

平成 26 年 3 月 27 日



株 式 会 社 T Y K  
Tel: 0572-25-7181(機能材料  
研 究 所 )

## 溶融銅用水素センサの開発に成功 —溶融銅中の水素量をリアルタイムで連続測定—

株式会社 TYK は名古屋工業大学大学院工学研究科の武津典彦プロジェクト教授らのグループ(栗田典明准教授、奥山勇治元研究員(現九州大学特任助教)、祖父江孝之技術職員)と共同で、溶融銅中の水素量を連続表示できる水素センサの開発に成功しました。

電線に代表される多くの銅製品は全て型銅と呼ばれる素形材から塑性変形で生産されます。元となる型銅は、電解精製された銅から融解・連続鑄造で生産されますが、融解時に大気から溶け込んだ酸素や水素が、凝固時に水素や水蒸気の気泡を形成し、鑄造工程で欠陥生成の原因になります。そのため、溶解金属に含まれる酸素と水素の量を管理・制御することが重要です。酸素については、すでに溶融金属内の濃度をリアルタイムで測定できるセンサが開発され、生産プロセスの制御に不可欠なデバイスとして利用されています。一方水素に関しては同じような技術の開発が進まず、溶解金属を一部抜き出して急冷した後、化学分析で凝固前の量を推定するに留まっており、プロセス制御に必要なリアルタイムでの連続測定ができませんでした。

開発チームは今回、新しいタイプの高濃度濃淡電池型水素センサの開発・実用化に成功しました。このセンサは独自に開発したアルミナ系プロトン導電性固体電解質を用いており、銅融体のような高温における水素濃度を連続的に計測可能としたうえに、その電解質の特性を活かして空気を標準物質として使う方法を採用し、高温状態で爆発の危険性がある水素ガスや水素化合物を用いずに、格段に安全性の高いセンサの実現に成功しました。

この成果によって、酸素と同じように、リアルタイムで連続的に水素量を監視することが可能になりました。今まで明確で無かった水素の溶解によって生じる種々のトラブルについて、正確な情報が得られることになり、製造上の問題解決に大きく貢献することが期待されます。さらにプロセス制御の技術が向上し、製品の品質化のほか製造エネルギーの削減や生産の省力化にも大いに役立つことが期待されます。

本開発成果は、2014 年 3 月 28 日に開催予定の資源・素材学会講演会にて口頭発表されます。また、計測装置は 2014 年 6 月より販売を予定しています。



本成果は、科学技術振興機構 (JST) 先端計測分析技術・機器開発プログラムの一環として名古屋工業大学と共同開発した成果です。

## <開発の背景と経緯>

熔融銅には酸素の他に水素も多く溶解し、凝固の際に水素ガスもしくは水蒸気の形で放出され、素形材を製造する際に気孔欠陥が生じます。そこで熔融状態における水素と酸素の溶解量を管理する必要があります。一般に金属中に微量に溶解するガス成分（酸素、水素、窒素など）の分析は手間と時間がかかる面倒な作業です。更に溶けた金属に溶解しているガス成分の量を知ろうとして試料をサンプリングしても、凝固の段階で水素は水素ガスや水蒸気ガスとなり、系外に放出されてしまいます。唯一確実な測定方法は融体が示すこれらの成分の蒸気圧を測る方法です。それには蒸気圧を電圧に変換する電池型のセンサを使うのが便利です。電池型センサを用いれば温度を熱電対で測るようにセンサを融体に浸けて濃度を電圧で測ることができます。

しかし、電池を構成するには目的とする成分のイオンが電荷担体となる電解質が必要です。さらに実際にセンサを組み立てることを考えるとそれ自体を隔膜として使える固体の電解質が便利です。酸素に関しては安定化ジルコニアという優れた固体電解質が60年ほど前に発見され、これを用いた電池型酸素センサが開発され、金属素材の生産現場で欠くことの出来ないデバイスとして広く使われています。一方水素に関しては、このような適当な固体電解質が長い間見つかりませんでした。30年程前に水素のイオン即ちプロトンが電荷担体となる固体電解質が開発されましたが、そのプロトン導電体では原理的に酸素イオンも電荷担体となり、熔融銅のような高温域では電池型水素センサを構成することが出来ませんでした。

名工大の武津プロジェクト教授らは、高温でもプロトンが主要な電荷担体となる固体電解質を目指して基礎研究を進め、ある種の成分をドーパしたアルミナがその性質を持つことを突きとめ（文献1、2）、詳細な基礎研究を進め、応用に必要な電気化学的特性を明確にしました（文献3）。一方、電池型センサでは対極に蒸気圧の標準となる標準物質が必要です。酸素の場合には空気を標準極に用いることができます。しかし、水素の場合、水素ガスを標準に用いると安全上構造が複雑になりますし、水素の化合物を用いるとしても熔融銅のような高温で安定なものは存在しません。開発チームはアルミナ系プロトン導電体の持つ特異な電気化学的特性を巧みに利用することによりこの問題を解決し、空気を標準極として用いる水素センサを考案しました。この標準極の採用により酸素センサとほぼ同じ構造の水素センサのプロトタイプが完成しました（文献4）。

## <開発の内容>

研究室で開発されたプロトタイプのセンサを実際の製造現場で使える形にするためには数多くの問題がありました。そのため、実用センサ開発に関する豊富な経験をもつTYKグループが共同開発に参画し、JSTから研究成果展開事業としての支援を受け開発を進めました。実用化のために解決すべき問題としては、現場の過酷な使用に耐えるためのプローブの強度、長時間の安定性、浸漬時の熱衝撃に耐えるセンサ部の構造、プローブの電池以外の部分に発生する電圧の除去、簡単な浸漬操作で使用できる操作性などです。これらの解決には現場で実際の融体を用いた試験が必須です。そのため、複数の銅素材メーカーに現場提供で協力して頂き、数多くの現場試験と開発研究を続け今回完成にこぎ着けることが出来ました（文献5～7）。

開発されたセンシング技術の第一の特徴は電池型センサを原理としていることです。すでに述べたように蒸気圧を測っているため、電池の形状因子（大きさ、表面積、厚さ）などに全く依存せず瞬時に（厳密には格子振動に対応する応答速度）値が得られ、そ

の値は較正などの必要が全くありません。勿論、熔融銅中の水素量を瞬時に測る技術はこれが世界中で初めての唯一の技術です。

### <今後の展開>

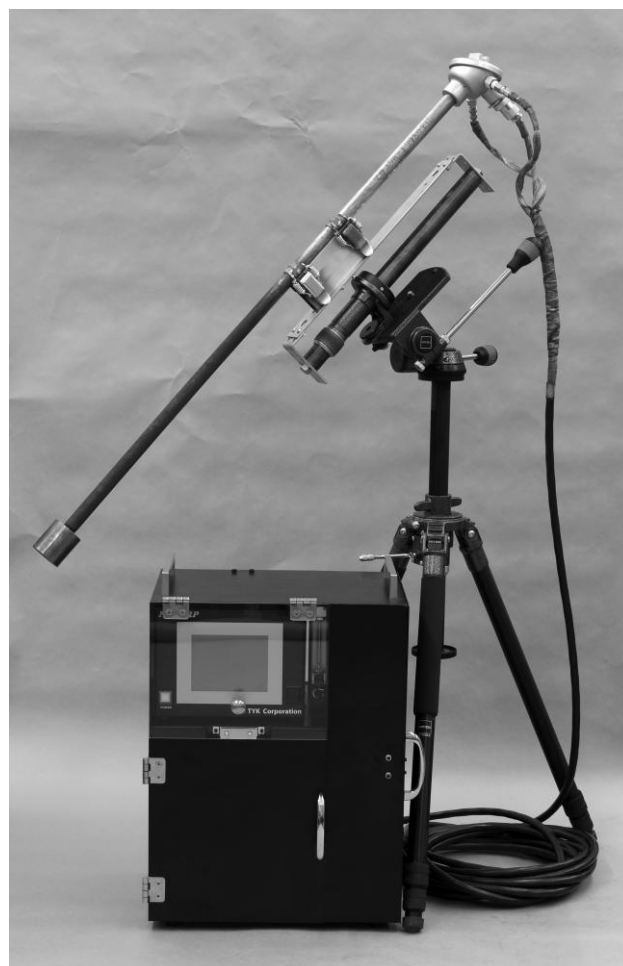
このセンサにより、迅速で正確な水素濃度の検出が可能になり、今までできなかった細かなプロセス制御が可能になります。また、分析の不確かさから水素のせいになされていた多くの現象が解決されることが期待されます。銅は酸素以外の元素を殆ど含まず、純粋に近い状態で使われることが多い金属材料ですが、酸素を多く含むタフピッチ銅と殆ど含まない無酸素銅に分けられています。しかし、それは、共存する水素のために、このような極端な条件以外では製造できなかったのが大きな理由です。細かな水素の制御が可能になったことから今までは製造できなかった酸素濃度範囲の製品も製造できる可能性があり、新製品の開発に繋がることを期待されます。

現在のエレクトロニクス産業は銅線を始めとして銅製品によって支えられています。その元となる銅素型材のような基板材料の製造を国内で行うことは国家の独立と安全を維持するためにも非常に重要です。しかし、その条件はますます厳しくなっています。海外の安い製造原価と対抗し、国内生産を続けるためには、製品の品質化と生産の省力化・省エネルギー化で対抗するほかは無く、そのためには製造プロセスの高度な制御と自動化が必須であり、工業用化学センサの果たす役割は非常に重要です。今回開発された水素センサは産業基盤材料である銅素型材製造現場で熔融銅中の水素量を24時間以上連続かつリアルタイムに計測できる唯一のデバイスであり、その産業界全般への大きな効果が期待されます。

### <参考図>

#### 開発された水素センサプローブと専用測定器

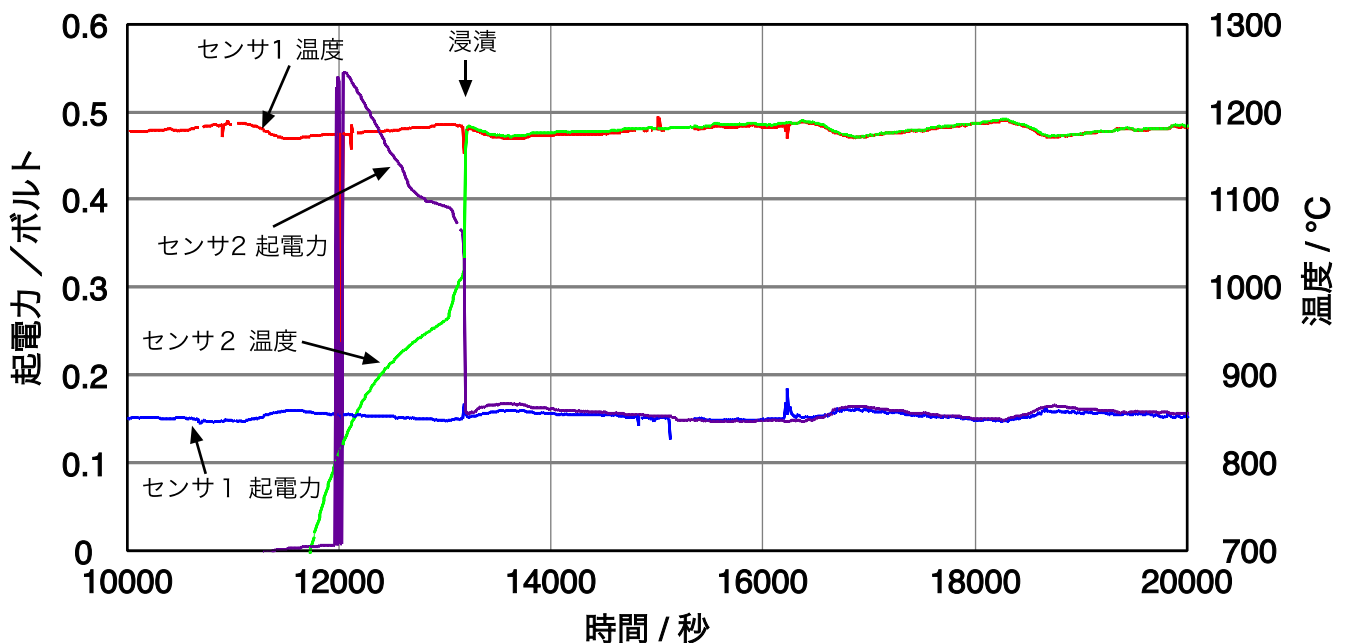
センサプローブと専用測定器は専用ケーブルで接続され、標準極用の空気も同じケーブルで供給される。プローブ先端のブロックは浸漬時の熱衝撃を緩和するほかスラグ等からセンサを保護するための純銅製キャップであり、浸漬後に融解・消失する。





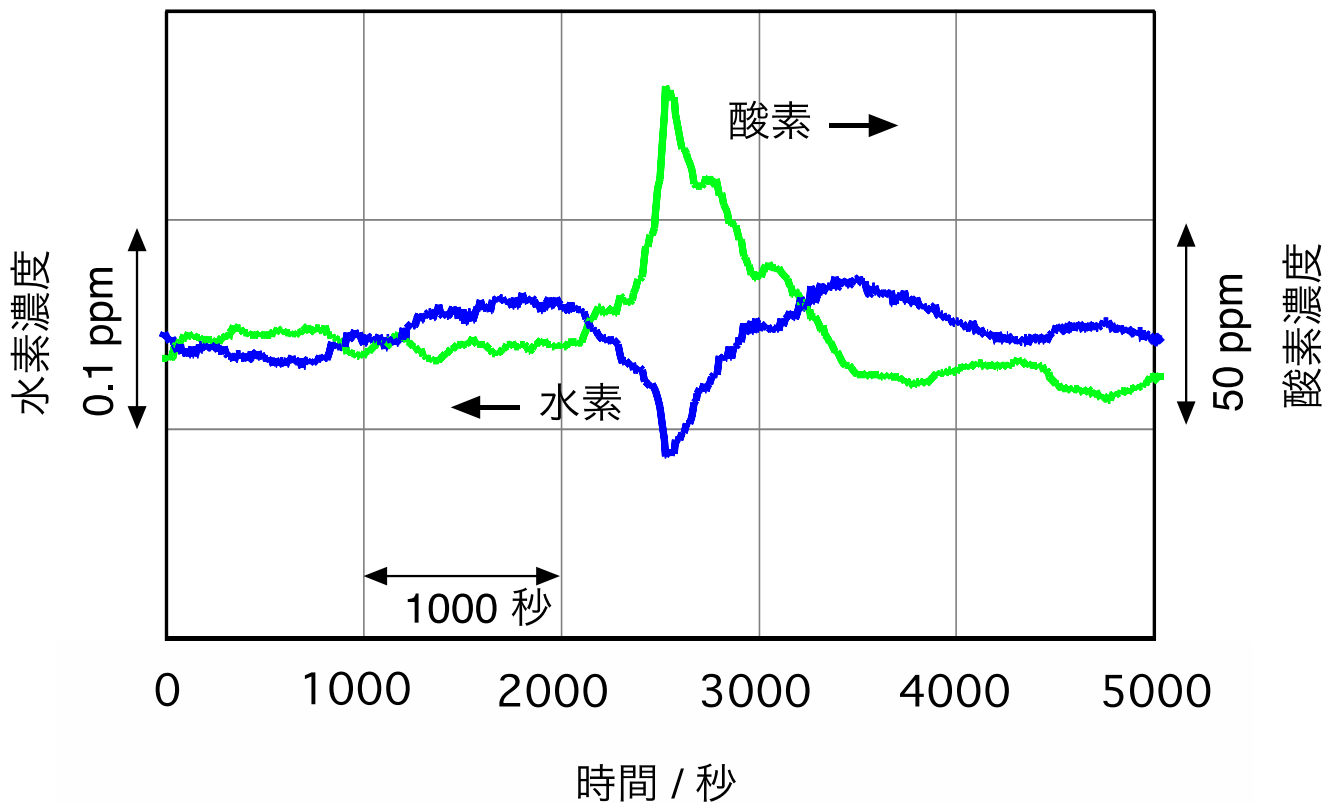
### 専用測定器による表示の例

専用測定器は熱電対の出力電圧とセンサの発生起電力を適当な時間間隔で測定して必要な起電力の補正を行った後、活量、水素濃度を計算で求める。温度(°C)、起電力(V)、活量(対数値)、銅中水素濃度(ppm)を、時間の関数としてグラフ表示および数字表示することができるほか、結果の記録、監視用ディスプレイへの出力機能も持っている。また、プロセスの解析に便利のように、従来から用いられているFe/FeO平衡を基準とした酸素センサ用の入力も備えており、酸素センサの起電力(V)、酸素活量(対数値)、銅中酸素濃度(ppm)も同時に表示が可能となっている。



### センサ出力の応答速度と信頼性を示す測定データ

先に浸漬していたセンサ(1)と後から浸漬したセンサ(2)の出力の一致を調べた測定例。温度が到達するのと同時(約10秒以内)に同じ値が得られており、本センサの高い信頼性を表している。



#### 水素濃度のモニター結果

実際に測定された濃度変動の例。20分ほどの間に酸素が上昇したが、それと同時に水素が減少したことが分かる。このような短時間で生じる現象は従来の分析法では捉えられない。

#### <用語説明>

固体電解質：固体であってイオン伝導性を示す物質。

電荷担体：伝導性物質中で電荷を運ぶ単位となる粒子（イオン、電子もしくは正孔）。

タフピッチ銅：酸素を 200ppm ~ 500ppm 含む純銅

#### <論文名>

##### 文献 1

"Incorporation of hydrogen into magnesium-doped alpha-alumina." N.Fukatsu, N. Kurita, Y. Oka and S. Yamamoto, Solid State Ionics, Vol. 162-163, pp. 147-159, 2003. (マグネシウムをドーピングした $\alpha$ -アルミナへの水素の溶解)

##### 文献 2

"Hydrogen concentration cell using  $\alpha$ -alumina as a solid electrolyte." N. Kurita, N. Fukatsu, N. Miyamoto, M. Takada, M. Kato and T. Ohashi, Solid State Ionics, vol.162-163, pp.135-145, 2003. ( $\alpha$ -アルミナを固体電解質に用いた水素濃淡電池)

##### 文献 3

「 $\alpha$ -アルミナ単結晶のプロトン伝導特性。」奥山勇治 栗田典明 武津典彦。資源・素材学会誌、125巻、389-394頁、(2009)。

##### 文献 4

"A new type of hydrogen sensor for molten metals usable up to 1600K", Yuji Okuyama, Noriaki Kurita, Akira Yamada, Hiroki Takami, Tomoko Oshima, Koji Katahira and Norihiko Fukatsu, Electrochimica Acta, vol.55, 470-474, (2009) (1600K まで利用可能な熔融金属用新型水素センサ)

文献 5

第 51 回銅及び銅合金技術研究会講演大会予稿集 (2011)、39 頁

文献 6

第 52 回日本銅学会講演大会講演概要集 (2012)、19 頁

文献 7

第 53 回日本銅学会講演大会講演概要集 (2013)、93 頁

<お問い合わせ先>

<製品に関すること>

大島智子(オオシマ トモコ)  
(株)TYK 機能材料研究所 主任研究員  
〒507-8607 岐阜県多治見市大畑町 3-1  
TEL 0572-25-7181  
FAX 0572-24-3637  
E-mail [t.ohshima@tyk.jp](mailto:t.ohshima@tyk.jp)

<原理に関すること>

武津典彦(フカツ ノリヒコ)  
名古屋工業大学大学院 ながれ領域 プロジェクト教授  
スマートマテリアル創成研究所分室  
〒507-0033 多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ 4F  
TEL 0572-24-8131  
FAX 0572-24-8109  
E-mail [fukatsu@nitech.ac.jp](mailto:fukatsu@nitech.ac.jp)