

氏名	Song SooSun 宋 秀善
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	溶媒抽出法と陰イオン交換法による鉄の高純度精製
指導教官	東北大学教授 一色 実
論文審査委員	主査 東北大学教授 一色 実 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 山村 力

論文内容要旨

鉄は我々にとって昔から馴染みの深い金属であり、様々な分野で様々な形で我々人間生活を支えてきた。鉄の歴史は長く、今まで主に鋼の主成分として、また多元系合金のベースとなる金属として広く使用されてきた。鉄はこのように数多くの金属材料の素材であり、その性質を知ることは材料の基本的設計においても重要である。鉄本来の性質を知るためには高純度化が必要で、高純度化することによって、今まで知られなかった鉄本来の物性及び材料学的性質が明らかにされ、材料の改善や新しい材料としての応用が期待できる。一方、近年、電子工業用のターゲット素材などとして高純度鉄の用途も広がり、今後その需要も増加すると予測されている。これらの点から実用的な高純度鉄の作製及び精製プロセスの開発が極めて重要である。また、種々の物性値の純度依存性の報告から残留抵抗比 3000 以上の高純度鉄が必要と考えられる。

鉄の高純度精製方法には種々な方法があるが、物理的な精製法は炭素、窒素など非金属不純物の除去には有効であるが Ni, Co, Cu などの金属不純物の除去、低減化には適していない。また、実験室規模で処理量も少ない。他方、化学的精製方法はこれら金属不純物の低減に有効と言え、また大量処理も可能である。

本研究では化学的精製方法のなか、イオン交換に比べ、より大量生産に向き、経済性の向上に有利と思われる溶媒抽出法を主体とした実用的な鉄の精製プロセスの開発を試みた。また、溶媒抽出後、簡便化された陰イオン交換法を開発し両者を用いる連続的な精製を行い、さらなる高純度鉄精製を計ると共に、最終の溶解精製法として水素プラズマ溶解あるいは電子ビーム溶解を適用することで残留抵抗比 3000 を越える高純度鉄の作製および精製プロセスの開発を目的とした。

溶媒抽出法においては、Fe(III)の優れた抽出剤として知られている 4-メチル-2-ペンタノン(通称メチルイソブチルケトン(MIBK)、以後略称を使用、MIBK と呼ぶ)を用い、鉄を塩化第1鉄と第2鉄の形で2段階の抽出を行い、ほぼ全不純物元素を鉄から分離除去した。本溶媒抽出法より、残留抵抗比約 100 である原料鉄を 1300 まで向上(純度3ナインから5ナイン程度まで向上)させることに成功し、鉄の高純度化に本溶媒抽出法が有用なことが確認された。

また、溶媒抽出後、陰イオン交換法を適用することにより、殆どの元素が 0.1 mass ppm 以下まで低減化され、残留抵抗比 1400 程度の高純度鉄が得られた。さらに、電子ビーム溶解を加えることで残留

抵抗比が最高 5020 の高純度鉄（純度 3 ナイン程度の原料鉄が 6 ナイン近くまでの純度に該当）を得ることができた。このように本研究では溶媒抽出法により本格的な鉄の高純度化を初めて明らかにすると共に、溶媒抽出法と陰イオン交換法によりさらなる高純度鉄の作製および、高純度鉄精製プロセスの開発を確立した。以下に本研究の内容を本論文の構成にしたがって要約する。

第 1 章では本研究の背景、鉄の高純度化の現状及び本研究の目的について述べた。

第 2 章では溶媒抽出法による鉄の高純度精製を行う前に、鉄および各不純物元素の溶媒抽出法による分離条件を検討した。鉄は塩化第 1 鉄(Fe(II))と塩化第 2 鉄(Fe(III))があり、両者の MIBK への抽出挙動を調べた。水溶液相の塩酸濃度が高すぎるか、低すぎると両相の分離が困難であった。Fe(III)の抽出率は塩酸濃度 5 規定で 98%前後、6 規定で 99%以上であり、Fe(III)の抽出において水溶液相の塩酸濃度は 5~6 規定の範囲が適していることが判った。一方、Fe(II)は Fe(III)と正反対の抽出挙動を示し、抽出率は 6 規定塩酸濃度で 2%程度で殆ど抽出されないことを確認した。また、2 相の分離は振とう後静置し、約 10 秒程度の短時間で平衡に到達し、鉄の濃度が高くても（本実験では 30 kg/m³）塩酸濃度が 5~6 規定の範囲で Fe(III)の高い分配比及び抽出率(99%以上)が得られ、本溶媒抽出法が、鉄の精製において有効であることが明らかにされた。次に、MIBK に抽出されると予想される元素と抽出されないと予想される元素のなかから 10 元素 (Cr,V,Cu,Cd,Co,Mn,Zn,Mo,Sb,Sn) を選び、Fe(II)と Fe(III)の抽出段階で不純物として 0.01%(3×10⁻³ kg/m³)添加し、高濃度鉄と共存するときの各不純物の抽出挙動及び分離条件を検討した。その結果、Fe(III)抽出段階では MIBK 相に抽出されない Cr,V,Cu,Cd,Co,Mn,Zn が Fe(III)から分離除去されることが確認された。一方、Fe(II)の抽出段階では有機相に抽出される Mo,Sb,Sn が有効に分離除去されることが確認された。すなわち、MIBK 相へ抽出されない不純物は Fe(III)の抽出段階で、また、MIBK 相へ抽出される不純物元素は Fe(II)の抽出段階で分離除去可能と判断され、鉄の高純度精製への応用の可能性を確認した。このことから、鉄を Fe(II)と Fe(III)の両抽出段階を連続的に重ねて行えばほぼ全不純物元素が鉄から分離除去でき、高純度鉄が得られると判断された。

第 3 章では第 2 章での基礎実験結果の知見を基に、原料として日本鉄鋼協会の標準物質である JSS003-3 を用い、溶媒抽出法による鉄の高純度精製を行った。鉄を塩酸に溶解すると最初塩化第 1 鉄(Fe(II))塩酸溶液になり、この段階で MIBK へ抽出される元素を Fe(II)と分離除去することができた。また、この塩化第 1 鉄塩酸溶液を酸化し、Fe(III)の塩酸酸性水溶液として溶媒抽出を行い、MIBK へ抽出されない不純物元素を Fe(III)と分離除去することができた。本精製法はこのように Fe(II)と Fe(III)抽出を連続的に行い、全元素を分離除去する特徴を有する。溶媒抽出後、回収した高純度 FeCl₃ 溶液を蒸発乾固・酸化させ水素還元、プラズマアーク溶解など一連の工程を経て高純度鉄を得、純度評価を行った。本溶媒抽出法より殆どの不純物元素が低減化され、残留抵抗比約 100 程度である原料鉄が 1300 まで向上した。これは純度 3 ナイン程度の原料鉄が 5 ナイン近くまで純度が向上したことを意味し、鉄の高純度化精製に本溶媒抽出法が有用なことが立証された。

第 4 章では溶媒抽出法後、陰イオン交換法よりさらなる鉄の高純度化を目的に、まず、鉄と各不純物の陰イオン交換樹脂への吸着、溶離曲線を求めた。その溶離曲線から不純物元素の分離除去条件および、陰イオン交換法による鉄の精製の最適条件を検討した。具体的には FeCl₃ · 6H₂O を塩酸溶液に溶解し、不純物元素としては第 3 章の溶媒抽出法による鉄の精製時微量残存した Al,Co,Cu,Ti と、低

濃度塩酸濃度域で強く吸着されると予想される Zn と吸着されないと予想される Mn を選び、鉄に対し 0.05 % (1×10^{-2} kg/m³) 添加し、溶離曲線を求め、鉄と各不純物元素の分離除去の可能性を検討した。その結果、Cu を除いて各不純物元素は陰イオン交換法よりさらに鉄から分離除去され、陰イオン交換法を付加することで鉄の高純度化がより進むと判断された。一方、Cu は鉄と共に挙動し、陰イオン交換精製では分離が難しく、陰イオン交換精製の前段階で予め除去する必要があると判断された。最終的に鉄の陰イオン交換精製条件は 5 規定の塩酸溶液中ローディング、5 規定塩酸溶液で洗浄、0.5 規定の塩酸で溶離することが適すると判断された。また、鉄の高濃度域でも (本研究では 20 kg/m³) 陰イオン交換法による各不純物の分離除去が可能なることから陰イオン交換法による鉄の高純度化が可能と判断された。次に、原料鉄として日本鉄鋼協会の標準物質である JSS003-4 を用い、今回の条件でどこまで鉄の高純度精製が可能かを試みた。その結果、本陰イオン交換法により精製された鉄の残留抵抗比は約 760 であり、残留抵抗比約 100 である原料より高純度化された結果を得た。これは純度 3 ナイン程度の原料鉄が 4 ナイン 5 程度まで高純度化されたことを意味し、鉄の高純度化に本陰イオン交換法が有用なことが確認された。したがって、溶媒抽出後、陰イオン交換精製を行うことでさらに鉄の純度の向上が期待される。

第 5 章では第 3 章と第 4 章の実験結果から得られた知見を元に、溶媒抽出法と陰イオン交換法によるさらなる鉄の高純度精製を試みた。原料として日本鉄鋼協会の標準物質である JSS003-4 を用い、溶媒抽出後、陰イオン交換精製を行った。溶離条件は第 4 章で述べたことと同様である。溶媒抽出後、陰イオン交換法より回収した FeCl₃ 溶液は第 3 章で述べたような手順で鉄を回収し純度を評価した。このように精製された鉄の残留抵抗比は約 1400 であり、溶媒抽出法のみでの精製で得られた残留抵抗比 950 より、また、陰イオン交換法のみでの精製で得られた残留抵抗比 760 より残留抵抗比が高く、本溶媒抽出後、陰イオン交換精製の有効性が実証された。また、第 4 章で陰イオン交換法で分離除去できなかった Cu など殆どの不純物元素が溶媒抽出法と陰イオン交換法より 0.1 mass ppm 以下まで低減化されたことがグロー放電質量分析(GDMS)結果から明らかにされた。さらに、プラズマアーク溶解後、電子ビーム溶解を加えた試料の残留抵抗比は 5020 まで向上され、残留抵抗比約 100 である原料鉄より遙かに高純度化されたことが立証された。特に、電子ビーム溶解による Si の除去が実験的に確認され、残留抵抗比の向上が認められた。この残留抵抗比約 5020 というのは純度で表すると約 6 ナイン程度の高純度鉄に対応し、本研究の目的を達成することができた。また、残留抵抗比と GDMS 分析の結果から残留抵抗比 5020 の試料中残留抵抗比に大きい影響を及ぼす不純物は P, Al であり、P を 0.05 mass ppm、Al を 0.1 mass ppm まで低減すれば $RRR_H \approx 8000 \sim 9000$ まで向上すると予想され、P, Al の除去の工夫が必要であると判断された。

第 6 章では本論文の結果を章ごとにまとめた。

以上のように有機溶媒として MIBK を用いる、溶媒抽出法による本格的な鉄の高純度化への応用は本研究が初めてであり、その有効性を明らかにすることができた。また、本溶媒抽出法と陰イオン交換法は鉄の高純度精製に有効であり、将来大量で実用的な高純度鉄製造の面においても有用に用いられると判断される。

審査結果の要旨

材料の高純度化に対する関心が高まっている現在、高純度鉄は研究用のみならず化合物半導体用素材としても注目されている。本論文は溶媒抽出法および簡便な陰イオン交換法を主体とした残留抵抗比3000以上の高純度鉄を作製可能な鉄の精製プロセスの開発を行った経緯を纏めたもので全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景及び本研究の目的について述べている。

第2章では、溶媒抽出法による不純物元素の分離条件を検討した結果を述べている。溶媒としてメチルイソブチルケトン (MIBK) を用い、塩酸酸性水溶液中からの鉄および不純物元素の抽出挙動を調べた。5-6 N塩酸濃度域でFe(II)は抽出されず、逆にFe(III)は抽出されることを利用することによって、全不純物が分離可能であることを示し、溶媒抽出法による鉄の精製法を提案している。

第3章では、2章の結果を基に実際に精製を試み、溶媒抽出法による鉄の精製効果を明らかにしている。残留抵抗比約100程度の原料電解鉄を素材として残留抵抗比約1300の高純度鉄が得られ、鉄の高純度精製に前章で提案した溶媒抽出法が有効であることを実証している。

第4章では、陰イオン交換法による不純物元素の分離条件を検討し、陰イオン交換法の精製効果を調べている。Fe(III)の陰イオン交換樹脂への固着、溶離の簡単な操作で、多くの不純物元素を除去可能であることを示した。電解鉄を原料として本研究で得られた条件のもとに精製を行い、残留抵抗比760を得、陰イオン交換法の精製効果を明らかにしている。

第5章では、3章および4章で得られた結果を基に、溶媒抽出法と陰イオン交換法による鉄の高純度化を試みている。また、最終段階で電子ビーム溶解を加え、残留抵抗比約100である原料鉄から最高5020の高純度鉄を得ている。また、グロー放電質量分析による不純物分析の結果、各過程で不純物の除去挙動が確認され、本精製法が鉄の高純度化に有効なことを明らかにしている。

第6章は本論文の結果を総括したものである。

以上要するに、本論文は溶媒抽出法および陰イオン交換法を主体とした鉄の高純度化プロセスを開発したものであり金属工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。