

(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
2014年7月24日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/112406 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/032 (2006.01) C22C 22/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) H01F 1/11 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) H01F 41/02 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050078
- (22) 国際出願日: 2014年1月7日(07.01.2014)
- (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 2013-005507 2013年1月16日(16.01.2013) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 杉本 諭(SUGIMOTO Satoshi); 〒9808579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02 国立大学法人東北大学大学院工学研究科内 Miy-

agi (JP). 磯谷 桂太(ISOGAI Keita); 〒9808579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02 国立大学法人東北大学大学院工学研究科内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

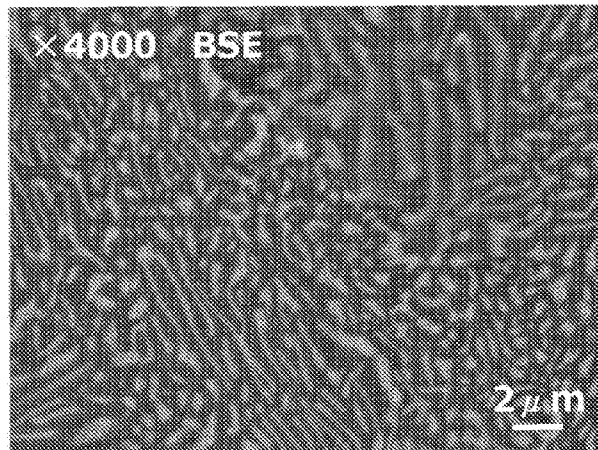
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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.

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING MAGNETIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 磁性材料及び磁性材料の製造方法

[図5]



(57) Abstract: In the present invention, the internal structure of a magnetic material is phase separated into at least a first phase and a second phase. At least one of the first phase and second phase contains a compound that has a perovskite structure. By including Mn, Sn, and N in the first phase and the second phase it is possible to obtain a magnetic material having improved magnetic properties such as coercive force. Moreover, if the elements that form the magnetic material do not include a rare earth element, it is possible to obtain a magnetic material having corrosion resistance.

(57) 要約: 磁性材料は、内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離している。第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有している。第1相及び第2相がMn、Sn及びNを含むことにより、保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を得ることができる。また、この磁性材料を構成する元素に希土類元素が含まれない場合には、耐蝕性を有する磁性材料を得ることができる。

WO 2014/112406 A1



(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, 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, 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： 磁性材料及び磁性材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、磁性材料及び磁性材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、遷移金属をベースとした合金系磁石が知られている（例えば、非特許文献1）。非特許文献1には、FeCo等の粒子を非磁性中に分散させることにより、形状磁気異方性に起因して40～80kA/m程度の保磁力が発現することが記載されている。また、形状磁気異方性に起因した保磁力を有する磁石として、Fe、Al、Ni、Co、Cu、Tiを基本とする多元系合金の磁石（アルニコ磁石）が記載されており、その保磁力は、40～130kA/m程度である。また、磁気異方性に起因して保磁力が発現する化合物としてBaO・6Fe₂O₃やSrO・6Fe₂O₃などのM型フェライト化合物が記載されている。

[0003] 一方、希土類元素などの4f電子を有する元素、又は、Gaなどの半金属元素と、Fe、Co、Ni、Mnなどの遷移金属元素との化合物を利用した希土類磁石が知られている（例えば、特許文献1）。特許文献1には、希土類磁石は、一般的な永久磁石であるフェライト等に比べて保磁力等の磁気特性が優れていると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-14600号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：佐川真人編「永久磁石—材料科学と応用—」株式会社アグネ技術センター、2007年9月15日、p. 170、p. 174、p. 194

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1に記載される希土類磁石等、希土類元素を用いた磁性材料は、一般に耐蝕性が低いため、コーティングを施さなければならない。また、希土類元素などのレアメタルを材料として用いることはコスト高の原因となる。

[0007] このため、本技術分野では、耐蝕性を損なうことなく磁気特性を向上させることができる磁性材料が望まれている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一側面に係る磁性材料は、内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離しており、第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、第1相及び第2相がM_n、S_n及びNを含む。

[0009] この磁性材料によれば、内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離し、第1相及び第2相がM_n、S_n及びNを構成元素として含むように分離する。第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有する。例えば、相分離により第1相が主にM_n₄N（ペロブスカイト構造）又はM_n₃S_nN（ペロブスカイト構造）を含み、第2相が主にα-M_n又はβ-M_nを含むように2相に分離した場合には、保磁力を向上させた磁性材料を得ることができる。さらに、希土類元素を磁性材料に含むことなく保磁力を向上させることができるので、保磁力を向上させることと耐蝕性を有することを両立させることができる。よって、耐蝕性を損なうことなく保磁力等の磁気特性を向上させることができる。

[0010] 一実施形態では、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlのうち少なくとも1以上を構成元素として更に含んで構成されていてもよい。第1相に含まれるM_n₄N又はM_n₃S_nNを構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlのうち少なくとも1以上の元素と置換される。これらの元素を含むことで、磁性材料の磁気特性をさらに向上させることができる。

[0011] 一実施形態では、組成式 (M_n_aS_n_bX_c)_{100-d}N_dで表され、a + b +

$c = 100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、元素Xは、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。このような組成とすることで、耐蝕性を損なうことなく磁性材料の磁気特性をさらに向上させることができる。

[0012] 本発明の一側面に係る磁性材料の製造方法は、上述した磁性材料を製造する方法であって、窒素を除く金属構成元素を溶解し合金化する溶解ステップと、前記溶解ステップによって得られた合金を粉末化する粉末化ステップと、前記粉末化ステップによって得られる粉末を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、を含む。

[0013] この製造方法では、まず、溶解ステップにおいて、磁性材料を構成する元素のうちNを除く元素が溶解され、金属の合金が得られる。そして、粉末化ステップでは、溶解ステップで得られる金属の合金が粉末化される。さらに、熱処理ステップでは、粉末化ステップによって得られる合金の粉末が窒素源を含有する雰囲気内で熱処理され、焼結体となる。また、溶解ステップにおいて、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、Mn及びSnとが一緒に溶解された場合には、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された磁性材料が得られる。このように、磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。さらに、希土類元素を磁性材料に含むことなく磁性材料を製造することができるので、保磁力を向上させることと耐蝕性を有することを両立させた磁性材料を製造することができる。よって、耐蝕性を損なうことなく保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。

[0014] 一実施形態では、粉末化ステップによって得られる粉末を圧縮成形する成形ステップをさらに含み、熱処理ステップは、成形ステップによって得られ

る成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理してもよい。このように構成すると、粉末を圧縮成形されたバルク体の磁性材料を製造することができる。

[0015] 本発明の他の側面に係る磁性材料の製造方法は、上述した磁性材料を製造する方法であって、磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合する混合ステップと、混合ステップによって混合された粉末を圧縮成形する成形ステップと、成形ステップによって成形された成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、を含む。

[0016] この製造方法では、まず、混合ステップにおいて、磁性材料を構成する窒化物粉末又は金属粉末が混合される。そして、成形ステップでは、混合された粉末が圧縮成形される。さらに、熱処理ステップでは、成形ステップによって圧縮成形された窒化物粉末又は金属粉末が、窒素源を含有した雰囲気内で熱処理される。このため、例えば、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を含む焼結体を製造することができる。ここで、粉末状のMnは粉末状の窒化したMnであってもよい。また、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む粉末と、Mn及びSnの粉末とを一緒に熱処理する場合には、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された焼結体を製造することが可能となる。このように、磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。さらに、希土類元素を磁性材料に含むことなく磁性材料を製造することが可能となるので、保磁力を向上させることと耐蝕性を有することを両立させた磁性材料を製造することができる。よって、耐蝕性を損なうことなく保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。

[0017] 一実施形態において、熱処理ステップでは、磁場中で熱処理を行ってもよい。このように構成すると、磁気異方性の高い磁性材料を製造することができる。さらに、磁化の向きを制御しつつ磁性材料を製造することができる。

め、保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。

発明の効果

[0018] 以上説明したように、本発明の種々の側面及び実施形態によれば、耐蝕性を損なうことなく磁気特性を向上させることができる磁性材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]磁性材料の第1製造方法の流れを示すフローチャートである。
[図2]磁性材料の第2製造方法の流れを示すフローチャートである。
[図3] (A) は窒化処理前の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ のX線回析パターンの結果を示し、(B) は窒化処理後の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ のX線回析パターンの結果を示す図である。
[図4]窒化処理前の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ の反射電子像を示す図である。
[図5]窒化処理後の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ の反射電子像を示す図である。
[図6] (A) は窒化処理前の $Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15}$ のX線回析パターンの結果を示し、(B) は窒化処理後の $Mn_{70}Fe_{15}Sn_{15}$ のX線回析パターンの結果を示す図である。
[図7]窒化処理前の $Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15}$ の反射電子像を示す図である。
[図8]窒化処理後の $Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15}$ の反射電子像を示す図である。
[図9]一実施形態における第1相の結晶構造を説明するための図である。
[図10] (A) は窒化処理前の磁性材料のX線回析パターンの結果を示し、(B) は窒化処理後の磁性材料のX線回析パターンの結果を示す図である。
[図11]窒化処理前の磁性材料の反射電子像を示す図である。
[図12]窒化処理後の磁性材料の反射電子像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、添付図面を参照して本発明の一実施形態について具体的に説明する。

[0021] (磁性材料)

磁性材料はMn、Sn及びNを構成元素として含有し内部組織を構成して

いる。磁性材料の内部組織は、少なくとも第1相及び第2相に相分離している。第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有している。なお、本実施形態において、ペロブスカイト構造とは、歪んだペロブスカイト型及び逆ペロブスカイト型を含む。

[0022] 第1相及び第2相は Mn_n 、 S_n 及び N を含んでいる。磁性材料は相分離により、例えば、第1相が主に Mn_4N 又は Mn_3S_nN を含む相と、第2相が主に $\alpha-Mn$ 又は $\beta-Mn$ を含む相とに分離する。すなわち、第1相が磁性相となっており、磁化の値は、第1相の Mn_4N 又は Mn_3S_nN が原因となり発現する。そして、このように2相が分離し、磁性相である第1相が第2相中に微細な組織として析出することにより保磁力が向上する。また、この磁性材料を構成する元素に希土類元素を含まないように構成することで、耐蝕性を有する磁性材料を得ることができる。

[0023] ここで、図9を参照して、本実施形態における第1相の結晶構造について説明する。第1相は、ペロブスカイト構造1をとる化合物を有している。このような化合物は、例えば、 Mn_4N があげられる。この場合、ペロブスカイト構造1は、理想的には、 Mn と N からなる立方晶の単位格子をしている。立方晶の各頂点には、 Mn 原子が配置している。立方晶の各面心には、 Mn 原子が配置している。立方晶の体心には、 N 原子が配置している。ペロブスカイト構造1において、 Mn_4N は、原子間の相互作用により容易に歪むため、結晶構造は容易に変化する。すなわち、 Mn_4N は、立方晶とは対称性が異なる結晶構造であってもよい。 Mn_4N は、結晶構造の一部が他の原子に置き換わった結晶構造であってもよい。

[0024] さらに、磁性材料は、 Mn_4N 又は Mn_3N の一部が Co 、 Fe 、 Cr 、 Nb 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Ni 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al のうち少なくとも1以上の元素を含有していてもよい。この場合、第1相の Mn_4N 又は Mn_3S_nN を構成する元素のうち少なくとも一部が、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Nb 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Ni 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al のうち少なくとも1以上の元素と置換される。上記元素と置換した場合には、磁気特性に優れた元素を

磁性材料内に含むことができるとともに、置換された元素によって Mn_4N 又は Mn_3SnN の格子定数が変化して磁気特性に良好な影響を与える。このため、磁性材料の磁気特性を向上させることができる。保磁力の向上効果を得るためには、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素と置換する元素は、Co、Nb、Ga、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種としてもよい。また、飽和磁化の向上効果を得るためには、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素と置換する元素はFe、Cr、Cu、V及びNiからなる群より選ばれる少なくとも一種としてもよい。なお、上記の通り、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlのうち少なくとも1以上の元素により一部が置換された Mn_4N 又は Mn_3N は、ペロブスカイト構造をとる化合物である。

[0025] また、組成式 $(Mn_aSn_bX_c)_{100-d}N_d$ で表され、 $a+b+c=100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、元素Xは、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。例えば、磁性材料を構成する各元素を構成割合は、所望の保磁力又は飽和磁化等の磁気特性に応じて適宜決定してよい。

[0026] 上記構成によれば、高保磁力材料として周知の希土類-遷移金属化合物、白金族-遷移金属化合物、Ga-遷移金属化合物より安価であり、合金系磁石及びM型フェライト化合物よりも保磁力が大きく、かつ、希土類磁石よりも耐蝕性を有する磁性材料とすることができる。

[0027] また、磁性材料は、希土類元素を含まない元素で構成されてもよい。磁性材料が希土類元素を含まない場合であっても、本発明の作用、効果を奏することができる。

[0028] (磁性材料の構造評価)

本実施形態において、磁性材料として $Mn_{80}Co_{10}Sn_{10}$ の構造を評価した。構造評価には、X線回折装置及び走査電子顕微鏡を用いた。図10の(A)は、窒化処理前の磁性材料におけるX線回折パターンである。図10の

(B) は、窒化処理後の磁性材料における X 線回折パターンである。

[0029] 図 10 の (A) に示すように、窒化処理前の磁性材料は、 β -Mn を含有していることが確認された。また、図 10 の (B) に示すように、磁性材料は、900℃にて窒化処理を行うことにより、ペロブスカイト構造が出現することが確認された。このように、窒化処理後において、ペロブスカイト構造が出現することが確認された。

[0030] 図 11 は、窒化処理前の磁性材料の反射電子像であり、図 12 は、窒化処理後の磁性材料の反射電子像である。

[0031] 図 11 に示すように、窒化処理前の磁性材料は、ほぼ単相の組織になっていることが確認された。図 10 の (A) の X 線回折パターンの結果から、窒化処理前の磁性材料は β -Mn の単相であると考えられる。

[0032] 一方、図 12 に示すように、窒化処理後の磁性材料は、2 相分離組織になっていることが確認された。図 10 の (B) の X 線回折パターンの結果から、窒化処理後の磁性材料はペロブスカイト構造をとる化合物を有する相と、 β -Mn との 2 相分離組織であると考えられる。

[0033] さらに図 12 に示す窒化処理後の磁性材料は、異なる組織の幅が 2 μ m 以下であった。このように、窒化処理後の磁性材料内の組織は微細化されていることが確認された。

[0034] 以上、図 10 から図 12 の結果により、ペロブスカイト構造を主に有する磁性相が析出することにより、磁性材料に磁化が発現することが確認された。そして、ペロブスカイト構造を主に有する相と β -Mn を含有する相とに分離し、ペロブスカイト構造を主に有する磁性相が微細化されることによって保磁力及び飽和磁化等の磁気特性が向上したと考えられる。

[0035] (磁性材料の第 1 製造方法)

以下、一実施形態に係る磁性材料の製造方法について説明する。図 1 を用いて、本実施形態における磁性材料の第 1 製造方法を示す。第 1 製造方法では磁性材料は、溶解ステップ、粉末化ステップ、成形ステップ及び熱処理ステップを経て製造される。各工程について、以下に説明する。尚、磁性材料

の好適な製造方法は以下に限定されず、用いる材料や処理条件等は適宜変更することができる。

[0036] 溶解ステップS 1 1では、磁性材料の原料を配合し、配合された磁性材料の原料をアーク溶解又は高周波溶解等によって金属合金を得る。磁性材料の原料としては、窒素を除く磁性材料を構成する元素（金属構成元素）のうちの1種又は2種以上を含む化合物が用いられる。例えば、Mn及びSnが用いられる。その他に、Fe、Co、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含んでもよい。例えば、MnSnを主成分とする磁性材料を製造する場合には、Mn及びSnのみを材料として選択すればよい。また、例えば、MnSnFeを主成分とする磁性材料を製造する場合には、Mn、Sn及びFeのみを材料として選択すればよい。このように、溶解ステップS 1 1では、アーク溶解又は高周波溶解等により所望の組成になるように秤量して配合した材料を溶解する。尚、磁性材料の原料は、磁性材料を構成する元素を含む酸化物又は焼成により酸化物となる化合物（炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等）であってもよい。また、必要に応じてその他の副成分の原料化合物（元素単体、酸化物等）を配合してもよい。

[0037] 粉末化ステップS 1 2では、例えば、水アトマイズ法、又はガスアトマイズ法等を採用することができる。水アトマイズ法を用いた場合には、溶解ステップS 1 1で得られる合金をるつぼで溶湯にし、るつぼ底部の小孔から流下させ、溶湯に高圧水を噴射し水冷して、凝固化及び粉末化する。あるいは、ガスアトマイズ法を用いた場合には、溶解ステップS 1 1で得られる合金をるつぼで溶湯にし、るつぼ底部の小孔から流下させ、溶湯に高圧ガスを噴射し空冷して、凝固化及び粉末化する。ガスアトマイズ法で用いられるガスは、不活性ガスを用いてよく、例えばアルゴンガスとしてもよい。あるいは、不活性ガスの代わりに、窒素を含有したガスを用いてもよい。さらに、ガスアトマイズ法と水アトマイズ法とを組み合わせ用いてもよい。

[0038] 成形ステップS 1 3では、粉末化ステップS 1 2で得られた粉末（原料粉

末)を圧縮成形する。成形の圧力は約 $5 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ 程度としてもよい。尚、成形ステップS13において、金型を用いて押下成形してもよい。金型は、押下方向に垂直な平面の断面形状が略多角形状又は略円形状であってもよい。さらに、押下方向に垂直な平面の断面形状の直径(ϕ)が8~14 mm程度の略円形状であってもよい。

[0039] 熱処理ステップS14では、成形ステップS13で得られた成形体を窒素源が含有される雰囲気中で焼成(熱処理)して焼結体とする。窒素源としては、気体の窒素であってもよいし気体の窒素化合物(アンモニア等)であってもよい。焼成の温度は、例えば、窒素雰囲気中で行い、 $900 \sim 1250$ °Cの温度範囲としてもよい。焼成の温度を保持する時間は10時間以下とすることができ、5時間以下としてもよい。さらに焼成の後、毎分 0.5 °C程度の温度勾配で 300 °Cまで降温させることにより、焼成体を得ることができる。なお、焼成の温度を保持する時間並びに降温する時間及び温度勾配は、組成によって適宜変更してもよい。熱処理ステップS14において、窒化したMn及びSnの粉末は焼結し、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を第一相に含む磁性材料となる。そして、Mn及びSnの粉末がCo、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む場合には、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された磁性材料が製造される。

[0040] 以上で図1の処理を終了する。尚、上述した粉末化ステップS12の処理は、粉砕法を採用してもよい。粉砕法を用いた場合、溶解ステップS11で得られる合金を、例えば、粗い粉末となるように粉砕(粗粉砕)した後、これを更に微細に粉砕する(微粉砕)といった、2段階の工程で行ってもよい。そして、好適な粉砕時間は粉砕方法によって適宜設定してもよく、例えば1~10時間程度としてもよい。さらに、製品形態がボンド磁石用粉末のように粉末形状として用いる場合には、成形ステップS13を省略してもよい

。

[0041] さらに、熱処理ステップS 14では、磁場中で熱処理して焼成体を得てもよい。印加する磁場は500 kA/m以上（例えば2000 kA/m程度）の静磁場としてもよい。この場合、磁気異方性の高い窒化物の焼結体を得ることができる。さらに、磁化の向きを制御しつつ磁性材料を製造することができるため、より保磁力又は飽和磁化の値が大きい磁性材料を製造することができる。

[0042] 以上、第1製造方法によれば、原料を溶解して合金化し、得られた合金を粉末化し、この粉末を成形した後に窒化させることで、実施形態に係る磁性材料を製造することができる。

[0043] (磁性材料の第2製造方法)

以下、磁性材料の第2製造方法について説明する。図2は、磁性材料の第2製造方法を示すフローチャートである。第2製造方法により磁性材料は、混合ステップ、成形ステップ及び熱処理ステップを経て製造される。各工程について以下に説明する。尚、磁性材料の好適な製造方法は以下に限定されず、用いる材料や処理条件等は適宜変更することができる。

[0044] まず、混合ステップS 21では、磁性材料の原料を配合して、原料の組成物を得る。磁性材料の原料としては、磁性材料を構成する元素のうちの1種又は2種以上を含む化合物が挙げられ、例えば、Mn及びSnである。さらに、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含んでもよい。また、磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合してもよい。

[0045] そして、混合ステップS 21では、各原料を、所望とする磁性材料の組成が得られるように秤量し混合する。各原料を混合した後、ボールミル等の粉砕機を用いて混粉砕処理する。このように、磁性材料を構成する窒化物粉末又は金属粉末は、混合ステップにより混合される。なお、この混合ステップS 21において全ての原料を混合する必要はなく、一部は後述する成形ステップS 22後に添加してもよい。

[0046] 次に、成形ステップS22では、混合ステップS21で得られた原料粉末を圧縮成形する。成形の圧力は約 $5 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ 程度としてもよい。尚、成形ステップにおいて、金型を用いて押下成形してもよい。金型は、押下方向に垂直な平面の断面形状が略多角形状又は略円形状であってもよい。さらに、押下方向に垂直な平面の断面形状が直径8~14mm程度の略円形状としてもよい。

[0047] そして、熱処理ステップS23では、成形ステップS22で得られた成形体を窒素源が含有される雰囲気中で焼成（熱処理）して焼結体とする。窒素源としては、気体の窒素であってもよいし気体の窒素化合物（アンモニア等）であってもよい。焼成の温度は、例えば、窒素雰囲気中で行い、900~1250℃の温度範囲としてもよい。焼成の温度を保持する時間は10時間以下としてもよく、あるいは、5時間以下としてもよい。さらに焼成の後、毎分0.5℃程度の温度勾配で300℃まで降温させることにより、焼成体を得られる。熱処理ステップS23において、窒化したMn及びSnの粉末が、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を含む焼結体となる。そして、Mn及びSnの粉末がCo、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む場合には、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された磁性材料が製造される。

[0048] 尚、熱処理ステップS23は、磁場中で熱処理して、焼成体を得てもよい。例えば、印加する磁場は500kA/m以上（例えば2000kA/m程度）の静磁場としてもよい。この場合、磁気異方性の高い窒化物の焼結体を得ることができる。さらに、磁化の向きを制御しつつ磁性材料を製造することができるため、より保磁力又は飽和磁化の値が大きい磁性材料を製造することができる。

[0049] 以上、第2製造方法によれば、混合された金属粉末を成形し窒化させることで、実施形態に係る磁性材料を製造することができる。

[0050] 上述したように、好適な実施形態に係る磁性材料及びその製造方法について説明したが、本実施形態により得られる磁性材料及びその製造方法は上述した形態に限定されるものではなく、変形し、又は他のものに適用したものであってもよい。

[0051] 上記実施形態では、第1相がペロブスカイト構造をとる化合物を有する場合を説明したが、これに限定されない。例えば、第1相及び第2相がペロブスカイト構造をとる化合物を有していてもよい。このように構成された場合であっても、上記の作用、効果を奏することができる。

実施例

[0052] 以下、上記効果を説明すべく本発明者が実施した実施例及び比較例について述べる。

[0053] [窒化処理の有無による磁気特性及び構造の変化： $MnSn$ 磁性材料及び $MnSnCo$ 磁性材料]

(実施例1：窒化処理有り)

第1製造方法に基づいて磁性材料を製造した。まず、磁性材料の主成分の原料として、純度が99.9%の5~20mmのチップ状の電解金属 Mn と、粒径5~8mmのショット状の Co と、粒径2~4mmのショット状の Sn を準備した。そして、これらの原料を組成式： $Mn_{95-c}Sn_5Co_c$ ($c=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50$)となるように電子天秤で秤量し、各組成の原料の合計が30gとした。秤量した各原料をアーク溶解により合金化した(溶解ステップ)。さらに、この合金を900℃で20時間、 Ar 雰囲気下で熱処理を行った。得られた合金塊を鉄鉢で碎き、その粉末をふるいで分級し500 μm 以上1mm以下の粉末を得た(粉末化ステップ)。得られた粉末を窒素雰囲気中、900℃で5時間熱処理後、0.5℃/minで300℃まで降温した(熱処理ステップ)。これにより、磁性材料($Mn_{95-c}Sn_5Co_c$) $_{100-d}Nd_d$ ($0 < d$)を製造した。

[0054] (比較例1：窒化処理無し)

実施例1において窒化処理をする前(熱処理ステップの前)で処理を止め

た点以外は、実施例1と同一の製造を行った。

(MnSn磁性材料及びMnSnCo磁性材料の磁気特性の評価)

[0055] 実施例1及び比較例1の磁性材料の磁気測定を行い、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。測定条件は最大印加磁場を 1600 kA/m (20 kOe)とした。磁気特性は理研電子製VSMを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場が 1600 kA/m (20 kOe)、室温下で測定した。得られた結果をまとめて表1に示す。

[表1]

	Co (c 値)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
窒化処理前 (比較例1)	飽和磁化 J_s (mT)	8	11	8	7	5	15	21	14	23	32
	保磁力 H_c (kA/m)	35	42	56	52	43	52	65	52	34	36
窒化処理後 (実施例1)	飽和磁化 J_s (mT)	152	136	125	118	115	115	110	104	38	25
	保磁力 H_c (kA/m)	160	460	858	407	336	220	196	201	153	149

[0056] 表1に示すように、MnSn磁性材料 ($c=0$) において、窒化処理後の磁性材料 (実施例1) は、窒化処理前の磁性材料 (比較例1) に比べて、飽和磁化 J_s 及び保磁力 H_c の値が上昇した。この結果により、MnSn磁性材料を窒化処理することによって、磁気特性を向上させることが可能であることが確認された。また、保磁力 H_c は 160 kA/m (2 kOe) 以上の値を示し、また飽和磁化 J_s は 100 mT (1000 G) 以上の値を示した。この結果により、MnSn磁性材料が、従来の合金系磁石よりも保磁力 H_c が大きい高保磁力材料であることが確認された。

[0057] また、表1に示すように、MnSnCo磁性材料 ($0 < c$) において、窒化処理後の磁性材料 (実施例1) は、窒化処理前の磁性材料 (比較例1) に比べて、飽和磁化 J_s と、保磁力 H_c の値が上昇した。この結果により、MnSnCo磁性材料を窒化処理することによって、磁気特性を向上させることが可能であることが確認された。保磁力 H_c はCoの組成比 c が $0 < c \leq 35$ の範囲で 160 kA/m (2 kOe) 以上の値を示し、また飽和磁化 J_s は0

$c \leq 35$ の範囲で100mT (1000G)以上の値を示した。この結果により、 $MnSnCo$ 磁性材料が、従来の合金系磁石及びM型フェライトよりも保磁力 H_c が大きい高保磁力材料であることが確認された。

[0058] さらに、表1に示すように、窒化処理後において、 $MnSn$ 磁性材料 ($c = 0$) と $MnSnCo$ 磁性材料 ($0 < c \leq 35$) とを比較すると、 Co を含有した場合には、 Co を含有しない場合に比べて飽和磁化 J_s はあまり変化しないものの、保磁力 H_c が大きく向上した。このように、保磁力 H_c を向上させるためには、 Co を適切に含有させることが有効であることが確認された。

[0059] ($MnSnCo$ 磁性材料の構造評価)

$c = 10$ とした実施例1 ($(Mn_{85}Sn_5Co_{10})_{100-d}N_d$ ($0 < d$)) の構造と $c = 10$ とした比較例1 ($Mn_{85}Sn_5Co_{10}$) の構造を評価した。構造評価には、X線回折装置及び走査電子顕微鏡を用いた。図3の(A)は、窒化処理前(比較例1)の磁性材料におけるX線回折パターンである。図3の(B)は、窒化処理後(実施例1)の磁性材料におけるX線回折パターンである。

[0060] 図3の(A)に示すように、比較例1の磁性材料($Mn_{85}Sn_5Co_{10}$)は、 β -Mnを含有していることが確認された。また、図3の(B)に示すように、実施例1の磁性材料($(Mn_{85}Sn_5Co_{10})_{100-d}N_d$ ($0 < d$)) は、 Mn_4N 及び β -Mnを含有していることが確認された。このように、窒化処理後において、フェリ磁性である Mn_4N が出現することが確認された。

[0061] 図4は、比較例1の磁性材料の反射電子像であり、図5は、実施例1の磁性材料の反射電子像である。図4に示すように、比較例1の磁性材料は、ほぼ単相の組織になっていることが確認された。図3の(A)のX線回折パターンの結果から、比較例1の磁性材料は β -Mnの単相であると考えられる。一方、図5に示すように、窒化処理後である実施例1の磁性材料は、2相分離組織になっていることが確認された。図3の(B)のX線回折パターンの結果から、実施例1の磁性材料は Mn_4N 及び β -Mnの2相分離組織であ

ると考えられる。さらに図5に示す実施例1の磁性材料は、異なる組織の幅が $2\mu\text{m}$ 以下であった。このように、実施例1の磁性材料内の組織は微細化されていることが確認された。

[0062] 以上、図3～5の結果により、 Mn_4N を主に含有する相が析出することにより、磁性材料に磁化が発現することが確認された。そして、 Mn_4N を含有する相と $\beta\text{-Mn}$ を含有する相とに分離し、 Mn_4N を含有する磁性相が微細化されることによって保磁力及び飽和磁化等の磁気特性が向上したと考えられる。

(MnSn 磁性材料及び MnSnCo 磁性材料の窒素量評価)

[0063] 実施例1の磁性材料の窒素量を評価した。結果を表2に示す。

[表2]

Co量 (c 値)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
N量 (at %)	18.1	17.3	15.5	12.3	12.5	11.5	10.9	10.0	8.8	7.3

[0064] 表1に示す磁気特性を向上させることができるCo組成範囲 ($0 \leq c \leq 35$)における窒素量は、表2に示すように10at%以上であること、すなわち $10 \leq d$ であることが確認された。

[0065] [窒化処理の有無による磁気特性及び構造の変化： MnSnFe 材料]

(実施例2：窒化処理あり)

第2製造方法に基づいて磁性材料を製造した。磁性材料の主成分の原料として、純度が99.9%のチップ状の電解金属Mnを準備し、原料をAr雰囲気中でディスクミルにて粉碎し、平均粒径約 $300\mu\text{m}$ のMn粉を得た。次に得られたMn粉をN雰囲気中、 500°C 下で5時間熱処理を行うことにより Mn_4N を合成した。さらに得られた Mn_4N をボールミルにて微粉碎し、平均粒径約 $5.5\mu\text{m}$ の Mn_4N 粉末を得た。一方、平均粒 $3\mu\text{m}$ のカルボニルFe粉をアンモニア雰囲気中、 500°C 下で4時間熱処理を行うことにより Fe_4N 粉末を得た。次に、Mn、Sn、Feの組成比が $\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15}$ となるように電子天秤で秤量を行った。計測した各粉末をボールミルに投入し、ヘプタン溶媒中で1時間混合・粉碎を行った(混合ステップ)。こ

の粉末を吸引濾過し、大気中でよく乾燥させ、直径 ϕ 12 mmの円柱形状の金型で約 $5 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ 程度の圧力でプレスを行い、成形体を得た（成形ステップ）。得られた成形体を窒素の雰囲気中、 950°C 下で5時間熱処理後、 0.5°C/min で 300°C まで降温し、プレス体の焼結を行った。

（熱処理ステップ）。これにより、磁性材料 $(\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15})_{100-d}\text{Nd}$ ($0 < d$) を製造した。

[0066]（比較例2：窒化処理無し）

実施例2において窒化処理をする前（熱処理ステップの前）で処理を止めた点以外は、実施例2と同一の製造を行った。

（ MnSnFe 磁性材料の磁気特性の評価）

[0067] 実施例2の磁性材料の磁気測定を行い、残留磁化 B_r 、保磁力 H_c 及び飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製B-Hトレーサを用いて測定した。測定条件は、室温かつ最大印加磁場 2000 kA/m (25 kOe)とした。得られた結果を表3に示す。

[表3]

	残留磁化 B_r (mT)	保磁力 H_c (kA/m)	飽和磁化 J_s (mT)
窒化処理前 (比較例2)	17	28	24
窒化処理後 (実施例2)	150	328	177

[0068] 表3に示すように、窒化処理前の磁性材料（比較例2）に比べて、窒化処理後の試料（実施例2）は飽和磁化 J_s 及び保磁力 H_c の値が上昇した。窒化後の MnSnFe 磁性材料の残留磁化 B_r 、保磁力 H_c 及び飽和磁化 J_s の値は、表1の MnSnCo 磁性材料とほぼ同様であり、何れも良好な磁気特性を有することが確認された。

[0069]（ MnSnFe 磁性材料の構造評価）

実施例2 ($\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15}$) $_{100-d}\text{Nd}$ ($0 < d$) の構造と、比較例2 ($\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15}$) の構造を評価した。構造評価には、X線回折装置及び走査電子顕微鏡を用いた。図6の(A)は、窒化処理前（比較例2）の

磁性材料におけるX線回折パターンである。図6の(B)は、窒化処理後(実施例2)の磁性材料におけるX線回折パターンである。

[0070] 図6の(A)に示すように、比較例2の磁性材料($Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15}$)は、 β -Mnを含有していることが確認された。また、図6の(B)に示すように、実施例2の磁性材料($(Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15})_{100-d}N_d$ ($0 < d$))は、 Mn_4N 及び β -Mnを含有していることが確認された。このように、窒化処理後において、フェリ磁性である Mn_4N が出現することが確認された。

[0071] 図7は、比較例2の磁性材料の反射電子像であり、図8は、実施例2の磁性材料の反射電子像である。図7に示すように、比較例2の磁性材料は、ほぼ単相の組織になっていることが確認された。図6の(A)のX線回折パターンの結果から、比較例2の磁性材料は β -Mnの単相であると考えられる。一方、図8に示すように、窒化処理後である実施例2の磁性材料は、2相分離組織になっていることが確認された。図6の(B)のX線回折パターンの結果から、実施例2の磁性材料は Mn_4N 及び β -Mnの2相分離組織であると考えられる。さらに図8に示す実施例2の磁性材料は、異なる組織の幅が $2\mu m$ 以下であった。このように、実施例2の磁性材料内の組織は微細化されていることが確認された。

[0072] 以上、図6~8の結果により、 Mn_4N を主に含有する相が析出することにより、磁性材料に磁化が発現することが確認された。そして、 Mn_4N を含有する相と β -Mnを含有する相とに分離し、 Mn_4N を含有する磁性相が微細化されることによって保磁力及び飽和磁化等の磁気特性が向上したと考えられる。

[0073] [窒化処理後の磁気特性の詳細： $MnSn$ 磁性材料及び $MnSnFe$ 磁性材料]

(実施例3)

第1製造方法に基づいて磁性材料を製造した。まず、磁性材料の主成分の原料として、純度が99.9%の5~20mmのチップ状の電解金属Mnと

、純度が99.7%のブロック状の電解Fe粉と、純度が99.8%の粒径2~4mmのショット状のSnを準備し、これらの原料を組成式： $Mn_a Sn_b Fe_c$ ($0 \leq a \leq 100$ 、 $0 < b \leq 50$ 、 $0 \leq c \leq 50$)となるように電子天秤で秤量し、秤量した各原料をアーク溶解により合金化した（溶解ステップ）。得られた合金に対してアルゴンガスを用いたガスアトマイズを行うことにより粉末を得た（粉末化ステップ）。その粉末をふるいで分級し平均粒径が約 $100 \mu m$ の粉末を得た後、得られた粉末を直径 $\phi 12 mm$ の円柱形状の金型で約 $5 \times 10^7 kg/m^2$ の圧力で圧縮成形した（成形ステップ）。得られた成形体をアンモニア3vol%と窒素97vol%の混合雰囲気中で5時間熱処理後、 $0.5^\circ C/min$ で $300^\circ C$ まで降温し、焼結体を得た（熱処理ステップ）。熱処理の温度はSnの含有量の違いによりで変化させ、Snの含有量が5at%の場合は $1120^\circ C$ 、10at%の場合は $1080^\circ C$ 、20at%の場合は $1000^\circ C$ 、30at%の場合は $980^\circ C$ 、40at%の場合は $930^\circ C$ 、50at%の場合は $900^\circ C$ で行った。これにより、磁性材料($Mn_a Sn_b Fe_c$) $_{100-d} Nd_d$ ($a+b+c=100$ 、 $0 < d$)を製造した。

[0074] (比較例3)

実施例3においてSnの含有量を0at% ($b=0$ 、熱処理温度 $1150^\circ C$)とした点以外は、実施例3と同一の製造を行った。

(磁性材料の磁気特性の評価)

[0075] 実施例3及び比較例3における磁性材料の磁気測定を行い、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製B-Hトレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を $2000 kA/m$ ($25 kOe$)とした。得られた結果をまとめて表4~表6に示す。

[表4]

S n (at%) \ F e (at%)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
0	30	32	35	41	45	50	52	52	51	50
3	56	63	58	85	100	75	54	65	35	45
5	160	167	185	202	164	175	163	160	120	85
10	350	358	405	349	236	220	196	195	156	75
15	403	430	442	308	260	238	205	201	140	68
20	420	360	298	307	236	220	196	189	153	65
25	382	321	285	265	240	241	230	212	183	105
30	365	360	298	307	236	220	196	201	170	131
35	278	270	258	204	199	186	179	166	158	142
40	165	168	170	156	146	135	142	143	155	102
50	132	130	157	120	105	65	58	67	75	50

[0076] 表4は、各組成における保磁力 H_c の値 ($k A/m$) である。表4に示すように、 $MnSn$ 磁性材料 ($c=0$) において、 $5 \leq b \leq 40$ の範囲で、 $160 k A/m$ ($2 k Oe$) 以上の大きな保磁力 H_c となった。また、 $MnSnFe$ 磁性材料 ($Mn_aSn_bFe_c$) $_{100-d}Nd_d$ ($a+b+c=100$ 、 $0 < d$) において、 $30 \leq a \leq 95$ 、 $5 \leq b \leq 35$ かつ $0 < c \leq 35$ の範囲で、 $160 k A/m$ ($2 k Oe$) 以上の大きな保磁力となった。この結果により、 $MnSn$ 磁性材料及び $MnSnFe$ 磁性材料が、従来の合金系磁石よりも保磁力が大きい高保磁力材料であることが確認された。

[表5]

S n (at%) \ F e (at%)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
0	155	165	173	184	205	210	314	368	454	589
3	147	155	160	175	186	195	244	338	365	479
5	135	148	154	165	178	181	215	305	332	415
10	124	131	143	155	169	177	205	254	305	395
15	120	127	135	143	154	163	185	224	274	356
20	115	123	130	135	147	159	168	195	216	290
25	109	116	124	130	138	147	156	183	195	242
30	105	108	111	125	125	138	148	166	178	218
35	100	102	102	112	110	125	138	154	163	197
40	68	85	90	95	96	105	114	124	132	143
50	24	31	20	32	46	65	76	87	95	99

[0077] 表5は、各組成における飽和磁化 J_s の値(mT)である。表5に示すように、 $0 \leq b \leq 35$ かつ $0 \leq c \leq 50$ の範囲で、100mT(1000G)以上の大きな飽和磁化 J_s となった。また、表5に示すように、Feの含有量を増加させるに従って飽和磁化 J_s が向上した。このように、飽和磁化 J_s を向上させるためには、Feを含有させることが有効であることが確認された。表4、表5より、高い保磁力と高い飽和磁化の両方を兼ね備える組成範囲は $5 \leq b \leq 35$ かつ $0 \leq c \leq 35$ であることが明らかになった。

[表6]

Fe量(c値)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
N量(at%)	18.1	17.4	15.7	12.5	12.6	11.4	11.2	10.5	9.2	7.5

[0078] 表6は、Snが10at%($b=10$)かつ各Fe組成cの組成($Mn_{90-c}Fe_cSn_{10}$ ($0 \leq c \leq 50$))における窒化後の窒素量である。表5に示す保磁力が向上した組成範囲である $0 \leq c \leq 35$ の範囲の窒素含有量は、表6に示すように10at%以上であること、すなわち $10 \leq d$ であることが確認された。

[0079] [磁場中窒化処理による磁気特性の変化]

(実施例4-1)

実施例2の製造方法において、300℃まで降温する処理を1600kA/mの静磁場中で行った点以外は、実施例2と同一の製造を行った。

[0080] (実施例4-2)

実施例2と同一の製造を行った。

[0081] (磁性材料の磁気特性の評価)

実施例4-1及び実施例4-2の磁性材料の磁気測定を行い、残留磁化 B_r 、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製B-Hトレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を2000kA/m(25kOe)とした。得られた結果を表7に示す。

[表7]

	残留磁化 B_r (mT)	保磁力 H_c (kA/m)	飽和磁化 J_s (mT)
無磁場窒化処理 (実施例4-2)	150	328	177
磁場中窒化処理 (実施例4-1)	185	360	200

[0082] 表7に示すように、磁場中で窒化処理をした磁性材料（実施例4-1）は、無磁場で窒化処理をした磁性材料（実施例4-2）に比べ、磁気特性が向上した。この結果により、磁場中で窒化・熱処理することによって磁気特性を向上させることが可能であることが確認された。

[0083] [MnSnX磁性材料]

(実施例5-1)

第2製造方法に基づいて磁性材料を製造した。磁性材料の主成分の原料として、純度が99.9%のチップ状の電解金属Mnを準備し、原料をAr雰囲気中でディスクミルにて粉碎し、平均粒径約300 μ mのMn粉を得た。次に、ボールミルにより微粉碎を行い、平均粒径約5.5 μ mの粉末を得た。次に、得られたMn粉と、平均粒径63 μ mのSn粉と、平均粒径75 μ m以下の元素X（Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn又はAl）の粉末を電子天秤で元素比がMn₈₀Sn₁₀X₁₀になるように秤量し、これらの粉末をボールミルにて微粉碎し、ヘプタン液中で1時間混合・粉碎を行い、その後、吸引濾過し、よく乾燥させた（混合ステップ）。直径 ϕ 12mmの円柱形状の金型で約 5×10^7 kg/m²程度の圧力でプレスを行い、成形体を得た（成形ステップ）。得られた成形体をアンモニア及び窒素の混合雰囲気中で、1050 $^{\circ}$ C下で5時間熱処理後、0.5 $^{\circ}$ C/minで300 $^{\circ}$ Cまで降温し、焼結させた（熱処理ステップ）。これにより、磁性材料(Mn₈₀Sn₁₀X₁₀)_{100-d}N_d (0<d)を製造した。

[0084] (実施例5-2)

実施例3における磁性材料(Mn₈₀Sn₁₀Fe₁₀)_{100-d}N_d (0<d)とした。

(磁性材料の磁気特性の評価)

[0085] 実施例5-1及び実施例5-2の磁性材料の磁気測定を行い、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製B-Hトレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を 2000 kA/m (25 kOe)とした。得られた結果を表8に示す。

[表8]

		保磁力 H_c (kA/m)	飽和磁化 J_s (mT)
実施例 5-2	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	405	143
実施例 5-1	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ni}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	195	212
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ti}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	603	112
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	162	147
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Nb}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	525	132
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Cr}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	175	148
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Al}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	291	115
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Zn}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	174	121
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{V}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	293	154
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Zr}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	492	127
	$(\text{Mn}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ga}_{10})_{100-d}\text{Nd}$	564	105

[0086] 表8の実施例5-1より、元素XがCr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn又はAlである場合には、保磁力 H_c は 160 kA/m (2 kOe)以上の値を示し、また飽和磁化 J_s は 100 mT (1000 G)以上の値を示した。さらに、実施例5-1と実施例5-2とを比較すると、元素XがNi、V、Cr又はCuである場合には、元素XがFeである場合と同程度の磁化向上効果があることが確認された。また、元素XとしてTi、Nb、Zr又はGaを原料に含むことにより、元素XがFeである場合に比べ大きな保磁力向上効果があることが確認された。

[0087] [MnSnFe磁性材料へ他の元素を添加した場合における磁性材料の磁気特性の変化]

(実施例6-1)

第2製造方法に基づいて磁性材料を製造した。まず、磁性材料の主成分の原料として、純度が99.9%のチップ状の電解金属Mnを準備し、原料をAr雰囲気中でディスクミルにて粉碎し、平均粒径約300 μ mのMn粉を得た。次に、ボールミルにより微粉碎を行い、平均粒径約5.5 μ mの粉末を得た。次に、得られたMn粉と、平均粒径3 μ mのカルボニルFe粉と、平均粒径63 μ mのSn粉と、平均粒径75 μ m以下の元素X(Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni又はAl)の粉末を電子天秤で元素比がMn₇₀Sn₁₀Fe₁₀X₁₀になるように秤量し、これらの粉末をボールミルにて微粉碎し、ヘプタン液中で1時間混合・粉碎を行い、その後、吸引濾過し、よく乾燥させた(混合ステップ)。直径 ϕ 12mmの円柱形状の金型で約 5×10^7 kg/m²程度の圧力でプレスを行い、成形体を得た(成形ステップ)。得られた成形体をアンモニア及び窒素の混合雰囲気中で、1050 $^{\circ}$ C下で5時間熱処理後、0.5 $^{\circ}$ C/minで300 $^{\circ}$ Cまで降温し、焼結させた(熱処理ステップ)。これにより、磁性材料(Mn₇₀Sn₁₀Fe₁₀X₁₀)_{100-d}N_d(0<d)を製造した。

[0088] (実施例6-2)

実施例3における磁性材料(Mn₈₀Sn₁₀Fe₁₀)_{100-d}N_d(0<d)とした。

[0089] (磁性材料の磁気特定の評価)

実施例6-1及び実施例6-2の磁性材料の磁気測定を行い、残留磁化B_r、保磁力H_c、飽和磁化J_sを得た。磁気特性は東英工業社製B-Hトレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を2000kA/m(25kOe)とした。得られた結果を表9に示す。

[表9]

		残留磁化 B _r (mT)	保磁力 H _c (kA/m)	飽和磁化 J _s (mT)
実施例 6-2	(Mn ₈₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀) _{100-d} N _d	122	405	143
実施例 6-1	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Cr ₁₀) _{100-d} N _e	150	245	174
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Nb ₁₀) _{100-d} N _e	118	445	144
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Ga ₁₀) _{100-d} N _e	133	532	117
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Cu ₁₀) _{100-d} N _e	184	197	158
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ V ₁₀) _{100-d} N _d	163	241	179
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Ni ₁₀) _{100-d} N _e	221	210	264
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Al ₁₀) _{100-d} N _e	130	304	171
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Zr ₁₀) _{100-d} N _e	125	483	142
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Ti ₁₀) _{100-d} N _e	110	624	155
	(Mn ₇₀ Sn ₁₀ Fe ₁₀ Zn ₁₀) _{100-d} N _e	128	404	151

[0090] 表9より、実施例6-1のFeとCr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn又はAlとの組み合わせの全てにおいて、飽和磁化は100mT(1000G)以上、保磁力は160kA/m(2kOe)以上であった。すなわち、元素Xが2以上の元素で構成された場合であっても優れた磁気特性を有することが確認された。さらに、FeにCr、Cu、Ni又はVを組み合わせることで、実施例6-2(Feのみ)に比べて飽和磁化を大きく増加させる効果があることが確認された。そして、FeにGa、Nb、Zr又はTiを組み合わせることで、実施例6-2(Feのみ)に比べて保磁力を大きく増加させる効果があることが確認された。このように、Feと組み合わせる元素を選択することにより、どのような磁気特性を向上させるかを制御することができることが確認された。よって、上記元素を適宜組み合わせることにより、所望の保磁力又は飽和磁化等の磁気特性を有する磁性材料が得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0091] 磁性材料は、産業上、以下のような利用可能性を有している。例えば、永

久磁石、磁気記録媒体、スピントロニクスなどの分野で利用することができる。また、磁性材料は高保磁力が要請される機器部品又は素子として用いることができる。

符号の説明

[0092] 1…ペロブスカイト構造。

請求の範囲

- [請求項1] 内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離しており、前記第1相及び前記第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、前記第1相及び前記第2相がMn、Sn及びNを含む磁性材料。
- [請求項2] Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlのうち少なくとも1以上を構成元素として更に含む、請求項1に記載の磁性材料。
- [請求項3] 組成式 $(Mn_a Sn_b X_c)_{100-d} N_d$ で表され、
 $a + b + c = 100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、
元素Xは、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の磁性材料。
- [請求項4] 前記第1相は少なくとも Mn_4N 又は Mn_3SnN を含む請求項1～3の何れか一項に記載の磁性材料。
- [請求項5] 前記第2相は少なくとも $\beta-Mn$ 又は $\alpha-Mn$ を含む請求項1～4の何れか一項に記載の磁性材料。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、
窒素を除く金属構成元素を溶解し合金化する溶解ステップと、
前記溶解ステップによって得られた合金を粉末化する粉末化ステップと、
前記粉末化ステップによって得られる粉末を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、
を含む前記磁性材料の製造方法。
- [請求項7] 前記粉末化ステップによって得られる粉末を圧縮成形する成形ステップをさらに含み、

前記熱処理ステップは、前記成形ステップによって得られる成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する請求項6に記載の前記磁性材料の製造方法。

[請求項8] 請求項1～5の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、

前記磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合する混合ステップと、

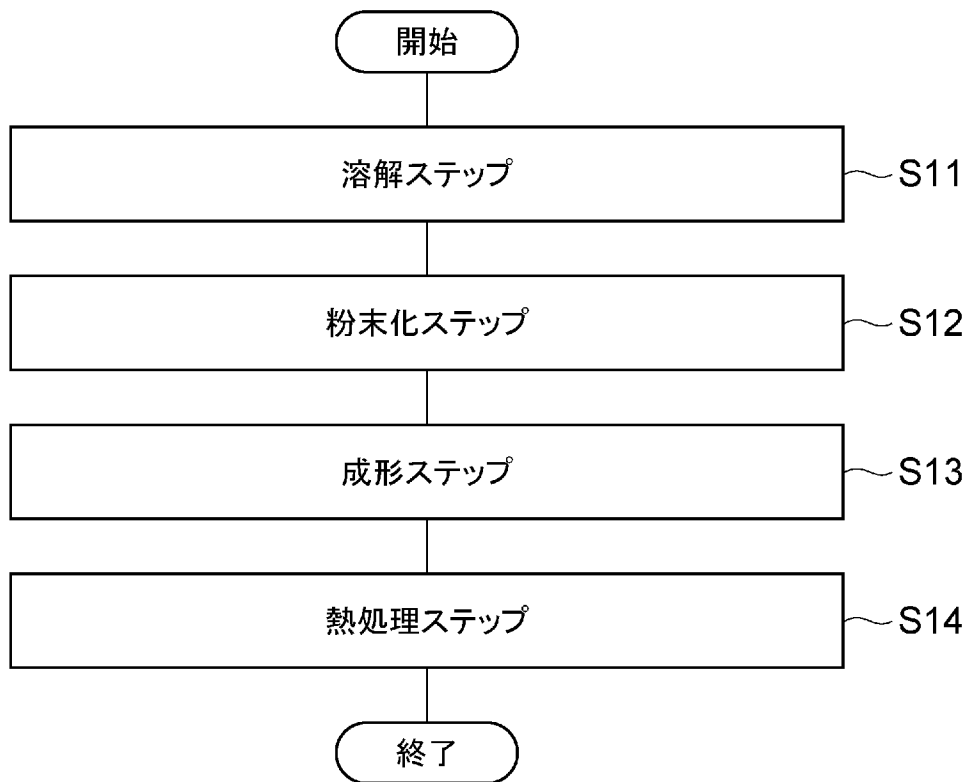
前記混合ステップによって混合された粉末を圧縮成形する成形ステップと、

前記成形ステップによって成形された成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、

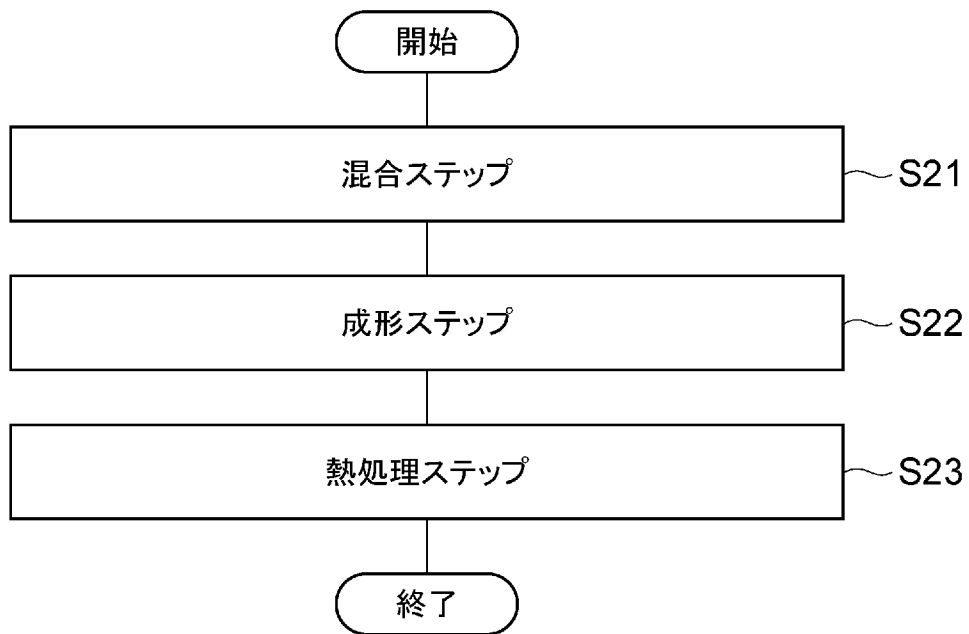
を含む前記磁性材料の製造方法。

[請求項9] 前記熱処理ステップでは、磁場中で熱処理を行う請求項6～8の何れか一項に記載の磁性材料の製造方法。

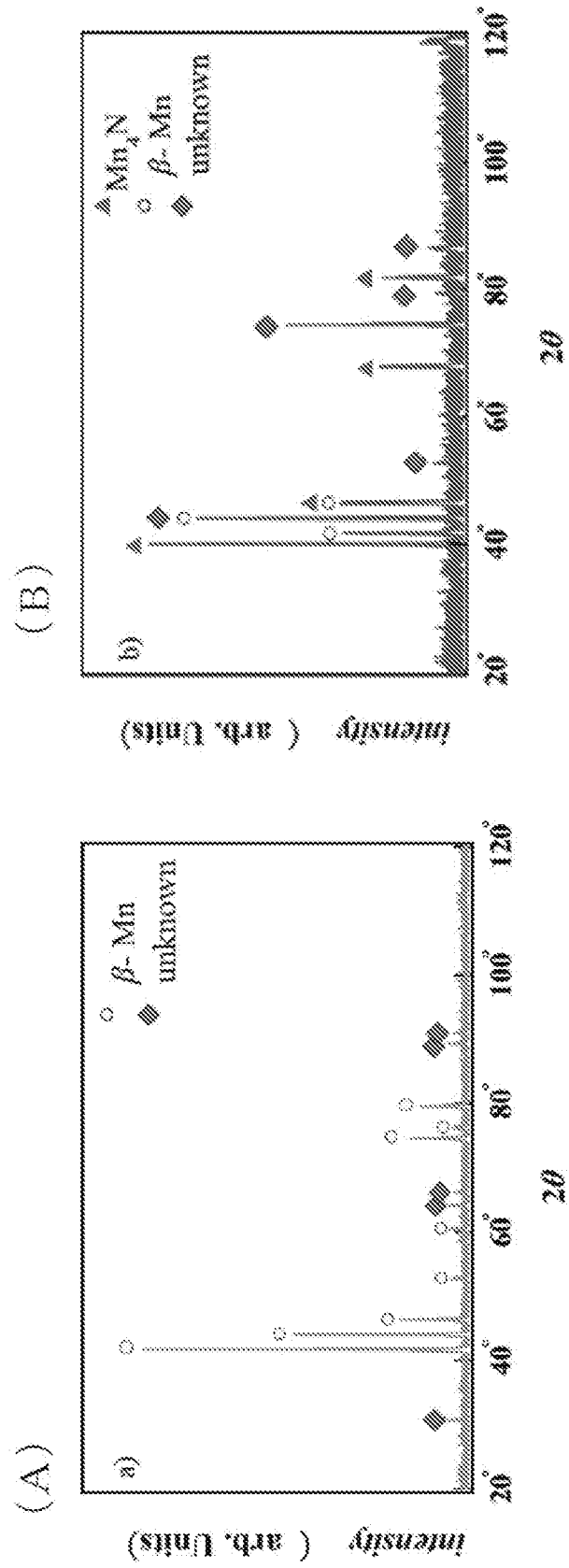
[図1]



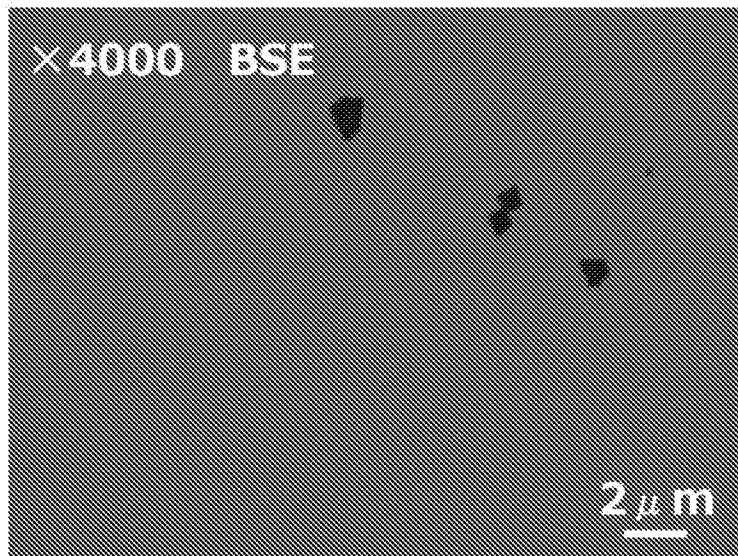
[図2]



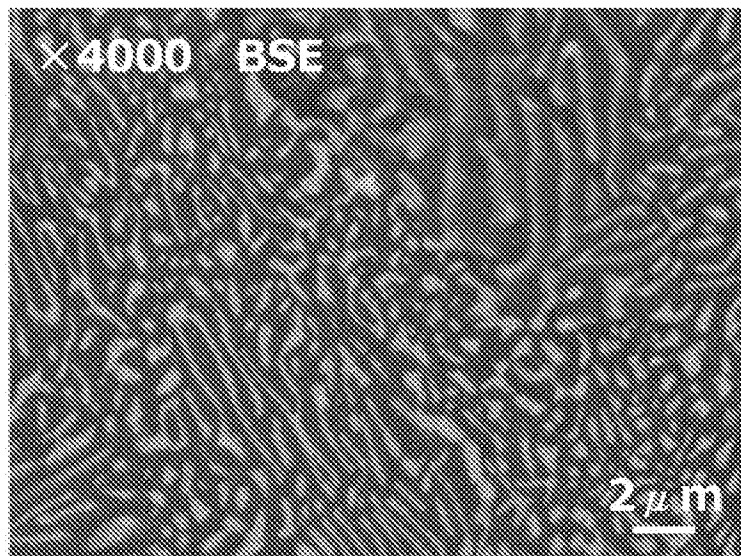
[図3]



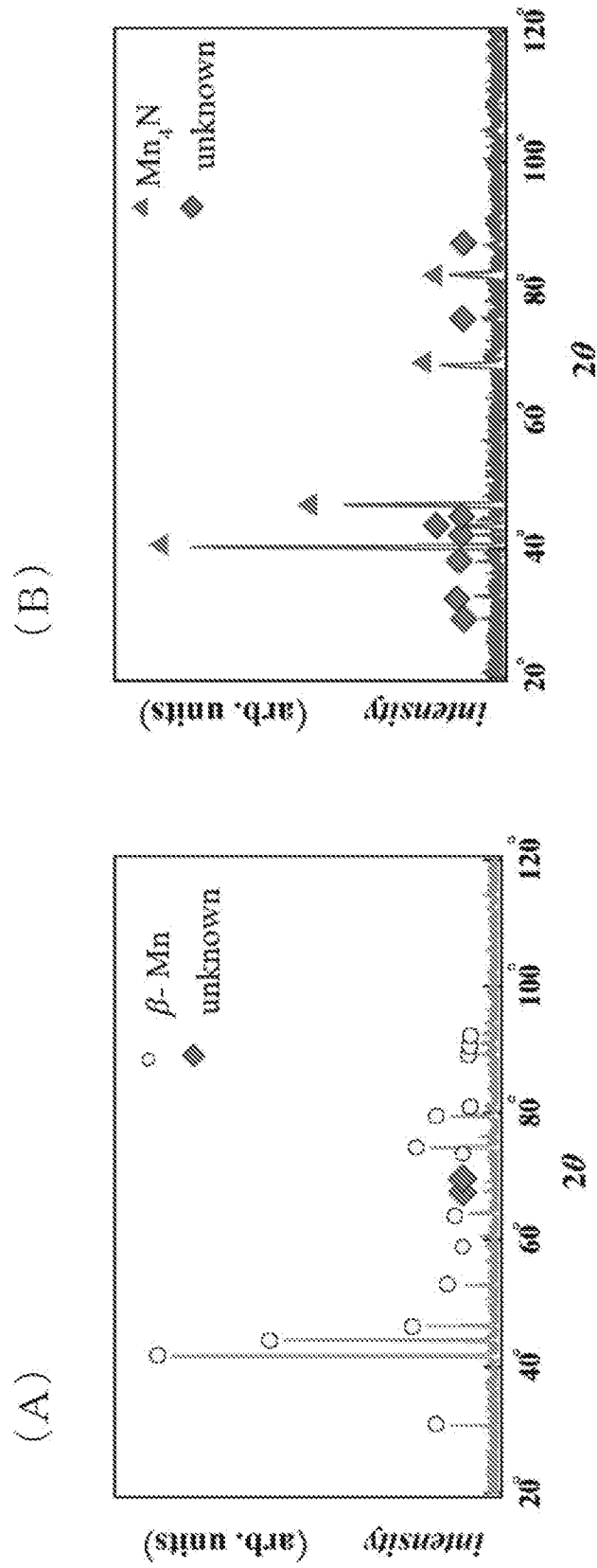
[図4]



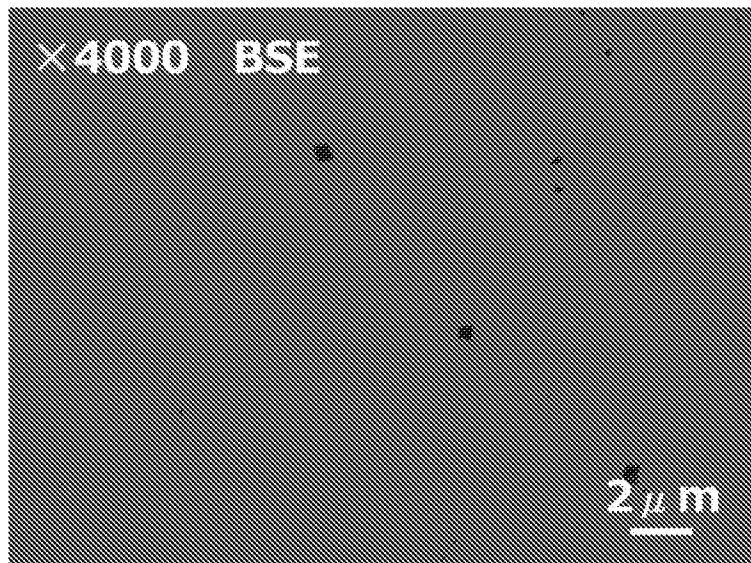
[図5]



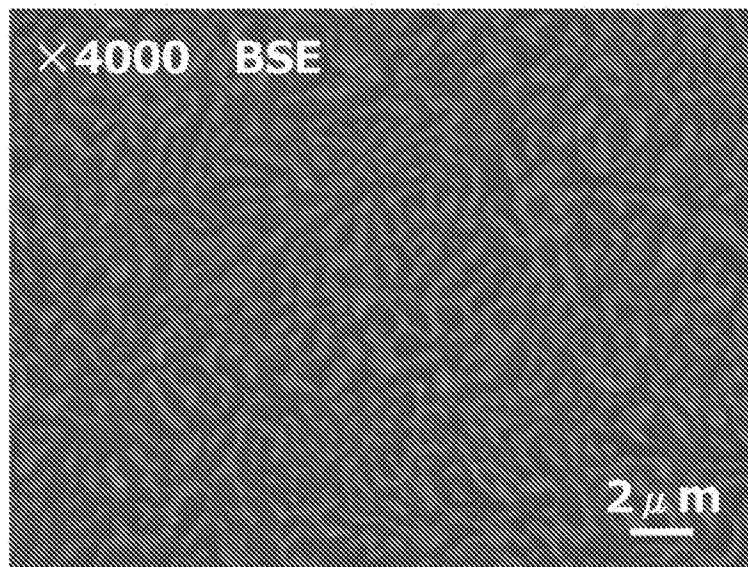
[図6]



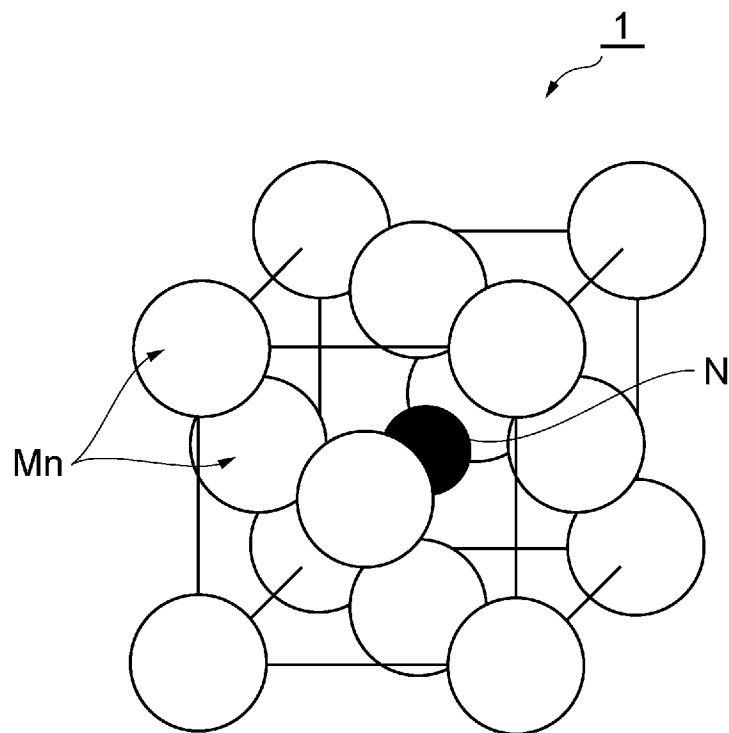
[図7]



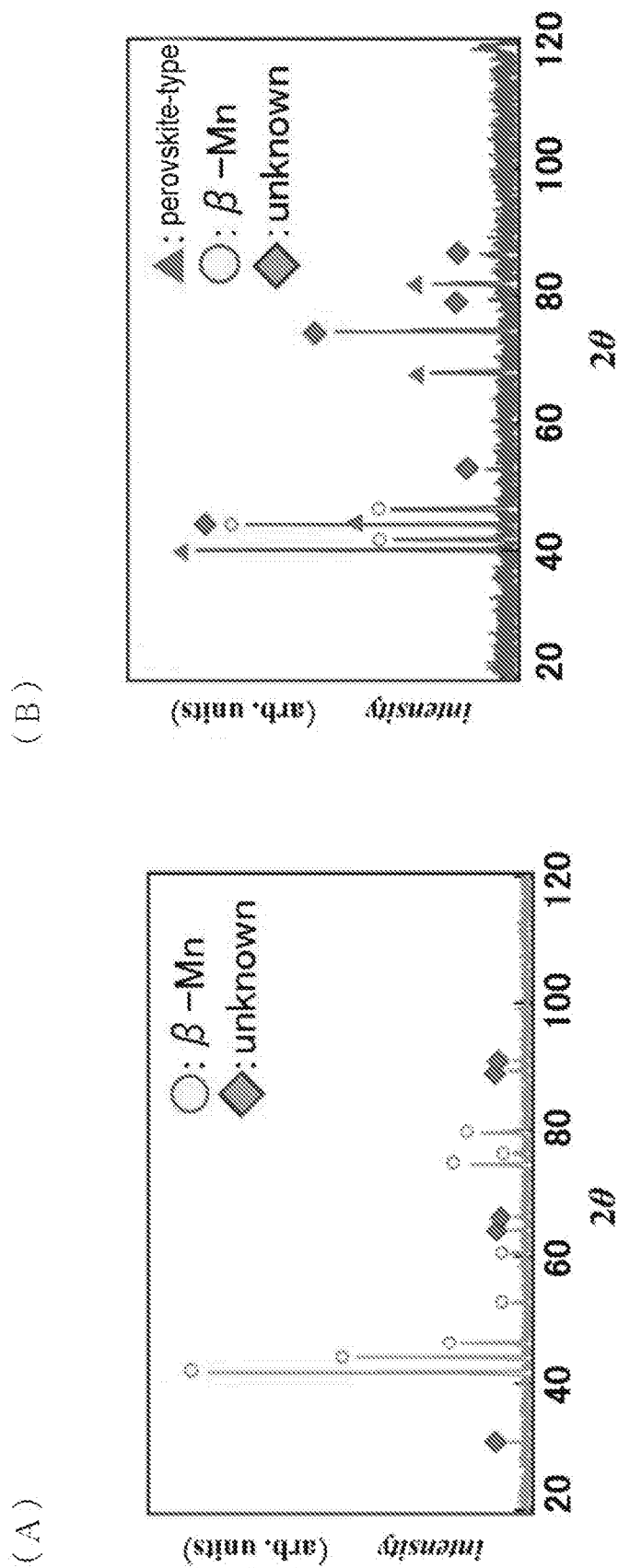
[図8]

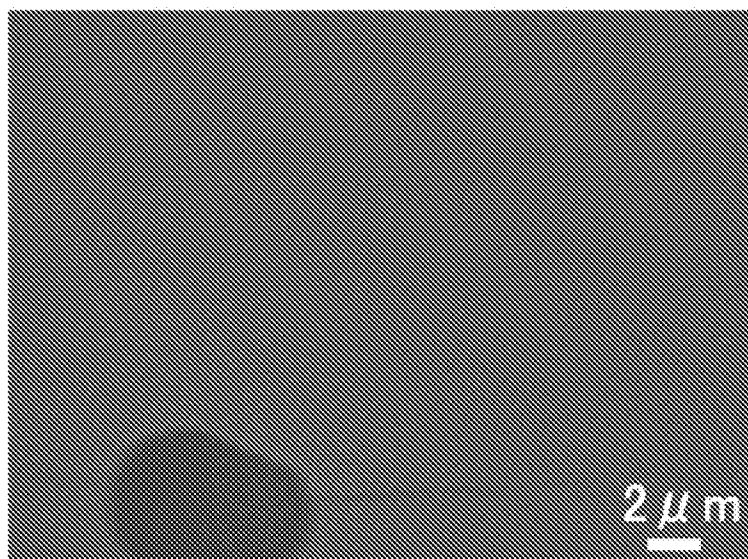


[図9]

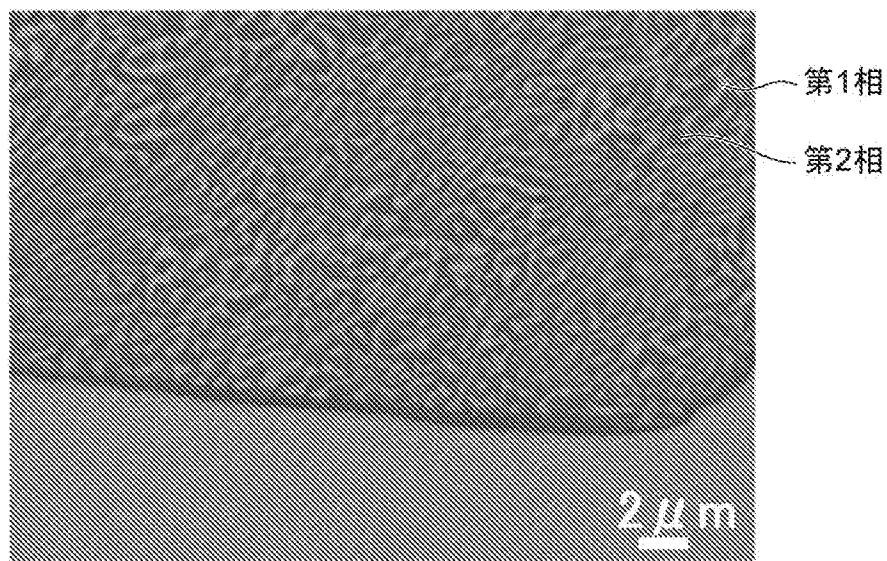


[10]



[11]

[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01F1/032(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i
 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)
 H01F1/032, B22F1/00, B22F3/00, B22F3/24, C22C1/04, C22C22/00, H01F1/08, H01F1/11, H01F41/02

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 1996-2014
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-140324 A (Riken, Japan), 26 July 2012 (26.07.2012), claim 5; paragraphs [0006], [0038], [0039], [0043] & US 2009/0004087 A1 & EP 1790705 A1 & WO 2006/011590 A1 & CA 2575391 A & KR 10-2007-0083519 A & CN 101023147 A & KR 10-1121155 B	1-4, 6-8 5, 9
A	WO 2008/081647 A1 (Riken, Japan), 10 July 2008 (10.07.2008), claims 1, 9 & JP 5164168 B	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 April, 2014 (07.04.14)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2014 (15.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050078

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 2009-249682 A (NEC Tokin Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F1/032(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i

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. H01F1/032, B22F1/00, B22F3/00, B22F3/24, C22C1/04, C22C22/00, H01F1/08, H01F1/11, H01F41/02

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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)

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 A	JP 2012-140324 A (独立行政法人理化学研究所) 2012.07.26, 請求項 5, 段落【0006】 , 【0038】 , 【0039】 , 【0043】 & US 2009/0004087 A1 & EP 1790705 A1 & WO 2006/011590 A1 & CA 2575391 A & KR 10-2007-0083519 A & CN 101023147 A & KR 10-1121155 B	1-4, 6-8 5, 9
A	WO 2008/081647 A1 (独立行政法人理化学研究所) 2008.07.10, 請求項 1, 9 & JP 5164168 B	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	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
07.04.2014

国際調査報告の発送日
15.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
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)	5 D	3 6 6 2
小池 秀介		
電話番号 03-3581-1101 内線 3551		

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 2009-249682 A (NECトーキン株式会社) 2009. 10. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9