

# ハライド系フラックスによる 希土類金属の脱酸

( 研究課題番号 09650806 )

平成 9 年度～平成 10 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 11 年 3 月

研究代表者 藤 澤 敏 治  
(名古屋大学難処理人工物研究センター教授)

## はしがき

材料の持つ既知機能の高性能化および未知機能の発見と利用のために、さらには正確な材料物性値を追求する学術的意義のために、金属材料の高純度化が要望されている。先端技術をリードするパイロットとしてもてはやされている希土類金属において特にその傾向が強い。現行技術で達成可能な希土類金属の純度は高々99 mass%で、不純物の大部分がガス成分である。ガス成分を除去してはじめて高純度希土類金属といえる。

希土類金属中に侵入型で存在し、化学的親和力の大きいガス成分の除去には、固相エレクトロトランスポート法<sup>[1][7]</sup>が最適な方法と考えられる。しかし、より効果的にエレクトロトランスポート処理を行うためには、初期不純物濃度を低くし、エレクトロトランスポート処理中に不純物を化合物として析出させない必要がある<sup>[5]</sup>。したがって、固相エレクトロトランスポート処理を行う前に前処理を施し、希土類金属中に存在する多量の酸素を可能な限り除去しておく必要がある。

一方、固相エレクトロトランスポート法に代表される希土類金属からのガス成分の除去方法は、いずれも多大のエネルギーと長時間を要する、はなはだ不経済な方法であり、残念ながら高純度希土類金属の大量生産方式にはそぐわない。もし、簡便な処理方法により大部分のガス系不純物が除去可能であれば工業的波及効果は極めて大きいといえる。

そこで本研究では、そのような簡便な脱酸方法として、ハライド系フラックス処理を適用した。この方法は、不活性雰囲気下において、ハライド系フラックスと希土類金属とを接触させて溶解することにより、希土類金属中の酸素をフラックス側に移行させるもので、①反応容器中で加熱・溶解するという簡便な方法である、②融体間反応であるため、脱酸に要する時間が短くできる、などの特徴を持つ。しかしながら、この方法による研究例は皆無に等しいため、脱酸能力や脱酸機構等について解明する必要がある。そこで、初めに種々のハライド系フラックスによって処理を施し、本法の脱酸能力を検討した。次に、フラックスとして高純度化の意味から可能な限り処理中の汚染を低減させるため、希土類金属のフッ化物である  $\text{REF}_3$  を取り上げ、以下の研究を行った。

- ①熱力学的考察によりフラックス処理による脱酸反応を推定するとともに、脱酸後の理論酸素濃度を推算した。
- ②脱酸実験の結果から推定した脱酸機構の妥当性を検討した。
- ③フラックス処理による脱酸限界について考察した。

## 研究組織

研究代表者：藤澤 敏 治（名古屋大学難処理人工物研究センター教授）

## 研究経費

平成9年度	2,500 千円
平成10年度	1,300 千円
計	3,800 千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等

- 1) Hiroyuki SANO, Masami TASHIRO, Toshiharu FUJISAWA, Chikabumi YAMAUCHI, “Deoxidation of Neodymium by Halide Flux Treatment”, Materials Transactions, JIM, Vol.40 No.4, April, 1999.

### (2) 口頭発表

- 1) 佐野浩行, 田代雅己, 藤澤敏治, 山内睦文, “ハライド系フラックスによるネオジムの脱酸”, 資源・素材学会, 平成9年9月24日.
- 2) Hiroyuki SANO, Masami TASHIRO, Toshiharu FUJISAWA, Chikabumi YAMAUCHI, “Removal of Oxygen from Neodymium by Halide Flux Treatment”, International Symposium on Value-Addition Metallurgy, San Antonio, U.S.A., February 16, 1998.

### (3) 出版物

なし

## 研究成果

### 1 種々のハライド系フラックスによる予備脱酸実験

本章では、まず種々のハライド系フラックスを用いて実際に脱酸処理を施し、ハライド系フラックスによる脱酸の有効性について検討した。ここでは、希土類金属としてネオジムを対象とした。

#### 1.1 フラックスの選定

ハライド系フラックスとして、

- ①LiF：ネオジムの融点（1294 K）近傍で融解し、水分の吸湿性が低い。
- ②NaCl-KCl：フラックスの融点低下のため。
- ③NdF<sub>3</sub>：フラックスによる汚染を可能な限り低減させるため。

の3種類を選定した。

#### 1.2 実験方法

##### 1.2.1 フラックスの前処理

使用するフラックス中に含まれる酸素は、フラックス処理による脱酸を行う際、可能な限り低減しておいた方が望ましいと考えられる。そこで、それぞれのフラックスについて、以下のような前処理を行った。

##### (1) LiF, NaCl-KCl

LiFについては、市販のものを573 Kで72 ks (20 h) 真空保持した後、1223 KにおいてAr-10%H<sub>2</sub>気流中で3.6 ks (1 h) 還元した。NaCl-KClについては、市販のものを573 Kで72 ks (20 h) 真空保持した。

##### (2) NdF<sub>3</sub>

NdF<sub>3</sub>は、市販の純度99.9 mass%、粒度120 ~ 200 meshのものをを使用した。購入した試料の化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せてTable 1に示す。前処理は、473 Kならびに873 Kにおいて真空乾燥処理を施したが、顕著な効果は認められず、しかも、873 Kにおいては真空中の残留酸素によって

逆に汚染された。したがって、NdF<sub>3</sub>は473 Kにおいて簡単な乾燥処理を施したものを使用した。

### 1.2.2 実験手順

フラックスの添加量を表すフラックス比、 $F$ を次式のように定義する。

$$F = \frac{[\text{初期フラックス質量} / \text{g}]}{[\text{初期希土類金属質量} / \text{g}]} \quad (1)$$

#### (1) LiF, NaCl-KCl

フラックス ( $F = 0.2$ ) とカッターナイフによる表面研削を施したネオジムをモリブデン坩堝 (O.D. 20 mm, I.D. 16 mm, H. 30 mm) に充填し、モリブデン箔の蓋を付けたものを、雰囲気からの汚染を避けるために石英管内に減圧アルゴン封入した。石英管を 1413 K に制御されている電気抵抗炉の均熱帯部に設置し、アルゴン雰囲気下において所定時間保持した後、坩堝を炉から素早く取り出しヘリウムを吹きつけ急冷した。得られた試料のうちネオジムについて、所定の前処理を施した後、酸素分析に供した<sup>8)</sup>。なお、ネオジムは市販の公称純度 99.9 mass%のものを使用した。購入したネオジムの化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 2 中の #3 に示す。

#### (2) NdF<sub>3</sub>

NdF<sub>3</sub>粉末 ( $F = 0.1$ ) とカッターナイフによる表面研削を施したネオジムをモリブデン坩堝に充填し、モリブデン箔の蓋を付けたものを、1723 K に制御されている電気抵抗炉の均熱帯部に設置した。アルゴン雰囲気下において所定時間保持した後、坩堝を炉から素早く取り出しヘリウムを吹きつけ急冷した。得られた試料のうちネオジムについて、所定の前処理を施した後、酸素分析に供した<sup>8)</sup>。なお、ネオジムは市販の公称純度 99.9 mass%のものを使用した。購入したネオジムの化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 2 中の #2 に示す。

### 1.3 結果および考察

Fig. 1 に種々のフラックスを使用して脱酸処理した、ネオジム中の酸素濃度

の経時変化を示す。図中の白抜きの記号は初期酸素濃度を示す。いずれのフラックスの場合でも反応時間が経過するにつれ、ネオジム中の酸素濃度は低下した。特に  $\text{NdF}_3$  を使用した場合（図中●）は、添加したフラックス量が他のものに比べて少なかったにもかかわらず、最も良好な脱酸効果を示した。本結果から、フラックス処理によりネオジム中の酸素濃度を低下させることが可能であることが判明した。

そこで以後は、フラックス処理において最も良好な効果を示し、しかも処理中の汚染を極力低下できると考えられる対象希土類金属のフッ化物をハライド系フラックスとして選定して、ハライド系フラックスによるネオジムならびにプラセオジムの脱酸について検討した。

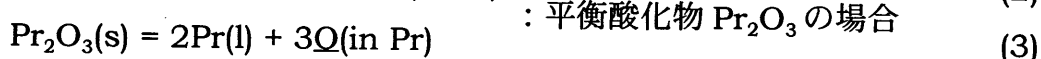
## 2 RE- $\text{REF}_3$ - $\text{RE}_2\text{O}_3$ 系 (RE = Nd, Pr)

希土類フッ化物による脱酸反応を推定するためには、希土類金属中の酸素がどのような形態でフラックス中へ移行するのか、すなわち、希土類金属と希土類フッ化物とが平衡する“酸素を含む化合物”が何であるのかを知る必要がある。ところが、フラックス処理温度として採用した 1723 K における Nd- $\text{NdF}_3$ -O 系および Pr- $\text{PrF}_3$ -O 系状態図は報告されていないため、脱酸機構を推定することができない。佐野らの報告<sup>9)</sup>によると、1723 K においてネオジムは  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  と平衡することが分かっているが、プラセオジム系については不完全な状態図<sup>10)</sup>しか報告されておらず、1723 K においてプラセオジムと平衡する酸化物相は不明である。そこで、あらかじめ Pr-O 系について調査した上で、1723 K における Nd- $\text{NdF}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  系および Pr- $\text{PrF}_3$ - $\text{PrO}_x$  系について調査し、本系の状態図を作製するとともに、それらをもとにして脱酸反応を推定した。

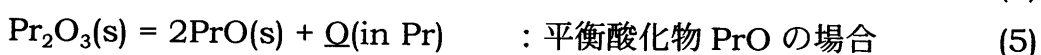
## 2.1 融体プラセオジムの酸素溶解度

### 2.1.1 測定原理

概念図を Fig. 2 に示す。報告されている状態図<sup>9)</sup>から、金属プラセオジムは実験温度 (1273 ~ 1673 K) において、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいはそれより低級な酸化物の PrO と平衡すると考えられる。そこで、プラセオジムと常温において安定な酸化物である Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を接触させると、金属プラセオジムと平衡する酸化物相の違いにより、



の反応 (Fig. 2(a)), あるいは、



の反応 (Fig. 2(b)) によって、溶解酸素 (Q) がプラセオジム中を時間とともに拡散して平衡に達するものとなる。

### 2.1.2 実験方法

Pr-O 合金と Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 粉末を 100MPa で圧粉成形し焼結したペレットをモリブデン坩堝に入れモリブデン箔で蓋をしたものを、所定温度に制御されている電気抵抗炉の均熱帯部に設置した。アルゴン雰囲気下において所定時間保持した後、坩堝を炉から素早く取り出しヘリウムを吹きつけ急冷した。得られた試料のうちプラセオジムについて、所定の前処理を施した後、酸素分析に供した<sup>10)</sup>。なお、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は市販の純度 99.9 mass% のものを、プラセオジムは市販の公称純度 99.9 mass% のものを使用した。購入した試料の化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 1 ならびに Table 2 の #7 に示す。

### 2.1.3 結果および考察

#### (1) 融体プラセオジムの酸素溶解度

融体プラセオジム中の酸素濃度の経時変化の一例を Fig. 3 に示す。1473 K

において、初期酸素濃度が 0.14 mass% (●) ならびに 0.39 mass% (○) のいずれの試料の酸素濃度も、86.4 ks (24 hr) 以上で一定値となり、平衡に達しているものと判断し、この値を平衡酸素溶解度とした。その他の温度についても、同様の実験を行い、平衡到達の確認を行い、酸素溶解度を決定した。

## (2) 平衡酸化物相の同定

融体 Pr-O 合金と平衡する酸化物相の同定は、実験後の試料をそのまま X 線回折分析に供することはできないので、以下のような実験を行い、酸化物相の同定を行った<sup>[11]</sup>。モリブデン坩堝中に金属プラセオジウムを入れ、その上方に焼結ペレットとした Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> をプラセオジウムと直接接触しないように置き、モリブデン箔で蓋をした後、石英カプセル内に、減圧アルゴン封入した。これを 1473K で 537.6 ks (168 h) 電気抵抗炉内で保持し、プラセオジウムの蒸気と Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> ペレットを反応させた。得られたペレットの表面に対して、X 線回折分析を行ったところ、Fig. 4 に示すように、平衡酸化物相として Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみの存在が認められた。したがって、融体プラセオジウム平衡する酸化物相は Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であると言え、式(2)と式(3)で表される反応に従ってプラセオジウム中に酸素が溶解するものと考えられる。

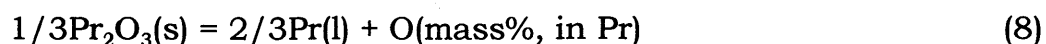
## (3) 酸素溶解度の温度依存性

Fig. 5 に融体プラセオジウムの酸素溶解度の温度依存性を示す。これらの測定点を直線回帰し、酸素溶解度の温度依存式を以下のように決定した。

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Pr(l)}} = -4590(T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 2.67 \quad (1273 \sim 1673 \text{ K}) \quad (7)$$

ここで、C<sub>o</sub> はプラセオジウムの酸素溶解度、T は絶対温度を表す。

2.1.3(2)の平衡酸化物相の同定結果から、上記の酸素溶解度は、下記のプラセオジウム酸化物の解離反応に相当する。



$$K_{(8)} = \frac{a_{\text{Pr(l)}}^{2/3} \cdot h_{\text{O}}}{a_{\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{s})}^{1/3}} \quad (9)$$

ここで、a<sub>j</sub> は Raoult 基準の成分 j の活量、h<sub>o</sub> は mass% 表示 Henry 基準の酸素の活量を表す。本実験の範囲内では、融体プラセオジウムと固体プラセオジウム酸



化物の活量はそれぞれ 1 であり、溶解酸素は Henry's Law に従う挙動を示すとすれば、式(9)は、

$$K_{(8)} = (C_o / \text{mass}\%) \quad (10)$$

の形となる。従って、式(8)の反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ$  は、式(7)と式(10)を組み合わせるにより、

$$\Delta G^\circ_{(8)} / \text{J} = -RT \ln K_{(8)} = 87900 - 51.1(T/\text{K}) \quad (1273 \sim 1673 \text{ K}) \quad (11)$$

となる。

## 2.2 NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系および PrF<sub>3</sub>-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系平衡

### 2.2.1 実験方法

NdF<sub>3</sub>粉末と Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレット<sup>†</sup>あるいは PrF<sub>3</sub>粉末と Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>ペレット<sup>†</sup>をグラファイト坩堝に充填し、1723 K に制御されている電気抵抗炉の均熱帯部に設置した。アルゴン雰囲気下において 18 ks (5 h) 保持した後、坩堝を炉から素早く取り出しヘリウムを吹きつけ急冷した。得られた試料は X 線回折分析により相の同定を行った。なお、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は市販の純度 99.9 mass%、粒度 2000 ~ 20000 mesh、PrF<sub>3</sub>は市販の純度 99.9 mass%のものを使用した。購入した試料の化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 1 に示す。

### 2.2.2 結果および考察

どちらの系においても実験後の試料は、Fig. 6 に示すように固相部分と熔融相部分の二相に分離していた。それぞれの相について X 線回折分析を行った結果を Figs. 7, 8 に示す。両相に NdOF あるいは PrOF のピークが認められ、また、熔融相には NdF<sub>3</sub> あるいは PrF<sub>3</sub> のピークも確認できたが、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (or Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) のピークはどちらの相にも認められなかった。これから、フッ化物と酸化物が反応し、NdOF あるいは PrOF が生成したものと考えられる。また、フッ化物の方を酸化物に対して過剰な条件で実験したことから、酸化物

はほぼ全量が反応してオキシフロライドとなり、未反応のフッ化物が熔融相に残ったものと考えられる。したがって、1723 Kにおいて  $\text{NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  系には間化合物として固相の  $\text{NdOF}$  が、 $\text{PrF}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$  系には間化合物として固相の  $\text{PrOF}$  が存在することが確認できた。

## 2.3 Nd- $\text{NdF}_3$ - $\text{NdOF}$ 系および Pr- $\text{PrF}_3$ - $\text{PrOF}$ 系平衡

2.2 において  $\text{NdOF}$  相あるいは  $\text{PrOF}$  相の存在が確認できたので、次に  $\text{Nd-NdF}_3\text{-NdOF}$  系および  $\text{Pr-PrF}_3\text{-PrOF}$  系の平衡実験を行った。

### 2.3.1 実験方法

$\text{REF}_3$  粉末と  $\text{REOF}$  ペレット<sup>†</sup>、およびカッターナイフによる表面研削を施したネオジウムあるいはプラセオジウムをモリブデン坩堝に充填し、モリブデン箔の蓋を付けたものを、1723 K に制御されている電気抵抗炉の均熱帯部に設置した。アルゴン雰囲気下において所定時間保持した後、坩堝を炉から素早く取り出しヘリウムを吹きつけ急冷した。得られた試料のうち、ネオジウムおよびプラセオジウムについては所定の前処理を施した後、酸素とフッ素の定量分析に、また、 $\text{NdF}_3$  および  $\text{PrF}_3$  については酸素の定量分析に供した。なお、使用した試料のうち金属以外はこれまでの実験において使用したものと同様のもので、ネオジウムは市販の公称純度 99.9 mass%、プラセオジウムは市販の公称純度 99.9 mass% のものである。購入したネオジウムおよびプラセオジウムの化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 2 中の #1, #8 に示す。

### 2.3.2 結果および考察

Figs. 9, 10 にネオジウム中あるいはプラセオジウム中の酸素濃度とフッ素濃度、

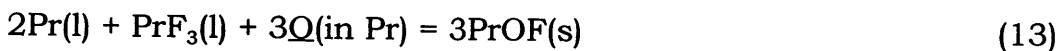
---

<sup>†</sup>  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末あるいは  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  粉末を 100 MPa で圧粉成形してタブレット状にしたものを、1773 K において 86.4 ks 焼結して作製した。

NdF<sub>3</sub> 中あるいは PrF<sub>3</sub> 中の酸素濃度の経時変化を示す。この結果、両系において 21.6 ks (6 h) 以降はそれぞれの濃度がほぼ一定となっていることから、これ以降の値を平衡値とみなした。したがって、1723 K における Nd(l)-NdF<sub>3</sub>(l)-NdOF(s)三相平衡におけるネオジム中の平衡酸素濃度として 450 mass ppm, 平衡フッ素濃度として 1150 mass ppm, NdF<sub>3</sub> 中の平衡酸素濃度として 1.41 mass%, すなわち、NdF<sub>3</sub> 中の NdOF のモル分率として 0.174 が得られた。また、1723 K における Pr(l)-PrF<sub>3</sub>(l)-PrOF(s)三相平衡におけるプラセオジム中の平衡酸素濃度として 530 mass ppm, 平衡フッ素濃度として 1250 mass ppm, PrF<sub>3</sub> 中の平衡酸素濃度として 1.30 mass%, すなわち、PrF<sub>3</sub> 中の PrOF のモル分率として 0.160 が得られた。

#### 2.4 Nd-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系および Pr-PrF<sub>3</sub>-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図

2.3.2 で得られた結果より作成した、1723K における Nd-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系および Pr-PrF<sub>3</sub>-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図を Figs. 11, 12 に示す。図中の●は本実験により得られた値を示し、○は 1723 K における融体ネオジムの酸素溶解度<sup>10)</sup>, あるいは式(7)から計算した 1723 K における融体プラセオジムの酸素溶解度を示す。これらの状態図より、ネオジム (プラセオジム) と NdF<sub>3</sub> (PrF<sub>3</sub>) は二相分離し、固体の NdOF (PrOF) と共存することから、ネオジム中の酸素は NdOF, また、プラセオジム中の酸素は PrOF の形態でフラックス中に移行すると考えることができる。したがって、NdF<sub>3</sub> あるいは PrF<sub>3</sub> によるネオジムあるいはプラセオジムの脱酸は、以下のような反応により進行すると推定した。




---

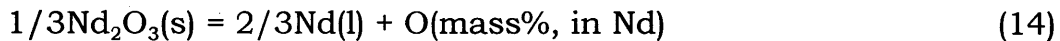
<sup>10)</sup> RE<sub>2</sub>F<sub>3</sub> と RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とを等モル混合した粉末を 100 MPa で圧粉成形してタブレット状にしたものを、1223 K において約 36 ks 反応させた後、1673 K において 86.4 ks 焼結した。作成した REOF ペレットについては、X 線回次ページへ続く

### 3 フラックス処理後のネオジム中の酸素濃度の推算

II 章における検討より, Nd-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図の確立ならびに NdF<sub>3</sub> によるネオジムの脱酸反応が推定できた。以上の知見をもとにフラックス処理後のネオジム中の酸素濃度の理論値の推算を行い, 脱酸反応におよぼす種々の因子の影響について検討する。なお, プラセオジム系については, PrOF に関する熱力学的データの報告値が無いため, フラックス処理後の理論酸素濃度の推算は行わなかった。

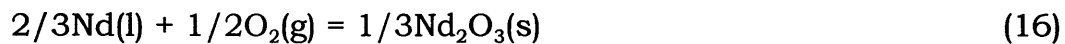
#### 3.1 脱酸反応の標準自由エネルギー変化

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の解離による溶融ネオジム中への酸素の溶解反応, ならびにその標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ$  は以下のものである。



$$\Delta G^\circ_{(14)} / \text{J} = 106800(\pm 600) - 63.2(\pm 0.8) \cdot (T/\text{K})^{181} \\ (1373 \sim 1773 \text{ K}) \quad (15)$$

式(15)と次式に示す Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成反応を組み合わせることにより,



$$\Delta G^\circ_{(16)} / \text{J} = -604500 + 95.1(T / \text{K})^{121} \quad (1395 \sim 2000 \text{ K}) \quad (17)$$

溶融ネオジム中への酸素の溶解反応の標準自由エネルギー変化が以下のように得られる。



$$\Delta G^\circ_{(18)} / \text{J} = -497700(\pm 600) + 31.9(\pm 0.8) \cdot (T / \text{K}) \\ (1395 \sim 1773 \text{ K}) \quad (19)$$

また, NdOF ならびに NdF<sub>3</sub> の生成反応およびその標準生成自由エネルギー<sup>†††</sup> はそれぞれ以下のものである。



---

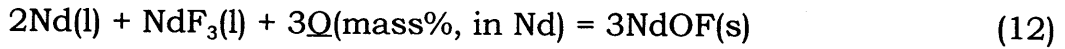
折分析により REOF の生成を確認した。

$$\Delta G_{(20)}^\circ / \text{J} = -1195000 + 165(T / \text{K})^{[13]} \quad (981 \sim 1168 \text{ K}) \quad (21)$$



$$\Delta G_{(22)}^\circ / \text{J} = -1603000 + 193(T / \text{K})^{[12]} \quad (1650 \sim 1800 \text{ K}) \quad (23)$$

したがって、式(19), (21), (23)を組み合わせるにより、式(12)の脱酸反応の標準自由エネルギー変化は、式(24)のように表される。



$$\Delta G_{(12)}^\circ / \text{J} = -488900(\pm 1800) + 206.3(\pm 0.8) \cdot (T / \text{K}) \quad (1650 \sim 1773 \text{ K}) \quad (24)$$

式(24)を用いることにより、1723 Kにおける式(12)の反応の平衡定数  $K_{(12)}$  を以下のように計算することができる。

$$K_{(12)} = 11400 \pm 2500 \quad (1723 \text{ K}) \quad (25)$$

### 3.2 フラックス処理後のネオジウム中の理論酸素濃度

Nd(l)-NdF<sub>3</sub>(l)-NdOF(s)三相平衡状態では、ネオジウムとNdOFの活量は1とされる。ネオジウム中の溶解酸素がHenry's Lawに従う挙動を示すとすると式(12)の平衡定数  $K_{(12)}$  は以下のように表される。

$$K_{(12)} = \frac{a_{\text{NdOF(s)}}^3}{a_{\text{Nd(l)}}^2 \cdot a_{\text{NdF}_3(\text{l})} \cdot h_{\text{O}}^3} = \frac{1}{\gamma_{\text{NdF}_3(\text{l})} (1 - x_{\text{NdOF(s}}) ) (C_{\text{O}} / \text{mass}\%)^3} \quad (26)$$

ここで、 $a_j$  はRaoult基準の成分jの活量、 $h_{\text{O}}$  はmass%表示Henry基準の酸素の活量、 $\gamma_{\text{NdF}_3(\text{l})}$  はNdF<sub>3</sub>-NdOF融体中のNdF<sub>3</sub>のRaoult基準の活量係数、 $x_{\text{NdOF(s)}}$  はNdF<sub>3</sub>-NdOF融体中のNdOFのモル分率、 $C_{\text{O}}$  はネオジウム中の酸素濃度(mass%)を表す。

2.3.2で得られた結果を、式(26)中の  $x_{\text{NdOF(s)}}$  と  $C_{\text{O}}$  に代入することにより、1723 KにおけるNdF<sub>3</sub>の活量係数  $\gamma_{\text{NdF}_3(\text{l})}$  が得られる。

$$\gamma_{\text{NdF}_3(\text{l})} = 1.2 \pm 0.2 \quad (1723 \text{ K}) \quad (27)$$

---

††† NdOFの標準生成自由エネルギーについては、実験温度域における報告値次ページへ続く

また、 $\text{NdF}_3$  の  $\text{NdOF}$  溶解度から、1723 K における  $\text{NdOF}$  の活量係数  $\gamma_{\text{NdOF(s)}}$  が得られる。

$$\gamma_{\text{NdOF(s)}} = a_{\text{NdOF(s)}} / x_{\text{NdOF(s)}} = 5.73 \quad (1723 \text{ K}) \quad (28)$$

$\text{NdOF}$  が未飽和の熔融  $\text{NdF}_3$  と平衡するネオジウム中の酸素濃度は、次式により計算できる。

$$C_o = \frac{\gamma_{\text{NdOF(s)}} \cdot x_{\text{NdOF(s)}}}{\{\gamma_{\text{NdF}_3(l)}(1 - x_{\text{NdOF(s)})} \cdot K_{(5-1)}\}^{1/3}} \quad (29)$$

また、式(12)における酸素のマテリアルバランスからも、ネオジウム中の酸素濃度  $C_o$  は、以下のように計算できる (Appendix 参照)。

$$C_o = \frac{100M_o(x_{\text{NdOF(s)}} - x_{o,0}) \cdot F - C_{o,0} \cdot M_f(1 - 2/3x_{\text{NdOF(s)}})}{(2/3M_{\text{Nd}} + M_o)(x_{\text{NdOF(s)}} - x_{o,0}) \cdot F - M_f(1 - 2/3x_{\text{NdOF(s)}})} \quad (30)$$

ここで、 $C_{o,0}$  はネオジウム中の初期酸素濃度 (mass%),  $x_{o,0}$  は  $\text{NdF}_3$  中の初期  $\text{NdOF}$  モル分率、 $F$  は式(1)で定義したフラックス比、 $M_j$  は成分  $j$  の原子量、 $M_f$  は  $\text{NdF}_3$  中の酸素を  $\text{NdOF}$  と見なしたときの初期フラックスの平均分子量を表す。

フラックス処理後のネオジウム中の理論酸素濃度は、式(29)と式(30)を組み合わせることにより計算することができる。式(29)と式(30)の関係の一例を Fig. 13 に示す。実線は式(29)の平衡関係を、一点鎖線は式(30)のマテリアルバランスを示す。ネオジウム中の初期酸素濃度が 1000 mass ppm、フラックス中の初期酸素濃度が 0.3 mass% ( $x_{o,0} = 0.036$ )、フラックス比が 0.10 とした場合、フラックス処理後のネオジウム中の理論酸素濃度は 300 mass ppm (両線が交差した点; ●) と計算できる。ところで、フラックスが  $\text{NdOF}$  で飽和した後は、理論酸素濃度は  $\text{Nd(l)}-\text{NdF}_3(\text{l})-\text{NdOF}(\text{s})$  三相平衡における、ネオジウム中の平衡酸素濃度 (450 mass ppm) の一定値となる。したがって、フラックス中の  $\text{NdOF}$  のモル分率が、白丸 (○) で示した値以上となると式(29)は適用されない。

Fig. 14 に種々のフラックス比における、ネオジウム中の初期酸素濃度に対するフラックス処理後の理論酸素濃度の関係を示す。 $\text{NdF}_3$  中の初期酸素濃度が 0.30

---

がないため、式(21)を外挿して利用した。

mass%の場合を実線で、0.10 mass%の場合を破線で示す。ネオジム中ならびにフラックス中の初期酸素濃度が低いほど、また、フラックス比が大きいほど、フラックス処理後に、より低い酸素濃度のネオジムが得られることが分かる。一方、ネオジム中の初期酸素濃度が白丸 (○) で示した点よりも低い場合には、フラックス処理をすることにより、逆に酸素濃度が増加する。これは、NdF<sub>3</sub>中の酸素によりネオジムが汚染されるためである。したがって、初期酸素濃度が0.30 mass%のNdF<sub>3</sub>を使用してフラックス処理をした場合、ネオジム中の酸素濃度を90 mass ppm以下に低下させることができない。

## 4 REF<sub>3</sub>フラックスによる脱酸実験

前章までに得られた、NdF<sub>3</sub>によるネオジムの脱酸反応ならびにフラックス処理後のネオジム中の理論酸素濃度を脱酸実験により検証した。また、PrF<sub>3</sub>によるプラセオジムの脱酸反応については、フラックス処理後のフラックスのX線回折分析により検証した。

### 4.1 実験方法

NdF<sub>3</sub>粉末あるいはPrF<sub>3</sub>粉末とカッターナイフによる表面研削を施したネオジムあるいはプラセオジムのモリブデン坩堝に充填し、モリブデン箔の蓋を付けたものを、1723 Kに制御されている電気抵抗炉の均熱帯部に設置した。アルゴン雰囲気下において所定時間保持した後、坩堝を炉から素早く取り出しヘリウムを吹きつけ急冷した。得られた試料のうち、ネオジムおよびプラセオジムについては所定の前処理を施した後、酸素の定量分析に、また、フラックスについてはX線回折分析に供した。なお、使用した試料のうちNdF<sub>3</sub>は初期酸素濃度が0.30 mass%、PrF<sub>3</sub>は初期酸素濃度が0.38 mass%、ネオジムは酸素濃度が290 ~ 2500 mass ppmのもの、プラセオジムは酸素濃度が240 ~ 2730

mass ppm のものである<sup>†††</sup>。ネオジウムおよびプラセオジウムの化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 2 中の #1 ~ #6, #8 ~ #12 に示す。

## 4.2 結果および考察

### 4.2.1 酸素濃度の経時変化

Figs. 15, 16 に種々のフラックス比における、ネオジウム中あるいはプラセオジウム中の酸素濃度の経時変化を示す。全てのフラックス比において、3.6 ks (1 h) 以降はほぼ一定値となった。また、ネオジウムにおける理論計算から予測された通り、フラックス処理後の酸素濃度は、フラックス比が大きいほどより低下した。

### 4.2.2 初期酸素濃度と脱酸後の酸素濃度との関係

Fig. 17 に種々の初期酸素濃度のネオジウムをフラックス処理した実験結果を、理論酸素濃度と併せて示す。実験結果は計算した理論値と概ね一致することから、推定した脱酸反応 (式(12)) が妥当であることが確認できた。



また、本結果から、フラックス処理後のネオジウム中の酸素濃度をあらかじめ計算により求めることができることも分かった。すなわち、ネオジウム中の初期酸素濃度と  $\text{NdF}_3$  中の初期酸素濃度が既知ならば、目的の酸素濃度のネオジウムを得るためのフラックス比を計算により求めることができる。

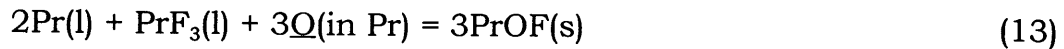
次に Fig. 18 に種々の初期酸素濃度のプラセオジウムをフラックス処理した実験結果を示す。図中の実線は  $\text{Pr(l)}-\text{PrF}_3\text{(l)}-\text{PrOF(s)}$  三相平衡におけるプラセオジウム中の平衡酸素濃度を示す。これより、プラセオジウムもネオジウムと同様の傾向を示し、初期酸素濃度が低い方が、フラックス比が大きい方が、より低い酸素濃度のプラセオジウムが得られることが分かった。また、フラックス処理後のフ

---

<sup>†††</sup> 酸素濃度が 2100 mass ppm 以上のネオジウム試料および 760 mass ppm 以上のプラセオジウム試料については、焼結した  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ペレットあるいは  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ペレットと溶解することにより調製した。



ラックスを X 線回折分析したところ, Fig. 19 に示すように, フラックスである  $\text{PrF}_3$  のピークとともに  $\text{PrOF}$  のピークも認められたため, プラセオジムについても, 推定した脱酸反応 (式(13)) が妥当であることが確認できた。



以上の結果から, 本法は効果的な脱酸方法であると同時に簡便な方法であるため, 工業上の観点からも非常に有効な手段であると考えられる。

#### 4.3 フラックス処理による脱酸 限界

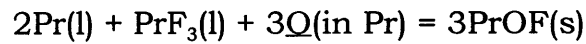
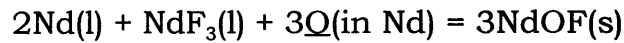
3.2 で指摘したように,  $\text{NdF}_3$  によるフラックス処理が有効なネオジム中の初期酸素濃度には限界がある。Fig. 14 において, 一点差線で示す傾きが 1 の線よりもネオジム中の初期酸素濃度が高い場合には, フラックス処理により脱酸は行われる。一方, 初期酸素濃度がそれよりも低い場合には, フラックスによる逆汚染が起こるため, フラックス処理により脱酸することができず, さらに脱酸するためには固相エレクトロトランスポート法といった他の方法を用いる必要がある。

そこで, 最後にフラックス処理による脱酸限界を考察する。Fig. 20 に  $\text{NdF}_3$  中の初期酸素濃度と脱酸限界の関係を示す。 $\text{NdF}_3$  中の初期酸素濃度が 0.30 mass% の場合, フラックス処理による脱酸限界は約 90 mass ppm である。一方,  $\text{NdF}_3$  中の初期酸素濃度が 0.10 mass% のものを使用してフラックス処理を行った場合, 脱酸限界は約 30 mass ppm まで低下させることができる。したがって,  $\text{REF}_3$  を使用したフラックス処理による脱酸限界は,  $\text{REF}_3$  中の初期酸素濃度に大きく依存すると考えられる。

## 5 結 言

希土類中の酸素の除去にフラックス処理を適用し、本法が脱酸方法として簡便であるにもかかわらず、非常に効果的であることが分かった。以下に得られた知見を示す。

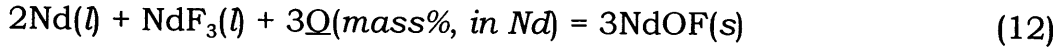
- ① フラックスとして  $\text{REF}_3$  を使用した場合、ネオジム中あるいはプラセオジム中の酸素は、それぞれのオキシフロライドの形態でフラックス中に移行し、脱酸反応は以下のように表せる。



- ② 希土類金属中ならびにフラックス中の初期酸素濃度が低いほど、また、フラックス比が大きいほど、フラックス処理後に、より低い酸素濃度の希土類金属が得られる。
- ③ 熱力学的データを整備することにより、希土類金属中の初期酸素濃度とフラックス中の初期酸素濃度から、目的の酸素濃度の希土類金属を得るためのフラックス比を計算により求められる。
- ④ 脱酸限界はフラックス中の初期酸素濃度に依存する。

## Appendix

脱酸反応を以下に示す。



初めに、ネオジウムから移行する酸素のモル数  $O_{\text{Nd}}$  を考える。ネオジウム中から移行する酸素の質量は、

$$O_{\text{Nd}}M_{\text{O}} = 1/100[m_{\text{Nd}}C_{\text{O},0} - C_{\text{O}}(m_{\text{Nd}} - O_{\text{Nd}}M_{\text{O}} - 2/3O_{\text{Nd}}M_{\text{Nd}})] \quad (A1)$$

と表せる。ここで、 $m_{\text{Nd}}$  はネオジウムの質量 (g)、 $C_{\text{O},0}$  はネオジウム中の初期酸素濃度 (mass%)、 $C_{\text{O}}$  は脱酸後の酸素濃度、 $M_j$  は成分  $j$  の原子量を表す。したがって、式(A1-1)を整理することにより、ネオジウム中から移行する酸素のモル数は、

$$O_{\text{Nd}} = \frac{m_{\text{Nd}}(C_{\text{O},0} - C_{\text{O}})}{(100 - C_{\text{O}})M_{\text{O}} - 2/3M_{\text{Nd}}C_{\text{O}}} \quad (A2)$$

となる。

次に、 $\text{NdF}_3$  中に移行する酸素のモル数  $O_f$  を考える。 $\text{NdF}_3$  中の酸素はすべて  $\text{NdOF}$  の状態であると考え、 $\text{NdF}_3$  の質量  $m_f$  を平均分子量  $M_f$  で除したフラックスのモル数を  $n_f$ 、フラックス中の初期  $\text{NdOF}$  モル分率を  $x_{\text{NdOF},0}$ 、脱酸後のフラックス中の  $\text{NdOF}$  モル分率を  $x_{\text{NdOF}}$  とすると、 $\text{NdF}_3$  中に移行する酸素のモル数  $O_f$  は、

$$O_f = (n_f + 2/3O_f)x_{\text{NdOF}} - n_f x_{\text{NdOF},0} \quad (A3)$$

となり、式(A1-3)を整理することにより、

$$O_f = n_f \frac{x_{\text{NdOF}} - x_{\text{NdOF},0}}{1 - 2/3x_{\text{NdOF}}} \quad (A4)$$

が得られる。

式(5-1)のマテリアルバランスから、 $O_{\text{Nd}} = O_f$  であるので、式(A1-2)と式(A1-4)を組み合わせ、式(5-17)で定義されるフラックス比  $F$  を導入することにより、フラックス処理後のネオジウム中の酸素濃度  $C_{\text{O}}$  は、

$$C_{\text{O}} = \frac{100M_{\text{O}}(x_{\text{NdOF}(s)} - x_{\text{O},0}) \cdot F - C_{\text{O},0} \cdot M_f(1 - 2/3x_{\text{NdOF}(s)})}{(2/3M_{\text{Nd}} + M_{\text{O}})(x_{\text{NdOF}(s)} - x_{\text{O},0}) \cdot F - M_f(1 - 2/3x_{\text{NdOF}(s)})} \quad (30)$$

と表せる。

## 参考文献

- [1] 山内睦文: 鉄と鋼, **75**(1989), 1237.
- [2] 黒田健介, 堀部康隆, 藤澤敏治, 山内睦文: 日本金属学会誌, **58**(1994), 634.
- [3] 黒田健介, 加藤宏治, 藤澤敏治, 山内睦文: 日本金属学会誌, **59**(1995), 1247.
- [4] 藤澤敏治, 黒田健介, 山内睦文: 資源と素材, **111**(1995), 895.
- [5] 黒田健介, 松山和彦, 加藤宏治, 藤澤敏治, 山内睦文: 日本金属学会誌, **60**(1996), 446.
- [6] 黒田健介, 吉田貴行, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **113**(1997), 179.
- [7] 佐野浩行, 吉田貴行, 黒田健介, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **115**(1999), 54.
- [8] 佐野浩行, 吉田貴行, 高井章治, 黒田健介, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **115**(1999), 49.
- [9] T. B. Massalski, H. Okamoto, R. P. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition*, The Material Information Society, (1990).
- [10] 藤澤敏治: 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, 研究課題番号 07650870, (1997), p.3-4.
- [11] 黒田健介, 高井章治, 藤澤敏治, 興戸正純, 山内睦文: 資源と素材, **112**(1996), 893.
- [12] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances, Second Edition*, VCH, (1993).
- [13] J. Chunlin and X. Zhengping: *J. Less-Common Metals*, **158**(1990), 191.

Table 1 Chemical composition of  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

$\text{NdF}_3^{**}$	Concentration, $C_j$ / mass%																
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	$\text{La}_2\text{O}_3$ /REO	$\text{CeO}_2$ /REO	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /REO	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ /REO	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ /REO					
	0.30*	<0.01	<0.1	<0.1	0.03	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.01	99.90	0.06					
$\text{Nd}_2\text{O}_3^{**}$	Concentration, $C_j$ / mass ppm																
	C	N	Fe	Ca	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$							
	870	252	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100							
$\text{PrF}_3^{***}$	Concentration, $C_j$ / mass%																
	O	$\text{CeO}_2$ /REO	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /REO	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ /REO	$\text{CaO}$ /REO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ /REO											
	0.38*	<0.01	>99.9	<0.01	<0.001	<0.003											
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}^{**}$	Concentration, $C_j$ / mass ppm																
	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
	2.0	10.0	25.0	5.0	5.0	10.0	30.0	25.0	5.0	25.0	5.0	25.0	5.0	5.0	5.5	5.0	5.0

(REO indicates all rare earth oxides.)

\* Analytical value measured in the present work.

\*\* Analytical values reported by Santoku Kinzoku Kogyo Co. Ltd.

\*\*\* Analytical values reported by Nippon Yttrium.

Table 2 Chemical composition of neodymium and praseodymium specimens.

		Concentration, $C_j$ / mass ppm												
		O	F	N	C	La	Ce	Pr	Sm	Ca	Mg	Fe	Al	Si
Neodymium	#1**	290*	620*	275	220	100	<100	<100		250*	<100	100	300	300
	#2**	920*		454	250	600	<100	<100			<100	500	500	500
	#3***	1140*		30*		<100	<100	<100	<100	360*	<10	40		
	#4***	1320*				<100	<100	<100	<100	590*	140	90	<100	
	#5*	2100												
	#6*	2500												
		Concentration, $C_j$ / mass ppm												
		O	F	N	C	La	Ce	Nd	Ca	Mg	Fe	Al	Si	
Praseodymium	#7**	1420*		42	290	<100	<100	1100	<100	<100	200	400	200	
	#8**	430*	140*	29	90	<100	100	500	<100	<100	500	500	100	
	#9*	240												
	#10*	760												
	#11*	1600												
	#12*	2730												

\* Analytical values measured in the present work.

\*\* Analytical values reported by Santoku Kinzoku Kogyo Co. Ltd.

\*\*\* Analytical values reported by Nippon Yttrium.

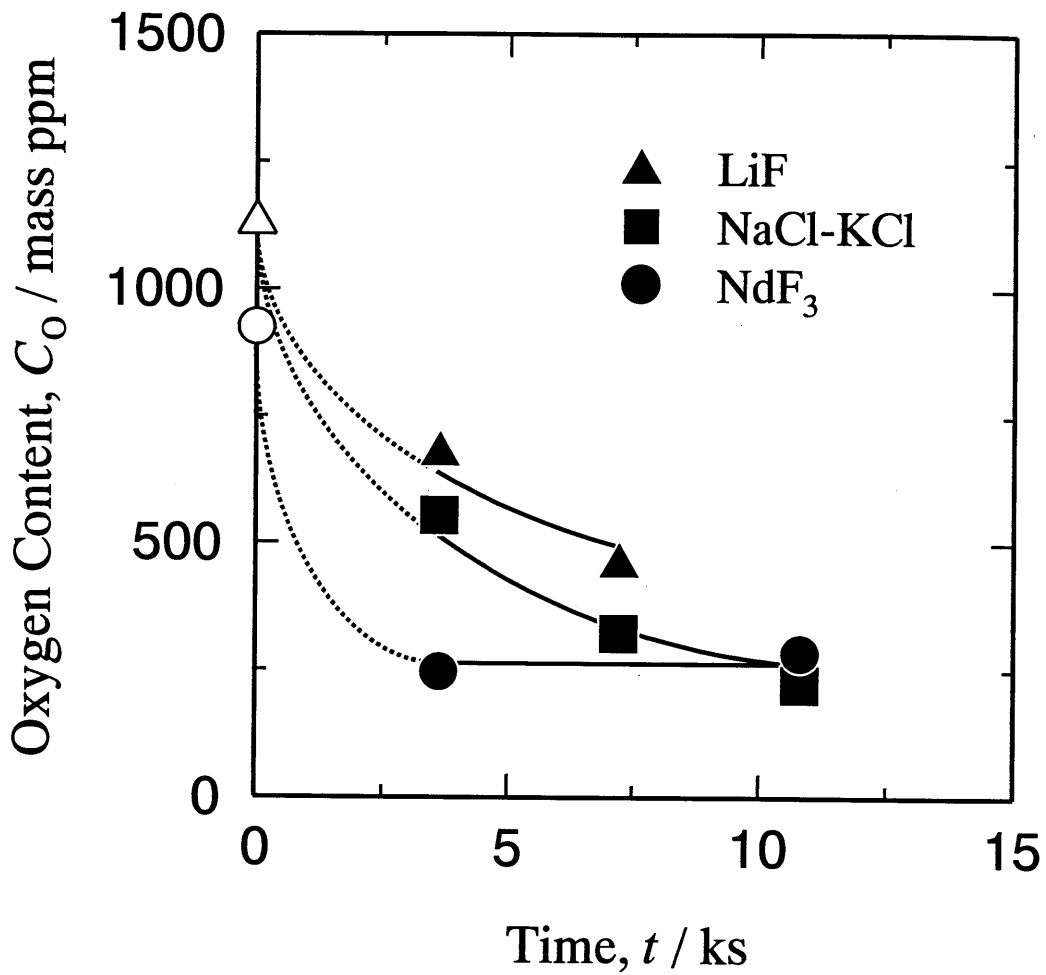


Fig. 1 Time dependence of oxygen content in neodymium by halide flux treatment. (LiF, NaCl-KCl: 1413 K; NdF<sub>3</sub>: 1723 K)





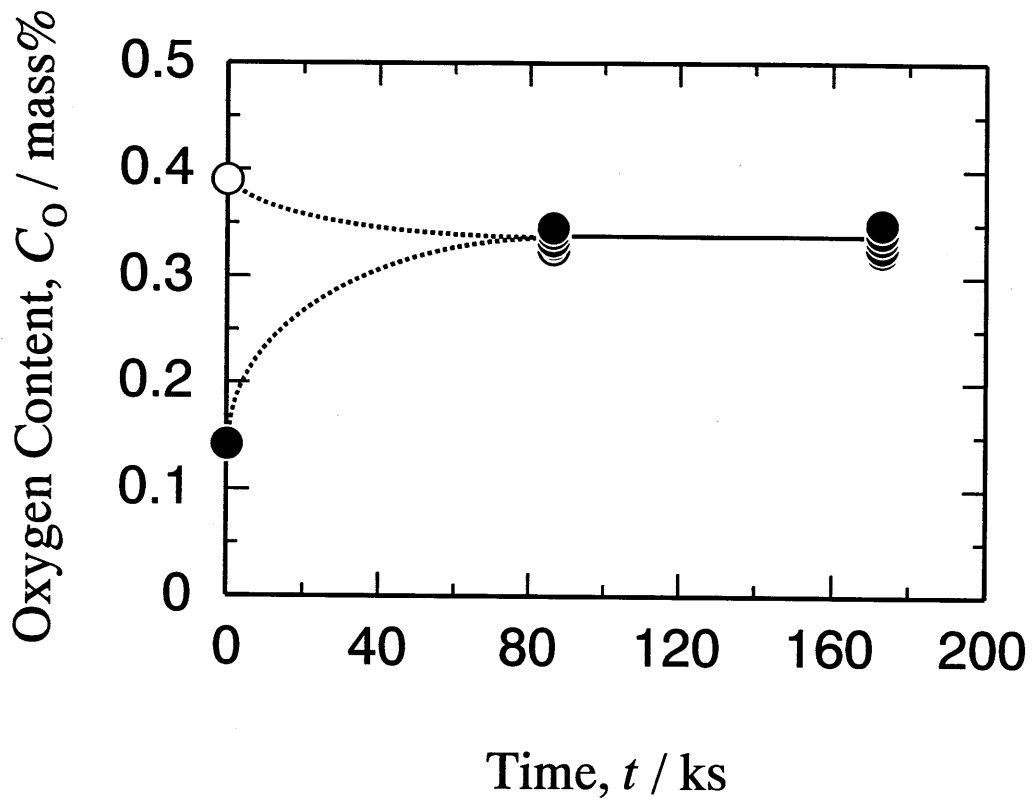


Fig. 3 Change of oxygen content with time in liquid praseodymium at 1473 K.

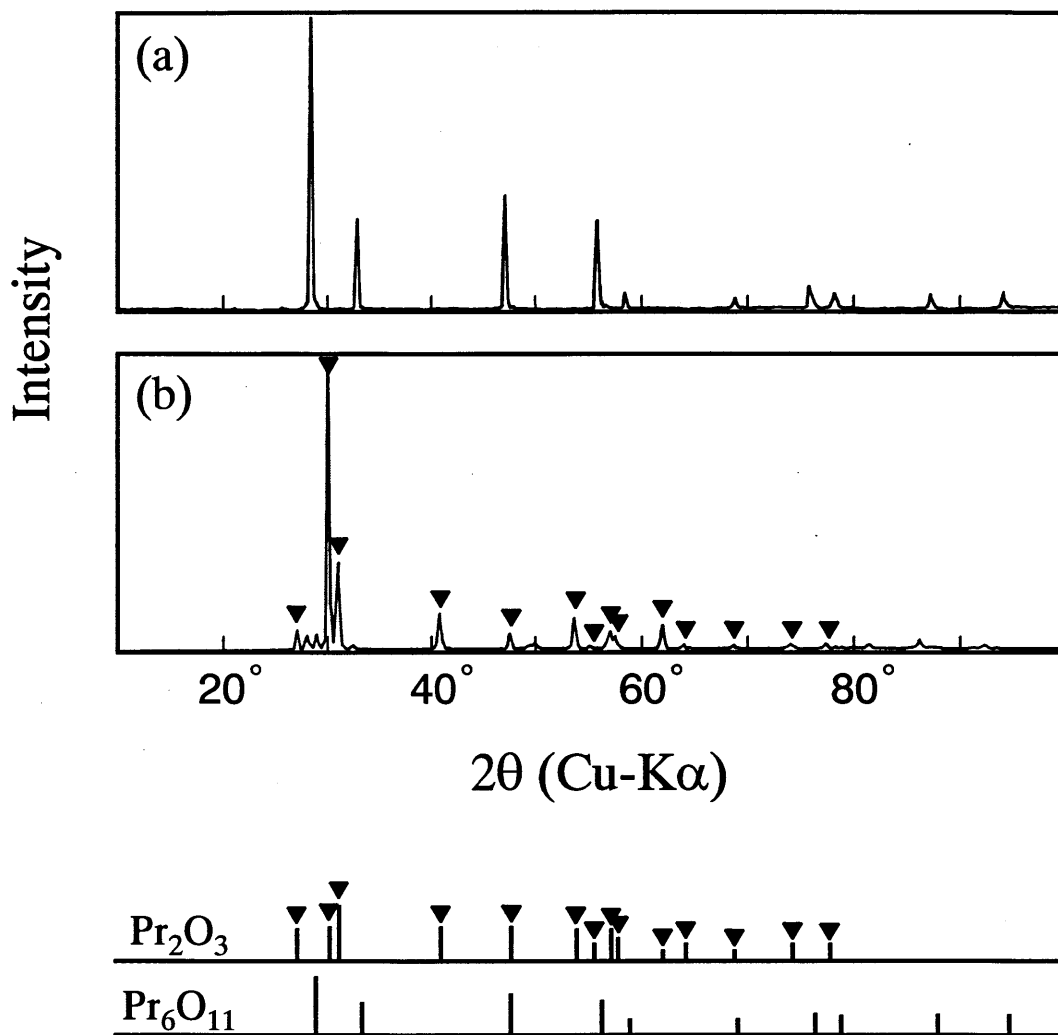


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the praseodymium oxide (a) before and (b) after experiment at 1473 K.

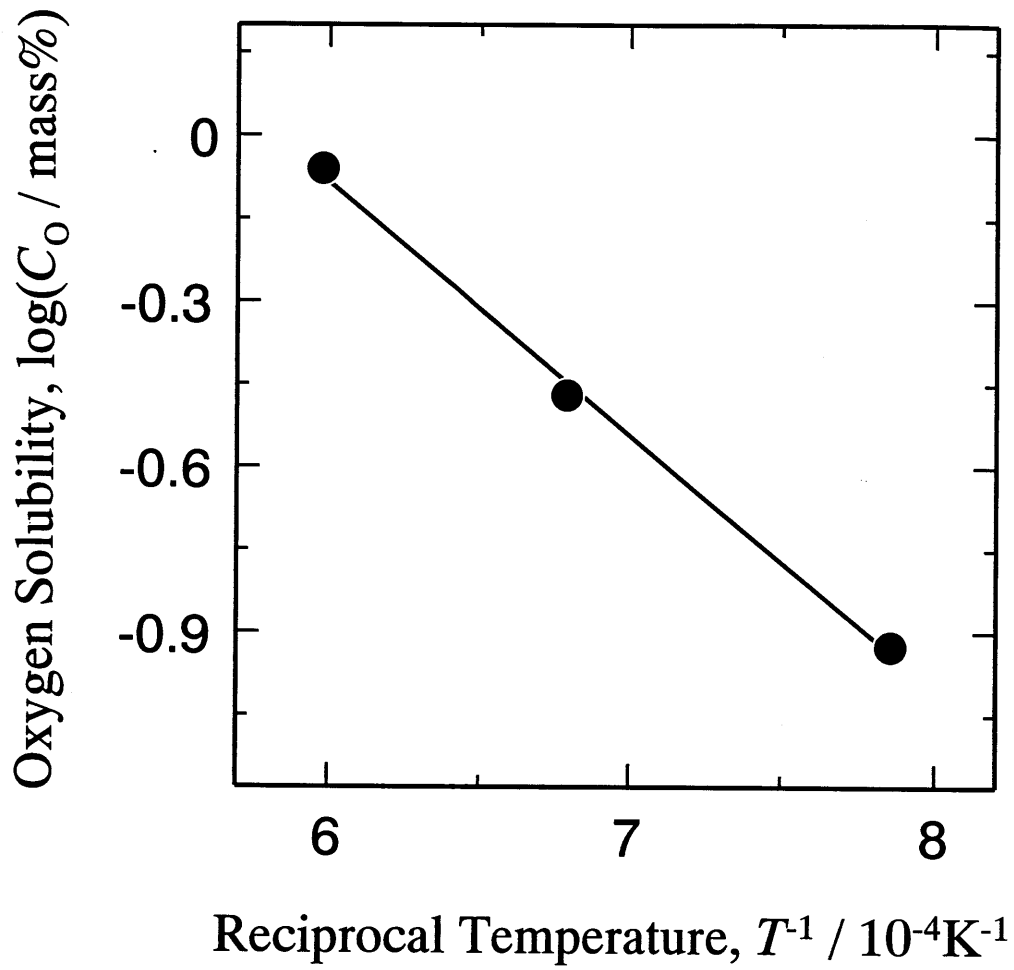


Fig. 5 Temperature dependency of oxygen solubility in liquid praseodymium.

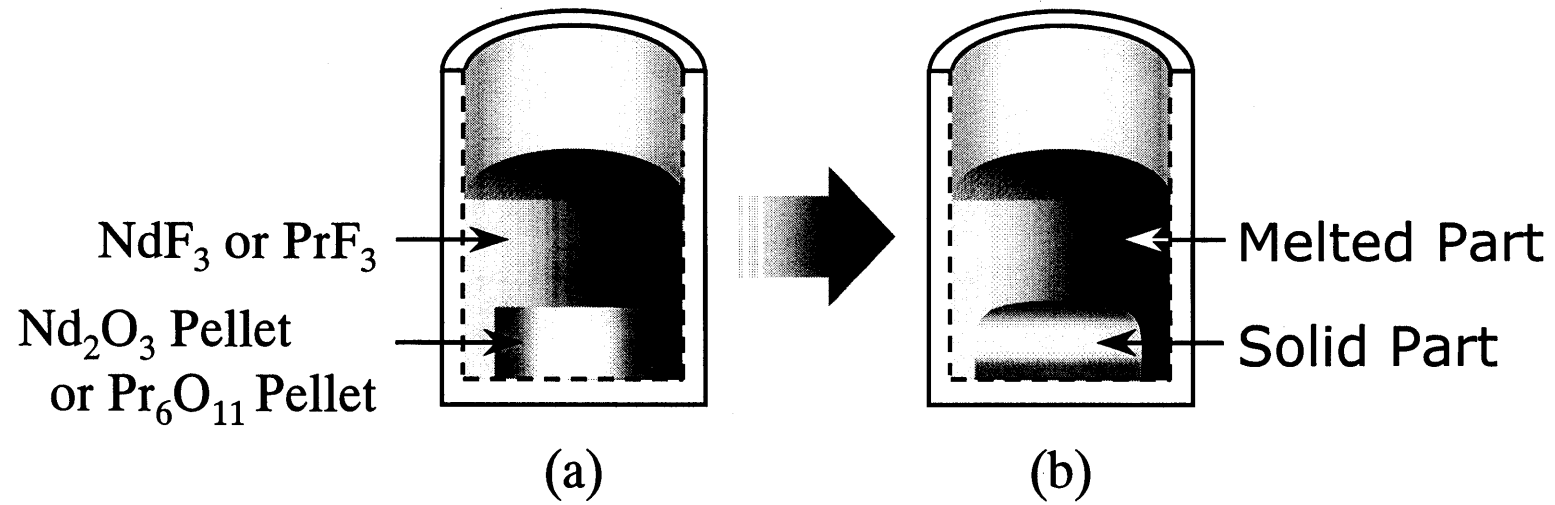


Fig. 6 Schematic illustration of specimen (a) before and (b) after the  $\text{NdF}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  quasi-binary equilibrium experiment.

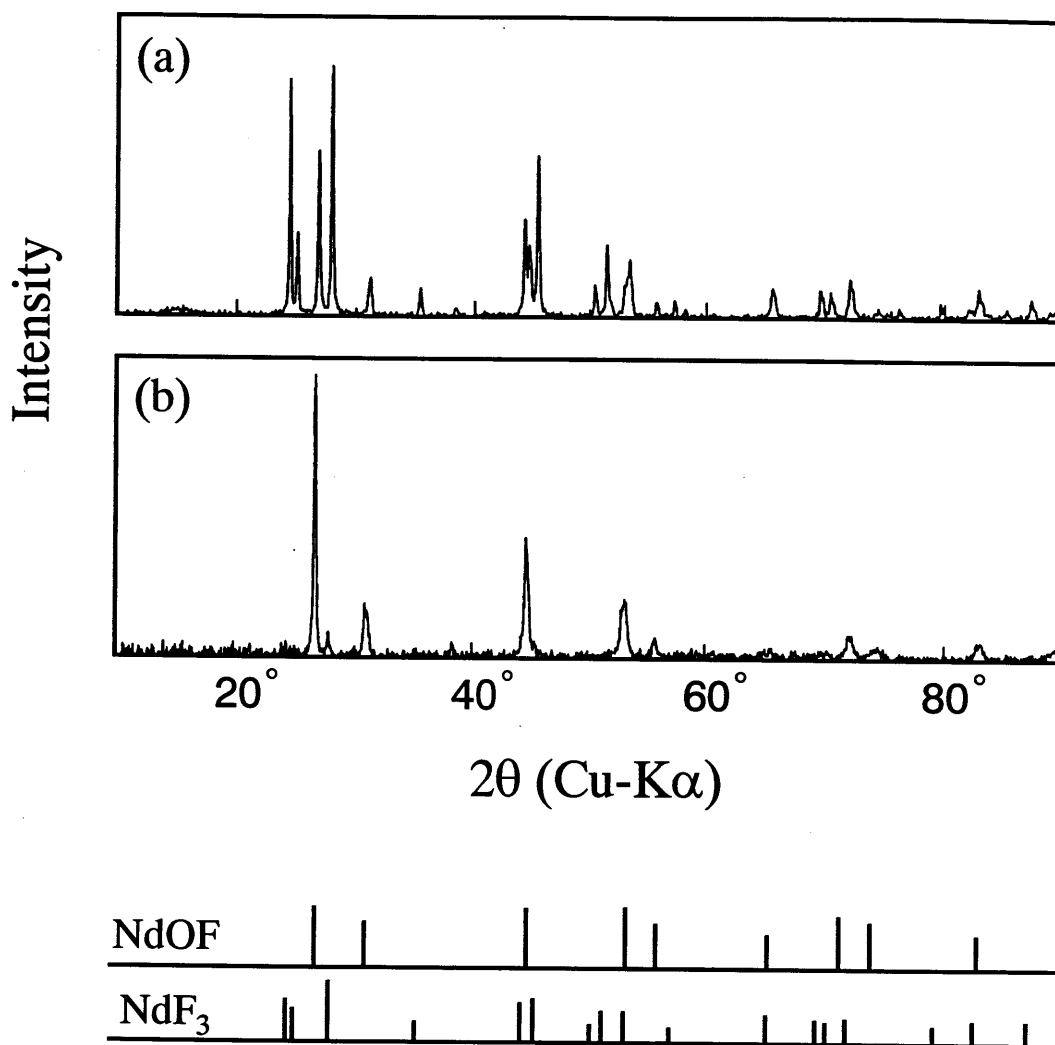


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of (a) the melted part and (b) the solid part after the  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-NdF}_3$  equilibrium experiment.

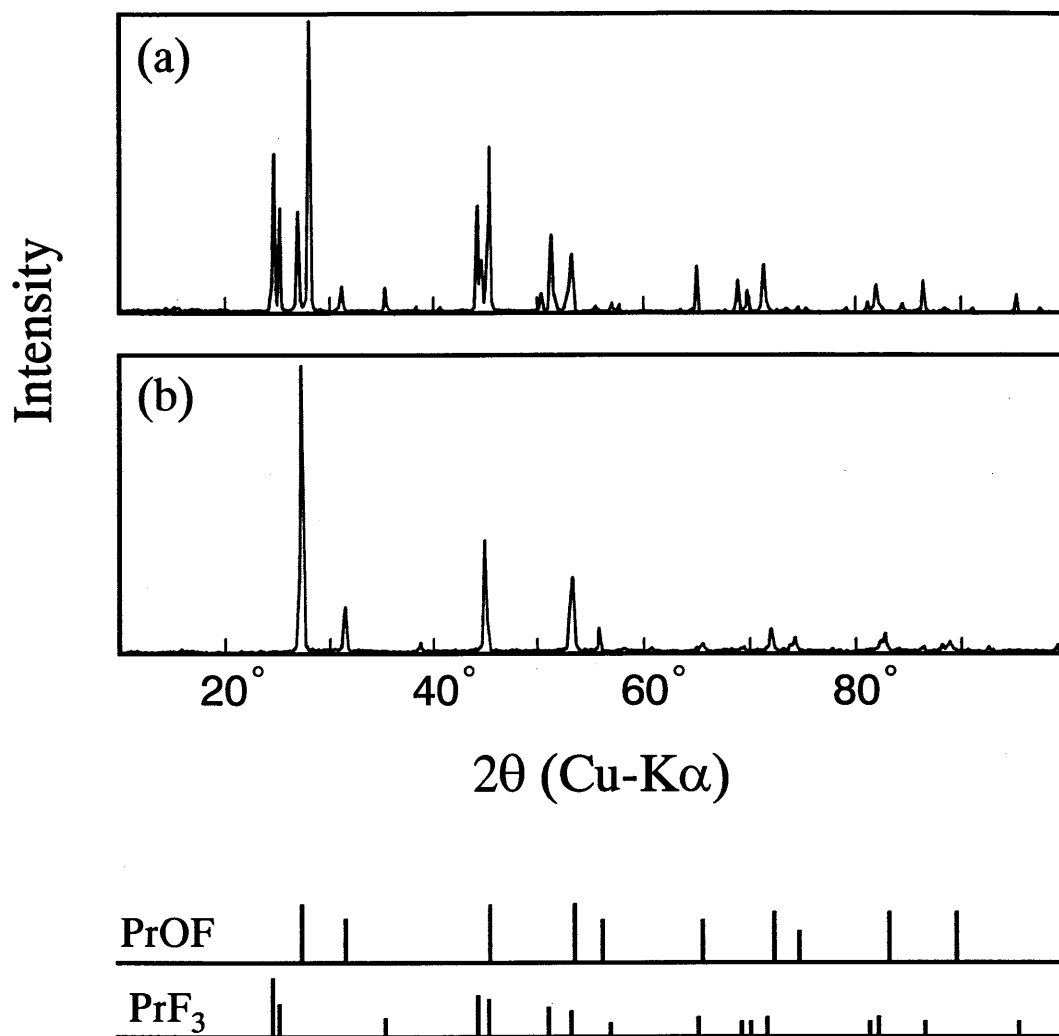


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of (a) the melted part and (b) the solid part after the  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ - $\text{PrF}_3$  equilibrium experiment.

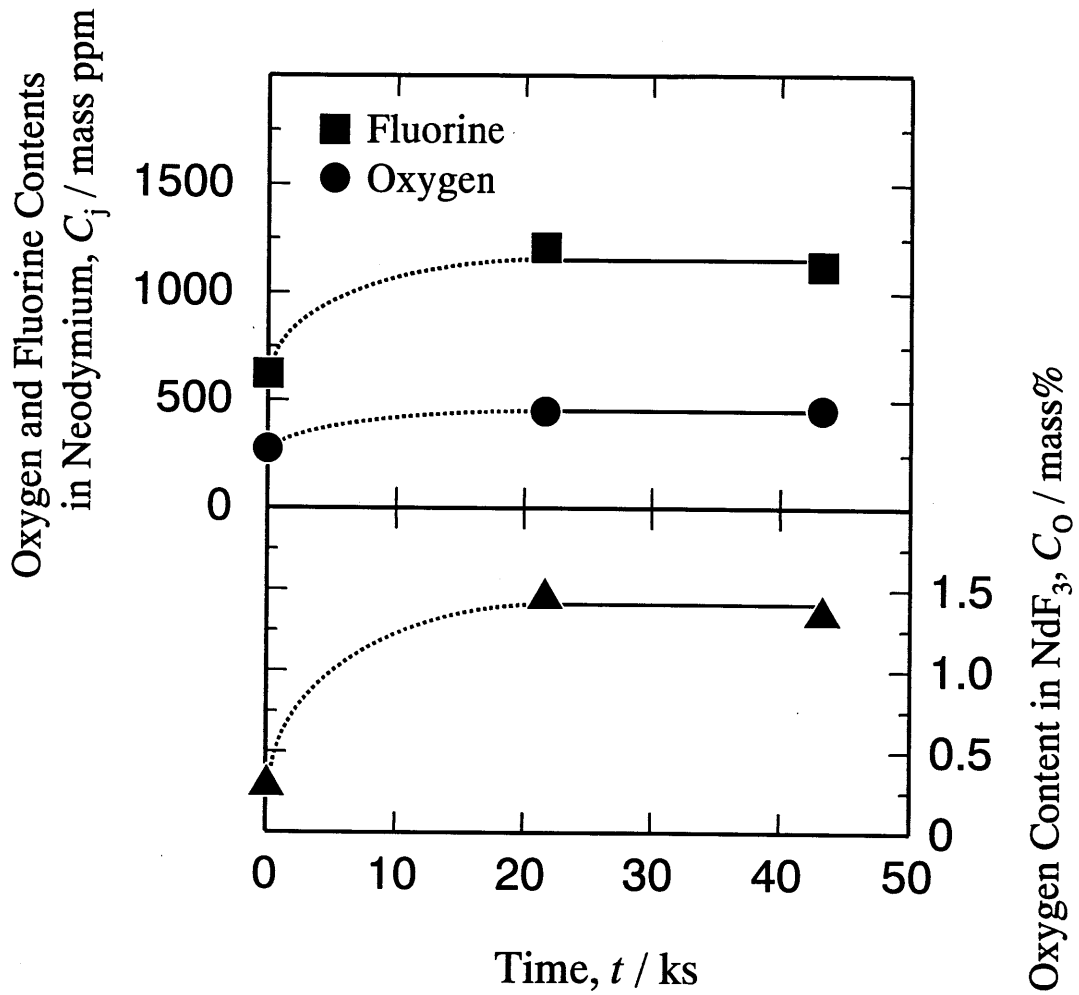


Fig. 9 Time dependence of contents of various components on the Nd-NdF<sub>3</sub>-NdOF equilibrium at 1723 K.

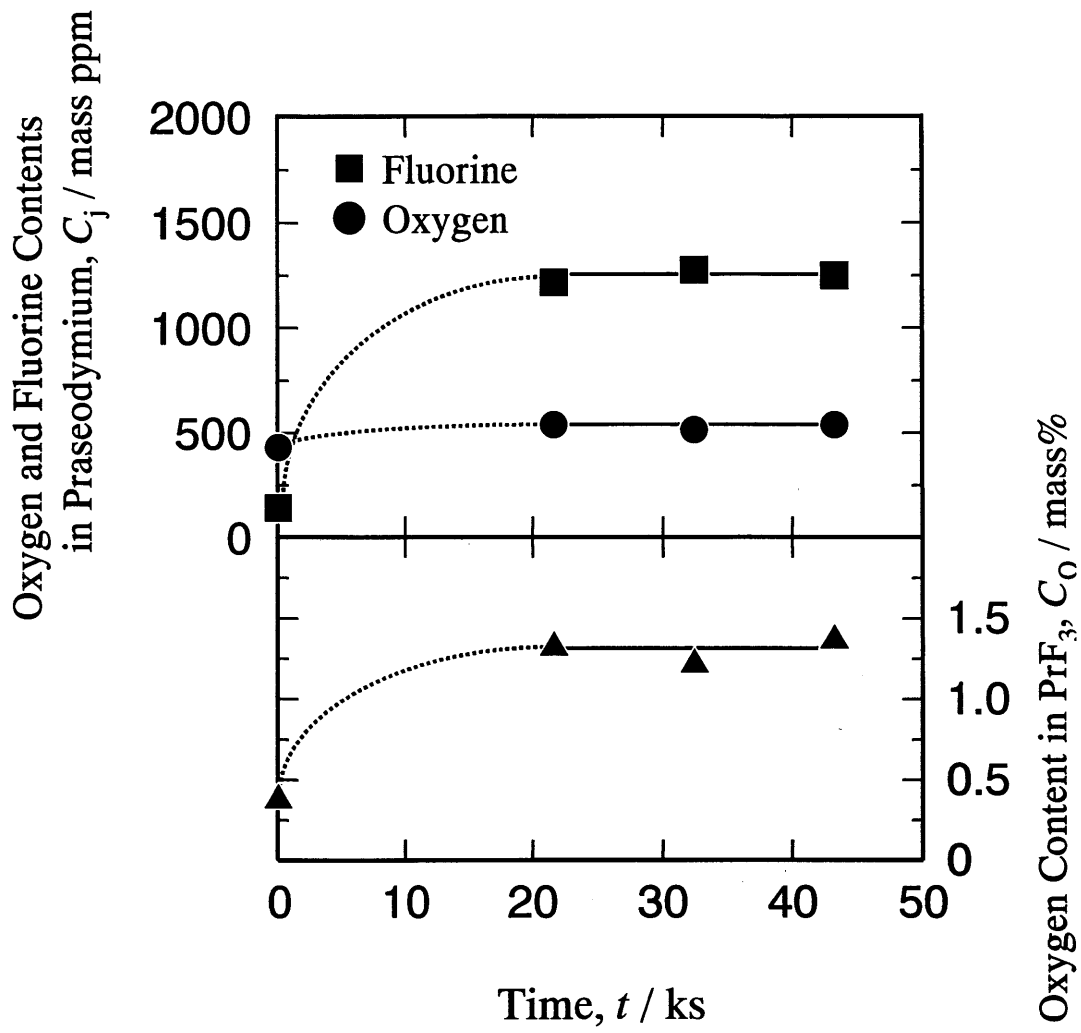


Fig. 10 Time dependence of contents of various components on the Pr- $\text{PrF}_3$ -PrOF equilibrium at 1723 K.



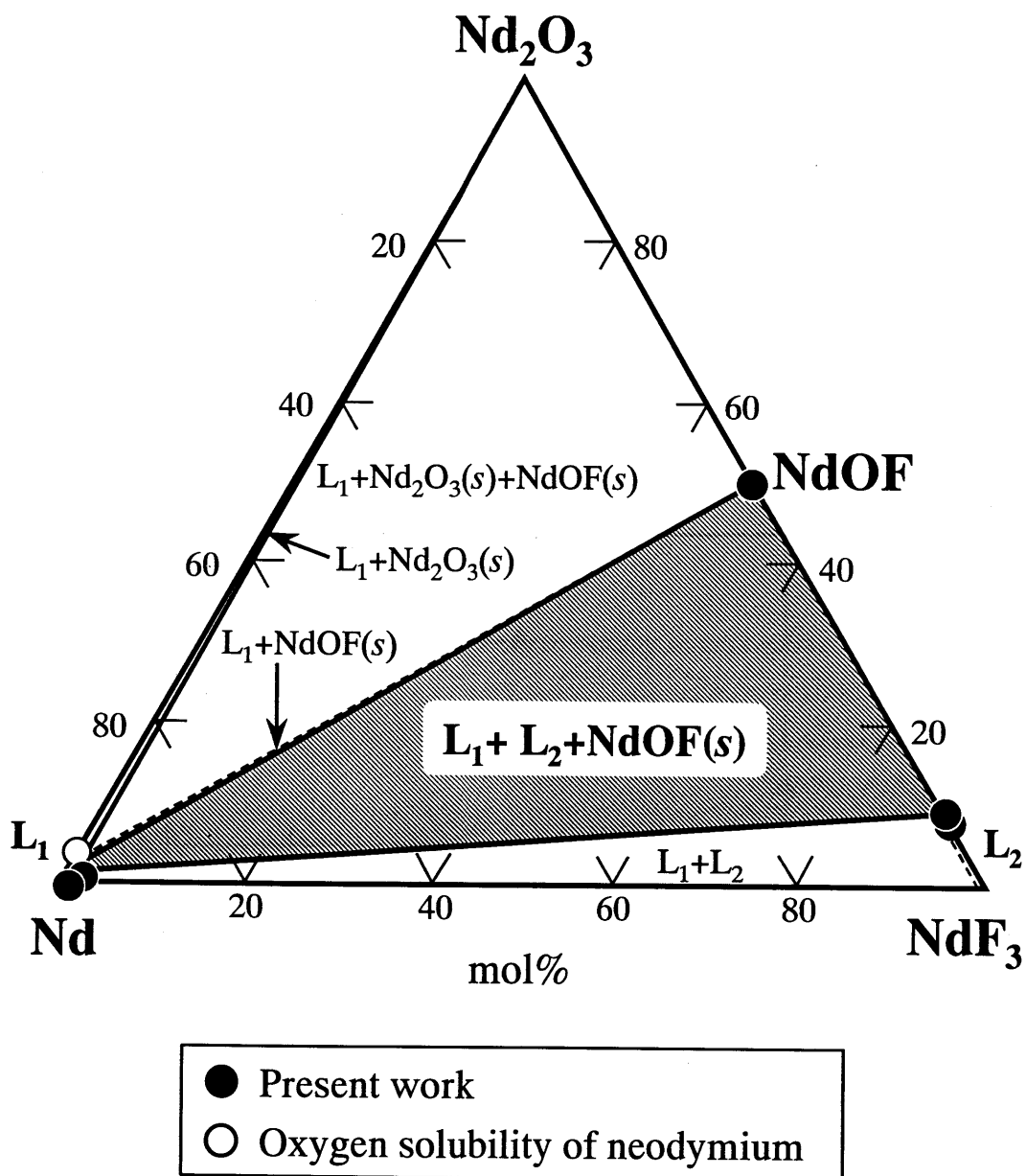


Fig. 11 Phase diagram of the Nd-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quasi-ternary system at 1723 K.

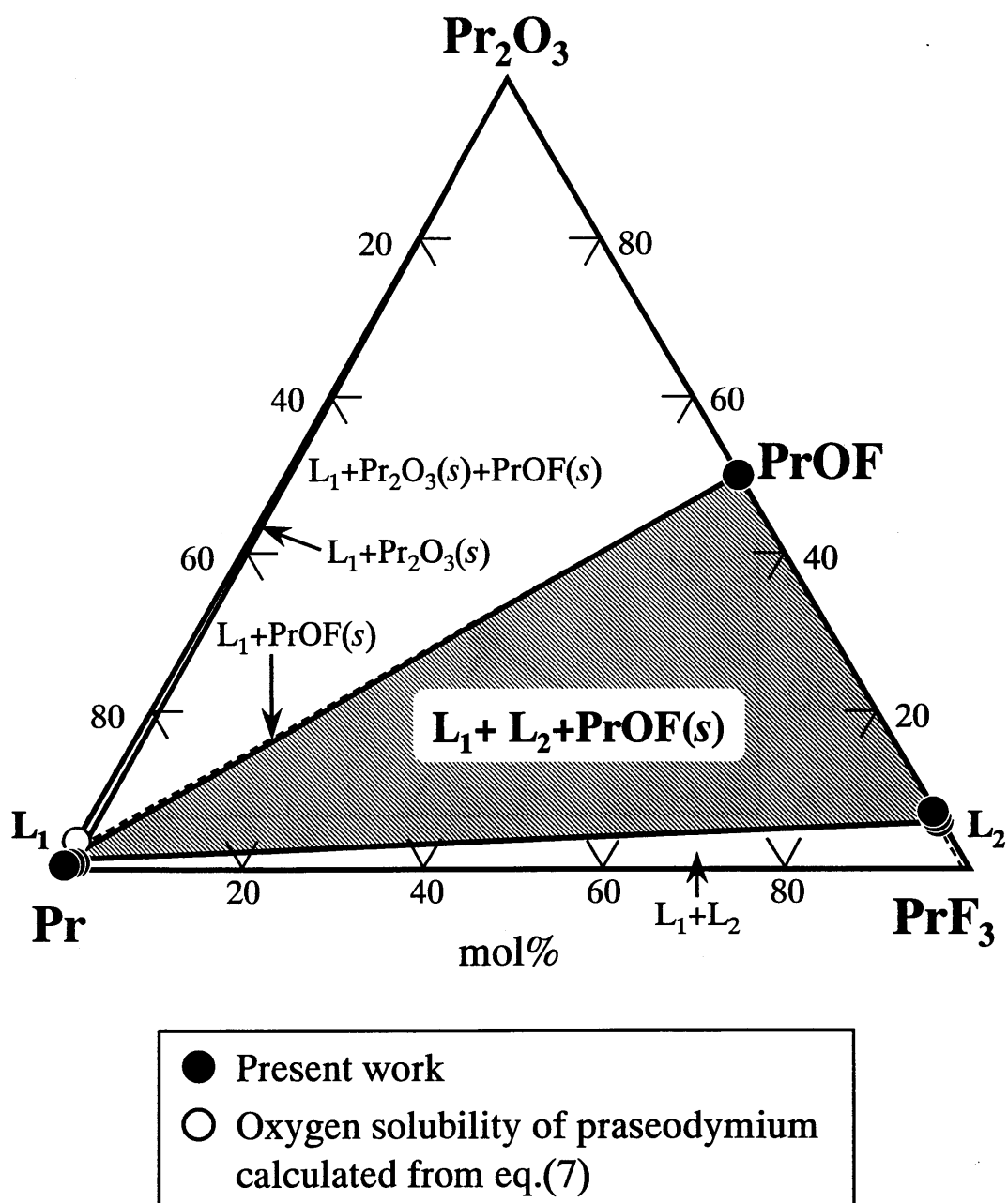


Fig. 12 Phase diagram of the Pr-PrF<sub>3</sub>-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quasi-ternary system at 1723 K.

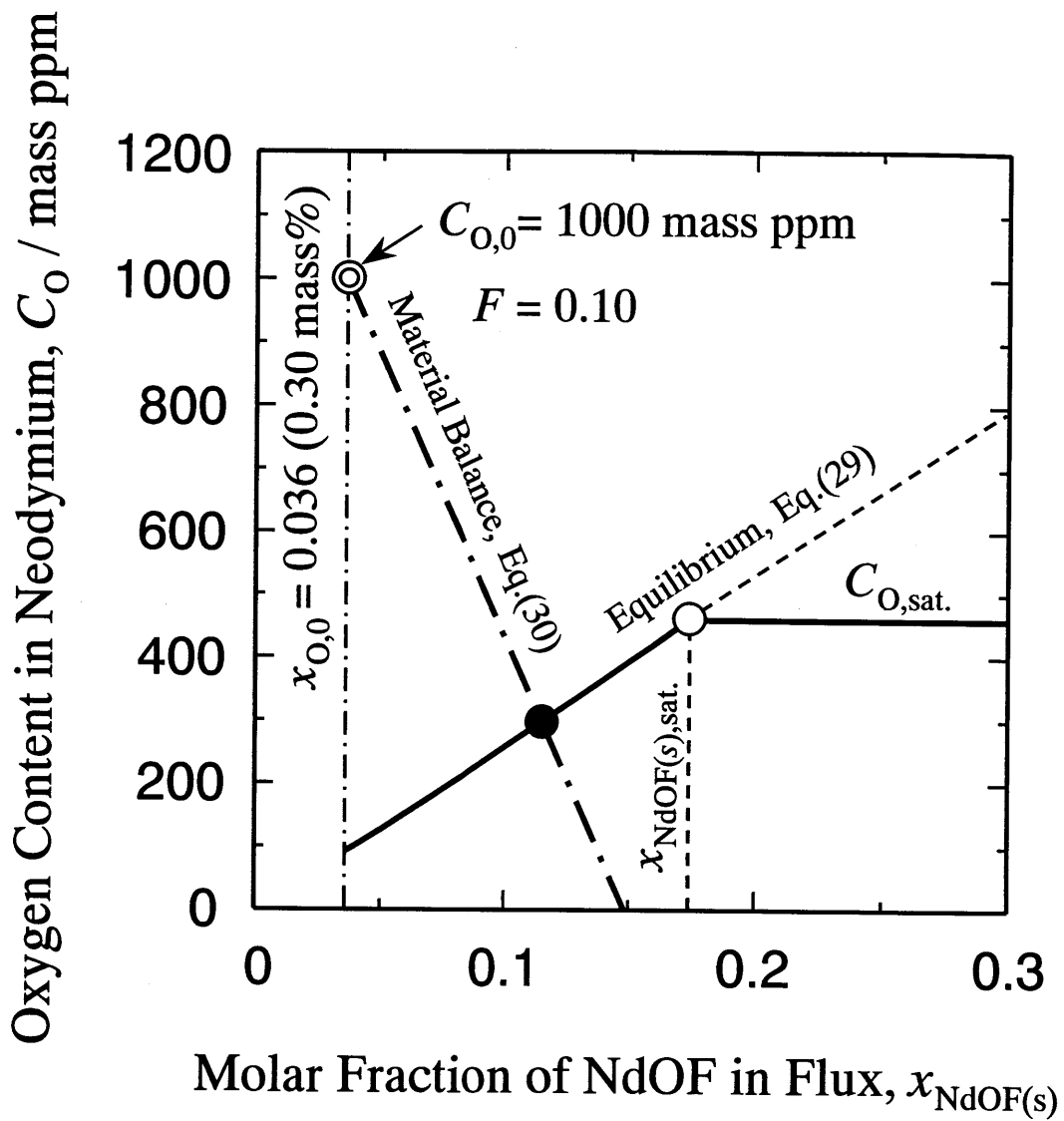


Fig. 13 Oxygen content in neodymium as a function of the molar fraction of NdOF in flux.

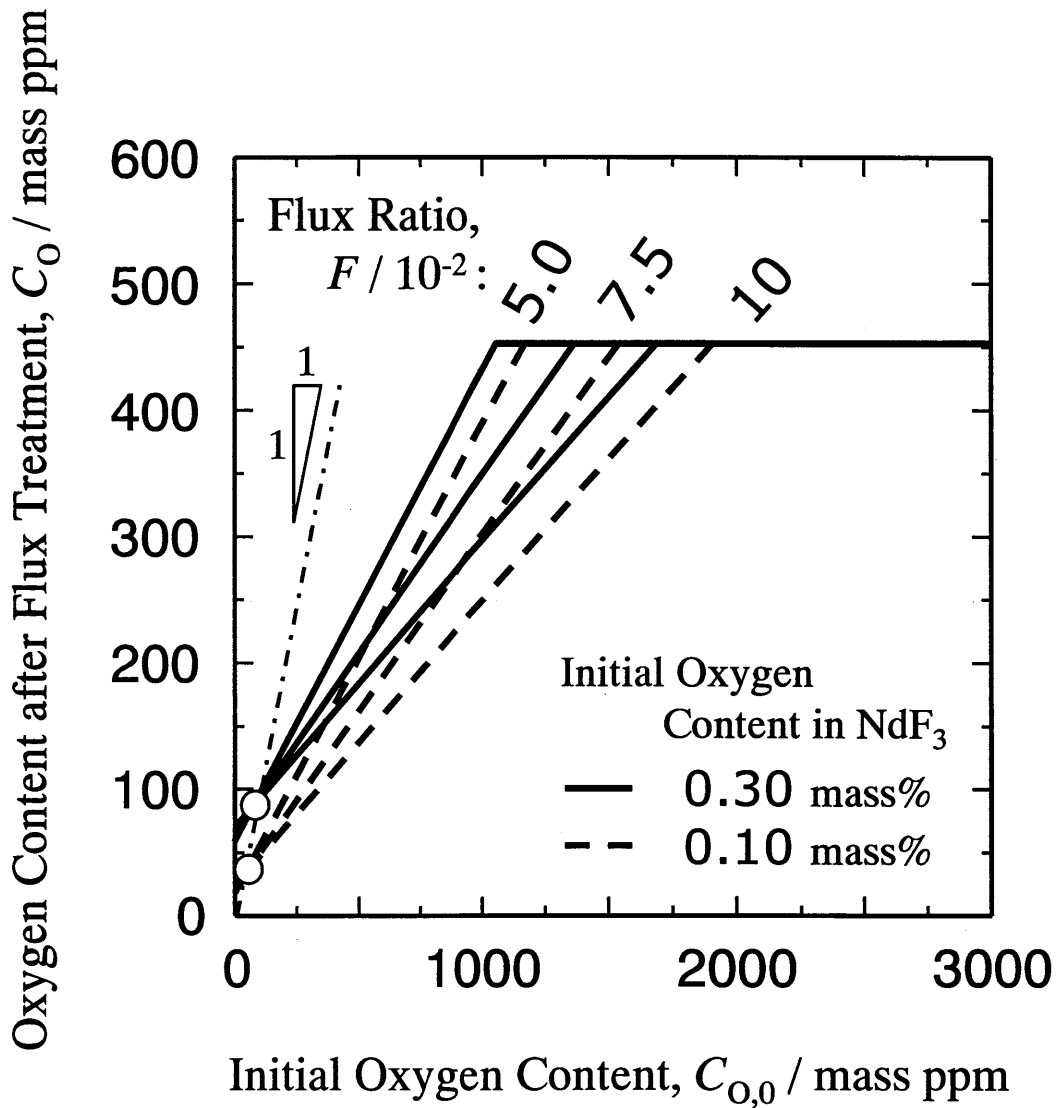


Fig. 14 Theoretical oxygen content in neodymium after the flux treatment as a function of the initial oxygen content at 1723 K.

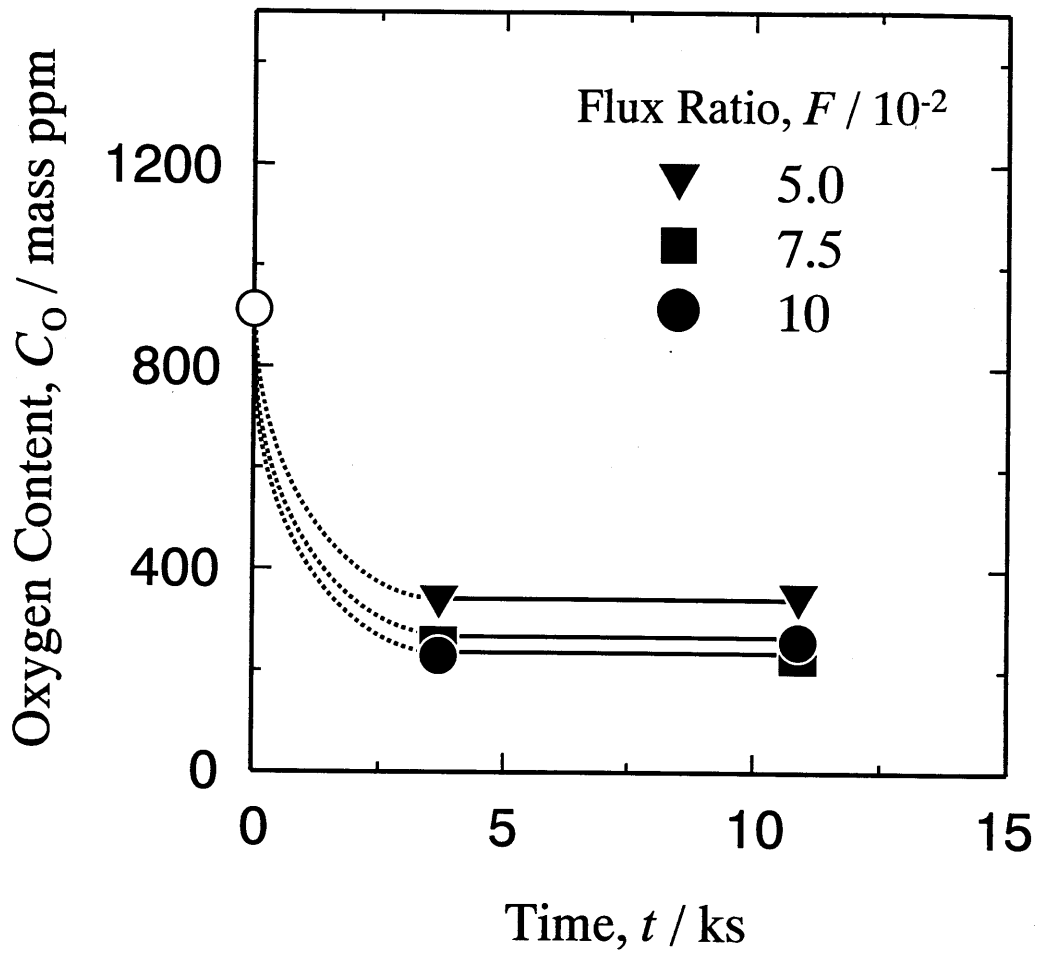


Fig. 15 Time dependence of oxygen content in neodymium at 1723 K.

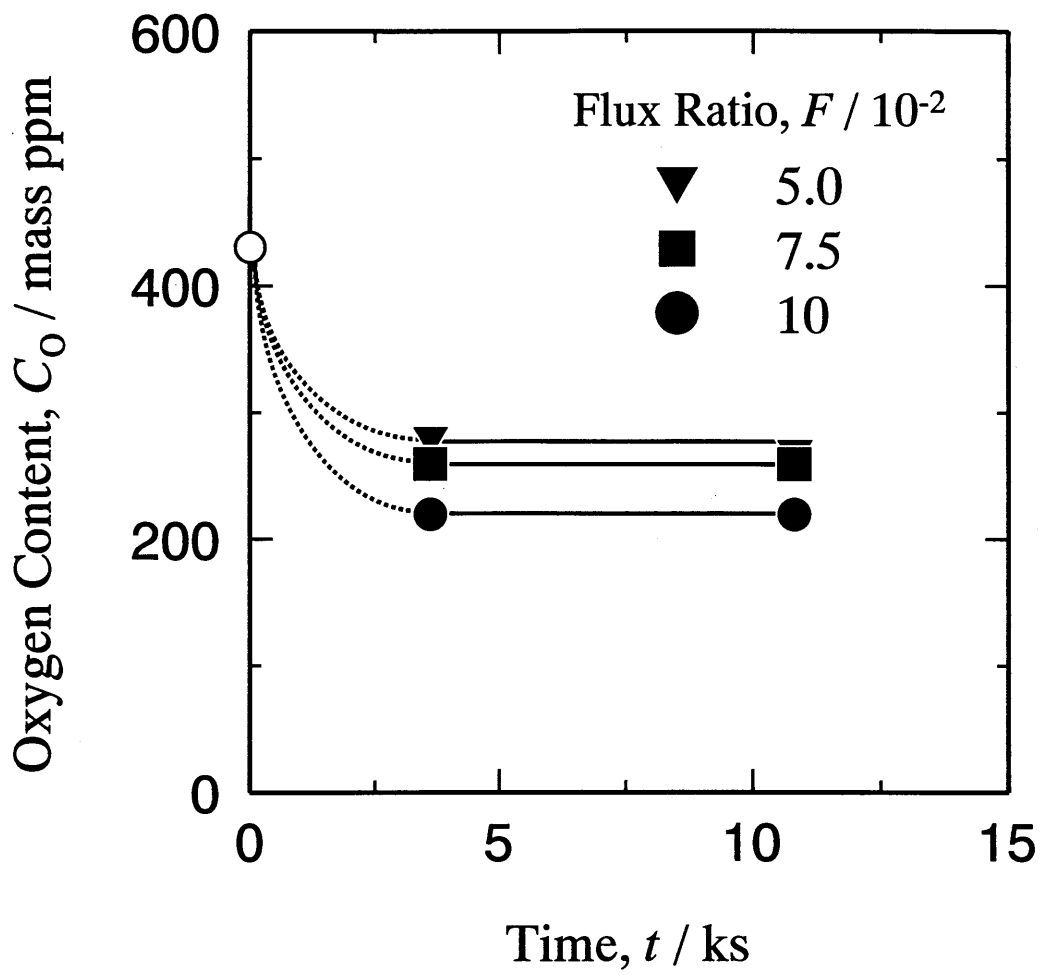


Fig. 16 Time dependence of oxygen content in praseodymium at 1723 K.

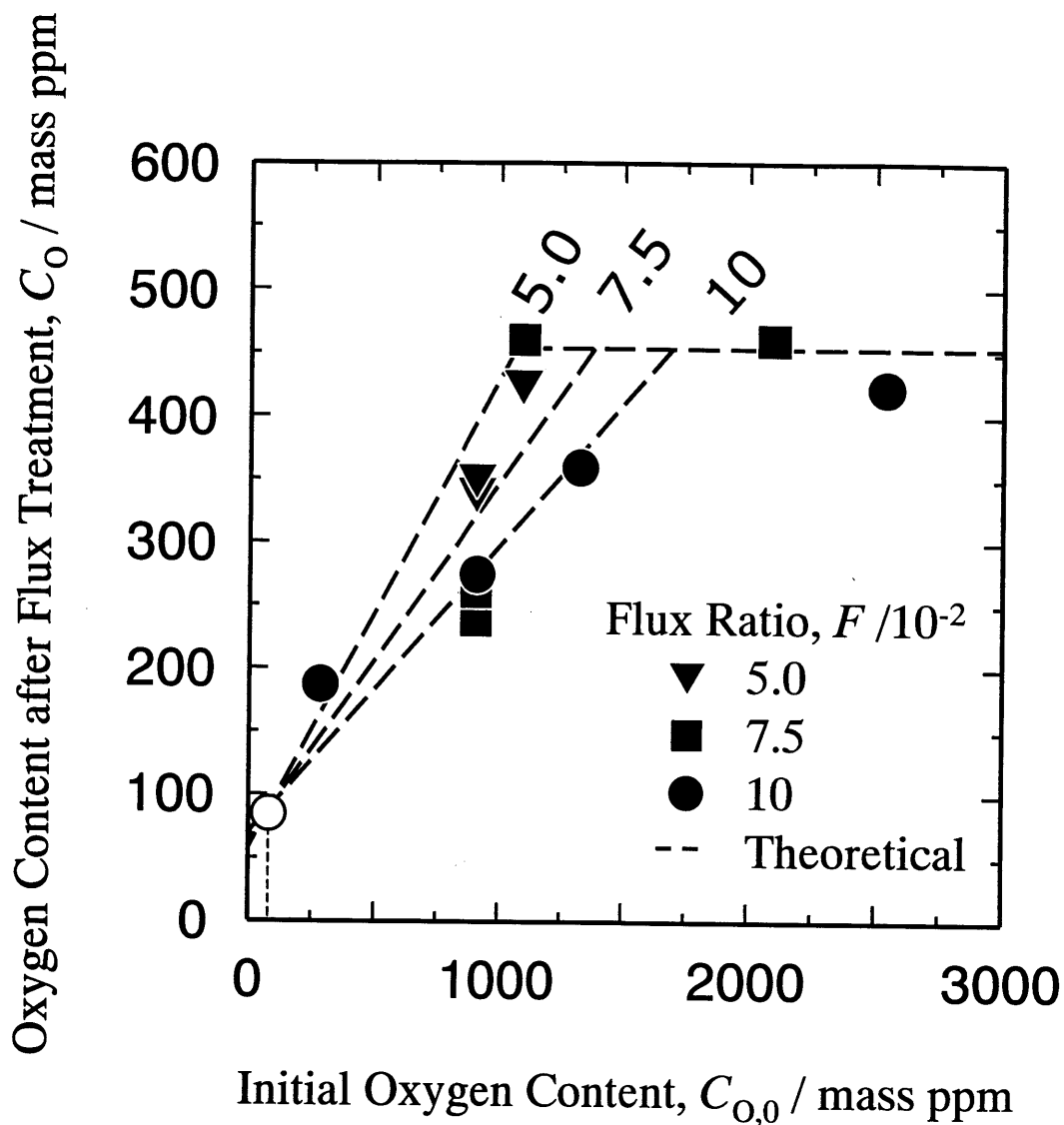


Fig. 17 Comparison between theoretical and experimental oxygen content in neodymium after the flux treatment at 1723 K. (Initial oxygen content in  $NdF_3$  is 0.30 mass%.)

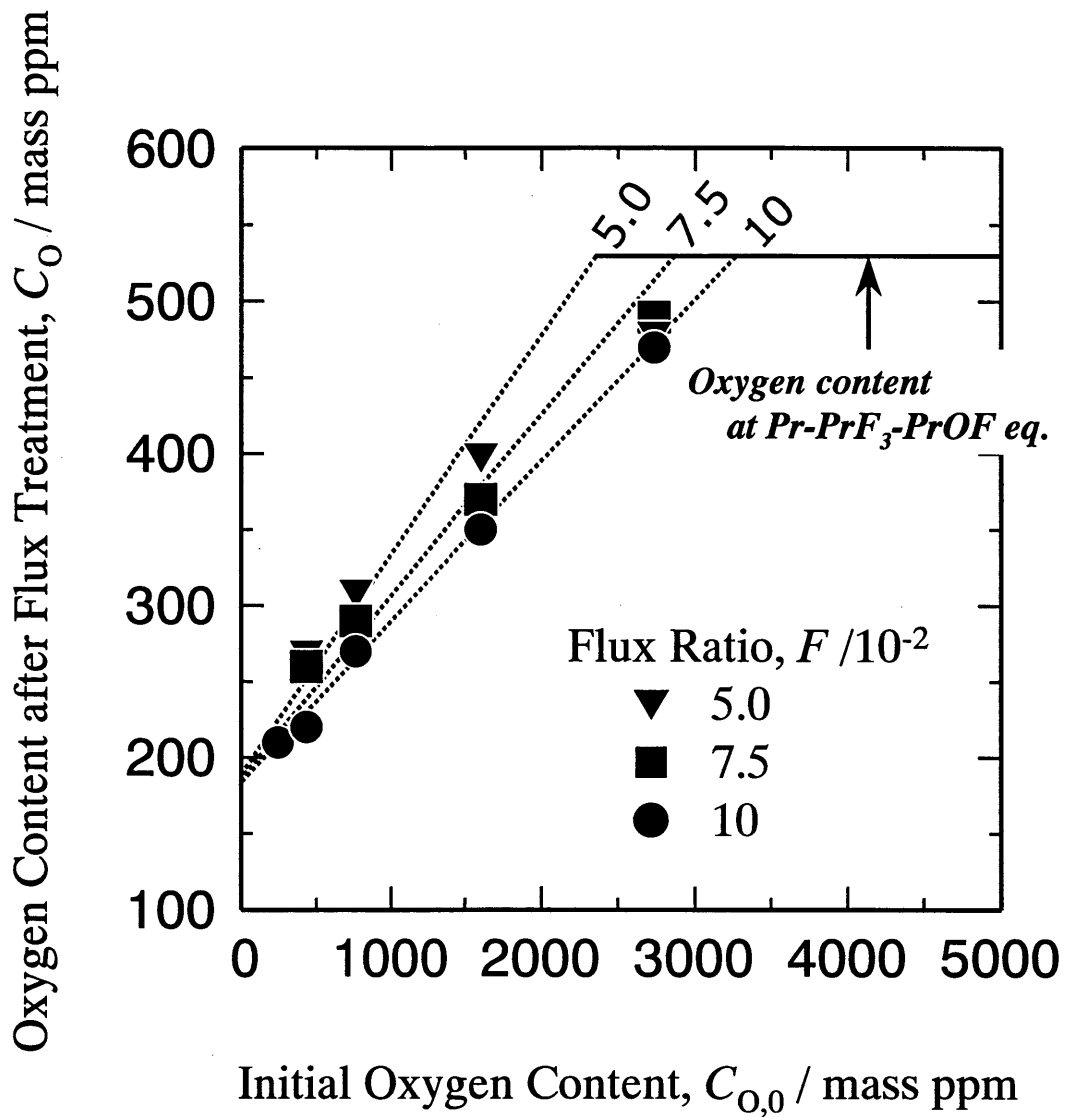


Fig. 18 Oxygen content in praseodymium after the flux treatment as a function of the initial oxygen content at 1723 K. (Initial oxygen content in  $\text{PrF}_3$  is 0.38 mass%.)



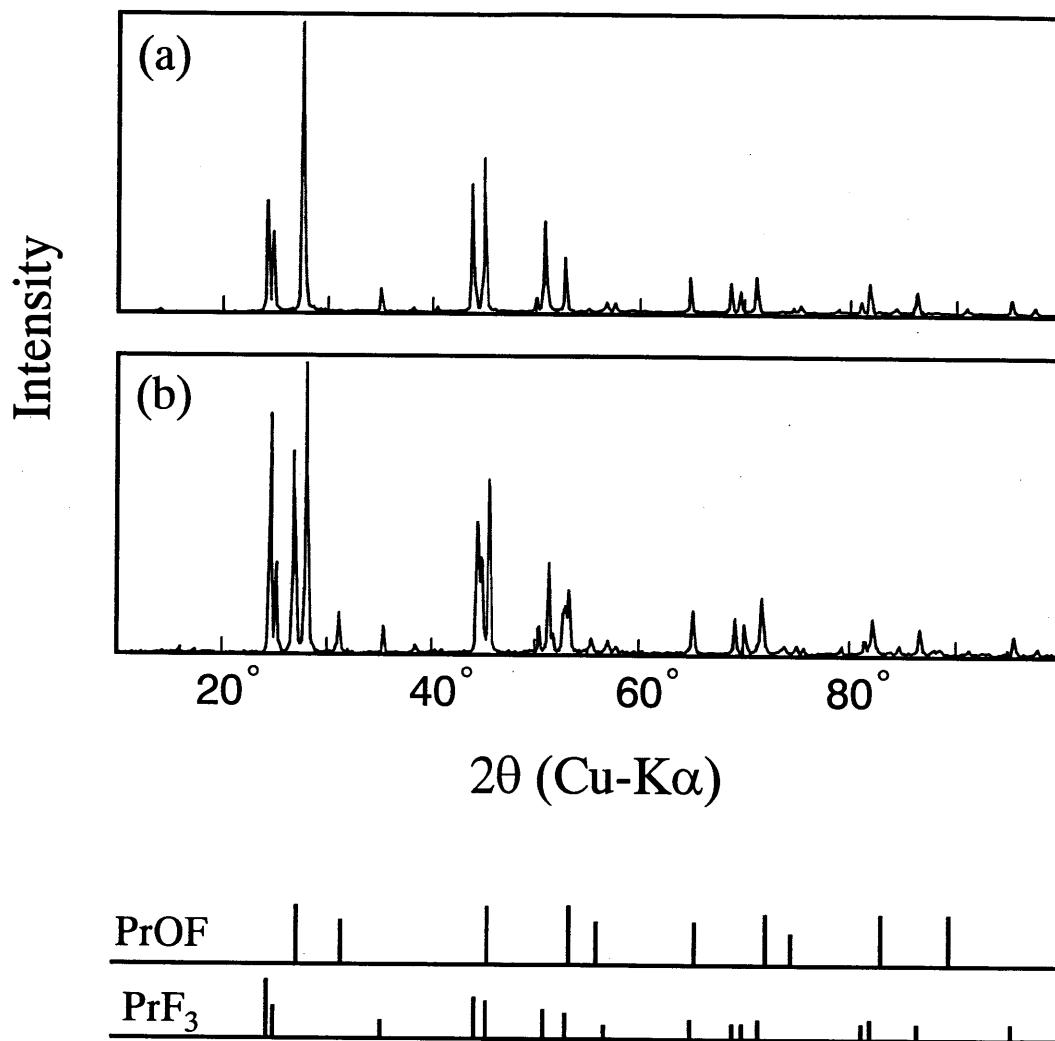


Fig. 19 X-ray diffraction pattern of (a) before and (b) after the flux treatment.

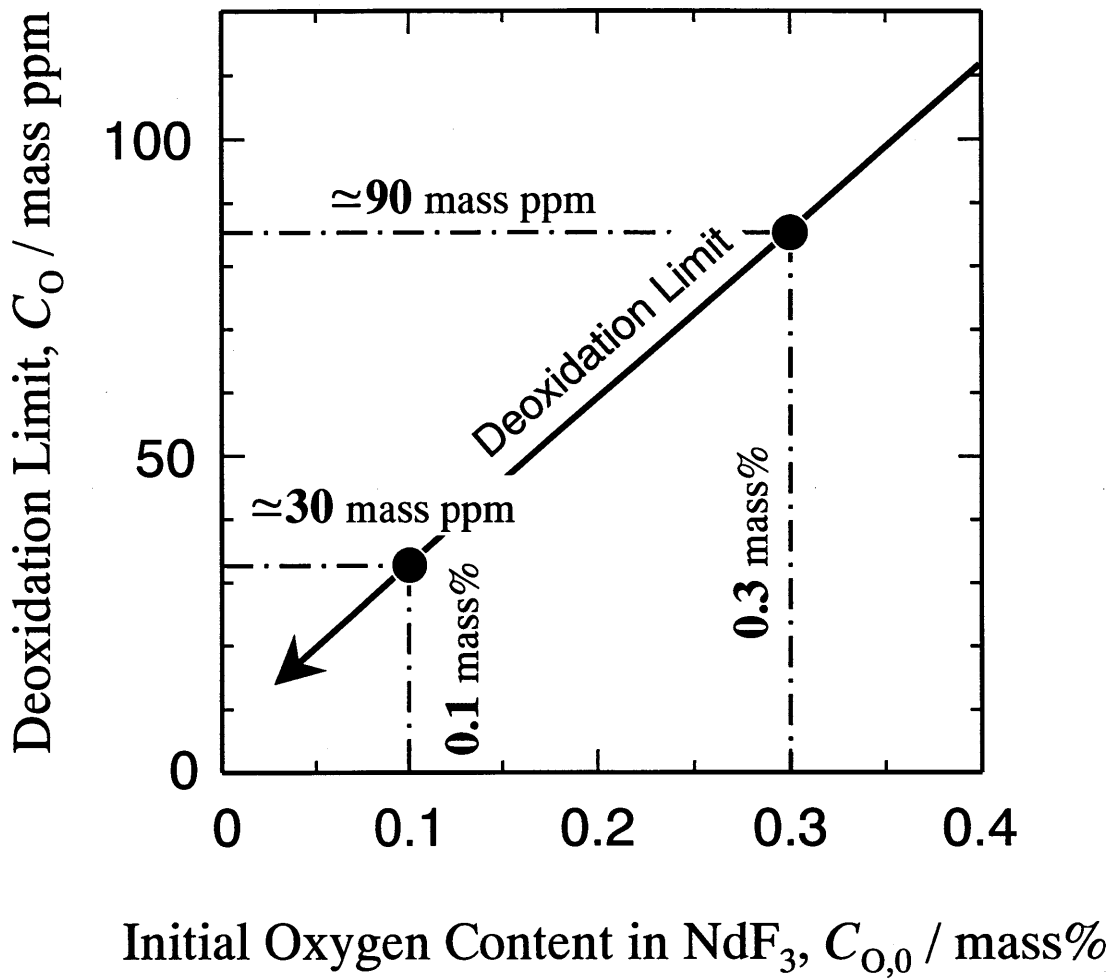


Fig. 20 Effect of initial oxygen content in  $\text{NdF}_3$  on the deoxidation limit at 1723 K.