

京都大学 大学院 の山田 統明 秋月 弘司
 京都大学 工学部 岩瀬 正則 一瀬 英爾

1. 緒言 著者らは、MgO安定化ジルコニアとMo+MoO₂基準極を用いた固体電池を用いて、種々のスラグ中のFe_xOの活量を測定してきた。⁽¹⁻³⁾ 今回この方法をさらに精密なものに改良するために、(i)ジルコニア安定化剤の影響 (ii)ジルコニアの製造メーカーによる起電力の相違 (iii)基準極、以上3点について調査したので報告する。さらにこの実験結果を生かして、CaO-Fe_xO, SrO-Fe_xO, BaO-Fe_xO系のFe_xOの活量を測定したので併せて報告する。

2. 実験方法 "pure" Fe_xO約25gを純鉄を7つ以内に溶解し 固体鉄との平衡酸素分圧を、MgO, CaO および Y₂O₃ で安定化した種々のジルコニア固体電解質により測定した。また基準極は、Mo+MoO₂ および Cr+Cr₂O₃ の2種を採用した。実験温度は約1400℃である。

3. 実験結果 および考察 (i) MgO (9mol%) 安定化ジルコニアは、安定した起電力が得られたが、CaOで安定化したジルコニアは、安定した起電力が得られなかった。(Fig.1.a) (ii) 国内外4社メーカーから入手した、MgO安定化ジルコニア (7~15mol%) による起電力は、製造メーカーによる可成り一定である。(Fig.1.b) (iii) Cr+Cr₂O₃ 基準極を用いると、スラグへ浸漬後、約10秒後には、電子電導補正した理論値とよく一致した起電力が得られたが以後漸減した。(Fig.2) 以上より、スラグ中のFe_xOの活量測定用のジルコニア電池の選択は、著者らが従来用いていたものが現時点では、最良であることがわかった。

4. CaO-Fe_xO, SrO-Fe_xO, BaO-Fe_xO系への応用. $E = (RT/F) \ln \{ [P_{O_2}(\text{ref.})^{1/4} + P_0^{1/4}] / [P_{O_2}(\text{slag})^{1/4} + P_0^{1/4}] \}$
 E; cell potential, P₀; parameter for mixed ionic and n-type electronic conduction.⁽⁴⁾ この3つの系の混合の自由エネルギーを求めたところ CaO, SrO, BaOの順に低くなっていることがわかった。(Fig.3) また、これらの系の混合の自由エネルギーは、単純な擬二元系 Subregular solution model により表現できる。

References (1) Trans. Iron Steel Soc. A.I.M.E., 4(1984)pp.47-53 (2) ibid, pp.69-75 (3) Arch. Eisenhütten. 54(1984) in press (4) Trans. JIM 25(1984)pp.43-52.

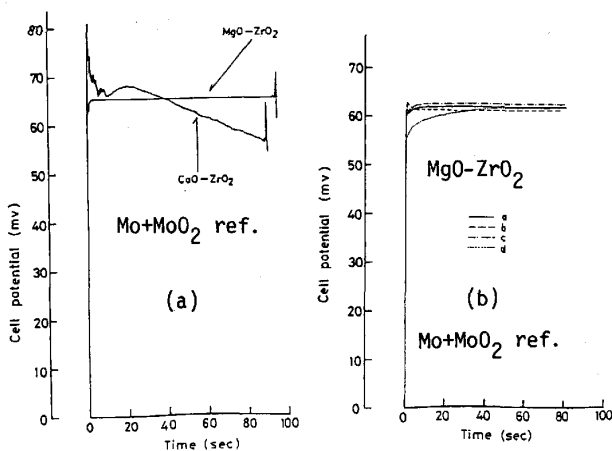


Fig.1 Measured cell potentials as the function of time with (a) MgO and CaO-stabilized zirconia electrolytes and (b) MgO-stabilized zirconia obtained from various commercial sources.

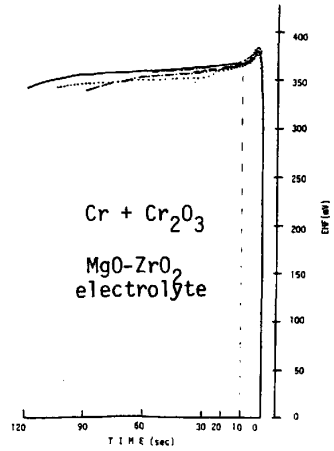


Fig.2 Measured cell potentials as the function of time with Cr + Cr₂O₃ reference electrode

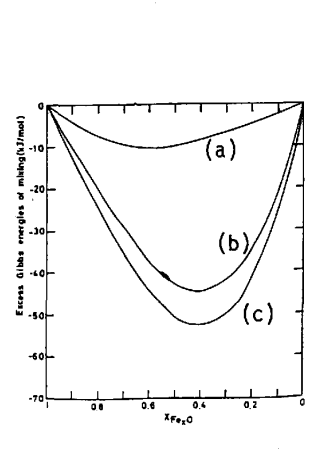


Fig.3 Free energies of mixing for (a) CaO-Fe_xO (b) SrO-Fe_xO and (c) BaO-Fe_xO systems at 1400°C.