

# 反応界面におけるCaO濃縮を考慮した緻密なウスタイトの還元速度解析

稲見 隆\*・鈴木 鼎\*

Reduction Rate Analysis of Dense Wustite in Consideration of CaO Enrichment at Reaction Interface

Takashi INAMI and Kanae SUZUKI

**Synopsis :** Dense wustite plates containing CaO were reduced with CO–CO<sub>2</sub>–Ar gas mixtures at 1273K. Soon after start of the reduction, formation of metallic iron was observed and the reduction rate increased gradually with increasing in reduction time. Lattice parameter measurement of the samples reduced to predetermined state revealed that CaO concentration in the unreduced wustite increased with decreasing in the distance from the wustite/iron reaction interface. The reduction rate was examined with modified model of alloy solidification in consideration of the CaO enrichment at the reaction interface. The apparent reaction rate constant,  $kc$ , was correlated well to the CaO concentration at the reaction interface,  $C_T$ , not to the initial concentration,  $C_0$ . The  $kc$  increased remarkably with increasing in  $C_T$  up to about 2 mass% and tended to become constant where  $C_T$  become more than 2 mass%. In consideration of the variation of  $kc$  with  $C_T$ , mass change of wustite sample with reaction time was estimated reasonably with the reaction model proposed by the authors previously.

**Key words :** wustite; reduction; CO–CO<sub>2</sub> gas mixture; reaction rate constant; inter-diffusion coefficient; lattice parameter.

## 1. 緒言

著者らは、CO–CO<sub>2</sub>混合ガスによる板状ウスタイトの還元過程について、ウスタイト固相内拡散を考慮した検討を行ってきた。前報<sup>1)</sup>では、還元初期に進行するウスタイト均一領域内の還元過程について界面化学反応と固相内拡散の混合律速を仮定したモデル解析を行い、CaOのわずかな固溶によっても見かけの化学反応速度定数が著しく増大すること(0.5 mass%固溶でも純ウスタイトの約10倍)を明らかにした。続いて進行する金属鉄生成下の還元過程について、従来の解析では界面化学反応律速<sup>2-4)</sup>あるいは界面化学反応および境膜内物質移動との混合律速<sup>5,6)</sup>の下に化学反応速度定数が評価されてきた。しかし、CaO固溶ウスタイトのCO還元では反応界面付近にCaOの濃縮が起こり<sup>6,7)</sup>、この点が純ウスタイトの還元過程との大きな違いであると指摘されている<sup>8)</sup>。界面付近の濃縮の程度によっては、実際に還元反応が起こる界面のCaO濃度が初期濃度あるいはバルク濃度と大きく異なることが考えられるので、このような反応界面付近のウスタイト側の状況を考慮せずに評価した化学反応速度定数には問題がある。以上のように、化学反応速度定数を定量化するためにはウスタイト側の状況を明らかにした上での取り扱いが必要であるが、この様な取り扱いは従来まったく行われていない。また、これは生成金属鉄組織との関連からも重要と考えられる。

本研究では、CaO固溶ウスタイトの金属鉄生成下の還元過程における反応界面付近のCaO濃度変化を見積り、還元速度との関連を検討した。合わせて、合金の凝固モデル<sup>9)</sup>を基に反応界面付近におけるCaOの濃縮過程について検討した。

## 2. 実験方法

ウスタイト試料は前報<sup>1)</sup>と同様に作製した。すなわち、試薬ヘマタイトおよび電解鉄粉(ともに純度99.9 mass%)の混合粉末に0.2~5.0 mass%となるようにCaO(純度99.9 mass%以上)を加え、Ar中1670Kにて溶解後、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 mmの板状試料を切りだし、1273KにてCO–CO<sub>2</sub>混合ガス中に保持することにより、鉄イオン空孔濃度の調整を行った。用いた混合ガスの分圧比は主に $P_{CO_2}/P_{CO}=40/60$ とし、調整時間は90 ksとした。なお、後に述べるウスタイトの格子定数測定により前述のCaO濃度範囲が固溶限内であることを確認した。

還元試験はCO–CO<sub>2</sub>–Ar混合ガスを用いて熱天秤により1273Kにて行った。還元ガスの分圧比 $\alpha(=P_{CO_2}/P_{CO})$ は0.16および0.25とし、流量( $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ )による還元速度への影響がないことを確認した。還元後の試料について、表面および断面の組織観察、EPMAによる断面の線分析を行った。

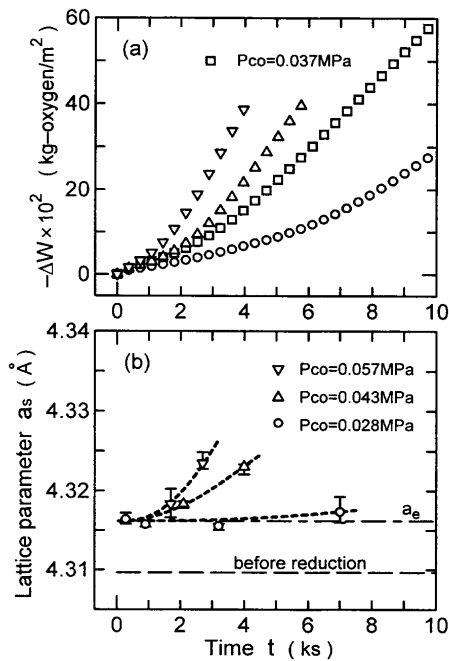


Fig. 1. (a) Reduction curves. (b) Relation between wustite lattice parameter at the reaction interface,  $a_s$ , and reduction time.  $a_e$  represents lattice parameter of iron-saturated wustite without CaO enrichment. The wustite samples (initial CaO concentration  $C_0=1.0$  mass%) were reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures ( $\alpha (=P_{CO_2}/P_{CO})=0.16$ ) at 1273K.

作製した試料は板状のまま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ので、この回折ピークよりウスタイトの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、厚さ方向における格子定数変化を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 還元曲線と反応界面付近におけるウスタイトの格子定数

Fig. 1(a) に 1.0 mass% CaO 固溶（以下、初期 CaO 濃度  $C_0$  として示す）試料の還元曲線を示す。表面観察によると、これらの試料では還元開始後数 100s から金属鉄の生成が始まった。金属鉄生成後、還元曲線の傾きは時間の経過とともに増大している。CaO 固溶ウスタイトの CO 還元では反応界面付近のウスタイト側に CaO の濃縮が起こる<sup>6,7)</sup> と報告されており、還元速度の増大との関連が考えられる。そこで、一定時間還元した試料の金属鉄-ウスタイト反応界面におけるウスタイトの格子定数  $a_s$  を測定した。結果を還元時間との関係として Fig. 1(b) に示す。図には、CaO の濃縮が起こらず  $C_0$  一定のまま鉄飽和に達したウスタイトの格子定数を  $a_e$  として示した。 $a_s$  は還元開始後数 100s 以内に  $a_e$  に達し、その後  $a_e$  を越えてさらに還元時間とともに増大している。たとえば、 $P_{CO}=0.028$  MPa の CO-CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを用いた場合には 7000s において  $a_s$  のわずかな増

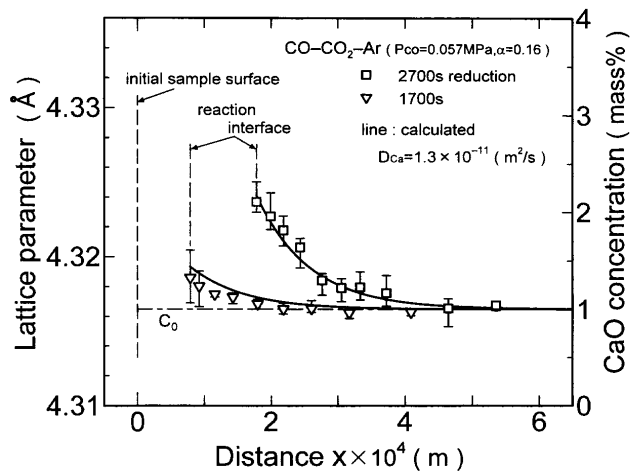


Fig. 2. Profiles of lattice parameter in the depth direction of the wustite plates ( $C_0=1.0$  mass%) reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture ( $P_{CO}=0.057$  MPa,  $\alpha=0.16$ ) at 1273K. The solid lines denote the profiles of CaO concentration estimated by modified model of alloy solidification.

大がみられ、 $P_{CO}=0.057$  MPa の混合ガスでは 1700s においてすでに著しい増大がみられる。すなわち、 $a_s$  が  $a_e$  を越えて増大する程度は還元ガス組成によって異なり、高還元ポテンシャルの混合ガスを用いた場合ほど短時間から増大がみられ、増大の程度も大きい。Fig. 1(a) との比較から、 $a_s$  の増大と還元曲線の傾きの増大は時間的にほぼ対応することがわかる。なお、Fig. 1(b) の点線については後に述べる。

次に、反応界面より内側のウスタイトの厚さ方向における格子定数変化を測定した。 $C_0=1.0$  mass% 試料を 1700 および 2700s 還元した場合の結果を Fig. 2 に示す。図において横軸は試料表面からの距離  $x$  を示す。還元の進行とともに表面から内部へ移動する反応界面の位置は、その時点までに還元されたウスタイトの厚さとし、後に示すように還元がトポケミカルに進行するとして酸素除去量から算出した。格子定数は反応界面からの距離の増加とともに低下し、1700s 還元した試料では約 0.15 mm 以上において、2700s 還元した試料では約 0.3 mm 以上においてそれぞれ一定となり、鉄飽和の値  $a_e$  と一致した。図中の実線については後に述べる。Fig. 3 に 2700s 還元した試料の断面について行った EPMA による線分析の結果を示す。Fig. 2 との比較から、反応界面付近におけるウスタイト中の Ca の濃度上昇と格子定数の増大が領域的にほぼ一致することがわかる。したがって、 $a_s$  の  $a_e$  を越える増大は CaO の濃縮によるものと考えられ、Fig. 1(a) に示した還元曲線の傾きの増大すなわち還元速度の増大は、この CaO の濃縮に伴うものと考えられる。CaO 固溶ウスタイトの格子定数と組成との関係<sup>10)</sup> によると鉄飽和ウスタイトの格子定数は CaO 濃度のみ依存する。Fig. 2 にはこの関係より換算した CaO 濃度目盛も示してある。これらの分布から見積もった未還元

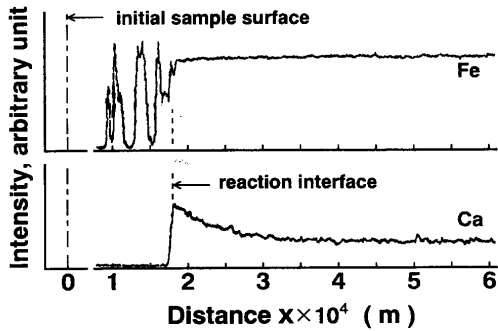


Fig. 3. Intensity profiles showing the distributions of Fe and Ca in the cross section of the wustite sample ( $C_0=1.0$  mass%) reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture ( $P_{CO}=0.057$  MPa,  $\alpha=0.16$ ) for 2700 s at 1273K.

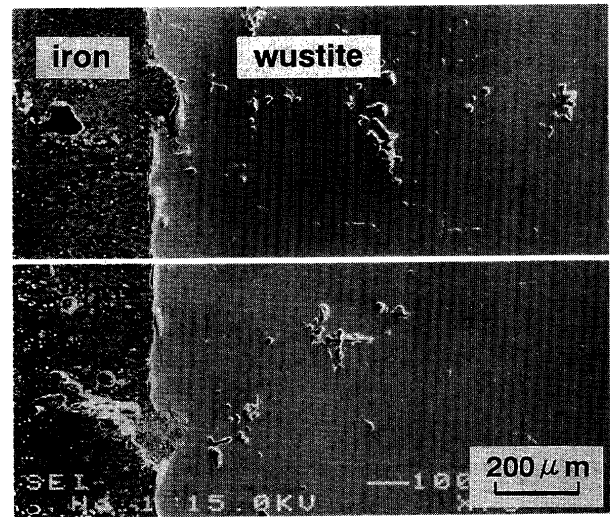


Fig. 5. Cross section of the wustite sample ( $C_0=2.0$  mass%) reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture ( $P_{CO}=0.043$  MPa,  $\alpha=0.16$ ) for 1000 s at 1273K.

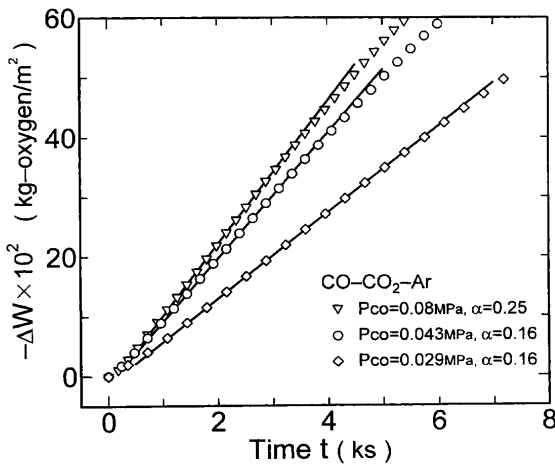


Fig. 4. Reduction curves. The wustite samples ( $C_0=2.0$  mass%) were reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures at 1273K.

ウスタイトへのCaOの移行量とそれまでに還元されたウスタイト中に固溶していたCaO量とはかなりの差がある。したがって、ウスタイトに固溶していたCaOのうち、還元に伴ってその一部は未還元ウスタイト側へ移行するが、金属鉄層側にもかなりのCaOが存在するものと考えられる。

### 3.2 金属鉄生成下の見かけの化学反応速度定数

前述のように金属鉄生成下の還元過程では反応界面付近のウスタイト側にCaOが濃縮し、還元速度に影響することが明らかとなった。したがって、還元速度を評価するには還元ガス組成および還元時間等によって変化する反応界面のウスタイト中のCaO濃度も考慮しなければならない。しかし、還元の後半部分では、Fig. 4 に還元曲線を示した  $C_0=2.0$  mass% 試料のように、ある時間にわたって傾き一定の領域が存在した。この段階では金属鉄-ウスタイト反応界面が明瞭に観察されることから (Fig. 5)、還元がマクロ的にはトポケミカルに進行しているものと考え、この直線領域の傾きから還元速度  $r$  (kg-oxygen/m<sup>2</sup>·s) を評価した。 $C_0=2.0$  mass% 試料について得られた  $r$  と還元ガス

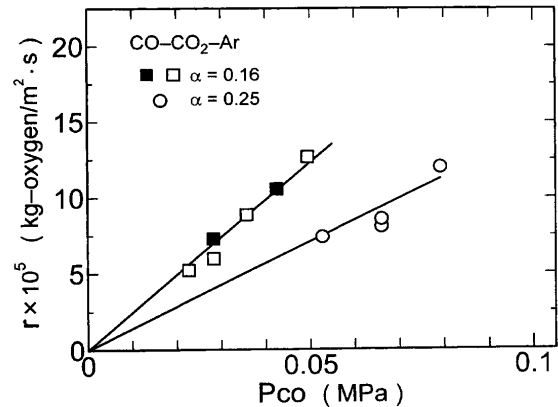


Fig. 6. Relation between the apparent reduction rate,  $r$ , and  $P_{CO}$ . The wustite samples ( $C_0=2.0$  mass%) were reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures at 1273K. Lattice parameters at the reaction interface of the wustite samples, denoted with closed symbol, were almost the same value (about 4.3375 Å).

の  $P_{CO}$  の関係を Fig. 6 に示す。図から明らかなように、 $r$  は  $\alpha$  一定の条件において、それぞれ  $P_{CO}$  に比例して増加した。次に、還元速度を見積もった段階での  $a_s$  を測定した。 $P_{CO}=0.43$  および  $0.29$  の CO-CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガス ( $\alpha=0.16$ ) でそれぞれ 2000 および 3000 s 還元した試料 (図中に黒印で示した) における  $a_s$  はともに約 4.3375 Å であった。この値を鉄飽和ウスタイトの格子定数と CaO 濃度の関係から見積もると反応界面における CaO 濃度  $C_T$  は 4 mass% となる。Fig. 4 に示した還元曲線の直線領域内において  $C_T$  が常に一定とは考えにくいがこの領域の代表値と考え、得られた  $r$  は 4 mass% CaO 固溶ウスタイトにおける還元速度に対応すると考えられる。同様に、 $C_0=0.2\sim 1.0$  および  $3.0\sim 5.0$  mass% 試料についても  $r$  および  $C_T$  を見積もった。このうち、 $C_0=0.2$  mass% 試料においては反応界面への CaO 濃縮が明瞭には認められなかった。

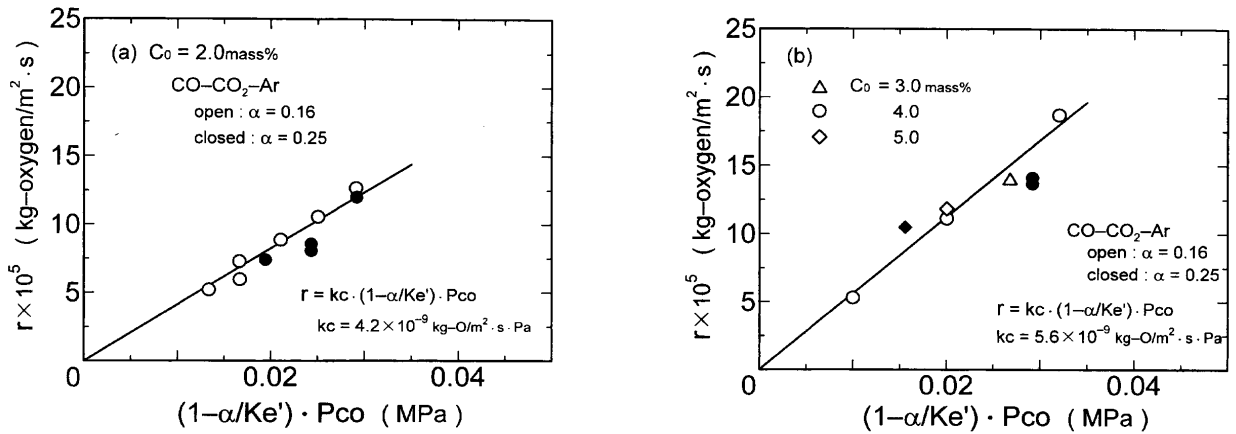
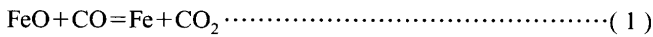


Fig. 7. Relation between  $r$  and  $(1-\alpha/Ke') \cdot P_{CO}$  at 1273K. (a)  $C_0=2.0$  mass%. Concentration of CaO at the reaction interface,  $C_T$ , was estimated to be about 4 mass% by lattice parameter measurement in each sample. (b)  $C_0=3.0, 4.0, 5.0$  mass%.  $C_T$  was estimated to be 5–7 mass%.

Fig. 6 に示したように  $r$  の  $P_{CO}$  および  $\alpha$  依存性が明確に認められたことから、還元反応 (1) に対する速度式として式 (2)<sup>11)</sup> が考えられる。



$$r = kc \cdot (1 - \alpha/Ke') \cdot P_{CO} \quad (\text{kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s}) \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 $Ke'$  は鉄飽和ウスタイトと平衡する混合ガスの分圧比 ( $P_{CO_2}/P_{CO}$ )<sub>e</sub> であり CaO 固溶量に依存する<sup>10)</sup>。  $C_0=2.0$  mass% および 3.0 mass% 以上の試料について式 (2) の関係をそれぞれ Fig. 7(a) および (b) に示す。図から明らかなように、いずれの場合も直線関係を示しており、式 (2) の関係を満足することがわかる。この直線の傾きから  $kc$  を決定した。  $C_0=2.0$  mass% 試料において得られた  $kc$  は前述のように  $C_T=4$  mass% に対応する値と考えられる。 Fig. 7(b) に示した  $C_0=3.0$  mass% 以上の試料では、同じ直線関係を示した。これらの試料では  $C_T=5\sim 7$  mass% と見積もられたので、得られた  $kc$  はこの濃度範囲の平均的な値と考えられる。鉄飽和ウスタイトにおける CaO の溶解度について Schürmann ら<sup>12)</sup> は約 5 mass% と報告しているが、一方では 10 mass% 以上の溶解度があるとする FeO–CaO 擬二元系状態図<sup>13)</sup> も報告されている。したがって、  $C_T=5\sim 7$  mass% において固溶限に達しているか判断しがたい。この点については次報<sup>10)</sup> で検討する予定である。  $C_0=0.2\sim 1.0$  mass% 試料についても同様に  $kc$  を決定した。

Fig. 8 に  $kc$  と、  $kc$  を見積もった段階における  $C_T$  の関係を示す。図には、ウスタイト均一領域内の還元過程における見かけの化学反応速度定数<sup>1)</sup> を鉄飽和まで外挿して求めた鉄飽和ウスタイト表面での速度定数  $k'$  も示してある。純ウスタイトでは金属鉄の生成に伴って速度定数が約 6 倍大きくなった<sup>14)</sup> が、CaO 固溶ウスタイトではわずかに増大するのみである。また、  $kc$  は  $C_T$  の増加に伴って約 2 mass% までは著しく増大するが、それ以上の濃度ではわずかに増

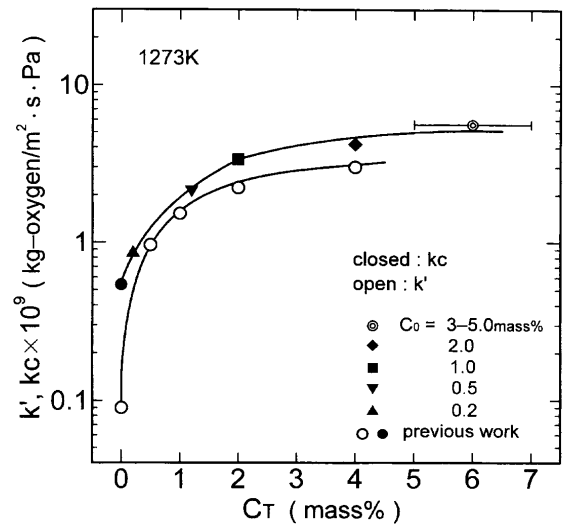


Fig. 8. Relation between apparent chemical reaction rate constant,  $kc$ , and  $C_T$ . The apparent chemical reaction rate constant at the iron-saturated wustite surface,  $k'$ , is also represented with open circles.

大するのみである。前述のように  $C_0=3.0\sim 5.0$  mass% 試料で式 (2) の関係が同じ直線で示された (Fig. 7(b)) のは  $C_T=5\sim 7$  mass% での  $kc$  の  $C_T$  依存性が小さいためである。

### 3.3 凝固モデルに基づく CaO 濃縮過程の解析

合金の凝固過程において、溶質金属は固相および液相へ再分配されることが知られており、この過程について分配係数 (固相および液相における溶質金属の平衡濃度の比) を考慮したモデル解析が行われている。Tiller ら<sup>9)</sup> によると、溶質金属の固相への溶解度が低く液相中で攪拌が起らない場合には、溶質金属が凝固界面の液相側に濃縮し液相内部に濃度分布を形成する。3.1 で述べたように、CaO について同様な濃縮および濃度分布が金属鉄–ウスタイト反応界面付近にも形成されている。そこで、この凝固モデルに基づいて CaO の濃縮過程を検討した。

金属鉄中の Ca の溶解度はゼロに等しいので、平衡濃度比としての分配係数を考えることはできず、還元鉄層およ

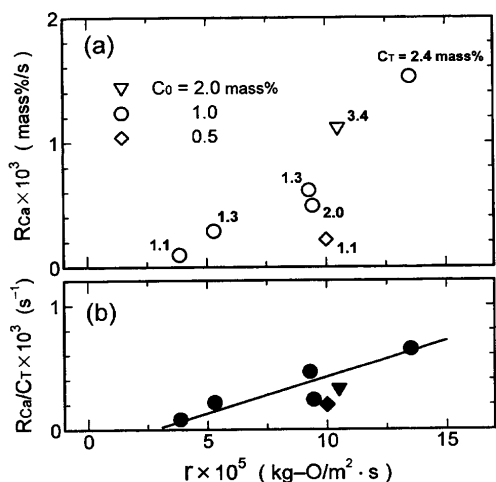


Fig. 9. Relation between (a) rate of CaO enrichment at reaction interface,  $R_{Ca}$ , and  $r$ , and (b)  $R_{Ca}/C_T$  and  $r$ .

が未還元ウスタイトへ移行するCaO量を規定できない。さらに、還元速度に対応して反応界面の移動速度が徐々に増大することから、前述の凝固モデルをそのまま適用することはできないと考えられる。そこで、本モデルでは反応界面において結果的に起こるCaOの濃度上昇を還元速度に依存する関数として見積もった。具体的にはFig. 1(b)に示した反応界面における鉄飽和ウスタイトの格子定数をCaO濃度に換算し<sup>10)</sup>、還元時間に伴うCaOの濃度変化曲線(一部をFig. 1(b)に点線で示した)を得、測定点付近における接線の傾きをその時点でのCaO濃度上昇速度 $R_{Ca}$  [(mass%)/s]として評価した。得られた $R_{Ca}$ とその時点での還元速度 $r$ との関係をFig. 9(a)に示す。図から明らかなように、 $R_{Ca}$ は $r$ のほかに反応界面におけるCaO濃度 $C_T$ にも依存する。そこで、 $R_{Ca}/C_T$ と $r$ の関係としてFig. 9(b)に整理した。両者の間にはほぼ直線関係が認められ、測定範囲内では式(3)で近似できることが明らかとなった。

$$R_{Ca}/C_T = 5.82 \cdot r - 1.60 \times 10^{-4} \dots\dots\dots(3)$$

以後の解析では、 $R_{Ca}$ によって還元に伴う $C_T$ の変化を見積もることにより、分配係数の代わりに未還元ウスタイト層へのCaO移行量を規定した。ここで $R_{Ca}$ が $r$ および $C_T$ に依存することについて考えてみる。Nakibogluら<sup>15)</sup>はCO-CO<sub>2</sub>混合ガスによるCaO固溶ウスタイトの還元において反応界面付近に形成されるマイクロ組織を観察し、反応界面はミクロ的には平らでなく、金属鉄および気孔を含めた生成物がデンドライト状を呈し、さらに未還元ウスタイト層から分離した島状ウスタイトが形成されると述べている。本研究においても、生成金属鉄層中のX線回折においてウスタイトのピークが観察される場合があり、これはNakibogluらが指摘した島状ウスタイトの形成を示すものと考えられる。このような島状ウスタイトが形成されると、含有CaOは金属鉄層内に残存し、反応界面における未還元ウスタイトのCaO濃度上昇には寄与しない。一般的には

還元速度の増大とともに島状ウスタイトの形成が少なくなると考えられるので、還元速度の増大とともに未還元ウスタイトへのCaO移行量が増大すると推測できる。しかし、CaO固溶ウスタイトは還元性がよく島状ウスタイトが残留しにくいとする考えもあることから、CaOの濃縮機構についてはより詳細な検討が必要である。

還元の進行に伴って反応界面のCaO濃度が上昇すると、ウスタイト内部へのCaイオンの拡散が起こり、深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(4)および初期・境界条件(5)により記述できると考えた。

$$\partial C/\partial t = D_{Ca} \cdot \partial^2 C/\partial x^2 \dots\dots\dots(4)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, 0 \leq x \leq 2L; C=C_0' \\ t>0, x=0, 2L; dC/dt=R_{Ca} \cdot M_{Ca}/M_{CaO} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 $C$  (mass%) および  $C_0'$  (mass%) はCaイオン濃度およびその初期濃度を示す。また、 $2L$  (m)、 $M_{Ca}$  および  $M_{CaO}$  (kg/mol) は試料の厚さ、CaおよびCaOのモル質量をそれぞれ示す。なお、相互拡散係数 $D_{Ca}$ は濃度変化が少ないのでCaイオン濃度には依存しないと仮定した。

解析において、還元の初期に進行するウスタイト均一領域内還元過程でのCaO濃縮は、時間的に短いことから無視できると仮定した。まず、金属鉄生成開始時のウスタイト表面でのCaO濃度(=C<sub>0</sub>)に対応する還元速度およびCaO濃度上昇速度をそれぞれ式(2)および(3)より見積もった。次に、微小時間内では反応界面のCaO濃度が一定速度で上昇するとして、その間に形成される未還元ウスタイト中のCaイオン濃度分布を見積もった。このようにして一定還元時間後の未還元ウスタイト中の濃度分布を算出し、格子定数測定より見積もった結果と一致するように $D_{Ca}$ を決定した。拡散方程式の解法にはCrank-Nicolson法<sup>16)</sup>を用いた。ここで、式(2)に用いた速度定数は次のように見積もった。CO還元では初期の金属鉄が部分的に生成されること<sup>17)</sup>から、ウスタイト試料全体が短時間で金属鉄共存下の還元過程へと移行するとは考えにくい。したがって、式(2)で反応量を見積もる場合に、見かけ上 $k'$ と $kc$ との間の値として速度定数を考えなければならない時間帯が存在すると推測される。そこで、金属鉄生成開始後一定時間内では $k'$ から $kc$ へと連続的に変化すると仮定して速度定数を見積もった。なお、 $k'$ および $kc$ の $C_T$ 依存性をFig. 8に示した曲線で近似して考慮した。また、金属鉄生成後しばらくの間存在するウスタイト中の鉄イオン濃度分布については、存在する時間が比較的短いことおよび解析の困難さからCaイオンの拡散過程には影響しないと仮定した。

Fig. 2に、1.0 mass% CaO試料について得られた解析結果をCaOの濃度分布として実線で示す。得られた濃度分布は、 $D_{Ca}$ を $1.3 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/sとした場合、1700 s還元において

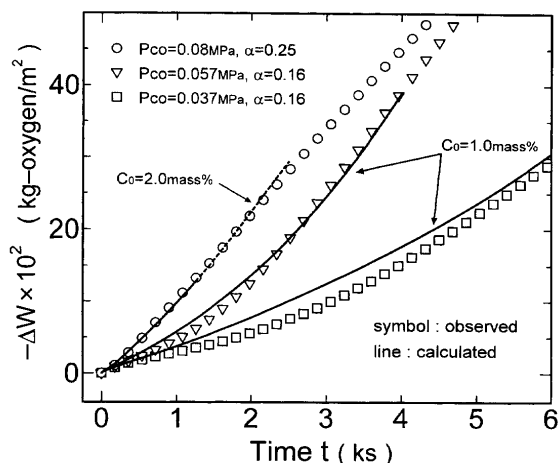


Fig. 10. Comparison of the observed reduction curves with those estimated with Eq. (2) by considering the CaO concentration dependences of  $k'$ ,  $kc$  and  $Ke'$ . The wustite samples were reduced with CO-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture at 1273K.

わずかに差があるものの2700s還元と合わせてほぼ一致した。したがって、還元速度およびCaO濃度に依存する $R_{Ca}$ を用いてウスタイト中に形成されたCaO濃度分布を説明できることがわかった。ここで、見積もられた $D_{Ca}$ について検討してみる。ウスタイト中のCaイオンの拡散はイオン半径が大きいこと、および会合体形成<sup>18)</sup>等が考えられることからFeイオンの場合とは異なることが予想される。本研究で見積もった $D_{Ca}$ は前報<sup>1)</sup>で見積もった鉄イオンの値に比較して1オーダー以上小さい。井口ら<sup>19)</sup>は拡散対法によりCaO固溶ウスタイト中の相互拡散係数を求め、1273Kにおける値を約 $4.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もっている。彼らの結果は比較的高いCaO濃度(モル比Ca/Fe=0.052)における測定値である。彼らが指摘するような $D_{Ca}$ の濃度依存性があるとすると、本研究で得られた値はほぼ妥当であると考えられる。

### 3.4 反応界面へのCaO濃縮を考慮して算出した還元曲線

CaO固溶ウスタイトの還元に伴う酸素除去量を式(2)により見積もる場合には、反応界面におけるウスタイトの組成変化を考慮して化学反応速度定数を見積もらなければならない。ウスタイト均一領域内の還元過程では反応界面におけるウスタイトの組成変化を、金属鉄生成後は反応界面の鉄飽和ウスタイト中のCaO濃度変化をそれぞれ考慮して速度定数を決定した。次に、微少時間内の酸素除去量を式(2)により算出し、還元時間にわたって積算することにより還元曲線を求めた。

$C_0=1.0$ および $2.0 \text{ mass\%}$ 試料について、結果を実測値と比較してFig.10に実線で示す。 $C_0=1.0 \text{ mass\%}$ 試料において、 $P_{CO}=0.057 \text{ MPa}$ の混合ガスで還元した場合は解析範囲内を通して実測値とほぼ一致している。一方、 $P_{CO}=0.037 \text{ MPa}$ の混合ガスで還元した場合には、金属鉄生成後まもなくから約4000s還元にあたって実測値との差が大きくなってい

る。これは、この間に生成される金属鉄組織との関連が考えられる。ウスタイトのCO還元で生成される金属鉄の組織状態は還元ガスの還元ポテンシャルによって異なり、CaO固溶ウスタイト(約 $0.02 \text{ mass\%}$ )では $\alpha \geq 0.25$ のCO-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いた場合には未還元ウスタイト表面を覆う緻密な金属鉄が形成されると報告されている<sup>20)</sup>。本研究の還元条件と比較すると、CaO固溶量が大きく異なるものの還元ガスの $\alpha$ はほぼ同じである。したがって、CO分圧の低い $P_{CO}=0.037 \text{ MPa}$ の混合ガスで還元した場合には部分的に緻密な金属鉄が生成されることが考えられる。このために見かけ上還元速度が低下し、解析値との差が大きくなったものと考えられる。 $C_0=2.0 \text{ mass\%}$ 試料においては、固溶量がさらに多く $P_{CO}=0.08 \text{ MPa}$ の混合ガスを用いたこともあり実測値と計算値がほぼ一致する結果となっている。なお、この試料において点線で示した領域では $C_T > 3.5 \text{ mass\%}$ となっている。したがって、かなりの高濃度まで式(3)が適用できると考えられる。以上のことより、還元の進行に伴って起こるCaOの濃縮を含めた反応界面のウスタイトの組成変化を考慮して、式(2)により還元による質量変化をほぼ説明できることが明らかとなった。なお、低還元ポテンシャルの還元ガスを用いた場合には、生成金属鉄組織の還元速度への影響を考慮した検討が必要である。

## 4. 結言

CaO固溶ウスタイトをCO-CO<sub>2</sub>-Ar混合ガスにより還元し、金属鉄生成下の還元過程について反応界面におけるCaOの濃度変化を考慮して検討した。結果をまとめると次のようになる。

(1) 金属鉄生成下の還元過程では、還元されたウスタイトに固溶していたCaOの一部が移行して反応界面付近のウスタイト側に濃縮される。このため反応界面におけるCaO濃度が上昇し還元速度が増大する。

(2) 還元の後半では質量減少速度が一定になる領域が部分的に存在し、この領域から見積もった還元速度は式(2)により整理できる。見かけの化学反応速度定数 $kc$ は、約 $2 \text{ mass\%}$ までは反応界面のCaO濃度に伴って大きく増加するが、それ以上の濃度ではわずかに増加するのみである。

(3) 反応界面におけるCaO濃度の上昇および未還元ウスタイト中に形成される濃度分布は、凝固モデルに基づく解析によりほぼ説明できる。

終わりに、本研究の遂行において適切ご指導を頂いた東北大学名誉教授萬谷志郎工学博士、同大学院工学研究科日野光兀工学博士および長坂徹也工学博士、並びに本学卒研青柳華代さんに深甚の謝意を表します。

## 文 献

- 1) T.Inami and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 327.
- 2) S.E.Khalafalla and P.L.Weston, Jr.: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 1494.
- 3) H.Inoue, Y.Kiritani and Y.Takahashi: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall.*, **31** (1975), 118.
- 4) R.Piepenbrock, K.Koch and G.Tromel: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **47** (1976), 141.
- 5) H.Inoue, Y.Kiritani and Y.Takahashi: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall.*, **31** (1975), 127.
- 6) R.Takahashi, M.Ishii and Y.Takahashi: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall.*, **34** (1978), 95.
- 7) N.Sata and K.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S672.
- 8) M.Iwase and E.Ichise: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 720.
- 9) W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter and B.Chalmers: *Acta Metall.*, **1** (1953), 428.
- 10) T.Inami and K.Suzuki: to be submitted.
- 11) T.Inami and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 699.
- 12) E.Schürmann and P.Wurm: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **44** (1973), 637.
- 13) R.E.Johnson and A.Muan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965), 359.
- 14) T.Inami and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1037.
- 15) F.Nakiboglu, D.H.St.John and P.C.Hayes: *Metall. Trans. B*, **17B** (1986), 375.
- 16) 坂野匡弘: 数値計算法入門, オーム社, 東京, (1982), 197.
- 17) H.Yoshikoshi, M.Tokuda and M.Ohtani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **36** (1972), 1093.
- 18) Y.Iguchi, R.Kubokoya and J.Hirao: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 279.
- 19) Y.Iguchi, Y.Konishi and M.Inoue: *J. Jpn. Inst. Met.*, **50** (1986), 818.
- 20) S.Geva, M.Farren, D.H.St.John and P.C.Hayes: *Metall. Trans. B*, **21B** (1990), 743.