

(71) 液体 $\text{PbO}-\text{GeO}_2$, $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ 系の電気伝導度 (スラグの物性に関する研究-Ⅱ)

東京工業大学

○ 斉藤 宏
後藤和弘 染野 檀

1 研究目的

第74回大会において、液体 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系の電気伝導度について報告した。これらの酸化物は熔融状態では、 Pb^{2+} , O^{2-} , SiO_4^{4-} , SiO_7^{6-} , ... 等のイオン種が考えられるが、主なキャリアは Pb^{2+} イオンであると考え、電気伝導度の実測値を考察した。本報告では酸性酸化物として GeO_2 , B_2O_3 , SiO_2 を PbO に加えた二元および三元系試料を空气中で溶解し、その電気伝導度を実測し、主たるキャリアと考えられる Pb^{2+} イオンの電荷密度および移動度を概算し、試料の組成および温度の変化による電気伝導度の変化について考察する。

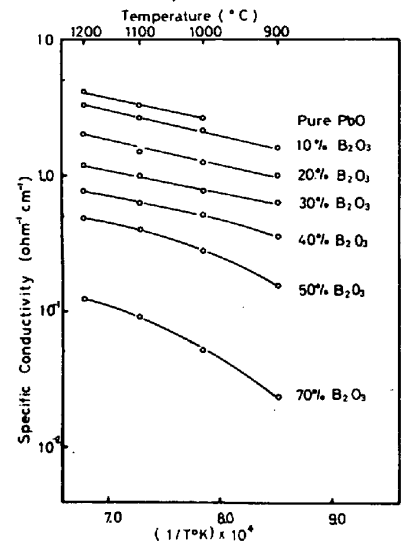
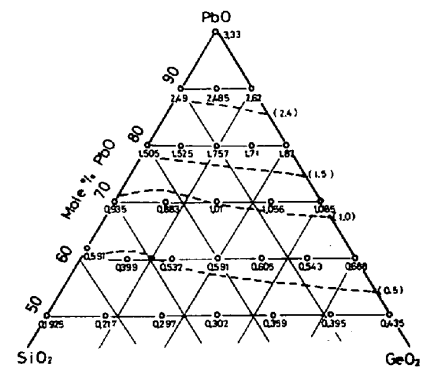
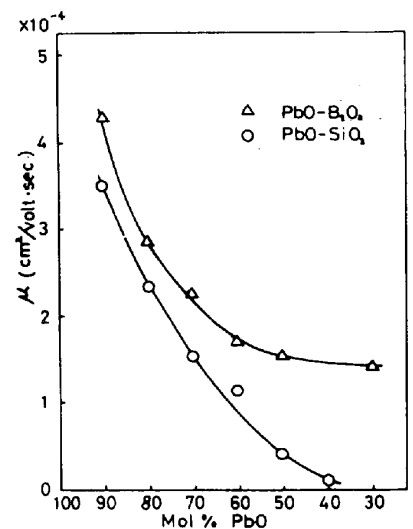
2 実験方法

内径 35 mm, 高さ 40 mm の白金るつば中で試料を溶解し、二本の白金電極を浸漬し電気抵抗を交流ブリッジ(約 1 KC)にて測定する。容器恒数、リード線抵抗等は前報と同じである。

3 実験結果および考察

図1, 図2に実験結果の一例を示す。図1の $\log \kappa$ と $1/T$ の関係は前報の $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系にくらべて、高い酸性酸化物濃度の範囲まで直線的である。これは $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ 二元系についても同様であり、同一 PbO 濃度では電気伝導度は $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系より大きい。

電気伝導度(κ)は、自由に動き得るキャリアの電荷密度(coulombs/cm³)と移動度(μ)の積として $\kappa = n e \mu$ で表わせる。単位体積中のキャリアの数(n)は、(1)キャリアは Pb^{2+} イオンのみである、(2) PbO は 100% イオン解離している、として文献の $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 各二元系の密度を用いて求めた。電荷密度と κ の実測より Pb^{2+} の移動度が求められ、結果を図3に示す。1 cm³ あたりの Pb^{2+} の数は同一 PbO 濃度では B_2O_3 系は SiO_2 系より少ないが、移動度は大きくなっている。従って電気伝導度は伝導に寄与するキャリアの数よりもその移動度の影響が大きいことがわかる。酸性酸化物濃度が高くなると、 Pb^{2+} イオンの電荷密度が低くなると同時に、それ以上にその移動度の減少の割合が大となり、電気伝導度を下げる。これは既に知られている結果と一致している。移動度は酸性酸化物濃度の高い領域では非常に小さくなり、又勾配も小さくなっている。各種イオンのモル分率を考え合わせると、酸性酸化物濃度の高い領域では、 $\text{Ge}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Ge}_6\text{O}_{18}^{16-}$ 等の陰イオンが多くなり、酸性酸化物がそれ以上増加しても、 Pb^{2+} の移動を妨げる効果に替り差がなくなるためであろうと考えられる。 ※鉄と鋼 53 (1967) No. 10 p. 5260

図1 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の電気伝導度図2 $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ 系の 1100°C における等電導度線図3 Pb^{2+} イオンの移動度 (1050°C)