

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420754

研究課題名(和文) 溶鋼の電気脱酸を目指した酸素ポンプの開発

研究課題名(英文) Development of oxygen pump for electrical deoxidation of molten steel

研究代表者

小林 能直 (Kobayashi, Yoshinao)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：20354269

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：カルシア安定化ジルコニア固体電解質酸素ポンプを用いて、銅の固液共存連続体の電気脱酸を以下の二つの方法で実証した。一つ目は酸素センサーによる酸素濃度測定であり、二つ目は不活性ガス抽出赤外吸収法による酸素濃度測定である。酸素濃度は約600ppmから約20ppmまで低減され、効果的な脱酸が観測された。電極を工夫し、脱酸対象と同じ金属を固液共存連続となるよう使い、化学脱酸の影響のない電気脱酸を実証した。さらに、実装業への応用を提案した。

研究成果の概要(英文)：Electrical deoxidation of molten copper in combination with solid copper electrode has been successfully conducted by using calcia stabilized zirconia solid electrolyte to be verified by the following to methods. One is the measurement by an oxygen sensor and the other is that by an inert gas extraction infrared absorption method for the oxygen concentration. Oxygen concentration has been effectively lowered from 600ppm to c.a. 20ppm on the condition that the possibility of chemical deoxidation is carefully eliminated. The application of this method to the practical process was proposed.

研究分野：熱力学

キーワード：電気脱酸 熱力学 移動論 酸素ポンプ 酸素センサー

1. 研究開始当初の背景

鋼中酸素は酸素との親和力の大きい脱酸素を添加し、脱酸素生成物を除去することにより低減し、現在数 ppm というオーダーまで到達している。しかし、添加元素を用いた化学的な脱酸素法では、かならず脱酸素の影響が生じる。例えばアルミニウム脱酸素では脱酸素生成物である Al_2O_3 が介在物として悪影響を及ぼす懸念があるので、これを除去しなくてはならない。カルシウムは、沸点が鉄の融点よりも低いいため、添加時の蒸発が激しく、また鉄中への溶解度が低く混合しづらいという問題があり、添加法には合金化やワイヤーフィードイングなどの工夫が必要である。さらに、カルシウムは還元力が大きいため、耐火物を還元して損耗する懸念もある。このように、化学的な脱酸素法は有効ではあるが、解決すべき問題も多い。

酸素濃淡電池や酸素ポンプの原理を用いて溶融金属を脱酸素する先行研究が報告されており、酸素濃淡電池の原理を用いて脱酸素を行う研究では、短絡回路を構成し、ジルコニア固体電解質を介して、溶融金属中から酸素ポテンシャルを低く調製したガス相側へ、酸素を移動させて脱酸素するという方法が行われている。電気脱酸素では、電極を通じて溶融金属中に外部回路から電子を供給し、酸素ポテンシャルの高いガス相中に酸素を汲み上げており、溶融金属の材料としては、銅を用いる研究や、鉄を用いる研究、そして鋼を用いる研究がある。いずれの研究もカソード電極に脱酸素対象の金属と異なる材料を用いている。カソード電極は脱酸素対象の溶融金属に電子を供給する役割を担い、溶融金属に溶けにくい固体金属、溶融銀あるいはサーマットが電極および導線として使用されてきた。カソード電極に脱酸素対象の溶融金属と異なる材料の電極を用いると、電極金属の酸化反応を伴う化学的な脱酸素が起きる可能性がある。つまり、電極酸化による化学的な脱酸素の可能性や電極溶解による脱酸素対象金属の汚染を否定できない。また、先行研究は酸素センサーによる酸素濃度の測定、すなわち溶融金属/ジルコニア固体電解質界面の酸素濃度をもって脱酸素成功と見なしており、金属バルク中の酸素濃度は未確認である。

2. 研究の目的

鋼から酸素を除去するためには、活性な金属を溶鋼中に投入して酸化物を生成し、それを浮上分離除去しなくてはならないが、そのプロセスは酸化物の化学的安定性による限界と、分離速度による限界があり、任意には制御しづらい。本研究では、溶鋼と外部の雰囲気間に容器を挟んで高電圧をかけ、電氣的に脱酸素を行うための指導原理を確立することを目的とする。(図1)

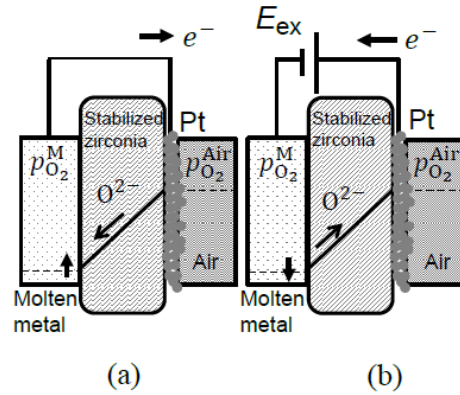


図1 酸素センサーと酸素ポンプの原理

3. 研究の方法

脱酸素すべき溶鋼と雰囲気間に固体電解質酸化物を挟んで高電圧をかけるための実験装置のセットアップを行い、電解脱酸素の原理どおりに脱酸素することが可能かどうかのチェックを行う。

ここでポイントとなるのは、溶鋼に直接電極を浸漬することはできないため、溶鋼との相互溶解度がほとんどない銀を介在させ、溶鋼側は溶融銀、急な温度勾配を細い経路につけて、電極側は固体銀、というセットアップを考えることである。

まずこれが原理通り機能するかどうかをチェックした後、電圧と溶鋼中の最終的な酸素濃度を測定すること、最終酸素濃度に到達するまでの酸素濃度の変化を調べ、酸素拡散が関係した速度論的考察を行う。

これらを踏まえ、実際のプロセスにおける電気脱酸素方法を提案する。

4. 研究成果

(1) 電極のセットアップに関する検討

本研究の目的は、鋼から酸素を効率よくかつ清浄に除去するために、溶鋼と外部の雰囲気間に容器を挟んで高電圧をかけ、電氣的に脱酸素を行うための指導原理を確立することにある。脱酸素すべき溶鋼と雰囲気間に固体電解質酸化物を挟んで高電圧をかけるための実験装置を作成し、電解脱酸素の原理どおりに脱酸素することが可能かどうかのチェックを行うのだが、溶鋼に直接電極を浸漬することはできないため、溶鋼との相互溶解度がほとんどない銀を介在させ、溶鋼側は溶融銀、急な温度勾配を細い経路につけて、電極側は固体銀、というセットアップでの実証実験を、当初検討した。

しかし、この方法では、強い温度勾配の影響が無視できない可能性があるため、まずは酸素ポンプの健全性の確認も兼ねて、溶鉄よりは温度の低い溶銅を用いて、モリブデン線・溶銅・カルシア安定化ジルコニア・白金線という回路を組み、電圧を印加して、脱酸素が初期の予測通り実施できるかどうかのチェックを試みた。一端封じのカルシア安定化

ジルコニア管の内側にあらかじめ酸素を添加した銅を入れ、溶銅に不溶な金属のモリブデン線を管内に装入する。上部はガラス管につなぎモリブデン線を覆う形で密封する。ジルコニア管の外側には白金ペーストを介して白金線を取り付け電極とする。モリブデン線と白金線間に電位差を生じさせることにより、脱酸実験を行った。

その結果、1444 Kにおいて、カルシア安定化ジルコニアを用いた脱酸では 7.16 g の溶融銅の酸素濃度を 0.491mass% から 0.0282mass%へと減少させることができることがわかり、またその律速段階はジルコニア内の酸素の輸送から、脱酸が進行するにつれ、溶銅内の酸素の移動へと変化することがわかった。

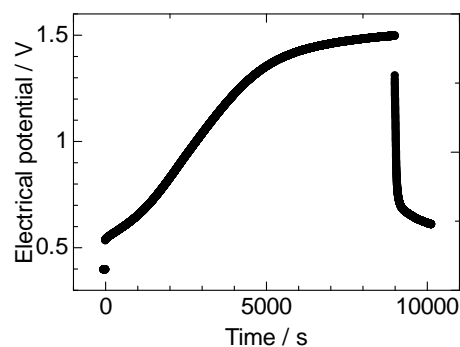
(2) 化学脱酸の可能性の検討

銅との溶解度の小さいモリブデン線を金属電極の一端として用いて行った溶融銅の電気脱酸実験の脱酸機構が、所期のとおり作用しているかを精査することと、同実験の再現性についての確認を行うために、同一実験条件で実験を行った。すなわち、カルシア安定化ジルコニア容器内に装入した酸素含有銅にモリブデン線を差し込み、ジルコニア容器外壁に塗布した白金ペーストを介して白金電極より外部リード線につなぎ、1443Kにて保持して銅を溶融した後、モリブデン線との間に電圧を付加することで、溶銅の電気脱酸を試みた。その結果、銅中の酸素濃度が当初の 0.383mass%から 0.0112mass%まで減少していることがわかった。これは LECO 社製酸素窒素同時分析装置を用いて、不活性ガス抽出赤外吸収法により酸素の定量を行って得た値で、単なる電流量の移動量からの推算と比べ精度が上がっている。この結果と、電気移動量から計算した酸素減少の見積もりを比較すると、見積もりよりはるかに低い酸素濃度であることが判明し、本実験による脱酸が、電気脱酸のみならず、他の脱酸機構によって起こっていることがわかった。実験後の試料の横断面を SEM-EDS によって観察したところ、モリブデン線の周囲に異相膜(モリブデン酸化物)が生成しており、本実験では、酸素は電気脱酸により低減されるとともに、モリブデンによる化学脱酸が同時に起こり、この2つの機構による共同脱酸が起こっていたことが推測された。

(3) 固液連続体による脱酸の検討

モリブデン線を電極として用いた溶銅の電気脱酸では、電極酸化による化学的な脱酸の可能性や電極溶解による脱酸対象金属の汚染を否定できないことがわかった。リード線として用いた、モリブデン電極の溶銅中への溶解および酸化相の形成がみられており、化学脱酸との混合脱酸過程となっていたと考えられる。そこで、酸化反応による化学的な脱酸の影響を排除した電気脱酸の実施を

実証するため、研究計画に記載した溶融金属相と同一の凝固金属を連続させ、後者をリード線とする新しい方法で電気脱酸を行った。カソード電極である銅固相と脱酸対象の溶融銅を、温度勾配中で連続的に共存させた。すなわち、カソード電極の影響を排除し、純粋な電気脱酸が観測できる装置立てとした。銅中の溶解酸素は溶銅/ジルコニア界面で外部電源から供給された電子と反応し、酸化物イオンとしてジルコニア中を溶銅側から大気参照極側へその濃度勾配に逆らって移動した。酸化物イオンは大気参照極側で電子を外部の電気回路へ戻し、自身は酸素分子となって大気中に放出され、溶銅中から取り除かれた。



2. 溶銅の電気脱酸中の起電力の経時変化

酸素センサーの測定値により溶銅/CSZ 界面の酸素濃度が、赤外吸収法による酸素窒素同時分析装置により銅バルク内の酸素濃度がそれぞれ測定され、両者共に酸素濃度が約 600ppm から 20ppm へ脱酸されていることを示した。二つの観点から電気脱酸が実証された。また、今回の実験方法および結果から実作業に対し、金属の連続製造プロセスでの電気脱酸の応用を提案することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計4件)

佐川 貴仁、小林 能直、ジルコニア固体電解質を用いた酸素ポンプによる溶融銅の電気脱酸、日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、2015 年 3 月 19 日、東京大学駒場キャンパス

守田 祐哉、小林 能直、CSZ 固体電解質による溶融銅の電気脱酸の機構解明、日本鉄鋼協会第 170 回秋季講演大会、2015 年 9 月 17 日、九州大学伊都キャンパス

守田 祐哉、小林 能直、ジルコニア固体電解質酸素ポンプを用いた溶融銅の電気脱酸、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、2016 年 9 月 23 日、大阪大学豊中キャンパス

守田 祐哉、小林 能直、酸素ポンプを用

いた熔融金属の電気脱酸、日本鉄鋼協会第
173 回春季講演大会、2017 年 3 月 16 日、首
都大学東京南大沢キャンパス

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：低酸素金属製造装置および低酸素金属
製造方法
発明者：小林 能直、守田 祐哉
権利者：東京工業大学
種類：特許
番号：特願 2016-168346 号
出願年月日：平成 28 年 8 月 30 日
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等
東京工業大学 物質理工学院 材料系 A 群
須佐・林研究室 HP 受賞紹介
http://www.susalab.mtl.titech.ac.jp/2/detail_41.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 能直 (KOBAYASHI, Yoshinao)
東京工業大学・科学技術創成研究院
・教授
研究者番号：20354269