

高純度鉄の精製法と特性

Ultrahigh Purification and Some Properties of Ultrahigh Purity Iron

打越雅仁 ^{東北大学} 多元物質科学研究所 Masahito Uchikoshi 助教

し はじめに

Feは、最も古くから利用の始まった金属の一つで、古代 では主に武器、農具に利用されていた。日本における製鉄 は、古墳時代後期の6世紀半ばに、吉備地方で始まったとさ れる¹⁾。原料には主に砂鉄を用い、初期は箱形低炉技術によ る製鉄が行われ、近世に入ってたたら製鉄へと発展した。こ の時期のFeの不純物として注目されるのは炭素である。ま ず融点の低い共析鋼を得た後、脱炭処理により軟鉄を製造 していた。

その後、様々な元素の発見、分析法の発達などがあり、現 在技術用語として使用される"純度"という概念が出来上 がったと考えられる。現代の遷移金属の高純度精製研究の端 緒は、Nardinらによる溶媒抽出や陰イオン交換法を用いる NiやCoの精製であろう²⁾。日本では、1960年代から井垣ら により浮遊帯溶融精製によるFeの高純度精製の取り組みが 始まった³⁾。取り組みのきっかけとして、共にクラーク数の 大きいSi、Alに比較して到達最高純度が格段に劣ること、さ らにFe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"混じり気のないFeが必要であることをあげている。

Feの高純度化について最も成功した工程の一つが陰イオ ン交換法⁴⁾を基にした工程であるが、実用鋼の作製法とは大 きく異なり、また、主な用途が研究用試料であることから大 規模工業化はされていない。得られる量はわずかであるが、 この高純度Fe試料を用いて、多くのFe本来の特性が明らか にされてきた。こうして求められたFeの特性は、井垣³⁾が予 想したようにFeを主成分とする実用鋼の特性とは著しく異 なる。逆に考えれば、微量に添加される不純物によりFe本来 の特性とはかけ離れた物性を実現できる可能性を示唆して いる。特に、機械的特性・化学的安定性は不純物敏感であり、 どのような微量添加元素が、特性にどのように影響するかの 解明は、学術的・実用的観点から非常に興味深い。 本稿では、Feの高純度精製工程の一例を示すとともに、Fe 本来の種々の特性、さらには不純物敏感な物性について紹介 する。

2 高純度鉄の精製法

高純度化とは、目的金属とそれ以外の元素を着実に分離 し、最後に純度を確認する総合的な工程である(図1)。Feに 不純物除去の工程を施すだけでは片手落ちで、不純物がいか に除去されたかを定量的に見積もることで、初めて高純度化 が達成される。

分離は、Feと不純物元素との化学的・物理的性質の差異 を利用して行われる。金属不純物の除去には、陰イオン交換 法をはじめとする湿式精製法が適している。この工程で得ら れるのは高純度Fe (III)-HCl水溶液なので、金属Fe成分を



抽出する必要がある。操作の簡便さから、蒸発乾固により生成するFeCl。等をH2で還元する手法が採用されている。その後、FeよりもOとの親和力の強い不純物であるSiやAlなどを酸化溶融精製⁵⁾で、酸化溶融精製で添加したOおよびNなどの非金属不純物をAr-H2プラズマアーク溶融精製⁶⁾で除去する。以上の工程を経て作製した高純度Feを図2に示す。表面は非常に滑らかかつ清浄で、貴金属類と似た金属光沢を示す。その後、必要に応じて帯溶融精製法などの特殊精製を施し、最後に化学的・物理的分析により純度を評価する。以下に、各工程の原理、その効果について示す。

2.1 陰イオン交換精製法-金属不純物の除去-

陰イオン交換反応を利用する分離は、クロマトグラフィー に基づくカラム法とバッチ法とに大別されるが、精密な分離 の実現のためにはカラム法が選択される。この方法による分 離は、各イオンが陰イオン交換樹脂を充填したカラムを上方 から下方に移動する速度の差を利用する。すなわち、樹脂に 吸着しないイオンはカラムから早く溶出し、吸着率が高いイ オンほど溶出が遅れ、適当な分画を個別に採取して分離を実 現する。HCI溶液からの陰イオン交換樹脂への吸着率は、金 属イオンの種類、価数により異なり、さらにHCI濃度によっ ても変化する^{7.8}。Feは、2価および3価という複数の酸化状 態を有するため、各状態で精製を行えるという利点がある⁸。

図3にFe精製のための陰イオン交換クロマトグラフィー の溶離曲線を、横軸にカラムからの溶出容量を、縦軸に各 イオンの最大溶出濃度で規格化した値として示す。上段は Fe (II)を、下段はFe (III)を利用する分離工程である。

Fe (II) は<6 M HCl[†]で樹脂への吸着率が小さくなるため、 2 M HClによる展開ではカラムからの溶出は早い。原料液に 鉄粉など金属Feを添加し[‡]、Cuイオンを1価に還元しておく と、Cu (I) は2 M HCl中では樹脂に強く吸着するためカラム 中にとどまり、すなわちFe (II) とCu (I) が分離できる。回 収したFe (II) -HCl水溶液に適量のH₂O₂などの酸化剤を添



図2 高純度 Fe の外観⁴⁾

加してFe (II) をFe (III) に酸化し、HCl濃度を5 Mに調整し、 図3下段の分離工程の原料液とする。Fe (III) は5 M HCl中 では樹脂に強く吸着する。最初に、樹脂には吸着しないAl、 Ti、Co、Mn、P、Crが溶離する。その後、展開液をFe (III) が 脱離する1 M HClに変更しFe (III) を溶離するが、その間Zn、 Moなどの樹脂に強く吸着するイオンはカラム内にとどまり、 その結果、Fe (III) -HCl水溶液の高純度化が達成できる。

図3には表示されていないが、Cu (II) はFe (III) 精製工程 ではFe (III) とともに溶出するので分離は全くできない。し かし、図3上段に示すFe (II) からのCu (I) の分離のように、 適切な酸化状態を選択することによって分離を比較的簡便 に、かつ確実にできる。このように価数を制御して高純度化 を図る手法は、Feの他、Cu⁹、Co¹⁰⁾ などの高純度化にも適用 される基本的な手段である。

2.2 プラズマアーク溶解法

乾式精錬法の一つであるプラズマアーク溶解法は、被溶融物に酸化剤を添加したり、プラズマ生成ガスに還元力を持つ H₂を添加することで、容易に酸化雰囲気、強還元雰囲気での 溶解を実現できる。



図3 Fe精製のための陰イオン交換クロマトグラフィーの溶離曲線。
 上段はFe (II) を、下段はFe (III) を利用した分離工程。それぞれ下部に展開液組成を示す⁸⁾。

†6 M HCI: Mはモル濃度を表し、SI単位表記はmol·dm-3またはkmol·m-3。

[‡]この場合、金属Feによる置換還元反応が生じ、Cuイオンの大部分は原料液から取り除かれる。同時に置換還元により金属Fe表面は金属Cuに覆われてしまうが、その場合、Cuの不均化反応の逆反応により、水溶液中のCu(Ⅱ)イオンはCu(Ⅰ)に還元される。

2.2.1 プラズマアーク加熱による酸化溶融精製

陰イオン交換精製法により金属不純物を取り除かれた高純 度Fe (III)-HCl水溶液を蒸発・乾固し、得られるFeCl₃水和 物を水素で還元して金属Fe粉末を得る。しかし、この工程で は作業環境由来の、FeよりもOとの親和力の大きいSiやAl などの汚染が生じてしまう。そこで、Feに溶解度以上のOを 加えて溶解することにより酸化層を形成し、Si、Alなどを酸 化層に移動させて除去を図るのが、酸化溶融精製である⁵⁾。こ の溶融によりFeO層が試料下部に形成される。上部の金属Fe 層は、プラズマアーク溶射、対流により常に撹拌され、Siや AlはOあるいはFeO層との接触が促進され、生成するSiO_xや AlO_xがFeO層へ取り込まれることが充分期待できる。

図4にOを添加して溶融した場合の、Fe中のSi濃度変化⁵⁾ を、質量損失とともに示す。Si初期濃度は540 mass ppmで ある。溶融開始直後、Si濃度は急激に減少し3 mass ppm以下 になるが、一旦12 mass ppmになり、その後9 mass ppm程 度に落ち着く。減少後の増加は、強い撹拌力により一旦FeO 層に取り込まれてFeO·SiO₂を生成したSi成分が再度金属Fe 層に移動した結果である。溶融時間の増加に伴い、試料下部 には金属Fe相がFeO層およびFeO·SiO₂を取り込んだ網目構 造を形成し、上部の金属Fe層への再移動を防ぐ。Si初期濃度 が10 mass ppm未満の場合、Siは1 mass ppm未満にまで減 少することが確認できている⁴。

2.2.2 Ar-H2プラズマアーク溶融

酸化溶融精製を施したFeには、OのFeへの溶解度である 1900 mass ppmのOが残存する。このOを除去するために は、Ar-H₂プラズマアーク溶融が有効である。プラズマアー



図4 Oを添加して溶融したFeのSi濃度変化。□:Si濃度変化。 ○:質量損失⁵⁾。

ク柱内部の温度は、熱ピンチ効果により5000~10000 Kの高 温になるので、導入された H_2 ガスは、原子状Hに分解し非常 に活性となる¹¹⁾。この活性HがOを含むFeに照射されると、 H_2O を生成してFeから除去される。

図5に酸素初期濃度160 mass ppmの電解鉄をAr-H₂プラ ズマアーク溶融した時の酸素濃度の溶融時間変化を示す。H₂ 濃度が1 vol.%でも充分な脱酸効果が認められ、5 vol.%以上 でほぼ変わらなくなる。電解鉄の脱酸では、溶融時間5分以 内でO濃度が10 mass ppm程度まで急激に低下し、その後60 分かけて2~3 mass ppmにまで減少する。前述の酸化溶融精 製を施し、FeよりもOとの親和力の大きい不純物を除去し た後のFe試料にAr-H₂プラズマアーク溶融を実施すると、5 分以内にO濃度は2~3 mass ppmに減少する⁴⁾。電解鉄で溶 融時間5分以降の脱酸速度が緩やかな理由は、SiなどのOと の親和力の大きい不純物にOがトラップされることと考え られるが、詳細はまだ未解明である。

2.3 浮遊帯熔融精製

帯溶融精製法は1960年代にPfann¹²⁾によって開発され、特 に半金属の高純度精製に有効である。1970年代から化合物半 導体の研究開発が活発化し、その実用化にはドーパントの制 御が鍵、すなわち素材の高純度化が求められた。化合物半導 体の主たる構成元素は半金属であり、帯溶融精製法は化合物 半導体の発展に大きな役割を果たした。帯溶融精製法は、棒 状にした試料の一部を溶融し、その溶融帯を一方の端からも う一方の端に向けて移動させる手法で、溶融帯の固液界面で は、偏析効果により液体側に不純物が排出されるため、高純 度化が実現できる。遷移金属では棒状試料を縦に配置した浮 遊帯溶融精製がよく適用される。この配置は坩堝を用いない



図5 Ar-H2 プラズマアーク溶融による鉄の脱酸⁶⁾。

ため坩堝からの汚染がなく、雰囲気による精製効果も期待で きる点も特徴である。

図6にH₂雰囲気下で5回、続いて真空中で5回浮遊帯溶融 精製を施したFeの長さ方向の残留抵抗比*RRR*_H(後述、値が 大きいほど純度が高い)の変化を示す¹³⁾。出発原料の*RRR*_H は1000程度であったのに対し、精製後10000を超える値が 得られ、非常に精製効果が高いことが明らかとなった。ただ し、この方法は何回もの工程が必須で歩留まりが良いとは言 えず、工業化には不向きである。そこで、工程のスケールアッ プが比較的容易な図1の乾式精製までの工程により、*RRR*_H が10000以上の高純度鉄を作製する方法の確立が望まれる。

2.4 純度評価

純度評価の指標には、前述の物理的指標である残留抵抗比 RRRと化学的純度がある。

金属の抵抗は、格子振動、ひずみなどの構造欠陥、表面、そ して不純物による散乱に起因する。室温付近では、格子振動 起因の散乱が支配的であるが、液体He温度である4.2 Kにな ると、格子振動はほぼ消滅すると考えられる。また、予め充 分な焼鈍により構造欠陥を取り除いた試料では、4.2 Kにお ける電気抵抗は不純物散乱に起因するものだけとなる。した がって、4.2 Kおよび室温における電気抵抗率の比は不純物 量の大小を表す指標として使うことができる。

Feなどの強磁性体では、磁気モーメントの向きを揃える必要があるので、縦磁場をかけて測定した残留抵抗比を図6に、 *RRR*_Hで示した¹⁴⁾。実験的には4.2 Kにおける電気抵抗しか 測定できないが、図6では電気抵抗率の温度依存性¹⁵⁾を基に 0 Kまで外挿して0 Kにおける残留抵抗比を表示している。



図6 H₂雰囲気中で5回、その後真空中で5回浮遊帯溶融精 製をした高純度Feの長さ方向の残留抵抗比変化¹³。

表面散乱起因の抵抗への依存度は、線材測定試料の直径 と電子の平均自由行程との関係で決まることが知られてい る。しかし残留抵抗比が線材直径に依存するということは、 同じ材料でも単純比較には注意が必要であることを示唆して いる。すなわち、ある程度高純度化されるとバルク材の抵 抗を求めること自体技術上困難である。この点については、 Mimura ら¹⁰ により、線材直径と残留抵抗比の関係を基にバ ルク材の残留抵抗比を求める方法が提案されている。した がって、例えば Mimura らによって提案された方法による規 格化がなされれば、残留抵抗比の純度指標としての有用性が 高まると考えられる。

物理的純度指標である残留抵抗比に対する化学的純度と は、目的金属中の不純物量を機器分析等によって定量し、全 体から差し引いた値をいう。いわゆる99.9999 mass%のよ うな表記の純度はこの方法で求められる。分析には、主にグ ロー放電質量分析法 (GD-MS)¹⁷⁾ が使用される。Arあるい はKrによるスパッタにより試料表面より弾き出されたイオ ンを質量分解能M/ ΔM ≥ 4000である二重収束型質量分離器 により分離してイオン強度を測定し、マトリックスと不純物 のイオン強度比から不純物濃度を定量する。感度が非常に高 く、ダイナミックレンジも広いため、元素によっては1 mass ppbから1 mass%までの広い範囲の測定が可能である。分析 試料には固体試料を用いるため、誘導結合プラズマ質量分析 法 (ICP-MS) や誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) のような繁雑な前処理が不要で、非常に簡便で迅速な分析が 可能である。しかし、O、N、Cに対する定量性は必ずしも高 くないので、これらの元素の定量には燃焼-赤外線吸収法に よる分析が使用される。

2.5 今後の展開

図1に示す湿式・乾式精製により高純度化したFeの純度 は99.9998 mass%を達成した⁴⁾。しかし、周期表でFeの周 囲に存在するCoやCu、Crなどの除去が不充分である。そこ で、金属不純物を除去する陰イオン交換精製の精製効率向上 を目指して、基礎反応である陰イオン交換反応の素過程を解 析する研究が試みられている¹⁸⁾。従来の還元・抽出工程では 精製効果がない上に環境由来の汚染が多い。そこで、還元・ 抽出に精製効果が期待でき、かつ汚染のない電解採取法の採 用が検討されている。HCl浴からの電解採取、電解精製の報 告例は多くはないので、今後の研究に期待される。

3 高純度鉄の特性

Feの純度に敏感な特性として、耐食性、力学特性がよく 知られている。純度敏感な特性については、幾分ミステリア スな扱われ方がされることが多いが、確実な実験事実を基に 考察するべきである。例えば高純度Feをのこぎりで切断す るとのこぎりの刃が融けた¹⁹⁾ などは、靭性の高い金属一般 で起こることで、高純度Feに特有の事象ではない。Feは高 純度化によって全ての特性が改善されるかのような印象が 強いが、逆の効果を及ぼすことさえある点にも注意が必要で ある。

3.1 高純度 Fe の耐食性

Feを高純度化すると耐食性が向上することはよく知られ た事実で、例えば一色と井垣によって作製された高純度Fe²⁰⁾ は作製後40年以上経ても錆びが浮いてこない。実際には表 面はごく薄く酸化しており、大気中ではそれ以上の酸化速度 が極めて遅くなるだけである。水溶液に接触させて電位がか かると溶解・腐食が進行する。この場合でも腐食速度は一般 のFeに比較して著しく抑えられる。

3.1.1 中性水溶液中の腐食特性

Feの純度による腐食特性の違いは、比較的腐食性の弱い環 境で明瞭に観察される。そこで、中性ホウ酸緩衝液 (pH 8.45) 中でアノード分極曲線を測定した結果を図7に示す²¹⁾。測定に 使用したFeの純度は、Fe (B)、Fe (A)、Fe (C)、H.P.Fe (I)、 H.P.Fe (II)の順に高くなる。臨界不動態化電流密度、不動態 維持電流密度ともに純度の順序と対応している。すなわち、 中性水溶液中では、純度が高くなるほど活性溶解域および不 動態域の溶解が抑制されることを示している。中性ホウ酸緩



図7 中性ホウ酸緩衝液中における純度の異なる Fe のア ノード分極曲線²¹⁾。

衝液に0.01 mol·dm⁻³ NaClを添加した水溶液中で、孔食発生 電位および電流と純度の関係も調べられているが、ここでも 純度が高いほど孔食が抑えられていることが確認された。こ れらの現象は、純度が高くなるほど表面に欠陥の少ない緻密 な不動態皮膜が形成されるためと考えられる。純度の高いFe 表面に緻密な酸化皮膜が形成されることは、イオンビームデ ポジッション法で作製された高純度Fe薄膜の高分解能透過 電子顕微鏡観察でも確認されている²²⁾。

3.1.2 高温酸化

高純度Feの高温酸化に関する研究はほとんど報告例がない。高純度化により室温における耐食性が飛躍的に大きくなることから、高温においても耐食性は向上するとの主張もあるが、実はこれは全くの誤解である。図8に純度の異なるFeの酸素分圧0.1 MPa雰囲気下、600 ℃、800 ℃における質量 増加曲線を示す²³⁾。この時の酸化反応は放物線則に従う。

一見して分かるように、純度の高い99.999 mass % Feの 方が99.9 mass % Feよりも酸化速度は速い。律速過程は、Fe イオンのFeO膜中の外方拡散と考えられている。Feは高純 度化すると、再結晶温度の低下²⁰⁾に見られるように、不純 物量の低下により自己拡散が早くなる。すなわち、高純度化 は表面へのFeイオン供給の促進に寄与すると推測され、そ の結果酸化速度が大きくなる。酸化皮膜はFe側からFeO、 Fe₃O₄、Fe₂O₃の順に積層しているが、99.999 mass % Feの場 合は8割以上がFeO層で占められ、99.9 mass % Feの場合は FeO層が6割程度、Fe₃O₄層が4割程度の厚さとなる。いず れの場合でもFe₂O₃層は最表面にごく薄くしか存在しない。 99.999 mass % Feでは表面へのFeイオンの供給速度が速い



図8 純度の異なるFeの酸素分圧0.1 MPa雰囲気下、 600 ℃、800 ℃での質量増加曲線。挿入図:放物 線則の速度定数の温度依存性²³⁾。

ため、酸化反応が充分に進行しない結果、FeO層が8割以上の厚さを占める。

以上のように高温における耐食性は、室温における挙動と は逆転する。すなわち高温では、むしろ微量不純物が耐食性 の改善に寄与する結果となるので、高純度Feの高温におけ る使用には注意を要する。

3.2 高純度 Feの力学特性

高純度Feのマクロな力学特性については、鈴木らによる 解説記事^{24,25)} や木村²⁶⁾ によってまとめられている。ここで は、低温で観察される力学特性とミクロな視点から見た結晶 構造について紹介する。

3.2.1 低温における高純度 Feの破壊挙動

一般のFeは例えば77 K以下のような低温域では脆性を示 し、破壊は主に結晶粒界で起こる。粒界破壊が粒界に偏析し た不純物によって引き起こされるか否かは、十分解明されて いなかった。Ohfujiらは、高純度Feを用いて低温における破 壊挙動を調べた²⁷⁾。バンブー構造を持つ試料は粒界破壊を示 し、破面は平滑で介在物などは観察されなかったことから、 破壊は粒界から始まっていることを確認した。また同じ試料 を100 Kから130 Kまでの温度域で引張り試験をし、延性脆 性遷移温度を調べた。その結果を図9に示す。延性脆性遷移 温度は110 Kから125 Kの幅を持つが、これは破壊した粒界 の粒界性格[§]を反映すると考えられている。バンブー構造で はない高純度Fe試料の50 K、55 K、60 Kにおける引張り試



図9 バンブー構造を持つ高純度Feの延性脆性遷移²⁷⁾。

験結果を図10に示す。50 Kでは劈開破壊したが、55 K、60 K では延性を示す。したがって、この場合の延性脆性遷移温度 は50 K程度であると考えられる。図11に4.2 Kにおける高純 度Feの破面を示す²⁸⁾。Suzuki²⁹⁾によれば劈開面は {001} 面 であり、{001} 面上で直交する二つの変形双晶(一次変形双晶 と二次変形双晶)の跡が観察される。このように4.2 Kにお ける破壊は粒界破壊ではなく変形双晶によるものであり、高 純度Fe多結晶体の延性脆性遷移温度を決めることは難しい。 このように、粒界破壊は粒界性格、すなわち粒界の微小構造 に強く依存し、よって粒内破壊挙動も結晶方位に依存すると



図10 バンブー構造ではない高純度 Feの50 K、55 K、60 Kにお ける応力ひずみ線図²⁷⁾。



図11 4.2 Kにおける高純度 Fe 破面。直交する二つの変形双晶が 観察される²⁸⁾。

[§] 粒界を間に隣り合う結晶粒の方位関係から導き出される粒界を特徴付けるパラメータ。方位差が15°以内の低角粒界はエネルギーが低く安定。方位差が大き くなるほどエネルギーは高くなるが、特定の方位関係を有する時、格子点数個毎に対応格子が現れる。このような粒界は対応粒界と呼ばれ、比較的エネルギー が低い。

予想される。結晶構造と破壊挙動の関係の解明については、 今後の更なる研究が期待される。

3.2.2 転位ループの一次元拡散

高エネルギー照射により引き起こされるナノメートルサイ ズの転位ループの拡散は、核融合炉・核分裂炉を構成する耐 放射線材料中の劣化過程において中心的役割を果たす。一般 に転位ループの一次元運動は外力によってなされるとされて きたが、Arakawaら³⁰⁾は、外力だけでなく、熱エネルギーに よっても一次元運動が発現することを報告している。高純度 Fe中の転位ループの一次元運動過程を示す図12より、熱エ ネルギーにより発現した転位ループがバーガーズベクトルの 方向に移動する様子が、明瞭に観察できる。これは高純度Fe に関する実験により初めて観察され、拡散係数が定量的に評 価されている。得られた知見は、核融合炉・核分裂炉材料の 劣化過程のフルモデリングの重要な基礎を提供する。このよ うに、高純度Feは学術的、工業的に重要な研究に貢献するこ とは間違いない。

4 おわりに

本稿では、Feの高純度精製法、純度評価法、高純度 Feの耐 食性、力学特性を中心に紹介した。その他にも、高純度 Feの 電気特性²⁰⁾、磁気特性³¹⁾などについても研究がなされてい る。さらに、転位ループの一次元運動に代表される構造欠陥 や水素の拡散に関する理解が進んでいる。最近では、固相の みならず、液相における物性の純度の影響を明らかにする研 究が発展している。その一例として、図13に溶融 Feの表面 張力の酸素活量依存性を示す³²⁾。酸素活量の増加に従い、表 面張力が減少することから、酸素が界面活性剤として作用す ること、同時に炭素活量への依存性はないことが確認され た。このように、ある物性が特定の不純物に影響されること が明らかになれば、鉄鋼材料のみならず多くの素材の特性向 上・改善につながる。

本稿で紹介した各研究に供された高純度Fe試料の純度は 99.999 mass%とはいいながら、不純物の種類、濃度は一様で はない。Feに限らず金属の特性を本質的に理解するために は、前述の溶融Feの表面張力の酸素活量依存性、炭素活量非 依存性のように、不純物の種類と依存性まで含めて考察する 必要がある。このような研究を展開するためには、究極の高 純度化を実現し、特定不純物を精確に添加・分析する技術の 開発が必要である。現在の実用材料の改善および将来の高機 能素材開発のために、Feを始めとする多くの金属の高純度 化が肝要である³³⁾。高純度Feは今後の材料開発に欠くこと のできない重要な素材の一つであると筆者は考えている。

謝辞

Feの高純度精製の研究は、東北大学工学部 井垣謙三名 誉教授、東北大学多元物質科学研究所 一色実名誉教授らに よって始められ、特に湿式精製法はハンガリーミシュコルツ 大学 Tamás Kékesi教授、乾式精製法は東北大学多元物質 科学研究所 三村耕司先生による御尽力により著しく発展し た。高純度Feの力学特性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、東北大学多元物質科学研究所 鈴木茂教授らが、腐食に関する研究は東北大学工学部 杉本 克久名誉教授らが発展させた。ここに各先生方の多大なる御 貢献に深く謝意を表する。



図12 温度575 Kにおけるほぼ孤立した¹₂[11] 転位ループ (直径 5.9 nm)の移動過程³⁰⁾。



図13 1873 Kにおける溶融 Fe の表面張力の酸素活量依存性³²⁾。

701

参考文献

- 1) 舘充:鉄と鋼, 91 (2005), 2.
- M.Nardin, A.M.Wache and V.Q.Kinh : Mem. Etud. Sci. Rev. Met., 66 (1969), 311.
- 3) 井垣謙三:鉄と鋼, 68 (1982), 393.
- 4) M.Uchikoshi, H.Shibuya, T.Kékesi, K.Mimura and M.Isshiki : Metall. Mater. Trans. B, 40 (2009), 615.
- 5) M.Uchikoshi, K.Imai, K.Mimura and M.Isshiki : J. Mater. Sci., 43 (2008), 5430.
- 6)三村耕司,斎藤浩一,一色実:日本金属学会誌, 63 (1999), 1181.
- 7) T.Kékesi, M.Uchikoshi, K.Mimura and M.Isshiki : Metall. Mater. Trans. B, 32 (2001), 573.
- 8) T.Kékesi, K.Mimura and M.Isshiki : Hydrometallurgy, 63 (2002), 1.
- 9) M.Uchikoshi, T.Kékesi, Y.Ishikawa, K.Mimura and M.Isshiki : Mater. Trans. JIM, 38 (1997), 1083.
- M.Uchikoshi, H.Shibuya, J.Imaizumi, T.Kékesi, K.Mimura and M.Isshiki : Metall. Mater. Trans. B, 41 (2010), 448.
- 11) 三村耕司:電気製鋼, 66 (1995), 260.
- 12) W.G.Pfann : Zone Melting, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., (1966)
- Y.Ishikawa, K.Mimura and M.Isshiki : Mater. Trans. JIM, 41 (2000), 420.
- S.Takaki and K.Igaki : Trans. Jpn. Inst. Met., 17 (1976), 353.
- M.Isshiki and K.Igaki: Trans. Jpn. Inst. Met., 19 (1978), 431.
- K.Mimura, Y.Ishikawa, M.Isshiki and M.Kato : Mater. Trans., JIM, 38 (1997), 714.
- 17) V.Hoffmann, M.Kasik, P.K.Robinson and C.Venzago : Anal. Bioanal. Chem., 381 (2005), 173.

- 18) M.Uchikoshi : J. Solut. Chem., 46 (2017), 704.
- 19) 安彦兼次: 日経サイエンス, 1999年10月, 146.
- M.Isshiki and K.Igaki : Technology Reports, Tohoku University, 44 (1979), 331.
- 21) 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.
- 22) 梁俊模,林聖焕,進藤大輔,石川幸雄,一色実,大橋健也, 三宅潔:東北大学素材工学研究所彙報,53 (1997),12.
- 23) Y.F Zhu, K.Mimura, H.Chujo, S.H.Hong, J.W.Lim,
 M.Isshiki and Q.Jiang : Metall. Mater. Trans. A, 37 (2006), 791.
- 24) 鈴木茂, 三村耕司, 一色実: ふぇらむ, 10 (2010), 491.
- 25) 鈴木茂:新版鉄鋼材料と合金元素,日本鉄鋼協会編,(2015), 6.
- 26) 木村宏: 改訂材料強度の考え方, アグネ技術センター, (2013), 340.
- 27) T.Ohfuji, S.Suzuki, S.Takaki and H.Kimura : Trans. Jpn. Inst. Met., 33 (1992), 138.
- 28) H.Matsui, S.Moriya, S.Takaki and H.Kimura : Trans. Jpn. Inst. Met., 19 (1978), 163.
- 29) S.Suzuki : Prakt. Met., 27 (1990), 75.
- K.Arakawa, K.Ono, M.Isshiki, K.Mimura, M.Uchikoshi and H.Mori : Science, 318 (2007), 956.
- H.J.Blythe, H.Kronmüller, A.Seeger and F.Walz : Phys. Stat. Sol. A, 181 (2000), 233.
- 32) K.Morohoshi, M.Uchikoshi, M.Isshiki and H.Fukuyama : ISIJ Int., 51 (2011), 1580.
- 33) Y.Waseda and M.Isshiki, eds. : Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Berlin, (2001), 249.

(2017年8月24日受付)