

# 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

山 内 睦 文\*

## The Purification of Rare Earth Metals Using Solid State Electrotransport

Chikabumi YAMAUCHI

### 1. はじめに

金属に電場をかけ直流を通ずると、電流の大部分は伝導電子により運ばれるが、きわめてわずか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 (Electrotransport) あるいはエレクトロマイグレーション (Electromigration) と呼ばれる (まれではあるが Electrodiffusion と呼ばれることもある)。

エレクトロトランスポートは、後述するように、イオンの移動機構の究明、集積回路配線要素の破断機構の解明および金属の精製 (高純度化) を対象にして研究の発展を遂げてきたが、本稿では固相エレクトロトランスポート法 (Solid State Electrotransport, 以下 SSE 法と略記する) による希土類金属の精製の目的を絞り、まず、エレクトロトランスポートによるイオン移動の考え方および精製理論について簡単に説明する。次いで、CARLSON と SCHMIDT の総合報告<sup>1)</sup> 以降の十数年間の研究に重点をおいて、SSE 法による希土類金属の高純度化の動向を紹介する。最後に、Pm を除く 16 種の希土類金属の蒸気圧を考慮して、希土類金属中の C, H, N, O の精製温度、精製時間や雰囲気などの精製条件を検討する。

### 2. エレクトロトランスポートの歴史

本論に入る前に、エレクトロトランスポートに関する研究の発展の経緯を振り返ってみることは、希土類金属の高純度化に携わる場合に有益な情報を提供してくれるので、有意義である。エレクトロトランスポート現象の発見は Pb-Sn 液体合金を用いた 1861 年の GERARDIN の研究<sup>2)</sup> にまで溯る。その後しばらくの間エレクトロトランスポートは液体金属に特有な現象と考えられていたが、1930 年代に入って固体金属でも同じ現象の起こることが確認され、置換型元素 (Au 中の Cu, Ag 中の Po)

および侵入型元素 (H, N, B, C) を対象にして、ドイツを中心に研究が進められた。当時の研究成果は SCHWARZ<sup>3)</sup>, JOST<sup>4)</sup>, SEITH<sup>5)</sup> らによってまとめられ、詳しく紹介されている。1950 年代に入って、SEITH と WEVER<sup>6)7)</sup> らにより、イオンの移動と移動方向を知るための画期的な測定技術が開発され、これを契機にエレクトロトランスポート現象の本質を解明するための研究が活発に行われるようになった。固体純金属のセルフトランスポートや液体純金属における同位体分離などがその代表例として挙げられよう。工業的には、集積回路の配線要素の破断現象がエレクトロトランスポートに基因することが予想されるに至り、その原因究明と予防対策に向けて薄膜におけるエレクトロトランスポート現象<sup>8)</sup> にも多くの研究者の目が引きつけられた。研究の進展に伴って種々の角度からのレビューも頻繁に現れ始めた。海外では、HEUMANN<sup>9)</sup>, VERHOEVEN<sup>10)</sup>, LODDING<sup>11)</sup>, HUNTINGTON<sup>12)</sup> による一般的報告、HUNTINGTON<sup>13)</sup> による理論的なレビューがあり、PLATT と SELLORS<sup>14)</sup> は従来の膨大な実験データを表にして単行本に集録している。本邦には、小岩<sup>15)16)</sup>, 河村ら<sup>17)</sup>, 吉川<sup>18)</sup> による優れた解説がある。とくに、小岩の報告では、エレクトロトランスポート関連の諸現象が隈なく紹介され、簡潔で的を得た理論解説が行われている。

エレクトロトランスポートはイオンの移動現象であるから、金属の精製への応用が期待される。この観点から最初に手掛られた研究は De Boer と Fast による Zr の高純度化である<sup>19)</sup>。その後多くの液体および固体金属を用いて置換型ならびに侵入型元素に関するエレクトロトランスポートの特性値が測定され、これを用いて金属の精製効果が理論的に検討された<sup>20)</sup>。その結果、固体金属中の侵入型元素および液体金属中の置換型元素の除去にエレクトロトランスポート法がかなり有望であることが明らかにされた。しかし、エネルギー多消費型の本

平成元年 1 月 25 日受付 (Received Jan. 25, 1989) (依頼解説)

\* 名古屋大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

Key words : electrotransport ; electromigration ; solid state electrolysis ; refining ; purification ; high purity metals ; rare earth metals ; rare earth elements.

法はコモンメタルを対象にした場合、他の精製法と比較して経済的不利を免れ得ない。そのため 1970 年以降は、化学的精製の困難な活性金属 (Ti<sup>21</sup>, Zr<sup>22,23</sup>, Hf<sup>24</sup>, V<sup>25</sup>, Nb と Ta<sup>26,27</sup>), U と Mo<sup>28</sup>), 希土類金属などの精製を対象にした研究が主流をなし、なかでも希土類金属の高純度化と単結晶育成を目的とした研究が近年急速に増加する傾向にある。

SSE 法による希土類金属の高純度化に関する最初の研究は WILLIAMS と HUFFINE<sup>29</sup>) によって行われた。彼らの初期の目的は Y から O を除くことであったが、同時に N, Fe, Ni, Ti も除去しうることがわかった。以来、Iowa 州立大学の Ames 研究所と英国の Birmingham 大学を中心にして SSE 法による希土類金属の高純度化に関する研究が盛んに行われるようになった。1976 年までの研究については、CARLSON ら<sup>30,31</sup>) が総合的なレビューを行っている。最近では、9 種の希土類金属の SSE 法による精製時に起こる現象面および単結晶の育成に重点を置いた FART の報告<sup>32</sup>) がある。

### 3. 理論的取扱い

SSE 法の実験は長時間を要するので、最適精製条件を決定するために、影響因子を隈なく変えて実験的に検討するやり方は賢明な方法ではない。理論により不純物元素の挙動をできる限り予測しておくことが望ましい。

#### 3.1 エレクトロトランスポートの考え方

金属における主要な電流の担い手は伝導電子と正孔であるから、電場 (E) の印加により金属中に存在するイオンには、(1)電場からの静電力 (クーロン力、 $F_s = eEZ^0$ ), (2)電子との衝突による摩擦力<sup>†</sup> ( $F_e = -eEn_e l_e \sigma_e$ ), (3)正孔との衝突による摩擦力<sup>†</sup> ( $F_h = eEn_h l_h \sigma_h$ ), が働く。ここで、e は電気素量、Z<sup>0</sup> はイオンの真の原子価、n<sub>e</sub> は単位体積中の電子数、l<sub>e</sub> は電子の平均自由行程、σ<sub>e</sub> は電子に対するイオンの平均散乱断面積であり、添え字 h は正孔に関する同じ量を表す。したがって、イオンに働く正味の力 (F) は

$$F = F_s + F_e + F_h = eE(Z^0 - n_e l_e \sigma_e + n_h l_h \sigma_h) = eEZ^* \dots\dots (1)$$

で表され、この力によりイオンの移動が起こる。(1)式より

$$Z^* = Z^0 - n_e l_e \sigma_e + n_h l_h \sigma_h \dots\dots\dots (2)$$

の内容をもつ Z\* は実効 (あるいは有効) 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

を意味する。(1)式では、カソード方向に働く力を正にとっているため、イオンがカソードに向かって移動する場合には、Z\* も正の値をとる (以後、電子の移動する方向の極をアノード、その反対の極をカソードと呼ぶ)。Z\* は、Nernst-Einstein の関係により、イオンの易動度 (U: 単位の強さの電場当たりのイオンの移動速度、イオンがアノード方向に向かう場合にその符号を正にとる) と次式により結びつけられる。

$$Z^* = -f \frac{kT}{eD} \cdot U \dots\dots\dots (3)$$

ここで、k はボルツマン定数、D はイオンの拡散係数、T は絶対温度である。f は、拡散前の履歴がイオンの引き続きジャンプに制限を与え、拡散がランダムでないことを示す因子で、相関係数と呼ばれ、結晶構造と拡散機構を仮定すれば、酔歩理論により理論的に計算できる値である。エレクトロトランスポートの方向と大きさを定量的に表すのに、Z\* と U が好んで用いられる。

SSE 法による希土類金属の精製で対象となる不純物は、後述するように、主として侵入型元素 (C, N, O, H) である。数種の希土類金属における Z\* の符号を、希土類金属のホール係数と原子半径と共に示すと、Table 1 のようになる<sup>1)</sup>。ホール係数の値が負の金属 (この場合には、電子が主要な電荷担体となる) ではもちろんのこと、その値が正の金属 (Ce と Nd, この場合には、正孔が主な電荷担体となる) においても Z\* は負の値となる。後者の理由として、Ho<sup>37</sup>) は、活性化状態にあるイオンの電子に対する平均散乱断面積が正孔に対するそれよりかなり大きいと、している。このように、侵入型元素の場合、Z\* の符号と大きさを決めているものは主として伝導電子の摩擦力 (F<sub>e</sub>) で、電場による静電力 (F<sub>s</sub>) と正孔の摩擦力 (F<sub>h</sub>) はその主体をなしていないものと考えられる。理論的根拠はないが、Z\* の符号と母金属の 0.9 T<sub>M</sub> (T<sub>M</sub>: 融点) における原子半径の間により相関のあることが知られている<sup>28)</sup>。すなわち、Ti の 0.9 T<sub>M</sub> における原子半径 (1.439 Å) より大きな原子半径をもつ金属中の侵入型元素の Z\* の符号

Table 1. Correlation of the sign Z\* for solute atoms with the sign of the hall coefficient and the size of the atmic radius of the rare earth solvent (R).

Rare earth metal	Hall coefficient R <sub>H</sub> at 25°C (×10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> A <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Atomic radius at 0.9 T <sub>M</sub> (Å)	Sign of Z* of C, N and O in R
Yttrium	- 16	1.810	Negative
Gadolinium	-540	1.806	Negative
Lutetium	- 26	1.740	Negative
Scandium	- 1.3	1.601	Negative
Cerium	+ 18.1	1.826	Negative
Terbium	- 37	1.789	Negative
Neodymium	+ 9.7	1.774	Negative
Lanthanum	- 3.5	1.883	Negative

T<sub>M</sub>: Melting temperature

†: 伝導電子がイオンにおよぼす力を理論的に計算するには、大別して、(i)外部電場で加速された伝導電子がイオンに衝突して与える単位時間当たりの運動量を計算する方法<sup>33,34)</sup>、(ii)電場下での伝導電子の分布を計算し、これらの電子がイオンにおよぼす静電力を求める方法<sup>35,36)</sup> などがある。金属電子論を専門としない著者らにとっては、(i)の考え方の方がエレクトロトランスポートによるイオンの移動現象を直観的に理解しやすい。そこで、ここでは(i)の概念に基づく表現法を用いる。

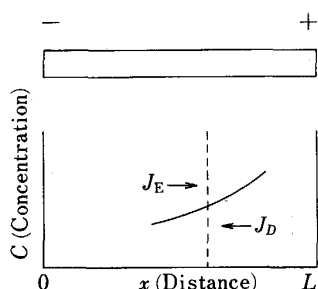


Fig. 1. Electrotransport producing a nonuniform concentration distribution. The electrotransport flux is opposed by the back diffusion flux.

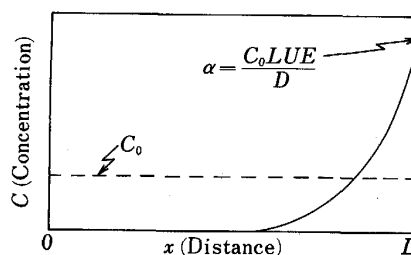


Fig. 2. Concentration as a function of distance for a sample rod which has reached the steady state for a given value of \$UE/D\$.

は常に負、その逆の場合は常に正となっている。この経験則からすると、Table 1 に示した希土類金属における \$Z^\*\$ の符号は常に負ということになる。

3.2 精製理論

エレクトロトランスポートによる希土類金属の精製では、通常直径が 0.2~0.8 cm、長さ 8~12 cm の細い丸棒が用いられる。不純物濃度 (\$C\$) の均一な素材棒に電場 (\$E\$) を掛けると、例えば、\$Z^\*\$ の値が負の場合には、Fig. 1 に示すように、アノード方向に電場による不純物のフラックス (\$J\_E = CUE\$)<sup>12</sup> を生じ、濃度勾配が生れる。濃度勾配ができればそれに伴ってエレクトロトランスポートとは逆の方向に拡散フラックス (\$J\_D = -D(\partial C/\partial x)\$) が生ずる。\$x\$ は素材棒のカソード端からアノード方向にとった距離である。さらに、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 (\$J\_T = -(DCQ^\*/RT^2) \cdot (\partial T/\partial x)\$)<sup>16)27)38)</sup> が加わる。ここで、\$T\$ は絶対温度、\$R\$ は気体定数、\$Q^\*\$ は輸送熱である。したがって、不純物の正味のフラックス (\$J\$) は次式で表される。

$$J = J_E + J_D + J_T = CUE - D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{DCQ^*}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \dots\dots\dots (4)$$

しかし、希土類金属におけるサーモトランスポート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、(4)式に関する検討を温度勾配が存在しない場合のみに限定する。

定常状態における素材棒の長さ方向の濃度分布を表す式は、(4)式で \$J=0\$ と置くことによって得られる。

<sup>12</sup>: A-B2 成分系を考え、エレクトロトランスポート処理中素材棒のどの部分をとっても単位体積当たりの 2 成分のモル濃度 \$C\_A\$ と \$C\_B\$ の和に変化がないと仮定すれば、\$C\_A v\_A + C\_B v\_B = 0\$、が成り立つ。\$v\_A\$ および \$v\_B\$ はそれぞれ A および B の移動速度である。エレクトロトランスポートの場合 A、B 両成分が移動するので、実験的に測定しようのは両成分の易動度の差、\$U\_{BA} = (v\_B - v\_A)/E\$、である。上記の二つの式より、\$v\_B = \{C\_A/(C\_A + C\_B)\} U\_{BA} E = X\_A U\_{BA} E\$ が得られる。\$X\_A\$ は成分 A のモル分率である。したがって、エレクトロトランスポートによる成分 B のフラックスは、\$J\_B = C\_B v\_B = C\_B X\_A U\_{BA} E\$、となる。しかし、成分 B が希薄、すなわち精製を目的とし、\$v\_B \gg v\_A\$ (この条件が満たされないと精製効果が上がらない) の場合には \$X\_A \approx 1\$、\$U\_{BA} \approx U\_B\$ の近似が成り立つので、\$J\_B = C\_B U\_B E\$、となる。

$$\ln C = -\frac{UE}{D}(L-x) + \ln \alpha \dots\dots\dots (5)$$

この関係は、\$(UE/D)\$ のある一定値に対して Fig. 2 の実線のように表される。\$\alpha\$ は不純物の濃縮端の最高濃度で、Fig. 2 の実線あるいは破線と横軸とではさまれる面積を等しいと置くことによって得られ (この時 \$x=0\$ では近似的に \$C=0\$ とする)。

$$\alpha = \frac{C_0 L U E}{D} \dots\dots\dots (6)$$

で表される。ここで、\$L\$ は素材棒の長さ、\$C\_0\$ は不純物の初濃度を表す。このように、不純物に関して、異相間の化学ポテンシャルの差が駆動力となって分離を起し、平衡状態に達する化学精製とは対照的に、エレクトロトランスポートによる精製では、平衡状態にある一つの相に外部からエネルギー勾配を与えて強制的に分離を引き起こし、平衡状態ではなく定常状態において最大の精製効果が得られる特徴がある。

定常状態に達するためには、理論的には無限時間を要する。したがって、精製を目的にする場合には、定常状態の濃度分布から若干量離れた濃度分布に達するまでの時間を対象にする方が現実的である。このような観点から、PETERSON<sup>39)</sup> は \$UE/D\$ をパラメーターにして、精製時間 (\$t\_s\$) に関して (7)式および (8)式を与えた。

(i) \$UE/D > 2\$ の場合 (精製時間を、素材棒のうち精製された側の 75% の濃度分布が定常状態のその 1% 以内になるのに要する時間、とする。この条件は、拡散速度に比べてエレクトロトランスポートの速度が速いことを意味する。)

$$t_s = 1.25 \frac{L}{UE} \dots\dots\dots (7)$$

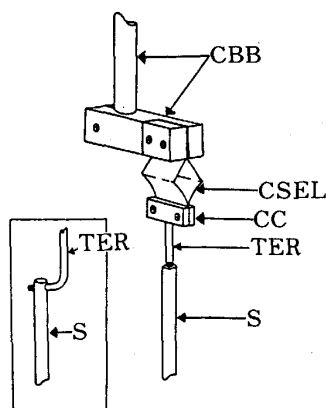
素材棒の長さ (\$L\$) を長くすれば、(5)式と (6)式より精製効果は上がるが、(7)式よりそれだけ精製時間は長くなることがわかる。

(ii) \$UE/D < 1\$ の場合 (精製時間を、素材棒全体にわたっての濃度分布が定常状態のその 5% 以内になるのに要する時間、とする。この条件が満たされる時には、定常状態は主として拡散により支配される。)

Table 2. Results of solid state

Element	Initial rod concentration (at. ppm)											
	Sc	Y			La	Pr	Nd		Gd			Tb
C	168	290	N.A.	1 258	116	1 000	84	156	320	118	1 000	N.A.
H			8 539	1 334	695		571		1 560	157	4	588
N	96		3 236	127	297	500	21	560	11	180		340
O	309	3 400	18 500	4 334	521	4 700	360	410	550	491	5 000	3 775
Ag		0.8										
Al	< 2	2.0	72		< 5	50		2	4	6	155	18
B		< 0.3	58									
Ca		< 6.7	< 22			6		0.6		8	< 3	
Cd		< 0.3	< 24									
Cl		5.1		< 25			6	0.1	N.A.			3.5
Co		< 0.1	2					< 0.03				0.5
Cr	1		137				2.6		2	30		
Cu	7	0.9	140	< 2	< 2	15	3	1	2	7	15	20
F	177		8 189	< 94	139	30		0.5		951	2	
Fe	28	1.5	239		5	10	11	11	10	3	100	55
Hg									1			
K		230	7					0.05			1	
Li		< 0.1	< 13			20						
Mg	< 4	1.2	< 18					< 0.9		65		3.5
Mo		< 1										
Na		240	77								1	
Ni	23	< 0.3	379		5	75		< 0.7	8	19	2	
S						15		< 0.9			< 7	
Si		2.3	174	< 5	< 5	15	< 6	1	2	< 11	23	5
Ta	99	7.8	< 29	< 4			88	1	2	3	3	
Ti	< 2		17					< 0.4	2		0.7	
V		1.2	< 5									
W	4			< 1					5	9		
Zn		< 0.3	< 136								1.2	
Zr	< 2		8 772					0.06	9			
Ce	3			3			3.6	0.3	0.4		0.7	4
Dy	3							≤ 0.2			2.2	
Er	2	< 1								< 1		
Gd	4	< 1	< 1					< 3				1
Ho	12		< 54					≤ 0.2				
La	8	< 1						0.3		27	0.7	15
Lu	55		< 3								1	
Pr	3				< 3			0.5			4	6
Sc	< 1				< 3			0.03				380
Tb			< 51				< 4.3	< 0.3				
Y							< 2	0.1		< 9	17	60
C+H+N+O at. %	> 56.3	> 88.0	> 61.9	> 98.3	> 90.3	> 96.3	> 88.9	> 98.1	> 98.1	> 45.2	> 94.6	> 89.2
Type of atmosphere		5×10 <sup>-10</sup> Torr	Argon	1×10 <sup>-7</sup> Torr	V.	1×10 <sup>-10</sup> Torr	380 Torr Argon	UHV.		Helium	UHV.	UHV.
Temperature (°C)	1 215~1 440	1 160	1 370	1 175	810~895	810	820~863	840~888	1 030	1 245	1 100	1 050
Time (h)		500	200	190		520	500	789	1 272	150	310	350
Reference	41	42	29	43	44	45	46	47	46	48	40	49

N. A. : Not Available V. : Vacuum UHV. : Ultrahigh vacuum (<10<sup>-9</sup> Torr)



CBB : Copper bus bar from the main current feedthroughs into the chamber CSEL : Copper sheet expansion link CC : Copper clamps TER : Tantalum electrode rod S : Sample The tantalum electrode rod is screwed into the side of the sample, as shown in inset

Fig. 3. Electrode assembly.

$$\frac{Dt_s}{L^2} = 0.4 \dots \dots \dots (8)$$

#### 4. 装 置

電極アセンブリーと素材棒試料を納める超高真空容器と電源から構成される。容器内は、試料の蒸気圧に応じて、10<sup>-9</sup> Torr 以下の超高真空あるいはそれに匹敵する高純度の不活性ガス雰囲気中に保たれ、素材棒試料は直流通電によるジュール熱により 0.8~0.95 T<sub>M</sub> の温度に保持される。超高真空容器と電源の基本構成は JORDAN と JONES<sup>40)</sup> によって示されており、その後の改良はもっぱら電極アセンブリーについて行われた。Birmingham 大学で用いられている電極アセンブリーの一例を Fig. 3 に示す<sup>32)</sup>。素材棒試料と電極との接続部、素材棒試料の加熱・冷却時における伸縮を吸収するための波状リンクなどに工夫が凝らされている。素材棒試料の準備など

electrotransport purification studies.

Lu	Processed rod concentration (at. ppm)												
	Sc	Y			La	Pr	Nd		Gd			Tb	Lu
1 020		N. A.	N. A.	888			64	N. A.	60	26	105	N. A.	874
187		N. A.	476	51		100	N. A.	10	468			350	
5 194		<224	1 889	500		1 000	N. A.	130	22	6		180	75
< 65		0.2							29	59	108	260	459
< 44		< 0.1							< 0.07			60	
< 34		< 0.5					10						
< 28		< 0.1					< 0.5		0.63				
< 94		1.2					2		0.37				
		< 0.03					< 0.6		0.13			10	
		0.3							0.22				
		8.0							2.1				
< 72		< 0.1										< 3	
		1.0											
< 30		< 0.3										4	
		7.0							0.17				
< 62		< 0.1					4					19	
< 193		0.3					60		0.84				
		1.5							1.9				
		0.2							<0.08				
		< 0.1							4.3				
< 10							4.7		5.7			6	
		< 0.3					< 2		1.7			1.5	
		< 0.3										18	
< 19		< 0.3					8					4	
< 197							4					30	
												100	
>88.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UHV.		$5 \times 10^{-10}$ Torr	Argon	$1 \times 10^{-7}$ Torr	V.	$1 \times 10^{-10}$ Torr	380 Torr Argon	UHV.		Helium	UHV.	UHV.	UHV.
1 150		1 160	1 370	1 175	810~895	810	820~863	840~888	1 030	1 245	1 100	1 050	1 150
168		500	200	190		520	500	789	1 272	150	310	350	168
50		42	29	43	44	45	46	47	46	48	40	49	50

を含めた実験方法の詳細については、CARLSON と SCHMIDT<sup>1)</sup> および FORT<sup>32)</sup> の報告ならびに後述する個々の文献を参照されたい。

5. 理論と実験による精製効果の比較

従来行われた SSE 法による精製に関する研究において、原材料として用いられた希土類金属中の不純物濃度を一括して Table 2 の左半分に示した。Sc および初期の研究で用いられた Y<sup>29)</sup> と Gd<sup>48)</sup> を除くと、侵入型元素 (C, H, N, O) が、原子百分率で、全体の不純物の 90% 以上を占めている。そのため、希土類金属のエレクトロトランスポートでは、これらの侵入型元素が主要な研究対象となっている。

5.1 理論による精製効果

(5)式により素材棒の長さ方向における不純物の定常濃度分布を求めるためには U/D の値が必要である。

Table 3 に、今までに報告されている 5 種の希土類金属における C, N, O の U および D の実測値と U/D の値を示した。Y 中の C を除くと、希土類金属における U/D の値は、Table 4 に示した高融点金属中のそれに比べて、かなり大きい。このことから、SSE 法は希土類金属の侵入型元素の除去に適した手段といえよう。

Table 3 に示した U/D の値には 1 のオーダー (Y 中の C) から 100 のオーダー (La 中の O) までの拡がりがある。そこで、E を  $0.1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  として、UE/D が 0.1~10.0 の間の種々の値をとる場合について (5) 式の関係を図示すると、Fig. 4 のようになる。同図では、L を 10 cm、Table 3 に示した C, H, N, O の初濃度を考慮して C<sub>0</sub> を 5 000 および 1 000 at. ppm としているが、C<sub>0</sub> の値が 1 桁下がると、縦軸の log C の値が 1 だけ小さくなる。したがって、精製後の母材中の不純物濃度をできるだけ低くするためには、その初濃度の低いことが必要条件で

Table 3. Electrotransport parameters for interstitial solute atoms in rare earth metals at different temperatures.

Metal	Temperature (°C)	$U (10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$			$D (10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			$U/D (V^{-1})$			Reference
		C	N	O	C	N	O	C	N	O	
Sc	1215	1.5	3.0		0.05	0.062		30	48		41
	1225			13			0.28			46	
	1295	5.2	4.8		0.16	0.25		33	19		
	1300			24			1.3			18	
	1360		41			1.4			29		
	1370			157			6.6			24	
	1375	42			1.5			28			
	1420			170			17			10	
Y	1175	2.2	3.9	3.0	0.9	0.1	0.6	2.4	39	5.0	43
	1235	6.0	3.0	8.6	1.4	0.3	0.97	4.3	10	8.9	
	1350	15.5	10.3	20.2	—	0.53	1.10	—	19	18	
	1460	36.1	23.0	31.6	5.0	3.80	2.60	7.2	6.1	12	
La	810( $\beta$ )	1.4	1.1	9	0.047	0.046	0.066	30	24	136	44
	850( $\beta$ )	1.9	1.5	16	0.074	0.052	0.17	26	29	94	
	895( $\gamma$ )	13	13	71	0.76	0.46	1.3	17	28	47	
Gd	1050( $\alpha$ )	1.5	2.1	9.6	0.06	0.09	0.38	25	23	25	48
	1125( $\alpha$ )	1.7	4.8	17	0.16	0.19	0.67	11	25	25	
	1200( $\alpha$ )	6.8	6.6	22	0.23	0.27	0.87	30	24	25	
	1245( $\beta$ )	19	—	—	1.2	—	—	15	—	—	
	1265( $\beta$ )	20	40	64	1.2	0.83	6.9	17	48	9.3	
Lu	1150	2.0	4.0	16	0.10	0.20	0.5	20	20	32	50
	1330	2.2	6.9	27	0.12	0.30	1.3	18	23	21	
	1450	4.2	14	39	0.16	0.59	3.0	26	24	13	
	1600	5.5	22	71	0.17	0.63	5.1	32	35	14	

Table 4. Typical values  $U/D$  for interstitial solute atoms in metals with high melting temperatures.

Metal	Temperature (°C)	$U/D (V^{-1})$			Reference
		C	N	O	
Ti	1335	-2.2	—	1.2	21
	1575	-0.74	0.32	3.0	
Zr	1625	<1.3	10	9.3	22
	1800	<0.57	4.7	11	
Hf	1710	7.8	11	9.4	24
	2000	2.7	5.5	6.9	
V	1650	-11	-9.7	-7.8	51
	1825	-12	-9.2	-7.0	
Nb	1920	-29	—	—	26
	2340	-7.1	—	—	
Ta	2200	-16	—	—	26
	2680	-10	—	—	
Mo	1890	-12	—	—	28
	2320	-7.8	—	—	

ある。そのためには、SSE法処理を行う前に他の方法により母材をできる限り精製しておくか、あるいはSSE法による繰返し処理が必要である。また、同図から、 $UE/D$ の値のわずかな変化が精製効果に大きな影響をおよぼすことがわかる。 $UE/D$ の値を大きくするための人為的手段は $E$ を大きくすることである。 $E$ を大きくすると素材棒の温度が上昇する。温度が高くなると、 $U$ と $D$ の値は共に大きくなるが、 $U/D$ の値にすると大きくなるものと小さくなるものがあり、概してその温度依存性は顕著ではない (Table 3 参照)。したがって、一般論でいえば、精製効果を上げるためには、後述する

素材棒の蒸発や融解を念頭において、 $E$ をできるだけ大きくすることが必要である。そのためには、素材棒を可能な限り細くして、単位体積当たりの表面積を大きくし、放熱を促進させることも有効である。また、 $E$ を大きくすれば、(7)式から明らかなように、精製時間も短縮される。

#### 5.2 実験による精製結果

SSE法により精製された結果をまとめて Table 2 の右側の欄に示した。下欄には、雰囲気、温度および精製時間が示されているが、表中精製後の濃度を表す数値には、帯域精製後 SSE法を行った結果 (文献 46) の Nd と Gd) や SSE法を2度繰り返した結果 (文献 49) の Tb) なども含まれているので、実験条件の詳細については個々の文献を参照されたい。表中、精製後の不純物濃度については空欄が多い。このことは SSE法による希土類金属の精製に関する研究が完成の域にはほど遠いことを意味しており、この表を見れば、目的に応じて、どの不純物について研究すべきか一目瞭然である。

ここで、理論による精製効果 (Fig. 4) と実験による精製結果 (Table 2) を比較する。Table 2 で、例えば、Lu 中の 5194 at. ppm の O は、理論では、 $U/D$  が 32 (Table 3) であるから、精製されるカソード側では 1 at. ppm よりはるかに低い濃度になるはずであるが、実験では、459 at. ppm までしか低下していない。その他の希土類金属中の C, N, O についてもすべて同じ傾向が認められる。このように、実験による精製結果が理論による予測値に達しない理由として次のようなことが考えられ、それに対する対策が立てられつつある。

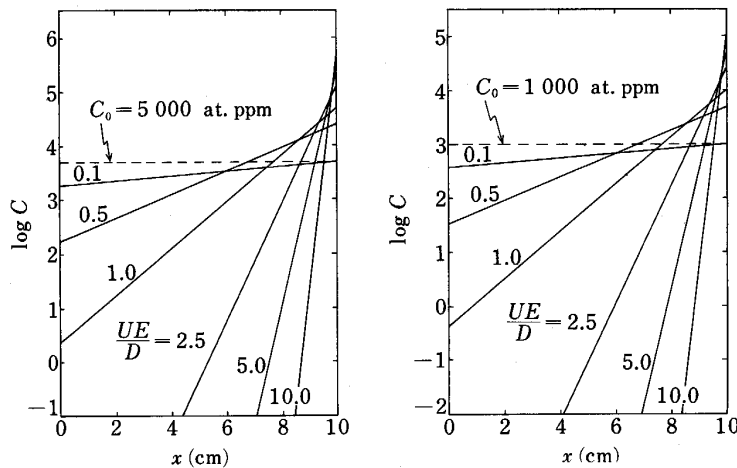


Fig. 4. Schematic illustration of  $\log C$  as a function of distance ( $x$ ) for various constant values of  $UE/D$  in eq. (5).

(i) 雰囲気からの汚染

これを避けるためには、 $10^{-11}$  Torr のオーダの超高真空あるいは超高純度化された不活性ガスの使用が不可欠である。

(ii) 不均一温度分布による不純物原子のサーモトランスポート

電極と素材棒間の反応や不純物の移行を防ぐために、この部分の温度を素材棒の中心部より低く保つと、(4)式右辺の第3項に示したサーモトランスポートの効果が現れ、精製されたカソード側において、低温部から高温部へ向かって不純物原子の流れが生ずる。これを防ぐためには素材棒全体にわたって温度を均一に保つことが必要である。

(iii) 電極からの汚染

素材棒全体を高温に保持することにより生じる電極からの汚染を防ぐために、電極材として超高純度の Ta を使用することが推奨されている。それは、比較的高純度品が得られやすいこと、融点が高いこと、加工が容易なこと、かなりの高温まで多くの金属と反応しないこと、などの特徴のほかに、Ta 中の侵入型元素 (C, H, N, O) がエレクトロトランスポートにより、希土類金属の場合とは逆のカソード方向に移動することが知られている<sup>26)27)52)53)</sup> ためである。O の含有量の高い Ta を使用する場合には、O の化学ポテンシャルの差により電極材から素材棒への O の移行の起こる可能性があるため、注意を要する。事実、Ta 中の O は Y に移ることが知られている<sup>39)</sup>。

(iv) 介在物の存在

精製前の原材料中に介在物 (酸化物, 炭化物, 窒化物など) が存在する場合には、介在物中の不純物イオンの易動度は金属中のそれに比べてはるかに小さいので、精製効果が上がらない。しかし、SSE 法による精製中、濃縮端において不純物濃度が飽和に達し、そこではじめて介在物が生成するような場合には、不純物濃度の飽和値以上への増加を防ぐので、Back diffusion を減少させ

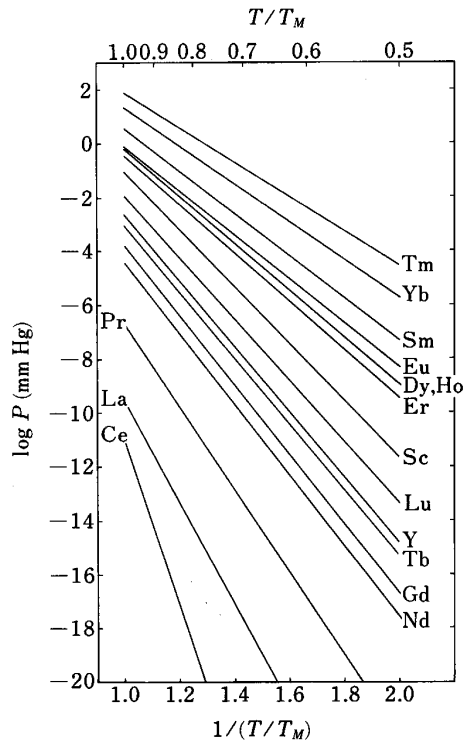


Fig. 5. Vapor pressures of rare earth metals in their solid state as a function of  $T/T_M$ ,  $T_M$  is the absolute temperature at the melting point.

るプラスの効果がある。

(v) 分析試料の表面汚染

精製後分析に至る過程での試料の取扱いに細心の注意を払う必要がある。

6. 希土類金属の精製条件の検討

HULTGREN ら<sup>54)</sup> の集録した希土類金属の蒸気圧表から  $\log P$  (mmHg) =  $\{a/(T/T_M)\} + b$  ( $P$ : 蒸気圧,  $a$  と  $b$ : 定数) の関係を求め、図示すると、Fig. 5 のようになる。融点近傍 ( $(T/T_M) \approx 1$ ) では、16 種の希土類金属 (蒸気圧データのない Pm を除く) のうち半数の 8 種の金

Table 5. Temperatures at which the vapor pressures of the rare earth metals are  $7.5 \times 10^{-7}$  and  $4.0 \times 10^{-3}$  mmHg, respectively, and estimation of SSE processing conditions at those temperatures in vacuum and 0.7 atm argon, respectively.

Metal	$P_X = 7.5 \times 10^{-7}$ mmHg for vacuum						$P_X = 4.0 \times 10^{-3}$ mmHg for 0.7 atm Ar				
	$T_v$ (K)	$\frac{T_v}{T_M}$	$\dot{n}_X$ ( $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )	$t_5$ (h)	$E$ ( $V \cdot cm^{-1}$ )	$t_s$ (h)			$T_v$ (K)	$\frac{T_v}{T_M}$	$E$ ( $V \cdot cm^{-1}$ )
						C	N	O			
Sc	1226	0.68	$8.36 \times 10^{-9}$	795	0.069	2516	1435	387	1607	0.89	0.19
Y	1397	0.78	$1.10 \times 10^{-8}$	902	0.11	278	210	126	1799	1.0	0.28
La	1193	1.0	$1.49 \times 10^{-11}$	$9.17 \times 10^5$	0.062				1193	1.0	0.062
Ce	1071	1.0	$7.68 \times 10^{-14}$	$1.96 \times 10^8$	0.041				1071	1.0	0.041
Pr	1204	1.0	$3.64 \times 10^{-9}$	4139	0.065				1204	1.0	0.065
Nd	1142	0.89	$1.55 \times 10^{-8}$	1008	0.052				1289	1.0	0.084
Sm	727	0.54	$1.99 \times 10^{-8}$	840	0.0075				978	0.73	0.028
Eu	629	0.58	$2.15 \times 10^{-8}$	542	0.0036				853	0.78	0.016
Gd	1343	0.85	$1.49 \times 10^{-8}$	1178	0.098	177	89	161	1585	1.0	0.18
Tb	1304	0.80	$1.52 \times 10^{-8}$	1200	0.088				1630	1.0	0.20
Dy	1002	0.60	$1.76 \times 10^{-8}$	1076	0.031				1345	0.80	0.099
Ho	1041	0.60	$1.74 \times 10^{-8}$	1120	0.036				1398	0.80	0.11
Er	1099	0.61	$1.70 \times 10^{-8}$	1187	0.045				1477	0.82	0.14
Tm	807	0.44	$2.00 \times 10^{-8}$	1037	0.012				1089	0.60	0.043
Yb	534	0.49	$2.49 \times 10^{-8}$	622	0.0014				718	0.66	0.0070
Lu	1415	0.73	$1.54 \times 10^{-8}$	1418	0.12	827	241	83	1860	0.96	0.32

$T_M$ : Melting temperature (K)  $\dot{n}_X$ : Vaporization rate of the rare earth metal,  $X$   $t_5$ : Approximate time to loss 5% of an SSE sample rod by volatilization at the particular temperature in vacuum  $E$ : Unit electric field calculated by using the FORT formula for a sample 10 cm in length and 0.64 cm in diameter  $t_s$ : Approximate time to approach steady state at the particular temperature for carbon, nitrogen and oxygen impurities calculated by using the PETERSON formula for a sample 10 cm in length and 0.64 cm in diameter  
 $T_v/T_M = 1$  means that temperatures of  $T_v$  are in excess of melting point

属が 0.1 mmHg 以上の蒸気圧を有する。5・1 節で、単に精製効果を上げるためには、できるだけ  $E$  を大きくすること、したがって必然的に高温にすることが有効であることを述べた。しかし、上記のように蒸気圧の高い希土類金属を SSE 法で精製する場合には、蒸発損失を考慮する必要が生じる。すなわち、精製温度と雰囲気は精製効果と蒸発損失の兼ね合いで選択されるべきであろう。以下、この点に着目し、既存のデータを基にして、まだ研究の行われていない希土類金属も含めて、全希土類金属の精製条件の検討を試みる。ただし、以下の考察では、素材棒の大きさを、直径 0.64 cm、長さ 10 cm とする。この大きさの素材棒を用いて以下の考察に好都合な一連の研究が行われているからである。

ところで、 $7.5 \times 10^{-7}$  mmHg 以下の蒸気圧を呈する金属は真空中で、また、 $4.0 \times 10^{-3}$  mmHg 以下の蒸気圧を示す金属は 0.7 atm の Ar 雰囲気中で、事実上蒸発損失を起こさないことが報告されている<sup>32)</sup>。そこで、これらの値をガイドラインとして、それぞれの希土類金属について、両者の蒸気圧の値を示す時の温度 ( $T_v$ ) と  $T_v/T_M$  値を Fig. 5 から求め、Table 5 に示した。次に、温度  $T_v$  における希土類金属の蒸発速度を Hertz-Langmuir-Knudsen の式<sup>55)</sup>

$$\dot{n}_x = \beta \left[ \frac{M_x}{R\pi RT} \right] \cdot P_x \dots\dots\dots (9)$$

より計算し、重量で素材棒の 5% が蒸発損失するに要する時間  $t_5$  を求めた。ここで、 $\beta$  は Langmuir 蒸発係数(ここでは 1 とした)、 $M_x$  と  $P_x$  はそれぞれ希土類金属  $X$  の原子量と蒸気圧である。ただし、0.7 気圧の Ar 雰囲気のように、気相の圧力が高くなると、蒸発速度は (9)

式ではなく、気相側の物質移動により支配されることが知られている<sup>56)57)</sup>。この場合には、気相側物質移動係数が求められていないと蒸発速度を計算することができない。さらに、 $T_v$  の温度を保持するに必要な  $E$  の値を FORT の実験式<sup>32)</sup>

$$E = 8 \times 10^{-11} (T_v - 273)^3 \dots\dots\dots (10)$$

より求め、Table 3 に示した  $U$ ,  $D$ ,  $U/D$  の値を用いると、(7)式あるいは(8)式により、精製時間 ( $t_s$ , 定常状態に達するまでの時間) が計算される。このようにして求められた値もまとめて同表に示した。(7)式あるいは(8)式より明らかなように、精製時間は、 $U/D$  ではなく、 $U$  あるいは  $D$  の個々の値に直接依存する。前述したように、 $U/D$  の温度依存性は顕著ではないが、 $D$  および  $U$  のそれはきわめて大きい。そのため、Table 3 に示した温度範囲から大きく離れた  $T_v$  に対する  $t_s$  を計算することは不可能であった。 $P_X = 4.0 \times 10^{-3}$  mmHg の場合の  $t_s$  が示されていないのは、この理由による。SSE 法の理論を支配する基本データの蓄積が望まれるところである。

Table 5 に示したデータから、(i)  $t_5 \gg t_s$  であること、(ii)  $E$  が大きいこと、をよりどころに個々の希土類金属の精製条件を検討する。Y, La, Ce, Pr, Gd, Tb, Lu の場合には、表示された  $T_v$  の温度 ( $T_v/T_M = 1.0$  の希土類金属では、融点以下で可能な限り的高温) で超高真空を適用して精製することが可能であろう。Sc, Dy, Ho, Er では不活性雰囲気の適用が必要と思われる。Nd の精製条件は超高真空にすべきか不活性雰囲気にすべきか迷うところである。Sm, Eu, Tm, Yb では、不活性雰囲気下で蒸発損失を押さえても、 $T_v$  が低く、 $E$  の値



がきわめて小さいので、精製時間が極度に長くなることが予想される。この4元素については、蒸発損失を押さえる画期的な方法でも見出されない限り、SSE法による精製は困難であろう。

## 7. おわりに

金属の高純度化に一般解はない。個々の金属の性質およびその中に含まれている不純物の種類と量に合わせて、化学的・物理的精製法が多段に組み合わせられる。SSE法は、活性金属、とくに希土類金属とアクチナイド金属を対象にして、それでもなおかつ除去しえない不純物（主に、侵入型元素のC, H, N, O）を取り除くための最終手段として位置付けられる。それだけに、純金属のもつ未知機能の発現を左右する重要な精製法である。しかしながら、本稿で取り上げた希土類金属に関していえば、Table 3に示したように、既存技術による精製後の侵入型不純物濃度は100 at. ppm以上で、仮りに高純度金属とは言いがたい。一桁、欲を言えば二桁以上低くすることが望まれる。そのためには、定常精製を基本とする既存技術の大幅な改善、さらには定常精製を打破する新しい技術の出現が必要である。

後に掲げた文献欄を見れば明らかのように、我が国の研究者はこの分野の研究に全くタッチしていないと言っても過言ではない。科学技術庁では、昭和61年度の科学技術振興調整費により、「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」を実施した。これを契機に、各地で討論会や研究会が頻繁に開催されるようになったが、基礎研究の大幅な立ち後れは否めない。先端技術に関しては先進諸外国においても機密保持の姿勢が厳しく、SSE法による希土類金属の高純度化の分野も例外ではない。我が国独自の技術開発が強く要望される。

SSE法は、精製効果のみならず、結晶粒度の成長にも寄与することが知られており、希土類金属の単体や合金の良質な単結晶作製法としても注目されている。しかし、この件については、紙面の都合上割愛せざるをえなかった。興味ある読者は文献<sup>32)58)59)</sup>を参照されたい。

著者は、以前よりこの分野に常に関心を抱いていたが、直接研究に携っている者ではない。浅学のため、独断と偏見にわたる部分もあろうかと思う。読者のご教示とご叱正を賜れば幸いである。最後に、この分野のいっそうの発展を祈願して筆を置く。

## 文 献

- 1) O. N. CARLSON and F. A. SCHMIDT: *J. Less-Common Metals*, **53** (1977), p. 73
- 2) M. GERARDIN: *Compt. rend.*, **53** (1861), p. 727
- 3) K. E. SCHWARZ: *Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen* (1940) [Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig]
- 4) W. JOST: *Diffusion in Solids, Liquids and Gases* (1952) [Academic Press, New York and London]
- 5) W. SEITH: *Diffusion in Metallen: Platzwechselreaktionen*, 2nd. ed. (1955) [Springer Verlag, Berlin]
- 6) W. SEITH and H. WEVER: *Z. Elektrochem.*, **57** (1953), p. 891
- 7) H. WEVER and W. SEITH: *Z. Elektrochem.*, **59** (1955), p. 942
- 8) R. E. HUMMEL: *Electro- and Thermo-transport in Metals and Alloys*, ed. by R. E. HUMMEL and H. B. HUNTINGTON (1977), p. 93 [AIME, New York]
- 9) Th. HEUMANN: *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, 1 (1959), paper 2C [Her Majesty's Stationary Office, London]
- 10) J. VERHOEVEN: *Met. Rev.*, **8** (1963), p. 311
- 11) A. LODDING: *Encyclopedia of Electrochemistry* (1964), p. 491 [Reinhold Publishers, New York]
- 12) H. B. HUNTINGTON: *Encyclopedia of Electrochemistry* (1964), p. 496 [Reinhold Publishers, New York]
- 13) H. B. HUNTINGTON: *Diffusion in Solids*, ed. by A. S. NOWICK and J. J. BURTON (1975), p. 303 [Academic Press, San Francisco]
- 14) J. N. PLATT and R. G. R. SELLORS: *Electrotransport in Metal and Alloys*, ed. by F. H. WÖHLBIER (1973) [Trans. Tech. SA, Riehen]
- 15) 小岩昌宏: 日本金属学会会報, **6** (1967), p. 159
- 16) 小岩昌宏: 金属学会セミナー“拡散の基礎と応用”(日本金属学会編) (1984), p. 69
- 17) 河村和孝, 岡田雅年: *電気化学*, **35** (1967), p. 610
- 18) 吉川明静: 日本金属学会会報, **14** (1975), p. 513
- 19) J. H. De BOER and J. D. FAST: *Rec. Trav. Chim.*, **59** (1940), p. 161
- 20) J. D. VERHOEVEN: *J. Met.*, **18** (1966), p. 26
- 21) O. N. CARLSON, F. A. SCHMIDT and R. R. LICHTENBERG: *Metall. Trans. A*, **6** (1975), p. 725
- 22) F. A. SCHMIDT, O. N. CARLSON and C. E. SWANSON, Jr.: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 1371
- 23) R. H. ZEE, G. J. C. CARPENTER and F. A. SCHMIDT: *Scr. Metall.*, **18** (1984), p. 489
- 24) O. N. CARLSON, F. A. SCHMIDT and J. C. SEVER: *Metall. Trans.*, **4** (1973), p. 2407
- 25) O. N. CARLSON, F. A. SCHMIDT and D. G. ALEXANDER: *Metall. Trans.*, **3** (1972), p. 1249
- 26) F. A. SCHMIDT and O. N. CARLSON: *J. Less-Common Metals*, **26** (1972), p. 247
- 27) R. KIRCHHEIM and E. FROMM: *Acta Metallurgica*, **22** (1974), p. 1397
- 28) F. A. SCHMIDT and O. N. CARLSON: *Metall. Trans. A*, **7** (1976), p. 127
- 29) J. M. WILLIAMS and C. L. HUFFINE: *Nucl. Sci. Eng.*, **9** (1961), p. 500
- 30) O. N. CARLSON, F. A. SCHMIDT and D. T. PETERSON: *J. Less-Common Metals*, **39** (1975), p. 277
- 31) O. N. CARLSON and F. A. SCHMIDT: *J. Less-Common Metals*, **53** (1977), p. 73
- 32) D. FORT: *J. Less-Common Metals*, **134** (1987), p. 45
- 33) H. B. HUNTINGTON and A. R. GRONE: *J. Phys. Chem. Solids*, **20** (1961), p. 76
- 34) V. B. FICKS: *Soviet Phys.-Solid State*, **1** (1959), p. 14
- 35) C. BOSVIEUX and J. FRIEDEL: *J. Phys. Chem. Solids*, **23** (1962), p. 123
- 36) R. S. SORBELLO: *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (1973), p. 937
- 37) P. S. HO: *J. Phys. Chem. Solids*, **27** (1966), p. 1331
- 38) P. G. SHEWMON: *Diffusion in Solids* (1963) [McGraw-Hill, New York]
- 39) D. T. PETERSON: *Electro- and Thermo-transport in Metals*

- and Alloys, ed. by *R. E. HUMMEL* and *H. B. HUNTINGTON* (1977), p. 54 [AIME, New York]
- 40) *R. G. JORDAN* and *D. W. JONES*: *J. Less-Common Metals*, **31** (1973), p. 125
- 41) *F. A. SCHMIDT* and *O. N. CARLSON*: *J. Less-Common Metals*, **50** (1976), p. 237
- 42) *V. T. VOLKOV*, *T. V. NIKIFOROVA*, *A. M. IONOV*, *A. N. PUSTOVIT* and *G. G. SIKHARULIDSE*: *J. Less-Common Metals*, **79** (1981), p. 199
- 43) *O. N. CARLSON*, *F. A. SCHMIDT* and *D. T. PETERSON*: *J. Less-Common Metals*, **10** (1966), p. 1
- 44) *F. A. SCHMIDT*, *G. A. MARTSCHING* and *O. N. CARLSON*: *J. Less-Common Metals*, **68** (1979), p. 75
- 45) *C. M. MUIRHEAD* and *D. W. JONES*: *J. Less-Common Metals*, **50** (1976), p. 73
- 46) *D. FORT*: *J. Less-Common Metals*, **134** (1987), p. 27
- 47) *P. G. MATTOCKS*, *C. M. MUIRHEAD*, *D. W. JONES*, *B. J. BEADRY* and *K. A. GSCHNEIDER, Jr.*: *J. Less-Common Metals*, **53** (1977), p. 253
- 48) *D. T. PETERSON* and *F. A. SCHMIDT*: *J. Less-Common Metals*, **29** (1972), p. 321
- 49) *R. G. JORDAN* and *D. W. JONES*: *J. Less-Common Metals*, **42** (1975), p. 101
- 50) *D. T. PETERSON* and *F. A. SCHMIDT*: *J. Less-Common Metals*, **18** (1969), p. 111
- 51) *F. A. SCHMIDT* and *J. C. WARNER*: *J. Less-Common Metals*, **13** (1967), p. 493
- 52) *A. HEROLD*, *J. F. MARECHE* and *J. C. RAT*: *C. R. Acad. Sci., Paris*, **273** (1971), p. 1736
- 53) *T. V. NIKIFOROVA* and *V. T. VOLKOV*: *J. Less-Common Metals*, **115** (1986), p. 91
- 54) *R. HULTGREN*, *P. O. DESAI*, *D. T. HAWKINS*, *M. GLEISER*, *K. K. KELLEY* and *D. D. WAGMAN*: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements* (1973) [ASM, Ohio]
- 55) *O. KNACKE* and *I. N. STRANSKI*: *Progress in Metal Physics*, ed. by *B. CHARMERS* and *R. KING*, **6** (1956), p. 181 [Pergamon, London]
- 56) *R. G. WARD*: *J. Iron Steel Inst.*, **201** (1963), p. 11
- 57) *R. HARRIS*: *Metall. Trans. B*, **15** (1984), p. 251
- 58) *R. G. JORDAN*: *Contemp. Phys.* **15** (1974), p. 375
- 59) 田沼静一: *固体物理*, **12** (1977), p. 299