



Title	固体電解質起電力法による溶融 Zn中のAl濃度の迅速測定法に関する研究
Author(s)	松原, 茂雄
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39593
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	まつ 松 ばら 原 しげ 茂 お 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 2 9 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 5 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	固体電解質起電力法による熔融 Zn 中の Al 濃度の迅速測定法に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 飯田 孝道 教 授 原 茂太 教 授 柴田 俊夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、安定化ジルコニア固体電解質および CaF_2 固体電解質を用いた起電力法を熔融 Zn 中の Al 濃度の迅速測定に適用するために行った研究成果をまとめたものであり、9章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的について述べるとともに、本研究に関係する従来の研究について概説している。

第2章では、ジルコニア固体電解質起電力法によって熔融 Zn 中の Al の濃度を測定するためのセル構成、およびそれによる測定結果について述べている。

第3章では、ジルコニア固体電解質起電力法によって低温・低酸素分圧下における熔融金属中の酸素分圧を安定かつ高精度に測定するための液体参照極の構成について述べている。

第4章では、ジルコニア固体電解質起電力法による熔融 Zn 中の Al 濃度測定の可能性を検討するために、次に示すセルを構成し、

(-) $\text{W} \mid (\text{Q in Zn} - \text{Al}) \mid \text{ZrO}_2 (+ 8\text{mol} \% \text{Y}_2\text{O}_3) \mid \text{In, In}_2\text{O}_3$ または $\text{Zn, ZnO} \mid \text{W} (+)$ この起電力測定によって Al 濃度の測定が可能であることを明らかにするとともに、セルの初期応答性や起電力の安定性・再現性の改善には固体電解質セルへの交流電圧の印加処理が効果的であることを示している。

第5章では、 $\text{Zn} - \text{Al} - \text{Fe}$ 三元系浴中の Al 濃度の測定に対して、本測定法の適用を検討した結果について述べている。

第6章では、熔融 Zn 中において Al と同様に脱酸剤として作用し、浴の酸素ポテンシャルを下げる Mn と Cr を熔融 Zn 中に添加してこれらの起電力測定を行い、セルの初期応答や起電力の安定性・再現性などを Al の場合と比較し、検討している。

第7章では、 CaF_2 固体電解質を用いたフッ素濃淡電池起電力法による 550°C 以下でのフッ素ポテンシャル測定の可能性を、 $\text{Zn} - \text{ZnF}_2$ ($450 \sim 500^\circ\text{C}$ の熔融 Zn 浴でその Zn 浴と ZnF_2 とを平衡させた状態) と種々の参照極で構成したセルを用いて、検討した結果について述べている。

第8章では、 CaF_2 固体電解質起電力法による熔融 Zn 中の Al 濃度測定の可能性を検討するために、次に示すセルを構

成し, (−) $W | Zn - Al, AlF_3 | CaF_2 | Bi, BiF_3$ または $Zn, ZnF_2 | W$ (+) この起電力を測定した結果, セルが異なれば起電力のばらつきはあるが, 個々のセルについては Al 濃度の変化に応じた安定な起電力を示すことから, 同法は熔融 Zn 中の Al 濃度センサーとして使用できることを明らかにしている。

第9章では, 本研究で得られた結果を総括し, 結論として, 熔融 Zn 中の Al 濃度の迅速測定には固体電解質起電力法が極めて有効であることを述べている。

論文審査の結果の要旨

固体電解質起電力法は, 熔融金属中の酸素の濃度(活量)および他の元素の濃度迅速測定法として, 広く利用されている。本論文は, 固体電解質として安定化ジルコニアあるいは CaF_2 を用いた起電力法を熔融 Zn 中の Al 濃度の迅速測定に適用し, その有用性を明らかにしたものである。その内容の重要な点と主な研究成果は次の通りである。

- (1) 固体電解質が 8mol% の Y_2O_3 で安定化された ZrO_2 , 一方参照極が In, In_2O_3 または Zn, ZnO である, 次に示すセル (−) $W | Q \text{ in } Zn | ZrO_2 (+8mol\% Y_2O_3) | In, In_2O_3$ または $Zn, ZnO | W$ (+) は, 450~500℃で熱力学的データに基づく計算値とよく対応した安定な起電力を迅速に示すことを明らかにしている。このように適正なセル構成によれば, 450℃の低温でもジルコニア固体電解質起電力法によって酸素分圧の測定が可能なことを明らかにしている。
- (2) 固体電解質支持管の解放端部を低融点のセメントでシールすると, セルの初期応答など起電力特性はほとんど変わらないが, 参照極が In, In_2O_3 の場合, 安定な起電力を保持する時間は, 大気解放の状態に対して 50h から 160h 程度まで大幅に改善されることを明らかにしている。
- (3) ジルコニア固体電解質起電力法による熔融 Zn 中の Al 濃度迅速測定の可能性について, 次に示すセルを用いて検討し, (−) $W | Q \text{ in } Zn - Al | ZrO_2 (+8mol\% Y_2O_3) | In, In_2O_3$ または $Zn, ZnO | W$ (+) 起電力 (mV) と Al 濃度 [Al] (mass %) との間の関係式を求めている。
- (4) $Zn - Al - Fe$ 三元系浴の場合, 酸素ポテンシャルは全 Al 濃度ではなく溶存 Al 濃度に依存し, 溶存 Al 濃度と起電力との関係は $Zn - Al$ 二元系浴で得られた検量線にほぼ一致することを明らかにしている。
- (5) Al と同様に熔融 Zn 中の酸素ポテンシャルを下げる Mn と Cr に着目し, ジルコニア固体電解質起電力法によって, $Zn - Mn$ 浴, $Zn - Cr$ 浴中の Mn および Cr が溶存酸素におよぼす影響を検討し, その結果, 次に示すセル (−) $W | Q \text{ in } Zn - Mn$ または $Zn - Cr | ZrO_2 (+8mol\% Y_2O_3) | In, In_2O_3 | W$ (+) は, 450~650℃で極めて安定かつ再現性のある起電力を示すことを明らかにし, その起電力 (mV) と濃度 (mass %) との関係を定式化するとともに, 特に 450℃においては $P_{O_2}/P_a = 10^{-40}$ まで安定かつ再現性のある起電力が得られることを明らかにしている。
- (6) 次に示すセル (−) $W | Zn, ZnF_2 | CaF_2 | Bi, BiF_3$ または $Zn, ZnF_2 | W$ (+) は, 450~500℃で熱力学データに基づく計算値にほぼ対応した安定な起電力を示し, この温度範囲においてフッ素ポテンシャルの測定が可能なことを明らかにしている。
- (7) 次に示すセル (−) $W | Zn - Al, AlF_3 | CaF_2 | Bi, BiF_3$ または $Zn, ZnF_2 | W$ (+) の起電力はセルごとでばらつきがあるものの, 450~500℃において5分間以内に応答して Al 濃度に応じた起電力を示しかつ一定の Al 濃度のもとでは起電力が $\pm 1mV$ 以内の範囲で安定なことから, 熔融 Zn 中の Al 濃度センサーとして使用できることを明らかにしている。

以上のように本論文は, 固体電解質として安定化ジルコニアおよび CaF_2 を用いた起電力法を熔融 Zn 中の Al 濃度の迅速測定に適用し, その有用性を明らかにしたものであり, 鋼板の表面処理プロセスおよび金属工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。