

(98) 溶融 PbO-SiO₂ 中の酸素の透過度と溶解度

東京工業大学

雀部 実, 後藤 和弘

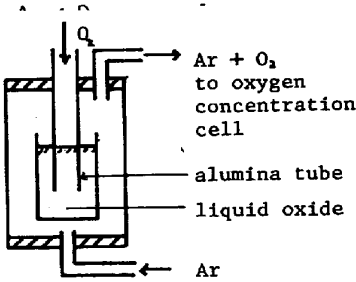
1. 緒言: 断面積 A (cm^2), 長さ l (cm) の立方体中を物質が一方に拡散するとき, 両端における拡散物質の濃度を C_1 (moles/cm^3) と C_2 (moles/cm^3) とすると, 定常拡散の場合には Fick の第一の法則から(1)式が成立する。

$$J = A/l \cdot (C_1 - C_2) D \quad \text{----- (1)}$$

ここで, J は拡散流量 (moles/sec), D は拡散定数 (cm^2/sec) である。(1)式は J と D を測定すれば溶解度の差がわかることを示しており, $C_1 \gg C_2$ ならば溶解度 C_1 がわかることを示している。本研究は PbO-SiO_2 中の酸素の透過度 (Permeability) を測定すること, およびここで測定された透過度と以前に測定した拡散係数 D を用いて酸素の溶解度を求めることを目的とする。

2. 実験方法: 用いた実験装置を図1に示す。ランス内側に1気圧の O_2 を $50\text{cc}/\text{min}$ で, 炉の底から Ar ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-9}$) を $1500\text{cc}/\text{min}$ で流しつづけると, 炉からの排気 Ar 中の酸素分圧は約3時間で定常値 (約 10^{-5}atm) になる。この定常値からスラグ中の酸素の拡散流量が求まる。拡散実験では一般に断面積を一定にするが, 本研究では断面積を一定にできないので, スラグ中の電気伝導度を測定するときの槽恒数と同様の考え方で槽恒数を決めた。すなわち, スラグの測定に先立ち, 拡散係数既知の溶融 Ag を用いて拡散を行わせ, 測定された J と既知の D を用いて A/l を決めた。

図1 実験装置



3. 実験結果と考察: PbO-SiO_2 中で測定された透過度 P (O_2 moles/sec.cm)

と $1/T$ の関係を 図2に示す。100% PbO では温度が高くなると P が小さくなることが示された。この傾向は SiO_2 を添加することにより少くなり, 20~30 mol% SiO_2 では温度が高くなると P は大きくなる。また, SiO_2 含有量が大きくなると P は小さい。本研究で求めた P と以前の研究で求めた D とから

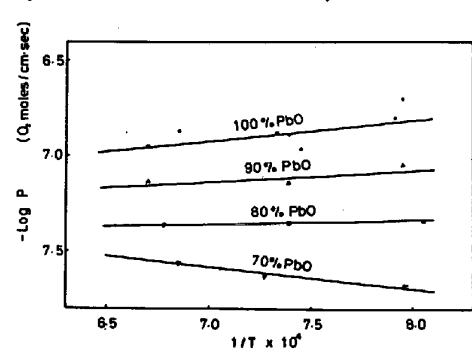


図2 透過度と $1/T$

を添加するにつれ, O_2 の溶解度は減少する傾向にあるが, その効果は小さい。1気圧の酸素下における気相-液相間の O_2 の分配係数 k と $1/T$ の関係を 図4に示す。図4から, PbO-SiO_2 中への O_2 の溶解は発熱反応で, その溶解のエンタルピー変化は $-16 \sim -32\text{Kcal}/\text{mol}$ と計算された。

(1)式を用いて計算した1気圧の酸素と平衡している PbO-SiO_2 中の O_2 の溶解度と $1/T$ の関係を 図3に示した。ただし, (1)式を用いるにあたり, $C_2/C_1 \approx 10^{-5}$ であるので $C_2=0$ として計算した。 PbO-SiO_2 中の O_2 の溶解度は温度の増加と共に減少することがわかった。また, SiO_2

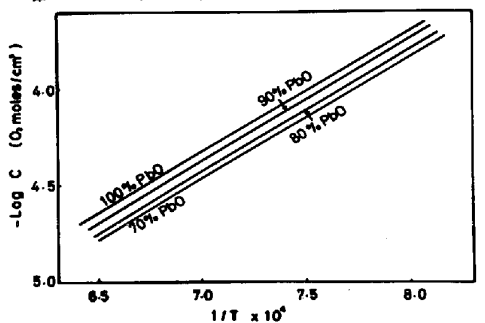


図3 溶解度と $1/T$

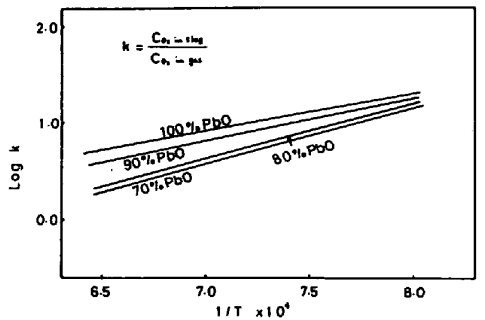


図4 分配係数と $1/T$