

(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
2015年9月24日(24.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/140832 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/055 (2006.01) C22C 30/02 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001581
- (22) 国際出願日: 2014年3月19日(19.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堀内 陽介 (HORIUCHI, Yosuke); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 桜田 新哉 (SAKURADA, Shinya); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 岡本 佳子 (OKAMOTO, Keiko); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 萩原 将也 (HAGIWARA, Masaya); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

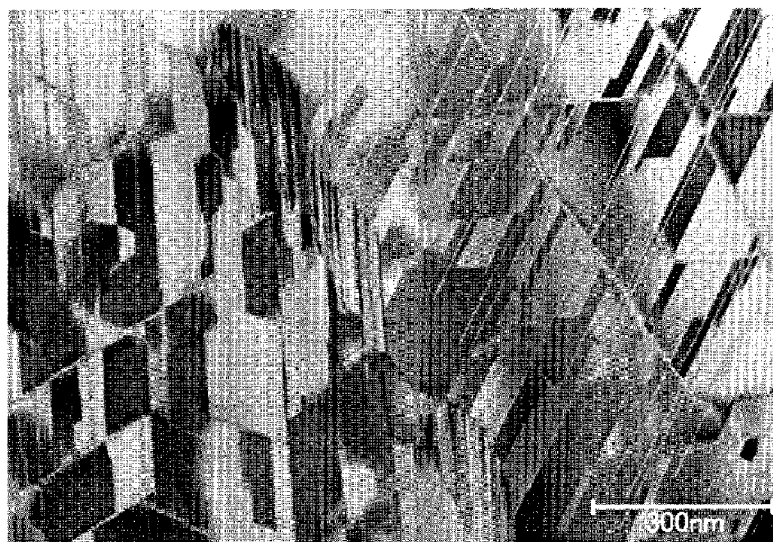
産室内 Tokyo (JP). 小林 剛史 (KOBAYASHI, Tsuyoshi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 遠藤 将起 (ENDO, Masaki); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 小林 忠彦 (KOBAYASHI, Tadahiko); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 眞田 直幸 (SANADA, Naoyuki); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番1号 P M O 神田司町 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,

[続葉有]

(54) Title: PERMANENT MAGNET, MOTOR AND GENERATOR

(54) 発明の名称: 永久磁石、モータ、および発電機



(57) Abstract: A high-performance permanent magnet is provided. This permanent magnet comprises a composition represented by compositional formula: $R_pFe_qM_rCu_tCo_{100-p-q-r-t}$ (in the formula, R is at least one element selected from the rare earth elements, M is at least one element selected from the group consisting of Zr, Ti and Hf, p is a number satisfying $10.8 \leq p \leq 12.5$ at.%, q is a number satisfying $25 \leq q \leq 40$ at.%, r is a number satisfying $0.88 \leq r \leq 4.5$ at.%, and t is a number satisfying $3.5 \leq t \leq 13.5$ at.%), and a metal material including a main phase having a Th_2Zn_{17} -type crystal phase and Cu-M-rich phases having a higher Cu concentration and M concentration than the main phase.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/140832 A1



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, 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))

高性能な永久磁石を提供する。組成式: $R_p Fe_q M_r Cu_t Co_{100-p-q-r-t}$ (式中、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、MはZr、Ti、およびHfからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、pは10.8 ≤ p ≤ 12.5原子%を満足する数、qは25 ≤ q ≤ 40原子%を満足する数、rは0.88 ≤ r ≤ 4.5原子%を満足する数、tは3.5 ≤ t ≤ 13.5原子%を満足する数である)で表される組成と、Th₂Zn₁₇型結晶相を有する主相と、主相よりもCu濃度およびM濃度が高いCu-Mリッチ相とを含む金属組織とを具備する。

明 細 書

発明の名称：永久磁石、モータ、および発電機

技術分野

[0001] 実施形態の発明は、永久磁石、モータ、および発電機に関する。

背景技術

[0002] 高性能希土類磁石の例としてSm-Ce系磁石、Nd-Fe-B系磁石などが知られている。これらの磁石では、FeやCeが飽和磁化の増大に寄与している。また、これらの磁石にはNdやSm等の希土類元素が含まれており、結晶場中における希土類元素の4f電子の挙動に由来して大きな磁気異方性をもたらす。これにより、大きな保磁力が得られ、高性能磁石が実現されている。

[0003] このような高性能磁石は、主としてモータ、スピーカ、計測器等の電気機器に使用されている。近年、各種電気機器の小型軽量化、低消費電力化の要求が高まり、これに対応するために永久磁石の最大磁気エネルギー積（BHmax）を向上させた、より高性能の永久磁石が求められている。また、近年、可変磁束型モータが提案され、モータの高効率化に寄与している。

[0004] Sm-Ce系磁石は、キュリー温度が高いため、高温で良好なモータ特性を実現することが可能であるが、さらなる高保磁力化と高磁化、さらに角型比の改善が望まれている。Sm-Ce系磁石の高磁化にはFeの高濃度化が有効であると考えられるが、従来の製法ではFeを高濃度化することにより角型比が低下する傾向にあった。このようなことから、高性能なモータ用の磁石を実現するためには高いFe濃度組成において磁化を改善しながらも良好な角型比の発現を可能とする技術が必要となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-121167号公報

発明の概要

[0006] 本発明で解決しようとするべき課題は、Sm-Co系磁石においてその金属組織を制御することにより、高性能な永久磁石を提供することである。

[0007] 実施形態の永久磁石は、組成式： $R_p F_e_q M_r C_u_t C_o_{100-p-q-r-t}$ （式中、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、MはZr、Ti、およびHfからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、pは $10.8 \leq p \leq 12.5$ 原子%を満足する数、qは $25 \leq q \leq 40$ 原子%を満足する数、rは $0.88 \leq r \leq 4.5$ 原子%を満足する数、tは $3.5 \leq t \leq 13.5$ 原子%を満足する数である）で表される組成と、 Th_2Zn_{17} 型結晶相を有する主相と、主相よりもCu濃度およびM濃度が高いCu-Mリッチ相とを含む金属組織とを具備する。Cu-Mリッチ相の径は $10 \mu m$ 以下である。

[0008] 実施形態の永久磁石は、組成式： $R_p F_e_q M_r C_u_t C_o_{100-p-q-r-t}$ （式中、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、MはZr、Ti、およびHfからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、pは $10.8 \leq p \leq 12.5$ 原子%を満足する数、qは $25 \leq q \leq 40$ 原子%を満足する数、rは $0.88 \leq r \leq 4.5$ 原子%を満足する数、tは $3.5 \leq t \leq 13.5$ 原子%を満足する数である）で表される組成と、 Th_2Zn_{17} 型結晶相を有する主相と、主相を構成する結晶粒の間に設けられた粒界相とを含む金属組織とを具備する。粒界相は主相よりもCu濃度およびM濃度が高いCu-Mリッチ相を有し、主相を構成する結晶粒の平均粒径は $35 \mu m$ 以上である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]STEM-EDXによる明視野像の一例を示す図である。

[図2]STEM-EDXによるCu元素のマッピング像を示す図である。

[図3]STEM-EDXによるM元素のマッピング像を示す図である。

[図4]永久磁石の製造方法例を説明するための図である。

[図5]永久磁石モータを示す図である。

[図6]可変磁束モータを示す図である。

[図7]発電機を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、実施形態について、図面を参照して説明する。なお、図面は模式的なものであり、例えば厚さと平面寸法との関係、各層の厚さの比率等は現実のものとは異なる場合がある。また、実施形態において、実質的に同一の構成要素には同一の符号を付し説明を省略する。

[0011] (第1の実施形態)

本実施形態の永久磁石について以下に説明する。

[0012] <永久磁石の構成例>

本実施形態の永久磁石は、組成式： $R_p F e_q M_r C u_t C o_{100-p-q-r-t}$
(式中、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、MはZr、Ti、およびHfからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、pは $10.8 \leq p \leq 12.5$ 原子%を満足する数、qは $25 \leq q \leq 40$ 原子%を満足する数、rは $0.88 \leq r \leq 4.5$ 原子%を満足する数、tは $3.5 \leq t \leq 13.5$ 原子%を満足する数である)で表される組成を具備する。

[0013] 上記組成式におけるRは、磁石材料に大きな磁気異方性をもたらすことができる元素である。R元素としては、例えばイットリウム(Y)を含む希土類元素から選ばれる1種または複数の元素などを用いることができ、例えばサマリウム(Sm)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、プラセオジム(Pr)等を用いることができ、特に、Smを用いることが好ましい。例えば、R元素としてSmを含む複数の元素を用いる場合、Sm濃度をR元素として適用可能な元素全体の50原子%以上とすることにより、磁石材料の性能、例えば保磁力を高めることができる。なお、R元素として適用可能な元素の70原子%以上をSmとするとさらに好ましい。

[0014] R元素として適用可能な元素の濃度を、例えば10.8原子%以上12.5原子%以下とすることにより保磁力を大きくすることができる。R元素として適用可能な元素の濃度が10.8原子%未満の場合、多量の α -Feが析出して保磁力が小さくなり、R元素として適用可能な元素の濃度が12.5原子%を超える場合、飽和磁化が低下する。R元素として適用可能な元素の濃度は、0.9原子%以上12.1原子%以下であることがより好ましい

- 。
- [0015] 上記組成式におけるMは、高いFe濃度の組成で大きな保磁力を発現させることができる元素である。M元素としては、例えばチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、およびハフニウム(Hf)からなる群より選ばれる1種または複数の元素が用いられる。M元素の含有量rが4.5原子%を超えると、M元素を過剰に含有する異相が生成しやすくなり、保磁力、磁化ともに低下しやすくなる。また、M元素の含有量rが0.88原子%未満であるとFe濃度を高める効果が小さくなりやすい。つまり、M元素の含有量rは、0.88原子%以上4.5原子%以下であることが好ましい。元素Mの含有量rは、1.14原子%以上3.58原子%以下であることがより好ましく、さらに1.49原子%よりも大きく2.24原子%以下であることが好ましい。
- [0016] M元素は、少なくともZrを含むことが好ましい。特に、M元素の50原子%以上をZrとすることによって、永久磁石の保磁力を高めることができる。一方、M元素の中でHfはとりわけ高価であるため、Hfを使用する場合においても、その使用量は少ないことが好ましい。例えば、Hfの含有量は、M元素の20原子%未満であることが好ましい。
- [0017] Cuは、磁石材料において高い保磁力を発現させることができる元素である。Cuの含有量は、例えば3.5原子%以上13.5原子%以下であることが好ましい。これよりも多量に配合すると磁化の低下が著しく、またこれよりも少量であると高い保磁力と良好な角型比を得ることが困難となる。Cuの含有量tは、3.9原子%以上9.0原子%以下であることがより好ましく、さらに4.3原子%以上5.8原子%以下であることが好ましい。
- [0018] Feは、主として磁石材料の磁化を担う元素である。Feを多量に配合することにより磁石材料の飽和磁化を高めることができるが、過剰に配合すると α -Feの析出や相分離により所望の結晶相が得られにくくなり、保磁力を低下させるおそれがある。よって、Feの含有量qは、25原子%以上40原子%以下であることが好ましい。Feの含有量qは、26原子%以上3

6原子%以下であることがより好ましく、さらに29原子%以上34原子%以下であることが好ましい。

[0019] Coは、磁石材料の磁化を担うとともに高い保磁力を発現させることができる元素である。また、Coを多く配合すると高いキュリー温度が得られ、磁石特性の熱安定性を高めることができる。Coの配合量が少ないとこれらの効果が小さくなる。しかしながら、Coを過剰に添加すると、相対的にFeの割合が減り、磁化の低下を招くおそれがある。また、Coの20原子%以下をNi、V、Cr、Mn、Al、Si、Ga、Nb、Ta、Wからなる群より選ばれる1種または複数の元素で置換することにより磁石特性、例えば保磁力を高めることができる。

[0020] 本実施形態の永久磁石は、六方晶系の $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶相(2-17型結晶相)を有する主相と、主相を構成する結晶粒の間に設けられた粒界相と、を含む2次元の金属組織を具備する。さらに、主相は、2-17型結晶相を有するセル相と、六方晶系の CaCu_5 型結晶相(1-5型結晶相)を有するCuリッチ相と、を含む。Cuリッチ相は、セル相を囲むように形成されることが好ましい。上記構造をセル構造ともいう。また、Cuリッチ相にはセル相を分断するセル壁相も含まれる。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶相のc軸は磁化容易軸である TbCu_7 型結晶相におけるc軸と平行である。すなわち、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶相のc軸は磁化容易軸と平行に存在している。なお、平行とは、平行方向から±10度以内の状態(略平行)を含んでいてもよい。

[0021] Cuリッチ相は、Cu濃度が高い相である。Cuリッチ相のCu濃度は、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶相のCu濃度よりも高い。例えば、Cuリッチ相のCu濃度は、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶相のCu濃度の1.2倍以上であることが好ましい。Cuリッチ相は、例えば $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶相におけるc軸を含む断面において、線状または板状に存在する。Cuリッチ相の構造としては、特に限定されないが、例えば六方晶系の CaCu_5 型結晶相(1-5型結晶相)等が挙げられる。また、本実施形態の永久磁石は、相の異なる複数のCuリッチ相を有していてもよい。

- [0022] Cuリッチ相の磁壁エネルギーは、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶相の磁壁エネルギーよりも高く、この磁壁エネルギーの差が磁壁移動の障壁となる。つまり、Cuリッチ相がピンングサイトとして機能することにより、複数のセル相間での磁壁移動を抑制することができる。特に、セル構造を形成することにより、磁壁移動の抑制効果が高まる。これを磁壁ピンング効果ともいう。よって、セル相を囲むようにCuリッチ相が形成されることがより好ましい。
- [0023] 23原子%以上のFeを含むSm-Ce系磁石において、Cuリッチ相のCu濃度は、5原子%以上25原子%以下であることが好ましい。Cuリッチ相のCu濃度を高めることにより保磁力や角型比を高くすることができる。Fe濃度が高い領域においてはCuリッチ相のCu濃度にばらつきが発生しやすくなり、例えば磁壁ピンング効果が大きいCuリッチ相と磁壁ピンング効果が小さいCuリッチ相が生じ、保磁力および角型比が低下する。
- [0024] ピンングサイトを外れた磁壁が移動すると、移動した分だけ磁化が反転してしまうため、磁化が低下する。外磁場を印加した際に、ある一定の磁場で一斉に磁壁がピンングサイトを外れれば、磁場の印加により磁化が低下しにくくなり、良好な角型比が得られる。換言すると、磁場を印加した際に保磁力よりも低い磁場でピンングサイトを外れ、磁壁が移動してしまうと、移動した分だけ磁化が減少し、角型比の悪化につながると考えられる。角型比の悪化を抑制するためには、セル構造の領域を増やすことが重要であると考えられる。
- [0025] 上記セル構造は、例えば、粒界相において形成されにくく、また主相を構成する結晶粒に偏析する異種結晶相の周囲において形成されにくい。上記異種結晶相のCu濃度およびM濃度は、主相のCu濃度およびM濃度よりも高く、該異種結晶相をCu-Mリッチ相という。
- [0026] Cu-Mリッチ相は、組成式： $\text{R}_{p1}\text{Fe}_{q1}\text{M}_{r1}\text{Cu}_{t1}\text{Ce}_{100-p1-q1-r1-t1}$ （ $p1$ は $8 \leq p1 \leq 20$ 原子%を満足する数、 $q1$ は $15 \leq q1 \leq 35$ 原子%を満足する数、 $r1$ は $2 < r1 \leq 15$ 原子%を満足する数、 $t1$ は $5 \leq t1 \leq 25$ 原子%を満足する数である）で表される組成を有する。すなわち、

Cu-Mリッチ相のCu濃度は、5原子%以上25原子%以下、好ましくは6原子%以上20原子%未満であることが好ましく、M濃度は、2原子%以上15原子%以下、好ましくは、2原子%以上11原子%未満であることが好ましい。また、Cu-Mリッチ相は、例えばZrを含むことが好ましい。

[0027] Cu-Mリッチ相の周囲では、Cu元素およびM元素が欠乏状態となるため、相分離が生じにくく、セル構造が形成されず良好な磁気特性が得られない。このように、粒界相等に偏析するCu-Mリッチ相に起因して永久磁石の磁気特性が低下する場合がある。

[0028] 本実施形態における永久磁石において、Cu-Mリッチ相の径は10 μ m以下であることが好ましい。Cu-Mリッチ相の径を小さくすることにより、Cu-Mリッチ相の周囲において、Cu元素およびM元素が欠乏状態となる領域が小さくなるため、Cu-Mリッチ相の周囲の組成に対する影響を抑制することができる。よって、セル構造の領域を増やすことができ、磁気特性、特に角型比を改善することができる。Cu-Mリッチ相の径は、0.1 μ m以上10 μ m以下であることがより好ましく、さらに0.4 μ m以上9 μ m以下であることが好ましい。

[0029] このとき、主相を構成する結晶粒の平均粒径は、35 μ m以上、好ましくは40 μ m以上であることが好ましい。本実施形態の永久磁石では、Cu-Mリッチ相の径が小さいため、主相を構成する結晶粒の結晶粒径を大きくすることができる。また、主相を構成する結晶粒の結晶粒径が大きくなることにより、相対的に粒界相の体積分率を低減することができる。よって、セル構造の領域を増やすことができ、磁気特性、特に角型比を改善することができる。特に、主相を構成する結晶粒の平均粒径が35 μ m以上の場合、角型比の改善効果が顕著となる。なお、Cu-Mリッチ相の径が10 μ m以下であり、かつ主相を構成する結晶粒の平均粒径が35 μ m以上、好ましくは40 μ m以上の場合、セル構造の領域をさらに増やすことができるため、角型比をより良好にすることができる。

[0030] 本実施形態において、Th₂Zn₁₇型結晶相、Cu-Mリッチ相、Cuリッ

チ相等の金属組織は、例えば以下のように認定される。まず、走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) によるサンプルの観察を行う。このとき、予め走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) によりサンプルを観察することにより、粒界相の場所を特定し、収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) を用いて粒界相が視野に入るようにサンプルを加工することにより観察効率を高めることができる。上記サンプルは、時効処理後のサンプルである。この際、サンプルは未着磁品であることが好ましい。

[0031] 次に、Cu-Mリッチ相、セル相、Cuリッチ相等の各元素の濃度を例えばSTEMを利用したエネルギー分散型X線分光法 (STEM-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: STEM-EDX) を用いて測定する。

[0032] STEM-EDXにより各元素の濃度を測定する際、サンプルの表面の1mm以上内部から測定用の試料を切り出す。また、磁化容易軸 (c軸) に平行な面に対し、100k倍の観察倍率で観察する。ただし、Cu-Mリッチ相の径が大きい場合には50k倍としてもよい。このようにして得られるSTEM明視野像の一例を図1に示す。また、同視野でのCu元素のマッピング像を図2に示し、M元素のマッピング像を図3に示す。

[0033] 図1において、同一方向の配向性を有する結晶相は、同じ結晶粒である。図2において、相対的に白い領域がCu濃度が高い領域であり、図3において相対的に白い領域がM濃度が高い領域である。このとき、図2および図3を重ね合わせたときにCu濃度およびM濃度が共に高い領域がCu-Mリッチ相に相当する。図2および図3から、塊状にCu-Mリッチ相が形成され、それ以外にも線状にCuリッチ相が形成されていることがわかる。また、Cuリッチ相に隣接する領域がセル相に相当し、上記セル相がCuリッチ相に囲まれた領域がセル構造の領域に相当する。なお、図2のマッピング像と図3のマッピング像とを比較すると白い領域の濃淡が異なっているが、これ

は画像処理上の問題であって、濃淡が各元素の相対濃度を必ずしも表すわけではない。

[0034] なお、各相の元素の濃度測定には、三次元アトムプローブ（3-Dimension Atom Probe: 3DAP）を用いてもよい。3DAPを用いた分析法とは、電圧を印加することにより観察試料を電界蒸発させ、電界蒸発されたイオンを二次元検出器により検出することにより原子配列を特定する分析法である。二次元検出器に到達するまでの飛行時間からイオン種が同定され、個々に検出されたイオンを深さ方向に連続的に検出し、検出された順番にイオンを並べる（再構築する）ことにより、三次元の原子分布が得られる。TEM-EDXの濃度測定と比べて、各結晶相内の各元素濃度をより正確に測定することができる。

[0035] 3DAPによる各相内の元素濃度の測定は、以下に示す手順にしたがって実施する。まず、試料をダイシングにより薄片化し、そこからFIBにてピックアップ・アトムプローブ（AP）用針状試料を作製する。

[0036] 3DAPによる測定は、焼結体の内部に対して行う。焼結体内部の測定とは、以下の通りである。まず、最大の面積を有する面における最長の辺の中央部において、辺に垂直（曲線の場合は中央部の接線と垂直）に切断した断面の表面部と内部とで組成を測定する。測定箇所は、上記断面において各辺の1/2の位置を始点として、辺に対し垂直に内側に向けて端部まで引いた第1の基準線と、各角部の中央を始点として角部の内角の角度の1/2の位置で内側に向けて端部まで引いた第2の基準線とを設け、これら第1の基準線および第2の基準線の始点から基準線の長さの1%の位置を表面部、40%の位置を内部と定義する。なお、角部が面取り等で曲率を有する場合、隣り合う辺を延長した交点を辺の端部（角部の中央）とする。この場合、測定箇所は交点からではなく、基準線と接した部分からの位置とする。

[0037] 測定箇所を以上のようにすることによって、例えば断面が四角形の場合、基準線は第1の基準線および第2の基準線でそれぞれ4本の合計8本となり、測定箇所は表面部および内部でそれぞれ8箇所となる。本実施形態におい

て、表面部および内部でそれぞれ8箇所全てが上記した組成範囲内であることが好ましいが、少なくとも表面部および内部でそれぞれ4箇所以上が上記した組成範囲内となればよい。この場合、1本の基準線での表面部および内部の関係を規定するものではない。このように規定される焼結体内部の観察面を研磨して平滑にした後に観察を行う。例えば、濃度測定におけるTEM-EDXの観察箇所は、主相内およびCu-Mリッチ相内の任意の20点とし、これら各点での測定値から最大値と最小値を除いた測定値の平均値を求め、この平均値を各元素の濃度とする。3DAPの測定もこれに準ずる。

[0038] 上述した3DAPを用いたCuリッチ相内の濃度の測定結果において、Cuリッチ相におけるCuの濃度プロファイルは、よりシャープであることが好ましい。具体的には、Cuの濃度プロファイルの半値幅(FWHM: Full Width at Half Maximum)が5nm以下であることが好ましく、このような場合により高い保磁力を得ることができる。これはCuリッチ相内のCuの分布がシャープな場合、セル相とCuリッチ相との間の磁壁エネルギー差が急激に生じ、磁壁がよりピンギングされやすくなるためである。

[0039] Cuリッチ相におけるCuの濃度プロファイルの半値幅(FWHM)は、以下のようにして求められる。上述した方法に基づいて3DAPのCuプロファイルからCu濃度が最も高い値(PCu)を求め、この値の半分の値(PCu/2)となるところのピークの幅、すなわち半値幅(FWHM)を求める。このような測定を10個のピークに対して行い、それらの値の平均値をCuプロファイルの半値幅(FWHM)と定義する。Cuプロファイルの半値幅(FWHM)が3nm以下である場合に、さらに保磁力を高める効果が向上し、2nm以下の場合により一層優れた保磁力の向上効果を得ることができる。

[0040] また、セル相、Cu-Mリッチ相、Cuリッチ相の径は次のように求めることができる。STEM-EDXのマッピング像において、任意の相を選択し、選択した相に対し、両端が別の相に接する最も長い直線Aを引く。次に

、この直線Aの midpoint において、直線Aに垂直であり、かつ両端が別の相に接する直線Bを引く。この直線Aと直線Bの長さの平均を相の径Dとする。上記手順で1個以上の任意の相のDを求める。一つのサンプルに対して5視野で上記Dを算出し、各Dの平均を相の径(D)と定義する。

[0041] さらに、主相を構成する結晶粒の平均粒径は、SEMを利用した電子後方散乱回折像法 (SEM-Electron Backscattering Pattern: SEM-EBS P) により測定することができる。以下に、結晶粒の平均粒径を求める手順を示す。まず、前処理として、試料をエポキシ樹脂にて包埋して機械研磨およびバフ仕上げした後、水洗およびエアブローによる散水を行う。散水後の試料をドライエッチング装置で表面処理する。次に、EBSDシステム-Digiview (TSL社製) が付属する走査型電子顕微鏡S-4300SE (日立ハイテクノロジーズ社製) で試料表面を観察する。観察条件は、加速電圧30kV、測定面積 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ とする。観察結果から、測定面積内に存在する結晶粒の平均粒径は、下記の条件により求める。

[0042] ステップサイズ $2\mu\text{m}$ にて、測定面積範囲内の全ピクセルの方位を測定し、隣接するピクセル間の方位差が5度以上である境界を粒界相とみなす。ただし、同一結晶粒内に内包される測定点が5点未満の結晶粒、および測定面積範囲の端部に到達している結晶粒は、結晶粒として見なさないこととする。粒面積は粒界相に囲まれた同一結晶粒内の面積であり、平均粒面積は測定面積範囲内に存在する結晶粒の面積の平均値である。粒径は同一結晶粒内における面積と同面積を有する真円の直径とし、平均粒径は測定面積範囲内に存在する結晶粒の粒径の平均値である。なお、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する結晶粒は、異相である可能性があるため、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する結晶粒を無視して平均粒径を求める。

[0043] 角型比は、以下のように定義される。まず、直流B-Hトレーサーにより室温における直流磁化特性を測定する。次に、測定結果から得られたB-H曲線より磁石の基本特性である残留磁化 M_r と保磁力 H_c および最大エネルギー

一積 $(BH)_{max}$ を求める。このとき、 M_r を用いて理論最大値 $(BH)_{max}$ が下記式 (1) により求められる。

$$(BH)_{max} (\text{理論値}) = M_r^2 / 4 \mu_0 \dots (1)$$

角型比は、測定で得られる $(BH)_{max}$ と $(BH)_{max}$ (理論値) の比により評価され、下記式 (2) により求められる。

$$(BH)_{max} (\text{実測値}) / (BH)_{max} (\text{理論値}) \times 100 \dots (2)$$

[0044] 本実施形態の永久磁石は、例えばボンド磁石としても用いられる。例えば、特開2008-29148号公報または特開2008-43172号公報に開示されているような可変磁束ドライブシステムにおける可変磁石に本実施形態の磁石材料を用いることにより、システムの高効率化、小型化、低コスト化が可能となる。本実施形態の永久磁石を可変磁石として用いるためには時効処理条件を変更し、例えば保磁力を100kA/M以上350kA/M以下に収める必要がある。

[0045] <永久磁石の製造方法>

次に、永久磁石の製造方法例について説明する。まず、永久磁石の合成に必要な所定の元素を含む合金粉末を調製する。次に、電磁石の中に設置した金型内に合金粉末を充填し、磁場を印加しながら加圧成形することにより結晶軸を配向させた圧粉体を製造する。

[0046] 例えば、ストリップキャスト法などでフレーク状の合金薄帯を作製し、その後合金薄帯を粉砕することにより合金粉末を調製することができる。ストリップキャスト法を用いた合金薄帯の作製では、周速0.1m/秒以上20m/秒以下で回転する冷却ロールに合金溶湯を傾注することにより、厚さ1mm以下に連続的に凝固させた薄帯を作製することができる。周速が0.1m/秒未満の場合、薄帯において組成のばらつきが生じやすい。また、周速が20m/秒を超える場合、結晶粒が微細化しすぎてしまう等、磁気特性が低下する場合がある。冷却ロールの周速は0.3m/秒以上15m/秒以下、さらに好ましくは0.5m/秒以上12m/秒以下である。また、アーク

溶解や高周波溶解後に鑄造する等により得られた合金インゴットを粉砕することにより合金粉末を調製することもできる。また、メカニカルアロイング法、メカニカルグラインディング法、ガスアトマイズ法、還元拡散法などを用いて合金粉末を調製してもよい。

[0047] さらに、上記合金粉末または粉砕前の合金の材料に対して熱処理を施すことにより該材料を均質化することが可能である。例えば、ジェットミル、ボールミルなどを用いて材料を粉砕することができる。なお、不活性ガス雰囲気もしくは有機溶媒中で材料を粉砕することにより粉末の酸化を防止することができる。

[0048] 粉砕後の粉末において、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粉末の割合が粉末全体の 80% 以上であると配向度が高くなり、また、保磁力が大きくなる。これを実現するためにはジェットミルによる粉砕が好ましい。

[0049] 例えば、ボールミルで粉砕する場合、粉末の平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であったとしても、粒径がサブミクロンレベルの微粉末が多量に含まれる。この微粉末が凝集するとプレス時の磁場配向中に磁化容易軸方向に TbCu_7 相における結晶の c 軸が揃いにくくなり、配向度が悪くなりやすい。また、このような微粉末は、焼結体中の酸化物の量を増大させ、保磁力を低下させるおそれがある。特に、 Fe 濃度が 23 原子%以上の場合、粉砕後の粉末において、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒径の粉末の割合が粉末全体の 10% 以下であることが望ましい。 Fe 濃度が 23 原子%以上の場合、原材料となるインゴット中における異相の量が増大する。この異相では、粉末の量が増大するだけでなく、粒径も大きくなる傾向にあり、粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以上になることがある。

[0050] このようなインゴットを粉砕した際に例えば $15\ \mu\text{m}$ 以上の粒径の粉末がそのまま異相の粉末となることがある。このような異相粗粉末を含んだ粉砕粉を磁場中でプレスし、焼結体とすると、異相が残存し、保磁力の低下、磁化の低下、角型性の低下等を引き起こす。角型性が低下すると着磁が難しく

なる。特に、ロータなどへのアセンブリ後の着磁が困難となる。このように、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒径の粉末を全体の10%以下とすることにより23原子%以上のFeを含む高いFe濃度組成において角型比の低下を抑制しつつ保磁力を大きくすることができる。

[0051] 図4は、本実施形態の永久磁石の製造方法例を説明するための図であり、横軸が時間を表し、縦軸が温度を表す。図4に示すように、永久磁石の製造方法では、焼結、溶体化処理に加え、高質化処理を行う。高質化処理は、金属組織、特にマクロ組織を制御する処理である。溶体化処理は、相分離組織の前駆体となる TbCu_7 型結晶相（1-7型結晶相）を形成する処理である。

[0052] 焼結では、上記圧粉体に対し、 1180°C 以上 1220°C 以下の温度で、1時間以上15時間以下保持することにより熱処理を行う。例えば、保持温度が 1180°C 未満の場合、生成される焼結体の密度が低くなりやすい。また、 1220°C よりも高い場合、粉末中のSmが過剰に蒸発する等で磁気特性が低下する場合がある。より好ましい保持温度は 1190°C 以上 1210°C 以下である。一方、保持時間が1時間未満の場合、密度が不均一になりやすいため磁化が低下しやすく、さらに、焼結体の結晶粒径が小さくなり、かつ粒界相比率が高くなることにより、磁化が低下しやすい。また、熱処理時間が15時間を越えると粉末中のR元素の蒸発が過剰となり、磁気特性が低下するおそれがある。より好ましい保持時間は2時間以上13時間以下であり、さらに好ましくは3時間以上10時間以下である。なお、真空中またはアルゴンガス中で熱処理を行うことにより酸化を抑制することができる。また、保持温度近くになるまで真空を維持し、その後Ar雰囲気切换到切り替え、等温保持することにより焼結体密度を向上させることができる。

[0053] 高質化処理では、焼結時の熱処理温度よりも 10°C 以上低い温度で、かつ溶体化処理時の熱処理温度よりも 10°C 以上高い温度で、2時間以上12時間以下保持することにより熱処理を行う。一般的に、溶体化処理では、温度が低く、元素拡散速度の観点から焼結中に生じた異相を十分に除去すること

は困難である。また、粒成長速度も遅く、十分な結晶粒径を得ることができない可能性があり、角型比の改善が望めない。これに対し、溶体化処理時の保持温度よりも10℃以上高くして高質化処理を行うことにより、上記異相を十分に除去し、主相を構成する結晶粒を大きくすることができる。

[0054] 高質化処理時の保持温度は、例えば1140℃以上1190℃以下であることが好ましい。1140℃未満の場合および1190℃を超える場合、角型比が低下する場合がある。また、熱処理時間が2時間未満の場合、拡散が不十分であり、異相が十分に除去されず、角型比改善の効果が小さい。また、12時間を超える場合、Sm等のR元素が蒸発して良好な磁気特性が得られないおそれがある。なお、高質化処理における熱処理時間は4時間以上10時間以下であることがより好ましく、さらに6時間以上8時間以下であることが好ましい。また、酸化防止のために真空中やアルゴンガス等の不活性雰囲気中で高質化処理を行うことが好ましい。

[0055] 溶体化処理では、1090℃以上1130℃以下の温度で、3時間以上28時間以下保持することにより熱処理を行う。溶体化処理時における保持温度が1090℃未満の場合および1130℃を超える場合、溶体化処理後の試料中に存在するTbCu₇型結晶相の割合が小さく、磁気特性が低下するおそれがある。保持温度は、好ましくは1100℃以上1130℃以下である。また、溶体化処理時における保持時間が3時間未満の場合、構成相が不均一になりやすく、保磁力が低下しやすくなり、金属組織の結晶粒径が小さくなりやすく、粒界相比率が高くなり磁化が低下しやすい。また、溶体化処理時における保持温度が28時間を超える場合、焼結体中のR元素が蒸発する等で磁気特性が低下するおそれがある。保持時間は、好ましくは4時間以上24時間以下であり、さらに好ましくは10時間以上18時間以下である。なお、真空中やアルゴンガス等の不活性雰囲気中で溶体化処理を行うことにより粉末の酸化を抑制することができる。

[0056] さらに、等温保持後に急冷を行う。例えば、冷却速度を170℃/分以上として室温まで急冷を行うことにより、TbCu₇型結晶相を安定化させるこ

とができ保磁力が発現しやすくなる。冷却速度が $170^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満の場合、冷却中に Ce_2Ni_7 型結晶相（2-7型結晶相）が生成されやすくなる。2-7型結晶相の存在により磁化が低下する場合があります、また、保磁力も低下する場合がある。2-7型結晶相はCuが濃化されていることが多く、これにより主相中のCu濃度が低下し、時効処理による相分離が起きにくくなるためである。特に、Fe濃度を23原子%以上含む組成では冷却速度が重要となりやすい。

[0057] なお、高質化処理後に溶体化処理を行う際の冷却は、溶体化処理後の急冷よりも緩やかであること、すなわち徐冷であることが好ましい。例えば、高質化処理後において、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下の冷却速度で徐冷を行うことが好ましい。徐冷を行うことにより、金属組織のばらつきを低減することができ、角型比をより改善することができる。

[0058] 次に、急冷後の焼結体に時効処理を行う。時効処理とは、金属組織を制御して磁石の保磁力を高める処理であり、磁石の金属組織を複数の相に相分離させることを目的としている。

[0059] 時効処理では、 760°C 以上 850°C 以下の温度まで昇温させた後、その到達温度で20時間以上60時間以下保持（第1の保持）する。次に、 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下の冷却速度で 350°C 以上 650°C 以下の温度まで徐冷を行った後、その到達温度で0.5時間以上8時間以下保持（第2の保持）することにより、熱処理を行う。その後、室温まで冷却する。以上により焼結体磁石を得ることができる。

[0060] 第1の保持において、保持温度が 850°C よりも高い場合、セル相が粗大になり、角型比が低下しやすい。また、保持温度が 760°C 未満の場合、セル構造が十分に得られず、保磁力の発現が困難となる。第1の保持における保持温度は、例えば 780°C 以上 840°C 以下であることがより好ましい。また、第1の保持において、保持時間が20時間未満の場合、セル構造が不十分となり、保磁力の発現が困難となる。また、保持時間が60時間よりも長い場合、セル壁相が過剰に厚くなり、角型比が劣化する可能性がある。第

1の保持における保持時間は、例えば25時間以上40時間以下であることがより好ましい。

[0061] 徐冷時の冷却速度が0.2℃/分未満の場合、セル壁相が過剰に厚くなり、磁化が減少しやすい。また、0.8℃/分を超える場合、セル相とセル壁相とのCu濃度の差が十分に得られず、保磁力が低下し易い。また、350℃未満まで徐冷する場合、上述したような低温異相が生成され易い。また、430℃を超える温度まで徐冷する場合、Cuリッチ相でのCu濃度が十分に高くなり、十分な保磁力が得られないことがある。また、第2の保持における保持時間が8時間を超える場合、低温異相が生成し、十分な磁気特性が得られない可能性がある。

[0062] なお、時効処理において、徐冷時に所定の温度で一定時間保持し、さらにそこから徐冷を行ってもよい。また、上記時効処理を本時効処理として、本時効処理の前に第1の保持における保持温度よりも低い温度で、かつ第1の保持における保持時間よりも短い時間で保持することにより予備時効処理を行ってもよい。上記徐冷時の保持や予備時効処理により、より角型比を高めることができる。

[0063] 高Fe濃度を有する磁性材料において焼結および溶体化処理を行うと、Cu-Mリッチ相が生成されやすい。これは、高Fe濃度とすることでCu-Mリッチ相等の異相の割合が増えやすくなる傾向があり、異相を含んだ状態の焼結体に溶体化処理を施しても異相が十分に除去されず、異相を多く含む磁石が形成されてしまうためである。

[0064] 本実施形態では、焼結および溶体化処理に加え、高質化処理を行う。高質化処理では、焼結時の保持温度よりも低く溶体化処理時の保持温度よりも高い、特定の温度範囲で熱処理を行う。これにより、異相を十分に除去することができるため、Cu-Mリッチ相の径の拡大が抑制される。これにより、Cu-Mリッチ相の径を小さくすることができるため、Cu-Mリッチ相の周囲の組成に対する影響を抑制することができる。また、主相を構成する結晶粒を大きくすることができるため、相対的に粒界相の体積分率を小さくす

ることができる。よって、金属組織において、粒界相の周囲においてもセル構造が形成されやすい状態になり、例えば25原子%以上のFeを含む永久磁石においても良好な角型比が得ることができる。

[0065] なお、高質化処理は、焼結後であって時効処理前に行えばよく、図4に示す製造工程順に限定されない。例えば、高質化処理を第1の溶体化処理および第2の溶体化処理（再溶体化処理ともいう）に分割し、第1の溶体化処理後に高質化処理を行い、高質化処理後に第2の溶体化処理を行ってもよい。また、溶体化処理の間に高質化処理を複数回行ってもよい。

[0066] （第2の実施形態）

第1の実施形態の永久磁石は、各種モータや発電機に使用することができる。また、可変磁束モータや可変磁束発電機の固定磁石や可変磁石として使用することも可能である。第1の実施形態の永久磁石を用いることによって、各種のモータや発電機が構成される。第1の実施形態の永久磁石を可変磁束モータに適用する場合、可変磁束モータの構成やドライブシステムには、特開2008-29148号公報や特開2008-43172号公報に開示されている技術を適用することができる。

[0067] 次に、本実施形態のモータと発電機について、図面を参照して説明する。図5は本実施形態における永久磁石モータを示す図である。図5に示す永久磁石モータ1では、ステータ（固定子）2内にロータ（回転子）3が配置されている。ロータ3の鉄心4中には、第1の実施形態の永久磁石である永久磁石5が配置されている。第1の実施形態の永久磁石を用いることにより、各永久磁石の特性等に基づいて、永久磁石モータ1の高効率化、小型化、低コスト化等を図ることができる。

[0068] 図6は本実施形態による可変磁束モータを示す図である。図6に示す可変磁束モータ11において、ステータ（固定子）12内にはロータ（回転子）13が配置されている。ロータ13の鉄心14中には、第1の実施形態の永久磁石が固定磁石15および可変磁石16として配置されている。可変磁石16の磁束密度（磁束量）は可変することが可能とされている。可変磁石1

6はその磁化方向がQ軸方向と直交するため、Q軸電流の影響を受けず、D軸電流により磁化することができる。ロータ13には磁化巻線（図示せず）が設けられている。この磁化巻線に磁化回路から電流を流すことによって、その磁界が直接に可変磁石16に作用する構造となっている。

[0069] 第1の実施形態の永久磁石によれば、固定磁石15に好適な保磁力を得ることができる。第1の実施形態の永久磁石を可変磁石16に適用する場合には、前述した製造方法の各種条件（時効処理条件等）を変更することによって、例えば保磁力を100kA/m以上500kA/m以下の範囲に制御すればよい。なお、図6に示す可変磁束モータ11においては、固定磁石15および可変磁石16のいずれにも第1の実施形態の永久磁石を用いることができるが、いずれか一方の磁石に第1の実施形態の永久磁石を用いてもよい。可変磁束モータ11は、大きなトルクを小さい装置サイズで出力可能であるため、モータの高出力・小型化が求められるハイブリッド車や電気自動車等のモータに好適である。

[0070] 図7は本実施形態による発電機を示している。図7に示す発電機21は、本実施形態の永久磁石を用いたステータ（固定子）22を備えている。ステータ（固定子）22の内側に配置されたロータ（回転子）23は、発電機21の一端に設けられたタービン24とシャフト25を介して接続されている。タービン24は、例えば外部から供給される流体により回転する。なお、流体により回転するタービン24に代えて、自動車の回生エネルギー等の動的な回転を伝達することによって、シャフト25を回転させることも可能である。ステータ22とロータ23には、各種公知の構成を採用することができる。

[0071] シャフト25はロータ23に対してタービン24とは反対側に配置された整流子（図示せず）と接触しており、ロータ23の回転により発生した起電力が発電機21の出力として相分離母線および主変圧器（図示せず）を介して、系統電圧に昇圧されて送電される。発電機21は、通常発電機および可変磁束発電機のいずれであってもよい。なお、ロータ23にはタービン2

からの静電気や発電に伴う軸電流による帯電が発生する。このため、発電機 21 はロータ 23 の帯電を放電させるためのブラシ 26 を備えている。

[0072] 以上のように、第 1 の実施形態の永久磁石を発電機に適用することにより、高効率化、小型化、低コスト化等の効果が得られる。

[0073] なお、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

実施例

[0074] 本実施例では、永久磁石の具体例について説明する。なお、本実施例では、M 元素として Zr を含む永久磁石について説明する。

[0075] (実施例 1、実施例 2)

永久磁石に用いられる各原料を所定の比率で秤量して混合した後、Ar ガス雰囲気中でアーク溶解して合金インゴットを作製した。上記合金インゴットを 1170℃ で 16 時間保持して熱処理を行った後、合金インゴットに対して粗粉碎とジェットミルによる粉碎とを実施し、磁石の原料粉末としての合金粉末を調製した。得られた合金粉末を磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。

[0076] 次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉チャンバ内に配置し、チャンバ内を真空状態にした後に 1175℃ まで昇温させ到達温度で 20 分間保持し、その後に Ar ガスを導入し、Ar 雰囲気中で 1220℃ まで昇温させ、到達温度で 4 時間保持して焼結を行った。次に、表 2 に示すように、1190℃ で 6 時間保持することにより高質化処理を行った。次に、4.0℃/分の冷却速度で 1170℃ まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を 12 時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を 170℃/分とした。

[0077] 次に、溶体化処理後の焼結体を、750℃まで昇温し、到達温度で2時間保持した後に350℃まで1.5℃/分の冷却速度で徐冷を行った。次に、時効処理として、835℃まで昇温し、到達温度で30時間保持した。その後、1.0℃/分の冷却速度で550℃まで徐冷を行い、到達温度で4時間保持した。その後、1.0℃/分の冷却速度で400℃まで徐冷を行い、到達温度で1時間保持した。その後、室温まで炉冷することにより、磁石を得た。

[0078] また、誘導結合発光プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) 法により磁石の組成分析を実施した。なお、ICP法による組成分析を以下の手順により行った。まず、記述の測定箇所から採取した試料を乳鉢で粉砕し、粉砕した試料を一定量はかり取り、石英製ビーカに入れた。さらに、ビーカに混酸（硝酸と塩酸を含む酸）を入れ、ホットプレート上で140℃程度に加熱し、ビーカ中の試料を完全に溶解させた。さらに放冷した後、PFA製メスフラスコに移して定容し、試料溶液とした。

[0079] さらに、ICP発光分光分析装置を用いて検量線法により上記試料溶液の含有成分の定量を行った。ICP発光分光分析装置としては、エスアイアイ・ナノテクノロジー製、SPS4000を用いた。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、Cu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。なお、各実施例および比較例において測定装置として、日立ハイテク製HD2300を使用した。

[0080] (実施例3、実施例4、実施例5)

各原料を所定の比率で秤量して混合した後、Arガス雰囲気中で高周波溶解して合金インゴットを作製した。合金インゴットに対し粗粉砕を実施した後に1180℃、8時間の熱処理を施し、急冷することにより室温まで冷却した。さらに粗粉砕とジェットミルによる粉砕とを実施し、磁石の原料粉末としての合金粉末を調製した。さらに上記合金粉末を磁界中でプレス成形し

て圧縮成形体を作製した。

[0081] 次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 $8.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空状態にした後に 1170°C まで昇温させ、到達温度で20分間保持した後、チャンバ内にArガスを導入した。Ar雰囲気中としたチャンバ内の温度を 1190°C まで昇温し、到達温度で5時間保持して焼結を行った。次に、表2に示すように、 1160°C で2時間保持することにより高質化処理を行った。次に、 1140°C まで $4.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で徐冷を行い、到達温度で焼結体を16時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を $150^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

[0082] 次に、溶体化処理後の焼結体を、 700°C まで昇温し、到達温度で2時間保持した後、続けて時効処理として、 815°C まで昇温し、到達温度で50時間保持した。その後 $0.6^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 450°C まで徐冷し、到達温度で4時間保持した。その後、 $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 380°C まで徐冷し、到達温度で1時間保持した。その後、室温まで炉冷することにより、磁石を得た。

[0083] さらに、上記ICP発光分光分析装置を用いて検量線法により上記試料溶液の含有成分の定量を行った。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0084] (実施例6、実施例7)

各原料を所定の比率で秤量して混合した後、Arガス雰囲気中で高周波溶解して合金インゴットを作製した。合金インゴットに対し粗粉砕を実施した後に 1180°C 、8時間の熱処理を施し、急冷することにより室温まで冷却した。さらに粗粉砕とジェットミルによる粉砕とを実施し、磁石の原料粉末としての合金粉末を調製した。さらに上記合金粉末を磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。

[0085] 次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 7.5×10^{-3} Pa の真空状態にした後に 1160°C まで昇温させ、到達温度で30分間保持した後、チャンバ内にArガスを導入した。Ar雰囲気中としたチャンバ内の温度を 1180°C まで昇温し、到達温度で5時間保持して焼結を行った。次に、表2に示すように、 1150°C で10時間保持することにより高質化処理を行った。次に、 1120°C まで $4.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を $220^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

[0086] 次に、溶体化処理後の焼結体を、 670°C まで昇温し、到達温度で1時間保持した後、続けて時効処理として、 840°C まで昇温し、到達温度で45時間保持した。その後 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 500°C まで徐冷し、到達温度で1時間保持した。その後、 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 400°C まで徐冷し、到達温度で1時間保持した。その後、室温まで炉冷することにより、磁石を得た。

[0087] 他の実施例と同様に上記各磁石の組成をICP法により確認した。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0088] (実施例8)

各原料を所定の比率で秤量して混合した後、Arガス雰囲気中で高周波溶解して合金インゴットを作製した。上記合金インゴットに対し粗粉砕を実施した後に 1165°C 、12時間の熱処理を施し、急冷することにより室温まで冷却した。さらに、粗粉砕とジェットミルによる粉砕とを磁石の原料粉末としての合金粉末を調製した。さらに上記合金粉末を磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。

[0089] 次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 9.0×10^{-3} Pa の真空状態にした後に 1160°C まで昇温させ

、到達温度で30分間保持した後、チャンバ内にArガスを導入した。Ar雰囲気中としたチャンバ内の温度を1190℃まで昇温し、到達温度で4時間保持して焼結を行った。次に、表2に示すように、1160℃で6時間保持することにより高質化処理を行った。次に、5.0℃/分の冷却速度で1120℃まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を170℃/分とした。

[0090] 次に、溶体化処理後の焼結体を、710℃まで昇温し、到達温度で4時間保持した後、続けて時効処理として、830℃まで昇温し、到達温度で45時間保持した。その後0.8℃/分の冷却速度で600℃まで徐冷を行い、到達温度で4時間保持した。その後、0.5℃/分の冷却速度で400℃まで徐冷を行い、到達温度で1時間保持した。その後、室温まで炉冷することにより、磁石を得た。

[0091] 他の実施例と同様に上記各磁石の組成をICP法により確認した。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0092] (実施例9ないし実施例13)

実施例8と同組成の合金粉末を原料に用い、磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 9.0×10^{-3} Paの真空状態にした後に1160℃まで昇温させ、到達温度で30分間保持した後、チャンバ内にArガスを導入した。Ar雰囲気中としたチャンバ内の温度を1190℃まで昇温し、到達温度で4時間保持して焼結を行った。

[0093] 次に、高質化処理および溶体化処理を行った。表2に示すように、実施例9では、1180℃で6時間保持することにより高質化処理を行った。次に、5.0℃/分の冷却速度で1120℃まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお

、溶体化処理後の冷却速度を170℃/分とした。

[0094] 実施例10では、1130℃で6時間保持することにより高質化処理を行った。次に、5.0℃/分の冷却速度で1120℃まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を170℃/分とした。

[0095] 実施例11では、1160℃で10時間保持することにより高質化処理を行った。次に、5.0℃/分の冷却速度で1120℃まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を170℃/分とした。

[0096] 実施例12では、1160℃で2時間保持することにより高質化処理を行った。次に、5.0℃/分の冷却速度で1120℃まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を170℃/分とした。

[0097] 実施例13では、1160℃で6時間保持することにより高質化処理を行った。次に、1120℃まで2.0℃/分の冷却速度で徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を170℃/分とした。

[0098] その後、実施例8と同様の方法により、各実施例において溶体化処理後の焼結体に対して時効処理等を行うことにより、磁石を得た。

[0099] 他の実施例と同様に上記各磁石の組成をICP法により確認した。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0100] (実施例14)

実施例3と同組成の合金粉末を原料に用い、実施例3と同様に磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 9.0×10^{-3} Paの真空状態にした後に1160℃まで昇温させ、到達温度で30分間保持した後、チャ

ンバ内にArガスを導入した。Ar雰囲気中としたチャンバ内の温度を1190℃まで昇温し、到達温度で4時間保持して焼結を行った。

[0101] 次に、高質化処理を行った。表2に示すように、実施例14では、1160℃で8時間保持することにより高質化処理を行った。その後、実施例3と同様の方法および条件により、溶体化処理および時効処理等の各工程を行うことにより、磁石を得た。

[0102] 他の実施例と同様に上記各磁石の組成をICP法により確認した。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0103] (実施例15)

実施例4と同組成の合金粉末を原料に用い、実施例4と同様に磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 9.0×10^{-3} Paの真空状態にした後に1160℃まで昇温させ、到達温度で30分間保持した後、チャンバ内にArガスを導入した。Ar雰囲気中としたチャンバ内の温度を1190℃まで昇温し、到達温度で4時間保持して焼結を行った。

[0104] 次に、高質化処理を行った。表2に示すように、実施例15では、1160℃で8時間保持することにより高質化処理を行った。その後、実施例4と同様の方法および条件により、溶体化処理および時効処理等の各工程を行うことにより、磁石を得た。

[0105] 他の実施例と同様に上記各磁石の組成をICP法により確認した。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0106] (実施例16)

実施例5と同組成の合金粉末を原料に用い、実施例5と同様に磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。次に、合金粉末の圧縮成形体を焼結炉

のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 $9.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空状態にした後に 1160°C まで昇温させ、到達温度で30分間保持した後、チャンバ内にArガスを導入した。Ar雰囲気中としたチャンバ内の温度を 1190°C まで昇温し、到達温度で4時間保持して焼結を行った。

[0107] 次に、高質化処理を行った。表2に示すように、実施例16では、 1160°C で8時間保持することにより高質化処理を行った。その後、実施例5と同様の方法および条件により、溶体化処理および時効処理等の各工程を行うことにより、磁石を得た。

[0108] 他の実施例と同様に上記各磁石の組成をICP法により確認した。得られた磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0109] (比較例1、比較例2)

表1に示す組成を有する磁石を、実施例1および実施例2のそれぞれと同一の方法で作製した。実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0110] (比較例3ないし比較例7)

実施例8と同組成の合金粉末を原料に用い、磁界中でプレス成形して圧縮成形体を作製した。この圧縮成形体を焼成炉のチャンバ内に配置し、チャンバ内を真空度 $9.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空状態にした後に実施例8と同様の方法で焼結を行った。

[0111] さらに、表2に示すように、比較例3では、焼結後に、 1120°C まで冷却し、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を $170^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

[0112] 表2に示すように、比較例4では、 1185°C で6時間保持することにより高質化処理を行った。次に、 $5.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 1120°C まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後

室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を $170^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

[0113] 表2に示すように、比較例5では、 1125°C で6時間保持することにより高質化処理を行った。次に、 $5.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 1120°C まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を $170^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

[0114] 表2に示すように、比較例6では、 1160°C で0.5時間保持することにより高質化処理を行った。次に、 $5.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 1120°C まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を $170^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

[0115] 表2に示すように、比較例7では、 1160°C で20時間保持することにより高質化処理を行った。次に、 $5.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 1120°C まで徐冷を行い、到達温度で焼結体を12時間保持して溶体化処理を行い、その後室温まで冷却を行った。なお、溶体化処理後の冷却速度を $170^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

[0116] その後、実施例8と同様の方法により、各比較例において溶体化処理後の焼結体に対して時効処理等を行うことにより、磁石を得た。

[0117] 他の実施例と同様に上記磁石の組成をICP法により確認した。上記各磁石の組成は表1に示す通りである。また、他の実施例と同様にCu-Mリッチ相のCu濃度およびM濃度、Cu-Mリッチ相の径、結晶粒の平均粒径、角型比、保磁力、および残留磁化を測定した。その結果を表3に示す。

[0118] 表1ないし表3から明らかなように、実施例1ないし実施例16の永久磁石では、例えばSm濃度が高い比較例1の永久磁石やZr濃度が高い比較例2の永久磁石と比較して、Cu-Mリッチ相の径が小さく、主相を構成する結晶粒の平均粒径が大きいため、良好な角型比、高保磁力、および高磁化を発現している。このことから、永久磁石をCu-Mリッチ相を構成する各元

素の量を調整することにより、磁石特性を高めることができることがわかる。

- [0119] 実施例 8 ないし実施例 13 の永久磁石では、例えば高質化処理を行わない比較例 3 の永久磁石と比較して、Cu-Mリッチ相の径が小さく、主相を構成する結晶粒の平均粒径が大きいため、良好な角型比、高保磁力、および高磁化を発現している。このことから、高質化処理を行うことにより、磁石特性を高めることができることがわかる。
- [0120] 実施例 8 ないし実施例 13 の永久磁石では、例えば高質化処理における保持温度が 1185℃である比較例 4 の永久磁石と比較して、Cu-Mリッチ相の径が小さく、主相を構成する結晶粒の平均粒径が大きいため、良好な角型比、高保磁力、および高磁化を発現している。このことから、高質化処理における徐冷時の保持温度を制御することにより、磁石特性を高めることができることがわかる。
- [0121] 実施例 8 ないし実施例 13 の永久磁石では、例えば高質化処理における保持時間が 0.5 時間である比較例 6 の永久磁石と比較して、Cu-Mリッチ相の径が小さく、主相を構成する結晶粒の平均粒径が大きいため、良好な角型比、高保磁力、および高磁化を発現している。また、実施例 14 ないし実施例 16 の永久磁石では、例えば高質化処理における保持時間を同じ組成の実施例 3 ないし実施例 5 よりもそれぞれ長くすることにより、さらに良好な角型比、高保磁力、および高磁化を発現している。このことから、高質化処理における徐冷時の保持時間を制御することにより、磁石特性を高めることができることがわかる。
- [0122] 以上のように、実施例 1 ないし実施例 16 の永久磁石では、Cu-Mリッチ相の径の大きさや主相を構成する結晶粒の粒径を制御することにより、Fe濃度が 23%以上の場合であっても、いずれも良好な角型比、高保磁力、および高磁化を発現している。このことから、実施例 1 ないし実施例 16 の永久磁石は、磁石特性に優れていることがわかる。

[0123]

[表1]

	磁石組成(原子比)					
	(その他 実施例1:Nd, 2:Ti, 3:Mn, 4:Cr 5:Al _{0.0115} +Cr _{0.015} , 比較例1:Cr, 2:Ti)					
	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	その他
実施例1	10.89	55.16	25.33	5.29	3.11	0.22
実施例2	12.12	53.98	26.36	5.71	1.61	0.22
実施例3	10.81	52.98	29.61	4.91	1.47	0.22
実施例4	11.24	52.99	29.74	4.13	1.78	0.12
実施例5	11.11	48.59	28.89	9.78	1.51	0.12
実施例6	11.24	50.50	31.51	5.15	1.60	0.00
実施例7	11.43	48.01	33.83	5.31	1.42	0.00
実施例8	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
実施例9	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
実施例10	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
実施例11	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
実施例12	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
実施例13	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
実施例14	10.81	52.98	29.61	4.91	1.47	0.22
実施例15	11.24	52.99	29.74	4.13	1.78	0.12
実施例16	11.11	48.59	28.89	9.78	1.51	0.12
比較例1	12.89	53.89	24.75	5.17	3.04	0.26
比較例2	12.12	51.45	26.36	5.71	4.14	0.22
比較例3	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
比較例4	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
比較例5	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
比較例6	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00
比較例7	11.24	50.76	31.07	5.33	1.60	0.00

[0124]

[表2]

	焼結の 保持温度 (°C)	高質化処理の 保持温度 (°C)	高質化処理の 保持時間 (時間)	溶体化処理の 保持温度 (°C)
実施例1	1220	1190	6	1170
実施例2	1220	1190	6	1170
実施例3	1190	1160	2	1140
実施例4	1190	1160	2	1140
実施例5	1190	1160	2	1140
実施例6	1180	1150	10	1120
実施例7	1180	1150	10	1120
実施例8	1190	1160	6	1120
実施例9	1190	1180	6	1120
実施例10	1190	1130	6	1120
実施例11	1190	1160	10	1120
実施例12	1190	1160	2	1120
実施例13	1190	1160	6	1120
実施例14	1190	1160	8	1140
実施例15	1190	1160	8	1140
実施例16	1190	1160	8	1140
比較例1	1220	1190	6	1170
比較例2	1220	1190	6	1170
比較例3	1190	-	-	1120
比較例4	1190	1185	6	1120
比較例5	1190	1125	6	1120
比較例6	1190	1160	0.5	1120
比較例7	1190	1160	20	1120

[0125]

[表3]

	Cu-Mリッチ相 のCu濃度 (原子%)	Cu-Mリッチ相 のM濃度 (原子%)	Cu-M リッチ相 の径 (μm)	結晶粒の 平均粒径 (μm)	角型比 (%)	保磁力 (kA/m)	残留磁化 (T)
実施例1	8.4	10.4	6.9	70.5	95.5	1780	1.17
実施例2	6.3	5.7	5.8	67.5	95.0	1720	1.19
実施例3	12.6	1.6	4.5	47.0	92.0	1480	1.22
実施例4	5.1	3.8	1.5	55.3	91.5	1610	1.215
実施例5	14.9	1.8	3.0	44.2	92.0	1500	1.24
実施例6	7.6	7.4	0.8	41.5	94.0	1450	1.245
実施例7	17.5	4.5	1.2	58.4	93.5	1420	1.26
実施例8	12.5	7.4	0.9	53.7	94.0	1590	1.24
実施例9	14.9	9.0	1.3	47.6	93.0	1500	1.24
実施例10	8.8	7.2	0.4	48.2	92.5	1480	1.24
実施例11	14.8	8.5	0.7	61.5	94.5	1650	1.24
実施例12	11.0	6.3	0.6	47.5	92.0	1470	1.24
実施例13	12.3	7.6	0.6	64.0	94.5	1700	1.24
実施例14	14.6	6.1	8.9	65.0	94.0	1600	1.22
実施例15	13.3	7.9	1.7	72.0	93.0	1670	1.215
実施例16	18.5	4.5	3.2	51.0	94.0	1550	1.24
比較例1	28.4	1.5	15.5	32.6	65.5	250	1.15
比較例2	14.6	11.0	23.9	28.7	70.0	400	1.17
比較例3	17.0	14.2	20.5	33.9	84.0	1320	1.23
比較例4	15.8	15.1	16.0	34.1	89.0	1400	1.21
比較例5	16.4	13.6	13.5	29.6	87.0	1340	1.22
比較例6	13.4	8.0	15.7	32.6	84.5	1400	1.22
比較例7	15.0	9.9	21.5	33.6	75.3	800	1.18

請求の範囲

- [請求項1] 組成式： $R_p Fe_q M_r Cu_t Co_{100-p-q-r-t}$
 (式中、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、MはZr、Ti、およびHfからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、pは $10.8 \leq p \leq 12.5$ 原子%を満足する数、qは $25 \leq q \leq 40$ 原子%を満足する数、rは $0.88 \leq r \leq 4.5$ 原子%を満足する数、tは $3.5 \leq t \leq 13.5$ 原子%を満足する数である)
 で表される組成と、
 Th₂Zn₁₇型結晶相を有する主相と、前記主相よりもCu濃度およびM濃度が高いCu-Mリッチ相とを含む金属組織とを具備する永久磁石であって、
 前記Cu-Mリッチ相の径が $10 \mu m$ 以下である永久磁石。
- [請求項2] 前記金属組織は、前記主相を構成する結晶粒の間に設けられた粒界相を含み、
 前記粒界相は、前記Cu-Mリッチ相を有する、請求項1に記載の永久磁石。
- [請求項3] 前記主相を構成する結晶粒の平均粒径が $35 \mu m$ 以上である、請求項1に記載の永久磁石。
- [請求項4] 前記Cu-Mリッチ相は、
 組成式： $R_{p1} Fe_{q1} M_{r1} Cu_{t1} Co_{100-p1-q1-r1-t1}$ ($p1$ は $8 \leq p1 \leq 20$ 原子%を満足する数、 $q1$ は $15 \leq q1 \leq 35$ 原子%を満足する数、 $r1$ は $2 < r1 \leq 15$ 原子%を満足する数、 $t1$ は $5 \leq t1 \leq 25$ 原子%を満足する数である)
 で表される組成を有する、請求項1に記載の永久磁石。
- [請求項5] 前記主相は、前記Th₂Zn₁₇型結晶相を有するセル相と、前記セル相よりもCu濃度が高いCuリッチ相とを含む、請求項1に記載の永久磁石。
- [請求項6] 前記組成式における元素Rの総量の50原子%以上がSmであり、

前記組成式における元素Mの50原子%以上がZrである、請求項1に記載の永久磁石。

[請求項7] 請求項1に記載の永久磁石を具備するモータ。

[請求項8] 請求項1に記載の永久磁石を具備する発電機。

[請求項9] 組成式： $R_p Fe_q M_r Cu_t Co_{100-p-q-r-t}$

(式中、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、MはZr、Ti、およびHfからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、pは $10.8 \leq p \leq 12.5$ 原子%を満足する数、qは $25 \leq q \leq 40$ 原子%を満足する数、rは $0.88 \leq r \leq 4.5$ 原子%を満足する数、tは $3.5 \leq t \leq 13.5$ 原子%を満足する数である)

で表される組成と、

Th_2Zn_{17} 型結晶相を有する主相と、前記主相を構成する結晶粒の間に設けられた粒界相とを含む金属組織と、を具備する永久磁石であって、

前記粒界相は、前記主相よりもCu濃度およびM濃度が高いCu-Mリッチ相を有し、

前記主相を構成する結晶粒の平均粒径が $35 \mu m$ 以上である永久磁石。

[請求項10] 前記Cu-Mリッチ相は、

組成式： $R_{p1} Fe_{q1} M_{r1} Cu_{t1} Co_{100-p1-q1-r1-t1}$ (p1は $8 \leq p1 \leq 20$ 原子%を満足する数、q1は $15 \leq q1 \leq 35$ 原子%を満足する数、r1は $2 < r1 \leq 15$ 原子%を満足する数、t1は $5 \leq t1 \leq 25$ 原子%を満足する数である)

で表される組成を有する、請求項9に記載の永久磁石。

[請求項11] 前記主相は、前記 Th_2Zn_{17} 型結晶相を有するセル相と、前記セル相よりもCu濃度が高いCuリッチ相とを含む、請求項9に記載の永久磁石。

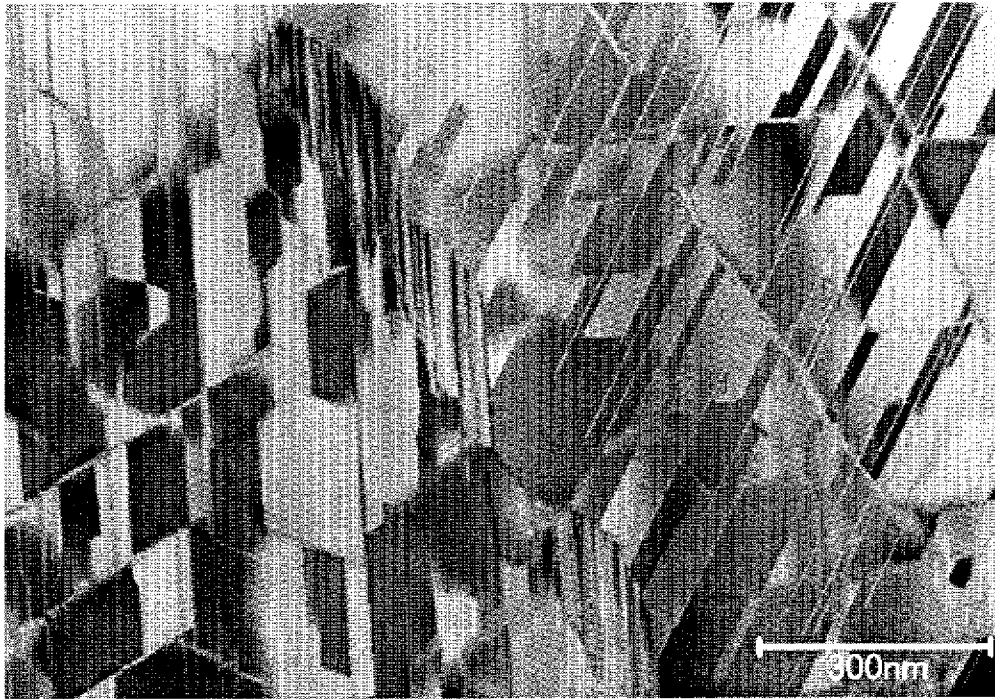
[請求項12] 前記組成式における元素Rの総量の50原子%以上がSmであり、

前記組成式における元素Mの50原子%以上がZrである、請求項9に記載の永久磁石。

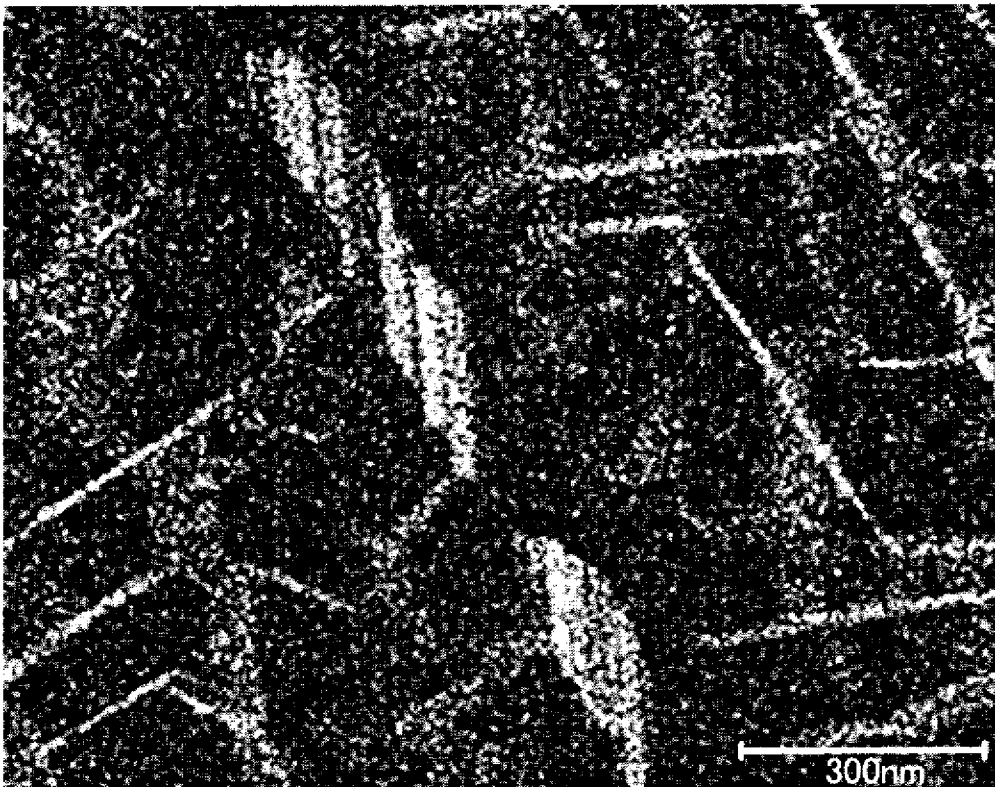
[請求項13] 請求項9に記載の永久磁石を具備するモータ。

[請求項14] 請求項9に記載の永久磁石を具備する発電機。

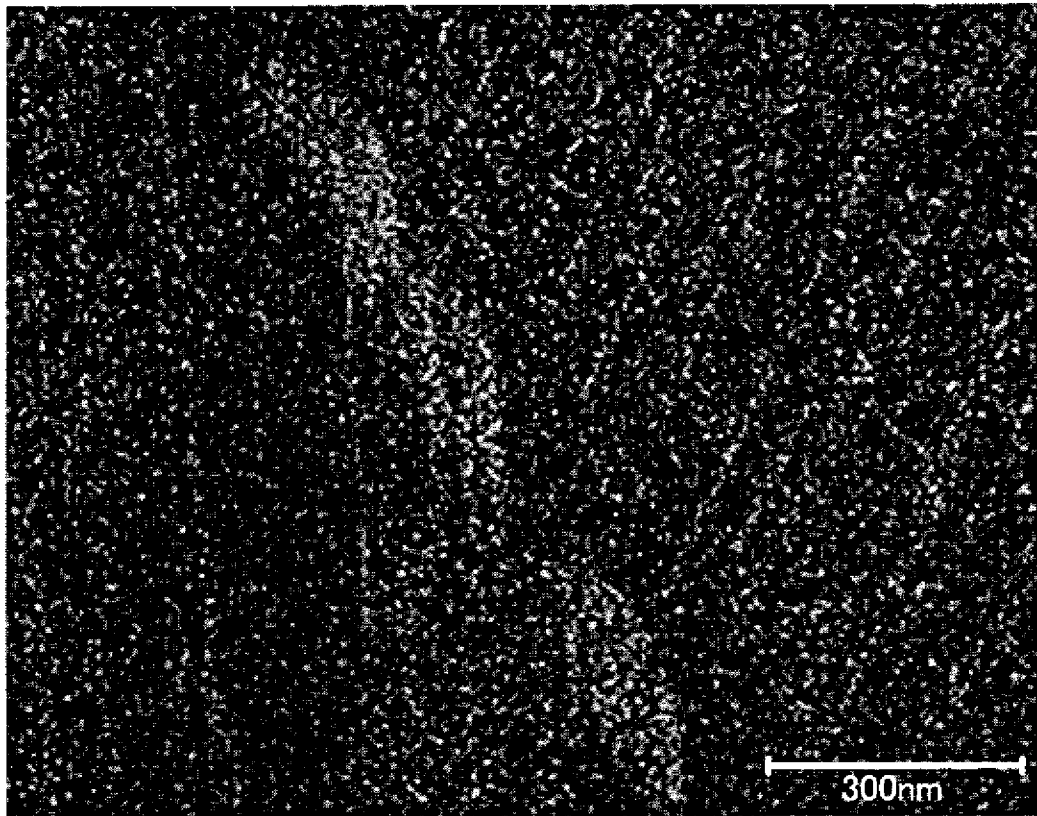
[図1]



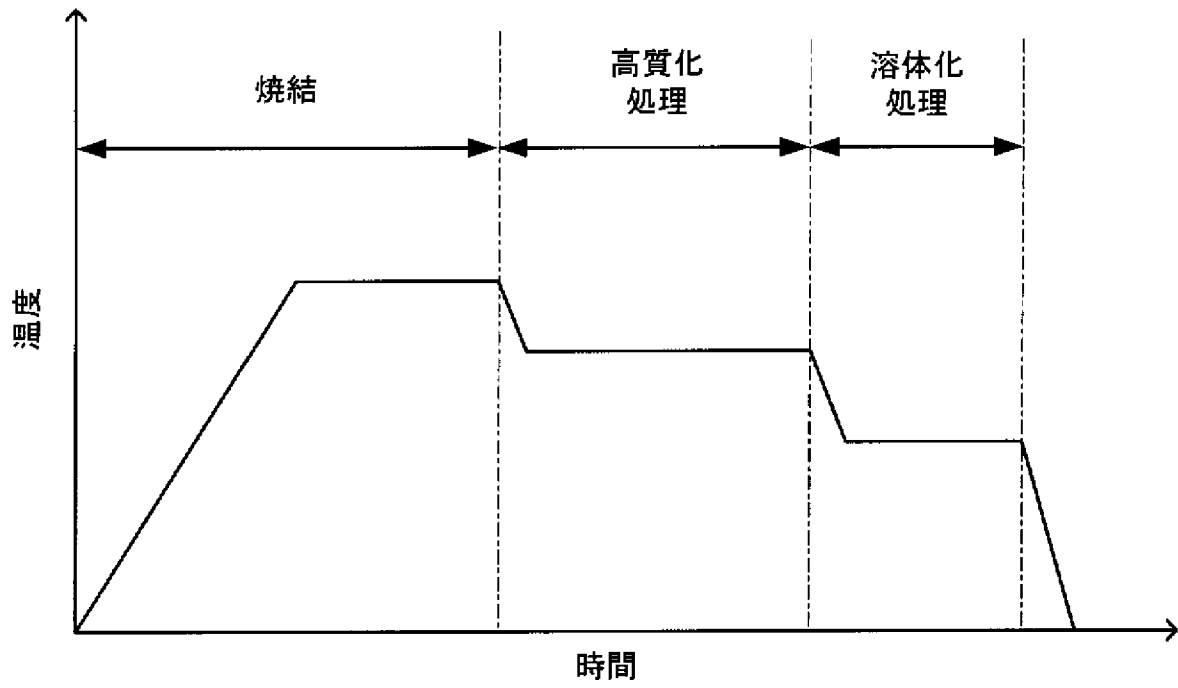
[図2]



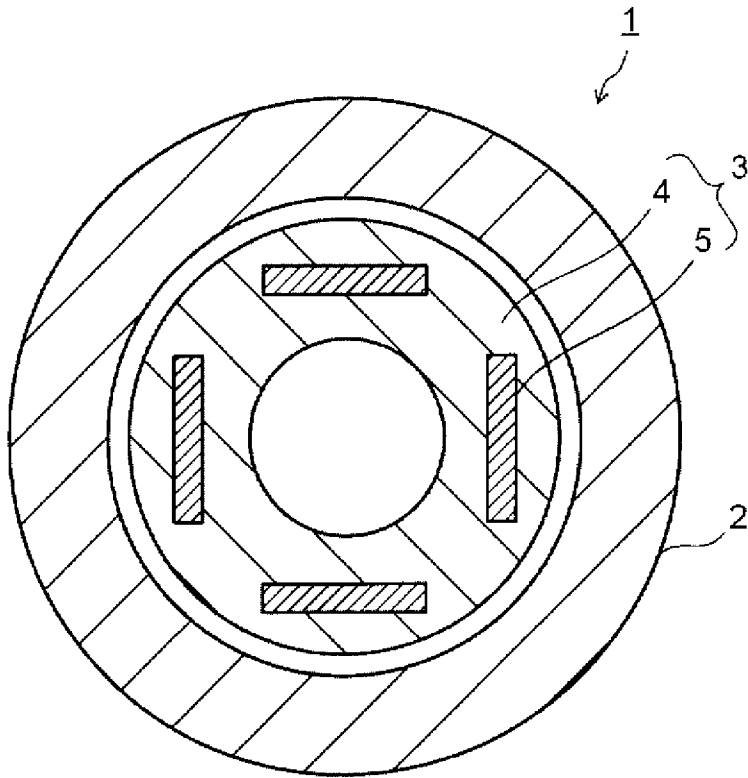
[図3]



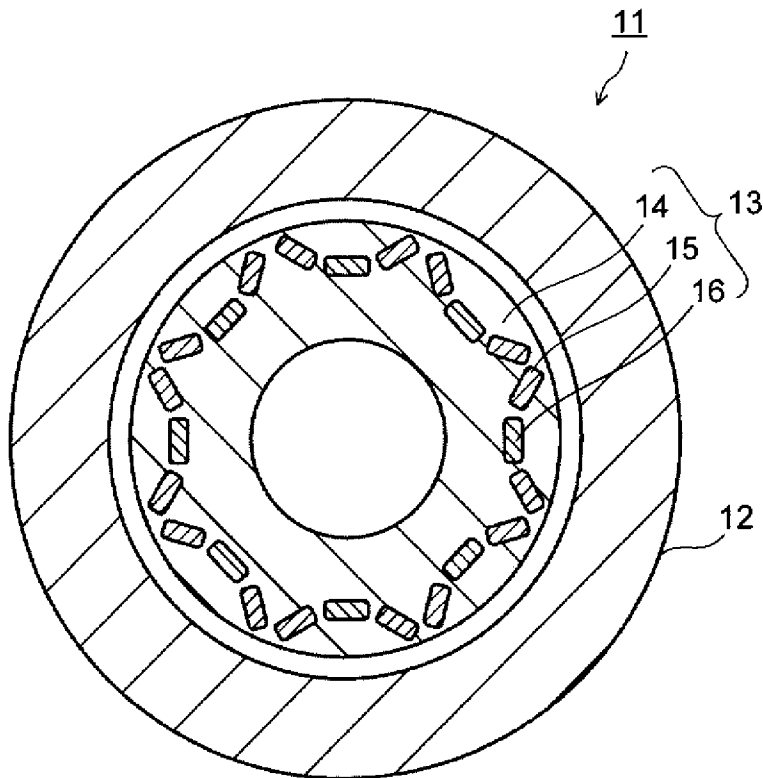
[図4]



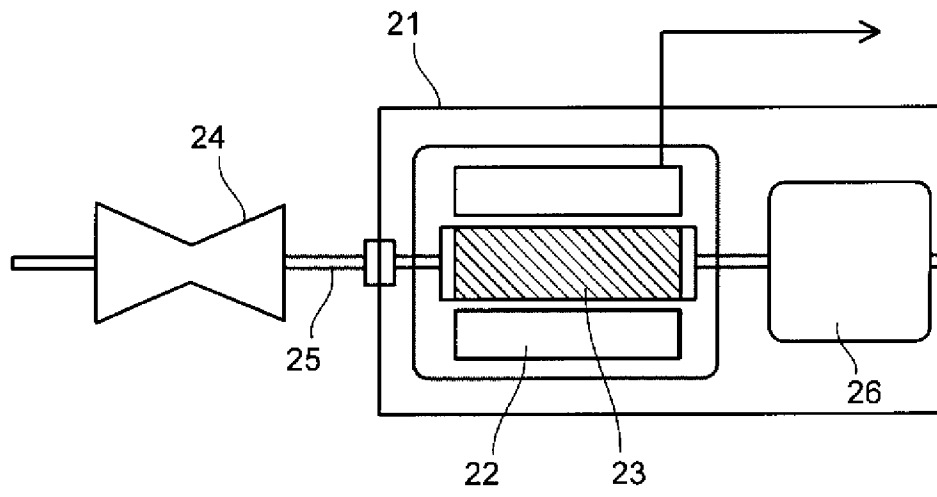
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01F1/055(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C19/07(2006.01)i, C22C30/02(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, H01F1/08(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)
H01F1/055, B22F3/00, B22F3/24, C22C19/07, C22C30/02, C22F1/00, C22F1/18, H01F1/08

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 Y	JP 61-007608 A (Tohoku Kinzoku Kogyo Ltd.), 14 January 1986 (14.01.1986), page 2, upper left column, line 1 to upper right column, line 9; lower right column, lines 6 to 15 (Family: none)	1-6, 9-12 7, 8, 13, 14
Y	JP 2013-191814 A (Toshiba Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), paragraphs [0008], [0017] to [0020], [0026] to [0029], [0039], [0040], [0048] to [0057], [0083]; fig. 1 to 3 (Family: none)	7, 8, 13, 14

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 05 June, 2014 (05.06.14)	Date of mailing of the international search report 17 June, 2014 (17.06.14)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001581

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 60-068603 A (Tohoku Kinzoku Kogyo Ltd.), 19 April 1985 (19.04.1985), page 2, upper right column, lines 4 to 14 (Family: none)	1-14
A	JP 04-246103 A (Tokin Corp.), 02 September 1992 (02.09.1992), paragraphs [0004] to [0007] (Family: none)	1-14
A	JP 60-214504 A (Kabushiki Kaisha Suwa Seikosha), 26 October 1985 (26.10.1985), page 2, upper right column, line 1 to lower right column, line 16 (Family: none)	1-14
A	JP 08-181009 A (Tokin Corp.), 12 July 1996 (12.07.1996), paragraphs [0020], [0028], [0029] (Family: none)	1-14
A	JP 10-092617 A (Tokin Corp.), 10 April 1998 (10.04.1998), paragraphs [0007], [0016] to [0023] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F1/055(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C19/07(2006.01)i, C22C30/02(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, H01F1/08(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. H01F1/055, B22F3/00, B22F3/24, C22C19/07, C22C30/02, C22F1/00, C22F1/18, H01F1/08

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 Y	JP 61-007608 A (東北金属工業株式会社) 1986.01.14, 第2頁左上欄第1行-右上欄第9行、右下欄第6-15行参照 (ファミリーなし)	1-6, 9-12 7, 8, 13, 14
Y	JP 2013-191814 A (株式会社東芝) 2013.09.26, 段落【0008】、【0017】-【0020】、【0026】-【0029】、【0039】、【0040】、【0048】-【0057】、【0083】、【図1】-【図3】 (ファミリーなし)	7, 8, 13, 14

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

05.06.2014

国際調査報告の発送日

17.06.2014

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)

池田 安希子

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

5D

4175

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 60-068603 A (東北金属工業株式会社) 1985. 04. 19, 第2頁右上欄第4-14行 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 04-246103 A (株式会社トーキン) 1992. 09. 02, 段落【0004】-【0007】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 60-214504 A (株式会社諏訪精工舎) 1985. 10. 26, 第2頁右上欄第1行-右下欄第16行 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 08-181009 A (株式会社トーキン) 1996. 07. 12, 段落【0020】、【0028】、【0029】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 10-092617 A (株式会社トーキン) 1998. 04. 10, 段落【0007】、【0016】-【0023】 (ファミリーなし)	1-14