

# 金属の酸化還元反応を利用したジルコニア式酸素ポンプ／ センサの校正

Calibration of Zirconia Oxygen Pump and Sensor using oxidation-reduction reaction of metals

●  
小澤 俊平  
機械サイエンス学科 准教授

●  
Shumpei OZAWA  
Dept. of Mechanical Science and Engineering, associate Professor

●  
2014年9月19日受付

●  
Received : 19 September 2014

In order to suppress an oxidation of materials during various high temperature processes such as casting, annealing, and sintering, reducing gas atmosphere of H<sub>2</sub> and CO is often employed. However, these gases cannot always be used in practical industrial manufacturing because they are dangerous substance. The utilization of a zirconia oxygen pump based on the Nernst principle is one of the most promising methods to reduce the oxygen partial pressure of atmospheric gas safely. Oxygen can migrate through the YSZ wall as ions when applying the voltage between the high temperature walls in this facility. Conversely, it can be used as an oxygen sensor when the electromotive force between the walls is measured. However, the oxygen partial pressure of the processed gas is expected to show temperature dependence due to the dissociation equilibrium of H<sub>2</sub>O because the oxygen pump cannot remove hydrogen. A small amount of hydrogen and moisture usually exists even in a high purity gas as impurities. In this study, the temperature dependence of the P<sub>O<sub>2</sub></sub> of gas processed by the oxygen pump was experimentally confirmed by the oxidation-reduction reaction of metals such as nickel and iron. The temperature dependence of P<sub>O<sub>2</sub></sub> corresponded well to that evaluated by standard Gibbs energy for the formation of H<sub>2</sub>O.

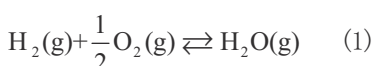
キーワード : oxygen partial pressure, zirconia oxygen pump, oxidation-reduction reaction, oxygen sensor

## 1. はじめに

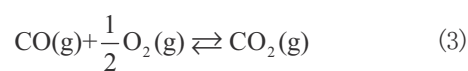
### 1.1. 背景および酸素ポンプの原理

多くの金属・合金の特性は、その組織や相と強く関連している。しかし、必要とする組織や相は、単に溶解凝固させただけでは得られないことが多い。そこで、組織や結晶構造の改質、調整を行うために、しばしば高温での熱処理が用いられる。また熱処理は、機械加工した材料の機械的性質の調整や、粉末冶金等でも施される。しかしアルミニウムやクロム、希土類に代表される易酸化性元素を多く含む材料では、高温での熱処理によって表面が酸化し、材料欠陥の原因となる問題がある。

金属材料の高温での酸化を抑制するための方法として、しばしば水素ガスや一酸化炭素ガスによる還元雰囲気を利用される<sup>1,2)</sup>。この場合、以下のガス平衡によって、雰囲気酸素分圧 (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) が低減できる。



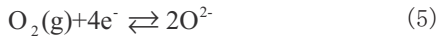
$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2)$$



$$K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4)$$

ここで、K<sub>H<sub>2</sub>O</sub> および K<sub>CO<sub>2</sub></sub> は、これらの反応の平衡定数、P<sub>i</sub> はガス i の分圧である。しかしこれらのガスは、爆発性、有毒性を有する等の問題がある。また試料との化学反応性がある場合には、目的とする組織や相が得られない事や、脆化などの材料欠陥を引き起こす場合もある。さらには、設備との反応性についても考慮が必要で、実際の工業プロセスでは使用できない場合が多い。

安全かつ容易に、還元雰囲気を得る方法として、ジルコニア式酸素ポンプの利用が考えられている。この装置の原理について、概略を図1に示す。この装置は、固体電解質(高温で酸素イオン伝導性を有する)のイットリア安定化ジルコニア (Yttria stabilized zirconia: YSZ) を用いて、不活性ガス中に含まれる酸素を除去できる。安定化ジルコニア管の隔壁に電圧を印加すると、ジルコニア管内部の不活性ガスでは、以下の反応によって、酸素イオンが生成される。



この時、酸素イオンは電子のキャリアとして働くことで、回路が成立し、安定化ジルコニア管の壁内を移動する。また外壁では、逆反応を生じて  $\text{O}_2(\text{g})$  として排出される。この時の電位差  $E[\text{V}]$  と雰囲気酸素活量の関係は、以下の Nernst の式で表される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{O}_2}^{\text{A}}}{a_{\text{O}_2}^{\text{B}}} \quad (6)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $F$  はファラデー定数、 $a_{\text{O}_2}^{\text{A}}$  および  $a_{\text{O}_2}^{\text{B}}$  はそれぞれ安定化ジルコニア管の外部と内部の酸素活量である。この装置を用いることで、アルゴンガスや窒素ガスなどの安全な不活性ガスにおいても、酸素分圧が非常に低い還元雰囲気を得ることができる。

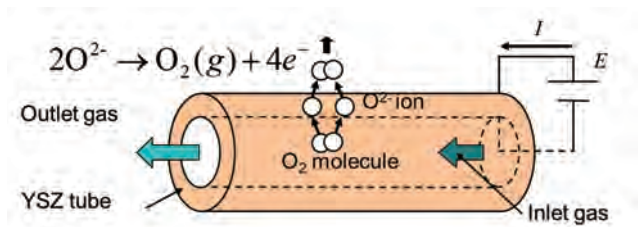


図1 ジルコニア式酸素ポンプ/センサの概略

## 1.2. ジルコニア式酸素ポンプを使用する際の課題と本研究の目的

上述したとおり、ジルコニア式酸素ポンプでは、不活性ガスの酸素分圧を低減する事が可能である。しかし、この装置を使用する際、注意しなければならない課題がある。

第一に、得られた低酸素分圧の値について確からしさの検証・校正が必要であるが、比較的低酸素分圧まで測定できるジルコニア式酸素センサでは、その作動原理が同じであるため、それができない。

第二に、酸素ポンプでは原料ガス中に不純物として含まれる  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  を除去できないため、たとえ低酸素分圧ガスが得られたとしても、必ず  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  の生成平衡(反応式(1),(3)参照)が存在することとなる。特に  $\text{H}_2\text{O}$  は、通常他の不純物よりも比較的多く含まれるだけでなく、チャンバ内に潜在的に物理吸着している量も

多い。その結果、これらの反応平衡定数が温度依存性を持つため、酸素分圧は温度上昇に伴って高くなると予想されるが、ジルコニア式酸素センサはその作動原理から高温に一定保持されているため、それを直接確認することができない。

また、十分な量の  $\text{H}_2$  ガスや  $\text{CO}$  ガスを含む還元雰囲気では、高温で多少の  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$  が解離して、 $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  が生成したとしても、その影響は相対的に小さい。その結果、(2) および (4) 式において、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  や  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  を温度に係わらず一定と仮定することができるため、 $P_{\text{O}_2}$  の温度依存性を熱力学的に計算から予測できる。一方、ジルコニア式酸素ポンプで使用する高純度不活性ガスでは、 $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  は、不純物として僅かに含まれるだけである。その場合、これらが少し解離しただけで、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  や  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  の値に敏感に影響し、これらの値を一定とできないことが考えられる。

本研究では、ジルコニア式酸素ポンプ/センサの校正および、得られる酸素分圧の温度依存性について、金属の酸化還元を利用して、実験的に検討する事を目的とした。酸素分圧の絶対値やその温度依存性は、各種高温材料プロセスの条件や適用範囲を決定する上で、非常に重要である。

## 2. 実験方法

本研究で用いた実験装置の概略を、図2に示す。この装置は、 $600^\circ\text{C}$  に加熱保持したジルコニア式酸素ポンプ(キヤノンマシナリー ULOCE-500) およびセンサと、ゴールドイメージ炉から構成される。 $\phi 5 \times 5\text{mm}$  の高純度試料(Cu, Fe, Ni) 底部に、 $\phi 1.8 \times 2.5\text{mm}$  の穴を設け、ゴールドイメージ炉内の W/Re 熱電対上に設置した。ジルコニア式酸素ポンプによって、高純度窒素ガスの酸素分圧を、金属試料に対して酸化側または還元側の任意の値に制御し、 $2\text{L}/\text{min}$  で循環させた。チャンバ直前に設置した酸素センサにより、雰囲気酸素分圧が安定したことを確認した後、試料を目的温度まで加熱し、最大で40時間程度保持した。その後、雰囲気を保ったまま試料を急冷し、その外観観察による酸化還元の判断から、実験中の酸素分圧について検討した。またこの方法に加えて、ジルコニア式酸素センサの校正を、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  ガス平衡を用いて行った。

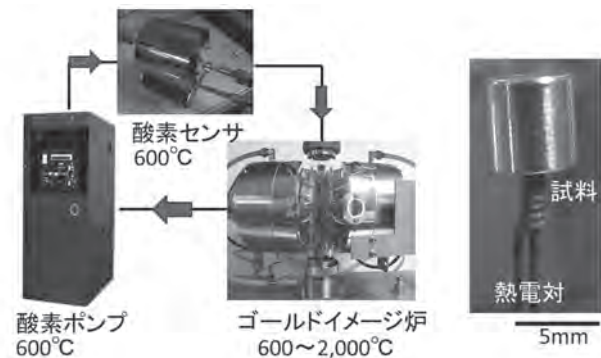
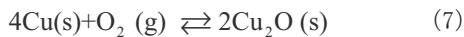


図2 実験装置概略

### 3. 結果および考察

初めに、ジルコニア式酸素センサの作動温度である600℃において、指示値が正しく表示されることを確認する為に、H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスを用いた校正を行った。気化器によって高純度精製水を気化させ、高純度 H<sub>2</sub> および Ar ガスと混合した。この時、H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O 分圧は、目標とする雰囲気酸素分圧の値から、H<sub>2</sub>O の生成ギブスエネルギーを用いて計算した。このガスの酸素分圧を、実際にジルコニア式酸素センサで測定した結果、指示値は計算値と良く一致した。このことから、600℃において酸素センサは正しく酸素分圧を測定できる事が確認された。

先述したとおり、酸素センサはその作動原理から600℃で保持する必要があるため、酸素ポンプで生成したガスについて、雰囲気酸素分圧の温度依存性を直接確認することができない。そこでこれを確認する為に、金属の酸化還元実験を行った。図3は、金属の酸化還元反応が外観から判断できることを確認する為に行った予備実験の結果である。この実験では、酸化還元反応の平衡酸素分圧が5桁程度異なる、Cu, Ni, Fe の三種類の金属を用いる事とした。また、これらの酸化還元反応の平衡酸素分圧は、以下の各酸化物の生成ギブスエネルギー<sup>3)</sup>から計算によって求めた。



$$\Delta G_{2\text{Cu}_2\text{O}}^\circ = -338300 + 146.63T \quad (8)$$



$$\Delta G_{2\text{NiO}}^\circ = -468580 + 169.44T \quad (10)$$



$$\Delta G_{2\text{FeO}}^\circ = -528860 + 129.46T \quad (12)$$

酸素ポンプによって得た雰囲気酸素分圧が、これらの平衡酸素分圧よりも高い場合は試料が酸化し、低い場合は還元する事となる。600℃における Cu, Ni, Fe 酸化物の平衡酸素分圧は、それぞれ  $2.6 \times 10^{13}\text{atm}$ ,  $6.5 \times 10^{20}\text{atm}$ ,  $1.3 \times 10^{25}\text{atm}$  と計算された。雰囲気酸素分圧の指示値が、これらの値より高くなるよう酸素ポンプを制御した場合、いずれの金属試料からも、表面の金属光沢が失われ、酸化する様子が確認された。一方、雰囲気酸素分圧の指示値を、酸化物の平衡酸素分圧より低くすると、試料表面に金属光沢が現れ、還元することが確認された。

これらの結果から、本研究で用いたジルコニア式酸素ポンプは、その作動温度である600℃において、酸素分圧を  $2 \times 10^{12} \sim 6.7 \times 10^{26}\text{atm}$  の範囲で正しく制御できている事が確認された。また、外観から酸化還元挙動を十分に判

断できることが確認された。

次に、ジルコニア式酸素ポンプで得られる酸素分圧の温度依存性について検討するために、試料をより高温で加熱保持し、その酸化還元実験を試みた。しかし、Cu と Ni は酸化還元実験に非常に長時間を要したため、時間の制約から、この実験では Fe 試料のみを用いた。その結果を図4に示す。この図の実線は、FeO の平衡酸素分圧の温度依存性である。またこの実験では、市販される中で最も高純度の N<sub>2</sub> ガスを用いたが、それでも不純物として、僅かながら H<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> ガスが含まれる。そこで、雰囲気酸素分圧を600℃において  $1.6 \times 10^{23}\text{atm}$  および  $1.6 \times 10^{25}\text{atm}$  に制御した場合の温度依存性について、以下の CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合ガスの平衡反応を考慮して、熱力学的に計算した<sup>4,5)</sup>。この計算結果を、点線で示す。



$$P_{\text{O}_2} = \left( \frac{K_{\text{CO}_2}}{2} \right)^2 \left[ (a-1) + \sqrt{(a-1)^2 + \frac{4a}{K}} \right]^2 \quad (14)$$

ここで、 $a$  は CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の混合比、 $K$  は反応 (13) の反応平衡定数である。なおこの計算では、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の混合比を、温度に依らず一定と仮定した。

また、高純度ガス中に含まれる CO および CO<sub>2</sub> 量 (<0.1ppm) は、H<sub>2</sub>O 量 (~2.7ppm) に比べて非常に少ないことから、 $P_{\text{O}_2}$  の温度依存性が、H<sub>2</sub>O の解離平衡 (反応 (1)) によって支配される事も考えられる。そこでこの場合について、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  を一定と仮定した計算も行った。その結果を破線で示す。

CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合ガス平衡を想定した場合も、H<sub>2</sub>O の解離平衡だけを想定した場合も、600℃で  $1.6 \times 10^{23}\text{atm}$  であった酸素分圧は、FeO の平衡酸素分圧よりも高くなり、 $1.6 \times 10^{25}\text{atm}$  であった酸素分圧は、FeO の平衡酸素分圧よりも低くなると計算された。

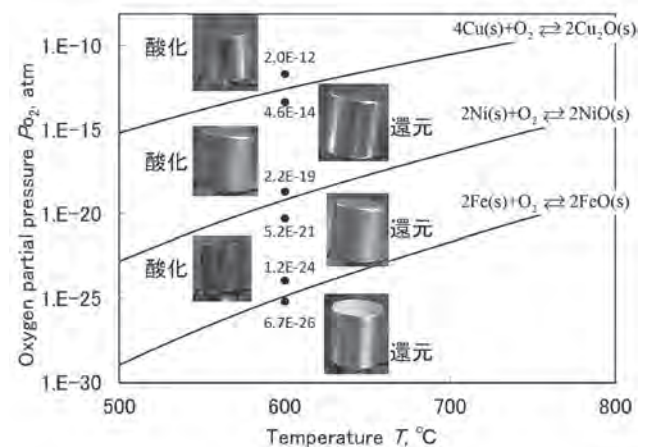


図3 600℃で行った Cu, Ni, Fe の酸化還元実験



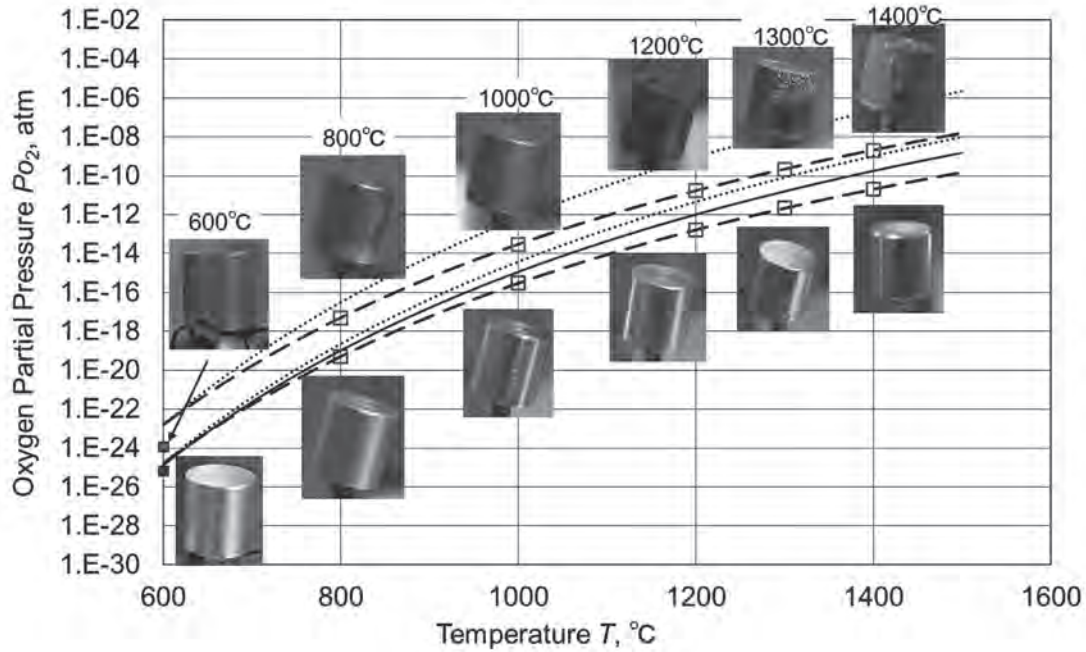


図4 酸素分圧を600℃において $1.6 \times 10^{-23}$ atm および $1.6 \times 10^{-25}$ atm に制御した場合の Fe の酸化還元挙動  
 点線は  $H_2$ - $CO_2$ 混合ガス平衡を、破線は  $H_2$ - $H_2O$  ガス平衡を想定して熱力学的に計算した酸素分圧の温度依存性

次にこれらの雰囲気において、実際に Fe 試料を加熱保持し、酸素分圧の温度依存性を確認した。その結果、酸素分圧を 600℃において  $1.6 \times 10^{-23}$ atm に制御した場合は、800℃～1400℃の範囲において、いずれも試料表面が酸化した。また、酸素分圧を 600℃において  $1.6 \times 10^{-25}$ atm に制御した場合は、表面に金属光沢が見られ、明らかに還元している様子が見られた。

以上の結果から、ジルコニア式酸素ポンプで生成した低酸素分圧ガスは、温度が高くなるほど酸素分圧が高くなる事が確認された。またこれらの傾向は、 $H_2$ - $H_2O$  ガス平衡だけを想定した場合に良く一致したが、 $CO_2$ - $H_2$  混合ガス平衡を想定したときは矛盾する。したがって、酸素ポンプを用いたときの酸素分圧の温度依存性は、 $H_2$ - $H_2O$  ガス平衡に従うものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、金属の酸化還元反応を利用して、ジルコニア式酸素ポンプ/センサで得られる雰囲気酸素分圧の温度依存性について検討した。その結果、これらの装置の作動温度である 600℃において、酸素分圧が精度良く制御できていることが確認された。

また、この装置で得られる酸素分圧は、温度が高くなるほど高くなる事が確認された。さらにその傾向は、 $H_2O$  の解離平衡を想定した場合と良く一致した。

#### 謝辞

本研究で使用した酸素ポンプおよび酸素センサの使用についてご協力いただきました。キャノンマシナリー株式会社の、長澤亨様、松下晴彦様、岩崎隆祐様に感謝いたします。

#### 本研究に関する主な発表論文

- (1) S. Ozawa, K. Morohosi, and T. Hibiya, ISIJ international, 54, (2014), pp. 2097-2103.
- (2) S. Ozawa, S. Takahashi, N. Watanabe, and H. Fukuyama, Int. J. Thermophys., (2014), in press.

#### 参考文献

- (1) S. Ozawa, S. Suzuki, T. Hibiya, and H. Fukuyama: J. Appl. Phys., 109 (2010), 014902.
- (2) K. Morohoshi, M. Uchikoshi, M. Isshiki, H. Fukuyama, ISIJ international, 51, (2011), pp.1580-1586.
- (3) American Chemical Society / American Institute of Physics: NIST-JANAF Thermochemical Tables 4th ed. by M. W.Chase Jr., (1998).
- (4) 固体電気化学 実験法入門, 水田進, 脇原 将孝, 講談社, 2001. 幸塚善作, 森山徐一郎, 金属学会会報, 10, (1971), pp. 28-43