

# 副電極を有する酸素センサを用いての 溶融ニッケル中のカルシウム濃度の測定

雀部 実\*・高橋 典男\*<sup>2</sup>・高岡 利夫\*<sup>3</sup>・菊地 良輝\*<sup>4</sup>  
河井 良彦\*<sup>5</sup>・三橋 賢司\*<sup>6</sup>・長塚 敏男\*<sup>6</sup>・古田 周良\*<sup>6</sup>

Measurement of Calcium Contents in Molten Nickel by Using Oxygen Sensor with Auxiliary Electrode

Minoru SASABE, Norio TAKAHASHI, Toshio TAKAOKA, Yoshiteru KIKUCHI  
Yoshihiko KAWAI, Kenji MITSUHASHI, Toshio NAGATSUKA and Chikayoshi FURUTA

**Synopsis :** A sensor to determine calcium contents in molten metal is examined. The sensor is constituted of an oxygen sensor with an auxiliary electrode which is surrounded with a cap made of silica. 0.02 to 0.1 mass% of calcium contents in molten nickel can be detected by the sensor. Relation between calcium contents in the molten nickel and electromotive forces of the sensor can be expressed as following equation :

$$EMF/mV = -173 \log[\%Ca] - 423 \pm 18$$

According to discussion on the basis of thermochemistry, it is revealed that the sensor acts as a chemical sensor of which output is determined by the thermochemical relation between calcium and oxygen.

**Key words :** steelmaking ; molten metal ; chemical sensor ; oxygen sensor ; thermochemistry ; auxiliary electrode ; electromotive force ; nickel ; calcium ; silicon ; aluminum ; oxide.

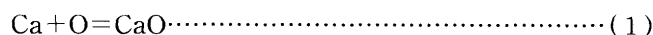
## 1. 緒言

鋼中の介在物制御にカルシウムを利用することがあり、これに関連して、溶鋼中のカルシウム濃度と介在物の形態の関係等の研究が報告されている。しかし、化学分析で求めたカルシウム濃度と溶鉄中の濃度が必ずしも一致していないらしい、という報告<sup>1)</sup>もある。そこで、本研究は、溶鋼中のカルシウム濃度を比較的手軽に測定することのできるカルシウムセンサが、作成できるかどうかを検討することを目的とした。

筆者らはかつて、固体電解質を有する酸素センサを応用して、溶鉄中のシリコン濃度を検出するためのシリコンセンサを開発した<sup>2)~4)</sup>。このセンサと同様の作動原理で、ステンレス溶鋼中のクロムの濃度を検出するクロムセンサに関する共同研究が、日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼センサ小委員会で行われたことがある<sup>5)~7)</sup>。そこで、シリコンあるいはクロムセンサと同様の作動原理で、溶鉄用カルシウムセンサの作成を検討した。ただし、溶鋼のカルシウム溶解度は小さいので、本研究では基礎的検討として、溶解度の大きい溶融ニッケルを用いた。

## 2. 方法

溶融金属中のカルシウムが(1)式の反応にしたがって酸素と平衡しているとき、平衡定数と活量の関係は(2)式で記述できる。



$$K_1 = a_{CaO} / (h_{Ca} \cdot h_O) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $K$ は平衡定数、 $a$ はラウール基準の活量、 $h$ はヘンリー基準の活量である。したがって、平衡定数が既知の場合には、 $CaO$ の活量を一定に保ちつつ平衡酸素活量を測定することによって、カルシウムの活量を知ることができる。この場合、平衡は溶融金属相全体に成立している必要はなく、センサと溶融金属の接触界面で成立していれば十分である。このような状態を局部平衡とよぶ。

酸素センサの起電力と酸素分圧の関係は、(3)式で与えられる。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/4}(w) + P_{e'}^{1/4}}{P_{O_2}^{1/4}(r) + P_{e'}^{1/4}} \dots \dots \dots (3)$$

平成7年4月14日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Apr. 14, 1995; Accepted on May 26, 1995)

\* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

\* 2 千葉工業大学大学院 (現: 三菱製鋼(株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Mitsubishi Steel Mfg. Co., Ltd.)

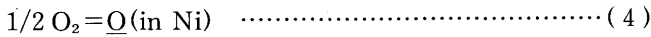
\* 3 NKK総合材料研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corporation)

\* 4 NKK総合材料研究所 (現: 日本酸素工業(株)) (Materials & Processing Research Center, NKK Corporation, now Nippon Sanso Corporation)

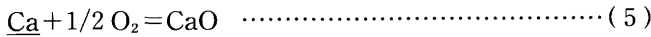
\* 5 NKK基盤技術研究所 (Applied Technology Research Center, NKK Corporation)

\* 6 大阪酸素工業(株)計測器材部 (Instrument Department, Osaka Sanso Kogyo Ltd.)

ここで、 $E$ はセンサの起電力(V)、 $R$ は気体定数( $8.3144\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ )、 $T$ は絶対温度、 $F$ はファラデー定数( $96500\text{ J mol}^{-1}\text{ V}^{-1}$ )、 $P_{\text{O}_2(\text{W})}$ と $P_{\text{O}_2(\text{R})}$ は、それぞれ作用極と基準極の酸素分圧(Pa)、 $P_e$ は固体電解質の電子伝導性パラメータ(Pa)である。また、



の関係と(1)式から

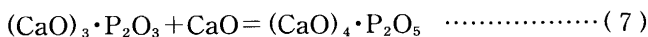


が得られる。(5)式の反応の平衡定数は、

$$K_5 = a_{\text{CaO}} / (h_{\text{Ca}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

であるから、 $a_{\text{CaO}}$ 一定という条件の下で $E$ と $T$ を測定すれば、(3)式から $P_{\text{O}_2(\text{W})}$ が求まり、この $P_{\text{O}_2(\text{W})}$ を(6)式に代入すれば、 $h_{\text{Ca}}$ が求まることになる。

Fig. 1に本研究のセンサ部分の概略を示す。このセンサは局部平衡を作りやすくするために、固体電解質周辺を石英製のキャップで覆い、さらにキャップと固体電解質の隙間にCaOの活量を一定とする物質を配置している。このように酸化物の活量を一定に保つために電解質近傍に置かれた物質を、副電極と言う。本研究では、センサが原理通りに作動しているかどうかを検討するため、副電極をCaOとする場合と $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ と $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の混合物とする場合の2種類を検討した。混合物が副電極となっている場合のCaOの活量は(7)式の平衡反応で決まり、CaO単体で存在するときよりも小さくなるはずである。



固体電解質とキャップと副電極の隙間に溶融金属を導いて、局部平衡を作らせる。固体電解質は、外形3.6mm、内径2.2mm、長さ30mmの8mol%のMgOで安定化された $\text{ZrO}_2$ 製タンマン管である。石英キャップは外形11mm、内径9mmのタンマン管状のものであって、その底部に1個、上部に

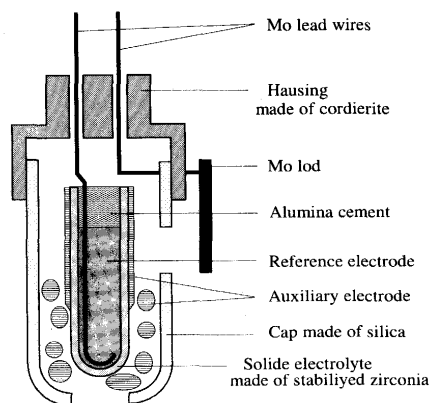


Fig. 1. Cross-sectional view of a calcium sensor constituted of an oxygen sensor with an auxiliary electrode and a cap made of silica.

2個の内径約2mmの貫通孔を有している。副電極となるCaOは直径約2mmの粒状であるが、個々の形は必ずしも球形ではなく、不規則な形をしている。これは比較的大きな塊を砕いたまま使用したもので、表面も粗い。上部付近の粒状CaOが充填されていない部分の固体電解質の表面は、粉末のCaOで被覆されている。 $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ と $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の混合物を副電極とする場合には、これら混合物の粉末を $1000^\circ\text{C}$ で焼結した後破碎して用いた。このときには、固体電解質の上部付近の表面は、これらの混合物で被覆した。

固体電解質管内には、酸素の基準極とするため粉末の金属クロムと $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の混合物を充填した。リード線はMoである。固体電解質、キャップ、リード線はコーゼライト製のハウジングで保持した。カルシウムセンサが溶融金属中に浸漬されると、溶融金属は底部の穴からセンサ内に入り込み、上部の穴からは気体が排出され、やがてセンサ内の隙間は溶融金属で満たされる。

測定装置全体の概略図をFig. 2に示した。るつぼは内径30mm、外形40mm、深さ140mmのアルミナ製で、この中に約150gのニッケルを溶解した。このるつぼを内径52mm、外形60mm、長さ1000mmのムライト製反応管の中におき、反応管の中に $1 \times 10^{-16} \times 1013\text{ hPa}$ の酸素分圧をもつアルゴンを $400\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で流し続けた。試料が所定のカルシウム含有量になるまでは、カルシウムセンサは装着せず、反応管上部をシリコンゴム栓で蓋をして、この蓋にアルゴンの出口となるガラス管とカルシウム投入用石英管を差込んでおいて、ここから金属カルシウムの粒を投入した。カルシウム投入時以外は、石英管の上部をシリコンゴム栓で封じた。

所定量のカルシウムの投入が終了し、試料が測定温度に達した後、カルシウム投入用石英管とアルゴンの出口を取

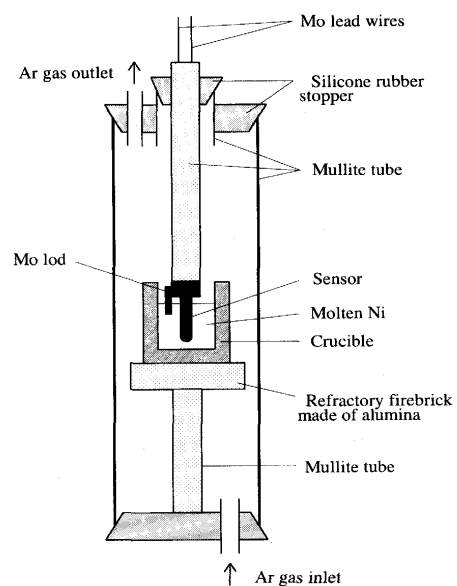


Fig. 2. Schematic illustration of the experimental apparatus to measure calcium contents in molten nickel by the calcium sensor.

り付けたままのシリコンゴム栓をはずし、酸素センサを取り付けたシリコンゴム栓に交換して熔融金属中の酸素分圧を測定する。酸素分圧測定後、酸素センサと同様にシリコンゴム栓に取り付けたカルシウムセンサを熔融金属中に投入し、起電力を測定した。その後、カルシウム投入用の石英管を再利用して石英管吸い上げ法で熔融ニッケルのサンプリングを行った。目的カルシウム濃度を得るためには、所定量の約2倍から4倍のカルシウムを投入しなければならなかった。また、測定タイミングの相違で測定結果が異なるかどうかを確認するため、サンプリング→酸素センサ→カルシウムセンサの順でも測定を行った。

ここで用いた酸素センサは、筆者らが組み立てたものであるが、作動原理は市販されているものと同じである。また、Fig. 2中には温度計が表示されていないが、装置の下からつぼの底に熱電対が入れてあり、これによって測定された温度を実験温度とした。なお、予備実験により、この位置と熔融金属との温度差は、±1°C程度であることを確認している。測定温度は1490±10°Cとした。起電力は内部抵抗1MΩの記録電圧計を用いて測定した。サンプリングしたニッケルはICP発光分光分析法によりCa, Al, Si, Mg, Zrについて分析した。

### 3. 測定結果

酸素センサとカルシウムセンサのどちらも、試料中に投入後10秒以内に一定の起電力になる。副電極にCaOを用い、酸素センサ→カルシウムセンサ→サンプリングの手順で測定したときの、カルシウムセンサおよび酸素センサの起電力と分析によって求めたカルシウム濃度の対数との関係をFig. 3に示す。図中の黒丸がカルシウムセンサによるもの、白丸が酸素センサによるものである。酸素センサの測定点とカルシウムセンサのそれがカルシウム濃度の同一のところにある場合は、同一の試料で測定したことを意味している。すなわち、この図は、ほとんどの場合、同一試料中で

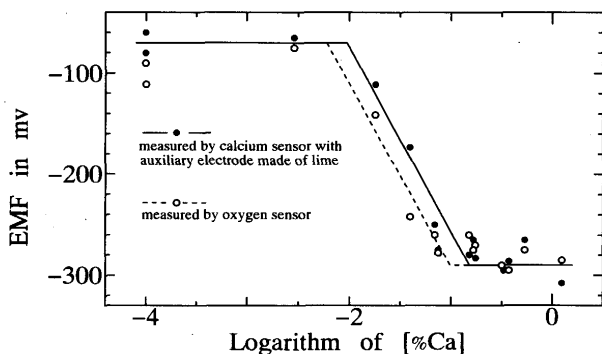


Fig. 3. Relations between electromotive forces measured by the calcium sensor with an auxiliary electrode made of lime as well as oxygen sensor, and calcium contents in molten nickel. Measuring sequence is oxygen sensor, calcium sensor and then sampling.

は酸素センサで測定された起電力は、カルシウムセンサのそれと等しいか小さいことを示している。また、酸素およびカルシウムセンサ共、カルシウム濃度がおおよそ0.01%以下では起電力が約-70mV、カルシウム濃度が約0.1%以上の場合では約-290mVの一定値となった。この2つのカルシウム濃度の間では、カルシウム濃度の対数と起電力は、右下がりの直線関係にあった。この右下がりの部分についての回帰式は、カルシウムセンサについては(8)式で、酸素センサについては(9)式で与えられる。

$$EMF(mV) = -173 \log [\%Ca] - 423 \pm 18$$

$$0.01 < [\%Ca] < 0.2 \dots\dots\dots (8)$$

$$EMF(mV) = -173 \log [\%Ca] - 430 \pm 32$$

$$0.01 < [\%Ca] < 0.2 \dots\dots\dots (9)$$

(8)式と(9)式を得るにあたって、直線の傾きを熱力学から予想される-173(mV/log[%Ca])に固定して回帰した。

カルシウムセンサと酸素センサの回帰精度を比較するため、平均偏差を(10)式から求めた。

$$\text{平均偏差} = \{ |EMF \text{回帰値} - EMF \text{測定値}| \} / \text{データ数}$$

$$\dots\dots\dots (10)$$

ここでEMF回帰値とは、回帰式に分析値の[%Ca]を代入したときに得られる起電力である。得られた平均偏差はカルシウムセンサでは17.9mV、酸素センサでは32.1mVであり、カルシウムセンサの方が回帰精度がよい。

Fig. 4は、測定手順をサンプリング→酸素センサ→カルシウムセンサの順とした場合の分析によって求められたカルシウム濃度の対数とセンサの起電力の関係である。この場合、作業を標準化し、それぞれの作業の所要時間なるべく同一になるようにした。記号の意味はFig. 3と同じである。この測定結果は、同一カルシウム濃度ではFig. 4の方がFig. 3よりも起電力が大きいという以外は、Fig. 3とほぼ同様の傾向を示した。Fig. 4の右下がりの直線部分の回帰式は、カ

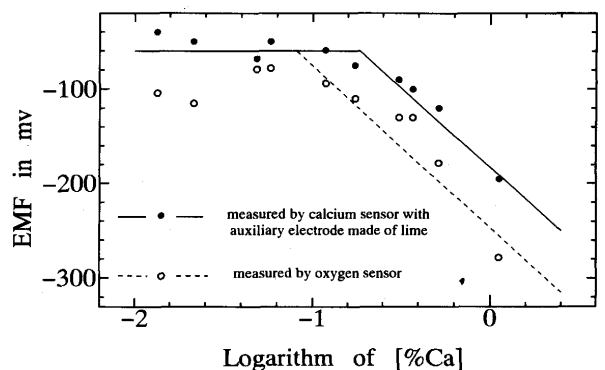


Fig. 4. Relations between electromotive forces measured by the calcium sensor with an auxiliary electrode made of lime as well as oxygen sensor, and calcium contents in molten nickel. Measuring sequence is sampling, oxygen sensor and then calcium sensor.

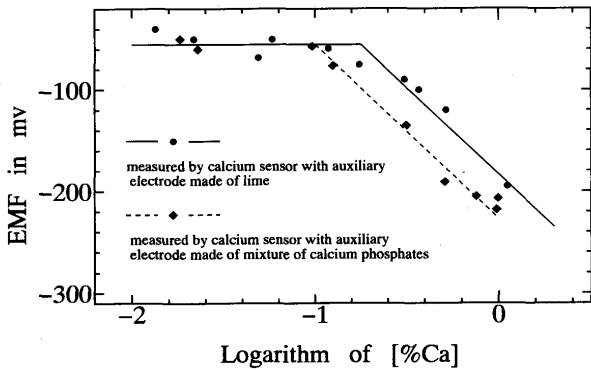


Fig. 5. Comparison of EMFs determined by calcium sensors with auxiliary electrodes made of lime or mixture of calcium phosphates.

ルシウムセンサについては(11)式で、酸素センサについては(12)式で与えられる。

$$\text{EMF (mV)} = -173 \log [\% \text{Ca}] - 184 \pm 18 \quad (11)$$

$$\text{EMF (mV)} = -173 \log [\% \text{Ca}] - 245 \pm 21 \quad (12)$$

(10)式を用いて(11)式と(12)式に対する平均偏差を求めると、カルシウムセンサについては18.3mV、酸素センサについては20.7mVとなり、カルシウムセンサの方が回帰精度が良かった。

Fig. 5に副電極を $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ と $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の混合物とした場合とCaOとした場合の比較を示した。いずれの場合も測定順は、サンプリング→酸素センサ→カルシウムセンサである。混合酸化物を副電極とするセンサの場合、カルシウム濃度の対数と起電力の関係が右下がりの直線関係になっている部分の回帰式は(13)式で与えられ、このときの平均偏差は9.50mVであった。

$$\text{EMF (mV)} = -173 \log [\% \text{Ca}] - 224 \pm 10 \quad (13)$$

## 4. 考察

### 4.1 測定値の妥当性の検討

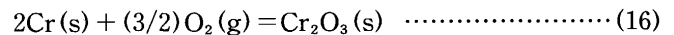
本センサは(1)式で示す平衡関係を利用するため、局部平衡が成立するまでに(1)式の反応が右または左方向に進行し、局部平衡に達したときのCa濃度がバルクのそれとは異なっている可能性がある。そこで平衡に達するまでに、どの程度のCa濃度変化があるのかを検討する。本研究条件では、平衡に達するまで(1)式の反応は右方向に進行するので、 $[\% \text{O}] = 0$ の状態から平衡状態にいたるまでの $[\% \text{Ca}]$ の変化を検討する。本研究での最も酸素濃度の高い状態でのEMFは約-60mVであるので、1500°Cにおける酸素分圧に換算すると $P_{\text{O}_2} = 9.5 \times 10^{-16} \text{ Pa} (= 9.5 \times 10^{-21} \text{ atm})$ となる。(14)式で与えられる酸素の溶融ニッケルへの溶解反応の自由エネルギー変化は(15)式で与えられている<sup>8)</sup>。

$$1/2\text{O}_2 = \text{O (in Ni)} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = -70\,930 - 1.404T \quad (\text{J/mol O}) \quad (15)$$

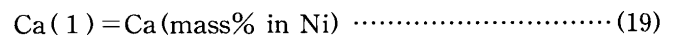
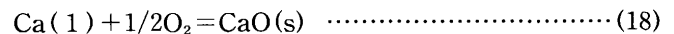
上記酸素分圧と平衡するニッケル中の酸素のヘンリー基準の活量は、(15)式より、 $h_{\text{O}} = 1.42 \times 10^{-8}$ となる。ヘンリーの法則が成立していることを仮定して、この酸素の活量に対応するCa濃度を求めると、 $[\% \text{Ca}] = 3.55 \times 10^{-8} \text{ mass\%}$ が得られる。本研究条件での最小の $[\% \text{Ca}]$ は約0.01mass%であるから、平衡に達するまでに生じたCa濃度は測定に際しては誤差の範囲にある。

つぎに、分析で求めたカルシウム濃度が(5)式の平衡を満たしている場合に、カルシウムセンサが示すはずの起電力を(3)式から求め、測定された起電力と比較する。(3)式中の $P_{\text{e}}$ は筆者らの求めた値<sup>13)</sup>を用いた。 $P_{\text{O}_2(\text{w})}$ は基準極にCrと $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合物を用いたので、学振19委員会製鋼センサ小委員会が推奨している(16)式の反応に関する標準生成自由エネルギーの値である(17)式<sup>14)</sup>を用いた。



$$\Delta G^\circ = (-266\,670 + 59.86T) \times 4.186 \quad (\text{J/mol}) \quad (17)$$

(5)式の反応の平衡定数である(6)式は(18)と(19)式の反応の平衡定数から求める。



(19)式の反応の標準自由エネルギー変化は(20)式で与えられている<sup>8)</sup>。

$$\Delta G^\circ = -8\,033 - 35.02T \quad (\text{J/mol}) \quad (20)$$

一方、(18)式の平衡定数の測定は多数行われている<sup>9)~12)</sup>が、しかしその値は必ずしも一致していない。そこで、それぞれの文献値から求まる起電力とカルシウム活量の関係を、すべてFig. 6に示した。

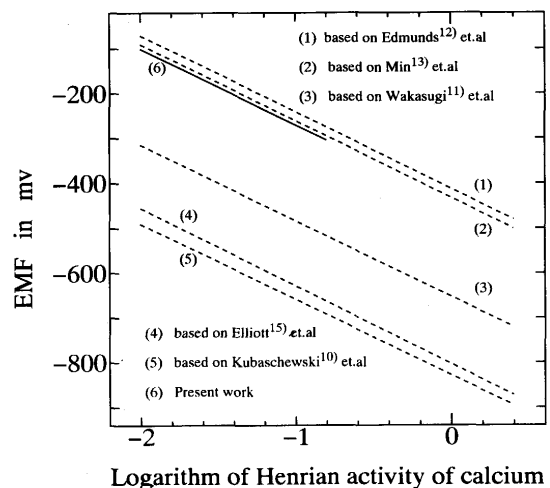


Fig. 6. Difference of estimated EMFs on the basis of thermochemical data.

Fig. 6 中に示した本研究結果でのCaの活量は、ヘンリーの法則に従うことを仮定して、分析値をそのまま用いた。本研究結果の(8)式で記述される回帰式がMinらのデータ<sup>11)</sup>を用いた場合に最も近い値になった。(11)式および(12)式で記述される回帰式は、推定される起電力のどれよりも高いものとなったので、この図には示していない。(8)式の回帰値と(11)式のそれが異なった原因は、サンプリングとカルシウムセンサ投入との間の時間の差によるものと考えられる。すなわち、(8)式を得たときの測定は、酸素センサ→カルシウムセンサ→サンプリングの順で行い、このときのカルシウムセンサ測定とサンプリングとの時間差は最大で1分である。(11)式と(12)式を得たときの測定では、サンプリング→酸素センサ→カルシウムセンサの順で行った。そのためサンプリングとカルシウムセンサ測定との間に約3分の間隔があった。また、(8)式を得たときにはカルシウムセンサ測定後すぐにサンプリングするため、カルシウムセンサ測定後に1回だけ装置の蓋を瞬間開けるが、(11)式と(12)式を得たときにはサンプリング後に酸素センサ測定とカルシウムセンサ測定を行うため、サンプリングからカルシウムセンサ測定までの間に装置の蓋を2回開けたことになる。瞬時ではあるが蓋を開けることにより装置内に空気が混入してカルシウムを酸化させること、および蓋を閉めている時にはアルゴンを流し続けることによりカルシウムが蒸発除去されることなどによって、サンプリング時の試料中のカルシウム濃度とカルシウムセンサ投入時のそれが異なるものとなったと考えることができる。したがって、(8)式を得るために用いたカルシウム分析値の方が(11)式および(12)式を求めるときに用いたカルシウム濃度よりも、カルシウムセンサ測定時のカルシウム濃度に近い値であったものと考えることができる。

この考え方で、(11)式と(12)式の差も説明することができる。すなわち、るつぼ内全体の熔融ニッケル中の酸素分圧が(5)式で決まっているとすると、CaO活量が一定であれば、起電力とカルシウム濃度の対数の関係は直線となる。本研究では、カルシウムの歩留りが約50%と小さいため、所定の濃度にするために多量のカルシウムを投入した。歩留りが悪かった理由の一つが、カルシウムの酸化によるものとする、熔融ニッケル中のCaOの活量は1に近いものと考えることができる。したがって、カルシウムセンサだけでなく酸素センサもカルシウム濃度の対数と起電力が直線関係になる。また、測定順序がサンプリング→酸素センサ→カルシウムセンサ、という順なので、サンプリング後のカルシウム損失は酸素センサ測定の方がカルシウムセンサのそれよりも少ないため、同一カルシウム濃度に対する起電力は酸素センサ測定の方がカルシウムセンサ測定時より低い値となる。

以上の考察から、カルシウムセンサの示す起電力は熔融ニッケル中のカルシウム濃度により決められていることに

間違いないと考えられるが、その起電力からカルシウム濃度を正確に求めるためには、(18)式の反応の平衡定数が正確に求められている必要がある。

4・2 測定値の限界に関する検討

酸素センサとカルシウムセンサとも、カルシウム濃度が約0.01%以下で起電力が約-70mV付近で、カルシウム濃度が約0.2%以上では起電力が約-290mV付近で一定となった。カルシウム濃度の低い方で起電力が一定となる理由でまず思い当るのは、Ni中に酸素が飽和した状態になることである。Ni中の酸素の飽和溶解度に関するデータは見当たらないが、NiとNiOが平衡している場合のNi中の酸素濃度が与える起電力は、基準極がCr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いているので正しい値となるはずである。したがって、酸素が飽和して起電力が一定になったという仮定は否定される。

そこで、(5)式の平衡反応以外の反応によって酸素分圧が決められている可能性があるのを、それを検討する。最も可能性の高い反応は、耐火物などの酸化物がカルシウムにより還元され生成した金属と、酸化物との間の平衡反応である。本研究は全試料について、Ca以外にAl, Si, Zr, Mgも分析しているが、これらはCa濃度によらず常に、Al=0.5±0.2%, Si=0.04±0.02%, Zr=tr, Mg=trとなっていた。そこで、AlあるいはSiとその酸化物あるいは複合酸化物が平衡するときの酸素分圧を求めた。この酸素分圧をセンサの起電力に変換したものと、Al, SiまたはCaの活量との関係をFig. 7に示す。このとき用いたニッケル中の熱力学データは以下の通りであり、酸化物あるいは複合酸化物の標準生成自由エネルギーは鉄鋼便覧の値<sup>15)</sup>を用いた。

$$\text{Al (l)} = \underline{\text{Al}}(\text{in Ni}) : \Delta G^\circ = -154\,808 - 19.288T \quad (\text{J/mol}) \dots\dots\dots (21)^{8)}$$

$$\text{Si (l)} = \underline{\text{Si}}(\text{in Ni}) : \Delta G^\circ = -175\,728 - 30.292T \quad (\text{J/mol}) \dots\dots\dots (22)^{8)}$$

Fig. 7 上で点線(8)と他の実線が交差する点の活量を読み

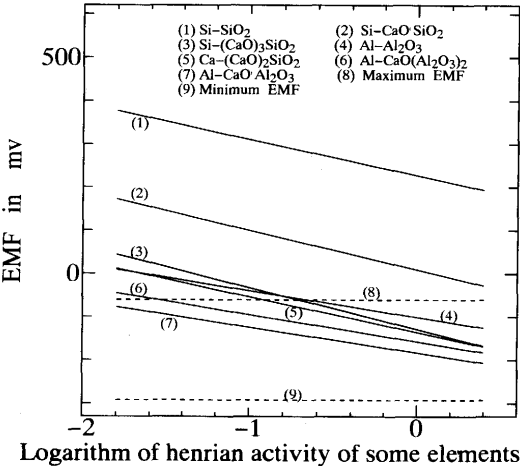


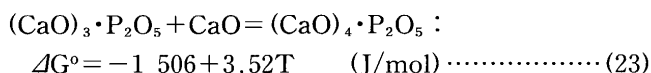
Fig. 7. Comparison of EMFs determined by different equilibrium relations.

取ると、実線(3)ではSi=0.2%付近、実線(4)ではAl=0.2%付近、実線(5)ではCa=0.1%付近、実線(6)ではAl=0.03%付近、実線(7)ではAl=0.009%付近となる。したがって、本研究条件では[%Ca]<0.01では、溶融ニッケル中の酸素ポテンシャルはAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>間の平衡反応によって決まるものと推定される。すなわち、Ca濃度が0.01%以下になって溶融ニッケル中の酸素分圧が上昇しようとしても、ニッケル中のAlが酸素と化合してAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平衡関係を維持するため、これ以上酸素濃度が上昇しないことを示している。Alはるつば材が還元されて生じたものと推定される。

また、起電力が-290mV以下とならない理由を上記の様な平衡反応では説明できないので、固体電解質の電子伝導性によるものと考え、本研究で用いた固体電解質の1500°Cにおける電子伝導性パラメータを測定された最低起電力を用いて、(3)式から逆算した。計算に際しては、 $P_{O_2(W)} \ll P_{e'} \ll P_{O_2(R)}$ とし、 $P_{O_2(R)}$ は(17)式を用いて求めた。その結果 $P_{e'} = (3 \times 10^{-17} \times 1013) \text{ hPa}$ が得られ、以前に筆者らが測定したときの大きい方の値<sup>13)</sup>、 $P_{e'} = (7 \times 10^{-18} \times 1013) \text{ hPa}$ に比較的近い値が得られた。したがって、起電力が-290mV以下にならないのは、固体電解質がイオン伝導体から電子伝導体となる酸素ポテンシャル領域に入るためであると考えられる。

#### 4・3 副電極中のCaOの活量の相違の効果

まず、(CaO)<sub>3</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と(CaO)<sub>4</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合物中のCaOの活量を求める。そこで、鉄鋼便覧中の複合酸化物の標準生成自由エネルギーの値<sup>15)</sup>を用いて(23)式を得た。



(23)式よりこの混合物中の1500°CにおけるCaOの活量を求めると、 $a_{\text{CaO}} = 0.59$ が得られた。これは $a_{\text{CaO}} = 1$ に対して-40mVの起電力差に相当する。CaO単体を副電極とするセンサの回帰式である(11)式と(CaO)<sub>3</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と(CaO)<sub>4</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合物を副電極とするセンサで求めた回帰である(13)式の差はちょうどこのCaOの活量差に相当する。したがって、CaOの活量が小さい副電極を用いると起電力が-70mVに達するときのCa濃度を小さくすることができるので、CaO単体の副電極よりも低いCa濃度まで測定できることになる。

## 5. 結言

溶融金属中のカルシウムの活量を測定するために、溶鋼用酸素センサを応用したカルシウムセンサを考案した。また、このセンサが原理通りに作動しているものであるかどうかを、溶融ニッケル中のカルシウムの濃度と起電力の関

係を測定することにより検討した。その結果以下のことが明らかになった。

(1) CaO単体あるいは(CaO)<sub>3</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と(CaO)<sub>4</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合物を副電極とするセンサは、熱力学から予測される原理にしたがって、カルシウムセンサとして作動した。

(2) しかし、起電力からカルシウム濃度を正確に求めるには、カルシウムの酸化反応に関する熱力学データの整備が必要である。

(3) CaO単体の副電極を持つセンサの溶融ニッケル中での測定可能カルシウム濃度範囲は、0.02から0.1mass%であった。

(4) CaO活量のより低い副電極を用いると、カルシウム濃度のより低い領域での測定が可能になる。

(5) カルシウム濃度の高い領域でカルシウム濃度に関係せず起電力が一定になるのは、固体電解質の電子伝導性によるものである。

本研究の研究費の一部は日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会の研究費があてられた。また、実験には、当時千葉工業大学金属工学科学生であった樋屋修(現：トーアスチール(株))および戸川義仁(現：日本鑄造(株))両君の協力があつた。以上記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) 小川兼広, 福崎良雄, 小山伸二: 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会提出資料, 介-19(1991年1月30日)
- 2) 岩崎克博, 斎藤典生, 妹尾弘己, 長塚利男, 雀部 実: 日本金属学会報, 27 (1988), p.474
- 3) T.Aoki, M.Inaba, T.Sumigama, T.Nagatsuka and M.Sasabe: Proc. The 6th Intl. Iron and Steel Congress, 5 (1990), p.115
- 4) C.Furuta, T.Nagatsuka, K.Iwasaki, N.Saito and M.Sasabe: Solid State Ionics 40/41 (1990), p.776
- 5) 日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼センサ小委員会: 製鋼用センサの新しい展開 (製鋼センサ小委員会報告), (1989), p.4-106
- 6) M.Iwase, M.Sasabe, Y.Iguchi, T.Onou-ye and K.S.Goto: Proc. The 6th Intl. Iron and Steel Congress, 1 (1990), p.537
- 7) K.S.Goto, M.Sasabe, Y.Iguchi, M.Iwase and T.Onou-ye: Solid state Ionics 40/41, (1990), p.770
- 8) G.K.Sigworth, J.F.Elliott, G.Vaughn and G.H.Geiger: Met. Soc. CIM, Annual Volume (1977), p.104
- 9) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., (1979), [Pergamon Press]
- 10) D.M.Edmunds and J.Taylor: J.Iron Steel Inst., 210 (1972), p.280
- 11) D.J.Min and N.Sano: Metallurgical Trans. B, 19B (1988), p.433
- 12) 佐野信雄, 若杉 隆: 鉄と鋼, 75 (1989), p.2018
- 13) 雀部 実, 宮下正雄, 姜 兆華, 妹尾弘己: 鉄と鋼, 77 (1991), p.790
- 14) 日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼センサ小委員会: 製鋼用センサの新しい展開 (製鋼センサ小委員会報告), (1989), p.3-48
- 15) 第3版 鉄鋼便覧 I 基礎 (日本鉄鋼協会編), (1981), p.14, p.15, p.52, p.53 [丸善]