

炭素結晶性の制御による鉄の浸炭溶融反応高効率化

High-Efficiency Technology of Iron Carburization by Control of Carbon Crystallinity

研究代表者 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 大野光一郎

1. 緒言

世界的気候変動の抑制には、化石燃料への依存度を減じた低炭素社会への移行が急務である。特に多くの CO_2 を排出している鉄鋼プロセスの低炭素化では、炭材使用量の削減が重要な課題に位置付けられる¹⁾。炭材は熱源使用を除くと、主に「鉍石の還元」と「鉄の浸炭溶融」2つの役割を担ってきた。前者に関しては水素製鉄^{2,3)}のように炭材を使用しない手法が提案されつつあるが、後者では炭素に変わる元素は存在しないのが現状である。すなわち鉄の浸炭溶融過程の低炭素化には、浸炭反応そのものの高効率化が必要不可欠といえる。

研究代表者はこれまでに、浸炭反応高速化に有利な炭材を模索すべく、複雑系である浸炭溶融反応の中でも、研究対象を浸炭反応前期の固体間浸炭により初期鉄融液が生成を開始する段階までに限定し、その期間の浸炭反応に炭素結晶性が及ぼす影響の調査を行った⁴⁾。その結果、低温で処理した炭材ほど不定形炭素量が多く、結晶性が低い傾向を示した。そうした炭材を用いた方が浸炭に伴う鉄融液生成は低温から生じ、浸炭速度が速い傾向が示された。即ち、炭素成分の結晶構造が未発達で脆弱なものほど、浸炭反応前期には有利に働くことが明らかになりつつある。

本課題では浸炭反応前期のみならず、浸炭溶融反応後期における溶鉄生成開始から完全溶融までの固液共存状態における浸炭において炭素結晶性が及ぼす影響についての調査を行うことを目的として、溶鉄への炭素溶解速度に及ぼす炭素結晶性の影響の検討と、鉄炭材混合圧粉体試料の等温加熱条件における形状・組織観察を行った。

2. 炭材試料の準備

本課題では、結晶性が低い炭材を異なる温度 (1000, 1500, 2000℃) で熱処理を施し、炭素結晶性を制御した炭素試料を用意した。結晶性が低く、灰分含有量の少ない炭材として、各種木炭 (備長炭、竹炭、オーク炭) を採用した。オークに関しては、樹皮とそれ以外の部分で含有される灰分量が異なり⁵⁾、本課題の結果に影響を与える可能性があることから、各部分に分離した後に、実験材料として供した。

入手した木炭は全て、Ar 流通下の不活性雰囲気中 1000℃で 30 分間の熱処理を行って、十分に揮発成分を取り除いた。1000℃での熱処理後、木炭は、そのまま実験試料として使用する他に、炭材中灰分の影響を検討するため、塩酸・フッ酸に 12 時間ずつ浸漬させて脱灰処理を行った試料も作製した。備長炭に関しては、熱処理温度の影響を調査するために、1500℃、2000℃で熱処理を行った試料も作製した。

各種木炭の炭素結晶構造の解析は、ラマン分光分析装置を用いて行った。**Fig. 1** には炭素結晶性を制御するために熱処理温度を変化させた備長炭のラマンスペクトルを、**Fig. 2** には 1000℃で熱処理したその他の木炭の、ラマンスペクトルを示した。

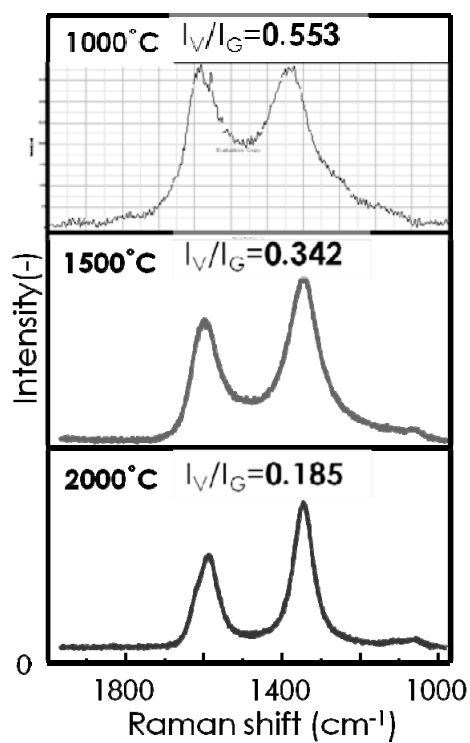


Fig. 1 Effect of heat treatment temperature on Raman spectra of Bincho-Tan

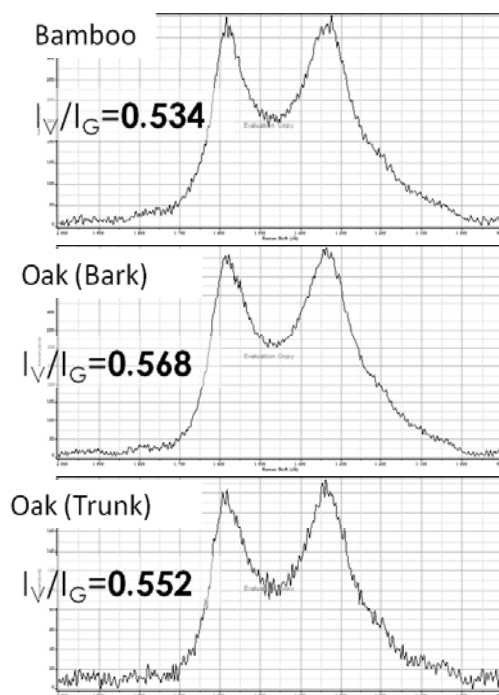


Fig. 2 Raman spectra of charcoals

得られたラマンスペクトルの解析には、**Fig. 3**に示すようにランダム構造に起因する隠れたピークの強度 I_V と、グラファイト構造に起因するピーク強度 I_G のピーク比 I_V/I_G 値を比較する方法を採用した。 I_V/I_G 値が大きい炭材ほど、炭素結晶構造中にランダム構造が多く見られ未熟な結晶構造を持つといえる⁶⁾。**Fig. 1** と **2** の図中に I_V/I_G 値を各スペクトルと併記した。

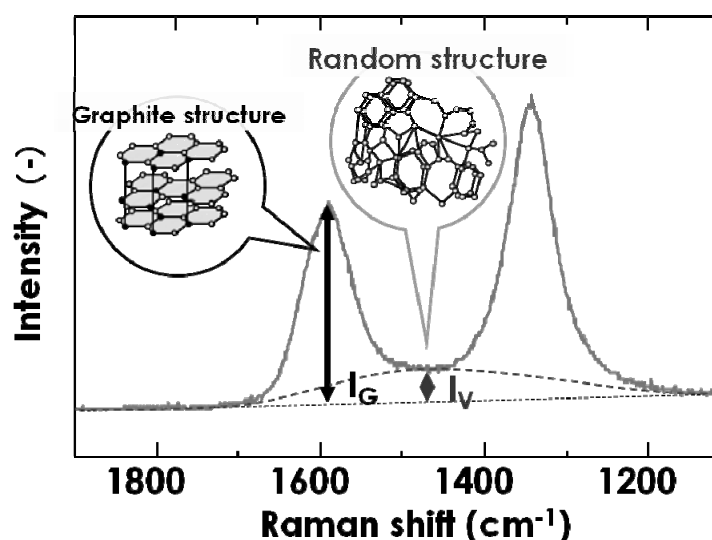


Fig. 3 Schematic illustration about concept of I_V/I_G

Fig. 1 から備長炭の熱処理温度が高いほど、 I_V/I_G 値が小さくなり、炭素結晶性が向上していることが分かる。一方 **Fig. 2** からは、備長炭も含めたすべての木炭で、同じ 1000℃における熱処理で有れば、 I_V/I_G 値はほぼ同一であることが分かった。

3. 溶鉄への炭素溶解速度測定

本実験では、特に備長炭を用いた溶鉄への炭素溶解速度を測定した。備長炭は 1000℃、1500℃、2000℃で熱処理をした後、**Fig. 4** のように約 10mm 径の円柱状に加工したものを、**Table 1** の条件で溶鉄浴へ浸漬させて、溶鉄の炭素濃度変化速度を測定した。

Table 1 Experimental condition

Holding Temperature (°C)	Initial Carbon content in Fe (mass%)
1300	3.7
1350	3.5
1400	3.0

Ar atmosphere

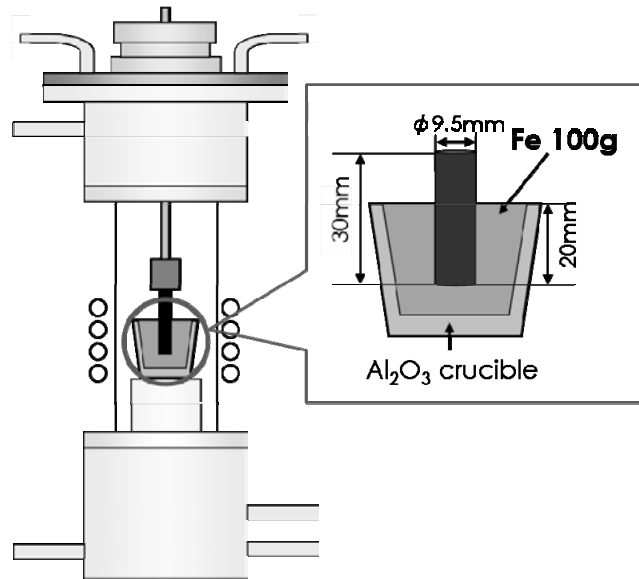


Fig. 4 Illustration of experimental equipment.

Fig. 5 には 1300℃における溶解速度測定結果を示した。この結果から高温で熱処理した備長炭ほど炭素が溶解し難い傾向を示すことが分かった。

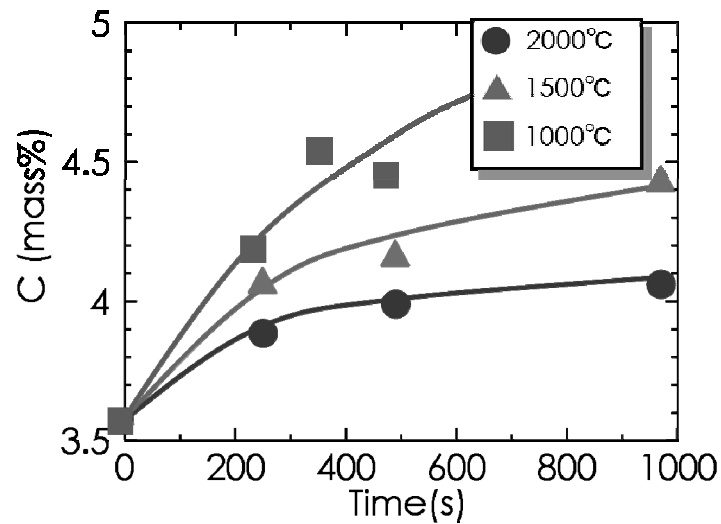


Fig. 5 Time dependency of C content in Fe at 1300°C.

Fig. 5 の結果から、**Fig. 6** に示すように備長炭の円柱が均一に溶解するという仮定を置き、見掛けの速度定数 k を求めた。

$$-\left(\frac{dm}{dt}\right) = 4\pi lk \quad \dots (1)$$

式(1)を積分して、

$$\sqrt{\frac{m}{m_0}} = 1 - \frac{\pi r_0 l k}{m_0} t \quad \dots (2)$$

反応率 α において、

$$\alpha = 1 - \left(\frac{m}{m_0} \right) \quad \dots (3)$$

得られた式(4)を用いて解析を行った。

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi r_0 l k}{m_0} t \quad \dots (4)$$

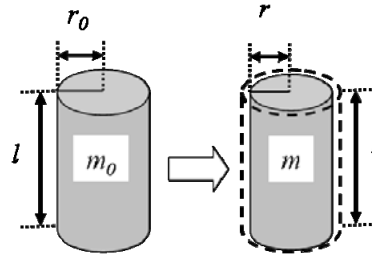


Fig. 6 Assumption of sample's shape changing behavior during dissolution reaction

その結果得られた速度係数を **Fig. 7** に示した。

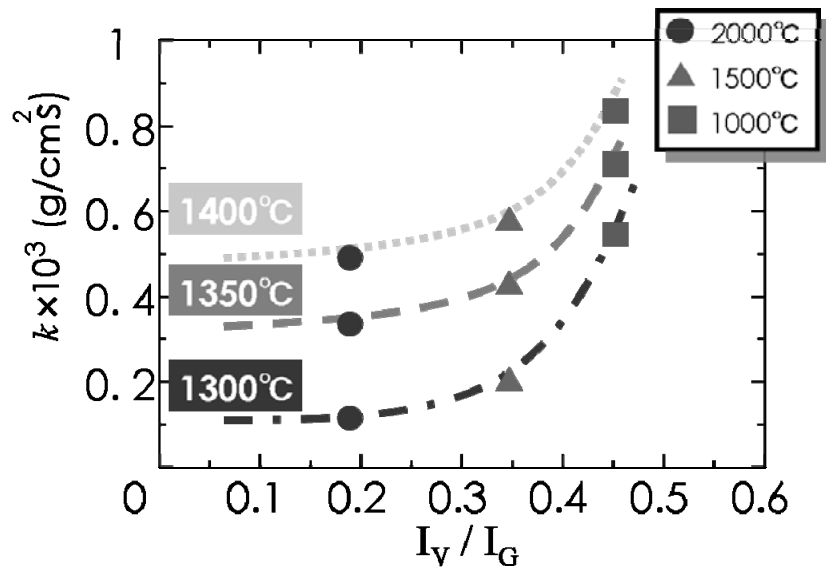


Fig. 7 Relationship between I_V/I_G values and reaction rate constants k .

これらの温度依存性から、アレニウスプロットを作成し、それから得られた活性化エネルギーを **Fig. 8** に示した。

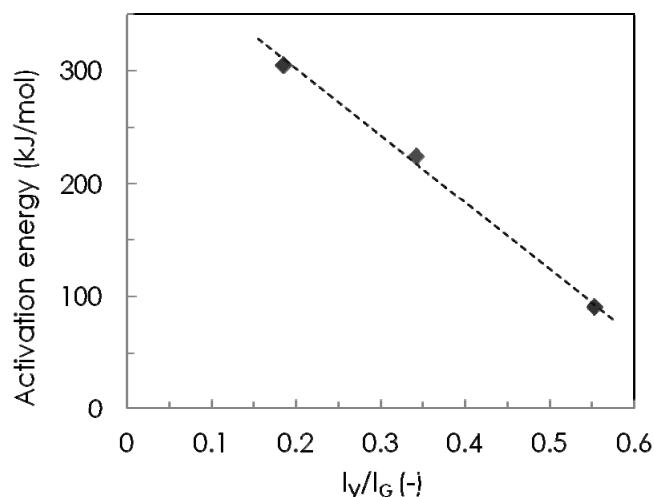


Fig. 8 Relationship between activation energy of carbon dissolution reaction and I_v/I_g value.

この結果から、熱処理温度が低く、結晶性が低い（= I_v/I_g 値が大きい）と炭素の結合力が弱く、小さなエネルギーで炭素結合を切断できたため溶解速度が大きくなったと推察される。

4. 鉄炭材混合圧粉体試料の等温加熱条件における形状・組織観察

電解鉄粉及び 1000℃で熱処理した各種木炭粉を、鉄に対する炭素の配合割合で 4mass%混合・成型して約 750mg の圧粉体試料を作製し、1250℃、1300℃、1350℃における等温加熱実験に供した。Ar 流通下の不活性雰囲気です所定時間の等温加熱を行った後、試料を液体窒素で急冷し、反応中断試料を作製した。この反応中断試料を分析することにより、浸炭溶融反応が開始した後、圧粉体試料中の全鉄が最終的に完全溶融するまでの反応過程を、段階的に考察することを目的とした。

Fig. 9 に実験後試料の外観写真の一例を示す。図のように時間経過とともに、圧粉体試料の浸炭溶融が進行し収縮していく様子が観察された。

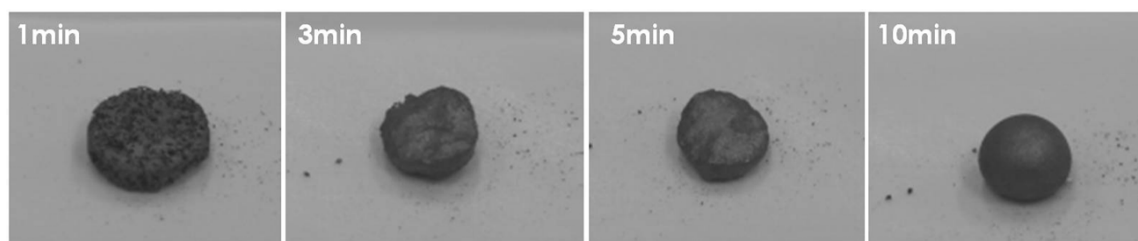


Fig. 9 Time dependency of tablet sample's shape. ("Oak Trunk with ash treatment" at 1350 °C)

各試料の直径の保持時間の進行に伴う変化を **Fig. 10** に示した。この結果から、保持時間の増加とともに、全ての試料で試料径が減少している様子が確認できるが、同様の熱処理を経て炭素結晶性が似通った木炭を使用した場合、明確な差は見取れないことが分かった。

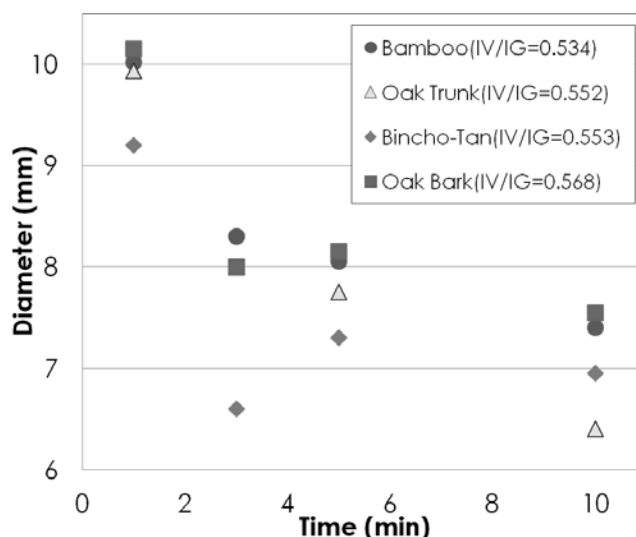


Fig. 10 Comparison of sample's diameter between tablet samples using different kinds of biomasses' char.

Fig. 11 の写真は、オーク樹皮木炭を用いた混合圧粉体試料を、1350℃で10分間等温保持を行った結果であるが、木炭に対する灰分処理の有無が異なる。灰分処理を行った試料は、浸炭反応が進行しほぼ球形なのに対して、未処理の試料に関しては圧粉体の形状を保ったままであった。



Fig. 11 Comparison between with and without ash treatment of "Oak Bark" at 1350 °C: 10 min

これらの比較を、**Fig. 10** と同様に保持時間の進行に伴う各試料の直径の変化でみた結果を **Fig. 12** に示した。この図から、炭材中灰分の存在が浸炭溶融反応に明らかな影響を及ぼしていることが示唆された。

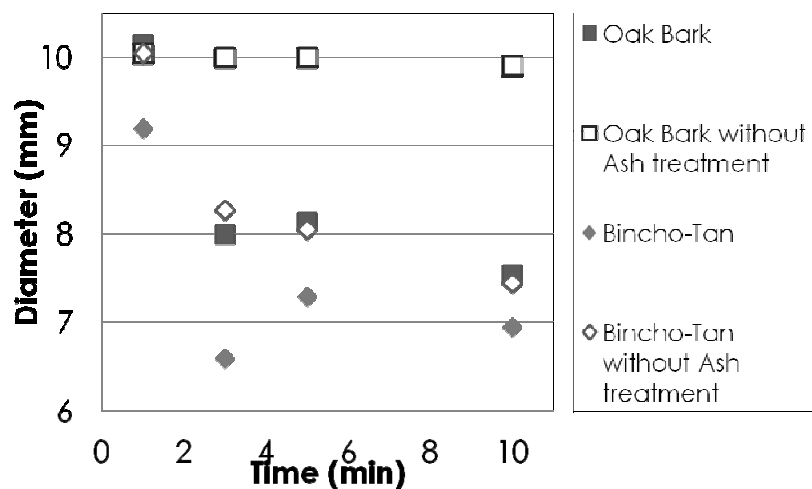


Fig. 12 Effect of ash content on sample's shape changing behavior.

この灰分の影響についてさらに詳しく検討を行うために、試料内部の炭素濃度分析を行った。**Fig. 13** には、試料の断面写真と EPMA による線分析結果の一例を示した。

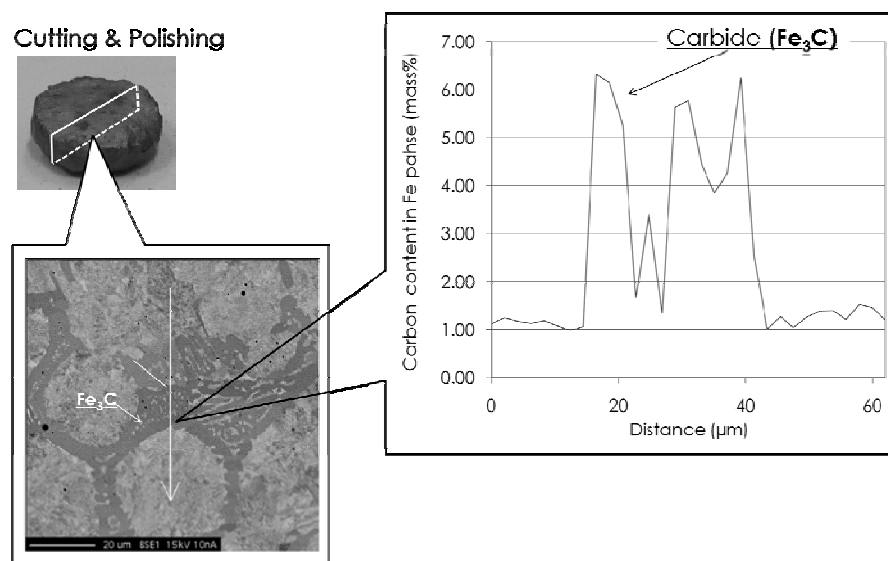


Fig. 13 Line analysis of C content in Fe phase by EPMA.

Fig. 13 の断面写真中濃灰色部は、他の部分と比較して炭素濃度が 6mass%程度と高く、セメンタイトが析出しているものと考えられる。そこでセメンタイト部以外の母相部の炭素濃度に注目し、各木炭間の比較を行った。**Fig. 14** に灰分処理済みのオークと備長炭、それに灰分処理無しのオークを用いた圧粉体試料を 1300℃で 3 分間と 10 分間保持した結果を比較したものを示した。本結果から、木炭の種類による差はほとんど見られないが、灰分処理の有無が明らかな影響を及ぼしていることが見て取れる。

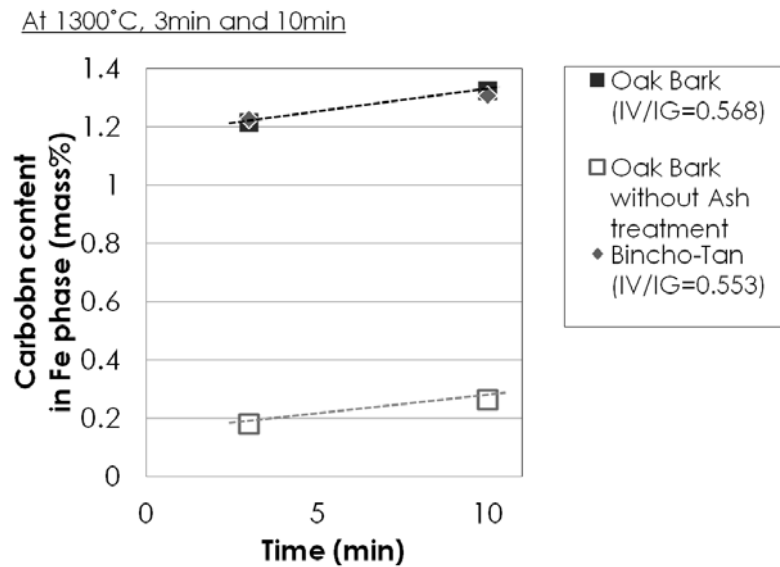


Fig. 14 Effect of ash treatment on carburization behavior in results of carbon concentration analysis.

Fig. 15 には灰分処理有り無し、それぞれの試料の 10 分間保持後の急冷試料断面を比較した写真を示した。これから、灰分処理済の試料では、鉄粉同士が凝集して均一相を作り、その中にセメンタイトが析出しているが、灰分処理を行わなかった試料では、鉄粉の凝集が認められず、鉄粉の原型が残っており、セメンタイトの析出は見られない。また未反応の残留チャーも認められた。

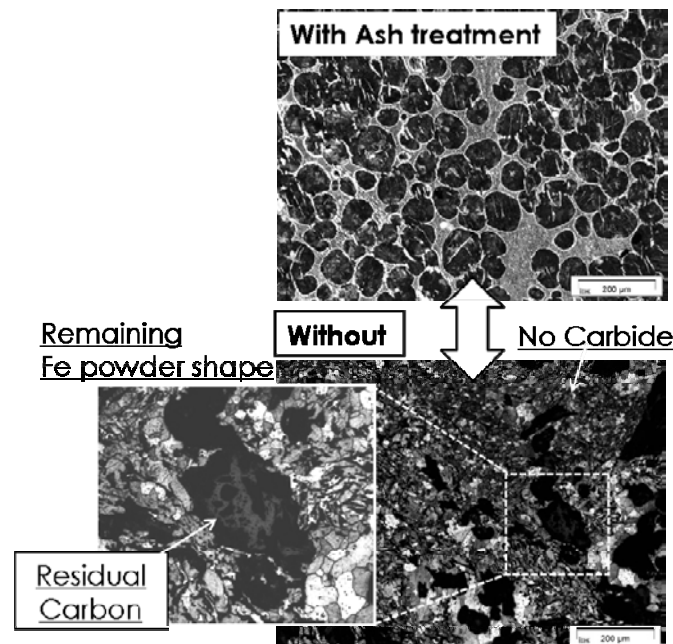


Fig. 15 Effect of ash treatment on carburization behavior in cross section photos.

5. まとめ

炭素結晶性の制御による鉄の浸炭溶融反応高効率化を目的として、熱処理及び灰分処理を施した各種木炭を用いた浸炭溶融実験を行い以下の点を明らかにした。

- ・ ラマン分光分析による炭素結晶構造の測定から、本実験で用いた各種木炭間の炭素結晶構造の違いは、熱処理条件の差によって生じる違いに比して無視できるほど小さい。
- ・ 各種浸炭溶融実験において、灰分の有無が及ぼす影響は、木炭の炭素結晶構造による影響、すなわち炭材種の違いによる影響よりも大きい。
- ・ 低温の熱処理により、炭素結晶構造が脆弱な木炭ほど、浸炭溶融反応の高速化に有利に働く。

以上の点から、鉄の浸炭溶融反応高効率化には、灰分含有率の低い炭材を選択し、極力高温の熱履歴を避けた事前処理を経た、炭素結晶性の低い炭材を使用することが好ましいことを、本課題では明らかにした。

謝辞

本研究の遂行にあたり JFE21 世紀財団より資金援助を受けた。付記して深甚なる謝意を表す。

記号

k :	反応速度定数[$\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$]
l :	円柱の溶鉄中への浸漬深さ[cm]
m :	反応物質質量[g]
m_0 :	円柱に含まれる初期反応物質質量[g]
r :	円柱の中心から反応界面までの半径[cm]
r_0 :	円柱の初期半径[cm]

参考文献

- 1) T. Ariyama, R. Murai, J. Ishii and M. Sato: ISIJ Int., 45(2005), 1371.
- 2) Y. Watanabe, S. Takemura, Y. Kashiwaya and K. Ishii: J. Phys. D, Appl. Phys., 29 (1996), 8.
- 3) T. Usui, H. Kawabata, H. Ono-Nakazato and A. Kurosaka: ISIJ Int., 42 (2002), S14.
- 4) K. Ohno, T. Maeda, K. Nishioka and M. Shimizu: ISIJ Int., 50(2010), 53.
- 5) A. Babich, D. Senk and M. Fernandez: ISIJ Int., 50(2010), 81.
- 6) G. Katagiri: Tanso, 183(1998), 168.