

古代上質鉄から発想を得た 高耐食性 Fe-Cr 合金

一色 実*

1. はじめに

1995年に出版されたまてりあの特集記事⁽¹⁾に、「法隆寺の昭和の解体工事で取り出された古代の釘が非常に健全で耐食性に優れ、そのまま再使用できるものさえあることを知ったのは60年近い昔のことであった」と、著者の師である井垣謙三東北大学名誉教授が述べている。また、その体験と共に現在の実用鋼が複雑な多元系であるため鉄本来の特性が明らかにされていないと考えられるに至ったことが、鉄の精製を研究課題の一つに取り上げた理由になったとの記述がある。

著者は、学生時代、師の研究室に配属になり、鉄の高純度化に関する研究と出会い、幸いにして残留抵抗比[†]($RRR_{H,4.2K}$)で判断する限り世界最高純度の鉄を手にすることができた。くろがねと呼ばれた鉄の表面がピカピカの金属光沢を示すことに感激した記憶がある。

著者自身の発想ではないが、研究の一部に携わった者として、本稿ではたたら製鉄法によって作製された和鉄の高耐食性に発想を得、結果として高耐食性 Fe-Cr 合金開発の可能性が見出された経緯について述べる。まず、たたら製鉄法の概略および和鉄の特徴を簡単に述べた後高純度鉄の作製および耐食性の評価結果を紹介し、和鉄との関連について述べる。最後に、高純度 Fe-Cr 合金の耐食性評価について紹介することにする。

2. たたら製鉄法と和鉄の特徴

(1) たたら製鉄法

砂鉄を原料とするたたら製鉄法のルーツは東南アジアとさ

れており、大陸と海洋の2つの経路を経て種子島に伝わったとされている⁽²⁾。その後、九州を経て砂鉄の豊富な中国地方へ広がり我が国独自の発展を示した。

たたら製鉄法は、砂鉄から直接鋼を作る鋳(ケラ)押し法と、銑(ズク)を作ることを目的とする銑押し法の2つに分類される⁽³⁾。炭素濃度の低い鋳は鋼の原材料となり、鍛造と焼き入れが可能で、良質部は玉鋼と呼ばれ日本刀の作製に用いられるほか、刃物、工具などに用いられる。一方、銑は炭素濃度が高く、铸件に用いられると共に脱炭処理により包丁等に用いられてきた。銑押し法は鎌倉時代に確立され、鋳押し法が確立したのは室町時代後期とされている⁽⁴⁾。

たたら製鉄法の調査のために、遺跡の考古学的研究⁽⁵⁾、鉄器の化学分析、非破壊機器分析⁽⁶⁾および中性子放射化学分析⁽⁷⁾⁽⁸⁾といった組成分析と共に金属学的組織観察が行われている。さらに、加速器質量分析による¹⁴C年代測定法⁽⁹⁾、Pb同位体比の測定あるいは出土品に付着した土中の花粉分析による産地推定⁽¹⁰⁾、錆からの材質と製法の推定⁽¹¹⁾も試みられている。

(2) 化学組成と耐食性

たたら製鉄法で作製された鉄器中の不純物は原料砂鉄と作製法に依存し、作製された場所および時代にも依存することになる。表1に分析値の例⁽¹²⁾を示した。他の報告からも、現在の高炉鉄と比較して、Si, P, Ti, SおよびMnなどの不純物濃度が低いことが知られている⁽¹³⁾。木炭を還元剤として用いるたたら製鉄法では、高炉鋼で問題となるコークス由来のS濃度が低く、さらに、低温還元かつ低還元性雰囲気であるためSi, Al, TiおよびMn等の不純物は還元されず在物中に存在することになる。

* 東北大学名誉教授

Highly Corrosion Resistant Iron-chromium Alloy Inspired By High Quality Ancient Iron; Minoru Isshiki (Professor Emeritus, Tohoku University, Sendai)

Keywords: ancient iron, high-purity iron, high-purity iron-chromium alloy, corrosion resistance, oxidation

† 室温での電気抵抗率を4.2 Kの電気抵抗率で割った値で、この値が大きいほど純度が高い。鉄の場合は自発磁化による磁気抵抗の寄与を最小にするために4.2 Kにおける測定は60 kA/mの縦磁場中で行う。

2016年5月18日受理[doi:10.2320/materia.56.125]

表1 各種古代鉄器の分析組成 (mass ppm).

鉄器試料	Na	Al	Si*	S**	Ca*	Ti	Ti*	Cr*	Mn	Co*	Ni*	Cu	Cu*	Ga	As	In	W	非金属介在物中から 検出された元素
飛鳥時代の釘	8.9	46	39	24	120	<10	ND	<3	10	44	17	46	80	19	14	<0.8	4	Fe
法隆寺五重塔釘 (創建当初)	23	293	48	21	14	365	160	64	29	244	633	140	109	57	15	<0.2	<10	Fe, Ti, V, Cr
薬師寺学校菩薩 鉄心(奈良時代)	8.4	140	63	19	41	256	106	60	22	146	240	60	78	19	13	<0.5	<7	Fe, Ti, Mn, Al
鎌倉時代鍔鉄板	<3	20	33	120	14	<25	6	48	56	40	55	137	210	11	24	<0.4	5	
海住山寺塔鉄材 (鎌倉時代)	13	65	120	—	ND	<30	ND	30	11	89	39	27	23	11	11	<0.5	<0.4	Fe, Al, Si
姫路城かすがい (慶長年間)	7.8	45	31	—	25	<10	7	<3	2.5	72	102	209	140	79	56	<0.4	—	Fe, Ti, Mn, V

(*: 原子吸光分析, **: 川崎製鉄技術研究所依頼分析, 他は中性子放射化分析)

たたら製鉄法で得られた和鉄の重要な特徴の一つは耐食性に優れていることで、表面は酸化皮膜で覆われているが、表面を研磨すると金属光沢を示す面が現れる。井垣⁽¹²⁾は、現在の高炉鋼の場合、Sによる脆化を抑えるためにMnが添加され耐食性に有害なMnSが生成するが、たたら製鉄法ではMn添加の必要がないこと、そして耐食性に有害な不純物濃度が低いことが、高炉鋼よりも耐食性に勝る原因であると考えた。

一方、永田と古主⁽¹³⁾は、奈良時代から現代までの和釘試料に対して、電子線マイクロアナライザを用い介在物の影響を受けない微小部の酸素分析を行い、固溶酸素濃度が過飽和状態にあることを明らかにした。FeOからFe₃O₄+Feへの共析変態温度以下で、この過飽和の酸素を含む和釘表面上には安定な黒錆であるFe₃O₄薄膜が形成されて高耐食性をもたらすと推測している。

3. 高純度鉄の作製と酸化および耐食性評価

(1) 鉄の高純度化

著者らは、鉄本来の性質を知ることとを目的として高純度化プロセスの開発を行った。帯溶融法あるいは電子ビーム溶解といった物理的精製法のみでは特定の不純物しか除去できないことを考慮し、陰イオン交換法を主とした高純度化プロセスの開発に取り組んだ。陰イオン交換法、真空中における浮遊帯溶融精製および水素処理を組み合わせることにより、市販電解鉄から初めてRRR_{H,4.2K}値が10000を超える高純度鉄を得ることができた⁽¹⁴⁾。また、溶媒抽出法の適用も試みた。さらに、陰イオン交換法と水素プラズマ溶解を組み合わせ、グロー放電質量分析法による評価結果として9.99998 mass% (5N8)の純度を有する高純度鉄が得られる実用規模のプロセスも確立した⁽¹⁵⁾。これらプロセスで作製した高純度鉄を用い、耐食性も含め鉄本来の特性を多くの研究者の協力を得て明らかにすることができた。

(2) 自然酸化膜の評価

鈴木ら⁽¹⁶⁾は、高純度鉄および高純度銅表面の自然酸化膜

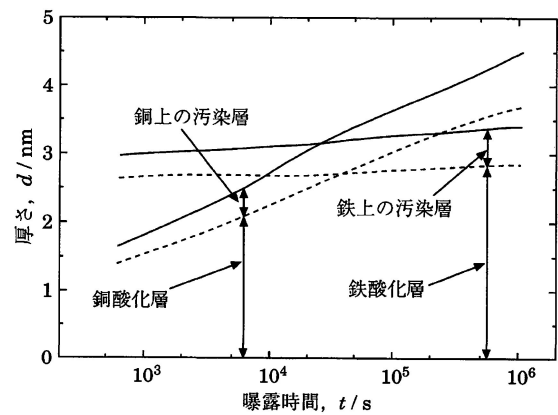


図1 大気暴露時に高純度鉄および高純度銅表面上に室温で形成された酸化膜厚さの時間変化。

形成を角度分解X線光電子分光法で調べた。公称純度5Nの市販純銅および市販純鉄に減圧水素雰囲気下で浮遊帯溶融精製を施して得た高純度鉄 (RRR_{H,4.2K} > 7000) と高純度銅 (RRR > 20000) を冷間圧延後、水素雰囲気中でアニールし、試料として用いた。超高真空中でArイオンパターを施し清浄表面を得た後大気暴露を行い、酸化膜厚の大気暴露時間依存性を評価した。

図1に示すように、高純度銅の場合大気暴露直後の酸化膜は薄い、時間経過と共に酸化が進行することが分かる。それに反して、高純度鉄の表面上には大気暴露直後に数ナノメートル厚さの酸化膜が形成されるが、その後酸化の進行はほぼ停止することが分かった。つまり、高品位で緻密な酸化膜が保護膜となり、その後の腐食および酸化を抑制していることになる。この事は、高純度鉄が大気中で数十年経過後も金属光沢を保ち続けていることと対応する。

(3) 高温酸化膜

FeOの共析変態温度833K以上で、鉄の高温酸化膜はFe素地/FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃の3層構造となる。酸化速度則は放物線則に従い、FeO層中のFeの外方拡散が酸化の律速過程とされているが、その放物線速度定数は報告により大きく異

なっている。高純度鉄の酸化挙動および微量不純物の影響を調べるため、溶媒抽出法と陰イオン交換法により精製した5 N以上の高純度鉄と公称純度3 Nの市販電解鉄を用い、0.1 MPaの純酸素雰囲気中873-1173 Kの範囲で熱重量測定法を用いて高温酸化挙動を調べた⁽¹⁷⁾。

873 Kおよび1073 Kにおいて測定した酸化重量増の2乗と時間との関係を図2に示す。高純度鉄の結果は実験範囲内で直線関係を示し放物線則に従うが、電解鉄では酸化速度が小さく、さらに放物線則から下方へのずれを示した。また、断面観察の結果、電解鉄上の全酸化膜厚に占めるFeO層の割合は、高純度鉄より小さいことも明らかとなった。さらに、電解鉄ではFe/FeOおよびFeO/Fe₃O₄両界面にボイドの形成が観察されたが、高純度鉄の場合にはボイドは観察されず、界面の優れた密着性が認められた。

この様に、10 ppm オーダーの不純物が酸化に大きく影響することが明らかとなった。2次イオン質量分析法による結果から、電解鉄ではFe/FeO界面からFeO側にSi等の不純物の濃縮が観察され、高純度鉄と異なる酸化挙動の原因と考えられた。

古主⁽¹⁸⁾は、備中国分寺和釘の酸化被膜を詳細に調べ、熱間鍛造で作製された和釘の酸化被膜が3層構造であることは現代鋼と同様であるが、以下のような異なる結果を得ている。つまり、Fe₂O₃から成る最表面側にもFeOが存在すること、また鉄側のFeO層は結晶子サイズが10 nm程度の微粒子で、現代鋼には認められない優れた素地との密着性を示すことを報告している。

このような氧化物層と鉄素地との優れた密着性は高純度鉄に認められた結果と類似しているが、その形成過程は異なる。古主は、滓を含む和釘の鍛錬時の叩き出し作業が、フェライト母相中に滓のガラス質分を均一に微細分散させ、鋼自体の耐食性の向上に加え密着性の良い微細な保護被膜を形成させる効果があると推測している。

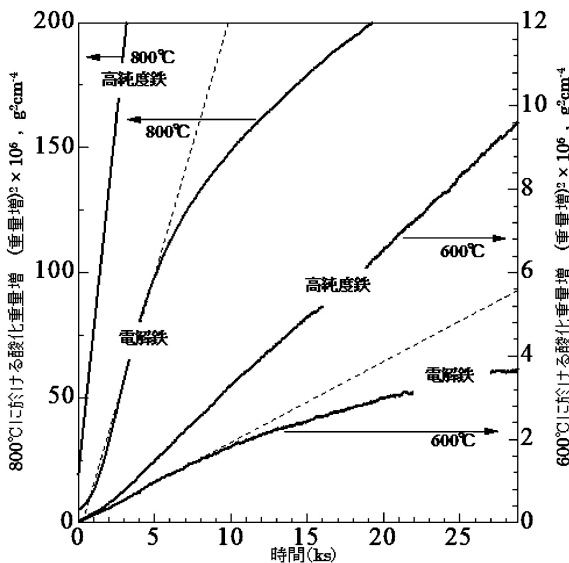


図2 高純度鉄および電解鉄の高温酸化時における重量増加の2乗と時間との関係。

(4) 鉄の耐食性に与える純度の影響と古代鉄器の耐食性

杉本ら⁽¹⁹⁾は、陰イオン交換精製法と浮遊帯溶融精製法によって高純度化した高純度鉄(RRR_{H,4.2K}~6000)および純度の異なる市販純鉄(RRR_{H,4.2K}:80~800)を用い、耐食性に対する純度の影響を調べた。

その結果、0.5 kmol・m⁻³H₂SO₄水溶液中における腐食速度は純度と共に低下し、高純度鉄の腐食速度は最も純度の低い市販純鉄(RRR_{H,4.2K}=80)の約1/50と小さく耐食性に優れていることを明らかにした。カソード分極曲線の評価から、高耐食性の原因が水素過電圧の増大に起因することを示し、また、NaCl溶液中の孔食誘導期間および孔食電位の貴卑の序列が明瞭な純度依存性を示すことも明らかにしている。

さらに、pH8.45のホウ酸塩緩衝液中でアノード分極特性の評価を行い、高純度試料ほど不動態維持電流密度が小さくなることを見出した。その理由を解明する目的で不動態被膜の評価を行った結果、高純度試料ほど薄く欠陥濃度の小さい皮膜が形成されることを確認している。

一方、井垣は⁽¹²⁾⁽²⁰⁾、pH8.45のホウ酸塩緩衝液中で古代鉄器の不動態維持電流密度を測定し、高純度鉄との比較を行っている。アノード分極曲線の測定の結果、いくつかの試料で高純度鉄の値を下回る不動態維持電流密度を得ている。さらに、同一の刀についても刃部に比べて茎(なかご)は耐食性が劣っており、茎では鍛錬の程度が少なく非金属介在物の残存量が多いことがその原因と推測している。また、高純度鉄よりも低い不動態維持電流密度が得られることから、耐食性に有害な不純物が少ないことに加え、耐食性向上に寄与する不純物が存在する可能性を指摘している。

4. 高純度化によるFe-Cr合金の耐食性の向上

前述のように鉄の耐食性が高純度化により大きく向上することが分かった。実用ステンレス合金においても非金属不純物元素の低減化された高純度フェライト合金が開発されているが、ステンレス合金の耐食性が高純度化によってさらに改善可能であるかどうかを知ることは極めて興味深い。杉本ら⁽²¹⁾は、陰イオン交換精製法と浮遊帯溶融法により精製した高純度鉄(RRR_{H,4.2K}>5000)と市販公称純度4 NのCrを原料としてArプラズマ溶解によりCr濃度の異なるFe-Cr合金を作製し、耐食性と不動態被膜の評価を行った。また、比較試料として公称純度3 Nの電解鉄と公称純度2 Nの電解Crを原料として真空中で高周波誘導溶解した合金および市販のフェライト系ステンレス合金も用いた。

10質量% H₂SO₄中の343 Kにおいて評価した腐食速度のCr濃度依存性を図3に示す。図から明らかのように高純度合金の腐食速度は真空溶解合金よりも著しく小さく、SUS304鋼と比較しても1/2となっていることが分かる。分極曲線の測定により、その原因が水素過電圧の増大によることを明らかにしている。

さらに、塩化物イオン存在下の耐孔食性に対する純度の影響を調べている。5質量% FeCl₃+0.05 kmol・m⁻³HCl中の

