γ -Fe 中の C, N のエレクトロトランスポート

黒田 健介[†] 加藤 宏治^{††}
藤澤 敏治 山内 睦文

名古屋大学工学部材料機能工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 12 (1995), pp. 1247-1252

Electrotransport of Carbon and Nitrogen in γ -Iron

Kensuke Kuroda, Koji Kato,
Toshiharu Fujisawa and Chikabumi Yamauchi

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya

The effective valences Z^* and the non-dimensional number δ of carbon and nitrogen in γ -iron for the solid state electrotransport have been measured by the tangent method under the following conditions: electric field intensity = $3.0\text{--}11.3 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, temperature = $1223\text{--}1323 \text{ K}$, initial carbon content = $0.1\text{--}0.9 \text{ mass}\%$ and nitrogen content = $0.025 \text{ mass}\%$. The influences of these factors on Z^* and δ were examined, and the following results were obtained:

- (i) At the electric field intensity below $5.0 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, Z^* of carbon increased rapidly with decreasing electric field intensity, but δ kept constant. Above that value, Z^* of carbon was constant, and δ increased linearly with increasing electric field intensity.
- (ii) Temperature did not influence Z^* and δ of carbon under the present experimental conditions.
- (iii) Z^* and δ of carbon decreased gradually with increasing concentration of carbon.
- (iv) Z^* of carbon and nitrogen increased slightly when both elements coexisted.

(Received June 7, 1995)

Keywords: solid state electrotransport, effective valence, the tangent method, diffusion coefficient, purification, chemically active metal, iron, carbon, nitrogen

I. 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。この方法は、化学的な方法では除去が極めて困難な希土類金属などの活性金属中の侵入型不純物ガス成分(酸素、窒素、水素、炭素など)の除去に最も有効な方法であり、高純度化の最終工程の一つとして位置づけられる⁽¹⁾⁽²⁾。

固相エレクトロトランスポート法を定量的に評価するため、不純物の見かけの原子価を意味する有効原子価が多く使用されている。著者らは、前報において、有効原子価の新たな測定法(接線法)を考案し、その方法が信頼性の高い方法であることを、Fe-C系ならびにFe-N系をモデル系として取り上げ実

験を行い確認した⁽³⁾。そこで本報では、著者らの最終目的である固相エレクトロトランスポート法を用いた希土類金属の高純度化の見地から、単に有効原子価だけでなく、精製の効果を表すことができる無次元数 δ (後述する)にも影響を及ぼすと考えられる因子、すなわち、電場の強さ、温度、初期不純物濃度、共存不純物の存在の影響について調べるため、前報と同様に、Fe-C-N系に対して接線法を適用し検討を行った。

II. エレクトロトランスポートの基本概念⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾

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。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($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$)、 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表す。したがって、イオン j に働く正味の力 $F_j(N)$ は、

$$F_j = F_s + F_e + F_h$$

[†] 名古屋大学大学院生

^{††} 名古屋大学大学院生、現在：三菱重工業㈱

$$=eEZ_j^0 - eEn_e l_e \xi_e + eEn_h l_h \xi_h \\ =eEZ_j^* \quad (1)$$

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(1)中の、

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

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。

式(1)で表される力によりエレクトロトランスポート流、

$$\text{フラックス} : J_j^E / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = C_j u_j E^{(4)} \quad (3)$$

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、

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

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 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)、 D_j は不純物 j の拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、 x はアノード端からの距離 (m) を表す。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

$$J_j = J_j^E + J_j^D \\ = C_j u_j E - D_j \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (5)$$

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、

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

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 、

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

を導入し、 δ が一定であるという条件下で式(6)を積分すると、式(8)が得られる⁽³⁾。

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

L は試料の長さを、 $C_{j,0}$ は不純物 j の初期濃度を表す。この式は、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 の直線となることを意味している。すなわち、無次元数 δ を、後述する方法あるいはその他の方法⁽³⁾ で決定すれば、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いえる。

III. 有効原子価の測定法(接線法)⁽³⁾

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(6)) が常に成り立つ。したがって、

$$\frac{u_j E}{D_j} = \frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial x} = \left[\frac{\partial \ln C_j}{\partial x} \right]_{x=0, L} \quad (9)$$

が得られる。これと Nernst-Einstein の式

$$u_j = \frac{D_j}{kT} e Z_j^* \quad (10)$$

を使用し、無次元数 δ (式(7)) と組み合わせることにより、

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

となる。ここで k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度を表す。式(11)は、任意の時間における $\ln C_j$ vs. (x/L) 曲線の $x=0$ ならびに $x=L$ における接線の勾配が δ であることを表している。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(接線法)。

IV. 実験装置と方法

実験装置は前報⁽³⁾と同様であるので、ここでは、実験方法について簡単に示す。

Fe-C 系合金試料(0.1~0.9 mass% C) は、純度 99.999 mass% の鉄丸棒を、所定の組成に調製した CO-CO₂ 混合ガスによるガス浸炭法(1273 K, 432 ks 以上)により、作製した⁽⁵⁾。一方、Fe-C-N 系合金試料(0.1 mass% C, 0.025 mass% N) は、鉄丸棒に同様の方法で浸炭処理を行った後、この操作により含有された炭素量を保持しながら窒化処理するという目的で、1173 K で、CO-3%CO₂ と N₂ を 1:9 の割合で混合したガスにより窒化する(432 ks 以上)という 2 段階の方法により作製した⁽⁶⁾。

浸炭・窒化処理後の試料中の炭素ならびに窒素濃度が、長さ方向および半径方向にわたって均一であることを確認した後、これを直径 2.6~5.0 mm、長さ 10 mm に成形し、表面を研磨した。またエレクトロトランスポート処理中における脱炭・脱窒の防止のため、試料表面に厚さ 25~30 μm 程度の銅メッキを施した。試料両端には、炭素ならびに窒素をほとんど溶解しない銅板を挿入し⁽⁷⁾⁽⁸⁾、端面での不純物のフラックスが 0 となるようにした⁽³⁾。チャンパー内を精製アルゴンで十分置換した後、試料に直流電流を通じ、通電によるジュール熱のみによって試料を加熱した。温度測定には、非接触での測温が可能な放射温度計を用いた。試料が所定の温度となった時点を目相エレクトロトランスポート実験の開始点とした。所定時間経過の後、電源を切り、実験を終了した。

実験後の試料は、銅メッキ膜を完全に除去した後、約 1 mm の厚さに分割し、炭素ならびに窒素分析に供した。炭素の定量分析には、燃焼電量滴定法(クーロマチック "C")を、窒素には、不活性ガス融解・熱伝導度検出法(EMGA-650)を使用した。

V. 結果および考察

1. 濃度分布

初期炭素濃度 0.1 mass% と 0.8 mass% の試料を、1273 K で 172.8 ks (48 h) エレクトロトランスポート処理した後の濃度分布の一例を Fig. 1 に示す。縦軸は炭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、さらに一点鎖線は、それぞれの試料の初期炭素濃度を表す。同図より、不純物である炭素はカソード方向に移動し、したがってアノード側が精製されていることが分かる。接線法を用いて δ ならびに Z_C^* を決定した

Fig. 1 Semi-logarithmic plots of carbon distribution against relative distance after electrotransport processing for 172.8 ks at 1273 K.

ところ、0.1 mass% の場合には、アノード端面における接線の傾きから、 $\delta = +1.5$, $Z_C^* = +3.5$ が、カソード端面から、 $\delta = +1.4$, $Z_C^* = +3.3$ が得られた。同様に 0.8 mass% の場合には、アノード端面から、 $\delta = +1.6$, $Z_C^* = +3.0$ が、カソード端面から $\delta = +1.4$, $Z_C^* = +2.6$ が得られた。また、同図中の破線は、上述の δ と式 (8) を用いて描いた定常状態におけるそれぞれの濃度分布を表し、実際の濃度分布がこれらの直線に一致するまで精製が進行することを意味している⁽⁹⁾。ただし定常状態における濃度分布の算出には、それぞれの初濃度の場合の δ の値の平均値を用いた。

2. 電場の強さならびに温度

試料に印加する電場の強さ E^+ と温度を変化させて測定した Z_C^* ならびに δ をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示す。電場の強さ E は試料直径を $\phi 2.6 \sim 5.0$ mm の間で増減させる方法により変化させた。Fig. 2 から、接線法により測定した Z_C^* も、Falquero と Youdelis⁽¹⁰⁾ および Nakajima と Hirano⁽⁹⁾ の報告と同様に、電場の強さが $5.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下の範囲内では、電場に大きく影響され、電場の強さの低下とともに増大する傾向を示している。一方、温度の Z_C^* への影響については、本研究の範囲内 (1223~1323 K) では、明らかな影響は認められなかった。

本研究では、 Z_C^* が電場 (電流密度) の影響を受ける理由についての詳細な検討は行っていないが、Nakajima と Hirano⁽⁹⁾ は、低い電流密度 (すなわち低電場) 範囲と高い電流密度範囲とでは、炭素の移動機構が異なるため、炭素の移動速度ならびに

† 電場の強さ以外に、電流密度を用いて整理されている報告もあるが、ここでは、式 (11) の関係をより直接表すことができる (後述する) 電場の強さを用いて整理した。

Fig. 2 Effects of electric field strength and temperature on the effective valence of carbon in Fe-0.1 mass% C alloy.

Fig. 3 Effects of electric field strength and temperature on the non-dimensional number δ of carbon in Fe-0.1 mass% C alloy.

有効原子価に影響が現れるとしている。

次に δ について考察する。本研究結果は、Nakajima と Hirano⁽⁹⁾ ならびに Okabe と Guy⁽¹¹⁾ の結果と同様に、 Z_C^* が電場の強さ E に依存しない範囲 ($E > 5.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) では、電場の増加とともに、 δ は直線的に増大している。しかし本研究結果は、彼らの結果とは、傾き (δ/E) に大きな相違がある。この相違は以下のような理由によるものと考えた。式 (11) は、

$$\frac{\delta}{E} = \frac{e}{k} \frac{L}{T} Z_j^* \quad (11)'$$

のように書き直すことができる。このうち、有効原子価はいずれの報告でも、およそ +4 で、ほぼ同じ値を示しており、また

測定温度も、1193~1323 K で、比較的狭い温度範囲に限られている。しかし、試料の長さは、本研究では約 10 mm であるのに対し、Nakajima と Hirano および Okabe と Guy ではないずれも約 1 mm であるため、その差(10倍)が、そのまま傾き(δ/E)の差となって現れているものと考えられる。また、 $E < 5.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ の範囲において δ の値がほぼ一定値となるのは、前述の有効原子価についての考察と同様の理由によるものと考えられる。なお、Falquero と Youdelis の結果[†]は、本研究結果と異なり、電場の増加にともなう δ の直線的な増大傾向を示していないが、この理由の特定には至らなかった。

したがって、温度一定の下では、式(11)より明らかなとおり、強い電場を印加する、ならびに、長い試料を使用することにより、 δ が直線的に増大し、より大きな精製効果が期待される。

一方、温度については、同式より、温度の上昇にともない、 δ は減少することが予測されるが、本研究の範囲内(1223~1323 K)では、温度の顕著な影響は認められなかった。

以下の考察では、有効原子価に影響を及ぼす因子について検討するため、処理温度一定の下で、 Z_C^* が電場に依存しない $5.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上の場合を対象とした。

3. 炭素濃度

(1) 有効原子価ならびに δ

従来の報告⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾では、その測定原理から Z_C^* ならびに δ は、試料の平均炭素濃度に対する値しか求められない。しかし、接線法を用いれば、試料端面の濃度に対する Z_C^* ならびに δ を測定できるため、濃度による影響を、より正確に把握することができる⁽³⁾。そこで本実験では、1273 K において、初期炭素濃度を 0.1 mass% から 0.9 mass% まで変化させることにより、炭素濃度の Z_C^* ならびに δ に及ぼす影響について調べた[‡]。その結果を Fig. 4 に示す。同図から、炭素濃度の増加にともない、 Z_C^* 、 δ ともに、若干ではあるが、徐々に減少する傾向が認められる。これは、式(4)においては、拡散の駆動力を化学ポテンシャルの勾配ではなく、単に濃度勾配としているため、炭素濃度の増加にともない、鉄中の炭素が Henry の法則から徐々に逸脱した挙動を示し、活量係数の濃度依存性を無視できなくなり⁽¹²⁾、単純に式(11)を適用できないためと考えた。そこで、鉄中の炭素の化学ポテンシャル μ_C を考慮すると、式(4)は次式のように書きなおすことができる。

$$\begin{aligned} J_C^V &= -u_C C_C \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \\ &= -u_C C_C RT \left[\frac{\partial \ln N_C}{\partial x} + \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial x} \right] \\ &= -D'_C \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial \ln N_C} \right] \frac{\partial C_C}{\partial x} \quad (4)' \end{aligned}$$

† Falquero と Youdelis の δ 値は、彼らの報告値から、著者らが算出したものである。

‡ 炭素濃度 0.9 mass% 以上の試料に、1273 K でエレクトロトランスポート処理を施すと、炭素の移動により濃縮端(カソード端)で黒鉛の析出が認められたため、ここでは、析出の起こらない濃度範囲で検討を行った。析出の起こる場合については、別稿にて報告する。

Fig. 4 Effect of carbon content on the effective valence and the non-dimensional number δ of carbon at 1273 K.

ここで、 γ_C は鉄中の炭素の活量係数、 N_C は炭素のモル分率を表す。式(4)'を用いた場合には、 Z_C^* を Z'_C 、 δ を δ' として表すとすると、次式で表される関係式がそれぞれ導出できる⁽¹³⁾。

$$Z'_C \equiv Z_C^* \times \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial \ln N_C} \right] \quad (12)$$

$$\delta' \equiv \delta \times \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial \ln N_C} \right] \quad (13)$$

これらの式を用いて、計算した Z'_C ならびに δ' を、同様の手法により算出された Okabe と Guy の結果⁽¹³⁾と併せて Fig. 5

Fig. 5 Recalculated effective valence Z' and non-dimensional number δ' of carbon at 1273 K.

Fig. 6 Estimated diffusion coefficient of carbon in γ -iron compared with the data at 1273 K.

に示す。ただし活量係数値 γ_c としては、Okabe と Guy と同様に、Ban-ya らの結果⁽¹⁴⁾を用いた。これから、鉄中の炭素の活量係数の濃度依存性を考慮することにより、 Z_c^* ならびに δ' は、濃度によらずほぼ一定の値となることが分かる。

したがって、 Z_c^* ならびに δ が炭素濃度の増加にともなって減少するのは、炭素濃度の増加にともない鉄中の炭素の活量係数の濃度依存性が無視できなくなるため、であると考えられる。

(2) 拡散係数

接線法と Verhoeven の方法⁽¹⁵⁾を組み合わせることにより、拡散係数が求められることは前報⁽³⁾にて詳述した。Fig. 6 にその結果を示す。ただし、Verhoeven の方法では、炭素濃度ならびに δ に対して、それぞれの平均値を使用しなければならないため、Fig. 6 でも、横軸を平均炭素濃度として整理した。これより、本手法により算出した拡散係数は、それが濃度に依存して変化する場合においても、従来報告されている拡散係数⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾と良く一致していることが分かる。

4. 共存不純物の影響

試料中に対象とする不純物以外のガス系不純物が共存する場合には、有効原子価が共存不純物の影響をうけて変化する可能性がある。しかし著者らの知る限りでは、対象以外のガス系不純物を考慮して研究を行っているものは見当たらない。そこで本研究では、Fe-0.1 mass% C-0.025 mass% N 合金試料を作製し、1273 K でエレクトロトランスポート処理を行った。その結果を、鉄中に炭素ならびに窒素を単独で含有する場合⁽³⁾と比較して Table 1 に示す。これから、炭素と窒素が単独で溶存する場合に比べて、共存する場合の方が、有効原子価は若干増大していることが分かる。したがって、有効原子価を正確に測定するためには、共存する不純物を可能な限り低減しておくことが必要である。

VI. 結 言

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

Table 1 Effective valences of carbon and nitrogen in Fe-C, Fe-N and Fe-C-N alloys at 1273 K.

Impurity element (Content)	Effective valence			
	Z_c^*	Average Z_c^*	Z_N^*	Average Z_N^*
Carbon (0.1 mass%)	+3.3 +3.7 +3.8 +4.0	+3.7		
Nitrogen (0.025 mass%)			+2.7 +2.4 +2.3 +2.7	+2.5
Carbon and nitrogen (C: 0.1 mass%) (N: 0.025 mass%)	+4.5 +5.2	+4.9	+3.8 +4.4	+4.1

化に関する研究の一環として、Fe-C-N 系をモデル系として取り上げ実験を行った。固相エレクトロトランスポート法を評価するうえで重要な因子である有効原子価ならびに精製の効果を評価するための重要な因子である δ を、著者らの考案した測定法(接線法)を適用して測定し、これらに影響を及ぼすと考えられる因子について検討し、以下の知見を得た。

(1) 鉄中の炭素の有効原子価ならびに δ への印加電場の強さの影響について検討した。その結果、接線法によって得られた有効原子価も、従来の報告と同様に、 $5.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下の電場の範囲で、電場の強さの低下とともに増大する傾向が認められた。一方、 $5.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上の電場の範囲では、有効原子価は電場の強さには依存せず一定値を示した。また δ については、同値以下の電場の範囲では、一定値を示したが、同値以上の範囲では、直線的に増加した。

(2) 鉄中の炭素の有効原子価ならびに δ の温度依存性について検討したところ、本研究の範囲内(1223~1323 K)では、明瞭な影響は認められなかった。

(3) 鉄中の炭素の有効原子価ならびに δ の炭素濃度依存性を検討したところ、炭素濃度の増加にともない、徐々に減少する傾向が認められた。しかし、これは、鉄中の炭素の活量係数を考慮することにより、ほぼ一定の値となることが分かった。

(4) 接線法を使用することにより求めた鉄中の炭素の拡散係数は、これが炭素濃度に依存する場合においても、従来の報告値と良く一致した。

(5) Fe-C-N 系試料を使用して、ガス系不純物が共存する場合について検討した結果、単独で存在する場合に比べて、いずれの有効原子価も、若干ではあるが、増大する傾向が認められた。

文 献

- (1) 山内睦文：鉄と鋼，75(1989)，1237.
- (2) 山内睦文，藤澤敏治，福山博之：平成元年度資源・素材関係学会合同秋季大会分科研究会資料，K-1，(1989)，1.
- (3) 黒田健介，堀部泰隆，藤澤敏治，山内睦文：日本金属学

- 会誌, **58**(1994), 634.
- (4) たとえば, 小岩昌宏: 日本金属学会会報, **6**(1967), 159.
- (5) R. P. Smith: J. Am. Soc., **68**(1946), 1163.
- (6) N. S. Cornery and E. T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst., **180**(1955), 344.
- (7) M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. AIME, **166**(1946), 128.
- (8) E. H. Baker: J. Inst. Metals, **99**(1971), 228.
- (9) H. Nakajima and K. Hirano: Trans. JIM, **19**(1978), 400.
- (10) E. A. Falquero and W. V. Youdelis: Can. J. Phys., **48**(1970), 1984.
- (11) T. Okabe and A. G. Guy: Metall. Trans., **1**(1970), 2705.
- (12) 講座・現代の金属学製錬編4 “金属物理化学”, 日本金属学会, (1992), 120-123.
- (13) T. Okabe and A. G. Guy: Metall. Trans., **4**(1973), 2673.
- (14) S. Ban-ya, J. F. Elliot and J. Chipman: Metall. Trans. **1**(1970), 1313.
- (15) J. D. Verhoeven: J. Metals, **18**(1966), 26.
- (16) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. AIME, **188**(1950), 553.
- (17) R. P. Smith: Trans. AIME, **230**(1964), 476.