

# 希土類金属の酸素溶解度

(研究課題番号 07650870)

平成7年度～平成8年度科学研究費補助金  
(基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書

平成9年3月

研究代表者 藤 澤 敏 治  
(名古屋大学工学部教授)

## はしがき

近年、希土類金属は、磁性材料、光学材料、電子材料などの機能性材料として、多方面から注目されている。しかし、現状ではその純度はたかだか 99~99.9 mass%程度であり、画期的な特殊機能発現に必要とされる純度 (99.999 mass%以上と言われている) から大きな隔たりがある<sup>(1)-(5)</sup>。これは希土類金属が非常に活性であるため、酸素などのガス成分との親和力が強く、通常の物理的または化学的方法では、不純物であるガス成分の十分な除去が不可能なためと考えられる<sup>(6)</sup>。

これらガス成分の除去に有効な方法のひとつに固相エレクトロトランスポート法<sup>(2)(4)(5)(7)</sup>がある。固相エレクトロトランスポート法とは、Fig.1 に示されるように均一な温度場で、固体金属に電場を印加し、直流電流を流すことで不純物を一端方向に移動させ、他端を精製する方法である。効果的なトランスポート処理を行うためには、ガス系不純物成分の溶解度に関する熱力学データが必要であることが報告されている<sup>(8)</sup>。また、一般に市販されている希土類金属には、溶解度を越える量の不純物が存在し、その不純物が希土類金属との化合物を形成して母金属内で析出している場合がある。今後さらに、材料の高機能化が要求される場合、母金属内に存在する不純物が、新機能開発の極めて大きな障害となるのは明らかであり、希土類金属のさらなる有効利用を進める際、材料中の析出物の有無を判断する指標として、不純物の溶解度に関する熱力学データは、必要不可欠な知見であると考えられる。

しかし現状では、希土類金属の不純物ガス成分の溶解度に関する熱力学的データは非常に重要であるにもかかわらず、それらに関する報告はほとんど存在しない。そこで本研究では、対象希土類金属として Nd-Fe-B 系永久磁石の主構成元素であるネオジウムと、磁性材料などの分野で研究が進められているプラセオジウムを選定し、ネオジウムならびにプラセオジウムの酸素溶解度に関する研究を行った。その内容は次の通りである。

- ①ネオジウム、プラセオジウム中の酸素濃度の定量方法を確立した。
- ②固体および融体ネオジウムの酸素溶解度をそれぞれ決定し、その温度依存性について検討した。
- ③固体プラセオジウムの酸素溶解度を測定した。
- ④ネオジウム-酸素 2 成分系部分状態図を作成した。

## 研究組織

研究代表者：藤澤 敏治（名古屋大学工学部教授）

## 研究経費

平成7年度	1,700千円
平成8年度	500千円
計	2,200千円

## 研究発表

(1) 学会誌等  
なし

(2) 口頭発表  
なし

(3) 出版物  
なし

## 研究成果

### 1. ネオジム、プラセオジム中の酸素定量分析

現在、希土類金属中の酸素濃度の定量には、不活性ガス融解・赤外線吸収法が多く用いられており、本研究でも、ネオジム、プラセオジム中の酸素濃度の定量にこの方法を採用し、分析には本研究室に既存の装置である、EMGA-650（堀場製作所製）を使用した。ネオジム、プラセオジムなどの希土類金属は、酸素との親和力が極めて大きいため、分析を行うにあたり、あらかじめ最適な分析条件（分析前の試料の処理方法、抽出温度、助燃剤の種類および添加量）について十分に検討しておかなければ、試料中の酸素が全量抽出されず、正確な酸素濃度を定量できない可能性がある<sup>(6)</sup>。しかし、酸素定量分析の条件に関する報告は、ネオジムについてはわずかに2例<sup>(9)</sup>（そのうち1例については分析温度の関する記述なし）、プラセオジムについては存在しないのが現状である。そこで溶解度の測定に先立ち、ネオジムならびにプラセオジム中の酸素定量分析の最適条件を決定した。

#### 1.1 試料の前処理

前述の通り、ネオジムならびにプラセオジムは酸素との親和力が非常に強く、空気中の水分とも容易に反応して試料表面に酸化膜を形成する。このようにして形成された酸化物の存在が酸素定量分析に大きな誤差を生み出す可能性がある。そこで、試料表面の酸化物を完全に除去するため、試料表面をカッターナイフで研削したところ、酸素定量のバラつきが少なく良好な結果を得ることができた。この結果から、本研究では、酸素定量分析前の表面処理として、より簡便な方法であるカッターナイフによる研削を採用した。

#### 1.2 助燃剤の選定と添加量

ネオジムおよびプラセオジム中の酸素濃度の定量に最適な助燃剤を選定し、その添加量を決定するために、他の希土類金属について報告されている分析条件<sup>(10)</sup>を参考にして、分析温度 2873K において、助燃剤としてスズ、ニッケルおよび白金を取り上げ、その種類と添加量について検討した。その結果をネオジム、プ

ラセオジウムについて Fig.2、Fig.3 にそれぞれ示す。これらの図よりどちらの場合も助燃剤としてはスズが最も良好な結果を示している。また、スズをモル比で、ネオジウムについては 0.3 (ネオジウム 1g につきスズ約 0.4g)、プラセオジウムについては 0.5 (プラセオジウム 1g につきスズ約 0.8g) 以上添加した場合、抽出される酸素濃度が最も安定し、かつ最高の濃度を示している。さらにスズ、ニッケルおよび白金のうち 2 種類を同時に添加する場合についても検討したが、スズを単独で添加した場合より良好な結果は得られなかった。また、分析温度 2373 K においても同様の実験を行ったが、どの条件下でも 2873 K ほど良好な結果は得られなかった。これらの結果から、酸素定量分析の最適条件を、分析温度 2873K、助燃剤はスズ、その添加量はモル比でネオジウムは 0.3、プラセオジウムは 0.5 以上と決定し、この条件下で、その後の分析を行った。

## 2. 固体ネオジム、プラセオジムの酸素溶解度

本研究では、固体ネオジムならびにプラセオジムの酸素溶解度を、固相拡散法および固相エレクトロトランスポート法の2種類の方法を用いて決定した。

### 2.1 固相拡散法による酸素溶解度測定

#### 2.1.1 原理

R-O合金(R: Nd, Pr)とRの高級酸化物である $RO_m$ を高温で接触・保持し、最終的にはR-O合金と $RO_m$ 、あるいはその低級酸化物である $RO_n$  ( $m > n$ )を平衡させる方法である。その原理を Fig.4 に示す。

R と  $RO_m$  をある温度で接触・保持すると



あるいは、



の反応によって、酸化物が解離して固溶酸素  $Q$  が生成される。このようにして生成した  $Q$  が R 中を時間の経過とともに拡散し、やがて R 中で酸素濃度一定の平衡状態に達する。この濃度が飽和溶解度である。ネオジムの場合、高級酸化物は  $Nd_2O_3$ 、低級酸化物は  $NdO$  である。また、プラセオジムの場合、常温では高級酸化物は  $Pr_6O_{11}$  であるが、状態図<sup>(11)</sup>などから、実験温度範囲では  $Pr_6O_{11}$  が解離して  $Pr_2O_3$  を生成し、雰囲気中に酸素が発生して前述の反応に影響を及ぼすことが予想されたため、真空中で  $950^\circ\text{C}$  に 40 時間保持することで  $Pr_6O_{11}$  を還元し、 $Pr_2O_3$  を作成して実験に用いた。

#### 2.1.2 実験装置と方法

固相拡散法を用いて固体ネオジム、ならびにプラセオジムの酸素溶解度の測定を行った装置図を Fig.5 に示す。10×4×4 mm に成形したネオジム、プラセオジム試料の表面に、それぞれ  $Nd_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$  の十分な量をエタノールで練って塗布し、その後、塗布した酸化物が試料表面から剥離するのを防止するため、モリブテン板で挟み、モリブテン線で縛って固定した。この試料を、石英管内に雰囲気

からの汚染を防ぐため、減圧アルゴン封入し、抵抗炉内に所定温度で所定時間保持した後炉から取り出し、急冷して試料を採取した。得られた試料は酸素分析に供するとともに、それらに塗布した酸化物と、金属ネオジムまたはプラセオジムの界面について X 線回折を行い、平衡する酸化物相の同定を行った。また、購入した試料中には、実験温度によっては、すでに飽和溶解度を越える量の酸素が存在し、固相拡散法で酸素溶解度が測定できない可能性が考えられたので、あらかじめ、ネオジムならびにプラセオジムのフッ化物である  $\text{NdF}_3$ 、 $\text{PrF}_3$  を用いて脱酸を行い、低酸素濃度の試料を溶製した<sup>(12)</sup>。このようにして得られた初期酸素濃度の低い試料を用いて  $\alpha$ -ネオジム (<863°C) およびプラセオジムの酸素溶解度を測定する実験を行った。

### 2.1.3 結果

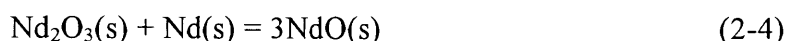
#### (1) X線回折による平衡酸化物相の同定

X線回折により、ネオジムとの界面近傍に存在する酸化物相の同定を行った。一例として 1173 K で 1.8 Ms(およそ 500 h)保持した試料の分析結果を Fig.6 に示す。

分析を行った結果、実験前には存在しなかった  $\text{NdO}$  が実験後には存在することが確認された。また、この分析では  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  の存在も確認されたが、これは、実験前に試料表面に塗りつけた  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、もしくは、急冷後、X線回折を行うまでに界面近傍に存在していた  $\text{NdO}$  が再酸化され生成した  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  であると考えられる。他の温度においても同様に分析を行ったところ、平衡する酸化物相として、すべての温度で  $\text{NdO}$  の存在が確認されたことから、実験を行った温度域で固体ネオジムと平衡する酸化物相は  $\text{NdO}$  であると考えられる。なお、1113 K で 0.6Ms(およそ 170hr)保持したプラセオジムについても同様の分析を行ったが、平衡する酸化物相は同定できなかった。

#### (2) 固体ネオジムへの酸素の溶解機構

本実験の結果から考えられる固体ネオジムへの酸素の溶解機構を Fig.7 に示す。高温の状態、ネオジムと  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を接触、保持すると、



あるいは、



の反応が界面近傍で起こり、中間層  $\text{NdO}$  が生成する。このようにして生成した

の反応が界面近傍で起こり、中間層 NdO が生成する。このようにして生成した NdO が



の反応により解離する。そして、上述の反応により生成した固溶酸素が時間の経過とともにネオジム中に拡散し、ネオジム中の酸素濃度が上昇する。やがて酸素濃度が飽和濃度に達し、ネオジム中で酸素濃度が一定となる。この濃度がネオジムの酸素溶解度である。プラセオジムについては平衡する酸化物相が同定できず、酸素の溶解機構について検討できなかった。

### (3) 酸素濃度の経時変化と酸素溶解度の決定

各実験温度で得られたネオジムならびにプラセオジム中の酸素濃度の経時変化を Fig.8、Fig.9 にそれぞれ示す。

Fig.8 よりネオジムについては、実験温度 1173 K 以上において、すべて約 0.7 Ms(約 190 h)で平衡に達することが分かった。その結果、酸素溶解度として、1173 K、1223 K、1248 K においてそれぞれ、 $C_{\text{O,sat.}} / \text{mass\%} = 0.136, 0.148, 0.161$  を得た。また、低酸素濃の試料を用いた実験では、酸素濃度が著しく高くなり、酸素濃度を正確に定量できない試料があった。そのため、1023 K、1073 K では平衡の確認ができなかったため、酸素溶解度の決定までには至らなかった。

同様に Fig.9 よりプラセオジムについて、1113 K での酸素溶解度として、 $C_{\text{O,sat.}} / \text{mass\%} = 0.0595$  を得た。

また、固相エレクトロトランスポート法を用いることにより、不純物の溶解度を推定できることが報告されている<sup>(8)</sup>。そこで本研究では同時に固相エレクトロトランスポート法を用いて固体ネオジムの酸素溶解度を推定し、固相拡散法による実験結果と比較、検討した。以下に固相エレクトロトランスポート法による溶解度の推定法について説明する。



## 2.2 固相エレクトロトランスポート法による溶解度の推定

固相エレクトロトランスポート法は、処理後の濃度分布曲線から、処理温度における不純物の飽和溶解度を推定できることが報告されている<sup>(8)</sup>。エレクトロトランスポート処理後の不純物の濃度分布の概略形は、析出物が関与するか否かで、Fig.10 に模式的に示す様に、3 種類に分類される。以下にそれぞれの場合の溶解度の推定方法について述べる。

### 2.2.1 溶解度の推定法

#### (a) 析出物が関与しない場合

試料全長にわたってなめらかで、 $x/L = 0.5$  付近を中心とした点対称形に近い濃度分布曲線を示し、著しく高濃度あるいは低濃度の部分は局在しない。このような濃度分布曲線を示した場合には、試料全長にわたって、不純物濃度は飽和溶解度以下である。すなわち飽和溶解度は、Fig.10(a)図中の最高濃度点以上であることになる。

#### (b) 本処理中に不純物が移動し、その飽和溶解度に達する場合

試料全長にわたって不純物濃度の変化が認められるが、濃縮端での不純物濃度が他と比較して著しく高い値をとる。また、(a)より濃縮側での濃度上昇の割合が小さく、かつ、濃縮端への濃度分布の外挿点は、処理時間をさらに延長しても常に1点 (Fig.10(b)図中◎) に収束し、明らかに点対称とは異なった形の濃度分布曲線を示す。このような濃度分布を示した場合には、図中◎点が、処理温度における飽和溶解度を示す。

#### (c) 本処理前から既に飽和溶解度に達し、析出物が存在する場合

濃度の上昇は濃縮端でのみ認められ、濃縮端近傍から初期濃度と変化のない濃度範囲が広がる。また、(b)と同様に、点対称形とは異なった形の濃度分布曲線を示す。このような濃度分布を示した場合には、エレクトロトランスポート処理前から既に試料中に飽和溶解度以上の不純物が含まれており、したがって、不純物の飽和溶解度は、初期濃度以下で、かつ、初期濃度からの濃度の低下が認められる範囲 (Fig.10(c)図中では、左側の2点の存在する範囲) 内である。

## 2.2.2 結果

初期酸素濃度 0.11 mass%ネオジウム試料を、種々の温度でトランスポート処理したときの酸素の濃度分布を、Fig.11 に示す。(a)は 1173 K、(b)は 1123 K、(c)は 973 K の各温度でそれぞれ処理したときの酸素の濃度分布曲線である。(a)図は試料の全長にわたってなめらかな濃度分布を示しており、析出物（酸化物）は存在しないことを示唆している。これは、Fig.10(a)図の場合に相当し、この温度における酸素溶解度は Fig.11(a)図中の最高濃度である 0.15 mass%以上であるものと推定できる。(b)図は、処理中に析出物が生成する場合（Fig.10(b)図の場合）を示しており、濃度分布曲線のピン止め点（Fig.11(b)図中の◎）が、1123 Kにおけるネオジウムの酸素溶解度であると考えられる。さらに、(c)図は析出物が処理前から既に存在していた場合の濃度分布（Fig.10(c)図の場合）を示し、これより、973 Kにおけるネオジウムの酸素溶解度は、Fig.11(c)図中の○（0.078 mass%）以上であり、かつ、初期酸素濃度 0.11 mass%以下であると推定できる。同様にして 1023 K、1072 K および 1223 K においても酸素溶解度の値の存在範囲を推定した。

### 3. 融体ネオジムの酸素溶解度

#### 3.1 実験装置と方法

融体ネオジムの酸素溶解度の測定に使用した装置を Fig.12 に示す。購入した酸素濃度 0.15 mass%、あるいは、あらかじめ溶製し酸素濃度 0.995~1.15 mass%としたネオジム試料と、その高級酸化物である  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を 100 MPa で圧粉成形し、焼結したペレットをモリブテン坩堝に入れ、モリブテン箔で蓋をし減圧アルゴン封入した。この石英カプセルを抵抗炉内に所定温度で所定時間保持した後、炉から取り出し、急冷して試料を採取した。得られた試料は、前述の方法で酸素定量分析に供した。

また、平衡酸化物相を同定するために使用した装置を Fig.13 に示す。モリブテン坩堝中に金属ネオジムを入れ、その上方に、前述と同様に作成した  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ペレットを、ネオジムと直接接触しないように設置し、モリブテン箔で蓋をした後、石英カプセル内に減圧アルゴン封入した。この試料を所定の温度で所定時間保持し、ネオジムの蒸気と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を反応させ、炉から取り出して急冷した。このペレットの表面に対して X 線回折を行い、実験を行った温度で平衡する酸化物相の同定を行った。

#### 3.2 結果

##### (1) X線回折による平衡酸化物相の同定

1473 K で 24 hr および 120 hr 反応させた  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ペレットの表面に対して、X 線回折を行ったところ、ネオジム-酸素 2 成分系状態図<sup>(13)</sup>から予想された NdO は検出されず、平衡酸化物相として  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  の存在が認められた。

##### (2) 酸素濃度の経時変化と酸素溶解度の決定

1 例として、1473 K における融体ネオジム中の酸素濃度の経時変化を Fig.14 に示す。図より、初期酸素濃度 1.1 mass%ならびに、0.15 mass%のいずれの試料の酸素濃度も、43 ks 以上で一定値をとる。そこで、この濃度で平衡に達しているものと判断し、1473 K における酸素溶解度として、 $C_{\text{O},\text{sat.}} / \text{mass}\% = 0.296$  を得た。また、1373 K、1773 K においても同様に酸素溶解度として、それぞれ  $C_{\text{O},\text{sat.}} / \text{mass}\% = 0.182$ 、1.46 を得た。

## 4. 考察

### 4.1 ネオジムの酸素溶解度の温度依存性

これより、ネオジムの酸素溶解度の温度依存性について検討する。得られた酸素溶解度の対数値を温度の逆数に対してプロットした図を、固体ネオジムについて Fig.15、融体ネオジムについて Fig.16 に示す。得られた値を直線回帰してネオジムの酸素溶解度の温度依存式を以下のように決定した。

$$\log[ C_o / \text{mass}\% ] = -2273(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 1.112 \quad (4-1)$$

(T: 1023 ~ 1123 K)

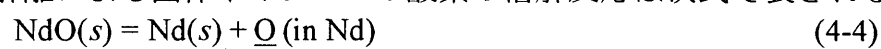
$$\log[ C_o / \text{mass}\% ] = -1352(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 0.283 \quad (4-2)$$

(T: 1173 ~ 1248 K)

$$\log[ C_o / \text{mass}\% ] = -5597(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 3.309 \quad (4-3)$$

(T: 1373 ~ 1773 K)

また、NdO の解離による固体ネオジムへの酸素の溶解反応は次式で表される。



また、この反応式の平衡定数  $K$  は、次式で表される。

$$K = \frac{a_{\text{Nd}} \cdot h_{\text{O}}}{a_{\text{NdO}}} = f_{\text{O}}[ C_o / \text{mass}\% ] \quad (4-5)$$

$a_{\text{Nd}}$  : Raoult 基準の Nd の活量

$a_{\text{NdO}}$  : Raoult 基準の NdO の活量

$h_{\text{O}}$  : mass% Henry 基準の O の活量

$f_{\text{O}}$  : mass% Henry 基準の O の活量係数

ここで、本研究の範囲内で溶解酸素は、Henry の法則に従う挙動を示すとすれば、(4-5)式は次式のようになる。

$$K = [ C_o / \text{mass}\% ] \quad (4-6)$$

また、式(4-4)の反応の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  は次式のように表すことができる。

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \log K \quad (4-7)$$

式(4-1)ならびに式(4-2)を式(4-6)、(4-7)へ代入することにより標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  として次式を得る。

$$\Delta G^\circ / \text{J} = 43460 - 21.26(T / \text{K}) \quad (T: 1023 \sim 1123 \text{ K}) \quad (4-8)$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} = 25850 - 5.417(T / \text{K}) \quad (T: 1173 \sim 1248 \text{ K}) \quad (4-9)$$

## 4.2 ネオジム-酸素 2 成分系部分状態図の作成

本研究において得られた、固相拡散法、および固相エレクトロトランスポート法によって決定した固体ネオジムの酸素溶解度、ならびに融体ネオジムの酸素溶解度から、ネオジム-酸素 2 成分系部分状態図を作成した。これを Fig.17 に示す。図中の●は固相拡散法によって得られた値を表し、○、▶、└┘ は固相エレクトロトランスポート法により推定された酸素溶解度を表している。また、▲は融体ネオジムの酸素溶解度を表している。ここで、固相拡散法で得られた  $\beta$ -ネオジムの酸素溶解度と、固相エレクトロトランスポート法により測定された値を比較すると、これら二つの値はよく一致している。このことから、固相エレクトロトランスポート法を用いた溶解度の推定の正当性が証明された。また、1023 K、1073 K においては、固相拡散法では平衡の確認に至らなかったが、固相エレクトロトランスポート法により推定された値と、よく一致していることから、この濃度で平衡に達していると考え、1023 K および 1073 K での酸素溶解度をそれぞれ  $C_{O,sat.} / \text{mass}\% = 0.0774, 0.0997$  と決定した。

また、X線回折の結果から、それぞれの温度でネオジムと平衡する酸化物の相は、融体ネオジムの場合、状態図<sup>(13)</sup>から予想された NdO ではなく  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  と考えられ、固体ネオジムについては、固相拡散法を行ったすべての温度域で、NdO が確認されたことから、従来の報告例<sup>(13)</sup>とは異なり、NdO であると考えられる。

## 5. 結言

本研究を行った結果、以下の知見を得た。

- ① 固相拡散法ならびに固相エレクトロトランスポート法より、固体ネオジムの酸素溶解度として以下の値を得た。

温度, $T / \text{K}$	1023	1073	1123	1173	1223	1248
酸素溶解度, $C_{\text{O,sat}} / \text{mass}\%$	0.0774	0.0997	0.122	0.136	0.148	0.161

- ② 固相拡散法により、固体プラセオジムの酸素溶解度として以下の値を得た。

温度, $T / \text{K}$	1113
酸素溶解度, $C_{\text{O,sat}} / \text{mass}\%$	0.0595

- ③ 融体ネオジムの酸素溶解度として以下の値を得た。

温度, $T / \text{K}$	1373	1473	1773
酸素溶解度, $C_{\text{O,sat}} / \text{mass}\%$	0.182	0.296	1.46

- ④ X 線回折を行った結果、実験温度範囲でネオジムと平衡する酸化物相は 1023~1248 K では NdO であり、1473 K では  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  であることが確認された。

- ⑤ ネオジムの酸素溶解度の温度依存式として次式を得た。

$$\log[C_{\text{O}} / \text{mass}\%] = -2273(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 1.112 \quad (T: 1023\sim 1123 \text{ K})$$

$$\log[C_{\text{O}} / \text{mass}\%] = -1352(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 0.283 \quad (T: 1173\sim 1248 \text{ K})$$

$$\log[C_{\text{O}} / \text{mass}\%] = -5597(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 3.309 \quad (T: 1373\sim 1773 \text{ K})$$

- ⑥ 固体ネオジムへの NdO の解離による酸素溶解反応 (式(4-4)) の標準自由エネルギー変化は次式で表される。

$$\Delta G^\circ / \text{J} = 43460 - 21.26(T / \text{K}) \quad (T: 1023\sim 1123 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} = 25850 - 5.417(T / \text{K}) \quad (T: 1173\sim 1248 \text{ K})$$

- ⑦ ネオジム-酸素 2 成分系部分状態図を作成した。

## 参考文献

- (1) 山内睦文: 資源と素材, **108**(1992), 757.
- (2) 山内睦文: 鉄と鋼, **75**(1989), 1237.
- (3) 新金属早わかりシリーズ No.2 ”レア・アース” (新金属協会編), (1989), 14.
- (4) 藤澤敏治, 黒田健介, 山内睦文: 111(1995), 895.
- (5) 長谷川良祐: 工業レアメタル, No.93(1988), 11.
- (6) 古谷圭一: 希土類, **11**(1987), 165.
- (7) レアメタルシンポジウム資料ーレアメタルの高純度化等による新機能創製のための基盤技術に関する調査報告書 (未踏加工技術協会編), (1987).
- (8) K. Kuroda, F. Fujisawa and Ch. Yamauchi: *Proc. of Inter. Symp. Metall. Mater. Non-Ferrous Metals and Alloys*, (1996), 105.
- (9) 古谷圭一, 菊池正, 平野篤: 希土類, **18**(1991), 162.
- (10) 黒田健介: 博士学位論文 (名古屋大学), (1996), 102.
- (11) T. B. Massalski, H. Okamoto, R. P. subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagram Second Edition*, (1990), 2905, 2906 [The Material Information Society].
- (12) 戸出孝, 牧野勇一, 紺谷勝, 中野瑞: 特許広告, 平 5-83622.
- (13) T. B. Massalski, H. Okamoto, R. P. subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagram Second Edition*, (1990), 2790, 2792 [The Material Information Society].

(+) 均一な温度場 (-)

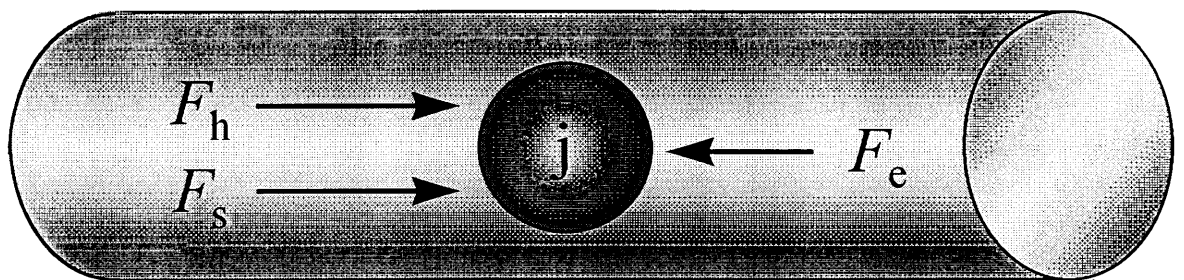


Fig.1 Schematic illustration of the forces acting upon an ion  $j$  in a direct electric field.



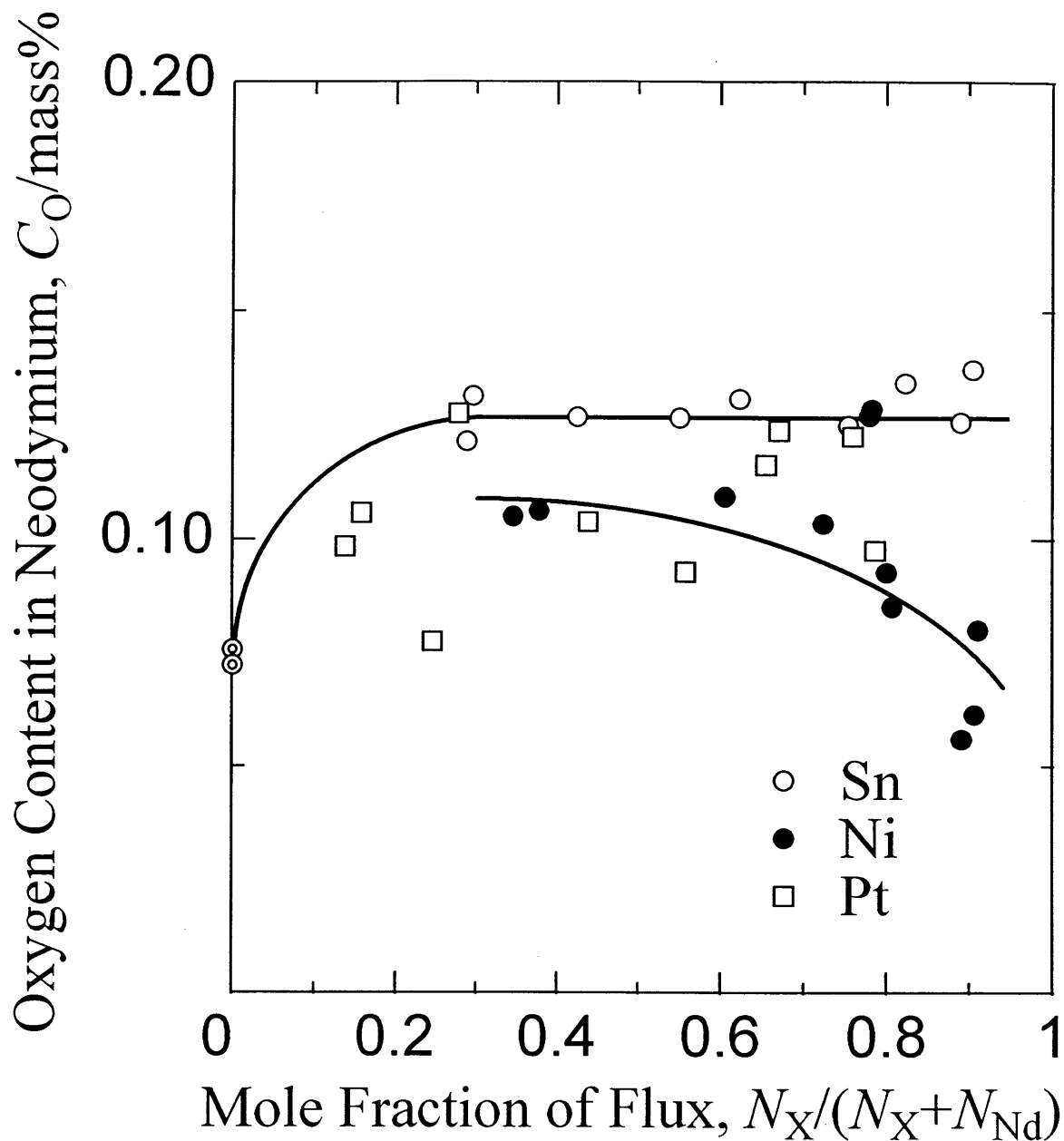


Fig.2 Effect of tin, nickel, or platinum addition on the oxygen analysis of neodymium by inert gas fusion-infrared absorptiometry at 2873 K.

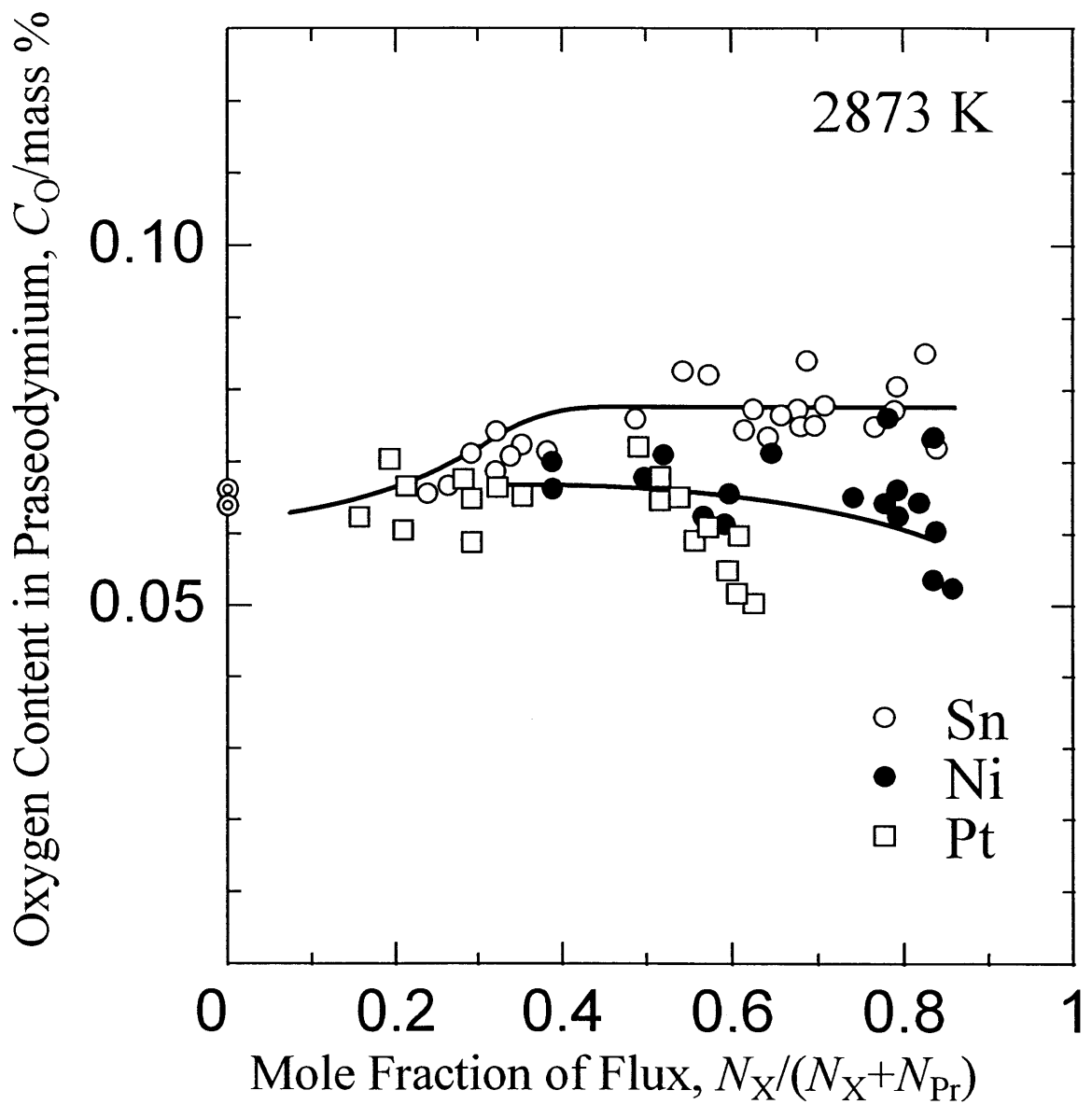


Fig.3 Effect of tin, nickel, or platinum addition on the oxygen analysis of praseodymium by inert gas fusion-infrared absorptiometry at 2873 K.

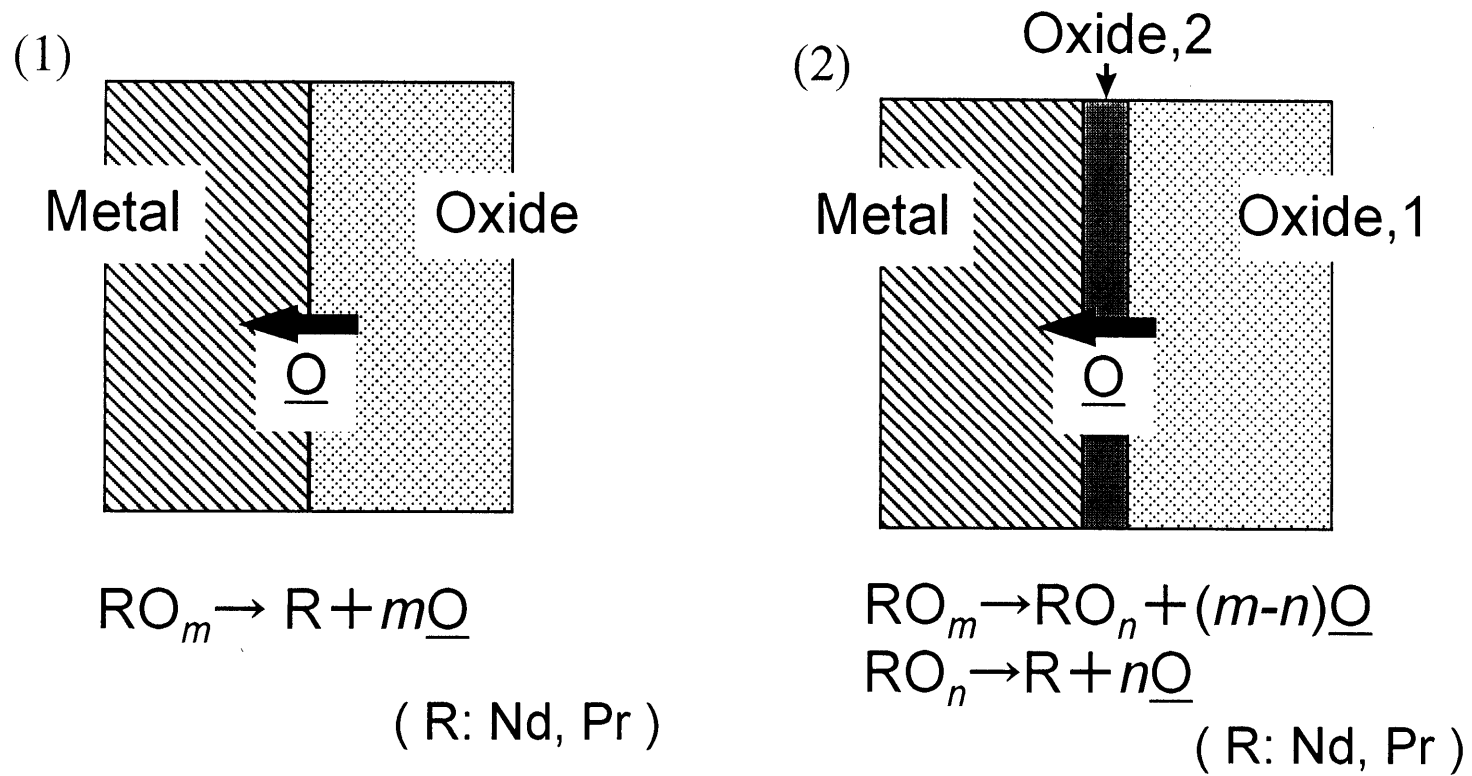


Fig.4 Experimental principle of diffusion couple method.

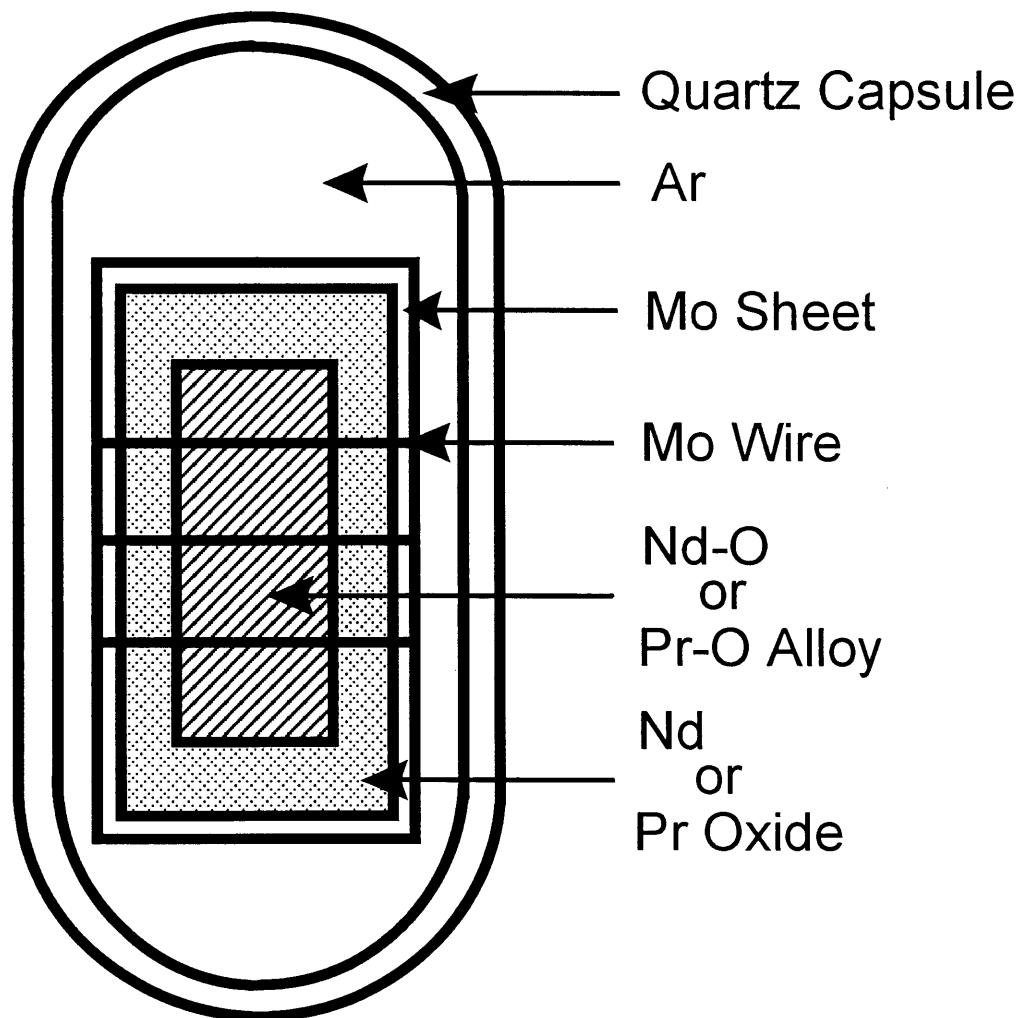


Fig.5 Schematic illustration of encapsulated specimen to determine oxygen solubility in solid neodymium or praseodymium.

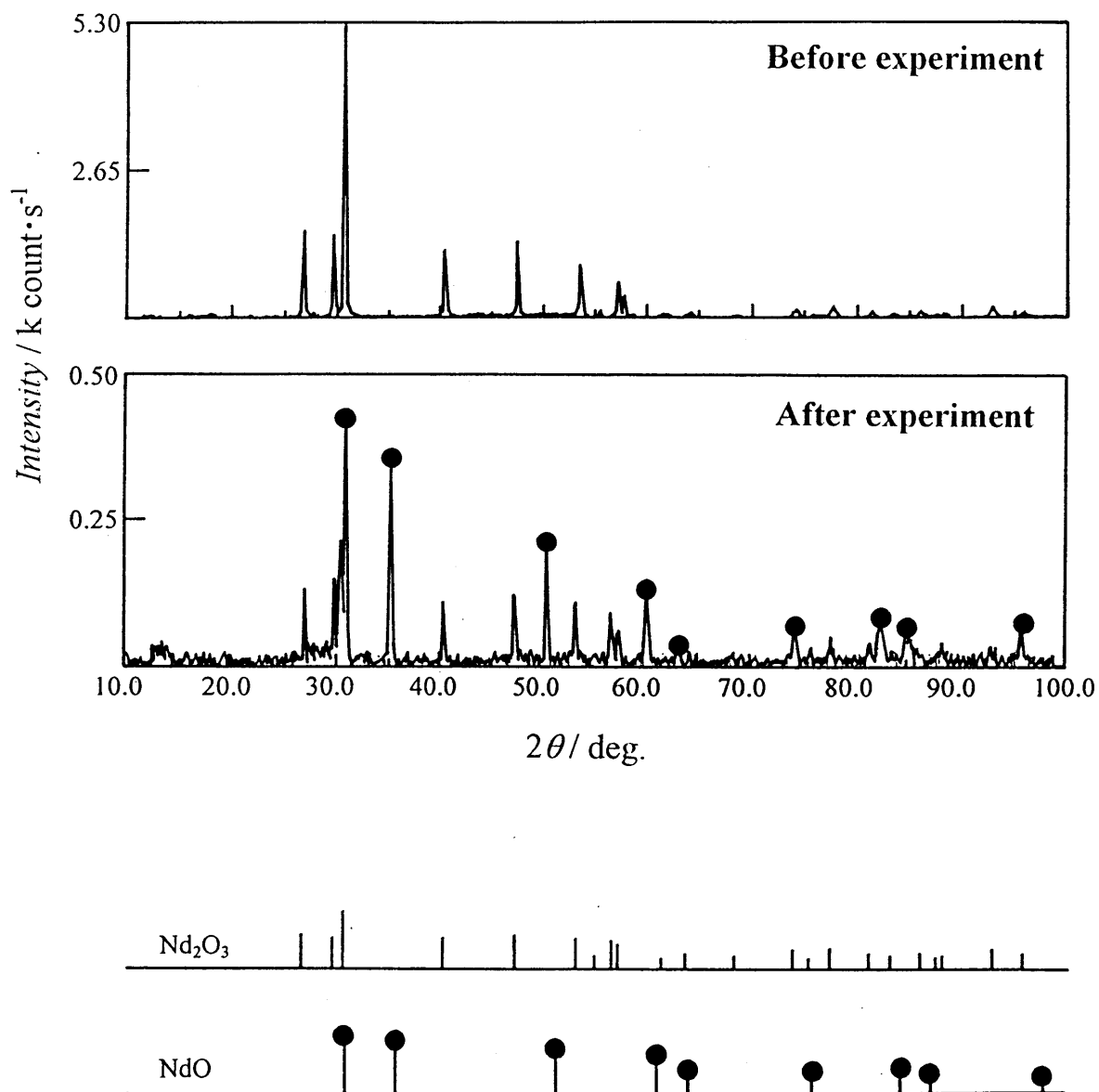


Fig.6 X-ray diffraction pattern of the neodymium oxide before and after experiment.

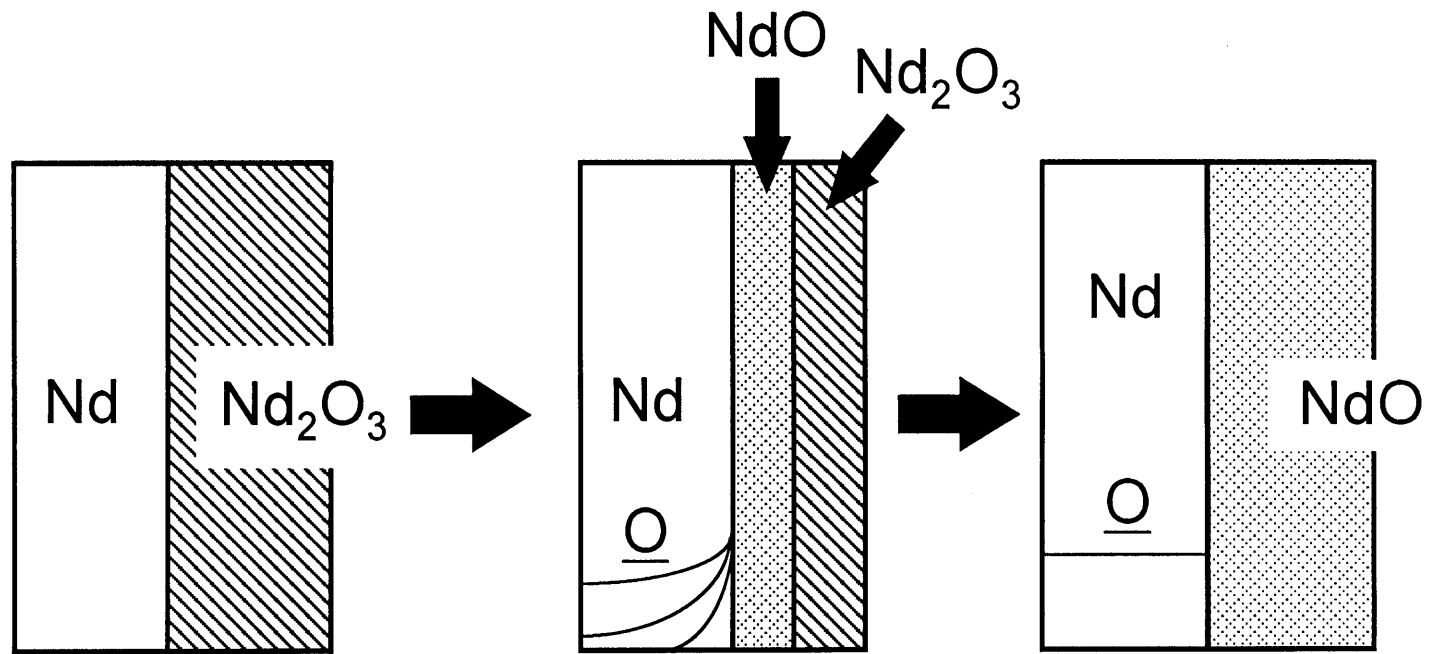


Fig.7 Schematic illustration of mechanism of the oxygen dissolution in solid neodymium.

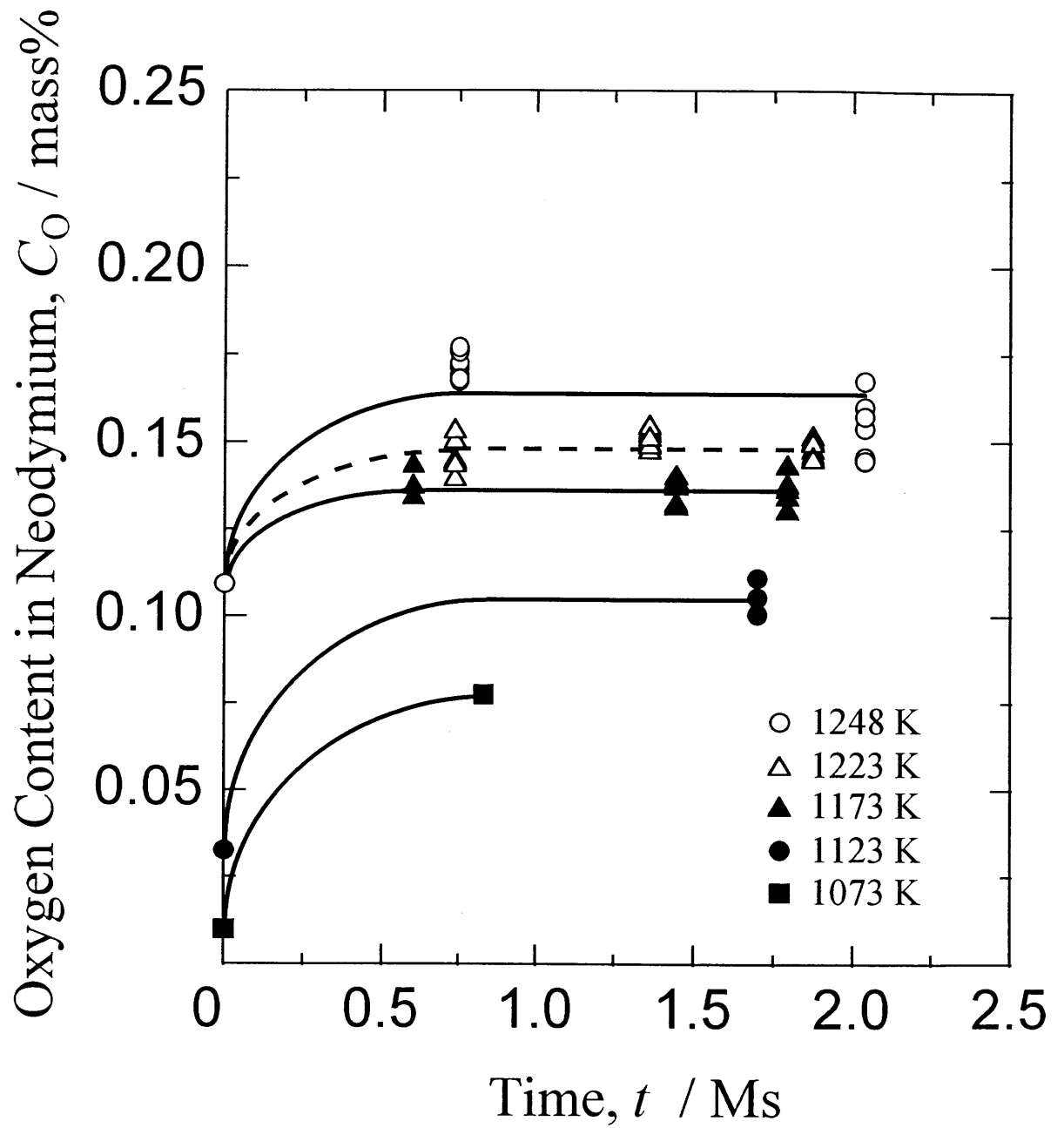


Fig.8 Determination of oxygen solubility in solid neodymium.

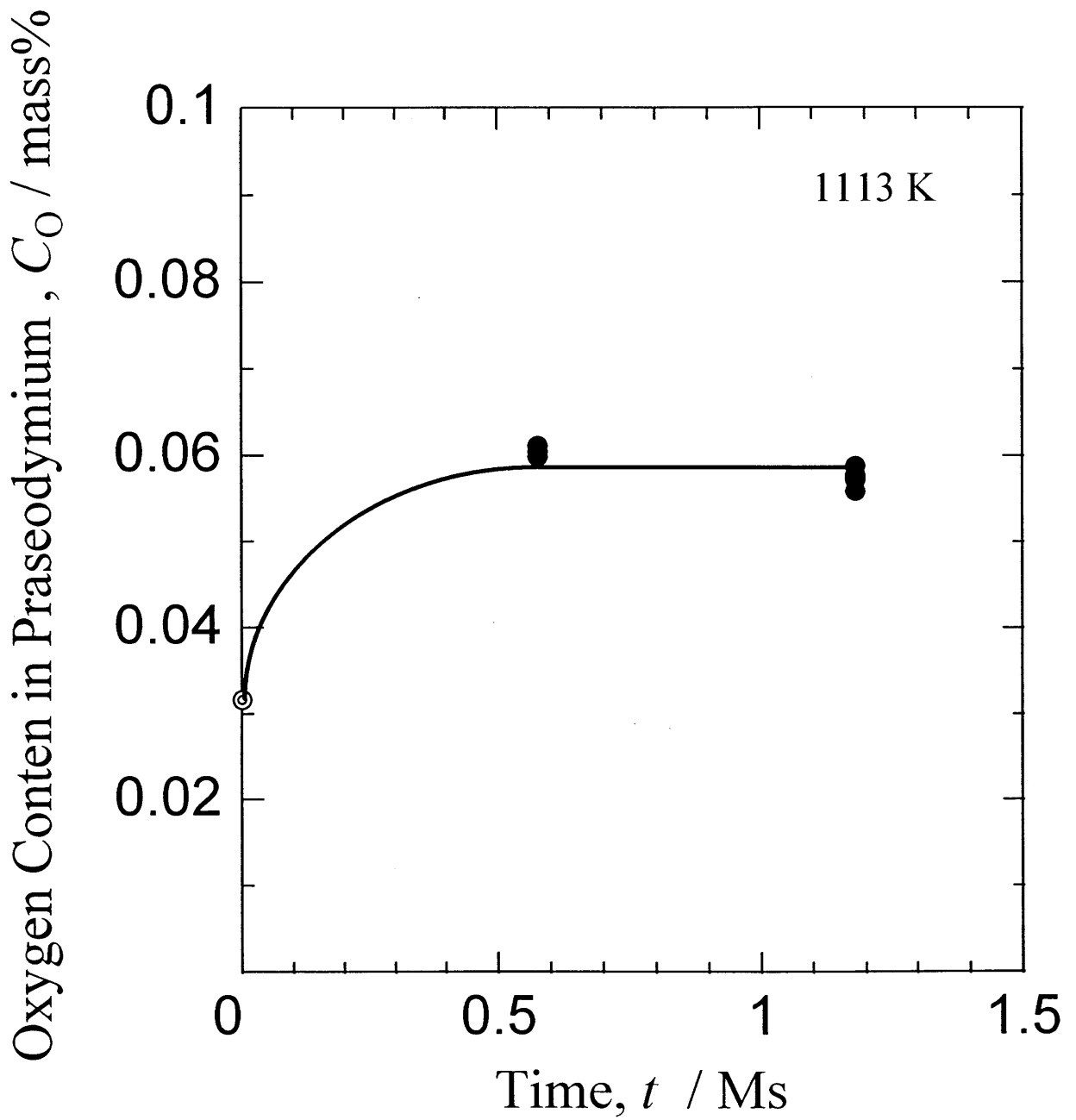


Fig.9 Determination of oxygen solubility in solid neodymium.



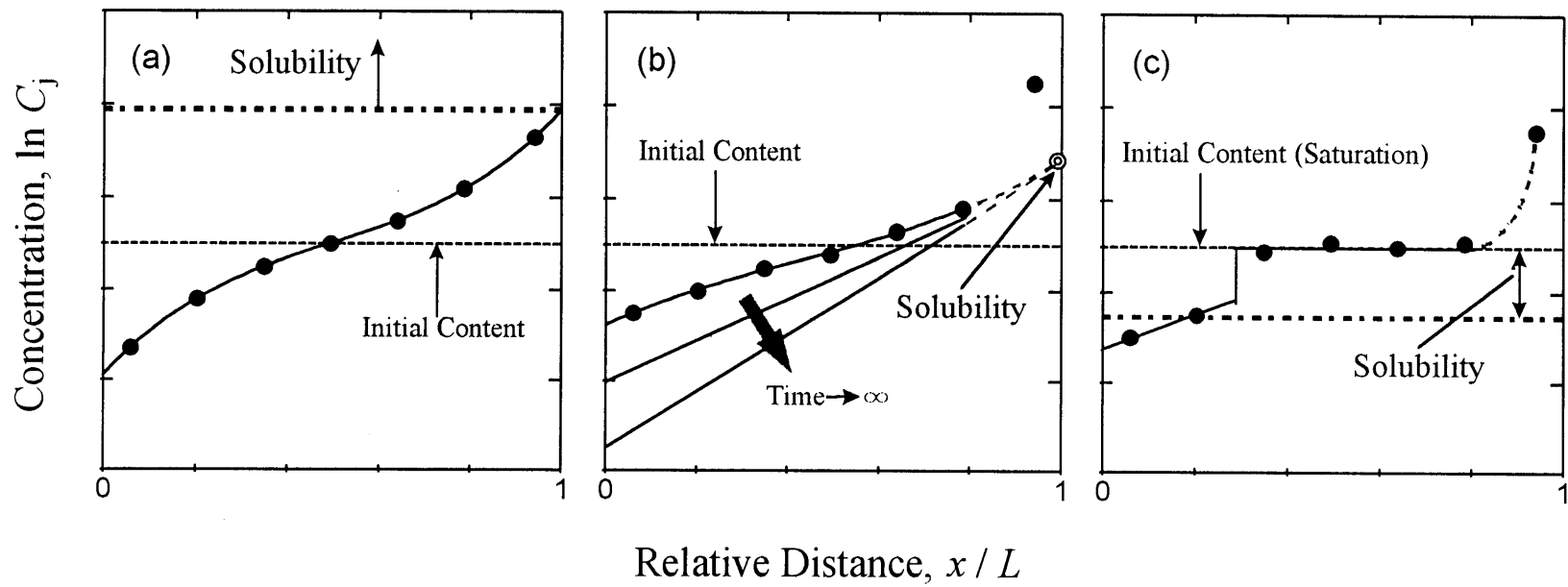


Fig.10 Schematic illustration after electrotransport processing and the relationship between its distribution and solubility.

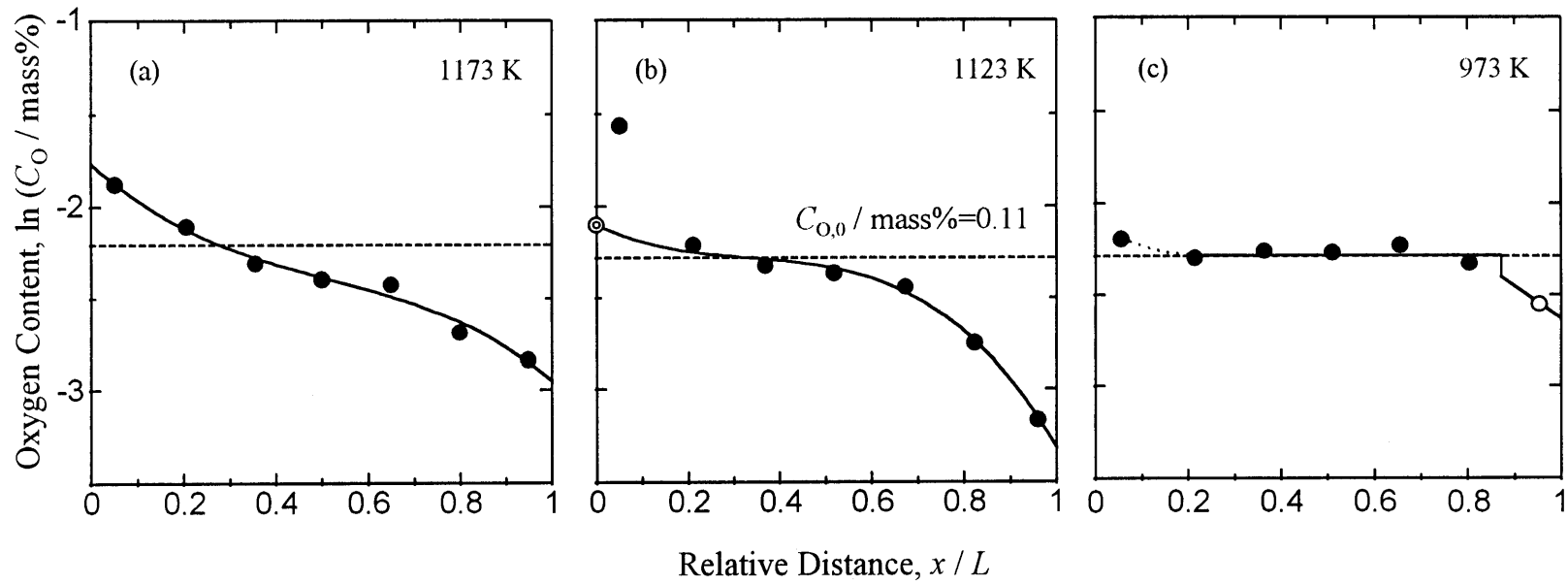


Fig.11 Difference with oxygen distribution in neodymium after electrotransport processing in Nd-0.11mass%O alloy at (a) 1173 K, (b) 1123 K, (c) 973 K.

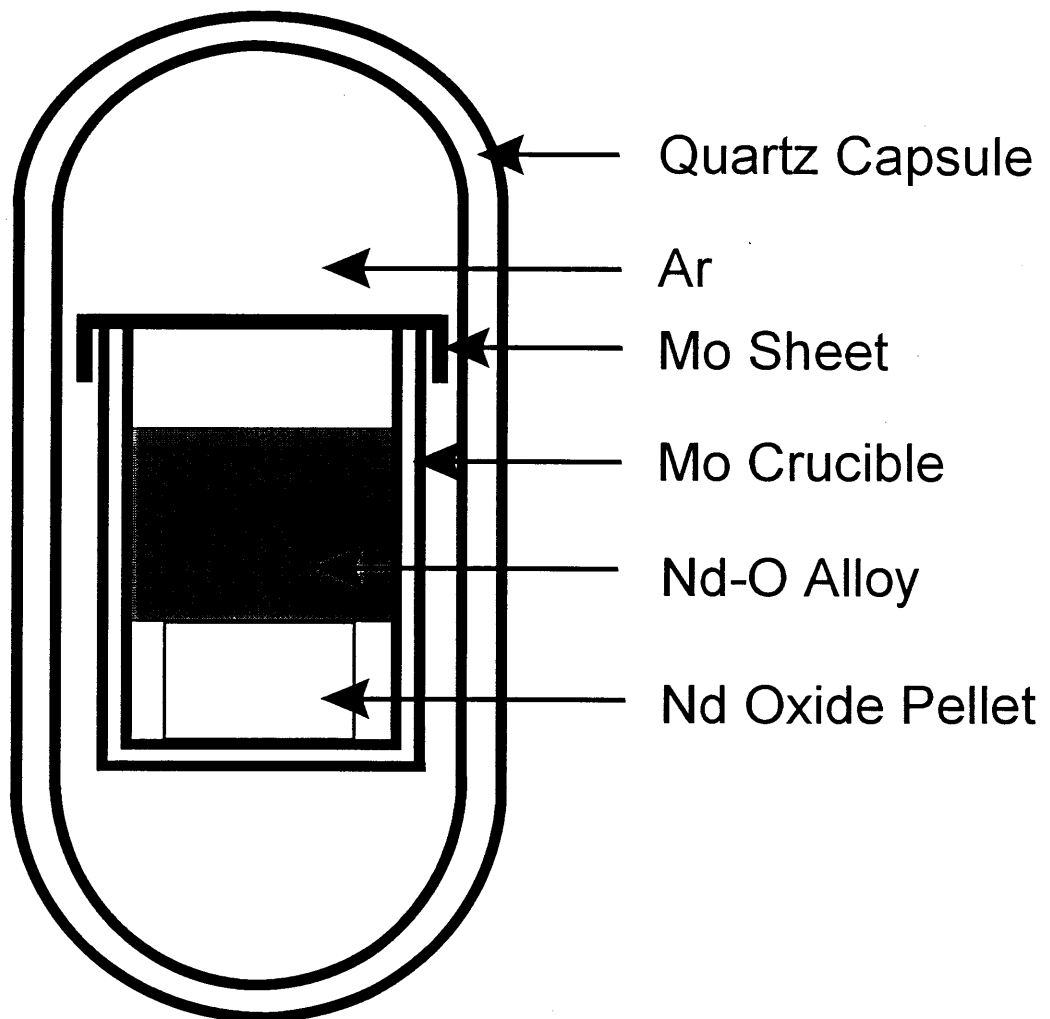


Fig.12 Schematic illustration of encapsulated specimen to determine oxygen solubility in liquid neodymium.

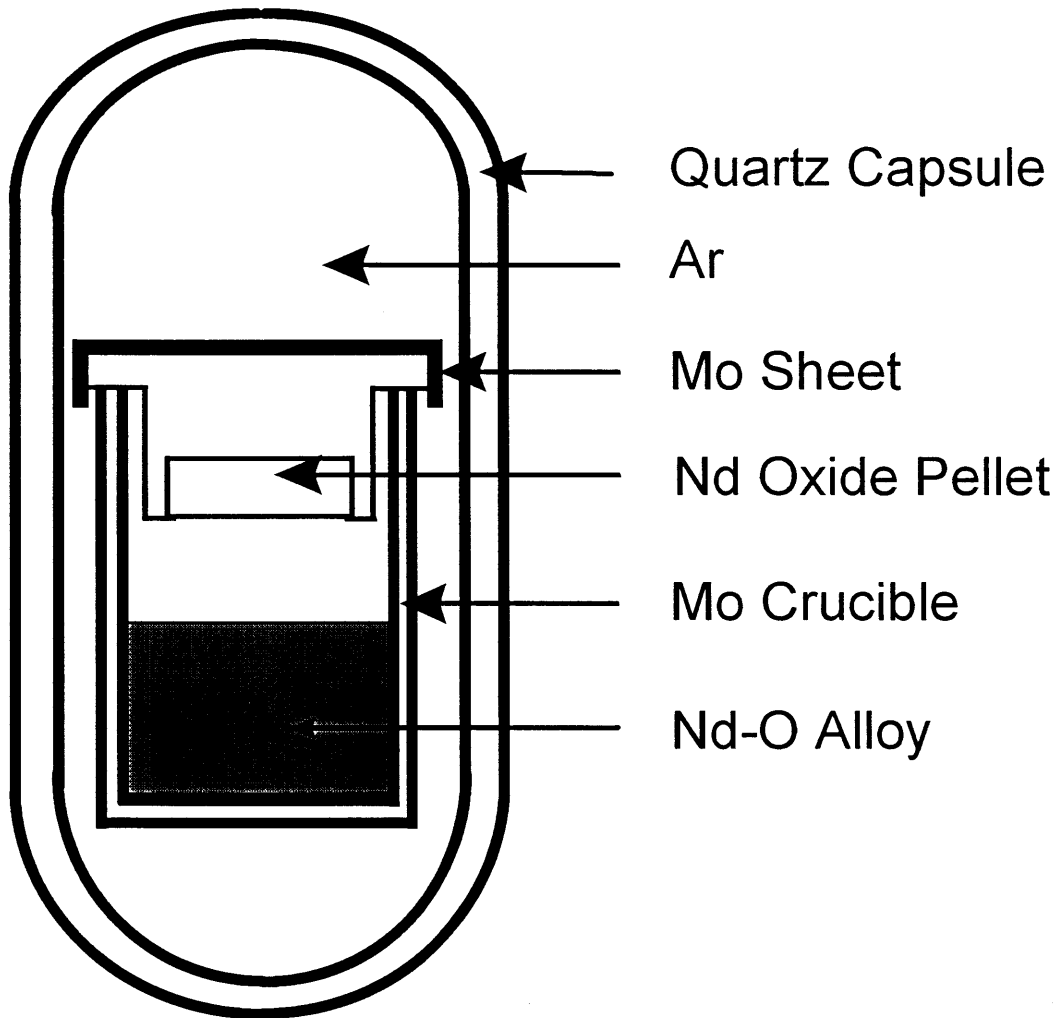


Fig.13 Schematic illustration of encapsulated specimen to determine equilibrium oxide phase in liquid neodymium.

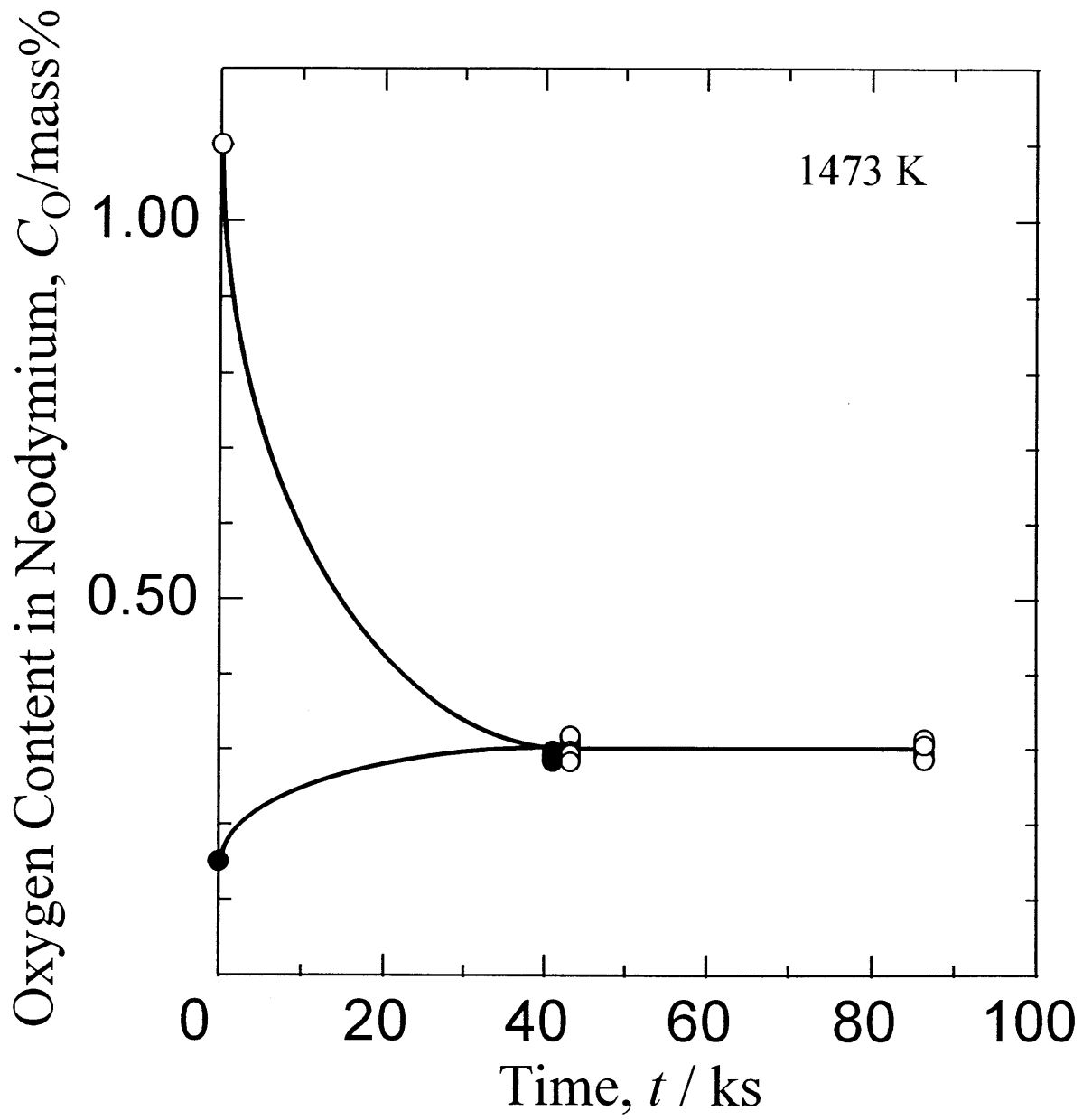


Fig.14 Change with time of oxygen content in liquid neodymium.

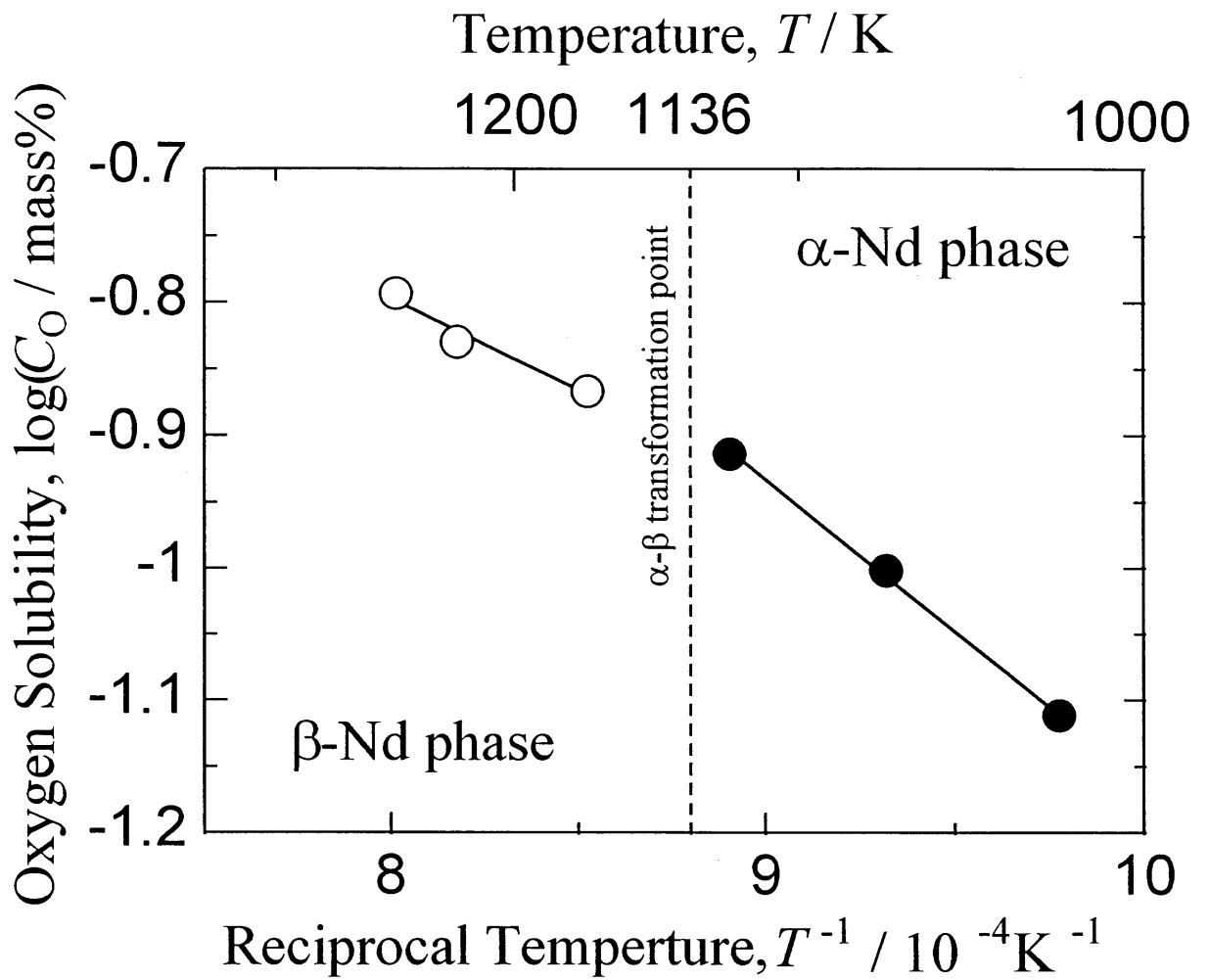


Fig15. Temperature dependence of oxygen solubility in solid neodymium.

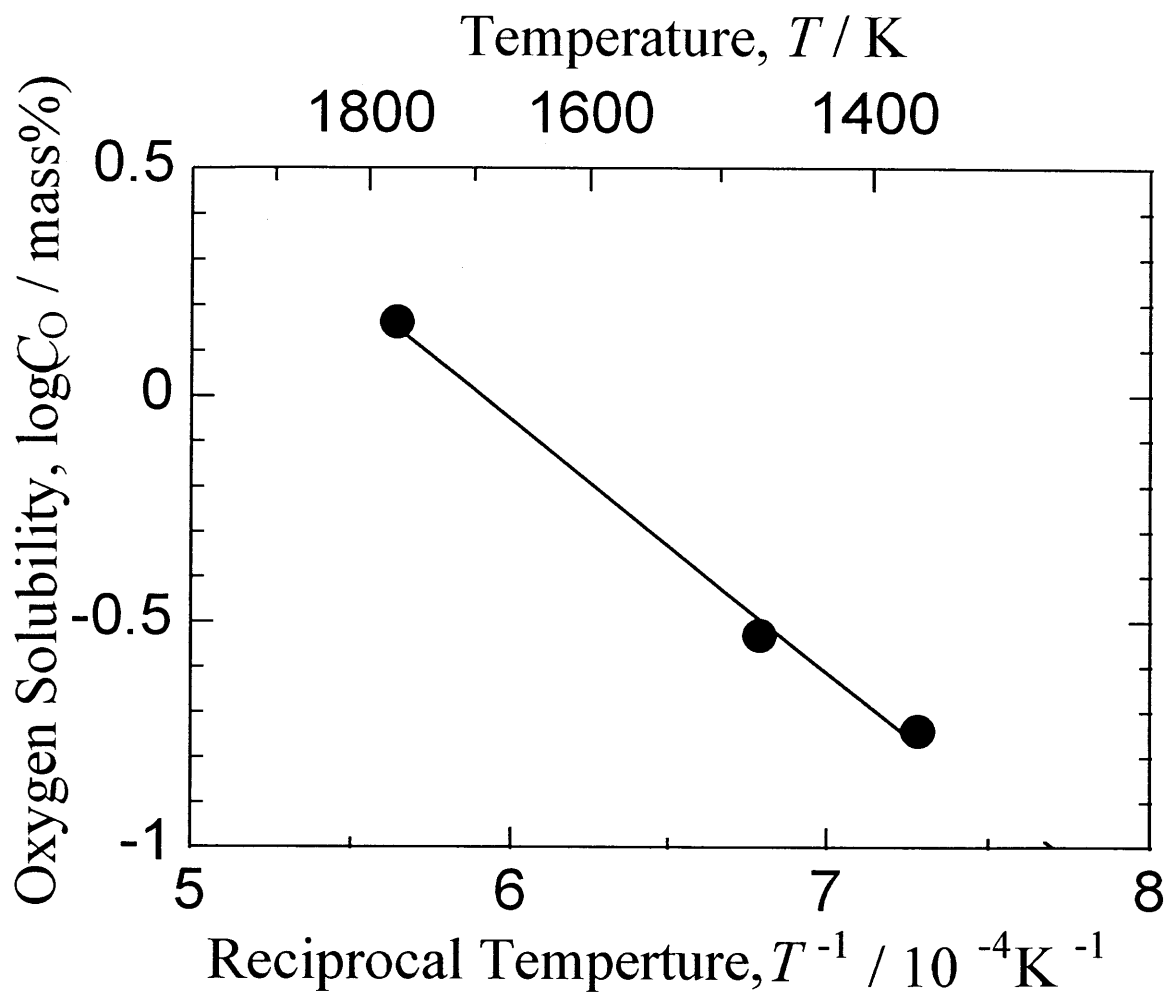


Fig16. Temperature dependence of oxygen solubility in liquid neodymium.

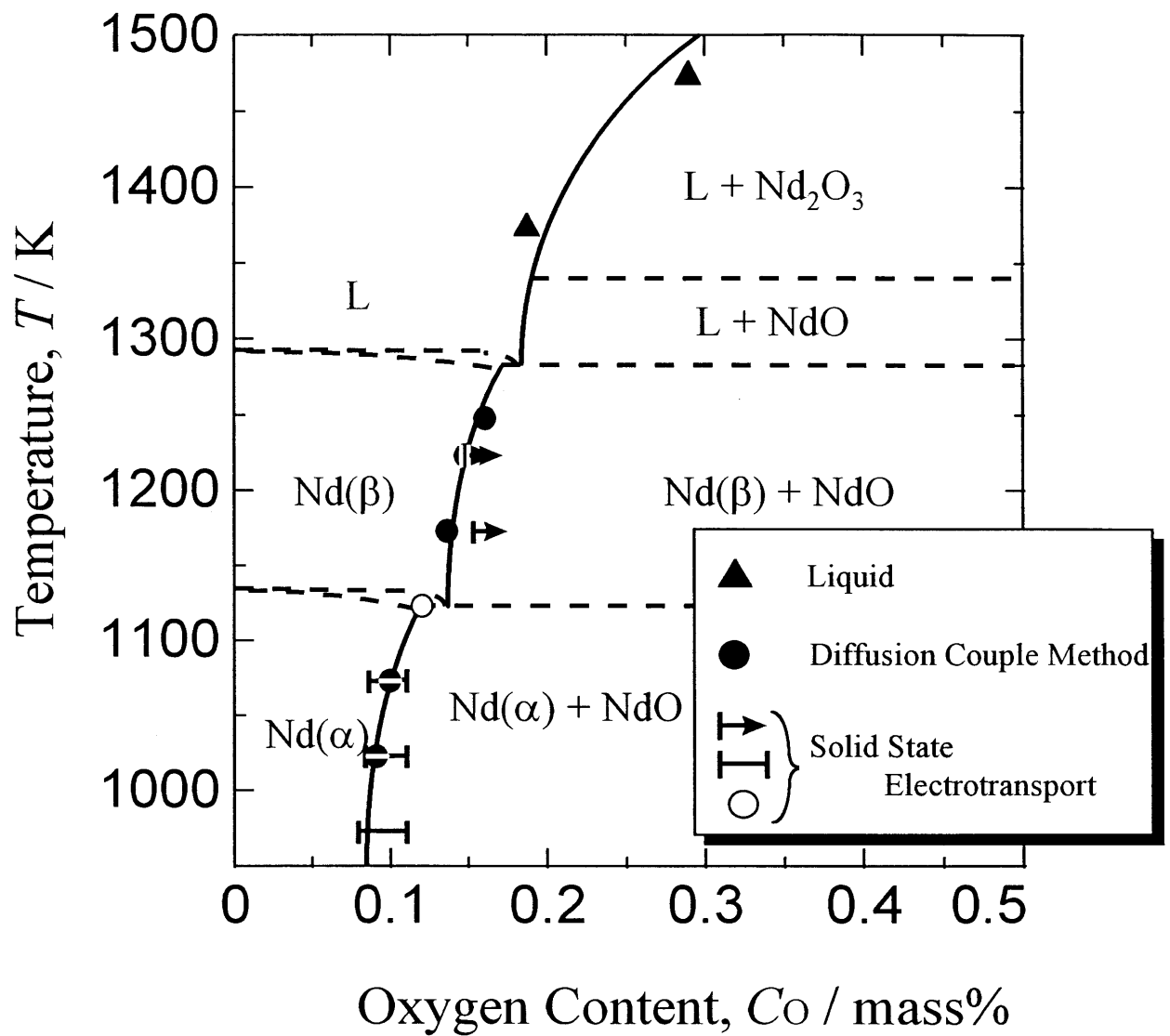


Fig.17 Tentative partial phase diagram of the Nd-O system determined by the present work.