高純度鉄中の不純物元素の効果

安彦 兼次*

1. はじめに

最近、鉄については、もはや基礎研究することが何もないかのように思われているが、現在我々が知っている鉄の性質は微量不純物元素の効果による性質、すなわち、鉄に微量不純物が混じった合金の性質であることが分かってきた。例えば、鉄の純度が99.995質量%を越えると非常に軟らかくなるばかりでなく、極めて錆び難くなり、それまで知られていた性質とは全く異なった鉄の特性が顔を覗かせる。それに伴って、鉄の純度が向上すればするほど従来の鉄鋼材料の常識がぐらつき始めた。

鉄の性質は炭素のような侵入型元素の影響を大きく受け、置換型元素の添加や適切な熱処理とを組合せることによって、優れた特性を再現性よく付加できることがよく知られている。また、その鉄鋼は大量生産が可能でもあるため、今日では、多種多量に使用されている材料である。しかしながら、近年、諸工業の目覚ましい発展によって、鉄鋼はますます過酷な条件で使用されるようになり、その高性能化が強く要求されている。高強度でしかも高延性の材料、高強度で経時劣化の無い高温材料など、相反するような性質を兼ね備えた材料の開発が望まれている。

いつの時代においても、その社会の要求する金属材料を一層高性能化するために、多くの努力が払われてきた。すなわち、高性能化したい金属材料を高純度化し、その組成や組織のより高度な制御を行って、特性を明らかにするというような基礎研究が要求達成の支えになってきたと言っても過言ではない。

筆者らは、これまで、電析鉄を高純度化し、それを素に高純度鉄合金を試作し、測定装置を試作開発しながら、鉄中の炭素や窒素などの析出や鉄の延性などについて明らかにしてきた。本稿では、それらの研究のうち、電析鉄の超高純度化について、さらに、高純度鉄の延性・脆性に及ぼすリン、炭素、シリコン、アルミニウムおよびボロンの影響について述べることにする。なお、鉄の高純度化とその特性については、本特集号の高木の解説および木村による解説⁽¹⁾、また、高純度鉄合金の延性・脆性に及ぼす不純物元素の影響については木村の解説などを参照されたい⁽²⁾⁽³⁾。

2. 電析鉄を超高純度化

鉄および鉄合金の性質を調べるには、古くから電析鉄が素材として用いられてきた。20年前の電析鉄は、表1に示すように、炭素、窒素、酸素、塩素などのガス成分元素を総和

表1 電析鉄の高純度化の歴史.

	1993年	1982年	1970年
C	≤0.0005質量%	0.002質量%	0.003質量%
O	≤0.0005	0.002	0.030
N	≤0.0005	0.0005	0.003
S	≤0.0001	0.001	0.003
P	~0.00005	0.0001	0.002
Al	~0.00005	0.005	0.002
Mn	~0.00001	0.0001	0.001
Si	≤0.0001	≤0.001	0.001
RRR _H	≥1000	~500	~50
純度	≥99.995質量%	~99.99質量%	~99.9質量%

* 東北大学助教授；金属材料研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)

Role of Solute Atom in High Purity Iron; Kenji Abiko(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *high purity iron, high purity electrolytic iron, high purity iron alloy, Ductile-Brittle transition temperature, grain boundary segregation*

1993年12月15日受理

で数百質量 ppm 含んでいた。その純度は 99.9 質量％程度で、非常に脆いためルツボ溶解した鉄の残留抵抗比 RRR_H は 50 程度であった。したがって、不純物の多い電析鉄を素材にして高純度な試験片を作製することは困難であるため、鉄の基礎研究を行うのは不可能であった。例えば、炭化物や窒化物の析出挙動⁽⁴⁾や機械的性質など、不純物濃度に敏感な現象に関する研究には極めて不向きであった。

そこで、筆者らは電析鉄の高純度化に着手し、1982 年、 RRR_H 500 程度、つまり純度 99.99 質量％程度の電析鉄の試作開発に成功した⁽⁵⁾。その高純度電析鉄は、熱処理や溶解することなしに電析鉄そのものを冷間圧延や冷間線引きできるほど可塑性に富んだものであった。この電析鉄を素材に作製した高純度試験片は鉄の延性・脆性に関する研究に必要な最低限の純度である。

それから 10 年余り後の現在、表 1 に示すように、 RRR_H 1000 以上、すなわち純度 99.995 質量％以上の超高純度電析鉄が開発されるに到っている⁽⁶⁾。この程度の純度の電析鉄になると、表 2 に一例として示すように、純度の推定値

表 2 高純度電析鉄(実測 $RRR_H=1200$)の純度。

元素名	化学分析値 (質量 ppm)	各元素の 比抵抗寄与 ($10^{-8} \Omega \cdot m / \text{原子}\%$)	各不純物元素の 比抵抗寄与 ($10^{-12} \Omega \cdot m$)
Al	<0.1	5.5	1.1
As	0.3	2	0.5
B	0.3	8.0	12
Ba	<0.1	2	0.1
Bi	<0.1	2	0.1
C	0.3	4.9	6.8
Cd	<0.1	2	0.1
Co	<0.1	0.8	0.1
Cr	<0.1	2	0.2
Cu	0.6	2	1
Mg	<0.1	2	0.5
Mn	<1	1.4	1.4
Mo	<0.1	1.9	0.1
N	1	6.1	24
Nb	<0.1	2	0.1
Ni	<0.1	2	0.2
O	1	2	7
P	0.5	8.0	7.2
Pb	0.2	2	0.1
S	1	2	3
Sb	<0.1	2	0.1
Si	1	6.2	12
Sn	0.2	2	0.2
Ta	<0.1	2.5	0.077
Te	<0.1	2	0.1
Ti	<0.1	3	0.4
V	<0.1	1.2	0.13
W	<0.1	2.5	0.076
Zn	4	2	7
Zr	<0.1	2	0.1
合計	13.1 質量 ppm		$85.8 \times 10^{-12} \Omega \cdot m$
純度	99.998 ₇ 質量％		残留抵抗比の計算値 1170

である RRR_H および最先端の微量化学分析値から求めた純度がほぼ一致することが分かる。すなわち、右欄は化学分析値(分析方法は本特集号高田の解説参照)、中央欄は Araj's の実験結果⁽⁷⁾による鉄中の不純物元素の比抵抗寄与値である。左欄は化学分析値と Araj's の実験値から計算した比抵抗寄与値で、化学分析値で 0.1 質量 ppm 以下はその最大値を採用して計算した。30 元素の微量分析による試験片の純度は 99.998₇ 質量％、分析値から計算した RRR_H は 1170 となり、実測値の RRR_H 1200 とよい一致をみた。現在も電析鉄の超高純度化に関する基礎研究が行われており、すでにジョンソン・マッセイ鉄よりも高純度な電析鉄が試作されている。鉄の諸特性を解明するに十分な超高純度の電析鉄が 1 日も早く完成することを期待する。

3. 高純度鉄の延性・脆性に及ぼす不純物の影響

鉄鋼材料には種々の脆化が生じるために、より高性能な金属材料とするためにはそれらを克服しなければならない。しかしながら、「克服しなければならない」と言うのは簡単であるが、それを行うのは容易なことでない。唯一残された道は、鉄および鉄合金試験片を可能な限り高純度化し、その脆化機構を明らかにすることを原点に根気強く高性能化のための基礎研究を行うことであろう。

近年、鉄合金の粒界脆性に関する研究は、試験片の純度向上と粒界偏析する不純物原子の種類、量、存在状態などの測定技術の発展によって著しく進歩した。高純度鉄の粒界破壊に及ぼす溶質原子の効果については、10 数年に及ぶ筆者らの研究がある。その詳しい研究成果の骨子は木村の解説に見ることができるので、ここでは、主としてリン、炭素、シリコン、アルミニウムおよびボロンの効果について示すことにする。

(1) 炭素とリンの効果

まず最初に、鉄中のリンおよび炭素の効果について簡単に述べよう。一般に、粒界破壊の起こりやすさは結晶粒そのものの塑性変形のしやすさ、結晶粒の大きさ、結晶粒界の性質などによって決まる。特に、結晶粒界の性質は粒界構造、粒界に偏析した溶質原子の種類、量、状態とそれらの間の相互作用などによって大きく影響を受けることが知られている。

図 1 は、1073 K から 273 K の油中に急冷した高純度の Fe, Fe-0.2 質量％P, Fe-0.2 質量％P-0.002 質量％C 合金を種々の温度でシャルピー衝撃試験をした結果である。鉄の吸収エネルギーが急激に低下する延性・脆性遷移温度($DBTT$)はリン添加によって、-173 K から 423 K へと 250 K も増加する。それに炭素を僅か 20 質量 ppm 添加すると、 $DBTT$ は 253 K と、Fe-P 合金より 170 K も低下する。また、破壊様式に関して、Fe-P 合金では 140 K 以下で粒界破壊が主であるが、Fe-P-C 合金では 243 K 以下で粒内破壊が

図1 1073 K から急冷した高純度の Fe, Fe-0.2質量%P および Fe-0.2質量%P-0.002質量%C 合金のシャルピー衝撃試験結果。

図2 1073 K から急冷した高純度 Fe-0.2質量%P-C 合金の DBTT とリンおよび炭素の粒界偏析量との関係。

主となる。

図2は1073 K から急冷した高純度 Fe-0.2質量%P-C 合金の DBTT とリンおよび炭素の粒界偏析量との関係で、鉄の粒界破壊に及ぼす粒界偏析したリンおよび炭素の効果を示したものである⁽³⁾。リン添加した鉄を高温で加熱保持すると、結晶粒界に十数原子%のリンが偏析し⁽⁸⁾⁽⁹⁾、粒界結合力を著しく減少させる。一方、それに炭素を添加すると、炭素が粒界偏析し、次のような2つの機構によってリンの粒界脆化を抑制する。(1)リンの偏析量が一定でも炭素のそれが增加するだけで、DBTTが大幅に減少する。すなわち、粒界偏析した炭素自体が偏析したリンによって低下させられた粒界結合力を増加させる。(2)炭素が粒界偏析することによって、結晶粒界に偏析したリンが追い出され(site competition mechanism)、リンの影響が低減する⁽³⁾⁽¹⁰⁾。そして、炭素の粒界偏

析量が十数原子%になると粒界破壊はほとんど起こらなくなる。

これらの炭素の効果は、炭素鋼には焼戻脆性が起こらないことを理解する上で、非常に重要な研究結果である。

(2) シリコン、アルミニウムおよびボロンの効果

高純度の Fe-0.2質量%P 合金に 0.25質量%Si または 0.25質量%Al を添加し、823~1073 K で熱処理し 273 K の油中に急冷したものの DBTT を示したのが図3である⁽¹¹⁾。シリコンまたはアルミニウムを添加すると DBTT は Fe-P 合金のそれよりそれぞれ約130または 145 K 低下することが分かる。また、Fe-P 合金シリコンまたはアルミニウムを添加したものを低吸収エネルギー温度域でシャルピー衝撃試験を行うと、破壊様式は粒界破壊から粒内破壊へと変化する。図4(a)(b)は、1073 K から急冷した高純度の Fe-0.2質量%P 合金およびそれに 0.25質量%Si を添加した合金を DBTT 以下の温度で衝撃破壊させた破面の SEM 像であり、それぞれの破壊様式の差がよく分かる⁽¹¹⁾。

筆者らは、最初、これらが鉄の粒界破壊に及ぼすシリコンおよびアルミニウムの効果であると考えた。すなわち、鉄鋼には、古くから、多くのシリコンやアルミニウムが添加されている。もちろん、それらは製鋼反応に重要な元素であることは言うまでもないが、材料に優れた性質を付加するためでもあると理解した。しかしながら、シリコンやアルミニウムの添加量を変化させて、さらに詳細な実験を重ねるうちに、これらはシリコンやアルミニウム自体の効果ではないことに気付いた。

図3 高純度 Fe-0.2質量%P, Fe-0.2質量%P-0.25質量%Si および Fe-0.2質量%P-0.25質量%Al 合金の DBTT と急冷温度の関係。

図4(a)(b) 1073 Kから急冷した(a) 高純度 Fe-0.2質量%P および(b) Fe-0.2質量%P-0.25質量%Si 合金の破面.

図5 1073 Kから急冷した高純度の(a) Fe-0.2質量%P, (b) Fe-0.2質量%P-0.25質量%Si および(c) Fe-0.2質量%P-0.25質量%Al 合金の粒界破面から得られたオージェ電子スペクトル.

図5は、図3と同じ試験片を1073 Kより急冷をして、 1×10^{-8} Pa より良い真空度のオージェ電子分光(AES)チャンバ内で破壊し、粒界破面の AES 分析を注意深く行った結

図6 1073 Kから急冷した高純度の Fe-0.2質量%P-B 合金の DBTT とバルク中のボロン濃度の関係.

果である. 特に、破面の炭素、酸素などの残留ガス汚染を極力少なくするように、超高真空の雰囲気には十分注意を払って実験を行った. シリコンまたはアルミニウムを添加した合金の AES スペクトルには、ボロンのピークが明瞭に認められる. また、ボロンのピークの出現に伴ってリンのピークが減少していることも分かる.

そこで、ボロンの効果を明らかにする実験を行った. すなわち、高純度 Fe-0.2質量%P 合金に 1.5~37.4質量 ppmB を添加した三元合金を試作し、1073 K から油中に急冷した試験片のシャルピー衝撃試験結果を図6に示す⁽¹²⁾. この結果から、DBTTはボロン添加量の増加に伴い降下し、12.5質量 ppm 以上のボロン添加で DBTT は 250 K と 1.5 質量 ppmB 入った Fe-P 合金のそれよりも 170 K 低い一定値となることが分かる. 破壊様式はボロン添加量の増加に伴い粒界

破壊から粒内破壊へと変化する。なお、ボロン添加量の少ない領域では *DBTT* は緩やかに降下する。その理由は、ボロンが試験片に混入している 1~4 質量 ppmN, 7~25 質量 ppmO などにトラップされ、固溶したボロン本来の効果が現れ難かったものと考えられることができる。

これらの結果から、Fe-P 合金へのシリコンまたはアルミニウム添加によって、試験片に混入している 1.9 または 1.5 質量 ppm のボロンが析出状態から固溶状態となり、粒界偏析して、リンの偏析で結合力の低下した結晶粒界の結合力を増加させることが容易に理解される。なお、図 5 に示した Fe-P 二元系合金において、1.7 質量 ppm のボロンが不純物として存在しているが、固溶状態にないため粒界偏析は認められず、*DBTT* への影響もないのは言うまでもない。

以上述べた例は、鉄の延性・脆性が固溶状態で存在する極少量の炭素やボロンによって、大きく影響を受けた実験結果である。うっかりすれば、炭素やボロンの存在には気がつかないほどの微量でも、その性質に大きな影響を与えることが分かる。各研究者は自分の研究成果を鵜呑みにしないで、十分に納得行くまで探求することが何よりも大切である。

4. お わ り に

本稿では、電析鉄の高純度化について、および、鉄の延性・脆性という高性能化に重要な性質が、固溶状態にある僅か 20 質量 ppm の炭素や 1~2 質量 ppm のボロンによって大きく左右されていることを示した。これまで筆者は、鉄中の炭化物・窒化物の析出挙動⁽¹³⁾、鉄・鉄合金の相変態挙動⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾や鉄・鉄合金の高温延性など、微量元素の存在がその金属の性質を決定している実験研究を数多く経験してきた。それらは、素性の知れた高純度試験片を用いた注意深い実験で得られたものであり、教科書にも文献にも出ていない

現象であるため、その機構を解明するためには幅広い多くの技術開発を余儀なくされてきた。すなわち、これまでの実験研究をとおして、より高性能の金属材料を作るためには、金属の超高純度化、その金属に含まれる不純物元素の極微量定量、超高純度化された金属の特性解明などの基礎研究それらに関連する装置および技術の開発が極めて重要であると結論することができる。そのような一連の基礎研究があって始めて、新しい学問、新しい技術、新しい工業が生まれると確信している。

文 献

- (1) 木村 宏：例えば、日本金属学会会報，**24**(1985)，376。および鉄と鋼，**79**(1993)，131。
- (2) 木村 宏：例えば、鉄と鋼，**79**(1993)，N754。
- (3) K. Abiko and C. M. Liu: Clean Steels Technology, Proceedings of the R. I. Jaffee Memorial Symposium on Cern Materials Technology, ASM/TMS, (1992), p. 9.
- (4) K. Abiko and H. Kimura: Trans. JIM, **17**(1976)，383.
- (5) K. Abiko, H. Kimura and Y. Nakane: Trans. ISIJ, **24**(1984)，B19.
- (6) T. Daichoh, N. Arisawa and K. Abiko: First International Conference on Processing Materials for Properties, TMS/MMIJ, (1993), p. 1031.
- (7) S. Araj: Phys. Stat. Sol., **33**(1969)，731.
- (8) S. Suzuki, K. Abiko and H. Kimura: Scripta Metall., **15**(1981)，1139.
- (9) 安彦兼次，鈴木 茂，木村 宏：鉄と鋼，**69**(1983)，625.
- (10) H. Erhart and H. J. Grabke: Metal Sci., **15**(1981)，401.
- (11) C. M. Liu, K. Abiko and H. Kimura: Met. Trans., **23A**(1992)，1515.
- (12) C. M. Liu, T. Nagoya, K. Abiko and H. Kimura: Met. Trans., **23A**(1992)，263.
- (13) N. Saito, K. Abiko and H. Kimura: Mat. Trans., JIM, **34**(1993)，202.
- (14) K. Abiko: International Conference on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals, ISIJ, (1988), p. 307.
- (15) 安彦兼次：日経サイエンス，(1993・1月号)，16, 20.