

© 1985 ISIJ

希土類元素の製錬と物性

—最近の研究開発の動向—



長谷川 良 佑*

Metallurgy and Physical Properties of Rare Earths

—Trend in Recent Research and Development—

Ryosuke HASEGAWA

1. はじめに

資源問題に端を発し、最近我が国ではレアメタルへの関心が一種のブームになつているが、その中でも希土類 17 元素 (ランタン族 15 元素, Y 及び Sc) は特に注目を集めている。その背景には、近年中国の包頭にて確認された膨大な量の潜在資源への関心、分離精製に高度の技術と複雑な操作を要する希土類製錬への興味、並びに先端材料の構成元素として多彩な物性を発現する希土類元素への期待などがある。本誌においても、中国資源¹⁾、希土類金属の用途²⁾、耐熱合金への応用³⁾及び選鉱と精製⁴⁾などの解説・資料が既に掲載されている。

希土類元素の製錬が難しい原因の一つは元素間の化学的性質の差異が小さく、相互分離が困難なことにあるが、最近では溶媒抽出法やイオン交換技術の急速な進歩により、99.9~99.999 at%† の分離希土酸化物が工場生産されるまでに至つている。いま一つの原因は希土類金属の活性がアルカリ土類の Ca や Mg と同じぐらい高いことにあり、前述の酸化物から得られる金属の純度は 95~99.9 at% に低下する。ちなみに、それらの金属の価格は極めて高く、国産品で入手できる元素も限られている。他方、先端材料への希土類元素の応用では、いわゆる“内殻の 4f 電子”の振舞いに基づく合金・化合物の特異な物性と、添加元素としての優れた性質が注目されている。前者については Sm-Co 磁石や Eu³⁺ 蛍光体などが既に実用化されており、また後者では希土類元素を微量添加した各種の合金や、希土類元素で同形置換したペロブスカイト型化合物などについて活発な研究が続けられている。

希土類元素の製錬や物性の応用については前述の解説・資料のほかにも、専門家の手によるわかりやすい総説^{5)~8)}があるが、本稿では主として文献調査⁹⁾を基に最近の研究開発動向について概述する。なお、慣用に従い、希土類元素の記号表示には“R”または“RE”

† 全希土に対する純度。絶対純度では 99.9% 程度。

を用いた。

2. 関連文献の量的調査

2.1 文献量

JICST の科学技術文献ファイル (1981 年 4 月~1983 年 5 月) に基づくと、希土類元素が何らかの形で関係する論文の年平均の総数は 4 500 件程度と推定され、電子材料工業会の調査¹⁰⁾の時期 (1975~1978) に比べると増加の傾向にある。4 500 件の内訳は希土類合金 (金属間化合物を含む) 1 000 件、希土類化合物 2 000 件及び希土類元素 1 500 件であり、そのうち後二者の論文の半数近くは地球化学や同位体関連の研究である。

表 1 に、合金並びに化合物の論文発行状況を著者の国籍別に示した。RE 合金, 含有合金, 添加合金の区分はソーラスの定義により、それぞれ、RE を主成分とする合金, 副成分とする合金及び微量添加合金である。また化合物については、磁氣的, 電氣的及び光学的性質に関連する論文だけに限定した。

表 1 希土類合金及び化合物に関する論文発行状況⁹⁾ (JICST 科学技術文献ファイル, 1981. 4~1983. 5, 著者の国籍別集計)

	国名	RE 合金	含有合金	添加合金	RE-Co 磁石	合金合計	%
論文 (合金)	アメリカ	118	127	121	74	440	22.3
	ソ連	111	135	101	25	372	18.9
	日本	123	104	118	25	370	18.8
	フランス	48	34	51	12	145	7.4
	西独	31	44	56	11	142	7.2
	その他	152	144	143	62	501	25.4
合計	583	588	590	209	1 970	(100)	

	国名	磁氣	電氣	光学	合計	%
論文 (化合物)	ソ連	115	54	56	225	21.9
	アメリカ	110	57	47	214	20.8
	日本	92	42	24	158	15.4
	フランス	74	24	11	109	10.6
	西独	66	25	12	103	10.0
	その他	130	53	35	218	21.3
合計	587	255	185	1 027	(100)	

昭和 60 年 5 月 20 日受付 (Received May 20, 1985) (依頼技術資料)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

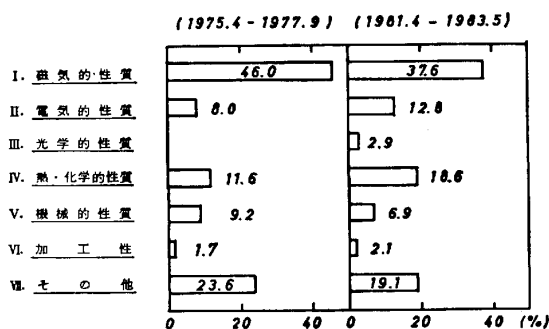


図 1 希土類合金に関する論文の内容分類と相対的な論文数 (%)

表 2 希土類合金及び化合物に関する論文の細目別内容と相対的な論文数 (%)

特性細目		合 金		化合物
		(1975 ~1977)	(1981 ~1983)	(1981 ~1983)
磁気	1 永久磁石	10.9	7.7	1.3
	2 高透磁率	0.2	0.1	0.1
	3 磁歪	1.7	2.1	0.6
	4 磁気メモリー	4.0	3.5	7.8
	5 その他磁氣的	29.0	24.2	25.5
電気	6 電気抵抗	2.1	1.8	0.2
	7 磁気抵抗	0.8	0.5	0.2
	8 ホール素子	0.5	0.5	0
	9 熱起電力	0.4	0.7	0.1
	10 超電導	2.8	3.9	11.9
	11 その他電氣的	1.3	5.4	11.5
光学	12 光磁気	—	2.3	13.2
	13 レーザー	—	0	1.9
	14 螢光	—	0	1.1
	15 光学ガラス	—	0	1.5
	16 その他光学的	—	0.6	5.4
	熱・化学	17 耐熱, 耐食, 耐酸化	4.6	4.8
18 触媒		0.3	0.7	0.4
19 水素吸蔵		1.6	8.4	1.0
20 センサー		0.9	0.2	5.1
21 その他熱的, 化学的		4.3	4.4	0.3
機械・加工	22 恒弾性, ばね	0.3	0.4	—
	23 耐摩耗	0.3	0.4	—
	24 高強度, 靱性	2.6	3.6	—
	25 切削性	0.4	0.3	—
	26 疲労性	0.5	0.9	—
	27 その他機械的	5.2	1.3	—
	28 熱間加工	0.9	0.8	—
	29 冷間加工	0.3	0.3	—
	30 その他加工性	0.5	1.0	—
	その他	31 脱酸効果	2.3	0.7
32 ダイキャスト合金		1.5	3.5	—
33 中性子吸収		0.1	0.3	—
34 その他		19.7	14.6	10.6

また, Chemical Abstracts Search のファイルで特許について調べたところ, 1982 年 1 月~1983 年 8 月の間で 356 件が抽出され, 国別ではソ連, 日本及び米国がそれぞれ 53, 29 及び 11% を占めた.

2.2 文献内容

図 1 に, 合金関係の論文内容の年代的推移を特性項目別に示す. 機械・加工関係の研究や磁氣的性質関連の研究はやや減少し, 電気的, 熱・化学的性質関連の研究が増加の傾向を示している. なお, 文献 9 の当該図では 1975~1977 年の数字に引用のミスがある. 図 1 を更に特性細目別に調べた結果が表 2 であり, 合金関係では永

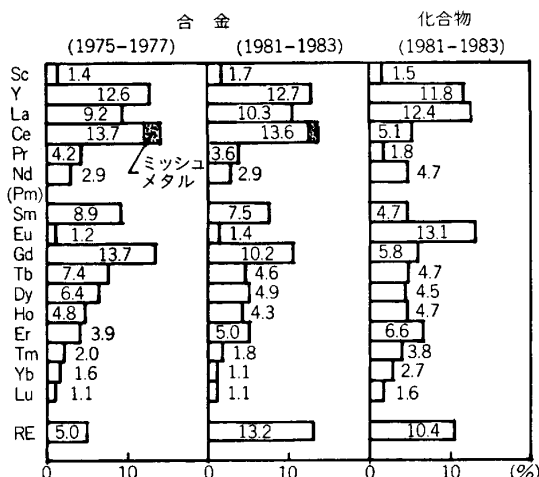


図 2 合金, 化合物に関する論文における対象希土類元素と相対的な出現頻度 (%)⁹⁾

久磁石, 耐熱・耐酸化, 水素吸蔵, 化合物関係では磁気メモリー, 超電導, 光磁気などの研究が相対的に盛んである. なお, その他(34)は主に結晶構造, 相変態及び分析などに関するものである.

他方, 特許内容の場合は国ごとの特色があり, ソ連は鉄鋼及び鑄鉄, 米国は石油精製関連の触媒, また我が国は機能材料に関するものが多い.

2.3 頻出元素及び試料形態

図 2 に上述の文献中に現れる希土類元素の種類とその相対的な割合を示す. ここで RE 表示は特定元素ではなく, 希土類元素全体を研究対象としたものである. 頻出元素は主に実用材料の構成元素であり, 応用研究が活発であることが示唆される. また後半の希土類元素, いわゆる重希土類元素も少なからず研究対象になっている. さらに, 希土類合金の相手元素としては, Fe (18%), Cu (17%), Ni (11%), Al (9%) 及び貴金属元素 (7%) が多いことがわかった.

研究対象の試料形態などについては, 合金関係では固溶体と金属間化合物がほぼ半半ずつで, 多結晶のバルクが主たる対象であるが, アモルファス状態や薄膜の研究も増加の傾向にある. また化合物の場合は, 結晶状態について約 20% が単結晶, 形態については 10% が薄膜であった.

2.4 製錬及び分析に関する研究

いずれの分野も, 脱酸, 脱硫関係を除くと論文数は極めて少ない. 特に製錬の場合は過去 5 年間を遡及しても 20 数件であり, また論文件数よりも特許件数の方が多い. 分析法については過去 2 年間で 110 件程度の論文があるが, 一般的な水溶液試料に関するものが多く, 金属材料を対象とした研究は 30 件程度である. 内容的には単元素分析では吸光光度法, 蛍光分析及び原子吸光法, 多元素分析では ICP, 蛍光 X 線及び放射化分析が比較的多い.

3. 希土類の製錬

希土類の製錬工程は鉱石処理、分離精製、金属への還元、及び高純度化の四つに大別できる。現在は分離精製に関心が集中しているが、単体金属の需要の増大につれ後二者の研究も活発化するであろう。また前二者における実操業の詳細については前述の解説⁴⁾を参照されたい。

3.1 鉱石処理

希土類の主要鉱石は軽希土類元素のりん酸塩であるモナザイト、クロロ炭酸塩であるバストネサイト及び重希土類元素のりん酸塩であるゼノタイムの三つである。これらの鉱石は選鉱により REO 含量 30~70% の希土精鉱 (表 3¹¹⁾参照) にされる¹¹⁾。ちなみに我が国への輸入希土原料は、それらを更に処理した粗塩化希土や水酸化希土である。また、精鉱の処理法としては従来から硫酸分解、か性ソーダ分解及びバストネサイトの湿式塩化が知られている。

硫酸法は溶解処理能力が高いが、最近では P や F の回収に優れたか性ソーダ法にかわりつつある。また、西独では、近年、従来の焙焼生成物の湿式塩化に代わる方法として、1000~1200°C で精鉱を直接塩化する方法を開発し、実施している。我が国では、炭素被覆精鉱粉末を用いて数 100°C の流動床で直接塩化する方法¹²⁾や、モナザイトとバストネサイトの混合鉱石を放電処理し、低濃度か性ソーダで両者を一緒に溶解する方法などが研究されている。

3.2 分離精製

(溶媒抽出法)

現在、希土類元素の工業的な相互分離に多用される抽出剤は有機りん酸エステル (D2EHPA, EHEHPA など) であるが、更に性能のよい抽出剤や効率のよい抽出法の研究開発が進められている。有機りん酸については P 原子に結合するアルキル基やアルコキシル基の化学的性質や構造的因子と分離係数の関係などについて研究が続けられている。また新型抽出剤については、TTA や FTA などの β-ジケトン、環状ポリエーテル、らせん構造の

ポリエチレングリコールなどの研究が行われている。さらに最近では、2種類の抽出剤を混合使用した際に起こる協同効果¹³⁾を利用した抽出法に関心が持たれている。この方法は金属イオンの荷電を中和するだけでなく、疎水性の抽出剤で金属イオンが持つ配位数を満足する付加錯体をつくることによつて、有機相への抽出率の向上を図るもので、相互分離の難しい Pr/Nd についても 3.0~3.5 の高い分離係数が得られている。また我が国では、水相-有機相間の抽出平衡の差だけではなく、抽出速度の差も利用した分離効率の高い非平衡溶媒抽出法が開発され、実施されている。

(イオン交換法)

我が国では従来のイオン交換樹脂にかわつて、イオン交換膜やイオン交換繊維など新形態のイオン交換体が注目されている。また、高性能樹脂に捕足させた希土類イオンを加圧下で溶離させることにより、分離効率を向上させる方法も開発されている。イオン交換法は相互分離に優れているが、1回に処理できるイオンの絶対量が小さい。しかし、鉱石中の成分比がもともと小さい重希土元素を分離するには十分であり、適していると言える。

3.3 金属への還元

(溶融塩電解法)

工業的には塩化物浴・塩化物電解とふつ化物浴・酸化物電解とがあり、ミッシュメタルの電解採取に用いられている¹⁴⁾。いずれの場合も良質な製品を得るためには、浴成分及び原料中の水分やオキソ塩の除去、雰囲気からの酸化の防止が重要である。また電解法は、La, Ce, Y 及び Gd などの単体金属の製造法としても有効である。さらに、混合酸化物の圧粉体をアノードとして Y-Al や Y-Mn などの母合金をつくる研究も進められている。

(金属還元法)

酸化物の還元は困難であるため、一般にはふつ化物の Ca 還元が行われる。しかし Sm, Eu, Tm 及び Yb の場合は安定な低級ふつ化物が生成し、それ以上還元されない。幸いにしてこれらの金属は蒸気圧が高いので、酸化物を蒸気圧の低い La で還元し、蒸気を捕足することにより金属単体を得ることができる。実際、Sm の工業的製造はこの方法で行われており、還元剤としてはミッシュメタルも活用されている。また、SmCo₅ 磁石の原料粉末の製造法として、CaH₂ により Sm₂O₃ と Co の混合粉末を 850~1050°C で処理し、還元と拡散を一緒に行う還元拡散法¹⁵⁾が開発されている。この方法は原理的にも経済的にも優れており、SmCo₅ 磁石のコスト・パフォーマンスに寄与した。脱酸・脱硫剤や母合金の製造への、同様な直接合金化法の応用が研究されている。

3.4 高純度化

Y や Gd については電解精製法も研究されているが、単体金属の最終的精製には真空溶解、蒸留・昇華、帯域溶融及び固相電解 (エレクトロ・トランスポート) のい

表 3 主要希土精鉱の化学組成例¹¹⁾

	成分	モナザイト*	バストネサイト	ゼノタイム**
精鉱組成	RE ₂ O ₃	63	68~72	54.1
	ThO ₂	6.6	< 0.1	0.8
	F	—	4.7	—
	CO ₂	—	20.0	—
	P ₂ O ₅	26.3	< 0.5	26.2
	その他	4.1	7~3	18.9
希土組成	La ₂ O ₃	20.2	32.0	0.5
	CeO ₂	45.3	49.0	5.0
	Pr ₆ O ₁₁	5.4	4.4	0.7
	Nd ₂ O ₃	18.3	13.5	2.2
	Sm ₂ O ₃ ~Gd ₂ O ₃	> 4.6	0.9	6.2
	Tb ₄ O ₇ ~Lu ₂ O ₃	< 4.0	} 0.2	24.7
	Y ₂ O ₃	2.1		60.8
産地		インド ブラジル オーストラリア*	北米	東南アジア (マレーシア**)

ずれかの方法が必要である。

前二者はいずれも高真空下で行われ、真空溶解では相対的に蒸気圧の高い不純物が揮発除去され、蒸留・昇華では蒸気圧の低い不純物が後に残される。またその際の不純物としては、原料及び雰囲気から混入した O, N, C, H, F などのガス成分並びに還元剤やるつぼ材から混入する微量金属成分が対象となる。帯域溶融は金属系不純物の除去には優れているが、雰囲気による逆汚染に注意がいる。また、固相電解では棒状試料に数 100 A の大電流を流し、不純物元素のイオンを棒の端部に集める方法で、Y や Gd を対象とした研究があるが、精製機構の詳細はいまだよくわかっていない。

物性値の測定では極微量不純物でもその存在が測定結果に顕著な影響を及ぼすので、成分元素の高純度化は極めて重要である。図 3 に Gd の磁化の測定例¹⁶⁾を示す。

4. 希土類の物性と応用

ランタン族 15 元素はその電子配置 (キセノン類似殻 + 4fⁿ5s²5p⁶5d¹6s²) に特徴があり、4f 電子の数 (n) によつて元素の種別が生じる。5d-6s は価電子であるので、通常は 3 価のイオンになるが、電子配置の安定度との関係で Ce, Pr, Tb は +4 価, Sm, Eu, Yb は +2 価の値も取る。また 3 価の希土類イオンの外側電子配置は基本的に同じであるため、それらの化学的性質は相互に類似する。イオン半径は 4f 電子の数の増加とともにわずかず減少し、1.04 Å (La³⁺) ~ 0.84 Å (Lu³⁺) の

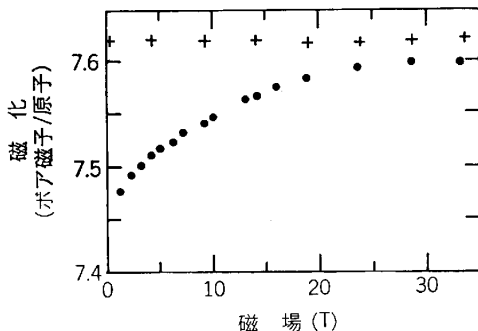


図 3 ガドリニウムの磁化¹⁶⁾

●印—市販 Gd(O: ~2at%), +印—エレクトロトラ
ンスポート精製 Gd(O: ~0.01 at%)

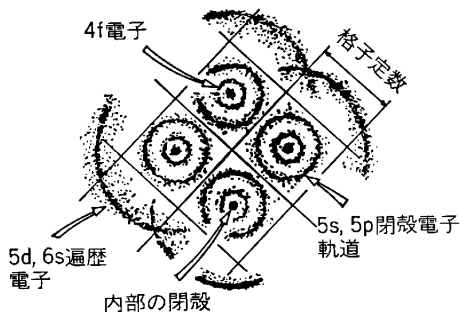


図 4 希土類金属の電子密度分布の概念図¹⁷⁾

間で一連の値を取る。また 4f 電子そのものは 5s²5p⁶ 閉殻電子軌道の内側に位置し (図 4¹⁷⁾参照)、化学的な反応や変化にはほとんど関与しないが、合金・化合物の磁氣的性質や光学的性質には 4f 電子の振舞いが直接的に反映される。

以下では、磁気、電気、光学及び熱化学的諸性質と機械・加工・特性に関連する材料への希土類元素の応用について述べる。

4.1 磁氣的性質と関連材料

Gd~Tm (Z: 64~69) の各元素はキュリー点以下で強磁性を示すが、キュリー点が室温付近にあるのは Gd (293 K) だけである。また Ce~Eu (Z: 58~63) 並びに Tb~Tm (Z: 65~69) の各元素はネール点以下で反強磁性を示し、磁気モーメントが反平行に並んだり、結晶軸に沿つてらせん状に向きを変える。また、希土類イオンの磁気モーメントには、軽希土側では不對の 4f 電子のスピン・モーメントと軌道運動によるモーメントの差、重希土側では両者の和がそれぞれ関与し、磁気モーメントの大きさと原子番号の関係は Nd (飽和磁気モーメント 3.27 ボア磁子) 付近と, Py, Ho (ともに 10 ボア磁子) 付近に極大を持つ二つのグループにわかれる。このような磁氣的性質を反映して、希土類の合金や化合物は多くの興味ある現象を呈するとともに、その幾つかは優れた磁性材料として実用化され、また注目されている。

4.1.1 永久磁石材料

軽希土類元素と Co, Fe との金属間化合物は結晶磁気異方性が大きく、従来から永久磁石材料として注目されている。表 4 に代表的な希土類磁石の特性を示す。いわゆる Sm-Co 磁石には SmCo₅ 型 (1-5 系) と Sm₂Co₁₇ 型 (2-17 系) の 2 種類がある。前者は保磁力 (*iH_c*), 後者は最大エネルギー積 ((*BH*)_{max}) において優れ、それぞれの特徴を生かして各種計器、小型モーター、アクチュエーター、音響機器などに用いられる。(1-5 系) が微粉末焼結法でつくられ、保磁力が逆磁化の核の数に影響される“nucleation”型磁石であるのに対し、(2-17 系) は溶体化処理後、主成分の Sm₂Co₁₇ 相中に SmCo₅ 相を微細な網目状に析出させた“pinning”型で、磁壁の固着の強さが保磁力を支配する。Sm₂Co₁₇ 化合物は、SmCo₅ に比べて自発磁化は高いが結晶磁気異方性が小

表 4 代表的な希土類磁石の特性⁹⁾

磁石の種類	残留磁束密度	保 磁 力	最大エネルギー積
	<i>B_r</i> (T)	<i>iH_c</i> (KA/m)	(<i>BH</i>) _{max} (kJ/m ³)
SmCo ₅ 系	1.05	796	215
Sm ₂ (Co,Cu,Fe) ₁₇ 系	1.00	560	208
Sm ₂ (Co,Cu,Fe,M) ₁₇ 系 M: Zr 他	1.12	2 300	260
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.25	890	290
(アルニコ)	1.30	110	44
(フェライト)	0.4	400	35

表 5 RFe₂ ラーベス相金属間化合物の飽和磁歪定数, λ_s ⁹⁾

	多結晶 $\lambda_s \times 10^{-6}$	単結晶 $\lambda_{111} \times 10^{-6}$
TbFe ₂	1 750	2 460
DyFe ₂	433	1 260
ErFe ₂	-229	-300
TmFe ₂	-1 560	
SmFe ₂	-1 068	-2 100
Tb _{0.3} Dy _{0.7} Fe ₂	995	
Tb _{0.28} Dy _{0.72} Fe ₂	1 100	
TbFe ₁₆ Co ₀₄	730	
(Ni系, フェライト系)	40~60	

さいので、そのままでは保磁力が小さい。そのため、最近の研究開発は Sm₂(Co, Cu, Fe, X)₁₇, (X=Zr, Ti, Hf など) のような多元系合金に集中している¹⁸⁾。

また、1983 年末には我が国で史上最高の $(BH)_{max}$ を持つ Nd-Fe-B 磁石¹⁹⁾が開発された。この磁石は微粉末焼結法でつくられ、SmCo₅ 磁石と同じく “nucleation” 型の磁石である。また、少し遅れて米国でも急冷法 (melt-spun 法) による Nd-Fe-B 磁石が発表されたが、その特性は焼結磁石に比べかなり劣っている。Nd-Fe-B 磁石の結晶組織や性質の把握はこれからの研究課題とされているが、最近その主成分相が正方晶の新しい金属間化合物、Nd₂Fe₁₄B であることが決定された²⁰⁾。その結晶構造は P4₂/nmn 系で、単位胞は 68 原子からなり、C 軸方向への大きな磁気異方性が特徴である。材料的には Sm-Co 磁石の 1000~1200 K に比べ低いキュリー温度 (ca. 700 K)、成分 Fe に原因する腐食による性能劣化などが問題であり、Co の添加などによる改善が試みられている。

高性能磁石の開発と並んで重要な廉価磁石の開発では、ミッシュメタルやジジム (Pr, Nd の混合物) の活用が注目されており、Nd-Fe-B 磁石の性能に匹敵するジジム-Fe-B 磁石も出現している。

4.1.2 磁歪材料

磁歪とは磁界の印加により強磁性体がひずむ現象で、超音波の発生などに応用されている。現用の磁歪材料は Ni 系合金やフェライトであるが、ラーベス相化合物 RFe₂ はそれらに比べ巨大な磁歪を呈する。表 5 に飽和磁歪定数 λ_s ($\approx \Delta l/l$, l : 長さ, 負号は磁界に垂直な方向の変化) の値を示す。磁歪材料としては、磁歪の起こりやすい結晶方位 $\langle 111 \rangle$ と容易磁化軸 $\langle 100 \rangle$ が異なるため磁歪の発生に大きな外部磁界を要することや、結晶粒界への強度的負担が問題になる。そのため、組成の三元化による磁気異方性の抑制や Mo 添加による機械的強度の改善が試みられている。

また金属系振動子材料としては最近開発された fcc 相 Pd 合金 (Fe-Pd, Co-Pd) などと競合する。それゆえ、むしろ、 ΔE 効果 (音速やヤング率が磁化によつて変わる効果) を利用した超音波遅延デバイスや可変周波数振動子、あるいは応力-磁気効果 (応力によつて透磁率が変わる効果) を利用した応力検出デバイスなどへの応用

が期待される。

4.1.3 磁気冷凍材料

磁気冷凍は磁性体の磁化・消磁にともなう発熱・吸熱を利用した冷凍法で、液体 He 温度 (4.2 K) や超流動 He 温度 (1.8 K) などの極低温環境をつくるための冷凍機の開発が進められている。その作業物質 (磁性体) には、(1) 磁気モーメントが大きい、(2) 磁気変態温度が低い、(3) 比熱が小さい、及び (4) 熱伝導率が大きい、などの特性が要求され、Gd や Dy などの化合物が有望視されている。現在は、Gd(SO₄)₃·8H₂O, Dy₃Al₅O₁₂ 及び Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG) について研究開発が行われているが、今後さらに、熱伝導性に優れる含 Al ガーネット単結晶 (Gd₃(Ga, Al)₅O₁₂) や、GGG と Cu や Ag との高密度焼結体及び Dy 系材料の開発が期待される。

4.1.4 磁気バブルメモリー材料

垂直磁化膜に外部より上向きの磁界を印加すると、円筒状磁区 (磁気バブル) が形成される。このバブルの有無を情報の記録単位に応用したものが磁気バブルメモリーであり、素子材料としては GGG 基板の上に成長させた希土類 ガーネット、(Y, R³⁺)₃(Fe, M³⁺)₅O₁₂ の薄膜が優れている。ガーネットの結晶構造は一般にイオンの同形置換に対する寛容度が大きい²¹⁾。それゆえ、バブル特性 (バブル径, 移動度, 駆動磁界, 温度特性など) の実現に必要な薄膜の磁氣的性質を R³⁺, M³⁺ (または M²⁺M⁴⁺) の選択・置換により制御することができる。そのような結晶組成の設計に基づく開発の結果、(Y, Sm, Lu, Ca)₃(Fe, Ge)₅O₁₂ 膜 (バブル径 1.8 μ m) が量産段階に入り、さらに 0.35 μ m 径の材料まで開発されている²²⁾。

4.1.5 その他

そのほか、NdCo₅ のスピン再配列を利用した感温磁気センサーなどの開発が期待される。

また物性物理学の分野では、非磁性金属中に磁気原子が分散した磁性希薄合金の物性に興味を寄せられている。その一つは遍歴電子の散乱振幅の温度変化についての異常に関連する現象 (近藤効果²³⁾) で、具体的には磁気原子の濃度が 5×10^{-3} at% 程度以下の場合に生ずる低温での電気抵抗の極少現象などである。いま一つは磁気原子の濃度が $5 \times 10^{-3} \sim 10$ at% 程度の範囲にあるときに出現するスピングラス²⁴⁾相で、低温での磁化率の異常 (カスプ状極大) などとして観測される。強磁性物質と反強磁性物質が同じ結晶構造で混晶をつくる場合にも、合金のスピングラスと同様な現象が見られる。これらの現象を通じて、磁気原子と遍歴電子または伝導電子、磁気原子と磁気原子の相互作用についての知見が求められている。

4.2 電気的性質と関連材料

化合物固溶体の電気伝導特性や 4f 電子のスピン配列が関与する磁性超電導体の応用が注目される。

4.2.1 電子材料

ペロブスカイト型化合物の結晶構造は、前述のガーネットと同様に異種イオンの同型置換に対する寛容度が高い。ペロブスカイト型化合物の典型である BaTiO_3 は室温で絶縁体であるが、 Ba^{2+} を 1% 以下の範囲で R^{3+} に置換すると、電気的中性を維持するために Ti^{4+} の一部が Ti^{3+} に還元され、その結果、不純物準位を生じ半導性を持つ。半導性 BaTiO_3 の多結晶は温度により抵抗値が急増する PTC (正の温度抵抗係数)²⁵⁾ の特性を有する。PTC 温度を制御するために Ba^{2+} をさらに Sr^{2+} で置換した $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3 : \text{R}^{3+}$, ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) などの化合物がサーミスタとして実用化されている。また、強誘電体の BaTiO_3 に 10~30% の $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ を加えた固溶体は静電容量の温度係数が小さく、コンデンサー材料として優れている。希土類のペロブスカイト型化合物も同様に原子価制御半導体であり、抵抗発熱体として $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ (最高使用温度 2100 K, 大気中) が商品化されている。また、 LaCoO_3 や $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}_x/\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ は固体電解質型燃料電池の開発に必要な空気電極材として検討されている。

4.2.2 高磁界用超電導材料

超電導は極低温下で、伝導電子が電子対(クーパー対)を形成して集団的に運動する結果、直流抵抗が零になる現象である。希土類金属で超電導性を示す元素は、磁気的性質との関係で La のみであり、また極低温下で高压誘起型の超電導特性を示す元素も Y と Ce だけである。超電導状態は温度、磁場、電流密度が臨界値を超えると破れてしまうので、実用材料としては臨界温度 (T_c)、上部臨界磁場 (H_{c2}) 及び臨界電流密度 (J_c) の高い材料の開発が必要である。このうち J_c は物質の特性にはあまり関係しない。高 T_c 材料としては A15 型、B1 型及び C15 型ラーベス相化合物の超電導物質があり、その合成や線材化の研究が盛んに行われている。希土類化合物は一般に T_c の低いものが多いが、 ScTc_2 はラーベス相化合物の中でも高い T_c (10.9 K) を有する。ちなみに、現在達成されている最高の T_c は Nb_3Ge (A15 型化合物) の 23 K である。

他方、高 H_{c2} 材料としては、近年 CHEVREL らによつて見いだされた三元モリブデン・カルコゲナイド、 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ (X : カルコゲン, $1 < x < 4$) が注目されている。特に Gd 入りのシェブレル化合物、 $\text{Gd}_{0.2}\text{PbMo}_6\text{S}_8$ は既知物質の中で最も高い H_{c2} (52 T, 4.2 K) を示す。また SmMo_6S_8 (T_c : 14 K) や PbMo_6S_8 (T_c : 15 K) に常圧下では非超電導性の EuMo_6S_8 をほぼ等量で混晶させると、 H_{c2} が 30~40 T 近く急増する現象が見いだされており²⁶⁾、 T_c も高いので実用材料への応用が期待される。また、このような高 H_{c2} 材料はミラー型核融合炉や高分解能 NMR での高磁場発生に必要であり、基礎研究とともに線材化技術の開発が望まれる。

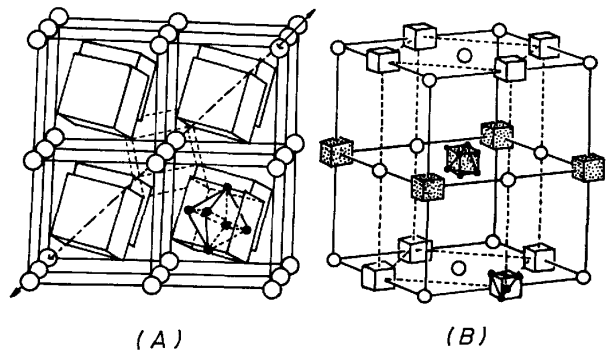


図 5 シェブレル化合物(A)及びロジウムボライド(B)の結晶構造。(○印: 希土類ないしその他の元素, 立方体: Mo_6S_8 ないし Rh_4B_4 クラスター)

4.2.3 その他

(超電導性と強磁性の共存・競合)

上述のシェブレル化合物、 $\text{R}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) 及び $\text{R}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$)、やロジウムボライド、 RRh_4B_4 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}$)、の結晶では、遷移金属と非金属の分子結晶的なクラスター (Mo_6X_8 , Rh_4B_4) が形成され、図5に示すようにそれが R や Pb で構成される単純立方格子や正方格子の中に組み込まれた構造をとる。そのため磁気原子 (R) とクラスターとの電子構造的な相互作用が弱く、通常は成立しない磁性と超電導性の共存が生じ、学問的な興味を持たれている。これらの共存はすべて反強磁性との共存であるが、 $\text{Ho}_6\text{Mo}_6\text{S}_8$ では温度によつて強磁性との競合が生じる。

最近では、さらに、超電導性と遍歴電子に基づく強磁性が共存する $\text{Y}_4\text{Co}_{3+\alpha}$ や、重いフェルミ粒子系が超電導を起こす CeCu_2Si_2 などの物質に関心が持たれている。

(半導体-金属遷移)

希土類化合物の中には、外部からの加圧による原子間距離の収縮で、半導体もしくは絶縁体から金属伝導体に遷移するものがある。例えば、黒色の SmS は常圧下で半導性を示すが、7.5 kbar の加圧で金色の加圧相に変わり金属伝導を呈する。加圧相中の Sm イオンの原子価は 4f 電子の振舞いに関連して +2 価と +3 価との間を往来しており、このような原子価の揺動によつて見掛け上両者の中間の原子価を示す²⁷⁾。また、加圧状態の Yb は 150°C 以上になると半導性を示す。

4.3 光学的性質と関連材料

光学的性質に関連する材料としては、希土類元素の電子遷移特性に基づく $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 蛍光体や $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$ レーザー発振素子が著名である²⁸⁾。これらの関連での希土類元素の利用は、応用技術面での進展より、性能の向上や製造コストの軽減に今後の発展があり、ここではその他の材料について触れる。

4.3.1 磁気光学材料

光磁気メモリーにおける情報の記録は、垂直磁化膜に

外部から弱いバイアス磁場を印加しつつ、レーザー光の瞬間的照射を行い、照射部分に反転磁区をつくることにより行われる²⁹⁾。このような光磁気記録の材料として、Tb-Fe, Dy-Fe, Gd-Co などの希土類アモルファス合金や、Smの添加により熱安定性を改善した(Gd,Fe)_{1-x}Sm_x などの材料が得られている。また、記録の読み出しには磁気光学効果、すなわち光が磁性体を透過または反射するときに偏光面が回転する現象が利用される。透過の場合をファラデー効果、反射の場合をカー効果と呼び、偏光面の回転角が大きいほど記録の読みだしが容易になる。アモルファス合金の磁気光学効果は一般にあまり大きくないので、合金薄膜の多層化によるカー回転角の増大やファラデー角の大きい希土類鉄ガーネット(RIG)膜へ転写することが試みられている。Bi や Pb を添加した RIG (R: イットリウム) は特に有望な材料である。

また Bi 入りの RIG 薄膜は光を2次元的に偏光させるための磁気回折格子材料に、ErCrO₃ は光で物質の磁化を高速制御する光磁気変換素子に、その応用発展が期待できる。

4.3.2 電気光学材料

電気光学効果は結晶に電場がかかると光の屈折率が変化する現象である。屈折率の変化はさらに光の振幅、位相、偏光状態に変化を与える。この性質を利用したものが光変調素子で、光 IC, 光バブル, 表示素子, 光スイッチなどの用途が考えられている。また素子材料としては、強誘電体の透明セラミックスである PLZT 多結晶((Pb, La)(Zr, Ti)O₃) や、(Pb, Ba, La)Nb₂O₆ が開発されている。また R₂Ti₂O₇ 単結晶 (R: La, Pr, Nd) は高温域でも電気光学効果が大きく、光シャッター材料に向いている。光屈折率効果は電圧を印加した結晶に強い光を照射すると、照射を止めた後も屈折率の変化が長時間残存している現象で、高屈折率効果を示す Ce 添加 (Sr, Ba)Nb₂O₆ は光メモリー素子として有望視されている。

4.3.3 光導電材料

光導電材料は光照射により電気抵抗が変化する材料で、複写機の感光体に用いられる。一般に禁止帯幅の大きい半導体は顕著な光導電性を示し、希土類化合物では R₂X₃ (X=S, Se) や LaRhO₃ が比較的大きな光導電性をもっている。また CaF₂ や SrF₂ に希土類イオンを添加したものは、光伝導のしきい値が下がり、赤外線検知材料として有望である。

4.3.4 エレクトロ・クロミック材料

エレクトロ・クロミズム (EC) は電圧の印加により酸化・還元が起こり、物質の色が可逆的に変化する現象である。EC 材料としては a-WO₃ 薄膜が代表的であるが、単色表示 (青色) しかできない。Lu や Yb のジフタロシアニン錯体は ±1.5 V の電圧変化に対応して赤、

緑、青、紫の4色に変化し、応答時間も短いので、表示素子の一つとして考えられている³⁰⁾。

4.4 熱化学的性質と関連材料

この分野では、化合物固溶体のイオン伝導性、合金・化合物の触媒能、金属間化合物の水素貯蔵機能などが注目される。

4.4.1 固体電解質

固体電解質が機能材料として優れている点は、イオン伝導機能と隔壁機能を併せもち、しかも耐熱性があることである。従つて、固体電解質の隔壁で濃度の異なるガスを仕切ると、一種の濃淡電池が形成され、高温域で作動可能なガスセンサーになる。代表的な例に、高温相の正方晶を低温域まで安定化させたジルコニアがある。安定化剤としては、従来、CaO ないし MgO がよく知られているが、Y₂O₃ を固溶した ZrO₂ は共晶温度が低い、イオン伝導度が大きい、経時変化が小さいなどの特徴があり、自動車の空燃比制御やボイラーの燃焼制御用の酸素センサーなどへの需要が増大している。

この種の材料としては、酸素センサー (O²⁻ 伝導体): CeO₂-Y₂O₃, CeO₂-Gd₂O₃, LaAlO₃-CaO, Bi₂O₃-R₂O₃ (R=Er, Dy, Tm), ふつ素センサー: LaF₃-EuF₂, LaF₃-SrF₂, LaF₃-CaF₂, 硫黄センサー: La₂S₃-CaS, SO_x センサー: Na₂SO₄-Y₂(SO₄)₃ などが研究されている。また特殊な結晶構造の化合物では、その構造を通り抜けるイオンに対して選択的な伝導性を有することになる。そのような化合物としては、Na⁺ 伝導体の Na₅RSi₄O₁₂ (R=Y, Yb, Ho, Dy, 3次元トンネル構造) や Ag⁺ 伝導体の LaO-AgS (層状化合物) が見いだされている。また、今後の開発が特に期待される材料として、水素雰囲気中でプロトン伝導性を示す La_{1-x}Ca_xYO_{3-α} (10⁻³~10⁻²ohm⁻¹, cm⁻¹, 1000°C) などの化合物がある³¹⁾。我が国では、既に、SrCe_{1-x}R_xO_{3-α} (R=Sc, Yb, Y など) を用いて、ベンチスケールの水蒸気電解の研究が始まっている³²⁾。

なお、固体電解質の本質的な欠点として内部抵抗が大きいことがあり、薄膜化技術の確立がその応用範囲を広げる上で重要であると考えられる。

4.4.2 触媒

今日、世界の希土需要の約 1/3 は触媒、化成品の分野であり、なかでも流動床による石油の接触分解には大量の軽希土が使用されている。また La や Ce の酸化物は触媒の担体材料として広く用いられている。今後の発展が期待できる触媒材料はペロブスカイト型化合物、金属間化合物及び有機錯体触媒の三つである。ペロブスカイト型触媒では遷移金属を含む物質が特に有望で、例えば LaCoO₃ の La の一部を Ce⁴⁺ で置換すると Co²⁺ が生じて高活性の CO 酸化触媒となり、Sr²⁺ では Co⁴⁺ ができて炭化水素の酸化触媒となる。また有機錯体触媒では触媒能に対する 4f 電子の働きに関心が持たれてい

表 6 希土類添加による材料の機械・加工特性の改善に関する最近の研究例⁹⁾

機 能	材 料 (添 加 希 土)	用 途
耐 熱 性 上 の 向 上	Ni 基耐熱合金 (Y) " Mg 合金 (Y, Nd) 熱障壁被覆材 (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃) Mg 合金溶接継手 (RE) Fe-Co-Si-B 非晶質合金 (RE) 窒化セラミック (Y ₂ O ₃) Al ろうづけ材 (La) センダスト等難焼結材 (RE)	ガスタービン翼 タービン翼, 自動車用エンジン 自動車用エンジン ガスタービン翼 自動車用エンジン 非晶質磁性材 エンジニヤリング・セラミック 磁性材
耐 食 性 良 の 改 善	Fe-30Cr-5Al 合金 (Ce) ステンレス・耐熱鋼 (RE) 金属-セラミック複合材 (RE) ステンレス (Y, La) 低合金鋼 (RE) Fe-Cr-Co-系磁性合金 (Ce)	焼結炉用格子材 原子炉材 悪環境下用リレー, 電磁弁
耐 酸 化 性 の 向 上	ステンレス (RE) 耐酸化 NiCrAl 系合金 (Y) Ni-Cr 系合金 (Y) Ni-Cr 焼結合金 (REO) セラミックス (Y ₂ O ₃)	溶射被覆タービン翼材 電熱線 (前出)
高 強 度 ・ 靱 性 の 向 上	純 Mo 材料 (La, Y など) 高張力鋼溶接部材 (Ce) Al-Si 合金 (Y, La, Ce) 鋼 (RE)	原子炉材, 電子管材
切 削 性 善 の 改 善	(熱間加工性)	高速度鋼 (Ce) ベリリウム銅合金 (Ce, Sm)
耐 被 労 性		車軸鋼 (RE)
加 工 性 善 の 改 善	熱間加工性 低温加工性	純 Mo 材料 (Sc, Y, La) Cr 基合金 (La) 二相ステンレス鋼 (Ce, La) 含 P 鋼 (RE)
そ の 他	照射脆化	ステンレス鋼 (Y, La, Ce)

る。

4.4.3 水素貯蔵材料

MmNi_{5-x}M_x 系材料などミッシュメタル (Mm) を用いた材料の開発が盛んであるが, それらについては前述の文献²⁾をはじめ多数の紹介がある。現在ではまだ汎用エネルギー源としての水素の普及はそれほど進んでいないので, 貯蔵材料としてよりは同位体分離, ヒートポンプなどの高度な用途の開発が望まれる。材料的な問題点は繰返し使用でおこる材料の微粉化であり, 難微細化材料の開発が重要である。また, 水素化物の物性, とくに磁氣的性質について関心が持たれている。

4.5 機械・加工特性

この分野での希土類元素の利用は, 合金・化合物に固有の物性の応用ではなく, 添加効果による特性の改善である。Y や La の添加により下地と耐酸化性表面酸化皮膜との密着性をよくした Fe-Cr-Ni-Al 発熱体 (最高使用温度, 1600 K) などが実用化されている。表 6 に, 前述の調査研究で捕捉した最近の研究例を示す。非鉄材料への応用は, 表記以外にも Y 添加による Ti 合金の加工性改善, Al 電線材へのその添加による導電性の向上などの例がある。この分野の研究は比較的歴史があるが, 分離希土金属の普及が遅れたため, 希土類元素の種類による添加効果の相違などについての系統的な研究はまだ余りない。また, Ni-Cr 合金の耐酸化性向上の研究では, 希土類元素の単独添加より複数元素の同時添加の方が有

効であることが報告されている³⁾。

ミッシュメタルの脱酸・脱硫剤への利用は, 価格や介在物特性が災いして, 連鑄の普及以降わが国ではほとんど使用されなくなつた。海外では硫化物の形状制御に対する優れた機能が評価され, いまだ多量に使用されているが, 予想された適用鋼種の拡大にともなう需要の増大³³⁾は実現されていない。

5. おわりに

希土類の有する物性の応用は, 上述のほかにも, 核燃料の燃焼毒, マイクロ波吸収体, 電子ビーム陰極材, 鋳物接種剤など多岐にわたっており, 分離希土金属の普及にともない更に多くの用途が開発されることが期待される。合金・化合物の研究対象は 2 元系から多元系に, 合成の容易なものから難しいものへと移行する傾向にあり, 材料設計的思考や加圧下合成技術¹⁷⁾なども導入され始めた。従来の研究の主力は 4f 電子の振舞いが最も直接的に反映する磁氣的性質の関連分野にあつたが, これからの 10 年は混合原子価など, 電子構造における狭いエネルギー帯に基づく物性の研究が盛んになると予想されている³⁴⁾。先の文献調査結果 (図 1) でも, 磁氣的性質関係の研究量の減少, 電氣的性質関係の研究量の増大という形で, その兆しが見られる。希土類合金や化合物が潜在的に有する未知の物性を導出し機能材料の開発に資するためにも, また希土類に関する研究を盛んにする

ためにも、純度のよい分離希土金属や化合物をより安価に提供する必要がある、その意味で製錬技術の向上が重要である。

文献 9) の調査研究に参加された各位、並びに本稿の執筆に当たり激励をいただきました金属材料技術研究所、古林英一加工研究部長に謝意を表します。

文 献

- 1) 金子秀夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 193
- 2) 塩川二郎: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1065
- 3) 永井 宏: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1523
- 4) 向井 滋: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 633
- 5) 塩川二郎: 金属, 52 (1982), p. 49
- 6) 足立吟也: 溶融塩, 26 (1983), p. 153
- 7) 足立吟也: 化学と工業, 36 (1983), p. 869
- 8) 荒川鉄太郎: 日本鉱業会誌, 特殊金属特集号, 100 (1984), p. 153
- 9) 長谷川良佑, 小川洋一, 吉川明静, 大河内春乃, 大庭幸夫, 松本武彦, 佐藤充典: レア・アースの製錬と物性に関する調査研究報告書 (1984) [金属材料技術研究所]
- 10) 久世 孝, 藤山俊尚, 草加勝司, 松本 悌, 仲田進一, 弓削 允, 横山資章, 平田道利, 阿部雅一: 希土類金属材料に関する調査報告書(1980) [電子材料工業会]
- 11) Mineral Facts and Problems (1980) [U. S. Bureau of Mines]
- 12) 江島辰彦, 嶋影和宣: 昭和 57 年度全国地下資源関係学協会合同秋季大会, 分科研究会資料, K-17 (1982)
- 13) G. DUYCKAERTS and J. F. DESREUX: CIM Special Volume 21 (1979), p. 73
- 14) 大町良治, 山本和弘: 溶融塩, 22 (1979), p. 24
- 15) R. E. CECH: J. Met., 26 (1974) Feb., p. 32
- 16) K. A. GSCHNEIDNER, Jr.: Science and Technology of Rare Earth Materials, ed. by E. C. SUBBARAO and W. E. WALLECE (1980) [Academic Press]
- 17) 下斗米道夫, 藤沢英幸, 堂山昌男: 金属, 54 (1984) 9, p. 38
- 18) 山川和郎: 化学と工業, 36 (1983), p. 837
- 19) M. SAGAWA, S. FUJIWARA, N. TOGAWA, H. YAMAMOTO and Y. MATSUURA: J. Appl. Phys., 55 (1984), p. 2083
- 20) J. J. CROAT: Phys. Rev. B1, 29 (1984), p. 4171
- 21) 新関暢一: 日本結晶学会誌, 23 (1981), p. 96
- 22) 太田憲雄: 新金属 (1984) 315, p. 11
- 23) J. KONDO: Prog. Theor. Phys., 32 (1964), p. 37
- 24) 小口武彦: 科学, 55 (1985), p. 112
- 25) M. B. MAPLE: 文献 16), p. 375
- 26) 石川征靖: フォジックス, 31 (1983), p. 769
- 27) S. RAMASESHAN, T. G. RAMESH and V. SHUBBA: 文献 16), p. 247
- 28) 西村俊夫: 日本の科学と技術, レアメタル特集号 (1983), p. 62
- 29) 戸上雄司: 新金属工業, 秋季号 (1983), p. 1
- 30) 春日邦宣: 化学と工業, 38 (1985), p. 152
- 31) T. TAKAHASHI and H. IWAHARA: Rev. de chimie minérale, 17 (1980), p. 243
- 32) 岩原弘斎, 江坂享男, 山内 隆: 第 11 回固体イオニクス討論会要旨集 (1984)
- 33) W. H. TRETHERWEY and J. R. JACKMAN: ASTM Spec. Tech. Publ., No. 739 (1981), p. 99
- 34) K. A. GSCHNEIDNER, Jr.: J. Less-Common Metals, 100 (1984), p. 1