

## 鉄鋼基礎共同研究会 純鉄部会報告

## (1) ゾーン精製と純度測定

純鉄部会長

草川 隆次\*

## I 本共同研究の目的

鉄鋼に関するすべての分野の基礎研究を行なうためには高純度鉄の使用が多くなった。その製造法、不純物の分析法、純度測定法、また性質の検討にはきわめて難しい問題点が含まれており、これらはそれぞれの専門家によって研究されるべきものと考えられていた。このため研究成果には常に不確定な因子が含まれていることをまぬがれない。欧米においては、今日すでにある程度一定した高純度鉄が製造市販されており、その材料を使用することにより、多くの基礎研究が行なわれている現状である。

日本鉄鋼協会、日本金属学会、日本学術振興会によって構成されている鉄鋼基礎共同研究会では、昭和41年度よりその中に純鉄グループを設立し、高純度鉄の製法、純度測定法、不純物の分析法、その他各種の性質について勉強し、昭和43年度より2年間鉄鋼協会より補助金を受け、共通試料を作製し、各委員がそれを出発点としてさらに精製するなり、またその性質を検討する等の実験計画を行なった。そこで純鉄グループを「純鉄部会」と改め、さらに中を「ゾーン溶解分科会」と「性質分科会」に分割し運営した。

共通試料としては再電解鉄を原料純鉄とし、これを内熱式真空溶解炉を用い、マグネシヤるつぼ中に溶解を行ない、炭素脱酸を有無を分けて、50kg イングットに造塊した。その後鍛造圧延を行ない、10mmφの丸棒および5mm厚さの板としてこれを各委員に配分した。またこれらの試料を他の純鉄とも比較検討の実験を行なった。ここでは各委員によって行なわれた実験結果についてまとめて報告する。

また昭和45年度より高純度鉄の微量不純物の定性、定量分析を行なうために「固体質量分析懇談会」を発足させ、検討することにした。

## II 共通試料の作製

共通試料の原料純鉄である再電解鉄について、またその真空溶解法および造塊法、つぎに鍛造圧延法について述べる。

## 1. 再電解鉄

電解鉄は硫酸浴品と塩酸浴品とがあるが、本実験に使用したものは硫酸浴品であり、一度電解して得たものを、さらに電解浴を新しく調合して電解した再電解鉄である。化学組成は表1に示したものである。原料純鉄は厚さ10mm程度の板状になったものを使用している。

表1. 使用再電解鉄の化学組成 (ppm)

マーク	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Co	O
A	42	42	43	27	45	32	41	78	625
B	42	33	44	21	43	37	45	80	587
C	39	37	32	32	41	34	43	72	700

## 2. 真空溶解

電解鉄は純度は高いが、その製法上酸素を多く含有するもので、この試料溶解の目的はできる限り純度を損うことなく、炭素脱酸を行ない、酸素を除去することにある。

溶解装置は100kg、100kW、3KC内熱式高周波誘導真空溶解炉に50kg溶解用炉体を取付けて使用した。るつぼは国内製のMgOるつぼを使用している。鋳型は鋳鉄製で断面丸型であり、鋳型の内面は純鉄板製の内枠と底板をはめこみ、鋳型よりの汚染を防いでいる。その他押湯煉瓦および鋳込用じょうごは高純度のアルミナを使用した。測温は浸漬型温度計と光高温計を用いた。また溶解中の試料採取は純

\* 早稲田大学理工学部 金属工学科

鉄の汲みしやくで汲みとった。炉中分析中C, Si, S, Alはカントバック、Mn, Pは湿式、Oは中性子放射化分析で行なった。インゴットはそのまま真空中にて炉冷し、翌日取り出した。

本番溶解に先だって炭素洗滌溶解を行なう。すなわち炭素脱酸に先だってるつぼ内面層のSiO<sub>2</sub>をCによって還元洗滌して、その後の炭素脱酸における溶鋼中へのSiの侵入をある程度防止しようとしたものである。これによって溶落O量の均一化をはかった。炉の補修の後とか連続の溶解でなく一昼夜以上するつぼを低真空で放置した場合炭素洗滌溶解を行なった。本番溶解の炭素脱酸は溶落後充分温度が上昇したところでArを30mmHg程度入れ、C0.0425~0.050%添加し排気を行なう。表2は炭素脱酸中のOとCの変化の一例(溶解番号950)を示している。他の溶解番号951、952、953、960のいずれもほとんど同様の経過を示している。他の化学成分の変化はSi0.004~0.007%、S0.0040~0.0057%、

Al0.004~0.010%の間に変化している。

未脱酸純鉄の場合溶解番号955、957、958のもので、溶落時のOは298~362ppm、30mm後には364~385ppm程度になっている。

表2. 炭素脱酸中のOとCの変化

溶番	処理条件	脱酸用C量	試料採取時期	分析値	
				O(ppm)	C
950	100 Hg 1650 °C	0.050 %	溶落	339	0.003
			60	11	0.010
			90	26	0.009
			130	14	0.006
			160	13	0.005

3. 鍛造圧延

インゴットは皮むき処理した後押湯部分を切断した。その後4hrで1200°Cまで電気炉中にて昇温し、その温度に1hr保持した後6mm角に鍛造を行なう。これをさらに3分割して後1200°Cに再加熱し、5mm厚の板にまた10mmφの丸棒に圧延する。

4. 化学成分

10mmφの丸棒に圧延された試料を用いて微量成分の分析を行なった。表3はこれを示す。

表3. 共通の微量成分の化学分析

成分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	W	V	Co	Ti	Al	N
底949	0.012	0.0035	0.0005	0.0011	0.005	0.0061	0.0015	0.0007	0.0002	0.0002	0.0002	0.0094	0.0008	0.0015	0.0010
	0.012	0.0035	0.0005	0.0010	0.006	0.0059	0.0015	0.0007	0.0002	0.0002	0.0002	0.0095	0.0009	0.0013	0.0010
950	0.006	0.0015	0.0005	0.0007	0.005	0.0033	0.0015	0.0005	0.0001	0.0002	0.0002	0.0098	0.0008	0.0008	0.0008
	0.006	0.0015	0.0005	0.0007	0.006	0.0033	0.0014	0.0005	0.0001	0.0002	0.0002	0.0100	0.0008	0.0010	0.0007
953	0.005	0.0020	0.0005	0.0006	0.005	0.0033	0.0012	0.0005	0.0001	0.0002	0.0002	0.0093	0.0008	0.0013	0.0010
	0.005	0.0015	0.0005	0.0007	0.005	0.0031	0.0011	0.0005	0.0001	0.0003	0.0002	0.0093	0.0009	0.0013	0.0009
957	0.002	0.0015	0.0020	0.0009	0.004	0.0040	0.0012	0.0006	0.0002	0.0002	0.0002	0.0098	0.0009	0.0005	0.0024
	0.002	0.0015	0.0025	0.0009	0.005	0.0038	0.0013	0.0006	0.0002	0.0003	0.0002	0.0099	0.0009	0.0005	0.0024
958	0.002	0.0015	0.0015	0.0006	0.004	0.0038	0.0021	0.0009	0.0001	0.0002	0.0002	0.0104	0.0009	0.0003	0.0017
	0.002	0.0015	0.0015	0.0006	0.004	0.0038	0.0020	0.0009	0.0001	0.0003	0.0002	0.0103	0.0009	0.0003	0.0017
959	0.002	0.0025	0.0015	0.0011	0.004	0.0059	0.0018	0.0007	0.0001	0.0002	0.0002	0.0104	0.0009	0.0005	0.0013
	0.002	0.0025	0.0018	0.0011	0.005	0.0059	0.0020	0.0007	0.0001	0.0003	0.0002	0.0102	0.0010	0.0005	0.0012
960	0.005	0.0025	0.0015	0.0007	0.005	0.0047	0.0015	0.0008	0.0002	0.0002	0.0001	0.0103	0.0008	0.0010	0.0012
	0.005	0.0023	0.0010	0.0007	0.005	0.0049	0.0015	0.0007	0.0002	0.0002	0.0001	0.0104	0.0008	0.0010	0.0011

■ 純鉄のゾーン精製

一般によく知られているようにゾーン精製は溶金が凝固するとき、溶金中の成分元素が偏析して固相中と液相中の成分元素の濃度がC<sub>S</sub>=K<sub>O</sub>C<sub>L</sub>のように分配することを利用したものである。C<sub>S</sub>はある元素Aの固相中の濃度、C<sub>L</sub>は元素Aの濃度、K<sub>O</sub>は元素Aの平衡分配係数である。たとえばK<sub>O</sub>の値はV0.86、Cr0.90、Mn0.7等で値が大きくゾーン精製の効果は少い。またAl、Siのように酸素との

親和力がFeより大なる場合は、ゾーン精製を酸化性雰囲気で行なうことにより、ゾーン効果では除去できないものも除去することができ、純度が向上する。また適当なフラックスを試料表面に塗付することにより、この酸化物の除去を促進する方法も考えられている。

実験に使用されているゾーン精製装置は大半の委員が浮遊型、内熱式のものが多い。また外熱式のもの、横型のものを使用している実験もある。図1は浮遊型ゾーン精製装置の代表的構造図を示している。この精製法は通常は下より上方にのみコイルを移動させ、その回数を重ねて行くが、一方Overlap

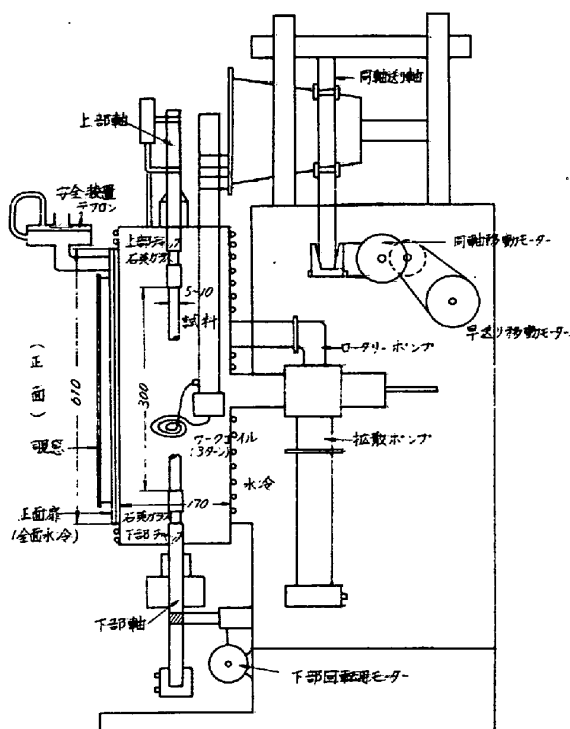


図1 浮遊型内熱式ゾーン精製装置

法としてコイルの移動方向すなわち精製方向を1回目は下より上方に、2回目は上より下方に移動させ精製効果の向上をはかった実験も行なわれた。

#### IV 純度測定法

純度測定には直接的には化学分析を行なうことがもっともよい方法であるが、大へんな手間と時間がかかるため、一般には個々の元素を分析することなく、純度を測定する方法が行なわれている。

すなわち一般には常温と4.2°Kにおける電気抵抗比を求めて純度としている。これは一般にRRRという記号で示し、地磁気のもとで消磁せずに求めた結果である。

純鉄の磁気抵抗は外部磁場 $H=7000\sim 8000e$ 近傍で極小値 $\rho_{min}$ をとる。この $\rho_{min}$ は50~220 A/cmの測定電流密度範囲では電流依存性を示さず消磁条件や地磁気の影響を受けない。

#### V 実験結果

各委員によって求められた測定結果のうち共通試料についての結果ならびにJohnson Matthey純鉄(以下J.M純鉄と示す)についての結果についてその概要を述べる。

##### 1) 神戸製鋼 浅田基礎研における実験結果

試料	前処理	ゾーン精製条件	後処理	RRR <sub>min</sub>
953	なし	浮遊型ゾーン精製	dry H <sub>2</sub> 800°C 1hr	220
	再溶解	ゾーン速度 0.4 mm/min	"	244
958	なし	上軸 50 rpm	"	247
	なし	下軸 100 rpm	真空 800°C 1hr	206
	なし	上下逆回転	wet H <sub>2</sub> 800°C 1hr	282
	再溶解	Wet H <sub>2</sub> (PH <sub>2</sub> O/PH <sub>2</sub> = 0-37) 3回	dry H <sub>2</sub> 800°C 1hr	269
	"	dr/H <sub>2</sub> (露点<-60°C) 2回	wet H <sub>2</sub> 800°C 1hr	300
	"		真空 800°C 1hr	193

- a) 試料は8 mm φ, 1.8 mm φ までスエージ加工。真空中600°C, 15 min 焼鈍, 0.56 mm まで線引, 後処理する。
- b) 後処理条件: 真空 (<1 × 10<sup>-5</sup> mm Hg) dry H<sub>2</sub> (露点<-60°C) wet H<sub>2</sub> (露点2.6°C)
- c) RRR<sub>min</sub>: R 273°K / R 4.2°K 10000 縦磁場中, 200 mA / 0.5 mm φ
- d) 再溶解はすべて電子ビーム再溶解

2) 東北大における実験結果

試料	ゾーン精製条件	後処理	RRR
J. M	dryH <sub>2</sub> 100mmHg 中 速度 0.42mm/min 3 回	石英管封入 10 <sup>-3</sup> mmHg 800°C 24hr	246
		dryH <sub>2</sub> 800°C 24hr	251
		3% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> 800°C 72hr	465

- a) 試料 5mmφ, ゾーン精製後スエージ線引きにより 0.5mmφ, 後処理する。
- b) RRR条件 100mA/0.5mmφ  
R298°K/R4.2°K
- c) RRR値 2200, 縦磁場 800 Oe

3) 早大における実験結果

試料	ゾーン精製条件	後処理	RRR
958	46% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> 中 2回 dryH <sub>2</sub> 中 2回 速度 0.5mm/min	なし	239
		3% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , dryH <sub>2</sub> , 800°C 各24hr	279
		30% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , 800°C 40hr	288
960		なし	145
		3% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , dryH <sub>2</sub> , 800°C 各24hr	279
		30% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , 800°C 40hr	239
958	CaF <sub>2</sub> 塗付 1mm/min	3% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , dryH <sub>2</sub> , 800°C 各24hr	199
960	46% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> 1回 dryH <sub>2</sub> 1回	なし	193
		3% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , dryH <sub>2</sub> 800°C 24hr	272
J. M.	wetH <sub>2</sub> dryH <sub>2</sub> 各2回 0.1mm/min	なし	446
	"	3% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , dryH <sub>2</sub> 800°C 各24hr	933
	wetH <sub>2</sub> 3回 dryH <sub>2</sub> 2回 0.5mm/min	なし	325
	CaF <sub>2</sub> , wet, dryH <sub>2</sub> 各1回 1mm/min	3% H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> , dryH <sub>2</sub> 800°C 各24hr	681

- a) 共通試料は 8mmφ, J. M試料は 5mmφとし, 3mmφにスエージ加工。0.5mmφに線引する。後処理する。
- b) RRR値 R.R.T/R4.2°K  
縦磁場 800 Oe, 100mA/0.5mmφ

4) 防大における実験結果

試料	ゾーン精製条件	RRR
950	wetH <sub>2</sub> 6cm/hr 1回, dryH <sub>2</sub> , 6cm/hr, 1cm/hr, 1回	220
	wetH <sub>2</sub> 6cm/hr 1回, dryH <sub>2</sub> , 2cm/hr 2回	232
	wetH <sub>2</sub> 1cm/hr 1回, dryH <sub>2</sub> , 1cm/hr 2回	241
	wetH <sub>2</sub> 6cm/hr 3回, dryH <sub>2</sub> , 1cm/hr 1回	250
	wetH <sub>2</sub> 1cm/hr 1回	206
	wetH <sub>2</sub> 1cm/hr 1回	237
957	wetH <sub>2</sub> 6cm/hr 1回, dryH <sub>2</sub> 2cm/hr 2回	213
	wetH <sub>2</sub> 1cm/hr 1回, dryH <sub>2</sub> 1cm/hr 2回	236
	wetH <sub>2</sub> 6cm/hr 3回, dryH <sub>2</sub> 1cm/hr 1回	235

- a) 水冷銅ボートを用いた横型外熱式ゾーン精製装置
- b) wetH<sub>2</sub> は 70°C 純水による。
- c) 試料はゾーン精製後厚さ 0.2mm, 巾 5mm, 長さ 100mmにて圧延, H<sub>2</sub> ガス中 850°C 4hr 加熱
- d) RRR: R.R.T/R4.2°K 縦磁場なし

5) 金材研における実験結果

試料	ゾーン精製条件	RRR
952	dryH <sub>2</sub> 中 10mm/min 1回	90
	5mm/min 1回	100
	3mm/min 1回	115
	1mm/min 1回	130
	1mm/min 3回	160
	1mm/min 5回	170

- a) Overlap法による精製
- b) 縦磁場なし