

# CO-CO<sub>2</sub>-Ar混合ガスによるCaO添加ウスタイトの初期還元過程における速度解析

稲見 隆\*・鈴木 鼎\*

Kinetic Analysis on Initial Reduction Stage of Wustite Containing CaO with CO-CO<sub>2</sub>-Ar Gas Mixture  
Takashi INAMI and Kanae SUZUKI

**Synopsis :** Dense wustite plates containing CaO have been reduced at 1273K with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures which have a chemical potential to form metallic iron. In the case that the samples were reduced with low  $P_{Co}$  and high  $\alpha (=P_{CO_2}/P_{Co})$  gas mixtures, only the oxygen content of the samples decreased and metallic iron was not formed in the early stage of the reduction. A mixed chemical reaction/solid state diffusion limited model was applied to this stage. The reduction rate  $r$  was expressed by

$$r = k' \cdot (1 - \alpha/K_s) \cdot P_{Co} \quad (\text{kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s}),$$

where  $k'$  and  $K_s$  are the apparent chemical reaction rate constant and the  $P_{CO_2}/P_{Co}$  ratio in the reducing gas mixture in equilibrium with the surface wustite, respectively. The  $k'$  and inter-diffusion constant  $\bar{D}$  were estimated by comparison of the iron ion concentration profile in the sample obtained from the lattice parameter measurement with that calculated from the model. The  $k'$  increased markedly with CaO content and was dependent on  $K_s$  as expressed by

$$k' = A \cdot K_s^n \quad (\text{kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}),$$

where  $A$  and  $n$  are CaO-dependent constants. The  $\bar{D}$  was in the range of  $2.8 \sim 6.4 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ . The mass change of the sample during the reduction was explained reasonably by the model. Remarkable increase in the chemical reaction rate shortened the reduction time up to the metallic iron formation.

**Key words :** wustite; reduction; CaO addition; reaction rate constant; inter-diffusion constant; mixed-control model; lattice parameter.

## 1. 緒言

酸化鉄の還元過程におよぼすCaOの影響については、還元性の改善等の工業的な重要性のみならず還元機構の解明の観点から多くの研究が行われてきた。最近の研究については井口と林<sup>1)</sup>によって詳細にまとめられている。この内、緻密なウスタイトの還元過程におよぼすCaOの影響については、生成金属鉄の組織形状と関連させて考察した研究<sup>2-4)</sup>が多い。金属鉄生成以前に進行するウスタイト相領域内の還元過程へのCaOの影響については、井上ら<sup>2)</sup>およびPiepenbrockら<sup>5)</sup>によりその期間が著しく短縮されると報告されているのみであり、還元速度を定量的に検討した例は見あたらない。しかし、ウスタイト相領域内の還元過程において母相中に形成される鉄イオン濃度分布の形態が後に生成する金属鉄組織と関係するとする報告<sup>6)</sup>もあり、この過程におよぼすCaOの影響を検討することは重要であると思われる。

著者ら<sup>7)</sup>は、純ウスタイトのCO還元において初期に進行するウスタイト相領域内の還元過程が表面化学反応とウスタイト相内拡散との混合律速であることを明らかにし、見

かけの化学反応速度定数のウスタイト組成依存性および相互拡散係数を見積もった。本研究では、CaO添加ウスタイトを金属鉄生成可能なCO-CO<sub>2</sub>混合ガスにより還元し、その初期還元過程について質量変化測定およびウスタイトの格子定数測定を行い、表面化学反応と固相内拡散を考慮したモデル解析と合わせて検討した。

## 2. 実験方法

### 2・1 試料作製

実験に用いたウスタイト試料は、試薬ヘマタイトおよび電解鉄粉(ともに99.9mass%)の混合粉末に試薬酸化カルシウム(99.9mass%以上)を0.5, 1.0および2.0mass%CaOとなるように添加し、前報<sup>7)</sup>と同様に溶解、鑄造した。得られた鑄塊より鑄型に接した面に平行に10×10×1.2mmの板状試料を切り出し、CO-CO<sub>2</sub>混合ガス中で保持することにより鉄イオン空孔濃度の調整を行った。還元に伴う膨れ防止のための予備焼鈍(1420Kにて14ks)の後、還元温度である1273Kにおいて90ksの調整を行った。調整には分圧比( $P_{CO_2}/$

$P_{CO} = 40/60, 50/50$ および $60/40$ の混合ガスを用い、流量は $1.67 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ とした。後に述べるX線回折より求めたウスタイトの格子定数が50ks以上の調整において一定となったので、前述の調整条件により平衡に達しかつCaOが均一に分布していることが確認された。なお、調整後の試料中のCaO濃度と配合値の差は相対誤差が6~10%であったが、以後の説明には配合値を用いた。

2.2 還元実験

ウスタイト試料の還元は前報<sup>7)</sup>と同じ装置および手法により、CO-CO<sub>2</sub>-Ar混合ガスを用い1273Kにおいて行った。還元ガスの分圧比 $\alpha (= P_{CO_2}/P_{CO})$ は主に0.164としたが、一部の試料では $\alpha = 0.25$ および金属鉄を生成し得ない $\alpha = 0.667$ の混合ガスも使用した。ガス流量は還元速度への影響がないことを確認し $2.5 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ とした。還元後の試料について光学顕微鏡による組織観察、X線回折によるウスタイトの格子定数測定およびEPMAによる試料断面の線分析を行った。

2.3 ウスタイトの格子定数測定

作製したCaO添加ウスタイト試料について、板状のままディフラクトメーターによりX線回折を行うと、400反射からの著しく強い回折ピークが得られた。そこで、純ウスタイトの場合<sup>7)</sup>と同様にこのピークより格子定数を算出した。部分還元した試料については、表面から耐水研磨紙(1500番)により研磨し、深さ方向の格子定数変化を測定した。この際、研磨前後の試料の厚さをマイクロメーターにより測定し、その差を表面からの深さとした。

3. 実験結果

3.1 還元曲線

1.0mass%CaO添加ウスタイトの還元初期における質量変化( $\Delta W$ )の経時変化を純ウスタイトの場合<sup>7)</sup>と比較してFig. 1に示した。純ウスタイトでは、金属鉄生成可能な組成の還元ガスを用いた場合でも質量変化の少ないウスタイト

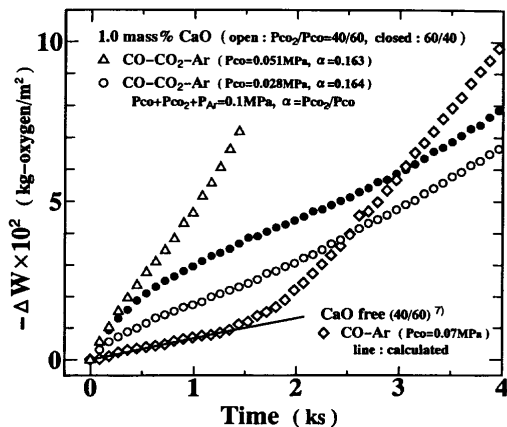


Fig. 1. Mass change of wustite samples in initial reduction stage with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures at 1273K.

相領域内の還元過程がかなりの時間にわたって進行し、その後金属鉄の生成が始まり質量変化が増大した。これに対して、CaO添加ウスタイトでは低 $P_{CO}$ および高 $\alpha$ の還元ガスを用いたにもかかわらず、初期より大きな質量変化が観察された。しかしながら、80~330s還元した試料表面では金属鉄の生成が観察されなかったため、CaO添加ウスタイトにおいても低 $P_{CO}$ および高 $\alpha$ の還元ガスを用いた場合には、ウスタイト相領域内の還元過程が還元の極く初期に進行することがわかった。この段階における試料の質量変化が曲線的に推移したため、還元速度 $r$ は微小時間 $dt$ 内の質量変化 $dW$ として式(1)により定義した。

$$r = -dW/dt \text{ (kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s)} \dots\dots\dots (1)$$

図より $r$ は還元ガス組成の他にウスタイトの初期酸素濃度にも依存することがわかる。なお、図に示した(40/60)および(60/40)は調整に用いたCO-CO<sub>2</sub>混合ガスの分圧比( $P_{CO_2}/P_{CO}$ )であり、以下の図および文中においても同様である。また、図中の実線については後に述べる。

3.2 部分還元した試料中の格子定数変化

Fig. 2に80~330s還元した試料の深さ方向における格子定

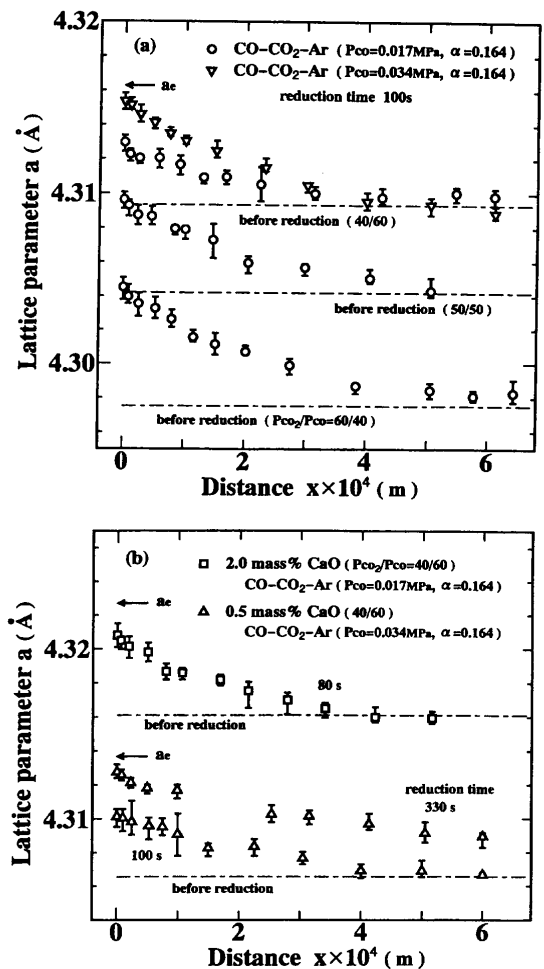


Fig. 2. Profiles of lattice parameter in the depth direction of wustite plates reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures at 1273K; (a) 1.0mass% CaO and (b) 0.5 and 2.0mass% CaO.

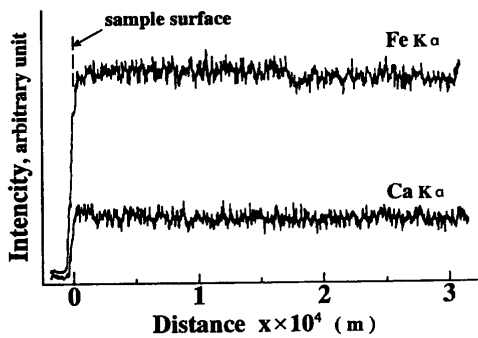


Fig. 3. EPMA line analysis for the cross section of the wustite plate (2.0mass%CaO) reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture (P<sub>co</sub>=0.051MPa, α=0.163) at 1273K for 100s.

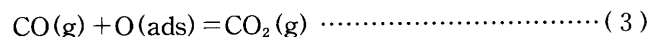
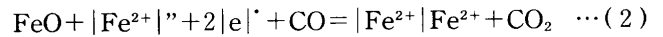
数変化を示す。格子定数 $a$ は各深さにおいて5回の測定を行い、その平均値とばらつきを試料表面からの距離 $x$ に対して示した。深さ方向における格子定数の変化は、還元ガス組成に依存することを含めて純ウスタイトの場合<sup>7)</sup>と同じ状況である。すなわち、表面の値は還元時間とともに上昇し、内部の値の上昇は深さとともに小さくなった。ただし、純ウスタイトと比較して表面における値の上昇が著しく速く、表面と内部の値の差も大きくなった。このような表面および内部の格子定数の上昇はウスタイト試料の初期酸素濃度およびCaO濃度の増加とともに大きくなった。ウスタイトの格子定数はCaO濃度によっても変化する<sup>8)</sup>ので、還元後の試料断面のCa濃度をEPMAにより測定した。Fig. 3に示した線分析結果より、この段階における断面のCa濃度は一定であることが確認された。したがって、Fig. 2に示した格子定数の変化は、還元により過剰となった鉄イオンが試料表面から内部へ拡散したために生じた鉄イオン濃度変化に相当すると考えられる。図に示した $a_0$ は、金属鉄がわずかに生成するまで還元した試料について測定した表面の格子定数であり、鉄飽和ウスタイトの格子定数と考えられる。

## 4. 考察

### 4.1 モデル解析

前報<sup>7)</sup>では、純ウスタイトのCO還元におけるウスタイト相領域内の還元過程が表面化学反応とウスタイト相内の固相拡散の混合律速として説明できることを明らかにした。一方、CaO添加ウスタイトでは還元速度の増大に伴いガス側の物質移動の影響が大きくなると報告されている<sup>2)</sup>。本研究では還元速度へのガス流量の影響がみられないことから、ガス側の物質移動の影響は無視できるものとした。したがって、純ウスタイトの場合と同様に表面化学反応と固相内拡散の混合律速として解析を行った。

CaO固溶ウスタイトにおいてもウスタイト相領域内の還元反応(2)の律速過程が素反応(3)であると考え、表面における酸素の除去速度は式(4)により与えられる<sup>9,10)</sup>。



ここで、 $k'$ および $K_s$ はウスタイトの酸素濃度に加えてCaO固溶量にも依存すると考えられる。

ウスタイト表面において酸素が除かれると鉄イオンが過剰となり、相対的に鉄イオン濃度が上昇する。このため鉄イオンの試料内部への拡散が起こり、厚さ方向に濃度分布が形成される。この拡散過程は拡散方程式(5)と初期および境界条件(6)により表わされる。

$$\partial C/\partial t = \tilde{D} \cdot \partial^2 C/\partial x^2 \quad \cdots (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} t=0, 0 \leq x \leq 2L; C=C_0 \\ t>0, x=0, 2L; -\tilde{D} \cdot dc/dx = dW_o/dt \cdot M_{Fe}/M_o \end{array} \right\} \quad \cdots (6)$$

なお、式(2)~(6)に用いた記号は一括して末尾に示した。

$k'$ および $\tilde{D}$ の決定は前報<sup>7)</sup>と同様に行った。すなわち、拡散方程式(5)を式(6)の初期および境界条件で解き、得られた鉄イオン濃度分布が格子定数測定より求めた分布と一致するように $k'$ および $\tilde{D}$ を決定した。拡散方程式の解法にはCrank-Nicolson法<sup>11)</sup>を用いた。また、CaO固溶ウスタイトの組成と $K_s$ の関係は、種々の混合ガスで調整したウスタイトの格子定数と調整に用いた混合ガスの分圧比( $P_{CO_2}/P_{CO}$ )との関係を2次式で近似して用いた。

### 4.2 $k'$ および $\tilde{D}$ の決定

CaO添加ウスタイトの格子定数は、その固溶量が一定であれば、純ウスタイトの場合と同様に鉄イオン濃度 $C_m$ に直接対応づけることができる。このようなCaO添加ウスタイトの組成と格子定数との関係については別に報告する予定である<sup>12)</sup>。80~150s還元したウスタイト試料について、格子定数測定およびモデル解析より求めた鉄イオン濃度分布をFig. 4に示した。いずれの試料においても、計算値は実測値と良く一致していることがわかる。図において、 $(C_m)_{eq}$ は金属鉄との平衡値(Fig. 2の $a_0$ に対応する)を示し、表面濃度がこの値に達した後に金属鉄の生成が始まると考えられる。

解析では、短時間還元のため試料表面の鉄イオン濃度変化が小さいので、この濃度変化の範囲内では $k'$ および $\tilde{D}$ が一定であると仮定した。しかし、CaO濃度および初期鉄イオン濃度が異なる試料において得られた $k'$ および $\tilde{D}$ には差がみられたので、これらについて検討した。各CaO濃度の試料において、 $k'$ は初期鉄イオン濃度の増加とともに小さな値となり、純ウスタイトの場合と同様な組成依存性が認められた。そこで、前報<sup>7)</sup>と同様に $k'$ は試料の表面組成が初期値から還元終了時の値へと変化する間の平均的な値と考え、初期および還元終了時の表面組成に対応する $K_s$ との関係としてFig. 5に示した。図からわかるように、 $k'$ の $K_s$ 依存性は各CaO濃度において直線で近似でき、式(7)で表わすことができる。

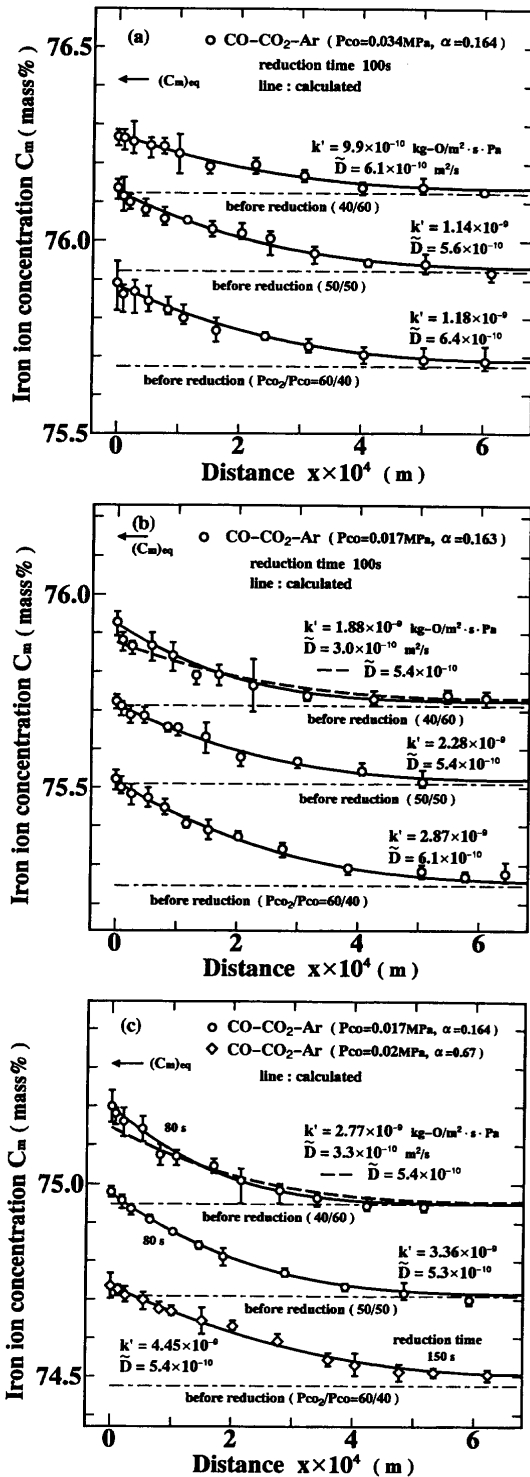


Fig. 4. Profiles of iron ion concentration in the depth direction of wustite plates reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures at 1273K. (C<sub>m</sub>)<sub>eq</sub> denotes the iron ion concentration in equilibrium with the metallic iron; (a) 0.5, (b) 1.0 and (c) 2.0 mass% CaO.

$$k' = A \cdot K_s^n \dots \dots \dots (7)$$

式(7)のAおよびnの値を純ウスタイトの場合<sup>7)</sup>も含めて Table 1 に示した。k'のK<sub>s</sub>すなわちウスタイト組成依存性を表わすnの値はCaO濃度により異なるものの、純ウスタイト

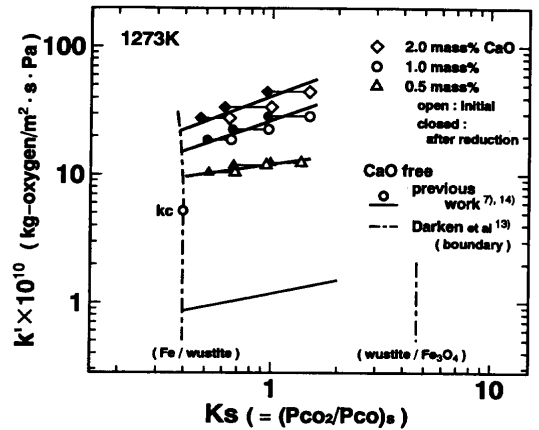


Fig. 5. Relation between the apparent chemical reaction rate constant  $k'$  and  $K_s$ .  $k_c$  denotes the apparent chemical reaction rate constant for pure wustite under the condition of metallic iron formation.

Table 1. CaO-content dependence of the constants in equation (7). (at 1273K)

mass%CaO	A × 10 <sup>9</sup>	n
0	0.118	0.34
0.5	1.21	0.25
1.0	2.66	0.60
2.0	4.11	0.65

と同様の式により整理できることが明らかとなった。この様なk'のウスタイト組成依存性について検討した。CaOを含む溶融ウスタイトの酸化還元反応では、ウスタイトの組成と関連する重要な物理化学的因子の一つであるFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比が利用され、見かけの化学反応速度定数がFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比との関係で整理されている<sup>15,16)</sup>。本研究においてもCaO濃度が一定であればk' ∝ (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)<sup>n</sup>という関係が考えられる。しかし、k'は0.5mass%CaO添加でも純ウスタイトの10倍以上に増大するのに対し、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比はわずかに変化しない。したがって、溶融ウスタイトにおけるようなFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比との関係のみによってk'のウスタイト組成依存性を説明することは困難であると思われる。k'のウスタイト組成依存性については他の酸化物を添加した場合も含め、さらに検討する必要がある。

次に、 $\bar{D}$ についても得られた値は還元に伴うウスタイトの組成変化の範囲内における平均値と考え、(Fe, Ca)<sub>1-y</sub>Oとした場合のカチオン空孔濃度yの平均値に対して整理し、Fig. 6 に示した。 $\bar{D}$ はほとんどの条件において純ウスタイトの値(5.4 × 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s)<sup>7)</sup>とほぼ一致したが、(40/60)混合ガスで調整した1.0および2.0mass%CaO添加試料ではわずかに小さな値となった。これらの試料について同じk'値を用い、 $\bar{D}$  = 5.4 × 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/sとして算出した濃度分布をFig. 4 に破線で示した。得られた結果は格子定数測定より求めた分布と異なっており、CaO濃度が1.0mass%以上になると $\bar{D}$ は低酸

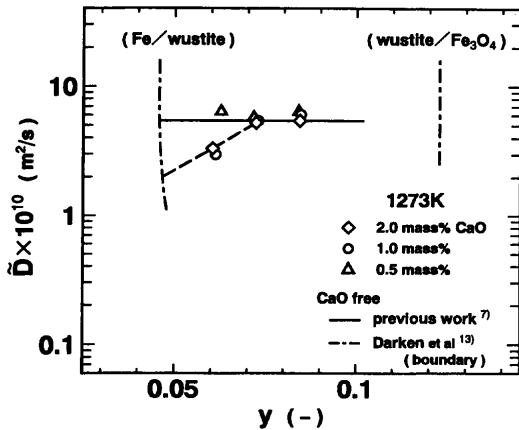


Fig. 6. Inter-diffusion coefficient  $\tilde{D}$  as a function of cation vacancy concentration  $y$ .

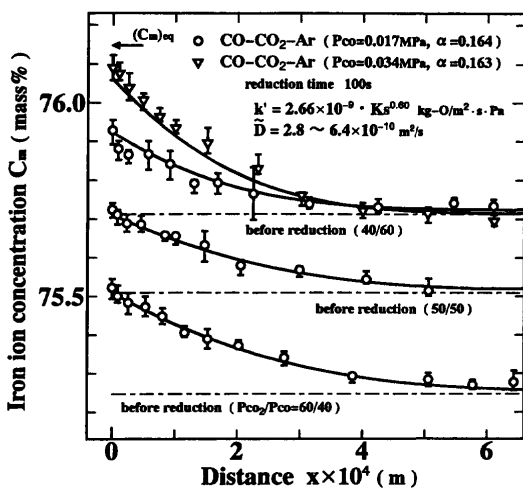


Fig. 7. Comparison of the observed iron ion concentration profiles in wustite plates (1.0 mass% CaO) with those calculated from a mixed-control model.

素濃度側において小さな値となることが確認された。Johnら<sup>17)</sup>は、CaOの固溶によりウスタイトの電気伝導度が著しく低下することから、ウスタイト中のカチオンの拡散についても同様の影響があると述べている。本研究の結果と合わせて考えると、ウスタイトの $\tilde{D}$ はCaOの固溶に伴って低酸素側で小さくなると考えられる。 $\tilde{D}$ におよぼすCaO添加の影響については、イオン半径の大きなCaイオンの固溶によって形成される欠陥構造<sup>8)</sup>等についてのミクロ的な検討が必要である。

以上のように整理できた $k'$ のウスタイト組成依存性(式(7))および $\tilde{D}$ 値を用いて鉄イオン濃度分布を再度計算した。1.0 mass% CaO添加試料について得られた結果をFig. 7に示す。各試料とも得られた濃度分布は格子定数測定より求めた分布とよく一致し、ここでは示していないが0.5および2.0 mass% CaO添加試料についても同様の結果が得られた。したがって、 $k'$ のウスタイト組成依存性は式(7)によって、また $\tilde{D}$ はCaO固溶量およびウスタイト組成範囲によって $2.8 \sim 6.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もれることが確認できた。

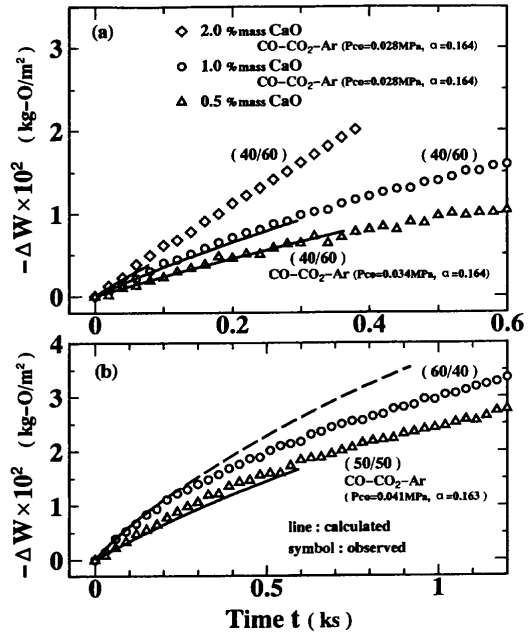


Fig. 8. Comparison of the observed reduction curves with those calculated from a mixed-control model; wustite samples equilibrated with (a) CO-CO<sub>2</sub> gas mixture ( $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 40/60$ ) and (b) CO-CO<sub>2</sub> gas mixtures ( $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 50/50$  and  $60/40$ ).

#### 4・3 還元曲線の実測値と計算値の比較

モデル解析において $k'$ および $K_s$ のウスタイト組成依存性を考慮して式(4)により算出した微小時間内の酸素除去量を、還元時間にわたって積算することにより試料の質量減少すなわち還元曲線を求めた。計算は試料表面の鉄イオン濃度が金属鉄との平衡値に達するまで行った。得られた還元曲線をFig. 8に実線および破線で示す。

Fig. 8に示した(40/60)および(50/50)混合ガスで調整した試料では計算値が還元時間を通して実測値とよく一致した。しかし、(60/40)混合ガスで調整した試料では途中より計算値が実測値より大きな値を示した。このような傾向は(50/50)混合ガスで調整した試料の一部においても観察された。その理由を考えてみる。Fig. 6に示したように、1.0 mass%以上CaOを添加した試料ではウスタイトの組成範囲によって $\tilde{D}$ が変化するので、その影響が考えられる。すなわち、還元の後半では $\tilde{D}$ の低下に伴って鉄イオンの試料内部への拡散量が減り、表面における鉄イオン濃度の上昇が大きくなる。このため表面反応速度が大きく低下することになる。 $\tilde{D}$ を一定とした解析ではこのことが考慮できず、図において点線で示した $\tilde{D}$ が低下する組成領域で実測値との差が大きくなったものと考えられる。また、これらの試料では初期鉄イオン濃度が低いいため表面鉄イオン濃度が金属鉄との平衡値に達するまでに除かれる酸素量が多くなり、これに伴う試料表面の形状変化<sup>18)</sup>の影響も考えられる。

本モデル計算によれば、Fig. 8に示した実線および破線の右端の時間でウスタイト表面の鉄イオン濃度が金属鉄との平衡値に達し、金属鉄の生成が始まると予想される。このこ

とを確認するために、(40/60)混合ガスで調整した1.0mass% CaO添加試料をモデル解析により表面の鉄イオン濃度が金属鉄との平衡値に達すると予想される280s還元を行い、表面観察および内部の格子定数測定を行った。その結果、表面にはわずかではあるが金属鉄の生成がみられ、試料内部の格子定数変化から求めた鉄イオン濃度分布もモデル解析より求めた結果とほぼ一致した。したがって、モデル解析により金属鉄生成までの還元過程を精度よく見積もれることが確認された。

次に、金属鉄生成による還元速度への影響について考える。純ウスタイトでは、Fig. 5に示したように金属鉄の生成によって $k'$ が約6倍大きな値(kc)となる。このため、モデル解析による金属鉄生成開始時(Fig. 1に示した実線の右端)付近より還元速度の増大がみられた。しかし、Fig. 8より明らかのように、CaO添加ウスタイトではこの段階における還元速度の大きな変化はみられない。これはCaO添加ウスタイトの $k'$ が純ウスタイトのkcよりすでに大きな値となるためと考えられる。すなわち、CaO添加ウスタイトでは見かけの化学反応速度定数が金属鉄生成によっても大きく変化せず以後の還元が進行するものと思われる。モデル解析によると、Fig. 8(a)に示した2.0mass%CaO添加試料では約80sの還元により表面の鉄イオン濃度が金属鉄との平衡値に達する。これは試料表面における還元速度が鉄イオンの内部への拡散速度に比較して著しく増大したためである。この段階では、試料の中心付近における鉄イオン濃度はほとんど上昇していない。このような試料内部の鉄イオン濃度分布下で金属鉄が生成されることは純ウスタイトの場合<sup>7)</sup>と大きく異なり、CaO添加ウスタイトでは試料全体が金属鉄との平衡組成に達する以前に金属鉄生成が始まるとしたPiepenbrockら<sup>5)</sup>の報告と一致する。なお、金属鉄生成以降の還元過程については、次報<sup>19)</sup>において報告する予定である。

## 5. 結言

CaOを添加した緻密な板状ウスタイトをCO-CO<sub>2</sub>-Ar混合ガスにより1273Kにて還元した。その初期還元過程について、質量変化および格子定数の測定を行い、表面化学反応と固相内拡散を考慮した混合律速モデルによる解析と合わせて検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) CaO添加ウスタイトにおいても、低Pcoおよび高 $\alpha$ のCO-CO<sub>2</sub>-Ar混合ガスを用いた還元では、初期にウスタイト相領域内の還元過程が進行する。この還元過程を混合律速モデルにより解析し、還元による質量変化およびウスタイト相内に形成される鉄イオン濃度分布をよく説明できた。

(2) ウスタイト相領域内の還元過程における見かけの化学反応速度定数 $k'$ は0.5mass%CaO添加でも純ウスタイトの約10倍と著しく大きな値となった。 $k'$ のKsとの関係は式(7)

で示される。また、相互拡散係数 $\bar{D}$ は $2.8\sim 6.4\times 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ の範囲に見積もられ、純ウスタイトと同じオーダーの値となった。

(3) CaO添加により表面化学反応速度が著しく増大するため、短時間でウスタイト表面の鉄イオン濃度が金属鉄との平衡値に達し金属鉄生成が始まる。

終わりに、本研究の遂行において適切なご指導をいただいた東北大学工学部(現:秋田高専)萬谷志郎工学博士、同工学部日野光兀工学博士および長坂徹也工学博士、並びに実験に協力していただいた本学大学院生の都築敦君、卒研究生の澤入一希君に深甚の謝意を表します。

## 記号

C	: ウスタイトの鉄イオン濃度(kg/m <sup>3</sup> )
C <sub>0</sub>	: ウスタイトの初期鉄イオン濃度(kg/m <sup>3</sup> )
$\bar{D}$	: ウスタイトにおける相互拡散係数(m <sup>2</sup> /s)
e	: 正孔
Fe <sup>2+</sup>   <sub>v</sub>	: Fe <sup>2+</sup> の空格子点
Fe <sup>2+</sup>   <sub>Fe<sup>2+</sup></sub>	: 格子点位置におけるFe <sup>2+</sup>
k'	: 見かけの化学反応速度定数(kg-oxygen/m <sup>2</sup> ·s·Pa)
Ks	: 表面のウスタイトと平衡する混合ガスの分圧比((Pco <sub>2</sub> /Pco) <sub>s</sub> )
2L	: 試料の厚さ(m)
M <sub>Fe</sub>	: 鉄のモル質量(kg/mol)
M <sub>O</sub>	: 酸素のモル質量(kg/mol)
O(ads)	: ウスタイト表面に吸着した酸素原子
Pco	: 還元ガスのCO分圧(MPa)
t	: 還元時間(s)
x	: 試料表面からの距離(m)
$\alpha$	: 還元ガスの分圧比(Pco <sub>2</sub> /Pco)

## 文 献

- 1) 井口義章, 林 昭二: 鉄と鋼, **79** (1993), 431.
- 2) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), 127.
- 3) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), 2040.
- 4) 中川 大, 西原一浩, 小野陽一: 鉄と鋼, **74** (1988), 1554.
- 5) R.Piepenbrock, K.Koch, G.Tromel and W.Fix: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), 141.
- 6) R.Nicolle and A.Rist: Metall. Trans. B, **10B** (1979), 429.
- 7) 稲見 隆, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, **81** (1995), 1037.
- 8) 井口義章, 窪小谷良二, 平尾次郎: 日本金属学会誌, **49** (1985), 279.
- 9) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: Metall. Trans., **3** (1972), 1561.
- 10) A.M.Watts, D.H.St.John and P.C.Hayes: Metall. Trans. B, **14B** (1983), 753.
- 11) 坂野匡弘: 数値計算法入門, オーム社, 東京, (1982), 197.
- 12) 稲見 隆, 鈴木 鼎: 投稿予定.
- 13) L.S.Darken and R.W.Gurry: J. Amer. Chem. Soc., **67** (1945), 1398.
- 14) 稲見 隆, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, **80** (1994), 699.
- 15) S.Sun, Y.Sasaki and G.R.Belton: Metall. Trans. B, **19B** (1988), 959.
- 16) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), 74.
- 17) D.H.St.John, F.Nakiboglu and P.C.Hayes: Metall. Trans. B, **17B** (1986), 383.
- 18) D.H.St.John and P.C.Hayes: Metall. Trans. B, **13B** (1982), 117.
- 19) 稲見 隆, 鈴木 鼎: 投稿予定.