

(722) MgOで安定化したZrO₂固体電解質の熱起電力と雰囲気酸素分圧の関係

千葉工業大学金属工学科 ○宋小芳 雀部実 藤本知利

1. 緒言 固体電解質を用いた酸素プローブで溶鋼中の酸素の活量を測定する場合には、非常に短時間で測るので測定極と基準極間の温度差が解消せず、これにより熱起電力が発生して測定値に誤差を与えている可能性がある。本研究は、この熱起電力が雰囲気酸素分圧によってどのように変化するかを、明らかにすることを目的とする。

2. 測定方法 試料は市販の外径6mm、内径4mm（あるいは8X5）の円筒状のZrO₂・9mol% MgOをそのまま、あるいは縦に4つ割りにして用いた。測定装置の概略をFig. 1に示す。試料に2本の白金電極を巻き、炉内の温度勾配を利用して温度差ΔTを与えた。試料の高温側を1050°C付近に保ち、40-400°Cの温度差となるよう電極間の距離を変化させた。電極間の距離は、約30から140mmである。温度差は、白金電極の近辺においた2本の熱電対にて測定した。

熱起電力測定装置の入口および出口付近のそれぞれの約600-900°Cのところに酸素プローブを置き、脱水および脱酸した窒素で制御している炉内の酸素分圧を監視した。雰囲気酸素分圧は、0.21, 10⁻⁵, 10⁻⁷, 10⁻¹⁵, 10⁻¹⁷, 10⁻¹⁹ atmの一定値に保った。

3. 測定結果 Fig. 2に、種々の酸素分圧下での熱起電力ΔEと温度差ΔTの関係を示した。ΔEとΔTの関係は(1)式に示すような原点を通る放物線として整理できる。

$$\Delta E = a \Delta T^2 + b \Delta T \quad \text{----- (1)}$$

各酸素分圧下におけるaとbの値をTable 1にまとめた。

熱起電力と雰囲気酸素分圧の関係は、温度差を等しいところで比較すると次のようになる。大気圧から酸素分圧を下げて行くと、初めのうちは熱起電力は酸素分圧の減少とともに大きくなる。酸素分圧が10⁻⁵ atm付近でこの熱起電力は最大値を示し、さらに酸素分圧を下げて行くと熱起電力は酸素分圧の減少とともに小さくなって行く。酸素分圧が10⁻¹⁵ atmに達すると熱起電力は最低値を示し、さらに酸素分圧を下げて行くと、今度は熱起電力は酸素分圧の減少とともに増加するようになる。このような傾向は、CaOで安定化したZrO₂で観察された傾向と同じである。

Table 1 (1)式の係数 aとbの値

P _o	0.21	10 ⁻¹⁹	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁹	10 ⁻⁵
a	-6.82X10	-1.72X10	-1.59X10	-9.04X10	1.44X10	-2.45X10
b	5.15X10	1.78X10	1.11X10	0.373	0.534	1.634

4. 参考文献：) 雀部；日本金属学会シンポジウム講演予稿，1985年10月P153。

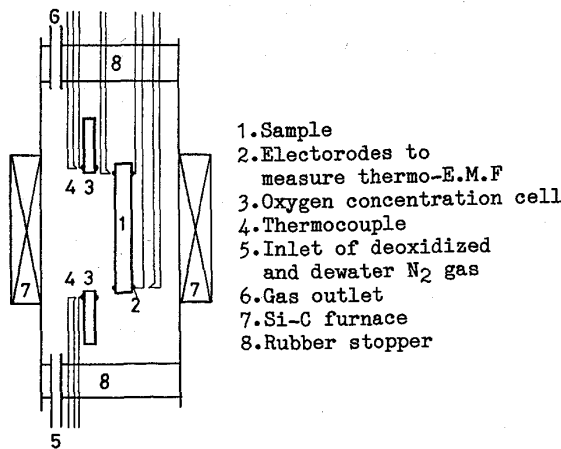


Fig.1 Schematic illustration of measuring apparatus.

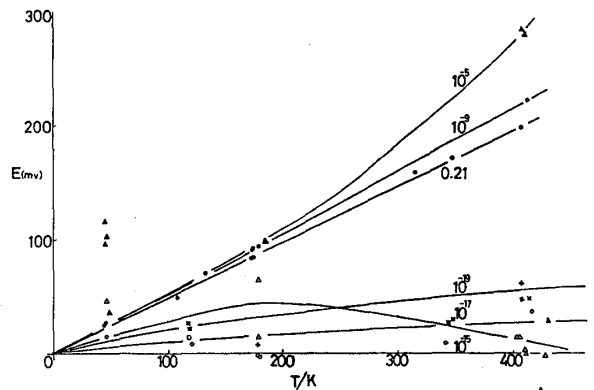


Fig.2 Relationship between thermal electromotive force with different oxygen partial pressure and temperature difference.