固 溶 体 の 生 成 過 程 ——NaCl-KCl 系および CaO-SrO 系——

(1981 年 3 月 31 日 受 理)

米 村 道 子・小 寺 嘉 秀^{*,**}

固相間反応の研究は最近ではかなり注目されているが、その複雑さも原因して一般的に解明されたとはいえない。2 相以上を含む反応のうちでもっとも簡単なものは固溶体の生成であり、NaCl-KCl 系および CaO-SrO 系についての生成反応を X 線回折法を用いて研究した。NaCl-KCl 系では反応中のすべての段階で 2 相間で進行し、その速度も大きく、単位反応についての速度論的解析は難しかった。総括的に考えた生成反応の活性化エネルギーは 48 kcal/mol (1:1) であり、0.65:0.35 の場合にはやや大きい値を示した。CaO-SrO 系では 2 相以上での反応が進行し、SrO の量の減少から活性化エネルギーを求め、61 kcal/mol の値を得た。これらの固溶体の生成は相互拡散によって進行するが、その速度は出発物質の性質と反応条件とに影響されることが示された。

1 緒 言

固体の反応を考える場合に一つの相から出発する反応と、二つ以上の相から出発するものとわけて考えることは一つの試みである¹⁾。この場合、後者に属する固相間反応は工業的な意味で非常に重要であるが、その複雑さのために理論的に未解決の面も少なくない。固相間反応についてもっとも単純な反応の一つは固溶体の生成であり、これについての研究も行なわれているが、その多くは単結晶を用いたものであり、さらにその系もかなり限定されている²⁾。

著者らは酸化ゲルマニウム(IV)の転移を単一相から出発する反応のモデルとして取り上げ、詳細な速度論的解析を行なった³⁾。この考え方に基づいて固相間反応のモデルとして単純な系についての固溶体の生成を取り上げ、その過程を速度論的に解析することを試みた。単純な系を選択するにあたっては

- 1) 完全固溶が起こる。
- 2) 固溶開始の温度まで他の反応はほとんど起こらない。
- 3) 出発物質も生成した固溶体も簡単な結晶構造をもつ。

といった条件を満たすことを前提とした。

本報では NaCl-KCl 系および CaO-SrO 系について、常温および高温 X 線装置を用い、その生成過程を検討した結果について報告する。

化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町東

^{**} 豊橋技術科学大学, 440 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘

- 1) J. A. Hedvall, "Einführung in die Festkörperchemie", Vieweg (1952).
- 2) H. Schmalzried, "Reactivity of Solids", J. W. Mitchell et al., Ed., Wiley (1969) p.551.
- 3) M. Yonemura, Y. Kotera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 789, 793(1974) など。

2 実 験 方 法

2.1 試 料

試料として「化学用特級試薬」またはこれを精製したものを用いた。NaCl-KCl 系では両者の機械的混合物を用いて高温 X 線の測定を行なうと、水分などの存在によると思われる回折線の乱れが観測された。このため両者の混合物をいったん溶融したのち微粉碎したものを出発物質とした。他方、CaO-SrO 系では硝酸カルシウム水溶液と硝酸ストロンチウム水溶液とを混合し、これに炭酸アンモニウム水溶液を加えて得た沈殿を第一の出発物質とした。第二のものは炭酸カルシウムを熱分解して得た酸化カルシウムと水酸化ストロンチウムを加熱脱水して得た酸化ストロンチウムとの機械的混合物である。後の場合には二酸化炭素や水分の影響を受けやすいので、この取り扱いには注意を要した。

2.2 X 線 回 折

出発試料を種々の温度で加熱処理したのちに X 線回折を行なうとともに、高温 X 線装置により加熱処理の変化にともなう結晶構造の変化を連続的に観測した。

X 線装置は 30~40 kV および 10~80 mA で操作し、対陰極は銅で、ニッケルフィルターを用いた。回折角 2θ に相当する X 線強度を記録し、格子面間隔 d を Bragg の式から計算した。このとき X 線の波長として $\text{CuK}\alpha$ 線の $1.54 \text{ \AA}$ を用いた。

X 線回折図から生成速度を求める方法は系によって異なっているので結果の項に記す。

3 実 験 結 果

3.1 NaCl-KCl 系

モル比 1:1 の試料についての 200 回折線の変化を高温 X 線を用いて測定した結果の一例を図 1 に示した。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of NaCl-KCl system

KCl: $\alpha = x/a$, NaCl: $\alpha = y/b$

Fig. 2 Relation between the fraction of reaction and time during the formation of NaCl-KCl solid solution

図1から明らかなように 280°C 以下の温度で固溶体の生成が始まることが認められ、480°C 以上では完全な固溶体を得られている。固溶体の生成速度をつぎの方法によって求めた。常温での KCl 回折線または NaCl 回折線から、 $(\text{Na}_{0.5}, \text{K}_{0.5})\text{Cl}$ の回折線まで移動する速度をある温度で求め、それがその温度における固溶体生成速度と比例することを仮定する。すなわち図1に示したように、最終的に生成する $(\text{Na}_{0.5}, \text{K}_{0.5})\text{Cl}$ 固溶体の回折線と、出発状態では混合物である塩化ナトリウムまたは塩化カリウムの回折線との間隔を a または b とし、反応率 α を x/a または y/b として計算する。 α と時間との関係を図2に示した。図2の横軸の上の数字の0は所定の温度の加熱開始温度を示し、下の時間の0は試料がその温度になった時刻を示す。

図2から明らかなように試料がある温度になった時点で、それまでの温度上昇の間の加熱によって固溶体の生成は進行しており、既定温度における時間的経過をみることは困難である。そこで高温 X 線装置により、300°C まで急速 (10°C/min) に升温して、以後装置の可能な最低の昇温範囲 (約 10°C) を近似的な一つの温度として時間的経過を求めることにして図3から K を算出した。

図3で 400°C の直線は $400 \pm 5^\circ\text{C}$ に 15 分間たもった間の $100(1-\alpha)$ の対数の変化である。これを NaCl からと KCl からとの両側から求めた。さらに Arrhenius プロットから、活性化エネルギーとして、KCl 側から 44 kcal/mol, NaCl 側から 47 kcal/mol が得られた。また、NaCl : KCl = 65 : 35 の場合には KCl 側

Fig. 3 Relation between $\log \{100 \times (1 - \alpha)\}$ and time for the mixed powder of NaCl and KCl

Fig. 4 Arrhenius plot for the formation of NaCl-KCl solid solution

から求めて 47 kcal/mol であった (図4)。

つぎに昇温反応曲線を久保ら⁴⁾の方法にしたがって求めた結果から解析した。この場合は、一次式、二次式あるいは Jander 式いずれの適用によっても、ほぼ同じ程度の誤差範囲で直線性が認められたが、常法にしたがって Jander 式によることとした。KCl 側から求めた活性化エネルギーは 1 : 1 モル比において 48 kcal/mol, NaCl : KCl = 65 : 35 では、54 kcal/mol であった。なお、いったん生成した固溶体は温度を下げるとまた 2 相に分解する。

3.2 CaO-SrO 系

共沈により得られた $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$ 固溶体はモル比 1 : 1 の場合に、加熱とともに図5に示す変化が認められた。

図5から明らかなように、700°C 付近までは X 線回折図の変化は見られないが、800°C 付近から酸化カルシウムと炭酸ストロンチウムへの分解が開始され、900°C ではほぼ完全に分解が起こり、2 相となっている。1000°C 付近から酸化カルシウムおよび炭酸ストロンチウムの回折線の強度の低下が始まり、1050°C から $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}$ の生成が始まっている。炭酸カルシウムと炭酸ストロンチウムの機械的混合物の場合には 800°C 以上では上述の結果とほとんど差がないが、この場合には出発物質の転移が上記の温度までに起こることが確かめられている。雰囲気の影響も認められ

4) 久保輝一郎, 白崎信一, 加藤誠軌, 工化, 69, 357(1966).

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, uncalcined and calcined

た。

酸化カルシウムと酸化ストロンチウムとのモル比 1:1 の混合物を出発原料とした場合の X 線回折図の変化を図 6 に示した。

図 6 において上 2 段は、るつぽによる電気炉焼成の場合で、おのおの温度で所定時間焼成したものを室温まで急冷し、乳ばちで粉碎したのち X 線で測定したものの一例である。900~1400°C まで 50°C 間隔で時間に対し 4 点を測定した。るつぽ法では回折線のブロードニングや分裂がみられピークの高さの比較は困難であった。これから明らかなように加熱温度または時間の変化によって種々の部分固溶体が共存し、1000°C 以下では 2 相であるが、より高温では 3 相以上の共存が認められた。

図 6 の下 2 段は高温 X 線法によったが、この場合の 1 相は回折

線のピークの回折角からはほぼ純粋な酸化ストロンチウムであり、加熱中には回折角の移動は少なく、ピークの高さの減少が認められた。この高さの減少から反応率を換算して、前記の方法で昇温反応速度曲線 (図 7) から求めた反応率と時間との関係が 2 次の速度式に適合したので、Arrhenius プロットした結果を図 8 に示した。

この方法で求めた活性化エネルギーは 61 kcal/mol であった。

この系の固溶体は温度を下げて 2 相またはそれ以上の共存状態は維持される点で NaCl-KCl 系と異なっている。さらに $(\text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{O}$ は室温で二酸化炭素または水蒸気の影響を受け難いことが認められた。

4 考 察

4.1 固溶体として選択された系

固溶体の生成に関し速度論的な立場での検討はほとんど行なわれていないため、以上の研究にあたっては多くの問題を提起したといえよう。すなわち上記の二つの系ではいずれも Vegard の法則が成立することはよく知られているが、その生成の過程はまったく不明の点が多かった。このいずれの系をとっても異なる陽イオンの相互拡散を最初に考えるべきであるが、実験結果はその拡散速度が種々の条件下でかなり異なるために、経過的には予期できない現象が起こることが示されている。この点では従来まで行なわれた KCl-RbCl 系⁵⁾ および NiO-MgO 系⁶⁾ についての結果も参考として考えられるべきと思われる。

KCl-RbCl 系では本研究の場合と同様に相互拡散が起こることが想定され、そのような結果が得られたが、その立場は平衡論的な立場であり、本研究の NaCl-KCl の場合とかなり異なる結果であった。この非常に異なる点を見ると、KCl-RbCl 系と NiO-MgO

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of CaO-SrO system

Two upper series are obtained by heating the mixture in the crucible, while two lower ones by high temperature X-ray diffractometer.

5) J.B. Holt, H. Schmalzried et al., *Z. Phys. Chem. N. F.*, 57, 203(1968); 60, 220(1968).

6) I. Zaplatynsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 95(1965).

Fig. 7 Relation between the rate of reaction and temperature in the CaO-SrO system

系の研究も出発物質と最終試料との差に注目した研究であり、求められている活性化エネルギーも最初と最後とを直結して求めたものである。

本研究で明らかにされた点でいえばその系によって独特な経過をたどり、しかもその実験条件によって——出発物質の状態を含めたものであり、出発物質の影響がかなり大きい——その経過も変わってくると思われるので、既報の解釈についての問題が残されている。

本研究では二つの系を選択したが、この両者は始めに記した三つの条件をほぼ満足している。しかしながら出発物質によってはある条件を満たしていないので、この場合には前処理を必要とし、これが結果を複雑にすることも考えられる。このような問題については系ごとに考えることにしよう。

4.2 NaCl-KCl 系

NaCl-KCl 系の相図を図 9 に示す。NaCl-KCl 系の場合にはその分解は Stadelmaier ら⁷⁾によって確かめられ、活性化エネルギーが 21 kcal/mol という値が得られている。この場合には固溶体の温度を下げたとき微結晶が析出するので、その光学吸収の変化から反応率を求めている。この場合には本研究の結果から推定すれば連続的な固溶体の晶出と二つの固溶体の間の移動とが起きていると考えられ単純な分解反応ではないが、この種の研究は非常に限定されていてこの報告以外は見いだされない。逆にこの系の生成の解析はまったく行なわれていない。前記の固溶体についての研究の内 KCl-RbCl 系の研究は興味深い結果が得られているが、固溶体の生成とは直接的な関係があるとは思われない。

本研究では 1:1 モル比混合物を加熱すると温度上昇とともに、230°C 以上の温度ではナトリウムの多い固溶体とカリウムの多い固溶体の 2 相が共存し、温度とともに組成の変化が起こり、約 480°C で出発組成から予想される格子定数をもつ固溶体を得られることが明らかにされた。また、この状態図から NaCl 側の回折線は、約 480°C の $(\text{Na}_{0.5}, \text{K}_{0.5})\text{Cl}$ の生成される時点では不連続に消滅することが予想される。

図 1 に示した高温 X 線による回折線の移動はこのような状況を明らかにしており、約 480°C までは温度の上昇とともに 2 相の固溶体が組成を変化させつつ連続的に移動する。480°C 以上では回

Fig. 8 Arrhenius plot for the formation of CaO-SrO solid solution

Fig. 9 Phase diagram of the NaCl-KCl system

折線は 1 本となり、この位置が $(\text{Na}_{0.5}, \text{K}_{0.5})\text{Cl}$ に対応している。このため回折線が移動する割合を反応率 α と仮定し、この α の変化から活性化エネルギーを求める場合には NaCl 側から求めた α の値は $(\text{Na}_{0.5}, \text{K}_{0.5})\text{Cl}$ に対応する回折線の位置より、約 480°C での NaCl 側に現われるピークの位置を用いる方がより正確であるといえよう。このことは、図 2 において NaCl 側から求めた α と時間との関係が 480°C 以上では、ある時間から急に α が低下する結果になると思われる。

さらに、図 2 で横軸の時間軸を上下に目盛っていることから明らかにされたように、ある温度に試料をたもちながら α と時間との関係を求めようとすると、上記の問題と別にある温度に達するまでの間にその温度における 2 相に近い組成の固溶体が生成しており、それ以降の組成変化は非常に少ない。これは固溶体生成の反応が非常に速いことを予期させる。このためある温度での α と時間との関係を求めるためには所定の温度までに急速に升温し、その時点から約 15 分間にわたって $\log \{100 \times (1 - \alpha)\}$ と時間との関係を求めた結果を図 3 に示した。

図 3 では左側に KCl についての結果を、右側に NaCl についてのそれを示している。この傾斜から速度定数 K を求め、温度と速度定数との関係から図 4 に示す Arrhenius プロットした結果 44 ~ 47 kcal/mol (モル比 1:1) の活性化エネルギーが求められて

7) H. H. Stadelmaier, L. J. Hütter, *Z. Metallkd.*, 50, 41 (1959).

いる。さらに久保らの方法にしたがって昇温反応曲線(図7に示したものと同様の曲線)を求め、その活性化エネルギーを求めると同じ組成では48 kcal/molが得られている。これらの値は0.65 : 0.35のモル比のものから出発したときには、前記の場合にくらべてやや大きい活性化エネルギーが得られている。

上記までの結果で見ると、回折線の移動から固溶体生成速度を求め、活性化エネルギーを求める方法は中間固溶体が生成する経過を考慮しないで総括的に生成反応を解析することとなろう。しかしながら固溶体生成過程の検討はNaCl-KCl系の固溶体は生成後ふたたび常温では2相にもどるので、高温X線法により総括的な反応過程を考察することは有意義であろう。反応速度曲線において一次式、二次式およびJander式による解析がいずれも直線性を示すということは興味ある問題であり、この段階ではその妥当性は判断できない。これも総括的にしか検討し得ない反応であることの一つの特性であろう。

なお、NaCl中でのカリウムの拡散⁹⁾およびKCl中のナトリウムの拡散⁹⁾についてはすでに報告されており、それぞれの活性化エネルギーとして40.35 kcal/mol (570~750°C) および11.53 kcal/mol (400~650°C) という値が報告されている。本研究での固溶体生成の活性化エネルギーがこれらの値とくらべてかなり大きい値を示すことは単純な相互拡散以外にこの反応を阻止する因子があることを予想させる。これらの因子の一つとして反応物の粒子間の接触があり、これが固相間反応における特異な現象とも考えられるが、この問題を含め今後検討を要することは確かめられたと考えてよいと思われる。

4.3 CaO-SrO 系

CaO-SrO系についてはObstらの報告¹⁰⁾があり、X線による観察も示されている。この研究はアルカリ土類の酸化物の相図の作成に資するためのものであり、CaO-SrO系では1600°Cの共晶点を求めているが、その生成の過程にはまったくふれられていない。さらに本研究に関係の深いものにMgO, NiO, FeO, CoOなどの間の固溶体の物性研究も行なわれている。たとえばMgO中のNi, FeおよびCoの拡散の測定やNiO中の拡散の研究¹¹⁾

が行なわれたが、これらも固溶体の生成と関係深いものであるが直接にその生成を扱っていない。

本研究では共沈で得られた(Ca, Sr)CO₃固溶体から出発した場合に図5に示すように複雑な経過をとることが示され、その解析は興味深い問題であろう。(Ca, Sr)CO₃からCO₂が抜けて(Ca, Sr)Oができることを期待したにもかかわらず、いったん酸化カルシウムと炭酸ストロンチウムに分解するとなると固溶体の分解の解析をすることになるためにこの系の解析は別に考えることにする。

酸化カルシウムと酸化ストロンチウムとの1:1の混合物を出発原料とした場合のX線回折図の変化(図6)から明らかなように、1000°C以下では2相であるが、より高温では加熱温度または時間によって、種々の部分固溶体が共存し、3相以上が共存することが確認された。るつば法の場合には、回折線は2本の幅広いピークが相対的に高さの変化を示すが、回折線のピークの角度の移動が認められたので、NaCl-KCl系の場合と同様にして生成速度を求めたが、この場合にはArrheniusプロットのばらつきが大きく、活性化エネルギーとして約50 kcal/molの値が得られたが、数値の面でもそれほど信頼できるか否かに疑問が残されている。

他方、高温X線法による結果についてはSrOに該当するピークの減少から前記の昇温反応曲線を求めた結果を図7に示したが、この結果を解析すると二次の速度式によるものが適合した。この場合に二次式が適合するとする結果については固溶体生成の場合の特長と考えられる。図8に示すArrheniusプロットから求めた活性化エネルギーの値についても同様な反応と比較するべきであろうが、NaCl-KCl系についての値以外には比較するものがない。NaCl-KCl系の場合にくらべてやや大きい値であることは予想できるが、それ以上の予測は不可能であろう。

なお(Ca_{0.5}, Sr_{0.5})Oは室温において二酸化炭素あるいは水蒸気に対して安定である。このことはるつば法による反応の解析を可能とした理由であるが、固溶体の場合の反応性が単独の物質のそれと異なることを意味しており、興味深い事実といえる。この点の検討も今後に残された問題であろう。

本研究に御協力いただいた化学技術研究所関根忠雄技官に感謝する。

- 8) Ya. E. Geguzin, E. R. Dobrovinskaya, I. E. Lee, M. V. Mozharov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, 8, 2599 (1969).
- 9) H. J. Arnikaar, M. Chemla, *Compt. Rend.*, 242, 2132 (1956).
- 10) K. H. Obst, W. Munchberg, *Tonind. Ztg. Keram. Rundschau*, 92, 201(1968).

- 11) M. T. Shim, W. J. Moore, *J. Chem. Phys.*, 26, 802 (1957); I. B. Culter et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 95(1965) など。

Special Articles on
Chemistry of Inorganic Materials

Kinetic Analyses of the Formation of Solid Solution
——NaCl-KCl and CaO-SrO Systems——

Michiko YONEMURA and Yoshihide KOTERA*, **

*National Chemical Laboratory for Industry ; Yatabe,
Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan*

*** Toyohashi University of Technology ; Tempaku,
Toyohashi-shi 440 Japan*

The formation of solid solution of the NaCl-KCl and CaO-SrO systems, one of the simplest reaction which involves two or more phases, have been studied by X-ray diffraction method.

In the NaCl-KCl system the formation proceeds in two phases during all stages of the reaction. The rate is so high that it was difficult to analyse the kinetics of the respective reaction. The activation energy of overall reaction of the formation of solid solution is estimated to be 48 kcal/mol for the product of 1 : 1 molar ratio, and a little higher for 0.65 : 0.35 product. Meanwhile, in the system of CaO-SrO, the formation proceeds in two or more phases, and it was possible to determine the value of the activation energy from the decrease of the amount of strontium oxide. The value thus obtained by means of high temperature X-ray diffractometry was estimated to be 61 kcal/mol. From the experimental results of the present research, it was clarified that the formation of solid solution proceeded by the mutual diffusion of the cations. However, the rate of diffusion depended on the characteristics of starting reactants as well as on the condition of the reaction.