

## CO ガスによる酸化鉄粒子の還元反応に伴う

70531

## 炭素析出反応の速度論的研究\*

谷 口 正 彦\*\*・ 鞭 巖\*\*\*

Reaction Kinetics of Carbon Deposition Accompanied with  
Reduction of Iron-Oxide Pellet by CO Gas

Masahiko TANIGUCHI and Iwao MUCHI

## Synopsis:

On the reaction of carbon deposition during the reduction of hematite pellet by CO gas, the reaction mechanism in which the catalytic action of iron carbide was taken into account was proposed, and on the basis of this mechanism an equation of reaction velocity was presented.

Rate constants of carbon deposition were determined experimentally, and it was found that the moles of deposited carbon calculated from the equation of reaction velocity were in good agreement with those obtained experimentally for the case below 650°C.

(Received July 23, 1969)

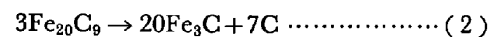
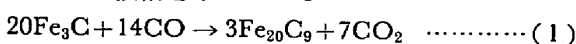
## 1. 緒 言

一酸化炭素ガスによつて鉄鉱石を還元する際、炭素析出反応が並発する。炭素析出反応では、その自触媒的な現象についての実測、および、どのような物質が触媒作用をするかという問題については従来数多くの研究があるが、一酸化炭素ガスによつて酸化鉄粒子に発生する炭素析出反応速度を定量的に表現するための速度論的な研究はほとんど見当たらない。

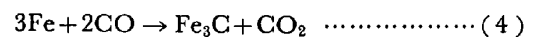
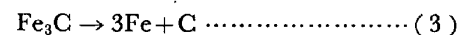
炭素析出反応の反応機構や触媒物質に関する研究は、金属鉄が触媒であるという説と炭化鉄が触媒であるという考え方に大別されるが、まだいずれが定説とはいえない現状である。本報では、炭化鉄が炭素析出反応に触媒作用を及ぼすという反応機構を設定し、この反応機構について、速度論的な解析を行ない、前報<sup>1)</sup>で得た実験結果、さらに、大きな粒子径のヘマタイト球形粒子について行なつた実験結果を利用して、炭素析出反応の速度式を誘導する。本報に示す速度式によつて、炭素析出反応の主要な挙動が説明できるものと考えられる。

## 2. 炭素析出反応の反応機構

DAVIS ら<sup>2)</sup>は、鉄鉱石や耐火れんがにおける炭素析出反応について、X線回折や電子顕微鏡を使用して研究を行ない、炭化鉄が触媒となると考えて次のような炭素析出反応の反応機構を示している。



あるいは



一方、WALKER ら<sup>3)4)</sup>は、炭素析出反応では金属鉄が触媒となり、鉄触媒表面での炭素析出反応と並発的に、炭化鉄が生成する反応が起こると考えている。

炭素析出反応の反応機構については、これらの研究以外にも多くの報告があるが、まだ一般的に認められている反応機構はない。ここでは、従来発表された他の研究者の実験結果や著者らが前報<sup>1)</sup>で示した実験結果に基づいて、炭素析出反応の反応機構について考察してみる。

もしも、還元鉄が炭素析出反応に触媒作用を及ぼしていると考えれば、その反応速度は還元鉄の生成量によつて支配的な影響を受けるはずである。炭素析出反応の析出物を分析した他の研究者の報告<sup>2)5)6)</sup>では、析出物にはいろいろな種類の炭化鉄が存在することが明らかにされている。もしも、ある炭化鉄が炭素析出反応に対して触媒作用を及ぼすと考えれば、炭化鉄は炭素析出反応の進行中に生成されるため、炭素析出反応の速度は反応の進行に伴つて次第に増加するはずである。

さて、炭素析出反応の実験結果<sup>1)</sup>から、その反応初期

\* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和44年7月23日受付

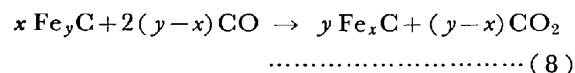
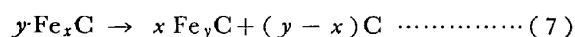
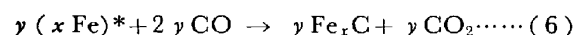
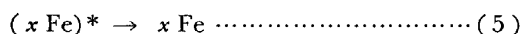
\*\* 八幡製鉄(株)技術研究所

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

には誘導期間が存在することが明らかである。本研究ではとくに低温領域での誘導期間に着目して、活性還元鉄から生成される炭化鉄が触媒として作用しているとみなして解析を行なうことにする。さて、炭化鉄が触媒として作用をするとしても、炭素析出反応の速度を定量的に表現する場合、触媒作用を示す炭化鉄の種類については必ずしも明確にしておく必要はない。

なお、炭素析出反応には、反応速度が最高になるような温度領域があるが、この温度領域は前報<sup>1)</sup>によれば600~650°Cである。温度上昇に伴って反応速度が増加するような温度領域については、速度論的な解析が比較的容易に行なえるものと推察できるが、逆に、温度上昇に伴って反応速度が減少するような温度領域については理論的な説明がまだ十分行なわれていない。

ここでは、炭素析出反応の過程を従来の説よりもさらに一般的に表現するために次のような反応機構を考える。まず、鉄鉱石が一酸化炭素ガスによつて還元されて生成する金属鉄のうち、活性還元鉄が生成されるが、このふ活された還元鉄は失活する((5)式)か、あるいは活性還元鉄が一酸化炭素ガスと反応して炭化鉄を生成する((6)式)。さらに、炭化鉄が触媒となつて炭素が析出する((7), (8)式)。



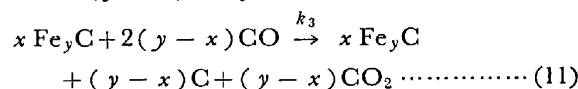
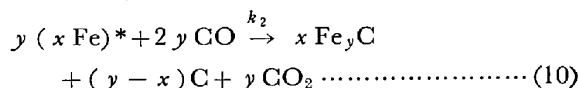
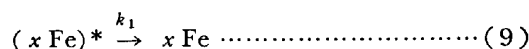
ここで、 $(x \text{ Fe})^*$  はふ活された鉄原子を示す。しかし  $(x \text{ Fe})^*$  の生成量は限られており、かつ、消滅するので  $\text{Fe}_x \text{ C}$  の生成量も限られている。したがつて、 $\text{Fe}_x \text{ C}$  と  $\text{Fe}_y \text{ C}$  を触媒とする炭素析出反応の速度は、反応時間の経過につれてある速度に漸近することが推察される。

ここで、活性還元鉄が失活する(5)式の過程の活性化エネルギーのほうが、 $\text{Fe}_x \text{ C}$  が生成される(6)式の過程の活性化エネルギーよりもはるかに大きい場合について考える。このような場合には、低温領域では、還元鉄の失活速度のほうが小さいので大部分の  $(x \text{ Fe})^*$  は炭化鉄  $\text{Fe}_x \text{ C}$  になるはずである。ところで、(5)式の過程の頻度因子のほうが(6)式のそれよりもはるかに大きいとすると、高温領域になるにつれて、活性還元鉄の失活速度が  $\text{Fe}_x \text{ C}$  の生成速度に比べて次第に大きくなつていくことが推察される。したがつて、高温領域では、炭化鉄  $\text{Fe}_x \text{ C}$  の生成に消費される  $(x \text{ Fe})^*$  の量は次第に減少していく結果となる。すなわち、ある温度以上では、 $\text{Fe}_x \text{ C}$  の生成量は非常に少なくなり、炭素析出反応の速度が低

下するものと考えられる。

### 3. 炭素析出反応の速度式

前節で述べた反応機構に基づいて炭素析出反応の速度式を導出するが、ある素反応が律速過程となると想定して、反応機構を簡単化し、速度式を誘導するための解析を容易にするように考える。すなわち、(7)式と(8)式は遊離炭素析出の複合反応となつてはいるが、低温領域では、(6)式によつて  $(\text{Fe}_x)^*$  のほとんどが  $\text{Fe}_x \text{ C}$  の生成に消費されるため、もしも、(7)式が律速過程であるとすると、炭素析出反応は一酸化炭素の濃度に依存しなくなる。これは多くの実験事実と反することになるので、ここでは、(8)式が律速過程となると考えて、炭化鉄の  $\text{Fe}_x \text{ C}$  を反応式から消去して速度式を導出する。すなわち、(7)式の  $\text{Fe}_x \text{ C}$  を(6)式および(8)式に組み入れると、(5)式から(8)式までの反応式は次のように  $\text{Fe}_y \text{ C}$  が触媒作用をするという反応機構に書き改められる。



つぎに、(9), (10), (11)式に基づいて速度式を誘導する。すなわち、ある温度における還元によつて生成した金属鉄表面上の活性還元鉄の初濃度を  $a_0$ 、生成後任意の時間後における濃度を  $a$  とし、触媒  $\text{Fe}_y \text{ C}$  の濃度を  $b$  とし、(10)式で、触媒の生成速度は  $\text{CO}$  に関して近似的に一次反応になるとみなして、触媒の生成速度を(10)式から、近似的に(12)式のように表わす。

$$db/d\theta = k_2 C_{\text{CO}} a \dots\dots\dots (12)$$

また、同様にして、(9), (10)式から  $(x \text{ Fe})^*$  の消滅速度を、近似的に(13)式のように表わす。

$$-da/d\theta = k_1 a + k_2 C_{\text{CO}} \cdot a \dots\dots\dots (13)$$

なお、同様にして、(11)式に基づいて、遊離炭素析出速度を近似的に(14)式のように表わす。ここで、(11)式は炭素析出の主反応であるが、(10)式は、(6)~(8)式からわかるように、活性還元鉄  $\text{Fe}^*$  が触媒  $\text{Fe}_y \text{ C}$  になる過程、すなわち、触媒生成過程であり、(10)式で生成する遊離炭素はごく少量と考えて、考慮しないことにする。

$$dn_{\text{af}}/d\theta = k_3 C_{\text{CO}} \cdot b \dots\dots\dots (14)$$

ただし、 $n_{\text{af}}$  は  $\text{CO}$  の分解量で示した単位面積当たりの遊離炭素の析出量である。(12), (13), および(14)式の初期条件は、それぞれ、次のように表わされる。

$$\theta = 0 \text{ で } b = 0 \dots\dots\dots (15)$$

$$\theta = 0 \text{ で } a = a_0 \dots\dots\dots (16)$$

$$\theta = 0 \text{ で } n_{df} = 0 \dots\dots\dots (17)$$

(12), (13), (14)式を(15), (16), (17)式の初期条件で解くと, (18)~(20)式が得られる.

$$a = a_0 \exp \{ -(k_1 + k_2 C_{CO}) \theta \} \dots\dots\dots (18)$$

$$b = \frac{k_2 C_{CO} \cdot a_0}{k_1 + k_2 C_{CO}} [1 - \exp \{ -(k_1 + k_2 C_{CO}) \theta \}] \dots\dots (19)$$

$$n_{df} = \frac{k_1 k_3 a_0 C_{CO}^2}{k_1 + k_2 C_{CO}} \left[ \theta - \frac{1 - \exp \{ -(k_1 + k_2 C_{CO}) \theta \}}{k_1 + k_2 C_{CO}} \right] \dots\dots\dots (20)$$

なお, 実測から得られる炭素析出量には, 炭化鉄の形態の結合炭素も含まれているが, 炭素析出反応速度が大きい場合には, 析出する炭素の大部分は遊離炭素である. ここでは, 炭化鉄として析出する炭素分は任意の一定の温度において炭化鉄の濃度  $b$  に比例定数  $\alpha$  をかけた量  $b\alpha$  によつて示されるものとする. 結合炭素も含めた全炭素析出量  $n_d$  は, 結局, 次のような式で示される.

$$n_d = n_{df} + b \cdot \alpha \dots\dots\dots (21)$$

(21)式に(20)式の  $n_{df}$  を代入すると

$$n_{df} = \frac{k_2 k_3 a_0 C_{CO}^2}{k_1 + k_2 C_{CO}} \left\{ \theta - \left( \frac{1}{k_1 + k_2 C_{CO}} - \frac{\alpha}{k_3 C_{CO}} \right) [1 - \exp \{ -(k_1 + k_2 C_{CO}) \theta \}] \right\} \dots\dots\dots (22)$$

なお, (9)式で示される活性還元鉄の消滅は一酸化炭素がなくても反応が進行する. たとえば, 水素によつて還元して得られた活性の強い還元鉄も水素中にそのまま放置しておくだけでその活性を失なうが, その放置時間  $\theta_0$  がその後の一酸化炭素ガス ふん囲気中における炭素析出速度に影響を与える. たとえば, 水素還元後, 生成した鉄が炭素析出反応に対して不活性なふん囲気に置かれたとすると,  $\theta_0$  における  $(xFe)^*$  の濃度は次のような式で表わせる.

$$a = a_0 \exp (-k_1 \theta_0) \equiv a_1 \dots\dots\dots (23)$$

以上のような炭素析出反応が起こる前に, 上記のような放置時間がある場合には(22)式中の  $a_0$  を(23)式で定義した  $a_1$  と入れかえて使用する必要がある.

さて, 炭素析出反応は固相と気相の境界である固体表面上で起こるが, 酸化鉄が十分に還元された場合には, 粒子の内部でも析出反応は起こりうる. (22)式では, 炭素析出量を反応表面の単位表面積あたりで示している. さて, 反応表面の面積を  $A$  とすると, 粒子1個あたりの炭素析出量  $N_d$  は次式で示される.

$$N_d = A n_d \dots\dots\dots (24)$$

(22)式の各定数項, および(24)式の  $A$  を採用して

$$B_1 \equiv \frac{A k_2 (a_0 k_3) C_{CO}^2}{k_1 + k_2 C_{CO}} \dots\dots\dots (25)$$

$$B_2 \equiv \frac{A k_2 (a_0 k_3) C_{CO}^2}{k_1 + k_2 C_{CO}} \left( \frac{1}{k_1 + k_2 C_{CO}} - \frac{\alpha}{k_3 C_{CO}} \right) \dots\dots\dots (26)$$

$$B_3 \equiv k_1 + k_2 C_{CO} \dots\dots\dots (27)$$

とおく. これら  $B_1, B_2, B_3$  を使つて(24)式を表わすと

$$N_d = B_1 \theta - B_2 [1 - \exp(-B_3 \theta)] \dots\dots\dots (28)$$

(28)式に実験データを適用して, 実測値にもつともよく適合する  $B_1, B_2$  および  $B_3$  を最小二乗法によつて求めた. なお, 計算には東大 (HITAC 5020 E), および, 京大 (FACOM 230-60) の大型電算機を使用した.

### 4. 解析結果と考察

各温度における炭素析出反応の特徴を明らかにするために著者らは新たに大粒子 (粒子径約 7.5 mm) を用いて間接還元実験を行なつた. 大粒子と小粒子に対して両者の単位外表面積あたりの炭素析出量を比較して示したのが Fig. 1 であり, 図では, 同じ反応時間経過した場合の大粒子の析出量を横軸に, 小粒子のそれを縦軸にとつてプロットしてある.

大粒子の外表面積は小粒子のその約 8.5 倍となつてゐるが, Fig. 1 をみると, 約 700°C 以下の低温度領域ではプロットは横軸に対して約 45° の角度で伸びており炭素析出量を外表面積基準で定量化できることが予想される. しかし, 740°C より高い温度領域では, Fig. 1 からわかるように, プロットは 45° の直線から大粒子へずれており, このような高温においては粒内への析出量が

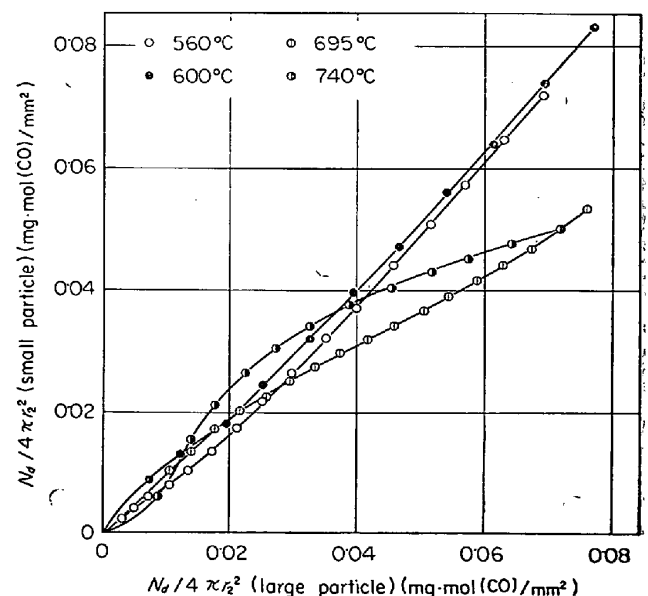


Fig. 1. Comparison of carbon depositions for large particle and those for small particle.

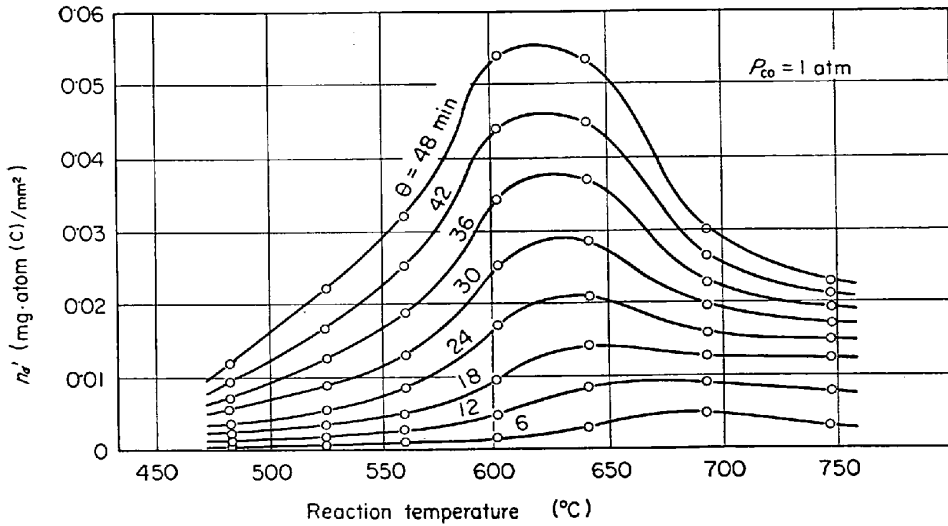


Fig. 2. Transitional change of carbon deposition at various temperatures.

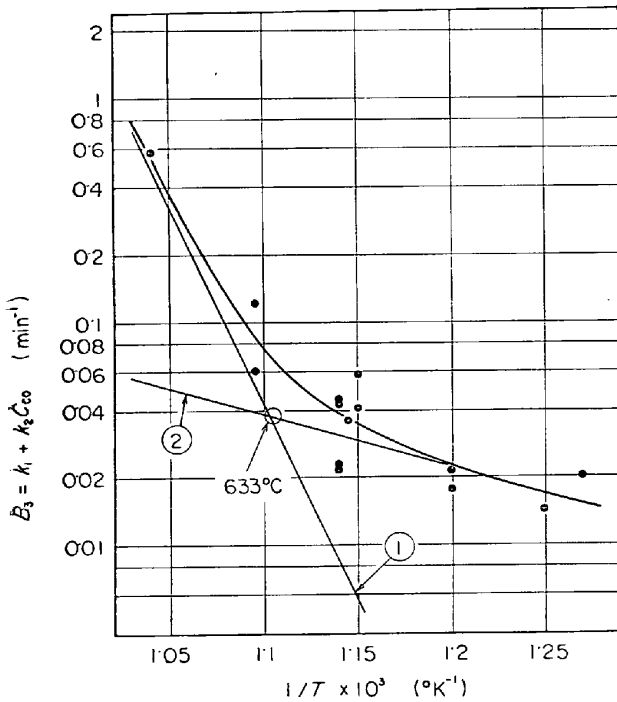


Fig. 3. Relations between calculated  $B_3$  and temperature.

無視できないことを示している。

したがって、700°C以下の低温度領域での実験データに対して(22)式を適用して解析を行なう。Fig. 2にはそれらのデータがまとめてプロットしてある。この図は、時間をパラメータにとり、各温度における炭素析出量を表わしたものである。

Fig. 3は、 $B_3 = k_1 + k_2 C_{CO}$ のアレニウス・プロットである。図をみると、 $B_3$ の算出値である●印の点は片対数方眼紙上で直線からずれている。このことから、 $B_3$ は次の(29)式に示すような関数であると推察される。(29)式には未知数として、頻度因子の $A_1$ 、 $A_2$ と活性化

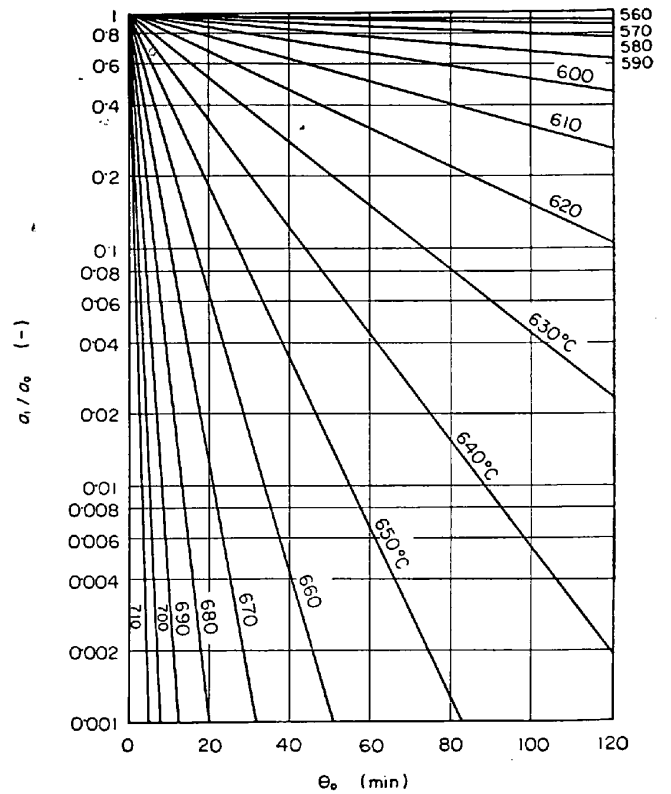


Fig. 4. Transitional change of  $a_1/a_0$  at various temperatures.

エネルギー  $E_1$ 、 $E_2$  が含まれている。

$$B_3 = A_1 \exp(-E_1/RT) + C_{CO} A_2 \exp(-E_2/RT) \quad \dots\dots\dots (29)$$

すでに求められた  $B_3$  の算出値にもつともよく適合するような  $A_1$ 、 $A_2$  および  $E_1$ 、 $E_2$  を最小二乗法を使用し求めた。得られた活性還元鉄の失活速度定数  $k_1$  および炭化鉄触媒生成速度定数  $k_2$  の温度関数の式をつぎに示す。

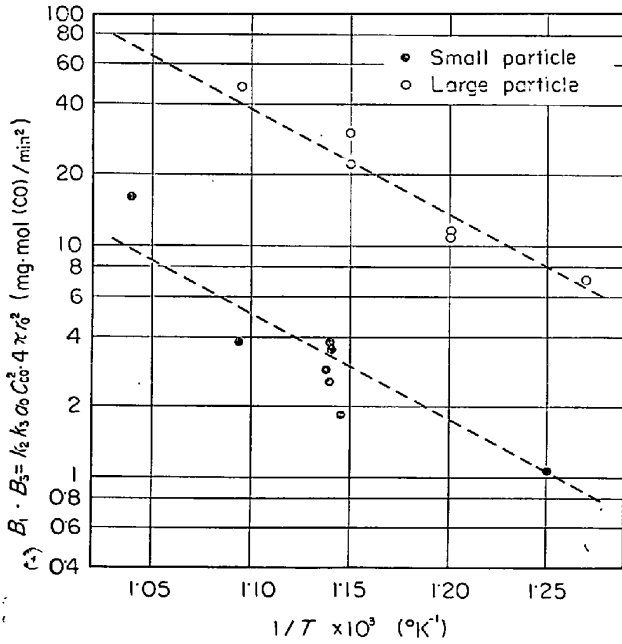


Fig. 5. Comparison of the values of  $B_1 \cdot B_3$  for large particle and those for small particle.

$$k_1 = 1.979 \times 10^{18} \exp(-81863/RT) \dots\dots\dots (30)$$

$$k_2 = 2.450 \times 10^3 \exp(-12210/PT) \dots\dots\dots (31)$$

(30)式の活性化エネルギーは約 81.9 kcal/mol と非常に大きい値を得た。活性点の減少を半融現象によるものと考え、半融過程の活性化エネルギーは非常に大きいので、(30)式の大きな活性化エネルギーの値も理解できよう。

Fig. 4 は (23) 式から計算した図であり、活性還元鉄の時間経過に伴う失活の様子を各温度に対して示してある。活性点の減少が顕著に現われるのは約 600°C 以上の温度であつて、その速度が急激に増加するのは 600°C と 700°C の間であることがわかる。

次に、遊離炭素生成の速度定数である  $k_3$  について述べる。(25)式の  $B_1$  と (27)式の  $B_3$  を見ればわかるように、 $k_3$  は  $B_1$  と  $B_3$  の算出値から求めることができる。すなわち、まず  $B_1 \cdot B_3 = 4\pi r_0^2 k_2 (a_0 k_3) C_{CO}^2$  を求めて、 $(1/T) \times 10^3$  に対してプロットしたのが Fig. 5 である。図では、大粒子と小粒子を分けて示してある。それぞれ破線で示した直線の傾きはほぼ等しく、大粒子の縦座標の値は小粒子のその約 8 倍であり、粒子表面積の倍率 8.5 とよい一致を示している。

次に、 $a_0 k_2 k_3$  を計算し、大粒子と小粒子をまとめてプロットしたのが Fig. 6 である。そこで  $a_0 k_2 k_3$  を温度関数として書くと (32) 式のようなになる。

$$a_0 k_2 k_3 = A_2 A_3 \exp\{-(E_2 + E_3)/RT\} \dots\dots\dots (32)$$

Fig. 6 の点群に対して、最小二乗法によつて (32) 式

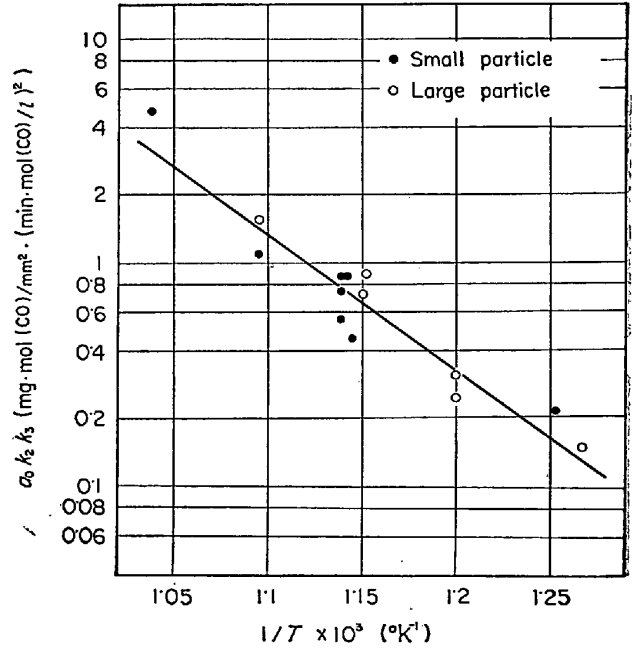


Fig. 6. Change of the values of  $a_0 k_2 k_3$  with temperature.

の ( $A_2 A_3$ ) と ( $E_2 + E_3$ ) が求められる。 $A_2$  と  $E_2$  は、すでに求められた炭化鉄触媒生成速度定数  $k_2$  を表わす式 (31) 式。頻度因子と活性化エネルギーであるので、 $A_3$  と  $E_3$  は次のように算出される。

$$A_3 = 2.069 \times 10^3 \dots\dots\dots (33)$$

$$E_3 = 15182 \dots\dots\dots (34)$$

したがつて、 $a_0 k_3$  は次のように示される。

$$a_0 k_3 = 2.069 \times 10^3 \exp(-15182/RT) \dots\dots (35)$$

以上によつて、(22) 式から炭素析出量を計算する際に、 $\alpha$  だけが未知数として残されている。 $\alpha$  は、(25)~(27) 式から得られる次の (36) 式から、 $\alpha/k_3$  という形で求められる。すなわち、

$$\frac{\alpha}{k_3} = \left\{ \frac{1}{B_3} - \frac{B_2}{B_1} \right\} C_{CO} \dots\dots\dots (36)$$

(36) 式から得られる  $\alpha/k_3$  の値は、450~700°C の温度範囲で解析したところ、低温度では負の値となり、高温度では正の値が算出された。そして、高温度になるほど、 $\alpha/k_3$  の値は大きくなるという傾向があつた。 $\alpha/k_3$  の値が負になることは解析結果が不満足であるが、(36) 式右辺の  $(1/B_3)$  や  $(B_2/B_1)$  の値に比べて、 $\alpha/k_3 C_{CO}$  の値が約 1/30 にすぎないので、(36) 式で  $\alpha/k_3 C_{CO}$  の項を無視しても、全析出量の値にはそれほど大きな影響はないものと推察される。そこで、炭素析出量を (37) 式で示すことにする。

$$n_d = \frac{a_0 k_2 k_3 C_{CO}^2}{k_1 + k_2 C_{CO}} \left\{ \theta - \frac{1}{k_1 + k_2 C_{CO}} \left[ 1 - \exp\{-(k_1 + k_2 C_{CO}) \theta\} \right] \right\} \dots\dots\dots (37)$$

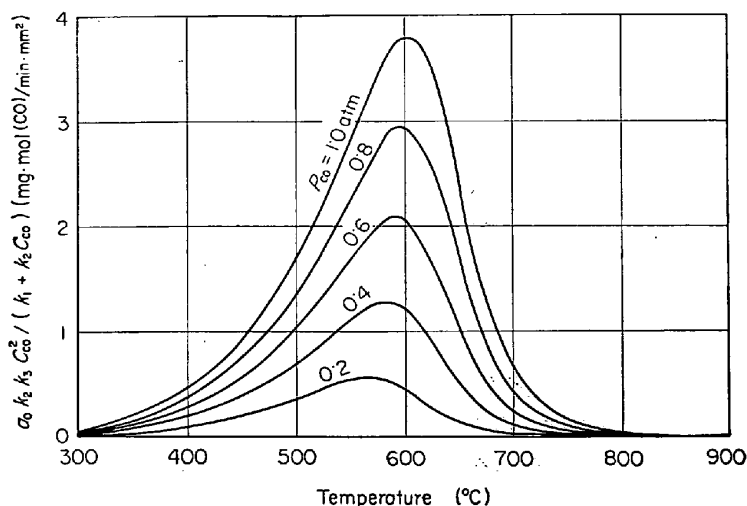


Fig. 7. Effect of partial pressure of carbon monoxide on the value of coefficient in Eq. (37) at various temperatures.

Fig. 7 に、(37)式右辺の  $a_0 k_2 k_3 C_{CO}^2 / (k_1 + k_2 C_{CO})$  に及ぼす CO の分圧と温度の影響を示した。Fig. 7 から、約 600°C より低温では、析出速度が CO 濃度の 1 次にはほぼ比例し、約 700°C より高温では CO 濃度の 2 次にはほぼ比例していることが推定される。

これは、Fig. 3 をみればわかるように、 $(k_1 + k_2 C_{CO})$  は、 $k_1$  対  $(1/T)$  の直線①と  $k_2 C_{CO}$  対  $(1/T)$  の直線②の交点 633°C を境界にして、それより高温では  $k_1$  によつて近似でき、それより低温では  $k_2 C_{CO}$  によつて近似できることから推察できる。すなわち、(37)式の分母の  $(k_1 + k_2 C_{CO})$  において、高温では  $k_1$  が大きくきき、低温では  $k_2 C_{CO}$  がきくため、 $a_0 k_2 k_3 C_{CO}^2 / (k_1 + k_2 C_{CO})$  が低温では  $C_{CO}$  に比例し、高温では  $C_{CO}^2$  に比例することになる。

以上の解析によつて得られた速度定数を (37) 式に代入して求めた計算結果を Fig. 8 に示した。この図に対応する実測結果は Fig. 2 に示したが、両図を比較すると、約 650°C 以下の低温領域では実測値と計算値の間にかなりよい一致が得られているが、650°C 以上の高温領域では一致はまだ不十分である。

この理由は、(37)式の導出の前提として、低温部での誘導期間に着目したためと推察される。すなわち、前報<sup>1)</sup>で示した高温部での誘導期間に基づいて考えると、高温部では還元鉄が触媒となることが推察されるが、これを無視して解析したためと考えられる。もしも  $Fe^*$  が触媒となると考えると、 $Fe^*$  の濃度は還元直後が最も高くなるはずである。したがって、炭素析出反応は初期の段階が最も速く進行することになるが、これでは低温領域での炭素析出反応の誘導期間を説明することができなくなるため、本報では、まず、低温領域を対象にして触媒を炭化鉄とした次第である。

## 5. 結 言

一酸化炭素によるヘマタイト粒子の間接還元反応に際して、並発する炭素析出反応について簡単化した反応機構を設定して、炭素析出反応の速度式を近似的に表現した。

なお、炭素析出反応の実験データに基づいて速度定数を求め、本報に提出した速度式に基づいて炭素析出量を計算したところ、計算値と実測値との間に、とくに 650°C より低温領域において、よい一致が得られた。

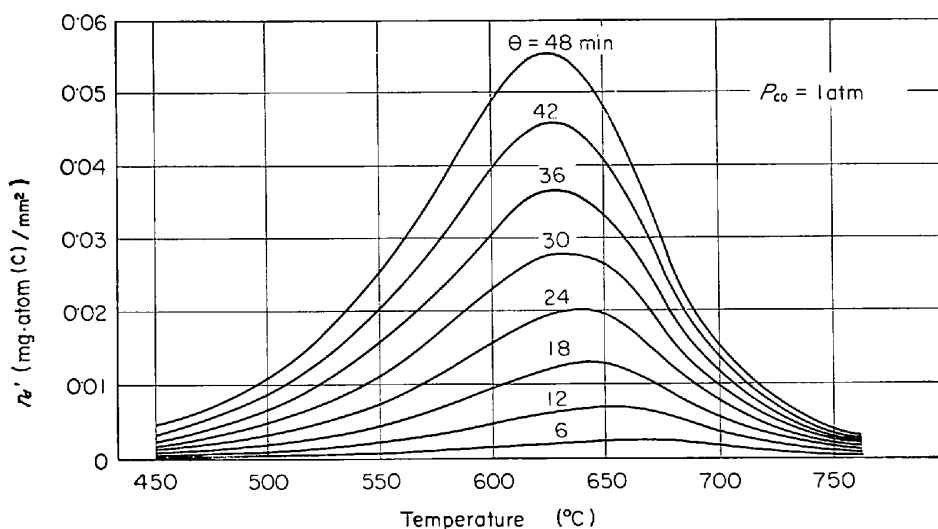


Fig. 8. Carbon deposition calculated from Eq. (37).

## 記 号

$A$ : 炭素析出反応の反応界面積	[mm <sup>2</sup> ]
$A_1$ : 活性還元鉄の失活の速度定数の頻度因子	[min <sup>-1</sup> ]
$A_2$ : 炭化鉄生成反応の速度定数の頻度因子	[l / mol(CO) · min]
$A_3$ : 遊離炭素生成反応の速度定数の頻度因子	[mg · mol(CO) · l / mol(CO) · min]
$a$ : 活性還元鉄の濃度	[mm <sup>-2</sup> ]
$a_0$ : 活応還元鉄の初濃度	[mm <sup>-2</sup> ]
$b$ : 炭化鉄の濃度	[mm <sup>-2</sup> ]
$C_{CO}$ : 一酸化炭素のモル濃度	[mol(CO) / l]
$E_1$ : 活性還元鉄の失活の活性化エネルギー	[cal / mol]
$E_2$ : 炭化鉄生成反応の活性化エネルギー	[cal / mol]
$E_3$ : 遊離炭素生成反応の活性化エネルギー	[cal / mol]
$k_1$ : 活性還元鉄の失活の速度定数	[min <sup>-1</sup> ]
$k_2$ : 炭化鉄生成反応の速度定数	[l / mol(CO) · min]
$k_3$ : 遊離炭素生成反応の速度定数	[mg · mol(CO) / mol(CO) · min]

$N_d$ : 一酸化炭素の分解量で示した粒子 1 個当たりの炭素析出量	[mg · mol(CO)]
$n_d$ : 一酸化炭素の分解量で示した単位反応面積当たりの全炭素析出量	[mg · mol(CO) / mm <sup>2</sup> ]
$n'_d$ : 生成炭素量で示した単位反応面積当たりの炭素析出量	[mg · atom(C) / mm <sup>2</sup> ]
$n_{df}$ : 一酸化炭素の分解量で示した単位反応面積当たりの遊離炭素の析出量	[mg · mol(CO) / mm <sup>2</sup> ]
$r_0$ : 酸化鉄粒子の外表面までの半径	[mm]
$\alpha$ : 結合炭素の析出量を表わすための(21)式中の比例定数	[mg · mol(CO)]

## 文 献

- 1) 谷口, 久保, 鞭: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 156
- 2) W. R. DAVIS and G. R. RIGBY: Trans. Brit. Ceram. Soc., 53 (1954) 8, p. 511
- 3) P. L. WALKER, J. F. RAKSZAWSKI, and G. R. IMPERIAL: J. Phys. Chem., 63 (1959) 2, p.133
- 4) P. L. WALKER, J. F. RAKSZAWSKI, and G. R. IMPERIAL: J. Phys. Chem., 63 (1959) 2, p. 140
- 5) T. F. BERRY, R. N. AMES, and R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956) 9, p. 308
- 6) J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., 184 (1956) 9, p. 1