



Title	安定化ジルコニア固体電解質の冶金熱力学的研究への応用
Author(s)	武津, 典彦
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33054
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	武	津	典	彦
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	5425	号	
学位授与の日付	昭和	56年	9月	24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	安定化ジルコニア固体電解質の冶金熱力学的研究への応用			
論文審査委員	(主査) 教 授 幸塚 善作			
	教 授 森田善一郎	教 授 萩野 和巳	教 授 塩川 二朗	

論文内容の要旨

本論文は安定化ジルコニア固体電解質を用いた電気化学的手法が種々の冶金熱力学的研究に利用できることを示したもので、序論と7章からなっている。序論では本研究の目的と意義について述べている。

第1章では本研究に用いた安定化ジルコニア固体電解質の電気化学的性質の概要と、それを利用する場合の基礎となる高温での固体電気化学の理論について述べている。

第2章では安定化ジルコニア固体電解質を利用する場合に考慮すべき諸問題をとりあげ、これら問題点について理論的に考察を加えている。

第3章では気相に関する熱力学的研究への応用の一例として、酸素および硫黄のポテンシャルを制御するために利用される多成分系混合ガス ($\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$) の高温で示す平衡酸素分圧を実測し、熱力学的数値からの計算値と一致することを確認している。もう一つの気相系に関する応用例としては安定化ジルコニアと白金多孔質電極よりなる酸素ポンプと酸素センサーを組み込んだ閉回路内に CO_2 ガスを充填し、ポンプとセンサーを連動させることにより、回路内を任意の酸素ポテンシャルの CO-CO_2 混合ガスとすることができる確認している。

第4章では液体金属と溶融珪酸塩からなる2相への他の金属の分配に関する研究への応用例として、安定化ジルコニア容器内で液体金属鉛と PbO-SiO_2 系溶融珪酸塩を共存させ Bi , Cu , Ag の分配平衡実験を行い、各相への金属の分配量の定量とともに平衡酸素ポテンシャルを測定している。各金属の液体鉛、溶融鉛珪酸塩相への分配におよぼす酸素ポテンシャルの影響について検討した結果、 Bi , Cu , Ag はすべて単イオンの形で溶融珪酸塩中に分配していると考えるべきであることを示している。

第5章では金属一硫黄一酸素の相平衡に関する研究への応用例としてPb-S-O, Bi-S-O系をとりあげ, SO₂ 1気圧のもとで, いくつかの凝縮相を平衡させた後, 酸素ポテンシャルを測定する実験を行っている。その結果より, logP_{O₂}-1/Tポテンシャル状態図を作成し, これらの系にあらわれる複合硫酸塩の標準生成自由エネルギーの値を決定している。

第6章ではSO₂雰囲気下で酸素ポテンシャルを測定する手法により金属一硫黄系融体中の硫黄ポテンシャルが決定できることを示している。この方法でAg-S, Bi-S系中の各種熱力学的諸量を決定し, 両系とも硫化物の形の錯体を考えた会合性溶液に似た挙動を示すことを示している。

第7章では本論文の結論を要約して述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は近年開発された安定化ジルコニア固体電解質を用いた電気化学的手法が酸素ポテンシャルの測定法として極めて優れていることに着目し, 非鉄金属の乾式製錬に関する代表的な冶金熱力学的研究にこの手法を応用し, その有用性を明らかにしたもので, 得られた主要な成果を要約すると, つぎの通りである。

- (1) 酸素と硫黄のポテンシャルを同時に制御するためのガス組成の決定ならびに制御方法について検討し, 多くの新しい知見を得ている。また酸素ポンプと酸素センサーを組合せた酸素ポテンシャル制御装置を開発し, その精度と応答性の優れることを確認している。
- (2) 液体金属と溶融珪酸塩からなる2相への各種金属の分配平衡関係を決定する方法としては, 従来はガス一融体間の開放系での異相反応を利用するものが, その主たるものであったが, 本研究では安定化ジルコニア容器内で液体金属と溶融珪酸塩の平衡を確立させる閉鎖系としての取扱いを可能ならしめた状態で酸素ポテンシャルを測定する方法を適用し, その方法の簡便で精度も優れていることを明らかにしている。
- (3) SO₂ 1気圧のもとで, この手法を応用することにより金属一硫黄一酸素系のポテンシャル状態図を精度よく決定することができることを示し, また金属中への酸素の溶解が少ない場合は酸素ポテンシャルの測定値から金属一硫黄系融体中の硫黄のポテンシャルを計算することが可能となり, この系の各種熱力学的数値を決定するための実験方法として利用できることを示している。

このように本論文は安定化ジルコニアを用いた電気化学的手法が多く冶金熱力学的研究に利用できることを示し, 非鉄金属製錬に関する各種熱力学的諸量について多くの新しい知見を示すとともに, またこれら手法が工業的にも容易に応用できることを示している。本論文はこのように学術的にも工業的にも寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。