

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04485

研究課題名(和文)革新的磁石材料の為の新規SmFe5磁性化合物の開発

研究課題名(英文)Development of novel SmFe5 compound for new permanent magnet

研究代表者

亀川 厚則 (Kamegawa, Atsunori)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90292242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高圧合成法により、外的および内的圧力を用いてSmFe5化合物の合成法の確立を目指した。

6GPaの高圧合成法により発見したSmFe5相については、Sm:Feが1:3.5~1:5.2の組成範囲を有する相であることが分かった。一方で単相化した試料が未だ得られておらず、結晶構造の解析までには至らなかった。一方で、希土類より原子半径の小さなLiによる化学的圧縮の効果や高圧状態から常圧までの除圧速度(減圧速度)による効果によって、GPaオーダーで得られる高圧水素化物相を常圧下で安定化させることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類遷移金属系の新規磁性化合物の探索研究は、新しい磁石材料への応用が期待されている。現用で最狂磁石であるネオジム磁石の原理化合物であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bが学研されて40年近く経つが、それを凌駕する磁石は未だ発見されておらず、今回発見したSmFe5相は、結晶構造や磁気的性質の同定や解析には至らなかったが、今後の磁石材料や磁性化合物探索を開拓する期待は大きく、その学術的かつ社会的意義は大きい。また、高圧合成法により合成された希土類化合物の常圧における安定化についても切り拓いており、この合成方法が有力な探索手法として証明されたことは、学術的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to establish a method for synthesizing SmFe5 compounds using the external and internal pressures of the material by the high-pressure synthesis method. Regarding the SmFe5 phase synthesized by the high-pressure method of 6GPa, it was found that Sm: Fe is a phase having a composition range of 1: 3.5 to 1: 5.2. On the other hand, a single-phase sample has not been obtained yet, and the analysis of the crystal structure has not been completed. In addition, the high-pressure hydride phase obtained on the order of GPa is stabilized under normal pressure by the effect of chemical compression by Li, which has a smaller atomic radius than rare earth, and the effect of decompression rate from high pressure to normal pressure. I found out that I would let you.

研究分野：金属材料工学

キーワード：高圧合成法 希土類化合物 SmFe5 磁石

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現用最強磁石のNd-Fe-B系磁石(ネオジウム磁石)は、Ndや資源量の少ないDyなど希土類元素(レアアース)が用いられている。Nd, Eu, Dyなどの軽希土類の需要が今後は更に増えていく見込みである一方で、レアアース資源の中でこれら元素が偏った使用をされていることから、比較的供給量が十分なLa, CeやSmなどのレアアースを有効利用が望まれている。一方、ネオジウム磁石に次いで現有の強力なSm-Co系磁石(サマコバ磁石)は、主元素のコバルト(Co)がレアアースと同様に需給問題や、価格の高騰が顕在化しており、強力な希土類磁石の使用が窮地に立たされている。このような現状の中、資源的制約の少ないFeなど遷移金属元素(TM)は磁石性能の重要なパラメータである高磁化を有することから、Feベースで高保磁力を実現できる新規磁石材料が求められている。ところで、高い保磁力を得るためには、磁性化合物に高い結晶磁気異方性を発現させることが重要である。この為には結晶の対称性を異方性化させるだけでなく、遷移金属の3d電子状態を異方性化させる必要があり、これと相関する4f電子をもつ希土類元素(RE)は必要不可欠である。現有の強力磁石材料であるネオジウム磁石やサマコバ磁石に代わるより高性能、低コストな磁石の開発が望まれており、非ネオジウム、非コバルトの強力磁石材料の開発は喫緊の課題である。非ネオジウム系の高性能希土類磁石として知られるサマコバ磁石の磁石機能を担うのはSmCo<sub>5</sub>磁性化合物であるが、一方で平衡状態図上にSmFe<sub>5</sub>は存在しない。希土類-3d遷移金属系において1:5の金属間化合物はほぼ全てが大きな結晶磁気異方性の起源であるCaCu<sub>5</sub>型構造を有しており、仮にSmFe<sub>5</sub>が磁石材料の候補化合物となれば、資源的な制約の大きいCoに代替する安価な高性能磁石としての大きな可能性を有しており、その開発意義は大きい。

### 2. 研究の目的

本研究では、高圧合成法によりその存在が強く示唆されるSmFe<sub>5</sub>化合物の合成法の確立を目指す。この未知相合成の最適条件を見出し、単相化を目指す。得られた試料を元に結晶構造の同定を行い、磁氣的性質についても調査する。

上記目的を着実に達成させるために、高圧合成(外的圧力)の検討だけでなく、化学的圧縮(内的圧力)も利用して、SmFe<sub>5</sub>相のバルク安定化を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究の試料は原料粉末の混合圧粉体に圧力を用いた焼結法により得られる。高圧合成による外的圧力の方法および、結晶構造の内的圧力(結晶内の化学圧力とも呼ばれる)として侵入型原子を用いるために、Li元素置換のほか、水素化熱処理や窒化熱処理などについても検討する。また、Sm-Fe反応界面を増加させるために原料粉末についてより微細なSm/Fe混合体を用いることが有効であると考えられる。そこで本申請で計上した現有より高エネルギー投入可能なボールミル装置を導入し、合成の前駆体としてより微細なSm/Fe混合組織を得る。SEM-EDXによる微細組織観察と出現相の化学組成を同定する。また狙いのSmFe<sub>5</sub>相の収率を上げ、未知相の結晶構造解析や磁気特性についても取り組む。

### 4. 研究成果

Sm-Fe系の探索において、図1に示すように、状態図にはない約Sm:Fe=1:4.6の組成比を持つ中間相が出現することが分かった。結晶構造解析が未だ不十分であるが、RE-TM系を俯瞰するとこの化合物は1:5の組成比を有するCaCu<sub>5</sub>型構造を有する化合物であることが強く示唆

される（ほかの希土類系で 1:4 組成の化合物はなく、 $\text{CaCu}_5$  型化合物はラインコンパウンドではなく組成幅を有している）。 $\text{CaCu}_5$  型構造の代表的な磁性化合物として  $\text{SmCo}_5$  があり、これが高い結晶磁気異方性を有することから高性能サマコバ磁石材料として現用されている。

$\text{SmFe}_5$  は薄膜法で幾つかの報告があり高い磁気異方性が予測されているが、磁石としての応用上必須のバルク体での報告はなく本研究がバルク体で初めての結果である。現在の進捗状況として  $\text{Sm}:\text{Fe}=1:4.6$  の相の収率を上げ単相化を検討すべく合成条件を検討しており、2GPa 以下の圧力が望ましいことが示唆される結果が得られている。 $\text{Sm}/\text{Fe}$  界面で生じる中間相として出現することが、より安定であることが示唆されたため、更なる合成条件の検討を行い、 $\text{Sm}:\text{Fe}$  が 1:3.5-1:5.2 の組成範囲を有する相であることが分かった。一方で単相化試料が未だ得られておらず、結晶構造の解析には至らなかった。

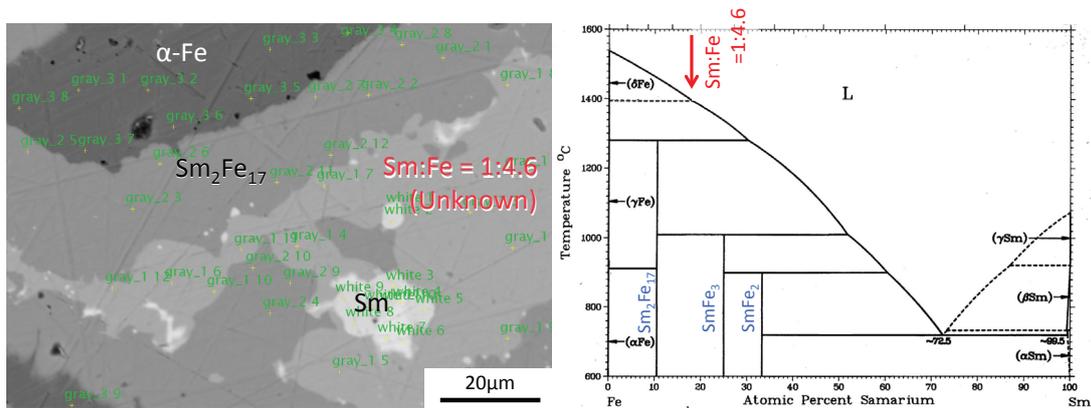


図1 Sm-Fe 系状態図と 1000°C, 2GPa で高压合成された Sm-Fe 合金の SEM 像

一方、研究代表者らは高压下で希土類サイトに Li 元素が多量に置換し、希土類より原子半径の小さな Li による化学的圧縮の効果によって、GPa オーダーで得られる高压水素化物相を常圧下で安定化させることが分かった。そこで Sm など希土類サイトに Li など原子半径が小さな元素を置換して内的圧力を得ることで、 $\text{SmFe}_5$  のより安定化についても検討を行い、また得られる相が GPa オーダーの圧力で誘起する相変態で得られるものである可能性があるため、モデリング実験として遷移金属を含まない単純な系として希土類水素化物を選択し、その高压相の安定化方法の検討と機構についても考察を行った。一方で、希土類化合物の高压相は、化学圧縮効果を期待したイオン半径の異なる Li のような添加元素だけでなく、高压状態から常圧までの除圧速度(減圧速度)についても効果があることを見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kataoka Riki, Nozaki Masashi, Kimura Toru, Sakaki Kouji, Kojima Toshikatsu, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya, Takeichi Nobuhiko, Kamegawa Atsunori	4. 巻 851
2. 論文標題 Zirconium hydride-stabilized yttrium hydride (ZSY): Stabilization of a face-centered cubic YH3 phase by Zr substitution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 156071 ~ 156071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.156071	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 -
1. 著者名 Kataoka Riki, Kojima Toshikatsu, Tada Kohei, Kitta Mitsunori, Takeichi Nobuhiko, Sakaki Kouji, Nozaki Masashi, Kimura Toru, Kamegawa Atsunori	4. 巻 15
2. 論文標題 Face-centered-cubic yttrium trihydride high-pressure phase stabilized at ambient pressures by mechanical milling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100956 ~ 100956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2020.100956	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 -
1. 著者名 Kataoka Riki, Taguchi Noboru, Kitta Mitsunori, Takeichi Nobuhiko, Utsumi Reina, Saitoh Hiroyuki, Nozaki Masashi, Kamegawa Atsunori	4. 巻 31
2. 論文標題 The origin of the highly crystallized face-centered cubic YH3 high-pressure phase when quenched to ambient condition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 103265 ~ 103265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2022.103265	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 -
1. 著者名 Kataoka Riki, Asano Kohta, Sakaki Kouji, Kitta Mitsunori, Tada Kohei, Kiyobayashi Tetsu, Ozaki Hiroyuki, Takeichi Nobuhiko, Hayashi Shigenobu, Kimura Toru, Kamegawa Atsunori	4. 巻 60
2. 論文標題 Stability of Zirconium-Substituted Face-Centered Cubic Yttrium Hydride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 17715 ~ 17721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02333	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 -

1. 著者名 Buraporpong Siree, Tsuchiya Shota, Kimura Toru, Kamegawa Atsunori	4. 巻 850
2. 論文標題 High-pressure synthesis of a novel compound in Mg-Y system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 156754 ~ 156754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.156754	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 -

1. 著者名 Bien Tran Nhu, Hirai Shinji, Vasilyeva Inga G., Nikolaev Ruslan, Sekine Chihiro, Kamegawa Atsunori, Wakiya Kazuhei, Kawamura Yukihiko	4. 巻 859
2. 論文標題 Composition and microstructure of holmium monosulfide compacts processed by reaction sintering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 157872 ~ 157872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.157872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Buraporpong Siree, Kimura Toru, Kamegawa Atsunori	4. 巻 45
2. 論文標題 High-pressure synthesis of a new compound of the Mg-Co system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 15553 ~ 15559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.04.020	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 -

1. 著者名 Bien Tran Nhu, Hirai Shinji, Vasilyeva I.G., Nikolaev Ruslan, Sekine Chihiro, Atsunori Kamegawa	4. 巻 831
2. 論文標題 Study of non-stoichiometric GdSx (0.68 < x < 1.2) processed by reaction sintering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 154691 ~ 154691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.154691	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔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		
ロシア連邦	ニコラエフ無機化学研究所		