(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2014-47366 (P2014-47366A)

(43) 公開日 平成26年3月17日(2014.3.17)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード (参考) |
|--------------|-------|-----------|---------|-------|------|-------------|
| C22C | 38/00 | (2006.01) | C 2 2 C | 38/00 | 303D | 4 E O O 4 |
| HO1F | 1/055 | (2006.01) | HO1F | 1/04 | A | 5 E O 4 O |
| C21D | 6/00 | (2006.01) | C 2 1 D | 6/00 | В | |
| B22D | 11/06 | (2006.01) | B 2 2 D | 11/06 | 360B | |

審査請求 未請求 請求項の数 12 OL (全 16 頁)

| (21) 出願番号 | 特願2012-188807 (P2012-188807) |
|-----------|------------------------------|
| (22) 出願日 | 平成24年8月29日 (2012.8.29) |

(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

(74)代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

(74) 代理人 100155000

弁理士 喜多 修市

(72) 発明者 鈴木 啓幸

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17

号 日立金属株式会社磁性材料研究所内

F ターム(参考) 4E004 DB02 TA03

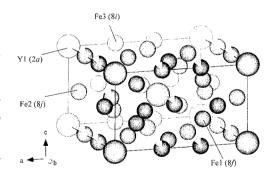
(54) 【発明の名称】強磁性合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】構成元素の一部を他の元素に置換することによって生じる問題を解決できる新たな強磁性合金およびその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のY-Fe系強磁性合金は、体心正方晶 $ThMn_{12}$ 型結晶構造を有するY-Fe系強磁性化合物を含むY-Fe系強磁性合金であって、前記Y-Fe 系強磁性化合物は、Feの占有サイトで原子欠損が生じている二元系強磁性化合物である。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項1】

体心正方晶 T h M n ₁₂型結晶構造を有する Y - F e 系強磁性化合物を含む Y - F e 系強磁性合金であって、

前記 Y - F e 系強磁性化合物は、F e の占有サイトで原子欠損が生じている二元系強磁性化合物である、 Y - F e 系強磁性合金。

【 請 求 項 2 】

体心正方晶 T h M n ₁₂型 結晶構造を有し、 F e の占有サイトで原子欠損が生じている前記 Y - F e 系強磁性化合物以外に、

CaCu₅型結晶構造を有するYFe₅、TbCu₇型結晶構造を有するYFe₇、および、YFe₅とYFe₇との間の構造を有する化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を含有する請求項1に記載のY-Fe系強磁性合金。

【請求項3】

前記 Y - F e 系強磁性合金の組成を $Y F e_x$ とするとき、 1 0 < x < 1 6 を満たしている請求項 1 または 2 に記載の Y - F e 系強磁性合金。

【請求項4】

前記 Y - F e 系強磁性化合物を質量比率で全体の 1 0 %以上含んでいる請求項 1 から 3 のいずれかに記載の Y - F e 系強磁性合金。

【請求項5】

前記 Y - F e 系強磁性化合物は Y F e ₁₂₋ (は正の数)で表される、請求項 1 から 4 のいずかに記載の Y - F e 系強磁性合金。

【請求項6】

0 < 1 . 4 が成立する請求項 5 に記載の Y - F e 系強磁性合金。

【請求項7】

体心正方晶 T h M n ₁₂型結晶構造を有する前記 Y - F e 系強磁性化合物以外に、 Y ₂ F e ₁₇および / または - F e を含有する、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の Y - F e 系強磁性合金。

【請求項8】

前記 Y - F e 系強磁性化合物は、室温において、 a 軸 0 . 8 4 1 n m ~ 0 . 8 4 6 n m 、 c 軸 0 . 4 7 8 n m ~ 0 . 4 8 4 n m の格子定数を有する、請求項 1 から 7 のいずれか に記載の Y - F e 系強磁性合金。

【請求項9】

原子欠損が生じているFe占有サイトは、8iサイトを含む請求項1から8のいずれかに記載のY-Fe系強磁性合金。

【請求項10】

YおよびFeを含有する二元系合金を用意する工程Aと、

前記二元系合金から、体心正方晶ThMn₁₂型結晶構造を有するY-Fe系強磁性化合物を含むY-Fe系強磁性合金を形成する工程Bと、を含み、

工程 B において、前記 Y - F e 系強磁性化合物における F e の占有サイトで原子欠損を生じさせる、 Y - F e 系強磁性合金の製造方法。

【請求項11】

前記工程 B は、前記二元系合金の溶湯を形成し、前記溶湯を急冷して凝固させる冷却工程を含む、請求項 1 0 に記載の Y ・ F e 系強磁性合金の製造方法。

【請求項12】

前記工程Bは、前記冷却工程の後、前記凝固された二元系合金を加熱する熱処理工程を含む、請求項10または11に記載のY-Fe系強磁性合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本願は、強磁性合金およびその製造方法に関する。

20

10

30

40

【背景技術】

[0002]

近年、希土類元素の含有量を低減した磁石の開発が求められている。本明細書における 希土類元素とは、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、およびランタノイドから なる群から選択された少なくとも1つの元素である。ここで、ランタノイドとは、ランタ ンからルテチウムまでの15の元素の総称である。

[0003]

含有する希土類元素の組成比率が相対的に小さな強磁性合金として、体心正方晶のThMn $_{12}$ 型結晶構造を有するRFе $_{12}$ (Rは希土類元素の少なくとも1種)が知られている。しかし、RFе $_{12}$ には、結晶構造が熱的に不安定であるという問題がある。

[0004]

RFe $_{12}$ における結晶構造の安定性を高めるため、特許文献 1 は、Fe元素の一部を構造安定化元素 M (M = T i 、 V 、 C r 、 M n 、 M o 、 W 、 A 1 、 S i)で置換することを教示し、特許文献 2 は、 R 元素の一部を構造安定化元素 T (T = Z r 、 H f 、 B i 、 S n 、 I n 、 P b から選ばれた 1 種または 2 種以上の元素)で置換することを教示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

[00005]

【特許文献 1 】特開平 1 - 1 7 5 2 0 5 号公報

【特許文献2】特開平4-322405号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

特許文献1の強磁性合金では、Fe元素の一部を他の元素と置換することにより、磁気モーメントの低下および結晶格子の拡大が生じ、飽和磁束密度が低下するという問題がある。また、特許文献2の強磁性合金では、希土類元素Rの一部を希土類元素Rよりも小さい原子Zr、Hf、Bi、Sn、In、Pbの少なくとも1種で置換することにより、磁気モーメントの低下と希土類元素由来の磁気異方性の低下が生じるという問題がある。このように、従来の方法では十分な磁気特性を発現する低希土類組成の強磁性合金を作製することができなかった。

[0007]

本発明の実施形態は、構成元素の一部を他の元素に置換することによって生じる問題を解決できる新たな強磁性合金およびその製造方法を提供することができる。

【課題を解決するための手段】

[0008]

本発明のY-Fe系強磁性合金は、体心正方晶ThMn₁₂型結晶構造を有するY-Fe系強磁性化合物を含むY-Fe系強磁性合金であって、前記Y-Fe系強磁性化合物は、Feの占有サイトで原子欠損が生じている二元系強磁性化合物である。

[0009]

ある実施形態において、さらに、 $CaCu_5$ 型結晶構造を有する YFe_5 、 $TbCu_7$ 型結晶構造を有する YFe_7 、および、 YFe_5 と YFe_7 との間の構造を有する化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物を含有する。

[0010]

ある実施形態において、前記 Y - F e 系強磁性合金の組成を Y F e $_{\rm x}$ とするとき、 1 0 < x < 1 6 を満たしている。

[0011]

ある実施形態において、前記 Y - F e 系強磁性化合物を質量比率で全体の 1 0 %以上含んでいる。

[0012]

ある実施形態において、前記Y-Fe系強磁性化合物はYFe₁₂₋ (は正の数)で

10

20

30

40

表される。

[0013]

ある実施形態において、0 < 1.4が成立する。

[0014]

ある実施形態において、体心正方晶 T h M n $_{12}$ 型結晶構造を有する前記 Y - F e 系強磁性化合物以外に、 Y $_2$ F e $_{17}$ および / または - F e を含有する。

[0015]

ある実施形態において、前記 Y - F e 系強磁性化合物は、室温において、 a 軸 0 . 8 4 1 n m ~ 0 . 8 4 6 n m 、 c 軸 0 . 4 7 8 n m ~ 0 . 4 8 4 n m の格子定数を有する。

[0016]

ある実施形態において、原子欠損が生じている Fe占有サイトは、8iサイトを含む。

[0017]

本発明のY-Fe系強磁性合金の製造方法は、YおよびFeを含有する二元系合金を用意する工程Aと、前記二元系合金から、体心正方晶ThMn₁₂型結晶構造を有するY-Fe系強磁性化合物を含むY-Fe系強磁性合金を形成する工程Bとを含み、工程Bにおいて、前記Y-Fe系強磁性化合物におけるFeの占有サイトで原子欠損を生じさせる。

[0018]

ある実施形態において、前記工程Bは、前記二元系合金の溶湯を形成し、前記溶湯を急冷して凝固させる冷却工程を含む。

[0019]

ある実施形態において、前記工程Bは、前記冷却工程の後、前記凝固された二元系合金を加熱する熱処理工程を含む。

【発明の効果】

[0020]

本発明の実施形態によれば、構成元素の一部を他の元素に置換したRFe₁₂よりも高い 飽和磁束密度を実現することが可能な二元系強磁性化合物が提供される。

【図面の簡単な説明】

[0021]

【図1】Y-Fe系強磁性合金における各相の生成比率とロール周速度との関係を示すグラフである。

【図2】Y-Fe系強磁性合金におけるThMn₁₂型強磁性化合物の比率とY-Fe系強磁性合金の組成比率との関係を示すグラフである。

【図3】超急冷薄帯(I)および超急冷薄帯(II)の粉末X線回折パターンを示すグラフである。

【図4】ThMn₁₂型強磁性化合物の結晶構造を模式的に示す斜視図である。

【図5】ThMn₁₂型強磁性化合物の室温の格子定数とY-Fe系強磁性合金の組成比率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

[0022]

前述したように、 $ThMn_{12}$ 型結晶構造を有する RFe_{12} では、 RFe_{12} の熱的安定性を高めるため、Fe原子の一部、あるいはR原子の一部を他の元素(構造安定化元素)で置換することが提案されている。前者の<math>Fe原子の一部を置換する元素は、「<math>Fe サイト置換型元素(M)」、また、後者のR原子の一部を置換する元素は、「R サイト置換型元素(T)」と呼ぶことができる。

[0 0 2 3]

Feサイト置換型元素の存在は、置換に伴うFe原子の減少量以上にRFe₁₂の磁気モーメントを低下させる。これは、RFe₁₂では3dのアップスピンバンドが既に占有されているために、Feサイト置換型元素でFeサイトの一部を置換するとダウンスピンバンドに電子が占有され不対電子が減少することによるものである。また、例えばMoなど、その割合が増加すると、強磁性磁気構造から傾角磁気構造へと変化するFeサイト置換型

10

20

30

40

元素もある。そのような変化が生じると、RFe₁₂の磁化も減少する。さらに、Feサイト置換型元素またはRサイト置換型元素の種類により多少異なるが、元素置換量の増加に伴って概して結晶格子は拡大する傾向にあり、仮に単位結晶格子あたりの磁化が同じでも、実用上重要な値である体積当たりの磁化も減少する。一方、特許文献 2 に示されたようなRサイト置換型元素はRFe₁₂の磁気異方性の著しい低下を誘発する。

[0024]

本発明者は、第三元素の導入なしで熱的に安定したThMn₁₂型構造を形成できれば、高性能な磁石材料の母相として機能するはずであると考え、本発明を想到するに至った。本発明者は、希土類元素としてY(イットリウム)を選択したところ、原子欠損を生じさせることができ、第三元素を導入せずに高い熱安定性を獲得することを実現できることを見出した。元素置換を伴わないでThMn₁₂型構造の熱的安定化を図ることができるため、元素置換による飽和磁束密度の低下を避けることが可能になる。

[0025]

本開示のY-Fe系強磁性合金は、体心正方晶ThMn₁₂型結晶構造を有するY-Fe系強磁性化合物を含む。Y-Fe系強磁性化合物は、Feのサイトで原子欠損が生じている二元系強磁性化合物である。

[0026]

Y-Fe 系強磁性合金には、体心正方晶 $ThMn_{12}$ 型結晶構造を有し、Fe のサイトで原子欠損が生じている Y-Fe 系強磁性化合物以外に、 $CaCu_5$ 型結晶構造を有する YFe_5 、 $TbCu_7$ 型結晶構造を有する YFe_7 、および、 YFe_5 と YFe_7 との間の構造を有する化合物からなる群からから選ばれる 1 種以上の化合物が含有され得る。 YFe_7 は、 YFe_5 の結晶において Y を Fe 原子ペアでランダムに置換した構造を有している。 YFe_5 と YFe_7 の間の構造とは、ランダムな度合いが異なる構造を指す。本明細書ではこれらの化合物を Y-Fe 系強磁性中間化合物と総称する。Y-Fe 系強磁性中間化合物は、後述の通り、熱処理によって Y-Fe 系強磁性化合物に変化したり、熱処理による Y-Fe 系強磁性化合物の生成に寄与する。

[0027]

ある実施形態において、Y - F e 系強磁性合金の組成をY F e x とするとき、1 0 < x < 1 6 が成立している。Y - F e 系強磁性合金は、Y - F e 系強磁性化合物を質量比率で全体の10%以上含み得る。このようなY - F e 系強磁性化合物は、F e のサイトで原子欠損が生じているため、Y F e ₁₂ (は正の数)で表され、ある実施形態では、0 < 1 . 4 が成立する。Y - F e 系強磁性合金には、Y - F e 系強磁性化合物、Y - F e 系強磁性中間化合物以外に、不規則型Y ₂ F e ₁₇および / または - F e が含有され得る

[0028]

上記のYFe₁₂ (は正の数)における は、原子欠損の量を表している。原子欠損の導入は、例えば合金溶湯を急冷して凝固させる非平衡プロセス(急冷凝固法)を採用することによって可能である。合金溶湯を急冷するときの冷却速度を調整することなどにより、結晶中に導入される原子欠損の量を制御できることも確認した。また、Y-Fe系強磁性化合物は、従来の元素置換型のThMn₁₂型結晶構造を有する化合物よりも大きな飽和磁束密度を有するだけではなく、Fe格子由来の1軸磁気異方性を示すことも確認した。

[0029]

以下、本開示における実施形態を説明する。

[0030]

[基本組成]

本発明の実施形態におけるY-Fe系強磁性合金は、その全体が、原子欠損を有する二元系のY-Fe系強磁性化合物によって構成されている必要は無い。すなわち、Y-Fe系強磁性合金の一部が、Y-Fe系強磁性化合物YFe₁₂ (は正の数)によって占められ、他の部分がY-Fe系強磁性中間化合物や不規則型Y₂Fe₁₇および/または

10

20

30

40

- Feによって占められていても良い。 さらに、これら以外の同定できない相が含まれていてもよい。これら複数の相を含む Y - Fe系強磁性合金の組成を全体として Y Fe $_x$ (平均組成)で表現するとき、ある実施形態では 1 0 < x < 1 6 が成立している。すなわち、 Y - Fe系強磁性合金の平均組成を示す Y Fe $_x$ における組成比率 x そのものは、 1 2 よりも小さい値を持つ必要は無い。混乱を避けるため、体心正方晶 T h M n $_{12}$ 型結晶構造を有し、かつ、原子欠損が生じている Y Fe $_{12}$ を Y - Fe 系強磁性「化合物」と呼び、このような強磁性化合物を含む合金を Y - Fe 系強磁性「合物」と呼び、高ことにする。また、 Y Fe $_5$ 、 Y Fe $_7$ 、 Y Fe $_5$ と Y Fe $_7$ の間の構造を有する相を区別することにする。また、 Y Fe $_5$ 、 Y Fe $_7$ 、 Y Fe $_5$ と Y Fe $_7$ の間の構造を有する相を C 区別でもかを Y - Fe 系強磁性化合物の生成に寄与しない不規則型 Y $_2$ Fe $_{17}$ や 「Fe を区別するためである。上述したように、「Y - Fe 系強磁性合金」は、「Y - Fe 系強磁性化合物」や不規則型 Y $_2$ Fe $_{17}$ と Fe などを含有していてもよい。

[0031]

本発明のY-Fe系強磁性合金を例えば急冷凝固法によって作製する場合、Y-Fe系強磁性合金の平均組成はYFexで表現され得る。この場合、ある実施形態では、組成比率×は、10<×<16の範囲に設定され得る。急冷凝固法による場合、× 10では、不規則型Y₂Fe₁₇が主として生成する。一方、× 16では、Fe元素間の隙間が少なくなり、構造が不明で磁気特性の低いY-Fe系強磁性合金が生成する。

[0032]

急冷凝固法によって Y - F e 系強磁性合金を生成する場合において、 Y - F e 系強磁性化合物の割合を合金全体の 1 0 質量%以上に設定したいとき、組成比率 x について、 1 0 . 5 x 1 5 . 5 が満たされることが好ましい。 Y - F e 系強磁性化合物が Y - F e 系強磁性合金の 1 0 質量%以上であれば、後述のリートベルト解析によって格子定数を確実に同定できる。この組成範囲では 9 0 0 0 . 5 時間の熱処理により、 1 0 質量%以上の Y - F e 系強磁性化合物を生成することが可能である。特に、 1 0 . 5 x < 1 3 の組成範囲では、熱安定性が特に高いことが確認されている。 Y - F e 系強磁性合金における Y - F e 系強磁性化合物の割合が高くなるほど、 Y - F e 系強磁性合金の磁石特性は向上する。

[0033]

Y-Fe系強磁性合金中に生成された不規則型Y₂Fe₁₇、および -Feは、「異相」と呼ばれる場合がある。このような異相は、磁化反転サイトになり得るため、一般には、そのような異相の生成を抑制することが好ましい。異相がY-Fe系強磁性合金中に占める割合を小さくするには組成比率×を所望範囲内に調整することが有効である。

[0034]

Y-Fe系強磁性化合物における原子欠損量は、原料合金を構成する金属を秤量・混合する際の組成比率×にも依存する。YFe₁₂の化学量論比である1:12に比べて、Yリッチ側に組成を調整すると、Fe原子欠損量は増加する。また、急冷凝固法によって合金を得る場合、その後に熱処理を行うと、Y-Fe系強磁性中間化合物の一部がYFe₁₂、へと変化する。Fe原子欠損量に応じて磁気特性や熱安定性も変化するため、組成比率×や熱処理条件を適宜選択することにより、所望の熱安定性および磁石特性を実現することが可能になる。

[0035]

なお、参考比較例として、 Y 元素以外の希土類元素、例えば N d 、 S mを用い同様の方法にて作製を試みたが、 T b C u_7 型が主として生成してしまい、 T h M n $_{12}$ 型の生成を確認できなかった。

[0036]

[基本構造]

Y - Fe系強磁性化合物は Y F e 12 と表記され得る。放射光源を使用した高分解能粉

10

20

30

40

末 X 線回折により、 Y F e ₁₂ における少なくとも 8 i サイトに F e 原子の欠損が生じていることを確認した。また、 Y サイトにも原子欠損または F e ダンベルペア配置の可能性を確認した。このことは、後述する実験例で詳細に説明する。

[0037]

YFe₁₂. の室温における格子定数は、a軸が0.841nm~0.846nm、c軸が0.478nm~0.484nm、単位胞体積は0.340~0.344nm³である。参考比較例として、Y(Fe、M)₁₂(M=Si、Ti、V、Cr、Mo、W)を作製し、置換量をゼロ外挿することで仮想のYFe₁₂構造を見積った結果、室温ではa軸が0.845nm、c軸が0.478nm、単位胞体積が0.342nm³であった。

[0038]

[基本磁気物性]

Υ F e 12. の基本磁気物性は、 F e 原子欠損量 に依存する。その F e 原子欠損量は、作製条件(急冷凝固法)に依存するため、基本磁気物性値もまた作製条件に依存する。 Y F e 12. について、メスバウア分光で測定した液体窒素温度における磁気モーメントは、希土類元素の磁気モーメントがないにもかかわらず、化学式量当たり 2 5 . 4 · 2 7 . 4 μ B / f . u . と非常に大きな値を有していた。 S P D (S i n g u l a r P o i n t D e t e c t i o n 、特異点検出)法で評価した磁気異方性磁場は、室温で 2 T 以上であり、大きいものでは 3 T 以上であった。キュリー温度は、 Y · F e 系強磁性合金の組成比率が Y F e 12 の時に最大で 4 8 7 K を有しており、最低でも 3 8 0 K 以上であった

[0039]

以下、Y-Fe系強磁性合金の製造方法の実施形態の一例を工程ごとに説明する。

[0040]

[母相作製方法]

(A) Y - F e 母合金を作製する工程

YとFeまたはY-Fe合金を混合して真空あるいは不活性ガス中で溶解する(溶解鋳造法)。溶解により、合金組成が均一化される。組成が既知であるY-Fe合金にYとFeを適宜添加しても良い。前もって作製した組成が既知のY-Fe合金を使用することで、急冷凝固法における金属溶融時に組成を調整しやすい利点がある。ただし、高温でのYの蒸発を考慮し、狙い組成よりもYを多目に秤量することが望ましい。作製したY-Fe合金のインゴットにおける組成ずれは、後述する工程(B)で修正可能である。

[0041]

Y-Fe合金インゴットの組成分析は、例えば誘導結合プラズマ発光分光(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry、ICP-OES)法で可能である。組成ずれの抑制は、溶解のための昇温時間を短くするか、Y 金属塊を後入れにすることによって可能である。後述する工程(B)における組成調整を容易にするという観点から、 YFe_x における組成比率xが9~13の範囲で合金のインゴットを作製することが望ましい。

[0042]

上記の方法に代えて、構成元素の酸化物や金属を粒状金属カルシウムと混合して、不活性ガス雰囲気中で加熱反応させる還元拡散法などを使用してもよい。

[0 0 4 3]

(B)母合金を急冷凝固させる工程

本実施形態では、結晶構造内に原子欠損を導入する方法として例えば急冷凝固法が採用できる。急冷凝固法としては、例えばガスアトマイズ法や、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ストリップキャスト法、メルトスピニング法などのロール急冷法が挙げられる。不規則型 Y_2 Fe_{17} は、 Y_1 Fe_1 Fe_1

10

20

30

40

[0044]

鉄原子欠損量は組成と作製条件に依存する。急冷凝固法による場合は、例えば急冷速度によって鉄原子欠損量を制御することが可能である。ロール急冷法の場合、ロール周速度を調整することにより、鉄原子欠損量を所望の範囲内に設定することができる。

[0045]

急冷速度によりY-Fe強磁性合金に包含される相の生成比率は異なる。急冷速度が低すぎると、原子欠損を十分に導入できず、Y-Fe系強磁性化合物の生成量が少なくなる可能性がある。Y-Fe系強磁性中間化合物の少なくとも1部は、後述する工程(C)の熱処理によりYFe12 に変化する、またはYFe12 の相成長に寄与する。そのため、急冷後のY-Fe系強磁性合金においてYFe12 以外にもY-Fe系強磁性中間化合物の生成量も重要である。空冷式のCu製単ロールによるメルトスピニング法を用いる場合、ある実施形態では、ロール周速度を15m/s以上に設定することができる。ロール周速度が18m/s以上になると、YFe12 は15mass%以上の割合で生成する。また、Y-Fe系強磁性化合物の生成量は、ロール周速度が速くなるに伴い増加する。生産性の観点から、ロール周速度は40m/s以下に設定され得る。希土類鉄合金は酸化しやすいため、高温では真空中または不活性雰囲気中で急冷することが好ましい。

[0046]

本発明の他の実施形態として、急冷凝固法以外の非平衡プロセスによって原子欠損を導入することも可能である。例えば、ナノ粒子プロセスや薄膜プロセスによって原子欠損を導入できる。このような非平衡プロセスとしては、例えば、分子線エピタキシー法、スパッタ法、EB蒸着法、反応性蒸着法、レーザアブレーション法、抵抗加熱蒸着法などの気相法や、マイクロ波加熱法などの液相法、メカニカルアロイ法が挙げられる。

[0047]

(C) 熱処理工程

[0048]

熱処理の時間は、例えば 0 . 0 1 時間以上 1 0 時間未満の範囲内に設定され得る。予め所望温度に保持した電気炉内に不活性雰囲気中(他えば熱伝導性の高い高純度ヘリウム)に封じた試料を投じ、所望時間保持後、即座に冷却できる機構を兼ね備えた熱処理設備で実施することができる。

[0049]

Y - F e 系強磁性合金の組成比率を Y F e $_x$ とするとき、 1 0 < x < 1 6 の範囲では、組成に応じ異なるが、 6 0 0 以上 1 1 0 0 未満の温度範囲で、 0 . 0 1 時間以上 1 0 時間未満の熱処理を行うことができる。下限温度未満の温度では、熱処理の効果が現れない可能性があり、上限温度以上では、結晶相が分解してしまう可能性がある。 8 0 0 ~ 1 0 0 0 で 0 . 5 h~ 1 hの熱処理を基本条件に、組成や所望の磁気特性に応じ熱処理条件を設定すればよい。

[0050]

10

20

30

[磁石作製方法]

本発明のY-Fe系強磁性合金から磁石を製造することは、種々の方法によって可能である。例えば、上述の方法によって作製した合金を粉砕し、合金粉末を得る。その後、公知の粉末冶金的手法やボンド磁石の製造方法などを適用して合金粉末から磁石体を製造することができる。例えば急冷凝固法による場合、急冷凝固時に生成されるY-Fe系強磁性合金の組織を適正化すると、磁壁ピンニングによる保磁力の発現も期待できる。

[0051]

以下、本発明の実験例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実験例に限定されるものではない。

[0052]

(実験例1)

< 工程 A >

この実験例では、まず、平均組成が Y F e $_{12}$ で示される総重量 1 k g の原料合金を得るため、 Y (純度 9 9 . 9 %)と電解鉄 (純度 9 9 . 9 %)をそれぞれ秤量した。高温での Y の蒸発を考慮し、狙い組成(Y F e $_{12}$)よりも Y が 3 m a s s % 多くなるように、 1 2 0 . 6 g の Y と、 8 8 2 . 9 g の F e を秤量した。

[0053]

秤量した各金属を混合してアルミナ坩堝に投入し、高周波溶解によって溶解した。その後、水冷の銅ハース上に溶融金属を展開し、凝固させて合金のインゴットを得た。作製した合金インゴットを、ICP分析装置(島津製作所社製:ICPV-1017)を用いて分析した結果、平均組成はYFe_{12.9}であった。

[0054]

こうして得た組成がYFe_{12.9}のインゴットに対して、全体の平均組成が例えばYFe₁₂の場合には、Yの金属塊を0.080gだけ秤量添加し、それらを底部に穴(0.5mm)の開いた石英出湯管に投入した。YFe_{12.9}インゴットおよびY金属塊が投入された石英出湯管を高周波誘導加熱型の非晶質金属作製炉(日新技研(株)製)に導入し、-80kPaのAr雰囲気中でインゴットおよび金属塊を高周波電界の印加によって加熱し溶解した。YFe_{12.9}のインゴットに対して、上記と同様の手順でYおよび/またはFeの金属塊を適量添加することで全体の平均組成を調整した試料を加熱し溶解した。

[0055]

< 工程 B >

工程AにてY-Fe系合金が十分に溶解したことを確認した後、出湯管圧-53kPaのArで高速回転する銅ロール(ロール直径230mm)上に溶融金属を出射して急冷凝固させリボン状の合金(以下、超急冷薄帯)を作製した。このとき、ロール周速度を変化させることにより、溶融金属の冷却速度を制御した。出湯時の溶湯温度は、合金溶湯が液体となる温度であれば任意である。合金の組成により合金の融点は異なる。本実験例で設定した組成範囲では、Y-Fe系合金の融点は推定で1200 以上である。

[0056]

図1は、Y-Fe系強磁性合金の組成比をYFe₁₂に設定して作製したY-Fe系強磁性合金(熱処理前)における各生成相の質量比率とロール周速度との関係を示す。生成した各相の質量比率は、後述するX線リートベルト解析により導出した。

[0057]

なお、本実験例では、合金溶湯の冷却速度を「ロール周速度」によって表現しているが、ロール周速度は、冷却に使用するロールの熱伝導率、熱容量、雰囲気の圧力、出湯管圧などによっても変化し得る。この実験例で使用したロールとは異なる材料またはサイズのロールを使用する場合、ロール周速度の好ましい範囲は、本実験例における値を補正して決定すればよい。

[0058]

図 1 からわかるように、ロール周速度が 1 5 m / s 以上のとき、ThMn₁₂型のY-Fe系強磁性化合物が生成されるが、その比率は比較的低い。ロール周速度が 1 8 m / s 以

10

20

30

40

上になると、Υ- F e 系強磁性化合物が合金全体に占める比率は15 m a s s %以上になる。また、熱処理工程(C)によりΥ- F e 系強磁性合金に相変化またはその結晶成長に寄与すると推定されるΥ- F e 系強磁性中間化合物の質量比率も増加する。ロール周速度が低く急冷速度が小さすぎる場合には、十分な量のΥ- F e 系強磁性化合物とΥ- F e 系強磁性中間化合物を生成できない。得られた急冷薄帯の厚さは、ロール周速度が15 m / s では70μm程度、ロール周速度が18 m / s では50μm程度、ロール周速度が40m / s では20μm程度であった。

[0059]

以下の工程では、ロール周速度を25m/sに設定して作製した合金薄帯を使用した。

[0060]

< 工程 C >

工程 B にて作製した合金薄帯を N b 箔に包み、石英管中に配置して真空中で熱処理した。具体的には油拡散ポンプで1.0 × 1 0 ⁻⁴ P a 以下の真空度まで排気しながら予め所定温度に設定された管状炉に投入した。その後、その温度で 0 .5 時間保持した後、石英管を水中に投下し十分冷却した。

[0061]

図 2 は、 Y - F e 系強磁性合金に占める Y - F e 系強磁性化合物の質量比率と Y - F e 系強磁性合金の組成比率との関係を示す。組成比率に応じた Y - F e 系強磁性化合物の質量比率の変化を観るため、図 2 のグラフには、熱処理前の試料(as-spun試料)と、900 と 1 0 0 0 でそれぞれ 0 . 5 時間の熱処理を行った後の試料について、測定結果がプロットされている。適当な熱処理温度は、狙い組成により異なる。狙い組成を Y F e $_{\rm x}$ と表記した場合、 1 0 . 5 × 1 5 . 5 のとき、 a s - s p u n で、 Y - F e 系強磁性化合物が生成する。この実験例における主な異相は不規則型 Y $_{\rm 2}$ F e $_{\rm 17}$ と - F e である。

[0062]

900 0.5 h 熱処理では、9 × < 19の組成範囲で Y - F e 系強磁性化合物が生成する。特に、10.5 × 15.5の組成範囲では10 m a s s %以上の割合で生成している。1000 0.5 h 熱処理後でも、10 < x < 13の組成範囲ではY - F e 系強磁性化合物が存在しており比較的熱安定性が高い。

[0063]

参考比較例としてY元素以外の希土類元素、例えばNd、Smを用い工程A~Cに記載の方法にて作製しX線回折により評価した。Nd、SmではTbCu₇型が生成しThMn₁₂型の生成を確認することはできなかった。

[0064]

(実験例2)

実験例1においてロール周速度25m/sで作製した試料の詳細な結晶構造解析を実施した。ThMn₁₂型結晶構造に類似する構造にTbCu₇型結晶構造がある。これらを明確に識別するために高分解能単波長の特徴を有する放射光源を使用することができる。

[0065]

本実験例では、大型放射光施設SPring-8(Super Photon ring- 8GeV)の産業用ビームラインBL19B2に設置された大型デバイシェラーカメラ((株)リガク製、カメラ半径286.48mm)を使用した。粒径20μm以下に粉砕した磁粉をガラスキャピラリ(リンデマンガラス、 直径0.1mm)に充填した。試料に含有される元素、 特にYから生じる蛍光X線によるバックグラウンドを低減するため、Si(111)2結晶単色器により16.5keV(0.075nm)に単色化した。単色化したX線はトロイダルミラによりガラスキャピラリの軸方向に3mm、動径方向に0.3mmとなるように無収差で集光した。2 軸上にイメージングプレート(Imaging p1ate、IP、 画素サイズ50μm)を設置し、20分間露光した。 試料の交換・位置合わせ・測定を自動的に行うシステムJukeBOXを使用した。測定終了後20分以上放置し強度が安定したIPを、読取装置(富士フィルム(株)、BAS

10

20

30

40

2 5 0 0 (オフライン読取))に入れ2次元の画像データを取得した。回折ピークが非対称にならないようデバイ・シェラー環の円周方向の中心部5 mmの区間を積分し、2次元の画像データから1次元の粉末X線回折パターンを取得した。

[0066]

ThMn₁₂型結晶構造を有する強磁性化合物以外の副生成物のみを含む超急冷薄帯の試料(I)、900 で0.5時間の熱処理をした組成比率がYFe₁₂の超急冷薄帯の試料(II)、及び1000 で0.5時間の熱処理をした組成比率がYFe₁₁の超急冷薄帯の試料(III)について、それぞれ測定と解析を実施した。超急冷薄帯(I)は、ThMn₁₂型結晶構造以外の生成物の結晶構造を同定するための試料であり、主として不規則型Th₂Ni₁₇、 - Fe(微量に、YFe₂、YFe₃)を含む。なお超急冷薄帯(I)は、1150 熱処理によりY-Fe系強磁性化合物を分解させ作製した。

[0067]

X線リートベルト解析による各相の比率やThMn₁₂型結晶構造における原子欠損の割合の導出は、以下の通りに行った。

[0068]

まず、 X 線回折ピークの指数付けができるように、初期構造モデルとして試料に含まれる相の種類とそれらの結晶構造(格子定数、内部座標、原子欠損)を設定した。その後、リートベルト解析ソフトにより、モデルを用いて計算された X 線回折パターン(計算データ)と実際に測定された X 線回折パターン(実測データ)との差異が小さくなるように、試料における相の比率、各相の格子定数、内部座標、原子欠損などを、後述する手順により初期構造から変化させて精密化した。リートベルト解析ソフトとしては、RIETAN・FP(F・Izumi and K・Momma、Solid State Phenom・130、15-20 (2007)・)を用いた。

[0069]

本実験例の試料は、複数の相から構成されているため、ThMn $_{12}$ 型構造における原子欠損などを決定する際の恣意性を排除するための手順を後述のとおり設定した。精密化の精度を判断する指標としては、本解析で一般的に用いられる、計算データと実測データにおける統計的重み付き残差二乗和 R_{wp} と統計的に予想される最小の R_{wp} である R_{e} との比 R_{wp} / R_{e} (以下、S値とする)を用い、これが最小の値になるようにパラメータを決定した。

[0070]

本実施形態における具体的な解析の手順を以下に示す。

[0071]

[0072]

一連の手順を用いた解析の結果、試料(II)、(III)のいずれにおいても、8f、8jサイトの占有率gは解析誤差程度(3 以内、 はgの標準偏差)の範囲で変動するのみで、欠損はないと判断することができた。一方で、8iサイトの占有率は解析誤差以上の範囲で低下し、8iサイト欠損を仮定するとS値で0.1以上の低下が観られたた

10

20

30

40

め、原子欠損があると判断した。なお、本解析での最終的な S 値は 1 . 7 以下であった。 【 0 0 7 3 】

また、実験例1で示した一連の試料における実験室系X線回折でのリートベルト解析は、放射光粉末X線回折で精密化した値を初期値として使用する点を除けば、解析方法は同じである。やはり、8iサイトの原子欠損を仮定することで、S値を大幅に低減させることができ、最終的なS値は1.5以下となった。

[0074]

実験室系 X 線回折は、ブラッグ・ブレンターノ集中ビーム方式の広角 X 線回折装置(X-ray diffractometer、XRD、ブルカー・エイエックス(株)製D8 ADVANCED / TXS)を使用した。Cu製回転陰極に印加する電圧は45kV、電流は360mAとした。KBフィルタはNiを使用した。各スリットは、ソーラスリットを入射側と受光側ともに2.5°、発散スリットを1.0°、受光スリットを0.1mmに設定し、散乱スリットは使用しなかった。走査軸を2 / 連動動作で間隔を0.02°、速度を1.3sec./stepとし、20°270°の範囲を室温にて走査した。Y-Fe系強磁性合金の各相の含有比率は、リートベルト解析ソフトDIFFRACplus Professional TOPAS 4(ブルカー・エイエックス(株)製)を使用し同定した。

[0075]

図 3 は、試料(I)と試料(I I)の放射光粉末 X 線回折パターンを示す。各試料には Y F e_2 及び Y F e_3 も微量に含有されている。試料(I I)の解析において先述した T b C u $_7$ 型の結晶構造を想定すると、回折ピークの中に指数付けできないものが存在する。これに対し、 T h M n $_{12}$ 型を想定することで全回折ピークの指数付けが可能である。こうして、試料(I I I)には T h M n $_{12}$ 型結晶構造を有する相が存在することを確認した。同様に、試料(I I I)においても T h M n $_{12}$ 型結晶構造を有する化合物が存在していることを確認した。

[0076]

以下の表1および表2は、それぞれ、試料(II)および試料(III)についての放射光粉末 X 線リートベルト解析によって得た構造パラメータを示す。表における元素 Y 1、Fe1、Fe2、およびFe3は、それぞれ、図4に示されるThMn₁₂型結晶構造における2a、8f、8j、および8iのサイトに対応する。表には、各サイトにおける元素の占有率 g、x、y、zの値が示されている。特定のサイトにおける占有率 g が 1 より小さいことは、そのサイトで原子欠損が生じていることを意味する。

[0077]

【表1】

空間群 I4/m m m (No. 139), a=b=0.844nm, c=0.480nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$

| 元素 | サイト | 占有率g | X | у | Z |
|--------|------------|------|-------|-----|-----|
| Y1 | 2 <i>a</i> | 1.0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe1 | 8 <i>f</i> | 1.0 | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| Fe2 | 8 <i>j</i> | 1.0 | 0.277 | 1/2 | 0 |
| Fe3 | 8i | 0.96 | 0.356 | 0 | 0 |

[0078]

10

20

30

【表2】

空間群 I4/m m m (No. 139), a=b=0.843nm, c=0.480nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$

| 元素 | サイト | 占有率g | X | У | Z |
|-----|------------|------|-------|-----|-----|
| Y1 | 2 <i>a</i> | 1.0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe1 | 8 <i>f</i> | 1.0 | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| Fe2 | 8 <i>j</i> | 1.0 | 0.274 | 1/2 | 0 |
| Fe3 | 8 <i>i</i> | 0.86 | 0.358 | 0 | 0 |

[0079]

上記の試料についての測定の結果、室温の格子定数は、 a 軸が 0 . 8 4 3 n m ~ 0 . 8 4 4 n m 、 c 軸が 0 . 4 8 0 n m となり、少なくとも 8 i サイトに 4 % ~ 1 4 % の F e 原子欠損が生じていることがわかる。また、 Y サイトにも原子欠損または F e ダンベルペア配置の可能性を確認した。

[0800]

以下では、実験例1で作製した試料を汎用の実験室系 X 線回折装置を用いてリートベルト解析を行った。汎用の実験室系 X 線回折装置を用いてリートベルト解析を行う場合は、先述した放射光で精密化したThMn12型構造情報を初期値に設定することにより、汎用の実験室系 X 線回折でもリートベルト解析が可能となる。図 5 は Y -Fe系強磁性化合物の室温の格子定数と Y -Fe系強磁性合金の組成比率との関係を示す。格子定数の同定精度の観点から、Y Fe12. の質量比率が 1 0 %以上の試料の値を表示している。 1 0 . 8 × 1 4 の組成範囲で、室温の格子定数は、 a 軸が 0 . 8 4 1 7 n m ~ 0 . 8 4 5 5 n m、 c 軸が 0 . 4 7 8 9 n m ~ 0 . 4 8 3 0 n m となり、少なくとも 8 i サイトに 4 % ~ 3 5 %のFe原子欠損が生じていることを確認した。これは Y Fe12. (0 < 1 . 4)とも表記できる。また、 Y サイトにも原子欠損またはFeダンベルペア配置の可能性を確認した。

[0081]

一方、表 4 に記載している従来例に相当する Y (F e 、 M)₁₂では、原子欠損の仮定をしても占有率は解析誤差程度の範囲内で変動するのみであることから、原子欠損は生じていなかった。

[0082]

(実験例3)

本実験例では、メスバウア分光測定から Th Mn $_{12}$ 型の Y - Fe 系強磁性化合物の磁気モーメントを測定した。組成や熱処理条件に応じキュリー温度が変化することから、熱揺らぎを抑制する目的で液体窒素温度にて評価した。メスバウア分光測定によって得られる内部磁場と磁気モーメントとの間には、 Th Mn $_{12}$ 型構造で一般的に使用されている 1 4 . 8 T / μ_B の比例関係を用い換算した。試料は実験例 1 で作製した 8 試料で評価した。具体的には、組成比率 Y Fe $_{13}$ のロール周速度が 2 0 、 2 5 、 3 0 、 3 5 、 4 0 m / s の 5 試料とロール周速度 2 5 m / s で組成比率が Y Fe $_{11.25}$ 、 Y Fe $_{12}$ 、 Y Fe $_{12.62}$ で 9 0 0 . 5 h 熱処理した 3 試料の計 8 試料であり、表 3 に示す。

[0083]

10

20

30

【表3】

| 組成 | ロール周速度 (m/s) | 熱処理 | 磁気モーメント @ Liq. N ₂ (μ _B / f. u.) | 磁気異方性磁場 @R.T.(T) | キュリー温度 (K) |
|----------------------|-----------------|-----------|-----------------------------------------------------------|---------------------|---------------|
| YFe _{11.25} | 25 | 900°C0.5h | 26.1 | 2.6 | 467 |
| YFe ₁₂ | 25 | 900°C0.5h | 26.1 | 1.6 | 487 |
| YFe _{12.62} | 25 | 900°C0.5h | 26.8 | 2.0 -4.0 | 486 |
| YFe ₁₃ | 20 | as-spun | 26.6 | 4.0 | 475 |
| YFe ₁₃ | 25 | as-spun | 25.8 | 2.4 - 3.4 | 447 |
| YFe ₁₃ | 30 | as-spun | 26.0 | 3.2 | 416 |
| YFe ₁₃ | 35 | as-spun | 27.1 | 3.4 – 3.6 | 433 |
| YFe ₁₃ | 40 | as-spun | 26.8 | 3.0 – 4.0 | 421 |

[0084]

解析精度を考慮すると、化学式量当たり 2 5 . 8 - 2 7 . 1 μ B / f . u . と非常に大きな値を有していた。 S P D 法で評価した磁気異方性磁場は、室温で 1 . 6 T 以上を有し、大きいものでは 4 T を有していた。キュリー温度は、仕込み組成が Y F e $_{19}$ で 9 0 0 0 . 5 h 以上の熱処理により最大で 4 8 7 K、仕込み組成が Y F e $_{19}$ の未熱処理で最低の 3 8 0 K を有していた。

[0085]

参考比較例として表 4 に F e 元素置換した Y (F e 、 M) $_{12}$ と S m (F e 、 M) $_{12}$ の磁気物性値を示す。

[0086]

20

30

【表4】

| 相 | 磁気モーメント @4.2K (µ _B /f.u.) | 磁気異方性磁場 @ R.T.(T) | キュリー温度 (K) | Fe元素 欠損 |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|---------------|------------|
| YFe ₁₀ Si ₂ | 14.05 | 2.18 | 540 | 無 |
| YFe ₁₁ Ti | 19.0 | 2.1 | 524 | 無 |
| YFe _{10.5} V _{1.5} | 16.33 | 2.59 | 575 | 無 |
| YFe ₁₀ Cr ₂ | 16.67 | 2.6 | 510 | 無 |
| YFe ₁₀ Mo ₂ | 13.0 | - | 360 | 無 |
| YFe _{10.8} W _{1.2} | 20.82 | - | 500 | 無 |
| SmFe ₁₀ Si ₂ | | 5.2 | 606 | 無 |
| SmFe ₁₁ Ti | 20.09 | 10.5 | 584 | 無 |
| SmFe ₁₀ V ₂ | - | 5.4 | 610 | 無 |
| SmFe ₁₀ Cr ₂ | - | 5.9 | 565 | 無 |
| SmFe ₁₀ Mo ₂ | 15.2 | 3.7 | 483 | 無 |
| SmFe _{10.5} W _{1.5} | - | - | 520 | 無 |

[0087]

本発明の実施形態における強磁性合金は、高性能磁石材料の母相として不可欠な磁気モーメントと異方性磁場の大きさが、Fe元素置換系よりも大きいことがわかる。また、Feサイト置換型元素Mによる磁気モーメントの低下は大きく、Smの磁気モーメントを加味したSm(Fe、M)12でも本発明の磁気モーメントの大きさには遠く及ばない。

[0088]

なお、 Y 以外の希土類元素として N d と S mを使用して実験例 1 に記載の方法で作製したが、従来の T b C u_7 型の化合物が生成され、 T h Mn_{12} 型の化合物の生成を確認できなかった。

【産業上の利用可能性】

[0089]

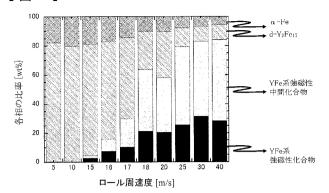
本発明のY-Fe系強磁性合金は、例えばバルク状の磁石に好適に利用され得る。

10

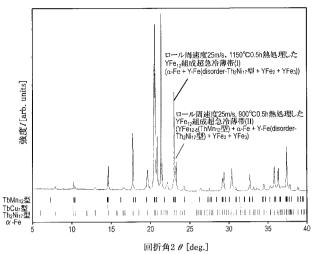
20

30

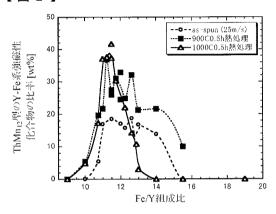
【図1】



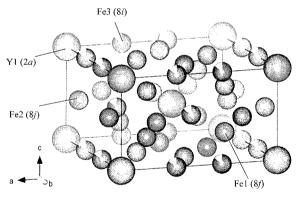
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】

