

바륨 웨라이트의 反應速度에 關하여

皇 甫 漢*, 都 命 基**

On the Reaction Kinetics of Barium Ferrite

Whang-Bo, Han* and Doh, Myung Ki**

*, **Dept. of Chem. Eng., Dae Ku College

An analytical equation is derived for the kinetic reaction of Barium Ferrite, considering the particle size distributions of raw materials. The powder of Barium Carbonate have the logarithmic normal distributions. The total degrees of reaction are calculated for the reactions at the temperature $T=960, 1,040, 1,120, 1,200, \text{ and } 1,260^{\circ}\text{C}$ with various time and compared with those values, determined by means of vibrating sample magnetometer.

Jander equation can be applied to the Barium Ferrite reaction, if the particle diameters of Barium Carbonate are equal. And the activation energy of the reaction ($E_a=55.8 \text{ Kcal per mole}$) is obtained according to Arrhenius equation.

1. 緒 言

粒子徑이 一定한 固體粒子的 固相速度에 對해서는 Jander [1], Ginstling-Brounshtein [2], Carter [3] 등이 여러가지 數式을 제안 하였으나 실제 反應物質의 粒子群은 粒徑이 다른 粒度分布를 가지므로 이들 數式을 直接 利用할 수 없다.

1951년에 Miyagi [4]가 처음으로 反應物質의 粒度分布를 고려하여 Jander의 式을 檢討하였고 最近에 Sasaki [5]는 反應粒子群을 篩分하여 n 個의 同一한 粒子群으로 分類하고 各粒子群에 對하여 Carter의 式을 적용하고 이들을 重첩하여 한 式으로 表示하였다. 그러나 이 式은 解析的으로 計算할 수 없어 圖表를 利用하여 복잡한 數值計算을 하였다. Sasaki의 方法은 粒度가 20μ 미만인 粒子群에 對해서는 篩分하여 同一粒徑으로 等級할 수 없으므로 이용할 수 없다.

本文에서는 粒徑이 20μ 미만이고 粒度分布가 對數正規分布를 따르는 炭酸바륨과 酸化第二鐵을 混合하고 一定한 壓力下에서($2t/\text{cm}^2$) 成形하여 高溫에서 反應시켜 바륨웨라이트(Barium Ferrite)를 만들 때 적합한 反應速度式을 提案하였다. 各種 試料의 反應率(degree of

reaction)을 정확히 測定하기 위하여 振動試料의 magnetometer (Fig. 1)를 利用하였다. 이 magnetometer는 各 反應조건에서 생긴 바륨웨라이트의 磁氣能率과 이미 反應이 完結된 標準試料의 磁氣能率을 比較할 수 있도록 設計되어 있어 簡便히 反應率을 決定할 수 있다.



Fig. 1. Vibrating sample magnetometer

2. 理 論

지금 n 個의 A 粒子群을 多量의 B 粒子群에 混合하여 一定한 溫度에서 一定時間(t)동안 反應시킨다. A

*, **大邱大學 化工科

粒子는 B에 둘러 쌓여 있고 B成分이 A粒子中으로 확산하여 反應하고 生成物 AB를 만든다고 하자. 그렇다면 全粒子의 反應率($\bar{\alpha}$)은 개개의 A粒子의 反應率의 和와 같고 만일 A粒子群의 粒徑에 對한 重量分率(y_j) 分布를 안다면 다음 式으로 表示할 수 있다.

$$\bar{\alpha} = \sum_{j=1}^n y_j + \sum_{j=1}^n y_j \alpha_j \quad (1)$$

왜냐하면 이미 反應이 t 시간 진행하였으므로 粒徑이 D_{i-1} 보다 작은 A粒子는 反應이 完結되어

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_{i-1} = 1 \text{ 이 되기 때문이다.}$$

여기서 α_i 는 任意의 粒子의 反應率로서 만일 A粒子를 球形으로 가정하면 다음 式으로 表示할 수 있다.

$$\alpha = \frac{\frac{\pi}{6} D^3 - \frac{\pi}{6} (D-2x)^3}{\frac{\pi}{6} D^3} = 1 - (1 - \frac{2x}{D})^3 \quad (2)$$

여기서 x는 生成되는 AB層의 두께이다. 이 AB層의 두께가 커지는 速度는 Jander에 의하면 生成된 AB層의 두께에 反比例한다.

$$\text{곧 } \frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x} \quad (3)$$

(3)式을 積分하고 整理하면 다음 식을 얻는다.

$$x = \sqrt{kt} \quad (4)$$

(4)式을 (2)式에 代入하고 $D=2R$ 이라 두면 Jander 式

$$(1 - \sqrt{1-\alpha})^2 = \frac{k}{R^2} \cdot t = k_j t \text{를 얻고}$$

$$\text{또 } \alpha = \frac{6\sqrt{kt}}{D} - \frac{12kt}{D^2} + \frac{8(kt)^{3/2}}{D^3} \quad (5)$$

본 실험에 사용한 A粒子는 탄산바륨粒子로서 積算 通過重量分布는 Fig. 2와 같고 이 값을 對數確率分布線圖에 그리면 Fig. 2-b에 그린 直線이 되므로 다음 式으로 表示할 수 있다.

$$y = \frac{\sum y_j}{\log \sigma_g \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(\log D - \log \bar{D}_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right\} \quad (6)$$

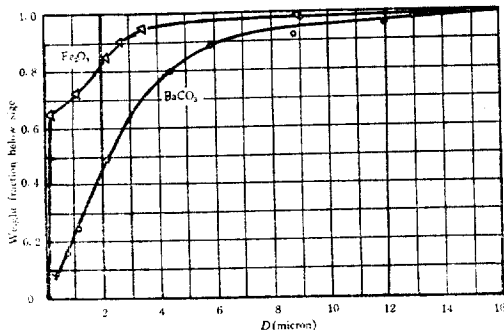


Fig. 2. Particle size distribution of iron oxide and barium carbonate

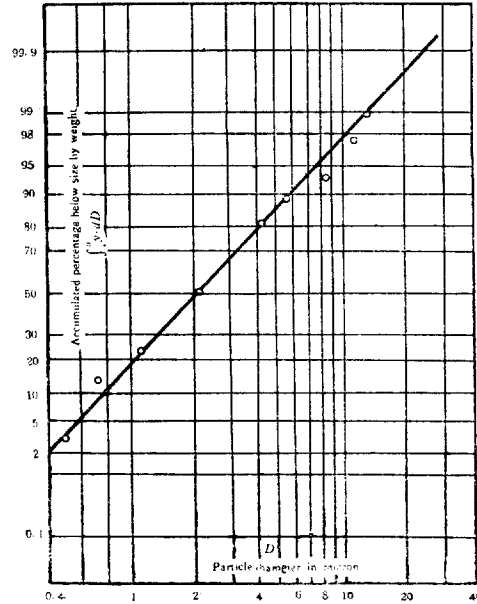


Fig. 2-b. Logarithmic probability distribution of barium carbonate powder

(5)과 (6)式을 (1)式에 代入하고 積分式으로 바꾸면

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{1}{\log \sigma_g \cdot \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\log D_{i-1}} \exp \left\{ -\frac{(\log D - \log \bar{D}_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right\} \\ &\quad d(\log D) + \frac{1}{\log \sigma_g \cdot \sqrt{2\pi}} \int_{\log D_i}^{\log D_n} \left[\frac{6\sqrt{kt}}{D} - \frac{12kt}{D^2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{8(kt)^{3/2}}{D^3} \right] \cdot \exp \left\{ -\frac{(\log D - \log \bar{D}_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right\} d(\log D) \quad (7) \end{aligned}$$

여기서

σ_g = 幾何標準偏差

\bar{D}_g = 幾何平均徑

$$\log \sigma_g = \sqrt{\frac{\sum (y(\log D - \log \bar{D}_g)^2)}{\sum y}} \quad (8)$$

(7)式의 積分限界粒徑 D_i 는 時間 t의 函數이나 一定한 反應條件($k = \text{const}$)에서 反應時間 t가 주어지면 그때 막 반응이 完結되는 粒徑이고 Jander의 식에서 $\alpha=1$ 라 둘 때 결정된다.

(7)式 右邊의 第2項을 計算하기 위하여

$$\frac{\log D - \log \bar{D}_g}{\sqrt{2} \log \sigma_g} = z \quad (9)$$

라 두면

$$D = e^{\sqrt{2} \log \sigma_g z + \log \bar{D}_g} \quad (10)$$

$$\text{또 } d(\log D) = \sqrt{2} \log \sigma_g \cdot dz \quad (11)$$

(9) (10) 및 (11)式을 (7)에 代入하여 整理하면 다음과 같은 確率積分式이 된다.

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\log D_{i-1}} \exp \left\{ -\frac{(\log D - \log \bar{D}_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right\}$$

$$d(\log D) + \frac{6\sqrt{kt}}{\sqrt{\pi}} \exp\left\{\frac{1}{2}\log^2 \sigma_g - \log \bar{D}_g\right\} \int_{z_1}^{z^2} \exp\left\{-\left(z + \frac{1}{\sqrt{2}}\log \sigma\right)^2\right\} dz + \frac{12kt}{\sqrt{\pi}} \exp\{2\log^2 \sigma_g - 2\log \bar{D}_g\} \int_{z_1}^{z^2} \exp\left\{\left(z + \sqrt{2}\log \sigma\right)^2\right\} dz + \frac{8(kt)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp\left\{\frac{9}{2}\log^2 \sigma_g - 3\log \bar{D}_g\right\} \int_{z_1}^{z^2} \exp\left\{-\left(z + \frac{3}{\sqrt{2}}\log \sigma\right)^2\right\} dz \quad (12)$$

$$\text{다시 } X = z + \frac{1}{\sqrt{2}} \log \sigma \quad (13)$$

$$Y = z + \sqrt{2} \log \sigma_g \quad (14)$$

$$W = z + \frac{3}{\sqrt{2}} \log \sigma_g \quad (15)$$

라 두면 (12)식은

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\log \bar{D}_g} \exp\left\{-\frac{(\log D - \log \bar{D}_g)^2}{2\log^2 \sigma}\right\} d(\log D) + \frac{6\sqrt{kt}}{\sqrt{\pi}} \exp\left\{\frac{1}{2}\log^2 \sigma - \log \bar{D}_g\right\} \int_{X_1}^{X_2} e^{-X^2} dX + \frac{12kt}{\sqrt{\pi}} \exp\{2\log^2 \sigma - 2\log \bar{D}_g\} \int_{Y_1}^{Y_2} e^{-Y^2} dY + \frac{8(kt)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp\left\{\frac{9}{2}\log^2 \sigma - 3\log \bar{D}_g\right\} \int_{W_1}^{W_2} e^{-W^2} dW \quad (16)$$

對數正規分布線의 分布 特性值인 幾何標準偏差 σ_g 와 幾何平均徑 \bar{D}_g 는 對數確率分布曲線圖을 利用하여 간단히 計算할 수 있다[6]. (9)式에서 $z=0$ 일 때 $D=\bar{D}_g$ 가 되므로 곧 50% 粒子徑에서 D_g 가 求해진다.

또 $z = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 일 때 (9)식은

$$\log \sigma_g = \log D - \log \bar{D}_g = \log \left(\frac{D}{\bar{D}_g} \right) \quad (17)$$

가 되고 (6)식은 다음과 같은 표준정규 분포가 된다.

$$\phi = \int_{-\infty}^{\log D} y d(\log D) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{zx} \exp(-z^2) dz \quad (18)$$

正規確率積分表에서 $z_x = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 때 $\phi = 0.8413$ 이 되므로 σ_g 는 次式에서 求해진다.

$$\sigma_g = \left(\frac{D}{\bar{D}_g} \right) = \frac{84.13\% \text{ 粒子徑}}{50\% \text{ 粒子徑}}$$

三. 實 驗

3-1. 原料의 製造와 粒度의 測定

본 실험에 사용한 탄산 바륨은 Hanawa 製化學純度品으로 그 粒度測定은 Andreasen Pipette 法에 의한 沈降分析을 하였다. 이 탄산 바륨의 懸濁液에 0.1% Sodium pyrophosphate 의 分散劑를 넣어 5時間 교반시킨 후 沈降分析을 한 結果는 그림 2 와 같다. 또 酸

化鐵의 製造는 落鐵을 黃酸에 溶해시켜 黃酸鐵을 만든 다음 알콜로 再結晶시켜 순수한 黃酸鐵을 얻고 이를 660~680°C 에서 6時間 燒成시킨 것이다.

이 酸化鐵의 粒度測定結果는 그림 2 와 같다. 이와 같은 方法으로 제조된 酸化鐵의 形狀은 거의 球形이고 粒度도 10 μ 미만이라고 報告하였다[7].

3-2. 試料의 製造

酸化鐵과 炭酸바륨을 3:1 의 물比率로 懸濁液에서 12 간 교반 混合하고 다시 건조하였다. 이 混合粉을 2t/cm² 의 壓力下에서 直徑 2mm 의 圓筒形으로 成形한다. 이 試料를 일단 700°C 까지 加熱하여 건조시켜둔다.

이 試料를 白金 접시에 넣어 미리 960°C, 1,040°C, 1,120°C, 1,200°C 및 1,260°C 의 恒溫으로 調節된 Silicnit 電氣爐에서 一定時間(1 분, 2 분, 4 분, 8 분, 15 분, 30 분, 60 분) 동안 恒溫反應시킨다.

이렇게 만든 試料를 磁束밀도가 10,000 Gauss 程度의 電磁石內에서 圓筒의 軸方向으로 着磁시킨다.

3-3. 反應率의 測定

試料의 反應率을 決定하기 위하여 Fig. 1 과 같은 Vibrating-Specimen Magnetometer 를 사용하여 燒結된 試料의 飽和磁氣能을 (Saturation Magnetization)을 測定한다. 이 장치는 Foner[8]가 製작한 장치와 비슷하다. Fig. 3에서 설명한 것처럼 반응이 完結된 標準磁石과 試料가 스피커(Speaker)에 의하여 일정한 振動數(90cps)로 同一한 軸內에서 上下로 振動할 때 인피탄스가 같은 두 코일에 誘起되는 起電力을 比較할 수 있도록 A. C. Spiral potentiometer 를 장치하였다. 두 磁石의 方向이 反對이므로 두 코일에서 發生되는 電流의 位相은 180° 이므로 兩起電力은 potentiometer 로 調整하면 상쇄되는데 이 값을 읽는다.

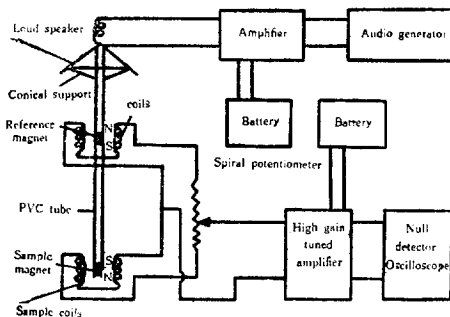


Fig. 3. Block diagram of electronic system for vibrating sample magnetometer

表 1

T, °C,	% Ferrite formed after firing for						
	t=1min	2min	4min	8min	15min	30min	60min
960	—	—	52.2	71.0	77.8	83.1	89.9
1,040	—	55.6	70.4	81.3	87.0	91.9	94.0
1,120	57.7	71.2	82.0	90.8	94.0	96.8	97.7
1,200	71.0	82.9	88.8	93.0	94.9	98.1	100
1,260	74.6	87.0	92.8	95.8	97.0	99.3	—

크기가 다른 試料의 磁氣能(M_S)은 다음 식으로 計算한다.

$$M_S = M_S(\text{standard}) \frac{L}{L(\text{standard})} \left(\frac{d(\text{standard})}{d} \right)^3$$

여기서 L 은 Oscilloscope에서 零이 포착될 때 Potentiometer의 값이고 d 는 試料의 粒徑이다.

實驗途中 振動 Magnetometer는 標準 바륨페라이트 磁石으로 檢定하여 恒時 測定値를 再生될 수 있다.

4. 測定値와 理論計算値

前述한 §3-2의 方法으로 준비한 試料를 振動試料

表 2-1 $T=1,040^{\circ}\text{C}$

$$k=0.0364 \left(\frac{\mu^2}{\text{min}} \right)$$

$t(\text{min})$	$D_1(\mu)$	$D_2(\mu)$	X_1	X_2	$\frac{\text{erf} X_2 - \text{erf} X_1}{\text{erf} X_1}$	Y_1	Y_2	$\frac{\text{erf} Y_2 - \text{erf} Y_1}{\text{erf} Y_1}$	W_1	W_2	$\frac{\text{erf} W_2 - \text{erf} W_1}{\text{erf} W_1}$
4	0.764	20	-0.475	2.627	1.4980	0.051	3.153	0.9424	0.577	3.679	0.4144
8	1.080	20	-0.153	2.627	1.1711	0.373	3.153	0.5978	0.899	3.679	0.2035
15	1.478	20	0.148	2.627	0.8341	0.674	3.153	0.3404	1.200	3.679	0.0896
30	2.082	20	0.473	2.627	0.5034	0.999	3.153	0.1576	1.525	3.679	0.0313
60	2.950	20	0.805	2.627	0.2548	1.331	3.153	0.0597	1.857	3.679	0.0086
4	0.764	10	-0.475	1.966	1.4927	0.051	2.492	0.9420	0.577	3.018	0.4143
8	1.080	10	-0.153	1.966	1.1658	0.373	2.492	0.5974	0.899	3.018	0.2034
15	1.478	10	0.148	1.966	0.8288	0.674	2.492	0.3400	1.200	3.018	0.0895
30	2.082	10	0.473	1.966	0.4981	0.999	2.492	0.1572	1.525	3.018	0.0312
60	2.950	10	0.805	1.966	0.2495	1.331	2.492	0.0593	1.857	3.018	0.0085
4	0.764	6	-0.475	1.480	1.4614	0.051	2.006	0.9379	0.577	2.532	0.4141
8	1.080	6	-0.153	1.480	1.1345	0.373	2.006	0.5933	0.899	2.532	0.2032
15	1.478	6	0.148	1.480	0.7975	0.674	2.006	0.3359	1.200	2.532	0.0893
30	2.082	6	0.473	1.480	0.4668	0.999	2.006	0.1531	1.525	2.532	0.0310
60	2.950	6	0.805	1.480	0.2182	1.331	2.006	0.0532	1.857	2.532	0.0083
4	0.764	4	-0.475	1.095	1.3767	0.051	1.621	0.9206	0.577	2.147	0.4130
8	1.080	4	-0.153	1.095	1.0498	0.373	1.621	0.5763	0.899	2.147	0.2011
15	1.478	4	0.143	1.095	0.7128	0.674	1.621	0.3186	1.200	2.147	0.0870
30	2.082	4	0.473	1.095	0.3821	0.999	1.621	0.1338	1.525	2.147	0.0289
60	2.950	4	0.805	1.095	0.1335	1.331	1.621	0.0379	1.857	2.147	0.0062

表 2-2 $T=960^{\circ}\text{C}$

$$k=0.0135 \left(\frac{\mu^2}{\text{min}} \right)$$

$t(\text{min})$	$D_1(\mu)$	$D_2(\mu)$	X_1	X_2	$\frac{\text{erf} X_2 - \text{erf} X_1}{\text{erf} X_1}$	Y_1	Y_2	$\frac{\text{erf} Y_2 - \text{erf} Y_1}{\text{erf} Y_1}$	W_1	W_2	$\frac{\text{erf} W_2 - \text{erf} W_1}{\text{erf} W_1}$
4	0.464	20	-0.954	2.627	1.8225	-0.428	3.153	1.4549	0.098	3.679	0.8897
8	0.658	20	-0.619	2.627	1.6184	0.093	3.153	0.8953	0.433	3.679	0.5402

Magnetometer에서 測定한 資料를 表-1에 주었다. Fig. 4는 각 溫度에서 反應率을 反應시킨 時間에 따라 플롯한 것이다.

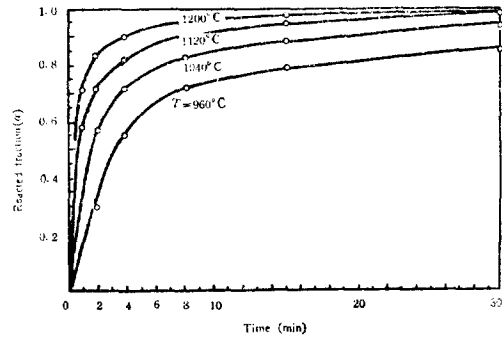


Fig. 4. Reacted fractions ($\bar{\alpha}$) as a function of reaction time at various temperatures

15	0.900	20	-0.340	2.627	1.3691	0.202	3.153	0.7751	0.728	3.679	0.3032
30	1.270	20	-0.004	2.627	0.9953	0.530	3.153	0.4535	1.056	3.679	0.1353
60	1.800	20	0.336	2.627	0.6344	0.862	3.153	0.2228	1.388	3.679	0.0496
4	0.464	10	-0.954	1.966	1.8172	-0.428	2.492	1.4545	0.098	3.018	0.8896
8	0.653	10	-0.619	1.966	1.6131	0.093	2.492	0.8949	0.433	3.018	0.5401
15	0.900	10	-0.340	1.966	1.3638	0.202	2.492	0.7747	0.728	3.018	0.3031
30	1.270	10	-0.004	1.966	0.9900	0.530	2.492	0.4531	1.056	3.018	0.1352
60	1.800	10	0.336	1.966	0.6291	0.862	2.492	0.2224	1.388	3.018	0.0495
4	0.464	6	-0.954	1.480	1.7859	-0.428	2.006	1.4504	0.098	2.532	0.8894
8	0.658	6	-0.619	1.480	1.5818	0.093	2.006	0.8908	0.433	2.532	0.5399
15	0.900	6	-0.340	1.480	1.3325	0.202	2.006	0.7706	0.728	2.532	0.3029
30	1.270	6	-0.004	1.480	0.9587	0.530	2.006	0.4490	1.056	2.532	0.1350
60	1.800	6	0.336	1.480	0.5973	0.862	2.006	0.2183	1.388	2.532	0.0493
4	0.464	4	-0.954	1.095	1.7012	-0.428	1.621	1.4331	0.098	2.147	0.8873
8	0.658	4	-0.619	1.095	1.4971	0.093	1.621	0.8735	0.433	2.147	0.5378
15	0.900	4	-0.340	1.095	1.2478	0.202	1.621	0.7533	0.728	2.147	0.3008
30	1.270	4	-0.004	1.095	0.8740	0.530	1.621	0.4317	1.056	2.147	0.1329
60	1.800	4	0.336	1.095	0.5131	0.862	1.621	0.2010	1.388	2.147	0.0472

表 2-3 $T=1, 120^{\circ}\text{C}$

$$k=0.0796 \left(\frac{\mu^2}{\text{min}} \right)$$

$t(\text{min})$	$D_1(\mu)$	$D_2(\mu)$	X_1	X_2	$\frac{\text{erf} X_2 - \text{erf} X_1}{\text{erf} X_1}$	Y_1	Y_2	$\frac{\text{erf} Y_2 - \text{erf} Y_1}{\text{erf} Y_1}$	W_1	W_2	$\frac{\text{erf} W_2 - \text{erf} W_1}{\text{erf} W_1}$
2	0.796	20	-0.439	2.627	1.4650	0.089	3.153	0.8998	0.613	3.679	0.3859
4	1.124	20	-0.114	2.627	1.1278	0.412	3.153	0.5601	0.938	3.679	0.1846
8	1.592	20	0.219	2.627	0.7566	0.745	3.153	0.2920	1.271	3.679	0.0722
15	2.180	20	0.517	2.627	0.4645	1.043	3.153	0.1402	1.569	3.679	0.0264
30	3.080	20	0.846	2.627	0.2314	1.372	3.153	0.0523	1.898	3.679	0.0072
2	0.796	10	-0.439	1.966	1.4593	0.089	2.492	0.8994	0.613	3.018	0.3858
4	1.124	10	-0.114	1.966	1.1225	0.412	2.492	0.5587	0.938	3.018	0.1845
8	1.592	10	0.219	1.966	0.7513	0.745	2.492	0.2916	1.271	3.018	0.0721
15	2.180	10	0.517	1.966	0.4592	1.043	2.492	0.1398	1.569	3.018	0.0263
30	3.080	10	0.846	1.966	0.2261	1.372	2.492	0.0519	1.898	3.018	0.0071
2	0.796	6	-0.439	1.480	1.4284	0.089	2.006	0.8953	0.613	2.532	0.3856
4	1.124	6	-0.114	1.480	1.0912	0.412	2.006	0.5556	0.938	2.532	0.1833
8	1.592	6	0.219	1.480	0.7200	0.745	2.006	0.2875	1.271	2.532	0.0717
15	2.180	6	0.517	1.480	0.4279	1.043	2.006	0.1357	1.569	2.532	0.0261
30	3.080	6	0.846	1.480	0.1948	1.372	2.006	0.0478	1.898	2.532	0.0069
2	0.796	4	-0.439	1.095	1.3437	0.089	1.621	0.8780	0.613	2.147	0.3855
4	1.124	4	-0.114	1.095	1.0665	0.412	1.621	0.5382	0.938	2.147	0.1822
8	1.592	4	0.219	1.095	0.6353	0.745	1.621	0.2702	1.271	2.147	0.0698
15	2.180	4	0.517	1.095	0.3432	1.043	1.621	0.1184	1.569	2.147	0.0240
30	3.080	4	0.846	1.095	0.1101	1.372	1.621	0.0365	1.898	2.147	0.0048

表 2-4 $T=1, 200^{\circ}\text{C}$

$$k=0.1571 \left(\frac{\mu^2}{\text{min}} \right)$$

$t(\text{min})$	$D_1(\mu)$	$D_2(\mu)$	X_1	X_2	$\frac{\text{erf} X_2 - \text{erf} X_1}{\text{erf} X_1}$	Y_1	Y_2	$\frac{\text{erf} Y_2 - \text{erf} Y_1}{\text{erf} Y_1}$	W_1	W_2	$\frac{\text{erf} W_2 - \text{erf} W_1}{\text{erf} W_1}$
1	0.790	20	-0.452	2.627	1.4771	0.074	3.153	0.9166	0.600	3.679	0.3961
2	1.12	20	-0.116	2.627	1.1301	0.410	3.153	0.5620	0.936	3.679	0.1855
4	1.58	20	0.210	2.627	0.7663	0.736	3.153	0.2979	1.262	3.679	0.0880
8	2.24	20	0.541	2.627	0.4441	1.067	3.153	0.1313	1.593	3.679	0.0242
15	3.07	20	0.842	2.627	0.2336	1.368	3.153	0.0530	1.994	3.679	0.0047
30	4.34	20	1.164	2.627	0.0996	1.690	3.513	0.0168	2.216	3.679	0.0017

1	0.790	6	-0.452	1.480	1.4305	0.074	2.006	0.9121	0.600	3.018	0.3958
2	1.12	6	-0.116	1.480	1.0935	0.410	2.006	0.5575	0.936	3.018	0.1852
4	1.58	6	0.210	1.480	0.7297	0.736	2.006	0.2934	1.262	3.018	0.0877
8	2.24	6	0.541	1.480	0.4075	1.067	2.006	0.1268	1.593	3.018	0.0239
15	3.07	6	0.842	1.480	0.1970	1.368	2.006	0.0485	1.994	3.018	0.0044
30	4.34	6	1.164	1.480	0.0630	1.690	2.006	0.0123	2.216	3.018	0.0014
1	0.790	4	-0.452	1.095	1.3558	0.074	1.621	0.8948	0.600	2.147	0.3937
2	1.12	4	-0.116	1.095	1.0088	0.410	1.621	0.5402	0.936	2.147	0.1831
4	1.58	4	0.210	1.095	0.6450	0.736	1.621	0.2761	1.262	2.147	0.0856
8	2.24	4	0.541	1.095	0.3228	1.067	1.621	0.1095	1.593	2.147	0.0218
15	3.07	4	0.842	1.095	0.1123	1.368	1.621	0.0312	1.994	2.147	0.0023
1	0.790	2	-0.452	0.436	0.9398	0.074	0.962	0.7430	0.600	1.448	0.3608
2	1.12	2	-0.116	0.436	0.5928	0.410	0.962	0.3884	0.936	1.488	0.1502
4	1.58	2	0.210	0.436	0.2290	0.736	0.962	0.1243	1.262	1.488	0.0537

別途로 炭酸바륨을 粒徑 3.6 μ 에서 4.4 μ 까지 단 切取하여 酸化鐵과 混合하고 同一한 方法으로 試料을 製造하여 各溫度에서 反應率을 測定하였다. 이 結果를 粒徑을 4 μ 으로 計算하고 Jander의 式[1]에 適用, 時間에 따라 나타내었다. Fig. 9는 Jander의 反應常數 K_j 와 反應時間의 積($K_j t$)을 時間 t 에 對해서 플롯하여 直線 關係가 성립됨을 보여준다. 이와같이 粒徑이 一定한 試料에 對해서는 Jander의 式이 잘 맞으므로 反應溫度가 反應常數에 미치는 影響을 조사하였다. Fig. 10에서 Arrhenius의 式에 따라 活性化 에너지를 求하니 $E_a=55.8\text{kcal/mole}$ 이다.

Fig. 2와 같은 粒度分布를 가진 原料에 대해서는 (16)式에 따라 全反應率을 計算하고 (표-2), 그 結果를 Fig. 5, 6, 7, 8에 그려 놓았다.

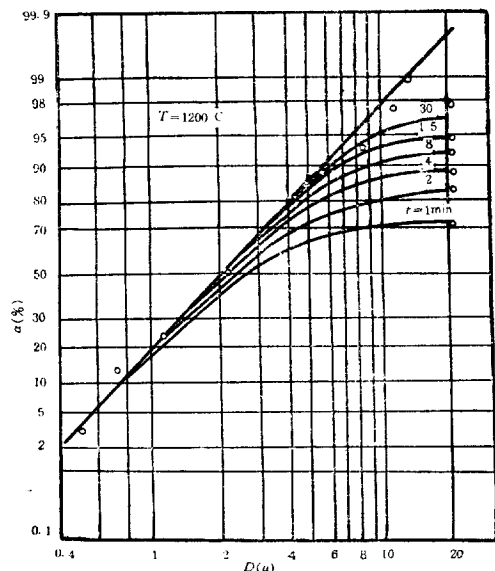


Fig. 5. Overall reacted percentage (α) of the particles, the diameters of which are smaller than D , at time t

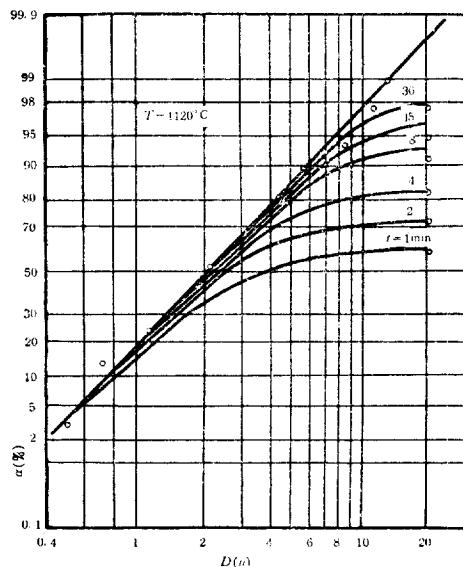


Fig. 6. Overall reacted percentage (α) of the particles, the diameters of which are smaller than D , at time t

5. 結 論

粒徑이 一定한 炭酸바륨으로 만든 바륨 웨라이트는 Jander의 式에 따르며 그 活性化에너지

$E_a=55.8\text{kcal/mole}$ 이다.

粒度分布가 그림 2에 表示한 것과 같은 原料로 만든 바륨웨라이트의 反應率은 (16)式으로 計算하면 實測值의 $\pm 6\%$ 以內로 잘 맞는다. 酸化鐵과 炭酸바륨의 混合 物比를 3:1로 하였으므로 生成된 바륨웨라이트는 Yasumasa Goto[9]가 만든 $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系의 Rhase diagram에 依해 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(25\%)$ 와 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3(75\%)$ 로 생각된다. 그 확인을 위하여 X-線 회절법을 利用해야 될 것으로 믿는다.

粒徑이 篩分할 수 없을 만큼 작은 粒子들의 固相反應

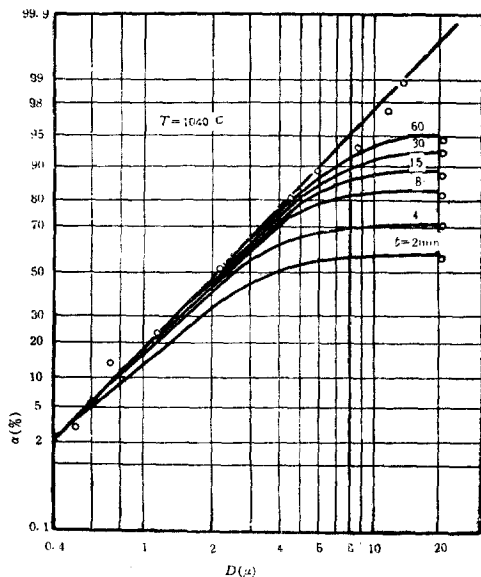


Fig. 7. Overall reacted percentage (α) of the particles, the diameters of which are smaller than D , at time t

은 原料粒子的 통계분포를 求하여 적합한 反應速度를 얻어야 하며 一定한 粒子에 對하여 제출된 各種 反應速度式은 直接利用할 수 없다. 따라서 個個粒子的 反應率을 計算하여 全粒徑 범위를 積分함으로서만 가능하다,

Literature

1. Wilhelm Jander, "Reaktion im festen Zustande bei höheren Temperaturen" Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 163

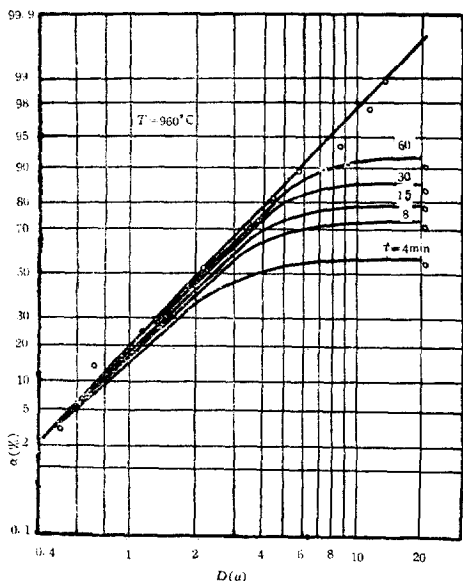


Fig. 8. Overall reacted percentage (α) of the particles, the diameters of which are smaller than D , at time t

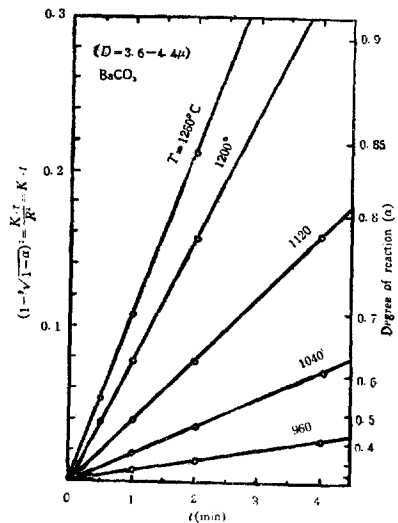


Fig. 9. Application of Jander application to Barium ferrite reactions

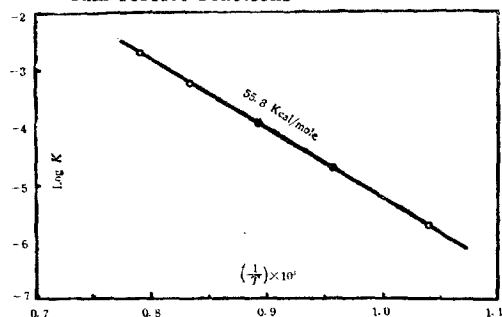


Fig. 10. Temperature dependence of reaction rate constant

- (1-2) 1927
2. A. N. Ginstling and B. I. Brounshtein "Concerning the Diffusion Kinetics of Reactions in Spherical Particles" J. Appl. Chem. USSR, 23, 1327-38, 1950 (English transl.)
3. R. E. Carter "Kinetic Model for Solid State Reactions" J. Chem. Phys. vol. 34 No. 6, 1961
4. Seikichi Miyagi, "Criticism on Jander's Equation of Reaction-Rate, Considering Statistical Distribution of Particle Size of Reacting Substance" J. Ceram. Assoc. Japan 59 (658) 1951
5. Hiromu Sasaki, "Introduction to Particle Size Distribution into Kinetics of Solid-State Reaction" J. A. Ceram. S. Oct, 1964
6. 井伊谷鋼一: 粉體工學ハンドブック 1965. p.44
7. R. A. Stephens, "Iron Oxide as Raw Materials for the Manufacture of Magnetic Ferrites." Am. Ceram. Bull. Mar. 1959 p.106
8. Simon Foner, (a) "Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer" Rev. Sci. Instr. 30 No.7, 1959. (b) "Special Magnetic Measurement Techniques". J. Appl. Phys. vol.38 No.3 1967
9. Yasumass Goto and Taehio Takada, "Phase Diagram of the Systems $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ " J. A. Ceram S. Mar. 1960 p. 150