

# 材料製造プロセスのための反応速度論入門(III)

雀部 実\*

Minoru SASABE

Introduction to Reaction Kinetics for Material Processing (III)

## 目 次

材料製造プロセスのための反応速度論入門(I) Vol.81 No.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) Vol.81 No.5  
に掲載

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)

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

## 7 プロセスの反応速度論の応用モデル

具体的な反応を例にとると、取扱いが非常に複雑になるので、ポイントがはっきりするよう、以下はモデル化して説明する。

### 7-1 合金板の高温酸化

まず、反応中に反応界面積が変化しない場合の反応速度式の例として、合金板が高温の大気中で酸化する状況をモデル化して考察する。図7-1のように、合金板の表面に酸化物を生成しながら、反応が進行する状況を考える。大気中の酸素が合金板の表面に到達して酸化するものと仮定する。試料の表面付近の大気の酸素は酸化反応によって消費されているので、試料表面付近の大気は酸欠状態になっている。この酸欠状態の大気層がガス境膜である。

バルク中の酸素が固体の表面に達して反応を生ずるまでの素過程は、少なくとも次のものが考えられる。

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7章) high temperature; oxidation; reduction; iron ore; interface.

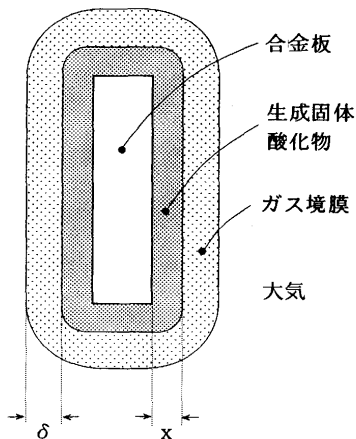


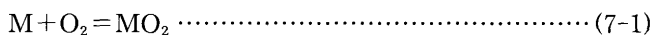
図7-1 合金の高温酸化モデル

- ①ガス境界膜中の酸素の移動
  - ②酸化物中の酸素の移動
  - ③酸化物-合金界面での化学反応
  - ④酸化される合金元素の合金内から反応界面への移動
- 上記①~④を一般的表現にすると

- ①ガス境界膜中の物質移動過程
- ②生成物層内の物質移動過程
- ③化学反応過程
- ④反応物質中の物質移動過程

という。これらのうち、最も速度の遅い過程が律速段階である。

①~④のどれかが単独で律速段階であったときの速度式を立ててみる。反応は次の式に従うものとする。



ここでMは酸化される合金元素である。

(1) ガス境界膜内の物質移動律速の場合

酸素が拡散によってバルク側から、ガス境界膜内を移動する。反応物質の流束はFickの第一法則で記述できる。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots\dots (7-2)$$

ここで、Jは流束 ( $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )、Dは拡散係数 ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )、Cは濃度 ( $g \cdot cm^{-3}$ )、xは距離 (cm) である。また、ガス境界膜内を拡散した酸素はすべて反応すると仮定すると、

$$\frac{dw}{dt} = J \cdot S \quad \dots\dots\dots (7-3)$$

ここでwは反応した酸素の質量 (g)、tは時間 (s)、Sは反応界面積 ( $cm^2$ ) である。(7-2)と(7-3)式から

$$\frac{dw}{dt} = -DS \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots\dots (7-4)$$

ガス境界膜の大気側表面での酸素濃度は大気中のそれと同じ

であるから、ガスが理想気体としてふるまうと仮定すると気体の状態方程式から、

$$C_b = \frac{P_{O_2}(b)}{RT} M_{O_2} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (7-5)$$

$C_b$ はバルク中の酸素濃度 ( $g \cdot cm^{-3}$ )、Rは気体定数 ( $82cm^3 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 8.3 \times 10^{-6} cm^3 \cdot Pa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )、Tは絶対温度、 $P_{O_2}(b)$ はバルクの酸素分圧 (Paまたはatm)、 $M_{O_2}$ は酸素の分子量である。また反応生成物側とガス境界膜との界面の酸素濃度 $C_1$ は、(7-6)式で与えられる。

$$C_1 = \frac{P_{O_2}(i)}{RT} M_{O_2} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (7-6)$$

$P_{O_2}(i)$ はガス境界膜-反応生成物界面の酸素分圧である。以上により、

$$\begin{aligned} \Delta C &= C_1 - C_b \\ &= \frac{(P_{O_2}(i) - P_{O_2}(b)) M_{O_2} \times 10^{-3}}{RT} \quad \dots\dots\dots (7-7) \end{aligned}$$

また、 $\Delta x = \delta$ であるから、

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{(P_{O_2}(i) - P_{O_2}(b)) M_{O_2} \times 10^{-3}}{RT \delta} \quad \dots\dots\dots (7-8)$$

$\Delta C \rightarrow 0$ 、 $\Delta x \rightarrow 0$ のとき、 $\Delta C / \Delta x = dC / dx$ であるから、(7-4)式は(7-9)式となる。

$$\frac{dw}{dt} = -DS \frac{(P_{O_2}(i) - P_{O_2}(b)) M_{O_2} \times 10^{-3}}{RT \delta} \quad \dots\dots\dots (7-9)$$

大気中では、 $P_{O_2}(b) = 0.21atm = 213hPa$  (ヘクトパスカル) で一定、また $P_{O_2}(i) \approx 0$ として良いので、(7-9)式の右辺は定数であり、これを $k_1$ とおくと、

$$\frac{dw}{dt} = k_1 \quad \dots\dots\dots (7-10)$$

(7-10)式を初期条件： $t=0$ にて $w=0$ 、境界条件： $t=t$ にて $w = \Delta w$ で解くと、

$$\int_0^{\Delta w} dw = k_1 \int_0^t dt \quad \dots\dots\dots (7-11)$$

すなわち、

$$\Delta w = k_1 t \quad \dots\dots\dots (7-12)$$

ここで $\Delta w$ は反応量である。ガス境界膜内の物質移動過程が律速段階の場合には、反応量は時間に比例する。また、

$$k_1 = \frac{DP_{O_2}(b) M_{O_2} \times 10^{-3}}{RT \delta} \quad \dots\dots\dots (7-13)$$

であるから、 $\delta$ が変わると $k_1$ は変化する。例えば大気に流れ

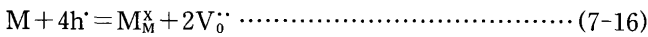
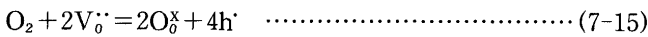
があるとおは小さくなるので $k_1$ は大きくなる。また $k_1$ は $P_{O_2}(b)$ に比例する。

(2) 反応生成物層内の物質移動律速の場合

反応界面が合金と生成物層との界面であり、また、ガス境膜がほとんど無いと考える。この条件を(7-4)式にあてはめると、(7-14)式となる。

$$\frac{dw}{dt} = -DS \frac{(C_0(i) - C_0(b))}{x} \dots\dots\dots (7-14)$$

となる。ここで、 $x$ は反応生成物の厚さである。酸素イオンは酸素イオン空孔を經由して拡散すると仮定すると、 $C_0$ は生成物相中の酸素イオン空孔の濃度である。すなわち、 $C_0(i)$ は生成物-合金界面の生成物中の酸素イオン空孔濃度、 $C_0(b)$ は気相-生成物相界面の生成物相中の酸素イオン空孔濃度である。(場合によっては酸素イオンでなく金属イオンが拡散する場合もある。しかし、ここでは、酸素イオンが拡散するものとする。酸化機構の詳細については別の専門書で勉強して欲しい。比較的手軽なものとしては文献7-1)と7-2)がある。気相側での空孔の消滅反応が(7-15)式で、合金側での空孔の生成反応が(7-16)式で書けるとする。



ここで $V_{O}^{\bullet}$ は酸素イオン空孔、 $M_M^{\times}$ は副格子点にある金属イオン、 $O_{O}^{\times}$ は副格子点にある酸素イオン、 $h^{\bullet}$ はポジティブホールである。(7-15)式と(7-16)式の平衡定数を、それぞれ $K_{15}$ 、 $K_{16}$ とすると、

$$K_{15} = a_{O}^2 C_h^4(b) / (C_v^2(b) P_{O_2}) \dots\dots\dots (7-17)$$

$$K_{16} = a_M C_v^2(i) / a_A C_h^4(i) \dots\dots\dots (7-18)$$

$a_A$ は合金中の酸化する合金元素の活量、 $a_0$ と $a_M$ は生成物相内の酸素イオンと合金元素イオンの活量、 $C_h$ と $C_v$ のそれぞれはポジティブホールと酸素空孔の濃度である。 $a_M$ と $a_0$ は酸化物組成が決まると定数である。電気的中性条件から

$$C_h = 2C_v \dots\dots\dots (7-19)$$

従って、(7-17)式と(7-19)式から(7-20)式が、(7-18)式と(7-19)式から(7-21)式が得られる。

$$C_v(b) = \sqrt{(P_{O_2}(K_{15})/4a_0)} = K_{20} \sqrt{P_{O_2}} \dots\dots\dots (7-20)$$

$$C_v(i) = \sqrt{a_M / (K_{16} a_A)} / 4 = K_{21} / \sqrt{a_A} \dots\dots\dots (7-21)$$

ここで $K_{20}$ と $K_{21}$ は定数である。 $C_v(b) = C_0(b)$ 、 $C_v(i) = C_0(i)$ であるから、

$$C_0(b) = K_{20} P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (7-22)$$

$$C_0(i) = K_{21} a_A^{-1/2} \dots\dots\dots (7-23)$$

(7-22)式と(7-23)式を(7-14)式に代入すると、

$$\frac{dw}{dt} = -DS \frac{(K_{21} a_A^{-1/2} - K_{20} P_{O_2}^{1/2})}{x} \dots\dots\dots (7-24)$$

合金組成が決まりバルクの酸素分圧が決まると(7-24)式の分子は定数となるので、この定数を $K_{24}$ とすると、(7-24)式は(7-25)式となる。

$$dw/dt = K_{24}/x \dots\dots\dots (7-25)$$

$x$ は $t$ あるいは $w$ の関数であるから、(7-25)式はこのままで解けない。いま、生成物表面積 $S$ cm<sup>2</sup>、厚さ $x$ cmの直方体中に存在する反応物質の量(この場合は酸素の量) $w$ を求めると、

$$w = S \times x \times \rho \times \alpha \dots\dots\dots (7-26)$$

$\rho$ は反応生成物の密度、 $\alpha$ は化学量論係数である。化学量論係数とは、生成物の密度から反応物質の存在量を求めるための係数である。例えば、反応が(7-1)式に従って生じているとき、 $\alpha = M_{O_2} / M_{MO_2}$ となる。ここで $M_{O_2}$ は酸素の分子量、 $M_{MO_2}$ は酸化物の分子量である。このように $\alpha$ は化学反応式が分かっているれば、決めることができる。すなわち $\alpha$ は定数である。よって、(7-26)式は、

$$w = S \times x \times \rho \times \frac{2M_{O_2}}{M_{MO_2}} \dots\dots\dots (7-27)$$

となる。(7-25)式と(7-27)式から、

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\rho M_{O_2} S K_{24}}{M_{MO_2}} \cdot \frac{1}{w} \dots\dots\dots (7-28)$$

が得られ、 $2\rho M_{O_2} S K_{24} / M_{MO_2} = k_2$  (定数) とすると、

$$\frac{dw}{dt} = \frac{k_2}{w} \dots\dots\dots (7-29)$$

となる。(7-29)式を初期条件： $t=0$ にて $w=0$ 、境界条件： $t=t$ にて $w=\Delta w$ として解くと、

$$\int_0^{\Delta w} w dw = k_2 \int_0^t dt \dots\dots\dots (7-30)$$

よって

$$\Delta w^2 = 2k_2 t \dots\dots\dots (7-31)$$

となる。(7-31)式は放物線則とよばれている。

(3) 化学反応過程が律速段階の場合

反応は(7-1)式に従い、反応速度は質量作用の法則に従うものとする。

$$\frac{dw}{dt} = k_3 a_A \cdot P_{O_2}(b) \dots\dots\dots (7-32)$$

ここで $a_A$ は酸化する合金元素の活量、 $P_{O_2}(b)$ はバルクの酸素分圧である。合金組成が決まると $a_A$ が決まり、バルク

の酸素分圧も一定であるから、 $k_3 a_A P_{O_2}(b) = k_{32}$  (定数) とおいて(7-32)式を初期条件： $t=0$ にて $w=0$ 、境界条件： $t=t$ にて $w=\Delta w$ で解くと、

$$\int_0^{\Delta w} dw = k_{32} \int_0^t dt \dots\dots\dots (7-33)$$

よって

$$\Delta w = k_{32} t \dots\dots\dots (7-34)$$

すなわち、反応量は時間に比例する。ガス境膜内物質移動律速のとき、 $\Delta w$ と $t$ との関係は、化学反応律速の場合と同様に比例関係にあるが、ガス境膜内物質移動律速の場合には、みかけの反応速度定数 $k_1$ の中に境膜の厚さ $\delta$ が入っているため、大気に流れがあると $\delta$ の大きさが変化するので、 $k_1$ が変化する。しかし化学反応律速の場合のみかけの反応速度定数 $k_{32}$ の中には大気の流れにより変化する変数が入っていないので、大気の流れの影響を受けない。

(4) 反応物質中の物質移動過程が律速段階の場合

この場合は、反応生成物相と合金の界面付近の合金中の酸化される合金元素の濃度が酸化により減少し、この元素が合金内部から拡散する速度が反応速度を決めている。時間 $t$ の間に反応した合金元素の量を(5-10)式を用いて求める。

$$\Delta w_M = S \int_0^t J_{x=0} dt \dots\dots\dots (7-35)$$

また、(7-35)式の解を求めるため、(5-11)式を用いる。(5-11)式において、 $C_{x,t} = C_M^i$ 、 $C_0 = C_A$  (合金中の酸化する元素の初期濃度)、 $C_1 = 0$  (合金-生成物相界面での酸化する合金元素の濃度を0とした) とおくと、

$$\frac{C_M^i}{C_A} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \dots\dots\dots (7-36)$$

(7-36)式の両辺を $x$ で微分すると、

$$\begin{aligned} dC_M^i/dx &= C_A d[\text{erf}(x/2\sqrt{Dt})]/dx \\ &= C_A d\left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \right\} / dx \dots\dots\dots (7-37) \end{aligned}$$

(7-37)式の左辺は、Fickの第1法則から $-J/D$ に等しい。また、 $x=0$ においては $-J_{x=0}/D$ に等しい。すなわち、

$$\left( \frac{dC_M^i}{dx} \right)_{x=0} = \frac{-C_A}{2\sqrt{\pi Dt}} = -J_{x=0}/D \dots\dots\dots (7-38)$$

となる。(7-38)式と(7-35)式から、

$$\Delta w_M = S \int_0^t C_A D / 2\sqrt{\pi Dt} dt = 2SC_A \sqrt{Dt/\pi} \dots\dots\dots (7-39)$$

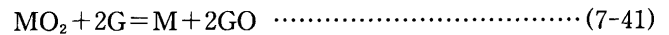
これを反応した酸素の量 $\Delta w$ に換算すると

$$\begin{aligned} \Delta w &= \Delta w_M (M_{O_2}/M_M) \\ &= 2SC_A (M_{O_2}/M_M) \sqrt{Dt/\pi} \dots\dots\dots (7-40) \end{aligned}$$

となる。ここで $M_M$ は元素Mの原子量である。(7-40)式も一種の放物線則である。

7・2 球形酸化物のガス還元

次に反応中に反応界面積が変化する場合の例として、球形の酸化物がガスによって還元される場合を説明する。最初の半径 $r_0$ の物体が反応して未反応部分が小さくなっていく状態を考える。未反応部分が球の中心付近に残る場合、この未反応部分を未反応核という。このように、反応生成物が元の場所にとどまったままの状態になる反応をトポケミカル反応という。反応は(7-41)式に従うものとする。



ここで、Mは金属、 $MO_2$ は酸化物、Gは還元ガス、GOは生成ガスである。

今、反応途上の様子が図7-2のようになっているとする。 $r_0$ は試料の最初の半径、 $x$ は未反応核の半径、 $r$ は反応生成物層中の任意の位置での中心からの距離である。

(1) ガス境膜内の物質移動律速の場合

反応界面積を $S$ 、ガス境膜中の移動するガスGの質量またはモル数を $w$ 、時間を $t$ 、ガス境膜中のGの流束を $J$ 、境膜内のGの濃度を $C$ 、とすると、Fickの第1法則から

$$\frac{dw}{dt} = J \cdot S = -SD \frac{dC}{dx} \dots\dots\dots (7-42)$$

拡散が定常拡散の時には

$$dC/dx = (C_b - C_1) / \delta \dots\dots\dots (7-43)$$

である。ただし、 $C_b$ はバルクの還元ガスの濃度、 $C_1$ は反応界面での還元ガスの濃度である。よって、

$$\frac{dw}{dt} = \frac{4\pi r_0^2 D}{\delta} (C_b - C_1) \dots\dots\dots (7-44)$$

ここで $C_1 \neq 0$ として良く、 $C_b$ 、 $\delta$ も定数であるので、定数項

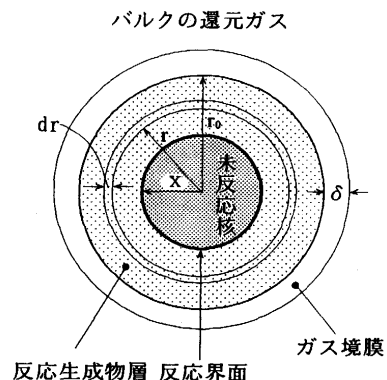


図7-2 球形酸化物のガス還元モデル

を(7-45)式のおく。

$$4\pi r_0^2 DC_b / \delta = k_b \dots\dots\dots (7-45)$$

よって,

$$\frac{dw}{dt} = k_b \dots\dots\dots (7-46)$$

(7-46)式を初期条件:  $t=0$ にて $w=0$ で解くと,

$$\Delta w = k_b t \dots\dots\dots (7-47)$$

すなわち,  $\Delta w$ と $t$ の関係は直線となる。

(2)生成物層内の物質移動律速の場合

生成物層内の位置 $r$ において薄層 $dr$ を考え, その中の物質の動きに注目する。

(7-42)式と同様にFickの第1法則を用いると,

$$\frac{dw}{dt} = J \cdot S = -D \frac{dC}{dr} 4\pi r^2 = Q \dots\dots\dots (7-48)$$

ここで,  $Q$ は単位時間当たりの反応物質の移動量である。  
 $dr$ 内での拡散は定常状態を仮定し(定常状態を仮定しないと解法が非常に難しくなる), すなわち,  $Q$ を定数として,  
 初期条件:  $r=r_0$ にて $C=C_0$ , 境界条件:  $r=x$ にて $C=C_x$ として(7-48)式を解くと,

$$\frac{-Q}{4\pi D} \int_{r_0}^x \frac{dr}{r^2} = \int_{C_0}^{C_x} dC \dots\dots\dots (7-49)$$

$C_x \neq 0$ として良いので,

$$Q = \frac{4\pi D r_0 x C_0}{r_0 - x} \dots\dots\dots (7-50)$$

ここで, 反応生成物中の反応物質の質量を $w$ とする。

$$w = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \alpha - \frac{4}{3} \pi x^3 \rho \alpha \dots\dots\dots (7-51)$$

$\rho$ は反応生成物の密度,  $\alpha$ は化学量論係数である。また,

$$Q = \frac{dw}{dt} = \frac{dw}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (7-52)$$

であるから, (7-51)式の両辺を $x$ で微分し,  $dw/dx$ を求めて(7-52)式に代入すると, (7-53)式が得られる。

$$Q = \frac{dw}{dt} = -4\pi x^2 \rho \alpha \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (7-53)$$

(7-50)式と(7-53)式は等価であるから, (7-54)式が得られる。

$$-4\pi x^2 \rho \alpha \frac{dx}{dt} = \frac{4\pi D r_0 x C_0}{r_0 - x} \dots\dots\dots (7-54)$$

よって

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DC_0 r_0}{\rho \alpha x (x - r_0)} \dots\dots\dots (7-55)$$

初期条件:  $t=0$ にて $x=r_0$ , として(7-55)式を解くと,

$$\int_{r_0}^x \frac{x^2 - r_0 x}{r_0} dx = \frac{DC_0}{\rho \alpha} \int_0^t dt \dots\dots\dots (7-56)$$

よって

$$\begin{aligned} \frac{DC_0}{\rho \alpha} t &= \frac{1}{r_0} \left[ \frac{1}{3} x^3 - \frac{1}{2} r_0 x^2 \right]_x \\ &= r_0^2 \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{x}{r_0} \right)^3 - \frac{1}{2} \left( \frac{x}{r_0} \right)^2 + \frac{1}{6} \right] \dots\dots\dots (7-57) \end{aligned}$$

ここで反応率 $R$ を次のように定義する。

$$R = \frac{\frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4}{3} \pi x^3}{\frac{4}{3} \pi r_0^3} \dots\dots\dots (7-58)$$

(7-58)式より,

$$x/r_0 = (1 - R)^{1/3} \dots\dots\dots (7-59)$$

(7-57)式へ(7-59)を代入すると,

$$\frac{DC_0}{r_0^2 \rho \alpha} t = \frac{1}{3} (1 - R) - \frac{1}{2} (1 - R)^{2/3} + \frac{1}{6} \dots\dots\dots (7-60)$$

$$\frac{2DC_0}{r_0^2 \rho \alpha} = k_{60} \text{とおくと, (7-60)式は}$$

$$1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3} = k_{60} t \dots\dots\dots (7-61)$$

(7-61)式をCrank-Ginstling and Brounshteinの式という。

(3) 化学反応律速の場合

(7-41)式の還元反応の反応速度が質量作用の法則に従うとすれば,

$$\frac{dw}{dt} = k_1 P_G^2 \cdot a_{MO_2} \cdot S = 4\pi k_1 P_G^2 \cdot a_{MO_2} x^2 \dots\dots\dots (7-62)$$

ここで $k_1$ は化学反応速度定数,  $P_G$ は気体の分圧,  $a_{MO_2}$ は酸化物の活量である。還元条件が決まると,  $P_G$ と $a_{MO_2}$ は一定であるから,

$$4\pi k_1 P_G^2 \cdot a_{MO_2} = k_{62} \dots\dots\dots (7-63)$$

とおくと,

$$dw/dt = k_{62} x^2 \dots\dots\dots (7-64)$$

(7-53)式と(7-64)式は等価であるから,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{63}}{-4\pi \rho \alpha} = -k_{65} \dots\dots\dots (7-65)$$

ここで、 $k_{65}$ は定数である。(7-65)式を初期条件： $t=0$ にて $r=r_0$ として解くと、

$$\int_{r_0}^x dx = -k_{65} \int_0^t dt \quad \dots\dots\dots (7-66)$$

よって、

$$(x-r_0) = -k_{65}t \quad \dots\dots\dots (7-67)$$

$k_{65}/r_0 = k_{67}$ とおくと、(7-59)式と(7-67)式から

$$1 - (1-R)^{1/3} = k_{67}t \quad \dots\dots\dots (7-68)$$

となる。

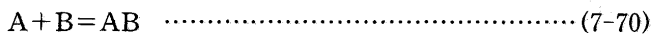
### 7・3 混合律速

一つの素過程だけが律速段階ではなく、二つまたはそれ以上の素過程のそれぞれの速度がほぼ等しいときには混合律速となる。このような状況では、それぞれの素過程の流束が等しい。

例としてガス境膜の物質移動速度と反応界面での化学反応速度との混合律速となっている場合を考察する。境膜内を移動する物質をAとし、物質移動速度は反応物質Aの拡散速度で決まり、その拡散は定常拡散であるとする、その流束は(7-69)式で与えられる。

$$J_f = (C_A(b) - C_A(s))D/\delta \quad \dots\dots\dots (7-69)$$

ここで $J_f$ は境膜内の流束、 $C_A(b)$ は気相のバルクでのAの濃度、 $C_A(s)$ は反応界面気相側のAの濃度、 $D$ は拡散係数、 $\delta$ は境膜の厚さである。一方、反応界面では物質AとBとが(7-70)式の化学反応を起こすものとする、その化学反応速度は(7-71)式で与えられる。



$$J_c = k_c C_A(s) C_B(s) \quad \dots\dots\dots (7-71)$$

ここで $J_c$ は化学反応の流束、 $k_c$ は反応速度定数、 $C_A(s)$ 、 $C_B(s)$ は反応界面での物質AとBの濃度である。混合律速の時には境膜内における物質移動の流束と化学反応の流束は等しいから、 $J = J_f = J_c$ とおき、測定できない値 $C_A(s)$ を(7-69)式と(7-71)式を用いて消去すると、(7-72)式が得られる。

$$J = \frac{C_A(b)}{\left(\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_c C_B(s)}\right)} \quad \dots\dots\dots (7-72)$$

ここで、 $J$ は総括反応の流束という。総括反応とは、素過程を考慮せず反応全体を一まとめにとらえたものをいう。境膜内の拡散速度が化学反応に比べ大きい時には(7-72)式中では、 $\delta/D \ll 1/(k_c C_B(s))$ であるので、(7-72)式は化学反応律速の場合の速度式に一致し、化学反応速度が境膜内の拡散速度に比べ速い時には $\delta/D \gg 1/k_c C_B(s)$ となるので、(7-72)

式は境膜内の物質移動律速の場合の速度式に一致する。

時間 $t$ が経過した間の反応量 $\Delta w$ は、次のようにして求める。 $dw/dt = JS$ であり、反応界面に物質Bが十分存在するか、あるいは十分補給される場合には、 $C_B(s)$ は一定であるから、

$$\Delta w = S \int_0^t J dt = \frac{S C_A(b)}{\left(\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_c C_B(s)}\right)} t \quad \dots\dots\dots (7-73)$$

ここで、

$$k_{73} = D k_c C_A(b) C_B(s) / (k_c C_B(s) \delta + D) \quad \dots\dots\dots (7-74)$$

とおくと、

$$\Delta w = k_{73} t \quad \dots\dots\dots (7-75)$$

となる。 $k_{73}$ を総括反応速度定数という。 $k_{73}$ は $k_c$ と $D$ を含んでいる。 $k_c$ と $D$ は温度によって決まる定数であるから、 $C_A(b)$ が一定でも温度が変われば $k_{73}$ は変わる。また、温度が一定でも、 $C_A(b)$ が変わると $k_{73}$ も変わる。

混合律速を解析するときのこつは、流束を等しいと置くことと、測定できない表面濃度を式から消去することにある。

## おわりに

材料製造プロセスの解析に必要な反応速度論をできるだけやさしく、また、すぐ利用できるよう解説しようと試みた。このために、反応速度論を理解する上で最小限必要な化学熱力学も解説した。反応速度論の解説では、実例よりわかりやすいと思われるモデルで説明した。このモデルが適当であったかどうかは、評価の分れるところかもしれない。

溶融スラグの扱いについてはほとんど触れなかったが、合金板の高温酸化で論じたモデルが適用できる、と筆者は考えている。

紹介した、データブック類は古いものも含まれているが、筆者の日常用いているものとしたので、御容赦願いたい。筆者の浅学非才による誤りがあったらお許しただくと同時に、ご指摘いただければ幸いである。

最後に、本稿に目を通し、多数の有益な助言をくださった、東京工業大学教授永田和宏博士にお礼を申上げる。

## 文 献

(第7章)

- 7-1) 斎藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫編訳: JEM材料科学・金属の高温酸化, (1986), [内田老鶴圃]
- 7-2) 斎藤安俊, 斎藤一弥編訳: JEM材料科学・金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導, (1987), [内田老鶴圃]