



超 高 純 度 鉄 に つ い て

井 垣 謙 三*

Ultra High Purity Iron

Kenzo IGAKI

1. もう少しきれいな鉄を

アルミニウムやけい素と並んで大陸地殻中に非常に豊富に存在する金属の一つであり、工業的にももつとも広く使用される代表的な金属である鉄の到達最高純度が、半導体用高純度けい素とは比較にもならないほど悪く、アルミニウムに比べても格段と劣ることが、15年余り前から鉄の高純度精製に取り組み始めた理由の一つである。浮遊帯溶融装置の設置が、鉄鋼連盟からの設備充実寄付金を使用させてもらって実現したことももう一つの理由になっている。まじりけのない鉄自身の本性を正確に把握するためにも、もう少しきれいな鉄がどうしても必要だと思われたのである。

鉄についての私のそれまでの経験といえば、製鋼基礎反応に関する統計熱力学的研究の一環として、酸化還元反応過程を考察した仕事¹⁾を公表していたことくらいだけであった。このわずかな経験が精製実験を進めて行く上に役に立つとは最初は夢想すらしていなかったが、その後の展開に際してこの経験が大きな役割を演じてくれた。

どのような形で純度を評価するかがまず問題になるが、信頼できるのは湿式化学分析というのが当時の常識であった。しかし化学分析のためだけに大半の試料がなくなってしまうのではたまらないので、分析をするにしてもそれは最後にして、多少狂つていてもそれはよいことにして、何とか非破壊的な手段で、しかもできるだけ簡便な物差しで純度を評価することが必要と考えた。

十分焼鈍して、格子欠陥、転位等の物理的な欠陥の濃度を小にした試料について、室温での電気抵抗とヘリウム温度(4.2K)での電気抵抗との比をとると、前者は室温での格子振動散乱項が支配的でその物質固有の値となり、後者は不純物散乱項によつて決定されるから、純度が高い試料ではこの比 RRR (Residual Resistivity Ratio) が大きいことが期待され、この比で純度が評価できる。固溶状態にある不純物の量を反映した値になるが、アルミニウムなどでは数万といった値をもつ試料が簡単に得られていた。

鉄の場合、強磁性であるためもあつて、純度が上がれば上がるほど RRR 値も大きくなるといった簡単な形にはならず、途中のある不純物濃度で最大になり、それが 330 位であるというのが定説のようになっていた²⁾。ヘリウム温度での電気抵抗は測定条件に依存して敏感に変化し、地磁気、消磁条件、測定電流などによつて変わり、しかも純度の高い試料程大きい変動を示すことが知られ、どのような条件で測定をするのが適当かをまず決定しなければならなくなつてしまつた。それらの影響を測定した結果、内部磁界散乱による効果であることがわかり、電流と同じ方向に磁界 (H: 750 Oe) をかけて測定すると、磁氣的な効果を一番小さくすることができ、信頼できる測定値が得られるようになった。この値を使つての残留抵抗比 RRR_H を物差しにして純度を評価することにしたが、この物差しは比較的狂いの少ない便利な物差しであつた。

鉄の 4.2 K での電気抵抗が測定条件によつて変化する様子を図 1 に示した³⁾。ヘルムホルツコイルを用いて地磁気の影響を消した上、交流消磁法で試料を消磁し、測定電流を徐々に増大させながら測定したもので、純度の低い $RRR_H=100$ の試料では測定条件によらない一定の抵抗値を示すが、純度が向上すると一定の抵抗値を示さなくなり、 RRR_H で 1000 を越した試料などになると一体どの抵抗値をとればよいのかに迷わされる結果になる。

電流と同じ方向に磁界をかけて縦磁気抵抗変化を測定した結果を図 2 に示す⁴⁾。750 Oe 程度の縦磁界をかけると測定条件に依存しない一定の抵抗値が得られ、この値は内部磁界の影響を最小にしたもので、その試料固有の値で、これを使つての RRR_H が純度を評価する物差しとして便利に利用できた。

2. 精 製 過 程

Johnson-Matthey 社製純鉄を素材に用い、“るつぼ”などの容器との接触によつて汚染の入るのを避け浮遊帯溶融法によつて精製に努めた⁵⁾。比較試料として国産電解鉄についても実験した。鉄は炭素、窒素、酸素などとの

昭和 56 年 9 月 1 日 (Received Sept. 1, 1981) (依頼解説)

* 東北大学工学部 理博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

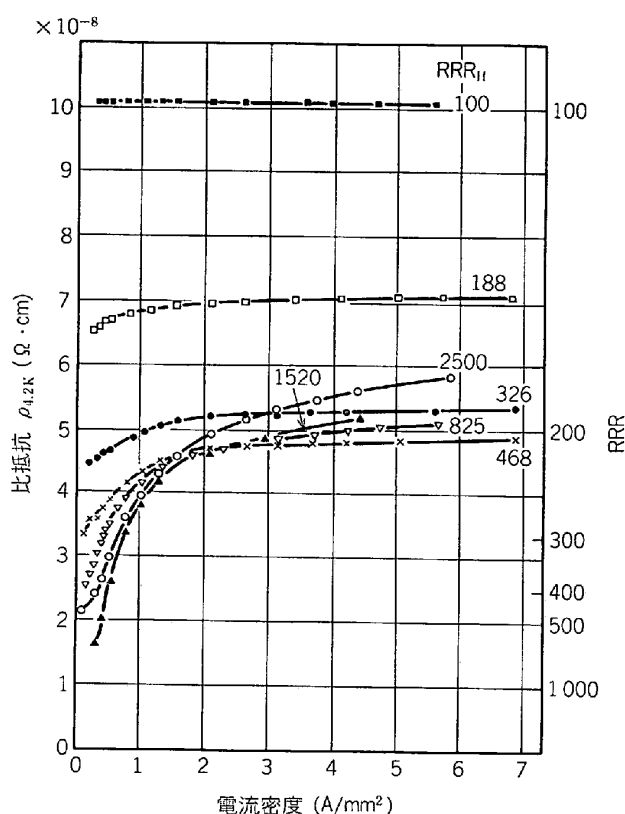


図1 純度を異にする多結晶鉄試料のヘリウム温度での電気抵抗の測定電流密度依存性³⁾。
(RRR_H 値の大きいもの程高純度試料)

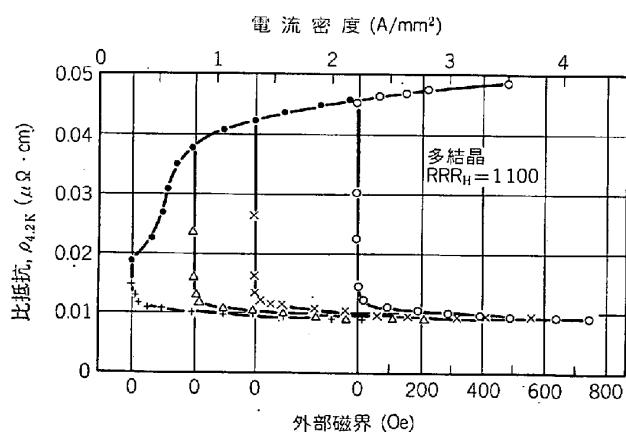


図2 純鉄 ($RRR_H=1100$) の電気抵抗の測定電流密度依存性、および数種の電流密度における縦磁気抵抗変化 (外部磁界は各電流密度について原点をずらせて示している)⁴⁾。

結合力が強いので、これらの不純物の影響を除くか、少なくともその影響がある程度の低い水準にそろえておくことが重要であると思われたので、 800°C での湿水素処理を施すことを標準操作にし、その上で RRR_H を測定して精製効果を判定評価することにした。

$RRR_H=2500$ 程度のかかなり高純度の試料が作れるようになったが、純度向上には大きいばらつきがあつて、同じ種類の、同じ純度水準のはずの試料から出発しても、

時には非常に高い RRR_H が得られるのに、ある時にはいくら繰り返しても、その半分の値にも達しないという事態に陥つて困惑した。帯溶融法では除去しにくい不純物があつて、その濃度も試料によつて大きく異なることがその原因であると判定した。いずれにしても、このような状況のままでは精製を行つたということにはならないので、帯溶融法では除去しにくい不純物を別の手段で先に除去しておくことが必要になり、陰イオン交換分離法を採用した。

塩酸溶液を用いる場合、高濃度の塩酸中では Fe イオンは多くの Cl イオンを配位し陰イオンのような形になっていて、陰イオン交換樹脂に吸着される。いつたん吸着させた後、低濃度の塩酸で洗い流すと、配位 Cl イオンの数が少なくなり、吸着力が弱くなつて樹脂層から流れ落ちてくる“溶離”が起こる。金属イオンの種類によつて溶離速度には差があるから、その差を利用して特定の注目しているイオンだけを分離採取することができる。鉄には原子価を異にする Fe(II) と Fe(III) の2種類のイオン状態があり、別個の挙動をするので、それぞれについての分離採取を重ねると高い分離精製効果を得ることができた⁵⁾。

帯溶融精製で除去しにくい不純物を前処理であらかじめ除去することを考えて採用したイオン交換分離であつたが、この操作をていねいに実施すると、帯溶融精製を加えなくても、 RRR_H で 5000 程度の高純度試料の得られることが知られ、Johnson-Matthey 社鉄は不必要になつた。

分離効率、操作の簡便さ、反復操作の可能性などを勘案して現在採用している鉄精製過程を図3に示す⁷⁾。酸化物から金属状態に還元する際、反応容器として熔融石英を用いているため還元気としては湿水素を使い、SiO₂の生成、それにともなつての Si 汚染を防ぐように注意した。ΔG-T 図 (標準生成自由エネルギー-温度図) の知見の活用がこの際重要な役割を演じ、どの温度でどの程度の強さの還元気を選ぶべきかを規定するが、 800°C 近傍の低温で弱い還元気を用いて還元し、酸素との結合力の強い不純物は存在したとしても酸化物のまま残すようにした。

イオン交換、真空溶解だけで RRR_H 5000 程度が得られ、これに浮遊帯溶融を施すと 8000 を越す値が得られた。また、一端を溶融せずに残し、溶融部の移動方向を反転させて帯溶融を重ねる Overlap 法を行つると 10000 を越す値が得られ、図4にその結果を示した。図中 II × I + III × 5 と記しているのはイオン交換分離操作で、Fe(II) での溶離を行つた後、Fe(III) での溶離を5回繰り返したことを示している。このように、 RRR_H 値の向上が続いたことは、この値を決定している主要不純物が非金属元素ではなく、金属元素であることを意味し、まだ向上の余地のあることを意味していることにもなる。

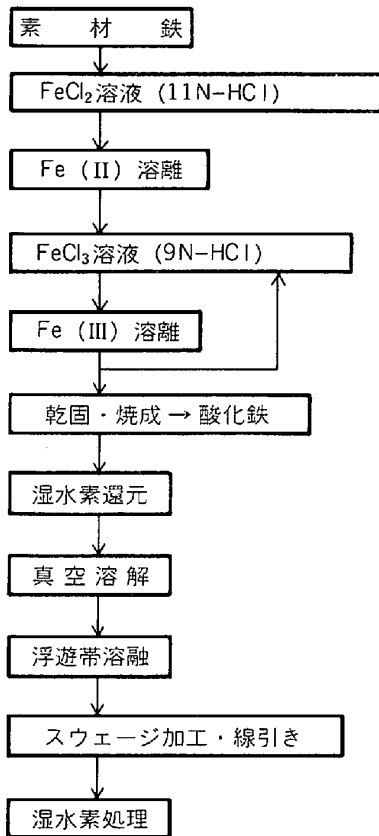


図3 鉄精製過程⁷⁾.

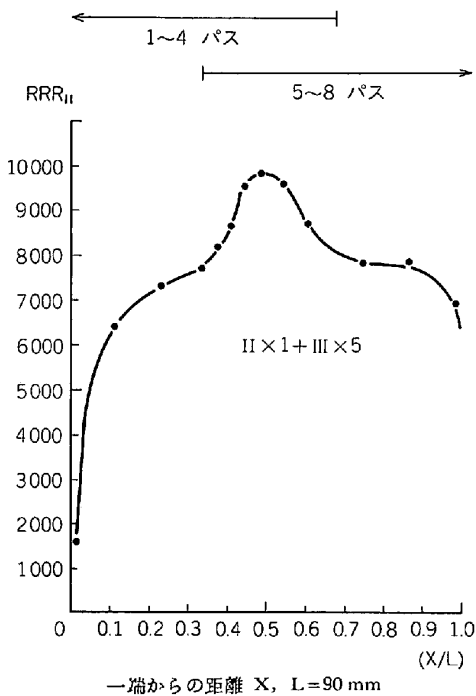


図4 Overlap 法浮遊帯溶融試料の RRR_H⁷⁾.

3. 元素分析

RRR_H は比較的狂いの少ない便利な物差しであるが、この物差しは不純物元素の種類の違いにはまったく目

をつぶつた、ぬりつぶした形の純度しか教えてくれない。今一番邪魔になる不純物がどのような元素であるかを知るためには元素分析が必要になる。分析の専門家でない者の常として依頼分析を考え、できるだけ少ない試料で多くの情報を得たいと望んで、放射化分析を依頼した。ところが、どう考えても納得できない高い不純物濃度が報告されてきて驚かされた。分析担当者に当方の疑問を伝え、再検討して貰い、別の試料を送つて再分析を行なつたりした結果、放射化分析の方にも一部解析に誤りがあり、また素材供給者からの分析表にも一部の不純物については系統的な誤りのあることを知らされた。スパーク・ソース固体質量分析、原子吸光分析なども依頼したが、分析値の信頼性再現性を考慮に入れて総合的に判断することが、このような微量分析の場合には必要なことを教えられた。多くの人に協力を求めながら、直接分析実験を行なう場合が多くなつたが、一番信頼できたのは、やはり放射化分析で、高速中性子の混在の割合の少ない、均一な熱中性子束を使つて照射をすればよいことが分つた。京都大学原子炉実験所で共同利用研究として採択され、精製過程のどの段階でどのような汚染が起り得るかといった情報を入手できるようになつた。

極微量不純物を精度良く定量するためには、バック・グラウンドの低い状況でγ線スペクトルを測定することが必要であり、壁厚 20 cm の鉄室中での測定が有効であつた⁸⁾。重水設備での照射後約 4 h のγ線スペクトルを図 5 に示す。a) の素材電解鉄(マイロン)にくらべ、b) のイオン交換分離後ではバックグラウンドが約一桁低くなり、それにとまつて微量不純物の検出感度が約一桁向上したことになる。b) においては主として ⁶⁴Cu によると思われる陽電子消滅の 511 keV、その他 ⁷²Ga、²⁴Na からのγ線が明瞭に検知され定量されるが、現在我々が手にしている最高純度の鉄においては、放射化分析で検出される限られた種類の不純物元素ではあるが、いずれの元素も検出感度以下である。

これまでほとんど注目されたことのない Ga がかなり多量に残存していることが放射化分析から知られ、そのイオン交換挙動に注目し直してみると⁹⁾¹⁰⁾ 鉄の挙動に極めて近いことから、別個の分離手段が必要なことを教えられた。蒸気圧に大差のあることを利用して真空中溶解を実施すると、効率良く除去できることが確かめられ、Ga 含量の減少とともに RRR_H 値の上昇が続いた。また石英を容器に用いて乾水素を流した場合、Si 汚染が急速に起り、拡散により表面から内部へと滲透することも確かめられ⁷⁾、表面層を腐食除去して汚染部を除くことにした。

4. 電気抵抗の温度変化

縦磁界をかけて測定した 4.2K での電気抵抗を用いて RRR_H を求め、純度の一つの物差しとして使用してき

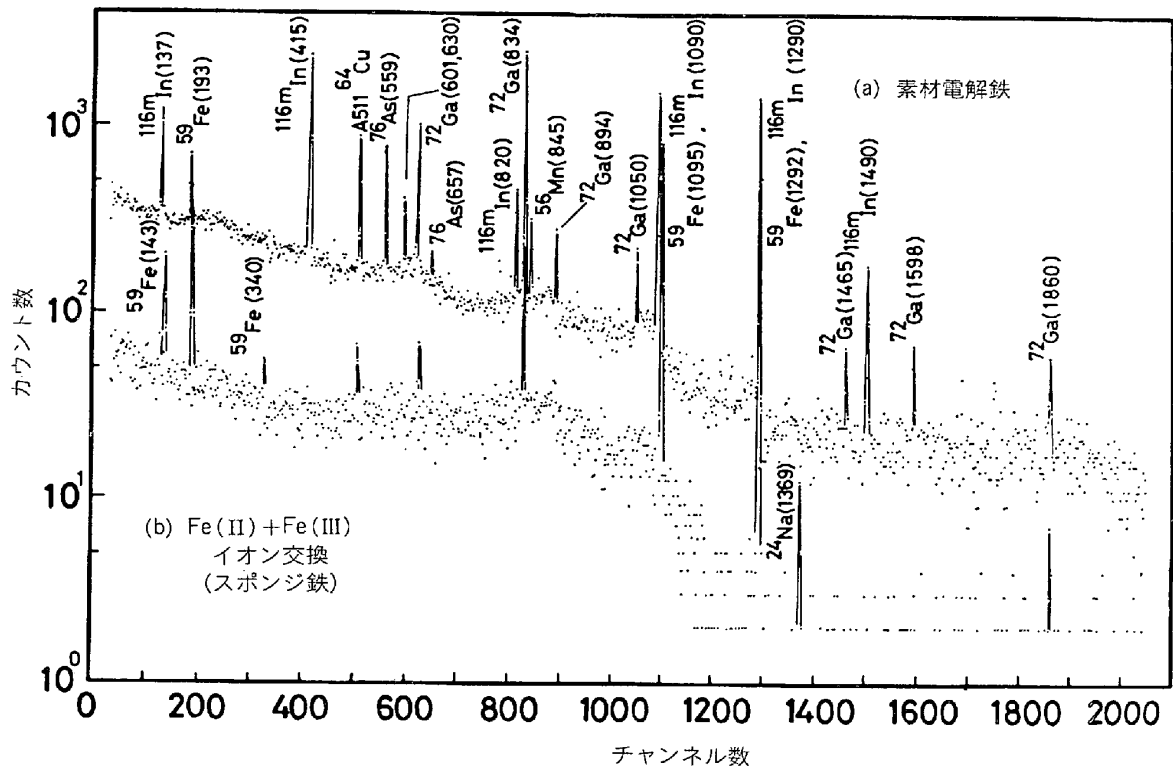


図5 照射後約4hでのγ線スペクトル

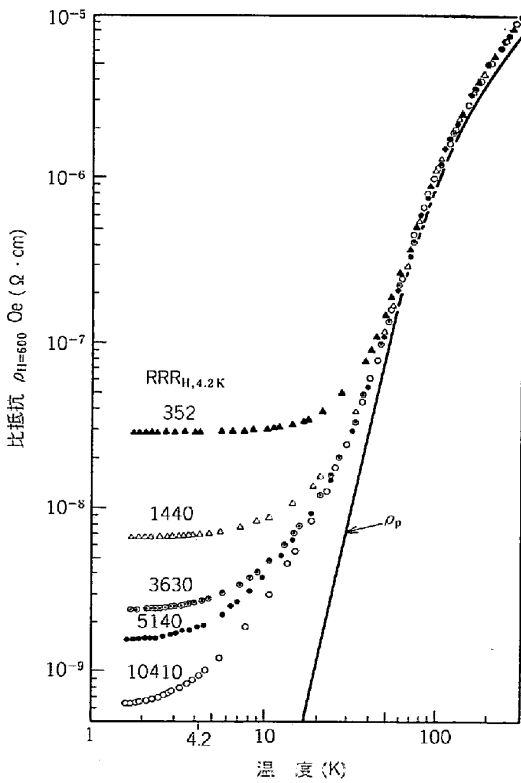


図6 各種純鉄の電気抵抗の温度変化¹¹⁾

たが、同じく縦磁界の下での電気抵抗の温度変化を測定すると図6に示す結果が得られた¹¹⁾。極低温の4.2Kでも抵抗は一定にならず、液体ヘリウム容器を減圧して

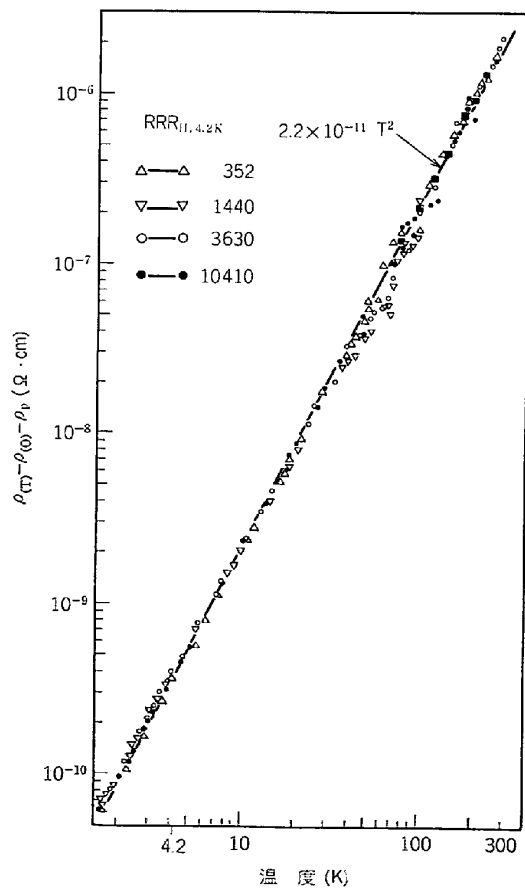


図7 $\rho(T)-\rho(0)-\rho_p$ の温度変化¹¹⁾

1.7 K までの測定を行つた。不純物散乱による項は温度とは無関係のはずであるから、温度 T に依存する項を分離しなければ、本当の意味での不純物散乱項を評価することはできない。図 6 中に ρ_p として実線で示しているのは Bloch-Grüneisen の関係式を用いて計算した格子振動による散乱の項で、極低温では T^5 に比例し、その寄与は極めて小さい。外挿によつて絶対温度 0 K での抵抗を求め、測定値からこの値 $\rho(0)$ と ρ_p を引き去つた値を温度に対してプロットすると図 7 の関係が得られた。純度を異にするすべての試料についての値が一本の線で表現され、 T^2 に比例する項であることが実験的に決定できた。この T^2 項の分を補正して絶対温度 0 K での抵抗値を求め、それを用いて $RRR_{H,0K}$ を評価すれば、この値の方が純度を測る物差しとしては、より狂いの少ないものになることが分かる。この値の最高値としては 20,210 が得られている。

5. 再結晶温度

再結晶の進行は粒界に集中しやすい特定不純物の微量の存在によつて支配されることが多いが、純度の違いによる再結晶温度の変化を検討した。種々の RRR_H をもつ鉄試料を 0.5 mm 直径の線状から、約 0.1 mm 厚に圧延加工（断面減少率：25~30%）し、表面の汚れやきずを電解研磨で除去した後、 10^{-5} Torr の真空中で各温度に 1 h 保持して焼ましし、マイクロビッカース硬度の変化を求め回復率として示したのが図 8 である¹²⁾。試料厚が薄く樹脂板上に置いて測定しているため硬度の値そのものは正確とはいえないが、回復の進行を追及する目的には十分有効で、この変化の間に再結晶が進行し完結していることは X 線ラウエ回折図形の変化からも確認された。 RRR_H 値の上昇とともに再結晶温度が低くなることが知られ、再結晶の進行に支配的な影響をもつ不純物元素の濃度が減少していることを意味し、200°C 以上も再結晶温度が低下していることは、低温での加工性の改善に結びつく一つの道を示唆しているものと思われる。

6. 純鉄と耐食性

一步一步の着実な向上によつて従来にない高い純度水準の鉄を手にするようになったのであるが、その外観は

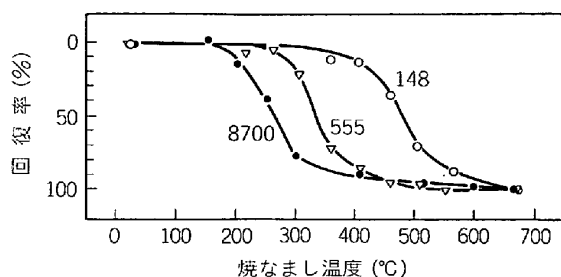


図 8 焼まし温度に各 1 h 保持した時の回復率¹²⁾

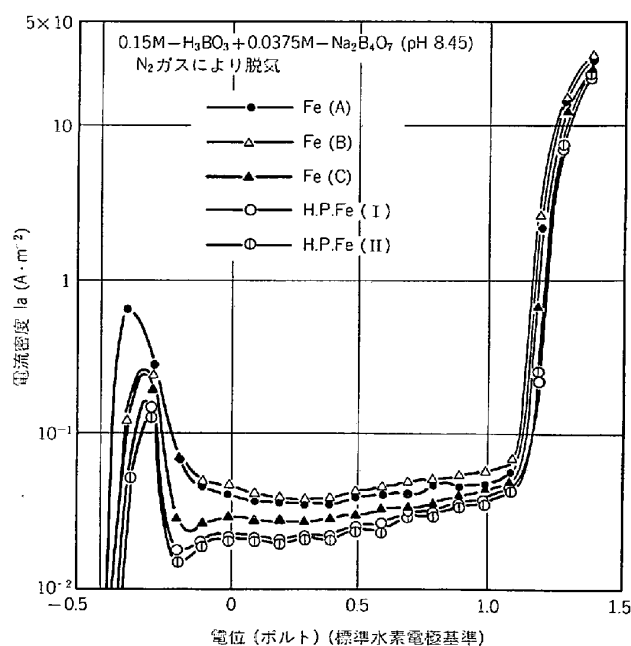


図 9 ほう酸系緩衝溶液中でのアノード分極曲線¹³⁾

ニッケルやクロムに極めて近く、なるほど同じ鉄族金属だと感心したりしたものである。初期には帯溶融を重要な精製手段としていたが、帯溶融した部分の鉄に赤さびが出てくる例はほとんどなく、時には糸状に赤さびが浮いてくることもあるが、それが拡がっていく様子はまったく見られない。ところがそれと一緒につながっている未精製部の鉄はまつ赤にさびている。何年たつてもピカピカでさびが出ないのに改めて注目し、その耐食性を研究することにした。腐食環境は多種多様であり、実験室的に検討するのは極めて限定された条件の下での腐食挙動であるから、両者を直接に対応させることは容易には望めないが、試料純度による差異を同一腐食条件で比較することは十分意味のあるものと考えた。

ほう酸系緩衝溶液中でのアノード分極曲線を図 9 に示す。ここで試料 A, B は国産電解鉄アトミロン、マイロンを真空溶解したものであり、C は Johnson-Matthey 社鉄、I, II は前記の精製過程で作製した RRR_H が 1600, 6000 の試料で、いずれも冷間圧延された状態で測定に供された。A, B, C, I, II の順に高純度になっているが、それに対応した順序で臨界不動態化電流は減少し、また不動態維持電流も減少するのが認められ、高純度試料においては緻密な高抵抗の不動態皮膜が形成されていることが知られる。

海水など Cl イオンの存在下で鉄が孔食をおこすことはよく知られているが、前図と同じほう酸系緩衝溶液にわずかの量の NaCl を加えてアノード分極曲線を測定した結果を図 10 に示す。このような弱い孔食条件の下では、試料純度による差が明瞭に現れ、高電位側での急激な腐食電流の立ち上がりに対応する孔食電位は純度の向上とともに上昇し 0.3 V 近くも異なっていることが知ら

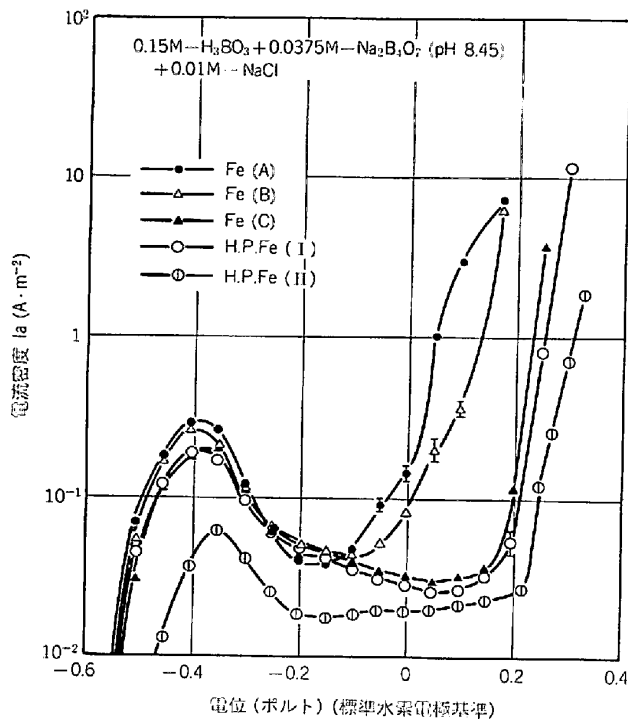


図10 NaCl を加えた孔食性溶液中でのアノード分極曲線¹³⁾

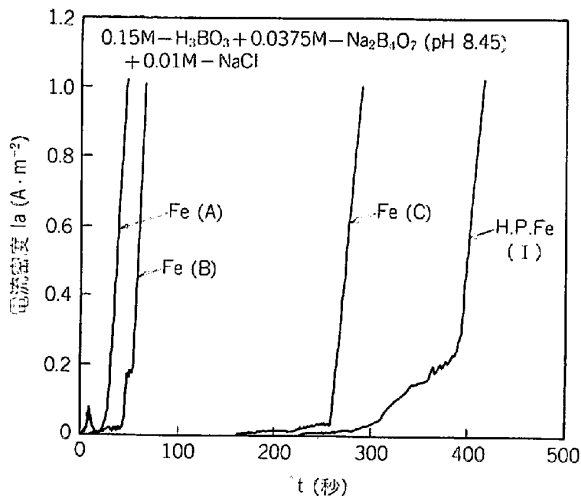


図11 孔食発生までの誘導期間

れた。また、図9の0.245 V に1 h保持した後、同様にNaClを添加して孔食発生までの誘導期間を調べたのが図11である。純度の向上にもなつてこの誘導期間は増大し、高純度試料の上に作られた不動態皮膜が欠陥の少ない健全な皮膜であることを示している¹³⁾。

1300年近い大昔の奈良時代に作られた鉄材について同様の腐食試験を行つて見ると、上図の例の最高純度の鉄に優るとも劣らない耐食特性を示すことが知られた。薄い黒皮の下は作製当時のままの健全な鉄であり、25年以上前にドリルで分析試料を採取した跡が、一部にわずかに赤さびが見られるものの、90%以上が白い輝きを保っているのも決して偶然ではないことを教えられた。

これは古代の鉄が高純度の鉄であるわけではなく、耐食性を害する不純物や介在物が少ないことを意味しており、古代人にとって鉄は極めて貴重な品物であつただけに、さびてポロポロにならない鉄を得ることに非常な努力を払つた成果なのであろう。

耐食性を害する不純物や介在物を識別除去することが要求され、それに適合した製鉄法、加工法を採用することが将来必要になるのかもしれない。

7. む す び

ここで取り上げた鉄は普通に純鉄という形で呼ばれるものと比較して一桁以上高い純度水準にあると思われ、従来の報告の最高水準のものと比較しても2倍以上高い純度水準には達していると判定しているので、混同されることを避けて超高純度鉄という表題を用いたが、純粋さには限界はなく、さらに鋭敏な検出手段が開発され、数倍これを上回る高純度が報告されるのもそれ程遠い将来のこととは思われない。そういう意味であくまで現時点での超高純度であり、時代の経過とともに要求される純度水準そのものが引き上げられていくものと思われるが、本稿がそのような展開の捨石にでもなれば幸いである。

最後に言及しておきたいのは、ここで用いた精製過程は鉄をふくむあらゆる資源を素材として採用できることである。たとえばアルミニウム製錬の副産物で廃棄されている赤泥や銅製錬の副産物である含鉄尾鉱を素材として、かなりの高純度の鉄を採取することができ¹⁴⁾、将来濃縮度の低い低品位のエネルギーで鉄を採取することが要求されるようになった段階には有効に利用されるようになるものと想像している。

分析に関連して多くの方々にお世話になつた。東北大学の金属材料研究所、選鉱製錬研究所、原子核理学研究施設、サイクロトロン・ラジオアイソトープ・センター、京都大学原子炉実験所、大阪府立放射線中央研究所、住友電気工業研究開発部、川崎製鉄技術研究所の関係方面に感謝する。

文 献

- 1) S. TAKEUCHI and K. IGAKI: Sci. Rep. Research Inst. Tohoku Univ., A-4 (1952), p. 164
- 2) L. BERGER and A. R. de VROOMEN: J. Appl. Phys., 36 (1965), p. 2777
- 3) S. TAKAKI and K. IGAKI: Trans. Jpn. Inst. Metals, 17 (1976), p. 353
- 4) 井垣謙三: 日本金属学会会報, 10 (1971), p. 493
- 5) 井垣謙三, 高木清一: “純鉄の精製と性質”(日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会純鉄部会編), (1971) p. 37
- 6) 井垣謙三, 一色 実: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 289
- 7) M. ISSHIKI and K. IGAKI: Tech. Rep. Tohoku Univ., 44 (1979), 2, p. 331
- 8) M. ISSHIKI, H. NITTA, Y. NODA, S. ITOH, K.

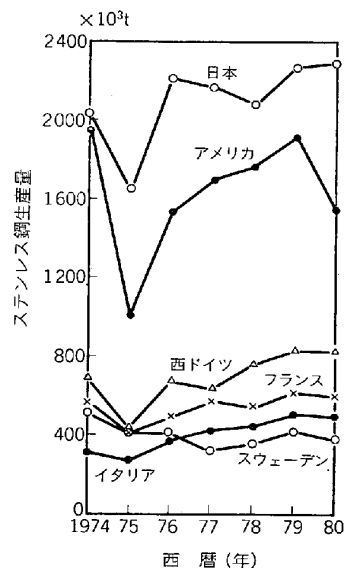
- IGAKI, A. MIZOHATA T. MAMURO, T. TSUJIMOTO, and S. IWATA: Radioisotopes, 28 (1979), p. 349
- 9) K. A. KRAUS and G. E. MOORE: J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), p. 1460
- 10) G. E. MOORE and K. A. KRAUS: J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), p. 843
- 11) M. ISSHIKI and K. IGAKI: Trans. Jpn. Inst. Metals, 19 (1978), p. 431
- 12) M. ISSHIKI and K. IGAKI: Trans. Jpn. Inst. Metals, 18 (1977), p. 412
- 13) 杉本克久, 松田史朗, 一色 実, 江島辰彦, 井垣謙三: 日本金属学会誌, 投稿中
- 14) M. ISSHIKI and K. IGAKI: Trans. Jpn. Inst. Metals, 22 (1981), p. 418

統 計

主要諸国のステンレス鋼生産量

日本のステンレス鋼生産は最近のほぼ 10 年ほど、世界の首位を占め、鋼塊ベースで約 200 万 t、全特殊鋼の約 1/6 というかなりの量の生産を行っている。図からわかるように、2 位はアメリカで、3 位以下はかなり水が空いて西ドイツ、フランス、イタリア、スウェーデンの諸国が 40~80 万 t となっている。

なお、日本のステンレス鋼生産を Cr 系と Ni-Cr 系に分けると、依然として Ni-Cr 系が約 70% を占め、Cr 系の 2 倍となっている。



- (1) 東欧, ソ連, 中国を除く.
- (2) 国によつては耐熱鋼および鋳鋼を含む.
- (3) 日本は熱間圧延鋼材の生産量を下記の歩留率で鋼塊に換算
 1974~1978年.....75%
 1979~1980年.....80%

(ステンレス協会発行, ステンレス, 25 (1981) 7, p. 8 の表より)