

## 論 文

UDC 543.272.1.082.75 : 541.136.8

酸素濃淡電池を使ったセンサーの開発と  
その製鋼作業の適用について\*

広本 健\*\*・佐伯 毅\*\*\*・井垣 至弘\*\*  
二杉 憲造\*\*・石倉 勝彦\*\*

## Development and Application of Oxygen Sensors to Steelmaking Operations

Takeshi HIROMOTO, Tsuyoshi SAEKI, Yoshihiro IGAKI  
Tokuzou NISUGI, and Katuhiko ISHIKURA

## Synopsis:

An oxygen sensor with Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reference electrode has been developed and used practically in steel-making operation. The relation between the dissolved oxygen content at blow off and the conditions of LD refining operation was studied with the help of the data obtained by this cell. Consequently, Al content of killed steels in the ladle, Si content of semi-killed steel, and Mn content of rimmed steel have been precisely adjusted from the dissolved oxygen content measured, because it gives the quantities of the materials to be added at the LD tapping process.

The main results obtained are summarized as follows:

- (1) The oxygen sensor was successfully applied to practical use in steelmaking.
- (2) Dissolved oxygen contents of the steel in the LD converter are closely related to Mn content and bath temperature as well as to C contents of steel.
- (3) Dissolved oxygen contents are not affected by the "after blows" and the furnace life.
- (4) Because the relation between the dissolved oxygen at blow off and Al content of killed steel in ladle has been clarified, more precise adjustment of Al content in ladle became possible, compared to the previous method using carbon-oxygen relations.
- (5) Because oxygen content of steels are closely related to the Si content of Si-semi-killed steels and Mn content of rimmed steel, precise adjustments of the crown of Si-semi-killed ingot top and the degree of rimming action of steels became possible.

## 1. 緒 言

転炉精錬時の諸元素の挙動に関しては、既に多くの研究がなされており、最近では転炉内における諸現象はかなり明らかにされ、転炉のコンピュータコントロールや精錬作業に応用されている。

特に、精錬中の溶鋼の酸素に関しても多くの研究<sup>1)~12)</sup>がなされ、これを基礎にして、転炉出鋼時の脱酸処置の基準などが定められ、良好な成績をあげている。しかし、現在までの多くの研究成果にもかかわらず、転炉精錬時の酸素の挙動については、その分析方法が全酸素量の定量であつたために、なお不十分であつた。

著者らは酸素濃淡電池を製鋼作業へ利用する目的で、

数年前より開発に着手し、基礎的な試作研究段階を経た後、Air 標準極型オキシゲンセンサーを完成<sup>13)~18)</sup>させ、更に改良を加え、Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極型酸素濃淡電池の製鋼現場で使用に耐える製品の実用化に成功した。そして、このオキシゲンセンサーを用いて転炉内の溶解酸素量を測定し、転炉精錬法との関係を調査した。合わせて、転炉出鋼前の溶解酸素量をもとにしたキルド鋼の acid soluble Al (以下 Sol-Al と記す) 管理、セミキルド鋼の脱酸調整、リムド鋼の合金歩留調査を行ない、多くの知見を得たので以下に報告する。

なお、本報告では、Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極型オキシゲンセンサーを用いて測定した溶解酸素量を主たる解析に用いた。

\* 昭和52年3月7日受付 (Received Mar. 7, 1977)

\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata Himeji 671-11)

\*\*\* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

2. オキシゲンセンサーの開発の経緯と  
その構造

酸素濃淡電池を鉄鋼業に応用しようとした最初の試みは大中都四郎<sup>19)</sup>によつて 1944 年に発表された。その後 KIUUKOLA ら<sup>20)</sup> (1957 年) により固体電解質 (ZrO<sub>2</sub>·CaO など) を冶金物理化学の実験に応用したのをきっかけとして、溶鋼の溶解酸素を測定するために多くの研究が行なわれ 1960 年度の後半に溶鋼の溶解酸素を測定した酸素濃淡電池の報告がなされた。

著者らは、これを工業的に利用することを目的として、研究に着手し、基礎的な研究段階を経て、現場使用に耐えうる Air 標準極型 オキシゲンセンサーの開発に成功した。しかし、オンラインに使用するためには種々の欠点があつたために、Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極型オキシゲンセンサーへの改造を行なつた。さらに現在コンピューターと組合せ、オンラインに使用するとともに、脱酸調整などに活用している。

2.1 酸素濃淡電池の起電力と溶解酸素の関係

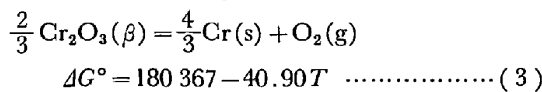
原理についてはすでに多くの文献で報告<sup>20)21)28)</sup>されており、起電力と酸素の関係は (1) 式で示される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(I)}{P_{O_2}(II)} \dots\dots\dots (1)$$

- E : 起電力 (Volt)
- R : 気体定数 (1.9865cal/mol. °C)
- T : 絶体温度 (K)
- F : ファラデー定数 (23 066 cal/volt.mol)
- P<sub>O<sub>2</sub></sub>(I) : I 相 (被検査物質) の酸素分圧
- P<sub>O<sub>2</sub></sub>(II) : II 相 (標準物質) の酸素分圧

溶鋼中の溶解酸素測定には標準物質 (極) として一般に、Air<sup>29-36)</sup>、Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>33)~41)</sup> あるいは Mo/MoO<sub>2</sub><sup>33)~36)42)</sup> などが使用される。Air の酸素分圧を (2) 式とし、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは鋼中 Q のそれぞれの標準生成自由エネルギーを<sup>43)</sup> (3)、(4) 式とすれば、おのおのの lnP<sub>O<sub>2</sub></sub> は (5)、(7)、(9) 式となる。

$$\text{Air の酸素分圧 } P_{O_2}(I) = 0.21 \text{ atm} \dots\dots\dots (2)$$



$$2Q(\%) = \text{O}_2(g) \quad \Delta G^\circ = 56\,000 + 1.38T \dots\dots\dots (4)$$

Air 標準極の場合は (2) 式から (5) 式となる。

$$\ln P_{O_2}(I) = -1.5606 \dots\dots\dots (5)$$

Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極の場合は (3)、(6) 式から (7) 式が導かれる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P_{O_2}(I) \dots\dots\dots (6)$$

$$\ln P_{O_2}(I) = -\frac{180\,367}{RT} + \frac{40.90}{R} \dots\dots\dots (7)$$

溶鋼 (被検査物質) の場合は (4)、(8) 式から (9) 式が導かれる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (P_{O_2}(I)/Q^2) \dots\dots\dots (8)$$

$$\ln P_{O_2}(I) = -\frac{56\,000}{RT} - \frac{1.38}{R} + 2 \ln Q \dots\dots\dots (9)$$

Air 標準極あるいは、Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極の起電力と溶鋼中の溶解酸素量の関係は (1)、(5)、(7)、(9) 式から (10)、(11) 式となる。

Air 標準極の場合

$$\ln Q(\%) = -23\,223E/T + 14\,095/T - 4.333 \dots\dots (10)$$

Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極の場合

$$\ln Q(\%) = -23\,223E/T - 31\,303/T + 10.642 \dots\dots (11)$$

Fig. 1 は (10)、(11) 式を用いて起電力と溶鋼中の溶解酸素量の関係を示したものである。Air 標準極は溶鋼中の溶解酸素に対してはすべて正極となるが、Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極は溶鋼中の溶解酸素に対しては 23ppm (1600°C) 以下では正極、それ以上では負極となる。したがつて、Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極型オキシゲンセンサーの場合の起電力測定計器は正負の両極測定可能なものが必要となる。

2.2 Air 標準極から Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極への転換

著者らが、最初に開発した Air 標準極型オキシゲンセンサーの構成は下記のごとくである。

Cu/Pt/Air (標準極) // ZrO<sub>2</sub>·CaO // Fe-Q/Mo/Fe/Cu 標準極側の導体が Pt, Cu であり、溶鋼側の導体が Mo, Fe, Cu であるために、測定中には各接続部の温度がそれぞれ高温になることから、回路中には各種の熱起電力が発生する。したがつて、熱起電力の実測を行ない、(10)

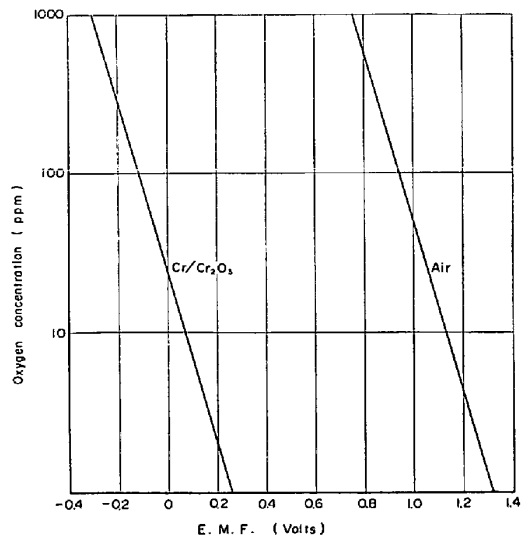


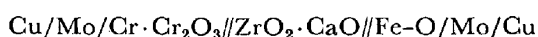
Fig. 1. Cell potentials developed by oxygen sensors with Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and air reference electrodes immersed in liquid steel (1600°C).

式の  $E$  (起電力) 補正をする必要があつた。

Air 標準極型オキシゲンセンサーを用いて転炉内の溶解酸素および、リムド鋼の合金歩留向上、セミキルド鋼の脱酸調整を行ない良好な成果を<sup>13)~18)</sup>おさめた。しかし、オキシゲンセンサーをオンラインに組込む段階において、次に述べる問題点が生じた。

- 1) Air 標準極の構造上熱電対の組込みが困難である。
- 2) 標準極への Air 流量調節が困難である。
- 3) 従来使用されているイメージン温度計に比べ大きいので取扱が困難である。

したがつて、これらの問題点の解決のために改良をよぎなくされ、著者らは  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型への改造を行なうこととした。 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型オキシゲンセンサーの構成は下記のごとくである。



Air 標準極の場合に比べ、両極とも同質のリードワイヤを使うことができ、熱起電力の発生がないために、補正が不要であり、誤差も減少する。

100kVA 高周波電気炉で電解鉄を溶解し、炭素を添加しながら、この時の溶解酸素量を Air および  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型オキシゲンセンサーで  $1600\pm 5^\circ\text{C}$  における C-O 関係を測定したところ、Fig. 2 に示すような結果を得た。この結果  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型の方が、Air 標準極型に比べ同一 C% で溶解酸素量は高い値を示し、しかも、 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型の方が  $1600^\circ\text{C}$  平衡値<sup>44)</sup>に近い値を示している。この理由は Air 標準極の場合には空気の吹込みによつて  $\text{ZrO}_2\text{Cell}$  の内面温度が低下し、その熱起電力の影響が出たためであると思われる。また転炉内や取鋼等現場で測定した C-O 関係からみる

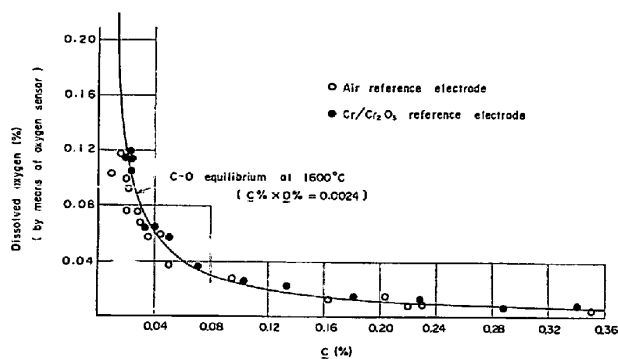


Fig. 2. C-O relation in 100 kVA high-frequency induction furnace. Where  $\underline{C}$  represents the results of determination by chemical analysis, and  $\underline{O}$  those by means of oxygen sensor with  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  reference electrode.

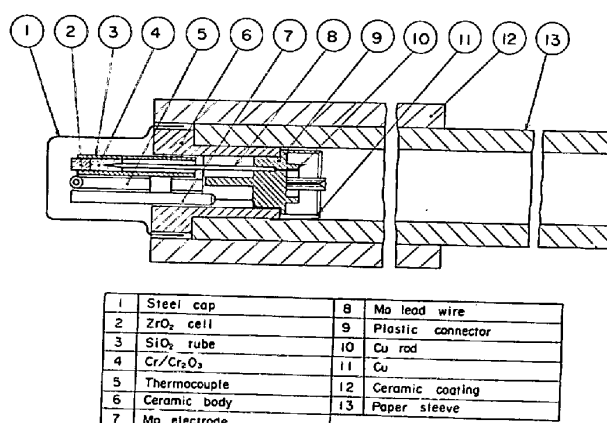


Fig. 3. Schematic diagram of the oxygen sensor with  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  reference electrode for the measurement of dissolved oxygen content in molten steel.

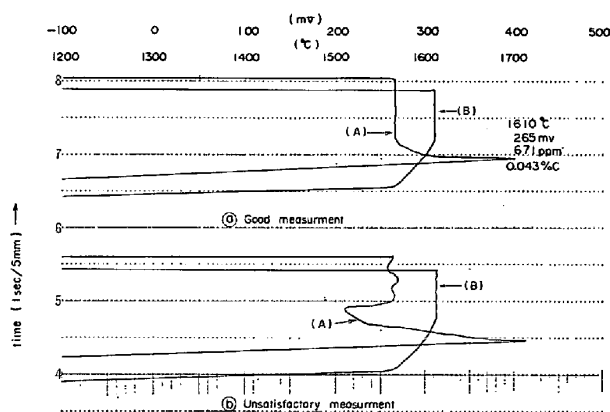


Fig. 4. Typical E.M.F. figures obtained by an oxygen sensor couple with immersion thermocouple (A): oxygen sensor trace, (B): thermocouple trace.

と、Air 標準極型<sup>13)~18)</sup>に比べ  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型の方が同一 C% で溶解酸素量が高い値を示した。したがつて Air 標準極型に比べ  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型の方が異種金属による熱起電力、あるいは温度差による熱起電力がないため溶解酸素量の真値を示すものと考えられる。

### 2.3 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 標準極型オキシゲンセンサーの構造

$\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  標準極型オキシゲンセンサーの構造を Fig. 3 に示した。固体電解質として  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  (CaO 15 mol%) の Cell ②を用い、これを石英支持管 ③の先端に封着せしめている。標準極には Cr と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の粉末混合物 (Cr 95%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  5%) ④を入れ、それには導体として Mo 針 ⑤を挿入し、一端は Cu の端子 ⑩に接続されている。溶鋼側の電位は Mo 棒 ⑦より Cu の端子 ⑪に接続されている。温度測定用の Pt/PtRh 熱電対 ⑤は中央に取付けられている。これらは Ceramic body ⑥で固定し、さらに耐熱性外管 ⑬で被覆された紙管 ⑬にはめこんだもの

である。Fig. 4 に転炉炉内の溶鋼中の溶解酸素量を測定した代表的な電圧波形 (㊸良波形, ㊹不良波形) を示した。

安定した電圧波形を得るために、著者らが特に注意した点の主なものについて以下に述べる。

(1)  $ZrO_2 \cdot CaO$  Cell ㊸の形状：標準極 ㊹との接触を良くするために  $ZrO_2 \cdot CaO$  Cell ㊸の接触面積をできるかぎり大きく (たとえば球面) し、また標準極 ㊹の充填を十分に行なうことにした。これが不十分な場合は波形が出ない原因となる。

(2) 耐熱性外管 ㊸の材質；測定中 (約 7~12 sec 必要) は十分に耐え得る被覆が必要で、シェルモルド、あるいは  $Al_2O_3$  系のセメント被覆を施している。測定中に被覆が剝離すれば紙管 ㊸の燃焼によるスプラッシュや振動で波形が乱れる。

一方、測定操作からくる不良波形の発生も現場測定の場合には多く、転炉炉内測定では挿入角度を大きくとるとともに、深く挿入しセンサーの先端部分を slag に接触させないことが重要である。slag に接触した場合には溶解酸素量は高目に偏倚するか、もしくは波形不良となる。

### 3. 転炉炉内の溶解酸素の挙動調査結果

#### 3-1 吹止 C と溶解酸素の関係

Fig. 5 は 100 t 転炉における溶解酸素量および全酸素量と吹止 C% の関係を示したものである。なお全酸素量は中性子放射化分析法で行なった値である。溶解酸素量と全酸素量との間にはかなりの差がみられた。すなわち 0.20% の比較的炭素の高い場合には溶解酸素量は約 150~400ppm、全酸素量は約 300~500ppm であり、ゆれに対して 0.06% と炭素量の低い場合では溶解酸素

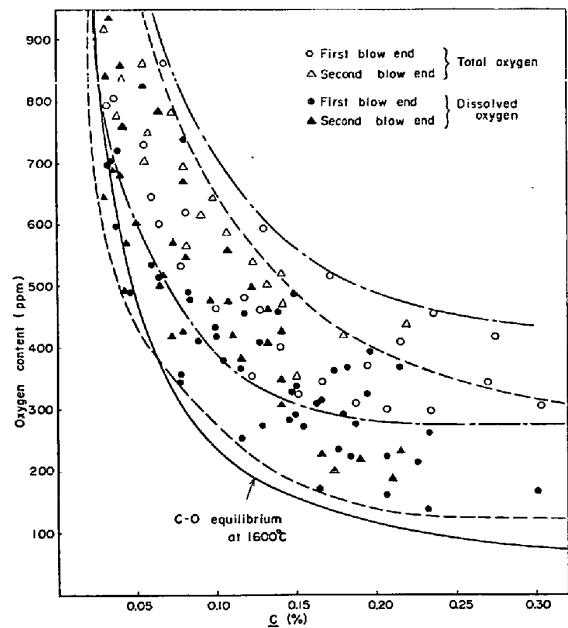


Fig. 5. Relation between oxygen and carbon content at the blow end of 100 t B. O. F.

量約 400~900ppm、全酸素量は約 550~900ppm であつた。したがつて、高炭素、低炭領域とも溶解酸素量よりも全酸素量の方が 100~150ppm 高い。全酸素量は 1600°C 平衡値よりすべて高い値を示すが、溶解酸素量は低炭素領域で 1600°C 平衡値より低い値を示す場合もある。

従来から溶解酸素に影響する因子として、C 以外に Mn や温度などが考えられている。したがつてそれらの影響を定量的に把握するために種々の要因で重回帰分析を行なった。その結果を Table 1 に示した。用いたデータは 100 t 転炉の一次吹止のもので、重回帰分析の結果から寄与率の小さい因子については除外した。得られた回帰式は (12) 式のごとくである。

Table 1. Results of multiple regression analysis of dissolved oxygen at the blow end of 100t B. O. F.

Variable entered	Partial regression coefficient	Standard deviation of partial regression	t-value	Partial correlation coefficient	Contribution
1/C %	10.99	0.906	12.1 * *	0.7698	0.5740
Mn %	-880	215	-4.09 * *	-0.3766	0.0652
Temp. °C	1.63	0.279	5.82 * *	0.5010	0.1323
Constant	- 2 236				
Multiple correlation	Coefficient of determination		Standard deviation of multiple correlation		n
0.8468	0.7170		73.96		105

$$\text{Dissolved oxygen (ppm)} = \frac{10.99}{(\% C)} - 880 (\% Mn) + 1.63 (\text{°C Temp.}) - 2 236$$

$$\underline{O} = \frac{1099}{\underline{C}} - 8.80\underline{Mn} + 1.63T - 2236 \dots (12)$$

$\underline{O}$  : 溶解酸素量 (ppm)

$\underline{C}$  : 一次吹止  $\underline{C}$  ( $\times 10^{-2}\%$ )

$\underline{Mn}$  : 一次吹止  $\underline{Mn}$  ( $\times 10^{-2}\%$ )

$T$  : 一次吹止温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

なお,  $\underline{C}$ ,  $\underline{Mn}$ , 温度のいずれも検定の結果危険率 1% で有意であり, 重回帰の寄与率は 0.717 である.

### 3.2 吹止温度と溶解酸素の関係

一般に吹止温度を高くした場合は  $\underline{C}$  および  $\underline{Mn}$  を吹き下げる傾向になる. したがって, 溶解酸素に対する吹止温度の影響をみる場合に  $\underline{C}$  ならびに  $\underline{Mn}$  の影響を消去しておく必要がある. Fig. 6 に吹止温度をパラメータとして 1 次吹止の C-O 関係を示したが,  $\underline{Mn}$  の範囲は  $0.16 \leq \underline{Mn}\% < 0.21$  とした. これは重回帰分析の結果から  $\underline{Mn}$  の溶解酸素量に対する影響を 50ppm 以内としたものである. すなわち  $\underline{Mn}$  の範囲は  $\underline{Mn}$  の回帰係数から計算すると下記のごとくになる.

$$A \times \Delta \underline{Mn} \leq 50$$

$$\Delta \underline{Mn} \leq 5.68$$

$A$  :  $\underline{Mn}$  の回帰係数 (=8.80)

$\Delta \underline{Mn}$  :  $\underline{Mn}$  の範囲 ( $\times 10^{-2}\%$ )

Fig. 6 に示すように 0.10%  $\underline{C}$  で 1600~1619 $^{\circ}\text{C}$  ( $\bar{x} = 1610^{\circ}\text{C}$ ) および 1620~1659 $^{\circ}\text{C}$  ( $\bar{x} = 1640^{\circ}\text{C}$ ) での溶解酸素量はそれぞれ 350ppm および 450ppm である. したがって 1610 $^{\circ}\text{C}$  から 1640 $^{\circ}\text{C}$  に上昇すること

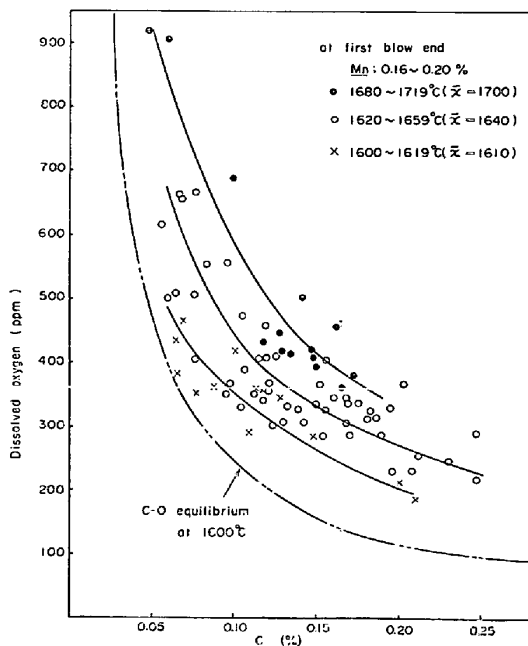


Fig. 6. Relation between dissolved oxygen and carbon content at 1610 $^{\circ}\text{C}$ , 1640 $^{\circ}\text{C}$  and 1700 $^{\circ}\text{C}$  of 100 t B. O. F.

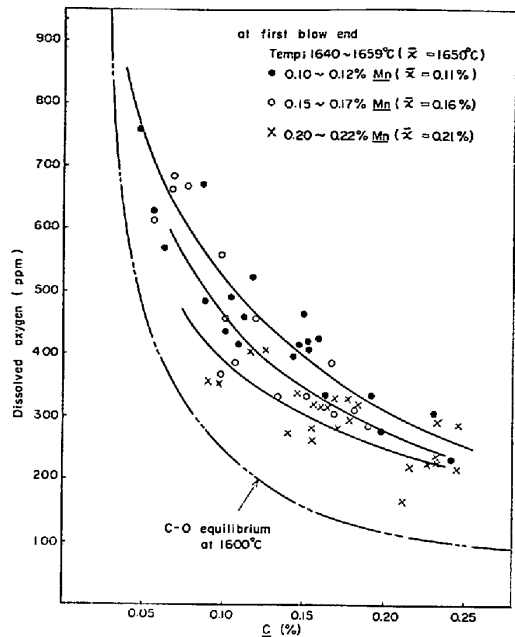


Fig. 7. Relation between dissolved oxygen and carbon content at 0.11, 0.16 and 0.21%  $\underline{Mn}$ ; 100 t B. O. F.

により溶解酸素量は約 100ppm 増加する.  $P_{\text{CO}}=1$  気圧, 0.1%  $\underline{C}$  の平衡酸素<sup>4)</sup>値は 1600 $^{\circ}\text{C}$  で  $\underline{O}=239$ ppm, 1700 $^{\circ}\text{C}$  で  $\underline{O}=257$ ppm となっており, 転炉炉内の方が溶解酸素に対する温度の影響が大きいといえる.

### 3.3 吹止 $\underline{Mn}$ と溶解酸素の関係

Fig. 7 に 1640<一次吹止温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )<1660 での吹止  $\underline{Mn}$  をパラメータにした C-O 関係を示した. 温度の溶解酸素量に対する影響を 40ppm 以内としたもので, その温度範囲は下記のごとくになる.

$$B \times \Delta T \leq 40$$

$$\Delta T \leq 24.5$$

$B$  : 温度の回帰係数 (=1.63)

$\Delta T$  : 温度範囲 ( $^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 7 に示すように低  $\underline{C}$  領域と高  $\underline{C}$  領域によつて  $\underline{Mn}$  の溶解酸素量に対する影響は異なっているようである. 0.10%  $\underline{C}$  で 0.11%  $\underline{Mn}$  から 0.16%  $\underline{Mn}$  に上昇することによつて溶解酸素量は 60~70ppm 減少する. 従来から溶解酸素に大きく影響する因子として主に  $\underline{C}$  を考えてきたが, 温度あるいは  $\underline{Mn}$  も溶解酸素に大きく影響を与える因子として考える必要がある.

### 3.4 溶解酸素に及ぼす一次吹止, 二次吹止の影響

Fig. 8 は一次吹止, 二次吹止および三次吹止について 1630 $\leq$  吹止温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) < 1660, 0.16 $\leq \underline{Mn}(\%) < 0.21$  の C-O 関係を示したものである. Fig. 8 に示すように一次吹止, 二次吹止および三次吹止の C-O 関係に差はみられなかつた. すなわち吹止温度および吹止  $\underline{Mn}$  を

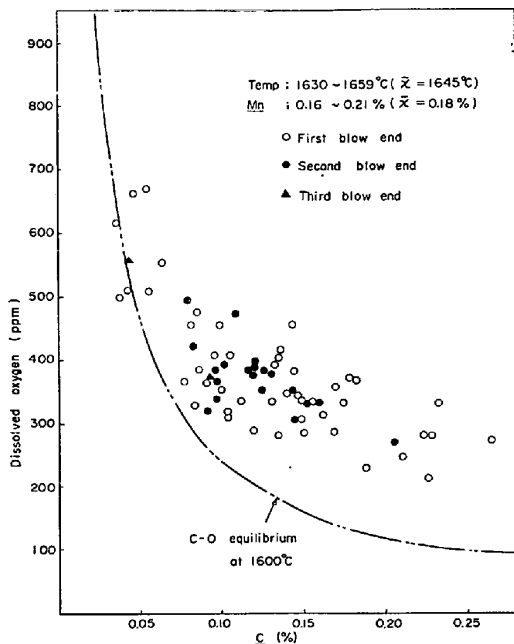


Fig. 8. Relation between dissolved oxygen and carbon content at 1645°C of 100 t B. O. F.

一定とした場合には、一次吹止の場合でも、またそれ以上再吹錬した場合でも、C-O 関係には影響を与えないといえる。

当所の転炉においては普通二次吹錬することによってほぼ温度が5~30°C 上昇し、Mn が0.01~0.04% 減少している。したがって二次吹錬することによって溶解酸素量が増加<sup>13)</sup>することの理由として、温度の上昇および Mn の減少量に相当する溶解酸素量が増加しているにすぎないといえる。二次吹止の C-O 関係を Fig. 5 にも示しているが、二次吹止の溶解酸素量の方が特に低C領域において溶解酸素量が高くなっている。これは吹止温度および吹止 Mn の影響が現われていると考えられる。

3.5 溶解酸素におよぼす炉回数の影響

Fig. 9 に一次吹止時の炉回数と溶解酸素量の関係を示した。なお温度、C および Mn の範囲をそれぞれ  $1620 \leq \text{温度}(\text{°C}) < 1660$ ,  $0.10 \leq \text{C}(\%) < 0.14$ ,  $0.10 \leq \text{Mn}(\%) < 0.20$  とした。このデータは 100 t 転炉の 10~12 min の高速吹錬のものである。Fig. 9 によれば炉回数が増えても、吹止時の溶解酸素量に変化はみられない。しかし、一般に炉回数が増せば耐火物の溶損により胴広形に変化することから、鋼浴が浅くなり同一吹錬を行なっても脱C時の酸素効率、Mn 歩留あるいは温度変化も異なると思われる。したがって溶解酸素量も C, Mn そして温度の変化による増減が考えられる。しかし Fig. 9 に示すように吹止C, 吹止 Mn そして吹止

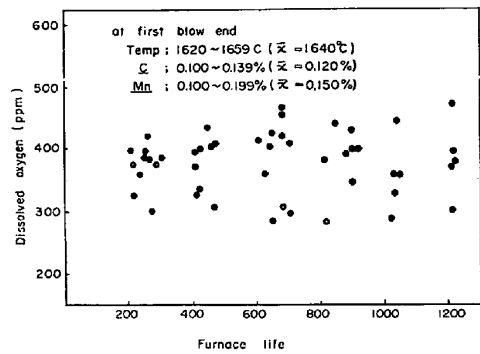


Fig. 9. Relation between dissolved oxygen content and furnace life at 100 t B. O. F.

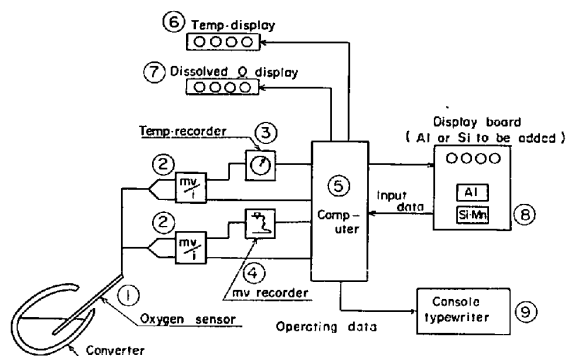


Fig. 10. Computer control system for acid soluble Al content in Al-Si killed steel and the deoxidation of Si semi-killed steel with oxygen sensor.

温度を一定とした条件下で見れば炉回数による溶解酸素量の変化はみられない。

4. オキシゲンセンサーの製鋼作業への利用

オキシゲンセンサーで転炉炉内の出鋼前溶解酸素量を測定し、これをもとにして現場コンピュータで演算処理させ、キルド鋼の Sol Al 管理およびセミキルド鋼の脱酸コントロールを行なっている。Fig. 10 にその系統図を示した。管理手順はまず、オキシゲンセンサー①で測定した酸素起電力および温度起電力はそれぞれ mv/i ②で電流変換され、温度は指示計③およびコンピュータ⑤で自動読み込みを行ないデジタル表示盤⑥に表示される。一方酸素値は記録計④に mv 波形が記録され、コンピュータ⑤で自動読み込みを行なうとともに、式 (11) の計算を行ないデジタル表示盤⑦に溶解酸素量が表示される。また同時に転炉操工表⑨にその値が印字される。酸素起電力の波形不良の場合にはコンピュータ⑤で判断しデジタル表示盤⑦に特別な信号が表示される。得られた溶解酸素値からすでにコンピュータ⑥にインプットされている鋼種、たとえばキルド鋼であるかセミキルド鋼

であるか、また Sol·Al 基準などにより必要な合金剤の添加量を計算する。そして合金剤表示盤⑧にセミキルド鋼の場合には Si-Mn 添加量が表示され、操業者はその表示された量を添加する。

コンピュータ⑤での自動読み込み方法<sup>45)</sup>は酸素起電力の発生時点から 0.25 sec ごとに mv を読み込み連続した 5 点 (1 sec 間) が 5mv 以内の場合を良好波形とするとともに、その平均値を起電力値としている。これ以外の波形の場合はデジタル表示盤に不良信号が表示される。転炉操業者は記録計④の起電力波形を読み取り、コンピュータ⑤に手動インプットするか、もしくは読み取り不可能の場合は再測定を行なっている。再測定の割合は 10~15% である。

4.1 キルド鋼の Sol·Al 管理

Fig. 11 に溶解酸素量と Sol·Al の関係を示した。鋼種は  $0.15 \leq \text{Si}$  目標 % < 0.30 のもので、Al 添加量をパラメータで示している。これによれば溶解酸素量と Sol·Al との間に強い相関がみられる。したがって鋼種により目標 Sol·Al が決められているので、測定した溶解酸素量から必要とする Al 添加量がわかる。一例を示せば、目標 Sol·Al 0.020% の場合、溶解酸素量 400ppm で必要 Al 添加量は約 1.0kg/t-steel, 溶解酸素量 600 ppm で必要 Al 添加量は約 1.1kg/t-steel 強となる。

溶解酸素量と Sol·Al の関係は添加量以外に出鋼中に投入される合金剤 (加炭剤, Fe-Mn, Si-Mn など) 添加量あるいは、出鋼温度などによつて異なってくる。合金剤添加量あるいは出鋼温度などは鋼種によりほぼ一定しているために、おのおの鋼種により溶解酸素量と Sol·Al の関係をもとめておけばよい。著者らは溶解酸素量と Sol·Al の関係を数式化し、おのおの鋼種における関係

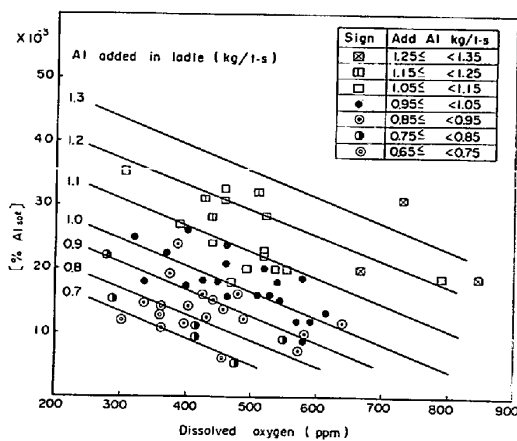


Fig. 11. Relation between acid soluble aluminum content dissolved oxygen content at blow end and amount of alminum added.

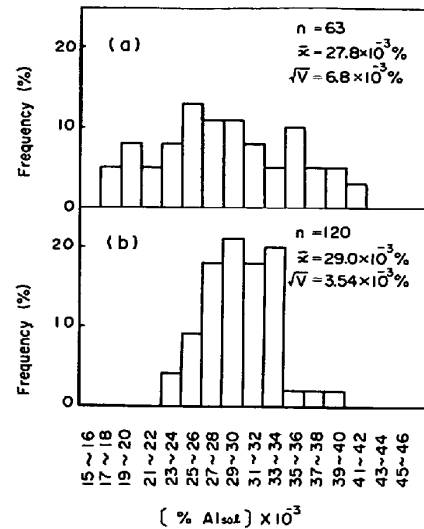


Fig. 12. Acid soluble aluminum content of killed steel. (Aim Sol. Al  $30 \times 10^{-3}\%$ ).  
 (a) : coventional Al addition practice without oxygen probe.  
 (b) : Al-Shooter with oxygen probe.

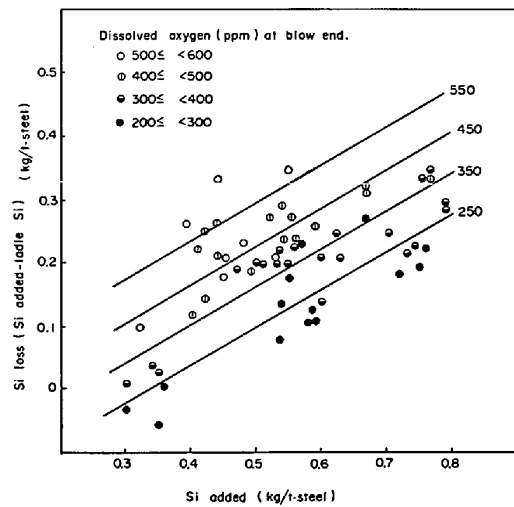


Fig. 13. Relation between silicon loss, dissolved oxygen content and the amount of silicon added for Si-Semi killed steel.

式をコンピュータに記憶させ Sol·Al 管理を行なうこととした。当所ではオキシゲンセンサー導入以前は吹止C基準で Al 添加量を計算し塊状の Al を添加していたが、オキシゲンセンサー導入と同時に Al 添加方法を Al 弾投入<sup>46)</sup>法に変更し Sol·Al のバラツキ減少ならびに歩留向上をはかり Sol·Al 管理を行なつた。Fig. 12 に Sol·Al 目標 0.030% の鋼種におけるオキシゲンセンサー導入前後の Sol·Al ヒストグラムを示した。これによれば、オキシゲンセンサーを使用しなかつたC基準による Al 添加 (Al 塊添加法) での Sol·Al の分散は  $6.8 \times 10^{-3}\%$  であつたが、オキシゲンセンサー導入後の溶解

酸素量基準による Al 添加 (Al 弾添加法) での Sol·Al の分散は  $3.5 \times 10^{-3}\%$  となり, Sol·Al による規格外れは著しく減少した.

#### 4.2 セミキルド鋼の脱酸調整

Fig. 13 にセミキルド鋼の出鋼前溶解酸素量と Si 歩留の関係を示した. Si セミキルド鋼の Si 管理は直接鋼塊の頭部形状の調整に結びつくものであり, Si 歩留が出鋼前溶解酸素量に強い相関をもつことは Si セミキルド鋼の脱酸調整に大いに役立つと考えられる. キルド鋼の Al 添加量を決定する場合と同じように, セミキルド鋼の最適脱酸度を得る溶解酸素量と脱酸剤 (Si-Mn など) 添加量の関係をもとめコンピュータの基本式とした. もちろん, 溶解酸素量と脱酸剤添加量との関係は成品の C 目標, Mn 目標あるいは鑄型形状や大きさなどによつて異なることはいうまでもない. Fig. 14 は成品 C, Mn 目標がそれぞれ 0.15~0.22%, 0.60~1.10% のセミキルド鋼についての出鋼前溶解酸素量による脱酸調整

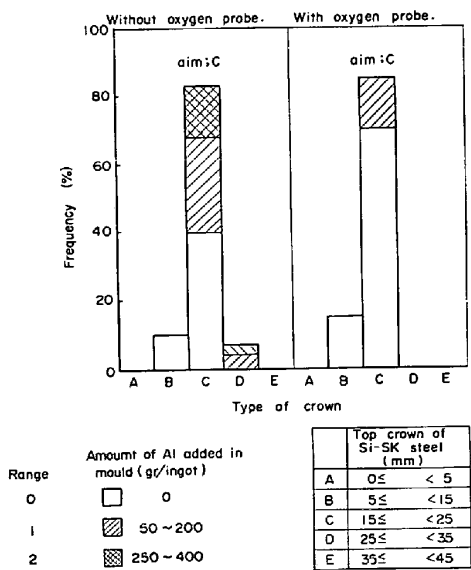


Fig. 14. Top crown of Si semi-killed ingot.

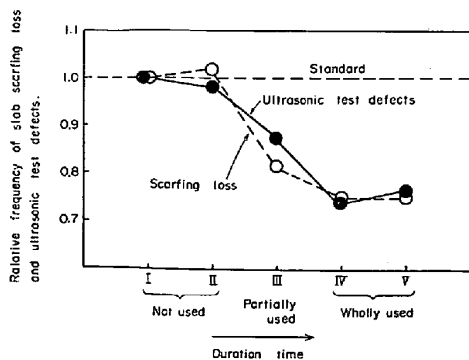


Fig. 15. Improvement of slab scarfing loss and ultrasonic test defects of steel plate by introduction of the oxygen sensor.

を行なった場合と, オキシゲンセンサーを使用しない従来法で脱酸を行なった場合の top crown 量の分布を示したものである. オキシゲンセンサーを使用した場合, 鑄型 Al 添加基準 O (Al 添加なし) で 70% が頭部形状基準 C の範囲に入る. しかし, オキシゲンセンサーを使用しない場合は基準 O で頭部形状基準 C の範囲に入るのは 40% にすぎず, しかも基準 2 (鑄型 Al 添加量 250~400g/ingot) のチャージ発生率も 16% となっている. Fig. 15 に厚板成品の UST 欠陥発生率およびスラブ手入れ発生率の経時変化を示した. 時期 I, II はオキシゲンセンサー使用以前で, 時期 III よりオキシゲンセンサーを使用した結果を示すもので, 従来 (時期 I, II) の UST 欠陥発生率およびスラブ手入れ発生率を 1 とした場合にそれぞれ 0.75 に減少した. 他の鋼種についても良好な成果をおさめている.

#### 4.3 リムド鋼への利用

Fig. 16 にリムド鋼の出鋼前溶解酸素量と Mn 歩留の関係を示した. 溶解酸素量の増加とともに Mn 歩留は減少し, これらの相関関係 ( $r = -0.881^{**}$ ) は良好である. 従来の出鋼前 C% を基準とする Mn 添加法では Mn 歩留りの分散は 11.3% で非常にバラツキが大きかったが, 出鋼前溶解酸素量を測定することにより,  $\sqrt{V} = 4.3\%$  の確度で歩留が推定され目的とする Mn 組成に従来よりも精度よく適中させることが可能となった.

### 5. 結 言

Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準極型オキシゲンセンサーを用い転炉出鋼前の溶解酸素量を測定しその挙動を調査した. また出鋼前溶解酸素量をもとにしてキルド鋼の Sol·Al 管理, セミキルド鋼の脱酸調整, リムド鋼の合金歩留管理などの向上に寄与するところが大きい. しかし, まだまだ解

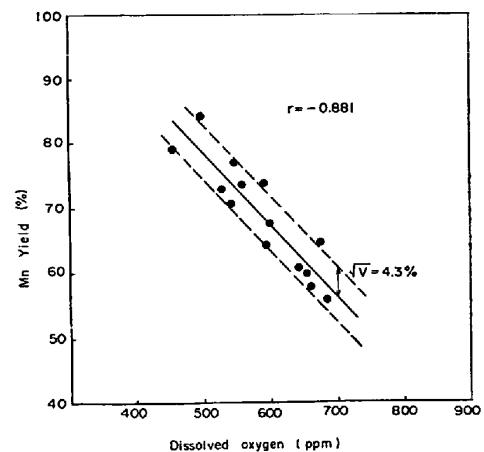


Fig. 16. Relation between manganese yield and dissolved oxygen content of rimmed steel.



明されなければならない点も残されており、今後転炉精錬を溶解酸素の面から解明していくことも必要である。

以下に得られた結果を列記する。

- 1) 転炉吹錬後の鋼中の溶解酸素量は吹止 C, 吹止 Mn, 吹止温度に大きく影響される。
- 2) 再吹錬や炉回数は溶解酸素量には直接影響を与えない。
- 3) 出鋼前溶解酸素とキルド鋼の Sol·Al の関係を明瞭にできたので出鋼前溶解酸素量を測定することによりキルド鋼の Sol·Al 適中率を向上させることができた。
- 4) 吹止溶解酸素量とセミキルド鋼およびリムド鋼の Si, Mn の添加歩留とは密接な関係がある。

おわりに本研究のオキシゲンセンサーの開発に山里エレクトロナイト K. K. ならびに日本化学陶業 K. K. の援助をいただいたことを記して感謝の意を表する次第である。

#### 文 献

- 1) 前原 繁, 森田重明, 広瀬 豊: 鉄と鋼, 44 (1958) 9, p. 1062
- 2) 川名昌志, 佐々木健二, 野中 浩, 香月淳一: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1373
- 3) 川上公成: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 714
- 4) 岡崎有登, 松野淳一, 岡野 忍: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1922
- 5) 丹羽貴知蔵, 横川敏雄: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 505
- 6) 森 一美, 提 正克, 川合垂之: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 507
- 7) 藤井毅彦, 荒木泰治, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 510
- 8) 鞭 巖: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1079
- 9) 坂上六郎: 鉄と鋼, 52 (1966) 12, p. 1738
- 10) 中島長久, 土肥正治, 堀川 晃, 桑原達朗, 古崎宣: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 314
- 11) 的場幸雄, 不破 祐: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 766
- 12) 大久保益太, 今井泰一郎, 三好俊吉, 若林専三: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 285
- 13) 新日本製鉄, 広畑: 製鋼部会資料, 鋼 53-8(1972)
- 14) 新日本製鉄, 広畑: 製鋼部会資料, 鋼 54-6(1973)
- 15) 熊井 浩, 浅野鋼一, 武田忠男, 佐伯 毅, 田藤競則, 井垣至弘, 有馬良士, 平岡照祥, 大久保静夫: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S 418~420
- 16) 熊井 浩, 有馬良士, 平岡照祥, 佐伯 毅, 石倉勝彦: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, S 438
- 17) 広本 健, 平岡照祥, 佐伯 毅, 井垣至弘, 二杉 憲造: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S 93

- 18) 新日本製鉄, 広畑: 学振 19 委資料, 第 3 (1974)
- 19) 大中都四郎: 鉄と鋼, 30 (1944), p. 62
- 20) K. KIUKKOLA and C. WEGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379
- 21) W. A. FISCHER and W. ACHERMARN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) 9, p. 643
- 22) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 52 (1966) 5, p. 827
- 23) G. R. FITTERER: J. Metals, 18 (1966) 8, p. 961
- 24) K.H. VLRICH and K. BOROWSKI: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968) 4, p. 259
- 25) R. J. FRUEHAN, L. J. MARTONIK and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1501
- 26) R. BAKER and J. M. WERT: JISI, 211 (1973), p. 332
- 27) 後藤和弘, G. R. セントピエール: 鉄と鋼, 49 (1963) 12, p. 1760
- 28) B. C. H. STEELS and C. B. ALCOCK: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1359
- 29) 大同製鋼, 中央研究所: 計測部会資料, 第 50 回 (1972)
- 30) B. HANAS, M. WIDELL, O. V. KRUSENSTIERNA and K. TORSELL: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 367
- 31) M. IHIDA and Y. KAWAI: Trans. ISIJ, 12 (1972), p. 269
- 32) H. BANSAL: Canad. metallurg. Quart., 12(1973) p. 323
- 33) 鈴木健一郎, 加藤雅典, 江島彬夫, 仲村秀夫: 川鉄技報, 7 (1975) 2, p. 137
- 34) W. LÖSCHER: Stahl u Eisen, 93 (1973) 1, p. 39
- 35) R. STEFFEN: Stahl u Eisen, 94 (1974) 12, p. 547
- 36) S. R. RICHARDS: BHP technical bulletin, 18 (1974) 2, p. 24
- 37) Centre Rech. Métallurg, (1973) 35, p. 34
- 38) H. W. Hartog, P. J. KREYGER and H. SURIN: Iron and Steel International, 46 (1973) 4, p. 332
- 39) D. A. DUKELOW, J. M. STELTZER and G. F. KOONS: J. Metals, 23 (1971) 12, p. 22
- 40) S. R. RICHARDS, D. A. J. SWINKELS and J. HENDERSON: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 371
- 41) C. W. P. FINN and G. M. LOJOCZYH: Iron and Steel International, 47 (1974) 1, p. 43
- 42) Stahl u. Eisen, 93 (1973) 11, p. 496
- 43) Seeley W. Mudd Memorial Fund: Basic open hearth steel making (1964)
- 44) 反応の平衡に関する推奨値: 日本学術振興会 19 委.
- 45) 住友金属: 計測部会資料. 第 54 回 (1973)
- 46) 田上豊助, 梅田洋一, 市川 浩, 青木健郎: 住友金属, 25 (1973) 2, p. 146