論　文

ゾーン精製による高純度鉄の作製とその純度測定*

草川　隆次**・鷲崎　秀昭***・吉田　千里****

Manufacturing Method of High Purity Iron by Zone Refining and the Measurement of the Purity

Takaji KUSAKAWA, *Hideaki* WASHIZAKI, and *Chisato* YOSHIDA

Synopsis:

High purity iron was manufactured by zone refining under wet and dry hydrogen atmospheres. The original materials were reelectrolytic iron, a common specimen of the Iron and Steel Institute of Japan (specimen number 958, 960), Johnson Matthey iron, and Puron iron. The residual resistivity ratio (*RRR*) was used to show the purification degree and the longitudinal magneto-resistance effect was investigated at 4·2°K.

As one of the physical properties, the thermoelectromotive force (*EMF*) was studied and the relation between *EMF* and *RRR* was investigated.

The results were summarized as follows:

(1) The slower the travelling rate of zone refining was, the greater the purity of specimen became.

(2) The more the number of zone pass was, the greater the zone refining effect became.

(3) It was very difficult to eliminate Cu, Co and Ni from the reelectrolytic iron.

(4) The value of RRR_{min} was obtained in the magnetic field of 800~900 Oe.

(5) The value of RRR_{min} was independent on the electric current in the range from 50 to 450 mA.

(6) The non-deoxidated common specimen of the Iron and Steel Institute of Japan was purified by zone refining more than the deoxidated one was.

(7) It was effective to anneal the sample at 800°C in wet hydrogen atmosphere after zone refining.

(8) Specimen covered with calcium fluoride was refined by zone melting in wet hydrogen and *RRR* of its specimen was fairly good.

(9) The thermoelectromotive force could be used as one of the methods of the purity measurements when RRR_{min} was less than 200.

(Received Aug. 4, 1970)

1. 緒　　言

鉄鋼材料の研究にあたつて多くの純鉄が用いられているが，その種類によつては性質が異なるといわれている．これは微量不純物の影響などであるといわれ，鉄本来の性質を検討しようとする場合これら不純物を無視することはできない．

従来純度向上のため物理的偏析つまりゾーン効果とあわせて炉内雰囲気による精錬効果を検討した研究が行なわれ，その報告[1)2)3)]も数多くなされ最近かなりの成果があがつてきた．そこで本研究では以上の検討に加え，ゾーン精錬におけるフラックスの効果，また長時間湿水素焼鈍の効果をも調べ高純度鉄の作製の基礎を明らかにしようとした．

鉄鋼協会配布共通試料，Johnson Matthey 純鉄（以下 J-M 純鉄と記す），Puron 純鉄，再電解鉄を用い，雰囲気を湿水素，乾水素としてゾーン精製を行なつた．精製後試料の純度判定には，常温と液体ヘリウム温度(4·2°K) での残留電気抵抗比（以下 *RRR* と記す）を用い

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年8月4日受付
** 早稲田大学理工学部　工博
*** (株)神戸製鋼所
**** 早稲田大学　大学院

Table 1. Chemical composition of original material (ppm).

Specimen \ Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	O	N
J-M iron	17	4	3			1		125	200
Puron iron	10			10	40				
ISIJ 960	50	70			40		40	26	
ISIJ 958	30	40			40		40	364	
Reelectrolytic iron	42	28	44	22	38	40		970	48

た．極低温での電気抵抗は高純度になるほど磁気的な因子も無視できなくなるのでソレノイドを使つて 800 Oe の縦磁場をかけ測定を行なつた．

また物理的性質の一つとして測定した熱起電力は簡便な純度判定手段としても考えられるので *RRR* と比較検討を行なつた．

2. 実 験 方 法

2·1 素 材

再電解鉄 10 kgを高周波電気炉で酸素を表面に吹きつけながら溶解し角型インゴットに鋳込んだ．そのインゴットを鍛造，切削して長さ 300 mm，直径8 mm の丸棒としそれをゾーン精製用の素材とした．

またこのほかに鉄鋼協会基礎共同研究委員会純鉄部会により各研究機関に配布された共通試料（試料番号958, 960)，J-M 純鉄，Puron 純鉄を素材として用いてゾーン精製効果を検討した．これらの素材の化学組成を Table 1 に示す．

2·2 精製装置および精製方法

ゾーン精製装置は，Fig. 1 に示すように内熱式浮遊帯域高周波誘導加熱方式で，周波数 4 MHz 出力 15kW である．装置は大別すると発振機，精製炉本体，操作盤から成り立つている．装置下部には回転装置が付いており，溶融帯は十分に撹拌される．

試料は 8 mmϕ および 5 mmϕ で，雰囲気は湿水素 (46% H_2O-H_2) 乾水素，真空（1×10^{-4}mmHg) の順とし，ゾーン精製速度，回数を種々に変化させて行なつた．精製後は試料表面を化学研摩した．また湿水素の水蒸気分圧を 3 %，46%，100 %と変化させた実験も行なつた．

試料は精製後 3 mmまでスウェージングを行ない，さらに 0·5 mmまで線引し，一部の試料についてはさらに 800°C で 24hr から 40hr，湿水素処理（3 %および 30 %H_2O-H_2）と乾水素処理を行なつた．

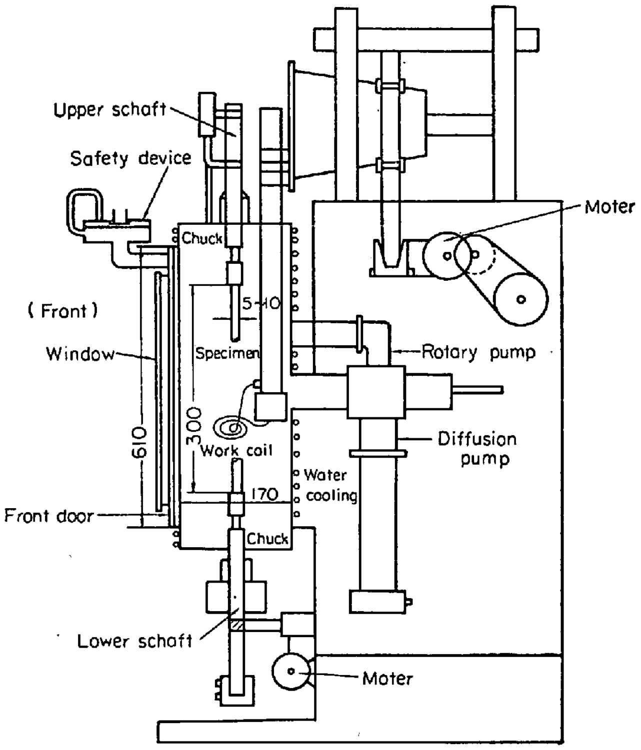

Fig. 1. Schematic diagram of floating zone melting equipment.

再電解鉄の場合は，ゾーン精製速度，精製回数，湿水素水蒸気分圧を変化させゾーン精製における精製効果について検討した．

J-M 純鉄，Puron 純鉄の場合は，素材として金属酸化物が少ない高純度鉄を使用したときにはどのような効果があるかを調べるために，ゾーン精製を行なつた．

共通試料は試料番号 958 と 960 について検討した．前者は酸素量 360ppm の未脱酸純鉄であり，後者は C 脱酸を行なつた酸素量 26ppm の試料である．

また従来の方法によるゾーン精製以外に，各素材の表面にフラックスとしてうすく CaF_2 を塗付し，湿水素，乾水素雰囲気でゾーン精製を行なつた．CaF_2 の試料表

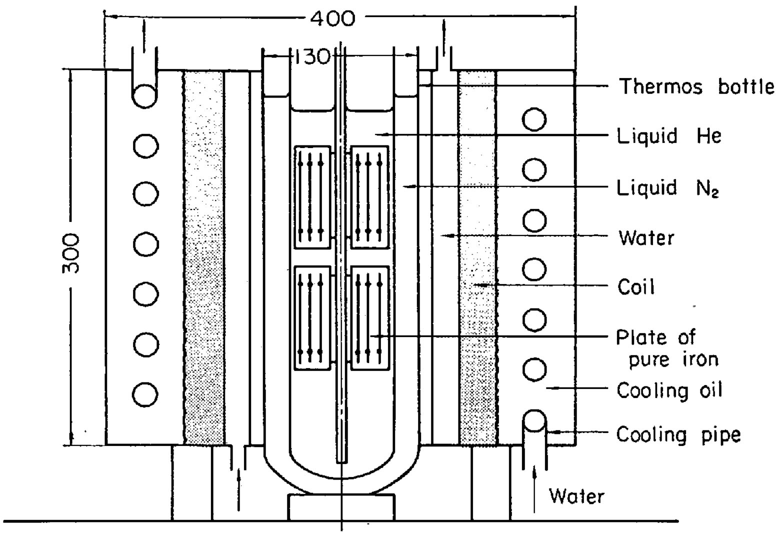

Fig. 2. Experimental apparatus for electrical resistivity.

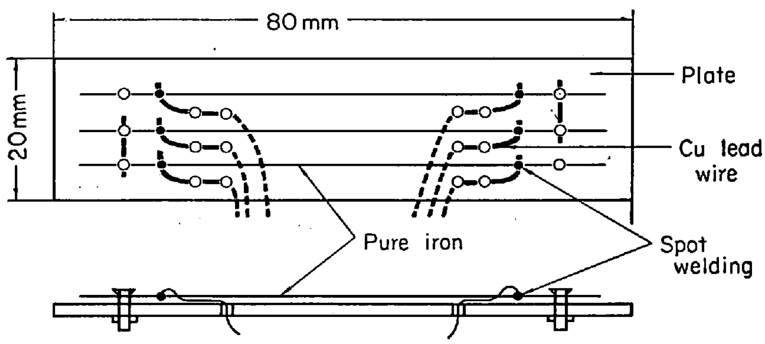

Fig. 3. Setting plate of test piece for measuring electrical resistivity.

面塗付の目的は，ゾーン精製により作製された酸化物を表面にすみやかに浮上させる補助的な役目であり，またそれ自身蒸気圧が高いので試料中に残留しにくいと考えられた．ただしフラックスはコイルとの間でスパークを起こしやすいので精製速度を比較的はやくしなくてはならなかつた．各精製後試料表面を化学研摩し不純物を除去した．

真空雰囲気のゾーン精製は溶融部が不安定で，実験操作が困難なため，むしろ試料の汚染が考えられるので，再電解鉄を除いて省略した．

2·3　試料純度測定方法

純度判定にはダブルブリッヂを用いて電気抵抗比測定を行なつた．Fig. 2 にその装置の概略図を示している．試料は液体ヘリウム温度 (4·2°K) で電気抵抗を測定し，つぎに常温で測定し，その比 $R_{RT}/R_{4.2°K}$ で純度判定とした．ただし J-M 純鉄，Puron 純鉄，共通試料については測定電流方向に縦磁場をかけてスピンを揃えて磁気抵抗を最小にした値を用いた．

ソレノイドは最大 800 Oeの縦磁場が出せるように 2 mm ϕ の銅線で 15 層，74 巻/cmとした．これのみでは加熱されるためコイルの内側を水冷し，外側は冷却オイルとし，その中に銅パイプをセットして水冷を行なつた．

Fig. 3 はFig. 2 に示す装置内での試料のセット方法を示している．試料とリードワイヤはスポット溶接し，それを電圧端子としてベークライト板の上にセットした．再電解鉄の場合はリードワイヤは銅であつたが，試料への汚染を考えそれ以外の試料には高純度鉄を使用した．

物理的性質の一つとしての熱起電力は，液体窒素温度 (−196°C)，水銀の凝固点 (−38·87°C)，水の沸点 (100°C) ナフタリンの沸点 (218°C) の 4 点を定点とし，それらと 0 °C との間の起電力を測定した．測定装置は，低電圧直流電位差計と直流トランジスタ検流計 (横河電機製) であり，すべて対白金線を使用した．Fig. 4, 5 にその測定装置の概略図を示す．Fig. 4, は水の定点装置で，Fig. 5 は水銀の定点装置である．ナフタリンは水の場合と原理的には同一装置であるので省略した．水の定点装置は，ヒーターで水を沸とうさせるのであるが，外壁を十分に保温し，また装置内は二重壁とし温度が均一になるように設計製作した．水銀の定点装置はドライアイスを用いてメチルアルコールを媒介として水銀を冷却するようになつているが定点測定時間をできるだけ長くするため，凝固点近くでは徐冷を行ない，過冷却を小さくした．徐冷を行なうには，ドライアイスとメチルアルコールの間を減圧し冷却速度を減少させる．定点測定時間は 10 min 内外であつた．

試料と白金線のカップルはそれぞれ 0·5 mm ϕ で，先端部はニッケル線で結線した．先端部は細線で結んでも，試料を直接結んでも，また溶接しても起電力値には影響を及ぼさないと思われる．

定点温度は，水，ナフタリンでは大気圧計の読みからつぎの関係式により沸点を算出し，さらに Beckmann 温度計を用いて，沸点の微小変化を 0·01°C まで測定した．

(i)　水の沸点と大気圧の関係[4]

$$t_p=[100+28\cdot012(p/p_0-1)-11\cdot64(p/p_0-1)^2+7\cdot1(p/p_0-1)^3]°C$$

ただし

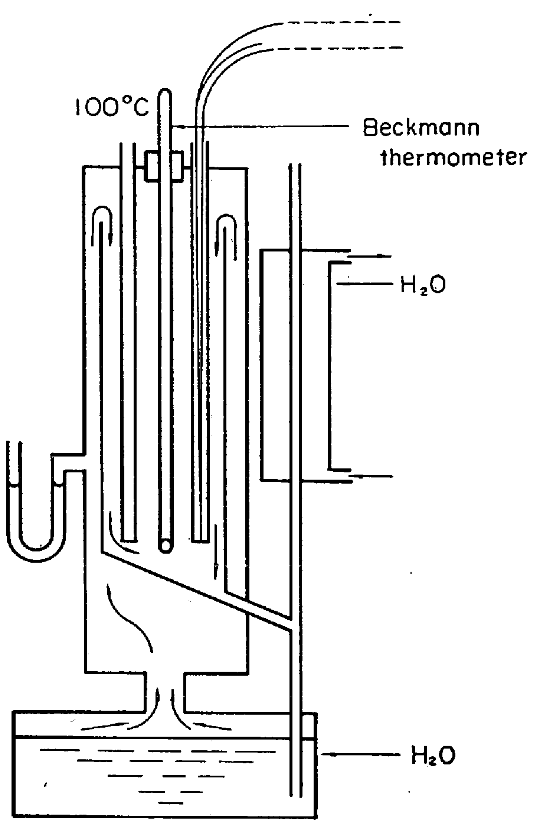

Fig. 4. Experimental apparatus for thermo-electromotive force at the boiling point of water (100°C).

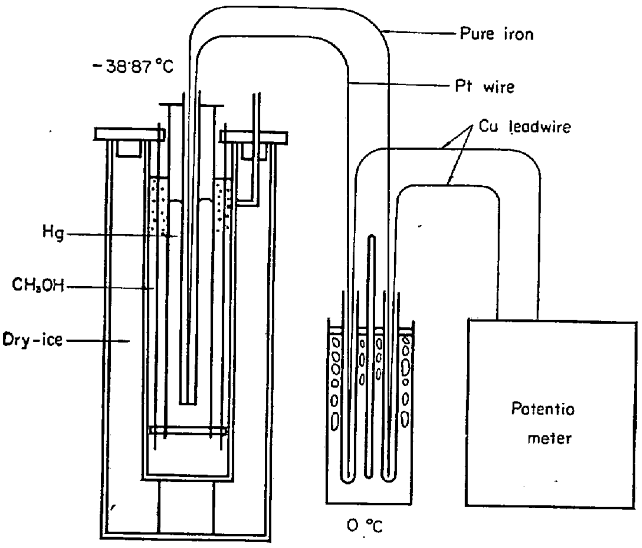

Fig. 5. Experimental apparatus for thermoelectromotive force at the freezing point of mercury (−38·87°C).

t_p：水の沸点の平衡温度

P：沸騰圧力　　p_0：1 標準気圧

(ii)　ナフタリン沸点と大気圧の関係

$$t_p = [218{\cdot}0 + 44{\cdot}4(p/p_0 - 1) - 19(p/p_0 - 1)^2]°C$$

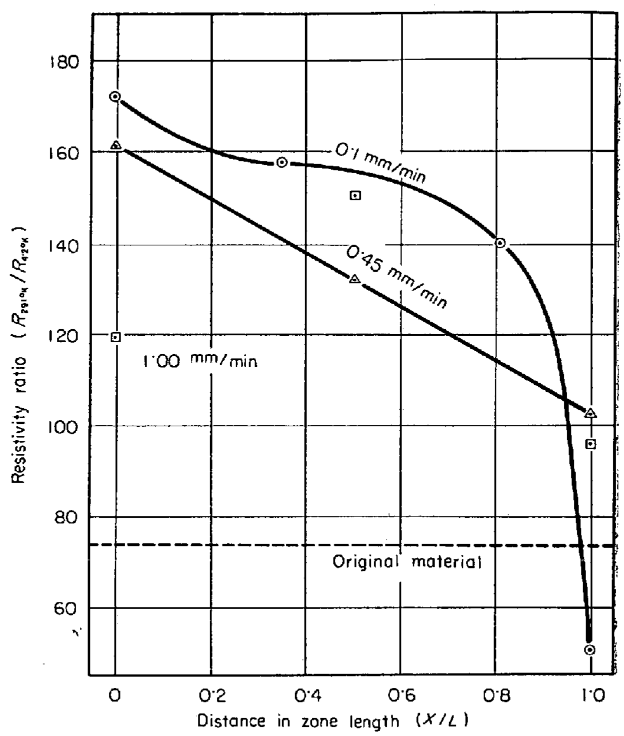

Fig. 6. Relation between resistivity ratio and distance in zone length under the various traveling rate of zone melting.

ただし

t_p：ナフタリンの沸点

3. 実験結果および考察

3·1 ゾーン精製効果（素材として再電解鉄を使用）

3·1·1 純度とゾーン精製速度の関係

Fig. 6 は試料の全長を L としたときの各ゾーン位置と RRR の関係である．ゾーン精製雰囲気は湿水素（46% H_2O-H_2）乾水素および真空でそれぞれ 2 回ずつ精製した．また精製速度は 0·1 mm/min, 0·45 mm/min, 1·0 mm/min, とした．0·1 mm/min のときは理想的な不純物偏析曲線を示しており，また精製速度は遅いほど純度が向上していることがわかつた．破線は素材の純度で，各位置とも精製効果があつたことを明らかにしている．とくにゾーン始端部の純度が高く，末端部は不純物が十分偏析されている．

Fig. 7 はFig. 6 と同一試料の始端および末端における精製速度と抵抗比の関係である．0·1 mm/min の場合はとくに末端部に不純物が集中しているのがわかる．

3.1.2 純度とゾーン精製回数の関係

湿水素（46% H_2O）雰囲気でゾーン精製回数を 5 回, 2 回, 1 回と変化させ，乾水素，真空中でそれぞれ 2 回精製した場合の精製回数と抵抗比の関係を求めた．それをFig. 8 に示す．精製速度はすべて 0·45 mm/ minとし

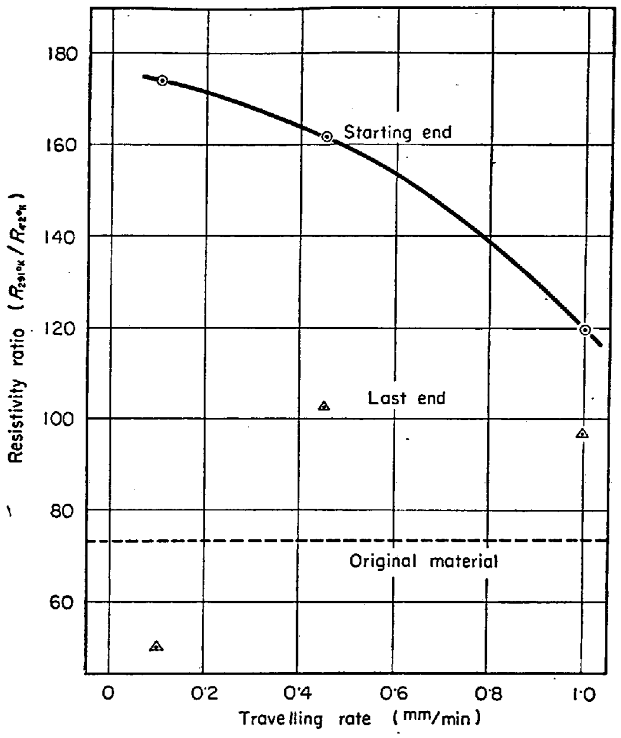

Fig. 7. Relation between resistivity ratio and traveling rate of zone melting at starting and last end.

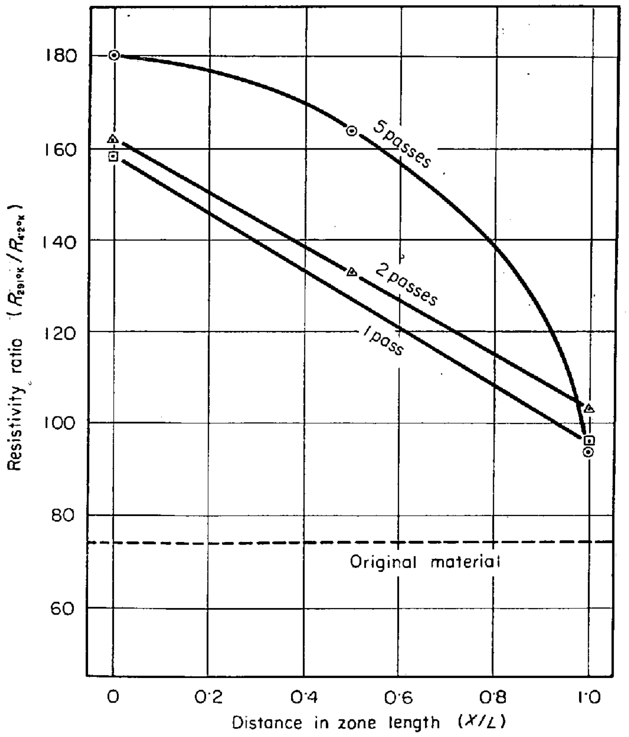

Fig. 8. Relation between resistivity ratio and distance in zone length under the various number of zone pass.

た．精製回数が多いほど高純度になつており，湿水素雰囲気で5回精製の場合は抵抗比が 180 となつている．

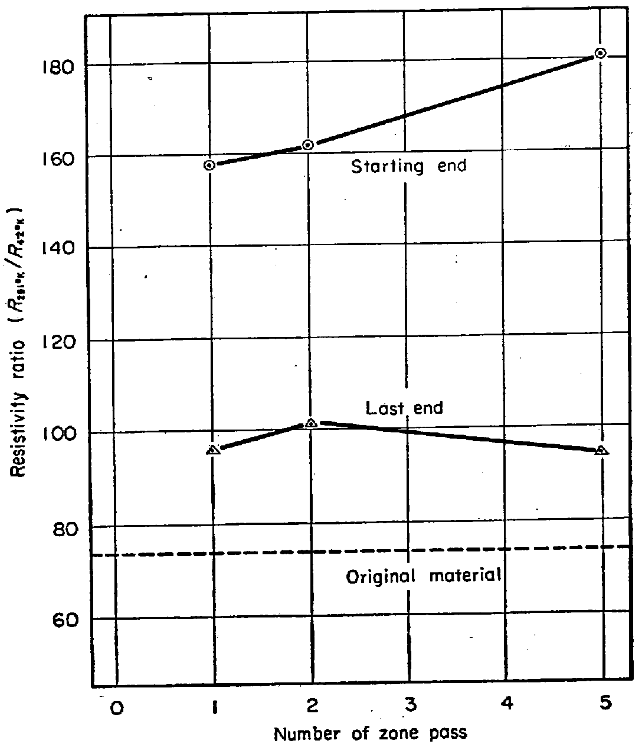

Fig. 9. Relation between resistivity ratio and number of zone pass at starting and last end.

Fig. 9 はFig. 8 における始端と末端部の比較である．精製回数が多くなるにしたがい，始端部の純度は向上し逆に末端部は不純物が偏析して低下している．

3·1·3 純度と湿水素水蒸気分圧の関係

ゾーン精製は，湿水素，乾水素，真空の各雰囲気でそれぞれ2回ずつ 0·45 mm/minの精製速度で行なつた．ここではとくに湿水素での精製効果が大きいとの報告があるので，湿水素雰囲気での飽和水蒸分圧を 100%，46%，3%と変化させその効果を調べてみた．100%の場合はアルゴンガスをキャリアガスとしたが，溶融帯は非常に不安定であつた．Fig. 10 と 11 がその結果である．Fig. 10 では湿水素分圧が 3，46，100%と高くなるにしたがい高純度になつているのがわかる．試料のどの位置も，精製前より純度が高くなりとくに末端部でもかなり精製効果があつたことを示している．Fig. 11 では始端部，末端部ともに水蒸気分圧が高いほど高純度になつている．一般にゾーン精製による物理的偏析では末端部は始端部が高純度になると逆に低下するのであるが，この場合は末端部も純度が向上しており，湿水素雰囲気による効果，蒸発の効果が大きかつたと考えられる．

Fig. 10，11 では，水蒸気分圧が 100 %のときもつとも精製効果があがつているが，理論的には分圧が46%以上では Fe も酸化される領域である．Fe を酸化させず

Table 2. Results of qualitative spectroscopic analysis.

Specimen \ Element		Intensity ratio Cu/Fe	Ni/Fe	Co/Fe	Specimen \ Element		Intensity ratio Cu/Fe	Ni/Fe	Co/Fe
Z-1 5 passes 46%wH_2 0·5 mm/min	S	0·098	0·296	0·567	Z-4 100%wH_2 2 passes 0·5 mm/min	S	0·135	0·246	0·488
	M	0·041	0·368	0.570		M	0·089	0·318	0·563
	L	0·097	0·360	0·640		L	0·108	0·299	0·610
Z-2 2 passes 46%wH_2 0·5 mm/min	S	0·141	0·324	0·571	Z-5 46%wH_2 2 passes 0·5 mm/min	S	0·141	0·324	0·571
	M	0·121	0·342	0·600		M	0·121	0·342	0·600
	L	0·091	0·338	0·633		L	0·091	0·338	0·633
Z-3 1 pass 46%wH_2 0·5 mm/min	S	0·205	0·316	0·574	Z-6 3%wH_2 2 passes 0·5 mm/min	S	0·159	0·274	0·523
	M	0·141	0·331	0·598		M	0·084	0·384	0·527
	L	0·155	0·322	0·562		L	0·193	0·258	0·477
Original material		0·223	0·316	0·647	Original material		0·223	0·316	0·647

wH_2; wet hydrogen atmosphere, S: Starting end of zone length, M: Middle point, L: Last end.

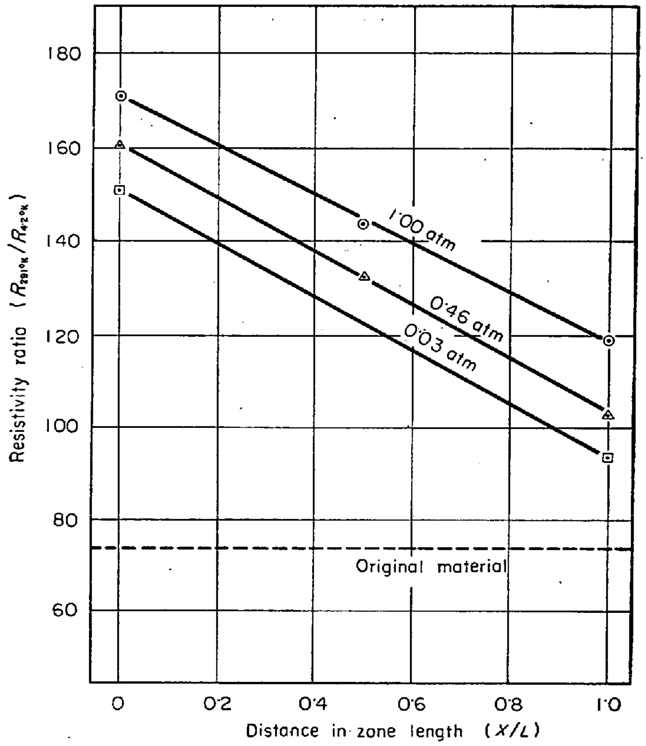

Fig. 10. Relation between resistivity ratio and distance in zone length under the various water vapor pressure of wet hydrogen.

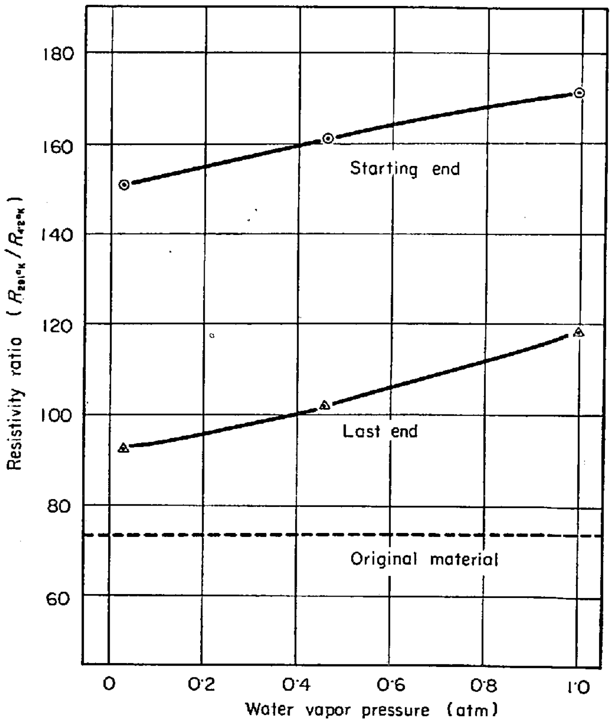

Fig. 11. Relation resistivity ratio and water vapor pressure of wet hydrogen at starting and last end.

に他の不純元素を酸化浮上させたほうが高純度が得られると思われるので，この点に検討の余地が残つている．

本実験では，Fig. 1 に示すように，内熱式浮遊帯域炉の炉内容積が非常に大きく，十分雰囲気の対流も与えられないので，水蒸気分圧の制御が完全に行なわれなかつたのではないかと考えられる．

3·1·4 分光分析結果

素材として再電解鉄を用いて精製した試料を分光分析

Table 3. Relation between RRR_{min} and current.

Specimen			Current mA								
Original material	Zone condition	Heat treatment	50	100	150	200	250	300	350	400	450
ISIJ 960	wH_2 2passes dH_2 2passes 0·5 mm/min	800°C 3% wH_2 24hr dH_2 24hr	139	136	137	137	137	137	—	137	—
ISIJ 958	wH_2 2passes dH_2 2passes 0·5 mm/min	800°C 30% wH_2 40hr	289	290	291	293	291	—	291	—	291
J-M	—	800°C 30% wH_2 40hr	635	649	651	653	647	—	647	—	647

wH_2: wet hydrogen atmosphere, dH_2: dry hydrogen atmosphere.

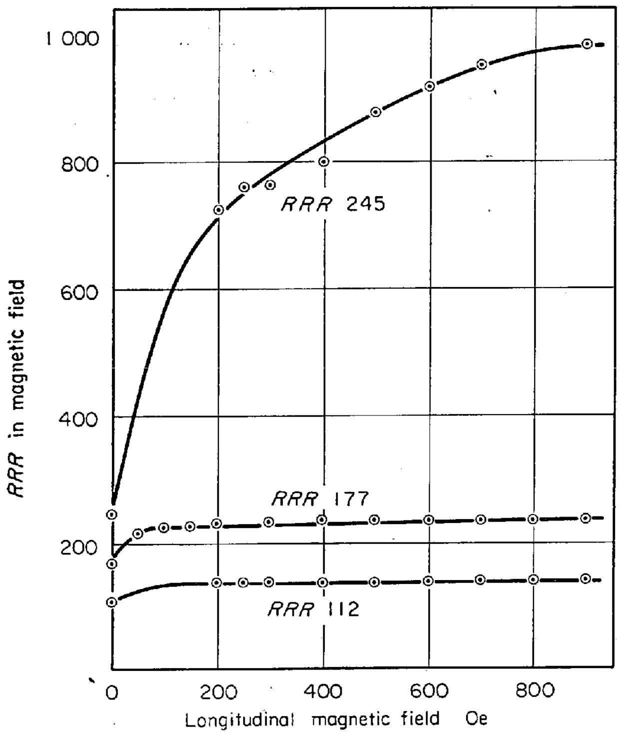

Fig. 12. Relation between longitudinal magnetic field and *RRR* (The each value of *RRR* 112, *RRR* 177 and *RRR* 245 is the electrical resistivity ratio in non magnetic field).

した結果をTable 2に示す．定性的な値であるが，Cu, Co, Niがとくに検出された．これらの元素は酸化精錬で除去される可能性の少ない元素で，また平衡分配係数も1に近いためゾーン精製効果も期待できない．さらに高純度鉄を作製しようとする場合，これらの元素の処理が重要な問題点となるであろう．表のS, M, Lはそれぞれゾーン精製の始端，中央，末端部を示す．縦の列すなわち同一元素は比較できるが，他元素とは比較できない．Ni, Coは試料の始端，末端でほとんど変化はないが，Cuは蒸発のためか，かなり変動した値を示している．

3·2 縦磁場と *RRR* の関係

高純度鉄の純度判定には従来電気抵抗比($R_{RT}/R_{4.2°K}$)が用いられてきたが，鉄は強磁性体であるため，内部磁場磁区による磁気抵抗が存在し[5]，高純度鉄になるほど抵抗の絶対値が小さくなるので，磁気抵抗の因子が大きく寄与し電気抵抗比が純度判定手段として不適当となつてきた．そこで縦磁場をかけて測定電流方向にスピンをそろえて磁気抵抗を最小にした値を用いた $RRR_{min.}$ が適当であるという報告[6]がなされており，ここで縦磁場と *RRR* の関係を検討してみた．

RRR 112 (共通試料)，*RRR* 177 (素材J-M純鉄を焼鈍した試料) および *RRR* 245 (J-M純鉄をゾーン精製後焼鈍した試料) の3種類の試料を用い，縦磁場を0から900Oeまで変化させてそのときの抵抗比を測定した．各試料測定後は残留磁気が生じるため消磁を行なつた．

Fig. 12に示すように磁場を試料の軸方向にかけて，それをしだいに増加させて縦磁場抵抗効果を測定すると抵抗が減少し，抵抗比は最大値を示すようになる．この値を $RRR_{min.}$ と記すことにする．

RRR 112，177の試料での抵抗比の増加はわずかに認められるが，100 Oe 以上ではほとんど変動はない．*RRR* 245では磁場変化による抵抗比増加が非常に大きく現われ，800から900 Oeで最大値[7][8]となる．したがつて以後は，標準状態として，すべての試料を800 Oeのもとで測定することにする．

3·3 測定電流と *RRR* の関係

電気抵抗比測定のさい，微小電流を電流端子に流すのであるが，純鉄は強磁性体のため磁化されていない状態では無秩序な方向を向いた多くの磁区から成つており，測定電流により，その配列状態が変化し測定値にバラツキを生じることがあるという報告[9]がなされている．そ

Table 4. *RRR* of specimens ISIJ 960 (current 100mA).

Specimen			*RRR*			
Number	Zone condition	Heat treatment	Magnetic field	Start	Middle	Last
T-1	46% wH_2 2 passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	—	800 (Oe)	99	145	79
			0	—	—	—
		800°C 3 % wH_2 24hr dH_2 24hr	800		159	
			0		124	
T-2	46% wH_2 2 passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	800°C 3 % wH_2 24hr dH_2 24hr	800	133	136	123
			0	112	112	106
		800°C 30% wH_2 40hr	800		199	
			0		141	
T-3	46% wH_2 2 passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	800°C 30% wH_2 40hr	800	195	239	220
			0	143	177	157
Original material	—	—	800		106	
			0		—	
	—	800°C 30% wH_2 40hr	800		148	
			0		118	

wH_2: wet hydrogen atmosphere, dH_2: dry hydrogen atmosphere.

Table 5. *RRR* of specimens ISIJ 958 (current 100mA).

Specimen			*RRR*			
Number	Zone condition	Heat treatment	Magnetic field	Start	Middle	Last
T-4	46% wH_2 2 passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	—	800 (Oe)	209	239	197
			0	—	—	—
		800°C 3 % wH_2 24hr dH_2 24hr	800		279	
			0		182	
T-5	46% wH_2 2 passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	800°C 3 % wH_2 24hr dH_2 24hr	800	218	232	257
			0	155	159	167
		800°C 30% wH_2 40hr	800		267	
			0		174	
T-6	46% wH_2 2 passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	—	800		157	
			0		134	
		800°C 30% wH_2 40hr	800	239	288	251
			0	159	181	173

wH_2: wet hydrogen atmosphere, dH_2: dry hydrogen atmosphere.

Table 6. *RRR* of specimens Puron and J-Miron (current 100mA).

Specimen			*RRR*			
Number	Zone condition	Heat treatment	Magnetic field	Start	Middle	Last
P-1	46%wH_2 2passes dH_2 2 passes 0·1 mm/min	—	800 (Oe)	200	366	285
			0	—	—	—
J-1	46% wH_2 2 passes dH_2 2 passes 0·1 mm/min	—	800	307	396	446
			0	—	—	—
		800°C 3 % wH_2 24hr dH_2 24hr	800			933
			0			245
J-2	46%wH_2 3passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	—	800	315	279	325
			0	—	—	—
J-Original material	—	—	800		219	
			0		—	
	—	800°C 3 %wH_2 24hr dH_2 24hr	800		893	
			0		278	
J-3	46%wH_2 2passes dH_2 2 passes 0·5 mm/min	800°C 30%wH_2 40hr	800	738		973
			0	266		286

wH_2: wet hydrogen atmosphere, dH_2: dry hydrogen atmosphere.

こで試料に 800 Oe の縦磁場をかけ測定電流を変化させ電気抵抗比を測定した.

Table 3 に示すように試料は共通試料 960, 958 と J-M純鉄を使用し, 3 種類の純度で調べてみた. これにより *RRR* は 800 Oe 中では電流依存性はほとんど認められなかつた. したがつて以後はすべての試料を 100 mA の電流値のもとで測定することにする.

表中の wH_2, dH_2 は湿水素, 乾水素を示している.

3·4 各種純鉄の *RRR*

3·4·1 共通試料

素材として脱酸純鉄 960 を使用した場合を Table 4 に未脱酸純鉄を使用した場合をTable 5 に示した. 各試料ともゾーン精製あるいはさらに長時間焼鈍後の測定値である. Table 4, 5 において wH_2, dH_2 は湿水素, 乾水素雰囲気であり, start, middle, last はそれぞれゾーン精製始端部, 中央部, 末端部を示している.

これより, 未脱酸純鉄 958 を素材として用いたほうが精製効果が大であることが判明した. これは未脱酸純鉄のほうが雰囲気と溶融帯内の酸化物, 不純元素がより十分に反応し酸化物を形成して試料表面または試料末端部に浮上除去するために純度が向上したと考えられる. 脱酸純鉄ではC脱酸の際酸化物の還元をおこし, その一部が純鉄内に残留したとも考えられる.

しかし共通試料を精製し, 高純度鉄を作製しても, まだ RRR_{min} は 300 以下であり, 日本製の純鉄は J-M純鉄に比べてまだ純度が劣つているのがわかる. これは前述したように素材中に Co, Ni などのゾーン精製で除去できにくい元素が多量に含まれているのが原因と考えられるので今後この方面の研究が必要であると思われる.

3·4·2 Puron 純鉄, J-M 純鉄

かなりの高純度鉄を素材として使用した場合には Table 6 に示すように, ゾーン精製, 精製後の長時間湿水素または乾水素雰囲気焼鈍によりさらに高純度鉄を得ることができる. これはTable 1 の成分表でもわかるように素材中の金属不純物が非常に少ないためであり, 非金属不純物は多少含まれているが, これらは湿水素処理により容易に除去できるからである. したがつて J-M純鉄をゾーン精製し, 湿水素, 乾水素処理を行なうと RRR_{min} が 1 000 に近い高純度鉄を得ることができる.

本実験ではゾーン精製して RRR_{min} 446 の試料をさらに 800°C で長時間湿水素ならびに乾水素雰囲気焼鈍

Table 7. *RRR* of each specimen covered with CaF_2.

Specimen			*RRR*			
Number	Zone condition	Heat treatment	Magnetic field	Start	Middle	Last
T-7 ISIJ 958	46%wH_2 1 pass dH_2 1 pass 1 mm/min	800°C 3 %wH_2 24hr dH_2 24hr	800 (Oe)	199	185	146
			0	153	138	116
T-8 ISIJ 960	46%wH_2 1 pass dH_2 1 pass 1 mm/min	800°C 3 %wH_2 24hr dH_2 24hr	800	272	262	191
			0	177	174	139
T-9 ISIJ 960	46%wH_2 1 pass dH_2 1 pass 1 mm/min	—	800	150	193	192
			0	—	—	—
P-2	46%wH_2 1 pass dH_2 1 pass 1 mm/min	—	800	213	241	135
			0	—	—	—
J-3	46%wH_2 1 pass dH_2 1 pass 1 mm/min	800°C 3 %wH_2 24hr dH_2 24hr	800	681	563	336
			0	213	289	197

wH_2: wet hydrogen atmosphere, dH_2: dry hydrogen atmosphere.

Table 8. Effect of heat treatment.

Specimen			Heat treatment (RRR_{min}).		
Number	Original material	Zone condition	Zone refining	3 %wH_2 24hr dH_2 24hr	30%wH_2 40hr
T-1	960	46%wH_2 2 passes dH_2 2 passes	145	279	—
T-2	960	46%wH_2 2 passes dH_2 2 passes	—	136	199
T-4	958	46%wH_2 2 passes dH_2 2 passes	239	279	—
T-5	958	46%wH_2 2 passes dH_2 2 passes	—	232	267
J-Original material	J-M	—	219	893	—
J-1	J-M	46%wH_2 2 passes dH_2 2 passes	396	933	—
J-3	J-M	CaF_2	—	563	685

wH_2: wet hydrogen atmosphere, dH_2: dry hydrogen atmosphere.

して 933 となつた．

3·4·3　フラックスとして CaF_2 を使用した場合

共通試料，J-M 純鉄，Puron 純鉄にそれぞれ表面に CaF_2 をうすく塗付してゾーン精製した．CaF_2 は溶融帯中の酸化物，固溶酸素を分離除去し，また CaF_2 自体蒸発しやすく試料中にほとんど残留しないと考えられる．CaF_2 は溶融帯全面をおおうことはなく，湿水素雰囲気をさえぎることもないと考えられるので，不純酸化物除去の補助的な役目として有効であろう．

しかし溶融帯は精製速度によつては不安定になることがあり，1 mm/minの精製速度が最適であつた．Table 7 に示すように各試料とも精製速度が速いにもかかわらず効果があがつている．

表のJは J-M 純鉄，Pは Puron 純鉄，Tは共通試料を示している．

3·4·4　長時間処理の効果

Table 8 にその結果を示す．湿水素処理の飽和水蒸気分圧は3％と 30 ％を使用した．試料 T-1 はゾーン精製で RRR_{min} 145 が 800°C で湿水素（3 % H_2O），乾水素処理それぞれ 24hr で 279 に向上している．試料 T-5 ではゾーン精製と湿水素，乾水素処理で RRR_{min} 232 がさらに湿水素処理 (30% H_2O) 40hr で 267 とな

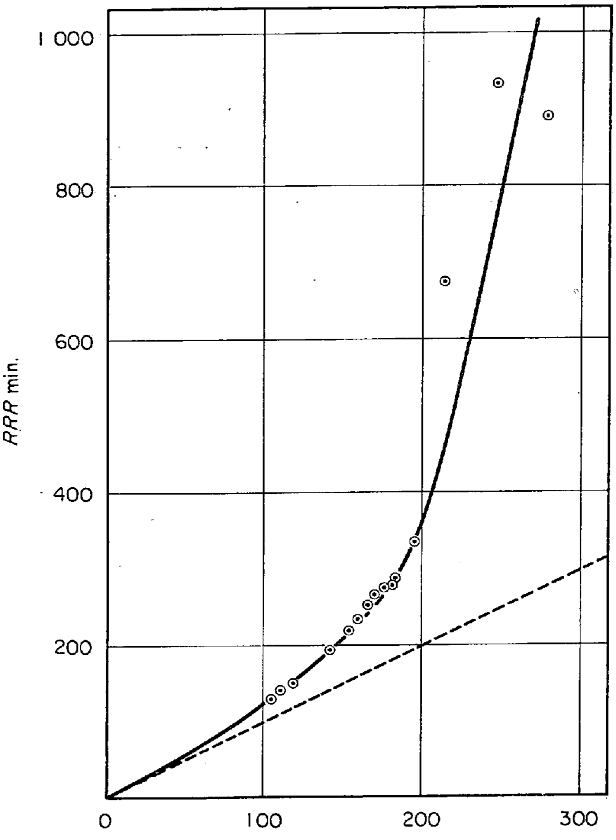

Fig. 13. Relation between RRR and RRR_{min}. (RRR_{min} = Electrical resistivity at room temperature/Minimum value of electrical resistivity in magnetic field at 4·2°K)

つた．試料J-1ではさらに効果が著しい．

以上により，ゾーン精製後線引した試料を，長時間の湿水素，乾水素処理で確実に純度を向上させることができることが判明した．J-M 純鉄のように金属不純物が少ない試料はとくに有効である

3·4·5 RRR_{min} と RRR の関係

以上のデータを用いて RRR_{min} と RRR の関係を求めるとFig. 13 のようになる．RRR が 150 以上から急に RRR_{min} は大となる．RRR が 250 以上ではプロットが少ないため正確な曲線をえることができなかつた．

3·5 電気抵抗比と熱起電力の関係

高純度鉄の物理的性質の一つとして熱起電力を測定した．液体窒素温度（−196°C）と 0 °C，水銀の凝固点（−38·87°C）と 0 °C，0 °C と水の沸点(100°C)および 0 °C とナフタリンの沸点（218°C）の各起電力を測定した．ただし液体窒素温度は定点という意味では多少厳密さに欠けるのでここでは参考データーとしておく．液体窒素では三重点を定点とするのが適当であろう．

試料は 0·5 mmϕ に線引した純鉄を十分に焼鈍し加工硬化を起こさないように慎重に取り扱い，同一直径の白金線でカップルを作つた．

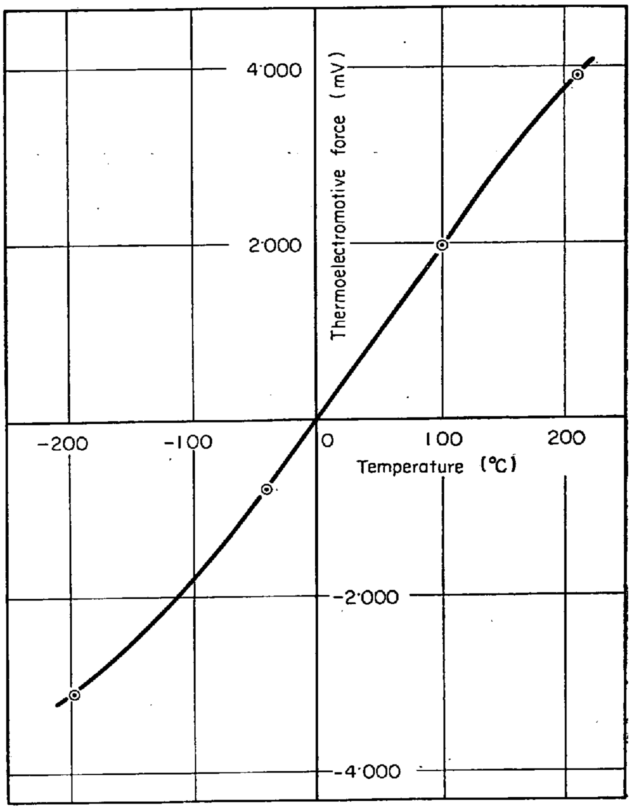

Fig. 14. Thermoelectromotive force of pure iron.

熱起電力は，測定の際高温部，低温部がそれぞれ正負に帯電しているので試料両端に電圧が生じ，この電圧が試料抵抗値で定まる電流，つまり不純物に依存する電流が流れ，結局この電流の大きさが温度差による電子の流れに等しくなるところで平衡となり起電力が定まる．したがつて起電力と純度とはなんらかの相関関係があると推定される．そこでまず温度と起電力の関係を求めると，各試料とも Fig. 14 のように −40°C から 100°C では直線関係が得られ，その領域以外では曲線となつている．Fig. 14 では共通試料（ISIJ 958）の試料番号T-5 の測定結果を一例として示した．

起電力値は 0·1 μV まで測定し，1 μV まで有効とした．以上により，単位温度あたりの起電力すなわち熱電能を表示するには，この直線部分が適当である．

Table 9 は各試料の RRR_{min} と各定点での起電力値を示した．各定点とも大体高純度鉄ほど起電力の絶対値が大きくなつている．この表での熱電能は前述した 0°C から 100°C での勾配である．高温部での測定は試料が酸化するので不適当であり，水銀の凝固点では温度差が小さいため明確な差は現われなかつた．S, M, L はそれぞれゾーン精製の始端，中央，末端部の記号である．

つぎに Fig. 15 に RRR_{min} と熱電能（0 °C から 100

Table 9. Relation between RRR_{min} and thermoelectromotive force (used pt wire).

Specimen number		RRR_{min}	Thermoelectromotive force mV				Thermoelectric power μV/deg
			−196°C	−38·87°C	100°C	218°C	
T-1	S	99	—	—	1·958	3·928	19·58
	M	144	—	—	1·963	3·921	19·63
	L		—	—	1·957	3·916	19·57
T-4	S	209	—	—	1·970	3·930	19·70
	M	239	—	—	1·972	3·930	19·72
	L	197	—	—	1·970	3·934	19·70
T-5	S	218	−3·074	−0·784	1·971	3·939	19·71
	M	232	−3·083	−0·784	1·976	3·947	19·76
	L	257	−3·084	−0·785	1·977	3·949	19·77
T-7	S	199	−3·078	−0·782	1.972	3·947	19·72
	M	185	−3·072	—	1·971	3·944	19·71
	L	146	−3·063	−0·780	1·966	3·943	19.66
P-1	S	200	—	—	1·971	3·936	19·71
	M	366	—	—	1·974	3.938	19·74
	L	285	—	—	1·973	3·929	19·73

S: Starting end of zone length, M: Middle point, L: Last end.

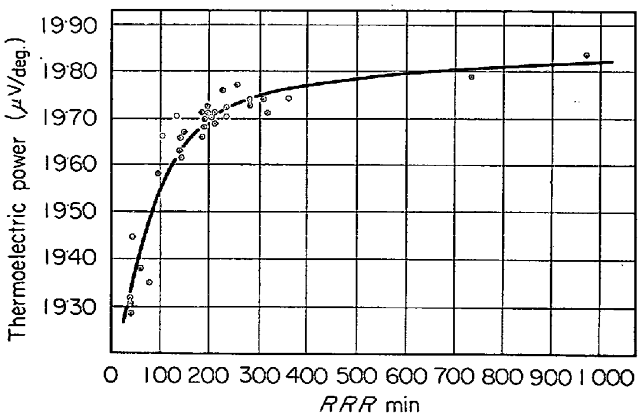

Fig. 15. Relation between RRR_{min} and thermoelectric power.

°C）の関係を示した．RRR_{min} が 50 以上 200 までは，ある比例関係が得られるが，200 を越えると純度が向上してもそれほど起電力の増加は認められなかつた．RRR_{min} 200 以上の高純度になると不純物量があまり変化せず，その他の因子たとえば格子欠陥などの影響が大になるので，ほぼ起電力は変化しなくなるのであろう．

したがつて熱起電力は磁気的影響[10]などを受けにくいと考えられるので，RRR_{min} 200 以下の純鉄では純度判定の簡便な一方法として利用できるであろう．

4. 結 言

ゾーン精製により高純度鉄を作製し，その純度判定として電気抵抗比を求め，一方物理的性質の一つとして熱起電力を測定し，それを電気抵抗比と比較検討した．本研究による結果はつぎのように要約することができる．

（1） ゾーン精製速度は遅いほうが純度が向上する．

（2） ゾーン精製回数は多いほど精製効果がある．

（3） 湿水素，乾水素，真空中でのゾーン精製では，素材として日本製の再電解鉄を使用した場合には，Co, Ni, Cu を除去することは非常に困難である．

（4） 縦磁場 800(Oe) 周辺で RRR_{min} が得られた．

（5） 800(Oe) において RRR の測定電流依存性は認められなかつた．

（6） 共通試料は未脱酸純鉄を素材にしたほうが高純度になつた．しかし J-M 純鉄にくらべて純度は劣つて

いる．この原因は，微量不純物 Co, Ni, Cu が除去されにくいからであろう．

（7） ゾーン精製後の長時間焼鈍が非常に有効であった．J-M 純鉄のように金属不純物の少ない素材を用いたときは特に有効である．

（8） CaF_2 を試料表面に塗付したとき，ゾーン精製効果の向上が見られた．

（9） RRR_{min} 200 以下の純鉄では，熱起電力は純度判定の簡便な一手段となる．RRR_{min} 200 以上では純度が向上しても，ほとんど起電力値は変化しなくなる．

最後に，本研究に熱心に協力された鈴木道郎君に感謝いたします．

文　　献

1） 中村，坂木：鉄と鋼，55 (1969)，p. 133
2） 井垣，大橋，高木：日本金属学会誌，33 (1969)，p. 904
3） *W. P.* Rengstorff: Mem. Sci. Rev. Met., 15 (1968)，p. 85
4） 東京天文台編：理科年表，(1968)，p. 物 47（丸善）
5） *E. E.* Semenenko and *A. I.* Sudovtsov: Soviet Physics JETP, 20 (1965)，p. 323
6） *L.* Berger and *A. R. de* Vroomen: J. Appl. Phys., 36 (1965)，p. 2 777
7） *A. I.* Schindler and *B. C.* LaRoy: J. Appl. Phys., 37 (1966)，p. 3 610
8） *S.* Arajs, *B. F.* Oliver, and *J. T.* Michalak: J. Appl. Phys, 38 (1967)，p. 1 676
9） 吉田：日本金属学会会報，7 (1968)，p. 506
10） 安河内：電気的測定，(1969)，p. 42～（朝倉書店）