

(49) イオン拡散流間の連結効果を考慮した金属酸化物間化合物の生成反応速度式

東京工業大学

○永田和宏, 後藤和弘

[序] 高炉内の亜鉛の循環はシャフト部低部の高温領域における耐火物損耗の重要な原因の一つである。著者らは前報⁽¹⁾でこの損耗の原因のうち特に重要な ZnO-Al₂O₃ 反応材による固相間反応速度の測定結果を報告した。この反応機構で Zn イオンの拡散が反応速度の律速になっていると仮定した場合 Schmalzried⁽²⁾ が提案した式に従って推算した速度定数は実測値から大きくずれる事を前報で指摘した。著者らはこのずれを生ずる原因がこの式でイオン拡散流間の連結効果を無視している点にあると考え、この効果を考慮したより厳密な反応速度式を導出したのでここに報告する。

[理論] 固相反応による金属酸化物間化合物の生成反応 $AO_x + mBO_y = AB_mO_z$ を考える。この反応が生成層中のイオンの拡散に律速される場合反応速度定数は $k = (\Delta x)^2 / 2V_m t$ で定義される。Δx は生成層の厚さ、V_m はモル体積、t は時間である。この k を理論的に計算するために反応生成層と相境界で熱力学的な局部平衡が成立していると仮定する。等温では反応生成層中のイオンと電子の流量は現象方程式に従って全てのイオンと電子の電気化学ポテンシャル勾配の一次結合で表わされる。一方著者らはこれらの流量が電気的に中性な金属酸化物や金属の化学ポテンシャル勾配でも表わせる事を示した⁽³⁾。さて反応生成層中を 1 モルの A イオンと m モルの B イオンが相互に拡散するとそれ等の相境界で 1 モルづつの化合物を生成する。この時電気的中性条件を満たすために酸素イオンと電子が拡散する場合もある。ゆえに成長速度は $d(\Delta x) / dt = V_m |j_A - j_B / m|$ で与えられる。A イオンと B イオンの流量 j_A, j_B に前述の式を代入し、生成層の一方の端から他方の端まで積分すると生成反応速度定数の厳密な式を得る。

$$k = \left| \int_{\mu_{A0}}^{\mu_{A1}} \left(T_{AA} - \frac{2}{m} T_{AB} + \frac{1}{m^2} T_{BB} \right) d\mu_{A0} \right| \dots (1) \text{式}$$
ここで $T_{ik} = L_{ik} - (1/S) \sum_j Z_j L_{ij} \sum_k Z_k L_{jk}$, $S = \sum_i \sum_k Z_i Z_k L_{ik}$
(i, k, i', k' = A, B, O, e), Z_i は i 種イオンの電価数。

L_{ik} は現象係数で Onsager の相反定理 $L_{ik} = L_{ki}$ と $L_{ii} L_{kk} \geq L_{ik}^2$ を満足する。著者らは文献⁽³⁾でこれらの現象係数と トレーサー拡散係数 D⁺, 電導度のおよび輸率 t_i の間の関係式を得ている。ゆえにこれらの物性値から L_{ik} の値を知れば k が計算できる。次に反応生成層がイオン伝導体である場合の一つの式を示す。

$$k = \left| \int_{\mu_{A0}}^{\mu_{A1}} \left(1 + \frac{Z_A}{m Z_O} \right)^2 \left(\frac{C_A}{RT} D_A^+ - \frac{J}{F^2 Z_A^2} t_A^2 \sigma \right) d\mu_{A0} \right| \dots (2) \text{式}$$
ここで F はファラデー定数 (96500 C/mol), t_A は A の輸率, J はジュール係数 (4.184) である。

[推算値と実測値の比較] ZnAl₂O₄ スピネルはイオン伝導体である事がわかったので (2) 式を用いて k を計算した。本研究で伝導度と輸率を測定し、拡散係数および積分の結果必要なスピネルの生成自由エネルギーの値は文献より求めた。図 1 に計算結果を示す。図に示すように Schmalzried の式による推算値が実測値⁽¹⁾ より 2 桁大きいものに対し、(2) 式による結果は実測値とよく一致を示した。

[考察] Schmalzried の式はイオン伝導体を生成する反応には有効でないが Cr₂O₃ 系スピネルの様な電子伝導体を生成する反応には有効である。すなわち反応生成物がイオン伝導体の時はイオン拡散流間の連結効果を無視でよいが、電子伝導体の場合には無視する事ができる。

[参考文献] (1) 佐藤, 後藤: 鉄と鋼, 64 (1978) S 476, (2) H. Schmalzried: Z. Physik. Chem., NF, 33 (1962) P 111, (3) K. Nagata and K. S. Goto: J. Electrochem. Soc., 123 (1976) p 1814

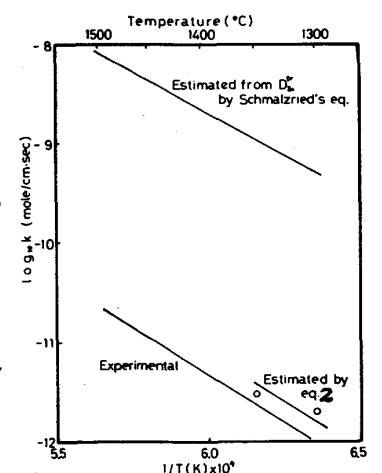


図 1 ZnAl₂O₄ 生成反応速度定数の推算値と実測値の比較