

## (39) ウスタイトの還元速度に及ぼす混合酸化物の影響についての2,3の考察

名古屋大学工学部

〇井口義章, 井上道雄

1. 緒言 混合酸化物がウスタイトの還元速度に及ぼす影響を、固溶した混合酸化物のウスタイト中に析出によって引き起こされる亀裂(剥離)還元を促進するとの考えに基いて2,3の考察を試みた。

2. 試料および実験方法 ヘマタイト, マグнетタイト, ウスタイトに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  あるいは  $\text{MgO}$  を混合し、固溶するものについては格子定数の変化からそれを確認した。これらの試料を熱天秤で(部分)還元し、断面の顕微鏡観察、還元による容積変化、還元鉄の気孔径分布、還元速度を調べた。

3. 実験結果 上述1に混合酸化物の種類とそれを加えた酸化鉄によって還元鉄の気孔径を小さくする ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、大きくする ( $\text{CaO}$ ) 効果、還元による容積減少を防止する効果およびウスタイト粒の非トポケミカルに還元する(O印)かどうかを図1にまとめた。なお図中に混合酸化物の析出を印を示した。析出する前に混合酸化物を加えれば上述1に効果が重なる。

4. 考察 等温平衡状態図に基いて考察すれば  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はマグネットタイトとの界面に近いウスタイト中に、 $\text{CaO}$  は金属鉄との界面に近いウスタイト中に析出する。後者については式によて検討した。ウスタイト金属鉄界面の移動速度<sup>2)</sup>  $R(\text{cm/sec})$ 、ウスタイト中の混合酸化物カチオンの拡散係数<sup>3)</sup>  $D(\text{cm}^2/\text{sec})$ 、飽和溶解度  $C_s$ 、初期濃度  $C_0$ 、界面の移動距離  $X$ 、によって濃度  $C$  と距離  $X$  の関係は(1)  $C = C_0 \left[ 1 - \frac{R}{D} (X - X_e)^{-1/(RD)} \right]$  のように表わすことができる。さらに反応界面で  $C = C_s$  となるときの  $X = X^*$  は(2)式  $X^* = \frac{R}{D} \left( \frac{C_s}{C_0} - 1 \right)$  (2) で求められる。ここで  $D$  としてはウスタイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  カチオンの拡散係数<sup>3)</sup>  $R$  としては  $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0 \text{ atm}$  の反応速度<sup>2)</sup> とウスタイトの密度から求めた値を代入して  $R$  を求めると表1のようになる。ウスタイト中の混合酸化物のカチオンの拡散係数は利用しうるデータからは  $\text{Fe}^{2+}$  の自己拡散係数<sup>3)</sup> に近い

表1. 計算に使用した定数と計算結果

	800°C	1000°C
$R(\text{cm/sec})$	$1.36 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-5}$
$D(\text{cm/sec})$	$5.9 \times 10^{-7}$	$9.9 \times 10^{-6}$
$D^*(\text{cm/sec})$	$1.1 \times 10^{-8}$	$9.0 \times 10^{-8}$
$D/R(\text{cm})$	$4.3 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-1}$
$D^*/R(\text{cm})$	$8.1 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-3}$

図1. 混合酸化物 酸化鉄の種類と諸効果の関係

	Hematite	Magnetite	Wustite	Iron
$\text{CaO}$	○	○	○	↓
$\text{Al}_2\text{O}_3$	○	○	×	—
$\text{MgO}$	×	×	×	—

$\text{M}_2(\text{OH})_2$  ( $2\text{M}_2\text{OH}$ ) を考慮しなければならない。 $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$ ,  $C_p$  の文献値から  $\Delta G^\circ$  を計算しそれから上述の反応の  $a_{\text{M}_2\text{O}}(a_{\text{M}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}(a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}))$  を計算して図2に示す。なお図中には  $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$  ( $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) = 1 atm としたときのウスタイト鉄と平衡する  $P_{\text{CO}_2}$  ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) を示した。これから  $\text{BaO}$ ,  $\text{SnO}$ , アルカリ金属酸化物については炭酸塩(水酸化物)の析出を考慮する必要があることわかる。これらは酸化物と同様に析出することによって還元を促進することから考えられるさらに炭酸塩、水酸化物の反応熱(発熱反応)の還元速度に及ぼす影響についても検討した。

5. 結果 ウスタイト中の析出物より亀裂(剥離)が発生するとして還元速度、還元による容積減少の防止、ウスタイト粒の非トポケミカル還元、還元鉄の気孔径に及ぼす影響を説明することができた。

文献1) Landolt: Trans. AIME, 236(1966), p.138 2) Gerlach: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p.543

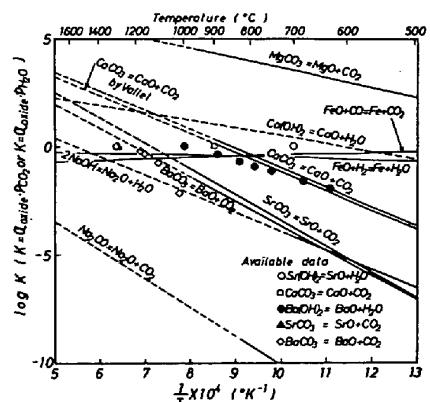


図2. 炭酸塩、水酸化物生成反応の平衡定数と温度の関係