様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　 ６ 月 ２１ 日現在

機関番号：８２６２６
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2020～2023
課題番号：２０Ｋ０５０７２

研究課題名（和文）希土類合金粒子の湿式合成技術開発による形状制御された希土類合金粒子の創製

研究課題名（英文）Synthesis of shape-controlled rare earth alloy particles through the development of a wet synthesis technique

研究代表者

岡田　周祐（Okada, Shusuke）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：９０７１２４８０

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：溶融塩を用いた低温での還元拡散プロセスにより、まだ選択性は低いものの針状の希土類合金粒子が合成できることを示した。また、Sm-Fe系での検討において、得られた針状希土類粒子は通常の冶金プロセスでは生成しないSm2Fe14B相に類似の結晶構造であることがわかり、低温かつ湿式の希土類合金粒子製造プロセスには新たな準安定相化合物の生成の可能性があることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義
希土類合金は磁石など、非常に高機能な材料であるが、希土類元素の反応性の高さゆえに希土類合金粒子の形状を精密に制御することは達成されていなかった。本研究により針状の希土類合金粒子を合成できる可能性を示すことができた。これまでにない高機能な希土類合金粒子合成へとつながることが期待される。

研究成果の概要（英文）：It was demonstrated that the synthesis of needle-shaped rare earth alloy particles by a low-temperature reduction-diffusion process using molten salts. In the study on the Sm-Fe system, the obtained needle-like rare earth alloy particles were found to have a crystal structure similar to the Sm2Fe14B phase, indicating that the low-temperature and wet production process has the potential to generate new metastable phase compounds.

研究分野：金属粉末合成

キーワード：希土類合金　形状制御　溶融塩

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

機能性粉末開発において“組成”、“結晶構造”、“粒子径”、“粒子表面構造”、“粒子形状”などをそれぞれ制御することで高機能な粉末が実現されている。しかしながら、希土類合金粉末においてこれらを精密に制御している例はほとんどなく、特に粒子形状を制御した希土類合金粒子の合成例はない。

我々は金属カルシウムを用いた還元拡散法による高特性希土類合金磁石粉末の合成を検討し、特に Sm-Fe-N 粒子の組成、粒径、粒子表面構造を制御し、室温で保磁力が 3T を超える、これまでにない高い保磁力を実証した。また、通常の還元拡散法においてはカルシウムを反応系中に拡散させるためにカルシウムの融点（852°C）以上まで昇温する必要があり得られる結晶相も限定されていたが、カルシウムを溶融させることのできる溶融塩などを還元拡散プロセスに導入することで還元拡散反応を 400°C程度まで低温化できることを見出している。Sm-Fe 系においてカルシウム融点以上の通常の還元拡散反応温度域では Th_2Zn_{17} 型 Sm-Fe-N が生成するが、還元拡散反応温度を 600°C程度に低温化することで、準安定相である $TbCu_7$ 型 Sm-Fe-N 異方性粉末の合成に成功している。そしてその検討の中で針状の Sm-Fe 粒子がごく一部であるが生成していることを見出しており、粒子形状制御の可能性が見出している（図 1）。

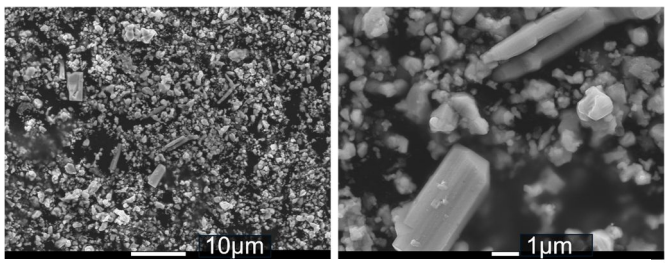


図 1　低温還元拡散プロセスで合成した粉末にごく一部含まれる針状 Sm-Fe 粒子の FE-SEM 画像

２．研究の目的

溶融塩を単なるカルシウムの溶媒とせず、湿式合成における溶媒という見方をすることもできると考えた。そこで本研究では溶融塩を用いた低温還元拡散プロセスを形状制御された希土類合金粒子合成に展開する。希土類合金粒子の生成反応をコントロールし、結晶成長方向をそろえることが出来れば形状制御された希土類合金粒子を合成できる可能性がある。形状制御された希土類合金の生成を実現し、その生成メカニズム、生成の要件を明らかにすることでより精密な制御と機能発現へとつなげる。

３．研究の方法

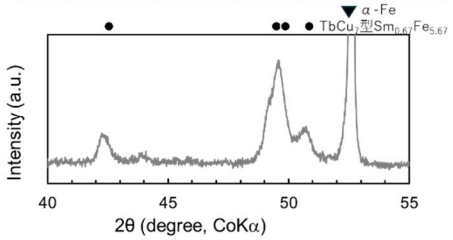
グローブボックスに接続された管状炉を用い、希土類源として無水塩化サマリウム、鉄源として無水塩化鉄、溶融塩として塩化リチウム、カルシウムを混合し、鉄製るつぼを用いてアルゴン雰囲気下で加熱し低温還元拡散反応を行った。反応後、室温まで降温し、水洗、真空乾燥を行うことでサンプル粉末を得た。一部サンプルに関しては真空乾燥後、水洗時に格子中に侵入した水素を真空アニール処理により脱水素した。

４．研究成果

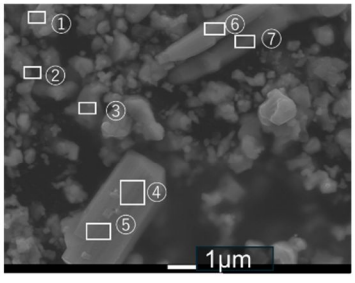
図 1 での作成条件と粉末 XRD パターン及び EDX 分析結果を図 2 に示す。XRD パターンにおけるピークは TbCu7 型 Sm-Fe とα-Fe に帰属する。一方で EDX 分析結果における不定形粒子部分のエリア①～③、および針状粒子部分の④～⑤の分析結果からわかるように針状粒子は不定形粒子に対し、Sm を多く含む傾向がみられた。低温還元拡散法における $TbCu_7$ 型 Sm-Fe 粒子合成においては XRD パターンをリートベルト解析により求めた格子定数より $SmFe_{8.5}$ 程度の組成であると想定されている（J．Rare Earths Vol．40 (2022) 1126)。対して針状粒子においては $SmFe_7$ 程度の Sm リッチな組成であることが考えられ、XRD パターンに見えていない結晶相が存在する可能性が考えられる。また、針状粒子にも前述の $SmFe_7$ 程度の粒子に加え、EDX 分析のエリア⑥－⑦に示すようにα-Fe 粒子も確認された。針状のα-Fe 粒子がなぜ生成するのかは現時点で不明で

(a)

サンプル	保持温度 (°C)	$FeCl_2$ (g)	$SmCl_3$ (g)	Ca (g)	LiCl (g)
①	650	0.5	0.5	1.0	0.9



(b)



Area	Fe at%	Sm at%
①	89.6	10.4
②	90.0	10.0
③	90.0	10.0
④	87.7	12.3
⑤	88.1	11.9
⑥	98.6	1.4
⑦	98.9	1.1

図 2 (a)プロセス条件と合成した粉末の XRD パターン、及び(b)EDX 分析結果

あるが、この針状のα-Fe粒子にカルシウムにより還元されたサマリウムが拡散・合金化することで針状のSm-Fe粒子が生成している可能性も考えられる。

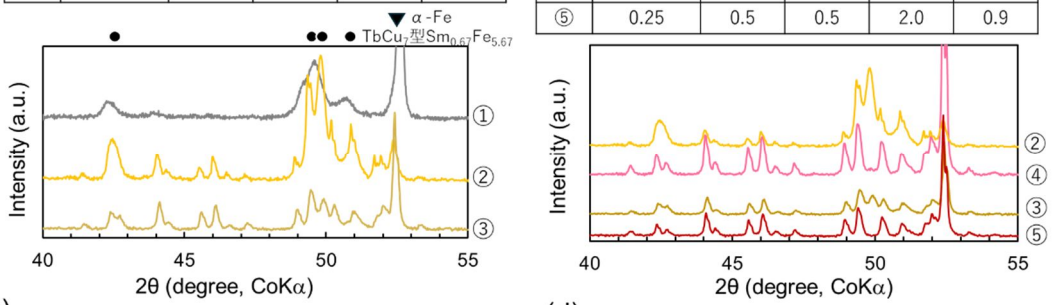
針状の粒子はファセットがみられることから単結晶となっていると思われる。そこで単結晶の結晶成長が優先されるよう昇温速度が遅くすることで針状粒子を増やすことを検討した。図3(a)に昇温速度を変えて作製した粉末のXRDパターンを示す。昇温速度を下げたとき、$TbCu_7$型Sm-Fe相に加え、異なる相が生成していることがわかった。条件を様々変えていくと図3(b)、(c)に示す通り、特にこの相はカルシウムを多く、かつ塩化サマリウムを少なくしたときに生成しており、条件調整により、サンプル④及び⑤のように新たな相を選択的に合成できることが分かった。この新たな相について、一致する結晶相を探したところ$Sm_2Fe_{14}B$相の回折パターンにα-Fe相の回折パターンを加えたパターンに一致した。ボロンは当然加えておらず、また本実験装置にてボロンを扱う検討も行っていないため、混入の可能性は考えにくい。またサンプル①や⑦のように条件によってはこの相は生成しないことも装置等からのボロンの混入ではないことを示唆している。通常の冶金法ではSm_2Fe_{14}相は生成しないが、Samataらにより自己フラックス法にて$Sm_2Fe_{14}(SmFe_7)$単結晶粒子の合成が報告されている（Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) L476)。本系においてはLiCl、原料の$FeCl_2$及び$SmCl_3$が溶融塩となり、これにカルシウムが固溶し、$FeCl_2$及び$SmCl_3$を還元しSm-Fe合金が生成するものと考えられる。液相での結晶生成がフラック法と共通するところであり、Sm_2Fe_{14}相が生成する要因である可能性がある。

(a)

サンプル	昇温速度 (°C/min)	$FeCl_2$ (g)	$SmCl_3$ (g)	Ca (g)	LiCl (g)
①	2	0.5	0.5	1.0	0.9
②	1	0.5	0.5	1.0	0.9
③	0.25	0.5	0.5	1.0	0.9

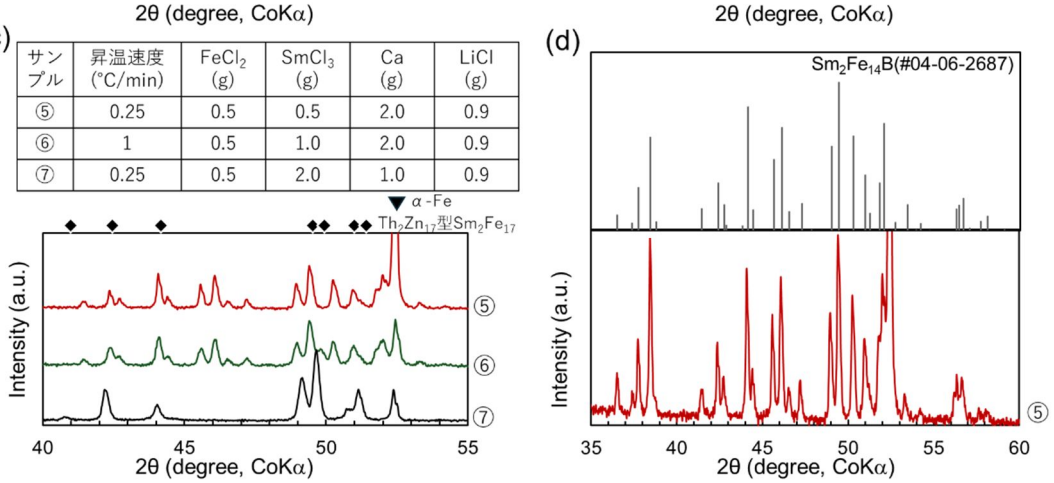
(b)

サンプル	昇温速度 (°C/min)	$FeCl_2$ (g)	$SmCl_3$ (g)	Ca (g)	LiCl (g)
②	1	0.5	0.5	1.0	0.9
④	1	0.5	0.5	2.0	0.9
③	0.25	0.5	0.5	1.0	0.9
⑤	0.25	0.5	0.5	2.0	0.9



(c)

サンプル	昇温速度 (°C/min)	$FeCl_2$ (g)	$SmCl_3$ (g)	Ca (g)	LiCl (g)
⑤	0.25	0.5	0.5	2.0	0.9
⑥	1	0.5	1.0	2.0	0.9
⑦	0.25	0.5	2.0	1.0	0.9



(e)

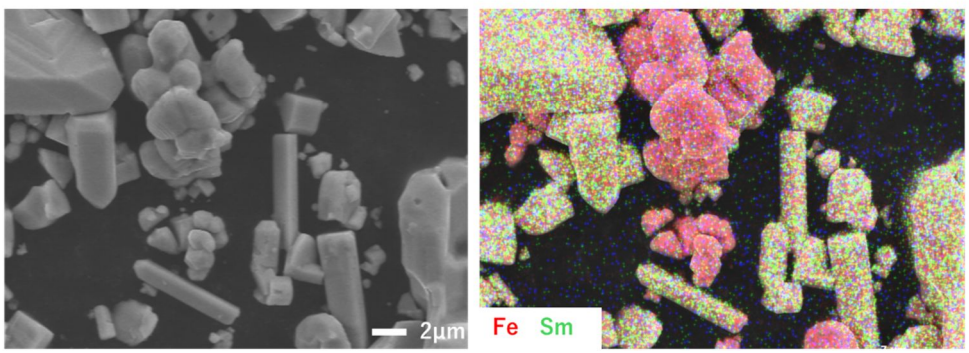


図3(a-c)各プロセス条件と得られた粉末のXRD回折パターンと(d)サンプル⑤のXRDパターンと$Sm_2Fe_{14}B$相のリファレンスパターンの比較、及び(e)サンプル⑤のFE-SEM観察とEDXマッピング像

サンプル⑤の FE-SEM 観察像および EDX 測定結果を図 3(e)に示す。球状の粒子はα-Fe 粒子であり、角ばった粒子が Sm_2Fe_{14} 相の粒子であることが確認された。針状形状の粒子も多数確認することができたが、多くの Sm_2Fe_{14} 粒子は針状ではないこと、また、多くのα-Fe 粒子が存在していることからこのままでは実用に向かない。針状希土類合金粒子を高選択的に合成する条件の検討を継続的に行っていく必要がある。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

1．著者名 ShusukeOkada, KentaTakagi	4．巻 40
2．論文標題 Novel synthesis of single-crystalline TbCu7-type Sm-Fe powder by low-temperature reduction-diffusion process using molten salt	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Journal of Rare Earths	6．最初と最後の頁 1126-1133
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jre.2021.05.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計2件（うち招待講演　0件／うち国際学会　1件）

1．発表者名 岡田 周祐、高木 健太
2．発表標題 溶融塩を用いた還元拡散法の低温化によるTbCu7 型Sm-Fe 合金微粉末の合成
3．学会等名 日本金属学会2021年秋季　第169回　講演大会
4．発表年 2021年

1．発表者名 Shusuke Okada, Kenta Takagi
2．発表標題 Synthesis of single-crystalline TbCu7-type Sm-Fe powders by reducing reduction-diffusion temperature using molten salt.
3．学会等名 MMM Intermag Joint Conference 2022（国際学会）
4．発表年 2022年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

6．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関