

(47) Al_2O_3, CaO, MgO と添加したマグネサイト, ウスタイトの還元速度

名古屋大学工学部

○井口義章, 井上道雄

1. 緒言 CaO, Al_2O_3 あるいは MgO を含むマグネサイト, ウスタイトの還元速度と解析し、これらの添加酸化物の種類と量, 添加する酸化鉄の段階の影響を調べた。

2. 試料および実験方法 37, 23mol% の CaO あるいは Al_2O_3 と固溶したマグネサイト, 117, 237mol% の Al_2O_3, CaO あるいは (24mol%) MgO を含む (後二者は固溶) ウスタイトである。試料は半径 0.02~0.07cm, 1.37~1.6g である。試料を内径 10.2mm の反応管中で 795°C, 985°C で $H_2(95cc(STP)/min)$ で還元した。

3. 実験結果 まず還元速度と混合律速プロットすることにより解析した。その結果、図1(ウスタイト, 795°C)に示すように、直線関係を示すものと、それと示さず $f^2(f=1-(1-R)^{1/2})$ が大きくなるとともに縦軸が長時間側に大きくなるものの2つに分れた。ウスタイトについてみれば、前者は CaO と固溶したウスタイトであり、後者は Al_2O_3, MgO と添加したウスタイト純粋なウスタイトである。後者については、ガス境界内拡散、粒内拡散化学反応以外の抵抗があることを示している。そこで、 f^2 対還元時間(θ)の関係とみると、図2に示したように、還元率 R が 0.5~0.9 くらいではほぼ直線関係を示す。すなわち試料を構成するウスタイト粒の表面に生成された金属鉄殻内の拡散が律速している。一方マグネサイトについてみれば、 Al_2O_3 と固溶した試料、 CaO と固溶した試料とともに、先の混合律速プロットで直線関係を示すか純粋なマグネサイト試料は直線関係を示さず f^2 対 θ プロットが直線関係を示した。

4. 考察 添加酸化物はいったん酸化鉄に固溶したのちに、その酸化鉄の還元に伴って、酸化鉄中に析出するときには、混合律速プロットで直線関係が成立する。純粋な酸化鉄、添加酸化物がアングラーイン化過程を経ない試料は、ガス境界内拡散、粒内拡散、化学反応以外の金属鉄殻内の拡散も考慮しなければならない。そのための還元速度も遅い。このようなときには、ウスタイト粒が穴あきに還元されることは既報の如くであり、今回の還元速度の解析結果と前者らのこれらとの研究との間に一貫性が見られる。 Al_2O_3 と添加したウスタイト試料の 985°C での還元曲線は混合律速プロットで直線関係を示すか、この主な原因は、金属鉄殻内の酸素の拡散係数と溶解度の積の温度依存性が粒内拡散係数 D_0 、化学反応速度定数 k_r のをれより大きいことによる。混合律速プロットにより得られた k_r と温度の関係を図3に示した。 CaO と添加したマグネサイト, ウスタイト試料の還元速度が Al_2O_3 と添加したそれより速いことが明白である。

5. 結論 還元速度には可添加酸化物の影響は還元鉄の気孔分布に及ぼす影響、部分還元したウスタイト粒の顕微鏡観察結果の間に一貫性以外にないことと、還元速度の混合律速プロット、 f^2 対 θ プロットにより明らかに示した。図3. 化学反応速度定数

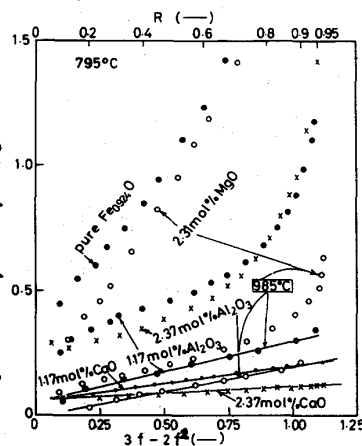


図1. 還元速度の混合律速プロット

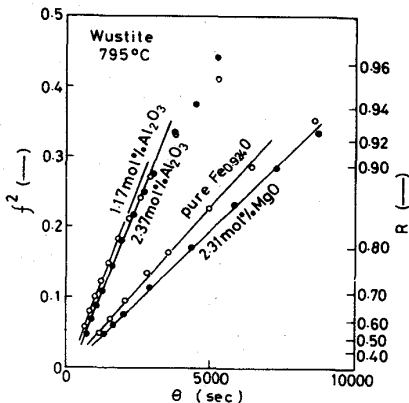


図2. f^2 対 θ プロット

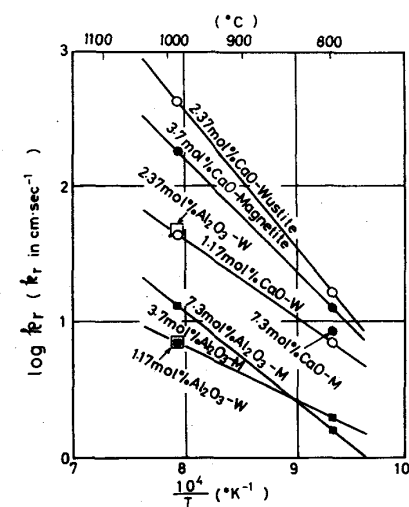


図3. 化学反応速度定数

文献 1) 井口; 学振54年1421, 2) E. Riecke's: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p.249