

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7607638号
(P7607638)

(45)発行日 令和6年12月27日(2024.12.27)

(24)登録日 令和6年12月19日(2024.12.19)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 F 1/055(2006.01)	H 0 1 F	1/055	1 7 0	
B 2 2 F 1/00 (2022.01)	B 2 2 F	1/00		Y
B 2 2 F 3/00 (2021.01)	B 2 2 F	3/00		F
B 2 2 F 3/02 (2006.01)	B 2 2 F	3/02		R
B 2 2 F 3/24 (2006.01)	B 2 2 F	3/24		B
請求項の数 12 (全21頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2022-510029(P2022-510029)	(73)特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(86)(22)出願日	令和3年3月18日(2021.3.18)	(74)代理人	100207756 弁理士 田口 昌浩
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/011008	(72)発明者	野村 忠雄 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
(87)国際公開番号	WO2021/193334	(72)発明者	大塚 一輝 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
(87)国際公開日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(72)発明者	鎌田 真之 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
審査請求日	令和4年7月29日(2022.7.29)	合議体	
審判番号	不服2023-18436(P2023-18436/J1)		
審判請求日	令和5年10月31日(2023.10.31)		
(31)優先権主張番号	特願2020-55766(P2020-55766)		
(32)優先日	令和2年3月26日(2020.3.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 異方性希土類焼結磁石及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成が式 $(R_{1-a}Zr_a)_x(Fe_{1-b}Co_b)_{100-x-y}(M^1_{1-c}M^2_c)_y$ (RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuより選ばれる1種以上の元素とSmとを組み合わせたものであり、M¹はV、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、Siからなる群より選ばれる1種以上の元素、M²はTi、Nb、Mo、Hf、Ta、Wからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、x、y、a、b、cは各々、7 ≤ x ≤ 15原子%、4 ≤ y ≤ 20原子%、0 ≤ a ≤ 0.2、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.9)で表される異方性希土類焼結磁石であって、ThMn₁₂型結晶の化合物からなる主相を80体積%以上含み、Rリッチ相及びR(Fe, Co)₂相を粒界部に含み、前記主相の平均結晶粒径が1 μm以上であり、隣接する主相粒の間に二粒子間粒界相が形成されており、前記主相粒の内部におけるSm/R比が、前記Rリッチ相及び前記R(Fe, Co)₂相のSm/R比より低いことを特徴とする異方性希土類焼結磁石。

【請求項2】

前記二粒子間粒界相が、Rを20原子%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の異方性希土類焼結磁石。

【請求項3】

前記二粒子間粒界相が、厚み0.5 nm以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の異方性希土類焼結磁石。

【請求項 4】

前記 R リッチ相及び前記 R (Fe , Co)₂相を、合計で 1 体積 % 以上含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の異方性希土類焼結磁石。

【請求項 5】

前記主相粒の内部における S m / R 比が、主相粒の外殻部における S m / R 比より低いことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の異方性希土類焼結磁石。

【請求項 6】

前記主相粒の内部に S m を含まないことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の異方性希土類焼結磁石。

【請求項 7】

室温で 5 k O e 以上の保磁力を示し、保磁力の温度係数が - 0 . 5 % / K 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の異方性希土類焼結磁石。

10

【請求項 8】

T h M n₁₂型結晶の化合物相を含む合金を粉砕し、磁場印加中で圧粉成形して成形体とした後、800 以上 1400 以下の温度で焼結することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 9】

T h M n₁₂型結晶の化合物相を含む合金と、それより R 組成比及び S m / R 比が高い合金を粉砕、混合し、磁場印加中で圧粉成形して成形体とすることを特徴とする請求項 8 に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

20

【請求項 10】

T h M n₁₂型結晶の化合物相を主相とする焼結体に S m を含む材料を接触させて、600 以上焼結温度以下の温度で熱処理を施して S m を焼結体内部に拡散させることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 11】

焼結体に接触させる S m を含む材料が、S m 金属、S m 含有合金、S m を含む化合物、及び S m を含む蒸気から選ばれる 1 種以上であり、またその形態が、粉末、薄膜、薄帯、箔、及び気体から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 10 に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 12】

前記焼結体に 300 ~ 900 の温度で熱処理を施すことを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、T h M n₁₂型結晶の化合物を主相とする異方性希土類焼結磁石及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類磁石、特に N d - F e - B 焼結磁石は、自動車の電動化や 産業用モータの高性能化・省電力化などを背景に、今後ますます需要が高まり生産量がさらに増加すると予想されている。一方で、将来的に希土類原料の需給バランスが崩れるリスクが懸念されるため、近年、希土類磁石における省レアアース化の研究が注目されるようになってきた。中でも T h M n₁₂型結晶構造の化合物は、R₂F e₁₄B 化合物よりレアアース含有率が少なく、磁気特性も良好であることから、次世代の磁石材料として盛んに研究が行われている。

40

【0003】

例えば、特許文献 1 では T h M n₁₂型正方晶構造を有する硬磁性相と非磁性相とを含む合金からなる永久磁石が報告されている。ここでは、主に希土類元素 - F e からなる金属間化合物に C u、S i、M g、S n、P b 及び I n から選ばれる少なくとも 1 種の元素

50

を添加することで、主相に比べて融点が低くかつ非磁性である相を析出させることが示されている。

【0004】

また、特許文献2では、主相及び粒界相を有し、主相が ThMn_{12} 型結晶構造を有するR-T化合物（RはLaを必須とする1種以上の希土類元素、TはFe、又はFe及びCo、又はその一部をM（Ti、V、Cr、Mo、W、Zr、Hf、Nb、Ta、Al、Si、Cu、Zn、Ga及びGeから選択される1種以上）で置換した元素）であり、粒界相は立方晶系の結晶構造で、La組成比が20at%以上のLaリッチ相を断面積比で20%以上有する希土類永久磁石が報告されている。粒界部に非磁性の立方晶系Laリッチ相を含むことで、主相間の磁気的な分離効果と、粒界相と主相との界面歪み低減効果が得られるとされている。

10

【0005】

特許文献3では、 ThMn_{12} 型の結晶構造を有する主相と、 $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$ 系相、 SmCo_5 系相、 Sm_2O_3 系相、及び Sm_7Cu_3 系相のいずれかを含む副相を有し、副相の体積分率が2.3~9.5%である希土類磁石について報告されている。これら副相のうち、 $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$ 系相及び SmCo_5 系相は、主相よりも高い磁気異方性を示す磁性相であり、主相の結晶粒それぞれを隔離するとともに、主相内の磁壁の移動を防止することで、磁石の磁化及び保磁力が向上している。一方、 Sm_2O_3 系相及び Sm_7Cu_3 系相は非磁性相であり、主相の結晶粒それぞれを隔離することによって、主相の磁化反転が周囲に伝搬するのを防止して、磁石の磁化及び保磁力が向上しているとされている。また、 Sm_7Cu_3 系相は非平衡相であることが記載されている。

20

【0006】

特許文献4では、主相及び1種以上の副相を有し、合金全体の組成が $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_{w-z}\text{Ti}_z\text{Cu}$ （Rは希土類元素の少なくとも1種、 $8-w-13, 0.42-z < 0.70, 0.40-0.70$ ）を満足する希土類磁石用合金が報告されている。また、副相は主に副相全体の50mol%以上がCu組成の結晶相であること、副相の結晶構造は KHg_2 型であることも記載されている。

【0007】

特許文献5では、 $\text{R}_x\text{Fe}_{100-x-y}(\text{V}_{1-a}\text{Si}_a)_y$ （RはYを含む希土類元素の1種または2種以上、 $x=5.5\sim 18$ 原子%、 $y=8\sim 20$ 原子%、 $a=0.05\sim 0.7$ ）で、主相が ThMn_{12} 型体心正方晶構造を有する希土類永久磁石について報告されている。この組成合金は主相と希土類リッチ相からなり、 RFe_2 相を含まないことが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2001-189206号公報

【文献】国際公開第2017/164312号

【文献】特開2017-112300号公報

【文献】特開2019-044259号公報

40

【文献】特開平06-231920号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述したように、 ThMn_{12} 型化合物を主相とする磁石において良好な磁気特性を得るためには、Nd-Fe-B系磁石と同じように主相と粒界相からなる組織とすることが提示されており、粒界相としてLa-rich相（特許文献2）やR-Cu相（特許文献1、4）などの非磁性相が検討されている。しかし実際には、これらの相は粒界三重点などに偏析して二粒子間粒界相を形成し難く、主相粒表面が粒界相によって被覆された組織とするのが難しい問題があった。

50

【0010】

また、特許文献3では、高い磁気異方性を示す磁性相である Sm_5Fe_{17} 系相や $SmCo_5$ 系相によって主相粒の表面を包囲して、この相で磁壁をピンングすることで保磁力を向上させている。しかし、 $ThMn_{12}$ 型化合物の結晶粒表面が Sm_5Fe_{17} 系相や $SmCo_5$ 系相で包囲された組織形態を実現するのは難しい。

【0011】

一方、特許文献5では、 $ThMn_{12}$ 主相とRリッチ相からなる合金が提示されている。しかし実際にはR-Fe-V-Si四元系で2相のみが形成される組成範囲は極めて限定されるため、この組織を再現性良く作製するのは難しい。

【0012】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、良好な磁気特性を有する $ThMn_{12}$ 型結晶の化合物を主相とする異方性希土類焼結磁石を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、 $ThMn_{12}$ 型結晶の化合物を主相とする異方性希土類焼結磁石において、隣接する主相粒の間に二粒子間粒界相が形成されたときに高い保磁力を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0014】

従って、本発明は、下記の異方性希土類焼結磁石及びその製造方法を提供する。

(1) 組成が式 $(R_{1-a}Zr_a)_x(Fe_{1-b}Co_b)_{100-x-y}(M^1_{1-c}M^2_c)_y$ (Rは希土類元素から選ばれる1種以上でSmを必須とし、 M^1 はV、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、Siからなる群より選ばれる1種以上の元素、 M^2 はTi、Nb、Mo、Hf、Ta、Wからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、x、y、a、b、cは各々、 $7 \leq x \leq 15$ 原子%、 $4 \leq y \leq 20$ 原子%、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$)で表される異方性希土類焼結磁石であって、 $ThMn_{12}$ 型結晶の化合物からなる主相を80体積%以上含み、前記主相の平均結晶粒径が $1 \mu m$ 以上であり、隣接する主相粒の間に二粒子間粒界相が形成されていることを特徴とする異方性希土類焼結磁石。

(2) 前記二粒子間粒界相が、Rを20原子%以上含有することを特徴とする(1)に記載の異方性希土類焼結磁石。

(3) 前記二粒子間粒界相が、厚み $0.5 nm$ 以上であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の異方性希土類焼結磁石。

(4) Rリッチ相を粒界部に含むことを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の異方性希土類焼結磁石。

(5) $R(Fe, Co)_2$ 相を粒界部に含むことを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の異方性希土類焼結磁石。

(6) 前記Rリッチ相及び前記 $R(Fe, Co)_2$ 相を、合計で1体積%以上含むことを特徴とする(4)又は(5)に記載の異方性希土類焼結磁石。

(7) 前記主相粒の内部におけるSm/R比が、前記Rリッチ相及び前記 $R(Fe, Co)_2$ 相のSm/R比より低いことを特徴とする(4)~(6)のいずれかに記載の異方性希土類焼結磁石。

(8) 前記主相粒の内部におけるSm/R比が、主相粒の外殻部におけるSm/R比より低いことを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載の異方性希土類焼結磁石。

(9) 前記主相粒の内部にSmを含まないことを特徴とする(7)又は(8)に記載の異方性希土類焼結磁石。

(10) 室温で $5 kOe$ 以上の保磁力を示し、保磁力の温度係数が $-0.5 \% / K$ 以上であることを特徴とする(1)~(9)のいずれかに記載の異方性希土類焼結磁石。

(11) $ThMn_{12}$ 型結晶の化合物相を含む合金を粉碎し、磁場印加中で圧粉成形して成形体とした後、 800 以上 1400 以下の温度で焼結することを特徴とする(1)~(10)のいずれかに記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

10

20

30

40

50

(12) ThMn_{12} 型結晶の化合物相を含む合金と、それより R 組成比及び Sm / R 比が高い合金を粉碎、混合し、磁場印加中で圧粉成形して成形体とすることを特徴とする (11) に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

(13) ThMn_{12} 型結晶の化合物相を主相とする焼結体に Sm を含む材料を接触させて、600 以上焼結温度以下の温度で熱処理を施して Sm を焼結体内部に拡散させることを特徴とする (11) 又は (12) に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

(14) 焼結体に接触させる Sm を含む材料が、Sm 金属、Sm 含有合金、Sm を含む化合物、及び Sm を含む蒸気から選ばれる 1 種以上であり、またその形態が、粉末、薄膜、薄帯、箔、及び気体から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする (13) に記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

10

(15) 前記焼結体に 300 ~ 900 の温度で熱処理を施すことを特徴とする (11) ~ (14) のいずれかに記載の異方性希土類焼結磁石の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、 ThMn_{12} 型結晶の化合物を主相とする異方性希土類焼結磁石において、良好な磁気特性を示す異方性希土類焼結磁石を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1の焼結磁石をSTEMで観察した組織のHAADF画像である。

【図2】実施例1の焼結磁石をSTEMで観察した組織の別箇所におけるHAADF画像である。

20

【図3】比較例1の焼結磁石をSTEMで観察した組織のHAADF画像である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明の異方性希土類焼結磁石は、組成が下式

$$(R_{1-a}Zr_a)_x(Fe_{1-b}Co_b)_{100-x-y}(M^1_{1-c}M^2_c)_y$$

で表され、 ThMn_{12} 型結晶の化合物が主相であり、 ThMn_{12} 型結晶の化合物からなる主相を 80 体積% 以上含み、主相の平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する主相粒の間に二粒子間粒界相が形成されている異方性焼結磁石である。なお、 x 、 y 、 a 、 b 、 c は各々、 $7 \leq x \leq 15$ 原子%、 $4 \leq y \leq 20$ 原子%、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ である。このように、組成範囲が広いため、本発明の異方性希土類焼結磁石を再現性良く作製することが容易である。

30

まず各成分について以下に説明する。

【0018】

R は希土類元素から選ばれる 1 種以上の元素であり、Sm を必須とする。具体的には、R は Sm を必須とし、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu より選ばれる 1 種以上の元素と Sm とを組み合わせたものであってもよい。R は主相である ThMn_{12} 型結晶構造の化合物を形成するのに必要な元素である。R の含有量は 7 原子% 以上 15 原子% 以下とする。8 原子% 以上 12 原子% 以下であれば、より好ましい。7 原子% 未満では -Fe 相が析出して焼結し難しく、一方、15 原子% を超えると ThMn_{12} 型化合物相の体積比が低下して良好な磁気特性が得られない。 ThMn_{12} 型化合物は R が Sm のとき特に高い異方性磁界 H_A を示すので、本発明の異方性希土類焼結磁石は Sm を必須とする。主相粒の内部と外殻部において Sm 濃度に差がない場合、R に含まれる Sm は原子比で R の 5% 以上であることが好ましく、10% 以上であればさらに好ましく、20% 以上が特に好ましい。Sm 比がこのような範囲であることで、 H_A の増大効果が十分となり高い保磁力が得られる。

40

【0019】

一方、Sm は Y、La、Ce、Pr、Nd などと比べて産出量が少なく資源的な制約があるので、できるだけ Sm を有効に利用することが好ましい。そのため主相粒の外殻部に

50

Smが濃化した組織形態として、より少ないSm含有量で高い保磁力を得てもよい。このように主相粒の内部と外殻部でSm濃度が異なる組織を有する場合は、Rに含まれるSmが原子比でRの0.1原子%以上50原子%以下であることが好ましい。0.2原子%以上40原子%以下であればさらに好ましく、0.5原子%以上30原子%以下が特に好ましい。Rが、Y、La、Ce、Pr、Ndより選ばれる1種以上の元素とSmの組み合わせであれば、より好ましい。

【0020】

Zrは、 ThMn_{12} 型化合物のRを置換して相安定性を高める効果をもたらす。Rを置換するZrは、原子比でRの20%以下とする。20%を超えると ThMn_{12} 型化合物の H_A が低下して高い保磁力が得られにくい。

10

【0021】

ThMn_{12} 型結晶構造が安定して存在するためには、構成元素としてR、Feとともに第3元素Mが必要であることが知られている。本発明の異方性希土類焼結磁石において、 M^1 はV、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Al及びSiからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、この第3元素としての役割を担っている。 M^1 は、同じく第3元素として作用する後述する M^2 に比べて、FeよりもRと化合物を形成しやすいか、またはFe、Rどちらとも結合しにくい傾向を示す元素である。本発明の異方性希土類焼結磁石における特徴の一つは、磁石組織中において、主相である ThMn_{12} 型化合物とともに、粒界部にRリッチ相及び $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相が存在する点にあるが、第3元素として M^1 元素を選択することで、これら3つの相が安定して共存する組織が得られやすくなる。 M^1 と M^2 を合わせてMと表記すると、 M^1 は原子比でMの少なくとも10%以上を占めるものとする。30%以上であればより好ましく、50%以上であればさらに好ましい。 M^1 が10%未満では、上記3相のうちRリッチ相が安定して形成されない。また、 M^1 と M^2 の合計であるMは、4原子%以上20原子%以下とする。Mが4原子%未満では ThMn_{12} 型化合物の主相が十分に形成されず、20原子%を超えると異相の形成量が増大して良好な磁石特性を示さない。

20

なお、Rリッチ相は主相よりも希土類元素の濃度が高い相である。また、 $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相は MgCu_2 構造を有し、ラーベス(Laves)相と呼ばれる化合物相である。

【0022】

M^2 はTi、Nb、Mo、Hf、Ta及びWより選ばれる1種以上の元素である。 M^2 も ThMn_{12} 型結晶構造を安定化させる効果を有するが、過剰に含まれると、 M^2C 相などのカーバイドや MgZn_2 型化合物である $(\text{Fe}, \text{Co})_2M^2$ 相が主相内や粒界部に析出する。特に $(\text{Fe}, \text{Co})_2M^2$ 相は、例えば Fe_2Ti 相のように、化学量論組成よりFeリッチな組成となつてフェロ磁性を示す場合があり、焼結磁石の磁気特性に悪影響を与える。また第3元素として M^1 を含まず M^2 のみ選択した場合は、Rリッチ相が安定して形成されにくい。そのため M^2 を含む組成の場合、その含有量は原子比で少なくともMの90%以下とする。

30

【0023】

本発明の異方性希土類焼結磁石は、Sm、 M^1 とともにFeを必須の構成元素とする。さらにCoでFeの一部を置換しても良い。Coによる置換は、主相である ThMn_{12} 型化合物のキュリー温度 T_c を高め、飽和磁化 M_s を増大させる効果がある。Coの置換率は原子比で50%以下とする。置換率が50%を超えると M_s は逆に低下する。Fe及びCoの割合は、R、Zr、 M^1 及び M^2 の残部とする。ただしこの他に、原材料から取り込まれたり、製造工程で混入したりする不可避不純物、具体的にはH、B、C、N、O、F、P、S、Mg、Cl、Caなどを合計で3重量%まで含有してもよい。

40

【0024】

次に、本発明の異方性希土類焼結磁石を構成する相について説明する。

本発明の異方性希土類焼結磁石における主相は、 ThMn_{12} 型結晶構造の $R(\text{Fe}, \text{Co}, M)_2$ 化合物からなる。焼結磁石を作製する工程で不可避免的に混入するC、N、Oなどの元素は、主相に含まれないことが好ましい。ただし、EPM A (電子線マイクロ

50

アナライザ)を用いた組成分析で、測定ばらつき、観察試料の調整方法や他元素の検出信号の影響などによりC、N、O元素が検出される場合、主相の H_A を良好に得る観点から、その上限は各々1原子%までが好ましい。主相の平均結晶粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であればさらに好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。平均結晶粒径をこのような範囲とすることで、結晶粒の配向度の低下による残留磁束密度 B_r の減少や、保磁力 H_{cJ} の低下を抑制できる。主相の体積率は、良好な B_r や H_{cJ} を得る観点から、磁石全体に対して80体積%以上であり、80体積%以上99体積%未満が好ましく、90体積%以上95体積%以下であればさらに好ましい。

なお、主相の平均結晶粒径は以下のようにして測定した値である。

焼結磁石の断面を鏡面になるまで研磨した後、エッチング液(硝酸+塩酸+グリセリンの混合液など)に浸漬して粒界相を選択的に除去し、この断面の任意の10箇所以上についてレーザー顕微鏡で観察を行った。得られた観察像から画像解析により各粒子の断面積を算出し、これらを円とみなした時の平均直径を平均結晶粒径とした。

また、主相の体積率は以下のようにして測定した値である。

EPMAを用いて異方性希土類焼結磁石の組織観察と各相の組成分析を行い、主相、Rリッチ相及び $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相を確認した。そして、各相の体積率は、反射電子像の画像における面積比に等しいものとして算出した。

【0025】

S_m を有効に利用するために、主相粒の外殻部に S_m が濃化し、主相粒内部の S_m 濃度はそれより低い粒が存在する組織としてもよい。その場合、高 S_m 外殻部の厚みは特に限定されないものの、主相粒外殻部で逆磁区の核生成を抑制する効果を十分に得る観点、焼結体全体の S_m 含有量が多くなることで S_m の削減効果が十分に得られなくなることを抑制する観点から、 $1\ \text{nm} \sim 2\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $2\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ であれば特に好ましい。このような形態は、Rリッチ相や $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相における S_m/R 比(Rに対する S_m の原子比率)を主相粒内部の S_m/R 比より高めることで生じる。主相粒の内部に S_m を含まない組織であれば、より好ましい。また S_m 濃度分布が均一である主相粒が一部含まれても良い。

【0026】

Rリッチ相及び $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相は、磁石組織の粒界部に形成される。粒界部には二粒子間粒界相に加えて粒界三重点なども含まれる。ここで、Rリッチ相はRを40原子%以上含有する相とする。本発明者らは、 M^1 元素を含んだ上記の組成としたときに、主相、 $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相、及びRリッチ相の3つの相を含む磁石が得られやすいことを見出した。たとえば M^1 元素を含まない $S_m\text{-Fe-Ti}$ 三元系の焼結磁石では、 $S_m(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$ 主相と $S_m\text{Fe}_2$ 、 Fe_2Ti の3相(ただし酸化物などを除く)が平衡する組成領域が存在するが、 $S_m(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$ 主相と S_m リッチ相は400以下の低温で平衡し難いため、 S_m リッチ相が安定相として形成されない。これに対し、 M^1 元素の1つであるVを用いた $S_m\text{-Fe-V}$ 三元系の場合、 Fe-V 二元系化合物は形成されず、代わりに高 S_m 濃度の S_m リッチ相が形成されて、 $S_m(\text{Fe}, \text{V})_{12}$ 、 $S_m\text{Fe}_2$ と S_m リッチ相の3つの相が存在する磁石を得ることができる。また、 M^1 、 M^2 の両方が含まれる $S_m\text{-Fe-V-Ti}$ 四元系では、 $S_m(\text{Fe}, \text{V}, \text{Ti})_{12}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{V}, \text{Ti})$ 、 $S_m\text{Fe}_2$ と S_m リッチ相の4相が安定に存在し得る。本発明の異方性希土類焼結磁石では、こうした知見に基づき、粒界部にRリッチ相及び $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相を形成するために、所定量の M^1 元素を含む組成が選択される。

【0027】

Rリッチ相と $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相は、主として4つの効果をもたらす。第1の効果は、焼結を促進させる作用である。焼結温度ではRリッチ相も $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相も溶解して液相となるため、液相焼結が進行し、これらの相を含まない場合の固相焼結に比べて速やかに焼結が完了する。またRリッチ相と $R(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相が共存することで、液相生成温度はどちらか一方の相のみの場合より降下する傾向を示し、液相焼結がより速や

10

20

30

40

50

かに進行する。

【0028】

第2の効果は、主相粒表面のクリーニングである。本発明の異方性希土類焼結磁石は核発生型の保磁力機構を有するため、逆磁区の核生成が生じにくくなるように、主相粒表面が平滑であることが望ましい。Rリッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相は、焼結工程、もしくはその後の時効工程において、 $ThMn_{12}$ 型化合物結晶粒の表面を平滑化する役割を果たしており、このクリーニング効果によって保磁力低減の要因となる逆磁区の核生成が抑制される。特に $R(Fe, Co)_2$ 相は、Rが40原子%未満の他相、例えば、 RM_3 、 RM_2 、 $R(Fe, Co)M$ や $R(Fe, Co)_2M_2$ などの化合物相と比べて $ThMn_{12}$ 相に対する濡れ性が比較的高く、主相粒の表面を被覆しやすいためクリーニング効果が大きい。

10

【0029】

第3の効果は、二粒子間粒界相の形成である。組織中にRリッチ相を含有する磁石では、最適な焼結処理、もしくは時効処理を行うことで、隣接する $ThMn_{12}$ 型化合物主相粒の間に、主相よりRを多く含有する二粒子間粒界相が形成される。これにより主相粒間の磁氣的相互作用が弱まり、焼結磁石は高い保磁力を示すようになる。しかし、 $ThMn_{12}$ 型化合物主相とRリッチ相の2相のみ平衡する組成領域は極めて限定的であるため、組成ばらつきを考慮すると、このような磁石を安定して製造することは難しい。 $ThMn_{12}$ 型化合物主相、Rリッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相の3相を含む磁石とすることで、主相粒表面が二粒子間粒界相によって被覆された組織を安定的に形成することができる。またRリッチ相が存在しない磁石では、二粒子間粒界相が形成されにくい、もしくは二粒子間粒界相が主相粒の表面を被覆することが難しいため、十分な保磁力を示す磁石が得られにくい。

20

【0030】

第4の効果は、粒界部のSm濃度を高めることである。主相粒の内部と外殻部でSm濃度が異なる組織とするために、製造方法として粒界拡散法を適用する場合、粒界部に存在するRリッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相は拡散処理時に液相となり、焼結体上に設置されたSmを内部へ拡散浸透させる役割を担う。そのため、Rリッチ相または $R(Fe, Co)_2$ 相のうち少なくともどちらかにおけるSm/R比は、主相粒内部のSm/R比より高くなる。また製造方法として二合金法を適用した場合、 $ThMn_{12}$ 型化合物相を主体とする合金と、それよりR組成比及びSm/R比が高い合金を用いることで、焼結体のRリッチ相または $R(Fe, Co)_2$ 相のうち少なくともどちらかにおけるSm/R比は、主相粒内部のSm/R比より高くなる。Rリッチ相や $R(Fe, Co)_2$ 相にSmが濃化することで、これらの粒界相と接する主相粒外殻部のSm濃度も増加し、 H_A が向上して焼結磁石の保磁力が増大する。

30

【0031】

Rリッチ相は、上記の通り、Rを少なくとも40原子%以上含有するものとする。Rが40原子%未満では、主相との濡れ性が十分でないため上述の効果が得られにくい。Rを50原子%以上含有するとさらに好ましく、60原子%以上含有すれば特に好ましい。Rリッチ相は上述のSm相のようなRメタル相でも良いし、アモルファス相や $R_3(Fe, Co, M)$ 、 $R_2(Fe, Co, M)$ 、 $R_5(Fe, Co, M)_3$ 、 $R(Fe, Co, M)$ のように高R組成で低融点の金属間化合物であっても良い。またFe、Co、M元素や、H、B、C、N、O、F、P、S、Mg、Cl、Caなどの不純物元素を、合計で60原子%まで含んで良い。

40

【0032】

一方、 $R(Fe, Co)_2$ 相は $MgCu_2$ 型結晶のラーベス(Laves)化合物であるが、EPMANなどをを用いて組成分析した場合、測定ばらつきなどを考慮して、Rを20原子%以上40原子%未満含有するものとする。また、M元素によりFe、Coの一部が置換されても良い。ただし、Mの置換量は $MgCu_2$ 型結晶構造が保持される範囲内とする。

50

【0033】

本発明の異方性希土類焼結磁石における $R(Fe, Co)_2$ 相は磁性相である。ここでいう磁性相とは、フェロ磁性もしくはフェリ磁性を示し、キュリー温度 T_c が室温(23)以上である相とする。 RFe_2 は $CeFe_2$ を除いて T_c が室温以上であり、 $CeFe_2$ も R の10%以上が他の元素で置換されれば T_c は室温以上になる。一方、 RCO_2 は $GdCO_2$ を除いて T_c が室温以下、もしくは常磁性相だが、本発明の異方性希土類焼結磁石では Co による Fe の置換原子比率が0.5以下なので、ほとんどの場合 $R(Fe, Co)_2$ 相は磁性相となる。一般に、組織中に含まれる軟磁性相は磁気特性に悪影響を及ぼすことが多いが、本発明の異方性希土類焼結磁石では $R(Fe, Co)_2$ 相による主相粒表面のクリーニング効果や二粒子間粒界相を形成する効果の方が大きく、磁性相であっても保磁力増大に寄与すると考えられる。

10

【0034】

R リッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相の形成量は、合わせて1体積%以上であることが好ましく、1体積%以上20体積%未満とすることがより好ましい。また、1.5体積%以上15体積%未満がさらに好ましく、2体積%以上10体積%未満の範囲がよりさらに好ましい。このような範囲とすることで、主相粒と接する面積が確保され、 H_c 増大の効果が得られやすい。また、 B_r の低下も抑えられ、所望の磁気特性が得られやすい。

【0035】

本発明の異方性希土類焼結磁石では、上述の通り、粒界部に R リッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相が存在するとともに、 $ThMn_{12}$ 型化合物からなる主相粒が隣接する粒子間に二粒子間粒界相が形成される。主相粒の表面が二粒子間粒界相によって被覆されることで、主相粒間の磁氣的相互作用が弱まり、高い保磁力を示すようになる。

20

【0036】

上記二粒子間粒界相は、原子配列の乱れたアモルファス状であっても良いし、原子配列に規則性を有していても良い。また、粒界三重点に存在する R リッチ相や $R(Fe, Co)_2$ 相と同じ相でも良い。 $STEM$ (走査透過電子顕微鏡)などの装置を用いて二粒子間粒界相を観察した場合、その組成は R を20原子%以上含むことが好ましい。このような範囲とすることで、主相粒間の磁氣的結合を十分に低減でき、高い保磁力が得られやすい。また、二粒子間粒界相の厚さは0.5nm以上とすることが好ましい。これにより、主相粒間の磁気分断効果を確保しやすく、十分な保磁力向上効果が得られる。さらに、その厚さは1 μ m以下であることが好ましく、0.5 μ m以下がより好ましく、100nm以下がさらに好ましい。このような範囲であれば、主相粒の体積比率減少に伴う磁気特性低下の影響が保磁力増大の効果よりも大きくなることを抑制しやすくなる。

30

なお、 $STEM$ の画像から、以下のようにして二粒子間粒界相の厚さを測定した。

$STEM$ 装置(日本電子株式会社製 $JEM-ARM200F$)を用いて、1つの試料の少なくとも3箇所以上について、隣接する主相粒同士が接している箇所の観察を行った。観察により得られた $HADF$ (High-Angle Annular Dark Field)像から二粒子間粒界相の厚さを測定し、これらの厚さの平均値を二粒子間粒界相の厚さとした。

【0037】

この他、本発明の異方性希土類焼結磁石には、不可避免的に混入した C 、 N 、 O によって形成される R 酸化物、 R 炭化物、 R 窒化物、 M 炭化物などが含まれても良い。磁気特性の劣化を抑制する観点から、これらの体積比は10体積%以下が好ましく、5体積%以下がさらに好ましく、3体積%以下が特に好ましい。

40

【0038】

上記以外の相はできるだけ少ない方が好ましく、例えば、 $R_2(Fe, Co, M)_{17}$ 相、 $R_3(Fe, Co, M)_{29}$ 相が磁石組織中に存在する場合は、磁気特性への影響とそれによる保磁力の低下を抑制する観点から、その形成量は各々1体積%未満が良い。また、十分な主相の割合を確保する観点から、 $(Fe, Co)_2M$ 相や R が40原子%未満である RM_3 、 RM_2 、 $R(Fe, Co)M$ 、 $R(Fe, Co)_2M_2$ なども、各々1体積%未満であることが好ましい。これらの相は合計で3体積%以下が好ましい。さらに、著しい

50

磁気特性の低下を防ぐ観点から、 $\text{R} - (\text{Fe}, \text{Co})$ 相は、本発明の異方性希土類焼結磁石には含まれないことが好ましい。

【0039】

次に、製造方法について説明する。本発明の異方性希土類焼結磁石は粉末冶金法によって製造される。まず原料合金を作製するために、 R 、 Fe 、 Co 、 M のメタル原料、合金、フェロ合金などを用い、製造工程中の原料ロス等を考慮した上で、最終的に得られる焼結体が所定の組成になるよう調整する。これらの原料を、高周波炉、あるいはアーク炉などで溶解して合金を作製する。溶湯からの冷却は鋳造法でもよいし、ストリップキャスト法で薄片としてもよい。ストリップキャスト法の場合は、冷却速度を調整して主相の平均結晶粒径、もしくは平均の粒界相間隔が $1\ \mu\text{m}$ 以上となるように合金を作製するのが好ましい。10 μm 未満では、微粉碎後の粉末が多結晶となり、磁場中成形の工程において主相結晶粒が十分に配向せず B_r の低下を招く。合金中に $\text{R} - \text{Fe}$ が析出する場合は、 $\text{R} - \text{Fe}$ を除去して ThMn_{12} 型化合物相の形成量が増えるように、合金に熱処理を施しても良い。また合金は単一組成の合金を用いても良いし、組成の異なる複数の合金を準備して後工程でその粉末を混合する方法で調整しても良い。

【0040】

上記の原料合金を、ブラウンミルなどの機械粉碎や水素化粉碎などの手段により平均粒径 $0.05 \sim 3\ \text{mm}$ の粉末になるよう粗粉碎する。あるいは $\text{Nd} - \text{Fe} - \text{B}$ 系磁石の製造方法として用いられる HDDR 法（水素不均化脱離再結合法）を適用しても良い。さらに粗粉をボールミルや高圧窒素などを用いたジェットミルなどにより微粉碎し、平均粒径 $0.5 \sim 20\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ の粉末とする。なお微粉碎工程の前後に、必要に応じて潤滑剤等を添加してもよい。次に磁場プレス装置を用いて、合金粉末の磁化容易軸を印加磁場中で配向させながら成形し、圧粉成形体とする。成形は、合金粉末の酸化を抑制するために真空、窒素ガス雰囲気、 Ar などの不活性ガス雰囲気などで行うのが好ましい。

【0041】

圧粉成形体を焼結する工程は、焼結炉を用いて真空または不活性雰囲気中で、 800 以上 1400 以下の温度で行うものとする。 800 未満では焼結が十分に進行しないため高い焼結密度が得られず、 1400 を超えると ThMn_{12} 型化合物の主相が分解して $\text{R} - \text{Fe}$ が析出する。焼結温度は特に $900 \sim 1300$ の範囲が好ましい。焼結時間は $0.5 \sim 20$ 時間が好ましく、 $1 \sim 10$ 時間がより好ましい。焼結は、昇温した後、一定温度で保持するパターンでも良いし、結晶粒の微細化を図るために、第1の焼結温度まで昇温後により低い第2の焼結温度で所定時間保持する2段階焼結パターンを用いても良い。また、複数回の焼結を行っても良いし、あるいは放電プラズマ焼結法などを適用しても良い。焼結後の冷却速度は特に制限されないが、少なくとも 600 以下、好ましくは 200 以下まで、好ましくは 1 /分以上 100 /分以下、より好ましくは 5 /分以上 50 /分以下の冷却速度で冷却することができる。保磁力を向上させるため、さらに $300 \sim 900$ で $0.5 \sim 50$ 時間の時効熱処理を施しても良い。組成や粉末粒径などに合わせて焼結及び時効の条件を最適化することで、 $H_c J$ の向上がもたらされる。さらに焼結体を所定の形状に切断・研削し、着磁を施して焼結磁石となる。

【0042】

一方、主相粒内部の S_m / R 比が R リッチ相及び $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相の S_m / R 比より低い主相粒が存在する異方性希土類焼結磁石を製造する手段としては、たとえば二合金法や粒界拡散法などの例を挙げることができる。

【0043】

二合金法を用いる場合は、 R 、 Fe 、 Co 、 M のメタル原料、合金、フェロ合金などを用い、組成の異なる2種の原料合金を作製する。なお、3種類以上の合金を用いてもよい。このとき、 ThMn_{12} 型化合物相を主体として S_m / R 比が相対的に低い合金Aと、それより相対的に R 組成比及び S_m / R 比が高い合金Bを組み合わせて、平均組成が所定の組成となるよう調整するのが好ましい。これらの合金を鋳造法やストリップキャスト法

で作製し、粉碎する。各合金粉末を混合する工程は、微粉碎前の粗粉状態で行っても良いし、微粉碎後に行っても良い。さらに成形、焼結を行って焼結体とする。保磁力を向上させるために時効熱処理を施しても良い。

【0044】

二合金法による焼結磁石では、主として合金Aの成分により ThMn_{12} 型化合物からなる主相が形成され、主として合金Bの成分によりRリッチ相、 $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相や主相粒の外殻部が形成される。そのため、粒界部に形成されたRリッチ相や $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相の S_m/R 原子比は、主相粒内部の S_m/R 原子比より高くなる。また粒界相の S_m の一部は主相粒の表層部でR原子を置換し、粒表層部と内部で S_m 濃度が異なるコアシェル構造を形成して、保磁力を増大させる。

10

【0045】

一方、粒界拡散法では、まず単合金法又は二合金法により上述と同様に焼結体を作製する。このとき焼結体組成のRは S_m を含んでも良いし、 S_m を含まなくても良い。

【0046】

次に、得られた焼結体に対して S_m の粒界拡散を施す。焼結体を必要に応じて切断、研削した後、その表面上に S_m を含む金属、合金、酸化物、フッ化物、酸フッ化物、水素化物、炭化物等の化合物から選ばれる拡散材料を、粉末、薄膜、薄帯、箔などの形態で設置する。例えば、上記材料の粉末を水もしくは有機溶媒などと混合してスラリーとし、それを焼結体上にコーティングした後、乾燥させても良いし、蒸着、スパッタ、CVDなどの手段で上記物質を薄膜として焼結体表面に設置しても良い。設置量としては、 $10 \sim 10000 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ であることが好ましく、特に $20 \sim 500 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ が好ましい。このような範囲であれば、 H_{cJ} の増大が十分に得られ、また、 S_m 含有量が多くなることによる、製造コストの増大を抑制できる。また S_m の蒸気圧が高い性質を利用して、 S_m 金属や S_m 合金を同一室内で焼結体とともに熱処理し、 S_m 蒸気として焼結体に接触させても良い。

20

【0047】

この焼結体を、表面に S_m を設置した状態で真空中又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する。熱処理温度は 600 以上焼結温度以下が好ましく、 700 以上 1100 以下が特に好ましい。熱処理時間は $0.5 \sim 50$ 時間が好ましく、特に $1 \sim 20$ 時間が好ましい。熱処理後の冷却速度は特に限定されないが、 $1 \sim 20$ /分、特に $2 \sim 10$ /分が好ましい。保磁力を向上させるため、さらに $300 \sim 900$ で $0.5 \sim 50$ 時間の時効熱処理を施しても良い。

30

【0048】

焼結体上に配置された S_m は、熱処理によりRリッチ相や $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相の S_m 濃度を高めながら焼結体内部へと浸透し、これら粒界相の S_m/R 比が上昇する。粒界相の S_m 濃度が高くなることで、粒界相と接する主相粒の表層部においても S_m によるR原子の置換が生じ、主相粒表層部の S_m/R 比が主相粒内部の S_m/R 比より高くなって、 H_{cJ} が増大する。

【0049】

このようにして作製された本発明の異方性希土類焼結磁石は、室温で 5 kG 以上の残留磁束密度 B_r と、少なくとも 5 kOe 以上の保磁力 H_{cJ} を示す。室温 H_{cJ} は 8 kOe 以上であればさらに好ましい。また保磁力の温度係数は $-0.5\%/\text{K}$ 以上の特性を示す。ここで $\alpha = H_{cJ} / T \times 100 / H_{cJ}(20)$ ($H_{cJ} = H_{cJ}(20) - H_{cJ}(140)$)、 $T = 20 - 140$ () とする。本発明の異方性希土類焼結磁石は、Nd-Fe-B焼結磁石に比べて保磁力の温度変化が小さく、高温での使用に適している。

40

【実施例】

【0050】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

50

【 0 0 5 1 】

[実施例 1]

S mメタル、電解鉄、フェロバナジウム、A lメタル、S iを用いて組成を調整し、高周波誘導炉によりA rガス雰囲気中で溶解して鑄造合金を作製した。初晶 - F eを消失させるため、合金には9 0 0 で5 0時間の熱処理を施した。レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製、L E X T O L S 4 0 0 0）により得られた合金の組織観察を行い、観察した画像から主相の平均結晶粒径が5 μ m以上であることを確認した。合金に水素吸蔵処理及び真空中4 0 0 で加熱する脱水素化処理を施して粗粉末とした後、窒素気流中のジェットミルで粉砕して平均粒径1 . 8 μ mの微粉末を作製した。さらに微粉末を不活性ガス雰囲気中で成形装置の金型に充填し、1 5 k O e (= 1 . 1 9 M A / m) の磁界中で配向させながら、磁界に対して垂直方向に0 . 6 T o n / c m²の圧力で加圧成形した。この圧粉成形体をA rガス雰囲気において1 1 4 0 で3時間焼結した後、1 3 /分の冷却速度で室温まで冷却して、焼結体を得た。

10

【 0 0 5 2 】

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製、S P S 3 5 2 0 U V - D D）を使用して高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（I C P - O E S）により分析した焼結体の組成はS m_{1 0 . 2}F e_{b a 1 . V 1 4 . 9}A l_{0 . 5}S i_{0 . 2}であった。またX線回折よりT h M n_{1 2}型結晶が主相であることを確認した。E P M A装置（日本電子株式会社製、J X A - 8 5 0 0 F）を用いて焼結体の組織観察と形成相の組成分析を行い、粒界三重点にRリッチ相とR (F e , C o)₂相が形成されていることを確認した。主相、Rリッチ相及びR (F e , C o)₂相の体積比率は、反射電子像の画像における面積比に等しいものとして算出した。その結果、焼結体組織の粒界部には、Rリッチ相とR (F e , C o)₂相が各々1体積%以上存在していた。また、この焼結体サンプルに、エッチングを行って観察した結果から算出した主相の平均結晶粒径は、9 . 9 μ mであった。さらに、B - Hトレースで測定した室温H_{c j}は8 . 5 k O eであり、H_{c j}の温度係数は- 0 . 4 6 % / Kであった。

20

【 0 0 5 3 】

この焼結体から、F I B - S E M装置（F E I製S c i o s D u a l B e a m）を用いて観察用試料を薄く切り出し、S T E M装置（日本電子株式会社製J E M - A R M 2 0 0 F）により観察を行った。得られたH A A D F（High-Angle Annular Dark Field）像を図1及び図2に示す。図1より、2つの主相粒1 1 , 1 2に挟まれた粒界部に二粒子間粒界相1 3が存在していることが確認できる。このときの二粒子間粒界相1 3の厚さは約0 . 7 n mで、E D X分析（エネルギー分散型蛍光X線分析）で得られた組成はS m_{6 1 . 2}F e_{b a 1 . V 7 . 1}A l_{1 . 3}S i_{1 . 1}であった。また同じ焼結体で別の個所を観察した図2では、二粒子間粒界相1 3は1 . 4 n m程度の厚さであり、組成はS m_{3 1 . 9}F e_{b a 1 . V 9 . 5}A l_{2 . 7}S i_{0 . 6}であった。結果を表1 ~ 3及び5に示す。

30

【 0 0 5 4 】

[比較例 1]

S mメタル、電解鉄、T iメタルを用いて組成を調整して、実施例1と同様に、高周波誘導炉により鑄造合金を作製し、さらに9 0 0 で5 0時間の熱処理を施した。レーザー顕微鏡により得られた合金の組織観察を行い、観察した画像から主相の平均結晶粒径が5 μ m以上であることを確認した。実施例1と同様に粉砕、磁界中成形を行い、A rガス雰囲気中で1 1 7 5 で3時間焼結した後、1 3 /分の冷却速度で室温まで冷却して、比較例1の焼結体を得た。I C P法により分析した焼結体の組成値はS m_{9 . 7}F e_{b a 1 . T i 8 . 1}であった。またX線回折測定より、比較例1の主相はT h M n_{1 2}型結晶であることを確認した。E P M Aで形成相を調べたところ、R (F e , C o)₂相は存在したが、Rリッチ相が形成されておらず、微細なT i C相が析出していた。B - Hトレースで磁気特性を測定したところ、この比較例1は室温で0 . 1 k O eの低い保磁力しか示さなかった。比較例1で得られたH A A D F像を図3に示す。2つの主相粒1 1 , 1 2の境界では、実施例1で見られたような二粒子間粒界相が形成されていなかった。結果を表1 ~ 3に

40

50

示す。

【 0 0 5 5 】

[実施例 2 ~ 8]

実施例 1 と同様に、組成を調整して高周波溶解により鑄造合金を作製した。初晶 - F e を消失させるため、合金には 8 5 0 ~ 1 1 0 0 、 1 0 ~ 5 0 時間の熱処理を施した。レーザー顕微鏡により得られた合金の組織観察を行い、観察した画像から主相平均結晶粒径はいずれも 1 μ m 以上であることを確認した。水素吸蔵処理及び真空中 4 5 0 で加熱する脱水素化処理を施して粗粉末とした後、窒素気流中のジェットミルで粉碎して平均粒径 2 ~ 4 μ m の微粉末を作製した。さらに微粉末を不活性ガス雰囲気中で成形装置の金型に充填し、磁界中成形した。この圧粉成形体を A r ガス雰囲気中で焼結した後、室温まで冷却し、更に時効熱処理を行って焼結体サンプルを得た。表 1 に I C P 法で分析した各サンプルの組成、X 線回折で確認した主相の結晶構造、及び焼結体の主相平均結晶粒径を示す。表 2 には各実施例の焼結処理条件、焼結後の冷却速度、時効処理条件、室温で測定した B_r 、 H_{c1} 、及び H_{c2} の温度係数を示す。実施例 8 は、第 1 焼結温度まで昇温した後すぐに第 2 焼結温度まで降温して所定時間保持する 2 段階焼結法を適用した。また表 3 には、E P M A で分析した各相の組成、及び相比率を示す。実施例 2 ~ 8 のサンプルでは、いずれも組織中に R リッチ相と R (F e , C o)₂ 相が形成されており、室温で 5 k O e 以上の保磁力を示すとともに、- 0 . 5 % / K 以上の温度係数を示した。またこれらの焼結体サンプルについて実施例 1 と同様に S T E M 観察を行ったところ、いずれの実施例でも 2 つの主相粒に挟まれた粒界部に二粒子間粒界相が存在していることを確認した。表 5 に、測定した二粒子間粒界相の組成と厚みを示す。

10

20

【 0 0 5 6 】

[比較例 2 ~ 6]

表 1 に示した組成に調整した以外は、実施例 2 と同様の方法で、比較例 2 ~ 5 の焼結体サンプルを作製した。表 1 , 2 , 4 に結果を示す。比較例 2 は R の合計が 7 原子% 未満であり、十分に焼結することができず、また焼結体中には多量の - F e 相が形成されていた。比較例 3 は R の合計が 1 5 原子% を超えており、主相の体積比率が 8 0 % 未満であった。比較例 4 は M 元素の合計が 2 0 原子% を超えており、R リッチ相が観察されず、P b C l F 型結晶の R F e S i 相が形成されていた。比較例 5 は K H g₂ 型結晶の R C u₂ 相が粒界三重点に存在したが、M 元素が合計 2 0 原子% を超えており、R リッチ相が見当たらなかった。比較例 6 は M の合計が 4 原子% 未満であり、組織中に T h M n₁₂ 型結晶は観察されず、T h₂ Z n₁₇ 型結晶の主相が形成されていた。

30

【 0 0 5 7 】

[比較例 7]

S m メタル、電解鉄、T i メタル、V メタルを用いて組成を調整し、原料溶湯を周速度 2 0 m / s e c で回転する C u ロール上で冷却して、急冷薄帯の原料合金を作製した。薄帯の厚みは 1 0 ~ 5 0 μ m であり、レーザー顕微鏡により得られた合金の組織観察を行い、観察した画像から平均結晶粒径は細かすぎて測定し難いものの、少なくとも 1 μ m より小さいことを確認した。この合金薄帯をボールミルで粉碎した後、篩で 3 0 0 μ m 以下の粉末を選別し、A r 雰囲気中 7 5 0 でホットプレスを行った。主相粒の平均結晶粒径は 0 . 2 ~ 0 . 3 μ m 程度と細かく、E P M A では主相、粒界相の組成を同定できなかった。また主相の磁化容易軸が揃わないため、低い B_r しかなかった。結果を表 1 , 2 , 4 に示す。

40

【 0 0 5 8 】

[実施例 9]

N d メタル、Y メタル、電解鉄、純 S i、H f メタルを用いて組成を調整し、高周波誘導炉を用いて A r ガス雰囲気中で溶解後、水冷 C u ロール上でストリップキャストすることにより、厚さ 0 . 2 ~ 0 . 4 m m 程度で組成が N d 7 . 5 原子%、Y 1 . 0 原子%、S i 1 3 . 0 原子%、H f 1 . 0 原子%、残部 F e の急冷薄帯合金を製造した。レーザー顕微鏡で観察した画像から求めた合金の短軸方向の平均結晶粒径は 2 . 5 μ m であった。こ

50

の合金に常温で水素吸蔵処理を行った後、真空中400℃で加熱する脱水素化処理を施して粗粉末とした(これを実9A粉末とする)。一方、Smメタルと電解鉄を原料とし、高周波誘導炉を用いて組成がSm40原子%、Ga10原子%、Cu5原子%、残部Coの合金インゴットを製造し、機械粉碎により粗粉末とした(実9B粉末とする)。実9A粉末と実9B粉末を重量比95:5で混合した後、窒素気流中のジェットミルで粉碎して、平均粒径1.8μmの微粉末を作製した。

【0059】

この混合粉末を用いて、実施例1と同様に磁界中成形を行い、Arガス雰囲気中で1200℃、3時間焼結した後、12℃/分の冷却速度で室温まで冷却し、さらにArガス雰囲気中で650℃、1時間の熱処理を施して、実施例9の焼結体を得た。焼結体サンプルの組成値はSm_{1.8}Nd_{7.2}Y_{1.0}Fe_{ba}1.0Co_{1.0}Si_{12.8}Ga_{0.6}Cu_{0.4}Hf_{1.0}であった。またX線回折測定より、この焼結体の主相はThMn₁₂型結晶であることを確認した。

EPMAで測定した主相の組成は、粒の中央部がNd_{6.4}Y_{1.1}Fe_{ba}1.0Co_{1.0}Si_{12.7}Ga_{0.5}Cu_{0.1}Hf_{1.1}でSmを含まないが、粒の外殻部ではSm_{3.5}Nd_{3.0}Y_{1.0}Fe_{ba}1.0Co_{1.0}Si_{13.0}Ga_{0.4}Cu_{0.1}Hf_{0.9}であり、粒内部のSm/R比が表層部のSm/R比より低いことを確認した。またEPMAにより焼結体の組織観察と各相の組成分析を行い、粒界部にRリッチ相とR(Fe,Co)₂相が1体積%以上存在することを確認した。またわずかにRCu₂相が確認された。R₂(Fe,Co,M)₁₇相、R₃(Fe,Co,M)₂₉相や-Fe相は観察されなかった。なお酸化物などの相も存在するため、相比の合計は100%に満たない。

【0060】

Rリッチ相、R(Fe,Co)₂相及びRCu₂相の組成分析値は、各々Sm_{26.8}Nd_{31.7}Y_{0.1}Fe_{ba}1.0Si_{36.2}Ga_{5.2}、Sm_{17.2}Nd_{17.4}Y_{0.2}Fe_{ba}1.0Co_{0.4}Si_{0.3}Hf_{0.1}、Sm_{15.9}Nd_{18.6}Fe_{ba}1.0Cu_{65.2}であった。これより粒の内部におけるSm/R比がRリッチ相及びR(Fe,Co)₂相のSm/R比より低いことを確認した。主相の平均結晶粒径は、8.6μmであった。この焼結体の保磁力は室温で5.6kOeであり、保磁力の温度係数は-0.45%/Kであった。R(Fe,Co)₂相の分析値をもとに作製した同じ組成の合金キュリー温度T_cは318℃であった。

実施例9について実施例1と同様にSTEM観察を行い、2つの主相粒に挟まれた粒界部に二粒子間粒界相が存在していることを確認した。測定した二粒子間粒界相の組成は組成がSm_{21.7}Nd_{24.5}Fe_{ba}1.0Co_{0.5}Si_{12.8}Ga_{2.6}Cu_{8.0}のであり、厚みは35nmであった。

【0061】

[実施例10]

Ceメタル、Laメタル、電解鉄、Coメタル、純Si及びMoメタルを用いて組成を調整し、高周波誘導炉を用いてArガス雰囲気中で溶解後、水冷Cuロール上でストリップキャストすることにより、厚さ0.2~0.4mm程度の合金薄帯を製造した。この合金の平均の粒界相間隔を算出したところ、4.1μmであった。合金に実施例9と同様の水素吸蔵処理、脱水素化処理を行って粗粉末とし、さらに窒素気流中のジェットミルで粉碎して、平均粒径2.9μmの微粉末を作製した。次に、微粉末を磁界中で配向させながら加圧成形し、真空中で950℃、1.5時間焼結した後、冷却速度11℃/分で室温まで冷却して取り出し、焼結体を得た。この焼結体をSmメタルとともに真空熱処理炉内に設置して780℃、8時間の熱処理を行い、炉内から一旦取り出してから、さらに520℃、2時間の時効処理を施して実施例10を得た。

【0062】

実施例10の焼結体サンプルをICP分析した結果、組成はSm_{2.4}Ce_{7.7}La_{1.1}Fe_{ba}1.0Co_{0.6}Si_{12.6}Mo_{0.9}であった。サンプルの一部を粉碎した粉末のX線回折測定から、主相の結晶構造はThMn₁₂型であることを確認した。またEP

MAにより焼結体の組織観察と各相の組成分析を行い、粒界部にRリッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相が1体積%以上存在することを確認した。 $R_2(Fe, Co, M)_{17}$ 相、 $R_3(Fe, Co, M)_{29}$ 相や $\delta-Fe$ 相は観察されなかった。なお酸化物などの相も存在するため、相比の合計は100%に満たない。

【0063】

主相粒の中央部と外殻部のEPMAによる組成分析値は、各々 $Ce_{7.3}La_{0.1}Fe_{ba1}Co_{0.5}Si_{13.5}Mo_{1.0}$ 、 $Sm_{3.2}Ce_{4.2}La_{0.3}Fe_{ba1}Co_{0.5}Si_{13.5}Mo_{1.0}$ であり、粒内部のSm/R比が表層部のSm/R比より低いことを確認した。またRリッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相の組成分析値は、各々 $Sm_{31.1}Ce_{19.6}La_{23.2}Fe_{ba1}Co_{2.7}Si_{0.6}Mo_{0.2}$ 、 $Sm_{15.0}Ce_{18.9}La_{0.5}Fe_{ba1}Co_{0.2}Si_{0.7}Mo_{0.2}$ であった。主相粒の内部ではSmが検出されなかったのに対し、粒界部に存在するRリッチ相と $R(Fe, Co)_2$ 相はSmを含んでおり、Sm/R比が高くなっていることを確認した。

$R(Fe, Co)_2$ 相の分析値をもとに同じ組成の合金をアーク溶解で作製し800、20hrの均質化処理後、VSMで磁化-温度測定を行ったところ、キュリー温度 T_c は140であった。また、実施例9の焼結体にエッチングを行って観察した結果から算出した主相の平均結晶粒径は、12.3 μm であった。さらに、磁気特性をB-Hトレーサで測定したところ、室温保磁力 H_{cJ} は6.3kOeを示した。また H_{cJ} の温度係数は-0.48%/Kであった。

【0064】

実施例10について実施例1と同様にSTEM観察を行い、2つの主相粒に挟まれた粒界部に二粒子間粒界相が存在していることを確認した。測定した二粒子間粒界相の組成は組成が $Sm_{21.2}Ce_{15.5}La_{25.9}Fe_{ba1}Co_{1.0}Si_{0.6}$ であり、厚みは92nmであった。

【0065】

[比較例8]

Smメタルと同時に熱処理する工程を行わずに、520、2時間の時効処理を施した以外は実施例10の焼結体と同様の作製方法で比較例9の焼結体を作製した。

【0066】

比較例8の焼結体組成は、Smを含まない $Ce_{8.3}La_{1.3}Fe_{ba1}Co_{0.6}Si_{13.0}Mo_{0.9}$ であり、主相粒の組成分析値は、 $Ce_{7.5}La_{0.3}Fe_{ba1}Co_{0.6}Si_{13.1}Mo_{0.9}$ であった。粒界部には $R(Fe, Co)_2$ 相が存在せず、組成が $Ce_{33.1}La_{29.6}Fe_{ba1}Si_{37.3}$ 及び $Ce_{23.3}La_{54.3}Fe_{ba1}Co_{0.8}Si_{0.6}Mo_{0.1}$ の2種類のRリッチ相が観察された。比較例8の室温保磁力 H_{cJ} は0.1kOeであった。結果を表6~9に示す。

【0067】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

	焼結体のICP組成分析値 (原子%)	主相の 結晶構造	平均結晶粒径 (μm)
実施例1	Sm _{10.2} Fe _{bal.} V _{14.9} Al _{0.5} Si _{0.2}	ThMn ₁₂	9.9
比較例1	Sm _{9.7} Fe _{bal.} Ti _{8.1}	ThMn ₁₂	8.1
実施例2	Sm _{8.3} Ce _{3.8} Fe _{bal.} Co _{3.4} Si _{10.6} Ti _{2.3}	ThMn ₁₂	9.6
実施例3	Sm _{7.3} Nd _{3.7} Fe _{bal.} Co _{8.0} Cr _{13.1} Nb _{1.0}	ThMn ₁₂	8.7
実施例4	Sm _{7.0} Y _{2.9} Fe _{bal.} Si _{8.3} Cr _{4.4} Hf _{1.2}	ThMn ₁₂	5.9
実施例5	Sm _{7.5} Zr _{2.8} Fe _{bal.} Co _{9.4} V _{11.7} Ni _{2.0} W _{0.4}	ThMn ₁₂	6.6
実施例6	Ce _{6.9} Sm _{3.8} Fe _{bal.} V _{11.1} Si _{0.9}	ThMn ₁₂	10.8
実施例7	Pr _{7.5} Sm _{3.7} Fe _{bal.} Co _{2.6} Cr _{11.4} Cu _{0.1} Ta _{1.1}	ThMn ₁₂	8.6
実施例8	Sm _{7.9} Dy _{3.0} Fe _{bal.} Cr _{12.8} Mn _{1.0} Ga _{0.8} Mo _{0.6}	ThMn ₁₂	7.9
比較例2	Sm _{5.0} Pr _{1.5} Fe _{bal.} V _{11.3} Si _{1.9}	ThMn ₁₂	5.1
比較例3	Nd _{20.8} Sm _{3.4} Fe _{bal.} Co _{20.6} Cr _{9.6} Ga _{2.4} Mo _{0.8}	ThMn ₁₂	12.1
比較例4	Y _{11.4} Sm _{2.4} Fe _{bal.} Si _{19.3} Mn _{2.0} Ta _{3.6}	ThMn ₁₂	7.9
比較例5	Sm _{9.5} Ce _{2.1} Fe _{bal.} Co _{1.8} V _{14.4} Mn _{4.6} Cu _{3.6}	ThMn ₁₂	8.8
比較例6	Pr _{10.1} Sm _{2.8} Fe _{bal.} Co _{3.3} Cr _{1.1} Hf _{1.8}	Th ₂ Zn ₁₇	8.3
比較例7	Sm _{9.3} Fe _{bal.} V _{4.2} Ti _{5.1}	ThMn ₁₂	< 1 μm

10

20

【 0 0 6 8 】

【表 2】

表2

	焼結条件	冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	時効条件	Br (kG)	HcJ (kOe)	β (%/K)
実施例1	1140 $^{\circ}\text{C}$ 3h	13	時効なし	8.2	8.5	-0.46
比較例1	1175 $^{\circ}\text{C}$ 3h	13	時効なし	1.8	0.2	—
実施例2	1100 $^{\circ}\text{C}$ 2h	12	470 $^{\circ}\text{C}$ 3h	8.9	8.5	-0.45
実施例3	1150 $^{\circ}\text{C}$ 3h	15	600 $^{\circ}\text{C}$ 2h	8.4	5.5	-0.47
実施例4	1200 $^{\circ}\text{C}$ 4h	7	時効なし	9.7	6.8	-0.4
実施例5	1150 $^{\circ}\text{C}$ 5h	15	680 $^{\circ}\text{C}$ 5h	10.5	5.8	-0.42
実施例6	1090 $^{\circ}\text{C}$ 3h	20	500 $^{\circ}\text{C}$ 2h	10.3	8.5	-0.46
実施例7	1110 $^{\circ}\text{C}$ 3h	30	時効なし	9.4	5.3	-0.43
実施例8	1160 $^{\circ}\text{C}/1040^{\circ}\text{C}$ 10h	25	600 $^{\circ}\text{C}$ 2h	6.3	5.8	-0.39
比較例2	1150 $^{\circ}\text{C}$ 2h	10	700 $^{\circ}\text{C}$ 8h	0.6	0.2	—
比較例3	1160 $^{\circ}\text{C}$ 5h	30	時効なし	4.7	5.4	—
比較例4	1200 $^{\circ}\text{C}$ 3h	12	時効なし	2.5	0.6	—
比較例5	1120 $^{\circ}\text{C}$ 3h	15	620 $^{\circ}\text{C}$ 3h	4.7	0.4	—
比較例6	1140 $^{\circ}\text{C}$ 3h	10	時効なし	5.4	0.2	—
比較例7	—	—	—	4.1	6.7	—

30

40

【 0 0 6 9 】

50

【表 3】
表3

	構成相	各相のEPMA組成分析値 (原子%)	相比 (体積%)
実施例1	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{7.6} Fe _{bal.} V _{15.2} Al _{0.5} Si _{0.2}	92.2
	Rリッチ相	Sm _{59.6} Fe _{bal.} V _{1.3} Al _{0.0} Si _{0.2}	2.4
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{32.5} Fe _{bal.} V _{4.4} Al _{1.4} Si _{0.3}	1.7
比較例1	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{7.8} Fe _{bal.} Ti _{8.0}	92.8
	Rリッチ相	—	—
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{33.8} Fe _{bal.} Ti _{1.6}	1.8
	(FeCo) ₂ M相	Fe _{bal.} Ti _{28.3}	1.4
実施例2	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{5.8} Ce _{2.1} Fe _{bal.} Co _{3.2} Si _{11.3} Ti _{2.3}	87.2
	Rリッチ相	Sm _{22.8} Ce _{52.1} Fe _{bal.} Co _{14.8} Si _{3.7} Ti _{0.7}	4.9
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{10.7} Ce _{21.4} Fe _{bal.} Co _{1.3} Si _{4.7} Ti _{1.0}	2.9
	(FeCo) ₂ M相	Fe _{bal.} Co _{2.7} Ti _{28.1}	0.3
実施例3	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{4.8} Nd _{3.2} Fe _{bal.} Co _{8.1} Cr _{13.7} Nb _{1.0}	91.4
	Rリッチ相	Sm _{30.2} Nd _{36.5} Fe _{bal.} Co _{23.2} Cr _{1.2} Nb _{0.1}	2.1
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{20.7} Nd _{11.5} Fe _{bal.} Co _{1.3} Cr _{2.2} Nb _{0.2}	1.8
実施例4	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{4.7} Y _{3.0} Fe _{bal.} Si _{8.6} Cr _{4.6} Hf _{1.1}	92.7
	Rリッチ相	Sm _{88.7} Y _{1.3} Fe _{bal.} Si _{0.7} Cr _{0.4} Hf _{0.1}	1.3
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{28.5} Y _{1.7} Fe _{bal.} Si _{1.3} Cr _{0.7} Hf _{0.2}	1.4
	(FeCo) ₂ M相	Fe _{bal.} Si _{0.4} Cr _{0.3} Hf _{27.9}	0.8
実施例5	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{5.1} Zr _{2.9} Fe _{bal.} Co _{9.4} V _{12.1} Ni _{2.1} W _{0.4}	92.8
	Rリッチ相	Sm _{63.9} Fe _{bal.} Co _{24.1} V _{1.1} Ni _{0.2} W _{0.0}	2.4
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{28.6} Zr _{0.2} Fe _{bal.} Co _{1.8} V _{2.3} Ni _{0.4} W _{0.1}	1.2
実施例6	R(FeCoM) ₁₂ 相	Ce _{3.9} Sm _{3.6} Fe _{bal.} V _{11.6} Si _{0.8}	90.6
	Rリッチ相	Ce _{55.8} Sm _{12.4} Fe _{bal.} V _{1.6} Si _{9.4}	2.4
	R(FeCo) ₂ 相	Ce _{19.1} Sm _{11.0} Fe _{bal.} V _{4.5} Si _{0.3}	2.4
実施例7	R(FeCoM) ₁₂ 相	Pr _{4.6} Sm _{3.4} Fe _{bal.} Co _{2.6} Cr _{12.1} Cu _{0.1} Ta _{1.2}	90.5
	Rリッチ相	Pr _{52.9} Sm _{18.9} Fe _{bal.} Co _{11.2} Cr _{1.1} Cu _{5.7} Ta _{0.1}	1.4
	R(FeCo) ₂ 相	Pr _{19.1} Sm _{10.7} Fe _{bal.} Co _{0.5} Cr _{2.3} Cu _{0.0} Ta _{0.2}	3.4
	(FeCo) ₂ M相	Fe _{bal.} Co _{2.2}	0.3
実施例8	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{5.8} Dy _{2.1} Fe _{bal.} Cr _{13.3} Mn _{1.0} Ga _{0.8} Mo _{0.6}	91.8
	Rリッチ相	Sm _{18.9} Dy _{69.1} Fe _{bal.} Cr _{1.2} Mn _{0.1} Ga _{0.1} Mo _{0.1}	2
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{0.6} Dy _{29.5} Fe _{bal.} Cr _{2.5} Mn _{0.2} Ga _{0.1} Mo _{0.1}	1.5

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

【表4】

表4

	構成相	各相のEPMA組成分析値 (原子%)	相比 (体積%)
比較例2	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{5.4} Pr _{1.9} Fe _{bal.} V _{14.4} Si _{2.4}	73.5
	Rリッチ相	—	—
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{21.1} Pr _{8.7} Fe _{bal.} V _{2.7} Si _{0.4}	1.9
	α Fe相	Fe _{bal.} V _{3.4} Si _{0.6}	22.8
比較例3	R(FeCoM) ₁₂ 相	Nd _{9.8} Sm _{0.5} Fe _{bal.} Co _{24.6} Cr _{14.2} Ga _{2.4} Mo _{1.2}	54.5
	Rリッチ相	Nd _{57.0} Sm _{1.1} Fe _{bal.} Co _{24.9} Cr _{1.2} Ga _{4.6} Mo _{0.1}	23.1
	R(FeCo) ₂ 相	Nd _{8.0} Sm _{18.5} Fe _{bal.} Co _{4.6} Cr _{2.7} Ga _{0.4} Mo _{0.2}	15
比較例4	R(FeCoM) ₁₂ 相	Y _{5.9} Sm _{0.9} Fe _{bal.} Si _{16.1} Mn _{2.5} Ta _{4.6}	70.8
	Rリッチ相	—	—
	R(FeCo) ₂ 相	Y _{0.5} Sm _{29.3} Fe _{bal.} Si _{3.0} Mn _{0.5} Ta _{0.9}	5.6
	RFeSi相	Y _{25.2} Sm _{1.9} Fe _{bal.} Si _{37.7} Mn _{0.6} Ta _{1.1}	20.4
比較例5	R(FeCoM) ₁₂ 相	Sm _{5.6} Ce _{1.8} Fe _{bal.} Co _{2.0} V _{16.1} Mn _{5.1} Cu _{0.1}	84.2
	Rリッチ相	—	—
	R(FeCo) ₂ 相	Sm _{14.8} Ce _{15.1} Fe _{bal.} Co _{0.4} V _{3.0} Mn _{1.0} Cu _{0.0}	3.8
	RCu ₂ 相	Sm _{33.7} Fe _{bal.} Co _{0.5} V _{0.2} Cu _{64.3}	7.3
比較例6	R(FeCoM) ₁₂ 相	Pr _{5.8} Sm _{1.8} Fe _{bal.} Co _{3.2} Cr _{3.2} Hf _{5.5}	0
	Rリッチ相	—	—
	R(FeCo) ₂ 相	Pr _{9.6} Sm _{20.1} Fe _{bal.} Co _{6.0} Cr _{0.6} Hf _{1.0}	2.4
	R ₂ Fe ₁₇ 相	Pr _{8.1} Sm _{2.5} Fe _{bal.} Co _{3.3} Cr _{1.1} Hf _{1.9}	93.2
比較例7	EPMAによる組成分析不可		

10

20

【0071】

【表5】

表5

	2粒子間粒界相の組成分析値 (原子%)	厚み (nm)
実施例1	Sm _{61.2} Fe _{bal.} V _{7.1} Al _{1.3} Si _{1.1}	0.7
	Sm _{31.9} Fe _{bal.} V _{9.5} Al _{2.7} Si _{0.6}	1.4
実施例2	Sm _{17.0} Ce _{37.3} Fe _{bal.} Co _{25.1} Si _{12.5} Ti _{2.5}	27
実施例3	Sm _{24.0} Nd _{21.7} Fe _{bal.} Co _{10.6} Cr _{5.2} Nb _{0.4}	13
実施例4	Sm _{45.7} Y _{1.4} Fe _{bal.} Si _{3.5} Cr _{1.9} Hf _{0.4}	3.1
実施例5	Sm _{42.7} Zr _{0.1} Fe _{bal.} Co _{14.9} V _{4.9} Ni _{0.8} W _{0.2}	120
実施例6	Ce _{27.6} Sm _{9.7} Fe _{bal.} V _{10.6} Si _{11.6}	16
実施例7	Pr _{26.4} Sm _{12.4} Fe _{bal.} Co _{2.5} Cr _{6.0} Cu _{3.7} Ta _{0.6}	70
実施例8	Sm _{5.3} Dy _{29.4} Fe _{bal.} Cr _{11.1} Mn _{0.8} Ga _{0.7} Mo _{0.5}	230

30

40

【0072】

50

【表 6】

表6

	焼結体のICP組成分析値 (原子%)	主相の 結晶構造	平均結晶粒径 (μm)
実施例9	$\text{Sm}_{1.8} \text{Nd}_{7.2} \text{Y}_{1.0} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{1.0} \text{Si}_{12.8} \text{Ga}_{0.6} \text{Cu}_{0.4} \text{Hf}_{1.0}$	ThMn_{12}	8.6
実施例10	$\text{Sm}_{2.4} \text{Ce}_{7.7} \text{La}_{1.1} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.6} \text{Si}_{12.6} \text{Mo}_{0.9}$	ThMn_{12}	12.3
比較例8	$\text{Ce}_{8.3} \text{La}_{1.3} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.6} \text{Si}_{13.0} \text{Mo}_{0.9}$	ThMn_{12}	10.1

【0073】

10

【表 7】

表7

	焼結及び 拡散条件	冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	時効条件	Br (kG)	HcJ (kOe)	β (%/K)
実施例9	(焼結) 1200°C 3h	12	650°C 1h	10.5	5.6	-0.45
実施例10	(焼結) 950°C 1.5h	11	時効なし	8.1	6.3	-0.48
	(拡散) 780°C 8h	5	520°C 2h			
比較例8	(焼結) 950°C 1.5h	11	520°C 2h	0.6	0.1	—

20

【0074】

【表 8】

表8

	構成相	各相のEPMA組成分析値 (原子%)	相比 (体積%)
実施例9	$\text{R}(\text{FeCoM})_{12}$ 相	(中心部) $\text{Nd}_{6.4} \text{Y}_{1.1} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{1.0} \text{Si}_{12.7} \text{Ga}_{0.5} \text{Cu}_{0.1} \text{Hf}_{1.1}$	91.2
		(外殻部) $\text{Sm}_{3.5} \text{Nd}_{3.0} \text{Y}_{1.0} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{1.0} \text{Si}_{13.0} \text{Ga}_{0.4} \text{Cu}_{0.1} \text{Hf}_{0.9}$	
	リッチ相	$\text{Sm}_{26.8} \text{Nd}_{31.7} \text{Y}_{0.1} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Si}_{36.2} \text{Ga}_{5.2}$	3.7
	$\text{R}(\text{FeCo})_2$ 相	$\text{Sm}_{17.2} \text{Nd}_{17.4} \text{Y}_{0.2} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.4} \text{Si}_{0.3} \text{Hf}_{0.1}$	2.1
	RCu_2 相	$\text{Sm}_{15.9} \text{Nd}_{18.6} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Cu}_{65.2}$	0.7
実施例10	$\text{R}(\text{FeCoM})_{12}$ 相	(中心部) $\text{Ce}_{7.3} \text{La}_{0.1} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.5} \text{Si}_{13.5} \text{Mo}_{1.0}$	88.2
		(外殻部) $\text{Sm}_{3.2} \text{Ce}_{4.2} \text{La}_{0.3} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.5} \text{Si}_{13.5} \text{Mo}_{1.0}$	
	リッチ相	$\text{Sm}_{31.1} \text{Ge}_{19.6} \text{La}_{23.2} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{2.7} \text{Si}_{0.6} \text{Mo}_{0.2}$	8.6
	$\text{R}(\text{FeCo})_2$ 相	$\text{Sm}_{15.0} \text{Ce}_{18.9} \text{La}_{0.5} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.2} \text{Si}_{0.7} \text{Mo}_{0.2}$	2.3
比較例8	$\text{R}(\text{FeCoM})_{12}$ 相	$\text{Ce}_{7.5} \text{La}_{0.3} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.6} \text{Si}_{13.1} \text{Mo}_{0.9}$	95.2
	リッチ相	$\text{Ce}_{33.1} \text{La}_{29.6} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Si}_{37.3} \text{Mo}_{0.0}$	0.9
		$\text{Ce}_{23.3} \text{La}_{54.3} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.8} \text{Si}_{0.6} \text{Mo}_{0.1}$	2.9
	$\text{R}(\text{FeCo})_2$ 相	—	—

30

40

【0075】

【表 9】

表9

	2粒子間粒界相の組成分析値 (原子%)	厚み (nm)
実施例9	$\text{Sm}_{21.7} \text{Nd}_{24.5} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{0.5} \text{Si}_{12.8} \text{Ga}_{2.6} \text{Cu}_{8.0}$	35
実施例10	$\text{Sm}_{21.2} \text{Ce}_{15.5} \text{La}_{25.9} \text{Fe}_{\text{bal.}} \text{Co}_{1.0} \text{Si}_{0.6}$	92

【符号の説明】

50

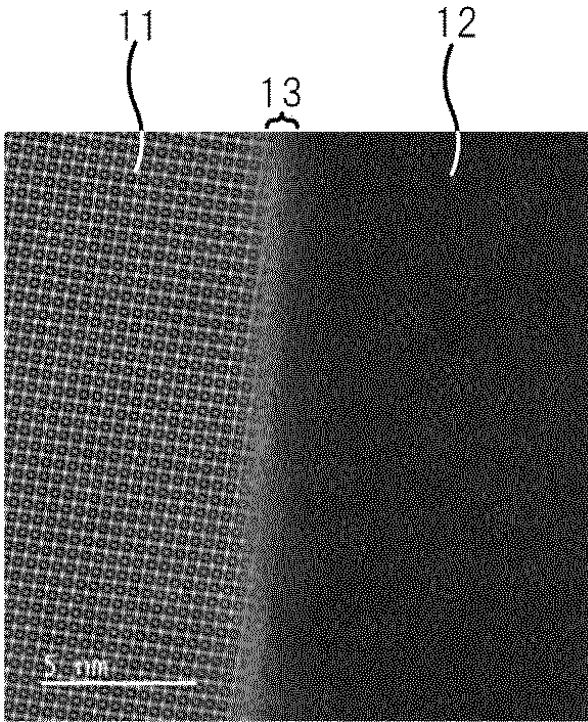
【 0 0 7 6 】

1 1 , 1 2 主相粒

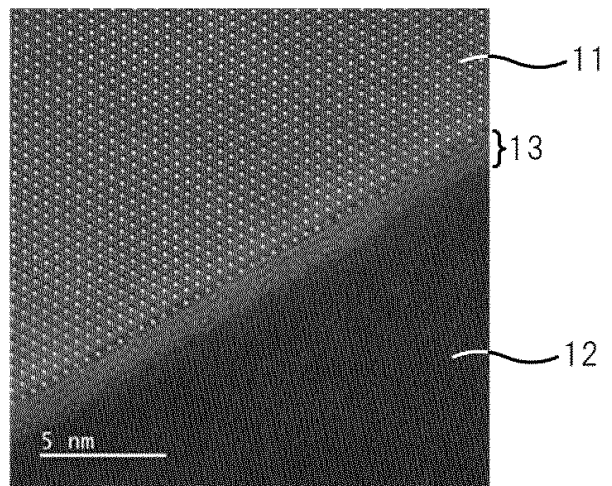
1 3 二粒子間粒界相

【 図 面 】

【 図 1 】



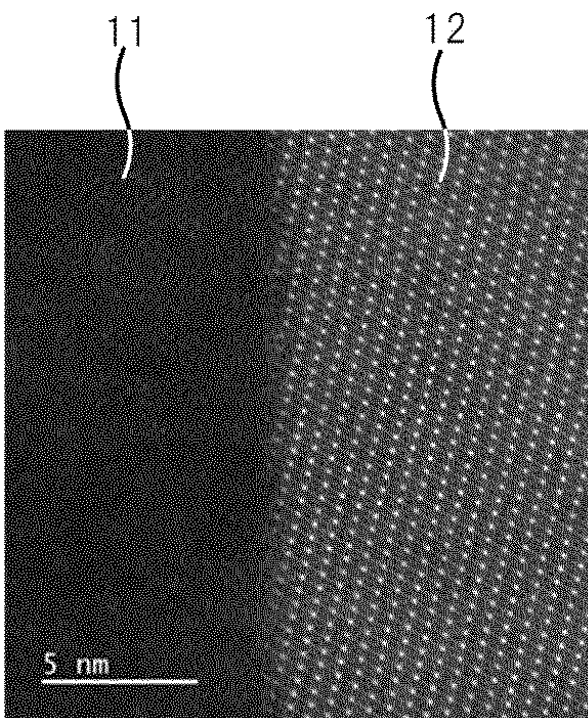
【 図 2 】



10

20

【 図 3 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 2 2 C 38/00 (2006.01)
H 0 1 F 1/059(2006.01)
H 0 1 F 41/02 (2006.01)

F I

B 2 2 F 3/24 K
C 2 2 C 38/00 3 0 3 D
H 0 1 F 1/059 1 3 0
H 0 1 F 41/02 G Z N M

審判長 岩間 直純

審判官 須原 宏光

審判官 畑中 博幸

(56)参考文献

特開平 6 - 2 3 1 9 2 0 (J P , A)

特開平 4 - 3 2 2 4 0 6 (J P , A)

特開 2 0 1 9 - 5 4 2 1 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)

H01F 1/057

H01F 41/02