

流動溶融銅中の酸素量連続測定技術の開発

Development of Continuous Measurement System of Oxygen Content in the Fluidized Molten Copper

小泉 勉
Tsutomu KOIZUMI

三好 佑介
Yusuke MIYOSHI

岡 英次郎
Eijiro OKA

三輪 俊策
Shunsaku MIWA

大島 智子*
Tomoko OHSHIMA

加藤 亘*
Wataru KATO

高山 定和*
Sadayasu TAKAYAMA

近年、電気自動車の普及に伴い無酸素銅の需要が増加傾向にある。我々は高品質無酸素銅 MiDIP® の品質向上のために、流動溶融銅中の酸素濃度を連続的に測定するシステムの開発を行った。本報では、開発した酸素センサの検証試験ならびにディップ・フォーミング・システムでの実証試験結果について報告する。

Recently, demand for oxygen-free copper tends to increase with the spread of electric vehicles. We developed the continuous measurement system to measure oxygen content in the fluidized molten copper to improve quality of high-quality oxygen-free copper “MiDIP®”. In this paper, we report the laboratory test results of the developed oxygen sensor. Moreover, we report the demonstration test results of the developed oxygen sensor at the dip forming system.

1. はじめに

今日、電気自動車の普及ならびに電子機器の高性能化に伴い、高品質な無酸素銅の需要が高まっている。当社は、三重事業所に設置されるディップ・フォーミング・システム（図1）を用いて高品質無酸素銅 MiDIP® を製造し供給している。MiDIP® は、銅純度 99.99%（4N）以上、酸素含有量 10 ppm 以下の高品質無酸素銅線である。そのため、導電性、溶接性、加工性、酸化膜性に優れ、水素脆化を起こさない等の優れた特性を持った材料であることから、電線、ケーブル用導体、種々の環境で精密加工される電子部品材料、高導電性を有する溶接線、強加工を必要とする部品、音響用導体等に採用されている。

MiDIP® のさらなる高性能化ならびに品質向上を目的とした施策の一つとして、凝固前の溶融銅中の酸素量の管理があり、流動溶融銅中の酸素量を連続的にインラインで監視するための技術開発に取り組んだ。ディップ・フォーミング・システムは、電気銅を溶解し、溶融銅の状態成分調整を行うため、システム内には常時溶融銅が流れ込んでおり、流動溶融銅中の ppm オーダーでの酸素濃度を連続的に把握することが品質課題の一つとなっている。

本開発は株式会社 TYK と共同で実施した。株式会社 TYK は 2014 年にタフピッチ銅用に高温用濃淡電池型水素・酸素センサの開発に成功し実用化に至っており、そのセンシング技術を当社のコアコンピタンスである無酸素銅製造技術に適用させることにより、MiDIP® 製造中の酸素量を連続的に把握することが可能となる。

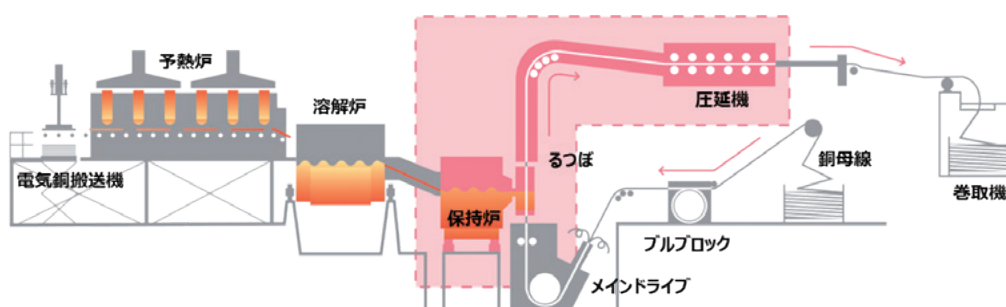


図1 ディップ・フォーミング・システム概略図¹⁾

* 株式会社 TYK

下記に必要な技術開発課題を示す。

①流動溶融銅中で長時間連続測定可能であること。

(特に物理的、化学的な破壊の無いこと)

②センサから不純物元素の混入が無いこと。

(溶融銅との接触部分に金属を使用しない)

③1 ppm以下の精度で測定可能であること。

(測定対象が10 ppm以下であるため)

上記を踏まえ、1 ppm以下の精度で4日間連続測定可能な酸素センサを開発することを目標とした。

現状、流動溶融銅中の酸素濃度は使い切りの酸素濃度計を用いて間欠的に測定されている。構成ならびに測定原理は本センサと同様で、センサ部にジルコニア固体電解質が用いられている。基準物質には酸化鉄などが使用されている。

2. 実験原理及び実験方法

酸素量測定については、部分安定化ジルコニア (PSZ) を用いた濃淡電池型酸素センサを用いた。本酸素センサは、高温下においてジルコニアを介して酸素濃度に勾配が生じると起電力を生じるという原理を用いたもので、起電力と酸素分圧との関係式 (ネルンストの式)²⁾ を利用して、起電力を測定することで酸素分圧から酸素濃度³⁾ に換算するものである。

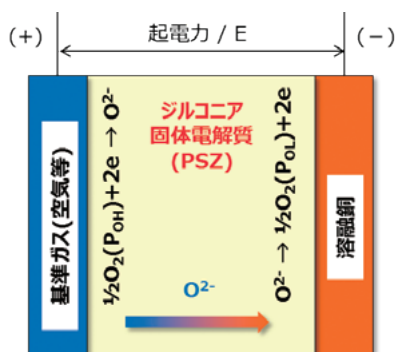


図2 部分安定化ジルコニア式酸素センサ原理図

【ネルンストの式】

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{OH}}{P_{OL}}$$

E：起電力，R：気体定数，T：溶融銅温度

n：移動電子数，F：ファラデー定数

P_{OH} ：基準ガスの酸素分圧， P_{OL} ：溶融銅中の酸素分圧

上記原理を基に図3に示す酸素センサを作製した。酸素センサは、センサセル、熱電対、外部電極で構成されており、酸素濃度勾配を生じさせるための基準ガスには空気を用いた。センサセルには、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 等で部分的に安定化された ZrO_2 管、外部電極には導電性セラミックスを用いた。今回のように、溶融銅中の酸素量を測定する場合

は、図2で示したように、センサ電極側(熱電対)が正極、溶融銅が負極になり、外部電極がリード線として働き起電力を測定することが可能となる。

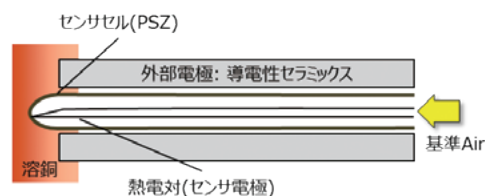


図3 酸素センサ概念図

3. 実験結果

3.1 実験用鑄造装置による検証試験

本酸素センサについては、1日以上連続運転試験実績はあったものの、改めて小規模実験用の溶解炉にてより長時間の検証試験を実施した。図4に試験状況を示す。

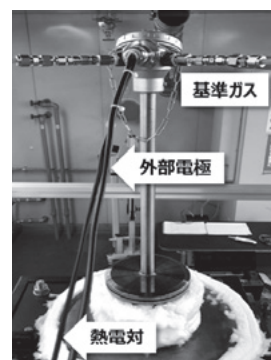


図4 試験状況

検証試験で用いた銅は、ディップ・フォーミング・システムで製造された無酸素銅を用いた。これにより、検証試験後の銅内への不純物混入の確認が容易となる。また、擬似的に実機の雰囲気に近い状態にするため、窒素ガスをるつぼ内に吹き込み、低酸素雰囲気下で連続運転を実施した。さらに、後に実施する実機での実証試験を考慮し、センサプローブにはヘッドパーツを取り付け、計器類等との接続が容易に行えるように設計・組付けを行った。連続運転試験は、90時間連続運転(およそ4日間)を目標に実施した。また、試験については、センサプローブの個体差についても検証するため、ラボ試験は2度実施した。以下に示す酸素濃度は、文献値²⁾を用いて酸素分圧から酸素濃度に換算した値である。

図5、6に第1回目ならびに第2回目の検証試験結果を示す。図5から分かるように、測定開始より95時間経過しても、酸素濃度は1 ppm以上に大きな変動は認められず、安定した結果が得られていることが分かる。同様に図6から分かるように、2回目の検証試験においても1回目と同様に測定開始より95時間経過しても酸素濃度に大きな変動は無く、安定した結果が得られていることが分かる。尚、図5、6中のノイズのように酸素濃度が上昇している値が

認められるが、これら値の2点は故意に基準空気の供給を停止し、簡易的にセンサの健全性を確認した結果であり、センサの健全性が確認されたと考えられる。しかしながら、溶融銅中の酸素濃度の絶対値については、検証装置の都合上、消耗型の酸素センサやキャピラリでの溶銅採取などでの酸素濃度測定検証が困難なため、酸素濃度絶対値の確認ならびに本酸素センサのキャリブレーションは実機での実証試験あるいは大型の溶解炉で行うこととした。連続測定試験後に溶融銅を凝固させ、凝固銅内の不純物元素の調査をICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法を用いて調査を行ったところ、初期値と比較し、不純物元素の混入が無いことが確認され、今回センサプローブに用いた材料全てに問題無いことが確認された。

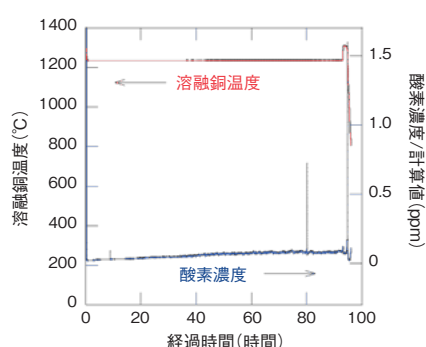


図5 連続運転試験結果 (1回目)

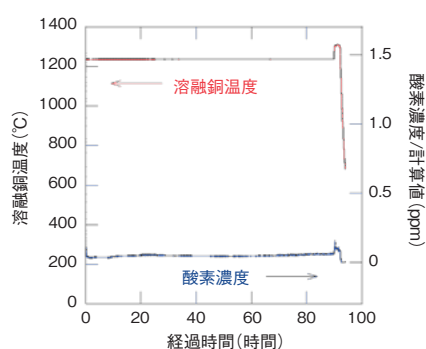


図6 連続運転試験結果 (2回目)

3.2 ディップ・フォーミング・システムによる実証試験

検証試験にて、溶融銅中90時間測定に耐え得ることが確認できたことから、昭和電線ケーブルシステム株式会社三重事業所に設置のディップ・フォーミング・システムでの実証試験を実施した。本実証試験は、第1章に記述した技術課題を解決することが第1の目的である。

まずは、課題の1 ppm以下の精度で測定可能か否かの調査を実施した。本試験は、プロセス上、流動溶融銅中での実施となる。また、実機での試験であるため、間欠的ではあるが、消耗型の酸素濃度計を用いた酸素濃度測定も可能となる。図7に実機での酸素濃度測定結果を示す。酸素濃度については、連続型の酸素センサでの測定結果に消耗型

の酸素濃度計での測定結果をプロットした。図から分かるように、連続型ならびに消耗型はほぼ同様な酸素濃度を示すことが確認された。また、精度についても課題とした1 ppm以下が達成された。加えて、試験中に铸造された銅元材の不純物検査からは、規格値以上の不純物は検出されることは無かった。得られた結果より、流動溶融銅中の連続長時間試験を除き、課題が達成された。

上記試験後、本酸素センサの30時間の連続測定試験を実施したところ、問題なく動作することが確認され、流動溶融銅中においても連続測定が可能であることが証明された。

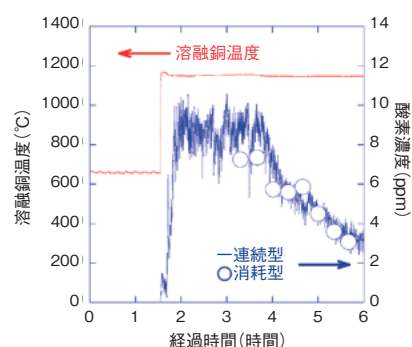


図7 実機での酸素濃度測定結果

4. まとめ

今回、高温用濃淡電池型酸素センサを無酸素銅線製造装置であるディップ・フォーミング・システムへの適用を目的に、本酸素センサの検証試験ならびに実証試験を実施し、実用化に必要な課題を解決するに至った。

- ①溶融銅中で90時間以上の連続測定が可能。
(流動溶融銅中では30時間)
- ②センサからの不純物元素の流出無し。
- ③1 ppm以下の精度で測定可能。

さらに、実機での測定実績を重ね、本センサの耐久性、信頼性、再現性について把握し、早期実用化を図り、このセンシング技術を応用した、より付加価値の高い製品の供給に貢献していきたい。

参考文献

- 1) <https://www.swcc.co.jp/cs/company/pdf/mie.pdf>
- 2) 家守伸正：日本金属学会誌，第41巻，第8号，p803 (1977)
- 3) 大石敏夫他：日本金属学会会報，第25巻，第4号，p291 (1986)

昭和電線ケーブルシステム(株)

小泉 勉 (こいずみ つとむ)

基盤技術開発部 先行技術開発課 主幹

銅合金の開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

三好 佑介 (みよし ゆうすけ)

線材・巻線部 三重線材課 主任

無酸素銅製造技術開発及び品質管理に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

岡 英次郎 (おか えいじろう)

生産技術部 三重生産技術課 主任

無酸素銅製造設備の設備設計に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

三輪 俊策 (みわ しゅんさく)

生産技術部 三重生産技術課

無酸素銅製造設備の設備設計に従事

株式会社 TYK

大島 智子 (おおしま ともこ)

機能材料研究所 主席研究員 博士 (工学)

高温用濃淡電池型センサの開発に従事

株式会社 TYK

加藤 亘 (かとう わたる)

営業開発本部 高機能材部 次長

高温用濃淡電池型センサ等の販売に従事

株式会社 TYK

高山 定和 (たかやま さだやす)

機能材料研究所 所長

高温用濃淡電池型センサの開発に従事