

## 論 文

# 溶鋼中の酸素活量測定に及ぼす ZrO<sub>2</sub>-8.1 mol% MgO 固体電解 質の結晶組成の影響

中 村 一\*・中 島 義 夫\*・森 谷 尚 玄\*

## Effect of Phase Composition in Solid Electrolytes of ZrO<sub>2</sub>-8.1 mol %MgO on Oxygen Activity Measurement in Molten Steel

Hajime NAKAMURA, Yoshio NAKAJIMA and Takaharu MORIYA

### Synopsis:

Thermal-shock resistance and response performance of solid electrolytes for an oxygen probe applied in steelmaking processes were studied. One-end closed tubes of ZrO<sub>2</sub>-8.1 mol% MgO with various volume fraction of cubic phase ( $V_c$ ) were used for measuring oxygen activity in a production line, and changes of phase composition in ZrO<sub>2</sub> during immersion into molten steel were investigated. Good thermal-shock resistance was realized by decrease in the cubic phase whereas good response performance was obtained by increase in the cubic phase. For the ZrO<sub>2</sub>-8.1 mol% MgO, an optimum fraction of cubic phase was 27%. The relationship between reliability of measured oxygen activity and the phase composition was also discussed.

### 1. 結 言

製鋼工程において溶鋼中の酸素活量値を把握することは、工程を管理する上で最も重要なポイントとなる。従来、鋼中酸素量の定量は化学分析法によつていたが、この方法は迅速性に劣り、また、酸化物系介在物の存在によつて正確に酸素活量値を求めることは困難であつた。

最近これに対し、酸素活量値を迅速に直接測定する酸素プローブが、工業的に広く使用されるようになった<sup>1)~3)</sup>。酸素プローブとは、ZrO<sub>2</sub>系固体電解質を用いて電気化学的に酸素活量値を求める消耗型の測定用素子である。

現在、溶鋼用の酸素プローブとして数種が市販され、国内で年間 20 万本近い使用が報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、消耗型酸素プローブに使用される固体電解質の備えるべき特性に関する報告はわずかである<sup>4)~6)</sup>。

溶鋼中の酸素活量を測定する場合には、固体電解質として次のような特性を有していることが重要である。

- 1) 測定値の信頼性
- 2) 耐熱衝撃性
- 3) 応答性

まず第 1 に、良好な O<sup>2-</sup> イオン電導体として作用しなければならないことは言うまでもないが、それと同時に熱衝撃によつて固体電解質が崩壊しないこと、および

短時間に測定値が得られることが、高温の溶鋼に直接浸漬する際には重要な特性として要求される。

上記 1) に関して、IWASE et al.<sup>4)</sup>、JANKE et al.<sup>5)</sup>、また 2) に関して IWASE et al.<sup>6)</sup>、の報告があるが、いずれも各々を単独の因子として取り扱つたものである。

筆者らはさきに、ZrO<sub>2</sub>-MgO 系一端閉管型固体電解質を用いた溶鋼用酸素プローブを開発したが<sup>7)</sup>、固体電解質としての上記 3 特性が複雑にからみあつていゝことを経験した。そこで本報では、酸素プローブの特性を固体電解質の側から総合的に検討することを目的として、市販酸素プローブに使用されている ZrO<sub>2</sub>-8.1 mol% MgO 組成の固体電解質について、その結晶組成を変化させ、結晶組成が酸素プローブの諸特性に及ぼす影響を調査した。

### 2. 供 試 材

固体電解質の寸法形状は、酸素プローブの応答性、起電力波形の安定性に影響を及ぼす<sup>8)</sup>。また、ETSSELL et al.<sup>9)</sup> は固体電解質の化学組成は、測定値や耐熱衝撃性に影響すると報告している。そこで本研究では、寸法形状を 4.5φ×3.0φ×30l(mm) の一端閉管、化学組成を 8.1 mol%MgO-ZrO<sub>2</sub> に統一し、これらの影響を排除した。これらは、一般の市販酸素プローブに使用されているものと、同一形状・化学組成である。

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 11 月 16 日受付 (Received Nov. 16, 1983)

\* 日新製鋼(株)呉研究所 (Kure R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 11-1 Showa-cho Kure 737)

Table 1. Chemical composition, dimension and type of specimen.

Chemical composition :  $ZrO_2$ -8.1 mol%MgO  
Dimension :  $4.5\phi \times 3.0\phi \times 30$ mm

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

\*  $V_c$  : Volume fraction of cubic phase

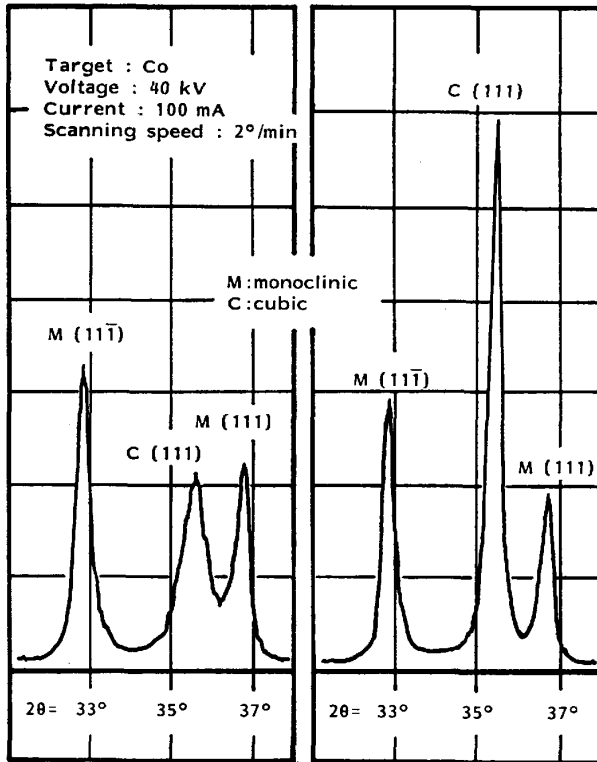


Fig. 1. Examples of X-ray diffraction patterns.

供試材として、本焼成後のエージング処理の温度および保持時間を変化させることにより、Table 1 に示す5水準の立方晶率（以下  $V_c$  と記す）をもつ固体電解質を得た。ここで立方晶率 ( $V_c$ ) とは、焼結体中に存在する立方晶- $ZrO_2$  (cubic- $ZrO_2$ ) の重量分率を指し、 $V_c$  の測定は粉末X線回折法<sup>10)11)</sup>によつた。

電解質は振動ミルを用いて -350 mesh に粉砕し、Co をターゲットとしてX線回折に供した。Fig. 1 にX線回折ピークの例を示す。本研究では monoclinic (11 $\bar{1}$ ) 面と monoclinic (111) 面からの回折線強度比は常に 0.65~0.69 とほぼ一定であつたため、(1)式<sup>11)</sup>によつて  $I/I_0$  を評価した。

$$I/I_0 = \frac{I_c(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_c(111)} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $I_m(11\bar{1})$  は単斜晶- $ZrO_2$  の (11 $\bar{1}$ ) 面からの回折ピーク高さを、また  $I_c(111)$  は立方晶- $ZrO_2$  の

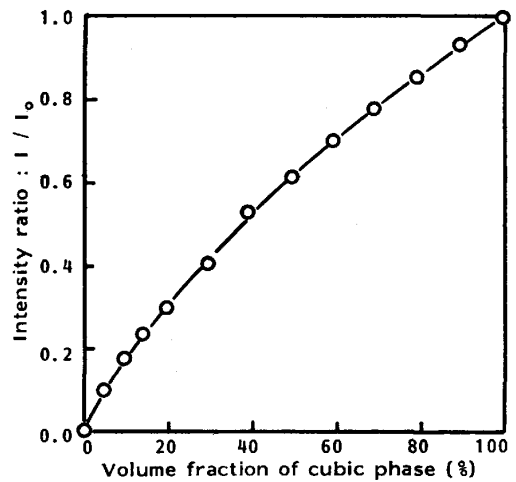
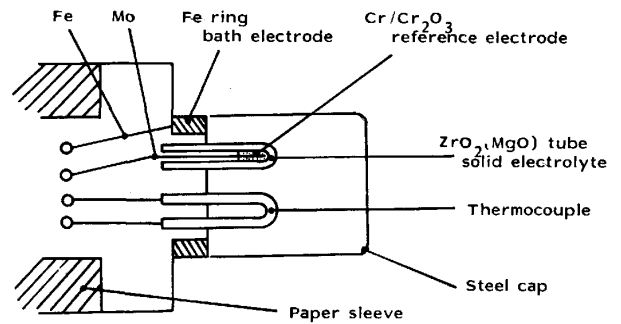


Fig. 2. Calibration curve for volume fraction of cubic phase.



Mo/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//ZrO<sub>2</sub>(MgO)//O(in liquid Fe)/Fe.....(1)  
Fig. 3. Sensing part of oxygen probe used for measurement in production line.

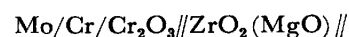
(111) 面からの回折ピーク高さを示す。

さらに、 $I/I_0$  を重量分率として換算する検量線作成の標準試料として、 $ZrO_2$ -15 mol%MgO を 1760°C で焼成したもの、および純粋な  $ZrO_2$  粉末を 1700°C で焼成したものを、それぞれ立方晶- $ZrO_2$ 、単斜晶- $ZrO_2$  の標準サンプルとした。これらの混合比とX線回折による  $I/I_0$  の関係を Fig. 2 に示す。各供試材の  $V_c$  は、 $I/I_0$  を検量線補正して求めたが、この方法による  $V_c$  の再現性は良好で、その誤差は  $V_c=0\sim 100\%$  の全域にわたり  $\pm 1\%$  の範囲内であつた。

### 3. 実験方法

#### 3.1 取鋼中の酸素活量測定

Fig. 3 に本実験で使用した酸素プローブの検出端部分を示す。固体電解質として Table 1 に示した供試材を用い、基準極物質として Cr と  $Cr_2O_3$  を 9:1 に混合後、前処理<sup>9)</sup>をほどこしたものをを用いた。鉄リングを溶鋼極とし、(2)式に示す酸素濃淡電池を構成した。



$\text{O (in liq. steel)}/\text{Fe} \dots\dots\dots (2)$

溶鋼温度は検出端に備えられた熱電対によつて測定した。この検出端部分を紙管の先端に装着し、溶鋼中へ浸漬した。

酸素活量測定は、実ライン 90 t 取鍋中の溶鋼温度  $1600 \pm 20^\circ\text{C}$  の低炭素アルミキルド鋼を対象とした。取鍋内溶鋼の均一化を目的とした 2 min の Ar 攪拌の後、酸素プローブを投入装置を用いて、取鍋中央、深さ 600 mm の位置に投入した。浸漬時間は 10 s とした。酸素プローブから得られた信号は 2 ペンレコーダーに記録し、その波形より、応答性、耐熱衝撃性など酸素プローブの諸特性を評価した。

溶鋼成分の分析用試料は、取鍋内から真空吸い上げにて採取し、分析はプラズマ発光分光分析法によつた。溶鋼の代表成分値を Table 2 に示す。

酸素活量の算出には、低酸素活量域での電子電導の影響を考慮し、PLUSCHKELL の提唱した (3) 式<sup>12)</sup>を用いた。

$$a_{\text{O}} = K \{ [(P_{\text{e}}')^{1/4} + (P_{\text{O}_2}')^{1/4}] \exp(EF/RT) - (P_{\text{e}}')^{1/4} \}^2 \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 $P_{\text{O}_2}'$ : 基準極の酸素分圧

$$[\text{O}] = \exp(20.58 - 90770/T) \dots\dots\dots (4)$$

$P_{\text{e}}'$ : 電子電導パラメータ

$$[\text{O}] = \exp(41.0 - 145060/T) \dots\dots\dots (5)$$

$K$ :  $1/2\text{O}_2 = \text{O}$  の平衡定数

$$[\text{O}] = \exp(0.37 - 14090/T) \dots\dots\dots (6)$$

$E$ : 測定起電力 + 0.024 (V)  $\dots\dots\dots (7)$

$T$ : 溶鋼温度 (K)

### 3.2 結晶組成の変化挙動調査

固体電解質を室温から急激に加熱すると、 $\text{ZrO}_2$  中の

Table 2. Chemical composition of molten steel. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	sol. Al
0.06	0.01	0.25	0.012	0.014	0.050~0.080

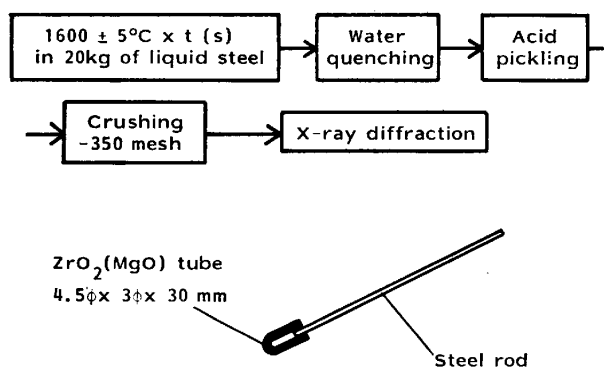


Fig. 4. Experimental procedure.

低温相である単斜晶- $\text{ZrO}_2$  は高温相の立方晶- $\text{ZrO}_2$  へと変態を起こす。単斜晶- $\text{ZrO}_2$  はほとんど  $\text{O}^{2-}$  イオン電導性を示さないため<sup>15)</sup>、 $\text{ZrO}_2$  ( $\text{MgO}$ ) が酸素プローブの固体電解質として作用するのは、変態がかなり進行して立方晶- $\text{ZrO}_2$  が増加した時点であると考えられる。

そこで、溶鋼中における固体電解質内の立方晶率を調査した。Fig. 4 に実験方法を示す。供試材の  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{MgO}$ ) チューブを軟鋼棒の先端にはめ込み、高周波炉にて  $1600 \pm 5^\circ\text{C}$  に保持した 20 kg 溶鋼中に予熱なしで浸漬した。所定時間、溶鋼中に保持した後、引き上げ水冷した。供試材表面に付着した地金およびスラグは  $80^\circ\text{C}$  の  $\text{HCl} + \text{HF}$  混合溶液中で溶解除去した。明らかに溶鋼中に浸漬されたと判断される先端部 15 mm のみを振動ミルによつて -350 mesh に粉碎し、X線回折に供した。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 取鍋中の酸素活量測定結果

Fig. 5 に実ライン取鍋中の低炭素アルミキルド鋼中で測定した、起電力 (EMF) 波形の例を示す。EMF はプローブ投入後、約 1 s で立ち上がり、ピークを形成した後安定域に至る。酸素活量値は、この安定域の EMF 値を用いて計算する。Fig. 5 には、応答の最も速いものと、最も遅いものの例を示した。室温での  $V_c$  が 27.0% の IV ではプローブ投入後約 7 s で安定域を得るのに対し、 $V_c$  が 0% の I では浸漬時間 10 s 以内に安定域が得られず、さらに下降し続ける傾向がみえる。このため IV では明らかに安定域が読み取れるのに対し、I では読み取りが不可能であった。

最近、酸素プローブの利用が高まるにつれて、コンピュータによる EMF 自動読取りが行われるようになった。自動読取りによれば、I の波形では 10 s 時点の E

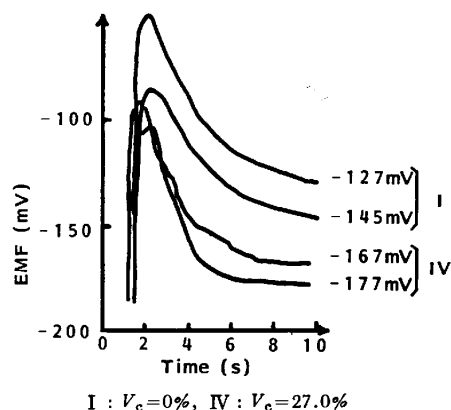


Fig. 5. Examples of EMF curves obtained with solid electrolytes of various  $V_c$ .

Table 3. Effect of  $V_c$  on spalling and response of oxygen probe.

specimen	$V_c$ (%)	spalling	response time (s)
I	0.0	No	10.0
II	3.5	No	9.2
III	12.5	No	7.9
IV	27.0	No	6.8
V	32.0	Yes	—

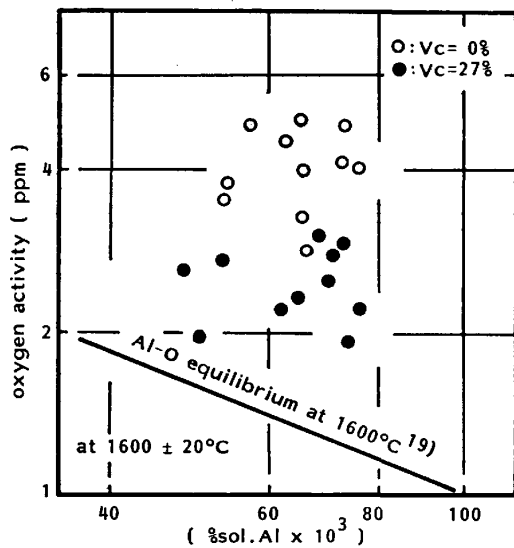
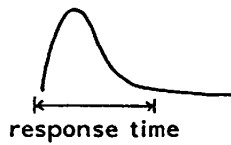


Fig. 6. Relationship between %sol. Al and oxygen activity measured with solid electrolytes of various  $V_c$ .

MF 値を読み込む。そこで本報では、10s 以内に安定域が得られない場合には投入後 10s 時点の EMF 値を採用した。

Table 3 に、耐熱衝撃性および応答性に及ぼす  $V_c$  の影響を示した。ここで、応答時間はプローブ投入から安定域に至るまでの時間を EMF チャート上から読み取り、平均値で示した。また耐熱衝撃性は、溶鋼浸漬時のスポーリング (spalling) 発生の有無で評価した。

$V_c$  の低い I~IV ではスポーリングは発生しなかったが、 $V_c=32.0\%$  の V では大部分がスポーリングを起こした。また、 $V_c$  の増加につれて応答時間は短縮される傾向がみられ、応答性は改善されるものの、 $V_c$  が 30% を越えるとスポーリングが発生することがわかった。

Fig. 6 に取鍋中で測定した酸素活量と sol. Al 含有量の関係を示す。0.050 < %sol. Al < 0.080 の範囲で、 $V_c=0\%$  の固体電解質によれば 3~5 ppm、 $V_c=27\%$  では 2~3 ppm と室温での  $V_c$  の増加に従って酸素活量

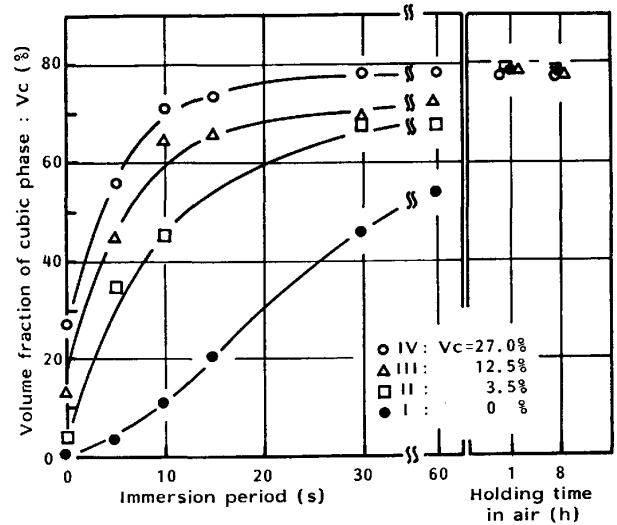


Fig. 7. Changes of  $V_c$  immersed into 20 kg of liquid steel kept at  $1600 \pm 5^\circ C$  with those held in air for 1 and 8h.

値の減少が認められる。これは室温での  $V_c$  が低い場合、応答時間が長くなり、本来安定するべき EMF 値よりも高い値を平衡値として読みとることが原因だと考えられる。

#### 4.2 溶鋼中での $V_c$ 変化

Fig. 7 に  $1600 \pm 5^\circ C$  に保持した 20 kg 溶鋼中での  $V_c$  変化挙動を示す。室温では 0~27% であった  $V_c$  は、溶鋼に浸漬すると同時に急激に増加を開始し、平衡に達しているのがわかる。室温での  $V_c$  によつて、その増加挙動は大きく異なり、I では 60s 浸漬でも全く平衡に達していないのに対し、IV では 15s 浸漬で平衡値を得ている。このように室温での  $V_c$  が高いほど平衡に到達する速度が上昇する傾向がみられる。

このことは 4.1 で述べたように、酸素プローブの発生する EMF は、 $ZrO_2$  ( $MgO$ ) 中の立方晶の存在量に影響を受けており、変態速度の速い電解質ほど EMF が速く安定域に到達し、応答性が向上するという事実を裏付けている。

Fig. 7 に供試材を  $1600^\circ C$  の大気中で長時間保持した場合の  $V_c$  をあわせて示した。1h および 8h 保持後は、いずれの試料についても  $V_c=77\sim 79\%$  が得られ、 $8.1\text{ mol}\%MgO-ZrO_2$  では室温での  $V_c$  にかかわらず、最終的に溶鋼中で平衡する  $V_c$  は約 80% であることが確認された。この平衡値は、 $V_c$  増加速度の速い試料 IV では浸漬後約 15s で得られていることがわかる。

#### 4.3 結晶組成変化と酸素活量測定

酸素プローブに用いる固体電解質としては、イオン電導性の観点から  $O^{2-}$  イオン空孔濃度の高い立方晶-Zr-

$O_2$ -相の電解質が好ましいが、立方晶-ZrO<sub>2</sub> は熱膨張率が高く<sup>16)</sup>急激な熱ショックにより崩壊する。

本実験結果から、Table 3 に示したように室温で電解質中に単斜晶-ZrO<sub>2</sub> を共存させ、その量を増加させることにより、耐熱衝撃性を向上させることができる。しかし、単斜晶の増加は耐熱衝撃性が向上する一方、逆にO<sup>2-</sup>イオン電導体である立方晶への変態に時間を要し、応答が遅くなるという欠点を生じる。また、このことはFig. 6 に示したごとく測定値自体にも影響を及ぼす。

そこで、初期に適量の単斜晶を与えることにより、耐熱衝撃性が良好な範囲で、なおかつ応答性が良好な固体電解質が得られるはずである。応答性が良好であれば、測定値の読み取りに誤差を生ずる可能性は減少し、4.1 で述べたような測定値への影響はなくなると考えられる。本研究で用いた 8.1 mol% MgO-ZrO<sub>2</sub> では、初期の  $V_0$  を約 27% とするのが好ましい。

しかしその場合でも、溶鋼中で測定時に得られる  $V_0$  はたかだか 80% であり、立方晶-ZrO<sub>2</sub> 一相とはならない。

Fig. 8 に GRAIN による ZrO<sub>2</sub>-MgO 系の状態図<sup>17)</sup> を示す。8.1 mol% MgO 組成では 1600°C において正方晶と立方晶の共存域となつている。正方晶-ZrO<sub>2</sub> は、固体電解質の粉砕時に応力誘起変態によって単斜晶-ZrO<sub>2</sub> に転移するため<sup>18)</sup>、X線回折上は単斜晶として得られる。GRAIN によれば 1600°C での立方晶と正方晶の比は 8:2 であり、 $V_0 \approx 80\%$  の本研究結果とよく一致する。製鋼温度域で立方晶と共存する正方晶は、O<sup>2-</sup>イオン電導領域が狭いといわれ<sup>12)</sup>、測定起電力を低下さ

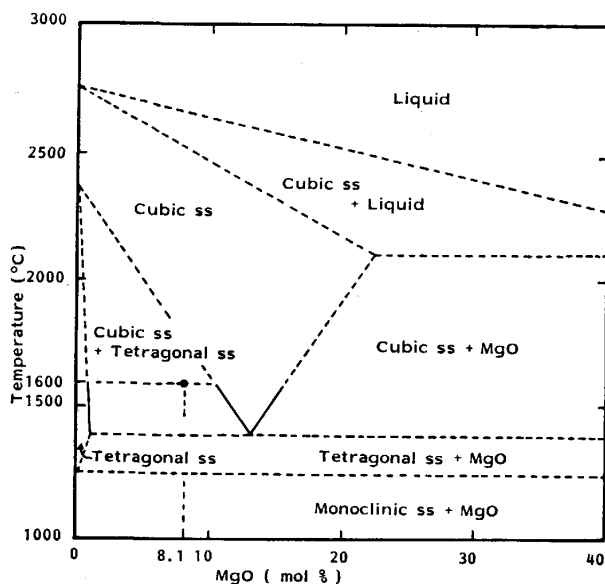


Fig. 8. Phase relationship of ZrO<sub>2</sub>-MgO system<sup>17)</sup>.

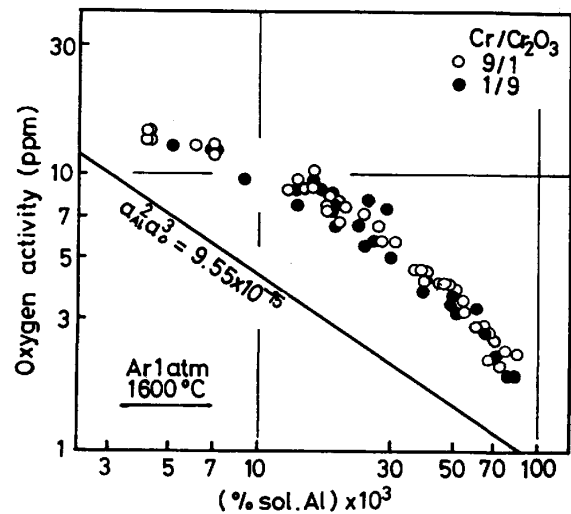


Fig. 9. Relationship between %sol. Al and oxygen activity measured in 5kg of molten steel under Ar atmosphere.

せている可能性がある。

現行の酸素プローブでは、測定の再現性は十分に得られるものの、Fig. 6 に示したように酸素活量の絶対値は学振推奨値<sup>19)</sup>に比べやや高く、このことは測定起電力が平衡値から期待されるよりも低下していることを意味している。Ar 雰囲気中で 5 kg の低炭素アルミキルド溶鋼中の酸素活量を測定した例<sup>9)</sup>を Fig. 9 に示したが、ここでも平衡値よりやや高い値が得られている。同様の測定結果は数例報告されている<sup>20)~22)</sup>。

このことは、溶鋼中という強い熱衝撃下で短時間に酸素活量を測定する酸素プローブ用の固体電解質として、耐熱衝撃性や応答性とあわせて、正方晶存在下での O<sup>2-</sup>イオン電導という観点から、酸素活量の絶対値についても検討の余地を残していることを示唆している。

## 5. 結 言

溶鋼用酸素プローブに用いる ZrO<sub>2</sub> (MgO) 固体電解質について、その結晶組成を変化させ、酸素プローブの耐熱衝撃性、応答性および酸素活量測定値に及ぼす影響を調査した。

その結果、室温の立方晶-ZrO<sub>2</sub> の増加にともなつて応答性は向上し、測定値の信頼性も高まるが、一方立方晶が過多だと耐熱衝撃性は低下することが判明した。8.1 mol% MgO-ZrO<sub>2</sub> 組成では最適な  $V_0$  は約 27% であった。

短時間に高温の溶鋼中の酸素活量を測定する酸素プローブの特性は、固体電解質内の結晶組成に大きく影響されるため、溶鋼用酸素プローブの固体電解質は室温での

$V_o$  を厳しく管理することが重要である。

#### 文 献

- 1) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1899
- 2) W. PLUSCHKELL: Stahl Eisen, 99 (1979), p. 404
- 3) 後藤和弘: 金属, 51 (1981) 11, p. 33
- 4) M. IWASE and T. MORI: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 126
- 5) D. JANKE and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenwes., 50 (1979), p. 93
- 6) M. IWASE, M. YAMAMOTO, M. TANIDA and T. MORI: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 349
- 7) 中村 一, 森谷尚玄, 小坂博昭: 鉄と鋼, 68 (1982), S 207
- 8) 中村 一, 中島義夫, 森谷尚玄: 日新製鋼技報, 45 (1981), p. 1
- 9) T. H. ETSSELL, S. ZADOR and C. B. ALCOCK: Metal-Slag-Gas Reactions and Process, ed. by Z. A. FOROULIS and W. W. SMELTZER, Electrochem. Soc. Inc., Princeton (1975), p. 834
- 10) R. C. GARVIE and P. S. NICHOLSON: J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972), p. 303
- 11) D. L. PORTER and A. H. HEUER: J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979), p. 298
- 12) W. PLUSCHKELL: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 11
- 13) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking (1963) Vol. II, p. 618 [Addison-Wesley Publishing]
- 14) D. A. SWINKELS, S. R. RICHARDS and J. HENDERSON: Proc., ICSTIS-Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 371
- 15) A. KUMAR, D. RAJEDEV and D. L. DOUGLASS: J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972), p. 439
- 16) W. A. FISHER and D. JANKE: Metallurgische Elektrochemie (1975), p. 89 [Springer-Verlag Berlin]
- 17) C. F. GRAIN: J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967), p. 288
- 18) R. C. GARVIE, R. H. HANNINK and R. T. PASCOE: Nature, 258 (1975), p. 703
- 19) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会編) (1968), p. 56 [日刊工業新聞社]
- 20) Y. MIYASHITA and M. MUGITA: Nippon Kokan Tech. Rep. Overseas, 33 (1981), p. 47
- 21) H. VORWERK, H. GERDOM and H. L. LINDBERG: Stahl Eisen, 96 (1976), p. 611
- 22) K. HAGEN, P. HAMMERSCHMID, O. CURÉ and T. BOLLEN: Stahl Eisen, 95 (1975), p. 398