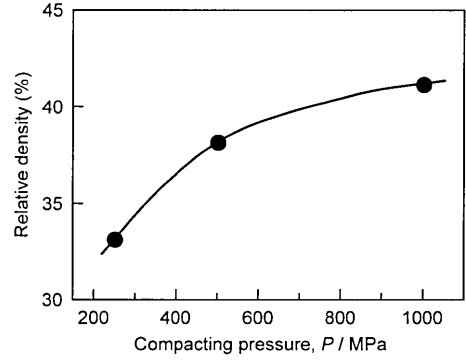


Fig. 3. Relation between relative density and compacting pressure for the cementite powders of Fig. 2(a).

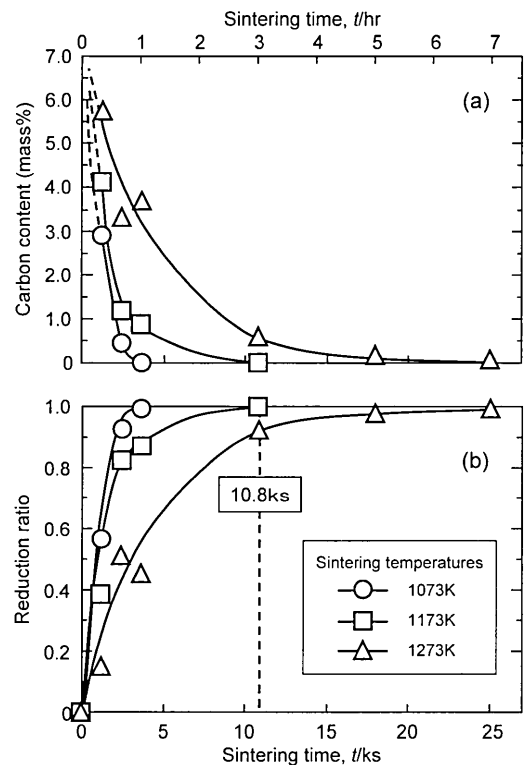


Fig. 4. Changes in carbon content (a) and reduction ratio (b) of cementite compacts with holding at 1073–1273K in H₂ gas atmosphere. The cementite compacts were prepared by the compaction of cementite powder at 250 MPa.

変化(a)、ならびに還元率の変化(b)を調査した結果である。還元率は、セメントイトが完全に鉄へと還元した場合に見積もられる理論的な炭素量の減少量(6.7%)に対する実際の炭素量変化(a)の割合で表している。保持温度が高くなるほど還元速度は小さくなる傾向にあるが、いずれの保持温度においても10.8 ks保持することにより、還元率は90%以上に達しており、還元反応はほぼ完了することがわかる。なお、熱力学データを用いた計算によると、(2)式の還元反応におけるH₂とCH₄の平衡ガス組成は、1073K、1173K、1273Kでそれぞれ、H₂:CH₄=95.6:4.4, 98.4:1.6, 99.6:0.4と見積もられる。本実験における純水素雰囲気での還元反応

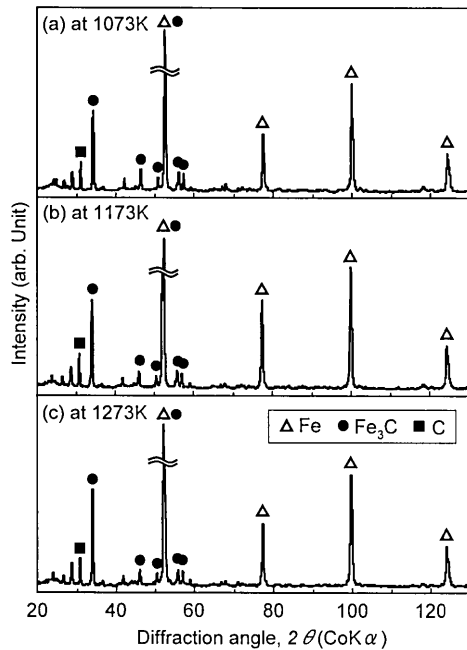


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of specimens sintered at 1073K (a), 1173K (b) and 1273K (c) for 10.8 ks in H_2 gas atmosphere.

では、各温度の平衡ガス組成に達するまで還元反応が進行することとなるが、低温ほど H_2 の平衡ガス組成と100% H_2 ガスとの組成の差が大きくなるため、還元反応の速度も大きくなったものと考えられる。また、高压の1000 MPaで圧粉成形を行った試料についても同様に還元挙動の調査を行ったが、その挙動は250 MPaの場合とほぼ同様であり、還元反応速度に対して圧粉成形圧力の影響は認められなかった。Fig. 5は、250 MPaで圧粉成形したセメンタイト粉末を水素ガス雰囲気中にて1073~1273Kで10.8 ks還元処理した試料のX線回折パターンを示す。いずれの温度においても、わずかにセメンタイトとグラファイトのピークが存在するものの、強度の高いフェライトのピークが観察されることから、フェライトを主体とする鋼組織が生成していることが分かる。なお、還元処理を長時間の25 ks施した試料についても同様にX線回折を行ったが、Fig. 5の結果と顕著な差異は認められなかった。

3.3 還元鉄の相対密度に及ぼす焼結処理の時間と温度、圧粉成形圧力の影響

前節Fig. 3に示したように、還元・焼結処理前の初期の相対密度は、圧粉成形圧力を250 MPaから1000 MPaまで変化させることにより、33%から41%の範囲で変化する。この初期相対密度は還元反応速度には影響しなかったが、還元・焼結処理後の相対密度に影響を与える可能性がある。Fig. 6は、250~1000 MPaで圧粉成形したセメンタイト粉末の還元・焼結処理に伴う相対密度の変化を示す。いずれの温度、圧粉成形圧力においても、3.6 ksの処理により、セメンタイト圧粉体は還元反応と同時にその相対密度が60%以上にまで高められる。しかし、1073Kでは、さらに

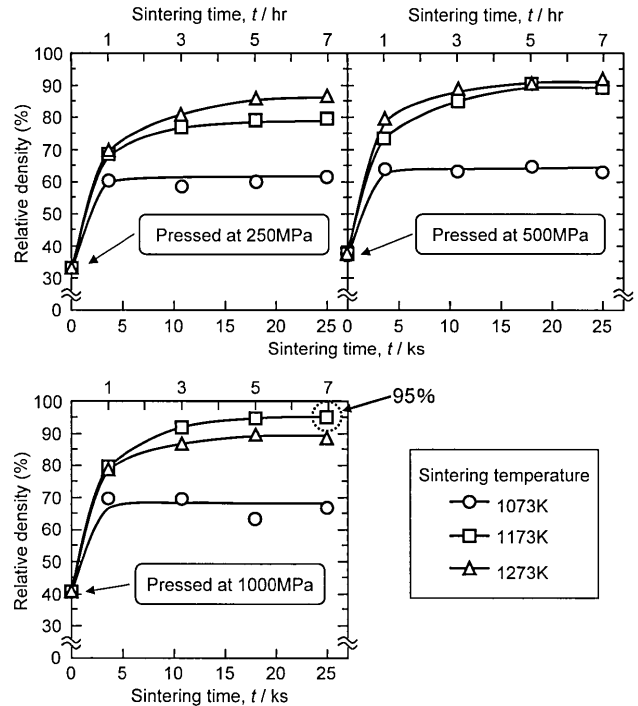


Fig. 6. Changes in relative density of cementite compacts as a function of sintering time at 1073–1273K in H_2 gas atmosphere. The cementite compacts were prepared by different compacting pressure; 250–1000 MPa.

長時間処理しても焼結反応を進行させることはできず、その傾向は圧粉成形圧力を高めた場合も同様である。一方で、焼結処理温度を高めると(1173Kと1273K)、長時間の保持により、さらに密度を高めることが可能であり、還元反応がほぼ完了する10.8 ks以降の焼結処理においても相対密度は上昇し続ける傾向にある。また、圧粉成形圧力を高めることによっても緻密化は進行しやすくなり、最大で95%の相対密度を有するバルク鉄を作製することができる。ただし、単に焼結温度を高めることが緻密化に有効であるとは言えず、1173Kと1273Kでの焼結処理で得られる相対密度を比較した場合、両者間であまり差異がないか、あるいは高温の1273Kでむしろ相対密度が低下してしまう場合がある。この結果は、還元鉄の相対密度が、還元・焼結処理の温度や時間だけでなく、還元反応に伴う相変態挙動にも影響されることを示唆している。Fig. 7はFe-C二元状態図を示す。図中には、1173Kおよび1273Kでの保持に伴う組織変化を模式的に示している。還元反応に伴い、セメンタイトは炭素を奪われて、オーステナイト-セメンタイト二相域を経てオーステナイト単相へと変化する。焼結は主にこのオーステナイト単相域で進行するが、低温側の1173K焼結体では、還元反応完了時(10.8 ks)には炭素濃度が0.01% (前掲Fig. 4(a))まで減少していたことから、焼結時にオーステナイト-フェライト二相域にまで達していたと考えられる。オーステナイト組織中に拡散性の高いフェライトが生成すると、焼結が促進され、効果的に緻密化が達

成されることになる。一般に、焼結体の相対密度を高めるには、高温で長時間の焼結処理を行うことが有利とされているが、還元反応の熱力学的駆動力の観点から、本処理では温度を1273K以上に高めることは好ましくない。結局、Fe-C二元合金の場合は、反応性を十分に高めることとオーステナイト-フェライト二相域焼結を利用することの両方の効果を考慮すると、処理温度は1173K付近が最適であり、高い圧力での圧粉成形と長時間の焼結処理により相対密度を高めていくことが有効な指針であると結論される。

Fig. 8は、1000MPaでの圧粉成形後、1173Kおよび

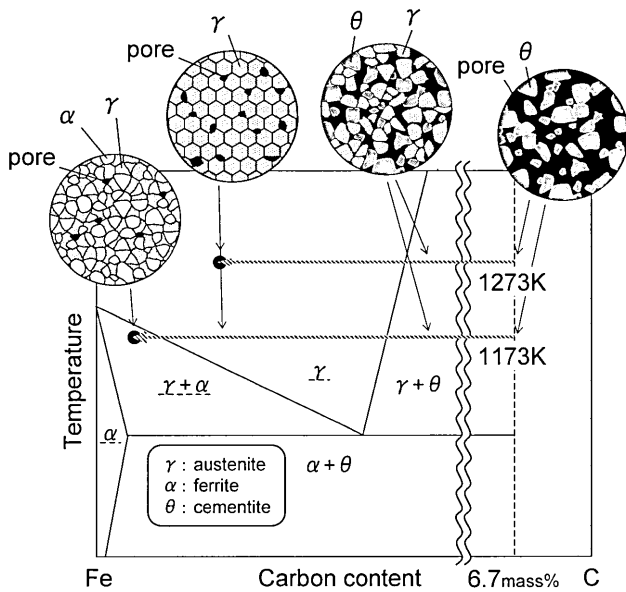


Fig. 7. Schematic illustration showing the microstructure change that proceeds during reduction and sintering of cementite compacts.

1273Kで18ks還元・焼結処理に供した試料のSEM像を示す。いずれの試料も、処理温度で生成したオーステナイトが冷却時に相変態し、典型的なフェライト-パーライト混合組織となっているが、パーライトは、炭素濃度の高い1273K還元材で多く観察される[†]。ここで、注目すべき点は、得られた組織のフェライト粒径が10μm以下であり、溶製材のフェライト-パーライト組織に比べてかなり微細になっていることである。Fig. 9は、これらの試料のOIM像を示す（還元・焼結処理の温度はそれぞれ1173K (a), 1273K (b)である）。フェライト粒径は5μm程度であり、しかも、フェライト粒の結晶方位もランダムに分布していることがわかる。通常の溶製材については、このような微細な粒径を有し、かつ結晶方位がランダムに分布した材料を製造することは極めて困難である。本手法は、粉末冶金

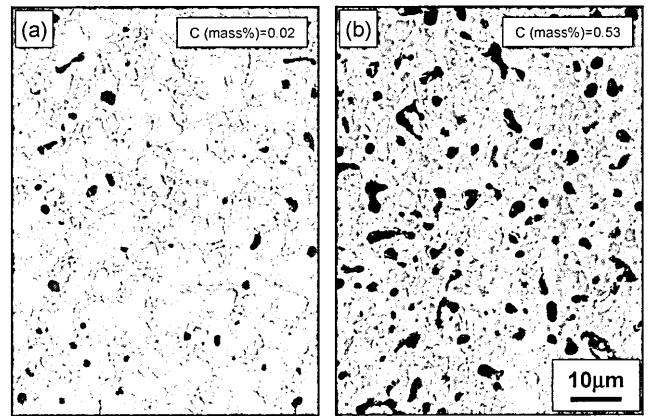


Fig. 8. SEM images of sintered materials. The cementite compacts were prepared by the compacting pressure at 1000 MPa, and then reduced and sintered at 1173K (a) and 1273K (b) for 18 ks in H₂ gas atmosphere.

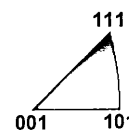
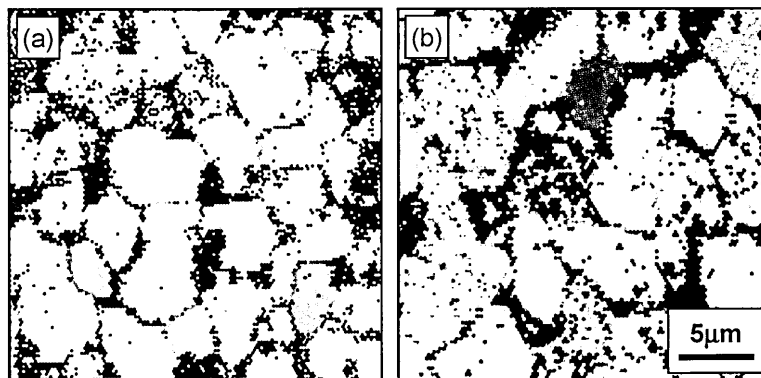


Fig. 9. OIM images for the sintered materials of Fig. 8. The conditions for reduction and sintering treatment are 1173K (a) and 1273K (b) for 18 ks.

[†] SEM像では相対密度が測定値（1173K, 1273K焼結体でそれぞれ96%）より低いように見えるが、これはエッチング時に気孔のエッジが落とされたり、表面近傍の気孔が表れるためである。

の手法を採用しているため、生産性や残留気孔等の問題が残されてはいるが、環境に優しい製造プロセスを提供するだけでなく、高機能を有する鉄鋼材料を製造する技術としても、将来的にその発展が期待される。

4. 結言

新鉄源として製造されるセメンタイト粉末の製鉄プロセスへの利用法として、水素によるセメンタイト粉末の還元・焼結を試みた。特に、セメンタイト圧粉体の還元挙動、および還元鉄の相対密度に及ぼす製造条件の影響に着目した調査を行い、以下の知見を得た。

(1) セメンタイト粉末は、水素ガス雰囲気中にて1073~1273Kで10.8ks以上保持することによりほぼ完全に還元され、フェライトを主体とする鋼組織へと変化する。

(2) 還元・焼結処理で得られる還元鉄の相対密度は、保持温度が高くなるほど、また保持時間が長くなるほど上昇する傾向にある。ただし、最終的な炭素濃度がオーステナイト-フェライト二相域に入るような条件で焼結すると、低温であっても焼結反応が効果的に進行し、高い相対密度を得ることができる。

(3) 圧粉成形の圧力を大きくするほど最終的に得られる還元鉄の相対密度を上昇させることが可能であり、最大

で95%の相対密度を有するバルク材が得られた。

(4) 得られた還元鉄は、焼結温度で存在するオーステナイトが冷却過程で相変態し、室温ではパーライトとフェライトの混合組織を有している。その平均結晶粒径は約5 μ mと非常に微細であり、しかも結晶方位がランダムに分布していることが確認された。

なお本研究は、日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成(平成16~17年度)によりなされたものであり、研究助成に対して感謝の意を表します。

文 献

- 1) S.Inaba: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 221.
- 2) 社団法人日本鉄鋼連盟鉄鋼界編集部: *鉄鋼界*, **43** (1993), 40.
- 3) Y.Takeuchi: *Tekkohkai*, **45** (1995), 2.
- 4) D.Kaneko: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 314.
- 5) D.Kaneko: *Tekkohkai*, **45** (1995), 19.
- 6) J.O.Edstrom and J. von Scheele: *Scand. J. Metall.*, **26** (1997), 196.
- 7) H.Nakagawa, T.Maruyama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 261.
- 8) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 345.
- 9) M.Egashira, T.Maeda, K.Nishoka and H.Nakagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 375.
- 10) M.Egashira, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Mater. Sci. Forum*, **426-432** (2003), 4239.
- 11) Z.G.Liu, X.J.Hao, K.Masuyama, K.Tsuchiya, M.Umemoto and S.M.Hao: *Scr. Mater.*, **44** (2001), 1775.
- 12) H.Hidaka, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 371.