



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106233399 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201580020251.9

(72)发明人 门田祥悟 铃木健一 梅田裕二
桥本龙司 武田启司

(22)申请日 2015.03.10

(30)优先权数据

2014-083745 2014.04.15 JP

2014-186459 2014.09.12 JP

2015-002994 2015.01.09 JP

2015-002993 2015.01.09 JP

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 杨琦 陈明霞

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.17

(51)Int.Cl.

H01F 1/057(2006.01)

H01F 1/08(2006.01)

B22F 3/00(2006.01)

G22C 38/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/056915 2015.03.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/159612 JA 2015.10.22

(71)申请人 TDK株式会社

地址 日本东京都

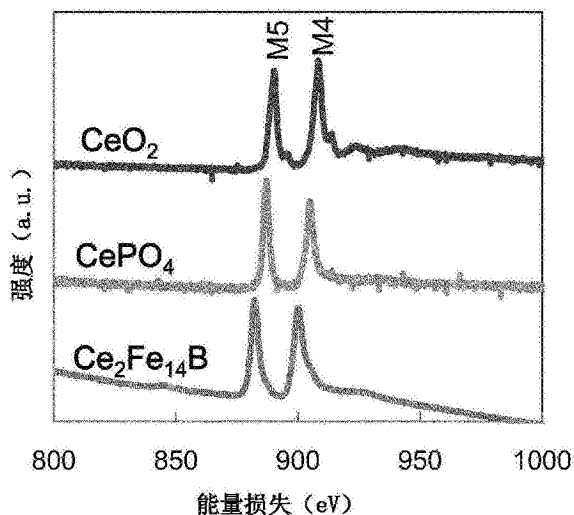
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

稀土类永久磁铁

(57)摘要

本发明提供一种在稀土类永久磁铁中磁各向异性大且使用了资源丰富的Ce的永久磁铁。本申请发明是在将主相颗粒中的3价的Ce原子数设为C3并将4价Ce原子数设为C4时,通过使存在比率 $C3/(C3+C4)$ 成为 $0.1 \leq C3/(C3+C4) \leq 0.5$,从而制得具有起因于3价的Ce状态的高磁各向异性的永久磁铁。



1. 一种稀土类永久磁铁,其特征在于:

在将主相颗粒中的3价的Ce原子数设为C3并将4价的Ce原子数设为C4时,存在比率 $C3/(C3+C4)$ 为 $0.1 \leq C3/(C3+C4) \leq 0.5$ 。

2. 如权利要求1所述的稀土类永久磁铁,其特征在于:

主相颗粒为具有Nd₂Fe₁₄B型晶体结构的R-T-X化合物,R为以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素,T为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素,X为B或者为B和其一部分由Be、C或Si取代的元素,

其中Nd₂Fe₁₄B型晶体结构的空间群为P4₂/mnm。

3. 如权利要求1所述的稀土类永久磁铁,其特征在于:

主相颗粒为具有TbCu₇型晶体结构的R-T化合物,R为以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素,T为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素,

其中TbCu₇型晶体结构的空间群为P6/mmm。

4. 如权利要求3所述的稀土类永久磁铁,其特征在于:

所述主相颗粒进一步含有间隙元素X,

其中,X为由N、H、Be、C中的1种以上构成的元素。

5. 如权利要求3或4所述的稀土类永久磁铁,其特征在于:

所述主相颗粒中,由Zr取代了R的一部分。

6. 如权利要求1所述的稀土类永久磁铁,其特征在于:

主相颗粒为具有ThMn₁₂型晶体结构的R-T化合物,R为以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素,T为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素、或者其一部分由M取代的元素,其中,M为Ti、V、Cr、Mo、W、Zr、Hf、Nb、Ta、Al、Si、Cu、Zn、Ga、Ge中的1种以上,

其中,ThMn₁₂型晶体结构的空间群为I4/mmm。

7. 如权利要求6所述的稀土类永久磁铁,其特征在于:

所述主相颗粒进一步含有间隙元素X,其中,X为由N、H、Be、C当中的1种以上构成的元素。

8. 如权利要求1~7所述的稀土类永久磁铁,其特征在于:

主相颗粒中的3价的Ce原子数以及4价的Ce原子数的存在比率通过电子能量损失谱算出。

稀土类永久磁铁

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土类永久磁铁,特别是涉及利用了稀土元素的一部分以及全部中含有Ce的高磁各向异性的永久磁铁。

背景技术

[0002] 将稀土元素与Fe或Co等过渡金属元素的金属间化合物作为主成分的稀土磁铁具有高的磁晶各向异性,所以作为高性能的永久磁铁被广泛地用于民生、产业以及运输设备等等中。近年来,各种电器设备小型化的要求提高,为了应对于此要求具有更高的磁特性的高性能的永久磁铁。

[0003] 已知以四方晶 $R_2T_{14}B$ 化合物作为主相的稀土类永久磁铁(R为稀土元素,T为Fe或者其一部分被Co取代了的Fe)具有优异的磁特性,自1982年的发明(专利文献1)以来是代表性的高性能永久磁铁。

[0004] 稀土元素R由Nd、Pr、Dy、Ho、Tb构成的R-T-B系永久磁铁其各向异性磁场 H_a 大,优选作为永久磁铁材料。其中尤其是以Nd作为稀土元素R的Nd-Fe-B系永久磁铁其饱和磁化强度 I_s 、居里温度 T_c 、各向异性磁场 H_a 的平衡良好因此被广泛使用。

[0005] 另外,在专利文献2中提出有在以具有 $TbCu_7$ 型晶体结构的R-T化合物作为主相的永久磁铁中,主相中的Fe浓度高且饱和磁通密度高的磁性材料。

[0006] 进一步,在专利文献3中提出有在以具有 $ThMn_{12}$ 型晶体结构的R-T化合物作为主相的在永久磁铁中最主相中的Fe浓度高的磁性材料。在非专利文献1中,报告有在主相颗粒的晶体结构为 $ThMn_{12}$ 型的 $Nd(Fe_{0.93}Co_{0.02}Mo_{0.05})_{12}N_y$ 薄膜中有1.62T的高饱和磁通密度和693kA/m的高矫顽力。

[0007] 另一方面,由于作为稀少元素的稀土元素的消费量在增加,因此从价格方面以及稳定供给方面出发寻求使用稀土元素中资源更丰富的元素的磁铁。

[0008] 众所周知,在稀土元素R中,Ce其克拉克数(Clarke number)为高级并且比其他稀土元素更丰富。在专利文献4中公开有将R-T-B系永久磁铁的稀土元素R设定为Ce的Ce-T-B系永久磁铁,将 $Ce_2Fe_{14}B$ 相作为母相,并通过氢吸附从而促进体积膨胀,从而获得具有实用的矫顽力的永久磁铁。然而,专利文献4中公开的Ce-T-B-H系永久磁铁与Nd-Fe-B系永久磁铁相比,其磁特性不充分。另外,由于主相内含有氢,所以能够很容易想象其与氧的反应被促进并且耐蚀性降低。

[0009] 现有专利文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利特开昭59-46008号公报

[0012] 专利文献2:日本专利特开平6-172936号公报

[0013] 专利文献3:日本专利特开平4-346202号公报

[0014] 专利文献4:日本专利特开平10-183308号公报

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献1:Journal of Applied Physics,75卷,6009页,1994年

发明内容

[0017] 发明所要解决的技术问题

[0018] 本发明是鉴于上述状况而完成的发明,其目的在于提供一种在稀土类永久磁铁中,磁各向异性大、耐蚀性高、并且使用了资源丰富的Ce的稀土类永久磁铁。

[0019] 解决技术问题的手段

[0020] 为了解决上述技术问题并达到目的,本发明的稀土类永久磁铁的特征为:在将主相颗粒中的3价的Ce原子数设为C3并将4价的Ce原子数设为C4时,存在比率 $C3/(C3+C4)$ 为 $0.1 \leq C3/(C3+C4) \leq 0.5$ 。

[0021] 本发明的稀土类永久磁铁中,主相颗粒为具有Nd₂Fe₁₄B型晶体结构(空间群P4₂/mm)的R-T-X化合物,R优选为以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素,T优选为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素,X优选为B或者B和其一部分由Be、C或Si取代的元素。

[0022] 本发明的稀土类永久磁铁中,主相颗粒为具有TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)的R-T化合物,R优选为以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素,T优选为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素。

[0023] 作为上述具有TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)的R-T化合物的主相颗粒优选进一步含有间隙元素X(X为由N、H、Be、C中的1种以上构成的元素)。

[0024] 作为上述具有TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)的R-T化合物的主相颗粒优选由Zr取代R的一部分。

[0025] 本发明的稀土类永久磁铁中,主相颗粒为具有ThMn₁₂型晶体结构(空间群I4/mmm)的R-T化合物,R优选为以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素,T优选为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素、或者其一部分由M(Ti、V、Cr、Mo、W、Zr、Hf、Nb、Ta、Al、Si、Cu、Zn、Ga、Ge中的1种以上)取代了的元素。

[0026] 作为上述具有ThMn₁₂型晶体结构(空间群I4/mmm)的R-T化合物的主相颗粒,优选进一步含有间隙元素X(X为由N、H、Be、C中的1种以上构成的元素)。

[0027] 本发明的稀土类永久磁铁优选主相颗粒中的3价的Ce原子数以及4价的Ce原子数的存在比率是由电子能量损失谱计算得到的。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,通过由元素的组合来调整最接近元素与Ce的原子间距离从而成为3价的Ce状态,并且能够实现利用了3价的Ce的高磁各向异性的具有高矫顽力的永久磁铁。

附图说明

[0030] 图1是本发明的实施例1中的主相颗粒的电子能量损失谱(EELS:Electron Energy-Loss Spectroscopy)的光谱以及标准试样CeO₂和CePO₄的EELS光谱。

具体实施方式

[0031] 以下对本发明的优选实施方式进行详述。另外,实施方式不是限定发明而是一种例示,被记述在实施方式的所有特征或其组合不限于是本发明的本质的内容。

[0032] 在本实施方式中,1个电子进入到Ce元素的4f轨道的状态因为具有与离子晶体中的3价的Ce相类似的电子结构所以成为3价的Ce状态,另一方面,在Ce元素的4f轨道上没有电子的状态因为具有与离子晶体中的4价的Ce相类似的电子结构所以定义为4价的Ce状态。

[0033] 本发明人等发现通过在稀土类永久磁铁中调整晶体内的Ce与周边元素的原子间距离,从而电子在Ce的4f轨道上稳定化,并获得具有起因于3价的Ce状态的高磁各向异性的永久磁铁。

[0034] 本发明人等认为,在稀土类永久磁铁中,Ce元素中的电子作为传导电子运作,但通过调整与Ce周边元素的距离从而就能够实现使电子在Ce的扁平形状的4f轨道上稳定化的状态。

[0035] 在稀土类永久磁铁中,通过电子存在于扁平形状电子云的Ce4f轨道上的状态即3价的Ce状态的表现而能够期待高磁各向异性。

[0036] 即,通过调整Ce与周边元素的原子间距离并使电子在Ce4f轨道上稳定化从而就能够实现具有高磁各向异性的稀土类永久磁铁。

[0037] 再有,本发明人等发现通过在 $0.1 \leq C3/(C3+C4) \leq 0.5$ 的范围内实现3价状态的Ce,从而就能够获得耐蚀性没有明显损害并且显示出高矫顽力的永久磁铁。如果 $C3/(C3+C4)$ 小于0.1,则即使是在室温下也不能发现矫顽力的提高。本发明人等认为这就是由于3价状态的Ce的存在量不充分并且不能充分获得3价状态的Ce的高单轴磁各向异性的效果。如果 $C3/(C3+C4)$ 大于0.5,则耐腐蚀性大幅降低。发明人等认为这是由于3价状态的Ce与4价状态的Ce相比更不稳定,因此容易氧化所造成的。

[0038] 本实施方式所涉及的稀土类永久磁铁的主相可以列举含有Ce-Fe系、Ce-Fe-N系、Ce-Fe-B系、Ce-Co系、Ce-Co-N系、Ce-Co-B系的主相,但是完全不限于这些,可以用其他稀土元素取代Ce的一部分,也可以并用2种以上来形成稀土类永久磁铁。另外,本实施方式中的稀土类永久磁铁的主相的晶体结构可以列举Nd₂Fe₁₄B型晶体结构(空间群P4₂/mnm)、TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)、ThMn₁₂型晶体结构(空间群I4/mmm)、CaCu₅型晶体结构(空间群P6/mmm)、Zn₁₇Th₂型晶体结构(空间群R-3m)、Nd₅Fe₁₇型晶体结构(空间群P6₃/mcm)等,但是完全不限于这些,也可以合用2种以上来形成稀土类永久磁铁。

[0039] 针对作为本实施方式中的1个即主相颗粒具有Nd₂Fe₁₄B型晶体结构(空间群P4₂/mnm)的R-T-X化合物进行具体说明。在本实施方式中,以下将具有Nd₂Fe₁₄B型晶体结构(空间群P4₂/mnm)的R-T-X化合物记为Nd₂Fe₁₄B型R-T-X化合物。

[0040] Nd₂Fe₁₄B型R-T-X化合物的R是以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素。Ce可以通过电子存在于4f轨道的状态、即3价状态的表现而期待高磁各向异性。即,可以通过Ce量的增加来期待高磁各向异性,并且永久磁铁的高矫顽力化成为可能。另外,优选在全部稀土元素中所占的Ce的比例越大越好,优选相对于全部稀土元素量Ce的比例至少为一半以上。

[0041] Nd₂Fe₁₄B型R-T-X化合物的T为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金

属元素。通过增加Co量从而能够提高居里温度,并且能够将相对于温度上升的矫顽力降低抑制得较小。另外,通过增加Co量从而能够提高稀土类永久磁铁的耐蚀性。但是,如果Co量过剩的话则主相颗粒的磁各向异性从垂直方向向面内变化,因此优选不超过Fe量的程度的Co量。

[0042] Nd₂Fe₁₄B型R-T-X化合物的X是B或者B和其一部分由Be、C或者Si取代了的元素。在X为B的时候,Ce与最接近元素的原子间距离取得最佳值并能够期待3价的Ce状态的表现,因此在X中所占有的B的比例优选越大越好。

[0043] 另外,针对作为本实施方式之一的主相颗粒具有TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)的R-T化合物作具体说明。以下将在本实施方式中具有TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)的R-T化合物记为TbCu₇型R-T化合物。

[0044] TbCu₇型R-T化合物的R是以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素。Ce能够通过电子存在于4f轨道的状态即3价状态的表现来期待高磁各向异性。即,能够通过Ce量的增加来期待高磁各向异性,并且能够得到永久磁铁的高矫顽力化。另外,优选在全部稀土元素中所占的Ce的比例越大越好,优选Ce相对于全部稀土元素量的比例至少为一半以上。

[0045] TbCu₇型R-T化合物的R的量优选为6.3at%以上且37.5at%以下。如果R量小于6.3at%,则主相的生成不充分,具有软磁性的 α -Fe等会析出,并且矫顽力会显著降低。另一方面,如果R量超过了37.5at%,则主相的体积比率降低并且饱和磁通密度降低。

[0046] TbCu₇型R-T化合物的T为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素。Co量相对于T总量优选大于0at%且50at%以下。通过加入适量的Co从而可以提高饱和磁通密度。另外,通过增加Co量从而就能够提高稀土类永久磁铁的耐蚀性。

[0047] TbCu₇型R-T化合物也可以含有间隙元素X,X为由N、H、Be、C中的1种以上构成的元素。X的量优选为0at%以上且10at%以下。通过X进入到晶格内从而就能够提高矫顽力。这被认为是由于通过间隙元素从而磁晶各向异性会提高。

[0048] 也可以以Zr来取代TbCu₇型R-T化合物的R的一部分。Zr的取代相对于R总量大于0at%,并优选为50at%以下。通过控制在上述范围从而能够提高饱和磁通密度。这被认为是由于通过Zr的取代从而促进Fe的3d电子的局部存在化。

[0049] 另外,针对作为本实施方式之一的主相颗粒具有ThMn₁₂型晶体结构(空间群I4/mmm)的R-T化合物进行具体说明。以下将在本实施方式中具有ThMn₁₂型晶体结构(空间群I4/mmm)的R-T化合物记为ThMn₁₂型R-T化合物。

[0050] ThMn₁₂型R-T化合物的R是以Ce为必需元素的含有选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种以上的稀土元素。Ce能够通过电子存在于4f轨道的状态即3价状态的表现来期待高磁各向异性。即,能够通过Ce量的增加来期待高磁各向异性,并且能够得到永久磁铁的高矫顽力化。另外,优选在全部稀土元素中所占的Ce的比例越大越好,优选Ce相对于全部稀土元素量的比例至少为一半以上。

[0051] ThMn₁₂型R-T化合物的R量优选为4.2at%以上且25.0at%以下。如果R量小于4.2at%,则主相的生成不充分,具有软磁性的 α -Fe等会析出并且矫顽力会显著降低。另外,如果R量超过25.0at%,则主相的体积比率降低并且饱和磁通密度降低。通过控制在上述范围从而就能够提高饱和磁通密度。

[0052] ThMn₁₂型R-T化合物的T为以Fe或者以Fe和Co为必需元素的1种以上的过渡金属元素、或者其一部分由M(Ti、V、Cr、Mo、W、Zr、Hf、Nb、Ta、Al、Si、Cu、Zn、Ga、Ge中的1种以上)取代了的元素。优选Co量相对于T总量为大于0at%且为50at%以下。通过添加适量的Co从而能够提高饱和磁通密度。另外,通过增加Co量从而能够提高稀土类永久磁铁的耐蚀性。优选M量相对于T总量为0.4at%以上且25at%以下。如果M相对于T总量小于0.4at%,则具有软磁性的R₂Fe₁₇或 α -Fe析出并且主相的体积比率降低,如果超过25at%则饱和磁通密度显著降低。

[0053] ThMn₁₂型R-T化合物也可以含有间隙元素X,X为由N、H、Be、C中的1种以上构成的元素。X的量优选为0at%以上且14at%以下。通过X进入到晶格内从而能够提高矫顽力。这被认为是由于通过间隙元素从而磁晶各向异性会提高。

[0054] 本实施方式所涉及的所有稀土类永久磁铁允许含有其它元素。例如能够适当含有Bi、Sn、Ag等元素。另外,稀土元素中也可以含有来自于原料的杂质。

[0055] 以下针对本发明的制造方法的优选例子进行说明。

[0056] 针对烧结磁铁的制造方法的一个例子进行说明。首先,准备能够获得具有所希望的组成的稀土类永久磁铁的原料合金。原料合金可以在真空或者惰性气体优选为在Ar气氛中通过薄带连铸法、其它公知的溶解法来制作。薄带连铸法是将Ar气氛等非氧化性气氛中熔化原料金属而获得的熔融金属喷出至正在旋转的轧辊表面。被轧辊急速冷却的熔融金属被急速冷却凝固成薄板状或者薄片(鳞片)状。该被急速冷却凝固的合金具有晶体粒径为1 μ m~50 μ m的均质组织。原料合金并不限于通过薄带连铸法制得,可以通过高频感应熔融法等溶解法来制得。另外,为了防止熔融后的偏析,例如能够倾注于水冷铜板来使之凝固。另外,还可以将通过还原扩散法制得的合金作为原料合金来使用。

[0057] 作为原料合金,基本使用从1种合金制作永久磁铁的所谓单一合金法,但是也能够适用使用了作为主相颗粒的作为主体的主相合金(低R合金)、含有比低R合金更多R并有效地促进晶界形成的合金(高R合金)的所谓混合法。

[0058] 原料合金被提供给粉碎工序。在通过混合法的情况下,低R合金以及高R合金被分开或者一起粉碎。在粉碎工序中有粗粉碎工序和微粉碎工序。首先,将原料合金粗粉碎至粒径成为数百 μ m的程度。粗粉碎优选使用捣碎机(stamp mill)、颚式破碎机(jaw crusher)、布朗磨粉机(Brown Mill)等并且在惰性气氛中进行。在粗粉碎之前,通过在使氢吸附于原料合金之后使之释放从而来进行粉碎是有效的。氢释放处理是以减少成为作为烧结磁铁的杂质的氢为目的而进行的。用于氢吸附的加热保持温度为200 $^{\circ}$ C以上,优选为350 $^{\circ}$ C以上。保持时间根据与保持温度的关系、原料合金的厚度等而变化,但是至少为30分钟以上,优选为1小时以上。氢释放处理是在真空中或者Ar气流中进行。另外,氢吸附处理、氢释放处理并不是必需的处理。该氢粉碎也可以替代粗粉碎从而省略机械的粗粉碎。

[0059] 在粗粉碎工序之后,转移至微粉碎工序。在微粉碎工序中主要是使用气流粉碎机(jet mill),将粒径数百 μ m左右的粗粉碎粉末研磨成平均粒径为2.5 μ m~6 μ m,优选为3 μ m~5 μ m。气流粉碎机是通过由狭窄的喷嘴来开放高压惰性气体从而产生高速气流,通过该高速气流来加速粗粉碎粉末并发生粗粉碎粉末彼此的冲撞或与靶材或容器壁的冲撞从而粉碎的方法。

[0060] 微粉碎也可以使用湿式粉碎。在湿式粉碎中可以使用球磨机和湿式超微磨碎机

(attritor)等,将粒径数百 μm 左右的粗粉碎粉末磨碎成平均粒径为 $1.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$,优选为 $2\mu\text{m}\sim 4.5\mu\text{m}$ 。在湿式粉碎中,由于通过选择适当的分散介质从而磁铁粉不接触氧来进行粉碎,因此能够获得氧浓度低的微粉末。

[0061] 在微粉碎时能够以 $0.01\text{wt}\%\sim 0.3\text{wt}\%$ 的程度添加以提高成型时的润滑以及取向性为目的的脂肪酸或者脂肪酸的衍生物和烃例如硬脂酸类或油酸类的硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸酰胺、油酸酰胺、乙烯基-二异硬脂酸酰胺、作为烃的石蜡、萘等。

[0062] 微粉碎粉末被提供给磁场中成型。磁场中成型中的成型压力可以设为 $0.3\text{ton}/\text{cm}^2\sim 3\text{ton}/\text{cm}^2$ ($30\text{MPa}\sim 300\text{MPa}$)的范围。成型压力从成型开始到结束既可以是恒定也可以是渐增或者渐减,或者也可以不规则变化。成型压力越低则取向性越变得越良好,但是如果成型压力过低则成型体的强度不足并会在处理中产生问题,因此考虑这一点而从上述范围来选择成型压力。由在磁场中成型获得的成型体的最终相对密度通常为 $40\%\sim 60\%$ 。

[0063] 所施加的磁场为 $960\text{kA}/\text{m}\sim 1600\text{kA}/\text{m}$ 左右即可。所施加的磁场不限于静磁场,也可以施加脉冲状的磁场。另外,也可以并用静磁场和脉冲状磁场。

[0064] 成型体被提供给烧结程序。烧结是在真空或者惰性气氛中进行。烧结保持温度以及烧结保持时间需要根据晶体结构、组成、粉碎方法、平均粒径与粒径分布的差异等诸多条件来调整,在烧结温度大约 $700^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 经过了应该为20小时以上的温度保持时间之后进行降温。在进行上述烧结工序的时候,在与易磁化轴相垂直的方向上以 $2.0\text{GPa}\sim 5.0\text{GPa}$ 的压力加压会增大与取向方向成直角方向的收缩率之差,因此有效。这样,本发明人认为通过包含于组成中的Ce与邻接原子之间的距离发生变化,从而在结构上3价的Ce状态变得最稳定,并且能够表现出本发明的特征即Ce的高磁各向异性。

[0065] 在烧结后,可以对所获得的烧结体实施时效处理。

[0066] 接下来,针对粘结磁铁的制造方法的一个例子作如下说明。首先,粉碎由烧结磁铁的制造方法中制得的烧结体。粉碎工序可以适用上述第8页第3段~第9页第1段中记载的方法。

[0067] 在间隙元素X为N或H的情况下,在该阶段能够做氮化处理或者氢化处理。在 0.001 个大气压~ 10 个大气压的氮气或氢气中以 $200^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 温度条件对正式烧结体粉末实施 0.1 小时~ 100 小时的热处理。热处理的氛围气体既可以混合氮气和氢气也可以进一步使用氨等氮化合物气体。

[0068] 之后,用例如加压捏合机(kneader)等加压混炼机来混炼含有树脂的树脂胶粘剂和正式烧结体粉末,从而调制出含有树脂胶粘剂和正式烧结体粉末的粘结磁铁用复合物(组合物)。树脂可以有环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂;苯乙烯类、链烯烃类、聚氨酯类、聚酯类、聚酰胺类的弹性体、离子交联聚合物(ionomer)、乙烯丙烯共聚物(EPM)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等热塑性树脂。其中,在进行压缩成型的情况下所使用的树脂优选为热固性树脂,更加优选为环氧树脂或者酚醛树脂。另外,在进行注射成型(injection molding)的情况下所使用的树脂优选为热塑性树脂。另外,在粘结磁铁用复合物中根据需要可以添加耦合剂或其他添加剂。

[0069] 另外,粘结磁铁中的正式烧结体粉末和树脂的含有比率为,相对于正式烧结体粉末 $100\text{wt}\%$ 优选含有树脂例如 $0.5\text{wt}\%$ 以上且 $20\text{wt}\%$ 以下。相对于正式烧结体粉末 $100\text{wt}\%$,如果树脂的含量小于 $0.5\text{wt}\%$,则会有保形性被损坏的倾向,如果树脂超过了 $20\text{wt}\%$,则会

有难以获得充分优异的磁特性的倾向。

[0070] 在调制了上述的粘结磁铁用复合物之后,通过将该粘结磁铁用复合物进行注射成型从而就能够制得含有正式烧结体粉末和树脂的粘结磁铁。在通过注射成型来制作粘结磁铁的情况下,根据需要将粘结磁铁用复合物加热至胶粘剂(热塑性树脂)的熔融温度,并成为流动状态之后,将该粘结磁铁用复合物注射到具有规定形状的模具内并进行成型。之后,进行冷却并从模具中取出具有规定形状的成型品(粘结磁铁)。这样制得粘结磁铁。粘结磁铁的制造方法并不限于上述的通过注塑成型的方法,例如也可以通过将粘结磁铁用复合物进行压缩成型从而制得含有正式烧结体粉末和树脂的粘结磁铁。在通过压缩成型来制作粘结磁铁的情况下,在调制了上述的粘结磁铁用复合物之后将该粘结磁铁用复合物填充于具有规定形状的模具内,加压从而从模具中取出具有规定形状的成型品(粘结磁铁)。在用模具来对粘结磁铁用复合物实行成型并取出的时候,使用机械压制和油液压制等压缩成型机来进行。之后,将成型品放入到加热炉或真空干燥炉等炉子中,通过加热使之固化从而获得粘结磁铁。

[0071] 通过成型获得的粘结磁铁的形状没有特别的限定,可以根据所使用的模具形状,例如根据粘结磁铁形状变更为平板状、柱状、截面形状为环状等。另外,所获得的粘结磁铁也可以为了防止氧化层或树脂层等的劣化而在其表面实施电镀或涂饰。

[0072] 在粘结磁铁用复合物被成型为作为目的的规定形状时,也可以施加磁场以使成型得到的成型体在一定方向上取向。由此,因为粘结磁铁在特定的方向上取向,所以能够获得磁性更强的各向异性粘结磁铁。

[0073] 以上说明了有关用于适合实施本发明的制造方法的方式,接下来,针对本发明的稀土类永久磁铁针对分析主相颗粒中的组成以及Ce价数的方法进行说明。

[0074] 主相颗粒中的组成可以用能量色散X射线光谱法(EDS:Energy Dispersive Spectroscopy)来决定。在通过X射线衍射法(XRD:X-ray Diffractometry)来测试作为试样的烧结磁铁或者粘结磁铁从而确认了主要生成相归属于目标的晶体结构之后,以聚焦离子束(FIB:Focused Ion Beam)装置将烧结磁铁或者粘结磁铁加工成厚度为100nm的薄片状,用扫描透射式电子显微镜(STEM:Scanning Transmission Electron Microscope)所具备的EDS装置来分析主相颗粒的中央附近,并通过使用薄膜修正功能从而能够将主相颗粒的组成定量化。在有难以用EDS装置检测的元素的情况下,使用红外线吸收法或质量分析法就能够进行补充。

[0075] 在将主相颗粒中的Ce原子数设为CT;将3价的Ce原子数设为C3;将4价Ce原子数设为C4时,存在比率 $C3/(C3+C4)$ 可以通过使用被设置于STEM上的电子能量损失光谱(EELS:Electron Energy-Loss Spectroscopy)装置来确定。

[0076] 通过用STEM来调整至能够观察主相颗粒的位置并设定加速电压300kV通过调节光圈对观察位置照射电子束,从而获得EELS光谱。在图1中示出主相颗粒的组成为 $Ce_2Fe_{14}B$ 的EELS光谱以及标准试样 CeO_2 以及 $CePO_4$ 的EELS光谱。标准试样 CeO_2 以及 $CePO_4$ 为离子性晶体,各自的Ce价数为4价、3价。通过使用这些标准试样的EELS光谱从而能够计算主相颗粒中的存在比率 $C3/(C3+C4)$ 。

[0077] 图1所示的EELS光谱将标准试样 CeO_2 以及 $CePO_4$ 各自的M4、M5峰的比率定义为 $M4(4+)/M5(4+)$ 、 $M4(3+)/M5(3+)$,将主相颗粒的光谱的M4、M5峰的比率定义为 $M4/M5$,通过使用

[数学式1]和[数学式2]进行比较从而能够算出 $C3/(C3+C4)$ 。

[0078] [数学式1]

[0079] $M4/M5 = C4/(C3+C4) \times M4(4+)/M5(4+) + C3/(C3+C4) \times M4(3+)/M5(3+)$

[0080] [数学式2]

[0081] $C3+C4=CT$

[0082] 实施例

[0083] 针对主相颗粒具有 $Nd_2Fe_{14}B$ 型晶体结构(空间群 $P4_2/mnm$)的R-T-X化合物的实施例进行说明。以下基于实施例以及比较例来进一步具体说明本发明,但是本发明完全不限于以下的实施例。

[0084] [实施例1~实施例15、比较例1~比较例10]

[0085] 称量规定量的Ce金属、R1金属、Fe金属以及X1和X2使得主相颗粒的组成成为 $(Ce_{1-z}R1_z)_2Fe_{14}(X1_{1-w}X2_w)$ ($R1 = Y, Gd, Nd, Dy; 0 \leq z \leq 0.75; X1, X2 = B, Be, C, Si; 0 \leq w \leq 0.1$), 用薄带连铸法制作了薄板状的Ce-R1-Fe-X1-X2合金。在通过一边在氢气流中搅拌该合金一边进行热处理从而做成粗粉末之后,添加作为润滑剂的油酸酰胺,使用气流粉碎机在非氧化性气氛中制得了微粉末(平均粒径为 $3\mu m$)。将所制得的微粉末充填于模具(开口尺寸: $20mm \times 18mm$),一边在与加压方向成直角的方向上施加 $1600kA/m$ 的磁场一边以 $2.0ton/cm^2$ 的压力进行单轴加压成型。将所制得的成型体升温至最适当的烧结温度,在与易磁化轴相垂直的方向上加压 $3.0GPa \sim 10.0GPa$ 的条件下以 $700^\circ C \sim 1200^\circ C$ 的烧结温度保持15小时~30小时,之后冷却至室温,然后,实行 $800^\circ C$ 下1小时以及 $600^\circ C$ 下1小时的时效处理并获得了烧结磁铁。将各个实施例、比较例的制造条件、由BH示踪仪测定的烧结磁铁的磁特性表示于表1中。

[0086] 将所获得的烧结磁铁与磁化易磁化轴即成型时的磁场施加方向相垂直地切断,由XRD确认了主要的生成相归属于 $Nd_2Fe_{14}B$ 型晶体结构(空间群 $P4_2/mnm$)。接着,在用FIB装置加工成厚度 $100nm$ 的薄片状之后,用STEM所具备的EDS装置来分析主相颗粒的中央附近,通过使用薄膜修正功能从而对主相颗粒的组成定量化。另外,EDS装置因为相对于轻元素的灵敏度低所以B的定量化困难。因此,以预先由XRD进行确认的主要生成相为 $Nd_2Fe_{14}B$ 型晶体结构(空间群 $P4_2/mnm$)作为依据,并用B以外的元素的组成比来决定主相颗粒的组成。接着,用STEM调整到能够观察主相颗粒的位置并获得了EELS光谱。将根据各主相颗粒的组成以及EELS光谱计算的 $C3/(C3+C4)$ 表示于表1中。

[0087] 使用高压锅测试(PCT:Pressure Cooker Test)用试验机在 $120^\circ C$ 、 $2atm$ 、 $100\%RH$ 、 200 小时的条件下使烧结磁铁腐蚀,之后除去烧结磁铁表面的腐蚀物,将求得烧结磁铁重量变化率的结果示于表1中。

[0088] 另外,相对于各主相颗粒组成计算出Ce为4价状态的情况下的矫顽力 HcJ 的预计值。为了计算用下述条件制作了烧结磁铁。除了不施加烧结压力,其他制作条件与实施例1相同的方式配制至主相颗粒的组成成为 $Ce_2Fe_{14}B$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 、 $Y_2Fe_{14}B$ 、 $Gd_2Fe_{14}B$ 、 $Dy_2Fe_{14}B$ 。与上数第2段(本页第2段)相同的方法评价了制作好的 $Ce_2Fe_{14}B$ 烧结磁铁的Ce的价数,结果为 $C3/(C3+C4)$ 小于 0.1 ,即,主要是4价状态。

[0089] 使用由BH示踪仪测定的这些磁铁的矫顽力 HcJ 测定结果来计算对应于实施例5~10、比较例4和5的主相颗粒组成的矫顽力 HcJ 的预计值。计算是假定主相颗粒组成和矫顽力 HcJ 对应于线性关系并使用了[数学式3]来进行的。在此,主相颗粒组成为 $(Ce_{1-z}R1_z)$

${}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的矫顽力 H_cJ 被定义为 $H_cJ(\text{Ce})$, $\text{R}_1{}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的矫顽力 H_cJ 被定义为 $H_cJ(\text{R}_1)$ 。将该计算结果作为4价状态的Ce为主的情况下的 H_cJ (组成预计值)示于表1中。

[0090] [数学式3]

[0091] $H_cJ(\text{组成预计值}) = (1-z) \times H_cJ(\text{Ce}) + z \times H_cJ(\text{R}_1)$

[0092] [实施例1~4、比较例1~3]

[0093] 在 $(\text{Ce}_{1-z}\text{R}_1{}_z)_2\text{Fe}_{14}(\text{X}_{1-w}\text{X}_{2w})$ ($z=0$; $\text{X}_1=\text{B}$; $\text{X}_2=\text{Be, C, Si}$; $0.0 \leq w \leq 0.1$)中, 如果B占X中的比例大, 则X的总量能够获得与B的情况相同等的矫顽力 H_cJ , 并且 $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 也会显示大的值。另外, 在将X的总量作为B以外的元素(Be、Ce、Si)的情况下, 矫顽力 H_cJ 明显较小, 并且 $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 也变成较小值。由此, 可知即使占据X中的B的一部分是B以外的元素(Be、C、Si)也能够获得起因于3价的Ce的高矫顽力。

[0094] [实施例1、5~8、比较例4、5]

[0095] 在 $(\text{Ce}_{1-z}\text{R}_1{}_z)_2\text{Fe}_{14}(\text{X}_{1-w}\text{X}_{2w})$ ($\text{R}_1=\text{Y, Gd}$; $0 \leq z \leq 0.75$; $\text{X}_1=\text{B}$; $w=0$)中, R_1 的取代量 z 越少, 即Ce量越多则 $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 越高, 并且成为比从Ce、 R_1 的组成比预计的矫顽力 H_cJ 的值更大的值。但是, $z=0.75$ (比较例4、5)的情况下为 $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 降低, 矫顽力 H_cJ 的值也显著降低。由此, 可知Ce价数状态的变化有助于主相内的磁各向异性, 并且承担从Ce、 R_1 的组成比预计以上的矫顽力的增加。

[0096] [实施例6、实施例8~10]

[0097] 在 $(\text{Ce}_{1-z}\text{R}_1{}_z)_2\text{Fe}_{14}(\text{X}_{1-w}\text{X}_{2w})$ ($\text{R}_1=\text{Y, Gd, Nd, Dy}$; $z=0.5$; $\text{X}_1=\text{B}$; $w=0$)中, 对所有 R_1 元素都确认了3价的Ce状态, 并且成为比从Ce、 R_1 的组成比预计的矫顽力 H_cJ 值大的值。由此, 可知如果含有Ce, 则不会因为 R_1 的元素改变而都可以得到具有高磁各向异性的永久磁铁。

[0098] [实施例1、11、12、比较例6]

[0099] 相对于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 仅使烧结温度变化到 $780^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 。在烧结温度为 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 的情况(实施例1、11、12)下, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 高且矫顽力 H_cJ 也具有高的值, 但是在烧结温度为 780°C 的情况(比较例6)下, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 低且矫顽力 H_cJ 也降低。可知收缩率由于烧结温度而发生变化, 并且通过3价的Ce状态被稳定化从而在主相颗粒中会表现出高矫顽力。

[0100] [实施例1、13、14、比较例7]

[0101] 相对于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 仅使烧结时间变化至15h~30h。在烧结时间为20h以上的情况(实施例1、13、14)下, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 和矫顽力 H_cJ 都具有高值, 随着烧结时间长时间化, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 、矫顽力 H_cJ 都一起增加。另一方面, 比较烧结时间为15h的情况(比较例7)与烧结时间为20h以上的情况, 成为 $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 和矫顽力 H_cJ 都较低的值。由此可知通过充分的烧结时间从而收缩率的不同变得显著, 3价的Ce状态的稳定化被促进, 并且主相颗粒发生高矫顽力化。

[0102] [实施例14、比较例8]

[0103] 相对于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 使烧结时间为30h, 仅将烧结温度改变为 700°C 、 1000°C 。将烧结温度为 700°C 的情况(比较例8)与烧结温度为 1000°C 的情况(实施例14)相比较, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 、矫顽力 H_cJ 都显著降低。由此可知通过充分的烧结温度、烧结时间, 收缩率会发生变化, 在主相颗粒中3价的Ce状态被稳定化并且引起矫顽力增加。

[0104] [实施例1、15、比较例9、10]

[0105] 相对于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,仅使烧结压力变化到 $3.0\text{GPa}\sim 10.0\text{GPa}$ 。在烧结压力为 $3.0\text{GPa}\sim 5.0\text{GPa}$ 的情况(实施例1、15)下, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 和矫顽力 H_cJ 都具有高值,伴随着烧结压力的增大, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 、矫顽力 H_cJ 都显示出增大倾向。另一方面,在烧结压力为 6.0GPa 以上的情况(比较例9、10)下, $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 从0.5起增加,但是矫顽力 H_cJ 不发生大变化,通过PCT试验测定的重量变化率显著大。由此可知在 $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 从0.5起增加的情况下,容易被氧化的3价状态的Ce的存在量增加并且耐蚀性显著降低。另外,也对不施加烧结压力的情况或各向同性地施加 3.0GPa 的情况进行了研究探讨,两种情况下 $\text{C}_3/(\text{C}_3+\text{C}_4)$ 都小于0.1且都没有获得高矫顽力。

[0106]

【表 1】

	主相颗粒组成	烧结温度 °C	烧结时间 h	烧结压力 GPa	Br mT	HcJ		HcJ (组成预计值) kA/m	C3/(C3+C4)	重量变化率 %
						Br mT	HcJ kA/m			
实施例 1	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	885	631	-	0.47	-0.29	
实施例 2	Ce ₂ Fe ₁₃ B _{0.9} Be _{0.1}	1000	20	3.0	674	566	-	0.33	-0.20	
实施例 3	Ce ₃ Fe ₁₄ B _{0.9} C _{0.1}	1000	20	3.0	796	594	-	0.38	-0.23	
实施例 4	Ce ₃ Fe ₁₄ B _{0.9} Si _{0.1}	1000	20	3.0	705	579	-	0.35	-0.21	
实施例 5	(Ce _{0.75} Y _{0.25}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	932	489	394	0.32	-0.20	
实施例 6	(Ce _{0.50} Y _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	979	387	358	0.16	-0.10	
实施例 7	(Ce _{0.75} Gd _{0.25}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	832	466	373	0.33	-0.20	
实施例 8	(Ce _{0.50} Gd _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	780	356	316	0.18	-0.11	
实施例 9	(Ce _{0.50} Nd _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	1047	775	695	0.23	-0.14	
实施例 10	(Ce _{0.50} Dy _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	941	1452	1291	0.25	-0.15	
实施例 11	Ce ₃ Fe ₁₄ B	800	20	3.0	831	577	-	0.34	-0.20	
实施例 12	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1200	20	3.0	867	598	-	0.39	-0.23	
实施例 13	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1000	25	3.0	879	628	-	0.46	-0.28	
实施例 14	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1000	30	3.0	889	637	-	0.48	-0.29	
实施例 15	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1000	20	5.0	898	642	-	0.49	-0.29	
比较例 1	Ce ₃ Fe ₁₄ Be	1000	20	3.0	527	202	-	0.06	-	
比较例 2	Ce ₃ Fe ₁₄ C	1000	20	3.0	659	269	-	0.08	-	
比较例 3	Ce ₃ Fe ₁₄ Si	1000	20	3.0	791	236	-	0.07	-	
比较例 4	(Ce _{0.25} Y _{0.75}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	1027	329	322	0.08	-	
比较例 5	(Ce _{0.25} Gd _{0.75}) ₂ Fe ₁₄ B	1000	20	3.0	728	263	259	0.07	-	
比较例 6	Ce ₃ Fe ₁₄ B	780	20	3.0	169	102	-	0.09	-	
比较例 7	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1000	15	3.0	141	101	-	0.08	-	
比较例 8	Ce ₃ Fe ₁₄ B	700	30	3.0	132	94	-	0.07	-	
比较例 9	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1000	20	6.0	891	638	-	0.53	-2.30	
比较例 10	Ce ₃ Fe ₁₄ B	1000	20	10.0	893	636	-	0.56	-2.70	

[0107] 接下来,说明主相颗粒为具有TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)的R-T化合物的实施例。以下基于实施例以及比较例进一步具体地说明本发明,但是本发明完全不限于以

下的实施例。

[0108] [实施例16~实施例22、比较例11~比较例16]

[0109] 称量规定量的Ce金属和Fe金属以至主相颗粒的组成成为CeFe₇,用薄带连铸法制作了薄板状的Ce-Fe合金。通过在氢气流中一边搅拌该合金一边进行热处理从而制成粗粉末,之后添加油酸酰胺作为润滑剂的,使用气流粉碎机在非氧化性气氛中制成微粉末(平均粒径3 μ m)。将所获得的微粉末充填于模具(开口尺寸:20mm \times 18mm),一边在与加压方向成直角的方向上施加1600kA/m的磁场一边以2.0ton/cm²的压力进行单轴加压成型。使所制得的成型体升温至最佳烧结温度,在与易磁化轴相垂直的方向上在1.0GPa~10.0GPa的加压条件下以600 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ C的烧结温度保持15小时~30小时,之后冷却至室温,接下来,实行600 $^{\circ}$ C下1小时的时效处理并获得了烧结磁铁。将各实施例、比较例的制造条件示于表2中。

[0110] 所制得的烧结磁铁的磁特性是使用BH示踪仪在易磁化轴方向上施加 \pm 5600kA/m的磁场来进行测定的。另外,磁通密度是在确认了施加+4800kA/m时和施加+5600kA/m时处于 \pm 5%的范围内之后,将施加+5600kA/m时的值设定为饱和磁通密度。将这样测定的饱和磁通密度和矫顽力HcJ示于表2中。

[0111] 通过XRD来测试所制得的烧结磁铁从而确认了主要生成相归属于TbCu₇型晶体结构(空间群P6/mmm)。接下来,在用FIB将烧结磁铁加工成厚度为100nm的薄片状之后,用STEM所具备的EDS来分析主相颗粒的中央近旁,对主相颗粒的组成进行定量化。接下来,用STEM来调整到能够观察到主相颗粒的位置并获得了EELS光谱。将根据各主相颗粒的组成以及EELS光谱计算出的C3/(C3+C4)示于表2中。

[0112] 使用PCT试验机在120 $^{\circ}$ C、2atm、100%RH、200小时的条件下使烧结磁铁腐蚀,之后除去烧结磁铁表面的腐蚀物,求得烧结磁铁重量变化率。将结果示于表2中。

[0113] 【表2】

[0114]

	主相颗粒 组成	烧结温度	烧结时间	烧结压力	饱和磁通密度	HcJ	C3/(C3+C4)	重量变化率 %
		$^{\circ}$ C	h	GPa	mT	KA/m		
实施例 16	CeFe ₇	800	20	3.0	1437	438	0.45	-0.20
实施例 17	CeFe ₇	700	20	3.0	1349	400	0.32	-0.15
实施例 18	CeFe ₇	900	20	3.0	1408	415	0.39	-0.17
实施例 19	CeFe ₇	800	25	3.0	1427	436	0.44	-0.19
实施例 20	CeFe ₇	800	30	3.0	1420	470	0.43	-0.19
实施例 21	CeFe ₇	800	20	5.0	1458	445	0.48	-0.20
实施例 22	CeFe ₇	800	20	2.0	1325	320	0.18	-
比较例 11	CeFe ₇	650	20	3.0	1289	71	0.09	-
比较例 12	CeFe ₇	800	15	3.0	1301	70	0.08	-
比较例 13	CeFe ₇	600	30	3.0	1250	65	0.06	-
比较例 14	CeFe ₇	800	20	6.0	1447	443	0.54	-1.90
比较例 15	CeFe ₇	800	20	10.0	1450	441	0.57	-2.10
比较例 16	CeFe ₇	800	20	1.0	1303	72	0.08	-

[0115] [实施例16~18、比较例11]

[0116] 相对于CeFe₇仅使烧结温度变化至650 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ C。在烧结温度为700 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ C的情况(实施例16~18)下,C3/(C3+C4)高且矫顽力HcJ也具有高的值,但是在烧结温度为650

℃的情况(比较例11)下, $C3/(C3+C4)$ 低且矫顽力 HcJ 也降低。可知收缩率根据烧结温度而发生变化,并且通过3价的Ce状态被稳定化从而在主相颗粒中会表现高矫顽力。

[0117] [实施例16、19、20、比较例12]

[0118] 相对于 $CeFe_7$,仅使烧结时间变化至15h~30h。在烧结时间为20h以上的情况(实施例16、19、20)下, $C3/(C3+C4)$ 和矫顽力 HcJ 都显示高值,但是即使使烧结时间长时间化也是像饱和一样的行为。另一方面,将烧结时间为15h的情况(比较例12)与烧结时间为20h以上的情况相比, $C3/(C3+C4)$ 、矫顽力 HcJ 都成为了低值。由此可知收缩率的不同因充分的烧结时间而变得显著,并且3价的Ce状态的稳定化被促进,主相颗粒发生高矫顽力化。

[0119] [实施例20、比较例13]

[0120] 相对于 $CeFe_7$,将烧结时间设为30h,仅使烧结温度变化到600℃、800℃。烧结温度为600℃的情况(比较例13)与烧结温度为800℃的情况(实施例20)相比, $C3/(C3+C4)$ 和矫顽力 HcJ 都显著降低。由此可知通过充分的烧结温度和烧结时间引起收缩率的变化,在主相颗粒中3价的Ce状态被稳定化并且引起矫顽力的增加。

[0121] [实施例16、21、22、比较例14~16]

[0122] 相对于 $CeFe_7$,仅使烧结压力变化至1.0GPa~10.0GPa。在烧结压力为2.0GPa~5.0GPa的情况(实施例16、21、22)下, $C3/(C3+C4)$ 和矫顽力 HcJ 都具有高值,伴随着烧结压力的增大 $C3/(C3+C4)$ 和矫顽力 HcJ 都显示出增大的倾向。另一方面,在烧结压力为6.0GPa以上的情况(比较例14、比较例15)下, $C3/(C3+C4)$ 从0.5起增加,但是矫顽力 HcJ 不发生大的变化,由PCT试验测定的重量变化率显著增大。由此可知在 $C3/(C3+C4)$ 从0.5起增加的情况下,容易被氧化的3价状态的Ce的存在量增加,并且耐蚀性显著降低。另外,也探讨了不施加烧结压力的情况或各向同性地施加了3.0GPa的情况,结果是 $C3/(C3+C4)$ 都小于0.1而不能获得高矫顽力。

[0123] [实施例23~实施例32、比较例17~比较例18]

[0124] 称量规定量的Ce金属、R2金属、Fe金属至主相颗粒的组成成为 $(Ce_{1-p}R_2)_pFe_7$ (R2=Y、Gd、Nd、Dy、或者以Zr取代其一部分; $0 \leq p \leq 0.75$),用薄带连铸法制作了薄板状的Ce-R2-Fe合金。以与[实施例16~实施例22、比较例11~比较例16]节中第1段中相同的方法制得了烧结体。但是,对应于各实施例以及比较例的烧结体的制造条件如表3所记载的。进一步,在通过一边在氢气流中搅拌该烧结体一边进行热处理从而做成粗粉末之后,添加油酸酰胺作为润滑剂,使用气流粉碎机在非氧化气氛中制成微粉末(平均粒径为3 μ m)。根据需要,在1大气压的氮气或氢气中在400℃的温度下将该微粉末实施10小时的热处理。之后,将微粉末和石蜡装满于盒子,在石蜡熔解的状态下施加1600kA/m的磁场从而使微粉末取向并对粘结磁铁进行成型。

[0125] 对所获得的粘结磁铁在与上述TbCu₇型R-T化合物烧结磁铁相同的条件下进行BH示踪仪、XRD、EDS、EELS、PCT的评价。另外,在主相颗粒中包含间隙元素X的情况下,进行红外吸收法并采纳其结果从而计算出主相颗粒的组成。将结果示于表3中。

[0126] 另外,相对于各个主相颗粒组成计算出Ce为4价状态的情况下的矫顽力 HcJ 的预计值。为了计算,以下述条件制作了粘结磁铁。使主相颗粒的组成成为 $CeFe_7N_{0.6}$ 、 $YFe_7N_{0.6}$ 、 $GdFe_7N_{0.6}$ 、 $NdFe_7N_{0.6}$ 、 $DyFe_7N_{0.6}$,不施加烧结压力,并使其他制作条件与实施例24相同。以与[实施例16~实施例22、比较例11~比较例16]节中第3段中相同的方法评价了制作好的

CeFe₇N_{0.6}粘结磁铁的Ce的价数,结果为C₃/(C₃+C₄)小于0.1,即主要是4价状态。

[0127] 使用这些粘结磁铁的由BH示踪仪测定的矫顽力H_{cJ}测定结果来计算出对应于实施例26~31、比较例17、18的主相颗粒组成的矫顽力H_{cJ}预计值。计算中假定主相颗粒组成和矫顽力H_{cJ}对应于线性关系并使用了[数学式4]。在此,主相颗粒组成为(Ce_{1-p}R_{2p})Fe₇N_{0.6}、CeFe₇N_{0.6}的矫顽力H_{cJ}被定义为H_{cJ}(Ce),R₂Fe₇N_{0.6}的矫顽力H_{cJ}被定义为H_{cJ}(R₂)。将该计算结果作为4价状态Ce为主的情况下的H_{cJ}(组成预计值)并被示于表3中。

[0128] [数学式4]

[0129] $H_{cJ}(\text{组成预计值}) = (1-p) \times H_{cJ}(\text{Ce}) + p \times H_{cJ}(\text{R}_2)$

[0130]

【表 3】

	主相颗粒组成	烧结温度		烧结时间 h	烧结压力 GPa	饱和磁通密度		HcJ kA/m	HcJ (组成设计值)		C3/(C3+C4)	重量变化率 %
		°C	h			mT	kA/m		kA/m	kA/m		
实施例 23	CeFe ₇	800	20	3.0	1320	440	-	0.45	-0.20			
实施例 24	CeFe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1293	518	-	0.45	-0.20			
实施例 25	CeFe ₇ H _{0.6}	800	20	3.0	1163	488	-	0.39	-0.19			
实施例 26	(Ce _{0.75} Y _{0.25})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1343	402	305	0.34	-0.15			
实施例 27	(Ce _{0.5} Y _{0.5})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1390	301	260	0.24	-0.11			
实施例 28	(Ce _{0.75} Gd _{0.25})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1241	377	280	0.33	-0.14			
实施例 29	(Ce _{0.5} Gd _{0.5})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1192	275	226	0.23	-0.11			
实施例 30	(Ce _{0.5} Nd _{0.5})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1530	637	554	0.24	-0.11			
实施例 31	(Ce _{0.5} Dy _{0.5})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1399	1275	1129	0.24	-0.11			
实施例 32	(Ce _{0.48} Nd _{0.48} Zr _{0.1})Fe ₇ N	800	20	3.0	1550	633	-	0.24	-0.10			
比较例 17	(Ce _{0.25} Y _{0.75})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1439	209	210	0.08	-			
比较例 18	(Ce _{0.25} Gd _{0.75})Fe ₇ N _{0.6}	800	20	3.0	1146	189	191	0.08	-			

[0131] [实施例16、实施例23]

[0132] 相对于CeFe₇制作了烧结磁铁和粘结磁铁。烧结磁铁的情况(实施例16)与粘结磁

铁的情况(实施例23)都显示 $C3/(C3+C4)$ 高且矫顽力 H_cJ 也高的值。由此,可知烧结磁铁、粘结磁铁都能够获得起因于3价的Ce的高矫顽力。

[0133] [实施例23~实施例25]

[0134] 相对于 $CeFe_7$,在粘合化之前制作了氮化处理后的原料和氢化处理后的原料。氮化后的粘结磁铁的情况(实施例24)和氢化处理后的粘结磁铁的情况(实施例25)都显示出 $C3/(C3+C4)$ 高且矫顽力 H_cJ 也显示了高值。由此可知在导入间隙元素X后也能够获得3价的Ce引起的高矫顽力。进一步,与没有间隙元素的情况(实施例23)相比,可知通过导入间隙元素X从而矫顽力提高。

[0135] [实施例24、26~29、比较例17、18]

[0136] 在 $(Ce_{1-p}R_2)_pFe_7X_3q$ ($R_2=Y,Gd;0 \leq p < 0.75; X_3=N;q=0.6$)中, R_2 的取代量 p 越少即Ce量越多,则 $C3/(C3+C4)$ 越高,越会成为比从稀土元素组成比预计的矫顽力 H_cJ 值大的值。但是, $p=0.75$ (比较例17、18)的情况下 $C3/(C3+C4)$ 、矫顽力 H_cJ 的值都显著降低。由此可知Ce价数状态的变化有助于主相内的磁各向异性,并且承担 H_cJ (组成预计值)以上的矫顽力的增加。

[0137] [实施例27、29~31]

[0138] 在 $(Ce_{1-p}R_2)_pFe_7X_3q$ ($R_2=Y,Gd,Nd,Dy;p=0.5;X_3=N;q=0.6$)中,对所有 R_2 元素都确认了3价的Ce状态,并成为大于 H_cJ (组成预计值)的值。由此可知不因 R_2 的元素的改变都能够获得具有起因于3价的Ce的高磁各向异性的永久磁铁。

[0139] [实施例30、32]

[0140] 在 $[(Ce_{1-p}R_2)_p]_{0.9}Zr_{0.1}Fe_7X_3q$ ($R_2=Nd;p=0.5;X_3=N;q=0.6$)中,都显示了 $C3/(C3+C4)$ 高且矫顽力 H_cJ 也高的值。由此可知不论有无Zr的取代都能够获得起因于3价的Ce的高矫顽力。进一步可知通过Zr取代饱和磁通密度会提高。

[0141] 接下来,说明主相颗粒具有 $ThMn_{12}$ 型晶体结构(空间群 $I4/mmm$)的R-T化合物的实施例。以下基于实施例以及比较例来进一步具体说明本发明,但是本发明完全不限于以下的实施例。

[0142] [实施例33~实施例39、比较例19~比较例24]

[0143] 称量规定量的Ce金属、Fe金属以及Ti金属至主相颗粒的组成成为 $CeFe_{11}Ti$,用薄带连铸法制作了薄板状的Ce-Fe-Ti合金。通过一边在氢气流中搅拌该合金一边进行热处理从而制成粗粉末之后,添加油酸酰胺作为润滑剂,使用气流粉碎机在非氧化性氛围气体中制成微粉末(平均粒径 $3\mu m$)。将所获得的微粉末充填于模具(开口尺寸:20mm×18mm)中,一边在与加压方向成直角的方向上施加1600kA/m的磁场一边以 $2.0\text{ton}/\text{cm}^2$ 的压力进行单轴加压成型。使所制得的成型体升温至最佳烧结温度,在与易磁化轴相垂直的方向上加压1.0GPa~10.0GPa的条件下以 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的烧结温度保持15小时~30小时,之后冷却至室温,接下来,进行 600°C 下1小时的时效处理获得了烧结磁铁。将各实施例、比较例的制造条件示于表4中。

[0144] 所制得的烧结磁铁的磁特性是使用BH示踪仪在易磁化轴方向上施加 $\pm 5600\text{kA}/\text{m}$ 的磁场来测定的。另外,磁通密度是在确认了施加+4800kA/m时和施加+5600kA/m时处于 $\pm 5\%$ 的范围内之后,将施加+5600kA/m时的值设定为饱和磁通密度。将这样测定的饱和磁通密度和矫顽力 H_cJ 示于表4中。

[0145] 通过XRD测试所制得的烧结磁铁,确认了主要生成相归属于 ThMn_{12} 型晶体结构(空间群 $I4/mmm$)。接下来,在用FIB将烧结磁铁加工成厚度为100nm的薄片状之后,用STEM所具备的EDS分析主相颗粒的中央附近,将主相颗粒的组成定量化。接下来,用STEM调整到能够观察到主相颗粒的位置并获得EELS光谱。将由各个主相颗粒的组成以及EELS光谱计算出的 $C3/(C3+C4)$ 示于表4中。

[0146] 使用PCT试验机在 120°C ;2atm;100%RH;200小时的条件下使烧结磁铁腐蚀,之后除去烧结磁铁表面的腐蚀物,求得烧结磁铁重量变化率。将结果表示于表4中。

[0147] 【表4】

[0148]

	主相颗粒 组成	烧结温度	烧结时间	烧结压力	饱和磁通密度	HcJ	C3/(C3+C4)	重量变化率
		$^\circ\text{C}$	h	GPa	mT	KA/m		
实施例 33	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	20	3.0	1140	215	0.43	-0.15
实施例 34	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	800	20	3.0	1104	196	0.35	-0.12
实施例 35	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	1000	20	3.0	1117	206	0.39	-0.13
实施例 36	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	25	3.0	1138	217	0.44	-0.17
实施例 37	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	30	3.0	1145	220	0.45	-0.17
实施例 38	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	20	5.0	1157	229	0.49	-0.18
实施例 39	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	20	2.0	1053	162	0.17	-
比较例 19	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	750	20	3.0	1030	102	0.08	-
比较例 20	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	15	3.0	1041	104	0.09	-
比较例 21	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	700	30	3.0	1025	102	0.08	-
比较例 22	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	20	6.0	1148	229	0.53	-1.34
比较例 23	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	20	10.0	1150	227	0.57	-1.58
比较例 24	$\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$	900	20	1.0	1003	95	0.05	-

[0149] [实施例33~35、比较例19]

[0150] 相对于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ 仅使烧结温度变化至 $750^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 。在烧结温度为 $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 的情况(实施例33~35)下, $C3/(C3+C4)$ 高且矫顽力 H_cJ 也具有高的值,但在烧结温度为 750°C 的情况(比较例19)下, $C3/(C3+C4)$ 低且矫顽力 H_cJ 也降低。可知收缩率由于烧结温度而发生变化,并且通过3价的Ce状态被稳定化从而在主相颗粒中会表现出高矫顽力。

[0151] [实施例33、36、37、比较例20]

[0152] 相对于 $\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$,仅使烧结时间变化至15h~30h。在烧结时间为20h以上的情况(实施例33、36、37)下显示 $C3/(C3+C4)$ 和矫顽力 H_cJ 都高的值,不够即使将烧结时间长时化也是像饱和一样的行为。另一方面,烧结时间为15h的情况(比较例20)与烧结时间为20h以上的情况相比, $C3/(C3+C4)$ 、矫顽力 H_cJ 都成为较低值。由此可知通过充分的烧结时间而收缩率的差异变得显著并且促进了3价的Ce状态的稳定化,主相颗粒发生高矫顽力化。

[0153] [实施例37、比较例21]

[0154] 相对于 $\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$,将烧结时间设为30h,仅使烧结温度变化为 700°C 、 900°C 。烧结温度 700°C 的情况(比较例21)与烧结温度 900°C 的情况(实施例37)相比, $C3/(C3+C4)$ 和矫顽力 H_cJ 都明显降低了。由此可知通过充分的烧结温度以及烧结时间收缩率会发生变化,在主相颗粒中3价的Ce状态被稳定化并且发生矫顽力的增加。

[0155] [实施例33、38、39、比较例22~24]

[0156] 相对于 $Ce_2Fe_{11}Ti$,仅使烧结压力变化至1.0GPa~10.0GPa。在烧结压力为2.0GPa~5.0GPa的情况(实施例33、38、39)下, $C_3/(C_3+C_4)$ 和矫顽力 H_cJ 都具有高值,伴随着于烧结压力的增大而 $C_3/(C_3+C_4)$ 和矫顽力 H_cJ 都显示出增大的倾向。另一方面,在烧结压力为6.0GPa以上的情况(比较例22、23)下, $C_3/(C_3+C_4)$ 从0.5起增加,但是矫顽力 H_cJ 不发生大变化,由PCT试验测定的重量变化率显著增大。由此可知在 $C_3/(C_3+C_4)$ 从0.5起增加的情况下,容易被氧化的3价状态的Ce的存在量增加,并且耐蚀性明显降低。另外,也探讨了不施加烧结压力的情况或各向同性地施加3.0GPa的情况,结果都是 $C_3/(C_3+C_4)$ 小于0.1且不能够获得高矫顽力。

[0157] [实施例40~实施例48、比较例25~比较例26]

[0158] 称量规定量的Ce金属、R3金属、Fe金属、Ti金属以至主相颗粒的组成成为 $(Ce_{1-m}R_3)_mFe_{11}Ti$ ($R_3=Y, Gd, Nd, Dy; 0 \leq m \leq 0.75$),用薄带连铸法来制作薄板状的Ce-R3-Fe-Ti合金。以与[实施例33~实施例39、比较例19~比较例24]节第1段中相同的方法制得了烧结体。但是,对应于各实施例以及比较例的烧结体的制造条件如同表5所记载。进一步,在通过一边在氢气流中搅拌该烧结体一边进行热处理从而做成粗粉末之后,添加油酸酰胺作为润滑剂,使用气流粉碎机在非氧化性气氛中做成微粉末(平均粒径为 $3\mu m$)。根据需要,在1个大气压的氮气或氢气中在 $400^\circ C$ 的温度下进行10小时热处理。之后,将微粉末和石蜡装满于盒子,以使石蜡熔解的状态施加1600kA/m的磁场从而使微粉末取向并将粘结磁铁成型。

[0159] 所获得的粘结磁铁以与上述 $ThMn_{12}$ 型R-T化合物烧结磁铁相同的条件进行了BH示踪仪、XRD、EDS、EELS、PCT的评价。另外,在主相颗粒中含有间隙元素X的情况下,进行红外吸收法并采用其结果计算出主相颗粒的组成。将结果示于表5中。

[0160] 另外,相对于各个主相颗粒组成,计算出Ce为4价状态的情况下的矫顽力 H_cJ 的预计值。为了计算而以以下条件制作了粘结磁铁。以主相颗粒的组成成为 $CeFe_{11}TiNi_{1.5}$ 、 $YFe_{11}TiNi_{1.5}$ 、 $GdFe_{11}TiNi_{1.5}$ 、 $NdFe_{11}TiNi_{1.5}$ 、 $DyFe_{11}TiNi_{1.5}$ 的方式,不施加烧结压力,其它制作条件与实施例41相同。以与[实施例33~实施例39、比较例19~比较例24]节第3段中相同的方法评价了制作好的 $CeFe_{11}TiNi_{1.5}$ 粘结磁铁的Ce的价数,结果为 $C_3/(C_3+C_4)$ 都小于0.1,即,主要是4价状态。

[0161] 使用这些粘结磁铁的由BH示踪仪测定的矫顽力 H_cJ 测定结果来计算出对应于实施例43~48、比较例25、26的主相颗粒组成的矫顽力 H_cJ 的预计值。计算中假定主相颗粒组成和矫顽力 H_cJ 对应于线性关系并使用了[数学式5]。在此,主相颗粒组成为 $(Ce_{1-m}R_3)_mFe_{11}TiNi_{1.5}$ 、 $CeFe_{11}TiNi_{1.5}$ 的矫顽力被定义为 $H_cJ(Ce)$, $R_3Fe_{11}TiNi_{1.5}$ 的矫顽力被定义为 $H_cJ(R_3)$ 。将该计算结果作为以4价状态的Ce为主的情况下的 H_cJ (组成预计值)示于表5中。

[0162] [数学式5]

[0163] $H_cJ(\text{组成预计值}) = (1-m) \times H_cJ(Ce) + m \times H_cJ(R_3)$

[0164]

【表 5】

	主相颗粒组成	烧结温度		烧结时间		烧结压力		饱和磁通密度		HcJ (组成预估值)		C3/(C3+C4)	重量变化率 %
		°C	h	GPa	mT	kA/m	kA/m						
实施例 40	CeFe ₁₁ Ti	900	20	3.0	1049	225	-	0.43	-0.15				
实施例 41	CeFe ₁₁ TiN _{1.5}	900	20	3.0	1210	444	-	0.45	-0.12				
实施例 42	CeFe ₁₁ TiH	900	20	3.0	1150	417	-	0.41	-0.11				
实施例 43	(Ce _{0.75} Y _{0.25})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	900	20	3.0	1186	325	91	0.35	-0.12				
实施例 44	(Ce _{0.5} Y _{0.5})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	950	20	3.0	1150	253	97	0.29	-0.10				
实施例 45	(Ce _{0.75} Gd _{0.25})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	900	20	3.0	1089	320	95	0.33	-0.09				
实施例 46	(Ce _{0.5} Gd _{0.5})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	950	20	3.0	968	258	105	0.28	-0.18				
实施例 47	(Ce _{0.5} Nd _{0.5})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	900	20	3.0	1234	599	442	0.29	-0.10				
实施例 48	(Ce _{0.5} Dy _{0.5})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	950	20	3.0	944	718	568	0.27	-0.06				
比较例 25	(Ce _{0.25} Y _{0.75})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	950	20	3.0	1182	101	103	0.06	-				
比较例 26	(Ce _{0.25} Gd _{0.75})Fe ₁₁ TiN _{1.5}	900	20	3.0	889	110	114	0.07	-				

[0165] [实施例33、40]

[0166] 相对于CeFe₁₁Ti制作了烧结磁铁和粘结磁铁。在烧结磁铁的情况(实施例33)的情

况下和粘结磁铁的情况(实施例40)下 $C3/C3+C4$ 都高并且矫顽力 HcJ 都显示高的值。由此可知,烧结磁铁、粘结磁铁都能够得到起因于3价的Ce的高矫顽力。

[0167] [实施例40~42]

[0168] 相对于 $CeFe_{11}Ti$ 制作了 在粘合化之前做了氮化处理的样品和做了氢化处理的样品。做了氮化处理的粘结磁铁的情况(实施例41)和做了氢化处理的粘结磁铁的情况(实施例42)下 $C3/(C3+C4)$ 都高且矫顽力 HcJ 都显示高值。由此可知在导入间隙元素X后也能够获得起因于3价的Ce的高矫顽力。进一步,与没有间隙元素的情况(实施例40)相比,可知通过导入间隙元素X从而矫顽力提高。

[0169] [实施例41、43~46、比较例25、26]

[0170] 在 $(Ce_{1-m}R3_m)Fe_{11}TiX4_n$ ($R3=Y,Gd;0 \leq m < 0.75; X4=N;n=1.5$)中, $R3$ 的取代量 m 越少,即Ce量越多,则 $C3/(C3+C4)$ 越高且越成为比从稀土元素组成比预计的矫顽力 HcJ 的值大的值。但是, $m=0.75$ (比较例25、26)的情况下 $C3/(C3+C4)$ 和矫顽力 HcJ 的值都显著降低。由此可知Ce价数状态的变化有助于主相内的磁各向异性,并且承担 HcJ (组成预计值)以上的矫顽力的增加。

[0171] [实施例44、实施例46~实施例48]

[0172] 在 $(Ce_{1-m}R3_m)Fe_{11}TiX4_n$ ($R3=Y,Gd,Nd,Dy;m=0.5; X4=N;n=1.5$)中,对所有 $R3$ 元素都确认了3价的Ce状态,并且成为大于 HcJ (组成预计值)的值。由此可知不随 $R3$ 的元素变化都能够获得具有起因于3价的Ce的高磁各向异性的永久磁铁。

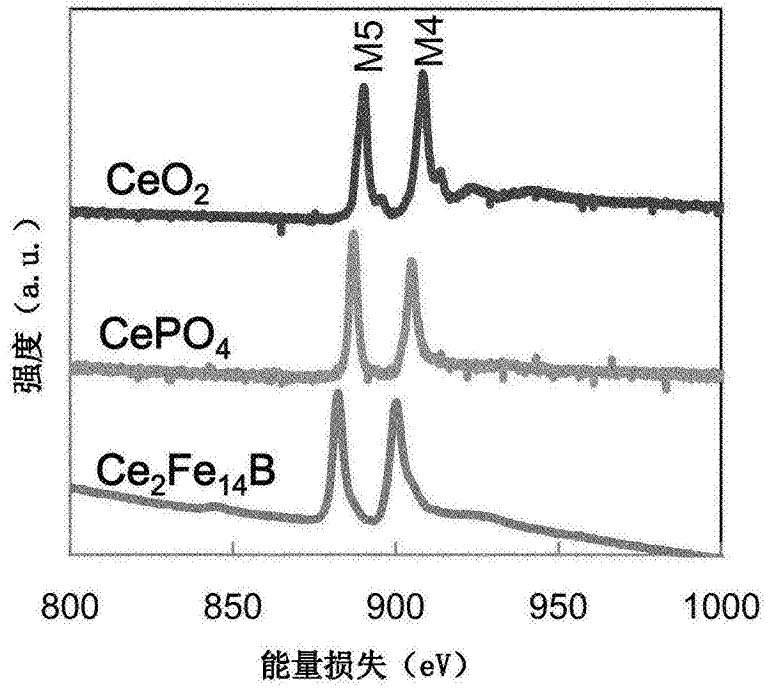


图1