

(275) 溶鋼中の酸素活量測定用 $ZrO_2 - 15 \text{ mol\% MgO}$ 固体電解質に関する検討

日新製鋼(株) 呉研究所 ○中村 一 森谷 尚玄

1. 結言

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 a_o と記す)を測定する酸素プローブとして、一端閉管チューブ形状の $ZrO_2 - 8.1 \text{ mol\% MgO}$ 固体電解質を用いることにより、低い a_o 域($a_o < 20 \text{ ppm}$)までの測定が可能となった¹⁾。しかしこの型の酸素プローブでは、固体電解質の結晶組成が測定結果に影響するという問題点があり、また、溶鋼中においても O^{2-} イオン電導体である立方晶一相とはなっていないことが判明した²⁾。そこで本報では、高温で立方晶一相となる $ZrO_2 - 15 \text{ mol\% MgO}$ 組成の固体電解質に耐熱衝撃性を付与し、 a_o 測定値および応答性について検討した。

2. 供試材

$ZrO_2 - 15 \text{ mol\% MgO}$ は、熱膨張率が大きく、溶鋼浸漬時の急激な加熱によってスポーリングする。そこで一端閉管チューブ($4.5 \phi \times 3 \phi \times 35 \text{ mm}$)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4水準の立方晶率(以下 V_c と記す)に調整し、耐熱衝撃性を向上させた。なお比較として、現行の酸素プローブに使用されている 8.1 mol\% MgO 組成も用いた。

3. a_o 測定中の V_c の変化挙動

$1600 \pm 5^\circ\text{C}$ に保持した 20 kg 溶鋼中に、供試材を予熱なしに浸漬し、引き上げ水冷後、X線回析に供した。 $V_c = 97\%$ のAは溶鋼浸漬時に破壊するのに対し、A以外では良好な耐熱衝撃性を示した。Fig. 1に溶鋼中での V_c の変化挙動を示す。 V_c は浸漬直後から増加し、室温での V_c が高いほど平衡に達する速度は速い。また、E(8.1 mol\% MgO)が $V_c = 78\%$ で平衡するのに対し、B~Dでは $V_c = 100\%$ に達し、平衡に到達する速度は約2倍となった。

4. 実ラインにおける a_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 180 t 取鍋で溶鋼温度 $1600 \pm 20^\circ\text{C}$ の低炭リムド鋼を対象に a_o を測定した。平衡時の V_c が100%のCは $V_c = 78\%$ のEに比較して、 $120 \text{ mV} < \text{EMF} < 200 \text{ mV}$ の範囲で約 10 mV のEMFの増加がみられた。また応答時間は、Eの7.2秒に対しCの6.2秒と1秒の短縮にとどまり、本実験範囲では、固体電解質の立方晶への変態速度は応答時間にほとんど影響しない。

5. 結言

耐熱衝撃性を備えた $ZrO_2 - 15 \text{ mol\% MgO}$ を用いて a_o 測定し平衡時の V_c がEMFに影響を及ぼすことが判明した。

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

2)中村, 森谷; 鉄と鋼, 68(1982)11, S931

Table 1 MgO content and volume fraction of cubic phase in specimens

Type	A	B	C	D	E
MgO (mol%)	15	15	15	15	8.1
V_c (%)	97.0	56.6	25.0	7.0	27.1

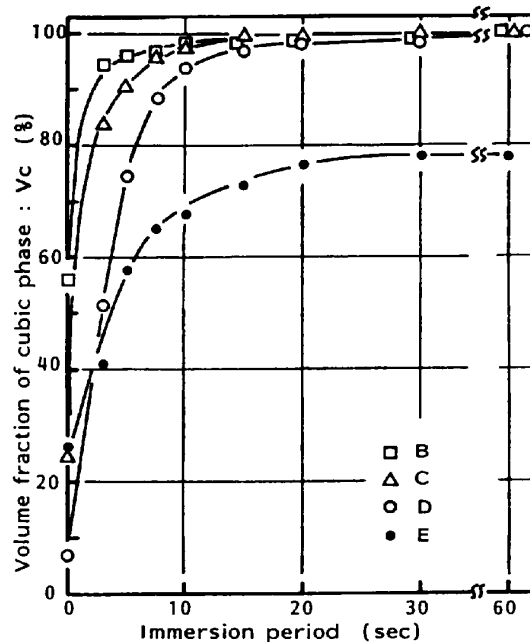


Fig.1 Changes of volume fraction of cubic phase in $ZrO_2(\text{MgO})$ solid electrolytes immersed into 20 kg of liquid steel kept at 1600°C