

鉄ウイスキー (針状単結晶) の量産化について

On the Investigation for Production of Iron Whiskers

大 蔵 明 光*・中 村 敏 則**

Akimitsu ÔKURA and Toshinori NAKAMURA

鉄ウイスキーはきわめて有望な繊維金属であるが、現状では、多量製造、均質性およびハンドリングが困難のために価格がきわめて高く、すぐれた特性をもちながら、その利用が制限されている。そこで筆者はガスシール連続装置を開発し、ウイスキーの多量化を行ない、しかも均質性のあるウイスキーを製造し、利用範囲の拡大をはかろうと試みた。特に連続装置に重点をおき、述べることにする。

1. はじめに

ウイスキーと呼ばれる微細針状の単結晶は化学的に純粋で、高度の完全結晶構造を有しており、その機械的強さは理論的に導かれる完全結晶の強さに近い。このため各種複合材料の強化繊維や新しい電磁気材料など未来の材料として関心が高まっている。現状ではウイスキーの多量製造、均質性およびハンドリングが比較的困難であり、コストがきわめて高いため、すぐれた特性をもちながら、その利用は制限されている。

在来の材料強化法 (転位の lock など) に対して、新しい“繊維強化法”での著しい発展例はガラス繊維強化プラスチック (FRP) である^{1), 2)}。また、ウイスキーの不連続繊維よりも製造、均質性およびハンドリングが容易である、CやBのような連続繊維を利用した繊維強化複合材料が国内外で次々に試作され、宇宙、原子力産業の構造材料として試作されつつある。しかし、ウイスキーの強さは一般に、これら連続繊維の数倍であり、 Al_2O_3 、 SiC 、 B_4C などのセラミックウイスキーは非常に高い弾性率、融点および低密度を有しており、強化材としてウイスキーのポテンシャルは連続繊維よりも、はるかに高い³⁾。一方 Cr, Ni, Co, Fe, Cu などの金属ウイスキーは強化材以外に、電磁気特性や化学的性質でも注目されている。このため、半導体単結晶育成技術の進歩とあいまって、気相反応を利用したウイスキーの大量生成、実用化に関する研究が各国で広く行なわれている。

鉄ウイスキーに関しては、また、低品位の Fe_2O_3 系粉砕石の塩化処理により、微粉状塩化鉄として回収し、この塩化鉄の水素還元により結晶構造的に欠陥のない鉄ウイスキーを多量に製造する一連のプロセスの検討は、資本節約的な新しい製鉄体系を追求する上においてもきわめて重要な意味をもつと思われる。このため筆者は、鉄ウイスキーの大量育成法、均質性の検討と、試作ウイスキーの機械的、結晶学的性質の調査研究を進めている。特にここではウイスキーの連続製造技術へのガスカ

ーテンの応用について述べてみる。

2. 半連続ウイスキー製造装置の試作

半連続的にウイスキーの製造を行なう目的で、従来の Brenner 法⁵⁾によるバッチ炉両端にガスカーテン装置を設置した。ガスシール法を採用して試作したウイスキー製造装置を図1に示した。今日広く使用されているカーテン方式はフレームカーテンやエアーカーテンであるが、炉内反応層に採用した例は少ない。この装置により、従来のバッチ炉でしめたウイスキーの育成条件を再現すべく、種々の検討を行なった結果、ウイスキーの量産化装置に必要ないくつかの基礎資料が得られた。

この半連続育成装置はガスカーテン (N_2 ガス使用) により、炉内雰囲気と大気とを遮断し、 $FeCl_2$ 原料を装荷したポートを均熱部反応層に移動し、①の扉を閉じた後、所定反応条件でウイスキーを育成せしめ、再びガスカーテンにより②の冷却部に移動して取り出す機構で、半連続的にウイスキーを製造すべく設計されている。

まず、ガスカーテンシステムが、この種の反応層に利用できるかどうかについて検討した。

一般に有限寸法の吹出口からの等温噴出気流は、図2のように吹出口付近をポテンシャル・コア部 (I) と称し、ここでは噴流中心速度 u_c が吹出速度 u_0 と等しく一定である。また、吹出口から相当遠くはなれた部分を完全展開部 (III) といい、中心速度 u_c は吹出口からの距離 z に反比例して減少する。この両者の間に、中心速度 u_c が吹出口からの距離 z の平方根におおよそ反比例して減少する遷移部 (II) がある。これら三部分の相対長さは吹出口の形状によって多少異なっている。円形噴流および平面噴流 (無限平行スロットからの噴流) では、ポテンシャル・コア部は吹出口の直径あるいはスロット幅の約倍程度であると考えてさしつかえないとされている。自由噴流の特性の解析にはいろいろの方法があるが、ここでは比較的取り扱いが簡単で、しかも応用の広い Reichardt の仮説による運動量拡散の理論に基づいて平面自由噴流の特性をしらべた。この中から設計に必要な計算式だけを説明する。

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 川崎重工 (元研究生)

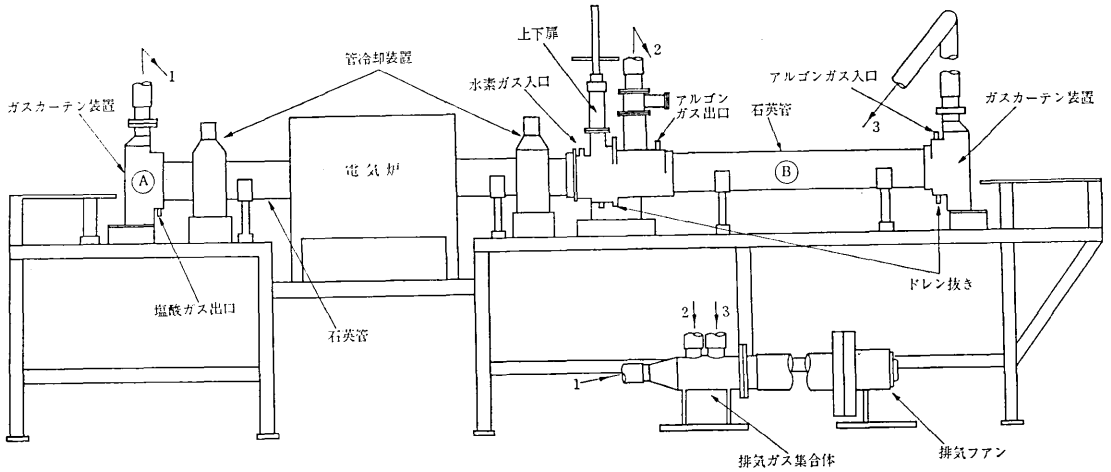


図1 鉄ウイスキー育成実験装置概略図

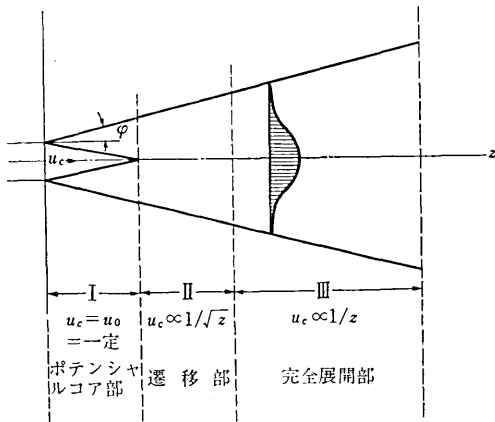


図2 自由噴流の特性

まず、噴流中心速度 u_c の噴出距り z に対する変化は、吹出速度 u_0 および吹出スロットの幅 A_0 の $1/2$ を基準にとって無次元量であらわすと

$$u_c/u_0 = \sqrt{\phi(1/0.08z)} \quad (1)$$

ただし $\phi(t) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^t e^{-t^2} dt$ …誤差関数

$$Z = z/\frac{1}{2}A_0$$

$$u_0, u_c = m/s$$

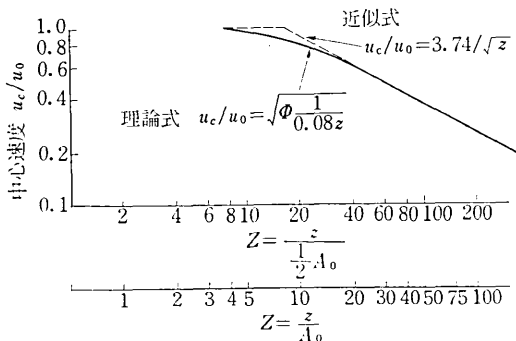


図3 自由噴流における中心速度と z (吹出口からの距離) の関係

$A_0, z = m$ あるいは mm

となり、図3中の曲線のようになる。この図からもわかるように、 $Z = z/\frac{1}{2}A_0 \approx 9 \sim 10$ 、すなわちスロット幅の4.5~5 倍程度まで吹出口から離れても噴流の中心速度はほとんど変化なく、いわゆるポテンシャル・コア部である。また、 $Z = z/\frac{1}{2}A_0 > 28$ 、すなわちスロット幅の約14 倍以上に離れた位置では、図中の破線で示されるような次の近似式を用いても、実用上さしつかえないとされている。

$$u_c/u_0 \approx 3.74/\sqrt{z} \quad (Z = z/\frac{1}{2}A_0 > 28) \quad (2)$$

これらの関係式を用いると、吸込口におけるガスカーテン噴流の最終中心速度を求めることができる、この値は一般には $2.5 \sim 3 m/s$ 以上にすればよい⁹⁾。

これらの関係式にもとづき噴流の展開角 10° 、 $10 mm \times 10 mm \sim 13$ 個の吹出スロットを有する等径ダクトのガスカーテン装置の各スロットの流速分布を図4に示した。図より、ほとんど均一な分布を示していることがわかる。また、このガスカーテンシステムを使用した時の炉内ガス分布測定結果を図5、図6に示した。この結果より、 H_2 流量 $10 l/min$ の時、吹出スロットの N_2 ガス流速の増加により、空気の混入量が減少すること、炉内 H_2 濃度は流速の増加にあまり影響しないで、約40%で一定であること、炉内ではおのおの空気、 N_2 、 H_2 の密度差による濃度勾配の生じることが認められた。

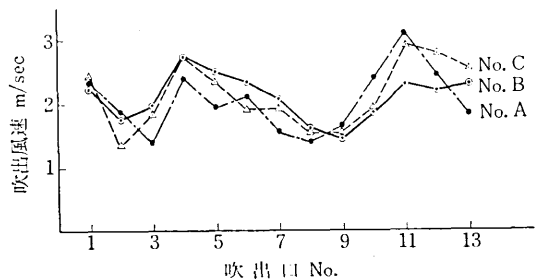


図4 ガス・カーテン装置吹出口スロットの流速分布

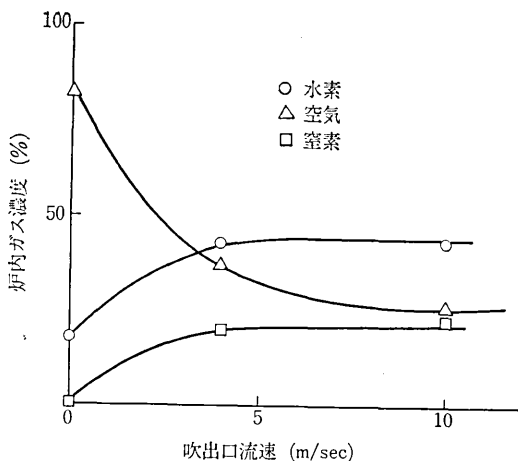


図 5 吹出口流速と炉内ガス濃度分布の関係 (H₂: 流量 10 l/min)

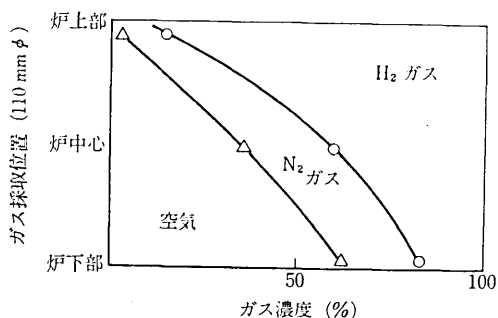


図 6 炉内ガス濃度分布 (H₂ 流量: 10 l/min, 吹出口流速: 10 m/sec)

一般に、反応層にガスカーテン装置を利用する場合には、炉内雰囲気の流れ (レイノズル数) の高い場合に遮断効果を発揮すると思われる。ウイスキーの製造のような低流速ガス雰囲気下での利用には二重ガスカーテンあるいは三重ガスカーテンを使用する必要があることが明らかとなった。

そこで多重蝶番扉とガス・カーテンシステムを組み合わせた雰囲気ガスシール法を考案し、予備実験をおこなった。このガスシール法の機構を図 7 にしめた。炉内ガス分布測定結果を図 8、図 9 にしめた。この結果より多重蝶番扉のみでは H₂ 流速 15 cm/sec 以上で 100% H₂ 雰囲気になる。また、従来のガスカーテン装置に比較して円周方向スロットのガスカーテン装置は遮断効率

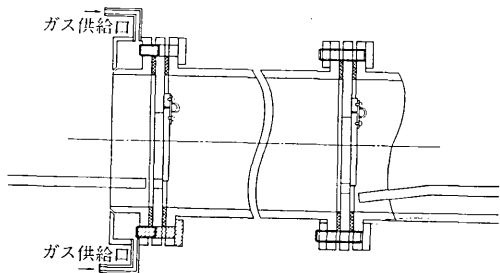


図 7 ガス・カーテン装置に蝶番扉を組み合わせたガスシール装置 (材質: SUS 27,)

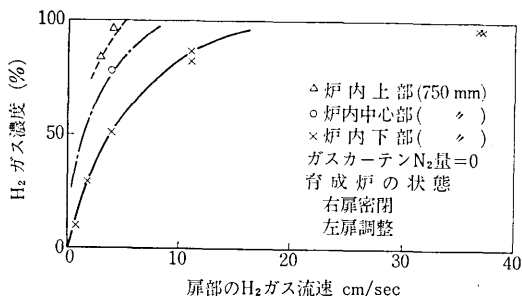
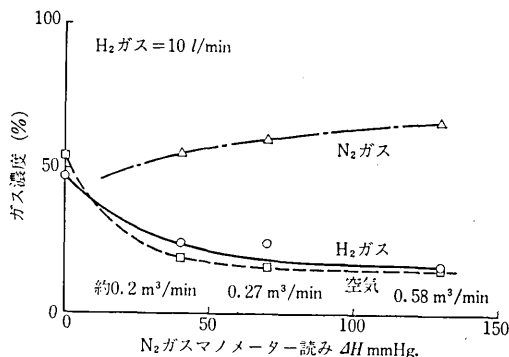
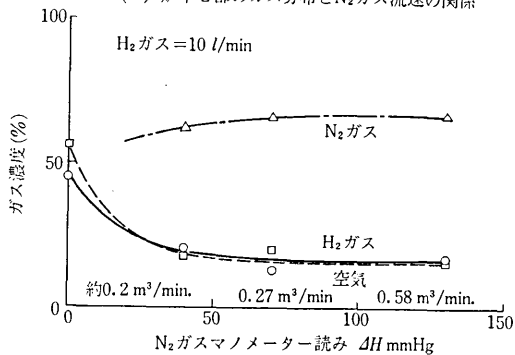


図 8 扉部の H₂ ガス流速と炉内 H₂ ガス濃度の関係



(a) 炉中心部のガス分布と N₂ ガス流速の関係



(b) 炉底部のガス分布と N₂ ガス流速の関係

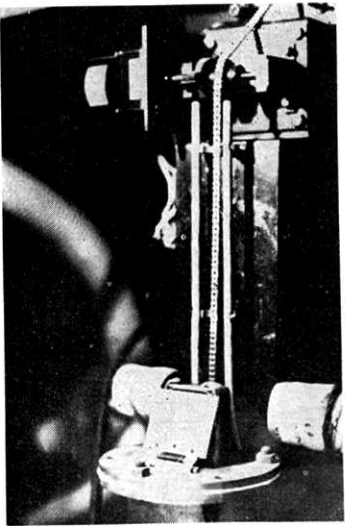
図 9 N₂ ガス流速と炉内ガス分布の関係

が約 40% 程度改善される。また、H₂ の引火防止、および反応系で発生する HCl による大気汚染の防止にも役立つ。また、このガスシール法に供するガスは空気であるため、経済的に有利となる。

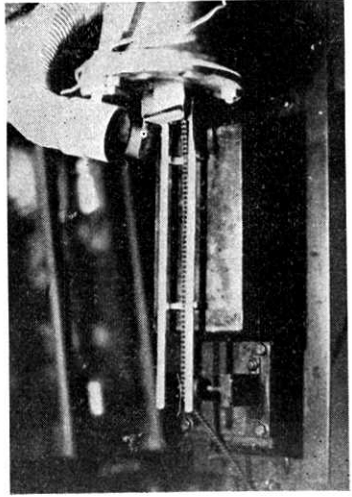
数度のウイスキーの製造実験により、従来の方式の欠陥を十分に克服して、製造条件を再現できることがあきらかになったが、バッチ炉では生じなかったいくつかの検討すべき問題点が認められた。

3. ウイスキーの連続育成装置の試作

上記予備実験では、主としてウイスキー育成装置のガスシール法の改良およびバッチ炉育成条件の再現性の検討をおこなった。その結果、多重蝶番扉とガス・カーテン装置を組み合わせた雰囲気ガスシール法をもちい、ハロゲン化物の H₂ 還元によるウイスキーの連続製造をおこ



減速モーター部の写真



ガスカーテン装置部の写真

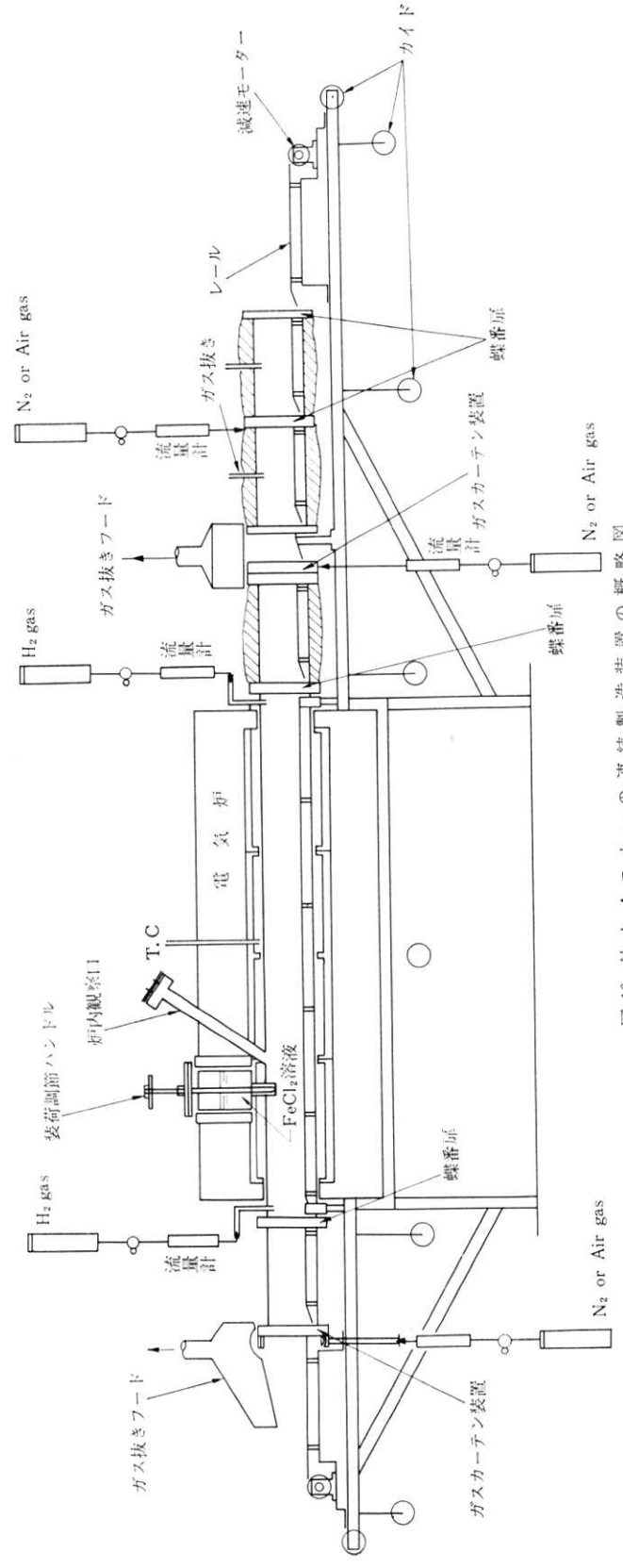


図10 鉄ワイヤスカーの連続製造装置の概略図

ない、基礎資料を得るとともに、製造上の問題点を明らかにし、これらを考慮して、自動化設備を加えたウイスキーの連続育成装置の試作をおこなった。この装置の概略図を図 10 にしめた。バッチ炉両端出入口および焼鈍炉に多重蝶番扉とガスカーテンを組み合わせたガスシール法を採用し、 $FeCl_2$ 原料を融液にして、ポートに供給するため加熱層（ニードルバルブ式）とウイスキーを生成せしめる還元層を分離した反応炉、焼鈍炉および自動送り装置によって構成されたウイスキー連続育成装置である。左端より、ポートを移動し、ポート自身で蝶番扉を開閉させて、加熱層まで移動し、一定量の溶融 $FeCl_2$ を供給する。さらに均熱部 ($800\text{ mm} \pm 5^\circ\text{C}$) を移動させながらウイスキーの育成を行なわせ、再び蝶番扉を開閉させる機構で、ウイスキーの汚染の原因となる HCl ガスの分離と生成ウイスキーの安定化を図るために焼鈍炉を設けた。またモーターに取り付けたチェーンによりポー

トを自動的に移動させるようにした。これを順次繰返して、連続的に育成した。 H_2 ガスは均熱部両側から供給し、その流量比により、炉内の H_2 流速のコントロールを行なわせる。この装置の雰囲気ガスのシール効果を図 11 にしめた。この結果より、炉内雰囲気は H_2 流量 4.5 l/min 以上で調整する。モーターの送り速度は 3 mm

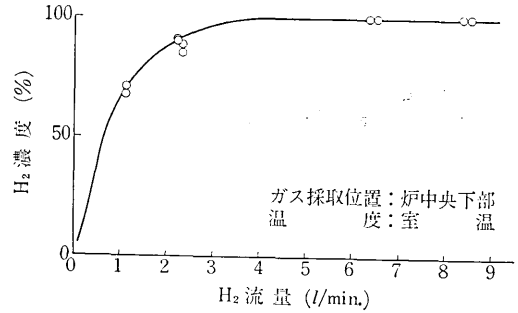


図 11 育成装置炉内 H_2 濃度と H_2 供給量の関係

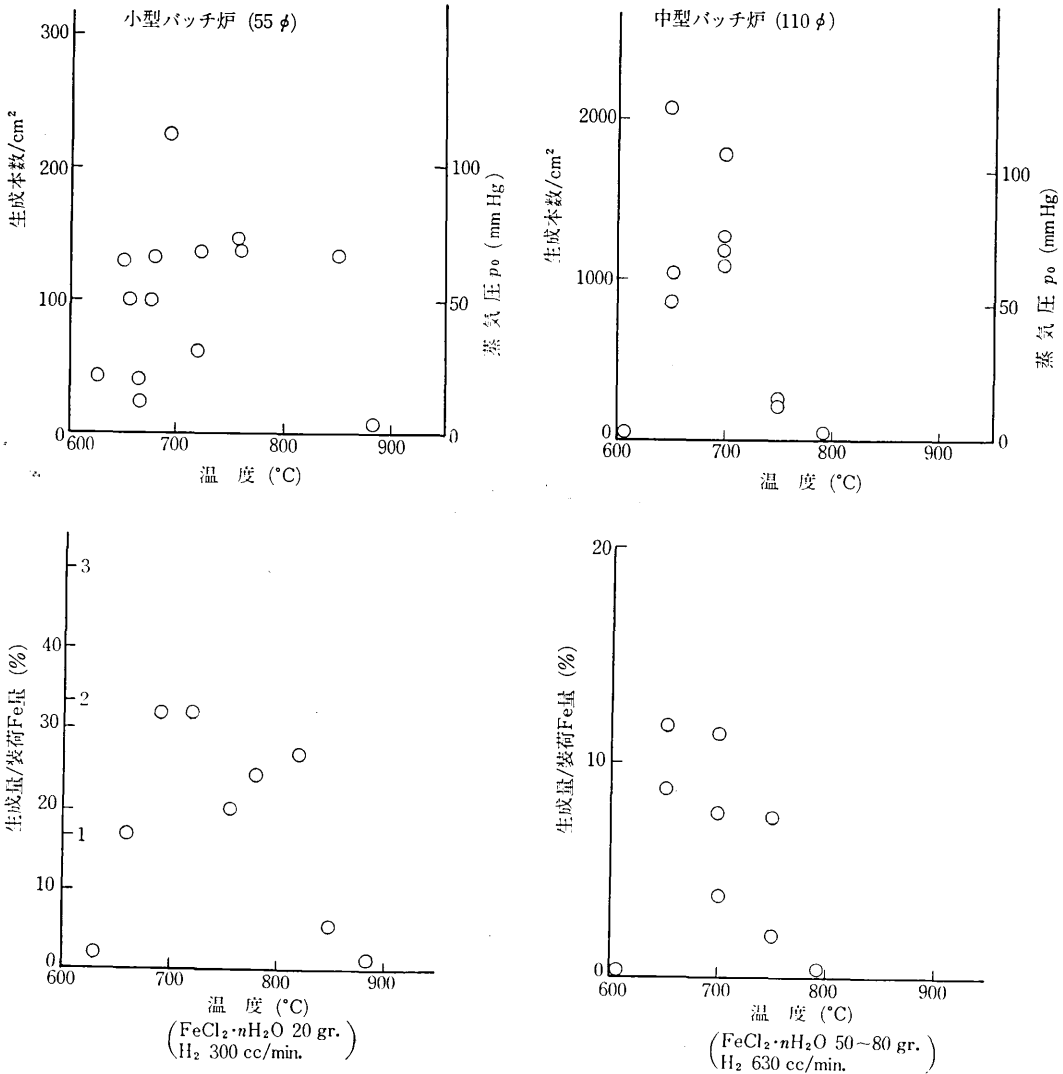


図 12 小型バッチ炉 (55 φ) および中型バッチ炉 (110 φ) のウイスキー生成量の比較

min~30 mm/min の範囲でコントロールできる。チェーンは市販の炭素鋼を使用し、その他の構成部品の材質はすべて SUS 27 である。加熱層 3 kW, 反応層 8 kW, 焼鈍炉 3 kW, の Ni-Cr ヒーターで加熱コントロールした。ウイスキアの製造実験期間中、使用材質（チェーンを除く）の損傷はほとんど認められなかった。これは装置全体から発生する HCl ガスの共沸点以上に保温されるため、腐食性が低下したものと思われる。このことは使用材質を選定する上においても有意義な資料とおもわれる。

原料は市販特級 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), また還元ガスは露点 30°C, 純度 99.99% の水素ガスを使用した。成長したウイスキアの観察は $\times 6 \sim \times 1,000$ の範囲で光学顕微鏡でおこなった。ウイスキアの結晶構造や生長軸方位の調査には、Back reflectin lane 法によった。

4. 小型バッチ炉のスケールアップに伴う成長条件の再現性について

反応温度、時間、水素流速、原料装荷量 (FeCl_2) および不純物 (H_2O , Fe_2O_3) などは、ウイスキアの形成や特性に重要な役割を演じる。まず、従来の小型バッチ炉 (内径 55 ϕ) から中型バッチ炉 (110 ϕ) へのスケールアップに伴ない、これら諸因子の影響と無次元数の統一をはかり、小型炉と相似なモデルを再現せねばならない。一般に、炉内雰囲気は使用ガス流速を Re 数で統一することにより再現できることが知られている。したがって Re 数を一定にして上記諸因子の影響について、小型バッチ炉で得られた実験結果と比較検討した。

図 12 に小型バッチ炉および中型炉のウイスキアの生成本数および生成量と育成温度の関係を示した。ウイスキアの生成本数および生成量のもっとも多い範囲は FeCl_2 の融点近傍の 650~700°C であることがわかり、その時の平衡蒸気圧 P_0 は約 10 mmHg である。温度が高くなるに従って、生成量は減少し、小型炉および中型炉ともにこの傾向は一致する。小型炉に比較して中型炉ではウイスキアの生成する温度範囲が狭くなる。これは所定の温度域に達するまでの時間の差異によるもので、前者の 30 分に対し、後者は約 2 時間を要する。このため高温域では、高い蒸気圧のため FeCl_2 の蒸気がポートから放出されることにより、ウイスキアの形成および収率が減少するものと考えられる。

ウイスキアの生成量および平均太さと原料 ($\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 装荷量の関係を図 13 にしめた。育成温度はもっとも生成しやすい 650~700°C でおこなった。一定形状のポートの場合、ウイスキアの生成量は原料装荷量とともに増大し、生成本数は原料装荷量に依存しないで、一定した生成本数を示し、ウイスキアの平均太さおよびバラツキが増大する傾向をしめす。このことは、初

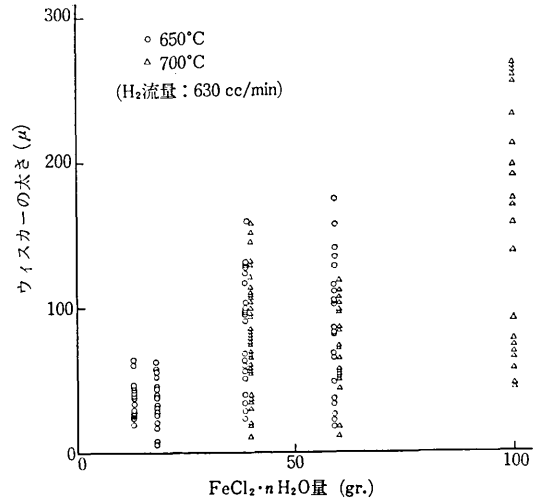


図 13 ウイスキアの太さと $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 量の関係

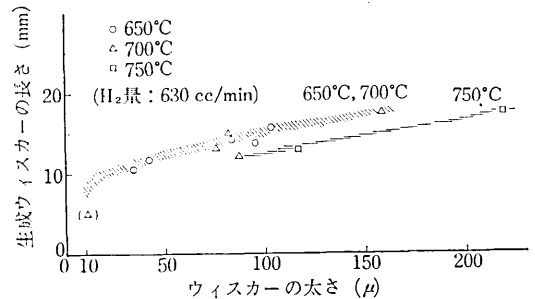


図 14 反応温度と生成ウイスキアの長さ、太さの関係

期の潜伏期間では、二次元的な鉄薄膜層が形成され、ウイスキアの核形成は一定の頻度で起こることを意味する。また、生成したウイスキアの平均長さや平均太さの関係を図 14 にしめた。この結果より、太さ約 10 μ 長さ 10 mm 付近で変曲点がみられる。これは、ウイスキアの成長が現象的には、潜伏期間 (核形成) 伸び成長、太り成長の過程を経る気相成長であることをしめている。水素流速は層流状態では、 FeCl_2 の蒸気がポート外へ運びだされ、過飽和雰囲気がこわされるので、ウイスキアは生成しにくくなる。対流をおこす流速範囲では、あまり影響はないが、できるだけ低流速のよいことが知られている⁶⁾。

一般にハロゲン化物の還元によって得られる金属ウイスキアの太さと結晶の完全性については、密接な関係があり、その限界太さは数 1000 \AA ~数 μ で、すべりに寄与する転位はほとんど含まれていないといわれる⁷⁾。鉄ウイスキアについても同様であると考えられ、実用に供する鉄ウイスキアを製造するには、成長過程での太さの制御が重要な課題となる。

5. 試作連続育成装置による鉄ウイスキアの製造実験

今回試作したウイスキアの連続育成装置によるバッチ

炉の製造条件の再現性、均質、高強度および高収率鉄ウイスキアの製造の検討をおこない、あわせて本試作装置の量産性と今後検討すべき問題点について追求した。

育成温度は実験的に求めた 650~700°C でおこなった。

A) Brenner 法による製造条件の検討

適当量の $FeCl_2 \cdot nH_2O$ を装荷したポートをすみやかに均熱部に移動して、ウイスキアの成長をおこなわせる従来の Brenner 法で育成した結果を図 15 に示した。こ

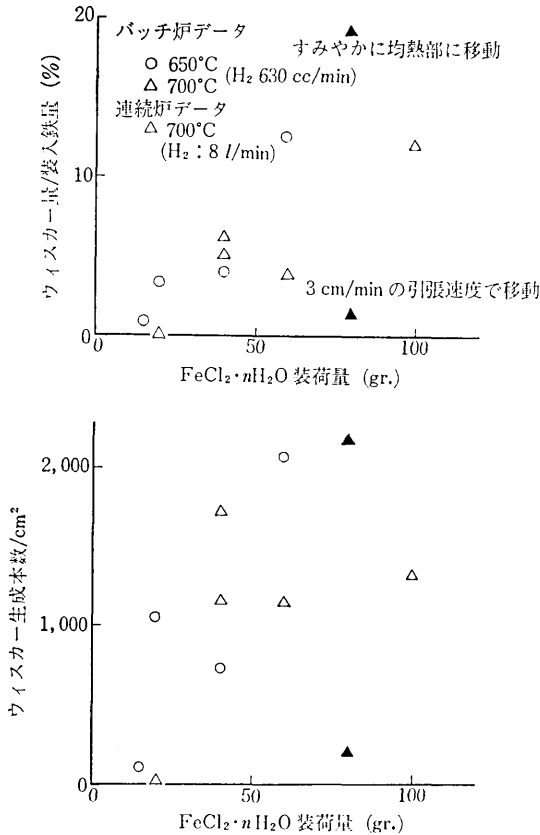


図 15 ウイスキア生成量と育成温度、原料装荷量の関係 (Brenner 法による製造実験)

の結果より、試作連続炉の炉内雰囲気はバッチ炉のウイスキアの育成傾向を再現していることを示す。しかし、同条件で、 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ を装荷したポートを 3 cm/min のひっぱり速度で育成した場合、ウイスキアはほとんど形成されなかった。これは炉内温度勾配部を通過する際に、装荷した $FeCl_2$ の一部が低温還元され、ポータが還元 Fe でおおわれ、また同時に核形成に必要な H_2O が蒸発するため、ウイスキアの形成に適当な核形成および過飽和雰囲気が生じなかったものと思われる。このことは連続製造をおこなう場合に複雑なプロセスが増えるため、望ましくない。

B) 溶融 $FeCl_2$ 法による製造条件の検討

上記の結果より、約 700°C に加熱コントロールし、 $FeCl_2$ 融液を満たした容器を均熱部に設置し、ウイスカ

アの成長を行なわせる還元層を分離して、移動してくるポータに連続的に供給できるように改良した。このことは上記の現象を防ぐとともに、従来の Brenner 法では、均質、高強度鉄ウイスキアの多量製造が比較的困難であるため、核形成と成長を別個に行なわせる方法で成長の制御をこころみた。すなわち、従来法ではウイスキアの成長が潜伏期間 (核形成)、伸び成長、太り成長の過程を経る気相成長であることが観察され、個々のウイスキアの成長が均一でないために、均質なウイスキアが得られないことが推定できる。また溶融法であれば $FeCl_2$ の製造装置を加えた一連のプロセスの場合、比較的簡単になるため都合がよい。

まず約 60 gr の溶融 $FeCl_2$ を移動してきたポータに供給し、700°C で育成した結果を図 16 に示した。こ

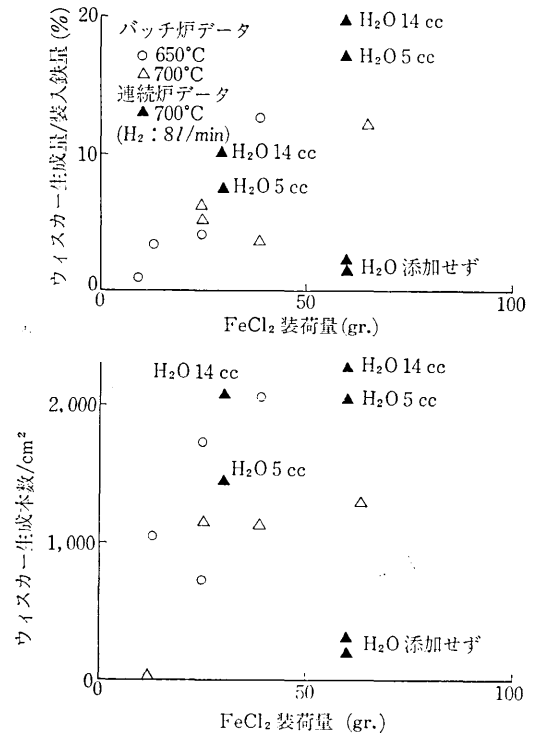


図 16 ウイスキア生成量と育成温度、原料装荷量の関係 (溶融 $FeCl_2$ 供給法による製造実験)

の結果がしめすように、ウイスキアの収率は 1% 以下であり、ウイスキアはほとんど生成されず、ポータ底にポーラスな還元 Fe が認められた。このことは原料中に含まれる結晶水 (nH_2O) がウイスキアの形成に重要な因子であることを示唆している。次に、溶融 $FeCl_2$ をポータに供給後、観察窓より H_2O をそれぞれ 5 cc および 15 cc 添加して、育成した結果を、またその時の太さ分布を図 17 に示した。 H_2O の添加量 5~15 cc の範囲ではバッチ炉の生成傾向を再現しており、供給量の増加とともに収率がまし太さおよびバラツキの大きくなる傾向をしめた。とくに供給量の低い範囲では、均質なウイ

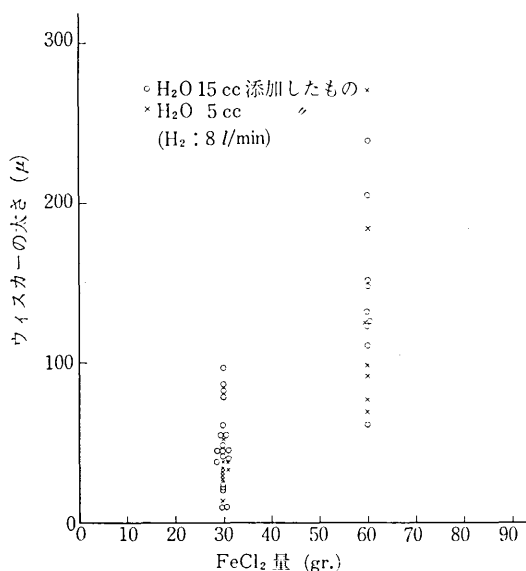


図 17 ウィスカーの太さと FeCl₂ 量の関係 (700°C)

スカーが形成された。また、ウィスカーの生成傾向に及ぼす自動送り中の振動の影響はほとんど認められなかった。さらに 26°C の水中をトラップした H₂ ガスで育成をこころみたと、ウィスカーはほとんど形成されず、未還元 FeCl₂ が大量に残存していた。これは還元反応が P_{H₂}/P_{H₂O} の分圧に依存することをしめし、成長を制御する一つの方向として重要である。このような事実から、ボート中の FeCl₂ に結晶水が作用して FeO が生成し、この FeO を吸着媒あるいは結晶核として、気相反応によりウィスカーが成長するものと考えられる。

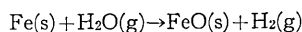
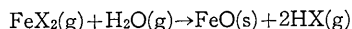
6. ウィスカーの生成機構および成長の制御についての考察

FeCl₂・nH₂O を装荷したボートを反応炉均熱部にすみかに移動した場合、あるいは熔融 FeCl₂ に H₂O や α-Fe₂O₃ を添加した場合に、多くの鉄ウィスカーが形成され、そうでない場合にはほとんど形成されないという実験結果より、ハロゲン化物の H₂ 還元によるウィスカーの生成機構の考察と、高強度や均質性を有するウィスカーの製造に関する方向について検討した。

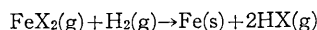
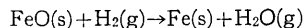
図 14 でもみられたように、鉄ウィスカーの形成は現象的には潜伏期間 (核形成)、伸び成長、太さ成長の過程を経る気相成長とおもわれる。一般にウィスカーの成長を助ける内部応力を形成するのに、酸化プロセスが主導的な役割を演じることや、生成させようとする物質側の表面に露呈した転位、結晶粒界の不整や双晶が核になりうるということが指摘されている。鉄ウィスカーの場合は酸化物微粒子上での相互の結晶の格子定数の違いによる不整あるいは内部応力が高まることにより、ウィスカーが形成されると考える。

熔融 FeCl₂ をボートに供給し、H₂O を添加すると、

次の反応により、FeO が形成する。(P_{H₂O}/P_{H₂} > 0.02)



この FeO はボート壁面で (FeCl₂ の表面張力によりボート側面に境界面を生ずる領域) 形成される。上記の反応の間にほとんどの H₂O はボート外に排出される。この時点での反応因子は、FeX₂, H₂, HX, FeO および H₂O である。次は



の反応に従って FeO 表面に新鮮な還元鉄が生成する。これが有機的な核となって、ウィスカーの成長がおこる。

すなわち、おのおのの結晶の格子定数の相違から、FeO 上に格子歪あるいは seep が生じ、この先端あるいは界面で FeX₂ の H₂ 還元により生成した新しい Fe 原子が集中的に吸着され、結晶格子に組み込まれて、ウィスカーが先端から形成する。この結晶成長の現象を説明する試みが種々なされており⁸⁾、中軸のらせん転位をつくる階段による成長や、先端不純物の触媒作用による成長の機構などが提称されている⁹⁾。ここで成長するウィスカーは数 1000 Å ~ 数 μ ですべりに寄与する転位はほとんど含んでいない。続いてウィスカーの先端では表面張力による FeCl₂ の供給が少なくなり、蒸気の FeCl₂ の凝縮のみになるので、伸び成長は緩慢になる。さらに、低次指数面で囲まれた側面では化学的な蒸着あるいは二次元的核形成により、鉄原子が組み込まれて太り成長がおこる。この過程で転位や不純物などの欠陥が導入されると思われる。

上述の高強度、完全結晶に近いウィスカーの多くは、伸び成長の過程で得られるが、この制御は容易でなく、筆者らがおこなったウィスカーの成長の直接観察では、ウィスカーの形成開始から伸び成長の停止まで、非常に早く、数分以内であり、その成長速度は < 25 μ/sec であった (700°C)。このようなことから、均質高強度ウィスカーの製造は FeCl₂ の供給量、反応時間および P_{H₂}/P_{H₂O} の微妙な制御が必要となる。

7. 鉄ウィスカーの量産性について

複合材料の強化繊維を中心として、ウィスカーのもつポテンシャルは高く評価されている現状で、その実用化にあたって、価格とその利用技術は主要な課題となっている。とくにすぐれた特性のパラツキのない均質なウィスカーを多量に製造する技術は工業的な用途開発のカギと思われる。前節までは、鉄ウィスカーの量産のための基礎的なデータの収集と検討結果を述べた。実用化のためには解決すべき多くの障害が予想されるが、連続的な雰囲気でのウィスカーの育成実験により、量産化の見

通しが得られたので、今回試作した装置の量産性についても検討した。

ハロゲン化物の H₂ 還元によって育成した鉄ウイスキーは成長機構により、400~1000 kg/mm² の高強度を有するウイスキーと高純度、低純度の結晶の 2 種類に分類できると思われる。試作装置の育成能力の簡単な試算によると、前者のウイスキーは 0.4~0.6 kg/day 1 基程度、後者は 2~3 kg/day 1 基である。さらに多重蝶番方式にすれば、数倍程度の生産性の向上が期待できる。

8. ウイスキーの育成条件と成長軸方位について

ウイスキーの成長軸は対称性の高い低次指数方位を示し、その断面形状と軸方位には密接な関係のあることが知られている。これらの軸方位のコントロールの可能性の検討はウイスキーの均質性や新しい用途開発を追求する上で興味深いといえる。

表 1 鉄ウイスキーの断面形状と成長軸方位の関係

小型バッチ炉 (650~700°C)					
試料 No.	方位	面	断面形状	寸法 (μ)	a/b
1	<110>	(100)	長方形	50×200~300	4~6
2	<100>	(100)	正方形	80×80	1
3	<100>	(100)	長方形	40×200~300	5~7.5
4	<100>	(100)	"	10×50	5
5	<100>	(100)	矩形	10×30	3
6	<100>	(100)	正方形	30×30	1
7	<100>	(100)	矩形	60×150	2.5
8	<100>	(100)	"	70×100	1.4
9	<100>	(100)	正方形	100×100	1
連続炉 (溶融 FeCl ₂ により育成したウイスキー)					
試料 No.	方位	面	断面形状	寸法 (μ)	a/b
1	<100>	(100)	矩形	70×65	1.08
2	<100>	(100)	"	80×77	1.04
4	<100>	(100)	"	40×50	1.25
6	<100>	(100)	"	68×72	1.06
7	<100>	(100)	"	84×150	1.79
9	<100>	(100)	長方形	64×153	2.4
1'	<100>	(100)	正方形	70×70	1
2'	<100>	(100)	"	30×30	1
3'	<100>	(100)	"	30×30	1

表 2 鉄ウイスキーの製造条件と結晶軸方位

	バッチ炉					連続炉			
	FeCl ₂ 装荷量		αFe ₂ O ₃ 添加量 (FeCl ₂ : 45g)	FeCl ₂ 装荷量		FeCl ₂ +5~14 ceH ₂ O 添加			
	25 g	38 g		64 gr	30 gr	60 gr			
650°C	<100>	(100)	100%	100%					
	<111>	(110)	0	0	不定形のため未測定				
	<110>	(110)	0	0					
		(100)							
700°C	<100>		84.75	79		100,	100	NONE	73.80
	<111>		11.25	21	"	0,0	0		27.20
	<110>		0.0	0		0,0	0		0.0
									不定形
750°C	<100>		50	40					
	<111>		50	60					
	<110>		0						

試作連続炉で育成した鉄ウイスキーの成長軸方位を X 線 Laue 法で調べた結果を表 1 にしめた。この結果より、成長軸方位の大部分は<100>をしめし、その断面形状は正方形あるいは矩形であった。矩形のウイスキーについては辺の長さの比と軸方位にはある関係が認められるようである。その結果を図 18 にしめた。a/b>3 の

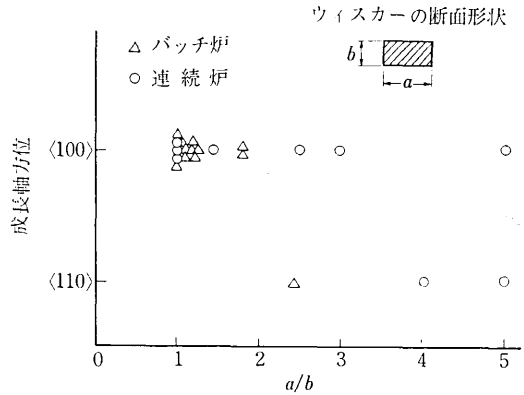


図 18 ウイスキーの断面形状と成長軸方位の関係

場合、矩形のウイスキーは (100) で囲まれた<100>であった。<100>の先細り傾向については、10 μ 径以下のウイスキーでは少ないのに対して、それ以上では大きくなる傾向であった。六角形は (110) で囲まれた<111>で先細り傾向は少なかった。その他<110><211>などが見出された。

これらの結果と資料を参考にして、各育成条件で得られたウイスキーの断面形状を測定し、整理した結果を表 2 にしめた。

バッチ炉 (110 φ) で育成したウイスキーで、原料装荷量 (FeCl₂) が 38 g 以内では、650°C の時<100>のウイスキーが圧倒的に多く、育成温度が高くなるとともに、<111>の増す傾向をしめた。しかし装荷量 64 g 以上になると、雪の結晶状の断面形状を呈するウイスキーが多く認められ、成長軸方位との密接な関係は得られな

った。連続炉においても同様の傾向を示す。また、700°C の場合、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 5 \sim 10\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (微粉末) を混入して育成すると、生成したウイスキアのほとんどが〈100〉であった。これらは考察で述べたごとく初期の核形成時に存在する FeO に起因するものと考えられる。

9. ま と め

以上の結果および考察をまとめると次のとおりである。

1. 小型バッチ炉のスケールアップにともなう鉄ウイスキアの生成傾向の再現性については炉内還元雰囲気、ガスの Re 数を統一することにより再現し得る。
2. 多重蝶番扉とガスカーテン装置を組み合わせたガスシール法を採用した試作連続育成炉はバッチ炉と同様の還元雰囲気が再現され、また $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の加熱層とウイスキアの成長をおこなわせる還元層を分離し、溶融 FeCl_2 および H_2O あるいは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を添加して、核形成と伸び成長を別々におこなわせることにより、ウイスキアの結晶の完全性に密接な関係をもつ太さの制御と多量製造の見通しが得られた。
3. 鉄ウイスキアの成長は現象的には鉄基盤形成、伸び成長、太り成長の過程を経る気相成長であり、初期の核形成では、FeO 微粒子の存在、伸び成長では純粋な還

元雰囲気が必要とすることが認められた。また FeO は生成するウイスキアの成長軸方位と密接な関係をもつと考えられる。

4. ハロゲン化合物の水素還元によって育成される鉄ウイスキアはその成長機構により、400~1,000 kg/mm² の高強度を有するウイスキアと、高純度、低強度繊維の二種類に分類できる。試作装置により量産性を検討した結果、前者のウイスキアは 0.4~0.6 kg/day 1 基、後者は 2~3 kg/day 1 基程度の製造が可能である。さらに多重蝶番扉方式にすれば数倍程度の生産性の向上が期待される。

5. この連続量産化装置は、気相反応を利用したウイスキア全般に適用できる。

(1972年5月12日 受理)

文 献

- 1) 林 毅: 日本機械学会誌 71, 593 (1965) p. 721
- 2) Paul. B.: Trans. AIME 219. (1960) p. 36
- 3) 林 毅: 複合材料研究会 7 (1969)
- 4) 新津, 加藤: エア・カーテンの設計 2. (1963)
- 5) S.S. Bremer, : J. Appl. Phys. 27 (1956) p. 1484
- 6) 大蔵, 金子: 鉄と鋼 57. 10 (1971) p. 112
- 7) 鉄鋼基礎共同研究会資料 6 (1971)
- 8) 橋口: 固体物理 (1966) p. 12
- 9) R.S. Wagner, W.C. Ellis: Trans. AIME 233, 6, (1965) p. 1053

