

東京窯業(株)研究所 ○加藤 隆之

宮川 信夫 牛込 進

1. 緒言

ジルコニアを固体電解質に用いた酸素センサーは、溶鋼中の自由酸素量測定において、転炉、RH、タンディッシュ等での成分調整、合金歩留、品質管理上重要な計測器となっており、各プローブメーカーはそれぞれZrO₂素子、プローブの構造、浸漬方法等の研究開発を行ってきた。それらの流れとしては、タブレットタイプからタンマン管タイプに至り、そのZrO₂純度もレベルから高レベルにきている。また現在においてはプラズマ溶射によるニードルセンサーまで出現している。またこれから先、酸素のみならず他のガス成分まで迅速に測定する事が可能となるであろう。しかし、酸素センサーにおいてまだ応答性、信頼性、安定性、Lot間のバラツキ、価格面等で問題がある。そのうえ各プローブメーカー間の差なども問題となってきた。このような現状において本発表は、市販されている4種類のZrO₂素子を取りあげ、全く同一寸法、同一方法でプローブ化し、その差異の有無を、固体電解質素子の微構造と不純物、結晶構造等の点から検討した。

2. 実験方法

外径4.5mm、内径3.0mm、長さ35mmのA B C D、4種の全く同サイズのZrO₂固体電解質素子をFig.1に示す構造で、全く同一のプローブとした。A B C Dの主な組成は蛍光X線分析によりTable 1に示した。また粉末X線回折によりCubic相とMonoclinic相の割合もTable 1に示した。

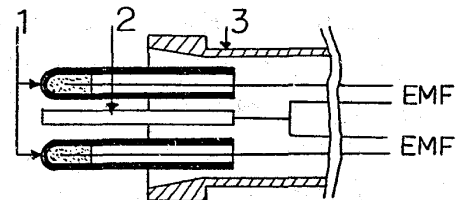
またPhoto 1にA B C DのZrO₂固体電解質素子のタンマン管内面のSEM写真を示した。

Fig.1に示した構造のA B C Dのサンプル各10本ずつ、合計40本を50Kg誘導炉にて1650℃に溶かしたSS41に浸漬し、EMF特性をアナログ式レコーダーにて調査した。また、Alを投入し溶鋼中の酸素レベルをコントロールして高PPmレベルから低PPmレベルのEMF特性を調査した。

3. 結果

本実験で得られた結果は以下の通りである。

- 1) -50mv 付近以上においてはA B C Dの各サンプルにおいてほとんど差がみられなかった。しかし、-50mv 以下特に低PPmにおいてはA, Dの絶対値がわずかに小さい傾向にあるがこれは、不純物の影響であろう。
- 2) C, Dのサンプルにおいて立ち上がりが少し高い傾向が全般的に見られた。これにおいては立方晶率が少し低い事と結晶組織に少し違いが見られ、固体電解質の緻密度が起因していると思う。
- 3) 熱衝撃による割れ、測定不良はまったく見られなかった。
- 4) 本実験において、現在言われているほどの差はほとんど見られず、固体電解質よりもプローブ構造にも大きく影響されているのが現状であろう。



1. Solid Electrolyte
2. Bath Electrode 3. Housing
Fig.1. Structure of oxygen probe

	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	C	T+M
A	269	0.42	0.70	0.30	0	28%	
B	285	0.40	0.75	0.17	0	27%	
C	237	0.30	0.13	0.04	0.02	25%	
D	298	0.35	0.68	0.01	0.10	15%	

Table 1. Chemical composition and volume fraction of cubic phase of solid electrolyte

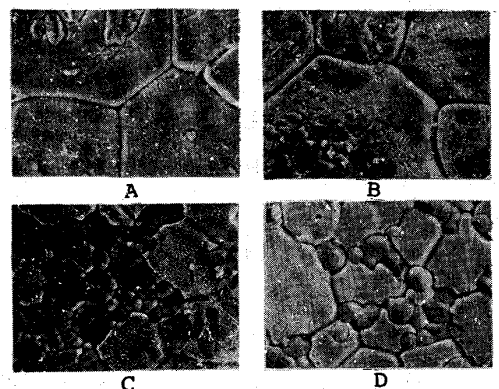


Photo.1. Crystal structure of solid electrolyte