

高温ガス中の酸素分圧直接測定*

(高温における酸素濃淡電池の研究—I)

後 藤 和 弘**・G.R. セントピエール***

Direct Measurement of Oxygen Pressure in High-Temperature Gases.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—I)

Kazuhiro GOTO and George R. St. PIERRE

Synopsis:

The partial pressure of oxygen of 10^{-1} down to 10^{-20} atm. in carbon monoxide-carbon dioxide and argon-oxygen mixtures has been measured at temperatures of 800°C, 900°C, 1000°C, and 1200°C by an oxygen concentration cell method with a solid electrolyte, ZrO_2-CaO , which provides pure oxygen anion conduction due to oxygen vacancies at high temperatures.

The cells employed are shown below:

- (1) $CO \cdot CO_2 : FeO-Pt | ZrO_2-CaO | FeO-Fe | Pt$
- (2) $CO \cdot CO_2 : Pt | ZrO_2-CaO | NiO-Ni | Pt$
- (3) $CO \cdot CO_2 : FeO-Pt | ZrO_2-CaO | Cu_2O-Cu | Pt$
- (4) $Air \text{ or } Ar-O_2 : Pt | ZrO_2-CaO | NiO-Ni | Pt$

It was shown that this method is very convenient in analyzing directly the gas composition of CO and CO_2 , or Ar and O_2 at the elevated temperatures as well as of other gas mixtures.

Calibration curves of EMF against gas composition are presented. The expected advantages and disadvantages in the case of industrial application are also discussed.

(Received 25 Apr. 1963)

I. 緒言および測定原理

一般に金属の乾式製錬においては溶鋸炉、転炉、平炉などの炉内雰囲気中の酸素分圧の変化が製錬進行過程を知る重要な手がかりの一つと考えられる。しかるに高温の炉内雰囲気中の酸素分圧を直接測定を行なつたことは従来は無いと考えられる。著者らは固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用し種々の標準電極にて $CO-CO_2$ 混合ガスおよび O_2-Ar 混合ガス中の酸素分圧を 800°C ~ 1200°C にて酸素濃淡電池の起電力より直接測定を行なつた。

測定に用いた電池は下記のごとく4種類である。

- (1) $CO \cdot CO_2 : FeO \cdot Pt | ZrO_2 \cdot CaO | FeO \cdot Fe | Pt$
- (2) $CO \cdot CO_2 : Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Ni \cdot NiO | Pt$
- (3) $CO \cdot CO_2 : FeO \cdot Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Cu \cdot Cu_2O | Pt$
- (4) $Air \text{ or } Ar + O_2 : Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Ni \cdot NiO | Pt$

測定原理は両極の酸素分圧の差より起電力が生じ、その数値より逆に酸素分圧が測定できるという簡単なものであり、下記のごとく示される。

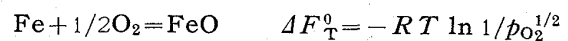
$1/2O_2$ (白金ガス極において) = $1/2O_2(Fe \cdot FeO$ 標準電極において)

$CO \cdot CO_2 : Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Fe \cdot FeO | Pt$

$$\Delta F^\circ = -nFE = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^\circ}$$

ここで ΔF° は $1/2$ モルの O_2 を可逆過程により標準極より一方のガス極における O_2 の状態に変化せしめた場合の自由エネルギーの変化であり n は電価であり、この場合は O^{2-} であるゆえに 2, F はファラデー恒数, E は可逆平衡起電力である。 R はガス恒数, p_{O_2} はガス極における酸素分圧, $p_{O_2}^\circ$ は標準電極内における酸素分圧である。

尚、標準極内における酸素分圧は次のごとき反応平衡式より一定温度では一定になる。



すなわち FeO の標準生成自由エネルギーより計算できる。

固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ は CaO を 0.15 ~ 0.08 モル含有する固溶体でありその電気伝導機構は SCHMALZRIED¹⁾ P. KINGERY, et al²⁾ ら多くの研究者の報告³⁾ により明

* 昭和38年4月本会講演大会にて発表
昭和38年4月25日受付

** 東京大学工学部冶金学科 ph., D.

*** オハイオ州立大学金属工学科 ph., D.

確なように酸素格子欠陥の移動による純粋なアニオン導体であることが知られている。

この電気伝導機構の明確なる固体電解質を冶金物理化学の実験にはじめて応用したのは KIUKKOLA and WAGNER⁴⁾ で 1957 年に NiO, CoO, Cu₂O などの酸化物の標準生成自由エネルギーを測定し報告している。その後 RAPP and MAAK⁵⁾はこの方法で Ni-Cu 固溶体中の活量を測定した。

また, FOSTER⁶⁾は Ta₂O₅ の標準生成自由エネルギーを測定した。このように固体電解質 ZrO₂·CaO を冶金物理化学の実験へ応用した研究報告は KIUKKOLA and WAGNER 以来非常に数多くなっているようである。

著者らは本法をさらに改良発展させ、本報告および続報に報告するごとく、高温ガス中の酸素分圧を直接測定し、また溶融合金中の活量を測定し得るごとく酸素濃淡電池の構造を考えた。さらに四極電池なども作成し各種金属酸化物の標準生成自由エネルギーも測定した。

II. 実験方法

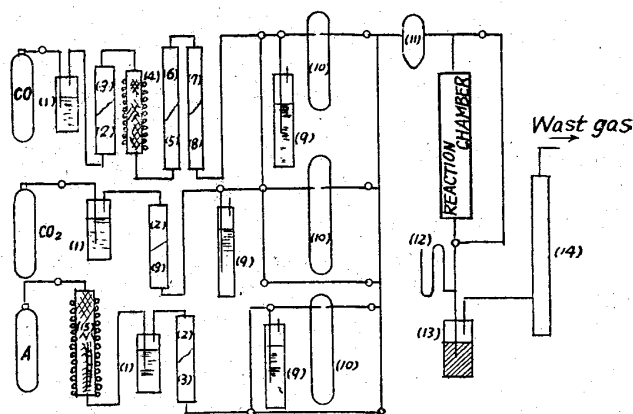
実験装置の大略は Fig. 1 に示してある。炉内雰囲気酸素分圧を変化せしめるため CO, CO₂, Ar および O₂ ガスを用いた。Fig. 1 には CO, CO₂ および Ar ガスの清浄系列および流量調節装置が示してある。炉はグローバー炉を用い実験温度 800°C ~ 1300°C では ±3°C 以内の自働温度調節が行なわれた。反応管は sintered alumina を用いその中に酸素分圧測定用の電池を封入した。電池の略図は Fig. 2 に示してある。用いた電解質は市販の ZrO₂·CaO 一端閉管であり 1000°C で 10⁻⁶ mmHg まで気密であるといわれている。

電池の作成方法は、まず ZrO₂·CaO 一端閉管の底に標準極となる Fe-FeO 粉末(-100 mesh) 混合物を白金線とともに少量のアルコールあるいは水と共にスタンプする。一方ガス極は ZrO₂·CaO 管の外側に白金線(0.005 inch 直径)をきつちりと巻きつめ、その一端をのばして反応管の外に出す。

酸素ガスの溶媒としてしばしば泥状 FeO をガス極の上にはけてぬりつけたこともあった。しかしその後、裸の白金線はそれ自身ガス極として作用することが明確になったので特別な溶媒は用いる必要はない。

なお用いた ZrO₂·CaO 一端閉管の寸法は 1.91cm 外径, 1.61cm 内径, 60cm 長さであった。

以上のごとくして完成した細長い電池は反応管内に室温で封入し電池内部には Ar ガスを充分吹きつけ、また反応管内には一定ガスこの CO-CO₂ 混合ガスあるいは Ar-O₂ 混合ガスを充分流してから炉の温度を上げた。



- | | |
|------------------------------------|---|
| (1) H ₂ SO ₄ | (9) Bleeder |
| (2) CaCl ₂ | (10) Capillary flowmeter |
| (3) Anhydron | (11) Gas mixer |
| (4) Pt asbestos furnace | (12) Manometer |
| (5) Soda lime | (13) Mercury pressure controller |
| (6) Magnesium perchloride | (14) Calibration cylinder for gas flow-rate |
| (7) Soda lime | (15) Fe & Ti chip furnace (700~800°C) |
| (8) P ₂ O ₅ | |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

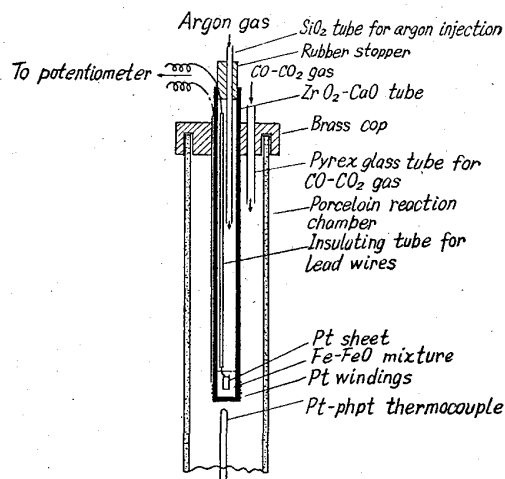


Fig. 2. Schematic diagram of the oxygen gauge.

反応管内の熱的平衡が達成し起電力が安定した所でポテンシオメーターにてその平衡可逆起電力を数回読みその平均値を測定値とした。次にガス比を変化せしめ起電力が安定した所で同様の測定を行なった。測定温度は 800°C ~ 1200°C であり上記の手法をくり返し遂行した。

起電力はガス組成に非常に敏感に反応を示したが、反応管内のガス組成が一定にするには CO-CO₂ ガスの流量を変化せしめてから 10~20mn 間を必要とした。

III. 実験結果および考察

実験結果は Table 1 より Table 5, および Fig. 3

より Fig. 9 に示してある。

Fig. 3 は Fe-FeO 混合粉末を標準極にした場合の起電力と CO-CO₂ 混合ガス中の CO₂% との関係を示す。

Table 1. Electromotive force measurements of CO-CO₂ mixtures against an Fe-FeO reference electrode.

Data No.	Temp. °C	EMF mV*	CO Flow rate cm ³ (STP) /mn	CO ₂ cm ³ (STP) /mn	% CO ₂
FF-1	1000	31.85	41.87	27.0	39.20
FF-2	1000	55.95	41.87	42.3	50.26
FF-3	1000	75.54	41.87	61.6	59.53
FF-4	1000	92.48	41.87	83.2	66.52
FF-5	1000	104.86	41.87	108.2	72.10
FF-6	1000	116.65	41.87	127.5	75.28
FF-7	1000	30.56	41.87	27.5	39.64
FF-8	1000	55.25	41.87	44.5	51.52
FF-9	1100	34.16**	41.87	22.3	34.75
FF-10	1100	41.75	41.87	27.0	39.20
FF-11	1100	59.05	41.87	37.2	47.05
FF-12	1100	75.32	41.87	48.9	53.87
FF-13	1100	85.82	41.87	58.3	58.20
FF-14	1100	94.03	41.87	67.2	61.61
FF-15	1100	101.75	41.87	76.4	64.60
FF-16	1100	112.75	41.87	92.4	68.82
FF-17	1100	130.25	41.87	126.1	75.07
FF-18	1200	41.17	41.87	22.3	34.75
FF-19	1200	59.14	41.87	31.3	42.78
FF-20	1200	82.72	41.87	46.7	52.73
FF-21	1200	97.64	41.87	58.9	58.48
FF-22	1200	113.53	41.87	75.9	64.48
FF-23	1200	123.84	41.87	89.9	68.22
FF-24	1200	143.30	41.87	127.5	75.28
FF-25	1300	59.74	41.87	24.5	36.91
FF-26	1300	140.87	41.87	108.9	72.23
FF-27	1300	161.17	41.87	127.5	75.28

* All EMF values in Tables 1, 2, 3, 4 and 5 are the average of the four or five readings.

** This EMF was obtained by keeping the constant temperature and the gas composition for 11 hours.

Table 2. Electromotive force measurements of CO-CO₂ mixtures against an Ni-NiO reference electrode.

Data No.	Temp. °C	Time (mn)	EMF mV	CO Flow rate cm ³ (STP)/mn	CO ₂ cm ³ (STP)/mn	% CO ₂
NP-5	1000	30	279.56	41.87	11.3	21.25
NP-6	1000	20	250.83	41.87	25.8	38.15
NP-7	1000	80	227.18	41.87	41.7	49.90
NP-8	1000	20	214.80	41.87	53.7	56.19
NP-9	1000	20	199.43	41.87	72.8	63.49
NP-10	1000	15	188.70	41.87	88.2	67.81
NP-11	1000	15	180.01	41.87	104.2	71.39
NP-12	1000	15	167.02	41.87	131.3	75.82

図中一点鎖線は $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ の平衡酸素圧を CO および CO₂ パーセントより計算した場合の計算起電力である。

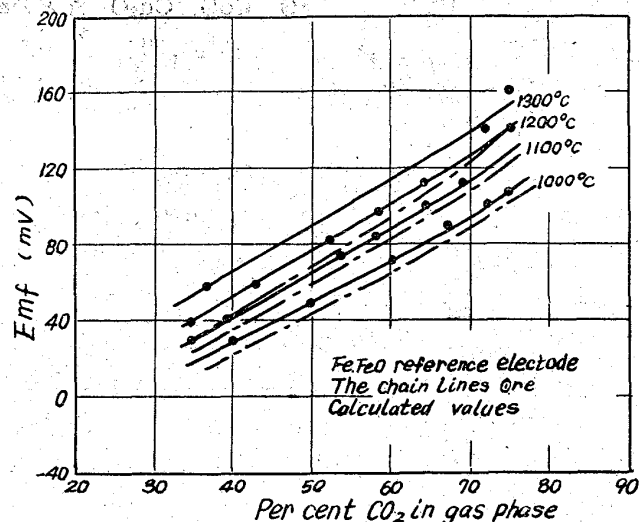


Fig. 3. Calibration curve of EMF against %CO₂ in gas phase using Fe-FeO reference electrode.

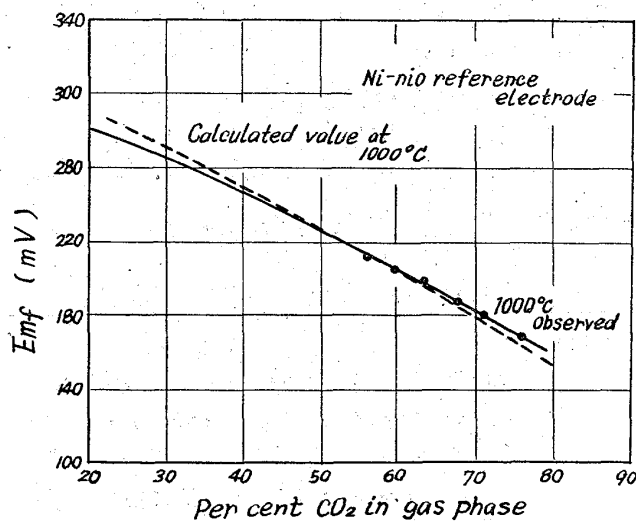


Fig. 4. Calibration curve of EMF against %CO₂ in gas phase using Ni-NiO reference electrode.

Table 3. Electromotive force measurements of CO-CO₂ mixtures against A Cu·Cu₂O reference electrode.

Data No.	Temp. °C	Time (mn)	EMF mV	CO Flow rate cm ³ (STP)/mn	CO ₂ cm ³ (STP)/mn	% CO ₂
FC-1	800	15	477.87	41.87	81.4	66.03
FC-2	800	20	465.65	41.87	105.4	71.57
FC-3	800	10	458.47	41.87	125.3	74.95
FC-4	800	10	453.49	41.87	140.9	77.09
FC-5	900	15	438.74	41.87	140.9	77.09
FC-6	900	110	449.86	41.87	113.7	73.09
FC-7	900	20	460.35	41.87	90.8	68.44
FC-8	900	25	470.59	41.87	75.7	64.39
FC-9	900	25	483.69	41.87	58.3	58.20
FC-10	900	20	498.09	41.87	44.5	51.52
FC-11	900	28	531.86	41.87	22.2	34.65
FC-12	900	40	562.44	41.87	10.2	19.59
FC-13	900	7h 45mn	573.53	41.87	10.2	19.59
FC-16	1000	35	497.11	41.87	39.0	48.23
FC-17	1000	20	478.72	41.87	54.2	56.42
FC-18	1000	20	462.15	41.87	74.3	63.96
FC-19	1000	15	451.44	41.87	89.6	68.15
FC-20	1000	15	440.28	41.87	110.4	72.50
FC-21	1000	15	427.52	41.87	140.9	77.09

Table 4. Electromotive force measurements of air and pure oxygen mixtures against AN Ni·NiO reference electrode.

Data No.	Time (mn)	Temp. °C	EMF mV	Direction of approaching equilibrium
PN-1	15	800	688.39	downward
PN-2	5	900	639.25	//
PN-3	3	1200	506.03	//
PN-4	5	1300	464.04	//
PN-5	2	1300	464.04	upward
PN-6	2	1200	506.07	//
PN-7	2	1100	574.16	//
PN-8	2	1000	590.84	//
PN-9	2	900	636.27	//
PN-10	2	800	687.35	//
PN-11	2	700	729.45	//
PN-12	2	700	731.56	//
PN-13	1	800	668.84	downward
PN-28	10	900	683.02	—
PN-29	13h 40mn	900	682.55	—
PN-14	1	1000	636.81	downward
PN-15	3	1100	595.40	//
PN-16	1	1200	552.33	//
PN-20	5	1300	513.31	//

Against O₂ (Pure)

Table 5. Electromotive force measurements of Ar-O₂ mixture gas against AN Ni·NiO reference electrode.

Data No.	Flow rate of O ₂ cc/mn	Flow rate of Ar cc/mn	% O ₂	EMF mV
PN-28	119.7	0	100.00	683.02
PN-29	119.7	0	100.00	682.55
PN-30	119.7	33.7	78.03	676.78
PN-31	80.0	33.7	70.36	674.19
PN-32	63.9	33.7	65.47	672.12
PN-33	49.3	33.7	59.40	669.05
PN-34	32.7	33.7	49.25	663.34
PN-35	20.6	33.7	37.94	658.56
PN-36	12.3	33.7	26.74	645.10

Fig. 4, Fig. 5 は同様な測定結果で標準極はそれぞれ Ni·NiO および Cu·Cu₂O 粉末混合体である。

Fig. 6 は Ni·NiO 極を標準極とした場合の空気および純酸素に対する起電力で縦軸は起電力横軸は温度がとつてある。Fig. 7 は Ni·NiO 粉末混合体を標準極にした場合の O₂-Ar 混合ガス中の酸素量と起電力の関係を示している。Fig. 8 および Fig. 9 は起電力の計算値と測定値との合致性を示したもので Ni·NiO 粉末混合

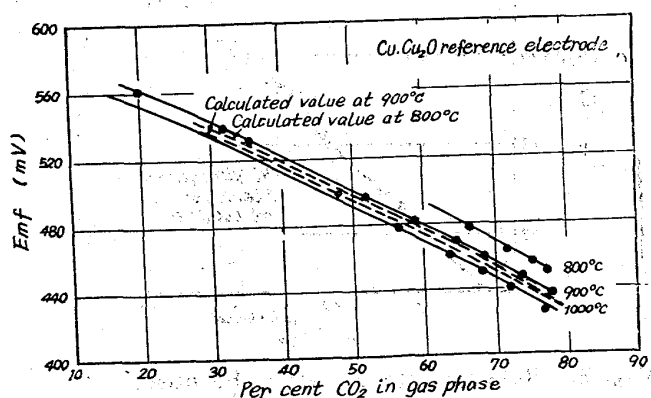


Fig. 5. Calibration curve of EMF against %CO₂ in gas phase using Cu·Cu₂O reference electrode.

体と CO-CO₂ ガスの間の起電力はよく一致するが Fig. 8, Fig. 9 に示すごとく標準極とガス相中の酸素分圧が非常に異なる場合にはあまり良く一致しないことがわ

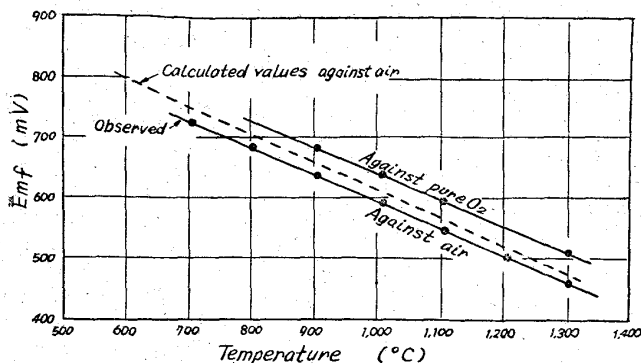


Fig. 6. EMF against temperature for air and pure oxygen measurements.

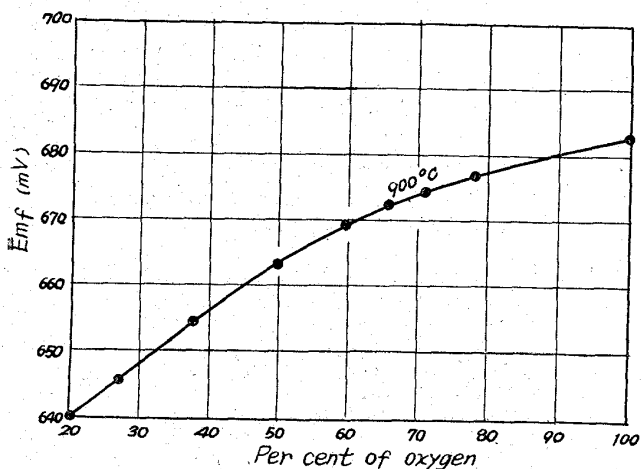


Fig. 7. Calibration curve of EMF against % oxygen in argon-oxygen gas mixtures.

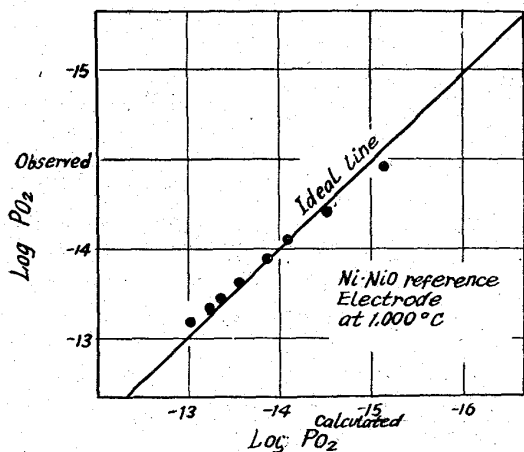


Fig. 8. Relationship between the observed and calculated oxygen pressures at 1000°C.

かる。

また Fig. 3 より Fig. 6 に到る図中計算値と測定値との間に相対誤差として数パーセントの相違があるが、これは計算に用いた各種酸化物の標準生成自由エネルギーの値の誤差に因るものと考えられる。

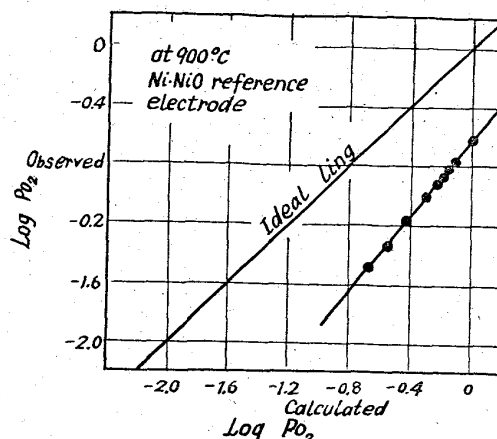


Fig. 9. Relationship between the observed and calculated oxygen pressures at 900°C.

しかしこの差違は測定平衡可逆起電力が常に再現性が非常に大であり、かつ長時間安定であるゆえ問題はないと考えられ、これは続報の各種酸化物の標準生成自由エネルギーの報告において検討が行なわれる予定である。

この酸素濃淡電池のライフタイムは非常に長く、同一温度、同一ガス組成で数日保持してもその平衡可逆起電力は数 mV しか変動しない。

また、ガス組成変化に対する可逆起電力のレスポンス時間は測定不可能な位短いゆえ、その点の配慮は不必要である。本方法を工業的用途に応用することは金属製錬技術の改良発展に意義あるものと考えられるが、下記のごとき得失があると考えられる。

- (1) 上記のごとく本電池の作成は非常に容易である。
- (2) 酸素分圧の正確にわかっている CO-CO₂ ガスあるいは H₂-H₂O ガスなどの混合ガスを用いて一定温度におけるその可逆起電力と酸素分圧の間の検定線を作成しなければならない。しかる後に未知の酸素分圧を有するガス中にてこの測定器を用いる。
- (3) 本電池のライフタイムは非常に長く Ni-NiO 標準極の場合は少なくとも 6~7 日間の連続使用が可能と考えられる。

(4) 測定温度は 800°C 位がのぞましい。あまり低温 (600°C 以下) では ZrO₂-CaO の抵抗が大きすぎて精度が下るし高すぎる (1300°C 以上) と電解質が電極材料により汚染される。

(5) 酸素は固体電解質を非常にゆつくりではあるが拡散するので最後には標準電極材料の金属あるいはその酸化物が酸化あるいは還元により消失する。

(6) もし出力起電力を自記装置につなげば、金属製

鍊中における炉中酸素分圧の変化が連続的に測定され、あるいは一部作業の自動化に役立つものと考えられる。

なお WEISSBART and RUKA⁷⁾ は著者らとは独立して同様の原理で酸素分圧測定器を作成したが、その酸素分圧の測定範囲は著者らの場合のごとく広範でなく、またその電池の構造も異なっている。しかしながらその獨創性には深甚の敬意を表するものである。

IV. 結 言

酸素イオン格子欠陥の移動による純粋なアニオン電気伝導体である固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を用いた酸素濃淡電池を作成し高温ガス中の酸素分圧を $10^{-1} \sim 10^{-20}$ 気圧にわたり直接測定し得る方法を確立した。

用いた標準電極は $Fe \cdot FeO$, $Ni \cdot NiO$, および $Cu \cdot Cu_2O$ の粉末混合体であり、得られる起電力はガス組成の変化、温度変化および加電圧に関して完全に可逆的であつた。

またそのレスポンスタイムは測定不可能な位短かく、

かつ起電力は非常に安定でありライフタイムも長いことがわかつた。

さらに工業的応用についても 2, 3 の検討を加えた。

最後に著者らは本論文発表に種々御支援下さいました東京大学工学部教授松下幸雄工学博士に謹んで感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. SCHMALZRIED: Private Communication
- 2) W. D. KINGERY, J. RAPPIS, M.E. DOTY, and D. C. HILL: J. Amer. Chem. Soc., 42 (1959), p. 393.
- 3) F. HUND: Z. Phys. Chem., 142 (1952), p. 199.
- 4) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379.
- 5) R. A. RAPP and F. MAAK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 投稿中
- 6) J. FOSTER: オハイオ大学修士論文
- 7) J. WEISSBART and R. RUKA: Scientific Instruments, 32 (1961), p. 593.

鋼塊の加熱過程における熱応力について*

(鋼塊の熱応力亀裂に関する研究—II)

原 隆 啓**

On the Thermal Stress of Ingots during Heating Process.

(Study of thermal stress cracks in steel ingots—II)

Takahiro HARA

Synopsis:

During the heating process thermal stress arises in the steel ingot because of two main causes; i. e. the temperature difference within the ingot and the volume change caused by the transformation.

In this report author tried to relate theoretically the method of calculating the thermal stress under high temperature. As the deformation under high temperature is accompanied by not only elastic strain but plastic strain also, it is very difficult to determine the thermal stress. Here the author denotes the deformation in elastic-plastic range by a nonlinear integral equations and by introducing the conception of equivalent total strain he calculates the stress and the plastic strain through a comparatively easy successive integration.

For the calculation of the stress during transformation range the author regards the curve of the expansion values as three straight lines and these three lines denote the three stages of transformation i. e. the pre-, mid- and post-transformation stage and so he makes calcula-

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和37年10月13日受付

** 山陽特殊製鋼株式会社