

技 術 資 料

鉄鉱石の還元速度に関する研究概観*

徳田 昌則**・吉越 英之***・大谷 正康**

Outline for the Kinetics of the Reduction of Iron Ore

Masanori TOKUDA, Hideyuki YOSHIKOSHI, and Masayasu OHTANI

1. 緒 言

鉄鉱石（あるいは酸化鉄）のガス還元反応は、近年における高炉の自動制御を目的とした炉内反応解析の主要因子として、あるいは新しい還元反応装置設計の基礎として、などの実用的な目的ばかりでなく、気-固反応の代表的な研究対象としての意味からも広範な研究が行なわれている。これらの研究により酸化鉄のガス還元反応は不均一反応の中でも、とくに複雑な気-固反応の特性として種々の要因により影響され、反応の機構もきわめて複雑であることが現象的によく明らかにされてきた段階といえる。それらの成果に立ち、定量的に還元速度を表わさんとする試みもなされているが、現在ではかならずしも普遍的な速度式の導出には至っておらず、還元過程の特徴を示す一つの尺度にとどまっている場合も多い。むしろ、現象的にはこれらの式の導出の母体になるモデルをより精緻にしていく過程で、還元機構のより詳細な内容が明らかにされる場合のほうが多い。

かかる観点から、ここでは従来の還元に関し得られている現象を整理し、モデルを立てた解析法を総括することにより、従来の方法の欠陥を整理し、今後の研究の展望を得るための一助として、GMELIN¹⁾に記載されている酸化鉄還元現象論に筆者らの見解を加えつつ、総括を行なってみた。

2. 還元平衡状態図

還元反応における酸化物と還元ガスとの平衡関係は他書¹⁾²⁾に詳しく述べられているので、ここではその結果のみを述べる。

2.1 Fe-O 系

酸化鉄には α -Fe₂O₃（菱面体型）、 γ -Fe₂O₃（立方晶）、Fe₃O₄（逆スピネル型）、FeO（岩塩型）の4種類がある。 γ -Fe₂O₃は準安定構造であるが、 α -Fe₂O₃→Fe₃O₄の還元過程に出現することを観測している例がある。FeOは化学量論的にFeとOが1対1ではなく、Feが不足した状態にある。したがって厳密にはFe_{1-y}Oと書くべき

で、ここでyはFeイオンの格子欠陥濃度を示す。本文では以下簡単のためFeOと記すことにする。FeOの安定領域は570°C以上である。これら酸化物と酸素濃度の関係は系統的に研究されており、その結果をFig. 1に示した²⁾。

2.2 Fe-H-O 系

還元ガスとしてH₂またはH₂-H₂O混合ガスを用いたときの還元反応は各酸化物について、つぎのように考えられる。

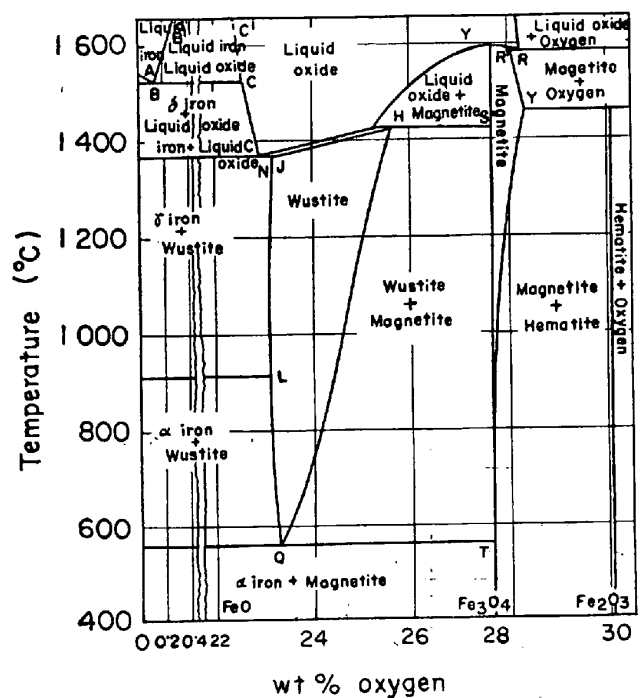


Fig. 1. The temperature-composition phase diagram of the iron-oxygen system at a total pressure of one atmosphere.²⁾

* 昭和45年4月20日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所 工博

*** 東北大学選鉱製錬研究所

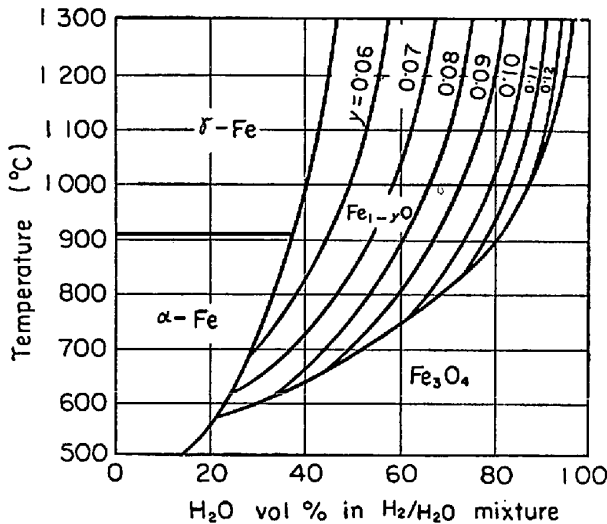
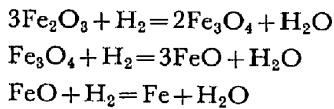


Fig. 2. Diagram of Fe-O-H system³⁾.



570°C 以下では $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

これらの反応の平衡分圧比は各反応の平衡定数 $K = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$ から求められる。すなわち反応の自由エネルギー変化 ΔG° が与えられれば、 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ により算出できる。ここで R は気体定数、 T は反応温度である。このようにして求めた H_2 - H_2O ガスと酸化鉄の平衡関係を Fig. 2 に示す。

2.3 Fe-C-O 系

CO または CO-CO_2 混合ガスによる酸化鉄の還元はそれぞれつぎのように考えられる。

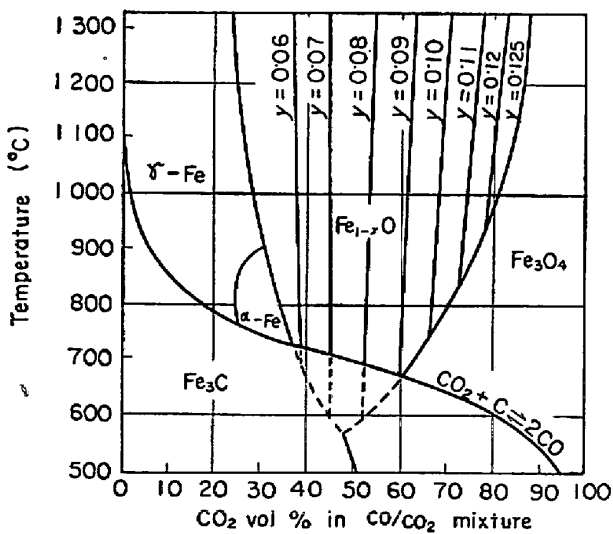
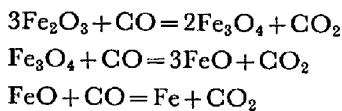
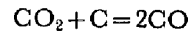


Fig. 3. Diagram of Fe-O-C system⁴⁾.

H_2 による還元と全く同様に平衡定数 $K = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$ が求められ、その結果を Fig. 3 に示す。さらに本系ではつぎの BOUDOUARD 反応も考慮に入れなければならない。



全圧が 1 気圧の場合、この反応の平衡関係は Fig. 3 に示す通りである。一定温度でこの平衡値以上の CO ガスが供給されれば、炭素を析出し酸化鉄の還元も進行するが、低温では Fe_3C が安定な反応生成物となる。

3. 酸化物および還元生成物の形態

前に述べた熱力学的計算を用いれば、与えられた還元ガスにより生成する還元生成物は判定できる。しかしそれからは反応の速度論的な知見は得られない。これは酸化物あるいは還元生成物の物理的形態、還元ガス、温度などの条件によつて影響されるからである。ここでは考える酸化物の還元形態を現象的に列挙し、さらにそれらの個々についての還元速度について考察する。固体の酸化物と還元ガス間の反応は不均一反応として進行する。現象論的には酸化物と還元生成物は一般に緻密か、多孔質のいずれかの状態であり、それによつて還元反応面の大きさが決定される。酸化物と還元生成物の関係は基本的につぎのように分類できる。

| 酸化物 | 還元生成物 |
|-----------|-------|
| 1) 緻密酸化物 | 緻密酸化物 |
| 2) 〃 | 緻密金属 |
| 3) 〃 | 多孔質金属 |
| 4) 多孔質酸化物 | 〃 |
| 5) 緻密酸化物 | 融体金属 |
| 6) 多孔質酸化物 | 〃 |

これらの現象形態は一般につぎのような条件下で観察される。

1) 緻密な酸化物を金属鉄まで還元しないで、低次の酸化物へ還元した場合は一般にこの状態になる ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ への還元)⁵⁾。ただし、これらの段階でマイクロ気孔の増大することが、とくに $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の段階で観測されており、生成物層内の物質移動には気相拡散も関与する⁶⁾。

2) 酸素の除去反応は生成した緻密な金属固体層を通しての酸素の拡散によつて律速され、還元速度は非常に小さい⁷⁾。還元生成層が多孔質であつても、その層内に緻密な金属鉄にかこまれた酸化物粒子が認められる場合があり、その個々の粒子の還元は酸素拡散律速によつて進行する⁸⁾。

3) 緻密な酸化物上に多孔質な海綿鉄が形成されると、それ以後の酸素除去反応に関与する還元ガスの供給あるいは還元生成ガスの除去は気孔内拡散によつて保証される。この例として、 FeO の CO による還元がある⁹⁾。

4) 生成金属相も多孔質であり、反応界面積が大きく、ペレット、焼結鉱あるいは気孔率の高い鉱石の還元にたびたび現われる現象である。

5) と 6) は 1150°C 以上の温度で CO あるいは固体炭素還元により生成した Fe が還元剤から C を吸収して共晶状態となり、熔融する場合である。

一般に酸化物の還元は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ のように低級酸化物へと段階的に進行する。その際、各層の境界に明りような反応面が観察されることがある。このような酸素除去過程はトポ化学反応とよばれている。FeO 安定域以下の温度 (570°C) では、 Fe_3O_4 は Fe へ直接還元される。このトポ化学反応は緻密な酸化物の還元にたびたび観察され^{9)~16)}、還元試料が多孔質な場合は還元のプロセスは不明りようになる。これは酸化物内の気孔により反応面が非常に大きくなるため、反応が平面で進行せず一定の幅の中で行なわれるからである¹⁴⁾。

極端に気孔率が高いと、もはやトポ化学反応は起こらず、試料全体にわたって還元が進行する^{17), 18)}。FeO の球状試料 (半径 r_a) を還元し、トポ化学的に反応が進行すれば、その還元率 R と FeO/Fe 界面までの半径 r_i の間には (1) 式の関係がある¹⁹⁾。

$$R(r_i) = \frac{r_a^3 - r_i^3}{r_a^3} = 1 - \left(\frac{r_i}{r_a}\right)^3 \dots \dots \dots (1)$$

もし試料が Fe_2O_3 , Fe_3O_4 であつても Fe との間でできる Fe_3O_4 , FeO 層が薄ければある誤差範囲でこの式が成立つ¹⁹⁾。

4. 反応素過程の分類

前節では酸化鉄の巨視的な還元形態を分類したが、各々の反応現象は一般にいくつかの素過程が組み合わさつて進行している。還元反応の素過程はつぎのように大別される。

1) ガス流と試料表面間の物質移動

還元ガスのガス境膜層を通しての試料表面への移動過程および反応生成ガスの試料表面からガス流中への移動過程。

2) 試料表面と内部反応面間の反応生成物層を通しての物質移動。

i) 固相内拡散過程

- a) 低次酸化鉄層の場合
- b) 金属鉄層の場合

ii) 気孔内ガス拡散過程

3) 界面反応過程

- i) 酸素除去反応
- ii) 金属鉄核の生成および成長

以下、これら個々の素過程の速度と反応条件との関連性について概説する。

4.1 ガス境膜層を通してのガスの移動過程

試料表面への還元ガスの供給はガス流速によつて制御される。単一粒の場合には試料表面上のガス境膜層が考えられ、この層を通るガス量が還元に要するガス量より少ない場合は、ガス流量の増大とともに反応速度も上昇する。一方、境膜層から試料表面に達するガス量が還元に要するガス量よりも多くなれば、ガス流量に関係なく一定の反応速度で還元は進行するはずである。すなわち限界流量以上になると還元反応速度に影響をおよぼさない。酸化鉄還元の研究ではガス流量による還元速度への影響をなくするため、多くの場合、この限界値以上の流速で還元が行なわれる。限界流速については多くの研究者により報告されており^{8), 20)~24)}、さらに総括的にまとめた報告もある²⁵⁾。一方、試料が球形であればガス境膜中の物質移動係数 k_c は次式から求められる²⁶⁾。

$$\frac{k_c d}{D} = 2.0 + 0.60 (Re)^{1/2} (Sc)^{1/3} \dots \dots \dots (2)$$

ここで d : 試料の直径, D : ガスの拡散係数, Re : レイノルズ数, Sc : シュミット数である。

限界流速以上のガスが流れておればガス境膜を無視できるが、試料中での反応の収支はガス流速によつて異なり、それにとりあつて境膜層内のガス濃度の勾配も変化する。流速による反応収支は別に考慮しなければならない。

4.2 試料表面と内部反応面間の物質移動過程

酸化鉄の表面に形成される反応生成物の形態により、還元ガスの移動過程は著しく影響を受ける。生成物としては低級酸化鉄あるいは金属鉄が考えられるが、とくに金属鉄の場合それが緻密であるか、多孔質であるかによりそれ以後の還元過程は決定的に異なる。

i) 固相内拡散

a) 還元生成物が低級酸化鉄の場合

還元ガスが Fe まで還元せず、低級酸化物まで還元できる還元ポテンシャルであれば、一般には反応界面と試料表面間の酸素イオンと Fe イオンの移動によつて還元が進む。したがつて酸素の除去は試料表面で行なわれ、Fe イオンはそれとは逆方向に格子欠陥による移動機構に従つて拡散し、この過程が基本的に律速となる²⁷⁾。この場合の速度式は (3) 式のようにあらわされる。

$$\frac{dx}{dt} = -D_{\text{Fe}} \Delta C \frac{V}{x} \dots \dots \dots (3)$$

ここで x = 生成酸化物層の厚さ [cm], D_{Fe} = 生成酸化物層内の Fe イオンの拡散係数 $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$, ΔC = 反応界面と試料表面の間の拡散原子 (イオン) の濃度差 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$, V = 金属イオンの移動により生成した層のモル容積 $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$, Fe_2O_3 および Fe_3O_4 の FeO への還元でこの過程が確かめられている²⁸⁾。この場合、還元剤としては金属鉄が用いられた。その結果 FeO 相の厚さ x は時間

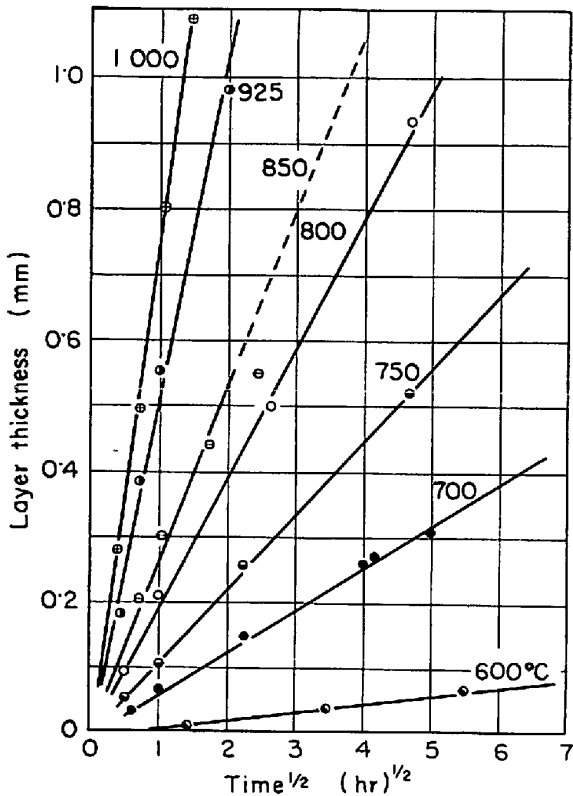


Fig. 4. Parabolic growth of wüstite layer at the reduction of magnetite²⁸⁾.

に対し、(4)式のように放物線的に増加した。この関係を Fig. 4 に示す。

$$x(t) = \sqrt{kt} \dots\dots\dots (4)$$

この式は $\frac{dx}{dt}$ の符号が逆になったものに等しい。すなわち $k = 2D\Delta C V \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$ である。このように固体内のイオン拡散によつて還元が進行することは他の研究者によつても確認されている²⁹⁾。さらに $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元においても同様の関係が成立つことが確かめられており²⁹⁾、Fig. 5 にこれを示す。

b) 緻密な Fe 層の形成

FeO から Fe への還元で FeO の上に緻密な Fe 層ができることが詳しく研究されている⁷⁾。この場合、酸素除去反応は緻密な Fe 層を通しての酸素の拡散によつて律速され、基本的には(3)式が適用される。Fig. 6 にこの例を示す。ただし D は Fe 中の酸素の拡散係数で、 ΔC は FeO と平衡にある α -あるいは γ -Fe 中の酸素と試料表面の酸素の濃度差を意味する。したがつて k はつぎのようになる³⁰⁾。

$$k = 2D_0(C_0^i - C_0^e)(1 - \gamma)M_{\text{Fe}}/\rho_{\text{Fe}}M_0 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 C_0^i 、 C_0^e はおのおの Fe 相の内側と外側における酸素濃度、 γ は $\text{Fe}_{1-\gamma}\text{O}$ 中の格子欠陥濃度、 M_{Fe} 、 M_0 は Fe および O 原子量であり、 ρ_{Fe} は Fe の密度である。

ii) 気孔内ガス拡散過程

気孔率の高い鉍石、焼結鉍では反応界面が大きく、そ

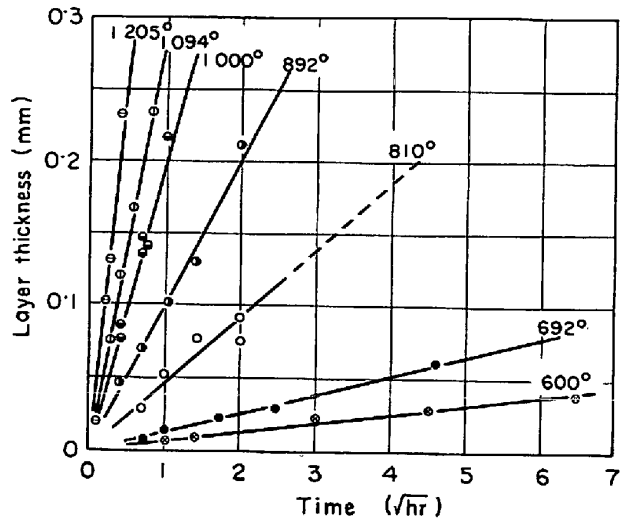


Fig. 5. Reaction isotherms for formation of magnetite. Linear representation of parabolic data²⁹⁾.

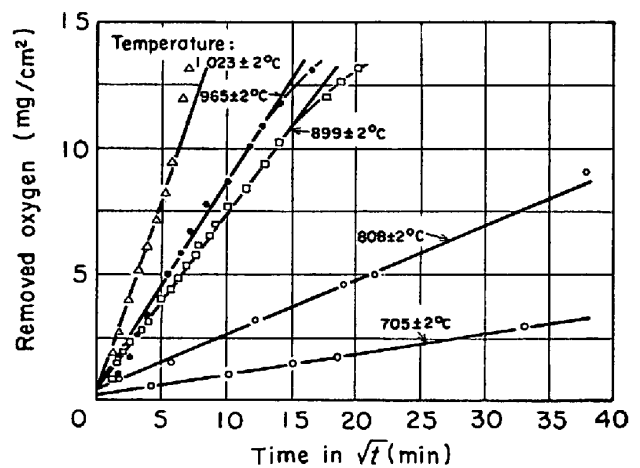


Fig. 6. Reduction process of wüstite with $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -mixture at various temperatures (H_2 : 2.5%, total pressure: 700 Torr)⁷⁾.

こで生成した CO_2 または H_2O の表面への拡散が問題となる。すなわち気孔内拡散が律速過程となる。気孔内拡散に関しては古くから研究が行なわれ、定量的な速度式も与えられている^{31), 32)}。その結果は基本的には(3)式と同じであるが、この場合 D は、ガスの気孔内拡散係数である。拡散律速であれば反応面の移動速度は放物線則に従うはずであり、このことは 800°C における Fe_2O_3 の H_2 による還元³³⁾や、31% 気孔率の人工 Fe_2O_3 を $700^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ で H_2 または CO によつて還元した場合³⁴⁾にも確かめられた。そのほかにも気孔内拡散による還元速度式は多くの研究者により研究されている^{17), 35), 36)}。気孔内拡散律速の場合、試料内の還元ガス濃度は Fig. 7 (b) のようになり表面と内部に濃度差を生ずる。球状酸

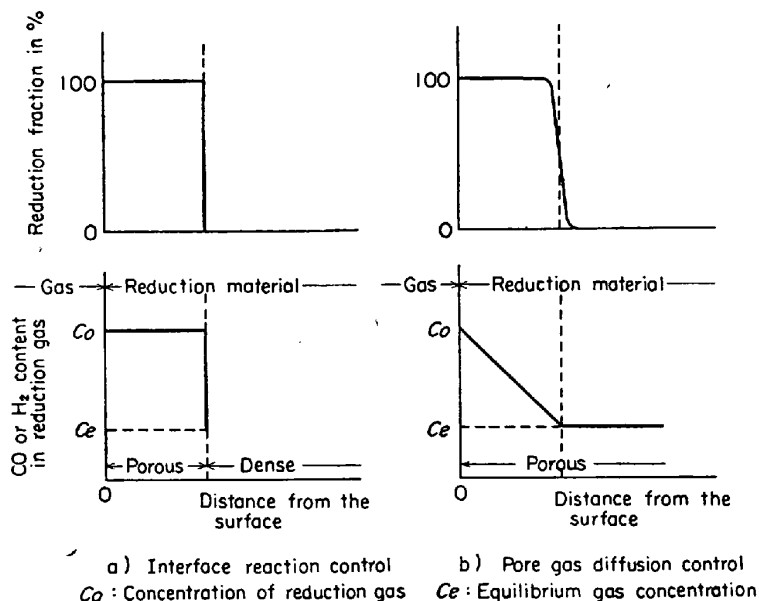


Fig. 7. Schematic sketch for reduction process of interface reaction control (a) and pore gas diffusion control⁴⁾.

化物の気孔内拡散律速による還元速度は一般につきのよう
 に表わされる。

$$3r_0^2\{[1-(1-R)^{2/3}]-2R\}=kt \dots \dots \dots (6)$$

ここで $k \sim D_{\text{eff}}(C_0 - C_e)$ で $D_{\text{eff}} = D \cdot \epsilon \cdot \xi$ の関係があり、
 迷宮度 ξ は気孔構造によるガス拡散抑制の程度を表わす係数である。
 この D_{eff} は構成粒子、気孔率 ϵ 、温度、還元率などにより著しく異なるので統一的な k の値を
 求めることは非常に困難であり、種々の実験条件を変えた場合の
 気孔内拡散係数が求められている。 ϵ は還元層の厚さにより、
 すなわち還元率の上昇によっても増加する¹⁷⁾。

実際の還元では還元初期には原子イオンの授受や Fe 核生成に要する潜伏期があるが、この潜伏期を度外視す

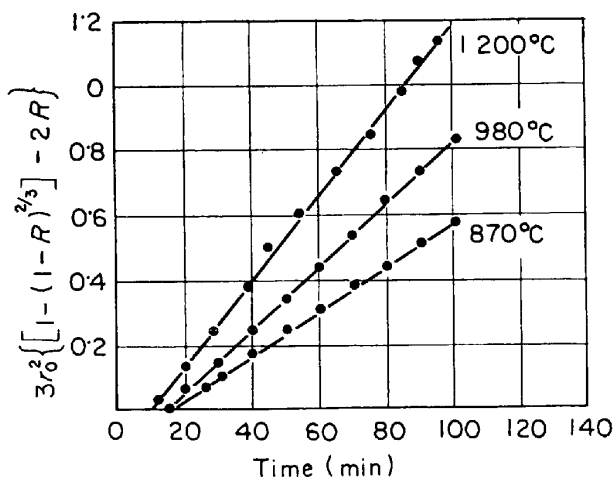


Fig. 8. Diffusion mechanism for the reduction of wüstite to iron by CO. Wüstite is prepared from 2.8cm hematite sphere³⁴⁾.

れば測定値と(6)式は Fig. 8 に示すようになりよく一致するという³⁴⁾³⁵⁾。FeO→Fe への還元で 42% の気孔率にもかかわらず、気孔内拡散は成立しないという結果もある³⁷⁾。この事実は気孔率のほかに開気孔の割合など、気孔構造が大きな要因となりうることを示すと考えられるが、そのほか気孔分布もガス拡散機構を支配し、反応の圧力依存性に影響をおよぼすことが明らかにされている³⁸⁾。一方還元中に生ずる割れもガス拡散には大きな影響をおよぼす¹⁵⁾³⁹⁾。しかしどのような条件で割れが生ずるかを定量的に把握することは非常に困難である。

4.3 界面反応

i) 酸素除去反応

2-ii) で多孔質酸化物の還元の一般的状況を考えたが、ここでは緻密な酸化物を還元したときに多孔質な金属鉄が形成される場合を考える。緻密な酸化物では酸化物/金属鉄の反応界面は多孔質酸化物に比しはるかに小さく、相対

的に界面反応速度は還元ガス(あるいは生成ガス)の金属鉄層の気孔内拡散速度よりも遅くなる。試料内の還元ガス濃度差が反応界面で急激に変化する状況(Fig. 7 a)が実現されると、界面における酸素除去反応が律速過程となる。界面反応において除去される酸素量 $-\frac{dN_0}{dt}$ は反応界面、還元ガス分圧に比例することが知られている³¹⁾。還元ガス分圧については厳密には CO または H₂ の絶対分圧ではなく、平衡値 P_{eq} とガス分圧 P との差によつて表示される⁴⁰⁾。すなわち次式で表わされる。

$$-\frac{dN_0}{dt} = k_r F (p - p_{\text{eq}}) \dots \dots \dots (7)$$

ここで N_0 = 酸素量, F = 反応界面積, 一般に幾何学的な反応界面は F で表わされるが、多孔質な鉱石、焼結鉱の場合には有効界面ははるかにこれより増大するわけだ、 F または k_r に補正的な因子が加わった状況と考えることができる。H₂ 還元の場合、低温では H₂O の吸着を無視できないとして吸着項を考慮した式も提案されている⁴¹⁾。板状酸化物を還元し、それが界面反応律速であれば $-\frac{dN_0}{dt}$ は単位面積当たり時間に無関係に一定となる。このことは 800~1100°C で CO により緻密な FeO から Fe への還元で確かめられた^{16),42)}。試料の形状が角、球いずれでも反応面が幾何学的に求めれば、各還元時における反応面は $F = F(t)$ となり、単位反応面当たりの還元速度は一定となる。このことは 570°C 以下で Fe₃O₄ 焼結鉄を還元した場合に認められる⁴³⁾。Fig. 9 にこの例を示す。

試料が球状であれば還元率は還元時間 t の関数として(8)式のようにあらわされる。

$$r_0[1-(1-R)^{1/3}] = k_r (p - p_{\text{eq}}) t \dots \dots \dots (8)$$

Fe₂O₃ の還元結果はよくこの式に一致した^{15),44)~46)}。し

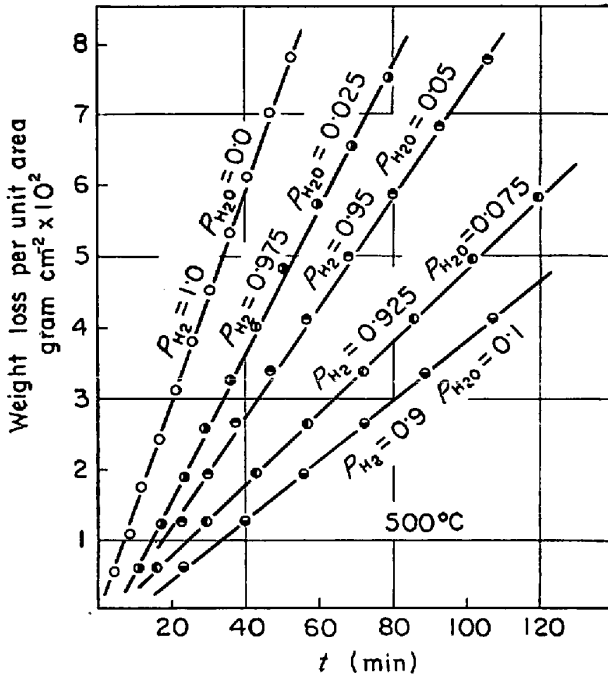


Fig. 9. Weight loss-time curves for sintered magnetite reduction to iron in various atmospheres of hydrogen and water vapor. Pressures have been corrected to a total pressure of 1.0 atm. Actual pressure is 0.86 atm⁴⁸⁾.

かし低還元率では上式に従うが、高還元率になると式からずれる結果も報告されている⁴⁷⁾。また種々の大きさの酸化物構成粒子に対しても(8)式が成立するか、否かを確かめるために500°~1100°Cで緻密な球状Fe₂O₃をH₂で還元した。その結果 $r_0 \geq 30 \mu\text{m}$ においてのみ(8)式の成立することが確かめられた²⁰⁾。しかしながら後述するように、これらの結果には気孔内ガス拡散過程の影響も加わっていることが考えられ⁴⁶⁾、さらに還元過程で還元生成物の物理的構造*が変化することにより、反応の律速過程が変わることが考えられる。界面反応律速が成立する条件はまだ定量的に解明されておらず、種々の実験条件で行なわれた結果が界面反応律速として解析できるかどうかという現象論的な段階が現状であり、本質的な還元機構の解明は将来の問題である。

ii) 鉄の核生成および成長

還元最終段階であるFeO→Feにおいて過飽和になったFeがFeO中に析出し成長する。一般に温度が低い場合には還元の初期に還元速度が非常に小さい時期があるが⁵⁰⁾(Fig. 10)、金属鉄核が発生すると急速に還元が進行する⁴⁹⁾。

このいわゆる還元の潜伏期に関していくつかの定量的な研究がある^{49)~52)}。この潜伏期間は温度の上昇とともに短縮され、還元ポテンシャルの低下とともに著しく現われることが、350~600°CでH₂/H₂OによりFe₂O₃を

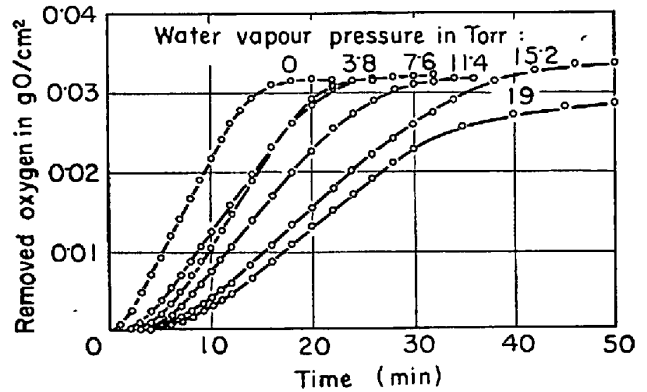


Fig. 10. Reduction of hematite with H₂/H₂O at 444°C and P_{H₂}=760 Torr. The induction period is observed at the beginning of reduction⁵³⁾.

Feに還元したときに確かめられた⁵³⁾。一方、800~1050°CでのCO-CO₂による還元でも潜伏期が観察され、金属鉄析出後の還元速度は急激に増大した¹⁶⁾。さらに炭素によるFe₂O₃、Fe₃O₄からFeへの還元でFe析出前に還元速度が極小値をとることも観察されている⁵⁴⁾。同様にFeOをグラファイトで還元した場合にも潜伏期を認めたと、Fe₃O₄→FeOへの還元ではこのような潜伏期は現われなかった⁹⁾。FeO→Feの核生成に要する時間は初期酸素量と大きな関係があり、初期酸素量が多いほど、核生成の段階で除去される酸素量は増大する⁷⁾。また発生したFe核のFeO表面上での成長速度は時間に直線的に比例することが確認された⁵⁵⁾(Fig. 11)。不純物原子を多く含んだFeOのH₂還元ではFe核が不純物原子を核として生成し、緻密なFe層を形成するが、純度の高いFeOでは核がわずかしか形成されず、多孔質なFe層を形成する⁵⁶⁾。さらにFeO格子の欠陥や内部応力も核生成に影響をおよぼすことが詳しく研究された⁵⁷⁾。本質的な問題として核生成阻害作用がFeO→Feにおいてのみ起こり、Fe₃O₄、FeOが生成するときには起こらない原因についても研究されている²⁴⁾。それによるとFe₃O₄、FeOはいずれも立方晶で構造的に類似しているために、この還元段階では著しい潜伏期を必要とせずに移行できると説明されている。一方、Fe₂O₃→Fe₃O₄への移行では三方晶あるいは六方晶から立方晶への移行であり、ここにFe₂O₃とFe₃O₄が異なつた還元挙動を示す根拠を見出ししている⁵³⁾。さらに500°C以下のFe₂O₃→Fe₃O₄の還元で核生成前に著しく長い潜伏期が認められている⁵⁹⁾。

金属鉄の核の生成および成長過程は生成した金属鉄の気孔の状態と関連し、以後の還元速度に大きな影響をおよぼす。

* あまり一般的でない表現であるが、ここでは還元生成物の気孔の形態や気孔率の変化あるいは還元に伴う割れ、容積などの物理的変化を含んだ意味で用いた。

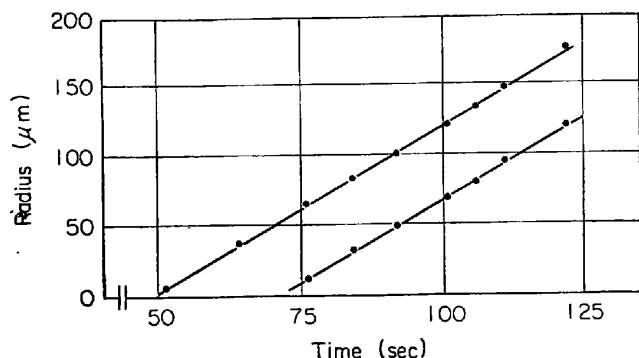


Fig. 11. Linear growth of iron phase on the (230) plane of wüstite (at 800°C; $\text{Fe}_{0.925}$ O; $P_{\text{H}_2} = 200$ Torr; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$ Torr)⁵⁵⁾.

5. 各素過程の相互関係

還元反応は前節で述べたような多くの素過程により構成され、反応条件によりそれら個々の過程の総括的還元反応への寄与の仕方が異なるため、現実の還元反応を単純な表式で記述することは一般に困難である。しかし前節に示した各素過程がおのおのの総括反応の律速過程になる反応条件下では、おのおのの速度式をもつて総括反応の速度式とすることができる。また、ある条件下では特定の 2, 3 の過程のみに着目して反応モデルを構成することにより、還元反応を記述することが可能である。一般にいくつかの素過程が相互に関係する場合、直列的な関係と、並列的な関係が考えられる。拡散過程同志の場合は前者のみを考えればよいが、拡散過程と界面における酸素除去反応との場合は両者が考えられる。すなわちマクロ的に反応界面が明確であり、いわゆるマクロ的トポ化学的に反応が進行する場合は前者であり、反応帯が試片全体に拡大、もしくは試料粒径に対して無視できないほどの拡がりをもつ場合が、後者であると考えることができる。

本節では以上の観点に立ち、2, 3 の過程の組み合わせによる反応モデルをもとにした解析例について述べる。

5.1 境膜層ガス拡散と気孔内ガス拡散の組み合わせ

ガス境膜層のガス拡散は境膜層の厚さ δ がせいぜい 0.1~0.5 mm なので拡散速度は大きく、これと競合しうる速度の素過程は気孔内拡散である。もし境膜層の影響が大きければ層内に CO または H_2 の濃度勾配が生ずる³⁴⁾。境膜拡散の影響があれば (6) 式は (9) 式のように書き換えられる³⁴⁾。

$$3r_0^2 \left\{ [1 - (1-R)^{2/3}] - 2R/(1+\delta/r_0) \right\} = kt \dots (9)$$

すなわち $r_0 \leq \delta$ の場合に上式は成り立ち、 $r_0 \gg \delta$ ならば (6) 式に近似する。 δ はガス流量、試料の粒径に影響されガス流量が多くなるとともに小さくなり、次第に境膜拡散の影響が少なくなってくる⁶⁰⁾。

5.2 界面反応と気孔内拡散との組み合わせ

鉄鉱石の還元で多くの場合、未還元酸化鉄は還元により生成した多孔質の金属鉄により囲まれている。Fe/酸化鉄界面でさらに酸素除去反応が進行するには、Fe/酸化鉄と Fe/ガス界面間で還元ガスおよび生成ガスの移動が必要であり、この場合、総括的還元反応はこの両過程により律速される⁶¹⁾。従来、一連の界面反応モデルによる解析がなされたが^{44), 62)}、それらのいずれの場合でも気孔内拡散過程を無視できない点が指摘され⁴⁵⁾、現時点で混合律速による解析が多数報告されている^{18), 19), 25)}。

i) 両過程が並列的に進行する場合

反応がマクロ的にもトポ化学的に進行しない場合で、気孔内拡散抵抗が圧倒的に大きければ気孔内拡散律速になるが、両過程が並列に進む場合は気孔内のガス拡散について THIELE⁶³⁾ および WICKE⁶⁴⁾ の理論が応用できる¹⁸⁾。すなわち気孔内拡散抵抗と界面反応抵抗の相対比を表わすパラメータ φ を考える。

$$\varphi = r_0 \sqrt{\frac{k_r}{D_{\text{eff}}}} \dots (10)$$

ここで r_0 : ペレットの半径, k_r : 反応速度定数, D_{eff} : 気孔内の有効ガス拡散係数である。この φ はさらに反応有効係数 η とつぎの関係にある。

$$\eta = \left(\frac{3}{\varphi} \right) \left(\coth \varphi - \frac{1}{\varphi} \right) \dots (11)$$

η が速度定数の有効度としてつぎのように還元速度に入ってくる。

$$\frac{dR}{dt} \sim k_r \eta (p - p_{\text{eq}}) \dots (12)$$

試料の構成酸化粒子が小さく非常に還元しにくい場合には $r_0^2 k_r \ll D_{\text{eff}}$ となり、したがって $\eta \approx 1$ で

$$\frac{dR}{dt} \sim k_r (p - p_{\text{eq}}) \dots (13)$$

すなわち純粋な界面反応律速となる。

一方酸化粒子が還元されやすく、大きな場合は反応界面が大きくなり $r_0^2 k_r \gg D_{\text{eff}}$ となる。この場合 η は $3/\eta$ で、還元速度式は (14) 式のようになり、明らかに気孔内拡散の影響が現われる。

$$\frac{dR}{dt} \sim \left(\frac{1}{r_0} \right) (k_r D_{\text{eff}})^{1/2} (p - p_{\text{eq}}) \dots (14)$$

この状態は高還元率になつたときにガスの拡散道程が長くなり拡散抵抗が増大した場合に現われる⁶⁰⁾。また Fe_2O_3 ペレットの H_2 還元で 600°C~900°C における種々の $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 下の反応速度は気孔内拡散係数の勾配に一致し、拡散律速に従うことが報告されている¹⁷⁾。しかし 600°C 以下になると反応の温度による依存性が大きくなり、界面反応が大きく関与してくるものと考えられる (Fig. 12)。このように温度によつても律速段階が変化する。

ii) 両過程が直列的に進行する場合

球形試料の還元で、反応がマクロ的にトポ化学的に進

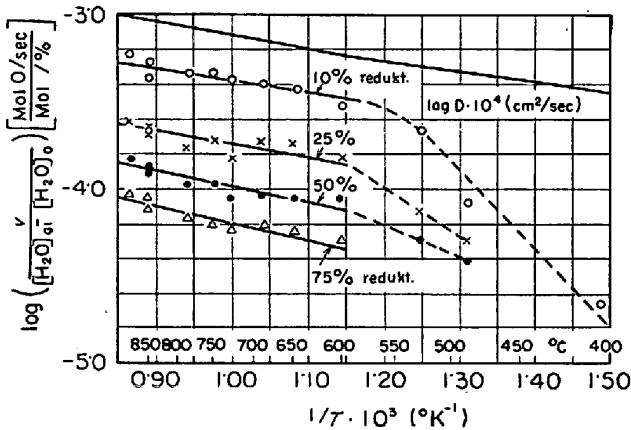


Fig. 12. Dependency of reduction rate v and diffusion coefficient D on temperature T .

行する場合は過過程が直列的に関与すると考えることができる。このような条件に対する速度式については多数の研究者が検討している^{19), 25), 65), 66)}。

界面反応に(8)式が適用できる場合には、次式が導出される。

$$\frac{3}{k_r(1+1/K)}\{1-(1-R)^{1/3}\} + \frac{r_0}{2D_{eff}}\{1-3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)\} = \frac{3(p-p_{eq})}{(1-\epsilon)r_0\gamma_0RT} t \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここに、左辺第1項は界面反応に関する項、第2項は気孔内ガス拡散に関する項である。

還元データが界面反応と気孔内拡散反応との混合律速であるか、否かはつぎのようにして判別できる。すなわち界面反応律速であれば $1-(1-R)^{1/3}$ と還元時間の関係は直線となり、気孔内拡散律速であれば $3\{1-(1-R)^{2/3}\}-2R$ と還元時間の間に直線関係が成り立つ。そこで100%還元に必要な時間 θ_1 各還元率における時間 θ とし、横軸に時間の比をとり、拡散律速のデータを界面反応律速でプロットすると Fig. 13 の (a) 曲線となる。(b) は界面反応律速の場合である。混合律速であれば a, b 曲線の間点にプロットされるはずで、もしこの範囲からずれた場合は界面、拡散反応以外の反応過程が加わっていることを意味する。

混合律速であつても、それぞれの過程がシリーズに進行すれば $\frac{\theta}{\theta_1} = 0.5$ を境にして a から b, あるいは b から a 曲線へ移行する。また、混合律速のデータから直接速度係数 k_r と有効拡散係数 D_{eff} を求める解析法も提案されている^{65), 67)}。たとえば(15)式の両辺を $1-(1-R)^{1/3}$ で割れば次式が得られる⁶⁷⁾。

$$\frac{t}{1-(1-R)^{1/3}} = A\{1+(1-R)^{1/3}-2(1-R)^{2/3}\} + B \quad \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 $A = (1-\epsilon)r_0^2\gamma_0RT/bD_{eff}(p-p_{eq})$, $B = (1-\epsilon)r_0\gamma_0RT/k_r(1+1/K)(p-p_{eq})$ したがって実験的に得られ

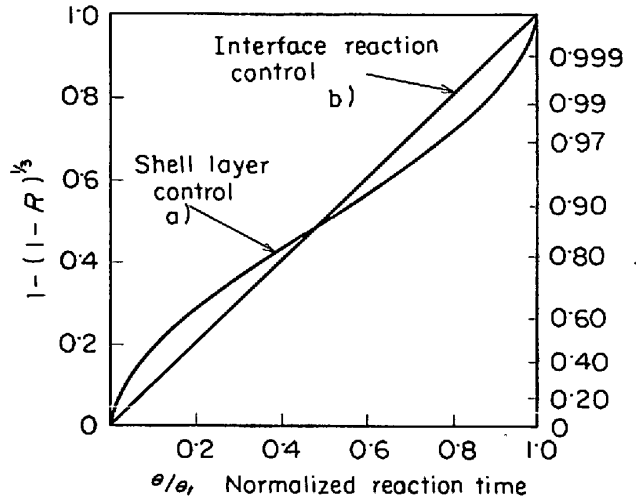


Fig. 13. Integrated reduction curves for the possible limiting cases of interface, shell-layer rate control.

θ : reduction time
 θ_1 : time for complete reduction¹⁹⁾

た $\frac{t}{1-(1-R)^{1/3}}$ を $\{t/1-(1-R)^{1/3}\}$ に対してプロットすれば、直線の勾配より D_{eff} , 切片より k_r がおのの求められる。

6. 還元速度におよぼす各種の要因

ここでは酸化鉄の還元反応という現象を詳細に観察するという立場から、還元速度におよぼすガス組成、温度、酸化物の物理的構造などの諸要因の影響について記述する。

6.1 ガス分圧の影響

Fe_2O_3 から $Fe \sim H_2-N_2$ ガスで還元するとき、 dR/dt はガス中の p_{H_2} に比例し⁶²⁾、また FeO の H_2 による還元でもこの関係が成立した⁶⁹⁾。一方、還元速度は次式の関係にあるという報告もある⁶⁹⁾。

$$\frac{dR}{dt} \sim \sqrt{p_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (17)$$

これは気孔内ガス拡散が還元速度に関与したものと思われる。還元により生成したガス (H_2O, CO_2)、あるいは $H_2O-H_2, CO-CO_2$ 混合ガス中のこれらの成分が還元反応を抑制する作用を持っていることはよく知られている⁴⁰⁾ Fe_2O_3 を Fe まで $H_2-H_2O-N_2$ で還元したとき、還元速度式が p_{H_2} と p_{H_2O} の関数としてつぎのように表わされている⁷⁰⁾。すなわち

$$\frac{dR}{dt} = k(p_{H_2} - p_{H_2O}/K) = kp_{H_2}(1 - p_{H_2O}/p_{H_2}K) \dots\dots\dots (18)$$

ここで K は Fe/FeO 平衡組成の p_{H_2O}/p_{H_2} 、すなわち平衡定数、 k は速度定数である。この式から p_{H_2O}/p_{H_2} が一定でも、 dR/dt は p_{H_2} と直線的に比例することがわかる。これは実験的にも証明されている (Fig. 14)。これと同じ現象は H_2-H_2O により $810^\circ C$ で Fe_2O_3 ペレッ

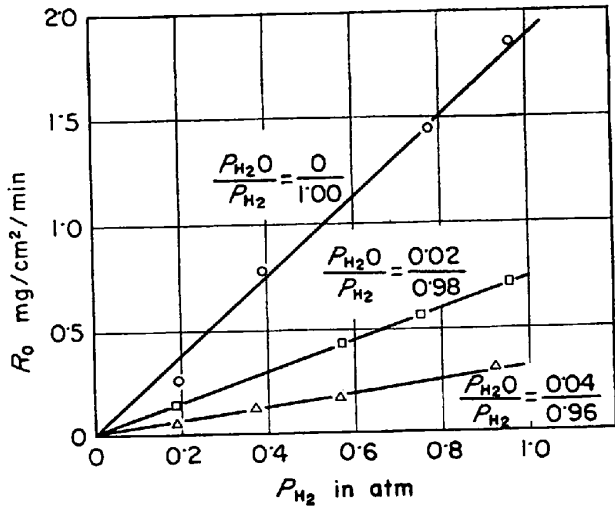


Fig. 14. Effect of hydrogen pressure on reduction rates at 500°C at a constant ratio of water vapor to hydrogen⁴¹⁾.

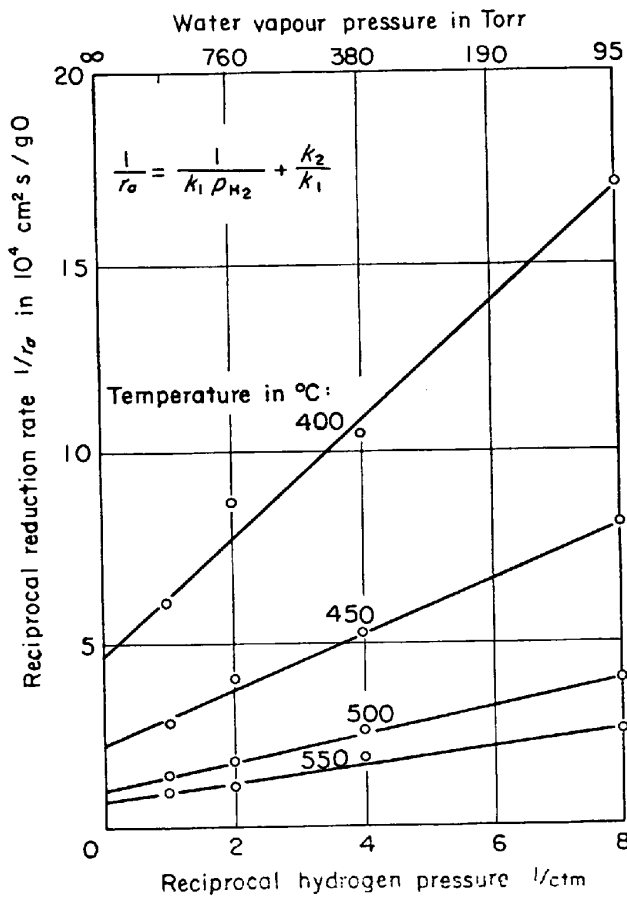


Fig. 15. Relationship between reduction rate and hydrogen pressure⁷⁴⁾.

トを還元した場合にも認められた⁷¹⁾。しかし、これらの結果に従わない実験報告もなされている^{59), 72)}。一方 CO-CO₂ ガスで Fe₂O₃, Fe₃O₄ を 800°C で還元した場合も、dR/dt が p_{CO} と共に直線的に増加することが認め

られた⁵⁹⁾。Fe₃O₄ の純 H₂ による還元でガス圧を 40 atm まで変化させた実験⁷³⁾と 95~760 mmHg の範囲で還元した結果⁷⁴⁾が報告されている。それによると還元速度とガス圧の間にはつぎのような実験式が成立した。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{k_1 p_{H_2}}{1 + k_2 p_{H_2}} \dots \dots \dots (19)$$

ここで k₁ は p_{H₂O}=1 atm における反応速度定数、k₂ は反応の抑制定数である。ここで (19) 式の左辺の逆数を 1/r_a とすると、

$$1/r_a = \frac{1}{k_1 p_{H_2}} + \frac{k_2}{k_1} \dots \dots \dots (19)'$$

これを図示したものが Fig. 15 で、1/r_a 軸の切片が k₂/k₁ を示す。その結果、ガス圧の減少に伴う反応速度の減少は試料表面の水蒸気による被覆効果と考えられた。この効果は H₂-H₂O あるいは H₂-H₂O-N₂ の混合ガスによる還元ではさらに著しく、Fe₃O₄ ペレットの還元における速度式はつぎのようになった⁴¹⁾。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{k_1 \left(p_{H_2} - \frac{p_{H_2O}}{K} \right)}{1 + k_2 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}} \dots \dots \dots (20)$$

ここで左辺を R₀ とおき、K, k₁, k₂ を K_e, K_o, K_p とおきかえると

$$1 - \left(\frac{R_0}{K_o p_{H_2}} \right) \frac{1}{\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)} = \frac{1}{K_e} + K_p \left(\frac{R_0}{K_o p_{H_2}} \right) \dots \dots (21)$$

R₀/K_op_{H₂} に対して左辺をプロットすると、Fig. 16 となり直線の勾配が K_p で、直線の切片が 1/K_e を示す。この実験から得られた K_e は熱力学データから計算したものとよく一致した。

6.2 還元速度の温度依存性

還元過程そのものは既述のようにいくつかの素過程により組み合わされ、それらの温度依存性は各素過程ごと

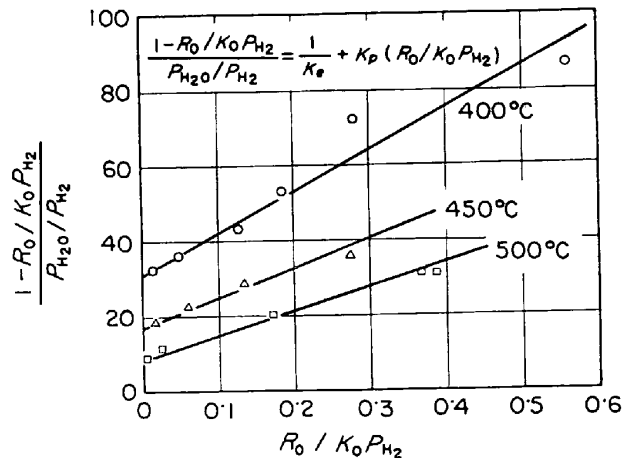


Fig. 16. Calculation of constants K_p and 1/K_e by equation-(21)⁴¹⁾.

に異なることと、それらの相対的寄与が酸化物の構造、還元条件、さらに還元過程における鉱石の物理的構造の変化によつて著しく変わるため、実験的に求められる総括的還元速度の温度依存性に対する定量的表現は特定の還元条件においてのみ可能である。ここでは個々の素過程における温度依存性について考えてみる。

i) 固相拡散過程の温度依存性

Fe_3O_4 の Fe による還元²⁸⁾, Fe_2O_3 , FeO の Fe による還元²⁹⁾は系統的に研究されている。 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 の還元では Fe との間に FeO の緻密な中間相ができ、この中間相中の Fe イオン拡散が律速になることはすでに述べたとおりである。 Fe_3O_4 を $600\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で Fe により還元した場合、 FeO の成長速度に関する活性化エネルギー Q は 33 Kcal/mol で、他の研究者によつて測定された FeO 中の Fe イオンの自己拡散係数の Q によく一致している^{75), 76)}。一方、 Fe_2O_3 を FeO により $600\sim 1200^\circ\text{C}$ で還元した場合、 Fe_3O_4 の成長速度に関する Q として 37 Kcal/mol が得られた²⁹⁾。この値は Fe_3O_4 内における Fe イオンの拡散係数の測定結果⁷⁵⁾からはずれたが、 FeO を酸化ガスで反応させて Fe_3O_4 を生成させたときに得られた値によく一致した⁷⁷⁾。 FeO を FeO 領域内で CO-CO_2 により還元したときには FeO の格子欠陥濃度により反応速度は異なるが、おおむね $Q\approx 30\text{ Kcal/mol}$ となり自己拡散係数の Q とよい一致をみている⁷⁸⁾。 FeO 層上に緻密な Fe が形成される場合も同様に、酸素の金属固相内拡散係数の温度依存性に一致した⁷⁹⁾。

ii) 気孔内拡散過程の温度依存性

還元生成物層中のガスの気孔内拡散律速の場合、還元への温度依存性は本質的に小さく、 $D_{\text{gas}}(T)$ は $T^{3/2}\sim T^2$ で表わせる^{84), 85)}。したがつて温度上昇と共に dR/dt はゆるやかに上昇するが、この場合の温度依存性を指数函数的に表現すれば Q はおおそ $1\sim 2\text{ Kcal/mol}$ のオーダーである。ゆえに 5.2 でふれたように混合律速過程を界面反応で解析すると小さな温度依存性が求められる。

iii) 界面反応の温度依存性

FeO から Fe への CO または H_2 による還元で、Fe が存在する条件のもとでの活性化エネルギー Q は $\sim 15\text{ Kcal/mol}$ になるとする報告が非常に多い^{16), 37), 68), 79), 80), 81)}。一方、 FeO 領域内での還元¹⁶⁾, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ ²⁸⁾, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ²⁹⁾ への還元では金属鉄

が存在する条件下における FeO および Fe_3O_4 の還元の Q よりも一般に高い値になることから、この金属鉄による触媒作用が考えられている。 FeO が不安定な 570°C 以下で Fe_2O_3 または Fe_3O_4 を還元した場合、常に $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ 界面が存在し、 Q は多くの場合 $13\sim 16\text{ Kcal/mol}$ となり、 570°C 以上で $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ への還元における Q とほぼ等しい値である^{41), 53), 73), 74), 80), 81)}。このことは FeO と Fe_3O_4 の結晶構造の類似性と関連して興味ある問題である。 910°C における Fe の $\alpha\text{-}\gamma$ 変態は還元反応の活性化エネルギーに影響をおよぼさないという報告が多い^{16), 62), 73)}。前述のごとく FeO の H_2 還元で多くの報告では Q は $\sim 15\text{ Kcal/mol}$ であり、この値は界面反応の活性化エネルギーとして現在一般に認められている。しかしこれより高い値が得られている結果⁸²⁾もあり、純粋な界面反応のみ取り出しているかどうかについて、実験条件を再検討する余地があるように思われる。さらに一般の還元過程では拡散過程の関与は必然とみられ、実際の反応を論ずる場合には単一の素過程だけに着目した解析は危険である。

CO による FeO の還元で活性化エネルギーが H_2 によるよりもやや高い値が報告されており⁸³⁾、還元ガスによる反応機構の違いが考えられる。

iv) 還元速度の温度依存性における異常現象

還元反応を定量的に表式化する上で反応条件により素過程の寄与が異なることの端的な例として、特定の温度で還元速度が著しく遅滞する現象が挙げられる。このような温度依存性における異常現象は $650\sim 750^\circ\text{C}$ 付近 (Fig. 17) および 920°C 付近において多く観察されている。前者の例としては人工酸化鉄の H_2 還元で 750°C に^{31), 84), 86)}、天然 Fe_3O_4 の高炉ガスによる還元では 700°C 付近に、おのおの還元速度の極小点が観察されたこ

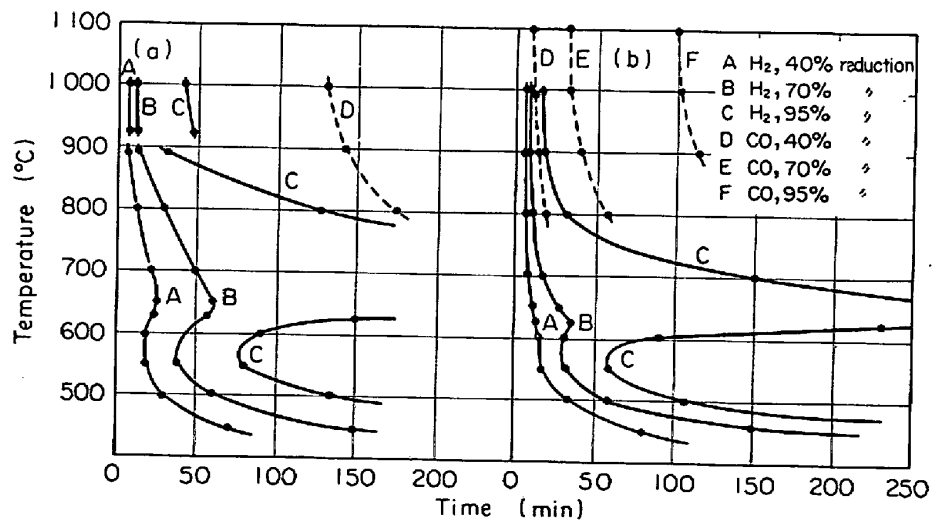


Fig. 17. Effect of temperature on reduction of (a) magnetite, and (b) hematite, with H_2 and CO ²⁴⁾.

となどが報告されている⁸⁶⁾。この還元反応の遅滞原因として粒子同士が焼結し、還元ガスの透過が阻害されるという見解⁸⁴⁾、および Fe_3O_4 の単結晶の還元実験から、この温度付近で緻密な難還元性の FeO が形成されることなどが考えられている⁸⁴⁾。あるいは粉状の天然 Fe_2O_3 を還元した場合、還元鉄の焼結により生成水蒸気の通気性の悪化を原因とした報告⁸⁷⁾も見られるが、人工 Fe_2O_3 では還元が遅れは認められてはいない⁸⁸⁾。さらにこの遅れを緻密な FeO 層の形成と還元鉄の焼結の両方によつて説明した報告もある⁸⁹⁾。一方 Fe_2O_3 ペレットの CO-CO_2 ガスによる Fe_3O_4 への還元でも、 675°C に還元が遅れが認められており⁸⁹⁾、その原因としてこの温度付近で Fe_3O_4 粒子同士の結合反応が起こり、そのために酸化物中の気孔が閉塞され、還元ガスの試料内への透過が悪化すると考えた。そのほかにも試料中に含まれている SiO_2 成分により難還元性の酸化鉄の形成が考えられ、それにより還元が遅滞を説明している報告もある⁹⁰⁾。

920°C 付近にも還元速度が遅滞するという報告はいくつかあるが^{84), 85), 91), 92)}、その原因に対する見解は一致していない。原因の一例として個々の酸化鉄粒子を覆つた還元鉄が 920°C 付近で酸化鉄に吸着し、ガスの透過性を悪化させると考えられている⁸⁴⁾。さらに高温で天然 Fe_2O_3 を CO 還元した場合 1200°C 以上で酸化鉄が軟化溶解し、還元ガスの試料内への侵入が困難となり、還元速度が著しく低下するが⁹³⁾、このような高温における天然鉄石の還元では酸化鉄以外の成分の影響が大きな役割を果たしている。酸化鉄以外の成分が加わつた場合の還元については後述する。

以上のように還元速度の温度依存性における異常に関し多数の現象が報告されているが、その原因に対する見解はおおの異なる。従来の研究報告の結果から考えてこの異常現象が現われるか、否かは実験試料によるものとも思われる。この現象が還元反応における酸化鉄本来の性質なのか、あるいは酸化鉄以外の成分によるものなのかを明らかにすることは酸化鉄の還元機構を解明するうえで重要である。

6.3 物理的構造の影響*

すでに述べたごとく、酸化物あるいは還元生成物層の物理的構造によつて還元過程は大きな影響を受ける。物理的構造の影響としては、被還元酸化物自身に由来するものと、還元により生成する中間酸化物もしくは金属鉄層の性質に帰因するものが考えられるので、ここではそれらを区別して記述する。

i) 酸化物の物理的構造

粒子径：酸化物粒子径の還元速度への影響は一般にきわめて大きいと考えられるが⁸⁴⁾、その依存性についてはまちまちの報告がなされている。それは一つには実験者により反応条件の相違による律速過程の寄与の相違があるが、粒子径自身の変化によつても律速過程が異なるた

めであろう。

与えられた反応条件の下で粒子径の依存性を検討する場合、一定還元率 (80% 以下) に達するまでの時間 t_R との関係で整理する場合が多い。その例として

$$t_R = \text{const.} + a \log d^{95)} \dots\dots\dots (22)$$

$$t_R \sim d^{3.47)} \dots\dots\dots (23)$$

$$t_R \sim d^{96)} \dots\dots\dots (24)$$

などの報告がある。さらに粒子径の範囲により t_R の d 依存性の異なることを指摘している報告もある⁹⁷⁾。すなわち、ある限界値以下の粒径では粒子全体で反応が起こるため d 依存性はないが、大塊では $t_R \sim d^2$ となりガス拡散律速を示すことになる。したがつて、その中間領域では一般に

$$t_R \sim d^n (1 < n < 2) \dots\dots\dots (25)$$

で示される⁸⁶⁾。

気孔率： t_R と気孔率 ϵ_0 との関係式としては

$$t_R \sim 1/\epsilon_0^{98), 99)} \dots\dots\dots (26)$$

$$t_R \sim r_0 \rho (1 - \epsilon_0) / k^{44)} \dots\dots\dots (27)$$

が報告されている。(26) 式は実験式で気孔内拡散律速のときに成立すると考えられる (Fig. 18)。一方 (27) は界面反応律速の場合の理論式より導かれる関係で、実験的に満足される場合もあるが、いずれも気孔率が著しく異なる場合には界面反応と気孔内拡散の寄与が大きく変化するので、統一的に表わすことはできない。気孔分布も一つの因子と考えられるが、 Fe_2O_3 の 600°C 以上の加熱によりマイクロ気孔が消滅すること^{11), 12)}、 Fe_3O_4 ペレットで気孔構造の著しい変化の生ずる低温限界を 700°C とする報告¹⁰⁰⁾などから考えると人工鉄石では 1000°C 以上の焼成過程を経ているためマイクロな気孔は消滅しており、初期構造としてはとくに重要ではない。

その他、酸化物粒子の結晶粒度の影響についても報告されている。 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の 600°C 以下の還元実験によれば^{53), 72)}、還元が粒界に沿つて進行することが認められた。したがつて、結晶粒の平均粒度により還元速

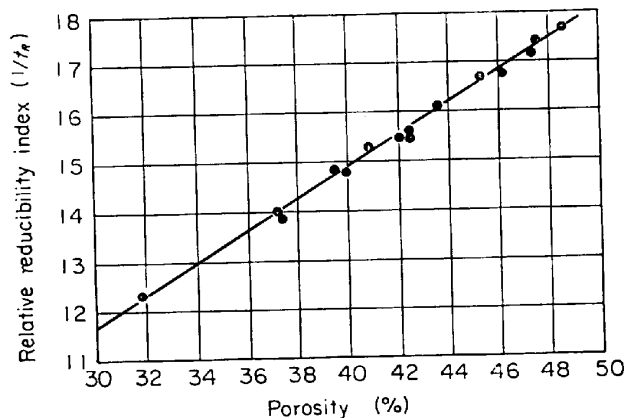


Fig. 18. Effect of the characteristics of pore system on reducibility⁹⁹⁾.

* p. 1904 の注参照

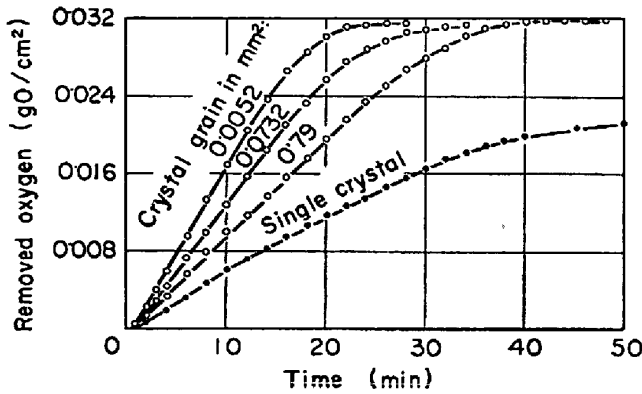


Fig. 19. Effect of grain size on the reduction of hematite at 420°C and 760 Torr⁵³⁾.

度は明らかに異なっていた (Fig. 19). ここでは粒子の平均直径 d と還元速度 dR/dt は実験的に次式で表わされる.

$$\frac{dR}{dt} = k \left(1 - \frac{x}{\sqrt{F_K}} \right) \dots \dots \dots (28)$$

ここに F_K : 結晶粒の表面積, x : 粒子表面から反応界面までの距離 δ に比例する係数, k : 反応速度定数. 実験の結果, Fe_2O_3 では $x=4\delta$, Fe_3O_4 で $4\delta \leq x \leq 6\delta$ であった.

また, 結晶学的に指数の低い結晶面におけるほうが, 晶癖面をもたない指数の高い結晶面におけるよりも, 還元進行が緩慢であることが顕微鏡観察により認められている¹⁰⁾. これは指数の高い結晶面ほど, 多くの活性点を有するためとされている. 多結晶の微粒の場合でも, 熱処理条件の相違のみで還元速度の異なることが認められており, ミクロ気孔の消滅などの効果も考えられるが, むしろこの場合も表面活性点 (表面エネルギー) の温度効果に帰因すると解釈する方が妥当であろう.

ii) 還元生成物の物理的構造

結晶型: 赤鉄鉱と磁鉄鉱の被還元性の相違の主因は還元途上に生成する FeO 相の物理構造の相違に基づくこととしている^{24), 54), 1, 102)~104)}.

すなわち六方晶の Fe_2O_3 から立方晶の Fe_3O_4 への移行は不可逆的で結晶格子が強く破壊され, 続いて生成する FeO 相が多孔層となるため, 反応界面が拡大して大きな反応速度を可能にするが, Fe_3O_4 から FeO への移行は格子の類似性のため可逆的に進行し, 緻密な FeO 相が形成されるため反応速度も小さいと考えられる. Fe_3O_4 を予備酸化することにより, 酸素含有量の増加にもかかわらず, 還元速度が増大する現象もこのような考え方で説明できる²⁴⁾ (Fig. 20).

しかし, FeO から Fe への段階も反応条件により種々の形で進行する. FeO 相の格子不整, 空孔濃度などの格子欠陥や, 不純物の存在によりあるいは還元ガスの種類や還元ポテンシャルによっても生成金属相の状態が著し

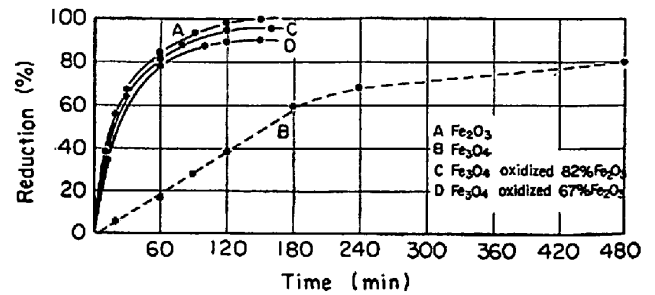


Fig. 20. Reduction process of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 with CO at 1000°C²⁴⁾.

く変化し, 反応機構も変化することが報告されている^{7), 42)55), 83)}. たとえば, 緻密な FeO を H_2 で還元したとき, 不純物の存在する場合, あるいは Fe の空格子点濃度が小さい場合には緻密な Fe 層が生成するが, 純粋な FeO 場合は一般に海綿状の Fe が形成される⁷⁾. また CO_2 が 20% 以下の $CO-CO_2$ ガスで還元した場合, つねに海綿状の Fe が形成されたが⁷⁰⁾, CO_2 が高くなると緻密な Fe が形成されるようになる.

海綿状鉄中の気孔の状態は温度によつて著しく影響され, H_2 還元の場合に平均気孔半径 \bar{r} と還元温度の間には次の関係が成立つ^{8), 15)}.

$$\bar{r} = 0.05 \exp(17600/RT)$$

気孔径に対する温度の影響は一般には焼結現象と関連させて論じられる傾向が多いが, たとえば小粒酸化鉄の H_2 還元では反応がきわめて急速に進み, 焼結過程が認められる以前に還元は終了してしまう⁴⁰⁾. 粒径 8.5~17.5 mm の Fe_2O_3 ペレットの 750~900°C における H_2 還元でも焼結過程は反応の末期において明りように表われ, 界面反応や気孔内拡散過程はあまり影響を受けないことが指摘されている³⁶⁾. 上式の活性化エネルギーに相当する値は, 焼結を支配する一般の内部固相拡散の活性化エネルギーよりかなり小さいことから考えても, 気孔半径と温度との関係は反応機構に固有の関係とみなすべきであろう.

このような観点を裏づける研究が最近報告されている. たとえば FeO の CO 還元による金属鉄の気孔は H_2 還元鉄中の気孔に比べ大きく, 形状も亀裂状に発達して粗い⁸³⁾. したがつて, 還元鉄中の有効ガス拡散係数を求める場合, H_2 還元の結果をそのまま CO 還元の場合に適用することは危険である. 一方, 同じ FeO の H_2 還元で H_2O 含有量を制御してガスの還元ポテンシャルを変化させた場合, 平均気孔が変化することが見いだされる⁵⁵⁾. すなわち, 還元ポテンシャルが低く還元速度が小さい場合には生成気孔が大きく, 還元速度自身と生成気孔の大きさの間に密接な関係のあることが予想される.

還元過程に伴う体積変化にも種々の形態があり, 焼結により収縮する場合が H_2 還元ではしばしば認められる

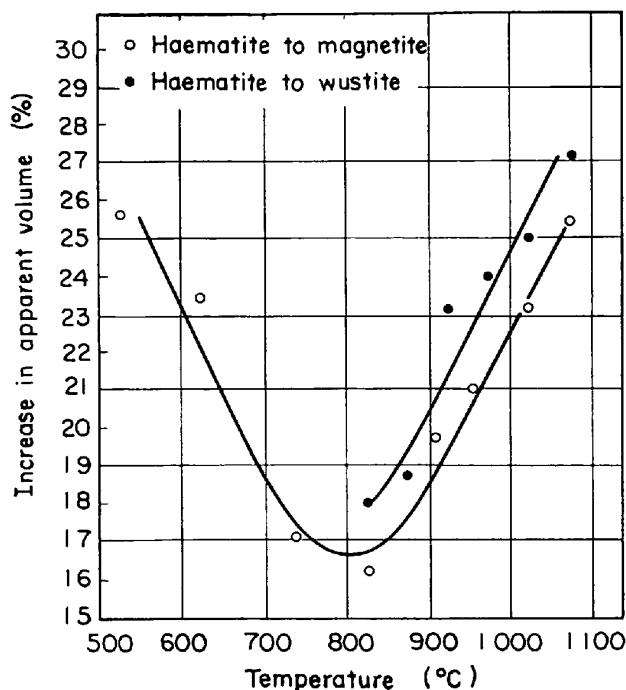


Fig. 21. Effect of reduction temperature on apparent volume increase of haematite¹⁰⁷⁾.

が、一般には膨張が認められる^{18),24),105)}。たとえば、 Fe_2O_3 を 1000°C で CO または H_2 で還元した場合、 Fe_3O_4 および FeO の形成過程で 25~40% の膨張があつた²⁴⁾。一方 Fe_3O_4 から FeO への過程では容積の変化は認められなかつた。また Fe の針金について再三酸化、還元をくり返した場合、約 200% の体積増加が観察された¹⁰⁶⁾。これは酸化による容積増加よりはるかに大きな値である。顕微鏡観察により $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 還元時の体積膨張は 15~25% 範囲であり、温度に依存し 800°C 付近で最低になる¹⁰⁷⁾(Fig. 21)。とくに近年酸化鉄ペレットの還元による過程でペレットの異常膨張により実際操業に支障をきたすことが問題となつている。その現象の詳細な観察によれば、金属鉄がその生成時に繊維状に成長し、見掛上の体積膨張になるといわれ¹⁰⁸⁾、膨張割合は酸化物中の不純物や酸化物構成粒子の粒度、格子不整の程度などにより大きく左右されると考えられている。

iii) 混合酸化鉄の還元

酸化鉄に鉄以外の酸化物が加わる場合、その形態として酸化鉄相内に固溶する場合と酸化鉄相とは独立の化合物相を形成する場合とがある。前者の例として KHALAFALLA ら¹⁰⁹⁾はウスタイトにアルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物を微量固溶せしめ、いずれも還元が促進されることを認めた (Fig. 22)。ほかに同様の現象が報告されている¹¹⁰⁾。この促進効果はイオン半径に対して直線関係にあり、鉄触媒にアルカリ金属を添加した時の効果¹¹¹⁾と同種のものであると考えられる。

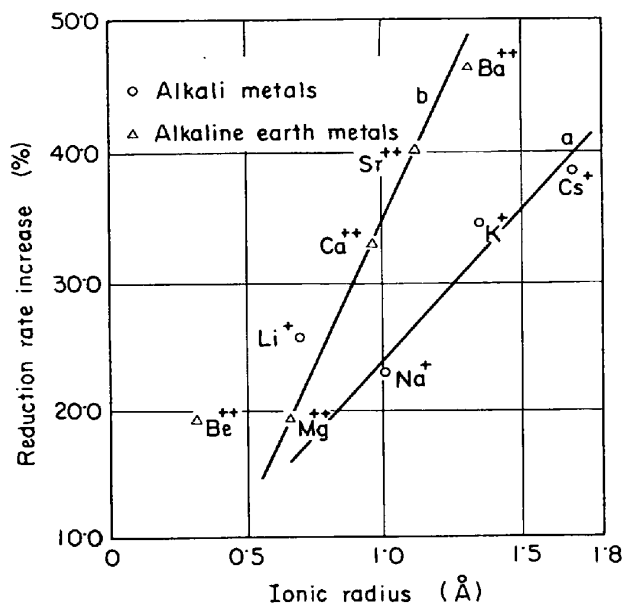


Fig. 22. Acceleration of reduction rate of wustite as a function of the additive ionic radius. Ratio of additive atoms to iron atoms are maintained constant at 0.69 at pct¹⁰⁹⁾.

後者の例で酸化鉄を含まない独立の化合物相が酸化鉄内部に細かく分散していると、還元の際の核生成、成長の過程に影響を受け、気孔が微細になる¹¹²⁾。極端な場合には、気孔のない緻密な金属鉄が生成し、以後の還元過程の進行に重大な障害をもたらす⁷⁾。

酸化鉄を含む化合物としては、工業的には CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 などとの化合物の還元が重要である。 CaO に関しては固溶の場合も含め多くの研究がある。一般に CaO が酸化鉄に加わることにより、平衡論的には純酸化鉄よりも高い還元ポテンシャルを必要とする。 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の比が大きくなるといわゆるトポ化学的な還元が観察されにくくなる。この場合中間生成相として $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}$ 相の生成が考えられるが¹¹³⁾、一方、金属鉄はそのような中間相なしに直接生成しうることも報告されている¹¹⁴⁾。

上述のごとく平衡論的には高い還元ポテンシャルを要するにもかかわらず、速度論的には CaO の添加は還元速度促進の効果を持つ。2~10% CaO と Fe_2O_3 の焼結体を $550\sim 700^\circ\text{C}$ で H_2 により還元し、80% 還元を要する時間を調べた結果によれば、還元が促進され、とくに 2% CaO 添加の場合が最も著しい¹¹⁵⁾。同様の結果は多数報告されている¹¹⁶⁾⁻¹¹⁹⁾。このような CaO 添加の有利な効果は前述の Vol'kenstein 効果による FeO 還元の促進あるいは FeO 段階を通らないような反応機構の変化¹¹⁴⁾ など表面反応過程に対する効果として説明されるが、一方焼結ペレットの気孔率が CaO 量の増加とともに高くなる (Fig. 23) ことから気孔内拡散過程に対しても有効であると考えられる¹²⁰⁾。

酸化鉄に SiO_2 が添加されるとこれがシリケートを形

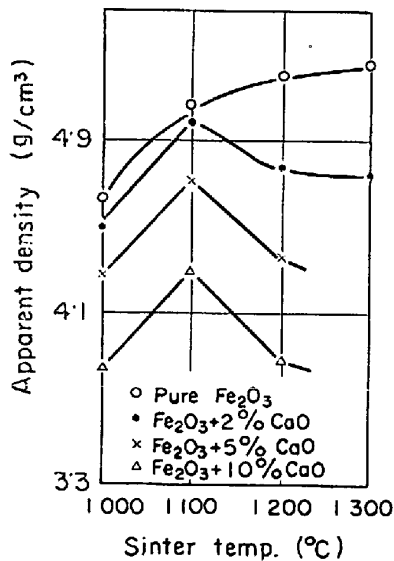


Fig. 23. Relationship between apparent density change by CaO-addition and temperature.¹²⁰⁾

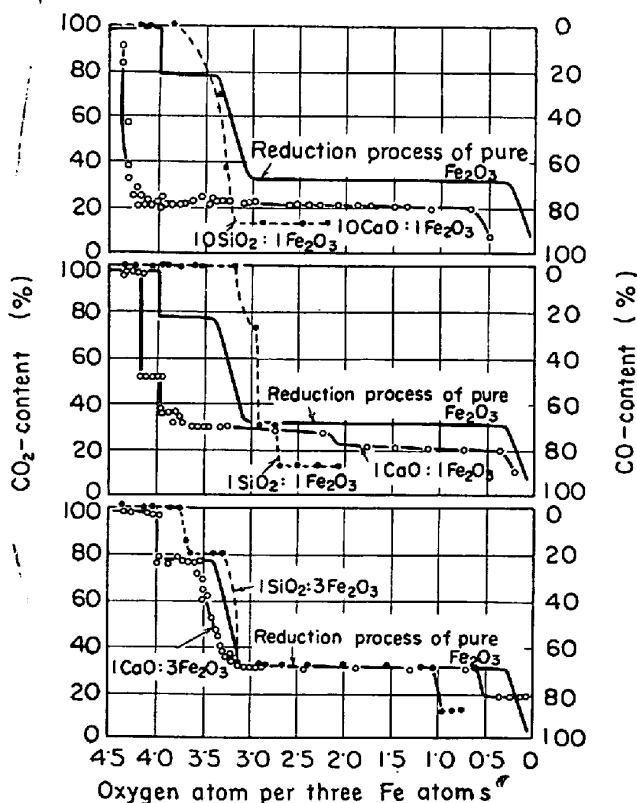


Fig. 24. Effect of SiO₂ and CaO-addition to Fe₂O₃ at reduction by CO-CO₂-mixture¹⁾.

成するため被還元性は著しく低下する (Fig. 24)^{121), 122)}. シリケートは気孔率の低下をもたらし、この点からも被還元性に悪影響をおよぼす¹²²⁾. CaO の添加は酸化鉄のシリケート化を防止する点からも有効であり、とくに CaO/SiO₂ が 1 以上の場合に著しい効果をあらわす¹²³⁾.

FeS などの共存硫化物の影響に関しては報告はないが、吸着 S をも含め S 化合物の存在が炭素析出反応に対し著しい毒作用をすることが知られている^{124), 125)}.

7. 結 言

還元反応に関する従来の研究を現象面を主体に概観した。速度式の導出に関し種々の試みがなされているが、抽出した反応モデルが実際の反応の進行状態をどれだけ忠実に反映しているかが、反応過程の正確な予測にとって肝要であることは当然である。しかし現在提案されている速度式の根拠となる反応モデルの多くは単純すぎ現象を統一的に記述することは非常に困難である。また実験条件もモデルにそくした単純化が実現できているかどうかには検討の余地がありそうである。むしろそのような速度式にはある程度限られた反応条件と試料に対し、還元特性などの相対尺度を定量的に表示する手段としての意義が認められるが、その場合でも現時点では現象のより詳細な観察が必要と思われる。とくに高炉の炉内反応の解析など具体的な現象に適用するには、たとえば H₂ と CO による還元状態の比較、FeO までの還元と FeO 以後の還元の関係、それと関連して H₂O, CO₂ の高濃度下での還元進行状態、随伴元素の影響など従来あまり検討されていない現象の観察が重要であろう。

本稿ではかかる観点から還元反応の複雑さ、統一的表示の困難な現象を意識的に強調してみた。こんご還元に関する研究を進めるうに、多少なりとも問題提起として参考になれば幸いである。

おわりに本資料作成にあたり協力いただいたかつての研究室員、現株式会社神戸製鋼所中央研究所小野田 守、現川崎製鉄株式会社技術研究所佐々木 晃、現日本軽金属株式会社 嶺 浩紀の諸氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) GMELIN-DURRER: Metallurgie des Eisens, Band 2a(1968), Verlag Chemie GMBH
- 2) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 67(1946), p. 799
- 3) H. K. KOHL and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 412
- 4) GMELIN-DURRER: Metallurgie des Eisens, Band 2b(1968)
- 5) K. H. ULRICH, K. BOHNENKAMP, and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 611
- 6) 徳田昌則, 松下幸雄: 鉄と鋼. 50(1964), p.1626
- 7) H. K. KOHL and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 411
- 8) L. v. BOGDANDY, H. P. SCHULZ, B. WÜRZNER, and I. N. STRANSKI: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67(1963), p. 958
- 9) H. K. KOHL and B. MARINČEK: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 851

- 10) W. BAUKLOH and K. FROESCHMANN: Stahl u. Eisen, 54(1934), p. 415~416
- 11) G. J. ČUFAROV and A. D. LOCHWICKAJA: Žurnal Fiz. Chim. (Russ.), 5(1934), p. 1103
- 12) G. J. ČUFAROV and B. D. AVERBUF: Žurnal Fiz. Chim. (Russ.), 5(1934), p. 1292
- 13) M. WIBERG: Jernkontorets Ann., 124 (1940), p. 179~212
- 14) G. BITSIANES and T. L. JOSEPH: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 203(1955), p. 639~645
- 15) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163~176
- 16) J. GERLACH, H. PROBST, and D. NEUSCHUTZ: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 543~547
- 17) L. v. BOGDANDY and W. JANKE: Z. Electrochem., 61(1957), p. 1146~1153
- 18) L. v. BOGDANDY and H. G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 603~609
- 19) R. A. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726~742
- 20) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: Amer. Inst. Chem. Eng. Jour., 8(1962), p. 437~444
- 21) L. v. BOGDANDY, H. P. SCHULZ, B. WÜRZNER and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 401~409
- 22) 原 行明, 須賀田正泰, 会田敏男, 近藤真一: 金属誌, 31 (1967), p. 207~212
- 23) L. v. BOGDANDY and H. J. ENGELL: Die Reduktion der Eisenerze, (1967), p. 47~83, p. 138~155. Springer Verlag
- 24) J. O. EDSTRÖM: J. Iron Steel Inst., 175(1953), p. 289~304
- 25) 池上卓穂: 学振製鉄 54 委-1088
- 26) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 647. John Wiley and Sons, Inc
- 27) F. D. RICHARDSON and E. DANCY: Disc. Farad. Soc., 4(1948), p. 229
- 28) J. O. EDSTRÖM and G. BITSIANES: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 203(1955), p. 760~765
- 29) J. O. EDSTRÖM: Jernkontorets Ann., 141(1957), p. 809~839
- 30) E. RIECKE, K. BOHNENKAMP and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 249~255
- 31) H. H. MEYER: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch., 10(1928), p. 107~116
- 32) H. SCHENCK and H. P. SCHULZ: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 691~702
- 33) A. E. EL-MEHAIRY: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 200(1954), p. 1306
- 34) E. KAWASAKI, J. SANS CRAINTE and T. J. WALSH: Amer. Inst. Chem. Eng. Jour., 8(1962), p. 48~52
- 35) D. DUTILLOY, P. C. CHOSH, and A. RIST: Mém. Sci. Rev. Mét., 61(1964), p. 1043~60
- 36) B. B. L. SETH and H. U. ROSS: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 180~185
- 37) A. J. WILHELEM and G. R. S. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), p. 1267~1269
- 38) L. v. BOGDANDY, E. FÖRSTER, and H. D. HERR: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 629~636
- 39) E. IWANCHIW: Mem. Sci. Rev. Mét., 57(1960), p. 107~112
- 40) B. STALHANE and T. MALMBERG: Jernkontorets Ann., 114(1930), p. 609~628
- 41) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), p. 140~145
- 42) 小野田 守, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 33
- 43) J. M. QUETS, M. E. WADSWORTH, and J. R. LEWIS: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1186~1195
- 44) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 791~793
- 45) W. A. HOCKINGS: Blast. Furn. Coke Oven and Raw Mat. Comm. Proc., 19(1960), p. 170~184
- 46) N. A. WARNER and T. R. INGRAHAM: Canad. J. Chem., 40(1962), p. 263~267
- 47) J. R. LEWIS: Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 172(1947), p. 27~45
- 48) R. G. OLSSON and W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1518~1522
- 49) E. FORSTER, U. SCHIERLOH, and L. SMEETS: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 535~539
- 50) V. A. ROITER, V. A. YUZA, and A. N. KUZNETSOV: Žurnal Fiz. Chim. (Russ.), 25 (1951), p. 960~970
- 51) A. N. KUZNETSOV: Žurnal Fiz. Chim.(Russ.), 27(1953), p. 1808~1815
- 52) W. MORAWIETZ and H. D. SCHAEFER: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 523~530
- 53) A. ENDOM, K. HEDDEN, and G. LEHMANN: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 577~584
- 54) V. I. ARKHAROW and V. N. BOGOSLOUSKI: Žurnal Fiz. Chim. 29(1955), p. 272~279
- 55) W. PLUSCHKELL and H. YOSHIKOSHI: to be published
- 56) H. J. ENGELL: Mem. Sci. Rev. Mét., 62(1965), p. 127~133
- 57) H. BOTTICHER, L. v. BOGDANDY, E. FORSTER, and U. SCHIERLOH: Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 53 (1967), p. 1~6
- 58) N. BUINOV, A. KOMER, M. ZURNALEVA and G. I. ČUFAROV: Acta Physicochim., 11 (1939), p. 571~584
- 59) J. P. HANSEN, G. BITSIANES, and J. L. JOSEPH: Blast Furn. Coke Oven and Raw Mat. Comm. Proc., 19(1960), p. 185~199
- 60) 井本立也, 森山 昭: 工化誌, 65 (1962),

- p. 1324~1329
- 61) 井本立也: 工化誌, 66 (1963), p. 297~301
 - 62) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 2~6
 - 63) E. W. THIELE: Ind. Eng. Chem., 31(1939), p. 916~920
 - 64) E. Z. WICKE: Z. Electrochem., 60(1956), p. 774~82
 - 65) H. W. ST. CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1145~1152
 - 66) 森山 昭, 八木順一郎, 鞭巖: 金属誌, 29, (1965). p. 528~534
 - 67) 八木貞之助: 学振製鉄 54 委—1068
 - 68) O. KNACKE: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 581~584
 - 69) G. I. TSCHUFAROV, B. D. AWERBUV, J. E. P. TATIYEVSKAYA and W. K. ANTONOV: Zurnal Fiz. Chim. (Russ.), 28(1954), p. 490~497
 - 70) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 2~5
 - 71) T. ROSENKVIST: Tidsskr. Kjemi Bergres. Met., 19(1959), 126~130
 - 72) G. M. SCHWAB: Reactivity of solids, Amsterdam, (1965), p. 632~647
 - 73) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 387~393
 - 74) K. HEDDEN and G. LEHMANN: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 887~894
 - 75) L. HIMMEL, R. F. MEHL and C. E. BIRCHENALL: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 197(1953), p. 827~843
 - 76) R. E. CARTER and F. D. RIDHARDSON: *ibid.*, 200(1954), p. 1244~1257
 - 77) M. H. DAVIES, M. T. SIMNAD, and C. E. BIRCHENALL: *ibid.*, 191(1951), p. 889~896
 - 78) R. L. LEVIN and J. B. WAGNER: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 159~168
 - 79) H. K. KOHL and B. MARINČEK: Helvetia Chim. Acta, 48(1965), p. 1857~1867
 - 80) E. P. TATIEVSKAYA, G. I. ČHUFAROV, and V. K. ANTONOV: Zurnal Fiz. Chim. (Russ.), 24 (1950), p. 385~393
 - 81) A. G. MOSKVICHEVA and G. I. CHUFAROV: Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.), 105 (1955), p. 510~513
 - 82) 高橋礼次郎, 八木順一郎, 大森康男: 私信
 - 83) 大谷正康, 徳田昌則, 小野田守, 佐々木晃, 嶺浩紀: 学振製鉄 54 委—1113
 - 84) F. SAUERWALD: Z. Electrochem., 30 (1924), p. 176
 - 85) M. TIKKANEN: Doctors Thesis, (1949) Helsingfors (Statens Tekniska Forskningsanst. Pual. 12)
 - 86) 杉本: 鉄と鋼, 12 (1926), p. 545~556
 - 87) J. B. HENDERSON: AIME Physical Chemistry of Process Metallurgy, (1959), p. 671
 - 88) J. B. HENDERSON: Nature, 191(1961), p. 268
 - 89) 八木貞之助, 近藤 明: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 272
 - 90) 雀部高雄, 福永弘一, 吉越英之, 江本房利: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 675~678
 - 91) K. HOFMANN: Z. Ang. Chem., 38(1925), p. 715~721
 - 92) B. STALHANE and T. MALMBERG: Jernkontorets Ann., 113(1929), p. 95
 - 93) 江本房利, 館充: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 52
 - 94) E. DIEPSCHLAG, M. ZILLGEN, and H. POETTER: Stahl Eisen, 52(1932), p. 1154~1162
 - 95) O. G. SPECHT and C. A. ZAPFFE: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 167(1946), p. 237
 - 96) T. MALMBERG and B. STALHANE: Stahl u. Eisen, 51(1931), p. 716~717
 - 97) L. v. BOGDANDY: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 275~296
 - 98) T. L. JOSEPH: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 120(1936), p. 72~98
 - 99) A. E. EL. MEHAIRY: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), p. 219~226
 - 100) S. R. B. COOKE and T. E. BAN: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 193(1952), p. 1053~1058
 - 101) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL, and G. FUNKE: Forschungsber. Wirtsch. Verkehrsministeriums Nord-Rhein-Westfalen, No 562(1958), p. 3~101
 - 102) S. E. ERIKSON: Tekn. Tidskr., 80(1950), p. 449~450
 - 103) J. M. QUETS, M. E. WADSWORTH and J. R. LEWIS: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 545~550
 - 104) I. BOHM: Jernkontorets Ann., 118(1934), p. 227~339
 - 105) M. TENENBAUM and T. L. JOSEPH: Amer. Inst. Min. Met. Eng. Metals Technol., 6, No 8, Tech. Publ., No 1134(1939), p. 18
 - 106) E. S. VORONTSOV and A. V. ERMAKOV: Izv. Aka. Nauk USSR, Techn. Nauk Met. i Gorn. Delo, (1963), p. 23~29
 - 107) H. BRILL-EDWARDS, B. L. DANIELL and R. L. SAMNEL: J. Iron Steel Inst., 203(1965), p. 361~368
 - 108) 不破 祐, 萬谷志郎: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集 (1967), p. 19, 日本鉄鋼協会
 - 109) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1494~1499
 - 110) V. G. BELCHNNO, S. T. ROSTOVTSEV and V. K. SIMONOV: Izv. VUZ. Cher. Met., (1969) No 9, p. 9~13
 - 111) F. F. VOL'KENSSTEIN: Zurnal Fiz. Chim., 22 (1948), p. 311~330

-
- 112) B. ILSCHNER: Z. METALLK., 55(1964), p. 153
162
- 113) F. LIHL and F. NEMEC: Ber. Dtsch. Keram.
Ges., 40(1963), p. 467~477
- 114) L. v. BOGDANDY and H. J. ENGELL: Die Re-
duktion der Eisenerze, (1967), Springer Verlag,
p. 43
- 115) B. B. L. SETH and H. U. ROSS: Canad. Met.
Quart., 2(1963), p. 15~30
- 116) Y. DOI and K. KASAI: Blast Fur. Coke Oven
and Raw Mat. Comm. Proc., 18(1959), p. 182
~205
- 117) D. G. KHOKHLOV and V. Y. MILLER: Stal'.
(Russ.), (1955), p. 488~497
- 118) J. O. EDSTRÖM: Jernkontorets Ann., 140(1956),
p. 130~136
- 119) M. TIGERSCHILD: J. Iron Steel Inst., 177
(1954), p. 13~24
- 120) P. K. STRANGWAY and H. U. ROSS: Canad.
Met. Quart., 4(1965), p. 94~111
- 121) A. T. SGIBNEV: Uchenye Zapiski Tomsk. Univ.,
(Russ.), (1955) No 26, p. 3~8
- 122) R. WILD: J. Iron Steel Inst., 174(1953),
p. 131~135
- 123) P. No OSTRIK and S. T. ROSTOVTSSEV: Izv.
VUZ. Chernaya. Met. (Russ.), (1962) No 1,
p. 5~13
- 124) W. BAUKLOH and G. HENKE: Metallwirtsch.,
19 (1940), p. 463-470
- 125) H. SCHENCK and H. BARTH: Stahl u. Eisen,
80(1960), p. 1681~1689
-