



Title	固体反応速度論への粒度分布の導入
Author(s)	佐々木, 宏
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28980
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	佐々木 宏
	さ さ き ひろむ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 7 8 7 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	固体反応速度論への粒度分布の導入
論文審査委員	(主査) 教 授 桐 山 良 一
	(副査) 教 授 広 田 鋼 蔵 教 授 関 集 三 教 授 森 本 信 男

論 文 内 容 の 要 旨

1 緒論と目的

従来の固体反応速度論のモデルは、一定半径の球状粒子系に対して立てられたものである。本研究の目的は、それを粒度分布のある反応系にまで拡張することである。

2 粒度分布導入の理論

反応系の固体粒子の集団が次の n 個のグループから成り立っていると仮定する。

粒径： $r_0, r_0(=a \cdot r_0), \dots, r_0(a^{n-1} \cdot r_0)$ ($a \leq 1$)

分率： $m_1, m_2, \dots, m_n$ ($\sum_{i=1}^n m_i = 1$)

反応開始後、時間 t の時の各グループの反応率を次のように仮定する。

反応率 $x_1, x_2, \dots, x_n$

全系の反応率を x とすれば $x = \sum_{i=1}^n m_i x_i$ となる。

各グループに対して Carter の固体反応の速度論式を適用する。

Carter の式は

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

である。時間 t において $i-1$ グループはすでに反応が完了し、 i グループは未だ完了していないとする。(1)式の左辺と t の関係は下の図のようになる。 $i \sim n$ までのすべての直線を重畳すると 1 つの新しい直線が得られその数式的表示は(2)式になる。

$$\frac{1}{2(Z-1)} - \frac{a^{2(n-1)}(a^2-1)}{a^{2(n-i+1)}-1} \sum_{i=1}^n \left\{ Z - [1 + (Z-1)x_i]^{2/3} - (Z-1)(1-x_i) \right\} = \frac{k}{r_0^2} t \quad (2)$$

3 計算方法

i の決め方は、 x_i として $1 > x_i > p$ の範囲の数値を仮定する。但し P は $(Z - Z^{2/3})/a^2 = Z - [1 + (Z-1)x_n]^{2/3} - (Z-1)(1-x)^{2/3}$ の方程式の解である。(1)式の左辺を $I(x)$ とすると $I(x_i) = a^2 I(x^{i+1}) = \dots = a^{2(n-i+1)} I(x^n)$ であるから、 x_i に対応した $x^{i+1} \sim x_n$ が求まる。この各反応率は一方では $x = \sum_{i=1}^{i-1} m_n + \sum_i^n m_n x_n$ を満足しなければならない。この条件が満たされた時、任意に与えられた x_i が適切であったことになる。

4 固体反応 $PbO + ZrO_2 \rightarrow PbZrO_3$ への応用

PbO と ZrO_2 の等モル混合物を種々の温度で反応させると、生成物は $PbZrO_3$ の1相のみである。また両者の反応では PbO が ZrO_2 の側に拡散していくので、 ZrO_2 のみの粒度分布が速度論的な取り扱いの場合に問題となる。したがって ZrO_2 のみの粒度分布を測定した。グループの分方は $a=1.2$ とし

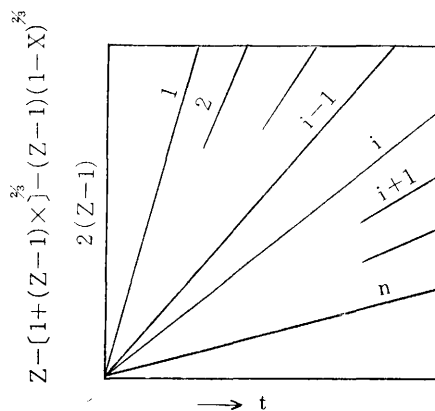
$2a^{i-1}r_0/(a+1) < i$ 番目のグループ $< 2a^i r_0/(a+1)$ の条件によった。各温度、時間における全系の反応率は未反応の状態に残っている PbO を化学分析して逆算した。一方 $ZrO_2 \rightarrow PbZrO_3$ になるので $Z=2.0$ である。したがって(1)式は(3)式に書き換えられる。

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

以上のように、 $PbO + ZrO_2 \rightarrow PbZrO_3$ の反応では簡単な式になるが、実際には全系の反応率 x から各グループの反応率を計算するのはかなり複雑である。したがって反応速度恒数 k も容易に求められない。そこで k を図表的に求めることができるように x と kt の関係を表わすグラフをつくった。そのグラフをつくるために $X=0.98$, $X=0.96$, $X=0.936$ の値を i グループの反応率とし、測定した ZrO_2 の粒度分布を計算に入れて数値計算をおこなった。このグラフを使って、各温度、各反応時間における反応率から k を求め、その温度依存性からこの反応の活性化エネルギーを求めた結果約 100 kcal/mol であった。

5 結 論

固体—固体、固体—気体の反応において、被拡散成分の固体粒子が粒度分布をもった反応には上述の理論が適用できる。



各グループの $I(x)$ の時間的経過

論文の審査結果の要旨

「固体反応の速度論的研究（英文）」と題する佐々木宏君の論文は、従来の固体反応速度論のモデルが一定半径の球状粒子系に対して樹てられたのに対し、さらに、粒度分布のある系に拡張し、金属複酸化物生成の固相反応系に適用してその理論を検証したものである。

一定半径の球状粒子が球表面から内部に様に反応が進むとともに反応生成物がもとの球の外方に生成し、球体積が様に膨張して固相反応が進む場合の理論式として Carter の式が一般に認められている。本論文は粒度分布のある粒子系を n 個の集団にわけ、そのおのおのについて Carter の式が成立するとして、全反応系に対する反応率を求める関係式を導いたもので、反応式の定数は粒度分布、反応時間をパラメーターにして図表解法で求められる。この結果の妥当性をジルコン酸鉛の生成反応、 $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ の系に適用して検討した。この固相反応はこの理論を検証するには適当な固相どうしの反応であり、その結果、理論と実験の満足すべき一致が見られた。粒度分布を導入した理論式を実用例に適用するのはかなり繁雑で実用性に乏しい。しかし、これまで、粒度分布を考慮しないため、固相反応速度の実験の再現性が得られない場合が多かった事例も粒度分布を考慮すれば一義的な結果が得られる可能性を実証した研究として意義があり、セラミックスの基礎研究を一步前進させた成果といえる。

なお、参考論文には単結晶成長育成に関する独創的な研究が含まれている。特に、五酸化バナジンを原料ならびに融剤に利用して、二酸化バナジン単結晶の育成法を確立した研究は画期的なものである。

主論文および19篇の参考論文をあわせて、佐々木君の論文は学位論文として十分価値あるものと認める。