HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe2O3-MeO(Me=Mg,Zn)系粉体反応の速度に対する反応物粉体の混合比の影響
Author(s)	古市, 隆三郎; 鎌田, 和祥; 吉岡, 勇治; 石井, 忠雄
Citation	北海道大學工學部研究報告, 134, 19-31
Issue Date	1987-01-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/42024
Type	bulletin (article)
File Information	134_19-32.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第 134 号（昭和62年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 134 (1987)

Fe_2O_3-MeO (Me=Mg, Zn) 系粉体反応の速度に対する反応物粉体の混合比の影響

古市隆三郎*　鎌田　和祥*　吉岡　勇治*　石井　忠雄*

（昭和 61 年 9 月 30 日受理）

Effect of the mixing ratio of reactant oxides on the rate of powder reactions in Fe_2O_3-MeO (Me=Mg and Zn) systems

Ryusaburo FURUICI, Kazuyoshi KAMADA, Yuji YOSHIOKA and Tadao ISHII

(Received September 30, 1986)

Abstract

Two ferric oxide samples, Fe_2O_3 (I) and Fe_2O_3 (II), prepared from ferric hydroxides were calcined at 500, 700 and 900°C for 3h and then were sieved between 250 and 325 mesh. These Fe_2O_3 were allowed to react with MgO and ZnO powder (250-325 mesh) at various mixing ratios (r_m) of the reactant oxides.

The value of r_m was represented by the molar fraction of Fe_2O_3 in the mixed sample. A v-shell blender was operated for 2h to prepare the mixtures of the oxides and a pellet sample was obtained by pressing the mixture (150-300 mg) at 2.7×10^3 kg/cm^2 for 10 min. Isothermal reaction was carried out in air at 800-950°C. The rate of $MgFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ formation was found to obey Jander's kinetics, which is based on the diffusion mechanism, but in the case of $ZnFe_2O_4$, an initial rapid surface reaction was suggested to occur before the diffusion process started.

The diffusion rate was observed to change with r_m, that is, the apparent rate constants (k_j or k_{jc}) vs. r_m showed a v-shaped curve with a minimum value near $r_m=0.5$. This fact indicates that the rate depends on the number of contact points between the reactant particles. The rate constants k_A^0 and k_B^0 were calculated; the former is the value corresponding to the situation where MgO (or ZnO) particles are surrounded by only Fe_2O_3 particles and the latter corresponds to that where Fe_2O_3 particles are surrounded by only MgO (or ZnO) particles. The values of k_A^0 and k_B^0 decreased with the increase in the calcination temperature of Fe_2O_3.

1．緒　　言

酸化物粉体間で進行する固相反応の速度は，その酸化物の反応性を評価する重要な尺度の一つとして用いられているが，粉体間固相反応の速度過程は極めて複雑であり，また酸化物粉体の調製履歴によって著しく影響される[1]。ある反応条件下における粉体反応の速度を支配する因子は次

*応用化学科第六講座

の二つであると考えられる；〔i〕反応物粉体の構造敏感因子（structure sensitive factor），〔ii〕反応物粉体間の接触点の数または面積。粉体の反応性を評価するにあたっては，これら二つの因子に対する粉体の調製履歴の影響[2]とさらに粉体反応物の混合方法，混合比による接触点の数に対する影響を検討する必要がある。前報[3]において$ZnFe_2O_4$生成反応に対してZnOとFe_2O_3粉体の混合操作を乳鉢混合法とV型混合器混合法で行うと生成率が大きく変化することを示した。小松は$C_aCO_3-M_oO_3$，C_uCl-S_i[4]，$N_iO-Al_2O_3$[5]系粉体反応について，反応物粉体の混合比を変化した場合の反応速度を球形粒子の接触モデルにもとづいて，接触点数の観点から解析している。塗師ら[6]，Lebludら[7]も$ZnO-Al_2O_3$系反応について，混合方法，粒子の凝集状態，混合比の影響を検討している。また，Haber[8]は$C_{o3}O_4-M_oO_3$系と$M_{n2}O_3-M_oO_3$系の反応の場合に混合比を変えて速度を測定し，後者の系では混合比に依存しないことを報告している。

前報[3]でV－型混合器法による混合操作では混合前の反応物粒子の形状が保持されることがわかった。そこで，本報告ではこの方法を用いて粉体反応物の混合を行うこととし，$MgO-Fe_2O_3$，$ZnO-Fe_2O_3$系粉体反応の速度に対する反応物粉体の混合比の影響を検討した。

2．実　　験

2．1　酸化物試料

Fe_2O_3(I)は0.07 mol/l－$Fe(NO_3)_3$溶液の845 mlにビーカーの中の6 mol/l－N_aOH溶液30 mlを30℃で攪拌しながらすばやく注入して沈殿を生成(pH＝10～12)し，1hそのまま熟成した後，温水洗浄，減圧乾燥（6 h）し，これを500，700，900℃で3 h空気中で焼成して得た。これらの試料をFe_2O_3(I, 500)，Fe_2O_3(I, 700)，Fe_2O_3(I, 900)で表わすことにする。Fe_2O_3(II)は上記と同様の方法で沈殿を生成する際に，$Fe(NO_3)_3$溶液中にpH電極を浸漬した状態でNaOH溶液をビューレットから滴下しながらpHを9～10になるようにして得た水酸化鉄沈殿をFe_2O_3(I)と同じ条件で乾燥，焼成して得た。これらの試料を同様にFe_2O_3(II, 500)などで表わす。粒度はすべて250～325メッシュにした。

ZnOは市販の塩基性炭酸亜鉛試薬を空気中600℃で0.5 h熱分解して調製し，粒度は250～325メッシュとした。

MgOは市販試薬を1000℃，2 h空気中で焼成したもので，250～325メッシュのものである。

各酸化物試料のXRD結果は$\alpha-Fe_2O_3$，ZnO，MgOのASTMカード(ASTM 13－534，5－0364，4－0329)に一致した。

2．2　Fe_2O_3と**MeO(Me＝Mg，Zn)**の混合と反応

酸化物粉体の混合比(r_m)はFe_2O_3のモル分率

$$r_m = Fe_2O_3\text{のモル数}/(Fe_2O_3\text{のモル数}+\text{MeOのモル数})$$

で表わした。r_mの値は0.15～0.9となるようにした。混合操作はV型混合器(筒井理化学器機，8 ml)により2h行った。混合後に容器中の2ヵ所から試料を50～100 mg採り，後に述べる方法でMeOの量を化学分析により測定し，r_m値が所定の値になっていることを確めた。

成形試料は混合後の粉体試料150～200 mgをIR用錠剤成形器を用いて，5 min排気後，2.7×10^3 kg/cm^{2}の圧力で10 min加圧し，直径1 cm，厚さ0.1 cmの円盤として得た。

反応は上記の成形体試料を四分割した一つをアルミナボートに載せ横型電気炉を用い，静止空気中で800～950℃，0～120 minの等温条件で行った。電気炉の所定位置に試料ボートを搜入した時を反応開始時刻とした。反応後に試料ボートを炉外に引き出し室温まで急冷した。

2．3　**MeO(Me＝Mg，Zn)**の化学分析

反応後の成形試料を乳鉢で粉砕し，その30～50 mgをNH_4OH-NH_4Cl溶液(NH_4Cl 100 g+NH_4OH 400 ml+H_2O 1l) 70 mlに浸漬し室温で16h放置して，未反応MeOを溶解抽出した後未溶解残査(Fe_2O_3と$MeFe_2O_4$)を濾別する。抽出されたMe(II)イオンをEriochrome Black (BT)指示薬を用い，0.02 mol/l−EDTA溶液でpH=9～10の条件で滴定した。

反応率(α_m)は上記の化学分析により求めた未反応MeO量の値から，過少成分酸化物が全部反応した時を$\alpha_m=1$として，次式により計算した。

$$\alpha_m=[Me(II)_o-Me(II)_t]/F_o \qquad r_m<0.5$$

$$\alpha_m=[Me(II)_o-Me(II)_t]/Me(II)_o \qquad r_m\geqq 0.5$$

$Me(II)_o$，$Me(II)_t$は反応前と反応後の試料中のMeOのモル数，F_oは反応前のFe_2O_3のモル数である。ただし，反応生成物は$MgFe_2O_4$または$ZnFe_2O_4$のみであることを仮定した。

2.4 SEM, XRD

SEM観察は粉体試料に約15～20 nmの厚さに金を蒸着(エイコーイオンコーターIB-3型)した後，加速電圧1.5 KVの条件(明石製作所Mini−SEM−4型)で行った。

XRDは粉末法によりC_o対陰極，35 KV，10 mAの条件(理学電機，ガイガーフレックス 2001 型)で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1(a)はFe_2O_3(II, 500)のSEM写真である。酸化鉄粒子はやや角ばった形状を示している。

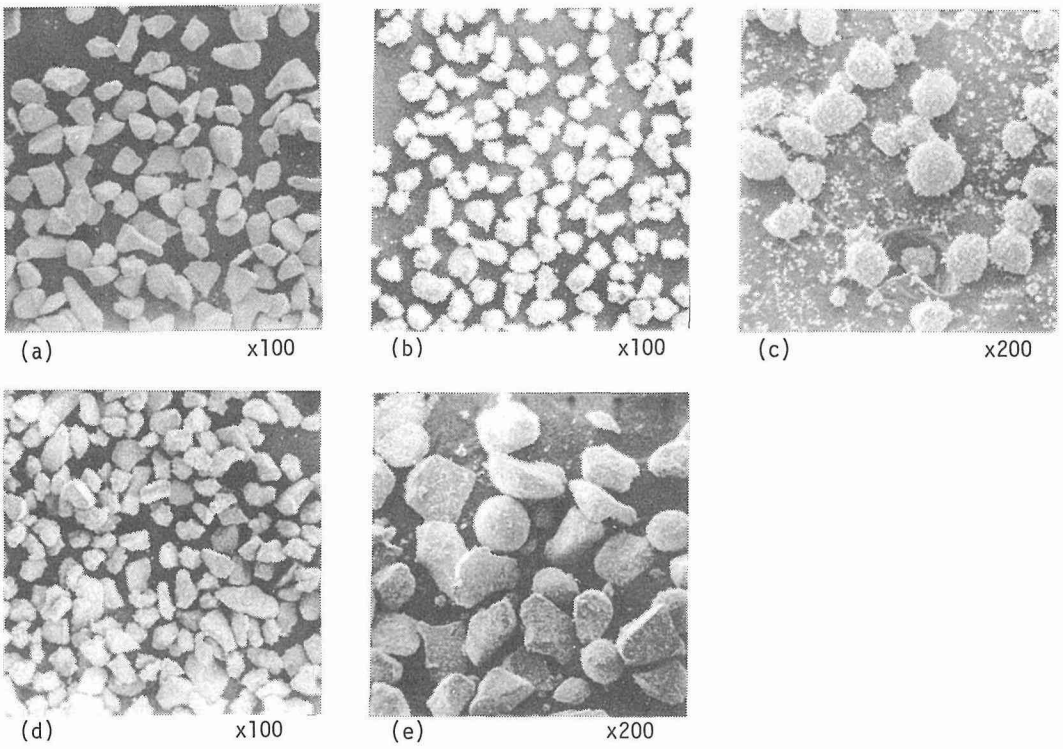

Fig. 1 SEM photographs of oxide samples and their mixtures. (a) Fe_2O_3 (II) prepared at 500°C, (b) ZnO, (c) MgO, (d) Fe_2O_3 (II)+ZnO of mixing ratio $r_m=0.5$, (e) Fe_2O_3 (I)+MgO of $r_m=0.5$

焼成温度が異なる場合も，またFe_2O_3(I)試料も同様な形状であった。Fig. 1(C)はMgOの写真であるがほぼ球形の粒子が観察される。Fig. 1(e)はMgOとFe_2O_3(II, 500)をV型混合器で混合($r_m=0.5$)した後の写真である。Fig. 1(b)と(d)はZnOとFe_2O_3(II, 500)との混合後の写真である。Fig. 1(b)からZnO粒子は表面に凹凸のある塊状の粒子であることがわかる。Fig. 1(a)，(b)，(c)から求めたFe_2O_3，ZnO，MgOの平均粒子径はほぼ同じであった。また，Fig. 1(d)，(e)からV型混合器で2h混合しても粒子形状に大きな変化は生じないことがわかる。

Table-Iは各酸化物試料の比表面積(S)，結晶子径(D)，密度(ρ)の測定結果である。Sの値はN_2ガスを用いてBET法で測定したが，900℃で調製したFe_2O_3試料は1 gを用いてもN_2ガス吸着法では測定が不可能であったので，Sの値は1～3 m^2/g以下と思われる。Dの値はXRD法によりFe_2O_3の(104)と(110)面の回折線の半価幅からSi粉末を内部操準として用いScherrer法により計算して求めた。ρの値は25℃で水を用いて比重びん法により測定した。Table-Iの値からFe_2O_3の調製温度が上昇するとS値は減少し，D値が増大することから結晶化が進行すると推定される。

Table I Surface area, crystallite size and density of oxide samples prepared at different temperatures.

sample	preparation temperature T_P/℃	surface area S/m^2g^{-1}	crystallite size D_{104}/nm	D_{110}/nm	density $\rho/g\ cm^{-3}$
Fe_2O_3(I)	500	20.0	38	86	5.4
	700	7.0	240	280	5.4
	900	-	>500	380	5.5
Fe_2O_3(II)	500	20.4	29	61	5.4
	700	9.5	65	130	5.1
	900	-	>500	380	5.2
MgO	1000	10.7	-	-	3.3
ZnO	600	4.7	-	-	5.6

Fig. 2(a)は各種r_mにおけるFe_2O_3(I, 500)－MgO系の反応を950℃で行った場合の反応率(α_m)と時間(t)の関係を示す。r_m値が異なると反応速度が変化している。Fig. 2(b)は(a)の結果を(1)式に示したJander[9]の速度式にしたがってプロットしたものである。

$$[1-(1-\alpha_m)^{1/3}]^2=k_jt \quad \cdots\cdots(1)$$

反応温度が異なっても，また酸化鉄試料の調製温度が異なっても反応速度は(1)式により整理できた。

Jander式は中心粒子(B粒子)を考えてその周囲をとりかこむ反応粒子(A粒子)の成分がB粒子に向って一方拡散するモデルにもとづいている。Fe_2O_3－MgO系の反応はMg^{2+}とFe^{2+}の相互拡散により進行すると報告[10)11)]されている。小松ら[5)]はA，B粒子を球としてその径が等しい($R_A=R_B=R$)場合の混合試料系における粉体反応が相互拡散機構により進行するときの速度式を中心B粒子をA，B両粒子がとりかこむモデルにより考察し下記の(2)式を提出した。

$$\left[2-\left\{1-\frac{\delta P}{1+\delta}\alpha_m\right\}^{\frac{1}{3}}-\left\{1-\frac{1}{1+\delta}\alpha_m\right\}^{\frac{1}{3}}\right]^2=k_{B}t \quad \cdots\cdots(2)$$

ここでδとPは以下のように表わされる。

$$\delta=\frac{1-(1-\varepsilon_A/R)}{1-(1-\varepsilon_B/R)}\ \frac{1}{p} \quad \cdots\cdots(3)$$

$$p=\frac{n(B/A)}{n(A/B)}=n_A\frac{N_B}{N_A+N_B}\Big/n_B\frac{N_A}{N_A+N_B} \quad \cdots\cdots(4)$$

ε_A, ε_BはA, B粒子上の反応生成物層の厚さ，Rは粒子径，n(A/B)は中心B粒子とそれをとりかこむA粒子との接触点の数，n(B/A)は同様にA粒子を中心粒子とした場合の接触点数，n_A, n_BはA, B粒子をとりかこむ粒子の全数(同じ大きさの球が最密充填すれば$n_A=n_B=12$)，N_A, N_Bは混合試料中のA, B粒子の数である。

(2)式において$\delta=0$ならばJander式と同じになる。これは(3)式において$\varepsilon_A/R<<1$の条件が成立する場合に対応する。粉体粒子上の生成物層の厚さ(ε_A)を測定するのは困難であるため，この条件が実際に成立しているか否かは明らかにできないが，Fig. 2(b)のように実測したα_m値がJander式によく従うことから，ここでは$\varepsilon_A/R<<1$であると仮定し，速度定数は各直線の勾配から求められる(1)式のk_J値を用いることにした。各反応温度におけるk_Jの対数値と混合比(r_m)の関係をFig. 3に示した。Fe_2O_3(I)試料の調製温度および反応温度が異なっても$r_m=0.5\sim0.6$でk_J値は極小値を持つV字型の曲線を示している。また，同じ反応温度とr_mにおけるk_J値はFe_2O_3試料の調製温度が低いほど大きい値を示し反応性が高いことがわかる。k_J値の反応温度依存性から見かけの活性化エネルギー(E_M^a)を求めると，Fig. 7(a)のようにFe_2O_3(I, 500)，Fe_2O_3(I, 700)，Fe_2O_3(I, 900)の各試料について25～35 kcal/molの範囲でほぼ一定であり，Fe_2O_3(I)の調製温度とMgOとの混合比に対する相関性は認められない。

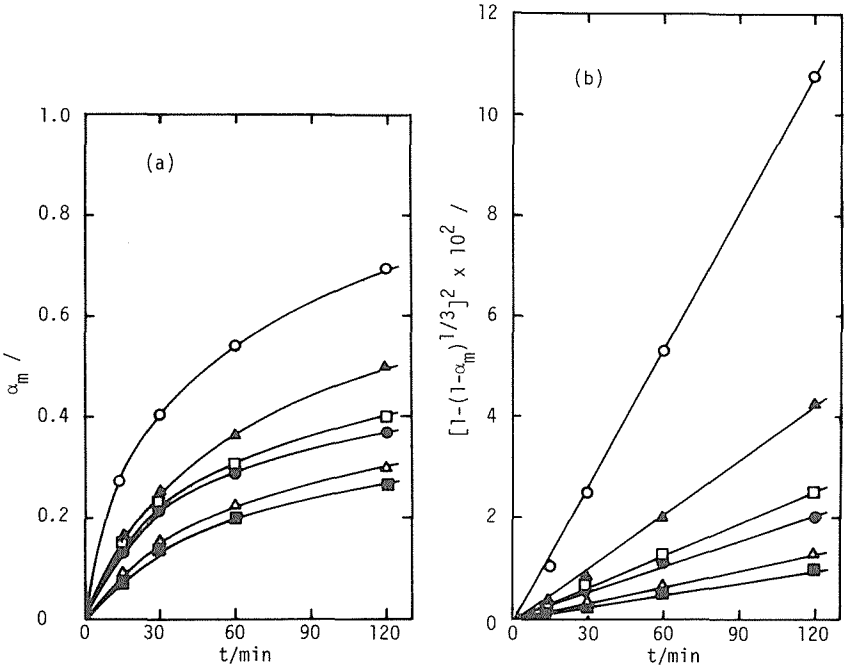

Fig. 2 Rate of $MgFe_2O_4$ formation at various mixing ratios (r_m) of MgO and Fe_2O_3 (I) prepared at 500°C. (a) fraction reacted (α_m) vs. reaction time (t), (b) Jander's plots of the data shown in (a). reaction temperature ; 950°C, r_m ; ○=0.15, ▲=0.33, ●=0.50, ■=0.60, △=0.67, □=0.90

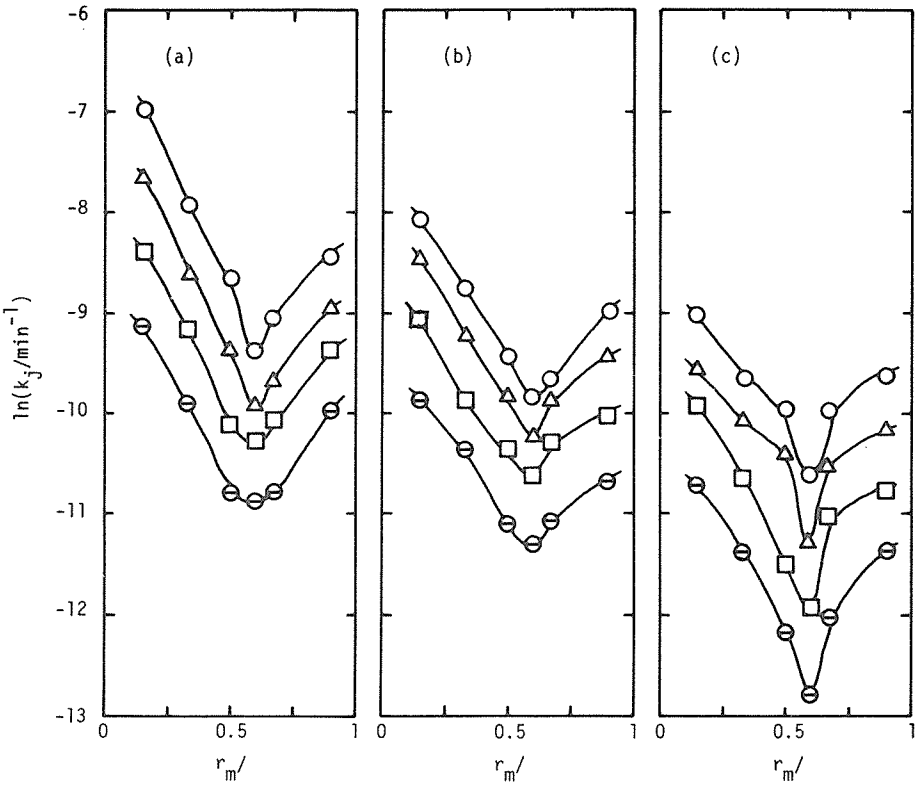

Fig. 3 Relation between rate constant (k_j) in Eq. (1) for $MgFe_2O_4$ formation and mixing ratio (r_m) of MgO and Fe_2O_3 (I) prepared at 500°C (a), 700°C(b) and 900°C (c).
reaction temperature ; ○=950°C, △=900°C, □=850°C, ○=800°C

Fig. 4 は Fe_2O_3(II, 500) −ZnO 系の 850°C における反応の結果を示したものである。Fig. 4(a) に示した r_m値の異なる場合の α_m−t 曲線を(1)式を用いて整理すると Fig. 4(b) のように，ほぼ直線関係が得られるが，Fig. 2 の Fe_2O_3(I) −MgO 系とは異なり，各直線は原点を通らずに縦軸に正の値の切片を持っている。ZnO および Fe_2O_3(II) の粒子は Fig. 1(a)，(b)，(d) からわかるように，ほぼ同じ大きさなので，切片を有するのは Fe_2O_3(II) −ZnO 系反応では反応の初期において，(1)式の拡散律速過程にしたがう反応がおこる以前に迅速な表面反応が進行するためと推定される。著者らは以前に $Fe_2O_3-V_2O_5$系粉体反応の場合も Fig. 4(b) と同様に切片を示すことから，迅速な表面反応に相当する反応率を α_sとしたとき，拡散律速過程の速度式として次の(5)式を提案した[12]。

$$\left[1-\left\{1-\left(\frac{\alpha_m-\alpha_s}{1-\alpha_s}\right)\right\}^{\frac{1}{3}}\right]^2=\frac{k_{jc}}{(1-\alpha_s)^{2/3}}t \quad \cdots\cdots(5)$$

表面反応による反応率 α_sの値は実験的に直接測定するのは困難なので，(5)式を用い試行錯誤法で Fig. 4(c) に示したように原点を通る直線が得られるようにして α_s値を算出した。Fig. 5 は反応温度，r_m，Fe_2O_3の調製温度が異なる場合の α_sと r_mの関係を示したものである。α_s値は最も大きな場合で 0.11 であるが，この値は半径の約 4 %の厚さの反応層の生成率に相当する。このように Fe_2O_3(II) −ZnO 系反応の場合に初期反応がおこり ($\alpha_s>0$)，Fe_2O_3(I) −MgO 系反応では $\alpha_s=0$

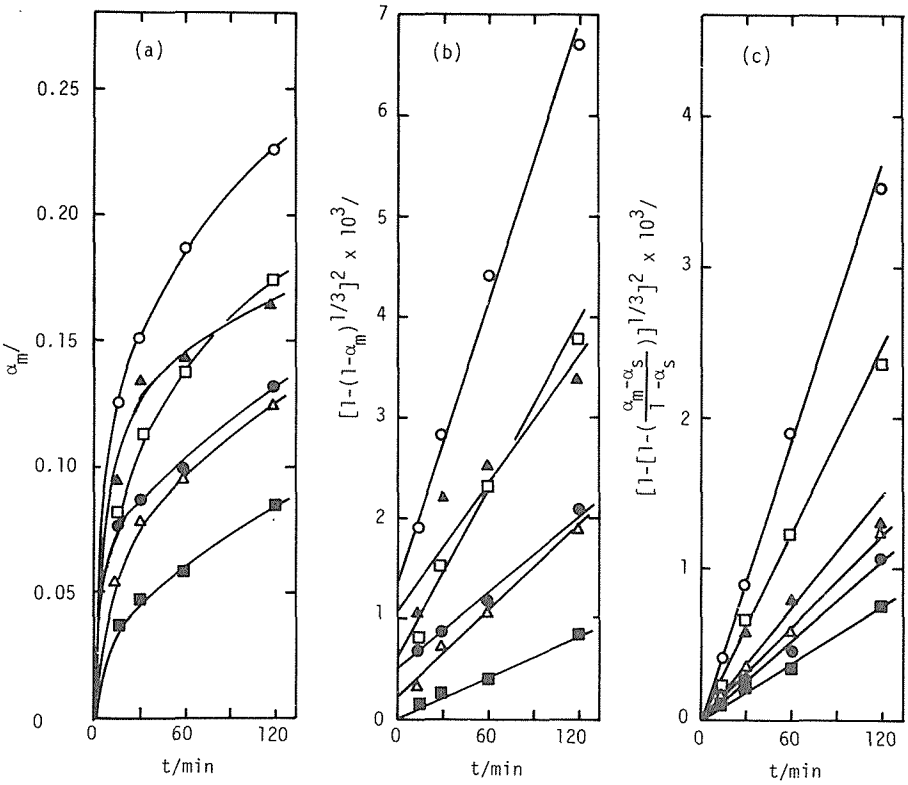

Fig. 4 Rate of $ZnFe_2O_4$ formation at various mixing ratios (r_m) of ZnO and Fe_2O_3 (II) prepared at 500°C. (a) fraction reacted (α_m) vs. reaction time (t)., (b) Jander's plots of the data shown in (a), (c) modified Jander's plots of the data. reaction temperature ; 850°C, r_m ; ○= 0. 2, □=0.33, ■=0.5, ●=0.6, △=0.67, ▲=0.85

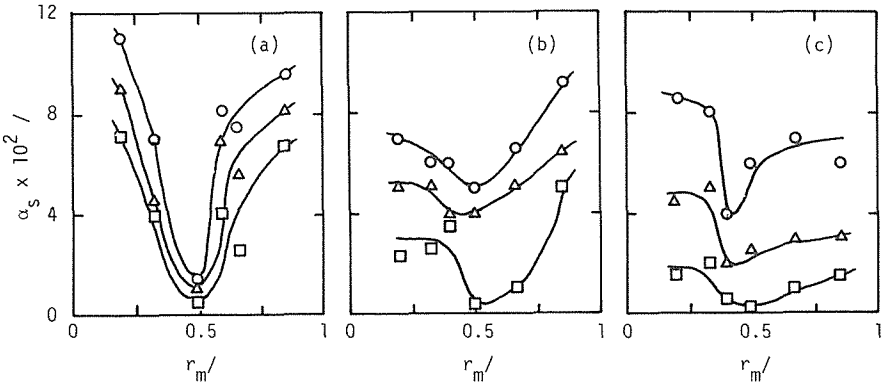

Fig. 5 Relation between calculated fraction reacted for the initial rapid reaction (α_s) and mixing ratio (r_m) of ZnO and Fe_2O_3 (II) prepared at 500°C (a), 700°C (b) and 900°C (c).
reaction temperature ; ○=950°C, △=900°C, □=850°C

である理由は以下のように考えられる。ZnO は 1100℃ 以上の高温では気化がおこり，生じた ZnO 蒸気が Fe_2O_3粒子上に沈着してから固体内拡散過程が進行すると言われている[11)13)]。したがって，ZnO 粒子と Fe_2O_3粒子が接触していなくても $ZnFe_2O_4$の生成反応が進行するが，生成速度は粒子間の距離が大きいほど小さくなる[14)]。以上のことから，もし迅速な表面反応による α_Sが ZnO 蒸気の沈着によるものであれば α_S値は r_mにはそれほど依存しないと思われる。本実験では反応温度が 850～950℃ と 1100℃ よりも低温なので，ZnO 粒子表面の ZnO 成分は気体化の前駆状態にあり易動性が高く，Fe_2O_3粒子との接触点を通して迅速に Fe_2O_3粒子表面を移動するため初期反応がおこるが，ZnO の移動は接触点を通して行なわれるため α_S値は r_mに依存すると推定される。次に初期表面反応がおこった後に，Fig. 4(c) に示したように拡散段階が律速となるが，Fe_2O_3－ZnO 系の拡散機構は ZnO の一方拡散[15)]，Zn^{2+}と Fe^{2+}の相互拡散[14)16)]，11000℃ 以下では Zn^{2+}と電子の固体内移動および酸素の気相中移動[11)] によるとするなどの報告があり，拡散種はまだ確定されていない。Fig. 4(c) の各直線の勾配から(5)式の拡散過程に対応する速度定数 k_{jc}が求められる。Fig. 6 に k_{jc}の対数値と r_mの関係を示した。k_{jc}の値は $r_m=0.4$～0.5 で極小値を示し，反応温度が高いと大きくなっている。これは Fe_2O_3(I)－MgO 系の結果(Fig. 3) と同様の傾向である。Fig. 7(b) は Fig. 6 の k_{jc}の反応温度依存性から求めた拡散過程における見かけの活性化エネルギー(E_Z^a) と r_mの関係である。Fig. 7(a) の Fe_2O_3(I)－MgO 系とは異なり $r_m=0.5$ 付近で極大値を示している。

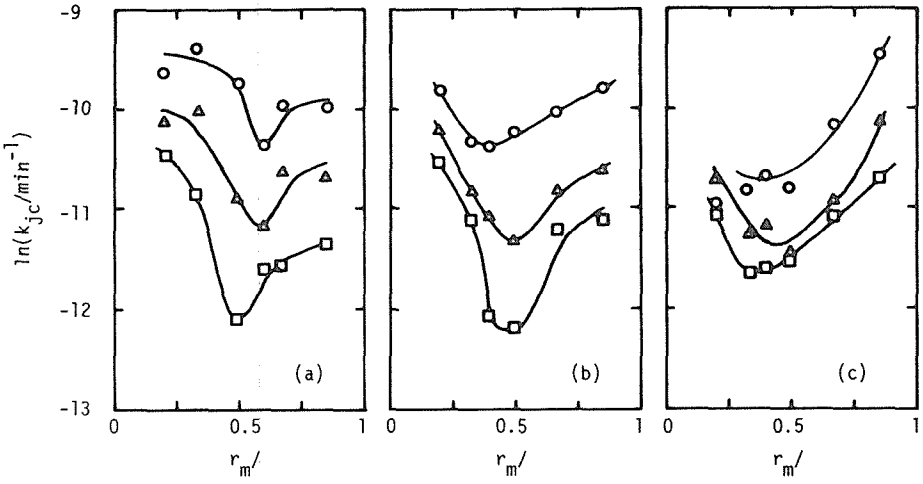

Fig. 6 Relation between rate constant (k_{jc}) in Eq. (5) for $ZnFe_2O_4$ formation and mixing ratio (r_m) of ZnO and Fe_2O_3 (II) prepared at 500℃ (a), 700℃ (b) and 900℃ (c).
reaction temperature; ○=950℃, △=900℃, □=850℃

k_j，k_{jc}の値が r_mに対し凹型の曲線(Fig. 3, 6) を示したが，これは r_mを変えることにより，Fe_2O_3と MeO 粒子の接触点数が変化するためと考えられる[4,5,8)]。(4)式に示したように，A，B 粒子の混合物において B 粒子を中心粒子としてその周囲を A と B 粒子がとりかこむときの中心 B 粒子と接触する反応物 A 粒子の数 n(A/B) は(6)式である。また，A，B 粒子 1 ヶの重量の比の値(a)

$$n(A/B)=n_B\left(\frac{N_A}{N_A+N_B}\right) \quad \cdots\cdots(6)$$

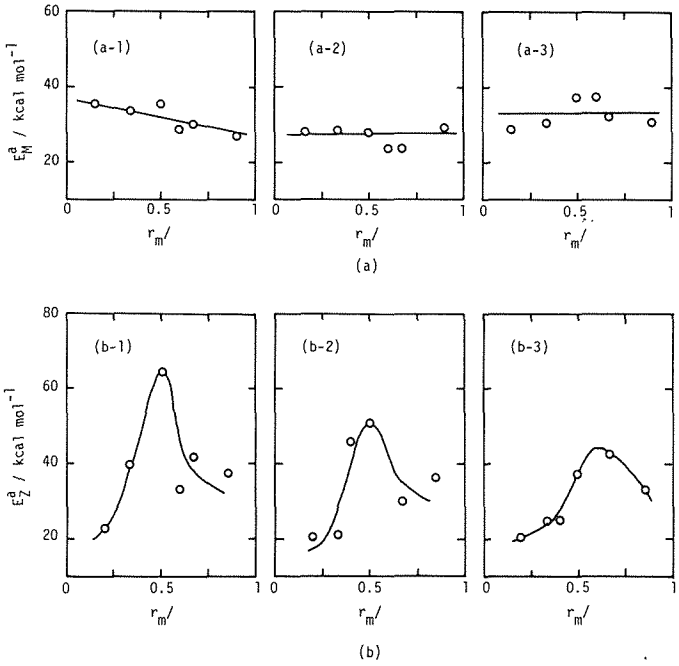

Fig. 7 Apparent activation energy (E^a) for formation of $MgFe_2O_4$ (a) and $ZnFe_2O_4$ (b) at various mixing ratio (r_m) of MgO, ZnO and Fe_2O_3 (I, II) prepared at 500°C (a-1, b-1), 700°C (a-2, b-2) and 900°C (a-3, b-3).

は(7)式のように書ける。ここで。ここでRは粒子半径，ρは密度である。さらに，混合試料中の

$$a=\frac{R_B{}^3\rho_B}{R_A{}^3\rho_A} \quad \cdots\cdots(7)$$

A，B粒子の重量比の値(x)は(8)式となる。

$$x=\frac{W_A}{W_B}=\frac{N_A\frac{4}{3}\pi R_A{}^3\rho_A}{N_B\frac{4}{3}\pi R_B{}^3\rho_B} \quad \cdots\cdots(8)$$

W_A，W_Bは混合試料中のA，B成分の重量である。(7)，(8)式を用いて(6)式を書きなおすと(9)式が得られる。

$$n(A/B)=n_B\left(\frac{ax}{1+ax}\right) \quad \cdots\cdots(9)$$

本実験ではFe_2O_3，MgO，ZnOの各粒子はFig. 1のSEM写真からその大きさはほぼ同じ($R_A=R_B=R$)とみなせるので，Table Iのρとr_mの値を用いると，aおよびxの値は計算できる。(9)式ではB粒子が中心粒子であるとしているが，これは$N_A>N_B$であるときに成立ち，逆にA粒子数が少ないとき($N_A<N_B$)にはA粒子を中心粒子とすると(10)式が得られる。

$$n(B/A)=n_A\left(\frac{1}{1+ax}\right) \quad \cdots\cdots(10)$$

本実験では混合比r_mを混合試料中のFe_2O_3のモル分率で表わしたが，r_m値が小さい領域ではFe_2O_3粒子が中心粒子となって，その周囲を主にMeO粒子がとりかこみ，r_m値が大きくなるとFe_2O_3

量が増大するので MeO 粒子が中心粒子となる。

Fig. 3, 6 に示されたように速度定数 k_j, k_{jc}が r_mに依存することから反応速度は Fe_2O_3と MeO 粒子の接触点の数に比例すると考えると(9), (10)式を用いて次式が得られる[4,5]。

$$k_j(\text{or } k_{jc})=\begin{cases} k_B^0\left(\dfrac{ax}{1+ax}\right)^{m_B}, & r_m \text{ が大きい領域} \quad \cdots\cdots(11) \\ k_A^0\left(\dfrac{1x}{1+ax}\right)^{m_A}, & r_m \text{ が小さい領域} \quad \cdots\cdots(12) \end{cases}$$

ここで m_A, m_Bは反応物粒子が完全球ではないこと，理想的最密充塡状態からずれることを考慮するための経験的定数である。また，(9), (10)式の n_A, n_Bは定数と仮定し k_B^0, k_A^0の中に含めてある。Fig. 8 は Fe_2O_3(I, 500) − MgO 系の反応結果(Fig. 3(a))を(11), (12)式を用いてプロットしたものであるが，直線が得られ(11), (12)式の関係が成立していることがわかる。また，各直線は互にほぼ平行であることから，m_A, m_Bは反応温度に依存しない($dm/dt \fallingdotseq 0$)ことがわかる。m_A, m_Bの値および各直線の切片の値から求められる速度定数 k_A^0, k_B^0の値を Table-II に示した。同様にして求めた Fe_2O_3(II) − ZnO 系の m, k^0の値を Fig. 9 および Table-II に示した。Fe_2O_3(I) − MgO 系とは異なり Fig. 9 の測定点はかなりばらついており，また m_A, m_Bの値は反応温度の上昇とともに減少する傾向($dm/dt<0$)にある。Table-II の k_A^0は MeO(MgO, ZnO)粒子が Fe_2O_3粒子のみでかこまれた状態，k_B^0は逆に Fe_2O_3が MeO 粒子のみでかこまれた状態に対応する拡散過程の速度定数である。これらの値のアレニウムプロットを Fig. 10 に，また求められた活性化エネルギーの値(E_A^0, E_B^0)，前指数因子(F_A, F_B)の値も Table-II に示した。(11), (12)式を反応温度(T/K)に関して微分すると下記の(13), (14)式が得られる。

$$E_A^a = E_A^0 + RT^2 \ln\left\{\frac{1}{1+ax}\right\}\frac{dm_A}{dT} \quad \cdots\cdots(13)$$

$$E_B^a = E_B^0 + RT^2 \ln\left\{\frac{ax}{1+ax}\right\}\frac{dm_B}{dT} \quad \cdots\cdots(14)$$

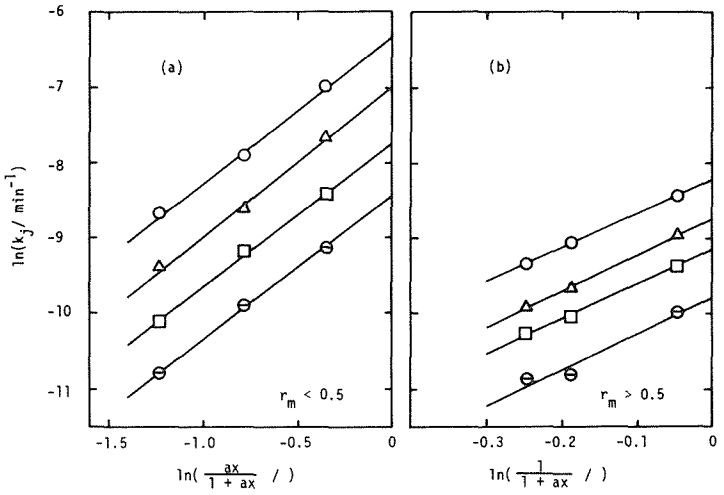

Fig. 8 Rate constant as a function of the number of intergranular contacts for the reaction of MgO with Fe_2O_3 (I) prepared at 500°C.
(a) for $r_m<0.5$, (b) $r_m>0.5$
reaction temperature ; ○=950°C, △=900°C, □=850°C, ○=800°C

Table-II Kinetic pasameters for $MgFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ formation.

	prep. temp. of Fe_2O_3/℃	m and k° in Eqs. (11) and (12)	reaction temp./℃ 950	900	850	800	pre-exp.factor/min^{-1}	act.energy/kcal mol^{-1} in Eqs.(13) and (14)
MgO-Fe_2O_3	500	m_A	4.65	4.95	4.60	4.85		
		m_B	1.93	2.01	1.91	1.90		
		$\ln k_A^o$	−8.22	−8.73	−9.15	−9.78	F_A 1.3×10	E_A^o 26.2
		$\ln k_B^o$	−6.35	−6.99	−7.74	−8.45	F_B 9.0×10^3	E_B^o 37.6
	700	m_A	3.25	3.35	3.20	3.20		
		m_B	1.50	1.48	1.47	1.50		
		$\ln k_A^o$	−8.94	−9.32	−9.77	−10.48	F_A 6.2	E_A^o 26.0
		$\ln k_B^o$	−7.58	−7.99	−8.64	−9.27	F_B 4.0×10^2	E_B^o 31.4
	900	m_A	5.25	5.45	5.90	6.25		
		m_B	1.06	1.03	1.71	1.73		
		$\ln k_A^o$	−9.15	−9.71	−10.26	−10.96	F_A 4.9×10	E_A^o 31.6
		$\ln k_B^o$	−8.74	−9.23	−9.39	−10.09	F_B 9.0	E_B^o 26.2
ZnO-Fe_2O_3	500	m_A	6.93	8.04	—			
		m_B	1.16	1.80	2.50			
		$\ln k_A^o$	−8.49	−8.88	—		F_A 1.5	E_A^o 21.5
		$\ln k_B^o$	−8.47	−8.85	−9.25		F_B 1.5	E_B^o 21.5
	700	m_A	1.70	2.85	3.20			
		m_B	2.06	2.30	2.65			
		$\ln k_A^o$	−9.64	−10.26	−10.73		F_A 8.0	E_A^o 28.6
		$\ln k_B^o$	−8.77	−9.11	−9.41		F_B 2.6×10^{-1}	E_B^o 18.1
	900	m_A	4.40	4.85	4.15			
		m_B	—	1.08	1.26			
		$\ln k_A^o$	−9.22	−9.83	−10.29		F_A 2.4×10	E_A^o 30.2
		$\ln k_B^o$	—	−10.23	−10.59		F_B 2.0×10^{-2}	E_B^o 14.9

Fe_2O_3(I)−MgO系の場合は先述のようにm_A, m_Bの値は反応温度の相違によって変化しないので, $E^a \fallingdotseq E^o$となる。このことはTable-IIのFe_2O_3(I)−MgO系のE_A^o, E_B^oの値は26〜38 kcalKmolの値で, Fig. 7(a)のE_M^a値がr_mに依存せず25〜35 kcal/molとなることから妥当と思われる。一方, Fe_2O_3−ZnO系ではm_A, m_Bの値は反応温度の上昇とともに減少する傾向(dm/dT<0)にあるが, $1/(ax+1)$, $ax/(ax+1)$の値はともに1より小さいので, その対数値は負となるから, E^aはE^oよりも大きくなる。さらに$1/(ax+1)$はaxの増大とともに減少し, $ax/(ax+1)$は逆に増大するから, E_B^aはr_mとともに増大し, E_A^aは減少するので, ある値のr_mのところでE^a値は極大値を示すと考えられる。このことはFig. 7(b)のE_Z^aの変化と定性的には一致している。Fe_2O_3(II)−ZnO系においてmの値が反応温度によって変化する事実は, 反応温度が変ると反応物粒子の充塡状態が変化することを示唆している。これは先述のようにZnOが高温では蒸気になりやすい性質があることと関係していると推定される。

酸化物粉体の反応性を評価する尺度としてTable-IIの混合比に依存しない速度定数k_A^o, k_B^oの

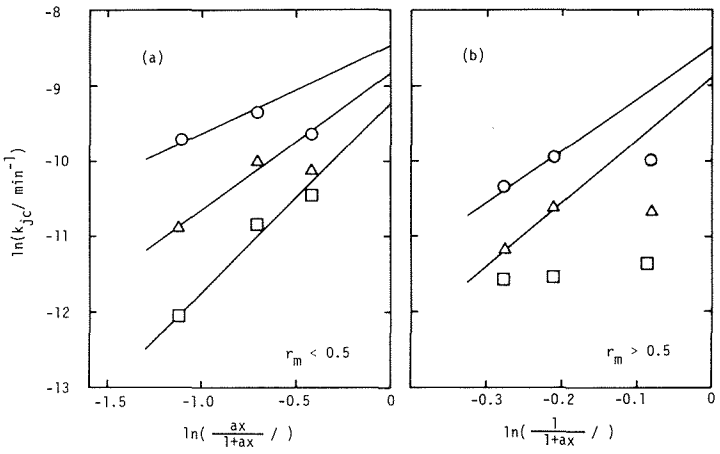

Fig. 9 Rate constant as a function of the number of intergranular contacts for the reaction of ZnO with Fe_2O_3 (II) prepared at 500°C.
(a) for $r_m<0.5$, (b) for $r_m>0.5$
reaction temperature ; ○=950°C, △=900°C, □=850°C

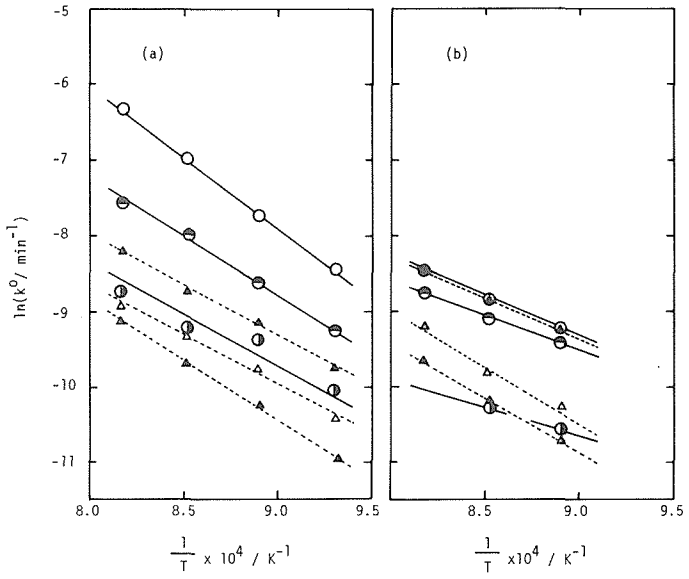

Fig. 10 Temperature dependence of k_A^o and k_B^o in Eqs. (11) and (12).
(a) MgO−Fe_2O_3 (I), (b) ZnO−Fe_2O_3 (II)
preparation temperature of Fe_2O_3 ; ○, ▲=500°C, ◓, △=700°C, ◑, ◭=900°C
Triangles and circles correspond to k_A^o and k_B^o in Eqs. (11) and (12), respectively.

値をみると，Fe_2O_3(I)−MgO系，Fe_2O_3(II)−ZnO系ともにFe_2O_3の調製温度が上昇するとk^o値は低下し反応性が小さくなることを示している。Fe_2O_3の調製温度が高いとTable-Iに示したように，その比表面積は減少し，結晶子径が増大することから結晶化が進みより欠陥の少ないFe_2O_3結晶になると考えられるので，k_A^o，k_B^o値の減少傾向はほぼ妥当と考えられる。しかし，同じ反応温度におけるk_A^oとk_B^oの値は一致していない。同様な不一致は小松の報告[4]にも見られるが，

Hader ら[17] は $Co_3O_4+3MoO_3=3CoMoO_4+1/2O_2$ の反応の場合は一致することを示した。k_A^0 と k_B^0 の値が異なることは Table-II からわかるように同一の反応に対する E_A^0 と E_B^0, F_A と F_B の値が異なり形式的に反応機構が変化することを示唆するが，同じ反応に対して中心粒子が変ることにより反応機構が異なるとは考えがたい。また，E_A^0, E_B^0, F_A, F_B 値の Fe_2O_3 試料の調製温度による変化をみると，E_A^0 と F_A は調製温度とともに増大し，E_B^0 と F_B は逆の傾向を示し，さらに E^0 と F はいわゆる補償効果[18] を示している。これらの点に関する説明は現在のところできないが，E^0 の値が 40 kcal/mol 以下で無機固体中の体積拡散過程に対応する値としては小さい[14] ので，一次粒子の集合体層中の粒界を拡散する機構が考えられる[19]。この場合には機械的性質，粒子形状の異なる反応物粒子の混合試料成形体においては，r_m 値が異なると集合状態も変化し，その結果生成物層の粒子の集合状態も異なり k_A^0 と k_B^0 が一致しなくなるのではないかと思われる。

4．文　　献

1) J. A. Hedvall: Solid State chemistry, whence, where and whiteher, (1966), Elsevier.
2) V. V. Boldyrev, M. Buleus and B. Delmon: The control of the reactivity of solids, (1979), Elsevier.
3) R. Furuichi, K. Tani, K. Kamada and T. Ishii: Reactivity of Solids, **1** (1986) p. 309.
4) W. Komatsu: Proc. 5th Intern. Symp. Reactivity of Solids, (1965) p. 182, Elsevier.
5) W. Komatsu and T. Uemura: Z. phys. chem, N. F. **72** (1970) p. 59.
6) 川口浩，岡田肇，橋場稔，三浦英二，塗師幸夫，日比野泰三：窯協，**90**(1982) p. 642，被原裕治，鈴木栄一，橋場稔，三浦英二，塗師幸夫，日比野泰三；窯協，**91**(1983) p. 281，横山千鶴，川上浩，橋場稔，三浦英二，塗師幸夫，日比野泰三；窯協，**91**(1983) p. 525
7) C. L. Leblud, M. R. Anseau, E. Dirupo, F. Combier and P. Fierens: J. Mater. Sci., **16**(1981) p. 539, 1121.
8) J. Haber: Proc. 9th Intern. Symp. Reactivity of Solids, **1** (1982) p. 3, Elsevier.
9) W. Jander: Z. anorg. allgem. chem. **163** (1927) p. 1.
10) P. Reijnen: Proc. 5th Intern. Symp. Reactivity of Solids, (1965) p. 562, Elsevier.
11) K. J. D. MacKenzie: Rev. High Temp. Mater, **5** (1984) p. 251.
12) R. Furuichi, T. Ishii and S. Banba: Z. anorg. allgem. chem., **437** (1977) p. 293.
13) G. C. Kuczinski: Proc. Intern. Conf. of Ferrites. (1970) p. 87.
14) G. Schnitt and P. Kleinert: Z. anorg. allgem. chem., **398** (1973) p. 41.
15) 御手洗征明，白崎信一，真鍋和夫，久保輝一郎：工化，**72**(1969) p. 1067
16) K. R. Kvishnamurthy, J. Gepalakrishnan, G. Avamudan and M. V. C. Sastvi: J. Inorg. Nucl. Chem., **36** (1974) p. 569.
17) J. Haber and J. Ziolkowski: Proc. 7th Intern. Symp. Reactivity of Solids. (1972) p. 782.
18) G. C. Bond: Catalysis by Metals, (1962) p. 139, Academic Press.
19) 岡田肇，橋場稔，三浦英二，塗師幸夫：第 22 回窯業基礎討論会予稿集(1984) 3C6

本研究は文部省科学研究費(一般研究 C)によった。