



高純度鉄の精製といくつかの特性

Purification and a Few Properties of High-Purity Iron

東北大学 多元物質科学研究所
教授

鈴木 茂 Shigeru Suzuki

東北大学 多元物質科学研究所
助手

三村 耕司 Kouji Mimura

東北大学 多元物質科学研究所
教授

一色 実 Minoru Isshiki

1 はじめに

高純度鉄は鉄本来の特性を明らかにするのに必要であり、高純度鉄の基礎的知見は各種の鉄鋼材料の特性を論じる上でも非常に価値がある。さらに、不純物を極限まで取り除いた鉄を用いて高機能材料が創製できる可能性もあり、材料開発の分野においても高純度鉄は魅力がある。一般に、高純度鉄の作製方法は大量に製造される実用鋼の製法とは著しく異なっており、得られる高純度鉄の量はわずかである¹⁻⁴⁾。しかし、通常の実用鋼の主成分は“Fe”であるので、高純度鉄の基本的性質は実用鋼の性質と類似していることが多い。しばしば“高純度”あるいは“超高純度”という言葉に魅せられて、高純度化で多くの特性が著しく変わると考えられやすい。これはある面では正しいこともあるが、むしろ不純物が大きく影響している特性（構造敏感な特性など）において、高純度化によって鉄本来の特性が見えてくるといった方が良いと考えられる。このため、どの不純物が特性に影響しているのか、そしてどの不純物が精製によって除去されているのかなどを、検討することが必要になる。そこで本稿では、高純度鉄のいくつかの作製方法、および高純度化により見えてくる特性に関するいくつかの研究について紹介する。高純度化によって著しく変化する特性としては、表面における耐食性や格子欠陥や不純物が関係する特性などが挙げられる。これらの比較的高純度の鉄合金も用いた研究では、鉄本来に近い性質についても知見が得られている。

2 高純度鉄の精製

高純度鉄を作製するには、原料の鉄から異種金属元素や非金属元素を着実に取り除くことが重要である。このような鉄以外の元素の分離は、元素の化学的性質や物理的性質の違いを利用して達成される。このため、各不純物群の除去に適し

た分離法を利用して効率的に精製される。図1は、世界最高レベルの超純度鉄を得るためのプロセスフローの例を示している。このプロセスでは、陰イオン交換法、水素プラズマ溶解法、浮遊帯溶融精製法から構成されている。陰イオン交換法は金属不純物の分離に有効であり、適切な条件を選べると金属不純物の総量を1ppm以下にすることができる。水素プラズマアーク溶解は酸素や窒素などの非金属不純物を分離するのに有用であり、バルクの鉄が得られる。さらに、減圧水素雰囲気中での浮遊帯溶融を用いると純化が進む。以下に、これらのプロセスの原理やその効果について示す。

2.1 陰イオン交換精製

陰イオン交換の精製原理は、複数の金属イオンが塩酸溶液中で形成する錯イオンの価数の違いを塩酸濃度等で調整し、その溶液を陰イオン交換樹脂カラムに通す過程で目的の金属イオンを含む溶液を回収するものである。たとえば、図2は、5N-HClの塩化第二鉄 (Fe=20 g/L) 溶液に、不純物元素

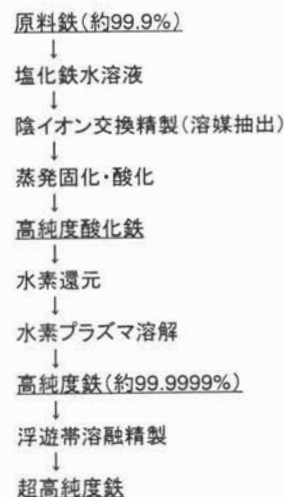


図1 超高純度鉄を作製するためのプロセスフローの例

としてAl, Ti, Co, Mn, Cu, Znを10 mg/L添加し、強塩基性陰イオン交換樹脂に装填した硬質塩化ビニール製カラムに通液し、カラムから流出してくる鉄と不純物元素の量の時間変化(溶離曲線)を示している⁵⁾。横軸は流出液量であり、縦軸は各元素の最大濃度を100としたときの濃度である。5N-HClでは、鉄はFeⅢとなりカラムに吸着するが、Al, Ti, Co, Mnは吸着せずに流出する。引き続き、0.5N-HClをカラムに通液するとFeⅢが樹脂から流出し、Zn等の不純物元素は樹脂に吸着しており、それらを分離することができる。しかし、CuⅡはFeⅢとほぼ同じタイミングで流出するため、FeとCuを分離するにはさらに工夫を要する。

FeとCuを分離するには、FeⅡとCuⅠの吸着挙動の違いを用いる。そのために、塩化第二鉄水溶液に鉄分を添加することにより、FeⅢをFeⅡにCuⅡをCuⅠに還元する。図3は、還元後の塩化鉄水溶液の陰イオン交換により分離した例を示す⁶⁾。不純物元素として、Znの結果も示した。2N-HClではFeⅡは樹脂に吸着せずCuⅠは強く吸着するため、FeとCuの分離が可能になる。さらに、 H_2O_2 のような酸化剤を含む2N-HClをカラムに通すと、CuⅠはCuⅡに酸化されカラムからCuが流出してくる。同様な手法は、Co, Zn, Cuなどの金属の高純度化にも適用されてきた⁷⁻⁹⁾。

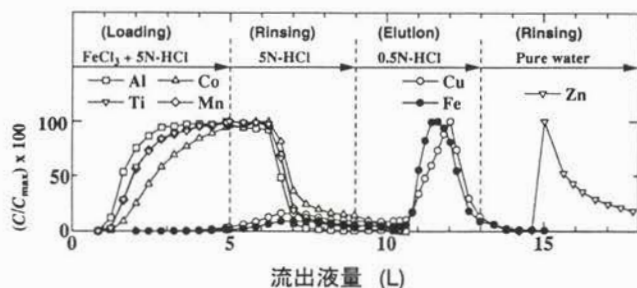


図2 5N-HClの塩化第二鉄溶液にAl, Ti, Co, Mn, Cu, Znを添加し、強塩基性陰イオン交換樹脂に装填したカラムに通液して流出した鉄と不純物元素の量の時間変化

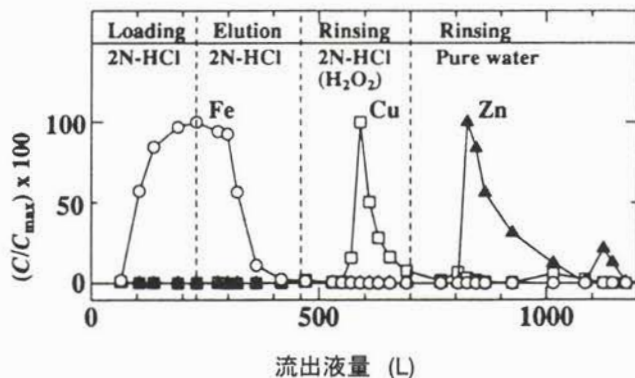


図3 鉄粉を入れて還元した後のCuを含む塩化鉄水溶液を陰イオン交換法で分離したときの溶離曲線

2.2 水素プラズマアーク溶解精製

高純度鉄を汚染せずに酸素や窒素等の非金属元素を低濃度まで除去するためのプロセスは限られている。たとえば、水素気流中で固相鉄や溶融鉄から酸素を除去しようとしても、その反応速度は遅い。これに対し、水素をプラズマガス中に加えた水素プラズマアーク溶解は、酸素除去に有効である¹⁰⁾。図4は、ArまたはArに1~20% H_2 を加えたプラズマ中で、約160ppmの酸素を含む電解鉄を溶解したときの溶解時間に伴う酸素濃度の変化を示している。Arのみの雰囲気での溶解では酸素除去の効果が小さいが、水素が入ったArプラズマ中では酸素が効率的に除去されていくことが分かる。プラズマガスの水素量の増加に伴い、鉄中の酸素はさらに低下し、1ppm程度まで低減が可能である。これは高温のプラズマアーク中で解離した活性な水素と酸素との反応が、酸素低減に有効であるためと考えられる。また、水素プラズマは炭素や窒素の除去に対しても有効である。

2.3 浮遊帯溶融精製

浮遊帯溶融ではつぼを用いないため汚染が少なく、不純物の偏析や雰囲気による精製効果が期待できる。特に、減圧水素雰囲気下での浮遊帯溶融精製は、鉄中の酸素や窒素の除去に有効であり、鉄の高純度化に用いられてきた。出発素材は、通常棒状のある程度高純度にした鉄が用いられる。図5は、減圧水素雰囲気下で高周波加熱により10パスの浮遊帯溶融精製した後の高純度鉄について、長さ方向に対して残留抵抗比 RRR_H (室温と磁場をかけた液体He中での電気抵抗率の比であり、一般にこの値が大きいほど純度が高い)を測定

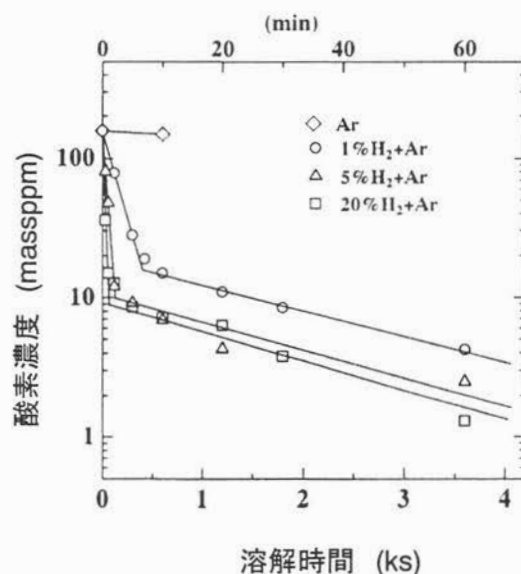


図4 Arまたは1~20% H_2 を加えたArのプラズマ中で約160ppmの酸素を含む電解鉄を溶解したときの溶解時間に伴う酸素濃度の変化

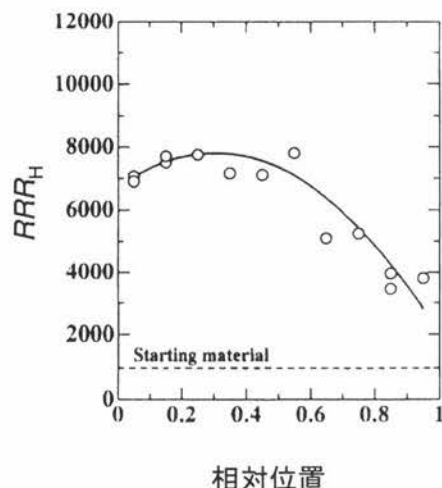


図5 減圧水素雰囲気下で高周波加熱により10パスの浮遊帯溶融精製した高純度鉄における長さ方向の残留抵抗比 RRR_H の変化

した結果を示している¹¹⁾。出発材の RRR_H が1000であったのに対し、帯溶融後は RRR_H が7000～8000まで増加した。また、グロー放電質量分析法 (GDMS) による分析結果からも、これらの高純度鉄の純度が99.9999%を達するという結果が得られた。また、浮遊帯溶融精製は超高真空中でも用いられており^{3,4)}、その有効性は広く認められている。

以上の高純度鉄の精製法については最近発行された専門書でも収録されており、詳しくはそれらを参照されたい^{12,13)}。

3 高純度鉄の耐食性

高純度鉄は錆びにくく、実際に市販の純鉄といっしょに大気中に保持しておいても耐食性の違いを観察することができる。しかし、高純度鉄といえども、水溶液に触れてある程度の電位がかかると水溶液に溶解し腐食が進行する。高純度鉄の腐食の基礎過程を調べた研究では、これらの腐食速度が不純物の低減により著しく抑えられることが明らかにされてきた¹⁴⁾。また、不働態皮膜が重要な役割を演じるFe-Cr合金においても、高純度化により電気化学的な性質が著しく変化することが示されてきた¹⁵⁾。

3.1 中性水溶液中での耐食性

高純度鉄の腐食については、中性塩化物水溶液中での腐食速度やアノード分極挙動が調べられてきた¹⁴⁾。いずれも高純度になるほど腐食速度が低下することを示唆する結果が得られている。図6は、その例として、純度の異なるいくつかの試料について、 0.01 kmol/m^3 NaClを含むpH 8.45のホウ酸緩衝液中におけるアノード分極曲線を調べた結果である。Fe (A) とFe (B) は市販の電解鉄を再溶解した鉄、Fe (C) は市販の高純度鉄、HPFe (I) とHPFe (II) はそれぞれ陰

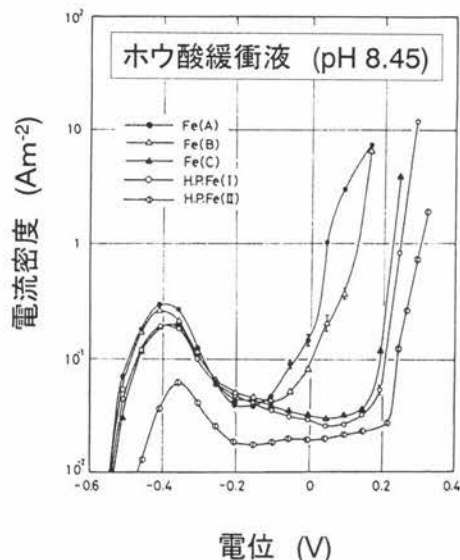


図6 幾つかの異なる純度の鉄について、 0.01 kmol/m^3 NaClを含むpH 8.45のホウ酸緩衝液中において測定したアノード分極曲線

イオン交換法と帯溶融精製により純化した高純度鉄であり、後者ほど純度が高い。いずれの試料の分極曲線においても、不働態域である電位から孔食発生を示唆する電流の上昇が見られ、この電流上昇の開始電位は純度が良いほど高かった。

また、アノード分極に及ぼす鉄の純度の影響は腐食性が弱い環境で明瞭になる傾向があるため、塩化物を含まない条件下でも同様に実験が行われ、鉄の純度が高いほど、臨界不働態化電流密度が低いという結果が得られた。これらの結果は、純度が高くなるほど鉄表面に緻密で薄い不働態皮膜が形成することを示すエリプソメトリの結果と対応していた。

3.2 酸性水溶液中での耐食性

一方、酸水溶液中に浸漬したときの腐食溶解量についても、鉄の純度の影響が調べられた¹⁴⁾。それによると、 0.5 kmol/m^3 硫酸中での高純度鉄の腐食速度は市販純鉄の場合にくらべ50分の1程度であった。このような腐食速度の違いを明らかにするために、分極挙動を調べた実験結果によると、アノード分極よりもカソード分極において純度の影響が認められた。すなわち、高純度の鉄ほど水素過電圧が高く、Tafelの関係の傾きが大きいことが示された¹⁴⁾。

以上の中性や酸性の水溶液中での腐食速度や分極挙動に関する基本的挙動に不純物が大きく影響していることは明らかであり、高純度鉄が錆び難いという巨視的な挙動には、これらの鉄と水溶液の界面において不純物が局部的に腐食特性に大きく影響しているためと考えられる。これらの研究に関連して、高純度鉄やそれをベースに作製したFe-Cr合金においても、自然酸化膜などの研究も行われた¹⁶⁻¹⁸⁾。高純度鉄上に形成する不均一な水酸基をもつ酸化鉄の形成が示され

た。また、表面にCrが数原子層で偏析したFe-Cr合金では自然酸化膜が薄くなることなどが示された。

4 高純度鉄の力学特性

鉄鋼材料においては少なからず合金元素や不純物元素が入っており、それらが力学特性に大きな影響を及ぼしている。たとえば、共析パーライト鋼と高純度鉄の室温での引張強さは、それぞれ大体4 GPaと100 MPa程度であり、40倍もの違いがある。これは、共析パーライト鋼の強度が鉄の強度よりは微細な層状セメンタイト（パーライト）の組織によって支えられているためといえる。これらの鉄の強化機構を検討する上で基本となる高純度鉄の降伏応力や変形挙動などについて示す。

4.1 降伏応力の温度依存性

室温において体心立方構造をもつ純鉄の強度における大きな特徴が、降伏応力の温度依存性である^{19, 20)}。図7は、 10^{-4}s^{-1} のオーダーのひずみ速度における単一すべり方位をもつ単結晶の高純度の鉄とアルミニウムの臨界分解せん断応力の熱的成分（有効応力）の温度依存性を示している²⁰⁾。鉄は面心立方構造のアルミニウムに比べ低温ほど降伏応力が增大している。これは、体心立方格子中で塑性変形を担う $\langle 111 \rangle$ に向いたらせん転位がPeierlsポテンシャルによって大きく影響を受けるためである。それらの降伏応力の温度依存性においてはいくつかの折れ曲がりが見られ、これにはPeierlsポテンシャルの形状に対応したらせん転位の動きが対応しており、不純物元素もそれに大きく影響していると考えられている。

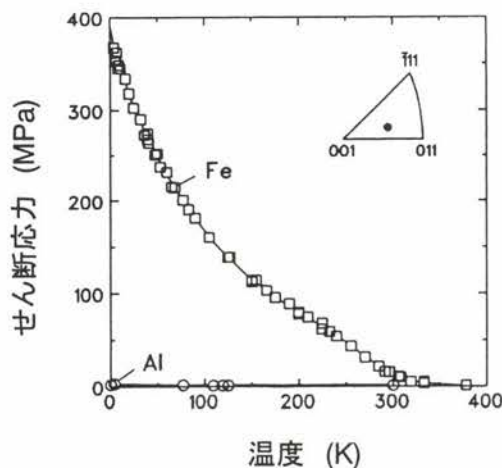


図7 高純度の鉄とアルミニウムにおける臨界分解せん断応力の熱的成分の温度依存性

4.2 単結晶の変形挙動

単結晶を降伏させた後の塑性変形挙動は、結晶方位によって複雑に変化する。図8は、ほぼ単一の $(\bar{1}01)$ がすべり面として働く方位（ $\chi=0^\circ$ 近く）の高純度鉄単結晶を、室温で 10^{-4}s^{-1} のオーダーのひずみ速度において引張り変形したときのせん断応力とせん断ひずみの関係を示している²¹⁾。図中には、すべりがほぼ単一のステージⅠと二重すべりが働いているステージⅡの交点に「Ⅱ」が、そしてすべり線観察で二重すべりが観察されるひずみのところに「DS」が示してある。初期の結晶方位がステレオ三角形の中に示されており、その方位と $\langle 001 \rangle$ と $\langle 011 \rangle$ を結ぶ方位の間の方位差が θ である。 θ が小さいときには、短いステージⅠの後に、ステージⅡの加工硬化（ $(\Delta\tau/\Delta\gamma)_{II}$ ）が現れる。一方、図9は、 $\chi=0^\circ$ 付近の単結晶を333Kで引張り変形した時のせん断応力とせん断歪の関係を示している。僅かな温度上昇で、ステージⅠでの加工硬化がほとんどなくなり単一すべりが続いている。このような鉄単結晶のすべり変形の方位依存性や温度依

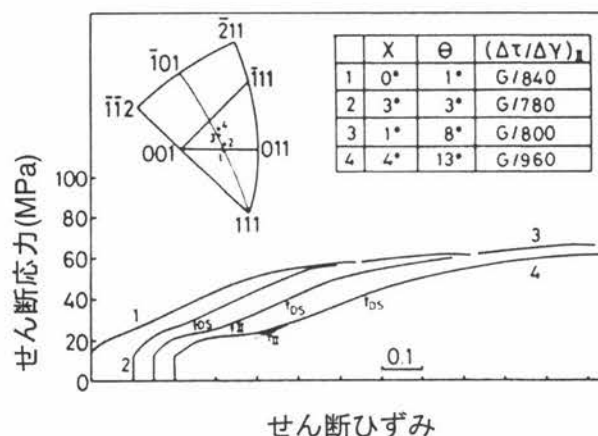


図8 幾つかの方位をもつ高純度鉄単結晶の室温における塑性変形挙動

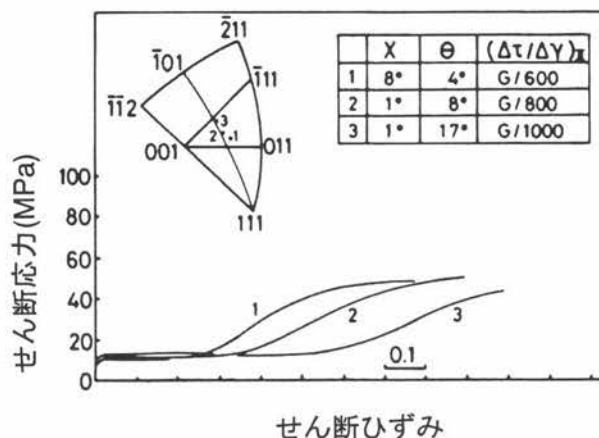


図9 幾つかの方位をもつ高純度鉄単結晶の333Kにおける塑性変形挙動

存性などの特徴は、鉄の高純度単結晶化により明らかになってきた²²⁾。また、高純度鉄の破壊の研究においては、低温や歪速度の大きい変形での双晶変形が不均一に発生し、それが破壊の起点となることなどが見出されてきた。

以上のような高純度鉄単結晶の知見などから、微量不純物元素を含む鉄や多結晶鉄では、複雑な塑性変形挙動や破壊挙動が起これと考えられる。実際に不純物元素は、上記のような転位の運動過程にも大きく影響し、固溶硬化だけでなく、室温より少し低温側では固溶軟化が観察されてきた²⁰⁾。これらの知見の構築により、力学特性に及ぼす不純物元素の効果や結晶粒界の効果が解明されつつある。

5 おわりに

本稿では、高純度鉄を作製するための方法、および高純度鉄の耐食性と力学特性を中心に紹介した。その他の特性としては、図10に示すように異なる純度 (RRR_H で表示) をもつ鉄の電気抵抗率の温度依存性などにおいても、純度による顕著な違いが見出された²⁾。また、高純度鉄が得られるようになり、点欠陥^{23, 24)}、水素の拡散²⁵⁾、転位拡散²⁶⁾などの研究分野が著しく進歩した。本稿で示した高純度鉄での結果は低純度鉄に残留する不純物が特性に大きく影響していることを示すものであり、各合金元素や不純物元素の基本的効果に関する新知見が鉄鋼材料の制御に用いられれば、特性向上がさらに進むものと考えられる。最近では、高純度鉄は他の高純度金属とともに新しい半導体的特性をもつ材料の素材、たと

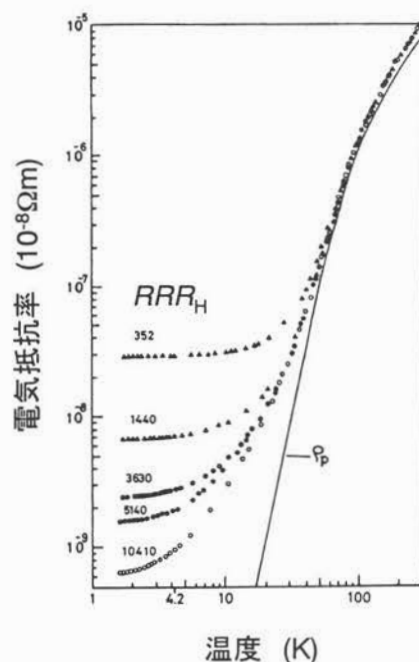


図10 幾つかの異なる純度の鉄における低温領域での電気抵抗率と温度の関係

えば光電子デバイス用の β -FeSi₂ の素材としても注目されており²⁷⁾、今後の高性能材料を創製する上でも欠かせない素材といえよう。

謝辞

高純度鉄の精製の研究は東北大学工学部 井垣謙三名誉教授らによってはじめられ、高純度鉄をベースにした格子欠陥などに関する研究は東北大学金属材料研究所 故木村宏名誉教授、高木清一先生らが発展させた。さらに、高純度鉄の腐食の研究は東北大学 杉本克久名誉教授らが展開してきた。各先生方のこれらの分野へのご貢献に深謝したい。

参考文献

- 1) M. Isshiki and K. Igaki : Trans. JIM, 18 (1977), 412.
- 2) M. Isshiki and K. Igaki : Trans. JIM, 19 (1978), 423.
- 3) S. Takaki and H. Kimura : Scripta Metall, 10 (1976), 701.
- 4) S. Takaki and H. Kimura : Scripta Metall, 10 (1976), 1095.
- 5) S.S. Song : Dr Thesis, Tohoku University, (1998)
- 6) T. Kekesi, K. Mimura and M. Isshiki : Hydrometallurgy, 63 (2002), 1.
- 7) T. Kekesi, M. Uchikoshi, K. Mimura and M. Isshiki : Metall.Mater.Trans.B, 32B (2001), 573.
- 8) K. Mimura, M. Uchikoshi, T. Kekesi and M. Isshiki : Mater.Sci.Eng.A, 334 (2002), 127.
- 9) T. Kekesi, K. Mimura, Y. Ishikawa and M. Isshiki : Metall.Mater.Trans.B, 28B (1997), 987.
- 10) 三村耕司, 斎藤浩一, 一色実 : 日本金属学会誌, 63 (1999), 1181.
- 11) Y. Ishikawa, K. Mimura and M. Isshiki : Mater. Trans.JIM, 41 (2000), 431.
- 12) T. Kekesi and M. Isshiki : Purification Processes and Characterization of Ultra High-Purity Metals, edited by Y. Waseda and M. Isshiki, Springer-Verlag, (2002), 39.
- 13) K. Mimura and M. Isshiki : Purification Processes and Characterization of Ultra High-Purity Metals, edited by Y. Waseda and M. Isshiki, Springer-Verlag, (2002), 181.
- 14) 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, 46 (1982), 155.
- 15) 杉本克久, 原信義, 一色実, 江島辰彦, 井垣謙三 : 日

- 本金属学会誌, 46 (1982), 703.
- 16) S. Suzuki, Y. Ishikawa, M. Isshiki and Y. Waseda : Mater.Trans.JIM, 38 (1997), 1004.
- 17) S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki and Y. Waseda : Appl. Surf. Sci., 103 (1996), 495.
- 18) S. Suzuki, K. Yanagihara and K. Hirokawa : Surf. Interface Anal.30, (2000), 372.
- 19) D. Brunner and J. Diel : Phys. Status. Sol (a), 104 (1987), 145.
- 20) I. Holang : Purification Processes and Characterization of Ultra High-Purity Metals, edited by Y. Waseda and M. Isshiki, Springer-Verlag, (2002), 305.
- 21) J. Kumagai, S. Takaki, S. Suzuki and H. Kimura : Mater. Sci. Eng., A129 (1990), 207.
- 22) J. Kumagai, S. Takaki, S. Suzuki and H. Kimura : Mater. Trans. JIM, 31 (1990), 118.
- 23) T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igaki and M. Isshiki : Scripta Metall., 14 (1981), 1317.
- 24) S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek and H. Schultz : Radiation Effect, 79 (1983), 87.
- 25) M. Nagano, Y. Hayashi, N. Ohtani, M. Isshiki and K. Igaki : Scripta Metall., 16 (1982), 973.
- 26) Y. Shima, Y. Ishikawa, H. Nitta, Y. Yamazaki, K. Mimura, M. Isshiki and Y. Iijima : Mater., Trans., 43 (2002), 173.
- 27) M. Uchikoshi, J. Imaizumi, H. Shibuya, K. Mimura, M. Isshiki : Thin Solid Films, 461 (2004), 94.

(2004年3月2日受付)

ブックレビュー

「CDMによる環境改善と温暖化抑制 —中国山西省を事例として—」

張興和 著

2005年2月 創風社発行

A5判 202頁 定価2,730円(消費税込)

2005年2月16日に京都議定書が発効し、まさに世界が温暖化防止に本格的に動き出したそのタイミングに、本書は最新・最先端の情報を素人にも分かりやすく紹介してくれる。とくに米国に次いで世界第2位のCO₂排出国である中国の大気汚染に関して、日中双方の鉄鋼業／石炭鉱業の環境問題に精通した著者が幅広い視点から問題点を摘出した箇所は必読に値する。

第1章では地球温暖化とその原因について、第2章では京都議定書とクリーン開発メカニズム(CDM)に関して、問題の核心を的確に提示してくれる。そして第3章と第4章では、これまで情報が乏しかった中国の大気汚染の実態を、現地調査と日本では入手できない統計資料を駆使して浮き彫りにする。とくに世界で最も大気汚染のひどい山西省を研究素材にした現地調査とその詳細な解析は他に類がない。最後の第5章では現地コークス工場を対象にした日本のコークスの技術による乾式消火設備導入の事前検討がなされ、温室効果ガス排出削減と大気環境改善効果について具体的な評価を行っている。

また本書は技術資料の枠を超えて、中国の歴史や風土、産物、生活実態なども随所に散りばめられ、行間や注釈に著者の人柄を偲ばせる優しい眼差しが溢れていて胸打たれる。専門外の方にも是非一読をお薦めする。

(元住友金属工業(株) 西岡邦彦)