



# 液体合金用成分センサー

片山 巖\*, 飯田 孝道\*\*

## Electrochemical Sensor for Liquid Alloys

**Key Words :** Electrochemical Sensor, Solid Electrolyte, Liquid Alloys, EMF method

### 1. はじめに

安定化ジルコニア固体電解質が開発されて以来半世紀近くになり、高温の材料熱力学的特性に関するデータの蓄積は膨大になっている。溶けた金属、合金あるいはスラグ中の酸素(分圧)は工業的立場からも非常に重要であり、精度よく検出したり、調節する必要があり、多くの研究が行われて来た。測定時の種々の問題点も次第に明らかにされ、測定精度も向上してきている。その他の固体電解質についても同様であり、これらの方法の最も大きな特長はその場測定ができることであり、酸素以外の成分元素についての測定もいくつか試みられている。その1つの例として自動車用鋼板の製造に用いられる溶融亜鉛めっき浴中のアルミニウムセンサーに関する研究<sup>(1)</sup>を1995年に本誌で紹介した。ここでは従来の研究から得られた情報の概要とともに開発途中のいくつかの例を示す。

### 2. 原 理

酸素イオン伝導体である安定化ジルコニアを用いる場合を例にして、次の電池を構成する。(リード),  $P_{O_2}(I)|ZrO_2(+MO)|P_{O_2}(II)$ , (リード) (I) 生じる起電力  $E/V$  は次式で表される。

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

ここで  $F$ : ファラデー定数 ( $96485 \text{ Cmol}^{-1}$ ),  $P_{O_2}$ : 酸素分圧 ( $\text{Pa}/P^0$ :  $\text{atm}$ ),  $t_{ion}$ : イオン輸率(全電気伝導度のうちイオン伝導度の占める割合),  $\mu$ : 化学ポテンシャル ( $\mu = \mu^0 + RT \ln P$ ;  $R$ : 気体定数 ( $8.3144 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $T$ : 温度(K)).

$t_{ion}$  が 1, 即ち固体電解質の中をイオンのみが動ける状態( $T$ と $P_{O_2}$ の関数になる)では

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(II)}{P_{O_2}(I)} \quad (2)$$

となり、 $P_{O_2}$ 既知の参照極を一方に用いると測定極の  $P_{O_2}$ が測定された  $E$  から上の式を用いて計算される。

### 3. 溶融金属合金についての測定

#### 3.1 安定化ジルコニア固体電解質

安定化ジルコニアは溶鋼中の酸素のような  $1600^\circ\text{C}$  付近から鉛中の酸素のように  $500^\circ\text{C}$  程度の低い温度までの  $P_{O_2}$  の測定に用いられる。

金属中の酸素活量  $a_O$  は (3) 式から求められる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}(II)}{a_O(I)} \quad (3)$$

$ZrO_2$  に加えられた安定化剤としては  $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  等があり、安定化ジルコニア固体電解質の電気伝導度はこの順番に小さくなっていく。従って低い温度では  $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  で安定化さ

\* Iwao KATAYAMA

1944年4月生  
1969年大阪大学・工学部・大学院修士課程・冶金学科修了  
現在、大阪大学・大学院・工学研究科・マテリアル応用工学専攻、助教授、工学博士、材料熱物理学  
TEL 06-6879-7459  
FAX 06-6879-7522  
E-Mail katayama@mat.eng.osaka-u.ac.jp



\*\* Takamichi IIDA

1939年4月生  
1970年東北大学・大学院・博士課程・金属材料工学専攻修了  
現在、大阪大学・大学院・工学研究科・マテリアル応用工学専攻、教授、工学博士、材料熱物理学  
TEL 06-6879-7457  
FAX 06-6879-7458  
E-Mail iida@mat.eng.osaka-u.ac.jp



れたものが、高い温度ではMgOで安定化されたものが利用される。また測定される系あるいは用いられる参照極と反応しない電解質を選定する必要がある。また安定化剤の量によって特性が異なるので注意がいる。一般にはZrO<sub>2</sub>(+MgO)は高温、耐食性を要する雰囲気、ZrO<sub>2</sub>(+CaO)は中温度で最も一般的に、ZrO<sub>2</sub>(+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は低温での使用に適している。筆者らの起電力測定実験ではYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との低温作動性の差異は認められなかった。また8モル%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については共沈法によって作った結晶粒の細かなものの方が市販品よりも低温での作動性に優れていた。

高温あるいは低温になれば特に低いP<sub>O<sub>2</sub></sub>下では、イオン伝導の他に電子伝導の寄与が無視できなくなり、その場合には次の(4)式を用いて、測定起電力値を補正する必要がある。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/4}(II) + P_{\theta}^{1/4}}{P_{O_2}^{1/4}(I) + P_{\theta}^{1/4}} \quad (4)$$

ここでP<sub>θ</sub>はイオン伝導と電子伝導とが等しくなるP<sub>O<sub>2</sub></sub>を表すパラメータで、Table 1のような温度依存性を示す。ただしこれには固体電解質の特性が関与し、出発材料の純度、焼成条件、製品の結晶粒度などが影響するために個々の電解質でその値が異なることがあるので注意したい。したがって固体電解質領域からT、P<sub>O<sub>2</sub></sub>が少しはずれた領域であっても工夫次第で測定が可能になることもある。

特に温度が高い領域あるいは低い領域ではこのパラメータの実測値が無く、外挿値を用いる必要がある。

固体電解質の選定とともに、参照極の選定もセン

Table 1 固体電解質のパラメータ P<sub>θ</sub><sup>(2-5)</sup>

log P <sub>θ</sub> /bar	Solid Electrolyte	log P <sub>θ</sub> /bar	1873K
20.40-64500/T	ZrO <sub>2</sub> (MgO)	Iwase	-14.04
59.33-137000/T	Mullite	Suito	-13.81
21.59-68400/T	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.86</sub> (CaO) <sub>0.14</sub>	Janke	-14.93
14.18-58319/T	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.75</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.25</sub>	Janke	-16.96
13.20-57944/T	(HfO <sub>2</sub> ) <sub>0.70</sub> (Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.30</sub>	Janke	-17.74
13.55-60703/T	(HfO <sub>2</sub> ) <sub>0.85</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.15</sub>	Janke	-18.86
14.19-57684/T	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.75</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.15</sub> (MgO) <sub>0.10</sub>	Janke	-16.61
13.93-59462/T	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.4</sub> (HfO <sub>2</sub> ) <sub>0.35</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.125</sub> (Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.125</sub>	Janke	-17.82
14.94-64612/T	(ThO <sub>2</sub> ) <sub>0.92</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.08</sub>	Janke	-19.56

サーの作動性に対して重要な事項となる。安定なP<sub>O<sub>2</sub></sub>を示すもの、固体電解質との反応がない(あるいはあっても起電力に影響を及ぼさない)ものを選ばれるが、さらに電子伝導の影響が小さくできるために生じる起電力が小さくできる参照極が特に高温あるいは低温では重要になる。この酸素の電気化学的漏れはJankeら<sup>(5)</sup>によれば、厚さ1cm、面積1cm<sup>2</sup>の固体電解質について(5)式で表される。

$$I = \frac{\sigma_{ion} RT}{16F^2} \int_{P_{O_2}(I)}^{P_{O_2}(II)} (1 - t_{ion}) d \ln P_{O_2} \quad (5)$$

したがって1)高温ほど、2)σ<sub>ion</sub>が大きいほど、3)イオン輸率が小さいほど、4)P<sub>O<sub>2</sub></sub>の差が大きいほどIが大きくなることがわかる。対策として上で述べたように参照極には測定極と近いP<sub>O<sub>2</sub></sub>をもつものを選定し、固体電解質の肉厚を薄くしないようにすることが上げられる。測定条件が厳しくなるほどこの点に留意する必要がある。800~1100℃で液体金属、合金用センサーの参照極としては筆者らの開発したFe、Fe<sub>x</sub>Oが安定性に優れ、取り扱いも簡便である。温度が高くなるとFe<sub>x</sub>Oと固体電解質の安定化剤のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOとの反応が無視できなくなるので、Ni、NiOなどが有利になる。参照極の実例のいくつかを示すと、

Sn, Pb, Sb,, Zn, In, Ga, Cu(I) (中温)  
→ Fe, Fe<sub>x</sub>O, Ni, NiO

Cu, Ni, Cu-Ni(I) → Ni, NiO

Fe, Co-Ni(I) → Mo, MoO<sub>2</sub>; Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Si(I) → Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, MnO, V, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ただしSi(I)については現在は試みの段階である。温度が低くなると固体の参照極では平衡に時間がかかりすぎるので、液体を含む参照極が便利になる(Ga, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; In, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Zn, ZnOなど)。

液体極に浸漬する電極リード材料は電子伝導体でかつ反応しないものを選定する必要がある。低温では顕著な影響が見られない場合が多いが、温度が高くなるにつれて注意が必要となる。参照極と同様にいくつかの利用例を示すと、

低融点合金 → W線(酸化雰囲気になるとWO<sub>3</sub>生成のため使用できない), Re線, Ir線

Fe → Mo線

Cu, Ni → ランタンクロマイドLaCrO<sub>3</sub>

Si → Mo線, グラファイト。

TuとJanke<sup>(6)</sup>はSi(I)中の酸素の測定は高温、か

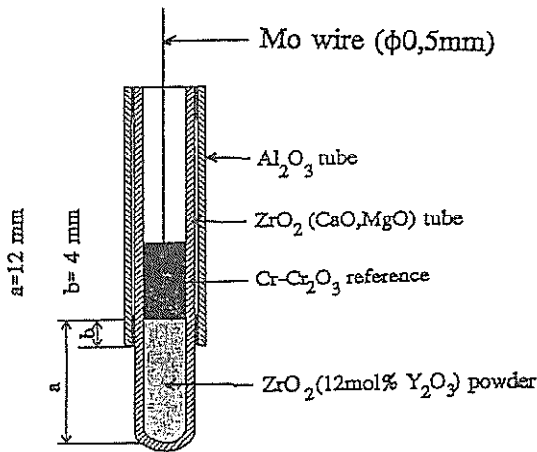


図1 Jankeらの考案したシリコン用酸素センサー

つ低い $P_{O_2}$ になるので図1のようなセルに特別な工夫を凝らしている。特徴は耐食性に優れた安定化ジルコニアるつぼの底に $ZrO_2(+12mol\% Y_2O_3)$ 粉末を入れて、その上に参照極のCr,  $Cr_2O_3$ をMoリードとともに入れたことであり、その温度で30分保持した後シリコン中に浸漬する。図のような構造にすることより、電子伝導の寄与を小さくすることができ、また2分程度の短時間に安定な起電力を得ている。彼らはアルゴンガスを流入することによりガス状のSiOの発生を低減できることを認めている。さらに起電力を小さくできる参照極の開発が望まれる。Table 1の1873Kの $P_{O_2}$ の値は固体電解質の選定の参考にするために算出したものであり、原理的にはその値の小さいものが適している。

Seidlら<sup>(7)</sup>は参照極としてCr,  $Cr_2O_3$ , Mn, MnO, V,  $V_2O_5$ を用いてチョコレート法による単結晶作製装置での実験を行っていて、あとの2つが参照極として適していると結論づけているが生のデータを示さないと良否の判定が困難である。

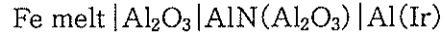
### 3.2 3相から成るジルコニア基固体電解質

岩瀬ら<sup>(8)</sup>は $ZrO_2(+MgO)$ ,  $ZrO_2, 2MgO \cdot SiO_2$ の三相から成る固体電解質を用いた鋼用シリコンセンサーを開発している。用いたセルはMo,  $MoO_3 | ZrO_2(+MgO), ZrO_2, 2MgO \cdot SiO_2 | Fe-Si-C$ でC濃度を4.5%と一定に保持して測定を行い、 $ZrO_2(+MgO)$ 固体電解質単独では得られなかった起電力とシリコン濃度の間にある直線関係を0.1-2wt% Siの範囲で(1723K)明らかにしている。

### 3.3 AlN(+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)固体電解質

Fischerら<sup>(9)</sup>は溶鉄中のアルミニウムを測定する

ためのセンサーの開発を試みた。固体電解質は4.5-5.8mol%  $Al_2O_3$ を含むAlNとの固溶体で、用いたセルは



で表されるが、これと同時に、空気白金極を参照極にしたジルコニアセンサーおよび溶銅とグラファイト電極を入れたジルコニアとを溶鉄に浸漬し、前者で酸素濃度を調整し、後者で溶鉄の電解脱酸を行う。これにより酸素とアルミニウム量で決まる起電力については再現性のある値が得られたが、溶鉄中の窒素濃度依存性は得られなかった。これらの結果からこの固体電解質はイオンと電子の混合伝導を示し、パラメータはジルコニアのそれとほぼ同じ値であることを結論し、さらに詳細な研究が必要であることを示した。

### 3.4 CaF<sub>2</sub>固体電解質

前報<sup>(1)</sup>で蛍石( $CaF_2$ )固体電解質を用いた溶融亜鉛浴中の微量のアルミニウムの検出用センサーにつ

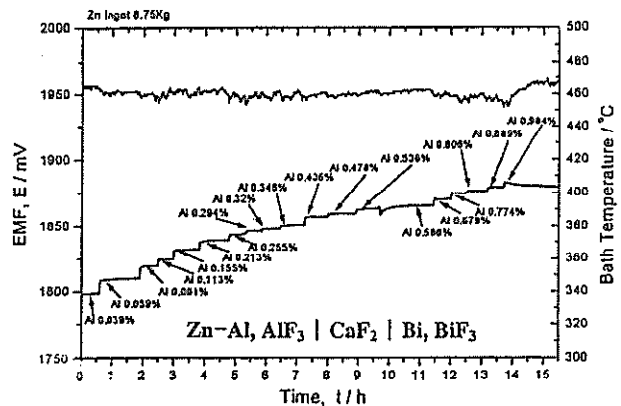


図2 筆者らの蛍石Alセンサーによる測定例

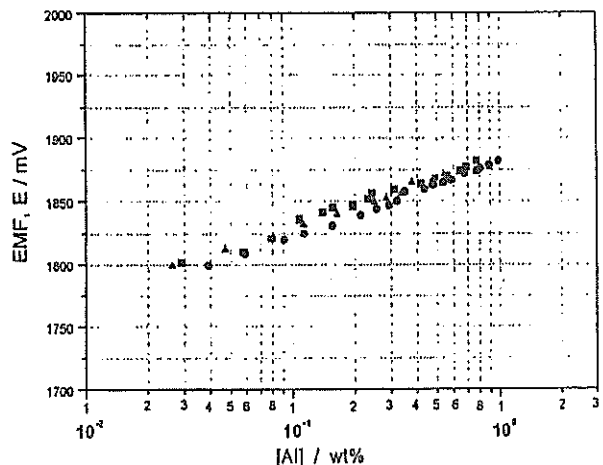


図3 得られた起電力とAl濃度との関係

いて示した。Zn+Al 浴中のAlと人工的に加えたAlF<sub>3</sub>とで局部的にフッ素ポテンシャルを生じさせてそれを起電力として取り出すという原理を用いたものである。今回は少し改良を加えて蛍石るつぼの外側底面にAlF<sub>3</sub>の薄い圧粉体を固定して用いた<sup>(10)</sup>。参照極としてBi, BiF<sub>3</sub>を用いて図2のような結果を得た。図3に起電力とAl濃度との関係を示す。実験ランによるばらつきが前報よりも著しく小さくなった。0.026wt%-0.984wt%Alの範囲で460℃で

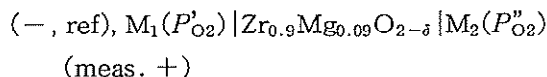
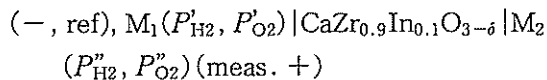
$$E/mV=56.795\log\{5Al\}+1881.7 \text{ が得られた。}$$

先にも述べたように固体電解質領域の限界付近での使用については電子伝導の寄与を小さくするために起電力の絶対値を小さくするような参照極の選定が望ましく、その点でまだ改良の余地がある。

#### 4. プロトン導電性固体電解質

セラミックスの水素導電体はH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>でNa<sup>+</sup>を置換したβ-アルミナ等で知られていたが、高橋、岩原<sup>(11)</sup>によるペロブスカイト型酸化物における発見(1980)以来、急速に研究が進み、金属工業の分野でのセンサーが開発されている。詳細は武津らの解説、論文を参照されたい<sup>(12)</sup>。

プロトン導電性固体電解質は高温の高酸素低水素雰囲気中で電子(正孔)伝導が、高水素、低水素雰囲気中で酸化物イオン伝導が現れる。Yajimaら<sup>(13)</sup>は、熔融アルミニウム用水素センサーを開発し、武津らはこれらの混合伝導に関する基礎知見を得て、次のような熔融銅中にCaZr<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>固体電解質とジルコニア固体電解質を同時に浸漬して実験を行い、酸素分圧の値を用いて水素分圧を起電力から計算する方法を開発している。即ち、Mを電極とすると、



実用面での成果が期待される。

#### 5. 終わりに

成分センサーのいくつかの例と作製時の注意すべき事項について示したが、センサーが完成すればいずれも素材の製造工程あるいはより機能性の高い材料の製造プロセスでその果たす役割は非常に大きい。この分野での研究開発に期待したい。

#### 参 考 文 献

- 1) 片山 巖, 飯田孝道, 本誌, 47, 55-58, (1995).
- 2) K. Yamada, M. Murase, M. Iwase : J. Appl. Electro-chem., 16, 712-718, (1986) ; M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi, T. Yamasaki : Trans. JIM, 25, 43-52, (1984) ; M. Soltanich, A. McLean, M. Iwase : Steel Res., 68, 149-153 ; (1997) ; Iwase, H. Abe, H. Iritani : ibid, 59, 433-437, (1988).
- 3) G. Li, R. Inoue, H. Suito : Steel Res., 67, 528-536, (1996) ; M. Kishi, H. Suito : ibid, 65, 261-266, (1994).
- 4) D. Janke et al : Steel Res., 64, 63-70(1993) ; 65, 167-172, (1994) ; 66, 3-7(1995) ; 66, 87-92, (1995) ; 70, 395-402, (1999).
- 5) D. Janke, H. Richter : Arch. Eisenhutt., 50, 93-100 (1979).
- 6) S.-W. Tu, D. Janke : Z. Metallkd., 85, 701-704 (1994).
- 7) A. Seidl, R. Marten, G. Muller : Mater. Sci. Eng., B36, 46-49 (1996) ; A. Seidl, G. Muller : J. Electrochem. Soc., 144, 3243-3245 (1997).
- 8) M. Iwase, H. Abe, H. Iritani : Steel Res., 59, 433-437 (1988)
- 9) W.A. Fischer, H. Doeren, D. Janke : Arch. Eisenhw., 52, 91-98 (1981).
- 10) J.-S Park, H.-S. Kim, W.-G. Jung, I. Katayama, J.-S. Kim : J. Korean Electrochem Soc., 3, 204-210 (2000).
- 11) T. Takahashi, H. Iwahara : Rev. Chim. Miner., 19, 243-253 (1980).
- 12) 武津則彦 : まてりあ, 34, 55-64, (1995) ; N. Kurita, N. Fukatsu, S. Miyamoto, F. Sato, H. Nakai, K. Irie T. Ohashi : Met. Mat. Trans. B, 27B, 929-935 (1996) ; 栗田典明, 武津則彦, 内藤 明, 小出邦博, 大橋照男 : 資源と素材, 113, 45-51(1997).
- 13) T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo, H. Iwahara : Solid State Ionics, 47, 271-275 (1991).