

(76)

固体電解質電池用基準極の高温における動作特性について  
(溶鋼のチタン脱酸に関する基礎的研究-Ⅱ)

70076

東北大学選鉱製錬研究所 ○ 鈴木 健一郎  
三本木 貢治

1 緒言 溶鋼中のチタン、酸素ならびに脱酸生成物相の間の平衡関係については検討すべき点が多く、着者はこの点を明らかにするため、 $\text{TiO}_2$ 基固溶体と固体電解質とある酸素濃度電池によるチタン酸化物の平衡酸素圧の1500°Kまでの測定結果に基づき、1873°Kにおける平衡関係を推定した<sup>1)</sup>。しかしながら、かなりの温度中にわたる外挿ならびに $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$ 電極を用いる場合の起電力値など、誤差を大きくする因子が多く、測定精度を向上させるには平衡酸素圧が低く、溶鋼温度まで安定な動作をする基準極が不可欠であると考えられ、 $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{NbO}$ 等の電極についての実験的検討を行ったのでその結果について報告する。

2. 測定方法 測定方法は前報<sup>1)</sup>に示したようにいわゆるサンドイッチ型の酸素濃度電池を用いるもので、 $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{NbO}$ 電極は1000~1400°C,  $10^{-4}$ Torr以下にて焼成したものを利用した。Cr電極使用時には固体電解質との接触面に厚さ5~10 $\mu$ 程度Crを蒸着した。

3. 実験結果および考察 図1に本実験の結果と従来の研究結果と比較して示した。 $\text{Ta}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO}$ 電極についてはいずれの場合も固体電解質電池による山村ら, Alcockらの測定結果とほぼ一致している。 $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 電極については $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ガスとの平衡測定結果(Richardsonら)とほぼ一致している。また 図2

に示すように、 $\text{Mn}$ 電極,  $\text{Ta}$ 電極,  $\text{Cr}$ 電極の安定性は良好であり、基準極としての使用が十分可能であるとの結論をえた。 $\text{Nb}$ ,  $\text{NbO}$ 電極は不安定であり、基準極としては用いえない。また  $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中の電子伝導は  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ならびに  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO}$ 電極の平衡酸素圧および1800°Kまでほぼ等視して良いと考えられる。

参考文献: 1) 鈴木, 三本木: オ2日誌・ソ製鋼物理化学シンポジウム, 1969, 東京.

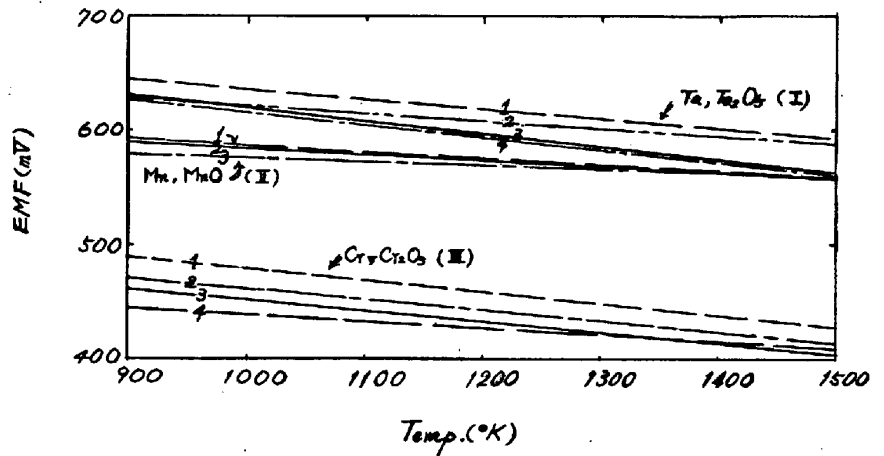


図1, 各種酸素濃度電池の起電力の温度変化

$\text{Ta}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5 // \text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 // \text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$  (I),  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO} // \text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 // \text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$  (II)  
 $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 // \text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 // \text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$  (III). I-1: Worvel, I-2: Elliott & Gleiserの表の計算値, I-3: 本実験, I-4: 山村ら, II-1: Alcockら II-2: 本実験, II-3: Richardsonらの集録データによる計算値, III-1; Elliott & Gleiserの表の計算値, III-2: Richardsonら, III-3: 本実験 III-4: Schmalzriedら

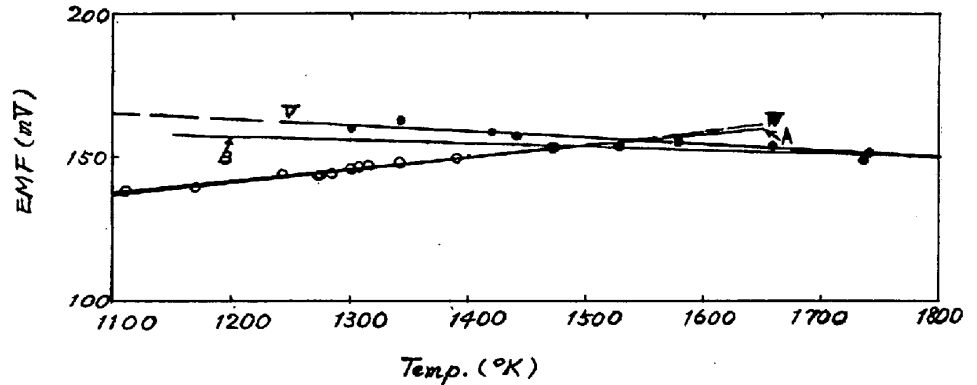


図2 各種酸素濃度電池の起電力の温度変化

W ;  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO} // \text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 // \text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 V ;  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5 // \text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 // \text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 A ; 電池(II), (III)の起電力値の差  
 B ; 電池(I), (II)の起電力値の差