

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-200749

(P2005-200749A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>C22C 38/00  
H01F 1/053

F I

C22C 38/00 303S  
H01F 1/04 A

テーマコード(参考)

5E040

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-10948 (P2004-10948)  
(22) 出願日 平成16年1月19日(2004.1.19)(71) 出願人 000005083  
日立金属株式会社  
東京都港区芝浦一丁目2番1号  
(72) 発明者 遠藤 実  
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金  
属株式会社熊谷工場内  
(72) 発明者 谷川 茂穂  
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金  
属株式会社先端エレクトロニクス研究所内  
(72) 発明者 深道 和明  
宮城県仙台市太白区山田自由ヶ丘33-2  
6  
(72) 発明者 藤田 麻哉  
宮城県仙台市太白区松ヶ丘15-1 ノヴ  
ァ松ヶ丘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性薄片およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 磁気熱量効果を発揮する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{Hz}$ 系合金を製造するための - Fe がなく、均質化加熱処理の不要な $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 合金を安価で大量に生産する方法を提供する。【解決手段】 組成式： $\text{La}_A \text{Si}_B \text{Fe}_{b-a}$  (原子%で、6.5 A 8.6%、9.8 B 12.0%、残部 Fe および不可避不純物) からなる合金熔融物を回転するロール上に流し、1000 ~ 100000 / 秒での冷却条件で凝固させ、薄帯状とすることを特徴とする。これにより板厚が0.1 ~ 5 mm の薄片状のフレイクで、金属組織中の主相結晶粒がアスペクト比(長軸径/短軸径) 2 以上の磁性薄片とすることができる。

【選択図】 無し

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

組成式： $La_A Si_B Fe_{b_{a1}}$  (原子%で、6.5 A 8.6%、9.8 B 12.0%、残部Feおよび不可避不純物)からなる合金熔融物を回転するロール上に流し、100～100000 / 秒での冷却条件で凝固させ、薄带状とすることを特徴とする磁性薄片の製造方法。

## 【請求項2】

組成式： $La_A Si_B Fe_{b_{a1}}$  (原子%で、6.5 A 8.6%、9.8 B 12.0%、残部Feおよび不可避不純物)からなる合金熔融物を回転するロール上に流し、板厚が0.1～5mmの薄片状合金となる冷却条件で凝固させることを特徴とする磁性薄片の製造方法。

## 【請求項3】

組成式が $La_A Si_B Fe_{b_{a1}}$  (原子%で、6.5 A 8.6%、9.8 B 12.0%、残部Feおよび不可避不純物)で表され、板厚が0.1～5mmの薄片状のフレークであり、金属組織中の主相結晶粒はアスペクト比(長軸径/短軸径)が2以上である略扁平形状であることを特徴とする磁性薄片。

10

## 【請求項4】

前記主相結晶粒の長軸方向の粒径は1～2000 $\mu$ mであり、前記長軸方向に対して垂直方向での粒径が0.5～500 $\mu$ mであることを特徴とする請求項3に記載の磁性薄片。

## 【請求項5】

主相結晶粒内に存在するFe及び/又はFeは平均粒径が30 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項3又は4に記載の磁性薄片。

20

## 【請求項6】

主相結晶粒内のFe及び/又はFeの体積率は5vol%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の磁性薄片。

## 【請求項7】

Si及びAlの偏析が実質的にないことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の磁性薄片。

## 【請求項8】

含有酸素量が500ppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の磁性薄片。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はフロンガスを使用しない冷凍機等に使用される磁性材料の製造方法であって、磁気熱量効果を利用して環境に優しい冷蔵庫・エアコン等を実現する高効率な冷凍システムに使用される磁性粒子を製造するための希土類遷移金属系溶解合金薄片及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、磁気熱量効果を応用した室温用冷凍及び冷房装置を実現するため、多くの大学・企業の研究機関で研究開発が行われている。大学では主に室温で作動する磁気冷凍材料の探索及び物性研究が行われている(非特許文献1)。企業サイドでは大学で発見された磁気冷凍材料の製造及びそれを用いて磁気冷凍装置を開発する研究が行われている(非特許文献2)。このように、磁気熱量効果を用いた冷蔵・冷却装置をいち早く開発し、製品化することが急がれている。それに伴い、冷却装置に使われる室温用磁気冷凍材料についても安定量産する態勢が整えられつつある。

40

## 【0003】

しかし、La-Fe-Si系の磁気熱量効果を発揮する合金の製造には何が適当であるかは当業者の間でも未明である。例えば、非特許文献1ではアーク溶解が用いられ、特許文献1には、La-Fe-Si系合金の熔融物を不活性ガス雰囲気中で飛遊させることによる球状粒子の製造方法が用いられている。このように、La-Fe-Si系合金製造方法を検討した例は少なく

50

、それによる磁気熱量効果材料としての特性も同様に検討されていない。

【非特許文献1】A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and Y. Iijima, Material Transactions 43(2002)1202. (第4頁13, 14行目)

【非特許文献2】中部電力 平成15年3月3日プレスリリース(第4頁16行目)

【特許文献1】特開2003-96547号公報(第4頁30行目)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

磁気熱量効果材料の $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.0}$ は $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 結晶格子中に水素(H)が侵入型で入り込む事によって、結晶格子を膨張させ、キュリー温度を増加させたものである。

前記特許文献1においては、磁気熱量効果を発揮させる球状磁性粒子を製造するため、La-Fe-Si系溶融液滴を不活性ガス中に飛遊させ、球状粒子を得ているが、この手法では溶融物を凝固させる際の冷却速度が充分でなく、合金中に $\delta$ -Fe相を生成しやすくなる。遍歴電子メタ磁性である $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_2$ 中に強磁性な $\delta$ -Fe相が存在すると、磁気熱量効果を著しく低下させるという欠点を有していた。

また、Siは $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造を形成させるための必須元素であり、合金中に均一に分散していないと、 $\text{NaZn}_{13}$ 型及び $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の結晶構造が混在してしまう。水素を吸蔵させる前のLa-Fe-Si系合金は $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 結晶単相であることが望ましい。しかしSiを均一に分散させることは難しいため、粒子ごとに磁気エントロピー差が異なる、即ち磁気熱量効果にバラツキが発生し、特性が安定しないといふ欠点も有していた。

さらに、冷蔵庫及びエアコンといった家電製品に使用されるのであれば、製造方法が安価で、大量生産が可能であることが大前提と言っても良い。

よって本発明は、 $\delta$ -Fe相が少ないと共に磁気特性にバラツキがなく、かつ簡易に大量生産が可能な組成式 $:\text{La}_A\text{Si}_B\text{H}_C\text{Fe}_{b-a}$ の磁性薄片およびその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は室温磁気熱量効果材料として用いられる磁性粒子に有望な非特許文献1に記載の $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.0}$ を製造するために必要な $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造単相のLa-Fe-Si-H合金を安価で大量に生産するための方策を鋭意検討した。その結果、La-Fe-Si系合金中に $\delta$ -Fe及び又は $\delta$ -Feを形成させ難くするためには、該溶融物を溶融状態から凝固させる際の冷却速度の制御が重要であることを知見したものである。

即ち、本発明の磁性薄片の製造方法は、組成式 $:\text{La}_A\text{Si}_B\text{Fe}_{b-a}$ (原子%で、6.5 A 8.6%、9.8 B 12.0%、残部Feおよび不可避不純物)からなる合金溶融物を回転するロール上に流し、100~100000 /秒での冷却条件で凝固させ、薄帯状とすることを特徴とする。

真空溶解後に一般的な金型鑄造により溶湯を冷却させた場合、インゴットの厚みは50mm以上あり、その際の冷却速度は100 /秒未満である。この場合、合金中に $\delta$ -Fe及び又は $\delta$ -Feが多く形成される。冷却速度をさらに高めることは可能であるが、10000 /秒を超えると生産性が低くなり、製造コストが高くなる欠点がある。よって本発明ではより生産性の高い100~100000 /秒の冷却速度を採用した。

また、タンディッシュを介した単ロール法により上記の冷却速度で溶融物を凝固・薄帯化させた場合の磁性薄片の板厚は0.1~5mmとなる。

【0006】

この製造方法により得られる磁性薄片は、組成式 $:\text{La}_A\text{Si}_B\text{Fe}_{b-a}$ (原子%で、6.5 A 8.6%、9.8 B 12.0%、残部Feおよび不可避不純物)で表され、粒子板厚が0.1~5mmの薄片状のフレークであり、金属組織中の主相結晶粒はアスペクト比が2以上である略扁平形状であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

主相結晶粒の長軸方向の粒径は1～2000 $\mu\text{m}$ であり、前記長軸方向に対して垂直方向での粒径が0.5～500 $\mu\text{m}$ である。

磁気熱量効果を妨げる主相結晶粒内のFe及び/又はFeは微細に分散されており、さらに主相結晶粒内のFe及び/又はFeは平均粒径が30 $\mu\text{m}$ 以下であることも特徴である。

さらに、Fe及び/又はFeの体積率は5vol%以下の磁性薄片であり、そして、Si及びAlの偏析が実質的にない磁性薄片で、 $\text{aZn}_{13}$ 型結晶構造単相の磁性薄片であり、且つ含有酸素量が500ppm以下の磁性薄片である。

#### 【0007】

$\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造を有する本発明の磁性薄片及びその製造方法は、原料金属を溶解・凝固して製造される。しかし、溶融物を凝固させる際に、冷却をゆっくりと行うと、合金中にFe等の不要な第2相が形成され、磁気熱量効果を低下させる。冷却過程でFeが初めに晶出し、さらに室温まで冷却される過程でFeに変化するのである。本発明は上記の実験的知見を基に為されたものであり、冷却速度を速めるためには、冷却面に接する際の溶融物の厚みを低減することが良い。そして、このことが最終合金薄片の厚みに反映される。このため、本磁性薄片の厚みは磁気熱量効果に影響を与える結果となる。該合金を大量生産するためには少量の溶融物を連続的に急冷する方法が良いと考えられる。この利点はFeが合金中に存在しないといった点だけではなく、得られた合金片を均質化熱処理する必要がないという利点もある。アーク溶解などで溶解した場合のLa-Fe-Si系合金中にはSiが均質に分散していないため、通常、前記非特許文献1に記載されているように長時間の加熱処理を必要とする。しかし、本発明の製法により得られる合金薄片は長時間の加熱・均質化処理を必要としない。これにより製造工程が簡略化され、大量生産に好ましい。このため、本発明によるLa-Fe-Si系合金は適当な大きさに解砕後、直接加圧雰囲気炉で水素吸蔵処理を行うことが可能である。水素吸蔵処理を終わった合金薄片は組成式： $\text{La}_A\text{Si}_B\text{H}_C\text{Fe}_{b-a}$ （原子%で、6.0 A 8.0%、9 B 11%、6 C 9%、残部Feおよび不可避不純物）で表される磁性粒子となり、粉砕機により平均粒径100～1000 $\mu\text{m}$ に粉砕され、耐食性コーティングを施した後、低温結合材と一緒に板状もしくは円筒状に成形・焼結され、磁気冷凍作動ユニットとして用いられる。

#### 【0008】

本発明において、室温で磁気冷凍効果を発揮させるために、本発明の材料組成は重要な意味を有する。組成式 $\text{La}_A\text{Si}_B\text{Fe}_{b-a}$ で表され、 $A=6.5\text{at}\%$ 以下では材料中にFeが形成され、均質化処理を行っても、消失させることは難しい。 $A=8.6\%$ 以上では $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造以外に $\text{ThMn}_{12}$ 、 $\text{ThZn}_{17}$ 、 $\text{CaCu}_5$ 型結晶構造が生成し、磁気熱量効果を低下させる。Siは $\text{NaZn}_{13}$ 結晶構造の形成に必要であるが、 $B=9.8\text{at}\%$ 以外では、Feが形成され、 $B=12\text{at}\%$ 以上では磁気熱量効果に不要な $\text{Fe}_2\text{Si}$ が形成されるため好ましくない。Feは残部である。そして、本発明において、溶融・凝固後の磁性薄片の板厚は磁気熱量効果に重要な因子と言える。即ち、板厚が0.1mm未満では溶湯の冷却速度が早過ぎ、冷却速度が100,000/秒超となり部分的にアモルファス相が形成されるため、 $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造の生成量が少ない。板厚が5mm超では冷却速度が遅く、冷却速度が100/秒未満に相当し、Feが主相内に形成される。そして、最適冷却速度で作製された合金組織中には柱状晶が形成されるため、主相結晶粒は扁平形状となる。その際、長軸が1 $\mu\text{m}$ 未満の場合、冷却速度が100,000/秒超であり、磁気熱量効果が低い。長軸が2000 $\mu\text{m}$ 超の場合、冷却速度が遅く、100/秒未満の冷却速度に相当し、このような場合Feが形成され、磁気熱量効果を低下させる。短軸が1 $\mu\text{m}$ 以下の場合、冷却速度が100,000/秒超に相当し、この場合、アモルファス相が形成され、磁気熱量効果が低下する。短軸が500 $\mu\text{m}$ 超の場合、溶湯の冷却速度が100/秒未満であり、Feが多く、磁気熱量効果が低下する。主相結晶粒内のFe及び/又はFeの平均粒径は30 $\mu\text{m}$ 以下が望ましく、その体積率も5%以下なら磁気熱量効果材料として許容される。含有酸素量も過剰に存在すると、酸化物相だけでなくFeなどの不要な相が多く形成させる結果になるので、500ppm以下であることが望ましい。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明により、室温用の磁気熱量効果材料である $\text{La}(\text{Fe} \cdot \text{Si})_{13}\text{H}$ を製造するのに必要な $\text{LaZn}_{13}$ 型結晶構造を有する単相の $\text{La-Fe-Si-H}$ 系合金を安価で大量生産することが可能となった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものではない。

## (実施例1)

溶解後の最終組成が $\text{La}_{7.14}\text{Si}_{10.21}\text{Fe}_{82.65}$ (原子%)となるように純度99.9%以上のLa金属、電解鉄及びフェロシリコンを溶解中の減量分を考慮に入れて総重量1000kgとなるように秤量し、真空溶解炉で溶解した。次に、溶解炉中の坩堝を傾けて、タンディッシュを介した銅製回転ロールに溶湯を流し込んだ。使用した回転ロールは直径600mm、ロール幅800mmで、溶融物の注湯速度は29kg/分で行った。回転ロールの周速度は0.5, 1.0, 2.0m/秒で行い、凝固した合金はガイドロールで破碎し、収納容器に納めた。得られた合金薄片中の $\alpha\text{-Fe}$ 結晶粒径及び体積率、板厚を測定した。表1に測定結果を示す。さらに、得られた合金薄片をEPMAでSiの偏析を調べたところ、合金中に均一に分散していることを確認した。

## 【0011】

## 【表1】

La-Fe-Si系溶解合金中の $\alpha\text{-Fe}$ の結晶粒径、体積率

	ロール周速度 (m/s)	平均薄片板厚 (mm)	$\alpha\text{-Fe}$ 結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha\text{-Fe}$ 体積率 (%)	均質化熱処理	酸素量 (ppm)
実施例1-1	0.5	2.2	5.1	3.9	不要	450
実施例1-2	1.0	1.95	3.3	2.6	不要	380
実施例1-3	2.0	1.3	1.2	1.6	不要	335
比較例1	--	55	36.0	21.6	要	85
比較例2	--	45	31.9	5.6	要	660

## 【0012】

## (比較例1)

溶解後の最終組成が $\text{La}_{7.14}\text{Si}_{10.21}\text{Fe}_{82.65}$ (原子%)となるように純度99.9%以上のLa金属、電解鉄及びフェロシリコンを溶解中の減量分を考慮に入れて総重量10kgとなるように秤量し、真空溶解炉で溶解した。始めに、アルミナ製坩堝内にFe及びSi原料をセットし、0.01333Pa以下に真空排気した後、高周波誘導加熱によりFe-Si系溶融物を作製した。次いで、高周波誘導加熱を止め、炉内にアルゴンガスを導入し、溶湯にLa原料を溶湯に投入した後に、高周波誘導加熱を行い、溶湯を温度1,500℃まで加熱し、2分間保持後に、水冷鉄製モールドに溶湯を流し込んだ。得られたインゴットの厚みは55mmであった。溶解合金を5mm角程度の大きさに割り、樹脂モールドに埋め込んだ。これを鏡面研磨した後、光学顕微鏡で金属組織を観察し、画像処理により合金中の $\alpha\text{-Fe}$ 相の結晶粒径及び体積率を求めた。得られた結果を表1に示す。表から明らかのように、ストリップキャスト法を用いない従来法で作製した合金中には $\alpha\text{-Fe}$ が多く存在し、磁気熱量効果を低減させる結果になる。

## 【0013】

## (比較例2)

比較例1と同様に、溶解後の最終組成が $\text{La}_{7.14}\text{Si}_{10.21}\text{Fe}_{82.65}$ (原子%)となるように純度99.9%以上のLa金属、電解鉄及びフェロシリコンを溶解中の減量分を考慮に入れて総重量2kgとなるように秤量し、真空溶解炉で溶解し、水冷鉄製モールドに鋳込んだ。この合金塊を使って日新技研製回転ディスク型金属粉末製造装置を用いて、平均粒径1

10

20

30

40

50

85 μmの球状粒子を製造した。これを比較例1と同様に樹脂モールドに埋め込み、鏡面研磨した後、光学顕微鏡で組織を観察し、画像処理により合金中の - Feの面積から結晶粒径と体積率を求めた。得られた結果を表1に示す。明らかに、球状粒子を形成しても、合金中に - Feが多く残存しているため、さらに均質化のための加熱処理が必要である。

【0014】

(実施例2)

実施例1-2及び比較例1で得た磁性薄片を均質化のための加熱処理を行わず、水素吸蔵処理を行った。水素処理には、島津メクテム製加圧式雰囲気加熱炉PHSGを用いた。溶解合金をSUS製ポートに入れ、加熱温度は300 × 5 hの条件で、水素圧を5065 h Paに加圧した。 10

水素吸蔵処理後、酸素量を5 ppm以下に制御した窒素ガス雰囲気中でバンタムミルによりさらに粉砕し、メッシュ径200 μmの篩を通した。得られたLa(FeSi)<sub>13</sub>系磁性粉末の磁気エントロピー変化を測定した。磁気エントロピー差は初めにQuantum Design社製SQUID磁力計(MPMS5S)を用いて、交流帯磁率(AC susceptibility)の温度変化からキュリー温度を測定し、試料粉末についてキュリー温度直上で磁化曲線を印加磁界±5 Tの範囲で測定し、下記の数1を用いて磁気エントロピー差 Sを算出した。表2に値を併記する。

明らかに、実施例1-2によるストリップキャスト法を用いてえられた合金の方が磁気エントロピー差のパラッキが小さく、製造方法として好ましい。 20

【0015】

【数1】

$$\Delta S = \int_0^H dM/dT dH$$

(M=磁化、H=印加磁界)

【0016】

【表2】

No	表1 実施例 1-2 合金 磁気エントロピー変 化 ΔS (J/kg·K)	表1 比較例 1 合金 磁気エントロピー差 (J/kg·K)
1	20.7	18.5
2	21.4	15.2
3	20.8	19.3
4	21.0	18.3
5	21.2	17.8
6	21.4	15.8

【0017】

(実施例3)

溶解後の最終組成がLa<sub>7.14</sub>Si<sub>11.14</sub>Fe<sub>81.71</sub>(at%)となるように純度99.9%以上のLa金属と電解鉄及びフェロシリコンを溶解中の減量分を考慮に入れて総重量1000 kg 30

となるように2回分秤量し、真空溶解炉で溶解した。溶解においては、Fe及びSi原料をアルミナ製ルツボ内にセットし、油拡散ポンプで真空排気した後、高周波誘導加熱によりFe及びSi原料を溶解し、次いで高周波を止め、アルゴンガスを溶解炉内に導入後、再び高周波誘導を行った。La金属を溶湯内に投入した後、溶湯温度を1510に3分間保持し、タンディッシュを介して銅製回転水冷ロールに溶湯を流し込んだ。注湯後の薄片はガイドローラーで破碎後、収納容器に貯めた。用いた銅製ロールは外径600mm、で長さ800mmであった。ロール周速度は2.0m/秒で、注湯速度を30kg/分と38kg/分の2条件で注湯した。これにより、長さ50~80mm、幅：20~40mmの磁性薄片を得た。得られた薄片を割り、破断面を下にして樹脂に埋め込み、鏡面研磨した。光学顕微鏡により、薄片中の主相の長軸方向の径と短軸方向の径を測定し、表3にまとめた。また、EPMA線分析により薄片の厚み内でのLa,Si,Feの濃度変動を調べたが、薄片の厚み内でほとんど変動していなかった。

10

【0018】

【表3】

No	注湯条件	平均薄片厚み (mm)	主軸方向 (μm)	単軸方向 (μm)
1	30kg/分	3.3	1880	386
2	38kg/分	2.8	1675	414

【0019】

20

表3の合金薄片を島津メクテム製加圧型雰囲気加熱炉PHGSを用いて、水素吸蔵処理を行った。水素圧力は5065hPaで、300×5hの条件で水素吸蔵処理を行った。試料を冷却後、ジョークラッシャー及びブラウンミルで粒径500μm以下に解砕し、さらに雰囲気酸素量を5ppmに制御した窒素雰囲気中のバンタムミルで平均粒径が150μmの粉末を得た。その後、分級機を用いて粒径10μm以下の微細粒子を除去し、均一な粒度分布を有する粉末を得た。分級機にはホソカワミクロン製ミクロンセパレータを用いた。得られた磁性粒子の組成を分析すると、 $La_{7.13}Si_{11.13}Fe_{81.60}H_{7.29}$  (at%)であった。分析には、リガク製蛍光X線分析計とLECO製ガス分析計を用いた。この粉末を用いて磁気冷凍材料を製造した。これまで、実験室レベルでしか製造できなかったLa-Fe-Si-H系合金粉末を安定に大量生産可能となった。

30

【産業上の利用可能性】

【0020】

本発明は磁気熱量効果材料としてフロンガスを使用しない冷凍機等に利用でき、特に磁気熱量効果を利用して環境に優しい冷蔵庫・エアコン等を実現する高効率な冷凍システムに利用出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E040 AA03 CA01 HB19 NN01 NN06 NN17 NN18