

技術解説

千葉工業大学 工学部 機械サイエンス学科
教授雀部 実
Minoru Sasabe

溶鉄用酸素センサ

Oxygen Sensor for Molten Steel

1. はじめに

鉄鋼製品の品質にそれまで以上の高度化が要求されるにともない、以前には問題とならなかった程度の介在物も問題にされるようになった。日本における介在物の研究は、日本学術振興会製鋼第19委員会非金属介在物協議会(1954-1974)、同委員会鋼中非金属介在物小委員会(1990-1993)、日本鉄鋼協会高温プロセス部会超清浄鋼研究会(1995-現在)に代表されるように、産・官・学をあげて長いこと続けられてきた。

介在物の発生主因は溶鋼中の酸素にあり、溶鋼中の酸素濃度の迅速分析は早くから求められていた。このニーズに対応して出現したものが、固体電解質利用の酸素センサである。実用的な溶鋼用酸素センサは1960年代に出現し、現在でも製鉄所で多数使用されている。特に1980年代に入るとその使用量は急増し、またその測定精度の向上が厳しく要求された。この要求に対処するため、日本学術振興会製鋼第19委員会の中に製鋼センサ小委員会(1986-1989)が設置され、精力的な研究が行われ成果をあげた。筆者は溶鉄用酸素センサの研究にかなり長い間従事してきた。その中で得た知見をここに紹介したい。

2. 酸素センサの原理

固体電解質利用の酸素センサは、酸素濃淡電池の原理を利用している。酸素濃淡電池は、酸素イオンが動くことのできる電解質の両端に酸素濃度の違いを作ると起電力が発生するというものである。これをFig.1に沿って説明する。固体電解質に仕切られた2つの部屋A室とB室があり、どちらの室にも酸素を含む気体が充填されているとする。A室の酸素分圧が $P_{O_2}(A)$ 、B室の酸素分圧が $P_{O_2}(B)$ であるとする。分圧とは気体中の補正濃度と考えてよい。今ここでは分圧という言葉を用いているが、厳密にはフュガシ

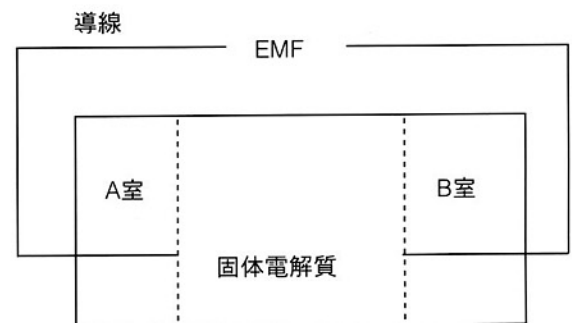


Fig.1 濃淡電池の説明図

ティと呼ばなければならない。分圧は圧力の単位を持つが、フュガシティは無次元である。ここで用いているフュガシティは、注目している気体が持つ分圧を基準の圧力で割った値である。基準の圧力を大気圧(1013hPa)にとるとフュガシティの数値がatm単位の分圧の数値と等しくなるので、耳慣れないフュガシティという言葉を使わずに分圧という言葉が慣用的に使用されている。全圧が1013hPa(大気圧)で濃度が100%であるときのフュガシティは1である。固体電解質の2つの表面に電線をつなぐと起電力が発生する。固体電解質と電線の接触点を電極とっている。2つの電極間に発生する電圧は(1)式で記述されるネルンストの式に従う。

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(B)}{P_{O_2}(A)} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここでEは起電力、Rは気体定数(8.3144 J mol⁻¹ K⁻¹)、Tはケルビン温度(K)、Fはファラデー定数(96500 J V⁻¹ mol⁻¹)である。

$P_{O_2}(A)$ が既知であれば、EとTを測定することによ

って $P_{O_2}(B)$ を知ることができる。工業用として市販されている溶鉄用酸素センサの概略をFig.2に示す。

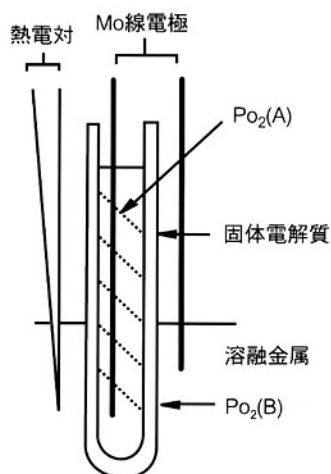
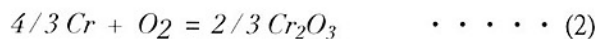


Fig.2 溶融金属用酸素センサの概要図

固体電解質には ZrO_2 に9mol%程度の MgO を混合したセラミックを利用する。 ZrO_2 に添加する酸化物は MgO 以外に CaO がある。これら添加する酸化物を安定化剤といっている。セラミックは一端を閉塞した管、いわゆるタンマン管になっている。この管の内側には電極となるモリブデン線と $P_{O_2}(A)$ を決めるための物質が入れてある。 $P_{O_2}(A)$ を基準酸素分圧と呼んでいる。 $P_{O_2}(A)$ を既知のものとするための物質として金属とその金属の酸化物が使用されており、多くの場合粉末 Cr と粉末 Cr_2O_3 の混合物が使用されている。金属とその金属の酸化物を使うと $P_{O_2}(A)$ が既知になる理由は、次のとおりである。 Cr と酸素の平衡反応は(2)式である。



この反応の平衡定数を $K_{Cr_2O_3}$ とおくと(3)式となる。

$$K_{Cr_2O_3} = \frac{a_{Cr_2O_3}^{2/3}}{a_{Cr}^{4/3} P_{O_2}} \quad \dots \dots (3)$$

ここで a_{Cr} と $a_{Cr_2O_3}$ は Cr と Cr_2O_3 のラウル基準の活量である。活量とは固体や液体中での補正濃度と考えてよい。補正のやり方には一定の約束がある。ラウル基準の活量のほかにヘンリー基準の活量が多く使われるが、物理化学的検討ではラウル基準の活量が、工業ではヘンリー基準の活量が使われることが多い。この2つの活量の違いは、補正の方法が違うと考えてよい。純粋の物質のラウル基準の活量は1と約束されている。ここでは純粋の金属 Cr と純粋の酸化物 Cr_2O_3 を用いているので $a_{Cr}=1, a_{Cr_2O_3}=1$ である。よって、

$$K_{Cr_2O_3} = I/P_{O_2} \quad \dots \dots (4)$$

となる。平衡定数は温度が決まると一定値になるので、 $K_{Cr_2O_3}$ は温度が決まれば一定値である。したがって、(4)式中の P_{O_2} は温度が決まれば一定値である。

(1)式は基準極の酸素分圧が分かっている温度 T が分かっているならば、作用極の酸素分圧が分かることを示しているの、温度測定は必ず必要になる。(1)式の $P_{O_2}(A)$ は(4)式の P_{O_2} に等しい。 $K_{Cr_2O_3}$ の値は熱力学データを利用して決定する。すなわち、(5)式で記述される標準生成自由エネルギーと平衡定数の関係を利用する。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots \dots (5)$$

ΔG° の具体的数値は熱力学データブックに載っているが、平衡定数 K の値を探しても熱力学データブックに載っていることはほとんどない。(4)式と(5)式から(6)式が得られる。

$$\Delta G^\circ_{Cr_2O_3} = RT \ln P_{O_2}(A) \quad \dots \dots (6)$$

熱力学データは、

$$\Delta G^\circ_{Cr_2O_3}/J = -754900 + 170.00T \quad \dots \dots (7)$$

を与えている¹⁾。(7)式左辺の J は ΔG° の単位がジュールであることを示している。データブックによってはカロリー単位を使っているものがあるので、注意を払う必要がある。(1),(6),(7)式を組み合わせると

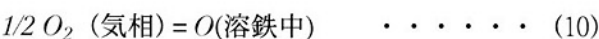
$$\ln P_{O_2}(B) = (754900 - 170.00T)/RT + 4EF/RT \quad \dots (8)$$

が得られる。(8)式に $F=96500 J V^{-1} mol^{-1}$, $R=8.3144 J mol^{-1} K^{-1}$ を代入し、自然対数を常用対数に変換すると

$$\log P_{O_2}(B) = (39496 + 20185E)/T - 8.890 \quad \dots \dots (9)$$

が得られる。 $P_{O_2}(B)$ の値は分圧(厳密にはフュガシティ)として得られるので、実用上は不便である。 $P_{O_2}(B)$ を実用的に使用している溶鉄中の酸素の質量パーセントで表すために、次の手順を踏む。

気相中の酸素が溶鉄に溶解する次の平衡反応を考える。



(10) 式右辺のOの下にアンダーバーがあるが、これは $K\%O$ と書くことにすると(11)式となる。

$$K\%O = [\%O] / P_{O_2(B)}^{1/2} \quad \dots \dots (11)$$

$K\%O$ の具体的数値はJankeの測定値²⁾を引用すると(12)式で与えられる。

$$-RT \ln K\%O = -137550 + 7.81T \quad \dots \dots (12)$$

(12)式では $R=8.3144(Jmol^{-1}K^{-1})$ を、温度はケルビン温度(K)を用いている。(11)式と(12)式を合わせ、自然対数を常用対数に変換すると

$$\log[\%O] = 7193/T - 0.4084 + 1/2 \log P_{O_2(B)} \quad \dots (13)$$

が得られる。(9)式と(13)をあわせると(14)式が得られる。

$$\log[\%O] = (10092E + 26941)/T - 4.853 \quad \dots (14)$$

酸素濃度は対数で与えられるので、比較的低濃度の酸素濃度の場合でも測定ができる。市販の溶鉄用酸素センサは温度と起電力から酸素の質量パーセント濃度を直接表示するようになっている。現在市販されている溶鉄用酸素センサはシングルppmのオーダーの測定が可能である。

ここで注意すべきことは(14)式は溶鉄にしか適用できないことである。鉄以外の熔融金属中の酸素濃度を知らうとする場合には、使用する金属ごとに

(14)式に相当する関係式を測定で求めておかなければならない。(14)式に相当する関係が求まっていなくても、金属種が同一である限り、 E と T から求めた $P_{O_2(B)}$ を操業の指針に利用することは可能である。(13)式を使用するに当たってフガシィ $P_{O_2(B)}$ を求める際に使用する基準圧力には注意しなければならない。多くの場合に圧力基準を1013hPaにとっているのでフガシィの数値はatm単位の数値に等しくなる。(13)式の場合に限って基準の圧力を1000hPaにとっているので、フガシィの数値はbar単位の数値に等しくなる。市販の酸素センサは $P_{O_2(B)}$ を表示する場合1013hPaを基準に取ったフガシィとして表示するようになっている。1000hPaを基準とするフガシィと1013hPaを基準とするフガシィとの相違は1%なので、bar単位とatm単位を区別せずに使用しても大きな支障にはならない。

ここまでは基準極にCrと Cr_2O_3 の混合物を用いた場合について紹介した。この使用例のほかにMoと MoO_2 の混合物を用いた例がある。実験室的使用例で

は、基準極にNiとNiOの混合物、FeとFeOの混合物などの例がある。金属と金属酸化物の混合物ではなく、空気や酸素などの気体を使用している例もある。

3. 酸素センサ利用上の注意点

3.1 電子伝導性パラメータ

(1)式で示したネルンストの式は固体電解質のイオンの輸率が1の場合でないで使用できない。イオンの輸率を考慮に入れたネルンストの式の修正式は(15)式である。

$$E = -t_{ion} \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(B)}}{P_{O_2(A)}} \quad \dots \dots (15)$$

ここで t_{ion} はイオンの輸率である。温度が高くなると固体電解質の t_{ion} は1ではなくなる。その場合にはシュマルツリードの式と呼ばれる(16)式を用いる。

$$E = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{Pe'^{1/4} + P_{O_2(W)}^{1/4}}{Pe'^{1/4} + P_{O_2(R)}^{1/4}} + \ln \frac{Ph \cdot^{1/4} + P_{O_2(W)}^{1/4}}{Ph \cdot^{1/4} + P_{O_2(R)}^{1/4}} \right\} \quad (16)$$

ここで $P_{O_2(W)}$ は作用極の酸素分圧で(15)式中の $P_{O_2(B)}$ に対応するものであり、 $P_{O_2(R)}$ は基準極の酸素分圧で(15)式中の $P_{O_2(A)}$ に対応するものである。 Pe' は電子伝導性パラメータ、 $Ph \cdot$ はホール伝導性パラメータと呼ばれるものである。 Pe' と $Ph \cdot$ は本来は物性値であって、物質と温度が決まれば特定の値になるものである。溶鉄用酸素センサに用いられている固体電解質の $Ph \cdot$ は通常の使用条件での $P_{O_2(W)}$ や $P_{O_2(R)}$ に比べると大きいので、(16)式中の第2項は無視してよい。したがって一般には(16)式は Pe' だけに注目した(17)式が使われている。

$$E = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{Pe'^{1/4} + P_{O_2(W)}^{1/4}}{Pe'^{1/4} + P_{O_2(R)}^{1/4}} \right\} \quad \dots \dots (17)$$

実用の固体電解質の Pe' は製造履歴によって異なる値になる。極論すれば同じ組成であっても固体電解質の製造メーカーが異なると異なった値となる⁷⁾。日本で製造されている固体電解質は品質管理が徹底しているので問題はないが、それでも酸素分圧が低い状況下で熱力学データを測定する場合には注意を払う必要がある。固体電解質の安定化材の含有量が異なると電子伝導性パラメータの値が異なるという例をFig.3に示した³⁾。

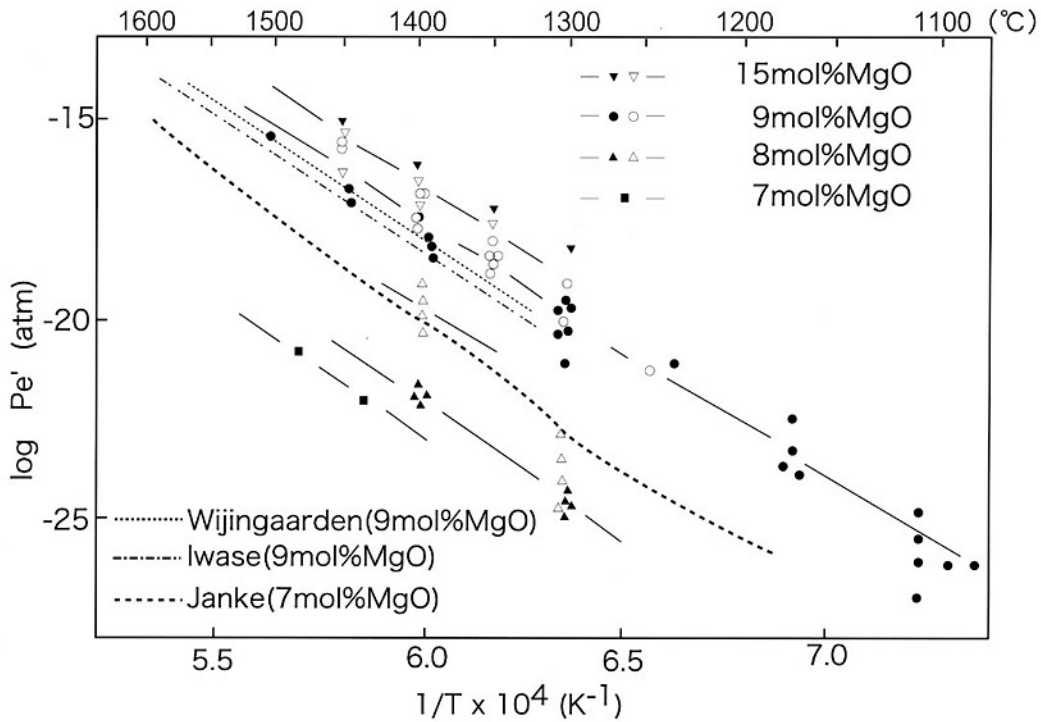


Fig.3 安定化剤の含有量が異なる固体電解質の電子伝導性パラメータ

3.2 固体電解質内の熱起電力

予熱を十分行わないでセンサを溶鉄中に投入すると、固体電解質の内部と外部に温度差が発生し熱起電力が発生するので、酸素センサの起電力を狂わせる。固体電解質中には正方晶と立方晶の結晶が混在している。立方晶の存在割合を立方晶率とっている。熱起電力は固体電解質の立方晶率の相違によって異なった値を出す。その1例をFig.4に示す⁴⁾。この例は最も一般的に使用されているマグネシア安定化ジルコニア $ZrO_2-9mol\%MgO$ の場合である。Fig.4は一つの試料を繰り返し加熱して熱起電力を測定したものである。図中の左縦軸の熱電能は温度差1Kあたりに発生する

熱起電力を意味している。加熱冷却を何回も繰り返しながら熱起電力を測定した後に、立方晶率をX線回折で求めている。この結果は、固体電解質の両側に温度差があると熱起電力が発生することと、同じ固体電解質を繰り返して使用すると同じ温度差でも発生する熱起電力の値が異なるものであることを示している。この熱起電力が異なる理由は、固体電解質の立方晶率が変化していくためである。この実験結果から、固体電解質に熱サイクルを与えるような使用法は好ましくないと言える。固体電解質の熱起電力の影響を避けるためには、可能な限り肉厚の薄い固体電解質を使用すれば良いということと、繰り返しの使用は避けるということになる。

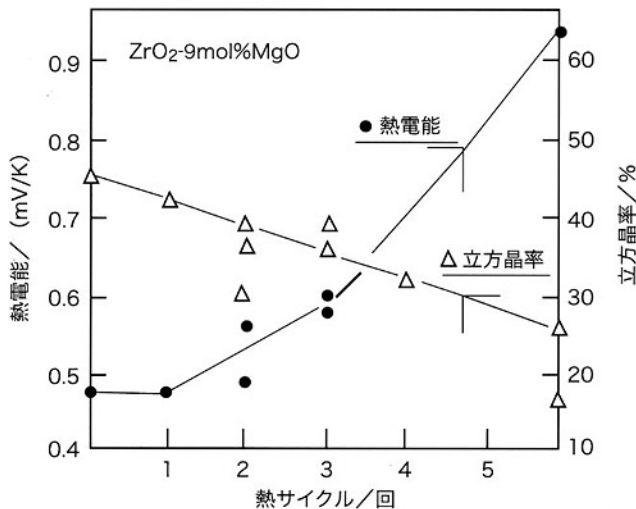


Fig.4 固体電解質の熱起電力に及ぼす熱サイクルの影響

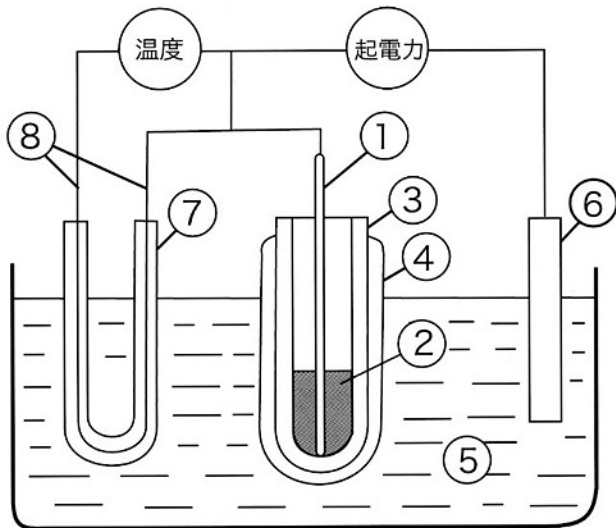
3.3 溶鋼中の流れの影響

溶鋼に流れがあると起電力の測定が難しい、という製鉄所現場の声が聞こえてきた時期があった⁵⁾。酸素センサの起電力が溶鋼中の流れで変化するというのである。これは、センサの固体電解質表面に形成される境界膜の効果によるものであると、考えることができる。固体電解質は酸素濃度の高い方から低い方へと酸素を電気化学的に輸送する。これは固体電解質の持つ宿命である。溶鋼側の酸素分圧が基準極のそれよりも高いとき、酸素は溶鋼側から基準極側に固体電解質を通して輸送される。そうすると固体電解質表面の酸素分圧は溶鋼バルクの酸素分圧より低くなる。すなわち、固体電解質表面付近に存在する溶鋼中に境界膜ができる。溶鋼に流れがあったり、

センサが振動したりすると境膜が破壊され固体電解質表面の酸素分圧とバルクの酸素分圧が近い値になる。そのためにセンサの起電力が変動する。固体電解質表面の酸素濃度がバルクの酸素濃度と近い値になるようにするには、溶鋼に流れがあった方がよいということになる。しかし測定の都度流れの様相は変わるので、それが誤差の要因になるため、実作業では毎回なるべく同じ流れの条件を与える位置で測定するように配慮すべきである。

4. 溶鉄中の酸素以外の元素を測定するセンサ

副電極式成分センサというものがある。酸素センサで酸素以外の元素を測定しようとするセンサである。その原理を溶鉄中のSiを測定することを目的に開発されたシリコンセンサで説明する⁶⁾。Fig.5がその原理図である。通常の酸素センサの固体電解質の表面にSiO₂が被覆してある。Fig.5中の④被覆が粉末SiO₂を焼き固めて作った被覆である。この被覆を副電極と呼んでいる。副電極表面では次の平衡反応が生じている。



- ①標準極リード(Mo) ②酸素基準極 (Cr-Cr₂O₃)
- ③固体電解質 (ZrO₂-MgO) ④被覆 ⑤溶鉄
- ⑥測定極リード (Mo) ⑦石英管 ⑧熱電対

Fig.5 シリコンセンサの概要図



(18) 式の反応の平衡定数を K_{SiO_2} とおくと、

$$K_{\text{SiO}_2} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{[\% \text{Si}][\% \text{O}]^2} \quad \dots \dots \dots (19)$$

K_{SiO_2} の値を熱力学データブックは次のように与えている⁷⁾。

$$RT \ln K_{\text{SiO}_2} = -576440 + 218.2T \quad \dots \dots \dots (20)$$

(14) , (19) , (20) 式から

$$\log[\% \text{Si}] = -(20184E + 84026)/T + 21.116 + \log a_{\text{SiO}_2} \quad \dots (21)$$

が得られる。副電極にSiO₂を使用しているので $a_{\text{SiO}_2} = 1$ となるので、(21) 式は (22) 式になる。

$$\log[\% \text{Si}] = -(20184E + 84026)/T + 21.116 \quad \dots \dots (22)$$

(22) 式は温度と起電力を測定すれば、シリコン濃度[%Si]を求めることができることを示している。理論的にはSi以外の元素であっても副電極に測定目的の金属の酸化物を使用すれば、目的金属元素濃度を測定できることになる。高炉の溶鉄桶中のSi濃度を副電極式シリコンセンサで測定した値と同時にサンプリングした試料をカウンタック分析によって求めたSi濃度との比較を、Fig.6に示す⁶⁾。両者はよい一致を示している。カウンタック分析は試料のサンプリング後、サンプリングした試料を分析室まで搬送しそこで分析のための前処理をする必要があるが、副電極式センサは溶鉄の流れの中に直接浸漬するだけでよく非常に簡便な測定方法である。

現在のところSi以外の副電極式不純物濃度検出センサは実験室的規模での報告はあるが、市販されているものはシリコンセンサ以外見当たらない。

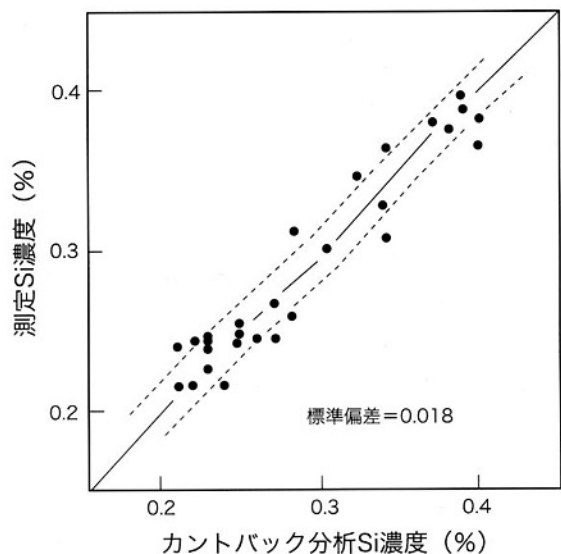


Fig.6 シリコンセンサで測定されたSi濃度とカウンタックで測定されたSi濃度の比較

5. 気体中の酸素濃度を測定するセンサ

固体電解質型酸素センサは溶鉄中だけでなく気相中の酸素濃度も測定できる。筆者は試験高炉内の酸素濃度を、酸素センサを使用して測定した経験がある。そのときに用いたセンサの構造をFig.7に示す⁸⁾。

外形約20mmのセラミック管内に固体電解質を主体とするセンサを納めた。このときに用いたセンサの固体電解質その他のセラミック類は市販品を購入したが、これを用いて自作した。試験高炉は東京大学

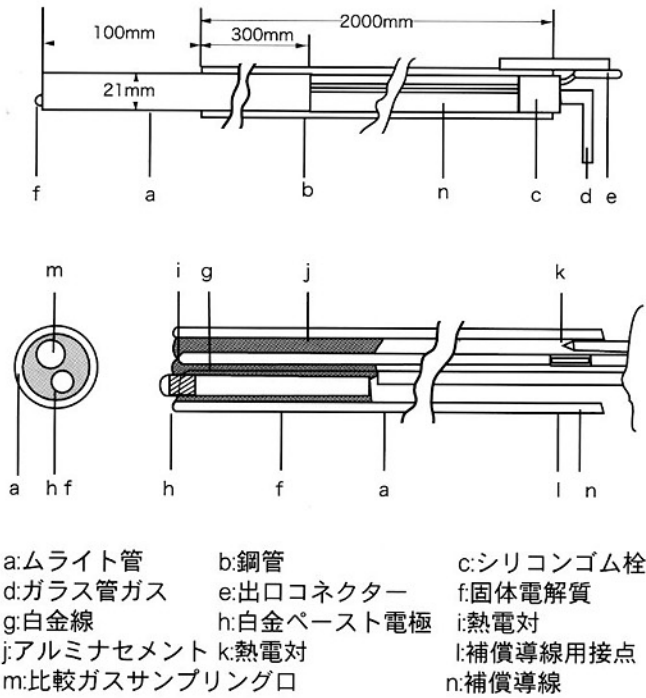


Fig.7 試験高炉内の酸素分布測定を行った酸素センサの概略

生産技術研究所のものである。試験高炉の測定口から酸素センサを炉内に挿入し、炉内の温度分布と酸素分圧の分布を求めた。得られた結果をFig.8に示す。Fig.8のAは通常コークス使用時の操業中、Fig.8のBは成型コークス使用時の操業中に測定した結果である。図Aと図Bでは酸素分圧分布と温度分布のパターンが異なっている。成型コークス使用時の操業は通常コークス使用時の操業に比べやや不安定であった。このパターンの相違は操業コンディションの相違を反映しているようである。この例は非常に酸素分圧の低い気体を測定しているが、同じ装置で大気中の酸素濃度も測定できた。

高炉以外の充填層内の酸素分圧を測定した例として、前近代日本の製鉄技術である“たたら”製鉄炉の実験炉内の酸素分圧を測定した例が、報告されている^{9),10)}。

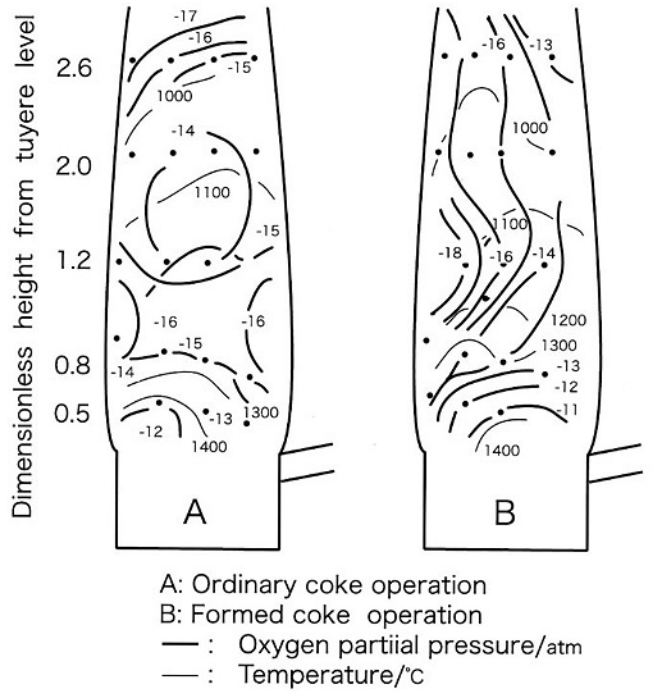


Fig.8 酸素センサで測定された試験高炉内の酸素分布と温度分布

6. 固体電解質なしの酸素センサ

酸素センサ用固体電解質は酸素イオンを輸送することができるセラミックであるため電解質となることができる。固体電解質以外で酸素イオンを輸送できるものであれば電解質として利用できる。その一例として、熔融酸化物を電解質として利用した例を紹介する¹¹⁾。Fig.9は高炉系スラグである熔融CaO-SiO₂-Al₂O₃中の酸素の拡散係数を求めようとしたものである。この場合、熔融酸化物は試料そのものであり、しかも電解質として利用されている。求まった拡散係数をFig.10に示す。この例は精錬途中のスラグも電解質として利用できる可能性のあることを示している。しかしスラグが酸化鉄を含有する場合、その濃度によって(15)式中の t_{ion} の値が変わるのでFeO濃度には気を配らなければならない。

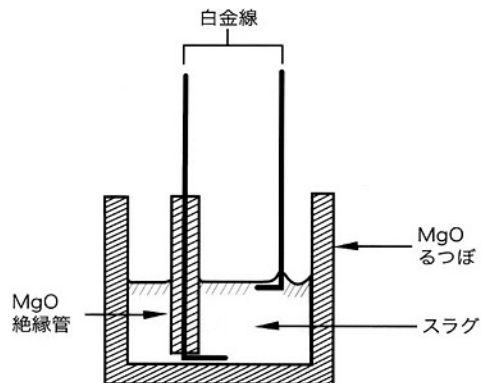


Fig.9 熔融スラグが試料と電解質の役割を持つ例

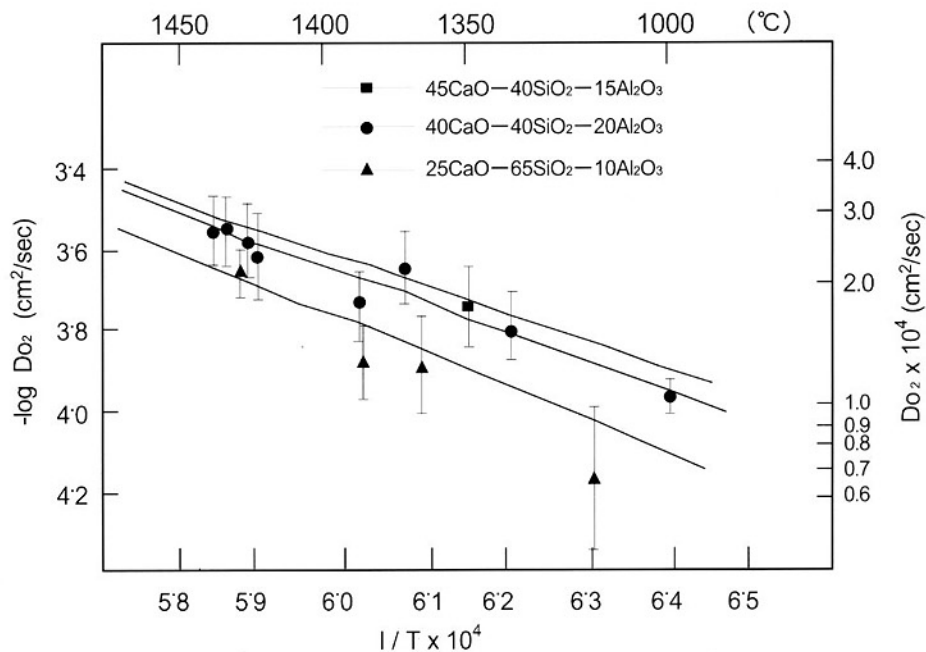


Fig.10 試料が電解質の役割もする装置で測定されたスラグ中の酸素の拡散係数

7. まとめ

溶鉄中の酸素濃度を測定する酸素センサについて、筆者の経験をもとに紹介した。酸素センサの特徴を整理すると次のとおりである。

- 1) 溶鉄用酸素センサはシングルppmの酸素濃度から酸素飽和濃度まで測定できる。気相用酸素センサは 1×10^{-17} atmから空気中の酸素濃度(0.21atm)まで測定できる。
- 2) 濃度（あるいは分圧）が対数として表示されるので、比較的広い濃度範囲を精度よく測定できる。
- 3) 溶鉄用酸素センサは溶鉄をサンプリングして凝固させた後分析室に輸送して分析する方法よりも簡便である。
- 4) 固体電解質の避けられない性質としての電子伝導性パラメータに注目している必要がある。
- 5) 固体電解質の内外に温度差があると熱起電力が発生するので、固体電解質の肉厚に注意すべきである。
- 6) 固体電解質を繰り返し利用すると立方晶率が変化し起電力に影響を与えるので、熱サイクルを与える繰り返し利用は好ましくない。
- 7) 酸素センサに副電極を付加することで、酸素以外の元素を測定できるようになる。
- 8) 熔融スラグを電解質として利用できる場合がある。

文献

- 1) 萬谷志郎：金属化学入門シリーズ2、鉄鋼製錬、日本金属学会
- 2) D.Janke & W.A.Fischer：Arch.Eisenhüttenwes. Vol.46(1975), pp.755-760
- 3) M.Sasabe, M.Miyashita, Z.H.Jiang and H.Senoo: Tetsu-to-Hagane, vol.77(1991), pp.790-797(雀部、宮下、姜、妹尾：鉄と鋼)
- 4) M.Sasabe and X.F.Song: Tetsu-to-Hagane, vol.76(1990) pp.545-551(雀部、宋：鉄と鋼)
- 5) 日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼センサ小委員会編：製鋼センサの新しい展開[日本学術振興会(1989)], pp.3-11
- 6) 岩崎、齊藤、妹尾、長塚、雀部：日本金属学会報、Vol.27(1988), pp.474-476
- 7) 日本学術振興会製鋼第19委員会編：製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補版) (1984) pp.131
- 8) M.Sasabe, K.Kobayashi, M.Tate, Y.Kuwano and K.Suzuki: Trans.ISIJ, vol.22(1982), pp.794-798
- 9) 永田和宏：日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学部会「鉄の歴史 - その技術と文化 -」フォーラム, 「前近代製鉄実験」研究グループ第6回例会予稿集(2005), pp.10-20
- 10) 永田和宏：日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学部会「鉄の歴史 - その技術と文化 -」フォーラム, 第7回公開研究発表会講演論文集(2005), pp.17-23
- 11) M.Sasabe, K.Goto and M.Someno: Tetsu-to-Hagane, vol.59(1973), pp.715-724(雀部、後藤、染野)