別紙 4

報告番号	※甲　　第3411号

主　論　文　の　要　旨

論文題目　固相エレクトロトランスポート法による希土類金属の高純度化に関する基礎研究

氏　　名　黒田健介

論　文　内　容　の　要　旨

本研究は，固相エレクトロトランスポート法による希土類金属の高純度化に関する基礎研究である．固相エレクトロトランスポート法に関する研究の歴史は古いが，これまでは，“エレクトロトランスポート特性値（有効原子価，無次元数 δ など）を測定する”あるいは“高純度化技術の 1 つ”という位置づけで，これら 2 つを独立のものとして研究が進められてきた．そこで本研究では，エレクトロトランスポート特性値を実測し，これを高純度化処理と融合させるという，これまでほとんど行われてこなかった観点から固相エレクトロトランスポート法を捉え研究を行った．固相エレクトロトランスポートにおける高純度化の指標となる無次元数 δ（$=u_jEL/D_j$；u_j: 易動度，E: 電場の強さ，L: 試料長，D_j: 拡散係数）あるいは有効原子価 Z_j^*（$=kT\delta/eEL$；k: Boltzmann 定数，T: 温度）の測定のために，欠点の多い従来法に代わる新しい測定法（接線法）を考案し，本法が極めて信頼性の高い方法であることを Fe-C 系と Fe-N 系を用いて実験的に検証した．その上で，接線法を希土類金属に適用し，処理温度を変化させるなどの様々な条件下で無次元数 δ を実測し，その結果に基づき，効果的なエレクトロトランスポート処理の施行法について検討した．具体的には，希土類金属としてイットリウムならびにネオジムを，不純物として，これらに多量に含まれる酸素を取り上げた．

以下に，各章で行った実験ならびに得られた結果の要約を示す．

第 1 章では，本研究の背景，すなわち高純度希土類金属の製造プロセスにおける固相エレクトロトランスポート法の位置づけと固相エレクトロトランスポート法に関する従来の研究報告の歴史と内容について説明し，本研究の意義ならびに目的を明らかにした．

第 2 章では，エレクトロトランスポートの基本概念，すなわち不純物の移動原理ならびに精製理論について説明した．さらに，従来の報告結果に基づき，高純度化の指

38字×23行

標を示すことにより，固相エレクトロトランスポート法が希土類金属の高純度化に有効な手段であることを明らかにした．

第 3 章では，従来から使用されている有効原子価ならびに無次元数 δ の測定法について概説し，それぞれの方法が有する固有の欠点を指摘した．その後，本研究において考案した方法（接線法）について詳述し，接線法が信頼性の高い方法であることを確認するために，Fe-C 系ならびに Fe-N 系をモデル系として取り上げ，以下に要約する実験を行った．

① 接線法は非定常法であるにもかかわらず解析式中に時間の項が含まれていない．そこで，実験時間を変化させて有効原子価を測定した．その結果，γ-Fe 中の炭素ならびに窒素の有効原子価は実験時間に依存しない一定値を示した．

② 接線法を使用することにより得られた γ-Fe 中の炭素ならびに窒素の有効原子価が従来の報告値とよく一致した．

③接線法と従来法を組み合わせることにより γ-Fe 中の炭素ならびに窒素の拡散係数を測定した．その結果，本研究により得られた拡散係数が従来報告されている値とよく一致した．

以上のことから，接線法が，得られるデータの信頼性ならびに実験の簡便さのゆえに，従来法に比して極めて優れた方法であることを確認した．

第 4 章では，固相エレクトロトランスポート処理におよぼす種々の操作パラメータ（印加する電場の強さ，温度，不純物濃度，共存不純物の存在）の影響について検討するため，第 3 章と同様に，Fe-C 系ならびに Fe-C-N 系を用いて，以下に要約する研究を行った．

① γ-Fe 中の炭素の有効原子価ならびに無次元数 δ を種々の条件下で測定した．その結果，電場の強さ，炭素濃度ならびに共存不純物の存在の影響を受けて，鉄中の炭素の有効原子価ならびに無次元数 δ が変化することが分かった．ただし，温度変化の影響は，本研究の範囲内（1223 ~ 1323 K）では，明瞭には認められなかった．このうち，炭素濃度の変化による影響については，鉄中の炭素の活量係数の炭素濃度依存性を考慮することにより，その原因を明らかにした．

② 第 3 章で示した拡散係数の測定法を用いて，γ-Fe 中の炭素の拡散係数の炭素濃度依存性について検討した．その結果，本研究で測定した γ-Fe 中の炭素の拡散係数は，炭素濃度に依存して変化し，従来の報告値とよく一致した．

第 5 章では，希土類金属中に酸化物等の析出物が多量に含まれていることを想定し，Fe-C 系を用いて，固相エレクトロトランスポート処理への析出物（黒鉛ならびに炭化物）の影響について検討するため，以下に要約する研究を行った．

① 固相エレクトロトランスポート処理中に炭素が鉄中を移動し，その飽和溶解度に達する場合には，不純物の濃縮端で炭素が黒鉛として排出され続け，精製が進行することが確認された．また，析出物が関与しない場合と比較すると，処理時間の遅延が認められたが，より高純度な試料を作成できることが分かった．

② 固相エレクトロトランスポート処理前から既に析出物が試料中に存在する場合にも，

①と同様に精製が進行することが確認された.

③ 実験後の不純物の濃度分布曲線から，素材中の不純物の飽和溶解度を推定する方法を提案した.

以上のことから，固相エレクトロトランスポート法は，析出物が関与する場合においても，有効な精製手段であることが確認された.

第 6 章では，前章で析出物が固相エレクトロトランスポート処理に多大な影響をおよぼすことが明らかとなったため，これまでほとんど明らかにされていない希土類金属の酸素溶解度の測定を Ce-O 系ならびに Nd-O 系について行い，それぞれの系について，部分平衡状態図を決定した．さらに，固相エレクトロトランスポート処理を行う場合に達成しておかなければならない雰囲気の酸素分圧を決定し，固相エレクトロトランスポート処理における雰囲気制御の指針を示した．またこれに先立ち，希土類金属（セリウム，ネオジムならびにイットリウム）中の酸素濃度の定量方法（分析に供する試料の前処理の方法と分析に使用する助燃剤の種類とその添加量）の確立を図った.

第 7 章では，希土類金属としてイットリウムを，不純物としてイットリウム中に多量に含まれる酸素を取り上げ，イットリウム中の酸素の固相エレクトロトランスポートについて検討するため，以下に要約する研究を行った.

① イットリウム中の酸素の有効原子価ならびに無次元数δを種々の条件下で測定した．その結果，有効原子価ならびに無次元数 δ の絶対値は，処理温度の上昇にともなって，また，酸素濃度の上昇にともなって，いずれも減少する傾向を示した.

② イットリウム中の酸素の易動度の温度依存性について検討した．その結果，温度の上昇にともなって，易動度は減少する傾向を示した．なお，易動度の算出の際必要となるイットリウム中の酸素の拡散係数の報告数が極めて少ないため，第 3 章で用いた手法を使用し，イットリウム中の酸素の拡散係数を決定し，易動度を算出した.

以上の結果から，低温で固相エレクトロトランスポート処理を行うと，無次元数 $|\delta|$ が増大するため，より高純度な試料が作成できるが，逆に，易動度 u_j が減少するため，精製により長時間を必要とすることを予測した.

第 8 章では，希土類金属としてネオジムを，不純物としてネオジム中に多量に含まれる酸素を取り上げ，ネオジム中の酸素の固相エレクトロトランスポートについて検討するため，以下に要約する研究を行った.

① ネオジム中の酸素の有効原子価ならびに無次元数 δ を種々の条件下で測定した．その結果，イットリウムの場合と同様に，ネオジム中の酸素の有効原子価ならびに無次元数 δ の絶対値は，処理温度の上昇にともなって，また，酸素濃度の上昇にともなって，いずれも減少する傾向を示した.

② イットリウム中の酸素の易動度の温度依存性について検討した．その結果，処理温度の上昇にともなって，易動度は減少する傾向を示した．なお，易動度の算出の際必要となるネオジム中の酸素の拡散係数が報告されていないため，第 3 章で用いた手法を使用し，ネオジム中の酸素の拡散係数を決定し，易動度を算出した.

以上の結果から，Y-O 系と同様に本系においても，低温で固相エレクトロトランスポート処理を行った方が，より高純度な試料が作成できるが，より長時間を必要とすることを予測した．さらに，第 5 章で提案した不純物の飽和溶解度の推定方法を用いることにより，固体ネオジムの酸素溶解度を推定し，Nd-O 系部分平衡状態図の推定を行った．

第 9 章では，第 7 章ならびに第 8 章で測定したエレクトロトランスポート特性値を用いて，効果的な固相エレクトロトランスポート処理の施行法について提案した．すなわち，1 回目の固相エレクトロトランスポート処理を行った後に，処理温度を変化させる，あるいは，不純物の濃縮側を切除して 2 回目の処理を行った場合に達成できる試料の純度と，処理に必要とする時間を計算により試算した．その結果，1 回の処理を行った場合に比べて，処理時間は延長するものの，試料の純度を向上させることができる複数回処理法を示した．

第 10 章は，本研究によって得られた成果の総括である．