

# 溶融 Sm-La-O 合金中酸素溶解度と平衡酸化物相

山田真琴<sup>1,\*</sup> 中沢亮太<sup>1,\*</sup> 伊藤あゆみ<sup>2</sup>  
安井伸太郎<sup>2,3</sup> 小林能直<sup>1,2</sup> 阿部太一<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学物質理工学院材料系

<sup>2</sup> 東京工業大学ゼロカーボンエネルギー研究所

<sup>3</sup> 東京工業大学フロンティア材料研究所

<sup>4</sup> 国立研究開発法人 物質・材料研究機構構造材料研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 88, No. 10 (2024), pp. 245-251

© 2024 The Japan Institute of Metals and Materials

## Oxygen Solubility in Molten Sm-La-O Alloys and Equilibrated Oxide Phases

Makoto Yamada<sup>1,\*</sup>, Ryota Nakazawa<sup>1,\*</sup>, Ayumi Itoh<sup>2</sup>, Shintaro Yasui<sup>2,3</sup>, Yoshinao Kobayashi<sup>1,2</sup> and Taichi Abe<sup>4</sup>

<sup>1</sup> School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

<sup>2</sup> Laboratory for Zero-Carbon Energy, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550

<sup>3</sup> Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503

<sup>4</sup> Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

In this study, the solubilities of oxygen in molten Sm-La-O alloys were measured and the equilibrium oxide phases yielded from the alloys when they were in the temperature range of 1473-1673 K were identified. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide pellets and Sm-La-O alloy were held at a fixed temperature above melting point of the alloy. Then the samples were quenched into water. The oxygen solubility of Sm-La-O alloy was determined by measuring oxygen concentration in the quenched alloy phase using inert gas fusion infrared absorption spectroscopy. The oxygen solubility increased with the increase in temperature and the composition of Sm. The composition and crystal structure of the oxide after quenching were analyzed using scanning electron microscope with energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction; The results indicated that hexagonal (A-type) or monoclinic (B-type) (La, Sm)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stably existed in the molten alloy at high temperatures. Larger values in Sm/(Sm + La) ratio were identified in the oxide phase than that in the Sm-La-O alloy. [doi:10.2320/jinstmet.J2023043]

(Received March 4, 2024; Accepted July 4, 2024; Published September 25, 2024)

**Keywords:** samarium lanthanum alloy, oxygen solubility, smelting, equilibrium oxide phase, rare-earth metal

## 1. 緒言

希土類元素の一種であるサマリウム(Sm)は、高保磁力磁石である Sm-Co 磁石[1-3]や Sm-Fe-N 磁石[4, 5]に用いられる他、触媒[6, 7]や酸化サマリウムのセラミックス添加[8]、放射線遮蔽用ガラス[9]などの様々な機能性材料の原料に用いられ、産業的な需要が年々高まっている。これらの機能性材料のうち、Sm-Co 磁石や Sm-Fe-N 磁石は、Sm, Fe, Co などの各純金属を混合・溶解することで製造される。これらの磁石材料では、不純物として含有される酸素によって保磁力が低下するなどの影響があることが報告されている[10, 11]。製造プロセスにおいて酸素の混入を避けることに加えて、含有酸素量が少ない純金属を原料に用いることが重要であり、特にこれらの金属原料の中で Sm は酸素との親和性が高く、不純物酸素量の低減が最も困難であり、酸素含有量の低い金

属 Sm を効率的に製造するための Sm 製錬プロセスの高度化が強く期待されている。

Sm の製錬には、金属熱還元蒸留法[12]という酸化物還元手法が用いられている。この手法では、希土類金属であるランタン(La)を還元剤として酸化サマリウムと混合して高真空下でおよそ 1573 K に加熱することで溶融した金属 La が固相の酸化サマリウムと反応し、Sm の還元と合金相への溶解が進行する。Sm が La と比較して蒸気圧が高いことを利用して、高真空下で揮発による分離と回収を行う。この Sm 製錬プロセスにおける酸素濃度の制御を検討するためには、上記の製造工程における Sm-La-O 3 元系の相平衡を把握することが必須となる。特に、溶融金属-酸化物平衡における、溶融金属中の酸素溶解度や溶融金属と平衡する酸化物相の同定が必要となる。この Sm-La-O 3 元系における相平衡に関する先行研究としては、Sm-O 2 元系における溶融金属中の酸素溶解度および平衡酸化物相の報告[13]、La-O 2 元系[14]、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 擬 2 次元系[15]、Sm-La 2 元系[16]の各実験状態図の報告はあるが、Sm-La-O 3 元系における溶融金属-酸化物平衡に関する実験報告はない。

\* 東京工業大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

したがって本研究では、金属熱還元蒸留法における一般的な製錬温度である 1573 K 前後において Sm-La-O<sub>3</sub> 元系液相と酸化物固相間の相平衡を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

アーク溶解法により、市販の金属 Sm, La 塊(株イーメタルズ製, 純度各 99.9%)から切り出した金属試料を溶融・凝固して、Sm-La 合金を調製した。Sm-La 合金の秤量組成を Table 1 の No. 1-9 に示す。また、市販の Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末(日本イットリウム(株), 純度 99.9%)を圧粉してペレットを作製し、縦型管状電気抵抗炉を用いて 1873 K の大気雰囲気中で 24 h 焼結した。約 700 K まで炉内で冷却した後、電気炉からペレットを取り出し、直ちに Ar ガスを吹き付けて急冷した。

### 2.2 平衡実験

調製した Sm-La 合金約 20 g と、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結ペレット約 2-5 g をモリブデン(Mo) りつぼ(株サンリック製, 内径 29.0 mm × 外径 30.0 mm × 高さ 29.6 mm)に入れ、Mo 円板(直径約 32 mm × 厚さ 0.5 mm)で蓋をし、無機耐熱接着剤(朝日化学工業(株)製 スミセラム S-301, 主成分: ZrO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>)でるつぼと蓋の隙間を埋め乾燥させた。次に試料を入れた Mo りつぼを鉄(Fe) りつぼ(内径 36.0 mm × 外径 45.0 mm × 高さ 60.0 mm)内に入れ、溶接密閉した。この時、Mo りつぼと Fe りつぼの反応を防ぐために、Mo りつぼの底面に無機接着剤を塗布しいったん乾燥させてから溶接を行った。Fig. 1 に準備した試料の模式図を示す。そして、この Fe りつぼを、縦型管状電気抵抗炉内に装荷し、アルゴン(Ar, 純度 99.99%)雰囲気下で 1473-1673 K の温度範囲内で選定した所定の温度で所定の時間保持した後、冷却水中に投入することで急冷した。Sm-La 合金の秤量組成、これと共に装荷した Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結ペレットの重量、保持温度、保持時間を Table 1 に示す。なお、焼結ペレットの重量は、以下の手順で決定した。まず、Sm, La 各純金属中の酸素溶解度の文献値[13, 14]から、本実験で用いる焼鈍温度における Sm, La 中の酸素溶解度をそれぞれ算出し、次に、本実験で調製した合金組成に基づいて Sm-La 合金中の酸素溶解度を加重平均で推定した。実際の Sm-La 合金中の酸素溶解度は、このように推定した酸素溶解

度と同程度のオーダーに収まると考えられ、焼結ペレットが全て溶解せずに焼鈍させるのに十分な量と判断した。

### 2.3 溶融 Sm-La 合金中酸素溶解度測定および平衡酸化物相の同定

高温保持した Fe りつぼを水冷した後、Fe りつぼを切断して Mo りつぼを取り出し、その内部にあった試料中から Sm-La 合金部分を切り出し、エタノールで超音波洗浄を行った。さらに合金表面をリューターで研磨して付着している酸化物などを除去し、得られた合金試料を約 0.05-0.20 g に切り分けた。これらを、ニッケル(Ni)カプセルに封入し、不活性ガス溶融赤外線吸収法(LECO ジャパン(同)製 ONH836 型酸素窒素水素分析装置)による酸素濃度分析を行った。これらと別に切り分けた約 0.02 g の Sm-La 合金に、10 ml の純水、5 ml の濃硝酸を加え溶解した後、さらに溶液が 100 ml になるように純水を加えて希釈し、誘導結合プラズマ発光分光分析法(株日立ハイテック製 卓上型 ICP 発光分光分析装置 PS7800)により合金中 Sm, La 濃度および不純物(Mo, Si, Zr)濃度の定量を行った。不純物の定量分析を行った結果いずれの試料においても合金中の Mo 濃度は  $3.6 \times 10^{-4}$  mass% 以下、Si 濃度は  $3.8 \times 10^{-3}$  mass% 以下、Zr 濃度は  $1.0 \times 10^{-4}$  mass% 以下であり、相平衡および Sm-La 合金中酸素溶解度に対して不純物はほとんど影響を及ぼさないであろうと判断した。

また、Mo りつぼ内に残留していた酸化物ペレット部分を切り出し 2 つに切断した。片方のペレットについて樹脂埋めと研磨した後、走査電子顕微鏡(SEM)による断面の観察、および、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS, 日本電子(株)製 JCM-7000 Neo Scope<sup>TM</sup> 卓上型走査電子顕微鏡)による Sm, La, O 組成比の分析を行った。ただし、O は軽元素のため EDS による定量は不確かさが大きいので O の定量値は参考程度とした。

切断したもう一方の酸化物ペレットをリューターで削って粉末を作製した。ただし、1673 K 保持後の試料については、十分な量の粉末の採取が困難であったため得られなかった。1473 K, 1573 K で焼鈍した試料から作製した粉末を用いて粉末 X 線回折法(ブルカージャパン(株)製 D2 PHASER)を用いて平衡酸化物相の結晶構造の決定を行った。結晶構造の同定は、ICDD PDF-2 データベース[17]を参照して行った。XRD によ

Table 1 Experimental conditions: weighed composition of alloy, weight of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet, holding temperature and holding time.

No.	alloy composition		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pellets /g	holding temperature T /K	holding time t /h
	X <sub>Sm</sub>	X <sub>La</sub>			
1	0.29	0.71	2	1473	12
2	0.50	0.50			
3	0.73	0.27			
4	0.33	0.67			
5	0.50	0.50	3	1573	12
6	0.68	0.32			
7	0.26	0.74			
8	0.51	0.49	4	1673	
9	0.73	0.27			

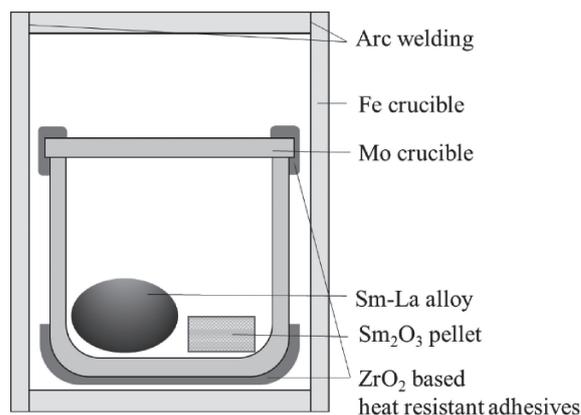


Fig. 1 Schematic of sample set-up.

り得られた試料のピーク位置と強度の関係を、ICDD PDF-2 データベースの  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{La}_2\text{O}_3$  のピーク位置と強度の関係と比較し、結晶構造を同定した。さらに、試料の各ピークに対するミラー指数  $h, k, l$  を決定し、格子定数計算プログラム (CellCalc Ver.3.23) [18] により格子定数を算出した。

### 2.4 平衡処理条件の決定

1473 K において、Sm-25 at% La 合金と  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ペレットの平衡実験を、保持時間を 6 h, 12 h, 24 h で行った。保持時間による実験後合金中酸素濃度の変化を Fig. 2 に示す。0 h のプロットは、アーク溶解後の Sm-25 at% La 合金中酸素濃度を表す。6 h, 12 h, 24 h 保持で、酸素濃度は誤差範囲内で一致していることから、6 h 保持で十分に平衡に達していると判断した。一般的に高温になるほど拡散速度が速くなることから、1473 K 以上において Sm-25 at% La 合金と酸化物ペレットは、6 h 以上の保持で平衡に達すると判断し、本研究では、12 h の保持時間であれば、十分に溶融金属相と酸化物固相が平衡状態に到達すると判断した。

### 2.5 平衡酸化物相の組成分析条件の決定

Fig. 3(a) に、Table 1 の No.5 に示す条件で焼鈍・急冷した

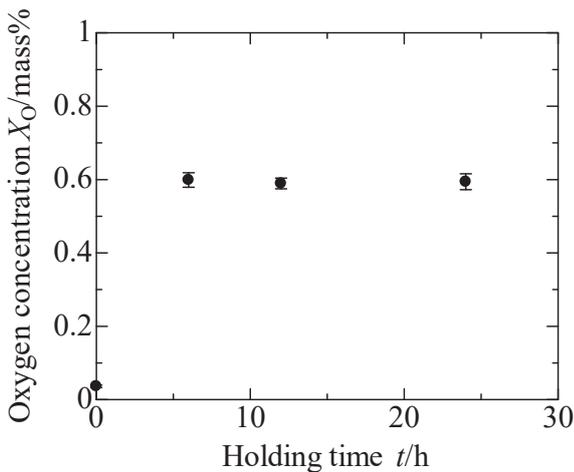


Fig. 2 Change in oxygen concentration of molten 0.75Sm-0.25La alloy with holding time at 1473 K.

試料中に残留した酸化物ペレットと合金の界面の代表的な 2 次電子像を示す。合金は灰色の相から構成され、酸化物ペレットは粒径 20-50  $\mu\text{m}$  前後の黒い粒子の相およびこれらの間を埋める灰色の相から構成されていた。Fig. 3(a) と同じ視野における Sm, La, O の元素マップを Fig. 3(b) に示す。灰色の相と比較し、黒い相は O が濃化していることがわかる。各相中の Sm, La, O 組成比を調べるため、灰色の相は 10 点以上、黒色の相は 50 点以上の点分析を行い、平均値を求めた。その結果、灰色の相中の酸素濃度は 5.5 at% 以下という測定値が得られた。一方、黒色の相中ではいずれの分析点においても酸素濃度は約 50 at% という測定値が得られ、さらに、Sm/(Sm + La) 組成比は誤差範囲 2.5% 以内で一致した。これはどの焼鈍サンプルでも同様であった。また、焼鈍試験に用いた試料とは別に、購入した試薬から直接  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Sm,La})_2\text{O}_3$  の焼結ペレットを作製し、10 点以上の EDS 点分析により、酸素濃度を測定したところ、いずれも約 50 at% という値を得た。これらの別調製した試料中では、酸素濃度はほぼ理論値 (60 at%) を維持していると考えられることから、EDS での酸化物相中の酸素分析値は、実際の値を過小評価していると判断した。これらのことから、灰色の相は焼鈍中に形成される金属液相が酸化物ペレットの隙間に入り込んだものであり、黒い相は金属液相と平衡していた酸化物相と判断した。したがって、本研究における平衡酸化物相の Sm/(Sm + La) 組成比決定は、各実験後酸化物ペレット内の黒い相の Sm/(Sm + La) 組成比を 30 点以上分析した平均値を採用した。

## 3. 実験結果

### 3.1 溶融 Sm-La 合金中の酸素溶解度の決定と温度依存性

本研究で測定した Sm-La-O 合金中の Sm と La の物質質量比  $X_{\text{Sm}}/(X_{\text{Sm}} + X_{\text{La}})$ 、および酸素溶解度を Table 2 に示す。ここで、 $X_{\text{Sm}}$ ,  $X_{\text{La}}$  はそれぞれ合金中 Sm, La のモル分率を表す。なお、各測定点に対応する実験条件は Table 1 に示す通りである。また、Fig. 4 に横軸を Sm-La 合金組成、縦軸を酸素溶解度として各温度における Sm-La 合金中酸素溶解度の組成依存性を示す。先行研究[13, 14]で報告された溶融 Sm, La 純金

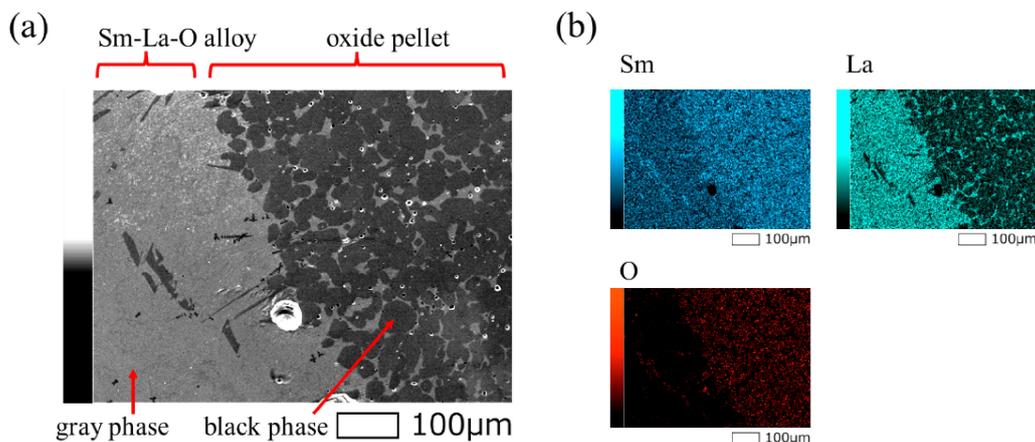


Fig. 3 (a) SED image of interface between oxide pellet and Sm-La-O alloy after experiment (No.5 in Table 1). (b) Element map of Sm, La and O in Fig. 3(a).

Table 2 Determined composition ratio of Sm and La, and oxygen solubility in molten Sm-La-O alloys.

No.	holding temperature T /K	Sm concentration in alloy $X_{Sm} / (X_{Sm} + X_{La})^*$	oxygen concentration $C_O / \text{mass}\%$
1	1473	0.29	$0.446 \pm 0.020$
2		0.45	$0.572 \pm 0.020$
3		0.70	$0.589 \pm 0.015$
4	1573	0.25	$0.664 \pm 0.094$
5		0.50	$0.725 \pm 0.067$
6		0.67	$1.100 \pm 0.063$
7	1673	0.27	$1.180 \pm 0.034$
8		0.52	$1.620 \pm 0.046$
9		0.75	$2.264 \pm 0.049$

\* Measurement errors of  $X_{Sm}$  and  $X_{La}$  are evaluated to be less than 1%.

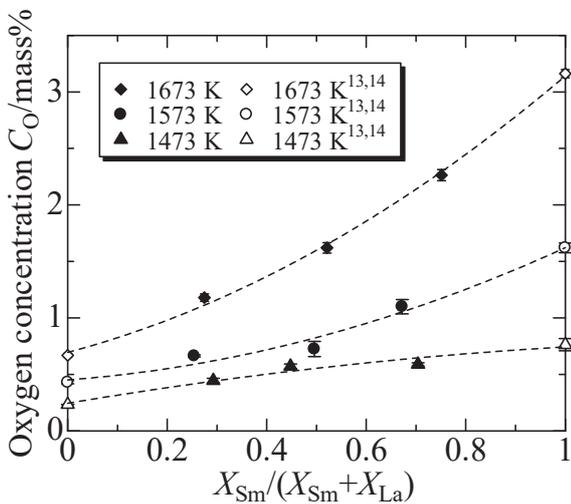


Fig. 4 Change in oxygen solubility in molten Sm-La-O alloy with Sm concentration and holding temperature: white plots are literature data [13, 14].

属の酸素溶解度も併せてプロットしている。Fig. 4 より、Sm-La 合金中 Sm 濃度の増加に伴い酸素溶解度が増大する傾向が見える。また、酸素溶解度は温度の上昇に伴い Sm-La 合金組成に対し直線よりやや下に偏倚しながら非直線的に増加する傾向も確認できる。

Fig. 5 には、実験後 Sm-La-O 合金の組成が近いグループごとに、得られた酸素溶解度に対して Van't Hoff プロットを行った結果を示す。ただし、合金のグループは Table 2 の実験後組成が互いに近い試料ごとに 3 グループに分け、グループ 1: No.1, No.4, No.7(平均組成  $X_{Sm}/(X_{Sm} + X_{La}) = 0.27 \pm 0.02$ )、グループ 2: No.2, No.5, No.8(平均組成  $X_{Sm}/(X_{Sm} + X_{La}) = 0.49 \pm 0.03$ )、グループ 3: No.3, No.6, No.9(平均組成  $X_{Sm}/(X_{Sm} + X_{La}) = 0.71 \pm 0.03$ )とした。また、Fig. 5 中の組成は、実験後の合金中の  $X_{Sm}/(X_{Sm} + X_{La})$  組成比の平均値および標準誤差を表す。各グループで得られたプロットは概ね直線性を示していることがわかる。Table 3 に最小二乗法による直線回帰により得られた各 Sm-La 合金組成における溶解

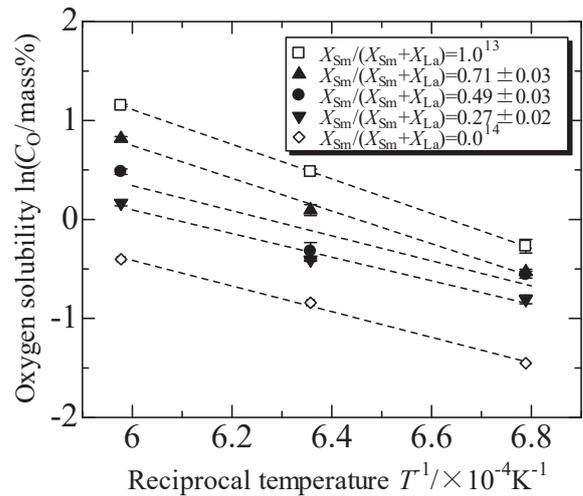


Fig. 5 Van't Hoff plots of oxygen solubility for molten Sm-La-O alloy: white plots are literature data [13, 14], reversed triangle, square and triangle plots represent group 1 (No.1, No.4, No.7), group 2 (No.2, No.5, No.8) and group 3 (No.3, No.6, No.9) in Table 2, respectively.

Table 3 Temperature dependency of oxygen solubility of molten Sm-La-O alloy:  $\ln[C_O / \text{mass}\%] = AT^{-1} + B$ .

alloy composition $X_{Sm} / (X_{Sm} + X_{La})$	A	B	R <sup>2</sup>	Ref.
0.0	$-1.36 \times 10^4$	7.75	0.99	13)
$0.27 \pm 0.02$	$-1.19 \times 10^4$	7.25	0.98	present experiment
$0.49 \pm 0.03$	$-1.27 \times 10^4$	7.94	0.89	
$0.71 \pm 0.03$	$-1.65 \times 10^4$	10.7	0.99	
1.0	$-1.75 \times 10^4$	11.6	1.00	14)

Sm-La 合金中酸素溶解度の温度依存式と R<sup>2</sup> 値を示す(ここで、R<sup>2</sup> は決定係数を表す)。

### 3.2 実験後酸化物ペレットの組成分析結果

実験後に残留していた酸化物ペレット部分の組成の分析値を Table 4 に示す。ここで、 $Y_{Sm}$ ,  $Y_{La}$  はそれぞれ酸化物中の Sm, La のモル分率を表す。いずれの実験条件でも、酸化物相は Sm と La を含んでいた。したがって、平衡酸化物相は Sm 酸化物と La 酸化物の固溶体と判断した。

### 3.3 実験後酸化物ペレットの XRD 解析結果

1473 K と 1573 K において実験後の酸化物ペレットに対して XRD 解析を行った結果を Fig. 6 の(a)~(f)に示し、併せて、(g)と(h)には XRD のデータベースに格納されている、A 型(六方晶系)の  $\text{La}_2\text{O}_3$  と B 型(単斜晶系)の  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  に相当するピークを、それぞれ示す。いずれの焼鈍・急冷した試料においても、A 型  $\text{La}_2\text{O}_3$  または B 型  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  とほぼ一致するピークが見られた。これは、2.5 節で述べたように、実験後に残留した酸化物相中の酸素濃度の SEM-EDS による分析値がセスキ酸化物と近い値を示したことと整合する。なお、A 型、B 型は本実験で選定した温度範囲における  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  の安定構造である[19, 20]。

Table 4 Determined composition ratio of Sm and La, and crystal structure of the equilibrium oxide phase: A, B represent hexagonal, monoclinic: composition ratio for No.1 is average value of A-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No.	holding temperature T/K	composition Y <sub>Sm</sub> / (Y <sub>Sm</sub> +Y <sub>La</sub> )	equilibrium oxide phase				
			crystal structure	a	b	c	β
1	1473	0.50±0.01	A+B	3.91		6.05	90
2		0.75±0.02	B	14.11	3.64	8.99	100.46
3		0.91±0.01		13.75	3.77	8.84	100.42
4	1573	0.42±0.01	A	3.86		6.05	90
5		0.74±0.01	B	14.33	3.64	8.87	100.42
6		0.86±0.01		13.85	3.70	8.85	97.42
7	1673	0.38±0.01					
8		0.70±0.03	-	-	-	-	-
9		0.88±0.01					

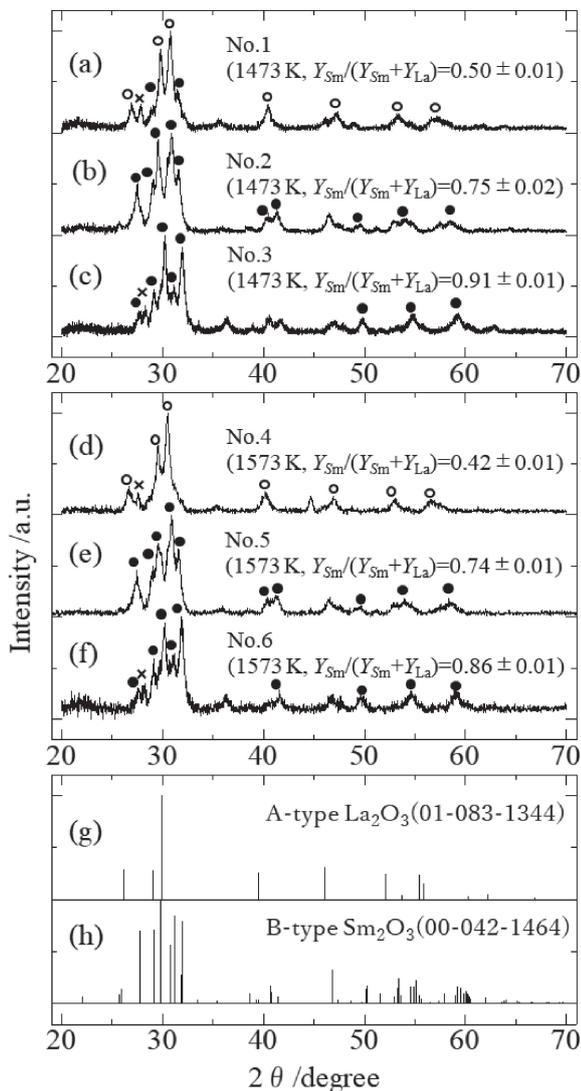


Fig. 6 XRD patterns of quenched oxide pellet sample obtained at (a)-(c) 1473 K (No.1-3 in Table 4), (d)-(f) 1573 K (No.4-6 in Table 4), (g),(h) XRD pattern of A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stored in ICDD PDF-2 database (card number: A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 01-083-1344, B-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 00-042-1464). White plots are peaks of A-type, black plots are peaks of B-type and x-marks are peaks of Sm.

実験で得られた Fig. 6(a)- Fig. 6(f) と Fig. 6(g), Fig. 6(h) のピークの形状とピーク位置を比較することにより平衡酸化物相の結晶構造(A 型, B 型, または A 型と B 型の二相共存)

を決定した結果を Table 4 に示す. B 型が共存する可能性が考えられる試料に関しては, B 型に特有な 28°, 32°, 50°, 60° 付近のピーク (Fig. 6 に黒点で示す) の存在可否をもとに判断した. Table 4 より, 試験後に残留した酸化物中の Sm 濃度の増加に伴い A 型のピークから, A 型と B 型両方のピークが見られるようになり, さらに B 型のピークのみが見られた. さらに酸化物中の Sm 濃度の増加に伴いピーク位置(2θ)が低角側にずれる傾向が見られたが, これは一般的に酸化物試料中で金属イオンの半径が小さくなることを示唆している. これは, La より Sm の方がイオン半径が小さいことと整合する. これらのことより, 平衡酸化物相は A 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または B 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で表される酸化物の固溶体, もしくはこれらの二相共存であると判断した.

A 型と B 型の酸化物固溶体が共存する場合, 熱処理時の熱力学的自由度は下記の式(1)で表される.

$$F = C - P + 2 - 2 = 3 - 3 + 2 - 2 = 0 \quad (1)$$

ここで, F は熱力学的自由度, C は成分の数(Sm, La, O), P は相の数(A 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm-La-O 液相)を表す. 式中の-2 は, 温度, 圧力が固定されていることを表す. 式(1)より, 熱処理時に A 型と B 型の酸化物固溶体が共存することは熱力学的自由度の観点から可能と考えられる. また, 等温・等圧条件下において各相の組成は一意的に定まると考えられる.

平衡酸化物相が A 型と B 型の二相共存と考えられる試料 (Table 4 の No.1) について, 平衡酸化物相組成の点分析では A 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と B 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のどちらを分析しているか判別できなかった. Table 4 に示した酸化物相組成分析値は, 2.5 節で既述のように各試料の酸化物相について 30 点以上分析した平均値であるため, No.1 に示した値は A 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と B 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の両方の組成分析結果を含んでいる可能性が高い. そこで, Table 4 の No.1 の酸化物組成分析値は, A 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と B 型-(Sm,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成分析値の平均であると判断した. また, 1673 K で保持した試料 (Table 4 の No.7-9) については XRD 解析を行えなかったため, 単相か二相共存であるかの判断はできなかった.

さらに, 決定した結晶構造をもとに, 最小二乗法を用いることにより格子定数を算出した結果も Table 4 に示す. 酸化物相の組成に応じて格子定数が変化していることが確認できた.

## 4. 考 察

### 4.1 平衡酸化物相と合金相の組成比較

Table 4 より平衡酸化物相と合金相における Sm と La の割合の比較を行った. Fig. 7 に横軸を合金中  $X_{\text{Sm}}/(X_{\text{Sm}}+X_{\text{La}})$  比, 縦軸を平衡酸化物中  $Y_{\text{Sm}}/(Y_{\text{Sm}}+Y_{\text{La}})$  比として各温度で得られた結果をプロットした. Fig. 7 より, 合金中に比べて酸化物中で Sm の相対濃度が高いことがわかる. これは,  $\text{La}_2\text{O}_3$  よりも  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  の方が酸化物として安定[21]であるため, La よりも Sm の方が優先的に酸素と結びついたことを示している. さらに, Fig. 7 より, 温度の上昇に伴い酸化物と合金間における Sm 濃度の差が減少していることがわかる. これは温度上昇に伴う混合エントロピーの寄与の増大により生じたものであると推測した.

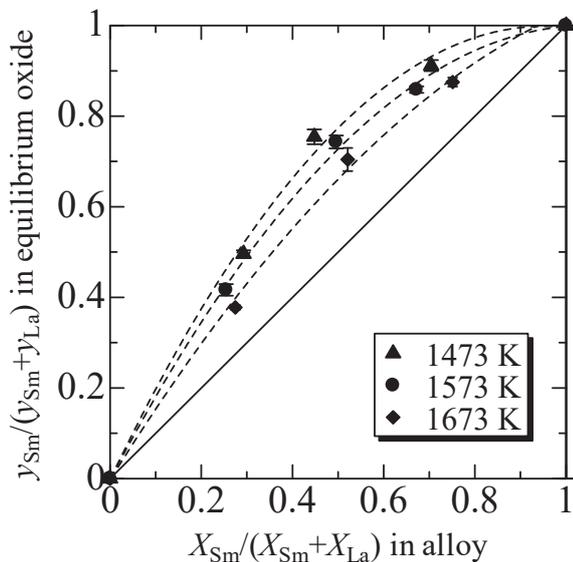


Fig. 7 Comparison of Sm composition ratio between alloy and equilibrium oxide phase.

### 4.2 平衡酸化物相の格子定数の傾向

平衡酸化物相の組成に対する格子定数の変化に着目する. Fig. 8 に横軸を酸化物中  $Y_{\text{Sm}}/(Y_{\text{Sm}}+Y_{\text{La}})$  比から算出した  $(\text{Sm}, \text{La})_2\text{O}_3$  組成, 縦軸を格子定数として, 酸化物中 Sm と La の割合に対する格子定数変化を示す. ここで, B 型の  $\text{La}_2\text{O}_3$  と A 型の  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  は第一原理計算により算出した先行研究[22]の結果を用いた. Fig. 8 より格子定数は Sm, La 組成に対して直線的に変化することがわかる. このことから Vegard 則が成り立つことがわかった.

### 4.3 Sm 製錬プロセスへの提言

本研究より, Sm-La-O 金属液相の酸素溶解度は, 温度の上昇に伴い増加することがわかった. したがって, 金属熱還元蒸留法による Sm 製錬過程において, 加熱温度を上昇させることができれば還元剤である La(-Sm-O)金属液相への  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  の飽和溶解度が上昇すると考えられる. 金属液相中の Sm 濃度が高くなると, 液相表面からの Sm の揮発速度も増加し, 金属 Sm の製造をより効率的に行うことができると考えられる.

## 5. 結 論

1473-1673 K において, Sm-La-O 溶融合金と Sm 酸化物ペレットを共存させた熱処理試験を行い, 急冷して得られた試料の分析により下記の知見を得た.

溶融 Sm-La-O 合金中酸素溶解度は温度および合金中 Sm 濃度の増加に伴い上昇した. 酸素溶解度の Van't Hoff プロットを行い,  $Y_{\text{Sm}}/(Y_{\text{Sm}}+Y_{\text{La}})$  組成比が一定の合金は直線的な温度依存性を示し, Sm-La-O 合金組成において異なる温度依存性が得られることを明らかにした. 合金に比較し, 平衡酸化物は  $Y_{\text{Sm}}/(Y_{\text{Sm}}+Y_{\text{La}})$  組成比が大きく, この差は温度上昇に伴い減少した. 平衡酸化物相の格子定数は, 酸化物中  $Y_{\text{Sm}}/(Y_{\text{Sm}}+Y_{\text{La}})$  組成比に対して直線的に変化した. 平衡酸化物相は A 型または B 型のセスキ酸化物  $(\text{Sm}, \text{La})_2\text{O}_3$  であった. Sm-La 液相と酸化物固相線のタイラインとなる溶融 Sm-La-O 合金中酸素

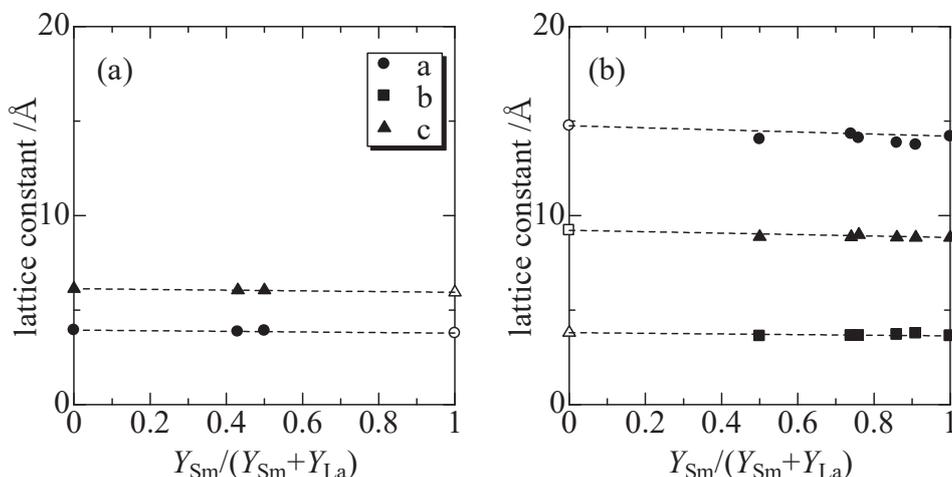


Fig. 8 Variation in lattice constants of equilibrium oxide phase with composition ratio of Sm and La in oxide: (a) A-type and (b) B-type. Black plots are values calculated from present experimental results and white plots are reported values using first-principles calculations [21].

Table 5 Tie line between Sm-La-O liquid phase and equilibrium oxide phase: oxygen solubility in molten Sm-La-O alloys and Sm/(Sm + La) composition ratio and crystal structure of the equilibrium oxide phase.

No.	holding temperature $T/K$	Sm concentration in alloy $X_{Sm} / (X_{Sm} + X_{La})$	oxygen concentration $C_O / \text{mass}\%$	the equilibrium oxide phase crystal structure	composition
1		0.29	$0.446 \pm 0.020$	A+B	$(\text{Sm}_{0.50 \pm 0.01}, \text{La}_{0.50 \pm 0.01})_2\text{O}_3$
2	1473	0.45	$0.572 \pm 0.020$	B	$(\text{Sm}_{0.75 \pm 0.01}, \text{La}_{0.25 \pm 0.01})_2\text{O}_3$
3		0.70	$0.589 \pm 0.015$	B	$(\text{Sm}_{0.91 \pm 0.01}, \text{La}_{0.09 \pm 0.01})_2\text{O}_3$
4		0.25	$0.664 \pm 0.094$	A	$(\text{Sm}_{0.42 \pm 0.01}, \text{La}_{0.58 \pm 0.01})_2\text{O}_3$
5	1573	0.50	$0.725 \pm 0.067$	B	$(\text{Sm}_{0.74 \pm 0.01}, \text{La}_{0.26 \pm 0.01})_2\text{O}_3$
6		0.67	$1.100 \pm 0.063$	B	$(\text{Sm}_{0.86 \pm 0.01}, \text{La}_{0.14 \pm 0.00})_2\text{O}_3$
7		0.27	$1.180 \pm 0.034$		$(\text{Sm}_{0.38 \pm 0.00}, \text{La}_{0.62 \pm 0.00})_2\text{O}_3$
8	1673	0.52	$1.620 \pm 0.046$	-	$(\text{Sm}_{0.70 \pm 0.02}, \text{La}_{0.30 \pm 0.02})_2\text{O}_3$
9		0.75	$2.264 \pm 0.049$		$(\text{Sm}_{0.88 \pm 0.01}, \text{La}_{0.12 \pm 0.00})_2\text{O}_3$

溶解度および平衡酸化物相の Sm/(Sm + La)組成比と結晶構造については Table 5 に示した。

以上の結果を踏まえ、金属熱還元蒸留法による Sm 製錬過程において、加熱温度を上昇させることにより、還元反応が効率的に進行すると考察した。

本研究は JSPS 科研費 JP22K04787 の助成を受けて行われたものです。関係者各位に感謝致します。日本原子力研究開発機構の倉田正輝氏には、実験結果の考察において多くのご助言をいただきました。ここに謝意を表します。

## 文 献

- [1] J. Yi: Development of samarium-cobalt rare earth permanent magnetic materials, *Rare Met.* **33** (2014) 633-640.
- [2] K. Ohashi: Present and Future of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  Magnets, *J. Japan Inst. Metals* **76** (2012) 96-106.
- [3] T. Oiwa and Y. Tawara: Saikin no Kidoruijishaku, *Electrochemistry* **44** (1976) 766-770.
- [4] M. Kume, T. Tomimoto, M. Yamamoto, K. Ihara, H. Yoshiwara, S. Tada and M. Sumimoto: Progress and Prospects of  $\text{SmFeN}$  Magnets, *J. Japan Inst. Metals* **76** (2012) 107-111.
- [5] T. Iriyama and N. Imaoka: The Discovery of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  Permanent Magnet Material, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **43** (1996) 59-65.
- [6] Y.H. Cheng, H.E. Nan, Q.Q. Li, Y.J. Luo and K.A. Chu: A Rare-Earth Samarium Oxide Catalyst for Electrocatalytic Nitrogen Reduction to Ammonia, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8** (2020) 13908-13914.
- [7] Y. Nishiyama, S. Sakaguchi and Y. Ishii: Development of New Synthetic Reactions Using Samarium Compounds as Catalysts, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **58** (2000) 129-137.
- [8] Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y. Zhou, J. Li and X.-L. Xia: Influence of yttrium- and samarium-oxides codoping on structure and thermal conductivity of zirconate ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 647-652.
- [9] S.A.M. Issa, H.M.H. Zakaly, H.O. Tekin, H.A. Saudi, A. Badawi, M. Pyshkina, G. Susoy, A.I. Elazaka and A. Ene: Exploring the FTIR, Optical and Nuclear Radiation Shielding Properties of Samarium-Borate Glass: A Characterization through Experimental and Simulation Methods, *Nanomaterials* **11** (2021) 1713.
- [10] M. Takezawa, K. Sakakura, J. Tanaka, H. Machida and T. Fujiwara: Influence of Oxygen or Carbon Impurities on Domain Structure of Sm-Co Magnets, *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials* **141** (2021) 133-138.
- [11] T. Iriyama, A. Okamoto, N. Imaoka, H. Kato, J. Shiomi, Y. Nakagawa, H. Katori and T. Goto: Coercivity of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  Compacted-Powder and Zinc-Bonded Magnets, *J. Magn. Soc. Jpn.* **18** (1994) 782-787.
- [12] R. Ohmachi and T. Goto: Production of Rare Earth Metals and Their Recycling, *Resources Processing* **38** (1991) 138-143.
- [13] R. Nakazawa and Y. Kobayashi: Collected Abstracts of the 2022 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals and Materials, (2022) p. 356.
- [14] R. Nakazawa, A. Itoh, S. Yasui, M. Kurata and Y. Kobayashi: Measurement of liquidus in metal-rich region of lanthanoid-oxygen binary systems and the thermodynamic evaluation, *Calphad* **83** (2023) 102636.
- [15] J. Coutures, A. Rouanet, R. Verges and M. Foex: Etude a haute température des systèmes formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases ( $1400^\circ\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$ ), *J. Solid State Chem.* **17** (1976) 171-182.
- [16] H. Okamoto: Binary Alloy Phase Diagram **3** (1990) 2426-2427.
- [17] S. Gates-Rector and T. Blanton: The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database, *Powder Diffraction* **34** (2019) 352-360.
- [18] H. Miura: Journal of Crystallographic Society of Japan **45** (2003) 145-147.
- [19] I. Warshaw and R. Roy: POLYMORPHISM OF THE RARE EARTH SESQUIOXIDES, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 2048-2051.
- [20] S.J. Schneider and R.S. Roth: Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part II. Solid state reactions in trivalent rare-earth oxide systems, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **64A** (1960) 317-332.
- [21] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995) pp. 936-1535.
- [22] B. Wu, M. Zinkevich, F. Aldinger, D. Wen and L. Chen: *Ab initio* study on structure and phase transition of A- and B-type rare-earth sesquioxides  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{ and Sc}$ ) based on density function theory, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 3280-3287.