

氏 名	岩 瀬 正 則 いわせ まさのり
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1149 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Study of solid electrolyte and solid-oxide galvanic cells at steelmaking temperatures (製鋼温度における固体電解質と固体酸化物ガルバニ電池の研究)

論文調査委員 (主査) 教授 盛 利 貞 教授 森山徐一郎 教授 真 嶋 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は固体電解質を用いた酸素センサーの開発あるいは精度向上のための基礎的研究と、 ZrO_2 固体電解質を用いて電気化学的に熔融純鉄、純ニッケルあるいは Fe-Ni 合金中の酸素の活量を測定して、熱力学的諸数値を決定した一連の研究結果をまとめたもので、5章からなっている。

第1章は序言で CaO で安定化した ZrO_2 固体電解質に関する従来研究成果を概観し、本研究を行うに至った理由と研究項目とを述べている。

第2章では、固体電解質を用いる酸素濃淡電池の基準極として使用される MoO_2 の標準生成自由エネルギー (以下 ΔG° と記す) を電気化学的に2通りの方法で求め、その精度について検討している。まず Ni-NiO と空気とを両極とした電池 I の起電力を、 $700^\circ\sim 1450^\circ C$ の範囲でジルコニア管を用いて測定し、NiO の ΔG° を求め、つぎに Ni-NiO, Co-CoO を両極とした電池 II の起電力を $1200^\circ\sim 1450^\circ C$ の範囲で測定し、CoO の ΔG° を決定している。この場合ジルコニア管の外側を同質のジルコニア粉末で覆い、長時間の測定に成功している。ついで Co-CoO, Mo-MoO₂ を両極とした電池 III を電池 II と同様に組立て、その起電力の値から MoO_2 の ΔG° を求め、さらに Mo-MoO₂ と空気とを両極とした電池 IV の起電力を別途に測定し、 MoO_2 の ΔG° を広い温度範囲で決定している。こうして求めた2組の MoO_2 の ΔG° の値は、 $1250^\circ\sim 1450^\circ C$ の範囲できわめてよく一致するが、これより高温および低温の範囲では後者の起電力がやや大となり、 MoO_2 の ΔG° は $900^\circ\sim 1650^\circ C$ のような広い温度範囲では温度に対して直接関係を示さないため、高温範囲に対しては別の ΔG° の式を与えている。

第3章では熔融純鉄と純ニッケルおよび Fe-Ni 合金中の溶解酸素 O の活量を Mo-MoO₂ を基準極として電気化学的に求めている。まず溶鉄中の O についてスリップキャスト法で製造したジルコニア管を用いて製鋼温度において起電力と酸素濃度との関係を求め、0.008~0.17% の範囲では理論値に一致した直線関係が得られるが、ラバープレス法で製造したジルコニア管の場合は酸素の低濃度側で次第に起電力が低下し、0.05% 以下では曲線になることを明らかにし、その原因を EPMA によって調査した結果内部気孔

を介しての酸素の透過によると説明している。また前者の測定値から酸素ガスが溶鉄に溶解してヘンリー基準の1%溶体を作る場合の標準自由エネルギーの変化と酸素の相互作用助係数とを決定し、従来の数値と比較論議している。熔融純ニッケルおよび Fe-Ni 合金溶体についても1500°~1600°Cの範囲で上記と同様に起電力を測定し、Ni-O系について鉄の場合と同様の熱力学的諸数値を決定し、これらを用いて Fe-Ni 系の全濃度範囲について、Fe を溶媒とした場合および Ni を溶媒とした場合の酸素の活量係数を、それぞれ [%O] と [%Ni] あるいは [%Fe] との2次式として与え、いずれを用いても任意の Fe-Ni 溶体中の酸素の活量を計算することができ、実測値とよく一致すること、Fe を溶媒とした場合の酸素の1次および2次の相互作用助係数と、Ni を溶解とした場合のこれらの数値とが、テイラー級数展開式を介して合理的に関連づけられていることなどを示している。

第4章では ZrO₂ (CaO) 固体電解質の酸素透過性について理論的に考察し、その考察の妥当性を実験的に確かめている。まず緻密なジルコニア管を用い、1気圧の酸素と $4 \times 10^{-1} \sim 10^{-3}$ 気圧の一定酸素分圧を有する N₂-O₂ 混合ガス、および $10^{-7} \sim 10^{-12}$ 気圧の一定酸素ポテンシャルを有する CO-CO₂ 混合ガスとを両極とする電池を構成し、1430°~1600°Cの範囲で透過ガス量を定常状態で測定し、i) 窒素は實際上透過しないが酸素は透過すること、ii) 酸素分圧が高い前者の場合は透過量が $(1 - P_{O_2}^{4/1})$ に比例し、iii) 酸素分圧が低い後者の場合は $P_{O_2}^{-4/1}$ に比例することを実証し、各実験条件のもとでの酸素透過速度を求め、これらの酸素の透過は固体電解質中の酸素イオン空孔を介しての正孔または過剰電子伝導に基づく酸素イオンの移動によるものとして透過速度を計算する理論式を導き、上記の ii は両極ともに正孔伝導に基づく酸素の透過に相当し、iii は正極が正孔伝導、負極が過剰電子伝導に基づく条件に相当することを解明している。さらに以上の実測値と理論式から1気圧における正孔伝導度と過剰電子伝導度、および伝導パラメーター P_{\oplus} , P_{\ominus} と温度との関係を求め、他の研究者が異なる方法で求めたこれらの数値と比較論議している。

第5章は結論で、以上の研究結果を要約して述べている。

論文審査の結果の要旨

熔融金属中に溶解した酸素の活量測定に、最近固体電解質を用いた酸素センサーが使用されているが、検討を要する多くの問題が残されている。本論文はこの酸素センサーの測定精度向上のための基礎研究と、ZrO₂ (CaO) を用いて電気化学的に溶鉄、熔融ニッケルおよび Fe-Ni 合金中の酸素の活量を測定して、熱力学的諸数値を決定した一連の研究結果をまとめたもので、得られた主な成果を要約すると次のとおりである。

1) 酸素センサーの基準極として使用される MoO₂ の標準生成自由エネルギー (以下 ΔG° と記す) を起電力測定による2通りの方法で求めている。すなわち Ni-NiO と空気とを両極とした電池の起電力値から NiO の ΔG° を求め、つぎに Ni-NiO と Co-CoO とを両極とする電池によって CoO の ΔG° を求め、さらに Co-CoO と Mo-MoO₂ とを両極とする電池によって MoO₂ の ΔG° を1250°~1450°Cの範囲で求めたが、CoO を用いた電池の場合には ZrO₂ (CaO) 粉末でジルコニア管を覆い、長時間の起電力測定に成功している。つぎに Mo-MoO₂ と空気とを両極とした電池を組み、MoO₂ の ΔG° を広い温度範囲で求め

ている。こうして求めた2組の MoO_2 の ΔG° の値は、上記の温度範囲できわめてよく一致しており温度に対して直線で近似できるが、これより高温および低温の範囲ではこの直線から次第に偏位し、広い温度範囲では MoO_2 の ΔG° は温度に対して直線関係を示さないため、1450°C以上では実測値に適合する ΔG° の温度式を別途に与えている。最近の Chastant らの研究においてもこの傾向が窺われる。

2) 熔融純鉄、純ニッケルおよび Fe-Ni 合金中の溶解酸素Oの活量を Mo-MoO₂ を基準極として電気化学的に製鋼温度範囲で求めている。この場合スリップキャストしたジルコニア管からは理論値から期待される起電力対O濃度の直線関係が得られるが、ラバープレスした管の場合はOの低濃度側で直線関係を示さず、その原因はジルコニア管の内部気孔を介しての酸素の透過であると説明している。また上記の起電力値から、酸素ガスが溶鉄または熔融ニッケルに溶解してヘンリー基準の1%溶体を作る場合の標準自由エネルギーの変化と酸素の相互作用助係数とを決定し、さらに Fe-Ni 溶体についても起電力を測定して、Fe-Ni の全濃度範囲にわたって、Fe または Ni を溶媒とした酸素の活量係数を [%O] と [%Ni] または [%Fe] との2次式として表わし、いずれによっても実測値とよく一致することならびにこれらの式に含まれる相互作用助係数が合理的に関連づけられていることを示している。

3) 高温においても窒素を透過しない緻密なジルコニア管を用い、1気圧の酸素と種々の一定酸素分圧に調整した N₂-O₂ または CO-CO₂ 混合ガスとを両極とする電池を組み、高温範囲で酸素の透過速度を定常状態で測定し、酸素の透過は固体電解質中の酸素イオンの移動によるものとして透過速度を求める理論式を導き、上記の実験結果を理論式にあてはめて正孔伝導度、過剰電子伝導度および伝導パラメーター P_{\oplus} , P_{\ominus} と温度との関係を求め、他の研究者が異なる方法で求めたこれらの数値と比較してその妥当性について論議している。

これを要するに本論文は、ジルコニア固体電解質を用いる起電力測定法の問題点を解決するための基礎的実験を行うとともに理論的考察を加え、酸素センサー製作のうえで貴重な資料を提供し、また溶鉄および Fe-Ni 合金の全濃度範囲にわたって多くの熱力学的諸数値を起電力測定法によって明らかにしたもので、学術上にも工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。