(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3768553号
(P3768553)
(45)発行日　平成18年4月19日(2006.4.19)　(24)登録日　平成18年2月10日(2006.2.10)

(51)Int.Cl.　　F I
C22C 38/00 (2006.01)　　C22C 38/00 303D
H01F 1/053 (2006.01)　　H01F 1/04 A

請求項の数 13　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平6-206624
(22)出願日　平成6年8月31日(1994.8.31)
(65)公開番号　特開平7-118815
(43)公開日　平成7年5月9日(1995.5.9)
審査請求日　平成13年8月23日(2001.8.23)
(31)優先権主張番号　特願平5-216281
(32)優先日　平成5年8月31日(1993.8.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(72)発明者　津田井　昭彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　桜田　新哉
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　平井　隆大
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬質磁性材料および永久磁石

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式

$R1_xR2_yA_zCo_uFe_{100-x-y-z-u}$（Ｉ）

（ただし、Ｒ１は希土類元素から選ばれる少なくとも１種の元素、Ｒ２はＺｒ、ＨｆおよびＳｃから選ばれる少なくとも１種の元素、ＡはＣ、ＮおよびＰから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、ｘ、ｙ、ｚ、ｕは原子％でそれぞれ２≦ｘ、４≦ｘ＋ｙ≦２０、７．８≦ｚ≦２０、０≦ｕ≦７０を示す）にて表され、主相が$TbCu_7$型結晶構造を有し、かつＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）における$TbCu_7$相の主反射強度の半値幅が０．８°以下であることを特徴とする硬質磁性材料。

【請求項２】

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）における$TbCu_7$相の主反射強度をI_pとし、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）のα－Ｆｅ相の主反射強度をI_{Fe}としたとき、前記$TbCu_7$相と前記α－Ｆｅ相の主反射強度の比率$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$が０．４以下であることを特徴とする請求項１記載の硬質磁性材料。

【請求項３】

前記主相は、平均粒径が０．０２～５μｍであることを特徴とする請求項１記載の硬質磁性材料。

【請求項４】

Ｆｅの一部をM元素（MはＳｉ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｇａ、Ａｌの群から選ばれる１種以上の元素）で置換されたことを特徴とする請求項１記載の硬質磁性材料。

【請求項５】

主相中に占める前記ＣｏおよびＦｅの合計量が前記Ｒ１、Ｒ２、ＣｏおよびＦｅの総量に対し９０原子％以上であることを特徴とする請求項１記載の硬質磁性材料。

【請求項６】

一般式

$$R1_xR2_yA_zCo_uFe_{100-x-y-z-u}$$ （Ｉ）

（ただし、Ｒ１は希土類元素から選ばれる少なくとも１種の元素、Ｒ２はＺｒ、ＨｆおよびＳｃから選ばれる少なくとも１種の元素、ＡはＣ、ＮおよびＰから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、ｘ、ｙ、ｚ、ｕは原子％でそれぞれ２≦ｘ、４≦ｘ＋ｙ≦２０、7．８≦ｚ≦２０、０≦ｕ≦７０を示す）にて表され、主相が$TbCu_7$型結晶構造を有し、かつＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）における$TbCu_7$相の主反射強度をI_pとし、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）のα－Ｆｅ相の主反射強度をI_{Fe}としたとき、$TbCu_7$相の主反射強度の半値幅が０．８°以下で、前記$TbCu_7$相と前記α－Ｆｅ相の主反射強度の比率$I_{Fe}／（I_{Fe}＋I_p）$が０．４以下である磁性合金を含むことを特徴とする永久磁石。

【請求項７】

前記主相は、平均粒径が０．０２～５μｍであることを特徴とする請求項６記載の永久磁石。

【請求項８】

Ｆｅの一部をM元素（MはＳｉ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｇａ、Ａｌの群から選ばれる１種以上の元素）で置換されたことを特徴とする請求項６記載の永久磁石。

【請求項９】

主相中に占める前記ＣｏおよびＦｅの合計量が前記Ｒ１、Ｒ２、ＣｏおよびＦｅの総量に対し９０原子％以上であることを特徴とする請求項６記載の永久磁石。

【請求項１０】

前記磁性合金を結着する結着剤が配合されたボンド磁石であることを特徴とする請求項６ないし９いずれか記載の永久磁石。

【請求項１１】

前記一般式（Ｉ）のｙは、原子％で０．０１≦ｙ≦１８であることを特徴とする請求項１記載の硬質磁性材料。

【請求項１２】

前記一般式（Ｉ）のｕは、原子％で４≦ｕ≦５０であることを特徴とする請求項１記載の硬質磁性材料。

【請求項１３】

前記$TbCu_7$型結晶構造の格子定数比（ｃ／ａ）が０．８５を超えることを特徴とする請求項１記載の硬質磁性材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、永久磁石の素材等に有用な硬質磁性材料およびこれを用いた永久磁石に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、高性能希土類永久磁石としては、Ｓｍ－Ｃｏ系磁石やＮｄ－Ｆｅ－Ｂ系磁石などが知られている。これらの磁石は、現在、量産化が進められている。前記各磁石は、ＦｅまたはＣｏが多量に含まれ、飽和磁束密度の増大に寄与している。また、前記各磁石はＳｍ

、Ｎｄなどの希土類元素が含まれているため、希土類元素により結晶場中における４ｆ電子の挙動に由来する非常に大きな磁気異方性をもたらす。その結果、保磁力の増大が図られ、高性能な磁石が実現されている。このような前記高性能磁石は、主としてスピーカ、モータ、計測器などの電気機器に使用されている。

【０００３】

近年、各種電気機器の小形化の要求が高まり、それに対応して前記永久磁石の最大磁気エネルギー積を向上し、より高性能化を図ることが求められている。

ところで、より高性能の永久磁石を得るための素材として希土類元素とＦｅのような遷移金属元素との組み合わせが有力視されている。特に、Ｆｅのような遷移金属元素を多量に含有する結晶相を主相とする素材は、永久磁石の高性能化に必須である高飽和磁束密度化に有用である。

【０００４】

このようなことから、本発明者らはＦｅのような遷移金属元素を９０原子％以上含有する結晶相を見出し、前記結晶相を含む磁性材料を既に出願した。しかしながら、前記磁性材料は高保磁力化等に必要な熱処理プロセス下で分解等による磁気特性の劣化が見られる場合があり、高い歩留まりで高性能の永久磁石を製造することが困難であった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い飽和磁束密度と優れた磁気異方性を有し、さらに熱安定性の優れた硬質磁性材料およびこれを用いた永久磁石を提供しようとするものである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明によると、一般式

$$R1_xR2_yA_zCo_uFe_{100-x-y-z-u}\quad(I)$$

（ただし、Ｒ１は希土類元素から選ばれる少なくとも１種の元素、Ｒ２はＺｒ、ＨｆおよびＳｃから選ばれる少なくとも１種の元素、ＡはＣ、ＮおよびＰから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、ｘ、ｙ、ｚ、ｕは原子％でそれぞれ２≦ｘ、４≦ｘ＋ｙ≦２０、７．８≦ｚ≦２０、０≦ｕ≦７０を示す）にて表され、主相が$TbCu_7$型結晶構造を有し、かつＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）における$TbCu_7$相の主反射強度の半値幅が０．８°以下であることを特徴とする硬質磁性材料が提供される。

【０００７】

また本発明によると、一般式

$$R1_xR2_yA_zCo_uFe_{100-x-y-z-u}\quad(I)$$

（ただし、Ｒ１は希土類元素から選ばれる少なくとも１種の元素、Ｒ２はＺｒ、ＨｆおよびＳｃから選ばれる少なくとも１種の元素、ＡはＣ、ＮおよびＰから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、ｘ、ｙ、ｚ、ｕは原子％でそれぞれ２≦ｘ、４≦ｘ＋ｙ≦２０、７．８≦ｚ≦２０、０≦ｕ≦７０を示す）にて表され、主相が$TbCu_7$型結晶構造を有し、かつＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）における$TbCu_7$相の主反射強度をI_pとし、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）のα－Ｆｅ相の主反射強度をI_{Fe}としたとき、$TbCu_7$相の主反射強度の半値幅が０．８°以下で、前記$TbCu_7$相と前記α－Ｆｅ相の主反射強度の比率$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$が０．４以下である磁性合金を含むことを特徴とする永久磁石が提供される。

【０００８】

以下、前記一般式（Ｉ）の硬質磁性材料を構成する各成分の働きおよび各成分の配合量を規定した理由について詳細に説明する。

（１）Ｒ１元素

Ｒ１元素である希土類元素としては、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｙが挙げられ、これらは１種または２種以上の混合物で使用される。このようなＲ１元素は、前記磁性材料に大きな磁気異方性をもたら

し、高い保磁力を付与する。
【０００９】
前記Ｒ１元素を２原子％未満にすると、多量のα－Ｆｅを生成して大きな保磁力が得られなくなる。一方、前記Ｒ１元素が過剰に配合されると、飽和磁束密度が著しく低下する。より好ましいＲ１元素の量は、２～１６原子％の範囲である。特に、前記Ｒ１元素中にＮｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｅｒ、Ｄｙ、Ｔｂが総量で５０原子％以上占めることが望ましい。このような量のＲ１元素を用いることによって、前記磁性材料の磁気異方性をより向上することが可能になる。
【００１０】
（２）Ｒ２元素
Ｒ２元素としては、Ｓｃ、ＺｒおよびＨｆの群から選ばれる少なくとも１種の元素を用いることができる。このようなＲ２元素は、主として前記Ｒ１の希土類サイトを占有して前記希土類サイトの平均原子半径を小さくする等の作用により主相中のＦｅおよびＣｏの濃度を高めることが可能になる。また、前記Ｒ２元素は主相である$TbCu_7$型結晶構造を有する相の生成を促進する働きを有する。
【００１１】
前記Ｒ２元素は、硬質磁性材料中に必ずしも含有されなくてもよいが、前記一般式においてｕ＝０、つまりＣｏを含有しない場合、前記Ｒ２元素を０．０１～１８原子％含有させることによりα－Ｆｅの生成を抑制して大きな保磁力を得ることが可能になる。より好ましいＲ２元素の量は、０．５～６原子％の範囲である。
【００１２】
前記Ｒ１元素およびＲ２元素の合計量を４～２０原子％の範囲に規定することにより、より優れた磁気特性を有する磁性材料を得ることが可能になる。より好ましい前記Ｒ１元素およびＲ２元素の合計量は、６～１６原子％の範囲である。
【００１３】
（３）Ａ元素
Ａ元素は、Ｃ、ＮおよびＰの群から選ばれる少なくとも１種の元素である。前記Ａ元素は、主として$TbCu_7$型結晶構造のインタースティシャル位置に存在し、前記Ａ元素を含まない場合と比較して結晶格子を拡大させたり、電子帯構造変化をさせる。その結果、前記主相のキュリー温度、飽和磁束密度、磁気異方性を向上させる働きを有する。前記Ａ元素が２０原子％を越えると$TbCu_7$相の生成が困難となる。前記Ａ元素のより好ましい配合量は、１０原子％以下である。なお、Ａ元素の一部は、Ｈで置換することが可能である。
【００１４】
（４）Ｃｏ
Ｃｏは、特に前記Ｒ２元素を含まない場合において主相のＦｅおよびＣｏの濃度を増加させる効果があり、これによってＣｏを含まない場合に比較して飽和磁束密度をより向上することが可能になる。また、Ｃｏは主相の安定性を向上させる働きを有する。Ｃｏの配合量が７０原子％を越えると飽和磁束密度をかえって減少させる。より好ましいＣｏの配合量は４～５０原子％、最も好ましい配合量は１０～５０原子％である。
【００１５】
（５）Ｆｅ
Ｆｅは、前記硬質磁性材料の飽和磁束密度を増大させる働きを有する。特に、Ｆｅを前記硬質磁性材料中にＦｅおよびＣｏの総量に対し７０原子％以上配合することによりその効果が顕著になる。
【００１６】
前記Ｆｅの一部をM元素（ＭはＳｉ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｇａ、Ａｌの群から選ばれる１種以上の元素）で置換することにより、前記硬質磁性材料中の前記主相の割合を増大させたり、主相中のＦｅ、Ｃｏの総濃度を増加させることが可能になる。ただし、前記M元素で前記Ｆｅを多量に置換すると飽和磁束密度の低下を招く。このた

め、前記M元素の置換量は前記Ｆｅの配合量中、２０原子％以下にすることが望ましい。

【００１７】

前記主相中に占める前記ＣｏおよびＦｅの合計量は、前記Ｒ１、Ｒ２、ＣｏおよびＦｅの総量に対し９０原子％以上にすることが望ましい。この範囲において、大きな飽和磁束密度を有する硬質磁性材料を得ることができるために好ましい。これを実現するには、ｕ＋ｙ≧０．０１にすることが好ましい。

【００１８】

前記一般式（Ｉ）の硬質磁性材料中には、酸化物等の不可避的不純物を含有することを許容する。

また、本発明に係わる硬質磁性材料においてＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターンにおけるＴｂCu_7相の主反射強度の半値幅を０．８°以下に規定した理由を次に説明する。ここで、Ｘ線回折パターンは角分解能が０．０２°以下の条件で測定することにより求めたものである。

【００１９】

前述したようにＣｏ、Ｆｅを多量に含むＴｂCu_7相を主相とする磁性材料は高保磁力化等に必要な熱処理プロセス下で分解等により磁気特性が劣化する場合が見られ、永久磁石の製造時に歩留まりの低下を招く。

【００２０】

本発明者らは、前記磁気特性の劣化の主たる原因が磁性材料の製造工程で導入される機械的歪みに起因するものと推定し、例えば４８０℃以下の温度で１分間以上歪み取り熱処理を行いＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターンにおけるＴｂCu_7相の主反射強度の半値幅を０．８°以下にすることによって、後工程の高保磁力化のための熱処理プロセス下での分解や磁気特性の劣化を抑制して特性のばらつきがなく、歩留まりよく永久磁石が得られることを見出した。

【００２１】

なお、前記主反射強度の半値幅を０．８°以下にする方法は、４８０℃以下の低温熱処理に限定されるものではなく、製造工程上、歪みが入らないような手段、例えば液体急冷法により磁性材料を製造する場合には急冷速度を最適化する等により達成することも可能である。いずれの方法においても、ＴｂCu_7相の主反射強度の半値幅を０．８°以下にすることによって高保磁力化のための熱処理プロセス下での分解や磁気特性の劣化を抑制して、特性のばらつきがなく、歩留まりよく永久磁石を得ることができる。より好ましいＴｂCu_7相の主反射強度の半値幅は、０．７°以下である。

【００２２】

さらに、本発明に係わる硬質磁性材料においてはα－Ｆｅ相が少ないことが好ましい。具体的には、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）のＴｂCu_7相の主反射強度をI_pとし、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）のα－Ｆｅ相の主反射強度をI_{Fe}としたとき、前記ＴｂCu_7相と前記α－Ｆｅ相の主反射強度の比率I_{Fe}／（I_{Fe}＋I_p）が０．４以下であることが好ましい。このようなI_{Fe}／（I_{Fe}＋I_p）が０．４以下である硬質磁性材料は、高い保磁力を有する。なお、硬質磁性材料中にＣｏを含む場合にはα－Ｆｅ相はＣｏを含むことがある。また、硬質磁性材料中に前述したＦｅの置換元素であるM元素を含む場合にはα－Ｆｅ相はM元素を含むことがある。

【００２３】

さらに、本発明に係わる硬質磁性材料は高保磁力を得る観点からＴｂCu_7相（主相）の平均結晶粒径が０．０２～５μｍであることが好ましい。

前記一般式（Ｉ）の硬質磁性材料は、例えば以下に説明する方法により製造される。

【００２４】

まず、所定量のＲ１、Ｒ２、Ａ（Ｎを除く）、ＣｏおよびＦｅの各元素および必要に応じて前記Ｆｅの一部を置換するM元素（MはＳｉ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｇａ、Ａｌの群から選ばれる１種以上の元素）を含む材料を、アーク溶解または高周波

溶解により合金溶湯を調製する。つづいて、前記合金溶湯を高速で回転する単ロールまたは双ロールに噴射することにより急冷する単ロール法または双ロール法により前記一般式（Ｉ）で表される組成を有する合金材料を製造する。前記急冷プロセスとしては、その他に前記合金溶湯を回転ディスク上に噴射して急冷する回転ディスク法、前記合金溶湯をＨｅのような不活性ガス中に噴射して急冷するガスアトマイズ法等が採用される。なお、前記各急冷法はＡｒ、Ｈｅなどの不活性ガス雰囲気で行うことが望ましい。このような雰囲気で前記合金溶湯を急冷することによって、酸化による磁気特性の劣化が防止された合金材料を製造することが可能になる。

【００２５】

また、前記一般式（Ｉ）の合金材料の他の製造方法としては、所定量のＲ１、Ｒ２、Ａ（Ｎを除く）、ＣｏおよびＦｅの各元素および必要に応じて前記Ｆｅの一部を置換するＭ元素の各元素粉末からなる混合体に機械的エネルギーを付与して合金化させるメカニカルアロイイング法またはメカニカルグラインディング法が挙げられる。これらの方法は、前記混合体を固相反応させることにより合金化する方法である。前記固相反応を起こさせる具体的な方法としては、例えば遊星ボールミル、回転式ボールミル、アトライタ、振動ボールミル、スクリュー式ボールミル等に前記混合体を投入し、前記各粉末に機械的な衝撃を与える方法が採用される。

【００２６】

さらに、前記一般式（Ｉ）の合金材料はアーク溶解または高周波溶解等により溶解した後、鋳造することによって作製することをも許容する。

前記各方法により得られた合金材料は、ボールミル、ブラウンミル、スタンプミル等によって粉砕することにより合金材料粉末が製造される。ただし、前記メカニカルアロイイング法またはメカニカルグラインディング法による方法で得られた合金材料は、粉末状態であるため、前記粉砕工程を省略することが可能である。また、粉末化は４８０℃以下、１分間以上程度の歪み取り熱処理プロセスの後や、本発明の硬質磁性材料を用いた永久磁石の製造プロセス中に行ってもよい。

【００２７】

さらに、得られた粉末は４８０℃以下の温度で歪み取り熱処理がなされ、本発明の硬質磁性材料が製造される。ただし、前記粉末を得るまでの工程、例えば液体急冷法により粉末を作製する場合、急冷速度の最適化等により十分に歪みが除去されていれば、前記歪み取り熱処理を省略しても差支えない。

【００２８】

本発明においては、このような歪み取り熱処理等により十分に歪を除去することにより、得られた磁性材料を用いて永久磁石を製造する際、通常の高保磁力化のために必要な高温での熱処理を行ってもＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターン（角分解能０．０２°以下）の$TbCu_7$相の主反射強度の半値幅が０．８°以下で、同時に前述した$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$が０．４以下である永久磁石を製造することが可能になる。ここで、歪み取り熱処理温度を４８０℃以下に規定したのは、４８０℃を越える温度で熱処理を行うと、この熱処理プロセス下で分解等による磁気特性の劣化が生じるからである。また、前記歪み取り熱処理の温度が低く過ぎると、十分に歪が除去されないため、前記歪み取り熱処理の温度は１００℃以上、４８０℃以下の温度にすることが好ましい。

【００２９】

次に、前述した方法により製造された前記一般式（Ｉ）の硬質磁性材料から永久磁石、ボンド磁石を製造する方法を説明する。

（ａ）前記磁性材料粉末をホットプレスまたは熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）により高密度の成形体（圧粉体）として一体化することにより永久磁石を製造する。前記加圧時に磁場を印加して結晶方位を揃えることにより高磁束密度を有する永久磁石を製造できる。また、前記加圧後に３００～７００℃の温度下で加圧しながら塑性変形加工を施すことにより磁化容易軸方向に磁気的な配向がなされた永久磁石を製造することが可能になる。

【００３０】

（ｂ）前記磁性材料粉末を焼結することによって永久磁石を製造する。
（ｃ）前記磁性材料粉末をエポキシ樹脂、ナイロン系などの樹脂と混合した後、成形することによりボンド磁石を製造する。前記樹脂としてエポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂を用いる場合には、圧縮成形の後に１００～２００℃の温度でキュア処理を施すことが望ましい。前記樹脂としてナイロン系の熱可塑性樹脂を用いる場合には、射出成形法を採用することが望ましい。
【００３１】
（ｄ）前記磁性材料粉末を低融点金属または低融点合金と混合した後、成形することによりメタルボンド磁石を製造する。前記低融点金属としては、例えばＡｌ、Ｐｂ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｍｇなどを、前記低融点合金としては前記金属からなる合金等を用いることができる。
【００３２】
なお、前記各工程中、歪み等の原因により$TbCu_7$相の主反射ピークの半値幅が０．８°を越える場合には前述した歪み取り熱処理を適宜行うことが望ましい。
【００３３】
前記一般式（Ｉ）の硬質磁性材料において、Ａ元素としてＮを含む組成の場合は、例えば以下に説明する方法により合金中にＮを配合すればよい。
すなわち、前記磁性材料粉末を０．００１～１００気圧の窒素ガス雰囲気中、３００～８００℃の温度下で０．１～１００時間熱処理する。このような熱処理の雰囲気は、窒素ガスに代えてアンモニア等の窒素化合物ガスを用いてもよい。前記窒素もしくは窒素化合物ガスの分圧は、０．００１～１００気圧の範囲にすることが望ましい。また、前記窒化処理を行うのは保磁力の改善のための熱処理の前であっても、後であってもよい。さらに、前記窒化処理において前記窒素もしくは窒素化合物ガスに窒素を含まない他のガスを混合することを許容する。ただし、酸素を混合する場合には熱処理中の酸化物生成による磁気特性の劣化を避けるために、酸素分圧を０．０２気圧以下にすることが望ましい。
【００３４】
また、前記合金材料粉末の調製過程においてＲＮ（Ｒは前述したＲ１およびＲ２からの選ばれる少なくとも１種）等の窒素化合物を原料として用い、固相反応により調製することによって前記Ａ元素として窒素が予め配合された磁性材料を製造することも可能である。
【００３５】
なお、このように一般式（Ｉ）中のＡ元素としてＮを含む組成の場合についても、Ｎを含有しない磁性材料粉末と同様な方法により永久磁石を製造することができる。
【００３６】
さらに、前記永久磁石の製造工程において、Ａｒ、Ｈｅなどの不活性ガス雰囲気中または真空中、３００～１０００℃、０．１～１００時間の熱処理を施すことにより保磁力を大幅に改善させることが可能になる。ただし、前述したように磁性材料粉末を窒化するための熱処理を前もって行う場合には前記保磁力を改善するための熱処理を省略してもよい。また、歪み取り熱処理を前もって行った場合、このような熱処理は保磁力の改善の観点から通常、歪み取り熱処理の温度よりも高い温度、好ましくは１００℃以上の高い温度で施される。
【００３７】
【作用】
本発明によれば、一般式（Ｉ）［$R1_x\ R2_y\ A_z\ Co_u\ Fe_{100-x-y-z-u}$］にて表され、高い飽和磁束密度と優れた磁気異方性を備え、さらに優れた熱安定性を有し、磁気特性のばらつきを抑えた硬質磁性材料を得ることができる。
【００３８】
すなわち、前記一般式（Ｉ）にて表される硬質磁性材料の典型的なＸ線回折パターンを図１に示す。ただし、Ｘ線はＣｕ－Ｋαを用いた。図１の指数（ｈ，ｋ，ｌ）［ただしｈ，ｋ，ｌは整数を示す］は$TbCu_7$型結晶構造で指数付けした場合のものである。図１におけるα－（Ｆｅ，Ｃｏ）を除くすべての回折ピークはすべて$TbCu_7$型結晶構造で指

数付けられる。$TbCu_7$ 相中のＦｅ、Ｃｏの含有量は、その格子定数ａ、ｃの比、つまりｃ／ａと密接な関係がある。本発明に係わる硬質磁性材料と類似の結晶構造として例えばTh_2Zn_{17}型結晶構造と$ThMn_{12}$型結晶構造があるが、前記Th_2Zn_{17}型結晶構造、$ThMn_{12}$型結晶構造の格子定数ａ、ｃは前記$TbCu_7$ 型結晶構造の前記格子定数ａ、ｃに下記の規則で変換することができる。

【００３９】

ａ（$TbCu_7$）＝ｃ（$ThMn_{12}$）

ｃ（$TbCu_7$）＝ａ（$ThMn_{12}$）／２

ａ（$TbCu_7$）＝［ａ（Th_2Zn_{17}）］／（$3^{1/2}$）

ｃ（$TbCu_7$）＝ｃ（Th_2Zn_{17}）／３

したがって、前記$TbCu_7$ 型結晶構造換算の格子定数の比はｃ（$TbCu_7$）／ａ（$TbCu_7$）［以下、単にｃ／ａと記す］で表され、これまでに見出されている化合物（磁性材料）を前記格子定数の比を用いて示すと、下記のようになる。

【００４０】

Th_2Zn_{17}型結晶構造…ｃ／ａ＝０．８４

$ThMn_{12}$型結晶構造　…ｃ／ａ＝０．８８

前記格子定数の比ｃ／ａの大きさは、その相におけるＦｅおよびＣｏから選ばれる少なくとも１種の元素の濃度と密接に関係している。前記主相の組成式をR_1Me_w（ただし、Ｒは前記Ｒ１、Ｒ２の少なくとも１種の元素、ＭｅはＦｅおよびＣｏの少なくとも一種の元素）と表し、前記Th_2Zn_{17}型結晶構造を下記(1)、前記$ThMn_{12}$型結晶構造を下記(2)のように定義すると、前記ｃ／ａとｗの関係は概ね下記の式(3)のように表すことができる。

【００４１】

ｃ／ａ＝０．８４　→　ｗ＝８．５　…(1)

ｃ／ａ＝０．８８　→　ｗ＝１２　…(2)

ｗ＝（５＋２ｄ）／（１－ｄ）　…(3)

ただし、前記式(3)中のｄは、ｄ＝（２５／６）×（ｃ／ａ）－（１９／６）である。

【００４２】

前記主相の組成式と前記式(3)の関係から、一般にｃ／ａが大きいほど前記ｗが大きくなる、つまり前記組成式のＦｅおよびＣｏの濃度が高くなって飽和磁束密度が向上される。前記ｃ／ａが０．８５を越える場合、$TbCu_7$ 相中のＦｅ、Ｃｏ濃度は９０原子％以上と考えられる。

【００４３】

本発明者らは、既に一般式（Ｉ）［$R1_xR2_yCo_zA_uFe_{100-x-y-z-u}$］にて表され、液体急冷等のプロセスを経ることにより前記ｃ／ａが０．８５を越える$TbCu_7$ 相が生成された磁性材料（特願平４－２７７４７４号）を提案した。

【００４４】

前記磁性材料は、主相のＦｅおよびＣｏの合計量が前記主相中のＡを除く全ての元素の総量の９０原子％以上を占めるため、高い飽和磁束密度を有する等、優れた磁気特性を示す。しかしながら、前記磁性材料中には高保磁力化等に必要な熱処理プロセス下で分解等により磁気特性が劣化する場合が見られ、歩留まりよく永久磁石を製造することが課題であった。

【００４５】

本発明者らは、前記分解の原因を研究した結果、磁性材料の製造工程で導入される機械的歪みに起因することを究明した。このような歪みは、磁性材料のＣｕＫα線を用いたＸ線回折パターンにおける$TbCu_7$ 相の主反射強度の半値幅に反映される。

【００４６】

本発明者らは、前記半値幅の異なる材料について前記分解の程度を測定した結果、前記半値幅が０．８°以下であれば前記分解を少量に抑えることができることを確認した。このような半値幅の小さい材料を製造するには、例えばもともと半値幅の大きい材料を４８０

℃以下の温度で１分間以上熱処理を行うか、または液体急冷速度を最適化する等の方法を採用することができる。前記方法で製造された前記半値幅が０．８°以下の硬質磁性材料は、磁石の製造工程での熱分解を抑制できるため、高歩留まりで永久磁石を製造することが可能になる。

【００４７】

また、$TbCu_7$ 相と前記α－Ｆｅ相の主反射強度の比率$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$を０．４以下にしてα－Ｆｅ相の量を少なくすることによって、高い保磁力を有する硬質磁性材料を得ることができる。

【００４８】

【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

（実施例１）

まず、高純度のＳｍ、Ｚｒ、Ｃｏ、Ｆｅの粉末を、原子分率でＳｍ８％、Ｚｒ１．２％、Ｃｏ２７％、残部が実質的にＦｅとなるように調合し、Ａｒ雰囲気中でアーク溶解した後、鋳型に注入してインゴットを調製した。つづいて、前記インゴットを溶融し、Ａｒ雰囲気中、４０ｍ／ｓｅｃの速度で回転する直径３００ｍｍの銅ロールに噴射する液体急冷法により急冷薄帯を作製した。この急冷薄帯について、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折法により解析したところ、図１に示す回折パターンが得られた。この回折パターンにおいて、α－（Ｆｅ，Ｃｏ）を除く$TbCu_7$ 型結晶構造で指数付けし、同相の格子定数比（ｃ／ａ）を求めた。その結果、ｃ／ａ＝０．８７２６であった。この値から、$TbCu_7$ 相中のＦｅ、Ｃｏの合計量は９１．８原子％であることが予想された。事実、前記急冷薄帯をＴＥＭ分析により$TbCu_7$ 相中のＦｅ、Ｃｏの合計量を測定しところ、９１．６原子％であった。

【００４９】

また、図１の回折パターンにより$TbCu_7$ 相の主反射強度の半値幅は０．８３°であった。

次いで、前記急冷薄帯について４００℃、１時間熱処理を施した後、同様なＸ線回折により解析を行った。その結果、図２に示す回折パターンが得られた。この回折パターンから求めたｃ／ａは、０．８７３９であった。また、α－Ｆｅピーク（図中の○）と$TbCu_7$ 相メインピーク（図中の△）の強度比も熱処理前の試料に比較して大きな変化がなかった。図２の回折パターンにより$TbCu_7$ 相メインピークの半値幅は、０．６１°であり、熱処理前の試料に比べて低下することがわかる。これは、急冷薄帯中の歪みが熱処理によって緩和されたことを反映したものである。

【００５０】

次いで、前記急冷薄帯を４００℃で１時間の熱処理を施した本発明の硬質磁性材料の試料について、さらに真空中、７００℃で１５分間熱処理を施した後、粉砕して平均粒径６０μｍの粉末を作製した。つづいて、４００℃、２０気圧の窒素雰囲気下で６時間熱処理を施した。熱処理後の粉末の組成は、原子分率でＳｍ７．４％、Ｚｒ１．１％、Ｃｏ２５．０％、Ｎ８．０％残部Ｆｅであった。この後、前記磁性材料粉末にエポキシ樹脂をそれぞれ２重量％添加し、混合した後、８トン／cm^2 の圧力条件で圧縮成形し、１５０℃の温度で２．５時間キュアすることによりボンド磁石を製造した。

【００５１】

得られたボンド磁石について磁気特性を調べた。その結果、残留磁束密度は６．６ｋＧ、保磁力は９，８ｋＯｅであった。

また、前記液体急冷、４００℃で１時間の熱処理、および真空中、７００℃で１５分間の熱処理を行った後、窒化処理を施した試料について角分解能０．０２°以下の条件のＸ線回折法により解析を行った。その結果、図３に示す回折パターンが得られた。この回折パターンにおいて、前述した図１、図２の回折パターンに比較してα－Ｆｅのピークが増大しているが、α－Ｆｅピーク（図中の○）と$TbCu_7$ 相メインピーク（図中の△）の強度比は３５：６５であった。つまり、$TbCu_7$ 相の主反射強度をI_p とし、α－Ｆｅ相

の主反射強度をI_{Fe}としたとき、前記$TbCu_7$相と前記α－Ｆｅ相の主反射強度の比率$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$が０．３５であった。

【００５２】

（比較例１）

実施例１で作製した液体急冷薄帯を、７００℃で１５分間熱処理した後、実施例１と同様に窒化処理した試料について、実施例１と同様に角分解能０．０２°以下の条件のＸ線回折法で解析した。Ｘ線回折パターンを図４に示す。

【００５３】

図４のＸ線回折パターンと図３のＸ線回折パターンを比較すると明らかなように、比較例１の試料は図３に示す回折パターンを有する実施例１の試料よりもα－Ｆｅ析出が多く、つまり分解が大きいことがわかる。また、図４におけるα－Ｆｅピーク（図中の○）と$TbCu_7$相メインピーク（図中の△）の強度比は４８：５２［$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$＝０．４８］であった。このように比較例１の試料において、α－Ｆｅ析出（$TbCu_7$相分解）が図３に示す回折パターンの試料よりも増大した原因は、７００℃での熱処理を施す前に行う４００℃、１時間の熱処理を省略したことに起因する。すなわち、歪みが大きく、それによって$TbCu_7$相メインピークの半値幅が大きな液体急冷薄帯（図１に示すような半値幅が０．８３°）を、半値幅を低下させる何等かの処理を施さないまま、７００℃で熱処理したことにより、$TbCu_7$相の大きな分解を引き起こしたためである。

【００５４】

次いで、前記７００℃で１５分間熱処理を施した急冷薄帯について、以下実施例１と同様な処理を施してボンド磁石を製造した。得られたボンド磁石について磁気特性を調べた。その結果、残留磁束密度は３．５ｋＧ、保磁力は２．７ｋＯｅであった。

【００５５】

（歩留まり評価試験）

前述した実施例１および比較例１と同様な方法によりそれぞれボンド磁石を２０ロット製造し、それぞれのボンド磁石について磁気特性の測定を行った。その結果、実施例１においては２０ロット中１８ロットのボンド磁石は残留磁束密度５．０ｋＧ以上、保磁力６．０ｋＯｅ以上の磁気特性を示した。これに対し、比較例１においては２０ロット中１９ロットのボンド磁石は残留磁束密度５．０ｋＧ未満、保磁力６．０ｋＯｅ未満であり、歩留まりの低下が顕著であった。

【００５６】

（実施例２～７）

まず、高純度のＮｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｍｏ、Ｃｒを所定量調合し、実施例１と同様な方法により６種の急冷薄帯を作製した。各薄帯について、組成分析、角分解能０．０２°以下の条件の粉末Ｘ線回折、ＴＥＭ分析を行った。その結果、下記表１に示す組成を有し、かつＸ線回折パターンはすべて前述した図１と同様であった。また、主相中のT^*の総量が下記表２に示す値であった。ただし、T^*はＦｅ、ＣｏおよびＦｅの一部を置換するＭ元素を示す。また、Ｘ線回折から得た各急冷薄帯の$TbCu_7$相メインピークの半値幅および各急冷薄帯を４００℃、１時間の熱処理を施した後の前記半値幅、$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$を同表２に併記した。

【００５７】

次いで、前記各急冷薄帯に４００℃、１時間の熱処理を施した本発明の硬質磁性材料について、真空中、７００℃で１５分間それぞれ熱処理を施した後、粉砕して平均粒径６０μｍの粉末を作製した。つづいて、窒化処理を行わずに前記粉末にエポキシ樹脂をそれぞれ２重量％添加し、混合した後、８トン／cm^2の圧力条件で圧縮成形し、１５０℃の温度で２．５時間キュアすることにより５種のボンド磁石を製造した。得られた各ボンド磁石について、室温における残留磁束密度および保磁力を調べた。その結果を下記表２に併記した。

【００５８】

【表１】

表１

実施例	組成 (atom%、balは残部を示す)
2	$Sm_{8.0}Zr_{0.2}C_{6.2}P_{0.2}Febal$
3	$Sm_{8.1}Nd_{0.6}Zr_{1.2}Cr_{4.0}Co_{25.0}Febal$
4	$Sm_{8.4}Ce_{0.3}Zr_{0.6}Hf_{0.6}Mo_{0.41}W_{0.1}Co_{27.1}Febal$
5	$Sm_{7.1}Pr_{0.5}Zr_{2.5}Ti_{4.3}Ni_{0.1}Co_{27.1}Febal$
6	$Sm_{7.4}Er_{0.7}Zr_{2.1}Sc_{0.1}V_{5.3}Mn_{0.1}Co_{21.6}Febal$
7	$Sm_{6.9}Zr_{3.2}Si_{4.6}Al_{0.1}Ga_{0.2}Co_{24.3}Febal$

【００５９】
【表２】

表２

実施例	主相中のT*の総量 (atm%)	$TbCu_7$相のメインピークの半値幅		$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$	残留磁束密度 (kG)	保磁力 (kOe)
		急冷薄帯	熱処理後			
2	91.2	0.86	0.61	0.16	5.8	6.0
3	90.9	0.82	0.58	0.14	5.4	4.8
4	91.2	0.84	0.59	0.11	5.6	4.7
5	91.6	0.88	0.63	0.10	5.7	4.9
6	91.3	0.85	0.56	0.08	5.3	4.3
7	91.5	0.90	0.57	0.12	5.4	4.8

【００６０】
なお、前記実施例２～７と同様な組成からなり、４００℃、１時間の熱処理を省略した急冷薄帯から得られたボンド磁石（比較例）は残留磁束密度、保磁力がそれぞれ４ｋＧ以下、３ｋＯｅ以下で、前記表２に示す実施例２～７の急冷薄帯から得られたボンド磁石に比べて著しく劣るものであった。
【００６１】
また、前記表２より急冷薄帯を４００℃、１時間の熱処理を施すことにより$TbCu_7$相メインピークの半値幅が０．８°以下になることがわかる。
（実施例８）
液体急冷にあたって周速３０ｍ／ｓの銅ロールを用いた以外、実施例１と同様の急冷薄帯を作製した。この急冷薄帯について、ＣｕＫα線を用いた角分解能０．０２°以下の条件のＸ線回折法により解析したところ、図５に示す回折パターンが得られた。この回折パターンにおいて、α－（Ｆｅ，Ｃｏ）を除く$TbCu_7$型結晶構造で指数付けし、同相の格子定数比（ｃ／ａ）を求めた。その結果、ｃ／ａ＝０．８６９７であった。この値から、$TbCu_7$相中のＦｅ、Ｃｏの合計量は９１．６原子％であることが予想された。事実、前記急冷薄帯をＴＥＭ分析により$TbCu_7$相中のＦｅ、Ｃｏの合計量を測定しところ、９１．５原子％であった。

【００６２】
また、図５の回折パターンによりＴｂＣｕ$_7$相の主反射強度の半値幅は０．５２°で、本発明の範囲内であった。この値は、周速４０ｍ／ｓの銅ロールを用いて作製した実施例１の急冷薄帯の場合（半値幅；０．８３°）に比較して小さい。すなわち、銅ロールの周速を低速にすることにより急冷薄帯中の歪みを抑制することが可能になったものである。
【００６３】
次いで、前記急冷薄帯に真空中、７００℃で１５分間熱処理を施した後、実施例１と同様に粉末を作製し、これを用いて実施例１と同様にボンド磁石を製造した。
【００６４】
得られたボンド磁石について磁気特性を調べた。その結果、残留磁束密度は５．７ｋＧ、保磁力は５．５ｋＯｅであった。
また、前記薄帯に窒化処理を施した試料について角分解能０．０２°以下の条件のＸ線回折法により解析を行った。その結果、図６に示す回折パターンが得られた。図６の回折パターンから、α－Ｆｅピーク（図中の○）とＴｂＣｕ$_7$相メインピーク（図中の△）の強度比は１６：８４［I_{Fe}／（I_{Fe}＋I_p）＝０．１６］であり、かつ主相の半値幅は０．８以下であった。
【００６５】
（実施例９～１７）
まず、高純度のＮｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｖ、Ｍｏを所定量調合し、実施例１と同様な方法により９種の急冷薄帯を作製した。つづいて、前記各急冷薄帯に４００℃、４時間の熱処理を施し、さらに真空中、７００℃で１５分間熱処理した後、平均粒径２０μｍとなるように粉砕し、ひきつづき前記１００気圧以下の窒素ガス雰囲気中、４００℃で４時間窒化処理を施すことにより９種の粉末を作製した。
【００６６】
得られた各粉末は、下記表３に示す組成を有し、かつ主相中のＴ*の総量が下記表４に示す値であった。また、前記各磁性材料粉末は前述した図３と同様なＸ線回折パターンを有し、下記表４に示すＴｂＣｕ$_7$相メインピークの半値幅およびI_{Fe}／（I_{Fe}＋I_p）を有していた。
【００６７】
次いで、前記各粉末を用いて実施例１と同様な方法によりボンド磁石を製造した。得られた各ボンド磁石について、室温における残留磁束密度および保磁力を調べた。その結果を下記表４に併記した。
【００６８】
【表３】

表３

実施例	組成（atom%、balは残部を示す）
9	$Sm_{8.1}Zr_{1.3}N_{7.8}Febal$
10	$Sm_{7.6}Pr_{0.3}Zr_{1.0}Sc_{0.1}Co_{21.3}N_{8.3}Febal$
11	$Sm_{8.0}Ce_{0.4}Zr_{0.6}Co_{23.4}N_{6.1}C_{2.0}Febal$
12	$Sm_{8.1}Nd_{0.2}La_{0.1}Zr_{0.8}Co_{14.1}N_{9.2}P_{0.1}Febal$
13	$Sm_{7.4}Y_{1.0}Zr_{1.4}Co_{26.3}N_{8.1}Febal$
14	$Sm_{9.0}Zr_{0.6}Mo_{3.1}Co_{20.1}N_{9.0}Febal$
15	$Sm_{6.9}Tb_{0.1}Zr_{2.1}Hf_{0.1}V_{3.3}N_{8.9}Febal$
16	$Sm_{7.1}Zr_{2.6}Ti_{1.3}Co_{24.6}N_{8.9}Febal$
17	$Sm_{6.6}Zr_{3.7}Si_{4.1}Al_{0.1}Ga_{0.1}Co_{21.3}N_{8.6}Febal$

【００６９】
【表４】

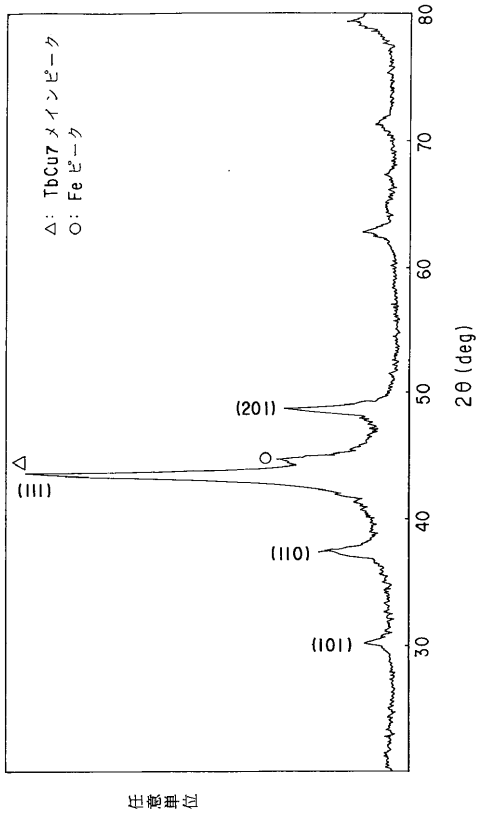
表４

実施例	主相中のT*の総量 (atm%)	TbCu$_7$相のメインピークの半値幅	$I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)$	残留磁束密度 (kG)	保磁力 (kOe)
9	91.3	0.58	0.26	6.6	9.3
10	91.2	0.61	0.28	6.7	8.4
11	91.4	0.66	0.36	6.7	8.3
12	91.1	0.57	0.31	6.3	8.9
13	91.6	0.63	0.22	6.5	9.1
14	91.1	0.60	0.28	6.1	9.4
15	91.3	0.59	0.29	5.6	8.8
16	91.2	0.59	0.28	5.7	9.1
17	91.5	0.56	0.31	5.3	9.2

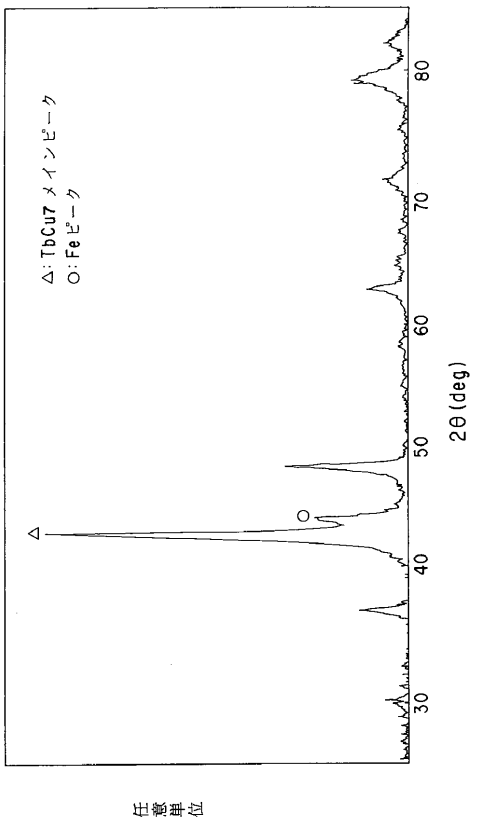
【００７０】
前記表３および表４に示されるように、この実施例では４００℃、４０時間の熱処理を施したことにより、７００℃、１５分間の熱処理後でもα－Ｆｅの析出が少なく、結果的に高い飽和磁束密度と保磁力を有する永久磁石を製造することができた。
【００７１】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明によれば、高い飽和磁束密度と優れた磁気異方性を兼ね備え、さらに熱安定性に優れた永久磁石の素材等に有効な硬質磁性材料を提供でき、高性能の永久磁石を歩留りよく製造することが可能になる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明に係わる実施例１における急冷薄帯のＸ線回折パターンを示す線図。
【図２】実施例１における４００℃の熱処理を施した後の試料のＸ線回折パターンを示す線図。
【図３】実施例１における７００℃の熱処理を施した後の試料のＸ線回折パターンを示す線図。
【図４】比較例１における７００℃の熱処理を施した後の試料のＸ線回折パターンを示す線図。

【図５】本発明に係わる実施例８における急冷薄帯のＸ線回折パターンを示す線図。
【図６】本発明に係わる実施例８における窒化処理された試料のＸ線回折パターンを示す線図。

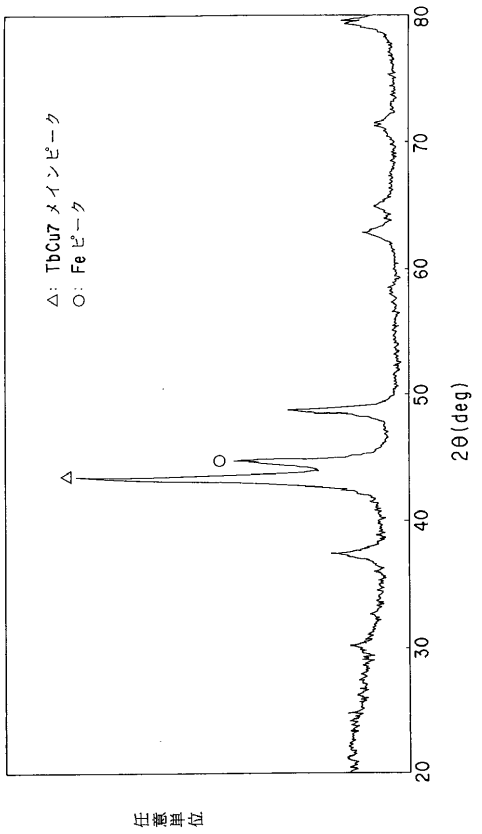
【図１】



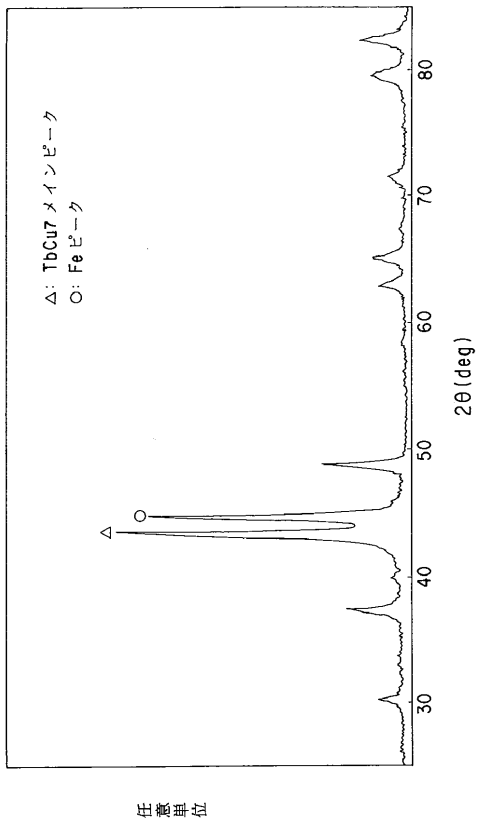
【図２】



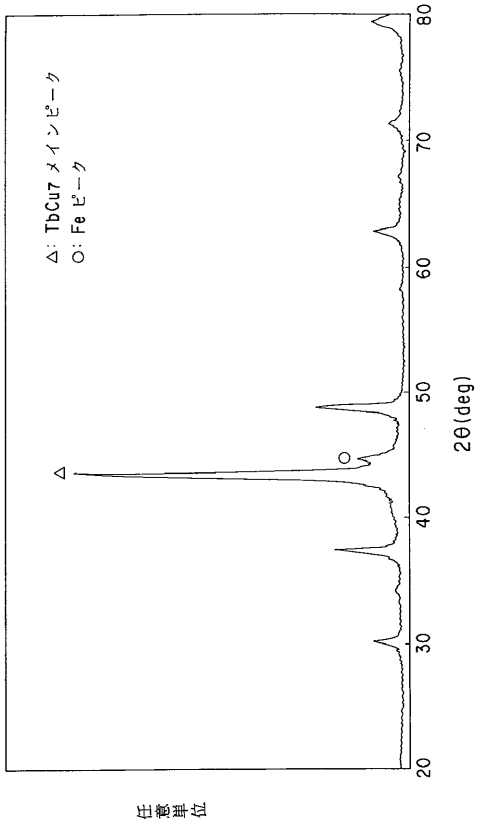
【図３】


△: TbCu7 メインピーク
○: Fe ピーク
20
30
40
50
60
70
80
2θ(deg)
任意単位

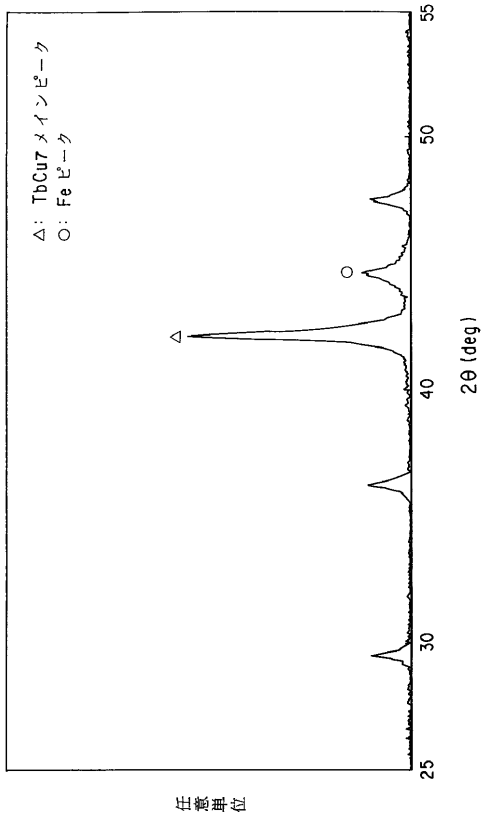
【図４】


△: TbCu7 メインピーク
○: Fe ピーク
30
40
50
60
70
80
2θ(deg)
任意単位

【図５】


△: TbCu7 メインピーク
○: Fe ピーク
20
30
40
50
60
70
80
2θ(deg)
任意単位

【図６】


△: TbCu7 メインピーク
○: Fe ピーク
25
30
40
50
55
2θ(deg)
任意単位

フロントページの続き

審査官　蛭田　敦

(56)参考文献　特開平０２－１９２１０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２９４４４７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C 38/00 ～ 38/60