

(58) 熔融 PbO-SiO₂ 中の酸素の化学ポテンシャルの経時変化について

東京工業大学

○雀部 奥 後藤知弘

染野 権

1. 結言 気相中の酸素分圧を变化させたとき、熔融スラグ中の酸素の化学ポテンシャルが時間と共にどのような速度で変化するかを、固体電解質 ZrO₂-CaO を用いた酸素濃度電池を使用してしらべた。スラグには、PbO-SiO₂系を用いた。(酸素の化学ポテンシャルは以後 μ_{O_2} と記す。)

2. 実験方法 用いた酸素濃度電池を図1に示した。測定された μ_{O_2} は、図1のA点付近の酸素分圧で決まることが予備実験で確認されている。スラグ中の μ_{O_2} を気相中の μ_{O_2} の差として検出した。使用したスラグの組成は、モル%で0, 10, 20, 30%のSiO₂を含むPbO-SiO₂である。実験温度は、900, 1000, 1050, 1100℃である。スラグはまず空気中で溶解され、スラグ中の μ_{O_2} が空気中の μ_{O_2} と等しくなるまで保持される。それから2000 cc/minの流量でアルゴンガスを流し、時間と共に減少するスラグ中の μ_{O_2} を測定した。アルゴンを100分間流した後、空気を再び送って μ_{O_2} の上昇を測定した。

3. 実験結果および考察 アルゴンを流してからの μ_{O_2} の変化の一例として、1000℃における各組成の経時変化を図2に示した。たて軸の ΔE_x は空気中で示した起電力と各時間に示す起電力の差である。実線は気相中の μ_{O_2} の変化である。経時変化速度は、同一組成では温度が高い程速く、同一温度ではSiO₂含有量が少い程速いことがわかった。熔融スラグ中では、 $Pb^{2+} + \frac{1}{2}O_2 = Pb^{4+} + O^{2-} \cdots (1)$, $K = C_{Pb^{4+}} \cdot C_{O^{2-}} / C_{Pb^{2+}} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdots (1')$ が成立していると考えられる。ここで C_x : 各イオン種の濃度, P_{O_2} : スラグ中の酸素分圧, K : 平衡定数。ところで組成一定のスラグでは Pb^{2+} と O^{2-} の濃度はほぼ一定と考えられるから、(1') は $K = K' C_{Pb^{4+}} / P_{O_2}^{1/2} \cdots (1'')$ と書ける。 μ_{O_2} の経時変化の律速段階は、スラグ中を電気的中性を満足しながら Pb^{4+} が拡散する速度であると考えて Fick の第2法則を解くと、時間 t が比較的大なるとき、 $C_{Pb^{4+}}^t / C_{Pb^{4+}}^0 = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2\right\} \cos(2n+1)\pi x / 2l \cdots (2)$ が得られる。一方(1'')から $\log C_{Pb^{4+}}^t / C_{Pb^{4+}}^0 = \log (P_{O_2}^t)^{1/2} / (P_{O_2}^0)^{1/2}$ が得られるので、 $\log C_{Pb^{4+}}^t / C_{Pb^{4+}}^0 = \frac{2F}{RT} \Delta E_x$ の関係がある。ここで $C_{Pb^{4+}}^t$ および $C_{Pb^{4+}}^0$: 時間 t および0における測定点付近の Pb^{4+} 濃度。以上の関係から本実験条件では、 $\Delta E_x = -0.104D \cdot t / T - 0.0186T \cdots (3)$ が得られる。ここで D : 拡散定数, t : 時間, T : 絶対温度。(3)式から求めた拡散定数、組成および温度の関係を図3に示した。一方、液体酸化物の構造が固体状態に類似した構造であると仮定すると、非常に濃度の低い Pb^{4+} を考えるかわりに、侵入型 Pb^{4+} イオン、 Pb^{2+} カチオン孔、正孔、伝導電子などの概念を利用することができる。

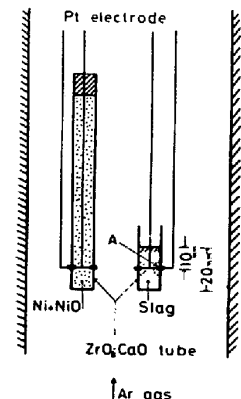


図1. 実験装置

本実験で得られた拡散の活性化エネルギーと電気伝導のための活性化エネルギーとは非常に良く一致した。このため、拡散と電気伝導の活性化プロセスは同一機構を有しているのではないかと考えられる。

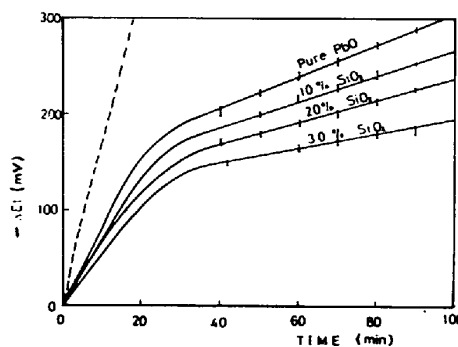


図2. 1000℃における経時変化

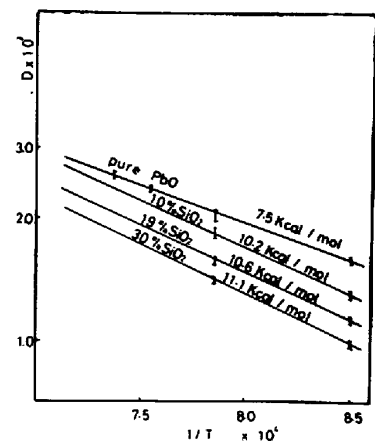


図3. 拡散係数と温度の関係