超高純度鉄の特性

高 木 清 一*

1. はじめに

鉄の高純度精製に関して、現在日本は、実験室的レベル(超高純度精製)においても、市販品レベル(高純度精製)においても、世界の最高水準にある[†]。すなわち、実験室的には、有機化学的精製法⁽¹⁾(1966年)、長らくどうしても破ることができなかった電気抵抗比 $RRR_{H,4.2K} \{ \equiv \rho(298K)/\rho(4.2K, \text{縦磁場} H \text{ 中測定}) \} = 3000$ の壁を初めて破った超高真空電子ビーム浮遊帯熔融精製法⁽²⁾(1976年)、引続き陰イオン交換精製法⁽³⁾(1977年)、と鉄の高純度精製成功の発表が日本で続き、得られた電気抵抗比の最高値は $RRR_{H,4.2K} \sim 11000$ で、5N(99.999%)以上と推定される。その後、研究の方向は当然の成り行きとして得られた超高純度鉄の分析・物性測定に向かったため、更に純度を上げようという鉄の精製研究は、世界的に見ても停滞中である(現在までの鉄の精製研究の歴史的発展については吉田⁽⁴⁾と筆者ら⁽⁵⁾の解説を参照されたい)。その代わり、このような実験室的技術と知識を背景に、あるいは電解条件の徹底的改良による高純度電析鉄作製の成功(本特集号の安彦の解説参照)により、市販品レベルの鉄の著しい高純度化が成し遂げられた。現在、市販の日本製高純度鉄の純度は、ガス成分を含めなければ約

4N8(99.998%)、含めても約4N5と、非常に高純度化が進んでいる。このお蔭で、多量に同じ純度の高純度鉄を必要とする物性測定や共通試料による共同研究が進んでいる。また最近、微量分析あるいは表面分析のための標準物質としての高純度鉄が世界的に求められており、これに対してもすでに日本の高純度電析鉄はおおいに貢献をし始めている。

このように、超高純度材料を制したものはその材料の極微量分析・物性測定を制することになり、超高純度鉄の種々の物性の代表データはほとんど日本の超高純度鉄を用いた研究によるものである。本稿ではそれらの物性について、筆者らの行った研究を中心に述べる。ただし、超高純度鉄の機械的性質など幾つかの物性については、すでに解説がある⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾ので、ここでは簡単な紹介にとどめ、詳細はそれらを参照していただきたい。

2. 電気的性質

鉄の電気抵抗を測定して純度や格子欠陥の生成・消滅などを調べようとする、純鉄、高純度鉄、超高純度鉄、で測定条件を変えなければならないことが明らかになっている。原因は鉄が強磁性体であるために強磁性に起因する抵抗 $\rho(\text{mag})$ が存在するからである。極低温の4.2 Kで電気抵抗

* 東北大学助手；金属材料研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)

The Characteristics of Ultra High Purity Iron; Seiichi Takaki(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: ultra high purity iron, purification, electrical resistivity, point defects, impurities, mechanical properties, recrystallization temperature, corrosion resistance, ϵ -carbide, magnetic properties

1993年12月17日受理

† 純度の呼称の定義は時代とともに変わっていくものであり、現時点で筆者は置換型溶質原子1原子 ppm 当たりの比抵抗寄与の平均値から下記のように考えている。ただし、同じ電気抵抗比に対して、侵入型溶質原子(比抵抗寄与が大きい)を考慮したり、質量%で表示すれば、%純度表示はもっと良くなる。

	原子%	$RRR_{H,4.2K}$
超高純度鉄	≥ 99.999	≥ 5000
高純度鉄	≥ 99.99	≥ 500
純鉄	≥ 99.9	≥ 50

を測定すれば、格子の熱振動による電子の散乱抵抗分 ρ_P は無視することができ、鉄の場合 $\rho(4.2\text{ K})$ は不純物による抵抗分 $\rho(\text{imp})$ と $\rho(\text{mag})$ の和で表される。

$$\rho(4.2\text{ K}) = \rho(\text{imp}) + \rho(\text{mag})$$

$RRR \leq 100$ 以下の純鉄では $\rho(\text{imp})$ が大きいために $\rho(\text{mag})$ の項をほとんど無視することができる。鉄の純度が良くなり $\rho(\text{imp})$ が小さくなると $\rho(\text{mag})$ の占める割合が大きくなりその影響が顕著になる。 $RRR \geq 100$ 以上の鉄では、地磁気、消磁条件、測定電流による磁場などによる影響が純度とともに大きくなり、それを最小に押さえるためには 60 kA/m 程度の縦磁場をかけて測定をすると再現性のある値が得られることが分かった⁽¹¹⁾。そうして得た比抵抗を $\rho_{H, 4.2\text{ K}}$ で表す。このようにして種々の純度の鉄につき比抵抗の温度依存性を測定した結果が図 1 である⁽¹²⁾。図中の実線 ρ_P は Bloch-Grüneisen の式から計算した格子の熱振動による抵抗分である。4.2 K でもそれ以下の温度でも抵抗は一定にならず、温度 T に依存する項があることが分かる。温度 T での測定値 $\rho(T)$ から ρ_P と外挿によって求めた 0 K での比抵抗 $\rho(0\text{ K})$ を差引いた値を温度 T に対してプロットすると、種々の純度の試料の値が 1 本の直線に載り、 T^2 項であることが分かった。

$$\rho(0\text{ K}) = \rho(T) - \rho_P - 2.2 \times 10^{-11} T^2$$

図 1 種々の純度の鉄の比抵抗の温度依存性⁽¹²⁾。

少なくとも $RRR \geq 10000$ 以上の鉄では、上式から求めた $\rho(0\text{ K})$ を分母とした抵抗比 $RRR_{H, 0\text{ K}}$ を用いなければ純度の指標にはならない。このように、鉄試料の純度に応じて(もちろん測定の実目的にもよるが)、比抵抗については $\rho_{4.2\text{ K}}$, $\rho_{H, 4.2\text{ K}}$, $\rho_{H, 0\text{ K}}$ の使用、抵抗比については $RRR_{4.2\text{ K}}$, $RRR_{H, 4.2\text{ K}}$, $RRR_{H, 0\text{ K}}$ の使い分けをしなければならない。

3. 磁気的性質

純度と関係のある磁気的性質に透磁率、保磁力がある。例えば最大透磁率について、米国 ASM 金属便覧に今でも鉄の代表値として記載されているのは、単結晶鉄(1.82 H/m)、多結晶鉄(0.352 H/m)とも、アームコ鉄(99.8%+)を α , γ , δ , 温度域で時間を変えて水素処理して測定した1930年代の Cioffi らの研究⁽¹³⁾の最高値である。これらの磁気的性質は、純度だけでなく、加工度、熱処理により変わる集合組織、再結晶粒度、結晶粒方位、面方位等々が複雑に係わっているため、最高値を得ようとするとは容易ではない。その後も幾つか高純度鉄の磁気的性質を調べた報告はあるがこの値を越えられないでいる。しかし、いずれにせよ、これは高々 3N の純鉄、すなわち種々の不純物がかかり入った条件での透磁率であり、超高純度鉄の透磁率でないことは確かである。

4. 点欠陥の基本的性質

金属中の原子の拡散は主として原子空孔(V)を媒介として起こる。したがって空孔の形成エネルギー(E_V^F)、移動の活性化エネルギー(E_V^M)の値を知ることは非常に重要である。しかしながら鉄については両方ともなかなか定まらず、特に移動の活性化エネルギーについては 0.088 aJ/atom(0.55 eV)か 0.21 aJ/atom(1.28 eV)か、すなわち、空孔の移動開始温度は“200 K か 200°C か?”とよく言われてきた。長らく鉄中の原子空孔は~550 K 前後で動き始めるとされていたが、それは測定した鉄の純度が良くなかったからであることが分かってきた。これには、もともと測定試料にする前のバルクの純度が良くなかった場合以外にも、試験片にする間に汚染してしまった場合、測定中に汚染していた場合があるので、研究者は細心の注意が必要である。点欠陥研究の場合、ふつう導入される欠陥の量は少なく、例えば極低温で電子線照射をしても、導入された点欠陥の約90%が 200 K までに消滅回復するので、200 K で残っている欠陥量は数原子 ppm~数十原子 ppm であり微量の不純物により大きな影響を受ける。筆者らは $RRR_H \sim 5000$ の超高純度鉄、これに炭素を 15 原子 ppm, 67 原子 ppm 微量添加した 3 種類の試料を、ヴァン・デ・グラフ加速器により電子線照射し、照射量を 4 段階変えた合計 12 試料につき照射後の電気抵抗の回復を詳細に調べた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。そのうち超高純度鉄についての電気抵抗変化の微分曲線を図 2 に示す。炭素の影響などを詳細

図2 電子線照射した超高純度鉄の電気抵抗の等時焼鈍変化の温度微分曲線⁽¹⁵⁾. $\Delta\rho_0$ は電子線照射により増加した比抵抗量.

に検討した結果, 基本的点欠陥の自由な移動によるのは矢印で示したステージ I_E とステージ III のみであることが明らかになり, それぞれ自己格子間原子(I), 空孔の移動によるものとした. 同じ頃, 陽電子消滅実験で空孔が 220 K で移動すること⁽¹⁶⁾が, また超高圧電子顕微鏡内電子線照射実験でも高純度になると E_M^V が 0.08~0.096 aJ/atom (0.5~0.6 eV) になることが報告された⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. これらの実験手法により求められた E_M^V の値を試料の抵抗比に対して示したのが図3である⁽¹⁸⁾. このように高純度鉄では空孔は~200 K で移動を開始することが大方の見解となった. 純度の良くない鉄では, 200 K で移動した空孔がすぐ不純物原子(主に炭素)に捕獲され, 温度が上がって~550 K になって炭素から離脱して移動するところが観測されていたわけである.

図3 種々の実験手法により求められた鉄中の原子空孔の移動の活性化エネルギーの純度依存性⁽¹⁸⁾. (文献(18)の図に筆者が一部補記した)

なお, ステージ III の解釈については, この回復を空孔の移動によるとする考え方(one-interstitial model)とステージ I_E とは別の型の格子間原子の移動によるとする考え方(two-interstitial model)がある. two-interstitial model の立場に立つ人は, 照射後のステージ I_E に対応する回復ステージが冷間加工後に見られなかった⁽¹⁹⁾ことから, ステージ I_E で回復するのは照射によってのみ導入される準安定な crowdion 型の格子間原子であり, ステージ III で回復するのは安定な亜鈴型格子間原子であると主張してきた. これに対して筆者らは, 液体窒素中で強加工できる圧延機を作製し, $RRR_H \sim 5500$ の超高純度鉄, これに炭素を 68 原子 ppm 添加した 2 種類の試料を 77 K で強圧延して, 電子線照射後の回復とステージ温度も挙動も対応したステージ I_E の存在を明示した⁽²⁰⁾(図4).

空孔や自己格子間原子と溶質原子との結合エネルギー(E^B)もきわめて重要な量である. たとえば上述の実験から筆者は $E_{I-C}^B = 0.69$ aJ/atom (0.11 eV), $E_{V-C}^B = 0.17$ aJ/atom (1.1 eV), $E_{V-Si}^B = 1.5$ aJ/atom (0.24 eV) などの値を得ている. 今後さらに種々の溶質原子を微量添加した超高純度試料について, 各溶質原子との E^B の測定が望まれる.

飯島らの拡散実験によれば⁽²¹⁾, 強磁性 α 鉄中の自己拡散の活性化エネルギー E^{SD} は 0.48 aJ/atom (3.0 eV) である.

図4 77 K で圧延加工した超高純度鉄と 68 原子 ppm 添加した鉄の電気抵抗の等時焼鈍変化の温度微分曲線⁽²⁰⁾. $\Delta\rho_0$ は圧延加工により増加した比抵抗量.

空孔の形成エネルギー(E_V^F)としては、陽電子消滅実験による 0.26 aJ/atom (1.6 eV) ⁽²²⁾ から微量の炭素(C)の存在による V-C 対の影響を考慮した 0.32 aJ/atom (2.0 eV) ⁽²³⁾、までの値がある。しかし $E_V^M = 0.088$ aJ/atom (0.55 eV) に対して、

$$E_V^F + E_V^M \neq E^{SD}$$

であるのが残された問題である。この問題とも関連するが、筆者は超高純度鉄試料を 550 K 以上の温度で微量の汚染もせずに (1 ppm の桁以下) 焼鈍加熱することの難しさを痛感している。これを解決することが、鉄の点欠陥研究においても残された大きな問題である。

5. ϵ 炭化物の析出

α -鉄からの ϵ 炭化物の析出の速度論的研究においても、不純物原子は最も重要な因子である。323~373 K で時効した時、 $RRR=100$ 程度の純鉄中では、 ϵ 炭化物の核形成は不純物原子を優先サイトとして起こっていることが示されており ⁽²⁴⁾、析出粒子数は 10^{20} m^{-3} である。これに対して超高純度鉄ベースの試料では、 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$ と析出粒子数が減少し、全体の析出速度が遅くなる ⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。この超高純度鉄の場合の析出サイトについては不純物原子とも空孔が関与しているともまだはっきりと分かっていない。しかしこれらの析出核がどのような不純物原子かを同定しようとすれば、0.01 ppm 以下の不純物制御や極微量分析技術が必要となる。

6. 機械的性質 ⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾

純鉄から超高純度鉄まで一番良く調べられているのがこの機械的性質であろう。超高純度鉄が作製されてすぐ調べられたのが降伏応力の温度依存性である ⁽²⁵⁾ (図 5)。低温になる

図 5 高純度鉄の降伏応力の温度依存性 ⁽²⁵⁾。

図 6 高純度鉄の流動応力に対する水素添加の効果 ⁽²⁶⁾。

ほど降伏応力が高くなるのは不純物のせいではなく、BCC 構造特有の性質であること、また、200~300 K の温度範囲に“こぶ”(hump)、すなわち、純度が高いほど降伏応力が高くなる現象が現われ、BCC 構造特有の性質であるとして説明されている。続いて、水素、酸素、炭素など非金属不純物の影響が詳しく調べられた。例えば、水素については、それまで水素添加によって鉄の降伏応力または流動応力は上昇(硬化)すると考えられていたが、200~300 K で市販純鉄素材以下の純度の鉄に水素を添加すると硬化するが、高純度、超高純度鉄では逆に軟化を示すことが明らかにされた ⁽²⁶⁾ (図 6)。また、超高純度鉄単結晶、超高純度鉄-炭素合金単結晶についての引張試験による加工硬化挙動も調べられた ⁽²⁷⁾。いずれも参考文献を参照されたい。

7. 再結晶温度

$RRR_H=148$ および 555 の純鉄の再結晶温度がそれぞれ約 750 K, 600 K であるのに対して $RRR_H=8700$ の超高純度鉄では約 540 K になったという報告がある ⁽³⁾。加工度、熱処理温度・時間により変わる集合組織、再結晶粒度、結晶粒方位、面方位等々をパラメーターに、純度との関係や超高純度鉄をベースに添加元素の影響を詳細に調べた結果はまだない。

8. 耐 食 性

鉄の純度が高くなるほど、腐食速度が低下すること、また鉄の表面に欠陥の少ない薄くて比抵抗の大きい緻密な不動態皮膜が形成されることなどが明らかにされている⁽²⁸⁾。

9. お わ り に

今後の鉄の超高純度化の方向は、もちろん次の二つであるが、その前に、常にその時代の最高純度レベルより少なくとも一桁小さいところ(現在なら、非金属不純物については0.1 ppm, 金属不純物については0.01~0.001 ppm)までの極微量分析技術の開発がなければ、超高純度鉄の作製はもちろんのこと、物性研究の進展もないことを強調しておきたい。

(1) 従来の精製原理とは異なった新しい精製方法の開発

日本が、現在、鉄の精製で世界最高水準にあると言っても、これまで大抵は外国で開発された精製原理を用いた技術の改良で成果をあげてきた。新しい精製方法の開発などはそれこそ本当に言うは易し行は難しである。しかし今後日本が真の科学一流国になるためにも、この難しい開発に、継続した努力を払うべきであるし、それが可能な研究体制を作る必要がある。

(2) 従来の精製方法の改良とその種々の組合せによる高純度化

今のところ鉄の精製に単独で万能な精製法はなく、種々の方法を組合せ、いろいろな過程を経て行われる。その各過程はいろいろな装置から成立っており、その各装置はいろいろな部品、材料、から成立っている。そのひとつひとつの超高純度化が行われて、はじめて、最終的に超高純度鉄が得られる。したがって、種々の分野の進歩がなければ超高純度精製は成就しない。しかしながら、今日、材料や真空技術、表面処理技術などいろいろな技術が着々と進歩しているにもかかわらず、それを用いた改良がなされないで、旧態依然たる精製装置がそのまま商品として出ている場合も多く、またユーザーもそれを改良しようともせずほとんどそのまま使用している場合が多い。凝り性な“研究者と技術者”両者が、種々の最新の技術をさらに徹底的に改良し、それを用いて装置を作り直せば、まだまだ種々の純度レベルで高純度化が進むと思われる。

また、作製した超高純度鉄を全く汚染なしに取扱うことは大変難しい。インゴットの熱間鍛造、熱間圧延や試験片に加工する過程での汚染、熱処理中の雰囲気からの汚染、物性測定中の雰囲気からの汚染、など高純度になればなるほどその対策が大変になる。クリーンルーム、超高真空や超高純度ガス雰囲気中で加工する装置、ガスおよび薬品などの超高純度精製装置等々の開発が必要である。

このように着実に改良していだけでも、鉄の純度は少しずつ良くなるであろう。

超高純度鉄の物性研究で残された課題はまだ多いが、

その中でもこれからの大きな問題は、特に置換型元素について、超高純度鉄合金、高純度鉄合金の作製(添加元素の高純度精製とそれを汚さずに添加・合金する方法の研究が大きな問題)とその物性測定による不純物元素に妨害されない添加元素の本当の効果、および逆に不純物の影響、の解明であろう。

文 献

- (1) 荒川基一：日本物理学会誌，**21**(1966)，523。
荒川基一，澤谷 精，越智久雄：日本金属学会誌，**38**(1974)，1129。
澤谷 精，谷川啓一，越智久雄，三村 宏，荒川基一：日本金属学会誌，**38**(1974)，1137。
- (2) S. Takaki and H. Kimura: Scripta Metall., **10**(1976)，1095。
S. Takaki and H. Kimura: Scripta Metall., **10**(1976)，701。
- (3) M. Isshiki and K. Igaki: Trans. JIM, **18**(1977)，412。
- (4) 吉田 進：日本金属学会会報，**7**(1968)，505。
- (5) 木村 宏，高木清一：日本金属学会会報，**15**(1976)，685。
- (6) 井垣謙三：鉄と鋼，**68**(1982)，393。
- (7) 木村 宏：日本金属学会会報，**21**(1982)，26。
- (8) 木村 宏：日本金属学会会報，**24**(1985)，376。
- (9) 木村 宏：鉄と鋼，**72**(1986)，361。
- (10) 木村 宏：西山記念技術講座「高純度鋼」，日本鉄鋼協会，(1988)，133。
- (11) S. Takaki and K. Igaki: Trans. JIM, **17**(1976)，353。
- (12) M. Isshiki and K. Igaki: Trans. JIM, **19**(1978)，431。
- (13) P. P. Cioffi: Phys. Rev., **45**(1934)，742。
P. P. Cioffi: Phys. Rev., **51**(1937)，1009。
- (14) H. Kugler, I. A. Schwirtlich, S. Takaki, U. Ziebart and H. Schultz: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Yamada Conference V, Ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, University of Tokyo Press, (1982)，191, 520。
- (15) S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek and H. Schultz: Rad. Effects, **79**(1983)，87。
- (16) P. Hautojärvi, T. Judin, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, J. Johansson, J. Verdonne and P. Moser: Solid State Commun., **29**(1979)，855。
- (17) M. Kiritani: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Yamada Conference V, Ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, University of Tokyo Press, (1982)，59。
- (18) T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igaki and M. Isshiki: Scripta Metall., **15**(1981)，1317。
- (19) L. J. Cuddy: Acta Metall., **16**(1968)，23。
- (20) S. Takaki, T. Kimura and H. Kimura: Mater. Sci. Forum, **15-18**(1987)，691。
- (21) Y. Iijima, K. Kimura and K. Hirano: Acta Metall., **36**(1988)，2811。
- (22) H.-E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger and J. Diehl: Scripta Metall., **11**(1977)，803。
- (23) L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, G. Knuyt, L. M. Stals and P. Moser: Phys. Rev., **B27**(1983)，5257。
- (24) K. Abiko and H. Kimura: Trans. JIM, **17**(1976)，383。
- (25) H. Matui, S. Moriya, S. Takaki and H. Kimura: Trans. JIM, **19**(1978)，163。
- (26) H. Matui, H. Kimura and S. Moriya: Mater. Sci. Eng., **40**(1979)，207。
- (27) J. Kumagai, S. Takaki, S. Suzuki and H. Kimura: Mater. Trans. JIM., **31**(1990)，118。
J. Kumagai, S. Takaki, S. Suzuki and H. Kimura: Mater. Sci. Eng., **A129**(1990)，207。
- (28) 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。