

第 7 会場 (歴史・基礎・性質・一般・工具鋼・低温用鋼・疲れ・強靱鋼・強力鋼)

(193) ガス還元による鉄 Whisker の生成について

(鉄 Whisker の生産に関する研究—I)

東京大学, 生産技術研究所

工博 雀部 高雄・工博○大蔵 明光

On the Growth of Iron Whiskers by the Gas Reduction of Iron Halide

(Study on the iron whisker production—I)

Dr. Takao SASABE and Dr. Akimitsu OKURA

1. 緒 言

whisker は微小センイ状単結晶で, 完全結晶構造に近く, 金属の理論的強度に近い強さをもち, しかも酸化しにくく, 高温強度も大きく, 電磁氣的性質もすぐれ, 各種の特徴を有するので注目されている. whisker の強度はその大きさに左右されるが, 鉄 whisker の強度は著しく大きく¹⁾²⁾, 引張り強さが 1300 kg/mm² 以上のものが測定されている. これにくらべて銅および銀の whisker の引張り強さはかなり低く, 311 kg/mm² および 176 kg/mm² である²⁾. whisker は製造が比較的困難で結晶が微小であるから, これをただちに利用する可能性は現在のところかなり制限されている. しかし, それでも whisker はすぐれた性質を持つているから, 諸外国ではその実用化研究が促進されつつある^{3)~6)}.

whisker の製法については多くの方法があり⁶⁾⁷⁾, また塩化鉄のガス還元による鉄 whisker の生成に関する報告も数多く行なわれている⁸⁾.

塩化鉄のガス還元による鉄 whisker の生成のさいには塩化鉄に混合する添加物が whisker の形成に大きな作用をおよぼし, とくに α -Fe₂O₃ を加えると whisker の成長が良好に行なわれることが報じられている⁹⁾.

しかし, α -Fe₂O₃ の添加量が具体的にいかなる場合に最も有効であるのかは報告されていない. また GORSUCH¹⁰⁾ は, 長い whisker が, 普通, 成長開始時にはおそらく酸化物粒であったと思われる鉄粒群から発生しているのを観察しているが, 添加酸化物が whisker の成長に果してどのような機構で影響をおよぼしているのか明らかにしていない. 結局, α -Fe₂O₃ は鉄 whisker の核ないしは鉄 whisker の成長を引きうけていると結論するのが正しいように思われると GORSUCH は述べている.

塩化鉄のガス還元による鉄 whisker の形成の際に, Fe₂O₃ の添加が果す役割については, その機構が明らかにされていないので, 著者らは, この点の解明をこころみた. なお従来の報告⁸⁾⁹⁾によれば, 鉄 whisker の長さは, 長いもので 3cm ないし 5cm である. 著者らはさらに長い whisker の形成をこころみた. 本報告においては, これらの実験結果を報告した.

2. 実験装置および実験方法

whisker 製造の原料としては市販されている FeCl₂·nH₂O を主原料としてもちい, 添加物として市販の Fe₂O₃, インド産赤鉄鉱, ネバタ産赤鉄鉱, キリブル産磁鉄鉱を -250 mesh に粉碎し使用した. 添加物の化学組成は Table 1 に示した.

Fig. 1 は実験に使用した装置の略図である. シリコニット横型炉で炉芯管としては透明石英管を使用し, 自動温度調節器を使用した. 還元用ガスは市販の H₂ ガスをそのまま使用し, 昇温時, および冷却時には市販のやや品位の高い Ar ガスを使用した. 還元温度は whisker 形成の最適温度を実験的に求め, 625~650°C で実験をおこなった.

なお還元ガスを流している時間は, 試料に HCl が完全にふれなくなるまでの時間を実験的に求め, 本実験では試料の量の多少によりことなるが約 4hr, 連続的に還元ガスを流しつづけた. whisker の形成は還元ガス通入後 5 min 位で生成し始めている.

実験用ボートは Degussa 製 Al₂O₃ ボート, 西村工業製 Al₂O₃ ボート, ならびに普通に使用されている亜鉛鉄板を塩酸にて処理した鉄板ボートの 3 種類を用いた.

実験は, Degussa 製 Al₂O₃ ボートに FeCl₂·nH₂O の市販試薬を入れ, 添加物として試薬 Fe₂O₃, インド産赤鉄鉱, ネバタ産磁鉄鉱, キリブル産赤鉄鉱を, それぞれ重量割合で 1%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 添加し

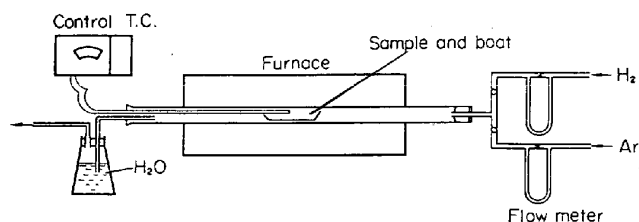


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

Table 1. Chemical compositions of used materials.

Ch. composition	T. Fe (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	P	S	Cu
Materials										
C. P. α -Fe ₂ O ₃	73.00									
Indian Fe ₂ O ₃	63.50	4.08	2.46	0.14	0.20	0.11	0.16	0.039	0.007	0.005
Kiriburu Fe ₂ O ₃	61.70	2.09	4.80	0.17	0.50	0.13	0.09	0.075	0.022	0.009
Nevata Fe ₃ O ₄	60.90	5.93	1.55	1.25	1.37	0.09	0.05	0.219	0.09	0.022
Lonpin Fe ₂ O ₃	59.80	5.15	3.07	0.39	0.53	0.14	0.41	0.054	0.023	0.060
FeCl ₂		SO ₄ (%)	Zn (%)	Cu (%)	Fe ³⁺ (%)					
		0.02	0.02	0.01	0.3					

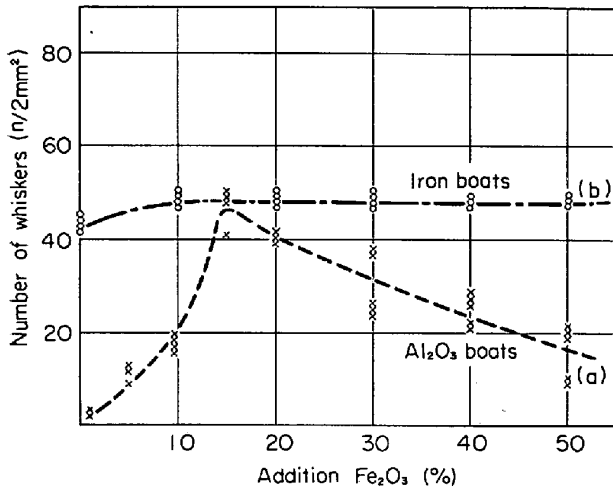


Fig. 2. Number of grown whiskers vs. amount of additive (Fe_2O_3).

添加鉍石の whisker の形成におよぼす影響を調べた。

さらに、西村工業製 Al_2O_3 ボートおよび鉄製ボートについても同様の実験を行なった。

以上の実験はいずれも Ar ガス中で昇温し所定温度になつてから H_2 ガスに切替えて還元を行なった。

whisker の形成傾向は、還元終了後のボート中の whisker の形成本数で示した。whisker の形成本数は whisker の長さおよび太さを考慮せず、密生個所と目される 10 カ所の単位面積当たりの本数を測定して平均値を示した。

3. 実験結果

Degussa 製 Al_2O_3 ボートで $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のみを還元する場合には、実体顕微鏡観察で whisker の形成は観察できない。しかし $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に、添加物として市販の Fe_2O_3 をそれぞれ 1%~50% 添加した場合には、それぞれ whisker が形成される。そのさいの添加量と whisker の形成との関係を示すと Fig. 2 (a) の関係になつている。これによれば、添加 Fe_2O_3 を重量パーセントで約 15% 添加したときに whisker の形成が最多数になつている。西村工業製ボートによつてもほぼ同様の結果を得た。

つぎに、鉄製ボートについての試験結果を Fig. 2 (b) に示した。これによれば whisker の生成量は添加物（市販の Fe_2O_3 ）量の多少によつて左右されず、しかもその値は Al_2O_3 ボートの場合の最大値にほぼ等しくなつている。

以上の実験結果によれば、 Al_2O_3 系ボートの場合には添加酸化鉄を混入しないと whisker が生成しない。また添加物として Fe_2O_3 を添加する場合にはその添加量の増大にともなつて whisker の形成傾向が大きくなるが、添加量が約 15% で形成傾向が最大になり、それ以上添加量がふえると逆に whisker の形成傾向が減じている。これに反し、鉄製ボートの場合には、添加酸化鉄の有無に左右されることなく、 Fe_2O_3 を添加しない場合でも、添加する場合でも、添加量に関係なく whisker がよく形成され、その形成傾向は添加物の量に関係なく一定である。

Table 2. Chemical composition of iron whiskers by the spectrochemical analysis.

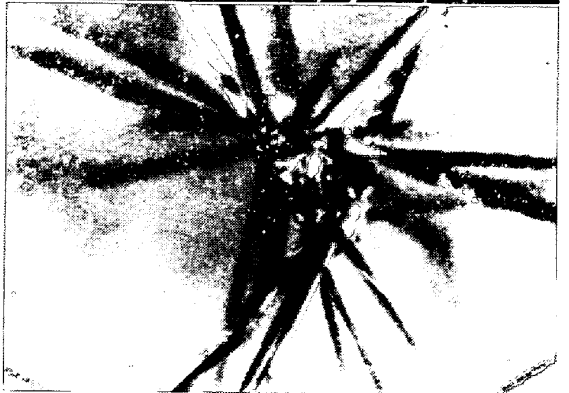
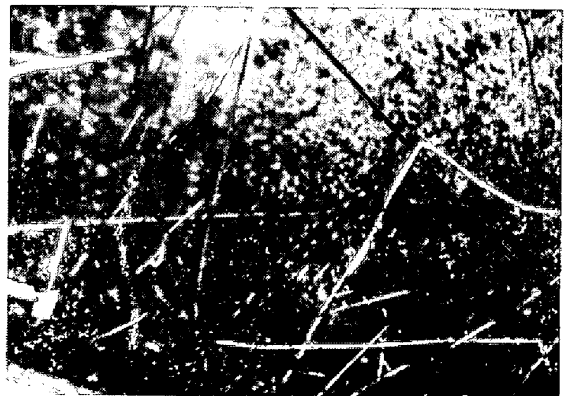
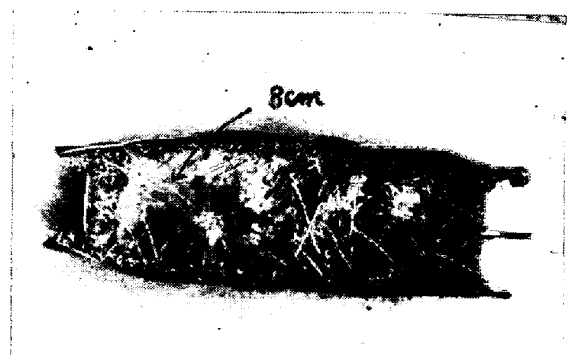
Sample	Compositions ppm				
	Ti	Cr	Cu	As	Sn
Whiskers A	2	5	13	1	1
"/ B	0.1	2	13		0.5
"/ C	0.1	1	42	0.3	0.6
"/ D	2	5	6	0.2	0.3
"/ E	0.6	5	14	0.4	2

Whisker A, D, E :

used Al_2O_3 boat, $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

"/ B : used Fe boat, $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

"/ C : used Fe boat, $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Ionpin Fe}_2\text{O}_3$



a: $\times 0.6$ b: $\times 25$ c: $\times 20$ (4/5)
a : Photo of 8cm iron whisker growth in the iron boat
b, c : The type of iron whiskers

Photo. 1. Iron whiskers grown by the hydrogen reduction of an $\text{FeCl}_2 - \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ mixture at 625°C .

次に添加鉍石の種類を変え、その影響を観察した。添加量がそれぞれ 15% の場合を比較した。キリブルおよびインド産の赤鉄鉍を添加物として使用する場合には市販の Fe_2O_3 と大体同様の傾向を示すが、whisker の形成がやや減少している。これに反しネパタ産磁鉄鉍は赤鉄鉍に比較し、whisker の生成量が著しく少なくなり、whisker の長さ、太さがきわめて短かくまた細くなっている。

つぎに使用したポートおよび添加物の種類と whisker の化学成分との関係を Table 2 に示した。これによれば Al_2O_3 ポートの場合にはいずれも Cr が約 5 ppm 含有されているが、鉄製ポートの場合のそれは 2 ppm 以下である。Ti の含有量はいずれも少ないが、Cu 含有量は比較的多く、変動も大きい。

還元ガス流量の影響は、流量の増減によって whisker の径の大小を左右した長短を左右することが観察された。流量が比較的大なる場合に細い whisker が製造された。whisker の形は一定しないが、大体断面が 4 角形、6 角形、を形成し中には 3 角形を呈するものもあつた。

形成された whisker の写真を Photo. 1 に示した。Photo. 1 (a) の whisker の長さは約 8 cm であり、これは鉄 whisker としては長大なものである。

4. 実験結果の考察

以上の実験結果によれば、 Al_2O_3 ポートを使用する場合には、添加物 (Fe_2O_3) を加えなければ whisker は形成されない。しかし、鉄製ポートを使用すれば添加物を加えなくても $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 単身でもよく whisker を形成する。

以上の点から鉄の存在が whisker の形成の起点になっていると考えられる。したがって鉄製ポートの場合には添加物 (Fe_2O_3) の添加量に関係なく、つねに whisker の形成傾向がよい。

Al_2O_3 ポートの場合には、添加物 (Fe_2O_3) の添加量の増大ともない、還元鉄量が次第に多くなり、それにしたがって whisker の形成傾向が大きくなり、ついに鉄製ポートの場合の whisker 形成傾向に近づいている。しかし、さらに添加物 (Fe_2O_3) の添加量が多くなると、逆に whisker の形成傾向が減少している。

著者らの考えでは、塩化鉄のガス還元による鉄 whisker の形成のさいに、 Fe_2O_3 の添加物が果す役割は、 Fe_2O_3 そのものの存在が重要なのではなく、鉄の存在が必要なのであり、 Fe_2O_3 が還元されて生じた鉄が whisker の形成の起点としての役割を果すものと思われる。

本実験では、赤鉄鉍の場合には、whisker 形成傾向の最大になる Fe_2O_3 の添加量は 15% である。磁鉄鉍を添加した場合には同一添加量 (15%) の場合でも、whisker の形成傾向が小さくなっている。これは磁鉄鉍の還元性が悪いために還元鉄の形成がおくれているためと考えられる。

使用したポートおよび添加物の種類と whisker の化学成分の関係が Table 2 に示されているが、Cr および Ti 含有量は主としてポートの性質により、また Cu 含有量は主として原料の性質により左右されていると考えられる。いずれにしても鉄 whisker に、かなりの量の不純物が含まれる点とはくに注目される。

whisker の形状は Photo. 1 に示すように各種のものができる。ガス流量によつても異なるが、ポート中の位置によつても異なっている。1 本の whisker が、先で 2 本にわかれているものや、先が多数に分岐しているものもできる。キックして直角に曲つているものもある。whisker 形成の条件を適当にすれば、5 cm 以上の比較的長い whisker も比較的容易につくることができる。

5. 結 言

1) Al_2O_3 系ポートと鉄板ポートの実験により明らかになったことは、ガス還元による鉄 whisker の生成には、 Fe_2O_3 の存在が必要ではなく、Fe の存在が重要である。

2) 本実験条件においては、 Fe_2O_3 の添加量は 15% が最良である。

3) 添加物としては磁鉄鉍より赤鉄鉍が良い。

4) ポートないしは原料から impurity が whisker に入る。

5) 還元ガス流量により whisker の長いもの (8 cm) もできる。

6) 生成した whisker の断面形状は 3 角形、4 角形、6 角形を呈している。

終りに whisker の分光分析の労をお引受け下さつた八幡製鉄東京研究所に感謝致します。なおこの研究の 1 部は文部省各個研究費によるものである。

文 献

- 1) Z. GYULAI: Z. Physik, 138 (1957), p. 317
- 2) S. S. BRENNER: J. Appl. Phys, 27 (1956), p. 1484
- 3) "Silicon whisker go Commercial": Iron Age, Feb. 4. (1965), p. 72
- 4) S. S. BRENNER: J. of Metals, Nov. (1962), p. 809
- 5) エゴローフ著「強さとかたち」東京図書, 1965
- 6) ラビノヴィチ著「金属の構造と強さ」東京図書, 1965
- 7) 橋口: 固体物理 1, p. 12, 1月, 1966 年
- 8) P. D. GORSUCH: A.I.M.E. Physical Chemistry of Proces Metallurgy, (1959), p. 771
- 9) A. W. COCHARDT and H. WIEDERSICH: Naturwissenschaften, 42 (1955), p. 342

(196) オーステナイト結晶粒度におよぼす加熱温度の影響について

(鋼の結晶粒度に関する研究—IV)

千葉工業大学 工博○岡田厚正

千葉工業大学大学院 桑野敢一

Effect of Heating Temperature on the Austenite Grain Size of Steel

(Study on grain size of steel—IV)

Dr. Atumasa OKADA and Kanichi KUWANO

1. 緒 言

鋼をオーステナイト領域の高温に加熱したときの結晶粒の成長については、従来よりきわめて数多くの研究が