Na₂CO₃—SiO₂系固相反応に関する研究(第4報)

反 応 速 度 式 の 導 出

境 野 照 雄・森 谷 太 郎

(東京工業大学ガラス研究室)

On the Solid-Phase Reaction in Na₂CO₃-SiO₂ System, (IV)

Derivation of Equations Expressing the Reaction Rate of
the Solid-Phase Reaction in Na₂CO₃-SiO₂ System.

By Teruo SAKAINO and Tarō MORIYA

(Glass Laboratory, Tokyo Institute of Technology)

緒 言

Na₂CO₃-SiO₂ 二成分系の固相反応を研究するために、第3報¹⁾で両成分の混合比、温度、珪砂の粒度、および試料の量等を変え、それぞれの変化が Na₂CO₃ の見かけの反応速度に与える影響を調べ、また別に SiO₂ の見かけの反応速度を求めて、これを同一条件の下に測定した Na₂CO₃ のそれと比較考察した。そして多くの場合に

$$-\log(1-Fx) = kt \quad \dots\dots\dots(1)$$

なる式にしたがうことを確かめた。ただし、SiO₂ の反応率は(1)式では $F=1$ にしたがうことを見出した。 x は反応率、 F は係数、 k は常数、および t は時間を表わしている。

本報では、以上の実験結果と、Na₂CO₃-SiO₂ 二成分系の固相反応に関する G. Gibson and R. Ward²⁾ および W.E.S. Turner 一派³⁾ の実験結果をも参照して、Na₂CO₃-SiO₂ 二成分系固相反応の反応速度式をみちびいた。すなわち、固相反応の拡散過程で、二成分の境界に拡散層を形成する場合に対しては、拡散に関して一次元形式の Jander の反応速度式を三次元に拡張し、また明確な拡散層を形成することなしに、一成分が他の成分の中に連続的な濃度勾配をもって拡散してゆく場合に対して、Serin-Ellickson の式に修正をほどこした。

I. 現在までに提出されている主なる 固相反応速度式

固相における反応は多くの場合、2種の成分の境界面における不斉一系反応であって、各成分の固体内における拡散速度は気体や液体の中における場合に較べて一般にきわめて小さいから、これが反応の律速段階になっていることが多く、したがって反応速度の導出も大体この点に着目して進められて来ている。

まず、1925年に G. Tammann⁴⁾ は WO₃ と他の酸

化物、たとえば CuO, PbO, CaO, および MgO などのそれぞれの結晶の面を合わせて加熱し、その中間に着色せるタングステン酸塩の化合物をつくって、時間と共に変化するその厚さを測定するという方法を用い、中間層の厚さ y の値が時間 t に逆比例するものとして、次の式をみちびいた。

$$y = k \log t + \text{const} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ただし、 k は比例常数である。

これに前後して、B. Bruz⁵⁾ は二価のや Co や Fe の炭酸塩の熱分解速度を CO₂ ガスの脱出量によって測定して、単分子反応の式にしたがうことを示した。式中、 x は分解率を表わす。

$$-\log(1-x) = kt \quad \dots\dots\dots(3)$$

これは x が 100% 近くまで良く実測値と一致している。

1927 年になって、W. Jander⁶⁾ は BaCO₃, CaCO₃ などの炭酸塩と SiO₂, MoO₃ などの酸化物との間の固相反応を CO₂ ガスを定量することによって研究し、これらの間の反応速度を表わすために次式をみちびいた。

$$(1 - \sqrt{1-x})^2 = k(D/R_0^2)t \quad \dots\dots\dots(4)$$

これは後にも触れるように、 R_0 なる半径を持った球形の炭酸塩の粒子が微細な酸化物粉末中に埋没、分散している場合、炭酸塩粒子の周囲に生じた反応生成物の層の中における拡散成分の濃度勾配を直線と仮定し、拡散によって層の厚さの増加する速度 dy/dt が、簡単に厚さ y に逆比例するものとして解いて得られた式である。この式は有名で、現在に至るまで良く利用されている。

J. Hume and J. Colvin⁷⁾ は 1929 年に種々の条件を想定して反応速度式をみちびいたが、実測値への応用は硫黄の変態と CdCO₃ の熱分解のみで、結局その代表的なものは本質的に単分子反応の式に一致する。時を同じくして W.D. Spencer and B. Topley⁸⁾ が

AgCO₃ の熱分解反応の実験から次の式をみちびいた。

$$1 - \sqrt{1-x} = (v/R_0)t \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに R_0 は AgCO₃ の結晶粒子の平均半径で、 v はその粒子が外側から層状に分解してゆく時の層の厚さの増加する速度で、彼らはこの値を常数と置いて実験結果と合わせている。

1932 年以後、W.E.S. Turner とその共同研究者⁹⁾¹⁰⁾ は CaCO₃ + SiO₂ 系、Na₂CO₃ + SiO₂ 系について CO₂ ガスを定量することによって固相における反応速度を研究し、実験式として、それぞれ次の式を提出した。

$$\log x = k \log t + \text{const.} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$-\log(1-x) = kt \quad \dots\dots\dots (7)$$

第二式は単分子反応の形の式であるが、両式とも実測値との適合性は良くない。

B. Serin and R. T. Ellickson¹⁰⁾ は後に述べるように W. Jander⁶⁾ の式が一次元の拡散式からみちびかれている欠点を指摘して、球体における三次元の拡散式から次の式を算出し、Jander の測定値が、この式によっても良く説明されることを示した。

$$\left. \begin{aligned} 1-x &= (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-kt) \\ k &= n^2 D \pi^2 / R_0^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

ただし、 π は円周率である。Jander が 2 種の物質間に時間と共に厚さの変化する拡散層を仮定したのに対して、この式では連続的な拡散を仮定していることの差異は注目されてよい。

1943 年、G. Gibson and R. Ward²⁾ は Na₂CO₃-SiO₂ 系の固相反応の研究の中で次式を報告している。

$$-\log(1-x) = kt \quad \dots\dots\dots (9)$$

しかし、彼らの実験結果に対して、この式はあまり良い一致を示さず、とくに分解率 30% までの初期と、90% 以上の末期における不一致ははなはだしい。

最近、瀬川清¹¹⁾ は Serin and Ellickson らと同様な仮定から出発して

$$-\log(1-x) = k \log t \quad \dots\dots\dots (10)$$

なる速度式をみちびき、田中泰¹²⁾ の行った諸種の酸化物の固相反応の測定値を説明している。また宮城精吉¹³⁾ は Jander の速度式中の R_0 なる値が一定の粒度分布 $dn=f(R)dR$ を持った場合を考えて、これを修正して次式をみちびいている。

$$\left. \begin{aligned} 1-x &= \int_A^B (R-y)^3 f(R) dR / \int_A^B R^3 f(R) dR \\ &\quad (y < A) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

$$\left. \begin{aligned} 1-x &= \int_y^B (R-y)^3 f(R) dR / \int_A^B R^3 f(R) dR \\ &\quad (y \geq A) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

ただし、ここに A, B は粒度分布 $f(R)dR$ の最小値と最大値である。

なお、1937 年に J.E. Stanworth¹⁴⁾ が固相反応に関する総説を書いており、それ以前に提出された反応速度式は大抵その中に収められている。

II. 反応速度式の導出

さて、前述の固相における各種の反応速度式の内、単一物質の熱分解反応と、2 種の物質の間の固相反応とは、反応過程が異なるものと考えられるので、前者を一応除外し、また拡散式に根拠を持たない実験式も除いて、代表的なものを採り上げると、Jander の (4) 式、Serin and Ellickson の (8) 式、および瀬川の (10) 式の三つになる。問題を簡単にするために宮城の (11), (12) 式は一応 Jander の式に根本的には包含されるものと考えた。

ここに、Jander の式と Serin and Ellickson の式との大きな差異は、前者が 2 物質間に、時間と共にその厚さを変える拡散層を仮定したのに対して、後者ではこれを全く考えず、1 物質が直接に他の物質の中へ連続的な濃度勾配をもって拡散してゆくことと仮定した点にある。これを一次元的に図示すれば Fig. 1 のようになる。

Fig. 1 Two Types of Diffusion Process

さて、Jander は拡散層 (Phase A B) の厚さが時間と共に変化してゆくという条件を用いるに際して、拡散層中の濃度勾配を三次元の球体の場合においても近似的に直線と考えて、一次元の条件をそのまま用いたが、今これを捨てて、三次元の拡散式から同じ条件の下に反応速度式をみちびいてみる。

まず外径 R_0 、内径 R なる中空の球体における定常的な拡散を考える。三次元の基本的な拡散式を極座標に変形すると周知のように次の式を得る。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rc) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

ただし、 c は濃度、 D は拡散係数、 t は時間、そして θ, φ, r は座標である。球対称の条件と定常状態の条件として、それぞれ

$$\partial c / \partial \theta = 0, \quad \partial c / \partial \varphi = 0; \quad \partial c / \partial t = 0$$

を代入し、かつ R_0 と R における濃度をそれぞれ

$$(c)_{r=R_0} = c_0, \quad (c)_{r=R} = c_R \quad (c_0 > c_R)$$

とすると、(13) 式は簡単になって

$$\frac{d^2}{dr^2}(rc) = 0$$

となり、この式の積分が A, B を常数として

$$c = A + \frac{B}{r}$$

なる形になることはただちにわかる。境の条件によって、これより

$$c = \frac{R_0 c_0 - R c_R}{R_0 - R} - \frac{R_0 R (c_0 - c_R)}{r(R_0 - R)}$$

なる解が得られる。

次に拡散層の厚さ $y = R_0 - R$ の増加する速度 $dy/dt = -dR/dt$ は、半径 R なる球面における濃度勾配に比例するから、 k を比例常数として、

$$-\frac{dR}{dt} = kD \left(\frac{dc}{dr} \right)_{=R}$$

$$\therefore -\frac{dR}{dt} = kD \frac{R_0}{R(R_0 - R)} (c_0 - c_R)$$

この微分方程式を解いて初期条件 $(R)_{t=0} = R_0$ を入れると次式を得る。

$$\frac{1}{3} \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + \frac{1}{6} = k \frac{D(c_0 - c_R)}{R_0^2} t \quad \dots\dots\dots (14)$$

しかるに、半径 R_0 の球形物質の反応率を x とすれば

$$R/R_0 = \sqrt[3]{1-x}$$

なる関係があるから、これを (14) 式に代入すると

$$\frac{1}{3}(1-x) - \frac{1}{2}(1-x)^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{6} = k \frac{D(c_0 - c_R)}{R_0^2} t \quad \dots\dots\dots (15)$$

がみちびかれる。

もちろん、この式の導出にも、球体内の拡散が定常であるという近似が用いられている。実際には、内側の界面の半径 R は刻々変化しつつあるので、完全な定常状態ではないが、 $-dR/dt$ の速度は、それほど大きくないと考えられるから、この近似は実際からはなほだしく離れてはいないであろう。このような方法を用いないと、この微分方程式は固定しない境の条件を持つこととなり、解析的に解くことが不可能となって、結局は近似的な解法を用いて解かねばならないことになる。

かくして、結局、拡散を律速段階とする二物質間の固相反応の反応速度式は、連続的拡散を条件として導いた Serin and Ellickson の式と、Jander のように拡散層を仮定して、新たに三次元の拡散式から導いた (15) 式との二つの式によって代表される。そして (15) 式において半径 R の面上の濃度 c_R を零に近付けることによって近似的に両式はほとんど一致すると見ることができる。ただし (15) 式は球形物質の反応率を追

究するのに便利であり、Serin and Ellickson 式は球形物質を取巻く物質の反応率の時間的变化を取扱うのに適している。

III. 係数 F の導入

さて、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 系固相反応において、第一に Na_2CO_3 が Silica 粒子の表面で反応して、ここに Na-Silicate を生じ、同時に CO_2 ガスを発生して分解することは、Jander, Serin and Ellickson および Gibson and Ward その他の人々によっても認められているが、それからさらに、如何なる過程によって反応が進むかという点については明確な説明がない。

Jander, Serin and Ellickson および C. Kröger and E. Fingas¹⁵⁾ らは、炭酸塩の結晶の粒子の中へ「 SiO_2 分子」が拡散して侵入してゆくと考え、この拡散過程が律速段階になると仮定して (4) 式および (8) 式の反応速度式をみちびいたのであったが、むしろ SiO_2 の固相の中に Na_2CO_3 の分解アルカリが拡散してゆくと考えた方が妥当であろう。われわれの行った実験¹⁾ では、比較的粗い珪砂をも用いたために、肉眼的に Fig. 2 に示すような現象を観察することができた。これは珪砂粒子に対する Na_2CO_3 粉末の被覆の状態の変化を示すもので、

Fig. 2. The Apparent View of Proceeding of the Reaction

図中、 t_0, t_1, t_2 および t_3 は反応時間の進行を示し、 t_3 に至ると Na_2CO_3 は最早、珪砂粒子を一樣に被覆しなくなることがわかる。すなわち、まず両物質の接触面で反応が起り、分解して生じた Na-Silicate 中の Na_2O 成分が連続的に反応して、見かけ上 Silica の結晶の内部へ向って Si-O の共有結合を切断しつつ拡散してゆき、そのために接触面では引続いて分解反応が行われると考えるべきであろう。したがって Turner 一派や Gibson and Ward らのように、 Na_2CO_3 の分解率によって反応速度を測定した場合には、Serin-Ellickson の式を用いるに当って、次のような補正を行う必要がある。

まず、 Na_2CO_3 の粉末の中に、半径 R_0 の Silica の球形粒子が一樣に分散しており、一定の温度において、その球形粒子の表面で反応が始まり、ついで Na_2O 成分が粒子内へ連続的に拡散してゆくものと仮定する。例えば、この場合に連続的な拡散を考えると、反応開始の時刻を $t=0$ として、時刻 t までの間に Silica

粒子の表面から内部へ拡散していった Na_2O 成分の率, x は Fick の法則によって次の式で表わされる。

$$x = 4\pi R_0^2 D \int_0^t \Psi dt / 4\pi R_0^2 D \int_0^\infty \Psi dt \dots\dots\dots (16)$$

ただし, Ψ は球の表面における濃度勾配で, 次のように表わされる。

$$\Psi = \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R_0} = \frac{2c_0}{R_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^2 \frac{D\pi^2}{R_0^2} t\right) \quad (17)$$

この場合, Silica 粒子の表面すなわち, 最外層の Na-Silicate 中の Na_2O の濃度を C_0 とし, Na_2O の濃度を一般に Si に対する Na のグラム原子比 Na/Si で表わすことにすると, 半径 R_0 なる球形の Silica 粒子中の平均濃度 $\bar{c}$ と c_0 との間には, 次の関係が成立つ。

$$x = \bar{c}/c_0 \dots\dots\dots (18)$$

c_0 は反応の経過中不変であると仮定すれば, $\bar{c}$ は x に比例する。また初めに用いた試料について, 試料中の Na_2O の濃度を c_s とすれば,

$$x_s = \bar{c}/c_s \dots\dots\dots (19)$$

となる。ここに x_s は分解した Na_2CO_3 と, 最初に採取した試料中の Na_2CO_3 の量との比, すなわち実験から直接に得られる見かけの反応率である。

真の反応率 x と, 見かけの反応率 x_s との間には

$$x = (c_s/c_0)x_s = Fx_s \dots\dots\dots (20)$$

なる関係がある。一般に実験から直接得られるのは見かけの反応率 x_s であるから, 拡散式からみちびいた反応速度式を適用する場合には, 反応率として x_s を用いることはできない。Jander を初め, Turner 一派, Serin and Ellickson, Gibson and Ward, および瀬川らは, この点について, 何らの考慮をも払っていないものようである。

以上の点を考慮して, Serin and Ellickson の式, ならびに新たにみちびいた (15) 式に, (20) 式の関係代入すると, 最終的に次の二つの式が得られる。

$$\left\{ \begin{aligned} 1 - Fx_s &= \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{D\pi^2}{R_0^2} t\right) \dots\dots\dots (21) \\ \frac{1}{3} \left\{ (1 - Fx_s) - \frac{1}{2} (1 - Fx_s)^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{6} \right. \\ &\quad \left. = kD \frac{(c_0 - c_R)}{R_0^2} t \dots\dots\dots (22) \right\} \end{aligned} \right.$$

ただし,

$$F = c_s/c_0 \dots\dots\dots (23)$$

もちろん, 式中の F は未知数である。しかし実験から得られた x_s に対応して, 最初に $F=1$ と仮定して, それぞれ $(D\pi^2/R_0^2)t$ または $kD\{(c_0 - c_R)/R_0^2\}t$ の値を求め, これを時間 t に対して点綴すれば, その描く直線の正切が, それぞれ $D\pi^2/R_0^2$ または $kD\{(c_0 - c_R)/R_0^2\}$ の値を示すことになる。しかし一般に, 反応の前半は良く直線に乗るが, x_s が 0.7~0.8 を起える

と, 著しく直線からはずれるようになる。 D, R_0, c_0 , および c_R 等をほとんど常数と見ると, 全反応過程にわたって直線関係が満たされなければならない。そして実際, 直線関係が満たされるように, F の値を, かなり狭い範囲で決めることができるのである。 F が決まれば (23) 式を用いて, ただちに表面の濃度 c_0 の値を算出することができる。

Fig. 3 Graphs Obtained from Turner's Data Using Equation (7)

Fig. 4 Graphs Obtained from Gibson and Ward's Data Using Equation (9)

たとえば Fig. 3, Fig. 4 に示す二つの図は, Na_2CO_3 - SiO_2 系固相反応の見かけの反応率 x を, 反応によって生じた CO_2 ガスの量によって測定した Turner 一派¹⁾ と Gibson and Ward²⁾ のデータを, 彼らにしたがって (7) と (9) 式によって目盛ったものである。前にものべたように, この両式は全く同形であって, これらの式が, この種の反応に適合するとすれば, 見かけの反応率の実測値 x から $-\log(1-x)$ の値を求め, これを時間軸に対して点綴すれば直線が得られなければならないはずであるが, 実際には図からもわかるように, いずれの場合にも, 直線の部分は見かけの反応率 40% 乃至 80% の間にすぎず, 必ずしも, よく適合しているとはいえない。ただ Jander が極めて簡単な仮定から導いた (4) 式で, 彼の実験結果を説明することのできたのは, その反応率測定の範囲が, たまたま平均 50% 附近までであったことによるものであろう。

以上のデータ, および CaCO_3 - MoO_3 系固相反応に

関する Jander のデータ⁶⁾ はすべて炭酸塩の分解率を測定しているの、これらに対して先の (21) 式を適用してみる。すなわち、個々の見かけの反応率の値から、この式を用いて $-(D\pi^2/R_0^2)t$ の値を求め、これを時間軸に対して点綴すると、Fig. 5, Fig. 6, および Fig. 7 の図のようになり、反応の終始にわたって、ほとんど直線的な関係が得られる。この内、Jander の

Fig. 5 Graphs Obtained from Turner's Data Using Equation (21)

Fig. 6 Graphs Obtained from Gibson and Ward's Data Using Equation (21)

Fig. 7 Graphs Obtained from Jander's Data Using Equation (21)

測定は反応率が低きにすぎ、Turner 一派のものには不規則性が多く、共に係数 F を完全に決定して c_0 を算出するに至らなかった。これらに対して Gibson and Ward の測定値の中には、かなり良いものがある

たので、その中でも最も完全なものと思われる 1 組の実測値、すなわち、Na/Si の値が 2、珪砂の粒度が $R_0=2.5\sim 3.5\mu$ なる試料に対して、792°, 771°, 749°, および 726°C の 4 段階の温度について、先の (21) 式にしたがって Fig. 6 のように、それぞれ F の値を適当に定め、これより (23) 式によって c_0 を算出すると Table 1 のようになった。

Table 1
Values of c_0 and F calculated from Data of Gibson and Ward. Mixtures of Na_2CO_3 and Quartz; Dia. of Quartz, $5\sim 7\mu$; c_s , 2.

Temp.	F	c_0
792°C	0.94	2.1
771°C	0.78	2.6
749°C	0.70	2.9
726°C	0.65	3.1

総 括

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 二成分系の固相反応に対して、炭酸塩の分解アルカリ成分の拡散過程が全反応の律速段階になるという仮定の下に、見かけの反応速度を現わす二つの式をみちびいた。

$$1 - Fx_s = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{D\pi^2}{R_0^2} t\right) \dots\dots (21)$$

$$\frac{1}{3} (1 - Fx_s) - \frac{1}{2} (1 - Fx_s)^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{6} = kD \frac{(c_0 - c_R)}{R_0^2} t \dots\dots (22)$$

そして、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 二成分系および炭酸塩を含む他の反応系の固相における反応速度を現わすために、今までに提出された実験式又は理論式に比較して、以上の 2 式が一層よく実測結果と一致することを示した

文 献

- 1) 森谷・境野・巽, 窯協, **61** [682] 145 (1953)
森谷・境野, 窯協, **61** [683] 199 (1953)
森谷・境野, 窯協, **61** [688] 475 (1953)
- 2) G. Gibson and R. Ward, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **20** [7] 239 (1943)
- 3) J.T. Howarth, D.W. Maskill, and W.E.S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, **17** 23 (1933)
- 4) G. Tammann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **149** 21 (1925)
- 5) B. Bruz, *J. Phys. Chem.*, **30** 680 (1926)
- 6) W. Jander, *Z. anorg. allg. Chem.*, **163** 1 (1927)
- 7) J. Hume and J. Colvin, *Phil. Mag.*, **VII** 8 589 (1929)
- 8) W.D. Spencer and B. Topley, *J. Chem. Soc.*, 2633 (1929)
- 9) D.W. Maskill and W.E.S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, **16** 95 (1932)
- 10) B. Serin and R.T. Ellickson, *J. Chem. Phys.*, **9** 742 (1941)
- 11) 瀬川清, 窯協, **56** 59 (1948)
- 12) 田中泰, 日化誌, **59** 141 2 (1938); **61** 345, 1023 (1940); **62** 199, 477 (1941)
- 13) 宮城精吉, 窯協, **59** 132 (1951)
- 14) J.E. Stanworth, *J. Soc. Glass Tech.*, **21** 155 (1937)
- 15) C. Kröger and E. Fingas, *Z. anorg. allg. Chem.*, **213** 12 (1933) (8/21/53 受付)