論文

固体反応論への粒度分布の導入*

佐々木 宏**

Introduction of Particle Size Distribution into Solid-State Reaction Kinetics

by

Hiromu SASAKI

(Research Laboratory, Wireless Division, Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., Osaka)

An attempt made to introduce particle size distribution (PSD) into Carter's equation on solid-state reaction kinetics is herein reported. The PSD introduced into this equation is described as follows: the solid particles to participate in solid-state reaction are sorted into groups n in number, each group consisting of particles of particular size range, and the sizes in each group being arranged in geometrical series. By thus introducing the PSD system into Carter's equations for the n -numbered groups, it is found possible to apply the over-all reacted fraction determined by quantitative analysis mathematically to the reacted fractions for each group. Carter's equation modified as above by the introduction of the PSD system has then been applied to the analysis of the reaction $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$. The measurements of PSD with the use of ZrO_2 and the chemical determination of the over-all reacted fraction as a function of reaction time and temperature have recorded about 100 kcal per mole as an activation energy for the reaction.

(Received May 20, 1964)

1 緒 言

Jander が固体反応に関して一般によく知られた Jander の式¹⁾を提唱して以来、多くの固体反応がこの式²⁾⁻⁵⁾によって解析されてきた。一方これとは別の角度から固体反応が検討され、Jander の式とは異なるいくつかの速度論式⁶⁾⁻¹²⁾も提出されている。最近においては Carter が一つの速度論式¹³⁾を提出し、実験と良い一致を示したことを報告している。

以上のように固体反応に関していくつかの速度論式があるが、これらの理論の多くにはすべて共通の仮定がはいっている。すなわち、反応にあずかる固体粒子が、一定の半径をもった球状粒子から成り立っていることである。

Carter は、特にこの点を考慮し、彼の実験では球状の金属ニッケル粉末を特につくり、それを充分にふるいでふるってほとんど同一粒径の粒子のみを使い、¹³⁾典型的なモデル実験としてその酸化反応を検討した。

一般に固体粉末の粒径を揃える方法としては、タイラーのふるいによる分級法が多く用いられる。しかし、これによってもある程度の広がりを持った粒度分布は避けられない。従来から固体反応に粒度分布を考慮し

た例はきわめて少ない。ただ宮城が Jander の式¹⁵⁾に粒度分布を分布関数の形で導入することを試みているだけである。筆者はこの点に注目し、粒度分布を具体的に表わして速度論へ導入することができるよう考慮した。用いた速度論式は Carter の式である。一方、この粒度分布の導入法を実際の固体反応、 $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ ¹⁶⁾に適用した。

2 Carter の速度論式¹³⁾

Carter は、Jander の理論が二つの省略の上に立っていることを指摘した。すなわち反応系の物質 A が反応後 B になっても、それらの間には体積変化がないこと。また、平行平面間の拡散に適用される式が基本になっている（したがって、Jander の式は反応率の低いところでのみ成立することの二つである。これらの点を検討して次の速度論式を導いた。式の誘導の詳細は原論文に譲る。

$$\frac{Z - (1 + (Z-1)x)^{2/3} - (Z-1)(1-x)^{2/3}}{2(Z-1)} = \frac{k}{r_0^2} t \quad (1)$$

ここで Z は、反応にあずかる固体粒子の反応前と反応後の体積比である。すなわち生成物が反応前の状態に比べて、その比体積が何倍になったかを表わす係数である。 x は系全体の反応率、 k は反応速度定数、 r_0 は反応前の固体粒子の半径、そして t は反応開始後の経

* 原稿受理 昭和39年5月20日

** 松下電器産業(株)無線事業本部研究所 大阪府門真市1006

過時間である。Carter はこの速度論式が、金属ニッケル粒子の酸化反応にきわめて良く適合することを示した。

3 粒度分布の導入法

いま反応にあずかる固体粒子がある粒度分布をもっていて、その粒子集団が粒径の大小によって n 個のグループから成り立っていると仮定する。各グループ内での平均粒径を $1r_0, 2r_0, \dots, nr_0$ とし、そのグループに属する粒子が集団全体の中で占める割合を $m_1, m_2, \dots, m_n$ とする。一方反応時間 t 後における反応率は、各グループによって当然異なるはずであるから、それらを $x_1, x_2, \dots, x_n$ とする。したがって、次の関係が成立する。

$$\sum_{i=1}^n m_i = 1 \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^n m_i x_i = x \quad (3)$$

ここで x は系全体の反応率である。各グループの粒径の採り方は、実際のふるいによる分級と、計算に便利であることを考慮し、次のように等比級数の形に設定した。

$$1r_0, 2r_0 (=a^1 r_0), \dots, nr_0 (=a^{n-1} r_0) \quad (4)$$

ここで a は 1 に近く、1 よりわずかに大きい定数である。 a が 1 に近いほど、粒度分布の表わし方としては正確になる。しかし、それに伴って n が大になり計算が複雑になる。タイラーの $2^{1/4}$ シリーズのふるいに準ずれば a は約 1.2 である。

さて、上に述べた粒度分布をそれぞれのグループの Carter の式に導入する。

$$\begin{aligned} 1 \text{ グループ } & \frac{Z - \{1 + (Z-1)x_1\}^{2/3} - (Z-1)(1-x_1)^{2/3}}{2(Z-1)} \\ & = \frac{k}{1r_0^2} t \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} 2 \text{ グループ } & \frac{Z - \{1 + (Z-1)x_2\}^{2/3} - (Z-1)(1-x_2)^{2/3}}{2(Z-1)} \\ & = \frac{k}{a^2 1r_0^2} t \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} i-1 \text{ グループ } & \frac{Z - \{1 + (Z-1)x_{i-1}\}^{2/3} - (Z-1)(1-x_{i-1})^{2/3}}{2(Z-1)} \\ & = \frac{k}{a^{2(i-1)} 1r_0^2} t \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} i \text{ グループ } & \frac{Z - \{1 + (Z-1)x_i\}^{2/3} - (Z-1)(1-x_i)^{2/3}}{2(Z-1)} \\ & = \frac{k}{a^{2i} 1r_0^2} t \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} n \text{ グループ } & \frac{Z - \{1 + (Z-1)x_n\}^{2/3} - (Z-1)(1-x_n)^{2/3}}{2(Z-1)} \\ & = \frac{k}{a^{2n} 1r_0^2} t \end{aligned} \quad (9)$$

反応開始後、時間 t において $1 \sim i-1$ グループまではすでに反応が完了し、 $i \sim n$ グループまではまだ完了していないとする。すなわち $x_1 = x_2 = \dots = x_{i-1} = 1 > x_i > x_{i+1} > \dots > x_n > 0$ である。反応開始後 t までの間

Fig. 1. Schematic $I(x)$'s for each group as a function of reaction time.

の(5)~(9)式の左辺の時間的变化は Fig. 1 のようになる。これらの中で $i \sim n$ グループまではそれぞれ一つの直線で表わされるので、それらの直線を重畳することによってもまた一つの新しい直線が得られ、それは次式によって表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2(Z-1)} \frac{(a^2-1)a^{2(n-1)}}{a^{2(n-i+1)}} \sum_{i=1}^n \left\{ Z - \{1 + (Z-1)x_n\}^{2/3} \right. \\ \left. - (Z-1)(1-x_n)^{2/3} \right\} = \frac{k}{1r_0^2} t \end{aligned} \quad (10)$$

一方、全系の反応率 x は

$$x = \sum_{i=1}^{i-1} m_i + \sum_{i=i}^n m_i x_i \quad (11)$$

である。(5)~(9)式の左辺をそれぞれ $I(x_1), I(x_2), \dots, I(x_{i-1}), I(x_i), \dots, I(x_n)$ と表わすと、反応時間 t 、全系の反応率 x のとき、 $I(x_1) \sim I(x_n)$ の相互の間には次の関係が成立している。

$$I(x_1) = I(x_2) = \dots = I(x_{i-1}) = \frac{Z - Z^{2/3}}{2(Z-1)} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{Z - Z^{2/3}}{2(Z-1)} > I(x_i) = a^2 I(x_{i+1}) = \dots \\ \dots = a^{2(n-i)} I(x_n) \end{aligned} \quad (13)$$

ここで、 i グループの反応率 x_i は、 $1 > x_i > P$ でなければならない。ただし、 P は次の方程式の解である。

$$\begin{aligned} \frac{Z - Z^{2/3}}{a^2} = Z - \{1 + (Z-1)x\}^{2/3} \\ - (Z-1)(1-x)^{2/3} \end{aligned} \quad (14)$$

ここで $a=1.2$, $Z=2$ とすれば $P=0.936$ である。 $x_i \sim x_n$ は(13)式によって互に関係づけられているが、同時に(10)式をも満足するものでなければならない。しか

しながら、実際問題として(11)式と(13)式から x_i を求める方法は非常に複雑である。つまり $1 > x_i > p$ の条件を満たす x_i を任意にとり(13)式からそれに対応する x_{i+1} , x_{i+2} , ..., x_n を求め、それらが(11)式と両立するかどうかを確かめなければならないからである。 x_i を任意に与えて $I(x_i)$ を計算することは簡単であるが、 $I(x_{i+1})$, ..., $I(x_n)$ から x_{i+1} , ..., x_n をそれぞれ求めるのは通常の計算方法ではむづかしい。したがって、Fig. 2 に示すような x と $I(x)$ の関係を表わした図表をつ

Fig. 2. Relation between reacted fraction and $I(x)$, and determination procedures of x_{i+1} ... x_n based on x_i arbitrarily fixed.

くり、これから x_{i+1} ... x_n を求める方が簡単である。 $I(x_i) \sim I(x_n)$ の間には相互に(13)式の関係があるので、任意に与えた x_i から Fig. 2 に示されている手順で、 x_{i+1} , x_{i+2} , ..., x_n が図的に求められていく。そしてこれらの値が(11)式を満足すれば(10)式が具体的に計算でき、各反応温度、時間における反応速度定数 k が定まる。この k の温度依存性から、活性化エネルギーを求める手順は通常の方法と同じである。

4 固体反応, $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ への適用

この反応過程においては、 PbO , ZrO_2 , PbZrO_3 以外の結晶相はX線解析の結果みられなかったので、次の反応方程式によって順次反応率が增加していくものと考えた。

4.1 粒度分布の測定

次に述べる二つの仮定から、 ZrO_2 粉末のみの粒度分

布を測定した。まず第一には、 PbO と ZrO_2 の等モル混合物を数百 kg/cm^2 の圧力でペレット状に成型するとき、やわらかい PbO は ZrO_2 粒子の周囲でつぶれ、完全に ZrO_2 粒子をおおうようになると思える。第二は、 PbO と TiO_2 の反応において、 PbO が TiO_2 の側へ移動して PbTiO_3 を生ずるという実験事実から推論して、いまの場合も PbO が ZrO_2 の側に向って拡散し PbZrO_3 を生ずるとする。したがって、反応の律速段階は生成した PbZrO_3 層内での PbO の拡散であると思える。

ZrO_2 粉末の粒度分布測定は通常の沈降法によった。液媒は水で、0.2% のヘキサメタリン酸ソーダを加えて充分に分散させた後測定した。2回の測定結果はよい一致を示したので、各粒子の属するグループの決め方としては次の関係式によった。

$$\frac{2a^{i-1}r_0}{1+a} < i \text{ グループに属する粒子の半径} < \frac{2a^i r_0}{1+a} \quad (16)$$

この最大および最小粒径の算術平均 $a^{i-1}r_0$ はになっている。用いた ZrO_2 粉末は比較的広い粒度分布 ($0.5 \sim 10 \mu$) をもっていたので、 $a=1.2$ として $n=20$, $r_0=0.31 \mu$, $20r_0=9.8 \mu$ とした。測定の結果得られた粒度分布を Table I に示す。

Table I. Particle size distribution of ZrO_2 powders.

Group No.	Range of size (μ)	Mean size (μ)	Fraction (%)
1	0.28~0.33	0.31	0.1
2	0.33~0.40	0.37	0.2
3	0.40~0.48	0.44	0.4
4	0.48~0.58	0.53	0.8
5	0.58~0.69	0.64	1.4
6	0.69~0.83	0.76	2.5
7	0.83~1.00	0.92	4.5
8	1.00~1.20	1.10	9.5
9	1.20~1.40	1.30	14.4
10	1.40~1.70	1.55	22.4
11	1.70~2.10	1.90	17.5
12	2.10~2.50	2.30	7.7
13	2.50~3.00	2.75	4.8
14	3.00~3.60	3.30	4.5
15	3.60~4.30	3.95	3.4
16	4.30~5.20	4.75	2.3
17	5.20~6.20	5.70	1.5
18	6.20~7.40	6.80	1.2
19	7.40~8.90	8.15	0.6
20	8.90~10.70	9.80	0.3

4.2 反応条件および反応率

PbO と ZrO_2 の等モル混合物を直径 25mm, 厚さ 4.5mm のペレット状に 800kg/cm² の圧力で成型し, 650, 675, 700, 725, 750, 800°C の各温度で所定の時間反応させた。反応率は(10)式によって未反応のまま残っている PbO を酢酸で抽出し, EDTA で滴定して定量した。Fig. 3 にこれらの結果を示す。

Fig. 3. Reacted fractions as a function of reaction time at various temperatures for the reaction $PbO + ZrO_2 \rightarrow PbZrO_3$.

4.3 粒度分布と反応率の導入

この系での反応は ZrO_2 が $PbZrO_3$ に変わると考えてよいので, ZrO_2 の比体積と $PbZrO_3$ のそれとの比が Z に対応することになる。この場合 $Z=2.0$ で, 計算上きわめて好都合である。 $Z=2.0$ を(1)式に代入すると

$$1 - \frac{(1+x)^{2/3}}{2} - \frac{(1-x)^{2/3}}{2} = \frac{k}{r_0^2} t \quad (17)$$

となる。Table I に示されている 1~20 グループのそれぞれに(17)式を与え, それらの式から(10)式に相当する式をつくると

$$4.64 \times 10^{-10} \times 1.44t \sum_{i=1}^{20} \left\{ 2 - (1+x_n)^{2/3} - (1-x_n)^{2/3} \right\} = kt \quad (18)$$

となる。ここで粒径の単位は cm を採用している。反応率と反応時間から, (17)式と(18)式を使って反応速度定数 k を計算することは非常にむづかしいので図表解法によることにした。まずその図表をつくるために Table I の粒度分布を(10)式に入れ, それと(18)式を使って任意に与えた反応率に対応する kt の値を計算した。この任意に与える反応率を細かくしかも数多く与えて計算するほど, 正確な図表になるので, i グループの反応率としては 0.98, 0.96, 0.936 の 3 種類を選んだ。これらの反応率に対応する 1~ $i-1$ グループの反応率はもち論 1.0 である。この中で特に i グループの反応率が 0.936 ということは, $i-1$ グループが時間 t で丁度反応が完了した状態に対応する。上の 3 種類の x_i の中で $x_i=0.98$ を用いる計算を例にとって説明すると, これに対応する各グループの反応率は $x_{i+1}=0.891$, $x_{i+2}=0.783$, ……と計算できる。そこで $i=1$, $i=2$, …… $i=20$ と変化させながら(17)式を使って 20 個の全系の反応率を求める。この 20 個の x では低い反応率を表わすことができないので, $x_i=0.891$, $x_i=0.783$, ……と順に移動していった低い x を表わすことができるようにする。同様の方法を $x_i=0.96$, $x_i=0.936$ についても行なう。これらの計算方法の一部を

Table II. Calculation procedures for figuring (In each series, No. 4~17 groups and calculations No. 4~19 and 22~28 are omitted.).

0.98 Series							
Group No.	Calculation No. 1	No. 2	No. 3		No. 20	No. 21	
1	$x_1=1.00$	1.00	1.00		0.98	0.891	
2	$x_2=1.00$	1.00	1.00		0.891	0.783	
3	$x_3=1.00$	1.00	1.00		0.783	0.675	
.....							
18	$x_{18}=1.00$	1.00	0.98		0.057	0.048	
19	$x_{19}=1.00$	0.98	0.891		0.048	0.040	
20	$x_{20}=0.98$	0.891	0.783		0.040	0.033	
$\sum_{i=1}^{20} m_n x_{ni}$	0.9999	0.9996	0.9984		0.2455	0.2057	
$\sum_{i=1}^{20} I(x_n)$	0.1747	0.2960	0.3803		0.5711	0.3965	
$\sum_{i=1}^{20} \frac{1}{n^2 r_0^2}$	1.053×10^6	2.567×10^6	4.754×10^6		3.516×10^6	3.516×10^6	
kt	1.659×10^{-7}	1.152×10^{-7}	8.000×10^{-8}		1.624×10^{-10}	1.128×10^{-10}	

0.96 Series							
1	$x_1=1.00$	1.00	1.00		0.96	0.863	
2	$x_2=1.00$	1.00	1.00		0.863	0.754	
3	$x_3=1.00$	1.00	1.00		0.754	0.648	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
18	$x_{18}=1.00$	1.00	0.96		0.054	0.045	
19	$x_{19}=1.00$	0.96	0.863		0.045	0.038	
20	$x_{20}=0.96$	0.863	0.754		0.038	0.032	
$\sum_{i=1}^{20} m_n x_n$	0.9999	0.9993	0.9980		0.2350	0.1963	
$\sum_{i=1}^{20} I(x_n)$	0.1584	0.2685	0.3450		0.5186	0.3602	
$\sum_{i=1}^{20} \frac{1}{n^2 o^3}$	1.053×10^6	2.567×10^6	4.754×10^6		3.516×10^9	3.516×10^9	
kt	1.504×10^{-7}	1.045×10^{-7}	7.258×10^{-8}		1.475×10^{-10}	1.025×10^{-10}	
0.936 Series							
1	$x_1=1.00$	1.00	1.00		0.936	0.833	
2	$x_2=1.00$	1.00	1.00		0.833	0.724	
3	$x_3=1.00$	1.00	1.00		0.724	0.620	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
18	$x_{18}=1.00$	1.00	0.936		0.062	0.052	
19	$x_{19}=1.00$	0.936	0.833		0.052	0.043	
20	$x_{20}=0.936$	0.833	0.724		0.043	0.036	
$\sum_{i=1}^{20} m_n x_n$	0.9998	0.9991	0.9974		0.2236	0.1873	
$\sum_{i=1}^{20} I(x_n)$	0.1428	0.2428	0.3120		0.4689	0.3256	
$\sum_{i=1}^{20} \frac{1}{n^2 o^3}$	1.053×10^6	2.567×10^6	4.754×10^6		3.516×10^9	3.516×10^9	
kt	1.360×10^{-7}	9.448×10^{-8}	6.562×10^{-8}		1.334×10^{-10}	9.262×10^{-11}	

Table IIにまとめた、上述の3種類の反応率0.98, 0.96, 0.936をそれぞれ使って得られる系全体の反応率の系列を、各0.98シリーズ、0.96シリーズ、0.936シリーズと名付けてある。これらの計算のすべての結果を図表で表わしたのが Fig. 4 の kt と x の関係である。この図表を用いると、反応率 x と反応時間 t からその温度における k の値が直接求まる。Fig. 3 に示されている各反応温度、各反応時間における反応率を用い、それらの実験条件下における反応速度定数 k を求めた。それらの値を Fig. 5 に示す。同一温度における k の値が反応時間によって若干異なるが、それらの平均値をもってその反応温度における k とした。この k の Arrhenius plot から、 $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ の反応の活性化エネルギーを求めると 102.8 Kcal/mole であった。

5 考 察

粒度分布導入の意義であるが、Carter の式をも含めて、従来から提唱されている速度論のモデルは、一定半径をもった球状粒子から成り立っている。したがって、これらの条件からはずれる場合には、厳密に言っていない速度論も適用できないことになる。実際問題としては粒度分布をもった固体粒子を用いて反応させることが多いのであるから、むしろ現実の状態に近い形で速度論的な検討をすることが大事であると考えられる。その第一歩としての本論文に述べられた粒度分布の導入法は、具体的に速度論的な計算を可能ならしめたと言える。特に窯業上、化学工業上、ほとんどの場合にある粒度分布をもった固体粉末の反応が行なわれているのが現状である。粒径が異なれば反応の進行状況も変わってくる。これらの検討も実際の問題と関連して重要なことである。こころみに Carter の

Fig. 4. Product of reaction rate constant and reaction time, as a function of reacted fraction for the reaction $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$.

式で計算した、粒径と反応率の関係を Table III にまとめてみた。Table III では粒径が1.00の粒子が丁度反応を完了したときに、それよりも大きい粒子はどの程度の反応率を示すかを表わしている。

粒度分布の導入法を実際の固体反応、 $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ に適用した効果であるが、Table II にも示されているように、本反応に使用された ZrO_2 粉末はかなり広い範囲にわたった粒度分布をもっている。したがって、上にも述べたように、これらの粒度分布を無視して速度論的な取り扱いをすることは厳密に言って間違いであるが、粒度分布を導入した効果を知るために、あえて Table II の粒度分布の中から最も分布の多い粒径として $r_0 = 1.55 \mu$ を選び、これをもって ZrO_2 粉末の粒径として計算した結果、各反応温度における反応速度定数 k の一定性は、粒度分布を導入した場合と比較してかなり悪くなっている¹⁸⁾。このことから、同じ速度論式を使っても最初に理論を立てたときのモデルに近付けた形で考えた粒度分布導入法は、 $f(x)$

ル粒子の酸化反応はこのような問題がないため、モデル実験としても取り扱いやすい反応である。

さて Fig. 5 を見ると、反応速度定数 k が同一温度でありながら、反応時間によってある程度異なった値を示しているのがわかる。もしも、理論と実験が調和すれば、当然反応時間とは無関係に k は一定値になるはずである。実験結果によれば、 k の値の傾向は低温でしかも反応時間が短いほど小さい。すなわち、反応率が低いときに小さくなりやすい傾向を示している。これに対する一つの理由としては、反応率の決定を化学分析によっていることが考えられる。つまり反応率は未反応の PbO を酢酸抽出して定量し、それと最初の PbO の全量との差として求めている。低温、短時間の反応では PbZrO_3 の生成量が少なく、しかもその結晶性が良くないために、酢酸抽出の際に未反応状態で残っている PbO とともにわずかにその PbZrO_3 が溶解するようである。¹⁹⁾ したがって、反応率としては低く算出され、その結果 k の値も小さくなる傾向をもつものと考えられる。

次に Fig. 1 の中で、もしも、1~ n の各グループの $I(x)$ と t の関係を表わす折れ線、直線をすべて重ね合わせたすると、途中の時間（1グループが反応を完了した時間）までは一つの直線として表わされるが、その後は n 個の折れ曲り点をもった n 個の直線の連なりとなり、一見して曲線のように見えるようになる。つまり直線性からずれてくる。このことは粒度分布をもった固体粉末の反応速度論的解析において、その粒度分布を省略して一つの粒径で代表させて行なった計算結果と同じことに対応する。このことは Jander の式を使った場合でも当然起こり得る現象である。一般に固体反応の速度論的解析において、反応率が大きくなるにつれて速度論式と時間の関係（本論文では $I(x) \sim t$ の関係）において直線性が悪くなることがしばしば起こる。もち論、その速度論式が妥当か否かにも関係しようが、粒度分布の省略もまた、直線関係を悪くする一因となり得ることが予想される。

6 結 論

(1) 固体反応の速度論に関する Carter の式へ、次の定義による粒度分布を導入して具体的な計算を進め得ることを明らかにした。

- ① 反応にあずかる固体粒子が、その粒径の範囲にしたがって n 個のグループから成り立っているとする。
- ② 各グループの平均粒径は互に等比級数の関係にあるようにする。
- ③ 各グループの固体粒子が全体に占める割合(分率)を定める。
- ④ 各グループには粒径に依存する固有の反応率を定義する。

(2) 各グループに関する Carter の式、被拡散成分の粒度分布、全系の示す反応率を総合し、 n 個の Carter の式を未反応グループと既反応グループにわけて計算をする。

(3) 各反応温度における反応速度定数を求め、その温度依存性から反応の活性化エネルギーを求める。

(4) この粒度分布を導入した Carter の式を用いて $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ の固体反応を解析し、 PbZrO_3 の生成に要する活性化エネルギーが約 100Kcal/mole であることを明らかにした。

最後に本研究の遂行に際しては、当研究所々長城阪俊吉博士より絶えずご指導、ご鞭撻をいただいた。また当所部長岡崎千里博士には有意義なご討議を得た。さらに X 線解析では森課長に、粒度分布の測定、化学、分析、電子計算機による計算では、松尾、黒川、藤村山本各社員のご協力を得た。以上の方々に厚くお礼を申し上げる次第である。

(昭和38年10月7日、第1回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Jander, W., Z. anorg. u. allgem. Chem., **163**, 1 (1927).
- 2) Okamura, T., and J. Shimoizaka, Sci. Rep. R.I.T.U., **A2**, 673 (1950)
- 3) 久保輝一郎, 神力喜一, 工化, **55**, 49(1952); **56**, 335 (1953).
- 4) Jorgensen, P.J., M.E. Wadsworth, and I.B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., **42**, 613 (1959).
- 5) Economos, G., and T.R. Clevenger, Jr., J. Am. Ceram. Soc., **43**, 48 (1960).
- 6) Turner, W.E.S., J. Soc. Glass Tech., **17**, 23 (1933).
- 7) Serin, B., and R.T. Ellickson, J. Chem. Phys., **9**, 742 (1941).
- 8) Gibson, G., and R. Ward, J. Am. Ceram. Soc., **20**, 239 (1943).
- 9) 瀬川 清, 窯協, **56**, 59 (1948).
- 10) Ginstling, A.M., and B.I. Brounshtein, J. Appl. Chem. (USSR), **23**, 1327 (1950). (English translation p. 1327)
- 11) 神力喜一, 久保輝一郎, 工化, **57**, 619 (1954).
- 12) 森谷太郎, 境野照雄, 窯協, **62**, 343, 319(1954).
- 13) Carter, R.E., J. Chem. Phys., **34**, 2010 (1961).
- 14) Carter, R.E., J. Cyem. Phys., **35**, 1137 (1961).
- 15) 宮城精吉, 窯協, **59**, 132 (1951).
- 16) 投稿中 (Hiromu Sasaki, "Introduction of Particle Size Distribution into Kinetics of Solid State Reaction", J. Am. Ceram. Soc.)

- 17) 投稿中 (Yoshihiro Matsuo, Hiromu Sasaki,
"Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate
Solid Solutions", J. Am. Ceram. Soc.)
- 18) 佐々木宏, 第1回粉体に関する討論会にて講演,
昭和38年10月7日 (於京都).
- 19) 平田寛, 老田昌弘 (分析化学に投稿予定).