

## 論 文

UDC 669.014.76 : 541.127 : 541.183.26

## ガス-メタル間反応機構に関する研究\*

佐野正道\*\*・森 一 美\*\*

松島美継\*\*\*・鈴木 鼎\*\*\*\*

## Study of the Kinetics of Gas-Metal Reactions

Masamichi SANO, Kazumi MORI, Mitsugu MATSUSHIMA, and Kanae SUZUKI

## Synopsis:

The rates of reaction of oxygen with liquid silver have been studied by blowing Ar-O<sub>2</sub> mixtures onto the metal electrically heated both by resistance and by high frequency induction at 1 000°C.

Oxygen absorption into liquid silver is a first-order reaction, which is similar to nitrogen absorption into liquid iron, while oxygen desorption into the atmosphere of pure argon is virtually a second-order reaction, which is similar to nitrogen desorption into the same atmosphere.

On the other hand, the rates of absorption and desorption near equilibrium oxygen concentrations are found to be equal. But the apparent first- and second-order reaction rate constants are both dependent on the oxygen partial pressure in the gas phase.

These phenomena are explained by mixed-control model of first- and second-order reactions. The first- and second-order reaction rate constants are 0.022 cm/sec and 0.055 cm/%·sec. It is presumed that the former corresponds to mass transfer in the metal and the latter to surface reaction.

The mixed-control model is applied to the reaction of nitrogen desorption from liquid iron. It is shown that with decrease of the nitrogen partial pressure and nitrogen concentration in the metal the kinetics changes gradually from a first-order to second-order reaction.

(Received Apr. 6, 1971)

## 1. 緒 言

溶融金属のガス吸収および脱ガス反応に関しては、従来、溶鉄を中心として多くの研究が行なわれているが、吸着、脱着を含めた表面反応と移動現象が複雑にからみ合い、加えて界面活性元素あるいは微量不純物の影響などもあり、反応速度および機構について種々の問題点を残しているように思われる。

たとえば、溶鉄-窒素系について、窒素吸収反応は1次反応であるのに対し<sup>1)~5)</sup>、純アルゴン吹付けによる脱窒反応は2次反応であり<sup>6)~9)</sup>、正逆方向で反応機構が異なるいわゆる反応の非対称性が明らかにされた\*。一方、ある実験条件では窒素吸収反応と脱窒反応が同じ速度定数で説明される実験結果も得られている<sup>4)</sup>。最近、溶鉄-酸化炭素系についてもガス吸収と脱ガス反応が非対称

であることが報告されている<sup>10)</sup>。このようなガス吸収と脱ガス反応の非対称性についての理論的説明はまだなされていない。

また、酸素、イオウなどの界面活性元素が存在する場合、反応速度がいちじるしく減少することが溶鉄-窒素系についての多くの研究により明らかにされ<sup>2)~7)11)12)</sup>、その機構について毒作用説、界面抵抗説などが提案されているが、詳細な点についてはまだ必ずしも明確でないように考えられる。

一般にガス-メタル間反応の速度論的研究においては、物質移動速度を理論的に求めることができるような単純な流体力学的条件で行なうことが望ましい。そのような実験条件で行なえば、簡単に表面反応過程と物質移動過程を分離することができる。しかし、高温のガス-メタ

\* 昭和45年4月本会講演大会にて発表  
昭和46年4月6日受付

\*\* 名古屋大学工学部 工博

\*\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所

\*\*\*\* 名古屋大学工学部

\* メタル側の物質移動過程およびガス-メタル界面における溶質原子の吸着、脱着過程はともに1次反応の速度で表わされる。しかし、この2つの過程を分離しておのおのの速度定数を得ることはきわめて困難であり、ここでは物質移動も含めて1次反応の速度式にしたがう過程を1次反応と称することにする。

ル間反応については、実験装置が限定され、両者の過程を分離できるような実験条件をつくりだすことはきわめて困難である。したがって、実験結果より律速段階を推定して得られた速度定数が真の表面反応速度定数あるいは物質移動係数を表わしているかどうかについては種々の問題を残している。

以上のガス-メタル間反応の問題点を解明するため、本研究では比較的实验が容易である 溶融銀-酸素系をとりあげ、ガス吹付け法によつて酸素吸収および脱酸反応の実験を行ない、その結果を1次反応(物質移動)と2次反応(表面反応)の混合律速モデルにより解析した。さらにガス-メタル間反応におけるガス吸収と脱ガス反応の非対称性について統一的説明を与えた。

## 2. 従来の研究におけるガス吸収と脱ガス反応の非対称性

従来の研究の実験方法を大別すると、1) Sieverts 装置を用い、気相の圧力変化あるいは体積変化より反応速度を測定する方法、および2) 反応ガスを溶融金属表面に吹付けて反応させ、浴内の濃度変化を調べることにより反応速度を求める方法がある。

Sieverts 法を用いたものとして、溶鉄-窒素系のほかに溶鉄-水素系<sup>13)</sup>、溶融銀-酸素系<sup>14)15)</sup>などについての研究があるが、それによるとガス吸収、脱ガス反応とも1次反応であり、その速度定数はひとしいこと、また浴内の攪拌強さにより速度定数が影響されることがみだされている。これから反応は物質移動律速という結論が出されているが、これは一応は妥当な結論のようにみえる。

これに対してガス吹付け法で得られている結論は異なっている。すなわち、緒言でも述べたように溶鉄-窒素系について、ガス吸収と脱ガス反応の機構の相違すなわち非対称性が明らかにされている。これはガス-メタル間反応において表面反応が律速段階として関与していることを示しているものである。もし、ガス吸収と脱ガスがともに反応であつて、しかもその反応の機構が完全に非対称であれば、それは化学反応がもつ微視的可逆性に矛盾することになる。

以上のように2つの実験方法で得られた結論の外見上の相違につき以下検討する。

Sieverts 法による実験は、とくに脱ガスの場合に気泡発生のおそれもあつて、一般に浴内濃度変化の小さいところで行なつている。いま反応をかりに2次反応律速であるとすればその速度は、

$$n = \frac{dC}{dt} = k_2 \frac{A}{V} (C_e^2 - C^2)$$

$$= k_2 \frac{A}{V} (C_e + C)(C_e - C) = k_1' \frac{A}{V} (C_e - C) \dots (1)$$

$n$ : 反応速度 (%/sec)

$C$ : 液本体濃度 (wt %)

$C_e$ : 気相との平衡濃度 (wt %)

$t$ : 時間 (sec)

$k_2$ : 2次反応速度定数 (cm/%·sec)

$k_1'$ : 見かけ1次反応速度定数 (cm/sec)

$A$ : ガス-メタル界面積 (cm<sup>2</sup>)

$V$ : メタル体積 (cm<sup>3</sup>)

のように表わされ、浴内濃度変化が小さい場合には(1)式において  $C$  の変化は  $C_e$  にくらべて小さく ( $C_e + C$ ) はほぼ定数となるため、 $k_1'$  もほぼ定数とみなすことができる。したがって、2次反応律速であつても実験結果は1次反応速度式によつても実験誤差内で整理されてしまう。同様にして1次反応律速でも2次反応の速度式により整理できる。したがって、濃度変化の狭い範囲で行なつた実験結果を1次反応、2次反応の速度式で整理し、その直線性より反応次数を決定することには問題がある。

以上の理由により、Sieverts 法による実験で反応次数を正しく決定するためには被吸収ガスの分圧を広範囲にとつて得られた1次あるいは2次反応速度定数が分圧に依存しないことを確かめる必要がある。たとえば PEHLKE ら<sup>16)</sup> は溶鉄への初期窒素吸収速度が窒素分圧の平方根  $\sqrt{P_{N_2}}$  に比例し、また窒素吸収と脱窒反応が同じ速度定数を持つことから1次反応律速という結論を導き出している。しかし、PEHLKE らの結果を仔細にみると  $\sqrt{P_{N_2}}$  が小さくなると、初期吸収速度は比例関係から下の方にずれる傾向のあることがわかる。類似の傾向が他の多くの研究結果でも得られているが<sup>17)18)19)</sup>、これについては従来まったく検討されていなかった。これらの実験結果より、 $P_{N_2}$  が高いところでは1次反応で物質移動律速に近いが、 $P_{N_2}$  が低くなるにつれて、後の解析で示すように2次反応の影響が現われ、見かけ1次反応速度定数が小さくなることが推定される。

純アルゴンを吹付けた場合の脱窒が2次反応であるのは、 $P_{N_2}$  は0で一番低く、2次反応の影響が強く現われるからである。

## 3. 混合律速モデル

以上の考察は、気相中窒素分圧  $P_{N_2}$  を変化させた場合の溶鉄-窒素間反応が1次反応と2次反応の混合律速として説明できる可能性を示している。ここで、混合律速をガス-メタル間反応の一般的問題としてとりあげ解

析してみる。

いま総括反応速度を  $n(\%/sec)$  とすれば、それは、定常状態で界面における蓄積がなければ、1次反応速度および2次反応速度に等しくつぎのように書ける。

$$n = \frac{dC}{dt} = k_2 \frac{A}{V} (C_e^2 - C_i^2) = k_1 \frac{A}{V} (C_i - C) \quad \dots (2)$$

$k_1$ : 1次反応速度定数 (cm/sec)

$C_i$ : ガス-メタル界面濃度 (wt %)

混合律速の場合、(2)式から  $C_i$  は次式で表わされる。

$$C_i = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4(C_e^2 + \beta C)}}{2} \quad \dots (3)$$

$\beta$ :  $k_1/k_2$  (%)

(2)式をつぎのように書きなおす。

$$n = k_2 \frac{A}{V} (C_e + C_i) (C_e - C_i) \quad \dots (4)$$

したがって、

$$C_i = \left\{ \frac{C_e}{\beta} (C_e + C_i) + C \right\} / \left\{ \frac{C_e + C_i}{\beta} + 1 \right\} \quad \dots (5)$$

(5)式を(2)式に代入して次式を得る。

$$n = k_1' \frac{A}{V} (C_e - C) \quad \dots (6)$$

$$k_1' = k_2 \left\{ \frac{1}{\beta} + \frac{1}{C_e + C_i} \right\} \quad \dots (7)$$

ここで、 $k_1'$  を見かけ1次反応速度定数 (cm/sec) と名づける。

平衡近傍におけるガス-メタル間反応の場合、 $C_e + C_i = 2C_e$  であるため、(7)式はつぎのように書ける。

$$k_1' = k_2 \left\{ \frac{1}{\beta} + \frac{1}{2C_e} \right\} \quad \dots (8)$$

また、平衡近傍の場合については(2)から次式が得られる。

$$n = k_2' \frac{A}{V} (C_e^2 - C^2) \quad \dots (9)$$

$$k_2' = \frac{k_1}{\beta + 2C_e} \quad \dots (10)$$

ここで、 $k_2'$  は見かけ2次反応速度定数 (cm/%·sec) である。

(6)~(10)式によれば、平衡近傍においてはガス吸収あるいは脱ガスは見かけ上1次反応の速度式でも2次反応の速度式でも整理できることになる。また、ガス吸収反応速度定数と脱ガス反応速度定数はほとんど同じ値をとることが知られる。しかし、注意すべきことは見かけ上1次あるいは2次反応として整理できても、 $k_1', k_2'$  は気相との平衡濃度  $C_e$  の関数であるため、気相中の分圧に依存する。しかも、 $C_e$  したがって分圧が低くなるに

つれて  $k_1'$  は小さくなる性質をもつのに対し、 $k_2'$  は大きくなる性質をもつ。以上の考察より、溶鉄-窒素間反応が混合律速であるとすれば、見かけ1次反応速度定数が窒素分圧が低くなるにつれて小さくなるという実験結果を説明することができる。

純ガスを用いたガス吸収反応が1次反応の速度式に、また純不活性ガスを用いた脱ガス反応が2次反応の速度式に従いやすい理由はつぎのように考えられる。

(6)式において  $1/\beta \gg 1/(C_e + C_i)$  の場合、

$$n = k_1 \frac{A}{V} (C_e - C) \quad \dots (11)$$

となり、1次反応律速になる。一方、 $1/\beta \ll 1/(C_e + C_i)$  の場合、(5)式より  $C_i = C$  で(6)式は

$$n = k_2 \frac{A}{V} (C_e^2 - C^2) \quad \dots (12)$$

となり、2次反応律速になる。すなわち、 $\beta$  は一定であるので、 $1/(C_e + C_i)$  の大きさによつて1次反応律速に近くなつたり、2次反応律速に近くなつたりする。被吸収ガスの分圧が高いガス吸収反応の場合、 $1/(C_e + C_i)$  は一番小さく、したがって1次反応律速に近い。これに対して、分圧が低くなるほど  $1/(C_e + C_i)$  は大きく、2次反応律速に近くなることがわかる。後者の極端な場合が純不活性ガスによる脱ガス反応であり、この場合  $C_e = 0$  のため十分浴内濃度を低くすると  $1/C_i \rightarrow \infty$  で、必ず2次反応律速になり、速度は(12)式で表わされることがわかる。溶鉄のアルゴン脱窒が2次反応になることはこれによつて説明される。

以上のようにして混合律速モデルによる考察から、ガス吸収と脱ガス反応の見かけ上の非対称性を説明することができた。つぎにガス吸収、脱ガスを含めたガス-メタル間反応の速度を定量的に解析することを考える。濃度  $C$  と時間  $t$  の関係を求めるため、(3)式を(2)式に代入して積分する。ここでは、式を簡略化して表わすため、 $C-t$  関係式の代わりに界面濃度  $C_i$  と  $t$  の関係として表わした。それが(13)、(14)式である。

$C_e = 0$  の場合、

$$\frac{2}{\beta} \ln \frac{C_{i0}}{C_i} + \frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_{i0}} = k_2 \frac{A}{V} t \quad \dots (13)$$

$C_e \neq 0$  の場合、

$$\frac{1}{\beta} \ln \frac{C_e^2 - C_{i0}^2}{C_e^2 - C_i^2} + \frac{1}{2C_e} \ln \frac{C_e + C_i}{C_e - C_i} - \frac{C_e - C_{i0}}{C_e + C_{i0}} = k_2 \frac{A}{V} t \quad \dots (14)$$

ここで、 $C_{i0}$  は  $t=0$  における液本体濃度  $C_0$  に対応する初期界面濃度で(3)式より求める。

1次反応速度定数  $k_1$  と2次反応速度定数  $k_2$  の比  $\beta$  がわかれば、液本体濃度  $C$  に対応する  $C_i$  を(3)式より求め、(13)、(14)式に代入して左辺と  $(A/V)t$  の関係をプロットし、その直線の勾配より  $k_2$  を求めることができる。 $\beta$  の求め方は、 $\beta$  を種々仮定して実験結果を(13)、(14)式に従ってプロットし、直線性が最もよくかつ平衡濃度(または分圧)にその勾配が依存しない値を選ぶか、あるいは詳細は考察のところで述べるが、平衡近傍におけるガス吸収あるいは脱ガス反応の見かけ1次、2次反応速度定数  $k_1'$ 、 $k_2'$  の分圧に対する依存性から決める、2通りの方法がある。

### 4. 実験

#### 4.1 実験装置

実験装置を Fig. 1 に示す。加熱には 15 kW, 20 kC の高周波誘導炉を用いた。反応管は不透明石英管およびアルミナ管の二重構造とした。使用したるつぼは内径 40mm, 高さ 100 mm のシンタームライト製である。吹付けガスの導入管には内径 10 mm の不透明石英管を用い、吹付け高さは 10 mm とした。1 Nl/min の反応ガスを吹付けるためガスは精製装置を経た後、約 700°C まで加熱した。浴温度は Pt-Pt-Rh 熱電対により、保護管を浴内に入れて測定した。ガス流量は毛细管流量計により測定した。浴中酸素濃度は  $ZrO_2 \cdot CaO$  固体電解質を用いた起電力法により、内部抵抗 1.8 M $\Omega$  の自動記録計を用いて測定した。

なお、高周波誘導加熱のみでは、温度を変化させるためには高周波発振機の出力を変えなければならず、そのため、浴内の流動状態が変わる。したがって、物質移動過程が律速段階の1つである場合には活性化エネルギー

を求める際に出力の変化の影響が入る可能性がある。そこで、本実験ではアルミナ管の外側に高周波によつて誘導加熱されないように巻いたカンタル線による抵抗加熱も同時に行ない、高周波発振機の出力を変えずに温度を制御できるようにした。

#### 4.2 実験条件および方法

溶解する銀重量は 210 g 一定とした。吹付ける反応ガス(アルゴン-酸素混合ガス)の酸素分圧は 0~1 atm, 温度は 1000~1180°C の範囲にとつた。ガス流量は 1 Nl/min とした。なお、流量が 850 Ncc/min 以上では、流量により反応速度は変化せず、ガス側の物質移動抵抗は無視できることを確かめた。

実験ではまず酸素吸収反応の場合は純アルゴン脱酸により、また脱酸反応の場合は純酸素吸収により浴内酸素濃度を調整し、その後所定の酸素分圧を有する反応ガスを銀浴表面上に吹付けて速度実験を開始した。浴内酸素濃度の変化  $\Delta[O]$  はガス-メタル間の平衡近傍における実験の場合は約 0.02%, 浴内酸素の初濃度が平衡から離れている場合の酸素吸収あるいは脱酸反応では 0.05~0.26% の範囲であつた。なお、平衡近傍の実験の場合の浴内濃度は自動記録計の感度を上げて測定した。

### 5. 実験結果

#### 5.1 酸素濃度の時間的变化

酸素吸収および脱酸反応について浴内酸素濃度の時間的变化の代表例を種々の酸素分圧  $P_{O_2}$  に対して Fig. 2-7 に図示した。実験温度は 1000°C で、加熱は高周波誘導加熱に加えて抵抗加熱も同時に行なつた。

Fig. 2 は純酸素 ( $P_{O_2}=1$  atm) 吹付けによる酸素吸収曲線である。Fig. 3 は  $P_{O_2}=0.631$  atm のアルゴン-酸素混合ガスを吹付けた場合の酸素吸収曲線である。ここでは、平衡から離れた初濃度からの酸素吸収と平衡近傍

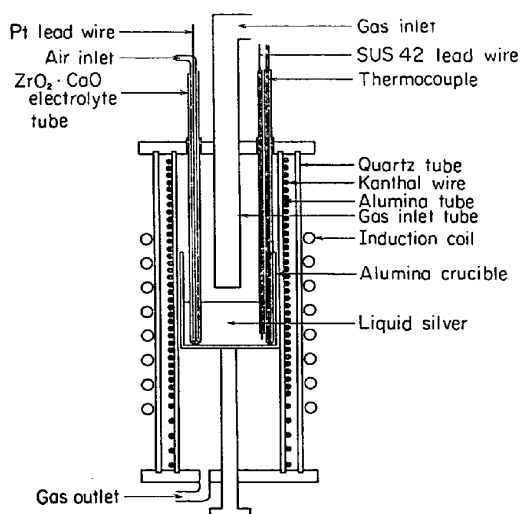


Fig. 1 Experimental apparatus.

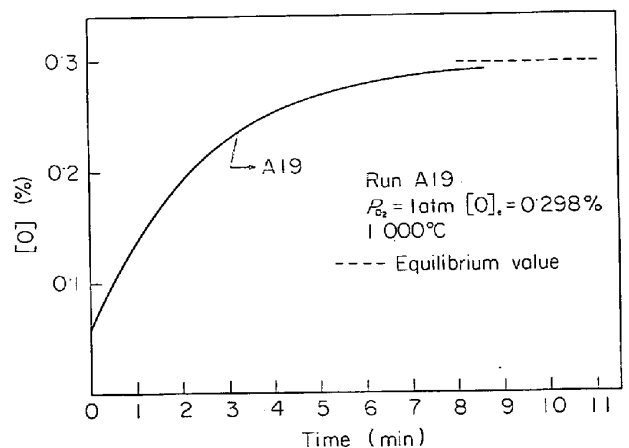


Fig. 2 Change of [O] with time (Absorption-1).

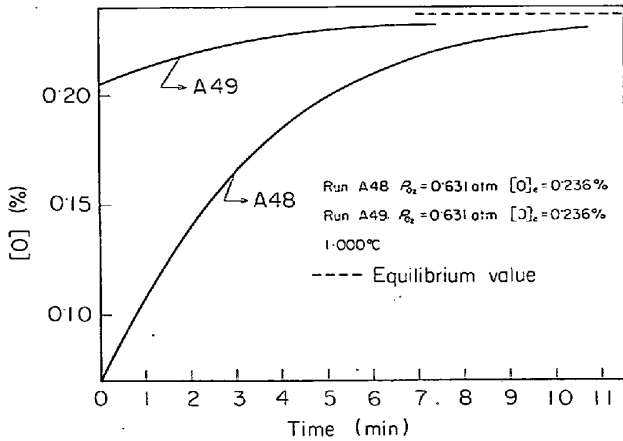


Fig. 3 Change of [O] with time (Absorption-2).

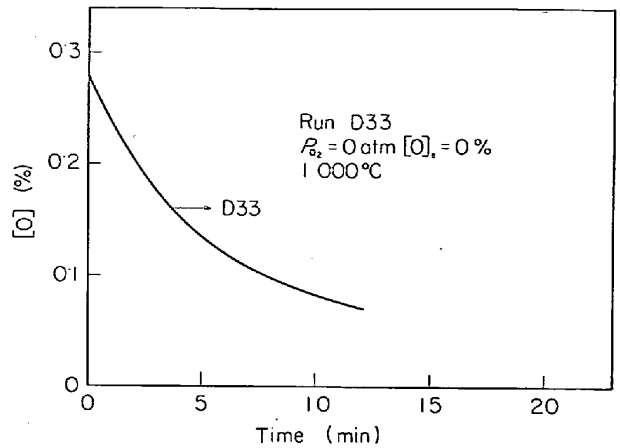


Fig. 6 Change of [O] with time (Desorption-2).

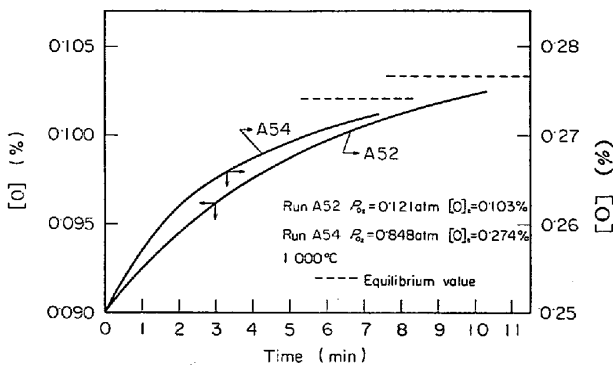


Fig. 4 Change of [O] with time (Absorption-3).

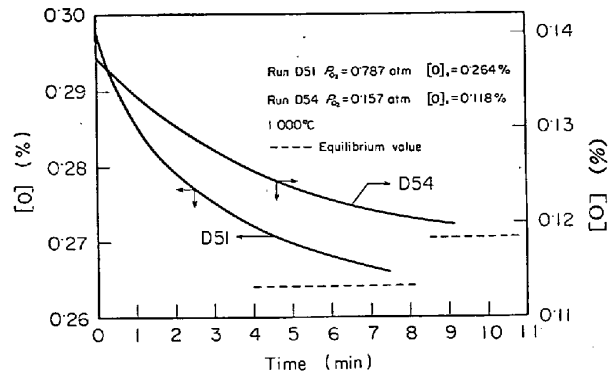


Fig. 7 Change of [O] with time (Desorption-3).

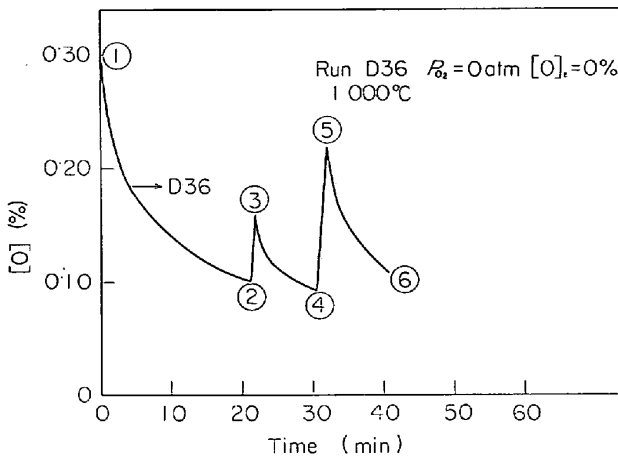


Fig. 5 Change of [O] with time (Desorption-1).

の酸素吸収を比較した。Fig. 4 は  $P_{O_2} = 0.848, 0.121 \text{ atm}$  における平衡近傍の酸素吸収曲線である。

Fig. 5 は純アルゴン吹付けによる脱酸曲線である。この場合酸素吸収反応にみられない特異な現象がみられた。すなわち、脱酸の途中で反応速度が極端に遅くなり、そのとき浴表面上を観察すると、表面の運動は減衰または停止していた(①-②の過程)。つぎに純酸素を吹付けて浴内酸素濃度を少し増加させるとまた表面が自由

に運動し始めた(②-③, ④-⑤の過程)。つぎにまた脱酸を始めると最初は脱酸速度ははやいが、途中で遅くなり、表面運動が減衰または停止した(③-④, ⑤-⑥の過程)。Fig. 6 はさらに細かに脱酸、吸収過程を繰返し、表面観察で運動の減衰が起こっていないと考えられる状態における脱酸曲線を時間軸に関して平行移動し、吸収過程を除いてプロットしたものである。Fig. 7 に  $P_{O_2} = 0.787, 0.157 \text{ atm}$  の平衡近傍における脱酸曲線を示したが、この場合は表面が静止する現象はみられなかった。

5.2 見かけ反応速度定数の算出

ここで、酸素吸収、脱酸反応が1次または2次反応であると仮定して次式で定義される見かけ1次、2次反応速度定数  $k_1', k_2'$  を求める。

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1' \frac{A}{V} ([O]_e - [O]) \dots\dots\dots (15)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2' \frac{A}{V} ([O]_e^2 - [O]^2) \dots\dots\dots (16)$$

(15), (16) 式を積分すると次式が得られる。

$$\ln \frac{[O]_e - [O]_0}{[O]_e - [O]} = k_1' \frac{A}{V} t \dots\dots\dots (17)$$

$$\frac{1}{2[O]_e} \ln \frac{[O]_e - [O]}{[O]_e - [O]_0} \cdot \frac{[O]_e + [O]}{[O]_e + [O]_0} = k_2' \frac{A}{V} t \quad ([O]_e \neq 0) \quad \dots\dots\dots (18)$$

または

$$\frac{1}{[O]} - \frac{1}{[O]_0} = k_2' \frac{A}{V} t \quad ([O]_e = 0) \quad \dots\dots\dots (19)$$

ここで、 $[O]_0$  は  $t=0$  における酸素濃度を示す。

5.2.1 酸素吸収反応

Fig. 8 に示すように酸素分圧  $P_{O_2}=1 \text{ atm}$  における平衡から離れた初濃度からの酸素吸収反応では、1次反応のプロットでも初期で勾配が多少ゆるやかになっているが\*、2次反応より1次反応の方が直線性がよいことが

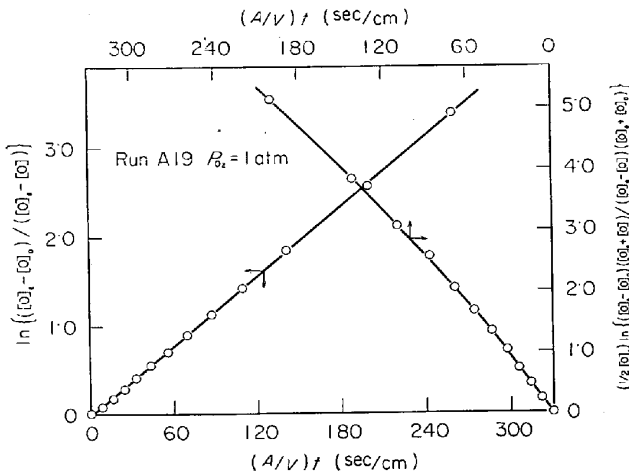


Fig. 8 First- and second-order plots of absorption-1.

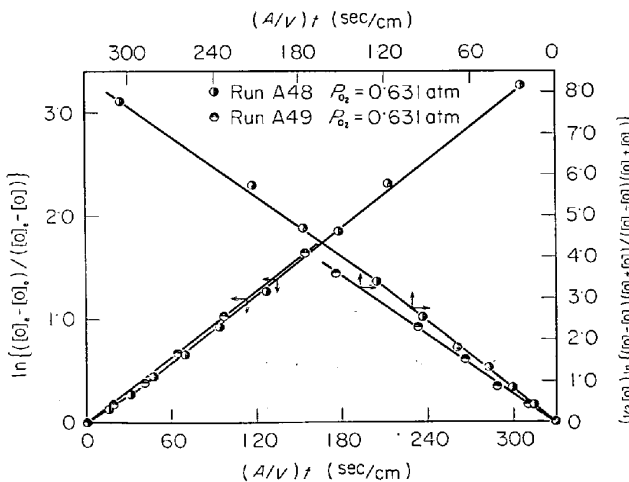


Fig. 9 First- and second-order plots of absorption-2.

\* 初期で勾配がゆるやかになっているのはアルゴン脱酸後、酸素吸収初期にはアルゴンが多少残留しているためとも考えられるが、平衡近傍の場合には同じアルゴン脱酸後でも酸素吸収初期にこのような現象はみられなかった。したがって、この現象はアルゴンが残留していたためではなく、低濃度のため表面反応抵抗が比較的大きいためと考えられる。

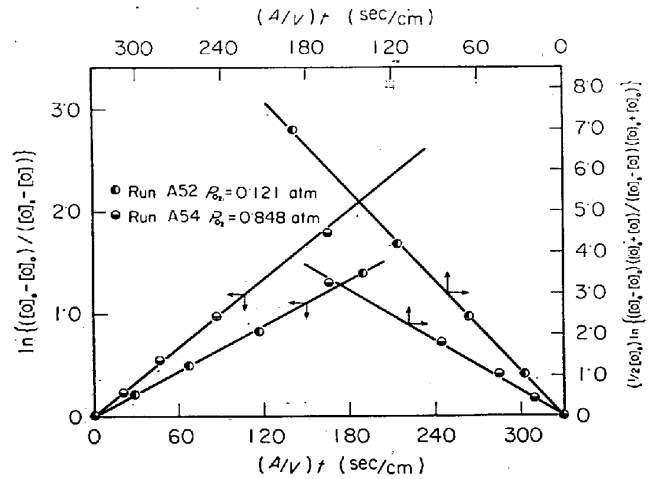


Fig. 10 First- and second-order plots of absorption-3.

わかる。Fig. 9 は  $P_{O_2}=0.631 \text{ atm}$  において平衡近傍の実験データと濃度変化の範囲の広い実験データを比較したものであるが、1次反応のプロットでは両者の勾配はほぼ一致しているのに対し、2次反応のプロットでは後者は直線性が悪くなっている。Fig. 10 は  $P_{O_2}$  を変化した場合の平衡近傍における実験データのプロットであるが、直線性は1次、2次反応ともよい。しかし、直線の勾配すなわち見かけ反応速度定数が  $P_{O_2}$  に依存するという点に注意する必要がある。Fig. 15, 16' に示すようにこのような  $P_{O_2}$  に対する  $k_1'$ 、 $k_2'$  の依存性は実験データのばらつきでは説明できない。 $P_{O_2}$  が高い方が1次反応のプロットでは勾配が大きいのに対し、2次反応のプロットでは逆に勾配が小さくなっている。このことは(8)、(10)式に示した混合律速モデルで予想される  $k_1'$ 、 $k_2'$  の平衡濃度に対する依存性に一致している。

5.2.2 脱酸反応

Fig. 11 には表面運動が減衰する前の純アルゴン吹付

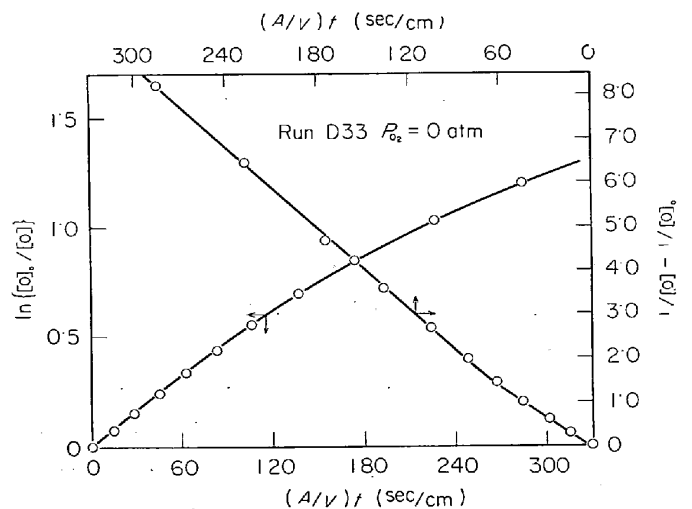


Fig. 11 First- and second-order plots of desorption-2.

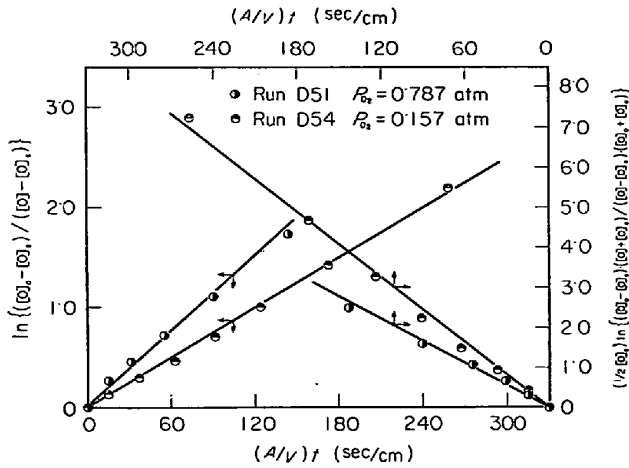


Fig. 12 First- and second-order plots of desorption-3.

けによる脱酸反応の結果をプロットしたが、初期で勾配がゆるやかである以外は2次反応の方が1次反応より直線性がよいことがわかる。一方、純酸素吹付けによる酸素吸収反応では1次反応の方が直線性がよいことから、熔融銀-酸素間反応の場合もガス吸収と脱ガスが非対称であることがわかる。Fig. 12には $P_{O_2}$ を変化させた場合の平衡近傍における脱酸反応のデータをプロットしたが、1次反応と2次反応で直線性は変わらない。しかし、酸素吸収反応と同様見かけ1次、2次反応速度定数とも $P_{O_2}$ に依存しており、熔融銀-酸素間反応が1次反応あるいは2次反応という簡単な反応ではないことを示唆し

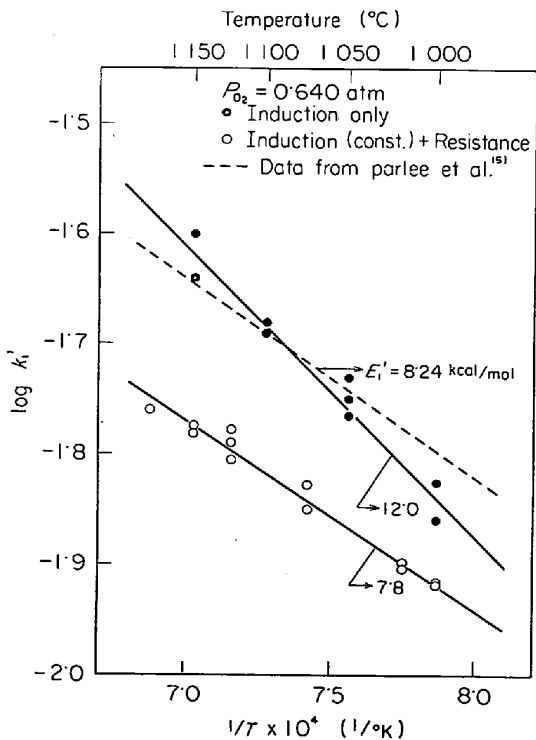


Fig. 13 Apparent activation energy  $E_1'$  of  $k_1'$  (Absorption and desorption near equilibrium).

ている。

### 5.3 見かけ活性化エネルギー

酸素分圧を0.640 atm一定とし、温度範囲を1000~1180°Cにとり、見かけ1次、2次反応速度定数 $k_1'$ 、 $k_2'$ の見かけ活性化エネルギー $E_1'$ 、 $E_2'$ を求めた。実験は浴温度を、①高周波出力を一定とし抵抗加熱のみで調節した場合および②高周波のみによつて加熱調節した場合について行なつた。実験結果をFig. 13, 14に示した。明らかに①の方が②より見かけ活性化エネルギーは小さい。①の場合高周波出力が一定であるため、温度による浴内攪拌の変化はほとんどなく、ほぼ一定の流動状態をたもつのにに対し、②では温度を上げるために高周波出力を大きくしなければならず、それにより浴の攪拌が強くなる。見かけ活性化エネルギーのみならず $k_1'$ 、 $k_2'$ も①より②の方が大きくなっていることは攪拌状態によつて大きく影響される物質移動過程が律速段階の一つとして関与していることを示している。

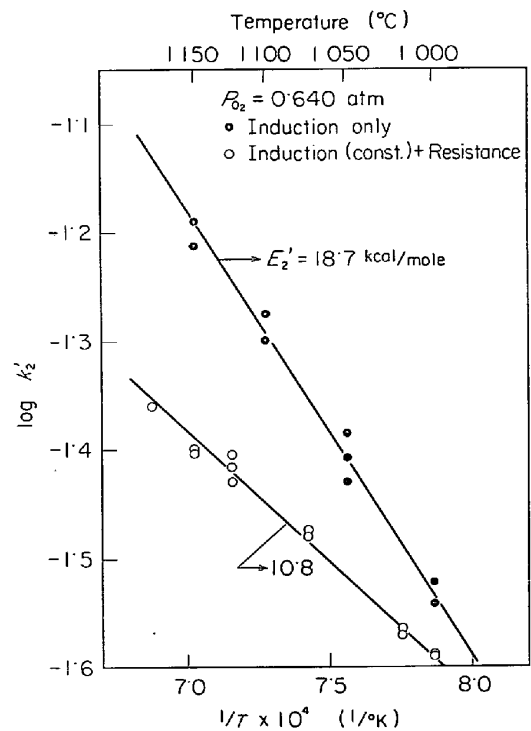


Fig. 14 Apparent activation energy  $E_2'$  of  $k_2'$  (Absorption and desorption near equilibrium).

## 6. 考 察

### 6.1 見かけ1次、2次反応速度定数の酸素分圧への依存性

Fig. 15に、ガス-メタル間の平衡近傍における酸素吸収と脱酸、および初濃度が平衡から離れている場合の酸素吸収の実験で得られた見かけ1次反応速度定数 $k_1'$ を

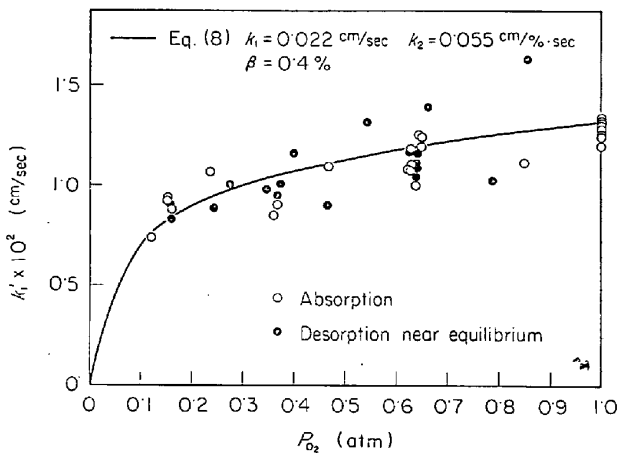


Fig. 15 Dependence of  $k_1'$  on  $P_{O_2}$ .

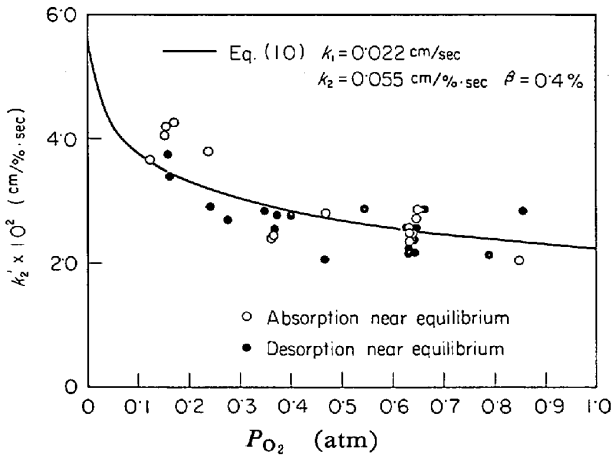


Fig. 16 Dependence of  $k_2'$  on  $P_{O_2}$ .

まとめて酸素分圧  $P_{O_2}$  に対してプロットした。実験データのばらつきはあるが、酸素吸収反応の  $k_1'$  と脱酸反応の  $k_1'$  はほぼ一致している。しかし、 $k_1'$  はわずかではあるが  $P_{O_2}$  に依存し、 $P_{O_2}$  が減少するに従って漸減している。

Fig. 16 には平衡近傍の実験で得られた見かけ 2 次反応速度定数  $k_2'$  をプロットした。この場合にも  $k_2'$  は酸素吸収反応と脱酸反応でほぼ同じ値になっており、また  $P_{O_2}$  に依存していることがわかる。しかし、この場合は  $k_1'$  とは逆に  $P_{O_2}$  が減少するに従って  $k_2'$  は漸増している。

Fig. 15, 16 は酸素吸収反応と脱酸反応が同じ速度定数で説明でき、反応機構が変わらないことを示している。この結果は Sieverts 法によつて得られた溶鉄-窒素、水素、溶融銀-酸素間反応においてガス吸収と脱ガス反応の見かけ 1 次反応速度定数が一致するという結果に対応しており、興味深い。

PARLEE らは Sieverts 法を用いて高周波攪拌銀浴の酸素吸収、脱酸反応の実験を行なっているが、 $k_1'$  とし

て  $0.0158 \text{ cm/sec}$  ( $P_{O_2} = 0.47 \sim 1 \text{ atm}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) を得ている<sup>15)</sup>。これに対して本実験では  $k_1' = 0.0111 \sim 0.0132 \text{ cm/sec}$  ( $P_{O_2} = 0.47 \sim 1 \text{ atm}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) で、多少 PARLEE らの値より小さい。これは本実験の場合抵抗加熱も同時に行なつており、高周波出力も小さく浴内攪拌が弱くなっているためと考えられる。なぜなら、本反応系は物質移動過程が律速段階の 1 つになつていたので、浴内攪拌が弱くなると物質移動係数  $k_1$  が小さくなり、したがつて(8)式により  $k_1'$  が小さくなる。

6.2 混合律速モデルによる実験結果の説明

ガス-メタル間の平衡近傍における酸素吸収および脱酸反応を 1 次反応あるいは 2 次反応のいずれかで整理しても速度定数は酸素分圧  $P_{O_2}$  に依存することから、本実験の溶融銀-酸素間反応は 1 次反応と 2 次反応の混合律速となつていていることが考えられる。以下混合律速モデルによる説明を試みる。

1 次、2 次反応速度定数  $k_1, k_2$  は 2 通りの方法によつて求められることは 3 において述べたが、ここでは平衡近傍における実験より得られた  $k_1'$  の  $P_{O_2}$  に対する依存性より求めてみる。Fig. 15 に示した実線は、実測値をもつともよく表わすように試行錯誤法で決定した  $k_1 = 0.022 \text{ cm/sec}$ ,  $k_2 = 0.055 \text{ cm}/\% \cdot \text{sec}$ , ( $\beta = 0.4\%$ ) を用いて(8)式より計算したものである。また同じ  $k_1, k_2, (\beta)$  を用いて(10)式から計算した  $k_2'$  を Fig. 16 に実線で示した。実験データのばらつきはあるが、Fig. 15, 16 における実線はほぼ実験データを代表しており、上記の  $P_{O_2}$  に依存しない一定な  $k_1, k_2, (\beta)$  により平衡近傍における実験結果を説明できる。

つぎに  $\beta = 0.4\%$  のみを用いて実験結果を(13), (14)式に従つてプロットし、その勾配より直接  $k_2$  を求めてみる。Fig. 17 には  $P_{O_2} = 1, 0.631, 0.121 \text{ atm}$  の酸素吸収反応の実験結果をプロットした。その勾配より得ら

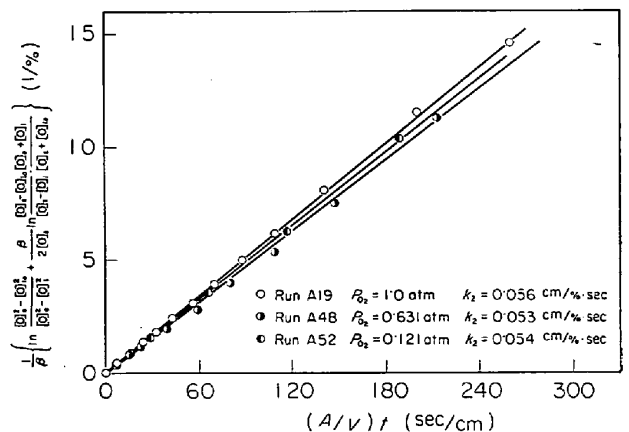


Fig. 17 Mixed-control plots of absorption.



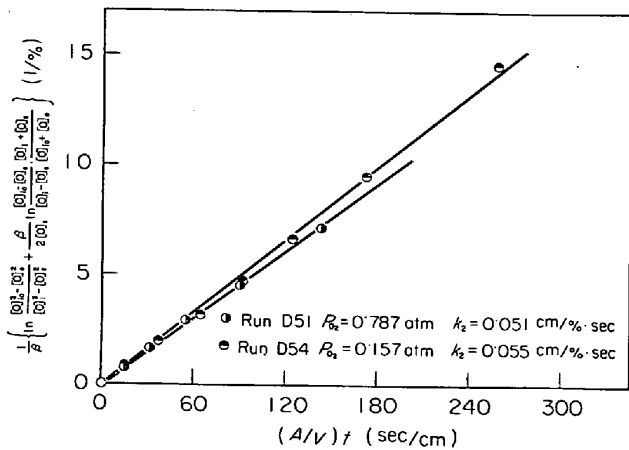


Fig. 18 Mixed-control plots of desorption.

れる  $k_2$  は  $P_{O_2}$  に依存しなくなっている。平衡から離れた初濃度からの酸素吸収反応の場合、Fig. 8, 9 (Run A 48) の1次反応のプロットでは初期で勾配が多少ゆるやかになつてはいるが、混合律速モデルによりプロットすると Fig. 17 に示すように直線性が改善される。Fig. 18 には  $P_{O_2} = 0.157, 0.787 \text{ atm}$  における脱酸反応をプロットした。その勾配より得られる  $k_2$  は  $P_{O_2}$  にほぼ依存しなくなつてはいる。

平衡近傍における酸素吸収、脱酸反応および平衡から離れた初濃度からの酸素吸収、脱酸反応 (表面運動が減衰する前に限定) を  $\beta = 0.4\%$  として (13), (14) 式に従つてプロットし、その勾配より得られた  $k_2$  をまとめて Fig. 19 に示した。  $P_{O_2} = 0$  における値を除けば  $k_2$  は  $P_{O_2}$  に依存せず、その平均値はほぼ  $0.055 \text{ cm}/\% \cdot \text{sec}$  であり、  $k_1', k_2'$  の  $P_{O_2}$  に対する依存性から求めた  $k_2$  の値に等しい。  $P_{O_2} = 0$  すなわち純アルゴン吹付けによる脱酸反応の場合、表面運動が減衰していないと観察された脱酸初期について (13) 式により整理したが、得られた  $k_2$  は  $0.03 \sim 0.05 \text{ cm}/\% \cdot \text{sec}$  と大きくばらつき、しかもア

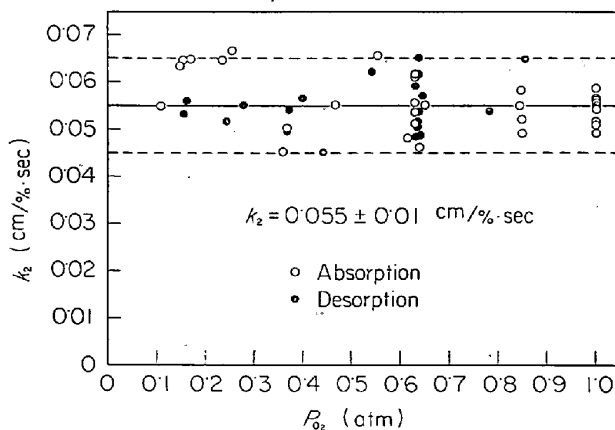


Fig. 19 Second-order reaction rate constant.

ルゴン-酸素混合ガス吹付けによる脱酸反応で得られた値よりも低い。これは界面現象に由来すると考えられるが、その検討は別報にゆずる。

### 6.3 溶融銀-酸素間反応の機構

前節において1次反応と2次反応の混合律速として実験結果の整理を行なつたが、ここではそれらの1次、2次反応を具体的な反応機構と結びつけて検討する。

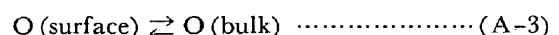
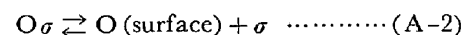
ガス-メタル間反応の機構はきわめて複雑で、

- 1) 反応物質の流体中より表面への拡散
- 2) 反応物質の表面上への吸着
- 3) 表面における反応
- 4) 生成物質の脱着
- 5) 生成物質の流体中への拡散

の5つの過程よりなる。これらの5つの過程をすべて包含するような複雑な反応の場合、合理的機構にもとづく反応速度式を導き、その速度定数を実験的に決定することは困難である。したがつて、実験条件を設定するとき、できるだけ多くの過程が省略できるような条件を選ぶ必要がある。本実験はガス側の物質移動抵抗が無視できる条件で行なつたので、酸素吸収反応の場合は1)の過程、脱酸反応の場合は5)の過程を省略することができる。その他の過程については実験装置が限定されているため、それらの抵抗が無視できるような実験条件をあらかじめ設定することができなかつた。したがつて、ここではメタル表面上における吸着、反応、脱着およびメタル中の拡散を対象に考察する。

メタル表面上への吸着現象は固定吸着と可動吸着\* に大別されるが、EYRING<sup>19)</sup> によると固定吸着では活性点は反応物質として作用するのに対し、可動吸着では活性点は反応物質として作用しないとしている。一方、SCHOLTENら<sup>20)</sup>は可動吸着の場合でも活性点を反応物質として考慮しなければならないとしている。活性点を反応物質としてみなすか、みなさないかによつて反応速度式は非常に異なつてくるが、現時点ではいずれが妥当であるかはわからないので、つぎの(A), (B)の2つの反応機構について検討してみる。

(A) の反応機構は、

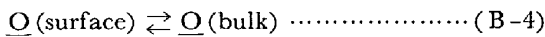
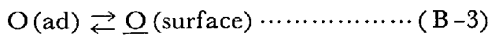
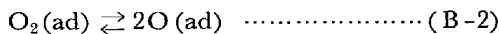
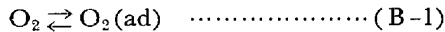


で表わされ、これは触媒反応の解析でよくみられる解離吸着機構である。この場合、活性点  $\sigma$  を反応物質として

\* 固定吸着の場合には吸着分子、原子が一度ある活性点に吸着されると脱着されるまでそこに留まるのに対し、可動吸着の場合は吸着分子、原子は表面上を自由に動く。銀表面上への酸素の吸着は  $100^\circ\text{C}$  以上で可動吸着であることが知られている<sup>17), 18)</sup>。

みなしている。

(B) の反応機構は、



で、活性点を反応物質としてみなしていない。

(A), (B) いずれの反応機構によつても総括反応速度式はきわめて複雑である。したがつて、ここではまず各素反応について、それが溶融銀-酸素間反応の唯一の律速段階と仮定して反応速度式を求めてみる。(A-1), (B-1) あるいは (B-2) のいずれかが律速段階の場合、反応速度式は

$$n = k_2' \frac{A}{V} ([O]_e^2 - [O]^2) \dots\dots\dots (20)$$

で表わされる。

また (A-2), (A-3), (B-3) あるいは (B-4) のいずれかが律速段階の場合、

$$n = k_1' \frac{A}{V} ([O]_e - [O]) \dots\dots\dots (21)$$

となる。ここで、 $k_1'$ ,  $k_2'$  は (B) の反応機構では定数であるのに対し、(A) の反応機構では (A-3) の過程を除いて酸素分圧、濃度の関数となる。すなわち (A-1) が律速段階とすると、 $k_2'$  は次式で表わされる。

$$k_2' = k_{2a} \left( \frac{\Gamma_t}{1 + [O]/K_2} \right)^2 \dots\dots\dots (22)$$

ただし、 $K_2$  は (A-2) の反応の平衡定数、 $\Gamma_t$  は総括活性点濃度である。

一方、(A-2) が律速段階とすると、

$$k_1' = k_{1a} \left( \frac{\Gamma_t}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}}} \right)^2 \dots\dots\dots (23)$$

となる。ここで、 $K_1$  は (A-1) の反応の平衡定数である。

(A-1) が律速段階になるとした場合、(22) 式によれば  $[O]$  したがつて  $P_{O_2}$  が減少すると  $k_2'$  が大きくなることから、Fig. 16 の結果を (22) 式により説明できる可能性があり、この点を検討してみる。この場合、見かけ 2 次反応速度定数  $k_2'$  は定数ではないが、(20) 式は 2 次反応速度式であるので、Fig. 8 に示したように 1 次反応の速度式によく従う酸素濃度変化を広くとつた吸収反応を (20) 式によつて説明できるかどうかかわからない。そこで、(20) 式をつぎのように変形して、

$$\begin{aligned} n &= k_{2a} \left( \frac{\Gamma_t}{1 + [O]/K_2} \right)^2 \frac{A}{V} ([O]_e + [O]) ([O]_e - [O]) \\ &= \alpha f([O]) \frac{A}{V} ([O]_e - [O]) = k_1' \frac{A}{V} ([O]_e - [O]) \end{aligned} \dots\dots\dots (24)$$

$\alpha = k_{2a} \Gamma_t^2$ ,  $f([O]) = ([O]_e + [O]) / (1 + [O]/K_2)^2$   $f([O])$  したがつて  $k_1'$  の酸素濃度に対する依存性を調べ、Fig. 8 に示した直線の勾配の変化すなわち実験で得られた  $k_1'$  の酸素濃度に対する依存性と一致するかどうか検討する。

未知数である  $1/K_2$  はつぎのようにして求めた。Fig. 16 において  $k_2'$  が実線で代表されるものとして、その任意の 2 点における  $k_2'$  を (22) 式に代入し、その連立方程式を解いて求めた。 $1/K_2$  は  $P_{O_2}$  したがつて  $[O]_e$  によつておおよそ 1.83~1.90 の範囲の値になるので、ここではその平均値 1.86 をとる。 $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$  における吸収反応の場合、 $[O]_e = 0.298$  であるから、 $f([O])$  を計算すると  $[O] = 0.1$  のとき  $f([O]) = 0.283$  であるのに対し  $[O] = 0.25$  のとき  $f([O]) = 0.255$  となり、 $f([O])$  したがつて  $k_1'$  は約 10% 減少している。一方、実験で得られた吸収反応のプロットではわずかではあるが  $[O]$  が大きくなるにつれて  $k_1'$  が大きくなり、(24) 式で与えられる  $k_1'$  の  $[O]$  に対する依存性とは異なっている。

つぎに (A-2) が律速段階となる場合、 $k_1'$  は (23) 式で与えられる。この場合も  $k_1'$  は酸素分圧に依存するが、Fig. 15 の結果を説明できない。なぜなら、酸素分圧が減少するにつれて (23) 式では  $k_1'$  が大きくなるのに対し、実測値は減少しているからである。

以上の考察より、(A-1), (A-2) の反応が単独では溶融銀-酸素間反応の律速段階とはなり得ないことがわかる。一方、(A-3) および (B) の反応機構では (20), (21) 式の  $k_1'$ ,  $k_2'$  とも酸素分圧、濃度に依存しない定数であり、これは実験結果と合わないのだから (A-3) および (B-1), …… (B-4) のいずれか 1 つの反応が単独で律速段階とはならない。これらのことから、本反応系を説明するためには (20) 式で表わされる反応と (21) 式で表わされる反応の混合律速を考えなければならない。

(21) 式で表わされる 1 次反応と考えられる過程は酸素原子の吸着、脱着過程 ((A-2) または (B-3)), および溶融銀における酸素原子の物質移動過程 ((A-3) または (B-4)) である。このうちもし速度定数が浴内攪拌の影響を受けなければ前者、受ければ後者が律速段階の 1 つとなつていてと考えてよい。Fig. 13, 14 に示したが、高周波と抵抗加熱の場合より浴内攪拌が強い高周波加熱のみの方が  $k_1'$ ,  $k_2'$  とも大きい。したがつて、1 次反応の式で表わされる物質移動過程が律速段階の 1 つになつていと推定される。

2 次反応は (A) の反応機構では (A-1), (B) の反応機構では (B-1), (B-2) すなわち酸素分子の吸着解離 (ま

たは結合, 脱着) 過程に対応している. 本実験結果の混合律速モデルによる解析では酸素分圧, 濃度にほぼ依存しない 2 次反応速度定数  $k_2$  が得られた. したがって, 活性点を反応物質とみなさなくてもよく, 溶融銀-酸素間反応は (B) の反応機構により, 2 次反応式で表わされる (B-1) あるいは (B-2) と 1 次反応式で表わされる (B-4) の混合律速として十分説明できる.

7. 溶鉄-窒素間反応

溶鉄-窒素間反応に関しては多くの研究がなされており, 詳細な知見が得られている. しかし, 前述したように各研究者の間には反応機構に関して異なつた意見があり, すべての実験結果を説明しうる反応機構のモデルはない. 2 でまとめた溶鉄-窒素間反応の諸現象を 3 において混合律速モデルにより定性的に説明できることを示したが, ここではどこまで定量的に説明できるかを脱窒反応について実験的に検討する.

実験は 15 kW, 20 kC の高周波誘導炉を用いて行なつた. 電解鉄 400 g をマグネシアるつぽに装入し, アルゴン雰囲気中で溶解した. 溶鉄中の酸素濃度を調節した後, 窒素にきりかえ, 所定濃度まで窒素を吸収させた. つぎにあらかじめ設定した窒素分圧  $P_{N_2}$  をもつアルゴン-窒素混合ガスを吹付け, 速度実験を開始した. 実験温度は 1600°C であった. その他の詳細な実験条件, 分析方法などは別報<sup>7)</sup>を参照されたい. Fig. 20 には酸素濃度を 0.036~0.038% と一定とし,  $P_{N_2}$  を変えた脱窒反応の実験結果を示した. 2 次反応の速度式によつて整理した結果を Fig. 21 にプロットしたが, 各分圧における実験点を仔細にみれば  $(A/V)t$  の全範囲については直線性は成立っていない. しかし,  $(A/V)t > 60$  の範囲に注目すると実験点はほぼ直線で表わされ,  $P_{N_2}$  が高

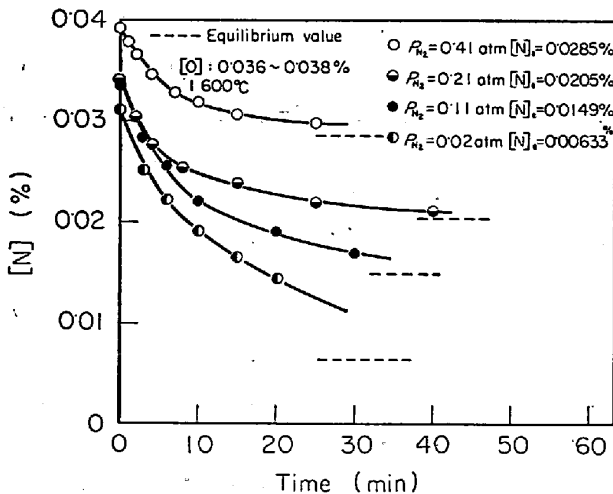


Fig. 20 Change of [N] in liquid iron with time.

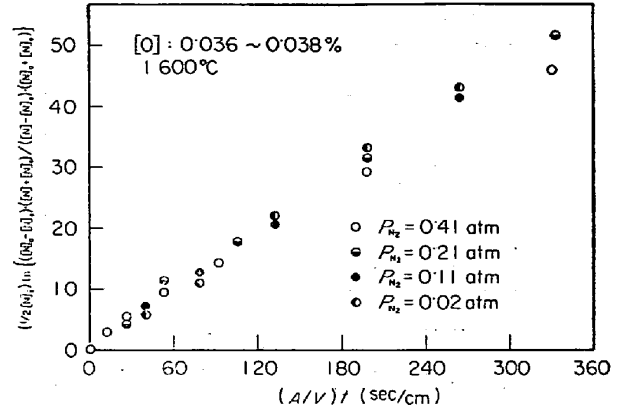


Fig. 21 Second-order plots of desorption of nitrogen from liquid iron.

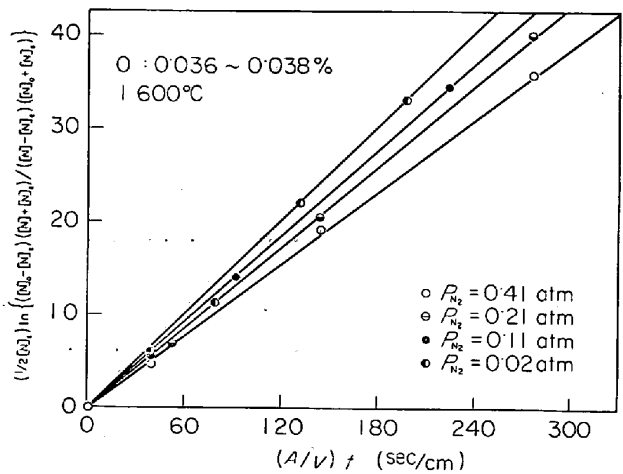


Fig. 22 Second-order plots of desorption of nitrogen from liquid iron neglecting its earlier stage.

くなるほど勾配が小さくなつていくことがわかる. これと同様な現象が不破ら<sup>6)</sup>の実験結果にもみられるが, その理由は不明のままである.  $(A/V)t > 60$  において  $P_{N_2}$  によつて勾配したがつて  $k_2'$  が変化することは本反応系が完全な 2 次反応律速ではなく, 混合律速であることを示唆している. そこで  $(A/V)t > 60$  における脱窒に限定した結果を Fig. 22 に示した. 勾配すなわち  $k_2'$  の  $P_{N_2}$  に対する依存性はあまり大きくないが, 溶融銀-酸素間反応と同様分圧が低くなるにつれて  $k_2'$  が大きくなつていくことが注目される. 本実験結果は平衡近傍において得られた結果ではないので, (10) 式を用いて簡単に  $k_1, k_2$  を求めることはできない. したがつて, ここでは  $\beta$  を仮定し, (3) 式によつて  $[N]_i$  を計算し, (14) 式の左辺と  $(A/V)t$  の関係をプロットしてその勾配より得られる  $k_2$  が  $P_{N_2}$  に依存しなくなる  $\beta$  および  $k_2$  を試行錯誤法によつて決定した. その結果, [O] が 0.036~0.038% では  $\beta = 0.11\%$ ,  $k_1 = 0.024 \text{ cm/sec}$ ,  $k_2 = 0.21 \text{ cm/\%}\cdot\text{sec}$  と求められた. このようにして求めた  $\beta, k_2$  を

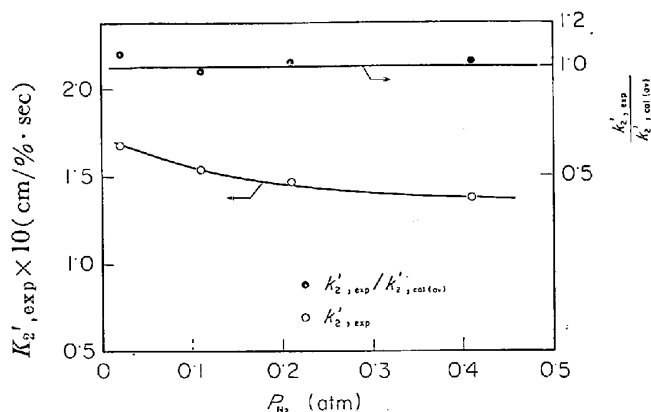


Fig. 23 Comparison between calculated and experimental  $k_2'$  of desorption of nitrogen from liquid iron.

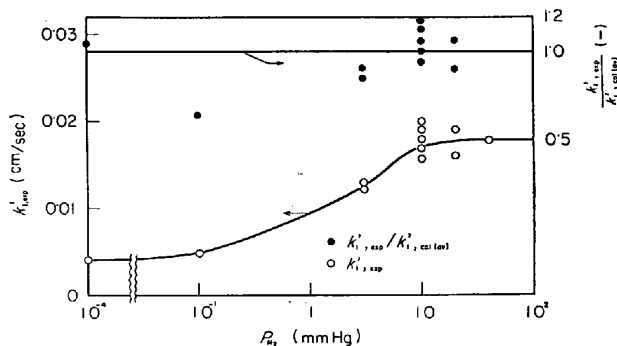


Fig. 24 Comparison between calculated and experimental  $k_1'$  of desorption of nitrogen from liquid iron-chromium alloy from SEGAWA et al.<sup>21)</sup>

用いて、計算により  $k_2'$  を逆に求めることができる。すなわち  $\beta$  を用いて溶鉄本体の窒素濃度  $[N]$  に対応する界面濃度  $[N]_i$  を計算し、次式により

$$k_2', \text{cal} = k_2 \frac{[N]_i^2 - [N]_e^2}{[N]^2 - [N]_e^2} \dots\dots\dots (25)$$

$k_2'$  を計算できる。Fig. 22 にプロットしたデータの  $[N]$  の濃度範囲における  $k_2', \text{cal}$  の平均値  $k_2', \text{cal(av)}$  と実測した  $k_2', \text{exp}$  の比をとり Fig. 23 にプロットした。図からわかるようにその比はほぼ 1 に近くなっている。これから本実験の  $(A/V)t > 60$  における結果は混合律速モデルで説明できることがわかる。

瀬川ら<sup>21)</sup>は減圧による脱窒反応の実験を行ない、つぎの結論を得ている。1) 脱窒反応が 1 次反応に従うか、2 次反応に従うかはデータのプロットからは判別しがたいこと、2)  $P_{N_2} > 5 \text{ mmHg}$  で窒素吸収反応速度定数と脱窒反応速度定数は等しいこと、3)  $P_{N_2} < 5 \text{ mmHg}$  における脱窒反応では 1 次反応の速度式によるプロットの直線部分が狭くなること、4) Fig. 24 に示すように  $P_{N_2}$  が減少するとともに脱窒反応の見かけ 1 次反応速度定数

$k_1'$  が減少することを明らかにしている。瀬川らの結論の 1) は混合律速を示唆している。また 2) の結論は Sieverts 法で得られた結果に類似しており、さらに 3)、4) の現象は  $P_{N_2}$  が低くなるにつれて 2 次反応の影響が強くなるためとみなすことができ、いずれも混合律速モデルで説明できる。そこで前と同様にして  $\beta$  を仮定して (14) 式によつて実験結果を再整理し、(14) 式の左辺と右辺の関係が最も直線性がよくかつその勾配したがつて  $k_2$  が分圧に依存しない  $\beta$  の値を求め、 $\beta = 0.0117\%$  を得、これから  $k_1 = 0.0214 \text{ cm/sec}$ ,  $k_2 = 1.84 \text{ cm/\%·sec}$  が求められた。これらの値を用いて、今度は (7) 式を用いて実験濃度範囲における  $k_1', \text{cal}$  の平均値  $k_1', \text{cal(av)}$  を求め、それと実測値  $k_1', \text{exp}$  の比をとつて Fig. 24 にプロットした。 $P_{N_2} = 0.1 \text{ mmHg}$  の場合を除いてその比はほぼ 1 に近く、上記の値によりほぼ実測値を説明できると思われる。

以上、溶鉄-窒素間反応も窒素吸収反応、脱窒反応の区別なく窒素分圧、浴内窒素濃度が低い場合には 2 次反応(表面反応)律速に近く、高くなるにつれて 1 次反応(物質移動)律速に近くなることを示し、混合律速モデルで説明できることを示した。

### 8. 結 論

熔融金属のガス吸収および脱ガス反応について、Sieverts 法とガス吹付け法によつて従来得られている矛盾した結果を 1 次反応と 2 次反応の混合律速モデルにより統一的に説明することができた。

つぎにこのモデルを実験的に検討するため、熔融銀に酸素、アルゴン-酸素、アルゴンを吹付け、酸素吸収および脱酸反応の速度論的実験を行なつた。その結果をまとめると、

- (1) 酸素吸収反応はおおよそ 1 次反応の速度式に従う。
- (2) 純アルゴンによる脱酸反応は 2 次反応に近い。
- (3) 平衡近傍における熔融銀-酸素間反応は 1 次反応速度式でも 2 次反応速度式でも整理でき、酸素吸収と脱酸反応の見かけの速度定数はひとしく、かつ酸素分圧に依存する。
- (4) 浴内の攪拌強さによつて見かけ 1 次、2 次反応速度定数は変化する。

これらの結果を混合律速モデルにより解析し、酸素分圧、濃度に依存しない 1 次、2 次の反応速度定数として  $k_1 = 0.022 \text{ cm/sec}$ ,  $k_2 = 0.055 \text{ cm/\%·sec}$  を得た。この結果は、酸素吸収、脱酸を含めて気相中酸素分圧が低くなるにつれて、1 次反応律速から 2 次反応律速に連続的に

変化することを示す。ここで1次反応は溶融銀中における物質移動過程に、2次反応は溶融銀表面における吸着、解離反応過程に対応するものと推定した。

さらに、溶鉄の脱窒反応について混合律速モデルを適用し、気相中窒素分圧およびメタル中の窒素濃度が低くなるにつれて1次反応律速から2次反応律速に変化してゆくことを示した。

#### 文 献

- 1) L. von BOGDANDY, G. SCHMOLKE, and I.N. STRANSKI: Z. Electrochem., 63 (1959), 758
- 2) W. A. FISCHER and A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1960), 215; 31 (1962), 593
- 3) H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, and H. HEINEMAN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), 593
- 4) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), 844
- 5) M. INOUE and T. CHOH: Trans. ISIJ, 8 (1968), 134
- 6) 不破, 萬谷, 篠原, 戸崎: 学振19委8937 (昭和44年5月)
- 7) 鈴木, 森, 伊藤: 鉄と鋼, 55 (1969), 877
- 8) 盛, 姉崎: 学振19委8782 (昭和43年7月)
- 9) 新名, 高見: 鉄と鋼, 55 (1969), S473
- 10) T. B. KING, R. A. KARASEV, and P. DASTUR: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. Belton and W.L. Worrel, (1970), p. 409 [Plenum Press]
- 11) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém. Sci. Rev. Met., 60 (1963), 143
- 12) R. G. MOWERS and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 1 (1970), 51
- 13) W. M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), 1843
- 14) N. A. D. PARLEE, E. M. SACRIS, and C. ZOELLNER: J. Metals, January (1966), 120
- 15) M. T. UTINE and N. A. D. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 1459
- 16) 新名, 高見: 学振19委9252 (昭和46年1月)
- 17) A. W. CZANDERNA: J. Phys. Chem., 68 (1964), 2765
- 18) G. K. BORESKOV: Discuss. Faraday Soc., 41 (1966), 263
- 19) K. J. LAIDLER, S. GLASSTONE, and H. EYRING: J. Chem. Phys., 8 (1940), 659
- 20) J. J. SCHOLTEN, P. ZWIETERING, J. A. KONVALINKA and J. H. de BOER: Trans. Faraday Soc., 55 (1959), 2166
- 21) 瀬川, 中村, 桑原: 鉄と鋼, 54 (1968), S436