

氏名(本籍)	高木清一 (京都府)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第367号
学位授与年月日	昭和48年1月10日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	鉄の精製と極低温における電気抵抗
論文審査委員	(主査) 教授 井垣 謙三 教授 金子 秀夫 教授 木村 宏 教授 平野 賢一

論文内容要旨

第1章 序 論

高純度鉄は金属材料の中心である鉄鋼の基礎研究にとって重要であり、また最近ではBCO金属の格子欠陥研究の中心として、ますますその重要性を深めてきた。しかしながらより純度の高い鉄を作製することはまだ多くの困難を伴っており、高純度鉄と称されるものの純度も他の金属にくらべてまだかなり低い水準にある。今後ますます基礎研究上超高純度鉄が必要とされる情勢にある今日、さらに程度の高い高純度鉄を得ることを目的に精製条件に関して種々の詳細な実験を積み重ねる必要があるがこのような研究はまだ少ない。

他方高純度精製研究には極微量不純物分析が不可欠である。極低温における電気抵抗は純度に敏感に依存するので一般に高純度金属の純度の総合的尺度として残留抵抗比 $R/R_t \equiv \rho(298^\circ$

$\rho(4.2^\circ\text{K})$ } がよく用いられる。このような判定が有効なのは極低温における電気抵抗が不純物による抵抗 ρ_{imp} に等しいと近似できる場合である。ところが鉄は強磁性金属であるため強磁性に起因する抵抗 ρ_{mag} の寄与があり $\rho(4.2^\circ\text{K}) = \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{mag}}$ となる。この場合、純度が高くなり ρ_{imp} が小さくなると ρ_{mag} の $\rho(4.2^\circ\text{K})$ への寄与が大きくなり、もはや $\rho(4.2^\circ\text{K})$ は ρ_{imp} に等しいと近似できなくなる。したがって今後鉄の純度判定に、また他の鉄の物性研究の測定手段として極低温における電気抵抗を用いるためには、電気抵抗に及ぼす種々の磁気的な因子について詳細に調べ再現性のある一義的な測定値が得られる電気抵抗測定条件を確立しておく必要がある。

第2章 実験方法

素材としては、製法、浴組成の異なる3種類の市販電解鉄とJohnson-Matthey純鉄を用いた。浮遊帯熔融精製は高周波内熱式装置(400kc)を用い、150mmHgの圧に封入した乾水素雰囲気中で行なった。陰イオン交換精製は強塩基性陰イオン交換樹脂ダイヤイオンSA10Bを内径7.2mmのカラムに使用状態で長さ700mmになる様に充填して行なった。

電気抵抗測定は直流4端子法で行なった。多結晶試料は直径0.5mm長さ160~180mmであり、単結晶試料は直径0.7mmで、これは約3.5%の引張歪を加えた後乾水素を流した温度勾配炉中を約7mm/hrの速度で下降させ作製したものである。

第3章 極低温における高純度鉄の電気抵抗

まず極低温における電気抵抗が①測定電流密度、②試料の純度、③多結晶か単結晶か、④単結晶については結晶方位、によってどのような変化を示すかを広い電流密度範囲にわたって詳細に調べた。

その結果を多結晶について図1に、単結晶について図2.図3(上の曲線,上の目盛)に示す。液体He温度における外部磁場零での鉄の電気抵抗 $\rho(4.2^\circ\text{K})$ が測定電流密度、試料の純度に大きく依存し、純度が高くなるにつれとくに低電流密度範囲で電流密度依存性が大きいことが明らかになった。抵抗比 R/R_0 が測定電流密度に依存することも図からわかり、測定条件を明記せずに用いられてきた従来の抵抗比 R/R_0 値では純度の比較ができないことが明瞭に理解できた。

測定電流密度増加に伴う電気抵抗増加の機構については磁壁による伝導電子の散乱による説明と内部磁場による説明がある。本実験においてはほぼ同じ程度の純度の単結晶、多結晶について電気抵抗の電流密度依存曲線を比較すると(例えば図2)、粒界が存在するため多結晶の場合磁区構造が粒界近傍で複雑であり、磁壁密度がそれだけ単結晶の場合より大きいと考えられるにもかかわらず単結晶の方が多結晶より電気抵抗が大きいこと、また0.5mmφの試料に

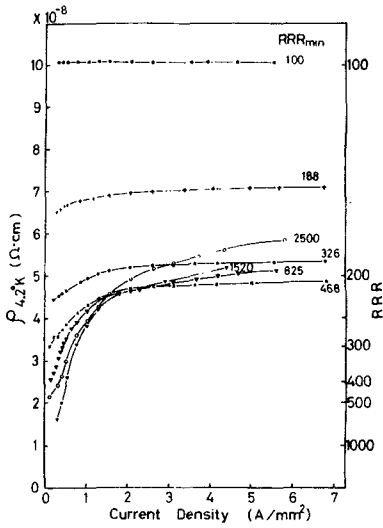


図1 種々の純度 (RRR_{min} により表示) の多結晶鉄の電気抵抗の測定電流密度依存性 ($4.2^{\circ}K$)

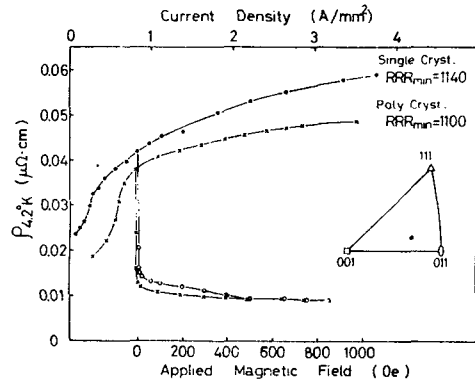


図2 純鉄単結晶 ($RRR_{min} = 1140$) と純鉄多結晶 ($RRR_{min} = 1100$) の電気抵抗の測定電流密度依存性 (上の曲線, 上の目盛) および縦磁気抵抗変化 [$4.2^{\circ}K$] (棒状単結晶試料の長軸方位をステレオ図中に示す。)

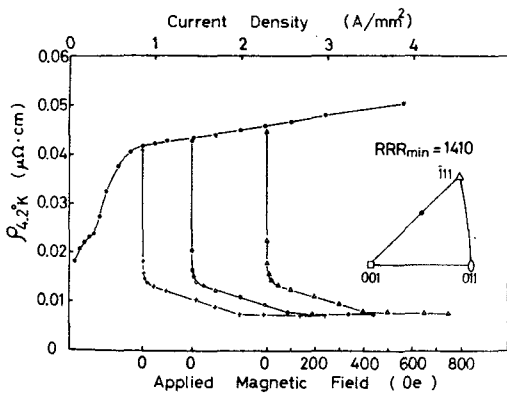


図3 純鉄単結晶 ($RRR_{min} = 1410$) の電気抵抗の測定電流密度依存性 (・印曲線, 上の目盛) および数種の電流密度における縦磁気抵抗変化 (外部磁場は各電流密度について原点をずらして下の目盛で示している) [$4.2^{\circ}K$] (棒状試料の長軸方位をステレオ図中に・印で示す)

対して電流密度 0.8 A/mm^2 以上では最も電流磁場の強い試料表面で 20 Oe 以上あり電流方向に垂直な方向への磁化がかなり進行していると考えられ、したがって磁壁密度が低電流密度での初期状態に比較して増加しているとは非常に考えにくい、にもかかわらず電気抵抗は電流密度増加とともに増大していること、などからその主なる原因は磁壁よりむしろ各磁区内の内部磁場による伝導電子の散乱にあると考えられる。この内部磁場による散乱抵抗は種々の外部磁場条件によって変化するから、もはや $\rho(4.2^\circ\text{K})$ は不純物濃度に比例せず、したがって $\rho_{H=0}(4.2^\circ\text{K})$ を用いた従来の抵抗比 R/R_0 は総合的純度を示す尺度となり得ないし、また格子欠陥研究において $\rho_{H=0}(4.2^\circ\text{K})$ を用いるのも不適當である。

そこで電流磁場による磁気抵抗の寄与が取除かれるような条件でかつ他との比較ができる値が一義的に定まるような条件が得られないかを追求しようとして続いて詳細に縦磁気抵抗効果を調べた。すなわち数種の結晶方位の高純度単結晶鉄と純度を異にする数種の多結晶鉄を用いて、 4.2°K における縦磁気抵抗変化の電流密度、磁場、純度依存性を調べ、さらに低磁場での磁気抵抗機構についても検討した。

その結果、純度にかかわらずまたどのような結晶方位の単結晶、多結晶であるかに依存せず $700 \sim 800 \text{ Oe}$ の縦磁場をかけることにより強磁性に起因する抵抗は抑制され電気抵抗は最小値 ρ_{\min} に達することが明らかになった。またこの値 $\rho_{\min}(4.2^\circ\text{K})$ は測定電流密度に依存することもなく測定精度 $5 \times 10^{-11} \Omega\text{-cm}$ で一義的に定まることがわかった。したがって格子欠陥研究をはじめ種々の物性研究において高純度鉄の極低温における電気抵抗を測定する際にはこの条件の ρ_{\min} の値を求めて用いるのが適當であり、この値を用いて表わした抵抗比 R/R_{\min} $\{ \equiv \rho(298^\circ\text{K}) / \rho_{\min}(4.2^\circ\text{K}) \}$ は純度判定基準として用いることができる。

図 2, 3 のように高純度鉄単結晶はそれぞれの結晶方位特有の磁化曲線によく対応した縦磁気抵抗曲線を示し最初の急激な減少は不連続磁化範囲に対応し、その後のゆるやかな減少は回転磁化範囲に対応していると考えられる。低磁場における抵抗減少機構にはやはり内部磁場による説明と磁壁散乱による説明があるが現在のところまだ十分に明らかになっていない。この点に関しては最初の小さな縦磁場領域においては電流方向に垂直な磁壁はその磁壁密度が急激に何桁も減少する可能性はないと考えられること、一方電流に垂直な磁区の体積は明らかに減少するから電流に垂直な内部磁場による散乱は減少すること、さらに結晶軸が $[111]$ に近い単結晶鉄の磁気抵抗曲線(図 3)を見ると回転磁化範囲に対応する部分での抵抗減少がかなり大きいこと、などから磁壁散乱によるというよりはむしろ内部磁場による散乱が主要な役割を果たしていると考えられるのが妥当であると思われる。

第4章 鉄の高純度精製

前章の結果から、鉄の極低温における電気抵抗には ρ_{mag} が存在するため従来の抵抗比 RRR は純度を反映せずその結果 RRR 値で判定する限りこれまで例えば“鉄の浮遊帯溶融精製効果はあまりない”といった評価がなされていたと考えられる。そこで ρ_{mag} の寄与を最小に抑えた新しい純度判定基準に基づいて鉄に対する種々の精製法を再評価してみる必要がある。本実験では数種の異なる品位の純鉄を素材として用いて、まずこれに浮遊帯溶融精製法、真空、乾水素、湿水素処理を施してその精製条件を再検討しその精製効果を再評価した。さらに純度の向上を目指してまだ報告の少ない陰イオン交換精製を行ないその精製効果ならびにこれに浮遊帯溶融精製法、真空、乾水素、湿水素処理を併用することの効果を追求め、放射化分析、固体質量分析による定量分析結果も併せて考察し、より純度の高い安定した組成の鉄を作製する条件を明らかにしようとした。

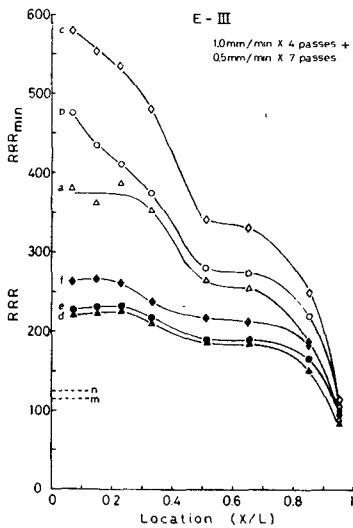


図4. 電解鉄Ⅲの浮遊帯溶融精製効果

精製回数 ($1.0 \text{ mm/min} \times 4 \text{ 回} + 0.5 \text{ mm/min} \times 7 \text{ 回}$), $L = 100 \text{ mm}$

- a (RRR_{min}), d (RRR) : 浮遊帯溶融後 24 h r 真空処理
- b (RRR_{min}), e (RRR) : 浮遊帯溶融後 24 h r 真空処理 + 24 h r 乾水素処理
- c (RRR_{min}), f (RRR) : 浮遊帯溶融後 24 h r 真空処理 + 24 h r 乾水素処理 + 24 h r 湿水素処理
- m (RRR_{min}) : 素材を 24 h r 真空処理
- n (RRR_{min}) : 素材を 24 h r 真空処理 + 24 h r 乾水素処理 + 24 h r 湿水素処理

その結果、まず図4に1例を見るように新しい抵抗比 RRR_{min} は帯溶融試料の始端、中央部、終端での純度の差を明瞭に示し、電気抵抗比による鉄の純度判定には RRR_{min} を用いるべきことが確められた。そして浮遊帯溶融精製法が従来考えられていた以上に金属不純物の除去に対して有効であること、帯溶融回数の増加に伴う精製効果も従来考えられていたより大きいことなどが明らかになった。また陰イオン交換精製が非常に効果的（例えば素材に 120 ppm 存在した Co が陰イオン交換後 4 ppm に減少した）であるうえ陰イオン交換精製後も浮遊帯溶融精製は

有効に働らき，鉄の純度向上にさらに寄与することが明らかになった。

またJohnson-Matthey 純鉄を浮遊帯熔融精製後真空，乾水素，湿水素処理することにより $RRR_{\min} = 2520$ の高純度鉄が得られたほか，市販の電解鉄を陰イオン交換後，浮遊帯熔融，真空，乾水素，湿水素処理することにより $RRR_{\min} = 1100$ 程度の高純度鉄が再現性よく作製されることが明らかになった。

第5章は総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

高純度試料の作成は、その物質本来の性質を把握し、それを活用するために、最初になされなければならない重要な課題であるが、工業的に広く用いられている鉄の場合、同族遷移金属間の相互分離の困難さ、炭素や酸素などの非金属元素との間の強い相互作用が障害となって、まだまだかなり低い純度水準にしか達していない。

金属の総合的な純度判定の尺度として、残留電気抵抗比、すなわち室温と液体ヘリウム温度との電気抵抗比 R/R_0 が一般に用いられるが、鉄の場合強磁性に起因する抵抗が極低温でも無視できないので、これを純度判定の尺度として用いることができない。本論文は、純度判定の尺度を提案し、有効な精製を行なう上の指針を明らかにしたもので、全篇 5 章よりなっている。

第 1 章は序論であり、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第 2 章では、対象とした素材、単結晶作製、浮遊帯溶融精製、陰イオン交換精製、極低温電気抵抗測定など、本研究で用いた実験方法について述べている。

第 3 章は、高純度鉄の極低温における電気抵抗について述べたもので、本論文の中心をなしている。まず、測定電流密度の影響について (i) 試料純度、(ii) 結晶粒界の有無 (iii) 結晶方位 の効果を明らかにする目的で、広い電流密度範囲にわたって詳細に調べている。その結果、測定条件を明確に規定せずに行われてきた従来の R/R_0 値では純度の比較はできないことが明らかにされた。この効果は電流磁場によって生じる磁気抵抗からの寄与であって、縦磁場をかけることによって、磁気抵抗の寄与が最小になり、電気抵抗は最小値 ρ_{\min} に達するが、この値は測定電流密度に依存することもなく、一義的に定められるものであることを示し、この値を用いての抵抗比 R/R_{\min} は、総合的な純度判定の基準として用いるのに適当であることを提案している。

その他、単結晶の縦磁気抵抗が結晶方位に特有の磁化曲線と極めて良く対応していること、ほぼ同一純度の多結晶と単結晶の電気抵抗の差などから、磁気抵抗の主な原因は、磁壁による伝導電子の散乱よりも、むしろ各磁区内の内部磁場による散乱にあるとしている。従来論議の分れていた点に判断を与えたもので、本論文の貢献の一つである。

第 4 章は、 R/R_{\min} を用いて、精製効果を検討した結果について述べたものである。放射化分析、固体質量分析による定量分析結果を併せて考察し、より高純度の試料を再現性良く作製する条件を明らかにしている。すなわち、浮遊帯溶融精製が金属不純物の除去に対して有効であること、陰イオン交換精製も効果的であり、これに浮遊帯精製を併用すると、より一層純度の向上することを明らかにしている。Johnson-Matthey 純鉄を浮遊帯溶融精製した後、真空、

乾水素，湿水素処理することにより， $RRR_{min}: 2520$ の高純度鉄が得られたほか，国産電解鉄を陰イオン交換精製した後，浮遊帯精製，真空，乾水素，湿水素処理することにより， $RRR_{min}: 1100$ 程度の高純度鉄が得られることが明らかにされている。

第5章は総括である。

以上要するに，本論文は強磁性金属である鉄の磁気抵抗を検討することによって，総合的な純度の判定基準を提案し，これを用いて精製効果を評価して，鉄の高純度精製に関して新しい多くの知見を加えたもので，金属工学の発展に寄与する所が少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。