

論 文

UDC 669.046.58 : 539.219.3 : 546.21

種々の 2 元系, 3 元系液体酸化物中の酸素の拡散*

雀部 実**・後藤 和弘***・染野 檀****

Diffusion of Oxygen in Various Binary and Ternary Liquid Oxide Systems

Minoru SASABE, Kazuhiro Sylvester GOTO, and Mayumi SOMENO

Synopsis:

The oxygen diffusion coefficients in various liquid oxide melts have been measured from the EMF measurement on oxygen concentration cells with solid or liquid electrolytes. This method can determine the diffusion coefficient without the solubility data of oxygen in liquid.

The liquid solutions, without transition metal oxides, having compositions of $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{GeO}_2$, and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, were studied at 1 000 to 1 450°C. The liquid solutions, with transition metal oxide, having compositions of $\text{FeO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5-\text{PbO}$ were studied at 800 to 1 300°C.

It was discussed that the diffusion rate of oxygen in a liquid oxide system without a transition metal was determined by the diffusion rate of diatomic oxygen dissolved in the liquid oxides, and that the diffusion mechanism of oxygen in a liquid oxide system with a transition metal oxide could be explained by the quasi-lattice defects model.

(Received Aug. 11, 1972)

1. 緒 言

筆者らは先に酸素濃淡電池を用いて溶融した $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 中の酸素分圧の変化速度を測定し, この方法が溶融酸化物中の酸素の拡散現象の研究に使用できることを報告した¹⁾²⁾. 本研究方法は, ラジオアイソトープなどを用いての自己拡散係数の測定などとは異なり, 酸素分圧の変化から酸素の拡散係数を測定するので, 観察される現象は溶融酸化物中に溶存する酸素の拡散現象であることに特徴があつた.

本報告は, まず電子導電性のない $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系中の酸素の拡散についてのべ, つぎに半導体的性質を持つ遷移金属酸化物を含有する溶融酸化物, すなわち $\text{Fe}_{1-x}\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ および $\text{V}_{2+x}\text{O}_5-\text{PbO}$ 中の酸素の拡散現象についてのべる. また, 以前に報告した $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ も含めて溶融酸化物中の酸素の拡散現象についての一般的な考察も行なつた.

なお, 詳細は考察でのべるが, 本論文では酸素の拡散機構をつぎのように考察した. i) 遷移金属を含まない液体酸化物中では二原子酸素分子 $[\text{O}_2]$ の拡散. ii) 遷移金属を含む場合には, 疑格子欠陥 (quasi-crystal de-

fects) と電子欠陥 (electron defects) の拡散移動にともなう酸素の移動現象. しかし, 拡散係数はいずれの場合も $[\text{O}_2]$ が拡散するとして計算し, これを見かけの拡散係数 (D_{ap}) と呼ぶことにする.

2. 実験方法

2.1 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系

使用したスラグの組成は 25wt% CaO -65wt% SiO_2 -10wt% Al_2O_3 , 40wt% CaO -40wt% SiO_2 -20wt% Al_2O_3 および 45wt% CaO -40wt% SiO_2 -15wt% Al_2O_3 である. 加熱脱水した各酸化物の配合値をそのまま試料の組成とした. 各試料は粉末を所定量秤量し, 乳鉢中でよく混合してから MgO ルツボ (MgO 93%) で予備溶解したものをもう一度粉砕して使用した. 予備溶解の際, 中性および塩基性スラグは全くルツボを侵食した形跡はなかつたが, 酸性スラグは気-液界面を少し侵食した形跡を残

* 昭和 46 年 10 月本会講演大会にて発表
昭和 47 年 8 月 11 日受付

** 東京工業大学工学部

*** 東京工業大学工学部 工博 Ph. D

**** 東京工業大学工学部 工博

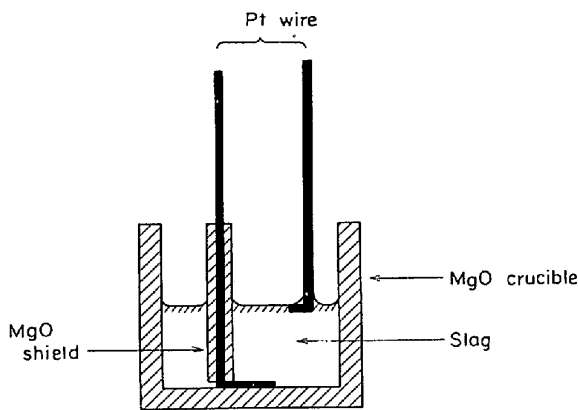


Fig. 1. Schematic diagram of cell assembly used for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$.

した。

熔融スラグ中の酸素の拡散速度は、Fig. 1のような酸素濃淡電池を用いることにより、酸素分圧の変化として観測した。スラグは内径 25 mm、深さ 40 mm の MgO ルツボ (93% MgO) 中で深さ 5~10 mm に溶解しその中に先端以外を MgO で絶縁した太さ 1 mm 白金線を底まで入れ、もう一本の白金線をスラグの表面に接触させた。このアッセンブリーではスラグは試料として用いられると同時に、酸素濃淡電池のための電解質の働きももっている。このアッセンブリーを内径 60 mm の電気炉の所定の位置にセットし、雰囲気空気をそのまま所定温度まで昇温する。試料の対流をふせぐため、試料上部が下部よりやや高い温度となるように炉内にセットした。温度が安定したら炉の底からアルゴンガスを毎分 2000 cc の流量で吹きこんで、炉内の雰囲気をアルゴンに置換し、スラグの底での酸素分圧の変化を酸素濃淡電池の起電力変化として測定した。このアッセンブリーの示す起電力は、熔融スラグ表面と底との酸素分圧によって決まる。スラグ表面の酸素分圧がわからないとスラグの底での酸素分圧もわからないので、スラグ表面付近の気相の酸素分圧を測定するために $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ を固体電解質とし、標準極の酸素分圧を Ni と NiO の平衡酸素分圧とする酸素濃淡電池を使用した。

起電力の測定には内部抵抗 $1\text{M}\Omega$ の電位差計を用い、温度はルツボの外側に接触させた Pt-13%Rh-Pt 熱電対で測定した。

2.2 $\text{Fe}_{1-x}\text{O-PbO-SiO}_2$ 系および $\text{V}_{2+x}\text{O}_5\text{-PbO}$ 系

$\text{Fe}_{1-x}\text{-PbO-SiO}_2$ 系および $\text{V}_{2+x}\text{O}_5\text{-PbO}$ 系スラグは電子導電性をもっており、各イオンと電子または正孔の輸率が正確にわからない限り $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のような測定方法を用いることができない³⁾。そのため固体電解質を用いた酸素濃淡電池を用いたが、スラグの底

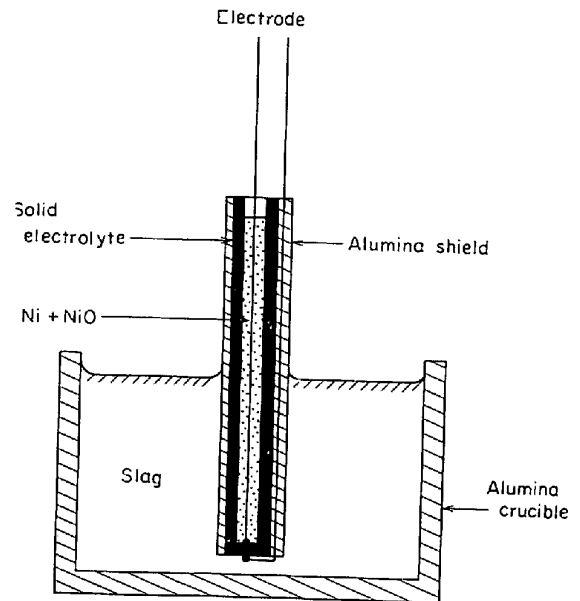


Fig. 2. Schematic diagram of cell assembly used for FeO-PbO-SiO_2 and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ systems.

Table 1. Relation between the dimension of specimen and diffusion coefficient.

Depth of specimen (cm)	Diameter of specimen (cm)	D_{O_2} (cm^2/sec)
0.93	1.2	9.6×10^{-4}
2.41	1.2	10.0×10^{-4}
1.00	3.5	9.8×10^{-4}

のみの酸素分圧を検出し、底以外の影響をうけないようにするため固体電解質の底面以外の表面を半熔融アルミナ管でカバーした。この系に使用したアッセンブリーを Fig. 2 に示す。アッセンブリーは外径 8 mm の $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 管の外側に外径 12 mm 内径 10 mm の半熔融アルミナ管をかぶせ、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 管とアルミナ管のすきまに ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 を混合した粘土をつめて 1300°C で 2 hr 焼成し、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 管の先端のみがアルミナ管から出るようにした。この $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 管の先端には白金電極がつけてありスラグの底の酸素分圧を検出する。 $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 管の内側には Ni と NiO を充填し、この平衡酸素分圧を基準酸素分圧とした。このようにして作ったセルを、深さ 10~20 mm の熔融スラグの入った半熔融アルミナ製ルツボ中に装入した。以後の操作は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合と同じである。

試料は試薬特級を加熱脱水した Fe_3O_4 , PbO , SiO_2 から調製したが、 Fe_3O_4 は所定の Fe_{1-x}O となるような重量として配合した。試料の作成は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の作成と同様に予備溶解と再粉碎を行なった。組成は配合値をそのまま使用した。

3. 予備実験

3.1 対流による影響の検定

対流による誤差が生じないように試料上部の温度をやや高くしたがこれで対流を防ぐことができたかどうかの検定を行なうためスラグの深さおよびルツボの直径を変えて2.2で説明したような実験を行なった。試料は粘性が低いPbOを使用し、ルツボ内径1.20cm×試料深さ0.93cm, ルツボ内径1.20cm×試料深さ2.41cm, ルツボ内径3.50cm×試料深さ1.00cm, の3つの条件で実験を行なった。実験温度は1000°Cである。この実験結果から後述する解析方法によつて見かけの酸素の拡散係数を求めたところ3つの実験方法をとつたにもかかわらず $D_{ap}=9.8\pm 0.2\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ というほぼ同一の値を得たので対流の影響はない、と判断した。Table 1に予備実験の実験条件と実験結果を示した。

3.2 溶融CaO-SiO₂-Al₂O₃を電解質とする酸素濃淡電池の性能

溶融酸化物を電解質とする酸素濃淡電池を使用した研究には、ITOとYANAGASE⁴⁾がPbO-SiO₂を用いて、LEPINSKIKHとESIN⁵⁾がPbO-B₂O₃およびMnO-B₂O₃を用いて、RANFORDとFLENGAS⁶⁾がNiO-SiO₂を用いて、三本木と大森⁷⁾がCaO-SiO₂およびCaO-SiO₂-Al₂O₃を用いて、種々の酸化物の活量の測定を行なったものがある。また、JEFFESとSRIDHAR⁸⁾は溶融PbO-SiO₂を電解質とする酸素濃淡電池の幾何学的形状による影響についての研究を行なっている。

本研究に使用したような溶融CaO-SiO₂-Al₂O₃を電解質とし両極に白金酸素極を用いた酸素濃淡電池についての研究は見当たらないので、本研究に用いた酸素濃淡電池が酸素の化学ポテンシャルに比例する起電力を示すかどうかの試験を行なった。用いた装置をFig. 3に示す。電解質として使用したスラグは40wt%CaO-40wt%

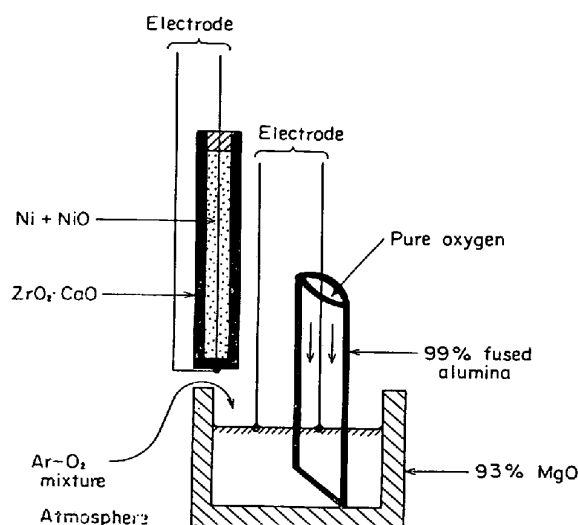


Fig. 3. Schematic diagram of the cell assembly used for the check of EMF measurement.

SiO₂-20wt%Al₂O₃でこのスラグをMgOルツボの中で溶解し、その中に溶融アルミナ管を立てた。溶融アルミナ管の下部は解放されている。このアルミナ管の内側へPt電極をスラグの表面に接触するようにたて、またアルミナ管の外側にもPt電極をスラグの表面に接触するようにたてた。また、アルミナ管外側の気相の酸素分圧を測定するためZrO₂·CaOを固体電解質とし、基準酸素分圧をNiとNiOの平衡酸素分圧とする酸素濃淡電池を使用した。

このアッセンブリーをまず空气中で加熱し1400°Cに保持した。このときの電極間の起電力は0であつた。ついでアルミナ管中に純酸素を吹きこむと起電力は-50mVを示した。10minそのまま放置したが起電力は変動しなかつた。つぎに、アルミナ管中に純酸素を吹きつつ炉内全体の雰囲気アルゴンにかえた。このとき起電力は+15mVを示した。このまま10min放置したが起電力は安定していた。その後雰囲気のままにして温

Table 2. Relation between EMF measured by the oxygen concentration cell with liquid CaO-SiO₂-Al₂O₃ electrolyte and temperature.

Atmosphere on reference electrode	Atmosphere in furnace	Temp. (°C)	EMF _s *	EMF _l **	Calculated EMF (mV)***	Relative error (%)****
air	air	1400	+425	0	0	0.0
oxygen	air	1400	+425	-50	-56	-10.7
oxygen	argon	1400	+210	+150	+165	-9.1
oxygen	argon	1260	+260	+120	+125	-12.0

* EMF_s is measured by the cell with solid electrolyte ZrO₂CaO and Ni+NiO as reference oxygen pressure source.

** EMF_l is measured by the cell with liquid oxide CaO-SiO₂-Al₂O₃ electrolyte.

*** Calculated EMF is calculated from P_{O₂} which is measured by the cell with solid electrolyte.

**** Relative error = $\frac{\text{Calculated EMF} - \text{EMF}_l}{\text{Calculated EMF}} \times 100$

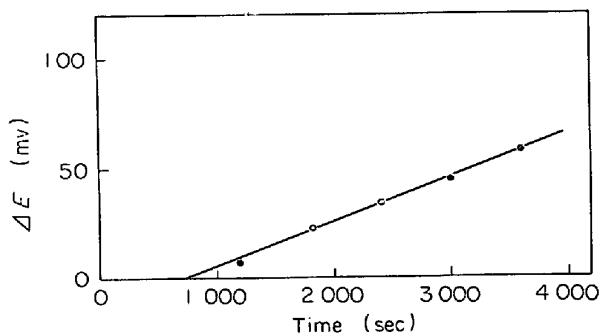


Fig. 4. Relation between EMF change (ΔE) and time (t) in 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ at 1435°C.

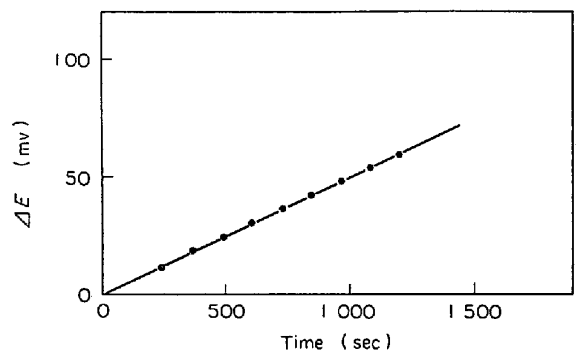


Fig. 6. Relation between EMF change (ΔE) and time (t) in 50 mol% V₂O₅-50mol% PbO at 950°C.

度を 1260°C に降下させた. 1400°C から 1260°C まで温度が降下するのに要した時間は 20 min である. 1260°C での起電力は +120mV を示し安定した. この実験を通じて熔融 CaO-SiO₂-Al₂O₃ を電解質とする酸素濃淡電池が示す起電力は, 炉内雰囲気気をもとにして測定した起電力から計算して期待される起電力より約 10% 小さい値を示した. これは装置の寸法上固体電解質を熔融スラグに最接近させることができず約 3cm 高い位置においたため, 熔融スラグ中を拡散してくる酸素によつて熔融スラグ直上の雰囲気気の酸素分圧が炉内雰囲気気よりやや高くなつていゝることを検出しえなかつたことによるものと考えられる.

以上の結果から熔融 CaO-SiO₂-Al₂O₃ を電解質とし白金酸素極を用いた酸素濃淡電池は起電力の相対誤差 ±5% 程度で満足に作動すると判断した. この酸素濃淡電池の示す起電力と温度, 雰囲気気および計算から期待される起電力を Table 2 に示した.

4. 実験結果

いずれの系においてもアッセンブリーを所定の位置にセットし, 温度を安定させて雰囲気気を空気からアルゴン

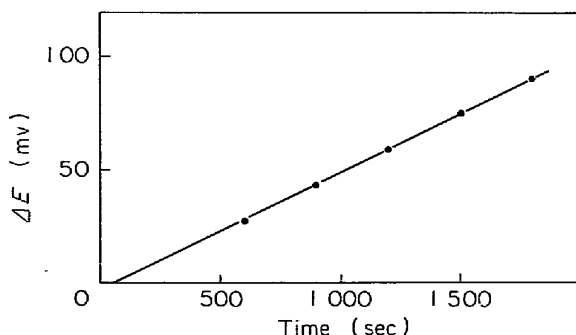


Fig. 5. Relation between EMF change (ΔE) and time (t) in 1 mol% FeO-79mol%PbO-20mol%SiO₂ at 1250°C.

に切換えると, 気相の酸素分圧はただちに降下するが, スラグの底の酸素分圧はしばらく気相が空気であつたときと同じ酸素分圧を示し, やがてゆつくり降下する. 気相をアルゴンに置換したとき, スラグの底の酸素分圧が降下しはじめるまでの時間はスラグの種類およびスラグの深さによつて異なる. スラグの底の酸素分圧が降下しているときには, 時間と EMF 変化の関係はスラグの組成によらず直線である. そして, その勾配はスラグの深さが大になると他の条件が一定であれば小になる. EMF-時間曲線の各スラグ系の代表例を Fig. 4, 5 および 6 に示した.

一般に酸素濃淡電池が示す起電力と酸素分圧は次の関係で示される.

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(I)}/P_{O_2(II)} \dots\dots\dots (1)$$

ここで E は起電力 (volt), R はガス定数 (1.98cal/mol·deg), T は絶対温度 (°K), F はファラデー定数 (23 070 cal/volt·mol), $P_{O_2(I)}$ および $P_{O_2(II)}$ は電極 (I) 側および (II) 側のそれぞれの酸素分圧 (atm) である.

ZrO₂·CaO 電解質を用いた場合には, 電極 (II) 側に Ni と NiO の平衡酸素分圧を用いたので, 測定された起電力からスラグの底の酸素分圧が計算できるが, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の場合には, 電極 (I) 側をスラグの底とすると電極 (II) 側がスラグ表面となるため基準となるべきスラグ表面の酸素分圧が変化してしまうので測定された起電力からただちにスラグの底の酸素分圧を計算することができない. このためスラグ表面の酸素分圧を測定するために ZrO₂·CaO を固体電解質とし基準酸素分圧を Ni と NiO の平衡酸素分圧とした酸素濃淡電池を使用した. 今, 熔融スラグを用いた酸素濃淡電池が示す起電力を E_1 , 固体電解質を用いた酸素濃淡電池の起電力を E_2 とすると

$$E_1 = -\frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(I)}/P_{O_2(II)} \dots\dots\dots (3)$$

$$E_2 = -\frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(1)} / P_{O_2(\text{reference})} \dots\dots (4)$$

となる. ここで知りたいのは $P_{O_2(1)}$ と E_1 および E_2 の関係であるから, (3) 式と (4) 式を加えれば

$$E_1 + E_2 = E = -\frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(1)} / P_{O_2(\text{reference})} \dots\dots (5)$$

となり, $P_{O_2(1)}$ の値を測定された起電力から計算することができる. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合, 今後とくにことわらないかぎり $E_1 + E_2$ を E として扱うことにする.

気相を空気からアルゴンに切替えたあとの起電力変化 ΔE とスラグの底の酸素分圧は次のようにあらわすことができる.

$$\Delta E = E_{(i)} - E_{(t)} = -\frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(i)} / P_{O_2(\text{reference})} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(t)} / P_{O_2(\text{reference})} \dots\dots (6)$$

ここで $E_{(i)}$ は空気と平衡していたときの起電力, $P_{O_2(i)}$ は空気と平衡していたときのスラグの底の酸素分圧, $E_{(t)}$ は雰囲気アルゴンを置換してから時間 t が経過したときの起電力, $P_{O_2(t)}$ はそのときのスラグの底の酸素分圧である.

前報¹²⁾で PbO-SiO_2 系溶融スラグ中の酸素分圧の経時変化速度は, スラグ中を拡散する物質の拡散速度によつて律速されることを実験的に示した. 本研究で測定された起電力-時間曲線が直線であること, 雰囲気置換後スラグの底の酸素分圧が変動しはじめるまでにかかなり長い時間がかかること, などから本研究でのスラグの底の酸素分圧の変化速度も溶融スラグ中を拡散する物質の拡散速度に律速されるものと考えられる.

本研究条件のもとで Fick の第 2 法則を有限長さ一方向拡散として解くと次のようになる⁹⁾.

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2\right\} \cos\left\{\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right\} \dots\dots (7)$$

ここで, x は拡散浴の底から測定点までの距離 (cm), l は拡散浴の深さ (cm), D は拡散定数 (cm^2/sec), t は時間 (sec), n は自然数, C は x における拡散物質の濃度, C_0 は拡散開始前の濃度 (スラグ中はどこでも均一である), C_1 は拡散開始後の表面濃度 (拡散進行中は一定である), である. 今, スラグ表面の酸素分圧が変化したことによつてスラグ中を拡散する物質の濃度が, スラグ中の各位置 x での酸素分圧の m 乗に比例するとすれば

$$C_x = k \cdot P_{O_2(x)}^m \dots\dots (8)$$

で示される. ここで C_x は距離 x における拡散物質の

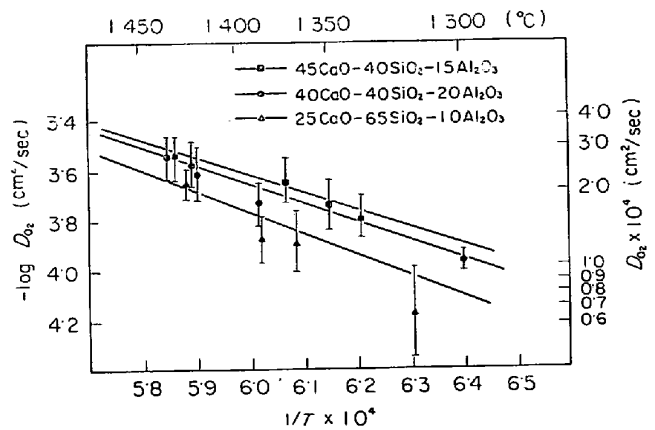


Fig. 7. Relation between diffusion coefficient of oxygen gas and temperature in liquid $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

濃度, $P_{O_2(x)}$ は同じく酸素分圧, k と m は定数である. 本実験条件では, $x=0, C_0 = kP_{O_2(i)}^m, C_1=0, C = kP_{O_2(t)}^m$ であるから, (7) 式は

$$P_{O_2(t)}^m / P_{O_2(i)}^m = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2\} \dots\dots (9)$$

となる. 本実験条件では, t が約 500 sec 以上では (9) 式は近似的に (10) 式とおける.

$$\log(P_{O_2(t)}^m / P_{O_2(i)}^m) = 1.031Dt/l^2 + 0.0791 \dots (10)$$

((9) 式から (10) 式への変換に J. CRANK 著 Mathematics of Diffusion⁹⁾ の p.46 の Fig. 4.1 を用いた)

(6) 式と (10) 式から

$$\Delta E = -0.5115 \times 10^{-4} \frac{D \cdot t \cdot T}{ml^2} + 0.03925 \times 10^{-4} \frac{T}{m} \dots\dots (11)$$

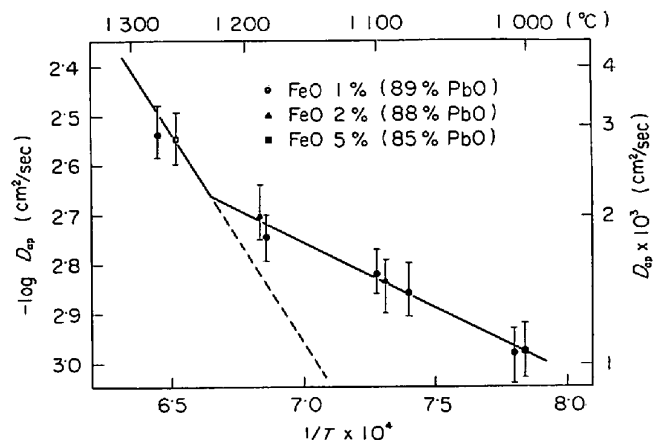


Fig. 8. Relation between apparent diffusion coefficient of oxygen and temperature in $\text{FeO-PbO-10mol\% SiO}_2$. The dotted line shows diffusion coefficient of oxygen gas in the 90mol% PbO-10mol\% SiO_2 without FeO.

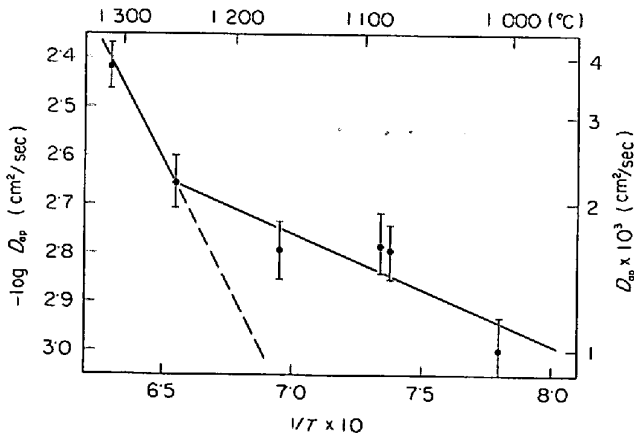


Fig. 9. Relation between apparent diffusion coefficient of oxygen and temperature in 1 mol%FeO-79 mol%PbO-20 mol% SiO₂. The dotted line shows diffusion coefficient of oxygen gas in the 80 mol%PbO-20 mol%SiO₂ without FeO.

(11) 式は溶解酸素量がわからなくても酸素の拡散係数を求めることができることに特長がある。溶融酸化物を酸素 [O₂] が拡散するときには、(11) 式では $m=1$ であり、 $m=1$ としたときに (11) 式から計算される拡散係数を見かけの酸素の拡散係数 (D_{ap}) と定義する。 D_{ap} と温度の関係をそれぞれの系について Fig. 7, 8, 9 および 10 に示した。図中のたて線は測定誤差のはんいである。なお、CaO-SiO₂-Al₂O₃系では、考察のべるように $D_{ap}=D_{O_2}$ であるので、Fig. 7 のたて軸は D_{O_2} とした。Fig. 7 の線は、まずデータの比較的バラツキの少ない 45wt% CaO-40wt% SiO₂-15wt% Al₂O₃ と 40wt% CaO-40wt% SiO₂-20wt% Al₂O₃ について最小二乗法で仮りの線をひいた。この2本の線から各系の拡散の振

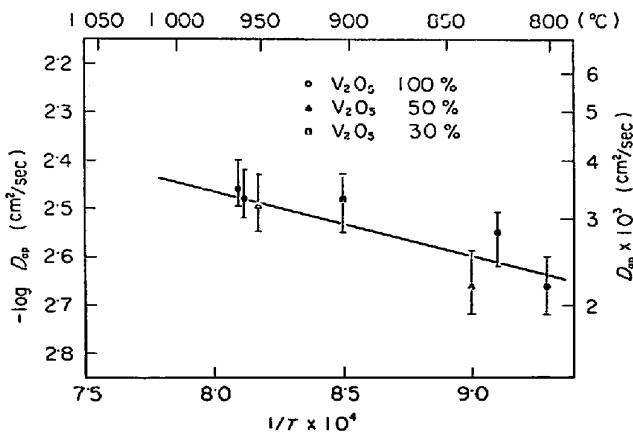


Fig. 10. Relation between apparent diffusion coefficient of oxygen and temperature in V₂O₅-PbO.

動因子 D_0 を求めると 40wt% CaO-40wt% Al₂O₃-20wt% SiO₂ では $D_0=5.0$ cm²/sec, 45wt% CaO-40wt% SiO₂-15wt% Al₂O₃ では $D_0=4.0$ cm²/sec となった。

$D_0=(ekT/h) \cdot \bar{\lambda}^2 \cdot \exp(\Delta S^*/R)$ と書けるので ($\bar{\lambda}$ は平均ジャンプ距離, ΔS^* は活性化エントロピー), ここで測定した三系について拡散の機構がほぼ同じであると考え、 D_0 は三系で同じ値になると考えるのが妥当であり、しかも測定された拡散係数に後述するような誤差があるので、各系とも同一の値である $D_0=4.5$ cm²/sec であるとして再度線をひきなおして Fig. 7 を得た。Fig. 8, Fig. 9 および Fig. 10 は、最小二乗法でひいた。

CaO-SiO₂-Al₂O₃系では、実験温度のはんいで見かけの酸素の拡散係数と温度の関係はアレニウスの式にしたがつた。この系の見かけの酸素の拡散係数は温度が同じなら CaO の含有量が多いほど大きい。活性化エネルギーは 25wt% CaO-65wt% SiO₂-10wt% Al₂O₃ では 34Kcal/mol, 40wt% CaO-40wt% SiO₂-20wt% Al₂O₃ では 33Kcal/mol, 45wt% CaO-40wt% SiO₂-15wt% Al₂O₃ では 32Kcal/mol であり、CaO が多いと活性化エネルギーは多少小さくなる傾向がみられる。

Fe_{1-x}O-PbO-SiO₂系では、Fe_{1-x}O 含有量が 5 mol% 程度まででは Fe_{1-x}O 量の差はみられなかつた。1250°C 以下では見かけの酸素の拡散係数と温度の関係はアレニウスの関係を満足するが、1250°C 以上では低温からのアレニウスの式の延長上にのらず、この延長した値よりも大きな値を得た。1250°C 以上での見かけの酸素の拡散係数は、Fe_{1-x}O を含まない PbO-SiO₂ 系の値にほぼ等しくなる。Fig. 8 と Fig. 9 に Fe_{1-x} を含まない系の実験値を点線で示した。低温のアレニウスの関係から求められた活性化エネルギーは SiO₂ が 10 mol% の場合でも 20 mol% でも差がなく 10 Kcal/mol である。

V_{2+x}O₅-PbO 系も本実験条件では V_{2+x}O₅ 添加量の差による見かけの酸素の拡散係数の相違はみられなかつた。この系では全実験温度はんいにわたって温度と見かけの酸素拡散係数のあいだにアレニウスの関係が成立し、活性化エネルギーは 8Kcal/mol である。

5. 考 察

5.1 実験誤差と再現性

CaO-SiO₂-Al₂O₃系の各測定値の誤差は次のとおりである。EMF(ΔE): $dE/E = \pm 5.0\%$, 温度 (T): $dT/T = \pm 1.0\%$, 時間 (t): $dt/t = \pm 0.01\%$, 拡散浴の深さ (l): $dl/l = \pm 10.0\%$. これらの誤差からくる見かけの酸素の拡散係数の誤差は (11) 式より次のようにして計算

した。

$$dD/D = dE/E + 2dl/l - dT/T - dt/t \dots\dots\dots (12)$$

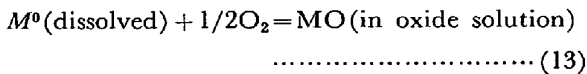
(12) 式右辺で最大のものは $2dl/l = \pm 20\%$ であるので、拡散係数の誤差は少なくとも $\pm 20\%$ となる。 Fe_{1-x}O - PbO - SiO_2 系および V_{2+x}O_5 - PbO 系においては、 $2dl/l = \pm 10\%$ である以外は CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系と変わらないので、見かけの酸素の拡散係数の誤差は $\pm 10\%$ である。

測定値の平均値からのバラツキは、 CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系では平均値から $\pm 30\%$ の幅の中に全測定点が含まれており、 Fe_{1-x}O - PbO - SiO_2 系および V_{2+x}O_5 - PbO 系では平均値から $\pm 20\%$ の幅の中に全測定点が含まれている。

5.2 拡散する物質の推定

5.2.1 CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系

熔融 CaO - SiO_2 - Al_2O_3 はイオン導電体であることが MALKIN, KHOKHLOV および SHVARTSMAN¹⁰⁾ によつて証明されている。このような熔融酸化物は大量の金属陽イオン、大量の陰イオンおよびごく少量の中性分子または原子で構成されている。すなわち、イオン導電性熔融スラグ中では次の平衡が成立している。



$$K = a_{\text{MO}}/a_{\text{M}^0} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \dots\dots\dots (14)$$

ここでは M^0 は中性の金属、 O_2 は中性の酸素、 MO は酸化物である。 K は平衡定数であり、 a は活量をあらわす。今、気相と接しているスラグ表面付近のスラグ中の酸素分圧が常に気相の酸素分圧に平衡していると考えたとき、気相の酸素分圧を低下させればスラグ中の酸素分圧も降下する。このとき常に (14) 式が成立していなければならぬので、 a_{M^0} 、 a_{MO} が変動する。しかし、 MO は溶解している O_2 および M^0 にくらべはるかに大量に存在するため、 P_{O_2} の変動によつて a_{MO} が大きく変動することは考えられない。

Fig. 11 は 40wt% CaO -40wt% SiO_2 -20wt% Al_2O_3 中の 1630°C における中性のカルシウム $[\text{Ca}^0]$ と中性のアルミニウム $[\text{Al}^0]$ 、中性のケイ素 $[\text{Si}^0]$ および中性酸素 $[\text{O}_2]$ の濃度を C. WAGNER の方法により酸素分圧の関数として第1次近似の推定をしたものである。計算方法はすでに説明した²⁾ ので省略するが、この図は、大森 および 三本木¹¹⁾ の活量データ、ELLIOTT および GLEISER²³⁾ 編のデータ・ブック中の標準生成自由エネルギーと純金属の蒸気圧のデータをそれぞれ用いて計算した。Fig. 11 が示すように本研究の酸素分圧下 ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \sim 10^{-5} \text{atm}$) では、中性金属の濃度は中性酸素の濃

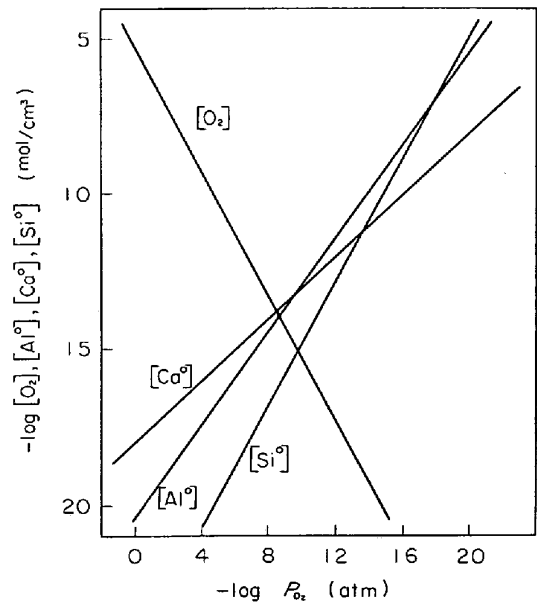


Fig. 11. Estimated concentration of $[\text{O}_2]$, $[\text{Al}^0]$, $[\text{Si}^0]$ and $[\text{Ca}^0]$ in 40wt% CaO -40wt% SiO_2 -20wt% Al_2O_3 at 1630°C. ($a_{\text{CaO}} = 0.115$, $a_{\text{SiO}_2} = 0.5$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.003$, by SANBONGI and OHMORI)

度にくらべ桁違いに小さい。一方、酸素分子と中性金属の大きさは、周囲の物質の構造の影響をうけるので比較は簡単には行なえないが、PAULING¹²⁾ の計算した原子半径および共有結合半径を用いて比較を行なうと、各分子の直径は $\text{O}_2 = 2.64\text{Å}$ (最大長さ)、 $\text{Ca} = 3.93\text{Å}$ 、 $\text{Al} = 2.86\text{Å}$ となり、金属分子が酸素分子にくらべて小さいわけではないので、金属分子が酸素分子にくらべてとくに速く移動することは考えにくい。したがって本研究の条件下では、酸素分圧の変化によつて生じた拡散現象は、中性の酸素が熔融スラグ中を拡散する現象であると考えられる。

KORROS と KING¹³⁾、および斎藤、白石ら¹⁴⁾ は、酸素の同位元素 ^{17}O および ^{18}O を用いて 40wt% CaO -40wt% SiO_2 -20wt% Al_2O_3 中の酸素の拡散を測定し、いずれも本研究より小さい値の拡散係数を得ている。これらの2つの研究はいずれも酸素をイオンとして加えているので、陽イオンからのクーロン力をうけていると考えなければならないが、本研究では中性の酸素が拡散するのでクーロン力をうけないため他2者の研究の値よりも拡散係数が大きくなるものと考えられる。

中性酸素の考えられる形態は、2原子分子の $[\text{O}_2]$ かあるいは単原子としての $[\text{O}]$ である。液体酸化物中の酸素の溶解度と酸素分圧の関係をしらべた研究は見当たらないが、石英中の酸素の透過度と酸素分圧の関係を WILLIAMS¹⁵⁾ が測定し、透過度と酸素分圧は比例するので、酸素は石英中を O_2 の形で移動する、としている。

また、このときの拡散の活性化エネルギーは 29Kcal/mol で本研究の値に近い。本研究の場合にも単原子分子の [O] が拡散するとするよりも物理溶解した 2 原子分子の [O₂] が拡散すると考えた方が適当である。

スラグ中に物理溶解した気体の拡散に関する研究として、FRISCHAT と OEL¹⁶⁾ および MULFINGER と SCHOLZE¹⁷⁾ が Na₂O-CaO-SiO₂ 中の He の拡散を、FRISCHAT と OEL¹⁸⁾ が同じく Ne の拡散係数を測定している。1300°C では He の拡散係数は $D=7.1 \times 10^{-4}$ cm²/sec, Ne では $D=3.2 \times 10^{-5}$ cm²/sec である。それぞれの活性化エネルギーはどちらも約 14 Kcal/mol である。He の原子直径は 2.00Å, Ne のそれは 2.34Å で、He は O₂ の 2.64Å にくらべかなり小さいが、Ne はほぼ同じである。組成が異なるので単純に比較はできないが、本研究で求めた拡散係数が、He と Ne の拡散係数の中間の値であることは、物理溶解した酸素が拡散していると考えることが妥当であることを示している。

5.2.2 Fe_{1-x}O-PbO-SiO₂ 系および V_{2+x}O₅-PbO 系

Fig. 8 および Fig. 9 に見られるように、PbO-SiO₂ 系スラグに Fe_{1-x}O を少量添加すると見かけの拡散係数は大きくなる。このように酸化鉄の影響がみられるのは、酸化鉄の半導体的性質によるものと考えられる。半導体的性質をもつ酸化物の性質については WAGNER と GRUNWALD¹⁹⁾ が固体の Cu₂O の半導体的性質をしらべ理論的に説明したのが最初である。この中で WAGNER らは、半導体的性質は酸素分圧によつて決ることを提唱し実験的に証明している。固体 FeO についても WAGNER の理論を適用できることを HAUFFE と PFEIFFER²⁰⁾ が実験的に証明している。液体酸化物については、PASTUKHOV, YESIN および VATORIN²¹⁾ が、Cu₂O および V₂O₅ に半導体的性質のあることを実験的に示している。熔融 FeO が半導体的性質を持つという実験を行なつた報告は見当たらないが、SIMNAD, DERGE および GEORGE²²⁾ は純鉄と平衡した熔融 FeO-SiO₂ のイオン性について調べ、SiO₂ 含有量が 8% までは 100% 電子伝導、34% までは混合伝導、34% 以上が 90% 程度のイオン伝導であると報告している。残りの 10% は電子伝導であると推定される。熔融酸化物に電子伝導性がある場合には WAGNER の理論が適用できる半導体的性質を持つていると考えて、誤りはないと考えられるので、FeO を含む熔融酸化物中の酸素の拡散現象についてこの理論を適用して考察する。

今、熔融 Fe_{1-x}O-PbO-SiO₂ 中の Fe_{1-x}O が疑格子 (quasi-lattice) を組んでいると仮定し HAUFFE と PFEIFFER が示した固体 FeO 中の半導体的性質で説明でき

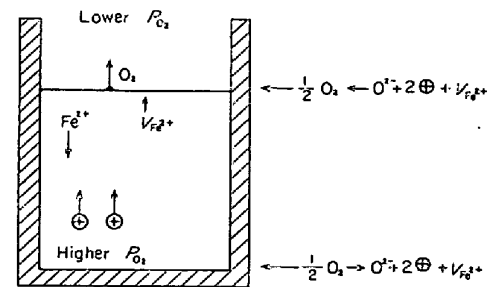
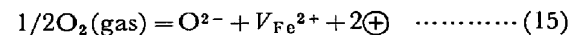


Fig. 12. An illustration to show the oxygen transport by a movement of positive holes and cation vacancies in a quasi-lattice model of liquid oxide solutions.

るとすると、positive hole の生成反応式の 1 つとして次の式を書くことができる。



ここで $V_{Fe^{2+}}$ は Fe^{2+} の vacancy, \oplus は positive hole である。

(15) 式の平衡定数は

$$K = \frac{a_{O^{2-}} \cdot a_{V_{Fe^{2+}}} \cdot a_{\oplus}^2}{P_{O_2}^{1/2}} \quad \dots \quad (16)$$

固体の場合には $a_{V_{Fe^{2+}}} = 2a_{\oplus}$, $a_{O^{2-}} \approx$ 定数として $K = K' a_{\oplus}^3 / P_{O_2}^{1/2}$ と書けるが、液体酸化物でも正確にこれが成立するかどうか不明であるので、ここでは一般的なあらわし方として

$$K' = a_{\oplus}^n / P_{O_2}^{1/n} \quad \dots \quad (16)'$$

と書く。(n は整数とは限らない)。

このような P 型半導体酸化物の表面の酸素分圧を変動させたときの物質の動きを Fig. 12 に示した。Fig. 12 に示すようにスラグ中の電気的中性条件を保つためには positive hole の拡散方向と逆向きの Fe^{2+} の拡散が生ずる必要がある。 Fe^{2+} の拡散は (16) 式では Fe^{2+} の vacancy が positive hole と同方向へ拡散する、として取扱つた。このような場合には見かけの酸素の拡散速度は Fe^{2+} の vacancy の拡散速度に律速される。1200~1250°C 以上の温度では、見かけの酸素の拡散係数は低温側からのアレニウスの式の延長上に乗らないが、1200~1250°C 以上の高温側での酸素の見かけの拡散係数は、溶存酸素の拡散によつて律速されるものと考えられる。すなわち、この系では、1200~1250°C を境にして高温側と低温側で拡散の機構が異なつている、と考えられる。

PASTUKOV, YESIN および VATORIN²¹⁾ は熔融 V₂O₅-PbO の電気伝導度と酸素分圧の関係を研究し、熔融 V₂O₅-PbO は n 型半導体であり、その半導体的性質の

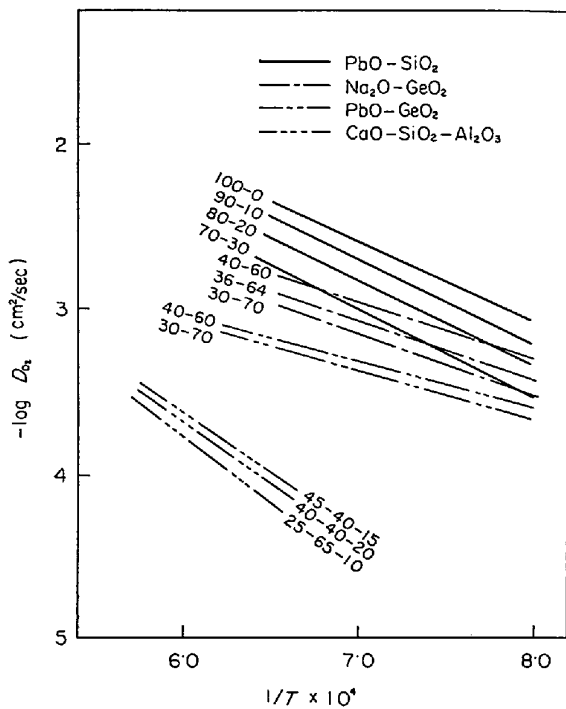


Fig. 13. Relation between the oxygen diffusion coefficient in various silicate and germanate.

酸素分圧の依存性が温度によつて連続的に変化する、と報告している。溶融酸化物の n 型半導体は interstitial の陽イオンと準自由電子で説明ができる。したがつて、 V_2O_5 -PbO 系の見かけの酸素の拡散係数は、interstitial の V^{5+} イオンと準自由電子の拡散によつて決まるものと推定される。

5.3 酸素の拡散と組成の関係

Fig. 13 に本報告および以前に報告した酸素の拡散係数²⁾と温度の関係を示した。ただし、以前に報告したものは単原子酸素が拡散するとして拡散係数を求めたが、ここでは2原子酸素が拡散するとして計算しなおした。ここにその結果をまとめると、

$$100\%PbO : D_{O_2} = 8.3 \times \exp(-23 \times 10^3/RT)$$

$$90 \text{ mol}\%PbO-10 \text{ mol}\%SiO_2 :$$

$$D_{O_2} = 8.3 \times \exp(-24 \times 10^3/RT)$$

$$80 \text{ mol}\%PbO-20 \text{ mol}\%SiO_2 :$$

$$D_{O_2} = 8.3 \times \exp(-25 \times 10^3/RT)$$

$$70 \text{ mol}\%PbO-30 \text{ mol}\%SiO_2 :$$

$$D_{O_2} = 8.3 \times \exp(-26 \times 10^3/RT)$$

$$40 \text{ mol}\%PbO-60 \text{ mol}\%GeO_2 :$$

$$D_{O_2} = 4.0 \times 10^{-2} \exp(-13 \times 10^3/RT)$$

$$30 \text{ mol}\%PbO-70 \text{ mol}\%GeO_2 :$$

$$D_{O_2} = 4.0 \times 10^{-2} \exp(-14 \times 10^3/RT)$$

$$40 \text{ mol}\%Na_2O-60 \text{ mol}\%GeO_2 :$$

$$D_{O_2} = 20 \times 10^{-2} \exp(-13 \times 10^3/RT)$$

$$36 \text{ mol}\%Na_2O-64 \text{ mol}\%GeO_2 :$$

$$D_{O_2} = 20 \times 10^{-2} \exp(-16 \times 10^3/RT)$$

$$30 \text{ mol}\%Na_2O-70 \text{ mol}\%GeO_2 :$$

$$D_{O_2} = 20 \times 10^{-2} \exp(-18 \times 10^3/RT)$$

$$45 \text{ wt}\%CaO-40 \text{ wt}\%SiO_2-15 \text{ wt}\%Al_2O_3 :$$

$$D_{O_2} = 4.5 \times \exp(-32.5 \times 10^3/RT)$$

$$40 \text{ wt}\%CaO-40 \text{ wt}\%SiO_2-20 \text{ wt}\%Al_2O_3 :$$

$$D_{O_2} = 4.5 \times \exp(-33.0 \times 10^3/RT)$$

$$25 \text{ wt}\%CaO-65 \text{ wt}\%SiO_2-10 \text{ wt}\%Al_2O_3 :$$

$$D_{O_2} = 4.5 \times \exp(-34.0 \times 10^3/RT)$$

である。ここに示すように遷移金属を含まない溶融酸化物中の酸素の拡散係数はアレニウスの式に従う。

実験を行なつた系が多くないので断定的なことはいえないが、Fig. 13 はいくつの特徴を示している。その1つはシリケートとゲルマネートの差が拡散の活性化エネルギーと振動因子にあらわれている。酸素の拡散の活性化エネルギーはシリケートでは 25~35Kcal/mol であり、ゲルマネートでは 10~20Kcal/mol の値をとる。振動因子は、シリケートでは $5 \sim 8 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、ゲルマネートでは $0.4 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で、シリケートの値がゲルマネートの値より 1~2 桁大きい。活性化エネルギーの差は、シリケートとゲルマネートの network former の性質の差を示すものと考えられる。すなわち、酸素イオンアトラクションの大きい Si の方が Ge にくらべ酸素との結合が強く、ボンドの切れ目を O_2 が通るためにはより大きなエネルギーを要する。また、振動因子の差の原因は $D_0 = (\bar{\lambda} kT/h) (\exp \Delta S^*/R)$ が成立するとすれば、活性化エントロピー ΔS^* と拡散に要する平均ジャンプ距離 $\bar{\lambda}$ の相違に求められる。もしも、ジャンプの平均距離がシリケートとゲルマネートであまり違わないとすると、シリケートの活性化エントロピーは、ゲルマネートの活性化エントロピーより 5~10cal/mol-deg 大きいことになる。また、活性化エントロピーに差がないとすると、ジャンプの距離 $\bar{\lambda}$ は、シリケートの $\bar{\lambda}$ がゲルマネートの $\bar{\lambda}$ の 3~10 倍の大きさとなる。

もう一つの特徴は Na_2O と PbO の Network modifier 効果である。ゲルマネートでは Na_2O を添加した場合の方が同じモル数の PbO を添加した場合より酸素の拡散係数が大きいので Network modifier の効果は Na_2O は PbO より大きいと考えられる。この傾向は酸素-イオンアトラクションの順に一致する。

6. 結 言

$CaO-SiO_2-Al_2O_3$, $FeO-PbO-SiO_2$, V_2O_5-PbO 中

の酸素の拡散速度を酸素濃淡電池を使用して測定した。本方法は、熔融スラグ中の酸素の溶存量がわからなくても拡散係数が測定できる点に特徴がある。

得られた結果は次のとおりである。

1) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系での酸素の拡散係数は次の式で示すことができる。

45wt%CaO-40wt%SiO₂-15wt%Al₂O₃ では

$$D_{\text{O}_2} = (4.5 \pm 1.3) \exp(32.5 \times 10^3 / RT)$$

40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ では

$$D_{\text{O}_2} = (4.5 \pm 1.3) \exp(33.0 \times 10^3 / RT)$$

25wt%CaO-40wt%SiO₂-10wt%Al₂O₃ では

$$D_{\text{O}_2} = (4.5 \pm 1.3) \exp(34.0 \times 10^3 / RT)$$

である。network modifier である CaO の添加量が多くなると、拡散係数は大きくなる。

2) $\text{Fe}_{1-x}\text{O-PbO-SiO}_2$ 系では低温側と高温側で拡散の機構が異なる。低温側 (1200°C 以下) では、酸素の拡散係数は

$$D_{\text{O}_2} = (1.2 \pm 0.2) 10^{-1} \exp(12.0 \times 10^3 / RT)$$

で示されるが、ここで求められた拡散係数は酸素が拡散する速度に律速されるのではなく、positive hole と Fe^{2+} の counter flow の速度に律速される。1250°C 以上では溶存酸素ガスの拡散が律速段階である。

3) $\text{V}_{2+x}\text{O}_5\text{-PbO}$ では研究した全温度域にわたり、

$$D_{\text{O}_2} = (3.8 \pm 0.8) \times 10^{-1} \exp(6.0 \times 10^3 / RT)$$

とあらわすことができる。この拡散係数は準自由電子と V^{5+} の pair diffusion によつて決まる。

本研究の考察で遷移金属酸化物を含まない酸化物中では溶存酸素ガスが拡散するのではないかとしたヒントは著者の 1 人 (後藤) がドイツ滞在中に C. WAGNER 教授との討論の中で得たものである。同教授に心からお礼申し上げます。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金をうけたものである。

文 献

- 1) M. SASABE, K. GOTO, and M. SOMENO: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 811
- 2) M. SASABE, K. GOTO, and M. SOMENO: *Proceedings of ICSTIS*, (1970), p. 580
- 3) C. WAGNER: *The Electromotive Force of Galvanic Cells Involving Phase of Locally Variable*

Composition; Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol 4 (1966). Ed., P. Delahay and C.W. Tobis, Interscience pub.

- 4) H. ITO and T. YANAGASE: *Trans. JIM*, 1 (1960), p. 115
- 5) B. M. LEPINSKIKH and O. A. ESIN: *Z. Phys. Chem.*, 29 (1961), p. 1223
- 6) R. E. RANFORD and S. N. FLENGAS: *Can. J. Chem.*, 43 (1965), p. 2879
- 7) 三本木貢治, 大森康男: *日本金属学会誌*, 21 (1957), p. 296
- 8) J. H. E. JEFFES and R. SRIDHAR: *Electromotive Force Measurement in High-Temperature Systems. (Proceedings of a Symposium held by the Naffield Research Group, Imperial College, London, 13 and 14 April, 1967)* 199
- 9) J. CRANK: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Press, (1964)
- 10) V. I. MALKIN, S. F. KHOKHLOV, and L. A. SHVARTSMAN: *Inter. J. Appl. Radiation and Isotopes*, 2 (1957), p. 19
- 11) 大森康男, 三本木貢治: *日本金属学会誌*, 25 (1961), p. 139
- 12) L. PAULING: *The Nature of the Chemical Bond*, (3rd. ed.) (1960)
- 13) P. J. KORROS and T. B. KING: *Trans. Met. Soc. AIME*, 224 (1962), p. 299
- 14) 齊藤・白石・西山・反町・沢田: *日本金属学会講演概要集*, 1972年10月, p. 252
- 15) E. L. WILLIAMS: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48 (1965), p. 190
- 16) G. H. FRISCHAT and H. J. OEL: *Glasthech. Ber.*, 38 (1965), p. 156
- 17) H. O. MULFINGER and H. SCHOLZE: *Glasthech. Ber.*, 35 (1962), p. 495
- 18) G. H. FRISCHAT and H. J. OEL: *Phys. Chem. Glasses.*, 8 (1967), p. 92
- 19) C. WAGNER and K. GRUNWALD: *Z. Physik. Chem.*, (B) 40 (1938), p. 455
- 20) K. HAUFFE and H. PFEIFFER: *Z. Metallk.*, 44 (1953), p. 27
- 21) E. A. PASTUKHOV, O. A. YESIN, and N. A. VATOLIN: 製鋼の物理化学に関する日ソ合同シンポジウム提出資料 (1967年9月)
- 22) T. SIMNAD, G. DERGE and I. GEORGE: *J. Metal.*, (1954), p. 1386
- 23) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison-Wesley pub. (1960).