

製鋼用酸素センサーの使用実績から見た 製鋼技術の変遷

© 1988 ISIJ
/////////
技術報告
/////////

永田 和宏*・後藤 和弘*²

Number of Oxygen Sensors for Steelmaking Consumed by Steelmakers in Japan and Its Effect to Steelmaking Technology

Kazuhiro NAGATA and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

The number of oxygen sensors consumed by Japanese steelmaking industries in 1985 was surveyed. 459 110 oxygen sensors were consumed and 24.7% of them were used in converters, 8.3% in ladles, 51.9% in RH-DH, 11.3% in secondary refinings and others and 3.8% in tandishes of continuous casting. The oxygen sensors were used mainly for determining the amount of deoxidizers of molten steel and controlling the content of aluminium dissolved in molten steel. New aims to use oxygen sensors were to estimate the content of carbon, phosphorus or manganese in molten steel in converter and precisely to control oxygen content in molten rimmed steel for continuous casting. By comparing the present results with the previous works in 1977, 1980 and 1982, the relation between the improvement of oxygen sensors for steelmaking and the steelmaking technic was discussed.

Key words : sensor ; steelmaking ; ladle metallurgy ; oxygen.

1. 緒 言

鉄の製造工程では転炉から出た溶鋼は約 400 ppm の酸素を含むのでアルミニウムやフェロシリコンを添加して脱酸処理を行い酸素濃度を低下させる。さらに取鍋にて不純物の除去や合金添加による成分の調整を行う。この場合、酸素濃度から脱酸剤量を決定したり合金成分の酸化防止のための酸素濃度の調整が行われる。このように転炉から造塊や連続铸造までの工程で鋼中の合金成分濃度を予定値に保つためには溶鋼中の酸素の測定と調整が重要である。

溶鋼中の酸素濃度の測定にはジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池が用いられており、酸素センサーと呼ばれる。従来、溶鋼中の全酸素濃度を化学分析で決定していたのに比べ、これは 10 数秒間溶鋼中に挿入することにより溶鋼中の溶解酸素濃度が電池の起電力と温度から迅速に測定できる点に大きな利点と特徴がある。したがって溶解酸素濃度の測定から脱酸剤や合金の添加量の決定へのフィードバックの時間が短縮され、鋼の品質の安定化に大きく貢献してきた。しかし一方では、この

酸素センサーは一度溶鋼中に挿入すると再使用はできない、いわゆる消耗型酸素センサー(以下単に酸素センサーと呼ぶ)なので少量の鋼を処理する場合は鋼のコスト上昇の原因になり、また直接には酸素活量しか測定できないため多成分の同時分析が必要な合金製造工程では使用されていなかった。

著者らは酸素センサーが製鋼技術に与える効果を定量的に測定するため、1977 年、1980 年および 1982 年に主要な製鉄会社での酸素センサーの消費本数とその使用目的、それによつて得られるメリットを調査した^{1)~3)}。その結果は 1977 年に約 3 万本であつたのが年約 6 万本の伸びで消費本数が増加し、1982 年には約 32 万本であつた。その伸びは鋼を連続铸造機で铸造する割合(連铸比率)の伸びに良く対応していた。その後我が国の粗鋼生産量は 1979 年の 1 億 1301 万 t をピークに徐々に減少し、1985 年における普通鋼鋼塊の連铸比率も 95.9% でほぼ飽和してきている⁴⁾。このような状況の中で、酸素センサーの消費本数や使用目的も変化してきていると考えられる。

本調査の目的は 1985 年における製鋼用酸素センサー

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 7 月 29 日受付 (Received July 29, 1987)

* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

*² 東京工業大学工学部 工博 Ph. D. (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

の消費本数、使用方法および目的を調べ、前回までの調査結果と比較することによつて酸素センサーが製鋼プロセスの発展と鋼の品質改善にどのように関連しているか、また、製鋼プロセスの発展が酸素センサーの改良にどのような影響を与えているかを明らかにすることにある。

2. 調査方法

調査対象会社は銑鋼一貫製造メーカー6社と電炉鋼製造メーカー7社、および酸素センサー製造メーカー3社である。

調査範囲は各社、各製鉄工場ごとに転炉、レードル、RH、DH、タンディッシュ、その他二次精錬炉で、プロセス別に調査する。

調査対象期間は1985年1月から12月までである。

調査項目は①使用本数、②酸素センサーの種類、③溶鋼中への挿入方法、④使用目的とその効果、⑤改良点である。

酸素センサー製造メーカーへの調査項目は同1年間に

各製鉄製造メーカーに販売した酸素センサーの本数である。

3. 調査結果

3.1 使用本数

Table 1 に各製鉄工場の酸素センサーの使用本数を工程別とそれらの合計で示した。また、酸素センサー製造メーカー3社の合計販売本数を各製鉄製造会社および製鉄工場ごとに示し比較した。表に掲げた会社の他に(株)日本製鋼所と太平洋金属(株)、山陽特殊鋼(株)および新日本製鉄(株)光製鉄所は酸素センサーを使用していない。また、表中の中部鋼板(株)は酸素センサー製造メーカーの販売実績に記載されていたが、調査対象から漏れたものである。輸出分については製造メーカーの販売実績のみを示した。

1985年1年間の酸素センサーの総使用本数は459110本である。これに中部鋼板(株)の2100本を加えると約46万本になる。一方、酸素センサー製造会社の国内での販売本数は503545本であり、使用本数より約4万2

Table 1. Number of oxygen sensors consumed in Japanese steelmakers and sold by assembly makers from January to December in 1985.

Company, Work	Converter	Ladle	RH, DH	2nd refining and others	Tandish of C. C.	Total	Total : sold sensors
Nippon Steel							
Muroran	500+	200*	5 900+	0	600*	7 200	7 500
Kamaishi	0	0	2 800	0	0	2 800	2 250
Kimitsu	18 400	500	4 200	(KIP) 1 500	3 100	27 700	32 400
Nagoya	0	0	8 600	(CAS) 1 000	0	9 600	10 500
Sakai	0	0	9 900	0	0	9 900	12 560
Hirohata	7 200	0	9 600	(KIP) 27 600	0	44 400	30 715
Yawata	0	100	5 400	(CAS) 6 700	0	12 200	8 350
Oita	18 900	0	67 400	0	200	86 500	87 100
N. S. total	45 000	800	3 800	36 800	3 900	200 300	191 375
Nippon Kokan							
Keihin	7 800	22 400	20 200	(AP) 12 000	0	62 400	57 800
Fukuyama	34 600	600	9 500	(AP) 2 900	0	47 000	26 400
Sumitomo Metal Ind.							
Wakayama	0	0	4 400	100	0	4 500	5 100
Kashima	0	0	26 850	200	380	27 430	26 400
Kawasaki Steel							
Chiba	0	170	1 860	0	0	2 030	9 900
Mizushima	23 100 #	0	5 130	0	0	28 230	33 320
Kobe Steel							
Kobe	200	0	70	0	50	320	3 700
Kakogawa	0	3 600 X	6 000	0	0	9 600	4 900
Nisshin Steel	0	0	30 000	0	0	30 000	30 700
Nakayama Steel	600	0	8 400	0	3 200	12 200	12 300
Godou Steel	2 000 X	10 000 X	12 000	0	9 600	33 600	58 700
Tokyo Steel Manuf.	0	300*	0	(LF) 100*	400*	800	2 100
Nippon Metal Ind.	0	100*	0	0	0	100	15 450
Chubu Steel Plate							
Others							
Total in Japan	113 300	37 970	238 210	52 100	17 530	459 110	503 545
C. S. C. (Taiwan)							30 100
Baoshan (China)							5 000
Export total							35 100
Grand total							538 645

Note : Number of sold sensors is the sum by 3 assembly makers, * : sensor with plug type type solid electrolyte, X : that with needle type type one and no mark : that with Tammann type one. + : changing sensors with plug type one to those with Tammann type one and # : to those with needle type one. 92.9% of consumed sensors are using Tammann type one, 5.8% of them are using needle type one and 1.3% of them are using plug type one.

KIP : Kimitsu Injection Process

CAS : Composition Adjustment by sealed Argon Bubbling

AP : Arc Process

LF : Ladle Furnace

千本多くこれは販売本数の約 8.4% にあたる。各製鉄工場ごとに使用本数と販売本数を比較すると使用本数が販売本数を上回っている場合がある。したがって、販売本数と使用本数の差は前年度のストックと次年度へのストックの差および測定に失敗した酸素センサーの本数である。

総使用本数の内訳は、新日本製鉄(株)が 43.6%、日本鋼管(株)が 24.0% を使用している。一方、酸素センサーを使用していない製鉄会社はステンレス鋼や炭素濃度 1% 以上の高炭素鋼を製造している特殊鋼製造会社である。また(株)神戸製鋼所神戸製鉄所と日本金属工業(株)は酸素センサーを試験的に使用しており製造工程では使用していない。

酸素センサーを使用しない会社は理由として 1 チャージ当たりの溶鋼量が少ない場合、酸素センサーのコストが相対的に高くなること、電気炉では還元精錬での合金鉄の歩留りが良いので前もって酸素濃度を測定する必要がないことなど十分なコストメリットが出ないことを挙げている。これらの理由は 1980 年度の調査時と変わっていない。

3.2 精錬工程別の使用本数

Fig. 1 は Table 1 の精錬工程別の使用本数をグラフに表したものである。RH と DH で全体の半数以上が使われている。しかし、各工場別に見てみると RH と DH での使用が特に多いのは新日本製鉄(株)大分製鉄所と日新製鋼(株)呉製鉄所、住友金属工業(株)鹿島製鉄所である。

転炉での使用量が比較的多いのは新日本製鉄(株)君津製鉄所と日本鋼管(株)福山製鉄所、川崎製鉄(株)水島製鉄所である。新日本製鉄(株)広畑製鉄所では二次精錬炉 KIP (君津インジェクションプロセス) での、また日本鋼管(株)京浜製鉄所では溶鋼鍋と RH, DH での使用量

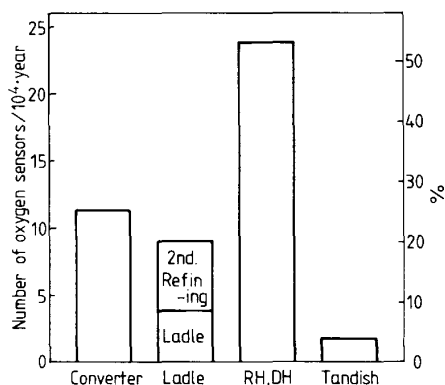


Fig. 1. Number of oxygen sensors consumed at converter, ladle, RH and DH and tandish in 1985.

が多い。これを酸素センサー 1 本当たりの普通鋼熱間圧延鋼材生産量で表すと次のようになる。1985 年のその生産量は新日本製鉄(株) 23 657 千 t, 日本鋼管(株) 10 431 千 t, 川崎製鉄(株) 9 175 千 t, 住友金属工業(株) 7 704 千 t, (株)神戸製鋼所 4 195 千 t であり、これを酸素センサーの使用本数で割るとそれぞれ 118, 105, 303, 241 および 423 t/本となる。転炉 1 チャージ当たり 250 t とすると新日本製鉄(株)と日本鋼管(株)では転炉とレードルで酸素濃度を測定し、川崎製鉄(株)は転炉で、住友金属工業(株)と(株)神戸製鋼所はレードルでもおもに酸素濃度の測定を行つている。このように製鉄所によつて酸素センサーの使用場所が異なるのは、どの工程で溶鋼中の酸素濃度を調整するかという各製鉄所ごとの製鋼技術の特徴を表していると考えられる。

連続铸造機のタンディッシュでの酸素センサーの使用は前回 (1982 年) の調査でも報告されていたが、まだ使用本数は少ない。これはタンディッシュが精錬機能に乏しく酸素濃度の調整が困難であることに起因している。したがって、タンディッシュで得られた酸素濃度はフィードバックされレードルでの酸素濃度調整のデータとして使われている。

3.3 酸素センサーの使用方法

Table 2 には精錬工程別に酸素センサーの溶鋼への挿入方法と溶鋼の状態、酸素センサーを使う目的とその効果がまとめられている。

転炉ではおもに吹止時にサブランスを用いて自動測定を行つている。新日本製鉄(株)広畑製鉄所ではさらに吹錬中に自動測定を行つており、川崎製鉄(株)水島製鉄所では出鋼時に手でセンサーを溶鋼中に挿入している。

RH, DH では半数の製鉄工場で溶鋼の環流中に自動測定が行われている。このためにセンサーの自動挿入装置が開発されている。この工程でも RH, DH 処理前あるいは後で酸素濃度を測定する場合がある。レードルや二次精錬炉では攪拌処理中に自動で測定されている。

タンディッシュではほとんどが手でセンサーの溶鋼中への挿入が行われている。

3.4 酸素センサーの使用目的とその効果

転炉でのおもな使用目的はこれまでの調査と同様溶鋼の脱酸調整にある。酸素濃度を酸素センサーで測定し、迅速に脱酸剤の量を決定する。これにより脱酸剤の歩留りが向上した。また、転炉の新しい使い方として、溶鋼中の炭素、りん、マンガン濃度の推定が行われているのが注目される。

RH, DH では溶鋼の脱酸調整とアルミキルド鋼中のアルミニウムの濃度の調整に使われている。酸素セン

Table 2. Methods and objects to use oxygen sensors in steelmaking processes.

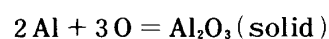
Company	Work	Converter		Ladle and secondary refining furnace	
		Method	Objects	Method	Objects
Nippon Steel	Muroran Kimitsu	Blow-end, automa. Blow-end, automa.	DeO control DeO control C content	By hand KIP, automa. CAS, automa. KIP, automa. CAS, automa.	Confirm deoxidation Precise control of DeO Save deoxidizer Composition control
	Nagoya Hirohata	In blowing and blow-end automa.	DeO control C content		
	Yawata				
	Oita	Blow-end, automa.	P content		
Nippon Kokan	Keihin Fukuyama	Blow-end, automa. Blow-end, automa.	Al amount P & Mn control	Ladle, AP, by hand, automa.	Al & Ca amounts Precise control of Al
Kawasaki Steel	Chiba Mizushima	Tapping, by hand			
Kobe Steel	Kobe Kakogawa	Blow-end, by hand	Test	Ladle	Rimming control of capped rimmed steel Improvement of quality under surface
Nakayama Steel	W.	Blow-end, automa.	Al amount		
Godo Steel	Osaka	By hand, automa.	DeO control	Automatic	Confirm deoxidation
Tokyo Steel	Manuf			By hand, LF, automatic	Deoxidation control by Si & Al Save O ₂ for smelting in EF Increase yield of alloy

Company	Work	RH, DH		Tandish of continuous casting	
		Method	Objects	Method	Objects
Nippon Steel	Muroran Kamaishi Kimitsu	RH, automa., in operation RH, automa., before operation RH, DH, automatic before & in operation	Precise control of deoxidation Save deoxidizer Quality control	Automatic	O control process & quality control Confirm Deoxidation
				By hand	
				By hand	
	Nagoya Sakai Hirohata Yawata	RH, automa., in operation RH, automa., in operation RH, automa., in operation RH, automa., by hand, stop RH during measurement			
	Oita	RH, automa., in operation			
Nippon Kokan	Keihin Fukuyama	RH, automatic RH, automa., in operation	Control Al add. Al control		
Sumitomo Metal Ind.	Wakayama Kashima	RH, RH, dip in 40-50 cm melt	DeO & deC control Al control Save time		Fine control of sol. Al
Kawasaki Steel	Chiba Mizushima	RH, by hand RH, PM, automatic before & in operation by hand, in Ar bubbling	DeO control of low & ultra-low C steel Al amount		
Kobe Steel	Kobe Kakogawa	ASEA-SKF, by hand RH,	Test. DeO control of weak deO steel. C in ultra low C steel	By hand	Investigation on O behavior
Nisshin Steel	Kure	RH, automatic	Sol. Al control		
Nakayama Steel	W. Funamachi	RH, automatic, after operation	Al amount	In casting By hand	Feed back to deO process
Godo Steel	Osaka	By hand	Deoxidizer amount Confirm DeO	By hand	Confirm DeO
Tokyo Steel	Manuf.			In casting By hand	Free crack in products

RH, PM : Pulsating mixing process DeO : Deoxidation DeC : Decarburization automa. : Automatic measurement

サーによる溶鋼中の溶解アルミニウム濃度の推定はジル ている。

コニア固体電解質と溶鋼の界面で次の平衡反応を仮定し



$$\log_{10}(a_{Al}^2 \times a_O^3) = -64000/T + 20.57$$

ここで a_O は溶鋼中の酸素の活量（ヘンリー基準）で酸素センサーにより直接測定される。 a_{Al} は溶解アルミニウムの活量である。1600°C では $a_{Al}^2 \times a_O^3 = 2.51 \times 10^{-14}$ である。溶解アルミニウム濃度 0.01 wt% の時、溶解酸素濃度は 6.3 ppm になる。ここでアルミナの活量は 1 であり、非金属介在物としてアルミナが生成しているとしている。このため、固体電解質の表面にアルミナを塗布したセンサーも使われている。溶鋼中のアルミニウムと酸素センサーから得た酸素濃度の関係は、従来の学術振興会第 19 委員会推奨の平衡値から酸素濃度が高い方向に 2 倍程度ずれていたが、1984 年の改訂版⁵⁾ ではほとんど一致し、上記の式で表される。

酸素センサーの使用により脱酸剤の節減、アルミニウム濃度と脱酸精度の向上、調整時間の短縮が得られている。

レードル、二次精錬炉ではさまざまな使われ方がある。RH、DH と同様、アルミニウムやカルシウムの添加によるアルミキルド鋼の脱酸調整に酸素センサーが使われているが、特に連続製造法で製造するリムド鋼の脱酸調整にオンラインで用いられている点が新しい。また、造塊前の溶鋼中の酸素濃度を測定することによりキャップドリムド鋼の脱酸を調整して、CO ガス発生による攪拌の程度、すなわちリミング調整が行われている。これにより表面近傍にできる純鉄層や微小な気泡が発生する表面内部層の品質が改善される。

この他、スクラップを電気炉で溶解する際の酸素消費量を節減したり、合金鉄の歩留向上のために酸素センサーが用いられている。

タンディッシュでは溶鋼中の酸素濃度のモニターがおもな目的である。東京製鉄(株)では酸素濃度を調整して製品割れやきずの発生を防止している。

3.5 酸素センサーの種類

一端閉管型のジルコニア固体電解質（外径 4 mm，内径 3 mm，長さ 30 mm）を用いたセンサーが 92.9% を占めている。センサー開発当初から用いられているシリカ管の先端にタブレット型のジルコニア固体電解質を封着したいわゆるプラグ型センサーは 1.3% 使用されているにすぎない。これはプラグ型センサーでは約 100 ppm 以下の溶解酸素を測定しようとするシリカ管が還元され酸素が供給されるので正確な濃度が測定できないためである。一端閉管型固体電解質センサーはシリカ管を使用していないので溶鋼中のアルミニウム濃度の調整など 50 ppm 以下の低い酸素濃度の測定が可能である。したがって、プラグ型センサーは一端閉管型センサー

やニードル型センサーに置き換えられる方向にある。

ニードル型センサーは直径 1.8 mm のモリブデン棒の先端にクロムと酸化クロムの混合粉末およびジルコニア固体電解質粉末を順に溶着したもので 1978 年に D. JANKE と K. SCHWERDTFEGER⁶⁾ が発明した。我が国では 1985 年から販売され、すでに全使用本数の 5.8% を占めている。ニードル型センサーは一端閉管型センサーで必要なジルコニア固体電解質の成型と焼結工程およびクロムと酸化クロムの混合物を管内に詰め込んで電極を形成する工程が省かれるため従来のセンサーより廉価で小型にできる点が特徴である。転炉と溶鋼鍋で使用されており、酸素濃度を正確に制御しなければならない RH、DH や二次精錬、連続製造機のタンディッシュでは使用されていない。これは開発間もないため、信頼性の確認がなされている段階と考えられる。

3.6 酸素センサーの改良

酸素センサーの改良はコストの低減と酸素濃度 50 ppm 以下の測定値の信頼性向上にある。コスト低減の一つはニードルセンサーの開発であり、他は起電力の応答速度を速くし、溶鋼中への浸せき時間を短縮することによってセンサーの耐熱保護材を節約することである。

市販の一端閉管型センサーは安定な起電力を得るまでの時間が 7 から 8 s である。この応答時間は電池の両電極が均一な温度になるまでの時間でジルコニア固体電解質の熱伝達速度に依存する。また、ジルコニア固体電解質内の立方晶の割合が多いほど応答時間は短くなる⁷⁾。

電池の両電極に温度差があると温度差 1°C につき 0.5 mV の熱起電力が発生する。電池の起電力が 100 mV の時、温度差 10°C で 5% の誤差が生ずる⁸⁾。荒田、大森、松岡、浦田、小倉⁹⁾ は応答速度が管壁の厚さに比例することを見出している。また、ニードルセンサーではセンサー基部に熱伝導性の良いアルミナをコーティングして電解質内外の熱平衡到達時間を促進させている。

一方、管壁の厚さを薄くすると両電極間の酸素分圧勾配が大きくなり固体電解質中の見掛けの酸素の透過量が増加し、溶鋼/固体電解質界面の酸素濃度を変えてしまうおそれがあるが、ニードルセンサーでは応答速度を 40% 速くしても 600 から 50 ppm までの範囲で従来の一端閉管型センサーの起電力と一致することが確かめられている⁹⁾。

4. 考 察

4.1 溶鋼用酸素センサー使用本数の伸びと連铸比率

1977 年当時約 3 万 1 千本の使用本数が 1982 年には約 32 万 3 千本と、年間 5, 6 万本の割合で伸びてきた。

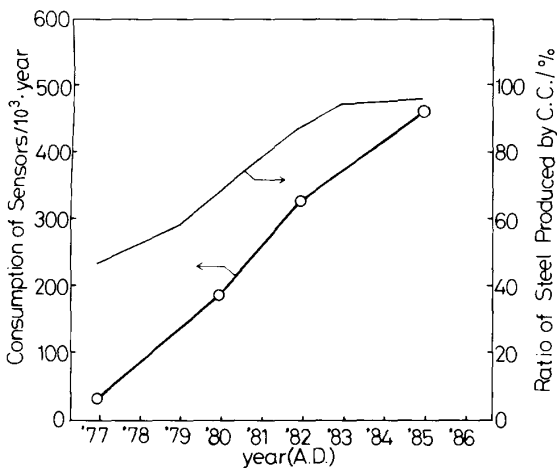


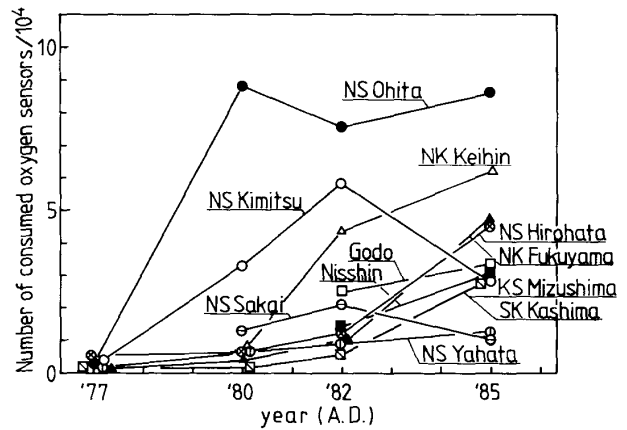
Fig. 2. Change of number of oxygen sensors consumed for steelmaking during 1977 and 1985, comparing with ratio of steel produced by continuous casting.

Table 3. Number of oxygen sensors consumed in Japanese steelmakers from 1977 to 1985.

Company	Work	1977 Jan. - Oct.	1980	1982	1985
Nippon Steel	Muroran	1 900	1 800	420	7 200
	Kamaishi		1 920	1 130	2 800
	Kimitsu	2 000	32 520	57 720	27 700
	Nagoya		10 800	8 380	9 600
	Sakai		12 600	20 700	9 900
	Hirohata	4 500	6 000	12 110	44 400
	Yawata	1 600	5 400	8 186	12 200
	Oita	2 000	88 200	75 414	86 500
N. S. total		12 000	159 200	184 060	200 300
Nippon Kokan	Keihin		7 000	44 000	62 400
	Fukuyama	700	4 000	9 000	47 600
Sumitomo Metal Ind.	Wakayama	4 500	1 100	5 750	4 500
	Kashima	670	650	7 500	27 430
	Kokura		50	100	
Kawasaki Steel	Chiba	5 000	240	7 200	2 030
	Mizushima	1 000	1 200	6 000	28 230
Kobe Steel	Kobe		2 150	3 850	320
	Kakogawa	2 000	3 800	7 100	9 600
Nisshin Steel	Kure			14 000	30 000
Nakayama Steel W.			6 000	9 000	12 200
Godou Steel	Osdka			25 500*	33 600
Tokyo Steel	Manuf				800
Daido Steel			80	265	
The Japan Steel W.				80	
Nippon Metal Ind.					100
Total in Japan		25 870	185 510	323 405	459 110

* : Number of sensors consumed from october 1981 to september 1982

1985 年は約 46 万本である。Fig. 2 には使用本数の年次変化を示した。明らかに使用本数の伸びは鈍化している。同図に普通鋼鋼塊の連続比率の年次変化⁴⁾を合わせて示した。1982 年の調査までは酸素センサーの使用本数の変化と良く対応しているが、1982 年から 1985 年の間は酸素センサーの使用本数の伸びが連続比率の伸びを上回っている。普通鋼熱間圧延鋼材の生産量は 1977 年当時からはほとんど変化なく 8 千万 t 程度なので、1982 年まではおもに連続製造法により生産する普通鋼熱間圧



NS : Nippon Steel Co. NK : Nippon Kokan K. K. SK: Sumitomo Metal Industries, LTD. KS : Kawasaki Steel Co.

Fig. 3. Change of number of oxygen sensors consumed by each steel maker in Japan during 1977 and 1985.

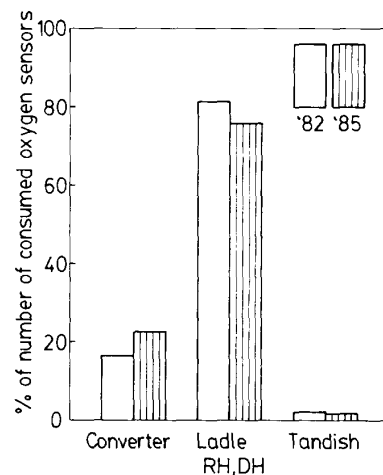


Fig. 4. Construction ratios of number of oxygen sensors consumed at converter, ladle and tandish of Nippon Steel Corporation in 1982 and 1985.

延鋼材の溶鋼中の酸素濃度の調整に酸素センサーが使用されてきたことがわかる。連続比率の伸びを上回る酸素センサーの使用本数の伸びはそれ以外にも酸素センサーが使用されていることを示している。

Table 3 には 1977 年から 1985 年までの各製鉄会社の製鉄工場で使用された酸素センサーの本数をまとめた。また Fig. 3 には 1985 年の使用本数が約 1 万本以上の製鉄工場について年次変化を示した。新日本製鉄(株)大分製鉄所は連続製造法による普通鋼熱間圧延鋼材の生産専用工場であり 1980 年当時からは酸素センサーの使用本数が多い。他の製鉄所の増減は溶鋼鍋と RH, DH での使用の増減におもに依存している。

Table 4. Objects to use oxygen sensors for steelmaking during 1977 and 1982.

Company	1977	1980	1982
Nippon Steel	Steady deoxidation processes of steels rimmed, capped, semikilled, Al-killed, Al Si-killed & semi-stabil.	Weight control of deoxidizer, Sol. Al control	Quality control, Composition control, Control of degasification
Nippon Kokan	Deoxidation control of semi-killed steel	Sol. Al control, Deoxidation control of capped steel	Sol. Al control
Sumitomo Metal Ind.	Deoxidation control of rimmed steel	Good quality of slab surface, Sol. Al control	Deoxidation control, Sol. Al control, Weight control of deoxidizer
Kawasaki Steel	Al & O control in ultralow C Steel in RH	Sol. Al control, Decrease crack on surface of rimmed steel	Sol. Al control, weight control of deoxidizer
Kobe Steel	Deoxidation control of rimmed & semi-killed steel	Sol. Al control	Composition control, Deoxidation control
Nisshin Steel			Sol. Al control, Quality control
Nakayama Steel Works		Sol. Al control, Deoxidation control	Sol. Al control, Deoxidation control

4.2 酸素センサーの新しい使い方と製鋼技術の発展

1982年と1985年で酸素センサーの使用方法がどのように変化したかを見るために各工程別の使用本数の割合の年次変化を調べてみる。Fig. 4には新日本製鉄(株)で使用された酸素センサーの工程別割合を1982年と1985年で比較した。1982年の総使用本数184060本の内、転炉で16.4%、溶鋼鍋とRH、DHで81.5%、タンディッシュでは2.1%である。ほとんどが脱酸と溶解アルミニウム濃度の調整に用いられている。1985年では200300本の内それぞれ22.5%、75.6%、3.9%である。溶鋼鍋とRH、DH、二次精錬での使用本数は約15万本でほとんど変わらないので、結局、転炉での使用本数が増加していることがわかる。1985年の国内全体ではそれぞれ、24.7%、71.5%、3.8%で新日本製鉄(株)の分布よりさらに転炉での使用が多く、この傾向は全体の傾向として良い。

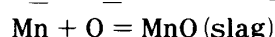
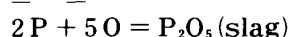
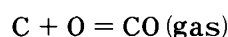
1977年、1980年、1982年の酸素センサーの使用目的^{1)~3)}をTable 4に示した。1977年の調査ではリムド鋼、キャップド鋼、セミキルド鋼、キルド鋼など溶鋼中の酸素濃度の測定が試みられていた。一端閉管型酸素センサーが開発されてからは50ppm以下の低酸素濃度の測定が可能になり、鋼中のアルミニウム濃度の適中率が大きく向上した。そのため、1980年と1982年の調査では酸素センサーはおもに溶鋼鍋とRH、DHで脱酸と溶解アルミニウム濃度の調整に用いられていた。したがって、連続鋳造法による普通鋼熱間圧延鋼材の生産量増加とともに酸素センサーの使用本数が増加した。

Table 4をTable 2と比較すると1985年の使用目的は従来の使い方に加えて新たに1) 転炉における溶鋼中の炭素、りん、マンガン濃度の推定、2) 弱脱酸鋼の脱酸調整に酸素センサーが使われている。これは成分範囲の狭い鋼種が増加したため各種の成分濃度測定用セン

サーの重要性が増したことで、生産コスト低減のため連続鋳造法によるリムド鋼の生産が増加したことによる。多量に生産されるリムド鋼は表面性状の良い薄板材であり最少限のアルミニウムで脱酸するため正確な脱酸調整が要求されるので酸素センサーの重要性がさらに増すと考えられる。

4.3 転炉における炭素、りん、マンガン濃度の推定

転炉における溶鋼中の炭素、りん、マンガン濃度の推定は酸素センサーの新しい使い方である。これらは溶鋼とスラグあるいはガスとの界面で次の平衡反応を仮定している。



したがって、濃度は次の式で計算される。

$$\text{wt}\% \underline{C} = P_{\text{CO}} / K_1 a_{\text{O}}$$

$$\text{wt}\% \underline{P} = \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} N_{\text{P}_2\text{O}_5} / K_2 f_{\text{P}}^2 a_{\text{O}}^5$$

$$\text{wt}\% \underline{Mn} = \gamma_{\text{MnO}} N_{\text{MnO}} / K_3 f_{\text{Mn}} a_{\text{O}}$$

ここでKは平衡定数で温度だけの関数である。P_{CO}はガス中の一酸化炭素の分圧であり、LD転炉では約1気圧、底吹きArガスで希釈される場合はさらに低くなる。γとNはそれぞれスラグ中の成分の活量係数とモル分率であり、スラグの組成によつて決まる。fは溶鋼中の成分の活量係数(ヘンリー基準)であり成分の濃度が低い場合は1とおける。したがって、りん、マンガンの濃度の推定にはスラグの組成が必要であり、その推定精度がりん、マンガンの濃度の精度を決定する。桑原、平岡、藤井、南、江場¹⁰⁾はスラグ中のFeO活量と酸素センサーで測定した溶鋼中の酸素活量との間に良い相関をみつけ、さらに温度、FeO活量さらに石灰の濃度からマンガンのりんのスラグ/溶鋼間の分配比を計算した。そして、炭素濃度が0.10%以下でマンガンのりん濃度

の推定が可能であることを示した。

4.4 酸素センサーの信頼性

今までの調査では酸素センサーの製造販売メーカーの売上げ本数が鉄鋼製造会社の使用本数を必ず上回っている。これは鉄鋼製造現場では測定が成功した場合の本数だけを数えているためであると考えられる。ここで大雑把に販売本数と使用本数の差を測定に失敗した本数と仮定し販売本数に対する使用本数の比を信頼性とする、1980年は70%程度であったが、その後向上し1982年は約84%である。1985年について販売本数と使用本数が分かっている場合について計算すると94.3%となり、さらに信頼性が向上している。これはセンサー挿入の自動化とセンサーの改良によっている。

現在、問題点として測定不良、測定値の再現性の悪さ、酸素センサーのメーカーや型式が異なると絶対値が異なること、単価が高いことなどが挙げられている。これらの原因は使用条件が苛酷であること、ジルコニア固体電解質を50 ppm以下の低酸素分圧下で使用する場合に生ずる部分電子伝導の寄与を起電力から補正するためのパラメーターが個々の固体電解質において測定されていないことにもある。

5. 結 言

1985年の溶鋼用酸素センサーの使用本数は45万9千本であり1982年と比較して約12万5千本増加した。その71.5%は溶鋼鍋、RH、DH、二次精錬で使われている。酸素センサーの使用本数の増加は普通鋼熱間圧延鋼材の連铸比率の増大による他、転炉での使用量増加によっている。転炉で注目されるのは溶鋼中の炭素、りん、マンガンの濃度が酸素センサーにより推定されていることである。このように酸素センサーは酸素以外の成分センサーとして研究開発が進められている。また、溶鋼鍋、RH、DH、二次精錬ではコスト低減のためリムド鋼の連铸製造法による製造が増加し、弱脱酸鋼の脱酸調整に酸

素センサーが使われている。タンディッシュでの測定はまだ試験の段階であり、連铸製造法によるスラブの品質の安定を計るため溶解酸素の連铸測定技術が研究されている¹¹⁾。

本研究の調査に御協力いただいた次の方々には感謝します。(敬称略) 新日本製鉄(株)技術本部 千原園典, 川崎製鉄(株)技術研究本部 中西恭二, 日本鋼管(株)中央研究所 川和高穂, 住友金属工業(株)総合技術研究所 城田良康, (株)神戸製鋼所技術情報企画部 森 隆資, 日新製鋼(株)呉製鉄所研究所 森谷尚玄, (株)中山製鋼所製鋼部 初瀬洋治, 合同製鉄(株)大阪製造所 製鋼部 久保田達之, 東京製鉄(株)岡山工場本社技術部 大津修, 日本金属工業(株)生産管理部 義村 博, (株)日本製鋼所室蘭製作所 竹之内朋夫, 太平洋金属(株)八戸工場 加藤欽之, 山陽特殊鋼(株) 浅野綱一, 山里エレクトロナイト(株) 松岡正雄, 大阪酸素(株)市川工場 妹尾弘己, 川惣電機工業(株)技術研究所 坂口育平。

文 献

- 1) K. S. GOTO: *Steelmaking Processings*, 61 (1978), p. 492 [Chicago, AIME], 後藤和弘: *金属* (1981) 6, p. 46
- 2) 後藤和弘: *金属* (1981) 11, p. 33
- 3) K. NAGATA and K. S. GOTO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 25 (1985), p. 204
- 4) *鉄鋼界報*, No. 1390 (昭和61年6月11日)
- 5) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第19委員会編) (昭和59年11月), p. 38
- 6) D. JANKE and K. SCHWERTFEGER: *Stahl Eisen*, 98 (1978), p. 825
- 7) 中村 一, 森谷尚玄: *日本金属学会会報*, 25 (1986), p. 278
- 8) K. GOTO, T. ITO and M. SOMONO: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1664
- 9) 荒田吉明, 大森 明, 松岡正雄, 浦田邦芳, 小倉敏弘: *日本金属学会シンポジウム講演予稿*, No. 97 (1985年11月), p. 154
- 10) 桑原達朗, 平岡照祥, 藤井博務, 南 明善, 江場 篤: *鉄と鋼*, 71 (1985), S1593
- 11) 城田良康, 山中慶一, 相馬正幸, 坂下 勉: *鉄と鋼*, 72 (1986), S206