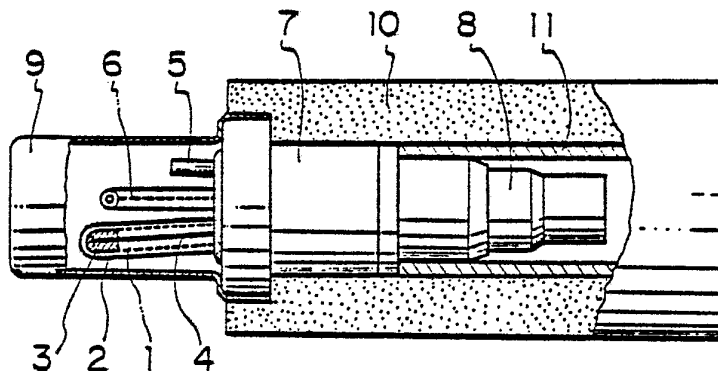


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 3 G 01 N 27/58 // G 01 N 33/20		A1	(11) 国際公開番号 WO 82/00892 (43) 国際公開日 1982年3月18日 (18. 03. 82)
(21) 国際出願番号 PCT/JP81/00214 (22) 国際出願日 1981年9月3日 (03. 09. 81) (31) 優先権主張番号 特願昭55-122412 (32) 優先日 1980年9月5日 (05. 09. 80) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本鋼管株式会社 (NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 Tokyo, (JP) 大阪酸素工業株式会社 (OSAKA OXYGEN INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒555 大阪府大阪市西淀川区歌島2丁目12番4号 Osaka, (JP) 品川白煉瓦株式会社 (SHINAGAWA SHIRORENGA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてののみ) 土田 裕 (TSUCHIDA, Yutaka) [JP/JP] 〒720 広島県福山市伊勢丘5の6 Hiroshima, (JP) 渡田 静雄 (WAGITA, Mikio) [JP/JP] 〒720 広島県福山市芦田町福田甲2294 Hiroshima, (JP) 仲野 豊 (NAKANO, Yutaka) [JP/JP] 〒273 千葉県船橋市前貝塚町789 Chiba, (JP) 佐々木直彰 (SASAKI, Naoki) [JP/JP] 〒124 東京都葛飾区東新小岩3-4-21-801 Tokyo, (JP)		石沢 健喜 (ISHIZAWA, Kenki) [JP/JP] 〒705 岡山県備前市東片上394 Okayama, (JP) 黒島 浩 (KUROSHIMA, Hiroshi) [JP/JP] 〒700 岡山県岡山市西大寺中3丁目18-40 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 吉原省三 (YOSHIHARA, Shozo), 外 〒104 東京都中央区銀座3丁目5番12号 サエグサ本館 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, BR, DE, FR (欧州特許), GB, LU, NL, SE, US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: OXYGEN LEVEL SENSOR FOR MOLTEN METAL

(54) 発明の名称 溶融金属用酸素濃度測定センサー



(57) Abstract

A sensor for measuring the oxygen concentration in molten metal using an oxygen ion-conductive solid electrolyte element (1) and which forms an oxygen concentration cell composed of a Mo electrode (5), molten metal, a solid electrolyte (1), a standard electrode (3), and a Mo electrode (4). The surface of the solid electrolyte element (1) has a coating (2) of a mixture composed of Al_2O_3 powder, a metal fluoride powder such as MgF_2 or CaF_2 , and a binder. This coating (2) is not delaminated when the sensor is dipped in the molten metal, keeps good wetting properties between the solid electrolyte element (1) and the molten metal, and does not inhibit oxygen ion conductivity of the solid electrolyte element (1). Thus, the sensor rapidly reaches thermal and electric equilibrium to provide a good wave form of the electromotive force.

(57) 要約

酸素イオン伝導性固体電解質素子(1)を有し、Mo電極(5)－溶融金属－固体電解質(1)－標準電極(3)－Mo電極(4)よりなる酸素濃度電池を形成することにより、溶融金属中の酸素量を測定するセンサにおいて、 Al_2O_3 粉末、 MgF_2 、 CaF_2 等の金属弗化物粉末及び結合剤とからなる混合物により固体電解質素子(1)の表面にコーティング(2)を形成する。

このコーティング(2)は、センサを溶融金属に浸漬したときに剥離せず、固体電解質素子(1)と溶融金属との濡れ性を十分に保ち、かつ、固体電解質素子(1)の酸素イオン伝導性を阻害しないので、センサは速やかに熱的電氣的平衡状態に達し、良好な測定起電力波形が得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国家出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	KP	朝鮮民主主義人民共和国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
CF	中央アフリカ共和国	MC	モナコ
CG	コンゴ	MG	マダガスカル
CH	スイス	MW	マラウイ
CX	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノールウエー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソヴィエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TC	トーゴ
JP	日本	US	米国

明 細 書

溶融金属用酸素濃度測定センサー

技 術 分 野

本発明は酸素イオン導電性を有する固体電解質素子を用いて酸素濃淡電池を形成し、溶銅、溶銅等の溶融金属中の溶解酸素量を測定するセンサーの改良に関するものである。

背 景 技 術

溶融金属中の酸素量は製品品質を所定の成分とする為に非常に重要な管理成分であり、近年固体電解質の開発が進むにつれ、これを素子として酸素濃淡電池を構成したセンサーを直接溶融金属中に浸漬して酸素量を測定する方法が行われるようになってきた。

この電池の構成は、第1図に示すようにMo電極(5)－溶銅－固体電解質(1)－標準極(3)－Mo電極(4)とし、両Mo電極間に酸素分圧差に比例した起電力が発生することを利用している。

標準極(3)には、一般に $\text{Ni} + \text{NiO}$ 、 $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 、 $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の混合物を使用し、また酸素イオン導電性固体電解質(1)としては ZrO_2 基、 ThO_2 基等の金属酸化物を一定形状に成形したものをを用いている。さらにセンサーに併設された熱電対(6)により、溶融金属の温度も同時に測定出来る様になっている(その他第1図において(7)はセラミックハウジング、

(2)

(8) はコネクタ、(9) は鉄製キャップ、(10) はセラミックファイバー耐火スリーブ、(11) はペーパースリーブである)。ここで溶解酸素量は測定対象が溶鋼の場合、ネルンストの式より導れる次式により計算で求めることが出来る。

$$\log a_0 = \frac{10.08E - 13580}{T} + 8.62$$

(標準極は $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$)

a_0 : 溶解酸素量 (ppm)

E : 起電力 (mV)

T : 温度 (K)

センサーの形状については種々提供されているが、第 1 図のごとく標準極物質(3)を一端閉管状の固体電解質素子(1) (以下素子という)の内部に充填したセンサーを用いて溶鋼中の溶解酸素量の測定を行なった場合、その起電力波形は第 2 図に示すような熱的電氣的過渡現象により立上がり大きなピークを生じてから平衡状態に移行するという挙動を示す。なお、第 2 図縦軸は経過時間を表わし、その 1 区間は 9 秒である。又該図横軸は鋼浴温度及び起電力を表わしている。さらに該図下の a_0 の値は起電力波形が平衡状態に達した時のカツコ内のそれぞれの値を、前記ネルンストの式に代入して得たものである(以下第 3 図から第 9 図まで同じ)。

これは浸漬直後には素子内外面に大きな温度差が生じ、素子内部に充填した温度依存性を有する標準極の溶解酸素



分圧が、熔融温度での平衡分圧に達するまでに長い時間を要することに原因がある。

そこで、起電力が波形の立上がりのピークを低く抑えて平衡状態に達するまでの時間を短縮するために、溶鋼との濡れ性が良好となるよう素子表面にコーティング(2)を施したセンサーが既に知られている。このコーティング剤の特性としては、

(1) 室温から溶鋼中に浸漬しても亀裂剝離を生じない。

(2) 素子の酸素イオン導電性を阻害しない。

ことが要求される。

しかしながら、従来の Al_2O_3 細粒と有機系パウダーを組合せたコーティング剤は(1)項についての配慮が十分ではなく、溶鋼への浸漬直後にサーマルショックによる亀裂が生じ、コーティング層が短時間で剝離して素子が露出するため溶鋼との濡れ性が十分に保たれず、その効果は乏しかった。これは有機系バインダーが常温での Al_2O_3 粒子間の結合および素子との接着は保障するが、溶鋼浸漬と同時に燃焼してその効力を失うためであり、上記の点は Al_2O_3 系単独のコーティング剤を用いるかぎり避けることのできない欠点である。

本発明はこのような従来の不利欠点を解決するために提案されたものである。

すなわち、本発明は熔融金属中の溶解酸素量をセンサーを用いて測定するにあたり、溶鋼浸漬時、該センサーの素

子表面のコーティング剤の亀裂剝離を防止し、しかも素子の酸素イオン導電性を阻害することなく短時間に良好な測定起電力波形が得られる熔融金属用酸素濃度測定センサーを提供することを目的としている。

発 明 の 開 示

本発明のコーティング剤は、室温における結合力を有機系バインダーを用いて出す点は従来技術と同じであるが、高温下でのコーティング層強度を高める目的で、 Al_2O_3 との結合力の大きい添加物を単独または組合せて配合するようにしている。

ここで添加物は、①コーティング剤の調整の際に水を使用する点および②センサーに組み込み後の吸湿防止等を考慮して水に難容な金属弗化物とした。この金属弗化物としては例えば、 CaF_2 、 MgF_2 等であり、これらの水に対する溶解度は、

MgF_2 : 7.6 mg/L (18℃)

CaF_2 : 1.6 mg/100g (18℃)

である。

このような弗化物を添加して、コーティング層を形成すると、溶鋼浸漬直後に弗化物が酸化されて酸化物となり、 Al_2O_3 粒と反応して強固な結合層をつくり、前述の(1)(2)項を共に満足する理想的なコーティング効果を発揮させることが出来る。

図面の簡単な説明

第1図は一般的な熔融金属用酸素濃度測定センサーの構成を示す概略図、第2図はコーティングを施さない素子を用いたセンサーの測定波形例、第3図は従来のコーティング剤を施した素子を用いたセンサーの測定波形例、第4図、第5図、第6図、第7図、第8図、第9図はいずれも本発明に係るセンサーを用いた場合の測定波形例、第10図は本発明による測定溶解酸素量と金属Al量との相関関係を示したグラフ、第11図は同じく測定溶解酸素量と測定に必要な時間との関係を示したグラフである。

図中(1)は固体電解質素子、(2)はコーティング剤である。

発明を実施するための形態

以下実施例に従って本発明を詳細に説明する。

〔実施例 1.〕

溶鋼へ浸漬した時のコーティング剤の状態変化を調査した。

表 1. コーティング剤の配合条件 (wt.%)

配合原料 \ コーティング剤 (従来品)	A	B	C	D	E
Al_2O_3	60	51	51	51	51
MgF_2	0	9	6	3	0
CaF_2	0	0	3	6	9
有機系バインダー	3	3	3	3	3
水	37	37	37	37	37

各原料を表 1 に示す比率で混合し、水を加えて 60% 濃度のスラリーとしたのち、一端閉管状の ZrO_2 (MgO) 素子表面に均一になるよう塗布し、室温にして指触乾燥後、130℃で24時間乾燥処理を施した後に、これらの素子を20 kV高周波誘導炉を用いて溶製した溶鋼中に20秒間浸漬した。

なお、溶解した鋼は S45C、溶鋼温度は 1550℃、1600℃、1650℃である。テスト結果は表 2 に示す様に、コーティング剤 B、C、D、E においては微細な亀裂が走ることはあつても、従来のコーティング剤に見られる様なコーティングの剝離は全く生じなかつた。このことから弗化物系添加材を混合することにより、改善効果のある事が判る。



表 2. 溶鋼浸漬後のコーティング剤の状態変化

コーティング剤 溶鋼温度	A (従来品)	B	C	D	E
1650℃	×	○	○	○	◎
	—	◎	○	△	△
1600℃	×	○	◎	◎	◎
	—	◎	○	○	△
1550℃	△	◎	◎	◎	◎
	◎	◎	◎	○	△

上段 コーティング層の強度

◎ 優秀 ○ 良 (剥離はしないが小さな亀裂が生じている)

△ 部分剥離 × 全面剥離

下段 コーティング表面の発泡状況

◎ ごくわずか ○ 部分的に発泡 △ 全面発泡

但し、 CaF_2 を添加したコーティング剤、C、D、Eでコーティング剤表面に気泡 (直径 0.1~0.3 mm 程度) が発生することがある。

これは Al_2O_3 - CaO 系のコーティング剤がガラス化した低融点化合物を生成するために素子のオープンポアに吸着されたり、バインダーの燃焼によつて生じたガスが表面から剥脱出来ず気泡が残留することによるものである。

これに対し、 Al_2O_3 - MgO 系ではこのような低融点化合物

(8)

を生ずることがなく、気泡は残留しない。

〔実施例 2〕

コーティングを施した素子をセンサーに組み込み、溶解炭素量の測定を行なった。用いたコーティング剤の配合条件を表3に示す。

コーティング剤の調整および塗布方法は実施例1と同じである。有機系バインダーとしては、PVA（ポリビニルアルコール）を用い、各コーティング剤とも30本ずつ各炭素レベルごとに10本試験を行なった。

なお、センサーの構成は第1図と同様である。

表 3. コーティング剤の配合条件 (wt.%)

配合原料 \ コーティング剤	A (従来品)	F	G	H
Al_2O_3	60	50	50	50
MgF_2	0	10	5	0
CaF_2	0	0	5	10
有機系バインダー	3	3	3	3
水	37	37	37	37

ここで測定条件は以下のとおりである。

溶解炉：50 Kg 高周波誘導炉

溶解温度：1600℃

溶 鋼：Fe-C-O系（C量0.10%、0.20%、
0.40%）



溶銅の酸素量は、顆粒状グラファイトの添加量で調整し、また銅浴表面は Ar ガスでシールしている。

この代表的な測定波形例を第 3 図～第 6 図に示す。第 3 図は従来品 A をコーティングした素子を用いた場合、第 4 図は F をコーティングした素子を用いた場合、第 5 図は G をコーティングした素子を用いた場合、第 6 図は H をコーティングした素子を用いた場合を示したものである。測定された起電力波形を以下の分類に従って定量的に評価したものが表 4 である。

ここで起電力波形は次に示すクラスに分類し、各々 1 ～ 6 点の重みをつけて平均したものであり、数字が小さいほど良好な結果の得られたことを表わしている。

表 4. 測定起電力波形の評価

コーティング剤 C 量	A (従来品)	F	G	H
0.10 %	2.9	1.9	2.0	2.6
0.20 %	4.3	1.8	2.4	3.8
0.40 %	3.9	1.8	2.1	2.9
(平均)	3.7	1.8	2.2	3.1



(10)

クラス	起電力波形	測定所要時間	
1	優 秀	10 秒以下	
2	良 好	10～15 秒	クラス1 より測定時間がやや長い。
3	小さな乱れ	//	小さなハンチングや振動が見られる。
4	漸増漸減傾向	15～20 秒	時間はかかるが平衡部は描けている。
5	//	20 秒以上	平衡部が描けていない。
6	ふらつき・振動	——	

* クラス5、6 は読取不能と判定される不良波形である。
さらに平衡値が出るまでの時間と評価したものが表5である。

この結果、いずれも金属弗化物の添加により起電力波形が改善されたことを示している。

表 5 測定に必要な時間 (秒)

コーティング剤 C 量	A (従来品)	F	G	H
0.10 %	14.2	9.4	9.8	11.9
0.20 %	18.4	8.9	9.5	15.6
0.40 %	16.2	9.2	9.3	13.7
(平均)	16.3	9.2	9.5	13.7

即ち、本発明のコーティング剤は溶銅浸漬時に剥離が生じない為、その効果が十分に発揮され良好な結果を得ることができる。特に、測定に必要な時間は表5に見られるように、従来コーティング剤Aに対して本発明のコー



(11)

ティング剤の方が5～9秒も短縮でき、製鋼現場での測定に際して、高熱作業の軽減が図れるという点で大きな改良効果である。

ここでコーティング剤Hは他のコーティング剤と比して改善効果がやや小さいが、これは実施例1で述べた気泡の発生と関連していると考えられ Al_2O_3 — CaO 系になると、ガラス化した低融点化合物が溶鋼—素子界面での酸素の拡散を阻害するのが原因で起電力波形の平衡部が得られるまでに時間のかかる漸減漸増傾向が現われることによると思われる。

[実施例 3.]

製鋼現場での浸漬試験結果を示す。センサーの構成は第1図と同じである。コーティング剤の配合条件を表6.に示す。

表 6. コーティング剤の配合条件 (wt.%)

コーティング剤 配合原料	I	J
Al_2O_3	4 2	4 2
MgF_2	1 8	1 5
CaF_2	0	3
有機系バインダー	3	3
水	3 7	3 7

測定波形を第7図～第9図に示す。



第7図は転炉より出鋼直後の300ton取鍋中溶鋼の測定波形例(コーティング剤I)第8図、第9図はRH脱ガス処理時の250ton取鍋中溶鋼の測定例(第8図はコーティング剤I、第9図はコーティング剤J)で、測定鋼種はいずれもALキルド鋼である第10図にRH脱ガス装置での測定で得られた溶解酸素量と、同時に採取したサンプルの分析によつて求めた金属AL(SolAL)量との相関関係を示す。また、第11図には溶解酸素量と測定に必要な時間との関係を示す。以上いずれも50Kg小型溶解炉で達成できたと同じ本発明の改良効果が製鋼現場での測定でも得られることも示している。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係るセンサーは、溶鋸、溶銅等の熔融金属中の溶解酸素量を測定する場合に用いられ、特に製鋼現場での高熱作業をする際短時間に該測定をする必要がある場合に用いるのに適している。

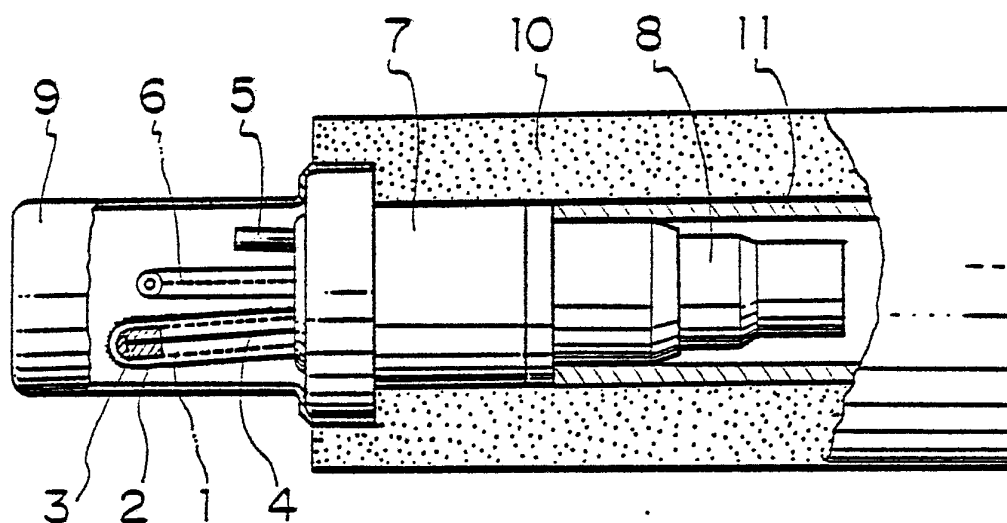


請 求 の 範 囲

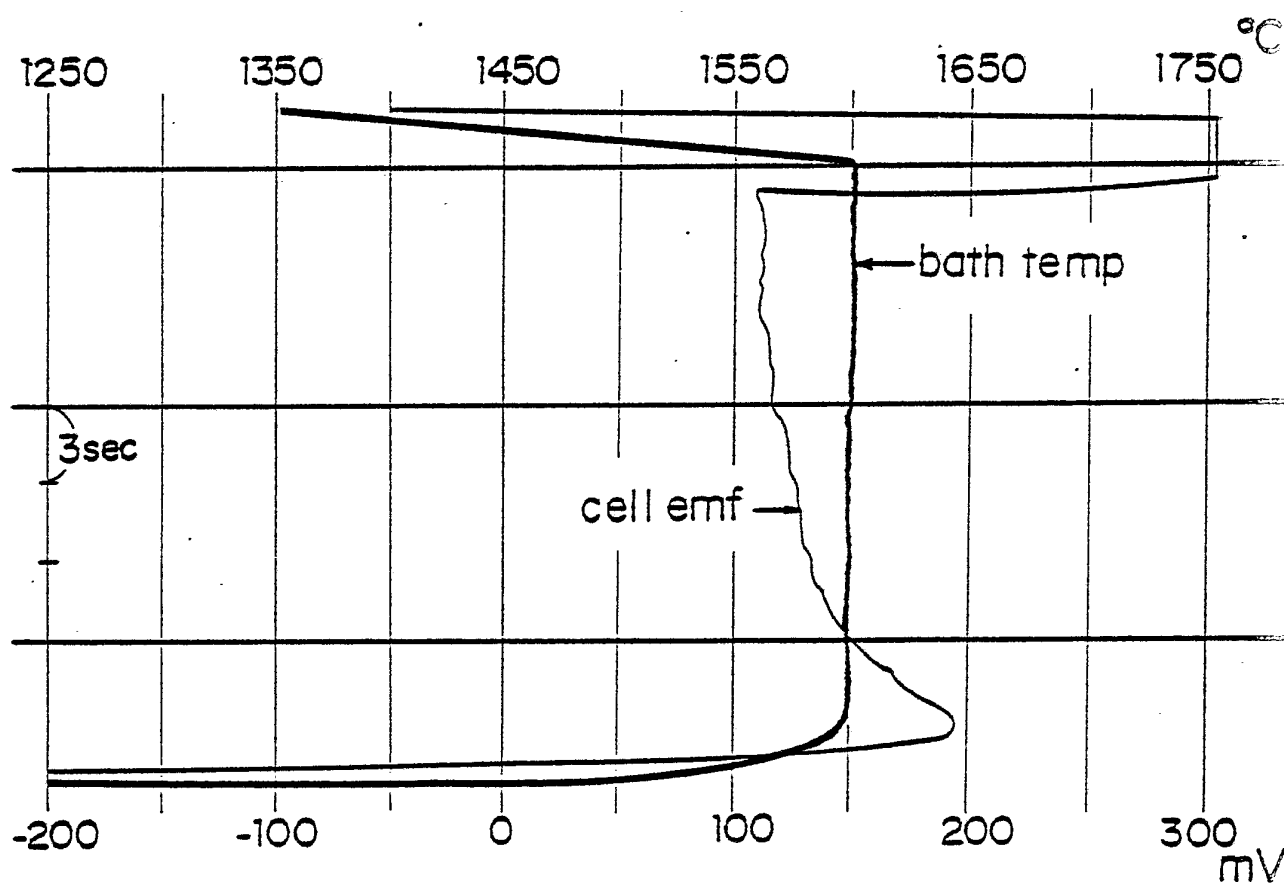
- (1) 酸素イオン導電性を有する固体電解質素子の外周面に金属弗化物の粉体と結合剤からなる混合物を塗布してなる熔融金属用酸素濃度測定センサー。
- (2) 金属弗化物が MgF_2 及び／又は CaF_2 であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の熔融金属用酸素濃度測定センサー。
- (3) 結合剤が有機系バインダーであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の熔融金属用酸素濃度測定センサー。
- (4) 有機系バインダーがPVA（ポリビニルアルコール）であることを特徴とする請求の範囲第1項及び第3項に記載の熔融金属用酸素濃度測定センサー。

1/6

第 1 図



第 2 図



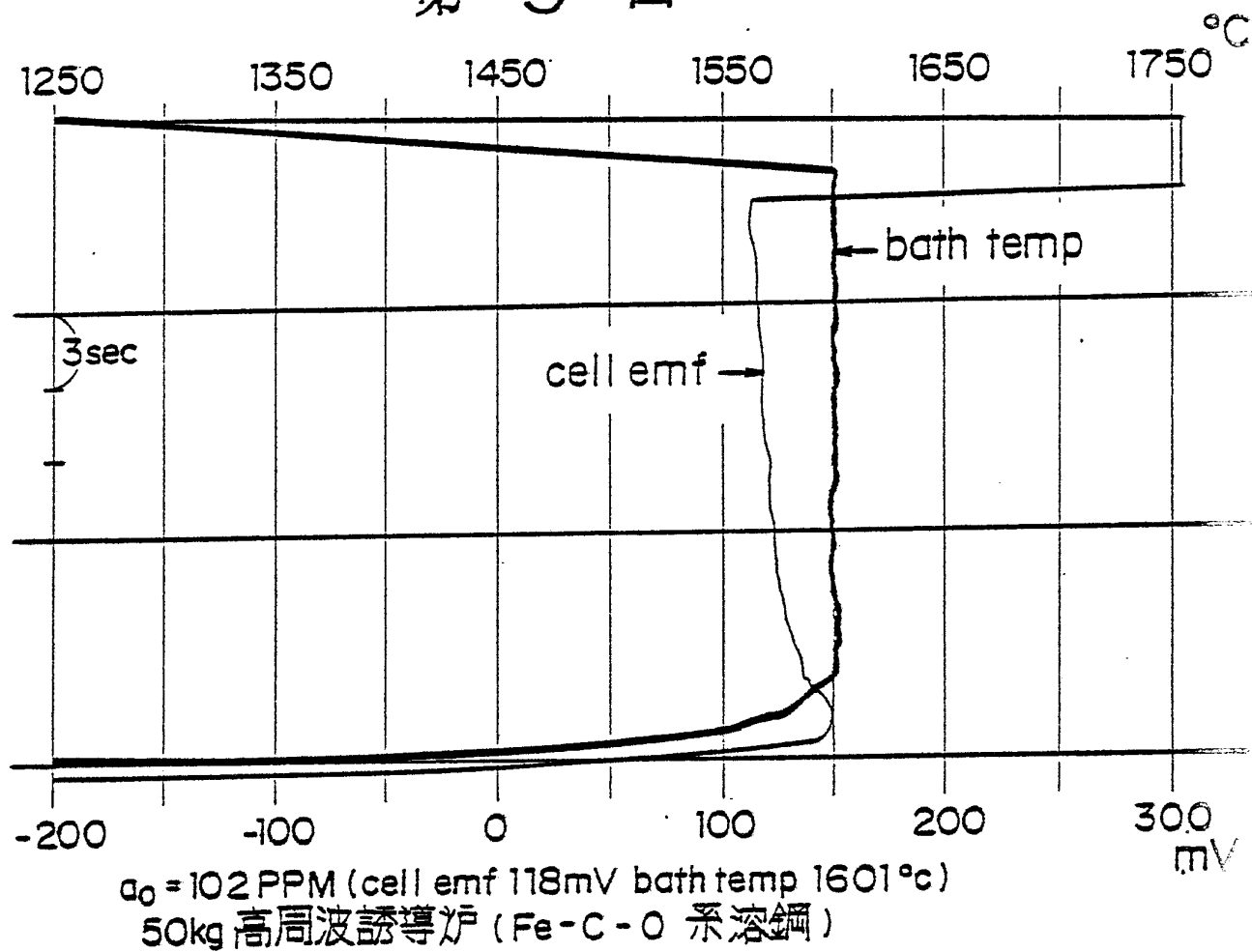
$a_0 = 94 \text{ PPM}$ (cell emf 112 mV bath temp 1600°C)

50kg 高周波誘導炉 (Fe-C-O 系溶鋼)

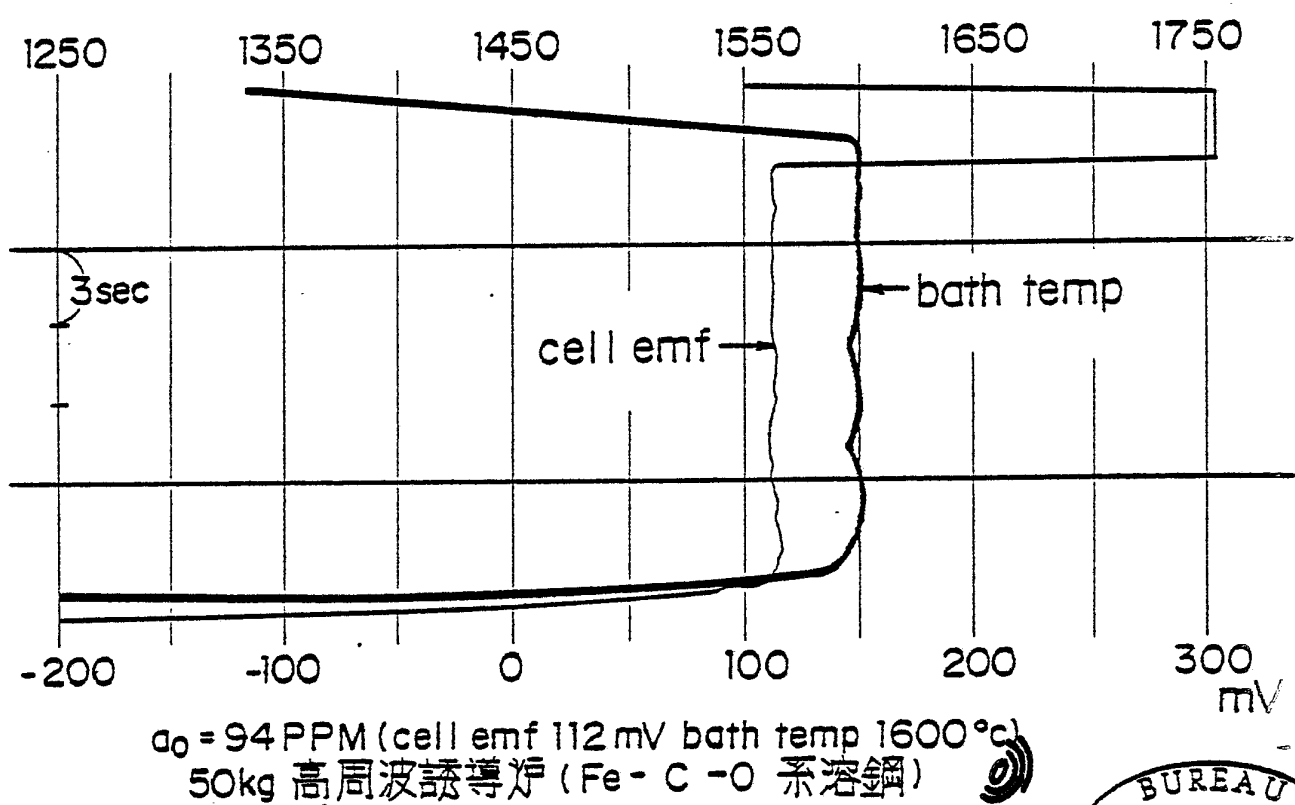


BUREAU
OMPI

第 3 図

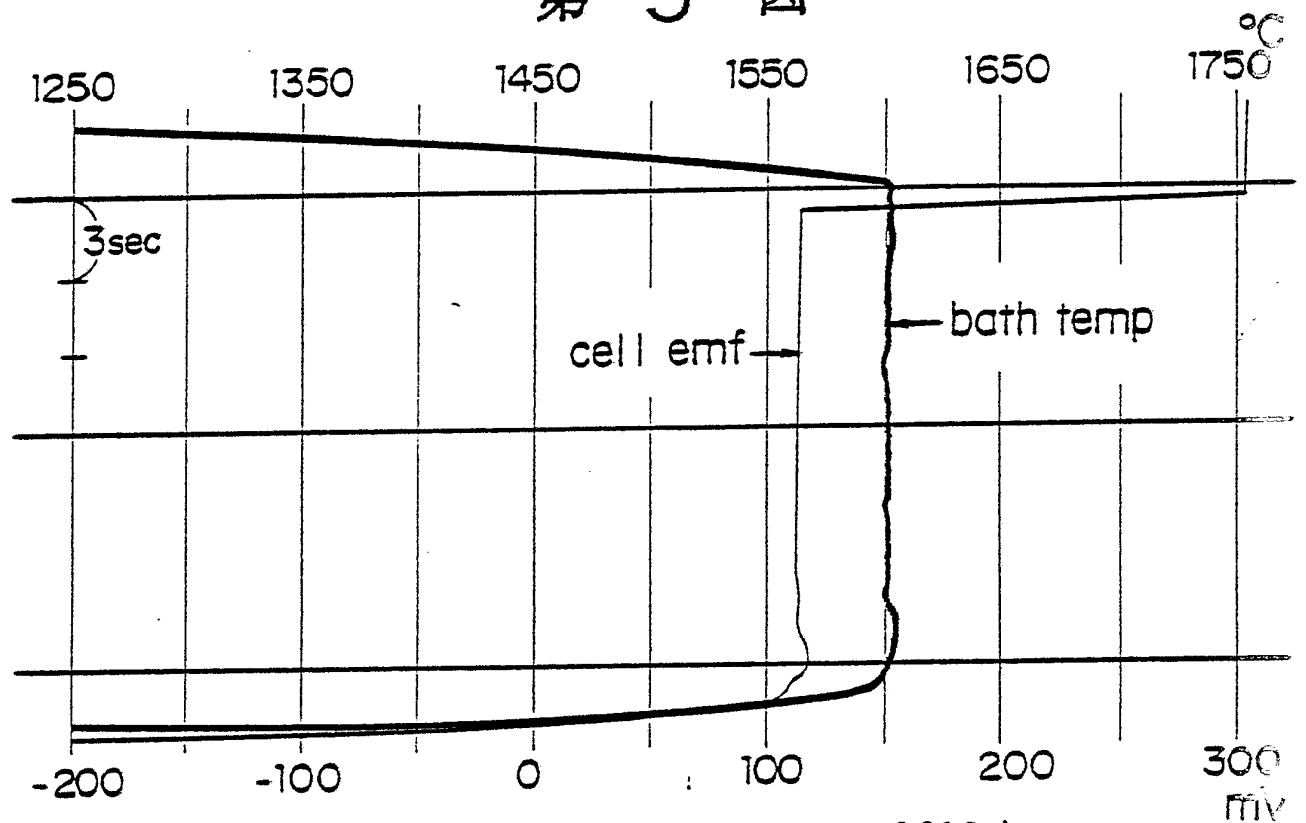


第 4 図



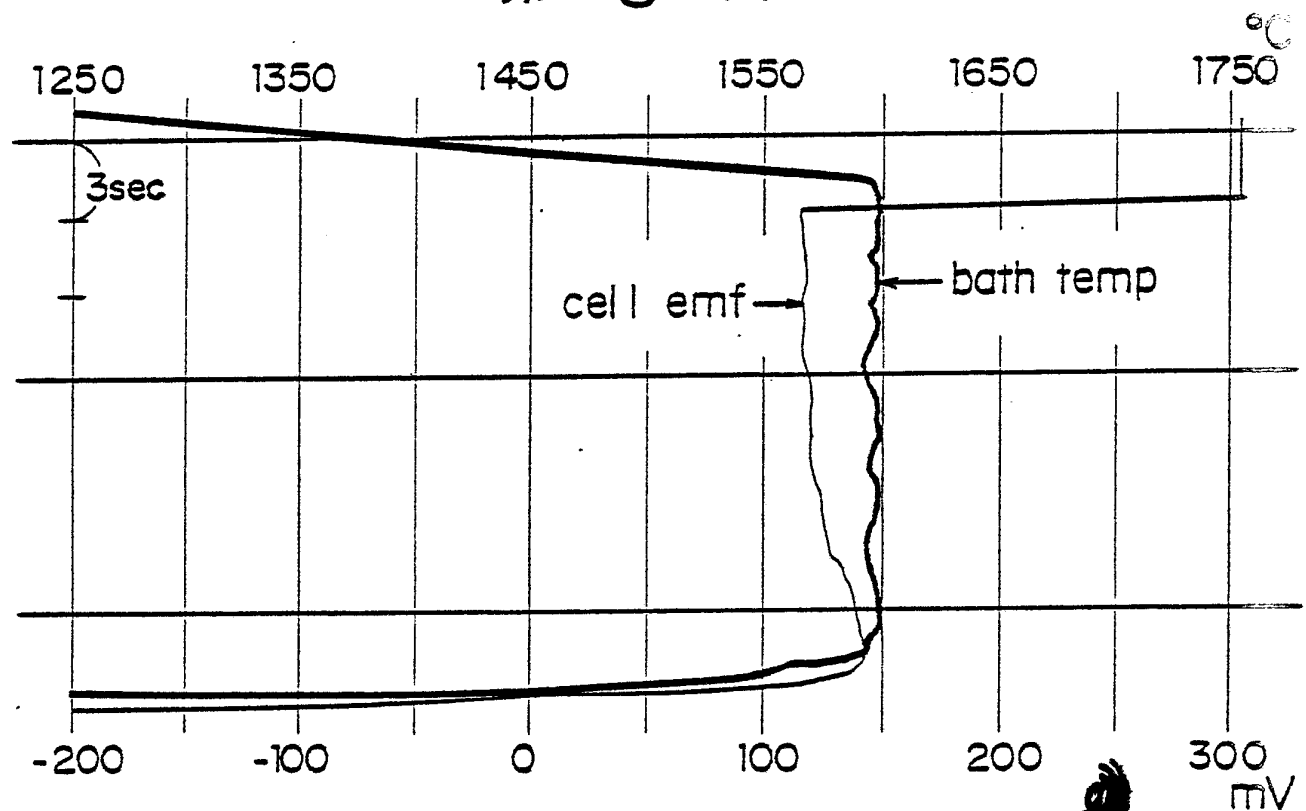
3/6

第 5 図



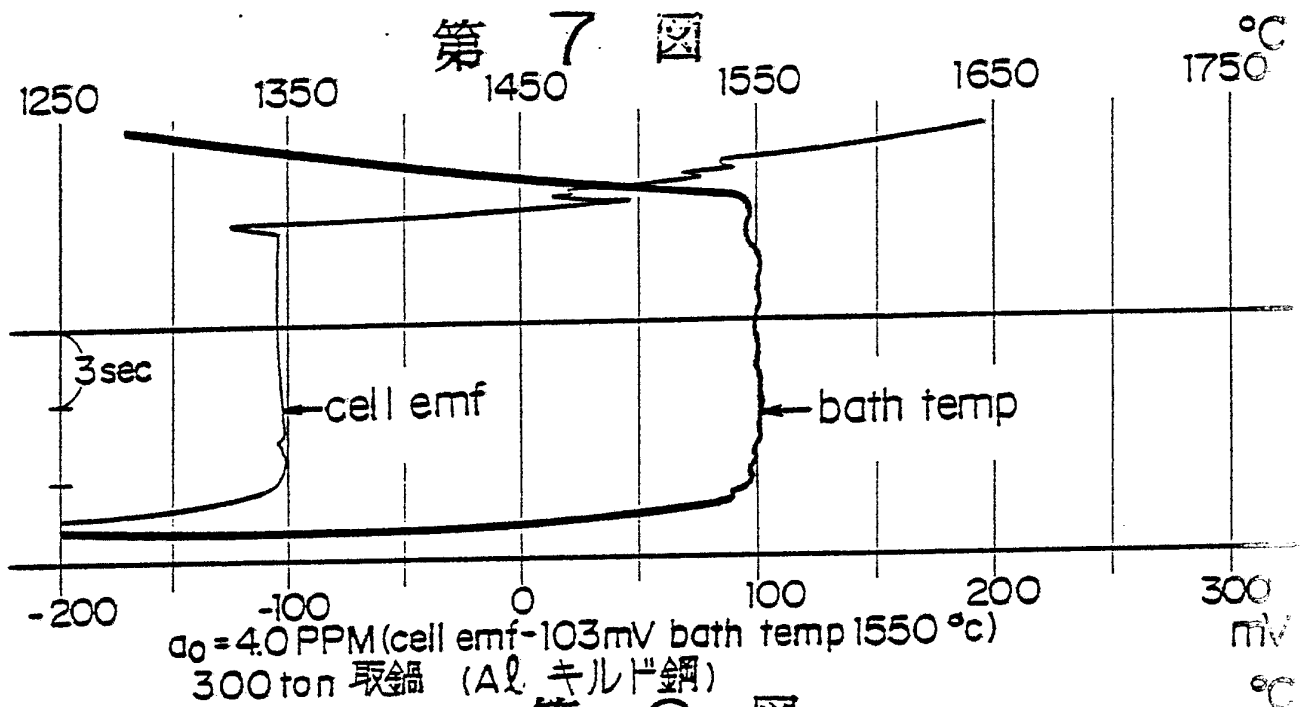
$a_0 = 96$ PPM (cell emf 113 mV bath temp 1601°C)
 50kg 高周波誘導炉 (Fe-C-O 系溶鋼)

第 6 図

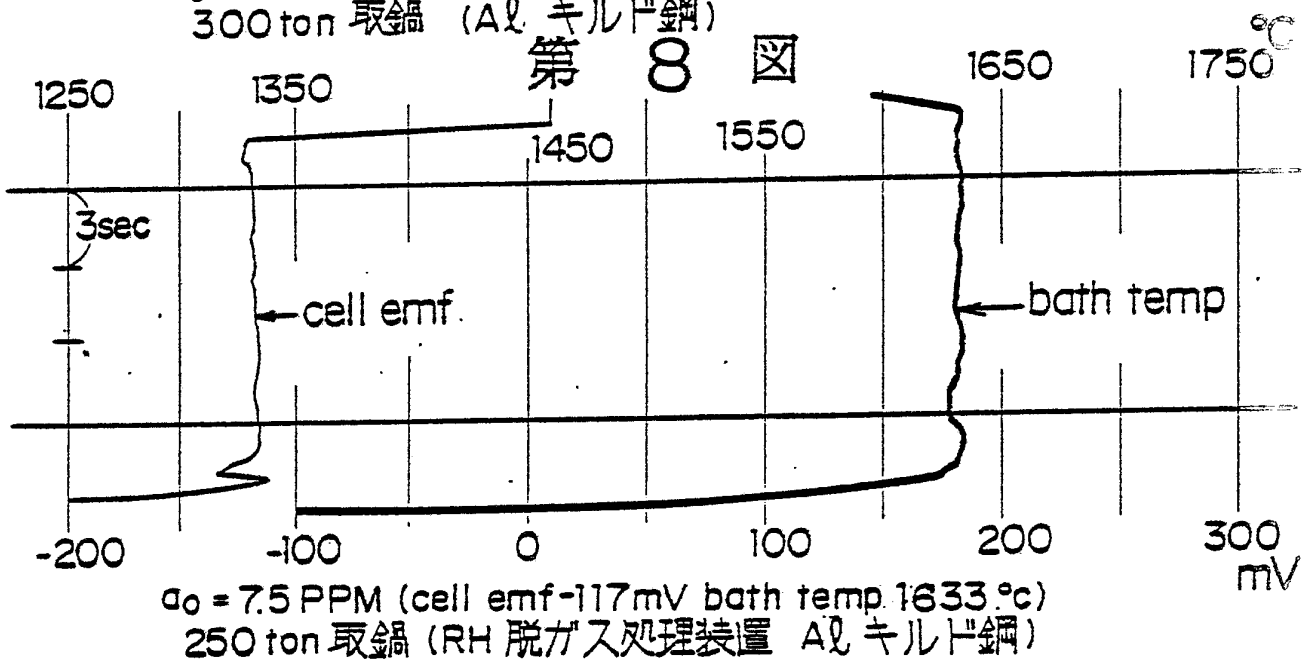


$a_0 = 97$ PPM (cell emf 117 mV bath temp 1597°C)
 50kg 高周波誘導炉 (Fe-C-O 系溶鋼)

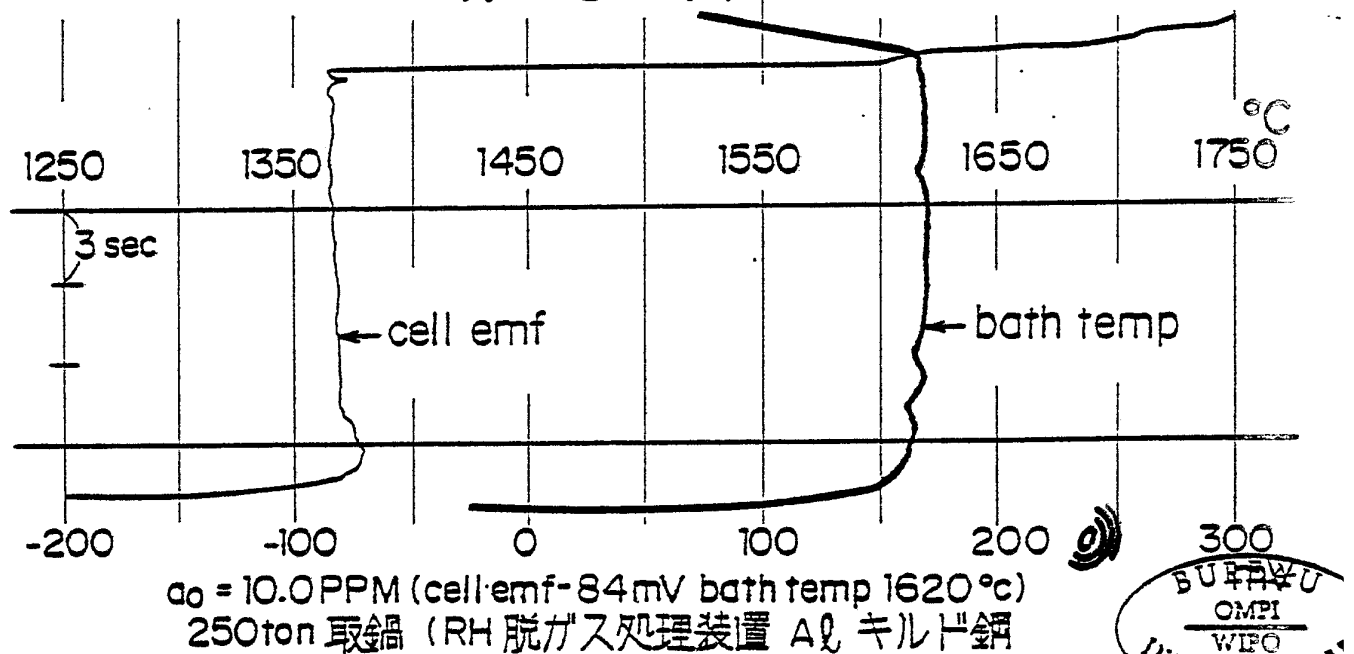
第 7 図



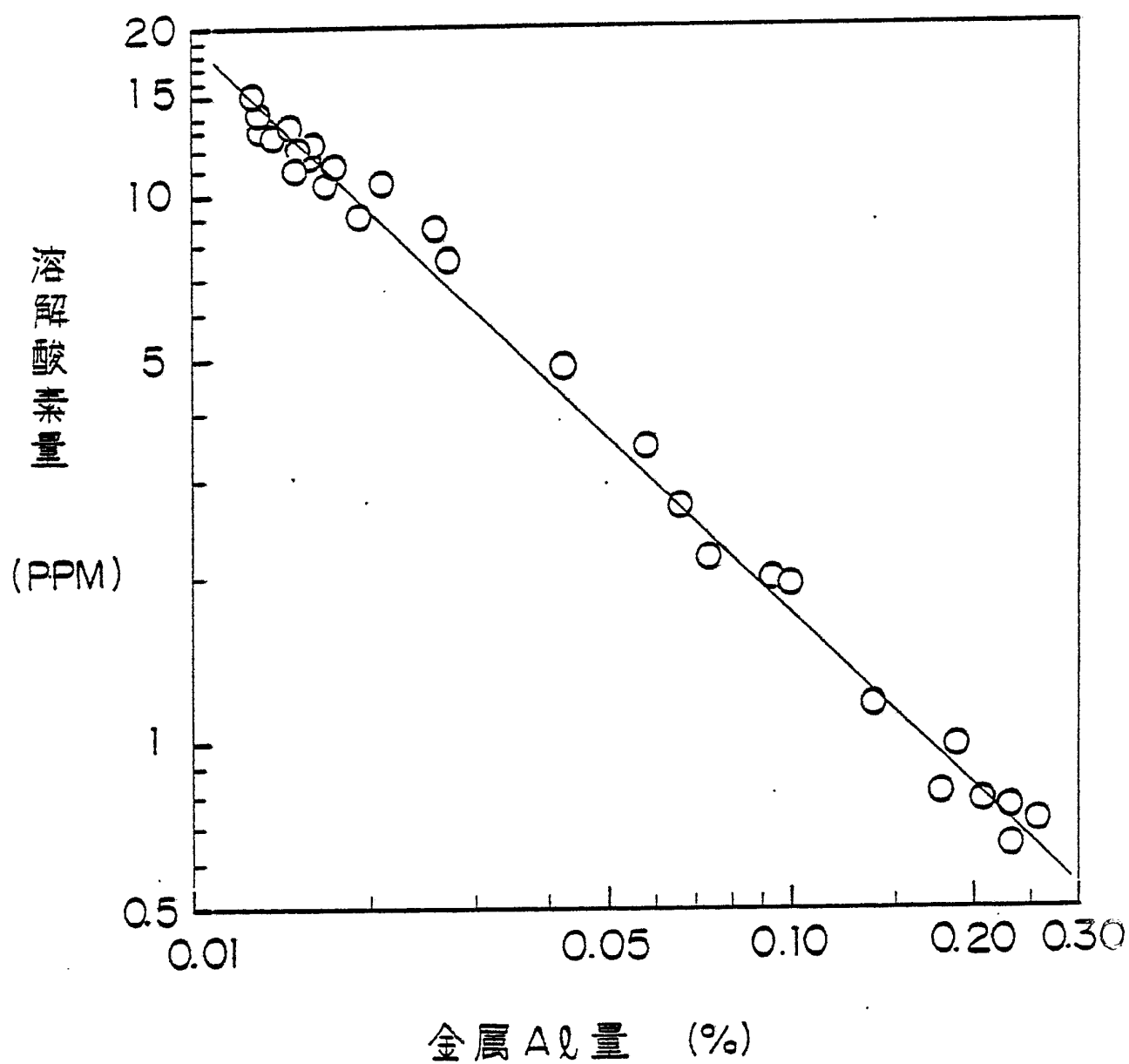
第 8 図



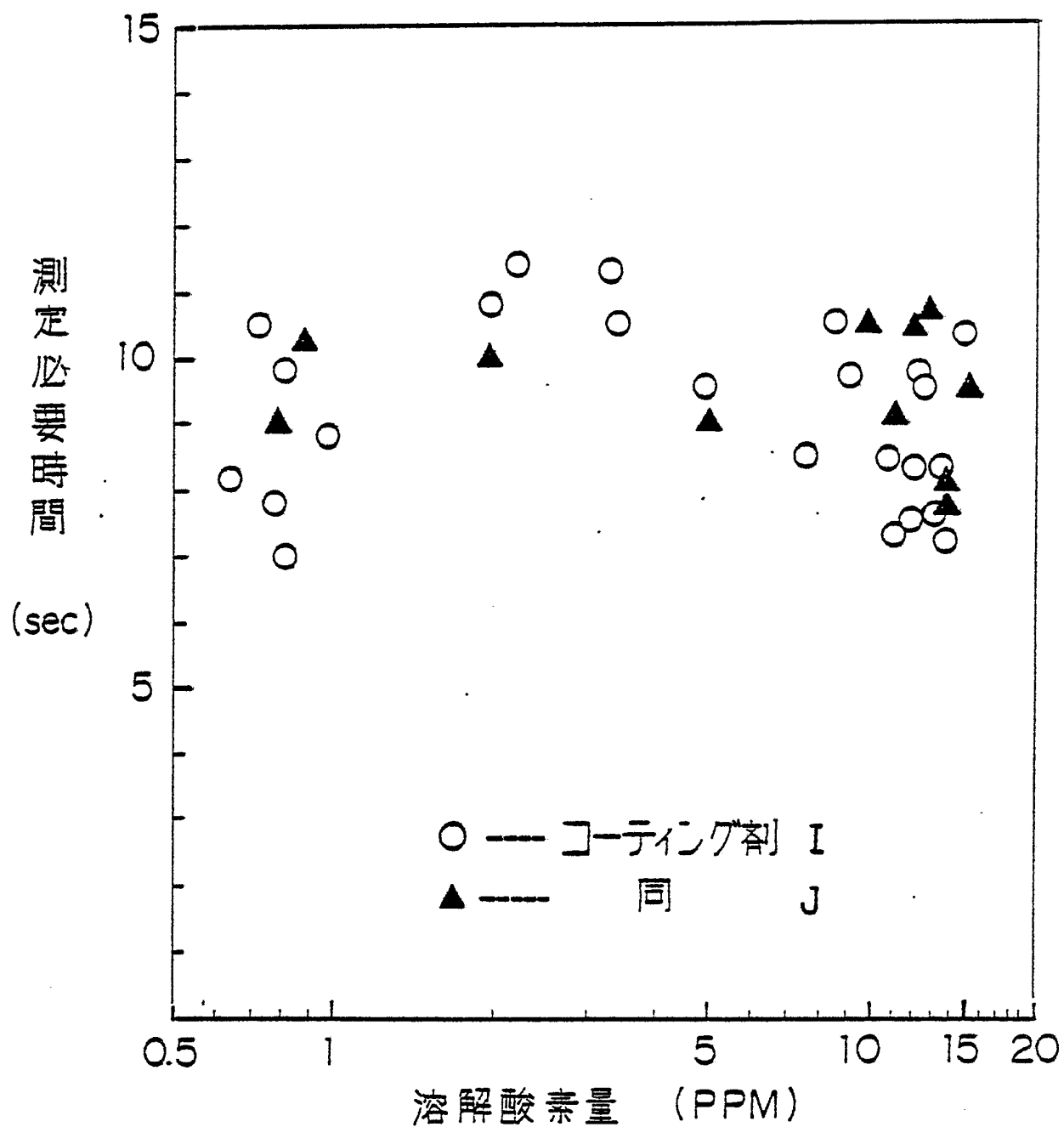
第 9 図



第 10 図



第 11 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP81/00214

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ³ G01N 27/58// G01N 33/20						
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 20%; border: none;">Classification System</td> <td style="border: none;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding-top: 10px;">I P C</td> <td style="border: none; padding-top: 10px;">G01N 27/58, G01N 33/20</td> </tr> </table>			Classification System	Classification Symbols	I P C	G01N 27/58, G01N 33/20
Classification System	Classification Symbols					
I P C	G01N 27/58, G01N 33/20					
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵						
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="border: none; text-align: right;">1926 - 1981</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="border: none; text-align: right;">1971 - 1981</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1981	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1981
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1981					
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1981					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴						
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸				
P	JP, U, 55-170661, 1980-12-8, Nippon Kagaku Togyo Kabushiki Kaisha	1 - 4				
P	JP, U, 55-152454, 1980-11-4, Nippon Kokan Kabushiki Kaisha and one other	1 - 4				
A	JP, A, 48-88994, 1973-11-21, Frederick Dennis Richardson	1 - 4				
A	JP, A, 51-41596, 1976-4-7, Noranda Mines Limited	1 - 4				
• Special categories of cited documents: ¹⁶ "A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance						
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²				
November 17, 1981 (17.11.81)		December 7, 1981 (07.12.81)				
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰				
Japanese Patent Office						

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
G 0 / N 27 / 58 //		
Int. Cl. ³ G 0 / N 33 / 20		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P O	G 0 / N 27 / 58 , G 0 / N 33 / 20	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1981年		
日本国公開実用新案公報 1971-1981年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
P	JP, U, 55-170661, 1980-12-8, 日本化学 陶業株式会社	1-4
P	JP, U, 55-152454, 1980-11-4, 日本鋳 管株式会社 外1名	1-4
A	JP, A, 48-88994, 1973-11-21, フレドリッ ク デニス リチャードソン	1-4
A	JP, A, 51-41596, 1976-4-7, ノランダ・マイ ンズ・リミテッド	1-4
*引用文献のカテゴリー 「A」 一般的技術水準を示す文献 「E」 先行文献ではあるが国際出願日以 後に公表されたもの 「L」 他のカテゴリーに該当しない文献 「O」 口頭による開示、使用、展示等に 言及する文献 「P」 国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日 以後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日以後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
17.11.81	07.12.81	
国際調査機関	権限のある職員	267363
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 能美知康	

