

(119) $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ および電子伝導性を有する酸化物を含有する $PbO-SiO_2$ 中の酸素の移動速度

東京工業大学 ○ 崔部 実, 後藤 和弘
梁野 檀

緒言 酸化物中の酸素の移動を考えると、酸素自身が移動しなくても、正孔と空孔の組の移動、伝導電子と格子間イオンが移動しても見かけ上酸素が移動したのと同じ現象が生じる。著者らは、先に酸素濃度電池を用いて、電子伝導性がないといわれる溶融シリケートとゲルマネートの酸素分圧変化速度について報告した⁽¹⁾。本報告は高炉スラグの基本形である $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ と電子伝導性のある製鋼スラグの代用として $FeO-PbO-SiO_2$ の酸素分圧変化速度と測定した結果である。また、 n タイプ半導体であるといわれる V_2O_5 を含有した系についても測定を行った。

実験方法 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系の測定には図1のような方法を用いた。スラグは試料であると同時に酸素濃度電池の電解質の役目も持っている。その他の系は従来の方法をそのまま用いた。いずれの方法も空気を飽和させた試料をアルゴン雰囲気中に放置したときのスラグの一番底の酸素分圧が低下する状況を起電力変化として測定するものである。

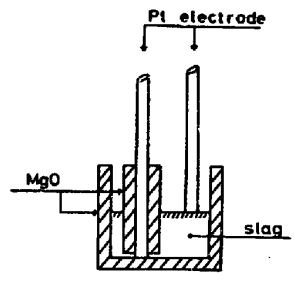


図1. $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ に用いた装置

実験結果 起電力の変化は時間に対して直線であることがわかった。この結果は前に報告した場合と同じで、酸素分圧の経時変化速度は拡散律速であることを示している。今、この直線の勾配から計算される拡散定数を見かけの酸素の拡散定数 (D_{ap}) とよぶことにする。図2および図3に、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系および $FeO-PbO-SiO_2$ 系の D_{ap} と $1/T$ の関係を示した。実験結果をまとめると次の通りである。

- ①すべての系において D_{ap} と温度の関係はアレニウスの関係を満足する。ただし、 $FeO-PbO-SiO_2$ 系では、高温側では低温側からの延長線にのらなくなる(図3)。
- ②活性化エネルギーは、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ では35 Kcal/mol, $FeO-PbO-SiO_2$ 系では10 Kcal/mol, V_2O_5-PbO 系では8 Kcal/mol である。
- ③電子伝導性のない酸化物に電子伝導性を有する酸化物を添加すると、 D_{ap} は大きくなる。
- ④電子伝導性を有する酸化物の添加量の大小は、 D_{ap} に影響をあたえなかった。

考察 D_{ap} は次の因子によ、て決ると考察した。

- ① $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ では、スラグ中に溶存する中性物質 (O_2, O, Ca など) の拡散速度で決る。
- ② 固体酸化物半導体の理論を液体にも適用できると仮定すると、 FeO を含む酸化物中の D_{ap} は、正孔と陽イオンの対向拡散速度で、 V_2O_5 を含む場合は伝導電子と陽イオンの対(ペア)拡散速度で、それぞれ決る。

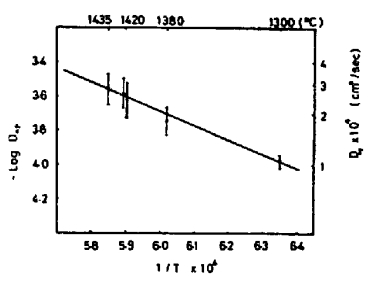


図2. 20% $Al_2O_3-40\%SiO_2-40\%CaO$ の D_{ap} と $1/T$ の関係

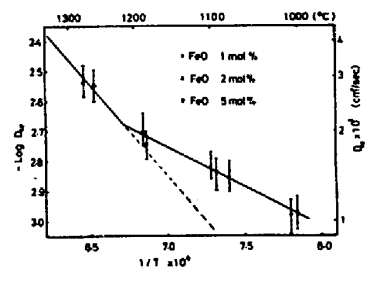


図3. $FeO-PbO-10mol\%SiO_2$ の D_{ap} と $1/T$ の関係

(1) M. Sasabe, K. Goto and M. Somero: International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, in 1970, in Tokyo. and Metallurgical Trans., 1 (1970) 811-817.