

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5130270号
(P5130270)

(45) 発行日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)

(24) 登録日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 F 1/055 (2006. 01)

H O 1 F 1/04 A

C O 1 G 49/00 (2006. 01)

C O 1 G 49/00 D

H O 2 K 1/27 (2006. 01)

H O 2 K 1/27 5 O 1 A

H O 2 K 15/03 (2006. 01)

H O 2 K 15/03 A

請求項の数 11 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2009-225895 (P2009-225895)
 (22) 出願日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)
 (65) 公開番号 特開2011-77223 (P2011-77223A)
 (43) 公開日 平成23年4月14日 (2011. 4. 14)
 審査請求日 平成23年5月16日 (2011. 5. 16)

(73) 特許権者 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (74) 代理人 100098660
 弁理士 戸田 裕二
 (72) 発明者 小室 又洋
 埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地
 株式会社 日立製作
 所 基礎研究所内
 (72) 発明者 佐通 祐一
 埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地
 株式会社 日立製作
 所 基礎研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性材料及びそれを用いたモータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素，鉄，イットリウムを含む希土類元素のうちの1種、の3つの元素を含む強磁性化合物と、鉄の格子間位置にフッ素が侵入した強磁性鉄の2種類の強磁性相から構成され、

前記強磁性相の粒界あるいは表面の一部にフッ化物及び酸フッ化物が形成されており、
前記強磁性鉄はbcc構造またはbct構造を有し、
前記強磁性鉄は窒素または炭素を含むことを特徴とする磁性材料。

【請求項 2】

少なくとも以下の式で示す強磁性化合物及び鉄の格子間位置にフッ素が侵入した強磁性鉄の2種類の相をもつ強磁性相から構成され、

$$A \{ R e _ { l } (F e _ { q } M _ { r }) _ { m } I _ { n } \} + B \{ F e _ { x } I _ { y } \}$$

(A：粉末，バルク焼結体あるいは薄膜全体に対するRe，Fe，Iから構成される相の体積率、

B：粉末，バルク焼結体あるいは薄膜全体に対するFeとIから構成される相の体積率

Re：イットリウムを含む1種または複数の希土類元素、

Fe：鉄、

M：鉄以外の遷移金属元素、

I：フッ素及び窒素，フッ素及び炭素のいずれか、

10

20

A 0.5 (磁性材料の50%以上)、

$A > B > 0$ 、

l, m, n, q, r, x, y は正の整数、

$m > n, m > l, x > y, q > r > 0$)

前記強磁性相の粒界または表面の一部にフッ化物及び酸フッ化物が形成され、

前記フッ化物及び酸フッ化物のフッ素濃度が、前記強磁性相のフッ素濃度よりも高く、

前記強磁性鉄は bcc または bct 構造を有することを特徴とする磁性材料。

【請求項3】

前記強磁性鉄に含まれる元素の一部が、前記強磁性化合物の格子の侵入位置に配列していることを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

10

【請求項4】

前記強磁性相の粒界または表面近傍のフッ素原子濃度が、前記強磁性相の結晶粒内部のフッ素原子濃度と異なることを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

【請求項5】

前記強磁性相の粒界または表面近傍の格子定数が、前記強磁性相の結晶粒内部の格子定数と異なることを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

【請求項6】

前記強磁性相の粒界または表面近傍に存在する所定の元素に関する侵入位置の濃度が、強磁性相の結晶粒内部の濃度と異なることを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

【請求項7】

前記強磁性鉄は鉄フッ素二元合金であり、前記鉄フッ素二元合金は複数の結晶構造を有していることを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

20

【請求項8】

前記強磁性鉄は体心正方晶の鉄フッ素化合物であり、前記体心正方晶の格子定数が 0.57 nm から 0.65 nm であることを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

【請求項9】

前記強磁性鉄は体心正方晶の鉄フッ素化合物であり、鉄とフッ素原子が規則配列していることを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

【請求項10】

前記強磁性鉄は体心正方晶の鉄フッ素化合物であり、前記強磁性化合物の格子体積が前記強磁性鉄の格子体積よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の磁性材料。

30

【請求項11】

請求項1に記載の磁性材料を回転子に用いたことを特徴とするモータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重希土類元素の使用量を削減した磁性材料及び、その磁性材料を用いたモータに関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1～5には、従来のフッ素化合物あるいは酸フッ素化合物を含む希土類焼結磁石が開示されている。また、特許文献6には、希土類フッ素化合物の微粉末 (1 から $20 \mu\text{m}$) を NdFeB 粉と混合することが開示されている。また、特許文献7, 8には $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ をフッ化している例が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2003-282312号公報

【特許文献2】特開2006-303436号公報

【特許文献3】特開2006-303435号公報

50

【特許文献4】特開2006-303434号公報

【特許文献5】特開2006-303433号公報

【特許文献6】米国特許出願公開第2005/0081959号明細書

【特許文献7】Magnetic improvement of R₂Fe₁₇ compounds due to the addition of fluorine, Journal of Materials Science Letters, Volume 16, Number 20, 1658-1661

【特許文献8】Full-potential linear-muffin-tin-orbital calculations of the magnetic properties of rare-earth-transition-metal intermetallics. III. Gd₂Fe₁₇Z₃ (Z=C, N, O, F), Phys. Rev. B 53, 3296-3303 (1996)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

上記従来の発明は、Nd-Fe-B系磁石材料やSm-Fe系材料にフッ素を含有する化合物を反応させたものであり、特にフッ素をSm₂Fe₁₇に反応させてフッ素原子の導入による格子膨張及びキュリー温度の上昇効果が開示されている。しかし、開示されているSmFeF系材料のキュリー温度は155と低く、磁化の値は不明である。Nd-Fe-B系磁石では、重希土類元素を含有するフッ化物を使用することで保磁力を増加させている。上記フッ化物は主相をフッ化させる反応ではなく、主相と反応あるいは拡散するのは重希土類元素である。このような重希土類元素は高価であるため、重希土類元素の低減が課題である。重希土類元素よりも低価格である軽希土類元素は、Sc, Yおよび原子番号57から62の元素であり、その一部の元素は磁石材料に使用されている。酸化物以外の鉄系磁石で最も多く量産されている材料がNd₂Fe₁₄B系であるが、耐熱性確保のために重希土類元素の添加が必須である。

20

【0005】

またSm₂Fe₁₇N系磁石は焼結ができず一般にはボンド磁石として使用されるため、性能の面での欠点がある。R₂Fe₁₇ (Rは土類元素)系合金は、キュリー温度(T_c)が低い、炭素あるいは窒素が侵入した化合物ではキュリー温度が高くなることから、各種磁気回路に適用されている。このような侵入型化合物の磁石においてフッ素原子が侵入した材料を磁石として量産するためには、母相であるフッ素含有強磁性化合物の粉末に対する成長比率を高くして磁気特性を確保することが必要である。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

磁粉の体積に占める磁石の主相体積を50%とし、前記主相のキュリー温度(キュリー点)が200以上、かつ飽和磁束密度が20付近で1.0T(テスラ)以上であり、かつ保磁力が10kOe以上、かつ主相の結晶構造が200まで安定であり、かつ主相以外の粒界あるいは表面の異相が磁気特性を安定化または向上させていることにより高性能磁石を提供できる。

【0007】

具体的には、フッ素、鉄、及びイットリウムを含む1種または複数の希土類元素から構成された強磁性化合物と、フッ素、炭素、窒素、水素またはホウ素を含有する強磁性鉄の2種類の強磁性相から構成され、前記強磁性相の粒界あるいは表面の一部にフッ化物や酸

40

【発明の効果】

【0008】

軽希土類元素と鉄から構成される磁粉あるいは鉄粉にフッ素含有膜を形成、熱処理、成形することで、高保磁力、高磁束密度を実現する磁粉を提供でき、前記粉を固めた成形体を回転機に適用することにより、低鉄損、高誘起電圧を可能とし、種々の回転機やハードディスクのボイスコイルモータを含む高エネルギー積を必要とする磁気回路に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

50

【図 1】本発明に係るフッ素（黒丸）及び窒素（白丸）の濃度分布を示す図（ 1 ）である。

【図 2】本発明に係るフッ素（黒丸）及び窒素（白丸）の濃度分布を示す図（ 2 ）である。

【図 3】本発明に係る格子定数の深さ方向の分布を示す図である。

【図 4】本発明に係る X R D パターンの図である。

【図 5】本発明に係るモータ断面の図である。

【図 6】本発明に係る磁気特性と主相体積率との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

10

磁石の残留磁束密度を高くするためには飽和磁束密度も高くする必要がある。飽和磁束密度を高くしてかつ高保磁力を確保するためには、磁石母相の結晶磁気異方性エネルギーなどの異方性を高めることも必要である。まず、飽和磁束密度を高くするために F e の格子間位置あるいは侵入位置に侵入型元素を配置し、この配置に異方性あるいは方向性をもたせることで、高結晶磁気異方性と高磁気モーメントを両立させる。磁気異方性を高めるために反強磁性結合あるいは希土類元素の軌道の異方性を利用し、高保磁力とする。また、母相と強磁性結合可能な鉄フッ素二元化合物である $F e_n F_m$ （ n 、 m は正の整数）を母相以外の第二相として形成することにより、残留磁束密度を増加させる。

【 0 0 1 1 】

これはフッ素が b c c 構造の鉄の侵入位置に配置することによる鉄原子の磁気モーメント増加効果を利用している。特に $F e_8 F$ あるいは $F e_{16} F_2$ は平均磁気モーメントが 2.5 から 3.0 ボーア磁子を有していることから、これらの化合物と母相が強磁性結合することにより、1.5 T 以上 2.5 T 未満の高残留磁束密度を確保することが可能となる。

20

【 0 0 1 2 】

このような鉄フッ素二元化合物を形成させるために磁粉などにフッ素の濃度勾配を設け、鉄あるいは鉄を構成元素とし鉄フッ素二元化合物よりも結晶磁気異方性が大きな母相とを磁氣的に結合させることにより高性能磁石が実現できる。鉄フッ素二元合金内のフッ素濃度は 0.1 から 15 原子%であり、母相内のフッ素濃度は 5 から 13 原子%である。これらの強磁性相以外に不純物を含有する酸フッ素化合物などが形成されるが、平均的に高結晶磁気異方性をもつ母相よりも鉄フッ素二元合金内のフッ素濃度の方が少ない。

30

【 0 0 1 3 】

これは鉄フッ素二元合金内のフッ素原子は粒界などで容易に酸フッ化物など不純物元素を含有する相を形成するためであり、フッ素を含有するガス、イオンあるいは溶液を使用する通常の量産工程では、粒界と母相粒内及び鉄フッ素二元合金相のそれぞれの平均フッ素濃度は異なる。また上記相構成の粉あるいは成形体ならびに焼結体では保護膜を除いた最表面のフッ素濃度と中心部のフッ素濃度は異なり、表面のフッ素濃度を中心部よりも低くすることで、鉄フッ素二元合金の割合を変えた磁石を作製することで表層部の鉄原子の磁気モーメントを増加させ残留磁束密度を増加させることが可能である。また、主相とフッ素含有鉄の強磁性相の体積率を高めるためには粒界あるいは粉末表面にフッ化物あるいは酸フッ化物の形成により強磁性相内の酸素濃度を低減することが必要になる。尚、上記のような侵入位置にフッ素原子を配置させた強磁性体の温度などに対する構造安定性を高めるために、遷移金属元素や異種侵入元素などの第 3 元素を添加したり、母相との整合性を高めるための格子定数の整合性向上元素の添加ならびに粒界相の形成、強磁性ではない異相としての規則相の形成が挙げられる。

40

【 0 0 1 4 】

フッ素を含有する強磁性材料の性能を高くするためには、強磁性を示すフッ素含有化合物あるいは合金の磁粉または磁石に占める体積率を高くすることが必要である。フッ素を含有する強磁性材料は鉄あるいはマンガンなどの遷移金属元素を少なくとも 1 種使用する。フッ素の原子配置によって置換型と侵入型の 2 つに分けられる。フッ素原子のイオン半径は遷移金属元素のイオン半径よりも小さいため、置換型および侵入型のどちらの場合で

50

もフッ素原子の導入による原子間距離が伸縮するため、局所的な歪が発生する。このような原子間位置の変位に伴う歪が電子の波動関数に影響し、磁気特性、電気特性、機械的性質、熱力学的性質、比熱、超電導など種々の物性が変化する。磁性材料では鉄にフッ素が導入された場合、鉄 - 鉄原子間距離が伸縮し平均的に鉄一原子あたりの体積が増加する。このような体積増加は鉄原子周囲の波動関数に影響し、鉄の磁気モーメントが増加する。純鉄にフッ素を侵入位置に導入すると4原子%のフッ素導入により約5%鉄の磁気モーメントが増加する。フッ素の侵入位置導入は磁気モーメントだけでなく、格子の変形を生じするため結晶磁気異方性エネルギーが変化する。

【0015】

これは鉄の容易磁化方向と困難軸方向とのエネルギー差が変化することであり、フッ素の侵入位置導入により一軸磁気異方性が増加する。磁石においてフッ素を主相に含有させて使用するためには、上記鉄の場合を考慮して次の事項を満足させる必要がある。1) 磁粉の体積に占める主相体積を50%とすること。2) 主相のキュリー温度(キュリー点)が200以上であること。3) 主相の飽和磁束密度が20 T付近で1.0 T(テスラ)以上であること。4) 保磁力が10 kOe以上であること。5) 主相の結晶構造が200まで安定なこと。6) 主相以外の粒界あるいは表面に異相を形成し、磁気特性を安定化または向上させること。前記1)から6)について全て満足させる形態を以下に説明する。

【0016】

主相が $Re_nFe_mF_l$ (Re は希土類元素、 n, m, l は正の整数)の場合、主相体積率を50%以上にするために、酸素含有量を低減し酸フッ素化合物や酸化物の成長を磁粉全体の50%以下の体積に抑えることが必要である。水素還元や磁粉の窒化、炭化の後にフッ化する手法やフッ化後に水素ガスなどで還元することが有効である。またできるだけ低温でフッ化することも主相の分解を抑制させるために必要であり、200~500でフッ化させることが望ましい。次に主相のキュリー温度を高めるためには、主相のフッ素濃度分布を制御し、さらに主相が分解しないように、フッ素を含有しない強磁性相の割合を50%以下にすることが望ましく、できれば10%以下にすることによりキュリー温度は300以上となる。フッ素を含有する主相の一粒子内でのフッ素濃度は0.01原子%から20原子%である。主相よりもキュリー温度の高い鉄 - フッ素二元系化合物を主相近傍に形成させ、両者間に強磁性結合が作用することで、主相のキュリー温度は10以上上昇する。鉄 - フッ素二元系化合物のみでは硬磁気特性を示さないため、主相の体積よりも鉄 - フッ素二元系化合物の体積を小さくし、保磁力は維持させながら鉄 - フッ素二元系化合物形成により残留磁束密度やキュリー温度を増加させることが可能である。

【0017】

次に主相の飽和磁束密度を20 T付近で1.0 T(テスラ)以上にするために、磁化の値が小さいフッ化物や酸フッ化物の成長を抑制することが必要である。フッ化処理の前に粉末表面が酸化していると、酸フッ化物が成長しやすいため、酸化物はできるだけ除去することが望ましく表面に酸化物層として成長している場合、層の厚さは1 μm 以下が望ましい。またフッ素の導入により鉄 - 鉄原子間または鉄 - 希土類原子間、希土類 - 希土類原子間の距離が伸縮し、導入前後での鉄や希土類元素の磁気モーメントが変化する。鉄 - 鉄間のフッ素原子の配置は鉄原子間距離を拡大し鉄の磁気モーメントを増加させることにより磁化が増加する。したがって主相以外の相へのフッ素導入よりも主相へのフッ素導入量を大きくすることが有効であり、侵入配置するフッ素濃度を主相において0.01原子%から20原子%にすることが望ましい。主相の磁化増加にはCoを0.1から20原子% Fe(鉄)に対して添加すること、あるいは炭素や窒素、または水素と共にフッ素を侵入位置に配置することにより0.05 T以上の磁化増加が得られる。

【0018】

保磁力については、結晶磁気異方性エネルギーを高め、磁化反転サイトとなるような場所を少なくすることが必要であり、侵入配置するフッ素濃度を0.001原子%から30原子%で結晶磁気異方性エネルギーを増大させ、磁化の反転場所となりうる主相と磁氣的

10

20

30

40

50

に結合していない鉄の量を少なくすることが必要である。主相（母相）と粒界や第3相を介して1 μm以内にある鉄あるいは鉄フッ素化合物は磁氣的に結合させることが可能であるが、主相界面と1 μmよりも離れて主相との結晶方位関係が認められない鉄の体積はできるだけ少ないことが必要であり主相の体積に対して20%以下が望ましく、20%を超えると保磁力10 kOeを得ることは困難となる。次に主相の結晶構造を安定にするためには、酸化を防止すること、結晶構造安定化元素を使用することならびにFe-F二元化合物を形成することなどが有効である。

【0019】

主相の結晶構造は構成する元素の種類及び組成により菱面体晶、CaCu₅型構造などの六方晶、ThMn₁₂型構造などの正方晶、斜方晶あるいは立方晶、ならびにこれらの複数の結晶構造を有する。この主相の結晶構造を安定とするためには、構成している元素配置が容易に他の配置に変化することを抑制することが必要であり、そのためにはフッ素原子濃度を適正化すること、フッ素を侵入位置に固定する第3元素を添加すること、酸素濃度を低減すること、結晶粒あるいは粉末表面に酸化を抑制するフッ化物、酸フッ化物、窒化物、炭化物または金属で被覆すること、フッ素以外の侵入型元素である窒素、炭素あるいは塩素をフッ素と混合して配置させることによりフッ素原子が侵入した菱面体晶、六方晶、正方晶、斜方晶あるいは立方晶結晶は500から900まで安定化可能である。

【0020】

次に主相以外の相として有効な相は、正し方晶あるいは立方晶構造の鉄フッ素あるいは鉄炭素、鉄窒素二元あるいはこれらの複数の侵入型元素を含有する鉄であり、主相との強磁性結合により前記鉄が5%形成されることにより残留磁束密度が0.01 Tから0.1 T増加する。一部の鉄は主相と特定の方位関係をもつことにより強磁性結合が高められ、さらに残留磁束密度は増加する。粒界や粉表面に成長するフッ化物や酸フッ化物には主相よりも高濃度のフッ素や酸素が含有し、立方晶、六方晶、斜方晶などの構造を有する。主相の希土類元素が複数の種類として磁気特性を向上させる場合には、主相に希土類元素の濃度勾配が現れ、主相の一部の結晶磁気異方性が増加する。このフッ化物や酸フッ化物の一部にも複数の希土類元素が拡散する。これらのフッ化物や酸フッ化物は主相の酸化防止または保磁力増加に寄与する。また主相に遷移金属元素を添加することにより結晶構造の安定化ならびに保磁力向上を両立できる。この場合、遷移金属元素の一部がフッ化物や酸フッ化物あるいは鉄、鉄-フッ素化合物に拡散する。

【0021】

上記のことから、次の1)から6)の条件(1)磁粉の体積に占める主相体積を50%とすること。2)主相のキュリー温度(キュリー点)が200以上であること。3)主相の飽和磁束密度が20付近で1.0 T(テスラ)以上であること。4)保磁力が10 kOe以上であること。5)主相の結晶構造が200まで安定なこと。6)主相以外の粒界あるいは表面に異相を形成し、磁気特性を安定化または向上させること。)を満足するフッ素含有磁石材料は、強磁性材料として

$$A \{ Re_l (Fe_q M_r)_m I_n \} + B \{ Fe_x I_y \} \quad (1)$$

であり、ReがY(イットリウム)を含む1種または複数の希土類元素、Feは鉄、Mは1種以上の遷移金属元素、Iはフッ素のみあるいは、フッ素及び窒素またはフッ素及び炭素あるいはフッ素及び水素、フッ素及びホウ素、A=0.5(非磁性相を含む磁粉に対し50%以上)、A>B>0、l, m, n, q, r, x, yは正の整数であり、m>n, m>1, x>y, q>r=0となる。

【0022】

さらに、上記式で表せる強磁性相以外でかつ(1)式で示されるRe, Fe, M及びフッ素以外のIの中の少なくとも1種は拡散や反応のために含有されているフッ化物あるいは酸フッ化物が粒界または表面の一部に成長し、前記フッ化物あるいは酸フッ化物のフッ素濃度が強磁性中のフッ素濃度よりも高いことが必要である。(1)式において2種類の強磁性相のいずれにもフッ素原子の一部が結晶格子の侵入位置に配置しており、また一部のフッ素原子は(1)式以外のフッ素化合物を形成しており、このフッ素化合物には(1

10

20

30

40

50

）で示される Re , Fe , M のうちの少なくとも 1 種以上の元素を含有しており、これらの構成元素の拡散に伴う濃度勾配が粉末、膜あるいは焼結体にみられる。

【0023】

尚、(1) で示される組成の強磁性材料に不可避免的に含有する酸素、リン、硫黄、銅、ニッケル、マンガン、銅、ケイ素などの不純物が結晶構造を維持しながら含有していても問題はない。また、(1) 式において Re は軽希土類元素を使用する方が資源保護と磁気特性向上の両立を実現でき、材料コストを低減できる。この場合、(1) 式は、

$$A \{ LRe_l (Fe_q M_r)_m I_n \} + B \{ Fe_x I_y \} \quad (2)$$

となり、 LRe が 1 種または複数のイットリウム (Y) を含む軽希土類元素、 Fe は鉄、 M は遷移金属元素、 I はフッ素のみあるいは、フッ素及び窒素またはフッ素及び炭素あるいはフッ素及び水素、フッ素及びホウ素、 $A = 0.5$ (非磁性相を含む磁粉に対し 50% 以上)、 $A > B > 0$ 、 l, m, n, q, r, x, y は正の整数であり、 $m > n, m > 1, x > y, r = 0$ となる。

【0024】

フッ化の手段としては、フッ素を含有するガス種を利用したガスフッ化、フッ化物を含有する溶液またはスラリーを用い拡散または反応を利用する方法、プラズマを利用する方法、イオン注入、スパッタリング、蒸着など種々ある。主相の体積率を大きくすることで磁気特性が確保できるため、フッ化の進行及び主相内部の酸化抑制が必要である。 Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種を含む主相の方が鉄よりも侵入位置に配置するフッ素濃度が高く、(1) および (2) 式において $n > y$ となる。 Y を含む希土類元素が含有することによりフッ素原子を格子内にトラップし易くなると考えられる。

【0025】

このような侵入位置へフッ素を配置させるためには主相内の酸素をできるだけ少なくすることが望ましく、主相の粒界あるいは表面にフッ化物を形成して還元することが主相に含有する酸素除去手段として有効である。すなわち、主相内部の酸化を抑制しながらフッ化を進行させるためには粒界あるいは表面に酸素を含有する ReF_3 などのフッ化物あるいは $ReOF$ などの酸フッ化物 (Re は Y を含む希土類元素) を成長させることである。

【0026】

以下、実施例を説明する。材料系は $Sm-Fe-N-F$ 系が実施例 1, 3, 6, 7, 8, 9, 13, 18, 21、 $Sm-Fe-F$ 系が実施例 2, 20, 23, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 37, 39, 41、 $Sm-Fe-Al-F$ 系が実施例 24、 $Sm-Fe-Ti-F$ 系が実施例 25, 26、 $Sm-Fe-Mg-F$ 系が実施例 27、 $Sm-Fe-MnF$ 系が実施例 35、 $Sm-Pr-Fe-N-F$ 系が実施例 38、 $Nd-Fe-F$ 系が実施例 4, 40、 $Nd-Fe-F-N$ 系が実施例 5, 12、 $Nd-Fe-B-F$ 系が実施例 10, 11、 $Nd-Fe-Ti-F$ 系が実施例 14, 19、 $Y-Fe-Al-F$ 系が実施例 15、 $Ce-Fe-C-F$ 系が実施例 16、 $La-Fe-N-F$ 系が実施例 17、 $La-Fe-Si-Al-F$ 系が実施例 22、 $La-Fe-Mn-F$ 系が実施例 28 に記載されている。

【実施例 1】

【0027】

本実施例では、磁石材料の作製工程ならびに作製した磁石の磁気特性について説明する。粒径 $1 \sim 10 \mu m$ の Sm_2Fe_{17} よりも酸化しにくい $Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁粉 $100 g$ にフッ化アンモニウム粉 $100 g$ を混合する。この混合粉を反応容器に挿入し外部ヒータで加熱する。加熱によりフッ化アンモニウムが熱分解し、 NH_3 やフッ素含有ガスが発生する。このフッ素含有ガスにより $200 \sim 600$ で磁粉内の N 原子の一部が F (フッ素) で置換され始める。加熱温度 400 の場合、 N の一部が F で置換され、 Th_2Zn_{17} あるいは Th_2Ni_{17} 構造にフッ素や窒素が侵入位置に配置した $Sm_2Fe_{17}(N, F)_3$ が成長する。加熱保持後の冷却速度を $1 / min$ とすることにより、 N と F 原子の一部は規則配列する。反応終了後、酸化防止のために Ar ガスで置換する。 F が N と置換することにより、化合物の格子体積が局所的に膨張し、 Fe の磁気モーメントが増加する。

【 0 0 2 8 】

また、一部のNあるいはF原子は反応前の侵入位置とは異なる位置に配置する。このような $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ を含有する磁粉は、フッ素を0.1原子%から12原子%含有し、磁粉内の粒界近傍の主相と粒内の主相とではフッ素濃度が約0.1から5%異なる。粒界あるいは粒界三重点の一部には酸素を含有するフッ化物(SmF_3 , FeF_2 など)が成長する。

【 0 0 2 9 】

このような磁粉の基本磁気物性は、キュリー温度が400 ~ 600、飽和磁束密度1.4 ~ 1.9 Tであり、磁粉を成形することで残留磁束密度1.5 Tの磁石を作成できる。フッ素の導入により磁気モーメントの増加が確認できる磁粉は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 以外に、 $\text{Re}_l\text{Fe}_m\text{N}_n$ (Reは希土類元素、l, m, nは正の整数)、 $\text{Re}_l\text{Fe}_m\text{C}_n$ (Reは希土類元素、l, m, nは正の整数)、 $\text{Re}_l\text{Fe}_m\text{B}_n$ (Reは希土類元素、l, m, nは正の整数)、 Re_lFe_m (Reは希土類元素、l及びmは正の整数)である。このような磁粉の粒界あるいは粉表面にはReを含有する酸フッ化物が主相を還元した結果として成長し、主相の酸素濃度が低減される。また、不純物として酸素、炭素、水素やケイ素、硫黄や銅、ニッケル、マンガン、コバルトなどの金属元素が含有していても磁気特性は大きく変化しない。

【 実施例 2 】

【 0 0 3 0 】

真空容器内に蒸着源を配置し、Feを蒸発させる。真空度は 1×10^{-4} Torr以下であり抵抗加熱により容器内にFeを蒸発させ、粒径100 nmの粒子を作製する。このFe粒子表面に $\text{SmF}_{2.3}$ の組成成分を含有するアルコール溶液を塗布し、200 で乾燥することにより、Fe粒表面に平均膜厚1 ~ 10 nmのフッ化物膜が形成される。このフッ化物膜が被覆されたFe粒子をフッ化アンモニウム(NH_4F)と混合し、外部ヒータにより加熱する。加熱温度は800 であり1時間以上800 で加熱保持後、50 以下に最高100 /分の冷却速度で急冷する。Feの蒸発から急冷までの一連の工程を大気開放せずに処理することにより、酸素濃度が100 ~ 2000 ppmの粉が得られる。

【 0 0 3 1 】

フッ素原子の一部はFeの単位格子の四面体あるいは八面体格子間位置にFeの原子位置を移動させて配置する。フッ化アンモニウムを使用するため、フッ素以外に窒素や水素がFe粒またはフッ化物膜中に侵入する。またアルコール溶液中の炭素や水素または酸素原子もFe粒またはフッ化物膜中に混入する。前記急冷粉を200 で10時間時効することにより、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造がフッ素の導入により膨張した構造あるいは CaCu_5 構造の $\text{Sm}_{1-2}\text{Fe}_{14-20}\text{F}_{2-3}$ の化合物が成長する。フッ素原子の濃度分布が急冷粉の表面から中心方向にみられ、中心よりも急冷粉の外周側でフッ素濃度が高くなる傾向を示し、粒界あるいは粉表面の一部に SmF_3 あるいは SmOF などの化合物が成長する。酸フッ化物の成長はフッ化処理前の磁粉内の酸素が拡散した結果であり、磁粉内の酸素濃度を低減できる。この粉末を圧縮成形あるいは焼結して得た磁石の磁気特性は残留磁束密度が1.3 - 1.5 T、保磁力20 - 30 kOeであり、キュリー温度が480 となり、モータや医療機器など各種磁気回路に適用できる。

【 実施例 3 】

【 0 0 3 2 】

SmF 系フッ化物を膨潤させたアルコール液を0.5 wt %塗布した粒径1 ~ 10 μm の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁粉100 gに平均粒径0.1 μm フッ化アンモニウム粉100 gを混合する。この混合粉を反応容器に挿入し外部ヒータで加熱する。加熱によりフッ化アンモニウムが熱分解し、 NH_3 やフッ素含有ガスが発生する。このフッ素含有ガスにより200 ~ 600 で磁粉内のN原子の一部がF(フッ素)で置換され始まる。加熱温度300 の場合、Nの一部がFで置換され、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ あるいは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_2$ が粉末表面の SmOF 形成とともに成長する。加熱保持後の冷却速度を1 /minとすることにより、NとF原子の一部は規則配列する。反応終了後、酸化防止のためにArガ

10

20

30

40

50

スで置換する。FがNと置換することにより、化合物の格子体積が膨張し、Feの磁気モーメントが増加する。また、一部のNあるいはF原子は反応前の侵入位置とは異なる位置に配置する。

【0033】

このような $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ を含有する磁粉は、フッ素を0.5原子%から12原子%含有し、キュリー温度が400 ~ 600、飽和磁束密度1.4 ~ 1.9 Tの磁気特性を示し、磁粉を400のフッ化アンモニウム雰囲気中で成形することで残留磁束密度1.5 Tの磁石を作成できる。

【0034】

磁粉の表面から質量分析計によりフッ素及び窒素について測定した結果を図1に示す。黒丸がフッ素、白丸が窒素濃度に対応する。磁粉表面から約1.25 μm の深さでフッ素濃度が最大となり、窒素濃度は表面の方が低い傾向を示しており、フッ素と窒素の濃度分布は深さ方向に対して異なることがわかる。300の加熱によりフッ素導入と共に窒素原子が内部に拡散し、窒素はフッ素よりも粉の中心部まで拡散するものと推定している。表面に窒素よりもフッ素濃度が高い相の形成により、窒素原子よりも多いフッ素原子が侵入配置した化合物を形成でき残留磁束密度を増加させることが可能となった。

【0035】

フッ素の導入により磁気モーメントの増加が確認できる磁粉は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 以外に、 CaCu_5 構造や正方晶の $\text{Re}_l\text{Fe}_m\text{N}_n$ (Reは希土類元素、l, m, nは正の整数) あるいは $\text{Re}_l\text{Co}_m\text{N}_n$ (Reは希土類元素、l, m, nは正の整数), $\text{Re}_l\text{Mn}_m\text{N}_n$ (Reは希土類元素、l, m, nは正の整数), $\text{Re}_l\text{Cr}_m\text{N}_n$ (Reは希土類元素、l, m, nは正の整数), $\text{Re}_l\text{Mn}_m\text{O}_n$ (Reは希土類元素、l及びm, nは正の整数) である。このようなフッ素原子の一部が格子の侵入位置に配置した化合物は磁粉以外にも薄膜, 厚膜, 焼結体, 箔体で作製可能であり、これらのフッ素含有強磁性材料内部の粒界や磁粉表面でReを含有する酸フッ化物の成長や不純物として酸素, 炭素や金属元素が含有していても磁気特性は大きく変化しない。

【実施例4】

【0036】

平均粒径が1 μm の不定形形状Fe粉を水素還元し、表面の酸素を除去した後、NdF_{3.1-3.5}に近い組成のフッ化物を膨潤させたNdF系アルコール溶液と混合し、表面に非晶質のNdF系膜を形成する。塗布乾燥後の平均膜厚は10 nmである。この非晶質フッ化物が被覆されたFe粉をフッ化アンモニウム粉と混合し600で10時間加熱後、200で時効することにより、Fe粉表面からフッ素及び窒素原子が拡散しかつフッ素や窒素の原子配列が単位格子で異方性のある格子が確認できる。一部のフッ素及び窒素原子は規則的に配列しFeの磁気モーメントを増加させる。またNdの一部もFe粉内に拡散する。

【0037】

このような粉末に100以下で磁界印加し、1 t/cm²の荷重を加え、仮成形体を作製する。この仮成形体をフッ化アンモニウムガス中で加熱成形することにより、Th₂Zn₁₇構造の粉末を焼結させることができる。焼結前に磁場により磁粉を配向させ、異方性磁石を作製でき、20での磁気特性が、残留磁束密度1.5 T、保磁力25 kOeを示す。焼結によりNd₂Fe₁₇F₂が酸フッ化物と部分的に粒界または表面で接触し、酸フッ化物には立方晶あるいは菱面体晶のNdOFが確認でき、一部の酸フッ素化合物は規則相であった。また、フッ素及び窒素の比率がほぼ1:1において、キュリー温度は490である。

【実施例5】

【0038】

平均粒径が0.1 μm の不定形形状Fe粉を水素還元し、表面の酸素を除去した後、NdF系アルコール溶液と混合し、表面に非晶質のNdF系膜を形成する。平均膜厚は1 - 10 nmである。この非晶質フッ化物が被覆されたFe粉をフッ化アンモニウム粉と混合

10

20

30

40

50

し400 で100時間加熱後、200 で10時間保持し時効することにより、Fe粉表面からフッ素及び窒素原子が拡散しかつフッ素や窒素の原子配列が単位格子で異方性のある格子が確認できる。一部のフッ素及び窒素原子は規則的に配列しFe原子間隔を広げることにより、Feの磁気モーメントを増加させる。Feの一部はフッ素と規則相である Fe_{16}F_2 相を形成する。またNdの一部もFe粉内に拡散し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ が成長する。

【0039】

このような粉末に100 以下で磁界印加し、 1 t/cm^2 の荷重を加え、仮成形体を作製する。この仮成形体をフッ化アンモニウムガス中で電磁波を照射した加熱成形を実施することにより、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造及び正方晶構造の強磁性相を含有する粉末を焼結させることができる。焼結前に磁場により磁粉を配向させ、異方性磁石を作製でき、20 での磁気特性が、残留磁束密度1.5 T、保磁力25 kOeを示す。焼結後の粒界三重点には一部NdOFが成長し主相の酸素濃度を低減している。また、フッ素及び窒素の比率がほぼ1:1において、キュリー温度は490 である。

【実施例6】

【0040】

平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の不定形形状Fe粉を水素還元し、表面の酸素を除去した後、SmF系アルコール溶液と混合し、表面に非晶質のSmF系膜を形成する。平均膜厚は20 nmである。この非晶質フッ化物が被覆されたFe粉をフッ化アンモニウム粉と混合し400 で100時間加熱後、200 で10時間保持し時効することにより、Fe粉表面からフッ素及び窒素原子が拡散しかつフッ素や窒素の原子配列が単位格子で異方性のある格子が確認できる。一部のフッ素及び窒素原子は規則的に配列しFe原子間隔を広げることにより、Feの磁気モーメントを増加させる。またSmの一部もFe粉内に拡散し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ が粒界または表面の酸フッ化物を伴って成長する。

【0041】

このような粉末に100 以下で磁界印加し、 1 t/cm^2 の荷重を加え、仮成形体を作製する。この仮成形体にSmF系アルコール溶液を含浸させ、アルコール分を乾燥除去後、フッ化アンモニウムガス中で電磁波を照射した加熱成形を実施することにより、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造及び正方晶構造の強磁性相を含有する粉末を焼結させることができる。焼結前に磁場により磁粉を配向させ、異方性磁石を作製でき、20 での磁気特性が、残留磁束密度1.5 T、保磁力30 kOeを示す。粒界にはフッ素リッチ相が形成され、母相はフッ素及び窒素が含有する。粒界及び表面近傍のフッ素濃度は粒中心のフッ素濃度よりも高く、格子定数も大きい傾向がある。これは、粒界あるいは表面のキュリー温度や結晶磁気異方性エネルギーが粒中心よりも外周側あるいは表面の方が高いことを示している。また一部のフッ素は酸素と結合して酸フッ化物を形成することでFe粉内部の酸素濃度が低減される。フッ素及び窒素の比率がほぼ1:1において、キュリー温度は490 であり、母相のフッ素濃度が高くなるほどキュリー温度は高くなる傾向を示す。

【実施例7】

【0042】

平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の不定形形状 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{18}$ 粉を水素還元し、表面の酸素を除去した後、 SmF_3 組成に近い透明なSmF系アルコール溶液と混合し、表面に非晶質のSmF系膜($\text{Sm}:\text{F}=1:3$)を形成する。平均被覆膜厚は20 nmである。この非晶質Smフッ化物が被覆されたFe粉をフッ化アンモニウム粉と混合し400 で100時間加熱後、200 で10時間保持し時効することにより、Fe粉表面からフッ素及び窒素原子が拡散しかつフッ素や窒素の原子配列が単位格子で異方性のある格子が確認できる。一部のフッ素及び窒素原子あるいは炭素原子は規則的に配列しFe原子間隔を広げることにより、Feの磁気モーメントを増加させる。またフッ化物中のSmの一部もFe粉内に拡散し、主相の $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造を主とする $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ 及び正方晶あるいは立方晶を主とするFe-F二元合金相が成長する。

【0043】

このような粉末に100以下で磁界印加し、 1 t/cm^2 の荷重を加え、仮成形体を作製する。この仮成形体にSmF系アルコール溶液を含浸させ、アルコール分を乾燥除去後、フッ化アンモニウムガス中で電磁波を照射した加熱成形を実施することにより、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造及び正方晶構造の強磁性相を含有する粉末を焼結させることができる。焼結前に磁場により磁粉を配向させ、焼結することで異方性磁石を作製でき、20での磁気特性が、残留磁束密度1.6 T、保磁力30 kOeを示す。粒界にはフッ素リッチ相及びFeリッチ相が形成され、母相はフッ素及び窒素が含有する。粒界近傍に正方晶構造の規則相である Fe_{16}F_2 あるいは $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$ 相または $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N}, \text{C})_2$ 相が主相結晶粒よりも小さい結晶粒が成長し、粒界にはフッ素濃度が高い酸フッ化物(SmOF)が成長する。また一部のフッ素は酸素あるいは炭素や窒素と結合して炭素や窒素を含有する酸フッ化物を形成する。主相のフッ素及び窒素の比率がほぼ10:1において、キュリー温度は510であり、母相のフッ素濃度が高くなるほどキュリー温度は高くなる傾向を示す。バルク全体に対する主相の体積率をA、強磁性鉄であるFe-Fを主とする相をBとする。Fe-F相はbccやbct構造を含んでいる。AとBはSEM-EDX(エネルギー分散型X線分光)やTEM-EDXのマッピングあるいはEBSP(電子後方散乱パターン)のマッピング分析およびX線回折などにより求められる。

【0044】

焼結条件、フッ化条件、仮成形条件などのパラメータを変えることによりAやBを制御でき、その一例を図6(1)に示す。主相体積率Aが増加するとFe-F相体積率Bも増加する傾向にあるが、Fe-F相体積率Bは主相体積率Aの約5%になっている。Fe-F相体積率Bが20%未満ではFe-F相の成長は残留磁束密度Brの増加に寄与するが、Fe-F相体積率Bが50%を超えると保磁力の低下が著しく、磁石材料になりにくい。これはFe-F相体積率Bが増加して主相と強磁性的な結合が弱いFe-F相の成長によりFe-F相が軟磁氣的になるために、保磁力が低下することを示している。

【0045】

図6(2)に示すように主相体積率Aが増加すると残留磁束密度Brも増加する傾向にある。モータなどの磁気回路への本磁石適用を考慮すると、必要な残留磁束密度Brは0.7 Tである。NdFeB系やSmFeN系磁石でも0.7 Tの残留磁束密度を有する磁石は既に量産されているが、主相体積率50%では前記量産磁石で0.7 Tを達成していない。本実施例のような主相がフッ素を含有する $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造と類似構造が主である場合、磁気モーメント増加効果による残留磁束密度の増加により、図6(2)のように主相体積率0.5において残留磁束密度0.75 Tが得られ、磁石の軽量化、小型化を通した各種部品、製品の小型軽量化に寄与できる。

【0046】

また、保磁力は主相体積率が小さい場合に低い値を示しており、磁粉が成形体において離れており、磁氣的に孤立した磁粉あるいは表面が酸化した磁粉があるために保磁力が小さいと考えられる。モータなどの磁気回路では磁石の着磁方向とは逆方向の磁界が付加されるため保磁力10 kOeが必要とされる。保磁力10 kOeを確保するためには図6(3)に示すように、主相体積率Aを0.5以上にする必要がある。保磁力10 kOeおよび残留磁束密度0.7 T以上が製品化の指標の一つであり、この指標を満足するためには主相体積率Aを0.5以上にする必要がある。保磁力10 kOe、残留磁束密度0.7 T以上の特性はバルク焼結磁石及び薄膜磁石においても磁気回路適用のために必要な値である。前記値を満足させるためには焼結磁石だけではなく、薄膜磁石、ボンド磁石、加圧成形磁石及び溶液から電気化学的な手法で作製した磁石において、主相である希土類元素と鉄及びフッ素を含有する強磁性相体積率を0.5以上にする必要がある。

【0047】

主相以外の相としては、前記Fe-F相、フッ化物、酸フッ化物がある。このうちFe-F相は強磁性相であるため主相の磁氣的性質に大きく影響し、主相とFe-F相の間に交換結合が作用することにより磁石の磁気特性が向上するが、Fe-F相が多くなると着磁方向とは逆の磁界が磁石に印加された場合に容易に主相の磁化が反転するようになるた

10

20

30

40

50

め、Fe-F体積率は0.5(50%)未満とすることが望ましい。またフッ化物や酸フッ化物または希土類酸化物、鉄酸化物、鉄フッ化物が粒界あるいは粉末表面に成長し、フッ素濃度は粒中心部よりもフッ素含有化合物が成長している粒界あるいは表面で高くなる。このようなフッ素含有化合物は強磁性相の酸素濃度を低減する働きがあり、フッ素含有強磁性相の構造安定性を高め、保磁力を増大させる。

【0048】

さらに、本磁石の特徴は以下に示す。1)重希土類元素を使用せず高いキュリー温度が達成できる。2)粒界にフッ素リッチ相を形成して焼結可能である。3)磁粉を樹脂中で固定したボンド磁石を作製できる。4)窒素あるいはフッ素原子が一部規則的に主相あるいは鉄リッチ相に配列する。5)粒界近傍に酸フッ化物が成長し主相の酸化を抑制する。6)侵入位置への原子の比率(N, C, F)により磁気異方性の大きさ、方向、キュリー温度、磁気モーメントが制御でき、異方性磁界は25MA/mに達する。7)侵入原子の比率により、母相あるいはFeリッチ相の規則度が変化し、磁気物性が変わる。8)フッ素が侵入位置に配列した主相の構造を安定にするため、第3元素として種々の遷移金属や希土類元素を添加することが可能である。

【0049】

このような磁石は、Sm, Fe及びFを含有する材料だけでなく、他のイットリウムを含む全ての希土類元素について作製可能であり、強磁性相として少なくとも2種類の相が成長する。この2種類の強磁性相は結晶磁気異方性が大きなYを含む希土類元素を含有する相と鉄が多い強磁性鉄である。この2種類の強磁性相以外に鉄や希土類元素を含有する酸化物、フッ化物あるいは酸フッ化物が成長するが、これらは前記2種類の強磁性相の磁化よりも小さい磁化でありその体積も前記2相よりも少ない。これらの例も含めて実施例を整理すると、次のように表せる。すなわち上記強磁性材料はフッ素及び鉄を含有し、一部のフッ素原子を含有した磁性材料において、強磁性材料が少なくとも2種類の組成をもつ相から構成されており、強磁性材料の主組成は次式で示す前記2種類の相に対応させて、

$$A \{ Re_e (Fe_q M_r)_m I_n \} + B \{ Fe_x I_y \}$$

という式で強磁性相が構成されており、ここでA, Bは粉末、パルク焼結体あるいは薄膜全体に対するRe, Fe, Iから構成される相、及びFeとIから構成される相のそれぞれの体積率、ReがYを含む1種または複数の希土類元素、Feは鉄、Mは遷移金属元素、Iはフッ素のみあるいは、フッ素及び窒素またはフッ素及び炭素あるいはフッ素及び水素、フッ素及びホウ素、 $A \geq 0.5$ (磁石材料の50%以上)、 $A > B > 0$ 、 $1, m, n, q, r, x, y$ は正の整数であり、 $m > n, m > 1, x > y, q > r \geq 0$ で表記でき、粒界または表面の一部にフッ化物や酸フッ化物が形成され、前記フッ化物あるいは酸フッ化物のフッ素濃度が強磁性中のフッ素濃度よりも高い。

【0050】

このような強磁性体は強磁性鉄の少なくとも一部が主相と強磁性的に結合し、残留磁束密度を増加させている。また、粒界あるいは表面に形成したフッ化物から主相に一部のフッ素が拡散することでフッ素の濃度勾配が粒表面あるいは粒界から粒中心部に向かって形成され、格子定数や格子体積も変化する。ここで主相の格子体積は希土類元素、鉄及びフッ素を含有した格子であるため、フッ素含有強磁性鉄の体心立方晶あるいは体心正方晶の格子体積よりも大きい。

【0051】

また、粒表面あるいは粒界の高フッ素濃度を含有する部分は大きな結晶磁気異方性を有し、かつ高フッ素濃度部と粒中心部の低フッ素濃度部とは結晶格子の一部が連続的であり格子の整合性が確認される。これは一つの結晶粒または磁性粉のなかの、類似している結晶構造において、格子体積あるいは格子歪が変化していることを示しており、フッ素導入による格子体積が大きな相の結晶磁気異方性が高いことが保磁力の増大、残留磁束密度増加、キュリー温度上昇につながっている。また、侵入位置に配置したフッ素原子の一部は規則配列した長周期構造をもつことにより、さらに結晶構造を安定化させ熱分解しにくく

なり、遷移金属元素を主相に添加することによりキュリー温度よりも高い800℃まで結晶構造の安定性を確認している。

【実施例8】

【0052】

粒径1μmの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁粉100gに粒径0.01μmのフッ化水素アンモニウム粉10gを混合する。この混合粉を反応容器に挿入し外部ヒータで加熱する。加熱によりフッ化水素アンモニウムが熱分解し、 NH_3 やフッ素含有ガスが発生する。このガス発生により前記磁粉表面の酸化相は除去され、酸素濃度は100ppm以下となる。フッ素含有ガスにより200℃で磁粉内のN原子の一部がF（フッ素）で置換され始まる。加熱温度200℃の場合、Nの一部がFで置換され、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ が SmF_3 や SmO 10
Fとともに成長する。同時にFeリッチ相には Fe_{16}F_2 などの規則相が成長する。加熱保持後の冷却速度を1℃/minとすることにより、NとF原子の一部は規則配列し、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$ などが成長する。反応終了後、酸化防止のためにArガスで置換する。反応中に異方性を高めるために1T以上の磁場を印加しても良い。FがNと置換することにより、主相及びFeリッチ相の格子体積が膨張し、Feの磁気モーメントが約10%増加する。

【0053】

また、一部のNあるいはF原子は反応前の侵入位置とは異なる位置に配置する。このような $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ を含有する磁粉は、フッ素を0.5原子%から5原子%含有し、キュリー温度が400℃（0.5%フッ素）～600℃（5%フッ素）、飽和磁束密度 20
1.4（0.5%フッ素）～1.7T（5%フッ素）の磁気特性を示し、磁粉を400℃のフッ化水素アンモニウム雰囲気中で成形することで残留磁束密度1.6Tの磁石を作成できる。フッ素の導入により磁気モーメントの増加が確認できる磁粉は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 以外に、 $\text{Re}_l(\text{Fe}, \text{Co})_m\text{N}_n$ （Reは希土類元素、l, m, nは正の整数）、 $\text{Re}_l(\text{Fe}, \text{Co})_m\text{N}_n$ （Reは希土類元素、l, m, nは正の整数）、 $\text{Re}_l(\text{Mn}, \text{Cr})_m\text{N}_n$ （Reは希土類元素、l, m, nは正の整数）、 $\text{Re}_l(\text{CrNi})_m\text{N}_n$ （Reは希土類元素、l, m, nは正の整数）、 $\text{Re}_l(\text{Mn}, \text{Cr})_m\text{O}_n$ （Reは希土類元素、l及びm, nは正の整数）であり、これらのフッ素含有化合物は非磁性に近いフッ化物や酸フッ化物とともに形成される。

【0054】

このような磁粉には粉末内部の粒界や磁粉表面で酸フッ化物の成長や不純物として酸素、炭素や金属元素が含有していても磁気特性は大きく変化せず、磁気モーメントの増大に伴い下記効果を確認できる。1) 内部磁場の増加、2) 結晶磁気異方性の増加、3) 磁気異方性の方向の変化、4) 電気抵抗の増加、5) 飽和磁束密度の温度係数の変化、6) 磁気抵抗の変化、7) 相転移に伴う熱量の変化、8) キュリー温度以上に加熱した場合のフッ素原子位置の移動に関連した相転移等である。

【実施例9】

【0055】

粒径5μmの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を主相とし1体積%の鉄が同一粉に混合して成長している粉200gにフッ化水素アンモニウム粉10gを混合する。この混合粉を反応容器に挿入し外部ヒータで加熱する。加熱によりフッ化水素アンモニウムが熱分解し、 NH_3 やフッ素含有ガスが発生する。このガス発生により前記磁粉表面の酸化相は除去され、酸素濃度は70ppmとなる。フッ素含有ガスにより200℃で磁粉内のN原子の一部がF（フッ素）で置換され始まる。加熱温度300℃の場合、Nの一部がFで置換され、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ が成長する。同時にbcc構造あるいはbct構造をもつFeリッチ相には Fe_{16}F_2 などの規則相が成長する。加熱保持後の冷却速度を1℃/minとすることにより、NとF原子の一部は規則配列し、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$ などが成長する。反応終了後、フッ素イオンを磁粉表面に照射し、さらに侵入位置のフッ素濃度を高濃度とし、磁気モーメントを約5%増加させる。照射量は $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ である。照射中、磁粉の位置を変えて磁粉表面に50%以上照射する。照射量と照射エネルギーを変えて複数回照射してもよい。 40
50

照射後のフッ素の濃度は磁粉最表面よりも磁粉表面から磁粉中心方向に 0.1 から $3\ \mu\text{m}$ の深さで最大となる。照射中に異方性を高めるために $1\ \text{T}$ の磁場を印加しても良い。F が N と置換することにより、主相及び F e リッチ相の c 軸が伸びることにより正方晶の格子体積が膨張し、F e の磁気モーメントが約 10% 増加する。また、一部の N あるいは F 原子は反応前の侵入位置とは異なる位置に配置する。

【0056】

フッ素と窒素濃度の分析例を図 2 に示す。黒丸がフッ素、白丸が窒素濃度に対応する。フッ素濃度の最大値は表面から $1 - 1.3\ \mu\text{m}$ の深さにあり、窒素は表層ほど高い。このような $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_3$ を含有する磁粉は、フッ素を 4 原子% から 9 原子% 含有し、その格子定数の深さ方向の分布は図 3 に示すようになる。フッ素濃度が高い表層から $1\ \mu\text{m}$ を超える深さで格子定数が大きく、単位胞体積も大きい。この磁粉はキュリー温度が 420 (4% フッ素) ~ 650 (9% フッ素)、飽和磁束密度 1.5 (4% フッ素) $\sim 1.8\ \text{T}$ (9% フッ素) の磁気特性を示し、磁粉を 400 のフッ化水素アンモニウム雰囲気中で成形することで残留磁束密度 $1.7\ \text{T}$ の磁石を作成できる。

【0057】

また本実施例と同一条件で純度 99% の鉄粉を処理すると、図 4 のように処理前後の XRD パターンは矢印で示す回折角度に回折ピークが見られる。回折角度が小さい位置に半値幅の大きくかつ強度が小さいピークが観測され、鉄の面間隔が伸びていることがわかる。すなわち、処理により鉄の格子定数は延びることが明らかであり、その変化は約 3.7% の伸びである。このような格子定数の増加はフッ素原子が四面体位置あるいは八面体位置の侵入位置に配置していることを示すものであり、鉄原子の磁気モーメント増加に寄与する。上記のように、フッ素原子を含むガスあるいはフッ素イオンの注入により磁気モーメントの増加が確認できる磁粉は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 以外に、 $\text{Re}_l\text{Co}_m\text{N}_n$ (Re は希土類元素、 l, m, n は正の整数)、 $\text{Re}_l\text{Mn}_m\text{N}_n$ (Re は希土類元素、 l, m, n は正の整数)、 $\text{Re}_l\text{Cr}_m\text{N}_n$ (Re は希土類元素、 l, m, n は正の整数)、 $\text{Re}_l\text{Mn}_m\text{O}_n$ (Re は希土類元素、 l 及び m, n は正の整数) である。

【0058】

このような磁粉には粉末内部の粒界や磁粉表面で酸フッ化物の成長や不純物として酸素、炭素、ホウ素や金属元素が含有していても磁気特性は大きく変化せず、磁気モーメントの増大に伴い下記効果を確認できる。1) 内部磁場の増加、2) 結晶磁気異方性の増加、3) 磁気異方性の方向の変化、4) 電気抵抗の増加、5) 飽和磁束密度の温度係数の変化、6) 磁気抵抗の変化、7) 相転移に伴う熱量の変化、8) キュリー温度以上に加熱した場合のフッ素原子位置の移動に関連した相転移等である。上記のようにフッ素原子の一部が侵入位置に配置した磁性体の結晶構造は準安定相であるため加熱により安定相に相転移する。相転移は複数であり、少なくとも一つの相転移は 300 から 400 で進行する。この相転移温度を高温側にするために、他の侵入位置に配置する元素と規則化した主相を形成したり、複数の希土類元素を添加したり、粒界に規則相と整合するフッ化物あるいは酸フッ化物を形成することが有効であり、これらの手法により相転移温度とキュリー温度をほぼ同じにすることが可能である。

【実施例 10】

【0059】

粒径 $5\ \mu\text{m}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相とする粉 $200\ \text{g}$ にフッ化水素アンモニウム粉 $10\ \text{g}$ を混合する。この混合粉を磁粉と直接反応しない容器に挿入し外部ヒータで加熱する。加熱によりフッ化水素アンモニウムが熱分解し、 NH_3 やフッ素含有ガスが発生する。このガス発生により前記磁粉表面の酸化相は除去され、酸素濃度は $120\ \text{ppm}$ となる。フッ素含有ガスにより 400 で磁粉内の B 原子の一部が F (フッ素) で置換され始める。加熱温度 400 の場合、B の一部が F で置換され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}(\text{B}, \text{F})$ が成長する。同時に bcc 構造あるいは bct 構造をもつ F e リッチ相には格子定数が bcc 構造の鉄のおおよそ 2 倍でかつ格子体積が鉄よりも $5 - 15\%$ ほど大きな格子体積をもった Fe_{16}F_2 などの規則相が成長し、fcc 構造の Nd リッチ相の一部は fcc 構造の酸フッ化物と

なる。加熱保持後の冷却速度を $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ とすることにより、B と F 原子の一部は規則配列し、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{B})_2$ などが成長する。

【0060】

反応終了後、フッ素イオンを磁粉表面に照射し、さらに侵入位置のフッ素濃度を高濃度とし、磁気モーメントを約 3 % 増加させる。照射量は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ である。照射中、磁粉の位置を変えて磁粉表面に 50 % 以上照射する。照射量と照射エネルギーを変えて複数回照射してもよい。照射後のフッ素の濃度は磁粉最表面よりも磁粉表面から磁粉中心方向に 0.1 から $3 \text{ } \mu\text{m}$ の深さで最大となる。照射中に異方性を高めるために 1 T の磁場を印加しても良い。F が B と置換することにより、主相及び Fe リッチ相の c 軸が伸びることにより正方晶の格子体積が膨張し、Fe の磁気モーメントが約 5 % 増加する。

10

【0061】

また、一部の N あるいは F 原子は反応前の侵入位置とは異なる位置に配置する。このような $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}(\text{B}, \text{F})$ を含有する磁粉は、フッ素を 1 原子 % から 5 原子 % 含有し、キュリー温度が $320 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 % フッ素) ~ $380 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 % フッ素)、飽和磁束密度 1.61 T (1 % フッ素) ~ 1.72 T (5 % フッ素) の磁気特性を示し、磁粉を 400 のフッ化水素アンモニウム雰囲気中で成形することで残留磁束密度 1.7 T の磁石を作成できる。

【0062】

上記のように、フッ素原子を含むガスあるいはフッ素イオンの注入により磁気モーメントの増加が確認できる磁粉は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}(\text{B}, \text{F})$ 以外に、 $\text{Re}_l\text{Co}_m\text{B}_n$ (Re は希土類元素、 l, m, n は正の整数)、 $\text{Re}_l\text{Mn}_m\text{B}_n$ (Re は希土類元素、 l, m, n は正の整数)、 $\text{Re}_l\text{Cr}_m\text{B}_n$ (Re は希土類元素、 l, m, n は正の整数)、 $\text{Re}_l(\text{Mn}, \text{Al})_m\text{B}_n$ (Re は希土類元素、 l 及び m, n は正の整数) である。このような磁粉には粉末内部の粒界や磁粉表面で酸フッ化物の成長や不純物として酸素、炭素や金属元素が含有していても磁気特性は大きく変化せず、一部の Fe 原子の磁気モーメントの増大に伴い下記効果を確認できる。1) 内部磁場の増加、2) 結晶磁気異方性の増加、3) 磁気異方性の方向の変化、4) 電気抵抗の増加、5) 飽和磁束密度の温度係数の変化、6) 磁歪の変化、7) 相転移に伴う熱量の変化、8) キュリー温度以上に加熱した場合のフッ素原子位置の移動に関連した相転移等である。上記のようにして作製した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}(\text{B}, \text{F})$ 構造を主相とし、フッ素を含有する bcc あるいは bct 構造の強磁性鉄が成長した磁石を積層電磁鋼板、積層アモルファスあるいは圧粉鉄と接着させて回転子を作製する場合、あらかじめ磁石を挿入する位置に配置する。

20

30

【0063】

図 5 にモータの軸方向に垂直な断面の模式図を示す。モータは回転子 100 と固定子 2 から構成され、固定子にはコアバック 5 とティース 4 からなり、ティース 4 間のコイル挿入位置 7 には、コイル 8a, 8b, 8c (3 相巻線の U 相巻線 8a, V 相巻線 8b, W 相巻線 8c) のコイル群が挿入されている。ティース 4 の先端部 9 よりシャフト中心には回転子が入る回転子挿入部 10 が確保され、この位置に回転子 100 が挿入される。回転子 100 の外周側にはめっきなどの表面処理を施したフッ素含有磁石が挿入されており、鉄フッ化物が少ない部分 (鉄中平均フッ素原子濃度 5 % 未満) 200 と鉄フッ化物が多いフッ化部分 (鉄中平均フッ素濃度 5 % - 10 %) 201, 202 から構成されている。磁石を構成する鉄相中フッ素濃度が 5 から 10 原子 % である部分 201 及び 202 の面積は異なり、磁界設計により逆磁界が印加される磁界強度が大きい方を広い面積でフッ化物処理して保磁力及び残留磁束密度を高めている。このように焼結磁石の外周側で鉄フッ化物を多くすることにより、希土類元素の使用量を少なくすることができる。尚上記フッ素処理は磁気回路の軟磁性部にも適用でき、飽和磁束密度を $2.4 - 2.6 \text{ T}$ に高めることが可能であり、各種モータやハードディスク用磁気ヘッド、MRI、電子顕微鏡、超伝導機器などの計測機器に適用可能である。

40

【実施例 11】

【0064】

粒径 $1 \text{ } \mu\text{m}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{19}\text{B}$ を主相とする粉 200 g にフッ化水素アンモニウム粉 10

50

gを混合する。この混合粉を磁粉と直接反応しない容器に挿入し外部ヒータで加熱する。加熱によりフッ化水素アンモニウムが熱分解し、 NH_3 やフッ素含有ガスが発生する。このガス発生により前記磁粉表面の酸化相は除去され、酸素濃度は120 ppmとなる。フッ素含有ガスにより400℃で磁粉内のB原子の一部がF（フッ素）で置換され始める。加熱温度400℃の場合、Bの一部がFで置換され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{19}(\text{B}, \text{F})$ あるいは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17+n}(\text{B}, \text{F})$ が成長する（nは0から10）。同時にbcc構造あるいはbct構造をもつFeリッチ相には Fe_{16}F_2 や $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{C})_2$ 、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$ 、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{H})_2$ などの格子体積が0.15から0.25 nm³の規則相が成長し、fcc構造のNdリッチ相の一部はfcc構造の酸フッ化物となる。加熱保持後の冷却速度を1℃/minとすることにより、BとF原子の一部は規則配列し、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{B})_2$ などが成長する。

10

【0065】

このように磁粉あるいは結晶粒にはフッ素、酸素、窒素、硼素のうち少なくとも2種類の元素が規則配列した相が主相あるいは粒界相の一部に形成される。このような規則相の成長は残留磁束密度の増加や保磁力増加に寄与し、bcc構造の鉄の約2倍の格子定数を有することが回折実験から解析されており、その格子定数の値は0.57 nmから0.65 nmの範囲であることが判明している。

【0066】

反応終了後、低酸素雰囲気においてフッ素イオンを磁粉表面に照射し、さらに侵入位置のフッ素濃度を高濃度とし、磁気モーメントを約3%増加させる。照射量は $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ である。照射中、磁粉の位置を変えて磁粉表面全体に対し20%以上の表面積に照射することにより、磁粉内部（中心部）と表面とでは格子定数が異なり、内部の方が格子定数は小さくなる。すなわち、磁粉表面または粒界近傍で格子体積は大きく、内部の格子体積は粒界近傍や表面よりも小さくなる傾向を示す。すなわちフッ素濃度の低い磁粉内部の方が母相及び強磁性鉄の格子体積が小さくなる傾向を示す。照射量と照射エネルギーを変えて複数回照射してもよい。照射後のフッ素の濃度は磁粉最表面よりも磁粉表面から磁粉中心方向に0.1から3 μmの深さで最大となる。照射中に異方性を高めるために5 Tの磁場を印加しても良い。FがBと置換することにより、主相及びFeリッチ相のc軸が伸び、正方晶の格子体積が膨張し、Feの磁気モーメントが約5%増加する。

20

【0067】

また、一部のNあるいはF原子は反応前の侵入位置とは異なる位置に配置する。侵入位置に配置するフッ素原子は侵入位置以外の原子位置に配置するフッ素原子よりもその原子数が多く、侵入位置以外の原子配置は主相とは異なる希土類元素や鉄との化合物を形成する。このような $\text{Nd}_2\text{Fe}_{19}(\text{B}, \text{F})$ を含有する磁粉は、フッ素を1原子%から3原子%含有し、キュリー温度が480℃（1%フッ素）～530℃（3%フッ素）、飽和磁束密度1.7 T（1%フッ素）～1.8 T（3%フッ素）の磁気特性を示し、磁粉をフッ化水素アンモニウム雰囲気中600℃で加熱成形することで残留磁束密度1.7 Tの磁石を作成できる。残留磁束密度の増加は上記侵入位置に配置する元素の規則配列による鉄の磁気モーメント増加が寄与しており、八面体位置あるいは四面体位置の侵入位置に配置したフッ素原子が強磁性鉄の原子間距離を広げるとともに、侵入位置の異方的配列により、結晶磁気異方性が増加するため、45 MGOeから65 MGOeのエネルギー積の高い磁石が得られる。これらのフッ素含有磁石の耐食性及び熱安定性を高めるため、めっきや塗装、樹脂被覆処理などを施して種々の磁気回路に適用される。尚、このような結晶磁気異方性とキュリー温度及び磁化の増加は塩素の侵入位置への導入によっても達成できる。

30

40

【実施例12】

【0068】

粒径1 μmの $\text{Nd}_1\text{Fe}_{19}$ を主相とする粉200 gにフッ化水素アンモニウム粉100 gを混合する。この混合粉を磁粉と直接反応しない容器に挿入し外部ヒータで加熱する。加熱によりフッ化水素アンモニウムが熱分解し、 NH_3 やフッ素含有ガスが発生する。このガス発生により前記磁粉表面の酸化相は除去され、酸素濃度は50 ppmとなる。フッ素含有ガスにより600℃で磁粉内の侵入位置にF（フッ素）が配置し始める。加熱温度6

50

00 の場合、Feの一部がFで置換され、FeF₂あるいはFeF₃が成長する。同時にbcc構造あるいはbct構造をもつFeリッチ相にはFe₁₆F₂やFe₁₆(F, C)₂, Fe₁₆(F, N)₂などの格子体積が0.15から0.25nm³の規則相が成長し、フッ化物の一部はfcc構造の酸フッ化物となる。加熱保持後の冷却速度を1/minとすることにより、F原子の一部は規則配列し、Fe₁₆(F, N)₂などが成長しやすくなる。

【0069】

このように磁粉あるいは結晶粒にはフッ素、酸素、窒素、炭素のうち少なくとも2種類の元素が規則配列した相が主相あるいは粒界相の一部に形成される。このような規則相の成長は残留磁束密度の増加や保磁力増加に寄与する。Fが侵入位置に配置することにより、主相であるNd₁Fe₁₉F₁₋₃及びFeリッチ相の軸が異方的に伸び、正方晶や六方晶の格子体積が膨張し、Feの磁気モーメントが約5%増加する。また、一部のNあるいはF原子は反応前の侵入位置とは異なる位置に配置する。侵入位置に配置するフッ素原子は侵入位置以外の原子位置に配置するフッ素原子よりもその原子数が多く、侵入位置以外の原子配置は主相とは異なる鉄との化合物を形成する。このようなNd₁Fe₁₉(N, F)₁₋₃あるいはNd₁Fe₁₉F₁₋₃を含有する磁粉は、キュリー温度が530、飽和磁束密度1.8Tの磁気特性を示し、磁粉をフッ化水素アンモニウム雰囲気中の1000で加熱することで残留磁束密度1.7Tの磁石を焼結して作成できる。残留磁束密度の増加は上記侵入位置に配置する元素の規則配列による鉄の磁気モーメント増加が寄与しており、八面体位置あるいは四面体位置の侵入位置に配置したフッ素原子が鉄の原子間距離を広げるとともに、侵入位置の異方的配列により、結晶磁気異方性が増加する。

【0070】

また粒界近傍のフッ素が侵入配列していないフッ化物の一部は母相と反強磁性結合により高保磁力に寄与するため、55MGOeから70MGOeのエネルギー積の高い磁石が得られる。このような反強磁性結合は熱処理時あるいは着磁時の磁界の印加方向に依存し、減磁曲線に左右非対称成分が見られる。この非対称成分はキュリー点以下の加熱により消失する。

【実施例13】

【0071】

粒径5μmのSm₂Fe₁₇N₃を主相とする粉200gを組成がPrF₃のアルコール溶液200ccに混合し、ステンレス容器に入れ、ステンレスボールを用いてメカニカルアロイニングによりSm₂Fe₁₇N₃主相にフッ素を取り入れる。メカニカルアロイニング30時間後主相にフッ素が取り込まれることを質量分析により確認した。フッ素濃度は粉の中心及び外側では異なり、外側の方が高く、粉全体の平均フッ素濃度は5-10原子%であった。この濃度はアルコール中のPrF₃の濃度やメカニカルアロイニング条件である、ボール径、ボールと粉の体積比、回転速度、溶媒の種類、溶媒中不純物に依存する。

【0072】

フッ素原子は侵入位置だけでなく、置換位置や酸フッ化物を形成し、濃度が0.1原子%以上のフッ素導入により次の効果のいずれかの効果を確認できる。即ち1)内部磁場の増加、2)結晶磁気異方性の増加、3)磁気異方性の方向の変化、4)電気抵抗の増加、5)飽和磁束密度の温度係数の変化、6)磁気抵抗の変化、7)相転移に伴う熱量の変化、8)キュリー温度以上に加熱した場合のフッ素原子位置の移動に関連した相転移等である。

【0073】

上記のようにフッ素原子の一部が侵入位置に配置した磁性体の結晶構造は準安定相であるため加熱により安定相に相転移する。相転移回数は複数であり、少なくとも一つの相転移は300から600で進行する。この相転移温度を高温側にするために、他の侵入位置に配置する元素と規則化した主相を形成したり、複数の希土類元素を添加したり、粒界に規則相と整合するフッ化物あるいは酸フッ化物を形成することが有効であり、これらの手法により相転移温度とキュリー温度をほぼ同じにすることが可能である。

【0074】

$\text{e}_{11}\text{TiAl}_{0.01}\text{F}$ (番号 11) でキュリー温度が 621 K となる。Ti や Al 添加により $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ の結晶構造が安定化すると考えられる。 $\text{SmFe}_{12}\text{MnF}_{0.1}$ (番号 15) はフッ素の一部が侵入型位置に配置し、 $\text{SmFe}_{13}\text{MnF}_{0.5}$ (番号 16) ではフッ素の配列に異方性がみられ、 $\text{SmFe}_{15}\text{MnF}_{1.1}$ (番号 17) では Sm - Fe 間、Fe - Fe 間及び Fe - Mn 間の原子間の一部にフッ素が配列し、局所的な格子歪が生じる結果キュリー温度が上昇する。同様な格子歪の導入による格子の膨張が番号 18 から番号 59 の材料組成のフッ素含有化合物にみられる。表 1 に示す主相フッ素化合物の格子定数の少なくとも 1 つの軸長はフッ素を含有する強磁性鉄の格子定数の最長の軸長よりも長い。また、主相の格子体積は 250 立方オングストロームよりも大きく、フッ素を含有する強磁性鉄の格子体積である 23.6 ~ 220 立方オングストロームよりも大きい。主相はフッ素の侵入によりその格子体積が一方向あるいは等方的に膨張し、フッ素原子の高電気陰性度による電子の状態密度分布の変化によって、結晶磁気異方性の増加、キュリー温度の上昇及び磁化増加を実現していると考えられる。

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

表 1

番号	化合物	a軸 (Å)	c軸 (Å)	T _c (K)	番号	化合物	a軸 (Å)	c軸 (Å)	T _c (K)
1	NdFe ₁₁ Ti	8.57	4.91	547	31	SmFe ₁₁ TiN _{0.8} F _{0.05}	8.65	5.38	795
2	NdFe ₁₁ TiF _{0.1}	8.57	4.95	558	32	SmFe ₁₁ TiC _{0.8}	8.64	4.81	698
3	NdFe ₁₁ TiF _{0.2}	8.58	4.96	561	33	SmFe ₁₁ TiC _{0.8} F _{0.05}	8.62	5.12	751
4	Nd _{0.9} Pr _{0.1} Fe ₁₁ TiF _{0.1}	8.59	4.97	565	34	SmFe ₁₁ AlC _{0.8} F _{0.05} H _{0.001}	8.63	5.15	784
5	Nd _{0.9} Pr _{0.1} (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₁₁ TiF _{0.1}	8.61	5.02	610	35	YFe ₁₁ TiN _{0.8}	8.62	4.81	733
6	Nd _{0.9} Pr _{0.1} (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₁₁ TiAl _{0.01} F _{0.1}	8.61	5.06	675	36	YFe ₁₁ TiN _{0.5} F _{0.05}	8.63	5.12	785
7	Nd _{0.9} Pr _{0.1} (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₁₁ TiAl _{0.01} F _{0.1} C _{0.01}	8.62	5.09	681	37	CeFe ₁₀ V ₂	8.5	4.75	440
8	Nd _{0.9} Pr _{0.1} (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₁₂ TiAl _{0.01} F _{0.1} C _{0.01}	8.63	5.11	715	38	CeFe ₁₀ V ₂ F _{0.05}	8.48	4.78	451
9	SmFe ₁₁ Ti	8.56	4.8	584	39	CeFe ₁₀ (V _{0.9} Al _{0.1}) ₂ F _{0.05}	8.49	5.12	512
10	SmFe ₁₁ TiF _{0.1}	8.57	4.85	595	40	CeFe ₁₀ (V _{0.9} Al _{0.1}) ₂ F _{0.05} C _{0.01}	8.49	5.18	608
11	SmFe ₁₁ TiAl _{0.01} F _{0.1}	8.57	5.21	621	41	SmFe ₁₀ V _{1.8}	8.53	4.77	605
12	SmFe ₁₁ Ti _{0.1} Al _{0.01} F	8.59	5.35	635	42	SmFe ₁₀ V _{1.8} F _{0.1}	8.54	5.05	705
13	SmFe ₁₁ Ti _{0.1} Al _{0.01} F ₂	8.61	5.41	641	43	SmFe ₈ Co ₂ Si ₂	8.45	4.74	714
14	SmFe ₁₁ Ti _{0.1} Al _{0.01} F ₂ C _{0.1}	8.69	5.56	662	44	SmFe ₈ Co ₂ Si ₂ F _{0.1}	8.44	5.05	725
15	SmFe ₁₂ MnF _{0.1}	8.71	5.68	673	45	SmFe ₅ Co ₅ Si ₂	8.42	4.71	845
16	SmFe ₁₃ MnF _{0.5}	8.71	5.69	685	46	SmFe ₅ Co ₅ Si ₂ F _{0.1}	8.43	5.09	868
17	SmFe ₁₅ MnF _{1.1}	8.72	5.75	695	47	SmFe ₁₀ Cr ₂	8.5	4.76	562
18	DyFe ₁₁ Ti	8.52	4.8	534	48	SmFe ₁₀ Cr ₂ F _{0.05}	8.53	4.95	652
19	DyFe ₁₁ TiF _{0.1}	8.53	4.95	635	49	NdFe ₁₀ Mo _{1.8}	8.6	4.79	395
20	LuFe ₁₁ Ti	8.46	4.77	488	50	NdFe ₁₀ Mo _{1.8} F _{0.05}	8.62	4.89	557
21	LuFe ₁₁ TiF _{0.1}	8.47	4.79	525	51	SmFe ₁₁ Mo	8.57	4.78	510
22	SmFe _{10.8} Ti _{1.2}	8.56	4.79	585	52	SmFe ₁₁ MoF _{0.05}	8.59	5.28	628
23	SmFe _{10.8} Ti _{1.2} F _{0.1}	8.55	5.15	685	53	GdFe _{8.5} Al _{3.5}	8.56	4.92	388
24	SmFe _{10.5} Al _{0.5} Ti	8.55	4.79	588	54	GdFe _{8.5} Al _{3.5} F _{0.01}	8.57	5.18	523
25	SmFe _{10.5} Al _{0.5} TiF _{0.01}	8.55	4.88	652	55	YFe ₈ Co ₂ Si ₂	8.42	4.73	670
26	SmFe _{10.5} Al _{0.5} TiF _{0.05}	8.56	5.01	751	56	YFe ₈ Co ₂ Si ₂ F _{0.01}	8.43	4.98	685
27	SmFe _{10.5} (Al _{0.9} Mg _{0.1}) _{0.1} TiF _{0.05}	8.57	5.03	756	57	YFe ₈ Co ₂ Mg ₂ F _{0.01}	8.44	5.12	686
28	SmFe _{10.5} (Al _{0.9} Ca _{0.1}) _{0.1} TiF _{0.05}	8.59	5.03	771	58	YFe ₈ Co ₂ Al ₂ F _{0.001}	8.45	5.26	715
29	SmFe _{10.5} (Al _{0.9} Ca _{0.1}) _{0.1} Ti _{0.5} F _{0.1}	8.59	5.08	765	59	YFe ₈ Co ₂ Al ₂ F _{0.005}	8.46	5.29	725
30	SmFe ₁₁ TiN _{0.8}	8.64	4.84	769					

【実施例 15】

【0079】

粒径 $0.1 \mu\text{m}$ の YFe_6Al_6 を主相とする粉 100 g を組成が粒径 $0.01 \mu\text{m}$ の YF_2 結晶質フッ化物を含有するアルコール溶液 200 cc に混合し、 YF_2 を塗布したステンレス容器に入れ、直径約 $100 \mu\text{m}$ の YF_2 が塗布されたステンレスボールを用いてメカニカルアロイングにより YFe_6Al_6 主相表面からの YF_2 フッ素が拡散または表面近傍での反応により準安定な化合物が成長する。フッ素の一部は Fe あるいは Ce とのフッ化物または酸フッ化物を形成するが、上記フッ化物や酸フッ化物を構成するフッ素原子の量は、侵入位置に配置するフッ素原子の量よりも少なくなるように、酸素濃度 500 ppm 以下とし、 Fe を YFe_6Al_6 の組成から 0.1 から 5 原子% 多くした粉を用いている。メカニカルアロイングを 100 時間実施後、フッ素を 1% 含有する雰囲気を用い、 500 、 10 時間の熱処理を試みた。その結果 $\text{YFe}_6\text{Al}_6\text{F}$ が成長し、 a 軸と c 軸の伸びが確認できた。また磁化の温度依存性から求めた $\text{YFe}_6\text{Al}_6\text{F}$ のキュリー温度 (T_c) はフッ素を導入しない温度 (310 K) から 389 K へと上昇していることを確認した。

10

【0080】

このようなフッ素導入による c 軸の軸長増加とキュリー点の上昇は、 Y 以外の希土類元素を含有しない鉄系材料でも確認でき、その結果を表 2 の 101 から 117 に示した。キュリー点が上昇することにより、耐熱性が要求される磁石応用製品 (回転機, ハードディスク, 磁気共鳴装置など) に焼結磁石やボンド磁石として適用可能である。さらに Fe を含有しない SmMn_4Al_8 化合物において、フッ素ガス雰囲気中で 500 の熱処理を 10 時間実施することでフッ素が導入される。このフッ化処理により、 a 軸及び c 軸の軸長が増加し、キュリー点が上昇する。その結果を表 2 の 119 から 123 に示す。フッ素導入により、結晶磁気異方性エネルギーが約 $10 \sim 50\%$ 増加することにより磁気異方性の方向と大きさが変化する。このようなフッ素導入は、 Mn 原子間距離を 0.1 から 10% 増加させ、一部の Mn 原子のスピンの強磁性的に結合するようになる。またこのような Mn 原子間距離の増加は、磁気熱量効果を増加させ、磁気冷凍材料に適用可能である。

20

【0081】

【表 2】

表 2

番号	化合物	a軸(A)	c軸(A)	Tc(K)
101	YFe ₆ Al ₆	8.65	4.99	310
102	YFe ₇ Al ₅ F	8.66	5.02	389
103	YFe ₈ Al ₄ F	8.51	5.09	385
104	YFe ₉ Al ₂ F _{0.5} C _{0.5}	8.68	5.01	456
105	YFe ₉ Al ₂ F _{0.75} C _{0.5}	8.67	5.05	475
106	YFe ₉ Al ₂ FC _{0.2}	8.67	5.12	485
107	YFe ₉ Al ₂ F _{1.2} C _{0.5}	8.65	5.15	491
108	YFe ₉ Al ₂ F ₂ C _{0.1}	8.66	5.16	512
109	YFe ₉ Al ₂ F _{0.5} N _{0.5}	8.69	5.21	563
110	YFe ₉ Al ₂ F _{0.5} N _{0.7}	8.68	5.25	569
111	YFe ₉ Al ₂ F _{0.4} N _{0.9}	8.69	5.28	611
112	YFe ₉ Al ₂ F _{0.3} N _{0.8}	8.71	5.31	615
113	YFe ₉ Al ₂ F _{0.1} N _{0.5}	8.73	5.35	625
114	YFe ₉ Al ₂ F _{0.1} N _{0.9}	8.76	5.39	635
115	YFe ₉ (Al _{0.9} Mg _{0.1}) ₂ F ₂ C _{0.1}	8.78	5.41	715
116	YFe ₉ (Al _{0.9} Ca _{0.1}) ₂ F ₂ C _{0.1}	8.79	5.45	752
117	YFe ₉ (Al _{0.9} Ca _{0.1}) ₂ NF _{0.5} C _{0.1}	8.81	5.56	756
118	SmMn ₄ Al ₈	8.9	5.12	12
119	SmMn ₄ Al ₈ F _{0.1}	8.91	5.19	126
120	SmMn ₄ Al ₈ F _{0.2}	8.95	5.25	138
121	SmMn ₄ Al ₈ F _{0.5}	8.97	5.31	215
122	SmMn ₄ Al ₅ F _{0.1}	9.02	5.36	235
123	SmMn ₄ Al ₂ F _{0.5}	9.05	5.41	320

【実施例 16】

【0082】

粒径 1 μm の Ce₂Fe₁₇C を主相とする粉 100 g を組成が CeF₂ の非晶質フッ化物アルコール溶液 200 cc に混合し、フッ化物を塗布したステンレス容器に入れ、直径約 100 μm のフッ化物が塗布されたステンレスボールを用いてメカニカルアロイングにより Ce₂Fe₁₇C 主相表面から CeF₂ のフッ素が拡散または表面近傍での反応により準安定な化合物が成長する。フッ素の一部は Fe あるいは Ce とのフッ化物または酸フッ化物を形成するが、上記フッ化物や酸フッ化物を構成するフッ素原子の量は、侵入位置に配置するフッ素原子の量よりも少なくなるように、酸素濃度 1000 ppm 以下とし、Fe を 0.1 から 5 原子% 多くした粉を用いている。メカニカルアロイングを 100 時間実施後、フッ素を 1% 含有する雰囲気を用い、400℃、10 時間の熱処理を試みた。その結果 Ce₂Fe₁₇C F_{0.1} が成長し、格子定数の伸びが確認できた。また磁化の温度依存性から求めた Ce₂Fe₁₇C F_{0.1} のキュリー温度 (T_c) はフッ素を導入しない温度 (297 K) か

10

20

30

40

50

ら 4 1 2 K へと上昇していることを確認した。

【 0 0 8 3 】

このようなフッ素導入による格子定数の軸長増加とキュリー点の上昇は、他の希土類鉄系材料でも確認でき、その結果を表 3 に示した。キュリー点が上昇することにより、耐熱性が要求される磁石応用製品（回転機，ハードディスク，磁気共鳴装置など）に焼結磁石やボンド磁石として適用可能である。

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

表 3

番号	化合物	a軸 (Å)	c軸 (Å)	T _c (K)	番号	化合物	a軸 (Å)	c軸 (Å)	T _c (K)
200	Ce ₂ Fe ₁₇ C	8.53	12.43	297	228	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.6}	8.76	12.91	795
201	Ce ₂ Fe ₁₇ CF _{0.1}	8.54	12.48	412	229	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.6} H _{0.1}	8.76	12.92	810
202	Pr ₂ Fe ₁₇ C	8.62	12.48	370	230	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.6} H _{0.1} C _{0.1}	8.76	12.95	810
203	Pr ₂ Fe ₁₇ CF _{0.1}	8.63	12.51	413	231	Pr ₂ Fe ₁₇ N ₂	8.71	12.59	732
204	Pr ₂ Fe ₁₇ CF _{0.2}	8.64	12.56	452	232	Pr ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.1}	8.71	12.85	852
205	Sm ₂ Fe ₁₇ C	8.56	12.45	552	233	La ₂ Fe ₁₇ N ₂	8.69	12.85	710
206	Sm ₂ Fe ₁₇ CF _{0.1}	8.57	12.52	635	234	La ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.1}	8.69	12.91	775
207	Gd ₂ Fe ₁₇ C	8.56	12.5	582	235	La ₂ (Fe _{0.9} Mn _{0.1}) ₁₇ N ₂	8.65	12.48	695
208	Gd ₂ Fe ₁₇ CF _{0.1}	8.57	12.71	653	236	La ₂ (Fe _{0.9} Mn _{0.1}) ₁₇ N ₂ F _{0.2}	9.62	12.85	775
209	Tb ₂ Fe ₁₇ C	8.57	12.85	595	237	Sm ₂ Fe ₁₉ N _{2.3}	8.62	12.93	690
210	Tb ₂ Fe ₁₇ CF _{0.1}	8.56	12.91	625	238	Sm ₂ Fe ₁₉ N ₂ F _{0.1}	8.62	12.95	702
211	Y ₂ Fe ₁₇ C	8.57	12.5	501	239	Sm ₂ Fe ₁₉ N ₂ F _{0.2}	8.61	12.96	710
212	Y ₂ Fe ₁₇ CF _{0.1}	8.57	12.63	631	240	Sm ₂ Fe ₁₉ N ₂ F _{0.3}	8.61	12.97	720
213	Y ₂ Fe ₁₇ CHF _{0.1}	8.58	12.65	638	241	Sm ₂ Fe ₁₉ N ₂ F _{0.4}	8.62	12.99	710
214	Ce ₂ Fe ₁₇ N ₃	8.73	12.65	713	242	Sm ₂ Fe ₁₉ N ₂ F _{0.5}	8.63	13.02	715
215	Ce ₂ Fe ₁₇ N ₂ F	8.72	12.85	793	243	Sm ₂ Fe ₁₉ N ₂ F _{0.6}	8.63	13.05	710
216	Ce ₂ Fe ₁₇ N ₁ F ₂	8.71	12.91	810	244	Sm ₂ Fe ₂₃ N _{2.3}	8.63	12.98	685
217	Pr ₂ Fe ₁₇ N ₃	8.77	12.64	725	245	Sm ₂ Fe ₂₃ N ₂ F _{0.1}	8.61	13.02	695
218	Pr ₂ Fe ₁₇ N ₂ F	8.75	12.81	852	246	Sm ₂ Fe ₂₃ N ₂ F _{0.2}	8.59	13.05	700
219	Nd ₂ Fe ₁₇ N ₃	8.76	12.62	731	247	Sm ₂ Fe ₂₃ N ₂ F _{0.3}	8.59	13.06	702
220	Nd ₂ Fe ₁₇ N ₂ F	8.77	12.85	795	248	Sm ₂ Fe ₂₃ N ₂ F _{0.4}	8.58	13.08	705
221	Nd ₂ Fe ₁₇ NF ₂	8.71	12.91	825	249	Sm ₂ Fe ₂₃ N ₂ F _{0.5}	8.57	13.07	710
222	Sm ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	8.73	12.63	746	250	Sm ₂ Fe ₂₃ N ₂ F _{0.6}	8.56	13.07	715
223	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.1}	8.73	12.69	758	251	SmFe ₂₄ Mo	8.59	13.02	712
224	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.2}	8.74	12.71	761	252	SmFe ₂₄ MoF _{0.05}	8.57	13.15	758
225	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.3}	8.74	12.75	765	253	SmFe ₂₄ Ti	8.61	13.05	715
226	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.4}	8.75	12.81	773	254	SmFe ₂₄ TiF _{0.05}	8.6	13.15	721
227	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂ F _{0.5}	8.76	12.88	781					

10

20

30

40

50

【実施例 17】

【0085】

粒径 100 nm の $\text{La}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ を主相とする粉 100 g を組成が LaF_2 の非晶質フッ化物アルコール溶液 100 cc に混合し、フッ化物を塗布したステンレス容器に入れ、直径約 100 μm のフッ化物が塗布されたステンレスボールを用いてメカニカルアロイングにより $\text{La}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ 主相表面から LaF_2 のフッ素が拡散または表面近傍での反応により準安定な化合物が成長する。フッ素の一部は Fe あるいは La とのフッ化物または酸フッ化物を形成するが、上記フッ化物や酸フッ化物を構成するフッ素原子の濃度は、母相の侵入位置に配置するフッ素原子の濃度よりも高い。

【0086】

このような高フッ素濃度化合物は非磁性であるが、母相へのフッ素供給減となると同時に母相中酸素を除去する還元効果があるため、結晶磁気異方性が増加しキュリー温度も高くなる。また Fe 組成を 0.1 から 5 原子% 多くした粉を用いることにより母相よりもフッ素濃度が少ない Fe - F 二元系合金を形成することにより母相と Fe - F 二元系合金の強磁性結合による 0.1 から 0.2 T の残留磁束密度の上昇を実現できる。メカニカルアロイングを 100 時間実施後、フッ素を 1 % 含有する雰囲気を用い、400 , 10 時間の熱処理し 400 から室温まで急冷を試みた。その結果 $\text{La}_2\text{Fe}_{17}\text{NF}_{0.1}$ が成長し、c 軸の伸びが確認できた。また磁化の温度依存性から求めた $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{NF}_{0.1}$ のキュリー温度 (Tc) はフッ素を導入しない温度 (321 K) から 452 K へと上昇していることを確認した。このようなフッ素導入による c 軸の軸長増加とキュリー点の上昇は、他の希土類鉄窒素系材料にフッ素を導入した材料粉, 希土類鉄炭素系材料にフッ素を導入した材料あるいは遷移金属フッ化物でも確認できる。

【0087】

いずれの材料系においてもフッ素原子が侵入位置にある相が主相であり、主相体積は他のフッ素置換相あるいは酸フッ化物よりも大きい。キュリー点が増加することにより、耐熱性が要求される磁石応用製品 (回転機, ハードディスク, 磁気共鳴装置など) に焼結磁石やボンド磁石として適用可能である。焼結磁石では、粒界の一部に主相と結晶構造が異なるフッ素化合物が成長する。粒界三重点の一部には酸素を含有する酸フッ素化合物が成長している。また、ボンド磁石ではバインダに有機材料以外の酸化物やフッ化物あるいは酸フッ化物を使用することができ無機バインダとすることにより磁石の耐熱性が向上する。

【実施例 18】

【0088】

厚さ 100 nm の鉄箔体に Sm - F 系溶液を塗布後熱処理する。鉄箔体の純度は 99.8 % である。Sm - F 系溶液は非晶質構造を示しているため、X 線回折パターンは結晶質のパターンとは異なり、半値幅 1 度以上のピークが 1 本以上含まれている。鉄箔体に対して 0.1 wt % の溶液を塗布後、フッ化アンモニウムを蒸発させた雰囲気中で 600 に 10 時間、加熱保持後、急冷する。この処理により鉄箔とフッ化物が反応し Sm 及びフッ素を含有する鉄箔が得られる。600 よりも高温で熱処理した場合、フッ素は鉄希土類フッ素三元化合物を形成しにくくなり、安定なフッ化物や酸フッ化物が成長するようになり、磁気特性の向上は困難となる。

【0089】

600 で熱処理した場合、鉄箔中には、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Fx}$ (X = 1 から 3) 及び SmOF や SmF_3 が成長し、六方晶及び立方晶が混合した構造をもった箔体となる。六方晶が主相でかつフッ素が侵入位置あるいは置換位置に配置した場合に保磁力が 20 ~ 25 kOe となり、キュリー温度は 400 ~ 600 となる。このように軟磁性を示す鉄箔体を上記工程により硬磁性材に変えることが可能である。上記処理はマスク材料を使用することにより、鉄箔体を局所的に硬磁気特性にすることも可能である。本工程で作製した鉄箔体を適当数積層し、磁石体にすることが可能である。尚、鉄の一部にフッ素が侵入することで鉄原子の間隔が平均的に伸びることにより正方晶が形成され、飽和磁束密度が 2.1

10

20

30

40

50

～ 2.5 T に増加させることが可能になり、同一磁性体の中で結晶構造が異なる高飽和磁束密度材料と高磁気異方性材料が強磁性結合をもった磁石が得られ、鉄箔体では磁石の高残留磁束密度 (1.5 T ～ 1.9 T) と軟磁性鉄の高磁束密度化を局所的に併せ持った鉄箔体ならびに積層体を得ることができる。この積層体を回転機やボイスコイルモータに使用することにより部品の小型軽量化に寄与できる。

【実施例 19】

【0090】

粒径 100 nm の $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ を主相とする粉 100 g を NdF_3 の粉碎粉を 10 wt % 含有するアルコール溶液 100 cc に混合し、フッ化物を塗布拡散させたステンレス容器に入れ、水素雰囲気中で加熱還元後、フッ化物表面処理によりフッ化物を表面に形成したステンレスボールを用いてメカニカルアロイニングにより $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ 主相にフッ素を取り入れる。メカニカルアロイニング 200 時間後主相にフッ素が取り込まれることを質量分析により確認した。フッ素濃度は粉の中心及び外側では異なり、外側の方が高い傾向を示した。平均の組成は $\text{NdFe}_{11}\text{TiF}_1$ となるようにアルコール中の NdF_3 の濃度やメカニカルアロイニング条件であるボール径、ボールと粉の体積比、回転速度、溶媒の種類、溶媒中不純物を調整した。フッ素原子は侵入位置だけでなく、六方晶の置換位置や酸フッ化物を形成するが、体心正方晶の格子定数は増加する傾向を示す。得られた粉末をさらにフッ化アンモニウムガス中で 400 °C にて加熱することにより、さらにフッ化が進行し、 $\text{NdFe}_{11}\text{TiF}_2$ や $\text{NdFe}_{11}\text{TiF}_3$ が成長し、フッ素濃度が希土類元素の濃度よりも高い濃度をもち、かつ一部のフッ素が母相以外の希土類フッ化物や希土類酸フッ化物あるいは鉄フッ化物、鉄酸フッ化物を形成している。

【0091】

主相以外の相は 0.1 ～ 20 体積 % の範囲になるようにメカニカルアロイニング条件や結晶粒径を調整する。主相以外の相として、強磁性の正方晶 $\text{Fe}-\text{F}$ 二元合金相が成長することにより、残留磁束密度の増加が可能である。この強磁性鉄フッ素合金及び主相以外のフッ素含有相は 0.1 ～ 10 体積 % であることが望ましい。主相以外のフッ素含有相は 400 °C で硬度が低下することから、主相以外のフッ素含有相を含む粉末を磁界配向後加熱成形することにより密度 95 - 98 % の成形体を得られ、残留磁束密度 1.0 ～ 1.8 T、保磁力 15 ～ 40 kOe の異方性磁石となる。

【実施例 20】

【0092】

粒径 5 μm の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を主相とする粉を 10 kOe の磁場中にて仮成形後、真空加熱装置に仮成形体を挿入し、1200 °C で 5 時間加熱焼結させる。焼結後、1000 °C 近傍でフッ化アンモニウムガスを加熱室に隣接する時効室に導入し、焼結体の外側からフッ素を拡散させる。波長分散型 X 線分光分析や二次イオン質量分析などによってフッ素濃度を分析した結果、フッ素濃度は焼結体の中心及び外側では異なり、外側の方が高く、焼結体全体の平均フッ素濃度は 1 - 15 原子 % であった。この濃度はフッ化アンモニウム (NH_4F) を加熱分解させたガスの分圧及び時効フッ化温度に依存する。また粉末の粒度と焼結体の密度にも依存する。

【0093】

フッ素原子は侵入位置だけでなく、置換位置や酸フッ化物を形成し、濃度が 0.1 原子 % 以上のフッ素導入により次の効果のいずれかの効果を確認できる。即ち 1) 内部磁場の増加、2) 結晶磁気異方性の増加、3) 磁気異方性の方向の変化、4) 電気抵抗の増加、5) 飽和磁束密度の温度係数の変化、6) 磁気抵抗の変化、7) 相転移に伴う熱量の変化、8) キュリー温度以上に加熱した場合のフッ素原子位置の移動に関連した相転移等である。

【0094】

上記のようにフッ素原子の一部が侵入位置に配置した磁性体の結晶構造は準安定相であるため加熱により安定相に相転移する。相転移回数は複数であり、少なくとも一つの相転移は 400 °C から 900 °C で進行する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を主相とする粉に bcc あるいは b

c t 構造の鉄を成長させた後、上記のようなフッ化処理により、 Fe_8F 、 Fe_{16}F_2 、 Fe_4F 、 Fe_3F 、 Fe_2F やこれらの一部に窒素や炭素あるいは酸素が配置したフッ化物が形成される。これらのフッ化物において、 Fe_8F や Fe_{16}F_2 は b c t 構造をもち、 Fe_{16}F_2 では Fe_8F の約 2 倍の周期が電子線回折や X 線回折パターンで観察される。この約 2 倍の周期は回折実験から解析される格子定数が 0.57 nm から 0.65 nm の範囲であることが判明している。

【0095】

また Fe_4F は f c c に近い構造をもち、これら 3 つの化合物は強磁性を示し、20 において磁気モーメントが 2.5 ボーア磁子を超える値をもつため磁束密度が増加する。さらに微量であるが Fe_3F 、 Fe_2F に酸素などの不純物が混合したフッ化物が成長する。上記の強磁性化合物である Fe_8F 、 Fe_{16}F_2 、 Fe_4F を高保磁力磁性材料中に成長させることにより、磁石材料では母相との交換結合により残留磁束密度を増加させることが可能であり、軟磁性材料では飽和磁束密度を増加させることが可能である。b c c の Fe に比べ単位胞体積が膨張した Fe_nF_m 化合物 (n, m は正の整数) は、磁気モーメントの増加以外に、異方性エネルギーの増加や強磁性から反強磁性への交換結合の変化による保磁力増加効果が実現でき、高残留磁束密度と高保磁力を両立することが可能であり、同様の磁気特性向上は Re_nFe_m 、 Re_nCo_m (Re は希土類元素、 n 及び m は整数でありこの母相に複数の Fe、Co 以外の金属元素を含有させた相) の焼結体あるいは仮成形体のフッ化処理によって実現できる。尚、これらのフッ化物には炭素、酸素、水素及び窒素などの不純物が混合していても磁気特性は確保できることから、実用上の問題はない。

【実施例 21】

【0096】

粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{19}$ を主相とする粉を 10 kOe の磁場中にて仮成形後、真空加熱装置に仮成形体を挿入し、水素還元後 1100°C で 5 時間加熱焼結させる。焼結後、 900°C 近傍でフッ化アンモニウムガスを注入するために加熱室に隣接する時効室に大気に曝すことなく移動し、焼結体の外側からフッ素を拡散させる。波長分散型 X 線分光分析や二次イオン質量分析などによってフッ素、窒素濃度を分析した結果、フッ素濃度は焼結体の中心及び外側では異なり、外側の方が高濃度であり、焼結体全体の平均フッ素濃度は 1 - 12 原子% であり、フッ素濃度よりも低濃度で窒素及び水素が含有することを確認した。これらの元素濃度はフッ化アンモニウム (NH_4F) を加熱分解させたガスの分圧及び時効フッ化温度に依存する。また粉末の粒度と焼結体の密度にも依存する。

【0097】

フッ素原子は侵入位置だけでなく、置換位置や酸フッ化物を形成し、濃度が 0.01 原子% 以上のフッ素導入により次の効果のいずれかの効果を確認できる。即ち 1) 純鉄より高い内部磁場、2) 結晶磁気異方性の増加、3) 結晶磁気異方性の方向の変化、4) 磁気抵抗の増加、5) 飽和磁束密度の温度係数の変化、6) 保磁力の増加、7) 相転移に伴う熱量の変化、8) キュリー温度以上に加熱した場合のフッ素原子位置の移動に関連した相転移等である。上記のようにフッ素及び窒素原子の一部が侵入位置に配置した磁性体の結晶構造は準安定相であるため加熱により安定相に相転移する。相転移回数は複数であり、少なくとも一つの相転移は 400°C から 900°C で進行する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{19}$ を主相とする粉に b c c あるいは b c t 構造の鉄を成長させた後、上記のようなフッ化処理により、 $\text{Fe}_8(\text{F}, \text{N})$ 、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$ 、 $\text{Fe}_4(\text{F}, \text{N})$ 、 $\text{Fe}_3(\text{F}, \text{N})$ 、 $\text{Fe}_2(\text{F}, \text{N})$ やこれらの一部に窒素や炭素あるいは酸素が配置したフッ化物が形成される。これらのフッ化物において、 $\text{Fe}_8(\text{F}, \text{N})$ や $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$ は b c t 構造をもち、 $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$ では $\text{Fe}_8(\text{F}, \text{N})$ の約 2 倍の周期が電子線回折や X 線回折パターンで観察される。この約 2 倍の周期は回折実験から解析される格子定数が 0.57 nm から 0.65 nm の範囲であることが判明している。また $\text{Fe}_4(\text{F}, \text{N})$ は f c c に近い構造をもち、これら 3 つの化合物は強磁性を示し、20 において磁気モーメントが 2.5 ボーア磁子を超える値をもつため磁束密度が増加する。

【0098】

上記の強磁性化合物である $\text{Fe}_8(\text{F}, \text{N})$, $\text{Fe}_{16}(\text{F}, \text{N})_2$, $\text{Fe}_4(\text{F}, \text{N})$ を高保磁力磁性材料中に成長させることにより、磁石材料では母相との交換結合により残留磁束密度を増加させることが可能であり、軟磁性材料では飽和磁束密度を増加させることが可能である。 bcc の Fe に比べ単位胞体積が膨張した $\text{Fe}_n\text{F}_m\text{N}_l$ 化合物 (n, m, l は正の整数) は、磁気モーメントの増加以外に、異方性エネルギーの増加や強磁性から反強磁性への交換結合の変化による保磁力増加効果の実現でき、高残留磁束密度と高保磁力を両立することが可能であり、同様の磁気特性向上は Re_nFe_m , Re_nCo_m (Re は希土類元素、 n 及び m は整数でありこの母相に複数の Fe , Co 以外の金属あるいは半金属元素 (Cu , Al , Zr , Ti , Mn , Cr , Mo , Ca , Bi , Ta , Mg , Si , B , C) を含有させた相) の焼結体あるいは仮成形体のフッ化処理によって実現できる。尚、これらのフッ化物には炭素、酸素、水素などの不純物が混合していても磁気特性は確保できることから、実用上の問題はない。

10

【実施例 22】

【0099】

粒径 100 nm の $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{Al}_{0.01})_{13}$ を主相とする粉 100 g を LaF_3 の粉碎粉を $10\text{ wt}\%$ 含有するアルコール溶液 100 cc に混合し、フッ化物を塗布拡散させたステンレス容器に入れ、水素雰囲気で加熱還元後、フッ化物表面処理によりフッ化物を表面に形成したステンレスボールを用いてメカニカルアロイニングにより $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{Al}_{0.01})_{13}$ 主相にフッ素を取り入れる。メカニカルアロイニング 200 時間後主相にフッ素が取り込まれることを質量分析により確認した。

20

【0100】

フッ素濃度は粉の中心及び外側では異なり、外側の方が高い傾向を示した。平均の組成は $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{Al}_{0.01})_{13}\text{F}$ なるようにアルコール中の LaF_3 の濃度やメカニカルアロイニング条件であるボール径、ボールと粉の体積比、回転速度、溶媒の種類、溶媒中不純物を調整した。フッ素原子は侵入位置だけでなく、主相の置換位置や酸フッ化物を形成する。得られた粉末をさらにフッ化アンモニウムガス中で 400°C にて加熱することにより、さらにフッ化が進行し、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{Al}_{0.01})_{13}\text{F}_2$ や $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{Al}_{0.01})_{13}\text{F}_3$ が成長し、フッ素濃度が希土類元素の濃度よりも高い濃度を持ち、かつ一部のフッ素が母相以外の希土類フッ化物や希土類酸フッ化物あるいは鉄フッ化物、鉄酸フッ化物を形成している。

30

【0101】

主相以外の相は $0.1 \sim 20$ 体積% の範囲になるようにメカニカルアロイニング条件や結晶粒径を調整し、磁気エントロピー変化がフッ素導入により増加することを確認した。このフッ素含有相と硬質磁性材料を複合化し、磁気冷却効果を有する磁石材料が作成できる。

【実施例 23】

【0102】

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.2}$ の粉末について熱処理炉を使用して水素気流中で加熱し粉末中の一部を水素化する。水素含有により粉末が脆化することを利用して粉碎し、平均粉末径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の粉末が得られる。水素不均化再結合を利用して粉末に異方性を付加してもよい。この粉末 100 g を大気にさらさずにフッ化アンモニウム NH_4F を昇華させたガス雰囲気中で加熱保持する。加熱保持後 CaH_2 添加により粉末表面などに形成される酸フッ化物や酸化物を還元する。加熱温度は 150°C から 1000°C の範囲であり、最適な温度は 300°C から 700°C である。

40

【0103】

フッ素を含有するガス以外に、水素による還元反応を進行させることにより、フッ化が粉末内部にまで進行し易くなる。この処理により $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.1}\text{F}_{1-3}$ がフッ素含有鉄及び酸フッ化物と共に成長する。フッ化処理した粉末は、母相が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.1}\text{F}_{1-3}$ であり、フッ素濃度は平均的に粉末の中心部よりも外周側の方が母相内で高い。また、粉末表面には酸化物や酸フッ化物またはフッ化物のいずれかフッ素を含有する主相とは異なる相が成

50

長し、上記 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.1}\text{F}_{1.3}$ では bcc 構造の Fe 、 bct 構造の $\text{Fe}-\text{F}$ 相、 SmOF 、 SmF_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Sm_2O_3 など主相と異なる結晶構造を有する強磁性相及び磁化が主相の $1/10$ 以下の弱磁性あるいは非磁性相と考えられる相が成長する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.1}\text{F}_{1.3}$ の粉末全体に対する体積は 70 から 90% であり、強磁性相は 95% であった。上記フッ化処理により、磁化の増加、キュリー温度 (T_c) 上昇、結晶磁気異方性エネルギーの増加が確認できた。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.1}\text{F}_{1.3}$ の飽和磁束密度は 1.7 T 、キュリー温度 795 K 、結晶磁気異方性エネルギー K_u は 15 MJ/m^3 であった。

【0104】

尚、これらの磁気物性はフッ素濃度勾配、添加物、不純物などの組成、フッ素原子位置や規則度、格子定数を含めた結晶構造、及び主相との界面を有する主相とは異なる結晶構造をもった相により変化することを確認している。飽和磁束密度とキュリー温度の増加は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.1}\text{F}_{0.1}$ の組成においても磁化の温度依存性測定から確認でき、フッ素原子による格子定数の増大も X 線回折パターン測定により確認できる。また $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17.1}\text{F}_{0.1}$ の単結晶から求めた結晶磁気異方性エネルギーもフッ素導入による増大効果を確認している。このような磁化の増加、キュリー温度 (T_c) 上昇、結晶磁気異方性エネルギーの増加のいずれかが観測できた材料は、上記 SmFeF 系以外に CeFeF 、 PrFeF 、 NdFeF 、 PmFeF 、 EuFeF 、 GdFeF 、 TbFeF 、 DyFeF 、 HoFeF 、 ErFeF 、 TmFeF 、 YbFeF 、 LuFeF 、 YFeF など $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$ (Re を Y を含む希土類元素として示す) 系 ($\text{Re}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{0.1-3}$) や ReFe_{12} 系 ($\text{ReFe}_{12}\text{F}_{0.1-3}$)、 ReFe_{15-19} ($\text{ReFe}_{15-19}\text{F}_{0.1-3}$) 系、 $\text{Re}_3\text{Fe}_{29}$ ($\text{Re}_3\text{Fe}_{29}\text{F}_{0.1-3}$) 系があり、これらの系列の中で Fe 原子の一部を Fe 以外の Co や Ti 、 Al 、 Mn 、 Mg 、 Si 、 Cu を含む遷移金属元素で置き換えた組成やフッ素原子の一部を H 、 C 、 B 、 N 、 O 、 Cl で置き換えた系である。

【実施例24】

【0105】

粒径約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{SmFe}_{11}\text{Al}$ 粉末 100 g をフッ化アンモニウム (NH_4F) 粉 10 g と混合し真空排気後加熱する。加熱中 CaH_2 を加え $\text{SmFe}_{11}\text{Al}$ 粉末表面の酸化進行を抑制する。熱処理温度は 300°C 、保持時間は 5 時間である。加熱後急冷しフッ化した $\text{SmFe}_{11}\text{Al}$ 粉末を熱処理炉から取り出す。本熱処理によりフッ化アンモニウム (NH_4F) からフッ素含有反応性ガスが発生し、 $\text{SmFe}_{11}\text{AlF}_{0.1-3}$ 粉末を作成できる。 $\text{SmFe}_{11}\text{AlF}_{0.1-3}$ 粉末表面あるいは粉末内の粒界や粒内には SmF_3 や SmOF 、 AlF_2 、 Al_2O_3 、 SmO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SmH_2 などのフッ化物あるいは酸フッ化物、酸化物、水素化物が成長する。

【0106】

母相の体心正方晶 (bct 構造) にフッ素原子が導入された結晶が成長していることを X 線回折パターンあるいは電子顕微鏡による制限視野電子線回折パターンの解析から確認した。フッ素導入により体心正方晶の格子体積は増加する。母相以外の強磁性相として bcc あるいは bct 構造の鉄フッ素化合物あるいはフェリ磁性のフェライトも成長する。前記 bcc 構造には格子歪みなどによる変形した bcc 構造も含み、 a 軸と c 軸の格子定数が $0.01 - 1\%$ 異なり回折実験からは bct と判断困難な bcc 構造を含んでいる。母相のフッ素濃度は粉末中心よりも外周側の方が高く、粉末表面の一部は母相よりも高濃度のフッ素を含有するフッ化物あるいは酸フッ化物と接触している。フッ化処理前後の粉末について磁気特性を評価した結果、飽和磁化が 15% 増加し、キュリー温度が 200°C 上昇、一軸磁気異方性エネルギー (K_u) が 30% 増加することが分かった。この粉末を金型に挿入、磁場印加後 500°C で 0.5 t/cm^2 の荷重で圧縮成形し、 $\text{SmFe}_{11}\text{AlF}_{0.1-3}$ 結晶粒から構成され、一部焼結している成形体を得た。この成形体の磁気特性は、残留磁束密度 1.5 T 、保磁力 31 kOe 、キュリー温度 795 K であった。

【0107】

この磁石を埋め込み磁石型モータ、表面磁石モータに適用でき、ボイスコイルモータ、ステッピングモータ、AC サーボモータ、リニアモータ、パワーステアリング、電気自動

10

20

30

40

50

車用駆動モータ，スピンドルモータ，アクチュエータ，放射光用アンジュレータ，偏光磁石，ファンモータ，永久磁石型MRI，脳波計などに適用できる。本実施例のように母相へのフッ素導入による磁化増加，キュリー温度上昇，磁気異方性エネルギー上昇の効果が得られる材料として、 $\text{SmFe}_{11}\text{Al}$ 粉以外にAlの代わりにAlの一部または全てを他のSi，Ga，Ge，Tiなどの遷移元素を使用したもの、Smの代わりにSmの一部または全てをYを含む希土類元素あるいはMnを使用したものが挙げられる。さらに、 $\text{SmFe}_{11}\text{Al}$ よりもFe含有量が多い、 $\text{SmFe}_{11.1-30}$ のフッ素化合物または遷移元素を含有するフッ素化合物においてもフッ素導入効果を確認している。また、 $\text{SmFe}_{11}\text{Al}$ 粉末の粒径は20 μm 以下であれば同様の効果が確認でき、フッ化に使用したガスはフッ素を含有する種々のガスを利用でき、加熱中の還元剤は CaH_2 以外の水素化物を使用できる。

10

【実施例25】

【0108】

粒径約0.5 μm の $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 粉末100gをフッ化アンモニウム(NH_4F)粉10gと混合し真空排気後加熱する。加熱中 CaH_2 を加え $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 粉末表面の酸化進行を抑制する。熱処理温度は200、保持時間は10時間である。加熱後急冷しフッ化した $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 粉末を熱処理炉から取り出す。本熱処理によりフッ化アンモニウム(NH_4F)からフッ素含有反応性ガスが発生し、 $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.1-3}$ 粉末を作成できる。 $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.1-3}$ 粉末は結晶粒あるいは粉の中心部と外周部とでフッ素濃度が異なり、外周部の方が中心部よりもフッ素濃度が高い。これは外周部からフッ素が拡散していくためである。中心部で $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.1}$ であっても外周部では $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_3$ とすることが可能である。前記熱処理の保持時間を20時間にすると中心部と外周側のフッ素濃度差は小さくなり、中心部で $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.3}$ 、外周部で $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_3$ とすることが可能であり、目的とする磁気特性に合わせてフッ素濃度および濃度勾配を保持時間、ガス分圧、ガス種などにより調整できる。 $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.1-3}$ 粉末表面あるいは粉末内の粒界や粒内には SmF_3 や SmOF ， TiF_2 ， Ti_2O_3 ， SmO_2 ， Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ， TiN などのフッ化物あるいは酸フッ化物，酸化物，窒化物が成長する。

20

【0109】

母相の体心正方晶(bct構造)にフッ素原子が導入された結晶が成長していることをX線回折パターンあるいは電子線回折パターンから確認した。フッ素導入により体心正方晶の格子体積は増加する。母相以外の強磁性相として格子歪みをもったbccあるいはbct構造の鉄フッ素二元合金も成長する。母相のフッ素濃度は粉末中心よりも外周側の方が高く、粉末表面の一部は母相よりも高濃度のフッ素を含有するフッ化物あるいは酸フッ化物と接触している。このため、母相が構成する結晶粒において、高濃度のフッ素を含有する粒子外周側あるいは表面、界面近傍の方が格子体積が大きく、粒子中心部よりも異方性エネルギーが大きい傾向をもつ。フッ化処理前後の粉末について磁気特性を評価した結果、飽和磁化が35%増加し、キュリー温度が250 上昇、一軸磁気異方性エネルギー(Ku)が20%増加することが分かった。この粉末を金型に挿入、磁場印加後400で1t/cm²の荷重で圧縮成形し、 $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.1-3}$ 結晶粒から構成され、一部焼結している成形体を得た。この成形体の磁気特性は、残留磁束密度1.6T，保磁力35kOe，キュリー温度835Kであった。成形体の作成には上記のような加熱成形以外に、衝撃圧縮成形，通電成形，急速加熱成形，電磁波による加熱成形などの各種加熱成形工程が採用できる。また、フッ化処理として、フッ化アンモニウム以外にフッ素を含湯するCF系あるいはHF系ガスあるいは溶液を使用できる。

30

40

【0110】

上記磁気特性を示す磁石は、家電・産業用磁石モータ，鉄道用磁石モータ，電気自動車駆動用モータ，HDD用スピンドル・VCMモータなどの各種モータや、医療機器，計測機器などの磁気回路に適用でき、磁気回路の小型軽量化あるいは高性能化高効率化に寄与する。

50

【実施例 26】

【0111】

粒径 100 nm の鉄粉を真空蒸着により作成した。蒸着室内で作成した鉄粉は大気に曝さずに、 SmF_3 に近い組成物を膨潤させ Ti が 1 重量% 添加されたアルコール溶液と混合され、粉表面に被覆率 90% で Ti を含有する SmF_3 膜を厚さ 1 から 10 nm で形成する。このフッ化物被覆鉄粉を CaH_2 とともに 500 で加熱保持後平均 10 / 分以上の冷却速度で冷却する。冷却後 200 で 10 時間時効処理を施し、平均 20 / 分の冷却速度で冷却した。その結果、Sm, Fe, F, Ti が拡散反応し、正方晶構造の $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.01-2}$ が成長した。粉末中でのフッ素、Sm、及び Ti には濃度勾配が見られ、フッ素の濃度勾配が最も大きく、Sm を 1 とした原子濃度比でフッ素は中心部で 0.01 となり、外周部で 2 であった。時効時間をさらに長くすることでこの濃度勾配は小さくなる傾向を示した。

10

【0112】

このようにして作成した $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.01-2}$ 粉には正方晶構造ではない SmF_3 などのフッ化物や SmOF などの酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物などが成長し、フッ素濃度はこれらのフッ化物や酸フッ化物の方が $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.01-2}$ よりも高いが磁気特性を決定しているのは $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.01-2}$ 及びこの $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.01-2}$ との界面、界面近傍の成長相であり、前記 SmF_3 などのフッ化物や SmOF などの酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物の一部は母相の結晶格子と整合性をもった界面を形成する。被覆された部分を含めた $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.01-2}$ 粉には $\text{SmFe}_{11}\text{TiF}_{0.01-2}$ が全体の体積に対して 55% 成長し、被覆された部分のうちの鉄濃度の少ない非磁性に近い部分を除去すると、飽和磁束密度 190 emu/g, 保磁力 35 kOe, キュリー温度 825 K の磁気特性を示し、磁気異方性が表面あるいは結晶粒外周側が結晶粒中心よりも大きい傾向を示す。この磁粉を樹脂材料と混合後、磁場中配向させ、圧縮成形することでボンド磁石を作成した。ボンド磁石に占める磁粉の体積は 80% であり、残留磁束密度 1.25 T, 保磁力 34 kOe のボンド磁石を得た。

20

【0113】

このボンド磁石を埋め込み磁石モータに適用し、着磁後誘起電圧波形を測定した結果、他の NdFeB 系あるいは SmFeN 系希土類ボンド磁石よりも高い誘起電圧を示した。このことから $\text{Re}_n\text{Fe}_m\text{F}_l$ (Re は Y を含む希土類元素、Fe は鉄、F はフッ素、n, m, l は正の整数) あるいは他の遷移元素 (M) を添加した $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ は従来のボンド磁石よりも希土類含有量を少なくしかつ磁気特性を向上させた磁石材料であり、種々の磁気回路に適用できる。残留磁束密度が 1.2 T を超え、かつ保磁力が 25 kOe 以上となる磁石材料は、前記のような $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ で示される主相であって、主相のフッ素化合物を形成する際に必要なフッ化物または酸フッ化物を伴い、添加する遷移元素 M の濃度は鉄 (Fe) よりも少ないことが望ましい。

30

【実施例 27】

【0114】

厚さ 2 μm の鉄箔体を水素雰囲気中で加熱還元し表面酸化膜を除去した後、鉄箔体を大気に曝さずに $\text{SmF}_{3.5}$ に近い組成物を膨潤させ Mg が 1 重量% 添加されたアルコール溶液と混合され、粉表面に被覆率 95% で Mg を含有する $\text{SmF}_{3.1}$ 膜を厚さ 1 から 10 nm で形成する。このフッ化物被覆鉄粉を CaH_2 とともに 400 で加熱保持後平均 20 / 分以上の冷却速度で冷却する。冷却後 300 で 10 時間時効処理を施し、平均 30 / 分の冷却速度で冷却した。その結果、Sm, Fe, F, Mg が拡散反応し、正方晶構造の $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ が成長した。箔体中でのフッ素、Sm、及び Mg には濃度勾配が見られ、フッ素の濃度勾配が最も大きく、Sm を 1 とした原子濃度比でフッ素は中心部で 0.1 となり、外周部で 3 から 4 であった。時効時間をさらに長くすることでこの濃度勾配は小さくなる傾向を示した。

40

【0115】

加熱温度を 400 から 600 に高温側にすると含有するフッ素濃度を高くすること

50

ができるが、正方晶の格子間に侵入しないフッ素原子が増加し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ や $\text{SmFe}_5\text{F}_{1-4}$ なども成長する。加熱温度400 で作成した $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ 箔体には正方晶構造ではない SmF_3 などのフッ化物や SmOF などの酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物などとbccやbct構造の鉄が成長する。bccやbct構造の鉄の格子体積は主相の $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ 格子体積よりも小さい。フッ素濃度はこれらのフッ化物や酸フッ化物の方が $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ よりも高く、磁気特性を決定しているのは $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ 及びこの $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ との界面、界面近傍の成長相及びbccやbct構造の鉄である。被覆された部分を含めた $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ 箔体には $\text{SmFe}_{11}\text{MgF}_{0.1-4}$ が全体の体積に対して65%成長し、被覆された部分のうちの鉄濃度の少ない非磁性に近い部分を除去すると、飽和磁束密度200emu/g, 保磁力30kOe, キュリー温度815Kの磁気特性を示した。

10

【実施例28】

【0116】

粒径100nmの鉄50%マンガン粉($\text{Fe}-50\%\text{Mn}$ 粉)を真空蒸着により作成した。蒸着室内で作成した $\text{Fe}-50\%\text{Mn}$ 粉は大気に曝さずに、 LaF_3 に近い組成物を膨潤させCoが1重量%添加されたアルコール溶液と混合され、粉表面に被覆率90%でCoを含有する LaF_3 膜を厚さ1から10nmで形成する。このフッ化物被覆 $\text{Fe}-50\%\text{Mn}$ 粉を CaH_2 とともに300 で加熱保持後平均10 /分以上の冷却速度で冷却する。冷却後200 で10時間時効処理を施し、平均20 /分の冷却速度で冷却した。その結果、Mn, Fe, F, Coが拡散反応し、正方晶構造の $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{MnF}_{0.01-2}$ が成長した。粉末中でのフッ素、Mn、及びCoには濃度勾配が見られ、フッ素の濃度勾配が最も大きく、Laを1とした原子濃度比でフッ素は中心部で0.01となり、外周部で2であった。時効時間をさらに長くすることでこの濃度勾配は小さくなる傾向を示した。

20

【0117】

このようにして作成した $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{MnF}_{0.01-2}$ 粉には正方晶構造ではない LaF_3 などのフッ化物や LaOF などの酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物、水素化物などが成長し、フッ素濃度はこれらのフッ化物や酸フッ化物の方が $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{MnF}_{0.01-2}$ よりも高い。磁気特性を決定しているのは $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{MnF}_{0.01-2}$ 及びこの $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{MnF}_{0.01-2}$ との界面、界面近傍の成長相である。被覆された部分を含めた $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{MnF}_{0.01-2}$ 粉には $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{MnF}_{0.01-2}$ が全体の体積に対して51%成長し、さらに LaMn_{11}F や $\text{La}_2\text{Mn}_{17}\text{F}_2$ が強磁性相として成長する。このような希土類元素とMn及びフッ素で構成された化合物はMnの磁気モーメントの大部分が強磁性結合し、高い磁気異方性エネルギーを有するようになる。被覆された部分のうち非磁性に近い部分を除去すると、飽和磁束密度170emu/g, 保磁力31kOe, キュリー温度754Kの磁気特性を示した。この磁粉を非磁性フッ化物材料と混合後、磁場中配向させ、加熱圧縮成形することでフッ化物が塑性変形しフッ化物がバインダである高電気抵抗のボンド磁石を作成できる。フッ化物バインダ(MgF_2)のボンド磁石に占める磁粉の体積は90%であり、残留磁束密度1.21T, 保磁力30kOeのボンド磁石を得た。このボンド磁石を埋め込み磁石モータに適用し、着磁後誘起電圧波形を測定した結果、他のNdFeB系あるいはSmFeN系などの希土類元素を含有する主相から成るボンド磁石よりも高い誘起電圧を示した。

30

40

【0118】

上記のように、遷移元素(M)を添加した $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ (n, mは正の整数、lは正の数)は元素MとReとフッ素(F)から構成される主相とは別の強磁性化合物の成長を伴い、従来のボンド磁石よりも希土類含有量を少なくしかつ磁気特性を向上させた磁石材料として各種磁気回路に適用可能である。前記主相とは別の強磁性化合物は、 $\text{Re}_x\text{M}_y\text{F}_z$ で(Reは希土類元素、Mは遷移金属元素、Fはフッ素、x, y, zは正数、 $0 < x < y, z < y$)表わされるフッ化物であり、その一部は母相強磁性結合を有している。

50

【実施例 29】

【0119】

鉄と SmF_3 及び Sm を混合し、 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}\text{F}_4$ の組成にしたターゲットを作成する。このターゲットをスパッタリング装置内に設置し、 Ar イオンによりターゲットの表面をスパッタすることで基板に SmFeF 系の薄膜を形成する。スパッタリングによって作成した膜の組成は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ であった。膜中に菱面体晶あるいは六方晶の結晶構造からなる結晶粒を形成させるために、下地には Ta を選択し酸化防止のために Ta でキャッピングした。スパッタリング膜を 200 から 300 の温度範囲に加熱し 10 時間保持後、菱面体晶の結晶が成長していることを X 線回折パターンあるいは電子顕微鏡を使用した制限視野電子線回折像の解析から確認でき、フッ素原子の一部が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造や $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 構造の $9e$ あるいは $6h$ サイトに侵入していることを確認した。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ のフッ素濃度を高くするために、基板に形成した前記膜をフッ化アンモニウム (NH_4F) 分解ガス中で熱処理する。熱処理温度は 300 で保持時間は 1 時間である。熱処理後の薄膜の組成は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ の組成になり、フッ素濃度の増加に伴い磁気特性が向上することを確認した。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ 膜の磁気特性は、残留磁束密度 1.5 T, 保磁力 35 kOe, キュリー温度 770 K であり、磁気記録媒体に応用できる磁気特性をもつ。膜中には粒界あるいは界面などに主相とは異なる構造をもった SmF_3 , SmF_2 , FeF_2 などのフッ化物あるいは SmOF などの酸フッ化物あるいは酸化鉄の成長を直径 2 nm の電子線を用いた電子線回折像の解析から確認している。

【0120】

上記のような残留磁束密度 1.4 T を超え、キュリー温度が 700 K を超える膜は、前記のような $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、 Fe は鉄、 M は遷移元素、 F はフッ素、 n, m, l は正の数) で示される六方晶, 菱面体晶, 正方晶, 斜方晶などの結晶構造を有する主相であって、膜には主相のフッ素化合物を形成する際に成長するフッ化物または酸フッ化物が形成され、添加する遷移元素 M の濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与し、鉄 (Fe) よりも少ないことが残留磁束密度確保のために望ましく、下地層やキャッピング層は Ta 以外の金属あるいはフッ化物, 窒化物, 炭化物, 酸化物であってもほぼ同等の特性が得られる。尚、前記 $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ には、不純物として酸素, 水素, 窒素, 炭素, ホウ素あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はない。

【実施例 30】

【0121】

鉄と SmF_3 及び Sm を混合し、 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}\text{F}_6$ の組成にしたターゲットおよび $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の二種類のターゲットを作成する。この二枚のターゲットをスパッタリング装置内に設置し、 Ar イオンにより二枚のターゲットの表面を交互にスパッタすることで基板に SmFeF 系の薄膜と SmFe 系膜を多層にした薄膜を形成する。 SmFeF 系薄膜の膜厚が 2 nm, SmFe 系膜の膜厚が 3 nm であった。この多層膜を 200 で熱処理し、膜全体の組成が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ となるように膜形成条件や熱処理条件の最適化を進めた。この膜中に菱面体晶あるいは六方晶の結晶構造からなる結晶粒を形成させるために、下地には W (タングステン) を選択し酸化防止のために W でキャッピングした。熱処理後の膜には菱面体晶の結晶が成長していることを X 線回折パターンあるいは電子顕微鏡を使用した制限視野電子線回折像の解析から確認できた。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ のフッ素濃度を高くするために、基板に形成した前記膜表面にさらに SmF_3 膜のようなフッ化物を含有するアルコール液を塗布することで成長させ、熱処理する。熱処理温度は 350 で保持時間は 1 時間である。熱処理後の薄膜の組成は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{2.5}$ の組成になり、フッ素濃度の増加に伴い、保磁力増加, 残留磁束密度増加, 飽和磁束密度増加, 保磁力温度係数減少, 残留磁束密度減少, キュリー温度上昇など磁気特性が向上することを確認した。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{2.5}$ 膜の磁気特性は、残留磁束密度 1.45 T, 保磁力 32 kOe, キュリー温度 750 K であり、磁気記録媒体に応用できる磁気特性をもつ。膜中には粒界あるいは界面などに主相とは異なる構造をもった SmF_3 , SmF_2 , FeF_2 などのフッ

化物あるいは SmOF などの酸フッ化物あるいは Fe_2O_3 , Fe_3O_4 などの酸化鉄の成長を直径 1 nm の電子線を用いた電子線回折像の解析から確認している。

【0122】

上記のような残留磁束密度 1.4 T を超え、キュリー温度が 700 K を超える膜は、前記のような $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、Fe は鉄、M は遷移元素、F はフッ素、n, m, l は正の数) で示される六方晶、菱面体晶、正方晶、斜方晶、立方晶などの結晶構造を有する主相であって、膜には主相のフッ素化合物を形成する際に成長するフッ化物または酸フッ化物、酸化物が形成され、添加する Ti, Al, Ga, Ge, Bi, Ta, Cr, Mn, Zr, Mo, Hf, Cu, Pd, Mg, Si, Co, Ni, Nb などの遷移元素 M の濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与し、鉄 (Fe) よりも少ないことが残留磁束密度確保のために望ましく、下地層やキャッピング層は W 以外の金属あるいはフッ化物、窒化物、炭化物、酸化物であってもほぼ同等の特性が得られる。尚、前記 $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ には、不純物として酸素、水素、窒素、炭素、ホウ素あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はなく、F のフッ素に代わって塩素を使用しても良い。

【実施例 31】

【0123】

エタノールを溶媒として SmF_3 近傍の組成物を膨潤させた溶液及び鉄イオンを含有する溶液を使用し、基板上に交互に塗布する。一層当たりの塗布膜厚は 1 から 2 nm である。塗布直後の単層膜の結晶構造は非晶質に近い。基板は鉄板を使用した。Sm が多い層と Fe が多い層が積層した膜全体の厚さは約 1 mm である。この膜を 350 °C で 1 時間、一方向への磁場を印加しながら加熱し、結晶化させる。加熱により非晶質構造を構成する元素が拡散し、準安定な結晶質に相転移を起こし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ が SmOF や Fe_2O_3 , FeF_2 , FeF_3 などのフッ化物、酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物を伴って成長する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ を多く成長させるために $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ を安定化させる、Al, Ga, Ge, Co, Ti, Mg, Co, Mn, Nb, Cu, Bi, Pd, Pt などの遷移元素を溶媒中にイオンとして 0.01 から 1 wt % 上記二種類のいずれかの溶液に添加する。上記 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ は、菱面体晶 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ あるいは六方晶 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 構造をもち、フッ素原子が菱面体晶 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ の 9 e サイト、あるいは六方晶 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 構造の 6 h サイトに配置し、フッ素原子の導入により a 軸長あるいは c 軸長のいずれかが膨張し、フッ素導入による格子体積の増加が 0.1 から 5 %、あるいは格子歪の増加が 0.1 から 15 % 確認できる。このような格子体積や格子歪の増加により、鉄原子の磁気モーメント増加や結晶磁気異方性エネルギーの増加、キュリー温度 (キュリー点) 上昇、交換結合エネルギーの増加のいずれかが観測できる。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_2$ 膜は印加磁場により異方性が発現し、その磁気特性は残留磁束密度 1.65 T, 保磁力 32 kOe, キュリー温度 780 K であり、磁気記録媒体や、モータを含む小型磁気回路に応用できる磁気特性をもつ。

【0124】

上記のような残留磁束密度 1.5 T を超え、キュリー温度が 600 K を超える膜は、前記のような $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、Fe は鉄、M は遷移元素、F はフッ素、n, m, l は正の数) で示される六方晶、菱面体晶、正方晶、斜方晶、立方晶あるいはラーベス相 (Laves Phase) などの結晶構造を有する主相であって、膜には主相のフッ素化合物を形成する際に成長するフッ化物または酸フッ化物、酸化物が形成され、鉄 - 鉄原子間に配置するフッ素原子及び鉄 - 鉄原子間に配置せず希土類元素や酸素と化合物を形成するフッ素原子が認められ、添加する Ti, Al, Ga, Ge, Bi, Ta, Cr, Mn, Zr, Mo, Hf, Cu, Pd, Mg, Si, Co, Ni, Nb などの遷移元素 M の濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与し、鉄 (Fe) よりも少ないことが残留磁束密度確保のために望ましい。尚、前記 $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ には、不純物あるいは侵入位置へ配置する元素として酸素、水素、窒素、炭素、ホウ素あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はなく、F のフッ素に代わって塩素を使用しても良い。

10

20

30

40

50

【実施例 3 2】

【0 1 2 5】

鉄のターゲット上に SmF_3 及び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ チップを配置し、チップ数を調整して $\text{Sm}_2\text{Fe}_{24}\text{F}$ 膜を得た。Ar ガスにより、ガラス基板上に $1\ \mu\text{m}$ の厚さで $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{F}$ 系膜を形成した。スパッタリング中は基板に磁界を印加し、膜に磁気異方性を付加した。膜形成後、 400°C に加熱拡散させ、硬質磁性膜を作成した。この膜には結晶構造が ThMn_{12} 型構造の強磁性相が成長し、一部のフッ素原子は侵入位置に配列している。また上記加熱処理により、膜中には、 SmOF や Fe_2O_3 , FeF_2 , FeF_3 などのフッ化物、酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物が粒径 1 から $100\ \text{nm}$ で成長する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{24}\text{F}$ を多く成長させるために $\text{Sm}_2\text{Fe}_{24}\text{F}$ を安定化させる、 Al , Ga , Ge , Co , Ti , Mg , Co , Mn , Cr , Nb , Cu , Bi , Pd , Pt , Bi , Sr , W , Ca などの遷移元素をターゲット上に鉄との合金チップとして配置し、 0.001 から $1\ \text{at}\%$ の範囲で $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{F}$ 膜に添加する。作成した膜の磁気特性は残留磁束密度 $1.6\ \text{T}$, 保磁力 $35\ \text{kOe}$, キュリー温度 $790\ \text{K}$ であり、磁気記録媒体や、磁気ヘッドの磁性膜、モータを含む小型磁気回路に応用できる磁気特性をもつ。

【0 1 2 6】

上記のような残留磁束密度 $1.5\ \text{T}$ を超え、キュリー温度が $700\ \text{K}$ を超えるスパッタリング膜は、前記のような $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、 Fe は鉄、 M は遷移元素、 F はフッ素、 n, m, l は正の数) で示される六方晶, 菱面体晶, 正方晶, 斜方晶, 立方晶などの結晶構造を有する主相であって、膜には主相のフッ素化合物を形成する際に成長するフッ化物または酸フッ化物, 酸化物及び bcc あるいは bct 構造の鉄や鉄フッ素二元合金相が形成され、鉄-鉄原子間に配置するフッ素原子及び鉄-鉄原子間に配置せず希土類元素や酸素と化合物を形成するフッ素原子が認められ、強磁性体での交換結合及びフェリ磁性体での超交換相互作用の両者にフッ素導入効果が認められる。また、添加する Al , Ga , Ge , Co , Ti , Mg , Co , Mn , Cr , Nb , Cu , Bi , Pd , Pt , Bi , Sr , W , Ca などの遷移元素 M の濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与し、鉄 (Fe) よりも少ないことが残留磁束密度確保のために望ましい。尚、前記 $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m\text{F}_l$ には、不純物として酸素, 水素, 窒素, 炭素, ホウ素、あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はなく、 F のフッ素に代わって塩素, リン, 硫黄、あるいはこれらの元素とフッ素との混合であっても良い。

【実施例 3 3】

【0 1 2 7】

エタノールを溶媒として SmF_4 近傍の組成物を膨潤させた溶液及び鉄イオンを含有する溶液を使用し、基板上に交互に塗布する。一層当たりの塗布膜厚は 10 から $20\ \text{nm}$ である。塗布直後の単層膜の結晶構造は非晶質に近く一部結晶質が成長している。基板はガラス板を使用した。 Sm 及びフッ素が多い層と Fe が多い層が積層した膜全体の厚さは約 $1\ \text{mm}$ である。この膜を 400°C で 1 時間、 $10\ \text{kOe}$ の大きさの一方向への磁場を印加しながら加熱し、非晶質または準安定相を結晶化させる。加熱により準安定相を構成する元素が拡散し、より安定な結晶質に相転移を起こし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ が SmOF や Fe_2O_3 , FeF_2 , FeF_3 などのフッ化物、酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物を伴って成長する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ を多く成長させるために $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ を安定化させる、 Ti , V , Co , Cr , Mn , Cu , Zn , Ga , Ge , As などの遷移元素を溶媒中にイオンとして 0.1 から $1\ \text{wt}\%$ 上記二種類のいずれかの溶液に添加する。上記 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ は、菱面体晶 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ あるいは六方晶 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 構造をもち、フッ素原子の一部が菱面体晶 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ の $9\ \text{e}$ サイト、あるいは六方晶 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 構造の $6\ \text{h}$ サイトに配置し、フッ素原子の導入により a 軸長あるいは c 軸長のいずれかが膨張し、フッ素導入による格子体積の増加が 0.1 から 7% 確認できる。このような格子体積の増加により、鉄原子の磁気モーメントが平均して 5 から 10% 増加し、結晶磁気異方性エネルギーが約 50% 増加し、キュリー温度 (キュリー点) が 200°C 上昇する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_3$ 膜は印加磁場により異方性が発現し、その磁気特性は $298\ \text{K}$ で残留磁束密度 $1.63\ \text{T}$, 保磁力 $35\ \text{kOe}$

e, キュリー温度 795 K であり、磁気記録媒体や、モータを含む小型磁気回路に応用できる磁気特性をもつ。

【0128】

上記のような残留磁束密度 1.5 T を超え、キュリー温度が 750 K を超える溶液を用いて作成した膜は、前記のような $Re_n(Fe, M)_mF_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、Fe は鉄、M は遷移元素、F はフッ素、n, m, l は正の数で $n < l < m$) で示される六方晶、菱面体晶、正方晶、斜方晶、立方晶などの結晶構造を有する主相であって、膜には主相のフッ素化合物を形成する際に成長する規則相あるいは不規則相のフッ化物または酸フッ化物、酸化物が形成され、鉄 - 鉄原子間に配置するフッ素原子及び鉄 - 鉄原子間に配置せず希土類元素や酸素と化合物を形成するフッ素原子あるいは希土類原子と鉄原子間への配置が認められ、一部の主相の界面では強磁性結合及び超交換相互作用が働くことが保磁力増加に寄与している。また、添加する Ti, V, Co, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Ge, As などの遷移元素 M の濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与し、鉄 (Fe) よりも少ないことが残留磁束密度確保のために望ましい。尚、前記 $Re_n(Fe, M)_mF_l$ には、不純物として酸素、水素、窒素、炭素、あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はなく、F のフッ素に代わって塩素やリン、硫黄を使用しても良い。

【実施例 34】

【0129】

鉄のターゲット上に SmF_3 及び Sm_2Fe_{17} チップを配置したターゲットをスパッタ装置内に設置した。装置内に Ar とフッ素の混合ガスを注入し、反応性スパッタリングを試みた。その結果、Ar - 2% F_2 ガスを使用し圧力 1 mTorr, 基板温度 250 °C、一方向に 30 kOe の磁場印加でスパッタした膜厚約 1 µm の Sm - Fe - F 膜には、 $SmFe_{24}F_3$ が成長していることを確認し、斜方晶および正方晶の成長を確認した。粒界や表面の一部に、 $SmOF$ 、 $Sm(O, F, C)$ や Fe_2O_3 , FeF_2 , FeF_3 などのフッ化物、酸フッ化物あるいは酸化物、炭化物、水素化物が粒径 0.1 から 100 nm で成長していた。 $SmFe_{24}F_3$ を多く成長させるために $SmFe_{24}F_3$ を安定化させる、Al, Ga, Ge, Co, Ti, Mg, Co, Mn, Cr, Nb, Cu, Bi, Pd, Pt, Sr, W, Ca などの遷移元素をターゲット上に鉄との合金チップとして一種または複数種配置し、0.001 から 1 at% の範囲で Sm - Fe - F 膜に添加する。作成した膜を 300 °C で熱処理することにより結晶粒を成長させ平均結晶粒径を 10 から 100 nm とした。500 °C よりも高温で熱処理すると $SmFe_{24}F_3$ の構造が変化し、粒界近傍のフッ化物や酸フッ化物が成長し、保磁力が低下する。基板材料の選択により容易磁化方向を基板面内あるいは基板に垂直な方向に配向した膜を作成できる。 $SmFe_{24}F_3$ の磁気特性は残留磁束密度 1.7 T, 保磁力 35 kOe, キュリー温度 820 K であり、磁気記録媒体や、MRAM などの磁気メモリーや磁気ヘッドの磁性膜、モータを含む小型磁気回路に応用できる磁気特性をもつ。

【0130】

上記のような残留磁束密度 1.6 T を超え、キュリー温度が 700 K を超えるスパッタリング膜は、前記のような $Re_n(Fe, M)_mF_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、Fe は鉄、M は遷移元素、F はフッ素、n, m, l は正の数で $n < 0.1 (n + m)$ 、Re 含有量が Re, Fe と M の和の 10 原子% 未満) で示される Fe リッチ化合物あるいは合金相であり、前記 Fe リッチ化合物は合金相が六方晶、菱面体晶、正方晶、斜方晶、立方晶などの結晶構造を有する主相であって、フッ素濃度に依存して異なる結晶構造をもち、膜には主相のフッ素化合物を形成する際に成長するフッ化物または酸フッ化物、酸化物及び bcc あるいは bct 構造の鉄や鉄フッ素二元合金相が形成され、鉄 - 鉄原子間に配置するフッ素原子及び鉄 - 鉄原子間に配置せず希土類元素や酸素と化合物を形成するフッ素原子が認められ、強磁性体での交換結合及びフェリ磁性体での超交換相互作用の両者にフッ素導入効果のいずれかが認められる。また、添加する Al, Ga, Ge, Co, Ti, Mg, Co, Mn, Cr, Nb, Cu, Bi, Pd, Pt, Sr, W, Ca などの遷移

元素Mの濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与する。尚、前記 $Re_n(Fe, M)_mF_l$ には、不純物として酸素、水素、窒素、炭素、ホウ素、あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はなく、Fのフッ素に代わって塩素、リン、硫黄、あるいはこれらの元素とフッ素との混合であっても良い。

【実施例35】

【0131】

鉄-50%マンガン合金をターゲットに用い、この合金ターゲットの上に $S m F_3$ チップ及び $S m M n$ チップを載せて、Arガスを用い、2 mTorrのガス圧、スパッタリング速度 $0.1 \mu m / 分$ で $S m F e_{11} M n_5 F_2$ 組成の合金膜を形成する。この合金膜を 1×10^{-6} Torrの真空中で磁場30 kOeを印加し500℃、1時間保持し、20℃まで急冷し、冷却中も磁場を印加する。急冷後の膜には、 $S m F e_{11} M n F$ 及び $S m F e M n_{11} F_2$ が成長し、前者が強磁性、後者がフェリ磁性を示す複合磁性材料が得られる。このような二種類の磁性相がいかに粒界あるいは界面には $S m F_3$ 、 $S m O F$ 、 $M n F_2$ 、 $F e F_2$ などの $S m F e_{11} M n F$ 及び $S m F e M n_{11} F_2$ とは格子定数や結晶構造が異なるフッ化物や酸フッ化物が成長する。 $S m F e_{11} M n F$ 及び $S m F e M n_{11} F_2$ に含有するフッ素原子の一部は侵入位置に配置し、結晶格子を膨張させ、前者では、磁気モーメントが増加しキュリー温度がフッ素導入により約250℃上昇する。また後者ではMnの原子サイトに依存する磁気モーメントの差が大きくなり、磁化が20%増加する。 $S m F e_{11} M n_5 F_2$ 組成の磁性膜の磁気特性は、磁場中冷却による上記二相間の交換結合の発現により、減磁曲線は冷却中の磁場方向に依存し、残留磁束密度1.3 T、保磁力35 kOeの高保磁力特性であった。

【0132】

このような残留磁束密度1.3 Tと保磁力25 kOeを満足できる材料として、以下のように記述できる。即ち、磁性相が $Re_u F e_v M_w F_a$ 及び $Re_x F e_y M_z F_b$ の少なくとも二相から構成され、ReがYを含む希土類元素、Feが鉄、MがMnやCrなどの遷移金属元素、Fがフッ素、u, v, w, a, x, y, z, bは正数であり、 $u < v$, $w < v$, $0 < x < z$, $y < z$, $w < z$ という条件で、かつフッ素原子の一部が鉄あるいはM原子を主とする格子内の侵入位置に配置しており、少なくとも二相間には磁気的な結合が存在する。磁気的な結合とは、前記磁場中冷却を採用した場合と無磁場冷却の場合とを比較して保磁力に0.5 kOe以上の差があることで確認可能であり、上記二相の成長には、フッ化物や酸フッ化物の粒界あるいは表面での成長を伴っており、フッ素濃度が粒界のフッ化物や酸フッ化物の方が主相よりも高い。このようなフッ素の導入による磁気的結合は他の磁気物性にも影響するため、硬質磁性材料だけでなく、磁気比熱を利用した磁気冷凍器の冷媒、磁気発電効果材料として応用可能である。

【0133】

尚、上記磁性相の $Re_u F e_v M_w F_a$ あるいは $Re_x F e_y M_z F_b$ のいずれか一相のみから主相が構成される場合でも硬質磁気特性を示し、磁石材料として各種磁気回路に適用できる。またこれらの主相には、u, v, w, a, x, y, z, bを制御することにより電子状態が大きく変化することに伴い、磁気抵抗効果、磁気歪効果、熱電効果、磁気冷凍効果、磁気発熱効果、磁界誘起構造相転移あるいは超伝導特性を示す。

【実施例36】

【0134】

厚さ2 μm の鉄箔を水素ガス中で加熱還元し、表面の酸化物を除去する。この鉄箔にフッ素イオンを150℃の温度で注入する。注入量は $1 \times 10^{16} / cm^2$ である。注入後の鉄箔には格子定数 $0.2865 \sim 0.295$ のbccあるいはbct構造が確認でき、最表面よりも箔体中心部または内部においてフッ素濃度が高く、格子体積も大きい傾向を示した。この注入により鉄箔の飽和磁化は約5%増加する。この飽和磁化の増加はフッ素原子が体心立方格子の四面体あるいは八面体位置に侵入するためである。さらにこのフッ素注入鉄箔に $S m F_3$ 組成物が膨潤されたアルコール溶液を10 nmの膜厚で塗布乾燥後、400℃で5時間熱処理し、Sm及びフッ素を拡散させる。Sm及びフッ素が鉄箔中心部まで

拡散し、異方性が増加する。鉄箔には bcc の鉄、 bct の鉄及び $Sm_2Fe_{17}F$ が成長し、フッ素が鉄及び Sm_2Fe_{17} の格子間侵入位置あるいは置換位置に配置し、その結果、格子歪みが増加し、面間隔が増加していることを X 線回折パターンのピーク位置やピーク幅から確認した。

【0135】

また電子顕微鏡の観察より、粒界の一部にフッ化物や酸フッ化物が母相の平均粒径よりも小さい粒径で成長していることを確認した。前記 bcc や bct の鉄の格子よりも、 $Sm_2Fe_{17}F$ のフッ素導入による格子体積の膨張量が大きく、格子体積も大きい。この格子体積の増大に伴い、鉄原子の磁気モーメントの増大、磁気異方性エネルギーの増大、キュリー温度の上昇が磁化測定及び磁化の温度依存性の測定から明らかになった。このよう

10

【実施例37】

【0136】

Sm_2Fe_{17} 粉を粒径約 $1\mu m$ に粉碎し、500 において水素気流中で還元する。酸化物が除去された Sm_2Fe_{17} 粉を磁場 $10kOe$ 中で $0.5t/cm^2$ の圧力を付加し、仮成形体を作成する。仮成形体の隙間に $SmF_{3.1}$ 組成物が膨潤したアルコール溶液を含浸させる。この含浸処理により Sm_2Fe_{17} 粉表面には SmF 系非晶質膜が形成させる。これを水素気流中で加熱乾燥させ、酸化を抑えながら非晶質膜の一部を結晶化させる。さらに水素気流中で電磁波を照射し、フッ化物を発熱させることにより Sm_2Fe_{17} 粉表面を

20

【0137】

上記のような残留磁束密度 $1.6T$ 、キュリー温度が $700K$ を超える成形体は、前記のような $Re_n(Fe, M)_mF_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、 Fe は鉄、 M は遷移元素、 F はフッ素、 n, m, l は正の数で $n < 0.11(n+m)$ 、 Re 含有量が Re, Fe と M の和を 100% とした時の 11 原子%未満) で示される Fe リッチ化合物あるいは合金相であり、前記 Fe リッチ化合物は合金相が六方晶、菱面体晶、正方晶、斜方晶、立方晶などの結晶構造を有する主相であって、フッ素濃度に依存して異なる結晶構造をもち

30

【0138】

このような構造変化を抑制するためには添加元素を使用することが有効である。添加可能な $Al, Ga, Ge, Co, Ti, Mg, Co, Mn, Cr, Nb, Cu, Pd, Pt, Bi, Sr, W, Ca$ などの遷移元素 M の濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与する。尚、前記 $Re_n(Fe, M)_mF_l$ には、不純物として酸素、水素、窒素、炭素、ホウ素、あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はなく、 M や Re 元素の一部は粒界や表面に偏在化し、 F のフッ素に代わって塩素、リン、硫黄、あるいはこれらの元素とフッ素との混合であっても良い。また、上記強磁性フッ化物で使用している鉄の代わりに Co を使用した $Re_n(Co, M)_mF_l$ (ここで Re は Y を含む希土類元素、 Co はコバルト、 M は一種類以上の遷移元素、 F はフッ素、 n, m, l は正の数で $n < 0.11(n+m)$ 、 Re 含有量が Re, Co と M の和を 100% とした時の 11 原子%未満) で示され

40

50

るＣｏリッチ化合物あるいは合金相においてもフッ素導入による保磁力増加，磁化増加あるいはキュリー温度上昇のいずれかの効果が得られる。

【実施例３８】

【０１３９】

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉を粒径約 $0.5\ \mu\text{m}$ に粉碎し、 500°C においてアンモニア気流中で還元する。酸化物が除去され、表面の一部が窒化した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉を磁場 $10\ \text{kOe}$ 中で $0.5\ \text{t}/\text{cm}^2$ の圧力を付加し、仮成形体を作成する。仮成形体の隙間に $\text{PrF}_{3.1}$ 組成物が膨潤したアルコール溶液を含浸させる。この含浸処理により $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.3}$ 粉表面には PrF 系非晶質膜が形成させる。これを水素気流中で加熱乾燥させ、酸化を抑えながら非晶質膜の一部を結晶化させる。さらに水素気流中で電磁波を照射し、フッ化物を発熱させることにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉表面をフッ化する。フッ化中に圧力を印加して高密度成形体を作成でき、一部 Pr と Sm の交換反応が拡散により進行する。磁粉表面には PrF_3 や PrOF ， Pr_2O_3 が成長し、磁粉内の結晶粒外周部には $(\text{Sm}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_{1.3}$ が成長する。結晶粒中心部は外周部よりもフッ素濃度及び Pr 濃度が低く、格子定数も小さく、単位胞あるいは格子体積は結晶粒外周部よりも内周部の方が平均的に小さくなる傾向を示す。結晶粒界あるいは表面の一部には、上記希土類元素を含有するフッ化物や酸フッ化物，酸化物以外に、 bcc ， bct あるいは fcc 構造の Fe ， $\text{Fe}-\text{F}$ ，またはこれらの鉄基合金に微量の希土類元素や窒素，炭素，酸素などを含有する相が成長する。これらの Fe 基合金の格子定数は前記母相の $(\text{Sm}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{F})_{1.3}$ よりも小さく、格子体積も Fe 基合金の方が母相よりも小さい。

【０１４０】

磁粉の磁気特性は、残留磁束密度 $190\ \text{emu}/\text{g}$ ，保磁力 $25\ \text{kOe}$ ，キュリー温度 $730\ \text{K}$ であり、モータを含む小型磁気回路に応用できる磁気特性をもつため、表面磁石モータ、埋め込み磁石モータ、極異方性磁石モータ、ラジアルリング磁石モータ、アキシヤルギャップ磁石モータ、リニア磁石モータなどの磁石モータに適用できる。上記のような残留磁束密度 $190\ \text{emu}/\text{g}$ 、キュリー温度が $700\ \text{K}$ を超える磁粉は、前記のような $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m(\text{N}, \text{F})_l$ （ここで Re は Y を含む希土類元素、 Fe は鉄、 M は遷移元素、 N は窒素、 F はフッ素、 n, m, l は正の数で $n < 0.11(n+m)$ 、 Re 含有量が Re ， Fe と M の和を 100% とした時の 11 原子％未満）で示される Fe リッチ化合物あるいは合金相であり、前記 Fe リッチ化合物は合金相が六方晶，菱面体晶，正方晶，斜方晶，立方晶などの結晶構造を有する主相であって、フッ素濃度に依存して異なる結晶構造及び規則・不規則構造をもち、成形体には主相のフッ素化合物を形成する際に成長するフッ化物または酸フッ化物，酸化物及び bcc あるいは bct や fcc 構造の鉄や鉄フッ素二元合金相が形成され、鉄-鉄原子間に配置するフッ素原子及び鉄-鉄原子間に配置せず希土類元素や酸素と化合物を形成するフッ素原子が認められ、強磁性体での電子状態密度の分布変化による交換結合にフッ素導入効果が認められ、フッ素濃度が粒中心よりも粒外周側の方が平均的に高く、格子体積も粒の外周側の方が中心部よりも大きい傾向がある。 $n = 0.11$ になると希土類元素濃度が高くなり、材料の原料費が高価となるとともに、残留磁束密度が低下する。最適な n は $0.01 < n < 0.11$ である。 $n = 0.01$ の場合には保磁力が減少し残留磁束密度も低下する。この材料では粒外周側において磁気異方性が大きいことから、磁区構造の磁壁幅に違いがみられる。主相の窒素含有フッ化物は 650°C 以上に加熱すると、一部の結晶粒は構造を変えて、より安定なフッ化物や窒化物と鉄合金相になる。

【０１４１】

このような構造変化を抑制するためには添加元素を使用することが有効である。添加可能な Al ， Ga ， Ge ， Co ， Ti ， Mg ， Cu ， Mn ， Cr ， Nb ， Bi ， Sr ， W ， Ca などの遷移元素 M の濃度は、結晶構造の安定性向上に寄与する。尚、前記 $\text{Re}_n(\text{Fe}, \text{M})_m(\text{N}, \text{F})_l$ には、不純物として酸素，水素，炭素，ホウ素、あるいは微量金属不純物が含有していても特性上の問題はなく、一部の M 元素は粒界や表面に偏在化している。 F のフッ素に代わって塩素，リン，硫黄、あるいはこれらの元素とフッ素との

混合であっても良い。

【実施例 3 9】

【0 1 4 2】

$\text{Sm}_{2.1}\text{Fe}_{17}$ の合金を真空溶解によって作成し水素粉碎することで粒径約 $10\ \mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉を得る。この粉末を CaH_2 及び NH_4F を分解させたガス中で 300°C に加熱し、5 時間保持する。この熱処理により、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{0.1-3}$ が成長する。この $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{0.1-3}$ を加熱成形装置の金型に挿入し、 400°C で $3\ \text{t}/\text{cm}^2$ の荷重で押し出し加工する。加熱成形中に粉が塑性変形することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{0.1-3}$ の配向方向がそろい、異方性の高い磁性体あるいは磁粉が得られる。 CaH_2 及び NH_4F を分解させたガス中で加熱する代わりに SmF_3 の平均径 $10\ \text{nm}$ の粉とアルコールとの混合スラリーを使用してメカニカルアロイにより $\text{Sm}_{2.1}\text{Fe}_{17}$ 表面から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{0.1-3}$ を成長できる。異方性磁粉を用いて有機樹脂材料と混合し磁場中加熱圧縮成形した結果、樹脂 20 体積 % で、残留磁束密度 $1.3\ \text{T}$ 、保磁力 $25\ \text{kOe}$ の圧縮成形ボンド磁石を得ることができる。このようなボンド磁石は、樹脂バインダを無機バインダである MgF_2 などのフッ化物にすることでさらにバインダ材の体積を少なくすることができ、残留磁束密度やエネルギー積が増加する。

【0 1 4 3】

前記ボンド磁石の磁気特性を満足する磁粉の主相組成は $\text{Re}_x\text{Fe}_y\text{F}_z$ (Re は Y を含む希土類元素、 Fe は鉄、 F はフッ素、 x, y, z は正数で $y > (x + z)$) であり、フッ素原子の一部が主相の侵入位置に配置し、粒界または表面の一部に bcc あるいは bct 構造のフッ素含有鉄、及び SmOF などの酸フッ化物、 SmF_3 、 FeF_2 などのフッ化物あるいは Fe_2O_3 、 SmO_2 などの非磁性あるいはフェリ磁性の酸化物または水素化物が成長しており、フッ素濃度は前記酸フッ化物あるいはフッ化物で最も高く、主相の格子体積は bcc や bct の鉄フッ素合金よりも大きく、磁石を構成する結晶粒あるいは磁粉に a 軸あるいは c 軸方向に配向性があり、前記主相の体積がボンド磁石全体の 30 % 以上で望ましくは 50 % から 90 % にすることで、高残留磁束密度を実現でき、フッ化の際にフッ化アンモニウム以外にもフッ素を含有する種々のガスを使用できる。前記ボンド磁石用磁粉を構成する主相は $\text{Re}_x\text{Fe}_y\text{F}_z$ の基本組成以外に、 Re_xMyF_z (Re は Y を含む希土類元素、 M は Co 、 Fe と Co の合金、 F はフッ素やフッ素と炭素や窒素、酸素、硼素、塩素、リン、硫黄、水素との混合あるいは塩素、 x, y, z は正数で $y > (x + z)$) であって良い。

【実施例 4 0】

【0 1 4 4】

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相とする焼結磁石を粉碎し、粉末径 3 から $10\ \mu\text{m}$ の磁粉を作成し、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の FeF_2 粉がアルコールと混合されたスラリーと混合し、フッ化物でコートされたステンレスボールによりメカニカルアロイを実施する。メカニカルアロイの後、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粉の表面の一部はフッ化され、さらに 300°C の熱処理により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{F}$ 相及び bcc あるいは bct の鉄が成長し、メカニカルアロイ直後よりもキュリー温度が上昇し、残留磁束密度が増加する。磁束密度の増加は、上記メカニカルアロイ (メカニカルアロイング) 及びその後の熱処理により、キュリー点の高い $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{F}$ 相が鉄を伴って成長するためである。

このような強磁性相以外に、粉の表面には FeF_3 、 NdF_3 、 NdF_2 などのフッ化物や NdOF 、 $(\text{Nd}, \text{Fe})\text{OF}$ などの酸フッ化物あるいは Nd_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などの酸化物が成長する。強磁性相は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_x$ ($x = 0.01$ から 2) 及び鉄であり、これらの一部の強磁性相間には強磁性結合が働き、残留磁束密度を増加させる。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{F}$ のフッ素濃度は、メカニカルアロイ後の熱処理時にフッ化アンモニウム、フッ素、フッ化水素などフッ素を含有するガスに粉を曝すことにより増加し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{2-3}$ が粉表面に成長しキュリー温度が $710\ \text{K}$ に上昇する。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に磁氣的に結合して $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ よりもキュリー温度が高くかつ磁気異方性が大きい硬質磁性相を成長させることにより、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁化反転の抑止、熱減磁の低減に

寄与し、重希土類元素を添加せずに耐熱性を高めることが可能であり、粉末中心が軟磁気特性の鉄リッチ相でその外周側に磁気異方性が高くキュリー温度の高い硬質磁性材料を成長させ鉄リッチ相と硬質磁性材料間に磁氣的な結合を付加することで、希土類元素の使用量を削減できる硬質磁性材料を作成可能である。すなわち、純鉄よりも高い磁束密度を示すフッ素を含有する鉄フッ素合金粉の表面に軽希土類フッ化物を溶液処理により成長させ、水素あるいはフッ素含有ガス中熱処理により、フッ素及び軽希土類元素を拡散させ、 $Re_xFe_yF_z$ (Re は軽希土類元素、 Fe は鉄、 F はフッ素、 x, y, z は正数で $y > (x + z)$) および酸フッ化物を粉の外周側に成長させることができ、残留磁束密度 1.8 T の磁石材料が得られる。

【0145】

本実施例のように結晶構造及び組成が異なる複数の強磁性相間に強磁性結合を付与させて磁気特性を向上でき、少なくとも一つの強磁性相にフッ素が含有し、フッ素濃度は結晶粒の中で濃度勾配があり、一部のフッ素原子は希土類元素と鉄との化合物を形成し、一部のフッ素原子は鉄中に配置しており、フッ素の高い電気陰性度のために電子の状態密度分布や電場勾配に偏りが生じ、磁気特性や電気特性などの物性値が変化し、磁気特性を向上させており、残留磁束密度 1.8 T を実現している。このような磁気物性の変化に対応して、内部磁場や低温での磁気変態、磁気抵抗効果、磁気発熱効果、磁気吸熱効果、超電導特性にフッ素の導入効果が表れる。

【実施例 41】

【0146】

純度 99.9% で Sm_2Fe_{17} の合金ターゲットを作成し、ターゲットの片面を水冷し、片側をスパッタする。スパッタリング時に $Ar - 2\% SF_6 - 1\% F_2$ ガスを使用し、到達真空度 1×10^{-5} Torr、スパッタ中ガス圧 1 mTorr で 10 nm / 分の速度で MgO (100) 基板上に基板温度 250 °C で膜形成した。スパッタ前に基板表面は洗浄及び逆スパッタにより清浄化している。作成した膜組成は $Sm_2Fe_{17}F_2$ であり、 Sm_2Fe_{17} 膜よりも格子定数が増加し、キュリー温度や飽和磁束密度、及び磁気異方性エネルギーの増加が見られた。また $Sm_2Fe_{17}F_2$ 膜の配向性は基板温度や膜形成速度に依存するが、上記条件では c 軸配向の膜が得られ、面内に磁化容易軸を有していた。 MgO 基板に $Sm_2Fe_{17}F_2$ がエピタキシャル成長しているが、この膜を 400 °C で 1 時間加熱すると、 SmF_3 やフッ素を含有する bcc あるいは bct 構造の鉄が成長することを XRD パターンにより確認した。フッ素を含有する上記 bcc あるいは bct 構造の鉄は、純鉄の飽和磁化よりも 1 から 20 % 高いため、これらのフッ素含有強磁性鉄と主相であるフッ素化合物との間に強磁性結合をもたせることにより、残留磁束密度を高くすることが可能である。

【0147】

このようなフッ素含有鉄は準安定相であり加熱すると FeF_2 に変化するが、準安定相を高圧まで安定にするために、格子定数が 5.4 から 5.9 nm の酸フッ化物と接触して構造を安定化させること、炭素や窒素を添加して安定化すること、bcc を伴って成長させることなどが有効な手段である。このような手段により、フッ素含有鉄は 400 °C で構造変化を起こしにくくなる。上記 MgO 基板に成長した $Sm_2Fe_{17}F_2$ 膜は、400 °C で 1 時間熱処理し、磁気特性は、残留磁束密度 1.55 T、保磁力 26 kOe である。スパッタ中のガス圧を高くして $Sm_2Fe_{17}F_{2.5}$ を形成し、450 °C の熱処理を施すことで、平均粒径 50 nm の膜が形成でき、粒界の一部にフッ化物や bcc 及び bct 構造の鉄が成長し、残留磁束密度 1.60 T、保磁力 31 kOe の高保磁力膜が得られた。

【0148】

このような残留磁束密度 1.4 T 以上、保磁力 20 kOe を超える材料は上記 $Sm_2Fe_{17}F_2$ 以外にも類似する次のような材料で確認している。即ち、主相の強磁性相が 1 種以上 $Re_xFe_yF_z$ (Re は Y を含む希土類元素、 Fe は鉄、 F はフッ素、 x, y, z は正数で $y > (x + z)$) で示される組成で磁粉または結晶粒に形成されており、フッ素原子の一部が主相の侵入位置に配置し、粒界または表面の一部に bcc あるいは bct 構造のフッ素含有鉄、及び $SmOF$ などの酸フッ化物、 SmF_3 、 FeF_2 などのフッ化物ある

10

20

30

40

50

いは Fe_2O_3 , SmO_2 などの非磁性あるいはフェリ磁性, 反強磁性などの酸化物が成長しており、フッ素濃度は前記酸フッ化物あるいはフッ化物で最も高く、主相の格子体積は bcc や bct の鉄フッ素合金よりも大きく、磁石を構成する結晶粒あるいは磁粉に a 軸あるいは c 軸方向に配向性がある材料で上記磁気特性を実現できる。尚 F はフッ素の代わりに、フッ素やフッ素と炭素や窒素, 酸素, 硼素, 塩素, リン, 硫黄, 水素との混合あるいは塩素であって良く、フッ素や塩素を含有する種々のガス種を利用できる。

【符号の説明】

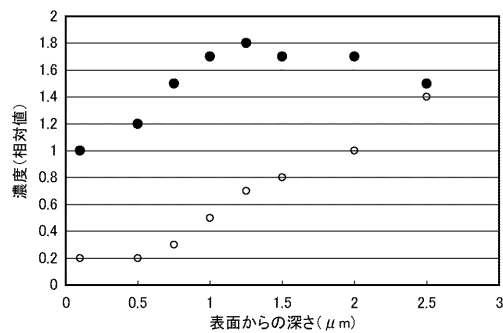
【 0 1 4 9 】

- 2 固定子
- 4 ティース
- 5 コアバック
- 7 コイル挿入位置
- 8 コイル
- 9 先端部
- 10 回転子挿入部
- 100 回転子

10

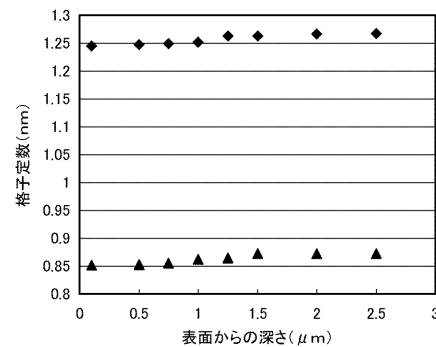
【図 1】

図 1



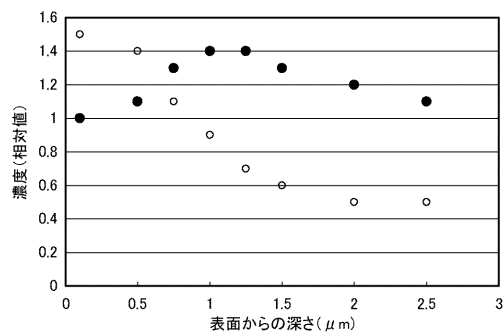
【図 3】

図 3



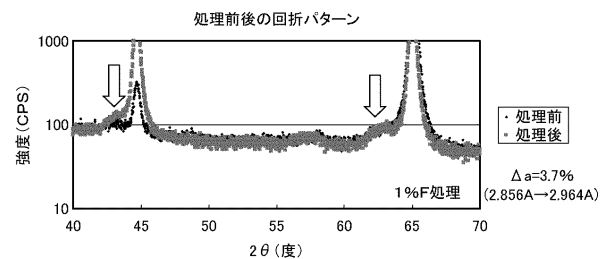
【図 2】

図 2

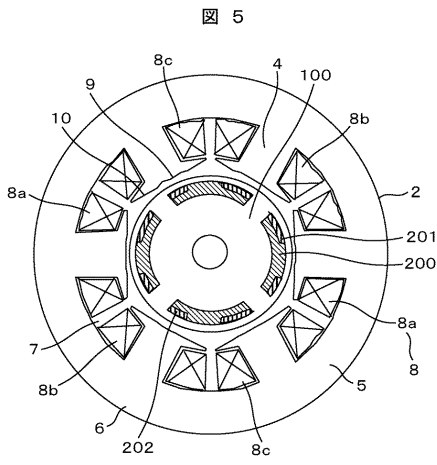


【図 4】

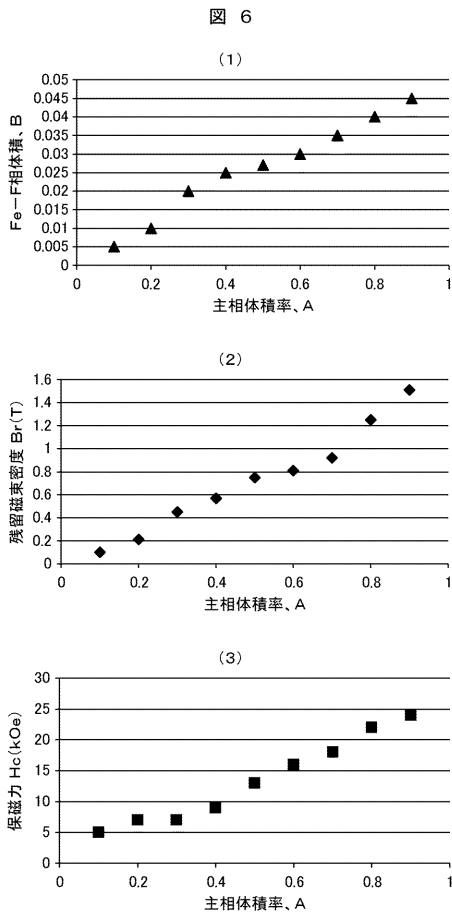
図 4



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 啓幸

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地
所内

株式会社 日立製作所 基礎研究

審査官 高橋 克

(56)参考文献 特開2005-209669(JP,A)
特開2007-194599(JP,A)
特開2008-060183(JP,A)
特開2001-093713(JP,A)
特開平10-312918(JP,A)
特開2010-267637(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 1/00 - 1/117
C01G 49/00
H02K 1/27
H02K 15/03