

化学熱力学のすすめ (その4)

樋口 善彦*

Encouragement for Chemical Thermodynamics IV

Yoshihiko HIGUCHI*

Synopsis: Oxygen sensor, which is composed of magnesia or yttria-stabilized solid electrolyte, is commonly used to measure oxygen potential in various gas such as discharged exhaust from internal combustion vehicles and atmosphere in a heating furnace and refining process. In this report, the working principle of the oxygen sensor was explained on a basis of thermodynamics and a specific approach to handle calculation was demonstrated. An oxygen sensor is a useful tool for controlling the system because oxygen pressure in the exhaust, atmospheric condition during the carburizing process, and content of deoxidation element in molten iron could be expeditiously obtained without waiting for chemical analysis.

(Received Sep. 16, 2021)

Key words: thermodynamics, carburization, mixed gas partial pressure, heat treatment

1. 緒 言

物質は環境および反応によって状態変化が生じるが、その際にエネルギーレベルも変化する。そのエネルギーレベルの違いは電位差の形で計測することができる。酸素分圧の違いを酸素濃淡電池の形で電圧として出力する酸素センサーがその代表例である。自動車の排気系の触媒の前後に設置された酸素センサーが比較的身近な適用例である。自動車は燃料と空気中の酸素を燃焼反応させ動力を得るが、燃料と空気の比率である空燃比を理論値 14.7:1 の近傍に制御する必要がある。そのため、触媒の上流側に設置された酸素センサーの出力を基にエンジンコントロールユニット (ECU: Engine Control Unit) が排ガス中の酸素分圧を算出して燃料噴射装置 (インジェクター) へ送る燃料の供給量を調整している。また、触媒の下流側の酸素センサーは触

媒機能が正常かどうかを判断するために設置されている。一方、工業炉や鉄鋼業でも酸素センサーは利用されている。加熱炉では炉内雰囲気中の酸素分圧が高くなると加熱炉内の金属製品の酸化が生じる可能性があり、それを防ぐために酸素センサーの出力に基づき雰囲気調整が行われている。また、ガス浸炭炉では鋼表面の炭素活量を必要な値にするために、前報で紹介したように雰囲気中の CO/CO₂ 比を制御しているが、その際に酸素センサーから出力された情報を利用している。さらに、鉄鋼製造プロセスでは高温状態で溶融した鉄中に熱電対と酸素センサーを組み込んだ消耗型プローブを浸漬させ、得られた電圧値から溶鉄中の酸素活量を評価することにより、精錬反応の制御や成分の調整に役立っている。本稿では、このように工業的に多方面で活用されている酸素センサーの原理とそれを適用する際に必要な計算方法を具体的な事例を想定しながら示す。

* 産業技術短期大学教授 博士 (工学) 機械工学科

2. 酸素センサーの原理

一般的な酸素センサーはジルコニア固体電解質で構成され、該電解質の両側に存在する異なる酸素分圧の領域の酸素分圧の比に基づいて発生する電位差を利用している (Fig.1).

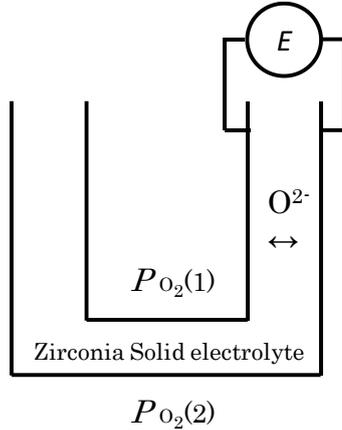


Fig.1 Schematic of oxygen sensor.

ジルコニア固体電解質は通常マグネシアあるいはイットリアで安定化されたものが一般に使用され、高い酸素分圧の側から低い側に酸素イオン O^{2-} が電解質中を移動し、それによってもって電解質の両側に電位差が生じる。片側の酸素分圧を $P_{O_2}(1)$ 、もう一方の酸素分圧を $P_{O_2}(2)$ とすると、両者間のギブズエネルギーの差 ΔG (J/mol) は式(1)で表される。一方、両者間の電位差を E (V) とすると、 ΔG はファラデー定数 F (=96500 C/mol) を用いて式(2)でも表すことができる。式(1),(2)を組み合わると、酸素分圧比と電位差の関係式である式(3)が得られる。

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \log_e \frac{P_{O_2}(2)}{P_{O_2}(1)} \quad (1)$$

$$\Delta G = -4 \cdot F \cdot E \quad (2)$$

$$E = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \log_e \frac{P_{O_2}(1)}{P_{O_2}(2)} \quad (3)$$

式(3)からわかるように、酸素センサーは酸素分圧の比の対数に比例した電位差を出力するため、酸素分圧の絶対値を求めるには片側の酸素分圧が確

定されていることが必要である。自動車用センサーの場合には空気中の酸素分圧 0.21 atm を用いるが、加熱炉や鉄鋼製造プロセスでは純金属とその酸化物を共存させて熱力学的に平衡状態をつくり、その平衡酸素分圧を利用する。純金属とその酸化物の組合せによく用いられるのは、 Mo/MoO_2 や $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ である。 Mo/MoO_2 の組合せでの反応は式(4)で表せ、平衡酸素分圧は標準自由エネルギー変化 ΔG_{Mo}^0 は式(5)で与えられている。



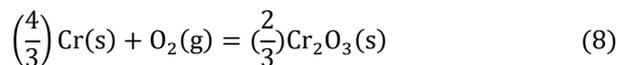
$$\Delta G_{\text{Mo}}^0 = -570230 + 164.94 \cdot T \quad (5)$$

これより、標準状態ではない場合の自由エネルギー変化 ΔG_{Mo} は Mo と MoO_2 の活量である a_{Mo} , a_{MoO_2} を用いて式(6)で表せる。いずれも純物質であるため、活量は1とみなすことができ、平衡状態を仮定し $\Delta G_{\text{Mo}} = 0$ とおくと、式(7)が得られる。この式を用いて温度 $T=1873\text{K}$ の場合の計算をすると酸素分圧は $5.16 \times 10^{-8} \text{ atm}$ である。

$$\Delta G_{\text{MoO}_2} = \Delta G_{\text{MoO}_2}^0 + R \cdot T \cdot \log_e \frac{a_{\text{MoO}_2}}{a_{\text{Mo}} \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \log_e P_{O_2}(1) &= \frac{\Delta G_{\text{MoO}_2}^0}{R \cdot T} = \frac{-570230 + 164.94 \cdot T}{8.314 \cdot T} \\ &= -\frac{68587}{T} + 19.839 \quad (7) \end{aligned}$$

また、 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の組合せでの反応は式(8)で表せ、平衡酸素分圧は標準自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0$ は式(9)で与えられている。



$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 = -754900 + 170.00 \cdot T \quad (9)$$

ここで、自由エネルギー変化 ΔG_{Cr} は Cr と Cr_2O_3 の活量である a_{Cr} , $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ を用いて式(10)で表せる。いずれも純物質であるため、活量は1とみなすこと

ができ、平衡状態を仮定し $\Delta G_{Cr_2O_3} = 0$ とおくと、式(11)が得られる。この式を用いて温度 $T=1873K$ の場合の計算をすると酸素分圧は 6.71×10^{-13} atm である。

$$\Delta G_{Cr_2O_3} = \Delta G_{Cr_2O_3}^0 + R \cdot T \cdot \log_e \frac{a_{Cr_2O_3}^{2/3}}{a_{Cr}^{4/3} \cdot P_{O_2}} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \log_e P_{O_2}(1) &= \frac{\Delta G_{Cr_2O_3}^0}{R \cdot T} = \frac{-754900 + 170.00 \cdot T}{8.314 \cdot T} \\ &= -\frac{90799}{T} + 20.45 \quad (11) \end{aligned}$$

3. 産業現場への酸素センタの適用例

3.1 酸素分圧の計算例

まず、自動車用酸素センサーを想定し、基準酸素分圧 $P_{O_2}(1)=0.21$ atm, 電圧 $E=0.01$ V, 温度 $T=300K$ の条件を式(3)に代入すると式(12)が得られ、雰囲気中の酸素分圧は 4.47×10^{-2} atm と算出される。

$$0.01 = \frac{8.314 \cdot 300}{4 \cdot 96500} \cdot \log_e \frac{0.21}{P_{O_2}(2)} \quad (12)$$

3.2 浸炭炉を対象とした計算例

次に、浸炭炉を想定し、基準酸素分圧 $P_{O_2}(1)=0.21$ atm, 電圧 $E=1.14$ V, 温度 $T=1200$ K, 雰囲気中 CO_2 分圧 $P_{CO_2}=0.002$ atm の条件における浸炭可能な炭素濃度を求める。浸炭反応である式(13)の標準自由エネルギー変化は式(14)で与えられる。



$$\Delta G_{CO_2}^0 = -393500 - 2.99 \cdot T \quad (14)$$

式(15)で表される標準状態ではない自由エネルギー変化 ΔG_{CO_2} が熱力学的平衡状態を仮定してゼロとおき変形すると、式(16)が得られる。

$$\Delta G_{CO_2} = \Delta G_{CO_2}^0 + R \cdot T \cdot \log_e \frac{P_{CO_2}}{a_C \cdot P_{O_2}(2)} \quad (15)$$

$$\log_e \frac{P_{CO_2}}{a_C \cdot P_{O_2}(2)} = -\frac{\Delta G_{CO_2}^0}{R \cdot T} \quad (16)$$

ここで、雰囲気中酸素分圧 $P_{O_2}(2)$ は式(3)を用いると基準酸素分圧 $P_{O_2}(1)$ を使って式(17)で表され、これを式(16)に代入して得られる式(18)に設定条件を適用すると、式(19)に示したように炭素活量の自然対数は-0.349であり、炭素活量として0.706が得られる。これを前報で示した炭素の活量線図に当てはめると、炭素濃度0.95%に相当する。

$$\log_e P_{O_2}(2) = \log_e P_{O_2}(1) - \frac{z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \quad (17)$$

$$\log_e a_C = \log_e P_{CO_2} - \log_e P_{O_2}(1) + \frac{z \cdot F \cdot E + \Delta G_{CO_2}^0}{R \cdot T} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \log_e a_C &= \log_e \frac{0.002}{0.21} \\ &+ \frac{4 \cdot 96500 \cdot 1.14 - 393500 - 2.99 \cdot 1200}{8.314 \cdot 1200} \\ &= -0.349 \quad (19) \end{aligned}$$

3.3 加熱炉を対象とした計算例

また、加熱炉を想定した場合、炉内鋼板中のSiが酸化反応により SiO_2 になるかどうかを酸素センサーの出力電圧から判断することができる。ここでは、基準酸素分圧 $P_{O_2}(1)=0.21$ atm, 出力電圧 $E=1.21$ V, 温度 $T=1473$ K, 純物質基準での鋼中Si活量 $a_{Si}=2.34 \times 10^{-6}$, 純物質基準での SiO_2 活量 $a_{SiO_2}=1$ の条件で検討を行う。Siの酸化反応は式(20)で表され、その標準生成自由エネルギーは式(21)で与えられる。Siが酸化する条件は式(22)における ΔG_{SiO_2} がマイナスであるから、式(23)を満たす必要がある。式(23)を変形した式(24)に条件の値を代入した式(25)の不等式は成立するため、Siは酸化すると判断できる。



$$\Delta G_{SiO_2}^0 = -904180 + 172.37 \cdot T \quad (21)$$

$$\Delta G_{SiO_2} = \Delta G_{SiO_2}^0 + R \cdot T \cdot \log_e \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot P_{O_2}(2)} \quad (22)$$

$$\log_e \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{O}_2(2)}} < -\frac{\Delta G_{\text{SiO}_2}^0}{R \cdot T} \quad (23)$$

$$\log_e a_{\text{SiO}_2} < \log_e a_{\text{Si}} + \log_e P_{\text{O}_2(1)} - \frac{z \cdot F \cdot E + \Delta G_{\text{SiO}_2}^0}{R \cdot T} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \log_e 1 < \\ \log_e 2.34 \times 10^{-6} + \log_e 0.21 \\ - \frac{4 \cdot 96500 \cdot 1.21 - 904180 + 172.37 \cdot 1473}{8.314 \cdot 1473} \end{aligned} \quad (25)$$

3.4 製鋼プロセスを対象とした計算例

製鋼プロセスを想定し、溶鉄中の酸素と平衡する酸素分圧を測定する場合の計算例を以下に示す。基準となる酸素分圧を生成するために Mo/MoO₂ をジルコニア固体電解質の管の内側に密封した酸素センサーを温度 T=1900K の溶鉄中に浸漬したときの出力電圧 E=0.15V とする場合を想定する。雰囲気中の酸素分圧の対数は式(17)に式(7)を代入して得られた式に条件の値を代入すると式(26)のように -19.92 であり、酸素分圧として 2.22×10⁻⁹ atm が得られる。この結果を用いると、式(27)、(28)を用いて溶鉄の酸素活動を推定することができる。

$$\begin{aligned} \log_e P_{\text{O}_2(2)} &= \frac{\Delta G_{\text{MoO}_2}^0}{R \cdot T} - \frac{z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \\ &= -\frac{68587}{1900} + 19.839 - \frac{4 \cdot 96500 \cdot 0.15}{8.314 \cdot 1900} \\ &= -19.92 \end{aligned} \quad (26)$$

$$2[\%O] = \text{O}_2(\text{g}) \quad (27)$$

$$\Delta G_{\text{O}_2}^0 = 223400 + 13.56 \cdot T \quad (28)$$

溶鉄中の酸素の質量濃度 1mass% を基準とした酸素活動を a₀ とすると、式(29)の関係が得られる。熱力学的平衡を仮定して ΔG_{O₂} をゼロとすると、酸素活動量の対数は式(29)を変形した式(30)を用いて -2.08 となり、酸素活動量は 0.126 が得られる。

$$\Delta G_{\text{O}_2} = \Delta G_{\text{O}_2}^0 + R \cdot T \cdot \log_e \frac{P_{\text{O}_2(2)}}{a_0^2} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \log_e a_0 &= \frac{1}{2} \log_e P_{\text{O}_2(2)} + \frac{\Delta G_{\text{O}_2}^0}{2 \cdot R \cdot T} \\ &= -\frac{19.92}{2} + \frac{223400 + 13.56 \cdot 1900}{2 \cdot 8.314 \cdot 1900} \\ &= -2.08 \end{aligned} \quad (30)$$

さらに、溶鉄中の酸素と炭素が熱力学的平衡関係にある場合、式(31)の標準自由エネルギー変化 ΔG_{CO} は式(32)で与えられる。溶鉄中の炭素の質量濃度 1mass% を基準とした活動を a_c として得られる式(33)の関係を変形して得た式(34)に、P_{CO}=1atm を適用すると、炭素活動量の対数は -3.94 となり、炭素活動量 0.019 が得られる。



$$\Delta G_{\text{CO}}^0 = -22207 - 38.352 \cdot T \quad (32)$$

$$\Delta G_{\text{CO}} = \Delta G_{\text{CO}}^0 + R \cdot T \cdot \log_e \frac{P_{\text{CO}}}{a_c \cdot a_0} \quad (33)$$

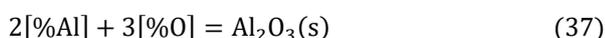
$$\begin{aligned} \log_e a_c &= -\log_e a_0 + \log_e P_{\text{CO}} + \frac{\Delta G_{\text{CO}}^0}{R \cdot T} \\ &= 2.08 + \log_e 1 + \frac{-22207 - 38.352 \cdot 1900}{8.314 \cdot 1900} \\ &= -3.94 \end{aligned} \quad (34)$$

次に、アルミニウムで脱酸した溶鉄中の酸素と平衡する酸素分圧を測定する場合の計算例を以下に示す。基準となる酸素分圧を生成するための純金属と該金属酸化物の組合せを Cr/Cr₂O₃ に変更してジルコニア固体電解質の管の内側に密封した酸素センサーを温度 T=1950K の溶鉄中に浸漬したときの出力電圧 E=0.05V とする場合を想定する。雰囲気中の酸素分圧の対数は式(17)に式(11)を代入して得られた式に条件の値を代入すると式(35)のように -27.30 であり、酸素分圧として 1.39×10⁻¹² atm が得られる。この結果を用いると、式(36)から溶鉄の酸素活動量の対数は -5.94 となり、酸素活動量は 0.0026 と推定することができる。

$$\begin{aligned} \log_e P_{\text{O}_2(2)} &= \frac{\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0}{R \cdot T} - \frac{z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \\ &= -\frac{90799}{1950} + 20.45 - \frac{4 \cdot 96500 \cdot 0.05}{8.314 \cdot 1950} \\ &= -27.30 \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned}\log_e a_O &= \frac{1}{2} \log_e P_{O_2(2)} + \frac{\Delta G_{O_2}^0}{2 \cdot R \cdot T} \\ &= -\frac{27.30}{2} + \frac{223400 + 13.56 \cdot 1950}{2 \cdot 8.314 \cdot 1950} \\ &= -5.94\end{aligned}\quad (36)$$

そして、溶鉄中の酸素とアルミニウムが熱力学的平衡状態の場合、式(37)の標準自由エネルギー変化 $\Delta G_{Al_2O_3}$ は式(38)で与えられる。溶鉄中の炭素の質量濃度 1mass%を基準とした活量を a_{Al} として得られる式(39)の関係を変形して得た式(40)に、 $a_{Al_2O_3}=1$ を適用すると、 a_{Al} の活量の対数は -4.46 となり、アルミニウム活量 0.012 が得られる。



$$\Delta G_{Al_2O_3}^0 = -867366 + 222.49 \cdot T \quad (38)$$

$$\Delta G_{Al_2O_3} = \Delta G_{Al_2O_3}^0 + R \cdot T \cdot \log_e \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} \quad (39)$$

$$\begin{aligned}\log_e a_{Al} &= \frac{1}{2} \left(-3 \log_e a_O + \log_e P_{Al_2O_3} + \frac{\Delta G_{Al_2O_3}^0}{R \cdot T} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(3 \cdot 5.94 + \log_e 1 + \frac{-867366 + 222.49 \cdot 1950}{8.314 \cdot 1950} \right) \\ &= -4.46\end{aligned}\quad (40)$$

4. 結 言

本稿では、化学熱力学の応用例として固体電解質の両側の酸素分圧の比に比例した値の電圧が発生することを利用した酸素センサーの原理を説明し、各種用途への適用例を具体的な数値を用いて解説した。電圧は2つの圧力の比に依存するため、一方の酸素分圧を知るには、他方の酸素分圧を既知とする必要がある。自動車排ガス測定では大気中の酸素分圧を、高温を扱う工業用途では金属と金属酸化物の平衡関係を使って求めた酸素分圧を利用することが多い。この基準となる酸素分圧を用いて、(1)加熱炉雰囲気中の酸素分圧を算出する手順、(2)1600℃を越える製鋼プロセスを対象として炭素やアルミニウムが溶解している溶鉄に浸漬した酸素センサーの出力電圧から溶鉄の酸素分圧を、酸素分圧から溶鉄中の溶解元素の活量を求める手順、を詳細に解説した。従来、溶鉄成分を知るためには時間がかかる分析結果を待つ必要があったが、酸素センサーを利用することで瞬時に把握することが可能であり、この化学熱力学をベースにした方法は実際の製造プロセスで日常的に活用されている。

参考文献

- 1) 日本金属学会編：“金属物理化学”，日本金属学会(1996).