

(719) 溶鋼用酸素センサーの作動特性と製造時の管理項目

東京製鋼(株) 研究所 ○加藤 隆之

宮川 信夫 牛込 進

1. はじめに

溶鋼中の酸素活量を把握する手段として、現在酸素センサーが広く使用され、数種類のセンサーが市販されている。この酸素センサーの備えるべき特性においては、数々の報告がなされているが、各々、特性別に分かれており、まとまった報告は非常に少ない。本発表においては、ここ数年間に発表された報告を比較検討し、最良の酸素センサーを作成する指針を考えた。

2. 報告の比較検討

1 酸素含有量測定値の信頼性について

- 1) 固体電解質の安定化剤、不純物・・・ P_0 値は安定化剤が同一であればその濃度には依存しないが不純物(特に SiO_2)においては、0.3%以下のものはそれ以上のものより P_0 値は低くなる。これに関連して、電子伝導により電解質と溶鋼界面で酸素の物質移動が発生し、酸素濃度ギャップが生じる。しかし逆に不純物を極度に低下させると電解質がポーラスになり、酸素リークの原因となる。→不純物の許容範囲を P_0 値、緻密度等から設定する必要がある。
- 2) 固体電解質の結晶組織・・・正方晶、単斜晶は立方晶に比較し、イオン伝導領域がせまく、電子伝導性を示しやすい。酸素活量 Q_0 値は、立方晶率が低いほど応答時間が長くなるため、結果的に酸素含有量を高く読み取るため、高く出る傾向にある。→単斜晶、立方晶の割合は、その熱膨張率差による耐熱衝撃性も考慮し、適切な立方晶率を設定すべきである。

2 応答性、安定性について

- 1) プローブの基準極・・・ $Cr-Cr_2O_3$ が微少電流による O_2 の生成、消費に対する緩和能力にすぐれており、応答性においては少量充填のものが優れる。また安定性においては Cr richが優れるが電解質界面との密着性に影響を受けるため、予備焼結をした $Cr-Cr_2O_3$ が良好である。
- 2) ZrO_2 の結晶組織・・・室温での立方晶の増加に伴ない応答性は向上するが過多だと耐熱衝撃性は低下する。 Y_2O_3 27%の電解質は溶鋼浸漬後7秒で安定域に達するが Y_2O_3 10%では10秒でも安定しない。 Y_2O_3 32%はスポーリングした。また溶鋼浸漬によるMono → Cubicの変換速度は、応答時間にはさほど影響を与えないがEMF値に影響を与える。→室温での Y_2O_3 と平衡時での Y_2O_3 の適切な量の設定が必要である。これに関する安定剤の種類も重要である。
- 3) ZrO_2 の突出長さ・・・ ZrO_2 管を固定している耐火セメントからガス放出と熱吸収が影響を及ぼすため、 ZrO_2 管突出長さは20mm以上が望ましい。
- 4) 固体電解質形状・・・薄いほど熱伝導度が良好となるため、応答性にすぐれる。 ZrO_2 厚において0.75mmと0.5mmでは約1秒間、薄い方が速い。→極端に薄い場合の O_2 のリーク性、 ZrO_2 固体電解質の生産性も考慮する必要がある。

3. 結論

上記の比較検討に基づき、要望される最良の酸素センサーを製造するためには、不純物の許容範囲は SiO_2 に関しては0.3%以下でその他の不純物に対してさらなる検討が必要である。また室温での Y_2O_3 は27%前後で、平衡時には100%となる HgO 9~10mol程度の安定化剤が良好である。それに加え、緻密度、寸法形状、基準極においても上記のごとく影響を及ぼすため、酸素センサーの製造において、きびしい管理項目の設定が必要である。