

(97) 溶融ESR用フラックスと固体白金電極の界面インピーダンスの測定

熊本大学工学部 山口 寛之 澤田 賢資 堀 一夫
東京工大 後藤 和弘

1. 目的 我国のESR法はほとんど交流法であるのでフラックスと電極間のインピーダンスを知る事は重要であろう。また白金電極交流二端子法によるスラッグの電導度測定において電極とスラッグ間の界面インピーダンスは測定値の周波数依存性として現われる事が報告されている。本研究ではESR用フラックスとメタル間の界面現象を知る手がかりとしてまず溶融ESR用フラックスと固体白金電極間の界面インピーダンスの大きさを決める実験的条件を明らかにした。

2. 実験方法 図1に実験装置の概略図を示した。昇熱炉からの誘導電流による雑音を消すために電極の高温部には白金線を低温部にはニッケル線を巻き接地した。白金るっぽ白金線により接地した。インピーダンス測定には標準可変容量をつけた交流万能ブリッジを用い同調検出器、オシロスコープにより平衡点を求めた。試料は特級試薬を乾燥秤量後、白金るっぽで大気溶解レステンレス板上に急冷したものをを用いた。

3. 実験結果 界面インピーダンスは電気二重層によるものと電極反応に起因するファラデーインピーダンスにより成ると考えられるが、いずれも電極面積に反比例する。

図2によると電極面積が大きくなると界面インピーダンスは小さくなり上述の事を示している。更に組成(図3)、温度、酸素分圧を変えて測定した結果界面インピーダンスは全ての場合にほぼ比例した。故に拡散インピーダンスと考えられる。低温でAl₂O₃が存在し酸素分圧が小さいと界面インピーダンスは大きくなり、FeOが存在すると非常に小さくなる。この様にフラックスの組成依存性がある事および酸素分圧依存性より酸素分圧により組成変化をうけるフラックス中の何かがその原因だと推察出来る。今 $O^{2-} \rightleftharpoons [O] + 2e$ なる電極反応を考える。低温でAl₂O₃が存在するとフラックスと電極界面で生成した[O]のバルク中への拡散係数は小さくなる。また酸素分圧が小さいと溶解酸素濃度が小さくなり、その結果界面インピーダンスは大きくなる。FeOが存在すると電極界面で $Fe^{2+} O^{2-} \rightleftharpoons FeO$ の反応が生じ界面インピーダンスは小さくなる。

以上要約するとESR用フラックスと固体白金電極間の界面インピーダンスの大小は(1)温度、(2)電極面積(3)フラックス組成(4)酸素分圧によって決まり、その原因は $O^{2-} \rightleftharpoons [O] + 2e$, $Fe^{2+} O^{2-} \rightleftharpoons FeO$ なる電極反応によるフラックス中の拡散インピーダンスである事を明らかにした。

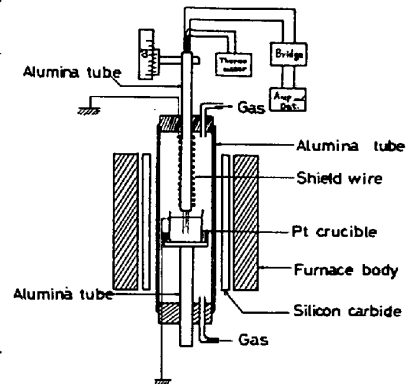


図1 装置概略図

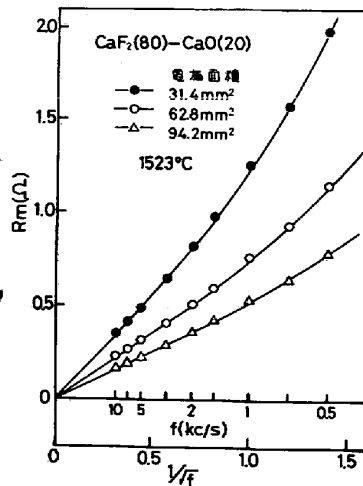


図2 界面インピーダンスと電極面積の関係

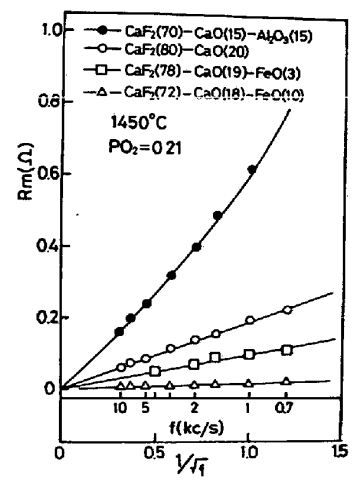


図3 界面インピーダンスと組成の関係