

東京工業大学 ○金子 憲一, 雀部 実

緒言 イオン電導性酸化物である熔融Na₂O-GeO₂中のNaの自己拡散係数を1050°~1300°において測定した。さらに電子伝導性を持つFeOをNa₂O-GeO₂系に添加したときのNaの拡散係数を、大気中およびAr中(P_{O₂}=10⁻⁵atm)で1050°~1250°で測定した。

実験方法 組成は、30mol% Na₂O-70mol% GeO₂, 40mol% Na₂O-60mol% GeO₂および30mol% Na₂O-10mol% FeO-60mol% GeO₂である。これらの試料を内径4mm, 長さ100mmの白金パイプに深さ約60mmなしい40mmになるように充填した。拡散方法は、Instantaneous Plane Source 法によった。すなわち、Na₂O-GeO₂系の場合には、白金パイプ中に充填した柱状試料の上にそれと化学組成が等しく放射性同位元素Na²⁴をtracerとして含んだもの少量(数10mg)を添加した。酸化鉄を含む場合は、白金パイプに試料を充填し、その上に酸化鉄を含まないNa₂O-GeO₂(トレーサーとしてNa²⁴を含む)を添加した。

結果と考察 Instantaneous Plane Source法による場合、GM計数管で得られたカウント数C(cc.p.m)試料表面からの拡散距離X(cm), 拡散係数D(cm²/sec)および拡散時間t(sec)のあいだには、(1)式の関係がある⁽¹⁾

$$\ln C = R \frac{X^2}{4Dt} \quad \text{--- (1)} \quad R: \text{定数}$$

したがって、log CとX²との関係からDが求まる。

図1および図2に、測定された拡散係数と温度との関係を示した。

実験結果をまとめると次の通りである。

- ① Na₂O-GeO₂系およびNa₂O-GeO₂-FeO系とも拡散係数と温度との関係は、アレウスの関係を満足する。
- ② 30mol% Na₂O-70mol% GeO₂では、 $D_{Na^+} = 2.2 \times 10^{-12} \exp(-29300/R_T)$, 40mol% Na₂O-60mol% GeO₂では、 $D_{Na^+} = 4.0 \times 10^{-12} \exp(-7500/R_T)$ 。
- ③ Na₂O-GeO₂系の活性化エネルギーは、Na₂Oの含有量が多いと小さい。
- ④ Na₂O-GeO₂-FeO中のNa⁺の拡散係数は、酸素分圧が高くなると大きくなり、活性化エネルギーは26 kcal/mol程度である。

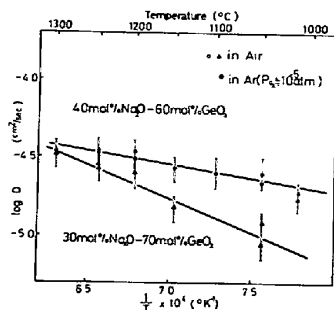


図1. Na₂O-GeO₂のDと1/Tの関係

以上の結果に基づいて、Na₂O-GeO₂系については、①本研究により求めた拡散係数と、他の研究者の電気伝導度の値からHernst-Einsteinの式を用いて計算された拡散係数とを比較しよ一致を得た。②D₀から絶対速度論によって入の値を求め、他の液体酸化物の場合と比較した。

また、Na₂O-GeO₂-FeOについては、FeOの添加がNaの拡散機構に及ぼす影響について酸素分圧との関連において調べた。

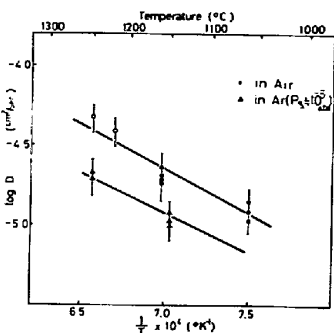


図2. Na₂O-GeO₂-FeOのDと1/Tの関係

(1) W. Jost : Diffusion in Solids, Liquids and Gases. Academic Press, New York, 1953.