プロトン導電性固体電解質を用いた 溶融銅中の水素活量の連続測定*

栗田典明¹ 武津典彦² 内藤明³
小出邦博⁴ 大橋照男⁵

The Continuous Measurement of Hydrogen Activities in Molten Copper using Proton-Conductive Solid Electrolyte

by Noriaki KURITA¹, Norihiko FUKATSU¹, Akira NAITO²
Kunihiro KOIDE³ and Teruo OHASHI¹

1. Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya 466
2. Formerly Undergraduate Student, Nagoya Institute of Technology, is with Asahi Sunac Corporation
3. The Research and Development Center, TYK Corporation

To measure hydrogen activity in a molten copper, a galvanic cell-type hydrogen sensor had developed. The special feature of this sensor was to be used in the *in site* measurement of hydrogen activity in molten copper. The sensor consists of a hydrogen concentration cell utilizing a perovskite-type oxide, $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, as a solid electrolyte. The electromotive force of the cell was found to be generated by difference of not only hydrogen but also oxygen activities between electrodes in high temperature region more than about 1,200 K. In this paper, the hydrogen activities in molten copper held in the atmosphere with controlled hydrogen and oxygen activities were measured and the values were compared with the theoretical ones calculated by a method developed by the present authors. The performance of this hydrogen sensor was checked with monitoring the hydrogen activity changes on some treatment to the melt in air and on solidification of the melt in hydrogen atmosphere.

KEY WORDS: Calcium Zirconate, Indium-Doped, Hydrogen Sensor, Hydrogen Solubility, Protonic Conductor, Refining Process of Molten Copper

1. 緒 言

銅は一般に乾式精錬後、陽極銅として鑄造され、さらに電解精製され陰極銅（電気銅）とされる。その後、反射炉、電気炉やシャフト炉などで溶解され、製品として鑄造される。このとき、溶融銅には雰囲気より多量の酸素あるいは水素が溶解する。溶解した酸素および水素は、凝固時に水蒸気となり溶融銅より分離し、銅中に気泡等の欠陥をつくる。SCR法（Southwire Continuous Rod System）などの連続鑄造では、含有水素および酸素ガス量で左右される気泡発生と凝固収縮の兼ね合いが冷却効率、ひいては製造速度に大きな影響を与えるため、それらのガス含有量を厳密に制御する必要がある。溶融銅中の溶存酸素量の測定に関しては、安定化ジルコニアを用いた電気化学的測定の研究が古くより行われ（例えば、幸塚ら、1968）、現在では実用化されて、連続

鑄造時の酸素量の制御などに使われている。一方、溶存水素量の測定に関しては今まで適当な方法がなく、サンプリング後、真空加熱抽出法などにより分析するのが一般的な方法である（例えば、雄谷ら、1967）。しかしながら、この方法の場合、サンプリングによる誤差が大きく、かつ連続測定ができない。

1980年、Takahashi and Iwahara (1980)によりペロブスカイト構造の複合酸化物の中にプロトン（水素イオン）伝導を有するものが存在することが初めて報告された。この酸化物は他の水和化合物をベースとしたプロトン導電性固体電解質と異なり高温までプロトン伝導を示すことが特徴である。その後の研究で、 CaZrO_3 をベースとした固体電解質にもプロトン伝導を示すものがあることが報告され（Yajima et al., 1991とHibino et al., 1992）、特に10 mol %のInをドーピングした CaZrO_3 （以後 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ と記す）は他の同種の固体電解質に比べ、プロトン伝導度は低いが、比較的高温までプロトン伝導性を示し、かつ機械的強度や化学的安定性に優れていたため、電気化学的な水素センサー材料としての利用が期待された。その後、矢嶋ら（1992）により溶融アルミニウム用の水素センサーとして実用化された。

これらのプロトン導電性固体電解質に共通する特性として、高温になると、高酸素・低水素雰囲気では電子（正孔）伝導が、高水素・低酸素雰囲気では酸化物イオン伝導が現われてくる（例えば、Iwahara, 1992と武津, 1995）。したがって、

* 1996年8月29日受付 10月16日受理 資源・素材学会平成8年度（1996年）春季大会一般発表にて一部発表

1. 正会員 名古屋工業大学助手 工学部材料工学科
2. 正会員 工博 名古屋工業大学助教授 工学部材料工学科
3. 名古屋工業大学学生 工学部材料工学科（現 旭サナック(株)）
4. (株)TYK 研究所 主任研究員

5. 工博 名古屋工業大学教授 工学部材料工学科
〔著者連絡先〕 FAX 052-735-5316 (名古屋・材料)

キーワード：カルシウムジルコネイト、インジウムドーピング、水素センサー、水素溶解度、プロトン導電体、銅精錬

CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3.6}を溶融銅中などのようにさらに高温での水素センサーとして利用するためには、正孔伝導や酸化物イオン伝導に対し十分な配慮が必要となる。我々は、従来よりこの種の電解質の基礎的な研究（武津ら，1987，1988，Kurita et al., 1995 a, Fukatsu et al., 1995）や応用研究（栗田ら，1994 と Kurita et al., 1995 b）を行ってきており，それらの知見より最近，溶融銅用の水素センサーへの利用は可能であると報告した（Kurita et al., 1996）。今回は実用化を考慮し，水素センサーの構造と，用いる標準ガス成分について検討を行った。また，このセンサーを利用した溶融銅の酸化および還元特性についてさらに詳細な検討も行ったので報告する。

2. 実験原理

今回使用するセルの電池式を下に示す。このセルには，固体電解質としてアルミニウム水素センサーで既に利用されているCaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3.6}を使用した。

ここでM₁, M₂は電極，p_{H₂}, p_{O₂}は，それぞれの極の水素活量および酸素活量である（この論文では，ガスの活量を分圧と標準状態の圧力（101325Pa）との比で表す）。また“ref.”と“meas.”は，それぞれ標準極および測定極を示している。この電解質では，銅が溶解するような高温では，酸化物イオン空孔および正孔による伝導の寄与も無視できなくなるため，プロトンの輸率（t_{H_i}）が1より小さくなり（Kurita et al., 1995 a），アルミニウム用水素センサーのように起電力より水素分圧を求めるためにNernstの式を使うことができない。

Wagner（1966）によると複数の電荷担体が存在し，組成が連続的に変化する電解質内に生じる電位勾配は以下の式で表される。

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{1}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

ここで，φは電位，μ_i, t_i, z_iはそれぞれ各電荷担体の化学ポテンシャル，輸率，価数，Fはファラデー定数，xは電解質の厚さ方向の距離を示す。式(1)は，電解質内に生じる起電力は電解質内に生じる各電荷担体の化学ポテンシャルの分布に依存することを示している。アクセプターをドーブした酸素欠陥型のプロトン導電性固体電解質について，電荷担体を侵入型プロトン（H_i⁺），酸化物イオン空孔（V_O[•]），正孔（h⁺），過剰電子（e[•]）とした場合の各電荷担体と雰囲気との化学平衡の内，独立的な平衡を以下のように仮定する。

ここで，O₂[•]は酸素副格子上的酸化物イオンを示す。式(2)～(4)の平衡を考えた場合，電池両端に生ずる起電力（E）は式(1)を用いると以下ようになる（武津ら，1987）。

$$E = -\frac{1}{2F} \int_{\mu''_{\text{H}_2}}^{\mu'_{\text{H}_2}} t_{\text{H}_i} d\mu_{\text{H}_2} + \frac{1}{4F} \int_{\mu''_{\text{O}_2}}^{\mu'_{\text{O}_2}} t_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} d\mu_{\text{O}_2} \quad (5)$$

ここで，μ'_{H₂}, μ'_{O₂}はそれぞれ標準極の水素および酸素の化学ポテンシャルであり，μ''_{H₂}, μ''_{O₂}はそれぞれ測定極の水素および酸素の化学ポテンシャルである。t_{H_i}, t_{V_O[•]}はH_i⁺, V_O[•]の輸率であり，それぞれ伝導度と以下の関係がある。

$$t_{\text{H}_i^+} = \frac{\sigma_{\text{H}_i^+}}{\sigma_{\text{H}_i^+} + \sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} + \sigma_{\text{h}^+} + \sigma_{\text{e}^{\bullet}}} \quad (6)$$

$$t_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} = \frac{\sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}}}{\sigma_{\text{H}_i^+} + \sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} + \sigma_{\text{h}^+} + \sigma_{\text{e}^{\bullet}}} \quad (7)$$

ここで，σ_{H_i}⁺, σ_{V_O}[•], σ_h⁺, σ_e[•]はそれぞれプロトン，酸化物イオン空孔，正孔，過剰電子の部分伝導度である。

本研究に使用するCaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3.6}に対し，各電荷担体の濃度と活量の間にHenryの法則が成立すると仮定したとき，各電荷担体の雰囲気との平衡および電気的中性条件より，伝導度は以下の式で表すことができる（Kurita et al., 1995）。

$$\sigma_{\text{H}_i^+} = \sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} = \sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (8)$$

$$\sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} = \text{const.} \quad (9)$$

$$\sigma_{\text{h}^+} = \sigma_{\text{h}^+}^{\circ} p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (10)$$

ここで，Kは反応：H₂ + 1/2O₂ = H₂Oの平衡定数，σ_{H_i}⁺は雰囲気の水蒸気活量が1のときのσ_{H_i}⁺，σ_h⁺は酸素活量が1のときのσ_h⁺である。また，CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3.6}に対し，過剰電子伝導の存在は確認されていないので，本研究では，以下のように取り扱う。

$$\sigma_{\text{e}^{\bullet}} = 0 \quad (11)$$

式(8)～(11)を式(6)，(7)に代入し，さらに，式(5)に代入すれば，起電力は最終的に以下になる。

$$E = -\frac{RT}{2F} \int_{p''_{\text{H}_2}}^{p'_{\text{H}_2}} \frac{\sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}}{(\sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} + \sigma_{\text{h}^+}^{\circ} p_{\text{O}_2}^{1/4})} dp_{\text{H}_2} \\ + \frac{RT}{4F} \int_{p''_{\text{O}_2}}^{p'_{\text{O}_2}} \frac{\sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}}}{(\sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} + \sigma_{\text{h}^+}^{\circ} p_{\text{O}_2}^{1/4})} dp_{\text{O}_2} \quad (12)$$

ここで，Rはガス定数。Tは絶対温度である。式(12)は，p_{H₂}, p_{O₂}の2変数積分であるので，以下のような線積分として書き直す必要がある。

$$E = -\frac{RT}{2F} \int_{(p''_{\text{H}_2}, p''_{\text{O}_2})}^{(p'_{\text{H}_2}, p'_{\text{O}_2})} \{X(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}) dp_{\text{H}_2} + Y(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}) dp_{\text{O}_2}\} \quad (13)$$

$$= -\frac{RT}{2F} \int_C \{X(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}) dp_{\text{H}_2} + Y(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}) dp_{\text{O}_2}\} \quad (14)$$

ここで，Cは，標準極の雰囲気（p'_{H₂}, p'_{O₂})より測定極の雰囲気（p''_{H₂}, p''_{O₂})までの積分経路を示している。また，

$$X(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}) = \frac{\sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}}{(\sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} + \sigma_{\text{h}^+}^{\circ} p_{\text{O}_2}^{1/4})} \quad (15)$$

$$Y(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}) = \frac{\sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}}}{2(\sigma_{\text{H}_i^+}^{\circ} K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{V}_\text{O}^{\bullet}} + \sigma_{\text{h}^+}^{\circ} p_{\text{O}_2}^{1/4})} \quad (16)$$

である。先にも述べたように，両極間に生ずる起電力は，電解質内に生じる各電荷担体の化学ポテンシャルの分布に依存すると考えられる。このことは，式(14)においてEが積分経路Cに依存することを意味する。したがって，本来は電解質内の（p_{H₂}, p_{O₂}）の分布がわからなければEは求めることができない。ここで，Cとは別の（p'_{H₂}, p'_{O₂})より（p''_{H₂}, p''_{O₂})の積分経路C'を考え，積分経路による偏差Sを考える。

$$S = \int_C \{X dp_{\text{H}_2} + Y dp_{\text{O}_2}\} - \int_{C'} \{X dp_{\text{H}_2} + Y dp_{\text{O}_2}\} \quad (17)$$

式(17)の右辺第2項：-∫_{C'} {X dp_{H₂} + Y dp_{O₂}}は（p'_{H₂}, p'_{O₂})から（p''_{H₂}, p''_{O₂})への積分であるので，式(17)は周積分を用いて次のように書き直すことができる。

$$S = \oint_{C_0} \{X dp_{\text{H}_2} + Y dp_{\text{O}_2}\} \quad (18)$$

ここで，C₀は（p'_{H₂}, p'_{O₂})より（p''_{H₂}, p''_{O₂})を通り，（p'_{H₂}, p'_{O₂})に戻る1周積分の経路を表している。関数XおよびYは，連続で1次偏導関数が存在するのでGreenの定理より，重積分に変

Table 1 Pre-exponential factor, A , and activation energy, E , in the Arrhenius-type temperature dependency of conductivity ($\sigma = T \exp(-E/RT)$) of individual species which were substituted into Eq. (25) and (26)

	E/eV	$\log(A/K \text{ Scm}^{-1})$
$\sigma_{\text{H}_i}^\circ$	0.775	4
$\sigma_{\text{V}_\text{O}}^\circ$	2.47	8.64
σ_{h}°	1.27	5.08

換できる。

$$S = \iint_D \left\{ \frac{\partial Y}{\partial p_{\text{H}_2}} - \frac{\partial X}{\partial p_{\text{O}_2}} \right\} dp_{\text{H}_2} dp_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (19)$$

ここで、 $\bar{D}$ は C_0 で囲まれた平面を示す。本研究に使用する $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ の場合、(8)~(10)式の関係を用いて計算すると、

$$\frac{\partial Y}{\partial p_{\text{H}_2}} = \frac{\partial X}{\partial p_{\text{O}_2}} = \frac{t_{\text{H}_i} t_{\text{V}_\text{O}}}{4 p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

であるので、結局、 $S = 0$ となる。したがって、式(17)より

$$\int_C \{X dp_{\text{H}_2} + Y dp_{\text{O}_2}\} = \int_{C'} \{X dp_{\text{H}_2} + Y dp_{\text{O}_2}\} \quad \dots\dots\dots (21)$$

となる。すなわち、式(14)の右辺の積分の部分は積分経路によらず、一定値となることを示している。すなわち式(12)を計算するに当たっては任意の積分経路を選ぶことができる。そこで、計算式を簡単にするために、 p_{H_2} を一定に保って (p'_{H_2} , p'_{O_2}) より (p''_{H_2} , p''_{O_2}) に至る経路 C_1 と、 p_{O_2} を一定に保って (p'_{H_2} , p'_{O_2}) より (p''_{H_2} , p''_{O_2}) に至る経路 C_2 を経る積分経路で式(14)を計算し、セル(A)の E とすることを考える。経路 C_1 で計算される起電力 E_1 は、式(14)の右辺第1項が0となるので、

$$E_1 = \frac{RT}{4F} \int_{p'_{\text{O}_2}}^{p''_{\text{O}_2}} \frac{\sigma_{\text{V}_\text{O}}}{(\sigma_{\text{H}_i}^\circ K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{V}_\text{O}} + \sigma_{\text{h}}^\circ p_{\text{O}_2}^{1/4}) p_{\text{O}_2}} dp_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (22)$$

となり、経路 C_2 で計算される起電力 E_2 は、右辺第2項が0となり、

$$E_2 = - \frac{RT}{2F} \int_{p'_{\text{H}_2}}^{p''_{\text{H}_2}} \frac{\sigma_{\text{H}_i}^\circ K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}}{(\sigma_{\text{H}_i}^\circ K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{V}_\text{O}} + \sigma_{\text{h}}^\circ p_{\text{O}_2}^{1/4}) p_{\text{H}_2}} dp_{\text{H}_2} \quad \dots\dots\dots (23)$$

となる。結局、セル(A)に生ずる起電力は、これらの和となり以下ようになる。

$$E = E_1 + E_2 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2} + w_1}{p_{\text{H}_2}^{1/2} + w_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{-1/4} + w_2}{p_{\text{O}_2}^{-1/4} + w_1} \quad \dots\dots\dots (24)$$

ここで、

$$w_1 = \frac{\sigma_{\text{V}_\text{O}} + \sigma_{\text{h}}^\circ p_{\text{O}_2}^{1/4}}{\sigma_{\text{H}_i}^\circ K^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$w_2 = \frac{\sigma_{\text{H}_i}^\circ K^{-1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + \sigma_{\text{h}}^\circ}{\sigma_{\text{V}_\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (26)$$

である。式(24)は Schmalzried (1962, 1963) によって報告された式と同様な形となる。結局、セル(A)に生じた起電力 E より測定極の水素活量 p''_{H_2} は、式(24)を変形した式

$$p''_{\text{H}_2} = \left\{ (p_{\text{H}_2}^{1/2} + w_1) \exp \left(- \frac{FE}{RT} - \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{-1/4} + w_2}{p_{\text{O}_2}^{-1/4} + w_1} \right) - w_1 \right\}^2 \quad \dots\dots\dots (27)$$

により求めることができる。式(27)を計算するときに必要なパラメータ (w_1 , w_2) は、式(25), (26)によって求めるが、その際に必要なパラメータ ($\sigma_{\text{H}_i}^\circ$, $\sigma_{\text{V}_\text{O}}^\circ$, σ_{h}°) は、以前に我々が求めた値 (Kurita et al., 1995 a) を元に別の実験にて精度を高めた値 (栗田ら, 1995) により算出した。それを Table 1 に示す (詳細

Fig. 1 schematic view of sensor probes which are constructed using $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and/or $\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ as solid electrolyte.

は別に報告する予定である)。

実際に測定において、式(27)より p''_{H_2} を求めるためには標準極の水素活量 p'_{H_2} 、酸素活量 p'_{O_2} の他に測定極の酸素活量 p''_{O_2} の値が必要となるため、9 mol % の Mg をドーピングした ZrO_2 (以後 $\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ と記す) を固体電解質に使用したセル(B)によって p''_{O_2} を測定する。

$$(\text{ref.}, -), M_1(p'_{\text{O}_2})/\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}/M_2(p''_{\text{O}_2}), (+, \text{meas.}) \quad \text{(B)}$$

$\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ は、熔融銅の雰囲気 (幸塚ら, 1968) では、 $t_{\text{V}_\text{O}} = 1$ とみなせるので (雀部ら, 1991, 1992), セル(B)に生じる起電力 E' より Nernst の式を用いることで、 p''_{O_2} を求めることができる。

$$p''_{\text{O}_2} = p'_{\text{O}_2} \exp \left(\frac{4FE'}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots (28)$$

3. 実 験

以下に今回の研究で使用したセンサーの電池式を示す。またセンサープローブの模式図を Fig. 1 に示す。

$$\text{type-A} \quad (\text{ref.}, +) \text{Pt}, (p'_{\text{H}_2}, p'_{\text{O}_2})/\text{solid electrolyte} / (p''_{\text{H}_2}, p''_{\text{O}_2}), \text{Cu-H}_2\text{O}, \text{C}, \text{Ni-Cr}(-, \text{meas.}) \quad \text{(C)}$$

$$\text{type-B1, B2} \quad (\text{ref.}, +) \text{sus316, Pt}, (p'_{\text{H}_2}, p'_{\text{O}_2})/\text{solid electrolyte} / (p''_{\text{H}_2}, p''_{\text{O}_2}), \text{Cu-H}_2\text{O}, \text{C}, \text{sus316}(-, \text{meas.}) \quad \text{(D)}$$

実験では、便宜上、標準極と測定極の測定器への接続方向を前章のセル(A)とは逆転させた。また、type-A と type-B1, B2 の3種類のプローブを用いた。セルを構成する固体電解質 ($\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ とともに) は、(株)TYK より提供された

もので、理論密度の95%以上の緻密質のものであった。形状は内径2mm、外径4mm、長さ20mmのタンマン管状のものを用いた。これらのタンマン管の内側に白金多孔質電極を焼結して、標準極とした。これらの固体電解質をアルミナチューブの一端に取り付け、アルミナセメントにより固定した。その際、内部の機密性を保つため、実験温度で軟化したガラスが接合部分をシールするように工夫した。type-Aでは、標準極の水素および酸素量を一定に保つための混合ガス（以後、標準ガスと記す）を排出するために、アルミナチューブの内部に別のアルミナチューブを挿入し低温部で、316ステンレス製ジョイントで固定した。さらに、標準極の白金電極に白金線を取り付け、リード線とした。一方、type-B1、B2では、より実用を考慮して、リード線を兼ねた標準ガス導入用チューブとして外径1/8inの316ステンレスチューブをアルミナチューブ内に挿入した。type-B1とB2では、ステンレスチューブの先端の形状が異なる。type-B1はチューブの先端に針状の突起を付け白金電極と電気的接続をした。一方、type-B2は1/8inのチューブの先端に、さらに外径1/16inのチューブを取り付け、電解質の先端まで標準ガスを導入できると同時に、白金電極と電気的接続をした。いずれの組み合わせも固体電解質の外側は、溶融銅に直接触させることで、溶融銅自身を測定極とした。

標準ガスは2種類のガスを用いた。1つは、所定の比になるよう混合したAr-H₂ガスに、±0.1Kで水温を制御した飽和水蒸気混合器（武津ら、1987）によりH₂Oを混合させた、Ar-H₂-H₂Oガスである。もう1つは、より実用を考慮し、所定の比に混合したAr-H₂-O₂ガスである。後者の標準ガスは白金電極上での平衡反応により前者の組成と同じAr-H₂-H₂Oの混合比になるように

あらかじめ調整して流した。ただし、2種類の標準ガスを用いた結果は、同じ結果となったので、以後は標準ガスの組成は平衡後の値で記述する。Ar、H₂、O₂ガスは、マスフローコントローラにより、相対誤差±1%の精度で流量を制御し混合した。標準ガスは、全体で約20cc/minで流した。

Fig. 2に、実際の実験装置の模式図を示す。Fig. 2(a)は水素および酸素量を制御した雰囲気中で実験を行う場合の模式図で、Fig. 2(b)は空気雰囲気中で実験を行う場合の模式図である。制御雰囲気下における実験は、溶融銅中でCaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ}を用いたセルが、正常に作動するか否かを確認するために行い、type-Aのプロープとtype-B1、B2のプロープを用いた。約1.4~1.8kgの銅を内径50mm、外径60mm、長さ190mmのアルミナ製のタンマン管型ルツポに入れ、内径75mm、外径85mm、長さ1,000mmのアルミナチューブ内で溶解した。溶融銅中の水素および酸素量制御は、溶融銅上の雰囲気制御することで行った。雰囲気制御は、炉内に流すAr-H₂-H₂Oの混合比で行った。混合ガスの流量は200cc/minで行った。混合比の調整方法は、標準ガスの調整で行った方法と同じであった。溶融銅と電気的な接続をさせるため、セル(C)、(D)に示したように、Ni-Cr線あるいは316ステンレス線の先端に黒鉛をアルミナセメントで固定したものを浸漬しリード線とした。溶融銅の温度はR-タイプの熱電対により±1Kで制御した。空気雰囲気下における実験は、空気雰囲気下の溶融銅に対し各種の操作（Arガスバブリング、Ar-1% H₂ガスバブリング、木炭投入など）を行い溶融銅中の水素および酸素の活量の変化を測定した。センサーには、CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ}をセルとしたtype-B1のプロープとZr_{0.91}Mg_{0.09}O_{3-δ}をセルとしたtype-B1のプロープを用いた。約20kg

Fig. 2 Schematic layout of experimental setups, which is used (a) in the hydrogen atmosphere with controlled hydrogen and oxygen activities and (b) in air atmosphere.

Fig. 3 Experimental results of type-B1 probe: (a) changes in the emf of hydrogen sensor in hydrogen atmosphere, (b) the emf of sensor as a function of hydrogen activities in the atmosphere.

Fig. 4 Experimental results of type-B2 probe: (a) changes in the emf of hydrogen sensor in hydrogen atmosphere, (b) the emf of sensor as a function of hydrogen activities in the atmosphere.

の銅を黒鉛ルツボで溶解した。制御雰囲気における実験と同様に、316 ステンレス線の先端に黒鉛をアルミナセメントで固定したものを入漬しリード線とした。ただし、溶湯操作時、銅の飛散による汚染からリード線を保護するため、アルミナチューブ内にリード線を通した。銅の温度は R-タイプの熱電対により制御した。

4. 結果と考察

4・1 制御された雰囲気下での実験

制御された雰囲気と熔融銅を平衡させ、その中の水素ポテンシャルをセンサーで測定し、センサーの性能を調べた。type-A と type-B1 のプローブを用いたセルで実験を行った場合は、リード間に生ずる熱起電力を補正すれば、同じ測定結果が得られた。一方、type-B2 のプローブを用いた実験では異なる結果となった。Fig. 3(a), (b)に測定結果の代表例を示す。Fig. 3(a)は、type-B1 のプローブを熔融銅表面より 35 mm 挿入したときの熔融銅上の雰囲気の水素活量変化に対するセルの起電力応答性を示したものである。Fig. 3(a)より、熔融銅上の水素活量を切り替えた後、約 10~20 ks 後で安定した起電力が得られているのがわかる。熔融銅上に流す混合ガスは 200 cc/min であるが、熔融銅を装入しているアルミナ燃焼管内の雰囲気が完全に置換するのに要する時間は、Ar と H₂ の混合比により異なるが、平均で約 10 ks であった。一方、以前に考察したように (Kurita et al., 1996)、表面の雰囲気が瞬時に置換し拡散のみで熔融銅内に水素が侵入するとして、センサー位置に置ける水素活量変化を計算したところ約 200 ks で安定値が得られることになる。したがって、熔融銅内には対流が生じ、内部の活量はほぼ均一となっており、また、熔融銅内の活量はその時々気相活量と平衡し、その活量変化は気相の活量変化を反映していると考えられる。このことについては

さらに詳しく後に述べる。

Fig. 3(b)は、Fig. 3(a)における安定した起電力値をその水素活量に対してプロットしたものである。図中には、あわせて $t_{H_2} = 1$ としたときの、Nernst の式により計算される起電力を破線で、また式 (24) による計算値を実線で記入してある。標準極および測定極の酸素活量は流入ガスの平衡計算により求めた。式 (24) による計算値は Nernst の式による計算値を平行移動させたようになっているが、実験値と非常によく一致している。

一方、Fig. 4(a), (b)に type-B2 のプローブを用いた結果を示す。実験初期は式 (24) の計算値に近い実験値だったが、約 200 ks 以降で計算値より小さい値となり、再現性が得られなかった。実験終了後はプローブ内部のステンレスチューブの先端 (1/16 in の部分) が、酸化により詰まっているのが確認された。これが原因となり標準ガスが流れなくなり、再現性が得られなかったものと考えられる。Fig. 3 および Fig. 4 の条件での標準ガス中の酸素活量は、 $p_{O_2} = 4.66 \times 10^{-13}$ である。一方、実験に使用した 316 ステンレス (Fe-18Cr-12Ni) の酸化する酸素活量を、最も成分の多い Fe に関して求めると、 $a_{Fe} \cong 1$, $a_{FeO} = 1$ として、 $p_{O_2} = 2.40 \times 10^{-13}$ (Kubaschewski and Alcock, 1979) となる (実際にはステンレス中の Fe の活量は 1 より低下しているため酸素活量はもう少し大きくなる)。また、最も酸化しやすい Cr に関して求めると、 $p_{O_2} = 1.6 \times 10^{-19}$ であった (この際、Fe に固溶した Cr 活量を Hultgren et al. (1973) のデータ集を参考ににして求めた)。したがって、この標準ガスの雰囲気では、ステンレスの酸化により、酸素活量は水素と水蒸気の平衡で決まらないことになる。しかしながら、ステンレスチューブを用いない type-A およびステンレスチューブは用いるが酸化による目詰まりのなかった type-B1 が同じ結果となったこと、type-B2 も標準ガス

Fig. 5 Experimental results of two distinct probes (type-B2), which are inserted to 25 mm and 75 mm depth, respectively: (a) changes in the emf of hydrogen sensor in hydrogen atmosphere, (b) the emf of sensor as a function of hydrogen activities in the atmosphere.

が流れている初期は計算値とよく一致していることなどより、標準ガスにより、ステンレスの酸化は徐々に進行するが、標準ガスが流れている間は標準極の電極上では、流入している水素・水蒸気によるガス相のみの平衡が成立しているとしても問題はないと考えられる。また実用上、ステンレスチューブの目詰まりに対する配慮を十分に行えば、ステンレスの使用は問題ないことがわかった。

次に2本のプローブを異なる深さに挿入して測定した結果をFig. 5(a), (b)に示す。それぞれ、表面より25 mmと75 mmの深さにtype-B2のプローブを挿入した結果である。標準ガスは、Feが酸化しないように水素活量を0.03とした。このときの水素、水蒸気の平衡より計算される酸素活量は、 4.79×10^{-14} で

Fig. 6 Changes in the activities of hydrogen and oxygen on some treatments to the melt in the air atmosphere.

Fig. 7 The changes in hydrogen and oxygen potentials upon oxidation and reduction of molten copper in air atmosphere represented on hydrogen-oxygen activity diagram.

あった。Fig. 5(a)より、雰囲気ガスの水素活量変化に対し、両方のセルに生じる起電力はほぼ同じ応答傾向を示した。仮に水素の侵入が拡散律速の場合は、挿入深さにより応答性が異なるはずである。したがって、先に述べたように、溶融銅内は対流により水素活量が均一になっていると考えられる。安定した起電力の値を水素活量に対しプロットしたものを、Fig. 5(b)に示す。図より2つのセルの起電力は、式(24)の値とよく一致している。その後、ステンレスチューブは目詰まりすることなく、測定される起電力は2週間以上安定していた。したがって、Feの酸化しない条件を保てばステンレスチューブが十分に使用可能であることがわかった。また仮にステンレスの酸化する条件下においても、標準ガスが流れていれば、その中の酸素活量はガス相のみを考えて水素・水蒸気の平衡から計算される値としても問題がないことがわかった。

4・2 空気雰囲気下での実験

Fig. 6に空気雰囲気下で溶融銅に対し各種の操作を行ったときの結果を示す。プローブはtype-B1を使用した。図は、起電力変化を式(24)および式(28)を使い、水素および酸素活量変化に直してある。また、あわせて、酸素、水素および水蒸気間の平衡より計算した水蒸気活量の変化も示した。

溶融銅の表面を木炭で被覆し、かつ1% H₂を含んだArガスを溶融銅内に吹いているときは、徐々に酸素活量が下がり、水素活量が上がって行くのが観察できる。また、逆に溶融銅表面にできたドロスを取り去り、空気に表面を曝したときは酸素活量が急激に上昇し、水素活量が減少している。さらに、炉を蓋している煉瓦の上に、水で濡らしたガラス繊維のブランケットを置いたところ水蒸気活量の上昇がみられた。これらの結果より、溶融銅内の活量変化は、溶融銅に対する操作によく対応していることがわかる。

Fig. 8 Changes in the activities of hydrogen and oxygen on solidification of molten copper in hydrogen atmosphere.

Fig. 7にFig. 6の活量変化を $\log p_{H_2}$ v. s. $\log p_{O_2}$ ダイアグラム上にプロットしたものを示す。図より、熔融銅の酸化および還元時の活量変化は、ほぼ水蒸気活量が一定の線上で起こっているのがわかる。今回の実験ではAr + 1% H_2 ガス吹き込みによる熔融銅の還元効果やArガス吹き込みによるArガス中の不純物酸素($p_{O_2} = 10^{-5} \sim 10^{-4}$)による酸化効果は明らかにならなかった。これは、ガス吹き込みを細いアルミナチューブでしか行わなかったために、量的に熔融銅に対する効果が小さかったことが原因と考えられる。しかしながら、木炭投入や表面のドロスを取り去ったときには、速やかに熔融銅内の酸素および水素活量が変化したことから、熔融銅の酸化・還元には表面の影響が非常に大きいと考えられる。

4・3 凝固時の活量変化

Fig. 8に凝固時の水素、酸素、水蒸気の活量変化を示す。実験は、水素雰囲気中で、type-B1の水素センサーと酸素センサーを同時に装入したまま凝固させることで行った。凝固の開始とともに水素が濃縮され、水素および水蒸気活量が上昇していくのがわかる。一方、酸素も本来は濃縮されると考えられるが、水素雰囲気であるため溶解量は水素の方が多く(加藤・折茂(1969)とOtuka and Kozuka (1981))、そのため水蒸気の発生とともに酸素活量は減少したものと考えられる。一般的には、活量が1を越えたとき、そのガスが気泡として熔融銅より分離し欠陥の原因となる。しかし、今回はそこまでの上昇は検知されなかった。凝固時のガス成分の濃縮に関しては、さらに詳細な実験が必要と思われる。

5. 結 言

本研究により以下のことが明らかとなった。

- (1) $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ を用いたセルは、 $Zr_{0.91}Mg_{0.09}O_{2-\delta}$ を用いたセルと併用し、酸素活量の測定を行うことで、熔融銅中の水素および水蒸気活量のリアルタイムの測定が可能となった。
- (2) $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ は、熔融銅の条件では、プロトン、酸化物イオン空孔、正孔の混合電導体となるため、この電解質を用いたセルに生じる起電力より、熔融銅内の水素活量を正確に見積も

る計算方法を開発した。

(3) 熔融銅の酸化および還元には、銅の表面の影響が大きいことが認められ、精錬プロセスや casting プロセスの改善を行うためには、表面の保持方法に重点を置いた詳細な研究が今後必要である。

(4) 銅の精錬プロセスあるいは casting プロセスにおいて、今回開発した水素センサーは、プロセスの改良等に大いに役立つものと考えられる。

謝辞 本研究を遂行するに当たり、電解質試料の製造に関してご指導戴いた岩原弘育名古屋大学教授に感謝申し上げます。また、実験を援助して戴いた元名古屋工業大学学生(現 日本電信電話(株))入江和彦氏に感謝する。

引 用 文 献

- 武津典彦・山下晃市・大橋照男・岩原弘育(1987): 日本金属学会誌, Vol. 51, p. 848-857
- 武津典彦・栗田典明・大橋照男(1988): 日本金属学会誌, Vol. 52, p. 310-319
- 武津典彦(1995): 日本金属学会報, Vol. 34, p. 55-64
- Fukatsu, N., Kurita, N., Yajima, T., Koide, K. and Ohashi, T. (1995): J. Alloys and Compounds, Vol. 231, p. 706-712
- Hibino, T., Mizutani, K., Yajima, T. and Iwahara, H. (1992): Solid State Ionics, Vol. 57, p. 303-306
- Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M. and Kelley, K. K. (1973): Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Ohio, p. 700
- Iwahara, H. (1992): Solid State Ionics, Vol. 52, p. 99-104
- 加藤栄一・折茂尚夫(1969): 日本金属学会誌, Vol. 33, p. 1165-1170
- 幸塚善作・鈴木康治・大石敏雄・森山徐一郎(1968): 日本金属学会誌, Vol. 32, p. 1132-1137
- Kubaschewski, O. and Alcock, C. B. (1979): Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, p. 380
- 栗田典明・武津典彦・大橋照男(1994): 日本金属学会誌, Vol. 58, p. 782-788
- 栗田典明・大竹和実・武津典彦・大橋照男(1995): 1995年電気化学秋季大会講演要旨集, p. 22
- Kurita, N., Fukatsu, N., Ito, K. and Ohashi, T. (1995a): J. Electrochem. Soc., Vol. 142, p. 1552-1559
- Kurita, N., Otsuka, K., Fukatsu, N. and Ohashi, T. (1995b): Solid State Ionics, Vol. 79, p. 358-365
- Kurita, N., Fukatsu, N., Miyamoto, S., Sato, F., Nakai, H., Irie, K. and Ohashi, T. (1996): Metall. Mater. Trans. B, Vol. 27B, p. 929-935
- Otuka, S. and Kozuka, Z. (1981): Metall. Trans., Vol. 12B, p. 501-507
- 雄谷重夫・加藤栄一・清水英哉・高田孝保(1967): 日本金属学会誌, Vol. 31, p. 1149-1153
- Schmalzried, H. (1962): Z. Electrochem., Vol. 66, p. 572-576
- Schmalzried, H. (1963): Z. Phys. Chem., Vol. 38, p. 87-102
- 雀部 実・宮下正雄・姜兆華・妹尾弘己(1991): 鉄と鋼, Vol. 77, p. 790-797
- 雀部 実・姜兆華・古田周良・松重晴彦・長塚利男・菊池良輝・高岡利夫・河井良彦(1992): 鉄と鋼, Vol. 78, p. 391-398
- Takahashi, T. and Iwahara, H. (1980): Rev. Chim. Miner., Vol. 19, p. 243-253
- Wagner, C. (1966): Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 4, Interscience, N. Y., p. 1-64
- Yajima, T., Kazeoka, H., Yogo, T. and Iwahara, H. (1991): Solid State Ionics, Vol. 47, p. 271-275
- 矢嶋 保・岩原弘育・武津典彦・大橋照男・小出邦博(1992): 軽金属, Vol. 42, p. 263-267