



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118020119 A

(43) 申请公布日 2024.05.10

(21) 申请号 202280065389.0

(22) 申请日 2022.09.16

(30) 优先权数据

2021-163100 2021.10.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/034824 2022.09.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054035 JA 2023.04.06

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 山崎贵司 大贺聪 佐藤和树

高山和宏

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 金世煜

(51) Int.Cl.

H01F 1/059 (2006.01)

G22C 38/00 (2006.01)

H01F 1/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

稀土磁铁材料和磁铁

(57) 摘要

本发明的稀土磁铁材料中, M (选自Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W中的至少一种元素) 的含量为1.6原子% ~ 5.0原子%, Sm的含量为7.0原子% ~ 11.0原子%, N的含量为11.0原子% ~ 19.5原子%, Fe的含量为69.5原子% ~ 82.0原子%, 并且包含C。

1. 一种稀土磁铁材料, M的含量为1.6原子% ~ 5.0原子%, 所述M为选自Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W中的至少一种元素,  
Sm的含量为7.0原子% ~ 11.0原子%,  
N的含量为11.0原子% ~ 19.5原子%,  
Fe的含量为69.5原子% ~ 82.0原子%, 并且  
所述稀土磁铁材料包含C。
2. 根据权利要求1所述的稀土磁铁材料, 其中, 含有以M和C为主成分的结晶相即M—C相。
3. 根据权利要求1或2所述的稀土磁铁材料, 其中, 进一步含有Co, Co的含量为5.0原子%以下。
4. 一种磁铁, 具备: 粘合剂, 以及分散在所述粘合剂内的权利要求1~3中任一项所述的稀土磁铁材料。

## 稀土磁铁材料和磁铁

### 技术领域

[0001] 本发明涉及稀土磁铁材料和磁铁。

### 背景技术

[0002] 作为稀土磁性材料之一,已知有包含钐(Sm)、铁(Fe)和氮(N)的钐铁氮系磁性材料。钐铁氮系磁性材料被用作例如粘结磁铁的原料等。

[0003] 例如,专利文献1中公开了一种粉末磁铁材料,具有 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x-y}\text{N}_v$ 、 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x-y-v}\text{M}^1\text{N}_v$ 或 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x-z-v}\text{M}^2\text{N}_v$  [ $\text{M}^1$ 为Hf或Zr,  $\text{M}^2$ 为选自Si、Nb、Ti、Ga、Al、Ta和C中的一种或两种以上,  $7 \leq x \leq 12$ 、 $0.5 \leq v \leq 20$ 、 $0.1 \leq y \leq 1.5$ 、且 $0.1 \leq z \leq 1.0$ ]的合金成分。

[0004] 另一方面,专利文献2中公开了一种SmFeN系磁铁材料,其含有7.0~12原子%的Sm、0.1~1.5原子%的选自Hf、Zr和Sc中的一种或多种元素、0.02~0.14原子%的Si、0.08~0.5原子%的C、10~20原子%的N、0~35原子%的Co,剩余部分为Fe。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2002-57017号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2018-46221号公报

### 发明内容

[0009] 然而,专利文献1中记载了如下问题:通过添加Zr等来改善磁特性,但如果增大Zr的添加量,则析出软磁性相,因此矫顽力降低(例如段落0022)。另外,专利文献1、2均记载了如下问题:通过添加C,剩余磁通密度提高,可弥补原料熔液制造时的脱氧不足,但如果在SmFeN系磁铁中大量残留C,则剩余磁化、矫顽力降低(例如,引用文献1的段落0024、引用文献2的段落0013)。

[0010] 本发明的目的在于提供一种显示更高的矫顽力的稀土磁铁材料和磁铁。

[0011] 本发明的第一稀土磁铁材料中,Sm的含量为7.0原子%~11.0原子%,M(选自Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W中的至少一种元素)的含量为1.6原子%~5.0原子%、N的含量为11.0原子%~19.5原子%、Fe的含量为69.5原子%~82.0原子%,并且包含C。

[0012] 在上述稀土磁铁材料中,可以含有以M和C为主成分的结晶相(M-C相)。

[0013] 在上述稀土磁铁材料中,进一步含有Co,且Co的含量可以为5原子%以下。

[0014] 本发明的磁铁具备粘合剂和分散在上述粘合剂内的上述的任一稀土磁铁材料。

[0015] 根据本发明的稀土磁铁材料和磁铁,能够实现更高的矫顽力。

### 附图说明

[0016] 图1是实施例2和比较例1的基于透射式电子显微镜(TEM)的观察图像、以及基于能量分散型X射线分析(EDX)的元素映射图像。

## 具体实施方式

[0017] 本发明的稀土磁铁材料包含钐(Sm)、铁(Fe)和氮(N),且包含M(选自Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W中的至少一种)和C。

[0018] 如此,通过同时添加M和C,能够形成因混合存在物性不同的元素而容易扰乱晶格的有序性的多元体系,并且使构成元素的混合热降低而成为容易发生元素彼此的混合存在的状态。进而,通过混合存在原子半径比与其他元素小且容易侵入晶格间的C,变得容易扰乱由Sm和Fe等构成的晶格的有序性。由此,通过同时添加M和C,薄带的非晶形成能力大幅提高。由于该效果,后述的骤冷薄带的非晶化得到促进,降低了骤冷薄带中的晶体析出,结果因热处理所致的粗大微晶的产生得到抑制,矫顽力变高。与此相对,在C的含量多的情况下,在冷却时发生C向除主相外的相的分配,如以下说明所示形成M-C相。由此,矫顽力进一步变高。

[0019] 本实施方式的稀土磁铁材料可以是析出了以M和C为主成分的结晶相(M-C相)的材料。由于Fe浓度低的非磁性的M-C相的析出,在添加M时产生的作为软磁性相的M-Fe相的析出得到抑制。由此矫顽力升高。另外,由于非磁性相的M-C相的析出,在添加C时产生的矫顽力低的Sm-Fe-C相等的析出得到抑制,其结果,磁铁整体的矫顽力提高。

[0020] 为了使这样的M-C相析出,例如,可以使M的含量为1.6原子%~5.0原子%,进一步优选为2.0原子%~3.5原子%。如果M的含量少,则无法使M-C相析出,如果M的含量多,则作为软磁性相的M-Fe相的析出量变多。另外,虽然没有规定C的含量,但例如可以使C的含量为0.2原子%~2.0原子%,进一步优选为0.5原子%~1.5原子%。如果C的含量少,则有可能不产生M-C相的析出,如果C的含量多,则Sm-Fe-C相等析出,磁特性有可能降低。应予说明,在C的含量小于0.5原子%的情况下(例如0.1原子%以上且小于0.5原子%),有可能不析出M-C相,但即使在该情况下,如果如上所述同时添加M和C,则矫顽力变高。

[0021] 在本发明的SmFeN系磁粉中,Sm的含量例如为7.0原子%~11.0原子%,优选为9.0原子%~10.0原子%。如果Sm的含量少,则容易析出矫顽力低的 $\alpha$ -Fe等相,如果Sm的含量多,则主相的微晶直径容易变大,因此矫顽力降低。N的含量例如可以为11.0原子%~19.5原子%,优选为12.0原子%~13.0原子%。在本发明的SmFeN系磁粉中,可以使剩余部分为Fe,作为具体的Fe的含量,例如可以为69.5原子%~82.0原子%,优选可以为73原子%~79原子%。

[0022] 本发明的稀土磁铁材料中可以包含任意适当的其他元素。

[0023] 例如,本发明的稀土磁铁材料也可以包含Co,可以包含5.0原子%以下的含量、优选1.0原子%~3.0原子%的含量的Co。在SmFeN系磁粉包含Co的情况下,由此在利用后述的超骤冷法制造磁性材料时能够使熔融粘度降低,由此能够减少骤冷损耗(得到薄带时产生的原料损失)而提高成品率(生产效率)。在SmFeN系磁性材料的晶体结构中,认为Co可在Fe的位置取代其而存在,但本实施方式不限于该方式。

[0024] 例如,本发明的稀土磁铁材料可以进一步包含Al、Si中的一种以上。Al的含量例如优选为0.0原子%~10.0原子%,进一步优选为0.1原子%~5.0原子%。Si的含量例如优选为0.0原子%~1.0原子%,进一步优选为0.2原子%~0.6原子%。在SmFeN系磁粉的晶体结构中,认为Al、Si可在Fe的位置取代其而存在,但本发明不限于该方式。

[0025] 作为其他可添加的元素,例如可以举出选自Nd、Pr、Dy、Tb、La、Ce、Pm、Eu、Gd、Ho、

Er、Tm、Ym、Lu、Mn、Ga、Cu、Ni等中的至少一种。存在上述元素时,其含量(在多个元素的情况下为各含量的合计)例如可以为2.0原子%以下,更详细而言,可以为1.8原子%以下。此外,含有O作为其他不可避免的杂质时,其含量可以为10.0原子量%以下,更详细而言,可以为5.0原子量%以下。

[0026] 应予说明,稀土磁铁材料的各元素的含量合计不超过100原子%。如果将稀土磁铁材料中可包含的全部元素的含量进行合计,则理论上为100原子%。

[0027] 稀土磁铁材料中的各元素的含量(原子%)可以通过电感耦合等离子体分析(ICP-AES)进行测定。另外,O、N的含量可以通过非活性气体熔融法进行测定。

[0028] 本发明的稀土磁铁材料可具有任意适当的形状。例如可以为约1~300 $\mu\text{m}$ 的粒径的磁粉。另外,通过将稀土磁铁材料与树脂、塑料等粘合剂混合,并成型固化为规定的形状,由此能够得到稀土磁铁材料的粘结磁铁。

[0029] 本发明的稀土磁铁材料可以通过例如超骤冷法来制造。超骤冷法可如下实施。首先,准备以所希望的组成比例将构成稀土磁铁材料的原料金属混合而成的母合金。使该母合金在氩气氛下溶解(熔融状态),并喷射在旋转的单辊(例如,圆周速度30~100m/s)上,由此进行超骤冷,得到由合金构成的薄带(或带状物)。将该薄带粉碎而得到粉末(例如,最大粒径250 $\mu\text{m}$ 以下)。在氩气氛下,将得到的粉末在结晶温度以上的温度下进行热处理(例如在650~850 $^{\circ}\text{C}$ 下1~120分钟)。

[0030] 接下来,对热处理后的粉末进行氮化处理。氮化处理可以通过将热处理后的粉末在氮气气氛下进行热处理(例如,在350~600 $^{\circ}\text{C}$ 下120~960分钟)来实施。然而,氮化处理液也可以使用例如氨气、氨与氢的混合气体、氮与氢的混合气体、或者其它氮原料等在任意适当的条件下实施。作为氮化处理后的粉末,可得到本发明的稀土磁铁材料。

[0031] 由此得到的稀土磁铁材料可具有微细的晶体结构。晶粒的平均尺寸例如可以为10nm~1 $\mu\text{m}$ ,优选为10~200nm,但本发明不限于该方式。

[0032] 以上,对本发明的一个实施方式的稀土磁铁材料和磁铁进行了详细说明,但本发明不限于该实施方式。

[0033] 实施例

[0034] 以下,对本发明的实施例进行说明。应予说明,本发明不仅限于这些实施例。

[0035] (实施例和比较例的制作)

[0036] 以表1所示的合金组成将原料金属按照与该组成对应的比例混合,并在高频感应加热炉中使其溶解,准备母合金。使该母合金在氩气氛下溶解,并喷射到以圆周速度70m/s旋转的Mo辊上,由此进行超骤冷而得到薄带。将该薄带粉碎,得到最大粒径为32 $\mu\text{m}$ 以下的粉末(使用网眼32 $\mu\text{m}$ 的筛子进行了筛分)。

[0037] 对得到的粉末在氩气氛下以665~755 $^{\circ}\text{C}$ 进行10分钟热处理。接下来,对热处理后的粉末在氮气气氛下以405~535 $^{\circ}\text{C}$ 进行8小时热处理,使其氮化。作为氮化后的粉末,得到实施例和比较例的稀土磁铁材料的试样。

[0038] • 实施例1~16、比较例2~5含有生成M-C相所需的C,而比较例1不含生成M-C相所需的C。

[0039] • 实施例1~4是在使其他元素含量相同的基础上改变了Zr含量的实施例。

[0040] • 实施例5、6是以实施例2的组成为基础并增加或减少了Sm含量的实施例。

- [0041] • 实施例7、8、9是含有Nb或Ti或Cr作为生成M-C相的元素M的实施例。
- [0042] • 实施例10、11是以实施例3的组成为基础并添加了Co的实施例。
- [0043] • 实施例12、13是以实施例3的组成为基础并添加了Al的实施例。
- [0044] • 实施例14、15是以实施例3的组成为基础并添加了Si的实施例。
- [0045] • 实施例16是以实施例4的组成为基础并增加了N的含量的实施例。
- [0046] • 比较例1是以实施例3的组成为基础且不含有生成M-C相所需的量的C的比较例。
- [0047] • 比较例2、3是以实施例2的组成为基础并改变了Sm含量的比较例。
- [0048] • 比较例4、5是以实施例2的组成为基础并改变了Zr含量的比较例。
- [0049] • 比较例6是以实施例11的组成为基础并增加了Co的含量的比较例。

[0050] [表1]

[0051]

	Sm	Fe	Co	Zr	Nb	Ti	Cr	Si	Al	N	C
实施例1	8.5	Bal.	-	1.5	-	-	-	-	-	11	0.7
实施例2	8.5	Bal.	-	2.0	-	-	-	-	-	11	0.2
实施例3	8.5	Bal.	-	3.0	-	-	-	-	-	12	1.7
实施例4	8.5	Bal.	-	4.5	-	-	-	-	-	12	1.4
实施例5	7.0	Bal.	-	2.0	-	-	-	-	-	12	0.6
实施例6	11.0	Bal.	-	2.0	-	-	-	-	-	13	0.6
实施例7	8.5	Bal.	-	-	3.0	-	-	-	-	12	0.6
实施例8	8.5	Bal.	-	-	-	3.0	-	-	-	12	0.6
实施例9	8.5	Bal.	-	-	-	-	3.0	-	-	12	0.6
实施例10	8.5	Bal.	1.0	3.0	-	-	-	-	-	12	0.6
实施例11	8.5	Bal.	5.0	3.0	-	-	-	-	-	12	0.6
实施例12	8.5	Bal.	-	3.0	-	-	-	-	0.5	12	0.6
实施例13	8.5	Bal.	-	3.0	-	-	-	-	1.0	12	0.6
实施例14	8.5	Bal.	-	3.0	-	-	-	0.2	-	13	0.6
实施例15	8.5	Bal.	-	3.0	-	-	-	0.6	-	13	0.6
实施例16	8.5	Bal.	-	4.5	-	-	-	-	-	19	0.6
比较例1	8.5	Bal.	-	3.0	-	-	-	-	-	13	测定下限以下
比较例2	8.5	Bal.	-	1.2	-	-	-	-	-	13	0.6
比较例3	8.5	Bal.	-	6.0	-	-	-	-	-	13	0.6
比较例4	6.0	Bal.	-	3.0	-	-	-	-	-	13	0.6
比较例5	12.0	Bal.	-	3.0	-	-	-	-	-	13	0.6
比较例6	8.5	Bal.	10.0	3.0	-	-	-	-	-	13	0.6

[0052] (单位为原子%)

[0053] (磁特性的评价)

[0054] 对上述实施例和比较例的磁特性进行评价。在评价时,试样(粉末)的真密度为7.6g/cm<sub>3</sub>,不进行反磁场校正,利用振动试样型磁力计(VSM)测定矫顽力Hc<sub>j</sub>。

[0055] [表2]

[0056]

	H <sub>cj</sub> (kA/m)
实施例1	1180
实施例2	1560
实施例3	1366
实施例4	1226
实施例5	1260
实施例6	1178
实施例7	1459
实施例8	1226
实施例9	1151
实施例10	1661
实施例11	1167
实施例12	1459
实施例13	1226
实施例14	1295
实施例15	1317
实施例16	1090
比较例1	923
比较例2	1006
比较例3	1035
比较例4	823
比较例5	974
比较例6	861

[0057] 由于实施例1添加了M和C,且含有生成M-C相所需的C,与比较例1相比,显示出高矫顽力。实施例2、3是以实施例1的组成为基础并增加了Zr含量的实施例。实施例2的矫顽力最高,在Zr含量比实施例2增加的实施例3、4中,矫顽力比实施例2降低。另外,Zr含量低于实施例1的比较例2、Zr含量高于实施例3、4的比较例3的矫顽力比实施例1~4低。

[0058] Sm含量比实施例1增加的实施例5与实施例1相比,矫顽力增大,减少了Sm含量的实施例6与实施例1相比,矫顽力下降。另外,Sm含量比实施例5小的比较例4、以及Sm含量比实施例6大的比较例5的矫顽力比实施例5、6低。实施例7~9含有Nb或Ti或Cr作为生成M-C相的元素M,均显示出高于不生成M-C相的比较例1的矫顽力。

[0059] 实施例10、11是以实施例3的组成为基础并添加了Co的实施例。添加了少量Co时,实施例10的矫顽力上升,但如果如实施例11那样增加Co的添加量,则矫顽力降低。实施例12~15是以实施例3的组成为基础并添加了Al或Si的实施例,均显示出高于比较例1的矫顽力。实施例16是以实施例4的组成为基础并增加了N的含量的实施例。增加了N含量的实施例16显示出高于比较例1的矫顽力。

[0060] 通过使用透射式电子显微镜的能量分散型X射线分光法(TEM-EDX)对利用聚焦离

子束对实施例和比较例中得到的样品进行加工而得的试样进行了调查。将由此时的观察结果判明的各实施例和比较例的M-C相的有无示于表3。

[0061] [表3]

[0062]

	M-C相
实施例1	有
实施例2	有
实施例3	有
实施例4	有
实施例5	有
实施例6	有
实施例7	有
实施例8	有
实施例9	有
实施例10	有
实施例11	有
实施例12	有
实施例13	有
实施例14	有
实施例15	有
实施例16	有
比较例1	无
比较例2	有
比较例3	有
比较例4	有
比较例5	有
比较例6	有

[0063] 实施例1~16、比较例2~6中,确认了存在以Zr和C为主成分的结晶相。另外,实施例7中,确认了析出有以Nb和C为主成分的结晶相。实施例8中,确认了析出有以Ti和C为主成分的结晶相。实施例9中,确认了析出有以Cr和C为主成分的结晶相。此外,比较例1中,未确认到这样的结晶相。

[0064] 作为代表例,关于实施例2和比较例1,利用聚焦离子束对得到的粉末进行加工,如图1所示,得到基于透射式电子显微镜(TEM)的观察图像,以及基于能量分散型X射线分析(EDX)的元素映射图像。

[0065] 如图1所示,如果将实施例2和比较例1的EDX映射图像进行比较,则在比较例1中,散布有Zr浓度高的相(白色部位)。另一方面,实施例2中,Zr浓度高的相与C浓度高的相(白色部位)的位置一致,可知析出有以Zr和C为主成分的化合物。即,在实施例1中,析出有以Zr和C为主成分且Fe浓度低的化合物。由此,比较例1那样的以Zr和Fe为主成分的软磁性相的析出得到了抑制。另外,在实施例2中,由于Zr和C生成化合物,因此观察不到Sm-Fe-C化合物的析出。由此认为实施例2得到了高的矫顽力。

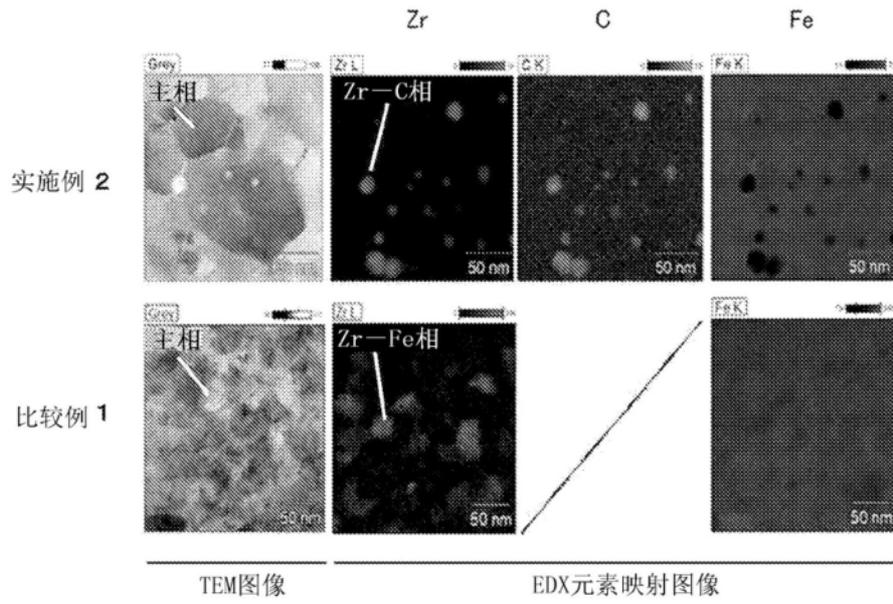


图1