

(673)

溶鉄・溶鋼用成分センサの可能性

京都大学工学部 岩瀬正則

【1 緒言】 製鉄・製鋼の省力化、合理化のためには化学センサを援用したプロセス制御が非常に有効である。化学センサによる省力化策は、他の方法に比べると設備投資が少なくにもかかわらず大きな成果を挙げることが出来るという利点を持っている。ここでは溶鉄・溶鋼中の酸素以外の他成分(C, Si, Mn, P, S, Al)を迅速に測定出来るガルバニ電池センサの可能性を探索することを目的として、現在までに開発された成分センサおよび成分センサのSeedsを解説する。

【2 センサの分類】 現在までに知られているガルバニ電池型成分センサは、(1)シリコニア固体電解質といわゆる副電極を利用したセンサ、(2)製錬プロセスにおける平衡(または擬平衡)関係を利用したセンサ、(3)シリコニア以外の新電解質を利用したセンサ、の3つに分類出来る。

【3 副電極型センサ】 溶鋼用酸素センサとしてシリコニア固体電解質を用いたガルバニ電池センサがある。シリコニアは周知のように酸素イオン電導体である。従って酸素以外の他の成分(例えば溶鉄溶鋼中の硫黄)を測定するセンサには、硫黄イオン電導体が必要であると考えがちである。ところが硫化物にはシリコニアに匹敵するほど大きなイオン電導度を示す物質が存在する可能性はほとんどない⁽¹⁾。副電極型センサとは測定したい成分の化学ポテンシャルを測定出来る成分(例えば酸素)の化学ポテンシャルに変換し、これをシリコニアあるいは他の適当な電解質によって測定するもので、原理的には古くから知られているものである。現在までに開発された副電極型を列示すると以下のようなものがある。

電池(A): ガス用硫黄センサ; $\text{Au, Ar} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} / \text{Na}_2\text{S} // \beta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na}^+) // \text{Na}_2\text{S} / \text{Ar} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}, \text{Au}^{(2)}$

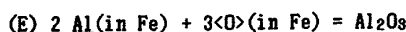
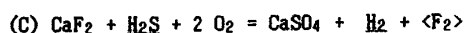
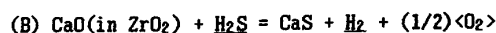
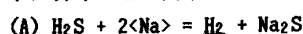
電池(B): ガス用硫黄センサ; $\text{Au, H}_2 + \text{H}_2\text{S} / \text{CaS} // \text{ZrO}_2(\text{CaO})(\text{O}^{2-}) // \text{CaS} / \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}, \text{Au}^{(3)}$

電池(C): ガス用硫黄センサ; $\text{Pt, H}_2 + \text{H}_2\text{S} / \text{CaSO}_4 // \text{CaF}_2(\text{F}^-) // \text{CaSO}_4 / \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}, \text{Pt}^{(4)}$

電池(D): 溶鉄用Siセンサ; $\text{Mo/Mo} + \text{MoO}_2 // \text{ZrO}_2(\text{MgO})(\text{O}^{2-}) // \text{ZrO}_2 + \text{ZrSiO}_4 / \text{Fe-Si-C-O/Mo}^{(5)}$

電池(E): 溶鋼用Alセンサ; $\text{Mo/Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 // \text{ZrO}_2(\text{MgO})(\text{O}^{2-}) // \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe-Al-O/Mo}^{(6)}$

下線部が副電極である。また//で挟まれた部分が電解質であり、導電イオン種は()内に示した。電池(A)-(E)の副電極反応は以下のように書くことが出来る。



上式中、下線部は測定したい成分を示し、 $\langle \rangle$ 内は実際に測定出来る成分を示す。この型のセンサの特徴は、(1)新しい電解質の発見を待つ必要がない。(2)電解質として利用技術が十分蓄積されているシリコニアや $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等を用いるので、実用化が容易である。という利点を持つ。この型のセンサ開発の決め手は溶鉄・溶鋼と副電極間の平衡関係である。一般にシリコニアを使用する限り、この型のセンサは溶鉄用成分センサに適しており、溶鋼用成分センサに適用出来る可能性は極めて低い。

【4 平衡(または擬平衡)関係を利用したセンサ】 この型のセンサはWilder and Gallin⁽⁷⁾の例が最初のものである。彼等は、Cu-Zn合金を溶製すると、大気中であるか不活性雰囲気中であるかにかかわらず、Cu-Zn合金はZnOで飽和しており、 $\text{Zn}(\text{in Cu}) + \text{O}(\text{in Cu}) = \text{ZnO}$ の平衡が成立しているにちがいないと考え、Cu中の酸素を酸素センサ(電池(F): $\text{Pt, Ni} + \text{NiO} // \text{ZrO}_2(\text{CaO}) // \text{Cu-Zn/Ta}$)で測定すれば、Cu中のZnの濃度(正確には活量)が求められると考えた。実際、電池(F)の起電力とCu中のZn濃度との間にはきわめて良好な相関が成立することを見出している。山田、碓井⁽⁸⁾は転炉終点における溶鋼中酸素の測定から溶鋼中燐濃度の推定に成功している。また溶鋼中酸素測定から鋼中[C] (又は[C] + [Mn])が推定出来ることはよく知られている。

【5 新電解質を利用したセンサ】 新しい電解質は近年多数発見されている。しかしながら溶鋼又は溶鉄の温度および酸素ポテンシャルの下でも熱力学的に安定に存在しうる固体電解質は、現在までのところ全く発見されていないし、近い将来に発見される可能性もほとんどない。いま、 M_xPy で表される燐化物が溶鉄・溶鋼用燐センサの燐イオン導電性固体電解質として利用出来るかどうかを検討してみよう。もし M_xPy が溶鋼溶鉄温度で熱力学的に安定に存在するのであるならば、Mは極めて強い脱燐力を持つ元素であり、かつ、 M_xPy はその脱燐生成物であることになる。そのような元素Mおよび燐化物 M_xPy が将来にも発見される可能性の少ないことは、この事からもわかる。

【6 まとめ】 現時点では溶鉄溶鋼用成分センサの可能性は(1)副電極型センサまたは(2)平衡利用型センサにあると考えられる。いずれの場合も開発の鍵は熱力学にある。

【文献】 (1) G. N. Rao and K. P. R. Pishardy; Prog. Solid State Chem., 10(1976), p. 207. (2) K. T. Jacob, M. Iwase and Y. Waseda; Advanced Ceram. Mater. 1(1986) p. 264. (3) idem; J. Appl. Electrochem. 12(1982), p. 57. (4) idem; Solid State Ionics, 1987, in press. (5) M. Iwase; unpublished research, Kyoto U. (6) Y. Miyashita and M. Nigita; Nippon Kokan Technical Report Overseas, (1981), no. 33, p. 47. (7) T. C. Wilder and W. E. Gallin; Trans. Met. Soc. A. I. M. E., 245(1969) p. 1287. (8) 山田健三、碓井 努、半明正之、丹村洋一; 学振19委、昭和59年2月。