

(96)

石灰で安定化したジルコニアの酸素透過性について

岩瀬正則* 森本啓之** 石原義雄** 盛利貞*

(*京都大学工学部, **京都大学大学院)

1. 緒言 石灰で安定化したジルコニアは溶鋼中の溶解酸素測定用の固体電解質としての利用が期待されているが、ジルコニアには高温で酸素を透過させる性質のあることが知られている。本研究ではジルコニアの酸素透過の機構について検討した。

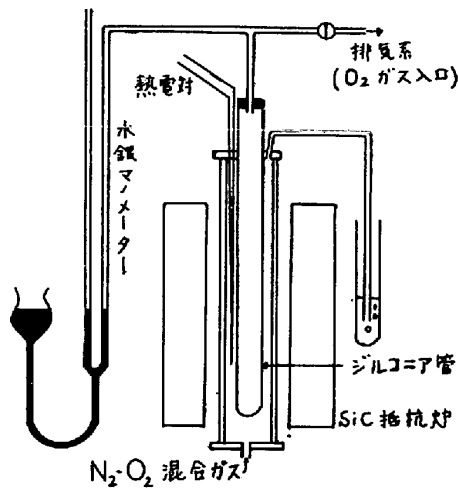


図1. 実験装置

2. 実験方法 実験装置を図1に示した。ジルコニア管(11 mol% CaO)と排気したのち、O₂を送り込み1 atmに作るように封入する。ジルコニア管外にはN₂-O₂混合ガス(O₂%=0.1, 0.9, 5.6, 21, 39)を流通させる。ジルコニア管内のO₂は管外へ透過していくので、水銀マンメーターを上昇させて管内の圧力を常に1 atmに保持する。この場合次式が成立する。

$$J = \dot{n}_{O_2}/A = -(\pi r^2 P/RT)(\Delta h/\Delta t) \quad (1)$$

ただしJ: モル流束(mol/sec·cm²), \dot{n}_{O_2} : O₂の透過速度(mol/sec), A: 界面積(cm²), r: マンメーターの内半径(cm), P: 気圧(mmHg), R: ガス定数(cm³·mmHg/deg·mol), Δh : マンメーターの変化した高さ(cm), Δt : 時間(sec)。

ジルコニア管内外のpO₂は一定に保持するので定常拡散として取り扱える。実験は1400~1550°Cで行なった。

3. 実験結果および考察 Δh と Δt に対してプロットすると各温度において直線関係が成立し、定常拡散であると確認した。Jの酸素分圧依存性を図2に示した。Jは酸素分圧の1/4乗の差に比例した。ジルコニア中を移動する酸素の形態として①O²⁻イオン⁽¹⁾ ②原子状酸素⁽²⁾ ③分子状酸素(O₂)と仮定し、透過の律速段階はジルコニア中の酸素の移動であるとして透過速度式を導いたところ、図2の結果を最も良く満足するのは①の機構による次式であった。

$$J = \dot{n}_{O_2}/A = -\frac{1}{4} \left[\frac{3D_{\oplus}D_{O^{2-}}}{2D_{O^{2-}} + D_{\oplus}} \right] K \sqrt{C_{V_{O^{2-}}}/C_{O^{2-}}} \cdot (P_{O_2(I)}^{1/4} - P_{O_2(II)}^{1/4}) \quad (2)$$

(D_⊕, D_{O²⁻}: ①およびO²⁻の拡散係数, C_{V_{O²⁻}}, C_{O²⁻}: V_{O²⁻}およびO²⁻の濃度, Δx : ジルコニア管の壁の厚さ(cm), K: 次の反応の見掛けの平衡定数;

1/4 O₂ (g) + 1/2 V_{O²⁻} = 1/2 O²⁻ + ⊕, V_{O²⁻}: 酸素イオン空孔, ⊕: 正孔) 見掛けの活性化エネルギーとして52 Kcal/molを得た。

(1) Palguer et al. : J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 745.

(2) Alcock and Chan : Can. Met. Quart. 11 (1972) 559