

Fe(l)-C-O系の界面反応における吸着種の役割

The Roles of Adsorbed Species on the Interfacial Reactions of Fe(l)-C-O System

佐々木康
Yasushi Sasaki

北海道大学 大学院工学研究科
物質工学専攻 助手

1 はじめに

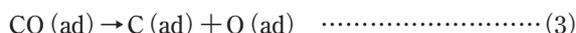
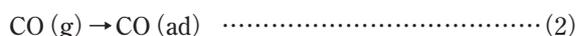
Fe-C-O系における各種反応は還元、酸化、浸炭などの鉄鋼プロセスにおける基本的な反応です。そのため、理論的な観点からだけでなく、その工業的な重要性からこれまでに数多くの研究が行われ、その反応の基本的な概要については次第に明らかにされて来ました。これらの反応はいずれも固体や液体の鉄および酸化鉄の表面で進行する異相界面反応です。一般的に異相界面反応においては、反応原料や生成物には含まれていない表面上に吸着した原子、あるいは吸着分子が反応に大きな影響をおよぼしています¹⁻³⁾。そのため、正確な反応速度の把握やその反応機構を明らかにするにはこれらの吸着種の正確な挙動の把握が必要です。界面反応における吸着現象には二つの場合があります。一つは反応の中間生成体が吸着する場合、もう一つは鉄中に始めから固溶していた酸素や硫黄などの表面活性元素が表面に吸着する場合があります。どちらの場合でも、これらの吸着種は反応には見かけ上現れてこないため、その吸着種の存在が反応にどのような影響を与えているかは明確でなく、まだ多くの不明な点が残されています。本解説ではこれまでに明らかにされている吸着種の挙動を中心に、Fe-C-O系の高温反応、特に溶鉄表面での反応と今後の課題について述べます。

熱力学のように反応前と最終平衡段階のみを取り扱う場合には問題ありませんが、反応速度や反応機構を検討するときには素反応過程に分けて考える必要があります。例えばCOによる鉄の浸炭反応は一般的に反応式と呼ばれている以下の式で示されます。



反応式と呼ばれているため多くの人に誤解されていますが、この式は化学量論式です。単に反応の物質収支を示しているだけで反応機構を示している訳ではありません。(1)式で示される反応は実際には以下に示すような数多くの一連

の反応過程からなっています^{4,5)}。

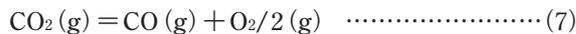


(g)は気体、(ad)は吸着種を表します。浸炭反応は(1)式から連想されるような、COガス2分子が直接反応して炭素原子とCO₂分子が生成される訳ではありません。(2)から(6)式までの一連の連続反応の組み合わせにより進行します。最も重要なことは(1)式には現れていない吸着酸素O(ad)が浸炭反応に寄与していることです。つまり、浸炭の反応機構を物質収支式(1)にもとづいて検討しても意味はなく、どのような反応過程からなるのか、(2)から(6)式で示されるような一連の各反応について分けて検討して初めて反応機構を明らかにすることができます。このように化学量論式(1)で示されるような反応を各素反応過程に分解し、それらの反応機構を明らかにすることが反応速度論の一番重要な目的です。よって、これもよく誤解されていますが、反応速度定数を求めることはあくまでも反応機構を明らかにするための一つの手段であって、目的ではありません^{6,7)}。

2 酸素ポテンシャル

前章で表面上に吸着した原子、あるいは吸着分子が反応に大きな影響を及ぼすと述べました。ここでは実際に吸着した酸素がどのような役割をはたしているか、酸素ポテンシャルの決定を例に具体的に説明します。溶鉄中の酸素活量いいかえれば酸素ポテンシャルを一定の値に保持するには所定のCO₂/CO比のCO₂-CO混合ガスと溶鉄を平衡させることにより実現できます。始めに熱力学の観点から考えてみます。この場合、反応過程は問題になりません。今、溶鉄とCO₂-

CO 混合ガスの平衡を考えると、この系における平衡下での見かけの「反応式」は次の二つになります。



気相中の酸素分圧は (7) 式が平衡なので (7) 式の平衡定数を K_7 とすると

$$\sqrt{p\text{O}_2} = K_7 \frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}} \dots\dots\dots (9)$$

となり、(9) 式から CO_2/CO 比が決まれば酸素分圧 $p\text{O}_2$ が決まります。また (8) 式で示される反応も平衡下にあり、(8) 式の平衡定数を K_8 、酸素の活量を a_{O} とすれば

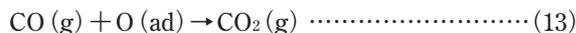
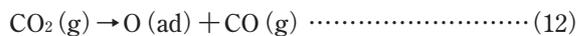
$$\sqrt{p\text{O}_2} = K_8 a_{\text{O}} \dots\dots\dots (10)$$

となり、(9) と (10) 式から CO_2/CO 比により酸素活量 a_{O} が決定されます。1873K で全圧が 1atm の条件で CO_2/CO 比を 0.1 としたとき $p\text{O}_2$ は約 10^{-9} atm です。熱力学的にはもちろんこれで何の問題もなく、実際に $p\text{O}_2$ が約 10^{-9} atm になるのは間違いありません。しかしどのような反応により溶鉄中に酸素が供給されて酸素量が増大するのか、どのようにして最終的な酸素濃度が決定されるのかなどの機構についてはいっさい不明です。前に述べたように物質収支式 (7) と (8) だけからは反応機構は分かりません。熱力学的な考え方では酸素ポテンシャルの決定過程やその機構を理解することはできません。

反応速度論の観点から酸素ポテンシャルを決める反応機構を考えてみます。最終的な平衡状態において、溶鉄表面には溶鉄中の酸素と平衡している吸着酸素 O(ad) が存在しています。



この O(ad) は CO_2 の分解反応で供給され (酸化反応)、逆に CO と O(ad) が反応することにより取り除かれます (還元反応)。それぞれの反応は以下のように表すことができます^{1,2,8)}。



(12) と (13) 式の反応は実際にはさらにいくつかの素過程からなりますが、議論の本質は変わりませんので、簡単に (12) と (13) 式で表しました。平衡状態では O(ad) の量は変化せず一定ですので、 CO_2 と CO による O(ad) の供給速度と除去速度が等しくなればなりません。これまでの研究により明らかにされていますが、O(ad) は鉄表面の反応座に強く吸着してそれを占有し CO_2 が反応座に吸着することを妨害します。そのため O(ad) が存在すると、 CO_2 の反応座への吸着が減り CO_2 の分解反応速度が低下します。よって O(ad) の供給速度は O(ad) の増加により減少します。一方 CO による O(ad) の除去速度は O(ad) の増加により増加します。この状態を模式的に Fig.1 に示しました。

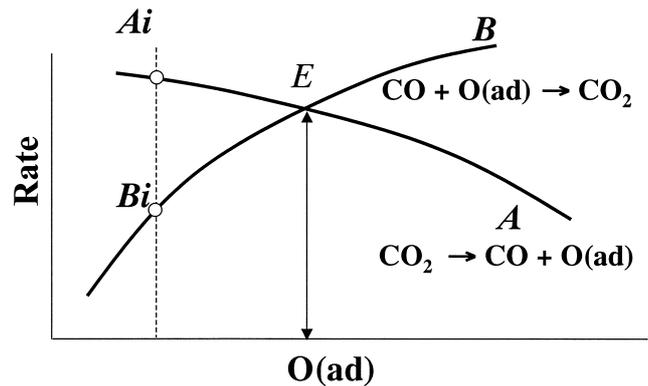


Fig. 1 Rate of oxygen transfer to iron and rate of oxygen removal from iron as a function of adsorbed oxygen concentration.

曲線AはO(ad)の供給速度をBは除去速度を表しています。

二つの曲線が交わるE点で両者の反応速度が等しくなりますが、この状態が平衡状態に対応しています。破線で示した CO_2 -CO 混合ガスを流し始めた反応初期においては、まだ溶存酸素が少ないため、それに平衡する O(ad) 量も小さく、供給速度 A_i は除去速度 B_i より大きい値を持ちます。その結果、酸素は溶鉄に供給されます。溶存酸素量の増加に伴い表面の O(ad) 量が大きくなり、両者の反応速度差は次第に小さくなります。最終的に O(ad) が E 点对應する濃度で両者の反応速度は一致し、平衡になります。逆に溶存酸素が平衡値より多く存在していた場合は、除去速度の方が早く、溶鉄中の酸素は次第に減少し E 点で平衡になります。溶鉄表面の吸着酸素量は CO_2/CO 比を変えることにより制御できます。よって反応速度論の観点から見ると、酸素ポテンシャルは CO_2 による酸素の供給速度と CO による酸素の除去速度の相対的な大きさに決定されると考えることができます。

3 Gibbsの吸着式と Langmuirの吸着式

前章で吸着酸素が反応速度に及ぼす役割について定性的に述べましたが、その詳細な検討には吸着量などの定量的な評価が必要となります。多くの優れた表面分析機器 (AES, LEED, AFM など) が開発されたため、固体表面の吸着現象に関しては詳細な情報が得られるようになり、その吸着構造などについても原子レベルで明らかにされています。しかし液体表面の測定に関してはこれらの機器は使用できません。液体表面の吸着の様子を知る有効な手段はあまりありませんが、その一つに表面張力の溶質元素の濃度依存性から評価する方法があります。ただし、溶鉄のような 1873K もの高温において正確な表面張力を測定することは非常に困難で、濃度依存性の影響を明確にすることは容易ではありません。

表面張力から吸着量を評価するための重要な式にGibbsの吸着式^{9,10)}があります。多元系で成立しますが、ここでは簡単にするためFe-O₂元系を例に説明します。

$$\frac{d\sigma}{d \ln a_o} = RT\Gamma_o \dots\dots\dots(14)$$

σ は表面張力、 a_o は酸素の活量、 Γ_o は溶鉄表面の吸着酸素量を示します。 $RT \ln a_o$ は化学ポテンシャルですから、(14)式は表面張力を化学ポテンシャルで微分した値がそのときの酸素の表面吸着量 Γ_o を表すことを示しています。しかし濃度を連続的に変化させながら表面張力を測定することは簡単ではありません。実際にFe-O系において酸素濃度を変化させて表面張力を測定した結果をFig. 2に示します¹¹⁾。白丸が測定点ですが、連続的ではなく、また値にもある程度のばらつきがあることが分かります。このような測定結果から正確な微分量を求めることはかなり困難です。そのためBeltonはGibbsの吸着式とLangmuirの理想吸着式(15)を組み合わせた(16)式を提案しました¹²⁾。

Langmuirの理想吸着式も多元系で成立しますが、Fe-O₂元系を例に示すと

$$\frac{\theta_o}{1-\theta_o} = K_o a_o \dots\dots\dots(15)$$

θ_o は吸着酸素の表面被覆率で $\theta_o = \Gamma_o / \Gamma_o^o$ で定義され、酸素で飽和した時、 $\theta_o = 1$ となります。 Γ_o^o は溶鉄表面における飽和吸着酸素量です。 K_o は酸素の吸着平衡定数を表します。また理想吸着とは吸着原子や吸着分子間に相互作用がないことを意味します。もちろん相互作用を考慮した吸着式も数多く提案されています。溶鉄表面の酸素の吸着挙動は近似的にはLangmuirの理想吸着式で表せることが知られています²⁾。(14)と(15)式を組み合わせることにより、次の式を得ることができます¹²⁾。

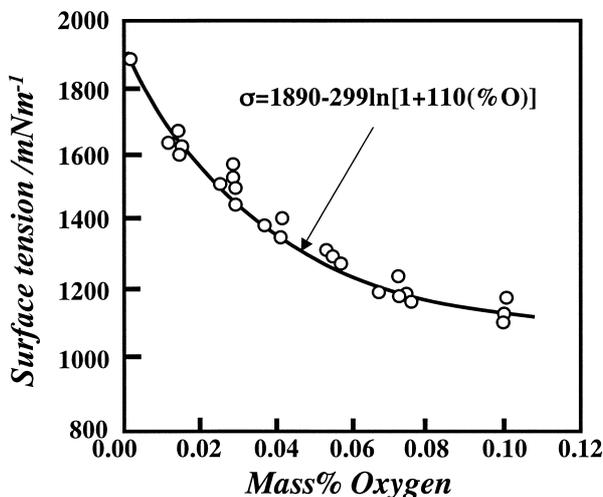


Fig. 2 Comparison of calculated isotherm with the measured results for the depression of the surface tension of liquid iron by oxygen¹¹⁾.

$$\sigma^p - \sigma = -RT\Gamma_o^o \ln(1 + K_o a_o) \dots\dots\dots(16)$$

σ^p は純鉄における表面張力の値です。この式は(14)の微分値とは異なり、溶質の活量変化による表面張力の値自体の変化を表しています。(16)式は K_o と Γ_o^o での二つのパラメーターを含んでいます。 Γ_o^o は高酸素濃度領域ではあまり変化しないので、Gibbsの吸着式を適用してその値を求めます。つぎに K_o を変化させて測定値に(16)式をfittingさせることにより、 K_o の値を求めることが出来ます。Fig. 2に示した実線がこのようにして求めたもので、 $\sigma = 1890 - 299 \ln[1 + 110(\text{mass \% O})]$ で表せます。よって酸素の吸着定数 K_o は110(a_o は1 mass %基準)となります。 K_o と Γ_o^o の値は表面張力の測定精度に強く依存しますので、測定値の信頼性などの問題はありますが、基本的には表面張力の溶質濃度依存性から溶質原子の吸着挙動を定量的に評価することができます。

4 反応速度からの吸着挙動の評価

前章で表面張力の濃度依存性から吸着挙動の定量的評価が出来ることが分かりました。吸着の様子を知るもう一つの有効な手段として反応速度測定から評価する手法があります²⁾。酸素や硫黄などのカルコゲン元素は反応座に強く吸着して、反応に有効な界面積を減らします。また酸素吸着を例に考えてみます。今、ある界面反応においてその界面がある割合でO(ad)により占有されている状態を考えます。その界面の反応座が全く占有されていないときの反応速度定数を k_o 、反応座が所定の割合 θ_o で占有されているときの反応速度定数を k_a とします。この場合、有効界面積が $(1 - \theta_o)$ となり、見かけの反応速度は $(1 - \theta_o)$ に減ります。このとき、有効界面積以外のほかの反応条件が同じなら以下の関係が成立します。

$$k_a = k_o(1 - \theta_o) \dots\dots\dots(17)$$

近似的に溶鉄表面での酸素の吸着はLangmuirの理想吸着式で表せますので、(17)と(15)式を組み合わせると、

$$k_a = \frac{k_o}{1 + K_o a_o} \dots\dots\dots(18)$$

(18)式はさらに以下のように書き直すことができます。

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_o} + \frac{K_o a_o}{k_o} \dots\dots\dots(19)$$

(19)式にもとづいて $1/k_a$ と a_o の関係をplotすると、酸素吸着がLangmuirの理想吸着式で表せるのなら直線になりますので、その切片から k_o 、傾きから K_o を求めることが出来ます。Fig. 3に1773Kでの溶鉄表面におけるCO₂の分解反応速度を酸素活量を変化させて測定した結果を示します^{2,8)}。ここでは酸素の活量を $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ で表しています。Fig. 3に

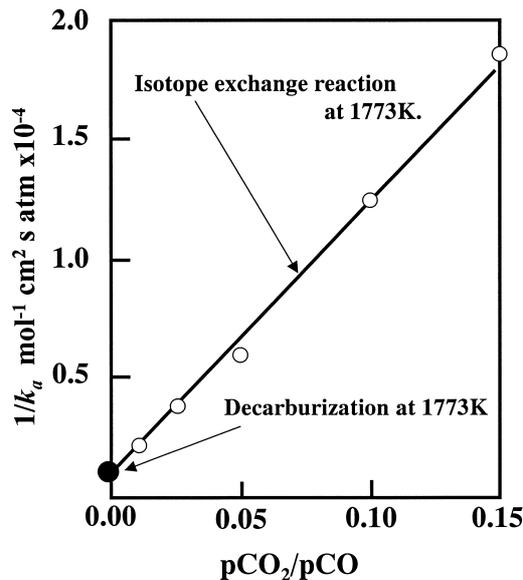


Fig. 3 Apparent rate constants for the dissociation of CO₂ on molten Fe-O alloy at 1773K as a function of the activity of oxygen in the melt^{8, 17)}.

において $1/k_a$ と pCO_2/pCO はほぼ直線関係になっており、酸素の吸着挙動が実験誤差の範囲内でLangmuirの理想吸着式で表せることを示しています。

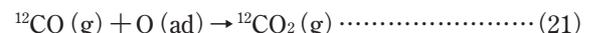
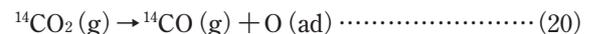
反応速度の測定から吸着挙動を検討する場合、最も重要なことは反応の進行によっても反応界面の状態が変化しない条件下で反応速度を測定することです。例えば表面に吸着している O (ad) の量が反応の進行によって変化しない条件下で測定する必要があります。そのための手法として、(1) 同位体交換反応法^{8, 13, 14)}、(2) Relaxation法¹⁵⁾、酸化鉄表面での反応に関しては (3) 鉄飽和条件下での測定¹⁶⁾ などがあります。

5 CO₂およびCOの溶鉄表面での反応

これまで溶鉄表面での酸素の吸着を例として吸着の基本的な挙動について説明してきました。ここでは O (ad) が重要な役割を果たす CO₂ と CO の溶鉄上の反応自体について説明します。前に述べたように CO₂ は O (ad) を供給し CO は O (ad) を表面から取り除きますので、O (ad) 濃度が一定となる条件下で CO₂ の分解反応や CO と O (ad) の結合反応の反応速度を測定することは容易ではありません。

一つの有効な方法は同位体交換反応法です¹³⁾。¹⁴C で指標をつけた ¹⁴CO₂ を含む CO₂-CO の混合ガスを溶鉄表面に導入することを考えます。異なる同位体、例えば ¹⁴CO₂ と ¹²CO₂ の化学反応特性の差異はほとんどありません。よって ¹⁴CO₂ が存在していても CO₂ と CO の反応特性は事実上全く変わりません。導入した CO₂-CO 混合ガスの CO₂/CO 比は一定ですので、酸素ポテンシャルの章で説明しましたように O (ad)

は一定になります。また CO₂ は分解反応を、CO は O (ad) との結合反応を行っており、その反応は次式で表せます⁸⁾。

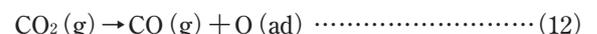


二つの反応を組み合わせると、全体としての見かけの反応は以下ようになります。



CO₂ と CO の間で ¹⁴C が交換されていますので、同位体交換反応法と呼ばれています。十分に長い反応時間を保持すれば、溶鉄内の炭素や酸素を含めて反応系全体は化学的に平衡になります。しかし、界面で生成された ¹⁴CO (g) が再び界面に戻らないような条件 (例えば所定の流量以上で混合ガスを供給するなど) で実験を行えば、化学的には平衡になっても同位体の反応に関しては平衡にはなりません。よってこのような実験条件を設定し、所定の CO₂/CO 比において生成される ¹⁴CO の量を測定すれば各 CO₂/CO 比に対応する一定 O (ad) 量における (20) 式の CO₂ の分解速度を測定することができます。このようにして得られた結果はすでに Fig. 3 に示しました。

O (ad) 濃度が一定となる条件を設定するもう一つの方法は2相平衡を利用する方法です。たとえば常に炭素飽和状態に維持されている溶鉄の脱炭反応を考えます¹⁷⁾。この脱炭反応は



の反応からなっています。溶鉄は常に炭素と飽和していますから、脱炭反応が進行しても C と O の濃度は一定です。C と O との結合反応 (23) 式は非常に早く平衡状態になっています。よって全体の脱炭反応速度は CO₂ の分解による O (ad) の供給速度で律速されます。炭素飽和の条件下では O (ad) はほとんど無視できる量しか存在していません。よって硫黄などの他の表面活性元素が存在せず、かつガス相や液相の移動過程が無視できる実験条件を設定すれば、炭素飽和の溶鉄の脱炭反応速度から界面の反応座が酸素によって全く占有されていないときの CO₂ の分解反応速度を求めることが出来ます。Fig. 3 に示した黒丸がそのような条件下での脱炭反応から求めた反応速度定数の逆数です¹⁷⁾。大変興味深いことに、同位体交換反応法での値を外挿した k_0 と炭素飽和の条件下で求めた値がほぼ一致しています。炭素飽和溶鉄の表面には炭素が吸着していると考えられます。よって二つの反応速度が一致したことは吸着炭素が CO₂ の分解反応速度にほとんど影響を与えていないことを示しています。また吸着酸素と異なり吸着炭素間には相互作用があることを示唆する報告もなされています¹⁸⁾。酸素や硫黄などの吸着挙動に比べて溶鉄での炭素の吸着に関してはあまり研究がなされておらずその

詳細は明らかではありません。今後の研究に期待したいと思います。

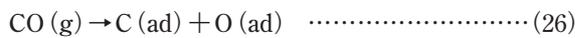
これまでの一連の実験により確定した溶鉄表面でのCO₂の分解速度定数k₀および酸素のLangmuirの理想吸着式における吸着平衡定数K₀の値を絶対温度Tの関数として以下に示します²⁾。

$$\log(k_0) = -5080/T - 0.21 \dots\dots\dots (24)$$

$$\log K_0 = 11370/T - 4.09 \dots\dots\dots (25)$$

COとO(ad)の結合反応(13)式の反応速度定数は反応の可逆性を仮定してCO₂の分解反応速度定数と(7)式の平衡定数と組み合わせることにより求めることが出来ます。

次にCOが関与するもう一つの反応である溶鉄上でのCO分解反応速度について考えてみます。



COは安定な化合物で分解しないと誤解している人が多くいますが、「鉄表面」においてCOの分解反応が容易に生じることは無機化学の分野ではよく知られた事実です。実際に195Kもの低温においてすら鉄表面でCOガスの分解反応が生じることが報告されています¹⁹⁾。その理由についても量子化学的に明確に説明されています²⁰⁾。Fig. 4に鉄とCOガスの電子エネルギーレベルを模式的に示しました。COガスでは結合準位5σまで電子が詰まっています。金属電子を持つ最も高いエネルギーはFermiエネルギーレベルE_Fです。金属電子で反応など他との相互作用が可能なのはE_F近傍のエネルギーを持つ電子だけです。鉄のE_Fの準位はCOの反結合準位2π*よりも高い位置にあります。よってCOが鉄表面に吸着すると鉄のE_F位置にある高いエネルギーを持つ電子がより低いエネルギー位置にあるCOの反結合の2π*準位に移動します。COの反結合準位に電子が存在すれば、C-O間の振動が大きくなったときCとOに分解する可能性が非常に高くなります。これが鉄表面において容易にCOが分解する定性的な理由です。銅のE_FはCOの反結合準位より低く、銅からCOに電子は移動しません。そのため銅表面ではCO

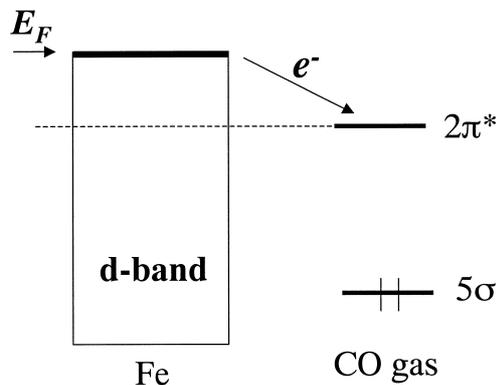


Fig. 4 Diagram of the position of CO 5σ and 2π* levels with the Fe d band.

の分解反応は起きません。これまでの浸炭実験の結果などから鉄表面におけるCOの分解反応速度が非常に早いことが推察されています²¹⁾。そのため、ガス相や液相の物質移動抵抗を無視できるような実験条件の設定が難しく、鉄表面、特に溶鉄表面でのCOの分解反応速度定数の正確な評価はなされていません。

これまで溶鉄表面に吸着した酸素の挙動はLangmuirの理想吸着式で表せると述べてきました。この事は比較的a₀が低い領域での測定結果に基づいています。酸素濃度が高い場合、(18)式は近似的に(27)式で表せ、

$$k_a \cong \frac{k_0}{K_0 a_0} \dots\dots\dots (27)$$

高酸素濃度領域ではk_aが1/a₀に比例します。CO₂の分解反応において、実験値は直線関係を示し、しかも1/a₀を0に外挿した場合に対応する反応速度の値は0になります⁸⁾。このことは酸素の表面濃度が高い場合でも、吸着酸素で覆われた領域ではCO₂の分解反応は起きず、その挙動はやはりLangmuirの理想吸着式で表せることを示しています²²⁾。

酸素濃度が高まると酸化鉄が生成されます。溶融酸化鉄と溶融カルシウムフェライト上でのCO₂の分解反応速度の測定結果をFig. 5に示しました¹⁴⁾。溶融酸化鉄の全表面は酸素で覆われていると思われませんが、CO₂の分解反応が生じています。特に溶融カルシウムフェライト上では鉄と同じ程度の早い反応速度を持っています。また酸化鉄と平衡するCO₂/COにおける溶鉄表面でのCO₂の分解反応速度の値は鉄飽和溶融酸化鉄上の反応速度の1/2以下の低い値となることが報告されています¹⁴⁾。一般に溶鉄表面に酸素が吸着した表面構造状態は溶融酸化鉄のそれに近いように考えられていますが、これらの結果は溶鉄表面に吸着している酸素の電子構造は溶融酸化鉄の酸素の電子構造と異なっていること

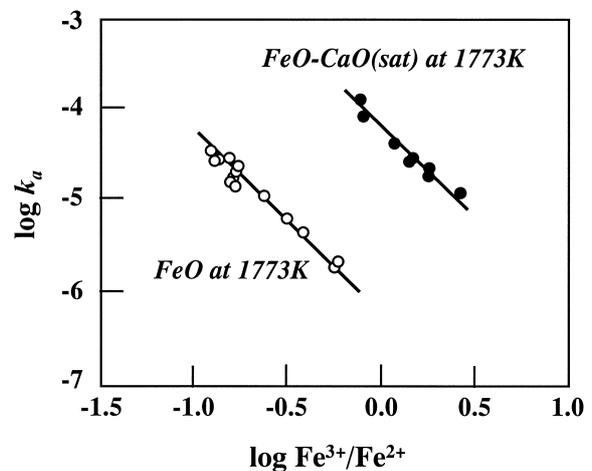


Fig. 5 Apparent rate constants (mol cm⁻² s⁻¹ atm⁻¹) for the dissociation of CO₂ as a function of Fe³⁺/Fe²⁺ ratio for the iron oxide contained melts¹⁴⁾. Lines are drawn with the slope of -2.

を示しています。Fig. 5に示したように熔融酸化鉄表面でのCO₂の分解反応の速度定数は(Fe³⁺/Fe²⁺)²に比例しています。つまり反応は2個の電子の移動を伴って進行し、その時Fe³⁺とFe²⁺イオンが必要です。溶鉄表面に酸素が吸着している領域ではFeがイオン化していると考えられていますが、そのほとんどがFe²⁺でFe³⁺は存在していないと思われま。これが溶鉄に酸素が吸着した領域でCO₂が反応できない理由の一つと思われま。熔融酸化鉄表面でのCO₂-CO系の反応機構についてはまだ非常に多くの不明な点があり、今後の展開、特に電子論からのアプローチが必要です。

6 終わりに

本解説では主に溶鉄表面における酸素吸着を中心にFe-C-O系の反応について説明しました。溶鉄中の硫黄も酸素と同様に強力な表面吸着元素であり、鉄表面の反応座を占有し、有効な反応界面積を減少させま。残念ながら紙数の関係でその重要性にもかかわらず硫黄の吸着については述べる事ができませんでした。簡単に要点を述べると、溶鉄上の低濃度Sの吸着挙動は基本的にはLangmuirの吸着式で表現できます。しかし、硫黄濃度が高く、表面がほとんど硫黄で覆われている条件下でもある程度の反応が生じるなど、酸素の場合とかなり異なる挙動を示しま。いろいろなモデルが提案されていますが、いずれにも問題がありその詳細については酸素以上にまだ多くの不明な点が残されています。

最近、Nano-technologyが注目を集めています。Nanoscaleでの現象においては表面が重要かつ決定的な役割を果たしま。またNano-technologyにおいては材料開発とそのプロセス開発が一体化しています。この事はNanoscaleでの界面反応制御技術が非常に重要であることを意味しま。今後多くの研究者が界面反応に興味を持ち、鉄鋼製造や鉄冶金学で築き上げてきた高温技術や知識を活用して既往のプロセスの高度化のみだけでなく高温Nano-technology²³⁾とでも言うべき領域が発展していくことを期待しています。

参考文献

- 1) C. Wargner : Molecular processes on solid surfaces, ed. by E. Drauglis, R. D. Gretz, R. I. Jaffee., McGraw-Hill, New York, (1969), 17.
- 2) G. R. Belton : Advanced Physical Chemistry, ed. by N. Sano, W-K. Lu and P.V. Riboud, Academic Press, Inc., San Diego, (1997), 183.
- 3) G. R. Belton : Met. Trans. B, 24B (1993), 241.
- 4) A. R. Shatansky and H. J. Grabke : Arch. Eisenhüttenwes., 49 (1978), 131.
- 5) J. Fruehan : Mte. Trans., 4 (1973), 2123.
- 6) 鍵谷勤 : 化学反応の速度論的研究法, 化学同人, 東京, (1970), 1.
- 7) J.I. Steifield, J.S. Francisco and W.L. Hase : Chemical Kinetics and Dynamics, Prenceton-Hall, Inc., New York, (1989), 1.
- 8) A.W. Cramb and G. R. Belton : Met. Trans. B., 12B (1981), 699.
- 9) A. W. Adamson : Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons, New York, (1976), 68.
- 10) C.H.P. Lupis : Chemical Thermodynamics of Materials, North-Holland, New York, (1983), 391.
- 11) A. Kasama, A. MacLean, W.A. Miller, Z. Morita and M.J. Ward : Can. Metall. Q., 22 (1983), 9.
- 12) G. R. Belton : Met. Trans. B, 7B (1976), 35.
- 13) A. Ozaki : Isotope Studies of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, Inc., New York, (1977), 18.
- 14) Y. Sasaki, S. Hara, D.R. Gaskell and G.R. Belton : Met. Trans. B, 15B (1984), 563.
- 15) S. Sun, Y. Sasaki and G.R. Belton : Met. Trans. B, 19B (1988), 959.
- 16) T. Nagasaka, Y. Iguchi and S. Ban-ya : Tetsu to Hagane, 71 (1989), 204.
- 17) D.R. Sain and G.R. Belton : Met. Trans. B, 7B (1976), 235.
- 18) Y. Sasaki, R. Asano and K. Ishii : CAMP-ISIJ, 15 (2002), 14.
- 19) A.N. Webb and R.P. Eischens : J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955), 4710.
- 20) S-S. Sung and R. Hoffmann : J. Am. Chem. Soc., 107 (1985), 578.
- 21) R. Asano, Y. Sasaki and K. Ishii : ISIJ Int., 42 (2002), 121.
- 22) L.S. Darken and E.T. Turkdogan : Heterogeneous Kinetics at Elevated temperatures, Plenum Press, New York, (1969), 25.
- 23) 田中敏宏 (大阪大学) 私信.

(2002年8月26日受付)