

(254) 溶鋼用酸素プローブに用いる $ZrO_2 - MgO$ 固体電解質の立方晶一相領域の検討

日新製鋼(株) 呉研究所 ○中村 一 森谷 尚玄

1. 緒言

製鋼工程において重要な因子である溶鋼中の酸素活量(以下 a_o と記す)を測定する酸素プローブとして、一端閉管チューブ形状の $ZrO_2 - MgO$ 系固体電解質を用いた酸素プローブが広く使用されるようになった。^{1,2)}しかしこの型の酸素プローブでは、酸素活量測定値が固体電解質の結晶組成に影響されることが考えられる。この問題点を解明するためには、 $ZrO_2 - MgO$ 系の高温での相変態を知る必要があるが、 $ZrO_2 - MgO$ 系状態図についての報告は少ない。そこで本報では、溶鋼酸素プローブ用電解質として実用されている7~15 mol% MgOを含む ZrO_2 について、 O^{2-} イオン電導体となる立方晶一相領域をX線回折により求めた。

2. 供試材

市販の $ZrO_2 - MgO$ 焼結体では少量のCaOが含有されるが、CaOはMgOと同様に ZrO_2 中で安定化剤として作用する可能性がある。そこで市販品水準のCaOを含有し、MgOを8水準に変化させた供試材を一端閉管(4.5φ×3φ×35mm)に成形し、焼成した。Table 1に供試材の化学成分値を示した。

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
2.40	0.15	0.45	0.05	bal.
~6.07				

3. 実験方法

供試材はタンマン炉中に白金線で吊り下げ、大気中で24時間所定温度に保持した後、引き上げ、水冷した。これを-350 meshに粉碎しX線回折に供した。粉碎時の応力誘起変態によって、高温で共存した正方晶は単斜晶となるため、cubic(111)とmonoclinic(11 $\bar{1}$)の回折線強度比から立方晶率(V_c)を求め、相消失法により単斜晶の消失する点を決定した。

4. 実験結果

Fig. 1に1500℃におけるMgO含有量とV_cの関係を示した。V_c=100%となる点をその温度での立方晶/(立方晶+正方晶)領域の境界とした。各温度における結果をまとめてFig. 2に示した。CaO freeのGrain³⁾の値に対し12 mol%以下では低温度側に立方晶一相領域が拡大されている。これより、製鋼温度域で立方晶一相を得るためには少なくとも9~10 mol% MgOが必要であることが判明した。

[参考文献]

- 1) 中村, 森谷; 鉄と鋼, 68(1982)11, S931
- 2) 中村, 森谷; 鉄と鋼, 69(1983)4, S275
- 3) C. F. Grain; J. Am. Cer. Soc., 50(1967)6, 288

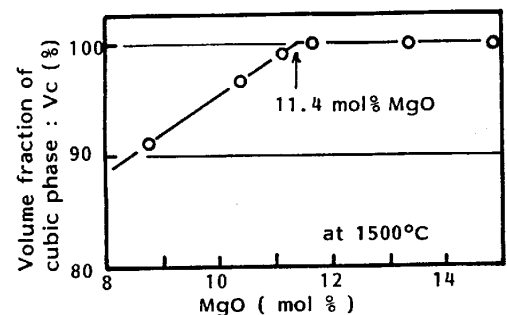


Fig. 1 Determination of boundary of cubic domain by X-ray diffraction

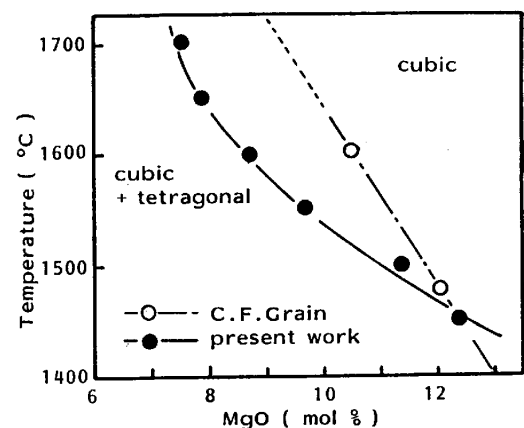


Fig. 2 Phase boundary of cubic / (cubic + tetragonal) domain