

# 固体電解質を用いた液体合金中の成分センサーの開発

片山 巖\*, 飯田 孝道\*\*

## 1. はじめに

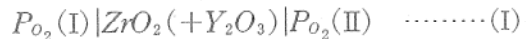
金属、合金の製造プロセスにおいてその中の成分元素の挙動を知ることは、良質の製品製造のためにも重要であり、また工程の簡略化にも役立っている場合がある。古くから化学分析、機器分析などが導入されているが、可能な限り短い時間で精度よい値が得られることが必要となる。その目的に対して“その場”測定できる固体電解質を組み込んだセンサーは非常に有力な測定手段で、1957年に安定化ジルコニア固体電解質が高温の材料熱力学的研究に利用されて<sup>1)</sup>以来、液体金属合金中の酸素測定、合金中の成分元素の活量測定など各種の測定法が考案され利用されている<sup>2)</sup>。

近年、自動車用鋼板の亜鉛めっきの工程で、わずかの量添加されたアルミニウムが重要な役割を果たし、その検定と調整方法に関心が向けられているが、ここではこの熔融Zn中のAlを定量するセンサーを開発する目的で、1) ジルコニア固体電解質 ( $ZrO_2(+Y_2O_3)$ ) を用いて、Al量によって規制された酸素分圧を測定し、

間接的にAl量を決定する方法<sup>3)</sup>と、2) 螢石固体電解質  $CaF_2$  を用いて、Zn浴の中でAlとそのフッ化物  $AlF_3$  を共存させて、フッ素分圧からAl(の活量)を求める方法<sup>4)</sup>の2つについて述べることにする。

## 2. 測定の原理

いま、もっとも単純な場合を考える。酸素イオン伝導体である安定化ジルコニア固体電解質をはさんで両側にある値の酸素ポテンシャル(あるいは分圧)を持つ物質をおくと、つぎのセル(I)が構成され、



一方に  $P_{O_2}$  既知のもの(参照極とよぶ)を用いると(1)式で示される起電力  $E$  を発生するので、測定された  $E$  から測定極の  $P_{O_2}$  が計算できる。

$$E = \frac{1}{4F} \int_{P_{O_2}(I)}^{P_{O_2}(II)} t_{ion} d\mu_{O_2} \dots\dots(1)$$

ここで  $F$ : ファラデー定数,  $\mu$ : 化学ポテンシャル,  $t_{ion}$ : イオン輸率(電導度のうちイオン伝導度の占める割合).  $t_{ion} \approx 1$  を満足する温度と酸

\*Iwao KATAYAMA  
1944年4月生  
昭和42年大阪大学工学部冶金学科卒業  
現在、大阪大学工学部材料開発工学科、助教授、工学博士、材料物理化学(材料熱力学)  
TEL 06-879-7459



\*\*Takamichi IIDA  
1939年4月生  
昭和38年富山大学工学部金属工学科卒業  
現在、大阪大学工学部材料開発工学科、教授、工学博士、材料物理化学(高温液体物性)  
TEL 06-879-7457

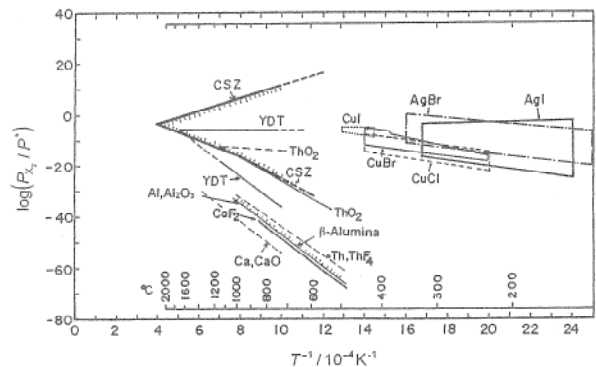


図1 固体電解質の電解質領域の境界<sup>5)</sup>

素分圧を固体電解質領域といい、図1に各種固体電解質についてその範囲を示す<sup>6)</sup>。CaOで安定化されたジルコニアCSZは高温まで利用できるが、酸素分圧が低くなると利用できなくなる。CaF<sub>2</sub>はフッ素イオン伝導体であり、セルの形は



となり、低いフッ素分圧まで利用できる<sup>6)</sup>。いずれも測定したEと合金成分濃度との間の関係を検量線として求めておけばよい。

### 3. センサーの構成

測定される合金、測定温度、分圧の大きさなどを考慮して、固体電解質、電極リード材、参照極、センサーの構造などを選定する。センサーとしては1. 応答性がよく、2. 安定な出力が得られ、3. 再現性がよく、4. 安価で、5. 寿命が長く、6. 取扱いが簡便であることなどの条件を満足する必要があるが、さらに7. 出力が検出される成分濃度のみの関数で、温度などほかの因子が影響しないことが望ましい。

1. 固体電解質：ジルコニア固体電解質中の安定化剤は、MgO(高温用)、CaO(中温用)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(低温用)などがあり、ここでは液体Zn中のAlが脱酸剤として作用することを利用して、従来よりも温度、酸素分圧ともに低いところで測定を行う。MgOやCaOで安定化されたZrO<sub>2</sub>では安定な起電力が得られないことを再確認した。電導度のより大きいZrO<sub>2</sub>(+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とZrO<sub>2</sub>(+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とに実験的な有為差は認められなかった。ZrO<sub>2</sub>(+8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)固体電解質として、共沈法で作った結晶粒の細かいものが上記の目的に対して適していることが実験的に確かめられた。固体電解質は8mm<sup>OD</sup>×5mm<sup>ID</sup>×50mm<sup>L</sup>、6.5mm<sup>OD</sup>×4.5mm<sup>ID</sup>×50mm<sup>L</sup>の寸法で、一端閉管である。

フッ素ポテンシャル測定用の固体電解質としては螢石CaF<sub>2</sub>の単結晶10mm<sup>OD</sup>×6mm<sup>ID</sup>×20mm<sup>L</sup>(デンタルドリルでの加工は容易)を用いた。現在450℃以下での特性は不明である。

2. 参照極：参照極は安定な化学ポテンシャルを示すことが重要で、金属とその酸化物などの2相混合物がよく用いられ、1100℃より低い温度で良好なFe、FeO参照極<sup>7)</sup>も低温では作動特性が悪くなる。ここでは液体を含む系に着目した。温度によらず、大気に解放したままで使用できる参照極は、操作上極めて有利であり、Zn浴用としてIn、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZn、ZnOおよびBi、BiF<sub>3</sub>とZn、ZnF<sub>2</sub>が見いだされた。但しフッ化物の場合は、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気にする必要があるが意図的に酸化物を10wt/o混入しても安定な起電力を示すことが確認できた。

3. 電極リード材：熔融金属に浸漬するリード線はいかなる反応もないほうがよく、ここで

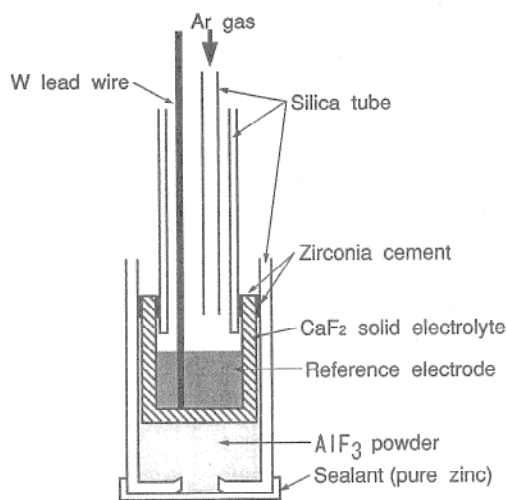
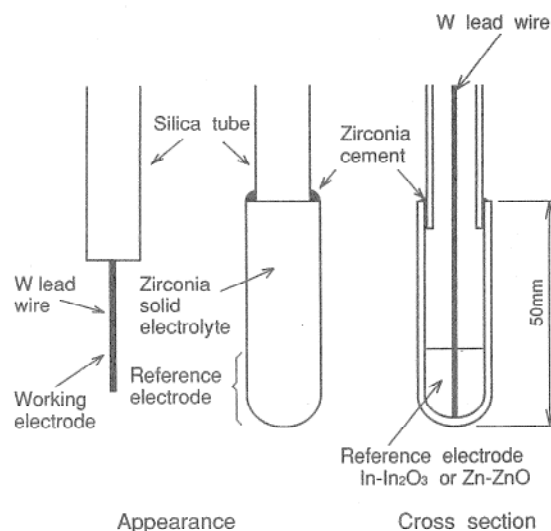


図2 ジルコニアおよび螢石センサーの構造

の目的には、両方とも温度が低いためタングステン線が利用できた。

4. セル構成：センサーの構造を図2に示す。  
 $ZrO_2 (+8mol\% Y_2O_3)$  丸底一端閉管に 99.99 mass% の In,  $In_2O_3$  (重量比 20:1) あるいは Zn, ZnO (10:1) をつめ、Wリードをその中にいれてセンサーとする。螢石の場合は Zn 浴内にフッ素分圧を発生させるために  $CaF_2$  の外側底面に  $AlF_3$  をおく必要がある。

4. 実験操作および結果

1. 酸素分圧測定<sup>3)</sup>：黒鉛るつぼ中に 99.99% 純度の Zn 8kg をいれ、大気雰囲気中で溶解した。この中に予熱炉で浴温と同じ温度で 10 分間予熱したセンサーを浸漬して、参照極と浴側のリード線に発生する起電力を内部抵抗の大きな ( $10^{11} \Omega$ ) エレクトロメーターで測定する。Zn, ZnO |  $ZrO_2 (+Y_2O_3)$  | In,  $In_2O_3$  なるセルの E は熱力学的データと一致している。Al を含む Zn 浴は純 Zn 浴に 99.99% の Al 板を所定量添加して作製した。試料はサンプリングして I. C. P. 分析を行っている。起電力 E の時間変化の 1 例を各 Al 濃度に対して示すと図3のようになり、安定な値になるまで数 10 分を要する。この値を採用して図4が

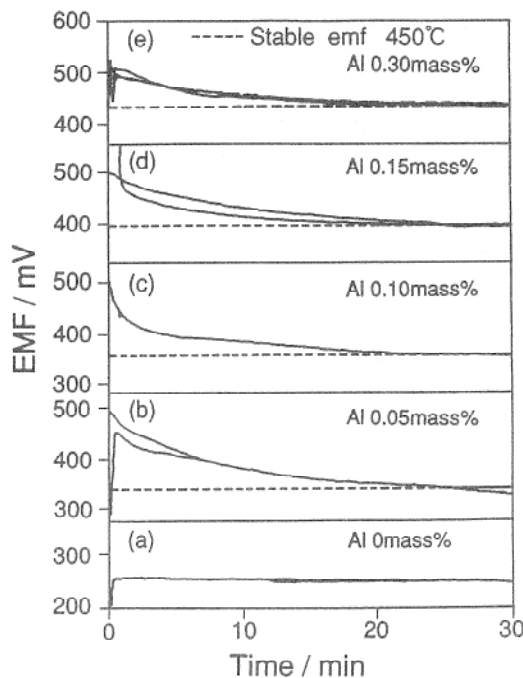


図3 センサー(In,  $In_2O_3$  参照極)の起電力の時間変化

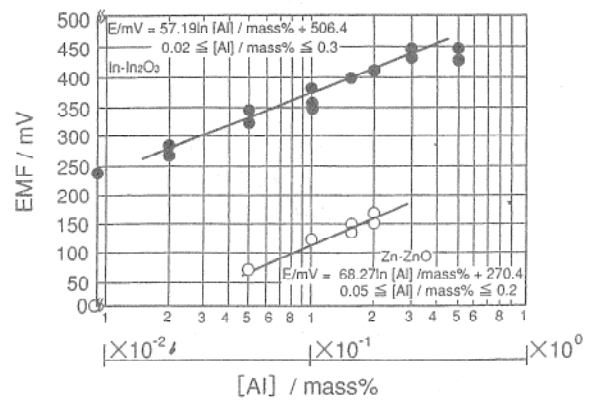


図4 センサーの起電力と亜鉛浴中のアルミニウム濃度との関係

得られた。原理的にはセンサーの役目をするが応答性に問題が残る。センサー浸漬直後に数 100mV の交流電圧を印加することにより、応答性は改善されたが適正な電位、周波数などはいまのところ明確でない。Zn 浴中の Cr や Mn については Al とちがって応答性も良好であり、検出可能である。O<sub>in</sub> (Zn-Al) |  $ZrO_2 (+Y_2O_3)$  | In,  $In_2O_3$  なるセルで 0 - 0.20% Al までの E は Al のみに依存し、温度には殆ど依存しない。

2. フッ素ポテンシャルの測定<sup>4)</sup>

センサーの構成はジルコニアセンサーと同様であるが 3.2 と 3.4 で記述したところが異なる。参照極選定のため、種々のフッ化物について調

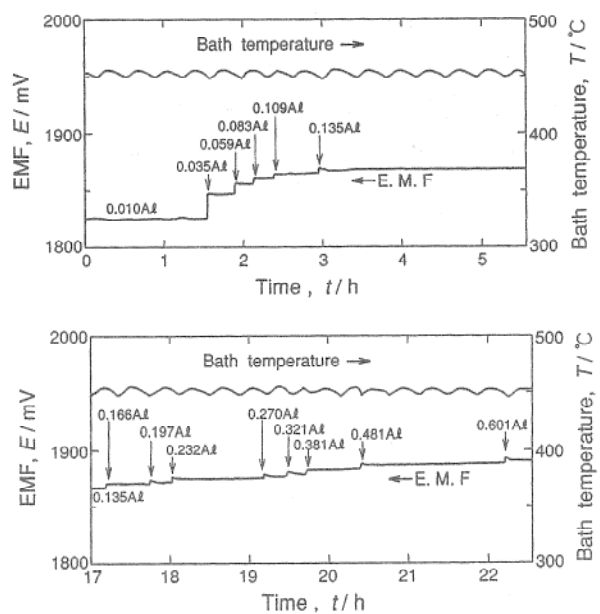


図5 螢石センサー(Bi,  $BiF_3$  参照極)の Al 濃度応答性

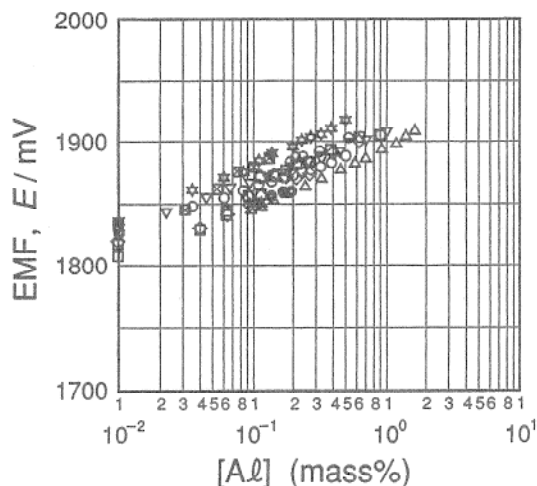


図6 センサー(Bi, BiF<sub>3</sub>参照極)の起電力と亜鉛浴中のアルミニウム濃度との関係(450℃)

べ, Bi, BiF<sub>3</sub>, と Zn, ZnF<sub>2</sub> が適切で, これらに酸化物が混入しても  $E$  に影響しないことが判明した. Zn 浴中の Al を変化させたときのセンサーの応答性の 1 例を図 5 に示す. Al 濃度との関係に直すと図 6 のようになり, ランゴとの勾配は計算値とほぼ一致するが再現性に問題が残っている. 500℃ になれば再現性も良好になる.

### 5. おわりに

低融点金属中の成分センサーの開発について記述したが, とくに螢石が熱力学的に安定であることからこれを用いた例はエリンガム図上で差の大きい元素について有効で, 希土類元素などのセンサーとしての可能性がある. 新しい固体電解質も含めて実験上の問題点が明確になり, 測定精度が飛躍的によくなることを期待している.

### 謝 辞

実験は日新製鋼(株)研究所で行われた. 共同研究者の松原茂雄氏をはじめとする日新製鋼(株)の関係者に謝意を表します.

### 文 献

- 1) K. Kiukkola and C. Wagner : J. Electrochem. Soc., 108 (1957), 379.
- 2) 例えば, 片山 巖, 幸塚善作 : 日本金属学会会報, 24 (1985), 630 ; J. N. Pratt : Met. Trans. A, 21A (1990), 1223.
- 3) 松原茂雄, 中本一成, 広瀬祐輔, 片山 巖, 飯田孝道 : 鉄と鋼, 79 (1993), 50 ; 松原茂雄, 傳 達博, 中本一成, 片山 巖, 飯田孝道 : 鉄と鋼, 79 (1993), 59 ; 松原茂雄, 中本一成, 広瀬祐輔, 片山 巖, 飯田孝道 : 日本金属学会誌, 57 (1993), 1180.
- 4) 松原茂雄, 傳 達博, 中本一成, 片山 巖, 飯田孝道 : 日本金属学会誌, 58 (1994), 922 ; 929.
- 5) J. W. Patterson : J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 1107.
- 6) Yu. D. Tretyakov and A. R. Kaul : Physics of Electrolytes vol.2, Ed. J. Hladik, Chap.14, Academic Press, London (1972), p.623.
- 7) 片山 巖, 小川栄喜雄, 幸塚善作 : 日本鋳業会誌, 92 (1976), 555.