189. HENDEL におけるカーボン輸送現象と ヘリウムガス中の不純物濃度特性

奥山 邦人^{*†}, 横田 修一^{*††}

(1988年 1月25日 受理)

Carbon Transport Phenomena and Gaseous Impurities Behavior in HENDEL

By Kunito OKUYAMA and Syuuichi YOKOTA

In a high temperature gas cooled reactor (HTGR), high gaseous impurity levels could lead to carbon transport problem. The carbon transport process is based on two chemical reactions occurring in turn. One is the reaction of the impurity species water and/or CO₂ with graphite in the core, and the other is that of produced CO and H₂ to form C deposit at metal surface.

Carbon deposition occurred on the inner surface of the pressure vessel of the T₂ test section in Helium Engineering Demonstration Loop (HENDEL), where the 50 t graphite is installed. From the analysis of the deposition, the C was not graphite but amorphous carbon. Chemical reaction should take place.

The levels of H₂ and CO in He gas remarkably increased just after increasing the temperature of He gas flowing into the graphite from 700°C to 930°C. The increase of the impurities can be regarded as the result of the reaction of graphite with water absorbed in the atmosphere and outgassing of the products.

It has been shown that the effective method to reduce the C deposition is the He gas purification taking account of the impurity concentration ratios, H₂/H₂O and/or CO/CO₂ based on the thermodynamical equilibrium state.

KEYWORDS: HTGR type reactors, HENDEL, graphite, carbon transport, helium, carbon monoxide, hydrogen, gaseous impurities, temperature dependence

I. 緒 言

日本原子力研究所では、高温ガス炉の技術基盤の確立とその高度化を目的として高温工学試験研究炉の開発を進めており、試験研究炉の高温機器構造物の性能、安全性を確認するため大型構造機器実証試験装置 (HENDEL) を用いて実規模モデルの試験を行なっている⁽¹⁾⁽²⁾。1986年6月完成した炉内構造物実証試験部 (T₂試験部) では、930°Cのヘリウム(He)ガスを原子炉炉床部を模擬した黒鉛構造物の中に供給して炉床部の性能に関する試験を行なっている⁽³⁾⁽⁴⁾が、1987年2月行なった No. 19 サイクル運転中に T₂ 試験部内蔵ヒータに地絡が発生した。運転後压力容器内面等にカーボン(C)を多量含んだ黒色粉末が付着しているのが発見され、分析の結果このCはHeガス中の不純物(H₂,

CO)の化学反応により発生したことが判明した。

C析出は、高温ガス炉においては熱交換器伝熱管の炭化による脆化、伝熱管の伝熱性能の劣化、核分裂生成物のキャリアとなるHeガス中のダストの生成、H₂O、CO₂の生成による炉心の腐食促進等を引き起こす可能性があり、Heガス循環系の健全性を維持する上で極めて重要な現象である。

本報は、T₂試験部における黒色粉末の発生状況と分析結果に基づき、Heガス中の不純物ガスの挙動と発生機構を調べ、C析出の原因ならびに析出を回避する方法について述べたものである。

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

† 現在、横浜国立大学工学部物質工学科 (Dept. of Mat. Sci., Fac. of Eng., Yokohama Natl. Univ.)

†† 現在、富士電機㈱ (Fuji Electric Co., Ltd.)

Fig. 1 Mother loop with T₂ test section

Ⅰ. HENDELにおける黒色粉末の発生

Fig. 1に、T₂試験部と試験部にHeガスを供給するマザーループのフローシートを示す。マザーループには圧力4 MPa、流量4 kg/sのHeガスを電気加熱により400→930℃に昇温して試験部の50 tの黒鉛製模擬炉床部に供給する高温側Heガスループおよび4 MPa、4 kg/s、400℃のHeガスを試験部压力容器内面に供給する低温側Heガスループの独立した2つの系統があり(Heガスインベントリは各600 kg、360 kg)、各ループからのHeガスは試験部内では内部隔壁によって隔てられている。試験部模擬炉床部の上部には、炉床部の各領域に流入するHeガスの温度を調節するための領域別ヒータが配置され、この電極は内部隔壁、压力容器を貫通して外部に取り出されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

1987年2月12日、No. 19 サイクル運転中、T₂試験部領域別ヒータが地絡トリップした。運転後压力容器内面、内部隔壁外面およびヒータ電極の压力容器～内部隔壁間貫通部(いずれも低温側Heガスが流れる領域)に磁性、導電性のある黒色粉末が付着しており、粉末を除去したときのヒータ絶縁性の確認および粉末をふりかけたときの絶縁抵抗の著しい低下から、ヒータの地絡はこの黒色粉末によることが判明した。黒色粉末は

压力容器内面および内部隔壁上鏡(いずれも2.25%Cr-1% Mo 鋼製)等には付着した状態、またヒータ電極の压力容器～内部隔壁間貫通部および電極絶縁碍子の一部には堆積した状態であった。しかし、内部隔壁内部(高温側Heガスが流れる領域)にはほとんど付着していなかった。各個所における黒色粉末の付着量をTable 1に示す。表の付着量および試験部表面積(430 m²)から試験部全体での黒色粉末量は5,590 gとなる。

EDX(Energy Dispersive X-ray)による分析から黒色粉末に含まれる金属割合は約38%で、このうちFeの占める割合が95%以上、一方化学分析からCの含有量が約42%であった。またFig. 2に示すX線回折のスペクトル分析結果から、FeはFe₃O₄およびFe₃Cの状態、一方Cは黒鉛(PGX)のスペクトルのようなシャープなピークを示さず大部分は“無定形C”であることがわかった。成分の比重(Fe₃O₄=5.16、Fe₃C=7.4、C(無定形)=約1.9)から体積的に大部分が無定形Cといえる。なお、試験部全体の正味のC析出量は5,590 g×0.42=2,350 gとなる。

Ⅲ. Cの析出反応

T₂試験部内に生じた黒色粉末は大部分が無定形Cであることから、このCは化学反応によって析出した

Table 1 Quantity of dust sampled in T₂ test section

Sample No.	Sampled position	Sampled area (cm ²)	Sample weight (g)	Sample weight per unit area (g/cm ²)
1	Side of flange of inner vessel	225	0.195	0.87×10^{-3}
2	Upper head of inner vessel	400	0.568	1.42×10^{-3}
3	Upper part of electrode flange	540	0.840	1.56×10^{-3}
4	Upper part of insulator	—	0.075	—
5	Electrode	—	0.044	—
6	Core barrel	2,000	1.038	5.2×10^{-4}
7	Lower head of pressure vessel	5,000	12.569	2.5×10^{-3}

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of dust sampled in T₂ test section

ものとみなすことができる。Cを析出する反応としてはHeガス中の不純物であるH₂およびCOによる次の反応が挙げられる。

これらの反応は、①300～600℃の温度条件の下で、②Fe, CO, Ni等の金属を触媒として、還元雰囲気の下で進行する。反応量はさらに③反応物質(H₂, CO)および生成物質(H₂O, CO₂)の濃度によって影響される。また、放射線によって幾分反応が促進されることが知られている。

析出速度は450～500℃で最大になる⁶⁾が、これは高温では熱力学的平衡から、また低温では反応速度の点から反応が抑制されるためである。Heガス中に微量に含まれるCO, H₂による(1), (2)式の反応の平衡組成をFig. 3に示す。高温ガス炉のHe循環系統は400℃、熱交換器は400～500℃の範囲で運転されるの

でC析出反応が起こる可能性が高い。また、Gulf General Atomic社の実験から上記2反応の反応速度はいずれも各反応物質濃度の0.8乗に比例して増加する(ただし、500℃のとき)こと、さらに触媒となる金属は酸化物では活性がなく、還元によって表面の酸化層を取り除くとC析出は促進されることが知られている⁽⁶⁾。

Fig. 3 Equilibrium compositions of C deposition reactions

Ⅳ. He ガス中の不純物挙動

C 析出には He ガス中の不純物ガス濃度の挙動が密接な関連をもつ。He ガス中の不純物(主に H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 の 7 成分)は Fig. 1 に示した高温側および低温側の各ループの混合タンクに精製系* を接続することにより除去される。運転中の不純物濃度変化は、水分は静電容量式の露点計により、また他の 6 成分は He イオン検出器型的气相色谱グラフに

より 1 h ごとに計測される。不純物の計測場所は Fig. 1 に示した高温側ループの He ガス加熱器 H_{31} (400→700℃に昇温)の入口である。

T_2 試験部建設後の 2 回の運転における不純物濃度の測定結果を、 T_2 試験部に流入する He ガス温度、圧力、流量と対照させて Fig. 4, 5 に示す。水分については露点(℃)を (vol)ppm に換算して示した。また図中のバーグラフは He ガス精製系の作動状態を表わす。図から不純物濃度について以下の特徴がわかる。

Fig. 4 Time histories of impurity concentrations in He gas (No.16 cycle operation)

1. No.16 サイクル運転 (Fig. 4)

(1) H_2O : 運転開始後 He ガスを 400℃ まで昇温する過程(各昇温ステップの昇温速度は 50℃/h)で急激に増加、数 h のうちに露点計の最高レンジ 20℃を超える濃度(図中↑印)になる。その後、精製により濃度は減少し約 3 日間で無視できるレベルとなる。急激な増加は主に黒鉛、断熱材等からの水分の発生によるものと考えられる。しかし、さらに高温まで昇温しても濃度増加は見られない。

(2) H_2 , CO : ともに 400→700℃, 700→930℃ といった高温への昇温の際の濃度増加が著しい。より高温になるほど濃度が高くなるとともに H_2 , CO のレベルが揃い、930℃ のとき両者はほぼ等濃度を示す。このことは H_2 , CO が黒鉛-水蒸気反応によって発生している

* He ガス処理量 30 g/s, 酸化銅ベッド(H_2 , CO の除去), モレキュラーシーブベッド(H_2O , CO_2 の除去), コールドチャコールベッド(N_2 , O_2 , CH_4 の除去)の 3 つの吸着塔よりなる。

Fig. 5 Time histories of impurity concentrations in He gas (No.18 cycle operation)

ことを示唆している。2度目の400→930℃の昇温による濃度増加は1度目より少なく、またH₂, COのレベルは不揃いである。これは1度目の昇温の際に発生したH₂, COのうち黒鉛中に吸着残留していた分が放出されるので、黒鉛の吸着過程に影響されるためと考えられる。

(3) CO₂, CH₄, N₂, O₂: H₂O, H₂, COのような大きな濃度増加は見られない。

2. No. 18 サイクル運転 (Fig. 5)

(1) H₂O: 常温から400℃までの50~100℃の昇温ステップごとに濃度が増加を示す。400℃より高い温度での濃度増加は見られない。

(2) H₂, CO: 400→900℃の昇温の際、バラツキがあるものの、COに20 ppm程度の濃度増加が見られる。しかし、No. 16 サイクルに比べてH₂, COともに濃度は低い。

(3) CO₂: 900℃に昇温した後、10 ppm程度の濃度増加が見られる。

(4) CH₄: 有意な濃度増加は見られない。

(5) N₂: 昇温開始時に600 ppmを超える著しい高濃度を示すが、精製により次第に減少して8日後ようやく1 ppm以下となる。しかし700→900℃の昇温の際急増してピークで500 ppmを超え、その後約2日間で1 ppm以下まで下がる。

多量のN₂はO₂の濃度とも照らし合わせると、主にこの運転サイクルの前に行なった圧力容器の気密検査(高圧ガス取締法に基づき年1回行われる保安検査)の際に黒鉛、断熱材等に吸着されたN₂が放出されたものと考えられる。また700℃の高温においても、かなりの量が保持されていることがわかる。

(6) O₂: 昇温開始時に40 ppmの濃度が見られるが、約3日間で1 ppm以下になり、その後の有意な増

加は見られない。この O_2 は運転前のループ解放検査時に黒鉛等に吸着された空気が放出されたものと考えられる。昇温後はたとえ黒鉛等の中に残っていたとしても黒鉛と反応して CO , CO_2 となるため、 O_2 の形で検出されない可能性が高い。

なお、11月7日14:00以降はガス分析装置が他のループに切り替えられたため測定データはない。

続く No. 19 サイクル運転では、運転開始時に H_2 は 16 ppm, CO は 110 ppm, CO_2 は 105 ppm, N_2 は 85 ppm の高濃度を示した。しかし昇温前の精製により、約1日でいずれも 3 ppm 以下に下がり、その後運転終了まで C 析出に関わる成分の有意な濃度増加は見られなかった。

V. 黒鉛の不純物放出特性

運転開始後 He ガスを 400℃ 付近まで昇温した際水分が多量に放出されるのは、各運転サイクル前のループの点検解放時に大気中の水分を黒鉛および断熱材が吸収していたためと考えられる。放出された水分は温度が低いため黒鉛と反応することはなく、精製により 4～5 日以内にほぼ完全に除去される。続いて 400→950℃ の昇温過程では、水分濃度は無視できるほど低いにもかかわらず、 H_2 , CO が多量に発生する。黒鉛は製造時の高温処理 (3,000℃) によって十分脱ガスされているとするならば、黒鉛中に 400℃ 以上でもなお吸着されたままの H_2O が残っており、この H_2O が高温の黒鉛と反応して H_2 , CO が放出されたものと考えられる。このことは精製により He ガス中の水分を十分除去しても C 析出の原因となる H_2 , CO の発生の防止には直接つながらないことを意味している。

なお断熱材からの全放出ガス量は、 T_2 試験部の黒鉛、断熱材保有量 (黒鉛: 50 t, 断熱材: 4 t) および黒鉛、断熱材試料の放出ガス量測定結果⁽⁷⁾ より、黒鉛からの全放出ガス量の約 15% 程度と推定される。

VI. C 析出の原因

T_2 試験部完成直後の No. 16 サイクルから No. 19 サイクルまでの運転において、C 析出に関わる不純物成分が最も高濃度を示したのは No. 19 サイクルの運転開始時 (CO : 110 ppm, CO_2 : 105 ppm) であり、この高濃度不純物が No. 19 サイクル運転後の多量の C 析出に関係していることが予想される。No. 18 サイクルから No. 19 サイクルまでの間ループは開放されていないので、多量の不純物は No. 18 サイクル中に放出されたものとみなすことができる。

No. 18 サイクルでは、11月7日14:00以降高温側 He ガス温度が 900～930℃ の高温 (不純物発生の可能性大) にもかかわらず He ガスの精製が行われていない。これは他のループの精製のため精製系を切り替えたためであり、同時にガス分析装置も切り替えたので不純物濃度測定値もない。しかしこのとき発生する CO の濃度増加速度は、精製停止前の CO 濃度 (11月5日6:00～7日13:00の平均で約 5.7 ppm), 精製流量および高温側ループ He ガスのインベントリーからほぼ 30 ppm/d と推算でき、したがって、精製停止後降温までの 4 日間の間に高温側ループ内の CO は 120 ppm 以上に増加したものと考えられる。

C が析出したのは T_2 試験部内の低温側ループ He ガスが流れる領域であるため、低温側と高温側各ループ間の不純物の関係を検討する必要がある。Fig. 6 に、高温側および低温側ループの He ガスのやりとりを示す。低温側ループの圧力は高温側より若干高めに保たれており、低温側から高温側へ黒鉛ブロック間の隙間を通して漏れ込む He ガスを補償するため、常に高温側から低温側に He ガスが移送されている。このため昇温とともに黒鉛から発生する不純物はまず高温側ループの He ガス中に放出され、次に He ガスの移送によって低温側ループに流入し、漏れ込みにより再び高温側ループに流入する。

Fig. 6 Flow paths of He gas affecting impurity concentrations in mother loop

低温側不純物濃度は、高温側ループからの移送量を a (g/s), 精製流量を b (g/s) とすると、マスバランスから常に高温側濃度のほぼ $a/(a+b)$ となり、この比は通常 0.625 ($a=50$ g/s, $b=30$ g/s) となる。すなわち精製が行われている場合、低温側は高温側の 60% 程度の低い濃度を保つ。しかし精製が行われなくなると、

2 ループ間の混合の時定数は約 1 h なので短時間で濃度は均等になる。したがって、11月7日以降の精製停止期間中、上述の推算による高温側ループの高不純物濃度はそのまま、低温側の濃度を表わしているとみなすことができる。

上述の濃度増加時における C 析出の有無については以下の方法で検討した。No. 19 サイクル後、ループに設置されたフィルタ(ステンレス鋼粒子の焼結体製、He ガス中の固形不純物を除去する)の堆積物を分析した結果、配管の錆や断熱材片など種々の固形物に混じって T₂ 試験部で発生したものと同一無定形 C が約 7 % 含まれていることがわかった。したがって、フィルタの前後差圧の履歴から C 析出とその時刻を検知できる可能性がある。低温側ループのフィルタの前後差圧 ΔP について No. 18 サイクル運転の測定結果を(3)式で定義される摩擦係数 f に変換し、低温側ループの T₂ 試験部入口 He ガス温度と対比させて Fig. 7 に示す。ただし、 f の(4)式で定義されるレイノルズ(Re)数への依存性は、充填層についての Ergun の式に従うとし、 Re 数を 4 MPa, 400°C, 4 kg/s の場合に統一して f を求めた。

$$f = (D_p/4L) \cdot \Delta P / (1/2 \rho v^2) \quad (3)$$

$$Re = D_p \cdot \rho v / \mu \quad (4)$$

ここで、 D_p : フィルタ粒径

L : フィルタ厚さ

ρ : ガス密度

v : 空筒速度

$D_p = 134 \mu\text{m}$, $L = 2.5 \text{ mm}$

Fig. 7 Friction factor of He gas filter in lower temperature loop with He gas temperature at inlet of T₂ test section

図から11月9日ごろから f が増加を示していることがわかる。このとき T₂ 試験部の圧力容器内面を流れる He ガスは 400°C であり C 析出の温度条件を満たしている。また、この摩擦係数の増加は上述した精製停止時の低温側ループ不純物濃度の著しい増加と時間的に対

応している。このような摩擦係数の増加は No. 16 および No. 19 サイクルでは見られなかった。

以上により C 析出原因は、No. 18 サイクル運転中、1986年11月7日14:00~11日13:00の4日間にわたり、①高温側ループ He ガス温度: 900~930°C, ②低温側ループ He ガス温度: 400°C の運転中、③ He ガスの精製を行なっていなかったこと、の3点に結論できる。

なお、CO の濃度が 120 ppm のとき He ガス中のすべての CO が(1)式の反応を起こしたとすると、C 析出量は 150 g となり T₂ 試験部での実際の C 析出量 2,350 g に比べ極めて少ない。No. 19 サイクル運転開始時に CO が 110 ppm 残留していることも考えると、No. 18 サイクルで 120 ppm よりはるかに多量の CO が放出された可能性が高い。また、黒鉛から発生した H₂, CO による C 析出の結果生成される H₂O, CO₂ が再び黒鉛と反応して H₂, CO を生成するといった C 輸送サイクルを形成すれば、より多くの C が運ばれることになる。

Ⅶ. C 析出の防止

C 析出量は H₂, CO の濃度と運転時間に比例して増加するので、たとえ精製系が作動している状態でも実際には少しずつ C 析出が進行する。C 析出を回避するにはまずこれらの不純物濃度をできるかぎり低いレベルに保つ必要がある。しかし昇温直後のように、不純物発生速度が著しく増大する場合の濃度増加を抑えるためには現在の数10倍の処理能力をもつ精製設備が必要となる。

一方、現在の精製系は HENDEL における大型設備の1つであり、実際の原子炉ではよりコンパクトな精製系が望まれる。長時間の運転においても C 析出を回避できる合理的な精製の考え方に基いて系の規模を決定する必要がある。

効果的に反応を抑制するためには反応の熱力学的平衡を利用する方法が考えられる。いまループの He ガス精製流量を a (Nm³/s), 任意成分の不純物発生速度を S (Nm³/s), He ガス中の濃度を C (vol) ppm とすると、質量保存から次式が成り立つ。

$$C = S/a \quad (5)$$

ここで、(1)式の反応を考える。黒鉛と水蒸気との反応速度を R_c (Nm³ H₂O reacting/Nm³ H₂O present, h⁻¹) 精製速度定数を r (purification flow/He gas inventory, h⁻¹) とし、(5)式の関係をもとに H₂ に適用すれば次式が得られる。

$$P_{H_2}/P_{H_2,0} = R_c/r \quad (6)$$

一方、(1)式の反応の平衡定数 K_1 は各成分の熱力

学データ(標準生成自由エネルギー, 標準生成熱, 比熱)から温度の関数として算出できる⁽⁸⁾。

$$K_1 = P_{H_2O} / P_{CO} P_{H_2} \quad (7)$$

この平衡定数から平衡状態での分圧比 P_{H_2} / P_{H_2O} は、初期不純物が H_2O 100 ppm のみの場合、400℃で0.60となる。したがって、(7)式から黒鉛の反応速度 R_c に対して $R_c/r < 0.60$ となるように精製系の除去能力の大きさを決めれば(ただし H_2 と CO の除去能力は等しいとする)、400℃で運転される He ガス循環系統では C は熱力学的に析出し得ないことになる。しかし、初期 H_2O 濃度が増加するにつれて(例えば 1,000 ppm の場合、平衡分圧比 $P_{H_2} / P_{H_2O} = 0.16$ と小さくなるため)より大規模な H_2, CO の精製設備が必要となる。

ここで、 H_2O, CO_2, O_2 のような酸化性不純物は、触媒となる金属表面を酸化させて C 析出を抑制することから次の酸化反応を考える。

この反応の平衡定数 K_2 は(9)式で表わされる。

$$K_2 = P_{H_2} / P_{H_2O} \quad (9)$$

400℃では $K_2 = 8$ となるので、 $R_c/r \leq 8$ となるように精製系の大きさを選べば、 C 析出は抑えられる。

同様に(2)式の析出反応に対して次式の反応を考える。

この反応の平衡定数 K_3 は(11)式で表わされる。

$$K_3 = P_{CO} / P_{CO_2} \quad (11)$$

400℃では $K_3 = 0.7$ となるので、 $CO/CO_2 \leq 0.7$ となるように精製系の大きさを決めれば、 C 析出は抑えられる。

上述の精製の考え方では不純物成分の相対濃度があるレベル以下に保たれればよいので、絶対濃度を下げる場合のような巨大な精製設備を必要としないが、一方では黒鉛および構造材が酸化雰囲気中に曝されることになる。黒鉛および構造材の酸化抑制の観点からは、酸化許容量より決まる不純物濃度制限値に基づいて精製系の必要規模が別途求められ、最終的な精製系の規模はこれらの検討結果を総合して決定する必要がある。

Ⅷ. 結 言

HENDELでは、これまでの不純物濃度測定結果とともに、 C 析出の原因物質(H_2, CO および H_2O, CO_2)の濃度が No. 18 サイクル運転時のような著しい高濃度(約 120 ppm 以上)とならないよう常時 He ガスの精製を行うとともに、 T_2 試験部の黒鉛からの不純物ガス発生量を抑えるため He ガスの昇温速度をゆるやかにする等運転方法に注意を払っている。その結果、多量の C が析出した No. 19 サイクル運転以後、1987年11月に行なった No. 22 サイクル運転まで C 析出によるトラブルはなく現在に至っている。しかし、 C 析出量は不純物濃度と時間に比例して増加するものであり、今後長期の運転においても C 析出を回避するためには反応の熱力学的平衡に基づいた精製を行なっていく必要があると考えられる。

高温ガス炉の場合、不純物濃度は初期および通常起動時の昇温過程で黒鉛からの脱ガスにより高くなることが予想され、昇温速度は炉心黒鉛の酸化および C 析出を最小限に抑えるよう配慮される。HENDEL は実際の原子炉に比べて1回の起動から停止までの運転期間が短く、また黒鉛の保有量、 He ガスのインベントリおよび昇温速度において異なるものの、その不純物データは原子炉 He ガス中の不純物発生挙動を予測する上で有意な情報を与えると考えられる。

本報をまとめるに当りご協力頂いた日本原子力研究所高温工学部 HENDEL 管理室の各位に感謝の意を表します。

— 参 考 文 献 —

- (1) 下村寛昭, 他: 原子力誌, 26[3], 239 (1984).
- (2) 田中利幸, 他: 同 上, 26[5], 410 (1984).
- (3) 国富一彦, 他: 同 上, 30[4], 333 (1988).
- (4) 稲垣嘉之, 他: 同 上, 30[5], 427 (1988).
- (5) WALKER, P.L.: "Chemistry & Physics of Carbon", Vol. 3, 289 (1968), Marcel Dekker, New York.
- (6) BURNETTE, R.D., et. al.: GA-8624, (1968).
- (7) 戸根弘人, 他: 質量分析, 22[4], 275 (1974).
- (8) 橋本健治: "反応工学", 129 (1979), 培風館.