(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 4 月 20 日(20.04.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/064989 A1

(51) 国際特許分類:
C21D 6/00 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
C21D 3/08 (2006.01) *C22C 19/03* (2006.01)
C23C 8/26 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
C23C 8/80 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078026

(22) 国際出願日: 2016 年 9 月 23 日(23.09.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-203067 2015 年 10 月 14 日(14.10.2015) JP
特願 2016-159001 2016 年 8 月 12 日(12.08.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 藏 裕彰(KURA Hiroaki); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 後藤 翔(GOTOU Syo); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 林 靖(HAYASHI Yasushi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ゆうあい特許事務所(YOU-I PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目６番５号 名古屋錦シティビル４階 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) **Title**: FeNi ORDERED ALLOY AND METHOD FOR MANUFACTURING FeNi ORDERED ALLOY

(54) 発明の名称 : ＦｅＮｉ規則合金およびＦｅＮｉ規則合金の製造方法

		AA	BB	CC	DD	EE	FF
		不規則合金作製法	組成比 (Fe:Ni)	体積平均粒径 [nm]	窒化処理条件 (温度[℃]／時間[h])	脱窒素処理条件 (温度[℃]／時間[h])	$L1_0$ 形成可否
GG	比較例S0	II 熱プラズマ法	50:50	104	−／−	−／−	なし LL
GG	比較例S1	II 熱プラズマ法	50:50	104	300／4	−／−	なし LL
GG	比較例S2	II 熱プラズマ法	50:50	104	−／−	300／4	なし LL
HH	実施例S3	II 熱プラズマ法	50:50	104	300／4	300／4	あり MM
HH	実施例S4	火炎噴霧法 JJ	55:45	50	300／4	300／4	あり MM
HH	実施例S5	共沈法 KK	47:53	200	300／4	300／4	あり MM
HH	実施例S6	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	300／4	あり MM
HH	実施例S7	II 熱プラズマ法	50:50	104	350／4	300／4	あり MM
HH	実施例S8	II 熱プラズマ法	50:50	104	400／4	300／4	あり MM
HH	実施例S9	II 熱プラズマ法	50:50	104	500／4	300／4	あり MM
GG	比較例S10	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	150／4	なし LL
GG	比較例S11	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	200／4	あり MM
HH	実施例S12	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	250／4	あり MM
HH	実施例S13	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	350／4	あり MM
HH	実施例S14	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	400／4	あり MM
GG	比較例S15	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	450／4	なし LL
GG	比較例S16	II 熱プラズマ法	50:50	104	325／4	500／4	なし LL

AA Disordered alloy production method
BB Composition ratio (Fe:Ni)
CC Volume average particle diameter [nm]
DD Nitriding condition (temperature [°C]/time [h])
EE Denitrification condition (temperature [°C]/time [h])
FF $L1_0$ formation possible?
GG Comparative example
HH Example
II Thermal plasma method
JJ Flame spray method
KK Coprecipitation method
LL No
MM Yes

(57) **Abstract**: Provided is a method for manufacturing FeNi ordered alloy with an $L1_0$ ordered structure. After nitriding a powder sample (100) of a FeNi disordered alloy set in a tubular furnace (10) with NH_3 gas, denitrification in which nitrogen is removed from the nitrided FeNi disordered alloy is performed using H_2 gas. As a result, a $L1_0$ FeNi ordered alloy with a degree of order S of at least 0.5 is obtained.

(57) 要約: Ｌ１$_0$型の規則構造を有するＦｅＮｉ規則合金の製造方法を提供する。管状炉（１０）に設置されたＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料（１００）をＮＨ$_3$ガスで窒化する窒化処理を行った後、Ｈ$_2$ガスによって、窒化処理されたＦｅＮｉ不規則合金から窒素を除去する脱窒素処理を行う。これにより、規則度Ｓが０．５以上であるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得る。

WO 2017/064989 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ＦｅＮｉ規則合金およびＦｅＮｉ規則合金の製造方法

関連出願への相互参照

[0001] 本出願は、２０１５年１０月１４日に出願された日本特許出願番号２０１５－２０３０６７号と、２０１６年８月１２日に出願された日本特許出願番号２０１６－１５９００１号とに基づくもので、ここにそれらの記載内容が参照により組み入れられる。

技術分野

[0002] 本開示は、Ｌ１$_0$型の規則構造を有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金、および、このようなＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金の製造方法、さらには、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を用いて作成された磁性材料に関する。特に、本開示は、規則度が０．５以上であるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金に関する。

背景技術

[0003] Ｌ１$_0$型（エルワンゼロ型）のＦｅＮｉ（鉄－ニッケル）規則合金は、レアアースや貴金属を全く使用しない磁石材料および磁気記録材料として期待されている。ここで、Ｌ１$_0$型規則構造とは、面心立方格子を基本としてＦｅとＮｉとが（００１）方向に層状に配列した結晶構造である。このようなＬ１$_0$型規則構造は、ＦｅＰｔ、ＦｅＰｄ、ＡｕＣｕなどの合金にみられ、通常、不規則合金を規則－不規則転移温度Ｔλ以下で熱処理し、拡散を促すことで得られる。

[0004] しかし、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得るための転移温度Ｔλは３２０℃と低温であり、この温度以下では拡散が極めて遅いため熱処理のみで合成することは困難である。そこで、従来より、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を合成するための様々な試みがなされている。

[0005] 具体的に、従来では、非特許文献１に記載のような、分子線エピタキシー（略称：ＭＢＥ）を用いてＦｅとＮｉの単原子膜を交互に積層する手法や、

その他、中性子を照射しながら磁場中で熱処理を行う手法等も提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｋｏｊｉｍａ　ｅｔ．ａｌ．、「Ｆｅ－Ｎｉ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ　ｄｅｐｅｎｄｅｎｃｅ　ｏｆ　ｍａｇｎｅｔｉｃ　ａｎｉｓｏｔｒｏｐｙ　ｉｎ　ａｒｔｉｆｉｃｉａｌｌｙ　ｆａｂｒｉｃａｔｅｄ　Ｌ１０－ｏｒｄｅｒｅｄ　ＦｅＮｉ　ｆｉｌｍｓ」、Ｊ．Ｐｈｙｓ．：Ｃｏｎｄｅｎｓ．Ｍａｔｔｅｒ、ｖｏｌ．２６、（２０１４）、０６４２０７

発明の概要

[0007] 上記非特許文献１のような分子線エピタキシーを用いた方法や、中性子照射を用いた方法といった、従来の方法では、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金の合成のために複雑な工程や長時間の熱処理が必要となるという課題が見出された。

[0008] また、磁石特性向上の観点から高い規則度を持つことが望ましいが、上記の従来手法で得られるＬ１$_0$のＦｅＮｉ規則合金の規則度は最大でも０．４程度と小さいものであり、規則度をさらに大きくすることが要望されている。

[0009] 本開示は、規則度が０．５以上の高い規則度を有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を、容易に合成することのできる製造方法を提供することを目的とする。

[0010] 本開示の第１の観点におけるＦｅＮｉ規則合金の製造方法では、Ｌ１$_0$型の規則構造を有するＦｅＮｉ規則合金の製造方法であって、ＦｅＮｉ不規則合金を窒化する窒化処理を行った後、窒化処理されたＦｅＮｉ不規則合金から窒素を除去する脱窒素処理を行うことにより、規則度Ｓが０．５以上であるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得る。

[0011] このようなＦｅＮｉ規則合金の製造方法は、本発明者の検討により実験的に見出されたものであり、それによれば、規則度Ｓが０．５以上の高い規則度を有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を、容易に合成することができる。

[0012] 本開示の第２の観点によれば、Ｌ１$_0$型の規則構造を有し、規則度Ｓが０．５以上であるＦｅＮｉ規則合金が提供される。

[0013] このようなＦｅＮｉ規則合金は、上記した本開示の第１の観点における製造方法により製造されるものであるから、規則度Ｓが０．５以上の高い規則度を有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を容易に得ることができる。

[0014] また、このようなＬ１$_0$型の規則構造を有し、規則度Ｓが０．５以上であるＦｅＮｉ規則合金を含んでなる磁性材料を提供することもできる。

[0015] このような磁性材料は、上記した第２の観点に記載のＦｅＮｉ規則合金を用いて作成されるものであり、規則度Ｓが０．５以上の高い規則度を有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金よりなり、磁石特性に優れた磁性材料を提供できる。

[0016] また、本開示の第３の観点によれば、記載のＬ１$_0$型の規則構造を有するＦｅＮｉ規則合金の製造方法は、ＦｅとＮｉとがＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則構造と同じ格子構造で整列した化合物を合成することと、化合物からＦｅとＮｉ以外の不要な元素を除去することでＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を生成することと、を含んでいる。

[0017] このように、ＦｅとＮｉとがＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則構造と同じ格子構造で整列した化合物を合成し、この化合物からＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を生成する。このような製造方法により、規則度Ｓが０．７以上の高い規則度を有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を、容易に合成することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則構造の格子構造を示した模式図である。

[図2]規則度Ｓ＝０となるＦｅＮｉ不規則合金から規則度Ｓ＝１となるＦｅＮｉ超格子にかけて規則度Ｓ毎のＦｅＮｉ合金の格子構造の様子を示した模式図である。

[図3]第１実施形態にかかる実施例および比較例の製造条件および評価結果を示す図表である。

[図4]第１実施形態にかかる実施例および比較例におけるＦｅＮｉ規則合金の

製造に用いた製造装置の構成を模式的に示す図である。

[図5]規則度Ｓが１であるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金のＸ線回折パターンのシミュレーション結果を示す図である。

[図6]ＦｅＮｉ不規則合金のＸ線回折パターンのシミュレーション結果を示す図である。

[図7]比較例Ｓ０、Ｓ２および実施例Ｓ３におけるＦｅＮｉ規則合金のＸ線回折パターンの測定結果を示す図である。

[図8]比較例Ｓ１および実施例Ｓ３におけるＦｅＮｉ規則合金のＸ線回折パターンの測定結果を示す図である。

[図9]実施例Ｓ３、Ｓ４、Ｓ５におけるＦｅＮｉ規則合金のＸ線回折パターンの測定結果を示す図である。

[図10]上記の実施例および比較例におけるＦｅＮｉ規則合金について、規則度Ｓと脱窒素処理の処理温度との関係を示すグラフである。

[図11]ＦｅＮｉ不規則合金を窒化処理を行って中間生成物を生成してから脱窒素処理を行う場合の格子構造の様子を示した模式図である。

[図12(a)]酸化膜の除去処理と窒化処理のプロファイルを示したタイムチャートである。

[図12(b)]脱窒素処理のプロファイルを示したタイムチャートである。

[図13]規則度Ｓが１である場合におけるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金の粉末のＸ線回折パターンを示す図である。

[図14]規則度Ｓと回折強度比との関係を示したグラフである。

[図15]第２実施形態の製造方法によって製造したＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金のＸ線回折パターンの測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、実施形態について図に基づいて説明する。なお、以下の各実施形態相互において、互いに同一もしくは均等である部分には、同一符号を付して説明を行う。

[0020] （第１実施形態）

第１実施形態について説明する。本実施形態にかかるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金、すなわちＦｅＮｉ超格子は、磁石材料および磁気記録材料等の磁性材料に適用されるものであり、規則度Ｓが０．５以上と大きく磁性特性に優れたものである。

[0021] ここでいう規則度Ｓとは、ＦｅＮｉ超格子における規則化の度合を示している。上記したように、Ｌ１$_0$型規則構造は、面心立方格子を基本とした構造となっており、図１に示すような格子構造を有している。この図において、面心立方格子の［００１］面の積層構造における最も上面側の層をＩサイト、最も上面側の層と最も下面側の層との間に位置している中間層をＩＩサイトとする。この場合、Ｉサイトに金属Ａが存在する割合をｘ、金属Ｂが存在する割合を１－ｘとすると、Ｉサイトにおける金属Ａと金属Ｂが存在する割合はA_xB_{1-x}と表される。同様に、ＩＩサイトに金属Ｂが存在する割合をｘ、金属Ａが存在する割合を１－ｘとすると、ＩＩサイトにおける金属Ａと金属Ｂが存在する割合は$A_{1-x}B_x$と表される。なお、ｘは、０．５≦ｘ≦１を満たす。そして、この場合において、規則度Ｓは、Ｓ＝２ｘ－１で定義される。

[0022] このため、例えば、金属ＡをＮｉ、金属ＢをＦｅとし、Ｎｉを白色、Ｆｅを黒色で表すと、ＦｅＮｉ合金における規則度Ｓは、規則度Ｓ＝０となるＦｅＮｉ不規則合金から規則度Ｓ＝１となるＦｅＮｉ超格子にかけて図２のように表わされる。なお、すべて白色となっているものは、Ｎｉが１００％、Ｆｅが０％となっていることを示し、すべて黒色となっているものは、Ｎｉが０％、Ｆｅが１００％となっていることを示している。また、白色と黒色が半々のものはＮｉが５０％、Ｆｅが５０％となっていることを示している。

[0023] このように表される規則度Ｓについて、例えばＩサイトでは金属ＡとなるＮｉに偏り、ＩＩサイトでは金属ＢとなるＦｅに偏るようにし、少なくとも全体の平均的な規則度Ｓが０．５以上になると良好な磁気特性を得ること可能となる。ただし、規則度Ｓについては、材料全体において平均的に値が高くなっている必要があり、局所的に値が高くなっていても良好な磁気特性を

得ることはできない。このため、局所的に高い値であったとしても、ここでいう全体の平均的な規則度Ｓが０．５以上には含まれない。

[0024] このようなＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金は、例えば、ＦｅＮｉ不規則合金を窒化する窒化処理を行った後、窒化処理されたＦｅＮｉ不規則合金から窒素を除去する脱窒素処理を行うことにより、得られる。なお、不規則合金とは、原子の配列が規則性を持たずにランダムなものである。

[0025] 本実施形態にかかるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金の製造方法について、図３に示される実施例Ｓ３、Ｓ４、Ｓ５、Ｓ６、Ｓ７、Ｓ８、Ｓ９、Ｓ１２、Ｓ１３、Ｓ１４、および、比較例Ｓ０、Ｓ１、Ｓ２、Ｓ１０、Ｓ１１、Ｓ１５、Ｓ１６を参照して、具体的に説明する。

[0026] これら実施例および比較例は、熱プラズマ法、火炎噴霧法あるいは共沈法により作製されたＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料を、図３に示される窒化処理条件、脱窒素処理条件で処理したものである。そして、これら処理後の合金について、Ｘ線回折測定を行い、Ｌ１$_0$型規則構造が形成されているか否かを評価したものである。

[0027] ここで、図３中に示される実施例および比較例のＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料について、組成比はＦｅ：Ｎｉの原子量比であり、粒径は体積平均粒径（単位：ｎｍ）にて示してある。また、窒化処理条件および脱窒素処理条件については、処理温度（単位：℃）と処理時間（単位：ｈ）を示している。

[0028] 窒化処理および脱窒素処理は、例えば図４に示される製造装置を用いて行われる。この製造装置は、ヒータ１１により加熱される加熱炉としての管状炉１０と、管状炉１０内に試料を設置するためのグローブボックス２０と、を備える。

[0029] また、図４に示されるように、この製造装置は、パージガスとしてのＡｒ（アルゴン）、窒化処理用のNH_3（アンモニア）、および、脱窒素処理用のH_2（水素）を、切り替えて管状炉１０へ導入するガス導入部３０を備えている。

[0030] このような製造装置を用いた本実施形態の製造方法は次の通りである。まず、管状炉１０中にＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料１００を設置しておく。窒化処理では、NH_3ガスを管状炉１０に導入して管状炉１０内をNH_3雰囲気とし、所定温度で所定時間、ＦｅＮｉ不規則合金を加熱して窒化する。

[0031] その後、脱窒素処理では、H_2ガスを加熱炉に導入して管状炉１０内をH_2雰囲気とし、所定温度で所定時間、窒化処理されたＦｅＮｉ不規則合金を加熱して窒素を除去する。こうして、材料全体の平均的な規則度Ｓが０．５以上である$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金が得られる。

[0032] なお、図３に示される実施例および比較例において、熱プラズマ法により作製されたＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料は、日清エンジニアリング株式会社製の特注品であり、組成比Ｆｅ：Ｎｉ＝５０：５０、体積平均粒径：１０４ｎｍのものである。

[0033] また、火炎噴霧法により作製されたＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料は、シグマアルドリッチジャパン合同会社製の型番６７７４２６－５Ｇであり、組成比Ｆｅ：Ｎｉ＝５５：４５、体積平均粒径：５０ｎｍのものである。

[0034] また、共沈法により作製されたＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料は、ＦｅＮｉ酸化物を水素還元したものであり、組成比Ｆｅ：Ｎｉ＝４７：５３、体積平均粒径：２００ｎｍのものである。

[0035] 図３に示されるように、比較例Ｓ０では、熱プラズマ法で作製された体積平均粒径：１０４ｎｍ、組成比Ｆｅ：Ｎｉ＝５０：５０のＦｅＮｉ不規則合金を、窒化処理も脱窒素処理も行わず、Ｘ線回折で評価した。

[0036] 比較例Ｓ１では、比較例Ｓ０と同じＦｅＮｉ不規則合金を用い、３００℃、４時間で窒化処理を行い、脱窒素処理は行わず、Ｘ線回折で評価した。比較例Ｓ２では、比較例Ｓ０と同じＦｅＮｉ不規則合金を用い、窒化処理は行わず、３００℃、４時間で脱窒素処理を行い、Ｘ線回折で評価した。

[0037] 実施例Ｓ３では、比較例Ｓ０と同じＦｅＮｉ不規則合金を用い、３００℃、４時間で窒化処理を行い、３００℃、４時間で脱窒素処理を行い、Ｘ線回折で評価した。実施例Ｓ４では、火炎噴霧法で作製されたＦｅＮｉ不規則合

金を用い、実施例Ｓ３と同様に窒化処理、脱窒素処理を行い、Ｘ線回折で評価した。実施例Ｓ５では、共沈法で作製されたＦｅＮｉ不規則合金を用い、実施例Ｓ３と同様に窒化処理、脱窒素処理を行い、Ｘ線回折で評価した。

[0038] 実施例Ｓ６、Ｓ７、Ｓ８、Ｓ９は、窒化処理の処理温度を３２５℃、３５０℃、４００℃、５００℃と変えたこと以外は、実施例Ｓ３と同様に行われたものである。また、比較例Ｓ１０、Ｓ１１、実施例Ｓ１２、Ｓ１３、Ｓ１４、比較例Ｓ１５、Ｓ１６は、脱窒素処理の処理温度を１５０℃、２００℃、２５０℃、３５０℃、４００℃、４５０℃、５００℃と変えたこと以外は、実施例Ｓ３と同様に行われたものである。

[0039] そして、Ｘ線回折による$L1_0$型規則構造の形成可否の評価は、図５に示される規則度Ｓが１である理想的なＦｅＮｉ規則合金のＸ線回折パターンとの比較により行える。$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金では、図５中に示されるように、基本回折Ｐ２のピークに加えて、矢印で示される位置に超格子回折Ｐ１と呼ばれるピークが現れる。

[0040] 一方、図６に示されるように、ＦｅＮｉ不規則合金では、基本回折Ｐ２は現れるが、超格子回折Ｐ１は現れない。なお、これら図５、図６において、Ｘ線はＦｅのｋβ線として、波長が１．７５６５３Åのものを想定した。

[0041] このことから、上記した実施例および比較例においては、Ｘ線回折測定を行い、測定されたパターンにて超格子回折Ｐ１が現れれば、$L1_0$型規則構造が形成されており、超格子回折Ｐ１が現れていなければ、$L1_0$型規則構造が形成されていないと判断される。ここでは、超格子回折Ｐ２のなかでも、特にわかりやすい２８°と４０°のピークが明確に現れているかどうかにより、判断を行った。

[0042] これにより、図３では、$L1_0$型規則構造が形成されているものは、「あり」とし、形成されていないものは、「なし」とした。図３に示されるように、「あり」は、実施例Ｓ３～Ｓ９、Ｓ１２～Ｓ１４、および、比較例Ｓ１１であり、「なし」は、比較例Ｓ１１を除く比較例Ｓ０～Ｓ２、Ｓ１０、Ｓ１５、Ｓ１６であった。

[0043] また、上記した実施例および比較例のうち、Ｌ１$_0$型規則構造が形成されているものについて、規則度Ｓの見積もりは、上記特許文献１に記載の方法に基づいて行った。この規則度Ｓの見積もりは、次の数式１に示されるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金における規則度Ｓの見積もり式により見積もることができる。

[0044] [数1]

$$S=\sqrt{\frac{(I_{sup}/I_{fund})^{obs}}{(I_{sup}/I_{fund})^{cal}}}$$

[0045] ここで、数式１中、「Ｉ$_{sup}$」は超格子回折Ｐ１のピークの積分強度であり、「Ｉ$_{fund}$」は基本回折Ｐ２のピークの積分強度である。そして、「（Ｉ$_{sup}$／Ｉ$_{fund}$）^{obs}」は、各実施例および比較例における測定されたＸ線回折パターンにおける超格子回折Ｐ１の積分強度と基本回折Ｐ２の積分強度との比である。また、「（Ｉ$_{sup}$／Ｉ$_{fund}$）^{cal}」は、図６のＸ線回折パターンにおける超格子回折Ｐ１の積分強度と基本回折Ｐ２の積分強度との比である。

[0046] そして、数式１に示されるように、これら両比の平方根が規則度Ｓとして求められる。なお、比較例Ｓ１１は、Ｌ１$_0$型規則構造の形成が「あり」であるが、この見積もり式によれば規則度Ｓが０．２５程度と低く、本実施形態の規則度Ｓ：０．５以上ではないため、比較例とした。

[0047] 各実施例および比較例について、測定されたＸ線回折パターンの典型例の一部が、図７，図８、図９に示されているが、これについて述べておく。

[0048] 図７の場合、実施例Ｓ３では、２８°と４０°の超格子回折Ｐ２のピークが明確に現れており、比較例Ｓ０、Ｓ２では、この超格子回折Ｐ２は現れなかった。なお、図７中、比較例Ｓ０の逆三角を記したピークは、酸化ＦｅＮｉであり、超格子回折Ｐ２ではない。これにより、窒化処理および脱窒素処理の両処理を行うことによって、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金が得られていることがわかる。

[0049] 図８の場合、実施例Ｓ３では、２８°と４０°の超格子回折Ｐ２のピークが明確に現れており、比較例Ｓ１では、この超格子回折Ｐ２は現れなかった

。なお、図８中、比較例Ｓ１において黒丸を記したピークが、超格子回折Ｐ２とは異なる位置に現れているが、これは窒化ＦｅＮｉであり、超格子回折Ｐ２ではない。比較例Ｓ１は、窒化処理を行ったが脱窒素処理は行わないものであり、ＦｅＮｉの窒化物である。

[0050] 図９の場合、実施例Ｓ３、Ｓ４、Ｓ５は、ＦｅＮｉ不規則合金の粉末試料の作製法および体積平均粒径が異なるもの同士であるが、いずれにおいても、２８°と４０°の超格子回折Ｐ２のピークが明確に現れている。なお、体積平均粒径の差異は、電子顕微鏡観察により容易に確認できる。このように、作製法および粒径が異なる試料においても窒化処理および脱窒素処理を行うことで、$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を製造できる。

[0051] また、図１０を参照して、上記の実施例および比較例におけるＦｅＮｉ規則合金について、規則度Ｓと脱窒素処理の処理温度との関係を述べておく。図１０は、脱窒素処理の処理温度以外は、同一の試料および窒化処理を行った実施例Ｓ６、Ｓ１２～Ｓ１４および比較例Ｓ１０、Ｓ１１、Ｓ１５、Ｓ１６について、当該関係を表したものである。

[0052] 図１０に示されるように、脱窒素処理の処理温度が２５０℃以上４００℃以下である実施例Ｓ１２、Ｓ６、Ｓ１３、Ｓ１４では、規則度Ｓが０．５以上であることが達成される。しかし、当該処理温度が２５０℃未満である比較例Ｓ１０、Ｓ１１では、規則度Ｓは０．５未満であり、当該処理温度が４５０℃以上である比較例Ｓ１５、Ｓ１６では、処理温度が高すぎて超格子が分解してしまう。

[0053] ところで、上記実施例および比較例に代表されるように、ＦｅＮｉ不規則合金に窒化処理を行った後、窒素を除去する脱窒素処理を行うことにより、規則度Ｓが０．５以上である$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得ることができる。

[0054] これは、上記した従来のような分子線エピタキシーによる積層方法や、中性子照射しながら熱処理する方法に比べて、装置的にも工程的にも簡易な方法である。よって、本実施形態によれば、規則度Ｓが０．５以上の高い規則

度を有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を、容易に合成することができる。

[0055] そして、このような規則度Ｓが０．５以上のＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金は、従来には無い高い規則度Ｓを有するものであり、これを用いて作成された磁性材料は、従来のＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金よりなる磁性材料では得られない優れた磁性特性を有するものとなる。

[0056] また、Ｆｅの組成については５０原子％の近傍が、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を形成しやすい組成である。そして、本実施形態では、上記の実施例および比較例に示されるように、組成範囲Ｆｅ：５５～４７原子％の合金において、規則度Ｓが０．５の高い規則化が実現されている。

[0057] また、ＦｅＮｉ不規則合金については、試料形状は特定しないが、窒化処理および脱窒素処理を短時間で行うために、上述のように、粉末状試料であることが望ましい。特に、これらの処理を迅速に行うためには、ＦｅＮｉ不規則合金はナノ粒子試料であることが望ましい。

[0058] また、本実施形態では、上述のように、作製法の異なるＦｅＮｉ不規則合金の粉末について規則化を確認している。さらに言えば、この不規則合金の作製方法は、上記した熱プラズマ法、火炎噴霧法、共沈法の各方法に限定されるものではない。

[0059] また、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を形成するためには、窒化処理された窒化物における窒素濃度は、Ｆｅ、Ｎｉおよび窒素の総量に対する原子量比として２０原子％から３３原子％程度が望ましい。

[0060] また、窒化法、脱窒素法について限定するものではないが、本実施形態によれば、上記のように、アンモニアガスによる窒化、水素ガスによる脱窒素を行うことで不純物を混入させることなく、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得ることができる。

[0061] また、上記の実施例および比較例に示したように、アンモニアガスによる窒化処理を行う場合、その処理温度は３００℃以上５００℃以下が望ましい。上記の図３に示した各例では、窒化処理の処理温度として、３００℃、３２５℃、３５０℃、４００℃、５００℃の例が示されている。もちろん、窒

化処理の処理温度は、これらの例に限定されるものではない。

[0062] また、上記図１０においても述べたが、水素ガスによる脱窒素処理の場合、規則度Ｓを０．５以上の高いものとするためには、その処理温度は２５０℃以上４００℃以下程度が望ましい。そして、図１０にも示されるように、たとえば実施例Ｓ１３においては、規則度Ｓ：０．５３を実現している。

[0063] （第２実施形態）

第２実施形態について説明する。本実施形態は、第１実施形態に対して更に規則度Ｓを高くできるようにするものである。本実施形態においても、基本的な製造工程については第１実施形態と同様であるため、第１実施形態と異なる部分についてのみ説明する。

[0064] 本実施形態では、ＦｅＮｉ不規則合金から$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を形成する際に、中間生成物を生成することによって規則度Ｓを更に高くする。上記第１実施形態においても、窒化処理と脱窒素処理を行っているが、本実施形態では、窒化処理を終えたときに中間生成物としてＦｅＮｉＮが生成されるようにする。このとき、窒化処理によって的確に中間生成物が生成されるように、窒化処理に先立ち、ＦｅＮｉ不規則合金の表面に形成されている酸化膜の除去処理を行うようにしている。そして、中間生成物となるＦｅＮｉＮから脱窒素処理を行うことで、$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を形成する。

[0065] 具体的には、図１１に示すように、ＦｅＮｉ不規則合金を窒化処理を行うことで、図１に示したＩＩサイトに窒素を取り込むことでＩＩサイトにＮｉを多く含む中間生成物となるＦｅＮｉＮを形成する。そして、脱窒素処理を行うことで、ＩＩサイトから窒素を放出させることで、$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を構成する。

[0066] まず、ＦｅＮｉ不規則合金を用意する。そして、ＦｅＮｉ不規則合金の表面に酸化膜が形成されていることから、窒化処理に先立ち、ＦｅＮｉ不規則合金の表面の酸化膜を除去する除去処理を行う。その後、除去処理に連続して窒化処理を行う。

[0067] 除去処理としては、酸化膜のエッチング雰囲気において、例えば３００℃

～４５０℃の間での熱処理を行う。これにより、ＦｅＮｉ不規則合金の表面の酸化膜が除去され、窒化され易い表面状態となる。窒化処理としては、Ｎを含む雰囲気において、例えば２００℃～４００℃の間での熱処理を行う。これにより、酸化膜除去によって窒化され易くなったＦｅＮｉ不規則合金を的確に窒化することが可能となり、中間生成物となるＦｅＮｉＮが形成される。

[0068] 次に、中間生成物となるＦｅＮｉＮに対して脱窒素処理を行う。脱窒素処理としては、脱窒素雰囲気において、例えば２００～４００℃の間での熱処理を行う。これにより、中間生成物から窒素が脱離し、$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を形成することができる。このように、中間生成物となるＦｅＮｉＮを形成してから、$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を形成することで、より高い規則度Ｓを得ることが可能となる。

[0069] 実際に、上記した除去処理、窒化処理および脱窒素処理を行い、$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を形成したときの具体例について説明する。

[0070] まず、除去処理および窒化処理について、図１２（ａ）に示すプロファイルに従った処理を行った。

[0071] 具体的には、上記した管状炉１０もしくはマッフル炉などの加熱炉を用意し、加熱炉内に平均粒径３０ｎｍのＦｅＮｉ不規則合金のナノ粒子試料を配置した。そして、加熱炉を室温から酸化膜の除去のための除去処理時の温度、ここでは４００℃まで昇温させた。このとき、加熱炉内に存在する酸素によってナノ粒子試料が酸化することを抑制するために、不活性ガスを導入しており、ここではN_2（窒素）を導入しながら昇温工程を行った。

[0072] なお、不活性ガスとして、この後の窒化処理において利用することも可能なN_2を用いたが、N_2以外の不活性ガス、例えばＡｒ（アルゴン）やＨｅ（ヘリウム）等を用いるようにしても良い。

[0073] そして、除去処理時の温度まで加熱炉を昇温させたら、N_2の導入を停止して酸化膜のエッチングガスを導入することでエッチング雰囲気を生成し、所定時間加熱炉の温度を酸化膜の除去に必要な温度に維持した。本実験におい

ては、エッチングガスとしてH_2（水素）を用いており、１Ｌ／ｍｉｎのレートでH_2を加熱炉内に導入し、加熱炉を１時間４００℃に維持した。これにより、ナノ粒子試料の表面の酸化膜を除去した。

[0074] 酸化膜の除去に必要な時間については任意であるが、例えば１０分以上の時間行うことで、酸化膜をある程度除去できることを確認している。また、酸化膜の除去の温度については、少なくとも３００℃～４５０℃の間であれば良い。

[0075] 酸化膜の除去の温度の下限値については、少なくとも３００℃以上であれば酸化膜を除去できることを確認していることから３００℃としている。ただし、３００℃未満であってもあっても、時間を掛ければ酸化膜の除去が行えると考えられる。また、酸化膜の除去の温度の上限値については、この後のＦｅＮｉ不規則合金の窒化が容易に行えるようにするために規定している。すなわち、酸化膜の除去の温度を４５０℃より高くすると、酸化膜が除去されたＦｅＮｉ不規則合金の表面が焼結し、窒化し難くなる。したがって、ＦｅＮｉ不規則合金の表面が焼結されることを抑制するために４５０℃以下としている。また、加熱炉内へのエッチングガスの導入レートについても任意であり、例えばH_2の場合、少なくとも０．３～５Ｌ／ｍｉｎの範囲であれば酸化膜を除去できた。

[0076] このようにして、酸化膜の除去処理を終えた後、同じ加熱炉内において窒化処理を継続して行った。具体的には、加熱炉への導入ガスをエッチングガスから窒化ガスに切り替え、加熱炉内をＮが含まれる雰囲気とし、窒化に必要な温度を維持した。本実験においては、窒化ガスとしてNH_3（アンモニア）を用いており、５Ｌ／ｍｉｎのレートで加熱炉内に導入し、加熱炉を５０時間３００℃に維持した。これにより、ナノ粒子試料が窒化され、中間生成物となるＦｅＮｉＮが形成された。

[0077] 窒化処理に必要な時間については任意であるが、例えば１０時間行うことで、中間生成物となるＦｅＮｉＮが合成できることを確認している。また、窒化処理の温度については、少なくとも２００℃～４００℃の間であれば良

い。Ｎが含まれる雰囲気を生成するための加熱炉内への窒化ガスの導入レートについも任意であり、例えばNH_3の場合、少なくとも０．１～１０Ｌ／ｍｉｎの範囲であればナノ粒子試料を窒化できた。

[0078] このように、酸化膜の除去処理の後に引き続いて窒化処理を行った。このようにすることで、酸化膜を除去したＦｅＮｉ不規則合金の表面に再び酸化膜が形成されることを抑制できると共に、再び昇温工程を行わなくて済み、熱処理の簡素化および時間短縮化を図ることが可能となる。

[0079] 続いて、脱窒素処理を行った。脱窒素処理については、図１２（ｂ）に示すプロファイルに従った処理を行った。ここでは窒化処理後に時間を置いて脱窒素処理を行っているが、これらを連続して行うことも可能である。

[0080] まず、上記した管状炉１０もしくはマッフル炉などの加熱炉を用意し、加熱炉内に図１２（ａ）のプロファイルに従って生成した中間生成物となるＦｅＮｉＮを配置した。そして、加熱炉を室温から脱窒素処理時の温度、ここでは３００℃まで昇温させた。このときも、加熱炉内に存在する酸素によって中間生成物であるＦｅＮｉＮが酸化することを抑制するために、不活性ガスを導入しており、ここではN_2を導入しながら昇温工程を行った。

[0081] そして、脱窒素処理時の温度まで加熱炉を昇温させたら、N_2の導入を停止して脱窒素処理を行うことができる雰囲気を生成し、所定時間加熱炉の温度を脱窒素に必要な温度に維持した。本実験においては、H_2（水素）を用いて脱窒素を行うことができる雰囲気を生成しており、１Ｌ／ｍｉｎのレートでH_2を加熱炉内に導入し、加熱炉を４時間３００℃に維持した。これにより、中間生成物であるＦｅＮｉＮから脱窒素を行った。

[0082] 脱窒素処理に必要な時間については任意であるが、例えば１時間以上行うことで、脱窒素処理によって$L1_0$型のＦｅＮｉ規則合金を生成できることを確認している。また、脱窒素処理の温度については、少なくとも２００℃～４００℃の間であれば良いことを確認している。また、脱窒素処理が行える雰囲気を生成するための加熱炉内へのガスの導入レートについも任意であり、例えばH_2の場合、少なくとも０．１～５Ｌ／ｍｉｎの範囲であれば脱窒素

処理が行えた。

[0083] 以上のような脱窒素処理を行うことで、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を生成することができた。このように形成したＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金について、材料全体の平均的な規則度Ｓを求めた。具体的には、粉末Ｘ線回折パターンにより、規則度Ｓを求めた。

[0084] 例えば、規則度Ｓが１である場合におけるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金の粉末のＸ線回折パターンは、図１３のように表される。規則度Ｓは、Ｘ線回折パターンのうち、超格子反射である（００１）面からの回折ピーク、つまり超格子回折のピークの積分強度と、（１１１）面からの回折ピーク、つまり基本回折のピークの積分強度との比である回折強度比に対して図１４に示す関係を有している。このため、本実施形態のようにして生成したＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金についても、Ｘ線回折パターンを求め、その結果から規則度Ｓを得ることができる。

[0085] 具体的に、本実施形態のように、ＦｅＮｉ不規則合金から酸化膜の除去処理を行ってから窒化処理を行って中間生成物であるＦｅＮｉＮを生成し、さらに脱窒素処理を行ってＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を生成したときのＸ線回折パターンを求めた。図１５は、その結果を示している。

[0086] 図１５に示されるように、（００１）面において超格子回折のピークが生じていることから、ＦｅＮｉ超格子ができていることが判る。この結果に基づいて、回折強度比を算出したところ、回折強度比が０．８であった。この回折強度比＝０．８のときの規則度Ｓを図１４から求めると、規則度Ｓが０．７１という高い値になった。

[0087] このように、本実施形態の製造方法によって生成したＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金について、高い規則度Ｓを得ることができた。さらに、このＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金について、磁気特性評価も行ったところ、異方性磁界として９８１ｋＡ／ｍという比較的高い値を得ることができた。

[0088] 以上説明したように、本実施形態では、ＦｅＮｉ不規則合金に対して窒化処理を行って中間生成物であるＦｅＮｉＮを生成し、さらに脱窒素処理を行

ってＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を生成している。このような製造方法により、０．７以上という高い規則度Ｓを有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を容易に生成することが可能となる。

[0089] 特に、ＦｅＮｉ不規則合金の表面に形成されている酸化膜を除去するための除去処理を行ってから窒化処理を行うようにすることで、より的確に中間生成物を生成することが可能となる。したがって、除去処理を行うことで、より高い規則度Ｓを有するＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得ることが可能となる。

[0090] （他の実施形態）

本開示は上記した実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した範囲内において適宜変更が可能である。

[0091] 例えば、第１実施形態では窒化処理および脱窒素処理の条件の一例について説明した。しかしながら、ここで説明したのは各条件の一例を示したに過ぎず、窒化処理および脱窒素処理によって、規則度Ｓが０．５以上のＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得ることができるならば、これら処理の処理温度、処理時間について、上記の例に限定するものではない。同様に、第２実施形態では、酸化膜の除去処理、窒化処理および脱窒素処理の条件の一例について説明したが、これらについても各条件の一例を示したに過ぎない。すなわち、規則度Ｓが０．７以上のＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得ることができるならば、これら処理の処理温度、処理時間について、上記の例に限定するものではない。

[0092] また、上記第１、第２実施形態では、窒化処理および脱窒素処理を行うことによって、Ｌ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得ているが、窒化処理および脱窒化処理以外の手法によってＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得るようにしても良い。すなわち、ＦｅとＮｉとがＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則構造と同じ格子構造で整列した化合物を合成する処理を行ったのち、この化合物からＦｅとＮｉ以外の不要な元素を除去する処理とを行うことでＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得るようにしても良い。

[0093] また、上記実施形態にかかるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金は、磁石材料および磁気記録材料等の磁性材料に適用されるが、このＦｅＮｉ規則合金の適用範囲は、磁性材料に限定されるものではない。

[0094] また、本開示は上記した実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した範囲内において適宜変更が可能である。また、上記実施形態の記載内容については、互いに無関係なものではなく、組み合わせが明らかに不可な場合を除き、適宜組み合わせが可能である。また、上記実施形態は、上記実施例に限定されるものではない。

請求の範囲

[請求項1] Ｌ１$_0$型の規則構造を有するＦｅＮｉ規則合金の製造方法であって、

ＦｅＮｉ不規則合金（１００）を窒化する窒化処理を行った後、

前記窒化処理されたＦｅＮｉ不規則合金から窒素を除去する脱窒素処理を行うことにより、規則度Ｓが０．５以上であるＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を得るＦｅＮｉ規則合金の製造方法。

[請求項2] 前記窒化処理の処理温度は３００℃以上５００℃以下である請求項１に記載のＦｅＮｉ規則合金の製造方法。

[請求項3] 前記脱窒素処理の処理温度は２５０℃以上４００℃以下である請求項１または２に記載のＦｅＮｉ規則合金の製造方法。

[請求項4] Ｌ１$_0$型の規則構造を有し、規則度Ｓが０．５以上であるＦｅＮｉ規則合金。

[請求項5] Ｌ１$_0$型の規則構造を有するＦｅＮｉ規則合金の製造方法であって、

ＦｅとＮｉとがＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則構造と同じ格子構造で整列した化合物を合成することと、

前記化合物からＦｅとＮｉ以外の不要な元素を除去することでＬ１$_0$型のＦｅＮｉ規則合金を生成することと、を含むＦｅＮｉ規則合金の製造方法。

[請求項6] 前記化合物を合成することは、前記化合物としてＦｅＮｉＮを合成することである請求項５に記載のＦｅＮｉ規則合金の製造方法。

[請求項7] ＦｅＮｉ不規則合金から酸化膜を除去することを含み、

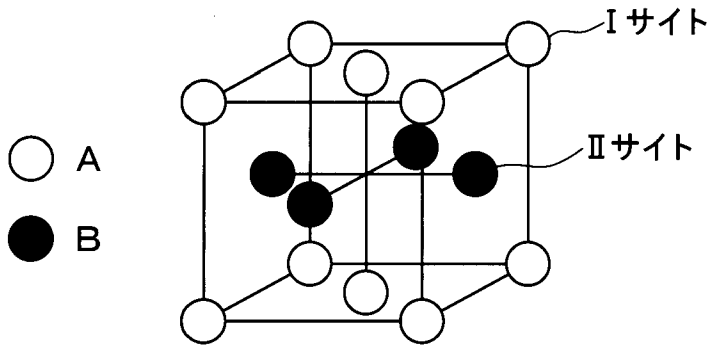
前記化合物を合成することは、前記酸化膜を除去することの後に行われ、前記酸化膜が除去されたＦｅＮｉ不規則合金を窒化処理することで中間生成物となるＦｅＮｉＮを合成することである請求項５に記載のＦｅＮｉ規則合金の製造方法。

[請求項8] 前記酸化膜を除去することと前記化合物を合成することを同じ加熱

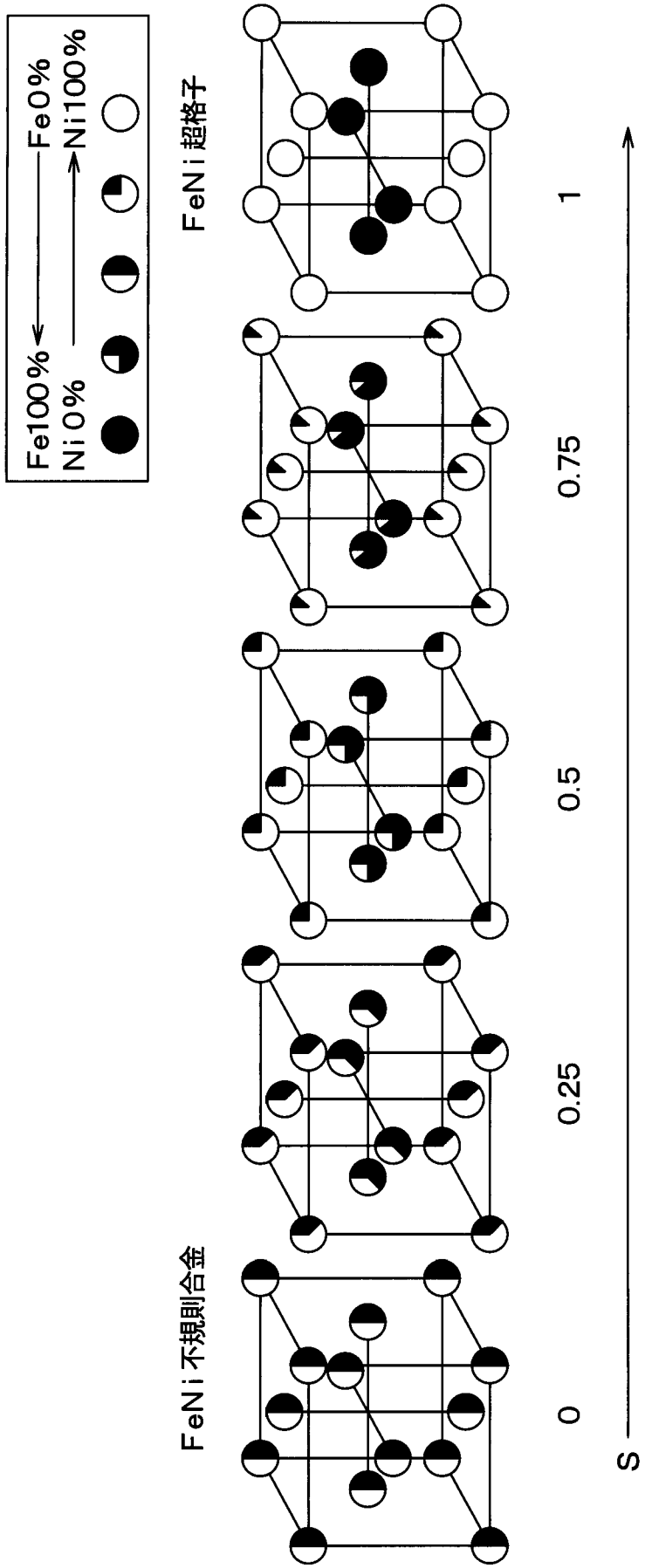
炉（１０）内において連続して行う請求項７に記載のＦｅＮｉ規則合金の製造方法。

[請求項9] ＬＩ$_0$型の規則構造を有し、全体の平均的な規則度Ｓが０．７以上である請求項３に記載のＦｅＮｉ規則合金。

[図1]



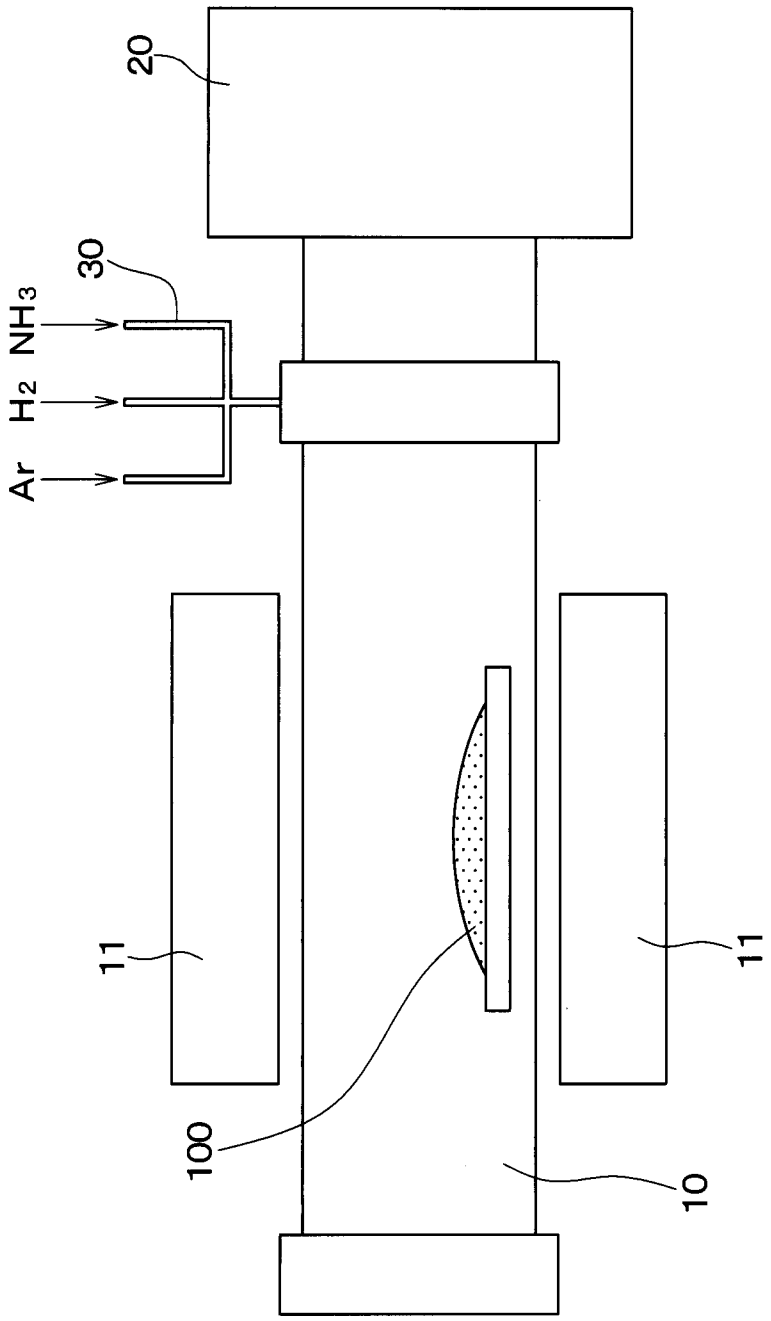
[図2]



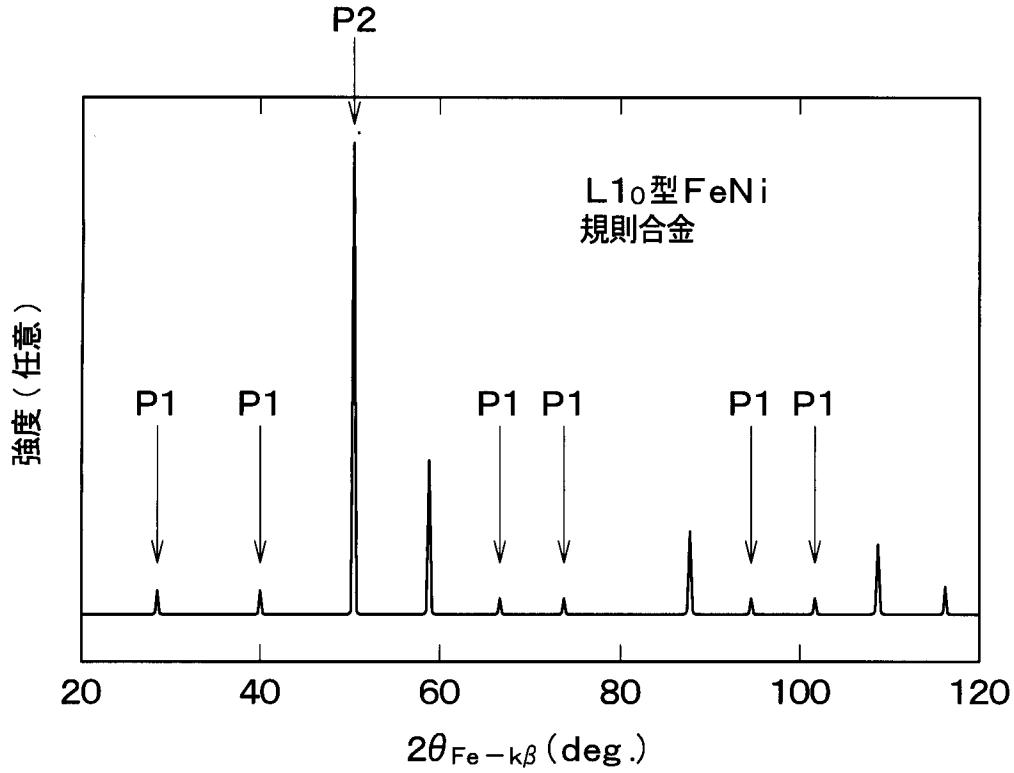
[図3]

	不規則合金作製法	組成比 (Fe:Ni)	体積平均粒径 [nm]	窒化処理条件 (温度[℃] /時間[h])	脱窒素処理条件 (温度[℃] /時間[h])	$L1_0$形成可否
比較例S0	熱プラズマ法	50:50	104	ー/ー	ー/ー	なし
比較例S1	熱プラズマ法	50:50	104	300/4	ー/ー	なし
比較例S2	熱プラズマ法	50:50	104	ー/ー	300/4	なし
実施例S3	熱プラズマ法	50:50	104	300/4	300/4	あり
実施例S4	火炎噴霧法	55:45	50	300/4	300/4	あり
実施例S5	共沈法	47:53	200	300/4	300/4	あり
実施例S6	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	300/4	あり
実施例S7	熱プラズマ法	50:50	104	350/4	300/4	あり
実施例S8	熱プラズマ法	50:50	104	400/4	300/4	あり
実施例S9	熱プラズマ法	50:50	104	500/4	300/4	あり
比較例S10	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	150/4	なし
比較例S11	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	200/4	あり
実施例S12	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	250/4	あり
実施例S13	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	350/4	あり
実施例S14	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	400/4	あり
比較例S15	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	450/4	なし
比較例S16	熱プラズマ法	50:50	104	325/4	500/4	なし

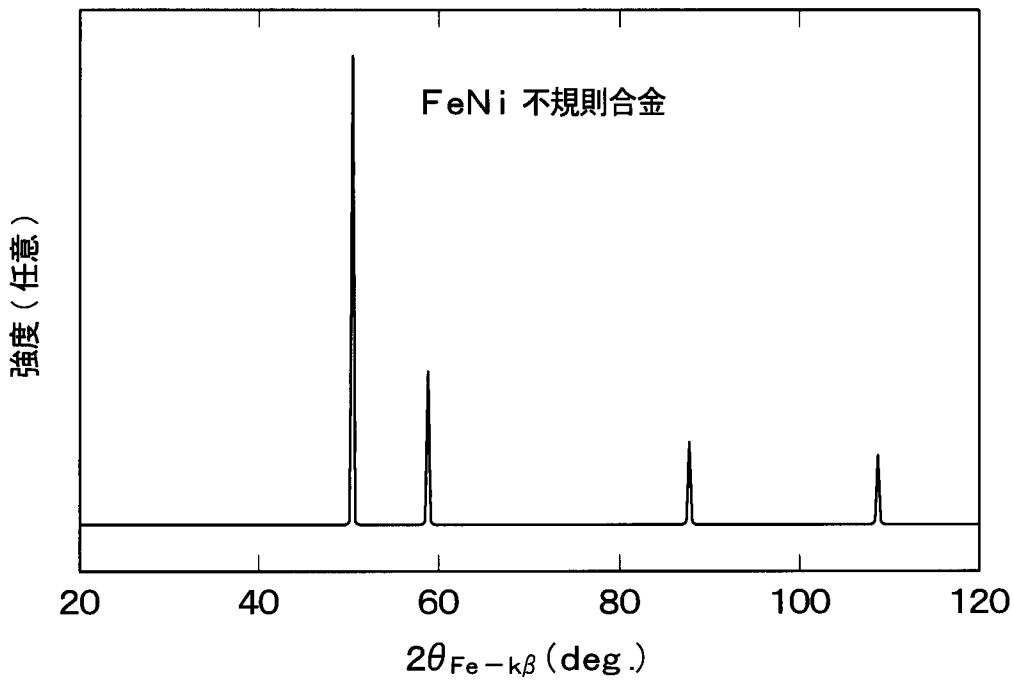
[図4]



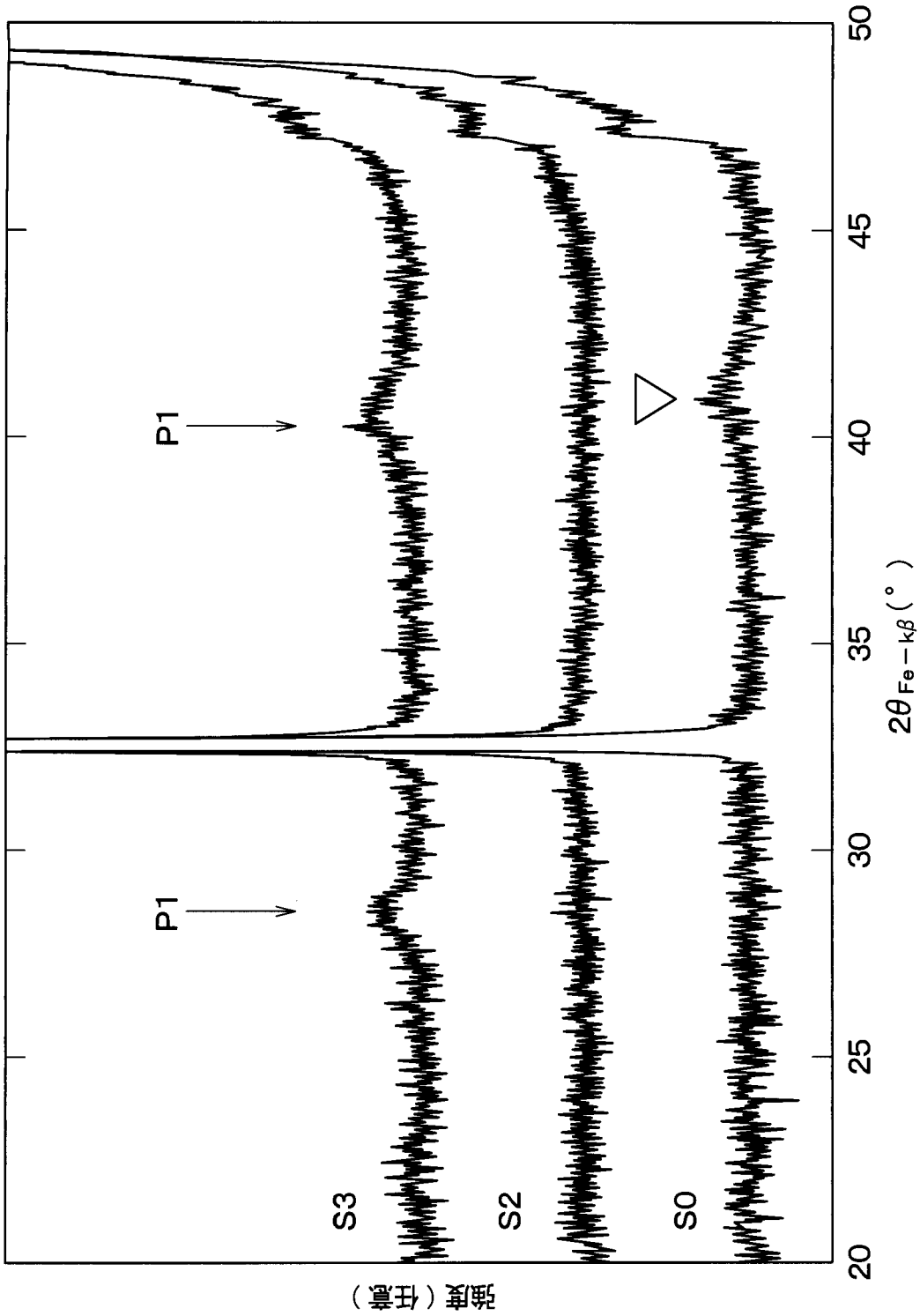
[図5]


P2
L1₀型FeNi
規則合金
P1
P1
P1
P1
P1
P1
強度（任意）
20
40
60
80
100
120
2θFe−kβ（deg.）

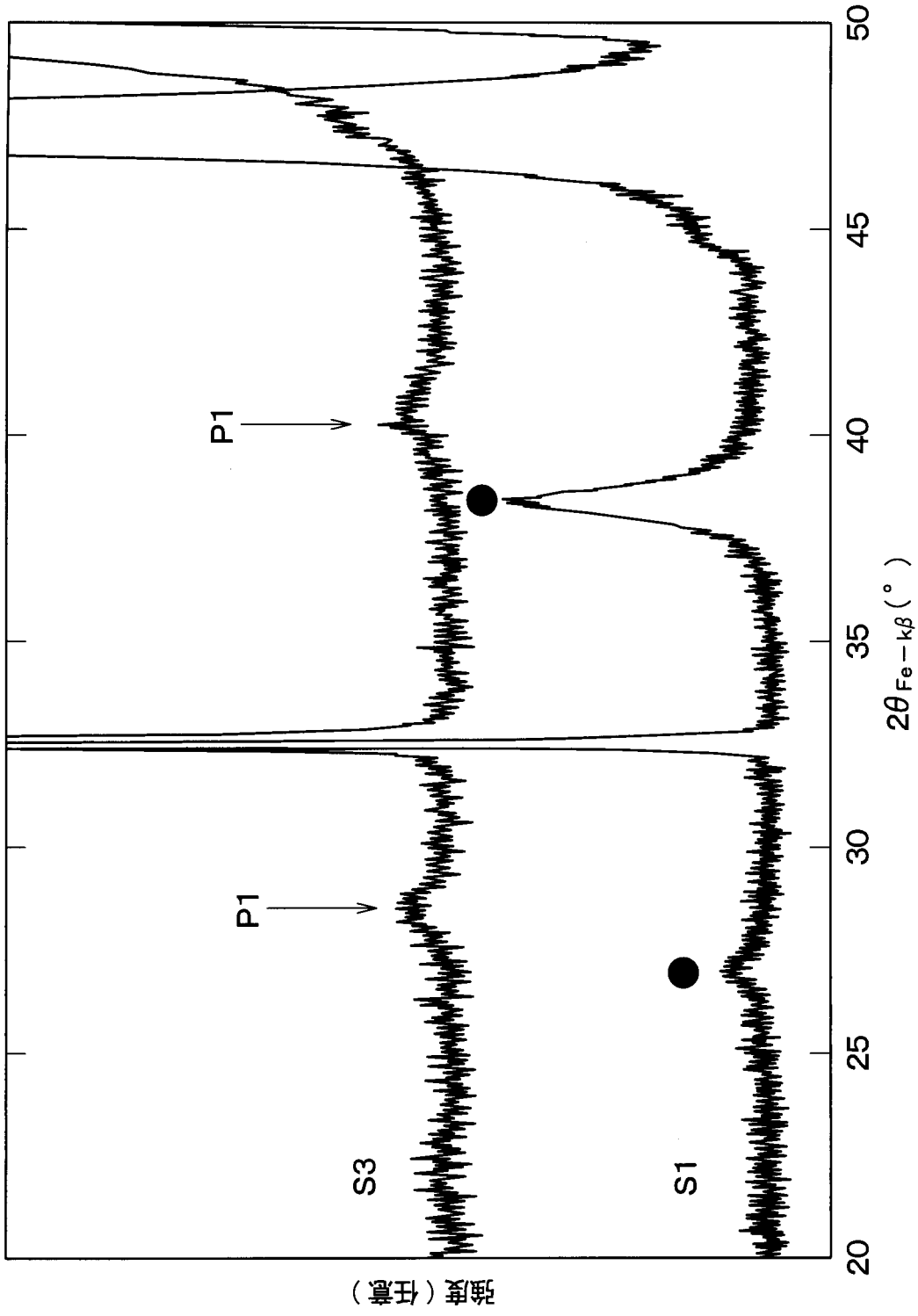
[図6]


FeNi 不規則合金
強度（任意）
20
40
60
80
100
120
2θFe−kβ（deg.）

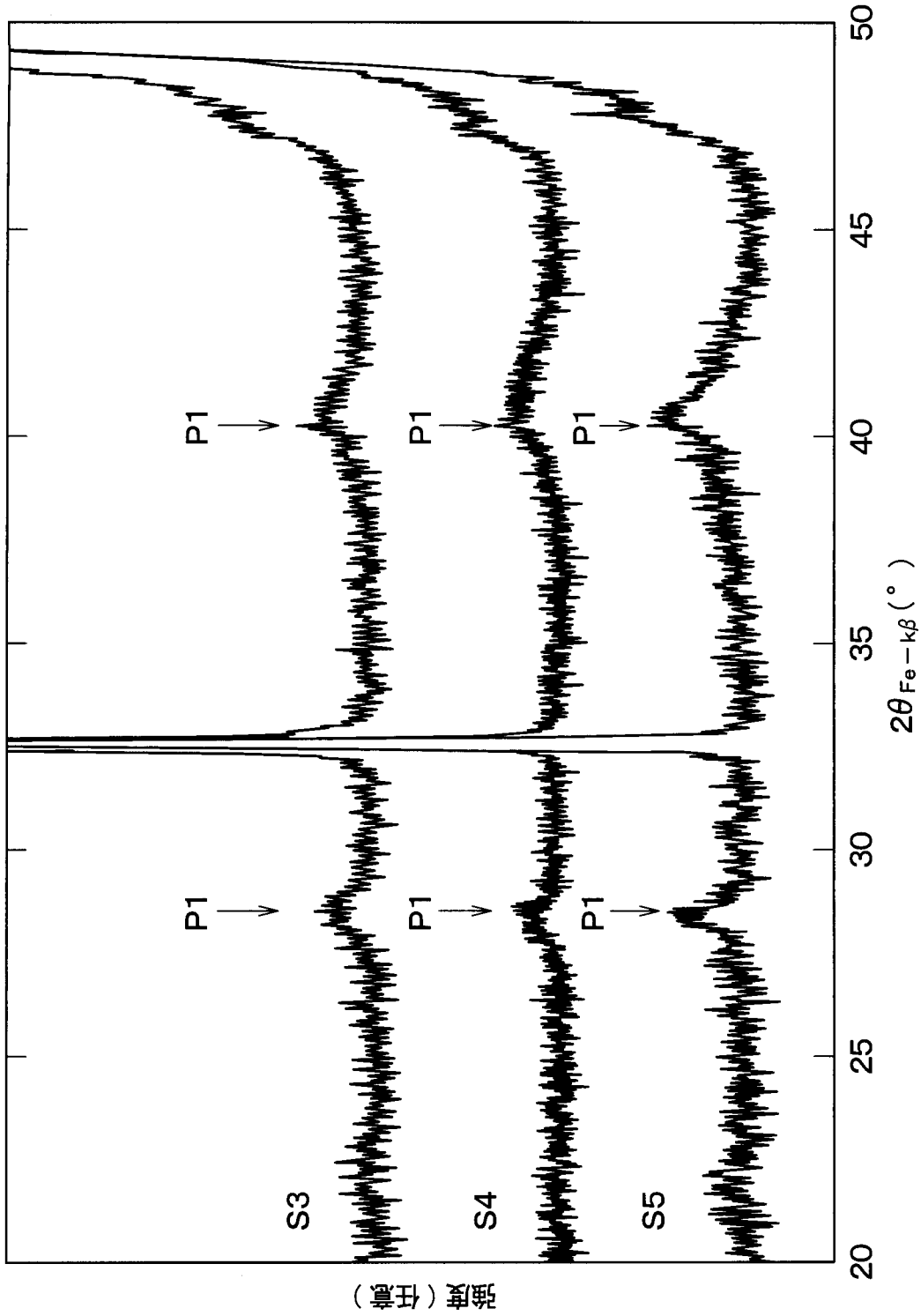
[図7]



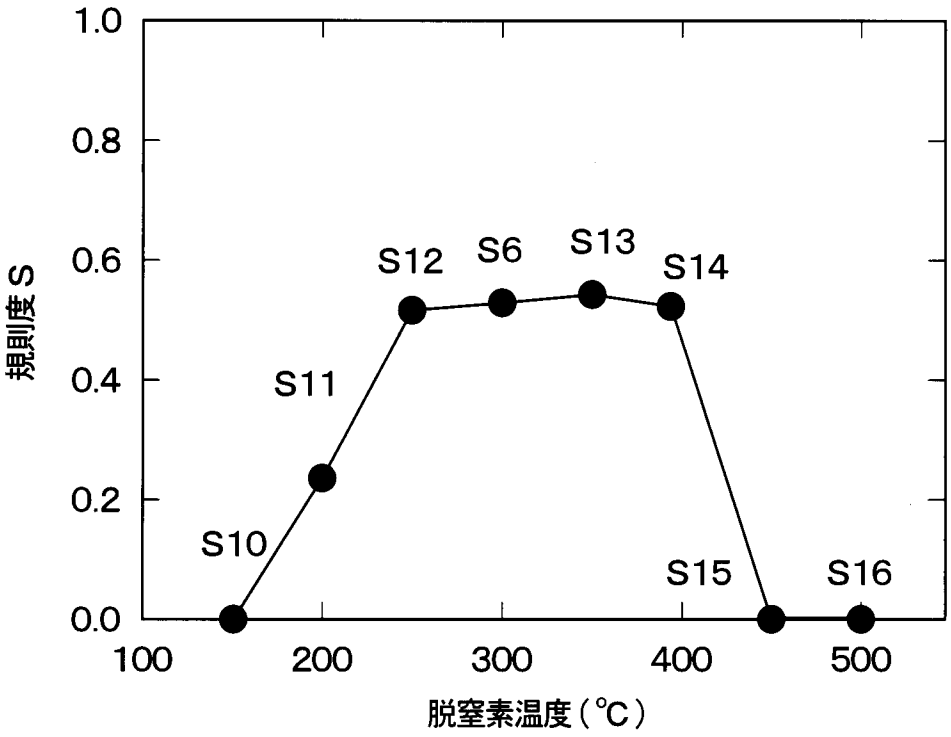
[図8]



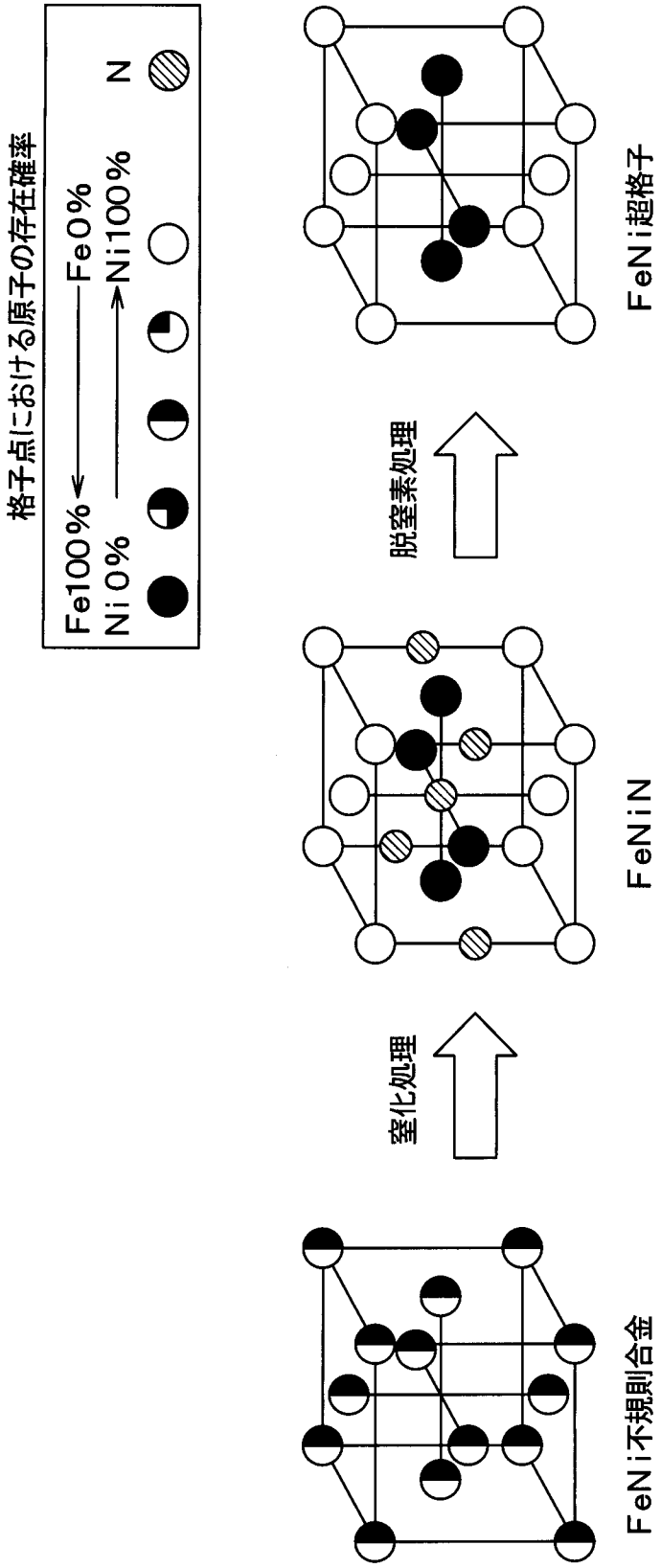
[図9]



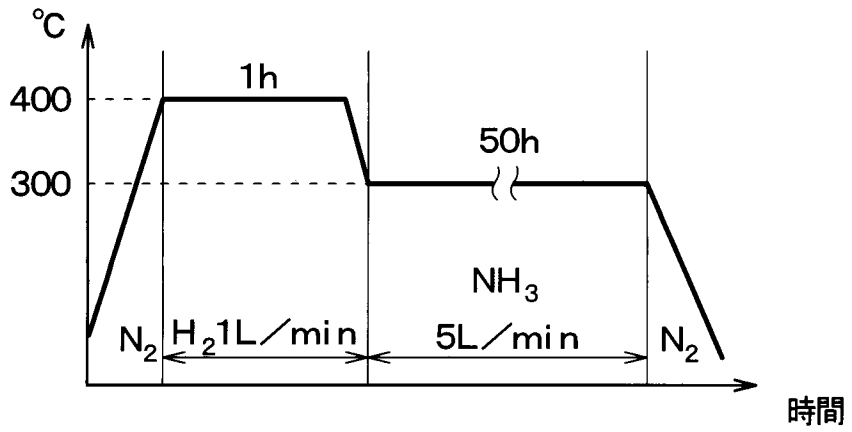
[図10]


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
規則度S
S10
S11
S12
S6
S13
S14
S15
S16
100
200
300
400
500
脱窒素温度(℃)

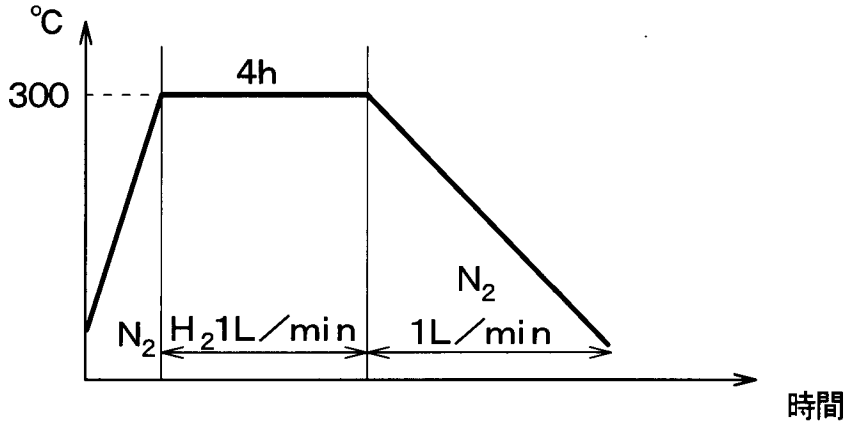
[図11]


格子点における原子の存在確率
Fe100%
Ni 0%
Fe0%
Ni100%
N
FeNi不規則合金
窒化処理
FeNiN
脱窒素処理
FeNi超格子

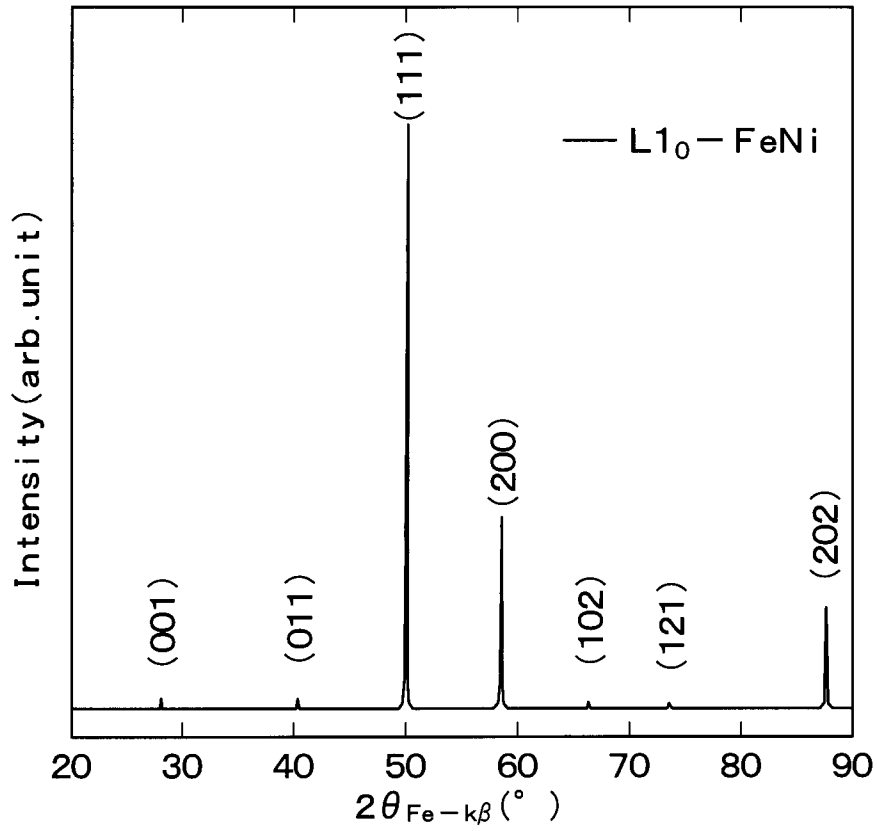
[図12(a)]



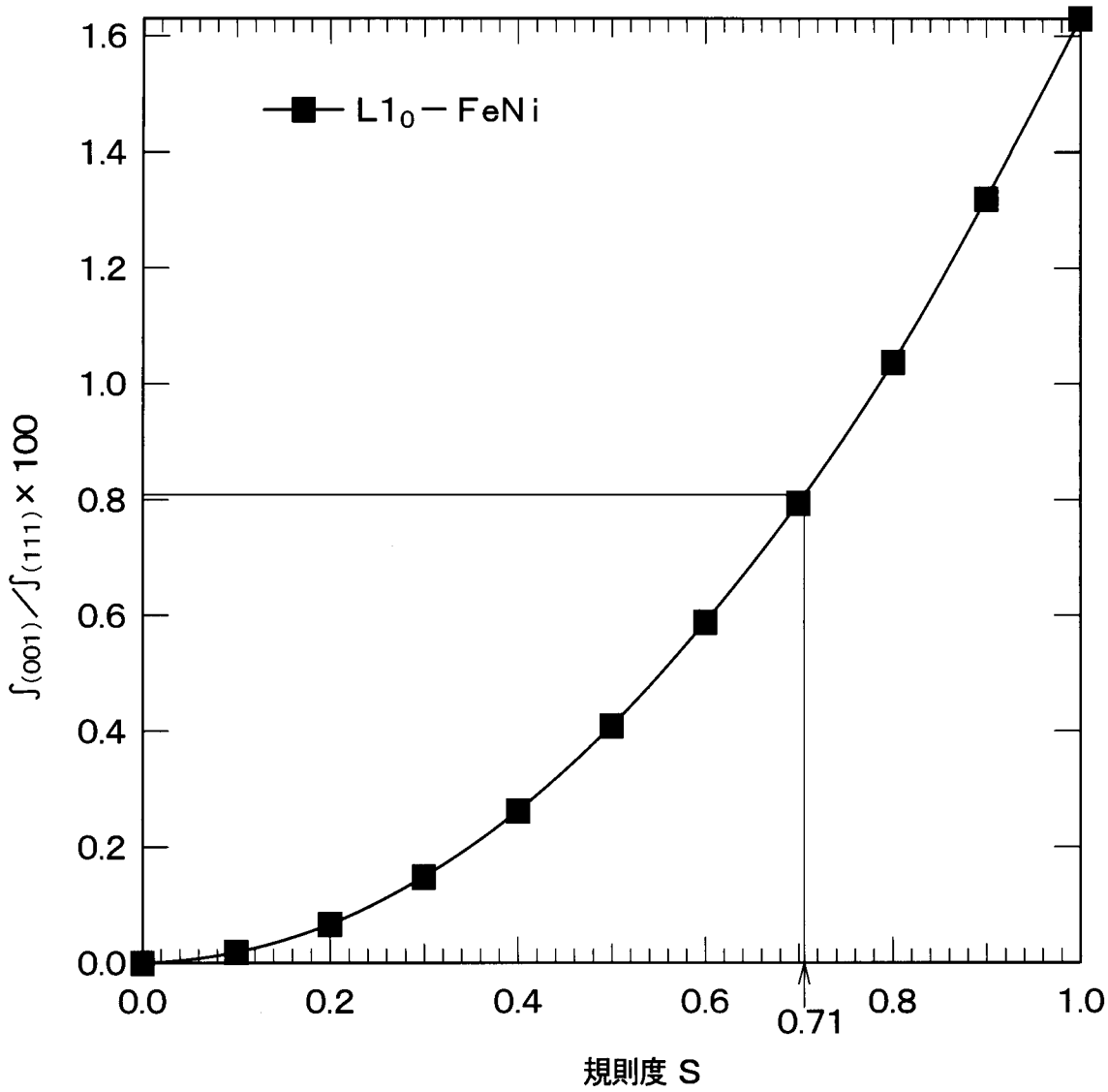
[図12(b)]



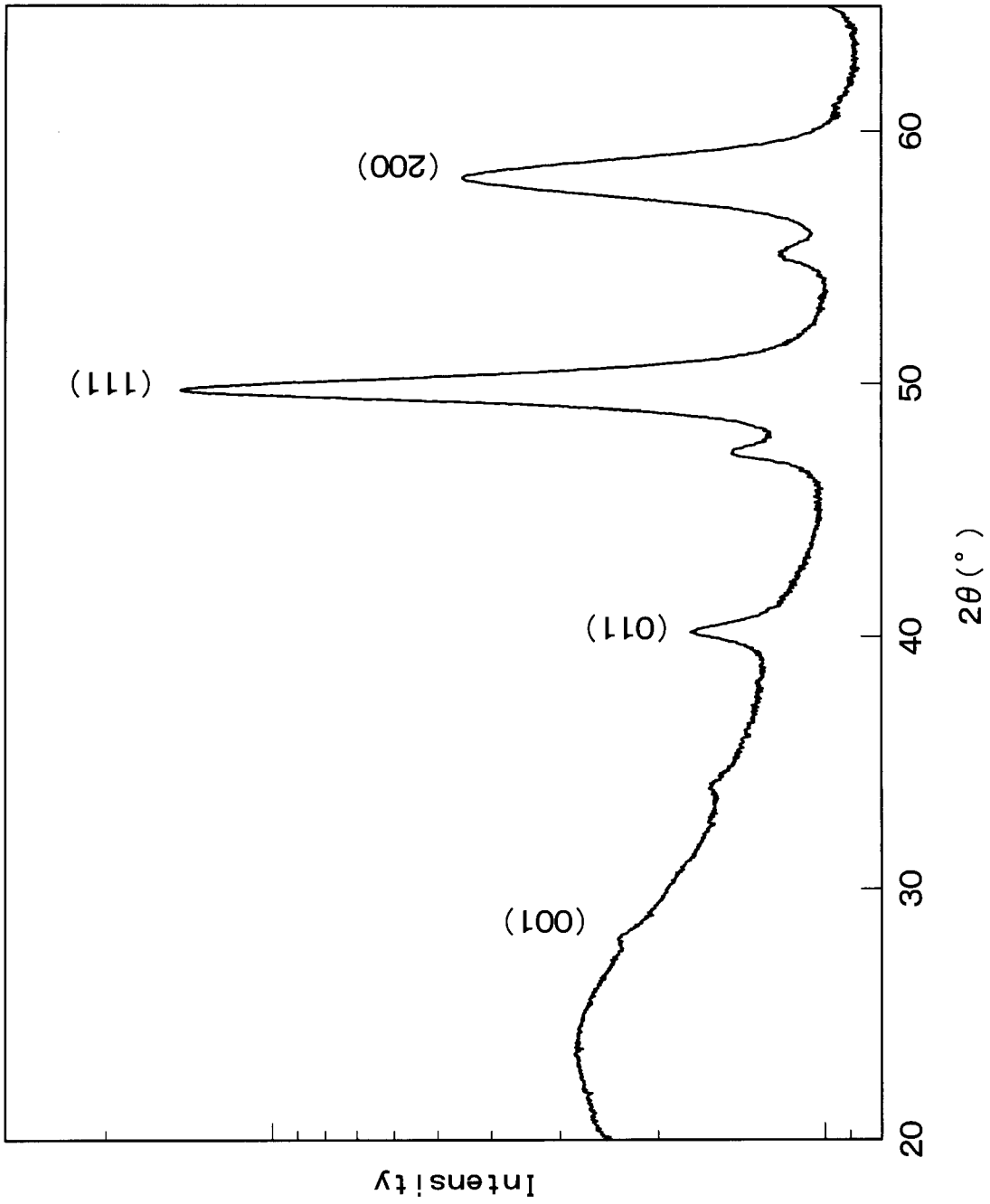
[図13]



[図14]


L1$_0$－FeNi
$\int_{(001)}/\int_{(111)} \times 100$
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.71
0.8
1.0
規則度 S

[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/078026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C21D6/00(2006.01)i, *C21D3/08*(2006.01)i, *C23C8/26*(2006.01)i, *C23C8/80*(2006.01)i, *B22F1/00*(2006.01)n, *C22C19/03*(2006.01)n, *C22C38/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C21D6/00, C21D3/08, C23C8/26, C23C8/80, B22F1/00, C22C19/03, C22C38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Yasushi HAYASHI et al., "Synthetic Technique Dependency in Crystal Structure of FeNi Alloy Particle", SPring-8/SACLA Research Report, 21 July 2015 (21.07.2015), vol.3, no.2, pages 606 to 608, ISSN 2187-6886, particularly, section of 'experiment', fig. 2	1-6,9
A	WO 2015/053006 A1 (Tohoku University), 16 April 2015 (16.04.2015), (Family: none)	1-9
A	JP 2014-105376 A (Kyushu University), 09 June 2014 (09.06.2014), (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 December 2016 (08.12.16)	20 December 2016 (20.12.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/078026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-203735 A (Hitachi, Ltd.), 09 August 1996 (09.08.1996), (Family: none)	1-9
E,X	WO 2016/171232 A1 (Tohoku University), 27 October 2016 (27.10.2016), paragraph [0106] (Family: none)	4,9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７８０２６

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C21D6/00(2006.01)i, C21D3/08(2006.01)i, C23C8/26(2006.01)i, C23C8/80(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)n, C22C19/03(2006.01)n, C22C38/00(2006.01)n

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C21D6/00, C21D3/08, C23C8/26, C23C8/80, B22F1/00, C22C19/03, C22C38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	林靖　ほか，FeNi合金の結晶構造の合成手法依存性，SPring-8/SACLA利用研究成果集，2015.07.21，Vol.3，No.2，P.606-608，ISSN 2187-6886，特に「実験」節，図２	1-6,9
A	WO 2015/053006 A1（国立大学法人東北大学）2015.04.16，（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2014-105376 A（国立大学法人九州大学）2014.06.09，（ファミリーなし）	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．１２．２０１６	２０．１２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｋ　４６６３
田口　裕健
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 8-203735 A（株式会社日立製作所）1996.08.09, （ファミリーなし）	1-9
E,X	WO 2016/171232 A1（国立大学法人東北大学）2016.10.27, [0106]（ファミリーなし）	4,9