

UDC 669.162.263.234 : 669.094.22 : 546.723-31

論 文

酸化鉄の還元と浸炭の相関に関する研究*

李 海 洙**

Study of the Relation between Reduction and Carburization
in the Reduction of Iron Oxide

HeSu REE

Synopsis:

The relationship between reduction and carburization has been investigated, by way of the reduction experiments of highly pure chemical hematite (Fe_2O_3) at high temperatures in CO gas as well as in solid-carbon- N_2 atmosphere, followed by the microscopic examination on various samples of reduced iron oxide. The results are summarized as follows;

1) In the CO gas atmosphere the rate of reduction becomes rather slow at the temperature higher than about 1100°C , whereas in the solid-carbon- N_2 atmosphere the reduction proceeds with a notably high speed in the same region of the temperature. Namely a contrast effect on the rate of reduction is shown between these two atmospheres.

2) In either CO gas atmosphere and solid-carbon- N_2 atmosphere at higher temperature, the carburization does not begin to proceed unless the reduction degree exceeds 90% (for the sample of $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$).

3) The lattice constant of $\alpha\text{-Fe}$ (110) yielded by reduction varies with the progress of reduction. The lattice constant has a comparatively larger value at the beginning of reduction than the usual one, and tends gradually with the progress of reduction to a constant value slightly larger than the usual one. This gradual change of the lattice constant seems to stop when the process of carburization which follows up reduction begins.

4) The process of carburization is analyzed by means of the following diffusion model:

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}$$

The result shows that the coincidence between the calculated values and experimental ones satisfactory.

5) As a consequence of the above theoretical analysis for the process of carburization, it has been shown that the diffusion coefficient D has the nearly same value $0.79 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{sec})$ in either case of 1200°C and 1300°C , on the other hand, the (equivalent) rate constant k is computed $2.61 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{sec})$ for the case of 1200°C and $3.15 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{sec})$ for the case of 1300°C .

1. 緒 言

酸化鉄の還元で、炭素系還元剤使用時還元後期に還元鉄層への浸炭が進行するが、その過程の詳細についてはまだ不明の点が多く、研究も充分なされていないのが現状である。酸化鉄の還元過程における浸炭推移を解明する一助として、それぞれ CO ガス及び固体炭素で還元し、還元と浸炭との相関並びに浸炭過程を調べ知見を得

ることができた。

更に還元に引続いて進行する鉄層への浸炭を還元鉄層表面からの炭素の拡散によるとして、その model に Fick の拡散式を適用し、理論解析をおこなった。計算結果は固体炭素還元の還元鉄層への浸炭の実測値と、良い一致を見、固体炭素還元時に生ずる浸炭を近似的に理論解析が可能であることを確認した。

* 昭和 47 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 2 月 10 日受付 (Received Feb. 10, 1975)

** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku Tokyo 106)

2. 実験試料及び方法

還元鉄への浸炭は鉄鉱石の還元後期に起こる現象であるため、magnetite, hematite などの鉱石種により、浸炭の機構が本質的に変化するとは考えられない。そこで試料作成の容易性と取扱いやすさを考慮して、高純 hematite (Fe_2O_3) を使用した。

hematite は 2% PVA 水溶液を加え $\phi 13 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の円柱状に 2.5 t/cm^2 にて加圧成型し、 1350°C の大気中にて 10hr 焼成したものを $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ にして試料に供した。還元剤は市販の CO ガスと F.C98.2% ash 0.3%, S. 1.0% の -200 mesh 石油 coke 粉を使用した。還元は CO ガスの場合、流量 250 cc/min で、また、固体炭素還元は磁製ボート中で試料を完全に炭素で蔽い、 N_2 ガス気流中それぞれ 1000, 1100, 1200, 1300°C の一定温度にておこなった。なお、還元温度は炉の雰囲気温度であり、焼成に際しては、CO ガスの場合 N_2 ガス中で試料は、 1000°C で予熱後所定の温度にもつてゆき CO ガスに切換え、固体炭素の場合も、 1000°C で予熱したものを、一挙に所定温度の雰囲気を持つていつておこなっている。

還元試料の還元率は試料の重量変化から求めたが、鉄

層への浸炭量はその絶対量が少ないため試料の還元によつて生成した空孔、亀裂などへの炭素の侵入、試料表面への付着などによる誤差をできるだけ取り除く必要があった。そこで、ピクリン酸 5% アルコール溶液による鉄層の腐蝕組織¹⁾²⁾を顕微鏡的に観察し、その絶対量を評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 CO と固体炭素による酸化鉄の高温還元の比較

Fig. 1 は CO ガス及び固体炭素- N_2 の各雰囲気によつて得た還元曲線である。図から明らかなように 1200°C 以下の温度域では CO ガスの方が固体炭素に比べ還元は早い、 1300°C に至つて逆に固体炭素の方が若干早くなる。このことは他の研究結果³⁾とも一致するところである。

また両方の還元曲線を比較すると、CO ガス還元は還元開始から終了まで、ゆるやかな 2 次曲線を描くのに対し、固体炭素の方は各温度とも初期はややゆるやかで、それから $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ と温度の上昇にともない、還元率 50~90% の範囲で著しく増大する。これは混合 pellet の還元曲線⁴⁾⁵⁾とも類似の pattern で、固体炭素による高温還元時の特徴と考えられた。

Fig. 2 には、CO ガス及び固体炭素の還元曲線から

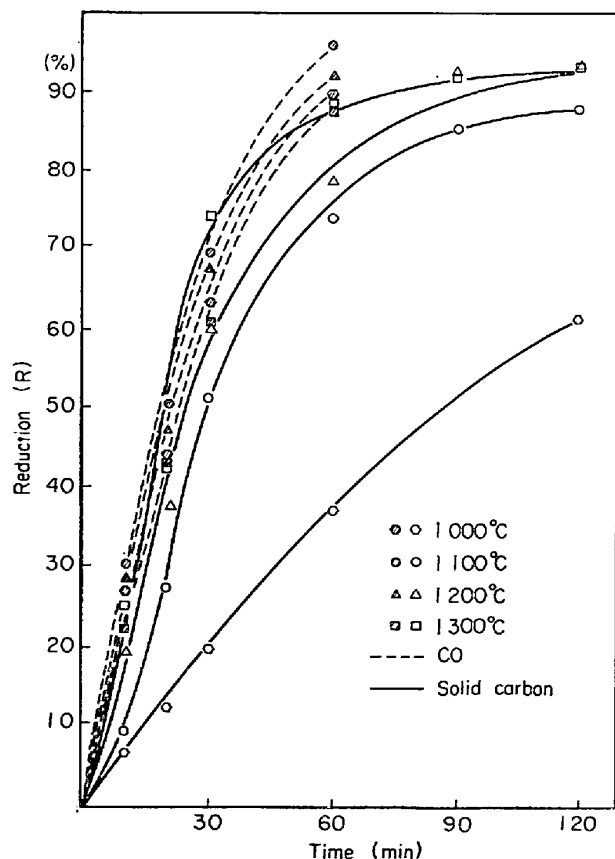


Fig. 1. Reduction curves of hematite.

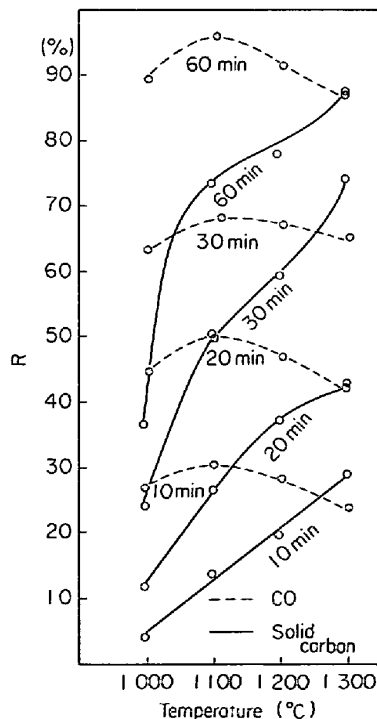


Fig. 2. Relation of reduction degree to atmosphere temperature, with reduction time as its parameter.

求めた、各還元温度に対する還元率の変化を示した。これによると、CO の場合還元速度は 1100°C を境にして、それより高い温度域では低下してゆくのに対し、固体炭素では逆に温度の上昇にともない速度が上昇するという異なる挙動を示した。これは CO gas 還元の場合 1100°C 以下の温度域において、gas 還元が支配的であるが、それ以上の温度域では、還元生成物の緻密化が一層進行するため、CO gas の拡散はさまたげられ、 $2\text{CO} = [\text{C}] + \text{CO}_2$ の反応による $[\text{C}]$ の固体内拡散に還元反応が支配されるようになるためであろう。これに対し固体炭素の場合は、温度の上昇にともない、試料表面での Solution loss 反応は活発になり、その結果 CO 濃度は増大し、かつ $[\text{C}]$ の固体内拡散も活発になることに原因しているものと考えられる。

固体炭素の高温還元挙動は炭素の化学的及び物理的性状によつて異なることは、すでに混合 pellet の研究⁶⁾⁷⁾から明らかにされている。

3.2 還元試料の顕微鏡観察

組織観察では、特に還元の進行過程で起こる、還元鉄への浸炭と還元の相関を明らかにするのに留意した。そこで 1000 , 1100 , 1200°C 60 min, CO gas 還元試料の切断面の腐蝕組織から見た浸炭推移を Photo. 1 に、また、 1200°C 90 min, 120 min 固体炭素還元のを Photo. 2 に、それぞれ示した。この結果、60 min CO gas 還元では、 1000 , 1100 , 1200°C とも表面層に浸炭組織が観察されるが、その中でも 1100°C の場合が表面層で 0.3% 前後と浸炭度が高く、 1200°C では 0.1~0.2% と低くなっている。

顕微鏡観察により表面層の浸炭量を評価し、その量的変化を、還元時間及び還元率に対し図示したのが Fig. 3 である。この図中各温度に対する浸炭量に幅を与えているのは、全表面層の浸炭が均一に進んでいないため、評価値の最大最小値を取つて図示したことによるものである。特に CO 還元試料の浸炭は、固体のそれに比べ上

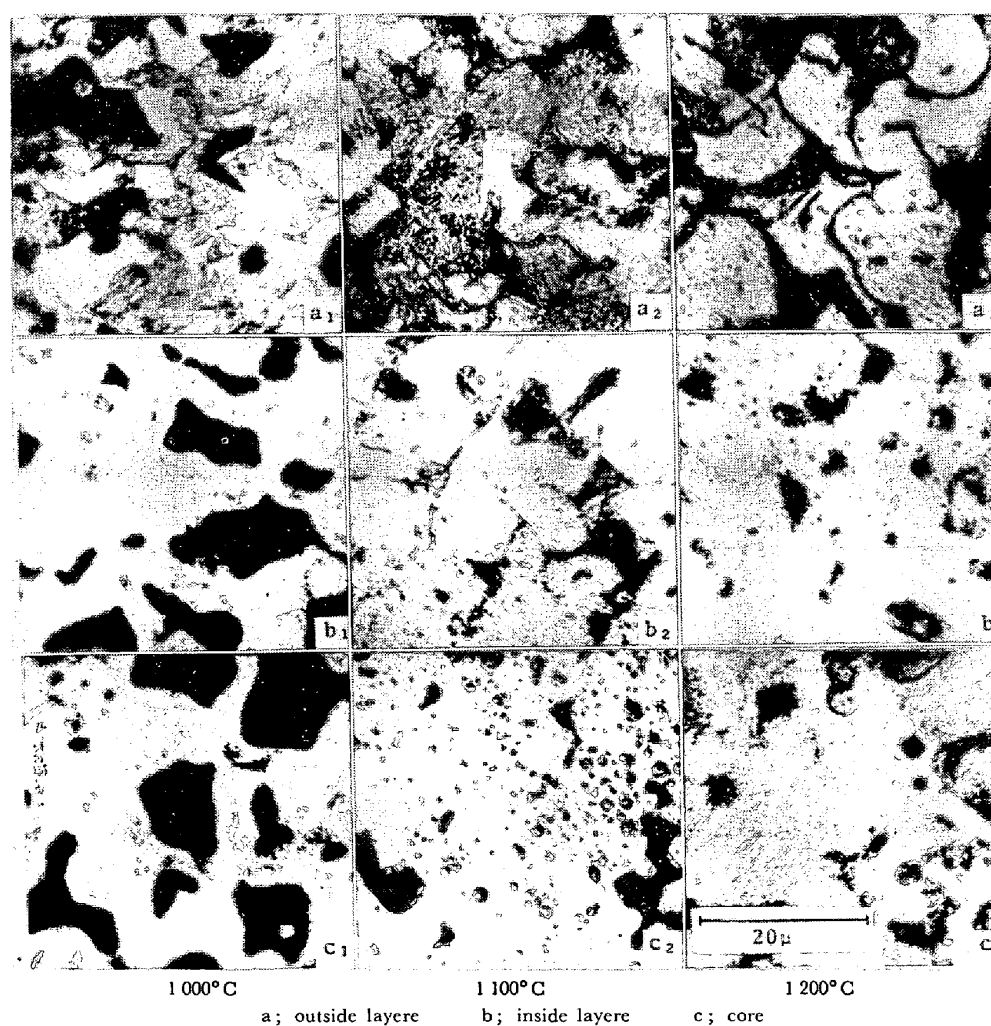


Photo. 1. Structure of carburization along the radius direction of the sample reduced by CO for 60 min at each temperature.

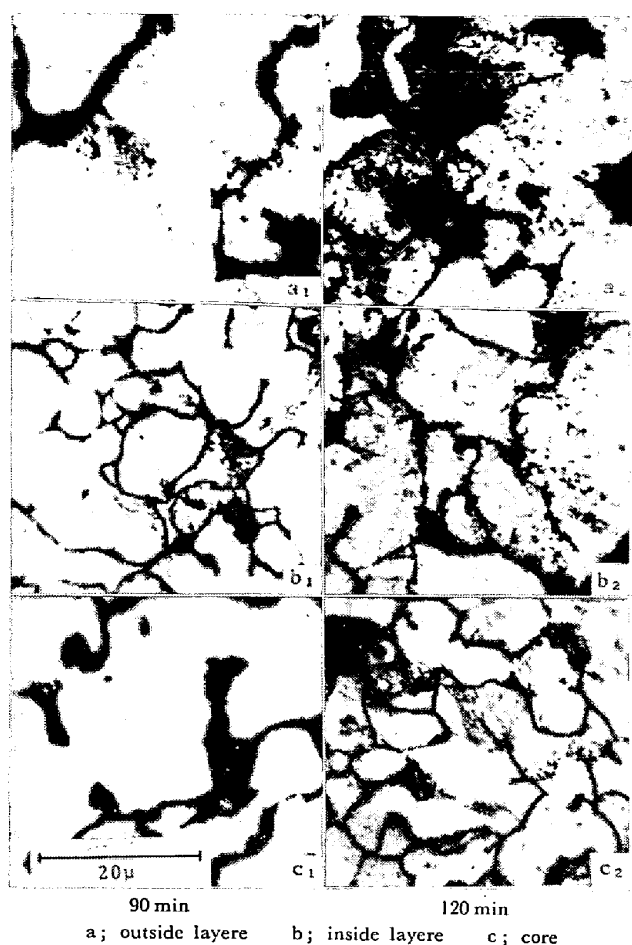


Photo. 2. Structure of carburization along the radius direction of the sample reduced by solid carbon for various reduction at 1200°C.

限下限の差が大きく、最大0.1%にも達した。これは多分ガス流と試料の接触が、均一でなかったためと考えられる。これに対し固体還元では均一に浸炭されたことが両方の比較からわかる。

以上 CO 還元では、1000, 1100, 1200°C とも還元がほぼ90%に達した時、極く表面層に浸炭が進行するが、1300°Cでは浸炭されない。これを還元曲線と浸炭量推移の関係から推測すると、試料の還元不十分に基因しているものと考えられる。これに対し固体炭素還元の場合1000, 1100°C, 90 min, 120 minのは表面層に浸炭されないが、Fig. 3からも明らかなように1200, 1300°Cと高温側にゆくにつれ、90 min, 120 minの還元で浸炭は加速度的に進行している。その結果、1200, 1300°Cにおける固体炭素還元では、還元時間70~75 min前後から極く表面層で浸炭は始まり、90 min, 120 minでそれぞれ0.3, 0.48%及び0.4, 0.57%に達していた。この時1200°C, 90 min還元試料のあるも

のには、その中心層に微量の Wüstite を顕微鏡的に認めることがあつた。Wüstite の存在するその近傍の鉄晶には、浸炭組織が認められないのが通例⁹⁾であつた。また、Fig. 3 から固体炭素還元でも還元率90%以上に達しないと、表面層は浸炭しないことがわかる。なお、中心層に残留する Wüstite は表面層からの浸炭の進行にともなつて消失し、試料全体の還元がほぼ完了するものと推測された。

本実験では各温度レベルにおける CO または固体炭素のいずれの還元においても、中心層に Wüstite が多量に残留している場合は、試料表面の鉄層に浸炭は進行しない。このように、試料の還元率と浸炭には密接な関係のあることがわかつた。これは恐らく、見掛上還元鉄と見なされる鉄層にもいくらかの固溶炭素が存在し、浸透した C は O に出会うと反応し CO を生成するためであろう。

一方1300°Cで固体炭素還元した際の、還元と浸炭推移の1例を Photo. 3 に示したが、写真でわかるように還元初期の鉄粒と Wüstite の粒子は細かいが、還元時間の経過にともなつて粗大化している。更に、浸炭の進行する段階では、全体が緻密化している。しかもその緻密化は、内部になる程顕著であることが認められ注目された。

3.3 還元と浸炭の関係

酸化鉄の炭素系還元剤による還元で、引続いて起こる鉄層への浸炭反応は、還元試料中 Wüstite の残留量に大きく左右されることがわかつた。1200, 1300°C, 90 min 固体還元した試料の表面層より中心への浸炭推移を示したのが、Fig. 4 である。これから明らかなように、浸炭量は試料表面より中心に向つて曲線的に減少しており、その曲線は、温度の上昇で上方へずれている。

Photo. 4 は還元温度1200°Cにおける CO ガス及び固体炭素で還元した際、試料内部において浸炭前後に観察される顕微鏡組織で a₁, a₂ は浸炭前、b₁, b₂ は浸炭初期のものである。写真から明らかなように、残留 Wüstite は還元の進行にともなつて帯状化してゆき、ついには消滅する。この Wüstite の還元性状は、CO ガス還元と比べ固体炭素還元の方が顕著で、CO ガス還元時の残留 Wüstite は、複雑な形状を示すものが多くあつた。なお還元後期の帯状 Wüstite が消滅すると、そこが鉄の粒界になるのが Photo. 4-b₁, b₂ から、推察される。また、浸炭の段階で鉄の結晶粒が大きく成長していることから、鉄粒界の併合拡大が進行したものと推測された。

還元試料表面層に生成した、鉄の α -Fe(110) の格子

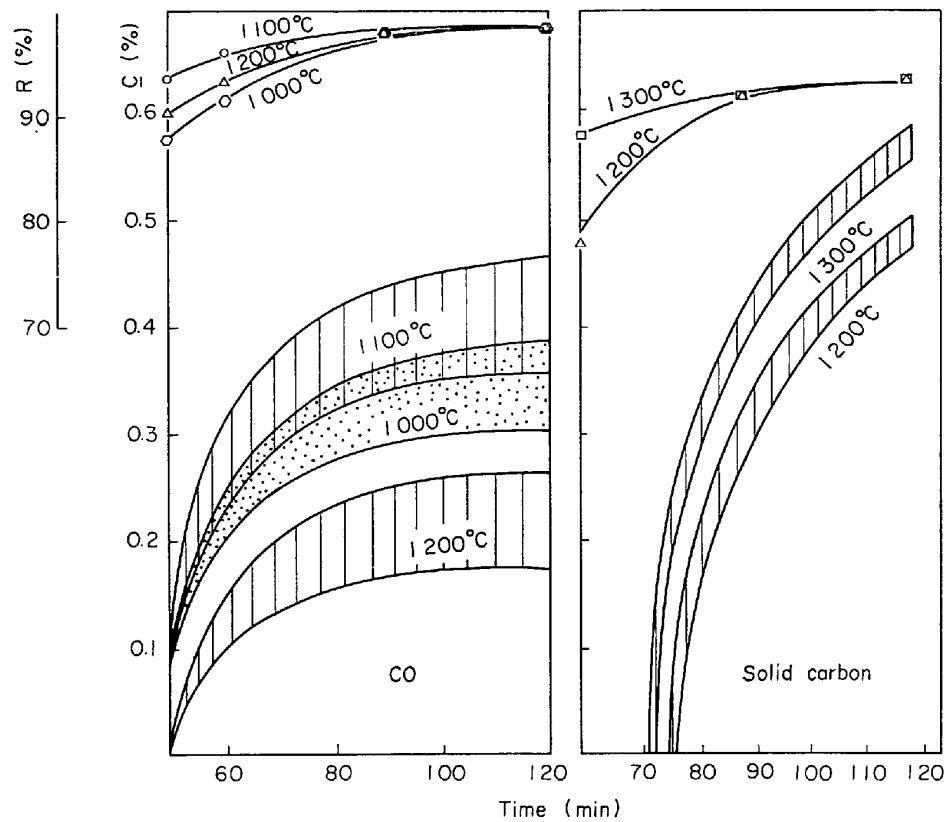


Fig. 3. Relation of carbon content on the surface zone and reduction degree to reduction time, with atmosphere temperature as its parameter.

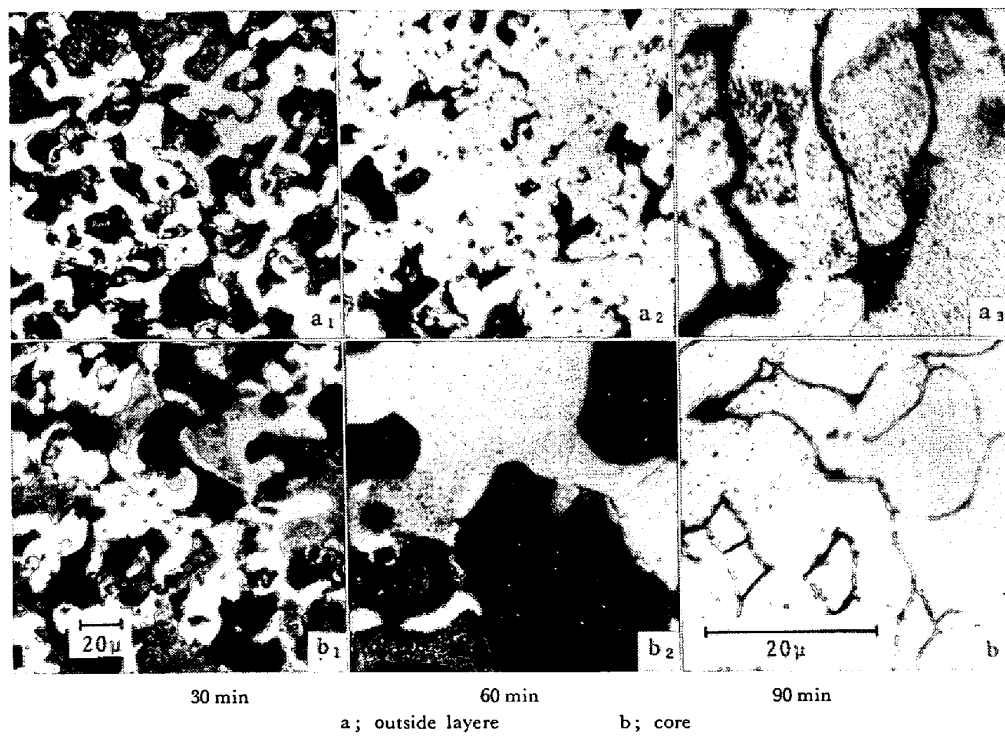


Photo. 3. Structure of carburization along the radius direction of the sample reduced by solid carbon for various reduction times at 1300°C.

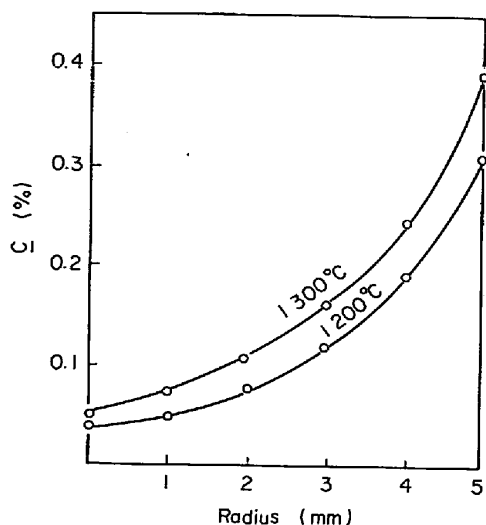


Fig. 4. Distribution of carbon content along the radius direction (on the center cross) of hematite reduced (for 90 min) by solid carbon.

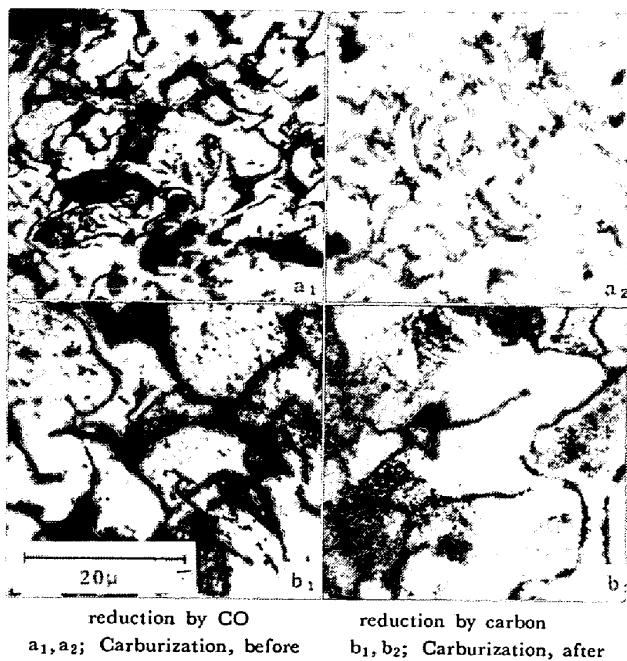


Photo. 4. Structure of reduction and carburization on the outside layer of sample reduced by solid carbon at 1200°C.

常数が還元時間に対しどう変化するかを見たのが、Fig. 5 である。この結果、CO ガス、固体炭素還元のいずれの場合も、還元初期鉄の格子常数は、ほぼ $2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ 、基準値より大きい値となり、焼成時間の進むにつれ、30 min まで急速に、それ以後は緩慢に基準値へと接近するのが認められた。中でも CO ガス還元の方が、基準値への接近は固体炭素還元と比べいくぶん早い。しかし

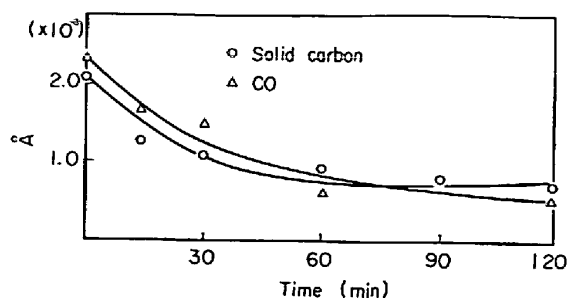


Fig. 5. Change of lattice constants deviations of α -Fe(110) of sample surface represented as function of reduction time.

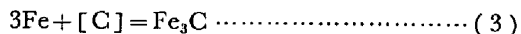
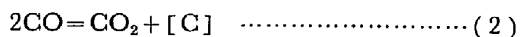
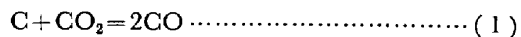
浸炭が進行する段階では、更に基準値への接近は緩慢になり、基準値より大きいある値で、平衡に達すると推定された。これは鉄結晶格子への C の固溶が原因したためと考えられた。

以上還元鉄の格子常数の変化から還元初期鉄の結晶は結晶不整、格子欠陥などを多く含む特異な性状をもつと考えられ、それは焼成にともない結晶化が進行してゆくものと推測された。

4. 還元鉄への浸炭に関する理論的解析

4.1 浸炭の model と計算式

酸化鉄を炭素系還元剤によつて還元すると、還元が続いて還元鉄への浸炭が進行するが、これを理論的に解析した例はまだ見当たっていない。特に本実験のように固体鉄片が高温雰囲気中多量の固体炭素で覆われている時、浸炭反応は次の反応式によつて進行する。



実験でえた還元試料のミクロ観察によると、1200, 1300°C 還元のいずれの場合も還元初期の鉄層には、空孔が認められ、その空孔は内部に比べ表面層に多かつた。しかしこの空孔量は内外ともに、温度の上昇と時間の経過とともに著しく減少した。そうして、表面層で浸炭が開始する段階では、ほとんど空孔が見られなくなるのが通例であつた。これは温度が高い雰囲気程、還元時間の経過とともに鉄晶の急速な焼結と結晶の粗大化が進行したことに基因していると考えられる。

低温域での還元鉄層の浸炭は、鉄層の空孔などを CO ガスが拡散し、鉄層内部でも浸炭反応を起こすことにより、進行するとも考えられるが、本実験条件下の試料を見る限りでは、このような CO ガスにより浸炭が内部で進行するとは考えにくい。したがつて、本実験試料の浸炭を理論的に解析するに当り、C の拡散 model によ

の方が実験事実によく合うものと考えられた。

以上の諸点から、本稿では還元鉄層表面で、浸炭反応 (2) が進行し、[C] は表面から鉄層内部へと拡散し反応 (3) が起こると考え、C の拡散 model を採用し理論的に解析することが妥当と考えた。

一方、還元鉄層内には、酸素濃度の勾配の存在が推測される。しかし、既述のように鉄層に浸透した C は、O に遭遇すると直ちに反応するものと考えられるため、浸炭層と未浸炭層の境界において O は消滅し、浸炭鉄層には存在しえないものと見なせる。したがってこのことは、鉄層表面から中心に向つて C の濃度勾配の生成を想定し、それが時間の経過とともに、全体が飽和値に達するという本 model の条件を充たすことになる。もし、酸素濃度勾配が存在したとしても、C の拡散係数 $10^{-3}(\text{cm}^2/\text{sec})$ に対し O は $10^{-5} \sim 10^{-8}(\text{cm}^2/\text{sec})$ の範囲¹⁰⁾¹¹⁾ になるため、O の拡散が浸炭を律速するとは考えにくい。なお雰囲気 N_2 ガスの反応面への影響は鉄層表面が炭素によつて覆われているため、ほとんどないものと考ええる。

以上の結果、高温域における還元鉄層の浸炭は、一般鉄片への浸炭と同様に取扱えるものと考えられ、温度及び C の固相内拡散を一定とした場合、Fick の拡散式が適用できる。したがって拡散式は、Fig. 6 に示した使用試料の形状から円柱座標をとり、z 軸に関する対称性を考慮して、次式のようになる。

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \dots\dots (4)$$

なお、ここで扱っている対象は、完全結晶体の鉄晶でなく、一般鉄片に比べて、鉄層内部にはミクロ的気孔や格子欠陥などを多く含む、不完全結晶体の鉄晶であるため、D は総括的拡散係数と考える必要がある。したが

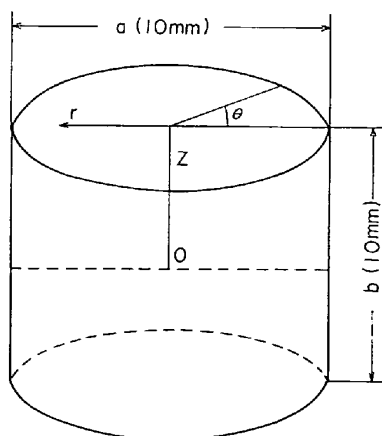


Fig. 6. Geometrical form of the sample used for reduction.

つて、一次近似としては D を一定としても問題はないと考えた。

初期条件は時刻 $t=0$ から浸炭が始まるとして

$$t=0 \text{ で } C(t, x)=0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

また固体浸炭反応は (1), (2) 式からも明らかなように、CO 浸炭反応と機構的には変らない。固体浸炭反応は、まず炭素と鉄層表面の境界において、 CO_2 の存在下生成した CO が鉄層表面で [C] を析出し、それが鉄層内部に拡散すると考えているため、この反応条件下 [C] の拡散流速が反応 (2) の反応速度に等しく、かつ浸炭反応速度が飽和炭素濃度と実炭素濃度との差に比例すると、境界条件を次のように定めた。

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=a/2} = k \{C_0 - C(a/2, Z, t)\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=b/2} = k \{C_0 - C(r, b/2, t)\} \quad \dots\dots\dots (7)$$

C : 鉄層の浸炭濃度 C_0 : 飽和浸炭濃度

D : 拡散係数 k : 反応速度定数

以上の (5), (6) 及び (7) のもとで (4) 式を解けばよい。しかし、初期条件 (5) 及び境界条件 (6), (7) のもとでは、(4) 式を解析的に解くことはできないので、差分法によつて解を求めることとした。そのため r, z, t を細分し、その刻み幅をそれぞれ m_1, m_2, m_3 とすれば座標 (r, z, t) は次の関係を充す (i, j, k) によつておきかえられる。

$$\left. \begin{aligned} r &= im_1 \quad i=0, 1, 2, \dots\dots\dots L_1 \\ z &= jm_2 \quad j=0, \pm 1, \pm 2, \dots\dots\dots L_2 \\ t &= hm_3 \quad h=0, 1, 2, \dots\dots\dots L_3 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで対称性によつて $C(r, z, t) = C(r, -z, t)$ であるから z の値としては (+) のみを取る。そこで

$$C_{i,j,h} = C(im_1, jm_2, hm_3) \quad \dots\dots\dots (9)$$

とおけば (4) 式から次の (10) 式がえられる。

$$\begin{aligned} C_{i,j,h+1} &= \frac{Dm_3}{m_1^2} \left(1 + \frac{1}{i}\right) C_{i+1,j,h} + \frac{Dm_3}{m_2^2} C_{i,j+1,h} \\ &\quad + \left\{1 - Dm_3 \left(\frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{im_1^2} + \frac{1}{m_2^2}\right)\right\} C_{i,j,h} \\ &\quad + \frac{Dm_3}{m_1^2} C_{i-1,j,h} + \frac{Dm_3}{m_2^2} C_{i,j-1,h} \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

同様に境界条件は (11), (12) 式になる。

$$C_{L_1,j,h} = \frac{m_1 k}{D} C_0 + \left(1 - \frac{m_1 k}{D}\right) C_{L_1-1,j,h} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$C_{i,L_2,h} = \frac{m_2 k}{D} C_0 + \left(1 - \frac{m_2 k}{D}\right) C_{i,L_2-1,h} \quad \dots\dots\dots (12)$$

計算は、(10) 式によつてある時刻 km_3 における、炭素濃度 $C_{i,j,k}$ から、次の時刻 $(k+1)m_3$ の炭素濃度 $C_{i,j,k+1}$ を計算する。(12) 式は境界における炭素濃度

$C_{i,L2,h}$ を, そのごく近い内部の炭素濃度 $C_{i,L2-1,h}$ によつて計算する式である.

計算に必要な C_0 は次の (13) 式によつて求めた値, すなわち 1 200, 1 300°C でそれぞれ 4.5, 5% を用いた.

$$C_0(\%) = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} \times t^\circ\text{C} \quad (1 152 \sim 2 000^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (13)^9$$

なお, 計算方法は $m_1=0.5 \text{ mm}$, $m_2=0.5 \text{ mm}$, $m_3=1.5 \text{ sec}$ とし中心 ($r=0, z=0$) から始め, その結果が実測値と合うまで D, k を変え反復した. また計算には Fig. 3 から明らかなように, CO gas 還元時の浸炭は, 固体還元比べ, 浸炭濃度分布が大きく採用値の正確さを欠くため固体還元のデータを用いることとし, それについての実測値の結果 Fig. 4 を使用した.

4.2 計算結果と考察

各計算値が 1 200, 1 300°C の実測値にもつとも近づいた時の D は, いずれもほぼ $0.79 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{sec})$ で k はそれぞれ 2.61×10^{-4} , $3.15 \times 10^{-4} (\text{cm}/\text{sec})$ となった. 浸炭温度 1 200°C における, r 及び z 方向の計算結果と実測値を対比させたものを Fig. 7 に, 1 300°C におけるものを Fig. 8 にそれぞれ示した.

本計算によつてえた k は, 総括反応速度常数であるた

め, 反応 (1), または (2) に対する反応速度常数とは一応区別されるべきものである. 総括拡散係数 D の値は, これまで報告されている低温域 800~1 000°C の値 $10^{-7} \sim 10^{-6}^{10)}$ より大きく, むしろ溶鉄中の値¹¹⁾ に近くなつた. この理由としては, 本試料が気孔, 格子欠陥などを多く含む不完全鉄晶であるため, その影響により増大したものと考えられる.

固体浸炭反応は, 反応 (1), (2), (3) の併合によつて進行しているため, 境界条件中の係数 k の値は, これらの反応の総合的な反応機構を包括したものである. したがつて, k の物理的意味を明確にするためには, この総合的な反応機構の解明を待たねばならない. また, 浸炭反応を説明するための model として拡散型 (方程式 4) を採用した場合, その境界条件として, どのような型のものを採用すべきかについても, 多くの議論を要するところである.

境界条件は, 反応 (1), (2), (3) の総合的な反応

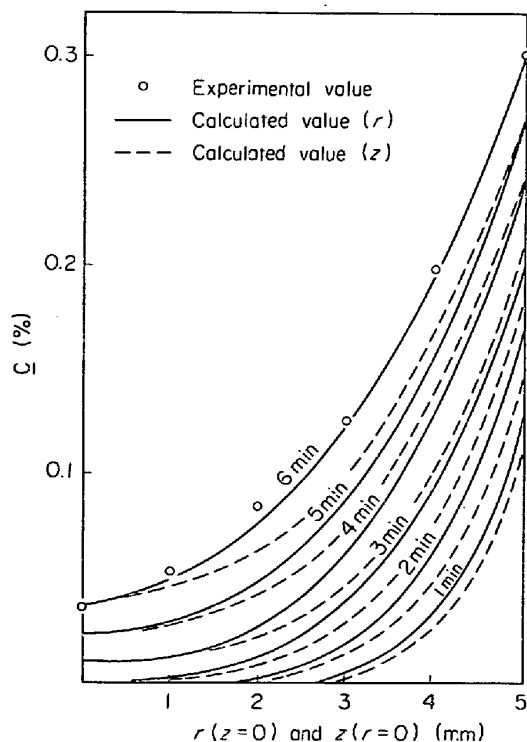


Fig. 7. Distribution of carbon content along the r and z direction of sample reduced by solid carbon at 1 200°C—experimental and calculated values. ($D=0.79 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{sec})$, $k=2.61 \times 10^{-4} (\text{cm}/\text{sec})$, $C_0=4.5\%$)

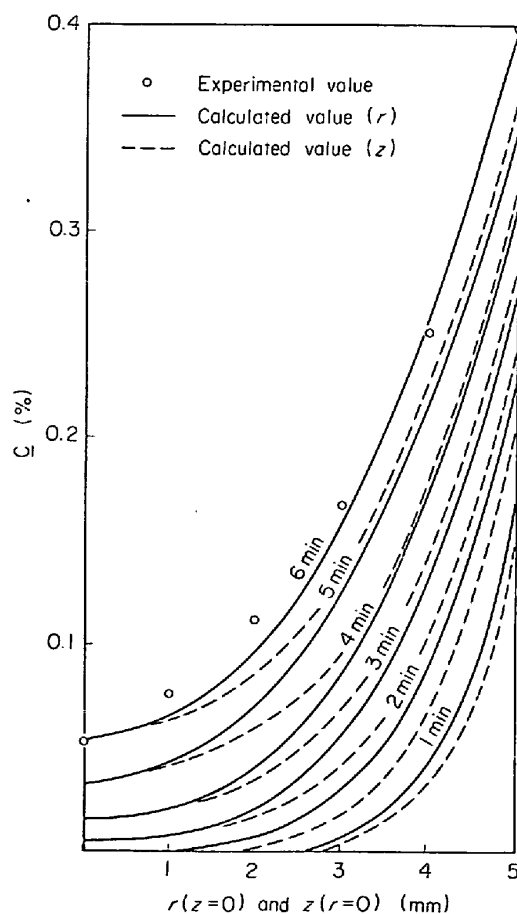


Fig. 8. Distribution of carbon content along the r and z direction of sample reduced by solid carbon at 1 300°C—experimental and calculated values. ($D=0.79 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{sec})$, $k=3.15 \times 10^{-4} (\text{cm}/\text{sec})$, $C_0=5\%$)

機構によつて、生成される [C], CO が、どのような仕組みで境界から鉄層内部へ侵入していくかを、総合的に表現するものであるから、反応論的な解明が十分なされない限り、その具体的な式を正確に表わすことはできないであろう。

本 model をより正確なものにしてゆくためには、今後更に、上述の諸点を含めて検討する必要があると考えられる。いずれにしても、本稿で述べた結果は高温還元鉄層内における浸炭が、拡散方程式に従つて進行するという形の model で、実験結果と良く合致する近似的解がえられることを示した。これは、今までのところ還元鉄層の浸炭反応に関する実験やその解析が、あまり見当らない現状においては、還元鉄層への浸炭を理論的に取扱う際、意味ある解析方法の一つになりうるものと考えられる。

5. 結 言

酸化鉄を炭素系還元剤によつて還元した時、還元後期に還元鉄層への浸炭が進行する。その時還元と浸炭の関係を明らかにするため CO 及び固体炭素-N₂ ガス雰囲気中 hematite を還元し、生じた鉄層への浸炭推移を顕微鏡観察によつて調べるとともに、その結果を炭素の拡散 model で理論解析し、次のような結果をえた。

1) hematite の CO ガス還元は 1100°C 近傍を極大として、それ以上の温度域では停滞してゆく。これに対し、固体炭素では 1100°C を境にそれ以上の温度域においては、温度の上昇にともなつて、還元反応も増大する。

2) $\phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 円柱 hematite 試料を、CO ガスと固体炭素によつて高温還元したところ、いずれも還元率 90% 以上に達しないと、試料表面鉄層で浸炭は進行しない。したがつて、還元に引続いて進行する浸炭は中心層に残留する Wüstite の量に大きく影響されているように考えられた。

3) 還元で生成した Wüstite は、還元の進行にともなつて帯状に変形しついに消滅するが、その消滅個所が

鉄晶の粒界になるのが顕微鏡的に推察された。

4) 還元初期の鉄晶には空孔が認められたが、浸炭が進行する段階ではほとんど見られなくなる。これは高温還元雰囲気下、鉄晶の急速な焼結と粗大化が進行したことに原因したと考えられた。

5) 還元初期鉄、 $\alpha\text{-Fe}(110)$ の格子常数は基準値より大きく、還元時間の経過につれて順次基準値へと近づく。そうして還元後期から浸炭が進行すると、基準値より大きいある値で平衡に達するものと推測された。したがつて浸炭により鉄晶の格子は純鉄のそれに比べ若干広がるものと考えられた。

6) 固体炭素高温還元引続いて進行する浸炭を C の拡散 model とし、Fick の拡散式を適用し解析した結果、実測値とよく合うことが認められた。

7) 計算結果が 1200, 1300°C の固体炭素還元鉄層への浸炭の実測値によく合う拡散係数は、 0.79×10^{-4} (cm²/sec) で、見かけの総括浸炭反応速度定数はそれぞれ 2.61×10^{-4} (cm/sec), 3.15×10^{-4} (cm/sec) であつた。

終りに、本稿を起草するにあたり、貴重な助言をして下さつた、東京大学生産技術研究所の館充教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) HANEMAN: Atlas Metallographicus (1), (2), (1933)
- 2) 佐藤: 鉄鋼の顕微鏡写真と解説, (1963)
- 3) 江本, 館: 鉄と鋼, 56 (170) 10, p. 1301
- 4) J. A. INNES: J. Metals, 4 (1963), p. 294
- 5) E. U. KOZEVNIKOV: Izv. Akad. USSR met. fuel, 6 (1962) 12
- 6) 李, 館: 鉄と鋼, 57 (1971) 3, p. 465
- 7) J. P. HANSEN, et al.: J. Metals, 4 (1961), p. 314
- 8) 李, 館: 鉄と鋼, 60 (1974) 5, p. 480
- 9) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼便覧 (1962), p. 30
- 10) ELLIOT: Thermochemistry for Steel Making, (1963), p. 687
- 11) 日本鉄鋼協会: 溶鉄と溶滓の物性値便覧, (1973), p. 87