CaO-Al₂O₃-CaF₂ 系融体の導電率とその酸素分圧依存性

森永健次* 太田能生** 柳ヶ瀬 勉***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 10 (1986), pp. 907-914

Electrical Conductivity of CaO-Al₂O₃-CaF₂ Melts and Its
Dependence on the Oxygen Partial Pressure

Kenji Morinaga*, Yoshio Ohta** and Tsutomu Yanagase***

Electrical conductivity (κ) of CaO-Al₂O₃-CaF₂ melts has been measured by the four-electrodes method. Chemical analysis of fluorine has also been done by ion-chromatography. Iso- κ lines of the ternary system in this study were similar to those in previous studies. In the composition range with the Al₂O₃ content less than 15 mass%, however, κ was varied reversibly with the oxygen partial pressure (P_{O_2}) in the atmosphere, and was increased with increasing P_{O_2} . For example, κ of 10 mass% CaO-CaF₂ melt under pure oxygen was about four times as large as that of the same melt under pure argon. The chemical composition of these melts was not changed with P_{O_2} and the κ was varied linearly with $P_{O_2}^{1/4}$, and so this newly observed phenomenon may be caused by positive holes which were formed by the dissolution of oxygen into the melt. The presence of the positive holes was supported by the change in colour in samples.

(Received May 10, 1986)

Keywords : electrical conductivity, CaO-Al₂O₃-CaF₂ melts, oxygen partial pressure, positive hole, temperature dependence

I. 結 言

CaO-Al₂O₃-CaF₂ 系フラックスはエレクトロ・スラグ・リメルティング・プロセス(ESR法)に賞用される基本系で、その導電率は重要な基本物性の1つであり、多くの報

告がある⁽¹⁾。Al₂O₃量が比較的多い組成での導電率の各研究者の結果はかなりよい一致が見られるものの、CaO-CaF₂ 2元系および、Al₂O₃量が少ない組成での導電率には相違が見られる。

本研究では既報に報告した高導電率測定用の測定装置お

* 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Graduate School of Engineering Sciences, Department of Materials Science and Technology, Kyushu University, Kasuga)

** 福岡工業大学 (Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka)

*** 九州産業大学 (Kyushu Sangyo University, Fukuoka)

よび、方法⁽²⁾を用い、本系融体の導電率を測定し従来の研究と比較した。さらにその過程で CaO-CaF₂ 系の導電率が酸素分圧に対して可逆的に変化することを見出し、その現象が認められる領域および機構についても考察を加えた。

II. 実験方法および試料

導電率の測定装置および方法については既報⁽²⁾に詳述している。ガス系は酸素分圧を調節するために、ガス混合器を用いた。酸素分圧の測定にはジルコニア酸素センサを用いた。アルゴンガスは脱酸、脱水後、ガス混合器に導入し、それぞれの流量を調節し、測定炉内に導いた。

試料に用いた試薬は CaO として特級炭酸塩、CaF₂ は特級試薬、Al₂O₃ はクロマト用活性アルミナをそれぞれ用いた。精秤混合した試薬は測定用白金容器の形に合わせて加圧 (9.807×10^4 Pa) 成型し、 1.33×10^{-1} Pa 程度の真空容器中で 723 K で 18 ks ~ 21.6 ks 間真空乾燥し、十分脱水した後測定試料とした。測定は導電率が酸素分圧に依存しない系はアルゴンガス雰囲気中で測定し、依存する CaO-CaF₂ 系を中心とした組成では酸素分圧を種々変化させ測定した。酸素分圧測定中は、調整混合した雰囲気ガスを 8.33×10^{-6} m³/s の流量で流した。また、フッ素の揮発による組成変化は測定前後の試料に対してイオンクロマト法を用いて測定した。

III. 結 果

1. 試料中のフッ素の分析結果

試料からのフッ素の揮発は主に次の反応式によって起こると考えられる⁽³⁾。

式(1)によるフッ素の揮発は雰囲気中の水分および試料中の付着水を十分に除去することによって防ぐことができる。一方、式(2)による揮発は本系のように 1623 K 以上の液相線温度を示す系では避けることができない。そこで一部の代表的な組成をもつ試料中のフッ素の分析を行った。分析は粉碎した試料 50 mg を秤量、分取しこれに Na₂CO₃ 2 g を加えて白金ルツボで 2.4 ks 間 1273 K で溶融後、温湯で試料中のフッ素を NaF として抽出し、これに炭酸アンモニウム 2 g を添加して 3.6 ks 間湯煎、アルミナ分を沈殿させた。その後浄清を 0.2 μm ポアサイズのメンブランフィルターでろ過後 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ m³ 分取して、イオンクロマトグラフィー (Dionex 社製, 2010i-3) でフッ素を定量した。Fig.1 に雰囲気と試料の水分を十分に除去し、アルゴンガス雰囲気中において、1873 K で 3.6 ks 間溶融後、急冷した試料中の配合したフッ素量 (F_0) と残存したフッ素 (F_*) の差 ΔF (揮発したフッ素量) に対する CaF₂/Al₂O₃ の配合比の関係を示した。図に示すように

Fig.1 Dependence of the ratio of vaporized F to additive F ($\Delta F/F_0$) on the $\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in mixed samples.

(F_0 : content of F in mixed sample, F_* : content of F in quenched sample and $\Delta F = F_0 - F_*$)

$\Delta F/F_0$ の比と $\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ との間には折点を持った 2 つの直線関係が成立した。この試料を再び溶融し導電率を測定した。測定後の試料中のフッ素量と測定前のフッ素量は $\pm 0.5\%$ 以内で一致した。このことから試料および雰囲気中の脱水を十分に行えば、フッ素の損失は式(2)により生成される AlF_3 の揮発だけと考えられる。

CaF₂ および CaO-CaF₂ 系では溶融前後のフッ素は $\pm 0.5\%$ 以内で一致し、水分さえ注意すればフッ素の組成変動は少ない結果となった。また、アルゴンと酸素雰囲気中でそれぞれ溶融した試料には揮発するフッ素の量には差がない結果となり、脱水を十分に行えば、Al₂O₃ の量によってのみ揮発するフッ素の量が決まると考えられる。Fig.1 の結果より全測定の組成を補正した。

2. アルゴン雰囲気中での導電率の測定結果

(1) CaO-CaF₂ 系融体の導電率

CaF₂ 融体の導電率の測定結果を他の研究者⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾の研究結果と共に Fig.2 に示す。CaF₂ 融体の導電率は図に示すように、研究者により大きな相違が見られる。本測定結果は荻野ら⁽⁴⁾の交流 4 端子法により測定された結果と極めて近い結果となった。また、温度係数も荻野らの測定結果とほぼ同じであり、他の研究者の測定結果は測定法や試料の処理および測定炉の雰囲気調節などについて詳細な記述はないが、それらの点に問題があるものと考えられる。

本研究では、試料を 723 K で 18 ks ~ 21.6 ks 間加熱することにより、試料および雰囲気中の水分の除去を十分行ない、式(1)の反応による CaO の生成を抑えた。その結果、測定前後の試料とも CaF₂ 中のフッ素の損失は理論値の $\pm 0.5\%$ 以内であった。4 端子法以外の測定では界面インピーダンスの影響や電極抵抗の影響を受けているため本研究結果と異なった値を示すと考えられる。

CaO-CaF₂ 系融体のアルゴンガス雰囲気での導電率の温度変化を Fig.3 に示す。また、1773 K, 1873 K における CaO の添加量と導電率の関係を Fig.4 に示す。図から明

Fig.2 Electrical conductivity of CaF₂ melt. Fig.3 Relation between $1/T^* \text{ K}^{-1}$ and the electrical conductivity of CaO-CaF₂ melts in Ar atmosphere.

らかなように CaF₂ に CaO が添加されると導電率は増加し、10 mass% 以上の CaO の添加では逆に導電率を減少させる結果となった。考察の項で詳述するが CaF₂ は融体になってもホタル石構造は大きく壊れず、CaO を添加したとき酸素が陰イオンサイトを占めると、CaO 1 個につき陰イオン空孔 1 個が生成することになる。このような空孔は融体でも固体のイオン伝導⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾の場合と同様に導電に寄与し、イオンの伝導路となると考えられ、CaO の添加による導電率の増加は CaO の添加により生成する陰イオン空孔の増加によるものと考えられる。一方、10 mass% 以

Fig.4 Effect of CaO content on the electrical conductivity of CaF₂ melt in Ar atmosphere.

上の添加に伴う導電率の減少は、導電のチャージキャリアとして働いているフッ素イオン濃度の減少および CaO が多量に添加されると CaF₂ の液体格子が崩壊し、空孔濃度が減少するためと推定される。

(2) CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系融体の導電率

Fig.5 に一例として CaO-Al₂O₃ に CaF₂ を添加した系列の導電率の温度変化を示した。CaF₂ の添加量の増加により導電率の上昇が認められる。また CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系

Fig.5 Effect of CaF₂ content on the electrical conductivity of CaO-Al₂O₃ melt in Ar atmosphere.

Fig. 6 Iso-electrical conductivity lines of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ at 1873 K in Ar atmosphere. (dashed line=two liquid composition range⁽¹³⁾)

には二液相の領域が報告されているが⁽¹²⁾⁽¹³⁾, CaF_2 50~80 mass% の組成では, 測定温度が低い領域で導電率が不規則に変化し, 測定時において不安定な経時変化を示した. この現象が確認される温度以下は先に報告したこの系の二液相の温度領域⁽¹³⁾と一致することから, 二液相に分離したための導電率の変化である. この系全体での二液相の存在する最高温度は約 1850 K であり, この点を考慮して Fig. 6 に $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系融体の 1873 K における等導電率曲線を二液相領域とともに示した. 測定点を図中の黒丸印で示している. 全体として Zhmoidin⁽¹⁴⁾ の報告と一致した傾向を示し, 本系の導電率は Al_2O_3 量に規定されている. また, $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-CaF}_2$ の組成線上で等導電率曲線に屈曲が見られ, この組成線より CaO が多い組成域では導電率は Al_2O_3 量によって規定され, Al_2O_3 が多い組成域では CaF_2 量によって導電率が決まる傾向を示している. この傾向は本系の粘度⁽¹³⁾や $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系⁽¹⁵⁾, $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系⁽¹⁶⁾にも見られ, CaF_2 に関係なく安定な化合物 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ が融体でもクラスターとして存在し, 導電率を低下させているか, もしくはこの組成線上で Al_2O_3 が大きな錯陰イオンを生成し, 導電率を低下させていると推定される.

3. 導電率の酸素分圧による変化

CaF_2 単一融体およびこれに CaO を添加した融体で, 酸素分圧を変化させた時の導電率と温度の関係を Fig. 7, 8 に示す. CaF_2 単一融体と Fig. 7 に示した 20 mass% CaO を含む融体では, 導電率は酸素分圧に関係なく温度だけによって決定された. 一方, $0 < \text{CaO} < 20$ の組成では Fig. 8 に示すように導電率は酸素分圧により大きく変化した. この間化学組成に変化はなく, また導電率は酸素分圧に対し可逆的に変化した. 本系融体のこのような特異な性質, 現象についての報告はない.

Fig. 7 Dependence of the electrical conductivity of CaF_2 melt on the oxygen partial pressure.

Fig. 8 Dependence of the electrical conductivity of 10 mass% CaO-CaF_2 melts on the oxygen partial pressure.

Fig. 9 に 1873 K における各酸素分圧での導電率を CaO の添加量との関係で示した. アルゴン雰囲気 ($P_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$) では約 10 mass% CaO 添加までは導電率は上昇し, それ以上の添加では減少する結果となった. 一方, $P_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ kPa}$, 1 kPa , 10 kPa , 0.1 MPa においては約 13 mass% CaO で導電率の最大値を示した.

以上のような酸素の溶解現象は溶融珪酸塩系やその他の溶融塩系では認められない現象である. すなわち CaF_2 に CaO を添加した系に認められ, アルゴン中の酸素ガス分圧

Fig. 9 Relation between the electrical conductivity of CaO-CaF₂ melts and the oxygen partial pressure.

Fig. 10 Compositions (open circles) where change in electrical conductivity with the oxygen partial pressure was observed.

により大きな導電率の変化が測定されることから、この組成域での特異な導電機構が推定される。

CaO-Al₂O₃-CaF₂ 3 元系融体で導電率が酸素分圧によって変化する領域を検討した。Fig. 10 に CaO-Al₂O₃-CaF₂ 系融体において導電率が酸素分圧に依存している組成域を示した。図中白丸は導電率が酸素分圧により変化した組成であり、黒丸は酸素分圧により変化が起らなかった組成である。図に示すように CaF₂ と (CaO-70 mass% Al₂O₃) の組成を結ぶ線と CaF₂ 約 80 mass% の組成とを結ぶ線に囲まれた組成域で酸素分圧依存性が確認され、この現象が CaF₂ の多い組成域でのみ起る結果となった。CaO-CaF₂ 2 元系では CaO 約 13 mass% の組成を中心に酸素分圧依存性が大きく、Al₂O₃ 量の増加に伴い酸素分圧依存性は小さくなる傾向を示し、やがて消失した。

IV. 考 察

1. 組成による導電率の変化

アルゴン雰囲気 ($P_{O_2}=10$ Pa) での CaO-CaF₂ 系融体の導電率の測定報告値と本研究の測定結果を Fig. 11 に示した。図から明らかなように本系の測定報告値は一致せず、本系の導電率測定の困難さを物語っている。その困難さは (1) 融体組成の変動、(2) 雰囲気中の微量酸素による導電率の変化、(3) 高い導電率を測定するための測定法の問題点に大別される。本研究では (1), (2) に対する対処として試料および雰囲気中の水分を除去する方法、測定炉内雰囲気気を気密に保つ装置の開発および固体電解質での酸素分圧のチェック、測定前後の試料中のフッ素の定量をイオンクロマト法で行った。また、(3) の問題については、本系の導電率が高い値を示すため、測定回路にも十分検討が必要である⁽²⁾。荻野ら⁽⁴⁾の測定以外はすべて 2 極法のため、これらの問題に対して対処できておらず測定結果は電極抵抗および分極に大きく左右される結果となっている。以上の誤差要因 (1) ~ (3) を詳細に検討した実験は荻野ら⁽⁴⁾により行われており本研究結果と最も近い値を示している。ただ彼らの実験は酸素分圧の測定がなされておらず、しかも電極のわずかな変形によっても測定が左右される方法であるためやや精度に信頼を欠くと推定される。試料、雰囲気、測定装置および方法⁽²⁾に十分検討を加えて対処した本研究結果の信頼性は高いと考えられる。

次に CaO 添加による導電率の上昇および低下について検討を加える。イオン半径から推定して本系融体の導電はフッ素イオンによるものと考えられる。CaO 添加によりフッ素イオン濃度は減少しているが、本測定では Fig. 4 から

Fig. 11 Electrical conductivity of CaO-CaF₂ melts in Ar atmosphere.

明らかなように CaO の添加により導電率は上昇している。 CaF_2 はホタル石構造をしており、他のフッ化物より Ca-F 結合の結合エネルギーが高いことから、融体になっても液体格子として存在していると考えられる。にもかかわらず CaF_2 は他の溶融塩の導電率と比較しても高い導電率 ($\kappa = 600 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, (1773 K)) に示す。この原因として固体 CaF_2 はその中に存在する空孔を通して F^- イオンが導電に寄与する固体電解質であることから類推して⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、融体中でもこのような空孔が存在し、導電路として導電に寄与すると考えられる。 CaO の添加によりこの空孔の生成はさらに促進される。すなわち CaO の添加によりホタル石構造中の 2 個のフッ素が 1 個の酸素と置換し、その結果酸素 1 個につき 1 個の空孔が生成され、融体中の空孔濃度が増加することになる。チャージキャリアと考えられるフッ素イオン濃度は CaO の添加により減少するが、 CaO 添加によって生成した空孔を導電路としてフッ素イオンが移動するため、フッ素イオンの易動度が大きくなり、その結果 CaO の添加により導電率が上昇すると考えられる。一方、 CaO の多い組成での導電率の減少は F^- イオンの減少と液体格子の崩壊のためと推定される。

CaF_2 が 80 mass% 以上で $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ より CaO が多い領域では、導電率はチャージキャリアであるフッ素イオンの濃度だけでなく、融体中に存在する導電路としての空孔濃度にも依存しており、従って IV.2. で詳述するが、雰囲気中の酸素分圧によっても導電率が変化する。この特殊な領域を除けば本 3 元系融体のアルゴンガス雰囲気中での等導電率曲線の他の研究者の測定結果⁽¹⁾は CaO-CaF_2 系で見られるような大きな相違はなく、ほぼ一致した傾向を示している。

Fig. 6 から明らかなように、本系融体の等導電率曲線は安定な 2 元化合物 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の影響を強く受けている。荻野⁽¹⁹⁾は $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系融体の密度測定からアルミン酸陰イオンの大きさを推定し、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成で最も大き

いと結論づけている。この大きな陰イオンあるいは集合体が融体中にも存在し導電率に影響を与えているとも推定できる。

さらに詳細に検討すると本系に存在するイオンは Al^{3+} , Ca^{2+} , O^{2-} , F^- イオンで、それらの間の結合の強さは電気陰性度から考えると $\text{Al-O} > \text{Al-F} > \text{Ca-O} > \text{Ca-F}$ である。従って Al^{3+} イオンは優先的に酸素イオンを配位するがフッ素イオン活量が高い領域ではフッ素も配位し、 AlO_2^- , $\text{AlO}_2\text{F}^{2-}$, AlOF_2^- などの錯陰イオンを形成し、導電に関与しないと考えられる。また、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の研究⁽¹⁵⁾から $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ の領域で Al^{3+} は錯陰イオンを形成する傾向が強いことが明らかになっているが、本系でも同様な傾向を示している。

すなわち $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ の領域では、 Al^{3+} イオンは錯陰イオンを形成する傾向が強く、 CaF_2 が多い組成域ではフッ素イオンを、 CaO が多い組成域では酸素イオンを優先的に配位し、その結果 Al_2O_3 の含有量によって導電率が決定され则认为られる。一方、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ では、 Al^{3+} イオンは錯陰イオンを形成する傾向が小さく、フッ素イオンの量すなわち CaF_2 量によって導電率が決定され则认为られる。

2. 酸素分圧による導電率の変化

CaO-CaF_2 系を中心に Fig. 10 に示した組成領域で、その融体の導電率が測定雰囲気中の酸素分圧により変化する現象を見出した。この新しい現象に対して若干の考察を行う。

まず、この現象が雰囲気中の酸素分圧に対して可逆的に起こることを確認した。Fig. 12 にその測定結果を示す。図は CaF_2 -10 mass% CaO 融体の導電率の酸素分圧に対する経時変化を示した。雰囲気をアルゴンガス ($P_{\text{O}_2} = 10^{-4} \text{ Pa}$) から 10 kPa の酸素分圧をもつ雰囲気に変化させると、導電率は時間とともに上昇し、ほぼ 1 ks 後に一定値に達した。

Fig.12 Reversible changes in the electrical conductivity of 10 mass% CaO-CaF_2 melts with the oxygen partial pressure.

この状態から再び雰囲気をアルゴンガス雰囲気 ($P_{O_2}=10$ Pa) に切り換えると、導電率は低下し、およそ 1.4 ks 後にはほぼ元の値に戻った。このことから導電率が酸素分圧により変化する現象は、融体の組成変動やその他の不可逆的な要因によるものではなく、酸素分圧に対する可逆的な変化に起因する現象と考えられる。遷移金属を含む融体において、測定雰囲気によりその Redox 平衡が変化し、導電率が変化する測定結果はあるが、その変化は小さく、本系のように数倍以上の変化を示す融体の報告例はない。この現象が CaF₂ が多い組成で起ることから CaF₂ の構造に起因する現象と考えられる。ホタル石構造をもつ CaF₂ は他のフッ化物におけるよりも陽イオン-F間の結合が強く⁽²⁰⁾、融体になってもその構造は大きく崩壊せず、いわゆる液体格子として存在していると考えられる⁽²¹⁾⁽²²⁾。この系には $16 \pm 2 \text{ mass\% CaO}$ に共晶が存在し⁽³⁰⁾、その共晶組成より、CaF₂ が多い組成で導電率の P_{O_2} 依存性が認められる。このことは液体状態でも固体構造を反映した液体格子の存在に有力な根拠を与える。すなわち CaF₂ は融体になっても、short range order でホタル石構造をもつと考えられる。この CaF₂ 融体に CaO を添加すると、ホタル石構造中の 2 個のフッ素イオンが 1 個の酸素イオンと置換し、その結果酸素イオン 1 個につき 1 個の空孔 (V_{anion}) が生成される。この空孔の生成は CaF₂ に CaO を添加すると、その融体の密度および充填率が減少することからも支持される⁽²³⁾。この空孔 (V_{anion}) は雰囲気中の酸素と次式に示す反応により、正孔 (P) を生成する⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾。

この正孔 (P) もフッ素イオンと同様に電導に参与すると考えると、この融体の導電率 (κ_{total}) は次式で表わされる⁽²⁴⁾⁽²⁸⁾。

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_{\text{ion}}^0 \exp(-E/RT) + \kappa_p^0 P_{O_2}^{1/4} \exp(-E'/RT) \quad (4)$$

ここで $\kappa_{\text{ion}}^0 \exp(-E/RT)$ はフッ素イオンによる部分導電率、 $\kappa_p^0 P_{O_2}^{1/4} \exp(-E'/RT)$ は正孔による部分導電率である。上式から明らかなように融体の導電率 κ_{total} は酸素分圧に関しては $1/4$ 乗に比例して増加することがわかる。

Fig. 13 に各組成における導電率と酸素分圧の関係すなわち $\log \kappa$ vs $\log P_{O_2}$ を示した。図から明らかなように CaF₂ 単一融体および 20 mass% CaO を含む融体では酸素分圧が約 10 Pa から 10^5 Pa まで変化しても導電率は変化せず一定値を取る。一方、2.5 mass% CaO から 17 mass% CaO を含む系の導電率は低い酸素分圧では CaF₂ 単一融体や 20 mass% CaO を含む融体と同様一定値を取るが、酸素分圧が高くなると導電率は増加している。傾向として CaO 量が多いほど、すなわち陰イオン空孔濃度が高いほど低い酸素分圧で導電率の酸素分圧依存性が現われており、空気濃度が大きいほど酸素の侵入が容易であると推定される。一方、増加の割合は 17 mass% CaO を含む系は他のものより増加率が小さく、15 mass% CaO を含む系では酸素

Fig. 13 Relation between $\log P_{O_2}$ and the electrical conductivity of CaO-CaF₂ melts.

分圧 5×10^4 Pa 以上でややゆるやかになっているものの、ほかは、 $\log \kappa$ と $\log P_{O_2}$ の間には直線関係が成立しており、その勾配は式 (4) から期待される 0.25 に極めて近い 0.246~0.259 の間にあり、式 (4) が示しているように P_{O_2} の $1/4$ 乗に比例して増加していることがわかる。このことから CaF₂ に CaO を添加した系に見られる導電率の酸素分圧依存性は、空孔に雰囲気中の酸素が侵入することにより生成した正孔によるものと思われる。この正孔の生成は融体を直接観察できるホットサーモカップル法⁽²⁹⁾による観察からも支持される。すなわち導電率が酸素分圧によって変化する組成域では雰囲気の酸素分圧によって可逆的に透明、不透明が観察され、アルゴン雰囲気から急冷した試料は白色、酸素雰囲気中で溶解、急冷したものはカッ色を呈した。

以上の導電機構はあくまでも融体中で CaF₂ が大きく崩壊していないホタル石構造、すなわち液体格子を取り、かつ CaO などの添加により空孔が生成する組成範囲に限られる。それゆえ空孔を生成しない CaF₂ 単一融体や CaO、Al₂O₃ の含有量が多く、融体中の CaF₂ の液体格子が消失する組成域では式 (3) の反応は進行せず、導電率は酸素分圧によって変化しないと考えられる。

V. 結 言

CaF₂ 単一融体の導電率の測定結果は交流 4 端子法により測定されている荻野⁽⁴⁾の値と近い結果となった。また CaF₂ に CaO を添加すると導電率は上昇する。これは CaF₂

が融体となってもホタル石構造を取り、液体格子として存在し CaO の添加により空孔が生成され、この空孔を介して F^- イオンの移動が起り、導電率は上昇するものと考えられた。

CaO- Al_2O_3 - CaF_2 系の等導電率曲線は (CaO- Al_2O_3) と CaF_2 を結ぶ組成線上に屈曲をもち、 CaF_2 が多い組成域では Al_2O_3 量に規定され、 Al_2O_3 が多い組成域では CaF_2 量によって規定される結果となった。 Al^{3+} イオンは優先的に酸素イオンを配位するがフッ素イオン活量が高い領域ではフッ素も配位し、 $AlOF_2^-$ などの錯陰イオンを形成し、導電に寄与しないと考えられた。すなわち $CaO/Al_2O_3 > 1$ の領域では、 Al^{3+} イオンは錯陰イオンを形成する傾向が強く、 $CaO/Al_2O_3 < 1$ では、 Al^{3+} イオンは錯陰イオンを形成する傾向が弱いと考えられる。

CaO- CaF_2 系融体の導電率は酸素分圧により変化することを見出した。この新しい現象は CaO の添加により生じた空孔と雰囲気中の酸素との反応により生成された正孔に起因するものと考えられた。また、導電率が酸素分圧に依存している領域では、酸素分圧の $1/4$ 乗に比例し増加した。

一方、CaO や Al_2O_3 の添加量が多い組成では導電率の酸素分圧による変化は小さくなっていき、やがて消失する。このことは CaO や Al_2O_3 の多い組成域では CaF_2 融体のホタル石構造が崩壊し、液体格子が消失するためと思われる。

文 献

- (1) 日本鉄鋼協会編：特殊精錬部会第4分科会報告，(1982)。
- (2) 太田能生，森永健次，柳ヶ瀬 勉：日本金属学会誌，**45**(1981)，1036。
- (3) R. Ries and K. Schwerdtfeger：Arch. Eisenhüttenwes.，**51**(1980)，123。
- (4) 萩野和巳，橋本英弘，原 茂太：鉄と鋼，**64**(1978)，225。
- (5) A. Mitchell and J. Cameron：Met. Trans.，**2**(1971)，3361。
- (6) K. C. Mills and B. J. Keen：Int. Met. Rev.，**1**(1981)，21。
- (7) 高橋武彦：電気化学，**44**(1976)，78。
- (8) 松下幸弘，後藤和弘：日本金属学会会報，**5**(1966)，133。
- (9) 高橋武彦：電気化学，**36**(1968)，402。
- (10) H. A. Johanason and J. G. Cleary：J. Electrochem. Soc.，**111**(1964)，100。
- (11) M. J. Verkerk and A. J. Burggraaf：J. Electrochem. Soc.，**128**(1981)，74。
- (12) A. K. Chatterjee and G. I. Zhmoldin：J. Mater. Sci.，**7**(1972)，93。
- (13) R. Yanagase, K. Morinaga, Y. Ohta and T. Aiura：Proc. Int. Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, AIME, (1984)，p.995。
- (14) G. I. Zhmoldin：Russ. Metall.，**3**(1970)，48。
- (15) P. Kozakakevitch：Rev. Met.，**57**(1960)，149。
- (16) E. F. Riebring：K. Chem. Physics.，**44**(1966)，2857。
- (17) J. W. Hinze and J. W. Patterson：J. Electrochem. Soc.，**120**(1973)，96。
- (18) R. W. Ure, Jr.：J. Chem. Phys.，**26**(1957)，1363。
- (19) 萩野和巳，原 茂太：鉄と鋼，**63**(1977)，2141。
- (20) L. Pauling (小泉正夫訳)：化学結合論，共立出版，(1979)，p.457。
- (21) 萩野和巳，原 茂太，橋本英弘：鉄と鋼，**64**(1978)，232。
- (22) T. Baak：Acta. Chem. Scand.，**9**(1955)，1406。
- (23) R. Kammel and H. Winterhager：Erzmetall.，**9**(1968)，59。
- (24) 後藤和弘：日本金属学会会報，**12**(1973)，745。
- (25) C. Wagner：Z. Phys. Chem.，**B21**(1933)，25。
- (26) H. Schmalzried：Ber. Bunsenges. Physik. Chem.，**66**(1962)，572。
- (27) H. Schmalzried：Z. Physik. Chem. N. F.，**38**(1963)，87。
- (28) T. H. Etsell and S. N. Flengas：J. Electrochem. Soc.，**119**(1972)，1。
- (29) 森永健次，中島邦彦，太田能生：熱測定，**13**(1986)，90。
- (30) G. I. Zhmoldin, A. K. Chatterjee：Ind. Lab.，**2**(1972)，229。