

論 文

純鉄の浮遊帯域精製効果について*

田村 良雄**・藤井 忠行**・大庭 幸夫***

On Floating Zone Melting of High Purity Iron

Yoshio TAMURA, Tadayuki FUJII, and Yukio OHBA

Synopsis:

A study was made of the refining conditions for obtaining high purity iron from re-electrolytic iron by the floating zone melting technique. The main results obtained are summarized as follows:

(1) The effect of the specimen diameter on the zone refining was not recognized in a range from 5 to 25 mm dia.

(2) The later the travelling rate or the more the number of passage was, the greater the zone refining effect was.

(3) A multiple zone refining which was alternately melted in dry H_2 and wet H_2 was very effective, and after seven zone passes in dry H_2 , wet H_2 and vacuum the specimen showed the lowest value of resistance ratio ($R_{4-2^\circ K}/R_{295^\circ K}=1/210$).

(4) From the zone refined specimen, only Co, Cu, Ni and Si were detected as the remained metallic impurities. O and N were effectively removed by zone melting in dry H_2 and wet H_2 , but C was hardly removed even in wet H_2 .

(5) The overlap method was found to be effective technique, as compared with an usually zone refining method, for multiple zone refining to protect "melt in" or diffusion of impurities from the unpurified section adjacent to the starting end.

(Received July 18, 1970)

1. 緒 言

浮遊帯域精製法は融点の高い金属の精製法として、現在広く応用されており、純鉄の精製に関してもいくつかの報告がある^{1)~10)}。

しかしながらこれらの報告は主として、比較的含有量の多い特定不純物の偏析について述べたものが多く^{1)~5)}、高純度鉄を得る目的で浮遊帯域溶融(以下帯溶融と略す)の精製条件、すなわち精製速度、精製回数および雰囲気とその影響について系統的に調べた報告^{6)~10)}は少ない。

本実験は国産の再電解鉄(素材の一部は鉄鋼協会純鉄部会より供給された)を用いて、上記のような精製条件を種々変えた場合、どのような精製条件の下ではどの程度の純度をもつ純鉄が得られるかということを知る目的で行なわれた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験に用いた帯溶融精製装置は高周波内熱式と呼ばれ、OLIVER¹¹⁾の装置とほぼ同じ構造で、精製炉本体と

高周波発振機から構成されている。精製炉本体は溶解室、加熱コイル駆動装置および排気装置を含む。高周波発振機は周波数が 360 KHz、出力は最大 30kW で、出力の制御は陽極電圧制御方式である。

2.2 試料の作製と精製

素材は昭和電工社製の再電解鉄を真空溶解したもので (Table 1 参照)、熱間鍛造後直径 5, 8, 10, 15, 22 および 25 mm ϕ 、長さ 250 mm に機械加工して実験に供した。

直径が 5~15 mm ϕ の試料の帯溶融は、一般に使用されている平坦なうずまき型の 3 巻コイルをそれぞれ試料直径にあわせて用いたが、22~25 mm ϕ の試料を帯溶融する場合は、上記のようなコイルを用いては溶融帯の幅が広くなり、帯溶融が困難であつた。そこで、種々の型のコイルを試みた結果、浅いすり鉢型の 3 巻コイルを使用することによつて溶融帯を保持し、精製を円滑に行

* 昭和42年4月日本金属学会講演大会にて発表
昭和45年7月18日受付

** 科学技術庁金属材料技術研究所

*** 科学技術庁金属材料技術研究所 工博

Table 1. Chemical compositions of original materials (in wt ppm).

Sample	Element	C	N	O	Al	Mn	P	S	Si	Note
	Vacuum melted re-electrolytic iron made by Showa Denko Co.	A	40	23	390		13	25	35	
	B*	50	10 ~30	13	80	10 ~30	10 ~30	57	60	

* ISIJ Sample No 952¹²⁾

なうことができた。

試料の帯溶融条件は精製速度を 0.03~10 mm/min, 精製回数を 1~10 回, 試料回転速度を約 20 rpm とした。また精製中の雰囲気は Pd で精製した乾水素 (露点 -60°C), 湿水素 (露点 +20°C) および真空 (~10⁻⁵ mmHg) を使用した。

2.3 精製効果の判定

帯溶融後の試料は液体 He 温度と室温での電気抵抗比 ($R_{4.2^\circ\text{K}}/R_{295^\circ\text{K}}$) を試料の長さ方向に測定し, その比から総合的な不純物濃度を推定して精製効果を判定した¹³⁾。また一部の試料についてはガス分析および分光分析を行なった。

電気抵抗は Honeywell 社の Rubicon double six-dial thermofree potentiometer を用いて, 直径 22 および 25 mm φ 以外の試料は帯溶融したままの状態に測定した。直径 22 および 25 mm φ の試料は帯溶融後長さ約 50 mm に切断した後, 縦割りに 4 等分し, 化学研磨によって加工層を除去してから測定試料とした。測定電流は液体 He 温度で約 5A, 室温で約 1A とし, 測定電圧は液体 He 温度で $\pm 1 \times 10^{-8}\text{V}$ の精度であった。

最近純鉄の純度判定を抵抗比で行なう場合, 4.2°Kでの測定を縦磁場をかけて行なうことがあるがこれについては付記を参照されたい。

3. 実験結果と考察

3.1 帯溶融条件による精製効果

3.1.1 試料直径の影響

この実験では試料の直径を 5~25 mm φ の範囲でいろいろ変えて帯溶融した。しかし試料直径が大きくなるほど溶融帯の調整が困難で, とくに 25 mm φ の試料は, 表面の凹凸がいちじるしく精製効果に影響していることも考えられた。

まず最初に同じ条件で帯溶融した場合試料直径が精製効果に影響をあたえるかどうかを調べた。

Fig. 1 は直径 5, 10, 15, 22 および 25 mm φ の試料について精製速度 1.5 mm/min, 乾水素中 1 回精製後の試料の抵抗比を測定した結果である。その結果抵抗

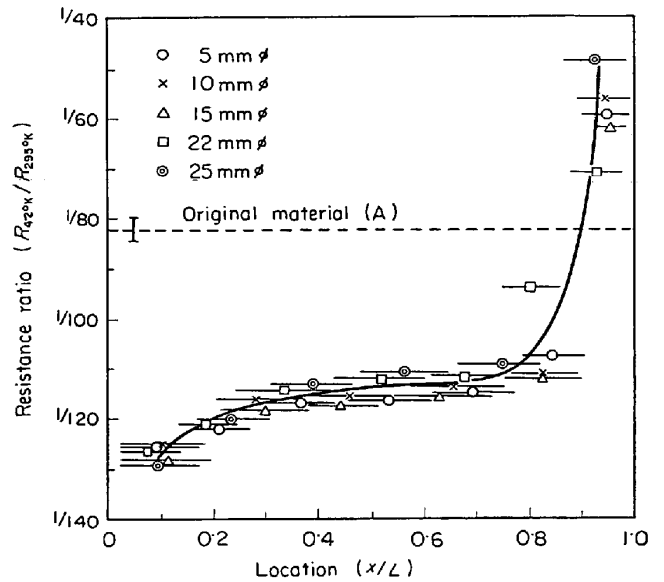


Fig. 1. Distribution of resistance ratio ($R_{4.2^\circ\text{K}}/R_{295^\circ\text{K}}$) for iron bars having different diameter after one zone pass in dry H_2 at the traveling rate of 1.5 mm/min.

比による不純物分布曲線からは各試料とも, 水素雰囲気中で精製したにもかかわらず, 帯溶融による典型的な不純物分布がみられる¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。そして電気抵抗の測定精度を考慮すると, 各試料ともほぼ同様な精製効果を示し, 精製効果に対する試料直径の影響はほとんど認められない。

3.1.2 精製速度および回数による効果

Fig. 2 は直径 10 mm φ 試料について精製効果に対する精製速度の影響をみた結果で, 精製速度を 0.03, 0.3, 1, 2, 3 および 10 mm/min とし乾水素中で 1 回精製後の比較である。精製速度の影響は速度が遅いほど, 抵抗比は減少し, 精製効果は増大する傾向を示した。実験中もつとも遅い速度 0.03 mm/min, 1 回精製後の試料では抵抗比 1/177 がえられた。

Fig. 3 と Fig. 4 は直径 5 mm φ の試料について精製効果に対する精製回数の影響をみた結果で, 精製速度は 3 mm/min と 1 mm/min とした。この図には精製回数を精製速度が 3 mm/min の場合は 1 回, 5 回および

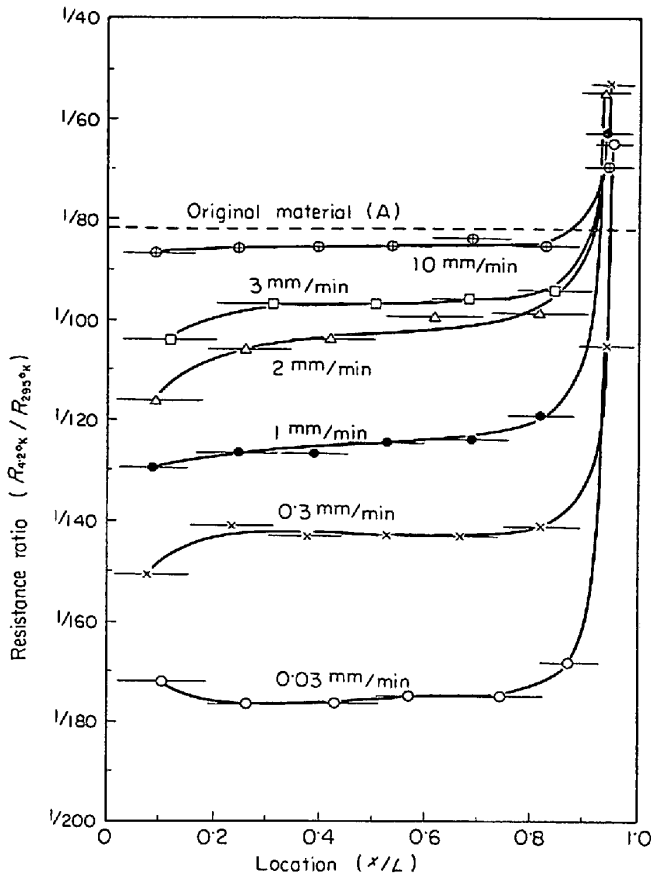


Fig. 2. Distribution of resistance ratio ($R_{4.2^\circ K} / R_{295^\circ K}$) for 10 mm ϕ iron bar after one zone pass in dry H_2 at the travelling rate of 0.03 to 10 mm/min.

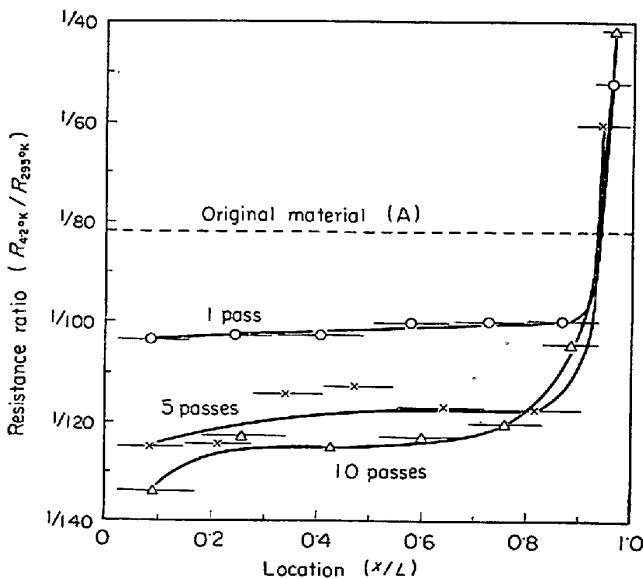


Fig. 3. Distribution of resistance ratio ($R_{4.2^\circ K} / R_{295^\circ K}$) for 5 mm ϕ iron bar after zone refining in dry H_2 at the travelling rate of 3 mm/min.

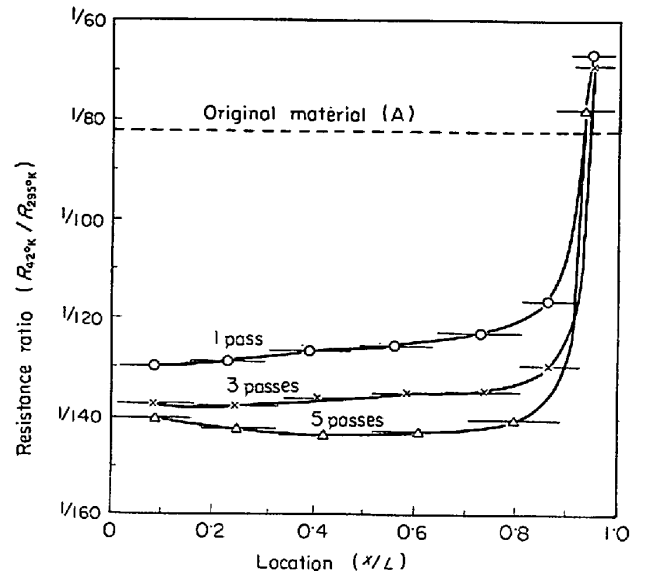


Fig. 4. Distribution of resistance ratio ($R_{4.2^\circ K} / R_{295^\circ K}$) for 5 mm ϕ iron bar after zone refining in dry H_2 at the travelling rate of 1 mm/min.

10回、また精製速度が 1 mm/min の場合は 1 回、3 回および 5 回とし、それぞれ乾水素中で帯溶解した後の精製効果の比較が示されている。精製効果に対する精製回数の影響は回数の多い試料ほど著しい。しかし精製回数が増加するにつれて精製効果は飽和に達する傾向がみられる。そして精製速度 3 mm/min、10 回精製後の試料の抵抗比が 1/134、また精製速度 1 mm/min、5 回精製後の試料の抵抗比が 1/144 という値から考えて、精製速度が比較的速い場合は多数回精製の効果には限度があるように思える。むしろ Fig. 2 にみられるように精製速度が 0.03 mm/min で 1 回精製した場合 1/177 という抵抗比がえられていることは注目し値することで、このことは精製速度が遅いと雰囲気による精製効果の増大はもちろんであるが、一方偏析効果も増大するためと考えられる。偏析効果が速度によることは、試料に含まれる不純物量は本実験の場合と異なるけれど、C、S に対する大岡ら⁴⁾の結果、C、S、P に対する FISHER と UBEROI¹⁵⁾の結果からもうかがえるところである。

3.1.3 乾水素による精製効果

乾水素中で帯溶解した場合、偏析効果を考えずに乾水素による精製効果のみを取りだして調べてみるためにつぎのような実験を行なった。

直径 3 mm ϕ の試料を用いて乾水素中で幅 3~5 mm の溶解帯を作り、溶解帯を移動させずに、一定時間保持したのち、その溶解帯の抵抗比と硬度を測定した。Fig. 5 と Fig. 6 にその結果を示す。乾水素溶解の効果は、溶解時間が 30 min までは時間とともに抵抗比は減少し、

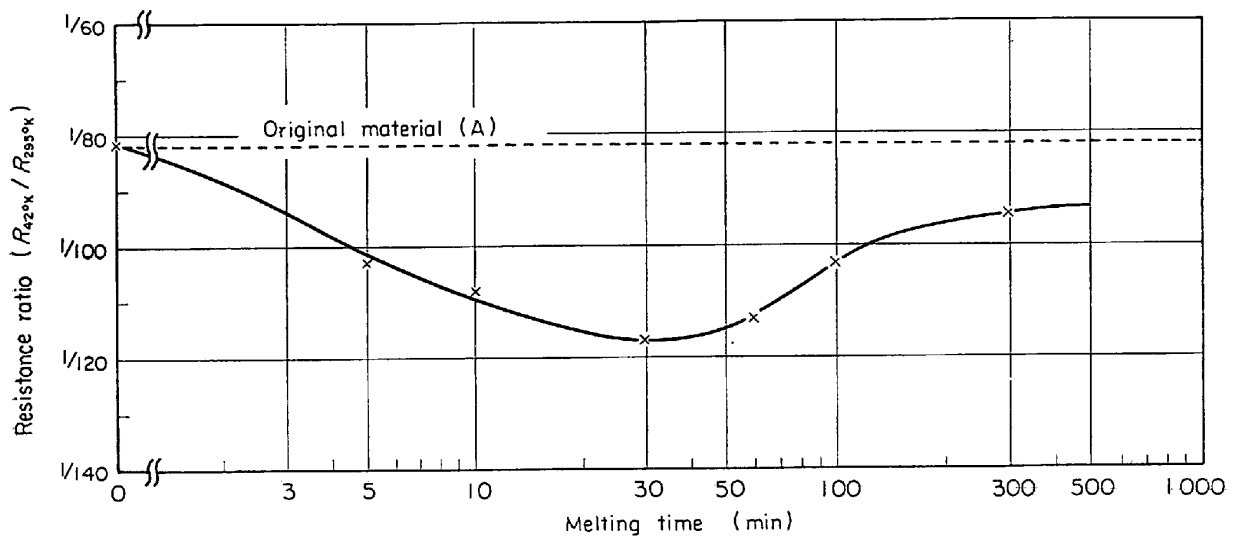


Fig. 5. Change of resistance ratio ($R_{4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$) for melting time on the stationary melting in dry H_2 .

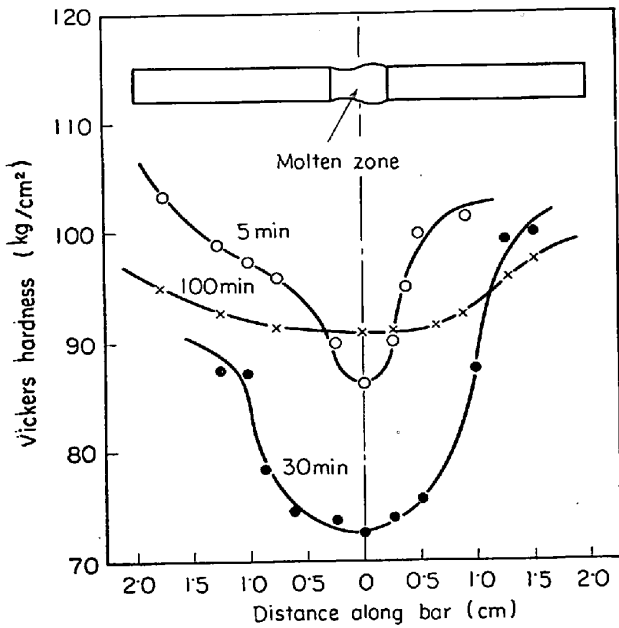


Fig. 6. Change of hardness along iron bar for melting time on the stationary melting in dry H_2 .

純化の過程をとるが、30 min以上では逆に抵抗比が増加してくる。これは乾水素による精製効果が飽和状態に達するのに反して、固体内拡散⁹⁾のため溶融帯内の溶質濃度はしだいに高くなるためと思われる。またこの現象は溶解時間と微少硬度の関係からも確認された。

3.1.4 各種雰囲気中帯溶融の効果

つぎに、帯溶融の雰囲気を実験および湿水素とした場合の精製効果を 10 mmφ の試料について調べた。真空中の精製効果は Fig. 7 に示されているとおりで、純水素中の効果とはほぼ同様であった。また湿水素中の効果は

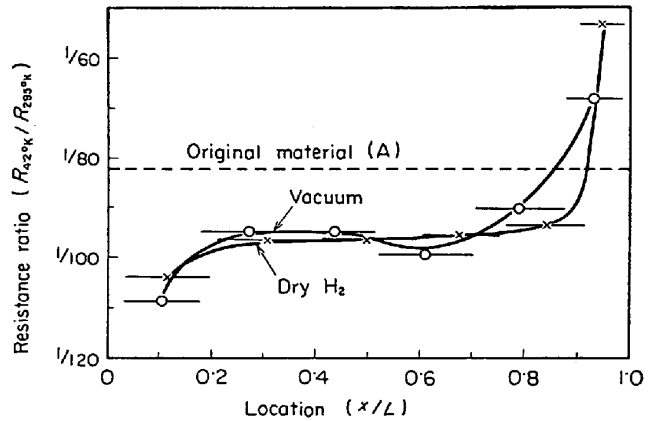


Fig. 7. Effect of atmosphere on the distribution of resistance ratio ($R_{4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$) for 10mmφ iron bar after one zone pass at the travelling rate of 3 mm/min.

Fig. 8 に示しているが、この場合は乾水素中での精製効果より大きいことがわかる。以上の両図から、真空中、湿水素中精製の両者とも多少の偏析効果が認められる。しかし Fig. 1~8 を通してみると精製回数による不純物濃度曲線(抵抗比より推定される)の形状の変化はあまりみられず、全体的な純度の向上が顕著であることから考えて帯溶融精製の大きな部分を雰囲気による精製効果に依存していると考えられる。とくに純鉄に対しては湿水素雰囲気による酸化製錬⁶⁾¹⁰⁾効果が有効であることが確認された。

以上の結果から、さらに効果ある精製を期待して、種類の雰囲気を組み合わせて実験を行なった。Table 2 にはその組み合わせの条件と得られた抵抗比を示す。この表からわかるように試料 A-VI-4 では湿水素、乾水素お

よび真空の各雰囲気を組み合わせるることによつて、本実験中えられた最小の抵抗比 1/210 を示した。

3.2 精製後の残留不純物元素

抵抗比を測定した一部の試料について、分光分析およびガス分析を行なつた。その結果を Table 3 に示す。

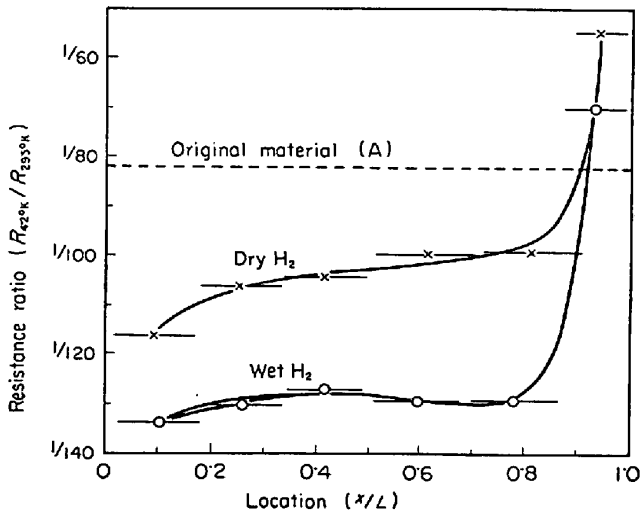


Fig. 8. Effects atmosphere on the distribution of resistance ratio ($R_{4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$) for 10 mm ϕ iron bar after one zone pass at the travelling rate of 2 mm/min.

またこの表には比較のため素材と Johnson Matthey 社の分光分析用標準試料の結果もあわせて記した。この結果から湿水素中で 5 回さらに乾水素中で 5 回精製した試料中の残留金属不純物は Co, Cu, Ni および Si などであつて、これらの金属不純物は SMITH らが示した鉄中の各元素に対する偏析係数 γ からもうかがえるように除去しにくいことが考えられる。また真空中で帯溶融した試料からは Si が検出されていないが、これはこの試料

Table 2. Effects of atmosphere on the resistance ratio ($R_{4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$) for 10 mm ϕ iron bar after zone refining at the various refining conditions.

Sample No	Condition of zone refining*	Resistance ratio ($R_{4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$)
A-V-1	W(1)+D(1)	1/146
A-V-2	D'(1)+V(1)	1/150
A-V-3	W(5)+D(5)	1/180
A-V-4	W(1)+D(1)+W(2)+D(2)+V(1)	1/210

* W : Travelling rate 2 mm/min in wet hydrogen (Dew point +20°C)
 D : Travelling rate 2 mm/min in dry hydrogen (Dew point -60°C)
 D' : Travelling rate 1 mm/min in dry hydrogen (Dew point -60°C)
 V : Travelling rate 3 mm/min in vacuum ($\sim 10^{-5}$ mmHg)
 Number in parenthesis show the number of passes

Table 3. Results of chemical analysis and optical analysis.

Sample No	Conditions of zone refining			Chemical analysis (wt ppm)		
	Travelling rate (mm/min)	No of passes	Atmosphere	C†	N††	O†††
A	Original material (A)			40	23	390
A-I-4	1	1	Dry H ₂	30	5	<10
A-V-2	2	1	Wet H ₂	30	9	10
A-V-1	3	1	Vacuum	30	20	280
A-V-3	2	5+5	Wet H ₂ +Dry H ₂	30	2	<10
J	Johnson Matthey Co.			(300)	(100)	(100)

Sample No	Optical analysis							
	Ag	B	Co	Cu	Mg	Mn	Ni	Si
A	≡	≡	±	2	2	≡	≡	≡
A-I-4	nd	nd	±	2	≡	±	±	±
A-V-2	nd	nd	±	2	±	±	±	±
A-V-1	nd	nd	±	+	+	nd	±	nd
A-V-3	nd	nd	±	±	nd	nd	±	±
J	(<1 ppm)	nd	nd	± (1 ppm)	3 (<1 ppm)	± (2 ppm)	nd	3 (<1 ppm)

† : By combustion conductivity, †† : By spectrophotometry, ††† : By vacuum fusion method

* : Marks show the relative intensity of spectrum lines and the intensity grades are as follows : nd (not detected) < ≡ < ± < + < 2(++) < 3(+++) < 4..... < 10. Al, As, Bi, Ca, Cd, Cr, Mo, Nb, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W, Zn, and Zr were not detected.

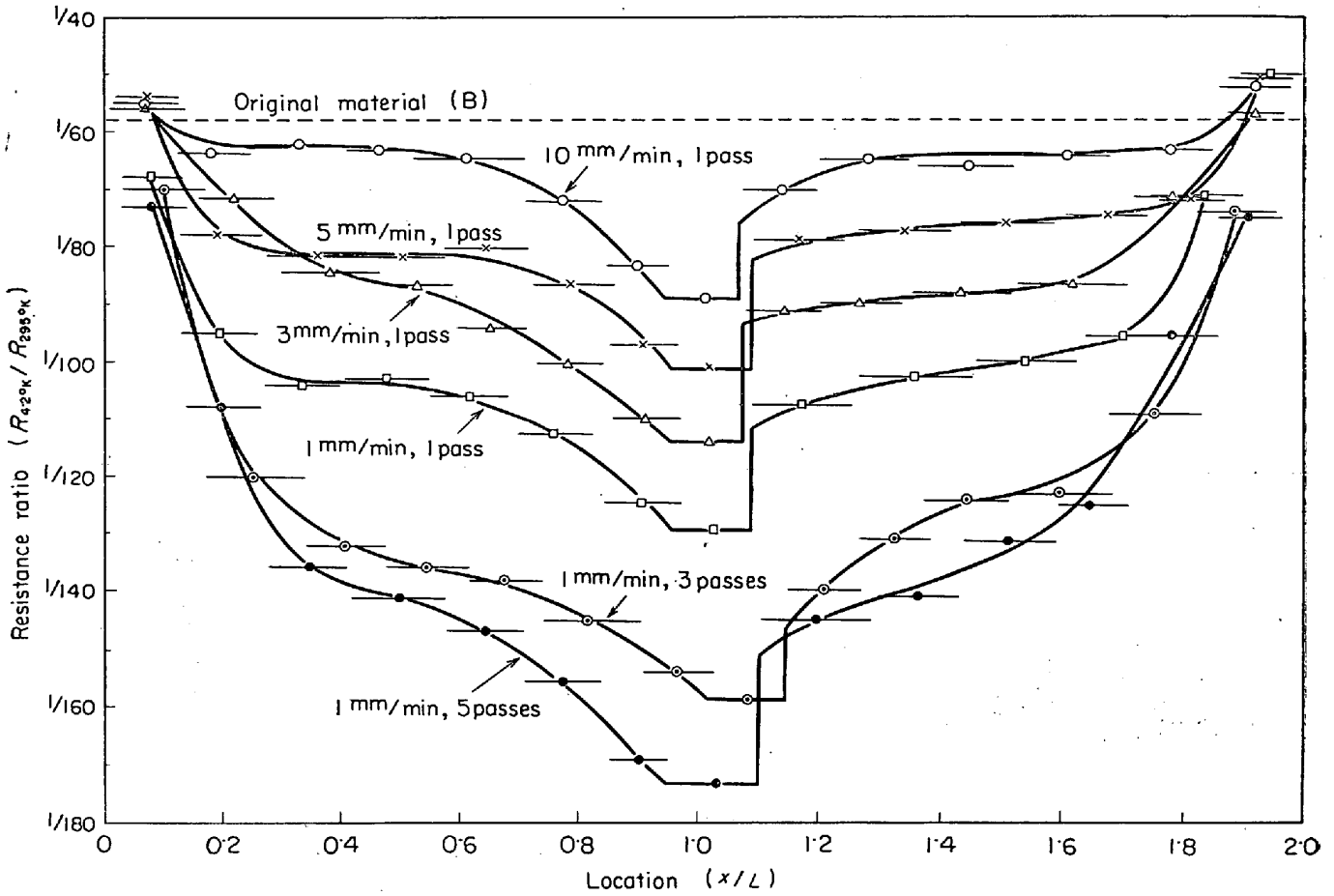


Fig. 9. Distribution of resistance ratio ($R_{4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$) for 8 mm ϕ iron bar after overlap zone refining in dry H_2 at the travelling rate of 1 to 10 mm/min.

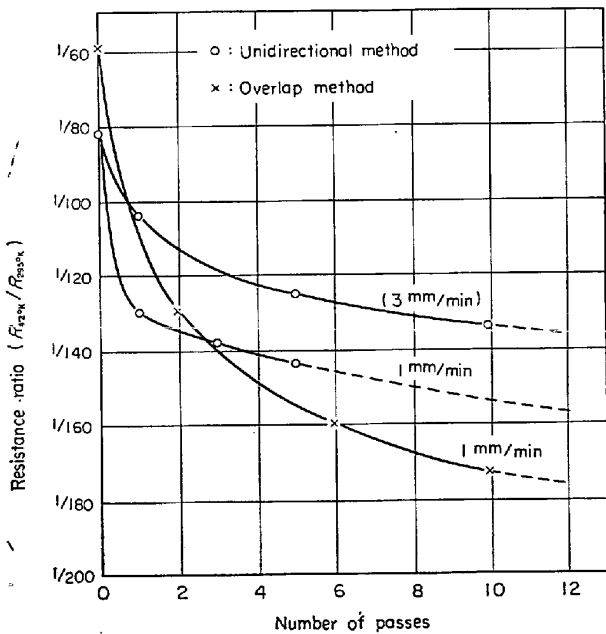


Fig. 10. Comparison of the zone refining effect by a unidirectional method and an overlap method at the travelling rate of 1 mm/min.

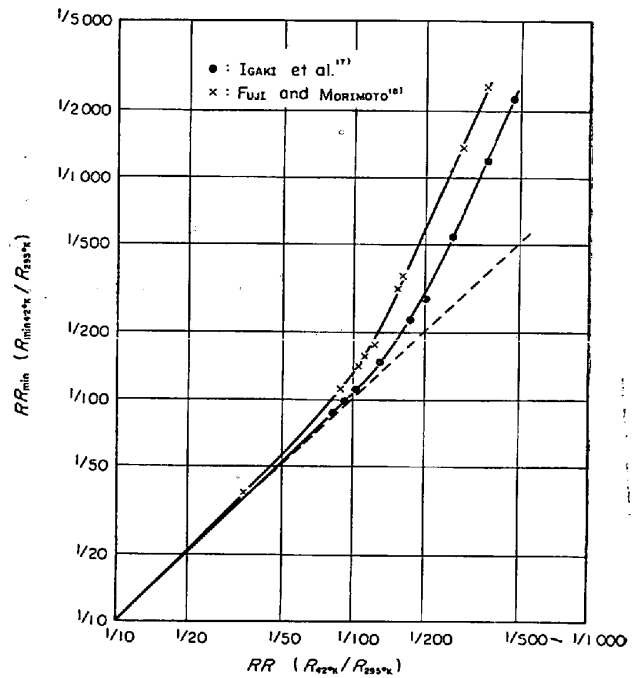


Fig. 11. Relation between RR_{min} ($R_{min 4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$) and RR ($R_{4.2^\circ K}/R_{295^\circ K}$).

中の残留O量が多いことから考えて Si が SiO₂ として除去されたためと思われる⁹⁾。試料中の N, O は乾水素雰囲気でも湿水素雰囲気でもよく除去できるが, C は偏析係数が小さいにもかかわらず除去できず, 湿水素雰囲気中での精製もあまり効果がなかつた⁹⁾。この元素の除去は含有量が数 10ppm 以下の場合には他の方法¹⁰⁾によるほうが得策のように思える。

3.3 Overlap 法とその効果

この方法は SMITH ら⁷⁾によつて提案されたもので, 多数回精製を行なうさい, 帯溶融開始端部で未精製部分の融け込みや固体内拡散を防ぐために, 開始端部で不純物濃度差が小さくなるように改良されている。つまり試料の中央部付近から 1 回目の精製は上部方向へ, 2 回目の精製は 1 回目に精製された部分から下部方向へ溶融帯を移動させる。このため 1 回目の開始点と 2 回目の開始点の間の部分は区域均質が行なわれ不純物濃度が一樣になる。

実験は Table 1 の試料 B を用いて行なわれたが, その結果は Fig. 9 に示してある。試料の長さ方向の不純物濃度は SMITH ら⁷⁾が理論的に解析して得た不純物分布とほぼ同じ傾向をもち, 明りような偏析効果を示した。Fig. 10 は精製回数⁹⁾の効果を一方向帯溶融法の場合と比較した結果で, overlap 法では抵抗比が高い素材を用いたにもかかわらず, 一方向帯溶融法より低い抵抗比を得ることができた。これは overlap 法の利点すなわち未精製部分の融け込みや, 固体内拡散の影響を防いだために見かけの偏析効果が大きくなったためと考えられ, 多数回精製を行なう場合は overlap 法が有効であることを示している。

付 記

4・2°K での電気抵抗の測定のさい, 700~1 000Oe の縦磁場をかけていわゆる 磁気抵抗を最少にして抵抗比 ($R_{\min}4\cdot2^\circ\text{K}/R_{295^\circ\text{K}}$) を表わした場合¹⁷⁾¹⁸⁾, 著者の一人がすでに報告したように縦磁場零の抵抗比 ($R_{4\cdot2^\circ\text{K}}/R_{295^\circ\text{K}}$) との関係は Fig. 11 に示した。

4. 結 言

帯溶融精製法によつて再電解鉄から高純度鉄を作製するため, 精製効果におよぼす諸条件の影響について検討した。その結果はつぎのとおりである。

(1) 帯溶融試料として直径 25 mm ϕ の試料まで精製可能であつた。また試料直径 (5~25 mm ϕ) の相違による精製効果の違いは認められなかつた。

(2) 乾水素中の帯溶融精製では精製速度 (0.03~10

mm/min) が遅いほど, また精製回数 (1~10回) が多いほど精製効果は増加した。

(3) 帯溶融の雰囲気として真空中は乾水素中とほぼ同様の効果を示した。しかし湿水素中での精製はより一層効果的であつた。また乾水素および湿水素雰囲気を交互に用いる多数回精製は効果的で, 湿水素中, 乾水素中および真空中で合計 7 回精製した試料は 1/210 の抵抗比を示した。

(4) 帯溶融後の残留不純物は Co, Cu, Ni および Si などであつた。O と N は乾水素または湿水素中の精製によつて, その大部分を除去できた。しかし C は湿水素中でも除去できなかつた。

(5) Overlap 法は通常の一方向帯溶融法に比較して帯溶融開始端部で未精製部分の融けこみや固体内拡散を防ぐため, 偏析効果が明りようにあらわれ, 多数回精製する場合は有効な方法である。

最後に, 本研究遂行にあたり種々ご指導いただいた当研究所の吉田進部長, ならびに森本一郎室長に深く謝意を表します。

文 献

- 1) R. L. SMITH and J. L. RUTHERFORD: J. Metals, 9(1957), p. 478
- 2) B. F. OLIVER and A. J. SHAFER: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 198
- 3) 中村: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 391
- 4) 大岡, 三村, 矢野, 添田: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 342
- 5) B. F. OLIVER: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 1352
- 6) B. F. OLIVER and F. GAROFALO: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1318
- 7) R. L. SMITH and E. J. KOEPEL: Mem. Sci. Rev. Met., 65(1968), p. 27
- 8) B. F. OLIVER and E. W. TROY: ibid. p. 39
- 9) G. W. P. RENGSTORFF: ibid. p. 85
- 10) 中村, 坂木: 鉄と鋼, 55(1969), p. 133
- 11) B. F. OLIVER: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 960
- 12) 鉄鋼協会資料: 純鉄部会中間報告書, (1969), p. 22
- 13) J. E. KUNZLER and J. H. WERNICK: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 856
- 14) W. A. FISHER, H. SPITZER, and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 365
- 15) W. A. FISHER and R. UBEROI: ibid., 33(1962), p. 661
- 16) たとえば D. F. STEIN, J. R. LOW, and A. U. SEYBOLT: 11(1963), p. 1253
- 17) 井垣, 大橋, 高木: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 904
- 18) T. FUJII and I. MORIMOTO: Japan. J. Appl. Phys. 8(1969), p. 1154