

電子伝導性パラメーターを測定した固体電解質 酸素センサによる溶鋼中酸素活量の測定

雀部 実*・姜 兆華*²・古田周良*³・松重晴彦*³
長塚利男*³・菊地良輝*⁴・高岡利夫*⁴・河井良彦*⁴

Determination of Oxygen Activity in Molten Steel by Using Oxygen Sensor of which Partial Electronic Conduction Parameter Determined

Minoru SASABE, Jiang Zhao HUA, Chikayoshi FURUTA, Haruhiko MATSUSHIGE,
Toshio NAGATSUKA, Yoshiteru KIKUCHI, Toshio TAKAOKA and Yoshihiko KAWAI

Synopsis :

Partial electronic and holic conduction parameters, P_e and P_h , of a solid electrolyte for an oxygen sensor were determined by a developed AC bipolar procedure. Both parameters of ZrO₂-8 mol% MgO solid electrolytes produced by Japanese different producers are as follows :

$$\log P_e \text{ (with atm unit)} = -85\,000/T + 29.2 \pm 1.0$$

$$\log P_h \text{ (with atm unit)} = 27\,000/T + 13.3 \pm 0.8$$

No different parameter among the solid electrolytes produced by the Japanese different producers is observed.

An oxygen activity in molten steel was observed by using an oxygen sensor constituted by the solid electrolyte of which the partial electronic conduction parameter was determined. If the sensor was swung in the molten steel then the oxygen activities observed were consistent with those estimated on the basis of an equilibrium between Al and Al₂O₃.

Key words : steelmaking; oxygen sensor; solid electrolyte; zirconia system; partial electronic conduction parameter; partial holic conduction parameter; high temperature; oxygen partial pressure; oxygen activity.

1. 緒 言

日本学術振興会製鋼第 19 委員会製鋼センサ小委員会(以下、センサ小委)はジルコニア系固体電解質を持つ酸素プローブで溶鋼中の酸素活量を測定する場合、プローブの製造メーカーが異なると同一の溶鋼中でも異なった値を示す場合のあることを報告している¹⁾。同報告はこの原因として次のものをあげている。

1) プローブの起電力を酸素活量に換算する際に用いる熱力学データが異なる。

2) 固体電解質の内外に温度差がある場合にはそれが濃淡電池の起電力に加算されるが、その温度差がプローブごとに異なっている。

3) 固体電解質の電子伝導性パラメーターが異なる。

4) 固体電解質内を酸素が拡散し固体電解質に接する溶鋼内に酸素濃度の勾配をもつ境界膜が形成される可能性があるが、この場合プローブごとに界面の酸素活量が異なることがある。

同報告は基準の酸素活量を与える物質ならびに用いている熱力学データが異なった場合に測定される酸素活量に与える影響を定量的に検討し、その補正方法を提案している²⁾。特にその中で、Cr と Cr₂O₃ を用いて基準の酸素分圧を得る場合の熱力学データは、(1)式を用いることを推奨している。

$$\Delta G_{Cr}^0 = -266\,670 + 59.86 T \text{ (cal/mol Cr}_2\text{O}_3\text{)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

酸素ガスが溶鉄中に溶解する際の自由エネルギー変化の熱力学データは JANKE ら³⁾により測定されたものと

平成 3 年 5 月 27 日受付 (Received May 27, 1991)

* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*² 千葉工業大学 (現:ハルビン工業大学) (Chiba Institute of Technology, Now Harbin Institute of Technology)

*³ 大阪酸素工業(株) (Osaka Sanso Kogyo Ltd.)

*⁴ NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, NKK Corporation)

ELLIOTT らにより収録されたもの⁴⁾とが使用されているが、センサ小委の検討はどちらを使用してもほとんど差はない、と報告している⁵⁾。

固体電解質の内外に温度差があるかどうか同小委は実験的に検討し、温度差の存在する場合のあることを見出している⁶⁾。しかし、本稿の筆者の1人はジルコニア固体電解質の熱起電力と雰囲気酸素分圧の関係を実験的に検討し、溶鋼中のような低酸素分圧下では熱起電力の値は小さいため問題とならないことを明らかにしている⁷⁾。

固体電解質の電子伝導性パラメーター (以下、 P_e と記す) は測定が難しいため、多くの場合 JANKE らが1975年に報告した値³⁾をそのまま使用している。その後いくつか異なった P_e の測定値が報告されている^{8)~12)}が、それらに用いられた測定方法では P_e を測定した固体電解質をそのまま酸素プローブに組み込むことができない。このため P_e を測定した固体電解質を用いて溶鉄中の酸素量を測定することは行われておらず、実情は相変わらず JANKE の測定値を使用する習慣となっている。

固体電解質内を酸素が拡散し固体電解質界面に接する溶鋼内に酸素濃度の勾配をもつ境界を形成する問題については、HARTOG¹³⁾ らあるいは岩瀬ら^{14)~17)}が実験的に検討し、その可能性を認めている。しかし、この境界の影響の大きさは溶鋼の流動条件に支配されるので、これによって酸素センサの起電力にどの程度のバイアス電圧がかかるのかは、個々の測定条件によって異なってくる。したがって、上記1)~4)のうち、現在残されている問題点は3)と4)である。

筆者らは先に溶鋼用酸素センサ用のような小型の固体電解質にも適用できる P_e 測定法を考案し、ジルコニア系固体電解質の P_e を測定し、カタログ上同一品であっても値の異なる場合のあることを報告した¹⁸⁾。本研究は酸素センサ用固体電解質の P_e をこの新しい測定方法で測定し、測定後の電解質を酸素センサに取り込んで、溶鋼中に浸漬したときの挙動を調査し上記問題点の3)と4)を解明することを目的とした。また、従来の方法では測定が困難であって報告の少ない固体電解質のホール伝導性パラメーター P_h の測定も試みた。

なお、本稿では、固体電解質と基準極および作用極からなるものを酸素濃淡電池、酸素濃淡電池と温度計を組み合わせたものを酸素センサ、酸素センサとリード線などを組み合わせ溶鋼に浸漬できるように造り上げたものを酸素プローブあるいは単にプローブと呼ぶことにする。

2. 測定方法

2.1 電子伝導性パラメーターの測定

測定法は前報¹⁸⁾と同様の交流2端子法によった。測定装置は前報とほぼ同様であるが、異なる点もあるので簡単に説明する。

ジルコニア系固体電解質の全電気伝導度 (以下、 σ_T) と酸素分圧 (以下、 P_{O_2}) の関係は、一般に(2)式で記述される。

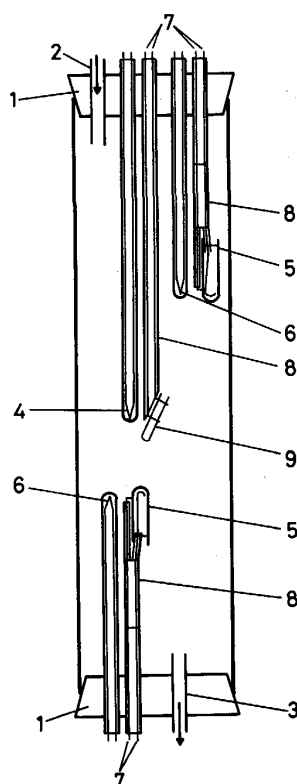
$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_e^0 P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^0 P_{O_2}^{1/4} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 σ_{ion} は部分イオン伝導度、 σ_e^0 は $P_{O_2}=1$ atm における部分電子伝導度、 σ_h^0 は $P_{O_2}=1$ atm における部分ホール伝導度である。 P_e は $\sigma_{ion} = \sigma_e^0 P_{O_2}^{-1/4}$ を与える P_{O_2} 、 P_h は $\sigma_{ion} = \sigma_h^0 P_{O_2}^{1/4}$ を与える P_{O_2} と定義されているので、低酸素分圧の雰囲気下で $\sigma_T = 2\sigma_{ion}$ を与える P_{O_2} が P_e 、高酸素分圧の雰囲気下で $\sigma_T = 2\sigma_{ion}$ を与える P_{O_2} が P_h である。したがって、 σ_T を P_{O_2} の関数として測定し、 σ_T と $P_{O_2}^{-1/4}$ あるいは $P_{O_2}^{1/4}$ の関係のグラフを作ったとき、それぞれの関係が直線であれば(2)式が成立していることが確認され、縦軸の切片の2倍の値を与える P_{O_2} を横軸から求めると、これが P_e あるいは P_h となる。

ただし、前報で明らかにしたように固体電解質の電気伝導度と $P_{O_2}^{-1/4}$ あるいは $P_{O_2}^{1/4}$ との間の関係はある酸素分圧範囲ではそれぞれ直線関係にあることが分かっている。本研究での雰囲気 P_{O_2} はホール伝導の領域とする場合には空気 ($P_{O_2}=0.21$ atm) と脱酸を行わない窒素 ($P_{O_2} \approx 1 \times 10^{-5}$ atm) で、電子伝導領域とする場合には、脱酸をした窒素 ($P_{O_2} \approx 1 \times 10^{-15}$ atm および約 1×10^{-17} atm) のそれぞれ2水準ずつとした。

Fig. 1 に交流2端子法による電気伝導度測定装置の試料保持部を示す。雰囲気酸素分圧を保持するための反応管は、外径37 mm、内径30 mm、長さ1000 mmのムライト管である。この反応管を外側からシリコンカーバイド発熱体で加熱した。試料に約5 mmの間隔を置いて直径0.5 mmの2本の白金線を巻きつけ電極とした。巻きつけた白金線と固体電解質のすき間には白金ペーストを筆で塗りこんだ。酸素センサ組立て後に何らかの支障が出ることを恐れ、試料表面の電極巻きつけ部分に前報のような切込み溝はつけなかった。この2本の白金線は二つ穴のムライト製絶縁管を経由して反応管の外に導いた。外に出た白金線の一端に張力をかけて試料と白金線の接点が弛まないようにした。

反応管内の酸素分圧を知るため、管内の上下の約



1: Silicone rubber stopper 2: Gas inlet 3: Gas outlet 4: PR thermocouple 5: Oxygen sensor 6: CA thermocouple 7: Pt lead wire 8: Insulator with double holes 9: Specimen

Fig. 1. Schematic illustration of an apparatus to measure partial electronic conduction parameter.

800°C の位置 2 か所に酸素濃淡電池を置き、この二つの電池がほぼ等しい酸素分圧を示すことを知って、反応装置内の酸素分圧が均一になっていることを知った。この酸素濃淡電池および熱電対の材質および取付け位置は前報と同様である。また、雰囲気酸素分圧制御方法も前報と同様である。

個々の試料について酸素分圧は低い方から高い方へ、温度は高い方から低い方向に変化させて測定した。また、電気伝導度測定周波数も前報と同様 9 kHz である。

用いた固体電解質は溶鋼用酸素プローブのために現在市販されている外径 4.6 mm, 内径 3 mm, 長さ 35 mm の ZrO_2 -7 mol% MgO あるいは 8 mol% MgO の一端閉塞管である。製造会社の異なる 3 種の固体電解質を用いたが、そのうちの 2 社の固体電解質の成分分析値を Table 1 に示す。なお、残りの 1 社については試料不足のため分析しなかった。

2.2 溶鋼中の酸素活量の測定

Fig. 2 に溶鋼中の酸素活量を測定する装置を示した。50 kg 溶解用 3 kHz 高周波誘導炉内に内径 280 mm, 深さ 400 mm のアルミナるつぼを設置し、これに 0.2% C の鋼約 40 kg を溶解した。炭素と酸素以外の不純物濃度は

Table 1. Chemical composition of solid electrolytes made by A and B enterprises.

Enterprises	Composition (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
A	0.15	0.92	0.04	0.09	2.66
B	0.12	0.04	0.05	0.05	2.15

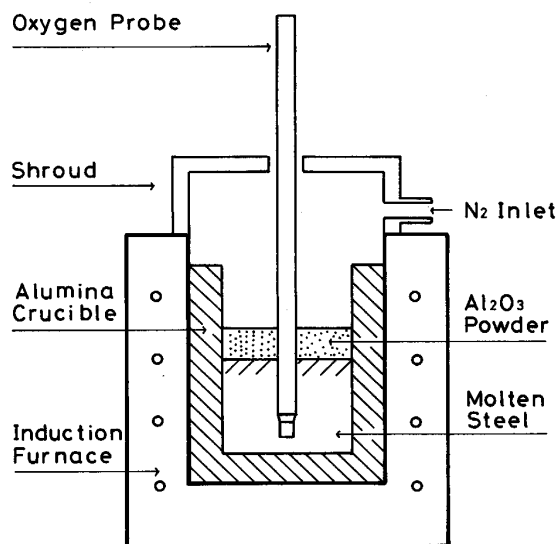


Fig. 2. Schematic illustration of an apparatus to measure oxygen activity in molten steel.

トレースである。溶鋼の表面は粉末のアルミナで被覆し、さらに $8\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ の N_2 を流し続けることによって、雰囲気酸素分圧を制御した。酸素濃度はアルミニウム線を投入することにより調節した。

酸素プローブには P_e を測定した固体電解質を有するセンサ、あるいは P_e は測定していないが P_e を測定したものと同一製造バッチの固体電解質を有するセンサを組み込んだ。プローブ先端の構造は製鉄所の製鋼現場で使用しているものとほぼ同じである。すなわち、アルミナ製のハウジングに酸素濃淡電池と透明石英管に保護された熱電対を埋め込んである。プローブの直径は約 35 mm である。センサの固体電解質の表面は CaF_2 を約 10% 含む Al_2O_3 で被覆されている。基準の酸素分圧を与える物質として Cr と Cr_2O_3 の混合物を用いた。センサは鋼製のキャップで保護されているが、溶鋼中に浸漬されるとこのキャップは溶解する。プローブの先端から約 300 mm はアルミナシリケート製のいわゆるスプラッシュ防止材で被覆されている。

酸素プローブは手で保持して、約 1600°C の溶鋼中に浸漬した。溶鋼内でのプローブ先端の位置は溶鋼表面から約 100 mm とした。溶鋼浸漬後センサの起電力が一

定値を示した後、プローブ先端を振幅約 100 mm、周期約 2s の振り子運動をさせ、起電力の変化を調べた。プローブは約 1 min 間隔で溶鋼中に投入し、2 本投入するごとに溶鋼をサンプリングした。サンプリング試料は化学分析によって酸可溶アルミニウムについて分析した。溶鋼をサンプリングせずに酸素活量だけを測定している場合のアルミニウム濃度は、時間で一次補間をして推定した。

3. 測定結果および考察

3.1 P_e の測定結果

固体電解質の電気伝導度と雰囲気中の酸素分圧の $-1/4$ 乗あるいは $1/4$ 乗の関係を Fig. 3 に示す。図の横軸は右方向が酸素分圧の大きい方向となっているが、図の横軸の中央から右側は酸素分圧の $1/4$ 乗を、左側は $-1/4$ 乗を取っている。前述したように Fig. 3 の右図の傾きと縦軸の切片から P_h が、左図の傾きと縦軸の切片から P_e が求まる。(2)式が成立する場合、右図と左図の縦軸の切片は同一の値となるはずである。しかし、前報¹⁷⁾と同様に今回も縦軸の切片は一致しなかった。前報では、酸素分圧に依存しない電子伝導あるいはホール伝導が存在するものと仮定したが、本稿も同様の取扱い、すなわち右図と左図の縦軸の切片の平均値を σ_{ion} として処理した。なお、それぞれの切片値を用いて P_e と P_h を求めると、平均値を用いた場合に比べ P_e は約 10% 程度小さい値が、 P_h は約 10% 程度大きな値が得

られる。

Fig. 4 と Fig. 5 に測定された P_e と P_h の温度依存性を示した。図中の記号の相違は固体電解質製造会社の相違を示す。会社ごとにわずかに差があるように見受けられるが、その差はそれほど大きくないので全測定値を回帰平均すると、(3)および(4)式が得られる。

$$\log P_e(\text{atm}) = -85\,000/T + 29.2 \pm 1.0 \quad \dots\dots(3)$$

$$\log P_h(\text{atm}) = 27\,000/T - 13.3 \pm 0.8 \quad \dots\dots(4)$$

なお、(3)および(4)式の誤差範囲は、Fig. 4 および 5 の点線で示した全測定点を含むように決めた最大の範囲である。また、7 mol% MgO-ZrO₂ と 8 mol% MgO-ZrO₂ の間の差はほとんど認められなかった。

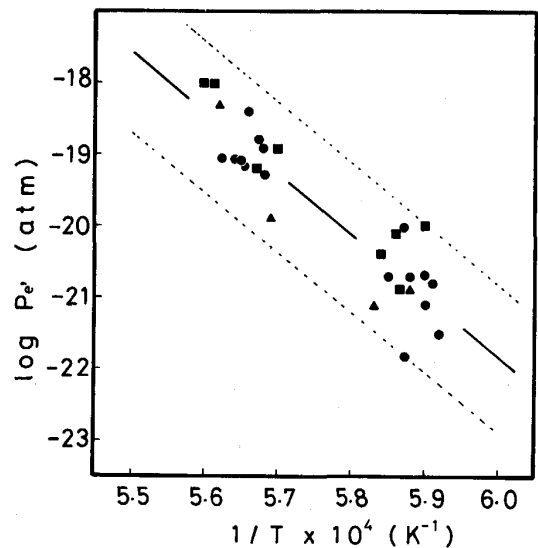


Fig. 4. Relation between logarithm of partial electronic conduction parameter of solid electrolytes and reciprocal temperature.

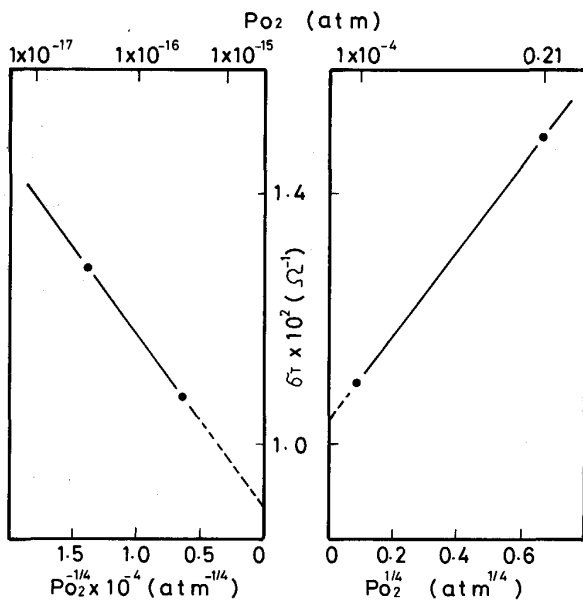


Fig. 3. An example of relation between $-1/4$ th or $1/4$ th magnitudes of oxygen partial pressure and electrical conductivity of solid electrolytes measured by a bipolar method.

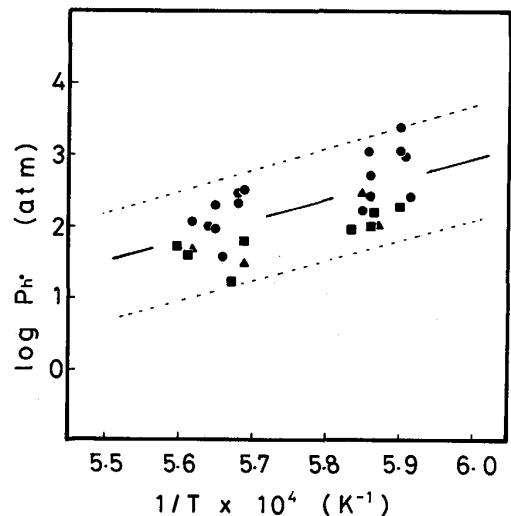


Fig. 5. Relation between logarithm of holic conduction parameter of solid electrolytes and reciprocal temperature.

この電子伝導性パラメーターの測定値は著者らの研究の既報¹⁸⁾のものより小さい。本研究に用いた試料の不純物のうち酸化鉄以外のものは既報の値とほぼ同じであるが、酸化鉄の濃度が既報のものより約1桁小さくなっている。従って、酸化鉄濃度の減少が P_e を小さくしたものと推定される。

3.2 酸素活量測定結果

Fig. 6 に溶鋼中の酸素活量の測定結果を示した。この場合、センサの起電力、温度、固体電解質の P_e から次の SCHMALZRIED の式¹⁹⁾によって溶鋼中の酸素活量を決定した。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_e^{1/4} + P_{O_2}(R)^{1/4}}{P_e^{1/4} + P_{O_2}(W)^{1/4}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_h^{1/4} + P_{O_2}(W)^{1/4}}{P_h^{1/4} + P_{O_2}(R)^{1/4}} \dots\dots\dots(5)$$

ここで E : 酸素濃淡電池の起電力 (V), R : ガス定数 ($1.98 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$), T : センサの温度 (K), F : ファラデー定数 ($23065 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$), $P_{O_2}(R)$: 基準極の酸素分圧 (atm), $P_{O_2}(W)$: 作用極の酸素分圧 (atm), である。 $P_{O_2}(R)$ を酸素活量に換算する際には、(6)式の反応についての標準自由エネルギー変化の JANKE らの測定値³⁾ (7)式を用いた。

$$O_2 = 2Q \dots\dots\dots(6)$$

$$\Delta G_0^0 = 3.72 T - 65500 \text{ (cal/mol } O_2) \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 ΔG_0^0 は(6)式の反応の標準自由エネルギー変化である。ただし、 P_{O_2} の単位は atm, Q の活量は 1 mass% を基準にしたヘンリー基準の活量である。この酸素活量を以下 h_0 と記す。また、 $P_{O_2}(R)$ はセンサ小

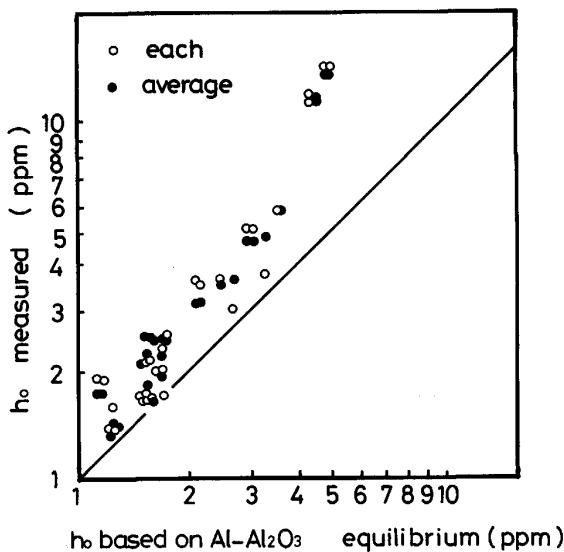


Fig. 6. Comparison between measured oxygen activities based on each P_e and an averaged P_e .

委が推奨している(1)式で示す標準自由エネルギー変化の値を用いた。

溶鋼中の酸素活量測定の場合には、 $P_{O_2}(W) \ll P_{O_2}(R) \ll P_h$ であるから(5)式中の P_h を含む項は無視できるので、(1), (5), (7)式から(8)式が得られる。

$$h_0 = [\{ P_e^{1/4} + \exp(\Delta G_{Cr}^0/6RT) \} / \exp(EF/RT) - P_e^{1/4}] \times \exp(-\Delta G_0^0/2RT) \dots\dots\dots(8)$$

Fig. 6 の横軸は、 Al_2O_3 の活量を 1 とし、Al の分析値を用いて \underline{Al} と \underline{O} は平衡にあると仮定して学振推奨値²⁰⁾から求めたヘンリー基準の酸素活量であり、縦軸はプローブによって決定した酸素活量である。ただし、活量係数を算出するにあたって、酸素濃度は小さいので相互作用助係数に乗ずる酸素濃度はゼロと仮定した。また、活量は本稿では便宜上 $h_0 = 1 \times 10^{-4}$ を $h_0 = 1 \text{ ppm}$ として表示する。

Fig. 6 中の白抜き印は個々の固体電解質について測定された P_e を根拠にアレニウスの関係を用いて推定した場合であり、黒丸印は測定された全 P_e を回帰して温度依存性を決定した値、すなわち(3)式を用いて推定した値である。図中の直線は縦軸と横軸との等値線である。

Fig. 6 から次のことを読み取ることができる。

(1) 4 ppm 以上では、 P_e に個々の値を用いた場合と回帰値を用いた場合に差はない。これは $P_e \ll P_{O_2}(W) \ll P_{O_2}(R)$ の条件下にあるため、 P_e が $P_{O_2}(W)$ と $P_{O_2}(R)$ に対し無視できるためである。

(2) 4~2 ppm では回帰値を用いた方、すなわち黒丸印の方がばらつきが小さい。これは、固体電解質の個々の P_e そのものがばらついているのではなく、 P_e 測定技術の未熟さにより測定された値がばらつくことを示唆している。

(3) 2 ppm 以下では白抜き印、黒丸印ともばらつきが大きい。この原因は不明であるが、酸素濃度が小さいので溶鋼中のわずかな酸素濃度の変動が現れている可能性もある。

以上より、 h_0 が 2 ppm 以上の範囲では回帰値の P_e を用いることで十分である、と考えられる。よって、以下の議論での P_e はいずれも回帰値を用いることにする。

Fig. 7 に、 P_e を測定した固体電解質を装着したセンサで測定した酸素活量と、 P_e を測定していない固体電解質を装着したセンサで測定した酸素活量の差を示した。横軸、縦軸、直線を持つ意味は Fig. 6 と同じである。白抜き印が P_e 測定済みの固体電解質を装着したセンサの場合、黒丸印は P_e 未測定の固体電解質を装着したセ

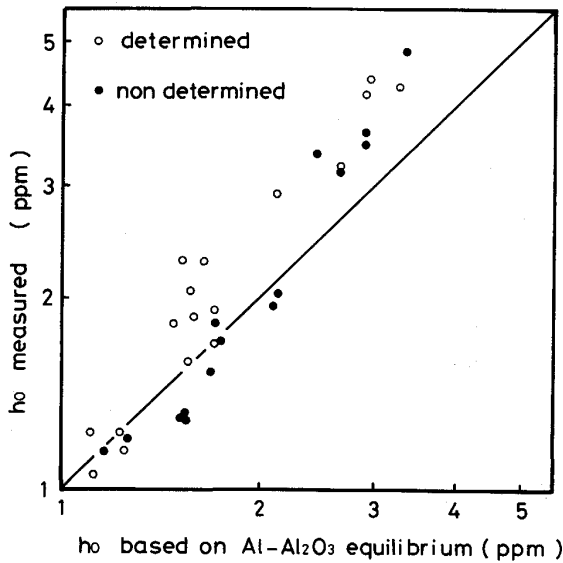


Fig. 7. Comparison between oxygen activities measured by oxygen probes with solid electrolytes of which P_e are determined and undetermined.

ンサで測定した場合である。

Fig. 7 は、低酸素活量領域では P_e を測定していない固体電解質を用いた場合の方がわずかに小さい酸素活量を与えることを示している。これは固体電解質の P_e 測定の際の加熱が、 P_e をわずかに変化させていることを示唆している。しかし、この程度の差は溶鋼中の酸素活量の測定値にほとんど影響を与えないものと考えられるが、より厳密な測定が必要な場合には、電解質をセンサに組み込む以前に焼鈍すると良い。

Fig. 8 にプローブを溶鋼中で振り子運動させたときの影響を示した。横軸、縦軸、直線の持つ意味は Fig. 6 と同じである。図中の白抜き印は運動を与えていない時の測定値、黒丸印は運動している時の測定値である。同じ印の形が運動前後の対応を示している。運動の無いときには測定値は Al 濃度から予測される平衡酸素活量より大きな値を示すが、運動を与えると平衡酸素活量に近づく。運動を与えると平衡に近づくのは、溶鋼と固体電解質界面付近の溶鋼中に形成される境膜が破壊されるためと考えられる。

運動のある場合と無い場合のセンサの起電力の差は 5~15 mV である。この起電力差が固体電解質-溶鉄界面付近の溶鉄内に形成される境膜の温度差によるものか、あるいは HARTOG¹³⁾ らあるいは岩瀬らが指摘した固体電解質中をリークした酸素による酸素濃度の勾配をもつ境膜によるものかは不明である。バルク溶鉄と固体電解質表面の間に温度差があり、運動を与えることによってこの温度差が小さくなると仮定すると、観察された 5~15

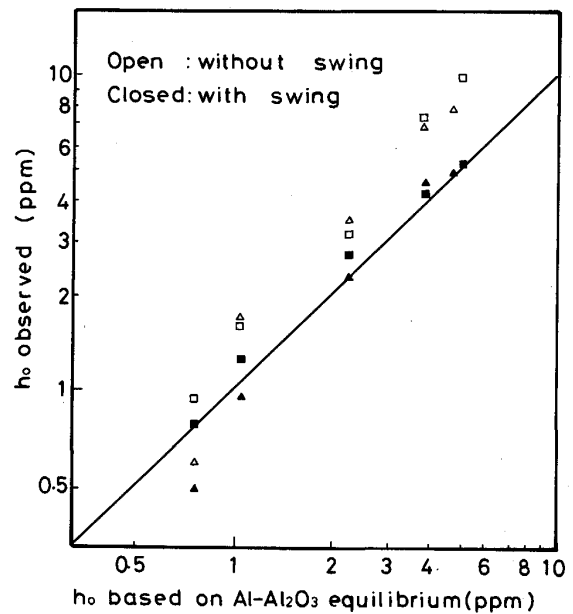


Fig. 8. Comparison between oxygen activities measured by oxygen sensors with and without swing in molten steel and that estimated on the basis of the equilibrium between Al and Al_2O_3 .

mV の起電力差は 5~25°C の温度差に相当する。

以上の考察より、溶鋼内の酸素活量を正確に求めるには、固体電解質の P_e にはバッチごとに抜取り測定して回帰平均した値を使用し、プローブを振り子運動などの運動をさせ溶鋼側の境膜の影響をとり除けば良いことが分かった。

3.3 従来の P_e と今回測定されたものとの比較

Fig. 9 に、同一のプローブの測定結果に、JANKE が報告している P_e のデータ³⁾を適用した場合と(3)式で示す本研究の回帰値を適用した場合の h_o の比較を示した。プローブの測定値は Fig. 6 と同じのものであり、振り子運動の無い場合のものである。(3)式を適用した場合には、2 ppm 付近まではプローブで測定された h_o は Al と Al_2O_3 の平衡から求めた h_o に対する等値直線に平行になり、2 ppm 付近以下でこの等値直線に接近する。JANKE のデータを用いた場合には等値線に平行にならず、しかも 2.5 ppm あたりで h_o は Al と Al_2O_3 の平衡から求めた h_o より小さくなる。

JANKE の報告した P_e を用いた場合の h_o が(3)式を用いた場合より小さくなるのは、(5)式を根拠に考察すると、前者の値が後者のそれよりも大きいことによるものであることがわかる。また、本研究結果を用いた場合にも、2 ppm 以下で振り子運動を与えない場合には測定された h_o は急激に Al と Al_2O_3 の平衡値に接近し、運動を与えた場合にはこの平衡値より小さくなるが、この

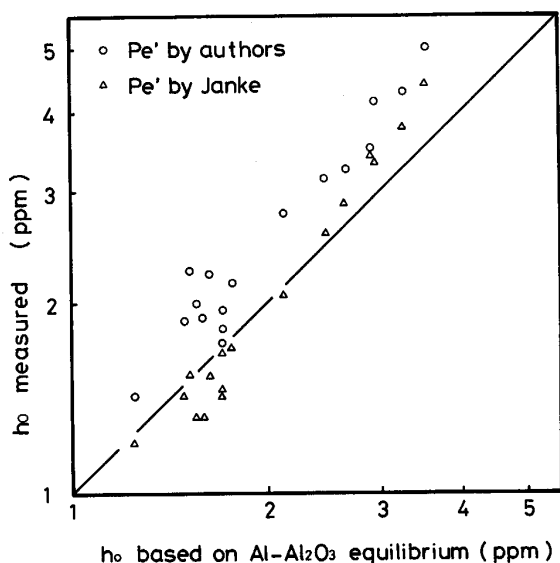


Fig. 9. Differences of oxygen activities measured by oxygen probe on the basis of P_e 's measured by authors and JANKE.

現象は本研究によって得られた P_e が真の値よりもまだ少し大きめであるという疑いを持たせる。この一つの原因として、測定結果を解析する際に仮定した酸素分圧に依存しない部分電子伝導が寄与しているかもしれないので、それについて考察する。(5)式の電子伝導が寄与する部分だけに注目すると、酸素分圧に依存しない部分電子伝導が存在すると仮定すると(5)式に相当する式は(9)式で与えられる。

$$E = \frac{RT}{F} = \ln \frac{P_e'^{1/4} \{1 - (\sigma_{ie}/\sigma_{ion})^2\} + P_{O_2}(R)^{1/4}}{P_e'^{1/4} \{1 - (\sigma_{ie}/\sigma_{ion})^2\} + P_{O_2}(W)^{1/4}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで σ_{ie} は酸素分圧に依存しない部分電子伝導度である。一例として、Fig. 3 から $(\sigma_{ie}/\sigma_{ion})^2$ を求めると約 0.006 であり(5)式を用いても(9)式を用いてもほとんど差がないことになる。 P_e がまだ少し大きめであるという疑いについては P_e の測定精度を上げてなお今後検討する必要がある。

4. 結 言

酸素センサに実際に組み込むための ZrO_2 -7 mol% MgO あるいは -8 mol% MgO 固体電解質の電子伝導性パラメーターを測定した。このパラメーターを測定した固体電解質を用いて酸素プローブを作成し溶鋼中の酸素活量を測定した。その結果をまとめると以下のようなになる。

4.1 固体電解質の電子伝導性パラメーターの測定結果

4.1.1 小型酸素プローブに組み込むための固体電解

質の電子伝導性パラメーターを初めて直接測定することができた。

4.1.2 また同時に、この電解質については従来報告の無いホール伝導性パラメーターも測定することができた。

4.1.3 我が国の代表的固体電解質製造会社3社が製造する溶鋼用酸素センサ向け固体電解質については、電子伝導性およびホール伝導性パラメーターは現状では次の値を用いることができる。

電子伝導性パラメーター：

$$\log P_e'(\text{atm}) = -85\,000/T + 29.2 \pm 1.0$$

ホール伝導性パラメーター：

$$\log P_h(\text{atm}) = 27\,000/T - 13.3 \pm 0.8$$

4.1.4 これらパラメーターに最も影響を与える不純物は酸化鉄である。

4.2 アルミキルド鋼中の酸素活量の測定法

4.2.1 P_e は固体電解質の製造バッチごとに抜取り測定を行い、その回帰平均値を用いる。

4.2.2 基準の酸素分圧を与える物質として Cr と Cr_2O_3 の混合物を用いる場合、熱力学データはセンサ小委の推奨値を用いる。

4.2.3 プローブを溶鋼中で振り子運動などの運動をさせて固体電解質-溶鋼界面付近の境界膜の影響を少なくする。

本研究の実験の一部の遂行には当時千葉工業大学金属工学科学生であった、頭川善隆(現：千葉工業大学大学院)、黒川 信(現：大阪酸素工業(株))、児玉宏喜(現：富士通(株))の諸君の協力があつた。また、研究費の一部は文部省科学研究費助成金試験研究があてられた。以上、記して謝意を表する。

文 献

- 1) 製鋼用センサの新しい展開(日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼センサ小委員会編)(1989), p. 3, 11 [日本学術振興会]
- 2) 同上, p. 3, 10
- 3) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 755
- 4) J. E. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for steelmaking (1950), p. 618 [Addison-Wesley Publishing Co., Inc.]
- 5) 文献3), p. 3, 9
- 6) 文献3), p. 3, 19
- 7) 雀部 実, 宋 小芳: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 545
- 8) D. JANKE and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenwes., 50 (1979), p. 93
- 9) M. INOUE, M. IWASE and T. MORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 21 (1981), p. 54
- 10) 山田健三, 碓井 務, 麦田幹雄, 岩崎克博, 黒島 浩: 製鋼反応協議会提出資料(日本学術振興会製鋼第19委

- 員会第3分科会編)(19委-10472)(昭和58年2月4日)
- 11) M. IWASE, E. ICHISE, M. TAKEUCHI and Y. YAMASAKI :
Trans. Jpn. Inst. Met., **25** (1984), p. 43
 - 12) M. J. U. T. van WIJNGAARDEN, J. M. A. GELDENHIUS and R.
J. DIPPENAAR : Trans of ISS (1988) Apr., p. 35
 - 13) H. W. den HARTOG and B. SLANGEN : Ironmaking
Steelmaking, **2** (1976), p. 64
 - 14) M. IWASE and T. MORI : Metall. Trans. B., **9** (1978),
p. 365
 - 15) M. IWASE and T. MORI : Metall. Trans. B., **9** (1978),
p. 653
 - 16) M. IWASE and A. MCLEAN : Solid state Ionics, **5** (1981),
p. 571
 - 17) A. MCLEAN and M. IWASE : ISS Transactions, **2** (1983),
p. 45
 - 18) 雀部 実, 宮下正雄, 姜 兆華, 妹尾弘己 : 鉄と鋼, **77**
(1991), p. 790
 - 19) H. SCHMALZRIED : Z. Electrochem., Bunsenges. Phys.
Chem., **66** (1962), p. 572
 - 20) Steelmaking Data Sourcebook Revised Edition : ed. by
the Japan Society for the Promotion of Science, The 19th
Committee on Steelmaking (1988), p. 45 [Gordon and
Breach Science Publishers]
-