

超高純度ベースメタルの科学 －金属を超高純度化すると－

安彦 兼次 東北大学 金属材料研究所 助教授

1. 緒言

人類文明は、金属材料の発展とともに進歩してきた。18世紀、ヨーロッパに起こった産業革命を支えたのも、20世紀の物質文明の飛躍を支えたのも、金属材料、特に、鉄鋼材料の発展であった。その発展は金属材料の精錬と組織制御によって達成されてきた。

例えば、鉄(銑鉄)は、13～14世紀、ヨーロッパのライン河のほとりで、木炭を加熱源とした「木炭高炉」という縦型炉で作られていた。それを基に、1707年、ダービー1世がコークスを用いて鉄を作ることに成功した。その「コークス高炉」をダービー2世が1735年に完成させた。1856年、ベッセマーは溶鉄に空気を吹き込み、僅か30分で鉄を精錬する転炉を発表した。しかし、ベッセマーの精錬した鉄は、残念ながらイオウとリンの除去が十分でなかったため、脆くて、非常に錆びやすい鉄のままであった。それから23年経った1879年、トーマスはリンを除去する塩基性操業方法を考え出した。1956年、オーストリアのリンツ・ダナウウィッツ地方で「純酸素上吹き転炉(L・P 転炉)」が開発され、鉄に含まれる不純物元素の低減が容易となり、短時間の精錬が可能になった。

一方、日本では、鉄(和鋼)が弥生時代初めから「たたら吹き」によって作られ、5～6世紀になって、まとまった量が安定して作れるようになった。和鋼は、鍛錬によって、含まれている不純物元素の排除と組織制御をして実用に供されてきた。鉄鋼の大量生産が始まったのは、1901年、北九州の地で官営八幡製鉄所が生まれてからである。我が国は、戦後、いち早くL・P 転炉を導入し、連続鑄造法などを完成し、1980年後半には、自動車ボディなどに使う最高性能の深絞り鋼板など世界トップの製鉄技術を保有する国になった。我が国が今日のような製鉄王国になれたのは、多大な努力によって、高純度化と組織制御のプロセスを一貫して完成させたためといっても過言ではない。

21世紀にも、金属材料はやはり文明進歩を支える重要な物質であることは間違いない。そのような革新的な特性を有する金属はどうすれば発見できるのだろうか。今日のように成熟した技術の延長では容易ではない。このような背景下、「超高純度ベースメタルの科学」のプロジェクトが始まった。すなわち、本プロジェクトは、鉄、クロム、ニッケルなどのベースメタルについて、人類が為してきた金属材料の発展史を理解し、可能な限りの純度向上を原点に、有用元素の添加や適切な熱処理を施すことによって、どのように特性が変化するかを明らかにするプロジェクトである。本研究成果は、「超高純度ベースメタル国際会議」において、毎年、10数編の論文を発表できるほどになった。講演では、超高純度の鉄とクロム合金の研究成果に限り報告することにする。

2. 超高純度鉄の研究

1979年から電解鉄の高純度化を試みてきた。1970年頃の市販電解鉄の純度は、35元素の極微量定量によると99.9% (3N, three nine) 程度であったが、高純度化に着手してから5年後の1984年には99.992%(4N2)、1992年には約99.997%(4N7, four nine seven)の超高純度電解鉄を作ることに成功した。しかし、素材の超高純度電解鉄ができたといっても、すぐに鉄のさまざまな研究を始めるわけにはいかない。そこで、1990年代前半から、我々は超高真空雰囲気溶解炉の開発に着手した。超高純度電解鉄10kgを 10^{-10} Torr の超高真空中で熔融することによって、鉄を超高純度化し、インゴットを作る目標を立てた。

こうして溶解した超高純度鉄インゴットの純度は34種の不純物元素を分析によって、99.9989%以上であることが分かった。それに含まれる不純物元素としては、酸素は1.4ppm、窒素は0.1ppm 以下、炭素は0.4ppm、イオウは0.8ppm であり、これら4種のガス成分元素の総和は2.7ppm である。残り30種の不純物元素の総和は8.3ppm である。しかし、これらの分析は「超高純度ベースメタル国際会議」参加国の中では屈指の高精度で行われたものの、この超高純度鉄の純度を厳密に述べるには、不純物元素の微量定量精度が十分ではない。例えば、不純物元素の総量11.0ppm 中には表面の酸化皮膜中の酸素量も入った値であり、また、21元素が分析限界以下であるがその分析限界値だけ不純物元素が入っているとした under estimateの純度である。もし、酸化皮膜中の酸素量や分析限界値以下の不純物量などを加算しないとすると、99.9995%位であろう推定している。

超高純度化した鉄はどのような特性を有しているのだろうか。まず、錆びにくい。例えば、市販の純鉄を塩酸に入れると激しく反応し、多量の水素を発生して溶解する。しかし、超高純度鉄の場合は水素の発生も極めて少なく、ほとんど溶解しない。王水に浸すと金の約2倍程度の速さで溶解する程度であるが、そのメカニズムを明らかにすることはできていない。

超高純度鉄は極めて軟らかい。再結晶が完了した2種類の鉄を室温で引張り試験すると、市販純鉄の降伏応力は170MPa であるのに体して、超高純度鉄は22MPa と約1/8である。そして、市販純鉄は35%伸びて cup-cup 状の破面で破断するが、超高純度鉄はすべり変形をしながら55%伸びて、ナイフエッジ状になって破断する。

超高純度鉄は高温においても奇異な現象が現れる。強加工した3N の市販純鉄を加熱していくと600°Cで再結晶が開始するが、5N の超高純度鉄だと400°Cで再結晶が完了する。また $\alpha - \gamma$ 変態温度以下の α 相域の温度(800°C)で超高純度鉄の引張り試験をすると、あたかも単結晶の変形のように巨大なすべり変形をしながら120%伸びて破断する。その変形挙動は丸棒試験片の形状を維持しながら伸びるのではなく、クラッカーを滑らしたような変形をし、破断することが分かった。そして $\alpha - \gamma$ 変態温度(910°C)以上の γ 相域で市販純鉄と超高純度鉄を圧延すると、市販純鉄では細かい結晶粒が現れるのに対し、超高純度鉄では圧延方向と直角に巨大柱状晶が現れる。この $\alpha - \gamma$ 変態を利用する加工熱処理

は鉄の結晶粒を細かくするための常套手段とされているが、超高純度鉄の場合にはその手段は通用しないことを示すものである。

今日、鉄の性質は知り尽くされていると思われているが、純度を限りなく上げることによって既知の性質とは異なる性質が発現することが分かってきた。これらのメカニズムについては今後の研究を待たねばならないものの、既知でない奇異な現象が現れたことは、さらに優れた鉄鋼材料が生まれる可能性を秘めていることを示唆する極めて重要な発見である。また、このような最先端研究こそ、我が国から、国際基準物質としての鉄の誕生と分析や特性測定に関する国際規格の提言を可能とするもので極めて意義深いことでもある。

3. 高純度 Cr-Fe 合金の研究

Fe-Cr合金は、現在、フェライト系ステンレス鋼として実用化されている。Crを増せば増すほど耐食性、耐酸化性、強度は向上するが、加工硬化が激しくなり、 σ 相析出、2相分離、475脆性などによる脆化という欠点が著しくなることが知られている。そのため、可塑性のある実用材料とするにはCr量の上限が生じる。現在、関西国際空港ビルの屋根に使われているFe-30%Cr-2%Mo合金が最もCr量の多い実用例である。

1985年頃からCrの高純度化について取り組み、1992年頃には高Crを含むFe合金の高純度化を進めた。1993年には可塑性に富んだ高純度50%Cr-Fe合金の小型インゴット溶製に成功した。この合金は、室温で圧延加工が可能であり、1300°Cでシームレスパイプに加工できるなど、可塑性に富んでいることが分かった。本プロジェクトでは、室温から1300°Cにおける50%Cr-Fe合金の機械的性質や変形機構について、また、700°Cにおいて数千時間時効しても相が形成しないことなどが明らかにすることができた。

さらにCr量の多いFe合金の溶製にも着手した。60%Cr、70%Crを含むFe合金の溶製にも成功した。室温から1300°Cにおける引張り試験によって、Cr量が増すほど強度が高くなり、優れた可塑性も有していることが明らかになった。70%Cr-Fe合金は1100°C以上になるとNi基超合金type718よりも高温強度が高くなり、可塑性が極めて良好であることも分かってきた。すなわち、高純度60%Cr-Fe合金、高純度50%Cr-Ni合金、Ni基超合金を1100°C以上で引張り試験したとき、Ni基超合金は全く変形を伴わない脆性破壊をするがCr-Fe合金は極めて可塑性の高い破壊を示す。また、高純度50%Cr-Fe合金は高温鍛造も自在で、NCフライスでエンジンブレードに加工できるほど切削性に富んでいることが分かってきた。また、CrはNiと比べて熔融温度が約450°C高く、熱伝導度が大きく、密度と熱膨張係数が小さく、表面皮膜の耐酸化性など、高温材料として多くの長所があることも分かってきた。

本プロジェクト「超高純度ベースメタルの科学」から生まれた高Cr-Fe合金が、21世紀のエネルギー産業や航空機産業を支える高温合金となることを願っている。

4. ナノメタジの誕生

鉄やCr-Fe合金などを限りなく高純度化すると、既知でない特性が現れることが分かった。結局、飛躍的特性を有する金属材料を発掘するには、このような現象を積極的に発現させるナノメタラジー（ナノレベルでの原子制御を念頭に、金属を限りなく高純度化し、有用元素を添加し、粒界、クラスター、析出物などをナノスケールで組織制御して、本来の性質を有する金属を発掘するメタラジー）の概念を推進することが有効であるとの結論に達した。

例えば、3N の金属には10原子立方の中に1個の不純物原子が、6N 金属の場合は100原子立方の中に1個の不純物原子が存在する。つまり、不純物原子がランダム分布する間隔は3N 金属では3nm、6N 金属では30nm である。ここで、金属中に1個の不純物原子が入ると、その周囲の5原子間距離にまで影響を与えると考えると、3N 金属では約50vol.%が、6N 金属では0.05vol.%が不純物原子の影響を受けることになる。言い換えれば、金属本来の性質を有する金属を発掘するには、恐らく、0.1vol.%以上が不純物原子の影響を受けない結晶をつくるのがポイントであろう。そのためには金属1g 中の各不純物元素を100ng 以下にするというナノレベルの組成制御を行い、原子レベルで清浄な金属組織を制御することが不可欠であることが分かってきた。なお、この概念は2000年6月フィンランドで開催された第7回「超高純度ベースメタル国際会議」において提言したものである。

5. 結 言

平成7年11月、国会で「科学技術基本法」が可決成立した（法律第130号）。21世紀に向けて、我が国が「科学技術創造立国」を宣言し、明治以来の我が国の技術開発スタイルであった欧米先進諸国へのキャッチアップの時代が終焉し、今後は、世界のフロント・ランナーの一員として、自らが未開の科学技術分野に挑戦するという世界的で類例がない画期的な法律である。また、平成12年4月に取りまとめられた「国家産業技術戦略」において、材料技術は全ての産業活動を支える基盤技術であると位置付けられている。さらに、平成13年度から実施予定の「第二期科学技術基本計画」においても、「ナノテクノロジー・材料」として物質・材料が採り上げられるなど、国産新材料創製への期待はますます高まっている。

このような状況下、金属を飛躍化する原点ともいえるナノメタラジーの概念が生まれたのは誠に意義深い。近い将来、この概念から生まれる金属を最先端材料として産業化する体制を世界に先駆けて確立強化して、金属王国『日本』を実現したいものである。