

## 溶銑・溶鋼用成分センサーの現状

解説

岩 瀬 正 則\*

A Critical Review of Solid State Sensors Used for *in-situ*  
Determinations of Dissolved Elements in Molten Iron and Steel

Masanori IWASE

## 1. 緒 言

最近、溶銑・溶鋼中の成分を迅速に測定できるいわゆる成分センサーが種々開発されている。本稿では、これら成分センサーの現状について概観する。また、非鉄金属用の成分センサーについても触れる。これらの中には、製銑・製鋼用成分センサー開発のヒントを与えてくれるものが多数ある。

現在までに開発された成分センサーは次の五つに分類できる<sup>1)</sup>。

- (1) ジルコニアを利用した副電極型ガルバニ電池センサー
- (2) ジルコニア以外の新しい電解質を利用したガルバニ電池センサー
- (3) 製錬プロセスにおける平衡関係を利用したセンサー
- (4) 3相固体電解質を利用したガルバニ電池センサー
- (5) 溶融金属の物性を利用したセンサー

## 2. 副電極型成分センサー

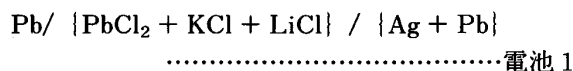
## 2.1 副電極型センサーの熱力学的基礎

副電極型センサーは、安定化ジルコニア ( $O^{2-}$  イオン電導体)、 $\beta$ -アルミナ ( $Na^+$  イオン電導体)、 $CaF_2$  ( $F^-$  イオン電導体) など、物理的、化学的性質が既知でかつイオン電導度の大きい固体電解質と適当な副電極を組み合わせて酸素以外の成分の測定を行うものである。この型のセンサーは、熱力学の応用であり、従つて原理が明確である。後に述べるように、現在までのところ、成分センサーとして今後の発展が最も期待できるのは、この副電極型および3相電解質型である。

副電極型センサーの原理は古くから知られており、この原理によつて溶融金属中の酸素以外の成分の活量を測定した例は枚挙にいとまがないほどである。ここではこ

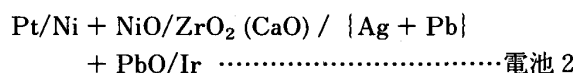
の原理によつて溶融 Ag 中の Pb の活量を測定した例を取り上げて副電極型センサーの原理を説明する。

溶融 Ag 中の Pb の活量を電気化学的手法によつて測定しようとする、ごく単純に考えた場合には、 $Pb^{2+}$  イオン電導体が必要であるように思える。実際、 $\{PbCl_2 + KCl + LiCl\}$  のような溶融塩を電解質とした起電力法による活量測定は 1950 年代に発表されており<sup>2)</sup> (溶融塩電解質による活量測定自身はもつと早くから行われている)、電池式は



で表される。この場合、基準極は純粋 Pb であり、測定極は  $\{Ag + Pb\}$  合金である。

ところが、溶融 Ag 中の Pb の活量は、ジルコニアのような  $O^{2-}$  イオン電導体を用いても測定できるのである。例えばジルコニアを用いた次の電池によつて、溶融 Ag 中の Pb の活量が測定できる<sup>3)</sup>。



ここで、基準極は  $\langle Ni + NiO \rangle$  混合物であり、基準極には、Pb を全く含まないことに注意していただきたい。一方、測定極には、 $\{Ag + Pb\}$  合金だけでなく、 $PbO$  を共存させてある。この  $PbO$  が副電極である。この副電極が存在するので、測定対象である  $\{Ag + Pb\}$  合金と副電極間で次式の反応が平衡に到達する。



(1) 式の平衡定数は、

$$K(1) = a_{PbO} / P_{O_2} a_{Pb} \dots\dots\dots (2)$$

で与えられ、温度のみの関数であるから、 $PbO$  の活量が既知の場合には、ジルコニア固体電解質によつて(1)式の平衡酸素分圧を測定すれば、Ag 中の Pb の活量が測定できる。

以上の説明からわかるとおり、この原理によつて Pb

昭和 63 年 4 月 20 日受付 (Received Apr. 20, 1988) (依頼解説)

\* 京都大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

Key words : solid state galvanic sensors : auxiliary electrode : hot metal : iron and steelmaking : tri-phasic electrolyte.

の活量を測定するためには、副電極中の PbO の活量は一定でなければならない。上の例では純粋 PbO を用いることによつて  $\alpha_{\text{PbO}} = 1$  としている。

次に PbO と他の酸化物  $M_xO_y$  との複合酸化物  $\text{PbO} \cdot M_xO_y$  を副電極として使用する場合に必要な条件を考えてみる。まず第1は、二つの相を共存させなければならないことである。例えば  $\text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2$  を副電極として使用したとする。この場合、副電極系の熱力学自由度は2である。つまり温度を決めただけでは副電極中の PbO の活量は規定できない。この場合には、温度と組成が規定されて始めて、PbO の活量が規定される。この場合の組成とは  $\text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2$  中の組成であり、PbO と  $\text{ZrO}_2$  のモル比と考えてよい。

$\text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2$  中の  $\text{PbO}/\text{ZrO}_2$  モル比は1に非常に近いが、このモル比がごくわずかに変化しただけでも、PbO の活量は大きく変化する。このように PbO の活量が大きく変化すると、(2)式からわかるように、酸素分圧が同じでも Pb の活量は大きく異なる。つまり、 $\text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2$  1 相では副電極として作動しないのである。この場合には  $\langle \text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2 + \text{ZrO}_2 \rangle$  2 相共存とすることが必要である。

第2の条件は他の酸化物  $M_xO_y$  が熔融金属中で十分熱力学的に安定であることが必要である。もし、副電極中の  $M_xO_y$  が不安定であれば、(1)式の平衡反応と同時に  $M_xO_y$  (in aux. electrode) =  $xM + (y/2)O_2$  ……(3) の反応が進行し、これによつて界面の酸素分圧が変化するので起電力は Pb の活量に対応しなくなる。

製鉄・製鋼用の副電極型の成分センサーとは、以上の説明に用いた Ag を Fe に置き換え、Pb を測定目的とする溶鉄・溶鋼中の成分に置き換えたものである。

2.2 製鉄・製鋼用副電極型成分センサー

副電極型センサーの開発は1980年代の始め頃から行われており<sup>4)~6)</sup>、主としてガス用サルファーセンサーなどに利用されている。

製鉄・製鋼用の副電極型としては溶鋼用アルミセンサー、溶鋼用クロムセンサー、溶鉄用シリコンセンサー

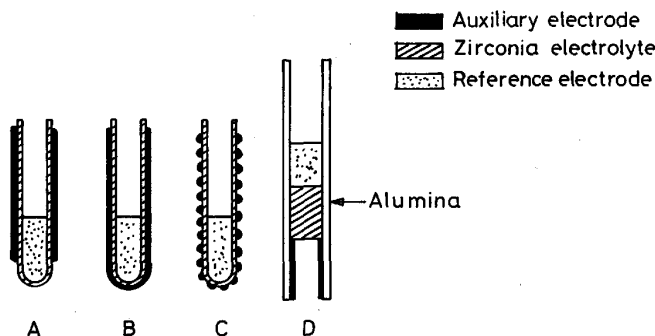


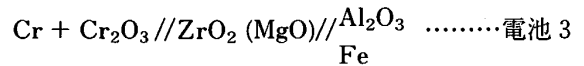
Fig. 1. Schematic illustrations of electrochemical sensors incorporating auxiliary electrodes.

などが開発されている<sup>7)~11)</sup>。現在までに開発された製鉄・製鋼用副電極型センサーの構造を模式的に示すと Fig. 1 のようになる。どのタイプのもも、①副電極、②ジルコニア固体電解質、③標準極から構成されている。以下に、個々の副電極型センサーを概観し、先に述べた熱力学的原理がどのように生かされているかを解説する。

2.2.1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  副電極型溶鋼用アルミセンサー

$\text{Al}_2\text{O}_3^\dagger$  を副電極とした溶鋼用アルミセンサーが種々報告されている<sup>7)8)</sup>。

アルミセンサーは、ジルコニア管の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をコーティングして副電極としたもので、電池式は



と書ける。このアルミセンサーの構造は、酸素センサーとほとんど同じであり、一端閉管状のジルコニアの表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をコーティングしてある点が異なるだけである。アルミセンサーであるからと言って、Al の化学ポテンシャルが既知の基準電極を使用するわけではない。実際、文献 7), 8) の例では、酸素センサーに使用されている  $\langle \text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$  基準極を使用している。このセンサーの副電極は、ジルコニアの表面全体にわたつてコーティングされているのではなく、ジルコニアの閉端部にコーティングのない部分を設けて、溶鋼/副電極/ジルコニアから成る 3 相界面を確保している (Fig. 1 A 参照)。

このアルミセンサーをアルミキルド鋼中へ浸漬すると  $2\text{Al} (\text{in Fe}) + 3\text{O} (\text{in Fe}) = \text{Al}_2\text{O}_3$  ……(4) の反応が、溶鋼/ジルコニア/副電極から成る 3 相界面で

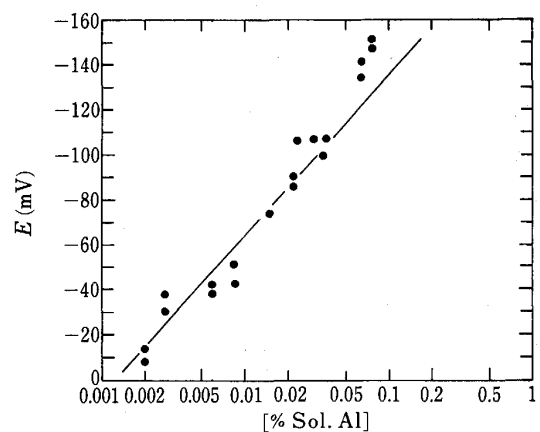


Fig. 2. Relation between measured cell potentials of electrochemical aluminium sensor of the type  $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 (\text{MgO})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  as the function of the concentration of aluminium, which is soluble in acid.

<sup>†</sup>  $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgF}_2 \rangle$  混合物、あるいは  $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3 \rangle$  混合物を副電極としたものもある。  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgF}_2$  系、  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$  系ともに、Miscibility gap が大きいと推定され、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の副電極中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の活量は1であると考えられる。

平衡に達し、酸素ポテンシャルを測定すれば、溶鋼中の [Al] がわかる。Fig. 2 には、このセンサーの起電力と酸可溶 Al 濃度, [% Sol. Al], との関係を示した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングを副電極として作動させるためには、ジルコニアの表面のコーティング相の一部を剥がし、副電極/溶鋼/電解質から成る 3 相界面を形成することが決定的に有効であるが、コーティング方法、あるいはコーティング厚み、さらにはコーティング層の気孔率によつては、ジルコニア管の表面全体に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をコーティングしても溶鋼/副電極/ジルコニア 3 相界面を確保できる場合がある。通常、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をジルコニア表面にコーティングするには、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の微粉末を水および有機系バインダーと混合してスラリー状とし、この中へジルコニアを浸漬し、自然乾燥して作成することが多い。こういうコーティング層を持ったジルコニアを溶鋼中へ浸漬すると、水分あるいは有機成分の急激な蒸発により、コーティング層の一部にき裂あるいは剝離を生じる。剝離を生じた場合は無論のこと、き裂を生じた場合にも、き裂部を通して溶鋼がコーティング層へ侵入し、ジルコニアと接触する。逆に言うと、現状のコーティング技術では、溶鋼中へ浸漬した時、ジルコニアと溶鋼との接触を完全に断ち切るようなコーティングは不可能である。また、コーティング層の厚みが通常は 0.05 mm 程度と非常に薄いものであることにも注目する必要がある。つまりこのようにコーティング層が非常に薄いので、ごくわずかなき裂あるいは、剝離部を通して溶鋼が簡単にジルコニア表面へ到達しうる。

また先に述べたように一部の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 副電極には MgF<sub>2</sub> が混合されているので、溶鋼温度へ急熱すると、MgF<sub>2</sub> の融解に伴つて見かけの体積が大幅に減少し、溶鋼/副電極/ジルコニア 3 相界面を形成しやすくなる。

以上の説明からわかるように、ジルコニアの全表面を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でコーティングしたとしても、溶鋼/ジルコニア/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング (副電極) から成る 3 相界面が確保され、結果的には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングをジルコニア表面の一部にのみ実施した場合と同じ現象が起こる。

ジルコニアの全表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をコーティングした副電極型アルミセンサーは、ジルコニア固体電解質と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体電解質を重ねた、いわゆる “Bielectrolyte cell”<sup>12</sup> であると考えがちであるが、Fig. 1 A に示すように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング層の一部が剥がされているので、(あるいは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングが溶鋼中へ浸漬と同時に剝離するので)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は電解質としての役目は果たしていない。また仮に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングがジルコ

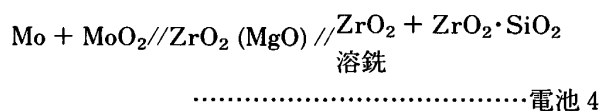
ニアの全表面を覆っていたとしても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、SCHMALZRIED<sup>14)</sup> によれば 1 300°C 以上では電子電導体であるとされているので、Bielectrolyte cell の可能性は非常に低い。

コーティング相 (つまり副電極) が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるから Si キルド鋼中へ浸漬してもシリコンセンサーとしては使用できない。また、酸素ポテンシャルが高い場合には、ジルコニア/溶鉄界面の酸素ポテンシャルは、(4) 式ではなく、溶鉄中の溶解酸素自身によつて決定されるから、このアルミセンサーを転炉終点のように酸素濃度の高い溶鋼中へ浸漬した場合には、アルミセンサーではなく酸素センサーとして作動する。

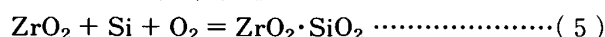
2・2・2 [ZrO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>] 副電極型溶銑用シリコンセンサー

ZrO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub> 2 相共存を副電極に用いた溶銑用シリコンセンサーが IWASE により報告されている<sup>9)</sup>。

このセンサーの電池式は



である。また副電極反応は



と書ける。このセンサーの構造は、Fig. 1 C に示すように、ジルコニア管の表面に <ZrO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>> 2 相混合物を副電極として、斑点状に塗り付けたものになっている。このように斑点状に塗り付けることによつて、溶銑/副電極/ジルコニアから成る 3 相面を確保している。

また、副電極が <ZrO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>> の 2 相共存になつていることに注意しなければならない。副電極を

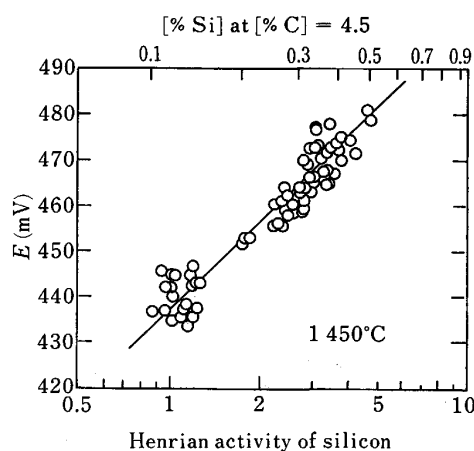


Fig. 3. Measured cell potentials of electrochemical silicon sensor incorporating < ZrO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub> > mixture as auxiliary electrode plotted against silicon concentration in molten {Fe + Si + C} alloys at 1 450°C.

<sup>12</sup> ZrO<sub>2</sub> (CaO) 電解質の表面に ThO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 電解質を比較的厚めにコーティングし、かつ ThO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のコーティング層にき裂や剝離を生じないように、徐熱して溶鋼中へ浸漬し、極低濃度域における溶鋼中酸素濃度を測定する方法が 1976 年に報告されている<sup>13)</sup>。この場合には、ZrO<sub>2</sub> (CaO) と ThO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の両方が電解質として作動しうるので “Bielectrolyte cell” (Doppelelektrolyzelle) と呼ばれることがある。

$ZrO_2 \cdot SiO_2$  1 相とした場合には、 $SiO_2$  の活量は一定にならない (これは、先の  $PbO \cdot ZrO_2$  の場合と同じである)。

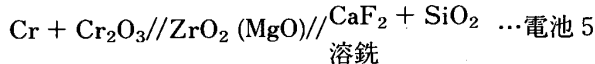
$\langle ZrO_2 + ZrO_2 \cdot SiO_2 \rangle$  副電極は、溶銑温度付近でも固体であるので、ジルコニアの表面に塗布したのち  $1400^\circ C$  付近で焼成している。また副電極とジルコニア間の密着は非常に強固であり、溶銑中へ浸漬後ただちに取り出して水中急冷してもジルコニアから剥がれることはない。

このセンサーの実験室における使用結果を Fig. 3 に示す。

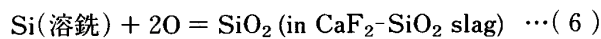
シリコンセンサーで測定できるのは [%Si] ではなく、Si の活量である。したがって、Si の活量から [%Si] を求めるには、Si の活量にもつとも大きく影響する [%C] を知る必要があるが、通常の高炉操業では、出銑中に [%C] はそれほど大きく変化しない。高炉鑄床における測定結果を Fig. 4 に示す。

### 2.2.3 $CaF_2 + SiO_2$ 副電極型溶銑用シリコンセンサー

この型のセンサーの電池式は



と書ける。副電極は、 $\{CaF_2 + SiO_2\}$  混合物であり、これを水および有機バインダーと混合してスラリー状とし、この中へジルコニアを浸漬することにより、コーティングしてある。この副電極は溶銑温度に達すると  $SiO_2$  飽和の  $\{SiO_2 - CaF_2\}$  液体スラグを生成すると考えられる。副電極反応は、



である。ただし使用温度と  $CaF_2/SiO_2$  比によつては、 $SiO_2$  飽和ではなく均一液相を生じ、副電極中の  $SiO_2$  の活量が一定にならない可能性がある。

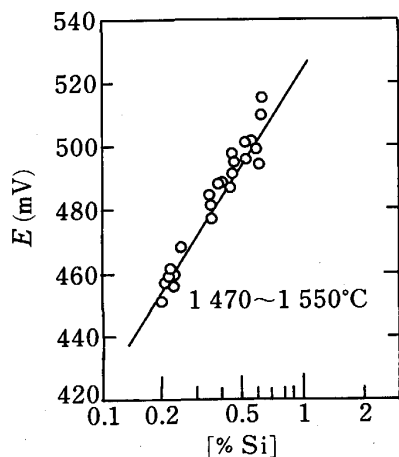
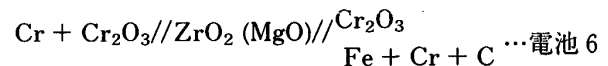


Fig. 4. Results of in-plant test of the electrochemical silicon sensor incorporating  $\langle ZrO_2 + ZrO_2 \cdot SiO_2 \rangle$  mixture as auxiliary electrode.

このシリコンセンサーは、ジルコニアの全表面に副電極をコーティングしてあるが、測定温度では、 $\{固相 + 液相\}$  の 2 相共存になるので、溶銑中へ浸漬と同時に副電極の一部が剥離し、ジルコニアと溶銑の直接接触が起こり、結果的には溶銑/ジルコニア/副電極から成る 3 相界面が形成されるものと考えられる。

### 2.3 クロムセンサー

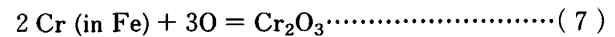
HEINTZ and JANKE<sup>10)</sup> は、Fig. 1 D に示す構造の副電極型クロムセンサーを報告している。ここでは、ペレット状のジルコニア固体電解質をアルミナ管の内側に装着し、このアルミナ管に  $Cr_2O_3$  を塗り付けて副電極としている。電池式は



である。このクロムセンサーの特徴は、アルミナ管の内側に固体電解質を設置していることである。これは、副電極/溶鋼/ジルコニア 3 相界面の局部平衡が溶鋼の流動によつて乱されないように配慮したものと考えられる。

最近、学振 19 委員会製鋼センサー小委員会成分センサーグループによつて副電極型クロムセンサーが開発されている<sup>11)</sup>。詳細は学振製鋼第 19 委員会製鋼センサー小委員会最終報告書 (昭和 64 年 5 月刊行予定) を参照されたい。

これらのクロムセンサーの副電極反応は、



である。副電極中の  $Cr_2O_3$  の活量が既知となるよう、純粋  $Cr_2O_3$  あるいは  $Cr_2O_3(s)$  飽和の  $\{CaO - SiO_2 - Cr_2O_3\}$  融体を副電極とするなど、種々の工夫がなされている。副電極のジルコニア表面へのコーティングは、プラズマ溶射、あるいは、スラリーへの浸漬によつて行われており、ジルコニア管の全表面をコーティン

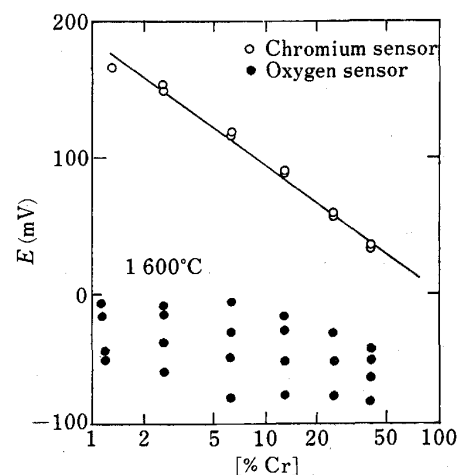


Fig. 5. Measured cell potentials of electrochemical chromium sensor incorporating auxiliary electrode plotted against chromium concentration in molten  $\{Fe + Cr + C\}$  alloys at  $1600^\circ C$ .

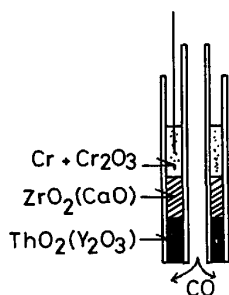


Fig. 6. Schematic illustration of solid state carbon sensor incorporating gaseous carbon monoxide as auxiliary electrode after ROMERO *et al*<sup>15)</sup>.

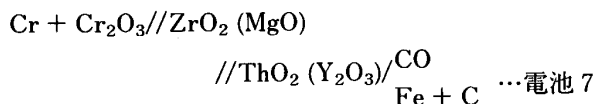
グしてある。ただし、溶融 {Fe + Cr + C} 合金中へ浸漬すると、ほとんどの場合、コーティング層が一部剝離し、Fe-Cr-C 合金/ジルコニア/副電極から成る 3 相界面が確保されているようである。なお実験結果の一例を Fig. 5 に示す。

#### 2.4 カーボンセンサー

ROMERO *et al.*<sup>15)</sup> は Fig. 6 に示す構造の副電極型カーボンセンサーを発表している。この場合、副電極は 1 atm の CO ガスであり、副電極反応は



である。電池式は



と書ける。ここでは ZrO<sub>2</sub>(MgO) と ThO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の両方が電解質として作用しており、いわゆる Bioelectrolyte cell になっている。

### 3. 新しい電解質を利用した成分センサー

最近 10 年間に、水溶液並みの高い電導度を持った種々の固体電解質（超イオン電導体と呼ばれることがある）が開発されている。しかしながら、これら新固体電解質のほとんどは比較的低温でのみ安定な化合物が多く、製銑・製鋼温度でも使用できる固体電解質は、現在までのところ、ジルコニア、トリア、ベータアルミナ以外には見つからない。また将来的にも発見される可能性は非常に少ない。したがって、新電解質を利用して成分センサーを開発しようとする試みは、かなり行われてはいるものの、液体電解質を用いたもの以外は、製銑・製鋼用に使用できる可能性は非常に少ない。ここでは、個々の新電解質の問題点も同時に述べる。

#### 3.1 マンガンシリケート型マンガンセンサー

MnO-SiO<sub>2</sub> 系固体電解質を用いたマンガンセンサーが 1975 年に発表されている<sup>16)</sup>。固体電解質は 7.4 wt% MnO を含むマンガンシリケートであるが、1% の Na が不純物として含有されている。電池式で書けば、

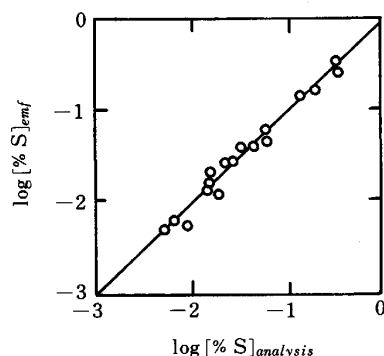
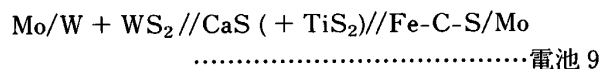


Fig. 7. Relation between sulfur concentrations measured by electrochemical sulfur sensor incorporating CaS (+ TiS<sub>2</sub>) and those by chemical analysis after EGAMI *et al*<sup>17)</sup>.

Mn//MnO-SiO<sub>2</sub>//Fe-Mn ……………電池 8  
 である。MnO-SiO<sub>2</sub> 系固体電解質の電導機構はよくわかっていない。Mn<sup>2+</sup> イオン電導体であるとされているが、遷移金属のイオン電導体は非常に考えにくいので、むしろ、不純物として含まれている Na<sup>+</sup> イオンの電導体であると考えた方がよい。文献 16) の実験結果を見ると、起電力と鉄中の Mn 濃度の関係は、理論式とは一致しないが、起電力と [%Mn] の対応は満足すべきものが得られている。センサーとしての実用化を考える場合には必ずしも理論値と一致する必要はないが、固体電解質中の MnO の熱力学的安定性に問題があるので、溶銑・溶鋼中での利用は困難と考えられる。実際、実用化は進んでいない。

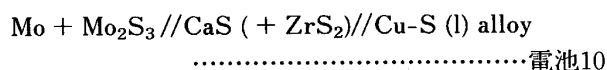
#### 3.2 CaS 電解質型サルファーセンサー

CaS あるいは CaS 系固溶体を用いた溶銑用サルファーセンサーが EGAMI *et al.*<sup>17)</sup> によつて報告されている。電池式は、



と書ける。固体電解質の {CaS-TiS<sub>2</sub>} 系固溶体は S<sup>2-</sup> イオン電導体であると考えられており、Fig. 7 に示すように Ar 雰囲気下の測定では、センサーの起電力から求めた溶銑中の [%S] と分析値の間には満足すべき一致が得られている。ただし大気下における実操業では CaS の酸化反応をいかに防止するかが問題になる。

同様に溶鋼用サルファーセンサーが ONO *et al.*<sup>18)</sup>, FISCHER and JANKE<sup>19)</sup> によつて報告されている。電池式はそれぞれ



Cu-2 wt%S alloy // CaS // Cu-S (l) alloy ……電池 11  
 である。FISCHER and JANKE の例では理論値と実測値は一致しているとは言い難い。

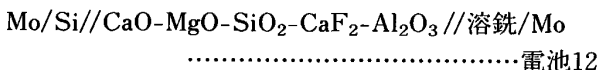
以上のように硫化物電解質を用いたサルファーセン

サーが種々開発されてはいるが、ほとんどは実用化されていない。この原因の一つに、硫化物系の固体電解質はイオン電導度が低く、センサーの内部抵抗が非常に大きくなり、応答速度が遅くなることが挙げられる。CaSに異原子価の硫化物を固溶させると、 $S^{2-}$ イオン空孔濃度が上昇して $S^{2-}$ イオン電導度が上がると期待しがちであるが、硫化物系固体電解質にはその可能性はほとんどない<sup>20)</sup>。

また電解質のCaSが溶銑・溶鋼中では熱力学的に不安定であることも問題である。詳細に計算しなくとも、製銑・製鋼プロセスにおける以下の経験の思い出せば上の意味がわかる。「CaSがもし溶銑・溶鋼中で熱力学的に安定であるなら、脱硫用スラグを用いずとも脱硫ができるはずである。CaSは実際には安定でないので、溶銑・溶鋼を脱硫するためにはCaSの活量を下げることがあり、そのため脱硫用スラグを使用している。」

### 3.3 液体電解質型溶銑用シリコンセンサー

CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系液体スラグを電解質に用いた溶銑用シリコンセンサーが江上、尾上<sup>21)</sup>によつて報告されている。電池式は



である。CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の液体スラグを電解質に用いている。このスラグの電導機構は不明な点が多いが $Si^{4+}$ イオン電導体とは考えられない。また最近同じ型のセンサーがイタリアで使用されており<sup>22)</sup>、溶銑中の[Si]の連続測定が可能であると報告されているが詳細は不明である。これらの例では、測定は再現性よく行われているようである。同様の液体電解質型シリコンセンサーがICHIHARA<sup>23)</sup>らによつて報告されている。

液体電解質の最大の問題は、拡散電位をいかに制御するかにある。これを{CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}系液体電解質を例にとつて説明する。

いま{CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}系均一液体を電解質として下記の電池を組んだとする。

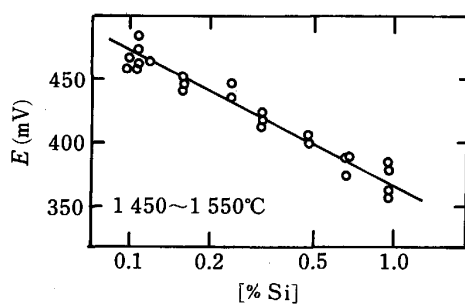
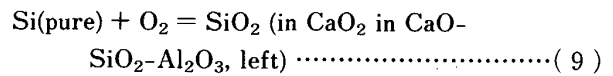
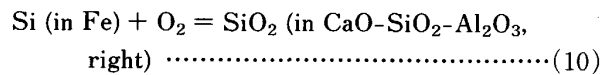


Fig. 8. Measured cell potentials of electrochemical silicon sensor incorporating liquid silicate electrolyte as the function of silicon concentration in molten {Fe+Si+C} alloys at 1600°C after NARITA *et al*<sup>21)</sup>.

Si//{CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}//Fe+Si+C ……電池13  
基準極の純粋Siと{CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}の電解質との界面(電池13の左極)における平衡は



と表せる。一方、測定極の{Fe+Si+C}合金と電解質との界面(電池13の右極)における平衡は



と書ける。

いま{CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}系液体電解中のSiO<sub>2</sub>の活量が電池13の左極と右極で等しい場合には、(9)、(10)式の電解質の両端におけるSiの化学ポテンシャルの差が酸素ポテンシャル差に対応し、結果的には酸素濃淡電池となる。この場合の電池の起電力は、電解質がO<sup>2-</sup>イオン電導体であつてもあるいは、Si<sup>4+</sup>イオン電導体であつても、とにかくイオンの輸率が1でありさえすれば、いわゆるNERNSTの式で与えられる。つまり、電解質中のSiO<sub>2</sub>の活量が一定であれば、電池13の起電力はシリコンの活量に対応する。しかしながら、これはあくまで、電解質中のSiO<sub>2</sub>の活量が一定の場合である。

{CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}系均一液体を電解質として使用した場合には、基準極/液体電解質界面(左極)と、測定極/電解質界面(右極)とでは、SiO<sub>2</sub>の活量が異なると考えざるを得ない。均一な液相中で活量に不均一が生じれば、当然、濃度差も存在する。ここで問題は、この濃度差をもたらす物質が、「イオン、すなわち電荷を持った粒子である」という点にある。電荷を持った粒子に濃度勾配が生じれば、その濃度勾配によつて荷電粒子が移動しており(つまり拡散が生じており)、荷電粒子の移動は何らかの電位勾配を引き起こすと考えざるを得ない。この電位勾配が拡散電位である。

このような拡散電位のものでは、起電力はシリコンのポテンシャル差に対応しない。この拡散電位の大きさを見積もろうという試みは多くの研究者によつてなされてきたが、水溶液電解質以外では成功していない。したがつて、液体電解質を利用する場合には、電解質中の成分の活量を一定にすることが必要である。

{CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}系の場合には、3元系であるから、3相を共存させなければならない。この意味から、現在までに報告されている液体電解質型シリコンセンサーは、多少なりとも拡散電位の影響を受けていると考えられる。ただし成分センサーは、実験室的な熱力学測定とは異なり、センサーの起電力と成分濃度との間に何らかの対応がありさえすれば実用に耐える場合が少なくない。こういう観点から、現在までに報告されている液体電解質型シリコンセンサーの実験結果を見る限りは、十分実用に耐えるようである。しかしながら、今後の成分センサーの開発には、上記に述べた熱力学的あるいは電

気化学的考察を十分行うことが必要である。

### 3.4 溶融アルミニウム用水素センサー

1978年に GEE and FRAY<sup>24)</sup> は溶融アルミニウム用水素センサーを開発している。電解質は  $\text{CaH}_2$  である。電池式は

$\text{Ca} + \text{CaH}_2 // \text{CaH}_2 // \text{Al-H alloy} / \dots\dots\dots$ 電池14  
 である。しかしながら  $\text{CaH}_2$  電解質の熱力学的安定性から考えてこのセンサーが溶銑・溶鋼用水素センサーとして使用できる可能性はほとんどない。

### 3.5 溶融錫用ナトリウムセンサー

JOGLEKAR *et al.*<sup>25)</sup> は  $\beta$ -アルミナ固体電解質を用いたナトリウムセンサーを開発している。電池式は

$\text{Fe/Na (1)/}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/Na-Sn (1) } \dots\dots\dots$ 電池15  
 である。この電池により、約  $500^\circ\text{C}$  の溶融 Sn 中の Na の測定に成功している。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Na}^+$  イオン電導体であるが、電導度が非常に大きく、センサー用電解質としては最適である。しかしながら吸湿性が強く、取扱いが不便という欠点をもっている。この電解質は、溶銑溶鋼用センサーよりも、むしろガスセンサー用電解質として期待できる。

### 3.6 溶鋼用窒素センサー

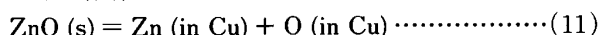
$\text{AlN}$  を固体電解質に用いた窒素センサーが報告されている<sup>26)</sup>。しかしながら、溶鋼中における  $\text{AlN}$  の熱力学的安定性はかなり疑問であるから、実用化は困難と考えられる。

## 4. 製錬プロセスにおける平衡関係を利用したセンサー

製錬プロセスによつては、ある成分の濃度を求めるのに酸素ポテンシャルを測定すれば実質上その成分の濃度がわかるという場合がある。これはその製錬プロセスに特有の平衡関係を利用したものである。このような場合、厳密には成分センサーと呼べないかも知れないが、ここではあえて成分センサーに分類する。

### 4.1 溶鋼用亜鉛センサー

$\text{Cu-Zn}$  合金を溶製する際、銅中の亜鉛濃度をコントロールする必要がある。WILDER *et al.*<sup>27)</sup> は  $\text{Cu}$  と  $\text{Zn}$  では酸素に対する親和力が大きく異なることから、 $\{\text{Cu-Zn}\}$  合金を溶解すると実操業であるかを問わず、固体の  $\text{ZnO}$  で飽和しているに違いないと考え、 $\text{Cu-Zn}$  合金中の酸素ポテンシャルは



で決まると考えた。そこで次式で

$\text{Pt/Ni} + \text{NiO} // \text{ZrO}_2(\text{CaO}) // \text{Cu-Zn/Ta} \dots\dots$ 電池16  
 表される溶鋼用酸素センサーを  $\{\text{Cu-Zn}\}$  合金中へ浸漬して、起電力と溶鋼中の  $\text{Zn}$  濃度の関係を調査したところ、Fig. 9 に示すように、 $995^\circ\text{C}$  では起電力と亜鉛濃度の間に極めて良好な相関関係が成立することを見いだした。結果的には、電池16は酸素センサーでありなが

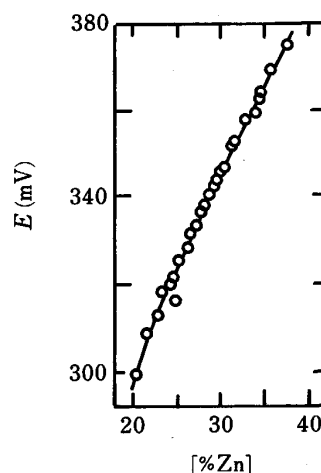


Fig. 9. Measured cell potentials of electrochemical oxygen sensor as the function of zinc concentration in molten  $\{\text{Cu} + \text{Zn}\}$  alloys at  $995^\circ\text{C}$  after WILDER *et al.*<sup>27)</sup>.

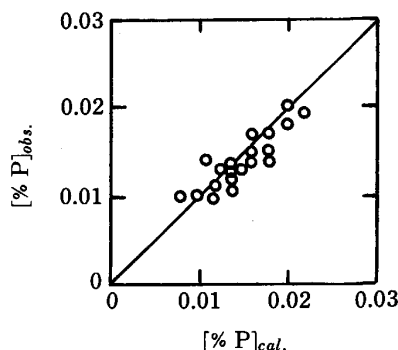


Fig. 10. Relation between phosphorus concentrations estimated by electrochemical oxygen sensor and those by chemical analysis after KAWAI and USUI<sup>28)</sup>.

ら  $\text{Zn}$  センサーとして作動していることになる。

この例は今後の成分センサーの開発を考える上で、極めて示唆に富んでいる。もし  $\text{Zn}$  センサーを開発しようとして  $\text{Zn}^{2+}$  イオン電導体を探すことから研究をスタートしていたのでは、研究は失敗に終わっていたであろう。なぜなら  $\text{Zn}^{2+}$  イオン電導体は現在に至るもいまだ発見されていないからである。熱力学的に考えて、 $\text{Cu-Zn}$  合金はどんな条件で溶解しても、必ず  $\text{ZnO}$  で飽和しているに違いないと考えたことが  $\text{Zn}$  センサーの開発につながっている。ここでもセンサー開発の鍵は熱力学であることがわかる。

### 4.2 製鋼用 P センサー

溶鋼用  $\text{Zn}$  センサーよりももつと巧妙に酸素センサーを使用して、結果的には  $\text{P}$  センサーとして応用している例が NKK<sup>28)</sup> から発表されている。Fig. 10 に通常の酸素センサーで求めた起電力値を元に計算した上下吹き転

炉吹錬末期の溶鋼中 [%P]<sub>cal.</sub> と分析値 [%P]<sub>obs.</sub> の関係を示す。ただし、この相関関係がどの製鉄所の転炉でも成立するという保証はどこにもない。Fig. 10 のような相関が得られた背景には以下のような条件が満たされるように転炉操業を行つていることが挙げられる。

- (1) メタル-スラグ間の平衡が達成されやすい条件を作っている。
- (2) 炉内の物質収支がかなり正確に把握されている。

### 5. 3相電解質型センサー

3相電解質 (Tri-phasic electrolyte) は、副電極を使用せず、電解質中の成分の活量を完全な熱力学的平衡下におき、これによつて溶鋼中の成分を測定するものである。この型のセンサーは副電極型以上に熱力学の知識を必要とするもので、特に3元系の Compatibility triangle に関する十分な考察が必要である。

IWASE<sup>29)</sup> は ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 系の状態図をもとに3相電解質を設計し、溶銑用 Si センサーに応用している。Fig. 11 に3元系の状態図を示す。図中の黒丸で示した組成の ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 系電解質は、{Cubic ZrO<sub>2</sub> (固溶体) + monoclinic ZrO<sub>2</sub> (固溶体) + 2 MgO·SiO<sub>2</sub>} の3相共存になつていることがわかる。したがつて、この3相電解質中のそれぞれの成分、MgO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, の活量は、温度が決まれば一義的に決まる。またこういう焼結体の組織は、粒界に析出した 2 MgO·SiO<sub>2</sub> と、半安

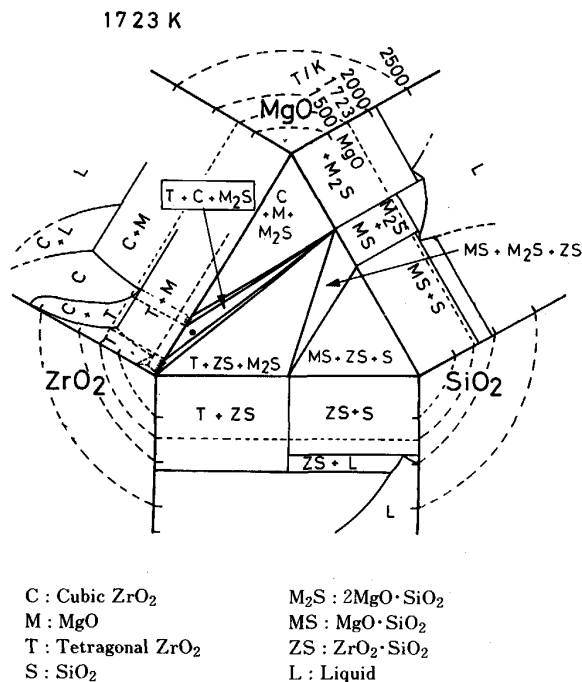
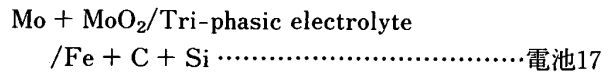
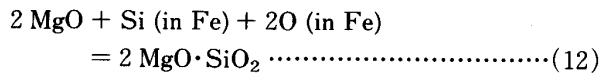


Fig. 11. Phase diagram of the system ZrO<sub>2</sub>+MgO+SiO<sub>2</sub>. Solid circle indicates the bulk composition of tri-phasic zirconia electrolyte after IWASE *et al.*<sup>29)</sup>.

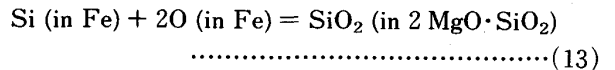
定化 ZrO<sub>2</sub>-MgO 系固体電解質 (つまり {Cubic + Monoclinic} の2相共存) とから成つている。そこでこの3相電解質を用いて次の電池を組む。



溶銑/3相電解質界面の平衡は



である。あるいは



と書くこともできる。いずれにせよ、電解質中の MgO と SiO<sub>2</sub> の活量は電解質が3相共存であることによつて固定されているので、酸素ポテンシャルの測定から Si の化学ポテンシャルがわかることに変わりはない。酸素ポテンシャルは3相電解質の Matrix である ZrO<sub>2</sub>-MgO 系固体電解質によつて測定される。

Fig. 12 には、3相電解質型溶銑用 Si センサーの起電力と {Fe + C + Si} 合金中の Si の活量の関係を示した。3相電解質型 Si センサーは、電解質の製作が副電極型よりもはるかに容易で低コストである。

### 6. 成分に敏感な物性を利用した成分センサー

#### 6.1 溶鋼用 C センサー

Fe-C 系合金の融点が [%C] によつて変化することを利用して C センサーが開発されており、転炉サブランス

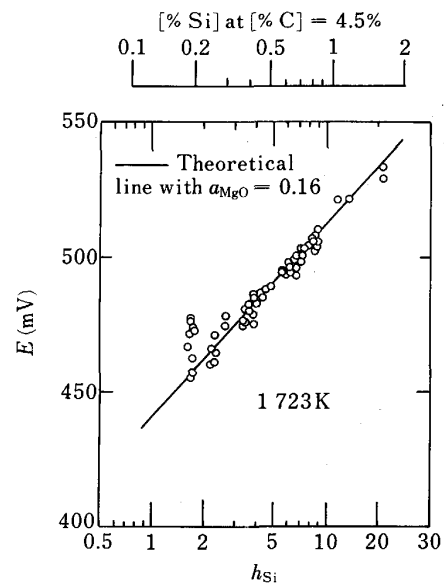


Fig. 12. Measured cell potentials of electrochemical silicon sensor incorporating tri-phasic zirconia electrolyte as a function of silicon concentration in molten {Fe + Si + C} alloys at 1450°C after IWASE *et al.*<sup>29)</sup>.



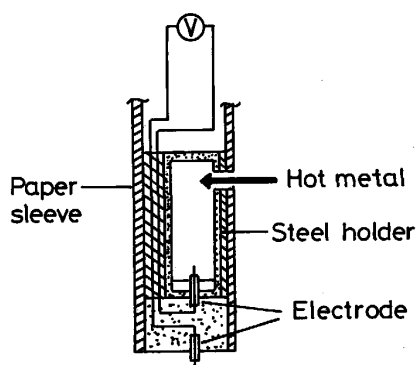


Fig. 13. A schematic illustration of silicon sensor based on thermoemf measurements after MATSUOKA *et al*<sup>30)</sup>.

用に市販されている。ただし極低C域での測定精度は低い。

#### 6・2 溶銑用 Si センサーおよび溶鋼用 Al センサー

鉄系合金のジーバック係数が [%Si] に対して敏感に変化することを利用した Si センサーが開発されている<sup>30)</sup>。Fig. 13 にこのセンサーの構造を示す。センサーを溶銑中へ浸漬すると、センサー内へサンプルが吸引され、約 100°C の温度勾配下におかれる。この時に発生する熱起電力を測定して [%Si] を求める。

尾上ら<sup>31)</sup>は同じ原理によつて溶鋼中の酸可溶アルミニウム迅速測定用センサーを発表している。

### 7. 製銑・製鋼プロセスにおいて使用できる新固体電解質の可能性

以上に紹介した例からわかるように、成功例のほとんどは、何らかの意味でジルコニアを利用したものである。これに対し、たとえば溶鋼中の P を直接測定できる P<sup>3-</sup> イオン電導体が、将来発見されるかどうかを考えてみよう。もし P<sup>3-</sup> イオン電導体があるとすれば、それは一般式では M<sub>m</sub>P<sub>n</sub> と書けるであろう。ここで M は金属元素である。こういう化合物が将来発見されたとして、それが果たして溶銑・溶鋼中で熱力学的に安定であるかどうかは非常に疑問である。もし M<sub>m</sub>P<sub>n</sub> が製鋼の温度、酸素ポテンシャル下で安定であるなら、金属元素 M を溶鋼中へ添加した時、



の反応が起こり、いわゆる還元脱りんができることになる。しかしながら、Ca-CaF<sub>2</sub> 系フラックスによつて還元脱りんを行うためには、どれほど低い酸素ポテンシャルが要求されるかを思い起こすと、M<sub>m</sub>P<sub>n</sub> が通常の製鋼温度・製鋼酸素ポテンシャル下で安定である可能性は非常に低いことがわかる。

### 8. おわりに

溶銑・溶鋼の成分を瞬時に知ることができる成分センサーは、製銑・製鋼技術者の長年の夢であつたが、最近のこの分野の進歩を見ると必ずしも「夢」とは言えない状況に来ているように思われる。特に、3相電解質は4元系 (Tetra-phasic electrolyte) さらには多元系 (Multi-phasic electrolyte) へと進んでいくとその可能性は無限にある。

また以上に述べたセンサーのほとんどは熱力学の応用であり、特に、状態図と相律についての考察がセンサー開発には不可欠である。本稿では失敗例もかなり取り上げたが、これは失敗例の方がむしろ今後の成分センサー開発の参考になると考えたからである。

本稿で紹介した3相電解質型溶銑用シリコンセンサーの開発には、(社)日本鉄鋼協会の昭和62年度研究テーマ公募にもとづく特定基礎研究会単独依頼研究による研究費の交付を受けたものである。また本稿の執筆にあつては坂尾 弘名古屋大学名誉教授および雀部 実千葉工業大学教授から有益なコメントをいただいた。また学振19委員会製鋼センサー小委員会委員各位には未発表のデータを御提供いただいた。記して謝意を表します。

### 文 献

- 1) 岩瀬正則: 学振製鋼第19委員会提出資料 (昭和63年5月) または M. IWASE: *Advances in Ceramic Science*, 24 (1989), 印刷中
- 2) V. N. EREMENKO: *Ukrain. Khim. Zhur.*, 23 (1953), p. 6
- 3) M. IWASE, K. FUJIMURA and T. MORI: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 19 (1978), p. 377
- 4) K. T. JACOB, M. IWASE and Y. WASEDA: *J. Appl. Electrochem.*, 12 (1982), P. 57
- 5) K. T. JACOB, M. IWASE and Y. WASEDA: *Solid State Ionics*, 23 (1987), p. 245
- 6) K. T. JACOB, M. IWASE and Y. WASEDA: *Advanced Ceramic Material*, 1 (1986), p. 264
- 7) M. MUGITA and Y. MIYASHITA: *Nippon Kokan Technical Report Overseas*, 33 (1981), p. 47
- 8) K. MURASE, K. TAKEUCHI and K. YAMADA: *Chemical Sensors*, ed. by S. SEIYAMA *et al.* (1983), p. 296 [Kodan-Sha]
- 9) M. IWASE: *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 19 (1988), p. 50
- 10) M. HEINTZ and D. JANKE: *Proceedings of W. O. Philbrook Memorial Symposium* (1988年4月) [Iron and steel Society of A. I. M. E.]
- 11) 岩瀬正則, 尾上俊雄: 学振第19委製鋼センサー小委員会提出資料 (昭和62年5月)
- 12) K. S. GOTO and W. PLUSCHKEKELL: *Physics of Electrolyte*, ed. by J. HLADICK, Vol. II (1972), p. 540 [Academic Press, London]
- 13) D. JANKE and W. A. FISCHER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 47 (1976), p. 147
- 14) H. SCHMALZRIED: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 38 (1963), p. 87
- 15) A. R. ROMERO, J. HARKKI and D. JANKE: *Steel Research*, 57 (1986), p. 485
- 16) E. L. ECKFELDT and R. M. TAYLOR: *Metal-Slag-Gas*

- Reactions and Processes, ed. by Z. A. FOROULIS and W. W. SMELTZER (1975), p. 875 [Electrochemical Society Inc., Princeton, New Jersey]
- 17) A. EGAMI, T. ONOUE and K. NARITA: *Solid State Ionics*, 3 & 4 (1981), p. 617
  - 18) K. ONO, T. OISHI and J. MORIYAMA: *Solid State Ionics*, 3 & 4 (1981), p. 555
  - 19) W. A. FISCHER and D. JANKE: *Metallurgische Elektrochemie* (1975), p. 426 [Verlag Stahleisen mbH.]
  - 20) C. N. R. RAO and K. P. PISHARADY: *Prog. Solid State Chem.*, 10 (1976), p. 207
  - 21) 成田貴一, 尾上俊雄, 江上 明, 西 誠治: 学振 19 委員会提出資料 (昭和 59 年 2 月)
  - 22) K. ICHIHARA, D. JANKE and H.-J. ENGELL: *Steel Research*, 57 (1986), p. 166
  - 23) M. PALCHETTIC, M. GINLI, M. PALLELA, G. FEDERICO, O. SIMONELLI and G. VECCHIOLA: *Iron Steelmaker*, 15 (1988) 1, p. 31
  - 24) R. GEE and D. J. FRAY: *Met all. Trans.*, 9 (1978), p. 427
  - 25) B. V. JOGLEKAR, P. S. NICHOLSON and W. W. SMELTZER: *Can. Met. Quart.*, 12 (1973), p. 155
  - 26) W. A. FISCHER and C. SCHUH: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 46 (1975), p. 101
  - 27) T. C. WILDER and W. F. GALIN: *Trans. Met all. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1287
  - 28) 河井良彦, 碓水 務: 学振 19 委員会製鋼反応協議会基調講演提出資料 (昭和 63 年 5 月)
  - 29) M. IWASE: *Steel Res.*, 59 (1988) 10, p. 433
  - 30) M. MATSUOKA, K. URATA, R. FUJIWARA, M. TOMINAGA and T. OGURA: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 27 (1987), p. 814
  - 31) 尾上俊雄: 学振 19 委員会製鋼センサー小委員会提出資料 (昭和 62 年 2 月)