

## 論 文

UDC 543.51 : 541.136.24 : 669.14-404

## 起電力測定による転炉中溶鋼酸素の迅速分析\*

井 樋 田 睦\*\*・河 井 良 彦\*\*\*

## Electrochemical Rapid Determination of Oxygen Content of Liquid Steel in LD Converter

Mutsumi IHIDA and Yoshihiko KAWAI

## Synopsis:

In order to utilize EMF method as a rapid determination of oxygen content of molten steel in commercial LD converter, a preliminary study was first carried out by using a furnace with graphite heating element. Then, a device to use in practical LD converters was developed successfully. The device was like a temperature measuring device of molten steel, and composed of a holder and a consumable part covered with a paper sleeve. Air was used as the reference and a piece of small rod of  $ZrO_2$  stabilized by CaO was fused at the end of quartz tube as an electrolyte sensor in the consumable part. In a commercial 80 t LD converter, the influence of slag and the temperature difference between the inside and the outside of the electrolyte were also clarified. After correcting the thermal EMF caused by the temperature difference, the relation between EMF and the analysed oxygen values was nearly in agreement with the theoretical one obtained in Fe-C-O melts in the small scale furnace. Reproducibility of this method was fairly good and within 5% in the coefficient of variation.

(Received Sept. 20, 1971)

## 1. 緒 言

溶鋼の酸素を転炉、電気炉あるいはレードルなどにおいて直接測定できるならば、脱酸やリミングアクションの調整などの操業上で得られる効果は大きい。溶鋼の酸素分析法には最近不活性ガス送気法<sup>1)</sup>や放射化分析法<sup>2)</sup>など迅速かつ正確な各種の方法による分析装置が開発されて、現場分析にも導入され、かなりの効果を挙げていることが報告されている。しかし、これらの方法においては、分析そのものは迅速であるが、溶鋼からの試料の採取と調整が不可欠で、そのため 2~4 min の余分の時間が必要である。

それに対して固体電解質を利用する起電力測定法では直接測定が可能で、迅速性という点では最も有利な条件を備えている。すでに周知のことであるが、高温における酸素ポテンシャルの測定に固体電解質を利用することは、KIUKKOLA and WAGNER らの研究<sup>3)</sup>以来この 10 年間に多方面にわたって活発な研究が行なわれてきている<sup>4)~6)</sup>。溶鋼の酸素測定に利用することについてもこの数年来活発な研究が行なわれ<sup>7)~13)</sup>、すでに現場用の測定装置も市販され始めた。

しかし、現場操業への利用については、溶鋼の温度が高く、スラッグの影響があり、あるいは一般的に炉の設備が大きく測定装置の耐熱性を考慮しなければならないなどの困難さを伴うために、簡便で確実な測定が妨げられており、現時点ではまだ試験の段階にあると思われる。

著者らは本法を製鋼プロセスの実操業に活用する目的で、まずタンマン炉による初歩的な実験から着手し<sup>14)</sup>、各種の装置の試作と改良を重ねた結果、現在では現場でも実用できる装置を作成することができた。

本報告においてはその経過のあらましと問題点などについて記述する。

## 2. 溶鋼酸素の迅速分析法の発展の経緯

溶鋼の酸素を迅速に測定し、その結果をすみやかに精錬に役立てようという試みはかなり古くからあつた。Table 1 に溶鋼酸素の迅速分析法の発展の概要を示す。すなわち古くは化学的方法によるハーティー法から真空

\* 昭和 45 年 10 月本会講演大会にて発表  
昭和 46 年 9 月 20 日受付

\*\* 日本鋼管(株)技術研究所 工博

\*\*\* 日本鋼管(株)技術研究所

Table 1. Various methods for determination of oxygen in liquid steel.

	Method	Time for analysis	Time required from taking sample to getting result
1	HERTY's method	30 min	40 min
2	Vacuum fusion method	10	15
3	Inert gas carrier method	2	10
4	Activation analysis	1	4
5	Oxygen meter <sup>15)</sup>	1/2	1/2
6	Electrochemical method	1/3	1/3

溶融法, 不活性ガス送気法を経て最近では放射化分析法と進歩してきている。それとともに分析時間も短縮され, 不活性ガス送気法では 2 min, 放射化分析法では 1 min 以内で分析が可能となつた。しかし, これらの方法ではいずれもサンプリングと分析試料の調製に 2~4 min を必要とし, 結果がその場でわかるというところまでにはいたつておらず, これが迅速なフィードバックへの妨げとなつている。

これに対して以前当社で開発した酸素計<sup>15)</sup>, および固体電解質を用いる方法においてはサンプリングや分析試料の調製など, 測定以外の時間は不要で“結果がその場でわかる”という利点があり, より迅速で効果的なアクションが期待できる。

### 3. タンマン炉での実験

本法の原理についてはすでに周知のごとく, (1)式で得られる酸素濃淡電池の起電力 (EMF と略す) を測定することによつて溶鋼中の酸素量 (溶解酸素の活量) を求めるものである。

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}_2}^{\circ}}{p_{\text{O}_2}} - \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \dots\dots\dots (1)$$

$F$ : ファラデー定数 (23 066 cal·V<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

$n$ : 荷電数 (4)

$R$ : 気体定数 (1.9865 cal·mol<sup>-1</sup>·deg<sup>-1</sup>)

$T$ : 温度 (°K)

$a_{\text{O}_2}$ : 溶鋼中の酸素活量

$p_{\text{O}_2}$ : 標準極の酸素分圧 (0.21 atm)

$\Delta G^{\circ}$ :  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$  反応の標準自由エネルギー

著者らはまずこの方法の実用の可否を知るために, タンマン炉で, 固体電解質としては市販のジルコニアライムを酸素の標準としては空気を用いて基礎的な検討を行なつたところ, Fe-C-O 系, Fe-C-Mn-O 系, Fe-Si-O

系について, すでに発表されている過去の文献<sup>9)13)</sup>, と同様な結果が得られた。ここではとくに留意した点と結果について簡単に述べる。

#### 3.1 標準極の空気の流量と電解質内外の温度差について

固体電解質管内部に吹き込んでいる標準極の空気の流量が増加すると, EMF が上昇し, 零になると急激に降下する現象がみられたので極力, 空気流量は影響の少ない 200 ml/min を用いた。この空気吹込み流量と, 電解質両端の温度差には正の相関があるので, 後藤<sup>16)</sup>らが指摘しているように, EMF には電解質両端の温度差が影響するものと思われる。これについては後述する。

#### 3.2 酸素活量の補正 および電解質の輸率に関する問題

本法で求まるのは厳密には酸素の活量であるので, 溶鋼中の酸素活量に影響をおよぼす共存元素のある場合, あるいは非金属介在物 (酸化物) の存在する場合は, 従来の分析方法の分析値 (全酸素分析値) とは異なつてくる。したがつて検量方法をいかにするには実用上大きな問題である。また, 電解質の酸素イオンの輸率は測定条件下で 1 であることが望ましいが, 本法を溶鋼に応用する場合は高温であるために, 酸素ポテンシャルが低いとき (とくに 200 ppm 以下) で輸率が 1 より低くなる場合が, 生じてくる<sup>17)</sup>。しかし現場における実用化にあつては合理的な条件下 (たとえば Fe-C-O 系など) で, 作成した検量線を用いて, 必要に応じて活量補正を行なうことによつて操業上は十分利用できる結果が得られると考えられる。

#### 3.3 実験結果—検量線の作成—

Fig. 1 にタンマン炉で測定し, リード線間の熱起電力値を補正した EMF とほとんど同時に 5φ mm の石英管で吸い上げて採取した試料の溶融法による酸素分析値との対応を示す。溶鉄は Fe-C-O 系 (C<0.6%) と Fe-C-Mn-O 系 (C<0.6%, Mn<0.3%) の 2 つの系で, 温度はそれぞれ 1600±20°C, 1550±20°C であつた。結果は Fig. 1 からわかるように EMF と溶融法の酸素分析値との対応は両系ともかなり良好である。溶鋼の温度間の差はサンプリングなどの実験誤差内に含まれているのでみられなかつた。したがつて, Fig. 1 の回帰直線を検量線とみなせば, 60~1500 ppm の範囲の溶鋼中の溶解酸素を EMF を測定することによつて求めることができる。測定の精度は変動係数で数パーセント以内できわめて良好であつた。なお図中の検量線は前述の (1) 式によつて計算される熱力学的な理論線に比較するとわずかに勾配が小さいが, ほとんど一致していた。

またシリコン脱酸時の溶解酸素の挙動を測定した実験

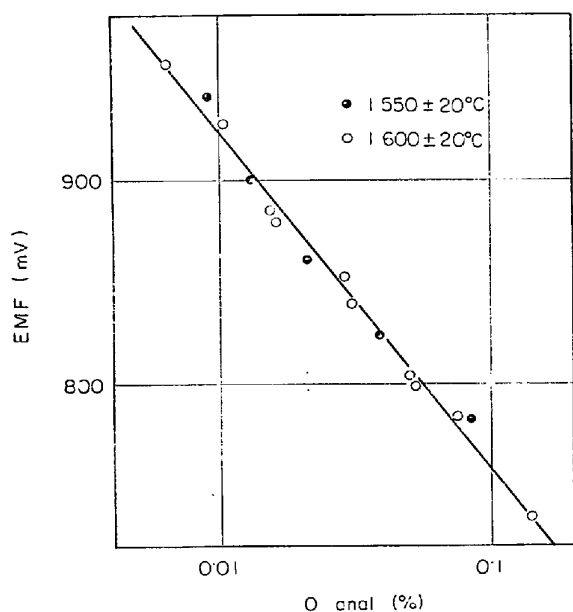


Fig. 1. Relation between measured EMF and oxygen content analysed.

でも以前当所の宮下<sup>18)</sup>がシリコンのアイソトープを用いて行なった実験と同様の結果が得られた。

したがってこれらのタンマン炉による基礎実験の結果より、本方法の現場分析への適用はかなり有望であるとの結論を得た。

#### 4. 現場用装置の試作

以上の検討によつて本方法の現場操業への適用が可能であるという見通しを得たので、実際の製鋼現場で溶鋼中の酸素を測定する装置の試作に着手した。測定の要領としては、転炉における温度測定と同様な方式を採用することにした。

##### 4.1 現場用装置の具備すべき条件

現場用装置に必要な条件としては次の諸元が考えられる。

- (1) 約1600°Cの高温、高熱に耐えること
- (2) 電解質は常温より急激に溶鋼に浸漬されるのでその際のヒートショックに耐えねばならないこと(耐ヒートショック性)
- (3) 現場測定に必要な機械的な強度を有していること
- (4) 取り扱いの容易なこと
- (5) 精度、正確度のよいこと
- (6) 実用的見地からは価格の安いこと

(1)および(2)の耐熱性と耐ヒートショック性については固体電解質センサーに要求される基本的条件であるので、現場用装置を作成するためにはまず、この条件を

満たすセンサーを開発しなければならなかつた。

##### 4.2 固体電解質センサーの開発

タンマン炉で用いたライム安定化ジルコニア管は耐熱性は良好で、予熱を行なえば1600°Cの溶鋼中で40~50 min連続浸漬して使用することも可能であるが、ヒートショックには弱く、予熱なしで溶鋼に浸漬すると瞬時にして破損する。装置の試作の初期の頃はこの電解質の耐ヒートショック性の向上対策に苦心したが、結局石英管の先端にジルコニアの小塊を何らかの方法によつて封じたものがヒートショックに強く、予熱なしで溶鋼に浸漬しても破損しないことがわかつた。電解質の形状、大きさ、および電極の構造について種々検討の結果、結論としては大きさ1φ~2φ mm×8 mmのジルコニア丸棒を石英管の先端に封じたものが、電解質の入手や加工の容易さの点で最もすぐれ、また測定成功率も高かつた。ジルコニア丸棒の頭部(石英管内側)近くには、金属導線の巻きつけを容易にするために円周に沿つて溝を刻んである。この試作したセンサーをタンマン炉で試験した結果、ジルコニア管を用いた場合と全く同じEMFを示し、再現性も良好であつた。またジルコニア管は非常に高価であるが試作したセンサーは電解質の使用量が少ないので、はるかに安価なものとなつた。このようにして作成した電極を、溶鋼の温度測定装置と類似のホルダーの先端につけて利用する装置を開発することにした。

##### 4.3 装置の試作

前述のセンサーをまず、製鋼炉中の温度測定に用いられていた黒鉛スリーブで外側を保護したいわゆるパーマメント型の測温計の先端に装着するような装置を試作した。この装置を用いて平炉・転炉で酸素を測定した結果、溶融法の酸素分析値との対応をよく、また測定成功率も高かつたが、装置が重くセンサーの取り替えや保守にも時間がかかつて不便であるなどの欠点があつたために、実用的見地から以後この方式の装置の検討は中止した。次にこれらの欠点を補うものとして、現在転炉などの温度測定に広く利用されているペーパースリーブで外側を保護した測温計の利用を考えた。装置の完成までには種々の曲折があつたが、検討と改良を繰り返した結果実用に堪える測定装置を完成することができた。Fig. 2に完成した装置の全体の、Fig. 3にその先端消耗部の構造を示す。Fig. 2は装置が完全にセットされた状態のもので、鋼管製のホルダーの右手元にエアーポンプ⑦を内蔵したボックスがあり、空気はこのエアーポンプから空気吹き込み管⑥を通つて、左手のホルダーの先端部より噴出するようになってい。Fig. 3に示す消耗部はこのホルダーの先端に装着する。消耗部は前述のセンサー

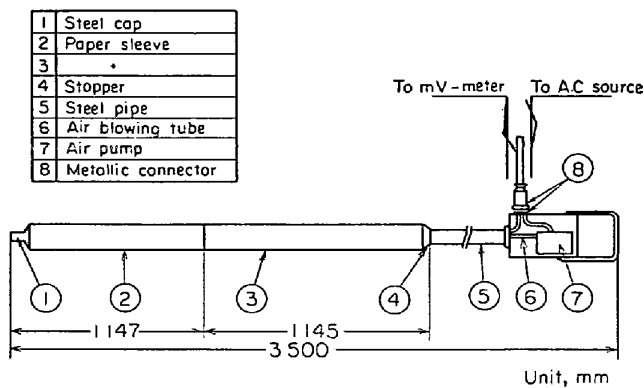


Fig. 2. Whole diagram of a measuring device.

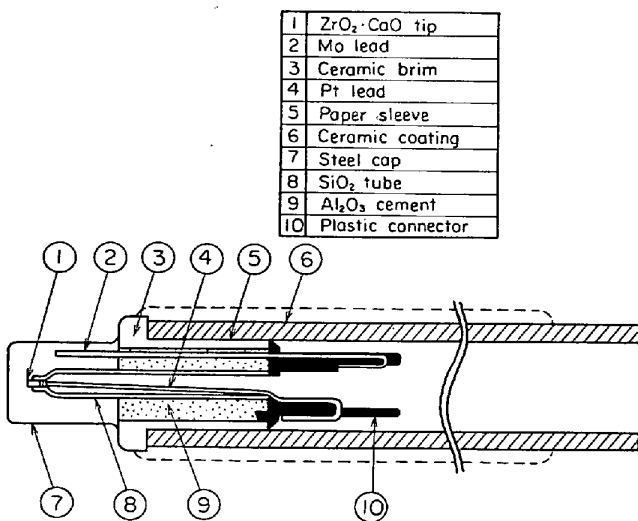


Fig. 3. Schematic diagram of consumable part of measuring device.



A; Consumable part used in LD converter furnace  
 B; Holder  
 C; Consumable part used in ladle or mold

Photo. 1. Measuring device.

と、溶鋼から電氣的導通を取るためのモリブデン棒②とをセラミック製のブリム③にセットし、その外側をペーパースリーブ⑤で保護したものである。ブリムのセンサー側の反対の位置にはセンサーからの導線とモリブデン

棒からの導線とをホルダー側のコネクタに結合させるためのプラスチックコネクタ⑩が接続している。なおホルダーと消耗部がセットされたとき、ホルダー側より噴出する空気がセンサーのシリコニア頭部に吹きつけられるよう、石英管はコネクタ側が開放されている。消耗部のペーパースリーブ⑤は必要があれば表面をセラミックで被覆する。Photo. 1 にホルダーと消耗部を示す。写真中、Aの表面はペーパースリーブそのものであるが、Cの表面はセラミックで被覆してあり、レールなどで測定する場合、溶鋼のスプラッシュの発生を防ぐことができる。ホルダーはいずれの消耗部にも共通して使用できる。

4.4 試験段階における問題点

試作の段階において多くの困難に遭遇したが、最も苦心した 2, 3 の点について記述する。

4.4.1 溶鉄極の保護について

初期のチャートプロフィールと、装置完成後のチャートプロフィールを Fig. 4 に比較して示す。初期の頃のチャートにみられる指示値のフレは主として Fig. 3 の溶鉄極のモリブデンと、溶鋼との接触が、ペーパースリーブから発生するガスによつて遮断され導通が断たれるためであることがわかった。そこでこの溶鉄側のモリブデン極を長くし、かつ外部を石英管で保護強化するという改良を加えることによつて滑らかなカーブが得られるようになった。

4.4.2 スラッグの影響

転炉々中では精錬が終了して倒炉した後もスラッグ層はかなり厚い。炉中測定中に EMF が急降下したり、ある

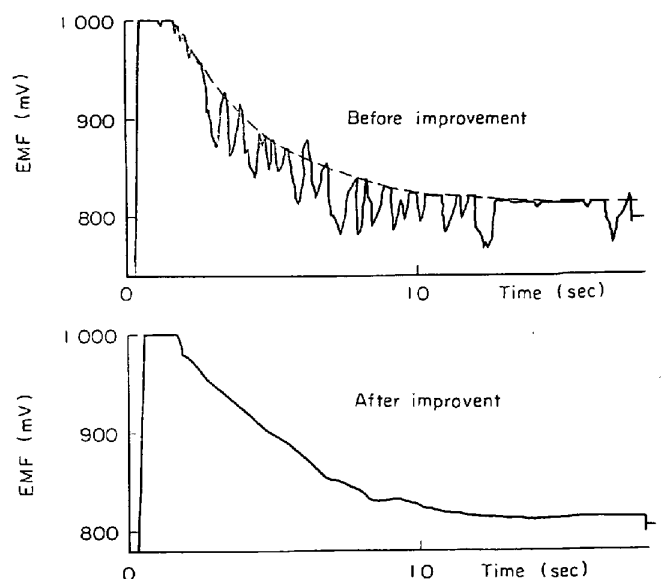


Fig. 4. Typical chart profiles before and after improvement of molybdenum electrode.

いはふらつきの大きいことがあつたので、測定後のセンサーの観察などから、これらのふらつきの原因が、センサーとスラグの接触に起因するのではないかという疑問が持たれた。そこでこの点を明確にするために 50 kg 溶解の高周波炉で溶鋼の上にスラグを浮かせて実験した。その結果スラグに電解質センサーが入ると起電力は高く(約 50 mV) なり、いつぼう溶鋼側極(モリブデン)が入ると逆に低くなる(20~40 mV) ことがわかった。すなわち電極のどちらかがスラグに入ってもバイアスやバラツキの原因となることが明らかとなつた。この原因は電極とスラグ間の化学反応に基づく反応電池に起因すると考えられるが、それ以上の追及は行なわなかつた。

実際の転炉では、炉容、炉況、あるいは鋼種によつてスラグ層の厚さや溶鋼レベルに差があるので、測定に際してはこれらの状況をよく判断し、それにあわせて装置のホルダーの長さや挿入角度などを選択し、両方の電極がスラグに触れず確実に溶鋼に浸漬するように注意しなければならない。また装置浸漬時のスラグの巻き込みを防ぐため、センサーの先端は Fig. 3 の⑦に示すようにスケールキャップで保護するようにした。

#### 4.5 電解質内外の温度差の影響とその補正

転炉(80 t)の精錬終了後の倒炉時に本装置で EMF を測定し、ほとんど同時に押し込みサンプラーで酸素分析用の試料を採取し溶融法で分析した。EMF 測定中の写真を Photo. 2 に、また得られた EMF と酸素分析値の対応を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から、EMF と酸素分析値との間には高度に有意な相関のあることがわかつた。なお図において、実測の EMF は計算値より高目に偏奇しており、直線の傾きが計算値より小さいが、これは、

- (1) 電解質内外の温度差の影響
- (2) 酸素分析値に含まれる介在物酸素の影響



Photo. 2. Actual oxygen measurement at the end point of 80 t LD converter.

(3) 低酸素域でのジルコニア電解質の輸率の低下などの理由によるものと考えられる。

電解質内外の温度差の影響については現場用の装置ではチャートプロフィルの安定性を得るために空気の流量は経験上、タンマン炉実験の場合(200 ml/min)よりかなり多目(800 ml/min)に調節してあるので、固体電解質内外に温度差が生じていると考えられた。そこで現場用装置について電解質頭部(内側)に PR-13 の熱電対を組み込んで温度を測定し、溶鋼温度との差を求めた結果、Table 2 からわかるように溶鋼温度が 1605°C ~ 1645°C の範囲では平均 17°C の温度差が生じている。したがつてこの程度の温度差が EMF にどの程度影響するかを熱ガルバニー電池の理論に基づいて試算した。この場合、電池の構成は次のようになる。

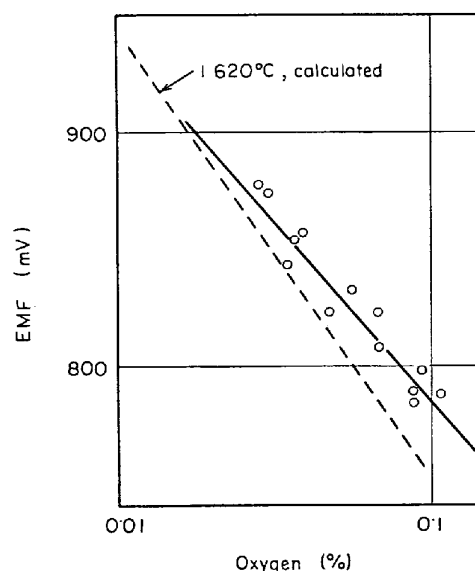
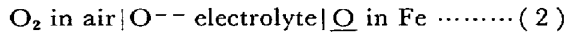


Fig. 5. Relation between measured EMF and oxygen content analysed.

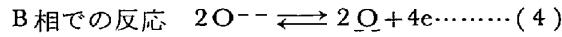
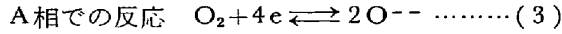
Table 2. Results of temperature measurement of both sides of electrolyte.

Temperature of steel bath $T_B$ , (°C)	Temperature of inside of electrolyte $T_A$ , (°C)	The difference $\Delta T$ , (°C)
1 640	1 615	25
1 610	1 600	10
1 645	1 630	15
1 630	1 610	20
1 605	1 590	15
	$\bar{x}$	17
	$\sigma$	6



phase A phase B  
 $p_{\text{O}_2}, T_A$   $a_{\text{O}}, T_B$

ここで  $p_{\text{O}_2}$ ,  $a_{\text{O}}$  は空気中の酸素分圧 (=0.21 atm) および溶鋼中の酸素活量であり,  $T_A$ ,  $T_B$  は両相の温度 ( $T_A \leq T_B$ ) である.



電解質中での酸素イオンの輸率を1と仮定し, 両相で電気化学平衡がなりたつとすれば, (2)式の電池の起電力のうち, 溶鋼温度  $T_B$  を基準にとつた場合の温度差  $\Delta T (=T_B - T_A)$  に基づく付加的な起電力  $\Delta E$  は次のようになる.

$$\Delta E = -\frac{1}{nF} \int_{T_A}^{T_B} S^{\circ} dT + \frac{R}{nF} (T_A - T_B) \ln p_{\text{O}_2} + \alpha (T_B - T_A) \dots\dots\dots (5)$$

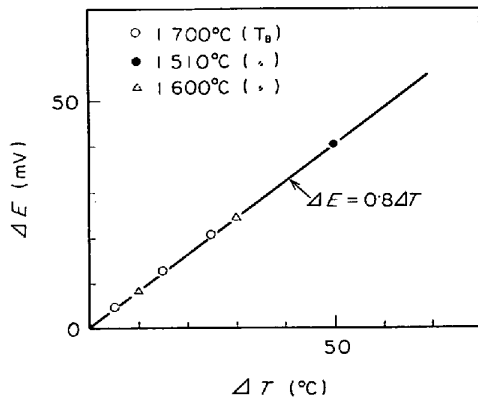


Fig. 6. Relation between additional EMF calculated and temperature difference ( $\Delta T$ ).

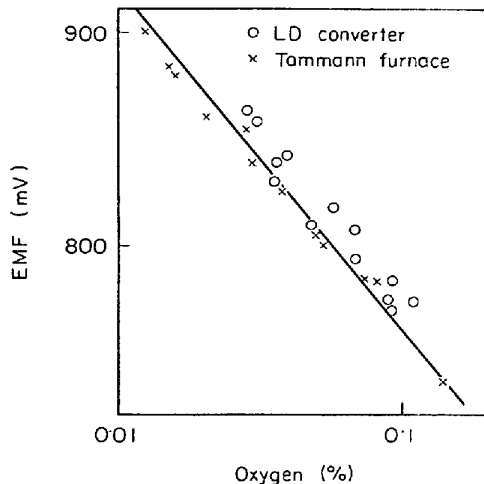


Fig. 7. Comparison of measuring results at LD converter after correcting additional EMF with those at Tammann furnace.

$\alpha$  : ジーベック係数 (ジルコニアライムと Pt の場合  $0.095 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}^{16}$ ).

$S^{\circ}$  : 酸素ガスの標準モルエントロピー,  $8.32 \ln T + 3.95 \times 10^{-4} T + 1.89 \times 10^5 \times T^{-2} + 0.24 (\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1})$

(5)式に種々の  $T_A$ ,  $T_B$  を与えて計算し,  $\Delta E$  と  $\Delta T$  との関係を調べた結果は, Fig. 6 に示すように  $\Delta E (\text{mV}) = 0.8 \Delta T (^{\circ}\text{C})$  という簡単な1次式で近似できることがわかった.

この結果から, 転炉々内での測定に際しては電解質両側の温度差 (平均  $17^{\circ}\text{C}$ ) によつて, 約  $14 \text{ mV}$  の付加的な熱起電力が発生していることになる.

この値を補正してタンマン炉実験の結果と比較した. Fig. 7 からわかるようにタンマン炉の結果と転炉内測定の結果は, 付加的な熱起電力の補正によつてかなりよく一致する. タンマン炉の結果は Fe-C-O 系について行なつたものであり, 全酸素分析値を溶鋼中の溶解酸素であると仮定して EMF と対応づけたものであるから, 転炉々内でも, 溶鋼中の酸素は大部分溶解酸素であるとみなすことができ, 温度差に基づく熱起電力さえ補正すればタンマン炉実験によつて得られた検量線を用いて, 炉中の溶解酸素を測定することが可能であると考えられる. 厳密にいえば Fig. 7 においては, 炉中測定とタンマン炉下の結果では, 炉中測定結果のほうが全般的に高目であり, これは酸素分析試料中に存在する介在物中の酸素の影響であるかとも思われるが, 測定精度からみてこれ以上の定量的な説明は困難であろう.

4.6 測定上の問題点と対策のまとめ

転炉々内の測定に際して遭遇した困難な点とその対策を以下にまとめて示す.

(1) 試作した装置を用いて酸素を測定する場合には装置の消耗部先端の電極部を確実に溶鋼に浸漬することがまず第一の前提条件であるにもかかわらず, 測定者にとつてスラグ層の厚さや溶鋼レベルを把握することが非常に困難であるため, 実際には確実に溶鋼に浸漬されていなかったというような場合が往々にして起きる. とくに高炭材でスラグフェーミングがあるときや, 80 t 転炉と 250 t 転炉における場合のように炉容や炉況が異なるときに, このようなケースが多い. そこで確実に溶鋼に装置を浸漬する対策として, 各炉に即した長さのホルダーを使用するいつぼう, スラグ層を完全に通過するよう, 装置の浸漬角度を大きく取るようにした.

(2) 消耗部先端がスラグ層を通過する際, スラグを巻き込んで電極表面に付着すると, 前にも述べたように誤差の原因となる. そのため消耗部先端は易溶性のステールキャップで保護することにした.

(3) ホルダーに装備されているエアープンプが劣化して消耗部先端に適正な流量の空気が送られなくなつた場合には測定値に誤差を与える。そこで各測定ごとにエアープンプの空気流量をチェックして一定に調節するようにした。

### 5. 本法の精度と測定例

タンマン炉実験においては、溶融法の酸素分析値を基準にしたとき本法の精度は、変動係数で約 6% であるが、転炉々々中の測定結果では変動係数で約 13% と大き

Table 3. Reproducibility of oxygen values obtained from simultaneous EMF measuring by two oxygen measuring devices.

No	Oxygen measuring device		R
	No 1	No 2	
1	320ppm	320ppm	0ppm
2	125	140	15
3	315	315	0
4	300	300	0
5	370	370	0
6	315	290	25
7	235	210	25
8	150	135	15
9	185	177	8
10	140	118	22

$\bar{R}=11\text{ppm}$ ,  $CV=4.2\%$ ,  $\sigma=10\text{ppm}$ .

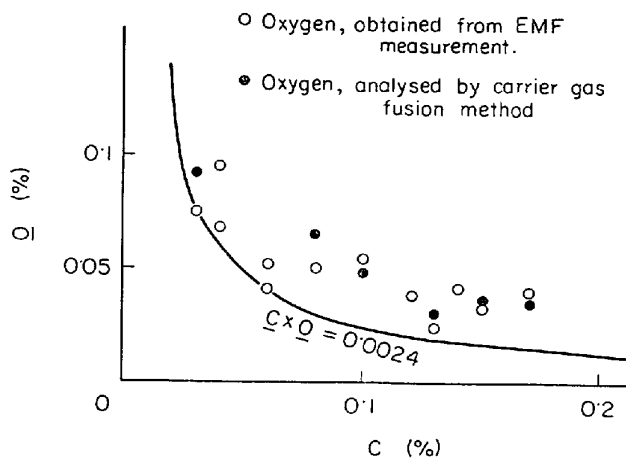


Fig. 8. Relation between oxygen content (%) and carbon content (%) analysed at the end point of 80 t LD converter.

くなつている。しかし、これらのバラツキには、酸素分析試料のサンプリングおよび溶融法の分析の誤差も含まれているので、単純な比較には無理があると考えられた。そこで EMF だけの繰り返し精度を求めるために二つの装置を同時に溶鋼に浸漬して EMF を測定した場合の指示値の比較を Table 3 に示す。

この結果、本法の再現精度 (100~500 ppm O の範囲) は変動係数 5% 以内と非常に良好であることがわかつた。応用例として、Fig. 8 に転炉の炉内で測定した EMF および溶融法から得られた酸素値と、カーボン分析値の関係の一例を示す。

### 6. 総括

ジルコニアライム電解質を用いる起電力測定法によつて溶鋼の酸素を迅速に測定するために、まずタンマン炉実験によつて初歩的な問題点を検討し、その結果に基づいて測定装置の開発を試み検討と改良を加え、製鋼の現場で実用できる装置を完成することができた。その経過をとりまとめると次のとおりである。

(1) タンマン炉実験では電解質として市販の一端封じのジルコニアライムの管を、また酸素の基準には空気をを用い、Fe-C-O 系、Fe-Mn-C-O 系について酸素の測定を行ない、基本的問題点の所在を把握することができた。これらの系においては EMF 値と酸素分析値の間には非常に高度の相関があり、また精度も良好であつた。さらに本法を利用して溶鉄のシリコン脱酸時の酸素の経時変化を測定した結果、本法がよく溶解酸素の挙動を表わしていることが確かめられた。

これらの基礎実験から、本法を現場操業中の酸素分析に実用できる見通しを得ることができた。

(2) 転炉あるいはレードルで測定する装置を試作するに当たり、まずヒートショックに耐える電解質センサーとして、石英管の先端に電解質の小棒を封じたタイプのもを考案した。このセンサーをセラミック製ブリムにセットし、これをペーパースリーブの先端に装着し、さらにペーパースリーブは鋼管製ホルダーに接続するようにした。すなわち現場で使用されている測温用消耗型熱電対と類似の測定装置を試作した。

(3) 炉内やレードル内の測定ではスラッグの影響が非常に大きいことを明らかにしたが、測定に際しては先端の電極を確実に溶鋼に浸漬させることが重要である。

(4) 本装置を用いて転炉で測定を行ない酸素分析値と対応をとつた結果、良好な相関が得られたが、タンマン炉実験の Fe-C-O 系あるいは Fe-Mn-C-O 系の場合に比較して EMF 値が高値に偏奇することがわかつた。

調査の結果これは電解質内外の温度差によつて付加的な起電力が生ずるためであることがわかつた。電解質内外の温度差に基づく起電力の式を理論的に導く一方、電解質内外の温度差を実測して補正を行なつた結果はタンマン炉の結果とほぼ一致することがわかつた。また本実験の結果から、転炉(終点時)の酸素は大部分が溶解酸素として存在していることがわかつた。

(5) 本装置を用いるときは、炉内、レードル、鋳型内の溶解酸素を 20 sec 以内で測定できる。本法の精度は、炉内において、同時に採取した試料の酸素分析値(溶融法)を基準にとると変動係数で 10~13% 程度であつた。しかしこれには、溶融法のサンプリングおよび分析の誤差も含まれているので、本装置を 2 組同時に溶鋼に浸漬して再現性を調査した結果、変動係数は 5% 以内と非常に良好であることがわかつた。

なお、消耗型の酸素分析装置は大阪酸素工業(株)と共同研究によつて完成したものであり、同社のご協力に対して謝意を表する。

#### 文 献

- 1) W. KOCH and H. LEMM: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967) 12, p. 881
- 2) 宮川一男, 志村一輝, 浅井彰, 野村悦夫, 山岸正幸: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 209
- 3) K. KIUKKOLA and G. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 6, p. 379
- 4) 大谷正康, 三本木貢治: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 22
- 5) J. WEISSBART and R. RUKA: J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 8, p. 723
- 6) 後藤和弘, G. R. セントピエール: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 1873
- 7) 松下幸雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 8) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) 9, p. 643
- 9) G. R. FITTERER: J. Metals, 19(1967) September, p. 92
- 10) J. K. PARGETER: J. Metals, 20(1968), October p. 27
- 11) K. H. ULRICH and K. BOROWSKI: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968) 4, p. 259
- 12) D. K. FAURCHOU and M. PRICE: Department of Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Physical Metallurgy Division, Internal Report PM-1-69-11, Dec, (1969), Ottawa, Canada
- 13) E. T. TURKDOGAN and R. J. FRUEHAN: Amer. Iron Steel Inst. Year Book (1968)
- 14) 井樋田陸, 河井良彦: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 279
- 15) 中村正十, 土田正治: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 302
- 16) 後藤和弘, 伊東威安, 染野 檀: 学振 19 小委, 昭和 44 年 2 月 15 日
- 17) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), 6, p. 422
- 18) 宮下芳雄: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 507