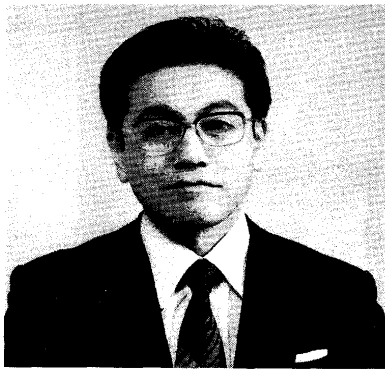


材料製造プロセスのための反応速度論入門(I)

雀部 実*

Minoru SASABE

Introduction to Reaction Kinetics for Material Processing (I)



千葉工業大学教授
雀部 実

1939年 4月26日生
1964年 3月 千葉工業大学金属工学科卒業
1964年 4月 日本原子力研究所入所
1967年 5月 東京工業大学助手
1973年 6月 工学博士の学位取得(東京工業大学)
1974年 2月 アーヘン工科大学客員研究員
1975年 9月 千葉工業大学専任講師
1977年 4月 同上助教授
1982年 4月 同上教授

目次

材料製造プロセスのための反応速度論入門(I)

1. はじめに
 - 1.1 反応速度論とは
 - 1.2 粘性流過程
 - 1.3 拡散流過程
 - 1.4 化学反応過程
 - 1.5 本講の範囲
2. 化学反応速度と平衡
 - 2.1 質量作用の法則
 - 2.2 濃度と活量
 - 2.3 活量および活量係数の変換
 - 2.4 濃度平衡定数と圧力平衡定数
 - 2.5 文献から平衡定数や活量をさがす
3. 平衡状態図
 - 3.1 2元系状態図
 - 3.2 3元系状態図
 - 3.3 相律
4. 反応プロセスの速度と律速段階

- 4.1 均一系反応と不均一系反応
- 4.2 定常状態と非定常状態
- 4.3 素過程
- 4.4 律速段階

材料製造プロセスのための反応速度論入門(II) (「鉄と鋼」Vol.81 No.5に掲載予定)

5. 拡散による物質移動速度
 - 5.1 拡散現象
 - 5.2 Fickの法則
 - 5.3 拡散の具体例
6. 反応と速度式
 - 6.1 反応速度式と反応の次数
 - 6.2 反応速度定数の温度依存性
 - 6.3 複合反応と逐次反応
 - 6.4 みかけの反応速度
 - 6.5 吸着と離脱
 - 6.6 液体のガス吸収
 - 6.7 蒸発

材料製造プロセスのための反応速度論入門(III) (「鉄と鋼」Vol.81 No.6に掲載予定)

平成6年9月22日受付 平成6年12月2日受理 (Received on Sep. 22, 1994; Accepted on Dec. 2, 1994) (依頼講義)

*Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275

Key words: (第1章) materials processing; kinetics; viscous flow process; diffusion process; chemical reaction process.
(第2章) law of mass action; equilibrium constant; activity; activity coefficient; interaction parameter.
(第3章) phase diagram; phase rule; solid solution; alloy; slag.
(第4章) homogeneous reaction; heterogeneous reaction; elementary reaction; rate controlling step.

7. プロセスの反応速度論の応用モデル

7-1 合金板の高温酸化

7-2 球状酸化物のガス還元

7-3 混合律速

8. おわりに

1 はじめに

1-1 反応速度論とは

材料を製造するという事は、自然のままの状態の物質を、人間が利用できる状態にまで手を加える、ということである。たとえば鉄は、自然の状態にあるときには鉄鉱石と呼ぶ鉄の酸化物で、これを還元して金属鉄にする。半導体用シリコンは、ケイ石というシリコン酸化物が最初の状態であり、やはり還元してシリコンにする。還元とは、工業的には、酸化物から酸素を除去する操作をいうが、科学的な定義では、ある元素に電子を与え、その元素を含む物質の化学的性質を変化させることをいう。

還元のと反対が酸化である。材料を製造するときには、還元だけでなく、酸化も利用する。たとえば、酸化しやすい金属の表面だけをわざわざ酸化させ、それ以上酸化が進行しないようにしている例がたくさんある。

このように材料を製造する場合には、酸化や還元を伴う化学反応が利用されている。化学反応が生じるためには、反応する場所(反応サイトという)まで反応する物質が運ばれて来なければならない。この輸送過程と化学反応を生ずる過程をまとめて反応プロセスといっている。輸送過程はさらに、粘性流過程(物質輸送過程ともいう)と拡散流過程(物質移動過程ともいう)とに区分できる。このような、物質が反応を開始するまでのプロセスを図示すると、図1-1のように表すことができる。この反応プロセスの速度を制御するための物理化学的論理を、プロセスの反応速度論あるいは反応プロセス速度論といっている。

図1-1のいずれの過程も、

$$\text{流束} = \text{駆動力} / \text{抵抗} \dots\dots\dots (1-1)$$

として、定量的にあつかうことができる。流束(flux)は単位面積・単位時間当たりの物質あるいはエネルギー通過量、駆動力(driving forceまたはmotive force)は圧力差であったり濃度勾配であったり温度差であったりする。抵抗は一種の比例定数で、(1-1)式が完全方程式(両辺の次元が等しくなっている式)となるような単位をもつ定数である。この式は電気回路のオームの法則と同じ形である。オーム

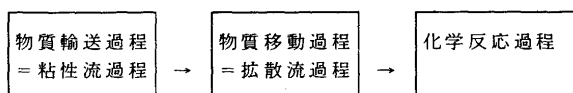


図1-1 反応開始までのプロセス

の法則の場合、流束が電流に相当し、駆動力は電圧に相当し、抵抗は電気抵抗である。

1-2 粘性流過程

前にも述べたように、材料を製造するための化学反応が生じるには、反応する物質が反応サイトに到達しなければならない。反応する物質は、まず貯蔵してある場所から力を受けて輸送され、反応サイトの近くまでやってくる。このように外から力を受けて物質が動くときには、物質間の摩擦がその速度を決める。輸送される物質が流体の場合には、外から受けている力と物質の粘性係数がその速度を決める。このように、外力を受けて移動する流れを、粘性流と言う。移動が粘性流によって行われている過程を粘性流過程、または物質輸送過程という。粘性流に関する学問に、物質輸送速度論や化学工学などがある。物質輸送速度論を化学工学の中に含めてしまう場合もある。

1-3 拡散流過程

物質が反応サイト近くまで輸送されてきて、反応物質同士が近づくと、外からの力だけではそれ以上接近できなくなる。これ以後、物質は分子運動すなわち拡散によって移動する。分子や原子は絶対零度でない限り熱運動しており、自分の存在する位置をしばしば変えている。これは外部から力を加えなくとも、物質の位置が変わり得ることを意味する。拡散はこの分子の熱運動によっている。

拡散によって物質が移動する過程を、拡散流過程、または物質移動過程という。

1-4 化学反応過程

化学反応とは、物質間で電子のやりとりを行ない、その化学的性質を変化させることをいう。化学反応が生じている過程を化学反応過程という。

化学反応を論ずる場合、まず反応がどの方向に進み反応の終点はどのような状態になっているのかを調べる。この学問を化学平衡論という。化学平衡論は化学熱力学ともいわれる。

化学反応速度と言う場合、原子または分子一つ一つについての反応機構に立ち入って論じる場合と、個々の物質の反応機構は問題とせず、平均的なものとして論じる場合とがある。前者を絶対反応速度論あるいは遷移状態理論ということが多い。

1-5 本講の範囲

本講では、物質移動過程と化学反応過程の速度を論じる。物質輸送過程には触れない。この中で、化学平衡論がどのように使われているのかも解説する。このため、まず、化学平衡論の必要部分を簡単におさらいし、それから反応速度論に入る。ただし、絶対反応速度論には、触れない。また、電気化学の分野にもほとんど立ち入らない。

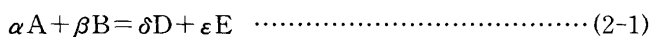
本講は、反応プロセス速度論の入口を、解説しているだけである。さらに勉強する方には、文献1-1)から1-3)をお勧めする。

2 化学反応速度と平衡

2・1 質量作用の法則

1864年, C.M.Guldberg (グルベルグ) と P.Waage (ウォーゲ) は, 均一系反応における化学反応の速度は, 反応物質の活性質量の積に比例する, ということを提唱した。その後これは不均一系反応にまで適用が拡大され, 一般的には活性質量ではなく, 次のように濃度で表示することが行われている。(均一系反応と不均一系反応については後に説明する。)

今, ここで



という化学反応を考える。ここで, 大文字は化学物質の種類を示し, ギリシャ文字は化学量論比 (反応の mol 数) を示す。(2-1) 式の反応の右向き反応速度を r_1 とすると,

$$r_1 = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2-2)$$

である。ここで C は濃度を意味し, k は反応速度定数である。同じく左向き反応は,

$$r_2 = k_2 C_D^\delta C_E^\varepsilon \quad (2-3)$$

である。従って全体の反応速度 r は,

$$r = r_1 - r_2 = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_D^\delta C_E^\varepsilon \quad (2-4)$$

となる。 r を総括反応速度 (overall reaction rate) と呼ぶ。

平衡状態では, 見かけ上反応は止まっているから, $r = 0$ である。このときには,

$$k_1 C_A^\alpha C_B^\beta = k_2 C_D^\delta C_E^\varepsilon \quad (2-5)$$

であるから,

$$k_1/k_2 = (C_D^\delta C_E^\varepsilon)/(C_A^\alpha C_B^\beta) \quad (2-6)$$

となる。 k_1 と k_2 は定数であるから, (2-6) 式の右辺は定数であり,

$$(C_D^\delta C_E^\varepsilon)/(C_A^\alpha C_B^\beta) = K \quad (2-7)$$

とおける。ここで K を平衡定数 (equilibrium constant) といい, (2-7) 式を質量作用の法則 (law of mass action) という。

2・2 濃度と活量

質量作用の法則は均一系反応を前提に出発しているため, 不均一系反応ではほとんど成立しない, と考えてよい。しかし, 濃度かわりに活量を用いると不均一系反応でも成立するようになる。活量を直感的表現を使って説明すれば, 補正濃度と考えてそれほど大きな誤りではない。活量はもともと (2-8) 式で記述される気体の状態方程式を凝縮相 (液

体と固体) にまで拡大適用しようとするため, 1901年に Lewis (ルイス) によって提唱されたものである。

$$PV = nRT \quad (2-8)$$

ここで, P : 圧力, V : 気体の体積, n : 存在する気体のモル数, R : 気体定数, T : 絶対温度, である。少し脱線するが, 逃散能 (fugacity フュガシテイ) も Lewis により活量とともに提唱されたもので, これは補正圧力とでもいうべきものである。実在気体は圧力が高くなると (2-8) 式に従わなくなるので, 熱力学の諸数値を計算する上で不便になる。そこで, 状態方程式を

$$fV = nRT \quad (2-9)$$

と定義し, さらに

$$f = \gamma P \quad (2-10)$$

と定義して f をフュガシテイと呼んだ。 γ は温度と圧力が決まった時には, 定数である。多くの材料製造プロセス, 特に金属製造プロセスでは, 圧力があまり高くなく $\gamma = 1$ として差し支えないので, (2-8) 式と (2-9) 式とを区別することはほとんどない。

活量の考え方を, 水割りの中のウイスキーの量で説明しよう。水割りが濃いか薄いかは, 飲んでみなくても匂いをかぐだけでわかる。つまり, 濃い水割りの上には濃いアルコールの蒸気がただよっており, 良い匂いが強くする。これは凝縮相の上にある蒸気存在量を知れば, 凝縮相内の濃度が分る, ということにつながる。蒸気存在量は分圧で示される。分圧というのは, いろいろの種類気体が1つの容器内に存在したとき, 注目した特定の種類の気体だけを同じ容積をもつ別の容器に移しかえたときに示す圧力である。(ただし, このような作業は, 現実的には実行不可能である。)したがって, 分圧は圧力の単位をもつ。容器の中にあるすべての気体の分圧の和が全圧である。たとえば, 全圧 1013 hpa の空気中の窒素の分圧は 790 hpa, 酸素のそれは 213 hpa, アルゴンは 10 hpa である。

活量をもう少しきちんと定義しよう。活量は, 凝縮相が気相と平衡しているとき, 注目する物質の蒸気圧を基準の蒸気圧で割った値, と定義されている。すなわち,

$$a_i = P_i/P_i^0 \quad (2-11)$$

ここで, a : 活量, i : 注目している物質名, P_i : 凝縮相と平衡しているときの蒸気圧, P_i^0 : 基準の蒸気圧である。 P_i は測定することができるので P_i^0 を特定な値に決めれば, a_i は具体的に決まる。

P_i^0 の決め方は 3 種類あり, 初めて学ぶ人にとっては面倒なことである。実用上はヘンリー基準の活量とラウール基準の活量の 2 つを理解していればよい。2 つが大威張りでまかり通っているのは, それぞれ便利な面があるからであ

る。文句を言いながらも、慣れてほしい。

活量と濃度の関係を説明する前に、濃度の表記法を説明する。工業的には質量パーセントが使われるが、物理化学では原子あるいは分子の個数の割合で考えると便利なが多いので、モル分率やモルパーセントで示すことが多い。モル分率は N_i と書き、(2-12)式で定義されている。質量パーセントは $[\%i]$ あるいは $\%C_i$ と書いているが、ここでは $[\%i]$ を用いる。モル分率を100倍したものがモルパーセントである。

$$N_i = m_i / (m_s + m_i + \sum m_j) \dots\dots\dots (2-12)$$

ここで、 m_i はそこに存在する溶質 i のモル数、 m_s はそこに存在する溶媒のモル数、 $\sum m_j$ は i 以外の溶質のモル数の合計である。(溶け込んでいる物質を溶質、溶かし込んでいる物質を溶媒という。溶鉄の場合は溶媒は鉄であり、溶質は炭素であったり、燐であったりする。) $[\%i]$ と N_i の間に(2-13)式の関係がある。

$$[\%i] = [N_i M_i / (M_s N_s + M_i N_i + \sum M_j N_j)] \times 100 \dots (2-13)$$

ここで、 N_i と N_s はそれぞれ、 i 以外の溶質および溶媒のモル分率、 M_i 、 M_j と M_s はそれぞれ、 i 以外の溶質、および溶媒の原子量または分子量である。

それでは、3種類の活量を説明しよう。話を単純にするため、溶質は1種類しかない場合で説明する。存在する物質は溶質1種類と溶媒1種類の全部で2種類しかない。このような場合を2元系という。3種類の物質でできているときには、3元系である。系というのは、これから何かを考察しようとするときの、考察する相手の範囲を指している。図2-1を見てほしい。太い実線は、溶液に溶解している i という物質の濃度を変えながら、溶液表面の i の蒸気圧を測定した結果である。このとき、気相と液相は平衡していることが必要である。縦軸が蒸気圧(P_i と書いている)、横軸が濃度である。濃度はモル分率と質量パーセントの2つで表示している。

この図では、 N_i が大きいところでは、実線は曲線となっているが、 $0 \leq N_i \leq 1$ の全域にわたって、 N_i と P_i の関係が直線となる場合もある。このような場合、Raoult (ラウール)の法則が成立している、という。また、この図では、 $[\%i] < 1$ で N_i と P_i が直線関係にあるが、この直線関係にある部分を、Henry (ヘンリー)の法則が成立している、という。図2-1の鎖線がヘンリーの法則が成立している部分と、その外挿線を示している。

1) ラウール基準の活量

(2-11)式の P_i^0 に $N_i = 1$ のときに示す蒸気圧 $P_{i(p)}$ を使用したときの a_i である。図中の $a_i(R)$ 軸がこの活量に対する目盛である。ラウール基準の活量と濃度の関係を表示するときに使う濃度は、モル分率とすると、便利である。なお、単に活量と書いているときには、多くの書物ではこのラウール

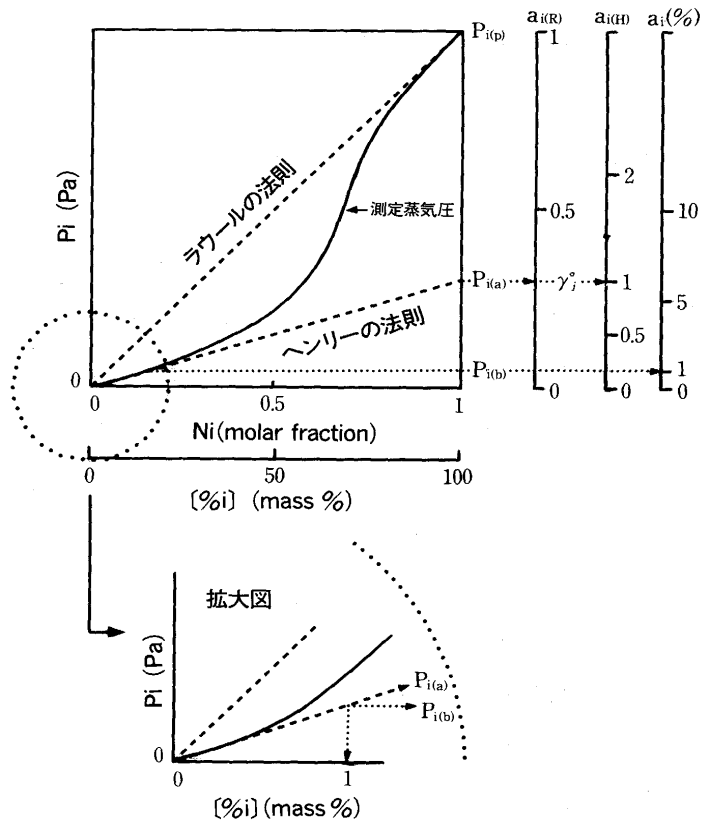


図2-1 蒸気圧と活量

基準の活量をさしている。

2) モル分率を用いたヘンリー基準の活量

ヘンリーの法則の外挿線が $N_i = 1$ に交差するところの見かけの蒸気圧 $P_{i(a)}$ を(2-11)式の P_i^0 に使用するときの a_i である。図中の $a_i(H)$ 軸がこの活量に対する目盛である。この $P_{i(a)}$ を $N_i = 1$ における実際の i の分圧 $P_{i(p)}$ で除した値、 $P_{i(a)}/P_{i(p)}$ を γ_i^0 と書く習慣がある。ラウール基準の活量の場合と同様、この活量と濃度の関係を表示するときに使う濃度は、モル分率とすると、便利である。

3) 質量パーセントを用いたヘンリー基準の活量

ヘンリーの法則を示す直線が $[\%i] = 1$ のときに示す分圧 $P_{i(b)}$ (多くの場合実際の圧力とは異なったものとなっている)を(2-11)式の P_i^0 に使用するときの a_i である。図中の $a_i(\%)$ 軸がこの活量に対する目盛である。活量と濃度の関係を表示するときに使う濃度は、質量パーセントを用いる。この活量は、質量パーセントに近い値を示すので実用上便利である。なお、この活量を他の活量とはっきり区別するため、 a_i ではなく h_i と書いている書物や論文がある。

実用的には、1)で説明したラウール基準の活量と、3)で説明した質量パーセントを用いたヘンリー基準の活量が、よく用いられている。後者を単に、ヘンリー基準の活量と呼ぶことが多い。

濃度と活量の関係を次のように表示する。

$$a_i = \gamma_i N_i \text{ (ラウール基準の活量の場合)} \dots\dots\dots (2-14)$$

$$a_i = f_i [\%i] \text{ (ヘンリー基準の場合)} \dots\dots\dots (2-15)$$

γ_i も f_i も活量係数という。活量係数は多くの場合定数ではなく、濃度の関数である。 $\gamma_i = 1$ が常に成立している場合が、ラウールの法則が成立している場合である。 $\gamma_i > 1$ の場合にはラウールの法則から正に偏倚しているといい、 $\gamma_i < 1$ の場合には、ラウールの法則から負に偏倚している、という。 f_i についてもヘンリーの法則に対して、同様のいい方ができる。

活量係数がラウールの法則から正や負に偏倚する理由は、定性的には次のように考えられている。溶媒を構成する物質と溶質となる物質との間の引力が、溶質間同士の引力より強いと、溶質原子(または分子)は溶媒の方に引きつけられるので、溶質物質だけに囲まれて存在するときより働きが鈍るため、 $\gamma_i < 1$ となる。いっぽう、溶質原子(または分子)が溶媒から強い斥力を受けるときには、溶質物質だけに囲まれて存在するときより働きが活発になるため、 $\gamma_i > 1$ となる。したがって、活量係数は、注目物質(ここではi)の濃度に依存するし、i以外の物質(第3元素ということがある)の濃度にも依存する。

活量係数と濃度の関係は、(2-16)式あるいは(2-17)式で示されるが、これは実験結果を関数として表示するための手段であり、物理的意味はもたない。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \epsilon_i^1 N_1 + \epsilon_i^2 N_2 + \epsilon_i^3 N_3 + \dots + \epsilon_i^j N_j \dots (2-16)$$

$$\log f_i = e_i^1 [\%1] + e_i^2 [\%2] + e_i^3 [\%3] + \dots + e_i^j [\%j] \dots (2-17)$$

ここで、 ϵ を相互作用母係数、 e を相互作用助係数というが、英語はどちらも interaction parameter で区別はない。 γ_i^0 は、2)で説明した γ_i^0 と同じものである。記号の読み方は、下付き記号で示された元素または分子(ここではi)におよぼす上付き記号で示された元素または分子(ここでは3からj)の影響と読み取ればよい。具体的に示すと、iが燐で3が炭素とすると、 $\epsilon_i^3 N_3$ は $\epsilon_i^3 N_C$ であり、 $e_i^3 [\%3]$ は $e_i^3 [\%C]$ である。 $\epsilon_i^1 N_1$ と $e_i^1 [\%1]$ は同じ種類の溶質間の相互作用を示している。

ϵ および e の値は、実験で求めた値が文献にのっているので、それを利用する。文献に無い場合には、自分で測定するか、誰かに測定を依頼しなければならない。

2・3 活量および活量係数の変換

ラウール基準の活量とヘンリー基準の活量は、長さをヤードからメートルに換算できるように、換算することができる。(2-18)式に2つの活量係数の間の換算式を示す。

$$\log f_i = \log \gamma_i - \log \gamma_i^0 - \log M_s / 100 M_i + \log N_i [\%C_i] \dots\dots\dots (2-18)$$

また、相互作用母係数間の換算は次の関係が使える。

$$\epsilon_i^j = \epsilon_j^i \dots\dots\dots (2-19)$$

すなわち、iにおよぼすjの相互作用母係数は、jにおよぼすi

の相互作用母係数に等しい。2元系および3元系の相互作用母係数と助係数の間には(2-20)式あるいは(2-21)式の関係がある。

$$\epsilon_i^1 = 230 (M_j / M_s) e_i^1 + (M_s - M_j) / M_s \dots\dots\dots (2-20)$$

$$\epsilon_i^2 = 230 (M_j / M_s) e_i^2 + (M_s - M_j) / M_s \dots\dots\dots (2-21)$$

また、相互作用助係数間の換算は、次のようになる。

$$e_j^i = e_i^j (M_j / M_i) + 0.434 \times 10^{-2} (M_i - M_j) / M_i \dots\dots (2-22)$$

(2-16)式から(2-22)式で説明したことは、比較的濃度の薄い場合にだけ成立し、濃度が濃い場合には成立しないことがある。(2-16)式と(2-17)式はテーラー展開の1次の項だけを利用しているため、1次の項だけで活量係数の測定結果を濃度の関数として精度良く記述できないときには、2次の項も利用する。2次の項は、ラウール基準の活量では ρ_i^2 、ヘンリー基準の活量では r_i^2 と記述する。

2・4 濃度平衡定数と圧力平衡定数

(2-7)式で記述される平衡定数は、濃度を用いているため濃度平衡定数といわれる。(2-8)式の両辺をVで割ると、

$$P = (n/V) RT \dots\dots\dots (2-23)$$

(2-23)式の括弧内は体積当たりのモル数であるから、濃度である。 $n/V = C$ と置くと、(2-23)式から

$$C = P/RT \dots\dots\dots (2-24)$$

このCを(2-7)式に代入すると、

$$K = (C_D^\delta C_E^\epsilon / (C_A^\alpha C_B^\beta)) = (P_D^\delta P_E^\epsilon) / (P_A^\alpha P_B^\beta) (RT)^{((\delta+\epsilon)-(\alpha+\beta))} \dots\dots\dots (2-25)$$

となる。ここで

$$(P_D^\delta P_E^\epsilon) / (P_A^\alpha P_B^\beta) = K_p \dots\dots\dots (2-26)$$

とおいて、 K_p を圧力平衡定数と呼んでいる。(2-25)式のKを K_p と区別するため、 K_c と書いて濃度平衡定数と呼んでいる。 $(\alpha + \beta) = (\delta + \epsilon)$ 、すなわち反応物質の全モル数と生成物質の全モル数が等しいとき、 $K_c = K_p$ である。

(2-23)式から(2-26)式までの議論は、理想気体の場合の議論で、どの物理化学の教科書でも説明されているものである。ところが、材料製造プロセスにかかわる物質は、気体だけではなく、固体や液体が多くある。そのため、質量作用の法則を用いるときには、凝縮相(固体と液体のこと)では濃度かわりに活量を、気相の濃度は分圧を用いる。活量は特に断りのないかぎり、ラウール基準の活量を用いる。ラウール基準の活量は、 $N_i = 1$ すなわち $[\%i] = 100$ のとき、1である。また、分圧はatm(気圧)単位を用いている。1 atm = 1013hPaである。以後使用する平衡定数は、これらの数値を用いた平衡定数であるが、特別な名前は付けられていない。

純物質のラウール基準の活量が1であることを記憶しておく、便利である。

2・5 文献から平衡定数や活量をさがす

平衡定数や活量は、ほとんどの場合理論的には求まらず、測定して決めている。測定された値は、データブックに収集されているので、それを用いる。鉄鋼関係で比較的良好に使われていると思われる熱力学関係のデータブックを、文献(2-1)から(2-16)として紹介した。

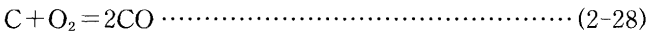
ところが、学生に「文献からKの値を探すように。」と指示すると、「そんなもの載っていません。」という答えが返ってくる。これは指示する方の不親切に原因があるが、多くの書物は次の形式でKの温度依存性を示している。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = a + bT \dots\dots\dots (2-27)$$

ここで ΔG^0 は標準生成自由エネルギーあるいは標準自由エネルギー変化と呼ばれるものである。この式のaとbは定数である。なぜ、標準生成自由エネルギーと平衡定数の間に(2-27)式の関係が成立するのは、別の書物、たとえば、文献(2-17)から(2-19)を参照してほしい。ここに紹介していない多くの物理化学の入門書にも、必ず説明がある。ただし、 ΔG^0 が温度の一次関数として記述できる、という部分は経験式である。

ΔG^0 の値は、文献(2-1)から(2-9)で調べることができる。ただし、文献(2-1)は学振19委員会の内部資料であり、入手しにくい。文献(2-3)は文献(2-1)の英訳版で一般に入手でき、また、文献(2-1)のミスプリントも修正されている。溶鉄中の不純物元素の活量データは文献(2-1)から(2-3)および(2-9)にある。

また、反応の ΔG^0 ではなく、個々の物質の標準自由エネルギー G^0 を示しているものがある(たとえば、文献(2-5))。このときには、反応式を記述し、Hess(ヘッス)の法則に基づいて、生成系から反応系の値を差し引いて求める。1例として、(2-28)式の反応の1300°Cにおける ΔG^0 を文献(2-5)を用いて求めてみよう。



文献(2-5)には、1573Kの G^0 は示されていないので、1500Kと1600Kの値から内挿法で求めると、次のようになる。

$$\begin{aligned} G_{C,1573}^0 &= -29.90 \text{ kJmol}^{-1} \\ G_{O_2,1573}^0 &= -365.154 \text{ kJmol}^{-1} \\ G_{CO,1573}^0 &= -462.483 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

よって求める ΔG^0 は

$$\begin{aligned} \Delta G_{1573}^0 &= 2G_{CO,1573}^0 - G_{C,1573}^0 - G_{O_2,1573}^0 \\ &= -529.91 \text{ kJ} \dots\dots\dots (2-29) \end{aligned}$$

ただし、文献(2-5)はcal単位を用いているので、1.000cal=4.184Jとして、単位をSI単位に換算している。(2-27)式を(2-28)式の反応に適用すると、

$$\begin{aligned} -\ln K &= -\ln [(P_{CO}^0 / (P_{O_2} a_C)) \\ &= \Delta G_{1573}^0 / (8.3144 \times 1273) = -40.52 \dots\dots\dots (2-30) \end{aligned}$$

となる。よって、 $K = 2.53 \times 10^{-18}$ である。もう一つ注意することは、たとえば文献(2-2)のように、反応式を示さずに化合物名のみで示している場合があることである。この場合には、単体が反応して記述されている化合物が生成するときの値、と読み取る。たとえば、化合物の欄に2COとあれば、(2-28)式の反応に対する値である。

ついでに、文献(2-3)から求めた値と文献(2-5)から求めた値がどの程度違うのか示そう。文献(2-3)によると $\Delta G_{1573}^0 = -500.45 \text{ kJ}$ となり、約30kJの差がある。このように利用する文献によって値が異なるから、用いた文献を常に明記する習慣をつけると、後日の再検討がやりやすい。

3 平衡状態図

3・1 2元系状態図

平衡状態図は、いくつかの物質が同時に存在するとき、圧力と温度を一定にして平衡状態を保ったとき、どのような相が存在できるか、ということを図示したものである。単に状態図ということも多い。2つの元素あるいは化合物の間の平衡関係を示したものが、2元系平衡状態図である。横軸に組成、縦軸に温度をとる。圧力は、特に断りのないときには、1013hPaである。図3-1に2元系状態図の代表例

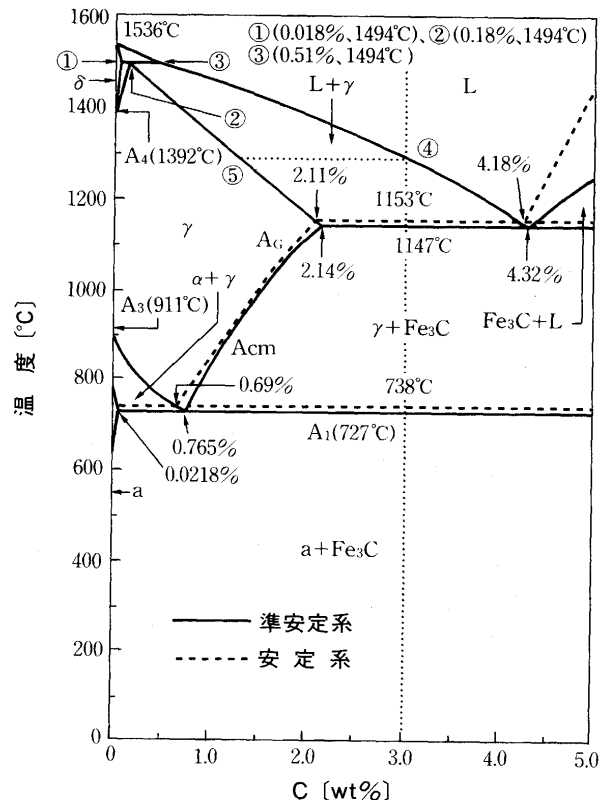


図3-1 鉄-炭素系の状態図

として、鉄-炭素系の状態図を示す。ここで炭素といっているのはグラファイトのことで、グラファイトを基準にしている、といういい方をする。鉄-炭素系状態図には、安定系と準安定系がある。安定系は鉄-グラファイト系をいい、準安定系は鉄-セメンタイト (Fe_3C) 系をいう。図3-1の実線は準安定系、点線が安定系である。安定系の状態図の適用できる条件は、実操業では出現しにくく、実用上で鉄-炭素系といったときには、準安定系をさしている。

図中のそれぞれの線は相と相の境界を示している。温度の高いところでLと書かれた領域は、液相という。[%C]=0(つまりy軸の上)以外のところは、炭素を含む溶鉄である。鉄-炭素系以外の状態図で、まれに液相が L_1+L_2 と書かれていることがある。これは液相が2つの液体に分離している場合であって、サラダドレッシングが水の相と油の相に別れている場合と似ている。

図3-1には液相以外に、固相、固相+液相、固相+固相がある。固相は、鉄相とセメンタイト相 (Fe_3C 相) に区別できる。鉄相は温度によって、フェライト相とオーステナイト相という異なった相となる。低温のフェライト相を α 相、高温のフェライト相を δ 相という。また、オーステナイト相を γ 相という。なお、 β 相というものは無い。同一の元素でありながら、相が異なるということは、結晶構造が異なる、ということの意味している。固相+固相は鉄相とセメンタイト相が混在することを意味する。例えていえば、ごま煎餅の中のごまの部分と煎餅の部分のような状態となっている。液相+固相は、固体鉄と溶鉄、あるいはセメンタイトと溶鉄とが混在することを意味する。水割りの中に氷が浮かんでいるような状態である。

つぎに、 A_1 とか A_4 などという記号の説明をする。これらの記号は歴史的には、純鉄の変態点を温度の低い方から名付けたものであった。その後、純鉄の変態と考えられていた A_1 変態点は、 $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}\rightleftharpoons\gamma$ の反応のおこる温度であって、純鉄は炭素を含んでいないので、この状態はおこらないことが分った。今は $C=0.022\text{mass}\%$ (状態図ではwt%を用いているが、以後、wt%はSIに従ってmass%と記述する。また、単に%と書いたときにはmass%を意味する)を始点とし6.7%までの727°Cの直線を A_1 変態とっている。 A_2 変態点は磁気変態点であり、結晶構造の変化をともしなわないので、平衡状態図に記載することは廃止された。 A_3 変態点は純鉄の $\alpha\rightleftharpoons\gamma$ 変態点で、911°Cである。 A_4 点は純鉄の $\gamma\rightleftharpoons\delta$ 変態点で、1392°Cである。 γ 相と γ 相+ Fe_3C 相の境界線を A_{cm} 線というが、炭素濃度を一定に保ちながら γ 鉄を冷却していくと、この線に交わった温度で γ 鉄の一部が、 $\gamma\rightarrow\text{Fe}_3\text{C}$ の変態を生じ Fe_3C があらわれる。 A_c と印された点線は、安定系平衡状態図での γ 鉄の一部がグラファイト放出する変態を示している。また、 A_6 変態というものを示している状態図もあるが、これは Fe_3C の磁気変態点で、 A_2 と同様、普通は平衡状態図上には示さない。

つぎに、状態図から読み取れることを少し説明しよう。まず、3%の炭素を含有する溶鉄がるつぼの中で冷却するとき、どのようなことがおこるだろう。ただし、るつぼの中の温度はどこも等しい、と仮定する。そうしないと、平衡になっていないことになる。図3-1の $C=3.0\%$ のところに垂直に引いた点線に沿って考えよう。はじめの温度は、1550°Cとする。そうするとこの垂線上の1550°Cの点は、L相内にある。すなわち、るつぼ中は溶鉄だけであることを示している。そのときの溶鉄の炭素含有量は、当然3%である。つぎに、1550°Cから温度を下げて行く。垂線を下がって行くと、やがて状態図中にひかれた斜の曲線と④の位置で交差する。ここで、固体の鉄が現れ、るつぼ中に溶鉄と固体鉄と一緒に存在するようになる。この斜の線は、液相領域と液相+固相領域の境界を示す線で、液相線という。液相線と垂線との交点の温度は、約1300°Cである。液相線上は固体と液体が混在しているときの、液体の組成を示している。したがって、垂線と液相線との交点での液体中の炭素濃度は相変わらず3%である。

晶出(液体から固体が表れること)した鉄中の炭素濃度も、この図から分る。垂線と液相線との交点からx軸に対し平行線をひく。この平行線は、状態図中にひかれたもう一つの斜の曲線と⑤の位置で交差する。この斜の曲線は、固相領域と液相+固相領域の境界を示す線で、固相線という。固相線は固体と液体が混在しているときの、固体の組成を示している。したがって、固相線と平行線の交点から垂線を下ろすと、固体(今の場合 γ 鉄)中の炭素濃度が求まる。今の場合、 $C=1.3\%$ と読める。すなわち、1300°Cでは3%の炭素を含有する溶鉄と1.3%の炭素を含有する γ 鉄が共存している。さらに温度を下げて行くと、固体中の炭素濃度は固相線に添って、液体中の炭素濃度は液相線に添ってそれぞれ変化して行くが、るつぼ内全体としての平均炭素濃度は、常に3%である。たとえば、1200°Cでの固体鉄中の炭素濃度は1.9%であり、液体中のそれは3.9%である。しかし、るつぼ内全体としての平均炭素濃度は3%であるが、このような組成を有する相は、るつぼ内のどこにも存在しない。すなわち、炭素が液体中に濃縮される。この原理を半導体の精製に利用したのが、帯域精製法である。

固体と液体の存在量も分る。いま、ある温度における固体中の炭素濃度をa%、液体中の炭素濃度をb%、るつぼ中の炭素の平均濃度をp%とする。(ここでの例では、 $p=3$ 。)また、そのときるつぼ中に存在する固体の質量をx、液体の質量をyとする。このとき、炭素に対する物質収支から、(3-1)式が成り立たなければならない。

$$ax+by=p(x+y) \dots\dots\dots (3-1)$$

(3-1)式から(3-2)式を導くことができる。

$$x:y=(p-b):(a-p) \dots\dots\dots (3-2)$$

(3-2)式は、pを支点とするてこの関係にあるので、槓子(てこ)の原理とか槓杆(こうかん)関係とよばれる。

さらに温度を下げよう。そうすると、1147°Cで状態図のx軸に平行な直線と交差する。この温度では、2.14%の炭素を含有する γ 鉄と4.32%の炭素を含有する溶鉄、それに Fe_3C が共存し、るつぼ内はシャーベットのようになっている。この温度よりもわずかに温度が下がると、溶鉄は γ 鉄と Fe_3C となって、液相は消失する。このように、1つの液相から2つ以上の固相が現れることを、共晶反応と言う。共晶反応をおこす温度を共晶温度といい、液体と2つの固相が共存する点(今の場合、4.32%C, 1147°C)を共晶点という。また、共晶点を含むx軸に平行な線を共晶線という。

さらに温度を下げよう。1147°C直下では、2.14%の γ 鉄と Fe_3C が共存する。温度を下げて行くと γ 鉄中の炭素濃度は、 A_{cm} と書かれた斜の実線に添って減少して行く。 γ 鉄の存在量と Fe_3C の存在量の比は、(3-2)式で求めることができる。ただし、bは Fe_3C 中の炭素量であるから6.7%と一定である。727°C直上では γ 鉄中の炭素濃度は、0.765%である。727°Cでは、0.0218%の炭素を含有する α 鉄と0.765%の炭素を含有する γ 鉄、それに Fe_3C が共存する。727°C直下で γ 鉄は α 鉄と Fe_3C とに分解して消滅する。このように1つの固相から2つ以上の固相が析出(固体から別の相の固体が現れること)することを、共析という。この時生成する α 鉄の炭素含有量は、0.0218%である。さらに温度を下げて行くと、 α 鉄の炭素含有量は一番左下の斜の線に添って、減少して行く。

もう一つ例を示そう。今度はるつぼに0.1%Cの鉄を1550°Cに保持しておき、これを冷却してきたときの様子を見る。前と同様0.1%のところから垂線をたて、これに添って考えればよい。(図が煩雑になるので記入していない。)温度を下げてくると、1530°C位のところで、斜の線すなわち液相線と交差する。ここのところで、液体から固体の鉄が晶出する。この固体鉄を δ 鉄という。晶出した δ 鉄の炭素濃度は固相線上の1530°Cの位置から読み取れるはずであるが、その量は少なく、この図では読み取れない。この温度から1494°Cまでは δ 鉄と溶鉄が混在する。温度が下がるにつれ溶鉄中の炭素濃度は液相線に添って、 δ 鉄中の炭素濃度は固相線に添って変化する。るつぼ内の平均炭素濃度は常に0.1%であるが、炭素濃度0.1%という相は存在しない。ここでも(3-2)式で示した槓杆関係が成立する。1494°Cでは δ 鉄と γ 鉄と溶鉄が共存する。このときの δ 鉄の炭素含有量は0.081%、 γ 鉄のそれは0.18%、溶鉄中のそれは0.51%である。

1494°Cをわずかに下がると、溶鉄と δ 鉄は γ 鉄になって、溶鉄相は消滅する。このように液相と固相が反応して別の固相ができる反応を、包晶反応という。こうして、るつぼの中は δ 鉄と γ 鉄だけになる。このときの δ 鉄の炭素含有量は0.081%、 γ 鉄のそれは0.18%である。これより温度が下がると、 δ 鉄中の炭素濃度は①と A_4 を結ぶ曲線に添って、

γ 鉄中の炭素濃度は②と A_4 を結ぶ曲線に添って変化する。垂線が②と A_4 を結ぶ曲線と交差する温度で、 δ 鉄はすべて γ 鉄に変化する。このときの γ 鉄の炭素濃度は0.1%である。さらに温度を下げると、垂線が A_3 点から A_1 線上の0.765%Cを結ぶ曲線と交差する温度で、 γ 鉄の一部が α 鉄に変化する。さらに温度を下げると γ 鉄の炭素濃度は、 A_3 点と A_1 線上の0.765%Cの点を結ぶ曲線上を変化し、 α 鉄は A_3 点と A_1 線上の0.0218%Cの点を結ぶ曲線上を変化する。温度が A_1 変態温度に達すると、 γ 鉄の一部が Fe_3C と α 鉄に分解し、 α 鉄、 γ 鉄、 Fe_3C が混在するようになる。温度が A_1 変態温度をわずかに下回ると、 γ 鉄は共析反応を生じ、すべて α 鉄と Fe_3C に分解する。さらに温度が下がると、 α 鉄中の炭素濃度は、 A_1 変態線上の0.0218%の位置から下に向かって伸びる曲線に添って減少する。

3・2 3元系状態図

3つの元素あるいは化合物が共存したときの平衡状態図の1例として、高炉スラグの基本系として良く紹介されるCaO-SiO₂-Al₂O₃を図3-2に示す²⁻¹⁰⁾。3角形の頂点が純粋の物質を示している。図3-2ではCaO, SiO₂, Al₂O₃のそれぞれが3角形の頂点を占めている。温度軸は、紙面に垂直に取る。山の形を地図上にあらわす方法になぞらえると、分りが良いと思う。三角形は地図上の座標である。地図では高さを平面上の等高線であらわしているが、3元状態図では温度を等温度線で平面上に記入している。濃度座標は、3角形の頂点を100%とし、これに対峙する辺を0として、あらわされている。0と100の間は、頂点から対峙する辺に垂線を下ろし、この垂線を100等分し、この等分点を通過するように辺に対し平行線をひき、この平行線が他の2辺と交差したところに目盛をうつことによりあらわされている。図3-2の場合、100等分ではなく10等分で目盛ってある。

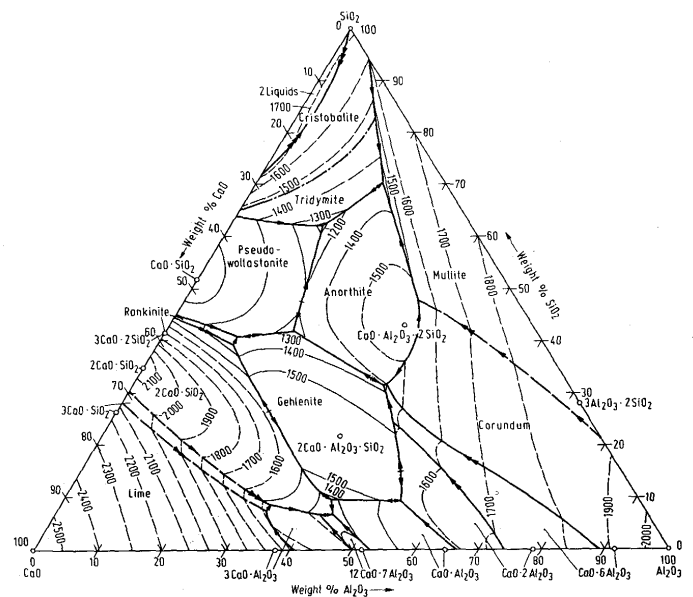


図3-2 CaO-SiO₂-Al₂O₃系状態図²⁻¹⁰⁾

SiO₂を例に取って説明すると、3角形の頂点がSiO₂100%であり、これに対峙する辺、すなわちCaOとAl₂O₃の頂点を結んだ線上はどこでも、SiO₂濃度は0である。3角形の中のどこかの位置のSiO₂の濃度を知らうとする場合、SiO₂の頂点に対峙する辺に平行となるよう定規を滑らせて目的の点に合せる。この定規が交差している辺の上の目盛を読み取る。たとえば、SiO₂とAl₂O₃を結ぶ辺の目盛の10と、SiO₂とCaOを結ぶ辺の目盛の90を結んだ位置にあったとする。この場合、定規上のどの位置もSiO₂濃度は10%である。この立体的な状態図の各辺の真上にあらわれてくるものは、各2元系状態図、すなわちCaO-Al₂O₃系、CaO-SiO₂系、SiO₂-Al₂O₃系そのものである。

次に等温線の見方を説明する。図3-2のSiO₂とAl₂O₃を結んだ辺の近くを注目してほしい。Mullite(ムライト)とCorundum(コランダム)という字が、見つかると思う。このそれぞれの領域が、ムライトという山とコランダムという山であると考えてほしい。そして、この2つの山はぶつかっている。2つの山がぶつかる、ぶつかった境界に谷間ができる。この谷間が、図3-2では太い線として書かれている。それぞれの山の形は、等温線として記述されている。このようにして示された山の肌は、液相面(3元系は線ではなく面として表れる)を示している。つまり、これ以上温度の高いところで溶融していたものが、温度が下がってきて等温線にぶつかったところの温度で、固体を晶出させはじめる。太い線の上に書かれた矢印は、この方向に向かって谷が下がっていることを示している。すなわち、この方向では液相がより低い温度でも存在しやすいことを示している。矢印の先端が集中したところが谷底である。この組成では、低い温度でも融体が存在できる。

固相の変態も、同じ手法で状態図が作られている。

3・3 相律

(3-3)式で示される相律は、1875年にGibbs(ギブス)により提案された。これを用いると、温度と圧力、それに成分を決めると、平衡状態ではどのような状況ができるのかが分るので、便利である。

$$f = (n+2) - r \quad \text{.....(3-3)}$$

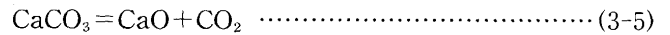
fは自由度、nは独立成分の数、rは相の数である。自由度とは、自由に変えられる示強変数の数である。示強変数というのは、温度とか圧力のように、そこに存在する物質の量に依存しない変数をいう。nの中身をさらに(2-4)式のように細分化する。

$$n = p - (q+s) \quad \text{.....(3-4)}$$

pは成分の数、qは平衡反応式の数、sは等量関係を示す式の数、である。sについてはこの後、例の中で具体的に説明する。

いくつか具体的な使い方を示そう。まずはじめ、炭酸カ

ルシウムの熱分解による平衡状態を考える。この反応の平衡反応式は(3-5)式で示される。



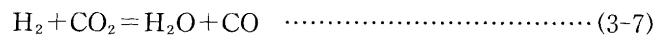
容器の中に存在する成分は、CaCO₃、CaO、CO₂であるから、p=3、平衡式は(3-5)式だけであるから、q=1、等量関係を示す式はないから、s=0である。また、存在する相は気相(CO₂)と固相である。ただし、固相はCaCO₃相とCaO相が区別できるから2つある。よって、r=3である。以上を(3-3)式と(3-4)式に代入すると

$$f = p - q - s - r + 2 = 3 - 1 - 0 - 3 + 2 = 1 \quad \text{.....(3-6)}$$

となる。自由度1ということは、示強変数のどれか1つを動かしても平衡状態を保つことができる、という意味になる。たとえば、温度を変えても、(3-5)式の平衡状態は保たれている。もしも、温度を決めてしまうと、自由度が1つ減って0となるから、その温度に対応する平衡状態はある特定の条件でしか成立しない。(3-5)式の反応では、CO₂の分圧が決まってしまう。

以上の議論で固相が2つあるとしたが、どのようなときに固相(もっと一般的には凝縮相)が一つで、どのような時には2つ以上なのだろうか。溶融金属と溶融スラグが共存している時には、液相が2つある、と勘定することは容易である。2種類の固体の粉末が混ざりあっている場合はどうしよう。この場合は、活量が1となっている成分をそれぞれ1つの相と見ればよい。2種類の粉末が混合しているだけであって、お互いに溶けあっていないときには、それぞれの活量が1であるから、固相の数は2と勘定する。

ここまでの議論はs=0の場合であった。sが0でない場合の例を紹介する。実験装置内の酸素分圧を一定に保つために、混合比を一定にしたH₂とCO₂の混合ガスを、一定の圧力で装置内に送り込むことがある。なぜこれで酸素分圧を一定にできるのか、説明する。送り込まれた混合ガスは装置内で次の反応をおこし、平衡になる。

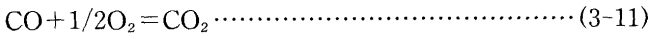
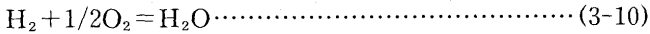


装置内には初めはH₂OとCOは存在しないから、(3-7)式に従って生成した装置内にあるH₂O、CO、CO₂、H₂のそれぞれのモル数と系内に投入されたCO₂およびH₂のモル数との間に(3-8)式および(3-9)式の関係がある。

$$n_{\text{H}_2(\text{l})} = n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} \quad \text{.....(3-8)}$$

$$n_{\text{CO}_2(\text{l})} = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \quad \text{.....(3-9)}$$

ここで、n_{H₂O}、n_{CO}、n_{CO₂}、n_{H₂}は平衡に達した後の装置内のそれぞれのモル数、n_{CO₂(l)}とn_{H₂(l)}は装置内に導入されたそれぞれのモル数である。したがって、等量関係の式の数sは2である。酸素分圧は次の平衡反応によって決まる。



したがって、 q は2である。(3-7)式は(3-10)式と(3-11)式とを組み合わせると導くことができるから、勘定に入れない。以上から、 $p=5$ (H_2 , O_2 , CO , H_2O , CO_2), $q=2$ ((3-10)式と(3-11)式), $s=2$ ((3-8)式と(3-9)式), $r=1$ (気相だけ)となり、 $f=2$ となる。したがって、圧力と温度を決めると、ガス組成が決まり、酸素分圧は一定となる。

平衡状態図と相律は密接な関係にある。前に説明した鉄-セメント系状態図で説明しよう。 $C=3\%$ 付近のところを考えよう。この系では $p=2$ (Fe と C)である。1550°Cでは液相だけなので、 $r=1$ である。平衡関係と等量関係は存在しないから、 $q=0$, $s=0$ 。したがって、 $f=3$ である。多くの場合圧力は1013hPaと一定であるから、実質的には $f=2$ である。したがって、温度と組成が同時に変わっても、液相単相状態を維持できる。温度が下がってきて、液相線の上にあるときには、 $r=2$ (L と γ)である。したがって、 $f=2$ である。前と同様圧力を一定とすると、 $f=1$ となる。すなわち、温度か組成のどちらかが変わっても、2相共存状態を維持できるが、両者を同時に変化させるとこの状態は維持できない。さらに温度が下がって共晶温度になると、 L , γ , Fe_3C が共存する。したがって、 $r=3$ となるから、 $f=1$ である。圧力一定の下では、 $f=0$ であり、共晶点は温度、組成が一定のところ限定される。

材料の製造プロセスは一定圧力下で操作することが多いので、圧力の自由度はないものとして(3-3)式に対応する式を

$$f = (n+1) - r \dots\dots\dots (3-12)$$

としている場合が多い。

4 反応プロセスの速度と律速段階

4.1 均一系反応と不均一系反応

反応プロセスを反応に関与する物質の相(気相・液相・固相)によって区別すると便利である。単一の相の中で生

表 4-1 工業プロセスにおける反応の分類

大分類	小分類	例
均一系反応	気体-気体間反応	気体燃料の燃焼
	液体-液体間反応	エステルの製造
	固体-固体間反応	金属の焼結
不均一系反応	気体-液体間反応	銑鉄の精錬
	気体-固体間反応	溶融金属へのガスの溶解
	液体-固体間反応	鉍石の還元, 金属の高温酸化
	固体-固体間反応	電気分解, メッキ
	液体-液体間反応	金属の腐食
固体-固体間反応	スラグ-メタル間反応	異種金属間の拡散

じる反応を均一系反応, 2種類以上の相の間で生ずる反応を不均一系反応という。不均一系反応は、異なる相の間の境界面での界面反応として生ずる場合が多い。

均一系反応と不均一系反応の例を表4-1に示した。本来、この分類は化学反応に対して行われるものであるが、工業プロセスを考える立場から、拡散現象も取り入れている。

4.2 定常状態と非定常状態

注目している系内の状態が、見かけ上時間と共に変化しない状態を定常状態という。見かけ上変化がないだけであって、反応が生じていてもかまわない。定常状態でない場合が非定常状態である。たとえば、水道からバケツに水を入れているとしよう。空のバケツに水が入り始めると、バケツの中の水の量が時間と共に上昇してくるのがわかる。この状態は非定常状態である。バケツから水が溢れるようになると、バケツ内の水の量は水道を出し続けていても時間と共に変化しない。この状態は定常状態である。

4.3 素過程

反応する物質が貯蔵されていた場所から運ばれて、反応が終了するまでには少なくとも図1-1に示したような過程(プロセス)を経る必要がある。図1-1では最小限考えねばならない過程を示したが、ここに示した過程をさらに小さい過程に分割し検討した方が便利なことがある。たとえば、物質移動過程(拡散流過程)はさらに細かく分割される。具体例を挙げて説明しよう。

木炭(スミ)を燃やししながらバーベキューをしていることを想像して欲しい。木炭は空気の中で燃焼している。火力を強くしようとするときは、ウチワで扇ぐ。なぜウチワで扇ぐと火力が強くなるのだろうか。これを考察するために、燃焼反応の素過程を考える。燃焼中の木炭の表面付近の状態が図4-1のようになっていると考える。木炭が燃焼すると木炭の表面は灰で覆われる。この灰の部分を生成物層という。灰の表面を取り囲む空気は、木炭と燃焼反応をおこして酸素が少なくなっているために、酸欠状態になっている。さらに、これには反応生成物である CO あるいは CO_2 も混ざっており、灰の表面付近の空気は木炭から離れたところにある空気(バルクの空気という=バルクとはBulkと書いて「大量の」という意味である)と比べると酸素濃度は非常に低くなっている。この部分をガス境膜という。さらに木炭が燃焼を続けるためには、バルク中の酸素がガス境膜内を通過し、灰の中(生成物層)を通過し、木炭表面

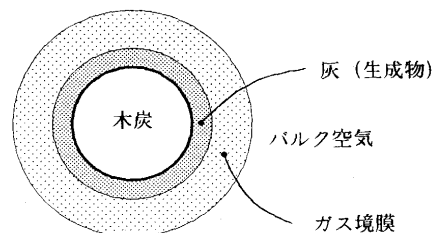


図 4-1 木炭の燃焼モデル

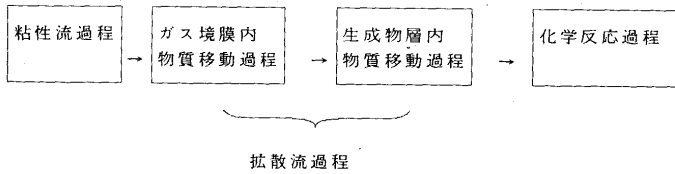


図4-2 反応の素過程

に到達して、燃焼反応（化学反応過程）を生じさせなければならない。ガス境膜の表面までは、空気は粘性流として運ばれてくる。

以上の過程を一般的な記述としてまとめると、図4-2のようになる。図4-2の枠で囲った一つ一つの過程を素過程（elementary process）という。すなわち素過程とは、物質が移動し化学反応が終了するまでの過程（反応プロセス）を構成している一つ一つの小さな過程を言う。

4・4 律速段階

木炭の燃焼を速くするためにウチワで扇ぐと、図4-2に示した素過程に何がおこるのだろうか。図4-1を見ながら考えよう。ウチワでそおと扇ぐと、まずガス境膜が吹き飛ばされる。すなわち、ガス境膜の厚さが薄くなる。そうするとガス境膜内の酸素の移動が容易になり、ガス境膜内を通過する酸素量が多くなる。すなわち、酸素の輸送速度が大きくなる。これを一般的にはガス境膜内の物質移動速度が大きくなったという。もう少し強くウチワで扇ぐと灰の表面付近が吹き飛ばされ、灰の厚さが薄くなる。そうすると灰の中の酸素輸送量が大きくなる。つまり生成物層内の物質移動速度が大きくなる。もっと強く扇ぐと、ガス境膜はもちろん灰の層も吹き飛んで無くなってしまふ。酸素は木炭の表面に直接あたる。このときには化学反応過程だけが存在する。

反応プロセスを構成する素過程のうち最も速度の遅い素過程を律速段階（rate determining step, または, rate controlling step）という。反応プロセスの律速段階を見つければ、そのプロセスの反応速度を制御することが容易になる。

文 献

(第1章)

- 1-1) 松下幸雄ほか：冶金物理化学, (1969) [丸善]
- 1-2) F.Habasi: Principles of extractive metallurgy, vol.1, (1969) [Gordon and Breach science publishers]
- 1-3) E.T.Turkdogan: Physical chemistry of high temperature technology, (1980) [Academic Press]

(第2章)

- 2-1) 日本学術振興会製鋼第19委員会編：製鋼反応の推奨平衡値, 改定増補, (1984) [日本学術振興会]
- 2-2) 日本鉄鋼協会編：第3版鉄鋼便覧 I 基礎, (1981) [丸善]
- 2-3) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: steelmaking data sourcebook, (1988) [Gordon and Breach Science Publishers]
- 2-4) I.Barin and O.Knacke: Thermochemical properties of inorganic substances, (1973) [Springer-Verlag]
- 2-5) I.Barin, O.Knacke and O.Kubaschewski: Thermochemical properties of inorganic substances, Supplement, (1977) [Springer-Verlag]
- 2-6) I.Barin: Thermochemical data of pure substances, parts 1 and 2, (1989) [VCH-Verlag, GmbH]
- 2-7) D.D.Wagman and W.H.Evans著, 堀越武雄訳, 化学熱力学選定データ集, 上下, (1976) [(株)堀越研究所]
- 2-8) M.W.Chase, Jr., J.L.Curnutt, J.R.Downney, Jr., R.A.McDonald, A.N.Syverud and E.A.Valenzuela, JANAF thermochemical tables, (1974, 1975, 1978, 1982) [(株)堀越研究所]
- 2-9) J.F.Elliott and M.Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, (1960 and 1963) [Addison Wesley]
- 2-10) VDEh編: Schlackenatlas (Slag atlas), (1981) [Verlag Stahleisen M.B.H]
- 2-11) S.Ban-ya and M.Hino編: Chemical Properties of Molten Slagas, (1991) [日本鉄鋼協会]
- 2-12) 日本金属学会編: 改定3版 金属データブック, (1993) [丸善]
- 2-13) C.J.Smithells: Metals Reference Book, (1976) [Butterworths]
- 2-14) 日本鉄鋼協会編: 溶鉄溶滓の物性値便覧, (1979) [日本鉄鋼協会]
- 2-15) 日本鉄鋼協会編: エレクトロスラグ再溶解スラグの性質, (1979) [日本鉄鋼協会]
- 2-16) Y.Kawai and Y.Shiraishi編: Handbook of physicochemical Properties at High Temperatures, (1988) [日本鉄鋼協会]
- 2-17) 日本金属学会編: 冶金物理化学, (1982) [日本金属学会]
- 2-18) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1971) [日刊工業新聞社]
- 2-19) 向井楠宏: 化学熱力学の使い方, (1992) [共立出版]

(材料製造プロセスのための反応速度論入門(II)は「鉄と鋼」Vol.81, No.5に掲載します。)