

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4702549号
(P4702549)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 F	1/053	(2006.01)	HO 1 F	1/04	H
C 22 C	38/00	(2006.01)	C 22 C	38/00	303 D
C 22 C	19/07	(2006.01)	C 22 C	19/07	E
C 22 C	33/02	(2006.01)	C 22 C	33/02	J
HO 1 F	1/08	(2006.01)	C 22 C	33/02	K

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-8140 (P2006-8140)
 (22) 出願日 平成18年1月17日 (2006.1.17)
 (65) 公開番号 特開2006-303436 (P2006-303436A)
 (43) 公開日 平成18年11月2日 (2006.11.2)
 審査請求日 平成20年1月25日 (2008.1.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-84213 (P2005-84213)
 (32) 優先日 平成17年3月23日 (2005.3.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 中村 元
 福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化
 学工業株式会社 磁性材料研究所内

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】

Nd 及び / 又は Pr と A1 とを含む母合金から得られた焼結磁石体の表面からフッ化デ
 イスプロシウム及び / 又はフッ化テルビウムを吸収させることによって得られ、 $R^1_a R^2_b$
 $T_c A_d F_e O_f M_g$ 組成 (R^1 は Sc 及び Y を含み、 T b 及び Dy を除く希土類元素から選ば
 れる 1 種又は 2 種以上、 R^2 は T b 及び Dy から選ばれる 1 種又は 2 種、 T は Fe 及び C
 o から選ばれる 1 種又は 2 種、 A は B 及び C から選ばれる 1 種又は 2 種、 M は Al 、 Cu
 、 Zn 、 In 、 Si 、 P 、 S 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Ni 、 Ga 、 Ge 、 Zr 、 Nb 、
 Mo 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 Sn 、 Sb 、 Hf 、 Ta 、 W の中から選ばれる 1 種又は 2 種以
 上、 a ~ g は合金の原子%で、 10 a + b 15 、 0.01 b 8 、 3 d 15 、
 0.01 e 4 、 0.04 f 4 、 0.01 g 11 、 残部が c) を有する焼結磁
 石体であって、その構成元素である F 及び R^2 が磁石体中心より磁石体表面に向かって平
 均的に含有濃度が濃くなるように分布し、かつ、 $R^2 / (R^1 + R^2)$ の濃度が (R^1 , R^2
 $)_2 T_{14} A$ 正方晶からなる主相結晶粒中の $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度より平均的に濃い結晶粒
 界が磁石表面から少なくとも 10 μm の深さまで連続した三次元網目状の形態をなしてい
 ることを特徴とする希土類永久磁石。

【請求項 2】

母合金が更に Dy を含む請求項 1 記載の希土類永久磁石。

【請求項 3】

フッ化テルビウムに加えてフッ化ディスプロシウムと酸化ネオジムを吸収させた請求項

1又は2記載の希土類永久磁石。

【請求項4】

結晶粒界部の磁石体表面より少なくとも $20\text{ }\mu\text{m}$ の深さ領域にまで、結晶粒界部に(R^1, R^2)の酸フッ化物が存在し、該領域において円相当径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の該酸フッ化物粒子が1平方ミリメートル当たり2,000個以上の割合で分散し、かつ当該酸フッ化物が面積分率で1%以上を占めていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の希土類永久磁石。

【請求項5】

結晶粒界部に存在する酸フッ化物に含まれるNd及び/又はPrの $R^1 + R^2$ に対する原子分率が、該酸フッ化物及び R^3 の酸化物(R^3 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種あるいは2種以上)を除いた結晶粒界部におけるNd及び/又はPrの $R^1 + R^2$ に対する原子分率よりも高いことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の希土類永久磁石。

【請求項6】

R^1 がNd及び/又はPrを10原子%以上含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の希土類永久磁石。

【請求項7】

TがFeを60原子%以上含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の希土類永久磁石。

【請求項8】

AがBを80原子%以上含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項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、高保磁力を与える高性能希土類永久磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

Nd-Fe-B系永久磁石は、その優れた磁気特性のために、ますます用途が広がってきている。近年、環境問題への対応から家電をはじめ、産業機器、電気自動車、風力発電へ磁石の応用の幅が広がったことに伴い、Nd-Fe-B系磁石の高保磁力化が要求されている。

【0003】

本系磁石の保磁力の増大に関しては、結晶粒の微細化を図る、Nd量を増やした組成合金を用いる、あるいは効果のある元素を添加する等、様々なアプローチがある中で、現在最も一般的な手法はDyやTbでNdの一部を置換した組成合金を用いることである。Nd₂Fe₁₄B化合物のNdをこれらの元素で置換することで、化合物の異方性磁界が増大し、保磁力も増大する。一方で、DyやTbによる置換は化合物の飽和磁気分極を減少させる。従って、上記手法で保磁力の増大を図る限りでは残留磁束密度の低下は避けられない。

【0004】

Nd-Fe-B磁石は結晶粒界面で逆磁区の核が生成する外部磁界の大きさが保磁力となる。逆磁区の核生成には結晶粒界面の構造が強く影響しており、界面近傍における結晶構造の乱れが磁気的な構造の乱れを招き、逆磁区の生成を助長する。本系磁石の保磁力の理論的な最大値はTbやDyを含まない組成において 6 MA/m にも及ぶのに対し、実際に逆磁区が生成する磁界、即ち保磁力は、たかだか 1 MA/m 程度である。従って、界面近傍の磁気構造を改善するだけで、飛躍的な保磁力の増大が期待できるにもかかわらず、保磁力増大のための有効な組織形態を実際に得ることは困難であった。

【0005】

このような状況の中で、磁石体表面にDy金属をスパッタして熱処理を施すことで、高

10

20

30

40

50

い残留磁束密度を維持しながら高い保磁力が得られることが報告された（非特許文献1）。この手法と同一な原理ではあるが、3次元的にスパッタできるよう装置に改良を加えて工程簡略化を試みた例も報告されている（特開2004-304038号公報：特許文献1）。更に、希土類金属の供給法としてスパッタリング以外にも蒸着、イオンプレーティング、レーザーデポジション、CVD、MO-CVD、メッキ等が提案されている（特開2005-11973号公報：特許文献2）。しかし、メッキ法を除いて何れの手法も効率的な手法とは言えず、更に、特許文献2においても指摘されているとおり、上記手法を用いた場合には成膜、及びその後の加熱処理終了までの一連の工程において、希土類金属の酸化や不純物の混入防止のために酸素や水蒸気が数十ppm以下の清浄雰囲気下であることが必須であり、磁石材料の製造工程としては生産性が極端に低いという問題があつた。

10

【0006】

なお従来、特許第3471876号公報（特許文献3）には、希土類磁石（希土類元素Rのうち少なくとも1種以上含有）をフッ素系ガス雰囲気中又はフッ素系ガスを含有する雰囲気中でフッ素化処理して、該磁石の表層部にその構成相中のRとのRF₃化合物又はR₀_XF_Y化合物（X、Yの各々の値が0 < X < 1.5でかつ2X + Y = 3を満足する）あるいはその両化合物の混合物を形成させ、更には200~1,200の温度で熱処理を施すことからなる耐食性の優れた希土類磁石が開示されている。

【0007】

特開2003-282312号公報（特許文献4）には、少なくとも、R-Fe-(B,C)系焼結磁石用合金粉末と、希土類元素のフッ素化合物粉末とを混合し、この混合粉末を磁場配向、圧粉成形して焼結すること、この場合、前記混合粉末の中に3~20重量%の希土類元素（好ましくはDy及び/又はTb）のフッ素化合物を含ませることにより、R-Fe-(B,C)系焼結磁石（但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び/又はPrとする）であって、Nd₂Fe₁₄B型結晶から主として構成される主相の結晶粒界又は粒界三重点に粒状の粒界相が形成され、前記粒界相が希土類元素のフッ素化合物を含み、前記希土類元素のフッ素化合物の焼結磁石全体に対する含有量が3~20重量%の範囲にある着磁性が改善されたR-Fe-(B,C)系焼結磁石、特にR-Fe-(B,C)系焼結磁石（但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び/又はPrとする）であって、Nd₂Fe₁₄B型結晶から主として構成される主相と、希土類元素のフッ素化合物を含む粒界相とを含んで構成され、前記主相中にDy及び/又はTbが含まれ、該主相中に、Dy及び/又はTbの濃度が、該主相全体におけるDy及び/又はTbの濃度の平均値より低い領域が、形成されているR-Fe-(B,C)系焼結磁石が開示されている。

20

【0008】

しかし、これらの提案においても、保磁力を増大させる点でなお十分ではない。

【0009】

【非特許文献1】K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa, "Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets", Proceedings of the Sixteen International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, p.257 (2000)

40

【特許文献1】特開2004-304038号公報

【特許文献2】特開2005-11973号公報

【特許文献3】特許第3471876号公報

【特許文献4】特開2003-282312号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0010】

本発明は、上述した従来の問題点に鑑みなされたもので、高保磁力を与える高性能R-F e-B系永久磁石（RはSc及びYを含む希土類元素から選ばれる2種以上）を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、Nd-F e-B系焼結磁石に代表されるR-F e-B系焼結磁石（RはSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上）に対し、化学的に安定で取扱いの容易なRのフッ化物を磁石体表面から供給できる状態で焼結温度よりも低い温度で加熱することでRとFが共に磁石体に高効率に粒界部に沿うように吸収され、結晶粒の界面近傍にのみDyやTb及びFを濃化させ、DyやTbが濃化した粒界相を磁石表面から連続的に網目状の形態とし、DyやTb及びFが磁石体中心より磁石体表面に向かって平均的に見ると含有濃度が濃くなるように分布させることで、保磁力を増大できることを見出し、この発明を完成したものである。

【0012】

即ち、本発明は、下記の希土類永久磁石を提供する。

(1) Nd及び/又はPrとAlとを含む母合金から得られた焼結磁石体の表面からフッ化ディスプロシウム及び/又はフッ化テルビウムを吸収させることによって得られ、 $R^{1a}R^{2b}T_cA_dF_eO_fM_g$ 組成（R¹はSc及びYを含み、Tb及びDyを除く希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、R²はTb及びDyから選ばれる1種又は2種、TはFe及びCoから選ばれる1種又は2種、AはB及びCから選ばれる1種又は2種、MはAl、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの中から選ばれる1種又は2種以上、a～gは合金の原子%で、10a+b 15、0.01b 8、3d 15、0.01e 4、0.04f 4、0.01g 11、残部がc）を有する焼結磁石体であって、その構成元素であるF及びR²が磁石体中心より磁石体表面に向かって平均的に含有濃度が濃くなるように分布し、かつ、 $R^2/(R^1+R^2)$ の濃度が（R¹、R²）₂T₁₄A正方晶からなる主相結晶粒中の $R^2/(R^1+R^2)$ 濃度より平均的に濃い結晶粒界が磁石表面から少なくとも10μmの深さまで連続した三次元網目状の形態をなしていることを特徴とする希土類永久磁石。

(2) 母合金が更にDyを含む(1)記載の希土類永久磁石。

(3) フッ化テルビウムに加えてフッ化ディスプロシウムと酸化ネオジムを吸収させた(1)又は(2)記載の希土類永久磁石。

(4) 結晶粒界部の磁石体表面より少なくとも20μmの深さ領域にまで、結晶粒界部に（R¹、R²）の酸フッ化物が存在し、該領域において円相当径が1μm以上の該酸フッ化物粒子が1平方ミリメートル当たり2,000個以上の割合で分散し、かつ当該酸フッ化物が面積分率で1%以上を占めていることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の希土類永久磁石。

(5) 結晶粒界部に存在する酸フッ化物に含まれるNd及び/又はPrのR¹+R²に対する原子分率が、該酸フッ化物及びR³の酸化物（R³はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種あるいは2種以上）を除いた結晶粒界部におけるNd及び/又はPrのR¹+R²に対する原子分率よりも高いことを特徴とする(1)乃至(4)のいずれかに記載の希土類永久磁石。

(6) R¹がNd及び/又はPrを10原子%以上含有することを特徴とする(1)乃至(5)のいずれかに記載の希土類永久磁石。

(7) TがFeを60原子%以上含有することを特徴とする(1)乃至(6)のいずれかに記載の希土類永久磁石。

(8) AがBを80原子%以上含有することを特徴とする(1)乃至(7)のいずれかに記載の希土類永久磁石。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0013】

本発明によれば、高保磁力を与えるR - Fe - B系焼結磁石を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の希土類永久磁石は、下記式(1)で示される組成を有しているものである。



ここで、R¹はSc及びYを含み、Tb及びDyを除く希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、R²はTb及びDyから選ばれる1種又は2種、TはFe及びCoから選ばれる1種又は2種、AはB(ホウ素)及びC(炭素)から選ばれる1種又は2種、MはAl、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの中から選ばれる1種又は2種以上である。

a ~ gは合金の原子%で、10 a + b 15、3 d 15、0.01 e 4、0.04 f 4、0.01 g 11で、残部はcである。

【0015】

この場合、R¹としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Er、Yb及びLuが挙げられ、好ましくはNd及びPrを主体とし、R¹中Nd及び/又はPrが10原子%以上、より好ましくは50原子%以上含有することが好ましい。

【0016】

また、R¹とR²(Tb及び/又はDy)の合計量a + bは、上記の通り10 ~ 15原子%であるが、より好ましくは12 ~ 15原子%である。この場合、R²の量bは0.01 ~ 8原子%、より好ましくは0.05 ~ 6原子%、更に好ましくは0.1 ~ 5原子%であることが好ましい。

【0017】

更に、TはFe及び/又はCoであるが、好ましくは60原子%以上、特に70原子%以上であり、この場合、Coは0原子%であってもよいが、残留磁束密度の温度安定性を向上させるなどの点で1原子%以上、より好ましくは3原子%以上、特に5原子%以上含有してもよい。

【0018】

Aは、上述した通り、B及び/又はCであるが、AはBを80原子%以上、特に85原子%以上含有していることが好ましい。Aの量dは3 ~ 15原子%であるが、好ましくは4 ~ 12原子%、より好ましくは5 ~ 8原子%である。

【0019】

F(フッ素)の含有量eは、0.01 ~ 4原子%であるが、好ましくは0.02 ~ 3.5原子%、特に0.05 ~ 3.5原子%であり、フッ素含有量が少なすぎると、保磁力増大の効果が認められなくなり、多すぎると、粒界相が変質し、保磁力が減少する。

【0020】

O(酸素)の含有量fは0.04 ~ 4原子%であるが、好ましくは0.04 ~ 3.5原子%、特に0.04 ~ 3原子%である。

【0021】

更に、他金属元素Mの含有量gは、上述した通り0.01 ~ 11原子%であるが、好ましくは0.01 ~ 8原子%、特に0.02 ~ 5原子%であり、0.05原子%以上、特に0.1原子%以上含まれていてもよい。

【0022】

この場合、本発明の希土類永久磁石は、その焼結磁石体のF及びR²が、当該磁石体の中心より磁石体表面に向かって平均的にF及びR²の含有濃度が濃くなるように分布している。つまり、磁石体の表面部においてF及びR²の濃度が最も高く、中心に向かってその濃度が漸次低下していくものである。なお、該磁石体の中心部において、Fは存在しなくてもよいが、結晶粒界部の磁石体表面から少なくとも20μmの深さまでの領域において

10

20

30

40

50

て、その結晶粒界部にR¹及びR²の酸フッ化物、典型的には(R¹_{1-x}R²_x)OF [xは0~1の数]が存在していることが好ましい。また、本発明において、該焼結磁石中のいわゆる(R¹, R²)₂T₁₄A正方晶からなる主相結晶粒の周りを取り囲む結晶粒界部において、結晶粒界に含まれるR²/(R¹+R²)の濃度が主相結晶粒中のR²/(R¹+R²)濃度より平均的に濃くなっているものであるが、この場合、10μmの深さ、より好ましくは13μmの深さ、更に好ましくは16μmの深さまで、上記R²/(R¹+R²)の濃度が(R¹, R²)₂T₁₄A正方晶からなる主相結晶粒中のR²/(R¹+R²)濃度より、平均的に濃い結晶粒界が磁石表面から連続した三次元網目状をなしていることが必要である。結晶粒界がこのようなR²高濃度の連続三次元網目状を有することにより、高保磁力を有するものである。

10

【0023】

また、本発明の永久磁石においては、上述したように、結晶粒界部の磁石体表面より少なくとも20μmの深さ領域にまで、結晶粒界部にR²の酸フッ化物が存在しているものであるが、この場合該領域において円相当径が1μm以上の該酸フッ化物粒子が1平方ミリメートル当たり2,000個以上、好ましくは3,000個以上、更に好ましくは4,000~20,000個の割合で分散し、かつ当該酸フッ化物が面積分率で1%以上、好ましくは2%以上、更に好ましくは2.5~10%を占めるものである。なお、粒子の個数及び面積分率の測定は、EPMAの組成像を画像処理することで円相当径が1μm以上の酸フッ化物を検出し、測定した。

【0024】

20

更に、結晶粒界部に存在する酸フッ化物に含まれるNd及び/又はPrのR¹+R²に対する原子分率が、該酸フッ化物及びR³の酸化物(R³はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種あるいは2種以上)を除いた結晶粒界部におけるNd及び/又はPrのR¹+R²に対する原子分率よりも高いことが好ましい。

【0025】

本発明の希土類永久磁石は、R-Fe-B系焼結磁石体に、その表面からR²成分及びフッ素原子を含有する粉末を供給し、吸収させることによって得ることができる。

【0026】

ここで、上記R-Fe-B系焼結磁石体は、常法に従い、母合金を粗粉碎、微粉碎、成形、焼結させることにより得ることができる。

30

【0027】

この場合、母合金は、R、T、A、Mを含有する。RはSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上で、具体的にはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びLuが挙げられ、好ましくはNd、Pr、Dyを主体とする。これらSc及びYを含む希土類元素は合金全体の10~15原子%、特に12~15原子%であることが好ましく、更に好ましくはR中にNdとPrあるいはそのいずれか1種を全Rに対して10原子%以上、特に50原子%以上含有することが好適である。TはFe及びCoから選ばれる1種又は2種で、Feは合金全体の50原子%以上、特に65原子%以上含有することが好ましい。AはB及びCから選ばれる1種又は2種で、Bは合金全体の2~15原子%、特に3~8原子%含有することが好ましい。MはAl、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの中から選ばれる1種又は2種以上を0.01~11原子%、特に0.1~5原子%含有してもよい。残部はN、O等の不可避的な不純物である。

40

【0028】

母合金は原料金属あるいは合金を真空あるいは不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモルドに鋳込む、あるいはストリップキャストにより鋳造することで得られる。また、本系合金の主相であるR₂Fe₁₄B化合物組成に近い合金と焼結温度で液相助剤となるRリッチな合金とを別々に作製し、粗粉碎後に秤量混合する、いわゆる2合金法も本発明には適用可能である。但し、主相組成に近い合金に対して、鋳

50

造時の冷却速度や合金組成に依存して - Fe が残存しやすく、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相の量を増やす目的で必要に応じて均質化処理を施す。その条件は真空あるいは Ar 霧囲気中にて 700 ~ 1,200 で 1 時間以上熱処理する。液相助剤となる R リッチな合金については上記鋳造法のほかに、いわゆる液体急冷法やストリップキャスト法も適用できる。

【0029】

上記合金は、通常 0.05 ~ 3 mm、特に 0.05 ~ 1.5 mm に粗粉碎される。粗粉碎工程にはブラウンミルあるいは水素粉碎が用いられ、ストリップキャストにより作製された合金の場合は水素粉碎が好ましい。粗粉は、例えば高圧窒素を用いたジェットミルにより通常 0.2 ~ 30 μm 、特に 0.5 ~ 20 μm に微粉碎される。この時、高圧窒素に微量の酸素を混合することで、焼結体の酸素量が制御される。インゴット作製時に混入する酸素と微粉から焼結体に到るまでに吸収した酸素とを合わせて、最終的な焼結体に含まれる酸素量は 0.04 ~ 4 原子%、特に 0.04 ~ 3.5 原子% であることが好ましい。

【0030】

微粉末は磁界中圧縮成形機で成形され、焼結炉に投入される。焼結は真空あるいは不活性ガス霧囲気中、通常 900 ~ 1,250 、特に 1,000 ~ 1,100 で行われる。得られた焼結磁石は、正方晶 $R_2Fe_{14}B$ 化合物を主相として 60 ~ 99 体積%、特に好ましくは 80 ~ 98 体積% 含有し、残部は 0.5 ~ 20 体積% の R に富む相、0 ~ 10 体積% の B に富む相、0.1 ~ 10 体積% の R の酸化物及び不可避的不純物により生成した炭化物、窒化物、水酸化物のうち少なくとも 1 種あるいはこれらの混合物又は複合物からなる。

【0031】

得られた焼結磁石体（焼結ブロック）は所定形状に研削した後、本発明である磁石形態とするために、以下に示す吸収処理を施される。前述したように、本発明の磁石は R² 成分及びフッ素原子を吸収させることで得られる。この場合、R² のフッ化物が使用できるが、R² のフッ化物は R² の金属、特に R² の金属薄膜と比較して化学的に安定であり、微細な粉末にしても化学変化を起こさない。更に、粉末にすることで、スパッタのような特殊な装置を必要とせずに磁石体への供給が可能である。更に、作製時に特に清浄な霧囲気も必要としない、即ちグローブボックスのような特殊で作業性の低い装置を必要としないことからも本発明の磁石が高い生産性を持って製造できることがわかる。

【0032】

一例として、R² のフッ化物を含む粉末をアルコールなどの液体と混合してスラリーとしたものを磁石表面に付着させ、液体を蒸発させた後に粉末に囲まれた状態の磁石を真空あるいは Ar 、 He 等の不活性ガス霧囲気中で焼結温度（T_s と称する）以下の温度、好ましくは 200 ~ (T_s - 5) 、特に 250 ~ (T_s - 10) で、0.5 ~ 100 時間、特に 1 ~ 50 時間熱処理する。この処理により R² 及びフッ素は、磁石表面から磁石内に吸収され、磁石内に存在していた R¹ の酸化物は F と反応して酸フッ化物へと化学変化する。

【0033】

なお、磁石内に存在する R の酸フッ化物とは、好ましくは ROF であるが、これ以外の RO_mF_n (m、n は任意の正数) や、金属元素により R の一部を置換したあるいは安定化されたもの等、本発明の効果を達成することができる R と酸素とフッ素を含む酸フッ化物を指す。

【0034】

この時、磁石体内に吸収される F 量は、用いる粉末の組成、粒度、処理時に磁石表面を囲む空間内に存在させる割合、磁石の比表面積、処理温度・時間によって変化するが、0.01 ~ 4 原子%、特に 0.05 ~ 3.5 原子% であることが好ましいが、特に磁石体の結晶粒界部に存在する円相当径が 1 μm 以上の該酸フッ化物粒子の存在比率を 1 mm^2 当たり 2,000 個以上、特に 3,000 個以上とする点から 0.02 ~ 3.5 原子% であることがより好ましく、更に好ましくは 0.05 ~ 3.5 原子% であり、このため磁石体表面に F を 0.03 ~ 3.0 mg / cm² 、特に 0.15 ~ 1.5 mg / cm² 供給、吸収させ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0035】

なお、上述した通り、磁石体表面から少なくとも $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の領域において、結晶粒界部に存在する円相当径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の酸フッ化物の存在比率は、1平方ミリメートル当たり $2,000$ 個以上であるが、酸フッ化物が存在する領域の磁石体表面からの深さは磁石含有酸素濃度により制御することができる。かかる点から、磁石含有酸素濃度は $0.04\sim4$ 原子%、より好ましくは $0.04\sim3.5$ 原子%、更に好ましくは $0.04\sim3$ 原子%とすることが推奨される。酸フッ化物が存在する領域の磁石体表面からの深さ、酸フッ化物の粒径及び酸フッ化物の存在比率が上記範囲外であると効果的に比電気抵抗を増大できないため好ましくない。

10

【0036】

また、上記処理により R^2 成分も粒界近傍に濃化されるが、この場合、磁石体内に吸収される R^2 成分の合計量は、 $0.005\sim2$ 原子%、より好ましくは $0.01\sim2$ 原子%、更に好ましくは $0.02\sim1.5$ 原子%であり、磁石体表面に R^2 成分を合計で $0.07\sim70\text{ mg/cm}^2$ 、特に $0.35\sim35\text{ mg/cm}^2$ 供給、吸収させることができ、これにより表面から少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $13\text{ }\mu\text{m}$ 、とりわけ $16\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで高 R^2 濃度の連続三次元網目状の結晶粒界を確実に形成し得る。

【0037】

以上のようにして得られた永久磁石材料は、高性能な永久磁石として、各種モータ、ピックアップのアクチュエータ等の用途に有效地に使用することができる。

20

【実施例】

【0038】

以下、本発明の具体的な態様について実施例及び比較例をもって詳述するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。

【0039】

〔実施例1、比較例1〕

純度99質量%以上のNd、Al、Feメタルとフェロボロンを所定量秤量してAr雰囲気中で高周波溶解し銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成はNdが13.5原子%、Alが0.5原子%、Bが5.8原子%、Feが残部であり、これを合金Aと称する。これとは別に純度99質量%以上のNd、Tb、Fe、Co、Al、Cuメタルとフェロボロンを所定量秤量し、Ar雰囲気中で高周波溶解した後、平型に鋳込んでインゴット状の合金とした。得られた合金の組成はNdが20原子%、Tbが10原子%、Feが24原子%、Bが6原子%、Alが1原子%、Cuが2原子%、Coが残部であり、これを合金Bと称する。

30

【0040】

合金Aは水素粉碎により、合金Bは窒素雰囲気中、ジョークラッシャー及びブラウンミルを用いて30メッシュ以下に粗粉碎された。

【0041】

続いて、合金A粉末を92質量%、合金B粉末を8質量%秤量して、混合した後、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、微粉碎された。微粉末の質量中位粒径は $4.1\text{ }\mu\text{m}$ であった。この混合微粉末を窒素雰囲気下 15 kOe の磁界中で配向させながら、約 1 ton/cm^2 の圧力で成形した。次いで、この成形体はAr雰囲気の焼結炉内に投入され、 $1,060$ で2時間焼結し磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $10\times10\times2\text{ mm}$ に全面研削加工された後、アルカリ溶液に次いで硝酸で洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

40

【0042】

次に、平均粉末粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ のフッ化ディスプロシウムを質量分率50%でエタノールと混合し、スラリーとしたものを作製した。これを、スプレーにより上記磁石体全面に塗布した。この時のフッ化ディスプロシウムの供給量は 3.3 mg/cm^2 であった。磁石を自然乾燥させた後、これにAr雰囲気中 800 で10時間という条件で吸収処理を施

50

し、更に 500 度で 1 時間時効処理して急冷することで、本発明の磁石体を得た。これを磁石体 M1 と称する。比較のために研削加工後にフッ化ディスプロシウムを付着させずに熱処理を施した磁石体も作製した。これを P1 と称する。

【0043】

磁石体 M1、P1 の磁気特性を表 2 に示した。また、磁石組成を表 3 に示した。フッ化ディスプロシウムの吸収処理を施していない磁石 (P1) の保磁力に対して本発明による磁石は 425 kA m^{-1} の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は 5 mT であった。EPMA による磁石体 M1、P1 の Dy 組成像を図 1 に示す。磁石原料合金には Dy は含まれていないため、P1 では Dy の存在を示す明るいコントラストは認められない [図 1 (b)]。一方、本発明のフッ化ディスプロシウムを用いて吸収処理した磁石 M1 では結晶粒界にのみ Dy が濃化しており、この Dy の濃化した粒界相は磁石体表面より $40 \mu\text{m}$ の深さまで連続して三次元網目状に分布していた。図 1 (a) には、その表面付近における Dy の組成像を示した。Dy 吸収処理した磁石 M1 について、組成像の画像解析により平均 Dy 濃度と平均 F 濃度を算出し、磁石体表面からの深さ方向に対する濃度の変化を表 1 に示した。粒界に濃化している Dy と F は、磁石内部になるほど、その濃度が減少しているのがわかる。図 2 には、図 1 と同一視野における Nd (図 2 (a))、O (図 2 (b))、F (図 2 (c)) の組成像を示した。吸収されたフッ素は、磁石内に既に存在していた酸化ネオジムと反応し、酸フッ化ネオジムが生成していることがわかる。この場合、表面層には多数の NdOF 粒子が存在しており、この領域における円相当径が $1 \mu\text{m}$ 以上の NdOF 粒子の分散頻度は 5,000 個 / mm^2 、面積分率は 4.7 % であった。

【0044】

【表 1】

磁石表面からの距離 [μm]	平均Dy濃度 [mass%]	平均F濃度 [mass%]
10	6.1	2.1
20	5.3	1.6
50	2.4	0.3
100	1.3	0.1
200	0.8	<0.1
500	0.3	<0.1

【0045】

【実施例 2、比較例 2】

純度 99 質量 % 以上の Nd、Pr、Co、Al、Fe メタルとフェロボロンを所定量秤量して Ar 雰囲気中で高周波溶解し銅製单ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成は Nd が 11.5 原子 %、Pr が 2.0 原子 %、Co が 1.0 原子 %、Al が 0.5 原子 %、B が 5.8 原子 %、Fe が残部であり、これを合金 A と称する。これとは別に純度 99 質量 % 以上の Nd、Dy、Fe、Co、Al、Cu メタルとフェロボロンを所定量秤量し、Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、平型に鑄込んでインゴット状の合金とした。得られた合金の組成は Nd が 20 原子 %、Dy が 10 原子 %、Fe が 24 原子 %、B が 6 原子 %、Al が 1 原子 %、Cu が 2 原子 %、Co が残部であり、これを合金 B と称する。

【0046】

合金 A は水素粉碎により、合金 B は窒素雰囲気中、ジョークラッシャー及びブラウンミルを用いて 30 メッシュ以下に粗粉碎された。

【0047】

続いて、合金 A 粉末を 92 質量 %、合金 B 粉末を 8 質量 % 秤量して、混合した後、高圧

10

20

30

40

50

窒素ガスを用いたジェットミルにて、微粉碎された。微粉末の質量中位粒径は $3.9 \mu\text{m}$ であった。この混合微粉末を窒素雰囲気下 15 kOe の磁界中で配向させながら、約 1 ton/cm^2 の圧力で成形した。次いで、この成形体は Ar 雰囲気の焼結炉内に投入され、 $1,050$ で 2 時間焼結し磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $10 \times 10 \times$ 厚み 3 mm に全面研削加工された後、アルカリ溶液に次いで硝酸で洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

【0048】

次に、平均粉末粒径が $2 \mu\text{m}$ のフッ化テルビウムを質量分率 50% でエタノールと混合し、スラリーとしたものを作製した。これを、スプレーにより上記磁石体全面に塗布し、磁石を自然乾燥させた。この時のフッ化テルビウムの供給量は 5.1 mg/cm^2 であった。これに Ar 雰囲気中 800 で 15 時間という条件で吸収処理を施し、更に 500 で 1 時間時効処理して急冷することで、本発明の磁石体を得た。これを磁石体 M2 と称する。比較のために研削加工後にフッ化テルビウムを付着させずに熱処理を施した磁石体も作製した。これを P2 と称する。

【0049】

磁石体 M2、P2 の磁気特性を表 2 に示した。また、磁石組成を表 3 に示した。フッ化テルビウムの吸収処理を施していない磁石 (P2) の保磁力に対して本発明による磁石は 760 kA m^{-1} の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は 5 mT であった。EPMA による磁石体 M2 の Tb 及び F の組成像は実施例 1 における Dy 及び F と同様な形態であった。EPMA により実施例の磁石体の表面層における各元素の濃度分布を測定した結果、実施例 1 と同様な形態で多数の ROF 粒子が存在していた。

【0050】

[実施例 3、比較例 3]

純度 99 質量% 以上の Nd、Al、Cu、Fe メタルとフェロボロンを所定量秤量して Ar 雰囲気中で高周波溶解し銅製单ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成は Nd が 13.2 原子%、Al が 0.5 原子%、Cu が 0.3 原子%、B が 5.8 原子%、Fe が残部であった。

【0051】

薄板状の合金は水素粉碎により 30 メッシュ以下に粗粉碎された後、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、微粉碎された。微粉末の質量中位粒径は $4.4 \mu\text{m}$ であった。この混合微粉末を窒素雰囲気下 15 kOe の磁界中で配向させながら、約 1 ton/cm^2 の圧力で成形した。次いで、この成形体は Ar 雰囲気の焼結炉内に投入され、 $1,060$ で 2 時間焼結し磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $3 \times 3 \times$ 厚み 3 mm に全面研削加工された後、アルカリ溶液に次いで硝酸で洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

【0052】

次に、平均粉末粒径が $2 \mu\text{m}$ のフッ化テルビウムを質量分率 50% で純水と混合したスラリーを作製した。これに超音波を加えながら上記磁石体を 1 分間浸し、引き上げた後直ちに熱風により乾燥させた。この時のフッ化テルビウムの供給量は 1.8 mg/cm^2 であった。フッ化テルビウム粉末に囲まれた磁石体に Ar 雰囲気中 900 で 2 時間という条件で吸収処理を施し、更に 500 で 1 時間時効処理して急冷することで、本発明の磁石体を得た。これを磁石体 M3 と称する。比較のために研削加工後にフッ化テルビウムを付着させずに熱処理を施した磁石体も作製した。これを P3 と称する。

【0053】

磁石体 M3、P3 の磁気特性を表 2 に示した。また、磁石組成を表 3 に示した。フッ化テルビウムの吸収処理を施していない磁石 (P3) の保磁力に対して本発明による磁石は 730 kA m^{-1} の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は 5 mT であった。EPMA による磁石体 M3 の Tb 及び F の組成像は実施例 1 における Dy 及び F と同様な形態であった。EPMA により実施例の磁石体の表面層における各元素の濃度分布を測定した結果、実施例 1 と同様な形態で多数の ROF 粒子が存在していた。

10

20

30

40

50

【0054】

[実施例4、比較例4]

純度99質量%以上のNd、Pr、Al、Cu、Zr、Feメタルとフェロボロンを所定量秤量してAr雰囲気中で高周波溶解し銅製单ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成はNdが11.0原子%、Prが2.2原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.3原子%、Zrが0.2原子%、Bが6.0原子%、Feが残部であった。

【0055】

薄板状の合金は水素粉碎により30メッシュ以下に粗粉碎された後、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、微粉碎された。微粉末の質量中位粒径は3.8μmであった。この微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成形した。次いで、この成形体はAr雰囲気の焼結炉内に投入され、1,070で2時間焼結し磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより5×5×厚み2mmに全面研削加工された後、アルカリ溶液に次いで硝酸で洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

10

【0056】

次に、フッ化テルビウムとフッ化ディスプロシウムと酸化ネオジムを質量分率で40%、30%、30%の割合で秤量・混合した。この混合粉末を質量分率50%でエタノールと混合したスラリーを作製した。フッ化テルビウム、フッ化ディスプロシウム、及び酸化ネオジムの平均粉末粒径は、それぞれ2μm、10μm、1μmであった。このスラリーに超音波を加えながら上記磁石体を1分間浸し、引き上げた後直ちに熱風により乾燥させた。この時のフッ化テルビウムとフッ化ディスプロシウムの供給量は2.9mg/cm²であった。上記混合粉末に囲まれた磁石体にAr雰囲気中850で8時間という条件で吸収処理を施し、更に500で1時間時効処理して急冷することで、本発明の磁石体を得た。これを磁石体M4と称する。比較のために研削加工後にフッ化テルビウム、フッ化ディスプロシウム及び酸化ネオジムを付着させずに熱処理を施した磁石体も作製した。これをP4と称する。

20

【0057】

磁石体M4、P4の磁気特性を表2に示した。また、磁石組成を表3に示した。フッ化テルビウム及びフッ化ディスプロシウムの吸収処理を施していない磁石(P4)の保磁力に対して本発明による磁石は570kAm⁻¹の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は5mTであった。EPMAにより実施例4の磁石体の表面層における各元素の濃度分布を測定した結果、実施例1と同様な形態で多数のROF粒子が存在していた。

30

【0058】

[実施例5～9、比較例5～9]

純度99質量%以上のNd、Pr、Al、Cu、Ta、Sn、Ga、Mn、Hf、Feメタルとフェロボロンを所定量秤量してAr雰囲気中で高周波溶解し銅製单ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成はNdが11.0原子%、Prが2.2原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.3原子%、Bが6.0原子%、M'が0.7原子%、Feが残部であった。なお、M'はTa、Sn、Ga、Mn、Hfのいずれか1つである。

40

【0059】

薄板状の合金は水素粉碎により30メッシュ以下に粗粉碎された後、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、微粉碎された。微粉末の質量中位粒径は3.9～4.3μmであった。この微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成形した。次いで、この成形体はAr雰囲気の焼結炉内に投入され、1,060で2時間焼結し磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより20×20×厚み3mmに全面研削加工された後、アルカリ溶液に次いでクエン酸で洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

【0060】

50

次に、フッ化テルビウムを質量分率50%でエタノールと混合したスラリーを作製した。フッ化テルビウムの平均粉末粒径は2μmであった。このスラリーに超音波を加えながら上記磁石体を1分間浸し、引き上げた後直ちに熱風により乾燥させた。この時のフッ化テルビウムの供給量は2.1mg/cm²であった。上記微粉末に囲まれた磁石体にAr雰囲気中800で8時間という条件で吸収処理を施し、更に500で1時間時効処理して急冷することで、本発明の磁石体を得た。これを、M' = Ta、Sn、Ga、Mn、Hfの順で磁石体M5~9と称する。比較のために研削加工後にフッ化テルビウムを付着させずに熱処理を施した磁石体も作製した。これも同様にP5~9と称する。

【0061】

磁石体M5~9、P5~9の磁気特性を表2に示した。また、磁石組成を表3に示した。フッ化テルビウムの吸収処理を施していない磁石の保磁力に対して本発明による磁石は400~800kAm⁻¹の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は概ね5mTであった。EPMAにより実施例の磁石体の表面層における各元素の濃度分布を測定した結果、実施例1と同様な形態で多数のROF粒子が存在していた。

【0062】

【表2】

		B _r [T]	H _G [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]
実施例1	M1	1.415	1450	392
実施例2	M2	1.400	1824	384
実施例3	M3	1.445	1610	409
実施例4	M4	1.435	1570	404
実施例5	M5	1.395	1600	381
実施例6	M6	1.405	1450	387
実施例7	M7	1.430	1680	401
実施例8	M8	1.395	1760	381
実施例9	M9	1.405	1530	387
比較例1	P1	1.420	1025	395
比較例2	P2	1.405	1065	386
比較例3	P3	1.450	880	412
比較例4	P4	1.440	1000	406
比較例5	P5	1.400	1080	383
比較例6	P6	1.415	1020	392
比較例7	P7	1.435	1160	403
比較例8	P8	1.400	960	382
比較例9	P9	1.410	1050	390

【0063】

【表3】

		Pr [at%]	Nd [at%]	Tb [at%]	Dy [at%]	T [at%]	A [at%]	O [at%]	F [at%]	M ^{注1} [at%]
実施例1	M1	0.000	13.684	0.789	0.165	77.924	5.763	0.495	0.486	0.694
実施例2	M2	1.990	11.884	0.142	0.781	77.898	5.761	0.412	0.425	0.693
実施例3	M3	0.000	12.804	0.242	0.000	78.943	5.712	0.802	0.709	0.788
実施例4	M4	2.130	10.650	0.141	0.140	78.394	5.897	0.840	0.825	0.983
実施例5	M5	2.150	10.752	0.123	0.000	78.485	5.954	0.488	0.360	1.687
実施例6	M6	2.150	10.749	0.142	0.000	78.459	5.952	0.445	0.417	1.686
実施例7	M7	2.123	10.617	0.322	0.000	77.453	5.879	0.998	0.941	1.666
実施例8	M8	2.146	10.732	0.121	0.000	78.336	5.943	0.682	0.355	1.684
実施例9	M9	2.112	10.562	0.405	0.000	77.020	5.849	1.208	1.187	1.657
比較例1	P1	0.000	13.771	0.796	0.000	78.434	5.800	0.501	0.000	0.698
比較例2	P2	2.001	11.950	0.000	0.797	78.341	5.793	0.420	0.000	0.697
比較例3	P3	0.000	12.924	0.000	0.000	79.711	5.765	0.805	0.000	0.795
比較例4	P4	2.153	10.766	0.000	0.000	79.281	5.962	0.845	0.000	0.994
比較例5	P5	2.161	10.803	0.000	0.000	78.864	5.982	0.495	0.000	1.695
比較例6	P6	2.162	10.809	0.000	0.000	78.906	5.985	0.442	0.000	1.696
比較例7	P7	2.150	10.749	0.000	0.000	78.459	5.952	1.004	0.000	1.686
比較例8	P8	2.156	10.782	0.000	0.000	78.707	5.971	0.692	0.000	1.692
比較例9	P9	2.145	10.726	0.000	0.000	78.290	5.940	1.216	0.000	1.683

注1：式(1)中のMに相当する元素の合計量

【0064】

分析値は、希土類元素については、実施例、比較例と同等の試料を王水によって全量溶かし、ICP法により求めた。酸素については不活性ガス融解赤外吸収測定法で、フッ素については水蒸気蒸留-アルフッソン比色法で求めた。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】実施例1において作製された磁石体M1のDy組成像(a)及び研削加工と熱処理のみの磁石体P1のDy組成像(b)を示した図である。

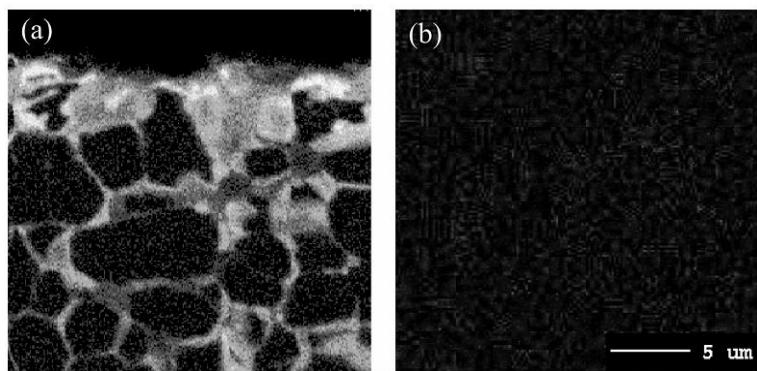
【図2】実施例1において作製された磁石体M1のNd組成像(a)、O組成像(b)、及びF組成像(c)を示した図である。

10

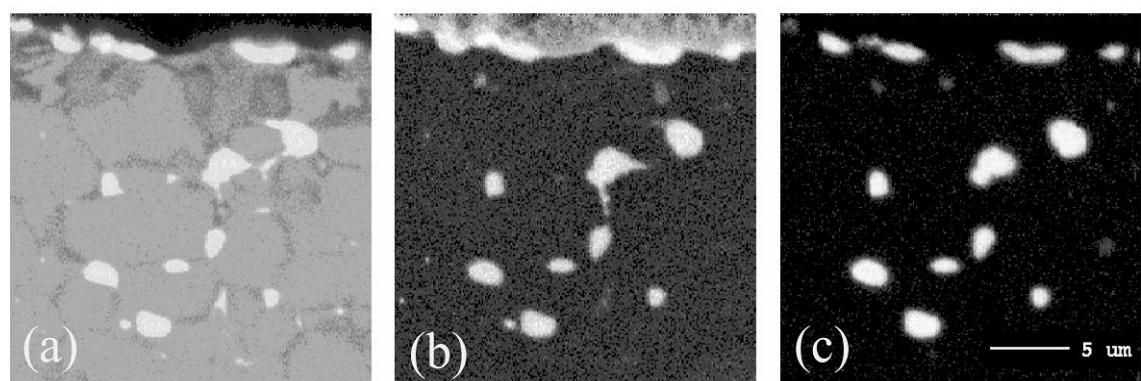
20

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 F 41/02 (2006.01) H 0 1 F 1/08
H 0 1 F 41/02

B
G

(72)発明者 廣田 晃一

福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

(72)発明者 島尾 正信

福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

審査官 山田 倍司

(56)参考文献 國際公開第2004/114333 (WO, A1)

特開2006-238604 (JP, A)

特開2001-068317 (JP, A)

特開平06-244011 (JP, A)

特開昭63-255902 (JP, A)

特開2006-066870 (JP, A)

國際公開第2006/064848 (WO, A1)

中村 元, 超微小に加工されたNd-Fe-B系焼結磁石 マイクロ磁気アクチュエータへの適用を目指して, 電気学会誌, 日本, 2004年11月 1日, Vol.124, No.11, pp.699-702

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 F 1 / 1 2 - 1 / 3 7 5
1 / 4 4
4 1 / 0 0 - 4 1 / 0 4