



Title	ジルコニア酸素センサーにおける固体電解質－参照極界面の局所平衡状態に対する熱力学解析
Author(s)	佐伯, 直哉
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91933
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

ジルコニア酸素センサーにおける
固体電解質－参照極界面の
局所平衡状態に対する熱力学解析

佐 伯 直 哉

2022年 12月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第1章 序論

1.1 金属製錬	1
1.2 金属材料における成分濃度の影響と分析手法	4
1.3 ジルコニアセンサーの構造と測定原理	6
1.4 局所的な平衡状態が系全体に及ぼす影響	9
1.5 高温状態における熱力学量の評価	12
1.6 機械学習を活用した物性値の推算	13
1.7 本研究の目的と本論文の構成	14
参考文献	17

第2章 Mo/MoO₂ 混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーにおける 起電力測定の測定阻害要因の探索と長時間測定手法の探索

2.1 緒言	19
2.2 実験手法	21
2.2.1 Mo/MoO ₂ 混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーの作製	21
2.2.2 溶鉄試料の調整	22
2.2.3 起電力の連続測定	23
2.2.4 直流電圧印加を施した起電力の断続測定	25
2.3 実験結果	25
2.3.1 起電力の連続測定	25
2.3.2 金属 Mo 層の形成に対する雰囲気依存性	29
2.3.3 直流電圧印加を施した起電力の断続測定	30
2.4 起電力推移と固体電解質界面における平衡状態との相関関係	34
2.5 小括	38
参考文献	39

第3章 Cr/Cr₂O₃混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーにおける 起電力測定の測定阻害要因の探索と長時間測定手法の探索

3.1 緒言	41
3.2 実験手法	42
3.2.1 Cr/Cr ₂ O ₃ 混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーの作製	42
3.2.2 酸素濃度の異なる溶鉄試料の作製.....	43
3.2.3 起電力の連続測定.....	43
3.2.4 電圧印加を施した起電力の断続測定.....	44
3.3 実験結果	45
3.3.1 高温保持による電極付近の参照極の変化.....	45
3.3.2 起電力の連続測定.....	47
3.3.2.1. 1873 Kにおける低酸素濃度溶鉄に対する起電力測定.....	47
3.3.2.2. 1823 Kにおける低酸素濃度溶鉄に対する起電力測定.....	52
3.3.2.3. 1823 Kにおける高酸素濃度溶鉄に対する起電力測定.....	56
3.3.3 直流電流印加を施した起電力の断続測定.....	59
3.3.4 ジルコニア固体電解質界面の局所平衡状態に関する熱力学計算..	64
3.4 固体電解質界面の局所平衡状態の変化に伴う起電力推移	68
3.5 小括	70
参考文献	71

第4章 W/WO₂混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーにおける 固体電解質界面の局所平衡状態と起電力値との相関関係の調査

4.1 緒言	72
4.2 実験手法	72
4.2.1 W/WO ₂ 混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーの作製...	72
4.2.2 起電力の連続測定.....	74
4.2.3 直流電圧印加を施した起電力測定.....	74

4.3	実験結果	76
4.3.1	高温保持によるセンサー参照極の変化.....	76
4.3.2	起電力の連続測定.....	77
4.3.3	直流電圧印加を施した起電力の断続測定.....	80
4.3.4	起電力低下後の電圧印加処理による起電力の回復現象の検討....	85
4.4	起電力推移と固体電解質界面における局所平衡状態との相関関係 ..	87
4.5	小括	90
	参考文献	91

第5章 ニューラルネットワークを活用した2元系固体酸化物，硫化物，ハロゲン化物を対象とした標準エントロピーの推算

5.1	緒言	92
5.2	ニューラルネットワーク	93
5.2.1	階層型ニューラルネットワーク構造.....	93
5.2.2	推算に使用した教師データと入力要素.....	96
5.3	計算結果	98
5.3.1	ベイズ最適化を利用したハイパーパラメータの決定.....	98
5.3.2	ニューラルネットワークを活用した標準エントロピーの推算....	101
5.3.3	ニューラルネットワークにおける入力要素の影響度の評価.....	105
5.4	小括	108
	参考文献	109

第6章 総括

6.1	各測定系の起電力推移と固体電解質界面の局所平衡状態の比較 ...	111
6.2	総括	113

	本研究に関する成果.....	120
--	----------------	-----

	謝辞	121
--	----------	-----

第1章 序論

1.1 金属製錬

近代社会においては、顧客ニーズへの対応や技術発展に伴って、極めて多様な工業製品が開発、生産されている。これらを構成する主要な工業用材料としては、金属材料、セラミックス、プラスチック材料、木材、繊維等が挙げられるが、重量の観点で最も大量に生産されている材料は金属材料である。現在、80種類程度の金属、半金属元素が発見されており、多数の元素が金属材料として利用されている。合金まで考慮すると金属材料の種類は無数に存在するが、ベースメタルに限定した場合、Table 1-1 の国際連合統計に基づく世界各国の主要金属材料の生産量によると、鉄鋼材料の生産量が極めて多く、次いでアルミニウム、銅、亜鉛、鉛の生産量が多い。^{1),2)} 金属材料の中には金、銀など自然金属として産出される資源も一部存在するが、多くは酸化物、硫化物、炭酸塩等の鉱物資源として産出される。したがって、金属材料の生産には、鉱石原料から不純物成分を除去し、金属を取り出すための製錬工程が必要である。製錬は、高温下で反応の促進や相分離を図る乾式製錬と、常温付近の温度で水溶液などの溶媒を用いて成分抽出する湿式製錬に大きく分類されるが、いずれも原料に対して熱的、電氣的、化学的エネルギーを加えて金属を得る点は共通する。³⁾したがって、製錬プロセスの操業においては、エネルギー消費の低減が大きな課題として捉えられており、プロセスの改善が求められている。また、上記の主要金属材料の多くは乾式製錬を経て生産されており、⁴⁻⁷⁾ 鉱石原料を高温に加熱溶解して、炭素等の還元剤を使用した製錬処理を行っている。

近年は、SDGs に定められているような持続可能な社会開発に関する取り組みが盛んであり、特に大規模な工業製品を生産する製錬工程においては、エネルギー消費、ならびに資源消費は無視できない課題である。また、製錬工程からの廃棄物である二酸化炭素を含む排気ガスや重金属イオンを含む排水が環境に及ぼす負荷も問題視されており、廃棄物の処理技術や新規プロセス開発が求められている。例えば、鉄鋼製錬では、カーボンニュートラル社会の実現に向けて、水

素吹込みを利用した鉄鉱石から銑鉄への還元を実施して CO₂ 排出量の削減を目指す COURSE50 プロジェクトへの取り組みが進んでいる。^{8),9)}また、資源循環に関する取り組みとしては、リサイクル技術を活用した製錬プロセスからの貴金属回収も推し進められている。¹⁰⁾

一方で、既存の製錬工程を改善して金属材料の生産技術を向上するためには、プロセス全体の熱力学に関する系統的な理解が必要とされるが、それと同時に精密かつ信頼性の高いプロセス制御が重要である。プロセスの制御にあたっては、材料中の不純物成分の低減並びに合金成分の高精度な調整が必要であるため、操業現場における成分濃度の迅速な測定が極めて重要である。製錬における分析技術が発展して、より高精度かつ高効率な分析が可能となれば、高品質の材料開発や生産効率向上に伴う消費エネルギーや廃棄物の削減も期待される。

Table 1-1. Industrial production of major metal materials in the world in 2016.
(excerpt from Statistic Bureau of Japan “Sekai no tokei 2022”, Data source: UN
“Industrial Commodity Statistics Database”^{1),2)})

銑鉄			粗鋼		
国(地域)	年次	(1,000t)	国(地域)	年次	(1,000t)
中国 a	16	700,740	中国	16	808,366
インド a	16	63,714	インド	16	95,477
ロシア	16	51,873	アメリカ合衆国	16	78,475
韓国 a	16	46,336	ロシア	16	69,807
ウクライナ	16	23,560	韓国	16	68,576
アメリカ合衆国 a	16	22,293	ブラジル	16	31,275
フランス a	16	9,724	ウクライナ	16	30,765
カナダ	16	6,240	トルコ	16	29,926
イギリス a	16	6,142	イタリア	16	23,373
(日本)	16	3,047	(日本)	16	10,759
精製銅			アルミニウム		
国(地域)	年次	(1,000t)	国(地域)	年次	(1,000t)
日本	16	1,161	中国	16	32,645
カザフスタン	16	408	アンゴラ	16	5,334
スウェーデン	16	206	ブラジル	15	819
ベルギー	16	180	アイスランド	16	642
フィンランド	16	165	アルゼンチン	16	425
ブラジル	15	102	カザフスタン	16	241
イタリア	16	28	モンテネグロ	16	38
ウクライナ	16	22	トルコ	16	37
ナミビア	16	16	アゼルバイジャン	16	37
モンゴル	16	15	フランス	16	36
鉛			亜鉛		
国(地域)	年次	(1,000t)	国(地域)	年次	(1,000t)
中国	16	4,243	中国	16	6,274
日本	16	465	スペイン	16	439
ドイツ	16	270	ブラジル	15	395
ブラジル	15	139	カザフスタン	16	326
カザフスタン	16	134	フィンランド	16	291
ベルギー	16	114	イタリア	16	179
ブルガリア	16	80	ベルギー	16	155
スウェーデン	16	61	日本	16	118
ポーランド	16	58	ポーランド	16	114
イタリア	16	56	ナミビア	16	89

1.2 金属材料における成分濃度の影響と分析手法

金属中に含まれる添加元素は、材料の物理化学的性質を決定する上で極めて重要な要素である。^{11),12)}近年は、材料に求められる特性に応じて、適切な金属材料が活用されており、高品質化への要望も拡大している。例えば、鉄鋼材料の多くはC, Si, Mn, P, Sを含んでおり、他の合金成分としてNi, Cr, Mo, Wが固溶されて特殊な性質を持つ特殊鋼も活用されている。また、酸素Oについては、含有酸素量が酸化物の量や分布状態に影響を及ぼすため、製品の品質にも大きく影響する。特に、鉄鋼製錬においては、製錬工程の大部分がOに関与した酸化還元反応であることから、全工程中で最も重要な元素であり、Figure 1-1に示す通り、鉄鉱石から清浄鋼を製錬する各工程で溶鋼中酸素分圧の値は大きく変動する。¹³⁾したがって、熔融金属中の成分濃度、特に酸素濃度の分析は製錬プロセスの最適化に必須であり、それらの迅速測定が求められる。

一般的な金属材料の成分分析方法は、JIS規格にて定められている。^{14),15)}代表的な分析方法としては、蛍光X線分析法、原子吸光分析法、ICP発光分光分析法、燃焼-赤外線吸収法等が挙げられるが、いずれの分析方法でも熔融金属から取り出された分析用試料に適切な前処理を施した後、成分濃度が測定される。測定の結果を基にプロセスを制御する場合、前処理並びに分析工程を経る必要があるため、操業パラメータの変更には一定の時間を要する。より効率的に成分測定を実施し、熔融金属に対して直接測定が可能である手法が求められる。本研究では高温状態にて熔融金属中の酸素分圧、酸素ポテンシャル値を高精度に即時測定可能であり、かつ工業的にも広範囲にわたって活用されているジルコニア酸素センサー（以下、ジルコニアセンサーと記載）に着目した。¹⁶⁻¹⁸⁾ジルコニアセンサーは、鉄鋼製錬において、溶銑予備処理、転炉、二次製錬、連続鑄造など様々な工程にて外部から溶鋼中に装入され、直接的に含有酸素量が測定される。また、後述のように、ジルコニアセンサーの固体電解質の熔融金属側界面に副電極物質を導入した場合、熔融金属中の酸素活量のみでなく、他成分濃度を測定することも可能である。しかしながら、ジルコニアセンサーを用いた熔融金属の成分濃

度測定は、数十秒間程度の短時間測定が限界であるため、製錬プロセスで使用されるジルコニアセンサーは消耗用センサーであり、多量のセンサーが廃棄されている。ジルコニアセンサーを用いた連続的な長時間測定が可能となれば、センサーの消費を抑制するとともに、常時プロセス中の熔融金属中成分濃度の情報を獲得し、操業パラメータへ即時反映させることが可能となる。すなわち、ジルコニアセンサーの長寿命化は、プロセス全体の生産効率の向上や、高品質材料の生産に大きく影響を及ぼす。

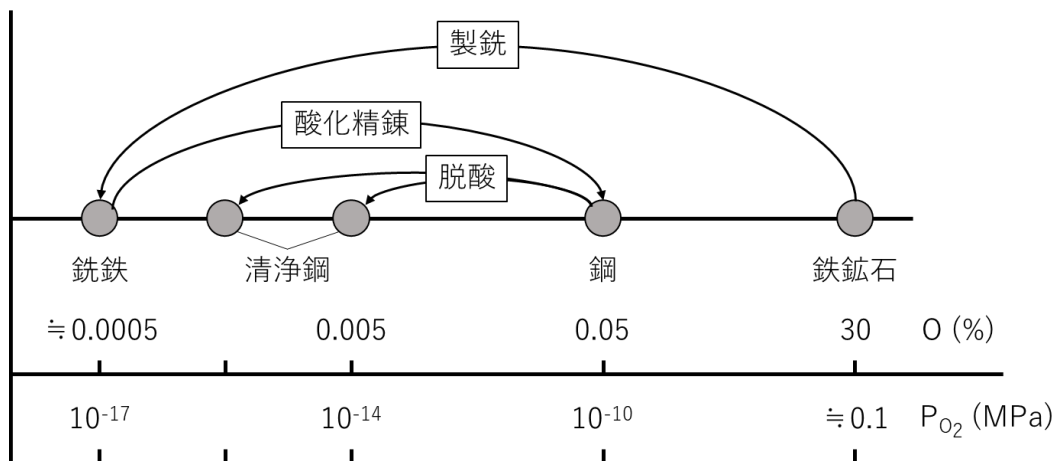


Figure 1-1. Transition of an oxygen pressure in the molten steel during the steel making process based on reference 13. ¹³⁾

1.3 ジルコニアセンサーの構造と測定原理

ジルコニアセンサーは、高温下において熔融金属やスラグ、雰囲気中の酸素量を高精度にその場測定できる電気化学的な測定装置である。ジルコニアセンサーは Figure 1-2 の概略図の通り、参照極と試料極の 2 本の電極から構成される。両電極はジルコニア固体電解質を介して存在し、センサー使用時には両電極を測定雰囲気下に保持した際に電極間に生じる起電力を測定する。

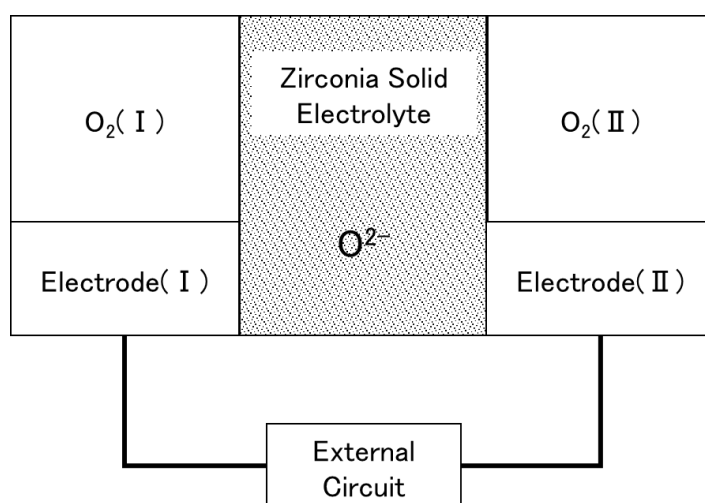
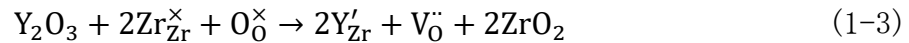
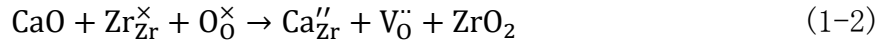
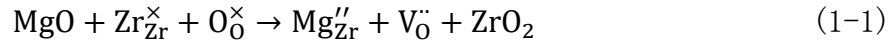


Figure 1-2. Schematic diagram of a zirconia oxygen sensor.

ジルコニア固体電解質には、ジルコニア ZrO_2 に対して MgO や CaO , Y_2O_3 等の酸化物を固溶させ、正方晶もしくは立方晶が熱力学的安定状態を示すように相変態させた安定化ジルコニアが使用される。^{19), 20)} 純粋な ZrO_2 は、常温において単斜晶として安定状態であり、高温状態においては約 1400 K で正方晶、約 2600 K で立方晶へと相変態する²¹⁻²⁴⁾が、広い温度範囲にて結晶構造が保持される場合、熱膨張率の変化に起因した破壊を抑制することができる。ジルコニウム Zr は 4 価の金属元素であるが、添加される酸化物には、2 価または 3 価の金属イオンが含まれており、電荷補償のために、安定化ジルコニアの結晶中には酸素イオン空孔が形成される。 MgO や CaO , Y_2O_3 の各酸化物を固溶させた場合の酸素イオン空孔の形成反応を、Kröger-Vink の表示式にて以下に示す。この空孔を介して酸素

イオンが容易に移動できることから、高温域において安定化ジルコニアは高い酸素イオン伝導性を有する。安定化ジルコニアは耐火性セラミックの代表的物質として知られているが、上記の特性により、酸素センサーや燃料電池の電解質材料としても広く活用されている。



Wagner 理論に基づくと、固体電解質中を流れる電流は、電気化学ポテンシャルの勾配に起因して移動する電荷担体の電気量に対応する。したがって、ジルコニア固体電解質を介した 2 領域間で酸素ポテンシャル差が存在する場合、その勾配に起因して参照極と試料極の間には起電力が生じる。ジルコニア固体電解質を介した電極間に生じる起電力値 E は、固体電解質中の酸素イオン輸率 t_{ion} を用いて以下の通り表される。²⁵⁾

$$E = \frac{1}{4F} \int t_{\text{ion}} d\mu_{\text{O}_2} \quad (1-4)$$

$$t_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{e}} + \sigma_{\text{h}}} \quad (1-5)$$

酸素イオン輸率 t_{ion} は (1-5) 式の通り、電解質内に存在する各電荷担体の電気伝導度 σ_i の比で表現される。電気伝導度は酸素ポテンシャルに依存しており、かつジルコニア固体電解質は低酸素領域において n 型の電気伝導特性を有しており、電子伝導を無視できないことから、参照極を正極、試料極を負極とした場合の起電力値は (1-6) 式で表現できる。²⁶⁾

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{(P_{\text{O}_2}^{\text{ref.}})^{\frac{1}{4}} + P_{\Theta}^{\frac{1}{4}}}{(P_{\text{O}_2}^{\text{targ.}})^{\frac{1}{4}} + P_{\Theta}^{\frac{1}{4}}} \right\} \quad (1-6)$$

(1-6) 式において、 $P_{\text{O}_2}^{\text{ref.}}$ ならびに $P_{\text{O}_2}^{\text{targ.}}$ はそれぞれ参照極、測定対象における酸素ポテンシャルを示し、 P_{Θ} は固体電解質中における電子伝導度 σ_{e} と酸素イオン伝導度 σ_{ion} が一致する酸素ポテンシャルを示す。 P_{Θ} は固体電解質の組成に応じて異

なる温度依存性を有している。したがって、固体電解質を適切に選択し、参照極の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^{ref}$ が既知である場合、センサーが示す起電力値 E と雰囲気温度 T の測定値から、測定対象の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^{targ}$ を算出することが可能である。特に、熔融金属に対する測定を実施する際には、Mo/MoO₂, Cr/Cr₂O₃, Ni/NiO, Cu/Cu₂O等の金属と酸化物の混合粉末にて酸素ポテンシャルを一定値に保持した参照極を利用する機会が多い。これは高温状態においては、固体充填の場合であっても物質拡散が十分に大きく、かつ固体が共存した状態では平衡酸素分圧を正確に定められるからである。上記の例の場合、金属とその酸化物が共存する条件では、酸化物を形成する酸化還元平衡が満たされるため、平衡酸素分圧が一定値に保持される。一例として、鉄鋼製錬プロセスにおいては、溶鋼中酸素濃度に応じて、金属 Mo と酸化物 MoO₂ の混合粉末や金属 Cr と酸化物 Cr₂O₃ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーが実用化されている。一方で、溶鉄側の酸素ポテンシャルについては、下記の酸素の溶解反応を利用して溶鉄中酸素活量を算出することが可能である。²⁷⁾



$$\Delta G^0/J \cdot mol^{-1} = -117300 - 2.89T/K. \quad (1-8)$$

ジルコニアセンサーを用いた測定時には、固体電解質を介した酸素イオンの拡散を防ぐため、参照極と測定対象の酸素ポテンシャル差は小さくすることが望ましい。例えば、Liらの報告によると、Mo と MoO₂ の混合粉末を参照極とした場合には酸素濃度 $[O] > 300ppm$ の溶鋼、Cr と Cr₂O₃ の混合粉末を参照極とした場合には酸素濃度 $[O] < 100ppm$ の溶鋼に対する測定が適している。²⁸⁾ いずれの参照極も、鉄鋼材料の成分調整を実施する精錬工程にて実用化されているが、生産する鋼種の酸素濃度に応じて適切な参照極が活用される。比較的酸素濃度の高い極低炭素鋼の生産する場合には Mo と MoO₂ の混合粉末、酸素を低減した極低酸素鋼を生産する場合には Cr と Cr₂O₃ の混合粉末が参照極として活用されている。

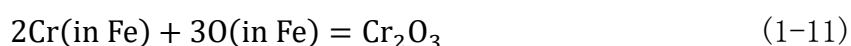
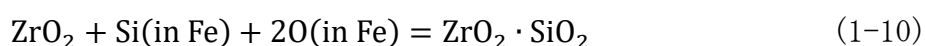
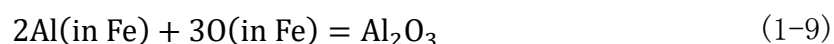
1.4 局所的な平衡状態が系全体に及ぼす影響

前節の通り、ジルコニアセンサーは、参照極、ジルコニア固体電解質、試料極の3領域から構成されており、各領域において異なる平衡状態、定常状態を形成する。複数の領域が接触する界面部においては、各領域の平衡状態・定常状態とは異なる平衡状態が形成される可能性がある。一例として、金属 M と酸化物 MO_x の混合粉末を参照極、低酸素濃度の熔融金属を測定対象とした場合のジルコニア固体電解質近傍の模式図を Figure 1-3 に示す。Figure 1-3 において、参照極では金属 M と酸化物 MO_x の酸化還元平衡が成立するため酸素ポテンシャルが一定値に保持されており、熔融金属では組成に応じて各溶存成分の活量が決定される。ここで、各領域の平衡状態が適切にジルコニア固体電解質に反映された場合、固体電解質中では2領域間の酸素ポテンシャル差に起因したポテンシャル勾配が生じて、電極間には(1-6)式に示した起電力が生じる。

ジルコニアセンサーに生じる起電力値は固体電解質を介した酸素ポテンシャル勾配に依存するが、この際、参照極や試料極の平衡状態が固体電解質界面に反映されなければ適切に測定値を評価することはできない。例えば、Figure 1-3 の条件で測定を実施した場合、酸素ポテンシャル差に起因して、ジルコニア固体電解質中の酸素イオンが参照極側から熔融金属側へと拡散するため、固体電解質界面においては、酸素イオンの授受が進行する。固体電解質の参照極側界面では、参照極から酸素イオンが排出されるため、参照極の酸素ポテンシャルが局所的に低下して酸素欠乏の状態が形成され、反対に熔融金属側界面では、固体電解質を介して酸素が供給されるため局所的に酸素過剰の状態が形成される可能性がある。このように、各領域の平衡状態とは異なる特異な局所的安定状態が形成されることは、固体電解質界面の酸素ポテンシャルを変化させて測定値に影響を及ぼす可能性がある。また、ジルコニアセンサーの測定を妨げる因子として報告されている他の現象についても、固体電解質界面部にて各領域の内部とは異なる状態を形成しうる。ジルコニアセンサーを用いた熔融金属に対する測定は、前述の通り短時間が限界とされるが、その要因としては、参照極の平衡状態の不安

定化, 参照極として使用した粉末の焼結収縮, スラグによる固体電解質の腐食, 固体電解質中の分極等が推察されている。焼結収縮が進行した場合は参照極と固体電解質の間に空間が生じて酸素ポテンシャルが適切に反映されにくくなり, 腐食や分極に関しては界面部にて化学的, 電氣的な反応が進行する可能性がある。

一方で, 界面状態を制御した応用方法として, ジルコニアセンサーを用いて酸素以外の成分活量を測定する手法が開発されている。Figure 1-4 に示す通り, 他成分測定に用いられるジルコニアセンサーでは, 固体電解質の熔融金属側界面に, 測定対象成分に応じた適切な副電極が導入される。²⁹⁾鉄鋼製錬用のセンサーとしては, Al, Si, Cr を対象成分とした副電極型センサーが開発されており, 副電極には Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2 + \text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, Cr_2O_3 が利用されている。副電極近傍では, 溶鋼中に含まれている酸素と対象成分が, それぞれ副電極物質と以下に示す副電極反応の平衡状態を満足することから, 溶鋼中酸素濃度と対象成分濃度間に関係式を得ることが可能となる。この関係式を活用して, センサー起電力の測定値から対象成分の活量が算出されている。



以上より, ジルコニア固体電解質界面部の状態は, ジルコニアセンサー全体の挙動に大きく影響を及ぼすため, 各領域の平衡状態で定まる酸素ポテンシャルのみではセンサー起電力の測定値を十分に評価できない可能性がある。一方で, 測定系全体が平衡状態であるとみなされる場合, 固体電解質界面部における局所平衡状態が明らかとなれば, 各領域の平衡状態・定常状態から, 系全体の状態を記述することが可能になる。ジルコニア固体電解質にて進行する反応並びに局所平衡状態が解明され, 起電力が変化する機構が原理的に明らかとなれば, ジルコニアセンサーの動作を適切に評価することが可能となり, センサーの性能改善が見込まれる。

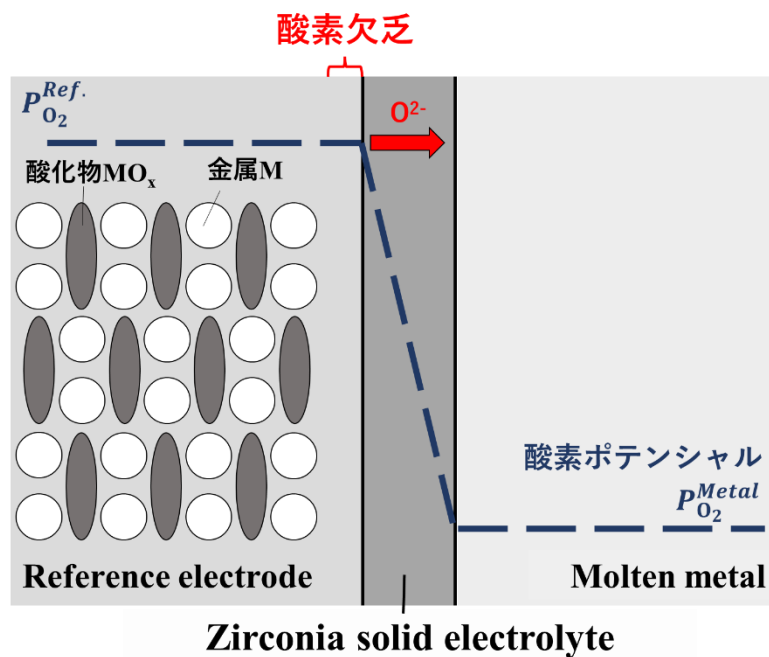


Figure 1-3. Complex system at the surface of zirconia solid electrolyte in a zirconia sensor during measurement.

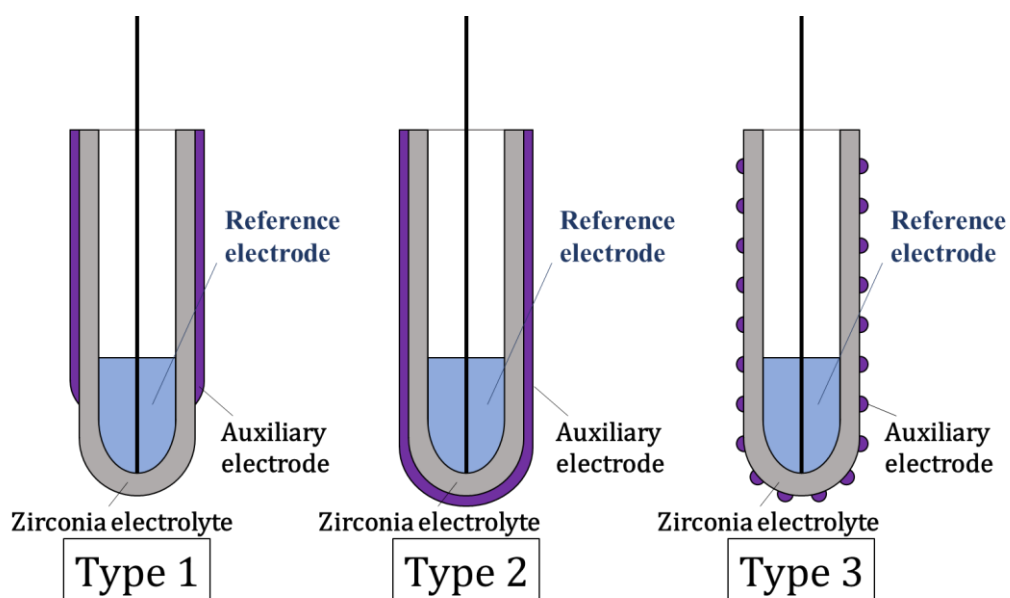


Figure 1-4. Schematic illustrations of electrochemical sensors incorporating auxiliary electrodes based on reference 29. Each type of sensor was produced and used for measurement of composition in the molten steel during refining and steelmaking process.²⁹⁾

1.5 高温状態における熱力学量の評価

製錬プロセスにて進行する反応を評価するためには、熱力学的な現象の評価が不可欠である。製錬プロセスでは、熔融金属のみではなく、スラグやマット、モールドフラックスなどの非金属物質が熔融金属と接触する。そのため、酸化物、硫化物、ハロゲン化物の熱力学量は、プロセスの評価や反応の制御に極めて重要であり、高温状態の活量係数等の熱力学量については、多くの計測や理論計算に関する研究事例が報告されている。^{30),31)} また、ジルコニアセンサーを用いた測定においても、参照極並びに熔融金属中の状態は熱力学平衡に基づいて決定される。ここで、平衡状態の評価に利用される Gibbs 自由エネルギーの定義並びに全微分を以下に示す。ただし、自由エネルギーに作用する項としては、(1-13)式の各項に加えて、電気的・化学エネルギーや界面エネルギー、磁気エネルギーに関する項などが存在する。

$$G = H - T \cdot S \quad (1-12)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i + \dots \quad (1-13)$$

(1-12)式に含まれるエンタルピー H やエントロピー S 等の熱力学量については、様々な物質を対象に実験的なデータ収集が行われている。特に、製錬プロセス等で活用されている一般的な物質系については、Thermo-Calc や FactSage 等の熱力学計算ソフトウェアにて、信頼性の高いデータを用いた平衡計算も実施されており、広い温度・組成範囲で相平衡状態の予測が可能である。しかしながら、高温状態における熱力学量については、データが不十分な物質系も存在する。(1-13)式より、熱力学平衡には原子間の相互作用や、電気的・磁気的状態も影響すると考えられ、相互作用パラメータなど多数の影響因子が存在するため、未知の物質の平衡状態を評価することが困難である。エンタルピーについては、原子同士の結合エネルギーに依存するため、第一原理計算等を用いた理論計算が可能であるが、エントロピーの計算は規則性を理論的に表現することが困難であ

る。したがって、エントロピーが未知の物質に対して平衡状態を理論計算のみで評価することはできない。

1.6 機械学習を活用した物性値の推算

近年の材料開発においては、マテリアルズインフォマティクス分野が注目を集めており、^{32),33)}機械学習・深層学習の技術の応用が進んでいる。従来までの第一原理計算や分子動力学計算等の演繹的な計算に対して、機械学習は帰納的な計算である。基となるデータの集合を用意して、集合に含まれるデータの特徴を示す統計モデルを推定して他のデータに対する予測を行うため、理論的な計算モデルが明らかでない現象を対象とした場合においても、高精度の予測が可能である。機械学習は、工学分野においても複雑な問題の解決に活用されており、金属製造プロセスにて活用されている物性値についても、熔融酸化物の粘度³⁴⁾、表面張力³⁵⁾、電気伝導率³⁶⁾、熔融金属中の相互作用パラメータ³⁷⁾を対象に、高い推算精度を示す回帰演算が検討されている。

したがって、前節のエントロピーに対しても、機械学習を活用して高精度な推算が可能であると考えられる。実験的に系統的なデータ収集が困難である物質系のエントロピーを推算できた場合、多様な成分系に対する平衡状態の議論が可能となり、今後の製錬プロセスの改善やジルコニアセンサーの活用用途拡張に際して、より多くの物質系を適用することにつながると考えられる。

1.7 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、ジルコニアセンサーを用いた熔融金属中成分濃度の長時間測定の実現を目指した基礎研究を実施した。第一に、センサー起電力が推移するメカニズムを解明するとともに、測定手法の改善を実験的に試みた。特に、複数の領域を有する系においては、各領域の界面部の局所平衡状態が全体を支配すると予測される。そのため、固体電解質と参照極の界面部に着目して、界面部の状態変化が起電力の測定値に影響を及ぼすと仮定して、両者の相関関係を詳細に明らかにすることを目的とした。

また、ジルコニアセンサーの活用並びに、製錬プロセスの制御に際しては、高温における熱力学量の評価が不可欠である。今後の材料開発において、適切な物質系を選択するためには、系統的なデータの収集が行われていない物質系の熱力学量を得る必要がある。本研究では、理論計算が困難なエントロピーを推算できる手法として、機械学習の活用も試みた。既知の文献値を基に高い推算精度を有する回帰式を得るとともに、エントロピーに影響を及ぼす物性値を明らかにすることを目的とした。

本論文の構成を以下に示す。

第1章では、本研究の背景として、現代の金属製錬における分析技術の重要性並びに、ジルコニアセンサーの測定原理について述べた。

第2章から第4章では、異なる参照極を使用したジルコニアセンサーを対象に、起電力測定値の推移に影響を及ぼす因子の調査と、長時間測定を実現する手法の探索を試みた。具体的には、酸素濃度の異なる複数の溶鉄を測定対象とした起電力の連続測定を実施し、起電力推移に対してジルコニア固体電解質界面の状態との関係を調査した。また、長時間測定の手法としては、固体電解質の酸素ポンプとしての性質に着目し、外部から直流電圧をセンサーの電極間に印加した場合に、センサー起電力に及ぼす影響を検証した。

第2章では、MoとMoO₂の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーを対象に、低酸素濃度の溶鉄に対する測定を実施した。MoとMoO₂の混合粉末は、実用化されているジルコニアセンサーの参照極の1つである。1つの測定系に限定して起電力の連続測定を実施し、ジルコニアセンサーを用いた起電力測定が困難であることを検証するとともに、ジルコニア固体電解質界面の状態が起電力測定値に影響を及ぼすという仮説を検証した。また、センサーの長寿命化の試みとして、電圧電流印加によるセンサー起電力の回復が可能であるか、複数の電圧印加条件にて検証した。

第3章では、第2章とは異なる実用化センサーの測定系として、CrとCr₂O₃の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーを対象にした。酸素濃度の異なる複数の溶鉄を測定対象として、溶鉄毎の起電力推移を比較して、起電力測定が困難となる条件、並びに起電力変化に対してジルコニア固体電解質界面の状態が及ぼす影響を調査した。特に、界面の状態が測定値に影響を及ぼしたことを検証するため、参照極の部位毎に観察ならびに相同定を実施して、参照極バルクと固体電解質界面における平衡状態の差異も明らかにした。長寿命化のための直流電圧印加については、正負を含めた複数の印加条件にてセンサー起電力の推移に及ぼす影響を検証し、固体電解質界面部に対して進行する反応を調査した。

第4章では、第2章並びに第3章の実験結果を基に、実用化されていないセンサーに対しても同様の機構で起電力測定値の変化が進行することを検証するため、WとWO₂の混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーを対象に、起電力測定試験を実施した。低酸素濃度の溶鉄を測定対象にして、参照極の平衡状態並びに固体電解質界面にて進行する反応が起電力測定値に及ぼす影響を調査した。特に、直流電圧印加処理については、起電力回復の作用を詳細に検証するため、複数の印加方法を実施して、各条件にて起電力並びに固体電解質界面に及ぼす影響を調査した。

一方、第5章では、今後のジルコニアセンサーの活用範囲の拡大を目的に、製錬プロセスにて広く利用されている酸化物、硫化物、ハロゲン化物を対象とした

機械学習による熱力学量の推算を試みた。対照物質は 2 元系固体に限定して、理論的な計算が困難な標準エントロピーの推算を試みた。推算にはエントロピーに影響を及ぼすと考えられる物性値を複数選択し、推算した回帰式において各物性値の影響度を比較して、エントロピーに及ぼす影響が大きい物性値を評価した。

第 6 章は総括であり、第 2 章から第 4 章までの各ジルコニアセンサーを用いた測定、分析結果を基に、ジルコニア固体電解質にて進行する反応と局所平衡状態が、センサー測定値に及ぼす影響について整理した。また、第 5 章にて試みた機械学習の活用方法に基づいて、センサー開発並びにプロセスの改善に関して、今後の展望を述べた。

参考文献

- 1) 総務省統計局：世界の統計 2022 (<https://www.stat.go.jp/data/sekai/>), (2022 年 10 月 31 日利用)
- 2) 国際連合統計：Industrial Commodity Statistics Database, (2022 年 10 月 31 日利用)
- 3) 山口勉功: *熱測定*, **36**(2009), 255.
- 4) 日野光元: *まてりあ*, **33** (1994), 16.
- 5) 不破章雄, 杉浦正仁: *資源と素材*, **108** (1992), 87.
- 6) 関口俊夫: *資源と素材*, **109** (1993), 1013.
- 7) 村上智矢: *まてりあ*, **58** (2019), 553.
- 8) 野村誠治, 渡辺隆志, 宇治澤優, 杉山慎, 石渡夏生: *日本燃焼学会誌*, **63** (2021), 281.
- 9) S. Watakabe, K. Miyagawa, S. Matsuzaki, T. Inada, Y. Tomita, K. Saito, M. Osame, P. Sikström, L. S. Ökvist, and J. O. Wikstrom: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 2065.
- 10) 岡部徹: *まてりあ*, **58** (2019), 557.
- 11) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: “鉄鋼と合金元素”, (東京, 1966).
- 12) 堀茂徳, 田井英男, 片山博彰: *日本金属学会誌*, **45** (1981), 1223.
- 13) 公益財団法人 JFE21 世紀財団: “鉄鋼工学《プロセス編》製鉄・製鋼・圧延加工”, (東京, 2019).
- 14) 日本産業規格：JIS G 0320-2009.
- 15) 日本産業規格：JIS H 1012-2001.
- 16) 幸塚善作: 日本金属学会会報, **32**(1993), 660.
- 17) 片山巖, 幸塚善作: 日本金属学会会報, **24**(1985), 630.
- 18) 後藤和弘: *電気化学*, **50** (1982), 54.
- 19) P. Duwez, F. Odell, and F. H. Brown Jr: *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (1952), 109.
- 20) V. S. Stubian, R. C. Hink, and S. P. Ray: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978), 17.

- 21) D. K. Smith and C. F. Cline, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962), 249.
- 22) G. Teufer, *Acta Cryst.*, **15** (1962), 1187.
- 23) J. D. McCullough and K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, **12** (1959), 507.
- 24) D. K. Smith and H. W. Newkirk, *Acta Cryst.*, **18** (1965), 983.
- 25) C. Wagner: *Z. Phys. Chem.*, **B21** (1933), 25.
- 26) H. Schmalzried: *Z. Elektrochem.*, **66** (1962), 572.
- 27) G. K. Sigworth and J. F. Elliott: *Met. Sci.*, **8** (1974), 298.
- 28) F. Li, Y. Tang and L. Li: *Solid State Ionics*, **86-88** (1996), 1027.
- 29) 岩瀬正則: *鉄と鋼*, **75** (1989), 379.
- 30) The 19th Committee on Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science: *Steelmaking Data Source Book*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988).
- 31) *Thermodynamic Data for Steelmaking*, ed. By M. Hino and K. Ito, Tohoku Univ., Sendai, (2010).
- 32) J. Schmidt, M.R.G. Marques, S. Botti, and M.A.L. Marques: *npj Comput. Mater.*, **83** (2019), 5.
- 33) Z. Wang, Z. Sun, H. Yin, X. Liu, J. Wang, H. Zhao, C.H. Pang, T. Wu, S. Li, Z. Yin, and X. Yu: *Adv. Mater.*, 2104113 (2022), 34.
- 34) M. Hanao, M. Kawamoto, T. Tanaka, and M. Nakamoto: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 346.
- 35) M. Nakamoto, M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto, L. Holappa, and M. Hämmäläinen: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1075.
- 36) Y. Haraguchi, M. Nakamoto, M. Suzuki, K. Fujita, and T. Tanaka: *ISIJ Int.*, **58** (2018), 1007.
- 37) 中本将嗣, 田中敏宏: *鉄と鋼*, **105** (2019), 400.

第2章 Mo/MoO₂混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーにおける 起電力測定の測定阻害要因の探索と長時間測定手法の探索

2.1 緒言

金属製錬プロセスにおいて、熔融金属中における成分濃度を高精度にその場測定することは、金属製品の効率的な生産ならびに高品質材料の生産の観点で極めて重要である。特に、鉄鋼材料中の酸素濃度は鉄鋼材料の品質や特性に大きく影響を及ぼすことが知られており、精錬プロセス中での高精度な調整が必須である。前章の通り、溶鋼中酸素濃度の測定には、ジルコニアセンサーが広く活用されている。参照極として Mo と MoO₂ の混合物を使用したジルコニアセンサーは、酸素濃度の比較的高い溶鋼に対する測定に適しており、RH 真空脱ガスプロセスを始めとする二次製錬工程等にて、極低炭素鋼等を生産する際に実用化されている。

Figure 2-1 に、RH 真空脱ガスプロセスの一手法である KTB 法の概略図を示す。¹⁾RH 真空脱ガスプロセスでは、真空槽内を 1 Torr 以下まで減圧し、吸上管に Ar ガスを吹き込んで溶鋼を還流させる。^{2),3)}この工程では、溶鋼の脱炭、脱水素、脱酸反応が進行するとともに、非金属介在物の減少や成分の微調整が見込まれる。⁴⁾特に、冷延鋼板の連続焼鈍プロセスにて要求される延性、深絞り性、耐時効性等の機械特性を満足する極低酸素鋼⁵⁻⁷⁾の製造が容易である点は、RH 真空脱ガスプロセスの利点の一つである。しかしながら、極低炭素鋼の生産過程では、 $[C] < 15\text{ppm}$ への脱炭処理時に反応速度が低下して、精錬プロセスの処理時間が増加することが課題である。⁸⁻¹⁰⁾処理時間削減のためには、溶鋼中炭素濃度を高精度に推定する必要がある。炭素濃度の推定方法としては、RH 真空脱ガス炉から排出される CO ガスの分圧と溶鋼中酸素濃度を連続的に測定し、脱炭反応式を活用して溶鋼中炭素濃度を算出方法が有効である。特に、RH プロセスでの脱炭処理については、物質移動を考慮した数理モデルにて、一定の CO ガス分圧下における溶鋼中の炭素濃度と酸素濃度の相関関係が評価されている。^{1-3), 11-13)}

以上より、Mo と MoO₂ の混合物を参照極として利用したジルコニアセンサーによる測定は、上記のプロセスの効率化並びに材料の高品質化に極めて重要である。しかしながら、前章の通り、ジルコニアセンサーの測定は数十秒程度が限界であり、操業においては多数のジルコニアセンサーが消耗されている。鉄鋼製錬プロセスにおけるジルコニアセンサーの連続利用の可能性については、様々な検証がなされており、¹⁴⁻¹⁶⁾長時間測定を妨げる原因として参照極粉末の焼結収縮やジルコニア固体電解質の分極・腐食等が報告されている。しかしながら、それらの因子が起電力に及ぼす影響の詳細は明らかではない。本章では、Mo と MoO₂ の混合粉末を参照極として用いたジルコニアセンサーを対象に、測定阻害要因を調査するとともに、長時間測定を可能にするための手法を探索した。特に、ジルコニア固体電解質界面の状態に着目して、起電力の測定値に及ぼす影響を検討した。

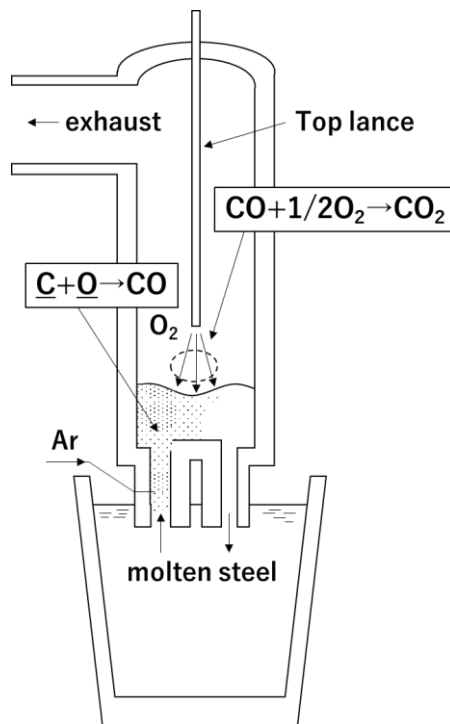


Figure 2-1. Schematic illustration of the vacuum degassing treatment in RH-KTB method based on reference 1.¹⁾

2.2 実験手法

2.2.1 Mo/MoO₂ 混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーの作製

本章では、金属 Mo と酸化物 MoO₂ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサー（Mo 系ジルコニアセンサー）を作製し、起電力の連続測定を実施するとともに、測定阻害因子を探索した。

参照極の混合粉末は、昇温中における金属の酸化による消失を考慮して、金属と酸化物の重量比を 4:1 とした。この混合粉末を参照極として使用してジルコニア固体電解質の一端閉管に充填した場合、ジルコニア管内では、下式の化学平衡が成立する。¹⁷⁾ 本研究では、鉄鋼製錬プロセスの代表温度である 1873 K を実験温度とした。1873 K におけるジルコニア管内の平衡酸素分圧は下式より $P_{O_2}^{ref.} = 4.13 \times 10^{-8}$ [atm] と推算される。



$$\Delta G^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -564634 + 160.1T / \text{K} \quad (T = 1533 - 1925 \text{ K}) \quad (2-2)$$

本研究では、ジルコニア固体電解質として、MgO を 8mol% 添加した部分安定化ジルコニア (MgO-doped partially stabilized zirconia, MSZ) ならびに CaO を添加した安定化ジルコニア (CaO-doped stabilized zirconia, CSZ) を使用した。MSZ は他の安定化ジルコニアと比較して耐熱衝撃性に優れており、鉄鋼精錬プロセスにて広く活用されている。対して、CSZ はより高い酸素イオン伝導性を有しており、高温冶金プロセスにおける熱力学および速度論的研究に広く活用されている。ジルコニア固体電解質中の酸素イオン伝導と電子伝導が一致する酸素ポテンシャルについては、複数の分析事例が報告されている。¹⁸⁻¹⁹⁾ いずれの固体電解質中の伝導度においても、添加酸化物の溶存量のみではなく、不純物相の存在や粉末処理・焼結条件が影響すると考えられている。本研究では、一端閉管と類似した組成として、MgO を 9mol% 添加した部分安定化ジルコニア、ならびに CaO を 11mol% 添加した安定化ジルコニアに対する以下の関係式を活用する。¹⁸⁾

$$\log P_{O_2} / \text{atm} = 20.40 - 6.45 \times 10^4 T / \text{K} \quad (T = 1273 - 1873 \text{ K}) \text{ in MSZ} \quad (2-3)$$

$$\log P_{O_2} / \text{atm} = 18.69 - 6.21 \times 10^4 T / \text{K} \quad (T = 1494 - 1873 \text{ K}) \text{ in MSZ} \quad (2-4)$$

参照極粉末は 0.5 g 秤量してジルコニア固体電解質の一端閉管に高さ 15 mm 程度まで充填した。混合粉末の上部には、不活性物質である ZrO_2 または MoO_2 の粉末を充填した。また、実験中の還元性ガスの侵入を防ぐために、一端閉管の口部はアルミナベースのセラミック系ボンドにて密閉した。参照極、試料極いずれの電極にも Mo 棒を使用したため、起電力測定時には異種物質間の熱起電力並びに参照極への不純物の拡散は影響しないと考える。ただし、溶鉄側の電極については、測定中に溶鉄に対して Mo が溶解することを考慮する必要がある。本研究では、測定値の整合性を確認するため、従来型のジルコニアセンサーを別途用意した。センサーの作製手順は上記と同様であるが、参照極の金属と酸化物の混合比を 9:1、充填物質の材質を Al_2O_3 とした。

2.2.2 溶鉄試料の調整

測定対象の溶鉄は電解鉄（アトミロン MP，純度 99.95%以上，東邦亜鉛株式会社）と炭素片（IG-110，東洋炭素株式会社）を混合して、炭素濃度 $[C]=0.3wt\%$ の溶鉄が 400 g 得られるように調整した。電解鉄の組成は Table 2-1 の通りである。溶鉄中の酸素と炭素の相関関係については、多くの報告例が存在しており、溶鉄中の炭素濃度が低く、ヘンリー活量係数が 1 である場合には、下式のような関係式が成立する。²⁰⁾すなわち、CO ガス分圧に応じて、溶鉄中の炭素濃度と酸素濃度の関係は一意に定まる。

$$C(\text{in molten iron}) + O(\text{in molten iron}) = CO(g) \quad (2-5)$$

$$[\% C] \cdot [\% O] \approx 0.0024 \cdot P_{CO} \cdot \text{at } 1873 \text{ K} \quad (2-6)$$

上記の調整の結果得られた溶鉄について、起電力測定前後に取り出した試料の O, C, Mo 濃度を分析した結果を Table 2-2 に示す。O と C は燃焼-赤外線吸収法、Mo は蛍光 X 線法を利用して元素分析した。Table 2-2 より、本実験にて使用した溶鉄中の酸素濃度、炭素濃度は、それぞれ $[O]=20\text{ppm}$ 、 $[C]=0.3wt\%$ 程度であり、起電力測定時の Mo の溶解に依存せず測定後にも同程度の値を示した。したがって、調整時に混合した炭素片は昇温中にほとんど消費されることなく溶鉄

中に溶解し、また、(2-6)式より炉内のCOガス分圧は十分に1 atmより小さいことが示唆された。しかしながら、起電力測定中に溶鉄中に多量のMoが溶解しており、鉄中のOとMoの相互作用母係数は正值であることから、²¹⁾溶鉄中の酸素活量が増加して、起電力の測定値が適切値より低くなる可能性がある。

Table 2-1. Composition of electrolytic iron used to the EMF measurement. [in ppm]

	O	C	P	S	Si	Mn	Cu	N
Standard	≤200	≤40	≤20	≤20	≤20	≤10	≤10	-
Representative	100	20	5	8	<5	1	1	5

Table 2-2. Chemical composition of impurities in Fe-C alloy sample before and after EMF measurements. [in ppm]

	O ^{*)}	C ^{*)}	Mo ^{**)}
Before EMF Measurement	20	2900	n.d. ^{***)}
After EMF Measurement	18	2630	2.69×10 ⁴

*) combustion-infrared absorption method, **) fluorescence X-ray spectrometry,

***) n.d. = not detected

2.2.3 起電力の連続測定

SiC 発熱体を用いた縦型電気炉を使用してセンサー起電力の測定実験を実施した。実験装置の模式図を Figure 2-2 に示す。炉心管にはアルミナ管 (OD60mm×ND52mm×1000mm) を使用した。炉心管の上部はシーリングジャケット、下部はシリコン栓にて密閉し、ジャケットから純度 99.999%の Ar ガスを流入した。ジャケットには小型の開放口を設け、高温下にセンサーを外部から挿入可能な構造とした。溶鉄原料はアルミナ製坩堝 (OD40mm×ND34mm×150mm) に入れ、その上部にガス脱酸用の炭素製円筒 (OD40mm×ND34mm×50mm) が位置するように炉内試料を設置した。

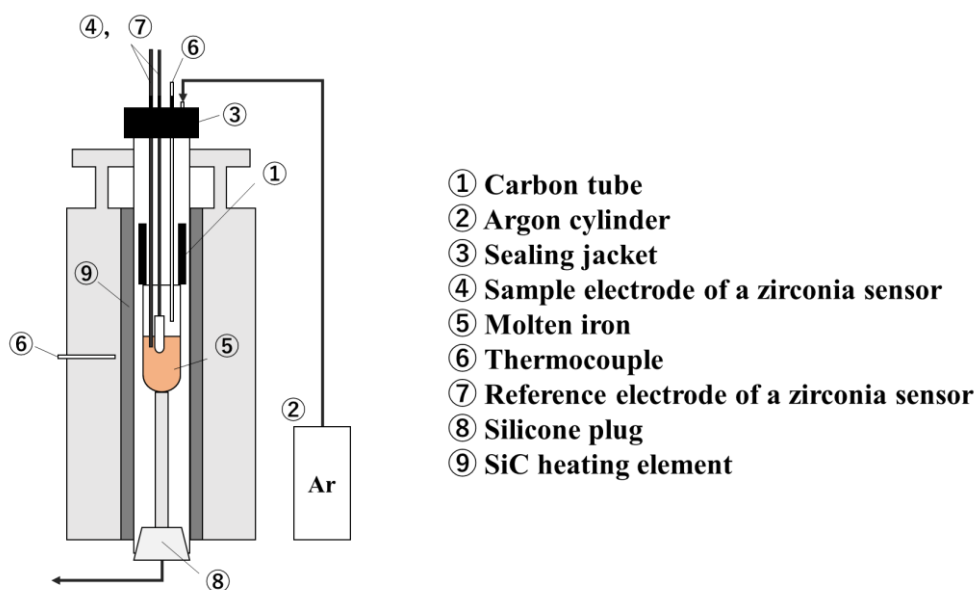


Figure 2-2. Experimental apparatus for the measurement of the electromotive force.

起電力の測定試験は以下の通りの手順で実施した。まず、予備実験として本実験の温度、雰囲気条件における溶鋼中酸素濃度の経時変化を確認した。従来型のMo系ジルコニアセンサーを溶鉄に浸漬し、5分ごとに計1時間の起電力測定を行った。複数回の実験の結果、起電力は測定時間に依存せず一定の値を示したため、連続測定において、測定開始時と測定終了時の測定値が等しい場合、測定中の起電力の適切値もその値と等しいと仮定した。本研究では全ての実験において、従来型Mo系ジルコニアセンサーを用いて測定開始時と測定終了時に別途起電力測定を実施したが、いずれの測定値も同程度の値を示したため、測定中の溶鉄中酸素濃度[O]は不変であるとした。

また、本実験においては、電解鉄と炭素片を入れたアルミナ坩堝を電気炉内の均熱帯に配置し、室温でArガスに置換させた後、1873 Kまで5時間で昇温した。1873 Kで30分以上静置した後、ジャケットの開放口から溶鉄試料の溶融を確認し、ジルコニアセンサーの参照極を浸漬して、電極間に生じる起電力値を連続測定した。この連続測定の前後には、従来型ジルコニアセンサーを用いた測定を実施し、起電力値が不変であること、すなわち溶鉄中酸素濃度は連続測定中

に大きくは変化しないことを確認した。起電力測定では、内部抵抗が 50 M Ω であるデータロガー (GL220, グラフテック株式会社) を用いて測定値を記録した。測定後のジルコニアセンサーの参照極は即座に炉外に取り出し、空冷処理の後、断面を観察した。

2.2.4 直流電圧印加を施した起電力の断続測定

参照極の酸素ポテンシャルと平衡する溶鉄中酸素濃度に対して、測定対象の溶鉄中酸素濃度は低く、センサー浸漬中に酸素は参照極から溶鉄側へ伝導すると考えられる。長時間の起電力測定が困難となるのは、この酸素伝導が原因となって、上記の起電力の式が不成立となる状態が形成されるためであると推察される。したがって、起電力測定が測定できる状態へと回復させることを目的として、直流電圧印加により酸素イオンをジルコニア固体電解質の溶鉄側から参照極側へ強制的に拡散させる手法を試みた。この電圧印加処理を参照極側が高電位となるように実施した場合、酸素イオンは負の電荷を持っているために参照極側へ拡散すると予想される。実験手法としては、電圧を印加するための電極をセンサーと同時に溶鉄に連続して浸漬し、起電力測定をしていない間、外部電源によりセンサー側が高電位になるようにセンサーと電圧印加用電極間に 1.0, 1.5, 2.0 V の直流電圧を印加した。30 秒間の起電力測定と 4 分 30 秒の電圧印加処理を交互に繰り返す断続測定を実施した。測定終了後のジルコニアセンサーは空冷後に断面を観察した。

2.3 実験結果

2.3.1 起電力の連続測定

充填物質ならびにジルコニア固体電解質を変更した Mo 系ジルコニアセンサーについて、それぞれ単一のセンサーを溶鉄に浸漬した際に生じた起電力の連続測定結果を Figure 2-3 に示す。Figure 2-3 より、起電力値は充填物質、ジルコニア固体電解質の種類に依存せず、初期値+300 mV から時間経過に伴って低下し

て、ゼロに収束する傾向が確認された。したがって、充填物質と参照極の反応や、参照極に対する還元ガスの浸透、固体電解質に添加された酸化物の溶解等は起電力の低下現象に大きくは影響せず、Mo 系ジルコニアセンサー全体に共通した現象が要因であると考えられる。

Figure 2-4 には、充填物質を MoO_2 、固体電解質を MSZ とした Mo 系ジルコニアセンサーを対象とする、起電力測定後の参照極–MSZ 界面の断面 SEM 像を示す。起電力の低下が十分に進行していない測定開始後 1 分時点のセンサーにおいては、ジルコニア固体電解質界面に特異な相は明瞭には確認されなかったが、30 分間の起電力測定後に取り出したセンサーでは、層状組織がジルコニア固体電解質の参照極側界面に存在した。層状組織はジルコニア固体電解質の全面に隙間なく形成されており、元素分析の結果より、主に金属 Mo にて構成されることが明らかとなった。ジルコニアセンサーの参照極–MSZ 界面に対するより詳細な観察結果として、5 分間の起電力測定後に取り出したセンサー断面に対する SEM 観察像並びに Zr と Mo の元素マッピング結果を Figure 2-5 に示す。金属 Mo 層は界面近傍のジルコニア固体電解質の微小クラックにも存在しており、充填した参照極粉末が焼結した影響のみで形成された相ではないと考えられる。また、元素マッピングの結果より、金属 Mo 層とジルコニア固体電解質の間には Mo や Zr の成分拡散は見受けられず、ジルコニア固体電解質も浸食されず安定に存在することが確認された。この金属 Mo 層は、参照極粉末が充填されていない高さのジルコニア固体電解質界面においても存在が確認された。したがって、金属 Mo の形成は、Mo 含有ガスが固体電解質界面に供給されたことに起因する可能性が高いと推察される。

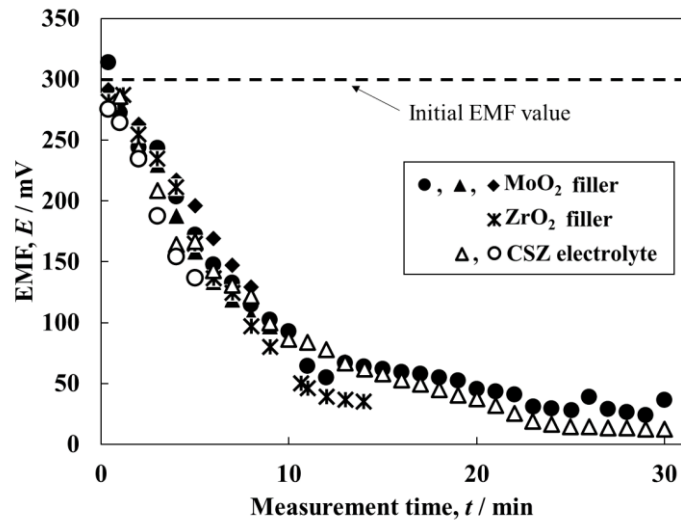


Figure 2-3. Result of electromotive force (EMF) measurements by a single Mo/MoO₂-type oxygen sensor with MoO₂ or ZrO₂ filler immersed in molten iron at 1873 K.

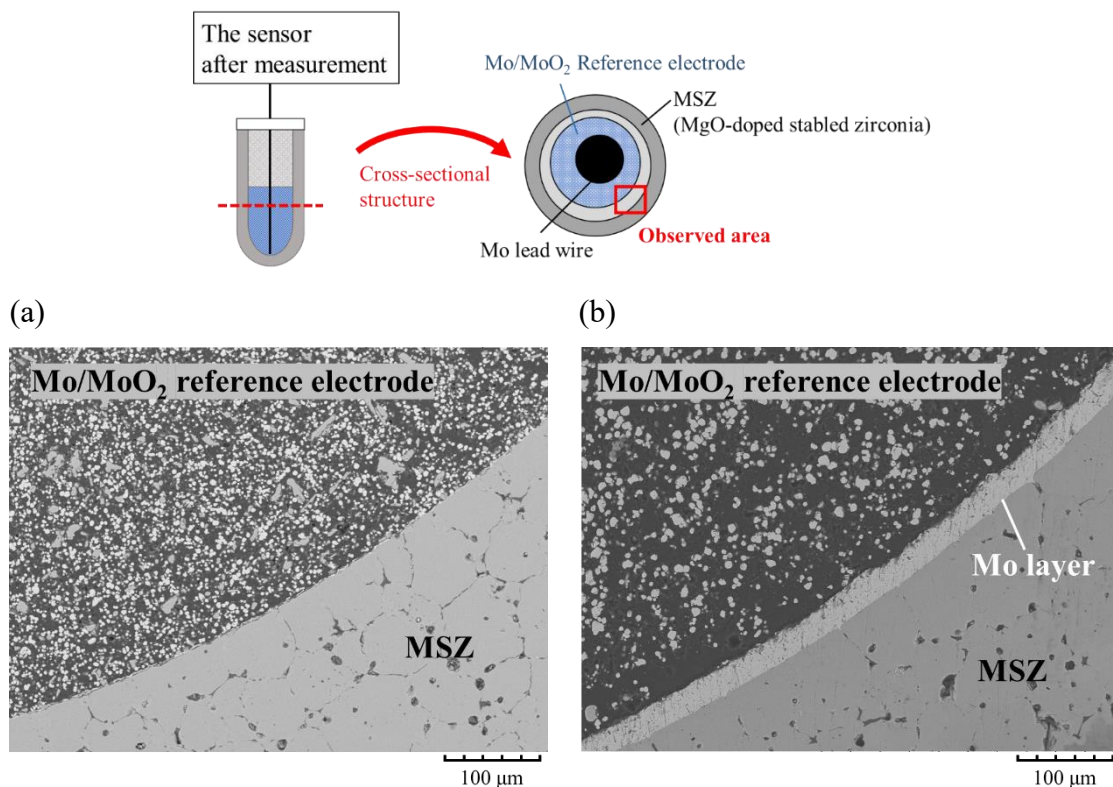


Figure 2-4. Cross-sectional microstructure in the surface of a MgO-doped zirconia solid electrolyte (MSZ) of the Mo/MoO₂-type zirconia sensor with a MoO₂ filler immersed to Fe-C alloy for (a) 1 minute and (b) 30 minutes for the electromotive force (EMF) measurement.

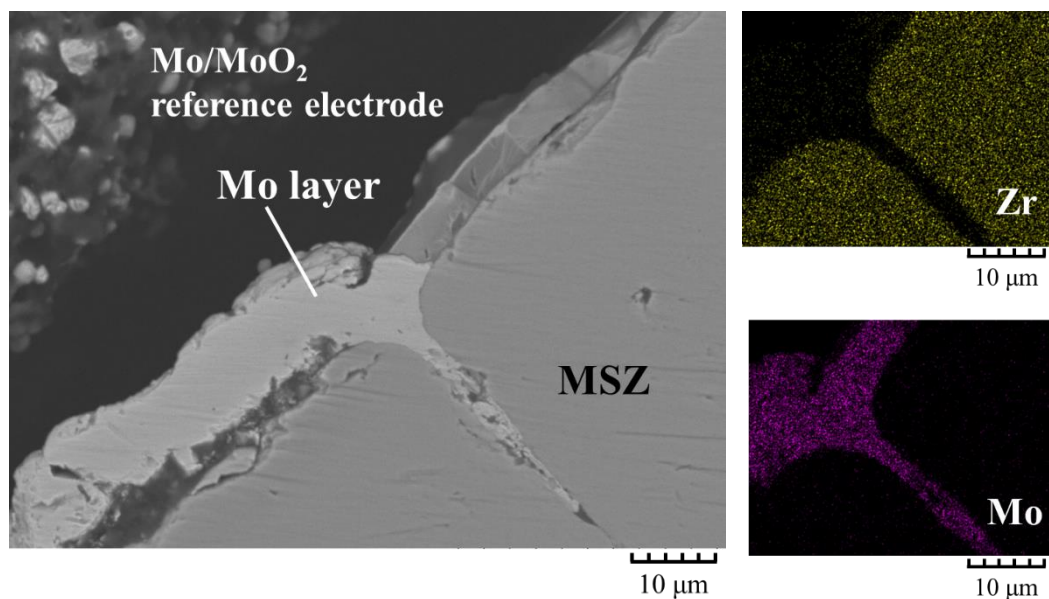


Figure 2-5. Enlarged cross-sectional microstructure of MgO-doped zirconia solid electrolyte (MSZ) after immersion in molten iron for 5 minutes, and results of elemental mapping of Zr and Mo, showing Mo layer formation in the crack.

上記の金属 Mo 層は、起電力の測定時間に応じて厚みに差異が確認された。観察断面において固体電解質界面に確認された金属 Mo 層を一周分撮影し、計測した Mo 層の厚みを平均化した結果を Figure 2-6 に示す。Mo 層の膜厚は測定時間の増加に伴って増加する傾向を示し、膜厚の成長速度は測定初期段階が最も速く、測定時間の増加に伴って徐々に遅くなった。以上の結果より、Mo 系ジルコニアセンサーが溶鉄に対して示す起電力値の低下現象と、参照極—MSZ 界面に生成する金属 Mo 層の厚み成長の間には相関が存在することが示唆された。

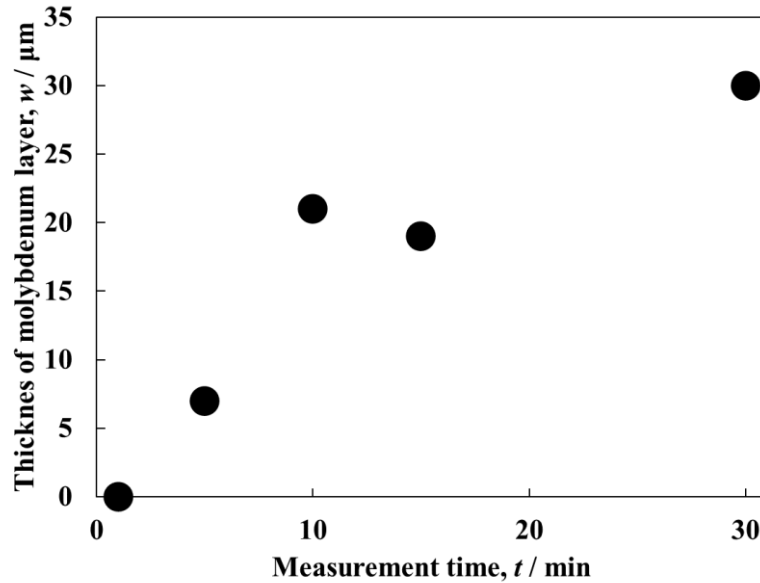


Figure 2-6. Thickness of a molybdenum layer at the surface of zirconia solid electrolyte after continuous electromotive force (EMF) measurement.

2.3.2 金属 Mo 層の形成に対する雰囲気依存性

起電力測定後の参照極—ジルコニア固体電解質界面に確認された金属 Mo 層の形成について、雰囲気依存性を検討した。MSZ の一端閉管に Mo/MoO₂ 混合粉末を充填した後、口部をアルミナベースのセラミック系ボンドで密閉した模擬参照極を作製した。模擬参照極は 1873 K の空気雰囲気下または脱酸雰囲気下にて一定時間保持し、その後空冷して断面の観察を実施した。空気雰囲気下の保持時は雰囲気制御を行っていない電気炉内に参照極を浸漬し、脱酸雰囲気下への保持時は起電力の連続測定時にて電気炉内に設置した炭素筒内に参照極を維持した。この際、参照極では(2-1)式の平衡状態が成立するため、酸素ポテンシャルが $P_{\text{O}_2}^{\text{ref}} = 4.13 \times 10^{-8}$ [atm] に維持されるが、空気雰囲気は参照極よりも高い酸素分圧、脱酸雰囲気は参照極よりも低い酸素分圧を示す。Figure 2-7 は空気雰囲気下に 30 分間保持した模擬参照極と、電気炉内の炭素筒内に 5 時間保持した後の模擬参照極の断面 SEM 像である。空気雰囲気下で保持した参照極においては、MSZ 界面に特異な相は確認できなかったが、脱酸雰囲気下にて保持した参照極では、参照極—MSZ 界面にて厚み 50 μm 程度の金属 Mo 層の存在が確認された。以上の

結果から、ジルコニア固体電解質界面における金属 Mo 層の形成は、起電力測定
の電気回路の成立に依らず、固体電解質を介した酸素ポテンシャルの差に起因
して形成されることが示唆された。

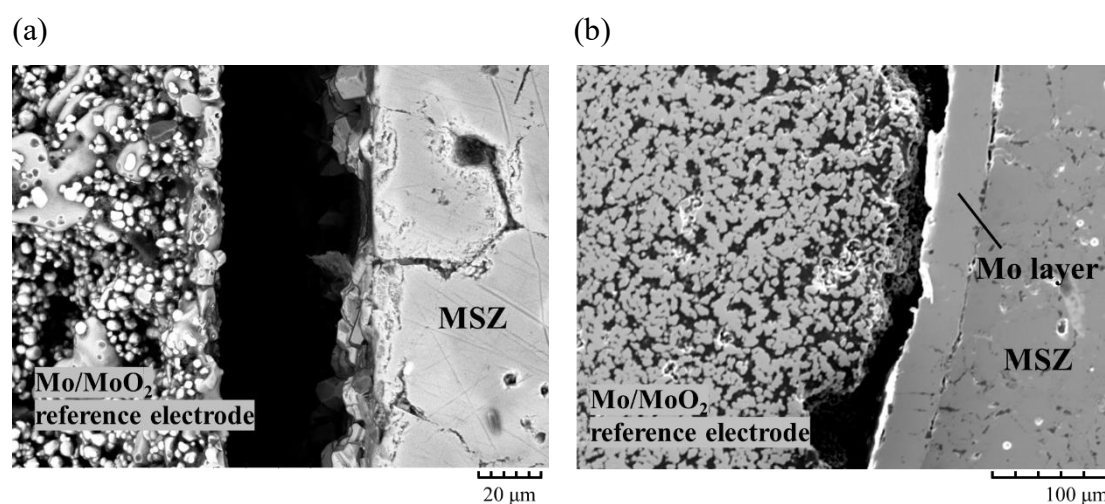


Figure 2-7. Cross-sectional microstructure in the surface of a MgO-doped zirconia solid electrolyte of the Mo/MoO₂-type zirconia sensor (a) in the air for 30 minutes and (b) in the furnace for 5 hours at 1873 K.

2.3.3 直流電圧印加を施した起電力の断続測定

ジルコニアセンサーによる起電力測定のためには、ジルコニア固体電解質界面に生成された金属 Mo 層を除去する必要があると仮定し、直流電圧をセンサーの電極間に印加した。参照極側の電気化学ポテンシャルが溶鉄側より高くなるように電圧印加した場合、酸素イオンは陰イオンであることから参照極側へと強制的に拡散される。固体電解質を通して参照極へと酸素が供給された結果、Mo 層は再酸化されて酸化モリブデン気相へと変化し、ジルコニア固体電解質界面から除去されることが期待される。

Figure 2-8 は、1.0 V ならびに 2.0 V の電圧印加を施した際の、断続測定の各周期における起電力の経時変化である。いずれの電圧印加処理を施した場合においても電圧印加処理直後の起電力値は+300 mV を示したが、1.0 V を印加した

場合には、電圧印加処理回数の増加に伴って起電力の低下速度が増加した。一方で、2.0 V を印加した場合には、起電力の低下傾向は確認されたものの、電圧印加前の起電力の低下傾向と一致したことから、ほぼ完全に起電力が回復したことが示唆された。Figure 2-9 に、各印加電圧値について、各測定周期における起電力の代表値を示した断続測定結果を示す。2.0 V を印加した場合、起電力は少なくとも 20 分間は+300 mV 程度で安定して継続的に測定することができた。1.5 V を印加した場合においても、起電力は+300 mV 程度を示したが、徐々に低下傾向が確認された。対して、1.0 V を印加した場合には、起電力は明確に+300 mV から低下する傾向が確認された。上記の結果については、再現性を複数回の実験にて確認した。以上より、起電力を完全に回復させるためには、一定以上の電圧を印加する必要があることが示唆された。

Figure 2-10 に、起電力が回復された条件として、2.0 V を印加した場合における 20 分間の起電力測定後のセンサーに対する参照極の断面 SEM 像並びに、Zr と Mo の元素マッピング結果を示す。連続測定時にジルコニア固体電解質界面に形成された金属 Mo 層は部分的に消失し、参照極が一部露出した。金属 Mo 層は固体電解質界面において複数の層を形成している部分も確認されたことから、電圧印加処理を用いて局所的に参照極側の酸素ポテンシャルが高くなるように酸素イオンを溶鉄から参照極へと固体電解質中を拡散させた結果、金属 Mo 層—固体電解質界面において、金属相の酸化除去反応が引き起こされたと考えられる。また、元素マッピングの結果より、上記の酸化反応の進行時において金属 Mo 層と固体電解質の間の成分拡散は見受けられず、Mo 系ジルコニアセンサーでは、固体電解質が安定に存在することが確認された。

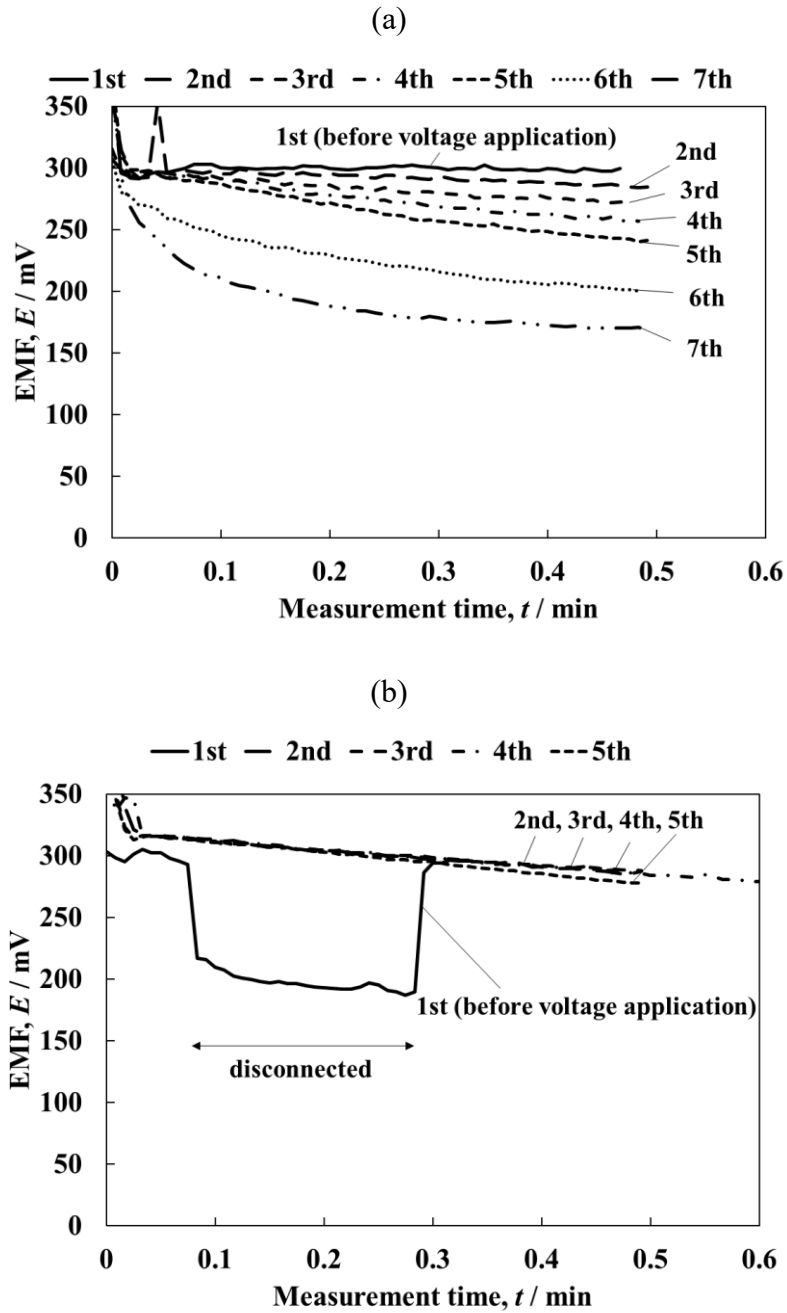


Figure 2-8. Electromotive force (EMF) changes for each measurement period, where the intermittent measurements had an applied (a) 1.0 V and (b) 2.0 V.

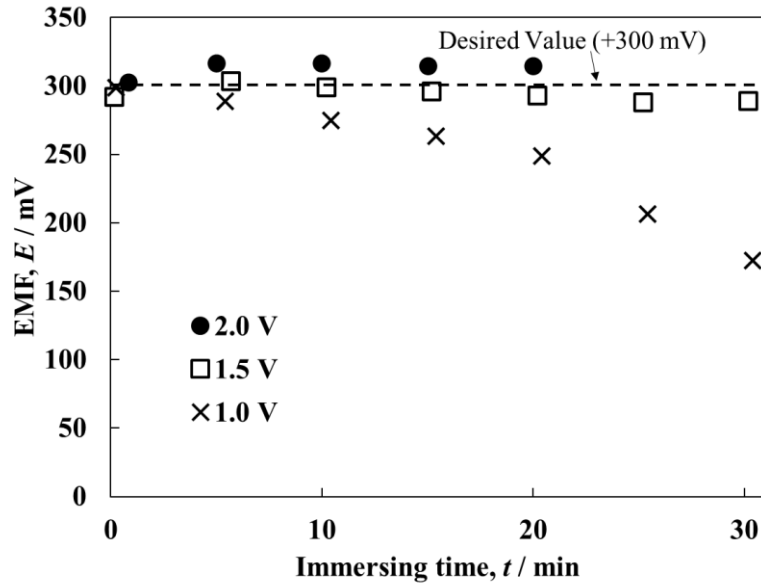


Figure 2-9. Results of electromotive force (EMF) measurements by a single oxygen sensor immersed in molten iron at 1873 K with intermittent voltage application.

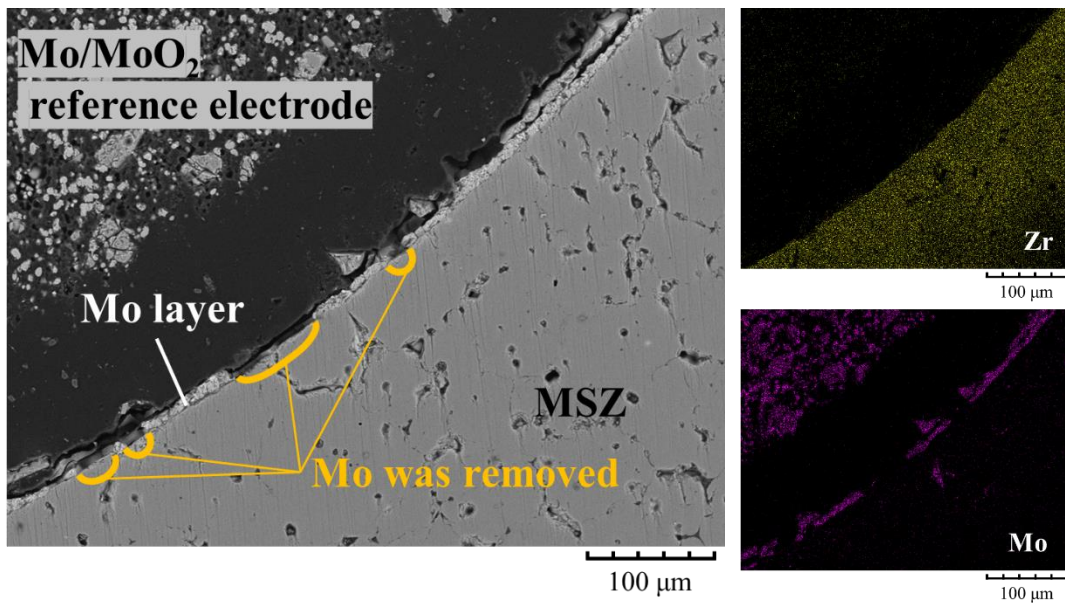


Figure 2-10. Cross-sectional microstructure of MgO-doped zirconia solid electrolyte (MSZ) tube after measuring for 20 minutes at an applied DC voltage of 2.0 V, and results of elemental mapping of Zr and Mo.

2.4 起電力推移と固体電解質界面における平衡状態との相関関係

前節までの実験結果より，Mo系ジルコニアセンサーの起電力変化については以下の通り考察できる。まず，ジルコニアセンサーが溶鉄に浸漬された際，参照極では金属Moと酸化物 MoO_2 が共存する。ここで，Figure 2-11のGulbransenのデータに基づいた1800 KにおけるMo-O系蒸気圧図より，Moと MoO_2 が平衡する条件では， MoO_3 ならびに $(\text{MoO}_3)_3$ ガスの蒸気圧が $P_{\text{MoO}_3} \approx 7 \times 10^{-6} [\text{atm}]$ ， $P_{(\text{MoO}_3)_3} \approx 2 \times 10^{-5} [\text{atm}]$ と高い値を示している。²²⁾したがって，ジルコニアセンサーを還元雰囲気や溶鉄に曝露した場合，上記の酸化モリブデンを含む気相がセンサーの参照極部に発生してジルコニア固体電解質に供給される。ジルコニア固体電解質中の酸素イオンは高酸素ポテンシャル側から低酸素ポテンシャル側へと拡散するため，測定中は酸素イオンの外部への放出が進行し，界面での酸化物ガスの還元反応が進行した結果，金属Moが層状組織となって形成されたと考えられる。この時，ジルコニア固体電解質の各界面においては，下記の通り酸素イオンの形成反応が進行する。

○管内壁（参照極側界面）



○管外壁（溶鉄側界面）



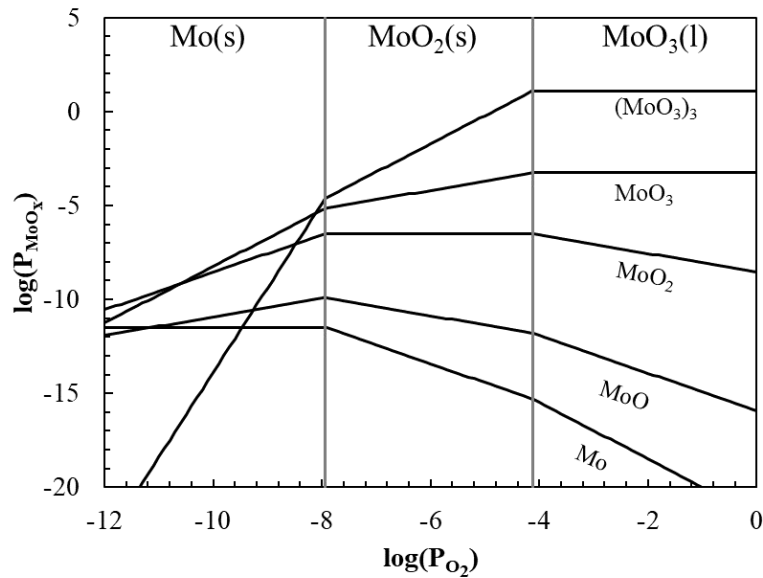


Figure 2-11. Thermochemical diagram of gas vapor pressures for the Mo-O system at 1800 K. The diagram is created based on the data of reference 22.²²⁾

ジルコニア固体電解質の参照極側界面に対しては酸素の供給が必要となる。したがって、酸化モリブデン気相が部分的に固体電解質の参照極側界面に吸着した際には、その気相が酸素の供給源となり、酸化物ガスからの酸素が取り出されて、低酸素ポテンシャル側である溶鉄側へと固体電解質を介して拡散する。金属 Mo 層は上記の酸化モリブデン気相の還元反応に起因して形成される。また、電気的中性条件を満足するために、固体電解質を介して電子が酸素イオンと逆方向に伝導し、固体電解質内の正味の電荷移動は生じないと考えられる。したがって、電子は溶鉄から参照極側へと拡散する。結果として、金属 Mo 層は起電力測定を実施しない場合においても、還元雰囲気下に保持するだけで形成される。

金属 Mo 中の酸素拡散については、主に結晶粒界を介して進行するとされており、その拡散係数は以下の通り報告されている。²³⁾

$$D_{\text{O}}^{\text{Mo}} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 7.8 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{270000}{RT}\right) \quad (T = 1423 - 1723\text{K}) \quad (2-9)$$

一方で、ジルコニア固体電解質中の酸素イオンの拡散については、前述の通り、酸素空孔に基づくイオン伝導が支配する。一般的なジルコニア固体電解質とし

て、CaO を添加した安定化ジルコニア中の酸素イオンの拡散係数は以下の通り報告されている。²⁴⁾

$$D_{O^{2-}}^{CSZ} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 0.018 \times 10^{-4} \exp \left\{ -\frac{31200}{RT} \right\} \quad (T = 1073 - 1370\text{K}) \quad (2-10)$$

上記の拡散係数は 1873 K において、それぞれ D_0^{Mo} は 10^{-10} [m^2/s]、 $D_{O^{2-}}^{\text{CSZ}}$ は 10^{-7} [m^2/s] 程度であると推算され、両者の拡散係数には大きな差異が見受けられる。すなわち、金属 Mo 層中の酸素拡散速度は固体電解質中の酸素イオン拡散に対して極めて遅い。

上記の現象より、起電力の低下は下記のメカニズムにて進行すると考えられる。Figure 2-12 において、縦軸は酸素ポテンシャルの値を示している。①はジルコニアセンサーを溶鉄試料に浸漬した直後の状態を示している。浸漬直後にジルコニアセンサー内の残存酸素は減少しながら MoO_3 もしくは $(\text{MoO}_3)_3$ の気相が生成されていると推察するが、酸素センサー内の Mo 酸化物は主に MoO_2 として存在するため、浸漬直後のセンサー内の酸素ポテンシャルは Mo-MoO₂ 平衡からなる。Mo-MoO₂ 平衡の酸素ポテンシャル値は溶鉄の値に比べて大きいため、ジルコニア固体電解質内に酸素ポテンシャル勾配が生じる。その後、②のように金属 Mo 層が形成される。前述のように、金属 Mo 層はジルコニア固体電解質よりも酸素の拡散が極めて遅いため、金属 Mo 層で酸素の拡散は律速され、③のように経時変化に伴い金属 Mo 層とジルコニア固体電解質界面の酸素ポテンシャルが徐々に低下し、金属 Mo 層内に酸素ポテンシャル勾配が生じる。最終的に経時変化に伴い、④のようにジルコニア固体電解質内壁界面及び外壁界面には酸素ポテンシャル差がほとんどなくなるために、起電力が経時変化に伴い減少したのではないかと推察される。以上から、金属 Mo 層の存在が起電力の経時変化に伴う減少の原因と考えられる。

一方で、電圧印加処理を施した場合には上記とは逆の反応が進行すると考えられる。参照極側を高電位とした電圧印加を施した場合、参照極側が高電位となるように固体電解質中を酸素イオンが強制的に拡散され、溶鉄から参照極への

酸素の供給が進行する。ジルコニア固体電解質の参照極側界面に供給された酸素は金属 Mo 層と反応し、酸化モリブデンを形成する。酸化モリブデンは前述の通り高い蒸気圧を有していることから容易に気体へと変態し層状組織が除去される。その結果、ジルコニア固体電解質が再度参照極側へと露出して、固体電解質を介した酸素ポテンシャル勾配が適切な状態を示すため、起電力が回復すると考えられる。さらに、起電力の回復は印加する電圧の大きさに依存しており、2.0 V や 1.5 V を印加した場合には十分に金属相が除去されて起電力が回復したのに対して、1.0 V を印加した場合には起電力が測定できる状態を長時間維持することは困難であった。

ジルコニアセンサーに電圧印加を施して長時間の測定を試みる手法は既に Li らによって報告されている。¹⁶⁾ しかしながら、当手法では酸素濃淡電池の分極がセンサーの測定挙動に影響を及ぼすとされており、そのメカニズムについては実験的には明らかとなっていなかった。対して、本研究では、Mo 系ジルコニアセンサーを対象に、具体的な実験に基づいて金属相の形成現象が起電力の測定値に影響を及ぼすこと、電圧印加処理がその除去に対して極めて有効に作用して起電力測定の長寿命化を可能にすることを見出した。

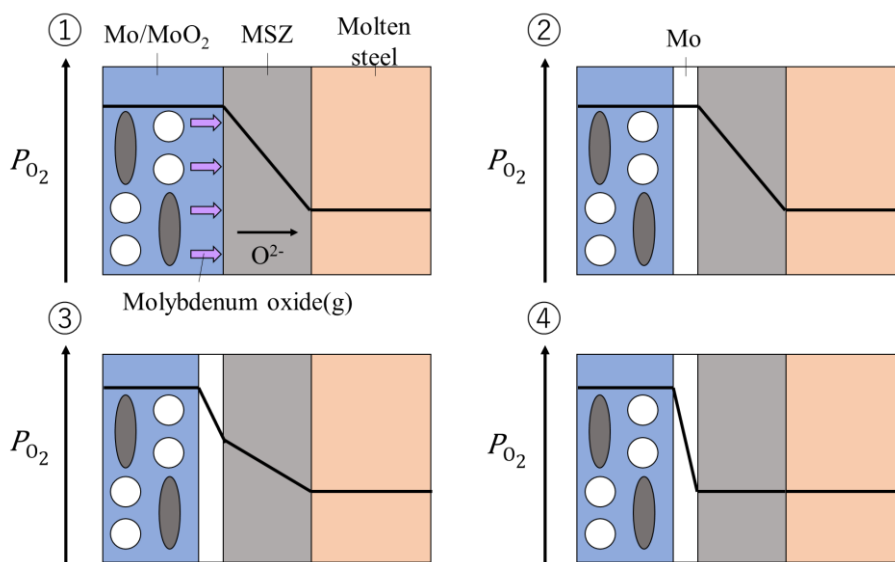


Figure 2-12. Mechanism of formation of metallic molybdenum layer and EMF reduction. ① shows the initial state of the EMF measurement, ② and ③ show the middle states, and ④ is the final state after EMF reduction.

2.5 小括

本章では, Mo と MoO₂ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーを対象に, 長時間の起電力測定が困難である要因の解明とその解決策を探索した。

[O]=20ppm に調整した溶鉄を対象にジルコニアセンサーを用いた連続測定を実施した場合, 起電力が時間経過に伴ってゼロに収束する低下現象に対応して, ジルコニア固体電解質界面にて金属 Mo 層が形成ならびに成長する相関を見出した。参照極の酸素ポテンシャルが雰囲気よりも高い条件にてジルコニアセンサーを保持した場合にも, 金属 Mo 層は形成されたことから, 参照極から外部雰囲気へと固体電解質を介して酸素イオンが拡散され, 還元反応が進行することが, 起電力低下の主要因であることを明らかにした。

また, センサーに対して参照極を高電位とした直流電圧印加を施し, 断続的な起電力測定を実施した結果, 起電力を 30 分間以上安定した値で得ることに成功した。連続測定時にジルコニア固体電解質界面にて確認された金属 Mo 層は一部除去され, 固体電解質が参照極側へ露出したことから, 酸素が系全体を伝導することが起電力の回復要因であることが示唆された。

参考文献

- 1) K. Yamaguchi, Y. Kishimoto, T. Sakuraya, T. Fujii, M. Aratani, and H. Nishikawa: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 126.
- 2) 瀬村康一郎, 松浦宏行: *鉄と鋼*, **100** (2014), 456.
- 3) 亀山恭一, 西川廣, 荒谷誠, 朝穂隆一, 田村望, 山口公治: *川崎製鉄技法*, **23** (1991), 136.
- 4) 松永久, 富永忠男, 王寺睦満, 田中英夫: *鉄と鋼*, **63** (1977), 1945.
- 5) K. Tsunoyama, T. Obara, S. Satoh, H. Abe, O. Shibazaki, and N. Uesugi: *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, **24** (1991), 84.
- 6) M. Ferry, D. Muljono, and D. P. Dunne: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1053.
- 7) 佐藤進, 小原隆, 高崎順介, 安田顕, 西田稔: *川崎製鉄技法*, **16** (1984), 4, 273.
- 8) Y. Kishimoto, K. Yamaguchi, T. Sakuraya, and T. Fujii: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 391.
- 9) N. Sumida, T. Fujii, Y. Oguchi, H. Morishita, K. Yoshimura, and F. Sudo: *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, **8** (1983), 69.
- 10) T. Kuwabara, K. Umezawa, K. Mori, and H. Watanabe: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 305.
- 11) M. Takahashi, H. Matsumoto, and T. Saito: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 1452.
- 12) J. Zhang, L. Liu, X. Zhao, S. Lei, and Q. Dong: *ISIJ Int.*, **54** (2014), 1560.
- 13) Y. Kato, H. Nakato, T. Fujii, S. Ohmiya, and S. Takatori: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1088.
- 14) E.T. Turkdogan and R.J. Fruehan: *Canad. Metall. Quart.*, **11** (1972), 371.
- 15) 後藤和弘: *電気化学*, **50** (1982), 54.
- 16) F. Li, Z. Zhu, and L. Li: *Solid State Ionics*, **70/71** (1994), 555.
- 17) K. T. Jacob, V. S. Saji, J. Gopalakrishnan, and Y. Waseda: *J. Chem. Thermodyn.*, **39** (2007), 1539.
- 18) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi, and T. Yamasaki: *Trans. J. Inst. Metals*, **25** (1984), 43.

- 19) D. Janke and H. Richter: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **50** (1979), 93.
- 20) 的場幸雄, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **66** (1980), 1406.
- 21) G. K. Sigworth and J. F. Elliott: *Met. Sci.*, **8** (1974), 298.
- 22) E. A. Gulbransen: *Corrosion*, **26** (1970), 19.
- 23) T. Noda, T. Kainuma, and M. Okada: *Trans. J. Inst. Metals*, **26** (1985), 26.
- 24) L. A. Simpson, R. E. Carter: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (1966), 139.

第3章 Cr/Cr₂O₃混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーにおける起電力測定の測定阻害要因の探索と長時間測定手法の探索

3.1 緒言

金属材料の組成は材料の物理化学的性質を支配することから、金属製錬プロセスにて熔融金属中の成分濃度を測定することは極めて重要である。ジルコニアセンサーは高温下にて熔融金属中の成分濃度を即時測定可能な測定装置であるが、測定可能時間が短時間であるため、その長寿命化が求められている。前章では、測定阻害因子の探索として、Mo と MoO₂ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーを用いた低酸素濃度の溶鉄に対する起電力測定を実施し、ジルコニア固体電解質界面の局所平衡状態が起電力測定値に影響を及ぼすことを明らかにした。また、参照極側を高電位とした直流電圧印加処理を施して、断続的な起電力測定を実施した場合、長時間の起電力測定が可能であることを見出した。しかしながら、上記の現象は Mo と MoO₂ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサー特有の挙動である可能性があり、他の測定系においても同様の反応が進行するかは不明である。ジルコニアセンサーの活用範囲を拡張し、連続測定を可能とする手法を開発するためには、様々な測定系について系統的に発生する現象を整理して、起電力測定の測定阻害要因を解明する必要がある。

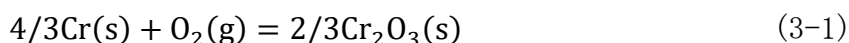
本章では、Cr と Cr₂O₃ 混合粉末を参照極として用いたジルコニアセンサーを対象に、ジルコニア固体電解質界面の状態が起電力の測定値に及ぼす影響を実験的に明らかにするとともに、長時間測定を可能にするための手法の探索を試みた。Cr と Cr₂O₃ 混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーは、酸素濃度の比較的低い溶鋼に対する測定に適しており、極低酸素用の溶鋼酸素センサーや転炉スラグ用センサー、副電極を使用した他成分濃度測定用センサー等、製錬工程にて幅広く活用されている。¹⁻²⁾ 当センサーにおいても、単一のセンサーでは十秒程度の測定が限界であるため、消耗品として利用されている。したがって、本章において起電力の長時間測定を阻害する因子が解明された場合には、より幅広い範囲にてジルコニアセンサーの性能改善が期待される。

3.2 実験手法

3.2.1 Cr/Cr₂O₃混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーの作製

本章では、金属 Cr と酸化物 Cr₂O₃ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサー (Cr 系ジルコニアセンサー) を作製し、起電力の連続測定を実施するとともに、長時間測定を妨げる測定阻害因子を探索した。

参照極の混合粉末における金属と酸化物の重量比は、9:1 と 1:1 の2種類用意した。前者は昇温中に雰囲気ガスによって金属が酸化して消失することを考慮して金属の割合を大きくし、後者は起電力測定中の還元反応の進行を考慮して酸化物の割合を大きくした。混合粉末を、ジルコニア固体電解質の一端閉管に充填して密閉した場合、管内では(3-1)式の酸化還元平衡が成立し、酸素ポテンシャルが一意に決定される。³⁾



$$\Delta G^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -754900 + 170T/\text{K} \quad (T = 298 - 2000 \text{ K}) \quad (3-2)$$

本章では、前章の Mo 系ジルコニアセンサーと同様に、MgO を 8mol% 添加した部分安定化ジルコニア (MgO-doped partially stabilized zirconia, MSZ) を固体電解質として選択し、固体電解質中の電子と酸素イオンの伝導度が一致する酸素分圧 P_{O_2} は(2-3)式にて決定した。参照極粉末は MSZ の一端閉管に高さ 15 mm まで充填した。その上部には不活性物質として ZrO₂ の粉末を充填し、さらに管口部をアルミナベースのセラミック系ボンドにて密閉して、還元ガスの侵入に伴う参照極の消失を抑制した。また、Cr 系ジルコニアセンサーにおいては、参照極、試料極ともに金属 Mo を電極として使用した。ジルコニアセンサーの電極が同種の金属であることから、電極間に生じる熱起電力は影響しないとみなした。また、試料極側の電極を Mo とした場合には溶鉄に対する Mo の溶解反応が進行するが、前章と同様に測定前後にも他のセンサーによる測定を実施し、測定値に大きくは変動しないことを確認した。ただし、Mo と Cr は相互に固溶する可能性があるため、⁴⁾起電力測定時には、参照極に対する異種金属成分の拡散が測定値に及ぼす影響を考慮する必要がある。

3.2.2 酸素濃度の異なる溶鉄試料の作製

本章の実験では、異なる酸素濃度の溶鉄を作製し、各溶鉄に対する起電力測定を実施した。溶鉄試料は電解鉄（アトミロン MP, 純度 99.95%以上, 東邦亜鉛株式会社）、炭素粒子（純度 99.95%, 株式会社高純度化学研究所）並びにアルミニウム線（純度 99.99%, ϕ 1.0 mm）を所定の割合で混合して溶融して作製した。試料作製時の試料の混合比を Table 3-1 に示す。ここで、電解鉄の組成は前章の Table 2-1 の通りである。C, Al は溶鉄からの脱酸作用があるため、炭素粒子並びにアルミニウム線の混合量が増加するに伴って溶鉄中酸素濃度は低下すると推察される。I-III の溶鉄試料については、アルミナ坩堝内に電解鉄と炭素粒子を混合して、実験条件まで昇温して作製した。一方で IV の溶鉄試料については、III の混合比にて溶鉄試料を作製した後、炉外からアルミナ線を巻き付けた炭素棒を浸漬し、攪拌して作製した。

Table 3-1. The amount of electrolytic iron, carbon grain and aluminum wire in Fe-C alloy or Fe-C-Al alloy for the measurement by the zirconia sensor.

	電解鉄 /gram	炭素粒 /gram	アルミニウム線 /gram
I	400	-	-
II	400	0.3	-
III	380	20	-
IV	380	20	0.2

3.2.3 起電力の連続測定

起電力の連続測定には、前章の Mo 系ジルコニアセンサーを用いた測定時と同様に SiC 発熱体を用いた縦型電気炉（Figure 2-1）を利用した。測定対象とする溶鉄を炉内に設置し、実験温度まで昇温した後、起電力の連続測定を実施した。前項にて調整した溶鉄試料の原料をアルミナ坩堝内に入れ、電気炉内の均熱帯に保持されるように設置した。アルミナ坩堝の上部にはガス脱酸用に炭素円筒を設置し、炉内を室温で Ar ガスに置換させた後、実験温度まで昇温した。この

時、炉心管上部のシーリングジャケットには、炉内温度測定用の熱電対と溶鉄浸漬用の試料極を設置し、溶鉄試料と同時に昇温した。

溶鉄試料が溶融して炉内温度が安定したことを確認した後、Cr 系ジルコニアセンサーの参照極をジャケットの開放口から炉内に浸漬し、溶鉄上部にて 2 分間予熱した。予熱完了後、センサーの両電極を溶鉄に浸漬して電極間に生じた起電力を連続的に測定した。起電力測定には、前章と同様に内部抵抗 50 M Ω 以上のデータロガーを使用した。起電力測定は設定温度を 1873 K または 1823 K として実施した。ジャケットに取り付けた熱電対により、1873 K 設定時には炉内温度が 1873–1913 K、1823 K 設定時には炉内温度が 1793–1853 K であることを確認した。起電力の連続測定後には、同様の手法で作製した Cr 系ジルコニアセンサーを使用して再度起電力測定を実施し、測定中の溶鉄に対する Mo の溶解反応が、溶鉄中酸素濃度を大きくは変化させないことを確認した。起電力測定後のジルコニアセンサーの参照極は即座に炉外に引き出して空冷し、断面観察を実施した。また、一部の起電力測定後センサーについては、空冷後のセンサーからジルコニア固体電解質を取り除き、参照極に対して X 線回折による同定を実施した。X 線回折分析は固体電解質を取り除いた状態の参照極と、参照極を粉碎した粉末の 2 種類の試料に対して実施した。

3.2.4 電圧印加を施した起電力の断続測定

Mo 系ジルコニアセンサーと同様に、電圧印加処理が起電力回復に寄与することを検証するため、複数の印加条件にて、直流電圧電流印加と起電力測定を繰り返す断続測定を実施した。直流電圧電流は、ジルコニアセンサーの参照極側が高電位となる方向を正の印加値とした。本章の印加処理においては、いずれの印加条件においても、定電流モードの直流電流印加を施した。印加電流値は 0.8 A、1.5 A、2.3 A、-0.8 A、-1.0 A の 5 通りに設定して、印加電流値毎に 1 分間の起電力測定と 4 分間の印加処理を交互に繰り返す断続起電力測定を実施した。上記の印加時には電圧値は可変であったが、電圧値はそれぞれ 0.5 V、1.0 V、

1.3 V, -0.5 V, -1.0 V 程度であった。すなわち、本章にて使用したジルコニアセンサーの電気抵抗値は 0.5 Ω 程度であったとみなされる。断続測定後のセンサーは直ちに炉外へと引き出し、空冷後の参照極に対する断面観察を実施した。

3.3 実験結果

3.3.1 高温保持による電極付近の参照極の変化

本研究において作製した Cr 系ジルコニアセンサーの電極としては、参照極、試料極ともに Mo 電極を使用した。電極から Mo が参照極へ固溶することが、センサー起電力値に影響を及ぼすことが懸念されるため、所定時間センサー参照極を 1873 K の実験条件にて保持した際の断面状態を観察し、観察された各相に対する成分分析を実施した。

Figure 3-1 に、10 分間ならびに 30 分間の炉内保持後に取り出したセンサー参照極の Mo 電極と参照極の界面近傍に対する断面 SEM 像並びに元素分析結果を示す。元素分析は Mo 電極から参照極までの 70 μm の範囲に対する線分析として実施した。いずれの参照極においても、Mo 電極と参照極の界面部においては境界が不明瞭であった。元素分析の結果、参照極から Mo 電極への Cr の固溶はほとんど確認されず、Mo 電極から参照極に対する Mo 成分の拡散が顕著であった。この Mo 成分の拡散は高温保持の時間経過に伴って進行するが、30 分間程度であれば Mo の固溶が確認される領域は電極から 50 μm 以内の範囲であると推察される。また、Figure 3-1(a) の 10 分間保持後のセンサー断面にて確認された各相に対する点分析結果を Table 3-2 に示す。Table 3-2 の結果より、参照極の緻密な Phase B は Cr を主成分とする金属相、緻密でない Phase C は Cr_2O_3 の酸化物相であると読み取れる。また、Phase C からは Mo の存在が確認されず、Phase B の Mg 含有量は Mo 電極からの距離が離れるにしたがって低下したことから、電極からの Mo 成分拡散は金属相に対してのみ進行することが確認された。ジルコニアセンサーの測定値は、固体電解質を介した酸素ポテンシャルの差異に依存するが、参照極側の酸素ポテンシャルは前節の通り、(3-1)式の酸化還元平衡にて定

まる。電極から Mo 成分が金属相にのみ固溶する場合、(3-1)式において Cr の活量が低下し、 Cr_2O_3 の活量は変化しないと考えられるため、維持される酸素ポテンシャル値は高くなると推察される。したがって、Mo 成分の拡散が起電力に及ぼす影響は正の寄与のみであると考えられる。

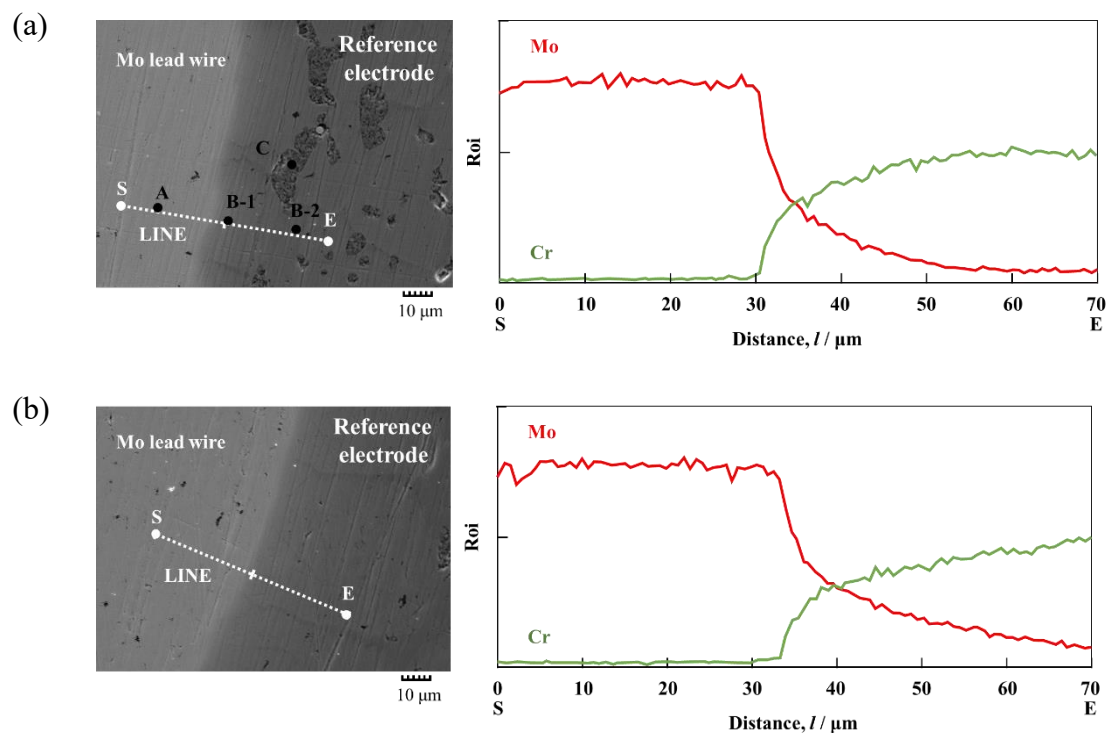


Figure 3-1. Cross-sectional microstructure at the surface of molybdenum rod exposed to the reference electrode of the Cr/Cr₂O₃-type zirconia sensor after (a)10 minutes and (b) 30 minutes at 1873 K and result of line analysis.

Table 3-2. Energy-dispersive X-ray analysis of each phase (Fig. 3-1) in the reference electrode of the Cr/Cr₂O₃-type zirconia sensor after 10 minutes at 1873 K_[at%].

	O	Mo	Cr
Phase A (Mo rod)	34.75	64.47	0.78
Phase B-1 (Reference electrode near Mo rod)	15.06	18.28	66.66
Phase B-2 (Reference electrode far from Mo rod)	10.09	2.19	87.72
Phase C (Reference electrode)	39.59	0.19	60.22

3.3.2 起電力の連続測定

3.3.2.1. 1873 Kにおける低酸素濃度溶鉄に対する起電力測定

Figure 3-2 に鉄鋼製錬プロセスの代表温度である 1873 K に設定した電気炉内における、溶鉄Ⅱ-Ⅳに対する起電力測定結果を示す。測定初期においては、溶鉄毎に異なる起電力値が得られたことから、溶鉄の酸素濃度差を適切に反映していると考えられる。しかしながら、 $[C] \cong 0.3\text{wt}\%$ の溶鉄Ⅱについては長時間同程度の測定値が得られた一方で、より酸素濃度の低い $[C] \cong 5\text{wt}\%$ の溶鉄Ⅲならびに $[Al] \cong 0.05\text{wt}\%$ の溶鉄Ⅳについては、測定時間経過に伴って起電力が単調減少してゼロに収束する傾向が確認された。したがって、Cr 系ジルコニアセンサーにおいても、参照極と大きく異なる酸素ポテンシャルを有する測定対象を取り扱う場合には、長時間の測定が困難であることが示唆された。前項の高温保持後センサーに対する断面 SEM 像より、この起電力変化は電極から参照極への Mo 成分の固溶の影響ではなく、参照極の還元反応等の異なる現象に依存すると推察される。

Figure 3-3 に各溶鉄試料に対する起電力測定を 30 分間実施した後に取り出した Cr 系ジルコニアセンサーを対象に、固体電解質の参照極側界面を観察した結果を示す。溶鉄Ⅱを測定対象としたセンサーにおいては、固体電解質界面にて緻密でない相が存在することが確認された。一方で、起電力が急速に低下した溶鉄Ⅲを測定対象としたセンサー参照極においては、固体電解質界面にて半球状の液滴形状の組織が確認され、溶鉄Ⅳを対象としたセンサーにおいては、2 相分離した組織が存在した。溶鉄Ⅳを測定対象としたセンサーについては、2 相分離により樹状組織を形成したことから、溶鉄Ⅲ、Ⅳに対する起電力測定時には液相が形成される可能性があることが示唆された。Figure 3-3 の各相に対する成分分析結果を Table 3-3 に示す。溶鉄Ⅱに対する測定後のセンサーにて確認された相については、緻密でない相が酸化物相であり、その周囲が金属 Cr で構成された相であった。参照極としては Cr と Cr_2O_3 の混合粉末を使用したこと、Table 3-2 の Phase C と同程度の組成を示したことから、固体電解質界面にて確認された酸

化物相も Cr_2O_3 であると考えられる。溶鉄Ⅲに対する測定後センサーにて確認された液滴形状の組織については、コントラストの異なる 2 相から構成されていたが、成分分析からは、その組成差は明瞭には確認できず、いずれも金属 Cr 相であると判断された。また、溶鉄Ⅳを対象とした起電力測定後センサーにて確認された 2 相についても、同様に金属 Cr を主とする相であると分析され、2 相間に組成の差異は見受けられなかった。以上より、低酸素ポテンシャルの溶鉄を測定対象とした起電力測定後の Cr 系ジルコニアセンサーにおいては、固体電解質界面にて金属 Cr のみが偏在し、参照極と同程度の酸素ポテンシャルを有する測定対象の場合には、 Cr_2O_3 を主とする酸化物相が固体電解質界面にて残存することが明らかとなった。したがって、参照極における Cr_2O_3 の還元反応が進行した結果、金属 Cr のみが残存したことが、起電力低下の要因であると推察される。

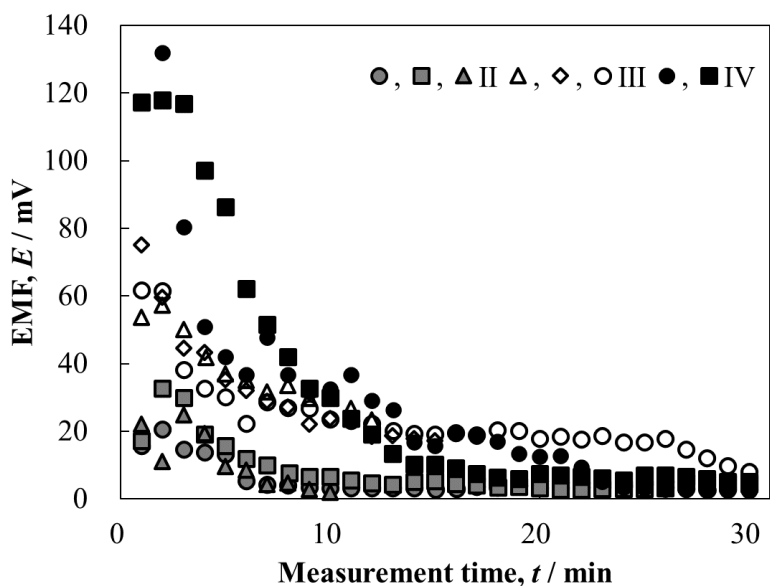
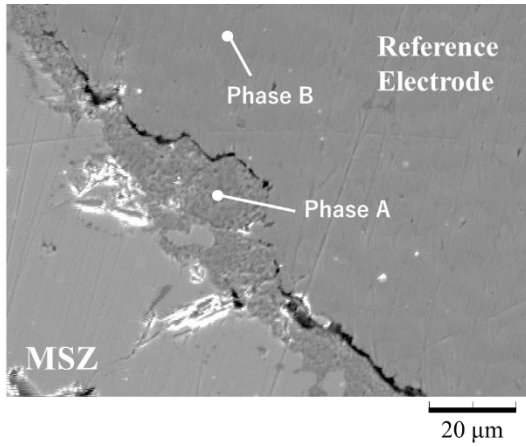


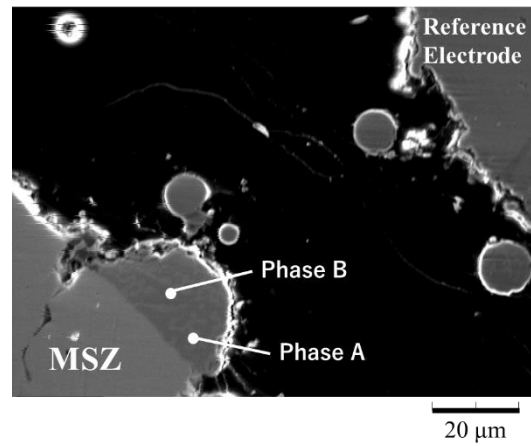
Figure 3-2. Results of continuous electromotive force (EMF) measurements of the Fe-C alloy or Fe-C-Al alloy at 1873 K. (The composition of alloys is shown in Table 3-

1)

(a) Fe-C alloy(II)



(b) Fe-C alloy(III)



(c) Fe-C-Al alloy(IV)

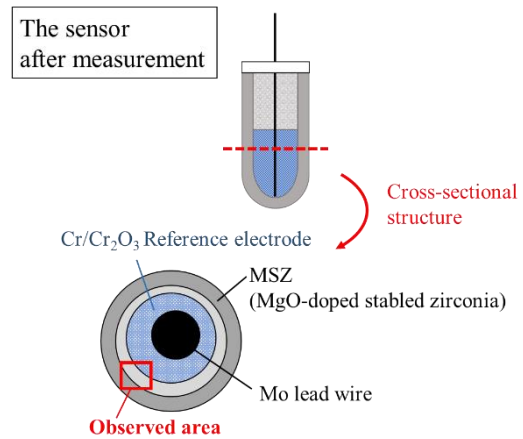
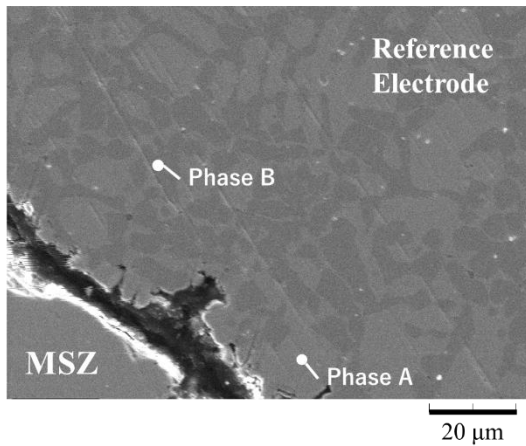
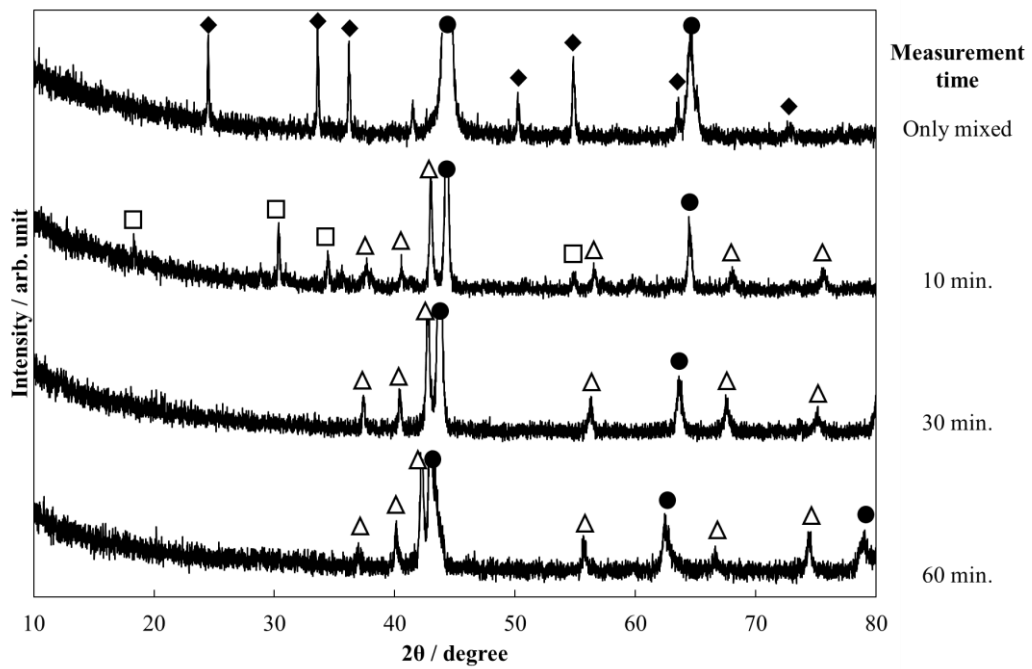


Figure 3-3. Cross-sectional microstructure at the MgO-doped zirconia solid electrolyte (MSZ) surface exposed to the reference electrode of the Cr/Cr₂O₃-type zirconia sensor immersed in Fe-C alloy and Fe-C-Al alloy for 30 minutes.

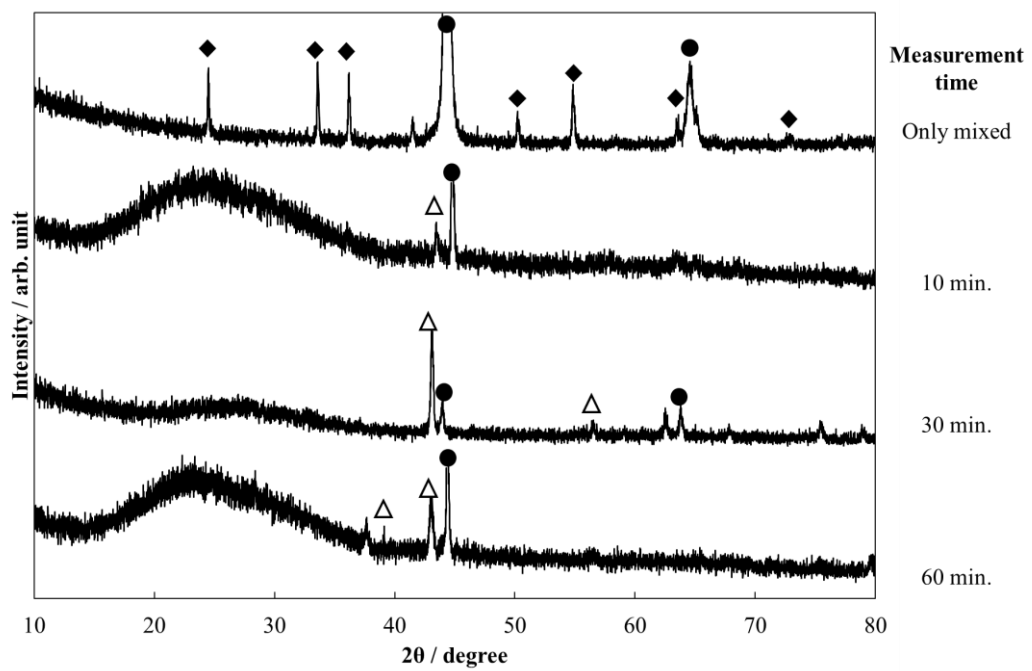
Table 3-3. Results of EDX analysis of the point of each phase found on the zirconia surface of the sensor immersed in Fe-C alloy and Fe-C-Al alloy [at%] (the analysis points are shown in Fig. 3-3)

	O	Mg	Zr	Mo	Cr
Phase A (in Fe-C alloy II)	35.69	4.04	0.29	0.19	59.78
Phase B (in Fe-C alloy II)	5.88	2.43	0.30	0.38	91.02
Phase A (in Fe-C alloy III)	10.15	2.67	0.28	1.22	85.68
Phase B (in Fe-C alloy III)	8.36	2.89	0.29	1.05	87.42
Phase A (in Fe-C alloy IV)	0.08	5.29	3.35	4.12	87.15
Phase B (in Fe-C alloy IV)	0.07	5.79	2.54	2.82	88.77

続いて、溶鉄Ⅲに対する起電力測定後の Cr 系ジルコニアセンサーの参照極に対して、X線回折同定を実施した際の結果を Figure 3-4 に示す。分析対象は、Cr と Cr_2O_3 の混合比を重量比 9:1 とした参照極を用いた Cr 系ジルコニアセンサーとした。X線回折分析は、測定後のセンサーから固体電解質を取り除いて参照極がむき出しになった試料と、参照極部を粉末化した試料の 2 通りの状態に対して実施した。ここで、粉末化した試料は参照極全体に相当し、むき出しとなった参照極は、参照極の外表面、すなわち固体電解質界面付近に対する分析に相当する。また、いずれの同定結果についても、参照極として使用した Cr と Cr_2O_3 の混合粉末に対する同定結果を起電力測定前の状態として、回折パターンを比較した。参照極粉末に対する分析結果では、BCC 構造の金属 Cr と酸化物 Cr_2O_3 の回折パターンのみ検出され、金属 Cr のピーク強度が酸化物 Cr_2O_3 より明瞭に大きく得られた。Figure 3-4 (a) の参照極全体に対する分析結果より、起電力測定時間の経過に伴い、 Cr_2O_3 の回折パターンは消失することが確認された。また、10 分間の起電力測定後センサーにおいてのみ、スピネル系酸化物の回折パターンが検出され、30 分以上の起電力測定後に取り出したセンサーにおいては、金属 Cr の回折パターンのみ検出された。スピネル相は、 Cr_3O_4 や Cr_2MgO_4 を主体する相であると推察される。また、金属 Cr の回折パターンについては、初期状態に含まれた BCC 構造のみではなく、HCP 構造の存在も検出され、かつピーク位置が時間経過に伴って低角側へシフトした。これは Figure 3-1 にて確認された Mo 成分の拡散に伴う結晶格子の拡大、ならびに Figure 3-3 にて観察された 2 相の金属 Cr 相の存在を反映していると考えられる。さらに、Figure 3-4 (b) の参照極—ジルコニア固体電解質界面近傍に対する分析結果では、金属 Cr を示す回折ピークのみが検出された。したがって、起電力測定時間の経過に伴って、参照極全体の還元反応が進行し、その反応は固体電解質側から優先的に進行することが示唆された。



(a)



(b)

Figure 3-4. XRD patterns of (a) the milled sample and (b) outer surface of the reference electrode after measuring the EMFs of the molten Fe–C alloy at different times (●, Cr[bcc]; ◆, Cr₂O₃; △, Cr[hcp]; □, spinel).

3.3.2.2. 1823 Kにおける低酸素濃度溶鉄に対する起電力測定

Cr系ジルコニアセンサーに使用した参照極はCrとCr₂O₃の混合粉末であるが、Cr-O系状態図より、1938 K以上ではCr-O系の液相が形成される可能性がある。⁵⁻⁶⁾前項にて確認された液相形成が、一時的なセンサーの昇温によるものであるか検証するため、より低温の条件にて起電力の連続測定を実施した。起電力測定は低酸素濃度の溶鉄Ⅲ([C]≒5wt%)に対して実施し、測定値の推移と、ジルコニア固体電解質界面における状態変化を観察した。

Figure 3-5 に 1823 K に設定した炉内にて溶鉄Ⅲに対する起電力の連続測定を実施した際の測定値の推移を示す。起電力測定は複数回実施したが、いずれの測定においても測定初期値は 80-100 mV 程度であった。測定値は、1873 K 設定にて実施した起電力測定と同様に、時間経過に伴って単調減少する傾向が確認された。連続測定後のジルコニアセンサーを測定時間毎に取り出し、固体電解質の参照極側界面を観察した結果を Figure 3-6 に示す。Figure 3-6 より、起電力測定後センサーにおいては、いずれも固体電解質界面部に液滴形状の組織が存在することが確認された。特に 30 分間の起電力測定後センサーにおいては、径 50 μm 以上の液滴の存在が確認されたことから、センサー作製時に使用した参照極粉末が固体電解質に吸着したわけではなく、起電力測定中に固体電解質界面部にて液相が形成されることが示唆されたと考えられる。この液相形成は Cr-O 系の平衡状態だけでは説明できず、特異な平衡状態が形成されたことが推察される。したがって、Figure 3-3 (b)にて確認された液相形成の痕跡についても、一時的に高温に達したことによる影響ではなく、起電力測定中に固体電解質界面にて進行する状態変化の影響に起因した相であると考えられる。

一方で、起電力測定後のセンサー参照極に対する X 線回折分析結果を Figure 3-7 に示す。分析対象は、Cr と Cr₂O₃ の混合比を重量比 1:1 とした参照極を有する Cr 系ジルコニアセンサーとした。測定後センサー参照極の外表面ならびに、参照極全体を粉末化した試料に対する分析結果を参照極の回折パターンと比較した。Figure 3-7(a) より、参照極全体を構成する物質としては、起電力測定後の

センサー内においても、Cr と Cr_2O_3 を含むことが確認されたことから、参照極内部で維持される酸素ポテンシャルは初期状態から変動しないと考えられる。しかしながら、起電力測定後のセンサー内では HCP 構造の金属 Cr 並びにスピネル相の存在も確認された。Figure 3-7(b) より、固体電解質界面近傍の参照極においては、 Cr_2O_3 の回折パターンが検出されず、BCC 構造並びに HCP 構造の金属 Cr とスピネル相の回折ピークが確認された。以上より、低温状態における起電力測定においても、低酸素ポテンシャルの溶鉄に対する測定を実施した場合には、固体電解質側の参照極の還元反応が進行し、固体電解質界面において参照極バルクと異なる平衡状態が形成されることが示唆された。この局所平衡状態が起電力の推移に大きな影響を及ぼすと推察される。

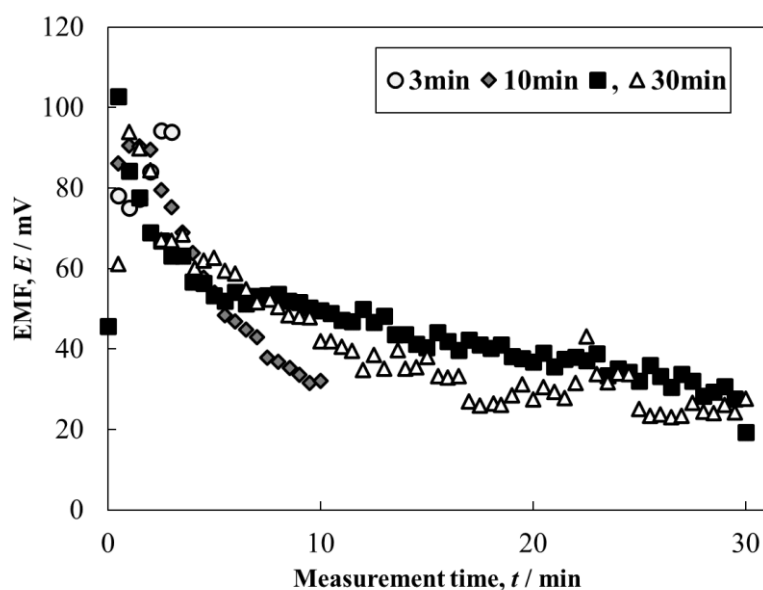


Figure 3-5. Results of continuous electromotive force (EMF) measurements of the Fe-C alloy with 5 mass% carbon at 1823 K.

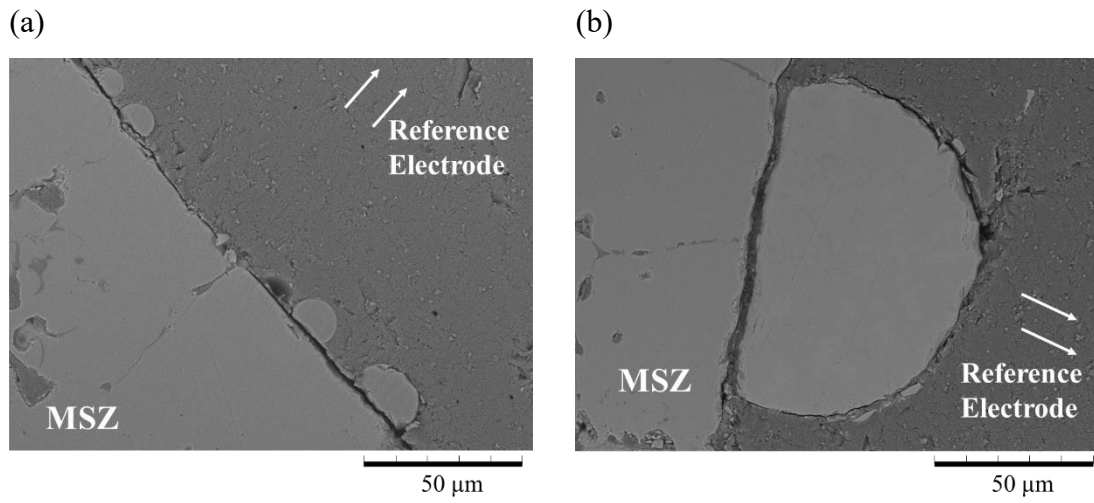
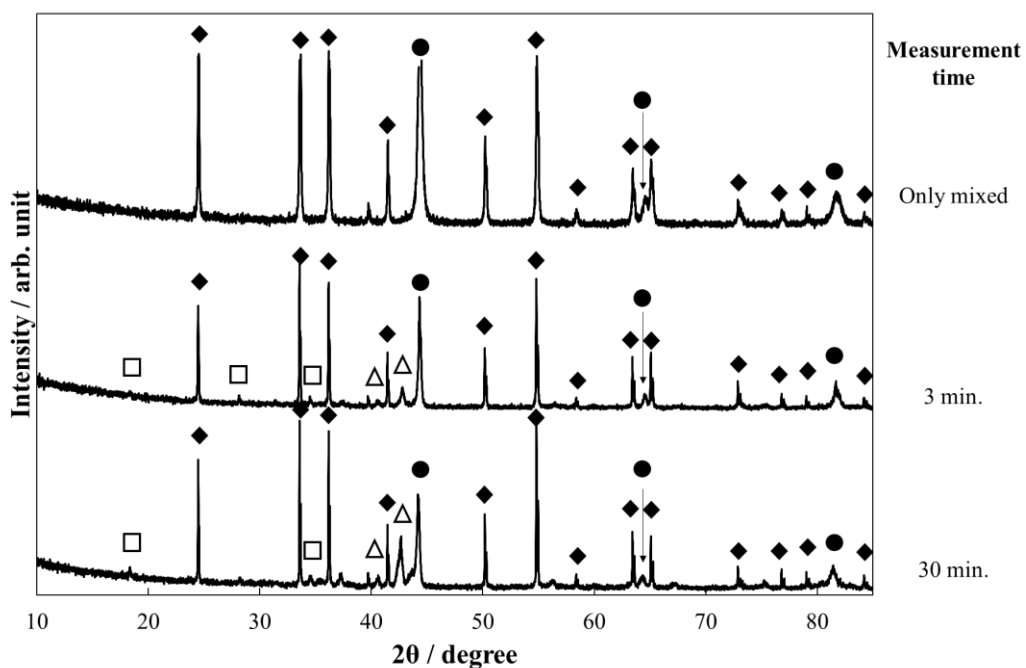
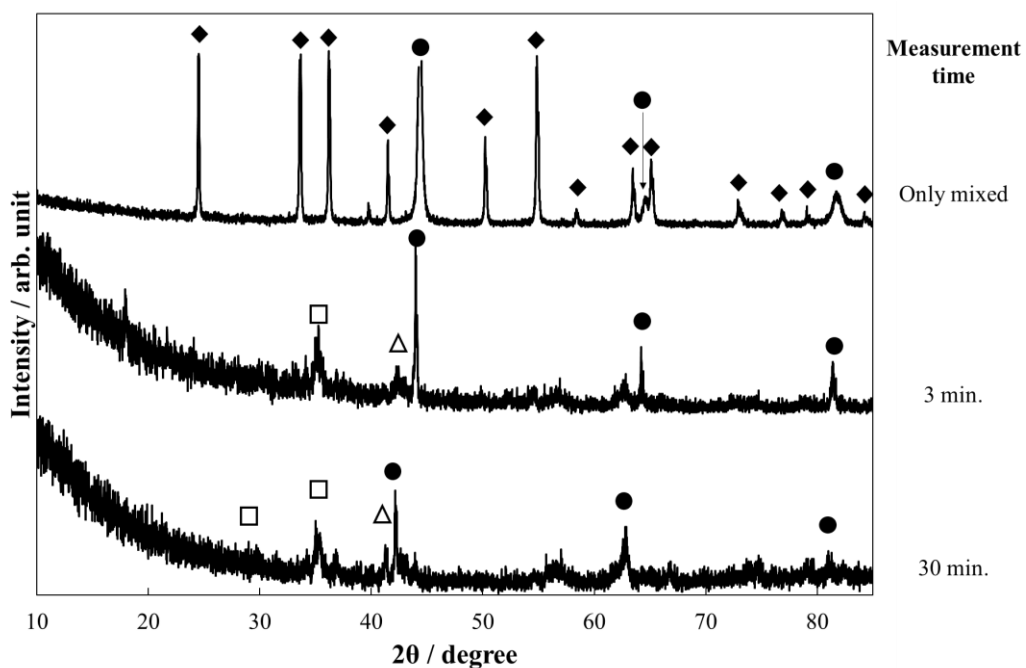


Figure 3-6. Cross-sectional microstructure at the MgO-doped zirconia solid electrolyte (MSZ) surface exposed to the reference electrode of the Cr/Cr₂O₃-type zirconia sensor immersed in Fe–C alloy for (a) 10 minutes and (b) 30 minutes.



(a)



(b)

Figure 3-7. XRD patterns of (a) the milled sample and (b) outer surface of the reference electrode after measuring the EMFs of the molten Fe–C alloy at different times at 1823 K (●, Cr[bcc]; ◆, Cr₂O₃; △, Cr[hcp]; □, spinel).

3.3.2.3. 1823 Kにおける高酸素濃度溶鉄に対する起電力測定

前項までの実験結果は、参照極側の酸素ポテンシャルが溶鉄側より高い測定系における傾向を示している。一方で、電解鉄の溶鉄 I は参照極より高い酸素ポテンシャルを有していることから、固体電解質中の酸素イオン拡散が逆方向に進行することが予測される。この条件にて進行する現象と起電力推移の関係を検証するための起電力測定実験を実施した。

Figure 3-8 に 1823 K に設定した炉内にて、溶鉄 I に対する起電力の連続測定を実施した結果を示す。起電力測定の結果、測定値は-120 mV 程度の初期値から時間経過に伴って単調増加してゼロ付近に収束する傾向が確認された。したがって、Cr 系ジルコニアセンサーにおいては、参照極との酸素ポテンシャル差が大きい測定対象を取り扱う場合、時間経過に伴って起電力測定値がゼロに収束する方向に変動することが示唆された。

Figure 3-9 に起電力測定後のセンサー参照極に対する X 線回折分析結果を示す。分析対象は、前項と同様に、Cr と Cr_2O_3 の混合比を重量比 1:1 とした参照極を用いた Cr 系ジルコニアセンサーとした。測定後センサー参照極の外表面ならびに、参照極全体を粉末化した試料に対する分析結果を参照極の回折パターンと比較した。Figure 3-9(a) より、参照極全体を構成する物質としては、起電力測定後においても、Cr と Cr_2O_3 が含まれており、起電力測定後の参照極からは HCP 構造の金属 Cr 並びにスピネル相の存在も確認された。ただし、前項までの参照極に対する分析結果とは異なり、金属 Cr の回折ピークが時間経過とともに小さくなる傾向が確認されたことから、参照極全体の酸化反応が進行したと推察される。また、Figure 3-9(b) の参照極の外表面に対する分析結果より、固体電解質界面近傍においては、主に Cr_2O_3 の回折パターンが検出され、金属 Cr の回折ピークはほとんど検出されなかった。したがって、参照極の酸化反応は主に固体電解質界面部にて進行すると推察される。

以上より、Cr 系ジルコニアセンサーにおいては、固体電解質を介した酸素ポテンシャルの勾配に起因して、酸素イオンが拡散し、固体電解質界面部にて酸素

の授受が進行した結果、参照極の局所的な酸化還元反応が進行すると考えられる。この酸化還元反応の結果、固体電解質界面では参照極バルクとは異なる局所平衡状態を形成し、起電力の測定値にも影響を及ぼすことが示唆された。

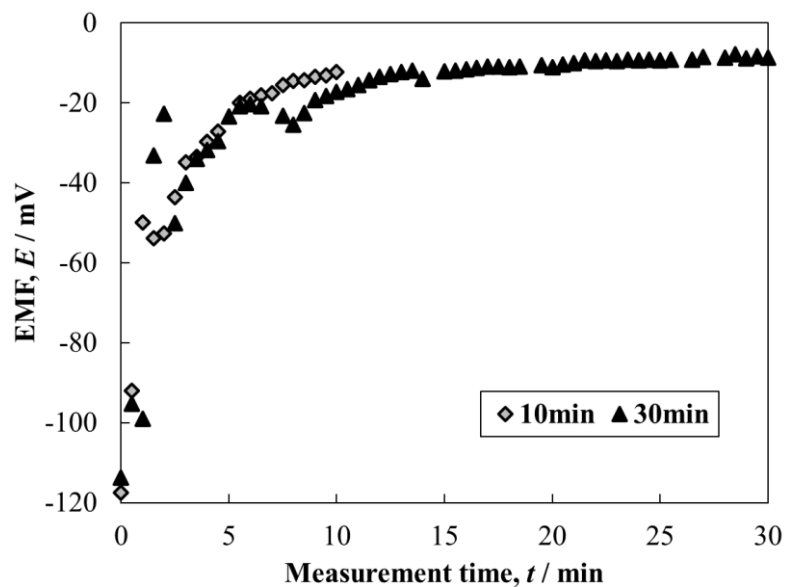
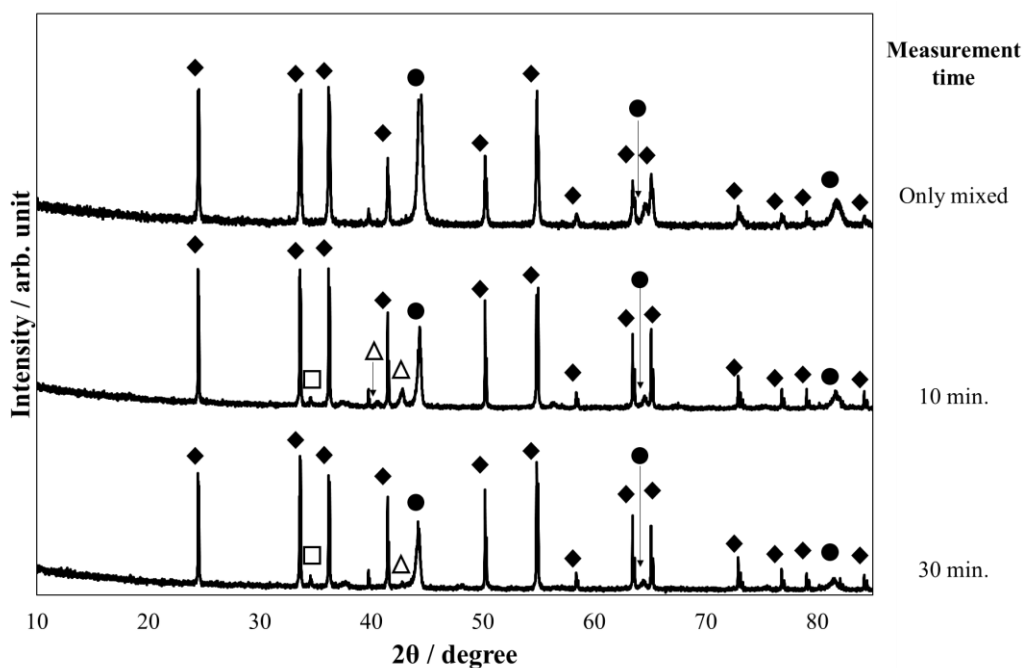
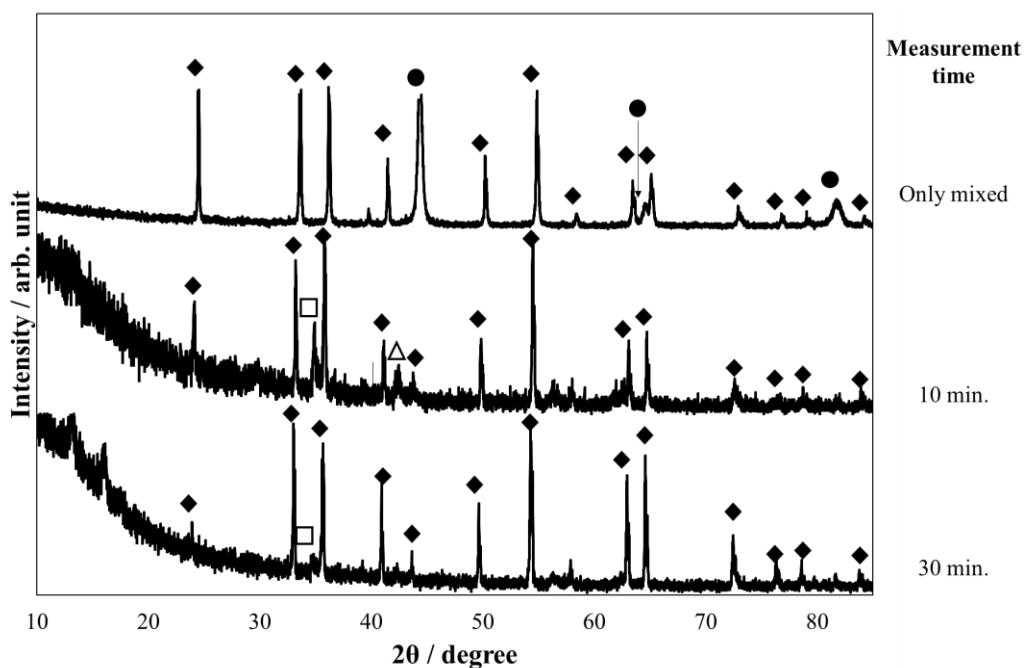


Figure 3-8. Results of continuous electromotive force (EMF) measurements of the electrolytic iron at 1823 K.



(a)



(b)

Figure 3-9. XRD patterns of (a) the milled sample and (b) outer surface of the reference electrode after measuring the EMFs of the molten electrolytic iron at different times at 1823 K (●, Cr[bcc]; ◆, Cr₂O₃; △, Cr[hcp]; □, spinel).

3.3.3 直流電流印加を施した起電力の断続測定

1873 Kにおける直流定電流印加を施した起電力の断続測定結果を Figure 3-10 に示す。測定対象としては[C] ≒ 5wt%の溶鉄Ⅲを使用したため、参照極の酸素ポテンシャルに対して低い酸素ポテンシャルを有している。ここで、印加値は参照極側が高電位となる方向を正としたことから、正の電圧電流値を印加した場合は充電方向を示す。正の電圧電流を印加した場合には連続測定時より高い測定値を得ることができ、負の電圧電流を印加した場合にはより急速に起電力がゼロに収束する傾向が確認された。したがって、電圧電流印加を活用して、起電力測定値に影響を及ぼすことが可能であると考えられる。特に、正の電圧電流印加処理が測定値に及ぼす寄与については、印加値に応じて差異が確認された。0.8 Aの電流を印加した場合は、起電力値が+50 mV程度で維持された後、微減する傾向を示した。一方で、1.5 A以上の電流を印加した場合には、起電力値が+70 mV程度に30分間以上維持することに成功した。以上より、起電力測定時と逆方向の酸素イオン拡散を促進する電圧電流印加処理を施した場合、⁷⁻⁸⁾起電力の回復が見込まれ、起電力測定値を一定値に保持するためには、高い電流値を印加する必要があると推察される。

起電力が回復した際のジルコニア固体電解質界面部の状態と起電力値の対応関係を明らかにするため、正の電圧電流値を印加した場合の断続測定後センサーに着目し、測定後センサーの断面観察を実施した結果を Figure 3-11 に示す。0.8 Aを印加した断続測定後センサーにおいては、観察領域に応じて異なる状態が確認されたため、複数の観察結果を示した。また、Figure 3-11にて観察された各相に対する成分分析結果を Table 3-4 に示す。Figure 3-11(a)および(b)より、0.8 A印加時の断続測定後センサー断面においては、一部の固体電解質が緻密でない相を介して参照極と接触した状態が観察されたと同時に、他の界面部では液滴形状組織の存在も確認された。参照極と固体電解質の間に形成された相(Phase A)については、成分分析の結果、CrとMgを含む酸化物相であることが明らかとなった。Mg成分は固体電解質からの距離が大きくなるにつれて低下

した。Mg は固体電解質内に含まれる MgO が供給源となり参照極側へ固溶したと考えられる。一方で、液滴形状組織については、Figure 3-3 (b) の連続測定後のセンサー断面と同様に 2 相分離が確認された。成分分析の結果より、2 相分離した各相の組成には特に差異が見受けられず、Cr を主とする金属相であると評価された。

また、Figure 3-11 (c) ならびに (d) の起電力が高く維持されたセンサー断面においては、連続測定時に確認された 2 相分離した組織に加えて、他の測定後センサーからは確認できなかった相 (Phase E, G, H) の存在が固体電解質界面部にて確認された。これらの相は界面部に偏在しており、成分分析の結果、Phase E, G は Mg を含む相、Phase H は Zr を含む相であることが判明した。いずれの相についても分析上は酸素がほとんど検出されなかったが、Phase E, G については、Phase A とほぼ同一の成分比であることから Mg-Cr-O 系の酸化物が形成されたと推察される。同様に、Phase H については、Zr-Cr-O 系の酸化物相であることが推察される。また、1.5 A 並びに 2.3 A を印加したセンサー断面においても、金属 Cr の 2 相分離相の存在は確認された。以上より、電圧電流印加処理を施して起電力を回復させたセンサーにおいては、固体電解質界面部にて Cr を含む酸化物相が形成された。十分にこの酸化物相の形成が進行した場合に、起電力の回復が見込まれると考えられる。ただし、酸化物相には固体電解質からの成分拡散の結果として Mg 等が含まれるため、初期状態とは異なる平衡状態を形成する可能性がある点については考慮が必要である。

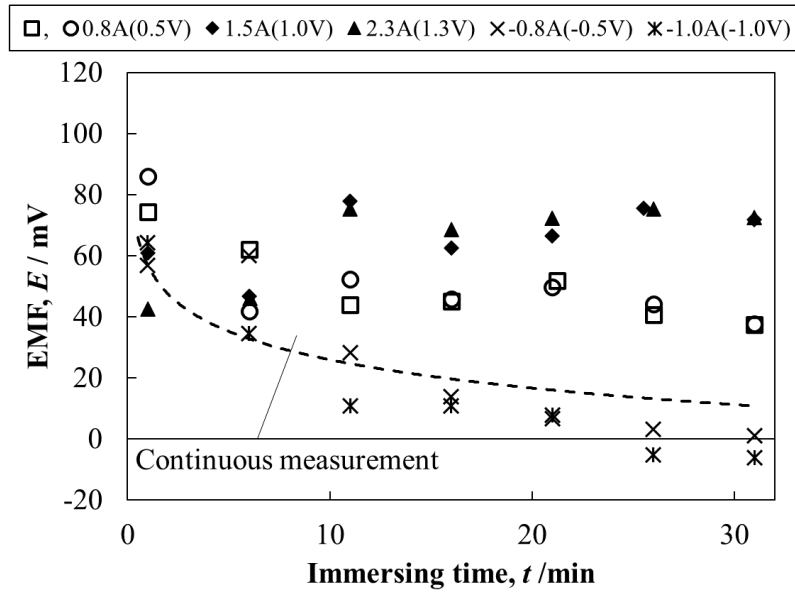
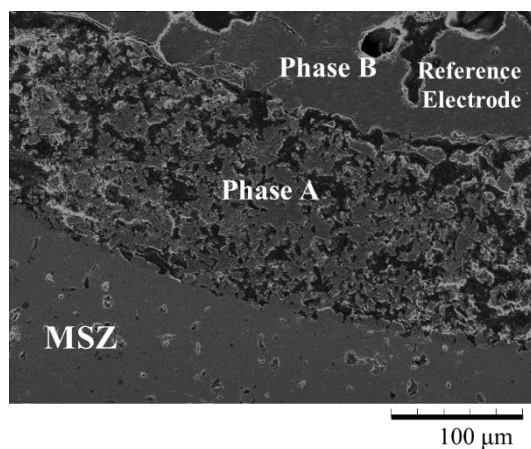
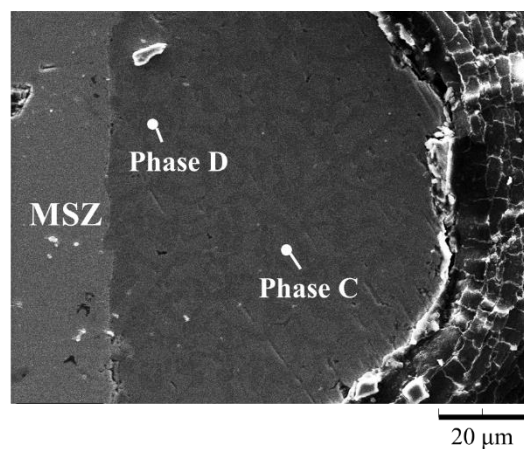


Figure 3-10. Results of intermittent electromotive force (EMF) measurements by the Cr/Cr₂O₃-zirconia sensor immersed in molten Fe–C alloy with 5 mass% carbon with application of different direct electrical currents compared with those of the continuous measurement at 1873 K.

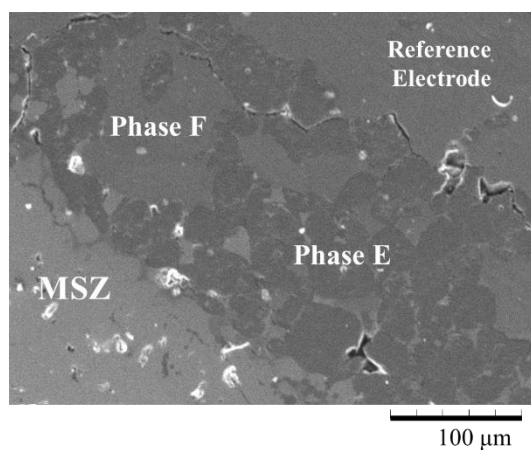
(a) Area 1 with 0.8 A (0.5 V) application



(b) Area 2 with 0.8 A (0.5 V) application



(c) with 1.5 A (1.0 V) application



(d) with 2.3 A (1.3 V) application

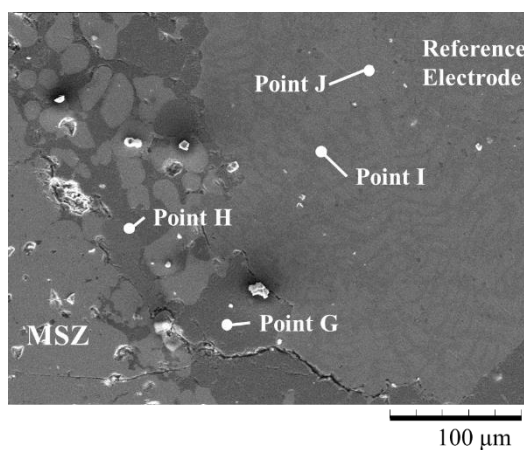


Figure 3-11. Cross-sectional microstructure at the MgO-doped zirconia solid electrolyte (MSZ) surface exposed to the reference electrode of the Cr/Cr₂O₃-type zirconia sensor immersed in Fe-C alloy with a current of 0.8 A (0.5 V), 1.5 A (1.0 V) and 2.3 A (1.3 V).

Table 3-4. Results of EDX analysis of the points of each phase found on the zirconia surface of the sensor immersed in Fe–C alloy with a current of 0.8 A (0.5 V), 1.5 A (1.0 V) and 2.3 A (1.3 V) [at%] (the analysis points are shown in Fig. 3-11)

	O	Mg	Zr	Mo	Cr
Phase A (0.8 A application)	19.92	19.66	0.63	0.46	59.34
Phase B (0.8 A application)	17.53	12.22	0.91	0.68	68.67
Phase C (0.8 A application)	12.24	3.54	0.89	0.48	82.84
Phase D (0.8 A application)	8.53	3.30	0.61	0.50	87.06
Phase E (1.5 A application)	0.09	15.32	1.09	0.79	82.71
Phase F (1.5 A application)	1.89	5.65	0.52	1.44	90.51
Phase G (2.3 A application)	0.09	13.22	1.34	0.64	84.71
Phase H (2.3 A application)	0.15	6.16	14.01	0.40	79.29
Phase I (2.3 A application)	0.08	5.73	0.86	4.35	88.98
Phase J (2.3 A application)	0.08	6.07	1.04	6.83	85.98

3.3.4 ジルコニア固体電解質界面の局所平衡状態に関する熱力学計算

Cr 系ジルコニアセンサーを用いた起電力測定において、参照極側の酸素ポテンシャルが測定対象よりも高い場合、固体電解質界面にて液相が形成される可能性があることが示唆された。しかしながら、Cr-O 系の平衡状態のみでは、液相が形成される最低温度が 1938 K であり、⁵⁻⁶⁾ 実験温度において液相は形成されない。金属 Cr が液滴形状組織を形成したのは固体電解質界面部であったことから、固体電解質からの Mg, Zr の成分拡散が進行することが示唆されるため、これらの成分が参照極の液相形成温度に及ぼす影響を検討する必要がある。

参照極の平衡状態に対して固体電解質の成分拡散が与える影響は、熱力学計算を活用して推測した。熱平衡状態の推算には、GTT-Technologies 社により開発された熱力学解析ソフト FactSage8.1 を使用した。Cr, Mg, Zr, O の相互作用に関する情報を含むデータベースとして、原子力関連の情報を含む”TD nucl”を使用し、各温度における平衡状態を推算した。本研究で使用したジルコニア固体電解質は ZrO_2 と MgO の混合物であるが、各構成成分の影響を明らかにするため、はじめに 1 つの酸化物成分のみが参照極へ拡散された場合に平衡状態に生じる影響を推算した。Figure 3-12 に ZrO_2 または MgO が参照極へ 10mol% 拡散した場合の擬 Cr-Cr₂O₃ 状態図を示す。Figure 3-12 において、BCC は金属 Cr, Spinel は Cr₃O₄ と MgCr₂O₄ の酸化物固溶体を示し、赤線は固相線を示している。Figure 3-12(a) より、 ZrO_2 のみが拡散した場合には、Cr と Cr₂O₃ の存在比に依存せず、1887 K 以上にて液相が安定に生じることが推算された。一方で、Figure 3-12(b) より、 MgO のみが拡散した場合には、液相形成の最低温度が 1949 K となり、Cr-Cr₂O₃ の 2 元系状態図と比較して、液相形成が抑制される計算結果が得られた。以上の熱力学計算結果より、 ZrO_2 は Cr-O 系平衡状態の液相形成温度を低下させる作用があり、 MgO は液相形成を阻害することが示唆された。

続いて、ジルコニア固体電解質を構成する 2 つの酸化物成分が同時に参照極へ拡散した場合の平衡状態に及ぼす影響を推算した。本研究で使用したジルコニア固体電解質は、 MgO を 8mol% 含む ZrO_2 であるため、以下の(3-3)式の制限条

件の下で固体電解質の成分拡散が進行した場合に平衡状態に及ぼす影響を推算した。

$$\frac{M_{\text{Zr}}}{M_{\text{Zr}} + M_{\text{Mg}}} = 0.92 \quad (3-3)$$

固体電解質の微量の拡散を想定し、Figure 3-13 に MSZ が参照極に対して 1mol%含まれた場合の擬 Cr-Cr₂O₃ 状態図を示す。Figure 3-13 において、BCC は金属 Cr, Spinel は Cr₃O₄ と MgCr₂O₄ の酸化物固溶体, Tetoxide は ZrO₂ と MgO の固溶体を示す。Figure 3-13 より、MSZ が参照極側に固溶した場合、Cr-Zr-Mg-O 系の多元系液相が 1887 K にて形成されることが計算結果より推測された。1887 K は本章の実験において、炉内温度が到達しうる温度域内に含まれることから、起電力測定中に固体電解質の成分拡散が進行した結果、液相が形成されることが示唆された。Figure 3-12 より、この液相形成温度の低下は ZrO₂ が参照極へ拡散されたことに起因すると考えられる。続いて、液相が形成されうる 1900 K における Cr-Cr₂O₃-MSZ 系の擬 3 元系状態図を Figure 3-14 に示す。Figure 3-14 より、Cr と Cr₂O₃ の 2 相共存状態に対して MSZ が僅かにでも固溶した場合、Cr と Cr₂O₃ に加えて液相と Spinel が安定となる 4 相共存状態に変化することが示唆された。以上より、初期の Cr と Cr₂O₃ の混合状態よりも低温状態にて、液相は形成される可能性が示唆された。

さらに、起電力測定中の酸素ポテンシャル変化に対する平衡状態変化を推測するため、酸素ポテンシャルと MSZ 固溶量に対する平衡状態変化を Figure 3-15 に示す。Figure 3-15 において、横軸は金属元素全体における Zr と Mg の和が占める割合であり、MSZ の固溶比率に相当する。Figure 3-15 より、Cr と Cr₂O₃ の混合状態に対して MSZ が固溶した場合には酸素ポテンシャルを維持したまま、Cr, Cr₂O₃, Spinel, 液相の 4 相共存状態へと変化するが、酸素ポテンシャルが低下した場合、まず Cr₂O₃ が還元消失し、その後液相が不安定となって、Cr と Spinel, MSZ の共存状態へと変化する事が推察される。したがって、起電力測定後に確認された液滴形状の組織については、一時的に Cr-Zr-Mg-O 系の液相となった後、

Cr, Spinel, MSZ へと分解される過程で Mg や Zr は金属から排出され、最終的に金属 Cr の液滴形状組織として残存したと推察される。

以上より、固体電解質である MSZ からの成分拡散の結果、固体電解質界面における局所的な金属 Cr の液相が形成される可能性があることが示唆された。

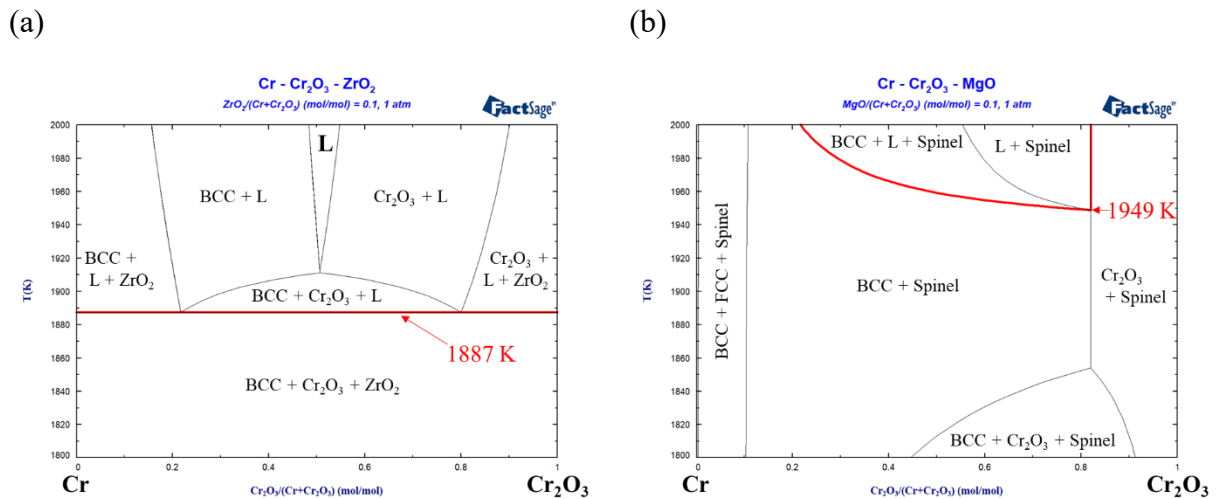


Figure 3-12. Pseudo-phase diagram of Cr–Cr₂O₃ containing 10 mol% (a) ZrO₂ or (b) MgO calculated by FactSage 8.1. A solidus line shown as a red line.

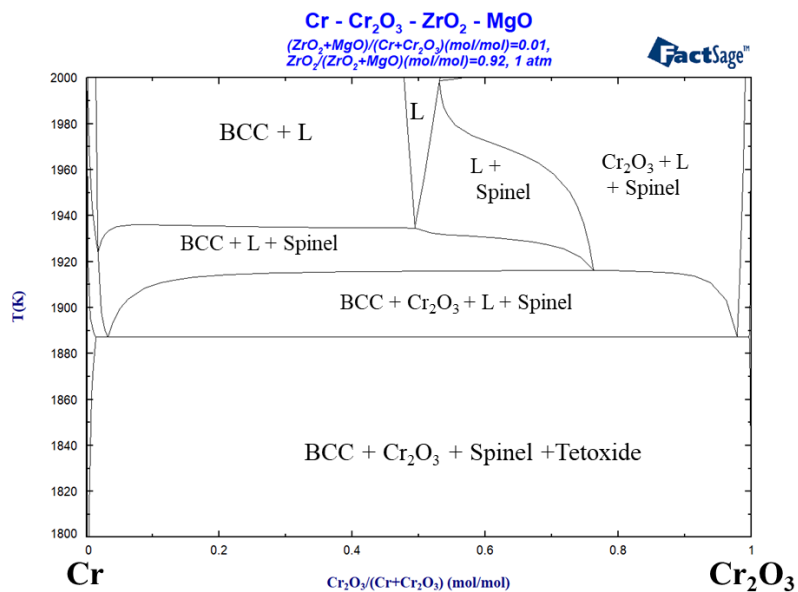


Figure 3-13. Pseudo-phase diagram of Cr–Cr₂O₃ containing 1 mol% MSZ solid electrolyte calculated by FactSage 8.1.

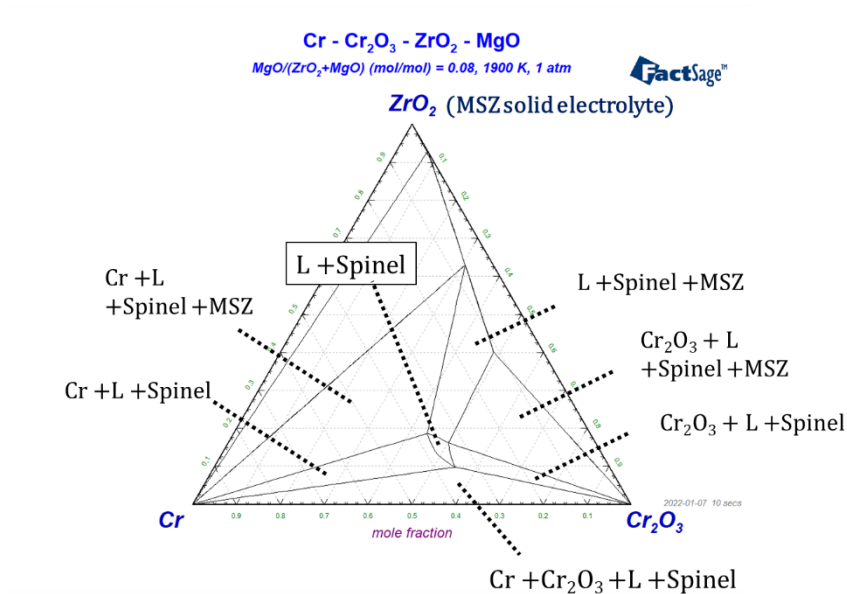


Figure 3-14. Pseudo- phase diagram of Cr- Cr₂O₃-ZrO₂(MSZ solid electrolyte) at 1900 K calculated by FactSage 8.1.

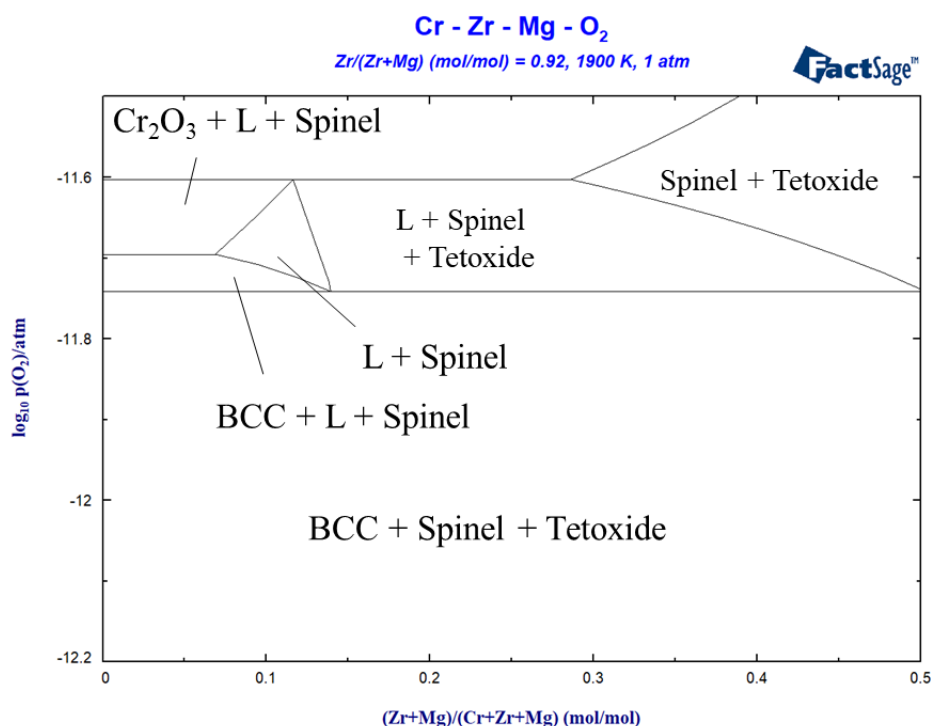


Figure 3-15. Phase diagram corresponding to the oxygen potential and diffusion rate of the MSZ solid electrolyte to the Cr-O system at 1900 K calculated by FactSage 8.1.

3.4 固体電解質界面の局所平衡状態の変化に伴う起電力推移

以上より、Cr 系ジルコニアセンサーにおける起電力の長時間測定を妨げる因子と起電力変化のメカニズムについては、下記の通り考察した。

まず、起電力測定初期においては、センサー作製時に混合した Cr と Cr_2O_3 が参照極にて共存しており、(3-1)式の酸化還元平衡が成立するため、酸素ポテンシャルが一定値に保持される。ここで、ジルコニア固体電解質を介して酸素ポテンシャル勾配が存在する場合、酸素イオンは高ポテンシャル側から低ポテンシャル側へと拡散する。したがって、本章の測定系では、高酸素濃度の溶鉄 I に対する測定時には溶鉄から参照極、溶鉄 II-IV に対する測定時には参照極から溶鉄への酸素拡散が進行する。この時、固体電解質中の電子が酸素イオンと逆方向に伝導して、固体電解質全体の電荷移動は釣り合う。固体電解質界面においては、酸素イオンの拡散に伴い、(2-7)式または(2-8)式の酸素イオンへの電離、合成反応が進行するため、局所的に酸化還元反応が進行すると考えられる。すなわち、固体電解質の参照極側界面においては、溶鉄 I を測定対象とした場合には酸化反応、溶鉄 II-IV を測定対象とした場合には還元反応が進行する。その結果、Cr と Cr_2O_3 の共存状態が固体電解質界面においては不成立となり、酸素ポテンシャルが可変となると考えられる。固体電解質の参照極界面の酸素ポテンシャルが測定対象の酸素ポテンシャルに近づき、測定値がゼロに収束する。

特に、参照極側の酸素ポテンシャルが測定対象よりも高い溶鉄 II-IV に対する測定時の界面状態の変化について、以下の通り考察した。この測定系においては、起電力測定中に参照極から溶鉄への酸素拡散が進行するため、参照極から界面部への酸素の供給が進行する。供給源となり得るのは参照極として混合した Cr_2O_3 粉末並びに、Cr と Cr_2O_3 の共存条件にて発生する Cr-O 系気相である。ここで、Figure 3-16 に Gulbransen のデータに基づいた 1800 K における Cr-O 系蒸気圧図を示す。⁹⁾ Figure 3-16 より、Cr-O 系の酸化物気相の蒸気圧は $P_{\text{CrO}} \approx 3 \times 10^{-7}$ [atm]、 $P_{\text{CrO}_2} \approx 8 \times 10^{-10}$ [atm] と比較的低い値を示すため、¹⁰⁾ 固体電解質界面に存在する主要な酸化物は気相ではないと考えられる。したがって、起電

力測定中には、参照極として充填した混合粉末が固体電解質界面に吸着して、 Cr_2O_3 粉末が主に還元される。一方で、固体電解質界面においては、 MgO ならびに ZrO_2 が参照極側へと一部固溶して局所的に液相が形成される。しかしながら、起電力測定中には、酸素ポテンシャルの低下に伴って Cr_2O_3 ならびに液相が不安定となるため、液相に含まれる Mg , Zr は Spinel または固体電解質へと排出され、測定後には液滴形状の金属 Cr として残存すると考えられる。また、参照極側を高電位とする電圧印加処理を施した場合、上記の逆反応が進行して、再度 Cr , Cr_2O_3 , Spinel, 液相の 4 相共存状態へと変化し、起電力の初期値を再度測定値として出力すると考えられる。高酸素ポテンシャルを有する測定対象に対する起電力測定時には上記と逆の反応が進行すると推察される。

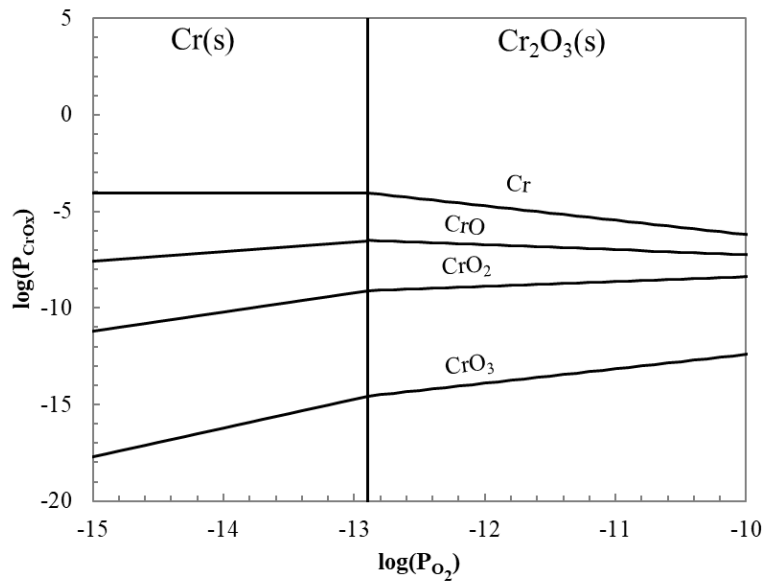


Figure 3-16. Thermochemical diagram of gas vapor pressures for the Cr-O system at 1800 K. The diagram is created based on the data of reference 9.⁹⁾

3.5 小括

本章では、Cr と Cr_2O_3 の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーを作製し、起電力の長時間測定を妨げる因子を探索するとともに、起電力回復手法である直流電圧印加処理の効果を検証した。

酸素濃度の異なる溶鉄試料に対する連続測定の結果、参照極との酸素ポテンシャルの大小関係に依存せず、起電力の絶対値は時間経過とともに低下してゼロに収束することが確認された。この起電力の収束は、測定後センサーに対する断面観察ならびに X 線同定分析の結果、測定対象との酸素ポテンシャル差に起因して固体電解質中の酸素イオンが拡散し、参照極側界面における酸化還元反応が進行することに起因することを見出した。酸化還元反応の結果、固体電解質界面では参照極の Cr または Cr_2O_3 が消失して共存状態が維持されなくなり、酸素ポテンシャルが測定対象に近づくことが起電力の低下要因である。

また、低酸素ポテンシャルの溶鉄に対する測定時に、参照極側を高電位とする直流電圧印加処理を施した場合、起電力の回復が見込まれることも確認した。特に一定以上の直流電圧電流を印加した場合には、固体電解質界面にて、Zr または Mg を含む酸化クロムの相が形成されたことから、電圧電流印加処理は固体電解質中の酸素イオン拡散を制御することが可能であり、固体電解質界面における酸化還元反応が進行して平衡状態が変化することが、起電力の回復要因であると考えられる。

以上より、Cr 系ジルコニアセンサーにおいては、固体電解質界面にて進行する酸化還元反応の進行が、起電力の推移と対応していることが明らかとなった。したがって、参照極全体ではなく、固体電解質界面における局所平衡状態が、センサーの測定値に影響を及ぼすことが示唆された。

参考文献

- 1) 岩瀬正則: *鉄と鋼*, **75** (1989), 379.
- 2) 後藤和弘: *電気化学*, 50 (1982), 54.
- 3) O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Verlag Stahleisen, 1991.
- 4) M. Venkatraman and J. P. Neumann: *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **8** (1987), 216.
- 5) N. Y. Toker, L. S. Darken, and A. Muan: *Metall. Trans. B*, **22B** (1991), 225.
- 6) M. Kowalski, P. J. Spenceer, and D. Neuschütz: *Slag Atlas*, 2nd ed., Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 21.
- 7) S. Ozawa, Y. Kawanobe, K. Kuribayashi, and T. Nagasawa: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **33** (2016), 330214.
- 8) J. Li and Y. Kobayashi: *ISIJ Int.*, **60** (2020), 1135.
- 9) E. A. Gulbransen: *Corrosion*, **26** (1970), 19.
- 10) A. Mittal, G. J. Albertsson, G. S. Gupta, S. Seetharaman, and S. Subramanian: *Metall. Mater. Trans. B*, **45** (2014), 338.

第4章 W/WO₂混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーにおける 固体電解質界面の局所平衡状態と起電力値との相関関係の調査

4.1 緒言

第2章、第3章では、金属製錬プロセスにて一般的に利用されているジルコニアセンサーを対象に、起電力の長時間測定を妨げる原因の解明、並びに起電力を回復する手法の探索を実施した。起電力の連続測定並びに測定後センサーに対する断面観察の結果、ジルコニアセンサーが示す起電力値は、時間経過に伴ってゼロに収束する傾向が確認され、参照極—ジルコニア固体電解質界面における局所的な平衡状態が酸化還元反応によって不安定化することに起因して起電力が変化することを見出した。また、ジルコニアセンサーに対して逆バイアスの直流電圧電流印加を施した際には、固体電解質中の酸素イオンが起電力測定時と逆方向に進行し、上記の酸化還元反応に対する逆反応が促進されるために、起電力が適切値に回復する現象も確認された。

本章では、Mo と MoO₂ の混合粉末や Cr と Cr₂O₃ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーと類似した物質系として、W に着目した。W は Mo 並びに Cr と同様に第6族元素に属しており、酸化還元反応等の比較に適した系であると推測した。W と WO₂ の混合粉末を参照極として利用した模擬ジルコニアセンサーを対象に、ジルコニア固体電解質界面の状態と起電力測定値の対応関係の調査を行った。前章までと同様に、起電力の連続測定並びに直流電圧電流印加と並行した断続測定を実施し、起電力推移と固体電解質界面の状態変化を比較した。また、直流電圧電流印加の効果を詳細に検討するため、印加時間に対する固体電解質界面の状態変化と起電力回復値の対応関係についても調査した。

4.2 実験手法

4.2.1 W/WO₂混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーの作製

本章では、金属 W と酸化物 WO₂ の粉末試料を重量比 1:1 にて混合した参照極試料を用いて W と WO₂ の混合粉末を参照極として利用した模擬ジルコニアセンサ

ー (W系ジルコニアセンサー) を作製し、ジルコニア固体電解質界面の局所平衡状態が起電力測定値に及ぼす影響を調査した。参照極粉末はジルコニア固体電解質の一端閉管中に高さ 20 mm 程度まで充填し、その上部には ZrO_2 または WO_2 の粉末を充填した。これらの充填物質は還元ガスの侵入に伴う参照極の消失を抑制するための不活性物質として使用しており、さらに管口部をアルミナベースのセラミック系ボンドにて密閉して、外気の影響を防止した。W系ジルコニアセンサーにおいては、参照極、試料極ともに金属 W を電極として使用したため、本章の起電力測定では、電極間に生じる熱起電力並びに参照極に対する異種金属成分の拡散は非考慮とした。ジルコニア固体電解質としては、MgO を 8mol% 添加した部分安定化ジルコニア (MgO-doped partially stabilized zirconia, MSZ) を使用し、電子と酸素イオンの伝導度が一致する酸素分圧 P_{O_2} は (2-3) 式にて決定した。また、金属 W と酸化物 WO_2 の酸化還元平衡式は下式の通り表されることから、測定初期段階では金属 W と酸化物 WO_2 の共存条件より、酸素分圧が一定値に保持された。¹⁾



$$\Delta G^0 / J \cdot mol^{-1} = -583790 + 174.78T / K \quad (T = 298 - 1803 \text{ K}) \quad (4-2)$$

しかしながら、W-O 系状態図において、W と WO_2 の平衡共存状態は 1803 K 以下でのみ成立し、1803 K 以上では WO_2 が不安定となって W と $W_{18}O_{49}$ の共存状態へと変化することが報告されている。^{2),3)}したがって、W系ジルコニアセンサーを用いた起電力測定時には、時間経過に伴う参照極の相変態を考慮する必要がある。

本研究では、起電力測定時の参照極の変化を検証するため、予備実験として W系ジルコニアセンサーを異なる温度条件の実験雰囲気下にて 30 分間保持し、参照極の相観察ならびに成分分析を実施した。保持温度は、W と WO_2 が 2 相共存する 1673 K と、W と WO_2 の共存状態が非平衡となる 1873 K として、各保持温度にて得られた参照極の観察結果を比較した。また、上記の予備実験では、充填物質として ZrO_2 を採用したジルコニアセンサーを対象とした。

4.2.2 起電力の連続測定

本章の起電力測定では、前章までと同様に SiC 発熱体を有する縦型電気炉 (Figure 2-1) を使用した。炭素濃度 [C] ≒ 5wt% の溶鉄となるように混合した電解鉄と炭素粒子をアルミナ坩堝内に入れ、電気炉内の均熱帯に保持されるように設置した。アルミナ坩堝の上部にはガス脱酸用に炭素円筒を設置し、炉内を室温で Ar ガスに置換させた後、実験温度まで昇温した。この時、炉心管上部のシーリングジャケットには、炉内温度測定用の熱電対と溶鉄浸漬用の W 電極を設置し、溶鉄試料と同時に昇温した。

溶鉄試料が溶融して炉内温度が安定したことを確認した後、W 系ジルコニアセンサーの参照極をジャケットの開放口から炉内に浸漬し、溶鉄上部にて 2 分間程度予熱した。予熱完了後、センサーの両電極を溶鉄に浸漬して電極間に生じた起電力を連続的に測定した。起電力測定には、内部抵抗 50 MΩ 以上のデータロガーを使用した。この時、起電力測定中には炉内温度が 1803–1883 K であることを確認した。さらに、起電力の連続測定後には、同様の手法で作製した W 系ジルコニアセンサーを使用して再度起電力測定を実施し、測定中の溶鉄に対する W の溶解反応が、溶鉄中酸素濃度を大きくは変化させないことを確認した。起電力測定後のジルコニアセンサーの参照極は即座に炉外に引き出して空冷し、断面観察を実施した。

4.2.3 直流電圧印加を施した起電力測定

前章までと同様に、参照極で維持される酸素ポテンシャルが溶鉄に対して大きい場合、酸素イオンはジルコニア固体電解質を介して参照極側から溶鉄側へと拡散すると考えられる。この酸素拡散はジルコニアセンサーによる長時間測定を妨げる因子であると考えられるため、直流電圧電流印加を施して酸素イオンが起電力測定時と逆方向に拡散させた場合には、起電力の回復が見込まれる。本章においても、W 系ジルコニアセンサーを対象に、直流電圧電流印加が起電力

測定に及ぼす影響を検証するため、電圧電流印加処理と並行した起電力測定試験を実施した。

まず、起電力が回復する条件を探索するため、複数の電圧電流条件にて、印加処理と起電力測定を交互に繰り返す断続測定を実施した。直流電圧電流は、ジルコニアセンサーの参照極側が高電位となる方向に印加した。多出力電源装置（GPP-1326G, Good Will Instrument Co., Ltd.）を使用して、所定の電圧－電流値を予め設定し、両設定値を上回らないように定電圧または定電流条件にて印加処理を施した。前章までのジルコニアセンサーに対する電圧印加処理時には、抵抗値が 0.5Ω 程度であったことに基づいて、電圧－電流条件は $0.5 \text{ V}-1.0 \text{ A}$, $1.0 \text{ V}-2.0 \text{ A}$, $2.0 \text{ V}-4.0 \text{ A}$, $3.0 \text{ V}-5.0 \text{ A}$, $3.0 \text{ V}-6.0 \text{ A}$ の 5 通りに設定した。いずれの印加条件においても、電圧値と電流値は設定値と同程度であったが、 $0.5 \text{ V}-1.0 \text{ A}$, $1.0 \text{ V}-2.0 \text{ A}$, $2.0 \text{ V}-4.0 \text{ A}$ の印加条件では定電圧モード、 $3.0 \text{ V}-5.0 \text{ A}$, $3.0 \text{ V}-6.0 \text{ A}$ の印加条件では定電流モードにて、印加処理を施した。断続測定では、ジルコニアセンサーを溶鉄に浸漬した後、1 分間の起電力測定と 4 分間の印加処理を交互に 6～7 回繰り返した。ただし、1 回目と 7 回目の起電力測定時のみ、所要時間を 1.5 分間とした。断続測定後のセンサーは直ちに炉外へと引き出し、空冷後の参照極に対する断面観察を実施した。

また、印加処理時間に対するセンサー参照極の状態変化ならびに起電力回復挙動についても、下記の手法にて検証した。ジルコニアセンサーを溶鉄に浸漬後、10 分間程度の連続起電力測定を実施して測定値が収束したことを確認した。その後、センサーの両電極に対して $3.0 \text{ V}-6.0 \text{ A}$ の電圧印加条件にて所定時間の電圧電流印加処理を施して、印加処理直後の起電力値の測定ならびに、炉外に引き出したセンサー参照極に対する断面観察の結果から、印加時間に対するジルコニアセンサーの状態変化を評価した。

4.3 実験結果

4.3.1 高温保持によるセンサー参照極の変化

参照極として使用した金属 W と酸化物 WO_2 の混合粉末が形成する平衡状態の変化を検証するため、W系ジルコニアセンサーを 1673 K または 1873 K の還元雰囲気にて 30 分間保持する予備実験を実施した。

炉内保持後に取り出したセンサーの参照極に対する断面 SEM 像を Figure 4-1 に示す。Figure 4-1 (a) は 1673 K、Figure 4-1 (b) は 1873 K にて保持された W 系ジルコニアセンサーの参照極である。いずれの参照極においても、コントラストの異なる 3 種類の相の存在が確認された。Table 4-1 に各相に対する EDX を用いた元素分析結果を示す。いずれの温度で保持した場合においても、参照極を構成する物質は金属 W 相、W-O 系酸化物相、充填材 ZrO_2 相の 3 相であると同定された。特に Phase B の W-O 系酸化物相については、保持温度の差に伴う組成の依存性は確認できなかったが、一方で、W-O 系酸化物相中には Mg 成分の存在が確認された。Mg 成分はジルコニア固体電解質 MSZ に含まれる MgO から供給されたと推察され、酸化物相の組成が $MgWO_4$ を始めとする複合酸化物系となったと考えられる。以上より、W 系ジルコニアセンサーを用いて 30 分の起電力測定を実施した場合には、酸化物 WO_2 から W、 $W_{18}O_{49}$ への分解反応は特に進行しないが、酸化物成分の変化に伴う酸素ポテンシャル変化の可能性を考慮する必要がある。次項以降の起電力測定試験においては、以上の点を考慮して平衡状態の分析等を実施した。

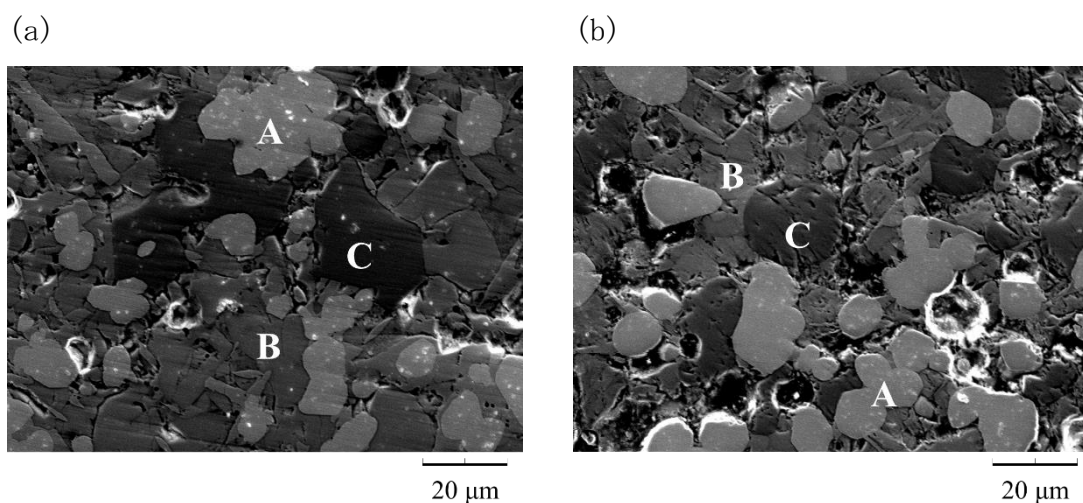


Figure 4-1. Reference electrode of the W/WO₂-type zirconia sensor after 30 minutes at (a) 1673 K and (b) 1873 K.

Table 4-1. Energy-dispersive X-ray analysis of each phase (Fig. 1) in the reference electrode of the W/WO₂-type zirconia sensor after 30 minutes at 1673 K and 1873 K_ [at%].

	O	Mg	W	Zr
Phase A at 1673 K	25.6	8.1	66.3	0.1
Phase B at 1673 K	50.4	28.0	21.6	0.1
Phase C at 1673 K	56.0	1.9	2.9	39.3
Phase A at 1873 K	26.9	7.6	65.4	0.1
Phase B at 1873 K	52.4	25.1	21.2	1.3
Phase C at 1873 K	58.2	1.5	2.9	37.4

4.3.2 起電力の連続測定

充填物質を変更した W 系ジルコニアセンサーについて、それぞれ単一のセンサーを 1873K にて炭素濃度 [C] ≒ 5wt% の溶鉄に浸漬した際に生じた起電力の連続測定結果を Figure 4-2 に示す。Figure 4-2 より、起電力の測定値は、充填物質の種類に依存せず、初期値+400 mV から時間経過に伴って単調減少し、10 分間程度でゼロに収束する傾向が確認された。第 3 章の Cr 系ジルコニアセンサーによる測定結果より、炭素濃度 [C] ≒ 5wt% の溶鉄中における酸素濃度は 10ppm 程度で

あると推察されたが、この酸素濃度の溶鉄に対して W と WO_2 の平衡状態が満足されたジルコニアセンサーが示す起電力の適切値は+450 mV 程度と推算され、測定の初期値である+400 mV よりわずかに高い値を示す。したがって、W 系ジルコニアセンサーにおいては、ジルコニア固体電解質界面に反映される酸素ポテンシャルが急速に変化すると推察される。酸素ポテンシャルの変化には、前節 4.3.1 にて確認された参照極に対する Mg 成分の拡散の結果、異なる酸化物が形成されたことも一因であると考えられる。

続いて、充填物質を WO_2 とした W 系ジルコニアセンサーについて、起電力測定後におけるジルコニア固体電解質の参照極側界面に対する断面 SEM 像を Figure 4-3 に示す。Figure 4-3 (a) は 1 分間、Figure 4-3 (b) は 10 分間の起電力測定後の観察結果である。W 系ジルコニアセンサーにおいては、起電力測定初期から固体電解質の参照極側界面において単一の相が形成されることが確認された。この単一相は Figure 4-3 (a) と (b) の比較より、測定時間の経過、すなわち起電力の低下に伴って成長し、固体電解質全面を覆うような層状組織が形成された。EDX 分析の結果、この相の組成は Figure 4-1 における Phase A と同一の相であり、金属 W 相であると同定できた。金属 W 相は 20 μm 以下の薄い層として固体電解質界面に形成されたが、界面近傍の固体電解質内部においても、微小空間に金属 W 相が形成されることを確認した。したがって、この金属 W 相は参照極粉末の凝集や焼結の結果として形成された相ではなく、W を含む気相が固体電解質内部に浸透したことが原因で形成されたと推察される。第 2 章と同様に、酸化タングステンの気相が還元されたことが主な相形成の要因であり、起電力低下の一因であると推察される。

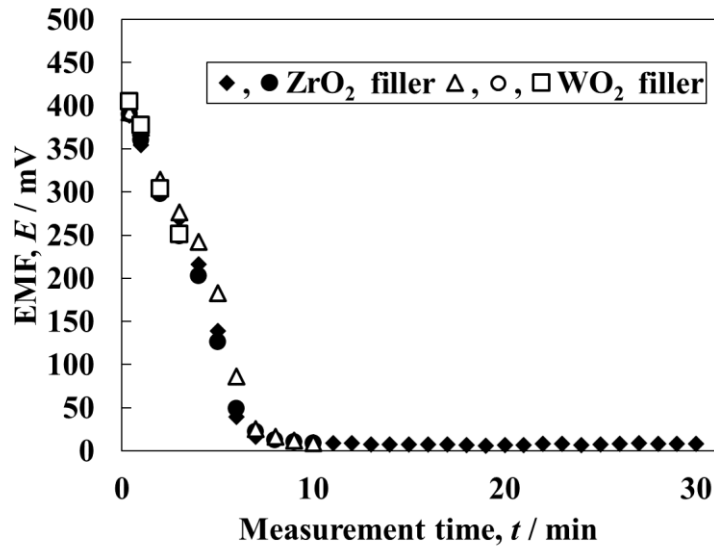


Figure 4-2. Continuous electromotive force (EMF) with the W/WO₂ zirconia sensor, with ZrO₂ or WO₂ filler, immersed in the Fe-C alloy with 5-mass% C at 1873 K.

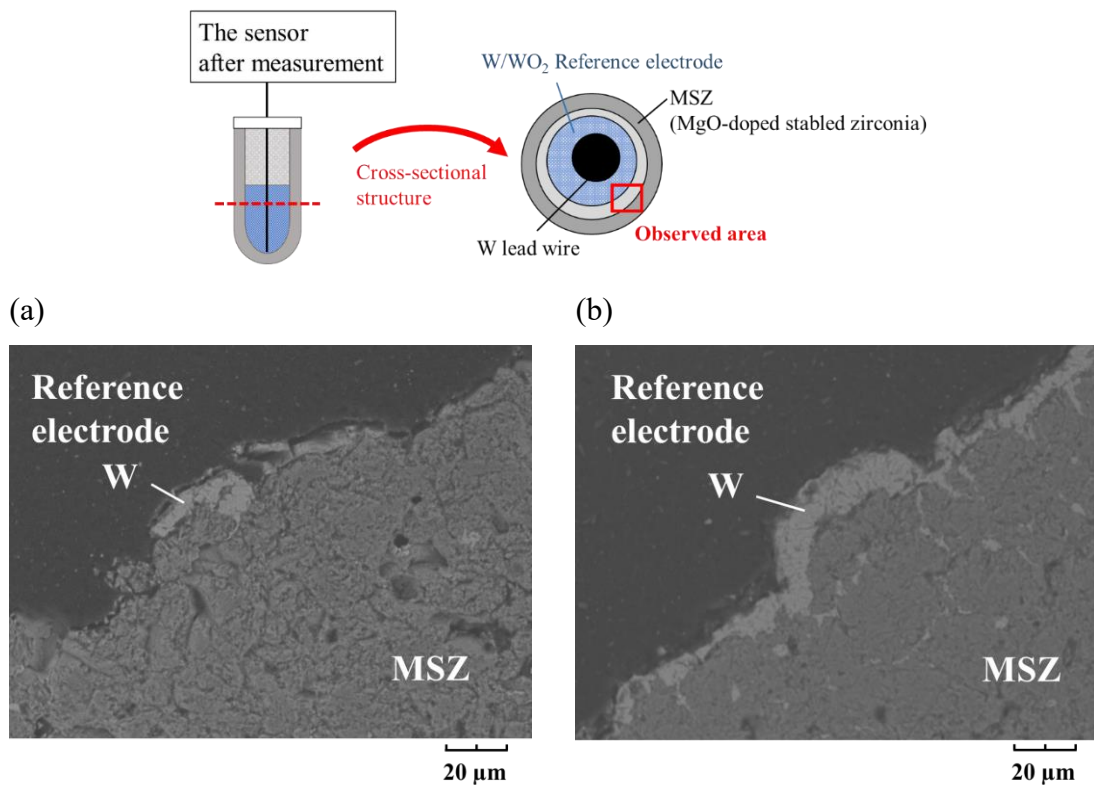


Figure 4-3. Cross-sectional microstructure at the MgO-doped, partially stabilized zirconia (MSZ) surface exposed to the reference electrode of the W/WO₂-type zirconia sensor, with WO₂ filler, immersed in the Fe-C alloy with 5-mass% C for (a) 1 minute, and (b) 10 minutes to measure the electromotive force.

4.3.3 直流電圧印加を施した起電力の断続測定

電圧印加処理と起電力測定を交互に繰り返した断続起電力測定について、低電位を印加した場合と高電位を印加した場合の結果を比較するため、2種類の印加条件に対する各測定区間の起電力測定値の推移を Figure 4-4 に示す。Figure 4-4(a)は印加条件 0.5 V-1.0 A、Figure 4-4(b)は印加条件 3.0 V-6.0 A の電圧電流印加を施した場合の起電力推移である。断続測定では、溶鉄に対してセンサーを浸漬した後、1回目の起電力測定を実施し、その後電圧電流印加と起電力測定を交互に繰り返したため、Figure 4-4 に示した初回 (1st) の起電力推移は電圧印加前の測定値に相当する。Figure 4-4(a) より、低電位を印加した断続測定においては、各起電力測定区間にて起電力が単調減少し、かつ測定の繰り返しの伴っても全体的に測定値が低下する傾向が確認された。一方で、Figure 4-4(b) の高電位を印加した断続測定においては、電圧印加処理を施した 2 回目以降の起電力測定にて、測定再開時の起電力値が+300 mV を示した後、1分間で急速に起電力低下する傾向が確認された。すなわち、起電力が低下した後に印加処理を施すことによって起電力は+300 mV まで回復するが、起電力は長時間維持することができず、急速に再低下することが示唆された。

続いて、測定区間の初期値に着目して、印加条件毎のセンサー浸漬時間に対する起電力の推移を示した結果を Figure 4-5 に示す。プロットが各測定区間における起電力の初期値、点線が連続測定時の起電力推移 (Figure 4-2) である。いずれの印加条件においても、連続測定と比較して高い起電力値が測定区間の初期値として得られたが、2.0 V 以下の低電位を印加した場合においては、電圧電流印加直後においても起電力値がセンサー浸漬時間の経過に伴って単調減少し、ゼロに収束したことから、起電力の十分な回復は確認されなかった。対して、3.0 V 程度の高電位を印加した場合においては、起電力が印加処理直後に+300 mV 程度まで回復し、繰り返し電圧電流印加を施した場合においても同程度の値まで継続して回復することが明らかとなった。しかしながら、この回復値は起電力測

定初期の+400 mV よりも低いことから、異なる酸素ポテンシャルが反映されたと考えられる。

続いて、断続測定後に取り出したジルコニアセンサーに対する断面 SEM 像を Figure 4-6 に示す。Figure 4-6 の (a)～(d) は、それぞれ 0.5 V-1.0 A, 1.0 V-2.0 A, 3.0 V-5.0 A, 3.0 V-6.0 A の印加条件で断続測定を実施した試料に対する観察結果である。W 系ジルコニアセンサーに対して電圧電流印加処理を施した場合には、Figure 4-4 (b) に示す通り、印加直後の状態と印加後に一定時間の測定を行った後の状態とは異なる部分平衡状態を形成している可能性がある。特に高電位を印加した場合において、起電力回復時と起電力再低下後の断面状態を比較するため、Figure 4-6 (a)～(c) では起電力が低下した状態から取り出したセンサー、(d) では 7 回目の起電力測定区間の直前に炉外への引き出しを行ったセンサーを観察対象とした。Figure 4-6 (a) 並びに (b) の低電位を印加した場合においては、連続測定後のセンサーと同様に、固体電解質全面を覆うように金属 W 相が層状に形成されるとともに、界面近傍の固体電解質中の微小空間においても W 相の存在が確認された。一方で、Figure 4-7 (c) 並びに (d) の高電位を印加した場合、(c) の起電力再低下後に引き出したセンサーにおいては、固体電解質の微小空間に形成された金属 W 相は一部消失したが、固体電解質全面には層状組織が残存しており、(d) の起電力低下後に引き出したセンサーにおいては、層状の金属 W 相も部分的に消失して、固体電解質が参照極側へと露出している様子が確認された。したがって、電圧電流印加時には、固体電解質界面よりも電解質内部から金属相の消失が進行し、固体電解質が参照極側へと露出した際に起電力が一定値に回復することが示唆された。以上の観察結果と起電力測定結果より、W 系ジルコニアセンサーにおいても、一定以上の直流電圧電流印加を施した場合には、固体電解質中の酸素イオン拡散が促進され、固体電解質－参照極界面近傍における金属 W 相の再酸化反応が進行すると推察される。

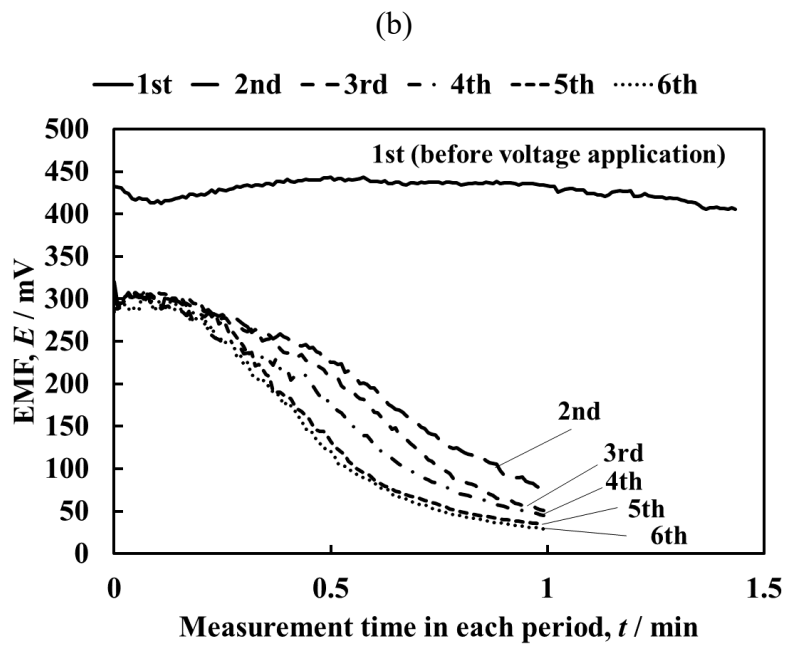
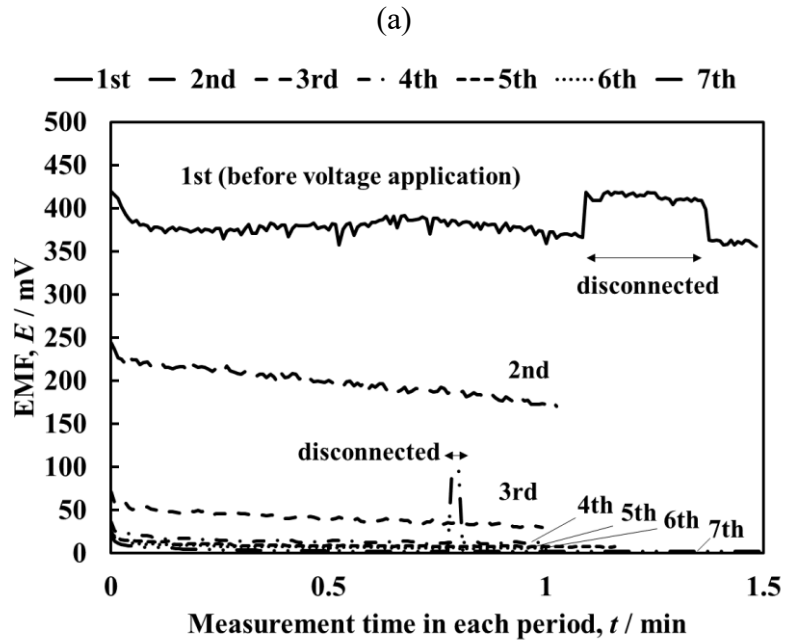


Figure 4-4. Electromotive force (EMF) changes for each measurement time period, where the intermittent measurements had an applied (a) 0.5 V – 1.0 A, and (b) 3.0 V - 6.0 A.

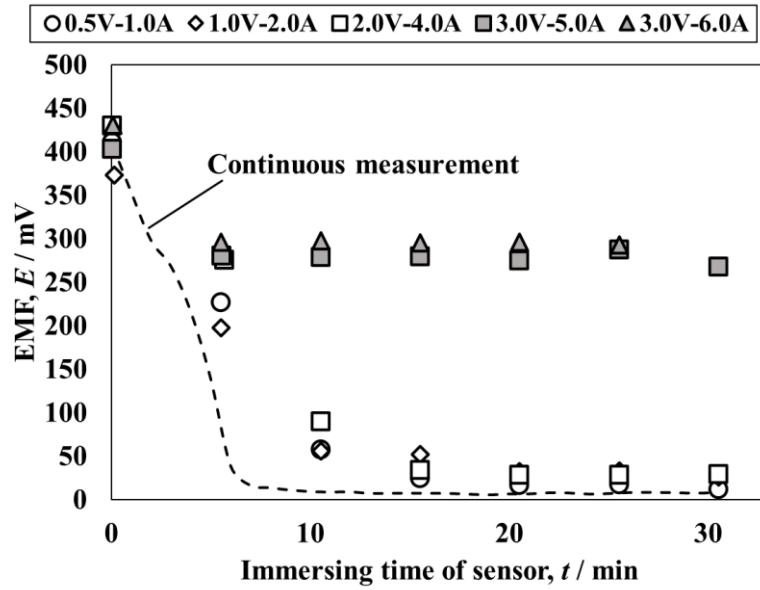


Figure 4-5. Intermittent electromotive force (EMF) measurements with the W/WO₂ zirconia sensor immersed in the Fe-C alloy during the application of various direct-current voltages, compared with continuous measurements at 1873 K. The points are the initial EMF values for each measurement period.

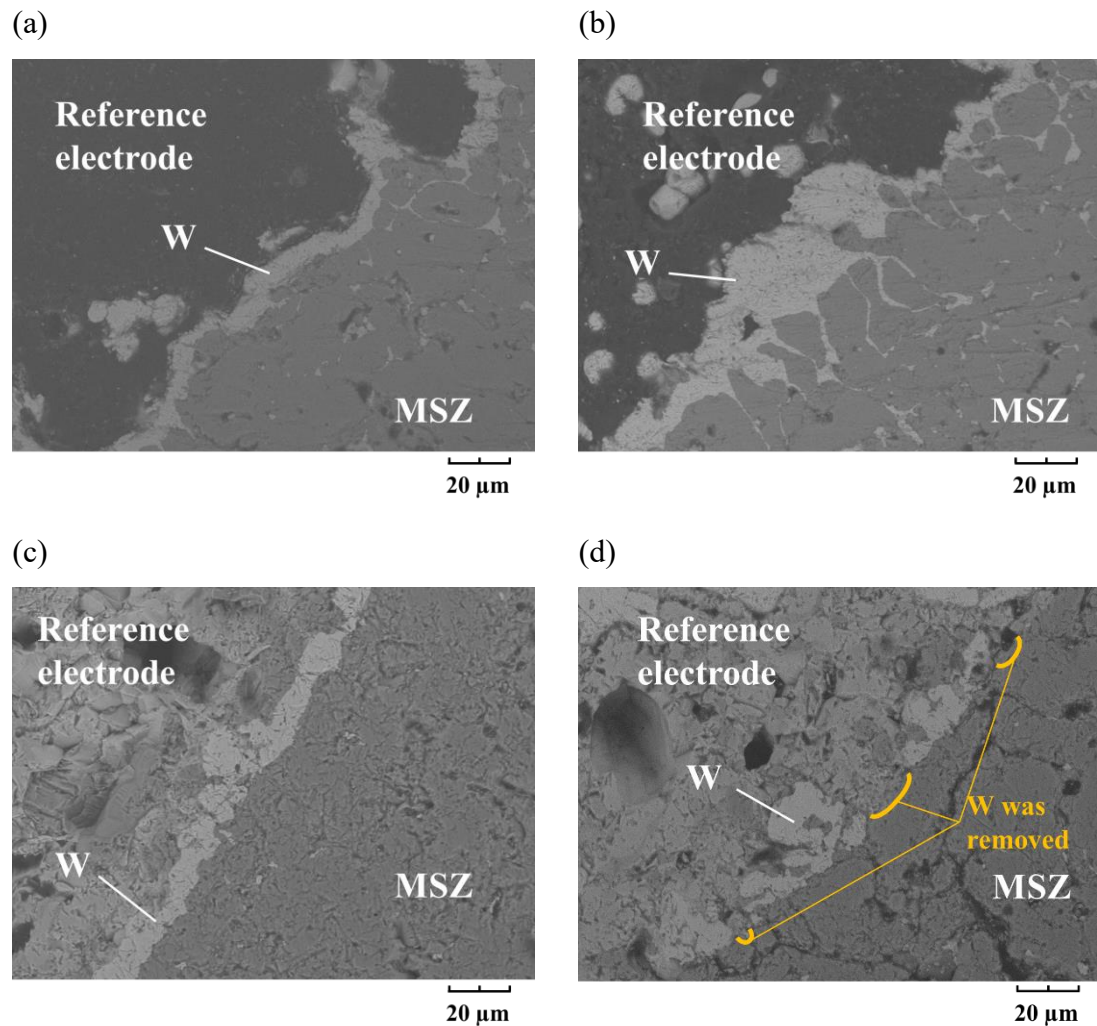


Figure 4-6. Cross-sectional microstructures at the MgO-doped, partially stabilized zirconia (MSZ) surface exposed to the reference electrode of the W/WO₂-type zirconia sensor immersed in the Fe-C alloy with intermittent application of a direct-current voltage. The sensors were removed after the measurement period with the application of (a) 0.5 V – 1.0 A, (b) 1.0 V – 2.0 A, (c) 3.0 V – 5.0 A, and before the measurement period with application of (d) 3.0 V – 6.0 A.

4.3.4 起電力低下後の電圧印加処理による起電力の回復現象の検討

直流電圧電流の印加時間に対する起電力の回復現象をより詳細に検討するため、起電力が低下した後に印加条件 3.0 V-6.0 A にて一定時間の直流電圧電流印加を施し、起電力がどの程度回復するかを測定した。Figure 4-7 に電圧電流印加時間に対する起電力の回復値を示す。Figure 4-7 より、10 分間以下の電圧電流印加を施した場合には、短時間であっても起電力値は+250 mV 程度まで回復することが確認されたため、起電力の回復に直流電圧電流の印加時間は特に寄与しないと考えられる。一方で、60 分間の印加時間に対する起電力回復値が示す通り、電圧電流印加時間を十分に設けた場合には、起電力が十分に回復せず、むしろ低下する可能性があることも示唆された。

特に起電力回復の有無に及ぼす影響を検証するため、10 分間の印加を施して起電力が回復したセンサーと 60 分間の印加を施して起電力が回復しなかったセンサーに対して、参照極側の断面 SEM 像を Figure 4-8 に示す。Figure 4-8(a) においては、固体電解質界面の金属 W 相は部分的に消失しており、固体電解質が参照極側に一部露出したが、一方で Figure 4-8(b) においては、固体電解質の全面を金属 W 相が覆っていた。また、電圧電流印加を施したセンサーの参照極においては、液相が凝固して 2 相分離したと思われる相が固体電解質界面近傍にて確認された。この 2 相分離組織は、それぞれ金属 W 相と MSZ に類似した組成を有しており、印加時間の増加に伴って顕著に確認されたことから、参照極の酸化反応が進行したことに起因して形成される相であると推察される。W-0 系においては、様々な価数の酸化物が存在するが、過度に酸素ポテンシャルが増加した場合、 WO_3 の液相が形成される可能性がある。 ZrO_2 は WO_3 に可溶性を示すことが報告されている⁴⁾ことから、W-Zr-O の酸化物溶体の液相が形成されて固体電解質に広く濡れることが、起電力回復が妨げられる要因であると推察される。

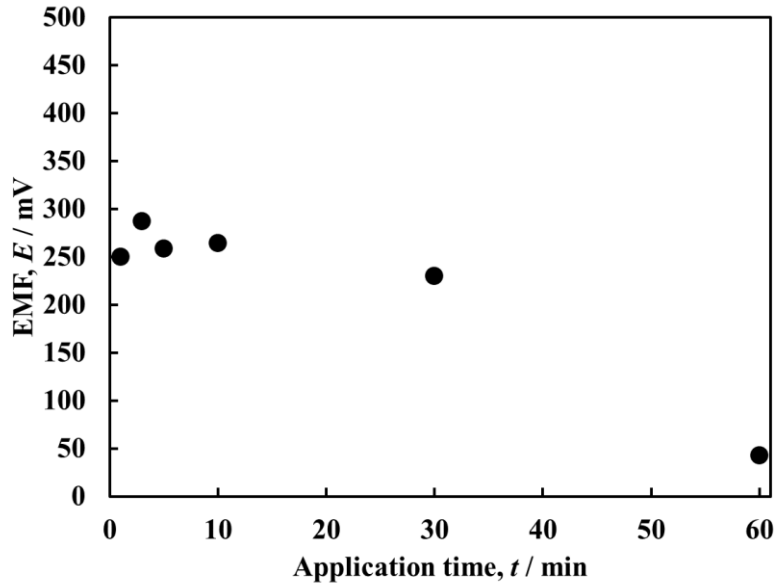


Figure 4-7. Electromotive force (EMF) measurements during the application of 3.0 V or 6.0 A to the zirconia sensor for a set time after the 10-minute EMF measurement.

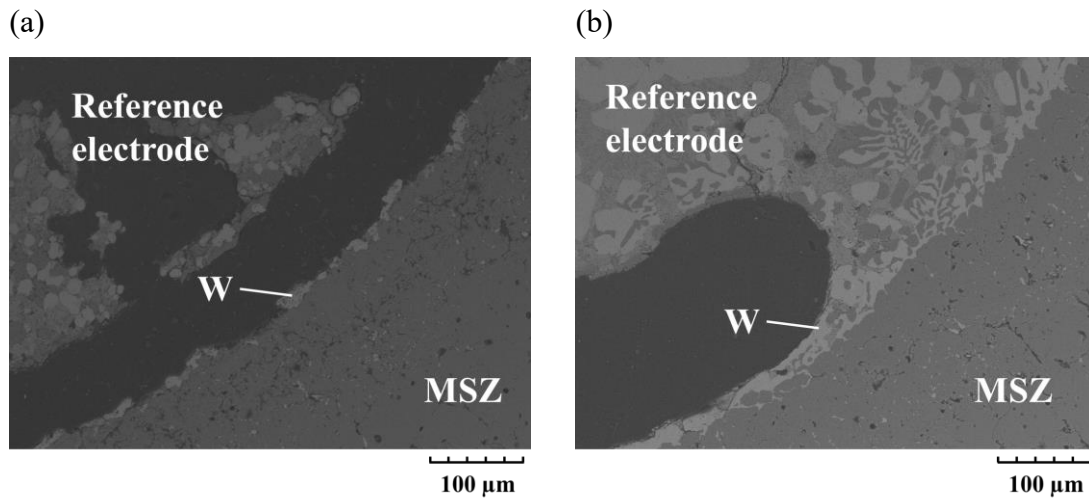


Figure 4-8. Cross-sectional microstructures at the MgO-doped, partially stabilized zirconia (MSZ) surface exposed to the reference electrode of the W/WO₂-type zirconia sensor immersed in the Fe-C alloy during the application of 3.0 V or 6.0 A for (a) 10 minutes and (b) 60 minutes after the 10-minute electromotive force measurement.

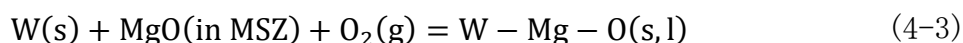
4.4 起電力推移と固体電解質界面における局所平衡状態との相関関係

前項までの結果より、W系ジルコニアセンサーにおける起電力測定値とジルコニア固体電解質界面における局所平衡状態の相関関係については、下記の通り考察した。

まず、Figure 4-9に Gulbransen のデータに基づいた 1800 Kにおける W-O 系蒸気圧図を示す。⁵⁾本章にて活用した W系ジルコニアセンサーにおいては、参照極として W と WO_2 の混合粉末を使用した。したがって、起電力測定の初期段階においては、(4-1)式の酸化還元平衡が成立する。Figure 4-9 の蒸気圧図より、金属 W と酸化物 WO_2 が実験温度にて共存する場合、 $(WO_3)_2$ や $(WO_3)_3$ 、 $(WO_3)_4$ 等の酸化タングステン気相が $P_{(WO_3)_x} \approx 10^{-3}$ [atm] の高い蒸気圧を有するため、固体電解質界面近傍にこれらの酸化物気相が多量に吸着する。ここで、ジルコニア固体電解質中の酸素ポテンシャル勾配に基づいて高酸素ポテンシャル側から低酸素ポテンシャル側への酸素イオン拡散が進行するため、起電力測定中には参照極から溶鉄へと酸素が放出される。第 2 章の通り、固体電解質の各界面においては、(2-7)式並びに(2-8)式の反応が進行するため、固体電解質の参照極側界面においては、還元反応が進行する。したがって、W系ジルコニアセンサーにおいては、固体電解質の参照極側界面において酸化タングステン気相の還元反応が進行し、金属 W 相が形成されると考えられる。この金属 W 相が固体電解質全面を覆った場合、界面部では W系酸化物が消失して、(4-1)式の酸化還元平衡が不成立となる。その結果、参照極側の酸素ポテンシャルが低下して溶鉄の酸素ポテンシャルへと収束することが、起電力測定値の低下要因であると考えられる。また、電気的中性条件より、固体電解質中では酸素イオン拡散とは逆方向に電子が伝導し、正味の電解移動は存在しないと考えられる。⁶⁾したがって、上記の金属 W の形成はセンサーの測定回路を構築せずとも進行する反応であると推察される。

一方で、参照極側を高電位とした直流電圧電流印加を施した場合、上記の反応とは逆の反応が促進される。酸素イオンは固体電解質を介して溶鉄から参照極へと拡散し、固体電解質界面近傍では金属 W 相の再酸化反応が進行して、酸化

タングステンを主とする相が形成される。この際、酸化タングステンは一部気相として生成されるため、固体電解質の一部が再度参照極側へと露出することになり、参照極側の酸素ポテンシャルが反映された結果、起電力が一定値に回復すると考えられる。ただし、電圧電流印加を施した際に回復する起電力値は、センサー作製時における金属 W と酸化物 WO_2 の共存状態ではなく、より安定な相へと変化するため、起電力は初期値よりも低い値にて維持される。固体電解質界面における部分平衡状態としては、参照極への MgO 成分の拡散反応が進行すること、並びに固体電解質界面部では金属 W が残存することから、下記の共存状態が成立すると推察される。



ここで、参照極界面においては存在する成分は W, O, Mg, Zr の 4 成分であり、上記の部分平衡においては、金属 W, 固体電解質, W-Mg-O 系酸化物の 3 相が共存することになる。MSZ に含まれる MgO の組成が一定であり、活量が保持されると仮定した場合には局所的に熱力学的自由度が 1 となるため、定温度条件下において、酸素ポテンシャルは一定値に保持され、一定の起電力値が得られると考えられる。

また、電圧電流印加処理を長時間施した場合、固体電解質界面における金属 W の酸化反応がさらに進行して、 WO_3 液相が形成される可能性がある。この液相は MSZ を溶解させることから、固体電解質に対して高い濡れ性を示す。 WO_3 液相が界面全面を覆った場合、液相が酸素イオンや電子の拡散を妨げるため、電圧電流印加処理を施した場合であっても起電力が十分に回復しないと考えられる。

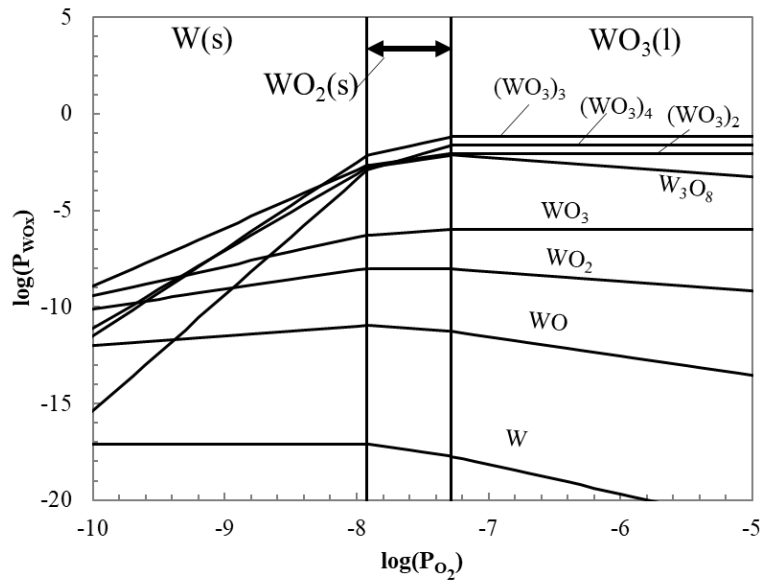


Figure 4-9. Thermochemical diagram of gaseous vapor pressures for the W-O system at 1800 K. The diagram is created based on the data of reference 4.⁴⁾

4.5 小括

本章の実験では、W と WO_2 の混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーについて、電極間に生じる起電力値とジルコニア固体電解質界面の局所平衡状態の相関関係を調査した。参照極側が高酸素ポテンシャルとなる条件にて連続測定を実施した場合、起電力値は時間経過に伴って正值からゼロに収束することが確認された。起電力低下は、参照極で生成される酸化タングステンの気相がジルコニア固体電解質の内部および界面にて還元した結果、金属 W が層状組織として固体電解質界面を覆い、界面部の酸素ポテンシャルが低下したことに起因すると考えられる。したがって、実用化されているジルコニアセンサーと同様に W と WO_2 の混合粉末を参照極とした場合においても、長時間の連続測定は困難であり、その原因は固体電解質界面部の局所平衡状態に起因することが確認された。

また、直流電圧電流印加をジルコニアセンサーの電極間に印加した場合には、固体電解質界面における再酸化反応が進行して起電力が回復し、一時的に再測定可能になることを見出した。これは、金属 W 相が一部消失して固体電解質界面が参照極に再度露出し、参照極側の部分平衡状態が反映されたことに起因する。ただし、起電力回復には一定以上の電圧電流印加が必要であり、長時間の印加を施して過度に反応を進行させた場合にも起電力値が不安定となるため、適切な条件設定が必要である。

参考文献

- 1) O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed., Springer-Verlag, Verlag Stahleisen, 1991.
- 2) H. A. Wriedt: *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **10** (1989), 368.
- 3) B. Phillips and L. L. Y. Chang: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **230** (1964), 1203.
- 4) M. I. Ahmad, G. Mohanty, L. R. Cambrea, D. C. Harris, K. Rajan, and M. Akinc: *J. Cryst.*, **343** (2012), 115.
- 5) E. A. Gulbransen: *Corrosion*, **26** (1970), 19.
- 6) W. Weppner: *Z. Naturforsch. A*, **31** (1976), 1336.

第5章 ニューラルネットワークを活用した2元系固体酸化物、硫化物、ハロゲン化物を対象とした標準エントロピーの推算

5.1 緒言

ジルコニアセンサーは、参照極と試料極の間に発生する起電力値を測定して、測定対象の酸素ポテンシャルを得る装置である。前章までの実験結果より、センサーの起電力値は、ジルコニア固体電解質界面における局所平衡状態に大きく依存することが明らかとなったため、測定値の評価には、測定条件における平衡状態の評価が不可欠である。したがって、今後センサーの活用範囲拡大並びに性能改善のために新たな参照極物質を探索する場合には、あらゆる物質系についての熱力学量の情報が必要である。

平衡状態の評価に利用される Gibbs 自由エネルギーの計算には、各物質の標準生成エンタルピー、標準エントロピー、比熱容量の情報を必要とするが、金属製錬プロセスにて利用されている酸化物や硫化物が有する熱力学量については、既に高い信頼性のデータが豊富に収集されている。しかしながら、それらのデータは計測で得た経験的な値に基づいており、より幅広い条件、物質系を対象に熱力学的評価を行うためには、各熱力学量に対する影響因子を詳細に明らかにする必要がある。標準生成エンタルピーに対しては、Miedema らの半経験的モデル¹⁻⁵⁾や第一原理計算を活用した理論計算⁶⁻⁷⁾が試みられており、構成原子の電子構造や原子間相互作用が結合エネルギーに影響を及ぼすことが知られている。対して、エントロピーについては、原子配列の規則性を理論的に表現するモデル構築が困難であり、生成エンタルピーほど詳細な検討がなされていない。また、実用物質以外の物質系については高温状態におけるデータが十分には存在せず、信頼性の高いモデルの構築は困難である。

近年は、関係式が未知の物性値に対しても高精度な予測が可能である機械学習が多くの分野にて活用されている。標準エントロピーの推算についても、GTT-Technologies が開発した aiMP (ab initio materials project) データベースにて推算値が利用されている。⁸⁾ aiMP データベースでは、多くの物質に対する第

一原理計算結果のデータベースである Materials Project を基に、物質の生成エンタルピー、単位体積、組成を入力要素として標準エントロピーが推算されているが、その信頼性は実験に基づいて収集された従来のデータベースと比較して低いことが報告されており、より適切な影響因子の選択や回帰推算手法の確立が必要である。

本研究では、機械学習の一種であるニューラルネットワーク計算に着目して、標準エントロピーに対するより高精度な推算を試みた。ジルコニアセンサーを用いた測定系、並びに金属製錬プロセスの制御に大きく関与しているスラグ、マット、モールドフラックスの平衡状態を評価するための基礎情報として、2元系の酸化物、硫化物、ハロゲン化物の純物質固体を対象物質として限定し、物質の構成元素の物性値等を入力要素としてニューラルネットワークを構築した。また、回帰演算結果から、標準エントロピーに影響を及ぼす因子の評価も実施した。

5.2 ニューラルネットワーク

5.2.1 階層型ニューラルネットワーク構造

ニューラルネットワーク計算とは、生体の脳内に存在するニューロンを模倣した機械学習の一手法である。ニューロンは他の多数のニューロンと結合してネットワークを構築しており、受信した信号を次のニューロンに伝達する機能を有している。Figure 5-1 に、1つのニューロンが信号を伝達する流れを模式図として示す。前のニューロンから伝達された信号には、それぞれ結合の強さに応じた異なる重みが掛けられ、それらの総和がある閾値を超過した場合に信号が出力される。計算モデルにおいては、入力値を x_i 、重みを w_i 、閾値（バイアス）を h 、出力値を y とする。ここで、 $f(x)$ は活性化関数と呼ばれる非線形の関数であり、閾値 h を基準に信号伝搬の有無が決定される。この基本構造をパーセプトロンと呼ぶ。

本研究では、特定の物理量 y を多変量 x_i から非線形回帰するモデルとして、Figure 5-2 に示す階層型ニューラルネットワーク構造を活用した。本モデルのネ

ネットワークは入力層、中間層、出力層の3層で構成されており、各層には複数のパーセプトロンが含まれている。特に中間層は隠れ層とも呼ばれており、入力値から出力値までの数値処理の中核を担う領域である。各パーセプトロンは前後の層に含まれるパーセプトロンとそれぞれ異なる重みを介して結合しており、信号が入力層から中間層を通して出力層まで伝搬されて、計算結果が出力される。L番目の中間層に含まれるk番目のパーセプトロンで出力される値 $a_k^{[L]}$ は(5-1)式で表される。一般的に、活性化関数 $f(x)$ としては、Sigmoid関数やReLU関数、tanh関数等が活用されているが、本研究では、入力層のノードにて、各入力要素の値をそのまま中間層の第1層へと出力し、中間層並びに出力層にて、(5-2)式に示すReLU関数を活性化関数として使用した。ReLU関数は、Sigmoid関数やtanh関数等の非線形関数と比較して単純な式で記述されることから回帰速度が速く、⁹⁾また微分値が一定であることから勾配消失を抑制できるため、任意の関数に対して万能な近似性能を有することが知られている。¹⁰⁾

$$a_k^{[L]} = f\left(\sum_{i=1}^{m'} a_i^{[L-1]} \cdot W_{ik}^{[L]} - h_k^{[L]}\right); \quad (5-1)$$

$$f(x) = \begin{cases} x & (x \geq 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}; \quad (5-2)$$

ニューラルネットワークを活用した回帰計算において、ノード間の重み $W_{ik}^{[L]}$ ならびに各ノードの閾値 $h_k^{[L]}$ は学習過程にて変動するパラメータであり、ネットワークを通して計算された出力値と教師データとの誤差に相当する損失関数が最小となるように更新される。出力値の誤差情報からネットワーク内のパラメータを修正する手法を誤差逆伝搬法と呼ぶ。本研究においては、いずれのパラメータの初期値も、0を平均値とする正規分布に従って無作為に決定した。パラメータの更新方法としては、確率的勾配降下法(Stochastic Gradient Descent, SGD)¹¹⁾をはじめとする関数の微分を活用した手法が広く用いられている。勾配降下法では損失関数が極小となる条件を探索することが可能であるが、返された条件が関数全体の最小値である大域的最適解ではなく局所的最適解となる可

能性があるため、学習率を予め適切に設定する必要がある。本研究のパラメータ更新の最適化手法については、ADAM¹²⁾を使用した。ADAMはAdaGrad¹³⁾やRMSprop¹⁴⁾といった他の最適化方法と比較して、最適解への収束が速いことが報告されている。また、損失関数としては(5-3)式に示す平均二乗偏差 (root mean square error, RMSE) を使用した。(5-3)式において、 y_i はネットワークを介して出力された計算値、 \hat{y}_i は教師データの文献値、 N は総データ数を示す。

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (5-3)$$

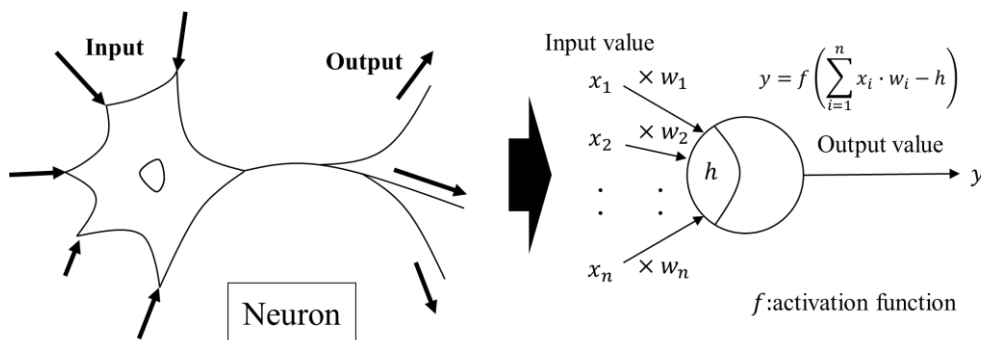


Figure 5-1. Concept of a neuron model.

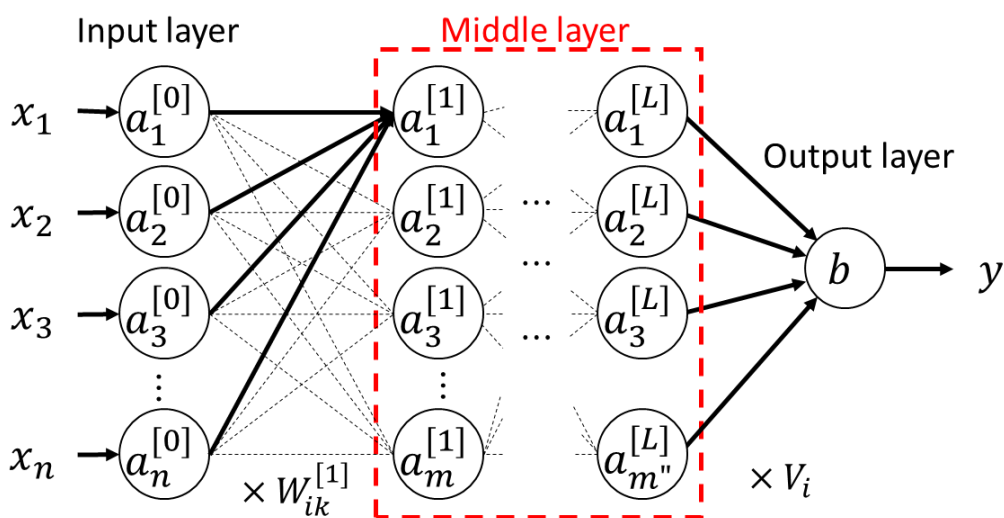


Figure 5-2. Schematic diagram of the layer-type neural network.

5.2.2 推算に使用した教師データと入力要素

ニューラルネットワークを用いた回帰計算においては、教師データとして入力要素と出力要素の文献値を収集・選別することは極めて重要である。本研究では、ランタノイド系元素を除いた第 2-6 周期かつ第 1-15 族の金属元素と O, S, F, Cl, Br, I との 2 元系固体化合物を対象物質として、標準エントロピー¹⁵⁾の推算を試みた。対象物質並びに標準エントロピーは、Kubaschewski らの収集したデータに記載されている物質並びに値を活用した。¹⁵⁾入力要素としては、Table 5-1 に示す通り、標準エントロピーに影響を及ぼすと考えられる物性値から、独立変数の集合として抽出した 12 の要素を使用した。いずれの対象物質においても、非金属元素の電気陰性度は金属元素より高かったことから、以下、金属元素をカチオン元素、非金属元素をアニオン元素として取り扱う。原子間相互作用に対する推算モデル¹⁶⁾において、各構成元素の原子量、原子半径¹⁷⁾、電気陰性度^{18, 19)}が原子間相互作用に影響を及ぼすと報告されているため、本研究においてもこれらの物理量を原子間の結合力を示す影響因子として採用した。加えて、標準エントロピーは系の乱雑さを示す熱力学量であることから、結晶構造における原子配列や電氣的な規則性を表現するパラメータが影響因子として挙げられる。本研究では、原子配列の指標として各元素の配位数ならびにモル分率を、構造全体の規則性の表現要素として単位構造の体積ならびに化学式量、結晶構造の多重度を採用し、電子状態に関与する因子として各元素の価数ならびにバンドギャップエネルギー²⁰⁾を用いた。特に、結晶構造の多重度については、対象物質の空間群表記から各軸の回転対称数の積をパラメータとして使用した。本研究で取り扱った入力要素は、それぞれ異なる数値範囲を有していることから、各因子の影響を評価するために、(5-4)式の通り、0-1 の範囲内に各パラメータを規格化して学習を実施した。

$$z' = \frac{z - z_{\min}}{z_{\max} - z_{\min}} \quad (5-4)$$

正規化した各パラメータの分布を Figure 5-3 に示す。本研究では、入力要素の全てのデータを収集できた総数 325 個を推算の対象物質とした。ニューラルネットワークに適用する総データの 9 割を無作為に抽出して教師データとし、残りのデータは学習には用いず、回帰計算後のネットワークに対して推算精度を評価するためのテストデータとして使用した。したがって、本研究では、292 個の教師データと 33 個のテストデータに収集したデータを分割して回帰計算を実施した。上記のように、教師データとテストデータに分割してネットワークの学習、推算性の評価を行う手法をホールドアウト法と呼ぶ。しかしながら、本研究で取り扱う総データ数は比較的少数であるため、学習データとテストデータの組合せの偏りを考慮して、データ分割の組合せを変更したデータセットを 5 種類用意して、各データセットに対して学習条件の最適化と回帰計算を実施した。各データセットでは、教師データとテストデータをそれぞれ無作為に分割して異なる組合せとした。

Table 5-1. Input variables for the neural network computation for the estimation of standard entropy of binary oxide, sulfide, halide.

Input Variables		Unit
Atomic weight of cation	W_c	g/mole
Atomic orbital radius of cation	r_c	Å
Valence of cation	V_c	-
Coordination number of cation	CN_c	-
Atomic weight of anion	W_a	g/mole
Atomic orbital radius of anion	r_a	Å
Mole fraction of the composing anion	X_a	-
Difference of electronegativity	$\Delta\chi$	-
Volume per a composition	V	Å ³
Inverse of multiplicity	$1/N$	-
Bandgap energy	E_g	eV
Chemical formula weight	W_m	g/mole

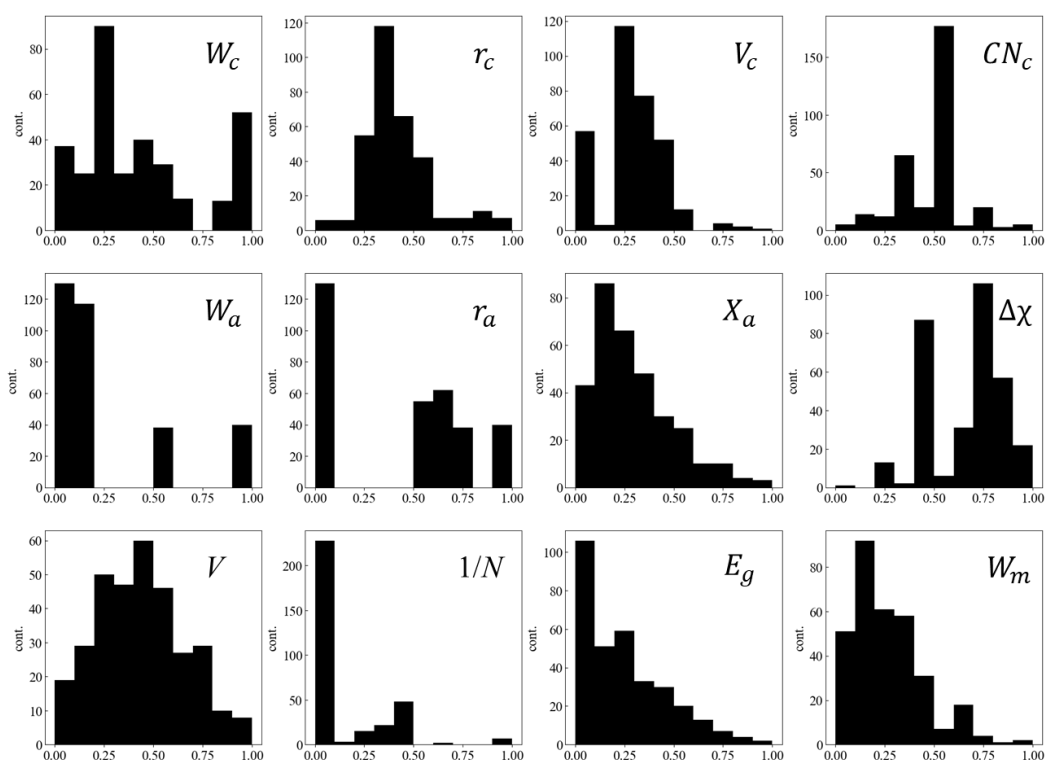


Figure 5-3. Distribution of the normalized input parameters for the neural network computation.

5.3 計算結果

5.3.1 ベイズ最適化を利用したハイパーパラメータの決定

ニューラルネットワークの構築においては、学習過程にて更新されず、予め調整する必要のあるパラメータが存在する。これらのパラメータをハイパーパラメータと呼び、対象とする回帰計算毎に適切に設定をしなければ、学習の過不足が生じる、大域的最適解が得られない等の問題が生じる可能性がある。本研究で用いた階層型ニューラルネットワークにおいては、各中間層を構成するパーセプトロンの数や学習回数、最適化手法における学習率等がハイパーパラメータに該当する。また、本研究では学習過程にてミニバッチ学習法を用いた。ミニバッチ学習法は学習毎に適用する教師データを変更する学習手法であり、1回の学習で使用する教師データ数をバッチサイズと呼び、この数値も予め設定されるハイパーパラメータである。ハイパーパラメータは回帰計算の推算精度に大き

く影響するため、回帰対象に応じて適切に決定する必要がある。本研究では、ハイパーパラメータの条件探索において、ベイズ最適化を利用した。ベイズ最適化はベイズの推定に基づいて最適解が得られる可能性の高い領域にて重点的に条件探索する手法である。²¹⁻²³⁾ハイパーパラメータの探索は、各中間層のノード数、バッチサイズ、学習回数(epochs)に対して実施した。また、ベイズ最適化におけるハイパーパラメータの探索範囲はそれぞれ中間層のノード数:1-50, バッチサイズ:30-250, 学習回数:1-100,000とした。教師データとテストデータの組み合わせ毎に、上記以外のパラメータは一定値に固定し、ハイパーパラメータの調整を行った。パラメータの変更方針を決定する獲得関数としては期待改善度 EI (Expectation Improvement) を選択し、ベイズ最適化にて最大化を目指す関数(目的関数)をテストデータの RMSE 誤差の逆数とした。また、階層型ニューラルネットワークにおいて、中間層の数はその推算性に大きく影響を及ぼすことが知られている。そこで、上記のベイズ最適化を 1-5 層の異なる中間層数に対してそれぞれ実施して、目的関数が最大となった中間層数とその際の最適条件にて回帰計算を行った。無作為に教師データとテストデータの組み合わせを変えた a)-e) の 5 種類のデータ群に対してベイズ最適化を実施した結果、各分割条件にて中間層数に対する最適化条件での目的関数の値は Figure 5-4 に示す通りとなった。c) のデータ群に対してのみ、中間層数が 3 層の場合に目的関数の最大値が得られたが、他の組み合わせにおいては、中間層数の増加に伴って目的関数が低下する傾向が確認され、中間層数が 1 層の場合に目的関数の最大値が得られた。すなわち、中間層数が少ない方が出力値の推算誤差が小さいこととなり、入力要素と標準エントロピーの間には比較的簡単な形の関係式が成立することが推察される。以上の最適化の結果、ニューラルネットワークの学習における各パラメータの最適値は、それぞれ Table 5-2 に示す通りに決定できた。c) 以外のデータセットでは中間層数を 1 層とした場合のベイズ最適化結果、c) のデータセットでは中間層数を 3 層とした場合のベイズ最適化結果が最適条件として評価された。

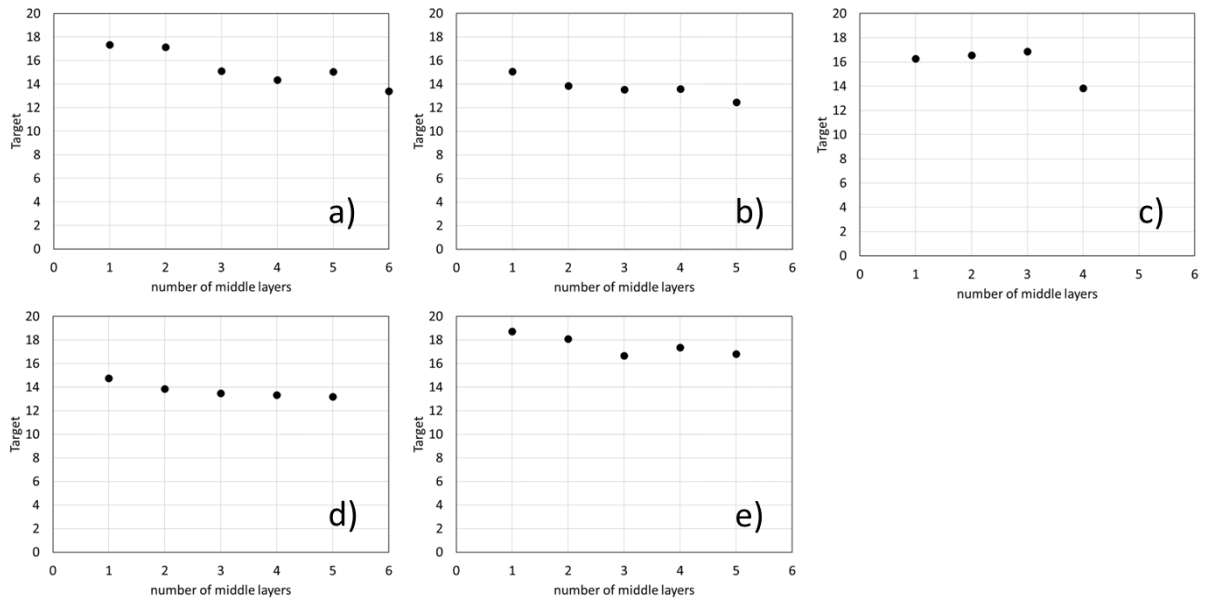


Figure 5-4. Target function against the number of middle layers in the Bayesian optimization.

Table 5-2. Results of Bayesian optimization for the hyper parameters of the neural network computation of each regression.

	Number of units in each middle layer			Batch size	epoch
	L1	L2	L3		
a)	13	-	-	129	55866
b)	40	-	-	140	55911
c)	17	8	20	239	46818
d)	33	-	-	142	55689
e)	14	-	-	98	87999

5.3.2 ニューラルネットワークを活用した標準エントロピーの推算

前項のベイズ最適化にて決定された Table 5-2 に示すハイパーパラメータの値を用いて、ベイズ最適化と同様の学習条件にて回帰計算を実施した。Figure 5-5 に a)-e) の 5 種類のデータ群に対して回帰計算を実施した際の、教師データならびにテストデータにおける損失関数の Epochs 依存性を示す。教師データの損失関数については、a) と e) のデータ群では 0.05 以上、b)-d) のデータ群では 0.05 以下まで低減された。一方で、テストデータの損失関数については、いずれのデータ群においても 0.08 程度まで低減されたが、c) のデータ群では学習後期にて増加する傾向が確認された。したがって、中間層を 1 層とした学習条件においては、過学習は進行せず、中間層を 3 層とした場合にのみ過学習が進行したとみなした。続いて、学習後のネットワークに対して、教師データ並びにテストデータを適用した際の文献値と計算値の関係を Figure 5-6 に示す。Figure 5-6 において、太線は計算値と文献値が一致する条件、点線は両者の誤差が $\pm 30\%$ となる条件を示している。また、回帰式の推算精度並びに再現精度を評価するため、以下に示す決定係数 R^2 並びに予測係数 Q^2 を評価指数として活用し、その結果を Figure 5-6 に併記した。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \mu_i)^2} \quad (5-5)$$

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{pred.} - f(x_i))^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{pred.} - \mu_i)^2} \quad (5-6)$$

Figure 5-6 の相関関係並びに各評価指数の値から、いずれのデータセットに対する回帰結果においても、教師データに使用したほとんどの対象物質の標準エントロピーは、文献値に近い値に再現された。また、学習に用いていない多くの物質に対しても、テストデータの推算値は文献値と同程度の値を示し、文献値から外れた物質についても、ほとんどが誤差 $\pm 30\%$ の範囲内に出力された。ただし、テストデータとして Cs_2O_3 が用いられた場合、 Cs_2O_3 は Cs_2O と CsO_2 等の酸素比率の異なる Cs 酸化物と比較して高いエントロピーを有しており、過度に低い値に

推算されて誤差が大きくなることが確認された。したがって、より高精度な推算の実現のためには、アニオン元素のモル比率に依らない物質系を多量に学習に活用する必要がある。続いて、機械学習を活用した標準エントロピーの推算結果の比較として、FactSage の aiMP データベースにおける 2 元系固体の酸化物、硫化物、ハロゲン化物を対象とした標準エントロピーの推算値と文献値の関係ならびに予測係数を Figure 5-7 に示す。Figure 5-7 では、標準エントロピーの予測精度が 0.52 程度と低い値を示し、推算値が文献値に対して±30%以上の誤差を有する物質が多く存在した。以上の回帰結果より、本研究で使用した入力要素と標準エントロピーには一定の相関が見受けられ、ニューラルネットワーク計算を活用して精度良くエントロピーを推測することが可能であることが示唆された。また、本研究の回帰計算では、教師データの再現性に対してテストデータの推算性は低く見積もられたが、特に b) と d) のデータセットにおいては、回帰計算の決定係数 R^2 は 0.95 以上、予測係数 Q^2 は 0.85 以上と相対的に高く、良好な回帰結果が得られた。以上より、本研究で対象とした教師データに対しては、中間層数が 1 層かつ中間層内のノード数が 30-40 程度の条件において、ニューラルネットワークを用いた標準エントロピーの高精度な推算が可能であると考えられる。

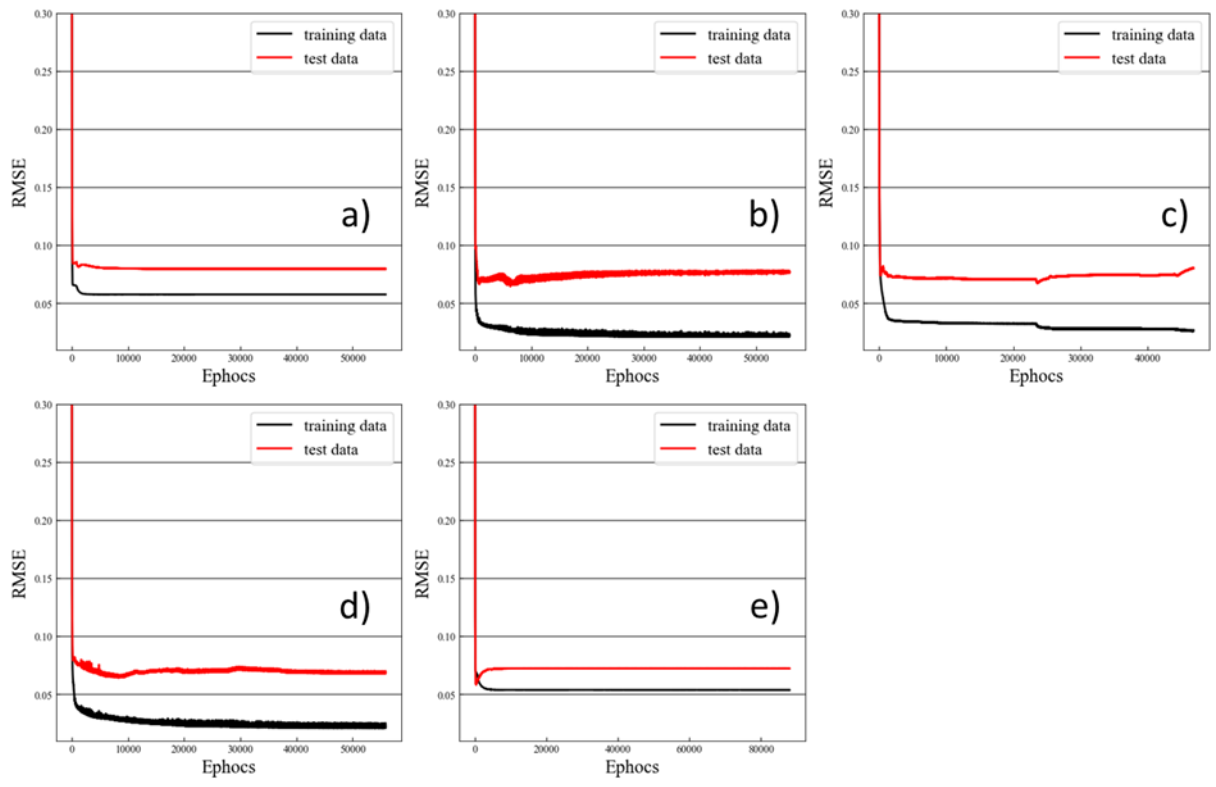


Figure 5-5. Learning curves of RMSE of training data and test data over number of training iterations (epochs) in each regression.

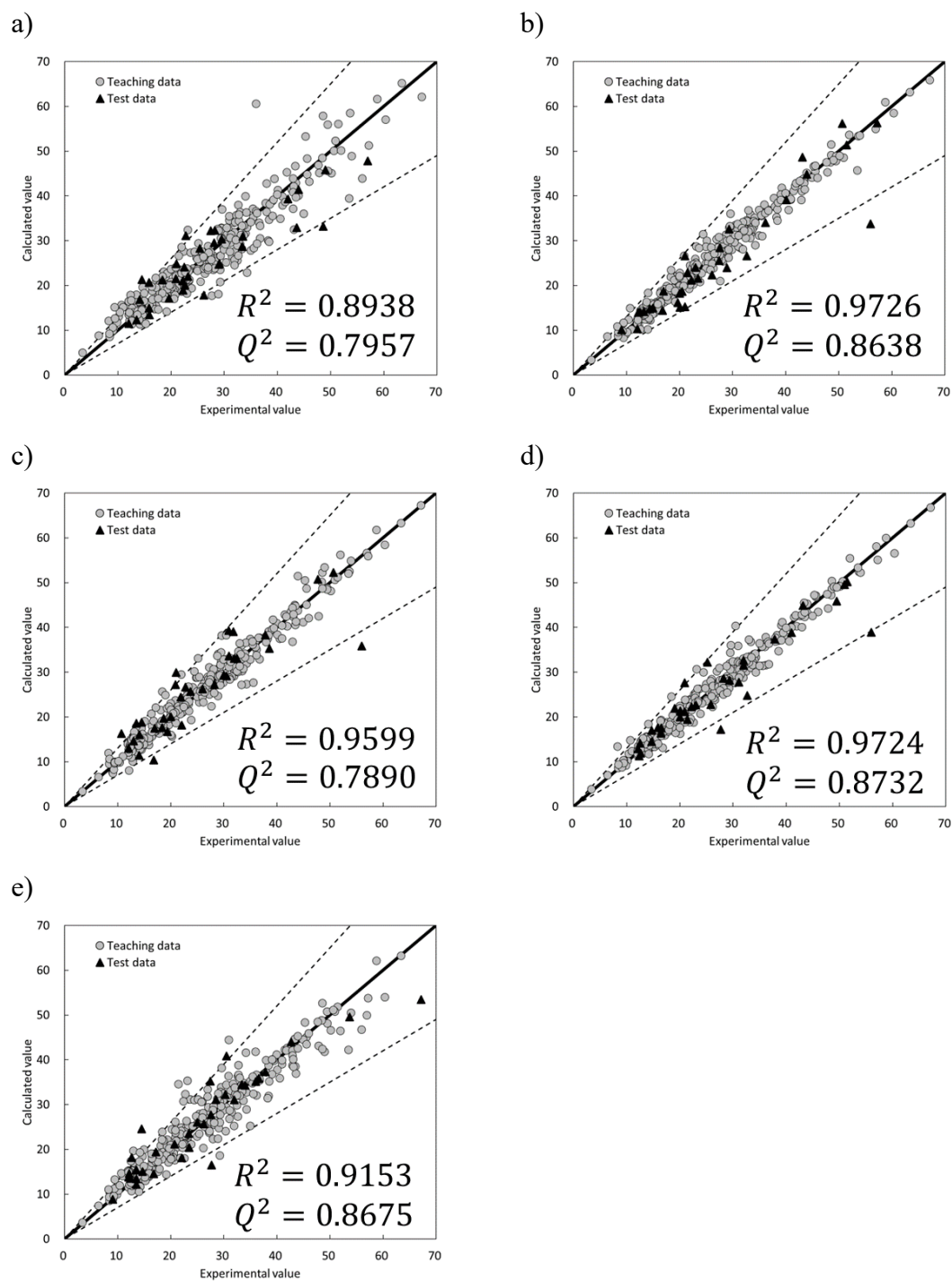


Figure 5-6. Comparison between estimated value by neural network computation with assessed input parameters and recommended value in literature in each regression with the squared correlation coefficient and the predictive squared correlation coefficient.

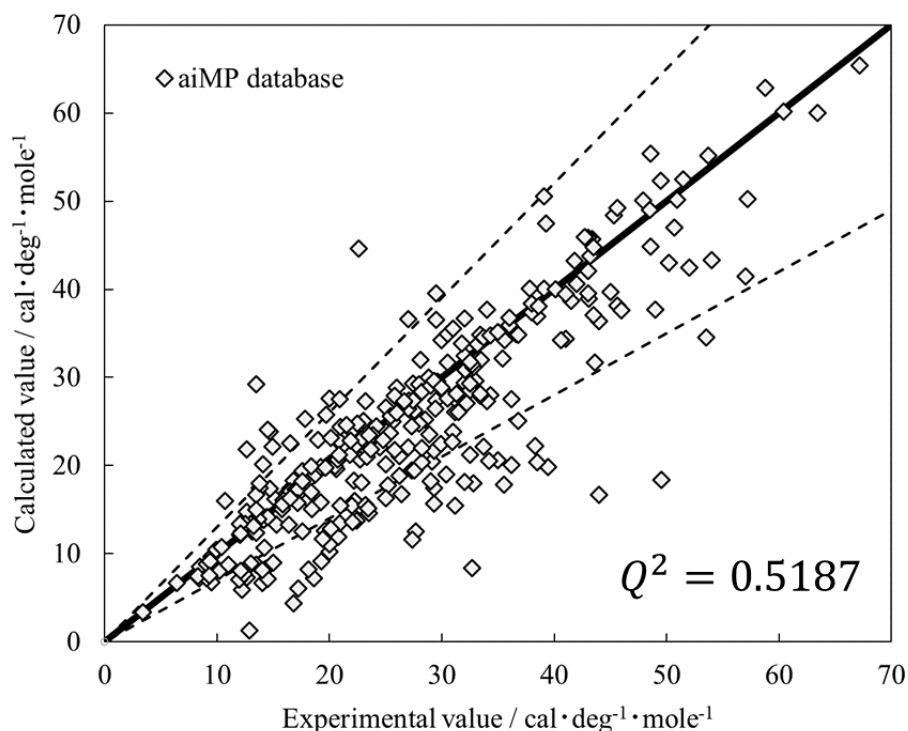


Figure 5-7. Comparison between estimated value in aiMP binary databases and recommended value in literature with the predictive squared correlation coefficient.

5.3.3 ニューラルネットワークにおける入力要素の影響度の評価

本研究では、標準エントロピーの推算結果に対して、入力要素が出力値に及ぼす影響を評価した。ニューラルネットワークにおいて重みや入力要素が及ぼす影響を表現する方法は多数報告されている。²⁴⁻²⁸⁾ 中間層の重みから算出される情報を基に評価を行う手法としては、connection weight 法や Garson アルゴリズムが挙げられているのに対して、出力値を各入力要素で微分した値を評価軸とする手法^{16,28)}も報告されている。本研究では後者の手法に基づいて、(5-7)式に示す正規化後の入力要素による一次導関数と入力要素の標準偏差の積をニューラルネットワークにおける影響因子の評価指標とした。ネットワーク構築に用いたすべての対象物質について、各入力要素を微小変化させた場合の出力値の変化を算出して以下の影響度に変換し、その分布を箱ひげ図として示した。

$$\text{Degree of influence of input parameter } C = \sigma_C \cdot \frac{\partial y_N}{\partial x_C} \quad (5-7)$$

本研究では a)-e) の異なる組合せのデータセットに対して回帰計算を実施したが、上記の回帰結果において高い推算精度・再現精度を示した b) ならびに d) の回帰結果では、標準エントロピーに対する各入力要素の影響度が明瞭に現れると考えられる。b) ならびに d) の回帰結果に対する各入力要素の影響度は類似した傾向を示したため、これらの影響度を包括した結果を Figure 5-8 に示した。Figure 5-8 の結果より、すべての入力要素の影響度は正負に一定量の幅を有していることから、対象物質ごとに影響度は一定値ではなく、他の入力要素と相互に干渉して出力に寄与していると考えられる。また、カチオンの配位数 CN_c 並びに多重度の逆数 $1/N$ については、入力要素が示す影響度の平均値が 0 付近であり、影響度の幅も小さかったことから、これらの値が変動しても出力値はほとんど変化せず、影響因子としての働きは小さいと推察される。これは Figure 5-3 に示す通り、入力要素が対象物質群中で大きく偏って分布していたことに依存すると考えられる。一方で、アニオン元素の軌道半径 r_a と原子量 W_a 、1 組成当たりの体積 V と化学式量 W_m の 4 個の入力要素については、影響度の平均値が 0 から外れており、かつ広い影響度範囲を示した。1 組成当たりの体積 V や化学式量 W_m はほとんどの対象物質に対して正の影響度を示しており、増加に伴って結晶構造のばらつきが増大する傾向が確認された。これは、結晶構造を単位構造の集合と捉えた場合に、単位構造の大きさや重量が大きくなることが、不規則な配列であるとみなされるためであると考えられる。また、すべての対象物質に対して負の影響度を示す因子は存在しなかったが、アニオン元素の軌道半径 r_a 並びに原子量 W_a は影響度の最小値が負に大きい傾向が確認された。アニオン元素毎の r_a ならびに W_a の影響度を整理した結果を Figure 5-9 に示す。軌道半径 r_a については、アニオン元素毎の差異は特に見受けられなかったが、全ての元素において、負に偏った影響度を示した。一方、原子量 W_a については、軽元素である F, O, S を有する物質は正の影響度を強く示したが、原子番号が増加するに伴って影響度が負に変化する傾向が確認された。以上の結果から、アニオン元素の運動のしやすさが全体のばらつきに影響を及ぼすと示唆される。

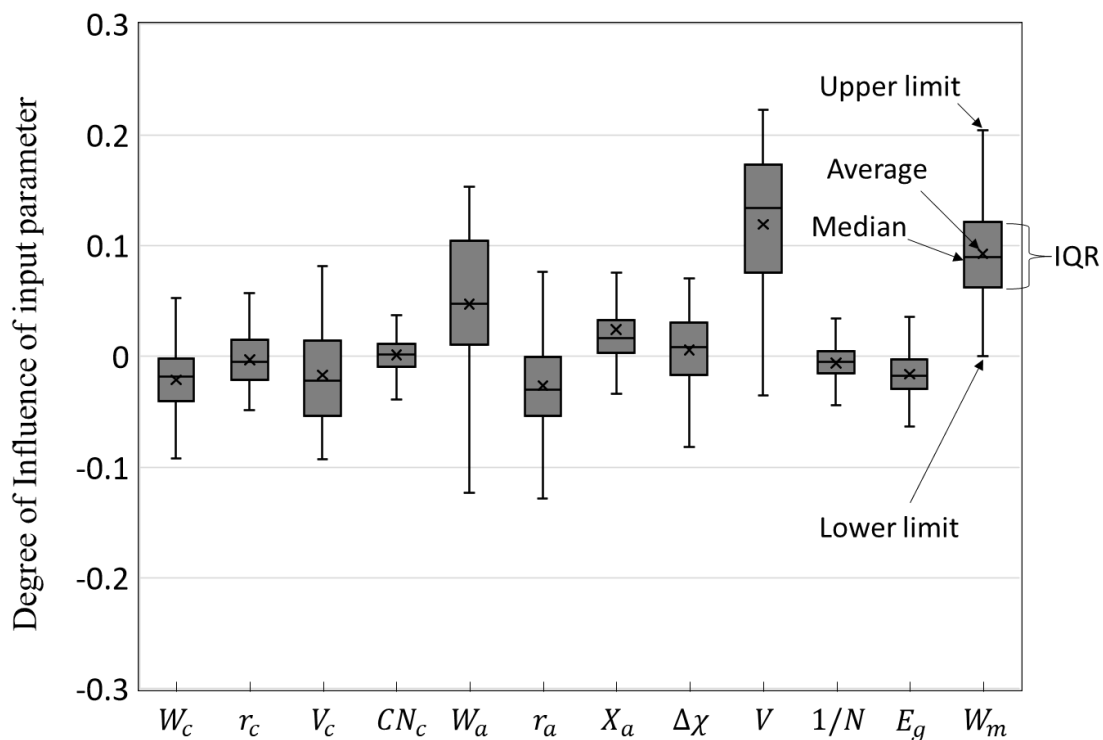


Figure 5-8. Degree of influence of input parameters on output value calculated from regression (b) and (d) in Figure 5-6 with the value of the standard deviation of each input parameter.

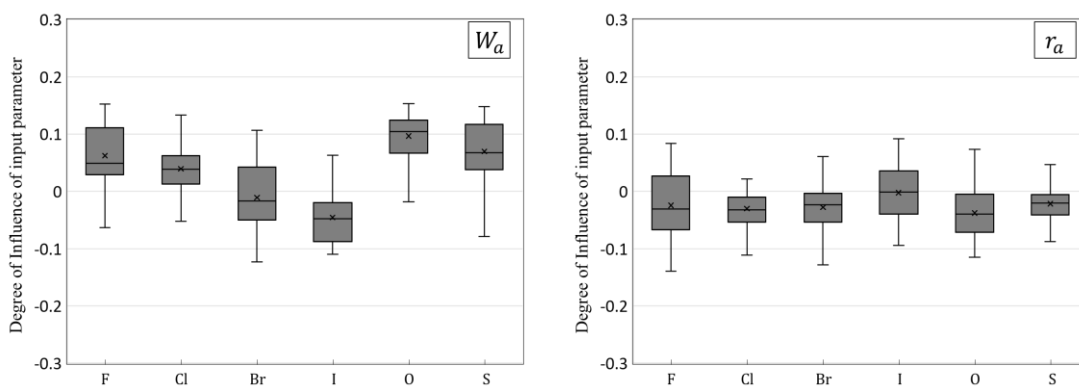


Figure 5-9. Degree of influence of W_a and r_a for each anionic element on output value calculated from regression (b) and (d) in Figure 5-6.

5.4 小括

本研究では階層型ニューラルネットワーク計算とそのハイパーパラメータの設定に対するベイズ最適化の組合せによって、2元系固体酸化物、硫化物、ハロゲン化物を対象とした標準エントロピーの推算を試みた。回帰計算の結果、対象物質の標準エントロピーに対して、高精度な再現および推算を実現した。標準エントロピーに影響を及ぼす因子は相互に干渉することが示唆されたが、特徴的な寄与として、物質の単位体積・重量が正の影響度を有しており、アニオン原子の重量・大きさが負の影響度を示す可能性のあることを見出した。

参考文献

- 1) A. R. Miedema: *J. Less-Common Met.*, **32** (1973), 117.
- 2) A. R. Miedema, R. Boom, and F. R. de Boer: *J. Less-Common Met.*, **41** (1975), 283.
- 3) A. R. Miedema: *J. Less-Common Met.*, **46** (1976), 67.
- 4) R. Boom, F. R. de Boer, and A. R. Miedema: *J. Less-Common Met.*, **45** (1976), 237.
- 5) A. R. Miedema, P. F. de Chatel, and F. R. de Boer: *Physica B+C*, **100** (1980), 1.
- 6) K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **72** (2008), 545.
- 7) T. Tokunaga, S. Iikubo, and H. Ohtani: *J. MMIJ*, **127** (2011), 473.
- 8) “The ab initio materials project (AIMP) v4.0 database”. GTT-Technologies.
<https://gtt-technologies.de/wp-content/uploads/2021/04/AiMP-v4.0-documentation.pdf>, (accessed 2022-10-12)
- 9) Y. LeCun, Y. Bengio, and G. Hinton: *Nature*, **521** (2015), 436.
- 10) P. Petersen and F. Voigtlaender, *Neural Networks*, **108** (2018), 296.
- 11) H. Robbins and S. Monro: *Ann. Math. Statist.*, **22** (1951), 400.
- 12) D.P. Kingma and J. Ba: *Conference paper at ICLR*, (2015), 1.
- 13) J. Duchi, E. Hazan, and Y. Singer: *J. Mach. Learn. Res.*, **12** (2011), 2121.
- 14) T. Tieleman and G. Hinton: Lecture 6.5-RMSProp, Technical report (2012),
COUSERA: Neural networks for machine learning.
- 15) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, (Pergamon Press, Oxford, 1979), 268.
- 16) M. Nakamoto and T. Tanaka: *Tetsu-to-Hagane*, **105** (2019), 400.
- 17) J. T. Waber, D. T. Cromer: *J. Chem. Phys.*, **42** (1965), 4116.
- 18) A. L. Allred: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17** (1961), 215.
- 19) L. C. Allen and J. E. Huheey: *ibid.*, **42** (1980), 1523.

- 20) A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K.A. Persson: *APL Materials*, **1** (2013), 011002.
- 21) E. Brochu, V. M. Cora, and N. De Freitas: arXiv: 2012. 2599v1, (2010).
- 22) Y. Adachi, Z. L. Wang, and T. Ogawa: *Ferrum*, **25** (2020), 35.
- 23) D. Mochihashi and S. Oba: *Gaussian Process and Machine learning*, (Kodansha, Tokyo, 2019).
- 24) A. R. Ghanizadeh, N. Heidarabadizadeh, and F. Jalali: *Innov. Infrastruct. Solut.*, **5** (2020), 63.
- 25) J. D. Olden and D. A. Jackson: *Ecol. Model.*, **154** (2002), 135.
- 26) G. D. Garson: *Artif. Intell. Expert*, **6** (1991), 47.
- 27) A. T. C. Goh: *Artif. Intell. Eng.*, **9** (1995), 143.
- 28) J. Murata, T. Nakazono, and K. Hirasawa: *Res. Rep. Inf. Sci. Electr. Eng. Kyushu Univ.*, **3** (1998), 219.

第6章 総括

6.1 各測定系の起電力推移と固体電解質界面の局所平衡状態の比較

本研究では、第2章から第4章にて、異なる参照極を用いたジルコニアセンサーを作製し、各測定系を対象とした起電力測定を実施した場合における、固体電解質界面の局所平衡状態とセンサー起電力との相関関係を調査した。

実験の結果、いずれの測定系も共通して、固体電解質の参照極側界面における局所平衡状態と起電力推移に明瞭な相関関係が確認され、測定中に起電力が推移する主要因は、固体電解質界面における参照極の酸化還元反応であることが見出された。起電力回復手法として採り上げた直流電圧電流印加処理については、酸化還元反応の原因である固体電解質を介した酸素イオン拡散を制御することが可能であり、測定時の逆反応を促進させることにより、一時的な起電力値の回復が見込まれることが確認された。一方で、固体電解質を構成する成分が参照極に拡散したことも、固体電解質界面の局所平衡状態に影響を及ぼす因子であることが示唆された。しかしながら、Table 6-1 に示す通り、本研究の測定系の違いに応じて、固体電解質にて形成される相には差異が確認された。以下、各ジルコニアセンサーにて確認された現象の比較結果を述べる。

まず、起電力の連続測定時には、測定系に応じて固体電解質界面に異なる局所平衡状態が形成された。参照極側の酸素ポテンシャルが溶鉄よりも高い条件にて、Mo系では金属Moの層状組織、Cr系では金属Crの液相状組織、W系では固体電解質内部にも浸透した金属Wの層状組織が、固体電解質の参照極側界面にて確認された。これらの金属相の形成要因は界面部にて進行する還元反応であるが、生成形態については、参照極で形成される酸化物気相の蒸気圧の違いに依存すると考えられる。Mo系ならびにW系の参照極においては、酸化還元平衡状態で高い蒸気圧を有する酸化物の気相が複数存在しており、これらの気相が固体電解質界面に多く吸着すると考えられるため、還元反応の反応物はこれらの酸化物気相が主体となる。一方でCr系の参照極においては、酸化物気相が高い蒸気圧で存在せず固体電解質界面に十分に供給されないため、固体電解質界面

に吸着する酸化物は、センサー作製時に充填した参照極の酸化物粉末となる。この酸化物粉末は、実験温度において熔融しない物質であるが、固体電解質の ZrO_2 成分が固溶した場合、液相が安定な状態へと変態するため、酸化物液相として還元反応が進行すると考えられる。

また、直流電圧電流印加を施して起電力を回復した場合の局所平衡状態についても、参照極毎に差異が見受けられた。Mo 系ジルコニアセンサーにおいては、固体電解質からの成分拡散は特に進行せず、起電力測定時に進行する反応に対する逆反応のみが進行した。金属 Mo の層状組織が酸化して、高い蒸気圧の酸化物気相として参照極へと放出された結果、金属 Mo 層の除去が進行した。一方で、Cr 系並びに W 系ジルコニアセンサーにおいては、金属相の酸化反応が進行すると同時に、固体電解質から参照極の酸化物相に対する成分拡散が進行し、測定初期段階とは異なる局所平衡状態が形成された。Cr 系ジルコニアセンサーでは、Cr と Mg を含む複合酸化物が Spinel 相として固体電解質界面に形成され、金属 Cr 相と共存した状態が得られたことで起電力が回復した。また、W 系ジルコニアセンサーでは、金属 W の酸化では酸化物気相が主として形成したため、固体電解質界面にて明確な成分拡散は確認されなかったが、参照極の酸化物相に対して固体電解質から MgO 成分が拡散したことが確認されたため、起電力回復時には W と Mg を含む複合酸化物が金属 W と共存する状態が形成され、初期状態とは異なる起電力値へ回復されたと考えられる。さらに、W 系ジルコニアセンサーにおいてのみ、過度な酸化反応が進行した場合、固体電解質界面部の局所平衡状態がさらに変化し、起電力が低下することが確認された。W-O 系の平衡状態では、酸素ポテンシャルが高い条件下において WO_3 の液相が安定に存在する。過度な電圧印加処理を施した際、この酸化物液相が形成されて、固体電解質界面に濡れ広がるため、酸素・電子の拡散を妨げた結果、起電力が低下した。

以上より、今後のジルコニアセンサーの開発においては、酸化還元反応の進行並びに固体電解質からの成分拡散を考慮して、適切な参照極や固体電解質の選択が極めて重要であることが明らかとなった。

Table 6-1. Summary of the results of the EMF measurement and the direct current voltage application by zirconia sensors with each reference electrode. Oxygen potential in the reference electrode was higher than that in the molten Fe alloy.

Reference electrode	Continuous measurement		Direct current voltage application	
	Production at the zirconia surface	Reactant	Elemental diffusion from the solid electrolyte	Over oxidation
Mo+MoO ₂	Mo layer	(MoO ₃) _x (g)	×	×
Cr+Cr ₂ O ₃	Cr liquid	Cr-Zr(-Mg)-O (l)	○	×
W+WO ₂	W layer	(WO ₃) _x (g)	○	○

6.2 総括

工業製品である金属材料は、鉍石から金属成分を抽出する製錬プロセスにて、大量に生産されている。近年は、製品に要求される性能の多様化に伴って高品質材料の需要が高まると同時に、自然環境保全のために環境負荷の低いプロセスの開発が求められている。特に、乾式製錬プロセスについては、熔融金属中の成分濃度に対する分析技術の向上が、生産効率の向上並びに高品質材料の生産に大きく影響を及ぼす。

ジルコニアセンサーは、高温状態下にて熔融金属中の酸素濃度をその場測定可能な測定装置であり、分析結果を即座に生産工程に反映させることが可能であることから、鉄鋼製錬を始めとする多くの金属製錬プロセスにて活用されている。しかしながら、ジルコニアセンサーを用いた熔融金属に対する測定は、数十秒程度の短時間が限界である。長時間測定を阻害する因子としては、スラグによる固体電解質の腐食や固体電解質中の分極等が報告されているが、いずれも固体電解質界面にてバルクと異なる局所平衡状態を形成することに起因すると仮定される。本研究では、ジルコニアセンサーの長寿命化を目指して、ジルコニア固体電解質と参照極の界面における局所的な平衡状態がセンサー起電力に及

ばす影響を熱力学的に評価するとともに、長寿命化を実現するための手法の探索を、基礎実験として実施した。

また、製錬プロセスにてジルコニアセンサーを活用する場合、センサー参照極並びに測定対象における熱力学な平衡状態を適切に評価する必要がある。高温下の熱力学量については、測定データが充分でない物質系も存在するが、今後の製錬プロセス開発において、最適な物質を選択する際には、あらゆる物質に関するデータの収集が求められる。特に、支配因子が明確ではないエントロピーについては、機械学習を活用した回帰計算が有効であると考えられる。したがって、本研究では、機械学習を活用してエントロピーの推算を試みるとともに、エントロピーに対する影響因子の評価を実施した。

上記の目的に基づいて実施した本論文にて得られた成果は、以下の通り整理した。

第 2 章では、実用化されているジルコニアセンサーを用いた測定系の 1 つを模擬して、Mo と MoO₂ の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーを対象に、起電力の連続測定を実施した際の測定値の推移と測定後センサー断面に対する観察結果から、起電力の長時間測定を妨げる因子の調査を行った。

参照極よりも酸素ポテンシャルの低い Fe-C 溶融合金を測定対象とした結果、起電力の測定値は正の値から単調減少してゼロに収束した。起電力の推移は、ジルコニア固体電解質、参照極の充填物質、Fe-C 溶融合金への試料極の溶解反応には依存せず、参照極と Fe-C 溶融合金の関係のみに影響された。起電力低下に伴って、ジルコニア固体電解質の参照極側界面部では、金属 Mo 層の形成ならびに成長が確認されたことから、固体電解質界面における還元反応の進行が起電力の低下要因であることを見出した。金属 Mo 層の形成は、センサーを低酸素分圧の雰囲気下に保持した際にも確認されたことから、固体電解質を介した酸素ポテンシャル勾配に起因して、還元反応は進行したことが明らかとなった。

また、起電力の回復手法として、参照極を高電位とした直流電圧印加処理の効果を検証した。起電力測定と電圧印加処理を繰り返した断続測定の結果、一定以上の電圧印加時には、起電力は適切値に維持され、固体電解質界面に形成された金属 Mo 層が消失することを確認した。したがって、起電力測定時とは逆方向の直流電圧印加処理は、測定時に対する逆反応を促進するため、起電力の回復効果を有することを見出した。

第 3 章では、実用化されている他の測定系として、Cr と Cr_2O_3 の混合粉末を参照極としたジルコニアセンサーを対象に、起電力の長時間測定を妨げる因子の調査と起電力回復手法の検証を実施した。

酸素ポテンシャルの異なる溶鉄に対して起電力測定を実施した結果、参照極との酸素ポテンシャル差が大きい測定系にて、起電力の絶対値が単調減少してゼロに収束する傾向が確認された。酸素ポテンシャルの低い溶鉄に対する測定時には、ジルコニア固体電解質の参照極側界面にて、金属 Cr が偏在し、部分的に液相が形成された。一方で、参照極より酸素ポテンシャルの高い溶鉄に対する測定時には、固体電解質界面にて酸化物 Cr_2O_3 が偏在した。したがって、起電力の推移は、固体電解質界面における酸化還元反応が進行して、局所的に参照極の平衡状態が不安定となったことが原因であることを見出した。参照極内部の平衡状態が維持されている場合においても、起電力の推移は確認されたことから、界面部の局所平衡状態は固体電解質中の酸素イオン拡散に起因しており、起電力にも大きく影響を及ぼすことを確認した。

起電力回復手法として利用した直流電圧印加処理については、起電力測定と印加処理を交互に繰り返す断続測定の結果、起電力測定と逆方向に印加した場合に起電力が回復し、起電力測定と同じ方向に印加した場合には起電力の低下が促進された。したがって、直流電圧印加処理を活用して、固体電解質中の酸素イオン拡散を制御することが可能であることが明らかとなった。特に、起電力が回復された場合には、固体電解質界面にて、Cr を含む酸化物の相が形成されて

局所的な平衡状態が変化したと推察される。また、本章の実験においては、固体電解質から参照極に対する成分拡散も確認され、界面部における平衡状態に影響を及ぼす可能性も示唆された。

第4章では、実用化されていない測定系として、Wと WO_2 の混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーを対象に、起電力測定時の推移の確認ならびに直流電圧印加時の起電力変化の検証を実施した。

酸素ポテンシャルの低いFe-C溶融合金に対する起電力測定の結果、測定値は正の値から急速に単調減少してゼロに収束することが確認された。起電力低下時にはジルコニア固体電解質の参照極側界面にて、金属Wが層状組織として形成されたことから、前章までのジルコニアセンサーと同様に、固体電解質界面にて還元反応が進行したことが、起電力の低下要因であることを見出した。

また、直流電圧印加処理については、参照極側を高電位として、起電力測定と印加処理を繰り返す断続測定を実施した結果、一定以上の直流電圧を印加した場合には、各測定区間の初期段階では起電力が一定値まで回復し、その後急速に再低下する傾向が確認された。起電力回復時にのみ、固体電解質界面の一部が参照極側に露出したことから、固体電解質が参照極の酸素ポテンシャルを反映させることが起電力値を得るために必須であることを見出した。また、起電力の回復値は、連続測定時の初期値とは異なる値を示し、参照極に対する固体電解質からの成分拡散も確認されたことから、参照極の局所平衡状態が初期状態から変化したことを明らかにした。また、電圧印加処理を長時間測定した場合、固体電解質の参照極側界面にて金属Wの過度な酸化反応が進行した結果、酸化物 WO_3 液相が形成され、固体電解質全面に濡れて起電力の回復に至らない可能性があることを確認した。

第2章から第4章までの結果より、ジルコニアセンサーの測定において、固体電解質の参照極側界面部における局所平衡状態は、起電力値に大きく影響す

ることが明らかとなった。参照極と測定対象との間の酸素ポテンシャル差が大きい場合には、固体電解質中を酸素イオンが拡散した結果、固体電解質界面部の酸化還元反応が進行して、起電力測定値は推移すると考えられる。Mo と MoO_2 の混合粉末並びに W と WO_2 の混合粉末を参照極として、低酸素ポテンシャルの溶鉄を測定対象とした場合、金属の層状組織が固体電解質界面に形成されたが、これは参照極の平衡状態において蒸気圧の高い酸化物の気相が界面部に供給され、還元反応が進行したことに起因すると考えられる。また、Cr と Cr_2O_3 の混合粉末並びに W と WO_2 の混合粉末を参照極とした場合、固体電解質から酸化物成分が参照極への固溶が確認され、参照極バルクとは異なる酸化物相が形成された。この酸化物相の存在は局所平衡状態にも影響を及ぼすため、起電力測定値の評価に際しては、固体電解質と参照極の相互作用を考慮の上、生成される物質を適切に同定する必要がある。

また、ジルコニアセンサーの電極間に直流電圧を印加した場合には、その方向ならびに印加値に依存して、固体電解質中の酸素イオン拡散が促進されることを明らかにした。すなわち、直流電圧印加は固体電解質界面における酸化還元反応を制御することが可能である。酸素イオン拡散を起電力測定時と逆方向に促進した場合には、起電力測定時とは逆の酸化還元反応を進行させることが可能であるため、センサー起電力の回復が可能であることを見出した。ただし、過度な逆反応を進行させた場合には、初期状態とは異なる平衡状態を形成する可能性があるため、ジルコニアセンサーを用いた長時間測定のためには、適切な印加条件を設定する必要がある。

第5章では、機械学習の一種である階層型ニューラルネットワークを活用し、製錬プロセスにて高温の熱力学量が必要となる物質の基礎情報として、2元系固体の酸化物、硫化物、ハロゲン化物を対象とした標準エントロピーの推算を試みた。文献値の一部を学習に用いて回帰計算を実施した結果、未学習の物質に対しても高精度に文献値を再現する回帰式が得られた。また、得られた回帰式におい

て、エントロピーに正の寄与を及ぼす因子は物質の単位重量や単位体積、負の寄与を及ぼし得る因子はアニオン原子の大きさ並びに重量であることを見出した。

以上の回帰結果より、製錬プロセスならびにジルコニアセンサーの開発において、機械学習を活用した未知の熱力学量に対する推算の可能性が見出された。学習に用いた物質群と類似した物質系であれば熱力学量の推算が可能であり、かつ各因子の影響度も評価可能であることから、本研究で得られた知見を活用して、より広範囲の物質系を対象とした回帰式の構築や理論計算を実施する際のパラメータ選択の一助となり得る技術基盤が得られたと考えられる。したがって、今後の技術発展において、計算科学の活用がさらに進行することが期待できる。

本研究では、ジルコニアセンサーを用いた溶鋼中酸素濃度の長時間測定の実現を目的に、ジルコニア固体電解質界面が起電力測定値に及ぼす影響を調査するとともに、今後のセンサー開発にて多様な物質系に対する熱力学評価を実施するための基盤として、機械学習を活用した標準エントロピーの推算を試みた。実験の結果、ジルコニアセンサーの測定値は、固体電解質中の酸素イオン拡散並びに固体電解質の溶解に起因した、固体電解質界面における局所平衡状態の変化に依存することを明らかにした。特に、酸素イオン拡散については、センサーに対する直流電圧印加にて制御可能であるため、適切に印加条件を設定した場合には、ジルコニアセンサーを用いた長時間測定が実現可能であることを見出した。また、測定値の評価には、固体電解質界面における平衡状態を適切に評価する必要がある。理論計算が困難である標準エントロピーに関しても、機械学習を活用して既往の研究結果を基に高精度な再現性、推算性を有する回帰式の作成が可能であったため、今後のジルコニアセンサーの開発において、より多くの物質系の活用が期待される。

本研究で得られた成果を基に、長寿命のジルコニアセンサーの開発が実現できれば、高温状態にて熔融金属中成分濃度が常時測定可能となり、金属製錬プロ

セスの効率化がさらに促進されることが期待される。製錬プロセスの高効率化は、材料生産に用いられる鉱石資源ならびにエネルギーの消費量を抑制するとともに、プロセスから廃棄される排気ガスや排水の削減につながるため、持続可能な社会の構築にも貢献できると考えている。さらに基礎研究の立場から、本研究で得られた知見は、複数の状態が接触した局所的な平衡状態を評価することの重要性を示唆している。今後の材料・プロセス開発にあたって、界面における局所平衡状態を扱う材料科学のさらなる発展に、本研究の成果が少しでも役立てられることを期待する。

本研究に関する成果

投稿論文

- (1) N. Saeki, M. Suzuki, M. Nakamoto, T. Tanaka, K. Katogi, H. Kosaka, K. Dozono, and R. Ishii:

Effect of Molybdenum Layer formed at the inner surface in Mo / MoO₂-type Zirconia Oxygen Sensor on Continuous Measurement of Oxygen Content in Molten Steel

ISIJ International, **61** (3), 2021, 667.

- (2) N. Saeki, M. Nakamoto, and T. Tanaka:

Effect of the Partial Equilibrium State at the Zirconia Surface in a Cr/Cr₂O₃-Type Zirconia Oxygen Sensor on Continuous Measurement of the Oxygen Content in Molten Steel

ISIJ International, **62** (9), 2022, 1751.

- (3) N. Saeki, M. Nakamoto, and T. Tanaka:

Effect of Partial Equilibrium and Redox Reactions in a Zirconia Solid Electrolyte on the Electromotive Force in a Zirconia Oxygen Sensor

ISIJ International, **63** (2), 2023, 330.

- (4) 佐伯直哉, 中本将嗣, 田中敏宏

ニューラルネットワーク計算による2元系固体化合物の標準エントロピーの推算

日本金属学会誌, **87** (1), 2023, 24.

謝辞

本論文は大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻博士後期課程在籍時における研究成果をまとめたものである。指導教官の大阪大学大学院工学研究科教授 田中敏宏博士には、本研究の遂行にあたり多大かつ有益なる御教示、御指導を賜りましたことに対し、心より厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行並びに論文の作成にあたり、有益なる御指導と御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 山下弘巳博士、小泉雄一郎博士、准教授 鈴木賢紀博士に謹んで感謝申し上げます。

本研究の理論的な考察ならびに実験手法の検討にあたり、有益なる御指導ならびに御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科准教授 勝山茂博士、助教 中本将嗣博士に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、現場経験を基にジルコニアセンサーに関する有益なる御教示と御助言を賜りました東洋総研株式会社 小坂博昭博士ならびにヘルウス・エレクトロナイト株式会社 加藤木健博士に深く感謝申し上げます。

本研究における燃焼－赤外線吸収法を用いた溶鉄試料中の酸素濃度ならびに炭素濃度の測定に関して、御指導ならびに御協力を賜りました大阪大学大学院接合科学研究所特任講師 青木祥宏博士に感謝申し上げます。

本研究の遂行に際し、御協力を賜りました大阪大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 田中研究室の皆様にご深く感謝の意を表します。

最後に、今日に至るまで心身より私を支え、育てていただいた父 修、母 恵美子ならびに妹 侑香に心から感謝いたします。