

ジルコニア固体電解質起電力法による 溶融 Zn 中の Al 濃度の定量

松原 茂雄*・中本 一成*・広瀬 祐輔*²・片山 巖*³・飯田 孝道*³

Determination of Aluminum Concentration in Molten Zinc
by the E. M. F. Method Using Zirconia Solid Electrolyte

Shigeo MATSUBARA, Kazunari NAKAMOTO, Yusuke HIROSE, Iwao KATAYAMA and Takamichi IIDA

Synopsis : Control of the free aluminum concentration in a hot dip galvanizing bath is of great importance for producing galvanized steel sheets. Since aluminum has much greater affinity for oxygen than zinc, the oxygen potential of Zn-Al-O bath may be determined only by the following equilibrium reaction;

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al}(\text{in Zn}) + 3\text{O}(\text{in Zn})$ when the aluminum concentration in the bath is relatively low. Aluminum sensor based on the emf method using the zirconia solid electrolyte has been devised by utilizing the above equilibrium relation.

In this paper, emf measurements have been carried out in Zn-Al-O baths having aluminum concentration of 0.02~0.50mass% under an air atmosphere by using some of the most appropriate combinations of zirconia solid electrolyte and liquid reference electrode for Zn-O baths.

From the analysis of such emf values at temperatures between 450~500°C, the following relationships between aluminum concentration and cell emf for two reference electrodes were obtained;

$E/\text{mV} = 57.19 \ln [\text{Al}]/\text{mass}\% + 506.4, 0.02 \leq [\text{Al}]/\text{mass}\% \leq 0.30$ (In-In₂O₃ as ref. electrode)

$E/\text{mV} = 68.27 \ln [\text{Al}]/\text{mass}\% + 270.4, 0.05 \leq [\text{Al}]/\text{mass}\% \leq 0.20$ (Zn-ZnO as ref. electrode)

The external AC voltage applied on these sensors immediately after immersion into the bath showed to be effective to their responsibility and stability. The possibility of the present aluminum sensor has been ascertained experimentally.

Key words : hot dip galvanizing; aluminum sensor; zirconia solid electrolyte; zirconia sensor; reference electrode; dissolved aluminum; dissolved oxygen.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) の製造においては、浴中 Al 濃度のコントロールが重要である^{1)~3)}。現状では、浴からサンプリングした亜鉛の蛍光 X 線による Al 濃度分析が行われているが、必ずしも十分満足する成果が得られているとはいいがたく、めっき皮膜の合金化度や相組成のばらつきを少なくするためには、精度のよい溶存 Al 濃度の測定法の開発が望まれる。

そこで溶融亜鉛めっき浴の Al 濃度を測定する方法として、液体金属・合金中の酸素の活量測定⁴⁾⁵⁾に由来から用いられているジルコニア固体電解質起電力法^{6)~10)} (以下、単に起電力法と称す) の適用を検討している。この方法は適正なセル構成 (固体電解質、参照極、リード材) を持つジルコニア酸素センサーを Zn 浴中に浸漬すると、その起電力値から直ちに浴中の酸素分圧が求まり、その酸素分圧は溶存 Al 濃

度に大きく依存することを利用して、間接的に溶存 Al 濃度が定量できるという原理を用いるものである。

ところで、実操業の溶融亜鉛めっき浴での Al 濃度測定に本起電力法を適用するに当たっては、Al を 0.1~0.2mass% 程度含む Zn-Al 二元系浴での酸素ポテンシャル測定の可能性の有無が重要な指標となる。Zn 浴への Al の添加により測定浴の酸素ポテンシャルがさらに低下するため、起電力測定は純 Zn 浴の場合に比べてより困難となることが予想される。Al 濃度センサーとして実用化するためには、

(1) Zn 浴中の酸素ポテンシャルが Al 濃度に応じて決まること

(2) その酸素ポテンシャルが安定して測定できること

(3) その酸素ポテンシャル (起電力) の Al 濃度依存性ができるだけ大きいことが挙げられる。

本報は、上記の点を明らかにするための実験を対象とし

平成 4 年 5 月 8 日受付 平成 4 年 11 月 6 日受理 (Received on May 8, 1992; Accepted on Nov. 6, 1992)

* 日新製鋼 (株) 加工技術研究所 (Forming Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 1 Tsurumachi Amagasaki 660)

* 2 日新製鋼 (株) 鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

* 3 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

ており、Al 濃度が $0.02 \sim 0.50 \text{ mass\%}$ の範囲の Zn-Al 二元系浴について、起電力測定を行った。その結果、起電力の測定は基本的には可能であり、しかも Al 濃度の増加に伴い起電力がかなり大きく増加することが確認できた。しかしながら、各 Al 濃度条件の起電力の初期応答性、安定性および再現性は、純 Zn 浴での場合に比べかなり劣っていた。この原因の一つとして、固体電解質中のイオン輸率¹¹⁾が考えられるが、ここでは固体電解質と Zn-Al 浴との界面の問題と考え、その対策としてセンサーの浴への浸漬直後に、セルに交流電圧を印加する処理を試みた。この処理により In-In₂O₃, Zn-ZnO いずれの参照極の場合にも、セル起電力の初期応答性と安定性が改善されることが判明した。以上の結果について報告する。

2. 実験方法

2・1 ジルコニア固体電解質セルの構成

実験装置を Photo.1 に示す。黒鉛るつぼ (JIS No.10) に、溶融試料として純度 99.99 mass% 以上の Zn インゴット (総計で約 8 kg) を入れ大気雰囲気下で溶解後、板厚 0.1 mm、純度 99.99% の Al 板を上方より浴中に所定量添加し、アルミナ保護管を用いて攪拌しながら溶解させて試料浴を溶製した。Zn 浴中の酸素と黒鉛が反応するかどうかを確認するために、アルミナるつぼも比較として用いた。

固体電解質には、8 mol% の Y₂O₃ で安定化された ZrO₂ 丸底一端閉管 (混合法による ZR 系、共沈法による YSZ 系、いずれも (株) ニッカト製) を、参照極には液体参照極の In-In₂O₃ または Zn-ZnO を用いた。YSZ 系 (共沈法) 固体電解質は、粉碎工程を経る混合法で製造された ZR 系のものに比べ、HfO₂ を除く不純物の含有率 (例えば、Al₂O₃ 含有率が $0.01 \text{ mass\%}$) がかなり小さく、また結晶粒も微細である。これらの差が、両者の酸素イオン導電率の差の原因であると言われている¹¹⁾。In-In₂O₃ 参照極の場合、純度が 99.99

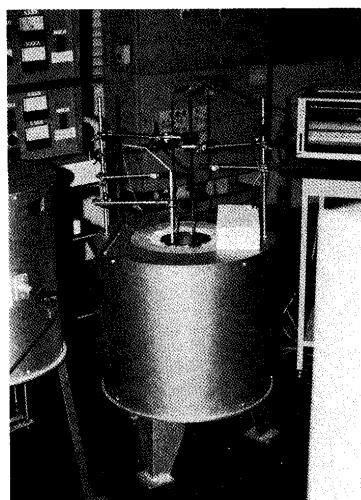


Photo.1. Appearance of the experimental assembly.

mass% の In 粒子 (粒径 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$) および In₂O₃ 粉末 (市販特級試薬) を 20:1 の重量比で混ぜた 2 相混合物として、約 1 g を上述の丸底一端閉管の管底に充填した。重量比は純 Zn 浴での測定において、最も起電力の測定値のばらつきが少ないという結果から選んだ。Zn-ZnO 参照極の場合も、純度が 99.99 mass% の Zn 粒子と ZnO 粉末を 10:1 の重量比にして用いた。

測定電極および参照電極用のリード線としては、600°C 以下では当該の熔融金属に対し極めて安定なことが知られている純度 99.97%、線径 0.5 mm のタングステン線¹²⁾を脱脂して用いた。測定電極用のリード線は不透明石英管 (外径 5 mm、内径 4 mm) に通し、その先端約 20 mm 程度を浴中に露出させて使用した。ジルコニア固体電解質管の上端開口部とその保持用の不透明石英管 (外径 4.5~5.0 mm、内径 4.0~4.5 mm) は、ジルコニアセメントにより内外から密閉状態となるように接合し、Fig. 1 に示すようなジルコニア固体電解質セルを構成した。なお、リード線として用いたタングステン線は、Zn-Al 浴での実験後も全く浴に侵されていないことを確認した。

2・2 起電力の測定

実験操作を以下に示す。浴温測定用の K 熱電対 (JIS 0.4 級) や測定電極用リード線は、予め浴中の所定の位置 (浴の中央部、深さ 80 mm) に浸漬しておく。浴温近傍の温度で 10~15 min 予熱した固体電解質セル本体を予熱炉から実験炉へすばやく移し、測定電極用リード線の近傍にすばやく浸漬する。セルの起電力およびセル本体近傍の浴温は、ペンレコーダー (横河電機 (株) 製 LR-4110、内部抵抗 1 MΩ) で記録するとともに、データとして IC メモリーカードにも記憶させておくようにした。このようにデータをロギングしておくことにより、実験終了後随時にデータの編集、解

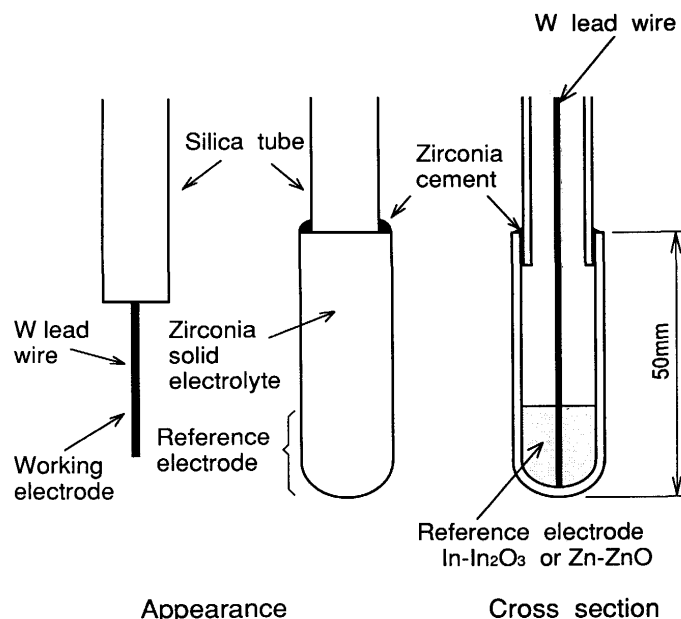


Fig.1. Construction of zirconia solid electrolyte cell.

析および作図等がパーソナルコンピュータで効率よく行える。

固体電解質セルへの交流電圧印加の実験では、予め設定した条件の正弦波交流電圧を任意波形発生器（東亜電波工業(株)製 FS-2121）により浴へ浸漬した直後の固体電解質セルに所定の時間印加した後、その回路を解線し通常の起電力測定を開始した。

2・3 試料浴の分析

センサーによって平衡起電力が得られた後、分析試料として上端に注射器を取り付けた不透明石英管（外径5mm、内径3.5mm、長さ500mm）により試料浴を吸い上げ、空冷した。分析試料を採取するとき、採取管の先端が測定電極側リード線先端付近に来るようにして、分析試料の採取位置を同一にした。

採取した試料から約1gを切り出し、表面に残存している石英を完全に除去した後、さらに円筒粒子状に切断し、6規定の硝酸に溶かしてI.C.P分析に供した。分析対象元素としては、黒鉛るつぼを使用していることや、供試材の微量不純物元素を考慮してAl以外にFe, Pb, Mn, Cr, Cd, Sn, CuおよびSiを選定した。Znの純度は上記不純物濃度の総計から逆算した。

2・4 実験条件

実験条件をTable 1に示す。Al濃度と温度は実操業のめっき浴の条件（0.1～0.2mass%Al, 450～470℃）を考慮した上で、それより広い範囲に設定した。まず、In-In₂O₃参照極に対しては、固体電解質の種類（ZR系およびYSZ系）とサイズを変えたものを用いて起電力測定を行った。Zn-ZnO参照極に対しては、Al濃度の異なる浴について測定した。固体電解質セルへの交流電圧印加の実験は、主としてIn-In₂O₃参照極を用い、印加する交流の周波数を60Hzに固定し、電圧レベルを10～1000mVに変えてセル起電力の初期応答性・安定性・再現性を調べた。また、電圧レベルを40mV

Table 1. Experimental conditions.

Ref. Electrode	Bath Temp. (°C)	Al concentration (mass%)
In-In ₂ O ₃	450	0
		0.02
		0.05
		0.10
		0.15
		0.20
		0.30
	500	0.50
		0
		0.05
Zn-ZnO	500	0.10*
		0.15*
		0.20*
		0
		0.05

*AC voltage applied

に固定して周波数を1～1000Hzで変えた場合についても同様に調査した。

3. 実験結果および考察

3・1 In-In₂O₃, Zn-ZnO 参照極による起電力測定

実験前後の各Al濃度条件における浴中不純物元素の濃度の総計は、2・3で述べた試料浴の分析により、いずれも0.01mass%以下であった。また浴中の溶存Al濃度は、浴が大気雰囲気下にさらされているにもかかわらず、Fig. 2に示すように比較的長時間変化していないことが確かめられた。In-In₂O₃参照極の場合の450℃における起電力特性の一例をFig. 3に示す。Fig. 3 (b)～(e)で示されるようにAlを含む浴についての起電力の初期応答性は、純Zn浴の場合に比べて劣り、安定な起電力を示すまでに20min以上を要した。

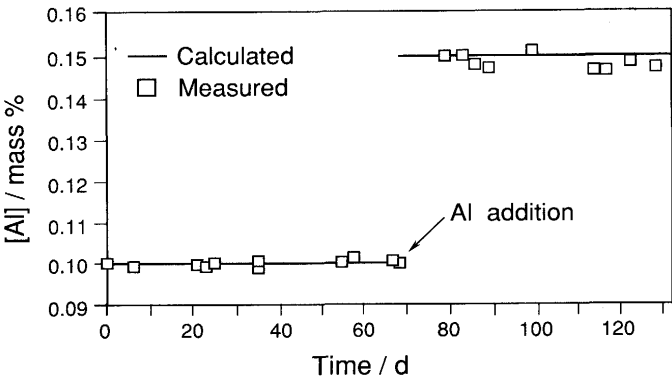


Fig.2. Variation of the aluminum concentration in Zn-Al-O bath with time.

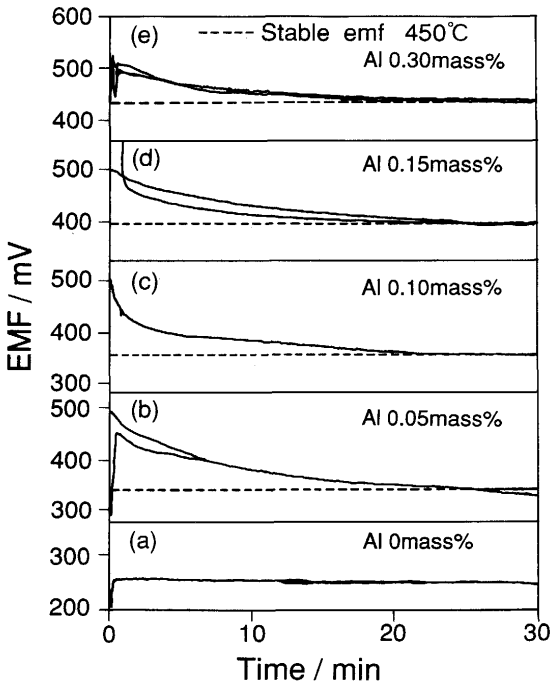


Fig.3. Variations of cell emf with aluminum concentration and time at 450°C (In-In₂O₃ ref. electrode).

また起電力は 5～15min と比較的短い間変化が 1 mV 以内の安定な値（これを安定起電力と見なす）を示すが、その後起電力が徐々に低下する現象が見られた。同一実験条件下において短時間の安定起電力が得られた場合でも、ばらつきは $\sigma/\text{mV}=15$ 程度とよい再現性が得られなかった。なお、上述の起電力低下原因として、Zn 浴中 Al と ZrO_2 固体電解質の反応を想定した。そこで、今回の Zn-Al 浴や特に Al 濃度を 1～5 mass% と高とした浴について一度測定したセンサーの外表面に付着している亜鉛凝固物を剥離・除去した後、Al を含んでいない純 Zn 浴に浸漬して起電力を測定した。その結果、ZR 系、YSZ 系いずれの固体電解質でも割れが発生していない限り、新品同様計算値通りの起電力を示した。このことから上述の起電力低下現象は、 ZrO_2 と Zn 浴中 Al との反応が原因ではなく、浴の酸素分圧が純 Zn 浴よりもさらに大きく低下することにより起こるものと考えられる。

次に $\text{In-In}_2\text{O}_3$ 参照極の場合の 500℃ における起電力特性の一例を Fig. 4 に示す。450℃ の場合と同様に、浴中 Al 濃度の増加に伴い安定な起電力値も増加する。起電力の初期応答性は、450℃ の場合と比べても有意差はなく、450℃ に比べ 500℃ の場合の初期応答が速い純 Zn 浴での測定結果とは異なる。この原因は現状では明らかでなく、現象解明のためにはより広い温度範囲での起電力測定や、Al 以外の元素を添加した浴での実験などにより、さらに詳細に調査する必要がある。起電力の安定性（一時的に安定を保つ時間）も 450℃ の場合と同程度であった。

起電力の温度依存性は、Fig. 5 に示すように 450～500℃ の範囲では明瞭には認められなかった。この結果は、純 Zn 浴の場合の温度依存性が小さいこととほぼ一致する。このように 450、500℃ における $\text{In-In}_2\text{O}_3$ 参照極を用いた起電力測定実験においては、起電力特性は固体電解質の種類（ZR 系と YSZ 系）や肉厚にはほとんど依存しなかった。アルミナるつぽでも、同様の結果が得られ、500℃ 程度の低温では Zn 浴中の酸素と黒鉛の反応を考慮する必要のないことを確認した。

Zn-ZnO 参照極の場合の 500℃ における起電力特性の一例

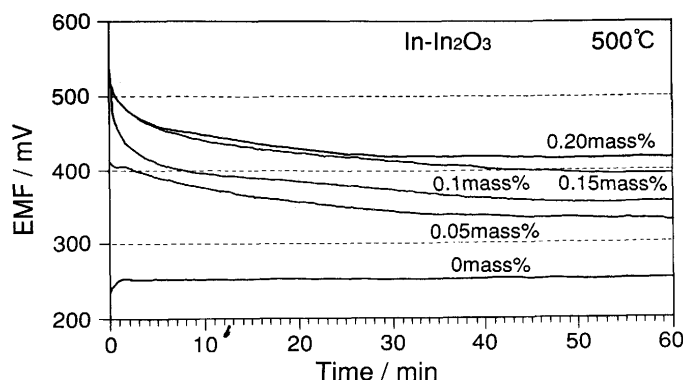


Fig.4. Variations of cell emf with aluminum concentration and time at 500℃ ($\text{In-In}_2\text{O}_3$ ref. electrode).

を Fig. 6 (a)～(d) に示す。各 Al 濃度における起電力の安定性や精度は、 $\text{In-In}_2\text{O}_3$ 参照極と同程度であるが、初期応答性は若干劣っていた。このように、上述の固体電解質、参照極、リード材の組合せによれば、Al を含む Zn 浴での起電力測定が基本的には可能なことを確認した。

3・2 交流電圧印加の効果

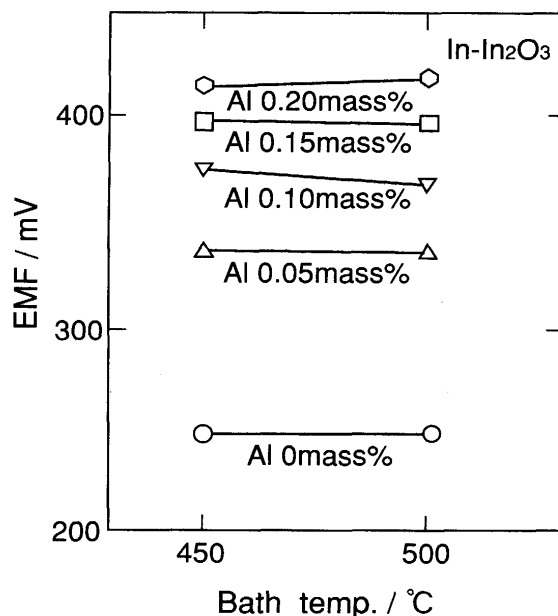


Fig.5. Temperature dependence of the emf of cell: (-) $\text{W} | \text{O in (Zn-Al) | ZrO}_2 + 8\text{mol\% Y}_2\text{O}_3 | \text{In, In}_2\text{O}_3 | \text{W (+)}$.

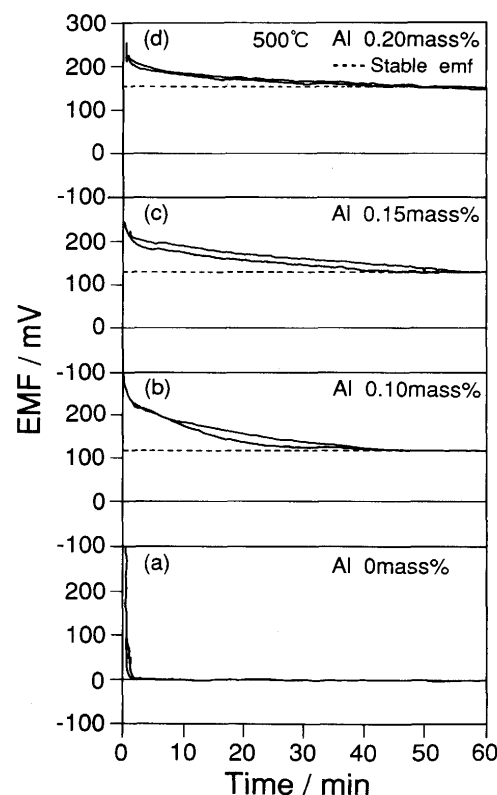


Fig.6. Variations of cell emf with aluminum concentration and time at 500℃ (Zn-ZnO ref. electrode).

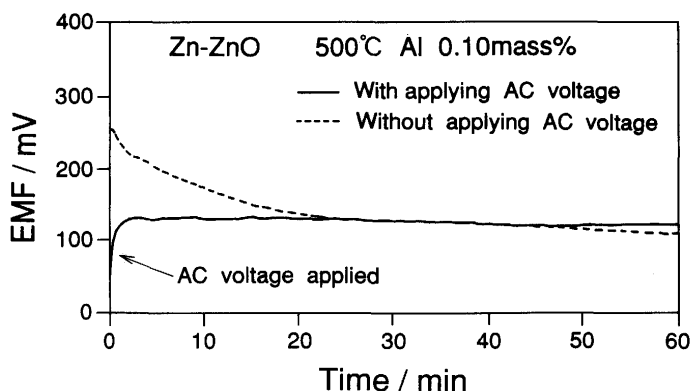


Fig. 7. Example of the emf curve of cell : Q in (Zn-0.1mass%Al) | $\text{ZrO}_2+8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ | Zn-ZnO, solid line and broken line show with and without applying AC voltage, respectively.

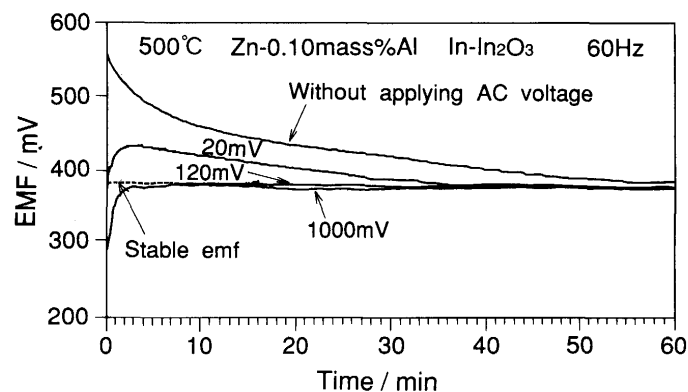


Fig. 8. Effect of the external AC voltage applied on zirconia solid electrolyte cell upon the emf curves of cell : Q in (Zn-0.1mass%Al) | $\text{ZrO}_2+8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ | In, In_2O_3 .

センサーの性能改善対策のひとつとして、固体電解質の浴への浸漬時にセルに正弦波の交流電圧を印加したところ、Fig. 7 に示すようにたとえば、Zn-ZnO 参照極の場合に、起電力の初期応答性と安定性に顕著な改善効果が見られるという結果が得られた。In-In₂O₃参照極の場合も同様であった。

そこで、交流電圧の電圧レベルや周波数の影響をIn-In₂O₃参照極を用いてもう少し詳細に調査した。電圧レベルが種々異なる60Hzの正弦波交流電圧を500°C、0.1mass%Al浴においてセルに1 min 印加した場合の起電力特性の一例を、印加なしの場合とあわせて Fig. 8 に示す。安定起電力の値はどの条件でもほぼ同じであるが、印加する電圧レベルが高いほど初期応答は速くなっている。一連の実験結果をまとめると、Fig. 9 に示すように印加する電圧レベルが高いほど初期応答が速く、また安定起電力のばらつき σ が小さくなった。このように100~1000mVの交流電圧を印加すると σ をほぼ10mV 以下にでき、200mV の場合には、 $\sigma/\text{mV} < 5$ が達成できた。

次に最大電圧値40mV の正弦波交流電圧をセルに1 min 印加した場合の起電力特性の周波数依存性を調べた。これ

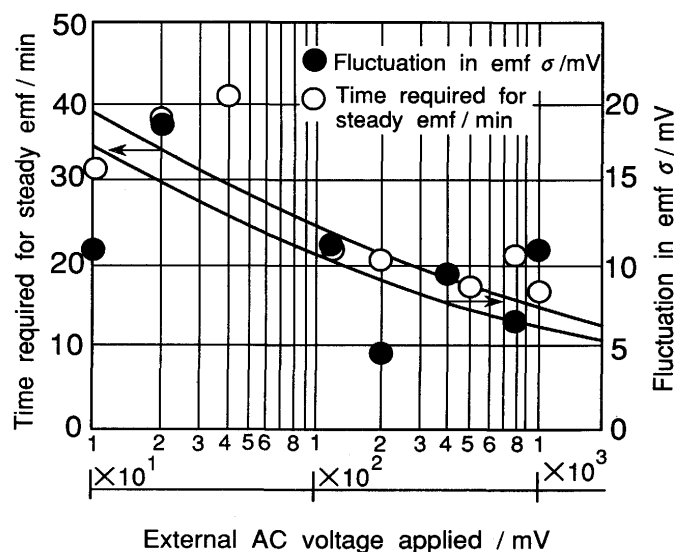


Fig. 9. Effect of the external AC voltage applied upon time required for steady emf and fluctuation in emf.

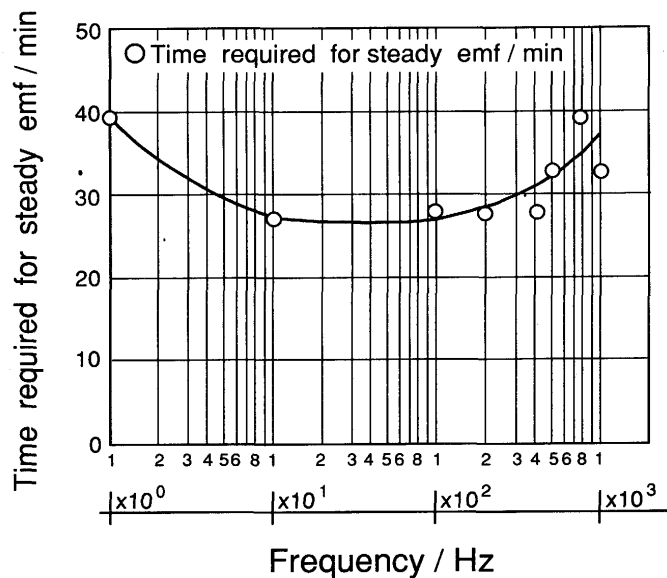


Fig. 10. Effect of the frequency of external AC voltage applied upon time required for steady emf.

までの実験結果によると、起電力のばらつき σ と周波数との間には明確な関係は認められない。初期応答性に関しては、Fig. 10 に示すように10~400Hzの周波数であれば安定化するまでの時間は短縮される結果が得られている。

なお、固定電解質としては製造方法の異なるZR系およびYSZ系をそれぞれ用いたが、交流電圧の印加はYSZ系固体電解質に対しより効果的であった。また固体電解質の肉厚に関しては、有意差は認められなかった。YSZ系とZR系の固体電解質を比較した場合に、前者のほうが結晶粒が微細であり含まれる不純物の濃度が低い。これらに通電効果が関係しているかも知れないが、現状では交流電圧印加の効果を説明するメカニズムは明らかでない。また、正弦波

交流電圧以外に直流電圧や矩形波、ノコギリ波を同様に印加してみたが、正弦波の場合ほどの効果は得られなかった。

3・3 起電力と浴中 Al 濃度の関係

以上の実験で得た In-In₂O₃、Zn-ZnO 参照極に対する安定起電力と浴中 Al 濃度の関係を Fig.11 に示す。一連の実験データを最小 2 乗法で整理することにより、(1) 式に示すように起電力 E (mV) は、浴中 Al 濃度 [Al] (mass%) の対数と直線関係にあることがわかった。

$$E/\text{mV} = 57.19 \ln [\text{Al}]/\text{mass}\% + 506.4 \quad \cdots (1)$$

ただし、 $0.02 \leq [\text{Al}]/\text{mass}\% \leq 0.3$, (450°C)。Zn-ZnO の場合も同様に、(2) 式で与えられた。

$$E/\text{mV} = 68.27 \ln [\text{Al}]/\text{mass}\% + 270.4 \quad \cdots (2)$$

ただし、 $0.05 \leq [\text{Al}]/\text{mass}\% \leq 0.2$, (500°C)。測定した起電力値の妥当性を検証するため、それぞれの参照極の場合に得られた起電力の平均値から、次に示す手順に従い Zn-Al 浴の酸素分圧を計算した。

Nernst の式より、起電力 E と測定電極側の酸素分圧 P_{O_2}' および参照電極側の酸素分圧 P_{O_2}'' の関係は、

$$E = (RT/4F) \ln (P_{\text{O}_2}'/P_{\text{O}_2}'') \quad \cdots (3)$$

で示される。

ただし、R: 気体定数 $8.3144 \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$

F: Faraday 定数 $96485 \text{ (Cmol}^{-1})$

参照電極側の P_{O_2}'' と温度 T の関係は、たとえば In-In₂O₃ の場合¹³⁾には、

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{In}_2\text{O}_3}/\text{Jmol}^{-1} &= -RT \ln P_{\text{O}_2}''^{-3/2} \\ &= -916560 + 318.3T/\text{K} \quad \cdots (4) \end{aligned}$$

で与えられる。(3)、(4) 式より起電力 E と温度 T がわかれば、測定電極側の P_{O_2}' が求まる。このような手順により、温度が 500°C で In-In₂O₃ および Zn-ZnO 参照極の場合に得ら

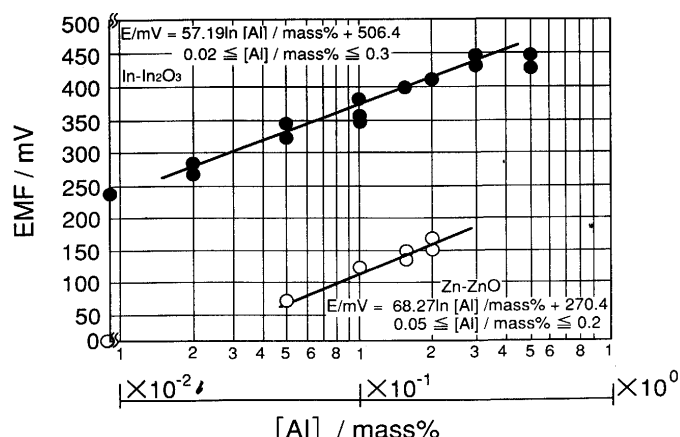


Fig.11. Relationship between aluminum concentration in Zn-Al baths and steady emf.

れた起電力 E から測定電極側の P_{O_2}' を計算し、(1) 式または (2) 式で示される溶存 Al 濃度に対しプロットした。その結果、Fig.12 に示すように両者の P_{O_2}' の値はほぼ一致した。このことより、それぞれの参照極を用いて実測した起電力は、ほぼ妥当な値であると考えられる。

3・4 イオン輸率の検討

Al を含む Zn 浴での起電力測定において、セルの起電力が比較的短かい間安定な値を示した後、徐々に低下する現象が見られた。この原因として ZrO₂ と Zn 浴中 Al との反応を調査したが、その可能性が少ないことが示唆された。Zn 浴が、低温かつ低酸素ポテンシャルであること ($P_{\text{O}_2}/\text{Pa} < 10^{-35}$, 450°C) を考慮すると、固体電解質中のイオン輸率について検討する必要がある。そこで、以下の手順に従いイオン輸率に関する検討を行った。

まず、 $P_\ominus$ (n 型伝導とイオン伝導とが等しくなる酸素分圧) の値を、Iwase ら¹¹⁾が 8 mol% の Y₂O₃ で安定化された ZrO₂ について、1000°C 以上の高温で実測して得た (5) 式により推算した。

$$\log (P_\ominus/\text{Pa}) - \log (101325) = 18.08 - 6.24 \times 10^4/T \quad (5)$$

T/K = 773 を (5) 式に代入して、

$$P_\ominus/\text{Pa} = 2.3 \times 10^{-58} \quad \cdots (6)$$

を得る。Schmalzried¹⁴⁾¹⁵⁾によると、イオン伝導だけでなく電子伝導も考慮した場合の固体電解質セルの電圧 E^* は、(7) 式で与えられる。

$$E^* = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{P_{\text{H}}^{1/4} + P_{\text{O}_2}^{1/4}}{P_{\text{H}}^{1/4} + P_{\text{O}_2}^{1/4}} + \ln \frac{P_\ominus^{1/4} + P_{\text{O}_2}^{1/4}}{P_\ominus^{1/4} + P_{\text{O}_2}^{1/4}} \right) \quad \cdots (7)$$

ここで $P_\ominus$, P_{H} は、それぞれ電子および正孔による伝導度がイオン伝導度と等しいときの P_{O_2} を表す。

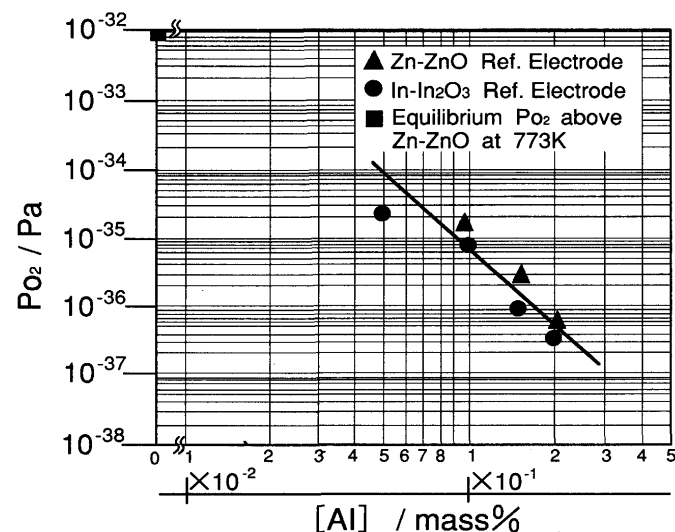


Fig.12. Effect of aluminum dissolved upon the oxygen potential of Zn-Al baths.

今回のセル構成の場合、低い酸素分圧の測定になるので、(7)式の右辺第1項は無視できる。(6)式の P_{O} 、 E^* として実測したセル起電力および参照電極の酸素分圧 P_{O_2}' を(7)式に代入すると、測定電極の酸素分圧 P_{O_2}'' が求まる。

$$P_{\text{O}_2}''/P_{\text{a}}=1.048 \times 10^{-35} \dots\dots\dots (8)$$

(3)式より直接 P_{O_2}'' を求めると、(9)式のようになる。

$$P_{\text{O}_2}''/P_{\text{a}}=1.048 \times 10^{-35} \dots\dots\dots (9)$$

(8)、(9)式の比較から明らかなように、電子伝導を考慮した場合と考慮しない場合の P_{O_2}'' が一致することから、高温での P_{O} の測定結果が低温まで成立すると仮定すると、本実験の場合には電子伝導の影響が無視できるほど小さいと結論できる。

4. 結言

熔融亜鉛めっき浴のAl濃度を測定する方法として、ジルコニア固体電解質起電力法の適用を検討した。固体電解質として Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 、参照極として $\text{In-In}_2\text{O}_3$ または Zn-ZnO を用い、450~500℃におけるAl濃度が0.02~0.50mass%の範囲のZn-Al浴での起電力測定を行い、起電力とAl濃度との関係などを調査した。得られた知見は、以下の通りである。

1)純Zn浴についての測定で最適なことが判明した固体電解質、参照極、リード線の組合せにより構成したセンサーを用いれば、Alを含むZn浴についても起電力測定は基本的に可能である。しかも浴中Al濃度が0.3mass%までは、濃度の増加に伴いセルの起電力は大きく増加するので、センサーとして好都合である。

2)一連の測定より起電力 E (mV) と浴中Al濃度 $[\text{Al}]$ (mass%) の関係は、次式で与えられた。

In-In₂O₃参照極:

$$E/\text{mV}=57.19\ln [\text{Al}]/\text{mass}\%+506.4$$

ただし、 $0.02 \leq [\text{Al}]/\text{mass}\% \leq 0.3$, (450℃)。

Zn-ZnO 参照極:

$$E/\text{mV}=68.27\ln [\text{Al}]/\text{mass}\%+270.4$$

ただし、 $0.05 \leq [\text{Al}]/\text{mass}\% \leq 0.2$, (500℃)。

3)測定上の問題点としては、起電力の初期応答性が純Zn浴の場合に比べて劣り、安定するまでに30min以上を要すること、起電力は5~15minの一時的安定を示すが、その後徐々に低下すること、および同一実験条件下において安定起電力のばらつきは、 $\sigma/\text{mV}=15$ 程度と再現性が劣ることなどがあった。

4)センサーの性能改善対策のひとつとして、固体電解質の浴への浸漬時にセルに交流電圧を印加した。その結果、In-In₂O₃、Zn-ZnO いずれの参照極の場合にも、起電力の初期応答性や安定性が改善された。

5)印加する交流電圧の電圧レベルは、実験範囲内では大きいほうが好適であった。適正な印加条件(印加電圧200mV、周波数60Hz)下においては、起電力のばらつき $\sigma/\text{mV} < 5$ 、応答時間<15minが達成できた。

6)Iwase らが1000℃以上の高温で実測して得た P_{O} に関する式を低温側まで外挿して、電子伝導を考慮に入れた場合の測定電極の酸素分圧 P_{O_2}'' を推算した。得られた P_{O_2}'' が、Nernst の式から直接算出した P_{O_2}'' と一致することから、本実験の場合には電子伝導の影響が無視できるほど小さいと結論した。

文 献

1) 山口洋, 久松敬弘:鉄と鋼, **59** (1973), p.131
2) 池田卓穂, 岡田広, 末宗義広, 川口勝徳:材料とプロセス, **4** (1991), p.663
3) 中森俊夫, 土岐保, 阿部賢:材料とプロセス, **3** (1990), p.1576
4) 例えば, R. J. Fruehan: Met. Trans., **1** (1970) p.3403
5) D. Janke and W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes., **46**(1975), p.297 など
6) 後藤和弘:鉄と鋼, **62** (1976), p.1265
7) 永田和宏, 後藤和弘:鉄と鋼, **67** (1981), p.1899
8) 片山巖, 幸塚善作:日本金属学会会報, **24** (1985), p.630
9) 片山巖, 幸塚善作:日本金属学会会報, **25** (1986), p.528
10) 岩瀬正則:鉄と鋼, **75** (1989), p.379
11) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki: Trans. JIM, **25** (1984), p.43
12) I. Katayama, A. Iseda, N. Kemori and Z. Kozuka: Trans. JIM, **23** (1982), p.556
13) R.A.Rapp: Physicochemical Measurements in Metals Research, Part 2, (1970) Chap. 6C, p.123 [Interscience Pub. New York]
14) H. Schmalzried: Z. Phys. Chem., **38** (1963), p.87
15) H. Schmalzried: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **66** (1962), p.572