

酸素濃淡電池の工業的利用について*

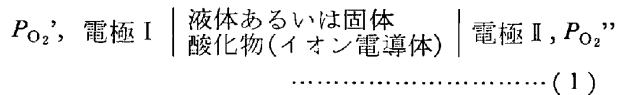
後 藤 和 弘**

On Industrial Applications of Oxygen Concentration Cells

Kazuhiro Sylvester Goto

1. 結 言

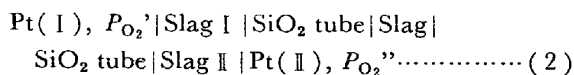
約 350°C 以上の高温においてイオン電導性を示す固体あるいは液体酸化物を電解質にして下記のような電池を組み立てた場合その起電力は両極の酸素ポテンシャルの差でまゐるので、これを酸素濃淡電池と称する。



この型の電池に関する研究は古くからあり、例えば、HABER¹⁾は 1908 年に Thüringer 硬質ガラスを電解質にして起電力を測定している。又 TREADWELL²⁾は 1916 年に電解質として熔融硼酸塩、珪酸塩、磁製管などを用い、さらに電極の酸素分圧を一定にするために Fe 粉末と FeO 粉末の混合物、あるいは Cu₂O と CuO の混合物を用いて起電力を測定している。このような研究は 1916 年に BAUR, et al.³⁾によっても発表されている。

1916 年の TREADWELL の研究以来、酸素濃淡電池に関する研究は世界各国で行なわれるようになったが、特に ESIN⁴⁾は電池の構造と起電力について独創的な研究を行なっている。これらの実験室的な研究については 1957 年、三本木貢治、大谷正康、大森康男⁵⁾が詳しい報告を発表しているのでここでは省略する。

一方 (1) 式で示すような電池を鉄鋼業に応用しようとしたのはじめての試みは 1944 年中都四郎⁶⁾によつて発表された。彼は酸性平炉滓 (54.7% SiO₂, 22.8% FeO, 15.9% MnO, 0.90% CaO) の酸化ポテンシャルすなわち Fe³⁺ と Fe²⁺ の含有量比を次のような電池で測定しようとした。



大中は起電力が両極の酸素分圧 P_{O₂'} と P_{O₂''} の差すなわち Slag I と Slag II の酸化力の差によつてまゐることを示し、更にこの方法を用いて、溶鋼中の含有酸素量の迅速分析を行なっている⁷⁾。

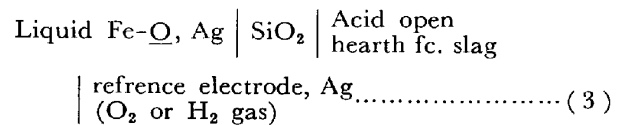


Fig. 1 はこの電池の構造図であり、Fig. 2 は測定された起電力 (縦軸) と、急冷試料を真空溶融法で分析して得られた %O (横軸) の関係を示している。

同じような研究は 1958 年よりはじまった三本木貢治、大谷正康と富士製鉄 (株) 釜石工場の共同研究において MgO 固体電解質を用いて行なわれた⁸⁾。

これらの研究は以下の (6) で述べるような現在製鋼工場で広く用いられている起電力法による酸素の迅速分析法の先駆けとして非常に重要な研究である。

しかし上記のすべての研究はそれぞれ非常にユニークではあつたが、次のような共通の問題を残していた。

(1) 電解質の中の電導機構が不明であり、したがつて正味の電池反応が明確にわからない場合もあつた。

(2) 電解質が固体酸化物である場合にはその抵抗が非常に大きく、したがつて再現性のよい安定した平衡可逆起電力が得にくかつた。

(3) 電解質に液体酸化物を用いれば、電池の内部抵抗を小さくはできたが、高温であるため電解質液体と電極材料が容易に反応し、したがつて安定した可逆起電力を得ることがむずかしかつた。

これらの問題を解決するために顕著な成果を上げた研究者の 1 人として C. WAGNER の名前を上げないわけにはいかない。彼は 1933 年と 1966 年に高温電池の起電力に関する 2 つの理論的研究発表を行なつた⁹⁾¹⁰⁾。これらの研究は酸化物電解質の電導機構と、電池の起電力を厳密に関係づけるものであり、これにより測定される起電力の物理的意味が明確になつた。

一方起電力の再現性を上げるためには電気抵抗の小さい、しかも化学的に安定なイオン電導性固体酸化物が必要であつたが、この問題は 1957 年の KIUKKOLA and WAGNER¹¹⁾の研究により、ZrO₂-1 基あるいは ThO₂-1

* 昭和50年12月4日受付 (Received Dec. 4, 1975) (依頼技術資料)

** 東京工業大学 Ph., D. 工博 (Tokyo Institute of Technology, 2-12 Ōokayama Meguro-ku Tokyo 152)

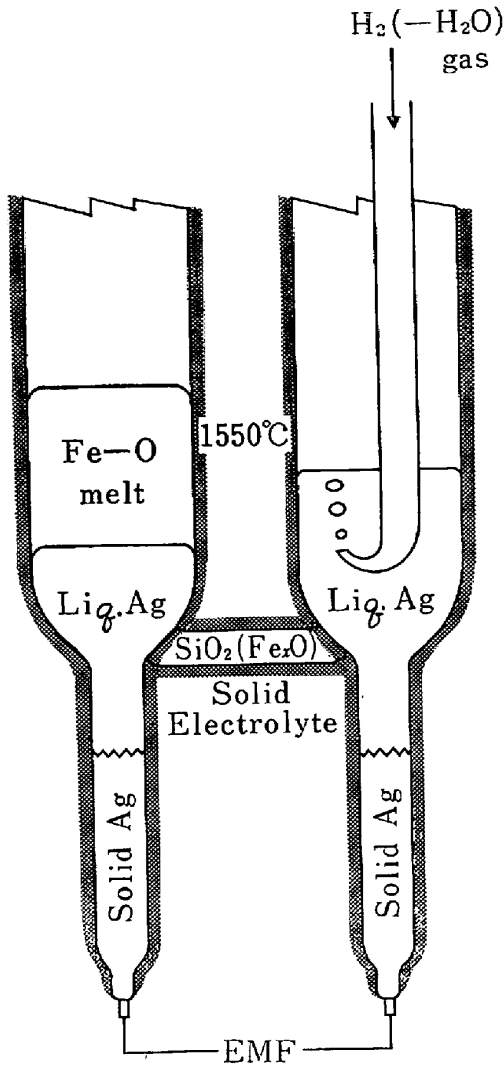


Fig. 1. Schematic diagram of galvanic cell to determine oxygen content in liquid iron used by ONAKA⁷⁾. The electrolyte is made of silica containing iron oxide.

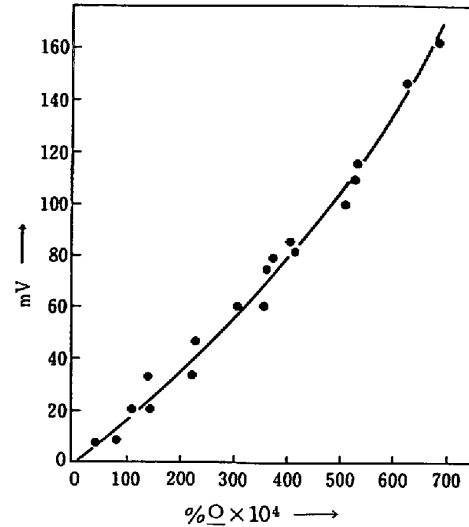


Fig. 2. Relation between the EMF of the cell of Fig. 1 and the oxygen content determined by the conventional vacuum fusion method⁷⁾.

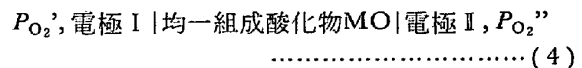
たっているので、燃料電池や種々の特殊な用途に関する研究は省略し、次の4項目についてのみ記述する。

- (1) ボイラーおよび各種工業用炉排ガス分析用酸素メーターの実状、
- (2) 工場排水汚濁度測定と自動車排ガス中の NO_x コントロール、
- (3) 製銅および製鋼工場での金属中含有酸素量の迅速分析、および
- (4) 高速増殖原子炉冷却用の液体 Na 中の酸素の連続測定。

2. 酸素濃淡電池の起電力と酸化物電解質の電導機構の関係

(a) 酸化物電解質が均一組成の場合。

この場合の酸素濃淡電池は次のように示される。



酸化物 MO 内の電気をはこぶ可能性のある粒子は M²⁺, O²⁻, と正孔あるいは電子であるので、それぞれの外部輸率を $t_{M^{2+}}$, $t_{O^{2-}}$, t_p , および t_e と示す。

1933 年に C. WAGNER⁹⁾ は酸化物 MO 内の局部平衡を用いて上記電池の起電力を次のごとく示した。

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{4F} \int_{P_{O_2}''}^{P_{O_2}'} (t_{M^{2+}} + t_{O^{2-}}) d \ln P_{O_2} \\ &= - \frac{RT}{2F} \int_{a_M'}^{a_M''} (t_{M^{2+}} + t_{O^{2-}}) d \ln a_M \\ &= - \frac{RT}{2F} \int_{a_M'}^{a_M''} (1 - t_e) d \ln a_M \quad \dots \quad (5) \end{aligned}$$

ここで E は起電力、 F はファラデー常数、 P_{O_2}' と P_{O_2}'' はそれぞれ左と右の極の酸素分圧、 a_M' と a_M'' はそれぞれ左と右の極における金属 M の活量である。又 R はガス恒数、 T は絶対温度である。なお MO 中で $t_p \gg t_e$ の場合には上式中の t_e の代りに t_p を用いねばなら

基の固溶体を電解質に用いることによつて解決された。

C. WAGNER とその協力者による理論的および実験的研究によつて、従来の高温における起電力測定における本質的な困難点はすべて解決された。

このような歴史的背景のおかげで 1960 年頃よりはじまつて今日に到る、高温電気化学の急激な発展がもたらされたのである。

1960 年代における実験室的な起電力測定に関する基礎研究については 1970 年に RAPP and SHORES¹²⁾ により、又 1972 年に GOTO and PLUSCHKELL¹³⁾ によつてレビューが発表され、それぞれ 242 編と 295 編の文献を記録している。

故に本報告においては、もつぱら酸素濃淡電池の工業的利用に関する研究についてのみ資料をまとめてみた。

工業的利用と一口に言つても現在は非常に広範囲にお

ない。

(5)式の導出には、WAGNER は円筒状 MO 中に厚さ dx の薄い円板を考え、電池に微小電流を供給したときの、この薄い円板内の Gibbs の自由エネルギー変化を考え、これを左の極から右の極まで積分するという直観的にわかりやすい方法で導出している。

(5)式を O^{2-} イオン電導体である組成均一な $ZrO_2 \cdot CaO$ に用いると、 $t_{O^{2-}}=1.0$, $t_{Zr^{4+}}=t_{Ca^{2+}}=t_e=0$ なので、

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} \dots\dots\dots (6)$$

となる。

ただし、 P_{O_2} が非常に小になると $ZrO_2 \cdot CaO$ 中の t_e は無視できなくなるので、 t_e を P_{O_2} の関数として示し(5)式にしたがって積分すると($2d \ln a_M = -d \ln P_{O_2}$)以下の第(6)項の中の(12)式のような関係式が得られる。

(b) 電解質が不均一組成の二元系酸化物の場合

二元系酸化物を $AO-BO_2$ と示すと、酸素濃淡電池は次のごとく示される。

$$P_{O_2}'', \text{電極 I} | \text{不均一組成の } AO-BO_2 | \text{電極 II}, P_{O_2}' \dots\dots\dots (7)$$

$AO-BO_2$ 中の電荷のキャリアーは A^{2+} , B^{4+} , O^{2-} と電子が正孔であるが、この場合の EMF は上記と同じような方法で WAGNER が 1966 年に導出している¹⁰⁾。

$$E = -\frac{1}{F} \left[-\frac{1}{4} (\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') + \int t_{A^{2+}} d\mu_{AO} + \frac{1}{4} \int t_{B^{4+}} + d\mu_{BO_2} + \frac{1}{4} \int t_e \text{ (or } t_p) d\mu_{O_2} \right] \dots\dots\dots (8)$$

ここで t_i はチャージキャリアーの外部輸率、 μ_i は O_2 ガスや酸化物 AO や BO_2 の化学ポテンシャルを示す。 $(\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i)$

$AO-BO_2$ 内で局部平衡が成立しているので Gibbs-Duhem 式が成立するので、

$$d\mu_{AO} = -\frac{N_{BO_2}}{N_{AO}} d\mu_{BO_2} \dots\dots\dots (9)$$

ここで N_{AO} , N_{BO_2} はそれぞれ AO と BO_2 のモル分率を示す。

この(9)式と $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^\circ + RT \ln P_{O_2}$ の関係を(8)式に代入すると次式を得る。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} - \int \left[\frac{1}{2} t_{A^{2+}} - \frac{1}{4} \frac{N_{AO}}{N_{BO_2}} t_{B^{4+}} \right] d\mu_{AO} - \frac{RT}{4F} \int t_e d \ln P_{O_2} \dots\dots\dots (10)$$

この式の右辺第一項は(6)式と等しく、第2項は A^{2+} と B^{4+} のトレーサー拡散係数が等しく、かつ Nernst-Einstein の式(電導度とトレーサー拡散係数の関係式)が成立する場合にはゼロとなるので、すなわちカチオン

の拡散速度の差によつて生じる起電力なので、拡散電圧あるいは junction potential⁹⁾ とよばれている。

第3項は電解質内の内部電流により、実測される EMF が理論起電力より小さくなることを示す。

今、 $ZrO_2 \cdot CaO$ が左右の電極材料と反応して CaO の濃度が不均一になった場合を考えてみる。しかし、 $ZrO_2 \cdot CaO$ は CaO の濃度が少々変化しても、 $t_{O^{2-}}$ は常に1であるので、したがって $t_{A^{2+}}$ も $t_{B^{4+}}$ もゼロなので(10)式右辺第2項はゼロになる。すなわち ZrO_2 一基あるいは ThO_2 一基の固溶体では組成が不均一でも拡散電圧が生じないので、安定した起電力が得られるのである。

しかしこれに反して、 $A_2O \cdot nM_2O_3$ のような分子式で示される。β-アルミナ¹⁴⁾¹⁵⁾は低温でも非常に大きな電導度を有するが、 t_{Na^+} が 1.0 であるため上式の右辺第2項が無視できず、そのため起電力が安定しないことが多い¹⁶⁾。

ここで、 A は Na, Rb, Ag, K, Li, Tl, M は Al, Ga, Fe^{3+} を示し、 n は整数である。

3. ZrO_2 基固体電解質の工業的製造法と不純物含有量

工業的に広く用いられている固体電解質は CaO を 16 mol% 含有する $ZrO_2 \cdot CaO$ 固溶体であり、 Zr^{4+} あるいは Ca^{2+} が fcc 格子を組み、その tetrahedral interstitial sites に O^{2-} を含む螢石型結晶である。 Zr^{4+} と Ca^{2+} の電荷の差のために O^{2-} 格子欠陥を多く含有するので O^{2-} イオン電導体である。

これを実験室的につくるには $(ZrO)(NO_3)_2$ と $CaCO_3$ の水溶液を加熱乾燥し、ひきつぶき $700 \sim 800^\circ C$ に加熱し NO_2 と CO_2 を放出させる。所定の形状にプレスした後 $1500^\circ C$ で数時間焼結すると、 $ZrO_2 \cdot CaO$ の均一な固溶体を得る。できたものは純白色を示す。

しかし工業的に広く用いられる電解質は不純物のために少し黄色がかつた色をしている。日本のある会社における製造法は Table 1 の flow sheet に示すとおりである¹⁷⁾。

又この会社で市販している各種酸素濃淡電池用の ZrO_2-CaO , ZrO_2-MgO , および $ZrO_2-Y_2O_3$ の分析表と物理的性質を Table 2 に示す。

このような固体電解質のユーザーのクレームは主に、1) スポーリングしやすいこと、2) 成品の寸法精度、3) 不純物成分に対する疑問などである。故に Table 1 にすべては示さなかつたが各工程で厳重な管理項目をつつて均一な性質のものを市販するようにつとめている。

又、不純物については Table 2 に示すとおり、 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 がかなり含有されている。これらの不純物の存在は、 ZrO_2 一基固溶体中では O^{2-} イオンの易動度が非常に大きいので、(6)式で示すような理論起電力からの誤差の原因となりにくい。しかし酸素濃

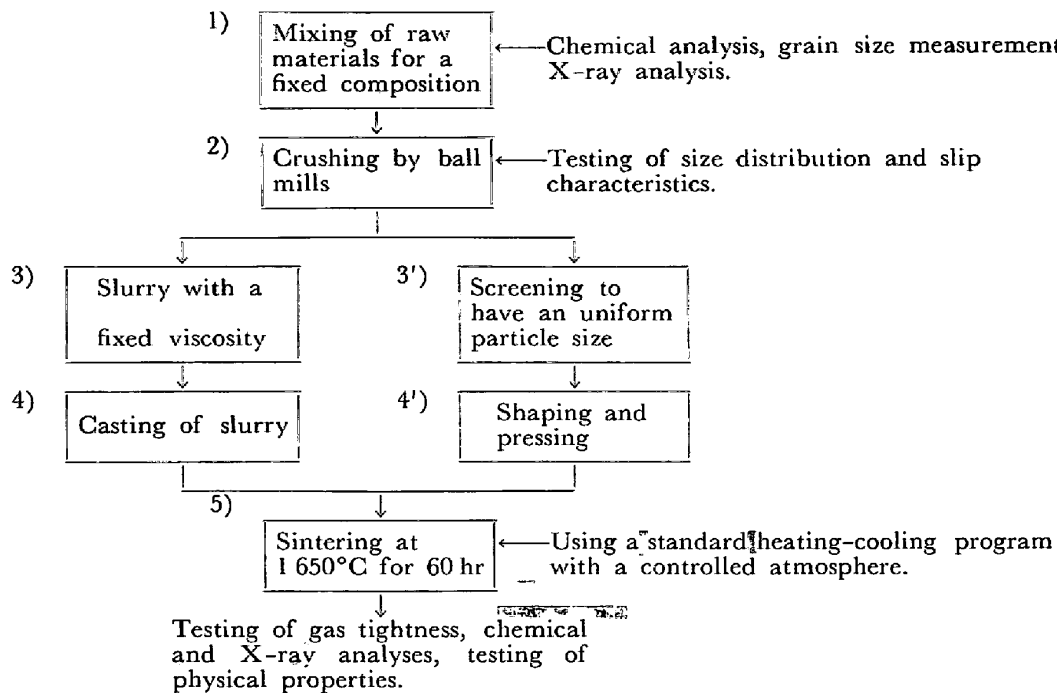
Table 1. A flow sheet of manufacturing of ZrO_2 -base solid solutions for the solid electrolyte.

Table 2. Chemical composition and physical properties of a commercial stabilized zirconia for electrolyte use.

Stabilizers		CaO			MgO	Y ₂ O ₃
		9 mol%	11 mol%	15 mol%	15 mol%	15 mol%
Chemical composition	SiO ₂	1.63%	1.58%	1.66%	0.60%	0.49%
	TiO ₂	0.28%	0.24%	0.27%	0.24%	0.26%
	Al ₂ O ₃	0.69%	0.71%	0.67%	0.29%	0.27%
	Fe ₂ O ₃	0.16%	0.17%	0.18%	—	—
	CaO	4.70%	5.80%	7.70%	0.36%	0.04%
	MgO	0.89%	0.92%	0.99%	5.20%	—
	Y ₂ O ₃	—	—	—	—	13.20%
	Na ₂ O	0.03%	0.02%	0.04%	0.03%	0.03%
	K ₂ O	tr	tr	tr	tr	tr
	ZrO ₂	91.62%	90.55%	88.50%	93.27%	85.67%
Physical properties	Max. water absorption	0.29%	0.10%	0	0.05%	0.02%
	Apparent porosity	1.56%	0.06%	0.01%	0.24%	0.07%
	Apparent density	5.5	5.36	5.13	5.60	5.41
	Degree of stabilization	74%	93%	100%	100%	100%

淡電池を工業的に用いる場合は、その寿命が重大な問題になることが多いが、Fe₂O₃ や SiO₂ は電極材料と反応し電池の寿命を短くするのではないかと考えられる。

又 Fe₂O₃ は、下記のごとくステンレス中の微量の酸素を分析する場合、電解質を通しての酸素の透過を大にしかつ電子電導性を増大するので、微量酸素の定量の場合には好ましくない不純物である。

Fig. 3 はこれらの製品の比電気抵抗であり Y₂O₃ を固溶したものは低温まで抵抗が小さいので、下記第(7)項

で示すごとく、液体 Na 中の含有酸素量の決定に用いられる。

以上のように市販されている固体電解質は、その成分と化学的、物理的性質が種々異なっているため、その使用目的にしたがつて適切なものを選ぶ必要がある。

4. ボイラーおよび各種工業用炉排ガス分析用酸素メーターの実状

ZrO₂·CaO を用いた酸素濃淡電池をガス分析に用い

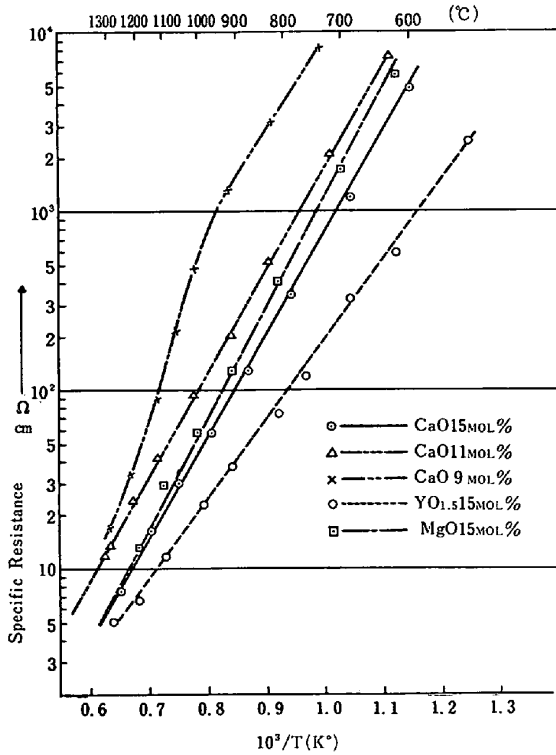


Fig. 3. Reciprocal temperature and the specific resistivity of commercial zirconia base solid electrolytes¹⁷⁾.

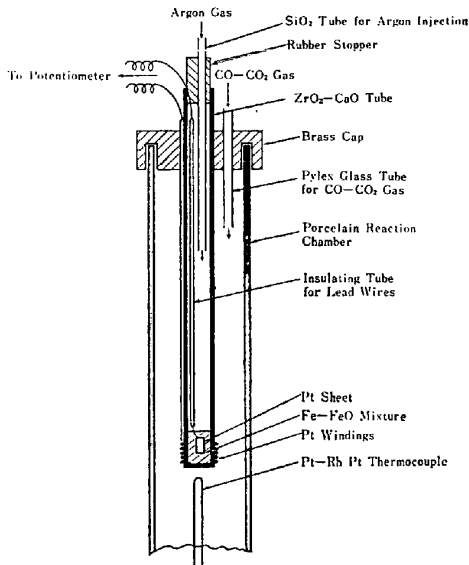


Fig. 4. A prototype of the oxygen concentration cell to analyze the gas composition by GOTO and St. PIERRE¹⁹⁾.

ようとする試みは、次のような電池について、独立に WEISSBART and RUKA¹⁸⁾と GOTO and St. PIERRE¹⁹⁾ によって 1961 年と 1962 年に発表された。

分析用ガス (P_{O_2}), $Pt|ZrO_2 \cdot CaO|Fe, FeO$ 標準極
 (11)

Fig. 4 は Fe 粉末と FeO 粉末の混合物を標準極にし

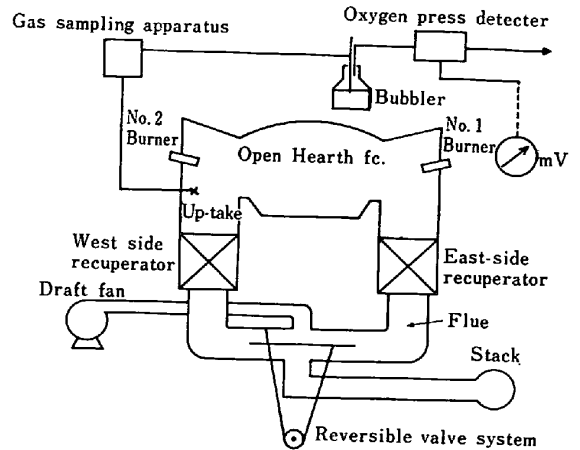


Fig. 5. Schematic diagram of the open hearth furnace and the Galvanic cell to make the continuous analysis of its waste gas by MATSUSHITA, et al²⁰⁾.

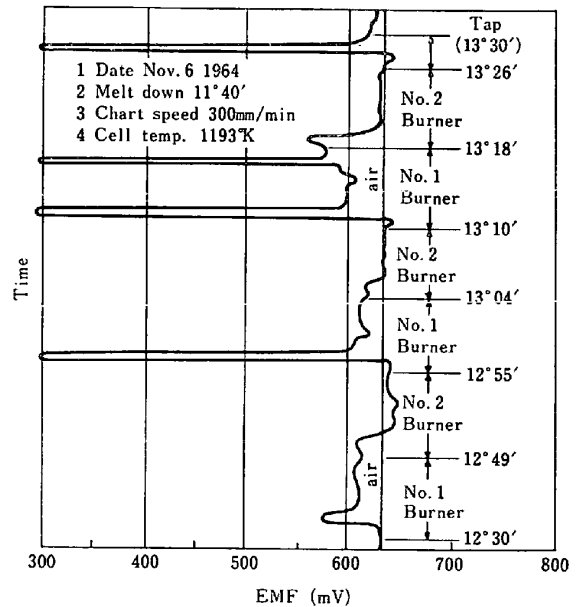


Fig. 6. The sheet with the recorded EMF as the function of time obtained by the experimental set-up of Fig. 5.

た酸素メーターの構造図である¹⁹⁾。

このような酸素メーターを鉄鋼業にはじめて用いたのは松下幸雄らによる²⁰⁾平炉排ガス中の酸素の連続測定である。Fig. 5 は Steam ejector による平炉からの連続ガス抽出法と酸素メーターの配置を示している。Fig. 6 は Ni と NiO の粉末混合体を標準極にした酸素メーターの EMF の時間変化を示している。No. i バーナ使用時は炉内雰囲気中の P_{O_2} を示し、No. 2 バーナ使用時は空気中の P_{O_2} を示している。No. 1 バーナへ切替後の非常に小さい酸素分圧は燃料重油弁とバーナ口との配管内にたまった重油が不完全燃焼するため、これらの測定より炉内雰囲気中の P_{O_2} が時間と共に非常に変化すこ

Table 3. The comparison of five commercial oxygen meters.

Specification	A	B	C	D	E
Cell design*	OBE	COE	OBE	COE	COE
Electrolyte	ZrO ₂ ·CaO	ZrO ₂ ·CaO	ZrO ₂ ·CaO	ZrO ₂ ·CaO	—
Cell temperature	850°C	815.6°C	850°C	850°C	815.6°C
Sample gas-flow rate	200~300 ml/min	0.97~42.5 l/min	500 ml/min	250 ml/min	0.24~42.5 l/min
Flow sensitivity	Less than 0.1% per 50 ml/min	Less than 0.01% per 470 ml/min	—	—	—
O ₂ Input ranges	1~100 ppm 0.1~10%	0~1%, 0~5% 0~10%, 0~25%	1~100 ppm, 0.1~20% 1~20, 98~100%	0.8~150 ppm 80~150,000 ppm 0.8~150%	0~0.5%, 0~1% 0~5%, 0~10% 0~20%, 0~100%
Speed of response	1 sec for 63% 3 sec for 90% (250 ml/min)	1 sec for 63% (9.44 ml/min)	1 sec for 63% 3 sec for 90% (500 ml/min)	1 sec for 63% (250 ml/min)	3 sec for 63%
Temperature of sample gas	0~50°C	150°C	—	-45~120°C	—
Power requirements	AC 100 V, 300 W	AC 115 V, 300 W	AC 100 V, 130 W	—	AC 118 V, 120 W

* OBE means open on both ends and COE means closed one end.

とがわかった。

酸素メーターの寿命は連続使用で3~4日間、間歇使用で10~15回(1回の使用が約2hr)であった。その後 FISCHER and JANKE²¹⁾によつて酸素メーターに関する詳細な研究発表があり、その頃より世界各国の分析計器メーカー会社より種々の酸素メーターが市販されるようになって来た。

Table 3は国内、国外の数社の市販酸素メーターの性能の比較をしたものである²²⁾。いずれもメーターの寿命を長くするために空気標準極を用い、又Pt電極とZrO₂·CaOの接着が劣化しないように、各社非常に特殊な技術でPt極の固定を行なっている。

このTable 3に示した酸素メーターの用途は次のようになっている。

- 1) 火力発電所用ボイラーおよび各種産業におけるボイラー排ガスの分析
- 2) 鉄鋼業、非鉄金属工業における各種熱処理炉
- 3) 石油化学工業における各種加熱炉、分解炉
- 4) 一般化学工業における酸素の結合、離脱を行なう酸化還元プロセスのコントロール
- 5) その他の高温プラント一般
- 6) 鉄鉱石焼結層内のP_{O₂}の測定²³⁾
- 7) 電子部品用コーティングあるいはモールド材の湿度透過性の測定²⁴⁾

これらの酸素メーターの市販がさかんになつた一つの原因は昭和46年6月22日施行になつた「大気汚染防止法施行規則」のためと考えられる。すなわちその中で各種工業用炉の排ガス中のNO_xをきめるのに排ガス中

のP_{O₂}を測定しその結果よりNO_x量を計算する換算式がきめられているためである。(前記施行規則別表第3の2, 昭和48総令44追加)

これらの酸素メーターを用いる場合の注意は1) Pt電極とZrO₂-CaO電解質の密着性を劣化させるような排ガス中の不純物粉末、例えばV₂O₅やFe₂O₃粉末を除去してからガス分析をする、2) 排ガスは酸素メーターのセル部で800~850°Cに再加熱されるので、排ガス中のO₂%は他のガス成分と反応して真の含有量より変化する、3) Buffering capacityの小さい不活性ガス中の微量のO₂量を分析する場合には分析ガスの流量依存性がでてくる、などである。

この最後の流量依存性については、ETSELL and FLENGAS²⁵⁾や岩瀬正則、藤村候夫、盛利貞²⁶⁾や砂山寛之ら²⁷⁾の研究がある。

Fig. 7とFig. 8は空気を標準極にした酸素メーターでアルゴン中のO₂含有量を88°Cで測定する場合、測定されるP_{O₂}が流量にどのように依存するかを示している²⁷⁾。

横軸のガス流速はcell部のPt電極近傍におけるガスの線速度を25°Cに換算したものである。縦軸のlog P_{O₂}は測定されるEMFより計算で求めた値である。

O₂ガス含有量が小になるにしたがつて一定の%O₂分析結果を得るに必要な流速が大になっているのは、ガス系列と高温のcell部からの酸素ガスの漏洩によるためと考えられている。

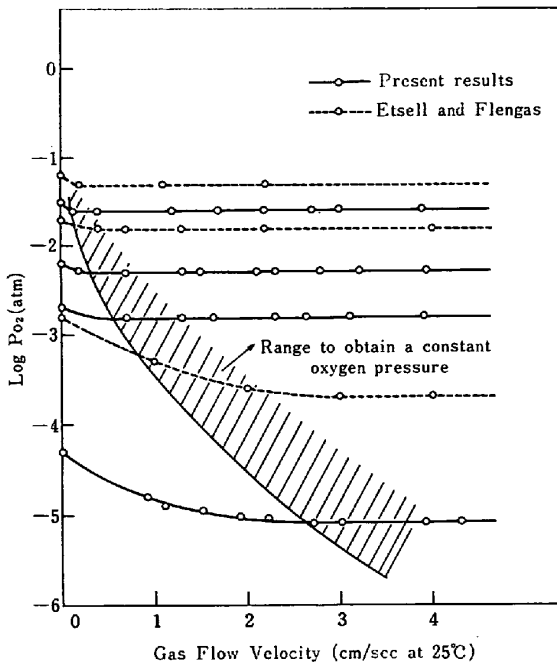


Fig. 7. The linear velocity of argon gas and logarithm of oxygen pressure obtained from the EMF of the Galvanic cell by SUNAYAMA, et al²⁷⁾.

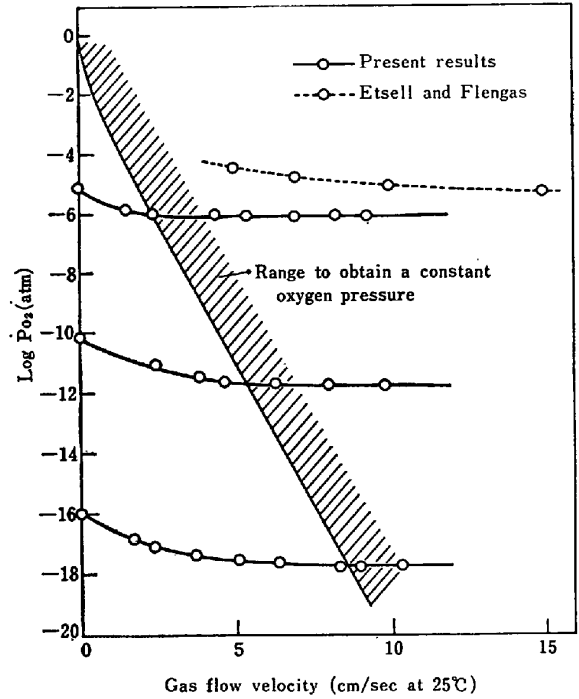


Fig. 8. The linear velocity of argon gas at the vicinity of the gas electrode converted to 25°C and the obtained oxygen pressure²⁷⁾.

5. 工場排水汚濁度測定と自動車排ガス中の NO_x コントロール

上記の酸素メーターの応用の特殊な例として、工場廃水の常時監視用のメーターと自動車排ガス中の NO_x のコントロールがある。

排水の汚濁度を示す指標として近年、全酸素要求量 (Total oxygen demand 略して TOD) がよく用いられるようになってきた。この TOD の測定原理は一定量の排水をとり、その中の有機物を高温、触媒存在下で燃焼させ、燃焼に要した O₂ ガスの量を酸素濃淡電池で測定しようとするものである。更に燃焼ガス中に発生した CO₂ 量を非分散型赤外線分析計で定量すれば、全炭素量 (Total Carbon 略して TC) が求められる。

排水の自動サンプリング装置と酸素濃淡電池と赤外線分析計を組合せて、工場廃水の TOD と TC の常温監視ができるような装置が日本の国内で市販されるようになった。ある市販品の TOD, TC メーターの性能を記すれば、排水サンプル量 10 g で TOD の測定範囲は 10 ppm~10 000ppm で TC は 5ppm~500ppm である。使用にあたっては有機物中の C, H, S, N が触媒の作用によって完全に CO₂, H₂O, SO₂, NO になることを確かめて用いないと TOD 測定の誤差になる。

自動車用エンジンの排ガス中の P_{O₂} を酸素濃淡電池で測定し、NO_x や CO や Hydrocarbon (略して HC) の含有量を間接的に測定し、その結果をキャブレター

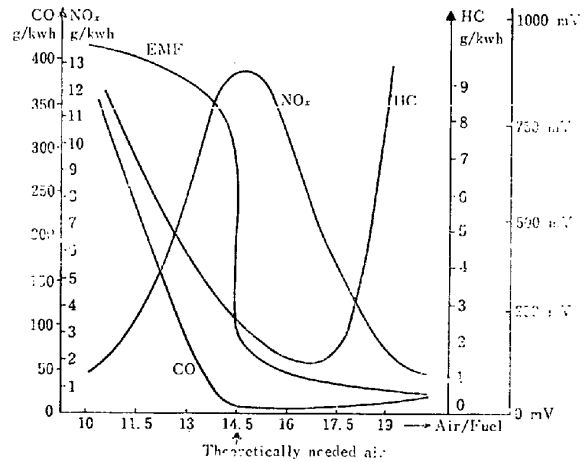


Fig. 9. Contents of CO, NO_x, and hydrocarbons in waste gas of a gasoline engine as a function of ratio of air to fuel. The EMF curve is of the oxygen concentration cell shown in Fig. 11 by DUKER, et al³⁰⁾.

にフィードバックし、流入空気量とガソリン量の比をコントロールして、NO_x, CO, HC を最低値にしようとする試みが FLEMING, et al.²⁸⁾ や DÜKER and NEIDHARD²⁹⁾ によって 1973 年に発表されている。

更に DÜKER, et al. による 1975 年の研究発表³⁰⁾ は種々の量の CaO, Y₂O₃, あるいは MgO で安定化した ZrO₂ の電導度の相違や、種々の電極構造を研究し、電池の寿命を 24 000 km の自動車走行距離に相当するまでにすることに成功した点で注目値する。

Fig. 9 は縦軸にガソリンエンジン排ガス中の CO , NO_x , HC 含有量と酸素濃淡電池の EMF, 横軸に空気と燃料の比 (A/F) を示している. 図中の EMF は Fig. 11 に示した電池の EMF であり, A/F が大になると排ガス中の P_{O_2} が大になって標準極の空気中の P_{O_2} と近い値になってくるので EMF が下ってくる. EMF が急激に下るところが理論的に必要な空気量の A/F 比に一致している.

Fig. 10 はこの酸素濃淡電池によつてエンジンへ供給する A/F 比を自動的にコントロールする方法の概念を示している. この図中 λ -sensor と記してあるものが次の Fig. 11 に示すような構造の, 空気を標準極にした酸素濃淡電池である.

内側の空気極は Pt の厚膜をつくる技術で固定し, 外側の Pt 極は $1\mu\text{m}$ の厚さに Pt を特殊な方法で蒸着し更にその上に非常にポーラスなマグネシウムスピネルを $20\sim 80\mu\text{m}$ の厚さにつける. このスピネル層は排ガス中に含まれる P, Pb, S などの化合物により Pt 極が劣化するのを防いでいる. このスピネルの固定にはプラズマプレイを用いる. Fig. 11 に示す電池を精密に仕上げた金属製のホルダーの中に入れ, エンジンと排気管のつなぎ目附近に固定する.

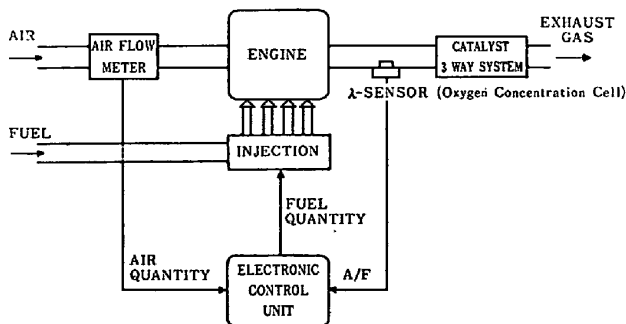


Fig. 10. Principle to control the ratio of air to fuel based on the EMF of Galvanic cell to minimize the contents of harmful gases in the waste gas³⁰⁾.

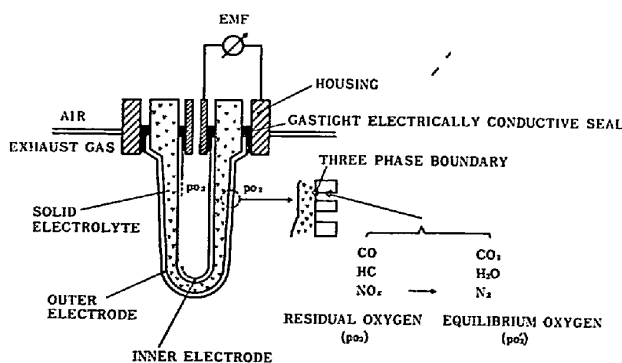


Fig. 11. Schematic diagram of the oxygen concentration cell to make the continuous analysis of the waste gas of the engine³⁰⁾.

この電池の性能は $300\sim 900^\circ\text{C}$ で作動し, 700°C における応答速度は 5ms , 400°C における内部抵抗は $10^5\Omega$ である. DÜKER, et al.³⁰⁾ は ZrO_2 -基固溶体の組成や焼結条件と電気伝導度, 見かけ比重, 曲げ強さなどとの関係をしらべ, 低温度での電導度を上げるには $8\text{mol}\%$ Y_2O_3 が良く, 又バインダーとしての SiO_2 量を 3% にすると機械的強度は増加するが, 電導度がかなり下ることを報告している.

酸素濃淡電池の使用条件は苛酷な自動車への応用のための研究が各国で精力的になされているので, 近い将来酸素濃淡電池の寿命を非常に増大させる特殊な技術が大きく進歩するものと考えられる.

6. 製銅および製鋼工場での金属中含有酸素量の迅速分析

溶銅中の含有酸素を $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 固体電解質を用いた酸素濃淡電池で測定したはじめての研究は, 1965 年の PLUSCHKELL and ENGELL³¹⁾ の研究であり, 最近は JANKE and FISCHER によつて種々の銅合金についての研究発表がなされている³²⁾³³⁾.

又, 起電力測定を銅製錬の基礎研究へ応用した研究としては KAMETANI and YAMAUCHI³⁴⁾³⁵⁾ による 2 つの研究がある. すなわち彼等は溶銅³⁴⁾ やマット³⁵⁾ 中の酸素分圧がそれらの真空処理中にどのように変化するかを起電力法で測定し, 真空処理中の反応速度の研究をしている.

一方, 酸素濃淡電池の銅製錬工場への応用は DOMPAS and LOCKYER によつて 7 年間にわたつて研究され, その成果は 1972 年に発表された³⁶⁾.

酸素濃淡電池を連続的に浸漬した場所は, 1) ワイヤー鑄造におけるラウンダーの中, 2) アノード銅用の反射炉のキャストラウンダーの中, および 3) タフピ

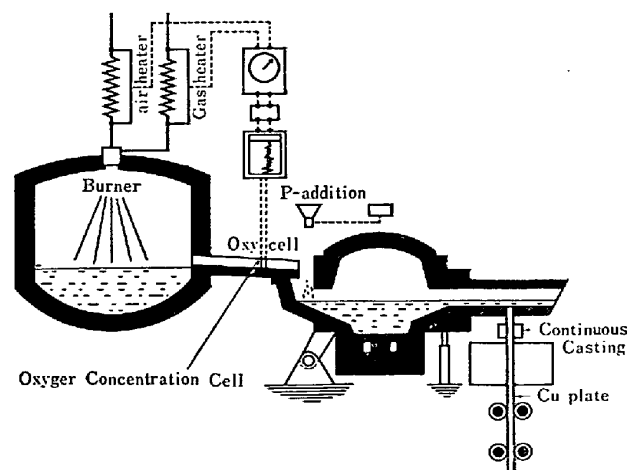


Fig. 12. Backfeed control system for continuous casting of tough pitch copper billet using the oxygen concentration cell at the exit of the launder; by DOMPAS and LOCKYER³⁶⁾.

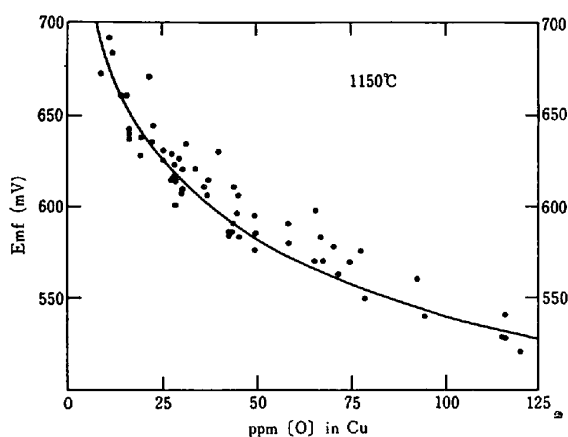


Fig. 13. The EMF obtained by the method of Fig. 12 and the oxygen content in copper determined by vacuum fusion analysis³⁶⁾.

ッチピレット連続鋳造機入口の3カ所である。Fig. 12は3)の場合で、ラウンダーと連鋳機のつなぎ部分の溶銅流の中に、空気を基準極にした酸素濃淡電池が浸漬されている。測定されるEMFによりラウンダーについている加熱用バーナーの空気量を調整し、溶銅中の%Oを一定にし、更に脱酸剤のPの添加量をEMFよりきめるという方法である。

Fig. 13は測定されたEMFと従来の分析法による酸素含有量を示している。電池の寿命は約70hrといわれている。実用の実績は1972年当時すでにワイヤーバー銅で2年間にわたり300000tの生産にこのEMF法が標準作業として用いられている。尚電池の構造の詳細は文献^{37) 38)}を参照していただきたい。

一方溶鉄中の酸素含有量を酸素濃淡電池で迅速に測定しようという試みについては、従来の急冷サンプルの真空溶融法が非常に複雑な方法であつただけに、1960年代に世界各国で非常に多くの研究発表がなされた。

Goro and PLUSCHKELLの報告³⁹⁾には1970年までに発表された20以上の論文が記録されているので、この報告においてはその後の研究について検討する。

日本国内においては、起電力法を製鋼現場に導入しようとするのはじめての研究は井樋田睦、河井良彦³⁹⁾によつてなされた。この研究が印刷公表されたのはずい分後になつたが、日本学術振興会第19委員会などで、はやくから発表されたため、後の発展のための大きな刺激になつた。

一方これよりは少しおくれて、佐伯毅、平岡照祥を中心とするグループ⁴⁰⁾⁴¹⁾と三本木貢治、鈴木健一郎を中心とするグループ⁴²⁾がそれぞれ日本国内の計器メーカーと協力して、製鋼工程へのオンラインへの使用について非常に数多くの精力的な研究を行なつた。その結果50ppm以上の含有酸素については信頼性の高い、酸素濃淡電池

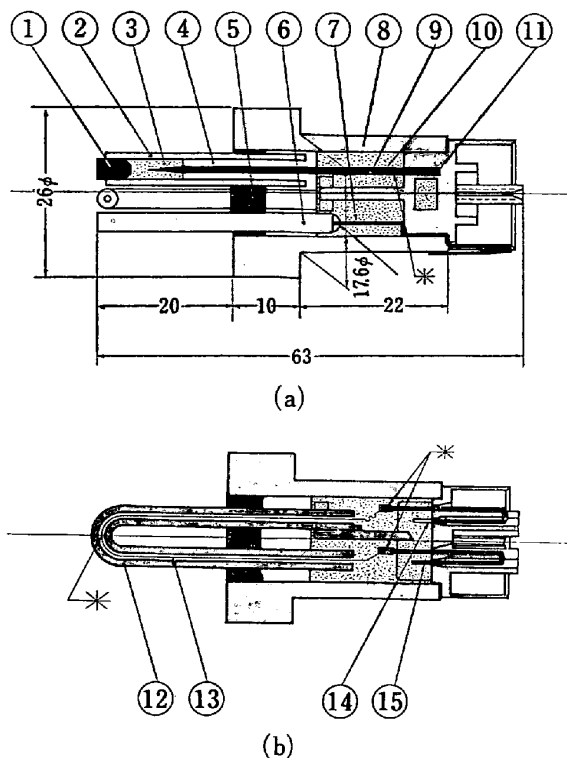


Fig. 14. Schematic diagram of a commercial Galvanic cell for use in molten iron. The lower diagram shows the section of the thermocouple⁴³⁾.
 ① ZrO_2-CaO ② SiO_2 ③ Cr/Cr_2O_3 ④ Al_2O_3 ⑤ Mortar ⑥ Mo ⑦ Lead wire ⑧ Housing ⑨ Lead wire ⑩ Cement ⑪ 3p-connector ⑫ SiO_2 ⑬ Thermocouple and ⑭ ⑮ Compensated lead wires.

が比較的安価に市販されるようになった。Fig. 14はCrと Cr_2O_3 粉末混合体を標準極に用いた酸素濃淡電池のある市販のもの構造を示している。Fig. 14の下図は温度測定用の部分の断面図である。溶鋼への浸漬時間8secで3~3000ppm Oの範囲の酸素含有量と温度が同時に測定されるといわれている。

Fig. 15はこの酸素濃淡電池、溶鋼用熱電対、および炭素分析計(冷却カーブよりの)の3つを組合せたものである。これをLD転炉のサブランスに自動的に着脱し炉を傾動させないで、吹錬中の%O、%C、温度を測定するのに用いられる。

これらの酸素濃淡電池の製鋼工場での使用目的は次のとおりである³⁹⁾⁴²⁾。

- (1) LD転炉吹錬中の%Oを測定し終点%Oを一定にする。
- (2) 脱酸直前に%Oを測定し、リムド、セミキルド鋼の脱酸程度の調整をする。
- (3) DH, RHなどの炉外製錬中の%Oを測定し、炉外処理の終了点をきめる。
- (4) 連鋳中のタンデッシュで%Oを測定し、フラックス成分の調整を行なう。

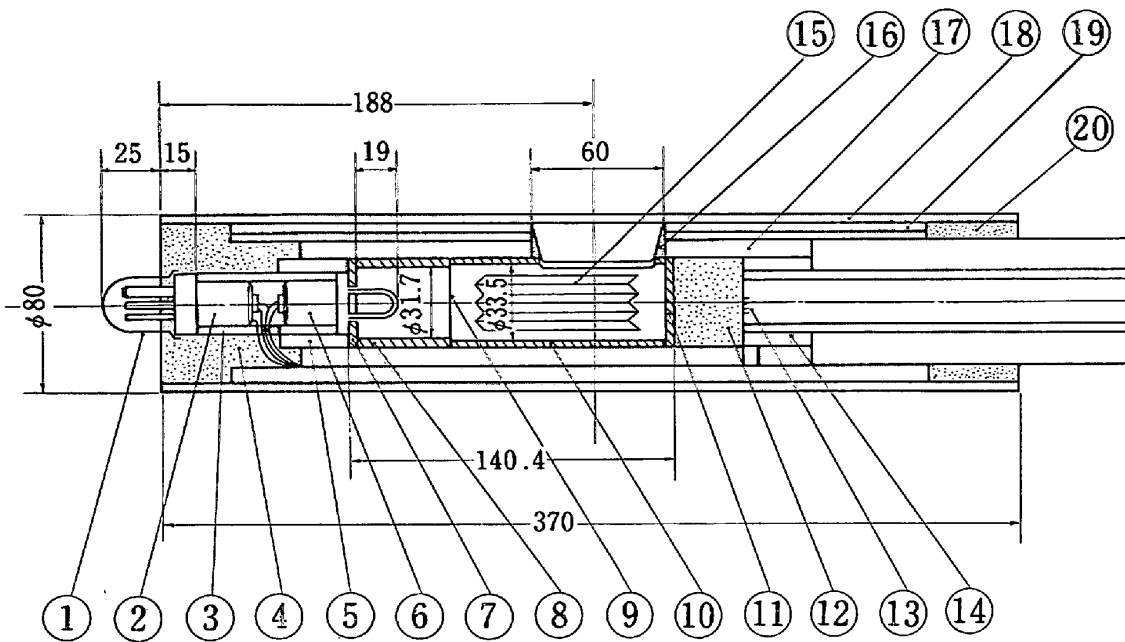


Fig. 15. Schematic Diagram of a commercial lance with combination of the oxygen concentration cell, thermocouple, and carbon meter from the cooling curve⁴³⁾.
 ① Steel cap, ② Galvanic cell, ③⑤⑬⑭⑮⑯ paper sleeve, ④ ⑫ ⑳ Cement
 ⑥ Connector for cooling curve, ⑦⑧⑩⑪ Container walls of molten iron,
 ⑨⑰ Al plate to kill the iron, ⑬ Lead wire, ⑯ Mortar.

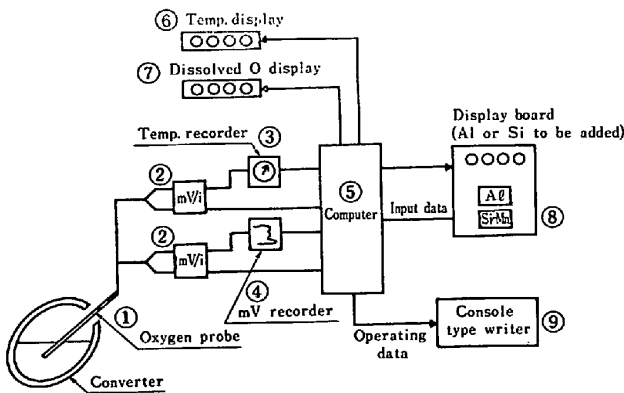


Fig. 16. Computing system to control the content of soluble aluminum in Al-Si killed steel and the magnitude of the deoxidation of Si-semi killed steel by using the oxygen concentration cell⁴¹⁾.

Fig. 16 (文献 40) 41))は上記(2)の目的のためのもので、終点%Oを測定し、脱酸剤の添加量を計算し、Si-セミキルド鋼のボイリングの強弱をコントロールしたり、Al-Si キルド鋼の sol-Al% を調整するのに用いられる。

Fig. 17 は鈴木健一郎らによる文献⁴²⁾より引用したものであるが、連続用タンデッシュ中の溶鋼中%Oとフラックス中の組成の時間変化を示している。測定はボロンを含む鋼(白丸で示す)と含まぬ鋼(黒丸で示す)の2

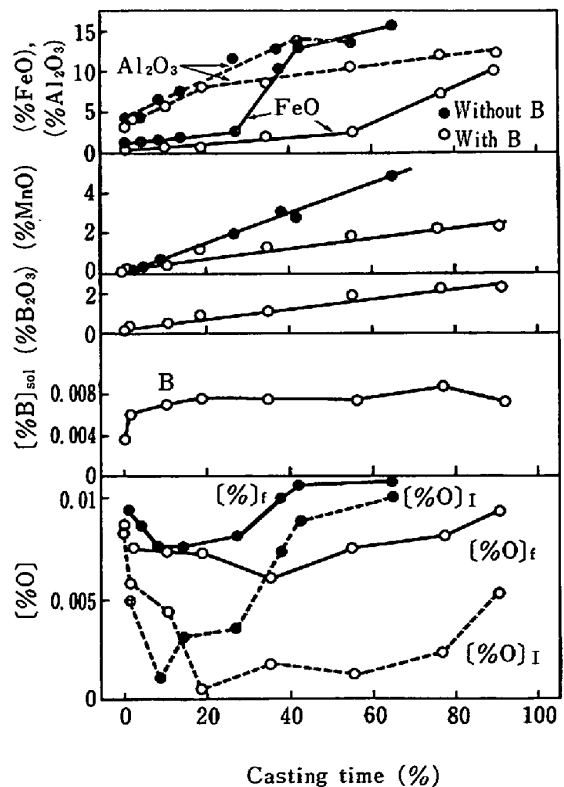


Fig. 17. Change of the flux composition of the tundish and of oxygen content in steel during its continuous casting⁴²⁾.

つの場合について行なわれている。鋼種はRH処理後の極低炭素ソフトキルド鋼で、組成は0.007% C, 0.01% Si, 0.10% Mn, 0.005~0.01% Al, 0.005~0.007% total O, 0.008% あるいはゼロ% Bである。図中 [%O]_f は起電力法により測定された free O を示し、 [%O]_i は Inclusion 中の酸素を示す。

真空溶融法で全酸素量を求め、これより起電力法による free O をさし引けば介在物としての酸素量もとまる。

Bを含む鋼と含まぬ鋼の相違は、前者ではタンデッシュに鋼を入れるとき注入管を用いて空気酸化を防止しているが後者では注入管を用いていない。故に注入管を用いない場合(黒丸)には Fe, Al, Mn の酸化もいちじるしく、かつ [%O]_f の増加も大きいことがわかる。

Fig. 17 の結果より、空気酸化を完全に防止すべきような鋼種の場合は、注入管を使用し、更に酸素の透過能の小さい組成のフラックスを用いないと、連铸スラブの組成がはじめとおわりとで非常に変動することがわかる。

日本国内の製鋼工場では市販品の酸素濃淡電池をそれぞれ独特の着脱装置と浸漬装置を用いて使用している。

ある計器メーカーの1974年9月から1975年3月までの6カ月間の酸素濃淡電池の販売数は21000個といわれている。市販品の信頼度が大きくなった原因には次のような改良の結果と考えられる⁴⁹⁾。

1) ZrO₂·CaO タブレットと、それを支える SiO₂ チューブのすり合せ部の寸法精度、テーパの角度を一定にした。2) ZrO₂·CaO タブレットと SiO₂ チューブの熱膨張係数の差による脱離を防ぐため、すり合せ部に特殊な酸化粉末をはさんだ。3) ZrO₂·CaO タブレットと SiO₂ チューブは、更に外部よりセメントで補強した。4) 標準極の Cr や Cr₂O₃ 粉末の粒度は、焼結性を左右するので、得られる EMF カーブの形状に大きな影響を与えるので、常に-50メッシュの一定のサイズにした。5) 標準極の Cr や Cr₂O₃ の量が多いと、応答速度がおそくなるので、その量を少なくして、7~8sec で測定が完了するようにした。6) Mo 極の太さは太いほどよいが、3mmφ では1700°C で10sec もつことがわかつている。7) EMFカーブは、紙管のみで外装するとスプラッシュや振動によつて乱れるので、外装にシェルモールドのスプラッシュ防止剤をとりつけた。

又、製造上の注意としては1)を用いる材料を厳重に検査し常に一定の性質のもののみ用いる。2) 製造工程別に詳細な作業基準を作成し、厳しいチェックポイントをつける。3) 作業者は技能優秀なものだけを選んで、名人芸になるまで訓練をする。

以上のような改良のため、1600°C の普通鋼の場合は50ppm 以上の O の分析の信頼性はかなりよいといわれている。

故に最近の研究は、50 ppm 以下の酸素の定量や、合金元素を多量に含む特殊鋼中の酸素の定量に関するものが多い^{44)~49)}。

溶鉄中の O が 50ppm 以下になると、1) ZrO₂·CaO 中の電子伝導のため起電力が小さくなる、2) ZrO₂·CaO と溶鉄界面の酸素の化学ポテンシャルとバルク溶鉄中のそれとに差が生じやすくなるという2つの本質的な困難性が出てくる。

前者の1)については PLUSCHKELL⁴⁹⁾が明快な論理で次の補正式を出している。

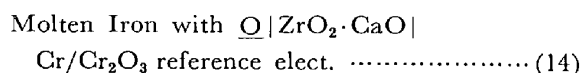
$$a_0 = K \left\{ [(P_{e_1})^{1/4} + (P_{Cr/Cr_2O_3})^{1/4}] \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) - (P_{e_1})^{1/4} \right\}^2 \dots\dots\dots (12)$$

ここで a_0 は wt% を O の濃度の表示法に用い無限稀薄溶液を活量の基準にとつた酸素の活量であり、普通鋼では wt% と等しい。K は次の反応の平衡恒数である。

$$\frac{1}{2} O_2(g) = O (\% \text{ in iron}) \dots\dots\dots (13)$$

P_{e_1} は ZrO₂·CaO のイオン電導度と電子電導度が等しくなる酸素分圧で、1600°C では $10^{-16.8}$ 気圧位である。

又、E は次の電池の EMF である。



P_{Cr/Cr_2O_3} は Cr と Cr₂O₃ の平衡酸素分圧である。

これらの値を(12)式に代入して1600°C で計算すると10~20ppm O までほとんど補正がいらず、1 ppm~0.01 ppm では補正があることがわかる。これ以上の詳細は PLUSCHKELL の論文を参照されたい。

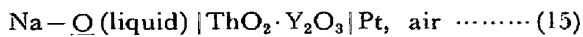
次に2)の ZrO₂·CaO と溶鉄界面の酸素の化学ポテンシャルが bulk melt 中のそれと差がしやすい原因は、溶鉄中の酸素の原子密度が非常に小になるため、 P_{O_2} の変化に対する buffering capacity が小さくなるためである。故に何らかの方法で溶鉄の攪拌を激しくすればこの問題は解決される。

故に、原理的には、ZrO₂·CaO を電解質に用いた電池で溶鉄中の酸素は 0.01ppm 位までは測定が可能であろう。しかし、市販の固体電解質は Table 2 に示すような不純物含有するので、0.16~0.18% の Fe₂O₃ による電子電導性や、1.6% SiO₂ や Fe₂O₃ の還元による ZrO₂·CaO と溶鉄の界面の酸素分圧の上昇などが考えられるので、含有酸素量の小さい場合には、固体電解質内の不純物の含有量とその存在形態を考慮する必要がある。

7. 高速増殖原子炉冷却用の液体 Na 中の酸素の連続測定

高速増殖炉の冷却剤としては Na 液体が循環されるがこの中の不純物が非常に少ないことが要求される。不純

物として一番重要なものは酸素である。故に循環 Na 中の含有酸素を酸素濃淡電池で測定し、循環系列の漏洩を監視する試みは比較的早くからなされ、文献 13) の Table 1 には 1965 年および 1968 年に発表された 3 つの研究論文が紹介されている。この方面はその後より信頼性の高い酸素濃淡電池が市販されたため⁵⁰⁾⁵¹⁾広く実用されるようになった。電池は次のようなものが用いられる。



$$E(\text{Volts}) = K_1 - K_2 \log [\text{ppm}\underline{\text{O}}] \dots\dots\dots (16)$$

K_1 と K_2 は温度によつてきまる常数であるが、483°C ではそれぞれ 1.828 と 0.075 になる。しかし $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ は P_{O_2} が 10^{-6} atm 以上になると P-型電子電導を示すので、実測値は (16) 式で計算される EMF より 5~19% 小さくなる。この補正計算法については文献 13) と 49) を参照されたい。

標準極に $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Na}-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Ni}-\text{NiO}$, あるいは $\text{Sn}-\text{SnO}_2$ を用いれば EMF の補正は必要ないが、実用上は安全な標準極を用いた方がよいといわれている。又電解質には、使用温度が 350~500°C と低いために一番電気抵抗の小さい $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 系が用いられる。

寿命は連続使用で 5000hr であり、 $\underline{\text{O}}$ の分析限界は 0.1 ppm $\underline{\text{O}}$ といわれている。このような長い寿命を得るためには、高純度の $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ に isostatic な圧力を加えた後に、完全に均一相になるまで焼結しなければならない⁵⁰⁾。通常の不純物レベルでスリップキャストして焼結したものはポロシティが大で、不均一相なので、液体 Na によるコロージョンが早く、かつ EMF の再現性も悪い。

8. 結 言

KIUKKOLA and WAGNER の 1957 年の祝福すべき研究発表以来、 ZrO_2 あるいは ThO_2 基の固溶体は、世界中で種々の実験室で、又各種の工業分野で非常に広汎に用いられてきた。

この原因は 1) ZrO_2 や ThO_2 基の螢石型結晶は O^{2-} イオン良導体であり、そのため EMF と正味の電池反応の関係が明確である。2) そしてこれらの結晶は非常に高い融点を有し、熱力学的にも又非常に安定であるという 2 つのことにつきよう。

これらの固体電解質を用いた数多くの基礎研究についてはすでに 2 つのレビュー¹²⁾¹³⁾ もあるので、本報では工業的応用についてのみ記録した。

工業的利用の場合は基礎的研究の場合と異なつて次のような特有の困難点がある。

1) 市販品の電解質の化学的あるいは物理的性質を均一にするため、その製造工程に厳しいチェックポイントを設けねばならない。

2) 排ガスの分析を長時間行なうためには遷移金属酸

化物粉末粒子による電極の劣化を防ぐための特殊な方法が要求される。

3) 1000°~1700°C の液体金属中の含有酸素を 10 sec 以内で定量するためには、非常に小さな酸素濃淡電池を精密に多量生産しなければならない。

4) 高速増殖炉に用いる場合には、高純度 $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ を均一相になるまで完全焼結しなければならない。

5) 工業的利用の場合は、実験室的利用の場合に比較して使用条件が苛酷なばかりでなく、未熟練者が取扱うので、酸素濃淡電池を機械的また熱的衝撃に対して強い構造にしなければならない。

これらの特有の困難点を克服するためには、art and science の完全な調和を必要とすることは、他のすべての技術的問題を解決する場合と同一である。

要求される科学とは各種酸化物粉末、金属粉末、電極用金属材料などの高温における物理的および化学的性質の該博なる知識と、種々の異相間の反応の熱力学と反応速度論である。Art はそれぞれの民族の伝統的工芸に依存すると考えられるので、国々によつて異なると考えられる。

最後になりましたが本報告作成にあつて種々の貴重な資料を下さいました下記の方々には深い感謝をいたします。

新日本製鉄広畑製鉄所浅野鋼一氏、大同製鋼中央研究所小野清雄氏、日本化学陶業技術開発部竹内稔氏、同じく宮本昂氏、日本鋼管技術研究所桁井明氏、同じく吉越英之氏、山理エレクトロナイト松岡正雄氏、三鷹工業遠藤保男氏、東京大学工学部塩見純雄氏、国立電子技術総合研究所佐藤弘之氏、同じく加納享一氏、国立金属材料技術研究支亀谷博氏。

文 献

- 1) F. HABER: Z. ANORG Chem., 57(1908), p. 154
- 2) W. D. TREADWELL: Z. Elektrochem., 22(1916), p. 411
- 3) E. BAUR, A. PETERSEN, and G. FÜLLEMAN: Z. Elektrochem., 22(1916), p. 409
- 4) O. A. ESIN: Izvest. Akad. Nauk, SSSR, O.T.N. (1948), p. 561
- 5) 三本木貢治, 大谷正康, 大森康男: 学振第19委, 19委-4674 (昭和32年7月15日発表)
- 6) 大中都四郎: 鉄と鋼, 30(1944), p. 62
- 7) 大中都四郎: 学振第19委 (昭和24年9月25日発表, 同じく昭和25年1月15日発表19委2023)
- 8) 大谷正康, 三本木貢治: 鉄と鋼, 49(1963), p. 22
- 9) C. WAGNER and Z. PHYC: Chem., B21 (1933) p. 25
- 10) C. WAGNER: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" 4(1966), p. 1 [Interscience Publishers]
- 11) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem.,

- Soc. 104(1957), p. 379
- 12) R. A. RAPP and D. A. SHORES: "Physicochemical Measurements in Metals Research" (1970) 2, p. 123 [Interscience Publishers]
 - 13) K. S. GOTO and W. PLUSCHLELL: "Physics of Electrolytes" 2(1972), p. 539, Academic Press
 - 14) W. R. ROTH: General Electric INC, Technical Information Series, Report No. 74 CRDO 54 (1975) March
 - 15) A. IMAI and HARATA: J. Applied Phys., 11 (1972), p. 184
 - 16) 後藤和弘: 日本金属学会シンポジウム 1974 年 1 月 28 日 (東京)
 - 17) 竹内 稔: 私信, (1975 年, 5 月, 日本化学陶業 (株) 取締役技術開発部長)
 - 18) J. WEISSBART and R. RUKA: Scientific Instruments, 593 (1961) 32
 - 19) K. GOTO: Ph. D. Thesis (1962) Ohio State Univ.; Adviser of G. R. St. Pierre
 - 20) 松下幸雄, 後藤和弘, 長 昭二, 五十部賢次郎, 榎 昌久, 笹生宏明: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 393
 - 21) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 89
 - 22) 遠藤保男: 私信 (1975 年 6 月 10 日付, 三鷹工業 (株))
 - 23) 吉越英之: 私信 (1975 年 6 月 13 日付, 日本鋼管 (株))
 - 24) 加納享一: 私信 (1975 年 6 月 20 日付, 国立電子技術総合研究所)
 - 25) T. H. ETSSELL and S. N. FLENGAS: Metall. Trans., 3 (1972), p. 27
 - 26) 岩瀬正則, 藤村侯夫, 盛 利貞: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 952
 - 27) 砂山寛之, 津田賢資, 堀 一夫, 後藤和弘: 鉄と鋼, 61 (1975), S 521
 - 28) W. J. FLEMING, D. S. HOWARTH, and D. S. EDDY: Soc. Automotive Engrs. Automobile Eng. Meeting, May 14-18 (1973), paper 730575
 - 29) H. DUKER and H. NEIDHARD: Second Automotive Emission Conf., Ann Arbor (1973)
 - 30) H. DUKER, K.-H. FRIESE and W.-D. HACKER: Soc. Aut. Eng. Aut. Eng. Meeting February 24-28 (1975), paper 7300575
 - 31) W. PLUSCHKELL and H.-J. ENGELL: Z. Metallk., 56 (1965), p. 450
 - 32) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 15
 - 33) W. A. FISCHER and D. JANKE: Metallwissenschaft und Technik, 26 (1972), p. 1123
 - 34) H. KAMETANI and C. YAMAUCHI: Trans. JIM, 13 (1972), p. 13
 - 35) C. YAMAUCHI and H. KAMETANI: Trans. JIM, 14 (1973), p. 261
 - 36) J. M. DOMPAS and P. C. LOCKYER: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2597
 - 37) J. DOMPAS and J. VAN MELLE: J. Inst. Metals, (London) 98 (1970), p. 304
 - 38) J. DOMPAS and L. HENS: BNFMR Conference, Liege October (1971) paper No. 4
 - 39) 井樋田睦, 河井良彦: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1477
 - 40) 熊井 浩, 有馬良士, 佐伯 毅, 平岡照詳, 石倉勝彦: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, S 438
 - 41) 広本 健, 佐伯 毅, 二杉真造, 有馬良士, 平岡照詳, 田摩就則, 井垣至弘: 学振第19委員会第3分科会資料, 1974年2月23日 (東京)
 - 42) 鈴木健一郎, 加藤雅典, 江島彬夫, 仲村秀夫: 川崎製鉄技報 7, (1975) 2, p. 137
 - 43) A Private report, 松岡正雄 (山里エレクトロナイト (株) 専務取締役) 1975年5月
 - 44) 小野清雄: 日本鉄鋼協会計測部会第50回会議資料 (1972) March 15-16, Tokyo
 - 45) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 1027
 - 46) W. PLUSCHKELL, PUCKOFF, C. GATELLIES, and M. OLETTE: Stahl u. Eisen, 94 (1974), p. 539
 - 47) 丸橋茂昭, 山内 隆: 学振第19委製鋼反応協議会提出資料 (1975) 9月19日
 - 48) P. J. KREYGER, B. SLANGEN, and H. W. DEN HARTOG: Stahl u. Eisen, 95 (1975), p. 393
 - 49) W. PLUSCHKELL: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 11
 - 50) E. BERKEY and W. H. READ: Proc. of Int. Symp. on Metal-Slag-Gas Reactions and Processes (1975) Toronto, Canada, p. 921
 - 51) P. ROY: Proc. of Int. Symp. on Metal-Slag-Gas Reactions and Processes (1975) Toronto, Canada, p. 919