(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7124356号
(P7124356)

(45)発行日　令和4年8月24日(2022.8.24)

(24)登録日　令和4年8月16日(2022.8.16)

(51)国際特許分類		FI		
H01F	*1/055(2006.01)*	H01F	1/055	170
C22C	*38/00 (2006.01)*	C22C	38/00	303D
B22F	*3/00 (2021.01)*	B22F	3/00	F
C22C	*19/07 (2006.01)*	C22C	19/07	E

請求項の数　3　（全12頁）

(21)出願番号　特願2018-43650(P2018-43650)
(22)出願日　平成30年3月9日(2018.3.9)
(65)公開番号　特開2019-160946(P2019-160946A)
(43)公開日　令和1年9月19日(2019.9.19)
審査請求日　令和3年2月25日(2021.2.25)

(73)特許権者　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋二丁目５番１号
(74)代理人　110001494前田・鈴木国際特許弁理士法人
(72)発明者　伊藤 将志
東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内
(72)発明者　福地 英一郎
東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内
審査官　森岡 俊行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　希土類永久磁石

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＲおよびＴを含む希土類永久磁石であって、

ＲはＳｍを必須とし、ＰｒまたはＮｄを必須とする２種以上の希土類元素、ＴはＦｅ単独またはＦｅおよびＣｏであり、

前記希土類永久磁石全体に対するＲの含有割合が２０．３ａｔ％以上３７．０ａｔ％以下であり、Ｔの含有割合が４７．９ａｔ％以上８０．０ａｔ％以下であり、

Ｒ全体に対するＳｍの含有割合が５０ａｔ％以上９８ａｔ％以下であり、ＰｒおよびＮｄの合計含有割合が２ａｔ％以上４９ａｔ％以下であり、

前記希土類永久磁石は、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造を有する結晶粒子からなる主相を含み、

前記希土類磁石についてＣｕ管球を用いてＸＲＤ測定し、回折角度２θ（°）を横軸、検出強度を縦軸として作成したＸ線回折プロファイルにおいて、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°および４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内にそれぞれ検出強度のピークが存在し、

４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をα、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をβ、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をγとして、０．３８＜α／β＜０．７０および０．４５＜γ／β＜０．７０であり、

３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内で最も検出強度が高いピークが前記Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来するピークであることを特徴とする希土類永久磁石。
【請求項２】
さらにＣを含有し、Ｃの含有割合が０ａｔ％超１５ａｔ％以下である請求項１に記載の希土類永久磁石。
【請求項３】
希土類焼結磁石である請求項１または２に記載の希土類永久磁石。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、希土類永久磁石に関する。
【背景技術】
【０００２】
希土類磁石はその高磁気特性から年々生産量を伸ばしており、各種モータ用、各種アクチュエータ用、ＭＲＩ装置用など様々な用途に使用されている。
【０００３】
例えば、特許文献１に記載のＳｍ５Ｆｅ１７金属間化合物を主相とする磁石材料は、室温で３６．８ｋＯｅという非常に高い保磁力を得ている。したがって、有望な磁石材料であると考えられる。
【０００４】
しかしながら、Ｓｍ５Ｆｅ１７金属間化合物を主相とする永久磁石は、Ｎｄ２Ｆｅ１４Ｂ金属間化合物を主相とする永久磁石と比較して磁化が小さいという欠点がある。
【０００５】
非特許文献１および非特許文献２では、Ｓｍ５Ｆｅ１７のＳｍの一部をＰｒまたはＮｄで置換する実験を行っている。Ｓｍ３＋と比較してＮｄ３＋やＰｒ３＋は高い磁気モーメントを持つため、当該置換により磁化を向上させることが期待される。しかし、実際にはＳｍをＮｄまたはＰｒに置換した場合には主相以外の相の含有割合が大きくなりすぎ、保磁力が大幅に低下してしまう。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【文献】特開２００８－１３３４９６号公報
【非特許文献】
【０００７】
【文献】Ｔ．Ｓａｉｔｏ　Ｔ．Ｆｕｒｕｔａｎｉ　Ｊｏｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｌｌｏｙｓ　ａｎｄ　Ｃｏｍｐｏｕｄｓ　Ｖｏｌｕｍｅ４８８　Ｉｓｓｕｅ１　１３－１７　（２００９）　Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ　ａｎｄ　ｍａｇｎｅｔｉｃ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　（Ｐｒ１－ｘＳｍｘ）５Ｆｅ１７（ｘ＝０－１）　ｐｈａｓｅ
Ｔ．Ｓａｉｔｏ　Ａｐｐｌｅｉｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｌｅｔｔｅｒ　Ｖｏｌｕｍｅ９１　０７２０５３　（２００７）　Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ　ａｎｄ　ｍａｇｎｅｔｉｃ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　（Ｎｄ１－ｘＳｍｘ）５Ｆｅ１７（ｘ＝０－１）　ｐｈａｓｅ
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明はこうした状況を認識してなされたものであり、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造の化合物を主相とする希土類永久磁石であって、残留磁化および保磁力が高い希土類永久磁石を得ることを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明は、ＲおよびＴを含む希土類永久磁石であって、

ＲはＳｍを必須とし、ＰｒまたはＮｄを必須とする２種以上の希土類元素、ＴはＦｅ単独またはＦｅおよびＣｏであり、
前記希土類永久磁石全体に対するＲの含有割合が２０．０ａｔ％以上３７．１ａｔ％以下であり、Ｔの含有割合が４７．９ａｔ％以上８０．０ａｔ％以下であり、
Ｒ全体に対するＳｍの含有割合が５０ａｔ％以上９９ａｔ％以下であり、ＰｒおよびＮｄの合計含有割合が１ａｔ％以上５０ａｔ％以下であり、
前記希土類永久磁石は、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造を有する結晶粒子からなる主相を含み、
前記希土類永久磁石についてＣｕ管球を用いてＸＲＤ測定し、回折角度２θ（°）を横軸、検出強度を縦軸として作成したＸ線回折プロファイルにおいて、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°および４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内に検出強度のピークが存在し、
４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をα、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をβ、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をγとして、０．３８＜α／β＜０．７０および０．４５＜γ／β＜０．７０であり、
３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内で最も検出強度が高いピークが前記Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来するピークであることを特徴とする。

【００１０】

本発明の希土類永久磁石は上記の特徴を有するため、主相と副相との含有割合が好適に制御され、残留磁化および保磁力が高くなる。すなわち、磁気特性が改善される。

【００１１】

本発明の希土類永久磁石はさらにＣを含んでもよく、Ｃの含有割合が０ａｔ％超１５ａｔ％以下でもよい。

【００１２】

本発明の希土類永久磁石は希土類焼結磁石であってもよい。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

本発明を実施するための実施形態につき、詳細に説明する。以下の実施形態に記載した内容により本発明が限定されるものではない。また、以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに、以下に記載した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。

【００１４】

本実施形態に係る希土類永久磁石は、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造（空間群Ｐ６３／ｍｃｍ）を有する結晶粒子を主相とする。以下の記載では、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造を有する結晶粒子からなる相をＲ５Ｔ１７結晶相と記載する。なお、本実施形態では主相とは希土類永久磁石全体に対して７０ｖｏｌ％以上を占める相のことを指す。

【００１５】

本実施形態に係る希土類永久磁石は、上記のＲ５Ｔ１７結晶相以外の結晶相を副相として含んでもよい。例えば、Ｒ５Ｔ１７結晶相以外のＲ－Ｔ結晶相を含んでもよい。Ｒ－Ｔ結晶相としては、例えば、ＲＴ２結晶相、ＲＴ３結晶相、Ｒ２Ｔ７結晶相、ＲＴ５結晶相、ＲＴ７結晶相、Ｒ２Ｔ１７結晶相、ＲＴ１２結晶相などが挙げられる。

【００１６】

本実施形態に係る希土類永久磁石がどのような結晶構造を含むかについては、Ｃｕ管球を用いたＸ線回折法（ＸＲＤ）を用いて確認することができる。そして、本実施形態に係る希土類永久磁石は、回折角度２θ（°）を横軸、検出強度を縦軸として作成したＸ線回折プロファイルにおいて、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°および４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内に検出強度のピークが存在する。

【００１７】
さらに、４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をα、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をβ、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°の範囲内で最も検出強度が高いピークの検出強度をγとして、０．３８＜α／β＜０．７０および０．４５＜γ／β＜０．７０である。
【００１８】
そして、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内で最も検出強度が高いピークが前記Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来するピークであることを特徴とする。
【００１９】
Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来するピークの回折角度と格子定数は希土類永久磁石の組成や製造方法などで制御することができる。本実施形態においては、適量のＮｄやＰｒをＳｍ５Ｆｅ１７のＳｍサイトに置換することにより、前記Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造を有する結晶粒子を主相とする希土類永久磁石が３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内に検出強度が高いピークを持ち、それにより磁気特性を向上させることができる。
【００２０】
また、本実施形態において４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内で最も検出強度が高いピークというのは、主にＲ２Ｔ１７型結晶構造に由来するピークである。そして、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°の範囲内で最も検出強度が高いピークというのは、主にＲＴ２型結晶構造および／またはＲＴ３型結晶構造に由来するピークである。
【００２１】
なお、本実施形態のＸ線回折法では、管電流、管電圧、測定ステップ幅および掃引速度は任意であり、適宜設定することができるが、ピークの回折角度を正確に測定するために、測定ステップ幅は例えば０．００１°～０．０１５°、掃引速度は例えば０．０１°／ｍｉｎ～２．００°／ｍｉｎとすることができる。
【００２２】
Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造を有する結晶粒子は結晶磁気異方性が比較的高い。そのため、主相の含有割合が高いほど磁気特性が向上すると考えられていた。逆に、副相は結晶磁気異方性が比較的低い。そのため、副相の含有割合が小さいほど良好な磁気特性が得られると考えられてきた。
【００２３】
これに対し、本実施形態に係る希土類永久磁石は０．３８＜α／β＜０．７０および０．４５＜γ／β＜０．７０であることを特徴とする。すなわち、主相の含有割合および副相の含有割合を好適に制御することで０．３８＜α／β＜０．７０および０．４５＜γ／β＜０．７０とする。本発明者らは、単純に主相の含有割合が多ければ多いほど好ましいのではなく、α／βおよびγ／βが上記の範囲内になる程度に副相が存在することがさらに好ましいことを見出した。主相の含有割合および副相の含有割合を制御する方法は任意である。例えば、希土類永久磁石の組成、および、後述する熱処理時の熱処理条件等を変化させることで主相の含有割合および副相の含有割合を制御することができる。α／β、および／または、γ／βが上記範囲よりも大きい場合には、低保磁力成分である副相の割合が大きくなり、保磁力が低下する傾向にある。α／β、および／または、γ／βが上記範囲よりも小さい場合には、希土類永久磁石内部において磁化反転を抑制するピニングサイトが減少し、保磁力が低下する傾向にある。
【００２４】
なお、「０．３８＜α／β＜０．７０」は、「（Ｒ２Ｔ１７結晶相の含有割合）／（Ｒ５Ｔ１７結晶相の含有割合）が０．３８超０．７０未満」であることを意味しない。結晶構造の種類によって検出強度が異なるため、および、複数種類の結晶構造由来のピークが重複して一つのピークになり得るためである。γ／βについても同様である。
【００２５】

本実施形態に係る希土類永久磁石はＲおよびＴを含む。ＲはＳｍを必須とし、ＰｒまたはＮｄを必須とする２種以上の希土類元素である。本実施形態に係る希土類永久磁石について、Ｒに占めるＳｍの割合は多い方が好ましく、希土類永久磁石全体におけるＲ全体に対するＳｍの含有割合は５０ａｔ％以上である。

【００２６】

また、ＲとしてＰｒまたはＮｄを必須とする。Ｐｒ$^{3+}$およびＮｄ$^{3+}$の有効磁気モーメントがＳｍ$^{3+}$の有効磁気モーメントよりも大きいため、ＰｒまたはＮｄを含有すると残留磁化が向上する傾向がある。さらに、ＰｒまたはＮｄは低保磁力成分である副相の生成を抑制する効果が得られる。ただし、Ｒに占めるＰｒおよびＮｄの合計含有割合が大きすぎるとＲ$_5$Ｔ$_{17}$結晶相の結晶磁気異方性が減少するとともに、低保磁力成分である副相が生成しやすくなり、保磁力ＨｃＪが低下しやすくなる。

【００２７】

したがって、Ｒ全体に対するＳｍの含有割合が５０ａｔ％以上９９ａｔ％以下であり、ＰｒおよびＮｄの合計含有割合が１ａｔ％以上５０ａｔ％以下である。Ｒ全体に対するＰｒおよびＮｄの合計含有割合の好ましい範囲は１０ａｔ％以上３５ａｔ％以下であり、Ｒの残部はＳｍであることが好ましい。また、本実施形態に係る希土類永久磁石の磁気特性に大きな影響を与えない範囲でＳｍ，ＰｒおよびＮｄ以外の希土類元素をＲとして含んでもよい。Ｓｍ，ＰｒおよびＮｄ以外の希土類元素の含有量は、例えば５ａｔ％以下である。

【００２８】

また、ＰｒおよびＮｄの合計含有割合でＮｄ$_5$Ｆｅ$_{17}$型結晶構造に由来するピークの回折角度が変化する。本実施形態ではＰｒおよびＮｄの合計含有割合が大きいほどＮｄ$_5$Ｆｅ$_{17}$型結晶構造に由来するピークの回折角度が小さくなる傾向にある。

【００２９】

本実施形態に係る希土類永久磁石におけるＲの含有割合は２０．０ａｔ％以上３７．１ａｔ％以下である。２０．３ａｔ％以上３７．０ａｔ％以下であってもよい。Ｒの含有割合が小さすぎる場合には、α／βが大きくなり過ぎ、保磁力が低下する。Ｒの含有割合が大きすぎる場合には、γ／βが大きくなり過ぎ、残留磁化が低下する。

【００３０】

本実施形態に係る希土類永久磁石におけるＴの含有割合は４７．９ａｔ％以上８０．０ａｔ％以下である。６３．０ａｔ％以上７９．７ａｔ％以下であってもよい。ＴはＦｅ単独またはＦｅおよびＣｏである。また、Ｔ全体に対するＣｏの含有割合は任意であるが、０ａｔ％以上２０ａｔ％以下としてもよい。Ｃｏの含有割合が小さいほど高保磁力となる傾向にある。また、Ｃｏの含有割合が大きいほど高磁化となる傾向にある。

【００３１】

本実施形態に係る希土類永久磁石はＣを含んでもよく、Ｃを含むことで保磁力ＨｃＪが向上する傾向にある。保磁力ＨｃＪが向上する理由は不明であるが、希土類永久磁石がＣを含むことで、結晶粒子間の粒界相にＲ－Ｔ－Ｍ－Ｃ相やＲ－Ｔ－Ｃ相のようなＲリッチ相が形成されやすくなると本発明者らは考えている。そして、Ｒ－Ｔ－Ｍ－Ｃ相やＲ－Ｔ－Ｃ相のようなＲリッチ相が非磁性相であり磁気分離効果が高いため、希土類永久磁石の保磁力ＨｃＪが向上すると本発明者らは考えている。本実施形態に係る希土類永久磁石がＣを含む場合には０ａｔ％超１５ａｔ％以下とすることが好ましい。０．１ａｔ％以上１５．０ａｔ％以下であってもよい。

【００３２】

本実施形態に係る希土類永久磁石は、上記のＲ，ＴおよびＣ以外の元素を実質的に含まないことが好ましい。Ｒ，ＴおよびＣ以外の元素を実質的に含まないとは、希土類永久磁石全体に対するＲ，ＴおよびＣ以外の元素の含有割合が３ａｔ％以下である場合を指す。その他の元素の種類としては、例えば、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｓｉ、Ｖ、Ａｇ、Ｇｅ、Ｃｕ、Ｚｎなどが挙げられる。また、Ｃ以外の侵入元素も含んでもよく、Ｎ、Ｈ、Ｂｅ、Ｐの１種以上からなる元素とする。

【００３３】

なお、本実施形態に係る希土類永久磁石全体の組成比の分析にはＩＣＰ質量分析法が用いられる。また、必要に応じて酸素気流中燃焼－赤外線吸収法を併用してもよい。

【００３４】

以下、本実施形態に係る希土類永久磁石の製造方法の好適な例について説明する。

【００３５】

希土類永久磁石の製造方法には、ブックモールド法、ストリップキャスト法、超急冷凝固法、蒸着法、ＨＤＤＲ法などがあるが、超急冷凝固法による製造方法の一例について説明する。

【００３６】

超急冷凝固法には、具体的には、単ロール法、双ロール法、遠心急冷法、ガスアトマイズ法等の種類が存在するが、単ロール法を用いることが好ましい。単ロール法では、合金溶湯をノズルから吐出して冷却ロール周面に衝突させることにより、合金溶湯を急速に冷却し、薄帯状または薄片状の急冷合金を得る。単ロール法は、他の超急冷凝固法に比べ、量産性が高く、急冷条件の再現性が良好である。

【００３７】

原料として、まず、所望の組成比を有する合金インゴットを準備する。原料合金は、ＲおよびＴなどを含む原料金属を不活性ガス、好ましくはＡｒ雰囲気中でアーク溶解等の溶解法により溶解させることで作製することができる。

【００３８】

上記方法で作製された合金インゴットから、超急冷凝固法により、急冷薄帯を作製する。超急冷凝固法としては、例えば上記の合金インゴットをスタンプミルなどにより小片化して小片を得て、得られた小片をＡｒ雰囲気中で高周波溶解して溶湯を得て、得られた溶湯を高速で回転している冷却ロール上に吐出して急冷凝固させるメルトスピン法を用いることができる。冷却ロールで急冷された溶湯は、薄帯状に急冷凝固された急冷薄帯になる。

【００３９】

なお、小片化する方法はスタンプミルに限定されない。高周波溶解時の雰囲気はＡｒ雰囲気に限定されない。冷却ロールの回転速度は任意である。例えば１０ｍ／ｓ以上１００ｍ／ｓ以下としてもよい。冷却ロールの材質は任意であり、例えば冷却ロールとして銅ロールを用いてもよい。

【００４０】

次に、得られた急冷薄帯を加熱することでＲ５Ｔ１７結晶相を生成させる。従来、Ｒ５Ｔ１７結晶相の含有割合を増加させ、副相の含有割合を減少させることが磁気特性の向上には好ましいと考えられていた。ここで、Ｒ５Ｔ１７結晶相は熱に対して不安定であると考えられてきた。好適な加熱速度で熱処理をしないとＲ５Ｔ１７結晶相が安定して生成しないと考えられていた。さらに、加熱後の保持時間が長いとＲ５Ｔ１７結晶相が熱分解するなどして副相が生成するようになるため好ましくないと考えられていた。以上より、好適な加熱速度に設定することが必要であり、かつ加熱後の保持時間はＲ５Ｔ１７結晶相が十分に生成される範囲内で短いほど好ましいと考えられていた。

【００４１】

これに対し、本発明者らは、Ｓｍの一部をＮｄおよび／またはＰｒに置換する場合には、加熱後の保持時間が長くてもＲ５Ｔ１７結晶相が安定化することを見出した。すなわち、上記の技術常識に反して、加熱後の保持時間が長いほどＲ５Ｔ１７結晶相の含有割合が増加する旨を見出した。本実施形態では、例えば加熱速度を０．０１℃／ｓ以上３０℃／ｓ以下としてもよい。また、加熱後の保持時間を１２時間以上１６８時間以下としてもよい。Ｐｒ、Ｎｄ置換により安定相化がされたため、加熱後の保持時間が長くとも副相の生成量は多くならない。

【００４２】

以上、本実施形態に係る希土類永久磁石の製造方法の一例について説明したが、希土類永久磁石の製造方法は任意である。

【００４３】
次に希土類焼結磁石である希土類永久磁石を製造する方法の一例について説明する。
【００４４】
上記の希土類永久磁石の製造方法に記載された合金インゴットと同様の合金インゴットを準備する。次に合金インゴットを加熱することでＲ５Ｔ１７結晶相を生成させる。この場合の加熱条件は上記の希土類永久磁石の製造方法に記載された急冷薄帯を加熱する場合の加熱条件と同一である。
【００４５】
合金インゴットを加熱して結晶化した後に合金インゴットを粉砕し、粒径数μｍ程度の微粉末を得る。粉砕は粗粉砕および微粉砕の２段階で行ってもよく、微粉砕のみの１段階で行ってもよい。
【００４６】
次に、得られた微粉末を所定の形状に成形して成形体を得る。成形時の圧力は任意である。例えば３０ＭＰａ以上１ＧＰａ以下である。また、結晶化により単磁区粒子が生成している場合には、磁場中成形を行うことで異方性磁石とすることも可能である。
【００４７】
次に、得られた成形体を焼結することで希土類焼結磁石を得ることができる。焼結時の雰囲気は任意である。例えばＡｒ雰囲気とすることができる。焼結温度は任意である。例えば５００℃以上８５０℃以下とすることができる。焼結時間は任意である。例えば１０分以上１０時間以下とすることができる。焼結後の冷却速度は任意である。例えば０．０１℃／ｓ以上３０℃／ｓ以下とすることができる。
【００４８】
以上、本実施形態に係る希土類焼結磁石の製造方法の一例について説明したが、希土類焼結磁石の製造方法は任意である。
【実施例】
【００４９】
以下、本発明の内容を実施例及び比較例を用いて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
【００５０】
（実験例１）
まず、Ｓｍ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｆｅおよび／またはＣの単体または合金からなる原料を準備した。得られる希土類永久磁石（急冷薄帯）の組成が下表１の組成となるように各原料を配合し、Ａｒ雰囲気中、アーク溶解することで合金インゴットを作製した。次にスタンプミルを用いて当該合金インゴットを小片化して小片を得た。次に当該小片を５０ｋＰａのＡｒ雰囲気で高周波溶解して溶湯を得た。次に当該溶湯から単ロール法にて急冷薄帯を得た。具体的には、当該溶湯を周速４０ｍ／ｓで回転させた冷却ロール（銅ロール）に吐出して急冷薄帯を得た。
【００５１】
次に、得られた急冷薄帯を下表１に示す昇温速度および保持時間で加熱した後、冷却した。
【００５２】
得られた急冷薄帯の磁気特性は、最大印加磁場±１００ｋＯｅのパルス励磁型Ｊ－Ｈカーブトレーサを用いて測定した。本実施例では残留磁化σｒが４０．１ｅｍｕ／ｇ以上である場合を良好とした。また、保磁力Ｈｃが３２．０ｋＯｅ以上である場合を良好とした。また、得られた急冷薄帯の組成が表１に示す組成であることをＩＣＰ質量分析法および必要に応じて酸素気流中燃焼－赤外線吸収法を併用して確認した。具体的には、酸素気流中燃焼－赤外線吸収法はＣ量の測定に用いた。
【００５３】
そして、得られた急冷薄帯を粉末状に乳鉢で粉砕し、ＸＲＤ測定を行った。具体的には、乳鉢で粉砕して得られた粉末を縦１８ｍｍ、横２０ｍｍ、深さ０．５ｍｍのガラス基板

のスリットに充填し、試料台に設置した。それから、Ｃｕ管球を用いたＸＲＤ測定を行い、Ｘ線回折プロファイルを作成した。測定装置としてはＲＩＧＡＫＵ製ＲＩＮＴ２０００を用いた。また、管電流３００ｍＡ、管電圧５０ｋＶ、測定ステップ幅０．０１°、掃引速度１°／ｍｉｎとした。回折角度２θ（°）を横軸、検出強度を縦軸として作成したＸ線回折プロファイルより、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°および４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内に検出強度のピークが存在するか否かを確認した。そして、α／βおよびγ／βを算出した。さらに、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来するピークの回折角度２θが３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内であるか否かを確認した。結果を表１に示す。なお、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内に検出強度のピークが存在しない比較例では、便宜上、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲外であってもＮｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来するピークの検出強度をβとした。

【００５４】

【表１】

表1

試料番号	実施例/比較例	希土類永久磁石組成						熱処理条件		α／β	γ／β	Nd5Fe17由来のピーク位置(°)	Hc (kOe)	σr (emu/g)
		Sm (at%)	Pr (at%)	Nd (at%)	Fe (at%)	C (at%)	(Pr+Nd)/R (原子数比)	昇温速度 ℃/s	保持時間 h	ピーク強度比	ピーク強度比			
試料1	比較例	24.1	*0.0*	*0.0*	75.9	0.0	0.00	0.5	1	0.45	0.50	*34.64*	44.2	*40.0*
試料2	比較例	24.1	*0.0*	*0.0*	75.9	0.0	0.00	5	48	*0.72*	*0.71*	*34.64*	*28.4*	*39.1*
試料3	実施例	23.9	0.4	0.0	75.7	0.0	0.02	5	48	0.49	0.51	34.63	43.1	40.1
試料4	実施例	21.8	2.4	0.0	75.8	0.0	0.10	5	48	0.50	0.52	34.59	42.9	42.7
試料5	比較例	21.8	2.4	0.0	75.8	0.0	0.10	5	6	*0.74*	0.69	34.59	*31.3*	43.2
試料6	実施例	18.7	5.3	0.0	76.0	0.0	0.22	5	48	0.50	0.52	34.54	41.6	43.7
試料7	実施例	18.7	5.3	0.0	76.0	0.0	0.22	5	12	0.68	0.63	34.54	33.5	43.9
試料8	比較例	18.7	5.3	0.0	76.0	0.0	0.22	5	6	*0.71*	0.65	34.54	*31.5*	43.9
試料9	比較例	18.7	5.3	0.0	76.0	0.0	0.22	0.5	1	*0.85*	0.61	34.54	*24.6*	42.5
試料Ⅰ	実施例	18.7	5.3	0.0	76.0	0.0	0.22	0.5	48	0.49	0.53	34.54	40.1	43.0
試料Ⅱ	比較例	18.7	5.3	0.0	76.0	0.0	0.22	5	384	*0.37*	*0.43*	35.53	*31.5*	44.5
試料10	実施例	16.5	7.8	0.0	75.7	0.0	0.32	5	48	0.47	0.52	34.49	37.6	44.5
試料11	比較例	16.5	7.8	0.0	75.7	0.0	0.32	5	6	*0.79*	0.58	34.49	*30.1*	46.2
試料12	実施例	14.0	9.5	0.0	76.5	0.0	0.40	5	48	0.51	0.54	34.45	34.2	47.2
試料13	実施例	12.3	12.0	0.0	75.7	0.0	0.49	5	48	0.52	0.69	34.40	33.0	49.6
試料14	比較例	11.9	12.3	0.0	75.8	0.0	0.51	5	48	*0.81*	0.69	34.38	*31.4*	50.2
試料15	実施例	23.5	0.0	0.8	75.7	0.0	0.03	5	48	0.49	0.59	34.63	43.2	40.2
試料16	実施例	18.8	0.0	5.3	75.9	0.0	0.22	5	48	0.49	0.61	34.56	40.2	44.1
試料17	実施例	16.7	0.0	7.7	75.6	0.0	0.32	5	48	0.48	0.62	34.52	36.9	45.0
試料18	比較例	16.7	0.0	7.7	75.6	0.0	0.32	5	6	0.68	*0.74*	34.52	*27.5*	46.5
試料19	実施例	13.9	0.0	9.6	76.5	0.0	0.41	5	48	0.45	0.64	34.51	33.2	47.5
試料20	実施例	12.2	0.0	11.9	75.9	0.0	0.49	5	48	0.50	0.69	34.49	32.0	49.7
試料21	比較例	11.8	0.0	12.5	75.7	0.0	0.51	5	48	0.69	*0.72*	34.47	*28.4*	50.4
試料22	比較例	*15.6*	*4.3*	*0.0*	80.1	0.0	0.22	5	48	*0.79*	0.51	34.54	*31.6*	48.5
試料23	実施例	15.9	4.4	0.0	79.7	0.0	0.22	5	48	0.68	0.50	34.54	32.3	47.9
試料24	実施例	29.0	8.0	0.0	63.0	0.0	0.22	5	48	0.52	0.69	34.54	41.6	40.5
試料25	比較例	*29.4*	*8.2*	*0.0*	62.4	0.0	0.22	5	48	0.52	*0.71*	34.54	40.2	*39.4*
試料26	実施例	18.6	5.2	0.0	76.1	0.1	0.22	5	48	0.49	0.46	34.54	41.7	43.6
試料27	実施例	17.5	4.7	0.0	72.9	4.9	0.21	5	48	0.48	0.48	34.51	44.5	42.8
試料28	実施例	15.4	5.0	0.0	64.8	14.8	0.25	5	48	0.39	0.46	34.48	34.2	40.3
試料29	実施例	15.1	4.9	0.0	65.0	15.0	0.25	5	48	0.39	0.46	34.53	32.0	40.1

【００５５】

表１より、α／βおよびγ／βが本願発明の範囲内であり、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の数値範囲内に存在する検出強度のピークがＮｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来する検出強度のピークである各実施例は良好な磁気特性が得られた。なお、各実施例では３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°および４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内に検出強度のピークが存在することも確認した。

【００５６】

これに対し、ＲがＳｍのみであり、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来する検出強度のピ

ークにおける回折角度２θが３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲外である試料１および試料２では、Ｎｄ$_5$Ｆｅ$_{17}$型結晶構造に由来する検出強度のピークが３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の数値範囲内に存在しなかった。その結果、残留磁化σｒが低下した。

【００５７】

さらに、昇温速度５℃／ｓ、保持時間４８時間である試料２はα／βおよびγ／βも高くなりすぎた。そして、昇温速度０．５℃／ｓ、保持時間１時間でありα／βおよびγ／βは本願発明の範囲内となっている試料１と比較して保磁力Ｈｃが特に低下した。

【００５８】

また、α／βが高すぎ、主にＲ$_2$Ｔ$_{17}$型結晶構造に由来すると考えられるピークの検出強度が相対的に高すぎる各比較例では保磁力Ｈｃが低下した。γ／βが高すぎ、主にＲＴ$_2$型結晶構造および／またはＲＴ$_3$型結晶構造に由来すると考えられるピークの検出強度が相対的に高すぎる各比較例では、保磁力Ｈｃまたは残留磁化σｒが低下した。

【００５９】

試料Iは試料９（比較例）と比較して保持時間が長い。低保磁力成分である副相が減少し、主相の割合が増加した。その結果、α／βおよびγ／βが好適な範囲内におさまり、保磁力が増加した。

【００６０】

試料IIは試料６（実施例）よりもさらに保持時間が長い。その結果、副相の割合がさらに減少し、α／βおよびγ／βが好適な範囲よりも小さくなり、保磁力が低下した。保磁力が低下した原因は、保持時間を長くしたことにより粗大粒が多くなることで磁化反転が起きやすくなるとともに、副相の割合が小さくなりすぎたことで磁化反転を抑制するピニングサイトが減少したためであると考えられる。

【００６１】

（実験例２）

実験例２では、希土類焼結磁石を作製し、評価した。

【００６２】

得られる希土類永久磁石（急冷薄帯）の組成が下表２の組成となるように各原料を配合し、Ａｒ雰囲気中、アーク溶解することで合金インゴットを作製した。次に、合金インゴットを下表２に示す熱処理条件で熱処理した。

【００６３】

次に、熱処理を施したインゴットを粗粉砕および微粉砕して平均粒径５μｍ程度の微粉末を得た。粗粉砕はスタンプミルで、微粉砕はジェットミルで行った。次に当該微粉末を磁場中にて１０ｍｍ×１５ｍｍ×１２ｍｍの直方体形状に成形した後に焼結保持温度８００℃、焼結保持時間１時間、焼結後の冷却速度５℃／ｍｉｎで焼結および結晶化して希土類焼結磁石を得た。

【００６４】

次に、得られた希土類焼結磁石の磁気特性を測定した。磁気特性は最大印加磁場±１００ｋＯｅのパルス励磁型Ｊ－Ｈカーブトレーサを用いて測定した。また、得られた希土類焼結磁石の組成が表１に示す組成であることをＩＣＰ質量分析法で確認した。

【００６５】

そして、得られた希土類焼結磁石を粉末状に乳鉢で粉砕し、ＸＲＤ測定を行った。具体的には、乳鉢で粉砕して得られた粉末を縦１８ｍｍ、横２０ｍｍ、深さ０．５ｍｍのガラス基板のスリットに充填し、試料台に設置した。それから、Ｃｕ管球を用いたＸＲＤ測定を行い、Ｘ線回折プロファイルを作成した。測定装置としてはＲＩＧＡＫＵ製ＲＩＮＴ２０００を用いた。また、管電流３００ｍＡ、管電圧５０ｋＶ、測定ステップ幅０．０１°、掃引速度１°／ｍｉｎとした。回折角度２θ（°）を横軸、検出強度を縦軸として作成したＸ線回折プロファイルより、３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°、３８．７０°＜２θ（°）＜４１．２０°および４１．６０°＜２θ（°）＜４２．８０°の範囲内に検出強度のピークが存在するか否かを確認した。そして、α／βおよびγ／βを算出し

た。さらに、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来するピークの回折角度２θが３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内であるか否かを確認した。結果を表２に示す。

【００６６】

【表２】

表2

試料番号	実施例/比較例	希土類焼結磁石組成						熱処理条件		α／β	γ／β	Nd5Fe17由来のピーク位置(°)	Hc (kOe)	σr (emu/g)
		Sm (at%)	Pr (at%)	Nd (at%)	Fe (at%)	C (at%)	(Pr+Nd)/R (原子数比)	昇温速度 ℃/s	保持時間 h	ピーク強度比	ピーク強度比			
試料30	実施例	18.7	5.3	0.0	76.0	0.0	0.22	5	48	0.49	0.50	34.53	40.5	81.1

【００６７】

表２より、合金インゴットを加熱して結晶化させてから粉砕、成形および焼結して得られた希土類焼結磁石もα／βおよびγ／βが所定の数値範囲内であり、Ｎｄ５Ｆｅ１７型結晶構造に由来する検出強度のピークにおける回折角度２θが３４．３８°＜２θ（°）＜３４．６４°の範囲内にあれば良好な磁気特性が得られた。

フロントページの続き

(56)参考文献　　特開２００５－１９１４２６（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１３３４９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｆ　１／０５５
Ｃ２２Ｃ　３８／００
Ｂ２２Ｆ　３／００
Ｃ２２Ｃ　１９／０７