

(267) 溶鋼用酸素プローブの測定値に及ぼす  $ZrO_2(MgO)$  固体電解質の結晶組成の影響

日新製鋼(株) 呉研究所 ○中村 一 森谷 尚玄

1. 緒言

製鋼工程において重要な因子である溶鋼中の酸素活量(以下 $d_o$ と記す)を精度良く測定するために、我々は一端閉管チューブ形状の  $ZrO_2(MgO)$  固体電解質を用いた低酸素活量域測定用酸素プローブを開発した。<sup>1)</sup> その開発に際し、固体電解質の結晶組成が測定結果に大きく影響することを経験した。そこで本報では、電解質の焼成条件を変化させ、その結晶組成が酸素プローブの応答性、 $d_o$ 測定値、耐熱衝撃性に及ぼす影響について報告する。

2. 供試材

$ZrO_2 - 8.1 mol\% MgO$  一端閉管チューブ( $4.5\phi \times 3\phi \times 35 mm$ )を本焼成後の焼成条件を変化させることにより Table 1 に示す5水準の立方晶率 ( $V_c$ ) に調整した。 $V_c$  は X線回析法により cubic(111)と monoclinic(111)の回析線ピーク強度比から求めた  $I/I_o$  を検量線補正して算出した。

$$I/I_o = \frac{I_{cubic(111)}}{I_{cubic(111)} + I_{monoclinic(111)}} \quad (1)$$

3. 実ラインにおける  $d_o$ 測定

$Cr/Cr_2O_3$  を基準極とし供試材を固体電解質に用いた酸素プローブによって実ライン90t取鍋で溶鋼温度 $1600 \pm 20^\circ C$ の低炭素 Alキルド鋼を対象に  $d_o$ を測定した。Fig. 1に得られた起電力カーブの例を示す。 $V_c = 27\%$ のIVでは7秒で安定域に達するのに対し  $V_c = 0\%$ のIでは浸漬時間10秒以内に安定しない。また  $V_c = 32\%$ のVは溶鋼浸漬時の熱衝撃によってスポーリングした。測定された  $d_o$ 値は  $V_c$ が低いほど高くなる傾向があった。

4.  $d_o$ 測定中の  $V_c$ の変化挙動

$1600 \pm 5^\circ C$  に保持した20kg溶鋼中に、供試材を予熱せずに浸漬し、所定時間保持の後、引き上げ水冷した。酸洗して表面に付着したメタルを除去し、-350meshに粉碎しX線回析によって  $V_c$ を測定した。Fig. 2に溶鋼浸漬時の  $V_c$ の変化挙動を示す。浸漬直後より  $V_c$ は増加し、室温における  $V_c$ が高いほど平衡に達する速度は速い。以上より  $O^{2-}$ イオン電導体である cubic相への変態速度が、応答性や  $d_o$ 測定値に影響することが明確となった。

5. 結言

実ライン用酸素プローブに用いる固体電解質は、 $V_c$ を充分管理することが重要である。

[参考文献] 1)中村, 森谷, 小坂; 鉄と鋼, 68(1982)4, S207

Table 1 Volume fraction of cubic phase

| Type      | I | II  | III  | IV   | V    |
|-----------|---|-----|------|------|------|
| $V_c(\%)$ | 0 | 3.5 | 12.5 | 27.0 | 32.0 |

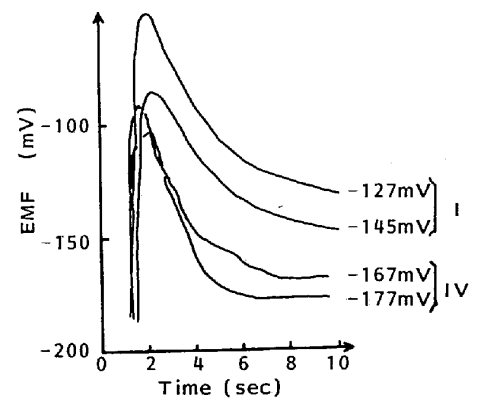


Fig.1 Examples of EMF curves

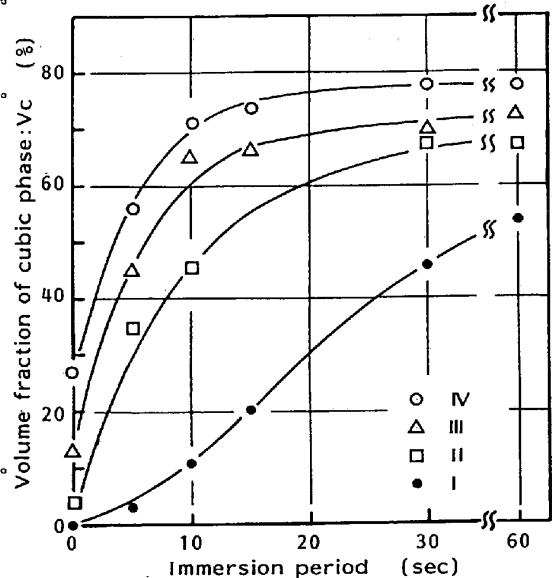


Fig.2 Change of cubic phase in  $ZrO_2(MgO)$  immersed into 20kg of liquid steel kept at  $1600+20^\circ C$