

東京工業大学

○佐藤一則

後藤和弘

1. 緒言 亜鉛は蒸気圧が高く高炉内を循環しながら炉内反応へ重要な影響を及ぼすことが知られているが、その一部は酸化して ZnO となり炉内耐火物への付着が認められている。そこで本研究では ZnO と耐火物の反応速度の基礎研究として、ZnO- Al_2O_3 系について注目し、気相から固体アルミナ表面上に析出した ZnO がアルミナと反応して固体 $ZnAl_2O_4$ スピネルを生成する際の反応速度とその機構について定量的に検討してみた。

2. 実験方法 試料に用いた単結晶アルミナはすべて C 軸に垂直に切り出した後 SiC 及びダイヤモンドペーストを用いて研磨しさらに 1350 °C で 6 hr 空气中で焼鈍した。ZnO は純度 99.0 % 試薬粉末に 500 kg/cm² のプレス圧をかけ 1.3 cm φ × 1.0 cm に成形し 30 kg/cm² のラバープレスを行なってから 1380 °C で 24 時間焼結した。このようにして得られた試料の研磨した面を重ね合わせ拡散対とし白金線で固定した後ジルコニア管に入れそれぞれ所定の温度に保持した。実験温度は 1230 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C とした。雰囲気は大気であるが、1400 °C については酸素分圧の影響を調べるために Ar と O₂ についても行った。実験後の試料は樹脂に埋め込みその断面を SiC 及びダイヤモンドペーストで研磨し反応層の厚さを光学顕微鏡で測定しさらに EPMA で分析した。

3. 実験結果及び考察

i) 反応層は図 1 のように界面に平行に進行しその厚さの 2 乗を時間に対してプロットしたところ図 2 のように直線となり拡散支配の反応であることが確かめられた。

ii) ZnO は蒸気圧が高く拡散面以外のところでも蒸発した ZnO と Al_2O_3 が反応してスピネルを生成していた。

iii) 反応層の厚さは雰囲気に依存せず、温度と時間による。

iv) EPMA による分析でも反応層には濃度勾配がなく実験温度範囲内では $ZnAl_2O_4$ は stoichiometric であると考えられる。この反応の速度式は $x^2 = 2k\sqrt{t}$ (x : 反応層の厚さ, k : 反応速度定数, $\sqrt{t}$: 当量のイオンの流れによる反応体積増加, t : 時間) で与えられ、その実験値を図 3 に示したところ H. Schmalzried⁽¹⁾ の Zn^{2+} イオンが律速であると仮定した時の理論的な速度式の値から大きくずれていた。この結果について多元系の場合のイオンの拡散フラックスから導き出した速度式を用いて検討してみた。

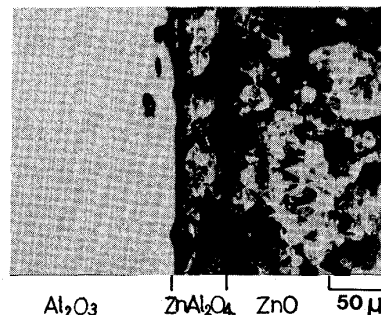


図 1 反応後試料断面 1300 °C 113 hr

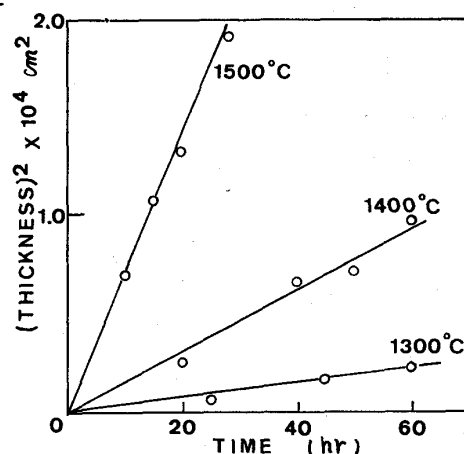


図 2 反応層の厚さ

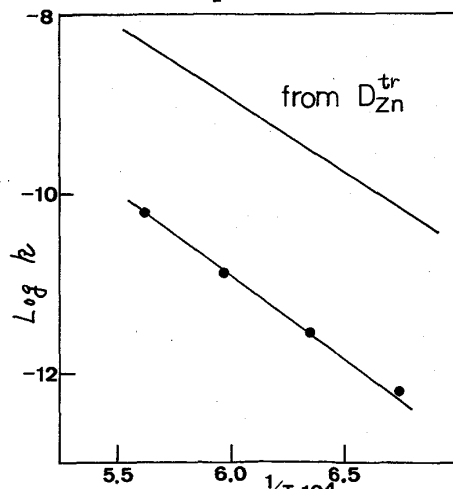


図 3 反応速度定数の比較

(1) H. Schmalzried ; Z. Phys. Chem (NF) 33, 111 (1962)