



研究室紹介

工学部冶金工学科・

金属特殊精錬工学講座

(幸塚研究室)

幸塚善作* 片山 巖**

本講座は冶金学科が4講座から12講座に拡充されたさいに新設されたもので、昭和43年4月に開設された。現在の陣容は幸塚善作教授、片山 巖助手、大塚伸也助手、武津典彦助手、小坂博昭技官の職員5名と、大学院後期課程1名、前期課程6名、学部学生10名である。

本研究室では開設当初から金属中の酸素に注目した各種の実験を行っており、手法として安定化ジルコニア固体電解質起電力法を採用しているのが特徴である。本講座の研究の概要を紹介する前にまず安定化ジルコニアについて概説する。ZrO₂は純粋状態では加熱冷却に対して非常に割れ易いが、これに10モル%前後のCaOを添加するとホタル石型の結晶構造となり熱履歴に対して割れにくくなる。これがいわゆる“安定化ジルコニア”であるが、CaOの添加により多量の酸素イオン空孔ができ、かなり広い範囲の酸素分圧と温度範囲にわたり酸素イオン伝導のみを示す固体電解質として作用する。この電解質をはさんで両側に酸素分圧(Po₂)が異なる物質をおけば $E = (RT/4F) \ln (Po'_2/Po_2)$ で表わされる起電力Eを生じる。ここでRはガス定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数である。この式から一方に既知のPo₂を示す物質を用いれば他方の物質のPo'₂が算出できる。また固体電解質に直流電圧を印加すれば一方の極から他方の極へ酸素を移動させることができる。これが固体電解質起電力法の原理である。この起電力法を使って行なわれている

本講座での研究の概要はつぎのようなものである。

1. 液体金属・合金中の酸素の挙動：近年になって液体金属中の酸素の拡散係数のデータはかなり蓄積されてきたが、質・量ともに十分であるとはいえないのが現状である。本研究室では2個の固体電解質を用い、一方で試料中の酸素を除去し、他方で試料中の酸素量の経時変化を測定するという新しい方法を採用することにより信頼性の高い拡散係数を測定するのに成功し(Sn, Pb, Cu, Ni, Fe, Cu-Pb)、現在では硫黄を含む系について測定を進めている。液体金属中の酸素の溶解度の実測例は酸化物が共存する場合についていくつか報告がある程度で、特定の酸素分圧のもとでどれくらいの酸素が溶解しているかはほとんどわかっていない。これを解明するためにつぎのような実験方法が考案された。長い固体電解質の一端閉管に試料を入れ、外部から一定の直流電圧を印加して試料中の酸素量を一定に保持したのち、電圧値をわずかに変化させ、そのさいに流れる電流量が移動した酸素量に対応することを利用して、一定酸素分圧のもとでの液体金属中の酸素の溶解度が従来の方法では測定できない極微量の濃度まで測定できることが判明した。現在、比較的融点の低い金属と半金属についてデータを出しつつある。液体金属中の酸素の活量係数の測定はかなり多くなされてきているが、LECOの分析装置と種々の工夫をこらした起電力法を用いて、より高い精度の測定を心がけ液体ニッケルをはじめニッケル合金について測定中である。これらの基礎研究をもとにして、上述の直

*幸塚善作 (Zensaku KOZUKA), 大阪大学, 工学部, 冶金工学科, 教授, 工博, 金属特殊精錬工学

**片山 巖 (Iwao KATAYAMA), 大阪大学, 工学部, 冶金工学科, 助手, 工博, 金属特殊精錬工学

流電圧印加による貴金属（合金）の脱酸実験、還元ガスによる溶銅の脱酸機構に関する研究がなされてきた。また起電力法の工業化をめざし、溶銅中の酸素濃度あるいは排ガス中の酸素分圧測定用プローブの開発のための研究を行ない、酸素分圧既知のものとして用いられる参照極として Fe 、 Fe_xO がすぐれた特性をもつことが判明し、一部工業化されている。

2. 固体合金およびスピネル固溶体の熱力学的研究：合金の結晶構造や化学量論的組成からのずれと熱力学的性質との関連を追求しているテーマで CsCl 型と NiAs 型構造のものについて測定を進めている。さらに材料の高温での情報を得るためにニッケル基耐熱合金の高温における活量測定を進めている。一方、材料の高温酸化あるいは非鉄製錬過程のさいに問題となるスピネル型酸化物あるいは固溶体については、状態図を参照あるいは作成し、陽イオン分布等他の情報と熱力学的数値との関連を明らかにすることを目的として、活量測定、酸素分圧測定が行なわれている。

3. スラグ・メタル相間の金属の分配：各種の金属成分がどのように分配されるかという問題は乾式製錬の重要な課題の1つである。本研究ではこの分配量を決定する1つの要因である各種金属酸化物のスラグ中における活量を求める。スラグとして、その構造・物性がよく研究されている PbO-SiO_2 を、金属相として鉛を選び、両相における各種金属の分配量を平衡酸素分圧の関数として測定している。閉鎖系で両相を平衡に到らしめ、最終的に定まる酸素分圧を固体電解質によって測定する方法を用いて、 Bi 、 Cu 、 Ag の分配について現在測定中である。

4. ガス雰囲気中の酸素分圧調整装置（酸素ポンプ）の開発：従来、一定の酸素分圧を得るのに $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 CO/CO_2 などの混合ガスが用いられているが、操作上必ずしも容易に所定の

酸素分圧が得られるわけではない。本研究は閉じた系内を CO_2 で充満し、系内を循環させる。このとき1本の固体電解質で系内の Po_2 を検出し、もう1本の固体電解質にその検出した Po_2 と所定の Po_2 との差に比例するような直流電圧を印加する。このフィードバック方式をとることにより系内の酸素分圧が所定の値になる。系内に炭素が析出するような低い酸素分圧は得られないが、従来のガスを混合する方法に比べて非常に便利で精度よく制御されることが判明し、現在この装置を使って、平衡実験を行なっている。また閉じた系内で酸素の吸収、発生が生じると酸素分圧を一定に保つために出入する酸素量が電流として検出できるので、酸化速度の測定や酸素分析計としても使用することが可能であり、現在そのような応用のための検討を行なっている。

このように液体金属・合金中の酸素の拡散係数、溶解度、活量測定あるいは固体合金・酸化物固溶体の熱力学的諸量の測定など化学冶金の基礎的研究から酸素プローブの開発、酸素分圧制御装置の開発など非鉄冶金等における工業化をめざした研究まで、完定化ジルコニア固体電池起電力法を適用した実験を行なっている。毎年20人前後の研究室の構成員がジルコニアについて勉強し理解を深め、何らかの形で実験にジルコニアを組み込み、よりよい精度の実験データを出すために精出している。測定方法が簡便であり再現性も（正しい使い方をすれば）よいことなど本測定法の利点のために、最近になって各方面でジルコニアが使われはじめていくようなのであるが、品質のよいことはもちろんより安価なジルコニアができることを期待する次第である。研究費の中で消耗品の占める割合が非常に大きい本研究室にとっての“願望”だけではなく、さらに広い領域で実験室的規模あるいは工場現場の規模で使用されることが十分期待されるからである。