(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3784085号

(P3784085)

(45)発行日　平成18年6月7日(2006.6.7)　(24)登録日　平成18年3月24日(2006.3.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C22C 38/00	(2006.01)	C22C	38/00	303D
C22C 33/02	(2006.01)	C22C	33/02	J
H01F 1/06	(2006.01)	H01F	1/06	A

請求項の数 3　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平6-290064
(22)出願日　平成6年11月24日(1994.11.24)
(65)公開番号　特開平8-144024
(43)公開日　平成8年6月4日(1996.6.4)
審査請求日　平成13年10月15日(2001.10.15)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜１丁目２番６号
(72)発明者　岡本　敦
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　今岡　伸嘉
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　入山　恭彦
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内

審査官　鈴木　正紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】安定した保磁力を有する磁性材料およびその製法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＲとＴＭとＮ（ＲはＹを含む希土類元素のうちの少なくとも一種、ＴＭはＦｅを２５原子％以上含むか、または、Ｆｅの０．０１～５０原子％をＣｏに置き換え、Ｆｅ、Ｃｏの合計量が２５原子％以上であり、さらに、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂのうち少なくとも一種を含む遷移金属、Ｎは窒素）を含む磁性材料であって、組成式が実質的に$R_aTM_{100-a-b}N_b$（ａ、ｂは原子百分率、５≦ａ≦２０、１２≦ｂ＜１５）で表され、主相の結晶構造が菱面体晶または六方晶であり、副相として介在物相が微細分散しており、介在物相の大きさｒが１ｎｍ≦ｒ≦２０ｎｍ、該介在物相の重心間平均距離ｒ’が１ｎｍ≦ｒ’≦２００ｎｍであることを特徴とする磁性材料。

【請求項２】

微細分散している介在物相間の重心間平均距離ｒ’と微細分散している介在物相の大きさｒとの比ｒ’／ｒが、２≦ｒ’／ｒ≦１００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３】

Ｒ－ＴＭ合金にＮを気相から導入し、実質的に$R_aTM_{100-a-b}N_b$（ａ、ｂは原子百分率、５≦ａ≦２０、１５≦ｂ＜３０）で表される合金とした後、水素を含む雰囲気下で加熱処理して得られることを特徴とする請求項１または２のいずれかに記載の磁性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、特に小型モーター、アクチュエーターなどの用途に最適な、磁気特性、中でも保磁力に優れた磁性材料に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
磁性材料は家庭電化製品、音響製品、自動車部品やコンピューターの周辺端末機まで、幅広い分野で使用されており、エレクトロニクス材料としての重要性は年々増大しつつある。特に最近、各種電気・電子機器の小型化、高効率化が要求されてきたため、より高性能の磁性材料が求められている。
【０００３】
この時代の要請に応え、Ｓｍ－Ｃｏ系、Ｎｄ－Ｆｅ－Ｂ系などの希土類磁性材料の需要が急激に増大している。
しかし、Ｓｍ－Ｃｏ系は原料供給が不安定で原料コストが高く、Ｎｄ－Ｆｅ－Ｂ系は耐熱性、耐食性に劣る問題点がある。
一方、新しい希土類系磁性材料として、希土類－鉄－窒素系磁性材料が提案されている（例えば特開平２－５７６６３号公報）。この材料は、磁化、異方性磁界、キュリー点が高く、Ｓｍ－Ｃｏ系、Ｎｄ－Ｆｅ－Ｂ系の欠点を補う磁性材料として期待されている。
【０００４】
しかしながら、前述の公報に開示された希土類－鉄－窒素系材料は１０μｍ以下に細かく粉砕して使用しなければ、実用的な高い保磁力が達成されない。１０μｍ以下に粉砕すると、表面が酸化され易く保磁力が低下したり、磁粉の凝集が激しくなって圧縮成形の際、密度が上昇しなかったりするため、この材料が本来有している高磁気特性を充分発揮することができない。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、Ｒ－ＴＭ－Ｎ系材料において、微構造を限定することにより、１０μｍ以上の大粒径においても高い保磁力と磁化を有し、前述の問題点を解決したＲ－ＴＭ－Ｎ組成の磁性材料とその製造法とを提供することを目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
高い保磁力を有するＲ－ＴＭ－Ｎ系磁性材料を得るために、ＴＭの組み合わせや、Ｎの量と分布を制御することで、微構造を変化させた系について鋭意検討した結果、保磁力と共に磁化が高くなる微構造および組成を有した希土類（Ｒ）－遷移金属（ＴＭ）－窒素（Ｎ）系磁性材料とその製造法を見いだし、本発明を成すに至った。
【０００７】
即ち、本発明は
（１）ＲとＴＭとＮ（ＲはＹを含む希土類元素のうちの少なくとも一種、ＴＭはＦｅを２５原子％以上含むか、または、Ｆｅの０．０１～５０原子％をＣｏに置き換え、Ｆｅ、Ｃｏの合計量が２５原子％以上であり、さらに、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂのうち少なくとも一種を含む遷移金属、Ｎは窒素）を含む磁性材料であって、組成式が実質的に$Ｒ_{a}ＴＭ_{100-a-b}Ｎ_{b}$（ａ、ｂは原子百分率、５≦ａ≦２０、１２≦ｂ＜１５）で表され、主相の結晶構造が菱面体晶または六方晶であり、副相として介在物相が微細分散しており、介在物相の大きさｒが１ｎｍ≦ｒ≦２０ｎｍ、該介在物相の重心間平均距離ｒ’が１ｎｍ≦ｒ’≦２００ｎｍであることを特徴とする磁性材料。
（２）微細分散している介在物相間の重心間平均距離ｒ’と微細分散している介在物相の大きさｒとの比ｒ’／ｒが、２≦ｒ’／ｒ≦１００であることを特徴とする（１）に記載の磁性材料。
（３）Ｒ－ＴＭ合金にＮを気相から導入し、実質的に$Ｒ_{a}ＴＭ_{100-a-b}Ｎ_{b}$（ａ、ｂは原子百分率、５≦ａ≦２０、１５≦ｂ＜３０）で表される合金とした後、水素を含む

雰囲気下で加熱処理して得られることを特徴とする（１）または（２）のいずれかに記載の磁性材料の製造方法である。

【０００８】

以下本発明について詳細に説明する。

希土類元素（Ｒ）としては、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＬｕのうち少なくとも一種を含めば良く、従って、ミッシュメタルやジジム等の二種以上の希土類元素の混合物を用いても良いが、好ましい希土類としては、Ｙ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｇｄ、Ｄｙ、Ｅｒである。さらに好ましくは、Ｙ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍである。特に、ＳｍをＲ成分全体の５０原子％以上含むと、保磁力が際立って高い材料が得られる。

【０００９】

また、ここで用いる希土類元素は工業的生産により入手可能な純度でよく、製造上混入が避けられない不純物、例えばＯ、Ｈ、Ａｌ、Ｆ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｌｉなどが存在しているものであっても差し支えない。

遷移金属（ＴＭ）としては、Ｔｉ，Ｖ，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ｇａ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｐｄ，Ａｇ，Ｃｄ，Ｉｎ，Ｈｆ，Ｔａ，Ｗ，Ｐｔ，Ｐｂのうち少なくとも一種を含めば良いが、強磁性を担う鉄（Ｆｅ）を２５原子％以上含むのが望ましい。また、このＦｅの０．０１～５０原子％を、Ｃｏで置き換え、Ｆｅ，Ｃｏの合計量が２５原子％以上であっても良い。Ｃｏの導入により、キュリー点と磁化とが上昇するとともに、耐酸化性も向上できる。以下においては、遷移金属と表記した場合、Ｆｅを２５原子％以上含み、さらに、Ｆｅの０．０１～５０原子％をＣｏで置換したものを含むものとする。

【００１０】

Ｆｅ、Ｃｏ以外で、粗粉の保磁力を高める効果があるＴＭとして、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂなどが挙げられ、これらのうち少なくとも１種を０．１原子％～１０原子％の範囲で含むのが好ましい。

本発明におけるＲ－ＴＭ－Ｎ系磁性材料の各組成は、希土類成分が５～２０原子％、遷移金属成分が３０～８３原子％、Ｎが１２～１５原子％の範囲とし、これらを同時に満たすものである。

【００１１】

Ｒ成分が５原子％未満のとき、鉄成分を多く含む軟磁性相が母合金鋳造・焼鈍後も許容量を越えて分離し、このような種類の軟磁性相は窒素導入後の保磁力に悪影響を及ぼすので実用的な永久磁石材料として好ましくない。またＲ成分が２０原子％を越えると、残留磁束密度が低下して好ましくない。Ｒ成分比として、好ましくは５原子％以上１５原子％以下、さらに好ましくは８原子％以上１２原子％以下である。

【００１２】

主相の組成としては、 $R_aTM_{100-a-b}N_b$ において、原子百分率で５≦ａ≦２０及び１２≦ｂ＜１５である必要がある。ここで、ａ＜５では異方性が十分でないため好ましくなく、ａ＞２０では磁化が低すぎて好ましくない。また、ｂ≧１５では磁化や異方性を低下させて望ましくない。また、構造としては、菱面体晶または六方晶であることが必要である。

【００１３】

ここで主相とは、組成の主成分となる相のことであり、結晶性が高く磁化が大きい相であり、この相を有することにより高い磁気特性を有する。しかし、主相単独では保磁力の発現機構がニュークリエイション型であるため、大きな保磁力を得るためには、結晶表面や粒界の平滑化や非磁性相化により、逆磁区の生成を抑えるか、実用温度範囲で単磁区状態が安定な粒径付近まで微粉砕することで、磁壁の移動をしにくくする必要があった。このため、数μｍ以下の粒径で高保磁力を発揮する磁性材料においては、微粉砕中または後に、磁粉表面の酸化が避けられない。そこで、本発明は、酸化による劣化を避けるために、粗粉体でも高保磁力が発現するようにしたものである。すなわち、介在物相の存在により

、磁壁の移動が抑えられ、高保磁力が発現する。ピンニングサイトとして効果を増すためには、介在物相は、主相の内部に分散することが望ましい。

【００１４】

介在物相の磁気異方性は、主相と大きく異なるのが望ましく、主相と介在物相の異方性エネルギーの比が２分の１以下または２以上であるのが好ましい。介在物相の結晶構造としては、主相と異なるものとしては、ｂｃｃ相、アモルファス相、ｆｃｃ相、などが挙げられる。主相と同じ菱面体晶、六方晶であっても窒素組成やＴＭ組成が大きく異なる相であればよい。

【００１５】

また、主相中に分散した介在物相のサイズｒは、主相の磁壁幅と同じくらいか、より小さいのが望ましく、１ｎｍ≦ｒ≦２０ｎｍの範囲であるのが望ましい。ここでｒ＜１ｎｍでは、磁壁幅より小さすぎるため、磁壁をトラップできず、磁壁が移動し易くなり、保磁力が低下して好ましくなく、ｒ＞２０ｎｍでは、主相の磁壁幅より大きくなり、また介在物相の体積分率が大きくなって磁化が低下し、好ましくない。

【００１６】

また、微細分散している介在物相間の距離も磁気特性に大きく影響を及ぼす。微細分散している介在物相間の平均距離として、各介在物相と最近接の介在物相の重心間距離をｒ’とすると、ｒ’は、１ｎｍ≦ｒ’≦１０００ｎｍであることが好ましく、さらに好ましくは、１ｎｍ≦ｒ’≦２００ｎｍである。ｒ’＜１ｎｍでは、主相の格子の大きさに近すぎ、主相の結晶子サイズが小さくなって好ましくなく、また、ｒ’＞２００ｎｍでは磁壁をピン止めしがたく、ｒ’＞１０００ｎｍでは、磁壁をピン止めすることができない。また、介在物相のサイズとの比ｒ’／ｒは、２＜ｒ’／ｒ＜１００であることが望ましく、さらに好ましくは３＜ｒ’／ｒ＜２０であるのが望ましい。ここで、ｒ’／ｒ＞１００では、介在物相間の距離が離れすぎ、磁壁をピン止めするのに十分でない。また、ｒ’／ｒ＜２では、介在物相間の距離が近すぎ、介在物相の占める体積分率が大きくなりすぎるため、磁気特性を低下させて好ましくない。

【００１７】

ここに、粗粉体とは平均粒径１０μｍ以上の粉体のことをいい、微粉体とは平均粒径１０μｍ未満の粉体のことをいう。平均粒径は、様々な原理・装置で測定することができ、それぞれ値が異なる。特に断らない限り、平均粒径とは、通常用いられる粒子径分布測定装置で得られた体積相当径分布曲線をもとにして求めたメジアン径のことをいう。

【００１８】

ところでＲ－ＴＭ母合金にＮを気相から導入すると、Ｒ－ＴＭの結晶格子が膨張する。結晶格子の膨張に伴い、耐酸化性または磁気特性の各項目のうち一項目以上が向上し、実用上好適な磁性材料となる。

ここにいう磁気特性とは、材料の飽和磁化（４πＩｓ）、残留磁束密度（Ｂｒ）、磁気異方性磁界（Ｈａ）、磁気異方性エネルギー（Ｅａ）、磁気異方性比、キュリー点（Ｔｃ）、固有保磁力（ｉＨｃ）、角形比（Ｂｒ／４πＩｓ）、最大エネルギー積［（ＢＨ）ｍａｘ］、熱減磁率（α、磁化の可逆温度係数と同義）、保磁力の温度変化率（β、保磁力の可逆温度係数と同義）のうち少なくとも一つを言う。但し、磁気異方性比とは、外部磁場を１５ｋＯｅ印加した時の困難磁化方向の磁化（ａ）と容易磁化方向の磁化（ｂ）の比（ａ／ｂ）であり、磁気異方性比が小さいもの程、磁気異方性エネルギーが高いと評価される。

【００１９】

例えば、Ｒ－ＴＭ母合金の主原料相として、菱面体構造を有する$Sm_{10.5}Fe_{85.0}Hf_{4.5}$を選んだ場合、Ｎを導入することによって、結晶磁気異方性が面内異方性から硬磁性材料として好適な一軸異方性に変化し、磁気異方性エネルギーを初めとする磁気特性と耐酸化性が向上する。

本磁性材料全体に導入されるＮの量は、１２～１５原子％にしなければならない。１５原子％を越えると磁化が低く、磁石材料用途としては実用性が小さい。１２原子％未満では

保磁力をあまり向上させることができず、好ましくない。

【００２０】

また、目的とするＲ－ＴＭ－Ｎ系磁性材料のＲ－ＴＭ組成比や副相の量比さらに結晶構造などによって、最適なＮ量は異なり、例えば菱面体構造を有する$Sm_{10.9}(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{84.5}Mn_{4.7}$を原料合金として選ぶと、最適なＮ量は１４原子％付近となる。

このときの最適なＮ量とは、目的に応じて異なるが材料の耐酸化性及び磁気特性のうち少なくとも一項目が最適となるＮ量であり、磁気特性が最適とは磁気異方性比、減磁率及び保磁力の温度変化率の絶対値は極小、その他は極大となることである。

【００２１】

本発明により得られたＲ－ＴＭ－Ｎ系磁性材料には、水素（Ｈ）が１５原子％以下、さらに酸素（Ｏ）が１５原子％以下含まれていてもよい。好ましくは水素量及び酸素量は、１０原子％以下及び１０原子％以下に制御されている。

従って、特に好ましい本発明のＲ－ＴＭ－Ｎ系材料の全体組成（主相と介在物相を含む）は、一般式$R_\alpha TM_{(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)}N_\beta H_\gamma O_\delta$で表わしたとき、α、β、γ、δは原子％で、

２．４≦α≦２０

０．８≦β≦３０

０≦γ≦１０

０≦δ≦１０

の範囲である。

【００２２】

本発明の材料のうち、菱面体晶を有する$Sm_2(Fe,Co,Cr)_{17}$又は$(Sm_2(Fe,Co,Mn)_{17}$母合金に窒素成分を導入し、本発明の材料とする方法について、以下に具体的に例示して述べる。ただし、例示したものであり、この組成に限定されるものではない。

磁気異方性エネルギー、磁化、キュリー温度など多くの磁気特性が最適となる$Sm_2Fe_{17}N_3$材料（例えば、ＩＥＥＥ Ｔｒａｎｓ． Ｍａｇｎ．，２８，２３２６（１９９２））より、Sm_2Fe_{17}あたり窒素が多く導入されて、粗粉体の状態での保磁力が最大となる。

【００２３】

ＮがSm_2Fe_{17}あたり３個を越えて増加していくと、Ｎは格子間に侵入するため結晶格子が広がり、不安定な状態となる。さらＮが増加して４個を超過すると、ついに、結晶格子の崩れた或いは崩れかけた部分が生じる。この部分が介在物相として働く。このとき、ＴＭとして、Ｆｅ，Ｃｏの他に、共存すると高窒化領域での保磁力が特に大きく増加する元素がある。例えば、３０μｍ程度の粗粉体Ｓｍ－Ｆｅ－Ｎ３元系では、保磁力の最大値が２ｋＯｅ程度であるのに対して、Ｃｒが共存すると、保磁力は６～１１ｋＯｅまで増加するし、Ｍｎが共存すると、保磁力は６～１２ｋＯｅまで増加する。

【００２４】

ＣｒやＭｎなどの役割については不明であるが、結晶格子の崩れた或いは崩れかけた部分にＣｒやＭｎが存在することにより、磁化反転をくい止める効果が生じるものと考える。

以上のように、この組成の材料は粗粉でも高い保磁力を有するが、磁化が低く、実用面で適用範囲が限られる。

Ｎを一旦Sm_2Fe_{17}あたり４個を越えるまで導入し、上記の微構造を有する粗粉体としてから、水素を含む雰囲気下で熱処理するなどの方法を用いて、ＮをSm_2Fe_{17}あたり３～４個までとすると、粗粉であってもの保磁力のみならず、磁化も高い実用上極めて好ましい磁性材料となる。

【００２５】

また、ＣｒやＭｎの組成比にもよるが、$Sm_2(Fe,Co,Cr)_{17}$又は$Sm_2(Fe,Co,Mn)_{17}$あたりのＮの数が３個を超えた辺りから４個あたりまでの本発明の材料について、磁気曲線の立ち上がりや保磁力の着磁磁場依存性などを調べた結果、磁化反転

機構はピンニング型であることが明らかとなった。この傾向はＣｏを含まない材料に対しても同様に見られる。

【００２６】

磁粉体の表面付近が酸化されて、逆磁区の芽となりうる軟磁性な部分が生じた場合を考える。ニュークリエーション型の材料は磁壁の移動が容易に起こるため、逆磁区が発生すると容易に成長して、保磁力が低下する。このタイプの材料として、前述の$Sm_2Fe_{17}N_3$材料が挙げられる。一方ピンニング型の材料は、表面付近に逆磁区が生じても磁壁の移動が起こりづらく、高い保磁力を維持する。さらに、保磁力の温度変化率βも磁化反転の機構が異なることにより、大きく改善される可能性がある。

【００２７】

本発明の材料は、１０μｍ以上の粒径を有していても保磁力が高いだけでなく、組成域によっては磁化反転機構がピンニング型となり、上記のような理由で酸化による保磁力の低下や保磁力の温度変化率βも改善される。

ただしM成分の種類と含有量によっては母合金鋳造法を選ぶとピニングサイトとして介在物相が主相に分散することがあり、これを窒化することによって本発明の磁性材料を作製することができる。M成分の種類として例示すれば、Ｍｎ，Ｃｒ，Ｈｆ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｖ，Ｎｂ，Ｃｕ，Ｉｎが挙げられ、含有量としては１原子％～１０原子％の範囲が望ましい。

【００２８】

以下、本発明の製造法について例示する。

（１）母合金の調製

本発明の磁性材料は、過剰のＮを導入することにより、Ｒ－ＴＭ主原料相中にピンニング点が微分散する微構造、例示すればセル型構造の境界にピンニング点が存在する微構造、をとったとき、ピンニング点にＴＭが共存すると保磁力の値が極めて大きくなる。従って、ＴＭの添加は母合金調整の段階で行う。

【００２９】

Ｒ－ＴＭ合金の製造法としては、イ）Ｒ、ＴＭ金属を高周波により溶解し、鋳型などに鋳込む高周波溶解法、ロ）銅などのボートに金属成分を仕込み、アーク放電により溶かし込むアーク溶解法、ハ）高周波溶解した溶湯を、回転させた銅ロール上に落しリボン状の合金を得る超急冷法、ニ）高周波溶解した溶湯をガスで噴霧して合金粉体を得るガスアトマイズ法、ホ）ＴＭ合金粉体、Ｒ及びまたはＴＭの酸化物粉体、及び還元剤を高温下で反応させ、ＲまたはＲ及びＴＭを還元しながら、ＲまたはＲ及びＴＭを、ＴＭ合金粉末中に拡散させるＲ／Ｄ法、ヘ）各金属成分単体及びまたは合金をボールミルなどで微粉砕しながら反応させるメカニカルアロイング法、ト）上記何れかの方法で得た合金を水素雰囲気下で加熱し、一旦Ｒ及びまたはＴＭの水素化物と、ＴＭ合金に分解し、この後高温下で低圧として水素を追い出しながら再結合させ合金化するＨＤＤＲ法のいずれを用いてもよい。

【００３０】

高周波溶解法、アーク溶解法を用いた場合、溶融状態から、合金が凝固する際にＦｅ主体の軟磁性成分が析出しやすく、特に窒化工程を経た後も保磁力の低下を引き起こす。そこで、この軟磁性成分を消失させたり、微構造を調製する目的で、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス中もしくは真空中、６００℃～１３００℃の温度範囲で焼鈍を行うことが有効である。この方法で作製した合金は、超急冷法などを用いた場合に比べ、結晶粒径が大きく結晶性が良好であり、高い残留磁束密度を有している。

【００３１】

また超急冷法を用いた場合は、微細な結晶粒が得られ、条件によってはサブミクロンの粒子も調製できる。但し、冷却速度が大きい場合には、合金の非晶質化が起こり、窒化後においても磁化などの磁気特性が低下する。この場合も合金調製後の焼鈍は有効である。なお、焼鈍は後述の窒化工程時に、窒化雰囲気下で行うこともできる。

【００３２】

ガスアトマイズ法で得た合金は、球状の形態を取ることが多く、微粉体から粗粉体まで調

製することが可能である。この場合も条件によっては焼鈍を行い、結晶性を良好にすることが必要となる。超急冷法、ガスアトマイズ法に加えてＲ／Ｄ法、メカニカルアロイング法、ＨＤＤＲ法により調製した合金は、０．０１～３μｍの微細な結晶粒を調整することが可能であるため、本発明の効果をより顕著にすることが可能である。

【００３３】

以上の方法で調製した母合金を焼鈍する条件は、組成や目的に応じて、不活性ガス、水素ガスのうち少なくとも一種を含むガス中、真空中の何れかの雰囲気下、及び６００～１３００℃の範囲の温度との組合せのなかから選ばれる。

なお、六方晶高温相を作製する場合など、所定温度で焼鈍（溶体化）したのち急冷する過程が必要となる場合は、この過程の制御も（１）の工程に含まれる。急冷溶体化装置としては、水、氷水、空気、油などの冷媒中でクエンチするよう工夫された熱炉、ガスクエンチ炉などが挙げられる。

【００３４】

ＴＭ成分としてＣｕやＩｎなどを含む場合、母合金を焼鈍（溶体化）したあと急冷する過程、時効処理をする過程を経て、２相分離構造を作る方法によって、より広い組成範囲でピンニング型の材料が得られ、保磁力の酸化劣化や温度変化がさらに改善される。

（２）粗粉砕及び分級

上記方法で作製した合金インゴットを直接窒化することも可能であるが、結晶粒径が５００μｍより大きいと窒化処理時間が長くなり、粗粉砕を行ってから窒化する方が効率的である。

【００３５】

粗粉砕はジョークラッシャー、ハンマー、スタンプミル、ローターミル、ピンミル、コーヒーミルなどを用いて行う。また、ボールミルやジェットミルなどのような粉砕機を用いても、条件次第では窒化に適当な、合金粉末の調製が可能である。母合金に水素を吸蔵させたのち上記粉砕機で粉砕する方法、水素の吸蔵・放出を繰り返し粉化する方法を用いても良い。

【００３６】

さらに、粗粉砕の後、ふるい、振動式あるいは音波式分級機、サイクロンなどを用いて粒度調整を行うことも、より均質な窒化を行うために有効である。

粗粉砕、分級の後、不活性ガスや水素中で焼鈍を行うと構造の欠陥を除去することができ、場合によっては効果がある。

以上で、本発明の製造法における希土類－鉄合金の粉体原料またはインゴット原料の調製法を例示したが、これらの原料の結晶粒径、粉砕粒径、微構造、表面状態などにより、以下に示す窒化の最適条件に違いが見られる。

（３）Ｎ成分の導入・焼鈍

Ｎ成分は、気相よりＲ－ＴＭ合金内に導入する方法が最も好ましい。Ｒ－ＴＭ合金の結晶構造を基本的に変化させないで膨張させることにより、前述のように磁化、磁気異方性、キュリー点が上昇するからである。雰囲気ガス中に水素を共存させると、Ｎ成分の導入効率が高い上に結晶構造内にＮを導入させる点で好ましい。

【００３７】

窒素成分の導入はアンモニアガス、窒素ガスなどの窒素源を含むガスを、上記（１）または、（１）及び（２）で得たＲ－ＴＭ合金粉体またはインゴットに接触させて、結晶構造内に窒素を導入する工程である。

このとき、窒化雰囲気ガス中に水素を共存させると、窒化効率が高い上に、結晶構造が安定なまま窒化できる点で好ましい。また反応を制御するために、アルゴン、ヘリウム、ネオンなどの不活性ガスなどを共存させる場合もある。

【００３８】

最も好ましい窒化雰囲気としては、アンモニアと水素の混合ガスであり、特にアンモニア分圧を０．１～０．７の範囲に制御すれば、窒化効率が高い上に本発明の窒素量範囲全域の磁性材料を作製することができる。

窒化反応は、ガス組成、加熱温度、加熱処理時間、加圧力で制御し得る。
このうち加熱温度は、母合金組成、窒化雰囲気によって異なるが、２００～６５０℃の範囲で選ばれるのが望ましい。さらに好ましくは２５０～６００℃である。
【００３９】
また窒化を行った後、不活性ガス及び又は水素ガス中で焼鈍することは磁化を向上させるために必須である。特に水素ガスを含む雰囲気中で焼鈍すると、窒素量を最適にし、磁化を向上させるので、特に好ましい。これは、一度窒素を過剰に加えることで介在物分散型の構造を作り、その後の焼鈍で窒素を抜くことで、磁化を向上させているためである。
【００４０】
窒化・焼鈍装置としては、横型、縦型の管状炉、回転式反応炉、密閉式反応炉などが挙げられる。何れの装置においても、本発明の磁性材料を調整することが可能であるが、特に窒素組成分布の揃った粉体を得るためには回転式反応炉を用いるのが好ましい。
反応に用いるガスは、ガス組成を一定に保ちながら１気圧以上の気流を反応炉の送り込む気流方式、ガスを容器に加圧力０．０１～７０気圧の領域で封入する封入方式、或いはそれらの組合せなどで供給する。
【００４１】
なお、窒化・焼鈍工程を経てから、（２）粗粉砕・分級に例示した方法で、粒子径を調製することも有効である。
本磁性材料の製造方法としては、（１）又は、（１）及び（２）に例示した方法でＲ－ＴＭ組成の母合金を調製してから、（３）で示した方法でＮ成分を導入する工程を用いるのが最も好ましい。特に（１）又は（２）の工程で本発明の請求項第５項の範囲に含まれる焼鈍処理を行ったのち窒化すると、酸化による保磁力の劣化が極めて小さい磁性材料を得ることができる。
【００４２】
以上が本発明のＲ－ＴＭ－Ｎ系磁性材料の製造法に関する説明であるが、特に実用的な硬磁性材料として本発明の磁性材料を応用する際には、（４）微粉砕、（５）磁場成形、（６）着磁を行う場合がある。以下、その例を簡単に示す。
（４）微粉砕
微粉砕の方法としては、（２）粗粉砕で用いた方法に加え、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ウエットミル、ジェットミル、カッターミル、ピンミル、自動乳鉢及びそれらの組合せなどが用いられる。
【００４３】
本発明の磁性材料は、粉砕粒径によって、ほとんど保磁力が変化せず、また磁化の低下も著しくない。従って、１０μｍ以上の本発明の粗粉体と上記の方法で粉砕した微粉体を１～５０重量％までの範囲で混合して成形すると、充填率が高まるので、磁化や最大エネルギー積の高い成形体が作製でき、実用上好ましい磁石材料となる。但し、粗粉体と微粉体の配合比、即ち粒子径分布によって、角形比が低下する場合があるので注意を要する。
【００４４】
（３）又は、（３）及び（４）で得た磁性粉体にＺｎなどのＴＭ成分をさらに添加し、（５）の工程前或は後に熱処理を行って各種磁石材料とする方法は、角形比を高めたり、耐酸化性をさらに向上させる点で有効な方法である。
（５）磁場成形
例えば、（３）又は、（３）及び（４）で得た磁性粉体を異方性ボンド磁石に応用する場合、熱硬化性樹脂や金属バインダーと混合したのち磁場中で圧縮成形したり、熱可塑性樹脂と共に混練したのち磁場中で射出成形を行ったりして、磁場成形する。
【００４５】
磁場成形は、Ｒ－ＴＭ－Ｎ系磁性材料を充分に磁場配向せしめるため、好ましくは１０ｋＯｅ以上、さらに好ましくは１５ｋＯｅ以上の磁場中で行う。
本発明のＴＭ成分は金属バインダーや表面処理剤としても用いられる。
（６）着磁

（５）で得た異方性ボンド磁石や焼結磁石、（３）または、（３）及び（４）で得た粉体を樹脂や金属バインダーとともに無磁場で成形した等方性ボンド磁石や焼結磁石については、磁石性能を高めるために、通常着磁が行われる。

【００４６】

着磁は、例えば静磁場を発生する電磁石、パルス磁場を発生するコンデンサー着磁器などによって行う。充分着磁を行わしめるための、磁場強度は、好ましくは１５ｋＯｅ以上、さらに好ましくは３０ｋＯｅ以上である。

【００４７】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

評価方法は以下の通りである。

（１）磁気特性

平均粒径約３０μｍ（比較例１、実施例２においては、約３０μｍと約２μｍの２種）のＲ－ＴＭ－Ｎ系磁性材料に銅粉を混ぜ、外部磁場１５ｋＯｅ中、２ｔｏｎ／ｃｍ^2 で成形し、室温中８０ｋＯｅの磁場でパルス着磁した後、振動試料型磁力計（ＶＳＭ）を用いて、室温の固有保磁力（ｉＨｃ／ｋＯｅ）及び磁化（ｅｍｕ／ｇ）を測定した。

（２）窒素量

窒素量はSi_3N_4（SiO_2 を定量含む）を標準試料として、不活性ガス融解法により定量した。

（３）平均粒径

レーザー回折式粒度分布計を用いて、体積相当径分布を測定し、その分布曲線より求めたメジアン径にて評価した。

（４）耐酸化性能

平均粒径約３０μｍの粉体を、１１０℃の恒温槽に入れ、２００時間後の固有保磁力を（１）と同様にして測定し、（１）の結果と比較して固有保磁力の保持率（％）を求めた。保持率の高いものほど、耐酸化性能が高い。特に、本試験では各種バインダーを添加せず評価しているため、保持率９０％を越えるものは、例えばボンド磁石とした時の実用物性として優れた材料と判定できる。

（５）温度特性試験

ＶＳＭを用い、室温～１５０℃までの温度範囲にて、（１）で調製した試料の固有保磁力を測定した。室温と１５０℃の固有保磁力の値から、１℃あたりの保磁力の低下率を計算し、保磁力の温度変化率β（％／℃）を求めた。保磁力の温度変化率の小さいものほど実用的に優れた材料である。このような材料はパーミアンスの小さな永久磁石材料に応用する際、室温での保磁力がさほど高くなくても、一般に不可逆温度係数が小さくなり、より高温用途、偏平材料用途に好ましく用いられる。

【００４８】

【実施例１】

純度９９．９％のＳｍ、純度９９．９％のＦｅ、純度９９．９％のＣｏ、及び純度９９．９％のＭｎを用いてアルゴンガス雰囲気下高周波溶解炉で溶解混合し、さらにアルゴン雰囲気中、１１５０℃で２０時間焼鈍することにより、$Sm_{10.9}(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{84.5}Mn_{4.6}$ 組成の合金を調製した。

【００４９】

この合金をジョークラッシャーにより粉砕し、次いで窒素雰囲気中ローターミルでさらに粉砕した後、ふるいで粒度を調整して、平均粒径約５０μｍの粉体を得た。

このＳｍ－Ｆｅ－Ｃｏ－Ｍｎ合金粉体を横型管状炉に仕込み、４５０℃において、アンモニア分圧０．３５ａｔｍ、水素ガス０．６５ａｔｍの混合気流中で２．５時間加熱処理し、続いて同温度、水素気流中で１時間焼鈍した後、平均粒径約３０μｍに調整した。

【００５０】

得られたＳｍ－（Ｆｅ，Ｃｏ，Ｍｎ）－Ｎ系粉体の組成、磁気特性、耐酸化性能、温度特性試験結果を表１に示した。このように高磁気特性を示す原因を探るため、得られた粉体

の断面を、透過型電子顕微鏡により観察した（図３）。介在物相（図中の黒い部分）が微細に分散している構造を有している。介在物相のサイズは、１ｎｍ～２０ｎｍであり、この微細な構造が、磁壁の移動を妨げる効果を有すると考えられる。

【００５１】

なお、Ｘ線回折法により解析した結果、菱面体晶を示す回折線、及び４４°（Ｃｕ、Ｋα線）付近に比較的大きな回折線が認められた。また、強度は低くなっており、主相の一部が非晶質になっていると考えられる。

【００５２】

【実施例２】

母合金の組成を、表１に示す組成に変更する以外は実施例１と同様な操作によって、平均粒径約３０μｍ、及び２μｍのＲ－ＴＭ－Ｎ系粉体を得た。その結果を表１に示す。また、得られた粉体の断面を、透過型電子顕微鏡により観察した結果、実施例１と同様の介在物が微分散する構造を有していることがわかった。高磁気特性を示すのはこの構造に起因するものであることは、明らかである。

【００５３】

なお、Ｘ線回折法により解析した結果、菱面体晶を示す回折線、及び４４°（Ｃｕ、Ｋα線）付近に比較的大きな回折線が認められた。

また、得られた粉体を無磁場下で等方性に成型し、保磁力の初磁化曲線を調べた。その結果を図１に示す。この曲線は１２ｋＯｅ辺りに変曲点（磁化Ｍを磁場Ｈで２次微分したｄ^{2}Ｍ／ｄＨ^{2}の極大点［図１中上向き矢印］）を有することは、本材料の保磁力発現機構がピンニング型であることを示唆している。

【００５４】

また、得られた粉体を等方性に成型し、着磁磁場を変化させたときの保磁力の変化を調べた。その結果を図２に示す。着磁磁場を上げていくにつれて、保磁力は急激に増加して飽和に到るが、この様子も、本材料の保磁力発現機構がピンニング型であることを示唆している。

【００５５】

【実施例３】

実施例２の粉体を、ボールミルにより平均粒径約３μｍまで粉砕した。この材料の保磁力は９．１ｋＯｅであった。この結果は、実施例２の粉体において、保磁力の粒径依存性がないことを示している。

【００５６】

【実施例４、５】

ＴＭの組成を表１に示すとおりとする以外は実施例１と同様な操作により、Ｓｍ－ＴＭ－Ｎ系粉体を得た。その評価結果を表１に示す。また、これらの粉体断面をＴＥＭ観察することにより、微構造は実施例１と同様であることがわかった。さらに初磁化曲線の測定により、磁化反転機構はピンニング型であると考えられる。

【００５７】

【比較例１】

ＴＭをＦｅとＣｏのみとする以外は実施例１と同様にして、$Sm_{10.5}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{89.5}$合金を作製した。

この合金粉末を横型管状炉に仕込み４６５℃においてNH_3分圧０．３５ａｔｍ、水素ガス０．６５ａｔｍの混合気流中で２．５時間加熱処理し、続いてアルゴン気流中で１時間焼鈍した後、平均粒径約３０μｍに調整した。この粗粉体をボールミルで４時間微粉砕し、平均粒径約２μｍの微粉体を得た。

【００５８】

これらの評価結果を表１に示す。

また、得られた粉体の断面を、透過型電子顕微鏡により観察した結果、実施例において見られたような微細な構造を有していないことがわかった。

【００５９】

【表１】

実施例 比較例	R－TM－N磁性材料組成／原子％	粒径 （μm）	飽和磁化 (emu/g)	保磁力 （kOe）	耐酸化性能 （%）	保磁力の温度特性 （%／℃）
実施例１	$Sm_{9.3}(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{72.4}Mn_{4.0}N_{14.3}$	３０	１１５	６．０	９７	０．３５
実施例２	$Sm_{9.0}(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{69.9}Mn_{7.8}N_{13.3}$	３０	１２０	９．０	１００	０．３３
		２	９８	９．１	９０	０．３３
実施例４	$Sm_{8.9}Fe_{73.0}Hf_{3.2}N_{14.9}$	３０	１０１	４．８	９４	０．４０
実施例５	$Sm_{9.1}Fe_{75.2}Nb_{2.0}N_{13.7}$	３０	１０５	６．６	９５	０．３６
比較例１	$Sm_{9.1}(Fe_{0.9}Co_{0.01})_{77.3}N_{13.6}$	３０	１４８	０．５	９５	０．５
		２	１３０	８．８	６３	０．４５

【００６０】

【参考例１】

実施例１で得た粒径約３０μｍのＳｍ－Ｆｅ－Ｍｎ－Ｎ系粉体を、２ｔｏｎ／ｃｍ^2、１５ｋＯｅの条件で磁場成形したあと、アルゴン雰囲気下、１１００℃、１時間の条件で熱

処理を行った。これを急冷したときの成形体の固有保磁力は０．１ｋＯｅ以下であった。この成形体を再び約３０μｍに粉砕した粉体の固有保磁力は０．１ｋＯｅ以下であった。なおこの材料の結晶構造をＸ線回折により解析した結果、α－鉄、窒化鉄に対応する回折線が主に検出された。

【００６１】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、１０μｍ以上の粗粉体でも保磁力が高く、しかも磁化も高い優れた耐酸化性と温度特性を有した希土類－遷移金属－窒素系磁性材料を提供することができる。

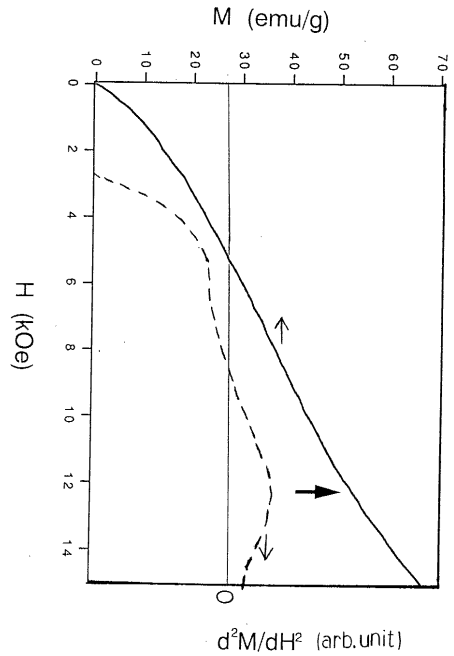
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明実施例１で作製した$Sm_{9.0}(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{69.9}Mn_{7.8}N_{13.3}$組成を有する磁性材料の無磁場下成形体の初磁化曲線である。

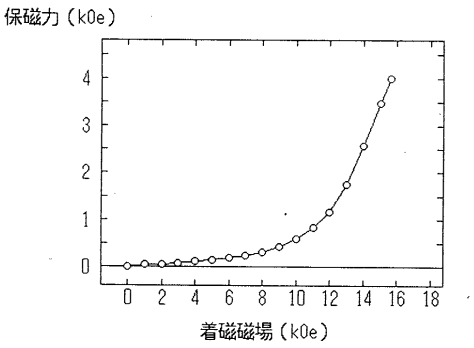
【図２】本発明実施例２で作製した$Sm_{9.0}(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{69.9}Mn_{7.8}N_{13.3}$組成を有する磁性材料の無磁場下成形体を、着磁磁場を変化させたときの保磁力の変化である。

【図３】本発明実施例１で作製した$Sm_{9.3}(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{72.4}Mn_{4.0}N_{14.3}$組成を有する磁性材料の断面を透過型電子顕微鏡で観察した写真である。

【図１】

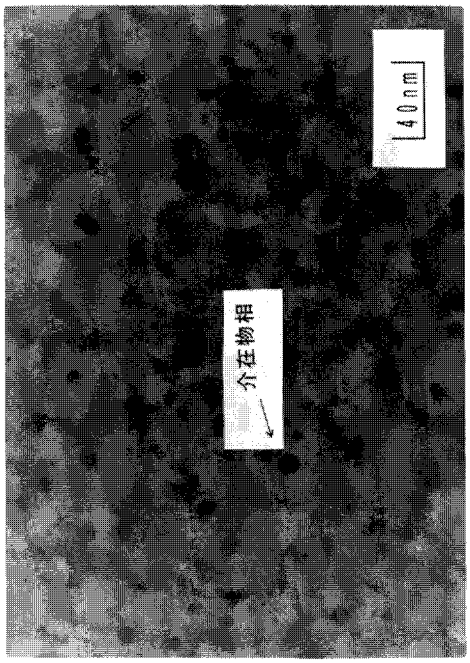


【図２】



【図３】

図面代用写真



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－１６８８０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１６８８０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１１２０１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３７１５５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１６３２２７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C 38/00 303
C22C 33/02
H01F 1/00-1/08