

# 材料製造プロセスのための反応速度論入門(II)

雀部 実\*

Minoru SASABE

Introduction to Reaction Kinetics for Material Processing (II)

## 目次

材料製造プロセスのための反応速度論入門(I) Vol.81No.3に掲載

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)

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)

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

## 5 拡散による物質移動速度

### 5-1 拡散現象

拡散現象を説明するとき、しばしば水の中にたらしめたインクの色が水中に広がっていく例が使われる。水の中に滴下されたインクは、自身の分子運動によって水の中に広がっていく。インクは溶質であり、水が溶媒である。溶媒分子と溶質分子とが衝突しにいくときには、拡散はしやすく、溶媒中に溶質が均一に分散するまでの時間は短い。たとえば気体中では、液体や固体中のそれに比べ分子同士の衝突頻度が小さいので、拡散速度は速い。固体中の拡散は、隣の原子をおしのけて拡散するのではなく、空孔を経由して行われる。

拡散は相互拡散、自己拡散、トレーサー拡散に区別される。3者は原子が熱振動により移動するという点では本質的には同じ現象である。相互拡散は、濃度の濃い方から濃度の薄い方へ物質が拡散するので、濃度変化を観察すれば拡散現象がわかる。たとえば、図5-1の一番上の図に示すようにAとBの2種類の金属を2つ、つき合わせる。こうするとAはBの中へ拡散していき、BはAの中に拡散していく。

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)

\* 千葉工業大学工学部金属工学科教授 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

Key words: (第5章) diffusion; Fick's law; diffusion rate; diffusion coefficient.

(第6章) chemical reaction rate; order of reaction; rate constant; Arrhenius equation; adsorption; desorption; vaporization.

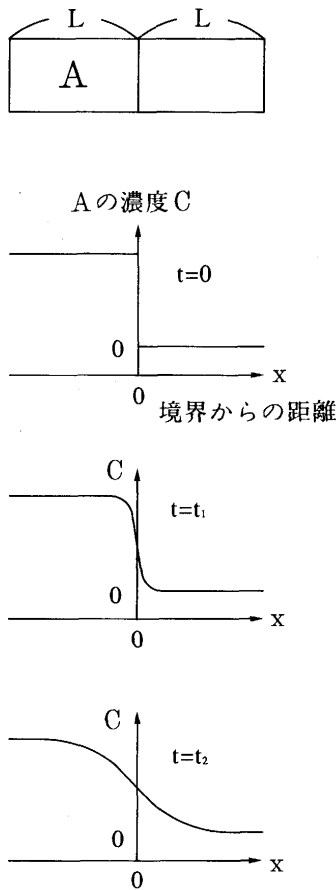


図5-1 拡散対内の濃度変化

見かけ上、AとBとが相互に入れ替わるように見える拡散なので相互拡散という。

自己拡散は、濃度が均一な物体中で生じる拡散であって、通常の状態では拡散が生じていることを見分けられない。放射性同位元素を用いてはじめて拡散現象がわかる。トレーサー拡散は、座標の原点の取り方を前記2つと異なったものとしたものである。

反応プロセスを考察するときに利用する拡散は、主として相互拡散である。拡散現象の詳細については、たとえば文献5-1)などを参照してほしい。

### 5・2 Fickの法則

図5-1の一番上の図が示すように、物質AとBの2つの物体をつき合わせ、この物体内の濃度の時間変化を考えよう。このように2つの物体をつき合わせて拡散させるとき、このつき合わせた物体を拡散対という。今、2つの物体をつき合わせた瞬間の時間を $t=0$ とする。接触した瞬間の左と右の物体中のAの濃度は図5-1の上から2番目の図が示すような分布になっている。すなわち、左の物体中のAの濃度は均一で、Bは存在しない。一方、右の物体中ではBの濃度が均一でAは存在しない。ここでは右側の物体中のAに注目する。時間が $t=t_1$ になると、Aは少し右側の物質中に拡散するので、2つの物体の境界付近では、左の物質中のAの濃度が薄くなっている。境界面でのAの濃度は最初の均一な濃度の半分になっている。時間が経つに従って、左の物体のAの濃度はますます減少し、右の物体のAの濃度は増加するので、濃度分布は図5-1中の $t=t_2$ 、 $t=t_3$ と変化していく。(t=t<sub>3</sub>以下は図示していない)

Fick (フィック) は、熱伝導の理論にならって1855年に、拡散に関する2つの理論を見いだした。その1つは拡散物質の濃度勾配と、拡散物質の流束(流束とは拡散の場合に限らず、単位面積、単位時間当たりの物質またはエネルギーの流量をいう)の関係を示すもので、Fickの第1法則と呼ばれる。もう1つは、拡散物質の濃度勾配と拡散時間との関係を示すもので、Fickの第2法則と呼ばれる。

Fickの第1法則は次のようにして理解することができる。今、ある物質中で拡散が生じており、その中の拡散物質の濃度分布が図5-2左図のようになっているとする。ある場所の濃度をCとし、長さ方向をx軸にとると、濃度勾配は $dC/dx$ で与えられる。(1-4)式の駆動力を濃度勾配にとり、比例定数をDとおくと、流束は(5-1)式で記述できる。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \dots\dots\dots (5-1)$$

ここで、濃度勾配が負の符号を持つとき、流束と拡散係数が正の符号を持つようにするため、Dの前にマイナス符号を

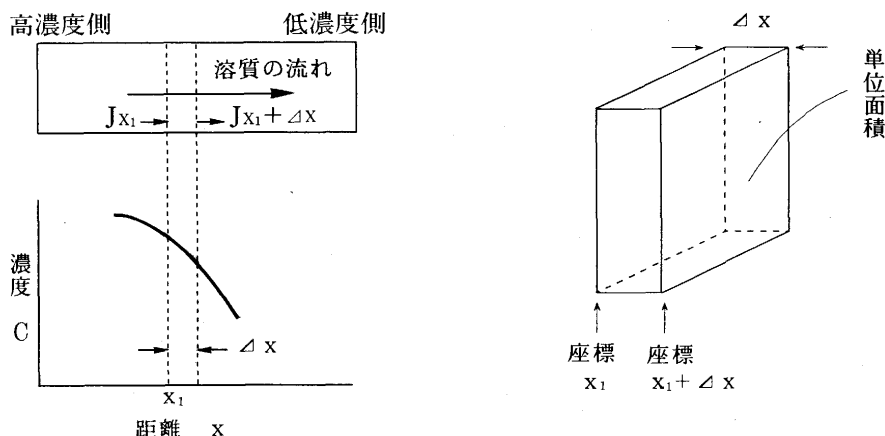


図5-2 拡散物質の物質収支

つけている。(5-1)式をFickの第1法則といい、Dを拡散係数(または拡散定数)と呼ぶ。基本単位を質量、長さ、時間にとり、それぞれをM、L、Tで表すと、Jの次元はM・L<sup>-2</sup>・T<sup>-1</sup>であり、dC/dxの次元はM・L<sup>-3</sup>・L<sup>-1</sup>=M・L<sup>-4</sup>であるからDはL<sup>2</sup>・T<sup>-1</sup>の次元を持つ。単位は習慣的にcm<sup>2</sup>・S<sup>-1</sup>が使われている。(濃度は、単位体積当たりのモル数または質量である。)

Fickの第2法則はFickの第1法則を基本として、次のようにして求めることができる。ある時間tのときの溶媒中の溶質の濃度分布が図5-2の左図のようになっていたとする。ここで、x=x<sub>1</sub>とx<sub>1</sub>から微小距離Δx離れたx=x<sub>1</sub>+Δxの位置に注目する。考えやすいように、注目している部分は、図5-2の右図に示すように、両面が単位面積となっている厚さΔxの直方体としよう。

位置x<sub>1</sub>からこの直方体内に溶質が拡散流入し、位置x<sub>1</sub>+Δxから直方体内の物質が流出すると考える。また、x=x<sub>1</sub>での濃度をC<sub>1</sub>、x=x<sub>1</sub>から流入する拡散物質の流束をJ<sub>x<sub>1</sub></sub>、x=x<sub>1</sub>+Δxの濃度をC<sub>1</sub>-ΔC、x<sub>1</sub>+Δxから流出する拡散物質の流束をJ<sub>x<sub>1</sub>+Δx</sub>とする。(図5-2が示すように、位置x<sub>1</sub>における濃度よりも、位置x<sub>1</sub>+Δxにおける濃度の方が小さいのでΔCの前の符号をマイナスとした。)今、時間Δtの間に前記直方体から濃度C<sub>1</sub>のものが全部流出し、濃度C<sub>1</sub>-ΔCのものに入れ替わったと考えると、

$$[(C_1 - \Delta C) \times 1^2 \times \Delta x] - [C_1 \times 1^2 \times \Delta x] = -\Delta C \times 1^2 \times \Delta x \quad (5-2)$$

すなわち、時間Δtの間に直方体からΔC×1<sup>2</sup>×Δxの量の物質が流出したことになる。ここで、1<sup>2</sup>は単位面積を意味している。したがって、1<sup>2</sup>×Δxは直方体の体積である。一方、流束に注目すると、時間Δtの間にこの直方体から流出する物質の量は、J<sub>x<sub>1</sub>+Δx</sub>×1<sup>2</sup>×Δtであり、流入する物質の量はJ<sub>x<sub>1</sub></sub>×1<sup>2</sup>×Δtである。したがって直方体中に蓄積または流出する物質量は

$$[J_{x_1+\Delta x} \times 1^2 \times \Delta t] - [J_{x_1} \times 1^2 \times \Delta t] = (J_{x_1+\Delta x} - J_{x_1}) \times 1^2 \times \Delta t \quad (5-3)$$

である。(5-2)式と(5-3)式は等しいはずであるから

$$(J_{x_1+\Delta x} - J_{x_1}) \Delta t = -\Delta C \times \Delta x = \Delta J \Delta t \quad (5-4)$$

(5-4)式より

$$-\Delta J = \frac{\Delta C \times \Delta x}{\Delta t} \quad (5-5)$$

となる。ここでΔJ→0、ΔC→0、Δx→0、Δt→0とすると、

$$-\frac{dJ}{dx} = \frac{dC}{dt} \quad (5-6)$$

となる。また、(5-1)式の両辺をxで微分すると

$$\frac{dJ}{dx} = -D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (5-7)$$

となり、(5-6)式と(5-7)式より

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (5-8)$$

となる。(5-8)式をFickの第2法則という。

ここまでは一次元の拡散を扱ってきたが、多次元方向に拡散が生ずるときには、x方向だけに注目し他の方向については定数として扱うことができるときには、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5-9)$$

として、一次元と同様に扱うことができる。また、拡散対のつき合わせ面からAがB側へ単位時間に流出する質量あるいはモル数、すなわち、時間t、x=0における単位時間当たりのAの通過量をW<sub>t</sub>とすると、

$$J_{x=0} S = dW_t / dt \quad (5-10)$$

である。ここで、J<sub>x=0</sub>はx=0における流束、Sはつき合わせ面の断面積、である。

(5-8)あるいは(5-9)式および(5-10)式は、時間、位置、濃度の初期条件と境界条件が分かれば、任意の時間と位置における濃度あるいは拡散物質の流出量を知ることのできることを示している。しかし、実際にはこの微分方程式を解くことは簡単ではない。そこで、種々の条件下での解を示している書物を利用すると便利である。著者が利用している文献5-2)中にある解の一例を示す。

長さ無限大の物質の中を拡散する場合の(5-8)式の解は(5-11)として与えられている。

$$\frac{C_{x,t} - C_1}{C_0 - C_1} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5-11)$$

ここで、C<sub>x,t</sub>は時間t(拡散時間という)における位置xでの濃度、C<sub>0</sub>は初期濃度、C<sub>1</sub>はつき合わせ面の拡散物質の濃度である。ここで

$$\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-v^2} dv \quad (5-12)$$

であり誤差関数とよばれるものである。また、

$$y = x / (2\sqrt{Dt}) \quad (5-13)$$

である。yとerf(y)との関数は表5-1のように、表として与えられている。また、

$$1 - \text{erf}(y) = \text{erfc}(y) \quad (5-14)$$

である。

表5-1 誤差関数表

$$\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-v^2} dv$$

$$\text{erfc}(y) = 1 - \text{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-v^2} dv$$

ただし、 $y = x/2\sqrt{Dt}$

y	erf(y)	erfc(y)	y	erf(y)	erfc(y)
0.0	0.000	1.000	0.8	0.742	0.258
0.1	0.112	0.888	0.9	0.797	0.203
0.2	0.223	0.777	1.0	0.843	0.157
0.3	0.329	0.671	1.2	0.910	0.090
0.4	0.428	0.572	1.4	0.952	0.048
0.5	0.521	0.479	1.6	0.976	0.024
0.6	0.604	0.396	2.0	0.995	0.005
0.7	0.678	0.322	2.4	0.999	0.001

### 5・3 拡散の具体例

#### 5・3・1 拡散係数の測定

ここで、(5-11)式を利用する具体例を示そう。今、長さLの2つの物体からなる拡散対を図5-1の一番上の図のように接触させて放置しておいたとする。ただし、Lは拡散する距離に対しては無限大とみなせる長さである。

拡散係数を測定する場合には、拡散対を一定温度で一定時間保持した後、急冷してEPMAなどによって、拡散対内部のAの濃度分布を測定する。そうすると、たとえば図5-1中の $t=t_2$ のときのような濃度分布が得られる。

今、つき合わせ面を基準として、右側をプラスとして距離xをとり、ある位置xでのAの濃度を $C_{x,t}$ とする。最初Aは右の物体中に存在しないから、(5-11)式の中では $C_0 = 0$ 、また、拡散進行中は常に $C_1 = C_A/2$ である。ただし、 $C_A$ は左の物体中のAの初期濃度である。こうすると、(5-11)式は(5-15)式のように書きかえることができる。

$$C_{x,t} = \frac{C_A}{2} [1 - \text{erf}(y)] \dots\dots\dots (5-15)$$

したがって、任意の位置での $C_{x,t}/C_A$ を測定すると、 $1 - \text{erf}(y)$ が求まる。そうすると、誤差関数表よりyの値を求める

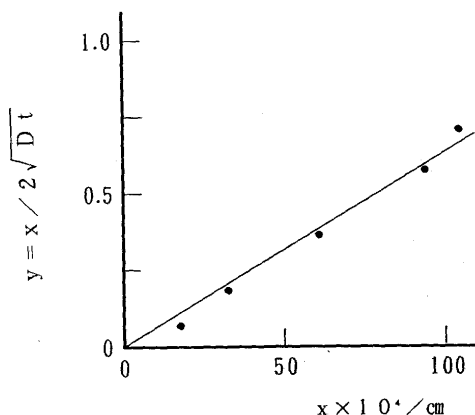
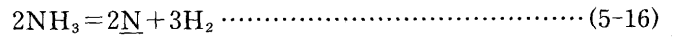


図5-3 拡散係数の算出

ことができる。そこで、図5-3のように縦軸をy、横軸をxとするグラフを作り、何点かの測定点をグラフ上にプロットすれば直線が得られ、その勾配からDを決めることができる。

#### 5・3・2 拡散係数の利用

工業的には位置xにおける濃度 $C_{x,t}$ を望みの値にしたいことが多い。鋼のガス窒化を例にとろう。アンモニアガスと水素の混合ガスで(5-16)式により窒化反応は生じる。



反応装置内のアンモニア分圧と水素分圧を一定に保つと、(5-17)式により鋼表面近傍の窒素活量は決まる。すなわち鋼表面近傍の窒素の濃度が決まる。

$$K = a_N^2 P_{\text{H}_2}^3 / P_{\text{NH}_3}^2 \dots\dots\dots (5-17)$$

ここで、Kは平衡定数である。ここで(5-11)式を用いる。 $P_{\text{NH}_3}$ と $P_{\text{H}_2}$ を一定に保つかぎり、表面濃度 $C_1$ は一定である。最初、鋼の中には窒素はないから $C_0 = 0$ 、よって、(5-11)式は(5-18)式となる。

$$C_{x,t} = C_1 [1 - \text{erf}(y)] \dots\dots\dots (5-18)$$

$C_{x,t}/C_1$ に望みの値を与えると(5-18)式から $\text{erf}(y)$ を決めることができるから、誤差関数表を利用してyを求めることができる。拡散係数Dは温度が決まれば決まるので、xと $C_{x,t}$ を指定すれば、(5-13)式から拡散時間を決定することができる。この場合文献から求める必要な値は、拡散係数と(5-17)式の平衡定数である。ところが実操業では水素は使用していない。それは、鋼の表面が短時間で窒素飽和に達するためのようである。すなわち、この飽和窒素濃度とアンモニアの分圧で、(5-17)式にしたがって水素分圧は決まってしまう。したがって、平衡定数ではなく、鋼の窒素飽和溶解度を調べ $C_1$ として用いるとよい。

#### 5・3・3 拡散係数の探し方

ほとんどの読者は拡散係数を自分で求める立場よりも、求められている拡散係数を利用する立場の人であろう。拡散係数を文献から求める方法を簡単に説明する。

拡散係数の温度依存性は、アレニウスの関係が成立することが分かっている。すなわち、

$$D = D_0 e^{-E/RT} \dots\dots\dots (5-19)$$

ここで $D_0$ は頻度因子、Eは活性化エネルギーという。Rはガス定数である。アレニウスの関係については化学反応速度のところで詳述する。表5-2に示すように、文献ではDを $D_0$ とEの値で記述しているものが多い。末尾の参考文献にあげた中で、熔融金属中の拡散係数を記載するデータブックは、文献2-2)、2-9)、2-13)、2-14)、固体金属中の拡散係数は文献2-12)と2-13)、熔融スラグ中の拡散係数については、文献2-2)および2-9)から2-11)それに2-14)から2-16)に記載がある。

表5-2 溶鉄中における拡散係数

拡散元素	区分	組成	温度[°C]	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$E_D$ [kcal/mol]	$D_{1500^\circ\text{C}}$ [cm <sup>2</sup> /s]
Fe	自己拡散	2.5%C	1340~1400	$1.0 \times 10^{-2}$	15.7	$13 \times 10^{-5}$
C	自己拡散 相互拡散 "	0.03~4.3%C	1300~1600	$1.27 \times 10^{-3}$	10.8	$6.4 \times 10^{-5}$
		2.53%~Sat C	1340~1505	$3.9 \times 10^{-2}$	16	$47 \times 10^{-5}$
		2.55%~Sat C	1350~1500	$8.27 \times 10^{-3}$	12	$30 \times 10^{-5}$
Si	相互拡散 " " "	2.59~2.78%Si	1575~1680	$5.0 \times 10^{-4}$	10.2	$3.0 \times 10^{-5}$
		0~4.4%Si	1575~1725	$5.1 \times 10^{-4}$	9.15	$4.1 \times 10^{-5}$
		1.35~4.19%Si-Sat C	1400~1600	$2.4 \times 10^{-4}$	8.2	$2.5 \times 10^{-5}$
		0.73%Si-Sat C	1226~1412	$1.3 \times 10^{-3}$	7.2	$18 \times 10^{-5}$
Mn	" " " "	0~15%Mn	1550~1690	$1.8 \times 10^{-3}$	13	$5.0 \times 10^{-5}$
		5.4%Mn	1500~1600	$4.37 \times 10^{-5}$	17	$4.4 \times 10^{-5}$
		1.5%Mn-Sat C	1190~1450	$1.0 \times 10^{-3}$	8.8	$8.8 \times 10^{-5}$
		2.5%Mn-Sat C	1200~1610	$1.93 \times 10^{-4}$	5.8	$3.9 \times 10^{-5}$
Al	"	1.5%Al	1600	—	—	$3.5 \times 10^{-5}$
P	" "	1.1%P	1400~1600	$1.35 \times 10^{-2}$	23.7	$1.9 \times 10^{-5}$
		1.5%P-Sat C	1250~1410	$3.1 \times 10^{-3}$	11	$14.9 \times 10^{-5}$
S	" " "	0.96~1.24%S	1560~1670	$4.9 \times 10^{-4}$	8.6	$4.5 \times 10^{-5}$
		0.64%S-Sat C	1385~1570	$2.8 \times 10^{-4}$	7.5	$3.5 \times 10^{-5}$
		0.9%S-Sat C	1300~1430	$7.4 \times 10^{-3}$	21	$2.2 \times 10^{-5}$
Ni	"	4.2%Ni	1550~1600	$4.67 \times 10^{-5}$	24	$4.7 \times 10^{-5}$
Cr	"	4.2%Cr	1550~1600	$3.04 \times 10^{-5}$	16	$3.0 \times 10^{-5}$
O	" " " "	—	1610	—	—	$12 \times 10^{-5}$
		—	1560	—	—	$2.3 \times 10^{-5}$
		—	1560~1660	$5.59 \times 10^{-3}$	19.5	$2.6 \times 10^{-5}$
		—	1550	—	—	$19 \times 10^{-5}$
H	" " "	—	1547~1726	$3.2 \times 10^{-3}$	3.3	$129 \times 10^{-5}$
		—	1550~1720	$2.57 \times 10^{-3}$	4.1	$83 \times 10^{-5}$
		—	1550~1680	$4.37 \times 10^{-3}$	4.1	$140 \times 10^{-5}$
N	" "	—	1600	—	—	$14.9 \times 10^{-5}$
		—	1550~1680	$9.77 \times 10^{-3}$	17.5	$8.0 \times 10^{-5}$

出典：日本鉄鋼協会編 第3版 鉄鋼便覧 I 基礎 (1981)

## 6 反応と速度式

### 6・1 反応速度式と反応の次数

#### 6・1・1 反応の次数

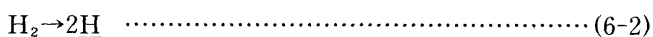
第2章ですでに述べたように、総括反応速度 $r$ は

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

として表わすことができる。ところが、生産活動に利用する反応では、逆反応の速度が小さくなるような条件を利用することが多い。すなわち $r_1 \gg r_2$ である。したがって(2-4)式は、

$$r \doteq r_1 = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta \quad (6-1)$$

と書き換えることができる。ここで、 $\alpha + \beta$ を反応の次数という。反応の次数とは、反応速度が濃度の何回の掛け算に比例するののかという、掛け算の回数のことである。一般には濃度の項には活量または分圧を用いる。たとえば、水素が溶鉄に吸収される反応は



であるから、反応速度は、

$$r = k_1 P_{\text{H}_2} \quad (6-3)$$

となる。ここで、 $P_{\text{H}_2}$ は水素ガスの分圧であり、この反応は1次反応である。酸素による脱炭反応は、



であり、反応速度は

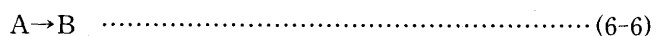
$$r = k_2 a_{\text{C}} P_{\text{O}_2} \quad (6-5)$$

であるから、この反応は2次反応である。

蛇足になるが、HやCの下に下線がついているのは、自由電子の海の中(すなわち金属中)にある原子という意味である。

#### 6・1・2 1次反応の反応速度式

1次反応の一般式として、



を考える。以下、右向きの反応に対して $r$ および $k$ が常に正となるように符合を決める。(6-6)式の反応の反応速度は

$$r = -dC_A/dt = k_1 C_A \dots\dots\dots (6-7)$$

である。ここで、 $C_A$ は時間と共に小さくなるので、 $dC_A/dt < 0$ であるため、 $r$ が正となるようマイナス符号をつけた。反応開始前のAの濃度を $C_0$ 、反応開始後の時間 $t$ におけるAの反応量を $x$ 、すなわち $t$ におけるAの濃度を $(C_0 - x)$ として(6-7)式を書き改めると、

$$-\frac{d(C_0 - x)}{dt} = k_1 (C_0 - x) \dots\dots\dots (6-8)$$

(6-8)式を初期条件： $t = 0$ にて $x = 0$ 、境界条件： $t = t$ にて $x = x$  (明白なときには表記を省略することが多い)のもとに解くと、

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_0 - x)} = k_1 \int_0^t dt \dots\dots\dots (6-9)$$

よって、

$$-\ln \frac{C_0 - x}{C_0} = k_1 t \dots\dots\dots (6-10)$$

となる。一般には、反応率 $R = x/C_0$ を用いると便利なので、

$$-\ln(1 - R) = k_1 t \dots\dots\dots (6-11)$$

と書くことが多い。 $k_1$ を求めるには、 $R$ と $t$ の関係を実験的に求め、図6-1のような $-\ln(1 - R)$ と $t$ の関係のグラフを作り、この直線の傾きから求める。 $0 \leq R \leq 1$ なので、 $\ln(1 - R) < 0$ となり、 $k_1 > 0$ となる。 $k_1$ の単位は[時間]<sup>-1</sup>である。

1次反応では、半減期という言葉をよく用いる。半減期(half life)とは、反応物質の濃度が初期濃度の半分になるまでの時間をいい、 $\tau_{1/2}$ で表わす。すなわち、

$$(1 - R) = 1/2 \text{となる時間であるから、}$$

$$\tau_{1/2} = (-1/k_1) \ln(1/2) = 0.693/k_1 \dots\dots\dots (6-12)$$

である。

6・1・3 2次反応の速度式

2次反応には、2つの形式がある。

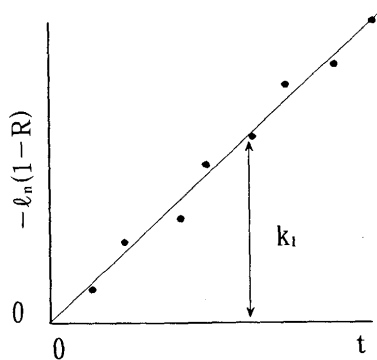
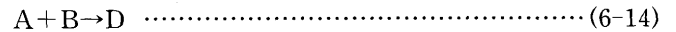
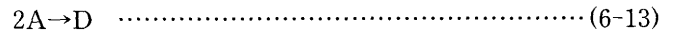


図6-1 1次反応の反応速度定数の算出



消滅したAの濃度 $x$ に注目して、(6-13)式に対し、(6-1)式を適用すると、

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (C_0 - x)^2 \dots\dots\dots (6-15)$$

(6-15)式を初期条件： $t = 0$ 、 $x = 0$ にて解くと、

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_0 - x)^2} = \int_0^t k_1 dt \dots\dots\dots (6-16)$$

よって

$$\frac{x}{C_0(C_0 - x)} = k_1 t \dots\dots\dots (6-17)$$

(6-17)式を反応率 $R$ で書き直すと、

$$\frac{R}{1 - R} = C_0 k_1 t \dots\dots\dots (6-18)$$

となる。 $k_1$ の単位は[濃度・時間]<sup>-1</sup>であり、1次反応とは異なることに注意しなければならない。(6-18)式の $k_1$ を求めるには、 $R$ と $t$ の関係を実験的に求め、縦軸に $R/[C_0(1 - R)]$ を横軸に $t$ とするグラフを作り、勾配から $k_1$ を求めることができる。縦軸を単に $R/(1 - R)$ とする初期濃度 $C_0$ を含まない値をとると、同じ反応速度定数でも、 $C_0$ によってグラフの傾きが異なってしまうので、注意が必要である。

(6-14)式に対し、(6-1)式を適用する場合、AあるいはBの減少速度に注目するよりもDの生成速度に注目した方が便利である。(6-14)式では生成したDのモル数と減少するAおよびBのモル数が等しいので、時間 $t$ において残っているAの濃度は $(C_A^0 - x)$ 、Bの濃度は $(C_B^0 - x)$ であるから、

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (C_A^0 - x)(C_B^0 - x) \dots\dots\dots (6-19)$$

となる。ここで、 $x$ はDの生成量、 $C_A^0$ と $C_B^0$ はそれぞれAとBの初期濃度である。ここで、初期条件： $t = 0$ にて $x = 0$ 、として(6-19)を解く。

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \int_0^t k_1 dt \dots\dots\dots (6-20)$$

よって、

$$\frac{1}{(C_A^0 - C_B^0)} \ln \left\{ \frac{C_B^0(C_A^0 - x)}{C_A^0(C_B^0 - x)} \right\} = k_1 t \dots\dots\dots (6-21)$$

$k_1$ の単位は前と同様に[濃度・時間]<sup>-1</sup>である。また、初期条件が $C_A^0 = C_B^0$ のときには(6-19)式は利用できず、(6-15)式を用いなければならない。反応速度定数 $k_1$ は、 $t$ に対する

$$\frac{1}{(C_A^0 - C_B^0)} \left\{ \ln \frac{C_B^0 (C_A^0 - x)}{C_A^0 (C_B^0 - x)} \right\}$$

その傾きから求めることができる。

6・2 反応速度定数の温度依存性

1889年、Arrhenius (アレニウス) は従来の研究データを基に、反応速度定数と温度の関係が次の実験式を満足することを示した。

$$k = k_0 e^{-E/RT} \dots\dots\dots (6-22)$$

ここで $k_0$ は頻度因子、あるいはプレ・エクスポネンシャルタームなどと呼ばれる定数、 $T$ は絶対温度(熱力学温度と書いている書物もある)、 $R$ は気体定数である。 $k$ と $k_0$ を同一単位にとると、 $e^{-E/RT}$ は無次元になり、 $k_0$ は $T$ が無限大のときの反応速度定数とみなせる。 $RT$ はエネルギーの次元を持つので、 $E/RT$ を無次元とするには $E$ もエネルギーの次元を持つ必要がある、このために $E$ を活性化エネルギーと呼んでいる。

活性化エネルギーが求まるということは、物理的内容をより良く理解できるということもさることながら、数点の測定点でその付近の任意の温度の反応速度定数が求まる、という所に便利さがある。以下に測定結果から活性化エネルギーを求める方法を具体的に説明する。

(6-22)式の両辺の自然対数をとると、

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (6-23)$$

気体定数 $R$ はSI単位で記述すると $R = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\text{cal}$ 単位では $R = 1.9871 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となる。(6-22)式を常用対数とSI単位で記述すると、

$$\log k = \log k_0 - \frac{E}{19.1T} \dots\dots\dots (6-24)$$

(6-24)式は縦軸に $\log k$ 、横軸に $1/T$ をとると、このグラフの勾配が $-E/19.1$ となり、縦軸の切片が $\log k_0$ となることを示している。実際に $E$ を求める場合には、図6-2のようなグラフを作り、まず $-E/19.1$ を勾配から求める。次に $\log$

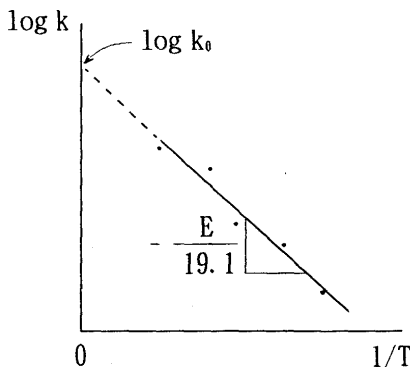


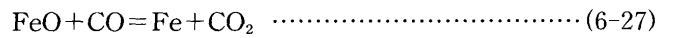
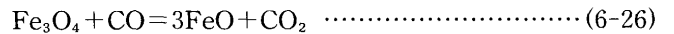
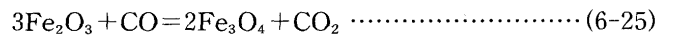
図6-2 アレニウスプロット

$k_0$ を求めるが $1/T$ を零に外挿して求めようとする、測定温度範囲に比べてはるかに大きな温度範囲を持つグラフを作らなければならない。このため一般には、図6-2の直線上の任意の1点を(6-24)式に代入して $\log k_0$ を求める方法がとられる。図6-2のグラフをArrheniusプロットという。

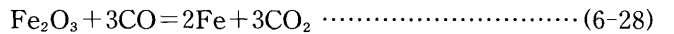
6・3 複合反応と逐次反応

6・3・1 複合反応

質量作用の法則に合致しない反応に出会うことがしばしばある。この多くの場合は、反応が何段階にも分かれて進行する場合である。たとえばヘマタイトをCOガスで還元する場合、次の反応が順次生じて鉄が生成する。



ところが、原料と最終製品のみ注目すると、反応は

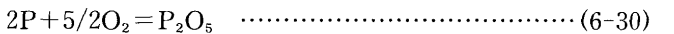
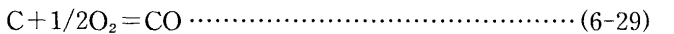


が生じているように見える。このように途中でいくつかの過程を経る反応を複合反応 (complex reaction) という。また、このような過程を経ない反応を単純反応 (simple reaction) という。

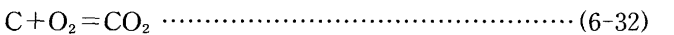
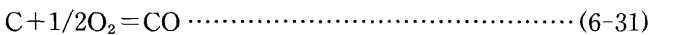
複合反応はいくつかの単純反応の集まりと見ることができ、この単純反応を素反応 (elementary reaction)、あるいは反応段階 (reaction step) という。複合反応はいろいろな形態をとるが、これを分類すると逐次反応 (successive reaction) と並発反応 (simultaneous reaction) または競合反応 (competitive reaction) に分けられる。

逐次反応とは、前段階の反応生成物が次段階の反応の反応物となって、順次いくつかの反応中間体を経由しながら完結する反応である。ヘマタイトから鉄ができる反応は逐次反応の例である。

並発反応とは、広義には一つの化学反応系内で2つ以上の反応が同時に起こる反応形式をいう。たとえば転炉内での反応は、(6-29)式の脱炭反応と(6-30)式の脱リン反応が同時に生じることがわかっており、これは広義の並発反応である。



狭義の並発反応は、ある1つの反応物質から、同時に2つ以上の素反応が起こって、2つ以上の反応生成物を生じることをいう。たとえば、炭素が不完全燃焼してCOとCO<sub>2</sub>を発生させる場合がこの例である。



材料製造プロセスの反応で並発反応という場合、広義の並

発反応を指す場合が多い。

6.3.2 逐次反応と速度式

ここでは物質Aが物質Bを経由して物質Dとなる反応を考える。まずAからBが一次反応で生成するときの速度は、Aの反応量に注目し、BからAができる逆反応を無視して記述すると、

$$-\frac{d(C_A^0 - x)}{dt} = k_1(C_A^0 - x) \dots\dots\dots (6-33)$$

ここで、 $C_A^0$ はAの初期濃度、 $t$ は反応時間、 $x$ は時間 $t$ までのAの反応量、 $k_1$ は反応速度定数である。また、時間 $t$ のときDの生成量が $y$ であるとする、このときのBの生成量は $x - y$ であるからBの生成速度にも注目する。Bの生成反応の反応速度定数を $k_2$ とし、Bの初期濃度 $C_B^0 = 0$ とし、DからBに戻る逆反応を無視すると、

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1(C_A^0 - x) - k_2(x - y) \dots\dots\dots (6-34)$$

となる。(6-33)式を初期条件： $t=0$ にて $x=0$ として解くと、

$$-\ln(C_A^0 - x)/C_A^0 = k_1 t \dots\dots\dots (6-35)$$

であるから

$$x = C_A^0(1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots (6-36)$$

となり、これを(6-34)式に代入すると

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1 C_A^0 e^{-k_1 t} - k_2(x - y) \dots\dots\dots (6-37)$$

(6-37)式を解くと、

$$x - y = \frac{-k_1}{k_1 - k_2} C_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \dots\dots\dots (6-38)$$

(6-36)式と(6-38)式から

$$y = C_A^0 \left( 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \dots\dots\dots (6-39)$$

以上よりA、B、Dの濃度と時間の関係は図6-3のようになる。Bの濃度が最大になる時間は $d(x - y)/dt = 0$ のときであるから、 $k_2/k_1 = e^{-(k_1 - k_2)t}$ で決まる $t$ のときである。このときの $t$ を $t_m$ として図6-3中に示した。 $k_2/k_1$ が大であるほど、すなわちAからBが生成する速度よりも、BからCが生成する速度が大であるほど $t_m$ は小さい値となる。また、 $k_1/k_2$ が非常に大きいとき、すなわちAからBが生成する速度が、BからDが生成する速度よりもはるかに大きいときには、

$$\frac{x - y}{C_A^0 - x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} = \text{定数} \dots\dots\dots (6-40)$$

となって、Aの濃度( $C_A^0 - x$ )とBの濃度( $x - y$ )の比が一

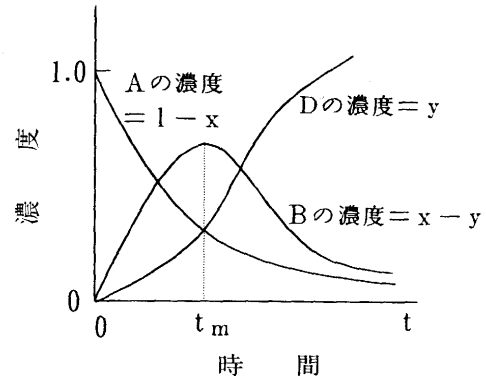


図6-3 逐次1次反応の時間と反応物質の濃度の関係

定となってしまふ。これをみかけの平衡(transient equilibrium)という。

6.4 みかけの反応速度

材料製造プロセスで反応を生じさせる場合、密閉容器内で反応を進行させるということは比較的少なく、還元剤や酸化剤を常に補給して行うことが多い。このため還元剤あるいは酸化剤の濃度は常に一定であり、反応速度は原料(鉱石、マット、粗金属など)中の反応物質の濃度によってのみ支配されることがある。すなわち、十分に供給されている物質の濃度は、時間によらず一定であるので、この項は反応速度に影響を与えない。たとえば、(6-14)式で記述される反応で、物質Bが常に補給されているとすると、(6-19)式の右辺の( $C_B^0 - x$ )の項は常に $C_B^0$ (定数)とおくことができるので、みかけ上1次反応として扱うことができる。

また、化学反応式を見るとn次の反応となることが推定されるにもかかわらず、測定結果がn次の反応にならない場合がある。これは上で説明したような反応物質の一部が常に十分供給されている場合にも生じるが、この他、逐次反応の素反応のどれかの反応速度が、他の素反応に較べて遅く、これが律速段階になっているときにも見られる現象である。

律速段階が化学反応過程でなくとも、みかけ上1次反応と同様の速度式として記述できる場合がある。一例として生成物層内の物質移動速度が律速段階である場合を紹介する。

いま、気体Aの中のMと物質Bがガス境膜をはさんで反応しているとする。Mがガス境膜内を拡散して、この境膜とBとの界面で化学反応が進行しているとする。ただし、ガス境膜内の拡散は定常拡散である。Aの中のMおよびBの中への反応生成物の拡散速度が大きいときには、Mの分布は図6-4のようになる。時間 $t$ におけるガス境膜とAの界面での境膜内のMの濃度を $C_M$ (時間と共に変化する)、ガス境膜の厚さを $\delta$ 、Bとガス境膜界面の境膜中のMの濃度を $C_M'$ (時間によらず一定)とする。ガス境膜内の拡散に対し(5-10)式を適用する。

$$J_{x=0} = (dW_M/dt)/s \dots\dots\dots (6-41)$$



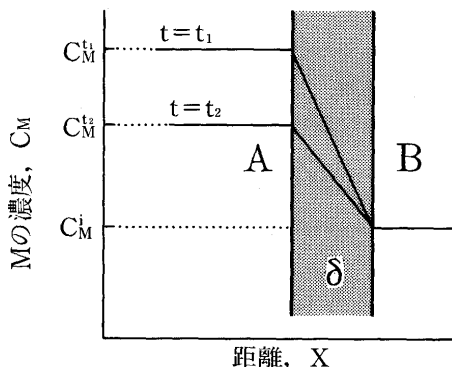


図6-4 ガス境膜とその付近の濃度分布

ここで、 $x=0$  はガス境膜とBの界面にとる。ここで、 $J_{x=0}$  はガス境膜とBの界面におけるMの流束、 $W_M^t$  は時間tの間に境膜内からBに移動したMの全質量、Sはガス境膜とBとの界面積である。一方、ガス境膜中のMの拡散係数を  $D_M$  とすると、拡散が定常拡散であるため、(5-1)式から(6-42)式が得られる。

$$J_{x=0} = -D_M (C_M^t - C_M^0) / \delta \quad (6-42)$$

また、ガス境膜の全体積をVとすると、

$$dW_M^t = V dC_M \quad (6-43)$$

であるから、(6-41)式と(6-42)式を等価とにおいて、そこに(6-43)式を代入し、さらに $\delta$ ,  $D$ ,  $V$ は一定であるから  $(Ds)/(V\delta) = k$  (定数)とにおいて、初期条件： $t=0$ にて $C_M = C_M^0$ として(6-42)式を解く。ただし、気体Aの中のMの初期濃度を $C_M^0$ とにおいている。

$$-\int_{C_M^0}^{C_M^t} \frac{dC_M}{(C_M - C_M^0)} = \int_0^t k dt \quad (6-44)$$

よって、

$$-\ln C_M^t / C_M^0 = -\ln(1-R) = kt \quad (6-45)$$

となり、 $t$ と $C_M^t$ の関係は1次反応速度式と同じ形になる。このような場合、みかけの1次反応速度式といい、 $k$ をみかけの反応速度定数という。

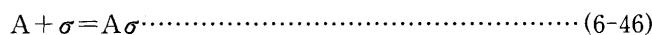
### 6・5 吸着と離脱

化学反応が生じるためには、反応する分子同士の衝突が必要であるが、吸着も重要な役割をする。ある場合には、反応する物質が一旦凝縮相の表面に吸着してから反応が進行する場合があります。一方で、反応に関係しない物質が表面に吸着して反応を妨害したりする場合もある。

吸着には物理吸着(physical adsorption)と化学吸着(chemisorption)がある。物理吸着は多分子層吸着であり(たとえば活性炭の表面)、化学反応にはあまり関係がない。化学吸着は単分子膜吸着で化学反応に影響を与える。化学吸着および離脱はLangmuir(ラングミュア)によって説明

された。

今、固体あるいは液体上の吸着点 $\sigma$ に気体Aが吸着されることを考え、化学反応と同様の記述をする。



ここで、 $A\sigma$ は吸着物質を吸着した吸着点を意味する。表面が物質Aで吸着されている比率(表面被覆率)を $\theta_A$ とすると、吸着速度 $r_a$ はAの分圧と未吸着の状態の吸着点の比率  $(1-\theta_A)$  との積に比例する(みかけの二次反応)。吸着点 $\sigma$ にすべて物質が吸着しているときは $\theta_A = 1$ である。

$$r_a = k_a P_A (1-\theta_A) \quad (6-47)$$

また離脱速度は、表面被覆率に比例する。

$$r_d = k_d \theta_A \quad (6-48)$$

吸着速度と離脱速度が等しいとき、すなわち平衡状態にあるときには、 $r_a = r_d$ であるから、(6-47)と(6-48)式から

$$k_a P_A (1-\theta_A) = k_d \theta_A \quad (6-49)$$

となる。よって、

$$\frac{k_a}{k_d} = K_A = \frac{\theta_A}{P_A (1-\theta_A)} \quad (6-50)$$

ここで、 $K_A$ を吸着平衡定数という。(6-50)式から吸着率が分圧の関数として求まる。

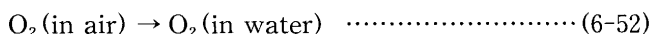
$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A) \quad (6-51)$$

(6-51)式をLangmuirの吸着平衡式という。吸着平衡定数は、それぞれの場合について、測定しなければならないが、その測定例はそれほど多くない。

### 6・6 液体のガス吸収

ガスが液体に溶解するとき、その溶解度がガスの分圧に比例するときHenry(ヘンリー)の法則に従う、という。ガスの分圧の平方根(より一般的にはn乗根)に比例するとき、Sieverts(ジーフエルツ)の法則に従うという。気相中の物質が分解せずにそのままの形で凝縮相に溶解するとき、Henryの法則に従い、分解して溶解するとき、Sievertsの法則に従う、と考えて間違いはない。

Henryの法則の適用できる例として、水の中への酸素ガスの溶解があげられる。



(6-52)式の平衡定数をK、気体中の酸素分圧を $P_{O_2}$ 、水の中の酸素濃度を $C_{O_2}$ とすると、

$$K = \frac{C_{O_2}}{P_{O_2}} \quad (6-53)$$

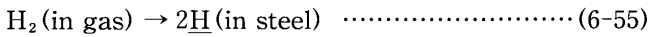
よって

$$C_{O_2} = K P_{O_2} \dots\dots\dots (6-54)$$

となる。

Sievertsの法則に従う例としては、共有結合しているガスが溶融金属中に溶ける場合がある。金属中には自由電子が無数にあるため、共有結合している原子は、最外殻軌道の電子の不足分をお互いの最外殻軌道電子を共有せずに、自由電子で埋めることが可能なため、共有結合が解消されるものと考えられている。スラグ中にガスが溶解するときにもSievertsの法則に従うことが多い。これは、気体中の分子がイオン化してスラグに溶け込むためである、と考えられている。

溶鉄中の水素が溶解するときの反応は、(6-55)式に従う。気体と液体との平衡関係は、(6-56)式で記述できる。



$$K = \frac{C_H^2}{P_{H_2}} \dots\dots\dots (6-56)$$

よって、

$$C_H = \sqrt{K P_{N_2}} \dots\dots\dots (6-57)$$

となる。

### 6・7 蒸発

まず、一つの面だけ解放されている容積Vの立方体容器から真空中へ気体が逃げ出す速度、すなわち単位時間当たり単位面積から逃げ出す粒子の個数 $N_e$ を考察する。 $N_e$ は気体の平均速度 $\bar{u}_e$ と容器内の気体の密度 $n_e/V$ に比例するので、(6-58)式で記述できる。

$$N_e = \alpha (n_e/V) \bar{u}_e \dots\dots\dots (6-58)$$

ここで、 $\alpha$ は比例定数、 $n_e$ は容器内の気体粒子の個数、である。気体の状態方程式から

$$P_e V = n_e k T \dots\dots\dots (6-59)$$

ここで、 $P_e$ は圧力、 $k$ はボルツマン(Boltzmann)定数、 $T$ は絶対温度、である(1ヶの粒子の運動を考察するときにはボルツマン定数を、モル単位での粒子の運動を考察するときには気体定数を用いる。ちなみに、ボルツマン定数、アボガドロ数(Avogadro) $N_0$ 、気体定数 $R$ の間には、 $R = k N_0$ の関係がある)。また、気体分子運動論によると、速度 $v$ を持つ気体粒子の数 $n_v$ と速度の関係は、マクスウエル(Maxwell)分布に従う。粒子の運動の方向を1次元のみを考慮した場合には、

$$n_v = \exp[-(1/2)mv^2/kT] \dots\dots\dots (6-60)$$

ここで、 $m$ は粒子1ヶの質量である。 $v$ の算術平均が $\bar{u}_e$ であるから、

$$\begin{aligned} \bar{u}_e &= \int_0^\infty n_v v dv / \int_0^\infty n_v dv \\ &= \sqrt{2kT/\pi m} \dots\dots\dots (6-61) \end{aligned}$$

(6-58)式、(6-59)式、(6-61)式を用いると(6-62)式が得られる。

$$N_e = (\sqrt{2/\pi k T m}) \alpha P_e \dots\dots\dots (6-62)$$

また、 $m N_0 = M$ ( $M$ は分子量)であるから、(6-62)式の両辺を $N_0$ でわると、

$$N_e/N_0 = (\sqrt{2/\pi M R T}) \alpha P_e \dots\dots\dots (6-63)$$

(6-63)式の両辺の単位は、 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。蒸発は正か負のどちらか一方方向にしか起こらない。しかし、気体粒子は平均的には半分が正方向に運動し、残りの半分が負の方向に運動していると考えてよいから、蒸発を考察するときには $n_e$ の値はこれまでの議論の半分の値となる。よって、蒸発速度 $\omega_e$ は(6-64)式となる。

$$\omega_e = (N_e/N_0)/2 = (1/\sqrt{2\pi M R T}) \alpha P_e \dots\dots\dots (6-64)$$

$\omega_e$ の単位は $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。蒸発は、 $\omega_e$ の速度で気体粒子が逃げ出した後の空間に凝縮相から気体が補充されると考えれば良い。比例定数 $\alpha$ は、蒸発物質が気相に飛出す飛出しやすさを示しているの、凝縮係数と呼ぶ。蒸発が生じているときには、凝縮相と気相の界面での蒸気圧は飽和蒸気圧になっていると考える。このため、 $P_e$ は蒸発物質の飽和蒸気圧を用いると良い。また、蒸発物質は真空中だけでなく、蒸発物質の蒸気圧が $P_e$ となっている空間に逃げ出すこともある。このときには、空間に存在する物質が戻ってしまう速度 $\omega_c$ も考慮しなければならない。(6-64)式を求めたのと同様の手段で、 $\omega_c$ は(6-65)式として記述できる。

$$\omega_c = (1/\sqrt{2\pi M R T}) \alpha P_c \dots\dots\dots (6-65)$$

(6-65)式までは、1次元で考察したので粒子同士の衝突を考慮していない。実際には3次元なので、粒子同士の衝突があり、この衝突によって一旦蒸発した粒子の運動の方向が変わって、凝縮相に戻ってしまう場合がある。この衝突が蒸発速度におよぼす影響を衝突補正係数 $\beta$ で補正する。

$$\omega_e' = (1/\sqrt{2\pi M R T}) \alpha \beta P_e \dots\dots\dots (6-66)$$

$$\omega_c' = (1/\sqrt{2\pi M R T}) \alpha \beta P_c \dots\dots\dots (6-67)$$

$\beta$ は気体粒子の半径の関数である。正味の蒸発速度 $\omega$ は $\omega_e'$ と $\omega_c'$ の差であり、

$$\omega = (1/\sqrt{2\pi M R T}) \alpha \beta (P_e - P_c) \dots\dots\dots (6-68)$$

となる。(6-68)式をHertz-Knudsen(ヘルツ・クヌーセン)の式とっている。(6-68)式は単位を $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ としているが、 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ を単位とする蒸発速度 $\omega_m$ は

$$\omega_m = M\omega = (\sqrt{M/2\pi RT}) \alpha\beta (P_e - P_c) \dots\dots\dots (6-69)$$

となる。ただし、分子量は、 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ を単位としなければならぬ。

溶融金属から真空中への蒸発の場合には、 $\alpha = 1$ 、 $\beta = 1$ として良いといわれている。このような条件下でHertz-Knudsenの式を利用するときには、次の条件を満たしていることが必要である。

- ① 蒸発物質が凝縮相の組成と同じであること。
- ② 凝縮相の表面が汚れていないこと。
- ③ 蒸発物質同士の衝突がひんぱんに起きるために、蒸発

物質の多くが凝縮相に戻ってしまうような高い圧力ではないこと。

## 文 献

(第5章)

- 5-1) P.Shewmon : Diffusion in Solid, 2nd ed., (1989), [The Minerals, Metals & Materials Society]
- 5-2) J.Crank : The mathematics of diffusion, 2nd edition, (1975), [Clarendon press]

(材料製造プロセスのための反応速度論入門(III)は、「鉄と鋼」Vol.81, No.6に掲載します。)