

最近の種々の固体電解質センサーの開発状況

永田 和宏*・後藤 和弘*2

On the Recent Developments of Solid Electrolyte Sensors

Kazuhiro NAGATA and Kazuhiro S. GOTO

1. 緒 言

ジルコニア系固体電解質を用いた酸素センサーは原理や構造が単純であり、熔融金属中の溶解酸素の活量 a_{O} や高温ガス中の酸素分圧 P_{O_2} を現場で迅速に起電力として測定できる。そのため近年、品質管理や種々の工程の自動制御に用いられている。また酸素のみならず窒素、硫黄などの活量を測定するためのセンサーの開発も行われている¹⁾。本報告ではおもに金属精錬工程で利用される ZrO_2 系固体電解質酸素センサーと、窒素センサーなどの種々のセンサーの開発状況について述べる。

1957年 KIUKKOLA と WAGNER²⁾ により有名な新しい固体電解質が発見され、以来高温ガルバニ電池の基礎的研究は、1970年の RAPP と SHORES³⁾、1972年の GOTO と PLUSCHKELL⁴⁾ および 1975年の FISCHER と JANKE⁵⁾ の各著書に詳述されている。また酸素センサーの工業への応用に関しては 1976年以後藤^{6)~9)} が紹介しており、各種炉内雰囲気調整、工業用排水汚濁度測定、自動車排ガス中の NO_x と SO_x の自動調整、高速増殖原子炉モニター、溶銅および溶鋼中 a_{O} の迅速分析などがある。製鋼工程への利用は 1978年以後藤¹⁰⁾ が日本の国内事情を、1979年に PLUSCHKELL¹¹⁾ がドイツの国内事情を報告している。1978年4月、Düsseldorfで第3回ドイツ-日本セミナーが開催され溶鋼中の a_{O} 測定に関する研究が¹²⁾、また 1980年9月、東京で第3回固体電解質国際会議が開催されて固体電解質の開発および応用に関する多数の研究発表がなされた¹³⁾。

ZrO_2 系固体電解質酸素センサーの応用に関する最近の研究は、50 ppm 以下の溶解酸素を含む溶鋼中の a_{O} の測定、金属精錬炉中の a_{O} の長時間連続測定、廉価センサーの開発および溶融スラグ、マット、溶融ガラス中の P_{O_2} の測定である。また硫黄、窒素、磷、マンガンセンサーによる溶鉄中の溶解成分の活量測定や、水素、炭

素、ナトリウムセンサーの研究も最近盛んになつてきた。以下これらに関する最近の研究状況を述べる。

2. 酸素センサーの最近の使い方

2.1 アルミキルド鋼中の低酸素活量測定

RH 処理により非金属介在物を除去したアルミキルド鋼の深絞り特性をよくするためには溶解アルミ濃度 [sol. Al] を $0.018 \pm 0.003\%$ に制限する必要がある。この時固体 Al_2O_3 と平衡する a_{O} は 0.0002 から 0.0004 で、[O] にして 10 から 20 ppm である。市販の低 a_{O} 測定用酸素センサーを Fig. 1 に示す¹⁴⁾。このセンサーを鉄製ホルダーや転炉のサブランスに装着し溶鋼中に挿入する。スラグ層を通過し溶鋼中に浸漬されると鉄キャップが溶けて溶鋼が ZrO_2 -9モル% MgO 固体電解質と接触する。固体電解質管内には $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末が充填されており、電池の起電力は両極の酸素の化学ポテンシャル差から発生する。 $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末の平衡の P_{O_2} は温度により決まるので、起電力と温度を測定すれば溶鋼中の a_{O} を決定することができる。導線には Mo と鉄を用いているので熱起電力の補正が必要である。

この酸素センサーが従来市販されている型と異なる

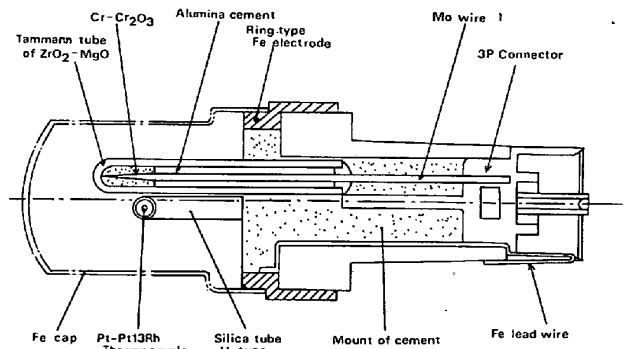


Fig. 1. New oxygen sensor for liquid steel with low oxygen content¹⁴⁾.

昭和 56 年 3 月 30 日受付 (Received Mar. 30, 1981) (依頼技術資料)

* 東京工業大学 工博 (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

*2 東京工業大学 工博 ph. D. (Tokyo Institute of Technology)

点は固体電解質の形である。従来型は石英管の先端に ZrO_2 - CaO 固体電解質チップが接着してある。このセンサーは $[O]$ 100 ppm 以下の溶鋼では測定値が飽和してしまうことが知られている¹⁵⁾。これは SiO_2 の分解によるもので、石英管を Al_2O_3 で被覆すると効果があるがまだ多少の SiO_2 の解離が認められる。固体電解質を固定するセメント台の材質も重要で SiO_2 質は避け ZrO_2 質や Al_2O_3 質を用いる必要がある。一方、熱電対を保護している U 型透明石英管の影響は小さいという報告もある¹⁵⁾。

固体電解質に要求される性質は第一にイオン伝導性である。 ZrO_2 系や ThO_2 系固体電解質は酸素イオンの輸率が 1 の高い電導度を持つ事が知られている。しかし $[O]$ 50 ppm 以下の溶鋼中では電子伝導の寄与が無視できなくなる。この寄与を補正する式は SCHMALZRIED¹⁶⁾¹⁷⁾ により導かれ、PLUSCHKELL¹⁸⁾ が簡便な式として提出している。この式ではイオン伝導度と電子伝導度が等しくなる酸素分圧 P_o を定義している。 P_o が小さい固体電解質ほど低 a_o 測定に適していることになる。 P_o は電解質の材質により異なるが、 ThO_2 系固体電解質の方が ZrO_2 系より P_o は小さい¹⁹⁾。また P_o の値は固体電解質中の安定化相である立方晶 ZrO_2 の量が多いほど小さくなるので MgO や CaO の固容量の多い、不純物特に SiO_2 の少ないものほどよい。しかし ThO_2 系や立方晶の多い ZrO_2 系固体電解質は第二に重要な性質である耐熱衝撃性に劣る²⁰⁾。第三に重要な性質は固体電解質の耐化学腐食性である。少量の FeO の浸透は a_o 測定値に影響を与えないが、脱酸で生成した Al_2O_3 がセンサー全面を被うと測定される a_o の値を大きくする傾向がある¹⁹⁾。第四に重要な性質は固体電解質の緻密性である。電解質に気孔や微細な割れがあるとこれを通して O_2 ガスの輸送が生じ溶鋼側界面の a_o を乱す。最近原料管理や製造工程管理が厳密に行われるようになり緻密な焼結体が得られている⁸⁾。

電解質管内に充填する標準物質に必要な性質は P_{O_2} の平衡からのずれに対する緩和能力である。実際の測定では回路に微小な電流が流れること、また低 a_o 測定では固体電解質中の部分電子伝導のため局部電池が形成されて酸素の流れが生ずることがある。この微小電流による O_2 の生成や消費に対する緩和能力は $Cr-Cr_2O_3$ の方が $Mo-MoO_2$ より大きい¹⁹⁾。さらに粉末の粒度、充填方法、混合比も管理する必要がある²¹⁾²²⁾。一方、溶鋼側界面の酸素の緩和能力は攪拌によつて得られる⁶⁾。

溶鋼中の低 a_o 測定値の再現性をよくするためには、最後の溶鋼処理後時間を置いて浴を均一にすること、センサー浸漬深さを少なくとも 50 cm 程度にすることが重要である¹⁹⁾。また浸漬時間は 10 s 以上にすれば電解質管内外の温度が等しくなり熱起電力による誤差を避けることができる²⁰⁾。

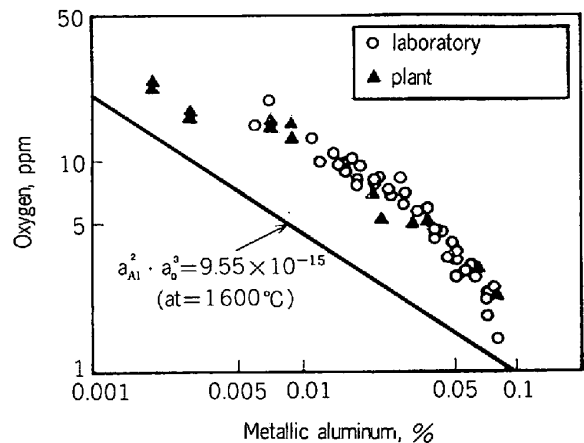


Fig. 2. The relationship between metallic aluminium and oxygen content in liquid steel¹⁵⁾.

このほか、低 a_o 測定は標準物質や酸素の溶解の熱力学的数値の誤差により影響を受けるがこれらに関しては JANKE と RICHTER¹⁹⁾、PLUSCHKELL²³⁾ により詳しく検討されている。

Fig. 2 に $[sol. Al]$ と a_o の関係を示す¹⁵⁾。 a_o の測定値は平衡値より大きい。同様な結果はいくつか得られており^{24)~27)}、この差は約 1.9 倍と見積もられている²⁶⁾。 ThO_2 -8% Y_2O_3 固体電解質を用いた場合でも同様な結果が得られており²⁸⁾、この差の真の原因については現在のところ解明されていない。したがって $sol. Al$ の自動制御には重回帰分析が行われている。

2.2 溶鋼および溶鋼中の a_o の連続測定

転炉、炉外精錬炉あるいは連続铸造機タンディッシュ内の溶鋼中の a_o を操業中に長時間連続してモニターできればさらに木目の細かい吹錬や脱酸調整が可能となる。

製鉄の脱炭過程における a_o の連続モニターは実験室的規模では 1968 年 FISCHER²⁹⁾ が 300 kg 底吹き転炉で、ULRICH と BOROWSKI³⁰⁾ が 3 t 上吹き転炉で銑鉄装入から出鋼まで 15 min 間行つた。1971 年には FISCHER と JANKE³¹⁾ が 10 kg 高周波炉で約 6 h 行つた。これらに用いたセンサーは安定化 ZrO_2 一端閉管の外側を同じ ZrO_2 の層で保護したもので標準極に空気をを用い炉底や炉壁に固定した。溶鋼の脱酸過程のモニターは 1968 年に GATELLIER と OLETTE³²⁾ が上記と同様なセンサーで 1 kg 高周波炉を用い 3 h 程度行つた。1969 年には GATELLIER と彼の共同研究者達³³⁾ は炉壁に埋め込んだ ZrO_2 レンガを用い、溶鋼と空気標準極の温度差による熱起電力を補正しながら酸化鉄や炭素による溶鋼の酸化や脱酸を 45 min 間モニターした。1979 年には SCHÜR-MANN, BRUDER, NÜRNBERG, RICHTER²⁸⁾ は 1 kg 高周波炉で溶鋼の Al 脱酸過程を 15 min 間モニターした。

実操業の精錬炉を用いた研究は 1973 年に SHEVEIK-IN, KAMAEV, BAKHCHEEV, ZAKHAROV, KAVYLIN³⁴⁾ が 900 t 平炉とタンデム炉を用いて、装入物溶解直後から出鋼

まで約 2 h 溶鋼中の a_{O} の連続モニターを行つた。彼らは一端閉管型の 92.5% Al_2O_3 -6.5% ZrO_2 -1.0% TiO_2 固体電解質を石英管と Al_2O_3 粉末で保護し、センサーを水冷ランスに装着して炉内に装した。標準極には炭素飽和溶鉄を用いた。得られた起電力は電解質表面が化学的な反応層を形成して拡散電位を生じない限り両極の酸素の化学ポテンシャル差により発生した。成功率は 60% で起電力から得られる $[\text{O}]$ は分析値より平均して 14.3% 小さかつた。1978 年に LINDENBERG と MEIERLING¹⁴⁾ は 80 t VOD を用い溶銑の注ぎ込みから出鋼まで約 3 h a_{O} のモニターを行つた。センサーは ZrO_2 - MgO 一端閉管を ZrO_2 層で保護したもので炉底に固定した。標準極は $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末である。 a_{O} は真空引き工程の前後で浸漬消耗型酸素センサーで測定した値とよい一致を示した。

連続鋳造機タンディッシュ内の溶鋼中の a_{O} の連続モニターは 1980 年 EISEL³⁵⁾ が行つた。センサーの構造は固体電解質の化学的腐食や高温による電氣的性質の劣化から標準極を保護するため、 ZrO_2 - CaO 一端閉管の先端から 5 ないしは 15 cm 離れた低温部の内側に空気標準極を設けたものである。溶鋼と標準極の温度差から生ずる熱起電力はあらかじめ補正された。センサーはアルミナキャストブルで保護し溶鋼中に浸漬するか、壁に固定され、最長 3.5 h、35 から 200 ppm O をモニターした。酸化鉄の電解質への浸透やアルミナキャストブルの溶損はわずかだつた。大橋³⁶⁾ も現在タンディッシュ内の溶鋼中 a_{O} の連続モニターの研究を行つている。Fig. 3 にその構造を示す。一端閉管型 ZrO_2 - MgO 固体電解

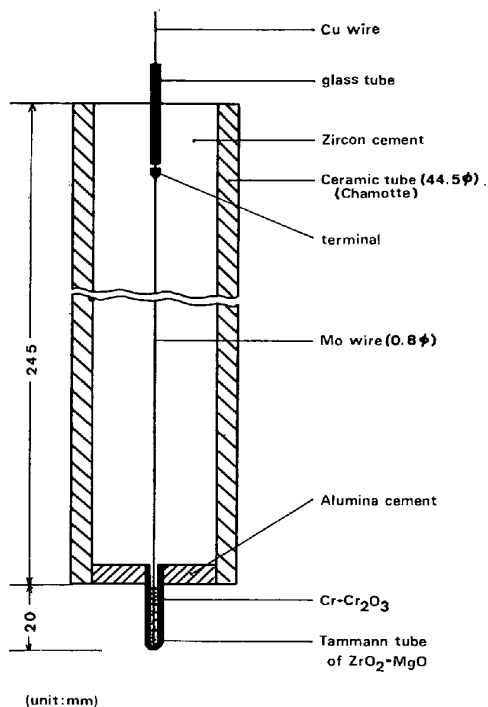


Fig. 3. Oxygen sensor for the continuous measurement of oxygen activity in liquid steel³⁶⁾.

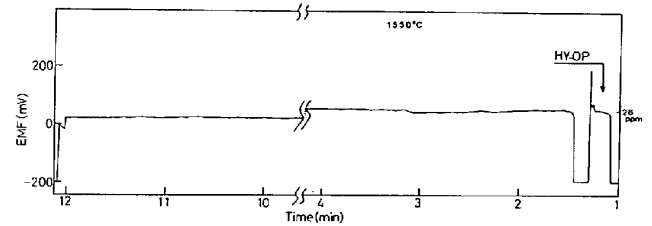


Fig. 4. EMF of the long-life oxygen sensor for liquid steel³⁶⁾.

質を珪酸アルミニウム質粘土 (シャモット) の管の一端に Al_2O_3 セメントで固定したものである。標準極は $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末である。センサーは直接溶鋼中に浸漬された。センサーの寿命は 10 から 20 min で、Fig. 4 に示すように良好な起電力の波形を示した。またその値は消耗型酸素センサー (HY-OP) で測定した値とよい一致を示した。固体電解質の侵食や熱衝撃による割れの問題はないが、10 min 以上ではシャモット管の侵食が顕著であり、また標準極物質の焼結が起こり電解質との接触を悪くすることがわかつた。

溶鋼中 a_{O} 連続モニター用酸素センサーの問題点は、第一に固体電解質とその支持材の耐腐食性である。 ZrO_2 - MgO 固体電解質は耐酸性、耐熱衝撃性に優れ、支持材にはアルミナ質のものがよいようである。標準極物質は焼結して電解質との接触を悪くすることが問題であるが EISEL³⁵⁾ のように標準極を低温に維持することや、空気極を用いることも検討されるべきであろう。このほか固体電解質中の立方晶 ZrO_2 相の減少により電氣的性質が劣化する問題もある。これらは今後の研究に期待される。

銅精錬工程では溶鋼中 $[\text{O}]$ は線引き性に影響があり、ある適当な範囲に調整する必要がある。DOMPAS と LOCKYER³⁷⁾ は 1972 年酸素センサーによる溶鋼中 $[\text{O}]$ の測定を標準作業化し連続自動調整を行つた。センサーの寿命は平均約 70 h である。NAKANO, SATO, TAKEDA, MASUDA³⁸⁾ は次のような改良を行い測定値の信頼性の向上、寿命の延長、低コスト化を計つた。1) Al_2O_3 管とセメント被覆による ZrO_2 - CaO 一端閉管の化学的腐食からの保護、2) 空気標準極、3) 耐火物堤下の溶鋼流中での測定、4) 毎分 5 mm ほどの段階的センサー挿入。その結果、保持炉の後のラウンダーで 350 ± 25 ppm O に調整でき、センサーの寿命も 130 ± 20 h に延びた。

2.3 廉価なセンサーの開発

現在市販されている浸漬消耗型酸素センサーは近年技術が向上し信頼性も増してきたが構造がやや複雑で高価なことが難点である。JANKE と SCHWERDTFEGGER^{39)~41)} は廉価で構造の単純な酸素センサーを開発した。いわゆる「ニードルセンサー」である。その構造を Fig. 5 に示す。直径 1 から 2 mm の Mo 棒上に Cr を酸化性酸素アセチレン炎中で噴射し $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末として 0.1

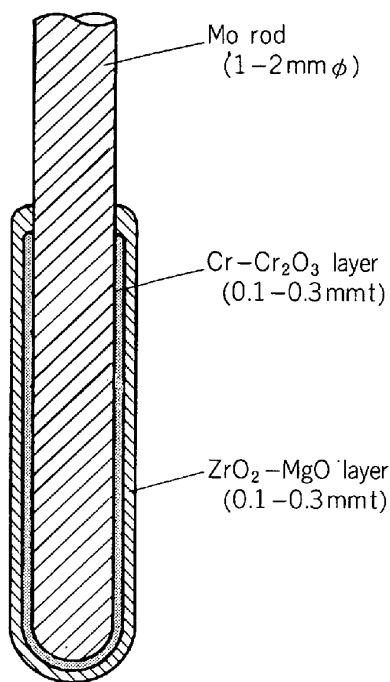


Fig. 5. Needle sensor for rapid electrochemical determination of oxygen in liquid metals³⁹⁾.

から 0.3 mm の厚さに付着させる。さらにその上に $ZrO_2-2.5\text{wt}\%MgO$ や $7.0\text{wt}\%CaO$ 固溶体あるいは $CaZrO_3$ 化合物を 0.1 から 0.3 mm の厚さに溶射し固体電解質とする。110 t 取鍋中の連铸用 Al キルド鋼で従来型の酸素センサーと比較した結果よい一致を示した。しかし起電力の絶対値の大きな範囲では酸素の透過のために測定誤差が大きくなると考えられる。

2.4 溶融スラグ中の P_{O_2} 測定

「よいスラグはよい鉄を作る」と言われるように、スラグ中の酸素分圧を調整することはスラグによる熔融金属中の不純物を除去したり、有用金属成分の歩留りをよくする上で重要である。1944年に大中⁴²⁾は酸性平炉滓の酸化ポテンシャルを SiO_2 を隔膜とするガルバニ電池で測定した。起電力の再現性はよかつたが拡散電位のためにその理論的解釈が困難であつた。溶融スラグ中の P_{O_2} 変化をモニターした実験的研究は 1968 年に後藤、雀部、染野⁴³⁾が発表した。その方法は ZrO_2-CaO 一端閉管の外側に白金線を巻き付け電極としスラグ中に浸漬したもので、珪酸鉛融体中の酸素の拡散係数を測定した。川上、後藤、砂山、松岡⁴⁴⁾はこの方法を発展させ 1978 年 200 t LD 転炉内のスラグ中の P_{O_2} を吹き止め時に測定した。1980 年永田、中西、教土、後藤⁴⁵⁾は 230 t Q-BOP 底吹き転炉内のスラグの P_{O_2} だけでなく溶鋼中および鋼浴面上の P_{O_2} を吹錬初期、中期、吹き止め時で測定し炉内反応をモニターする研究を行つた。また WANG⁴⁶⁾も LD 転炉スラグ中の P_{O_2} 測定を酸素センサーで行つている。高炉スラグ中の P_{O_2} の現場測定は現在、永田、槌谷、後藤⁴⁷⁾が行つており、従来使用されてきた炉況パ

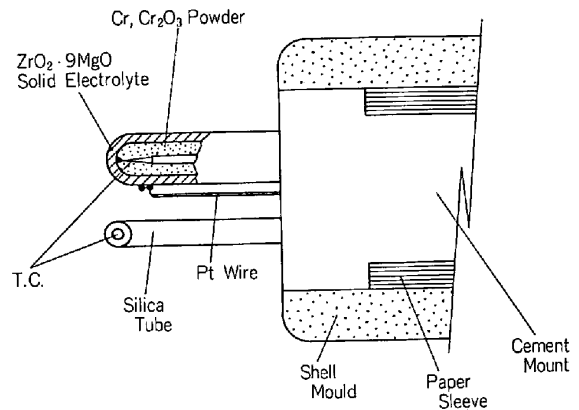


Fig. 6. Oxygen sensor for the measurement of P_{O_2} in molten slags⁴⁶⁾.

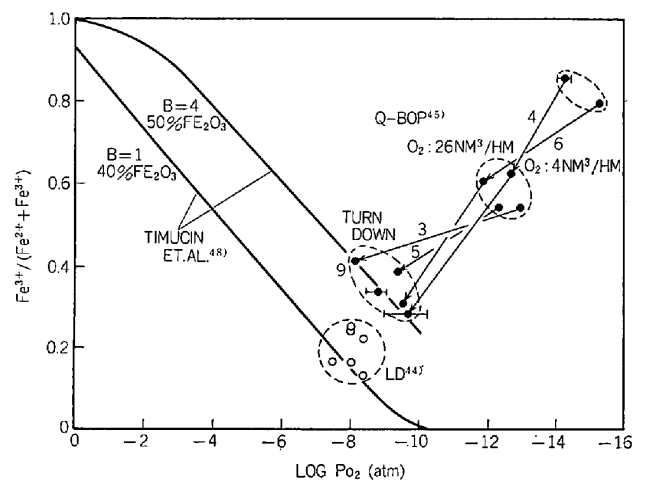


Fig. 7. The relationship between P_{O_2} and the ratio of wt% Fe^{3+} to T. Fe ⁴⁵⁾.

ラメータとの関係を研究している。

Fig. 6 に後藤ら⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁷⁾が用いた酸素センサーを示す。 ZrO_2-9 モル % MgO 固体電解質はおおのこのスラグに対し十分な耐食性がある。このセンサーにはスラグ温度測定用熱電対のほか電解質管内にも熱電対が入れている。これはスラグの熱伝導度が小さいので管内外に温度差を生じ熱起電力を補正する必要があるからである。Q-BOP 転炉では約 30 s 間の浸漬中管内の温度が遅れて上昇し、 P_{O_2} が安定するのに 20 s 以上必要で、30 s 経過後も管内外の温度差が数十度ある場合が多い。一方高炉スラグの P_{O_2} 測定では約 1 min 間浸漬できるのでこの温度差はほとんどなくなる。

Fig. 7 にはスラグ中の P_{O_2} と Fe^{3+} の T. Fe に対する濃度分率の関係を示した。白丸は LD 転炉内スラグ、黒丸は Q-BOP 転炉内スラグの結果であり、矢印は吹錬の経過を示す。吹き止め時における両スラグの塩基度はそれぞれ約 2.5 と 4.5 であり、TIMUCIN と MORRIS⁴⁸⁾が行つた気液平衡実験の結果とよく一致する。このことは酸素センサーで測定されたスラグ中の P_{O_2} が Fe^{3+} と Fe^{2+} の酸化還元平衡で決まることを示している。

その他、FLOYD, CONOCHIE, GRAVE⁴⁹⁾は溶鋼用消耗型

酸素センサーと同様な型で標準極に Ni-NiO 混合粉末を用いたセンサーで、ニッケル精錬炉内スラグの P_{O_2} を測定した。この場合、スラグは 20 から 50% の酸化鉄を含み、電子伝導性を示すので、スラグ自身が電極となり ZrO_2-CaO 固体電解質との界面の P_{O_2} が測定される。その結果、スラグ中の P_{O_2} は Fe^{2+}/Fe^{3+} は NiO 濃度と平衡関係にあることが示された。

2.5 銅精錬マット中の P_{O_2} 測定

乾式銅精錬工程で不純物を除去するためにマット (Cu_2S-FeS) や白かわ (少量の FeS を含む Cu_2S 融体) を減圧下で処理する方法が研究された。この処理では SO_2 が発生すると共に Fe_3O_4 も生成する。また造スラグ期には生成した Fe_3O_4 がスラグに溶解するか固体のまま炉壁や炉口に付着し、しばしば作業を困難にする。山口と亀谷⁵⁰⁾は 0.5 mmHg の減圧下でマットと白かわ中の P_{O_2} を酸素センサーでモニターし Fe_3O_4 の生成挙動を研究した。さらにスラグ中の Fe_3O_4 の量が Fe^{2+} と Fe^{3+} の濃度比およびスラグ中の P_{O_2} と一定の関係にある事も示した。用いたセンサーの固体電解質は ZrO_2-CaO 一端閉管で、標準極は O_2 atm である。

Fig. 8 は山口らが様々な融体中で測定した起電力と P_{O_2} の関係である。 P_{O_2} は減圧下の雰囲気圧力が P_{SO_2} に等しいとし、次の平衡反応と活量を仮定して計算されている。粗銅: $2O + S = SO_2$; $\%S = \%O$ (文献 51) の (8), (9) 式参照), 造銅期: $Cu_2S(l) + O_2 = 2Cu(l) +$

SO_2 ; $a_{Cu_2S} = a_{Cu} = 1$, 白かわ: $FeS(l) + 1.5O_2 = FeO(l) + SO_2$; $a_{FeS} = 0.05$, $a_{FeO} = 0.4$, マット: 上記 2 つの平衡反応; $a_{FeS} = a_{Cu_2S} = 0.5$, $a_{FeO} = 0.4$. 破線は理論値で、この線より上にずれているのは活性な不純物 Zn が a_O を下げているためと考えられるが (マット A-B), 下へのずれは上記の仮定の単純さによると考えられる。

固体電解質はマット中 1 h の浸漬で少し侵食されたが、スラグへの浸漬では 30 min で黒く変色した。しかし起電力には変化がなかった。一方、幸塚、小坂、阪本⁵²⁾は ZrO_2 系固体電解質の自溶炉マットによる侵食性に関し検討した。 $ZrO_2-11 mol\%CaO$ 固体電解質は $1160^\circ C$ 1 h で起電力の低下をきたし、 Fe_3O_4 の添加による O の増加でさらに激しく侵食された。一方、 $ZrO_2-15 mol\%MgO$ の場合は $1250^\circ C$ の O 飽和マットに 20 h 浸漬しても十分な耐食性を示した。この違いは電解質中の不純物 SiO_2 の含有量にあり、少ないほど耐食性がよくなる。

幸塚⁵³⁾は銅溶鋳炉の前床でマット中の P_{O_2} を 100 min 間連続して測定した。その結果、 1000 から $1100^\circ C$ の間で 10^{-12} から 10^{-14} atm の間で変動することがわかった。またフラッシュ・スマルティング炉内のマットについても消耗型センサーで P_{O_2} を測定した。 1160 から $1230^\circ C$ の間で 8×10^{-10} から 7×10^{-9} atm の間で変動した。

2.6 ソーダガラス融体中の P_{O_2} 測定

ソーダガラス製造工程では遷移金属を添加して発色させるためガラス融体中の P_{O_2} を調整する必要がある。従来は Fe^{2+}/Fe^{3+} や Cr^{3+}/Cr^{6+} を分光分析や化学分析により測定しガラスの酸化状態を決定していたが、TRAN と BRUNGS⁵⁴⁾は $ZrO_2-Y_2O_3$ 固体電解質一端閉管を用いて市販ガラス融体中の P_{O_2} を測定し P_{S_2} や色調との関係を確認した。 P_{O_2} と Fe^{2+}/Fe^{3+} の濃度比の関係は気液平衡実験から得られた JOHNSTON⁵⁵⁾の結果と非常によく一致するので、T.Fe 1.5 から 2 wt% を含むガラス融体中の P_{O_2} はスラグの場合と同様 Fe^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元平衡により決まる。

$ZrO_2-Y_2O_3$ 固体電解質の寿命は $1350^\circ C$ で約 8 日である。一方 ZrO_2-CaO 固体電解質は容易にガラス融体に侵食され、 ZrO_2-MgO は $1400^\circ C$ 以下で立方晶 ZrO_2 が不安定になり部分電子伝導性が現れるので起電力の低下を生ずる。標準極は $CO-CO_2$ 混合ガス Ni-NiO 混合粉末である。試料極は白金線と電解質から離し管壁から透過してくる O_2 の影響を避けるなどの注意が必要である。

3. 各種センサーの最近の開発状況

3.1 硫黄センサー

センサーに用いる固体電解質の性質で重要なのはイオン伝導性、高電導度、雰囲気に対する化学的安定性、耐

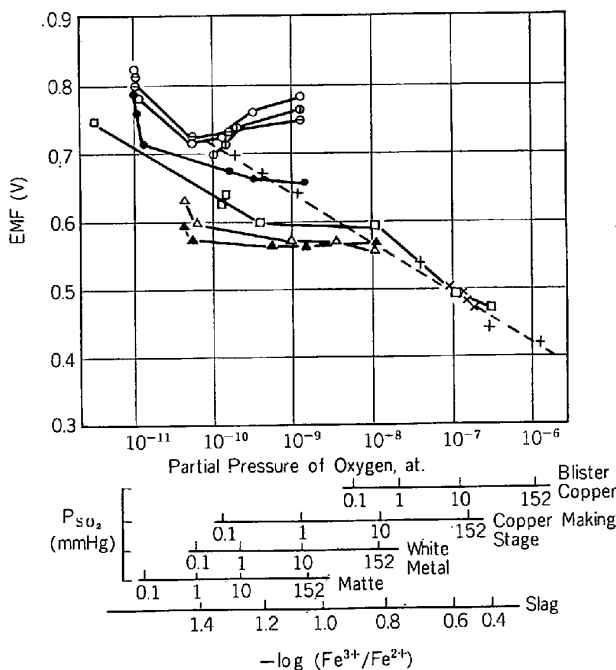


Fig. 8. EMF of various melts during the copper smelting process ($1200^\circ C$)⁵⁰⁾. note; : matte A-A, : and : matte A-B, : matte A-B (interrupted), : white metal H, : vaccum lift refined, white metal, : slag saturated with SiO_2 ($1250^\circ C$), : vaccum lift refining of molten copper, : Cu-O system.

熱衝撃性である。センサー開発の第一歩はまずこれらの性質を具備する固体電解質の発見から始まる。

1977 年 SCHMALZRIED⁶⁶⁾は硫黄ポテンシャル測定用の種々のガルバニ電池を紹介した。その中で安定化 ZrO_2 や CaF_2 を固体電解質として用いる方法は補助電極物質が必要であり、また応答速度も遅い事が問題である。

現在、硫黄センサーに用いられているのは不活性雰囲気中で安定な $2000^\circ C$ の高融点を持つ CaS とその固溶体である。その電導機構の研究は 1967 年の WORRELL, TARE, BRUNI⁵⁷⁾ に始まるが、センサーの研究もすでに 1967 年 FISCHER と JANKE⁵⁸⁾ が行っている。CaS は 700 から $1400^\circ C$ の範囲で $P_{S_2} 10^{-6}$ atm 以下でイオン伝導性を示すが^{57)59)~61)}, $P_{S_2} 1$ atm 下でもイオン伝導性を示すという報告もある⁶²⁾。電導イオンは Ca^{2+} と考えられる⁶³⁾。電導度は安定化 ZrO_2 の千分の一しかないが、約 2% の Y_2S_3 の固溶により 2 桁程度増大させることができる⁵⁷⁾⁶⁰⁾⁶¹⁾。その固溶体の電導機構は $900^\circ C$ までは $P_{S_2} 10^{-6}$ atm 以下でイオン伝導性を示すが⁵⁷⁾⁶¹⁾, $1200^\circ C$ 以上では $P_{S_2} 10^{-4}$ atm 以下で n 型の電子伝導性を示す⁶⁰⁾。 Ca_2S_3 や La_2S_3 を固溶させた場合も n 型の電子伝導性を示す。 TiS_2 , HfS_2 , ZrS_2 を 5 wt% まで固溶させた場合は $P_{S_2} 10^{-7}$ と 10^{-4} atm 間でイオン伝導性を示すが電導度の顕著な増大はない。 MgS ⁶⁴⁾⁶⁵⁾, SrS ⁶⁶⁾⁶⁷⁾ は CaS とほとんど同じ条件でイオン伝導性を示し、電導度は SrS が CaS より約 3 倍大きい。 BaS ⁶⁵⁾, Y_2S_3 ⁶⁸⁾, Sc_2S_3 ⁶⁹⁾ は電子伝導性を示す。

CaS を固体電解質に用いたガルバニ電池の研究は 1972 年に永田、後藤⁷⁰⁾が電極物質として H_2-H_2S , $Mo-MoS_2$, $Cu-Cu_2S$, $Pb(l)-PbS$, $Fe-FeS$ を用いて、電池反応の標準自由エネルギー変化を測定した。最近、小野、大石、森山⁷¹⁾⁷²⁾は $CaS-2$ wt% Y_2S_3 あるいは $CaS-2$ wt% ZrS_2 を固体電解質とし、 $Mo-Mo_2S_3$ あるいは $W-WS_2$ を標準極にして $Cu-Cu_2S(l)$, $Fe-FeS(l)$, $Ni-NiS(l)$, $Co-CoS(l)$, $Cr-CrS$, $Mn-MnS$ の平衡系の P_{S_2} を測定した。これらの測定値は従来の熱力学的値と誤差範囲内で一致しているが平衡起電力に達するのが遅い。また電解質と電極物質の反応も考えられる。これらの固体電解質を用いた硫黄センサーの起電力が両極の硫黄の化学ポテンシャル差で決まるためには電解質中の硫化物の化学ポテンシャルが均一でかつ電極界面で硫黄と平衡にあることが必要である。

FISCHER ら⁵⁸⁾は CaS 固体電解質を用いて溶銅中の a_S を測定した。電池の構造は MgO 管の先端に円板上の CaS を接着し、管内に標準極として 2% [S] を含む溶銅を入れたものである。1200°C の実験では試料溶銅中の S が減少するにつれ理論起電力より小さくなる傾向があつた。小野ら⁷¹⁾は同様な測定を $CaS-ZrS_2$ あるいは $CaS-Y_2S_3$ 固体電解質を用い、 $Mo-Mo_2S_3$ を標準電極としたセンサーで行っている。Fig. 9 にそのセンサーの

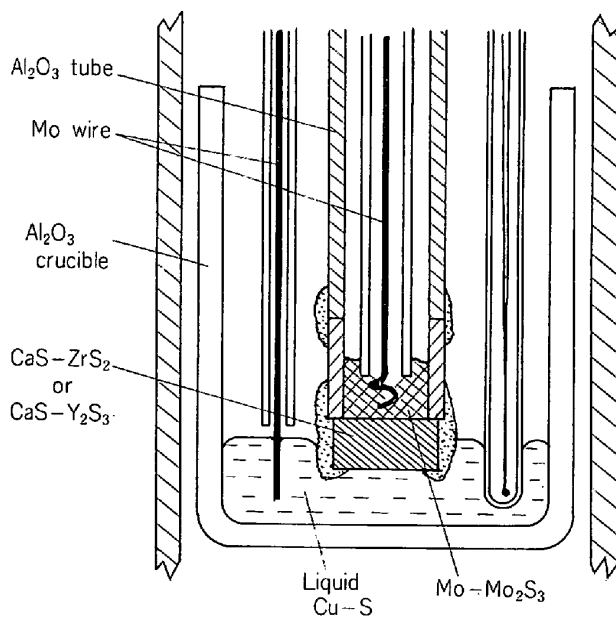


Fig. 9. Sulfur sensor for the measurement of sulfur activity in liquid copper⁷¹⁾.

構造を示す。測定は 1180 から $1312^\circ C$ の間で、 0.43 から 1.06 at% S の濃度範囲で行われた。起電力の応答は速く、寿命は 1 から 2 h であつた。得られた起電力は理論値に近いが温度係数が約 2 倍大きい。成田、尾上、江上⁷³⁾は $CaS-2$ wt% TiS_2 固体電解質を用いて炭素飽和溶鉄中の [S] を測定した。標準極は $W-WS_2$ 混合粉末である。測定は Ar 中 1200 から $1400^\circ C$ の間で 0.005 から 1 wt% S の溶鉄で行われた。この条件下では電解質と溶鉄の反応はないが、電解質に部分電子伝導が現れるのでパラメータ P_0 を用いて起電力の補正を行つた。その結果起電力から得られた [S] と化学分析値は 0.006 から 0.5% S の範囲でよく一致した。

3.2 窒素センサー

AlN や Si_3N_4 は不活性雰囲気下では良好な耐火性を示し、融点は $2200^\circ C$ あるいは $2900^\circ C$ 以上とも言われている。しかし難焼結性で通常 Al_2O_3 や SiO_2 , Y_2O_3 , MgO などの焼結剤を少量混合し緻密な焼結体とする。 $AlN-2\%$ Al_2O_3 焼結体の電導度は $1700^\circ C$ で $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$ あり、 1450 から $1700^\circ C$ の間で $P_{N_2} 1$ atm から 5×10^{-6} atm の範囲で Al^{3+} によるイオン伝導性を示す⁷⁴⁾。 $Si_3N_4-Al_2O_3$ 焼結体の電導度は $1300^\circ C$ で約 $10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ あり、 $1000^\circ C$ 以上で Si^{4+} によるイオン伝導性を示す⁷⁵⁾⁷⁶⁾。 Si_3N_4 , $Si_3N_4-5\%$ MgO も同程度の電導度を示す⁷²⁾。 Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 は $400^\circ C$ で約 $10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ あるが電導機構は不明である⁷⁷⁾。

FISCHER と SCHUH⁷⁸⁾ は AlN を固体電解質に用いた窒素センサーを作り溶鉄中の [N] の測定を行つた。Fig. 10 にその構造を示す。固体電解質は平底つば型で中に 1% Al を含む AlN 混合物を標準極として詰め

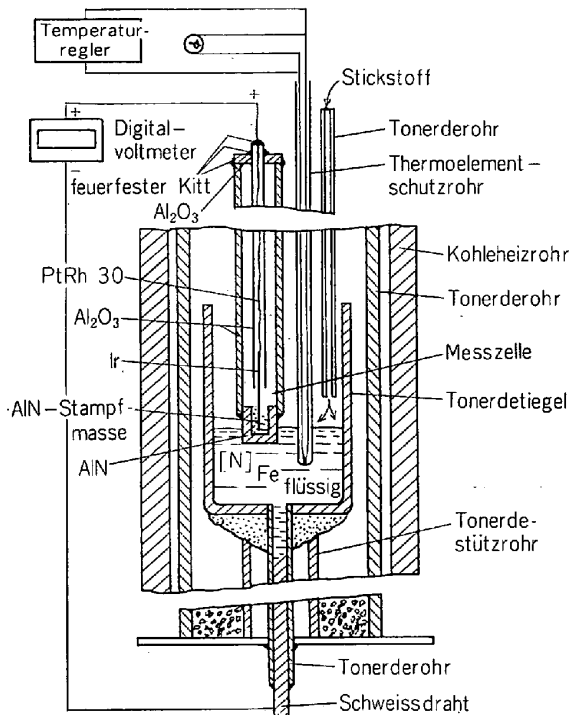


Fig. 10. Nitrogen sensor for the measurement of nitrogen activity in liquid iron⁷⁸⁾.

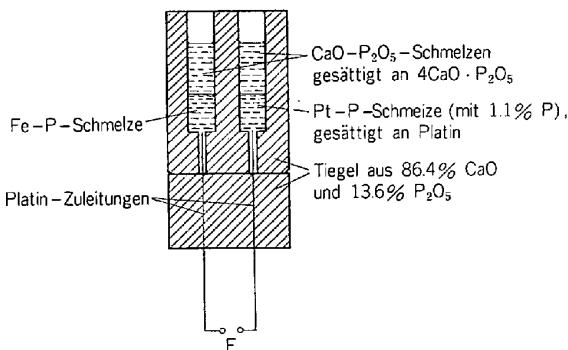


Fig. 11. Phosphur concentration cell for the measurement of phosphur activity in liquid iron⁸⁰⁾.

た。溶鉄中の N は雰囲気を Ar から N_2 に切り換えることにより徐々に増加させ、30 から 480 ppm の間で起電力測定を行った。この時の $[O]$ は 400 から 1100 ppm で、 $[O]$ が高いほど $[N]$ の上昇は遅くなった。測定温度は 1600 から 1640°C の範囲で測定時間は約 3 h 半である。測定された起電力と $[N]$ の関係はネルンストの式から得られる関係とよく一致し、溶鉄中 O の影響も見られなかった。このように高い $[O]$ 領域でも AlN が安定であることは注目すべきことである。

3.3 磷センサー

FISCHER, JANKE, ENGELL⁷⁹⁾ は $CaO-35\%4CaO \cdot P_2O_5$ 焼結体を固体電解質に用い溶鉄中の a_P を測定した。Fig. 11⁸⁰⁾ に示すように 2 つの穴を持つ焼結体をつぼの一方を標準極に、他方を試料極にした。標準極には白金飽和の Pt-1.1% P 溶融合合金を用いた。また両極の P_2O_5

の活量を一定にするため $4CaO \cdot P_2O_5$ を飽和させた $CaO-P_2O_5$ 融体を両極の熔融金属上に浮かせた。測定は 1650°C で $[P]0.06$ から 20 wt% の間で行われた。起電力から得られた溶鉄中の a_P は標準極の a_P を 1 とした値で、2 wt% P 以下でヘンリー基準に従い、それ以上で正に偏倚した。 a_P の測定値は溶融鉄-銀間分配平衡により 1600°C で 6.8 から 20.8% P の間で測定された URBAIN⁸¹⁾ の結果とよく一致している。この電池はまた酸素濃淡電池としても作動し、 $[O]$ が 0.012 から 0.06 wt% の間でネルンストの式を満足した。これは電極界面で $2P + 5O = P_2O_5$ の反応平衡が成立していることを示している。

磷濃淡電池の固体電解質にはこのほかにも $3CaO \cdot P_2O_5$ 化合物も用いられている⁸²⁾。

3.4 マンガンセンサー

溶鋼中 a_{Mn} 測定用センサーの開発は ECKFELDT と TAYLOR⁸³⁾ により試みられた。Fig. 12 にセンサーの構造を示す。 $SiO_2-7.4\%MnO$ 固溶体を石英管の一端に接着した浸漬消耗型センサーである。標準極は金属 Mn 粉

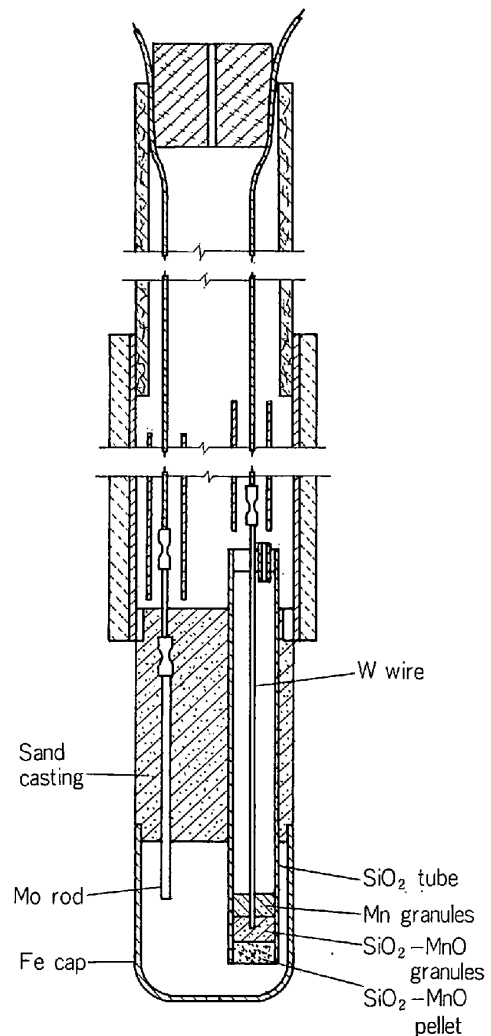


Fig. 12. Manganese sensor for the measurement of manganese activity in liquid iron⁸³⁾.

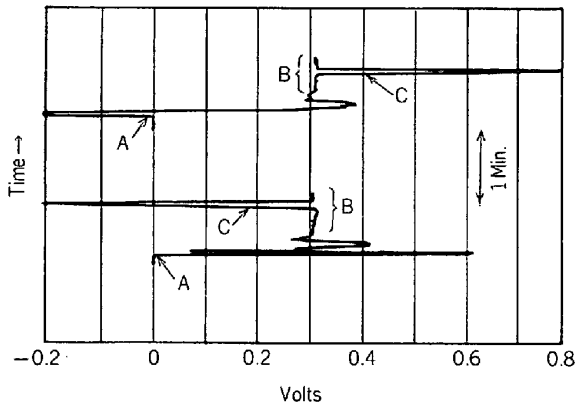


Fig. 13 EMF response curves of manganese sensor (Mo rod was positive)⁸³⁾.

末である。測定は 1560 から 1571°C の間で行われた。Fig. 13 に起電力の応答曲線を示す。溶鋼中に浸漬後 (A), 30 から 40 s で安定な起電力が得られ約 3 min 続いた (B)。 (C) では電池の抵抗測定が行われ、平均 30 Ω であった。測定された起電力はネルンストの式による理論値より小さいが再現性はよく、0.3 から 100 mol% Mn の範囲で Mn 濃淡電池として作動する。理論値からのずれの原因は明らかでないが、溶鋼との反応による電解質の組成変化であると考えられている。

ETSELL⁸⁴⁾ はマンガンアルミネートを固体電解質に用いた浸漬消耗型マンガンセンサーにより 1575°C で 0.1 から 5% Mn の溶鉄中 a_{Mn} の測定を行った。さらに ETSELL はニッケルアルミネートを固体電解質に用いたニッケルセンサーについても研究を行っている。

3.5 水素、炭素、ナトリウムセンサー

水素、炭素、ナトリウム濃淡電池に用いられている固体電解質は高温で安定なものは発見されていない。比較的高い温度で使用できるプロトン導電体は Na^+ を H_3O^+ や NH_4^+ で置換した $\beta-Al_2O_3$ ⁸⁵⁾ か、水素存在下で焼結した $SrCeO_3$ である⁸²⁾。後者を用いて水蒸気分圧を調整したガス極によるガルバニ電池の研究がある⁸⁶⁾。

炭素濃淡電池の固体電解質として $BaF_2-1\text{ wt}\%BaC_2$ 固溶体が用いられた⁸⁷⁾。Mo-Mo₂C と Cr-Cr₂₃C₆ を電極物質としたガルバニ電池の電池反応の標準自由エネルギー変化は従来の熱力学的値と 900°C 以下でよく一致した。900°C 以上では BaF_2 の蒸発により BaC_2 が析出するので電解質に電子伝導性が現れる。またこの電池は黒鉛電極に対して安定でない。

$\beta-Al_2O_3$ ($Na_2O-11Al_2O_3$) や ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ に不純物として Na_2O を含む) は Na^+ を可動イオンとする固体電解質で溶融 Na_2SO_4 ^{88)~91)} や $SiO_2-Na_2O-Fe_xO$ スラグ⁹²⁾ 中の Na_2O の活量測定に用いられている。標準極は W-WS₂-Na₂S 混合粉末⁸⁹⁾⁹⁰⁾, Ag-Ag₂SO₄-Na₂SO₄ 融体⁹⁰⁾⁹¹⁾, O₂-Na₂O-WO₃ 融体⁹²⁾ である。これらの電池の構造は補助電極物質が必要であり、起電力の応答も遅い。また $\beta-Al_2O_3$ は高温で Na が蒸発し

$\alpha-Al_2O_3$ に変化する。

4. 結 言

センサーで測定される起電力に含まれる誤差で最も重要と考えられるのは固体電解質中の部分電子伝導と化学反応層の形成による拡散電位であろう。これらの誤差は測定される起電力が常に零となるよう標準極の P_{O_2} を調整し、この P_{O_2} はたとえば H_2-H_2O 混合ガス比から熱力学的に決定するという方法で避けることができる⁹³⁾。この方法は長時間連続モニター用センサーの固体電解質の電気的性質の劣化や、硫化物固体電解質のようにイオン伝導性を示す範囲が狭い物質を電解質として用いる場合にも有効であろう。今後検討に値すると思われるのでここに付記する。

製鉄工程における酸素センサーの最近の利用には上述のほかにもオープン・コイル脱炭炉の P_{O_2} 測定⁹⁴⁾、試験高炉内の P_{O_2} の直接測定⁹⁵⁾、鑄鉄溶湯中の a_O の現場でのモニター⁹⁶⁾がある。また銀、銅、アルカリ、ハロゲンなどのイオン導電体固体電解質が発見されているが比較的低温で用いられているので本報告では省略した。詳しくは岩原⁹⁷⁾の論文を参照されたい。このほか Al_2O_3 や AlN を固体電解質に用いた、溶鉄中の sol. Al 濃度を測定するセンサーの研究もある。⁹⁸⁾⁹⁹⁾

資料収集に御協力いただいた京都大学の森山徐一郎先生、大阪大学の幸塚善作先生、科学技術庁金属材料技術研究所の郡司好喜先生、新日本製鉄株式会社広畑製鉄所の大橋徹郎博士に感謝します。

文 献

- 1) 永田和宏, 後藤和弘: 新金属工業, 296 (1980), p. 107
- 2) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379
- 3) R. A. RAPP and D. A. SHORES: Techniques of Metals Research, ed. by R. F. BUNSHAH, 4, part 2, Physicochemical Measurements in Metals Research, ed. by R. A. RAPP, (1970), Chap. 6C [Interscience Publishers]
- 4) K. S. GOTO and W. PLUSCHKELL: Physics of Electrolytes, ed. by J. HLADIK, 2 (1972), Chap. 13 [Academic Press]
- 5) W. A. FISCHER and D. JANKE: Metallurgische Electrochemie, (1975) [Springer-Verlag]
- 6) K. S. GOTO: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 469; 後藤和弘: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1265
- 7) 後藤和弘: 金属, 47 (1977), p. 7
- 8) 後藤和弘: セラミックデータブック (工業製品技術協会編), (1977/1978), p. 341
- 9) 後藤和弘: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 1022
- 10) K. S. GOTO: Steelmaking Proceedings, Chicago, 61 (1978), p. 492 [ISS. AIME]
- 11) W. PLUSCHKELL: Stahl u. Eisen, 99 (1979),

- p. 404
- 12) Proceedings of The 3rd Japanese-German Seminar, Düsseldorf, (1978)
 - 13) Proceedings of The 3rd International Meeting on Solid Electrolytes-Solid State Ionics and Galvanic Cells, Tokyo, (1978)
 - 14) 松岡正雄: 私信, 山里エレクトロナイト K. K., (1981)
 - 15) 麦田幹雄, 徳永寿己, 今井寮一郎, 佐々木直彰, 仲野 豊: 鉄と鋼, 66 (1980), S 163; 文献 13), p. 293
 - 16) H. SCHMALZRIED: Z. Electrochem., Ber. Bundesenges. Phys. Chem., 66 (1962), p. 572
 - 17) H. SCHMALZRIED: Z. Phys. Chem. N. F., 38 (1963), p. 87
 - 18) W. PLUSCHKELL: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 11
 - 19) D. JANKE and H. RICHTER: 同上., 50 (1979), p. 93; 文献 12), p. 160
 - 20) K. YAMADA, Y. SHINYA, and K. TANAKA: 文献 13), p. 296
 - 21) 井上 衛, 岩瀬正則, 盛 利貞: 鉄と鋼, 66 (1980), S 906
 - 22) 中村 一, 中島義夫, 森谷尚玄: 鉄と鋼, 67 (1981), S 253
 - 23) W. PLUSCHKELL: Stahl u. Eisen, 99 (1979), p. 398
 - 24) H-U LINDENBERG and P. MEIERLING: 文献 12), p. 197
 - 25) H. NAKAMURA, Y. NAKAJIMA, and T. MORIYA: 文献 13), p. 303
 - 26) Y. OGUCHI, T. SUZUKI, T. YANO, and T. EMI: 同上, p. 326
 - 27) 内堀秀男, 遠藤豪士, 中島広久, 小沢宏一: 鉄と鋼, 67 (1981), S 254
 - 28) E. SCHÜRMAN, R. BRUDER, K. NÜRNBERG, and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 50 (1979), p. 139
 - 29) W. A. FISCHER: Berg-und Huttenmanische Monatshefte, 113 (1968), p. 141
 - 30) K-H ULRICH and K. BOROWSKI: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 259
 - 31) W. A. FISCHER and D. JANKE: 同上, 42 (1971), p. 249
 - 32) C. GATELLIER and M. OLETTE: Compt. Rend., 266C (1968), p. 1133
 - 33) C. GATELLIER, K. TORSSELL, M. OLETTE, N. MEYSSON, M. CHASTANT, A. RIST, and P. VICENS: Rev. Métall., 66 (1969), p. 673
 - 34) S. M. SHEVEIKIN, B. A. KAMAIEV, N. F. BAKHCHEEV, G. P. ZAKHAROV, and V. A. KOVYLIN: Steel in the USSR, 3 (1973), p. 905
 - 35) T. H. ETSSELL: 文献 13), p. 312
 - 36) 大橋徹郎: 私信, 新日本製鉄広畑製鉄所, (1981)
 - 37) J. M. DOMPAS and P. C. LOCKYER: Met. Trans., 3 (1972), p. 2597
 - 38) K. NAKANO, N. SATO, K. TAKEDA, and K. MASUDA: 文献 13), p. 278
 - 39) D. JANKE and K. SCHWERDTFEGER: Stahl u. Eisen, 98 (1978), p. 825
 - 40) D. JANKE and K. SCHWERDTFEGER: 同上, 99 (1979), p. 1211
 - 41) D. JANKE and K. SCHWERDTFEGER: 文献 13), p. 299
 - 42) 大中都四郎: 鉄と鋼, 30 (1944), p. 62
 - 43) K. S. GOTO, M. SASABE, and M. SOMENO: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1757
 - 44) K. S. GOTO, M. KAWAKAMI, and H. SUNAYAMA: 文献 12), p. 187; M. KAWAKAMI, K. S. GOTO, and M. MATSUOKA: Met. Trans. B, 11B (1980), p. 463
 - 45) 永田和宏, 中西恭二, 数土文夫, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981), S 252; 鉄と鋼投稿中
 - 46) WANG SU-LI: 文献 13), p. 290
 - 47) 永田和宏, 榎谷暢男, 後藤和弘: 未発表
 - 48) M. TIMUCIN and A. E. MORRIS: Met. Trans., 1 (1970), p. 3193
 - 49) J. M. FLOYD, D. S. CONOCHIE, and N. C. GRAVE: Proc. Australas. Inst. Min. Metall., No. 270, (1979), p. 15
 - 50) C. YAMAUCHI and H. KAMETANI: Trans. JIM, 14 (1973), p. 261
 - 51) H. KAMETANI and C. YAMAUCHI: 同上, 13 (1972), p. 13
 - 52) 幸塚喜作, 小坂博昭, 阪本道子: 日本金属学会講演大会予稿集, 83 (1978), p. 78
 - 53) Z. KOZUKA: Proceedings of Australia Japan Extractive Metallurgy Symposium, p. 335, Sydney, (1980)
 - 54) T. TRAN and M. P. BRUNGS: Physics and Chemistry of Glasses, 21 (1980), p. 178
 - 55) W. D. JOHNSTON: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964), p. 198
 - 56) H. SCHMALZRIED: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977), p. 319
 - 57) W. L. WORRELL, V. B. TARE, and F. J. BRUNI: High Temperature Technology, (1967), p. 503 [Butterworths]
 - 58) W. A. FISCHER and D. JANKE: Unpublished, (1967): 文献 5), p. 426
 - 59) K. NAGATA and K. S. GOTO: Met. Trans., 5 (1974), p. 899
 - 60) 成田貴一, 尾上俊雄, 江上 明: 日本金属学会講演大会予稿集, 84 (1979), p. 119
 - 61) 小野勝敏, 石原弘一, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 185
 - 62) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 635; Trans. JIM, 21 (1980), p. 375

- 63) 音羽 卓, 小林陸弘, 後藤和弘, 染野 檀: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1181
- 64) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会講演大会予稿集, 87 (1980), p. 279
- 65) 江上 明, 尾上俊雄, 成田貴一: 同上, 87 (1980), p. 278
- 66) 中村博昭, 郡司好喜: 同上, 78 (1976), p. 110
- 67) 成田貴一, 尾上俊雄, 江上 明: 学振 140 委-No. 104 (昭和 55 年 12 月)
- 68) 中村博昭, 後藤和弘, 郡司好喜: 日本金属学会講演大会予稿集, 84 (1979), p. 120
- 69) 中村博昭, 郡司好喜: 同上, 87 (1980), p. 278
- 70) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 58 (1972), S 562; 文献 5), p. 426
- 71) K. ONO, T. OISHI, and J. MORIYAMA: 文献 13), p. 167
- 72) 小野勝敏, 大石敏雄, 森山徐一郎: 日本金属学会講演大会予稿集, 88 (1981), p. 191
- 73) 成田貴一, 尾上俊雄, 江上 明: 鉄と鋼, 66 (1980), S 907; 文献 13), p. 309
- 74) W. A. FISCHER and B. SCHUH: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 745
- 75) J. S. THORP and R. I. SHARIF: J. Mater. Sci., 71 (1976), p. 1494
- 76) Y. UKYO and K. S. GOTO: J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979), p. 410
- 77) L. D. KOLOMIN and P. I. PROTSENKO: Ukrainskii Khimicheskii Z., 36 (1970), p. 1228
- 78) W. A. FISCHER and B. SCHUH: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 101
- 79) W. A. FISCHER, D. JANKE, and H-J ENGELL: 同上, 37 (1966), p. 853
- 80) W. A. FISCHER and D. JANKE: 文献 5), p. 406
- 81) G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Métallurg., 56 (1959), p. 529
- 82) W. A. FISCHER, D. JANKE, and K. ZIELINSKI: Radex-Rundsch, 2 (1972), p. 98
- 83) E. L. ECKFELDT and R. M. TAILOR: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Electrochem. Soc., (1975), p. 875
Figs. 12 and 13 were originally presented at the Spring 1975 Meeting of The Electrochemical Society, Inc. held in Toronto, Canada.
- 84) T. H. EISELL: 文献 13), p. 324
- 85) G. C. FARRINGTON and J. L. BRIANT: Mater. Res. Bull., 13 (1978), p. 763
- 86) H. IWAHARA, T. ESAKA, H. UCHIDA, H. MIYAZAWA, and N. MAEDA: 文献 13), p. 412
- 87) R. G. COLTTERS and G. R. BELTON: Met. Tran. B, 11B (1980), p. 525
- 88) W. LIANG, H. K. BOWEN, and J. F. ELLIOTT: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Electrochem. Soc., (1975), p. 608
- 89) W. LIANG and J. F. ELLIOTT: Properties of High-Temperature Alloys, Electrochem. Soc., (1976), p. 557
- 90) W. P. STROUD and R. A. RAPP: High-Temperature Metal-Halide Chemistry, Electrochem. Soc., (1978), p. 547
- 91) R. A. RAPP: 文献 13), p. 149
- 92) D. D. YONUG and J. F. ELLIOTT: J. Metals, 32 (1980), p. 24
- 93) P. A. CHERKASOV: U. S. Patent No. 3713995, (1973)
- 94) Y. NAKAJIMA and T. MORIYA: 文献 13), p. 300
- 95) 小林 啓, 雀部 実, 館 充, 桑野芳一, 鈴木吉哉: 鉄と鋼, 66 (1980), S 689; 文献 13), p. 287
- 96) E. KRESS K-J KÜHLBREY, and J. M. MOTZ: Giesserei, 67 (1980), p. 341
- 97) 岩原弘育: セラミックデータブック (工業製品技術協会編), (1981), p. 328
- 98) 河井良彦, 井樋田睦: 特許公報 No. 892278, 昭和 56 年 12 月 24 日
- 99) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 52 (1981), p. 91