還元拡散法の基礎研究について*

小 川 修¹

On Basic Studies of the Reduction-Diffusion Process

by Osamu OGAWA¹

1. Assoc. Prof., Dr., Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1. は じ め に

還元拡散法(The Reduction-Diffusion Process, 以後R-D法と略称)はCech¹⁾が米国のGeneral Electric社に所属していた際に、希土類磁石材料の安価な製造法として考案したもので、Cech自身が1974年のJournal of Metalsに紹介した²⁾。またHerget³⁾は、General Electric社と西独のGoldschmidt社で同じ頃に類似した方法が開発されたとしている。すなわち、General Electric社では1972年頃に

というプロセスが試験されたが、反応は1atmのH₂雰囲気で行い、CaH₂を用いたのは、金属Caが粉末化しにくく、他の粉末試料との混合が難しいためであった。一方、Goldschmidt社では下に示すような共還元法(The Co-Reduction Process)

が試験され、これは真空中で行うことによってCa蒸気を試料全体に行き渡らせると同時に、一部のCoを酸化物の形で添加してCa還元の際に発生する熱を利用しようというものであった。R-D法とCo-Reduction法は厳密に言えば異なり、後者は言わば前者の改良型とも見られるが、出発原料に希土類酸化物を含み、還元と拡散という2種類の過程が相次いで進行するという点では同種のプロセスであるから、両者をまとめてR-D法と呼ぶことができる。共還元法については、例えばHerget and Domazer⁴⁾の論文に、かなり詳しく述べられている。

R-D法は一般に収率が大きく、2元素のみならずあらゆる複雑な合金が酸化物および金属粉から1段階で得られること、得られた合金は過剰のCaや生成したCaOを介して焼結された形であるから、水分によって容易に崩壊して粉末に戻り、粗粉砕の工程が省略できること、また、装置も特別なものは必要としないこと、等の利点がある。他方欠点としては、CaあるいはCaH₂は還元剤としてあまり安価でないこと、および得られた合金の酸素含有量が比較的高いために磁性等が多少劣ること、等が挙げられる。

このように若干の欠点はあるものの、R-D法はSmCo₅(以後1

-5系と略す)とNd-Fe-B系磁石材料の製造において既に工業的に行われている。ただし、900℃を超えるCurie温度を有する点に特徴のあるSm₂Co₁₇系(以後2-17系と略す)については未だに溶融法のみが行われ、前記のGoldschmidt社では2-17系でもR-D法が成功したと報告されている⁵⁾が、わが国で普及しないところを見ると、期待した性能が得られていないようである。これは、2-17系にはFe, Cu, Zrのような元素の添加が必要で、実際にはSm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇と表されるように、それらの元素のR-D法における挙動が複雑なためであろう。他方、最近ではTb-Fe系の光磁気記録媒体用ターゲット材料をR-D法で製造し、従来の溶解法やホットプレス法などより強度と均質性に優れたものが得られた⁶⁾とされており、さらに、水素吸蔵合金製造への応用も十分に考えられる⁷⁾。

本稿では対象を主として磁石材料に限定し、それも素材を製造する段階に的を絞ってR-D法の基礎研究を概観してみる。

2. 初期の基礎研究

前述したようにR-D法は工業プロセスとしていくつかの方面で確立されたものとなったが、その還元および拡散に関する基礎研究の報告は意外に少ない。これは恐らく企業内での研究成果が公表されていないためであろうが、表面的に見る限り、あたかも昔の金属製錬が単に経験のみでかなりの技術水準に到達したのと類似した様相を呈している。

R-D法に関する基礎研究をCech²⁾の次に報告したのは、筆者の知る限りでは中国の研究者達で、1980年代の前半であった。すなわちGu and Yu⁸⁾は、R-D法によるSm-Co系磁石材料の製造実験を行うに際してまずSm₂O₃の還元について調べ、1atmのH₂中で理論還元当量の約2.2倍のCaH₂によるSm₂O₃の還元は560℃以下では起きないが620℃では確実に進行し、890℃、2hで実質的に完結することを示した。また、拡散については、(1)830℃以下でも拡散は起きるが、890℃になるとかなりの速さで進行すること、(2)SmCo₅とSm₂Co₁₇のできやすさという点で見ると、850~900℃程度の温度では初めSm₂Co₁₇が成長し、時間の経過につれてSmCo₅に置き代わるという順序になるが、温度が高くなるにつれて短時間の内にSmCo₅が成長すること、(3)さらに温度が上がって1160℃になるとSmの蒸発が起きるらしく、一旦成長したSmCo₅のマトリックス中に再びCoとSm₂Co₁₇が現れてくること、等を報告している。

一方Li, Liu, and Xu⁹⁾は、R-D法による2-17系の製造を試み、還元についてはGuらと同様にCaH₂を用いてH₂気流中で反

* 1990年10月3日受理

1. 正会員 工博 東京大学助教授 工学部金属工学科

キーワード:還元拡散法, 反応拡散

応させ、850℃、2hで Sm_2O_3 のX線回折ピークが消えてしまうことを報告している。彼らは理論還元当量の1.4倍の CaH_2 を加えているが、この結果は890℃、2hで還元反応が完結するというGuらの報告と極めて近い。しかしながら、拡散過程については、製造された $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ 粉末のX線回折チャートを見る限り、低温の850℃では7.5hでも1-5系の化合物しかできておらず、2-17系の回折ピークが明瞭に現れるのは1180℃で2h以上の場合である。これは、低温で $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ が成長しやすいというGuらの報告とは逆の結果で、Fe, Cu等の添加元素が存在していたにせよ、両者は明らかに矛盾している。

以上のように、2つの報告は Sm_2O_3 の還元反応については一致しているが、拡散過程において何がしやすいかという点では、出発試料中のモル比に $\text{Sm}:\text{Co}=1:5$ と $\text{Sm}:\text{TM}=2:17$ (TM:遷移元素)という違いがあるにしても、Guら⁸⁾は温度が低いと2-17系化合物ができやすく、Liら⁹⁾は逆に温度が高い場合に2-17系化合物が成長しやすいと言ったかなり異なった結果になっている。もっとも両者共、最後に何ができているかを調べたのみで、拡散機構についての考察は行ななかったのであるから、これは厳密な意味での基礎研究とは呼べないかも知れない。

1980年代の後半になると、主としてわが国で基礎研究の報告が行われるようになり、還元反応に関して板垣・李・斉⁷⁾、塩谷・小川¹⁰⁾、坂本¹¹⁾、および田辺・務中・朝木¹²⁾、拡散過程に関して板垣ら⁷⁾、塩谷ら¹⁰⁾、宋・小川^{13)~15)}、斉・日野・矢沢¹⁶⁾、木村・岩崎・中村¹⁷⁾およびQi, Hino, and Yazawa¹⁸⁾が報告し、また、田辺ら¹²⁾、およびQiら¹⁸⁾は金属間化合物の生成速度を考察している。これらの内容については、本稿において適宜触れることとしたい。

3. 還元の基本実験

塩谷ら¹⁰⁾は Nd_2O_3 のCaによる還元反応を示差熱分析で調べた結果、アルゴン中で Nd_2O_3 とCaの混合試料を3℃/minの昇温速度で加熱して行くと、765~775℃でわずかな発熱が始まり、次いでCaの融点851℃付近で大きな発熱反応が見られることを報告した。また、別の示差熱分析装置で実験した坂本¹¹⁾によれば、大きな発熱反応の直前に小さな吸熱反応が見られ、これはCaの溶融に伴う潜熱の吸収と結論された。以上のことは、温度を上げて行くとまずCa蒸気による還元が徐々に進行するが、本格的な還元反応は溶融したCaによって引き起こされ、それめかなり急速に進行することを示している。一方、田辺ら¹²⁾は、 Nd_2O_3 と CaH_2 (還元必要量の約1.5倍)をペレットにして1200~1400Kに加熱したところ、各温度における還元率は反応時間の平方根^{a)}にほぼ比例するという結果を得た。そして、外部からCa蒸気を供給することによって Nd_2O_3 ペレットを還元する場合には、反応生成物であるCaOが細孔を塞いでしまうために反応の進行はペレット表面で止まるが、彼らの場合にはペレット内部で反応が均一に進行したと報告している。 Sm_2O_3 についての同様な報告は見当たらないが、 Nd_2O_3 と類似した経過をたどるものと考えられる。

また、坂本¹¹⁾は溶融Caに対するFe, Co, Sm_2O_3 , Nd_2O_3 、およびCaOの濡れ性を調べ、いずれも濡れやすいが、特にCaOは非常に濡れ性の良いことを報告している。このことは、初め粒状で加えたCaも、一旦溶融すれば速やかに粉末試料に浸透し、生成するCaOもそれを妨害しないことを意味しており、Caの融点付近における還元反応の急速な進行を裏付けるものと言える。General

Electric社とGoldschmidt社の反応〔(1)と(2)〕、前述した中国の研究者達⁸⁾⁹⁾、および田辺ら¹²⁾の実験ではいずれも CaH_2 を還元剤として用いており、その理由は明らかに、粉末化しにくい金属Caが試料全体に均一に行き渡らないことを懸念したためであると思われるが、Caの融点以上で反応を行わせる限り、Caを用いても一向に差し支えないと言えよう。

CaH_2 は通常600℃で分解する¹⁹⁾から、真空下の反応(2)においては、やはり溶融Caが還元反応の主役である。一方、上記のいくつかの例に見られる1atmの H_2 気流中では、816℃で溶融することだけが記されており¹⁹⁾、その分解温度は不明である。しかし、反応(1)および中国の研究者達が採用した水素雰囲気下でも、温度がCaの融点を超えていれば、ある程度の熱分解は起きると考えられ、還元反応は溶融 CaH_2 と溶融Caによって行われるであろうから、金属Caでも良いとする著者の主張と矛盾しない。

なお、Hergetら⁴⁾によれば、初期のR-D法においては、微粉碎の工程を経ないで直接磁石材料として使える微粉末合金の製造が試みられたようで、そのため非常に細かい Sm_2O_3 、Co、および CaH_2 の粉末を十分に混合したものを出発試料としたのであるが、そのような微粉末合金を得ることが困難であることがわかってからは、粒状のCaが用いられたとされている。ただし、最近著者の研究室で、非常に微細な(粒径1~2μm)Co粉末を用いたところ、溶融Caが試料中に浸透しにくくなる現象が観察されており、これについては上記の経緯も考慮しながら、今後明らかにして行きたいと考えている。

このように、R-D法における還元反応については實際上あまり問題はなく、少なくとも金属Caの融点以上に加熱すればよいことがわかる。ただし、希土類酸化物に対する還元剤の割合については注意を払う必要があり、上述したようにGuら⁸⁾およびLiら⁹⁾は理論還元当量のそれぞれ約2.2倍および1.4倍の CaH_2 を添加した。また、Cech²⁾によれば、 SmCo_5 を製造する場合、Smの収率は CaH_2 の量が理論還元当量の1.2倍程度のときに最も高く、それより少なくても、また、多過ぎても収率が落ちる。この理由としてHergetら⁴⁾は、 CaH_2 が少なく試料内に行き渡りにくいこともあって還元剤が全体的に不足すること、また、多過ぎるとCa-Co合金がSm-Co合金と競合して生成するためであろうとしているが、前者の理由は理論還元当量以上に加えた還元剤が、還元剤として量的に不十分という奇妙な印象を与え、また、Ca-Co合金の生成を問題にする後者についてもいささか疑問があり、後に再度触れることとしたい。

なお、本稿で主な対象としている磁性材料からは外れるが、板垣ら⁷⁾は、Ni-ミッシュメタル系水素吸蔵合金のR-D法や溶融塩電解法による直接製造に関連して、溶融Li, Na, MgおよびCaを還元剤とした場合を熱力学的に検討し、興味ある考察を行っている。

4. 拡散の基本実験

4.1 Sm-Co系およびNd-Fe系

R-D法が、その名称の通りに拡散工程を含んでいる以上、その反応機構の解明には固体Co, Fe, Ni等への希土類金属の拡散に関する情報が必要になることは当然である。ただし、この拡散は、通常の固溶体を形成する拡散ではなく、拡散層として金属間化合物を生成しながら進行するいわゆる「反応拡散(reactive diffusion)」であるため、拡散実験のデータから拡散係数を求める際には、後述するように特定の方法を用いる必要がある。

一方、例えば固体のSmとCo、あるいは固体のNdとFeからなる拡散対を用いた場合には、通常のR-D反応に適用される温度、

a) 参考文献12)においては「反応時間にほぼ比例」となっているが、口頭発表の際に「反応時間の平方根にほぼ比例」と訂正された。

Fig. 1 Schematic cross sections of a Nd-Fe diffusion couple before and after a diffusion experiment.

あるいはSmやNdの融点 (Sm: 1072℃, Nd: 1024℃) 以下の温度であっても、拡散対の接触面から容易に低融点の合金が生成して溶融が起こる¹⁰⁾¹⁷⁾ ために、拡散層が成長し始めた時刻を正確に判定できなくなったり、場合によっては拡散層そのものが観察できない¹⁰⁾。これはすなわち、希土類金属が大量に存在すると、初めにまずCo (あるいはFe) がSm (あるいはNd) 中に拡散することによって低融点の液体が生成することを示唆している。図1にNd-Fe系について660~750℃で0.5~2h行った拡散実験の結果¹⁰⁾を模式的に示したが、これは少量のFeが固体Nd中に拡散してNd-richな融体を生じ、ある程度時間を掛けてもFeブロック内に拡散層の成長が認められなかった例である。

粉末を用いたR-D法の場合にも、既にCech²⁾が1974年に、温度が高く還元反応が速く進み過ぎると、希土類元素が固体内拡散する以前にRE-rich (RE: 希土類金属) な低融点合金が生成して粉末の合体が起きることを述べており、田辺ら¹²⁾もFe線とNd₂O₃, およびCaH₂をペレットに成型して拡散実験を行い、Fe線表面に到達するNdが多いとNd-Fe融体が生成し、少ないとNdがFe内部に拡散してNd₂Fe₁₇が成長するという実験結果を報告している。

ただし、ここで注意すべきは、一旦金属間化合物が生成すると、その中を拡散するのは遷移元素ではなく、原子半径の大きい希土類金属原子の方であるという点で、このことは宋ら¹⁵⁾とQiら¹⁸⁾が指摘しているように、R-D法で得られる最終産物中のCoやFe粉末の多くが原形を留め、また、粉末の中心に未反応のCoやFeが残っていることから判断できる^{b)}。

このような状況から木村ら¹⁷⁾は、Sm-Co系に対して、Co表面に生成したSm-Co融体中のSmがCo中へ拡散して行く機構を考え、図2のSm-Co 2元系状態図²⁰⁾を参考に、拡散温度におけるCo-rich側液相線組成のSm-Co合金融体をあらかじめ調製し、その中にCoチップを短時間浸漬して、チップ表面に薄く合金を付着させたものを拡散対として用いた。なお、図3はHergetら⁴⁾がBuschow and Van Der Goot²¹⁾およびBuschow and Den Broeder²²⁾のデータに基づいて作成したSm-Co 2元系状態図のCo-rich側で、化合物の種類は図2と同じであるが、SmCo₅とSm₂Co₁₇の存在領域が異なっている。

一方、宋・小川^{13)~15)}は、還元反応で生成したSmやNdがCoやFeの粒子と出会う機構を以下のように考えた。すなわち、R-D反応はSmやNdの融点以下でも順調に進行する。一方、生成した金属SmやNdが気体として試料内を移動するにしても、それらの蒸気圧は融点以上の1200℃でも各々 3.40×10^{-2} atmおよび 1.54×10^{-6} atmで決して大きくないので²³⁾、蒸気がCoやFeと出会う機構では合金化に時間がかかり過ぎて、5~6hで完了するとされるR-D反応を説明できない。また、CoやFeのすぐ近くで生成したSmやNdがまずCoやFeと融体を形成し、この融体がさらに周囲の希土類金属を取り込んで行く機構も考えられるが、もし、このような現象が試料の大部分で起きるのであれば、R-D

b) しかしながら、CoやFeが化合物層を通して外に向かって拡散しない理由は不明である。

Fig. 2 Phase diagram of the Sm-Co binary system by Williams et al.²⁰⁾

Fig. 3 Phase diagram of the Sm-Co binary system adopted by Herget et al.⁴⁾ based on the work of Buschow et al.^{21, 22)}

法で得られる粉末はかなり合体していなければならない、実際には合金粉末とCaO (および過剰のCa) が細かく混ざり合った形で、水分によって容易に崩壊するという事実と反することになる。そこで着目したのが過剰のCa融体の存在である。Ca-Nd 2元系²⁴⁾およびCa-Sm 2元系状態²⁵⁾によれば、NdとCaはCa-richならば831℃以上で、またSmとCaはCa-richならば842℃以上で融体を形成する。そして、前述したように融体Caは試料全体に容易に浸透できる。従って、生成した希土類金属はまずCa融体中に溶け込み、その中を移動してCoやFeの粒子と出会い、さらにその粒子中へ拡散して行く機構が考えられる。この場合、過剰のCaあるいはCaH₂が必要なのは、単に還元反応を完結させるためだけではなく、Nd-CaあるいはSm-Ca合金融体の生成が必要であるためとすれば、還元当量を少々上回る程度のCaあるいはCaH₂では合金融体が試料全体に行き渡るのに不十分であろう。また、大過剰の場合に却って収率が低下するのは、このような合金融体中でのNdやSmの化学ポテンシャルが低くなり過ぎ

て、ある程度以上は拡散できなくなるためであると説明することができ、後者については Cech²⁾ も同様な解釈を行っている。前述した Herget⁴⁾ の推定は、還元剤が多い場合も少ない場合も適切でなく、特に、 CaH_2 が多過ぎると Ca-Co 合金と Sm-Co 合金の生成が競合するために Sm の収率が落ちるという考えは、確かに Ca-Co 系²⁴⁾ 状態図によれば、 Ca は Co 中にある程度溶解するが、最終産物中の Ca がほとんど問題になっていないことから疑問である。

以上のような考察に基づいて、宋¹³⁾¹⁴⁾ は Sm-Co 合金融体と Co ブロックを接触させることで Co 中への Sm の拡散係数を測定しようとした。しかし、この場合にもやはり Co ブロックの溶解が起り、拡散層の成長開始時刻が不明瞭になると同時に、拡散層の凹凸が多く、厚みも場所によりひどく不均一になった。そして、この現象は Ca-Sm 合金中の Sm を 20 wt% 程度に減らしても抑えることができなかった^{c)}。しかるに、このような拡散実験を試みている内に、熔融 Sm-Co 合金と接触していない部分に凹凸の少ない拡散層が成長していることを見出した¹³⁾¹⁴⁾。これは、 Ca-Sm 合金から揮発した Sm が Co ブロック中へ拡散したもので、この Sm 蒸気を利用する方法によれば、高温でかつ Ca-Sm 合金中の Sm 濃度が高い場合を除くと、ほとんどの拡散実験において Co 表面を溶解することなく拡散層を成長させることが可能で、しかも得られた拡散層の厚さはかなり均一であった。最終的には調製しやすく、しかも平滑な拡散層を形成する 20 wt% Sm-80 wt% Ca 合金を用いることとしたが、この場合、蒸気相からの Sm の供給が遅いため²⁶⁾ に図 2, 3 の Sm-Co 2 元系状態図から予想される SmCo_2 および SmCo_3 のような Sm-rich な化合物は生成せず、また、 Sm_2Co_7 は拡散温度が低い場合に光学顕微鏡で観察されることがあったが、その成長は部分的で、鏡面仕上げの後には失われていることが多かった。従って、拡散層の厚さが測定できたのは SmCo_5 および $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ のみであった^{13)~15)}。なお、温度が高い場合に Sm_2Co_7 が観察されなかったのは、拡散速度の上昇により、 Co 表面での Sm 濃度が Sm_2Co_7 を生成できる程増大しなかったためと推定している。実際の R-D 法においては、脚注 c) にも示したように Sm-Co 合金融体中の Sm 濃度が相当に高くなる可能性があるが、それにもかかわらず Co 粉末の溶解が少ないのは、やはり Co 中への拡散によって Sm 濃度の増大が抑えられるためと思われ、Cech²⁾ も同様な考えを示している。

以上のようにして木村¹⁷⁾ および宋¹³⁾¹⁵⁾ が求めたデータにおいては、いずれも各層の厚さが拡散時間の平方根に比例しており、拡散実験のデータとして適切なものであった。

前述したように、この拡散は化合物を生成しながら進行する反応拡散であるから、拡散実験データから拡散係数を求める際には Kidson²⁷⁾ や Gibbs²⁸⁾ の手法に従う必要がある^{d)}。その場合、彼らが導出した式をまともに解くと、組成と拡散係数の関係を示す式中には誤差関数が含まれており、それを用いて拡散係数を求めるためには、隣り合う (金属間化合物の) 拡散層における拡散係数の比 (計算上の初期値) を与えるなどの操作が必要になる。実際、木村¹⁷⁾ はそのようにしてコンピュータ計算で拡散係数を求めている。しかし、EPMA による線分析から拡散層内での Sm の濃度勾配がほぼ一定であることがわかり、また、同一拡散層内で

Fig. 4 Comparison of diffusion coefficients.

の拡散係数が濃度によらず一定であるという仮定等を用いることによって大幅な簡略化が可能で、 SmCo_5 と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の 2 相における Sm の拡散係数 D_{1-5} および D_{2-17} のみを対象にするのであれば、 D_{1-5} と D_{2-17} を未知数とする 2 元連立 1 次方程式を解くことに帰着できる。ただし、この詳細については資源・素材学会誌に掲載された宋・小川の報文¹⁵⁾に譲る。

宋¹⁵⁾と木村¹⁷⁾によって求められた拡散係数を温度に対しプロットしたのが図 4 である。宋らは図 2 と図 3、木村らは図 2 の Sm-Co 2 元系状態図を用いて計算したが、ここで最も顕著に見られるのは状態図によって計算結果が大きく異なる点で、それに比べれば研究者間の相違は小さい。これはすなわち、状態図における各金属間化合物の存在領域の形状が計算結果に大きく影響するため、状態図の確立が正しい拡散係数を得るための必須条件であることがわかる^{e)}。しかしいづれにせよ、 SmCo_5 相における Sm の拡散係数が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相におけるものより大きいことは明らかで、このことは両相の結晶構造からも定性的に推定できる¹⁵⁾。

なお、木村らの実験方法では拡散層として SmCo_3 と Sm_2O_7 も現れているが、これらの相中での拡散係数は求めていない。これの主な理由は、Kidson²⁷⁾ や Gibbs²⁸⁾ の方法で扱うことのできるのは、組成幅を持った化合物中での拡散に限られるためであって、状態図上で組成幅が認められない SmCo_3 や Sm_2O_7 のような所謂「定比組成」に近いものの取り扱いについては、今後の研究にまたなければならぬ。また、Qi¹⁸⁾ は R-D 法による Sm-Co 合金の製造実験から、拡散層全体の厚さが拡散時間の平方根に比例することを報告しているが (恐らく Co 粒子の形状が複雑なため)、個々の拡散層を区別して扱うことはできなかった。

次に、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ の製造に関連する Fe 中への Nd の拡散であるが、これについては未だ拡散係数が得られたという報告がない。この決定を困難にしている原因は 2 つあって、一つは図 5 の Nd-Fe 2 元系状態図³⁰⁾上で金属間化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ に組成幅が示されていないことであり、他の一つは実験上の問題である。すなわち、斉¹⁶⁾は Nd_2O_3 と Fe の粉末によって R-D 反応を行い、1000~1200 °C において拡散速度に差がないこと、および 2 h を過

c) Ca を Sm_2O_3 の還元当量の 1.5 倍添加した場合、すべての Ca と Sm が熔融 Sm-Co 合金中に入ったとすると、 Sm 濃度は約 85 wt% になる。

d) 金属間化合物における構成原子の自己拡散係数を求める場合であれば、放射性同位元素を用い、Fick の第 2 法則によって解析することができる。これについては小岩²⁹⁾ が自己拡散係数の測定例として引用している文献を参照されたい。

e) 図 3 の状態図における SmCo_5 と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の単一相領域は Buschow and Den Broeder²²⁾ が顕微鏡観察によって決定したもので、一方、図 2 の場合は Williams and Bartlett²⁰⁾ が EPMA によって解析したものである。EPMA による図 2 の方が正確かもしれないが、断定は避けた。

Fig. 5 Phase diagram of the Nd-Fe binary system by Schneider et al. (30)

ぎると拡散が非常に遅くなり、Fe 粒子の外側に厚さ 20 μm 程度の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 拡散層が成長した後は拡散がほとんど止まってしまうことを見出したが、その理由は不明であると述べている。また、Qi ら^{18)f)}によれば、同じ条件で 4 h が経過すると 30 μm 程度には成長するが、やはり温度の影響は認められていない。実際、工業的には Fe 単体ではなく Fe-B の粉末が使われており、これは、明らかにこのような現象があるためと思われる。Fe 上での拡散層の成長が時間と共に次第に遅くなる理由は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ に組成幅がほとんどないため、拡散層が少し成長しただけでも、この層内での Nd の濃度（厳密に言えば化学ポテンシャル）勾配が非常に小さくなって、拡散を駆動することができなくなったためかも知れないが、まだ推測の域を出ない。他方、温度に無関係という実験結果に関しては、どのように説明すべきか全く不明である。

4・2 Sm-Fe 系および Nd-Co 系

Qi ら¹⁸⁾は、前述した Sm-Co 系および Nd-Fe 系以外にも Sm-Fe 系および Nd-Co 系の合金の R-D 法による製造を試みたが、Sm-Co 系の場合と同様に、ここでもまた個々の拡散層を区別することはしていない。彼らによれば Sm-Fe 系における拡散層の成長は、Nd-Fe 系とは異なり温度の上昇と共に増大するが、時間が長くなると成長が鈍る傾向は同じである。一方、Nd-Co 系の場合は（Sm-Co 系と同様に）1000 $^{\circ}\text{C}$ までは時間と共に成長が鈍るが、1200 $^{\circ}\text{C}$ になると飛躍的に成長速度が増大する。

上記の実験結果、およびこれまでに述べてきたことを総合して判断してみると、拡散過程に大きな相違をもたらしているのは、希土類金属の Sm と Nd における性質の差ではなく、遷移金属である Fe と Co の差であるように思われる。すなわち、拡散温度が 1000 $^{\circ}\text{C}$ までは、いずれの組み合わせも時間の経過につれて拡散層の成長速度が低下するが、1200 $^{\circ}\text{C}$ になると、Fe を含む方は 1000 $^{\circ}\text{C}$ ままでと同じ傾向を示すのに対して、Co を含む方は成長速度が急上昇するということが、Fe と Co における性質の差が重要な働きをするものと考えざるを得ない。Fe の場合にも、温度が例えば 1300 $^{\circ}\text{C}$ を超えると Co と同じようなことが起きるかもしれないが、これについては Nd-Fe 系において拡散速度が温度と無関係であったことと併せて今後の課題である。

4・3 La-Ni 系および Rm-Ni 系 (Rm: ミッシュメタル)

板垣⁷⁾は、希土類酸化物 (La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3) またはミッシュメタル酸化物から RNi_5 (R: La, Ce, Nd) あるいは RmNi_5 で表される水素吸蔵合金を R-D 法によって製造することを試み、 La_2O_3 の場合には、実験条件を種々変化させても Ni 粉末粒子の中に全く反応に関与しないものが常に残るが、 CeO_2 , Nd_2O_3 ,

および Rm_2O_3 の場合には試料全体でほぼ均一に合金化反応が進行するという結果を報告している。なぜに La_2O_3 の場合にだけ全く反応しない Ni 粒子が残ってしまうのかは不明である。なお、彼らは Rm_2O_3 を用いた R-D 法の場合に、粒子内に成長した合金相 (RmNi_4 , RmNi_5 , および Ni_5Ca) および未反応 Ni の体積分率と保持時間によってデータを整理しているが、状態図上で組成幅が示されていない化合物に対して、拡散係数を求める代わりにこのような形でデータを整理するのも一つの方法であろう。

4・4 R-D 法における律速過程

田辺¹²⁾は Fe 線と、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ の生成に必要な量の約 1.3 倍の Nd_2O_3 、および理論還元当量の約 1.5 倍の CaH_2 をベレットにして R-D 法を行い、成長した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 層の厚さを拡散時間の平方根に対してプロットしたところ、厚さが 15 μm 程度までは直線的に増大したが、それを過ぎると成長速度が低下した。そして、彼らはこの成長速度の低下を、添加した Nd_2O_3 と CaH_2 が比較的少なかったために、Fe 線表面への Nd の供給速度が次第に減少するためとしている。これに対して Qi ら¹⁸⁾は、 Nd_2O_3 を $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ の生成に必要な量の約 1.6 倍、また Ca を理論還元当量の約 1.7 倍添加して R-D 法を行った結果、拡散層の厚さが 20 μm を超えてもなお直線関係が保たれた。

この 2 つの実験結果は、田辺らが示唆した成長速度低下の理由が妥当なものであり、また、これは単に Nd_2O_3 と Ca (または CaH_2) の添加量を増せば解決するものであるから、R-D 法における律速過程とよぶ程のものではないことを示している^{g)}。

さらに Qi ら¹⁸⁾は、Nd-Co 系、Sm-Fe 系、および Sm-Co 系についても拡散層の厚さ（拡散層が複数の場合は厚さの総和）と拡散時間の平方根との関係が、すべて原点を通る直線になることを示し、Nd-Fe 系も含めた 4 つの系に R-D 法を適用するときの律速過程は、金属間化合物層を通過する各希土類元素の拡散であると結論している。このことから見ても、筆者が既に述べたように、R-D 反応においては還元反応以上に拡散過程の研究が重要であることがわかる。

4・5 試料の最終組成を決定する要因

前述したように Sm-Co 系の場合、1-5 相と 2-17 相が優先的に成長する温度について、中国の 2 つの研究報告は一致していない。これは一つには Gu ら⁸⁾の研究が純粋に Sm-Co 系を扱っているのに対して、Li ら⁹⁾は添加元素をも含む $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ を対象としたこともあろうが、後者の場合でも主な結晶構造は Sm-Co 系のものと同じであるから、Sm の拡散係数もやはり 1-5 相の場合に大きく、また、彼らの実験温度は図 4 と大体同じであることから、両者の実験は 1-5 相が優先的に成長しやすい条件にあったと考えられる。

そこで宋¹⁵⁾は、一旦 Co ブロック中に 1-5 相と 2-17 相を成長させた後に Sm-Ca 合金を取り除き、再度この Co ブロックを加熱したところ、今度は SmCo_5 相が Sm の供給源となって拡散が進行し、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相が Co ブロック内に大きく成長するだけでなく、拡散（および揮発）によって一部の Sm を失った SmCo_5 相自体が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相に変化するために、結果的に SmCo_5 相は消滅して行くことがわかった。この実験結果から見ると、Gu ら⁸⁾ および Li ら⁹⁾の研究においていずれかの相の優先成長を左右していたのは温度ではなく、加熱時間、および拡散する Sm がどのように供給されたかの相違であったことがわかる。要するに、試料の最終組成を決定するのは主に出発試料の組成である。しかし、当然の

f) 文献 16) と 18) は同一の研究者によるものであるが、18) の方が新しいデータを含んでいる。

g) ただし、Qi らのデータが拡散時間 0 の時に拡散層厚さ 0 の原点を通る直線であるのに対して、田辺らのデータは拡散層の成長開始時刻に若干の遅れが見られるので、実験方法の改善が必要であろう。

ことながら反応中に成分の一部が揮発することもあり得るので、特に蒸気圧の高い成分（この意味ではSmの蒸気圧は高い）が存在する場合には、加熱温度と加熱時間も組成決定の重要な因子となり得る。ただし、前述したNd-Fe系、Ni-La系のように反応が途中で停止したり、あるいは均一に進行しない場合についてはこの論法は適用できない。

なお、上述したことからSm-Co系に関連して付け加えるならば、拡散実験の途中でSm-Ca合金のようなSmの供給源が枯渇すると、生成していた化合物の中で最も多くのSmを含む相（厳密に言えばSmの化学ポテンシャルが最も高い相）が新たにSmの供給源となって拡散が進行する。従って、得られた試料中で全ての拡散層が順調に成長したように見えても、Smの供給源となった相は逆に縮小したのであるから、拡散係数を決定する実験としては不適当であることは言うまでもない。このような現象は他の系でも起きる可能性があるので注意が肝要である。

5. 状態図について

希土類金属を含む状態図は既に多数報告されており、拡散実験等を行う上で非常に役立っている。しかし、まだ若干信頼性に欠けるものも含まれているようで、例えば宋ら¹⁴⁾¹⁵⁾は、図6に示したSm-Co 2元系に対するKhan³¹⁾の状態図によって彼らの拡散データを考察したところ、 SmCo_5 の一部（Kahnによれば SmCo_{5+X} ）における活性化エネルギーが負の値を取るなどの矛盾を生じた。Khanの状態図はMassalski²⁴⁾やMoffatt²⁵⁾の状態図集に収録されているが、Khanが主張している2種類の SmCo_5 相の存在はBartramら³²⁾による検証実験によっても否定されており、木村ら¹⁷⁾もこのことを理由に図2の状態図²⁰⁾を採用している。

また、斉ら¹⁶⁾およびQiら¹⁸⁾は、Nd-Fe系状態図の場合に従来報告されていた NdFe_2 の存在を実験的に否定し、Schneider, Henig, Petzow, and Stadelmaier³⁰⁾によって報告された図5の状態図が正しいことを確かめた。

このように、希土類金属を含む状態図の中にはまだ確立されていないものもあるので、複数の研究報告によって確かめられたも

のをを用いるか、あるいは実験を行いながら検討を加えて行くことが必要であろう。

6. おわりに

以上、還元拡散法（R-D法）に関する基礎研究の概略を、主として磁石材料に的を絞って紹介したが、筆者の不勉強で欠落した文献も多いと思われる。この方法はその名の如く還元と拡散の両過程が相次いで進行するが、結論的に還元反応はさして問題がない。一方、拡散についてはSm-Co系を初めとして、Nd-Fe系、Sm-Fe系、Nd-Co系、La-Ni系、Rm-Ni系（Rm：ミッシュメタル）が研究対象とされて来たが、拡散係数が求められたのは状態図上で組成幅を持つ SmCo_5 相と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相におけるSmに関するものだけであり、今後もまだ多くの研究が必要とされる。

なお、反応拡散（reaction diffusionとも呼ばれる）とは、既に述べて来たように、化合物を生成しながら進行する相互拡散に付けられた名称である³³⁾³⁴⁾。これに関する理論として、古くはBugakov³⁵⁾によるものがあるが、見掛けの活性化エネルギーを求める方法しか示されていない。従って、相互拡散係数の求め方にまで踏み込んだKidson²⁷⁾の理論は重要である。その後は平野³⁶⁾による解説も行われたが、その骨子はKidsonの理論で、組成幅が測定されていない金属間化合物の場合に相互拡散係数を求める方法は、著者の知る限り未だに提案されていない。

一方、R-D法の適用範囲をさらに広げて行くことも重要で、例えば現在R-D法による製造が成功していない $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系については、宋・小川³⁷⁾が若干の製造研究を試みているが、目標組成の達成が思わしくないなど、まだ多くの解決すべき問題が残されている。

また、本稿では出発原料として希土類の酸化物のみを対象としたが、希土類のハロゲン化物もCaによる還元が可能で、例えばSun, Chen, Dahl, Klaar, and Burchard³⁸⁾は NdCl_3 を出発原料とするR-D法でNd-Fe-Co-B系磁石合金の製造を試み、860～950℃という低温で、しかもわずか3hで反応が完了するために、98%という高収率を得たと報告している。因にCech²⁾によ

Fig. 6 Phase diagram of the Sm-Co binary system by Khan.³¹⁾

るSmCo₅の場合、最大収率は97%程度であった。

このように、R-D法は現在もおお発展途上にあるので、目下各所で進められている基礎的な研究が、このプロセスの反応機構を解明するにつれてその適用範囲も広がり、希土類金属を含む材料の製造法として、その重要性がますます高まって行くことを期待したい。

参 考 文 献

- 1) Cech, R. E.: U. S. Patent No. 3, 748, 193
- 2) Cech, R. E.: J. of Metals, Feb., 32~35, (1974)
- 3) Herget, C.: Production and Properties of Rare Earth-Cobalt Permanent Magnet Alloy Powders, MPR, 34~36, Jan., (1982)
- 4) Herget, C. and Domazer, H. G.: Extended version of Paper II-2 "Processes for the Production of Rare Earth-Cobalt Permanent Magnet Alloys", presented at the International Workshop in Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets, Dayton, Ohio, U. S. A., 3~33, Oct., (1974)
- 5) Herget, C.: Metallurgical Methods for the Production of Rare Earth-Transition Metal Permanent Magnet Materials, MPR, 438~444, June, (1987)
- 6) 名手・森本・遠藤: Semicon NEWS, No. 8, 48~52, (1989)
- 7) 板垣・李・斉: 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], レアメタルと新素材, 55~58, (1989)
- 8) Gu, H. Z. and Yu, Y. P.: Kexue Tongbao, vol. 29, no. 4, 460~464, (1984)
- 9) Li, D., Liu, J. L. and Xu, E. D.: Paper No. X-1, Presented at the Fifth International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Their Applications, Roanoke, Virginia, U. S. A., 571~581, (1981)
- 10) 塩谷・小川: 昭和62年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料[A], 新素材の開発と新金属, 55~58, (1987)
- 11) 坂本: 東京大学卒業論文, 工学部金属工学科, (1986)
- 12) 田辺・務中・朝木: 資源・素材学会平成2年度春季大会研究・業績発表講演会講演要旨集, 257~258, (1990)
- 13) 宋・小川: 資源・素材学会平成元年度春季大会研究・業績発表講演会講演要旨集, 417~418, (1989)
- 14) 宋・小川: 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], レアメタルと新素材, 59~62, (1989)
- 15) 宋・小川: 資源・素材学会誌, 106 [No. 12], 761~767, (1990)
- 16) 斉・日野・矢沢: 日本鉱業会昭和63年度春季大会研究・業績発表講演会講演要旨集, 297~298, (1988)
- 17) 木村・岩崎・中村: 日本金属学会誌, 第54巻, 第1号, 48~53, (1990)
- 18) Qi, G., Hino, M. and Yazawa, A.: Materials Trans., JIM, vol. 31, no. 6, 463~470, (1990)
- 19) 化学便覧, 基礎編I, 改訂2版, 100, (1975), 日本化学会編, 丸善, (東京)
- 20) Williams, K. L. and Bartlett, R. W.: J. Less-Common Metals, vol. 37, 174~176, (1974)
- 21) Buschow, K. H. J. and Van Der Goot, A. D.: J. Less-Common Metals, vol. 14, 323~328, (1968)
- 22) Buschow, K. H. J. and Den Broeder, F. J. A.: J. Less-Common Metals, vol. 35, 191~201, (1973)
- 23) Nesmeyanov, A. N.: Vapor Pressure of the Elements, Translated and edited by J. I. Carasso, Academic Press, New York, p. 444, (1963)
- 24) Massalski, T. B.: Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 1, ASM, Metals Park, Ohio, P. 626, (1986)
- 25) Moffatt, W. G.: The Handbook of Binary Phase Diagrams, Genium Publishing Corporation, Schenectady, New York, (1984)
- 26) Song, C. and Ogawa, O.: Proc. Rare Metals '90, (1990)
- 27) Kidson, G. V.: J. Nuclear Materials, 3, No. 1, 21~29, (1961)
- 28) Gibbs, G. B.: J. Nuclear Materials, 20, 303~306, (1966)
- 29) 小岩・中嶋・伊藤: 日本金属学会報, 第28巻, 第9号, 723~731, (1989)
- 30) Schneider, G., Henig, E. T., Petzow, G. and Stadelmaier, H. H.: Z. Metallkde., vol. 78, p. 694, (1986)
- 31) Y. Khan: Proc. 11th Rare Earth Res. Conf., vol. 2, 652~661, (1974)
- 32) Bartram, S. F., Smeggil, J. G., Davis, A. M. and Goehner, R. P.: J. Less-Common Metals, vol. 35, 355~358, (1974)
- 33) 金属便覧, 改訂3版, 1681, (1971), 日本金属学会, 丸善, (東京)
- 34) 物理学字典, 309, (1984), 培風館, (東京)
- 35) Bugakov, V. Z.: Diffusion in Metals and Alloys, (1949), Translated from Russian, (1971), Israel Program for Scientific Translations, (Jerusalem)
- 36) 平野賢一: 日本金属学会報, 第6巻, 第12号, 856~868, (1967)
- 37) 宋・小川: 資源・素材学会平成2年度春季大会研究・業績発表講演会講演要旨集, 255~256, (1990)
- 38) Sun, G., Chen, J., Dahl, W., Klaar, H. J. and Burchard, W. G.: J. Appl. Phys., vol. 64, no. 10, 5519~5521, (1988)