

超高純度鉄の 可能性を見究める

★ 極限まで不純物を低減した鉄は、長い年月放置しても錆びが進行せず、いつまでも光沢を失わない。キラキラときらめき、まるで貴金属のような美しい輝きを放ち続けるのである。超高純度鉄は常識では考えられない現象や不思議な挙動をみせる。その特性を過酷な環境に使用される材料として活かせるのではないかと、可能性を探る研究が進行している。



超高純度鉄基耐熱合金

常識を覆す超高純度鉄の可能性

インド・デリー郊外にある世界遺産「クトゥブ・ミナール」には、有名な鉄柱がある(図1)。直径44cm、高さ約7m、地下部分約2m、重さ約10t。鉄柱表面にはサンスクリット語で文字が刻まれており、それによると、この鉄柱は西暦415年に作られた。それからおよそ1600年の間、風雨に曝されながらも鉄柱は錆が進行していない。デリーの鉄柱は純度が99.72%という高純度鉄で作られていることがわかっている。錆びない理由は諸説あるが、高純度鉄でできているに加えて、表面にリン酸化合物の保護膜が存在することが指摘されている。いずれにしてもこの時代に10tにおよぶ高純度鉄を製造する高い技術を保有していたことが驚かれる。

現在、工業的に使用されている高純度鉄は純度99% (2N) ~ 99.99% (4N) であり、明確な定義はないが、これより純度の高いもの(5N以上)が超高純度鉄と呼ばれている。超高純度鉄は製造が非常に難しく、量産化しにくいために製造コストが高く、現在、工業化はなされていない。

純度を極限まで向上させた鉄は、実用鋼とは異なる特性を

持つことが知られている。第一に錆びにくいのが大きな特長である。実用鋼が塩酸中で激しく反応し、多量の水素を発生して溶解するのに対し、超高純度鉄の場合は水素の発生もきわめて少なく、ほとんど溶解しない。第二に、きわめて軟らかい。超高純度鉄の降伏応力は市販高純度鉄の1/8で、極低温でも可塑性が失われない。さらに、実用鋼をオーステナイト相域において強加工を施すと微細な等軸晶組織となるが、超高純度鉄

■インド・デリーの世界遺産 「クトゥブ・ミナール」にある鉄柱 (図1)



の場合は大きな柱状晶が形成される。これまでの常識から理解できない現象が見出されており、超高純度鉄は従来の熱力学や物理化学的性質、力学特性などの知識を根本的に変える可能性を秘めている。

近年、産業分野では最先端電子デバイスの原材料として高純度金属が使用されている。最先端電子

■電解鉄の生産工程(図2)



耐熱合金の開発では電解精錬における製造条件の最適化が行われた。

資料提供：東邦亜鉛(株)

■溶融精製と後工程(図3)



デバイスでは、多くの物理現象を応用して製品の機能を実現しており、そのためにはデバイスに混入する不純物を可能な限り抑える必要がある。金属の特性は不純物により変化した結果であり、そのものの特性が十分わかっているとはいえない。そのため、より高機能な材料が求められるなかで、金属の高純度化はより重要度を増している。

超高純度鉄を使用した耐熱合金の開発

日本は鉄の高純度化に関して世界最高水準の技術を保有しており、この超高純度鉄に関する高い基盤技術を活かした研究が進められている。

2017年3月、次世代超々臨界圧火力発電用高温材料の条件を満たす超高純度鉄基耐熱合金が開発され、話題を呼んだ。この研究はNEDO委託事業「エネルギー・環境新技術先端プログラム／エネルギー効率の飛躍的向上のための高性能超高純度鉄基耐熱合金等の研究開発」によるもので、東北大学未来科学技術共同研究センター庄子哲雄シニアリサーチ・フェロー（名誉教授）らのグループが中心となっている。

次世代超々臨界圧火力発電は、蒸気条件が35MPa、700℃を超えることから、ボイラーならびにタービンに高温高压に耐えられる材料の開発が待ち望まれている。現在はNi基合金が候補として挙がっているが、高温加工性や溶接性に課題があり、タービンケーシングのような鋳造構造物の製作に適していないと考えられる。またコストが高く調達しにくいという問題もある。そこで、着目されたのが超高純度鉄である。水蒸気に曝され

るボイラーやタービンに使用される材料は耐食性が求められるが、超高純度鉄は非常に高い耐食性を持つため、優れた耐水蒸気酸化特性を発揮するのではないかと期待された。また重要となる高温強度については、最近、既存の耐熱合金の強化析出物である炭化物、窒化物が長期使用によって不安定になる現象が起これ、長期使用で不純物が予測不能な動きをすることが懸念されている。その点、超高純度鉄はきわめて不純物の少ない材料であり、計算科学による予測値に近い高温特性が得られる可能性が高いため、長期信頼性の高い材料として選ばれた。

新たな高温強化機構により耐熱性向上を実現

超高純度鉄は、電解鉄と呼ばれる電解精錬によってできた純度の高い鉄を（図2）、溶融精製によってさらに高純度化していくことで製造される（図3）。そのため超高純度鉄を用いた耐熱合金の開発では、まず、工業規模で高純度電解鉄を安定的に生産できるよう、電解精錬における製造条件の最適化が行われた。この研究によって生産したカソードは既存の製品（Fe99.99%）よりも不純物が抑えられており、また製造工程の簡略化や歩留まり改善によって製造コストの低減が図られた。

次に溶融精製については、原料となる電解鉄がすでに純度の高い鉄であるため、合金化に伴う添加元素からの不純物を低減する目的で行われる。いくつかの方式があるが、今回の研究では、湿式精製法や水素プラズマアーク溶解法、超高真空コールドフルーシブル溶解法が検討された。

■試作されたインゴットのガス成分元素の分析結果(図4) [単位:ppm=ug g⁻¹]

試料名と不純物分析時の状態		C ^{*1)}	S ^{*1)}	O ^{*2)}	N ^{*3)}
	CCM-1 鍛造後	14	5	28	3
		13	4	27	3
	平均	14	5	28	3
	CCM-2 鑄造まま	9.5	3.5	1.6	0.3
		9.9	3.1	1.5	0.7
	平均	9.7	3.3	1.6	0.5
	CCM-2 鑄造後 30%圧延	10.4	4.5	1.4	0.4
		11.2	3.4	1.8	0.2
	平均	10.8	4.0	1.6	0.3
	CCM-3 鑄造まま	—	6.3	2.1	1.3
		9.5	6.4	2.3	0.6
	平均	5.7	6.4	2.0	1.0
	CCM-4 鑄造まま	4.1	4.1	1.7	1.4
		6.4	5.8	2.0	1.1
	平均	6.4	5.8	2.0	1.1
	CCM-5 鍛造後	4.2	5.0	1.3	0.8
		—	4.5	1.4	—
	平均	5.0	5.1	1.3	—
	CCM-6 鍛造後	6.0	4.8	1.4	0.9
		—	6.0	4.8	0.9
	平均	6.0	4.8	1.4	0.9
	CCM-7 鑄造まま	21.8	2.2	1.1	3.0
		20.9	2.0	1.0	4.0
	平均	21.4	2.1	1.1	3.5
	CCM-7-1 鍛造後	21.8	2.2	1.1	3.0
		20.9	2.0	1.0	4.0
	平均	21.4	2.1	1.1	3.5
	CCM-8 鑄造まま	21.8	2.2	1.1	3.0
		20.9	2.0	1.0	4.0
	平均	21.4	2.1	1.1	3.5

*1) 燃焼-赤外線吸収法 *2) ヘリウム搬送融解-赤外線吸収法 *3) ヘリウム搬送融解-熱伝導度法

合金設計は、純度99.99～99.999%の鉄をベースとした。耐水蒸気酸化特性に及ぼすCrの効果に関する研究成果を踏まえ、Fe-Cr-Ni合金系とし、それに数種の添加元素を加えた。添加元素は、従来の析出物形成元素である炭素・窒素を極力低下させ、炭化物・窒化物強化に頼らない金属間化合物による高温強化機構を実現する元素であり、耐水蒸気酸化特性を高める酸化ならびに水素加速酸化を抑制する元素群が選択された。選択にあたっては、クリープ強度と水蒸気酸化に

ついで劣化メカニズムに着目し、原子論的な計算化学の手法により、周期律表中の全元素について数値計算を行い最適合金添加元素群を抽出した。その後、試作材の性能を反映しながら合金の最適化を図った。

合金の試作は、超高真空コールドクルーシブル溶解法によって8種の成分の異なる溶解インゴットが製作された(図4)。CCM1、CCM2は主に固溶強度元素添加材であり、Crが低く抑えられている。CCM3～CCM6はCrを増やしており、CCM8

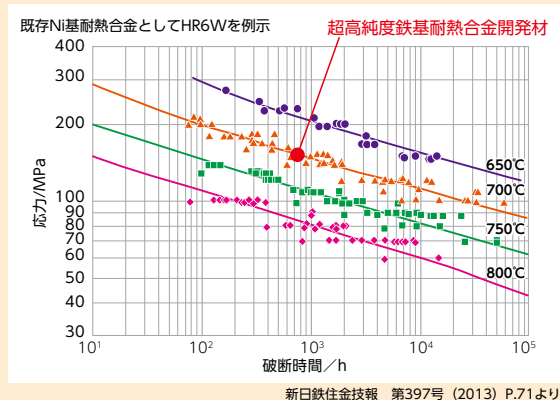
高純度化に不可欠となる不純物元素の分析技術

金属を限りなく高純度化していくには、どのような不純物が残りやすいか、あるいは混入しやすいか。残存するごく僅かな不純物元素を定量分析する技術が必要不可欠となる。6Nレベルの純度の金属では、不純物元素の総量は1μg/gとなり、そのなかに30以上の元素が含まれている場合、1元素あたりの平均存在量は33ng/gとなり、ナノグラムオーダーの定量下限が要求される。しかし現在のISOやJIS規格では、Fe、Si、Mn、Cr、Cu、Al、Ni、Ti等の金属成分と、C、S、N、O等のガス成分について分析法が定められているが、その定量下限はほとんどが10μg/gとなっている(一部鉄鋼中のBは100ng/gレベル)。また、C、N、O、Sなどのガス成分は1μg/g以上でも分析が難しくバラつきが大き

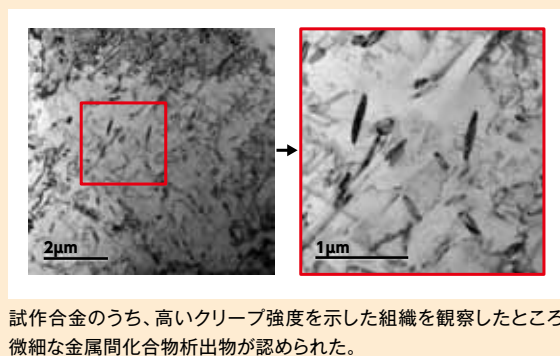
くなる。そのため、これらの分析方法を基本とし、超純度鉄中の不純物元素について、定量下限100ng/g以下となる分析技術が必要となる。

金属中に含有する元素の分析方法はISOやJISに規定されているが、極微量含有元素を分析するのに有効な分析方法は少なく、数元素について分析方法が確立している。たとえば湿式化学分析法、燃焼融解気化分離分析法、原子吸光光度法、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)、二次イオン質量分析法(SIMS)、高周波誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)などが用いられているが、より迅速に高い精度で分析できる技術の向上が求められている。

■温度700℃、応力150MPaにおける クリープ強度の比較(図5)



■微細な金属間化合物析出物(図7)



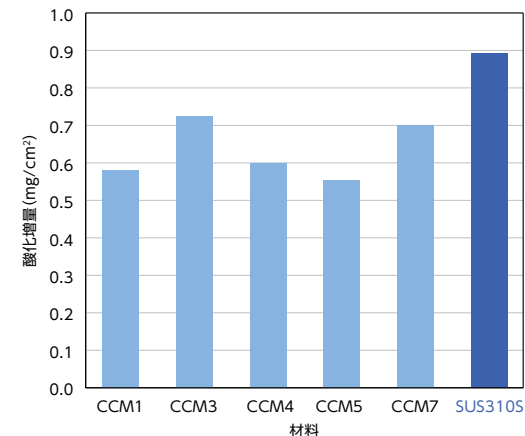
はNiを増加している。CCM3～CCM8については、最適合金添加元素として抽出された4種の元素を組み合わせで添加したものである。その後、熱処理、鍛造、圧延等を行い、加工工程において不純物が増えるか否か分析したが、ほとんど不純物の増加は認められなかった。そして試験片加工後にクリープ試験と水蒸気酸化試験を行った結果、試作合金のなかには700℃、150MPaにおいて、Ni基合金HR6Wを上回る、あるいは同等のクリープ強度(図5)と耐水蒸気酸化特性(図6)*を示すものがあつた。

試作合金の組織を観察したところ、微細な金属間化合物の析出が認められ、これがクリープ特性に寄与したことが推測された(図7)。超高純度鉄であるため、炭化物、窒化物はほとんど認められない。また驚くことに、クリープ試験中にも金属間化合物が次々と析出し、材料が負荷を受け劣化しても、それを補強していく特性が見出された。このような新しい強化機構による耐熱性向上は世界に類を見ない。さらに、通常Crの添加によりσ相が析出し、これが材料を硬く脆くする脆化相となるが、試作合金の場合はσ相が細かく分散しており、脆化相とはなら

*Ni基合金HR6Wの公表データが明らかではないため同等と思われるSUS310Sの耐水蒸気酸化特性が目標とされた。

■超臨界水環境下での耐酸化性比較(図6)

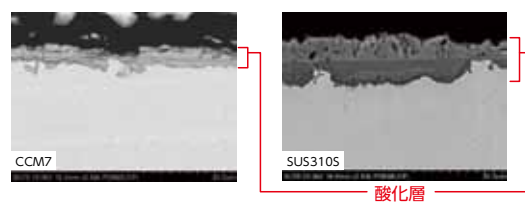
●700℃、25MPa水蒸気酸化試験結果(100時間試験)



試作合金のなかには700℃、25MPa超臨界水環境下で、比較材であるSUS310Sを上回る耐水蒸気酸化特性を示すものがあつた。

●酸化増量の比較

試作合金(左)はSUS310S(右)に比べ、酸化増量が非常に少なかった。



ずに、むしろ強化相として機能しているのではないかと推測されている。また微細な α' 相も析出しており、これも強化機構に寄与している可能性があり、今後の研究課題となっている。

試作合金には、非常に純度の高い鉄が使用されたが、これより純度を落とした高純度基でも同等の特性を発現できる可能性があり、コストを抑えることで大型構造物への適用が期待される。さらに今回は少量溶解材での実験であったため、大型鍛造材で大きな鍛造比を付与することができれば、さらに優れた高温特性を発現する可能性も秘めている。

今回の研究において、超高純度鉄による未知なる現象が幾つか認められた。従来の金属学では考えられない現象や不思議な挙動を超高純度鉄は見せる。研究者は「新たな発見があつて、実に面白い材料」と目を輝かせる。現在は現象が先行して、メカニズムの解明はこれからであるが、超高純度鉄に関する世界最高水準の技術を保有する我が国において、その可能性の追求が進むことを期待する。

●取材・写真協力 東北大学未来科学技術共同研究センター庄子哲雄シニアリサーチ・フェロー(名誉教授)

●文 藤井 美穂