高純度化技術としての 固相エレクトロトランスポート法*

藤澤 敏治¹ 黒田 健介² 山内 睦文³

Solid State Electrotransport as Purification Technique

by Toshiharu FUJISAWA¹, Kensuke KURODA² and Chikabumi YAMAUCHI¹

1. School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

2. Graduate School of Engineering, Nagoya University

Solid state electrotransport (SSE) is one of the most promising methods for the removal of interstitial gaseous impurities from metallic materials. In this review, from the viewpoint of the purification, the trends of the SSE processing are reviewed after the 1960's since when the SSE processing has been mainly used as one of the purification techniques. First of all, a history of the SSE studies and the characteristics and the general concept in the SSE treatment are described. Various measuring methods of the SSE properties, such as the effective valence, non-dimensional number δ , are explicated and the features in the individual methods are pointed out. By using many results in the literature, the attainable purification degree by the SSE treatment is discussed not only under the steady state but also under the unsteady state conditions. At last, by exemplifying the discrepancies between the theoretical results and the experimental results, the causes of the discrepancies are explained.

KEY WORDS : Solid State Electrotransport, Purification, Interstitial Impurity Element, Chemically Active Metal, Rare Earth Metal

1. はじめに

高純度金属ならびにその合金は、材料の構造的・機能的特性に関する基礎研究用試料としてだけでなく、既存材料の性能向上のためにも不可欠であるが、それ自身が新機能発現の可能性を秘めた夢のある新素材であるともいえる。そのため近年、高純度化技術に関する応用研究が進められ、活性の弱い金属や半金属については7N以上の純度が実現されるようになった。しかし活性金属の純度は、未だに2~3N程度であり、不純物の大部分を酸素、窒素、水素、炭素などのガス系不純物が占めている。活性金属中に存在するこれら侵入型ガス系不純物の除去に最も有効な方法の1つとして、固相エレクトロトランスポート法が挙げられる^{1)~3)}。この方法は、金属に電場を印加し、直流電流を流すと、伝導電子あるいは正孔だけでなく、ごく少量ながらイオンも電荷担体として、電流の一部の輸送を担い移動するという現象、すなわちエレクトロトランスポート現象を固体素材の精製に応用したものである。

エレクトロトランスポートに関する研究は、高純度化技術以外にも、後述するように、イオンの移動機構の究明や集積回路配線

要素の破断機構の解明などを目的として行われてきたが、本稿では、固相エレクトロトランスポート法が本格的に高純度化技術として使用され始めた1960年代以降の報告を中心に、まず、素材の高純度化の観点からエレクトロトランスポートに関する研究報告の動向を紹介する。その後、エレクトロトランスポートの理論的考え方ならびにエレクトロトランスポート特性値の測定方法について説明し、最後に、これまでに報告されている数多くの研究結果を基に、精製の有効性について検討し、理論に基づく計算結果と実験結果の相違点等についても言及する。

2. エレクトロトランスポートの歴史

著者が知る限りの、1960年代以降の固相エレクトロトランスポート法に関する研究報告をTable 1に年代順に示す。エレクトロトランスポート現象に関する研究は、1861年のGerardinによる液体Pb-Sn合金についての報告⁴⁾に始まる。この現象が金属の高純度化技術として初めて使用されたのは、1940年にDeBoer and FastによるZr中の酸素の除去法⁵⁾としてである。1961年にWilliams and Huffineによって活性金属である希土類金属(イットリウム)の高純度化が報告され⁶⁾、その後、1966年Verhoevenにより、素材の高純度化への適用の可能性に関する報告⁷⁾がなされて以来、化学的精製が困難な活性金属や高融点金属(Zr^{8)~10)}, V¹¹⁾, Hf¹²⁾, NbやTaやMo¹⁰⁾¹³⁾¹⁴⁾, U¹⁴⁾, Th¹⁵⁾¹⁶⁾, 希土類金属¹⁷⁾など)の高純度化技術として、多くの研究が進められてきた。ただし、1980年代後半以降は、本処理を行った後に濃縮端側を切除し、再び本処理を繰り返すという多段

* 1995年7月3日受付 8月18日受理

1. 正会員 工博 名古屋大学助教授 工学部材料機能工学科

2. 学生会員 名古屋大学大学院生 工学研究科材料機能工学専攻

3. 正会員 工博 名古屋大学教授 工学部材料機能工学科

(著者連絡先) FAX 052-789-3228 (名大・材料)

キーワード: 固相エレクトロトランスポート法, 高純度化, 侵入型不純物, 活性金属, 希土類金属

Table 1 Chronological table of the solid state electrotransport.

Year	Purification		Others (Mechanism, Effective Valence, etc.)
	Matrix	Review etc.	Matrix
1960			
61	Y ⁶¹		Fe ³⁶ , Au ⁴⁰
62			
63		Verhoeven ⁴¹	Ti&Ta&W&Co&Ni ⁴²
64			Al ⁴³
65			
66	Th ¹⁵	Verhoeven ⁷	Y ³⁰ , Fe ⁴⁴ , Co ⁴⁵
67		Koiwa ⁴⁶ , Kawamura et al. ⁴⁷	Fe&Ni ⁴⁶ , V ⁴⁹
68			
69		Huntington ⁵⁰	Lu ⁵¹
1970	Zr ⁴		Fe ²⁷ , Fe ⁵²
71			Th ⁵³
72	V ¹¹		Gd ⁵⁴ , Nb&Ta ⁵⁵
73	Hf ²² , Gd ³³		Fe ⁵⁶
74	Nb&Ta ¹³		Fe ⁵⁷ , Gd ⁵⁸
75	Y&Lu&Gd ¹⁷ , Tb ⁵⁹ , Y ⁶⁰	Yoshikawa ¹⁹	Fe&Ti ⁶¹ , Nb ⁶² , Ni ⁶³
76	Mo&U ¹⁴ , Sc ⁶⁴ , Pr ⁶⁵		
77	Y&Gd&Lu ²⁰ , Nd ⁶⁷		Fe ⁶⁸⁻⁷⁰
78			Fe ³²
79	Th ¹⁶		La ⁷¹
1980			
81	Y ²⁴		Fe-Ni ⁷² , Ta ⁷³
82			
83			Ta ⁷⁴
84	Zr ⁶	Zee et al. ²⁶	
85			
86	Ta&Mo&Zr ¹⁰		V&Nb&Ta ⁷⁵
87	Gd&Nd ³¹ , Pr&Nd&Gd&Tb&Y ⁷⁶		
88	Er&Ce alloy ²⁹		
89	Gd&Tb ⁷	Yamauchi ¹	
1990	Er ²⁸ , Dy&La ⁷⁸		Mo ⁷⁹
91			Al ⁸⁰ , Nb ⁸¹ , V&Nb&Ta ⁸²
92			
93			Nb&Ta ⁸³
94			Fe ²⁴ , V&Ta&Nb&Ti ⁸⁴
95	Y ²⁶		

プロセスや、処理中に温度や雰囲気を変化させるといった方法論に焦点を絞った希土類金属などの高純度化技術としての報告が主となっており、理論的検討に基づいた高純度化実験は数少ない。

一方、Table 1 中の最右欄に示すように、エレクトロトランスポートに関する研究は、特性値（有効原子価など、後述する）の測定や集積回路配線要素の破断機構の解明¹⁸さらにはイオンの移動機構の究明の観点¹⁹からも行われてきたが、素材の高純度

Fig. 1 General flow sheet for the purification processing of the metallic materials.

化とのつながりは薄い。さらに、1980年代以降は半導体、酸化物超伝導体を素材とした研究報告の増加が認められる（簡略化のため同表中には、素材として金属を対象としたもののみを示した）。

ところで、我が国においては、固相エレクトロトランスポート法を高純度化技術の1つとして捉えた研究は、1988年の前沢らの報告²⁰に始まるが、報告数は諸外国に比べ著しく少ない。

3. 高純度化技術としての固相エレクトロトランスポート法の位置づけ

個々の金属ならびに高純度化技術は、それぞれ特有の性質を有しているため、ある金属中の特定の不純物に対しては優れた高純度化技術であっても、他の系に対しては、必ずしもそれが有効であるとは限らない。例えば、固相エレクトロトランスポート法は固体内に侵入型として存在するガス系不純物の除去には適しているが、置換型として存在する金属系不純物の除去には有効ではない。したがって、粗金属から超高純度金属への高純度化プロセス^{a)}を1つのフローシートで表すのは極めて困難ではあるが、あえてその概略を示すと、Fig. 1 のようになる²¹。右側の列は、金属の品位の流れを、左側の列はその金属に施すいくつかの高純度化技術の具体例を表している。同フローシートに示すように、固相エレクトロトランスポート法は、第3次精製、すなわち高純度化の最終工程の1つとして位置づけられる³。その理由として、

① 固体のまままで精製処理を施すことができる。すなわち反応容器からの汚染を考慮する必要がない。したがって、本工程の後に、溶解操作を伴う精製法を施すと、かえって素材の汚染につながる危険性がある、

② 本法によって達成される素材の純度は、理論上は、初期不純物濃度のみによって規定される。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、
などの特徴が挙げられる。また本法は、上述のような非常に優れた特徴を持つと同時に、

① 大量生産に不向きである（スケール・アップが困難である）、
② 精製に多大な時間とエネルギー（電力）を必要とする、
という欠点も有している²²²³。しかし、希土類金属のように、高価でも超高純度な素材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素材を製造する場合には、本法は優れた超高純度化技術ということが出来る。

4. 固相エレクトロトランスポート法による不純物の移動原理¹⁾²⁴⁾²⁵⁾

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 (Fig. 2)。ただし、カソード

Fig. 2 Schematic illustration of the forces acting upon an ion j in a direct electric field.

a) 鉬石から粗金属を製造するプロセスは、すでに、ほぼ完成の域に達しているので、ここでは、それ以後の工程についてのみ考えることとする。

方向に働く力の向きを正とする。ここで、 e は電気素量、 E は電場の強さ、 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、 ξ はイオン j の平均散乱断面積であり、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^* は、

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

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真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の1つである。

5. 固相エレクトロトランスポート法による精製理論¹⁾²⁾²⁴⁾²⁵⁾

式(1)で表される力により、フラックス、

$$J_j^E = C_j u_j E \quad (3)$$

で表されるエレクトロトランスポート流が生じ、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、フラックス、

$$J_j^D = -D_j \left(\partial C_j / \partial x \right) \quad (4)$$

で表される拡散流が生ずる^{b)}。ここで、 C_j は不純物 j の濃度、 D_j は不純物 j の拡散係数、 u_j は不純物 j の易動度、 x はアノード端からの距離を表す。 Z_j^* が正の場合の概念図をFig. 3に示す。したがって、素材棒が均一な温度場にある場合^{c)}、不純物 j の正味のフラックス J_j は、これら2つのフラックスの和、

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

Fig. 3 Schematic illustration of the electrotransport flux, J_j^E , and the backward diffusion one, J_j^D .

- b) 不純物 j がHenry則に従う挙動を示す濃度範囲内では、拡散によるフラックスは式(4)で表されるが、これを逸脱する範囲では、厳密には次式で表されるフラックスを用いなければならない。

$$J_j^D = -D_j \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln N_j} \right] \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (4')$$

ここで、 γ_j は母金属中の j のRaoult基準の活量係数、 N_j は j のモル分率を表す。ただし本稿では、簡単のため、拡散のフラックスは式(4)で表されるものとして取り扱う。

- c) 素材棒に温度勾配がある場合には、サーモトランスポートによるフラックス²⁵⁾²⁶⁾を考慮しなければならないが、これを定量的に取り扱えるほどのデータが整備されていないので、ここでは、温度勾配が存在しない場合に限定する。

で表され⁷⁾²⁶⁾、この両者が釣り合ったところで定常状態 ($J_j = 0$) に達し、それ以上精製は進行しない。この式を、 u_j と D_j は C_j に依存せず、また、 E は一定であるとして積分し、次式で定義される無次元数 δ 、

$$\delta \equiv \frac{u_j EL}{D_j} \quad (6)$$

を導入して (δ は一定値であるとする) 整理すると、次式のようになる²⁴⁾。

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

ここで、 L は素材棒の長さ、 $C_{j,0}$ は不純物 j の初期濃度を表す。この式は、実験で得られた $\ln(C_j/C_{j,0})$ を x/L に対してプロットすれば勾配が δ の直線関係となることを示している²⁷⁾。したがって、後述する測定法の1つにより δ を決定すれば、定常状態における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。

6. 有効原子価ならびに無次元数 δ の測定法

有効原子価ならびに無次元数 δ の測定には、様々な方法が使用されてきている。そこで本稿では、まず、有効原子価を測定するための従来の方法について概説し、その中に含まれる問題点について説明する。その後で、著者らの考案した測定法について詳述する。なお、個々の測定法の詳しい内容については、Okabe and Guy²⁷⁾や著者ら²⁴⁾の文献を参照されたい。

6・1 従来法

6・1・1 定常法²⁷⁾ 不純物 j の濃度が均一な長さ L の素材棒に、均一な温度場で電場 E を印加すると、定常状態 ($J_j = 0$) では、式(7)が成り立つ。一方、式(6)で定義された無次元数 δ は、Nernst-Einsteinの式、

$$u_j (= u_j E) = \frac{D_j}{kT} eEZ_j^* \quad (8)$$

を用いて次式、

$$\delta = \frac{u_j EL}{D_j} = \frac{eEL}{kT} Z_j^* \quad (9)$$

のように変形される。ここで、 u_j は j の移動速度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。したがって、式(7)ならびに式(9)より、実験により求めた δ から Z_j^* を求めることができる。

この方法では、長い素材棒を用いると、定常状態に達するのに長時間を要するため、対象不純物が雰囲気中に逸散したり、取り込まれたりするトラブルを起こしやすい。逆に短い素材棒を用いれば、それだけ短時間で実験を行うことができるが、化学分析によって濃度分布を決定することには限界があり、硬度測定や放射性同位体元素をトレーサとして用いた放射線測定などの間接的分析方法によらなければならないという欠点をもつ。

6・1・2 非定常法

(1) 試料に拡散対を用いる場合

Fig. 4に示すような、不純物濃度が C_1 の試片と C_2 の試片を突き合わせ溶接した composite type の試料を用いる場合²⁸⁾と、Fig. 5に示すような、不純物濃度 $C_1 (= 0)$ の試片を不純物濃度 C_2 の試片で挟み込んで溶接した sandwich type の試料を用いる場合²⁹⁾がある。両図ともに、(a)は試料の初期状態の濃度分布を、(b)中の細い実線は電場を印加しない場合（拡散によるのみ不純物が移動する場合）、太い実線は電場を印加した場合（拡散とエレクトロトランスポートにより不純物が移動する場合）の時間 t 後の濃度分布を表す。また、Fig. 4(b)中の x_0 と x_1 は、それぞれ濃度が $(C_1 + C_2)/2$ となる位置を、Fig. 5(b)中の x_0 、

x_1 と x_2 は、濃度分布曲線がある一定濃度（濃度勾配の生じている範囲内の濃度）で切断したときの交点の位置を表す。したがって不純物 j の移動速度 v_j は、composite type の試料の場合には、

$$v_j = \frac{x_1 - x_0}{t} \quad \dots\dots\dots (10)$$

sandwich type の試料の場合には、

$$v_j = \frac{x_0 - x_1}{t} = \frac{x_2 - x_0}{t} \\ = \frac{x_2 - x_1}{2t} \quad \dots\dots\dots (11)$$

Fig. 4 Schematic concentration distributions in a composite type diffusion specimen composed of two different content segments (C_1 and C_2) (a) at the initial state, and (b) after the experiment with (thick curve) and without (thin curve) electric field. Δx is the displacement of the interface.

Fig. 5 Schematic concentration distributions in a sandwich type diffusion specimen composed of three segments ($C_1 = 0$ and C_2) (a) at the initial state, and (b) after the experiment with (thick curve) and without (thin curve) electric field.

として求められる。 D_j は、いずれの場合も濃度分布曲線から、Fick の第 2 法則を解くことによって決定され、得られた v_j と D_j から式(8)を用いて Z_j^* を、式(9)を用いて δ を算出することができる。

この方法は次のような問題点をもつ。

① 不純物のわずかな移動距離の差 (Δx) を測定するために、溶接界面近傍の微小領域の濃度分布をきめ細かく求めなければならないが、その定量誤差が大きい。したがって、 Δx に大きな誤差が含まれる可能性がある。

② 突き合わせ溶接にてシャープで欠陥のない溶接界面を持つ試料を作製するのが困難で、その歩留まりが悪い。

(2) 均一な組成の試料を用いる場合

この方法は、Verhoeven⁷⁾によって詳細に報告されている。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。

$$\frac{C_{j,m}(t=t)}{C_{j,0}} = \frac{2 \int_0^{L/2} C_j dx}{C_{j,0} L} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式(5)を 1 次元の連続の式、

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = - \frac{\partial J_j}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (13)$$

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(12)に代入すると、次式が得られる⁷⁾。

$$\frac{C_{j,m}(t=t)}{C_{j,0}} = 2 \left[\frac{e^{\delta/2} - 1}{e^{\delta} - 1} + \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{\delta/4} \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) e^{-\lambda_n t} \right] \quad \dots\dots\dots (14)$$

ただし、

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

である。式(14)の左辺、すなわち式(12)は、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、式(8)から、 Z_j^* を求めることができる。

この方法は、 δ や Z_j^* の算出に D_j を必要とするため、この値が未知な系には適用できない。また、この値が不正確な場合には、その誤差がそのまま Z_j^* に反映されるという欠点がある。

6・2 著者らの考案した方法（接線法）²⁴⁾

著者らは、前述の従来法の多くの欠点を克服する新たな非定常法を提案している。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、非定常状態においても $x = 0$ および $x = L$ では、 $J_j = 0$ が常に成り立つ。したがって、式(3)より、

$$\frac{u_j E}{D_j} = \frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial x} = \left[\frac{\partial \ln C_j}{\partial x} \right]_{x=0,L} \quad \dots\dots\dots (15)$$

が得られ、これと式(6)を組み合わせることにより、

$$\delta = \frac{u_j E L}{D_j} = \left[\frac{\partial \ln C_j}{\partial (x/L)} \right]_{x=0,L} \quad \dots\dots\dots (16)$$

が得られる。この式は、任意の時間（非定常状態）における $\ln C_j$ vs. (x/L) 曲線の $x = 0$ あるいは $x = L$ に

おける接線の勾配が δ であることを表している。 Z_j^* の値は前述の場合と同様に式(9)より求めることができる。

この方法の特徴は以下の通りである。

① 定常法では長い素材棒を使用すると、実験がきわめて長時間におよぶが、本法は非定常法であるため、実験を短時間で行うことができる。

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できるので、試料の作成が容易である。

④ δ や 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、これが未知な系でも δ や Z_j^* を求めることができる。

⑤ Verhoevenによって導出された式(14)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。

⑥ さらに、素材棒全体の平均不純物濃度に対する δ や Z_j^* ではなく、素材棒端面の濃度における値を求めることができる。すなわち、 δ や Z_j^* が試料組成に依存する場合にも、適用が可能である。

7. 高純度化に関する従来の研究

7・1 装置

実験装置は、希土類金属などの非常に活性な金属をも汚染しない雰囲気を維持するものでなければならない。そこで、多くの場合、超高真空雰囲気 (10^{-8} Pa 以下) が使用されるが、素材が高い蒸気圧を有する場合には、蒸発損失を抑制するため、高度に清浄化した希ガス雰囲気が使用される³⁰⁾。

素材棒の保持機構については、研究の最も困難な点の1つとして挙げられ、それゆえ研究者によって様々な工夫がなされている。保持機構の一例を Fig. 6 に示す³¹⁾。これは、素材棒の両端にネジ穴を加工し、それをクランプに固定したボルトで固定する手法である。この様な保持機構以外にも、①素材棒自身には何ら細工を施すことなく、その両端から挟み込む²⁴⁾³²⁾、②クランプで、素材棒を直接つかむ³³⁾などの手法が採用されている。さらに、クランプと電極棒の間のバネ材は、加熱による素材棒の熱膨張の緩和のために挿入する。しかし、いずれの保持機構を採用しても、素材棒の両端近傍で温度の低下が起り、5. で述べた温度勾配に起因するサーモトランスポートの効果を完全に排除することは難しい。そこで、著者ら²⁴⁾や Okabe and Guy²⁷⁾のように素材棒とクランプの間に、黒鉛などの断熱材を挿入することが提案さ

Fig. 6 Electrode assembly.

れている。さらに、処理中には、素材棒と直接接触するクランプやボルトも高温にさらされる。したがって素材が、保持具材自身ならびにこれらに含まれる不純物によって汚染される危険性も指摘されている¹⁰⁾³⁴⁾。

7・2 理論による精製効果

7・2・1 定常状態 式(7)により、定常状態における不純物の濃度分布を決定するためには、 δ の値が必要となる。また同式から、 δ の絶対値が大きいほど、高い精製効果が見込まれる。しかし式(9)より、 δ の値は温度 T 、電場の強さ E 、素材棒の長さ L ならびに有効原子価 Z_j^* に依存して変化することがわかる。したがって、これまでに種々の条件下で行われた実験結果を単純

Fig. 7 Effect of temperature on $\delta E^{-1} L^{-1}$ of oxygen.

Fig. 8 Effect of temperature on $\delta E^{-1} L^{-1}$ of nitrogen.

Fig. 9 Effect of temperature on $\delta E^{-1} L^{-1}$ of carbon.

に比較することはできないため、ここでは単位電場の強さ、素材棒の単位長さ当たりの δ 、すなわち $\delta E^{-1}L^{-1} (=u_j/D_j = eZ_j^*/kT)$ を基に検討する。

Fig. 7に、種々の金属中の酸素の $\delta E^{-1}L^{-1}$ の絶対値を T に対してプロットした図を示す。同様に、窒素、炭素についてFig. 8ならびにFig. 9にそれぞれ示す。いずれの図においても、○は母金属の融点を、●はその8割の温度（エレクトロトランスポート処理が一般に有効であるといわれている最低温度）を示している。これらの図から、若干の例外はあるものの、おおむね六方晶系の結晶構造を示す母金属（図中の破線）の●は $|\delta E^{-1}L^{-1}| > 20$ の範囲に、20以下の範囲には体心立方晶を示す母金属（図中の実線）が含まれる傾向が認められる^{d)}e)。また T の変化に対して母金属の結晶構造が変化しない範囲では、 $|\delta E^{-1}L^{-1}|$ は T に対して良好な直線関係を示し、 $|\delta E^{-1}L^{-1}|$ は T の上昇とともに、おおむね直線的に減少する（0に近づく）傾向も認められる。したがって、低温で処理をするほど、 $|\delta E^{-1}L^{-1}|$ は増大し、高い精製効果が得られることを意味している。ただし、式(8)から分かるように、処理温度を低下させることは、拡散係数の減少への寄与が大きく、不純物の移動速度が低下し、定常状態に達するのに長時間を要するため、一般的には、融点の8割の温度以下まで処理温度を低下させることは得策ではないとされている。逆に、処理温度を一定として精製の効果を高めるためには、より長い素材棒を使用し、より強い電場を印加すればよいことが分かる。

7・2・2 非定常状態 前項では、定常状態における精製効果の良否について検討した。しかし、定常状態に達するには非常に長時間を要するため、このような検討は、必ずしも実用的ではない。そこで本項では、非定常状態における不純物の濃度分布式を利用して、非定常状態すなわち精製処理途中における精製効果について検討する。

均一な温度場でエレクトロトランスポート処理を行い、素材棒の両端で不純物のフラックス $J_j = 0$ が満たされている場合を考える。この条件の下では、非定常状態での濃度分布式は、DeGrootによる次式で与えられる³⁵⁾。

$$\frac{C_j}{C_{j,0}} = \frac{\delta e^{-\delta x/L}}{1 - e^{-\delta}} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{16 \pi k \delta^2 \{1 - (-1)^k e^{\delta/2}\}}{(\delta^2 + 4 \pi^2 k^2)^2} \times \left[\sin k \pi \frac{x}{L} - \frac{2 \pi k}{\delta} \cos k \pi \frac{x}{L} \right] \exp \left\{ -\frac{\delta x}{2L} - \left[k^2 \pi^2 + \frac{\delta^2}{4} \right] \frac{Dt}{L^2} \right\} \quad \dots\dots (17)$$

ただし、 t は処理時間を表す。この式を用いて計算した、不純物の濃度分布の経時変化の一例をFig. 10に示す。ただし、 $E = 10 \text{ Vm}^{-1}$ 、 $L = 0.1 \text{ m}$ と仮定し、拡散係数は、種々の素材の融点の8割の温度における侵入型不純物のおよその値 $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $|\delta E^{-1}L^{-1}|$ は、属する素材の結晶構造が六方晶系と体心立方晶系の境界となる値、すなわち20とした。また、同処理を施した場合に得られる素材棒の精製端（カソード端）からの切断位置をパラメータとして計算した平均相対不純物濃度を同図下側の表に示す。これより、200 hの処理でも定常状態に達しないが、例えば、少量の精製された素材（長さは2 cmで、不純物濃度は初期状態の1/3以下）を製造するためには、24 hの処理で十分であることが分かる。また、六方晶系の素材については、Fig. 7~9に示すように、これより精製が進行し、体心立方晶系では、

d) これら以外の結晶構造を有する素材については報告例が極めて少ないため、同図からは除外した。

e) $\delta E^{-1}L^{-1}$ の符号すなわち不純物の移動方向については、個々の文献を参照されたい。

Purified Section	0~0.2	0~0.4	0~0.6	0~0.8
Time, t/h	Average Relative Concentration, $C_{j,M} / C_{j,0}$			
24	0.30	0.56	0.70	0.78
100	7.3×10^{-3}	3.0×10^{-2}	8.7×10^{-2}	0.19
200	9.7×10^{-5}	5.3×10^{-4}	2.6×10^{-3}	2.7×10^{-2}
∞	5.0×10^{-7}	1.4×10^{-5}	5.1×10^{-4}	2.1×10^{-2}

Fig. 10 Concentration distribution after the various treatment periods and the average relative concentration ($E = 10 \text{ Vm}^{-1}$, $L = 0.1 \text{ m}$, $\delta = 20$, $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Fig. 11 Comparison of theoretical and measured concentration distribution of oxygen in yttrium after the SSE treatment for 200h at 1503K.

ここまで精製が進行しないことも予測される。したがって、定常状態まで精製処理を継続することは必ずしも得策ではなく、 δ の大きさならびに必要とする素材の純度と大きさの兼ね合いにより、定常処理あるいは非定常処理を選択すればよい。

7・3 精製結果と理論との比較

7・2・1で求めた $|\delta E^{-1}L^{-1}|$ を使って、式(17)により算出した不純物の濃度分布と、実際に行われた精製実験の結果との比較を行う。その一例としてイットリウム中の酸素に着目した結果をFig. 11に示す。ただし、理論計算には、著者らの実測した $|\delta E^{-1}L^{-1}|$ の値³⁶⁾とBorchardtによる拡散係数の報告値³⁷⁾を用いた。実際の濃度分布には、Williams and Huffineの結果(図中の実線)⁶⁾を取り上げた^{f)}。彼らの実験温度1,503 Kにおける $|\delta E^{-1}L^{-1}|$ は28.5である³⁶⁾ので、これより $|\delta|$ は162と計算される。式(17)より計算された理論分布曲線を図中の破線で示す。同図から、実測したイットリウム中の酸素濃度が、計算結果に速く及んでいないことが分かる。

この例で分かるように、理論計算と実測値が大きくかけ離れている場合が多く認められるが、その原因として、以下に挙げる様々な要因が考えられている¹⁾。ただし、現在までのところ、どの因子の影響が最も強いのかの特定には至っていない。

① 雰囲気からの汚染

前述のように、精製処理雰囲気には、超高真空雰囲気(10⁻⁸ Pa以下)あるいは希ガス雰囲気を使用されている。しかし、不純物濃度が十分に低くなったときには、さらに高い真空度が要求され、希ガス雰囲気では、極めて厳重なガス清浄を行わなければ、雰囲気からの試料表面汚染を防ぐことはできない²⁶⁾。

② 電極からの汚染

7・1で述べたように、電極には様々な素材が用いられているが、これらに含まれる不純物量が、十分に低減されているとは言えず、電極から試料へ不純物が移行し、試料が汚染される危険性がある。

③ 印加電場などの測定誤差

従来の研究においては、素材棒に印加した電場の強さ E を実測しているものは少なく、測定した電流値と比抵抗などの物性値から E を算出しており、その信頼性に欠ける。

④ 分析の精度ならびに分析に供する試料の表面汚染

活性金属中のガス成分の定量分析法ならびに分析に供する試料の前処理法は、現在でも確立しているとはいえず、特に不純物量が極微量の場合には、今後さらなる検討が必要である。

⑤ 不均一な温度分布によるサーモトランスポート

前述のように比較的長い素材棒を使用する場合には、素材棒上の不均一な温度勾配に起因するサーモトランスポート現象が生ずるが、この効果を加味していない。

⑥ 外部応力

精製処理中の素材のたわみなどの応力によって、不純物の移動に影響が現れることが明らかとなっているが³⁾、⑤と同様にこの効果を加味していない。

⑦ 介在物の存在

素材棒中に介在物が存在する場合には、不純物の移動速度や精製効果に大きな影響をおよぼすことが明らかとなっているが³⁸⁾、介在物の存在確認ならびに存在による影響を無視している。

8. おわりに

固相エレクトロトランスポート法を金属の高純度化技術の観点からとらえ、検討を行った。前述したように、本法は未だ萌芽的な技術であり、工業化にあたって、多くの障害があることは否定できない。しかし、固相エレクトロトランスポート法を用いれば、

化学的な手法では除去できない不純物(主としてガス系不純物)の除去が期待でき、純金属の持つ未知機能の発現を左右する重要な精製法の1つといえる。

しかしながら、本法の発達のみでは、“真の高純度金属”の実現は達成しうるべくもなく、本法以外の種々の化学的・物理的精製法の開発・応用は言うまでもなく、金属中のガス成分の定量方法や真空機器に代表される様々な周辺技術の高度化と相俟って初めて、金属材料の純度の著しい進歩が期待できる。今後、既存のあるいは新しい精製技術が、周辺の環境とともに著しい発展をとげ、現在常識とされている個々の金属材料の性質を打破し、超高純度金属材料が持つであろう多くの未知機能が明らかにされていくことを期待する。

引用文献

- 1) 山内睦文：鉄と鋼，Vol. 75, p. 1237-1246, (1989)
- 2) 山内睦文・藤澤敏治・福山博之：平成元年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料，K-1, p. 1-4, (1989)
- 3) 長谷川良佑：工業レアメタル，No. 93, p. 11-19, (1988)
- 4) Gerardin, M.: Compt. rend., Vol. 53, p. 727, (1861)
- 5) DeBoer, J.H. and Fast, J.D.: Rec. Trav. Chim., Vol. 59, p. 161, (1940)
- 6) Williams, J.M. and Huffine, C.L.: Nuclear Science and Engineering, Vol. 9, p. 500-506, (1961)
- 7) Verhoeven, J.D.: J. Metals, Vol. 18, p. 26-31, (1966)
- 8) Schmidt, F.A., Carlson, O.N. and Swanson, Jr. C.E.: Metall. Trans., Vol. 1, p. 1371-1374, (1970)
- 9) Zee, R.H., Carpenter, G.J.C. and Schmidt, F.A.: Scripta Metallurgica, Vol. 18, p. 489-493, (1984)
- 10) Nikoiforova, T.V. and Volkov, V.T.: J. Less-Common Metals, Vol. 115, p. 91-95, (1986)
- 11) Carlson, O.N., Schmidt, F.A. and Alexander, D.G.: Metall. Trans., Vol. 3, p. 1249-1254, (1972)
- 12) Carlson, O.N., Schmidt, F.A. and Sever, J.C.: Metall. Trans., Vol. 4, p. 2407-2411, (1973)
- 13) Kirchheim, R. and Fromm, E.: Acta Metallurgica, Vol. 22, p. 1397-1403, (1974)
- 14) Schmidt, F.A. and Carlson, O.N.: Metall. Trans. A, Vol. 7A, p. 127-132, (1976)
- 15) Peterson, D.T., Schmidt, F.A. and Verhoeven, J.D.: Trans. AIME, Vol. 236, p. 1311-1315, (1966)
- 16) Schmidt, F.A., Outlaw, R.A. and Lunde, B.K.: J. Electrochem. Soc., p. 1811-1817, (1979)
- 17) Carlson, O.N., Schmidt, F.A. and Peterson, D.T.: J. Less-Common Metals, Vol. 39, p. 277-286, (1975)
- 18) たとえば、西久保真理・宮本和俊・牧 信久・松本平八・尾上 満：信頼性・安全性シンポジウム発表報告文集，p. 255-260, (1989)
- 19) 吉川明静：日本金属学会会報，Vol. 14, p. 513-520, (1975)
- 20) 前沢邦彦・若林 繁・佐藤清男・斎藤好民：固体物理，Vol. 23, p. 15-21, (1988)
- 21) 山内睦文：資源と素材，Vol. 108, p. 757-767, (1992)
- 22) 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, p. 1-4, (1994)
- 23) 長谷川良佑・上平一茂・後藤建次郎：レアメタルの高純度化による新機能創製のための基盤技術に関する研究(第2期)成果報告書，p. 214-228, (1992)
- 24) 黒田健介・堀部泰隆・藤澤敏治・山内睦文：日本金属学会誌，Vol. 57, p. 634-641, (1994)
- 25) 小岩昌宏：日本金属学会セミナー“拡散の基礎と応用”(日本金属学会編)，p. 69-81, (1984)
- 26) Zee, R.H. and Lee-Whiting, G.E.: J. Appl. Phys., Vol. 55, p. 1444-1449, (1984)
- 27) Okabe, T. and Guy, A.G.: Metall. Trans., Vol. 1, p. 2705-2713, (1970)
- 28) Carlson, O.N., Schmidt, F.A. and Peterson, D.T.: J. Less-Common Metals, Vol. 10, p. 1-11, (1966)
- 29) Bibby, M.J., Hutchinson, L.C. and Youdelis, W.V.: Can. J. Phys., Vol. 44, p. 2375-2386, (1966)
- 30) Fort, D., Beaudry, B.J. and Gschneidner, Jr. K.A.: J. Less-Common Metals, Vol. 166, p. 173-188, (1990)
- 31) Fort, D., Beaudry, B.J. and Gschneidner, Jr., K.A.: J. Less-Common Metals, Vol. 134, p. 27-44, (1987)
- 32) Nakajima, H. and Hirano, K.: Trans. JIM, Vol. 19, p. 400-409, (1978)
- 33) Jordan, R.D. and Jones, D.W.: J. Less-Common Metals, Vol. 31, p. 125-141, (1973)

f) アルゴン雰囲気下，1,503 Kで200 hのエレクトロトランスポート処理を行った。試料形状は、直径19 mm、長さ305 mmの丸棒。初期酸素濃度0.33 mass%，印加電圧5.7 V(電流値700 A)。

- 34) Volkov, V.T., Nikiforova, T.V., Ionov, A.M., Pustovit, A.N. and Sikharulidse, G.G.: J. Less-Common Metals, Vol. 79, p. 199–205, (1981)
- 35) DeGroot, S.R.: Physica, Vol. 9, p. 699–708, (1942)
- 36) 山内睦文ら：平成6年度科学研究費補助金研究成果報告書(05555198), (1995)
- 37) Borchardt, H.J.: J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 26, p. 711–719, (1964)
- 38) 黒田健介・加藤宏治・松山和彦・藤澤敏治・山内睦文：日本金属学会誌，投稿中
- 39) Kalinovich, D.F.: Soviet Phys. Solid-State, Vol. 3, p. 812–815, (1961)
- 40) Huntington, H.B. and Grone, A.R.: J. Phys. Chem. Solids, Vol. 20, p. 76–87, (1961)
- 41) Verhoeven, J.: Metall. Review, Vol. 8, p. 311–368, (1963)
- 42) Kovenskii, I.I.: Soviet Phys. Solid-State, Vol. 5, p. 1036–1039, (1963)
- 43) Penney, R.V.: J. Phys. Chem. Solids, Vol. 25, p. 335–345, (1964)
- 44) Bibby, M.J. and Youdelis, W.V.: Can. J. Phys., Vol. 44, p. 2363–2374, (1966)
- 45) Ho, P.S.: J. Phys. Chem. Solids, Vol. 27, p. 1331–1338, (1966)
- 46) 小岩昌宏：日本金属学会会報，Vol. 6, p. 159–178, (1967)
- 47) 河村和孝・岡田雅年：電気化学，Vol. 35, p. 610–619, (1967)
- 48) Oriani, R.A. and Gonzales, O.D.: Trans. AIME, Vol. 239, p. 1041–1046, (1967)
- 49) Schmidt, F.A. and Warner, J.C.: J. Less-Common Metals, Vol. 13, p. 493–500, (1967)
- 50) Huntington, H.B.: Trans. AIME, Vol. 245, p. 2571–2579, (1969)
- 51) Peterson, D.T. and Schmidt, F.A.: J. Less-Common Metals, Vol. 18, p. 111–116, (1969)
- 52) Falquero, F.A. and Youdelis, W.V.: Can. J. Phys., Vol. 48, p. 1984–1990, (1970)
- 53) Peterson, D.T. and Schmidt, F.A.: J. Less-Common Metals, Vol. 24, p. 223–228, (1971)
- 54) Peterson, D.T. and Schmidt, F.A.: J. Less-Common Metals, Vol. 29, p. 321–327, (1972)
- 55) Schmidt, F.A. and Carlson, O.N.: J. Less-Common Metals, Vol. 26, p. 247–253, (1972)
- 56) Okabe, T. and Guy, A.G.: Metall. Trans., Vol. 4, p. 2673–2674, (1973)
- 57) Yoshikawa, A., Maebashi, Y. and Okamoto, M.: Trans. National Research Inst. Metals, Vol. 16, p. 121–125, (1974)
- 58) Jordan, R.G., Jones, D.W. and Hall, M.G.: J. Crystal Growth, Vol. 24/25, p. 568–571, (1974)
- 59) Jordan, R.G. and Jones, D.W.: J. Less-Common Metals, Vol. 42, p. 101–110, (1975)
- 60) Muephy, J.E., Adamsand, G.H. and Cathey, W.N.: Metall. Trans. A, Vol. 6A, p. 343–348, (1975)
- 61) Carlson, O.N., Schmidt, F.A. and Lichtenberg, R.R.: Metall. Trans. A, Vol. 6A, p. 725–731, (1975)
- 62) Fromm, E., Kirchheim, R. and Mathuni, J.: J. Less-Common Metals, Vol. 43, p. 211–215, (1975)
- 63) Okabe, T. and Guy, A.G.: Metall. Trans. A, Vol. 6A, p. 545–548, (1975)
- 64) Schmidt, F.A. and Carlson, O.N.: J. Less-Common Metals, Vol. 50, p. 237–244, (1976)
- 65) Muirhead, C.M. and Jones, D.W.: J. Less-Common Metals, Vol. 50, p. 73–83, (1976)
- 66) Carlson, O.N. and Schmidt, F.A.: J. Less-Common Metals, Vol. 53, p. 73–84, (1977)
- 67) Mattocks, P.G., Muirhead, C.M., Jones, D.W., Beaudry, B.D. and Gschneidner, Jr. K.A.: J. Less-Common Metals, Vol. 53, p. 253–263, (1977)
- 68) Nakajima, H. and Hirano, K.: Phys. Stat. Sol., Vol. 43, p. K57–K60, (1977)
- 69) Nakajima, H. and Hirano, K.: J. Appl. Phys., Vol. 48, p. 1793–1796, (1977)
- 70) Nakajima, H. and Hirano, K.: J. Appl. Phys., Vol. 48, p. 4819–4820, (1977)
- 71) Schmidt, F.A., Martsching, G.A. and Peterson, D.T.: J. Less-Common Metals, Vol. 68, p. 75–83, (1979)
- 72) Okafor, I.C.I. and Carlson, O.N.: Metall. Trans. A, Vol. 12A, p. 1795–1799, (1981)
- 73) Jensen, C.L. and Field, D.E.: Scripta Metallurgica, Vol. 15, p. 101–103, (1981)
- 74) Mishra, B. and Sivertsen, J.M.: Metall. Trans. A, Vol. 14A, p. 2255–2260, (1983)
- 75) Verbruggen, A.H. and Griessen, R. and DeGroot, D.G.: J. Phys. F, Vol. 16, p. 557–575, (1986)
- 76) Fort, D.: J. Less-Common Metals, Vol. 134, p. 45–65, (1987)
- 77) 長谷川良佑・後藤建次郎・上平一茂：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-2，p. 5–8, (1989)
- 78) Hasegawa, R., Goto, K. and Kamihira, K.: Proc. Inter. Sympo. on Processing of Rare Metals (Rare Metals '90), p. 33–36, (1990)
- 79) Pietrzak, R.: J. Less-Common Metals, Vol. 162, p. 23–31, (1990)
- 80) Sato, K., Patrinos, A., Chang, C.Y., Vook, R.W. and Schwarz, J.A.: J. Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 2774–2776, (1991)
- 81) Pusch, A., Fenzl, W. and Feisl, J.: J. Less-Common Metals, Vol. 172–174, p. 709–717, (1991)
- 82) Lodder, A.: J. Phys. Condens. Matter., Vol. 3, p. 399–408, (1991)
- 83) 橋爪健一・川畑幸寛・松本幸造・杉崎昌和・堤 信郎・藤井克彦：九州大学大学院総合理工学研究科報告，Vol. 15, p. 9–15, (1993)
- 84) Berning, P.R. and Benenson, R.E.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B, Vol. 94, p. 130–136, (1994)