



Title	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 生成反応に及ぼす水蒸気の影響
Author(s)	島田, 志郎; Shimada, Shiro; 古市, 隆三郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 69, 213-220
Issue Date	1973-11-15
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41182">https://hdl.handle.net/2115/41182</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	69_213-220.pdf



# MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成反応に及ぼす水蒸気の影響

島田 志郎\* 古市 隆三郎\* 石井 忠雄\*

(昭和48年4月26日受理)

## Influences of Water vapor on Formation of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Shiro SHIMADA, Ryusaburo FURUICHI, Tadao ISHII

(Received April 26, 1973)

### Abstract

MgO samples were preserved in vacuum, air and in a desiccator containing silica gel at room temperature, and were used for reaction with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1000°C for 2 hr in air. MgO samples were prepared by calcining Mg(OH)<sub>2</sub> in a temperature range of 400–900°C. It was found that the higher reactivity of MgO preserved in vacuum and air resulted from the influences of H<sub>2</sub>O vapor contained in air in the course of the reaction and adsorbed H<sub>2</sub>O on to the MgO particles during the preservation, respectively.

Then, the mixed powders of MgO with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were isothermally heated at a temperature range of 1190–1360°C in dry and wet N<sub>2</sub>-atmospheres. MgO samples were prepared by calcining MgO obtained from Mg(OH)<sub>2</sub>, at 1300°C in air. The results showed that the kinetic data for two atmospheres obeyed the diffusion-controlled Jander's equation up to a fractional conversion of 70%. The activation energy was estimated to be  $E=68$  Kcal/mol for the reaction. The promoting effects of H<sub>2</sub>O vapor on the formation of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were discussed.

### 1. 緒 言

固体間反応の反応性が、試料の製造履歴、不純物、添加物、反応時の雰囲気などの諸因子に著しく影響されることは、良く知られているがその作用機構については不明な点が多い。特に、水蒸気を含んだ雰囲気の影響については、報告も少なく、作用機構まで検討を加えた例はない。著者らは、固体間反応に影響を及ぼす諸因子について、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の固相反応を例にとり検討を加えており、既にこの系の反応に及ぼす添加物の促進機構について速度論的立場から考察を行ない報告した<sup>1,2)</sup>。

本報告では、固体間反応に影響を及ぼす諸因子の一つとして雰囲気の影響をとり上げた。すなわち、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の固相反応が水蒸気雰囲気により大きく影響されることを、まずMgO粉末を保存しておく間に生ずる水蒸気とMgOとの作用の考察にもとづき説明し、つづいて乾燥窒素と水蒸気を含んだ窒素雰囲気下とでこの系の等温反応を行ない、観察された相違を速度論的立場から水蒸気の関与する作用機構を用いて推論した。

\* 応用化学科

## 2. 実験方法

### 2.1 DTA 実験

出発原料の水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム（いずれも特級試薬）の熱分解過程を追跡するため、DTA 実験を行なった。

使用した DTA 装置は、理学電機(株)製卓上型 8001 型である。試料重量は 100 mg~270 mg、標準試料は  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。測定は大気中で、昇温速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で行なった。熱電対は Pt-Pt 13 Rh を使用した。試料容器は直径 7 mm の白金製円筒皿である。

### 2.2 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 生成反応に及ぼす $\text{MgO}$ の製造履歴、試料 $\text{MgO}$ の保存方法および保存日数の影響

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、活性アルミナ(Merck Co.)を空气中で  $1300^\circ\text{C}$  2 hr 焼成したもので粒度は 150 mesh 以下とした。 $\text{MgO}$  は、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムを空气中で  $400\sim 900^\circ\text{C}$  の温度範囲で 1 hr 焼成したものをを用いた。試料  $\text{MgO}$  の保存は以下のように行なった。まず、水酸化マグネシウムから得られた  $\text{MgO}$  を 3 つの部分に分け、それぞれシリカゲルデシケーター (S. D) 中、真空デシケーター (V. D) 中、大気中放置の状態 で保存した。次に、塩基性炭酸マグネシウムから得られた  $\text{MgO}$  を (S. D) 中に保存した。製造履歴の影響については、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムから調製し (S. D) 中に保存した  $\text{MgO}$  を使って検討した。保存方法による影響については、水酸化マグネシウムから得られた  $\text{MgO}$  を上記の 3 つの方法で保存した  $\text{MgO}$  を用いて調べた。保存日数による影響については、水酸化マグネシウムを  $900^\circ\text{C}$ 、1 hr で焼成し、その後 (V. D) 中に 0~30 日間の期間おいた  $\text{MgO}$  を使って調べた。これらの所定の方法で保存した  $\text{MgO}$  と  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を等モル混合して反応に供した。又、必要に応じて乾燥窒素中でも混合を行なった。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の生成反応は、すべて  $1000^\circ\text{C}$  2 hr、大気中の条件で行なった。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の生成率は、未反応の  $\text{MgO}$  を希硝酸に溶解した後溶出した  $\text{Mg}^{2+}$  イオンを EDTA 溶液で滴定して求めた。

### 2.3 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ の生成速度に及ぼす水蒸気の影響

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の生成反応を、大気中、乾燥窒素 (dry  $\text{N}_2$ ) 及び水蒸気を含んだ窒素 (wet  $\text{N}_2$ ) 中で行ない、生成速度を求めた。

使用した  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、2.2 での調製条件で得られたもので、その粒度は  $43\sim 90\ \mu$  (平均粒度  $70\ \mu$ ) である。 $\text{MgO}$  は、水酸化マグネシウムを一度  $600^\circ\text{C}$  で 2 hr 仮焼しその後空气中で  $1300^\circ\text{C}$  2 hr 焼成したものである。電子顕微鏡観察から求めた粒度は  $0.1\ \mu$  であった。以上の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  を等モル秤量し乳ばちで乾式混合した後、 $150\ \text{kg}/\text{cm}^2$  で加圧しペレット状にした。得られたペレットを白金ボートに入れ、一定温度に保った磁性反応管中に挿入し大気中、dry  $\text{N}_2$ 、wet  $\text{N}_2$  中でそれぞれ所定時間保持し反応させた。温度測定用熱電対は Pt-Pt 13 Rh を使用した。dry  $\text{N}_2$  の雰囲気は、 $30\ \text{ml}/\text{min}$  の流量で反応管の中を流すことにより、又 wet  $\text{N}_2$  の雰囲気は、 $37\sim 43^\circ\text{C}$  に保った蒸留水の中に一定量の  $\text{N}_2(30\ \text{ml}/\text{min})$  を流すことにより保った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 マグネシウム塩の熱分解反応

図 1 は、水酸化マグネシウムと塩基性炭酸マグネシウムの熱分解反応の DTA 曲線である。これより、水酸化マグネシウムの場合には、 $100^\circ\text{C}$  付近で付着水が脱離した後、 $300\sim 450^\circ\text{C}$  の温度範囲で脱水して  $\text{MgO}$  を生成するものと思われる。塩基性炭酸マグネシウムの熱分解過程は、試

料の調製方法、雰囲気等<sup>3,4)</sup>により大きく影響を受け複雑である。事実、図1の曲線 B, C が示すように試薬の違いにより熱分解の挙動は大きく異なる。本実験では、曲線 B に示した分解過程を持つ試料 (4MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) を、MgO を調製するための出発物質として使用することにした。この試料の熱分解過程を、室谷ら<sup>5)</sup>の報告を参考にして追跡すると、最初に 150~240°C で脱水が起こり、350~420°C で脱炭酸と MgO の生成、450~550°C で未分解物の脱炭酸と脱水が起こるものと思われる。曲線 B にみられる 427°C にピーク頂点を持つ発熱ピークは、MgO の結晶化<sup>6)</sup>の残存 MgCO<sub>3</sub> の結晶化<sup>7)</sup>など考えられるが、この DTA 曲線だけからはいずれとも断定し難い。

### 3.2 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応に及ぼす MgO の製造履歴と水分の影響

図2は、図1に示した分解過程を持つマグネシウム塩を 400~900°C の温度範囲で 1 hr 焼成し、その後 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と 1000°C 2 hr の条件で反応させた結果である。ここで、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成率の誤差範囲は±3%であった。一般に、固体の塩から熱分解により得られる酸化物はいわゆる活性を有し、特に分解直後は非常に高い活性を持つことが知られている<sup>8)</sup>。塩基性炭酸マグネシウムについても、500~700°C の温度で焼成して得られる MgO は非常に微細な粉末で高い活性を有すると報告されている<sup>9)</sup>。このことは、図2において塩基性炭酸マグネシウムを 600, 700°C で焼成して得た MgO が MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成率 35~40% の高い活性を持つことに対する一つの説明になるものと思われる。水酸化マグネシウムについても、600, 700°C で焼成した場合の生成率と焼成温度の関係は、塩基性炭酸マグネシウムの場合と同様な説明がなされ得ると思われる。事実 400~800°C の水酸化マグネシウムを焼成して得られた MgO の粒径を X 線回折ピークの半価巾から算出し<sup>10)</sup>、反応率に対し整理すると図3に示したように粒径の小さいものほど反応率が大きい傾向を有し、粒径が固体の反応性を支配する一つの要因となることを示してい

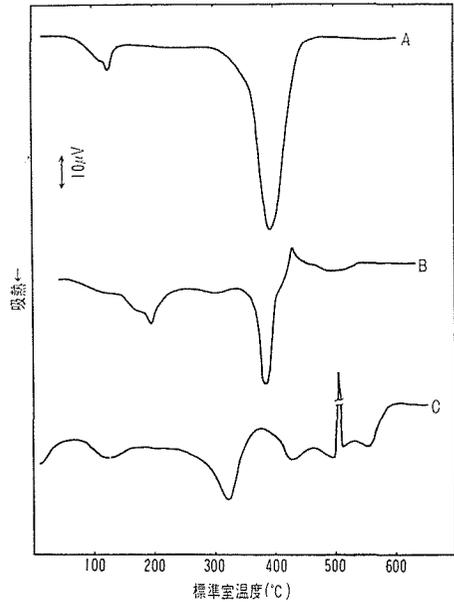


図1 マグネシウム塩の熱分解の DTA 曲線  
A: 水酸化マグネシウム  
B: 塩基性炭酸マグネシウム(関東化学)  
C: 塩基性炭酸マグネシウム(小宗化学)  
昇温速度: 10°C/min

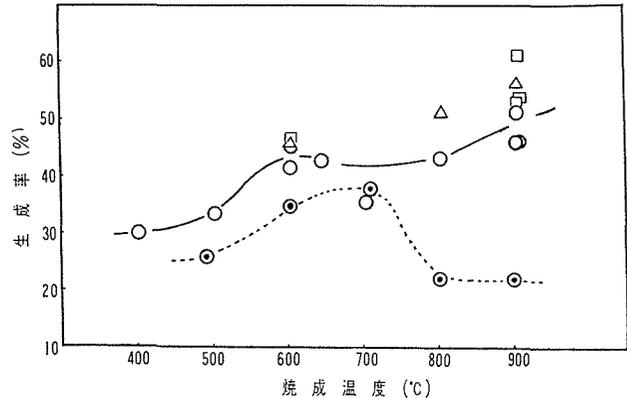


図2 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応に対する MgO の製造履歴と MgO の保存方法の影響

○ (S, D) 中保存 } Mg(OH)<sub>2</sub> から生成した MgO  
△ 大気中放置 }  
□ (V, D) 中保存 }  
◎ (S, D) 中保存…MgCO<sub>3</sub> (basic) から生成した MgO

反応条件: 1000°C, 2 hr, 大気中

る。500°C 以下で焼成した MgO については、いずれのマグネシウム塩も出発試料が十分に分解していないこと、出発試料の仮像が強く残っていることなどのために低い生成率を示したものと思われる。一方、水酸化マグネシウムを 800, 900°C で焼成した場合は、塩基性炭酸マグネシウムの場合とは異なり、生成率の減少は認められず 600°C で焼成した場合より僅かに高い生成率を示した。しかしながら、大気中放置、(V. D) 中に保存した試料は生成率の増加がみられ測定値もばらつく。浜野ら<sup>14)</sup>は、水酸化マグネシウムを出発原料とした MgO の焼結反応を行ない、その結果 900°C 付近で仮焼した MgO が最も良い焼結性を示し、その理由として低温で仮焼したものは出発試料の仮像が残り、900°C 以上の高温で仮焼したものは活性が落ちるためと考察している。800°C, 900°C で焼成した MgO が 600°C と同様に高い活性を持つことに対して浜野らの考察が参考になるものと思われるが、MgO の保存方法による生成率の違いと 900°C における測定値の多少のばらつきに対しては説明が付かない。

(S. D) 中、(V. D) 中、大気中放置の3つの保存方法における違いは、MgO の粉末試料が大気中の水分、炭酸ガスにふれているか否かの違いであり、各温度で焼成した活性な MgO の粒子表面は、大気中に放置すると水分と炭酸ガス、(S. D) 中では炭酸ガスの吸着が生ずるものと考えられる。特に、水分については Nielsen<sup>15)</sup>らが MgO の粒子表面の各種の吸着点における OH<sup>-</sup> イオンの結合力を計算した結果からもわかるように、MgO の粒子表面上の OH<sup>-</sup> イオンは高い結合エネルギーを持って吸着していることが十分考えられ、この吸着水分が反応中に MgO の粒子表面から次第に脱離していき、一種の水蒸気雰囲気を作ることが予想される。水蒸気が固相反応に大きく影響することは良く知られており、従って大気中放置の試料については吸着水分から生ずる水蒸気的作用により高い生成率を持つことが考えられる。しかし、(V. D) 中保存試料については一応吸着水分がないと考えられるにもかかわらず、大気中と同様に高い生成率を示している。これは、水分、炭酸ガスいずれも吸着していない新鮮な粒子表面が、反応時の空気雰囲気中に含まれる水蒸気により大きな影響を受けたためと考えれば証明される。空気中の水蒸気分圧は、その日の温度、湿度によって変化するもので、上で述べたように水蒸気により MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応が影響を受けると考えるなら図2の 900°C における生成率の測定値のばらつきの説明ができると思われる。

次に、MgO の物性が、保存期間により変化するという報告<sup>16)</sup>があるので、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応に対しても MgO

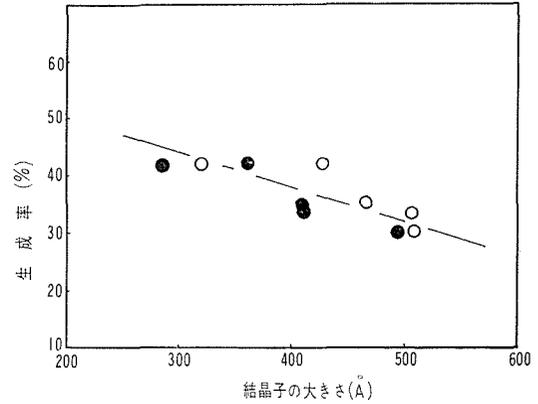


図3 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応に対する MgO の結晶子の大きさの影響

○ (220) 面

● (200) 面

試料の MgO は、Mg(OH)<sub>2</sub> を 400~800°C の温度で焼成して得られたものである。

表1 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応に及ぼす保存日数の影響

保存期間(日)	0	1	3	7	15~30
生成率(%)	46	62	53	51	46
	52		54	53	51
	52		55		59
	54		55		60

反応条件, 1000°C, 2hr

Mg(OH)<sub>2</sub> を 900°C で焼成して得られた MgO を (V. D) 中に保存したもの。

の保存期間が影響するかどうか検討した。表1は、水酸化マグネシウムを 900°C 1 hr 焼成し (V. D) 中に所定の日数保存し、その後 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と反応させた結果である。この結果から、実験日により異なる水蒸気分圧により測定値に多少のばらつきが現われているが、全体的には MgO の保存日数による影響は少ないものと思われる。

3.3 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成速度に及ぼす水蒸気の影響

前節において、MgO の粒子表面に吸着している水分、即ちこの吸着水が脱離して作る水蒸気雰囲気、さらには空気中に含まれる水蒸気が MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応に大きな影響を与えていることが予想されたので、その機構について速度論的に検討を試みた。

図4は、dry N<sub>2</sub> 雰囲気中における MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成速度曲線を示したものである。図中の⊙, △印は、それぞれ大気雰囲気中、1190°C, 1295°C の反応温度における生成率である。dry N<sub>2</sub> 雰囲気と大気雰囲気とにおける生成率を比較すると後者の値は、前者の生成率-時間曲線上にあるか、もしくは曲線より上方にあり生成率が高く、しかも MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成率 α の値にばらつきがみられる。このことは、前節で考察したように大気中に含まれる水蒸気が影響しているためと考えられる。そこで次に、一定の水蒸気分圧を持った wet N<sub>2</sub> 雰囲気下で MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成反応を行なった。

図5は、45~68 mmHg\* の蒸気圧を持った wet N<sub>2</sub> 雰囲気における MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成速度曲線である。図4と図5と比較すると、水蒸気存在下では MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成反応が大きく促進されることがわかる。

一般に、固相反応の速度の律速は、大分すると反応界面での化学反応か、又は反応界面への反応物質の拡散である。拡散が律速な場合、注目する球状粒子が他の微粒子の粉体と完全に接触しているという仮定のもとに、Jander の式<sup>13)</sup> Ginstling-Brounshtein の式<sup>14)</sup> Serin-Ellickson の式<sup>15)</sup>などの関係式が報告されている。

図6は、図4, 5における結果を Jander の式 ((1), (2) 式) によって整理したものの一例で、これより MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系における反応は約 α=70% まで Jander の式を満足するこ

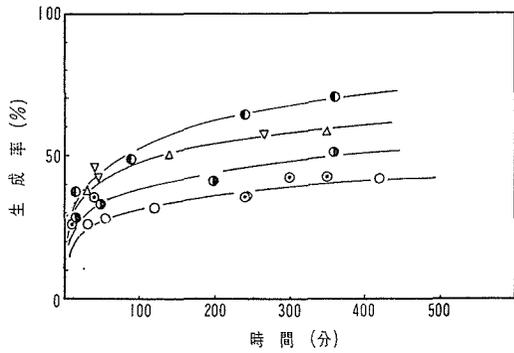


図4 大気中と乾燥窒素中における MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成速度曲線

dry N <sub>2</sub>	in air	反応温度
○	⊙	1190°C
●		1240°C
△	▽	1295°C
⊕		1360°C

MgO は、Mg(OH)<sub>2</sub> を一度 600°C, 2 hr 仮焼した後、1300°C 2 hr 焼成したものである。

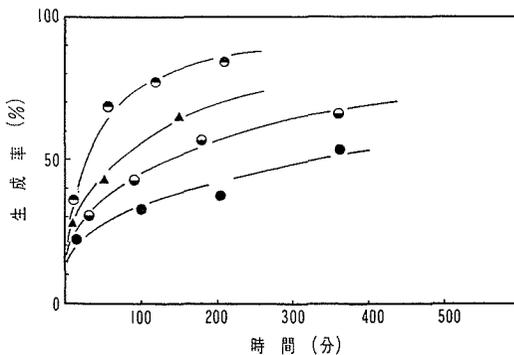


図5 水蒸気を含んだ窒素中における MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成速度曲線

●	1190°C
⊙	1240°C
▲	1295°C
⊕	1360°C

MgO は図4における試料と同じ

\* 37~43°C の蒸留水の中を N<sub>2</sub> が流れる時、水蒸気で飽和されるものとした。

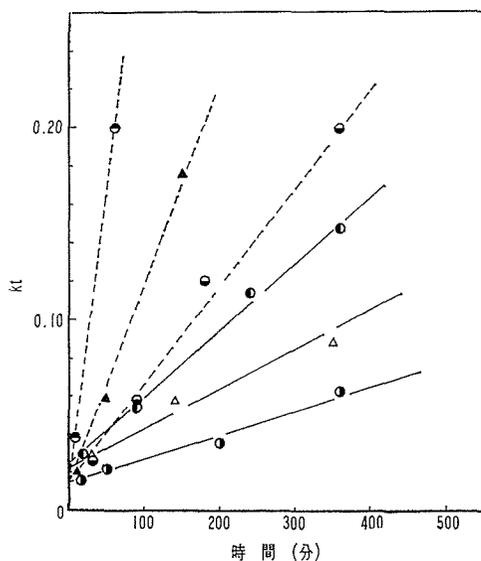


図6  $kt$  に対する  $t$  のプロット図  
(符号は図4, 図5と同一)

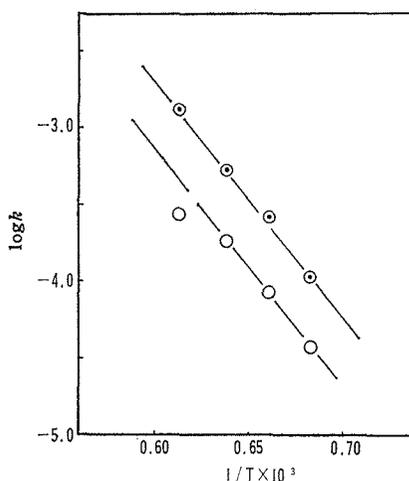


図7  $\log k$  に対する  $1/T$  のプロット図  
○……dry N<sub>2</sub>  
●……wet N<sub>2</sub>

とがわかる。

$$kt = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 \quad (1)$$

$$k = 2DC_0/R^2 \quad (2)$$

ここで、 $k$  は反応速度定数、 $t$  は時間、 $\alpha$  は生成率、 $D$  は拡散係数、 $C_0$  は反応界面での反応物の濃度、 $R$  は粒子半径を表わしている。図7は、図6における直線の勾配から求めた速度定数の温度依存性についてアレニウスプロットしたものである。表2は、dry N<sub>2</sub>、wet N<sub>2</sub> 雰囲気での各温度における速度定数  $k$  を

$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (3)$$

とおいた時の活性化の熱力学的関数値の計算結果を示す。なお、 $\Delta H^*$  の値は、図7から求めた活性化エネルギー  $E$  を  $\Delta H^* = E - RT \approx E$  と近似して得た。一般に、熱力学的関数は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応のような副反応が存在しない系に適用される時のみ、一つの定量的な比較の手段として有効である。そこで、表2に示した dry N<sub>2</sub> と wet N<sub>2</sub> 雰囲気における活性化の熱力学的関数を比較するとその値はほぼ等しく、いずれの雰囲気における反応も同一の拡散過程を経るものと思われる。しかしながら、速度定数の比をとると  $k_{\text{wet}}/k_{\text{dry}} = 3 \sim 4$  となり水蒸気が存在すると

表2 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応に対する活性化の熱力学関数

	反応温度 (°C)	$k(\text{min}^{-1})$	$\Delta H^*(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S^*$ (cal/mol·deg)	$\Delta G^*(\text{Kcal/mol})$
dry N <sub>2</sub>	1190	$3.80 \times 10^{-5}$	68	-36	121
	1240	$8.50 \times 10^{-5}$	68	-36	123
	1295	$1.48 \times 10^{-4}$	68	-36	125
	1360	$2.75 \times 10^{-4}$	68	-36	127
wet N <sub>2</sub>	1190	$1.08 \times 10^{-4}$	68	-33	116
	1240	$2.60 \times 10^{-4}$	68	-33	118
	1295	$5.25 \times 10^{-4}$	68	-33	120
	1360	$1.28 \times 10^{-3}$	68	-33	122

3~4 倍速度が増加することがわかる。

Halvac<sup>16)</sup>は、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO の粉末混合物を 1000~1290°C の温度範囲で反応させ、その結果 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成反応は粒界拡散か体積拡散かのいずれかにより支配されると考察している。彼の測定値を用い、この温度範囲における  $D$  を計算すると  $D=10^{-12}\sim 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec となる。本実験において表 2 の  $k$  の値から、(2) 式における  $C_0$ ,  $R$  をそれぞれ  $C_0=1.0^{**}$ ,  $R=0.007$  とし  $D$  を求めると、1190~1360°C の温度範囲でいずれの雰囲気でもほぼ  $D=10^{-12}\sim 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec となり、Halvac の  $D$  の値とほぼ一致する。従って、本実験における MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の反応も粒界もしくは体積拡散により支配されるものと考えられる。

以上のことから、水蒸気存在により粒界もしくは体積拡散が促進されその速度が 3~4 倍増加することがわかったので、次にその作用機構の推察を試みた。Anderson<sup>18)</sup>らは、MgO の焼結反応に対する水蒸気の影響を MgO 上への H<sub>2</sub>O の化学吸着により生ずる OH<sup>-</sup> グループの存在にもとづいて考察している。Cutler<sup>19)</sup>らも、水蒸気分圧を  $8\times 10^{-4}\sim 658$  mmHg の範囲にわたり変化させ MgO の焼結反応を速度論的に考察し、その結果焼結反応が水蒸気分圧の増加とともに促進されるのは、MgO の中に OH<sup>-</sup> イオンが溶解し拡散種である Mg<sup>2+</sup> イオンの陽イオン空孔格子の濃度が増加するためと説明している。MgO は、高温焼結体でも大気中の水蒸気により水和される傾向があると言われており<sup>20)</sup>水蒸気と強い相互作用を示す。従って、本実験における MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系も水蒸気が MgO の粒子表面に吸着し解離することにより陽イオンもしくは陰イオンの空孔格子濃度が高くなり、更には表面層の原子配列の規則性に乱れが生じたり<sup>21)</sup>して MgO の表面ないし bulk 中での物質移動が促進される。その結果、MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の界面での MgO の濃度、即ち (2) 式中での  $C_0$  の値が大きくなりその分だけ水蒸気存在しない系と比べ拡散速度が大きくなると考えられる。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についても同様な推察が適用できるものと考えられるが、1500°K での MgO と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水和反応における  $\Delta G^\ddagger$  の値は、35 Kcal/mol と 123 Kcal/mol であり、MgO の方が水蒸気により影響を受け易いことが推定される。又、MgO,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒子表面もしくは bulk 中に生成した欠陥が生成物である MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 層に移動すると (2) 式中での  $D$  の値が大きくなり拡散速度も大きくなるが、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の物性については今後の検討が必要と思われる。

実験の一部を協力いただいた木村邦夫君（現在、松下電気工業(株)）に感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 島田志郎, 石井忠雄: 日化, (1972) p. 1234.
- 2) 島田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄: 日本化学会第 28 春季年会講演予稿集 II. (1973) p. 1045.
- 3) 佐野資郎: 耐火物, 24 (1971) p. 21.
- 4) 土井 章, 加藤忠蔵: 工化, 74 (1971) p. 1597.
- 5) 室谷 寛, 城野勝博, 後藤忠俊: 工化, 71 (1968) p. 1972.
- 6) N. C. R. Rao, K. S. Pitzer: J. Phys. Chem., 64 (1960) p. 282.
- 7) R. M. Dell and V. J. Wheeler: Trans. Faraday Soc., 55 (1959) p. 2203.
- 8) S. J. Gregg: J. Chem.Soc., (1957) p. 3940.
- 9) 富沢俊昭, 橋本栄久, 茂木今朝吉: 工化, 69 (1966) p. 2263.
- 10) E. F. Kaelble: Handbook of X-rays, McGraw-Hill (1967) p. 17-1.
- 11) 浜野健也: セラミックス, 7 (1972) p. 231.
- 12) T. H. Nielsen and M. H. Leipold: J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966) p. 626.

\*\* 一般に、拡散律速の反応は  $\alpha=70\%$  位までの反応率に対しいずれの拡散式に従うと言われて<sup>17)</sup>。そこで、Halvac の測定値を用い、Dünwald-Wagner の式  $(1-\alpha=6/\pi^2 \sum (1/n^2) \exp(-n^2 \pi^2 Dt/R^2))$  及び Jander の式から求めた  $k$  から Jander の式における (2) 式で  $C_0=1.0$  と仮定してそれぞれ  $D$  を求めると、両者の値はほぼ一致し、 $C_0=C_0=1.0$  と仮定することは妥当と思われる。

- 13) W. Jander: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163 (1927) p. 1.
- 14) A. M. Ginstling and B. I. Brounshtein: *J. Appl. Chem.*, 23 (1950) p. 1327.
- 15) B. Serin and R. J. Ellickson: *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) p. 742.
- 16) De. Boer: *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amstrdam (1960) p. 129.
- 17) J. H. Sharp, G. W. Brindley and B. N. N. Achar: *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) p. 379.
- 18) P. J. Anderson and P. L. Morgan: *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) p. 930.
- 19) P. F. Eastman and I. B. Cutler: *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) p. 526.
- 20) 古木文平: *耐火物工学*, 産業図書 (1953) .p. 381.
- 21) W. A. Weyl: *Ceram. Age*, 60 (1952) p. 28.