

高純度希土類金属製造
プロセスに関する基礎研究

名古屋大学図書	
和	1292075

佐野浩行

目次

I. 緒論	1
I.章の参考文献	13
II. ネオジム中の不純物の定量分析	17
2.1 緒言	17
2.2 分析試料の前処理	17
2.3 カルシウムならびにモリブデンの定量分析	18
2.4 酸素の定量分析	19
2.4.1 ネオジム中の酸素定量	19
(1) 分析方法	19
(2) 助燃剤の種類とその量	21
2.4.2 NdF ₃ 中の酸素定量	23
2.5 フッ素の定量分析	23
2.5.1 分析操作	26
2.5.2 ネオジム試料の溶解方法	29
2.5.3 pHの影響	29
2.5.4 定量方法の確認	30
2.6 結言	32
II.章の参考文献	33
III. ネオジムの酸素溶解度	34
3.1 緒言	34
3.2 固相エレクトロトランスポート法 による酸素溶解度の推定原理	35
3.3 固相拡散法による酸素溶解度の測定原理	37
3.4 実験装置と方法	39
3.4.1 固体ネオジムの酸素溶解度測定	39
(1) 固相エレクトロトランスポート法	39
(2) 固相拡散法	43
3.4.2 融体ネオジムの酸素溶解度測定	45
3.5 実験結果および考察	45
3.5.1 固体ネオジムの酸素溶解度	45

(1) 固相エレクトロトランスポート法による推定結果	45
(2) 固相拡散法による測定結果	48
3.5.2 融体ネオジムの酸素溶解度	48
3.5.3 平衡酸化物相の同定	51
3.5.4 平衡状態図	54
3.5.5 酸素溶解度の温度依存性	54
3.6 結 言	58
III.章の参考文献	59

IV. NdF₃のカルシウム還元 60

4.1 緒 言	60
4.2 還元に影響をおよぼす因子	61
4.3 予備実験	62
4.3.1 還元試料の前処理	62
(1) NdF ₃	62
(2) カルシウム	66
4.3.2 坩堝材の選定	66
4.4 実験方法	72
4.4.1 示差熱分析	72
4.4.2 還元実験	72
(1) 実験条件	72
(2) 実験方法	73
4.5 結果および考察	73
4.5.1 還元開始温度	73
4.5.2 生成ネオジム, スラグ ならびに坩堝の各相間の分離性	77
(1) 還元温度による影響	77
(2) カルシウム添加量による影響	77
4.5.3 還元率	79
4.5.4 生成ネオジム中の不純物濃度	86
(1) カルシウム濃度	86
(2) モリブデン濃度	86
(3) フッ素濃度	89
(4) 酸素濃度	89
4.5.5 還元反応機構	89
4.6 還元工程の最適化	92
4.7 結 言	94
IV.章の参考文献	95

V.	ハライド系フラックスによるネオジムの脱酸	97
5.1	緒言	97
5.2	Nd-NdF ₃ -Nd ₂ O ₃ 系	98
5.2.1	NdF ₃ -Nd ₂ O ₃ 系平衡	98
(1)	実験方法	98
(2)	結果および考察	98
5.2.2	Nd-NdF ₃ -NdOF系平衡	102
(1)	実験方法	102
(2)	結果および考察	104
5.2.3	Nd-NdF ₃ -Nd ₂ O ₃ 系状態図	104
5.3	フラックス処理後のネオジム中の酸素濃度の推算	104
5.3.1	脱酸反応の標準自由エネルギー変化	107
5.3.2	フラックス処理後のネオジム中の理論酸素濃度	108
5.4	NdF ₃ によるネオジムの脱酸	112
5.4.1	実験方法	112
5.4.2	結果および考察	112
(1)	ネオジム中の酸素濃度の経時変化	112
(2)	理論値と実験値との比較	114
(3)	他の不純物の影響	114
5.5	フラックス処理による脱酸限界	114
5.6	結言	119
	Appendix I	120
	V.章の参考文献	121
VI.	真空溶解によるネオジム中不純物の除去	122
6.1	緒言	122
6.2	真空溶解に影響をおよぼす因子	123
6.3	ネオジム中のカルシウムの除去限界	123
6.4	実験方法	125
6.4.1	実験条件	125
(1)	溶解温度	125
(2)	溶解時間	128
(3)	初期不純物濃度	128
6.4.2	実験装置および方法	130
6.5	結果および考察	133
6.5.1	カルシウムの除去	133
(1)	溶解温度の影響	133

(2) 初期濃度の影響	133
(3) 攪拌条件の影響	136
6.5.2 カルシウムの蒸発機構	136
(1) Stage I	138
(2) Stage II	144
(3) Stage III	149
6.5.3 モリブデンの除去	149
(1) 過飽和モリブデンの析出除去	149
(2) モリブデン溶解度	152
6.5.4 フッ素の除去	154
6.5.5 酸素の除去	154
6.6 最適真空溶解条件	158
6.7 結言	160
Appendix II	161
VI.章の参考文献	163
VII. ネオジウム中の酸素の固相エレクトロトランスポート	164
7.1 緒言	164
7.2 エレクトロトランスポートの基本概念	165
7.2.1 固相エレクトロトランスポート法 における不純物の移動原理	165
7.2.2 精製理論	167
7.2.3 有効原子価ならびに 無次元数 δ の測定法—接線法—	170
7.3 実験装置と方法	172
7.4 実験結果および考察	173
7.4.1 試料両端面でのフラックス	173
7.4.2 ネオジウム中の酸素の濃度分布と 有効原子価ならびに無次元数 δ	173
7.4.3 有効原子価におよぼす種々の因子の影響	176
7.4.4 無次元数 δ におよぼす種々の因子の影響	178
7.4.5 易動度におよぼす温度の影響	178
(1) Nd(α)ならびに Nd(β)中の酸素の拡散係数	178
(2) 易動度	180
7.5 高純度化処理	180
7.5.1 評価の方法	183
7.5.2 エレクトロトランスポート処理 におよぼす析出物の影響	184

(1) 処理中に析出が起こらない場合	185
(2) 処理中に析出が起こる場合	185
7.5.3 臨界初期不純物濃度 ($C_{j,0}^{cn}$)	188
7.5.4 一定長さの試料における種々の操作条件の影響	189
(1) 定常状態における純度	189
(2) 処理時間と純度の関係	189
7.5.5 試料長さがおよぼす種々の操作条件への影響	191
(1) 臨界初期酸素濃度への影響	194
(2) 試料長さとの純度の関係	194
(3) 初期濃度と時間の関係	194
7.5.6 まとめ	199
7.6 結 言	200
Appendix III	201
VII.章の参考文献	203
VIII. 総 括	204
謝 辞	207
研究業績	208

I. 緒 論

高純度化された金属，その合金や化合物は，材料の構造的・機能的特性に関する基礎的研究用の試料として極めて重要であり，また既存材料の性能向上や新機能性材料の開発には不可欠である．それにも増して，純度を極限まで高めた金属それ自体が，従来とは全く異なった新しい材料とも言える．それは，高純度化されたこれらの材料が，従来の概念とは隔絶した特異な物性を秘めていることが逐次明らかにされてきたからである^{[1-11][11-4]}．そのため，各方面から潜在的な機能性の発現に応えうる，材料の高純度化技術の開発が強く望まれており，その重要性は今後も増大の一途をたどるものと考えられる^{[1-4][11-14]}．

ところで，希土類金属[†]は，磁性材料や光学材料をはじめとする様々な機能性材料に必要不可欠な最重要構成成分として注目を集め，今日では，かつての“産業の調味料”と言われていた地位から，“最先端科学技術を支える重要な材料”として，多くの分野においてその地位が高まっている．しかしながら，現行技術によって製造されている希土類金属の純度は未だ高々99 mass%程度（それ以上の表示のあるものは，酸素，窒素，水素，炭素などのいわゆるガス成分を考慮していない）であり，画期的な特殊機能発現に不可避な純度（99.999

[†] 本論文では，原子番号 57 番ランタン (La) から 71 番ルテチウム (Lu) の 15 元素に，スカンジウム (Sc) とイットリウム (Y) を加えた 17 元素を希土類金属と称する．

mass%以上と言われている)からは大きな隔たりがある^{[1-5],[1-14]}。それは、

- ▶ 希土類金属同士の化学的性質が酷似しているため、相互の分離が難しい、
- ▶ 希土類金属は活性が高く、ガス成分との親和力が非常に大きいために、通常の精製法では、ガス成分の除去がきわめて困難である、

ためと考えられる^{[1-6],[1-15],[1-17]}。このような性質を持つ希土類金属の高純度化に際しては、様々な精製工程を、多段にあるいは同時に、組み合わせて高純度化処理を行う必要がある。

希土類金属製造プロセスは Fig. 1-1 に示すように、鉱石から希土類金属相互の分離を行う分離工程 (Separation Process)、希土類金属単体を製造する還元工程 (Reduction Process)、個々の希土類金属の高純度化を行う精製工程 (Refining Process) の3段階から成り立つ^{[1-15],[1-27]}。現在、一般に市販されている希土類金属の製造プロセスは、浮遊選鉱を経て、溶媒抽出法あるいはイオン交換法などの湿式法により希土類金属相互の分離を行い (分離工程)、その後、希土類塩化物、希土類酸化物あるいは希土類フッ化物を原料として、金属熱還元法あるいは熔融塩電解法により希土類金属の単体を製造し (還元工程)、減圧処理等の簡単な精製処理を施す (精製工程) ものである^{[1-19],[1-24],[1-27]}。ここで注目すべき点として、希土類金属中の不純物の大部分は酸素、窒素といったガス系成分が占めているにもかかわらず、ガス系不純物の除去操作は全く行われていないことである。それは、ガス系不純物の効果的な工業的除去方法が未だ確立されていないことに起因している^[1-27]。しかし、今後、ますます材料の高機能化が進む中で、このようなガス系不純物の存在が材料の新機能発現の妨げとなることが考えられる。また、さらなる高純度化を目指す場合には、これまで以上に金属系不純物の除去も重要な問題となる。したがって、ガス系不純物の効果的な除去法を含んだ新しい高純度希土類金属製造プロセスの開発が切望されている。

そこで、本研究では、Fig. 1-2 に示す、ガス系不純物の除去に重点を置いた、ハライド系フラックスによる脱酸処理 (STEP 1)、ならびに、固相エレクトロトランスポート法^{[1-28],[1-29]} (STEP 2) を組み込んだ高純度希土類金属製造プロ

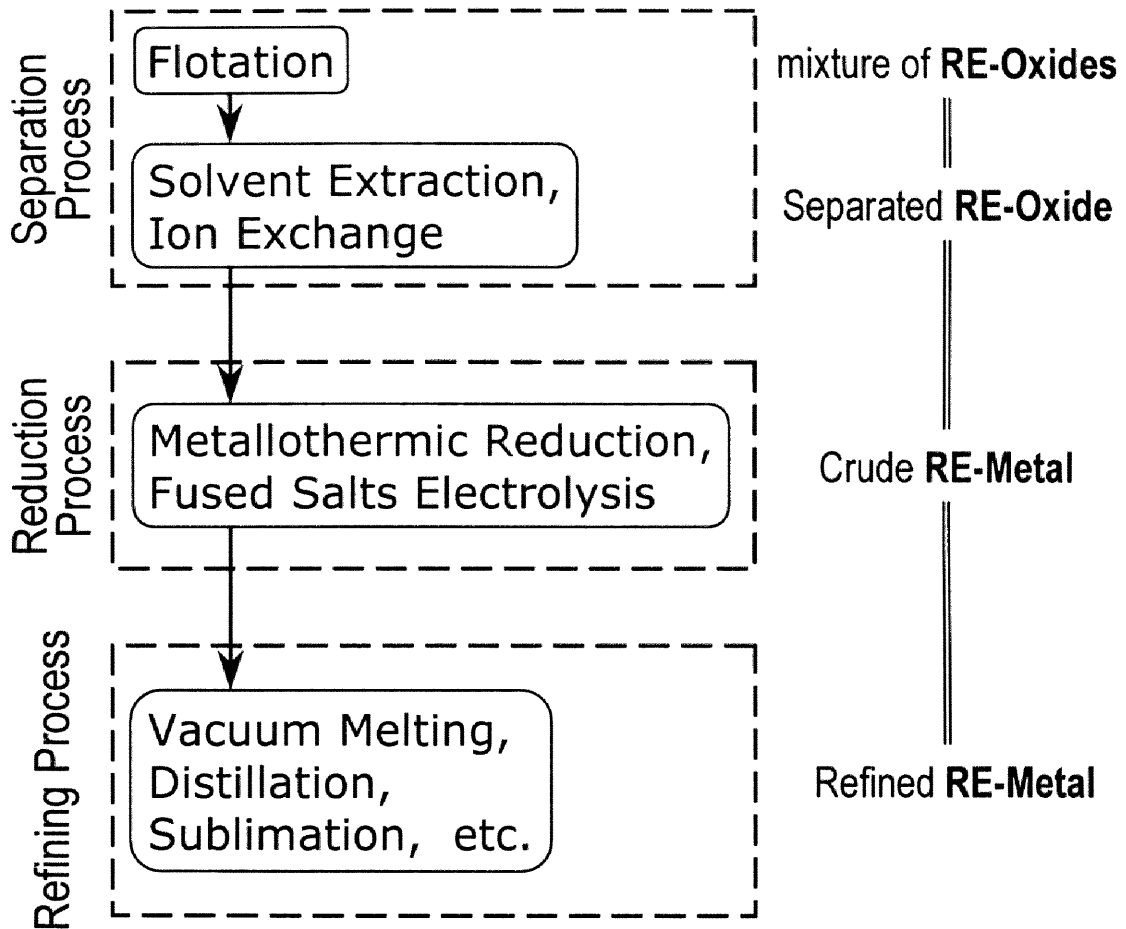


Fig. 1-1 Processing flow chart for rare earth metals.

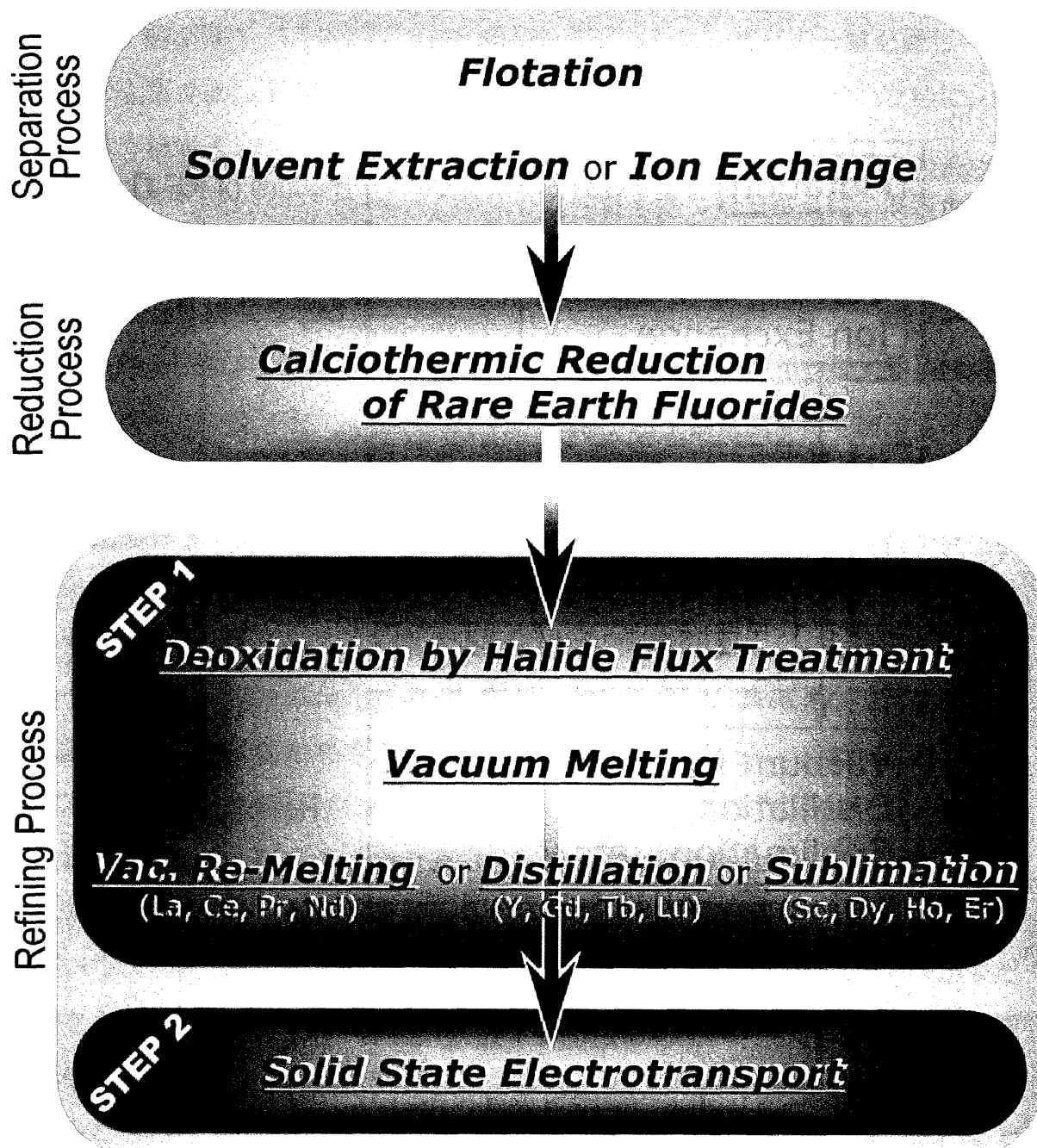


Fig. 1-2 Flow chart for the process of purifying rare earth metals proposed by this research.

セスを想定した。本プロセスでは、浮遊選鉱を経て、溶媒抽出法あるいはイオン交換法などの湿式法により希土類金属相互の分離を行ったものを、還元工程において、金属熱還元法である希土類フッ化物のカルシウム還元により希土類金属の単体を製造^{††}し、精製工程の STEP 1 においては、前述のフラックス処理の他に、主に金属系不純物の除去を目的に、真空溶解処理や蒸留、昇華処理を行い、STEP 2 において、ガス系不純物の除去を目的として、固相エレクトロトランスポート処理を施す。以上の製造プロセスによって、最終的には、金属系ならびにガス系不純物を含めて、99.999 mass%以上の純度を有する希土類金属の製造を目指す。

Fig. 1-2 の製造プロセスにおいて、新工程として高純度化の最終工程に位置づけた固相エレクトロトランスポート法は、固体金属棒に電場を印加し、直流電流を流すことにより、不純物を一端方向に集め、他端を精製する方法（VII. 章で詳述する）であるため、金属中に侵入型で存在するガス系不純物の除去には特に有効であるが、金属系不純物の除去には効果的ではない。したがって、金属系不純物については、固相エレクトロトランスポート処理の前までに完全に除去しておく必要がある。ところが、現状では後述するように固相エレクトロトランスポート処理の前工程に関する研究は不十分であり、新工程追加の検討に加えて、前工程に関する検討も十分に行っておく必要がある。さらに、固相エレクトロトランスポート現象を正確に評価するためにも、高純度希土類金属の使用が必要不可欠であるが、現在、その入手は不可能である。したがって、Fig. 1-2 のプロセスのうち、分離工程まではほぼ完成の域に達し、現在すでに工業化されている^[1-4]ことから、本研究では、還元工程以降のプロセスを取り上げ、高純度化の最終工程に固相エレクトロトランスポート法を組み込んだ高純

^{††} サマリウム (Sm), ユーロピウム (Eu), ツリウム (Tm), イッテルピウム (Yb) の 4 元素については、2 価において安定に存在できるため、フッ化物のカルシウム還元では金属状態まで還元することができない。したがって、これらの金属については、蒸気圧が著しく高いことを利用した酸化物のランタン還元-蒸留法により製造する^[1-18]。

度希土類金属製造プロセスを確立すべく、研究を行った。

以下に個々のプロセスの概略を述べる。

希土類フッ化物のカルシウム還元 (Calciothermic Reduction of Rare Earth Fluorides)

希土類金属製造における還元プロセスとしては、前述のように金属熱還元法と熔融塩電解法の二通りあるが、熔融塩電解法は、ランタン等の低融点希土類金属や混合希土類金属の製造に限られている^{[1-4],[1-19],[1-30]}ことから、本研究では金属熱還元法を採択した。金属熱還元法とは、金属を還元剤として酸化物や塩化物等の原料を還元して目的の金属や化合物を得る方法で、チタン製錬における Kroll 法などに代表される^{[1-31],[1-32]}。希土類金属の製造においては、1827 年の Mosander による CeCl_3 のカリウム還元^[1-33]に始まり、塩化物のマグネシウム還元^[1-34]、塩化物のカルシウム還元^{[1-35],[1-36]}、フッ化物のカルシウム還元^[1-37]等が試みられている。そこで、一例として、ネオジムの塩化物、フッ化物、酸化物をカリウム、マグネシウム、カルシウムで還元する場合の反応の標準自由エネルギー変化を Fig. 1-3^[1-38]に示す。これより、還元能力からみてカルシウムが最も優れた還元剤であることが分かる。また、酸化物に比べてフッ化物、塩化物の方がはるかに還元され易いことが分かる。しかし、塩化物は吸湿性に富み、かつ、還元時における蒸発損失が激しいという問題があるため^{[1-19],[1-25],[1-37]}、本研究では、希土類フッ化物のカルシウム還元を採用した。

希土類フッ化物のカルシウム還元に関する研究は、主として米国の Iowa State University における Ames Laboratory で行われてきた。Table 1-1 に著者が知る限りの同研究所による研究報告を年代順に示す。同表から分かるように、同研究所においては活発な研究が推進され、多くの報告がなされているが、マンハッタン計画の一環として研究が行われていた経緯もあり、国家機密保持の姿勢が厳しいために、報告の大半が還元方法の総説、技術報告的内容であり、その他についても研究成果の概略を報告しているにすぎず、研究内容の詳細は不明である。また、国内においては、嶋影らの報告^[1-57]があるが、還元生成した金属を塊状では得ておらず、純度評価をしていないなど、高純度金属製造の観点からは、検討が不十分である。したがって、希土類金属の高純度化を推進す

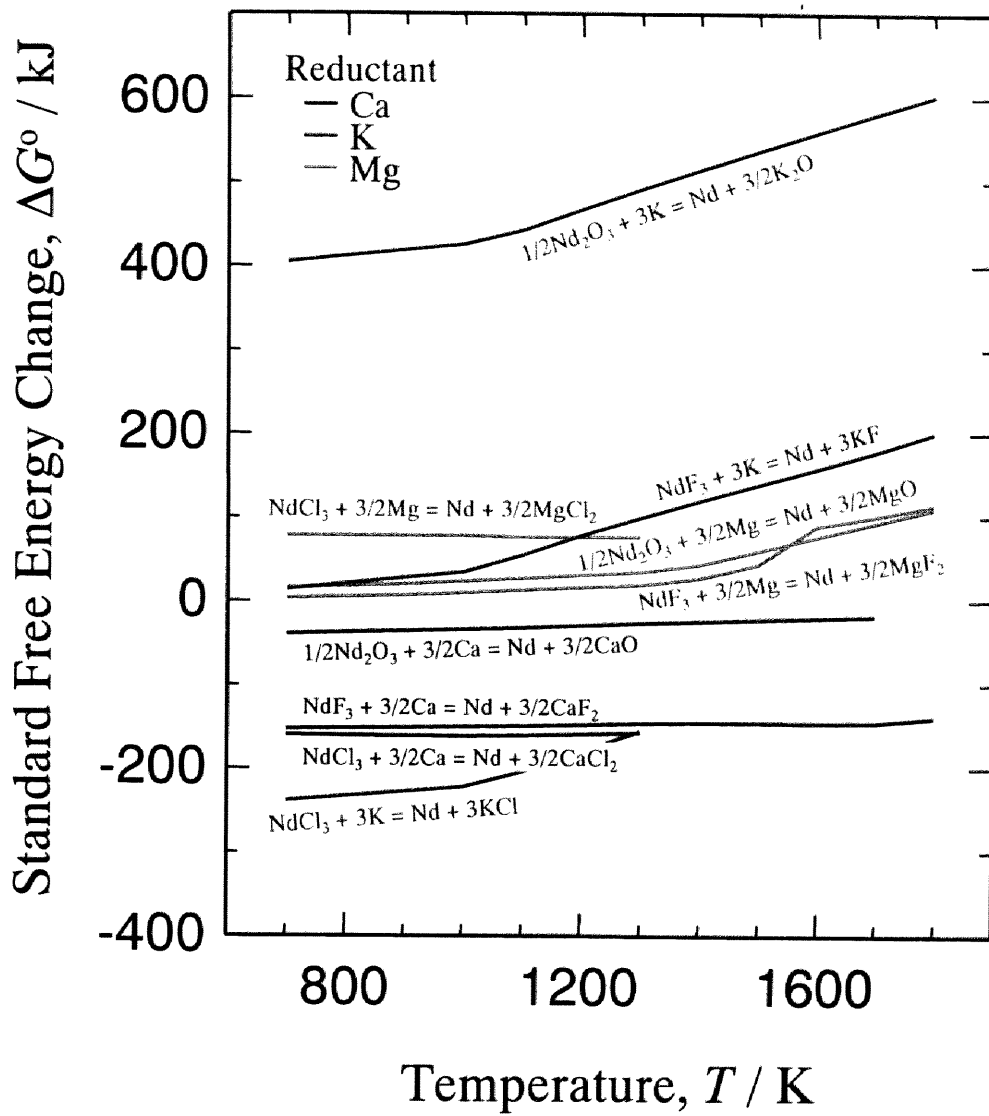


Fig. 1-3 Standard free energy change of the reduction reactions.

Table 1-1 Chronological table for researches at Ames Laboratory.

Year	Authors	Contents	Ref.
1953	Daane & Spedding	Y, Tb, Er, Ho, Dy, Tm, Yb の還元に関する技術報告	1-37
56	Spedding & Daane	フッ化物の調製と還元方法に関する Review	1-39
60	Spedding & Daane	還元方法に関する Review	1-40
60	Carlson <i>et al.</i>	Mg 共存下における Ca 還元	1-41
65	Dennison <i>et al.</i>	坩堝材の検討 (Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu の Ta 溶解度の測定)	1-42
66	Dennison <i>et al.</i>	坩堝材の検討 (全ての希土類金属の Ta, W 溶解度の測定)	1-43
68	Spedding <i>et al.</i>	希土類金属製造に関する Review	1-44
1970	Spedding <i>et al.</i>	希土類金属製造に関する Review	1-45
71	Griffin & Gschneidner	坩堝材の検討 (Pr-X 系の溶解度測定など, X:6周期元素)	1-46
71	Spedding & Henderson	フッ化物の熱力学的データの測定	1-47
71	Carlson & Schmidt	フッ化物の調製に関する Review	1-48
71	Daane	金属熱還元法による希土類金属の製造に関する Review	1-49
71	Carlson & Schmidt	金属熱還元法によるイットリウムの製造に関する Review	1-50
74	Beaudry & Palmer	還元雰囲気の影響について調査	1-51
76	Beaudry <i>et al.</i>	ガドリニウムの製造に関する技術報告	1-52
78	Beaudry & Gschneidner	希土類金属製造に関する Review	1-18
1980	Gschneidner	希土類金属製造に関する Review	1-30
83	Beaudry <i>et al.</i>	フッ化物の調製 (Abstract)	1-53
86	Palmer <i>et al.</i>	フッ化物の調製 (Abstract)	1-54
88	Beaudry <i>et al.</i>	希土類金属製造に関する技術報告	1-55
88	Gschneidner & Daane	希土類金属製造に関する Review	1-56
1994	Gschneidner & Ellis	希土類金属製造に関する Review	1-13

る上で、還元技術の詳細を明らかにするとともに、その技術の高度化を図ることは非常に重要な課題である。

ハライド系フラックスによる脱酸 (Deoxidation by Halide Flux Treatment)

最終工程に位置づけた固相エレクトロトランスポート法は、希土類金属中のガス系不純物の除去に非常に有効な方法であるが、VII.章で詳述するように、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て、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^[1-58]。しかしながら、前述のように希土類金属が非常に活性が高いことに起因して、酸素は希土類金属中に特に多量に含まれている^{[1-59],[1-60]}。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、前処理として希土類金属中の酸素を可能な限り除去しておく必要がある。また、前処理としての用途以外にも簡便な処理により効果的な脱酸が行えることは、工業的観点からも意義深い。

希土類金属の脱酸に関する研究は、ハライド系フラックス処理^[1-27]、オキシハライドの生成反応の利用^[1-61]、金属カルシウムによる処理^{[1-62],[1-63]}、EB 溶解法^{[1-63],[1-64]}、電気化学的手法^{[1-65]-[1-67]}、などがなされている。フラックス処理を除いてこれらの研究は、いずれも最終工程的な脱酸を目的としてなされているために、前処理法としての簡便さ、大量処理の容易さに欠け、また、固体-融体間反応 (EB 溶解法を除く) であるために、反応に非常に長時間を要しているなどの問題点がある。そこで、本研究では脱酸処理として、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、

- 反応容器中で加熱・溶解するという簡便な方法である、
- 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。

真空溶解／再溶解・蒸留・昇華 (Vacuum Melting/Re-Melting, Distillation, Sublimation)

フッ化物のカルシウム還元によって生成した希土類金属中には、前述の酸素の他に、還元剤のカルシウム、原料フッ化物に起因するフッ素、反応容器材料などの不純物が含まれている。これら不純物の内、カルシウム、フッ素のような蒸気圧の高い、揮発性の不純物の除去には真空溶解処理が有効であると考えられる。しかしながら、反応容器材料については、一般的に蒸気圧の低い素材（タンタル等の高融点金属）が使用されるため、真空溶解処理によって蒸発除去はされない。したがって、それら不揮発性の不純物の除去のために、真空溶解処理の後に、希土類金属の物理的性質に応じて、Fig. 1-2 に示したように、再溶解、蒸留、昇華の処理をさらに施す^[1-25]。これらの方法はいずれも真空中で実施されるため、雰囲気中の酸素、窒素、水素などとの反応を防止することができ、活性な希土類金属の精製方法としては都合がよい^[1-68]。これらの方法に関する研究報告例は、蒸留に関して数例^{[1-69],[1-70]}あるものの、他のものに関しては、著者の知る限りでは Table 1-1 に示した総説の文献や文献[1-71]-[1-74]において簡単な記述があるのみで、具体的な報告例は見あたらない。したがって、例えば真空溶解処理において前出の不純物がどの程度除去できるのか、溶解条件がどのような影響をおよぼすのか、等の詳細な内容は全く不明であるため、還元工程と同様に、技術の詳細を明らかにする必要がある。一方、イットリウム等の高蒸気圧希土類金属は、蒸留／昇華法により、不揮発性不純物の除去を十分に行えると考えられるが、ランタン等の低蒸気圧希土類金属の場合には、真空再溶解のみでは、不揮発性不純物の除去法として不十分であると考えられるため、それらの金属に対してはさらに浮遊帯域精製などを併用する必要があると考えられる。

固相エレクトロトランスポート法 (Solid State Electrotransport)

精製工程の中で、固相エレクトロトランスポート法を高純度化の最終工程に位置づけたのは、

- 金属を固体状態のままに精製処理できるため、反応容器からの汚染を考慮する必要がない。したがって、本工程のあとに、溶解操作を伴う精製法を

行くと、かえって材料の汚染につながる危険性がある、

- ▶ 本法によって達成される純度は、理論的には、初期不純物濃度のみに規定される。したがって、化学的精製法によっては除去しきれない不純物を、さらに除去することが可能である、

といった特徴を有するためである。その一方で、固相エレクトロトランスポート法は上述のような非常に優れた特徴を持つと同時に、精製に多大な時間と電気エネルギーを必要とする、また、得られる高純度材の量が少ない、などの欠点を有している^{[1-6],[1-27]}。しかし、希土類金属のように、高価でも超高純度な材料を少量使用することにより、高付加価値製品が製造できる場合や、新機能の開発用超高純度材を製造するためには、本法は優れた高純度化技術であるといえることができる。希土類金属を対象とした固相エレクトロトランスポート法に関する過去の研究例については、藤澤らの総説^[1-29]に詳しい記述がある。それによると、エレクトロトランスポート特性値（有効原子価など、VII.章で詳述する）の測定のみを行ったもの^[1-75]や、単に高純度希土類金属を製造するという技術報告的なもの^[1-76]がほとんどであり、また、エレクトロトランスポート特性値の測定法についても、研究者によって多種多様な手法が採用されており、特性値算出の際に必要な実験操作パラメータ（印加電場の強さなど）を測定していない^[1-75]などの不備があるものが多数ある。すなわち、固相エレクトロトランスポート処理をどのような条件で行えばよいか等の系統的な研究は行われていないのが実状であり、本法は技術的ならびに理論的にも決して確立した高純度化法であるとは言えない。したがって、希土類金属中のガス成分のエレクトロトランスポート特性値を種々の条件下で測定し、実測した特性値を高純度化処理と融合させ、効果的な固相エレクトロトランスポート処理の実施法について検討する必要がある。

以上のような背景から、本研究では、対象希土類金属として、Sm-Co系永久磁石にとって代わる新たな、そして、現在最強のNd-Fe-B系永久磁石^[1-77]の構成成分として重要であり、その高性能化を目指して高純度化が切望されている、

ネオジムを取り上げ、還元工程以降のプロセスについて、個々の工程の検討を行い、技術の詳細を明らかにするとともに、その最適化を図った。対象とした不純物は、本プロセスにおいて多量に混入することが予測される、カルシウム、反応容器材料（モリブデン）、フッ素、酸素とした。

以下に本論文の構成を示す。

II.章では、全ての実験に先立ち、実験結果の検討を行う上で必要となるネオジム中の不純物の定量方法の確立を図った。

III.章では、ネオジムの高純度化に関する実験を行う上で重要な知見となる、ネオジムの酸素溶解度の測定を行った。特に固体ネオジムの酸素溶解度測定には、従来にはない方法である固相エレクトロトランスポート法を積極的に利用した。

IV.章では、 NdF_3 のカルシウム還元におよぼす種々の因子（温度、時間、添加カルシウム量）の影響について検討し、より高純度なネオジムを還元製造するための最適条件を示した。

V.章では、ハライド系フラックスによる脱酸について、熱力学的考察ならびに実験結果から脱酸機構を解明するとともに、フラックス処理による脱酸の有効性について検討した。

VI.章では、真空溶解処理によるネオジム中の主たる不純物（対象としたカルシウム、モリブデン、フッ素、酸素）の除去について検討し、その最適処理条件を示した。また、実験結果をもとにカルシウムの蒸発機構についても検討した。

VII.章では、ネオジム中のガス系不純物として酸素を取り上げ、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した。また、実験結果をもとに効果的な固相エレクトロトランスポート処理の実施法について示した。

VIII.章は、本論文の総括である。

I.章の参考文献

- [1-1] 山内睦文: 資源と素材, **108**(1992), 757.
- [1-2] 日経サイエンス, **23**, No.1, (1993), 16.
- [1-3] 木村宏: まてりあ, **33**(1994), 3.
- [1-4] 素材高純度化・潜在機能創出プロセスに関する研究委員会編: 素材高純度化・潜在機能創出プロセスに関する調査研究報告書, (1997).
- [1-5] 清水周: 技術予測シリーズ 第5巻・新素材編, (1985), p.139-158.
- [1-6] 未踏加工技術協会編: 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, (1987).
- [1-7] 長谷川良佑: 工業レアメタル, No. 93, (1988), 11.
- [1-8] 後藤佐吉: 金属, **58**, No.1, (1988), 34.
- [1-9] 後藤佐吉: 資源と素材, **105**(1989), 123.
- [1-10] レアメタル研究会: 第1回シンポジウム・プロシーディングーレアメタルの高純度化と新機能創製, (1989).
- [1-11] 新金属協会編: 新金属早わかりシリーズ No.2 レアアース, (1989).
- [1-12] K. A. Gschneidner, Jr.: J. Alloys Compounds, **193**(1993), 1.
- [1-13] K. A. Gschneidner, Jr. and T. W. Ellis: *Metallurgical Processes for Early Twenty-First Century*, ed. by H. Y. Sohn, TMS, (1994), p.93-104.
- [1-14] 前沢邦彦, 福原忠: 日本応用磁気学会誌, **21**(1997), 69.
- [1-15] D. W. Jones, J. S. Abell, D. Fort and J. K. Hulbert: J. Magn. Magn. Mater., **29**(1982), 20.
- [1-16] 伊藤勝久, 中村英次: 住友軽金属技報, **28**(1987), 37.
- [1-17] 長谷川良佑: 金属, **58**, No.1, (1988), 52.
- [1-18] B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 1*, Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North Holland Publishing Company, (1978), p.173-232.
- [1-19] 伊藤勝久, 中村英次, 佐々木茂明: 住友軽金属技報, **29**(1988), 29.
- [1-20] C. K. Gupta and N. Krishnamurthy: Indian J. Tech., **28**(1990), 247.
- [1-21] 後藤高士: 日本学術振興会 製鋼第19委員会第3分科会 第119回研究会資料, (1990), 1-1.

- [1-22] 伊藤勝久: 希土類, No.18, (1991), 36.
- [1-23] 大町良治, 後藤高士: 資源処理技術, **38**(1991), 138.
- [1-24] 伊藤勝久: 工業レアメタル, No.104(1992), 52.
- [1-25] C. K. Gupta and N. Krishnamurthy: Inter. Mat. Rev., **37**(1992), 197.
- [1-26] 嶋影和宣: 高温学会誌, **19**(1993), 239.
- [1-27] 野呂弘巳, 小松禎之: 平成6年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, H-1, (1994), p.1-4.
- [1-28] 山内睦文: 鉄と鋼, **75**(1989), 1237.
- [1-29] 藤澤敏治, 黒田健介, 山内睦文: 資源と素材, **111**(1995), 895.
- [1-30] K. A. Gschneidner, Jr.: *Science and Technology of Rare Earth Metals*, ed. by E. C. Subbarao and W. E. Wallace, Academic Press, (1980), p.25-47.
- [1-31] W. J. Kroll: Z. anorg. allg. chem., **234**(1937), 42.
- [1-32] W. J. Kroll: Trans. Electrochem. Soc., **78**(1940), 35.
- [1-33] G. G. Mosander: Poggendorffs Ann., **11**(1827), 406.
- [1-34] F. Trombe and F. Mahn: Ann. Chim., **19**(1944), 345.
- [1-35] F. H. Spedding and A. H. Daane: J. Am. Chem. Soc., **74**(1952), 2783.
- [1-36] F. H. Spedding, H. A. Wilhelm, W. H. Keller, D. H. Ahmann, A. H. Danne, C. C. Hach and B. P. Ericson: Ind. Eng. Chem., **44**(1952), 553.
- [1-37] A. H. Daane and F. H. Spedding: J. Electrochem. Soc., **100**(1953), 442.
- [1-38] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances, Second Edition*, VCH, (1993).
- [1-39] F. H. Spedding and A. H. Daane: *Progress in Nuclear Energy*, Ser. 5, Vol. 1, ed. by H. M. Finniston and J. P. Howe, Pergamon, (1956), p.413-432.
- [1-40] F. H. Spedding and A. H. Daane: Metall. Rev., **5**(1960), 297.
- [1-41] O. N. Carlson, J. A. Haefling, F. A. Schmidt and F. H. Spedding: J. Electrochem. Soc., **107**(1960), 540.
- [1-42] D. H. Dennison, M. J. Tschetter and K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Metals, **10**(1965), 108.
- [1-43] D. H. Dennison, M. J. Tschetter and K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Metals, **11**(1966), 423.

- [1-44] F. H. Spedding, B. J. Beaudry, J. J. Croat and P. E. Palmer: *Materials Technology - An Interamerican Approach*, Am. Soc. Mech. Eng., (1968), p.151-171.
- [1-45] F. H. Spedding, B. J. Beaudry, J. J. Croat and P. E. Palmer: *Les elements des terres rares*, Centre National de la Recherche Scientifique, (1970), p.25-45.
- [1-46] R. B. Griffin and K. A. Gschneidner, Jr.: *Metall. Trans.*, **2**(1971), 2517.
- [1-47] F. H. Spedding and D. C. Henderson: *J. Chem. Phys.*, **54**(1971), 2476.
- [1-48] O. N. Carlson and F. A. Schmidt: *The Rare Earths*, ed.by F. H. Spedding and A. H. Daane, Robert E. Krieger Publishing Co.Inc., (1971), p77-88.
- [1-49] A. H. Daane: *The Rare Earths*, ed.by F. H. Spedding and A. H. Daane, Robert E. Krieger Publishing Co.Inc., (1971), p102-112.
- [1-50] O. N. Carlson and F. A. Schmidt: *The Rare Earths*, ed.by F. H. Spedding and A. H. Daane, Robert E. Krieger Publishing Co.Inc., (1971), p113-125.
- [1-51] B. J. Beaudry and P. E. Palmer: *Proc. of 11th Rare Earth Research Conf.*, ed. by J. M. Haschke and H. A. Eick, (1974), p.612-620.
- [1-52] B. J. Beaudry, P. E. Palmer and K. A. Gschneidner, Jr.: 11th Intersociety Energy Conversion Engineering. Conference Proceedings, (1976), p.1556-1560.
- [1-53] B. J. Beaudry, P. E. Palmer and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Metals*, **93**(1983), 277.
- [1-54] P. E. Palmer, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Metals*, **126**(1986), 134.
- [1-55] B. J. Beaudry, P. E. Palmer and K. A. Gschneidner, Jr.: *Proc. Symp. on Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications*, ed. by R. G. Bautista and M. M. Wong, TMS, (1988), p.187-191.
- [1-56] K. A. Gschneidner, Jr. and A. H. Daane: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 11*, Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North Holland Publishing Company, (1988), p.411-427.
- [1-57] 嶋影和宣, 佐藤忠夫, 石田次郎: 平成 6 年度資源・素材学会春季大会一般発表講演要旨集, (1993), p.381-382.
- [1-58] 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.

- [1-59] 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.
- [1-60] T. H. Okabe, T. N. Deura, T. Oishi, K. Ono and D. R. Sadoway: Metall. Mater. Trans. B, **27B**(1996), 841.
- [1-61] J. D. Corbett, J. D. Smith and E. Garcia: J. Less-Common Metals, **115**(1986), 343.
- [1-62] O. Ogawa, K. Kamihira, C. Song, A. Ando and R. Hasegawa: J. Alloys Compounds, **193**(1993), 17.
- [1-63] K. Kamihira, R. Hasegawa and O. Ogawa: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 243.
- [1-64] 上平一茂, 長谷川良佑: 日本鋳業会研究業績発表講演会講演要旨集, (1986), p.154-155.
- [1-65] T. H. Okabe, T. N. Deura, T. Oishi, K. Ono and D. R. Sadoway: J. Alloys Compounds, **237**(1996), 150.
- [1-66] 岡部徹, 葛西栄輝, 早稲田嘉夫: 金属臨時増刊号－素材プロセス研究 希少金属素材の再資源化, (1996), p.133-140.
- [1-67] T. H. Okabe, K. Hirota, Y. Waseda and K. T. Jacob: 資源と素材, **114**(1998), 813.
- [1-68] 長瀬道夫: 工業加熱, **20**(1983), 69.
- [1-69] G. Busch, E. Kaldis, J. Muheim and R. Bischof: J. Less-Common Metals, **24**(1971), 453.
- [1-70] 特開平 8-85833, (1996).
- [1-71] K. A. Gschneidner, Jr.: *Trans. Vacuum metall. Conf.*, ed. by L. M. Bianchi, (1966), p.99-135.
- [1-72] C. L. Huffine and J. M. Williams: *The Rare Earths*, Ed. by F. H. Spedding and A. H. Daane, Robert E. Krieger Publishing Co. Inc., (1971), p145-162.
- [1-73] J. S. Abell: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 12, Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North Holland Publishing Company, (1989), p.2-6.
- [1-74] 特開平 6-100957, (1994).
- [1-75] 例えば, F. A. Schmidt and O. N. Carlson: J. Less-Common Metals, **50**(1976), 237.
- [1-76] 例えば, P. G. Mattocks, C. M. Muirhead, D. W. Jones, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Metals, **53**(1977), 253.
- [1-77] 佐川真人, 石垣尚幸, 広沢哲: 日経サイエンス, **26**, No.9, (1996), 64.

II. ネオジム中の不純物の定量分析

2.1 緒言

実験結果を検討する際に、不純物濃度の定量は極めて重要である。しかしながら、本研究で取り上げたネオジムの初めとして、希土類金属中の不純物の定量については、標準化された定量方法が規定されていないものがほとんどであり、その方法をあらかじめ決定しておく必要がある。また、希土類金属は非常に活性であるため、空気中の水分と反応し、容易に表面に酸化皮膜を形成することから、表面酸化物除去の前処理方法の検討も同時にする必要がある。

そこで本章では、まず分析試料の前処理方法を確立した上で、ネオジム中のカルシウム、モリブデン、酸素、フッ素の定量方法を確立した。なお、NdF₃中の酸素定量方法についても併せて検討した。

2.2 分析試料の前処理

ネオジムは、他の希土類金属と同様、ガス成分（酸素、窒素、炭素、水素など）、特に酸素との親和力が非常に強いため、空気中の水分等と容易に反応し、ネオジム表面に酸化膜を形成する。したがって、各不純物の定量分析に供する前に、試料表面に形成した酸化皮膜を完全に除去しておかなければならない。

分析試料前処理方法については、黒田らが、酸素との親和力がもっとも強い希土類金属であるセリウムの酸素溶解度測定の際に、“十分脱脂したカッターナイフによる試料表面研削法”ならびに“液体窒素によって 213 K に冷却・保持した過塩素酸メタノール溶液中における電解研磨法”[†]の二種類について検討している^[2-1]。その結果、この両者によってセリウム中の酸素定量値に有意差は認められず、より簡便なカッターナイフによる試料表面研削法を採用している。したがって、本研究で取り扱うネオジムにおいても同様に、非常に簡便であり、かつ、有効な方法である、カッターナイフによる試料表面研削法を分析に供する試料の前処理方法として採用した。

2.3 カルシウムならびにモリブデンの定量分析

ネオジム中のカルシウム濃度ならびにモリブデン濃度の定量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)^{††}によって行った。ICP-AES には、①周期表の多くの元素について高感度分析が可能、②ダイナミックレンジが広い、③多元素同時分析が可能、④マトリックスの影響が少ない、⑤分析精度が高い、といった特徴があり、現在では幅広い分野において各種元素の定量分析法として利用されている^{[2-2], [2-3]}。ICP を利用する分析において測定を妨害し、誤差の原因となる代表的な干渉は、①物理干渉、②化学干渉、③イオン化干渉、④分光干渉に大別されるが、①物理干渉については標準試料溶液と測定試料溶液中の酸濃度を揃えるといったマトリックスマッチングにより回避でき、また、②化学干渉、③イオン化干渉については ICP が 6000 K 以上のプラズマを利用して

† セリウムの活性をできる限り低下させるため、液体窒素によって 213 K に冷却・保持した 2 vol.% 過塩素酸メタノール溶液中において、電流密度 $5 \times 10^3 \text{ Am}^{-2}$ で 180 s 電解を行っている。

†† セイコー電子工業(株)製、SPS1500VR を使用した。

いることから、これらの影響については無視できる。したがって、最も問題となるのは④分光干渉であり、本系においては、ネオジムとカルシウムのスペクトル線の一部に近接するものが存在し、標準試料溶液中のネオジムの存在の有無により、測定試料溶液中のカルシウム濃度の分析値に影響が認められたことから、標準試料溶液の調製においてネオジム濃度に特に注意を払うとともに、分析時における測定スペクトル線の選択にも留意した。測定試料溶液は、所定の前処理を施したネオジム約 0.2 g を、王水約 20 cm³ で溶解したものをイオン交換水で適度に希釈して調製した。

2.4 酸素の定量分析

2.4.1 ネオジム中の酸素定量

(1) 分析方法

本研究におけるネオジム中の酸素濃度の定量は、金属中の酸素濃度の定量に多く用いられており、セリウム中^[2-11]ならびにイットリウム中^[2-41]の酸素濃度の定量において十分に実績のある不活性ガス融解-赤外線吸収法^{†††}によって行った。この方法は、ヘリウム気流中で、黒鉛坩堝に電流を流して加熱し、試料を黒鉛坩堝と反応させ、試料中の酸素を一酸化炭素ガスとして抽出し、その赤外線吸収量から酸素濃度を決定するものである。Table 2-1 にこれまでに報告されている種々の希土類金属中の酸素の定量分析法の条件を、真空溶解法によるものと併せて示す。本法におけるネオジム中の酸素定量分析に関する報告は一例^[2-91]みられるが、助燃剤の検討はしているものの、抽出温度等の詳しい検討はなされていない。また、同一金属においても報告者により分析条件が大きく異なって

††† 堀場製作所製，EMGA-650 を使用した。

Table 2-1 Compilation of the conditions for oxygen analysis of rare earth metals (REM) by inert gas fusion method and vacuum fusion method.

	REM (mass)	Optimum Fusion Conditions			Ref.
		Flux Composition and Mass	Temp./K	Pretreatment	
Inert gas Fusion Method	Y (0.3~0.5 g)	80 mass%Pt - 20 mass%Sn(6~15 g) + Pt(three times yttrium mass) + Sn(0.1 g)	2373 ~ 2573	Carefully filed	2-5
	Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu	95 mass%Pt - 5 mass%Sn + Pt capsule(nine times REM mass)	2548 ~ 2648	Carefully filed	2-6
	Gd, Tb (0.01~0.1 g)	Fe(1 g) - Sn(1 g)	unmentioned	Polished with SiC abrasive and rinsed with petroleum benzene by an ultrasonic cleaner	2-7
		Pt(1 g) + Sn capsule + Carbon powder			2-8
	Nd	Ni(thirty times Nd mass) - Sn	unmentioned	Polished with SiC abrasive	2-9
	Tb	Ni(0.5 g) - Sn(0.2~0.5 g)	unmentioned	unmentioned	2-10
	Y	Pt(> 50 mol%)	2873	Grinding by a degreased knife	2-4
Ce	Sn(> 50 mol%)	2873	Grinding by a degreased knife	2-1	
Vacuum Fusion Method	Y (0.3~0.5 g)	80 mass%Pt - 20 mass%Sn(20~40 g) + Pt(0.35 g)	1973 ~ 2173	Carefully filed	2-5
	Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu	80 mass%Pt - 20 mass%Sn	1948 ~ 1998	Carefully filed	2-6
	Gd, Tb (0.01~0.1 g)	Pt(10 g) - Sn(1~3 g)	2273	Polished with SiC abrasive and rinsed with petroleum benzene by an ultrasonic cleaner	2-7
		Fe(10 g) - Sn(1~3 g)	2123		2-8
		Graphite capsule	> 2273		
Nd	Sn(three times Nd mass) + Steel capsule(fifty times Nd mass)	2173	Polished with SiC abrasive	2-9	

いることが分かる。そこで、ネオジムについて、試料中の酸素を一酸化炭素としてスムーズに抽出することができる温度や助燃剤の種類ならびにその量について十分に検討を行い、ネオジム中の酸素の定量分析における最適条件を決定した。

(2) 助燃剤の種類とその量

ネオジム中の酸素の定量分析に使用する助燃剤については、古谷らの報告^[2-9]によるとニッケルが最適とされているが、抽出温度については著者の知る限り報告されていない。そこで、前述したように同一金属においても報告者により助燃剤等の分析条件が大きく異なっていることから、セリウムの場合^[2-11]を参考にして、抽出温度として低温の 2473 K と高温の 2873 K について、助燃剤としてスズ、ニッケルならびに白金とその添加量について検討した^{****}。Fig. 2-1 に結果を示す。縦軸はネオジム中の酸素濃度を、横軸は助燃剤のモル分率 (N_j は j のモル数) を示す。これより低温の 2473 K より高温の 2873 K の方が多量の酸素が抽出されることが分かる。また抽出温度 2873 K において、スズをモル分率で 0.3 (ネオジムを 1 g に対してスズを 0.4 g) 以上添加した場合が最も安定し、かつ、最高の濃度を示している。さらに、スズ、ニッケルならびに白金のうちの二種類を同時に添加した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。以上の検討結果にもとづき、抽出温度 2873 K で助燃剤としてスズ (添加量はモル分率で 0.3 以上) とすることを酸素分析条件として採用した。なお、本分析条件において Nd_2O_3 とネオジムとで種々の濃度の試料を作製し、それを標準試料に見立てて分析を行ったところ、分析誤差は 3 % 以内であった。

^{****} 本分析方法では、助燃剤を分析試料よりも先に投入し、助燃剤中の酸素を全量抽出した後分析試料を投入して定量分析を行うため、助燃剤中の酸素については考慮していない。

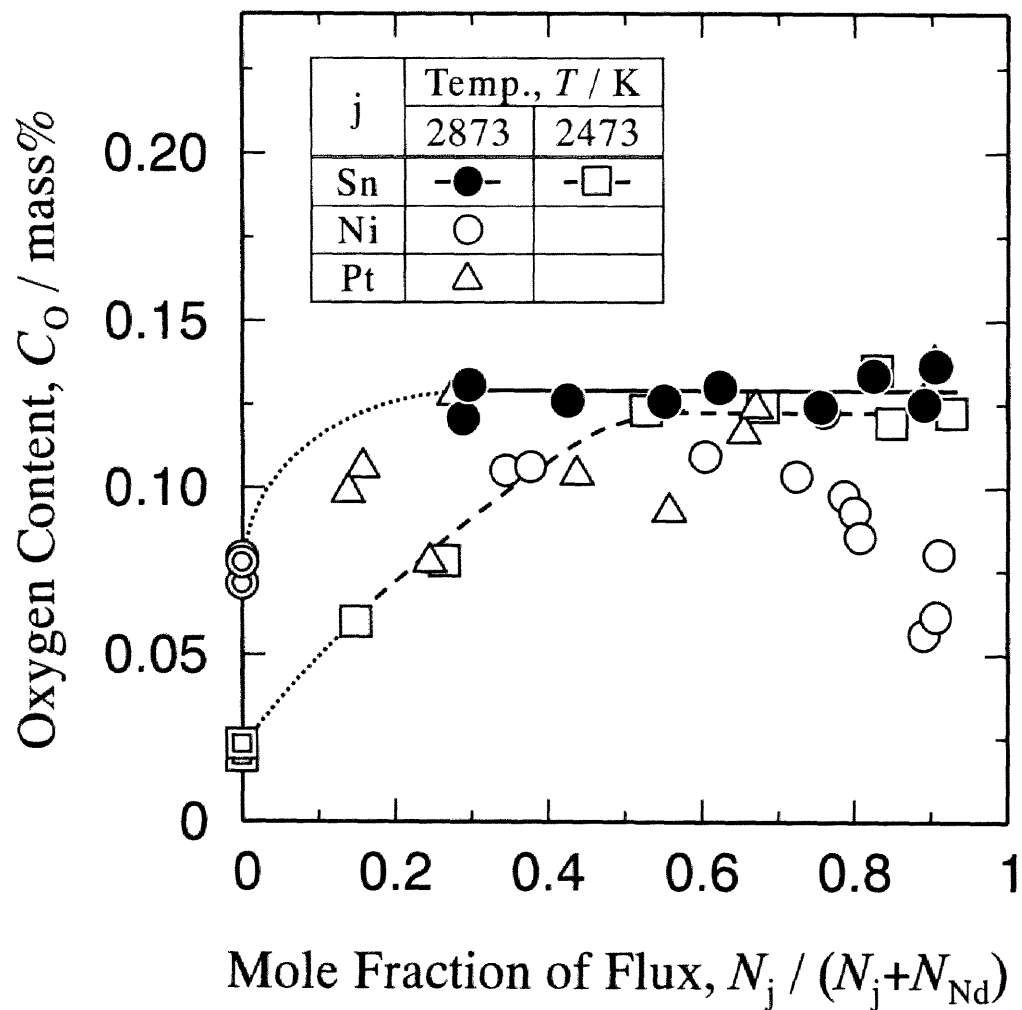


Fig. 2-1 Effect of tin, nickel or platinum addition and of the extraction temperature on the oxygen analysis of neodymium by inert gas fusion-infrared absorptiometry.

2.4.2 NdF₃中の酸素定量

NdF₃中の酸素濃度の定量には、ネオジムと同様の不活性ガス融解-赤外線吸収法によって行った。ネオジムの場合と同様に、抽出温度、助燃剤の種類とその量などを検討した。粉末であるNdF₃の分析は、助燃剤を兼ねたカプセル中に一定量のNdF₃（ここでは、約0.1 g）を封入し、さらに、助燃剤の量を調節するために必要量を添加することで行った。この際、カプセル中の酸素についてはあらかじめ分析しておき、分析後にそれを差し引きすることで、NdF₃中の酸素濃度を決定した。

Table 2-2 に抽出温度として 2873 K、助燃剤としてニッケル、スズならびに白金とその添加量について検討した結果を示す。これよりニッケルカプセルを用いてさらにニッケルを添加した場合（モル比で 0.97 ; NdF₃を 0.1 g に対してニッケルを 0.8 g）が最高の濃度を示している。さらに、Table 2-3 に示すように本条件における分析値にはバラツキはほとんど無く安定していた。以上の検討結果にもとづき、抽出温度 2873 K で助燃剤としてニッケル（添加量はモル分率で 0.97 以上）とすることを酸素分析条件として採用した。これは、約 0.1 g の NdF₃をニッケルカプセル (0.29 g) に封入し、さらにニッケルを 0.5 g 添加する場合に相当し、以後はこの条件にて NdF₃中の酸素分析を行った。なお、本分析条件において Nd₂O₃と NdF₃とで種々の濃度の試料を作製し、それを標準試料に見立てて分析を行ったところ、分析誤差は 5%以内であった。

2.5 フッ素の定量分析

フッ素濃度の定量は、ランタン-アリザリンコンプレキソン (La-ALC) 吸光度法を用いて行った^{[2-11][2-17]}。この分析法は、ランタン-アリザリンコンプレキソンが、フッ化物イオンと反応して生じる青色の複合錯体 (La-ALC-F) の吸光度を測定し、フッ化物イオンを定量するものである。従来のフッ素の吸光光

Table 2-2 Effect of nickel, tin or platinum addition on the oxygen analysis of NdF_3 by inert gas fusion-infrared absorptiometry.

Capsule	Addition Flux	Moler Fraction of Flux	Oxygen Content in NdF_3 , C_o / mass%
	-	0.93	0.315
Ni	Ni	0.97	0.384
	Ni	0.97	0.396
	Sn	0.66Ni + 0.31Sn	0.326
	Pt	0.80Ni + 0.17Pt	0.373
Sn	-	0.59	0.323
	-	0.64	0.310
	Pt	0.42Sn 0.47Pt	0.155
Pt	-	0.87	0.211
	-	0.84	0.223

Table 2-3 Oxygen analysis of NdF_3 by inert gas fusion-infrared absorptiometry.

No.	Ni capsule, m_{Ni} / g	Addition Ni, m_{Ni} / g	NdF_3 mass, $m_{\text{NdF}_3} / \text{g}$	Oxygen Content, $C_{\text{O}} / \text{mass}\%$
1	0.2986	0.4745	0.1143	0.379
2	0.2974	0.4731	0.1510	0.399
3	0.2979	0.4967	0.1990	0.398
4	0.3021	0.4135	0.0837	0.399
5	0.2951	0.4552	0.1094	0.382
6	0.3033	0.4450	0.1062	0.415
7	0.2970	0.4878	0.1169	0.414

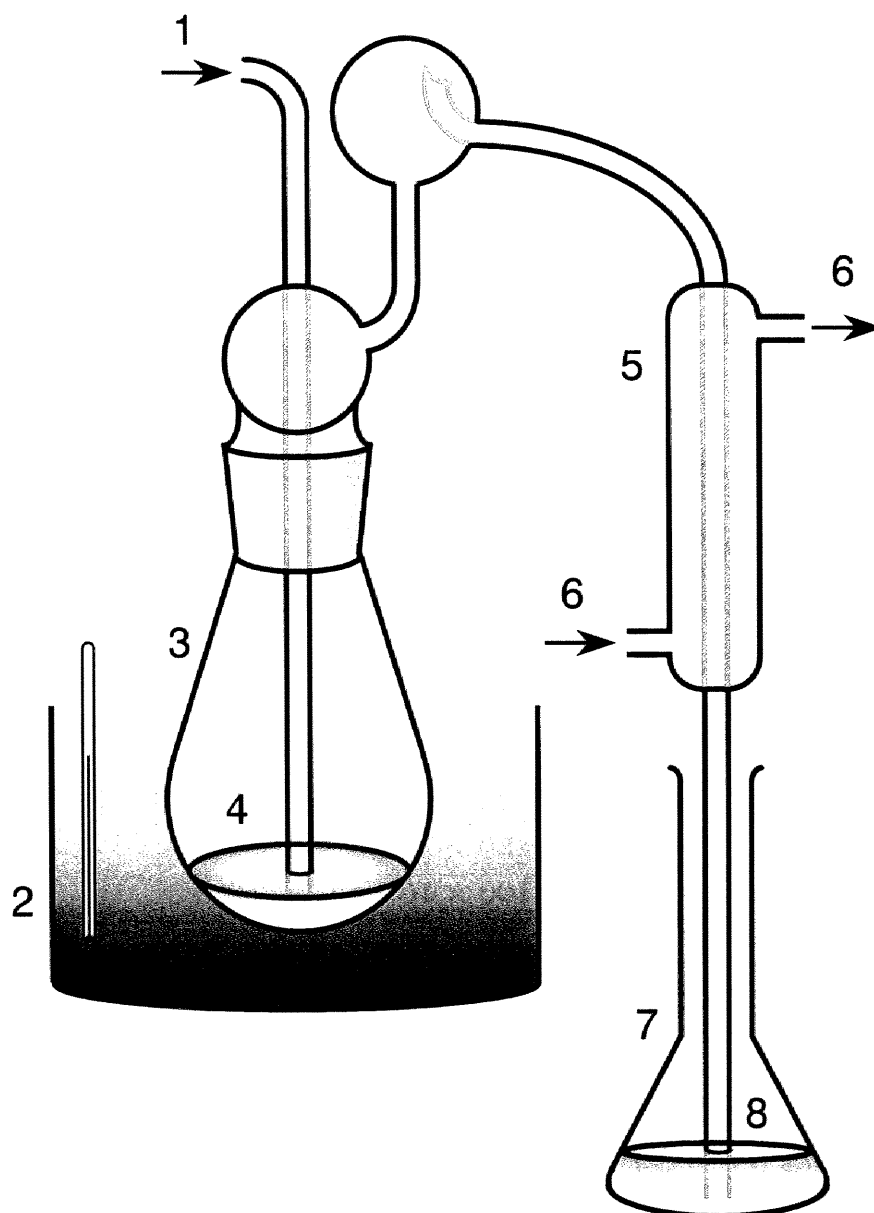
度法は、アルミニウム、ジルコニウム、トリウム、チタンなどとの有機有色化合物にフッ素イオンを反応させて分解退色する方法（退色法）が多く用いられていたが、一般にこの方法は Beer's Law に従わず、また妨害物質も多いため、精度、正確さが劣っている^[2-13]。アリザリンコンプレキソン法は発色法で、Beer's Law に従い、妨害物質も他の方法よりも少ないことが特徴である。Table 2-4 に本法における妨害イオンの影響の一例を示す^[2-15]。金属イオンではアルミニウムによる妨害が甚だしく、微量でも大きく影響するが、鉄、銅、亜鉛などの妨害は微量の場合には影響はほとんど認められない。陰イオンに関しては許容量が大きく、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオンは多量に存在しても妨害しない。本研究では、分析試料溶液中にネオジムイオンが多量に存在することから、それが吸光度測定におよぼす影響が高いことが予想される。さらに、試料が着色している場合（ネオジムイオンは酸溶解時、紫色を呈する）にも影響がある。そこで、本法による定量分析を行う前にあらかじめ水蒸気蒸留を行い、フッ化物イオンを他の金属陽イオンから分離した。実際に定量分析を行う前に、フッ化物イオンの標準溶液を用いて予備実験を行うことにより、ネオジム試料の溶解酸、吸光度測定用溶液の pH についてあらかじめ検討し、本法の信頼性を確認するとともに、分析条件を決定した。

2.5.1 分析操作

蒸留装置を Fig. 2-2 に示す。蒸留フラスコに、特級二酸化ケイ素約 1 g、特級リン酸 1 cm³ および特級過塩素酸 40 cm³ を入れ、そこにあらかじめ溶液化しておいた試料を加えた。また、受器フラスコ（250 cm³）にはイオン交換水 20 cm³ を入れておいた。蒸留フラスコをオイルバスに入れ加熱し、液温が 413 K になったら、水蒸気を通し、温度を 418 ± 5 K、留出速度を 0.05 ~ 0.08 cm³s⁻¹ に調節して蒸留を行った。受器フラスコ内の液量が 200 ~ 220 cm³ になったところで蒸留を止め、イオン交換水を加え 250 cm³ とした。

Table 2-4 Effect of diverse substances.

Diverse Substances	Added Mass / μg	Fluorine Found / μg	error / %
without	0.0	40.0	0
NaCl	0.2×10^6	40.1	0.25
	0.8×10^6	40.1	0.25
	1.2×10^6	40.3	0.75
CaCl ₂	20×10^3	40.1	0.25
	40×10^3	40.9	2.25
	100×10^3	41.5	3.75
MgCl ₂	100×10^3	40.1	0.25
	200×10^3	40.6	1.50
	400×10^3	43.3	8.25
Na ₂ SO ₄	40×10^3	40.7	1.75
	100×10^3	40.9	2.25
	400×10^3	44.8	12.0
KCl	100×10^3	40.0	0
KBr	10×10^3	40.1	0.25
SrCl ₂	10×10^3	40.1	0.25
H ₃ BO ₃	10×10^3	40.0	0
KNO ₃	10×10^3	40.0	0
I ⁻ (as KI)	20	40.0	0
PO ₄ ³⁻ (as Na ₂ HPO ₄)	20	40.1	0.25
Ba ²⁺ (as BaCl ₂)	20	40.0	0
Cu ²⁺ (as CuCl ₂)	20	40.7	1.75
Zn ²⁺ (as ZnCl ₂)	20	40.1	0.25
Fe ³⁺ (as FeCl ₃)	20	40.4	1.00
Al ³⁺ (as AlCl ₃)	1	40.2	0.50
	2	41.1	2.75
	5	42.4	6.00
	8	43.7	9.25
	10	44.8	12.0
	15	46.5	16.3
	20	48.5	21.3



- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1. Water Vapor | 2. Oil Bath |
| 3. Distilling Flask | 4. Sample |
| 5. Condenser | 6. Cooling Water |
| 7. Receiving Flask | 8. Condensed Sample |

Fig. 2-2 Experimental apparatus used for water vapor distillation.

留出液から 30 cm^3 以下の適量を 50 cm^3 フラスコにとり、そこにアルフッソン溶液^{****} 5 cm^3 と特級アセトン 10 cm^3 を添加した後、イオン交換水を標線まで加えた。同様にフッ化物イオン標準溶液 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, およびイオン交換水をそれぞれ 10 cm^3 取り、留出液と同様の操作を行い、検量線用試料溶液とした。これらの試料溶液を暗室に 3.6 ks (1 hr) 静置した後、吸光度を測定^{*****}した。

2.5.2 ネオジム試料の溶解方法

ネオジム試料の溶解に ICP-AES の際と同様に王水を用いたところ、水蒸気蒸留の途中に黄緑色の煙が発生するなど蒸留が困難であり、しかも留出液の酸性が強く pH の調整ができないなどの問題が生じたため、フッ素分析用のネオジム試料の溶解酸を検討した。ここでは、ネオジム試料を溶解する酸には王水のような濃酸を用いずに希酸を用いることにした。そこで、 1.4N-HNO_3 , 2.4N-HCl を用いて水蒸気蒸留操作に対する影響を調べたところ、 1.4N-HNO_3 の場合には王水と同様の結果となったが、 2.4N-HCl を用いた場合には蒸留操作は非常に良好であり、留出液の pH 調整も可能であったため、フッ素分析用のネオジムの溶解には、 2.4N-HCl を用いることにした。

2.5.3 pH の影響

La-ALC 吸光度法では、吸光度測定用溶液の pH が $4.6 \sim 5.5$ の時、La-ALC-F の吸光度が最高かつ、安定する^[2-15]。アルフッソン溶液には pH 調整用の緩衝剤が既に入っているため、まず pH を調整せずに直接アルフッソン溶液を加

^{****} 本研究では、ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液として、市販のアルフッソン（同仁化学研究所(株)製） 2.5 g を水で溶解して 50 cm^3 にした溶液を用いた。

^{*****} 島津製作所製、UV-150-02 を使用した。

えて吸光度分析を行ったところ、フッ素濃度は理論値と異なった値となった。これは、留出液の pH がおよそ 3 程度と酸性が強かったため、アルフッソン溶液中の緩衝剤の効果が十分でなく、吸光度の安定する pH 領域にならなかったためと考えられる。そこで、留出液を 4N-NaOH を加えて弱アルカリ性とした後、1.2N-HCl を用いて pH を 7 程度となるように調整してから吸光度分析を行ったところ、理論値とほぼ等しい値が得られた。

2.5.4 定量方法の確認

以上の検討結果より、ネオジムを溶解する酸として 2.4N-HCl、留出液の pH 調整には、まず 4N-NaOH を添加して弱アルカリ性にし、次に 1.2N-HCl を用いて pH を 7 程度とすることにした。この条件において、ネオジム試料の代わりにフッ化物イオン標準溶液を種々の濃度に調整した溶液を使用して、水蒸気蒸留・吸光度分析を行ったところ Fig. 2-3 に示すように、理論値と分析値は非常に良い一致を示し、最高 7 % の誤差範囲で本法の信頼性が確認できた。

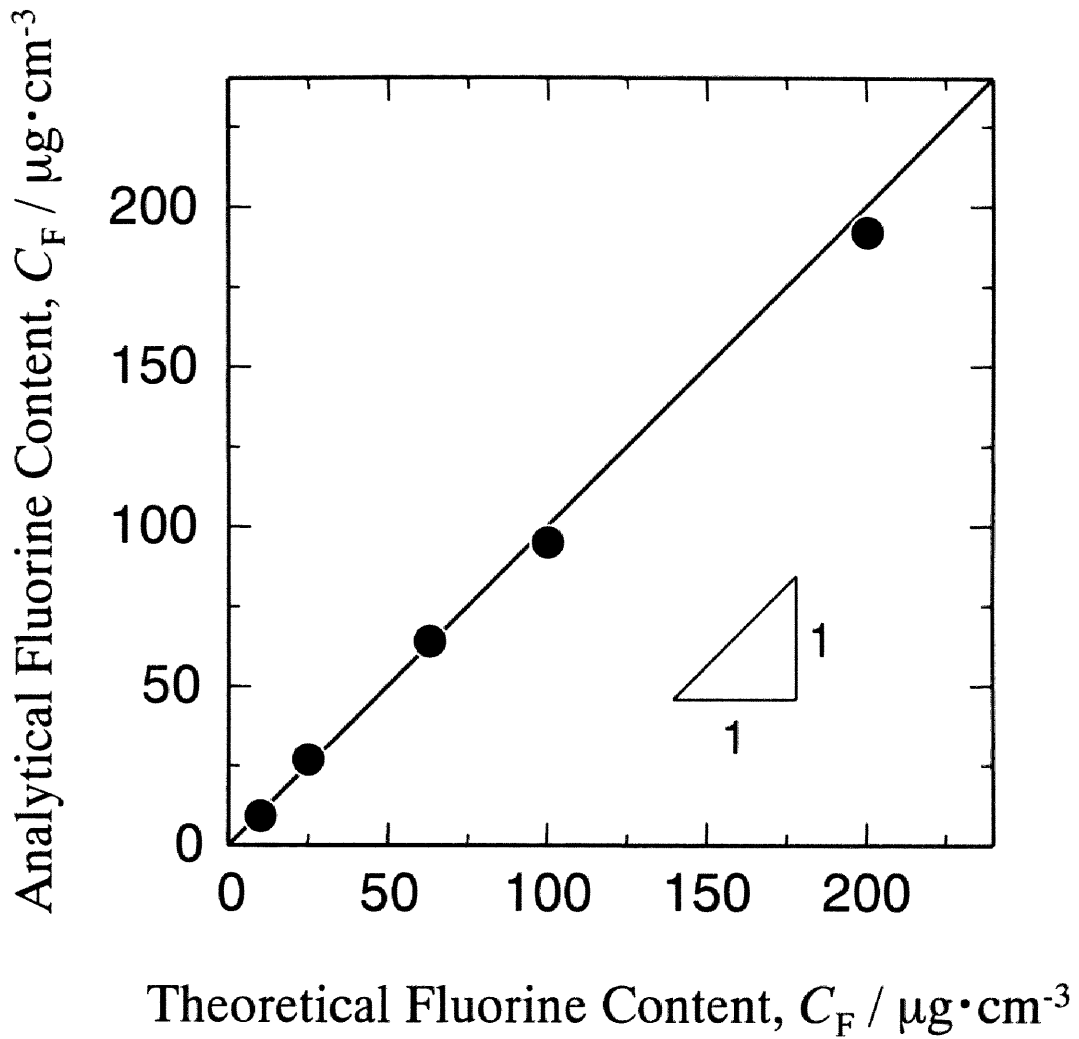


Fig. 2-3 Comparison of theoretical and analytical concentration of fluorine.

2.6 結 言

分析試料の前処理方法を確立した上で、ネオジム中のカルシウム、モリブデン、酸素、フッ素の定量方法、ならびに、 NdF_3 中の酸素の定量方法を確立した。以下にその概略を示す。

- ① 分析試料の前処理には、十分脱脂したカッターナイフによる試料表面研削を施す。
- ② ネオジム中のカルシウム、モリブデンの定量分析には ICP-AES を使用し、標準試料溶液中のネオジム濃度に留意する。
- ③ ネオジム中の酸素の定量分析における助燃剤としてはスズが最適であり、スズ添加量はモル分率で 0.3（ネオジムを 1 g に対してスズを 0.4 g）以上とする。
- ④ NdF_3 中の酸素の定量分析における助燃剤としてはニッケルが最適であり、ニッケル添加量はモル分率で 0.97（約 0.1 g の NdF_3 をニッケルカプセル（0.29 g）に封入し、さらにニッケルを 0.5 g 添加する）以上とする。
- ⑤ ネオジム中のフッ素の定量分析におけるネオジムを溶解する酸としては 2.4N-HCl、留出液の pH 調整には 4N-NaOH、1.2N-HCl を使用し、pH を 7 程度とする。

II.章の参考文献

- [2-1] 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.
- [2-2] 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫 監修: “第2版 機器分析のてびき(3)”, 化学同人, (1996), p.43-53.
- [2-3] 千葉光一: ふえらむ, **3**(1998), 516.
- [2-4] 黒田健介, 吉田貴行, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **113**(1997), 179.
- [2-5] V. A. Fassel, W. E. Dallmann and C. C. Hill: Anal. Chem., **38**(1966), 421.
- [2-6] W. E. Dallmann and V. A. Fassel: Anal. Chem., **39**(1967), 133R.
- [2-7] K. Shigeta, T. Kikuchi and K. Furuya: Mikrochim. Acta, **3**(1986), 215.
- [2-8] 古谷圭一: 希土類, **11**(1987), 165.
- [2-9] 古谷圭一, 菊地正, 平野篤志: 希土類, **18**(1991), 162.
- [2-10] 古谷圭一: 希土類, **18**(1991), 166.
- [2-11] JIS K0102-1993.
- [2-12] R. Belcher, M. A. Leonard and T. S. West: J. Chem. Soc., **1959**, 3577.
- [2-13] R. Greenhalgh and J. P. Riley: Anal. Chim. Acta, **25**(1961), 179.
- [2-14] S. S. Yamamura, M. A. Wade and J. H. Sikes: Anal. Chem., **34**(1962), 1308.
- [2-15] 村上敏治, 上杉勝弥: 分析化学, **14**(1965), 235.
- [2-16] 橋谷博, 武藤博: 分析化学, **14**(1965), 1114.
- [2-17] 橋谷博, 吉田秀世, 武藤博: 分析化学, **16**(1967), 44.

III. ネオジムの酸素溶解度

3.1 緒言

黒田らによる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一連の基礎研究^{[3-11][3-6]}において、固相エレクトロトランスポート処理におよぼす析出不純物の影響について Fe-C 系を取り上げ検討している。その結果、固相エレクトロトランスポート処理前から既に不純物が母金属と化合物を形成し、母金属中に析出物として存在する場合、ならびに固相エレクトロトランスポート処理中に不純物が母金属中を一端方向に移動し、そこでその溶解度に達し析出する場合には、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を明らかにしている^[3-5]。また、現在一般に入手できる希土類金属に含まれるガス成分のうち、最も多量に含まれているのは酸素である。多くの場合、その酸素は母金属である希土類金属と酸化物を形成し、析出物として存在しているのが実状である。しかし、固体希土類金属の酸素溶解度はセリウム系^[3-7]の他に、数例報告されている^{[3-8],[3-9]}のみで、本研究で取り上げたネオジム系については不十分な状態図^[3-9]しか報告されていない。

ネオジムの酸素溶解度は、固相エレクトロトランスポート法をはじめとしたネオジムの高純度化に関する実験を行う上で、極めて重要な知見であることから、あらかじめ明らかにしておく必要がある。そこで本章では、固体ならびに融体ネオジムの酸素溶解度の測定を行い、その結果にもとづきネオジム-酸素

系部分平衡状態図を作成した。

ところで、固相エレクトロトランスポート法における Fe-C 系モデル実験^{3-31,3-51}の結果から、溶解度が未知な系に対して固相エレクトロトランスポート処理を施した場合に、初期不純物濃度の値によっては、エレクトロトランスポート処理後の濃度分布曲線から、逆に、処理温度における不純物の溶解度を推定することができることが明らかとなった。従来、固体希土類金属の酸素溶解度測定には、固体希土類金属と固体酸化物を接触させ、平衡させる方法（固相拡散法³⁻⁷¹）が用いられているが、ここでは固相エレクトロトランスポート法を利用した推定法を積極的に用いることにより、固体ネオジムの酸素溶解度を推定した。固相エレクトロトランスポート法による推定法の特徴として、①実験時間が比較的短時間である、②通常、固相拡散法のような方法で溶解度を測定するためには、少なくとも溶解度以下の高純度試料が必要とされるのに対し、この方法はそれを必要としない点が挙げられる。

3.2 固相エレクトロトランスポート法による酸素溶解度の推定原理

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. 3-1(a)(b)(c)に模式的に示す様に、三種類に分類される^{3-31,3-51}。縦軸は不純物濃度の自然対数を、横軸はアノード端からの相対位置 x/L (x は試料のアノード端からの距離、 L は試料全長を示す) を表し、一点鎖線は初期不純物濃度を表す。なお、ここでは不純物の有効原子価が正の場合で示す（有効原子価等の固相エレクトロトランスポート特性値については VII.章で詳述する）。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。

(a) 析出物が関与しない場合

不純物の濃度分布が試料全長にわたってなめらかで、相対位置 $x/L = 0.5$ 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

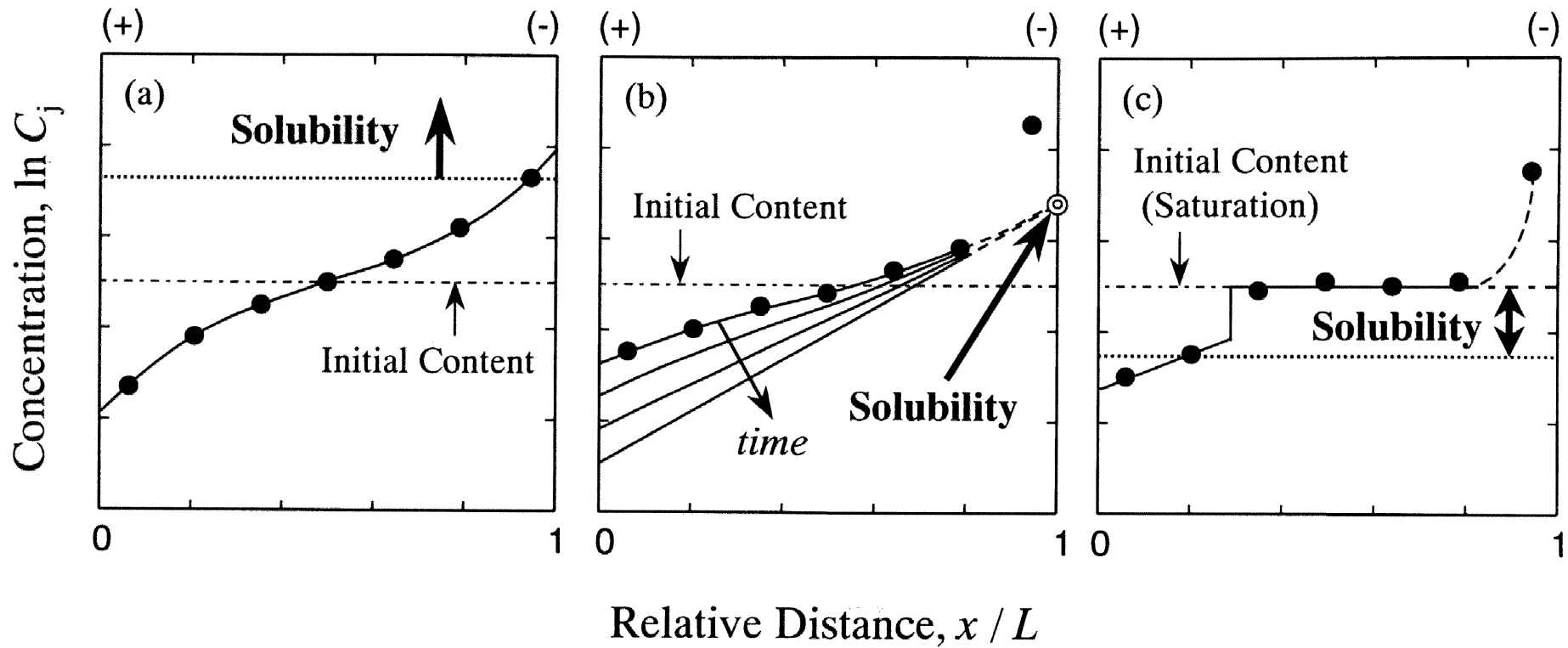


Fig. 3-1 Schematic illustration of impurity distribution after electrotransport processing and the relationship between its distribution and solubility in the case (a) not concerned with the precipitation, (b) impurity content reached solubility during the processing and (c) impurity content already had reached solubility before the processing.

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、不純物濃度は溶解度以下である。すなわち溶解度は、Fig. 3-1(a)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の経過に依らず常に一点 (Fig. 3-1(b)中◎) に収束し、明らかに(a)の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、初期不純物濃度は溶解度以下であり、図中◎点が、処理温度における溶解度を示す。

(c) 本処理前から既に溶解度に達し、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. 3-1(c)では、左側の二点の存在する範囲) 内である。

3.3 固相拡散法による酸素溶解度の測定原理

固相エレクトロトランスポート法による酸素溶解度の推定は、前述したように簡便な方法であるが、平衡する酸化物相の同定が困難であり、また、場合によっては溶解度を一点で決定することができない。そこで、固相拡散法によっても固体ネオジムの酸素溶解度を測定し、両者の結果を併せることにより固体ネオジムの酸素溶解度を決定した。また、本法により固体ネオジムと平衡する酸化物相の同定を行った。固相拡散法の概念図を Fig. 3-2 に示す。ネオジムと

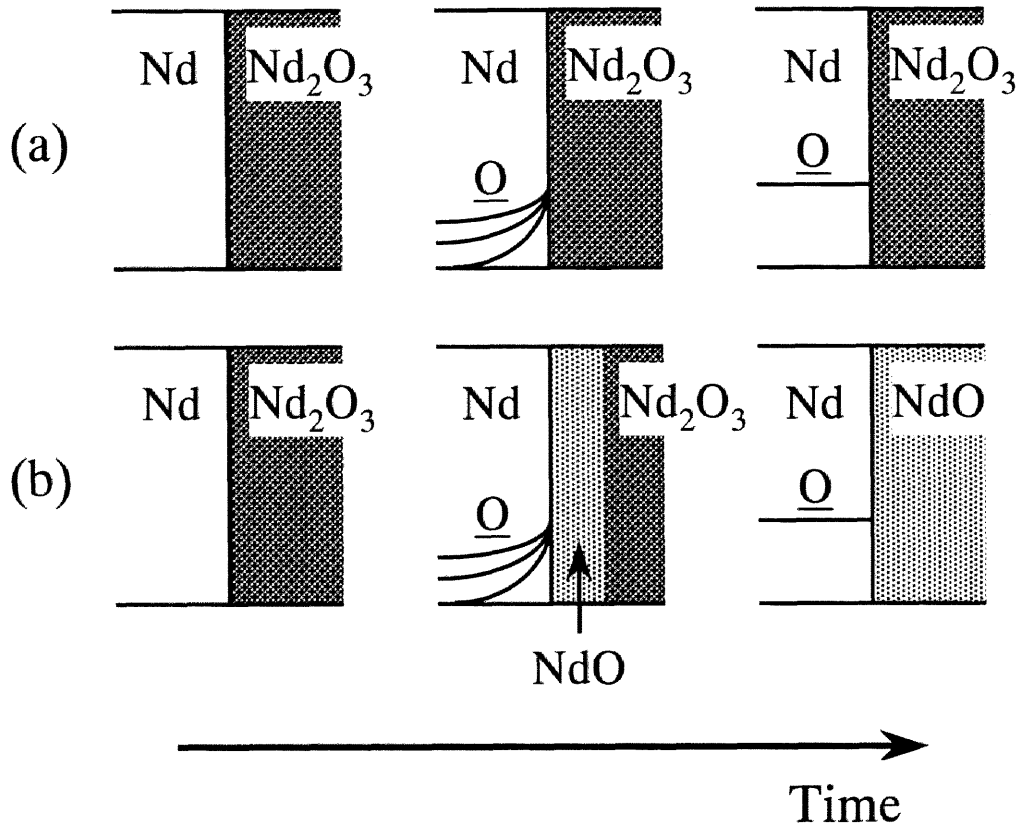
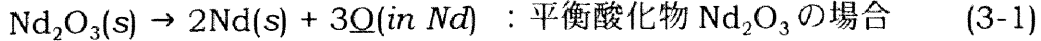
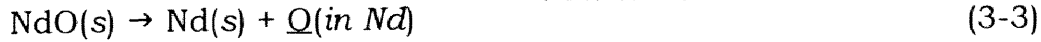
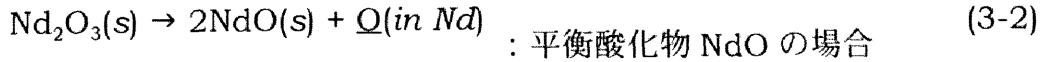


Fig. 3-2 Principle of the oxygen solubility measurement in solid neodymium.

Nd_2O_3 を接触させると、金属ネオジウムと平衡する酸化物の違いにより、



の直接反応 (Fig. 3-2(a))、あるいは、



の反応 (Fig. 3-2(b)) によって溶解酸素 (Q) がネオジウム中を時間とともに拡散して平衡に達するものとなる。融体ネオジウムについても同様の原理により酸素溶解度の測定を行った。

3.4 実験装置と方法

3.4.1 固体ネオジウムの酸素溶解度測定

(1) 固相エレクトロトランスポート法

本実験で用いた試料は、酸素を 0.11 mass% 含有する市販のネオジウムならびに、酸素濃度を 0.01 ~ 0.05 mass% まで低減させた低酸素ネオジウムである[†]。使用したネオジウムの化学分析結果を、試料付属の分析表と併せて Table 3-1 に示す。あらかじめ、試料の化学分析を行い、酸素濃度が均一であることを確認した後、直径 3.5 ~ 4.0 mm、長さ 10 mm の丸棒に成形し、実験に供した。

実験は 6.7×10^{-8} Pa (5×10^{-10} Torr) 以下の超高真空を達成できる真空チャンバー内で行った。実験装置の全体図を Fig. 3-3 に示す。装置は、超高真空チャンバー、真空排気装置、安定化直流電源および計測系から構成されている。Fig. 3-3 中の破線内部の拡大図を Fig. 3-4 に示す。実験中、試料両端には、試料上の温度勾配に起因するサーモトランスポートを防ぎ、試料温度の均一化を

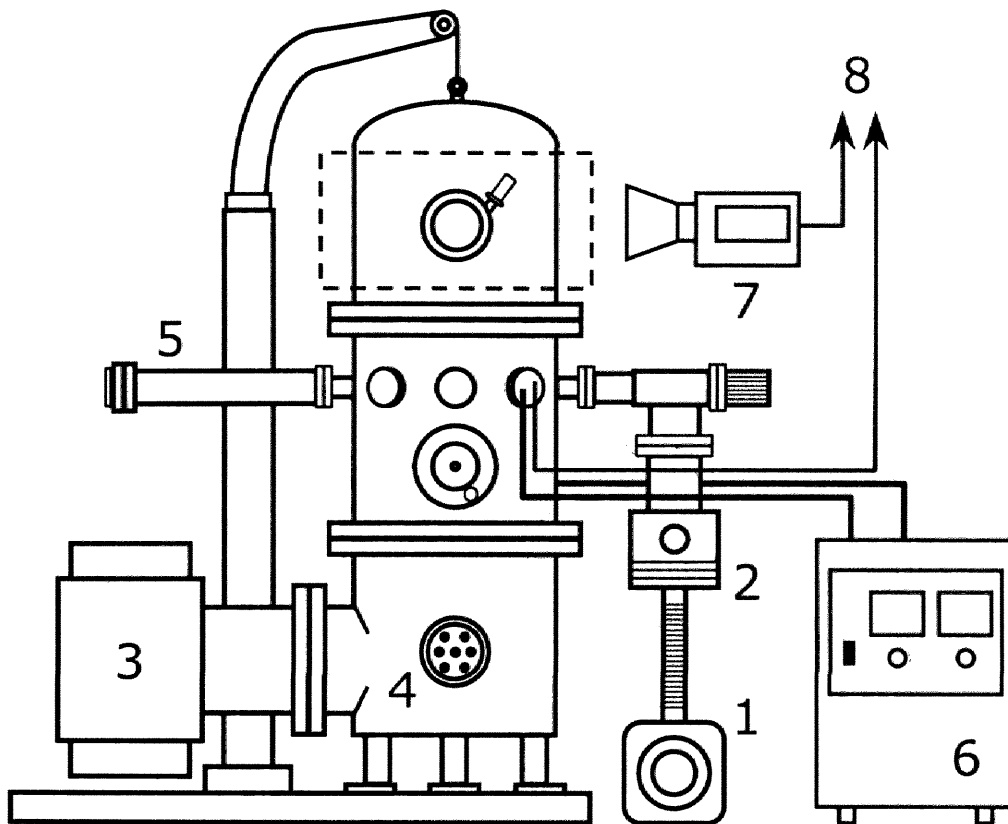
[†] 脱酸方法は、V.章で詳述するハライド系フラックス処理を用いた。

Table 3-1 Chemical composition of neodymium specimen.

	Concentration, C_j / mass ppm								
	O	N	Fe	Ca	Mg	La	Ce	Pr	Sm
Initial Material*	1140**	30**	40	360**	<10	<100	<100	<100	<100
	100	60							
Prepared Specimen**	260								
	400								

* Analytical values reported by Nippon Yttrium.

** Analytical values measured in the present work.



- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1. Rotary Pump | 5. Quadrupole Mass Analyzer |
| 2. Turbo Molecular Pump | 6. DC Power Supply |
| 3. Sputter Ion Pump | 7. Radiation Pyrometer |
| 4. Titanium Getter Pump | 8. Personal Computer |

Fig. 3-3 Experimental apparatus for solid state electrotransport processing.

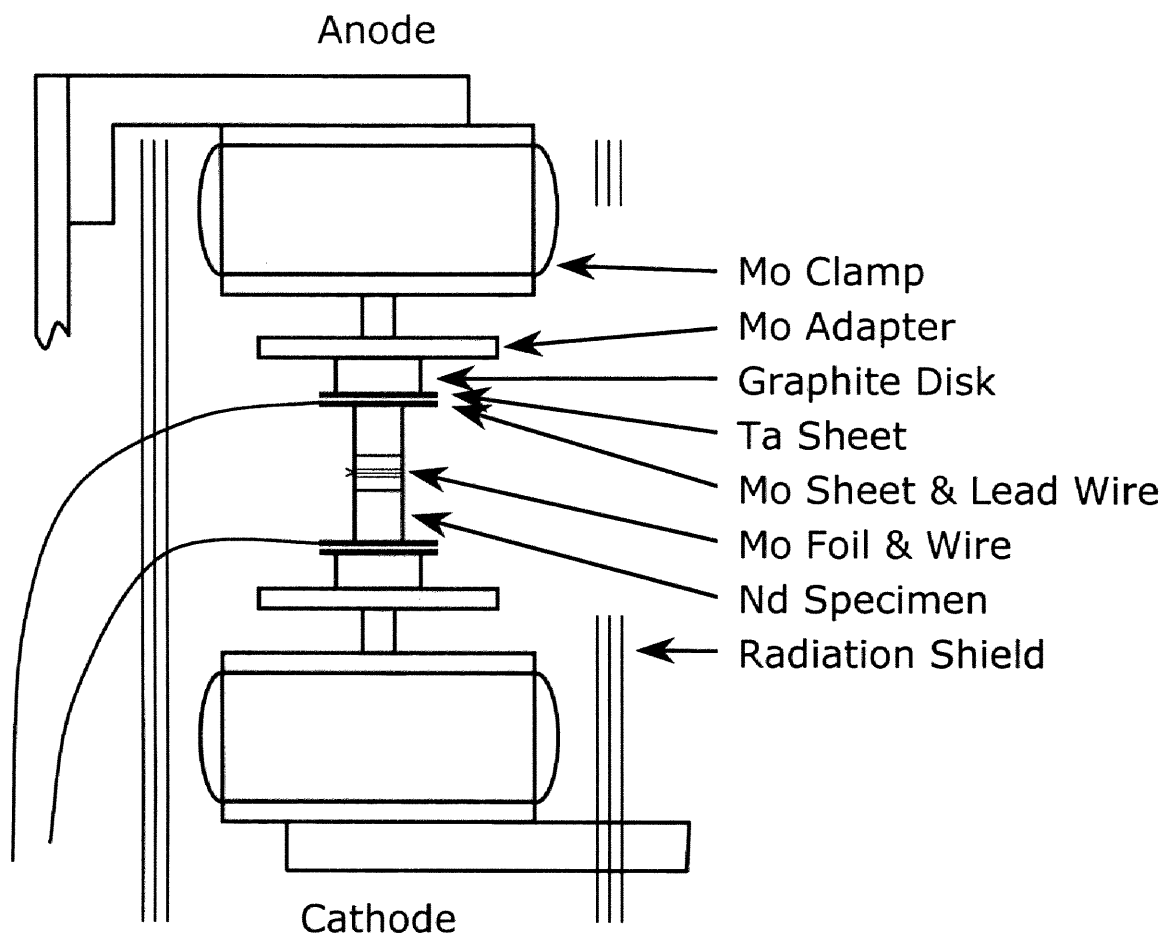


Fig. 3-4 Assembly of neodymium specimen including graphite disks, tantalum and molybdenum sheets, cathode and anode molybdenum clamps.

図るため、断熱材として黒鉛円盤を挿入した。またモリブデン板を、試料への印加電圧の測定用端子として挿入し、さらに、モリブデン板を通して黒鉛円盤から試料へ炭素が流入するのを防ぐために、黒鉛円盤とモリブデン板の間にタンタル板を挿入した。これらをモリブデン製アダプターにセットし、アダプターをモリブデン製クランプに固定することにより直流電源に接続した。チャンバーを 473 K で 18 ks (5 hr) ベーキングした後、内部をおよそ 1.3×10^{-7} Pa (10^{-9} Torr) まで排気した。その後、試料に電流を流し、通電によるジュール熱のみによって試料を加熱した。試料が所定温度に達した時点をエレクトロトランスポート開始点とした。温度測定には、放射温度計^{††}を使用し、黒鉛円盤の挿入により試料が全体にわたって均一な温度に保たれていることを確認した (± 5 K 以内)。所定時間が経過した後、電源を切り、実験を終了した。その際の試料の冷却速度は、 $20 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であった。その後、試料を約 1 mm の厚さに円盤状に分割し、所定の前処理を施した後、酸素分析に供した。

(2) 固相拡散法

実験に用いた石英カプセルの模式図を Fig. 3-5 に示す。Nd-O 合金試料を $4 \times 5 \times 10$ mm の寸法^{†††}に切り出し、Nd-O 合金表面にエタノールで練った Nd_2O_3 粉末を十分に塗布し、表面から剥離しないようにモリブデン板で挟み、モリブデン線で固定し、石英カプセル内に封入した。石英カプセル内は、反応中にカプセルが破損ならびに変形するのを防止するため、カプセル内を真空排気した後、所定の反応温度においてカプセル内圧が大気圧 (0.1 MPa) とほぼ等しくなるようにアルゴンを導入した減圧アルゴン雰囲気とした。石英カプセ

^{††} 測定位置は、ネオジウム試料の中心にモリブテン箔 (厚さ 0.05 mm) を巻き、その上にモリブテン線 (直径 0.1 mm) を緻密に巻き付け、そのモリブテン線上とした。モリブデンの実効放射率 (試料などを装置内に装着した状態での見かけの放射率) は、本装置における同様の測定方法により決定された 0.26 を用いた^[3-6]。

^{†††} 1023 K 以下における実験では、平衡に達するまでに長時間を要することが予想されたため、試料寸法 $3 \times 4 \times 10$ mm の試料を用いた。

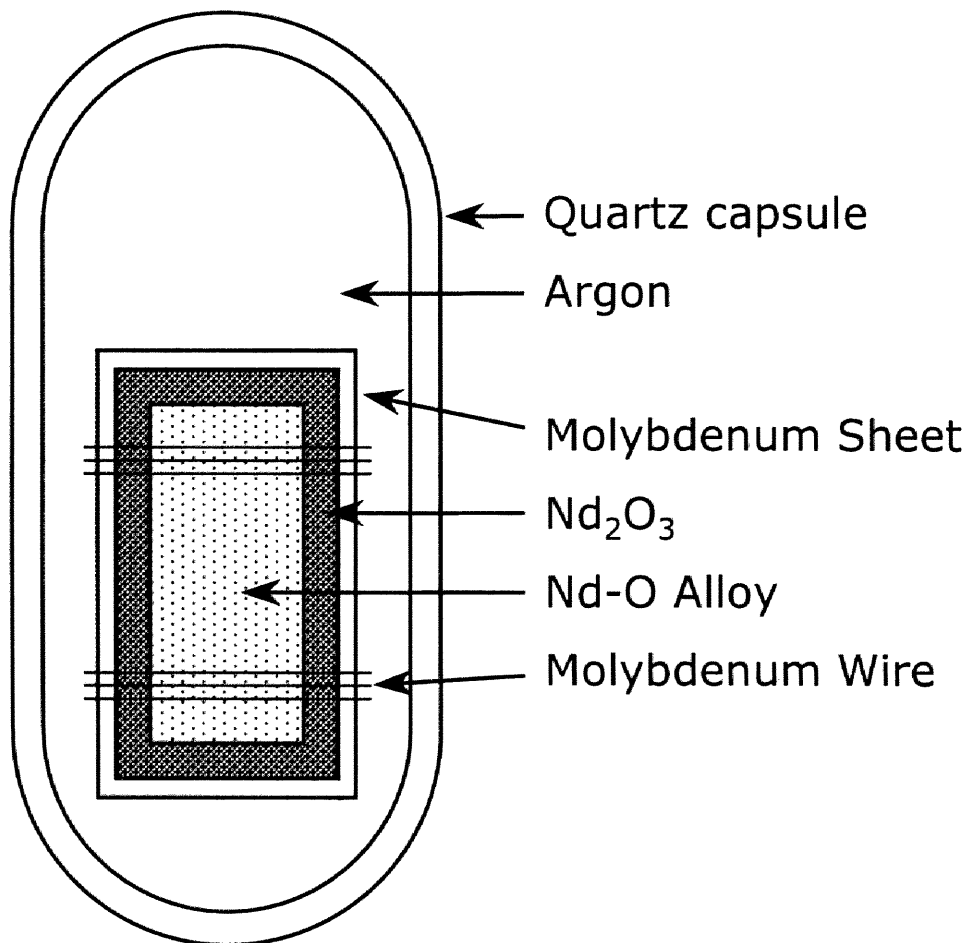


Fig. 3-5 Schematic illustration of encapsulated specimen to determine oxygen solubility in solid neodymium.

ルを電気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、ヘリウムを吹き付け急冷した。その後直ちに、ネオジムとの界面近傍に存在する酸化物相の X 線回折分析^{****}を行い、酸化物相を同定するとともに、試料を酸素分析に供した。

3.4.2 融体ネオジムの酸素溶解度測定

実験に用いた石英カプセルの模式図を Fig. 3-6 に示す。Nd-O 合金試料と、Nd₂O₃ 粉末を 100 MPa 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、これを 3.4.1(2)と同様に、石英カプセル内に減圧アルゴン封入し、電気抵抗炉内で反応させた。得られた試料は、酸素分析に供するとともに、後述する方法によって酸化物相を同定した。

3.5 実験結果および考察

3.5.1 固体ネオジムの酸素溶解度

(1) 固相エレクトロトランスポート法による推定結果

3.2 で説明した原理にもとづき、固相エレクトロトランスポート法を用いて酸素溶解度を推定した。

Nd-0.11 mass%O 合金を種々の温度で処理したときの酸素の濃度分布の相違を、Fig. 3-7(a)(b)(c)に示す。ネオジム中の酸素の有効原子価は負であるため (VII.章参照)、Fig. 3-1 とは逆にアノード方向に移動した濃度分布となっている。(a)は 1173 K (36 ks)、(b)は 1123 K (84.6 ks)、(c)は 973 K (260 ks)

^{****} 理学電機(株)製 RINT1500 を使用し、Cu をターゲットとして 4 deg./min で回折を行った。

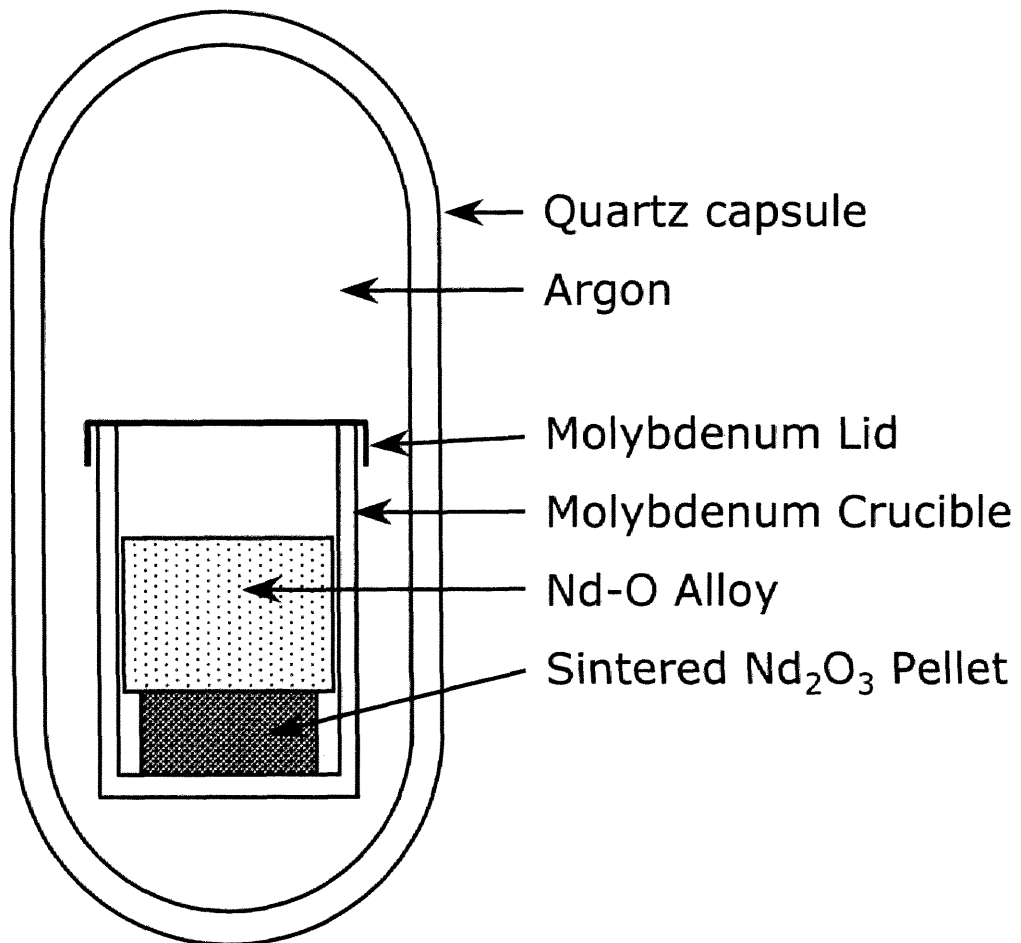


Fig. 3-6 Schematic illustration of encapsulated specimen to determine oxygen solubility in liquid neodymium.

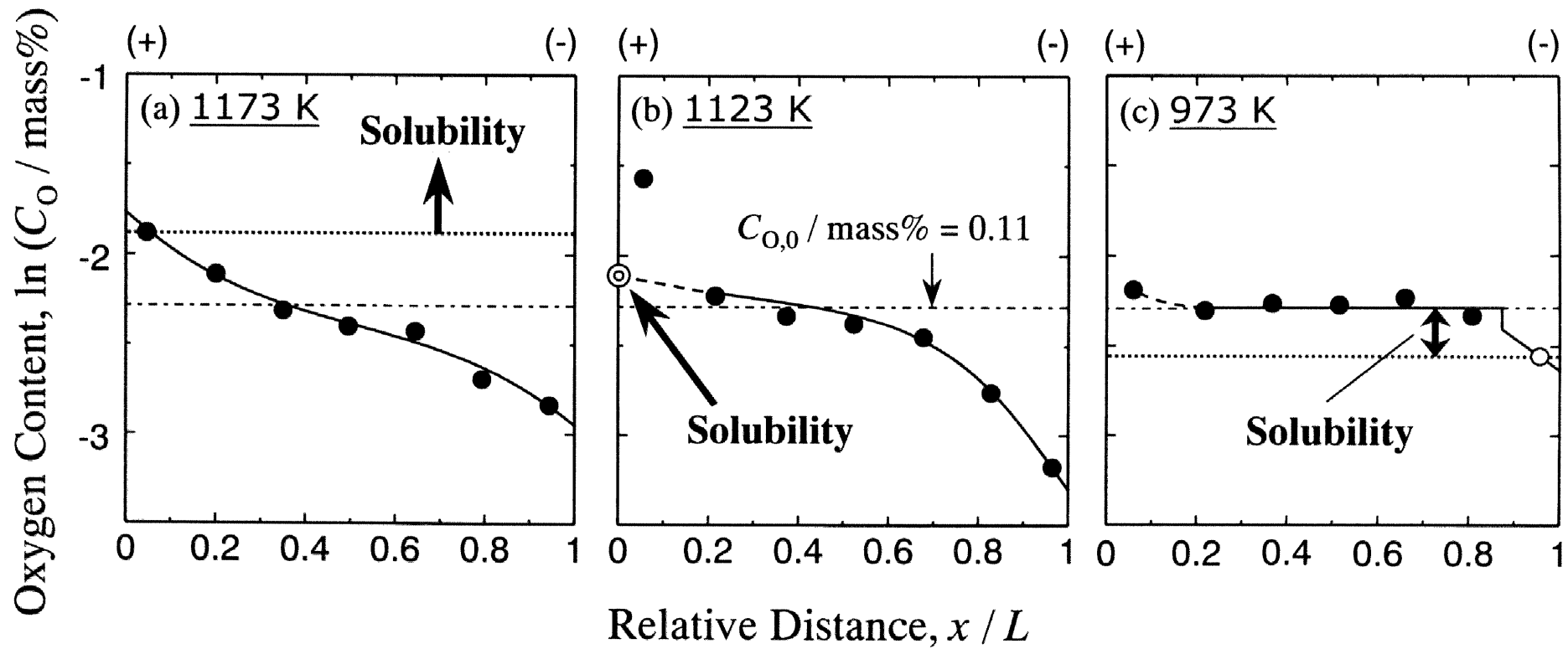


Fig. 3-7 Difference with oxygen distribution in neodymium after electrotransport processing in Nd-0.11mass%O alloy at (a) 1173 K(36 ks), (b) 1123 K(84.6 ks) and (c) 973 K(260 ks).

の各温度（括弧内は処理時間を示す）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)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. 3-1 中の(a)の場合に相当し、この温度における酸素溶解度は Fig. 3-7 中の(a)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)の場合には、処理中に析出物が生成する場合（Fig. 3-1 中の(b)の場合）を示しており、濃度分布曲線の濃縮端への外挿点（(b)中の◎）が、1123 K におけるネオジムの酸素溶解度であると考えられる。さらに、(c)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. 3-1 中の(c)の場合）を示し、これより、973 K におけるネオジムの酸素溶解度は、(c)中の○（0.08 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。

(2) 固相拡散法による測定結果

固体ネオジム中の酸素濃度の経時変化を Fig. 3-8 に示す。1173 K から 1248 K においては、0.8 Ms（およそ 220 hr）以上で一定値となっていることから、この値を平衡酸素溶解度とした。しかしながら、1023 K ならびに 1073 K（図中◆ならびに▽）については、低酸素濃度母合金を用いた実験において、原因は不明であるが酸素濃度が著しく高くなる場合が生じ、酸素濃度を正確に定量できない試料があった。そのため、これらの温度においては平衡到達の確認ができず、酸素溶解度を決定するには至らなかった。

3.5.2 融体ネオジムの酸素溶解度

融体ネオジム中の酸素濃度の経時変化の一例を Fig. 3-9 に示す。1473 K において、初期酸素濃度が 1.10 mass%（●）ならびに 0.15 mass%（○）のいずれの試料の酸素濃度も、43 ks（1.2 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。

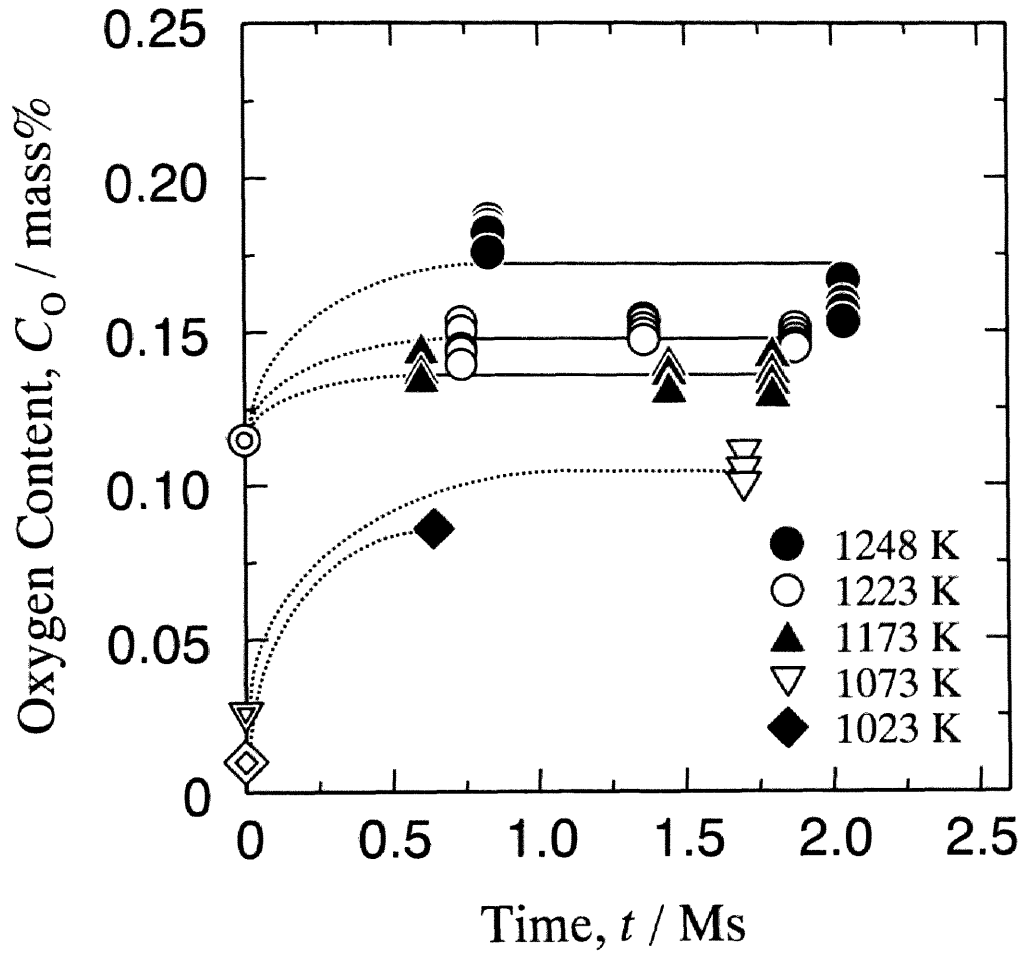


Fig. 3-8 Change of oxygen content with time in solid neodymium.

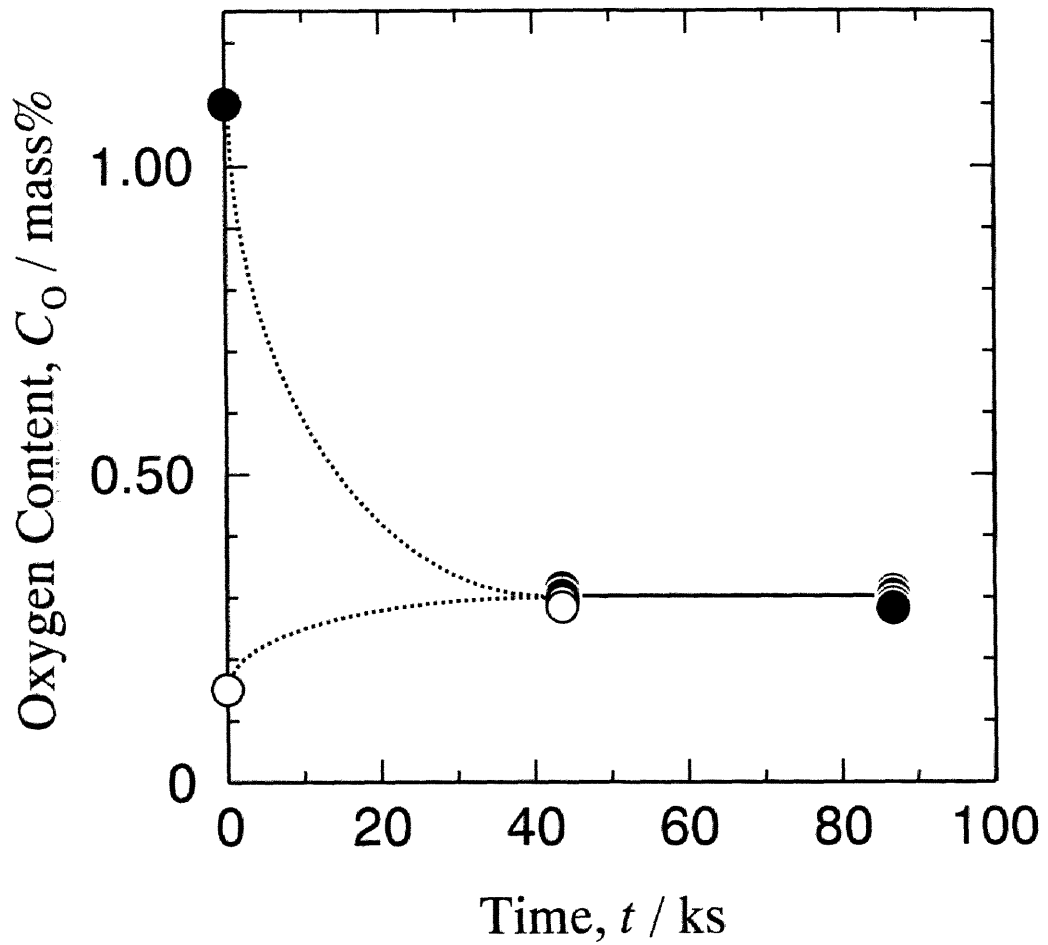


Fig. 3-9 Change of oxygen content with time in liquid neodymium at 1473 K.

3.5.3 平衡酸化物相の同定

固体 Nd-O 合金と平衡する酸化物相の同定は、固相拡散法による実験において得られた試料の金属-酸化物界面を直ちに X 線回折分析に供することにより行った。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. 3-10 に示す。これから、実験前には存在しなかった 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 Nd_2O_3 の存在も確認されたが、これは、実験前に試料表面に塗布した Nd_2O_3 もしくは、急冷後、X 線回折分析を行うまでに界面近傍に存在していた NdO が再酸化され生成した Nd_2O_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、平衡する酸化物の相として、すべての温度で NdO の存在が確認されたことから、従来の報告例 (Nd_2O_3)^[3-9]とは異なり、固体ネオジウムと平衡する酸化物相は NdO であると言える。つまり、式(3-1)で記述される直接反応ではなく、式(3-2)と式(3-3)で表される反応に従ってネオジウム中に酸素が溶解するものと考えられる。

一方、融体 Nd-O 合金と平衡する酸化物相の同定には、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かつたので、以下のような実験を行い、酸化物相の同定を行った。実験に用いた石英カプセルを Fig. 3-11 に示す。モリブデン坩堝中に金属ネオジウムを入れ、その上方に焼結ペレットとした Nd_2O_3 をネ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、前述と同様にアルゴン減圧封入した。これを 1473 K で 86.4 ks (24 hr) および 432 ks (120 hr) 電気抵抗炉内で保持し、ネオジウムの蒸気と Nd_2O_3 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、NdO は検出されず、平衡酸化物相として Nd_2O_3 のみの存在が認められた。したがって、融体ネオジウムの場合も従来の報告例 (NdO)^[3-9]とは異なり、平衡する酸化物相は Nd_2O_3 であると言え、式(3-1)の反応に従ってネオジウム中に酸素が溶解するものと考えられる。

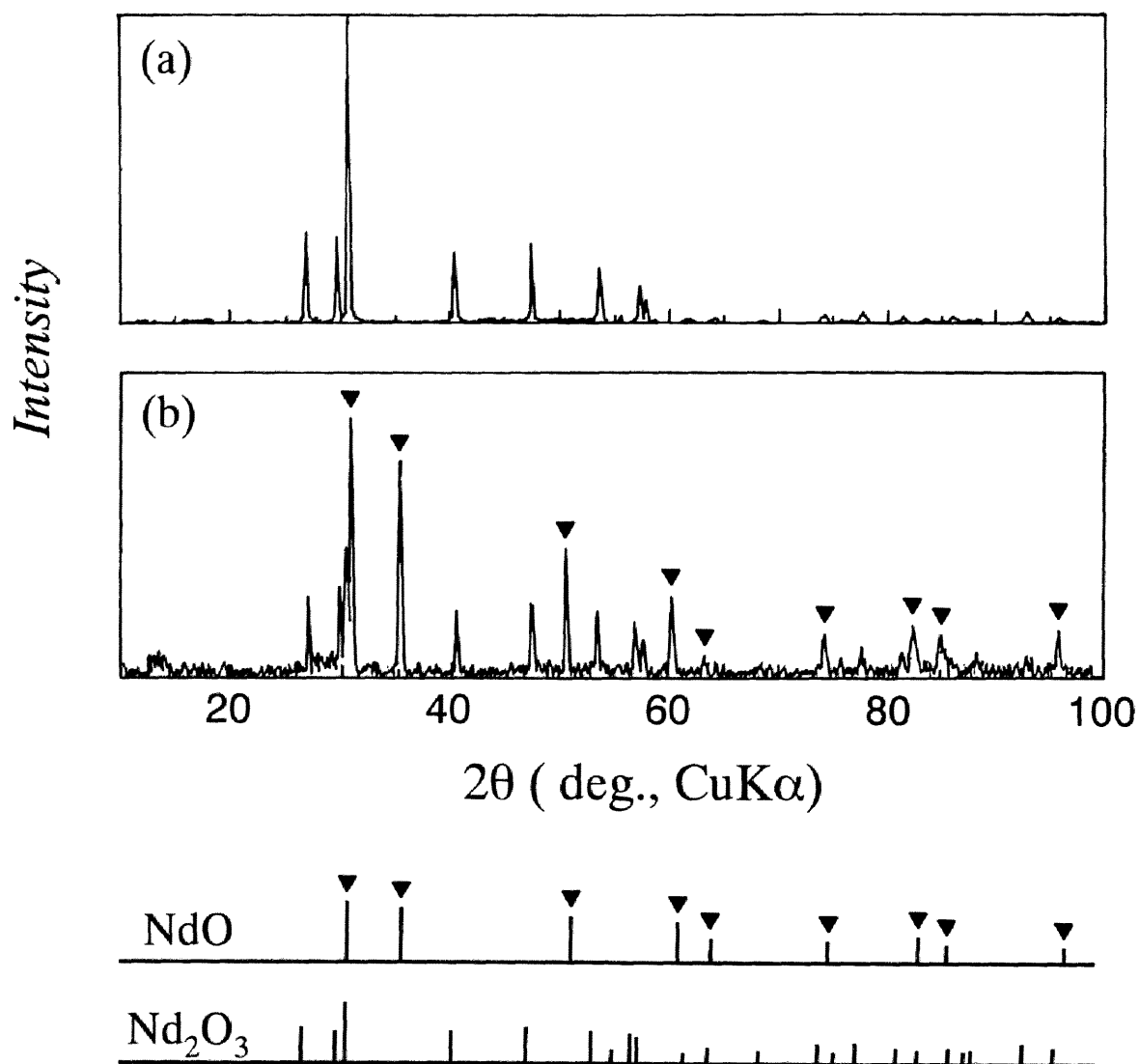


Fig. 3-10 X-ray diffraction patterns of the neodymium oxide (a) before and (b) after experiment at 1173 K.

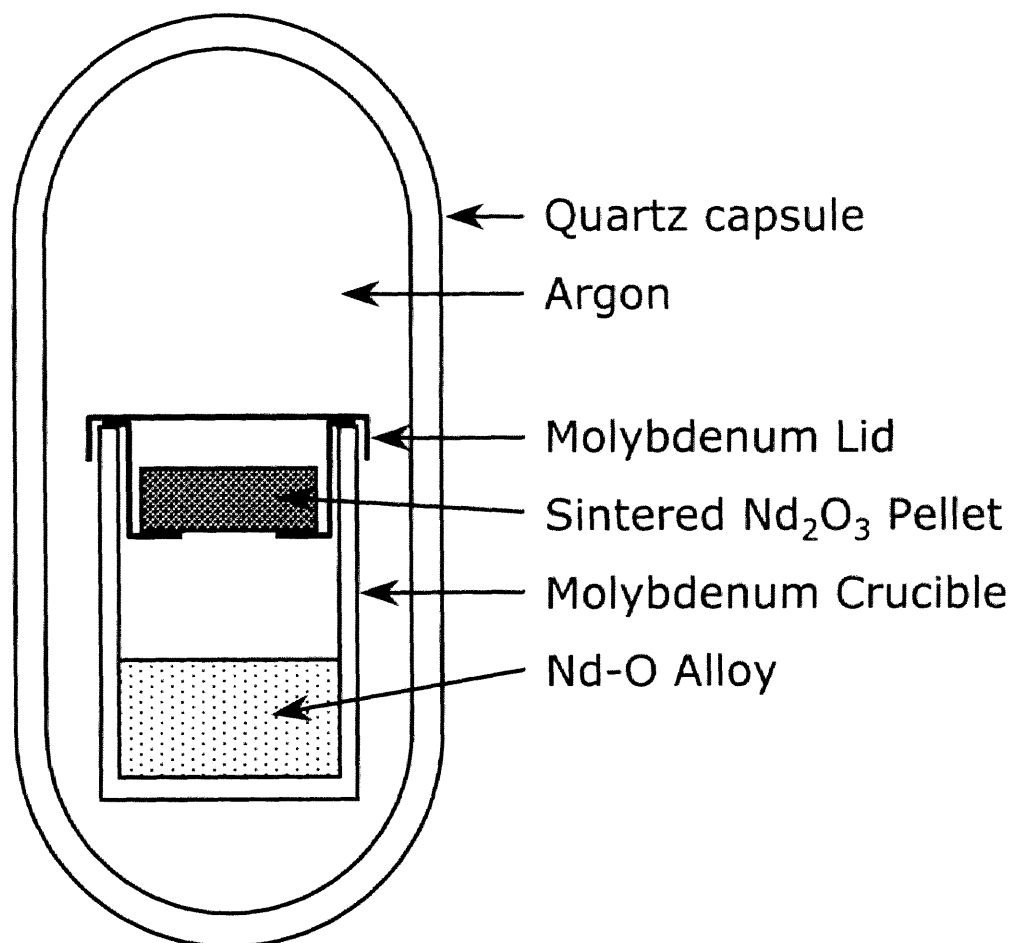


Fig. 3-11 Schematic illustration of encapsulated specimen to determine oxide phase equilibrated with liquid neodymium.

3.5.4 平衡状態図

固体ネオジムならびに融体ネオジムの平衡酸素溶解度の測定結果を用いて、既に報告されているNd-H系状態図³⁻⁹⁾を参考に推定したNd-O系部分状態図を、Fig. 3-12に示す。図中の、 \rightarrow , \leftarrow , \bullet , は固相エレクトロトランスポート法により推定した、 \circ は固相拡散法により測定した、固体ネオジムの酸素溶解度を示す。また、 \blacktriangle は融体ネオジムの酸素溶解度を示す。固相エレクトロトランスポート法により推定した値と、固相拡散法で得られた酸素溶解度を比較すると、両者の値は非常によく一致している。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法の妥当性が確認できた。また、1023 K, 1073 Kにおける固相拡散法においては、平衡到達の確認には至らなかったが、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ものとみなした。

3.5.5 酸素溶解度の温度依存性

Fig. 3-13に、固体ネオジムならびに融体ネオジムの酸素溶解度の温度依存性を示す。これらの測定点を酸素分析の精度を考慮して直線回帰し、酸素溶解度の温度依存式をそれぞれ以下のように決定した。

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Nd}(\alpha)} = -1760(\pm 20) \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 0.65(\pm 0.02) \\ (1023 \sim 1123 \text{ K}) \quad (3-4)$$

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Nd}(\beta)} = -1850(\pm 30) \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 0.70(\pm 0.03) \\ (1173 \sim 1248 \text{ K}) \quad (3-5)$$

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Nd}(\ell)} = -5580(\pm 30) \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 3.30(\pm 0.04) \\ (1373 \sim 1773 \text{ K}) \quad (3-6)$$

ここで、括弧内の数字は分析誤差による誤差範囲を、 C_o はネオジムの酸素溶解度、 T は絶対温度を表す。

3.5.3の平衡酸化物相の同定結果から、上記の酸素溶解度は、それぞれ下記のネオジム酸化物の解離反応に相当する。

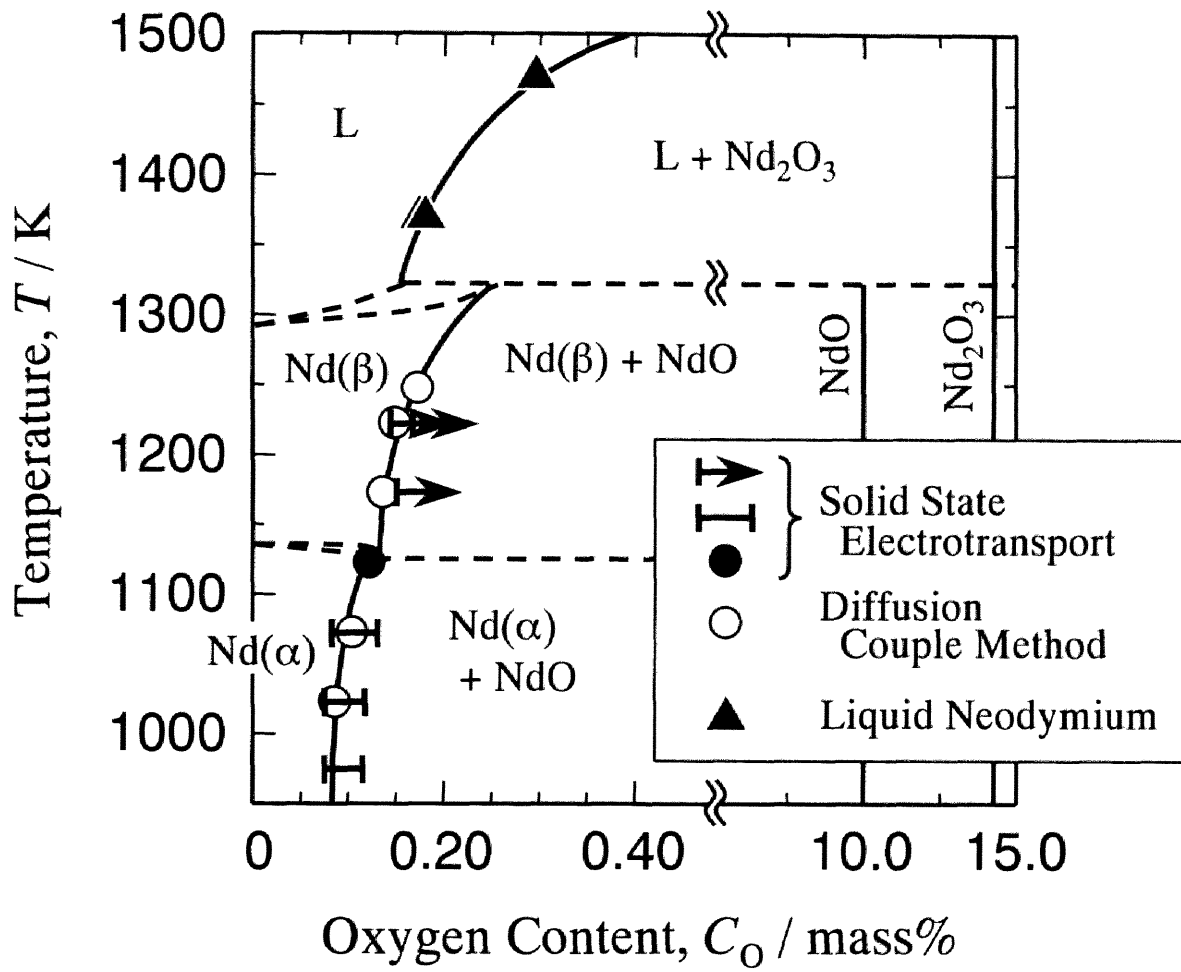


Fig. 3-12 Tentative partial phase diagram of the Nd-O system.

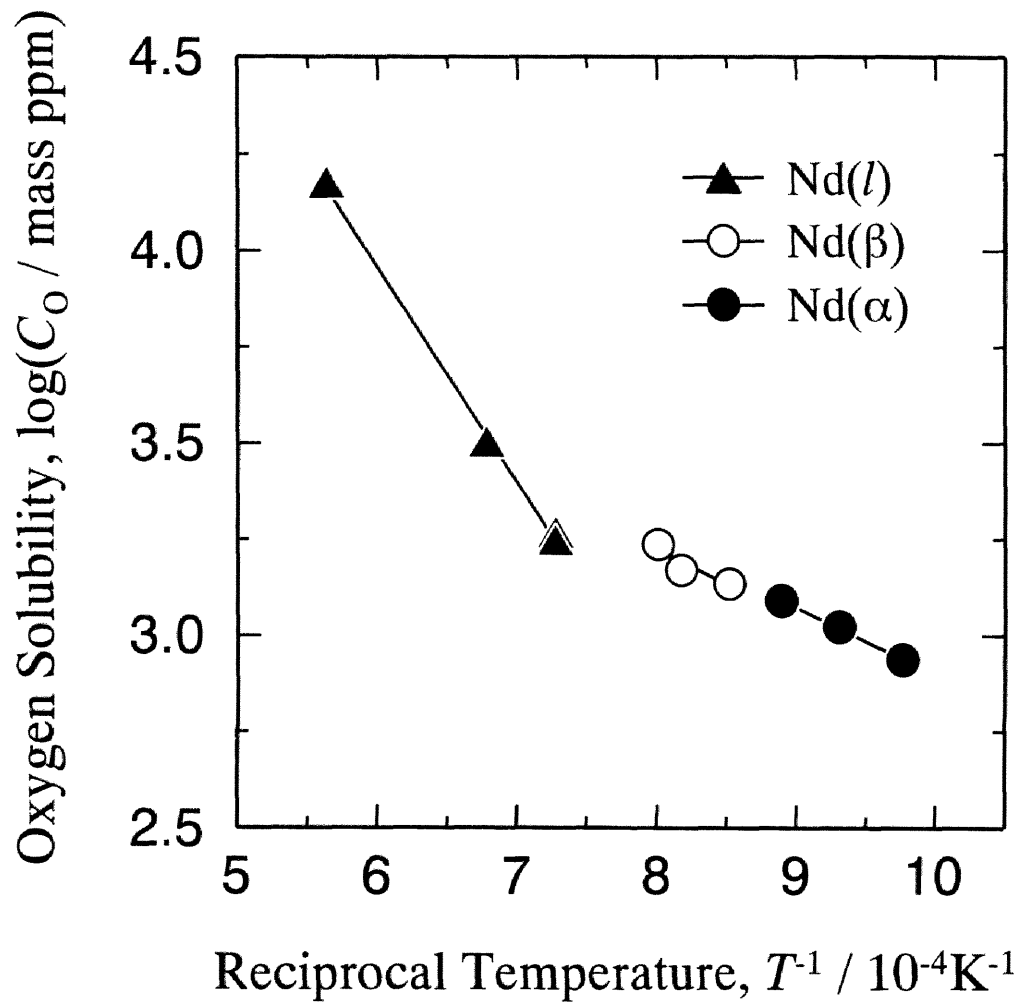
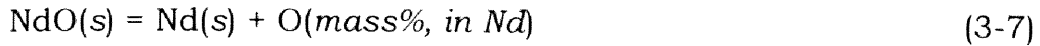


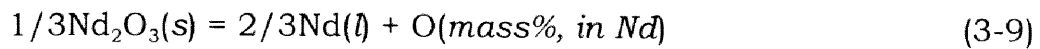
Fig. 3-13 Temperature dependency of oxygen solubility in liquid and solid neodymium.

NdO の解離による固体ネオジムへの酸素の溶解反応；



$$K_{(3-7)} = \frac{a_{\text{Nd(s)}} \cdot h_{\text{O}}}{a_{\text{NdO(s)}}} \quad (3-8)$$

Nd₂O₃ の解離による融体ネオジムへの酸素の溶解反応；



$$K_{(3-9)} = \frac{a_{\text{Nd(l)}}^{2/3} \cdot h_{\text{O}}}{a_{\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{s})}^{1/3}} \quad (3-10)$$

ここで、 a_i は Raoult 基準の i の活量、 h_{O} 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、固体ならびに融体ネオジムと固体ネオジ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(3-8)、(3-10)は、いずれも

$$K_{(3-7) \text{ or } (3-9)} = [C_{\text{O}} / \text{mass\%}] \quad (3-11)$$

の形となる。したがって、式(3-7)、(3-9)の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° は、式(3-4) ~ (3-6)と式(3-11)を組み合わせることにより、

$$\Delta G_{(3-7)}^\circ / \text{J} = -RT \ln K_{(3-7)} = 33700(\pm 400) - 12.4(\pm 0.4) \cdot (T/\text{K}) \quad (1023 \sim 1123 \text{ K}) \quad (3-12)$$

$$\Delta G_{(3-7)}^\circ / \text{J} = 35400(\pm 600) - 13.4(\pm 0.6) \cdot (T/\text{K}) \quad (1173 \sim 1248 \text{ K}) \quad (3-13)$$

$$\Delta G_{(3-9)}^\circ / \text{J} = 106800(\pm 600) - 63.2(\pm 0.8) \cdot (T/\text{K}) \quad (1373 \sim 1773 \text{ K}) \quad (3-14)$$

となる。

3.6 結 言

固体ならびに融体ネオジムの酸素溶解度の測定を行った。酸素溶解度の測定結果から、ネオジム酸化物の解離による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を求めた。以下にその概略を示す。

- ① 1023 ~ 1248 K において固体ネオジムと平衡する酸化物相は NdO であった。
- ② 1373 ~ 1773 K において融体ネオジムと平衡する酸化物相は Nd₂O₃ であった。
- ③ Nd-O 系の部分平衡状態図を決定した。
- ④ 固体ネオジムならびに融体ネオジムの酸素溶解度の温度依存式として、それぞれ次式を得た。

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Nd}(\alpha)} = -1760(\pm 20) \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 0.65(\pm 0.02)$$

(1023 ~ 1123 K)

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Nd}(\beta)} = -1850(\pm 30) \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 0.70(\pm 0.03)$$

(1173 ~ 1248 K)

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Nd}(\ell)} = -5580(\pm 30) \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 3.30(\pm 0.04)$$

(1373 ~ 1773 K)

III.章の参考文献

- [3-1] 山内睦文: 鉄と鋼, **75**(1989), 1237.
- [3-2] 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.
- [3-3] 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.
- [3-4] 藤澤敏治, 黒田健介, 山内睦文: 資源と素材, **111**(1995), 895.
- [3-5] 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.
- [3-6] 黒田健介, 吉田貴行, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **113**(1997), 179.
- [3-7] 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.
- [3-8] E. Fromm and E. Gebhardt: *Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen Band Vol. 26, Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, (1976).
- [3-9] T. B. Massalski, H. Okamoto, R. P. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition*, The Material Information Society, (1990).

IV. NdF_3 のカルシウム還元

4.1 緒言

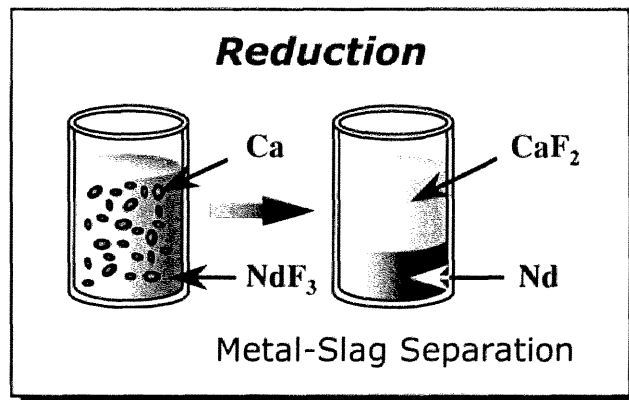
希土類金属の高純度化を目指す場合には、これまで以上に金属系不純物の除去も重要な問題となる。I.緒論でも述べたように、VII.章で詳述する新たな精製工程として高純度化の最終工程に位置づけられる、固相エレクトロトランスポート法^{[4-11][4-3]}は、その除去原理から、金属中に侵入型で存在するガス系不純物の除去に対して有効であるが、金属系不純物の除去には効果的ではない。したがって、金属系不純物については、固相エレクトロトランスポート処理の前までに完全に除去しておく必要がある。また、固相エレクトロトランスポート現象を正確に評価するためにも、高純度希土類金属の使用が必要不可欠であるが、現在、その入手は不可能である。そこで本章では、希土類フッ化物のカルシウム還元を取り上げ、ネオジウムを塊状の金属として作製することに主眼におき、還元反応に影響をおよぼす種々の因子を変化させてネオジウムを作製し、その純度評価を行うことで、より高純度なネオジウムを還元製造するための条件を検討した。

4.2 還元に影響をおよぼす因子

NdF_3 のカルシウム還元に影響をおよぼす因子^{[4-9]-[4-6]}としては、①還元温度、②還元時間、③カルシウム添加量； E_{Ca} （後述）、④ NdF_3 ならびにカルシウムの純度^{[4-7]-[4-9]}、⑤坩堝材^{[4-10]-[4-12]}、⑥雰囲気^{[4-13],[4-14]}などが挙げられる。これらのうち、④から⑥の因子が還元生成した金属の純度におよぼす影響については報告されている。そこで、本研究では、④から⑥の条件が一定の下で、①、②、③の三つの因子について、以下の三つの観点から還元反応におよぼす影響について検討した。

- (i) 生成ネオジム－スラグ間の分離性
- (ii) 還元率（後述，式(4-3)）
- (iii) 生成ネオジム中の不純物濃度

本研究では実際の製造プロセスの観点から、より高純度なネオジム金属塊を還元製造することを目的としているため、(i)については特に重点を置いた。つまり、還元生成したネオジムが分散した状態ではなく、還元後、ネオジムと副生成物のスラグ



(CaF_2) とが完全に分離する条件について検討した。(ii)については、①から③の因子が還元率におよぼす影響について、また、(iii)については、還元条件の変化に伴う生成ネオジム中のカルシウム（還元剤）、坩堝材、原料や雰囲気などに起因するフッ素、酸素の濃度についてそれぞれ検討した。

まず還元実験に先立ち、還元試料の前処理、坩堝材の選定といった予備実験を行い、実験方法の整備をした。次に、示差熱分析により還元反応の開始温度の測定をした上で、①還元温度、②還元時間、③カルシウム添加量を種々変化させて還元実験を行い、その結果にもとづいて、 NdF_3 のカルシウム還元工程の

最適条件について検討した。

なお、NdF₃のカルシウム還元における還元反応は式(4-1)で表され、カルシウム添加量を表す E_{Ca} は式(4-2)のように定義した。



$$E_{Ca} \equiv \frac{[\text{坩堝に充填したCaのモル数}]}{[\text{還元反応式の化学当量から計算されるCaのモル数}]} \quad (4-2)$$

4.3 予備実験

4.3.1 還元試料の前処理

還元原料の NdF₃ や還元剤のカルシウム中に含まれる酸素は、還元生成したネオジウム中に不純物として混入し、後の精製工程において最も問題となる不純物である。したがって、還元に使用する試料は極力酸素濃度を低下させておく必要がある。そこで、還元試料の前処理について検討した。

(1) NdF₃

NdF₃ については前処理として真空加熱乾燥処理を試み、その効果について検討した。本研究で使用した NdF₃ は、市販の純度 99.9 mass%、粒度 120 ~ 200 mesh のものである。購入した NdF₃ の化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 4-1 に示す。

Fig. 4-1 に真空乾燥処理装置を示す。試料を炉の均熱帯に設置し、炉内をロータリーポンプで排気し (130 Pa 程度)、所定温度で、所定時間保持した。その後、ポートを炉内右側の低温部に引き出し、アルゴン気流中で冷却した後、酸素分析に供した。

Fig. 4-2 に NdF₃ 中の酸素濃度の経時変化を示す。図中▲は 873 K、●は 473 K における処理結果を示す。NdF₃ 中の酸素濃度は、473 K ではほとんど変化せず、873 K では逆に増加することが分かった。高温において酸素濃度が増加す

Table 4-1 Chemical composition of NdF_3 supplied from Santoku Kinzoku Kogyo Co. Ltd.

Concentration, C_i / mass%													
O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Pb	Cl	La_2O_3 /REO	CeO_2 /REO	Pr_6O_{11} /REO	Nd_2O_3 /REO	Sm_2O_3 /REO
0.39*	<0.01	<0.1	<0.1	0.04	<0.1	0.02	<0.01	<9.01	0.02	0.02	<0.01	99.91	0.05

(REO indicates all rare earth oxides.)

* Analytical value measured in the present work.

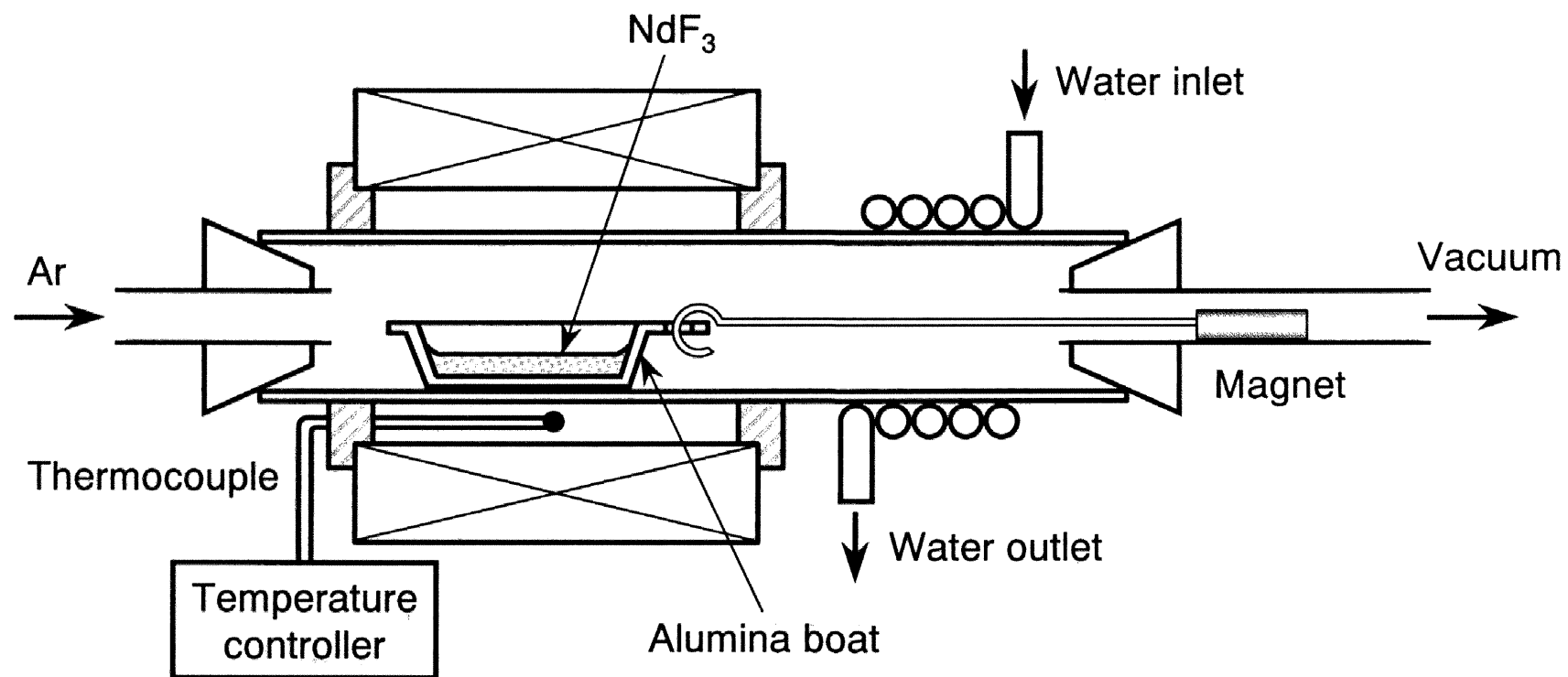


Fig. 4-1 Experimental apparatus for vacuum drying treatment of NdF_3 .

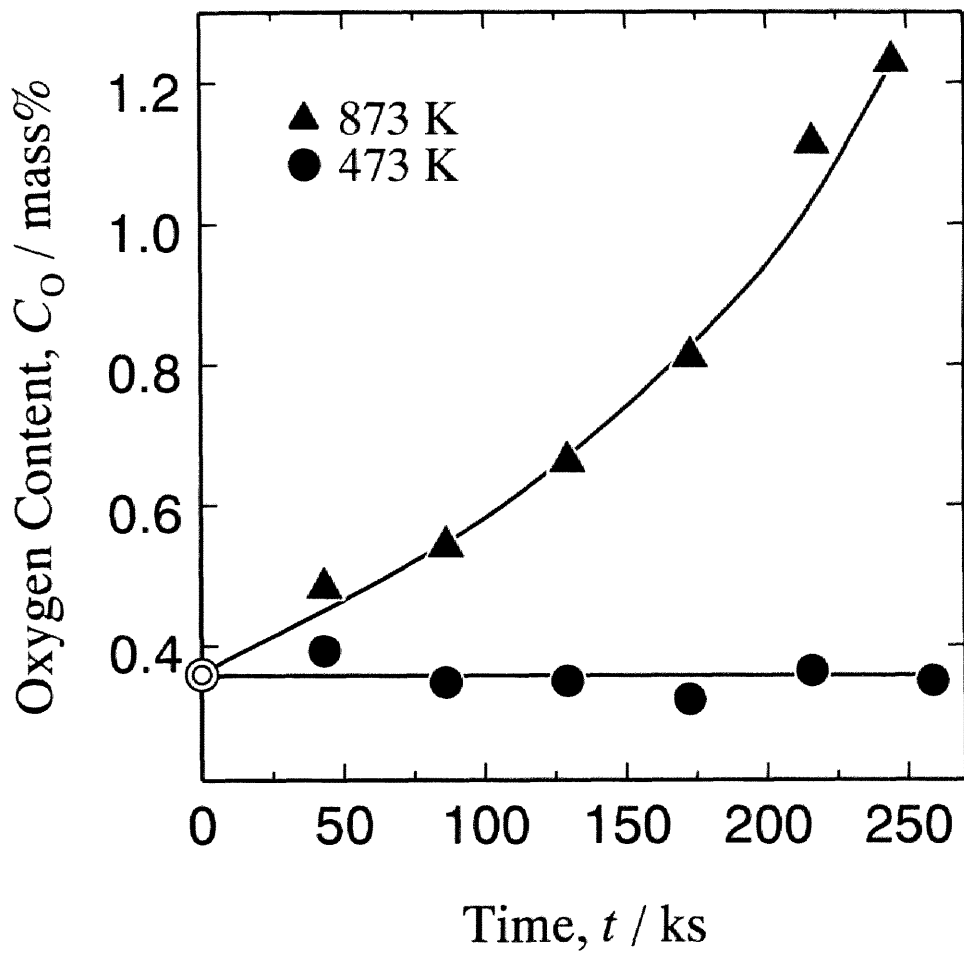


Fig. 4-2 Effect of the vacuum drying temperature on the oxygen content in NdF_3 .

るのは、Fig. 4-3 に示す真空加熱乾燥処理前後の試料の X 線回折分析結果から分かるように、NdOF が生成したためと考えられる。以上の結果から、真空加熱乾燥処理による脱酸の効果は認められず、還元実験に用いる試料には、購入時のものを真空乾燥処理することなくそのまま使用することにした。

(2) カルシウム

カルシウムの精製は通常蒸留による^[4-15]。したがって、蒸留装置が別途必要となることから、本研究では、カルシウムの前処理については断念し、購入したものをそのまま用いることにした。

4.3.2 坩堝材の選定

還元実験に使用する坩堝材について、汚染源を最小限にとどめる目的で反応系内に存在する還元剤カルシウムの“焼結酸化物 (CaO)”，ならびに希土類金属の還元において一般的に使用されている“高融点金属”を対象として、還元反応におよぼす影響について検討した。高融点金属としては、タングステン、タンタル、モリブデン等が考えられる。それらの金属とネオジムの二元系状態図^[4-16]によると、ネオジムに対する溶解度は、モリブデン>タンタル>タングステンの順であり、坩堝材としては、タングステンやタンタルが良いと考えられる。しかし、タングステンは加工成形が困難であるという理由から、過去の希土類フッ化物のカルシウム還元に関する研究においては、一般的にタンタルが使用されている^[4-4]。高純度化の観点からはネオジムへの溶解度がより少ないタンタルを使用すべきであるが、本研究では、タンタルの分析の困難性、ならびに、坩堝材の溶解傾向がより顕著に観察できる、という理由から、金属系の坩堝材としてはモリブデンを選択した。溶解度のより大きいモリブデンを使用することにより、VI.章の真空溶解処理において坩堝材の析出挙動をシミュレートする際により好都合であることも選定理由の一つである。なお、これらの金属とネオジムの状態図を比較した場合、Nd-rich 側は同様の形状を示しているため、モリブデンのネオジム中への溶解挙動と他の金属系坩堝材 (W, Ta) の

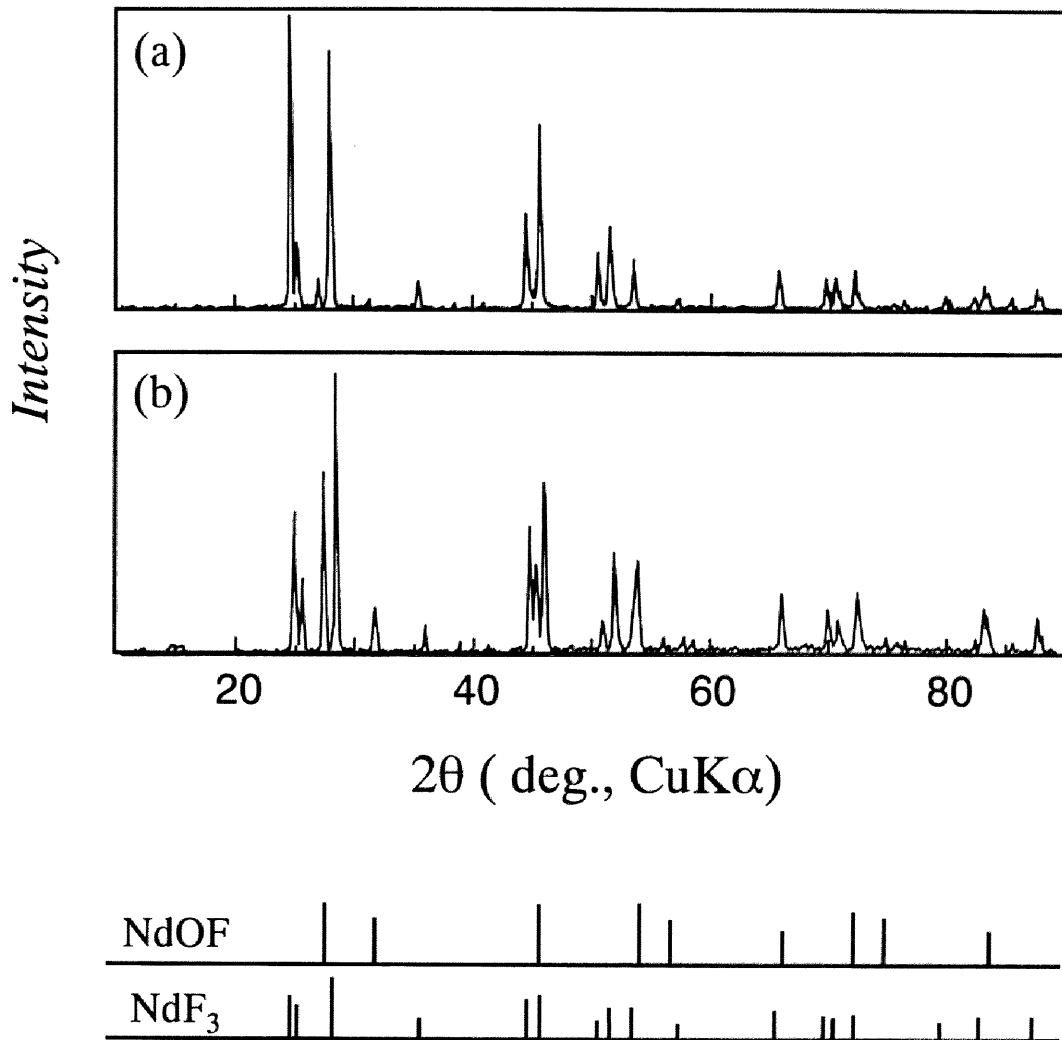


Fig. 4-3 X-ray diffraction pattern of the NdF_3 (a) before and (b) after the vacuum drying treatment.

溶解挙動とはほぼ同じであると考えられるため、モリブデンに関するデータはタングステンやタンタルに対しても有用な示唆を与えるものと考えられる。

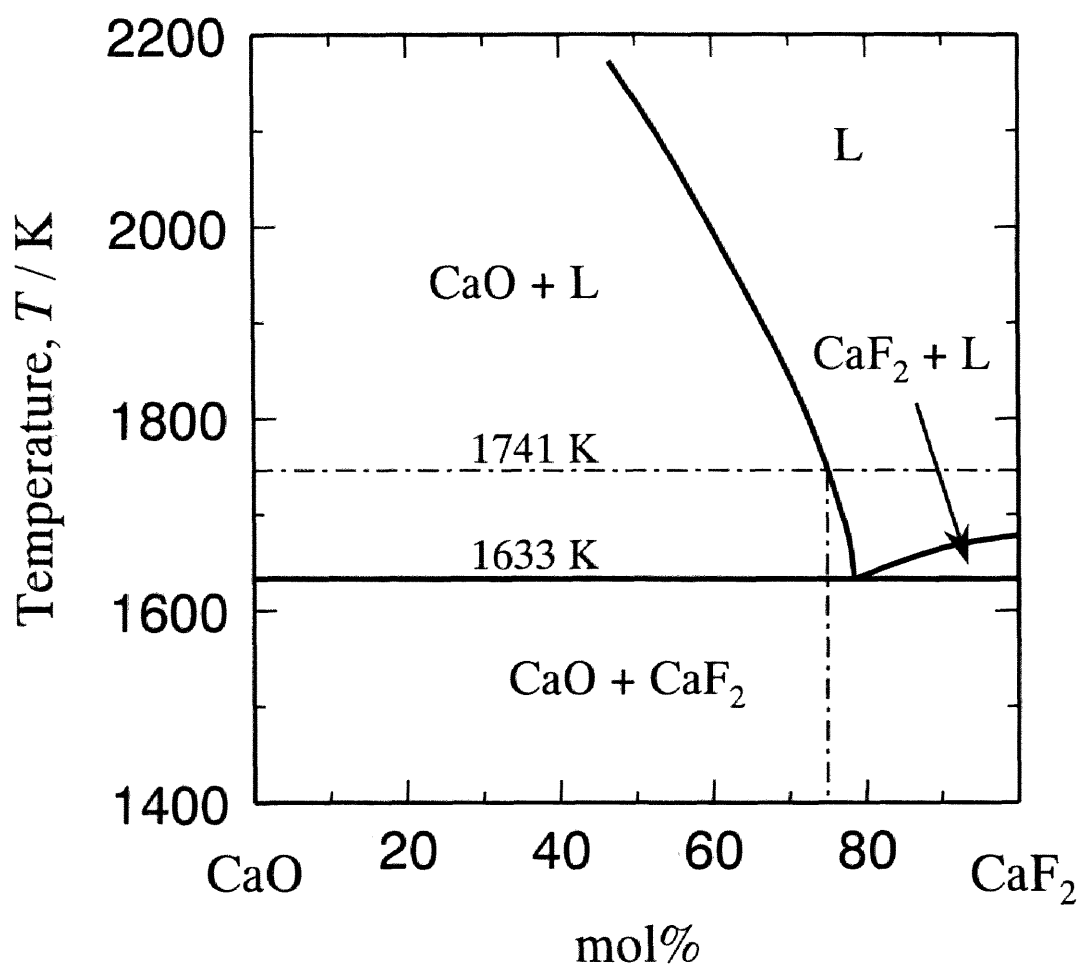
Table 4-2 に坩堝材選定のために行った予備実験の条件を示す。CaO(small) は市販の超高純度カルシア坩堝で、O.D. 20 mm, I.D. 16 mm, H. 21 mm のもの、CaO(large) は自製焼結カルシア坩堝 (1873 K, 14.4 ks 焼成) で、O.D. 27 mm, I.D. 17 mm, H. 40 mm のもの、モリブデン坩堝は、O.D. 20 mm, I.D. 18 mm, H. 30 mm のものを使用した。Fig. 4-4 に示す CaO-CaF₂ 系状態図^[4-17]より、CaO-CaF₂ 系の共晶温度が 1633 K であることを考慮して、CaO 坩堝を使用した実験の一部には CaO 粉末を添加した[†]。なお、還元剤のカルシウムには、試薬特級カルシウムを使用した。

CaO 坩堝を使用した実験では、Fig. 4-5 の X 線回折分析結果から、還元反応は進行していたと考えられるが、いずれの実験においてもネオジムとスラグとは分離しておらず、ネオジムを塊状では回収できなかった。また、坩堝と試料とが反応したため、坩堝と試料との明確な界面も認められなかった。一方、モリブデン坩堝を使用した実験では、還元反応は進行し、坩堝との反応も認められず、ネオジムとスラグとが二相に分かれた状態で得られた。したがって、坩堝材としては、還元反応系と反応しないモリブデンを採用した。

[†] 共晶温度以上の 1741 K で実験を行った場合、坩堝が溶解することが考えられる。そこで、坩堝の溶解を防ぐため共晶温度以上で行う場合の一部に CaO 粉末を添加した。CaO 粉末の添加量は、Fig. 4-4 に示す CaO-CaF₂ 系状態図より、還元温度で CaO が溶解しないように、還元後生成が予測される CaF₂ 量に対して、CaO 粉末が 25 mol% 以上になるようにした。

Table 4-2 Experimental conditions for the determination of the most appropriate crucible materials.

No.	Crucible	Temp., T / K	Equivalent Ratio, E_{Ca}	Time, t / ks	Note
1	CaO(small)	1741	1.16	0.9	CaO addition
2	CaO(small)	1741	1.16	0.9	
3	CaO(large)	1741	1.30	0.9	CaO addition
4	Molybdenum	1741	1.13	0.9	

Fig. 4-4 Phase diagram of the CaO-CaF₂ system.

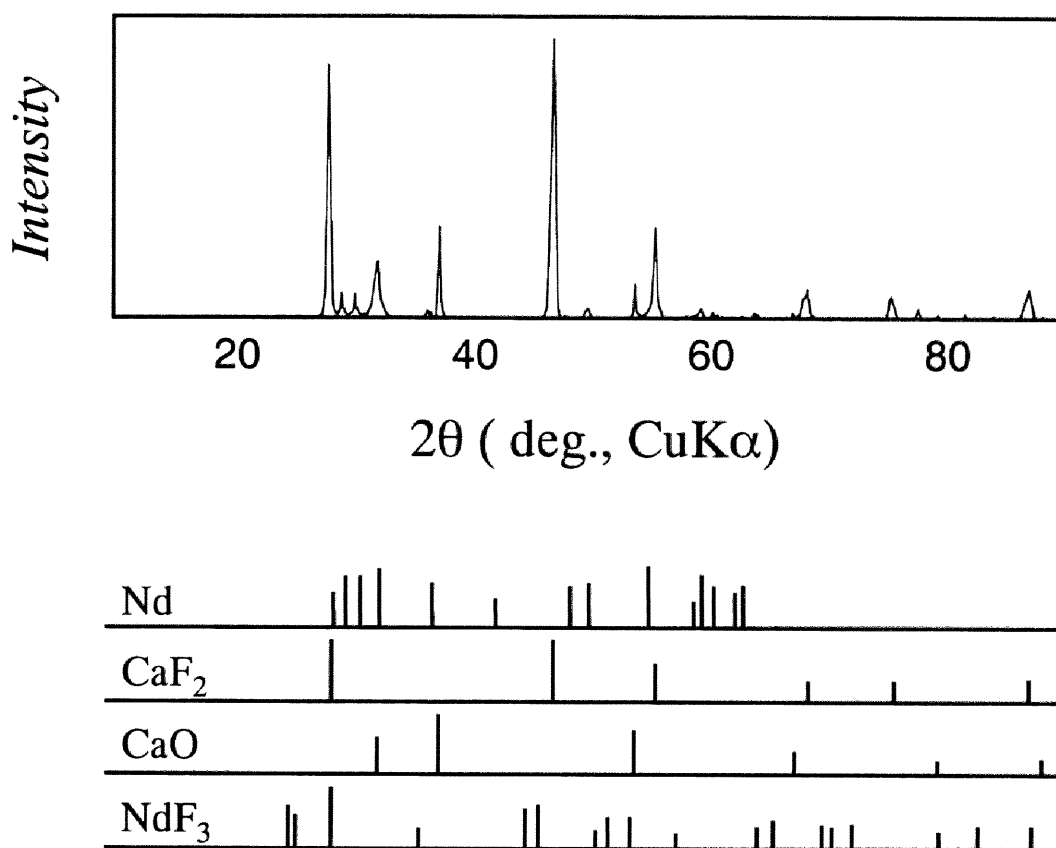


Fig. 4-5 X-ray diffraction pattern of the product by using CaO crucible.

4.4 実験方法

4.4.1 示差熱分析^{††}

基準物質には、測定温度範囲内において熱的に安定である α - Al_2O_3 を、試料容器には、熱伝導度が大きく高温において安定であり、かつ、測定試料と反応しないモリブデン製容器を使用した。測定試料の作成はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行い、 NdF_3 とカルシウムの所定量を容器内に充填した。熱分析は、容器を装置に取り付け、装置内をアルゴン置換した後、アルゴン気流中で、1473 Kまで昇温速度 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ で加熱して行った。なお、この昇温速度において、純粋なカルシウム、ネオジムの融点や変態点を $\pm 3 \text{ K}$ 以内で測定できることをあらかじめ確認した。分析後は直ちに試料を X 線回折分析に供し、生成物の同定を行った。

4.4.2 還元実験

(1) 実験条件

還元温度は反応式(4-1)に関与する物質の融点^{†††}を考慮し、固体-液体間反応となる 1515 K から液体-液体間反応となる 1773 K の範囲の、1515, 1577, 1616, 1628, 1741, 1773 K の各温度とし、生成したネオジムとスラグ (CaF_2) とが完全に分離するかどうかについて調べた。次に、上記の条件下において、 E_{Ca} を 1.03 ~ 1.82 の間で変化させ、その影響を調べた。還元時間については、本実験規模においては、文献により報告されている $0.9 \text{ ks}^{[4-4]}$ で反応は充分進行するものと判断し、これを採用した。なお、1741 K の一部の実験については 1.8 ks まで還元時間を延長して行った。

^{††} 理学電機(株)製 TAS-200 熱分析システム (TG-DTA) を使用した。

^{†††} 式(4-1)の反応に関与する物質の融点は以下の通りである。Nd : 1294 K, Ca : 1112 K, NdF_3 : 1647 K, CaF_2 : 1691 K

(2) 実験方法

実験装置の概略を Fig. 4-6 に示す。アルゴン雰囲気グローブボックス内において、 NdF_3 とカルシウムを所定量秤りとり、これらを互いに薄い層状になるように、秤量済みのモリブデン坩堝に充填し、微小振動を加えて緻密に詰めた。これにカルシウムの蒸発損失や雰囲気からの汚染を極力防ぐために、モリブデン箔の蓋をつけ、モリブデン製の反応容器内に設置した。

アルゴンを常時直上から吹き付けられるように、反応容器をアルゴン導入用アルミナ管に吊るし、電気抵抗炉の上部において数分保持して炉内をアルゴンで十分置換した。その後、アルミナ管を降下させてあらかじめ所定温度に制御されている炉の均熱帯部に反応容器を設置した。還元温度は反応容器内に挿入した熱電対で測定し、還元時間は反応容器を均熱帯部に設置した時点から計測した。実験後は、反応容器を炉から素早く取り出しヘリウムを吹き付け急冷した。急冷後は、直ちに反応容器をグローブボックス内に入れ、坩堝からスラグを除去し、生成ネオジウム量を調べるためにスラグ除去後の坩堝ごと秤量した。スラグについては、X線回折分析に供して反応の進行を確認した。その後、ネオジウムを坩堝から取り出し、所定の前処理を施した後、カルシウム、モリブデン、酸素、フッ素の各定量分析に供した。

4.5 結果および考察

4.5.1 還元開始温度

Fig. 4-7 に $E_{\text{Ca}} = 1.13$ において行った示差熱分析の結果を示す。この示差熱曲線は、1093 K 付近までは緩やかな発熱変化を起こし、1093 K 付近において大きな吸熱変化をした後、急激な発熱変化を起こしたことを示している。1093 K 付近の大きな吸熱変化はカルシウムの融解によるものと考えられる。次に Fig. 4-8 に示差熱分析後の試料の X 線回折分析結果を NdF_3 のそれと比較して示す。

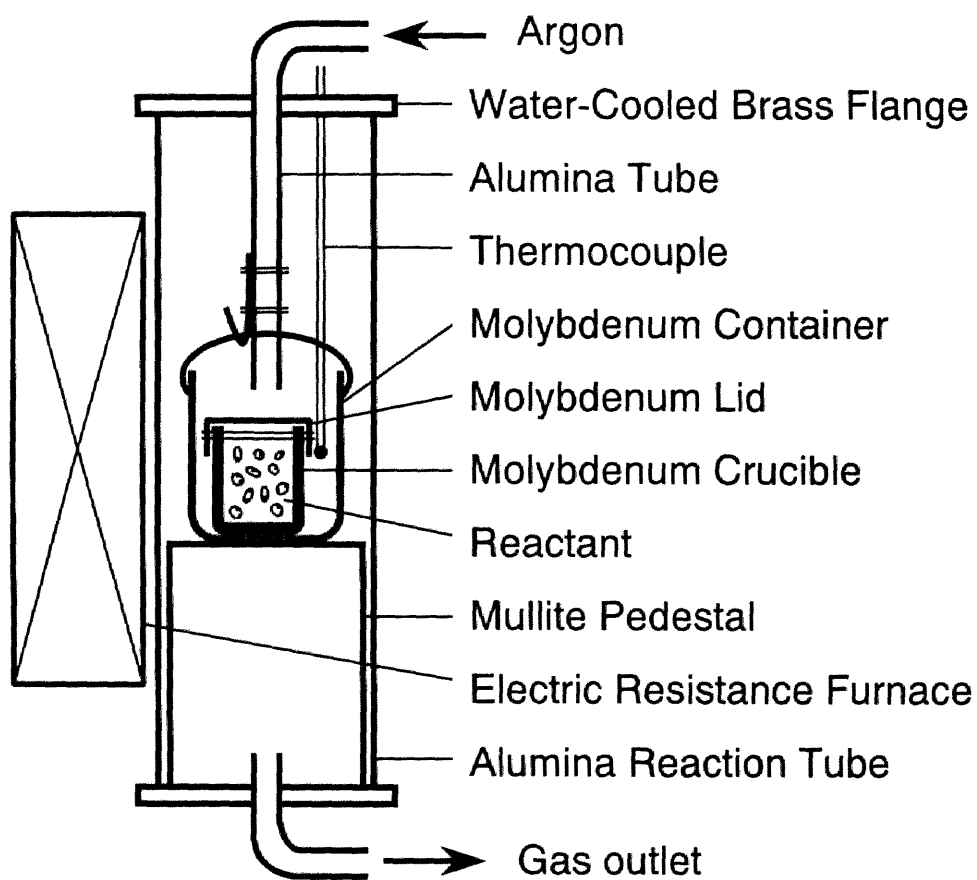


Fig. 4-6 Experimental apparatus for calciothermic reduction of NdF_3 .

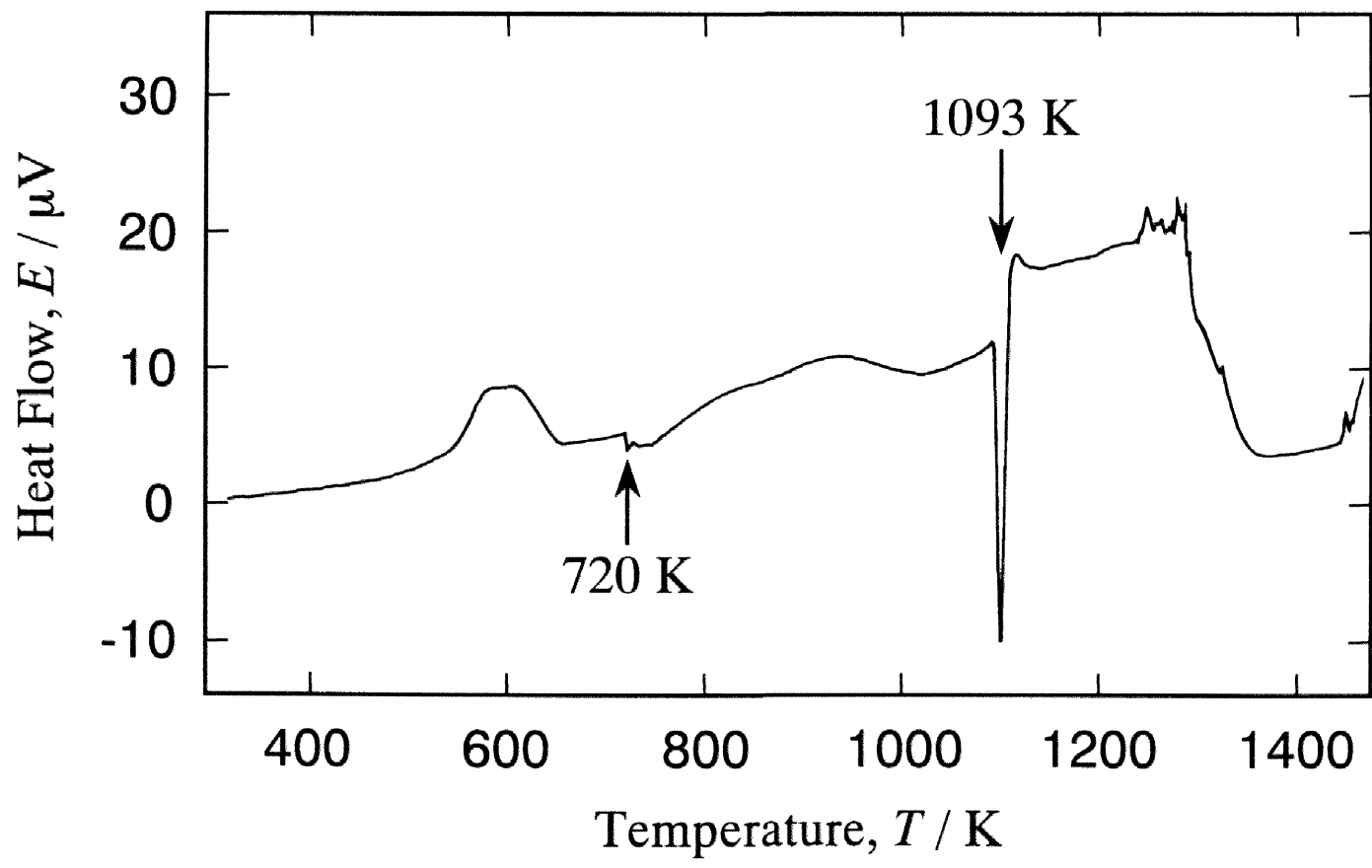


Fig. 4-7 DTA pattern for the calciothermic reduction of NdF_3 .

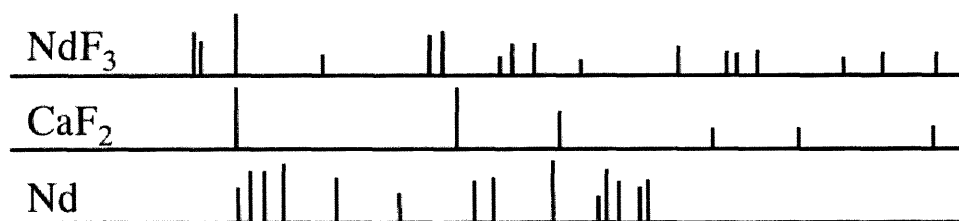
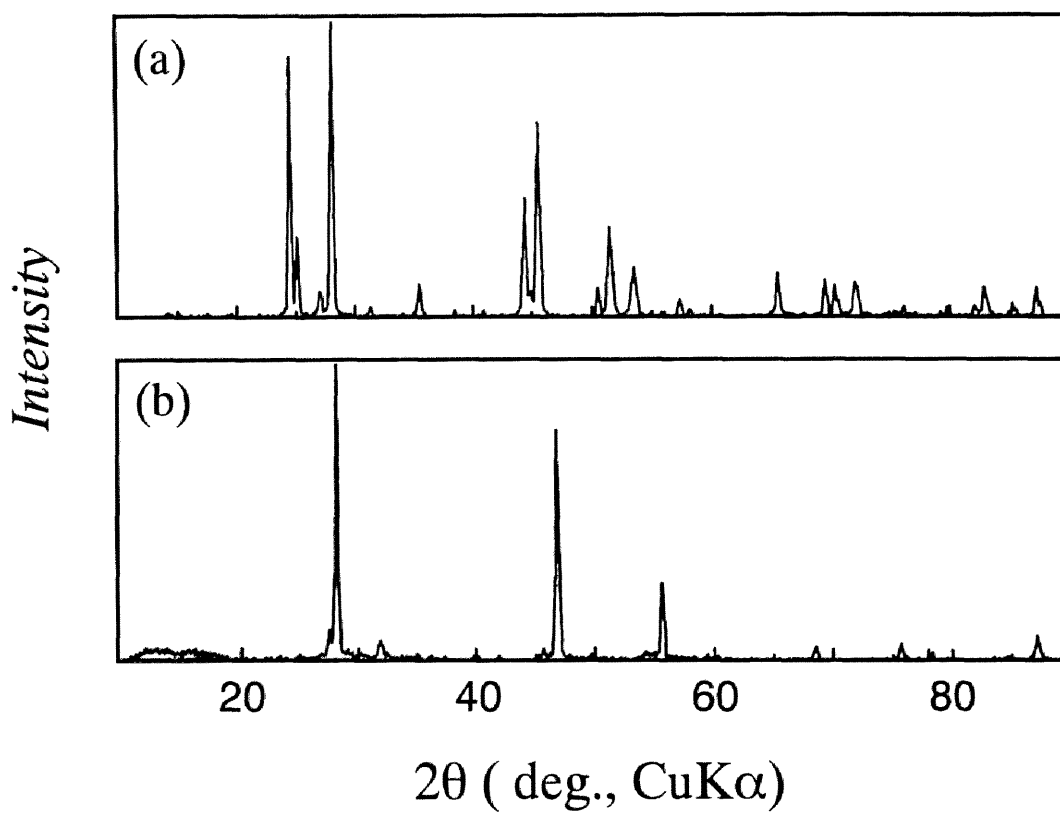


Fig. 4-8 X-ray diffraction pattern of the sample (a) before and (b) after the differential thermal analysis.

(a)示差熱分析前に存在した NdF_3 のピークが, (b)示差熱分析後には CaF_2 のピークに変化しており, また, 若干ではあるがネオジムのピークも認められたことから, 式(4-1)の還元反応は 1473 K までに十分に進行していたと考えられる. したがって, 1093 K 付近までは NdF_3 もカルシウムも固体である状態で還元反応が徐々に進行し, カルシウムが融解することにより大きな発熱反応を伴う還元反応が急激に進行したものと考えられる.

この他, 594 K にブロードな発熱変化が, 720 K に吸熱変化が認められる. 前者の原因については不明であるが, 後者はカルシウムの α - β 変態^[4-18]であると考えられる.

4.5.2 生成ネオジム, スラグならびに坩堝の各相間の分離性

(1) 還元温度による影響

Fig. 4-9 に種々の温度における還元実験後の試料の状態を示す. (a)1577 K ではネオジムは液体であるが, CaF_2 は固体であるため, 還元反応と相分離は未完了で, ネオジムを塊状として得られなかった. 一方, (c)1741 K では系内の全ての物質が融解するため, ネオジムはスラグと二相に分離した塊状として得られた. また, (b)1628 K においても, 生成した CaF_2 がカルシウムや NdF_3 と融体を形成^[4-19]したためか, ネオジムをスラグと分離した塊状として得られた.

この結果から, 以後の還元実験は全て, ネオジムをスラグと分離した塊状として得られる 1628 K 以上において検討を行った.

(2) カルシウム添加量による影響

いずれの還元温度, E_{Ca} においてもネオジムを坩堝から容易に取り出すことは不可能であった. しかし, スラグについては, E_{Ca} により違いが見られ, $E_{\text{Ca}} \geq 1.2$ の場合, 坩堝に振動を加えるだけで塊状のまま容易に坩堝から取り出せ (Fig. 4-9(b)(c)参照), それ以外の条件では機械的に粉碎しないと取り出せなかった. また, 取り出すことの出来たスラグ塊は E_{Ca} の値が大きくなるにつれて硬く, 引

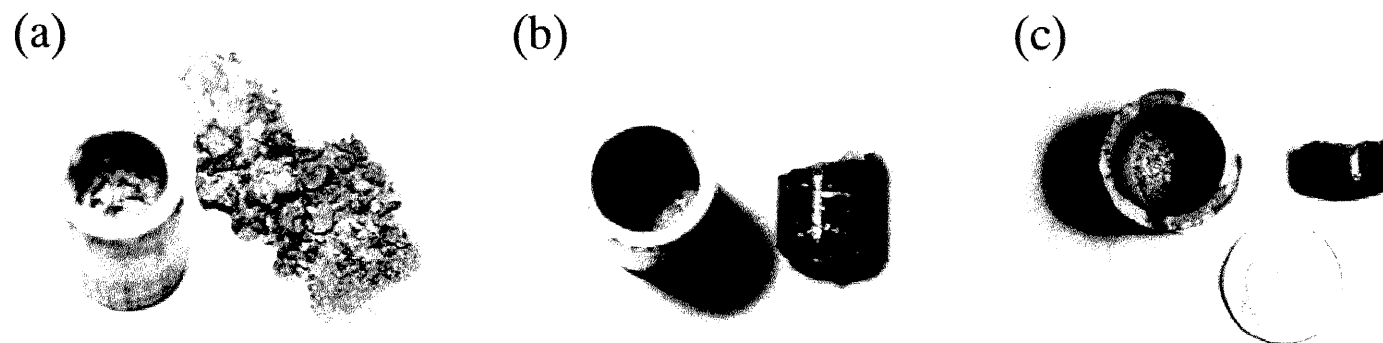


Fig. 4-9 Products obtained by the calciothermic reduction of NdF_3 at (a) 1577 K, (b) 1628 K and (c) 1741 K.

き締まったものとなっていた。この理由を以下のように推察した。

Fig. 4-10 に、上記のスラグの除去性に関して検討するために、特に $E_{Ca} = 2.0$ に増して行った 1741 K における実験のスラグの Image 写真を示す。Fig. 4-11 に示す Ca-CaF₂ 系状態図^[4-20]によれば、実験温度においては CaF₂ とカルシウムは均一融体を形成する。しかし、Fig. 4-10 から、フッ素の Image がいないところにカルシウムの Image が認められ、カルシウム相が CaF₂ 相の粒界に存在することが分かる。これは、この実験時間内では完全に平衡状態には達しておらず、CaF₂ とカルシウムとは非平衡状態にあったことを意味する。このことから、 E_{Ca} が増加することにより、過剰のカルシウムが CaF₂ 粒の焼結剤的な役割を果たし、スラグを金属質的にして、その体積収縮率を変化させたため、スラグが坩堝から塊状のまま容易に取り出せるようになったと考えた。

4.5.3 還元率

還元反応の進行を表す還元率 R を、次式で定義した。

$$\text{還元率 } R \equiv \frac{[\text{生成した粗Ndの質量}] - [\text{不純物の総質量}]}{[\text{理論上得られるNdの質量}]} \quad (4-3)$$

Fig. 4-12 に還元率 R と E_{Ca} の関係を示す。1741 K (●) と 1628 K (○) については、ある E_{Ca} において還元率が極大となる傾向が認められたが、1773 K (▽) については、 E_{Ca} の変化が小さかったためかその傾向は認められなかった。この還元率が極大値をとる E_{Ca} (E_{Ca}^{\max} と表す) は、1741 K の時に $E_{Ca}^{\max} = 1.2$ 付近であったのに対し、1628 K の時は $E_{Ca}^{\max} = 1.6$ 付近へとカルシウム過剰側にシフトした。また、1773 K、1741 K における還元率の差はほとんど認められず、最高 98 % 以上まで達しているのに対し、1628 K では低く、最高でも 96 % 程度であった。さらに、1741 K、 $E_{Ca} = 1.3$ において還元時間を延長して還元率の変化を追跡したところ (図中◎)、ほぼ 1.8 ks で E_{Ca}^{\max} における還元率とほぼ同程度の還元率に達することが分かった。このような還元率と E_{Ca} との関係性を E_{Ca}^{\max} の左側 A 領域と右側 B 領域で次のように考察した。

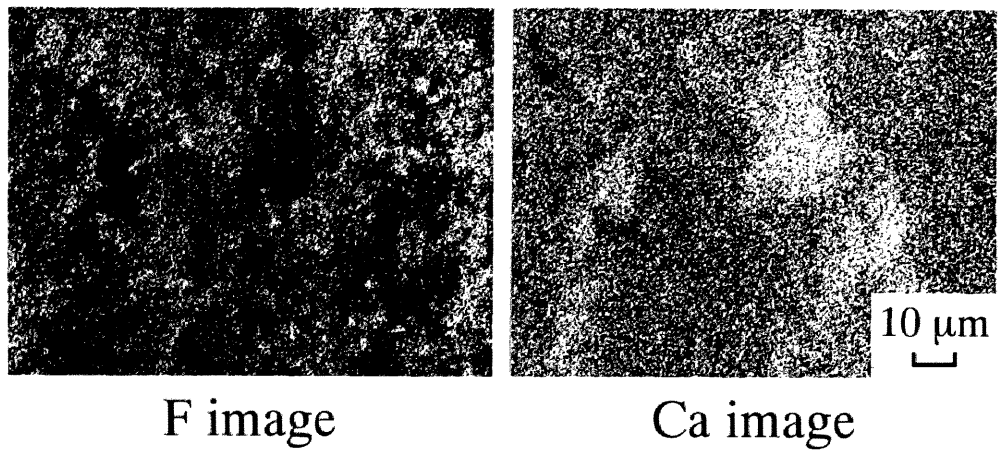


Fig. 4-10 X-ray images of the slag after reduction at $E_{Ca}=2.0$ (1741 K).

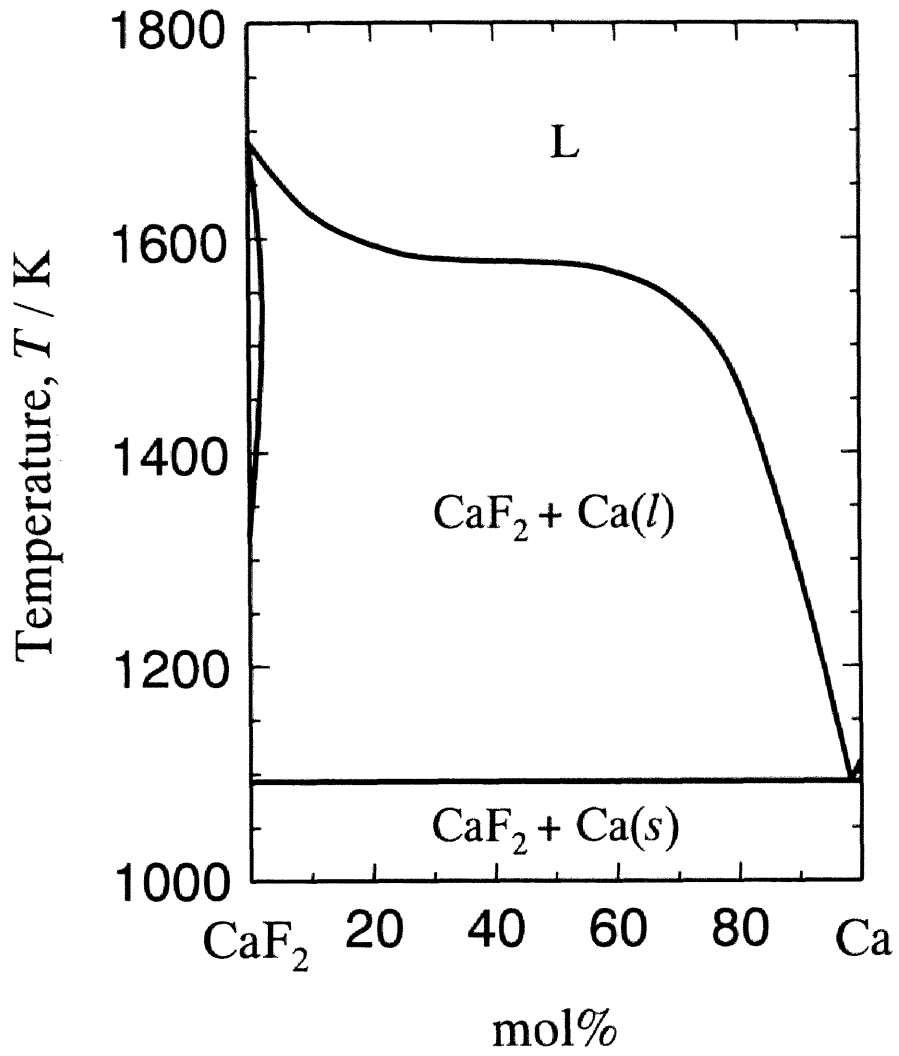


Fig. 4-11 Phase diagram of the Ca-CaF₂ system.

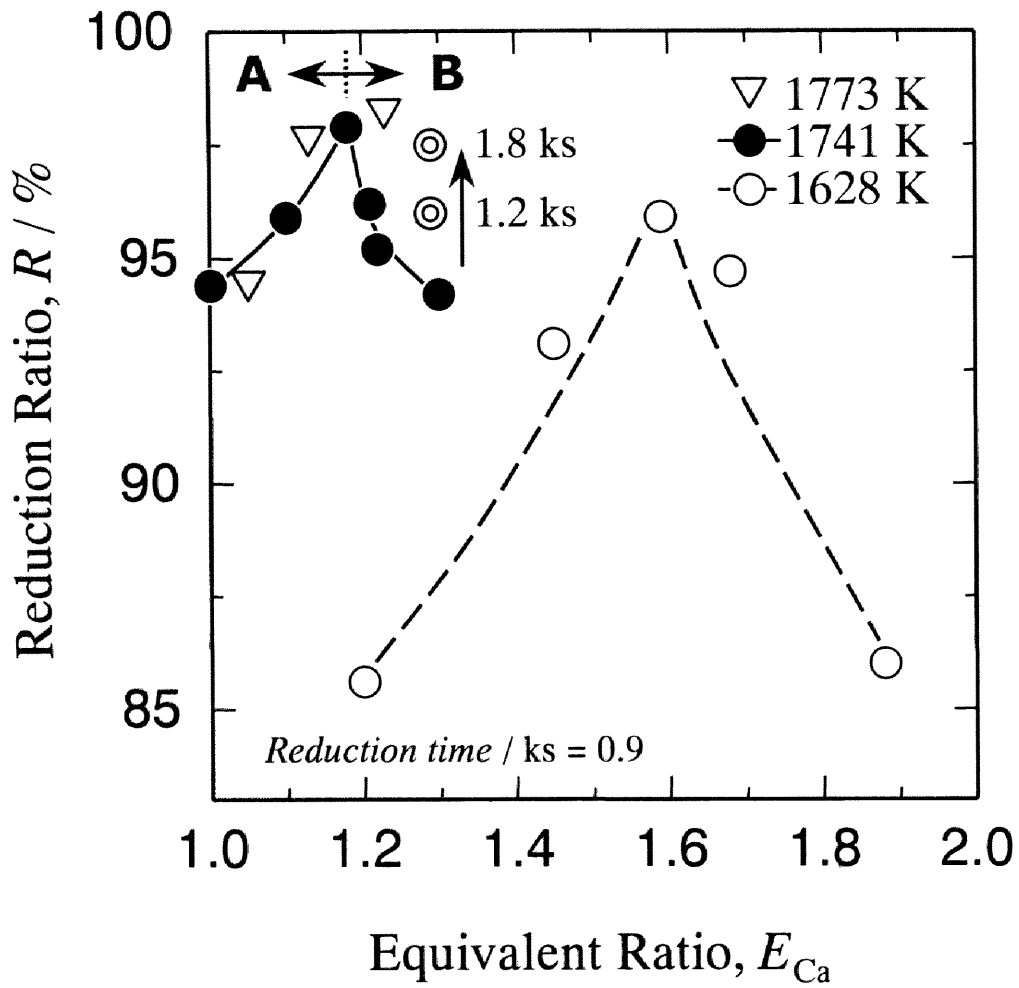
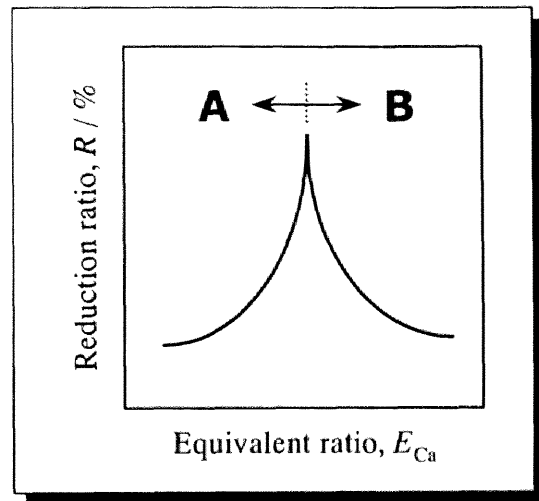


Fig. 4-12 Relation between reduction ratio, R and Equivalent ratio, E_{Ca} .

A 領域のスラグ中の各元素の Image 写真および Compo. 写真を Fig. 4-13 に示す. これから, フッ素の Image とカルシウムの Image が重なっているのが認められ, CaF_2 が存在していたことが分かる. さらに, ネオジムの Image はカルシウム, フッ素の Image と重なっていることが認められ, CaF_2 中に未反応の NdF_3 が存在していたことも分かる. すなわち,



還元剤であるカルシウムの蒸発損失により, 還元反応が十分に進行しなかったことを示唆している. したがって, A 領域では E_{Ca} の増加とともに還元剤の蒸発損失分が補充され, 還元反応がより進行するために, 還元率が上昇したものと考えられる.

B 領域のスラグ中の各元素の Image 写真および Compo. 写真を Fig. 4-14 に示す. E_{Ca} が大きく, スラグ中に過剰なカルシウムが多く残留していると考えられるこのスラグには, Fig. 4-14 の Compo. 写真から, 3つの領域^{****}が存在していたことが認められる. すなわち, フッ素の Image とカルシウムの Image が重なった CaF_2 -rich の領域 (CaF_2 -region, 図中点線) と, 重なっていない Ca-rich の領域 (Ca-region, 図中破線) とが存在しており, さらに, Ca-rich の領域の内部にネオジム粒子 (Nd) の存在が認められる. したがって, B 領域で E_{Ca} の増加とともに還元率が低下したのは, 過剰なカルシウムの増加に伴って, (Ca+Nd)二相融体としてスラグ相中に懸濁する金属ネオジム量が増加し, いわばネオジムがカルシウムにトラップされた形となったためであると考えられる. また, 還元時間を延長することにより還元率が上昇したのは, この(Ca+Nd)二相融体のカルシウム側とネオジム側の密度の違いから, 徐々にネオジム側の融体

^{****} ただし, Compo. 写真の黒い部分は樹脂である.

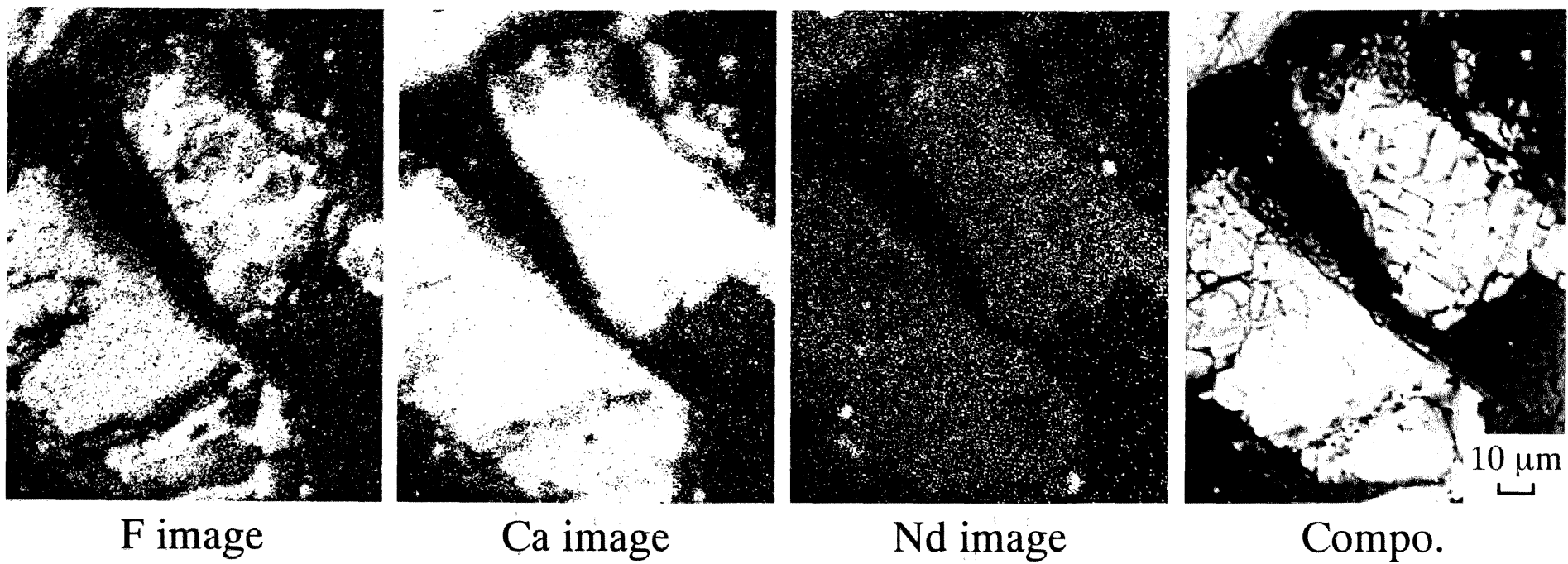


Fig. 4-13 X-ray image of the slag after reduction at $E_{Ca}=1.10$ (1741 K).

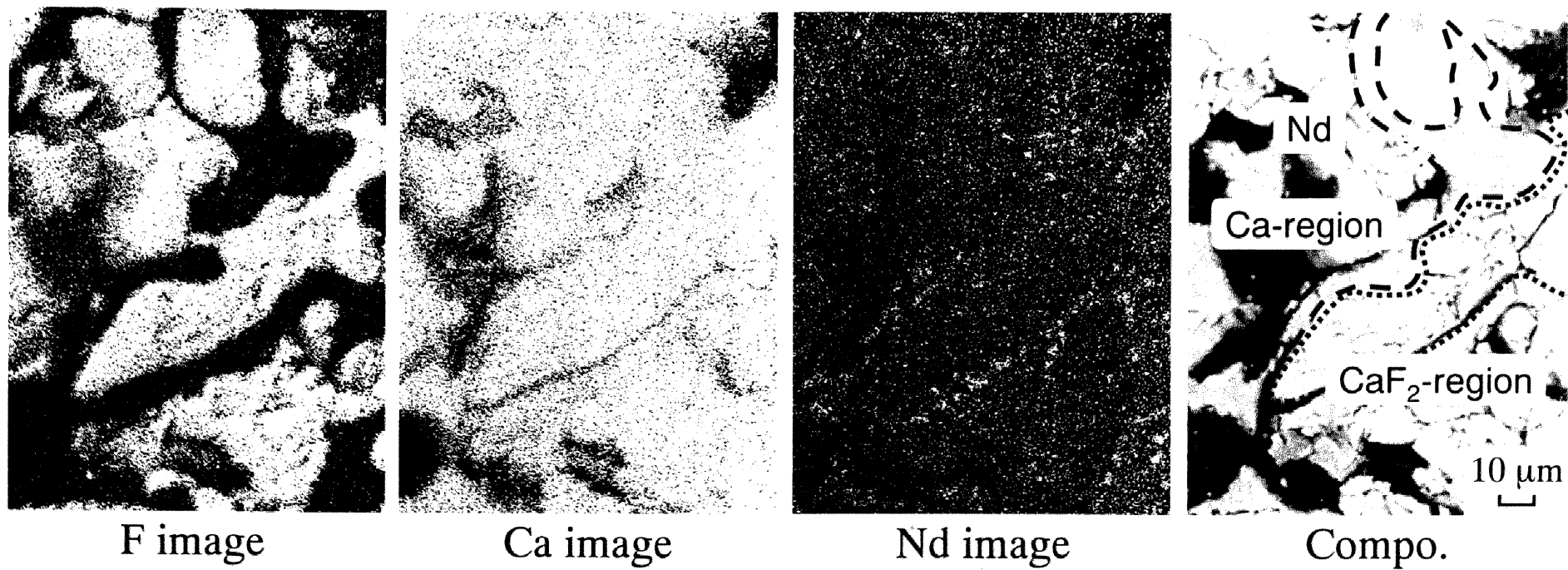


Fig. 4-14 X-ray image of the slag after reduction at $E_{Ca}=1.30$ (1741 K).

がカルシウム滴から分離・沈降して、スラグ相とネオジウム相の分離がより進行したためと考えられる。なお、4.5.2 (2)で述べたように、 CaF_2 とカルシウムは、還元途中で非平衡状態にあったため、このように CaF_2 -rich 相と Ca-rich 相が共存した状態に留まっていたと考えられる。

次に、低温になると $E_{\text{Ca}}^{\text{max}}$ が、カルシウム過剰側にシフトする理由を次のように考察した。低温になると還元反応の反応速度は遅くなると考えられる。よって、高温の場合と同程度の還元率に達するためには、より過剰なカルシウムが必要となるために、A 領域はカルシウム過剰側にシフトすると考えた。また、B 領域については過剰カルシウムが高温の場合に比べて多いために、カルシウムにトラップされるネオジウム量も多くなると考えられるため、還元率はより低下すると考えた。

4.5.4 生成ネオジウム中の不純物濃度

(1) カルシウム濃度

Fig. 4-15 に生成したネオジウム中のカルシウム濃度と E_{Ca} の関係を示す。いずれの温度においても、 E_{Ca} が増加するにつれて、カルシウム濃度は上昇した。また、還元温度が高くなるに従い、カルシウム濃度は相対的に低下した。したがって、カルシウムの混入を抑制するためには、 E_{Ca} をできるだけ小さくし、還元温度はより高温の方が良いことが分かった。

(2) モリブデン濃度

Fig. 4-16 に生成したネオジウム中のモリブデン濃度と E_{Ca} との関係を示す。モリブデン濃度は、一定の還元温度、還元時間のもとでは、 E_{Ca} に依存せず、ほぼ一定であるが、還元温度の上昇あるいは還元時間の延長（図中◎）に伴って高くなった。以上から、モリブデンの混入量は還元温度と還元時間に依存し、また、時間による影響より、温度による影響の方が大きいことが分かった。したがって、モリブデンの混入を抑制するためには、可能な限り還元温度を低くし、還元時間を短くするのが良いことが分かった。

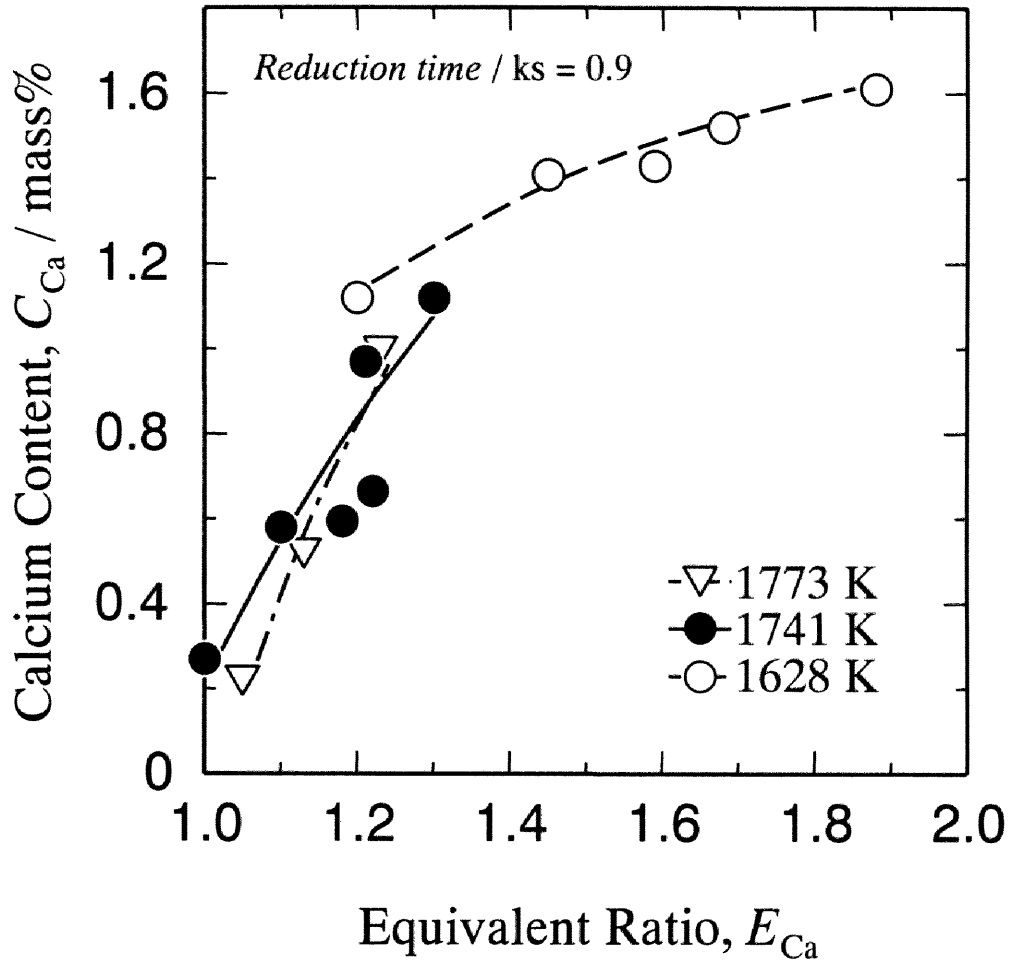


Fig. 4-15 Relation between calcium content in as-reduced neodymium and E_{Ca} .

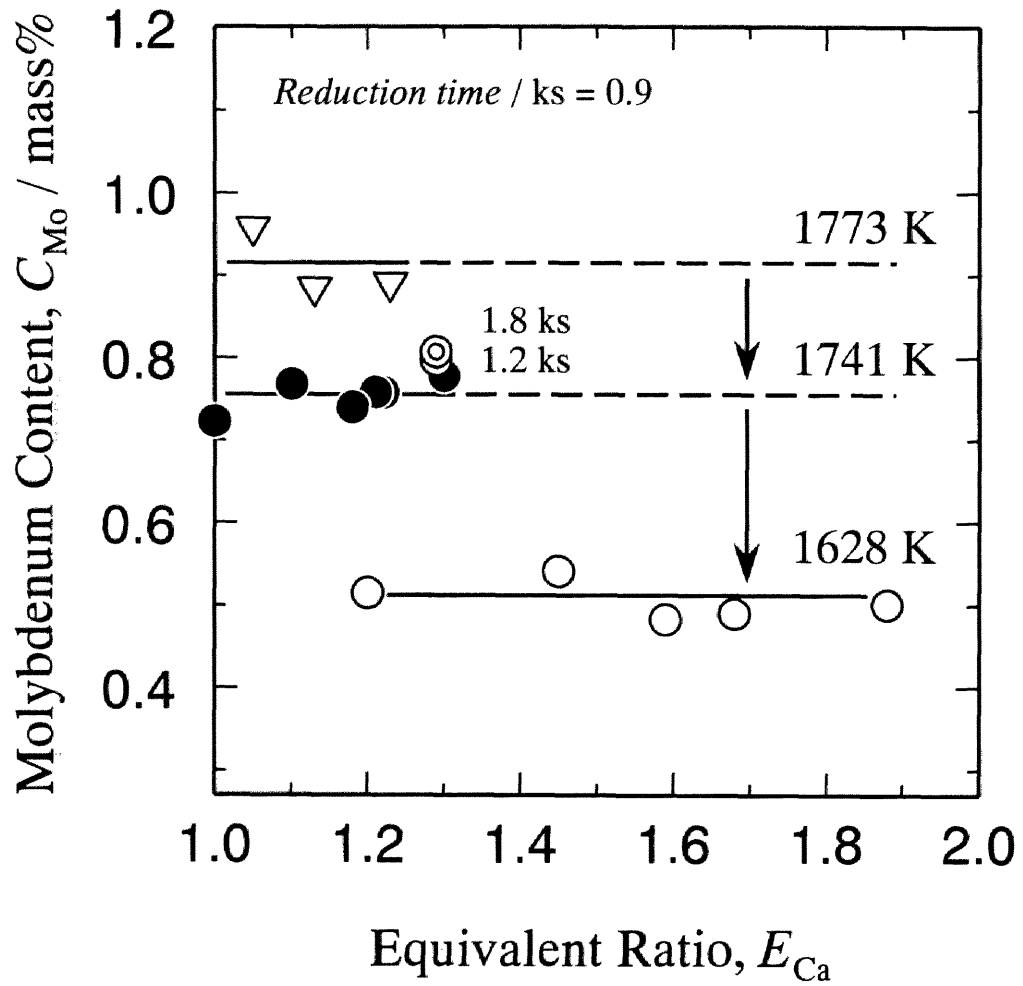


Fig. 4-16 Relation between molybdenum content in as-reduced neodymium and E_{Ca} .

(3) フッ素濃度

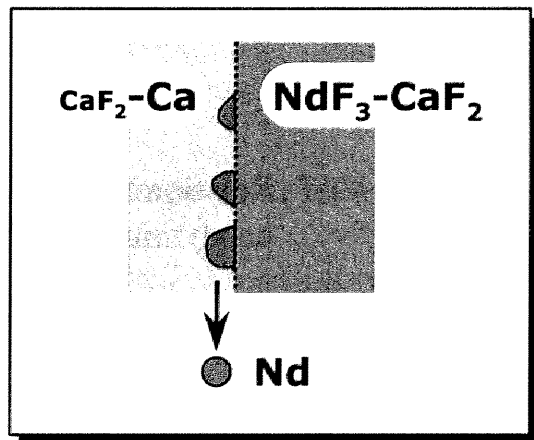
Fig. 4-17 に生成したネオジウム中のフッ素濃度と E_{Ca} の関係を示す。1773 K (▽), 1741 K (●) については, E_{Ca} が増加するにつれて, フッ素濃度は低減したが, 1628 K (○) については若干上昇する傾向を示した。また, 還元温度が低くなるに従い, フッ素濃度は相対的に低下した。したがって, フッ素の混入を抑制するためには, E_{Ca} をできるだけ大きくするか, 還元温度を低くするのが良いことが分かった。

(4) 酸素濃度

Fig. 4-18 にネオジウム中の酸素濃度と E_{Ca} の関係を示す。いずれの温度においても, E_{Ca} が増加するにつれて, 酸素濃度は低減した。これは E_{Ca} の増加に伴って, 過剰なカルシウムが脱酸剤の役割を果たしたためと考えられる。したがって, 酸素の混入を抑制するためには, E_{Ca} をできるだけ大きくするのが良いことが分かった。

4.5.5 還元反応機構

ここでは, Figs. 4-13, 4-14 で認められたスラグの相状態とここまでの実験結果から, 還元反応機構の解明を試みる。まず, 反応進行途中の Ca-NdF₃ 界面付近を考える。生成した CaF₂ は, NdF₃-CaF₂ 系状態図^[4-19], ならびに Ca-CaF₂ 系状態図 (Fig. 4-8) によると, NdF₃, カルシウムのいずれとも融体を形成すると考えられる。しかしながら, Figs. 4-10, 4-14 の結果から, 還元反応の途中では, CaF₂ はカルシウムよりも NdF₃ と融体を形成し易いためか, NdF₃-rich な領域側に溶解して NdF₃-CaF₂ 融体を形成すると考えら



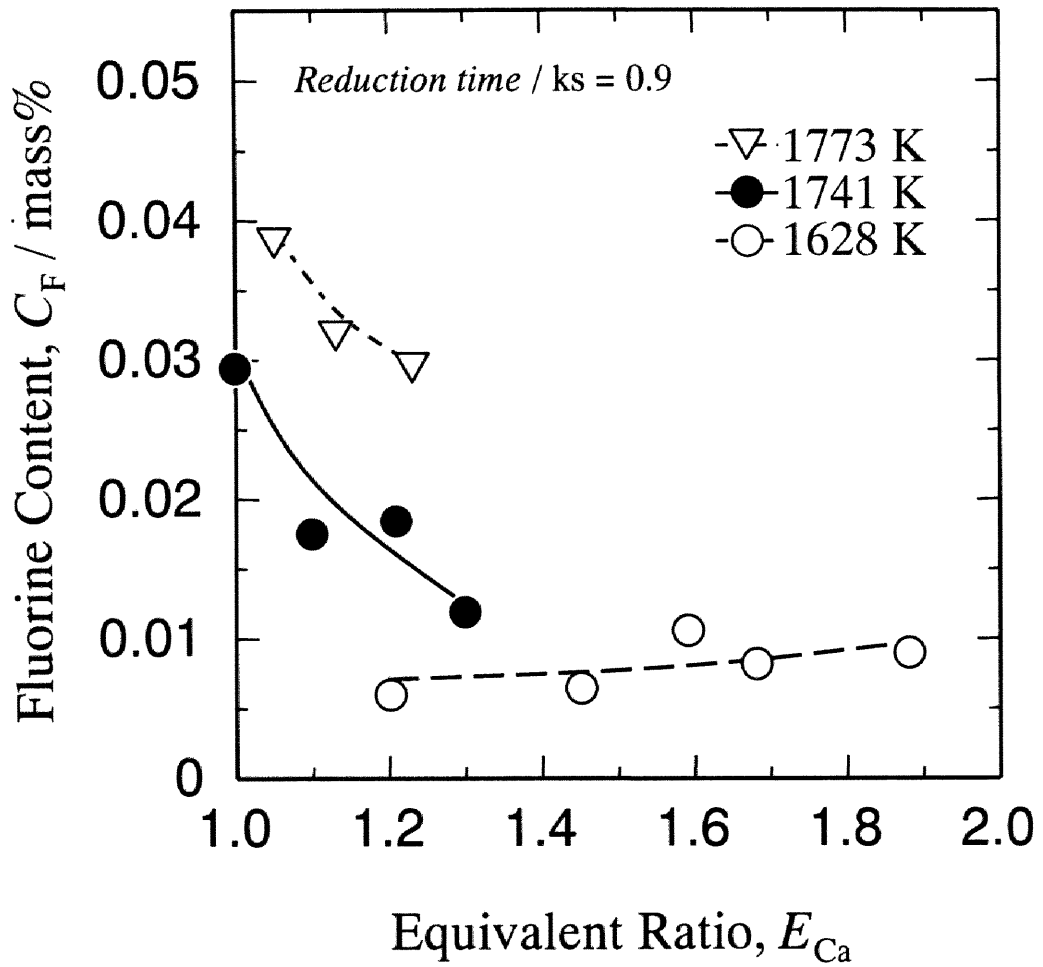


Fig. 4-17 Relation between fluorine content in as-reduced neodymium and E_{Ca} .

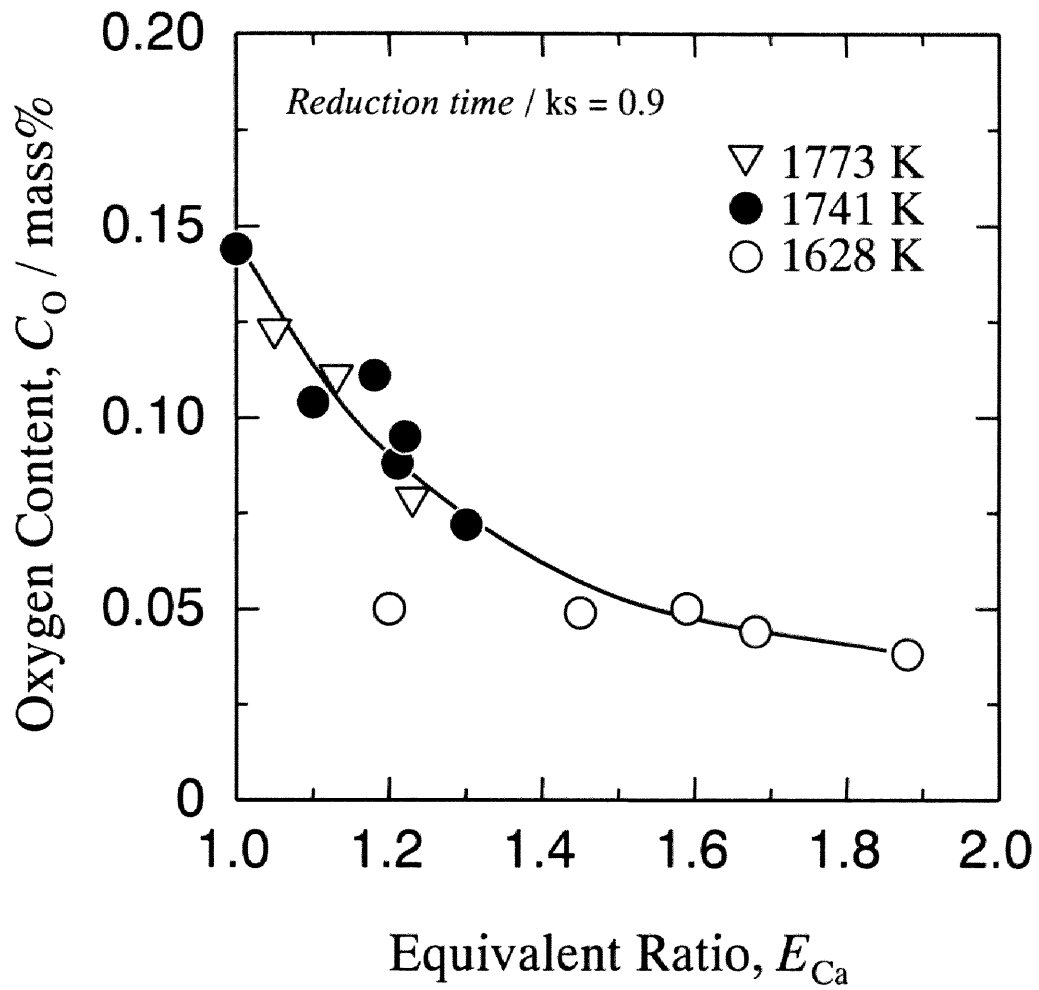


Fig. 4-18 Relation between oxygen content in as-reduced neodymium and E_{Ca} .

れる。したがって、還元反応は、Ca-rich な融体と、この $\text{NdF}_3\text{-CaF}_2$ 融体との間で進行し、ここにネオジウムが生成すると考えられる。生成したネオジウムは、Ca-rich な領域側に溶解するが、ネオジウムがカルシウムの中へ溶解する速度と還元反応によりネオジウムが生成する速度とでは、後者の方がはるかに速いと考えられる。そこで、境界に近い領域で過飽和状態となったネオジウムは、新しい相（ネオジウム粒子）を析出し、これが沈降して坩堝の底部に凝集していくものと考えられる。

4.6 還元工程の最適化

本節では、前節までにおいて得られた NdF_3 のカルシウム還元に関する知見を 4.2 で考えた三つの観点から整理し、還元工程の最適化を図る。

(i)生成ネオジウムスラグ間の分離性の観点から、還元温度は 1628 K 以上である必要がある。その際、 $E_{\text{Ca}} \geq 1.2$ であればスラグの坩堝からの除去性が良好となる。

(ii)還元率の観点からは、還元温度は高温の方が良いが、1740 K 程度で十分であると言える。また、還元率に極大を与える $E_{\text{Ca}}^{\text{max}}$ が存在し、特に、1741 K の時の $E_{\text{Ca}}^{\text{max}} = 1.2$ が最良であり、それ以上の過剰な還元剤（カルシウム）の添加は、還元率に悪影響をおよぼす。

(iii)生成ネオジウム中の不純物濃度の観点からは、

Ca：高温の還元温度、より小さい E_{Ca}

Mo：短時間、低温の還元温度

F：低温の還元温度、より大きい E_{Ca}

O：より大きい E_{Ca}

となる。 E_{Ca} が 1.2 以上の範囲で考えると、モリブデンを除いては還元温度による不純物濃度への影響の差はほとんど認められない。本研究では坩堝材による影響をより明確に見るために、坩堝材としてモリブデンを用いたが、実際には

希土類金属への溶解度が小さいタンタルを用いることにより、坩堝材からの汚染は数 10 mass ppm 程度まで押さえることができ^{[4-10],[4-11]}、さらにそれらについては、VI.章で詳述する真空溶解等の工程により除去可能である。また、低還元温度において高還元温度における還元率と同程度になるためには非常に多量のカルシウムを必要とするといったことから、還元温度は高温の方が良いと考えられる。

以上から本系におけるより効率的な還元条件を検討すると、還元時間を 0.9 ks と一定にした場合、還元温度は 1740 K 程度、カルシウム添加量はネオジムの収率が最良となる $E_{Ca} = 1.2$ となる。

4.7 結 言

NdF₃のカルシウム還元に関する研究を行い、以下の知見を得た。

- ① 生成ネオジムをスラグと分離した塊状で得るためには 1628 K 以上において還元すればよい。
- ② 還元率に極大を与える添加カルシウム量 E_{Ca}^{max} が存在し、1740 K 程度で最高となる。
- ③ 生成ネオジム中のカルシウム濃度は、還元温度の上昇ならびに添加カルシウム量の減少に伴って低下する。
- ④ 生成ネオジム中のモリブデン濃度は、還元温度の低下ならびに還元時間の短縮に伴って低下する。
- ⑤ 生成ネオジム中のフッ素濃度は、還元温度の低下ならびに添加カルシウム量の増加に伴って低下する。
- ⑥ 生成ネオジム中の酸素濃度は、添加カルシウム量の増加に伴って低下する。
- ⑦ (i)生成ネオジム–スラグ間の分離性、(ii)還元率、(iii)生成ネオジム中の不純物濃度の観点から NdF₃のカルシウム還元において、より高純度なネオジムを製造するためには、還元時間を 0.9 ks と一定にした場合、還元温度は 1740 K 程度、カルシウム添加量は、最良の収率が得られる還元反応式の化学当量から計算されるカルシウムモル数より 1.2 倍多い、 $E_{Ca} = 1.2$ とすれば良い。

IV.章の参考文献

- [4-1] 山内睦文: 鉄と鋼, **75**(1989), 1237.
- [4-2] 藤澤敏治, 黒田健介, 山内睦文: 資源と素材, **111**(1995), 895.
- [4-3] 黒田健介, 吉田貴行, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **113**(1997), 179.
- [4-4] B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 1*, Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North Holland Publishing Company, (1978), p.173-232.
- [4-5] 長谷川良佑: 金属, **58**, No. 1, (1988), 52.
- [4-6] 伊藤勝久: 希土類, **18**(1991), 36.
- [4-7] B. J. Beaudry, P. E. Palmer and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Metals*, **93**(1983), 277.
- [4-8] P. E. Palmer, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Metals*, **126**(1986), 134.
- [4-9] C. K. Gupta and N. Krishnamurthy: *Inter. Mat. Rev.*, **37**(1992), 197.
- [4-10] D. H. Dennison, M. J. Tschetter and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Metals*, **10**(1965), 108.
- [4-11] D. H. Dennison, M. J. Tschetter and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Metals*, **11**(1966), 423.
- [4-12] R. B. Griffin and K. A. Gschneidner, Jr.: *Metall. Trans.*, **2**(1971), 2517.
- [4-13] B. J. Beaudry and P. E. Palmer: *Proc. of 11th Rare Earth Research Conf.*, Ed. by J. M. Haschke and H. A. Eick, (1974), p.612-620.
- [4-14] 矢萩民彦: 材料科学, **23**(1987), 126.
- [4-15] 素材高純度化・潜在機能創出プロセスに関する研究委員会編: 素材高純度化・潜在機能創出プロセスに関する調査研究報告書, (1997).
- [4-16] T. B. Massalski, H. Okamoto, R. P. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, The Material Information Society, (1990).
- [4-17] R. S. Roth, T. Negas and L. P. Cook: *Phase Diagrams for Ceramists, vol. V*, The American Ceramic Society, (1983) p.185.
- [4-18] 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五: 岩波・理化学辞典, 第5版, 岩波書店, (1998), p. 272.

- [4-19] 山内睦文, 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(B)(2)) 研究成果報告書, 研究課題番号 07455299, (1997), p.34.
- [4-20] B. D. Lichter and M. A. Bredig: *J. Electrochem. Soc.*, **112**(1965), 506.

V. ハライド系フラックスによる脱酸

5.1 緒言

VII.章で詳述する固相エレクトロトランスポート法は、希土類金属中のガス成分の除去に非常に有効な方法^[5-11]であり、ネオジム中の酸素の除去にも効果的であると考えられる。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^[5-21]。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、ネオジム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。また、前処理としての用途以外にも簡便な処理により効果的な脱酸が行えることは、工業的観点からも意義深い。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。ハライド系フラックスとしては、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、ネオジムのフッ化物である NdF_3 を取り上げた。そこで、処理温度として、 NdF_3 の融点を考慮して 1723 K とし、まず、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し、脱酸後のネオジム中の酸素濃度の理論値を推算した。次に、実験結果と比較して推定した脱酸機構の妥当性を評価した。また、フラックス処理による脱酸限界についても考察した。

5.2 Nd-NdF₃-Nd₂O₃系

NdF₃による脱酸反応を推定するためには、ネオジウム中の酸素がどのような形態でフラックス (NdF₃) 中へ移行するのか、すなわち、ネオジウムと NdF₃ 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-NdF₃-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。III.章の結果から、1723 K においてネオジウムは Nd₂O₃ と平衡することが分かっている。そこでまず、1723 K における Nd-NdF₃-Nd₂O₃ 系について調査し、本系の状態図を作製するとともに、それをもとにして脱酸反応を推定した。

5.2.1 NdF₃-Nd₂O₃系平衡

Nd-O 系については、III.章にて既に検討済みであるため、初めに NdF₃-Nd₂O₃ 系について調査した。

(1) 実験方法

NdF₃ 粉末と Nd₂O₃ ペレット[†]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 hr) 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、NdF₃ は市販の純度 99.9 mass%, 粒度 120 ~ 200 mesh, Nd₂O₃ は市販の純度 99.9 mass%, 粒度 2000 ~ 20000 mesh 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 5-1 に示す。

(2) 結果および考察

実験後の試料は Fig. 5-1 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 Fig. 5-2 に示す。

[†] Nd₂O₃ 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。

Table 5-1 Chemical composition of NdF_3 and Nd_2O_3 supplied from Santoku Kinzoku Kogyo Co. Ltd.

Concentration, C_i / mass%												
NdF_3	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	La_2O_3 /REO	CeO_2 /REO	Pr_6O_{11} /REO	Nd_2O_3 /REO	Sm_2O_3 /REO
		0.30*	<0.01	<0.1	<0.1	0.03	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.01	99.90
Concentration, C_i / mass ppm												
Nd_2O_3	C	N	Fe	Ca	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3		
	870	252	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100

(REO indicates all rare earth oxides.)

* Analytical value measured in the present work.

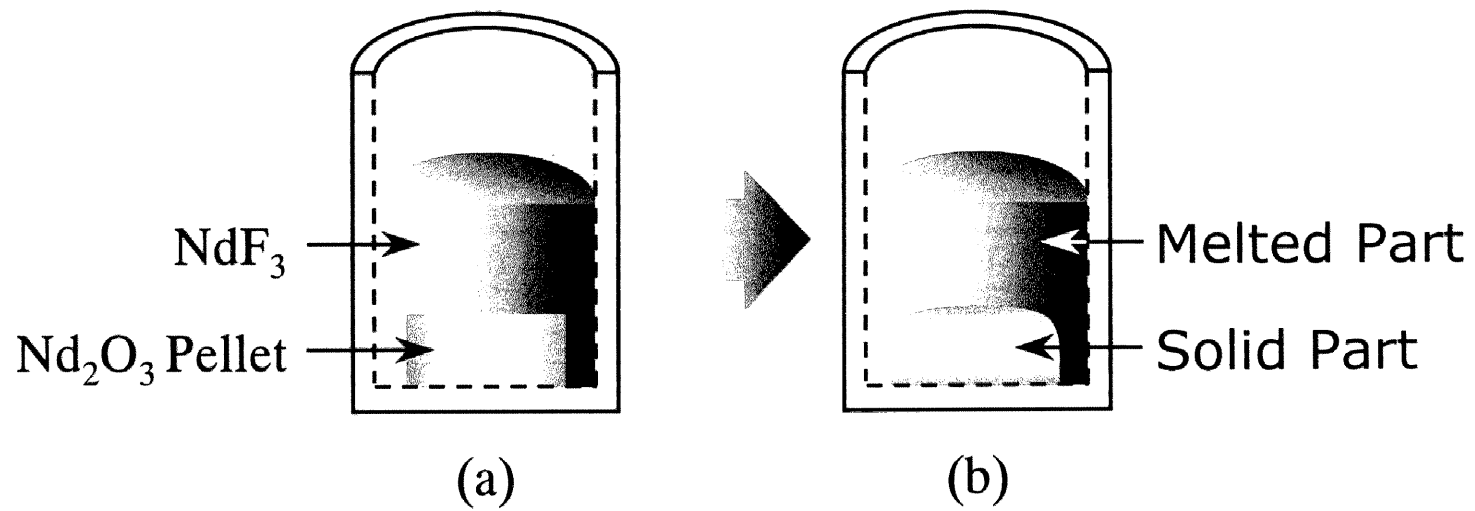


Fig. 5-1 Schematic illustration of specimen (a) before and (b) after the NdF_3 - Nd_2O_3 quasi-binary equilibrium experiment.

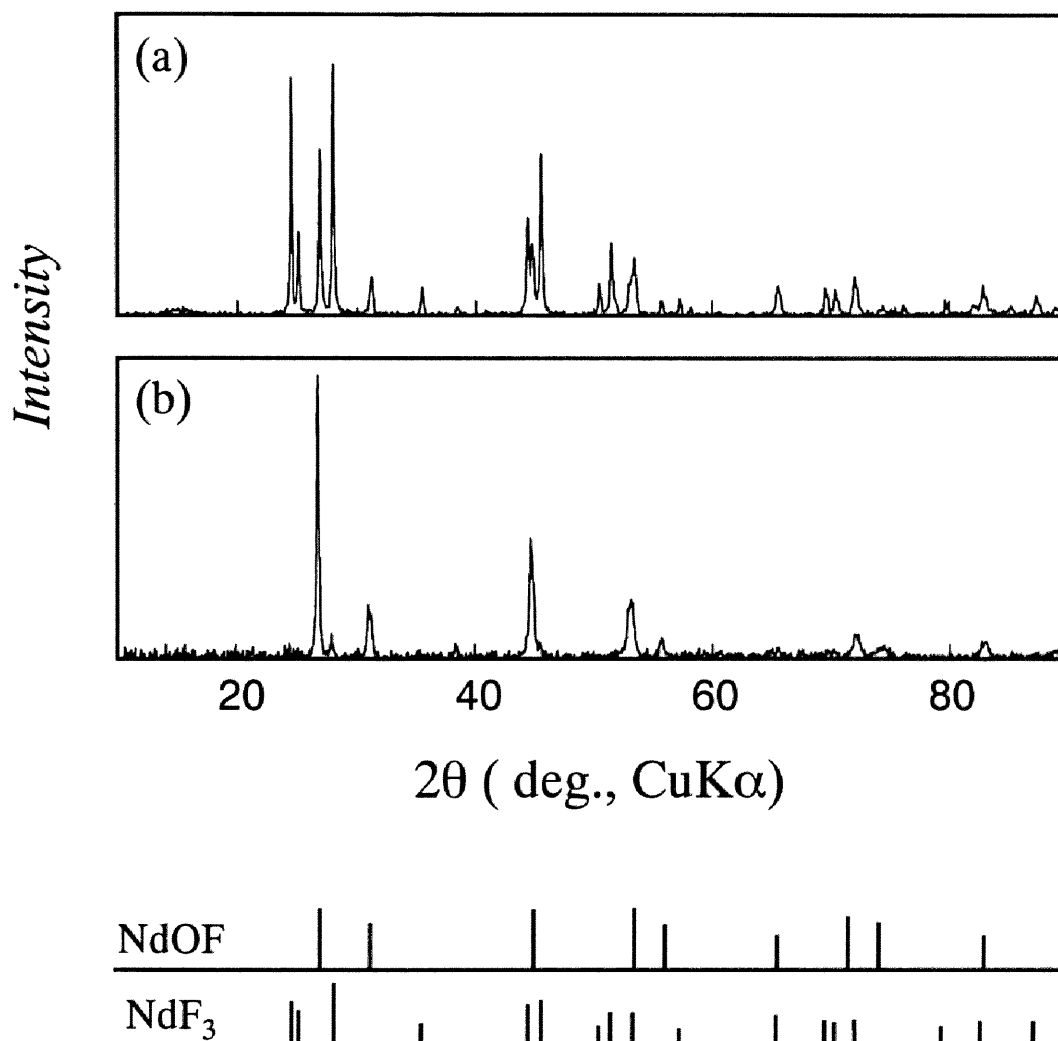


Fig. 5-2 X-ray diffraction pattern of (a) the melted part and (b) the solid part after the experiment.

両相に NdOF のピークが認められ、また、熔融相には NdF_3 のピークも確認できたが、 Nd_2O_3 のピークはどちらの相にも認められなかった。これから、 NdF_3 と Nd_2O_3 が反応し、NdOF が生成したものと考えられる。また、 NdF_3 の方が Nd_2O_3 に対してモル比で過剰な条件で実験したことから、 Nd_2O_3 はほぼ全量が反応して NdOF となり、未反応の NdF_3 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 NdF_3 - Nd_2O_3 系には、間化合物として固相の NdOF が存在することが確認できた。

5.2.2 Nd-NdF₃-NdOF 系平衡

5.2.1 において NdOF 相の存在が確認できたので、次に Nd-NdF₃-NdOF 系の平衡実験を行った。

(1) 実験方法

NdF_3 粉末と NdOF ペレット^{††}、および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、 NdF_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ネオジム以外は 5.2.1 と同様のもので、ネオジムは市販の公称純度 99.9 mass% のものである。購入したネオジムの化学分析の結果を、試料付属の分析表と併せて Table 5-2 中の #1 に示す。

^{††} NdF_3 と Nd_2O_3 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 NdOF ペレットについては、X 線回折分析により NdOF の生成を確認した。

Table 5-2 Chemical composition of neodymium specimens.

	Concentration, C_i / mass ppm											
	O	N	C	La	Ce	Pr	Sm	Ca	Mg	Fe	Al	Si
#1**	290*	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	

* Analytical values measured in the present work.

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

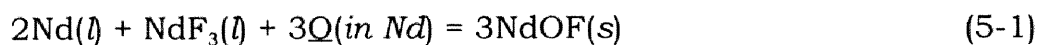
*** Analytical values reported by Nippon Yttrium.

(2) 結果および考察

Fig. 5-3 にネオジウム中の酸素濃度とフッ素濃度, NdF_3 中の酸素濃度の経時変化を示す. この結果, 21.6 ks (6 hr) 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 $\text{Nd}(l)\text{-NdF}_3(l)\text{-NdOF}(s)$ 三相平衡におけるネオジウ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_3 中の平衡酸素濃度として 1.41 mass%, すなわち, NdF_3 中の NdOF のモル分率として 0.174 が得られた.

5.2.3 Nd-NdF₃-Nd₂O₃ 系状態図

5.2.2 で得られた結果より作成した, 1723K における Nd-NdF₃-Nd₂O₃ 系状態図を Fig. 5-4 に示す. 図中の●は本実験により得られた値を示し, ○は式(3-6)から計算した 1723 K における熔融ネオジウムの酸素溶解度を示す. この状態図より, ネオジウムと NdF_3 は二相分離し, 固体の NdOF と共存することから, ネオジウム中の酸素は NdOF の形態で NdF_3 中に移行すると考えることができる. したがって, NdF_3 によるネオジウムの脱酸は, ネオジウムとネオジウム中の酸素と NdF_3 とが反応し NdOF となり, これが NdF_3 中へ移行するという以下のような反応により進行すると推定した.



5.3 フラックス処理後のネオジウム中の酸素濃度の推算

前節までの検討において, Nd-NdF₃-Nd₂O₃ 系状態図の確立ならびに NdF_3 によるネオジウ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ウ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.

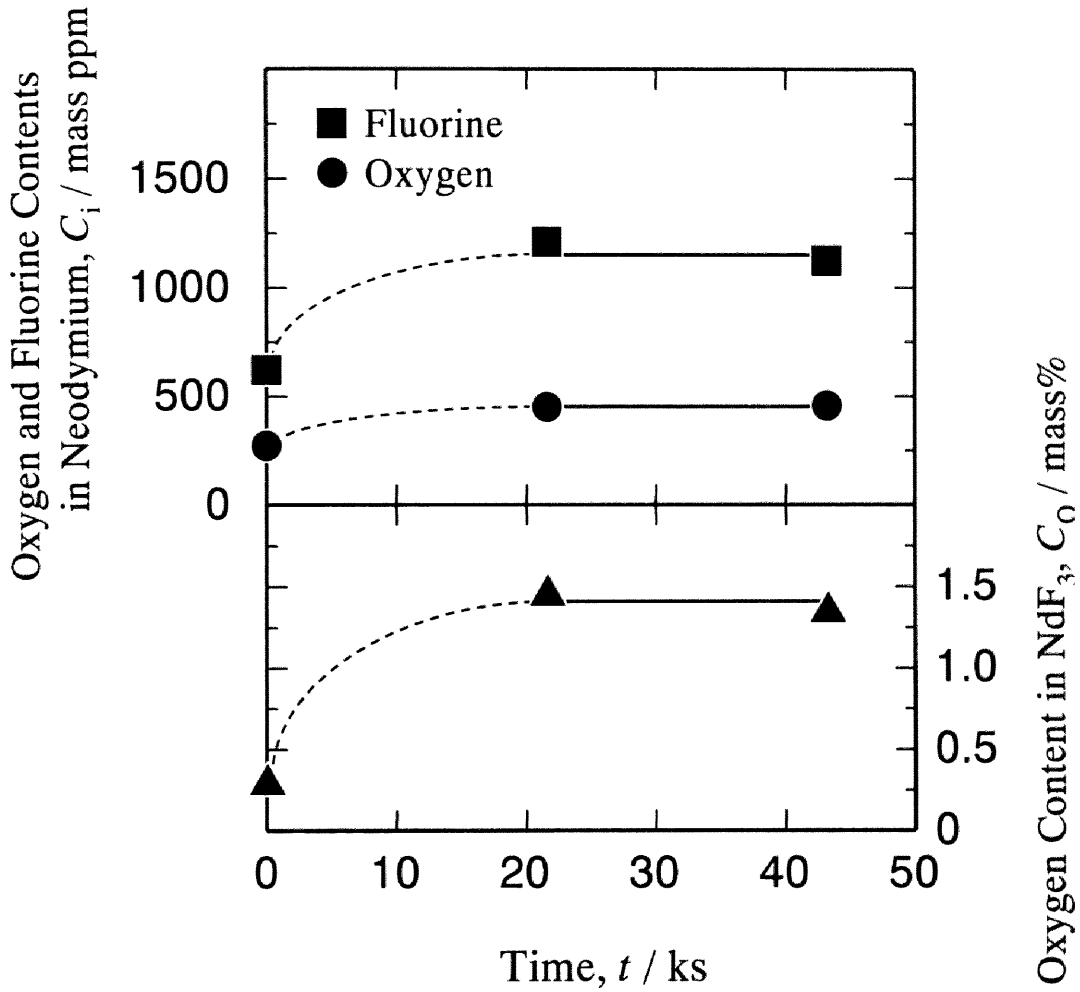


Fig. 5-3 Time dependence of contents of various components on the Nd- NdF_3 -NdOF equilibrium at 1723 K.

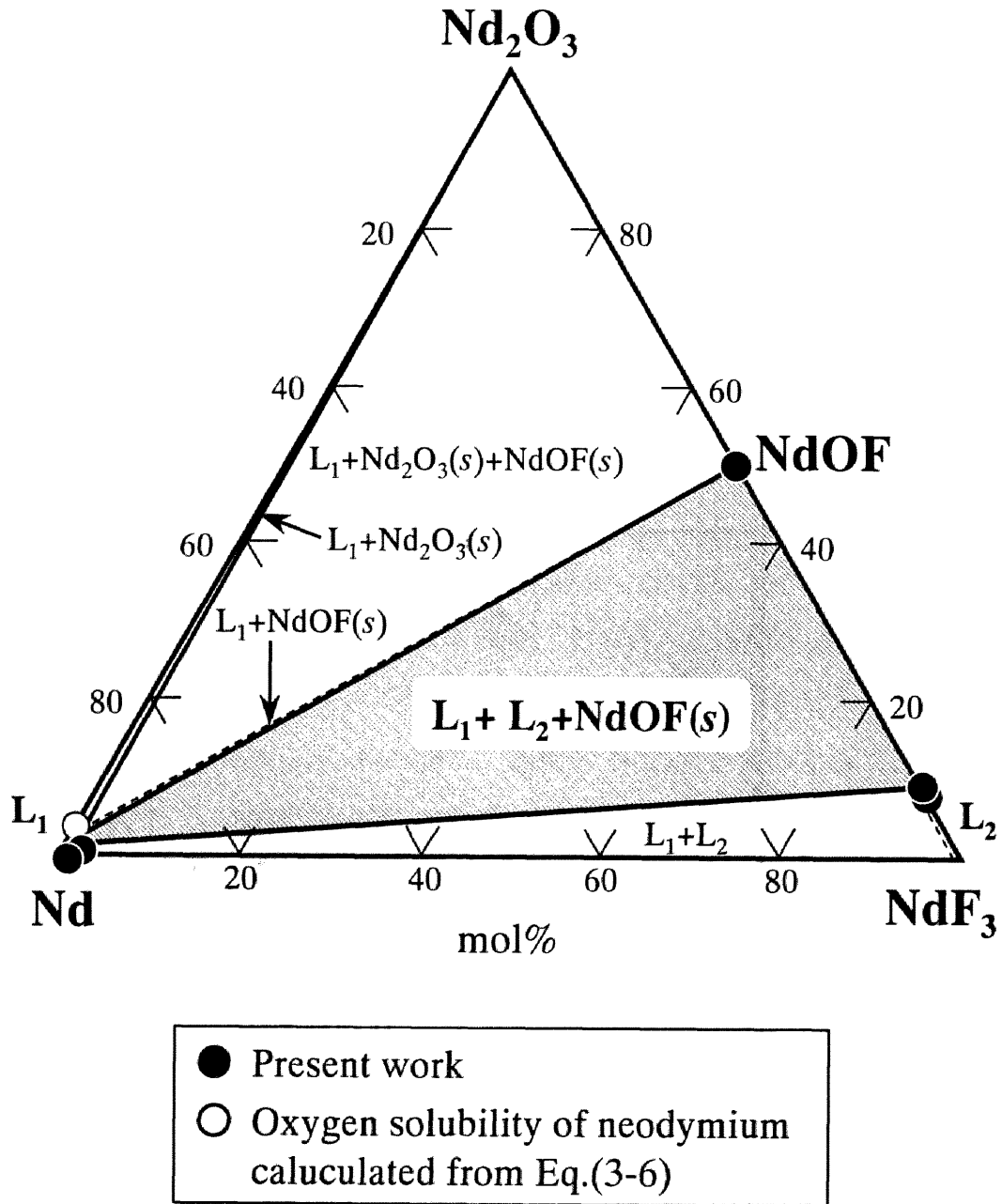
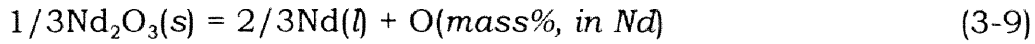


Fig. 5-4 Phase diagram of the Nd-NdF₃-Nd₂O₃ quasi-ternary system at 1723 K.

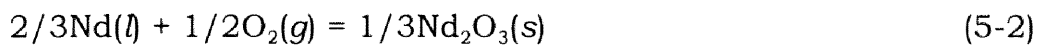
5.3.1 脱酸反応の標準自由エネルギー変化

Nd_2O_3 の解離による溶融ネオジウ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 ΔG° は, III.章の結果から以下のようなになる.



$$\Delta G_{(3-9)}^\circ / \text{J} = 106800(\pm 600) - 63.2(\pm 0.8) \cdot (T / \text{K}) \quad (1373 \sim 1773 \text{ K}) \quad (3-14)$$

式(3-14)と次式に示す Nd_2O_3 の生成反応を組み合わせることにより,



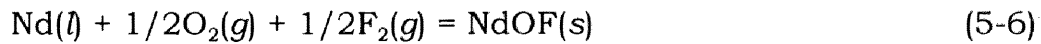
$$\Delta G_{(5-2)}^\circ / \text{J} = -604500 + 95.1(T / \text{K})^{[5-3]} \quad (1395 \sim 2000 \text{ K}) \quad (5-3)$$

溶融ネオジウ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.

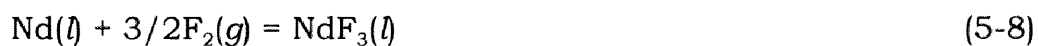


$$\Delta G_{(5-4)}^\circ / \text{J} = -497700(\pm 600) + 31.9(\pm 0.8) \cdot (T / \text{K}) \quad (1395 \sim 1773 \text{ K}) \quad (5-5)$$

また, NdOF ならびに NdF_3 の生成反応およびその標準生成自由エネルギー^{†††}はそれぞれ以下のようなものである.

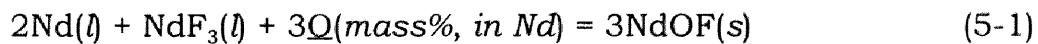


$$\Delta G_{(5-6)}^\circ / \text{J} = -1195000 + 165(T / \text{K})^{[5-4]} \quad (981 \sim 1168 \text{ K}) \quad (5-7)$$



$$\Delta G_{(5-8)}^\circ / \text{J} = -1603000 + 193(T / \text{K})^{[5-3]} \quad (1650 \sim 1800 \text{ K}) \quad (5-9)$$

したがって, 式(5-5), (5-7), (5-9)を組み合わせることにより, 式(5-1)の脱酸反応の標準自由エネルギー変化は, 式(5-10)のように表される.



$$\Delta G_{(5-1)}^\circ / \text{J} = -488900(\pm 1800) + 206.3(\pm 0.8) \cdot (T / \text{K}) \quad (1650 \sim 1773 \text{ K}) \quad (5-10)$$

式(5-10)を用いることにより, 1723 K における式(5-1)の反応の平衡定数 $K_{(5-1)}$

^{†††} 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がないため, 式(5-7)を外挿して利用した.

を以下のように計算することができる.

$$K_{(5-1)} = 11400 \pm 2500 \quad (1723 \text{ K}) \quad (5-11)$$

5.3.2 フラックス処理後のネオジウム中の理論酸素濃度

Nd(l)-NdF₃(l)-NdOF(s)三相平衡状態では, ネオジウムとNdOFの活量は1とおける. 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(5-1)の平衡定数 $K_{(5-1)}$ は以下のように表される.

$$K_{(5-1)} = \frac{a_{\text{NdOF(s)}}^3}{a_{\text{Nd(l)}}^2 \cdot a_{\text{NdF}_3(l)} \cdot h_{\text{O}}^3} = \frac{1}{\gamma_{\text{NdF}_3(l)}(1 - x_{\text{NdOF(s)}})(C_{\text{O}} / \text{mass}\%)^3} \quad (5-12)$$

ここで, a_i はRaoult基準の*i*の活量, h_{O} はmass%表示Henry基準の酸素の活量, $\gamma_{\text{NdF}_3(l)}$ はNdF₃-NdOF融体中のNdF₃のRaoult基準の活量係数, $x_{\text{NdOF(s)}}$ はNdF₃-NdOF融体中のNdOFのモル分率, C_{O} はネオジウム中の酸素濃度(mass%)を示す.

5.2.2で得られた結果を, 式(5-12)中の $x_{\text{NdOF(s)}}$ と C_{O} に代入することにより, 1723 KにおけるNdF₃の活量係数 $\gamma_{\text{NdF}_3(l)}$ が得られる.

$$\gamma_{\text{NdF}_3(l)} = 1.2 \pm 0.2 \quad (1723 \text{ K}) \quad (5-13)$$

また, NdF₃のNdOF溶解度から, 1723 KにおけるNdOFの活量係数 $\gamma_{\text{NdOF(s)}}$ が得られる.

$$\gamma_{\text{NdOF(s)}} = a_{\text{NdOF(s)}} / x_{\text{NdOF(s)}} = 5.73 \quad (1723 \text{ K}) \quad (5-14)$$

NdOFが未飽和の熔融NdF₃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.

$$C_{\text{O}} = \frac{\gamma_{\text{NdOF(s)}} \cdot x_{\text{NdOF(s)}}}{\{\gamma_{\text{NdF}_3(l)}(1 - x_{\text{NdOF(s)}}) \cdot K_{(5-1)}\}^{1/3}} \quad (5-15)$$

また, 式(5-1)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 I 参照).

$$C_{\text{O}} = \frac{100M_{\text{O}}(x_{\text{NdOF(s)}} - x_{\text{O,0}}) \cdot F - C_{\text{O,0}} \cdot M_{\text{f}}(1 - 2/3x_{\text{NdOF(s)}})}{(2/3M_{\text{Nd}} + M_{\text{O}})(x_{\text{NdOF(s)}} - x_{\text{O,0}}) \cdot F - M_{\text{f}}(1 - 2/3x_{\text{NdOF(s)}})} \quad (5-16)$$

ここで, $C_{0,0}$ はネオジウム中の初期酸素濃度 (mass%), $x_{0,0}$ は NdF_3 中の初期 NdOF モル分率, F は式(5-17)で定義されるフラックス比, M_i は i の原子量, M_f は NdF_3 中の酸素を NdOF と見なしたときの初期フラックスの平均分子量を示す.

$$F \equiv \frac{[\text{初期フラックス質量} / \text{g}]}{[\text{初期ネオジウム質量} / \text{g}]} \quad (5-17)$$

フラックス処理後のネオジウム中の理論酸素濃度は, 式(5-15)と式(5-16)を組み合わせることにより計算することができる. 式(5-15)と式(5-16)の関係の一例を Fig. 5-5 に示す. 実線は式(5-15)の平衡関係を, 一点鎖線は式(5-16)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% ($x_{0,0} = 0.036$), 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 NdOF で飽和した後は, 理論酸素濃度は $\text{Nd}(\ell)\text{-NdF}_3(\ell)\text{-NdOF}(\text{s})$ 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 NdOF のモル分率が, 白丸 (○) で示した値以上となると式(5-15)は適用されない.

Fig. 5-6 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. NdF_3 中の初期酸素濃度が 0.30 mass% の場合を実線で, 0.10 mass% の場合を破線で示す. ネオジウ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ウムが得られることが分かる. 一方, ネオジウ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_3 中の酸素によりネオジウ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_3 を使用してフラックス処理をした場合, ネオジウム中の酸素濃度を 90 mass ppm 以下に低下させることができない.

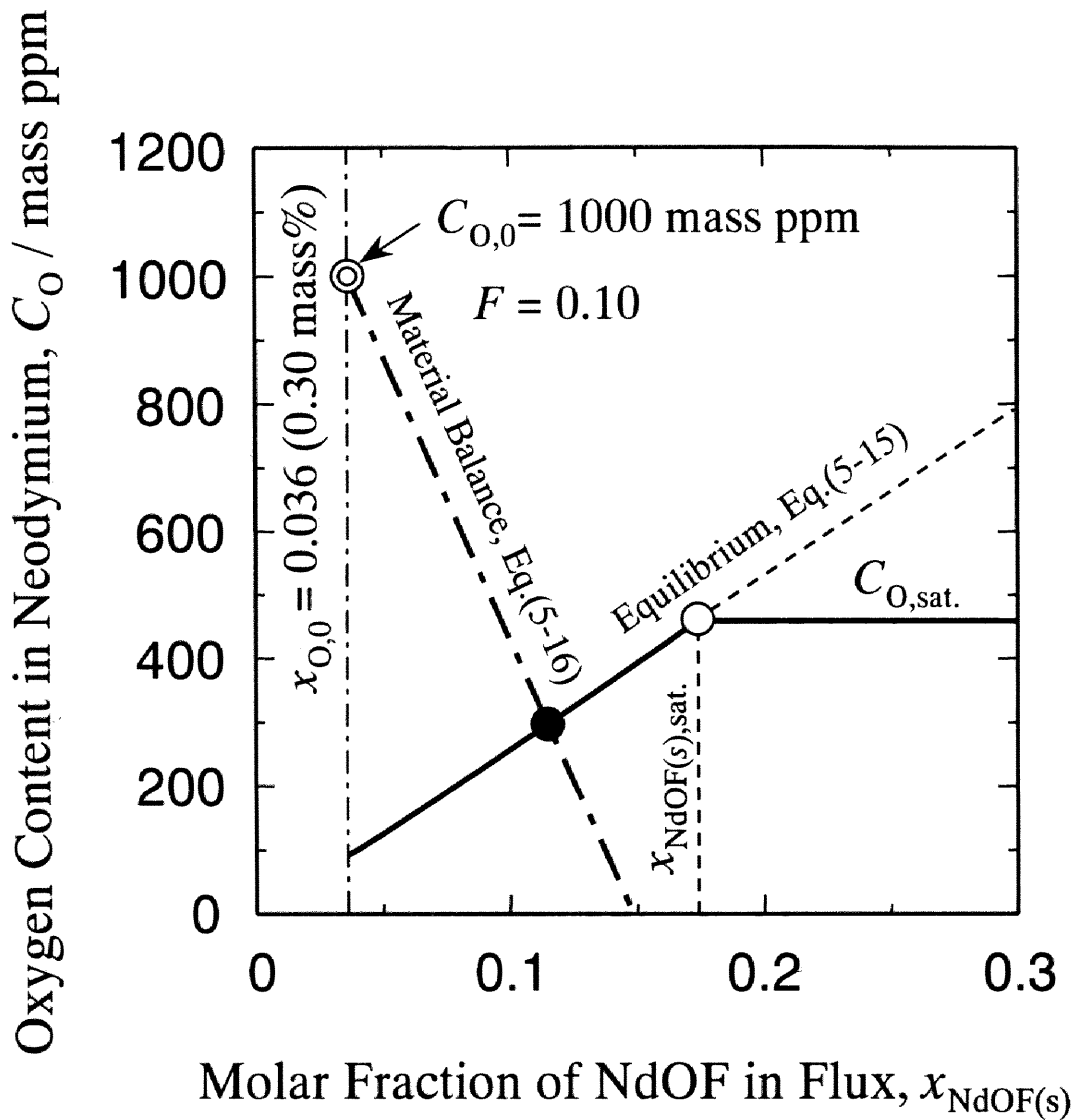


Fig. 5-5 Oxygen content in neodymium against the molar fraction of NdOF in flux.

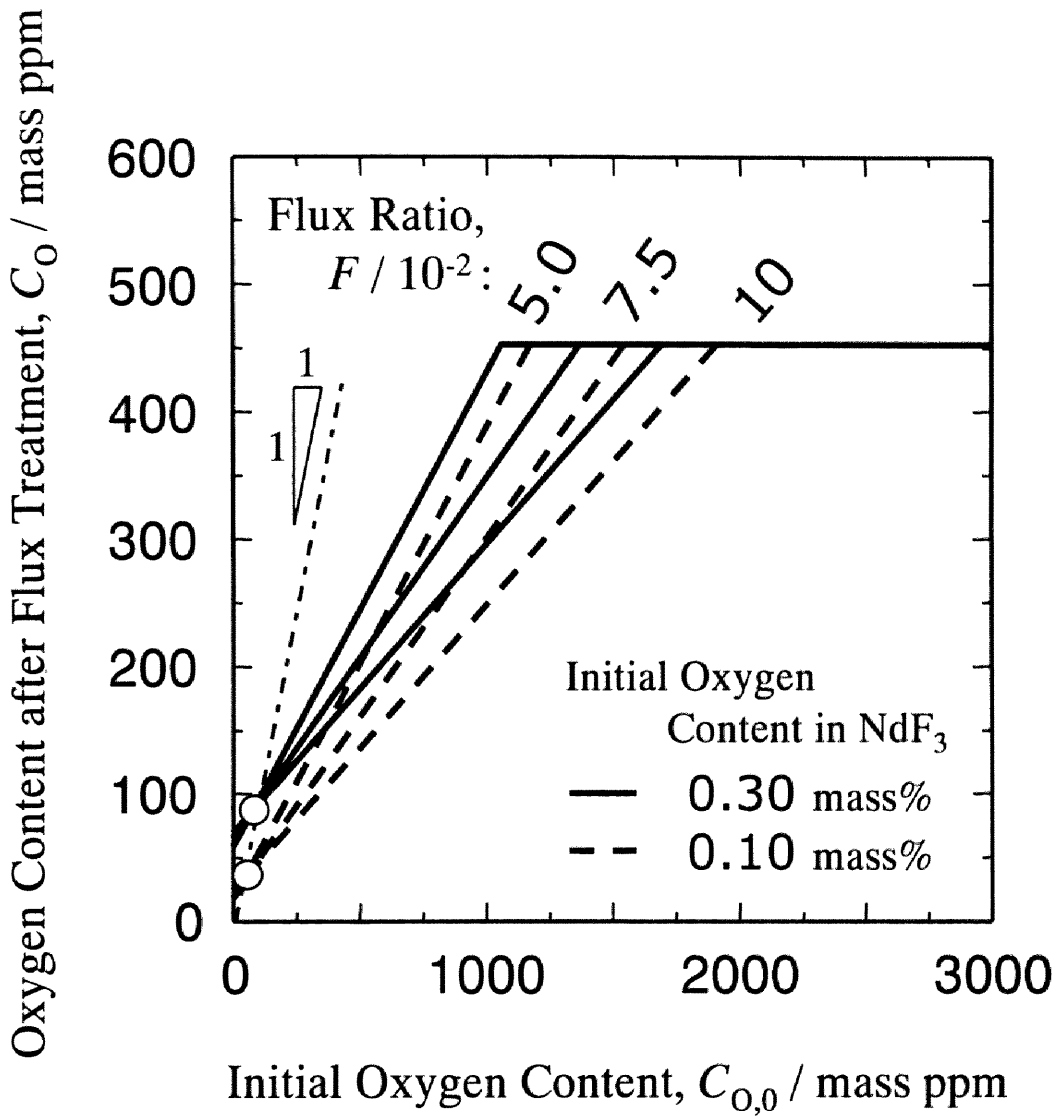


Fig. 5-6 Theoretical oxygen content in neodymium after the flux treatment against the initial oxygen content at 1723 K.

5.4 NdF₃によるネオジムの脱酸

前節までに得られた，NdF₃による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。

5.4.1 実験方法

NdF₃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，ネオジムについては所定の前処理を施した後，酸素，フッ素，モリブデンの定量分析に，また，NdF₃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NdF₃は5.2.1と同様のもので初期酸素濃度は0.3 mass%，ネオジムは市販の酸素濃度が290～2500 mass ppm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 5-2中の#2～#4に示す。

5.4.2 結果および考察

(1) ネオジム中の酸素濃度の経時変化

Fig. 5-7に種々のフラックス比における，ネオジ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 hr)以降はほぼ一定値となった。また，理論計算から予測された通り，フラックス処理後のネオジム中の酸素濃度は，フラックス比が大きいほどより低下した。

^{†††} 酸素濃度が1800 mass ppm以上の試料については，Nd₂O₃ペレットと溶解することにより調製した。

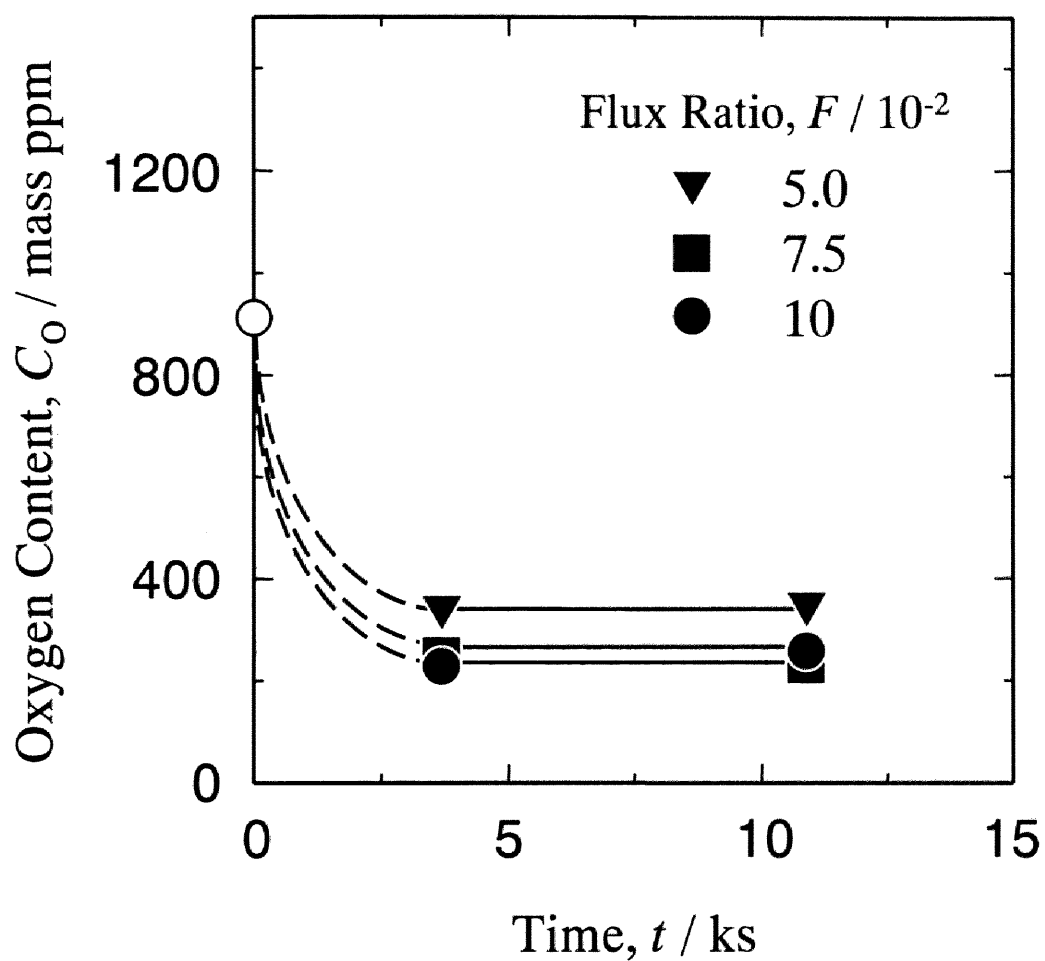
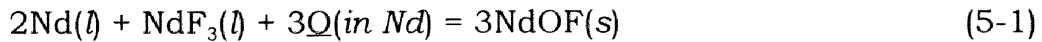


Fig. 5-7 Time dependence of oxygen content in neodymium at 1723 K.

(2) 理論値と実験値との比較

Fig. 5-8 に実験結果を，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(5-1)）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，ネオジム中の初期酸素濃度と 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．

(3) 他の不純物の影響

Fig. 5-9 にフラックス比 0.10 においてフラックス処理したネオジム中のフッ素濃度とモリブデン濃度の経時変化を，酸素濃度の経時変化と併せて示す．フラックス処理により脱酸は行われるが，フラックスからのフッ素や坩堝材による汚染が起こることが分かる．したがって，これらの不純物については後の工程により除去する必要があるが，その方法としては，VI.章で詳述する真空溶解処理が有効であると考えられる．

5.5 フラックス処理による脱酸限界

5.3.2 で指摘したように， 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. 5-6 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．

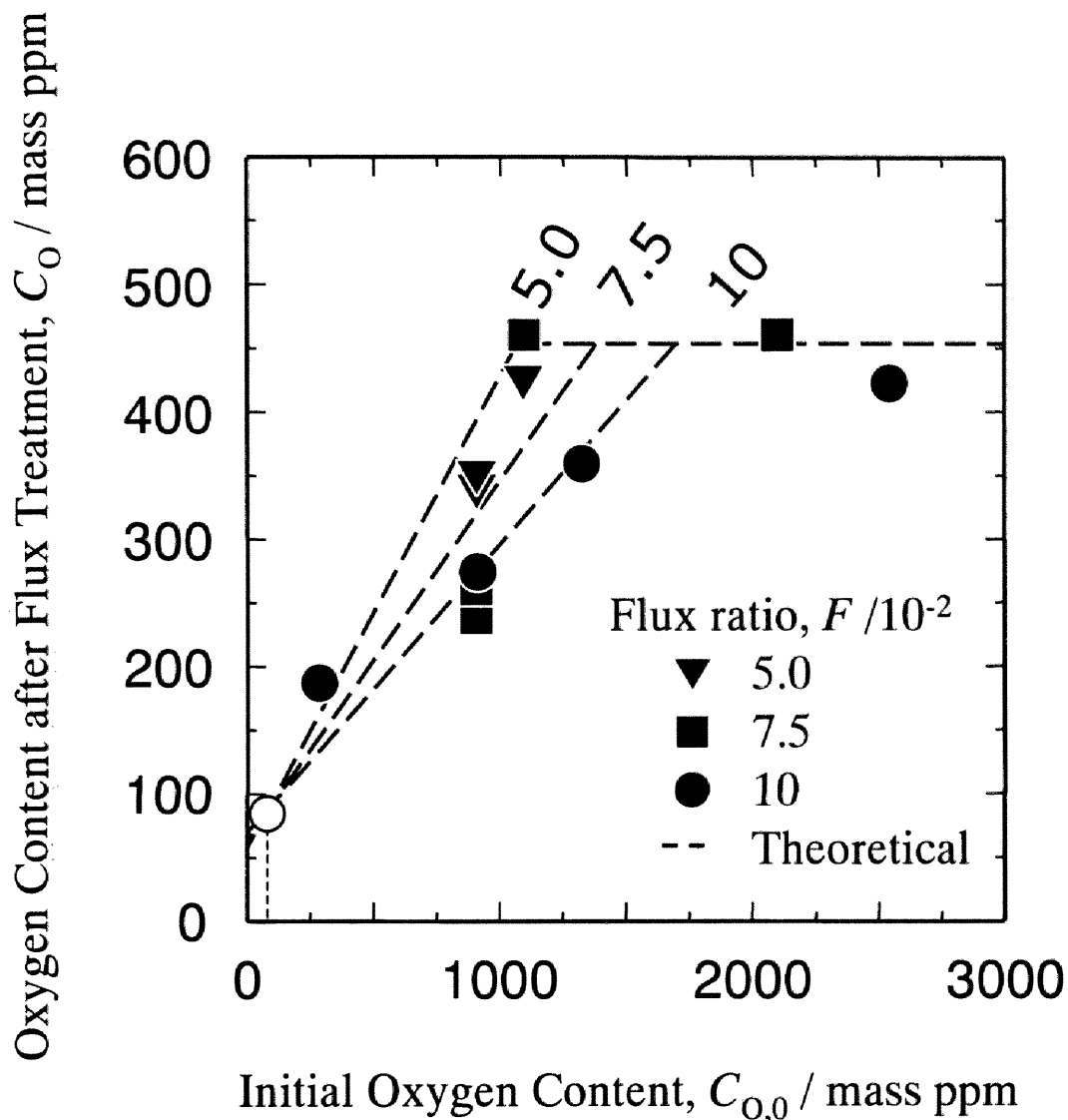


Fig. 5-8 Comparison between theoretical and experimental oxygen content in neodymium after the flux treatment at 1723 K. (Initial oxygen content in NdF_3 is 0.30 mass%.)

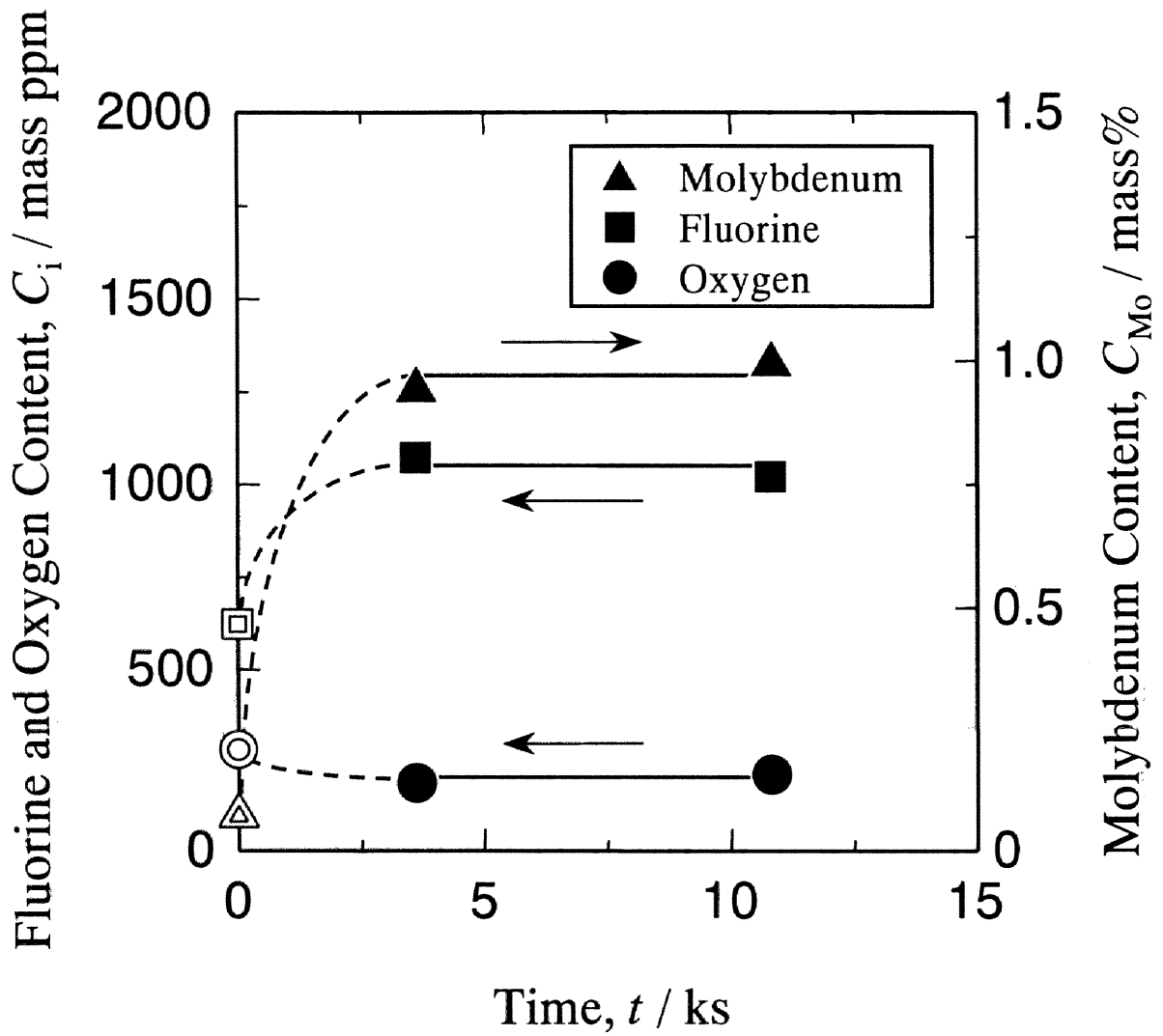


Fig. 5-9 Time dependence of fluorine, molybdenum and oxygen content in neodymium for $F = 0.1$ at 1723 K.

そこで、フラックス処理による脱酸限界を考察する。Fig. 5-10 に NdF_3 中の初期酸素濃度と脱酸限界の関係を示す。 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、 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。すなわち、フラックス処理による脱酸限界は、 NdF_3 中の初期酸素濃度に大きく依存する。

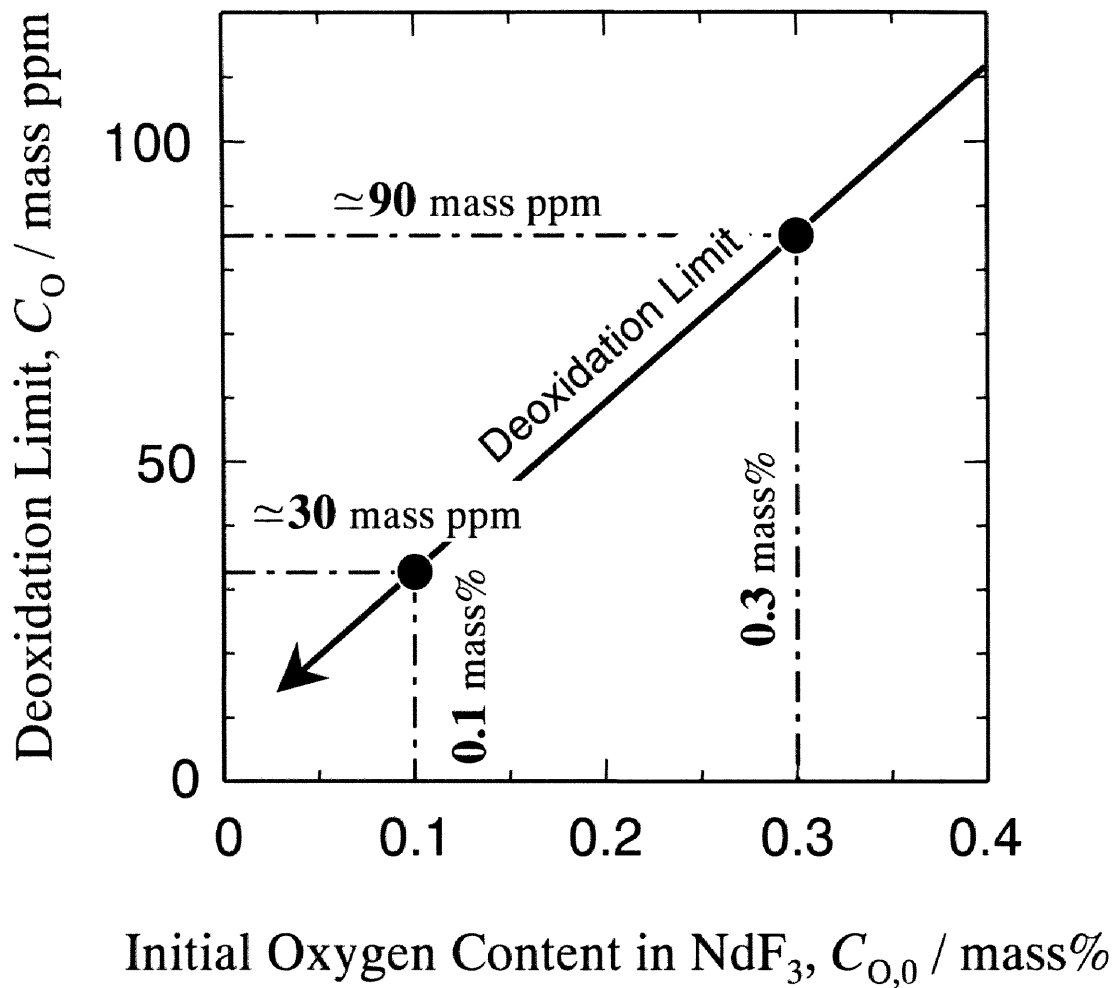
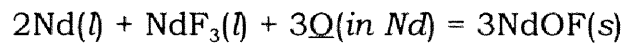


Fig. 5-10 Effect of initial oxygen content in NdF_3 on the deoxidation limit at 1723 K.

5.6 結 言

ネオジウム中の酸素の除去に NdF_3 による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。

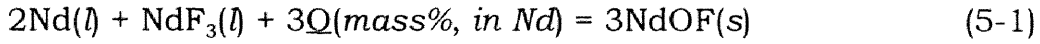
- ① ネオジウム中の酸素は NdOF の形態で NdF_3 中に移行し、脱酸反応は以下のように表せる。



- ② ネオジウ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ウムが得られる。
- ③ ネオジウム中の初期酸素濃度と 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が計算により求められる。
- ④ 脱酸限界は NdF_3 中の初期酸素濃度に依存する。

Appendix I

脱酸反応を以下に示す.



初めに, ネオジムから移行する酸素のモル数 O_{Nd} を考える. ネオジム中から移行する酸素の質量は,

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

と表せる. ここで, m_{Nd} はネオジムの質量 (g), $C_{\text{O},0}$ はネオジム中の初期酸素濃度 (mass%), C_{O} は脱酸後の酸素濃度, M_i は i 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,

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

となる.

次に, NdF_3 中に移行する酸素のモル数 O_f を考える. NdF_3 中の酸素はすべて NdOF の状態であると考え, 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 NdOF モル分率を $x_{\text{NdOF},0}$, 脱酸後のフラックス中の NdOF モル分率を x_{NdOF} とすると, NdF_3 中に移行する酸素のモル数 O_f は,

$$O_f = (n_f + 2/3O_f)x_{\text{NdOF}} - n_f x_{\text{NdOF},0} \quad (\text{A1-3})$$

となり, 式(A1-3)を整理することにより,

$$O_f = n_f \frac{x_{\text{NdOF}} - x_{\text{NdOF},0}}{1 - 2/3x_{\text{NdOF}}} \quad (\text{A1-4})$$

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ム中の酸素濃度 C_{O} は,

$$C_{\text{O}} = \frac{100M_{\text{O}}(x_{\text{NdOF}(s)} - x_{\text{O},0}) \cdot F - C_{\text{O},0} \cdot M_f(1 - 2/3x_{\text{NdOF}(s)})}{(2/3M_{\text{Nd}} + M_{\text{O}})(x_{\text{NdOF}(s)} - x_{\text{O},0}) \cdot F - M_f(1 - 2/3x_{\text{NdOF}(s)})} \quad (5-16)$$

と表せる.

V.章の参考文献

- [5-1] 黒田健介, 吉田貴行, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **113**(1997), 179.
- [5-2] 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.
- [5-3] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances, Second Edition*, VCH, (1993).
- [5-4] J. Chunlin and X. Zhengping: *J. Less-Common Metals*, **158**(1990), 191.

VI. 真空溶解による不純物の除去

6.1 緒言

カルシウム還元により製造し、さらにフラックス処理による脱酸を施したネオジム中には、それらのプロセスに起因するカルシウムや坩堝材、フッ素が不純物として多量に含まれている。これらの不純物のうち、カルシウムやフッ素については、蒸気圧がネオジムに比べて非常に高いことから、真空中で溶解することにより、蒸発による除去が期待できる。また、坩堝材については低温で溶解することによる析出除去が期待できる。さらに、真空中で溶解することは、ネオジムの酸化防止につながると考えられる。そこで本章では、種々の因子を変化させて真空溶解処理を行い、ネオジム中のカルシウムの蒸発除去を主目的として、坩堝材（モリブデン）、フッ素、酸素といった不純物の除去について検討した。さらに、実験結果にもとづいて、ネオジム中のカルシウムの蒸発機構、最適真空溶解条件についても検討した。

6.2 真空溶解に影響をおよぼす因子

真空溶解に影響をおよぼす因子としては、①溶解温度、②溶解時間、③初期不純物濃度、④攪拌条件、⑤圧力（真空度）、⑥蒸発界面積、⑦溶解量、⑧坩堝材が考えられる。これらのうち、⑤圧力（真空度）は実験装置に付随する真空ポンプの性能および装置の形状に依存するものであり、しかも装置内の圧力を任意に制御することは困難である。したがって、圧力（真空度）は使用した実験装置で達成できる最低圧力値とした。そこで、本研究では、⑤から⑧の条件が一定の下で、①、②、③、④の4つの因子が、ネオジウム中の不純物（Ca, Mo, F, O）の除去精製におよぼす影響について検討した。さらに、上記の検討において得られた知見にもとづいて、ネオジウム中のカルシウムの蒸発機構の解明を試みた。

6.3 ネオジウム中のカルシウムの除去限界

加藤が推定した Nd-Ca 系の状態図を Fig. 6-1^[6-11]に示す。この図から Nd-Ca 系は液相において二相分離を示し、しかもネオジウムとカルシウムの相互溶解度は非常に小さいことが分かる。そこで、 L_1 相において、ネオジウムに対しては Raoult's Law が成立し、カルシウムに対しては Henry's Law が成立すると仮定し、ネオジウム中のカルシウムの無限希薄における Raoult 基準の活量係数、 γ_{Ca}° を式(6-1)の様に仮定し、Fig. 6-1 から読みとったネオジウムのカルシウム溶解度、 $x_{Ca,sat}$ から算出した。さらに式(6-1)で計算した γ_{Ca}° から、式(6-2)で示される蒸発係数、 α_{Ca} を算出した^{[6-2],[6-3]}。

$$\gamma_{Ca}^{\circ} = 1 / x_{Ca,sat} \quad (6-1)$$

$$\alpha_{Ca} = \gamma_{Ca}^{\circ} \frac{P_{Ca}^{\circ}}{P_{Nd}^{\circ}} \left(\frac{M_{Ca}}{M_{Nd}} \right)^{1/2} \quad (6-2)$$

ここで、 x_i 、 P_i 、 M_i はそれぞれ、 i 成分のモル分率、蒸気圧、原子量を示し、蒸

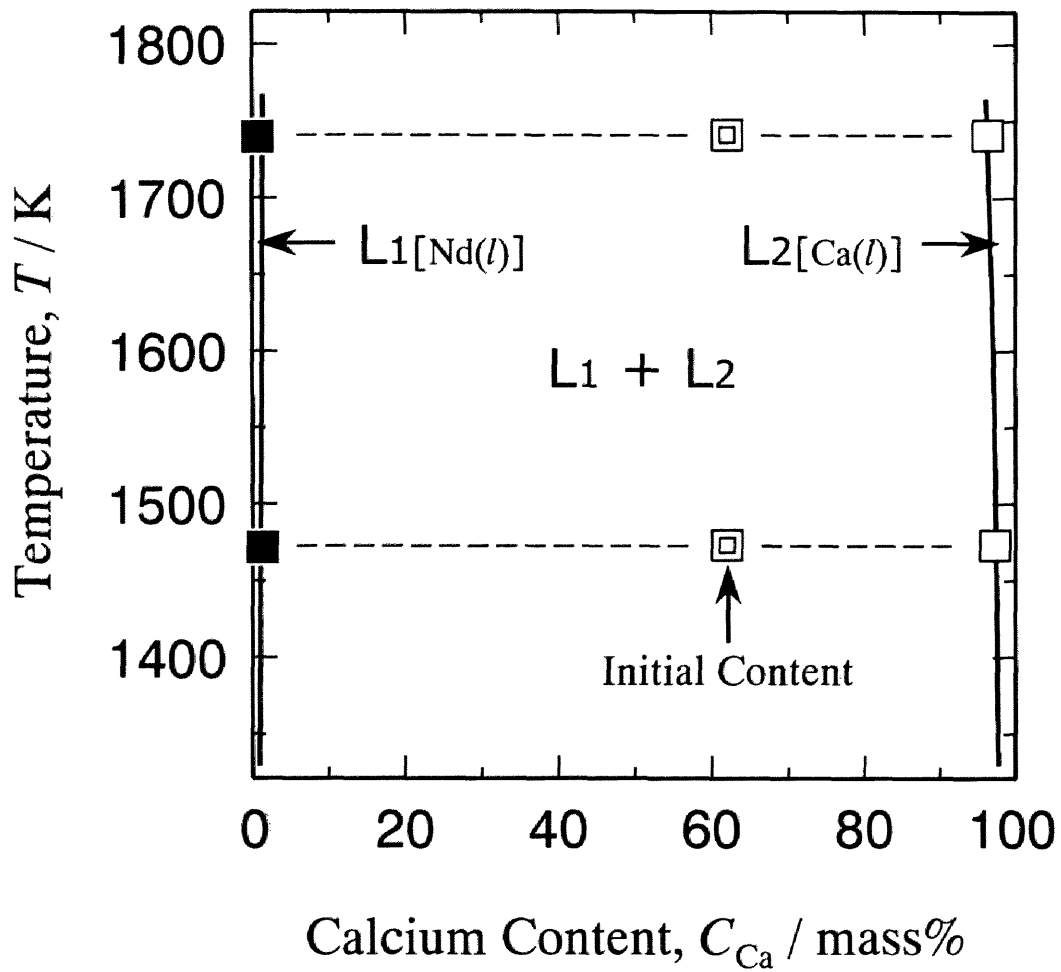


Fig. 6-1 Estimated phase diagram of the Nd-Ca system.

気圧の上付の丸 (°) は純粋な i 成分の蒸気圧を示す. 種々の温度における γ_{Ca}° と α_{Ca} の計算結果を Table 6-1 に示す. 蒸発係数 α_{Ca} は非常に大きい値となることから, ネオジウム中のカルシウムは真空溶解により, 効果的に除去できるものと推測される.

次に真空溶解を行った際に反応容器内の圧力が, ネオジウムとカルシウムの蒸気圧の和となっていると仮定し, ネオジウム中のカルシウム濃度と反応容器内の圧力の関係を考える. ネオジウムとカルシウムの蒸気圧と組成との関係は上記の仮定から,

$$P_{Nd} = P_{Nd}^\circ x_{Nd} \quad (6-3)$$

$$P_{Ca} = \gamma_{Ca}^\circ P_{Ca}^\circ x_{Ca} \quad (6-4)$$

とおける. 式(6-3), (6-4)から計算した全圧 ($P_{Nd} + P_{Ca}$) とネオジウム中のカルシウム濃度との関係を温度をパラメータにして Fig. 6-2 に示す. この図から, 一定の圧力の下では, より高温で処理した方がカルシウム濃度を低下させやすいことが分かる. 本実験での使用を考えているロータリーポンプで達成可能な圧力は, 10 Pa 程度であると想定される⁶⁻⁴⁾ので, ネオジウム中のカルシウムは数 mass ppm 程度まで除去できると予測される. また, カルシウム濃度を 1 mass ppm 以下まで低減するためには, 反応容器内の圧力を 1 Pa 程度以下まで下げられる能力を持つ真空ポンプを具備した真空装置を使用して, 真空溶解を行う必要があると言える.

6.4 実験方法

6.4.1 実験条件

(1) 溶解温度

前節における推測から, ネオジウム中のカルシウムを蒸発除去するには, ネオジウムの融点より数百度高い温度で真空溶解すれば可能であると考えられる. と

Table 6-1 Estimated Raoultian activity coefficients of calcium at infinite dilution and evaporation coefficients.

Temp. / K	$x_{\text{Ca,sat}}$	$\gamma_{\text{Ca}}^{\circ} = 1/x_{\text{Ca,sat}}$	α_{Ca}	$P_{\text{Ca}}^{\circ} / \text{Pa}$	$P_{\text{Nd}}^{\circ} / \text{Pa}$
1295	0.0018	560	4.64×10^8	2297.6	0.0053
1373	0.0072	140	5.30×10^7	5233.5	0.0262
1473	0.0079	130	2.04×10^7	13236.2	0.1602
1573	0.0086	120	8.71×10^6	29750.9	0.7780

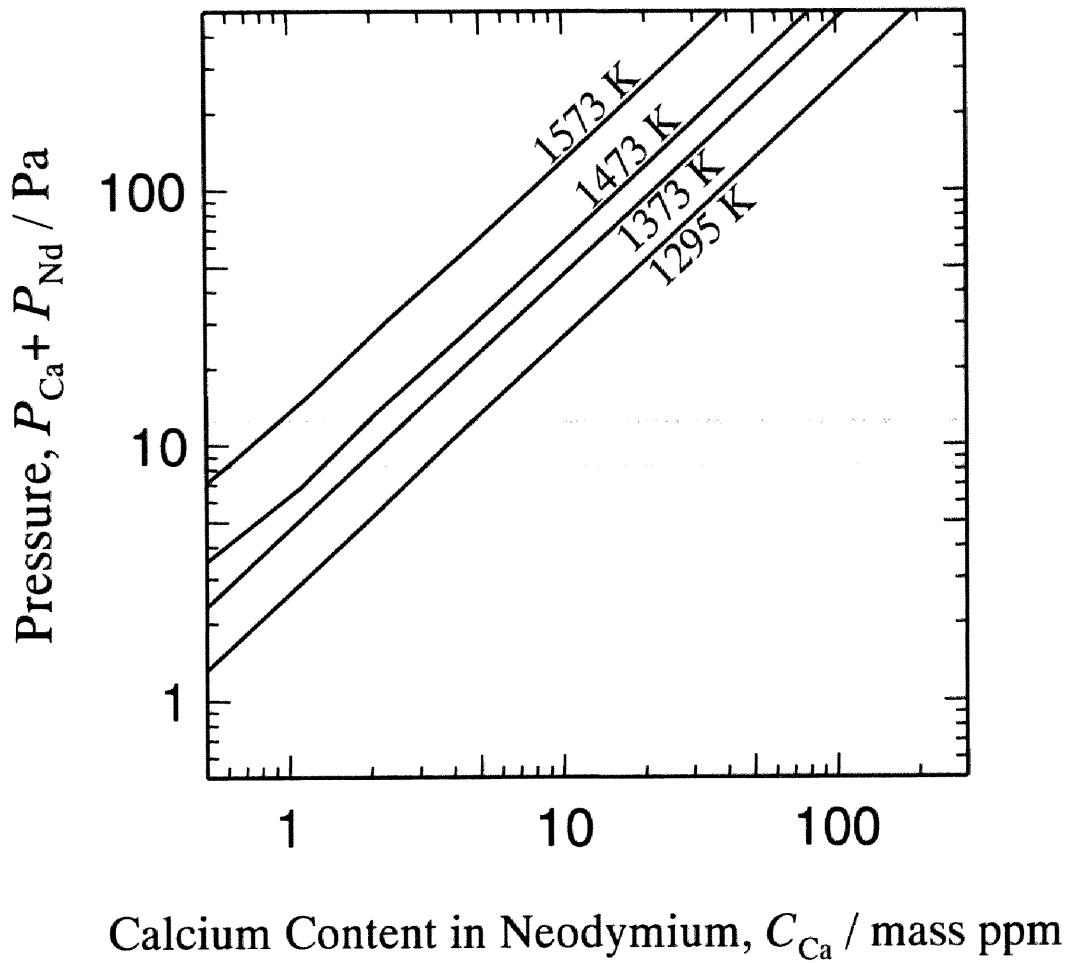


Fig. 6-2 Relation between total pressure and calcium content in neodymium.

ころが、ネオジウム中のフッ素の一部は、 NdF_3 や CaF_2 の形で混入していると考えられ、それらを蒸発除去するためには Fig. 6-3 より、1600 K 以上で溶解を行う必要がある。過去の報告^{16-51,16-61}によると、2073 K 以上という高温において真空溶解を行った例もある。しかし、ネオジウム中のフッ素の存在形態については、本研究においては明らかにするまでには至っておらず、また、ネオジウムとフッ化物との蒸気圧差はほとんどないため、1600 K 以上の高温で真空溶解したとしても、フッ化物の効果的な除去は期待できないと考えられる。さらに溶解温度の上昇は IV. 章の結果を考慮すると、坩堝材の混入を増加させる要因になると考えられるため、そのような高温での溶解は不適切であると考えた[†]。したがって、本研究では溶解温度として、ネオジウムの融点直上の 1295 K、ならびに 1373 K, 1473 K, 1573 K とした。

(2) 溶解時間

溶解時間は、溶解直後から 7.2 ks (2 hr) まで変化させた。なおモリブデンの析出実験の際は、10.8 ks (3 hr) まで延長して行った。

(3) 初期不純物濃度

真空溶解ではカルシウムの除去を第一目的にしていること、ならびに、カルシウムの蒸発機構の検討のため、対象とした不純物のうち、カルシウムの初期濃度については一定となる様にし、他の不純物については若干のバラツキを容認した。初期カルシウム濃度は、IV. 章の結果を踏まえ、 $E_{\text{Ca}} \approx 1.2$ における還元後のカルシウム濃度の 0.9 mass% に設定した。また、初期カルシウム濃度の影響を調べるために、高濃度の 1.78 mass%、ならびに低濃度の 0.43 mass%、0.04 mass% についても検討した。

初期モリブデン濃度は 0.11 ~ 0.17 mass%、初期フッ素濃度は 0.009 ~ 0.011 mass% および 0.043 mass%、初期酸素濃度は 0.09 ~ 0.17 mass% と

[†] 実操業を考えた場合、坩堝材の混入は反応容器の浸食を意味する。したがって、坩堝材の混入を極力抑えることができる条件が望ましい。

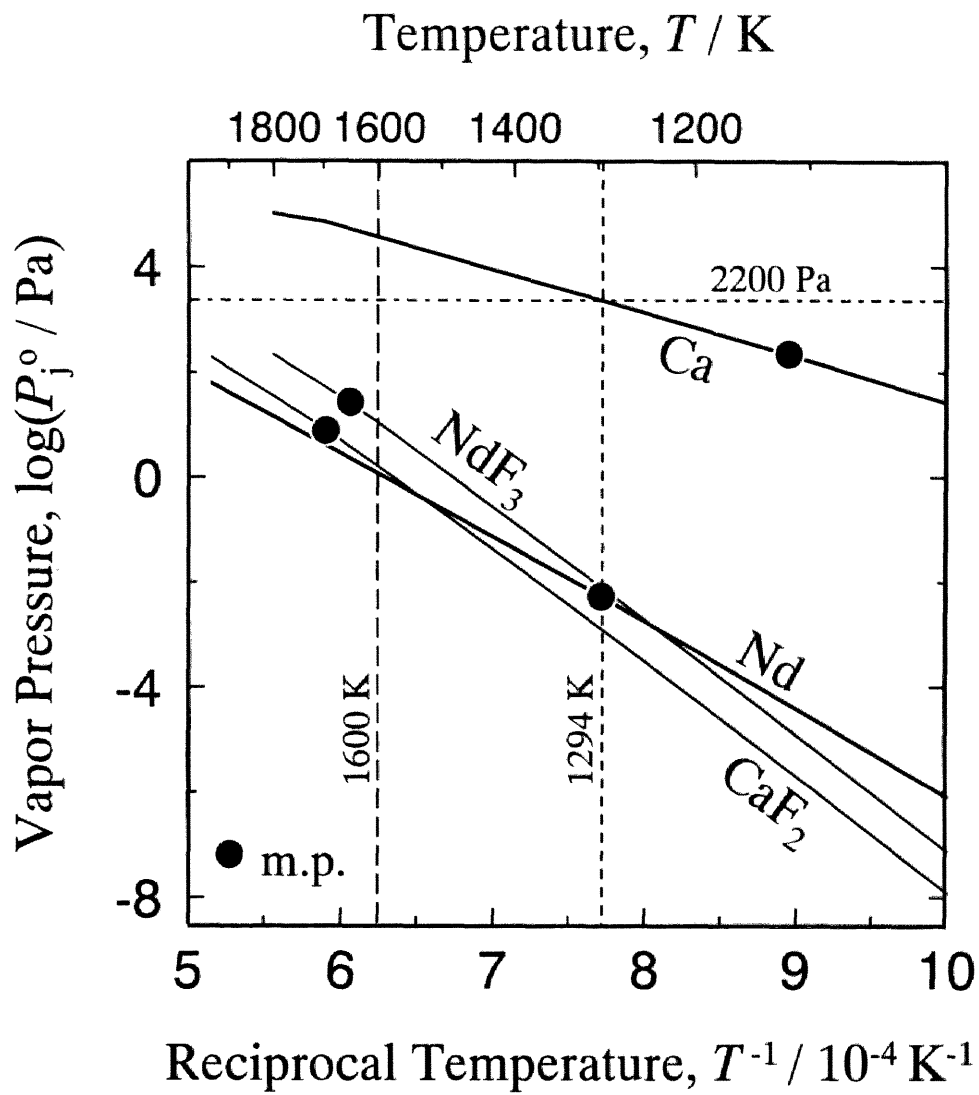


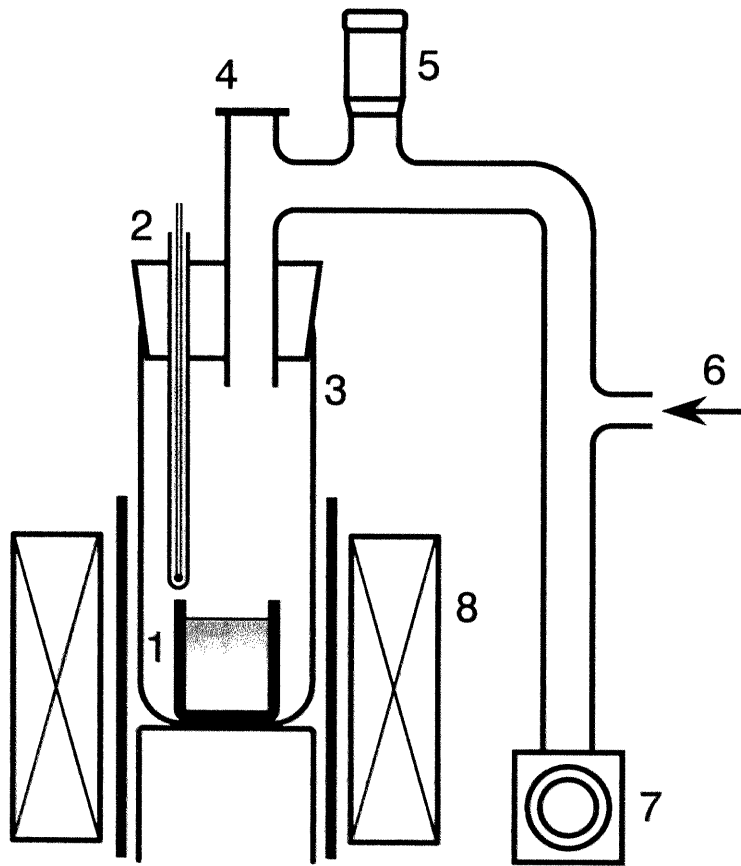
Fig. 6-3 Vapor pressure of neodymium, calcium and their fluorides.

した。なお、初期モリブデン濃度については、カルシウム還元後、あるいは、さらにフラックス処理を施した後のネオジム中のモリブデン濃度が、上記の設定濃度より高いことから、高濃度の 0.70 mass%, 0.97 mass% の場合についても検討した。

6.4.2 実験装置および方法

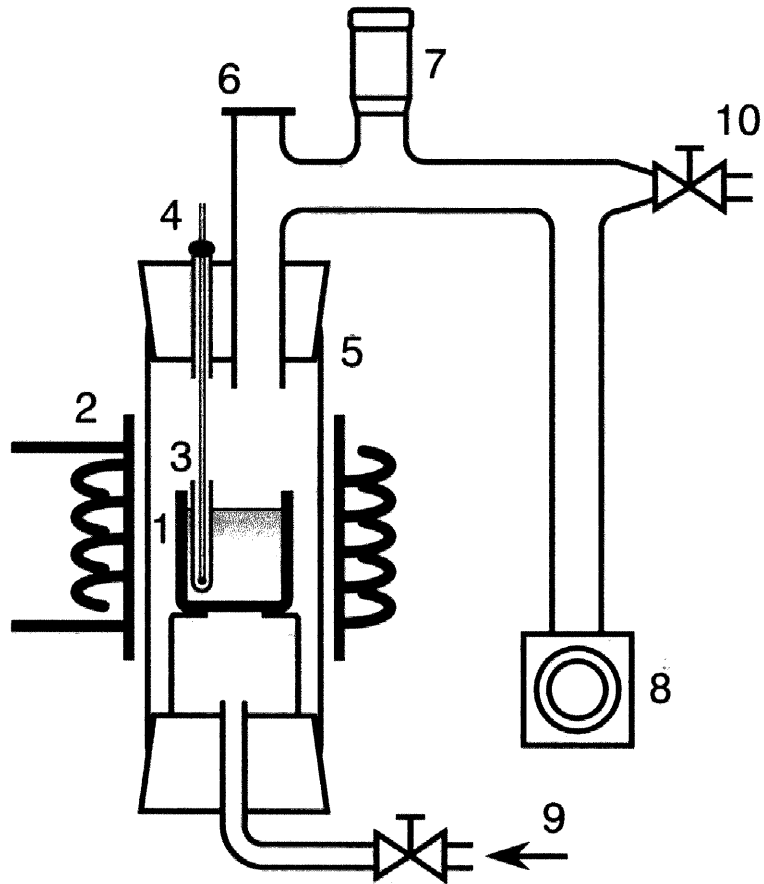
実験装置を Figs. 6-4, 6-5 に示す。装置は、反応容器に相当する石英管、ガス排気・導入部、ロータリーポンプ、電気抵抗炉あるいは高周波誘導炉から構成されている。本装置における到達圧力は、室温において約 15 Pa であった。

あらかじめ作製しておいた Nd-Ca 合金を所定の初期カルシウム濃度になるように混合して、モリブデン坩堝（抵抗炉：O.D. 20 mm, I. D. 16 mm, H. 30 mm, 誘導炉：W. 15 mm, D. 15 mm, H. 45 mm ; Appendix II 参照）に充填し、それを石英管内に設置した。その後、管内をアルゴンで数回置換した後、排気し、室温において圧力が 20 Pa 以下になったことを確認後、電気抵抗炉においては石英管を所定温度の炉に挿入し、また、高周波誘導炉においては昇温を開始し、所定時間溶解させた。溶解時間は、試料溶解時に認められる圧力上昇が生じた時点（Fig. 6-12 参照）を $t = 0$ として測定した。また、溶解温度は、坩堝の直上に設置（抵抗炉）、あるいは、ネオジム浴に浸漬（誘導炉）した熱電対により、圧力は石英管の上部に取り付けたピラニ真空計によりそれぞれ測定した。また、これらの出力変化をレコーダーで記録し、温度、圧力の経時変化を追跡した。実験後は、石英管を炉から取り出す、あるいは、誘導電流を切断すると同時に石英管内にヘリウムを導入し、すばやく冷却した。冷却速度は $15 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上であった。急冷後は、ネオジムを坩堝から取り出し、所定の前処理を施した後、カルシウム、モリブデン、フッ素、酸素の各定量分析に供した。また、一部の試料については、EPMA による定性分析も行った。



1. Specimen and Molybdenum Crucible
2. Thermocouple
3. Quartz Reaction Tube
4. Viewing Port
5. Pirani Gauge
6. Argon or Helium Inlet
7. Rotary Pump
8. Electric Resistance Furnace

Fig. 6-4 Experimental apparatus for vacuum melting of neodymium using electric resistance furnace.



1. Specimen and Molybdenum crucible
2. High-frequency Induction Furnace
3. Tantalum Protection Tube
4. Thermocouple
5. Quartz Reaction Tube
6. Viewing Port
6. Pirani Gauge
7. Rotary Pump
8. Argon or Helium Inlet
9. Leak Valve

Fig. 6-5 Experimental apparatus for vacuum melting of neodymium using high-frequency induction furnace.

6.5 結果および考察

6.5.1 カルシウムの除去

(1)溶解温度の影響, (2)初期濃度の影響については電気抵抗炉を使用した実験により, (3)攪拌条件の影響については電気抵抗炉による実験と高周波誘導炉による実験を比較することにより, それぞれ検討した.

(1) 溶解温度の影響

Fig. 6-6 に初期カルシウム濃度が 0.90 mass%における, ネオジム中のカルシウム濃度の経時変化におよぼす溶解温度の影響を示す. いずれの温度においても, カルシウム濃度はネオジムの溶解とともに急激に低下し, 7.2 ks (2 hr) 後には, 1473 K (●) においては 30 mass ppm, 1373 K (△) においては 90 mass ppm, 1295 K (▲) においては 70 mass ppm まで低下した. 実験中の圧力は約 50 Pa であったことから, Fig. 6-2 における推定値と比較すると, ネオジム中のカルシウム濃度は推定値にかなり近い値まで低減していると言え, 7.2 ks 後には本実験装置での除去限界値にほぼ到達していると考えられる. また, 溶解直後には低温ほどカルシウム濃度は低下したが, 6.3 において予測した通り, 最終的には高温ほどカルシウムは多く除去でき, より低濃度となった. また, 1473 K においては 1.5 ks (25 min) 以降, 1373 K においては 2.4 ks (40 min) 以降は, ほとんど濃度の低下は認められなかった. なお, 溶解直後に, 溶解温度が低い方がカルシウムが多く除去される理由については 6.5.2 で考察する.

(2) 初期濃度の影響

Fig. 6-7 に 1473 K における, ネオジム中のカルシウム濃度の経時変化におよぼす初期カルシウム濃度の影響を示す. 初期濃度が 1.78 mass% (○), 0.90 mass% (●), 0.43 mass% (△) の場合は, 初期濃度の高低に関わらず同様の経時変化を示すことが認められた. すなわち, 一定時間後には上記のいずれの初期濃度の場合においても, ほぼ等しいカルシウム濃度まで低減した. 最も初期

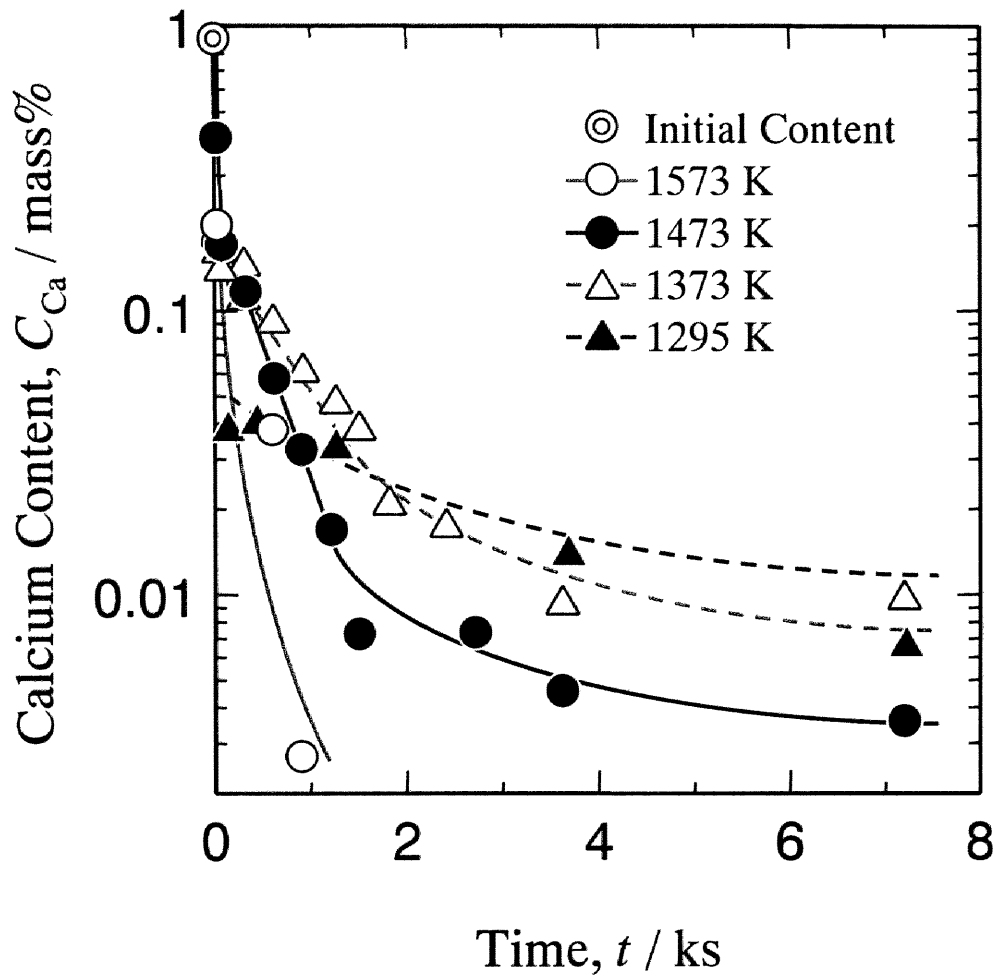


Fig. 6-6 Effect of temperature on time dependence of calcium content in neodymium.

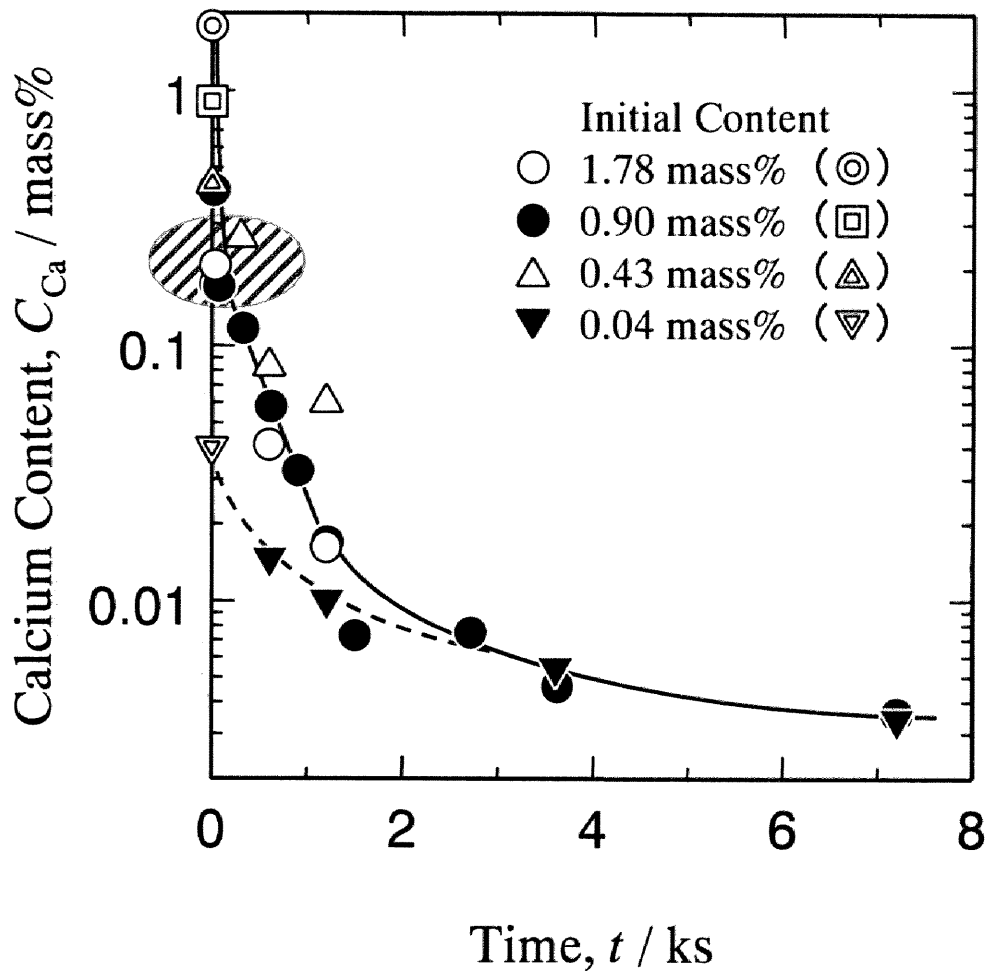


Fig. 6-7 Effect of initial calcium content on time dependence of calcium content in neodymium at 1473 K.

濃度の低い 0.04 mass% (▼) の場合は、初期状態において他の初期濃度の場合と比べ、カルシウム濃度がかなり低いために、溶解時間が早い段階では異なる経時変化を示したが、3.6 ks (60 min) 以降は他の初期濃度のものとほぼ同様の除去挙動となった。したがって、溶解温度が一定の場合、溶解初期段階で認められたカルシウム濃度の急激な低下に要する時間は、非常に短時間であるため初期濃度には依存せず、しかも、低下したときの濃度 (図中ハッチ部分) にはほとんど差が無いことが分かった。つまり、初期カルシウム濃度が、溶解初期の急激に低下したときに示す濃度以上の場合においては、カルシウムの除去に対する初期濃度の影響は認められないことが分かった。

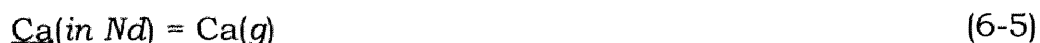
(3) 攪拌条件の影響

Fig. 6-8 に 1473 K における、ネオジム中のカルシウム濃度の経時変化におよぼす攪拌条件の影響を示す。ネオジム浴がほとんど攪拌されず、静止浴と考えられる抵抗炉による溶解の場合と比較して、高周波誘導炉を用いてネオジムを溶解させ、ネオジム浴に誘導攪拌を加えた場合、カルシウム濃度の低下はかなり速く進行することから、浴を攪拌することにより、より速やかにカルシウムを除去できることが分かった。なお、溶解初期段階に認められる急激な濃度低下、ならびに到達カルシウム濃度については攪拌による影響は認められなかった。

6.5.2 カルシウムの蒸発機構

6.5.1 における結果をもとにカルシウムの蒸発機構を考察する。

ネオジムからのカルシウムの蒸発が式(6-5)の反応に従い、



これにネオジム中のカルシウム濃度の一次反応の反応速度式の成立を仮定すると、カルシウム濃度の経時変化は式(6-6)のように表せる。

$$-\ln(C_{\text{Ca}} / C_{\text{Ca},0}) = (A/V)kt \quad (6-6)$$

ここで、 C_{Ca} 、 k 、 A 、 V 、 t はそれぞれネオジム中のカルシウム濃度 (mass%)、

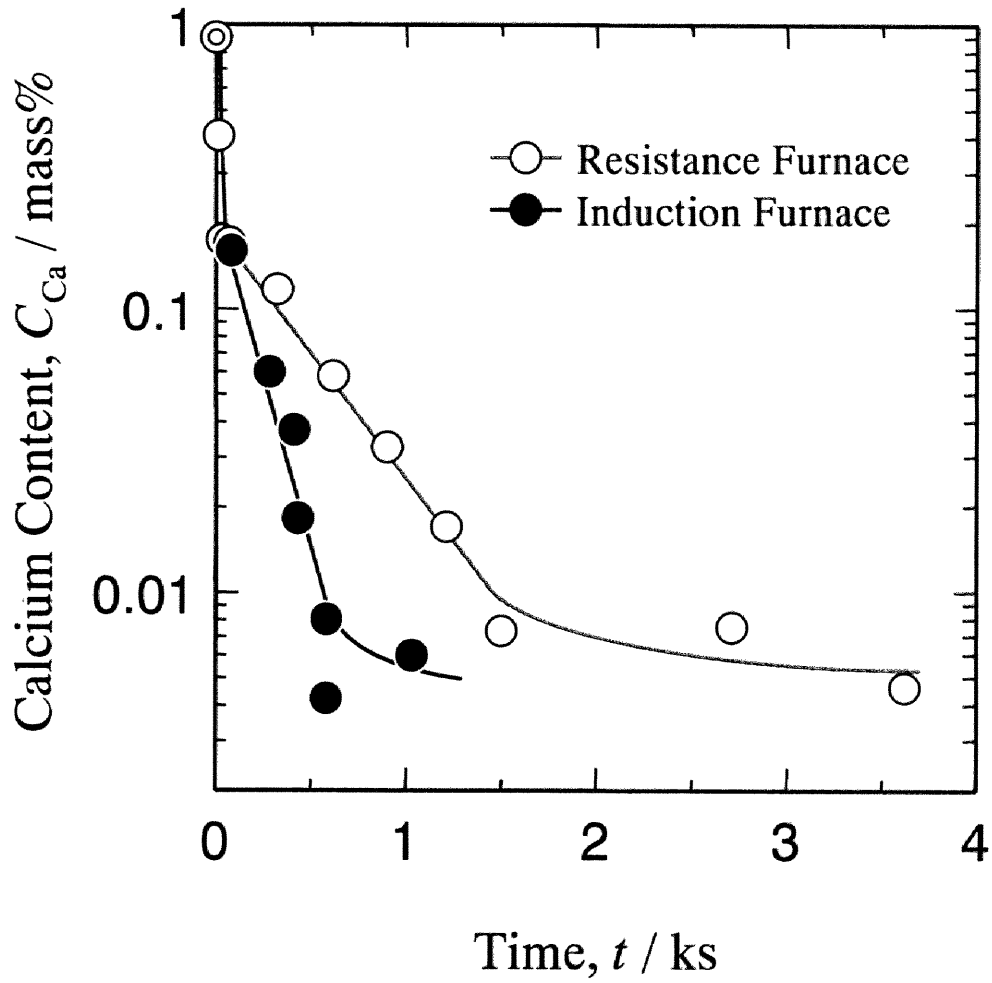


Fig. 6-8 Effect of stirring condition on time dependence of calcium content in neodymium at 1473 K.

見かけの一次反応速度定数 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), ガス-メタル界面積 (m^2), 熔融ネオジムの体積 (m^3), 時間 (s) を示し, カルシウム濃度の下付の 0 は初期濃度を示す. 本研究では, $(A/V) / \text{m}^{-1} = 90.8$ の一定値にて実験を行った. Figs. 6-6, 6-7, 6-8 の結果を, $(A/V)t$ に対する $\ln(C_{\text{Ca}} / C_{\text{Ca},0})$ の形にプロットし直すと, Figs. 6-9, 6-10, 6-11 となる. これらの図から, カルシウムの蒸発は, 溶解初期の濃度が急激に低下する段階 (Stage I), $(A/V)t$ と $\ln(C_{\text{Ca}} / C_{\text{Ca},0})$ とが直線関係を示す段階 (Stage II), 濃度変化がほとんど認められない段階 (Stage III) の三段階に分かれて進行しているように見える. そこで, これらの図と圧力の経時変化との関係を模式的に示すと Fig. 6-12 のようになる. 以下において, 各段階における蒸発機構を考察する.

(1) Stage I

Stage I では, カルシウム濃度は急激に低下し, 反応容器内の圧力は激しく変化する. この現象は初期カルシウム濃度が高いとき (1.78, 0.90 mass%) にのみ観察され, 初期濃度が低い場合 (0.43, 0.04 mass%) には, このようなカルシウム濃度の急激な低下 (Fig. 6-10 ; Δ , \blacktriangledown) や圧力の激しい変化は認められなかった. そこで, これらの現象から Stage I における蒸発機構を次のように考察した.

Fig. 6-1 に示す Nd-Ca 系状態図から, Nd-Ca 系は二液相分離を示す系であるため, ネオジム中に溶解度以上のカルシウムが含まれていた場合, 二相分離した純粋状態に近いカルシウムが存在することになる. Fig. 6-3 から分かるように反応容器内の圧力は純カルシウムの蒸気圧以下であるため, ネオジム中に存在する純粋状態に近いカルシウムは, 沸騰的に蒸発すると考えられる. これが反応容器内の激しい圧力変化を生じ, また, この蒸発が非常に急速であるために, カルシウム濃度が極短時間に著しく低下すると考えた. このことを確認するために, (a) 圧力が激しく変化している途中, ならびに, (b) 激しい変化が生じなくなった時点で実験を終了した試料の EPMA 分析を行った. 結果を Fig. 6-13 に示す. (a) の image から, カルシウムの偏析が認められ, “二相分離した純

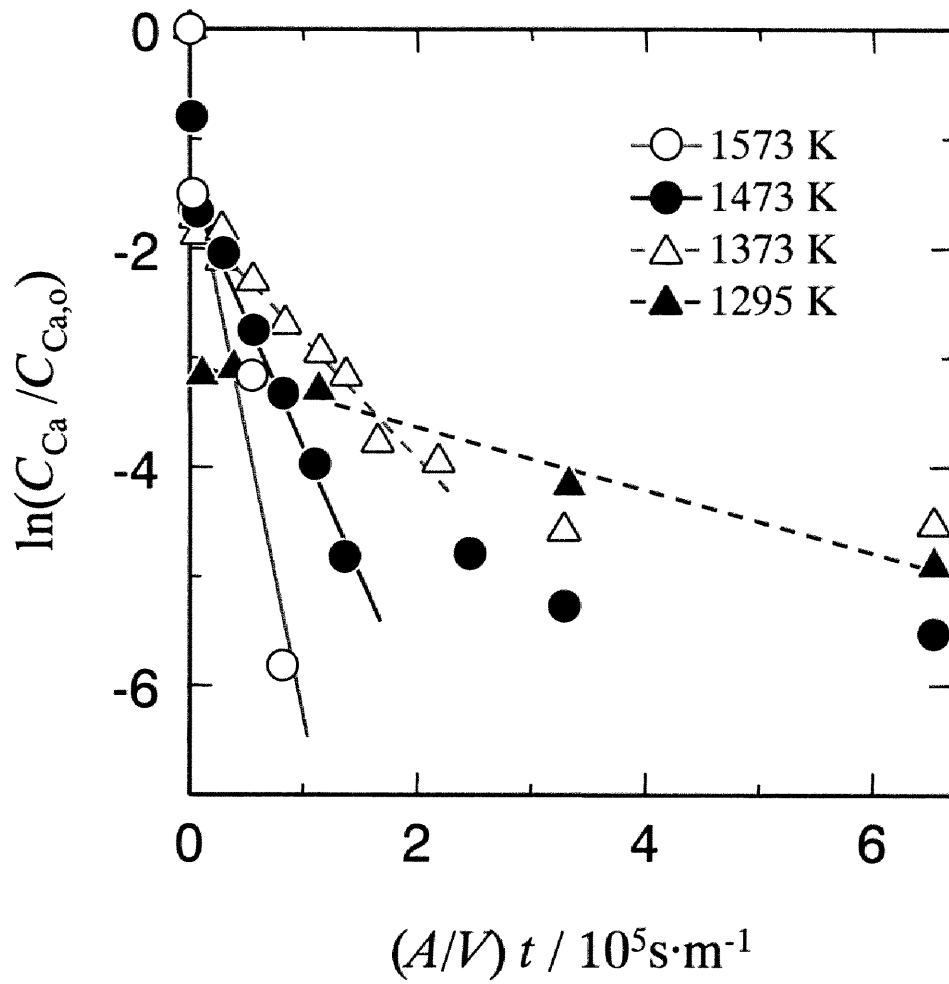


Fig. 6-9 Effect of temperature on relation between $\ln(C_{Ca} / C_{Ca,0})$ and $(A/V)t$.

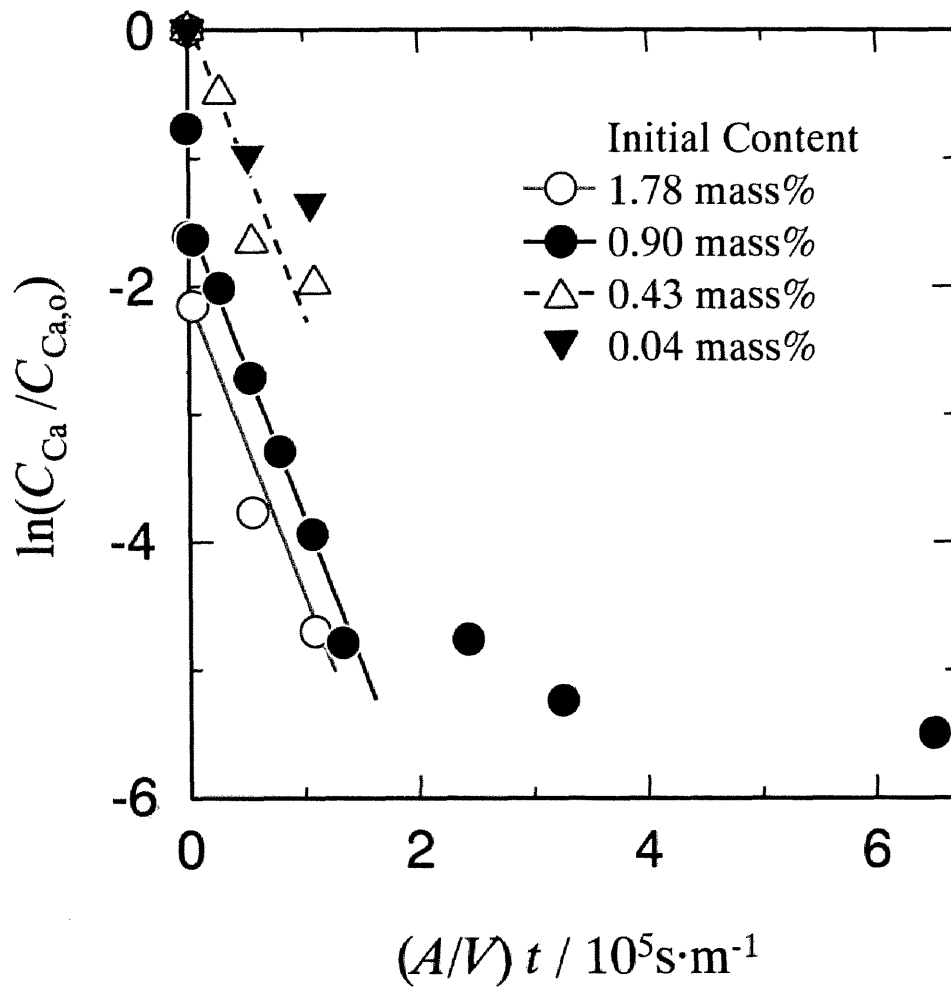


Fig. 6-10 Effect of initial calcium content in neodymium on relation between $\ln(C_{\text{Ca}} / C_{\text{Ca},0})$ and $(A/V)t$ at 1473 K.

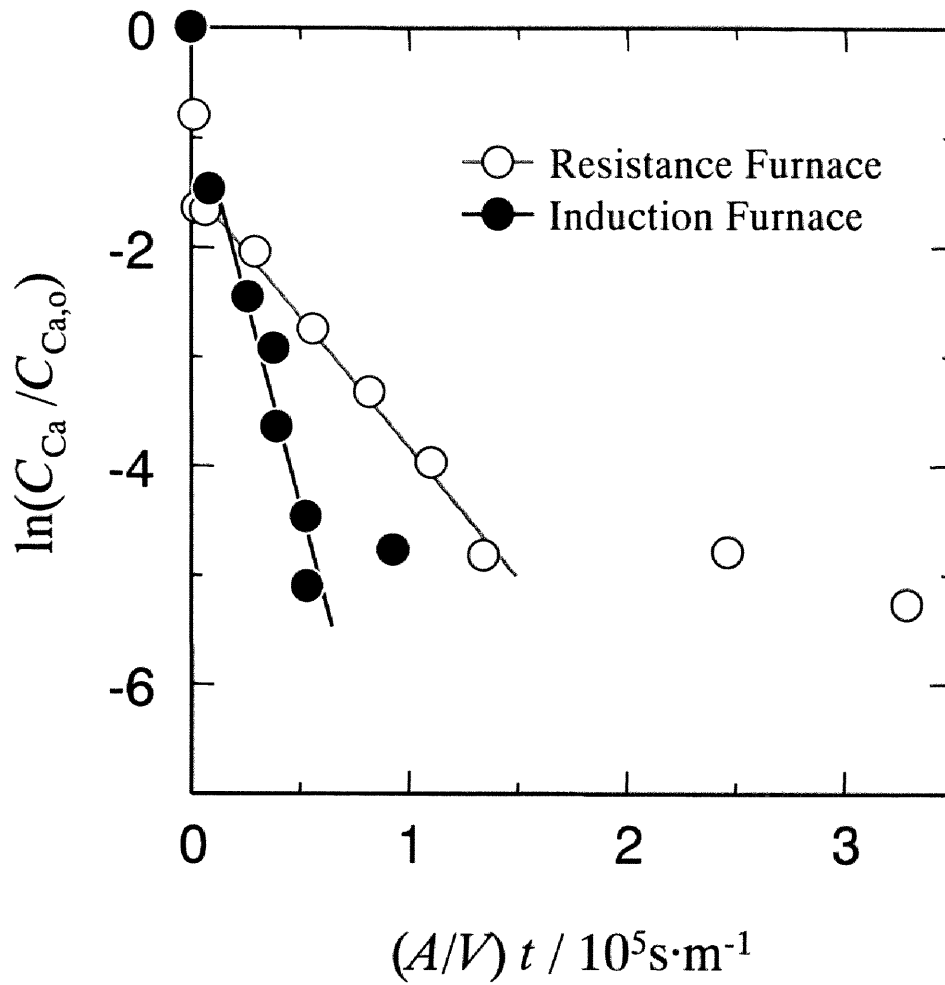


Fig. 6-11 Effect of stirring condition on relation between $\ln(C_{Ca} / C_{Ca,0})$ and $(A/V)t$ at 1473 K.

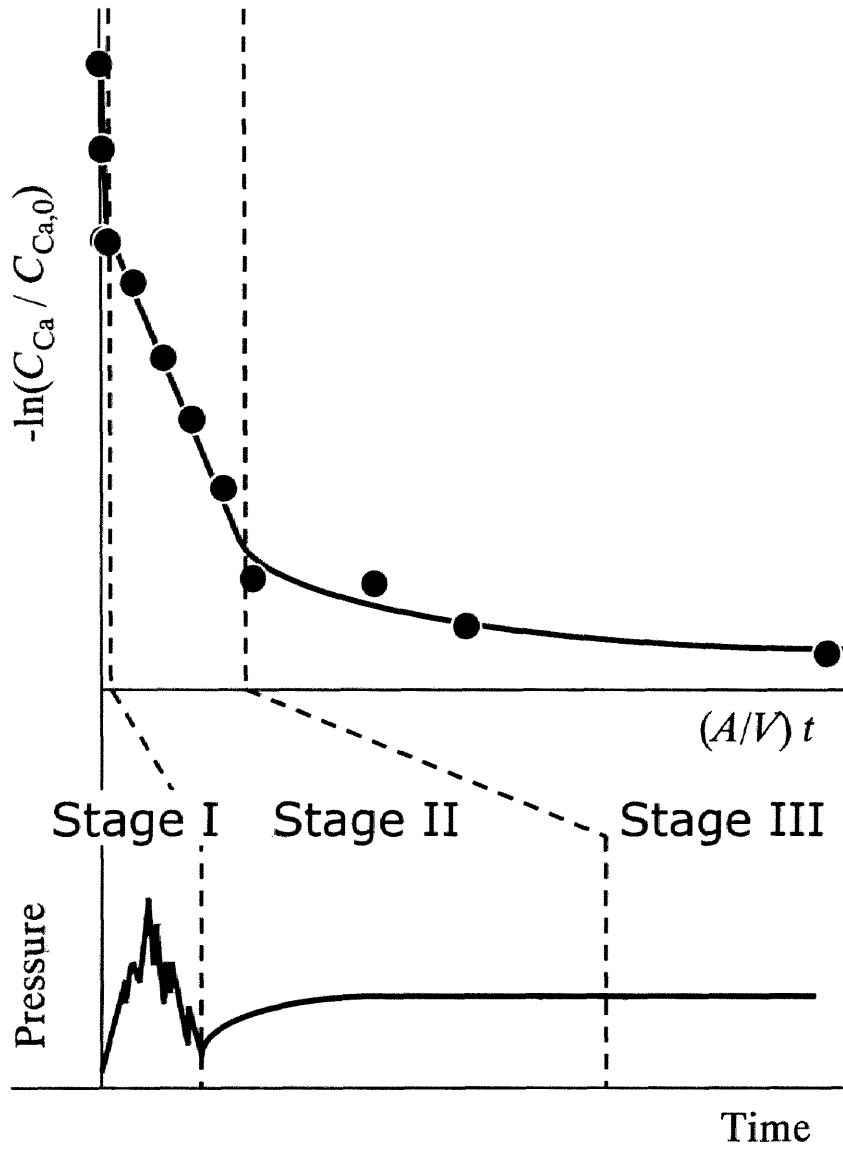


Fig. 6-12 Schematic illustration of relation between $\ln(C_{Ca} / C_{Ca,0})$ vs. $(A/V)t$ and pressure in silica reaction tube.

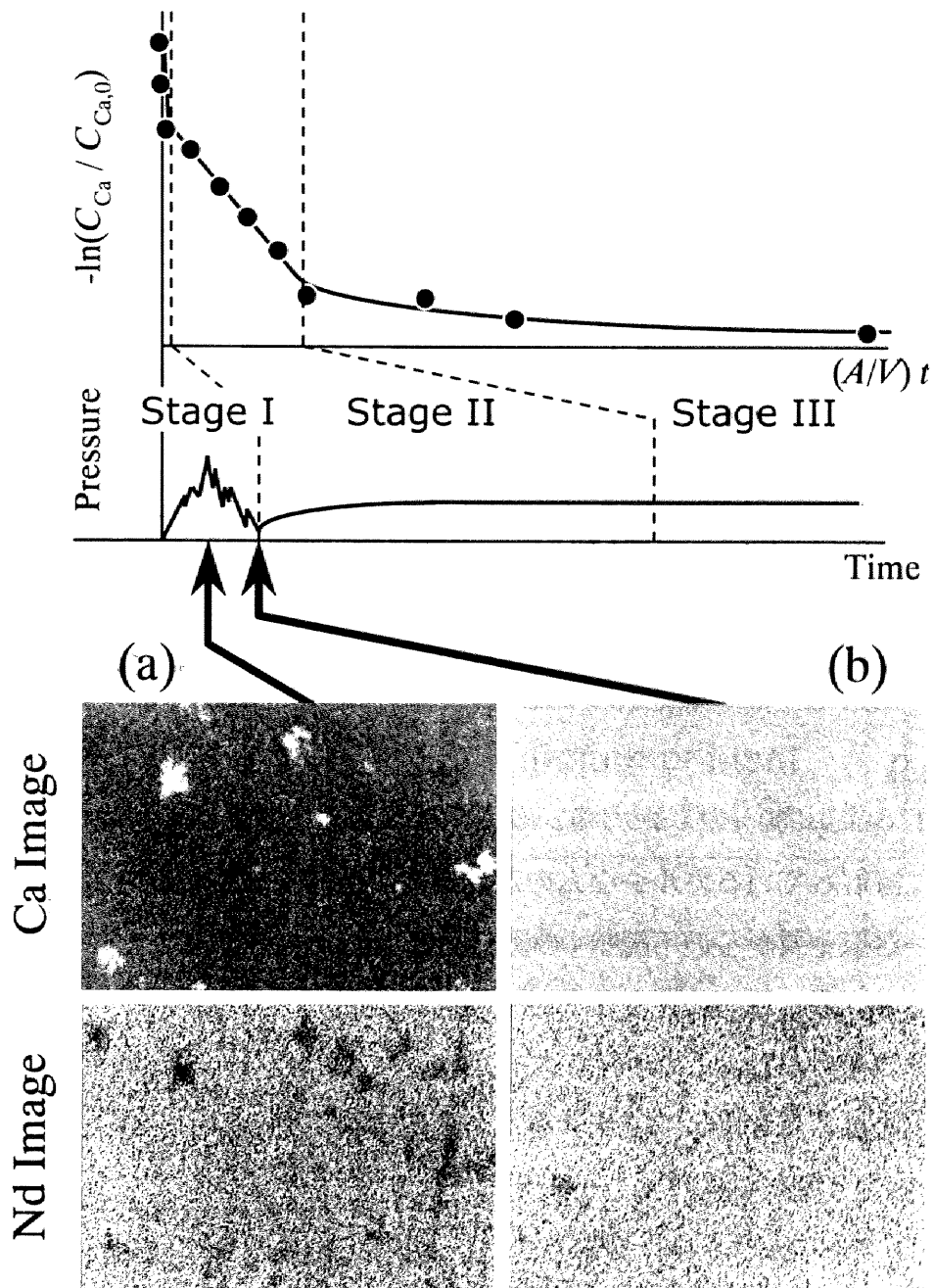


Fig. 6-13 X-ray image of neodymium after vacuum melting at 1473 K for (a)13 s and (b)30 s.

粹状態に近いカルシウム”の存在が確認できたのに対し、(b)ではカルシウムの偏析は全く認められず、“ネオジムに溶解しているカルシウム”のみとなっている。さらに、Fig. 6-14 に示すように、Stage I 終了時のカルシウム濃度は、Fig. 6-1 の状態図の溶解度と良く一致している。以上のことから、Stage I は、初期カルシウム濃度が溶解温度における溶解度以上の場合に生じ、二相分離した純粋状態に近いカルシウムが沸騰的に蒸発しているものと考えられる。したがって、より低温で溶解した方が、Stage I の終了時点でカルシウム濃度が低下したのは、低温の方がカルシウムの溶解度が小さく、二相分離したカルシウムがより多いためであると考えられる。また、初期濃度が高くても経時変化に差が見られなかったのは、Stage I における純粋状態に近いカルシウムの蒸発が、非常に速いためであると考えられる。なお、初期濃度が溶解度以下の場合には“Stage I”は存在せず、溶解開始時から“Stage II”となっているものと考えた。

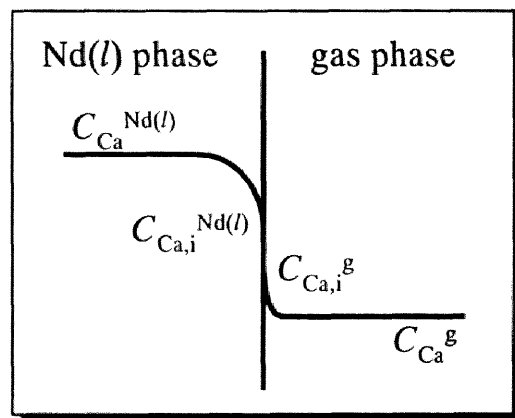
(2) Stage II

Stage II では、二相分離したカルシウム相は蒸発して既に存在しないので、ネオジム中に溶解しているカルシウムの蒸発反応が進行するものと考えられる。

一般に、溶融金属からの不純物 i の蒸発除去は、

- (i) 溶融金属本体から蒸発面への i の物質移動
- (ii) 蒸発面における i の蒸発反応
- (iii) 蒸発種の蒸発面から気相本体への物質移動

の 3 つの素過程を経て進行すると思われる。そこで、ネオジム中に溶解しているカルシウムが界面反応を伴って溶融ネオジム相から気相へと移行する場合を考える^{[6-7][6-9]}。界面近傍の濃度分布はおよそ模式図のようになっていると考えられる。各相本体および界面における濃度をそれぞれ $C_{Ca}^{Nd(l)}$ 、 $C_{Ca,i}^{Nd(l)}$ 、な



らびに C_{Ca}^g 、 $C_{Ca,i}^g$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) とし、物質移動係数を $k_{Nd(l)}$ 、 k_g ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) とすれ

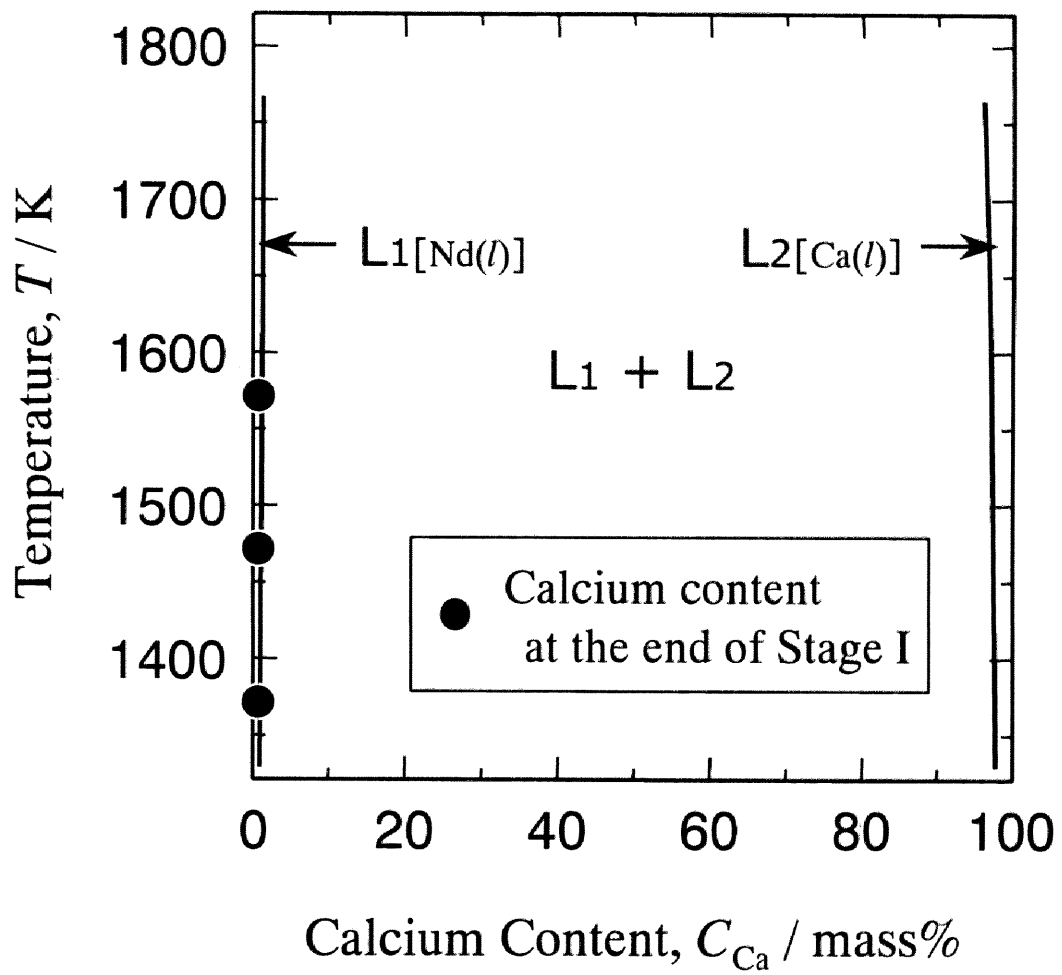


Fig. 6-14 Estimated phase diagram of the Nd-Ca system.

ば、界面積 A (m^2) を通してのカルシウムの移動速度 \dot{n} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) は、

$$\text{Nd(l)相} : \dot{n}_{\text{Nd(l)}} = k_{\text{Nd(l)}} A (C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} - C_{\text{Ca,i}}^{\text{Nd(l)}}) \quad (6-7)$$

$$\text{気相} : \dot{n}_{\text{g}} = k_{\text{g}} A (C_{\text{Ca,i}}^{\text{g}} - C_{\text{Ca}}^{\text{g}}) \quad (6-8)$$

となる。また、界面化学反応も一次反応で表せるとすると、正および逆反応の反応速度定数を k_r , k_r' とすれば、反応速度は、

$$\dot{n}_r = A (k_r C_{\text{Ca,i}}^{\text{Nd(l)}} - k_r' C_{\text{Ca,i}}^{\text{g}}) \quad (6-9)$$

となる。定常状態においては各素過程の速度は等しく、 $\dot{n}_{\text{Nd(l)}} = \dot{n}_{\text{g}} = \dot{n}_r$ であり、

また界面化学反応の平衡定数 K_r は、

$$K_r = (C_{\text{Ca}}^{\text{g}} / C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}}) = k_r / k_r' \quad (6-10)$$

となるので、結局、

$$\begin{aligned} \frac{\dot{n}}{A} &= \frac{C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} - C_{\text{Ca}}^{\text{g}} / K}{1/k_{\text{Nd(l)}} + 1/K_r k_{\text{g}} + 1/k_r} = \bar{k} (C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} - C_{\text{Ca}}^{\text{g}} / K_r) \\ &= \bar{k} (C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} - C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l),e}}) \end{aligned} \quad (6-11)$$

$$1/\bar{k} = 1/k_{\text{Nd(l)}} + 1/K_r k_{\text{g}} + 1/k_r \quad (6-12)$$

が得られる。ここで、 \bar{k} は総括反応速度定数、 $C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l),e}}$ は平衡到達濃度を示し、 $1/k_{\text{Nd(l)}}$, $1/K_r k_{\text{g}}$, $1/k_r$ はそれぞれ、熔融ネオジム相物質移動、気相物質移動、化学反応過程の抵抗を表す。

ここで、熔融ネオジム中のカルシウム濃度 $C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}}$ が、平衡到達濃度 $C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l),e}}$ に比べて十分に高い ($C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} \gg C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l),e}}$) とすると、式(6-11)は、

$$\frac{\dot{n}}{A} = \bar{k} C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} \quad (6-13)$$

と近似することができる。式(6-13)に $\dot{n} = -V(dC/dt)$ の速度の関係を代入し、積分することにより、

$$-\int_{C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} = C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}}}^{C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} = C_{\text{Ca},0}^{\text{Nd(l)}}} \frac{1}{C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}}} dC_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} = \frac{A}{V} \bar{k} \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (6-14)$$

式(6-6)と全く同じ形の式(6-15)が得られる。

$$-\ln(C_{\text{Ca}}^{\text{Nd(l)}} / C_{\text{Ca},0}^{\text{Nd(l)}}) = (A/V) \bar{k} t \quad (6-15)$$

したがって、Stage II においては、ネオジム中のカルシウム濃度は、平衡到達濃度に比べて十分に高く、式(6-13)の近似が成り立つために、 $\ln(C_{Ca} / C_{Ca,0})$ が $(A/V)t$ に対して直線関係を示したものと考えられる。

次に、このカルシウムの蒸発反応の律速過程について検討を試みる。本系は真空中への蒸発であるため、下記の2つの仮定が成り立つ。

- ① 気相の境膜は非常に薄いと考えられるので、 k_g は大きな値を持つと考えられる。
- ② カルシウムの蒸気圧が高いことから、平衡定数 K_r は比較的大きな値を持つ。以上のことから、式(6-12)中の $1/K_r k_g$ の値は小さく、“(iii)気相側の物質移動”は律速過程にはなりにくいと考えられる。したがって、総括反応速度を律速しているのは、“(i)溶融ネオジム側の物質移動”，あるいは“(ii)界面化学反応”であるものと考えられる。

ここで、一般に、総括反応速度定数 \bar{k} の活性化エネルギーの値は、化学反応律速の場合には数 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度、物質移動律速であるような場合は数 $10 \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度であると言われている。そこで、Stage II と考えられる部分の傾きから決定した \bar{k} の対数と温度の逆数の関係をプロットしたものを Fig. 6-15 に示す。この図の傾きから見かけの活性化エネルギーとして 170 kJ/mol を得た。この値の大きさからみると“(i)溶融ネオジム側の物質移動”が支配的であると推定できるが、一般的な場合に比較して幾分大きい値であり、界面化学反応との混合律速となっている可能性も捨てきれない。しかし、浴の攪拌条件を変化させ、溶融ネオジム側の物質移動の変化を調べた結果 (Fig. 6-11) から、浴が攪拌されている条件 (●) と、ほぼ静止浴とみなせる条件 (○) における、総括反応速度定数 \bar{k} を比較すると、攪拌されている条件での値は $7.5 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、ほぼ静止浴での値は $2.3 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ となり、攪拌されている条件の方がかなり大きな値となった。このように、Stage II におけるカルシウムの蒸発はネオジム中のカルシウム濃度の一次反応であり、かつ、蒸発速度は浴の攪拌条件に依存することから、Stage II におけるカルシウムの蒸発は、(i)溶融ネオジム側の物質移動が支配的であると推定される。

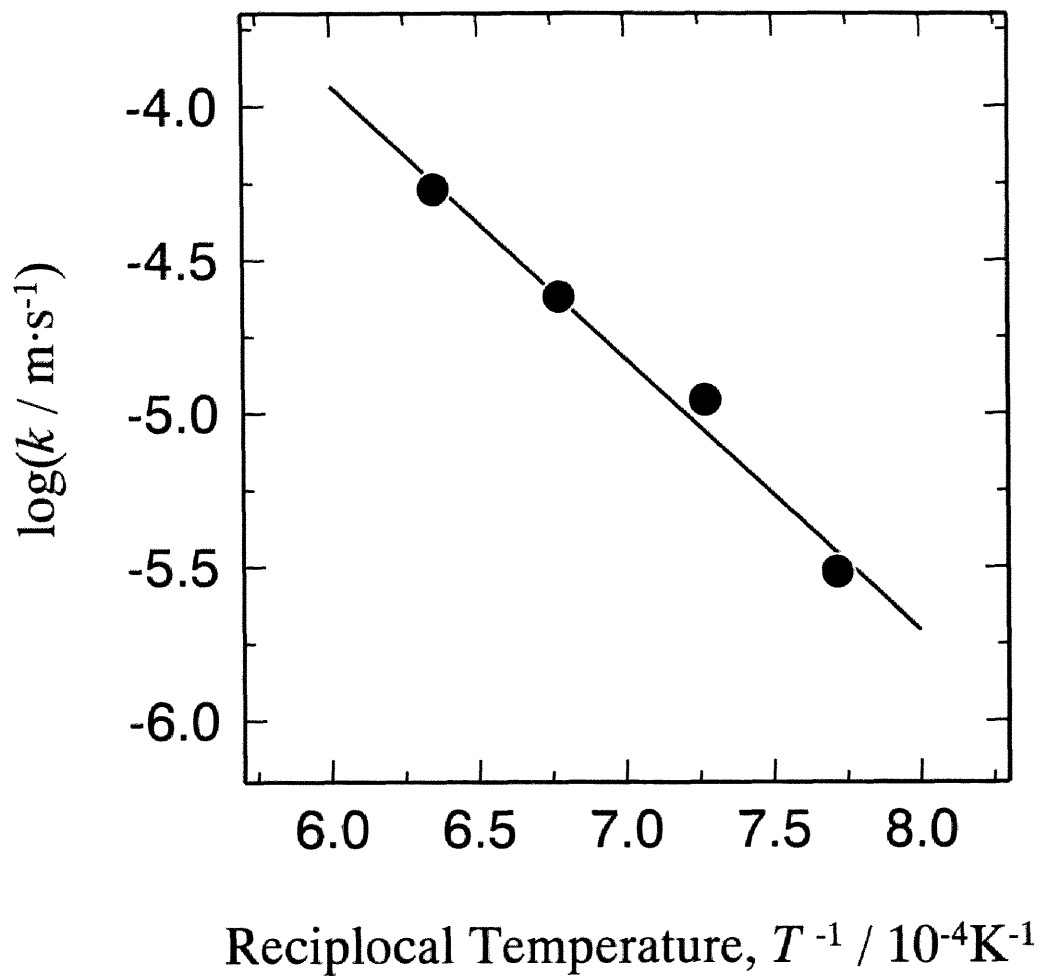


Fig. 6-15 Relation between $\log k$ and T^{-1} .

(3) Stage III

Stage III では、Stage II における直線関係から逸脱し、カルシウム濃度の低下も緩やかになっている。これは、ネオジム中のカルシウム濃度が低くなり、もはや式(6-13)のような近似が、できなくなったためと考えられる。ここで、 $C_{Ca}^{Nd(l),e}$ を定数として式(6-11)を積分すると、

$$-\ln\left(\frac{C_{Ca}^{Nd(l)} - C_{Ca}^{Nd(l),e}}{C_{Ca,0} - C_{Ca}^{Nd(l),e}}\right) = (A/V)\bar{k}t \quad (6-16)$$

となる。そこで、 $C_{Ca,0}$ として Stage I 終了時のカルシウム濃度、 $C_{Ca}^{Nd(l),e}$ として 7.2 ks 後の濃度を用いて計算した式(6-16)の関係をプロットすると、Fig. 6-16 のようになる。図中●、▼が式(6-16)を用いた場合、○、▽が式(6-6)を用いた場合を示す。これらの図から式(6-16)を用いた場合には、式(6-6)に比べてより広い範囲で直線関係を示す部分が得られた。したがって、Stage III では、カルシウム濃度はすでに本装置における除去限界値に近づいてきており、7.2 ks 後の値はほとんど限界値と見なすことができる。さらにカルシウム濃度を低下させるためには、6.3 で述べたように、本実験で用いた装置よりもはるかに高性能な真空装置が必要である。

6.5.3 モリブデンの除去

(1) 過飽和モリブデンの析出除去

1473 K, 1373 K において、初期モリブデン濃度がそれぞれ 0.70 mass%, 0.97 mass% の Nd-Mo 合金を用いて、モリブデンの析出除去実験を試みた。過飽和となって析出したモリブデンが、密度差^{††}によって沈降することを想定し、坩堝の上下方向での濃度分布の経時変化を調べた。結果を Fig. 6-17 に示す。

^{††} ネオジムの 1373, 1473 K における密度はそれぞれ 6640, 6590 kg/m³, また、モリブデンの密度は 10220 kg/m³ である^[6-10].

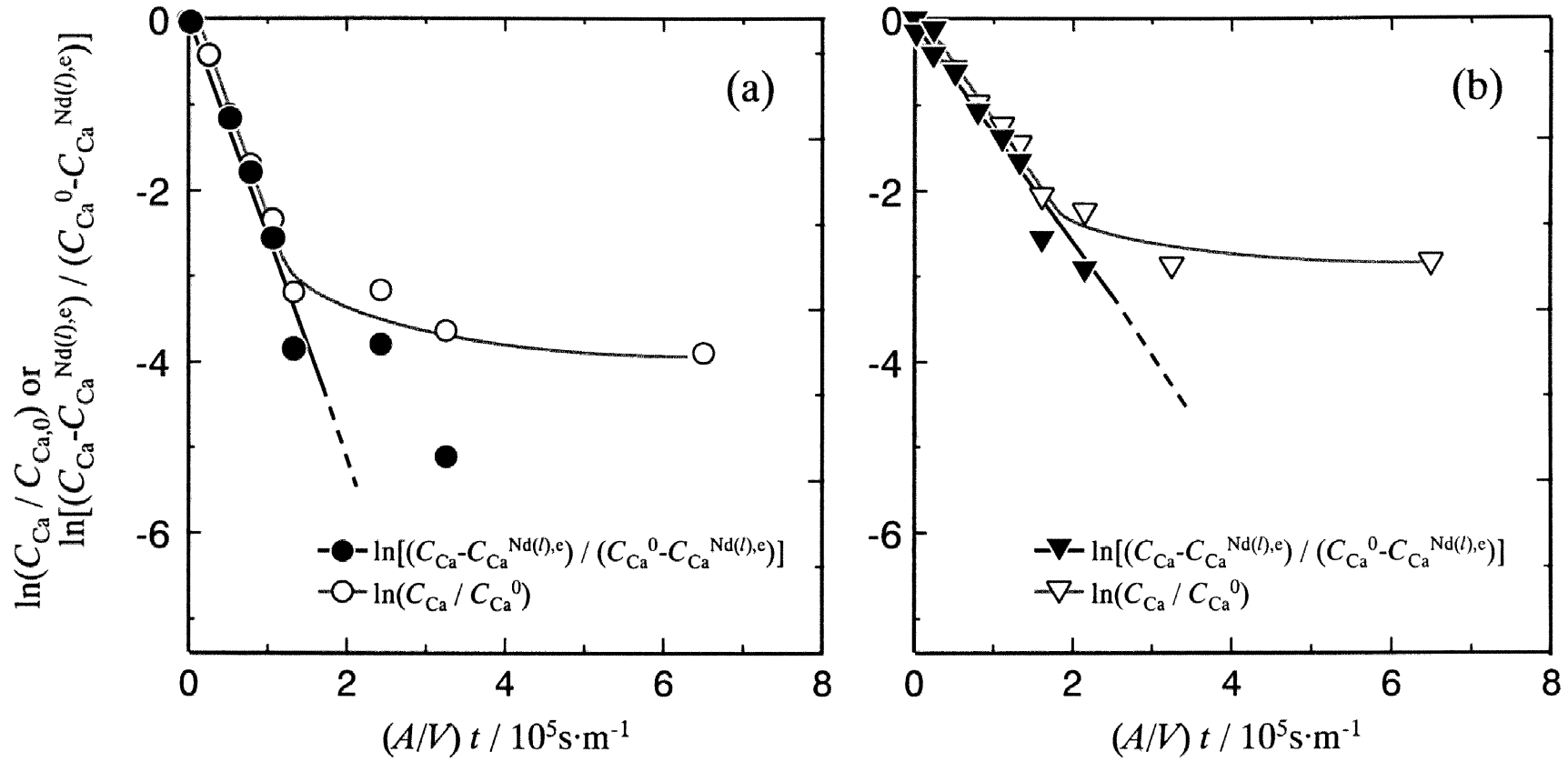


Fig. 6-16 Relation between $\ln(C_{\text{Ca}} / C_{\text{Ca},0})$ or $\ln[(C_{\text{Ca}} - C_{\text{Ca}}^{\text{Nd}(l,e)}) / (C_{\text{Ca},0} - C_{\text{Ca}}^{\text{Nd}(l,e)})]$ and $(A/V)t$ at (a)1473 K and (b)1373 K.

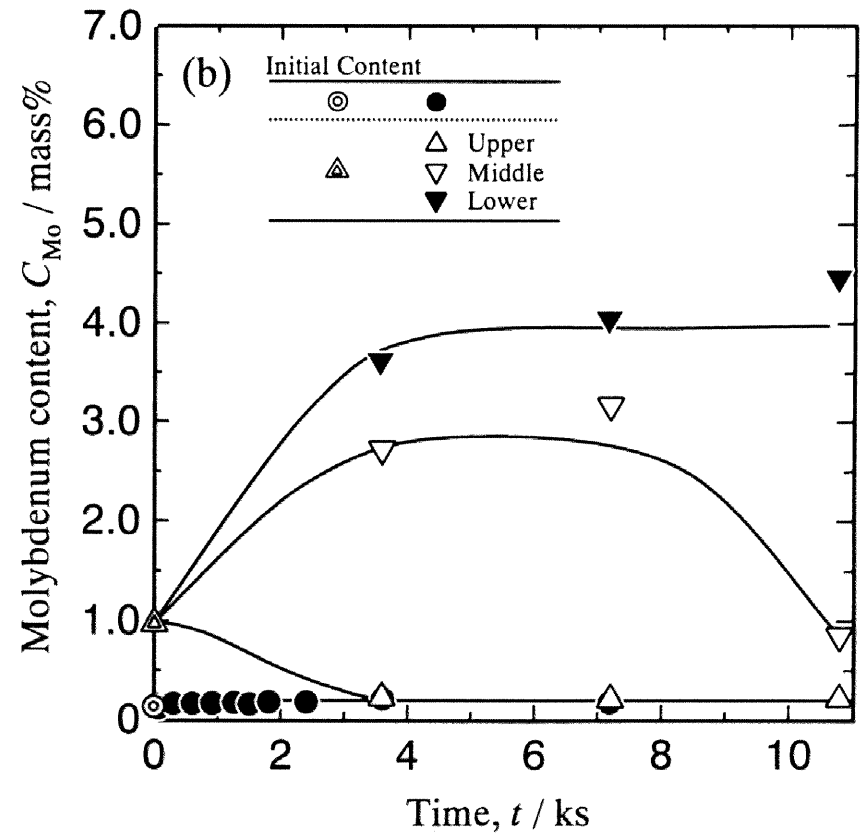
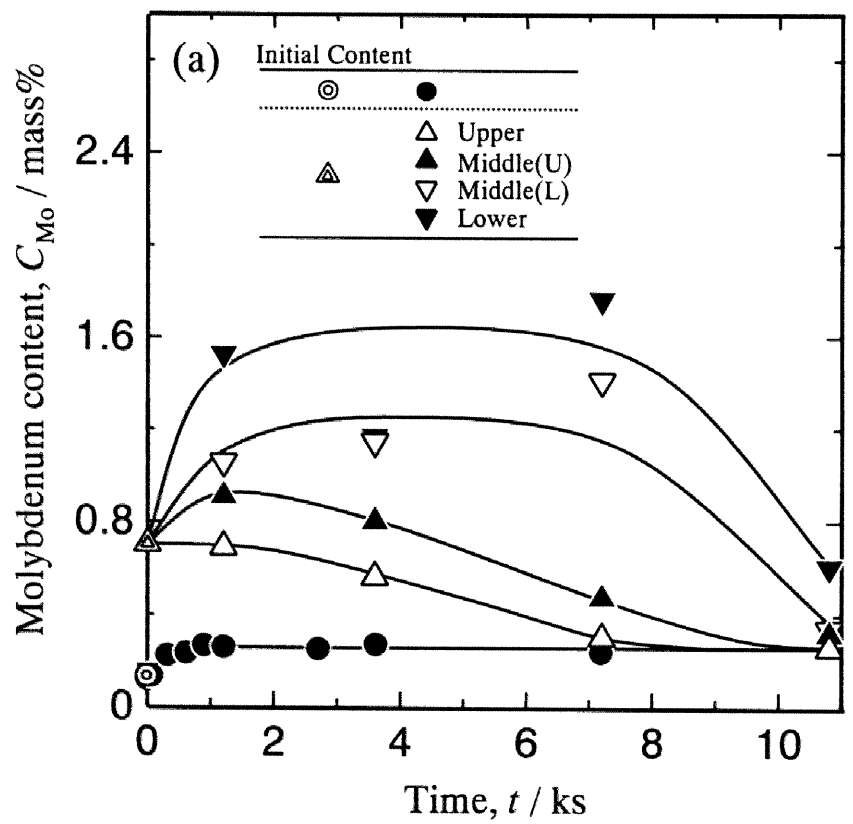
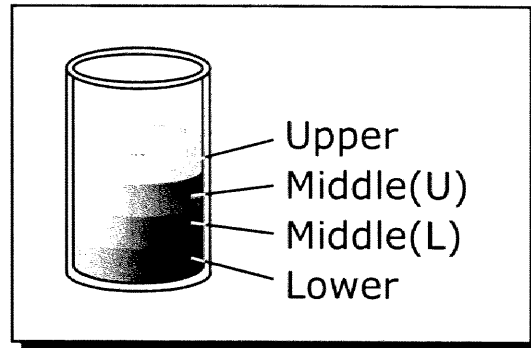


Fig. 6-17 Time dependence of molybdenum content in neodymium at (a)1473 K and (b)1373 K.

なお、図中には、初期モリブデン濃度が低い条件（◎；約 0.13 mass%）における溶解実験結果についても併せて

示す。図中の Upper, Middle(U), Middle(L), Lower はそれぞれ右図に示すように坩堝内の試料採取の位置を表す。両温度とも最上層に当たる Upper (△) は、溶解直後からモリブデン濃度が低下しはじめ、低初期濃度



側からモリブデンが溶解してきた値（●）まで低下した。中間層の Middle(U,L) (▲, ▼) については、溶解後は濃度が上昇し、一旦濃度の停滞が見られた後、濃度が低下し始め、10.8 ks 後には Upper 層と同程度の濃度まで低下した。これは、上層から沈降してきたモリブデンのために濃度が上昇し、モリブデンの供給が続く間は一定濃度で停滞し、供給の減少とともに濃度が低下していったと考えられる。また、最下層の Lower (▼) については、沈降してきたモリブデンのために濃度がかなり上昇した。

以上の結果から、過飽和となったモリブデンが析出沈降し、時間経過とともに坩堝の底に徐々に蓄積していったと考えられる。そこで、これを確認するために行った、Upper, Lower の部分の EPMA 分析結果を Fig. 6-18 に示す。Lower にはモリブデンが偏析している Image が認められ、同じ部分にはネオジムの Image は無いことから、これは単体のモリブデンであると言える。それに対して、Upper のモリブデンの Image では、モリブデンの偏析は全くなく、均一分布になっていることから、過飽和となったモリブデンの析出沈降が確認できた。

したがって、ネオジム中のモリブデンは、低温で溶解処理をすることにより、過飽和分のモリブデンを析出除去できることが分かった。

(2) モリブデン溶解度

低初期モリブデン濃度側からと、高初期モリブデン濃度側からの実験を合わせて、1473 K, 1373 K におけるネオジムのモリブデンの溶解度を決定した。

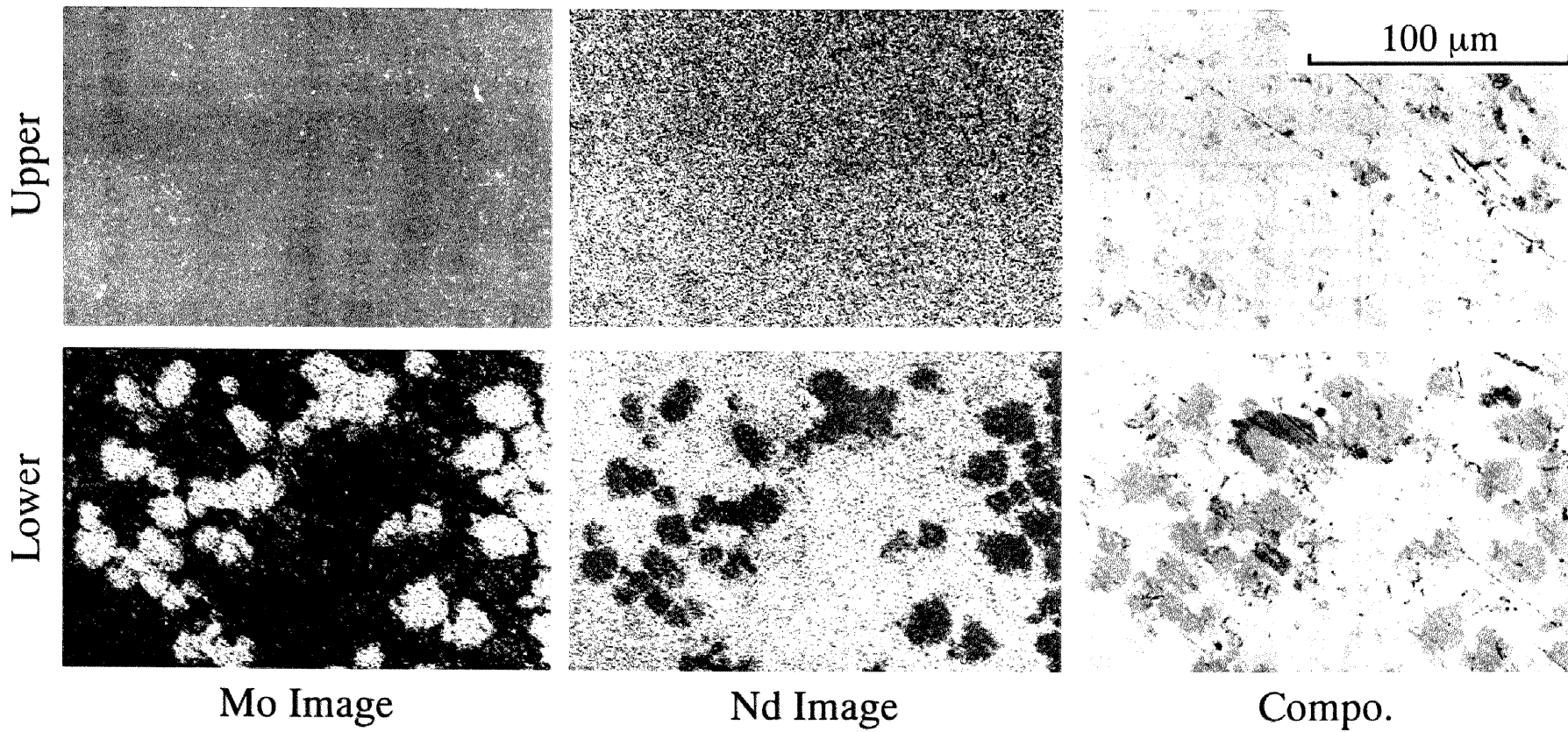


Fig. 6-18 X-ray image of the Upper and Lower part in neodymium specimen after vacuum melting for 10.8 ks at 1473 K.

すなわち, Fig. 6-17 において, 低初期濃度側 (●) からと高初期濃度側の Upper (△) の濃度が収束した濃度を溶解度とした. これから, 1473 K, 1373 K におけるネオジムのモリブデンの溶解度として, 0.26 mass%, 0.20 mass%を得た. この値と, フラックス処理で得た 1723 K におけるモリブデン溶解度とを併せて, 決定した Nd-Mo 系部分状態図を Fig. 6-19 に示す. この図よりネオジムの融点近傍に保持することにより, 約 0.16mass%までモリブデン濃度を低下させることができると考えられる. 実際には, 坩堝材としてタンタルを用いることを想定すると, ネオジムのタンタル溶解度^{[6-11],[6-12]}から, ネオジムの融点近傍において溶解することにより, 数 10 mass ppm 程度まで除去が可能であると言える. ただし, これ以上の除去を行うためには, 他の精製法を検討する必要がある.

6.5.4 フッ素の除去

Fig. 6-20 に初期フッ素濃度が 100 mass ppm における, 各溶解温度に対するネオジム中のフッ素濃度の経時変化を, 1473 K における初期フッ素濃度が 430 mass ppm の場合と併せて示す. ネオジム中のフッ素濃度は, 溶解温度が高いほど早く低下するが, 最終的な到達濃度には溶解温度による差はほとんど認められず, いずれも 20 mass ppm 以下まで低下した. また, 同一温度にて, 初期濃度が高い場合 (○) には, フッ素の除去には時間を要するが, 初期濃度が低い場合 (●) と同程度までフッ素濃度は低下した. したがって, ネオジム中のフッ素は真空溶解により除去が可能であり, 溶解温度が高いほど早く除去できることが分かった. また, 本実験装置程度の圧力においては, およそ 10 mass ppm 程度まで除去できると言える.

6.5.5 酸素の除去

Fig. 6-21 に初期酸素濃度が約 0.11 mass%における, 各溶解温度に対するネオジム中の酸素濃度の経時変化を示す. いずれの温度においても, ネオジム

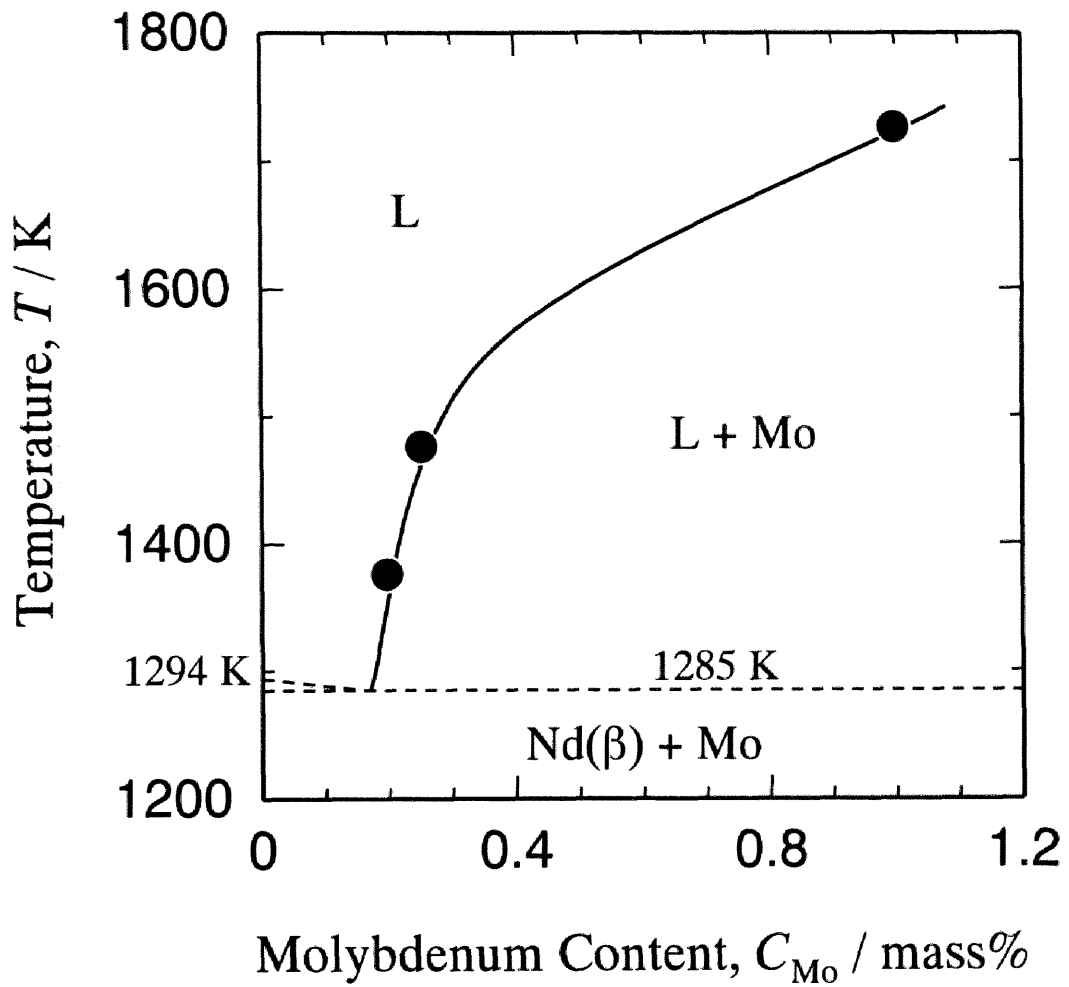


Fig. 6-19 Tentative partial phase diagram of the Nd-Mo system.

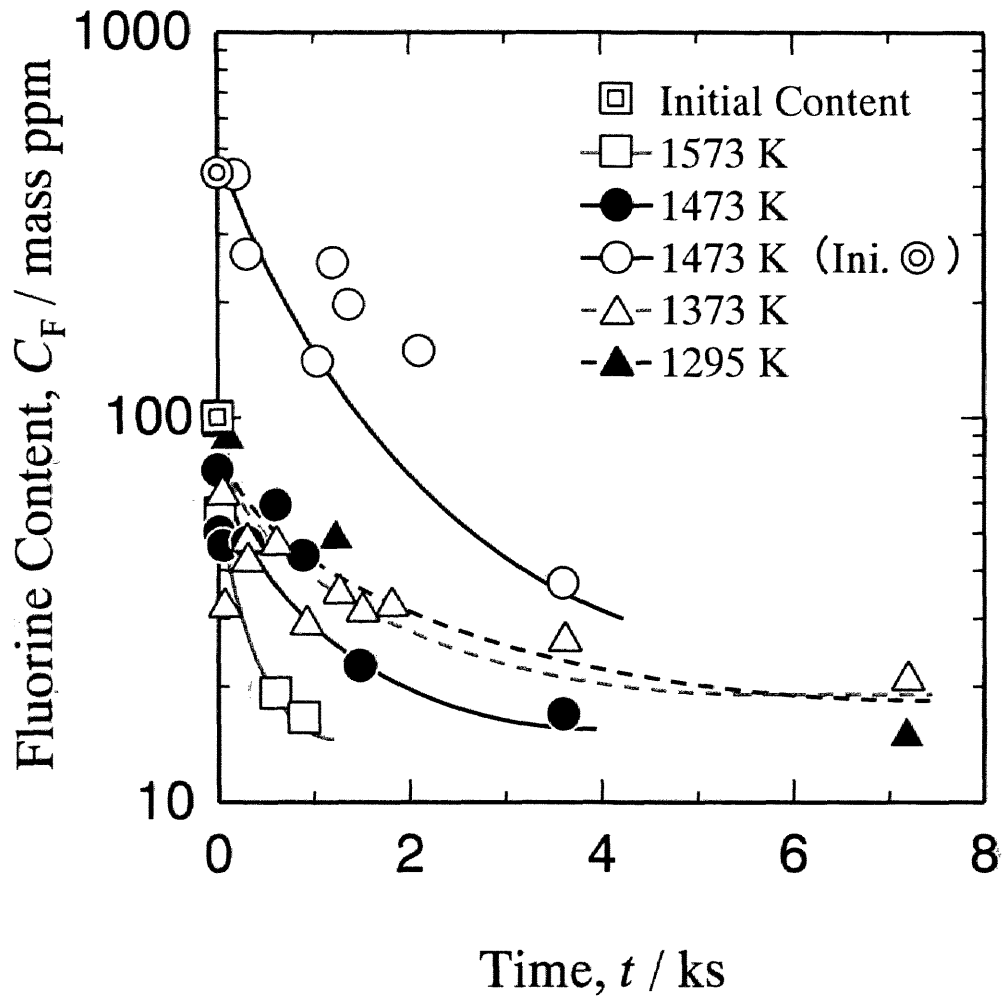


Fig. 6-20 Time dependence of fluorine content in neodymium.

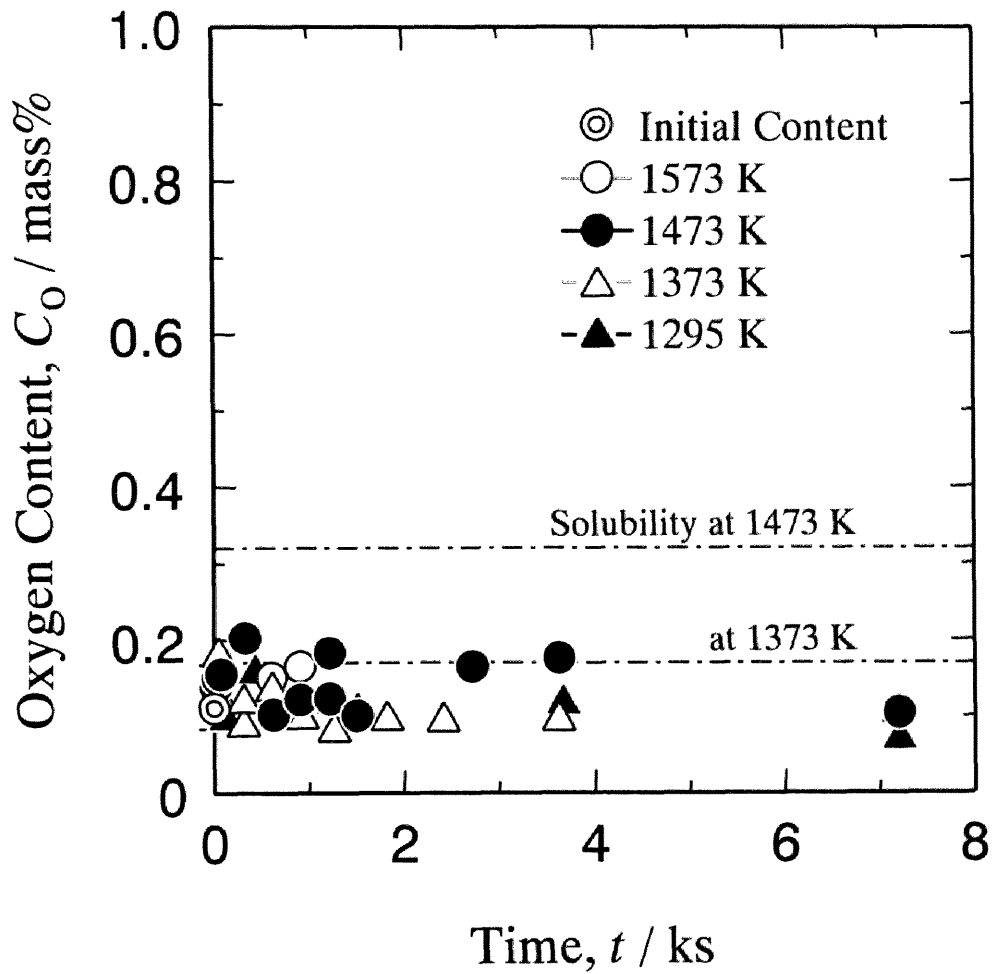


Fig. 6-21 Time dependence of oxygen content in neodymium.

中の酸素濃度の低下は認められないことから、真空溶解による酸素の除去はほとんど期待できないことが分かった。

また、式(3-6)で示した熔融ネオジムの酸素溶解度の温度依存式から、

$$\log(C_o / \text{mass}\%)_{\text{Nd}(l)} = -5580(\pm 30) \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + 3.30(\pm 0.04) \quad (1373 \sim 1773 \text{ K}) \quad (3-6)$$

1473 K と 1373 K における酸素溶解度はそれぞれ、約 0.33 mass%、約 0.17 mass%となる。本実験結果はいずれの温度においても酸素濃度は溶解度以下であり、しかも時間経過による酸素濃度の上昇が認められないことから、雰囲気からの酸素の汚染ならびに酸化の防止はできていることが確認できた。

したがって、真空溶解による酸素の除去はほとんど期待できないが、本実験装置程度の圧力でも、酸化の防止は可能であることが分かった。

6.6 最適真空溶解条件

本節では、前節までにおいて得られたネオジムの真空溶解による不純物の除去に関する知見を整理し、最適真空溶解条件を検討する。なお、不純物初期濃度としてカルシウム還元により製造し、その後フラックス処理したネオジム (Table 6-2 参照) を想定し、数 10 Pa 程度にて真空溶解する場合を考える。

Table 6-2 Assumed initial impurity content of neodymium.

Impurity	Ca	Mo (or Ta)	F	O
Content, $C_i / \text{mass}\%$	0.9	1.0 (0.04 ^[6-12])	0.1	< 0.02

- (i) カルシウムは、1500 Kにおいて、1.8 ks (30 min) 程度溶解すればほぼ除去限界に達する。その際、溶融ネオジムを攪拌することにより、より早くカルシウムを除去できる。
- (ii) 坩堝材は、ネオジムの融点近傍にて数時間溶解することにより溶解度まで析出除去できる。
- (iii) フッ素は、1500 Kにおいて、7.2 ks (1 hr) 程度溶解すればほぼ除去限界に達する。
- (iv) 酸素は、ほとんど除去できないが、汚染されることはない。

以上から、最適真空溶解条件を検討すると、溶解初期は 1500 K 程度で、1.8 ks 溶解することにより、カルシウムあるいはフッ素を積極的に蒸発除去させ^{†††}、その後、溶解温度をネオジムの融点直上まで降温し、溶解量に応じて、数時間保持することにより、さらにカルシウムあるいはフッ素を除去しつつ、坩堝材を析出除去するのが良いと考えられる。なお、本研究で対象とした不純物以外にも、カルシウムと同様に蒸気圧の高い不純物成分（例えば還元剤に使用するカルシウム中に存在するマグネシウムなど）も真空溶解によって除去できることが十分に期待できる。

^{†††} 坩堝材についても、前工程終了時の段階で既に溶解温度 (1500 K) における溶解度以上となっていると考えられるので、この時点において徐々に析出沈降し始めていると考えられる。

6.7 結 言

ネオジウム中の不純物，特にカルシウム，坩堝材（モリブデン），フッ素の除去を目的に真空溶解を行い，以下の知見を得た．

- ① カルシウムは高温ほど素早く除去でき，さらに攪拌を加えることにより蒸発速度は増す．また，同一温度で溶解する場合には，溶解時間ならびに除去限界は初期濃度に依存しない．
- ② カルシウムの蒸発は三段階で進行する．
Stage I では二相分離した純粋状態に近いカルシウムが沸騰的に蒸発する．
Stage II ではカルシウムの蒸発はネオジウム中のカルシウム濃度の一次反応で進行し，本実験条件下では熔融ネオジウム側の物質移動律速である．
Stage III では本装置における除去限界に近づき，カルシウムの蒸発はほとんど進行しない．
- ③ 坩堝材（モリブデン）はより低温で溶解することにより，過飽和分の沈降により析出除去できる．
- ④ フッ素は高温ほど素早く除去でき，また，同一温度で溶解する場合，除去限界は初期濃度には依存しない．
- ⑤ 酸素は除去できないが，真空下で溶解することにより酸化が防止できる．
- ⑥ 数 10 Pa 程度の真空溶解における最適条件は，1500 K において 1.8 ks 溶解した後，ネオジウムの融点直上において，溶解量に応じ，さらに数時間溶解する，である．

Appendix II

本研究では、ネオジム浴に攪拌を加える手段として、高周波誘導炉を使用して溶解することによる誘導攪拌を用いた。電気抵抗炉による実験においては、坩堝材に金属であるモリブデンを用い、坩堝壁の肉厚が 2 mm のものを使用している。それと同じ坩堝を誘導炉の実験に用いた場合、表皮効果により坩堝内のネオジムにまで誘導がかからず、ネオジム浴が誘導攪拌されていないことが懸念される。そこで、skin depth (電磁浸透深さ) を計算し、ネオジム浴に電磁誘導がかかる条件を求めた。skin depth (d) は式(A2-1)によって表される。

$$d / \text{m} = (\pi \mu \sigma f)^{-1/2} \tag{A2-1}$$

ここで、 μ は透磁率 (H/m), σ は電気伝導度 (S/m), f は周波数 (Hz) を表す。

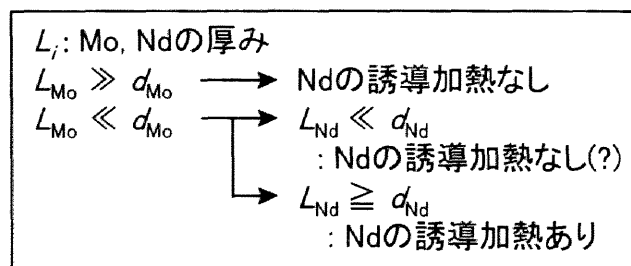
	Temp. / K	$\sigma^{-1} / \Omega \text{ m}$
Mo(s)	293	5.70^{-8}
	1773	4.60^{-7}
Nd(l)	1297	1.26^{-6}

透磁率として $\mu_0 = 4.0 \pi \times 10^{-7}$, 電気伝導度として上表の物性値^[6-10]を用いることにより算出した skin depth を下表に示す。

Frequency, f / Hz	skin depth, d_i / mm					
	5	10	100	200	230	300
d_{Mo} at 293 K	1.70	1.20	0.38	0.27	0.25	0.22
d_{Mo} at 1773 K	4.83	3.41	1.08	0.76	0.71	0.62
d_{Nd} at 1297 K	7.99	5.65	1.79	1.26	1.18	1.03

本実験で使用した高周波誘導炉の周波数は、実測したところ、約 230 kHz であったため、1473 K におけるモリブデンの skin depth は 0.7 mm 程度と考えられる。したがっ

て、モリブデン坩堝を用いて、坩堝中のネオジウムに誘導加熱を生じさせるには、モリブデン坩堝の肉厚をそれより薄くする必要がある。そこで、高周波誘導炉による実験には、厚さ 0.05 mm のモリブデン箔で作製した坩堝 (W. 15 mm, D. 15 mm, H. 45 mm) を使用した。



VI.章の参考文献

- [6-1] 加藤宏治: 名古屋大学修士論文, (1995).
- [6-2] 山内睦文: 資源と素材, **108**(1992), 757.
- [6-3] 日本金属学会編: 講座・現代の金属学, 製錬編 2 非鉄金属製錬, (1980), p.127-129.
- [6-4] 堀越源一: 物理工学実験 4 真空技術, 第 3 版, 東京大学出版会, (1994).
- [6-5] B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 1*, Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North Holland Publishing Company, (1978), p.173-232.
- [6-6] D. W. Jones, J. S. Abell, D. Fort and J. K. Hulbert: *J. Magn. Magn. Mater.*, **29**(1982), 20.
- [6-7] 平沢政広: ふえらむ, **3**(1998), 872.
- [6-8] 日本金属学会編: 講座・現代の金属学, 製錬編 4 金属物理化学, (1982), p.124-126.
- [6-9] 松下幸雄, 盛利貞, 不破祐, 館充, 森一美, 瀬川清: 冶金物理化学, (1970), p.251-252.
- [6-10] 日本金属学会編: 改訂 3 版 金属データブック, 丸善, (1993), p.16.
- [6-11] T. B. Massalski, H. Okamoto, R. P. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, The Material Information Society, (1990).
- [6-12] D. H. Dennison, M. J. Tschetter and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Metals*, **11**(1966), 423.

VII. ネオジム中の酸素の 固相エレクトロトランスポート

7.1 緒言

金属に電場を印加し、直流電流を流すと、電流の大部分は伝導電子により運ばれるが、極少量ながらイオンも電荷担体として電流の一部の輸送にあずかり、移動することが知られている。この現象は、エレクトロトランスポートあるいはエレクトロマイグレーションと呼ばれ、これを固体金属の精製に応用したものが固相エレクトロトランスポート法である。

現在、一般に市販されている、公称純度 99.9 mass%の金属ネオジム中には、0.1 mass%を越える多量の酸素が含有されており、さらなる材料の高機能化の要求に、この多量の酸素が、極めて大きな障害となっている^[7-1]。また、ネオジムの真の特性を探求するためにも、酸素を十分に除去する必要がある^{[7-2],[7-3]}。

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の研究は三例^[7-4]^[7-6]報告されており、本法がネオジム中の酸素の除去に有効であることが示されているが、いずれもその内容は技術報告的なものに留まっており、エレクトロトランスポート特性値（有効原子価等、後述する）の測定は行っていないなど、必ずしも十分であるとはいえない。そこで本章では、ネオジム中の酸素の除去に対して、固相エレクトロトランスポート法を適用し、評価法として、非定常状態での適用が可能である、黒田らの考案した接線法^[7-7]を使用し、未だに

報告されていないネオジム中の酸素のエレクトロトランスポート特性値ならびに拡散係数を種々の条件下で測定するとともに、実測した特性値を高純度化処理と融合させ、効果的な固相エレクトロトランスポート処理の実施法について検討した。

7.2 エレクトロトランスポートの基本概念

7.2.1 固相エレクトロトランスポート法における不純物の移動原理

均一な温度場に置かれた素材棒に電場を印加し、直流電流を流すと、金属中に存在するイオン j には、電場による静電力 ($F_s = eEZ_j^0$) のほかに、電子との衝突による摩擦力 ($F_e = -eEn_e l_e \xi_e$)、正孔との衝突による摩擦力 ($F_h = eEn_h l_h \xi_h$) が働く^{[7-8][7-11]} (Fig. 7-1)。ただし、カソード方向に働く力の向きを正とする。ここで、 e は電気素量 (C)、 E は電場の強さ (Vm^{-1})、 Z_j^0 はイオン j の真の原子価、 n は単位体積中の個数、 l は平均自由行程 (m)、 ξ はイオン j の平均散乱断面積 (m^2) であり、添字 e, h はそれぞれ電子あるいは正孔に関する量であることを示す。したがって、イオン j に働く正味の力 F_j (N) は、

$$\begin{aligned} F_j &= F_s + F_e + F_h \\ &= eEZ_j^0 - eEn_e l_e \xi_e + eEn_h l_h \xi_h \\ &= eEZ_j^* \end{aligned} \quad (7-1)$$

で表され、この力によりイオンはアノードあるいはカソード方向へ移動する。また、式(7-1)中の、

$$Z_j^* = Z_j^0 - n_e l_e \xi_e + n_h l_h \xi_h \quad (7-2)$$

は、“有効原子価” (実効原子価) と呼ばれ、イオンと伝導電子およびイオンと正孔との相互作用をイオンの原子価に押しつけた量で、見かけの原子価を意味し、エレクトロトランスポートの大きさと方向を定量的に評価する上で最も重要な因子である。

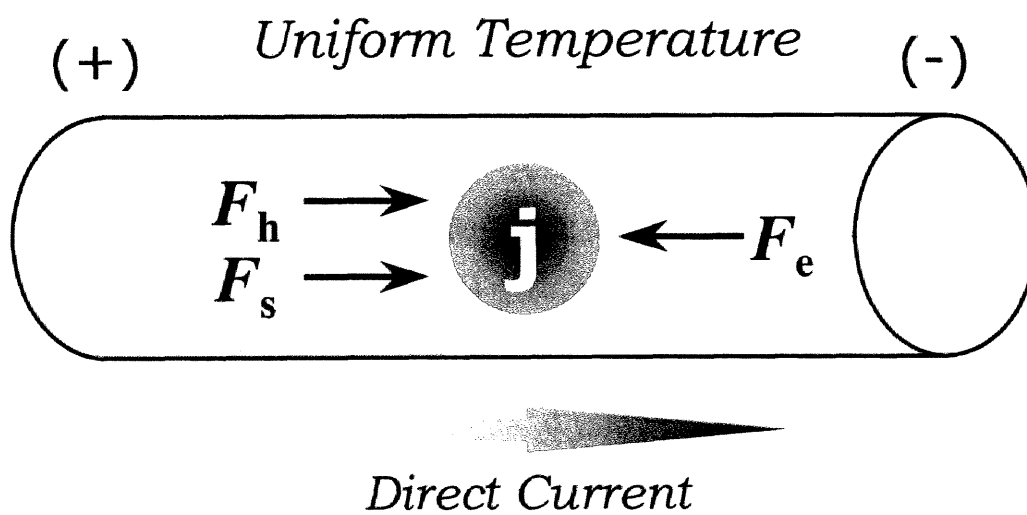


Fig. 7-1 Schematic illustration of the forces acting upon an ion *j* in a direct electric field.

7.2.2 精製理論

式(7-1)で表される力によりエレクトロトランスポート流⁷⁻⁹⁾,

$$\text{フラックス} : J_j^E / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} = C_j u_j E \quad (7-3)$$

が生じ、その結果、不純物の濃度勾配が形成されると、それと逆方向に拡散流、

$$\text{フラックス} : J_j^D / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} = -D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} \right) \quad (7-4)$$

が生ずる。ここで、 C_j は不純物 j の濃度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)、 u_j は不純物 j の易動度 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)、 D_j は不純物 j の拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 x はアノード端からの距離 (m)を示す。 Z_j^* が正の場合の概念図を Fig. 7-2 に示す。したがって、素材棒が均一な温度場にある場合、不純物 j の正味のフラックス J_j は、これら二つのフラックスの和、

$$\begin{aligned} J_j &= J_j^E + J_j^D \\ &= C_j u_j E - D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (7-5)$$

で表される。したがって、この両者が釣り合い、定常状態 ($J_j = 0$) に達すると、

$$C_j u_j E = D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} \right) \quad (7-6)$$

が成り立ち、それ以上精製は進行しない。ここで、次式で定義される無次元数 δ 、

$$\delta = \frac{u_j E L}{D_j} \quad (7-7)$$

を導入し、 δ が一定であるという条件下で式(7-6)を積分すると、式(7-8)が得られる⁷⁻⁷⁾。

$$\ln C_j = \delta \frac{x}{L} + \ln \frac{\delta C_{j,0}}{e^\delta - 1} \quad (7-8)$$

ここで、 L は試料長さ (m) を、 $C_{j,0}$ は不純物 j の初期濃度を示す。この式は、Fig. 7-3 に示すように、定常状態において、 x/L に対して $\ln C_j$ をプロットすれば、傾き δ の直線になることを意味している。すなわち、無次元数 δ の値を決定すれば、定常状態における不純物 j の濃度分布、すなわち最大の精製効果を予測

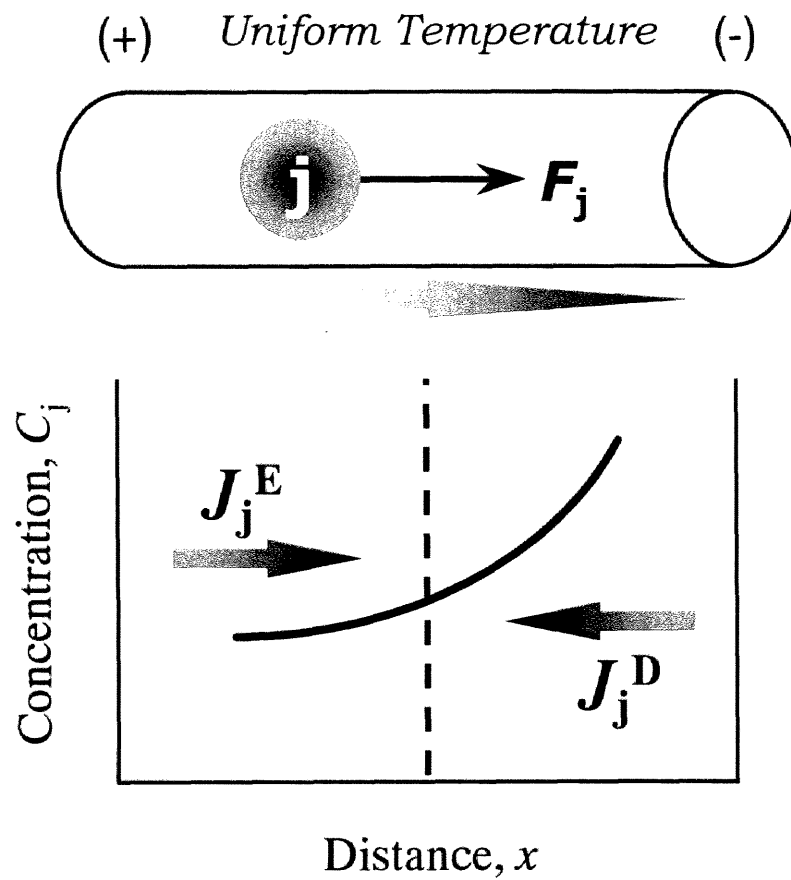


Fig. 7-2 Schematic illustration of the electrotransport flux, J_j^E , and the backward diffusion one, J_j^D .

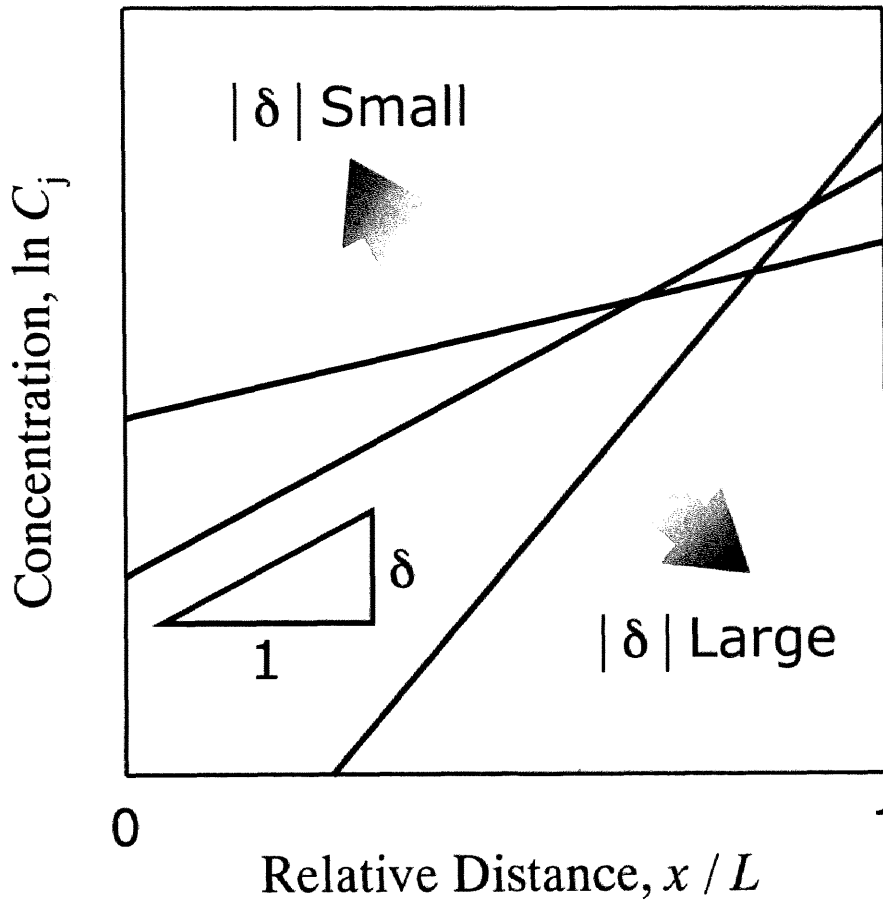


Fig. 7-3 Schematic illustration of the concentration profile at the steady state.

することができるため、無次元数 δ は精製の効果を評価する重要な因子であると言える。

7.2.3 有効原子価ならびに無次元数 δ の測定法 —接線法—

組成の均一な長さ L の素材棒を用い、均一な温度場でエレクトロトランスポート処理を行った場合、試料の両端面において物質移動がなければ、 $x=0$ および $x=L$ では、非定常状態でも $J_j=0$ (式(7-6)) が常に成り立つ。したがって、

$$\frac{u_j E}{D_j} = \frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial x} = \left(\frac{\partial \ln C_j}{\partial x} \right) \quad (7-9)$$

が得られる。これと Einstein の関係式、

$$v_j (= u_j E) = \frac{D_j}{k_B T} e E Z_j^* \quad (7-10)$$

を使用し、無次元数 δ (式(7-7)) と組み合わせることにより、

$$\delta = \frac{u_j E L}{D_j} = \frac{e E L}{k_B T} Z_j^* = \left(\frac{\partial \ln C_j}{\partial (x/L)} \right)_{x=0,L} \quad (7-11)$$

となる。ここで k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度を示す。式(7-11)は、任意の時間において x/L に対して $\ln C_j$ をプロットしたグラフの $x=0$ ならびに $x=L$ における接線の勾配が δ であることを意味している。したがって、非定常状態における濃度分布曲線から、 $x=0$ ならびに $x=L$ における不純物 j の濃度に対する δ ならびに有効原子価 Z_j^* を決定することができる。この方法を以後“接線法”と呼ぶ^[7-7]。接線法の概念図を Fig. 7-4 に示す。この方法の特徴は以下の通りである。

- ① 長い素材棒を使用すると、実験が極めて長時間におよぶが、本法は非定常での測定が可能であるため、実験が短時間で済む。
- ② したがって、比較的長い素材棒を使用することができるので、簡便な化学分析法により、不純物の濃度分布を直接決定することができ、その信頼性が高い。
- ③ 組成の均一な素材棒を使用することができるので、試料の作成が容易である。

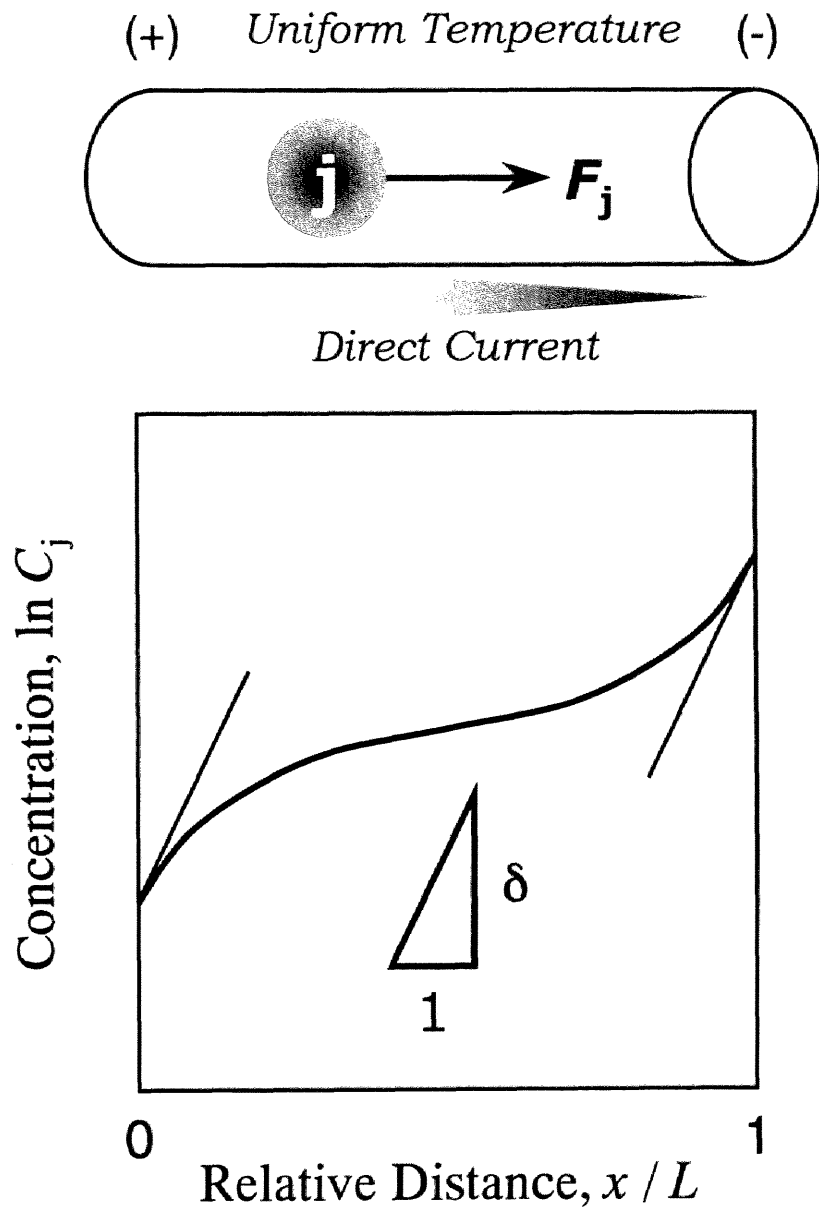


Fig. 7-4 Schematic illustration of the "Tangent Method".

- ④ δ ならびに Z_j^* の算出に D_j を必要としないため、 D_j に含まれる誤差の影響を受けない。また、これが未知の系でも δ ならびに Z_j^* を求めることができる。
- ⑤ Verhoeven によって導出された式^[7-12]と組み合わせることにより、逆に D_j を決定することが可能である。(Appendix III 参照)
- ⑥ さらに、接線法では、素材棒全体に対する δ 、 Z_j^* の平均値ではなく、素材棒端面 ($x/L = 0, 1$) の濃度における δ 、 Z_j^* を求めることができる。すなわち、これらが試料組成に依存する場合にも、適用が可能である。

7.3 実験装置と方法

実験装置ならびに実験方法、使用した試料については、3.4.1 (1)において述べたものと同様であるため、ここでは簡単に示す (Figs. 3-3, 3-4, Table 3-1 参照)。

本実験で用いた試料は、酸素を 0.11 mass%含有する市販のネオジウムならびに、酸素濃度を 0.01 ~ 0.05 mass%まで低減させた低酸素ネオジウムである。あらかじめ、試料の化学分析を行い、酸素濃度が均一であることを確認した後、直径 3.5 ~ 4.0 mm、長さ 10 mm の丸棒に成形し、実験に供した。非常に活性の高い希土類金属に対して、固相エレクトロトランスポート処理を施し、高純度化を行うためには、雰囲気中のガス成分による試料の表面汚染をできる限り抑制する必要がある。そこで本研究では、 6.7×10^{-8} Pa (5×10^{-10} Torr) 以下の超高真空を達成できる真空チャンバー内で実験を行った。実験中、試料両端には、接線法を適用するにあたり、試料上の温度勾配に起因するサーモトランスポートを防ぎ、試料温度の均一化を図るため、断熱材として黒鉛円盤を挿入した。またモリブデン板を、試料への印加電圧の測定用端子として挿入し、さらに、モリブデン板を通して黒鉛円盤から試料へ炭素が流入するのを防ぐために、黒鉛円盤とモリブデン板の間にタンタル板を挿入した。試料をチャンバー内に固定し、通電によるジュール熱のみによって加熱し、試料が所定温度に達した時

点をエレクトロトランスポート開始点とした[†]。所定時間が経過した後、電源を切り、実験を終了した。その際の試料の冷却速度は、 $20 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上であった。その後、試料を約 1 mm の厚さに円盤状に分割し、所定の前処理を施した後、酸素分析に供した。

7.4 実験結果および考察

7.4.1 試料両端面でのフラックス

エレクトロトランスポート処理は、比較的高温（最高 1223 K）で長時間（最長 345.6 ks (96 hr)）におよぶため、ネオジウムとモリブデン板の相互拡散ならびに酸素のモリブデン中への移動が懸念される。すなわち、接線法的前提条件である試料両端面での不純物のフラックスが 0 であることが満たされていない危険性がある。そこで、実験後の試料について、ネオジウムとモリブデン板の界面近傍の EPMA 分析を行った。その結果を Fig. 7-5 に示す。これより、ネオジウムとモリブデンの相互拡散層は全く認められなかった。さらに、固体モリブデンの酸素溶解度は、高々数 mass ppm である^[7-13]ことから、本実験で用いた試料の両端面では、常に $J_0 = 0$ が満たされており、そのまま接線法を適用できることを確認した。

7.4.2 ネオジウム中の酸素の濃度分布と有効原子価ならびに無次元数 δ

Nd-0.11 mass%O 合金試料 ($\ln(C_{O,0} / \text{mass}\%) = -2.2$) ならびに Nd-0.01 mass%O 合金試料 ($\ln(C_{O,0} / \text{mass}\%) = -4.6$) を 1073 K で 86.4 ks (24 hr) エレクトロトランスポート処理した後の酸素の濃度分布をそれぞれ Fig. 7-6 に

[†] 試料を室温から所定温度まで上昇させるのに必要な時間は 1.5 ks 程度であり、実験時間に比べて非常に短いためこれを無視した。

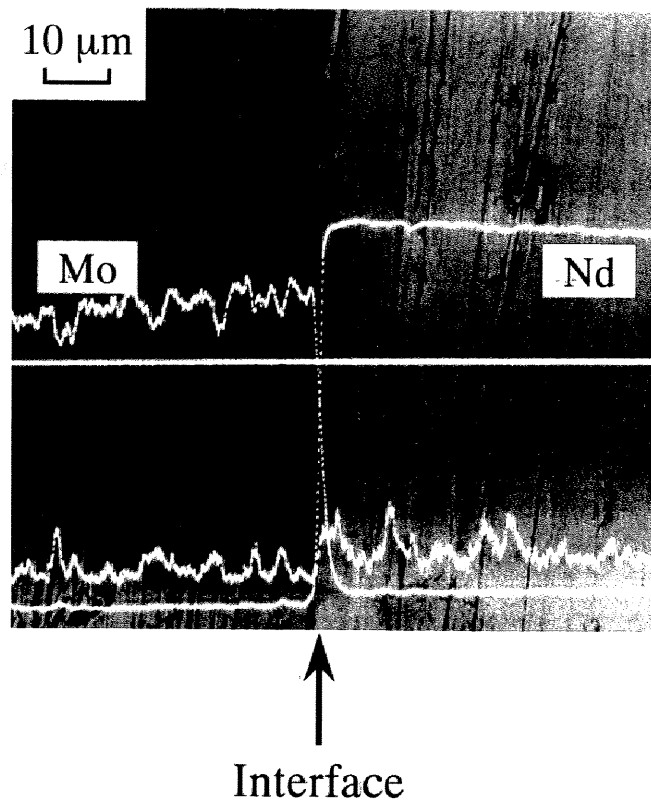


Fig. 7-5 Result of EPMA line scanning and SEM photograph across the interface between neodymium specimen and molybdenum sheet after electrotransport for 86.4 ks at 1073 K.

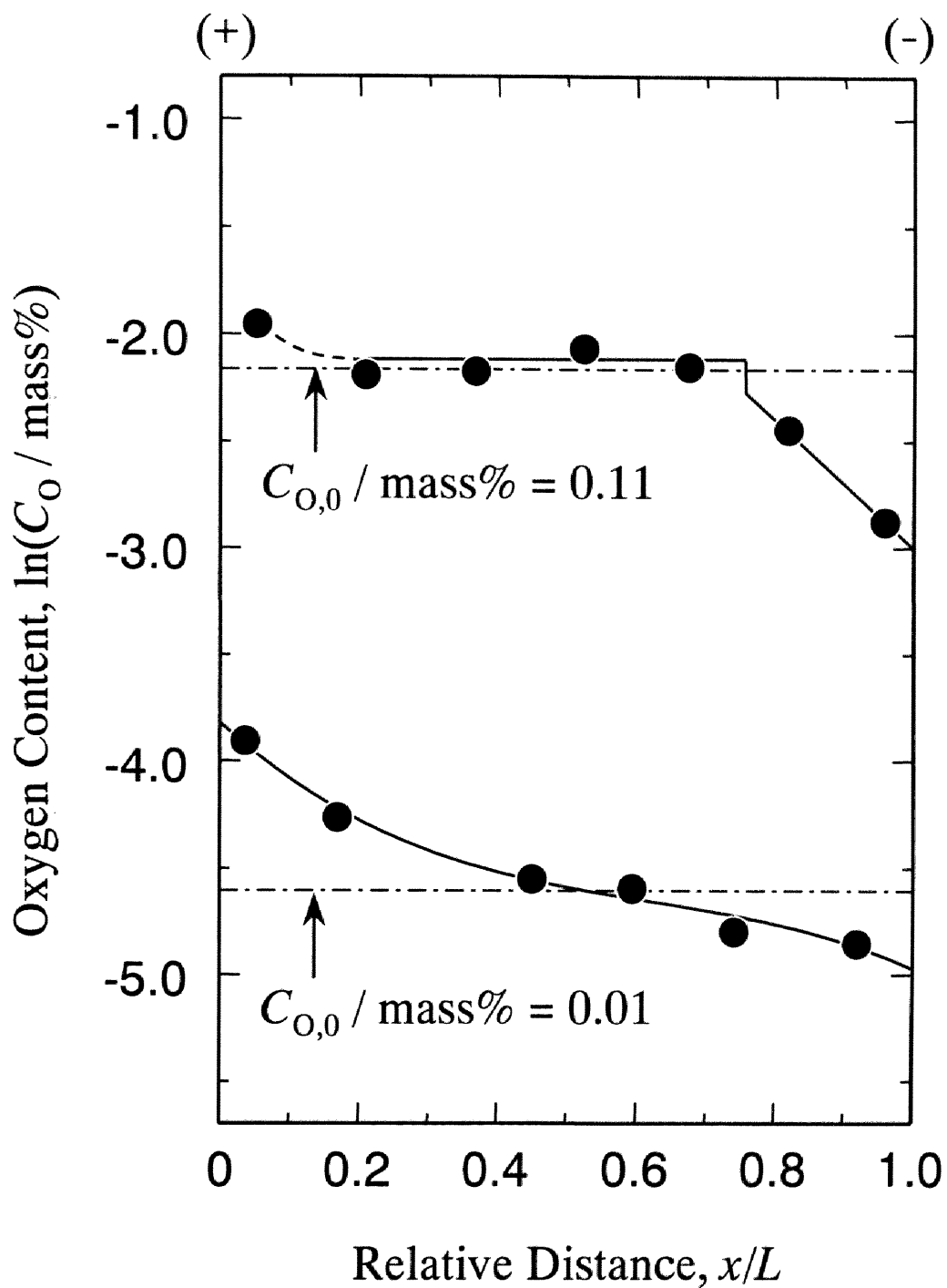


Fig. 7-6 Semi-logarithmic plots of oxygen distribution against relative distance after electrotransport processing for 86.4 ks at 1073 K.

示す。縦軸は酸素濃度の自然対数を、横軸はアノード端からの相対位置を表し、一点鎖線はそれぞれの試料の初期酸素濃度を表す。同図から不純物である酸素は、アノード方向へ移動しており、したがって、カソード側が精製されることが分かる。また、Nd-0.01 mass%O 合金試料の実験後の濃度分布は、全長にわたってなめらかであり、析出物（酸化物）の影響は認められない。一方、Nd-0.11 mass%O 合金試料の場合には、エレクトロトランスポート処理前から析出物が存在している場合の濃度分布曲線と同様の形をしており（3.2 参照）、ネオジム中に、酸化物がはじめから析出していたものと考えられる。

Fig. 7-6 に示した、Nd-0.01 mass%O 合金試料のエレクトロトランスポート処理後の濃度分布から、ネオジム中の酸素の有効原子価ならびに無次元数 δ を接線法を用いて算出した。接線法による δ ならびに有効原子価の算出にあたり、計算の簡略化を図るため、濃度分析点を 3 次式で近似し（Fig. 7-6 中の実線）、この式の微分係数から、 δ ならびに有効原子価を算出した^{[7-7],[7-14],[7-15]}。これより、アノード端面では、 $C_0 / \text{mass}\% = 0.025$ において、 $\delta = -3.0$ 、したがって、 $Z_0^* = -13$ が、カソード端面では、 $C_0 / \text{mass}\% = 0.006$ 、 $\delta = -1.4$ 、 $Z_0^* = -6.2$ が得られた。

なお、近似式を試料全長にわたって積分して求めた酸素濃度は 5 %以内の誤差で初期濃度と一致したことから、雰囲気中への酸素の逸散ならびに雰囲気中の残留酸素による試料の汚染は無いものと考えられる。

7.4.3 有効原子価におよぼす種々の因子の影響

Fig. 7-7(a)(b)に、ネオジム中の酸素の有効原子価におよぼす種々の因子の影響を示す。(a)は酸素濃度、(b)は処理温度をもとに整理した図である。(a)中の点線で結ばれた●ならびに○は、同一試料において、それぞれアノード端、カソード端において得られた値であることを、(b)中のネオジムの相変態温度は、純粋なネオジムの相変態温度として報告されている最低温度^[7-16]ならびに最高温度を示す^[7-17]。これらより、処理温度 1173 K を境界に、有効原子価の傾向に違いが見られる。すなわち、1173 K 以下では、酸素濃度が高いほど、つまりカ

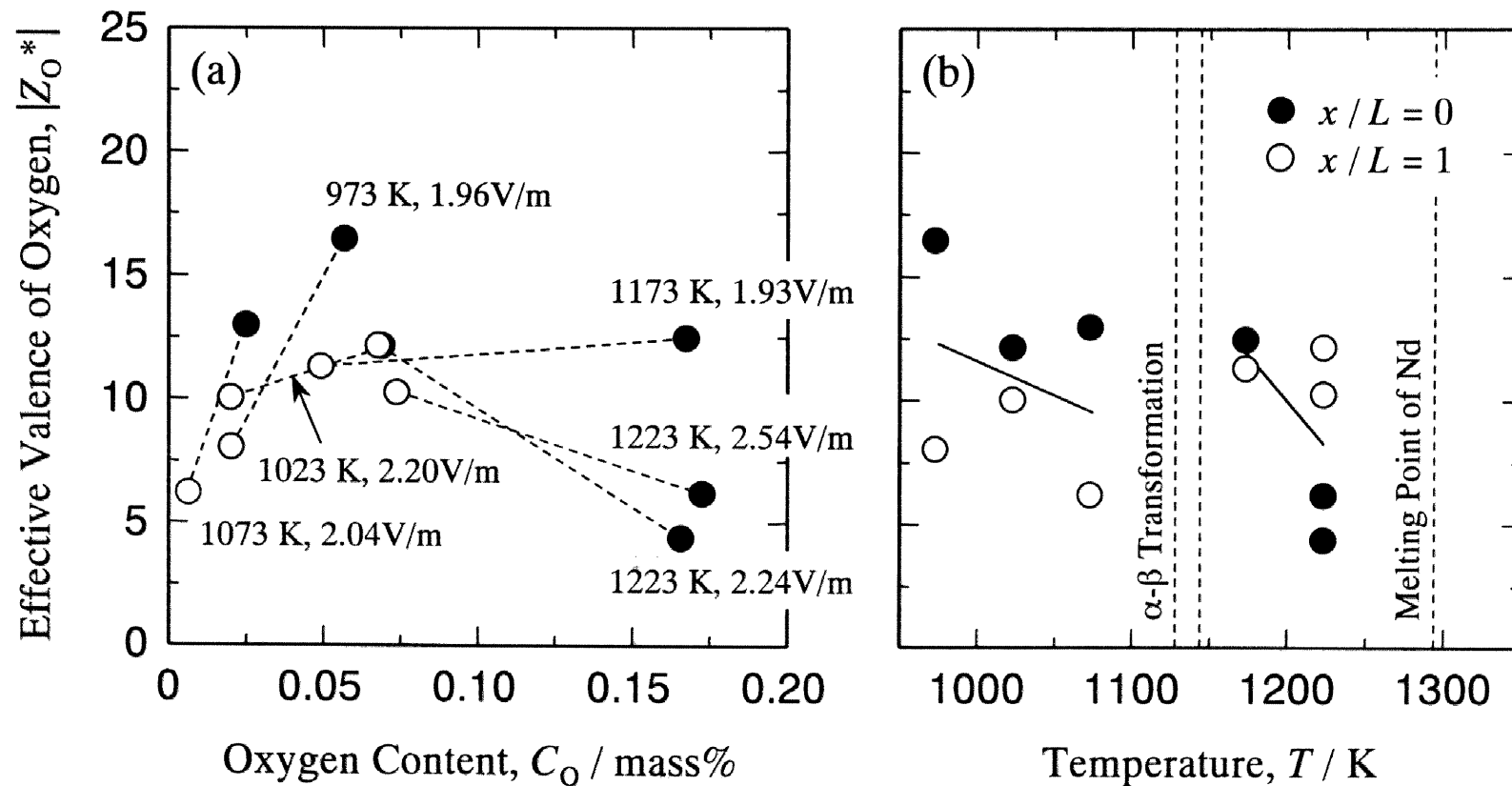


Fig. 7-7 Effects of (a) oxygen content and electric field intensity and (b) temperature on the effective valence of oxygen in neodymium.

ソード端 (○) に対してアノード端 (●) の方が有効原子価の絶対値は大きくなる傾向を示すが, 1223 K では, 逆の傾向を示す. しかし, ネオジム中の酸素の活量係数の濃度依存性については現在までのところ不明であるので, この傾向を, 黒田らが Fe-C モデル実験において行ったような, 溶質元素の活量係数の濃度依存性^[7-14]によって検討することはできなかった. また, 処理温度の影響については, 相変態温度を跨いではいるが, 若干のばらつきはあるものの温度の上昇に伴って, 有効原子価の絶対値は減少する傾向が認められる. しかし, 印加電場の強さの変化による明らかな影響は認められなかった. ただし, 本研究で使用した装置では, 温度と印加電場の強さを独立にコントロールすることができないため, いずれの因子に強く影響されているのかの特定には至らなかった.

7.4.4 無次元数 δ におよぼす種々の因子の影響

ここでは, 固相エレクトロトランスポート法による精製の効果が評価可能な無次元数 δ ,

$$\delta = \frac{eEL}{k_B T} Z_j^* \quad (7-11)$$

におよぼす種々の因子について検討する. Fig. 7-8 に, $|\delta|$ におよぼす温度の影響を示す. 有効原子価と同様に, 相変態温度を跨いではいるが, $|\delta|$ は, 温度の上昇に伴って減少することが分かる. すなわち, 処理温度を上昇させることにより, δ の絶対値が減少し, 精製効果が低下することを示唆している. 逆に式 (7-11) から, 処理温度を一定とした場合には, 強い電場を印加し, 長い試料を用いることにより, δ の絶対値が増大し, 精製効果が増大するものと考えられる.

7.4.5 易動度におよぼす温度の影響

(1) Nd(α)ならびに Nd(β)中の酸素の拡散係数

ネオジム中の酸素の易動度を, 式(7-7)を用いて算出するにあたり, ネオジム

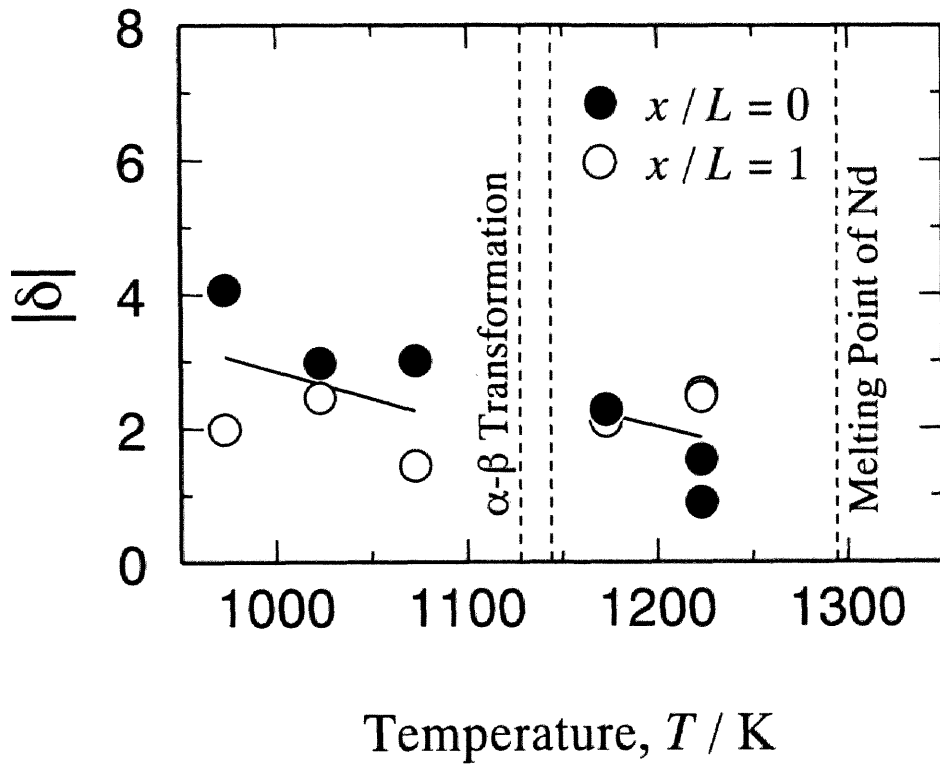


Fig. 7-8 Effect of temperature on δ of oxygen in neodymium.

中の酸素の拡散係数の値が必要となる。しかしネオジム中の酸素の拡散係数は、現在までのところ報告されていない。そこで、接線法と Verhoeven の式^[7-12]を組み合わせることにより、Nd(α)ならびに Nd(β)中の酸素の拡散係数を決定した^{[7-7],[7-14],[7-15]} (Appendix III 参照)。ただし、 δ には接線法によりアノード端ならびにカソード端で得られた値の平均値を用いた。結果を Fig. 7-9 に示す。得られた拡散係数を直線回帰し、Nd(α)ならびに Nd(β)中の酸素の拡散係数として、

$$D_0 / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 0.26\exp(-196000 / RT) \quad (\text{Nd}(\alpha) : 973 \sim 1073 \text{ K}) \quad (7-12)$$

$$D_0 / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.6 \times 10^{-2}\exp(-180000 / RT) \quad (\text{Nd}(\beta) : 1173 \sim 1223 \text{ K}) \quad (7-13)$$

が得られた。

(2) 易動度

Fig. 7-10 に、易動度におよぼす温度の影響を示す。同図より、易動度は温度の上昇に伴い増大することが分かる。したがって、処理温度を上昇させることにより、易動度が増大し、より短時間で精製が進行するものと考えられる。

7.5 高純度化処理

固相エレクトロトランスポート法を用いて高純度化を行う場合に、最大の精製効果が得られるのは、定常状態に達するまで処理を継続した場合である。この場合、前節までの結果から処理温度を低下させることにより、無次元数 δ の絶対値が増大、すなわち、定常状態における精製効果が向上し、より高純度を達成できるが、同時に、易動度 u_j が減少するため、定常状態に近づくまでに、より長時間を必要とすることが分かった。また、固相エレクトロトランスポート処理によって、不純物が試料中を一端方向に移動し、濃度勾配が形成された時、

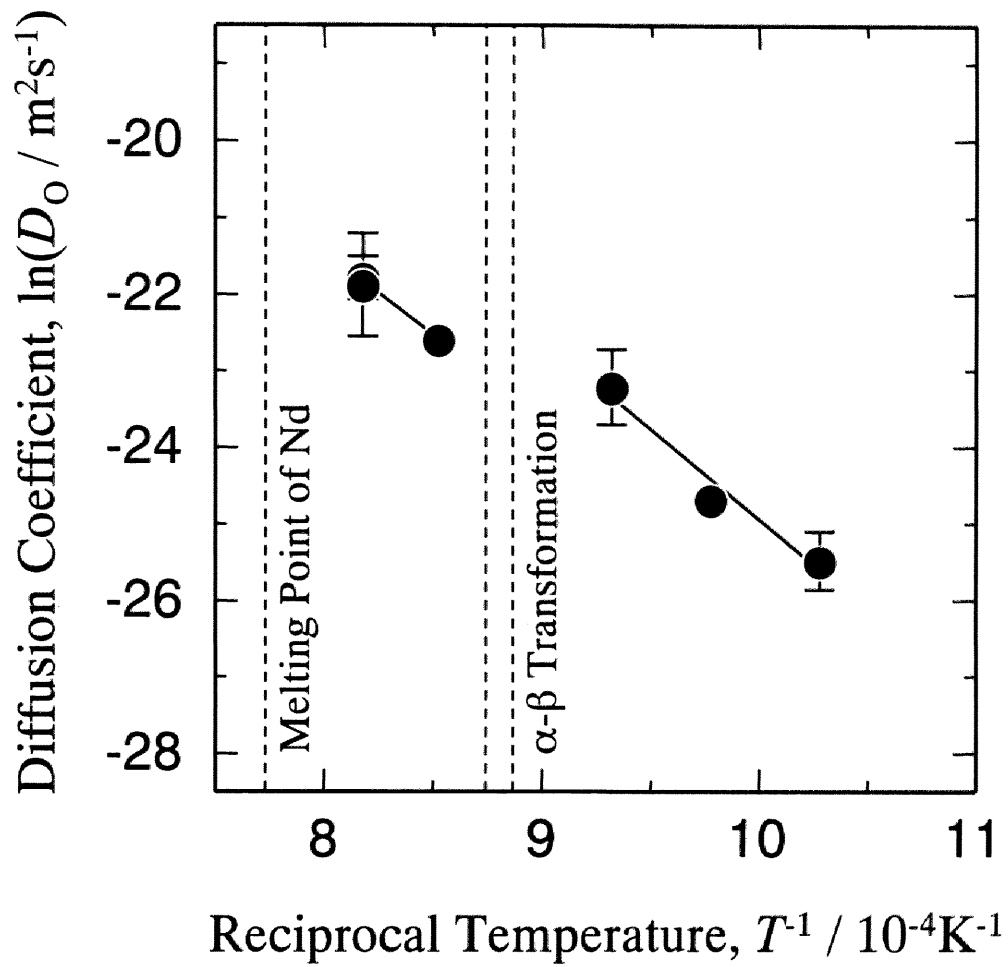


Fig. 7-9 Diffusion coefficient of oxygen in Nd(α) and Nd(β).

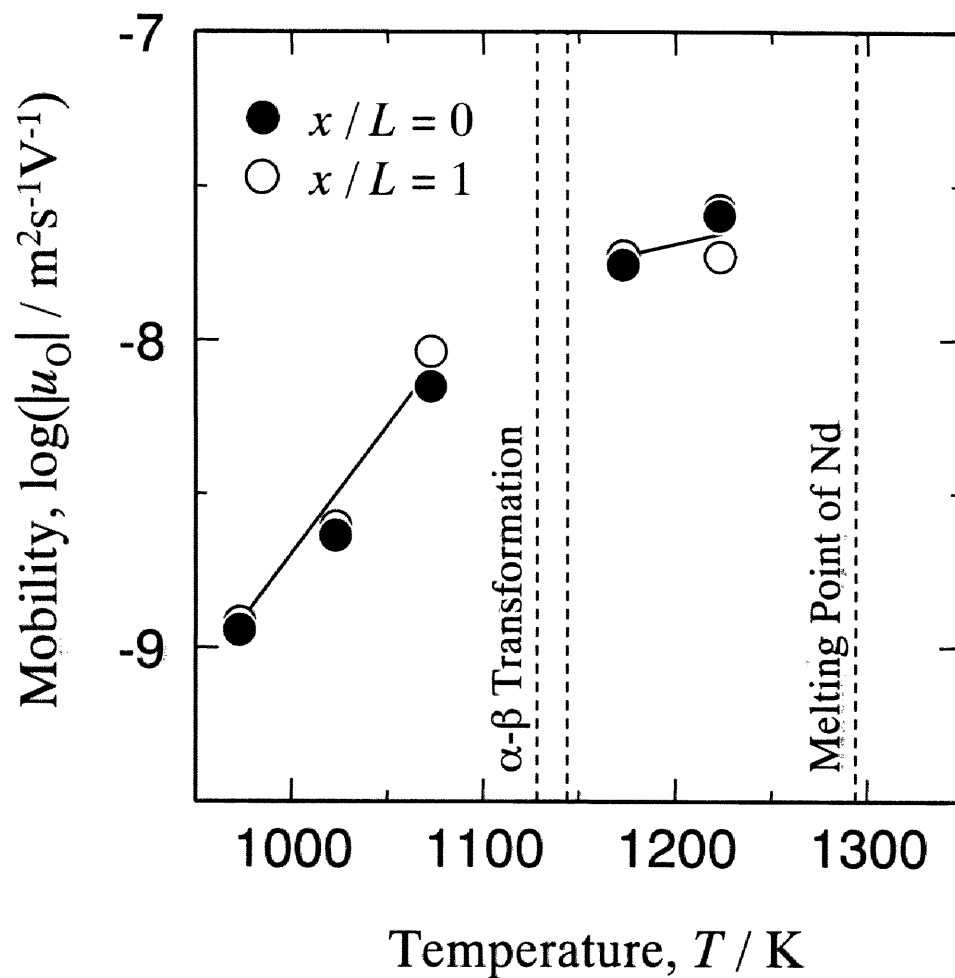


Fig. 7-10 Effect of temperature on mobility of oxygen.

試料を如何なる位置で切断するかによって、得られる精製試料^{††}の純度は大きく左右される。さらに、エレクトロトランスポート処理中に、不純物濃度が濃縮端において溶解度に達し、母金属との化合物を形成して析出する場合、あるいは、エレクトロトランスポート処理前から不純物濃度が既にその溶解度以上であり、不純物化合物の析出物が存在する場合には、エレクトロトランスポート現象に多大な影響をおよぼすことが明らかにされている^{[7-14],[7-18]}。そこで本節では、前節までにおいて測定したネオジム中の酸素の無次元数 δ と拡散係数 D_0 を用いて、DeGroot によって示された非定常状態における濃度分布式^[7-19]を利用することにより、あるいは、III.章で求めた固体ネオジムの酸素溶解度の値を用いることにより、処理温度と時間の関係、ならびに、その時に得られる純度と大きさの関係、さらに、析出物がおよぼす影響を、計算によって推定し、固相エレクトロトランスポート処理の効果的な実施法についての検討を試みる。

7.5.1 評価の方法

固相エレクトロトランスポート処理後の試料を、アノード端からの相対位置 $x/L = a$ ($0 < a < 1$) の位置で切断し、 $0 < x/L < a$ の範囲の部分を精製試料として採用することとする。ただし、無次元数 δ は正の値（不純物 j はカソード方向に移動する）とし、 δ は不純物濃度に依存しないとする。

DeGroot によって示された固相エレクトロトランスポート処理後（時間 $t = t$ ）の不純物 j の濃度分布式^[7-19]

^{††} 固相エレクトロトランスポート処理後の試料を2つに切断するとき、不純物濃度が初期濃度より低下し高純度となった側の試料を“精製試料”と称することとする。

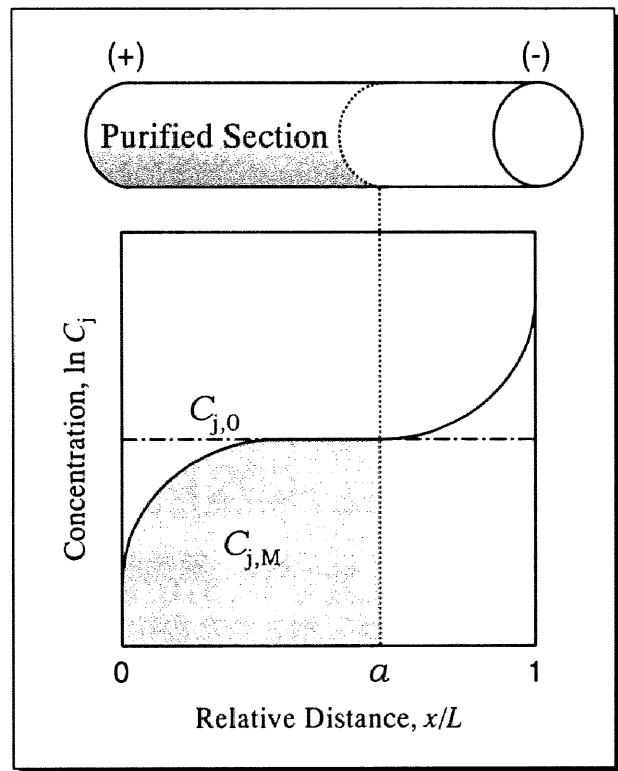
$$\frac{C_j(x/L, t, \delta, D_j)}{C_{j,0}} = \frac{\delta}{\exp(\delta) - 1} \exp\left(\delta \frac{x}{L}\right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{16k\pi\delta^2 \{1 - (-1)^k \exp(-\delta/2)\}}{(\delta^2 + 4k^2\pi^2)^2} \left(\sin k\pi \frac{x}{L} + \frac{2k\pi}{\delta} \cos k\pi \frac{x}{L} \right) \quad (7-14)$$

$$\times \exp\left\{ \frac{1}{2} \delta \frac{x}{L} - \left(k^2\pi^2 + \frac{1}{4} \delta^2 \right) \frac{D_j t}{L^2} \right\}$$

を $x/L=0$ から a まで積分する, すなわち,

$$\frac{C_{j,M}}{C_{j,0}} \equiv \frac{\frac{1}{a} \int_0^a C_j d(x/L)}{C_{j,0}} \quad (7-15)$$

の計算を行うことにより, 固相エレクトロトランスポート法による高純度化処理後の試料を $x/L = a$ で切断した場合の精製試料中の不純物 j の平均相対濃度 ($C_{j,M}/C_{j,0}$) を決定することができる (右図参照). ここで, $C_{j,M}$ は $t = t$ における精製試料の平均不純物濃度を示す. 例えば, 式(7-15)において計算した結果, $C_{j,M}/C_{j,0} = 0.3$ であれば, 精製試料の平均不純物濃度が, 初期濃度の 30% となることを意味する.



7.5.2 エレクトロトランスポート処理におよぼす析出物の影響

ここでは, 本研究において使用した試料 (直径 4 mm, 長さ 10 mm の円柱形) に対して固相エレクトロトランスポート処理を行う場合を例として, エレクトロトランスポート処理におよぼす析出物の影響について, 定常状態における濃度分布をもとに考察する.

(1) 処理中に析出が起らない場合

この場合、定常状態における濃度分布式は、式(7-8)

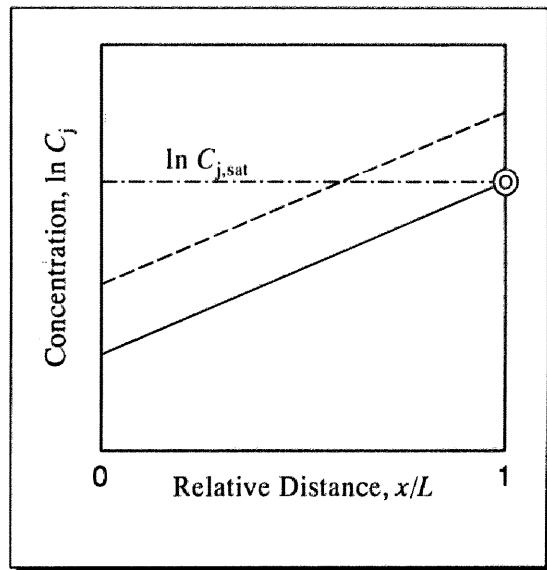
$$\ln C_j = \delta \frac{x}{L} + \ln \frac{\delta C_{j,0}}{e^\delta - 1} \quad (7-8)$$

で表される直線となる。一例として、1073 K, $C_{0,0} / \text{mass}\% = 0.01$ の試料を定常状態まで処理した場合を想定して算出した濃度分布を Fig. 7-11 に示す。

(2) 処理中に析出が起る場合

定常状態まで処理を継続する際に、濃縮端において、時間の経過とともに不純物濃度が増加し、処理温度における不純物の溶解度に達した場合、濃縮端において不純物が析出する。その後の濃

度分布は、Fig. 3-1(b)に示したように、溶解度 (◎) にピン止めされた濃度分布となり、定常状態においては、析出が起らないと仮定して算出した濃度分布直線 (右図破線) を、◎を通るように、平行移動させた濃度分布 (右図実線) となることが報告されている [7-18]。したがって、析出が起る場合の定常状態における濃度分布式は、不純物の溶解度 $C_{j,\text{sat}}$ を用いて次のように表される。



$$\ln C_j = \delta \frac{x}{L} - \delta + \ln C_{j,\text{sat}} \quad (7-16)$$

Fig. 7-12(a)に 1023 K, $C_{0,0} / \text{mass}\% = 0.04$ の試料を定常状態まで処理した場合を想定して算出した濃度分布の経時変化を示す。図中の破線は式(7-8)を用いて、酸化物の析出が起らないと仮定して算出した、仮想的な濃度分布を示す。時間の経過とともにアノード端において酸素濃度が増加し、1023 Kにおける酸素の溶解度 ($C_{O,\text{sat}} / \text{mass}\% = 0.085$) に達するとアノード端において

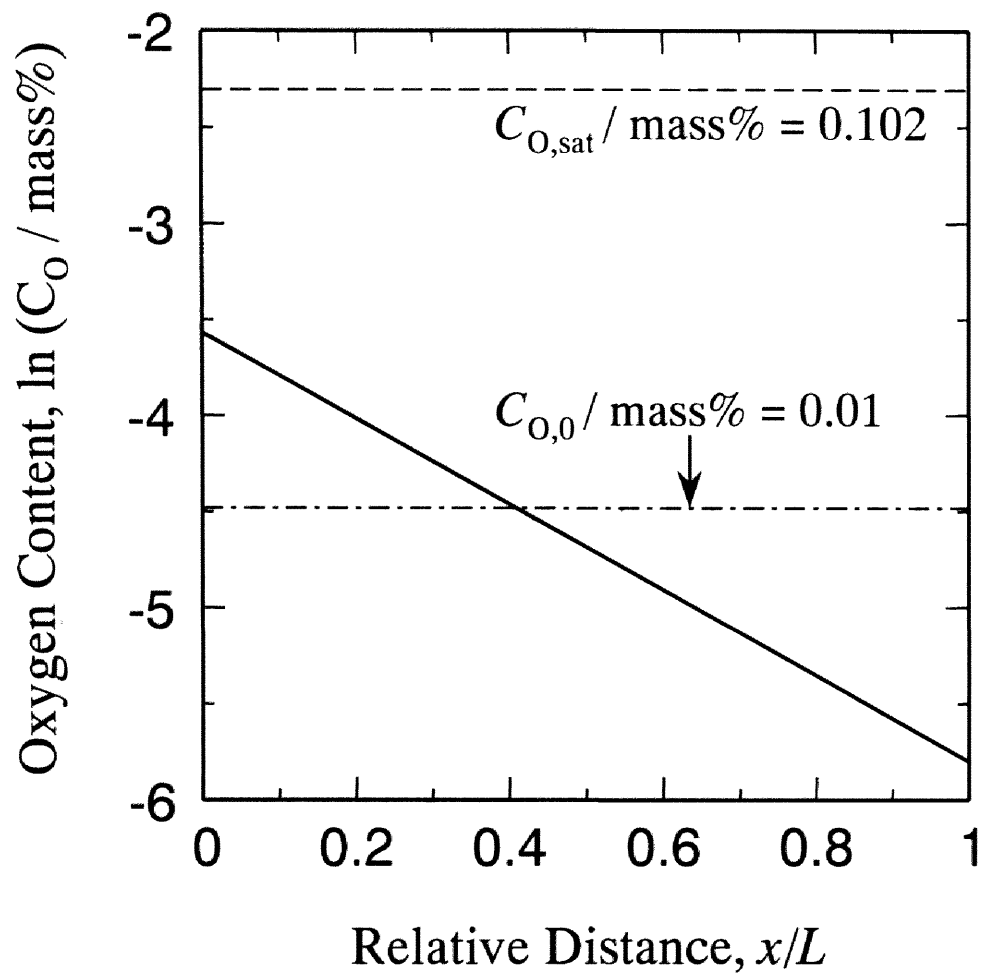


Fig. 7-11 Calculated steady state profile of oxygen content in neodymium at 1073 K.

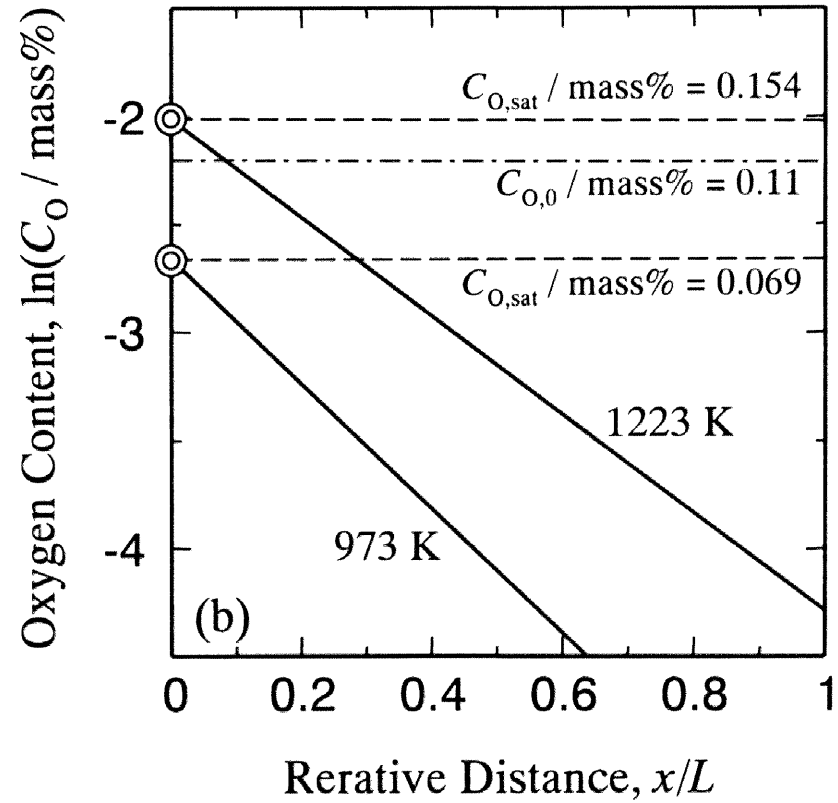
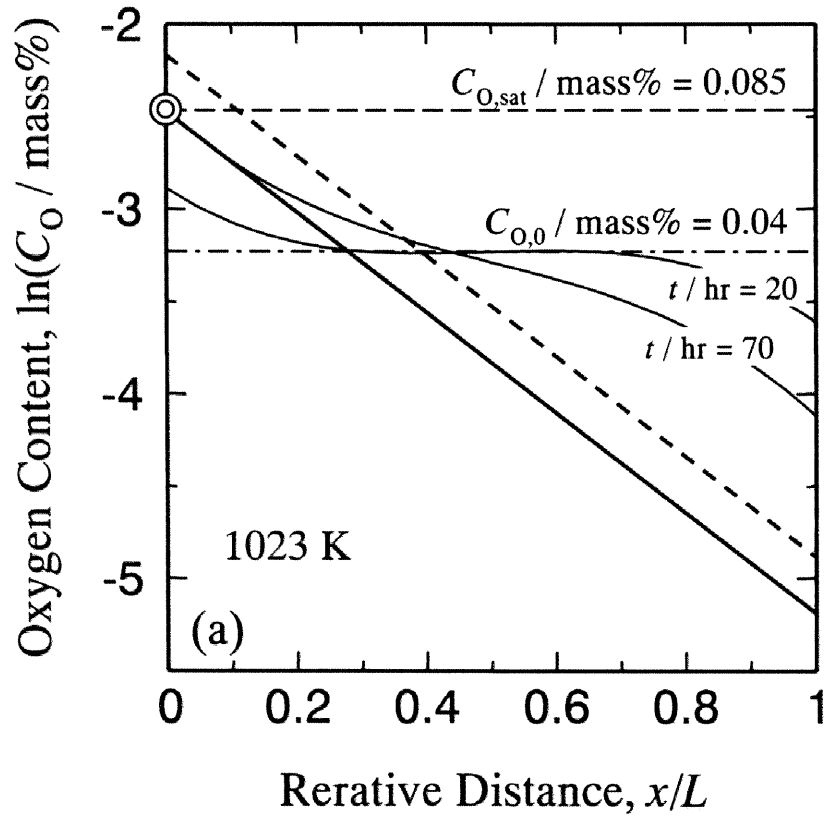


Fig. 7-12 Influence of (a)the oxide precipitation and (b)temperature on the oxygen concentration profile.

酸化物が析出する。その後の濃度分布は図中◎にピン止めされた濃度分布となり、定常状態においては、破線を◎を通るように平行移動させた濃度分布直線となる。これより、酸化物が析出する場合は、析出が起これないと仮定した場合を大きく越えて精製が進むものと考えられる。次に、処理温度 973 K ならびに 1223 K において Nd-0.11 mass%O 合金を定常状態まで処理した場合の濃度分布を Fig. 7-12(b) に示す。いずれの濃度分布直線も、処理温度における酸素の飽和溶解度（1223 K は 0.154 mass%，973 K は 0.069 mass%）にそれぞれピン止めされる。これより、処理温度を低下させることにより、溶解度（ピン止め点）が低下し、さらに高い精製効果が得られることが分かる。しかしながら、析出が起これる場合には、精製に長時間を要することが予想されるため（Appendix III 参照）、析出物の生成は、実用的な面からは必ずしも効果的であるとは言えない。

7.5.3 臨界初期不純物濃度 ($C_{j,0}^{cri}$)

7.5.2 において、定常状態まで処理を継続する際に、濃縮端で不純物 j の化合物が析出する場合には、エレクトロトランスポート現象に多大な影響をおよぼすことを示した。したがって、処理中に析出が起これるか否かを、エレクトロトランスポート処理を行う前にあらかじめ予測しておくことは非常に重要である。そこで、処理中に不純物の析出が起これる臨界の初期不純物濃度、すなわち臨界初期不純物濃度 ($C_{j,0}^{cri}$ と称する) を導出する。

初期不純物濃度が $C_{j,0}^{cri}$ の時、定常状態においては、 $x/L = 1$ （濃縮端）における不純物濃度が、溶解度 ($C_{j,sat}$) と等しくなる。したがって、式(7-8)に、 $C_{j,0} = C_{j,0}^{cri}$ 、 $x/L = 1$ 、 $C_j = C_{j,sat}$ を代入して整理することにより、 $C_{j,0}^{cri}$ は、

$$C_{j,0}^{cri} = \frac{C_{j,sat}(e^{\delta} - 1)}{\delta e^{\delta}} \quad (7-17)$$

と表せる。初期不純物濃度が、式(7-17)で求められる $C_{j,0}^{cri}$ を越える試料をエレクトロトランスポート処理した場合には、定常状態まで処理を継続する途中で、濃縮端において不純物が析出する。

7.5.4 一定長さの試料における種々の操作条件の影響

本研究において使用した試料（直径 4 mm, 長さ 10 mm の円柱形）に対して固相エレクトロトランスポート処理を行う場合を想定し, 処理温度, 処理時間 t ならびに精製試料の長さ a を適宜変化させることにより, 固相エレクトロトランスポート処理後の精製試料の純度を, さらに, 精製試料の純度がほぼ一定となる処理時間 t^{***} , すなわち“準定常状態”に達するのに必要な時間 (t_{∞}) を算出することにより種々の操作条件の影響について考察する.

(1) 定常状態における純度

Fig. 7-13(a)(b)に, 式(7-8), (7-15), (7-16)を用いて算出した, 定常状態における, 処理温度と, 精製試料の大きさならびにその純度の関係を示す. (a)は処理中に不純物の析出が起こる場合 ($C_{0,0} > C_{0,0}^{cri}$) で, 縦軸は精製試料中の平均酸素濃度 ($C_{0,M}$) を, (b)は析出が起こらない場合 ($C_{0,0} \leq C_{0,0}^{cri}$) で, 縦軸は精製試料中の平均相対酸素濃度 ($C_{0,M}/C_{0,0}$) を示す. また, (a)中に, 各処理温度における $C_{0,0}^{cri}$ の値を◎で示す. これらから, いずれの切断位置においても, 低温で処理するほど, より高純度な精製試料を作成できることが分かる. また, 初期濃度が $C_{0,0}^{cri}$ 以上の試料を処理した場合には, いかなる濃度であっても得られる精製試料の平均濃度は, Fig.7-13(a)で示す値まで高純度化できるが, それ以上の高純度な精製試料を得るためには初期濃度を $C_{0,0}^{cri}$ 以下にする必要がある. その場合, Fig.7-13(b)より, 初期濃度が低ければ低いほど, より高純度の試料が得られることが分かる.

(2) 処理時間と純度の関係

前項から低温で処理するほど, より高純度な精製試料が得られることは分かっていたが, 前述のように低温の処理は易動度 u_j が減少し, 準定常状態に達するの

*** 定常状態に達するには, 理論的には無限時間を必要とするが, 本論文では, $C_{j,M}/C_{j,0}$ の値が定常状態における値の 1.005 倍に達する時間を定常状態とみなし, “準定常状態”と称する.

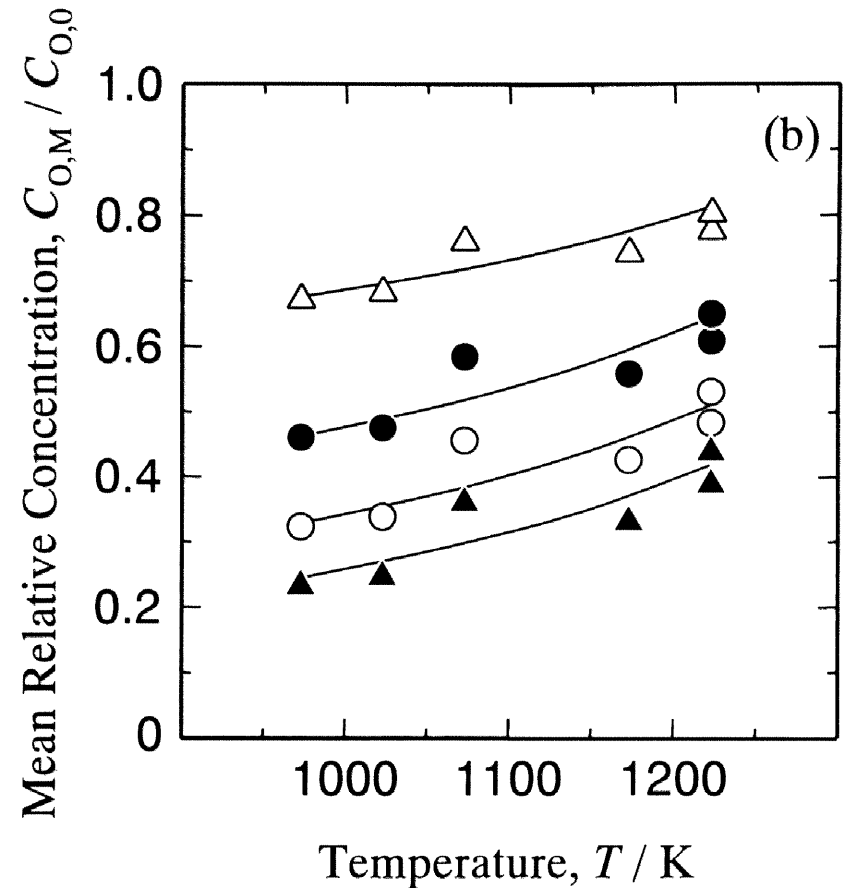
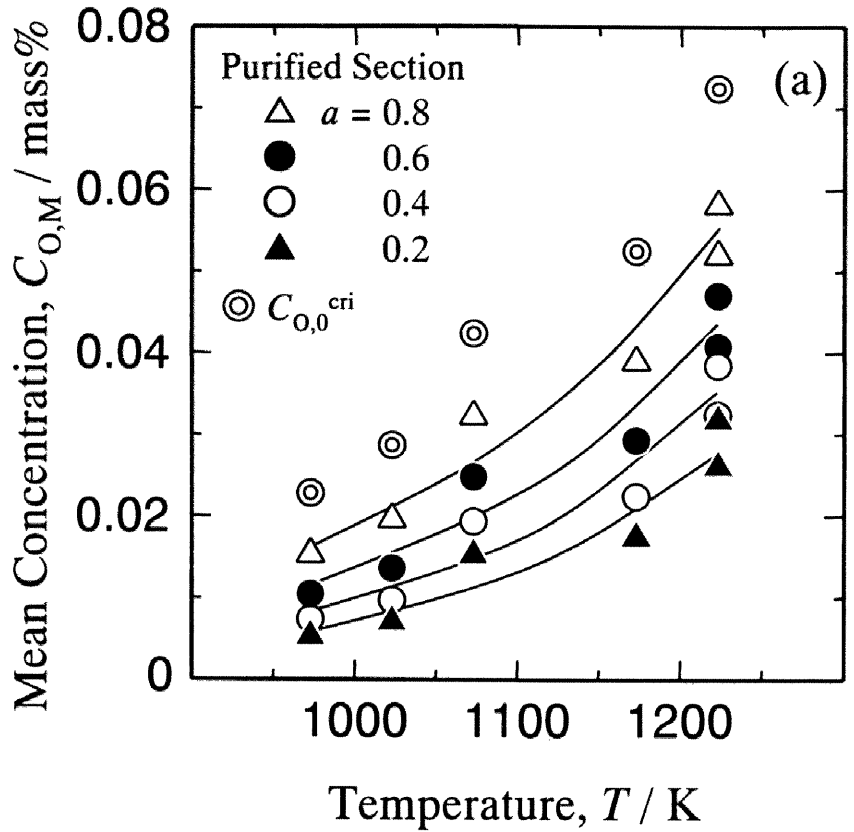


Fig. 7-13 Calculated mean concentration change of oxygen with temperature for various purified sections in the case of (a)occurring and (b)not occurring of precipitation during the solid state electrotransport processing.

に長時間を必要とすることが予想されるため、次に、異なる温度で処理を行ったときの準定常状態に達する時間の変化と、そのときに得られる精製試料の大きさと純度について考察する。ただし、ここでは処理中に析出が起こらない場合 ($C_{0,0} \leq C_{0,0}^{crit}$ のとき) のみを想定して検討する。

Fig. 7-14(a)(b)に種々の精製試料の長さにおける処理時間と平均相対酸素濃度 ($C_{0,M}/C_{0,0}$) の関係を(a)973 Kならびに(b)1173 Kの場合について示す。 $C_{0,M}/C_{0,0}$ は、いずれの精製試料の長さにおいても、精製の初期段階で急速に低下し、その後、極めて緩やかに準定常状態に漸近する。また、精製試料の長さを短くとることにより、より短時間で高純度の試料が得られることが分かる。さらに、低温で処理を行った方が、より高純度の試料が作成できるが、高温処理に比べて、著しく長時間を必要とすることが分かる。

次に、高温の 1173 K と低温の 973 K における処理時間と平均相対酸素濃度の関係を、試料の中心 ($a = 0.5$) で切断する場合について Fig. 7-15 に示す。1173 K で処理を行った場合にはおよそ 80 hr で準定常状態に達するが、973 K の場合には、準定常状態に達するまでに非常に長時間 (およそ 1400 hr) を要することが分かる。そこで、実用性の面から、著しく時間のかかる準定常状態まで処理を継続せずに、例えば、定常状態における不純物濃度の 1.1 倍程度の試料を作成することを想定すると、それに要する時間 ($t_{1,1}$) は、1173 K の場合は 37 hr, 973 K の場合は 720 hr となり、準定常状態に達するそれぞれの時間よりも大幅に短縮されることが分かる。

7.5.5 試料長さがおよぼす種々の操作条件への影響

7.5.4 では、一定の長さの試料 (10 mm) に対してエレクトロトランスポート処理を行う場合を想定し、その効果的な実施法について考察した。ここではより実用的な面から試料長さを変化させ、それが固相エレクトロトランスポート処理における種々の操作条件へおよぼす影響について考察する。なお、試料径については 4 mm とする。

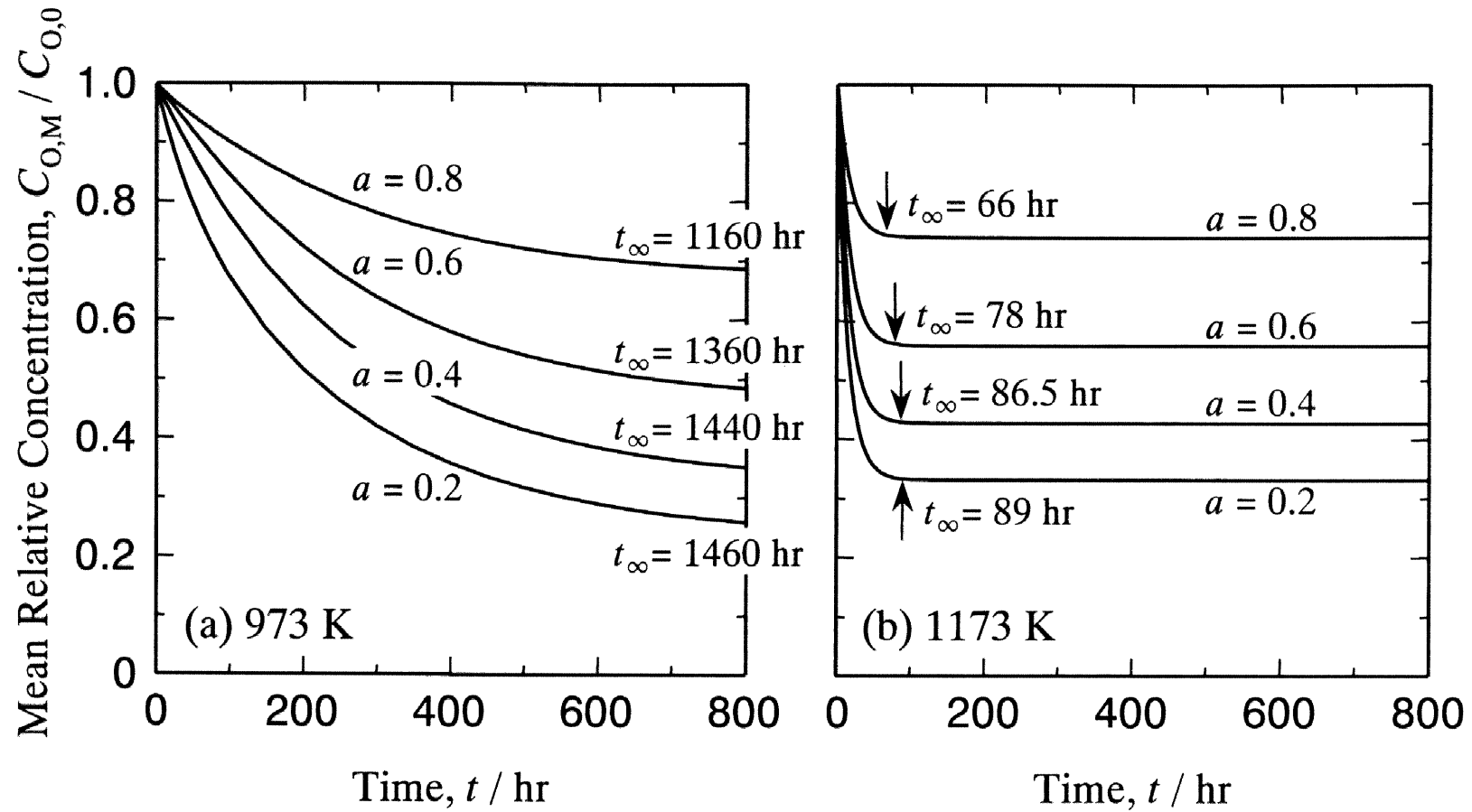


Fig. 7-14 Calculated mean relative concentration change with time of oxygen in neodymium at (a) 973 K and (b) 1173 K for various purified sections.

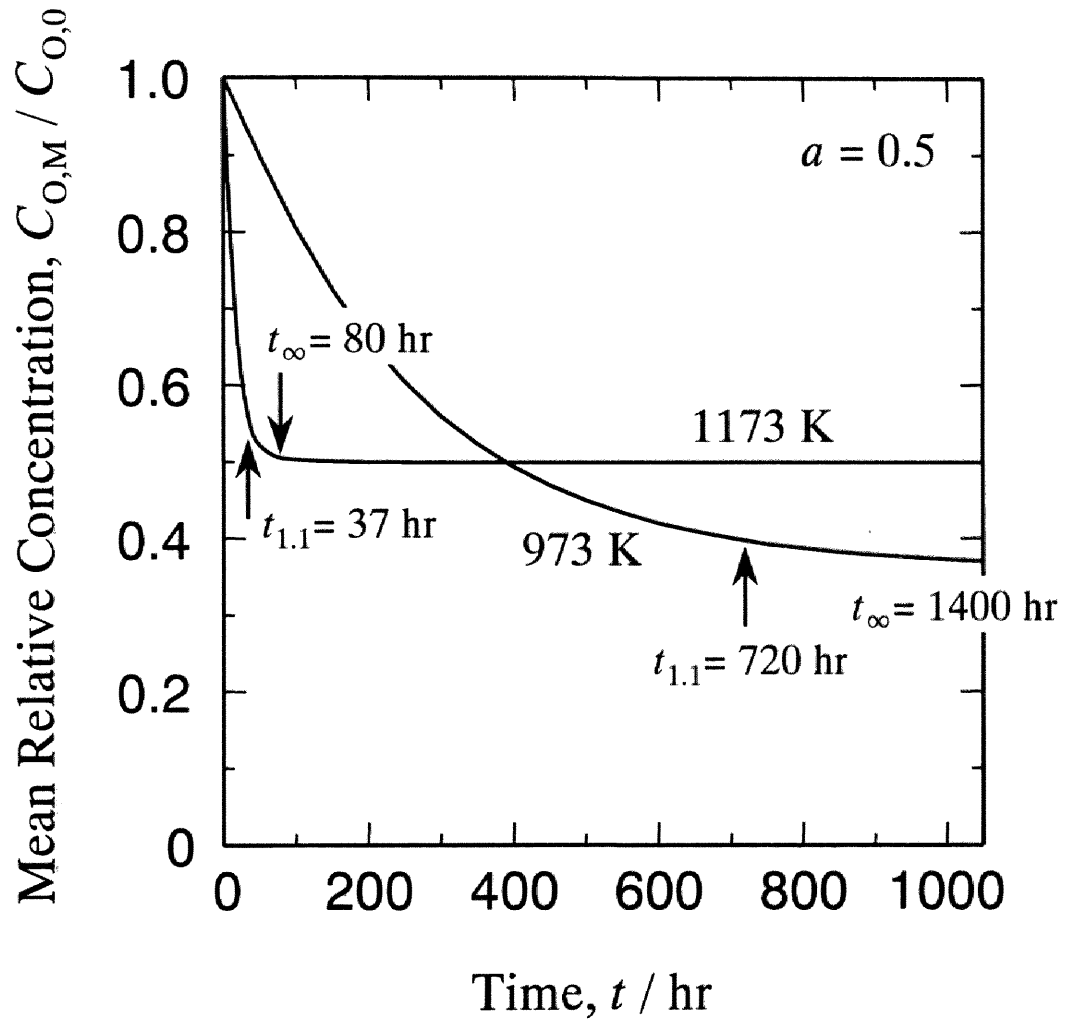


Fig. 7-15 Calculated mean relative concentration change with time of oxygen in neodymium at 1173 K and 973 K.

(1) 臨界初期酸素濃度への影響

試料長さと $C_{0,0}^{\text{cri}}$ の関係を Fig. 7-16 に示す. これから試料長さの増大に伴い $C_{0,0}^{\text{cri}}$ が著しく低下するのが分かる. すなわち, 試料を長くした場合, エレクトロトランスポート処理中の不純物の析出を防止するためには, 初期酸素濃度を十分に低減させておく必要があると言える.

(2) 試料長さと純度の関係

Fig. 7-17(a)(b)に, 処理温度(a)973 K, (b)1173 Kにおいて, 初期酸素濃度が $C_{0,0}^{\text{cri}}$ の試料を定常状態までエレクトロトランスポート処理したときの, 試料長さと精製試料中の平均酸素濃度の関係を, また, Fig. 7-18 に 1173 Kにおいて $C_{0,0}^{\text{cri}}$ 以下の初期酸素濃度の試料を定常状態まで処理したときの, 試料長さと精製試料中の平均相対酸素濃度の関係を示す. これらの図から試料長さを長くすることにより, 得られる精製試料の純度を著しく向上させることができるのが分かる. また, 同じ純度, 同じ大きさの精製試料を作成する場合, 処理温度が低いほど, 必要とする試料長さを短くすることができることも分かる.

(3) 初期濃度と時間の関係

ここまでの検討で, 試料長さを長くすることにより, より高純度な精製試料を作成できることが分かったが, 試料長さの増大は $C_{0,0}^{\text{cri}}$ の著しい低下を伴うため, $C_{0,0}^{\text{cri}}$ 以下の試料を用いて, 不純物の析出を伴わずにエレクトロトランスポート処理を行うことが困難となることが予想される. そこで, 試料長さが(a)50 mm, (b)100 mm において, $C_{0,0}^{\text{cri}}$ 以上の初期酸素濃度の試料を固相エレクトロトランスポート処理したときに, 不純物の析出が開始するまでの時間とその時点での精製試料中の平均酸素濃度を計算した結果を Fig. 7-19(a)(b)に示す. 灰色(—)が973 Kの場合, 黒色(—)が1173 Kの場合を示し, 細実線が不純物の析出が開始するまでの時間を, また, 太実線が $\alpha = 0.2$, 太破線が $\alpha = 0.4$ で切断したときの精製試料中の平均酸素濃度を示す. これらから, $C_{0,0}^{\text{cri}}$ 以上の初期酸素濃度の試料を処理した場合, 高温で処理をすることにより, 大幅に短

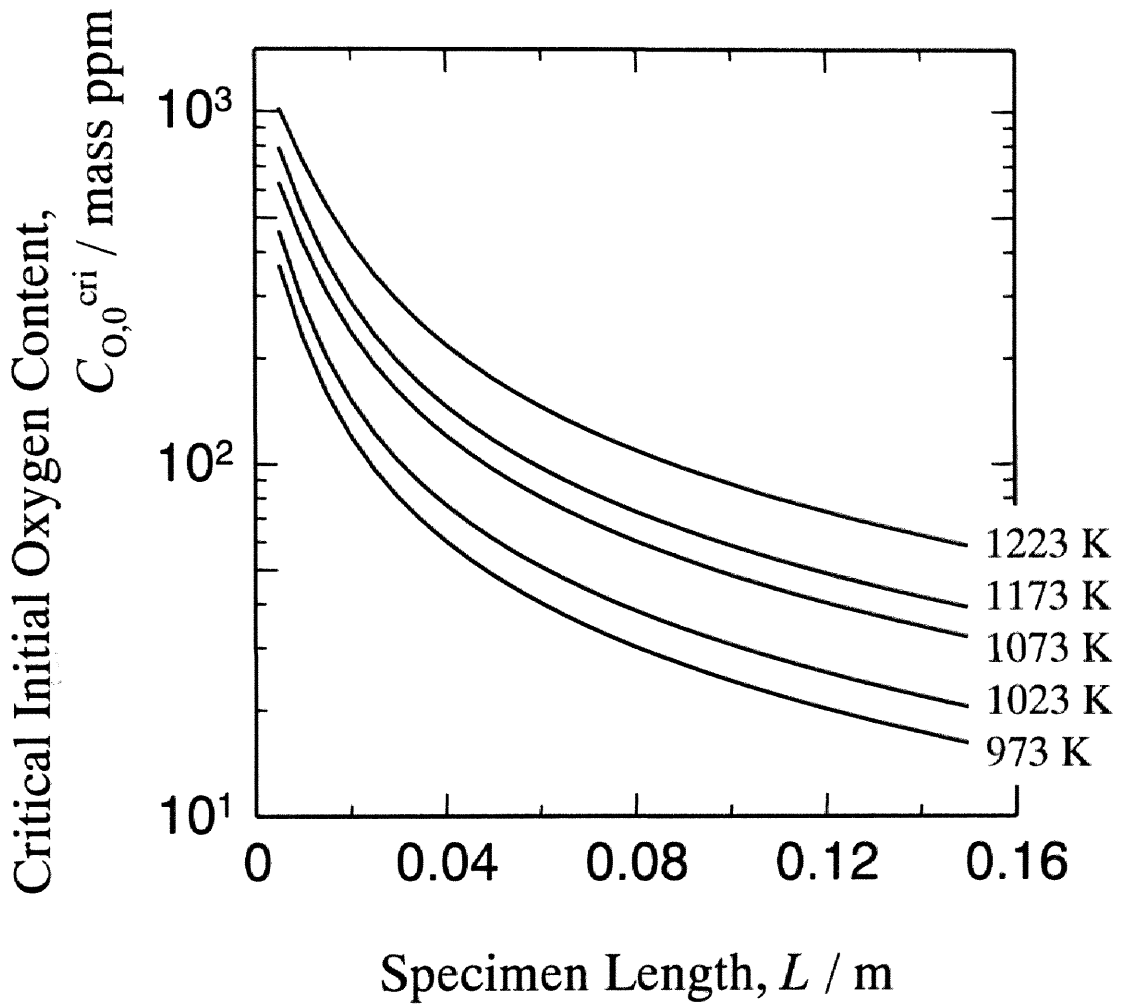


Fig. 7-16 Calculated critical initial oxygen content change with the specimen length at various temperatures.

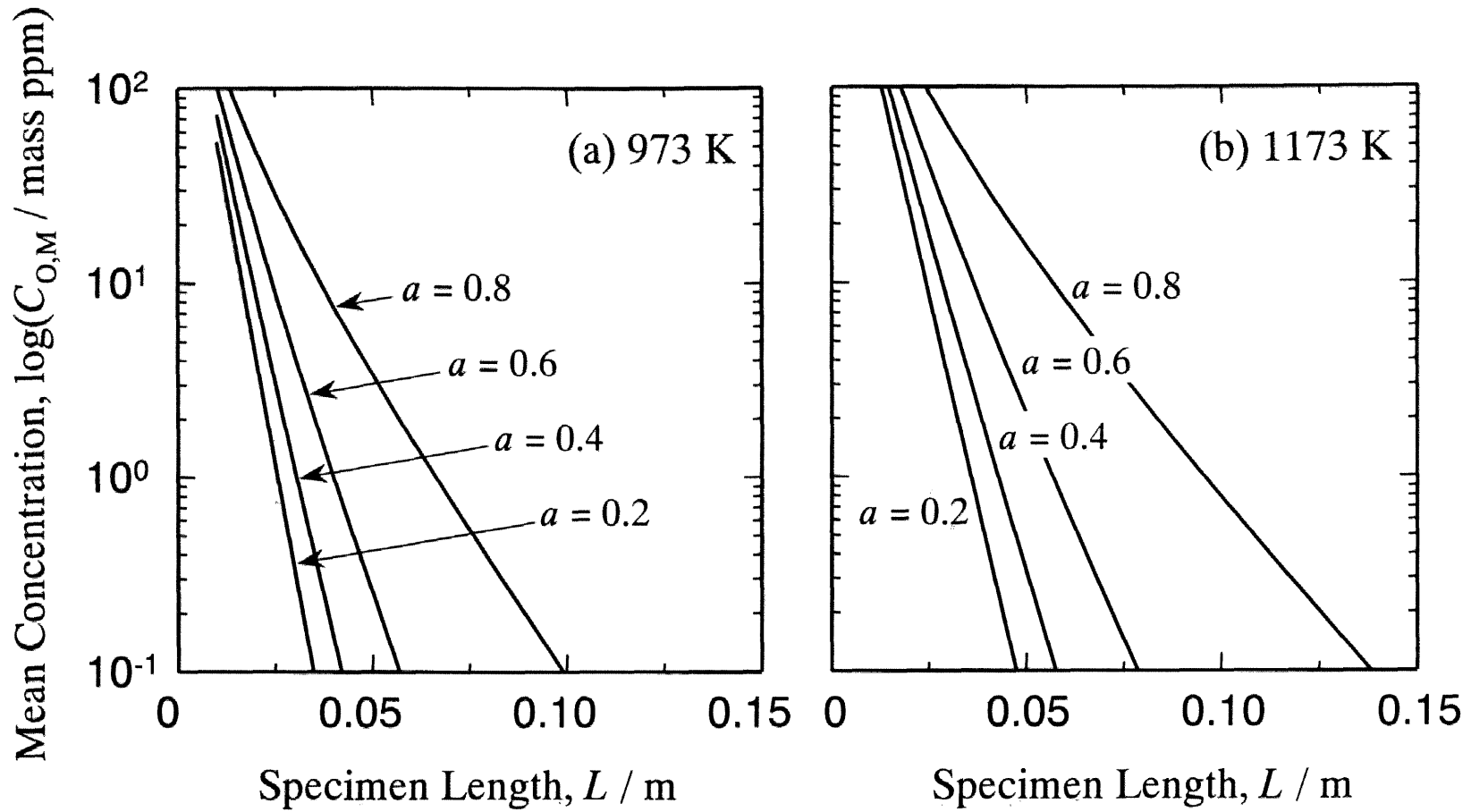


Fig. 7-17 Calculated mean concentration change of oxygen with the specimen length for various purified sections at (a)973 K and (b)1173 K.

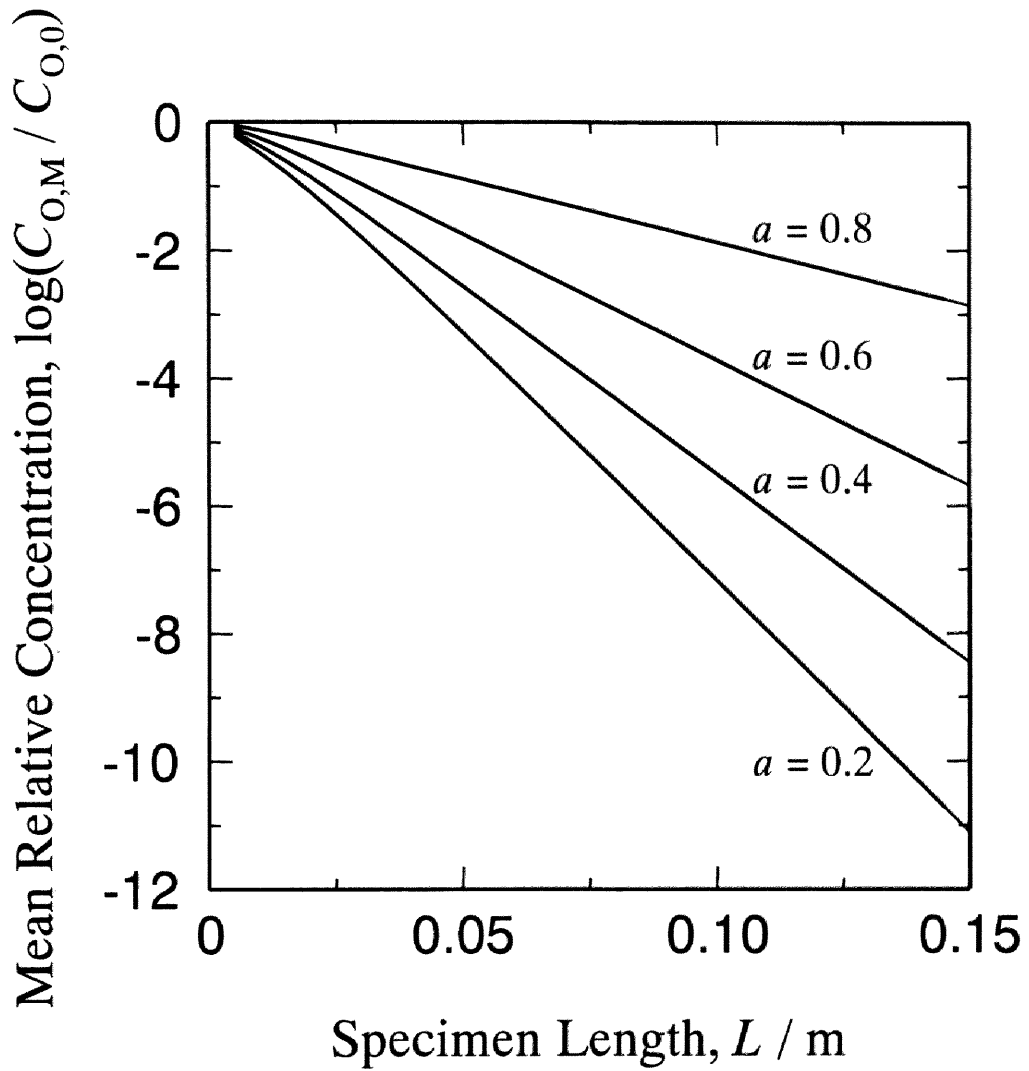


Fig. 7-18 Calculated mean relative concentration change of oxygen with the specimen length for various purified sections at 1173 K.

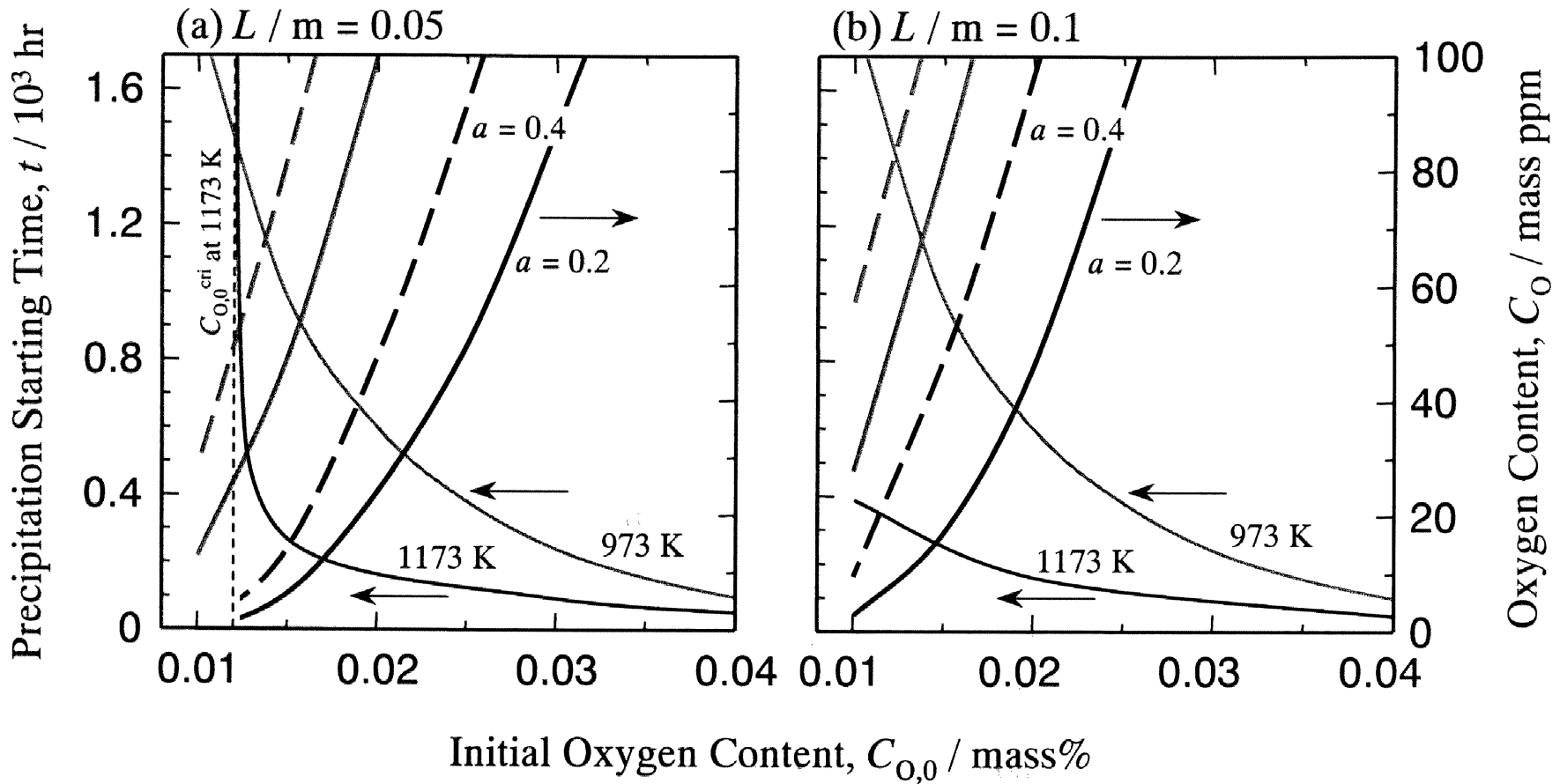


Fig. 7-19 Calculated precipitation starting time change with initial oxygen content and oxygen content for various purified sections at its time.

い時間で、より高純度な精製試料を、さらに、同じ純度の精製試料を得るためには、より高い初期濃度の試料を使用することができることが分かる。したがって、長い試料を使用する場合には、初期酸素濃度を $C_{0,0}^{\text{ini}}$ 以下にしなくても、このような高温において不純物の析出が起こらない時間内で処理を中断するといった方法を採用することにより、高純度な精製試料が短時間で作成できる。

7.5.6 まとめ

これまでの検討結果から、固相エレクトロトランスポート法によるネオジムの高純度化において、処理温度、処理時間、試料長さ、初期不純物濃度は、必要とする精製試料の大きさと純度との兼ね合いにより決定する必要があることが分かった。しかし、定常処理を行うことは必ずしも実用的ではなく、若干の純度低下を許容することにより、大幅に処理時間が短縮でき、また、少量の精製試料を作成する場合には、精製試料の純度を低下させることなく、大幅に処理時間が短縮できる。さらに、試料を長くすることにより、精製試料の純度を著しく向上させることができ、その際に初期濃度が $C_{j,0}^{\text{ini}}$ 以上の試料を用いる場合には、処理温度を高温にすることにより効果的な処理が行える。

いずれにしても、初期不純物濃度は低ければ低いほど、より効果的な処理が行えるため、初期不純物濃度は可能な限り低減させておく必要がある。したがって、ネオジム中のガス系不純物の中で特に多量に存在する酸素の前処理として、V.章で検討したフラックス処理は、簡便な方法であるにもかかわらず効果的な脱酸が行えるため、非常に有効な手段と言える。

7.6 結 言

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研究を行い、以下の知見を得た。

- ① 固相エレクトロトランスポート処理によって、ネオジム中の酸素はアノード側へ移動し、カソード側が精製されることが分かった。
- ② Nd(α)ならびに Nd(β)中の酸素の有効原子価ならびに無次元数 δ を測定した。その結果、酸素濃度の上昇に伴って、また、印加した電場の強さあるいは温度の上昇に伴って、有効原子価の絶対値ならびに $|\delta|$ は、徐々に減少する傾向を示した。したがって、低温でエレクトロトランスポート処理を施した方が、より大きな精製効果が見込まれる。
- ③ Nd(α)ならびに Nd(β)中の酸素の拡散係数を以下のように決定した。

$$D_0 / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 0.26\exp(-196000 / RT)$$

(Nd(α) : 973 ~ 1073 K)

$$D_0 / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.6 \times 10^{-2}\exp(-180000 / RT)$$

(Nd(β) : 1173 ~ 1223 K)

- ④ 上記の拡散係数を用いて、Nd(α)ならびに Nd(β)中の酸素の易動度を算出したところ、温度の上昇に伴って、徐々に増大した。したがって、高温でエレクトロトランスポート処理を施した方が、より短時間で定常状態に達することが分かった。
- ⑤ 本研究において測定したネオジム中の酸素の δ と拡散係数を用いて、処理温度と時間の関係、ならびに、その時に得られる精製試料の純度と大きさの関係、さらには試料長さの影響を計算によって推定することにより、固相エレクトロトランスポート処理の効果的な実施法についての検討を試みたところ、エレクトロトランスポート処理によって、高純度試料を作成する場合には、必要とする高純度試料の大きさと純度との兼ね合いによって、処理条件を決定する必要があることが分かった。

Appendix III

A.III-1 Verhoeven による有効原子価の測定法

時間 t における素材棒の精製側半分の平均不純物濃度 $C_{j,m(t-t)}$ の初期不純物濃度 $C_{j,0}$ に対する比は次式で表される。

$$\frac{C_{j,m(t-t)}}{C_{j,0}} = \frac{2}{L} \int_0^{L/2} C_j dx \quad (A3-1)$$

一方, 式(7-5),

$$J_j = C_j u_j E - D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} \right) \quad (7-5)$$

を1次元の連続の式,

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = - \frac{\partial J_j}{\partial x} \quad (A3-2)$$

に代入し, 以下の条件,

- ① D_j , u_j および E は時間に依存しない定数である。
- ② 素材棒の両端で物質移動は起こらない。

の下で C_j について解き, その解を式(A3-1)に代入すると, 次式が得られる^[7-9]。

$$\frac{C_{j,m(t-t)}}{C_{j,0}} = 2 \left[\frac{e^{\delta/2} - 1}{e^{\delta} - 1} + \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{\delta/4} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) e^{-\lambda_n t} \right] \quad (A3-3)$$

ただし,

$$C_n = \frac{32n\pi\delta[1 - (-1)^n e^{-\delta/2}]}{(\delta^2 + 4n^2\pi^2)^2}, \quad \lambda_n = \left(n^2\pi^2 + \frac{\delta^2}{4} \right) \frac{D_j}{L^2}$$

である。式(A3-3)の左辺は, 式(A3-1)から実験により決定することが可能であるので, D_j の値を使用することにより, δ , したがって, Z_j^* を求めることができる。

しかし, この方法は, 解析に D_j を必要とするため, この値が未知な系 (希土類金属中のガス成分の拡散係数は, 未知なものが多い) には適用できない。また, この値が不正確な場合には, その誤差が, そのまま δ や Z_j^* に反映されるといふ欠点がある。

A.III-2 拡散係数の決定法

本研究で用いるネオジムの酸素の拡散係数は、現在までのところ報告されていない。そこで、本研究では、接線法と上述の Verhoeven の方法を組み合わせることにより、拡散係数を決定した。以下にその方法を示す。

式(A3-3)の左辺 $C_{j,m(t=t_j)}/C_{j,0}$ は、式(A3-1)を用いて、実験後の不純物 j の濃度分布から決定することができる。したがって、式(A3-3)のうち、未知数は、 δ と D_j となる。このうち δ には接線法により測定した値を用いることにより、 D_j を決定することができる。

A.III-3 処理時間におよぼす析出物の影響^[7-18]

不純物のエレクトロトランスポートによるフラックス J_j^E は、式(7-3)から、

$$J_j^E = C_j u_j E \quad (\text{A3-4})$$

で表される。酸化物が析出する場合には、試料のアノード端以外の部分の酸素濃度が飽和溶解度を越えることはなく、

$$J_j^E \leq C_{j,\text{sat}} u_j E \quad (\text{A3-5})$$

が満たされる。ここで、 $C_{j,\text{sat}}$ は不純物の飽和溶解度を表す。一方、不純物の析出を考慮しない場合には、不純物のエレクトロトランスポートによるフラックスは、所によっては、

$$J_j^E = C_j u_j E > C_{j,\text{sat}} u_j E \quad (\text{A3-6})$$

となり、実際の値よりも大きく見積もることになる。すなわち、析出が起らないと仮定した場合のエレクトロトランスポートによるフラックスよりも、析出が起る場合の濃縮端近傍でのフラックスの方が小さくなる。その結果、濃縮端近傍での不純物の移動が遅くなり、この影響を受けて、精製側でも精製の進行が遅れるものと考えられる。したがって、処理中に不純物が析出する場合には、精製により長時間を要するものと考えられる。

VII.章の参考文献

- [7-1] 伊藤勝久: 工業レアメタル, No.104(1992), 52.
- [7-2] K. A. Gschneidner, Jr.: J. Alloys Compounds, **193**(1993), 1.
- [7-3] C. K. Gupta and N. Krishnamurthy: Int. Mater. Rev., **37**(1992), 197.
- [7-4] P. G. Mattocks, C. M. Muirhead, D. W. Jones, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Metals, **53**(1977), 253.
- [7-5] D. Fort, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Metals, **134**(1987), 27.
- [7-6] D. Fort: J. Less-Common Metals, **134**(1987), 45.
- [7-7] 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.
- [7-8] 山内睦文: 鉄と鋼, **75**(1989), 1237.
- [7-9] 小岩昌宏: 日本金属学会セミナー “拡散の基礎と応用”, (1984), p.69-81.
- [7-10] H. Weber: *Electro- and Thermo-transport in Metals & Alloys*, Ed. ny R. E. Hummel and H. B. Huntington, AIME, New York, (1977), p.37-53.
- [7-11] V. B. Ficks: Soviet Phys. -Solid State, **6**(1964), 1251.
- [7-12] J. D. Verhoeven: J. Metals, **18**(1966), 26.
- [7-13] S. C. Srivastava and L. L. Seigle: Metall. Trans., **5**(1974), 49.
- [7-14] 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.
- [7-15] 黒田健介, 吉田貴行, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, **113**(1997), 179.
- [7-16] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances, Second Edition*, VCH, (1993).
- [7-17] 日本金属学会編: 改訂3版 金属データブック, 丸善, (1993), p.11.
- [7-18] 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.
- [7-19] S. R. DeGroot: Physica, **9**(1942), 699.

VIII. 総括

本研究は、従来の希土類金属製造プロセスでは行われていないガス系不純物の除去工程を組み込んだ、高純度希土類金属製造プロセスに関する基礎研究である。ガス系不純物除去の新たな精製工程として、ハライド系フラックスによる脱酸、ならびに、固相エレクトロトランスポート法を取り上げた。さらに、これらの方法と併せて、現有の方法ではあるが、その詳細が明らかにされていないプロセスである、希土類フッ化物のカルシウム還元、ならびに、真空溶解処理についても取り上げた。本研究では、対象希土類金属としてNd-Fe-B系永久磁石の構成成分として重要であり、その高性能化を目指して高純度化が切望されているネオジムを、対象不純物として、本プロセスにおいて多量に混入することが予測された、カルシウム、反応容器材料（モリブデン）、フッ素、酸素を取り上げ、上記の新しい高純度希土類金属製造プロセスについて検討した。

以下に、各章の要約を示す。

II.章では、分析に供する試料の前処理方法を確立した上で、対象不純物であるネオジム中のカルシウム、モリブデン、酸素、フッ素の各定量方法の確立を図った。その結果、カルシウム、モリブデンの分析については標準試料溶液の調製方法、酸素分析については分析に使用する助燃剤の種類とその添加量、フッ素分析については分析操作の諸条件（溶解酸、pHなど）、等を決定した。

III.章では、ネオジムの酸素溶解度の測定を行い、Nd-O系の部分状態図を決定した。特に固体ネオジムの酸素溶解度測定において、一般的な方法の固相拡

散法と併せて、新規な方法である固相エレクトロトランスポート法も積極的に活用し、後者の方法が固体金属の酸素溶解度測定に有効な方法であることを示した。

IV.章では、NdF₃のカルシウム還元におよぼす種々の因子（温度、時間、添加カルシウム量）の影響について検討した。その結果、(i)生成ネオジム—スラグ間の分離性、(ii)還元率、(iii)生成ネオジム中の不純物濃度の観点から、より高純度なネオジムを製造するためには、還元時間を0.9 ksと一定にした場合、還元温度は1740 K程度、カルシウム添加量は、最良の収率が得られる還元反応式の化学当量から計算されるカルシウムモル数より1.2倍多い、 $E_{Ca} = 1.2$ とすれば良いことを示した。

V.章では、ハライド系フラックスによる脱酸について、フラックスとしてNdF₃を適用し、熱力学的考察ならびに実験結果から脱酸機構を解明するとともに、フラックス処理による脱酸の有効性について検討した。その結果、ネオジム中の酸素はNdOFの形態でNdF₃中に移行し、脱酸反応は以下のように表せることを示した。



また、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、フラックス比が大きいほど、より低い酸素濃度のネオジムが得られ、脱酸限界はNdF₃中の初期酸素濃度に依存することが分かった。さらに、実用的な観点からネオジム中の初期酸素濃度とNdF₃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ムを得るためのフラックス比が計算により求められることを示した。

VI.章では、真空溶解処理によるネオジム中の不純物（カルシウム、坩堝材、フッ素、酸素）の除去について検討した。その結果、カルシウムは高温ほど、攪拌を加えるほど早く除去でき、同一温度で溶解する場合には、溶解時間ならびに除去限界について初期濃度には依存しないことが分かった。また、カルシウムの蒸発は以下のように三段階で進行することが分かった。

Stage I では二相分離した純粋状態に近いカルシウムが沸騰的に蒸発する、
Stage II ではカルシウムの蒸発はネオジム中のカルシウム濃度の一次反応

で進行し、本実験条件下では熔融ネオジム側の物質移動律速である、Stage III では本装置における除去限界に近づき、カルシウムの蒸発はほとんど進行しない、

坩堝材（モリブデン）は低温で溶解することにより、過飽和分の沈降により析出除去できることが分かった。フッ素は高温ほど早く除去でき、同一温度で溶解する場合、除去限界は初期濃度には依存しないことが分かった。酸素は除去できないが、真空下で溶解することにより酸化が防止できることが分かった。また、数 10 Pa 程度の真空溶解処理においては、1500 K において 1.8 ks 溶解した後、ネオジムの融点直上において、溶解量に応じ、さらに数時間溶解するのが最適な処理条件であることを示した。

VII.章では、ネオジム中のガス系不純物として酸素を取り上げ、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した。その結果、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製できるが、より長時間を必要とすることを予測した。また、実験結果をもとに効果的な固相エレクトロトランスポート処理の実施法について提案した。すなわち、エレクトロトランスポート処理によって、高純度試料を作成する場合には、必要とする高純度試料の大きさと純度との兼ね合いによって、処理条件を決定する必要があることを示した。

本研究は、希土類金属としてネオジムを取り上げ、ガス系不純物の除去工程を組み込んだ高純度希土類金属製造プロセスに関する研究成果をまとめたものである。今後、ネオジム以外の希土類金属についても研究を積み重ね、さらに、今回対象としなかった不純物あるいは精製方法に関する検討についても行っていく必要がある。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、現在に至るまで終始、懇篤なる御指導ならびに御鞭撻を賜りました名古屋大学教授 山内睦文先生に深甚なる謝意を表します。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、現在に至るまで終始、懇篤なる御指導ならびに御討論を賜りました名古屋大学教授 藤澤敏治先生に深甚なる謝意を表します。

本論文の作成にあたり、有益な御助言ならびに御鞭撻を賜りました名古屋大学教授 佐野正道先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、懇篤なる御指導ならびに御討論を賜りました名古屋大学助手 黒田健介先生に深甚なる謝意を表します。

本研究を遂行するにあたり、有益な御指導ならびに御鞭撻を賜りました名古屋大学助手 Gerardo R. F. Alvear F.先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、機器分析、実験装置の作製、試料の取扱いなど様々な御指導を賜りました安達幸男技官、高井章治技官、栗本和也技官に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、有益な御指導ならびに御鞭撻を賜りました東京工業大学助教授 福山博之先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、有益な御助言を賜りました東北大学教授 平澤政廣先生、名古屋大学講師 岩井一彦先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、実験装置の作製などでお世話になりました名古屋大学助手 加藤鋭次先生、瀨瀬明三技官、高橋末雄技官に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、有益な御指導を賜りました加藤宏治氏に深く感謝いたします。

長い研究生生活全般にわたり、様々な場面において切磋琢磨することができました棚橋満君に深く感謝いたします。

本研究を共に遂行して頂きました藤野弘章、田代雅己、吉田貴行、小南範高、竹内秀樹、松山浩、中林誠治、菱田隆弘、杉山潤の諸兄をはじめとした名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻 材料物理化学講座の卒業生・在校生の皆様にご心より感謝の意を表します。

研究業績

1. 学術論文

No.	論文題目	発表雑誌等の 名称および 発表年月	著者	本論文に おける関 連する章
1	ネオジムの酸素溶解度	資源と素材, Vol.115, No.1, pp.49- 53, (1999)	佐野浩行 吉田貴行 高井章治 黒田健介 藤澤敏治 山内睦文	II.章 および III.章
2	ネオジム中の酸素の固相エ レクトロトランスポート	資源と素材, Vol.115, No.1, pp.54- 58, (1999)	佐野浩行 吉田貴行 黒田健介 藤澤敏治 山内睦文	VII.章
3	Deoxidation of Neodymium by Halide Flux Treatment	Mater. Trans., JIM, 投稿中	H. Sano M. Tashiro T. Fujisawa Ch. Yamauchi	V.章
4	NdF ₃ のカルシウム還元	資源と素材, 投稿中	佐野浩行 加藤宏治 黒田健介 藤澤敏治 山内睦文	IV.章

2. 国際会議等

No.	論文題目	発表雑誌等の 名称および 発表年月	著者	本論文に おける関 連する章
1	Removal of Oxygen from Neodymium by Halide Flux Treatment	Proc. of Int. Symp. on Value-Addition Metallurgy, Feb., (1998), pp.87-94, San Antonio	H. Sano M. Tashiro T. Fujisawa Ch. Yamauchi	V.章

3. 解説およびシンポジウム等

No.	論文題目	発表雑誌等の 名称および 発表年月	著者	本論文に おける関 連する章
1	NdF ₃ のカルシウム還元	資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, X-6, pp.15-18, (1994)	加藤宏治 佐野浩行 黒田健介 福山博之 藤澤敏治 山内睦文	IV.章
2	アルカリ金属・アルカリ土類金属の高純度化に関する調査研究	資源・素材学会秋季大会企画発表(B)資料, B-④-3, pp.108-111, (1996)	藤澤敏治 佐野浩行 山内睦文	—
3	アルカリ金属・アルカリ土類金属, IIb 族, IIIb 族	素材高純度化・潜在機能創出プロセスに関する調査研究報告書, pp.31-57, (1997)	藤澤敏治 浅野聡 佐野浩行	—
4	材料の創生と再生—生まれる新機能! 甦れ廃棄物!	Boundary, No. 3, (1999) 掲載決定	佐野浩行 棚橋満	—