

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4338468号
(P4338468)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 F	1/053 (2006.01)	HO 1 F	1/04 H
B 2 2 F	9/04 (2006.01)	B 2 2 F	9/04 C
C 2 2 C	33/02 (2006.01)	C 2 2 C	33/02 J
C 2 2 C	38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00 3 O 3 D
HO 1 F	1/08 (2006.01)	HO 1 F	1/08 B
請求項の数 11 (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2003-280751 (P2003-280751)	(73) 特許権者	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(22) 出願日	平成15年7月28日(2003.7.28)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(65) 公開番号	特開2005-51002 (P2005-51002A)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(43) 公開日	平成17年2月24日(2005.2.24)	(74) 代理人	100091524 弁理士 和田 充夫
審査請求日	平成17年10月27日(2005.10.27)	(74) 代理人	100098280 弁理士 石野 正弘
		(74) 代理人	100113170 弁理士 稲葉 和久
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 希土類磁石及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

R₂T₁₄B相(RはNd, Pr, Dy, Tb, Hoの元素群から選ばれる1種以上、TはFe, Co, Niの元素群から選ばれる1種以上)を有する希土類磁石であって、前記R₂T₁₄B相は、前記R₂T₁₄B相全体について酸素を0.3原子%~1.3原子%含有することを特徴とする希土類磁石。

【請求項2】

前記R₂T₁₄B相は、RTBO化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の希土類磁石。

【請求項3】

前記希土類磁石は、前記R₂T₁₄B相を主相として含み、その他の相として少なくともRの含有率が前記R₂T₁₄B相より高いR-rich相を含み、該R-rich相は、その一部にCoを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の希土類磁石。

【請求項4】

前記希土類磁石は、焼結型磁石であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【請求項5】

R₂T₁₄B相(RはNd, Pr, Dy, Tb, Hoの元素群から選ばれる1種以上、TはFe, Co, Niの元素群から選ばれる1種以上)を有する希土類合金の製造方法であって、

組成式 $R_x T_y B_z$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.50 \leq y \leq 0.90$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.30$ 、 $x + y + z = 1.00$) の希土類合金を作製する工程と、
 水素ガスを含む雰囲気中で前記希土類合金を加熱する水素吸蔵工程と、
 大気圧よりも低い圧力雰囲気中で前記希土類合金を加熱する水素放出工程と、
 酸素ガスを含む雰囲気中で前記希土類合金を加熱する酸素拡散工程と
 を含むことを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項 6】

前記酸素拡散工程は、酸素分圧が $30 \sim 500 \text{ Pa}$ の範囲内の雰囲気中で、 $150 \sim 650$ の温度で前記希土類合金を加熱する工程であることを特徴とする請求項 5 に記載の希土類磁石の製造方法。

10

【請求項 7】

前記水素吸蔵工程は、水素分圧が $3 \text{ kPa} \sim 1$ 気圧の範囲内の雰囲気中で $50 \sim 650$ で前記希土類合金を加熱する工程であって、
 前記水素放出工程は、全圧が 10 Pa 以下で、 $100 \sim 650$ の範囲内の温度で前記希土類合金を加熱する工程であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 8】

前記酸素拡散工程では、雰囲気ガスの 90% 以上が酸素であることを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 9】

前記酸素拡散工程では、雰囲気ガスに含まれている酸素以外のガスであって、前記希土類合金と反応性を有する不純物ガスの前記酸素に対する割合が 10% 以下であることを特徴とする請求項 5 から 8 のいずれか一項に記載の希土類合金の製造方法。

20

【請求項 10】

前記酸素拡散工程を行った後、前記希土類合金を粉砕して希土類合金粉末とする粉末製造工程と、

前記希土類合金粉末を磁場中で加圧成形して希土類合金成形体を形成する成形工程とをさらに含むことを特徴とする請求項 5 から 9 のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 11】

前記希土類合金成形体を焼結して希土類合金焼結体とする焼結工程と、
 前記希土類合金焼結体を熱処理する熱処理工程と
 をさらに含むことを特徴とする請求項 10 に記載の希土類磁石の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を有する希土類磁石及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

永久磁石は、家電製品や車両用の部品等やその他の幅広い用途に用いられており、そのため優れた様々な永久磁石材料の開発が続けられている。近年、高性能の永久磁石材料として $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を含む希土類磁石が開発され、その特性の改良や様々な用途開発が発展している。この $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を含む希土類磁石には、焼結型磁石とボンド磁石がある。希土類焼結磁石は、通常、所定組成の鑄造合金を作製し、この鑄造合金を粉砕して粉末とし、該粉末を磁場中配向しながら加圧成形し、得られた成形体を焼結後、熱処理して得られる。一方、希土類ボンド磁石の場合には、希土類磁石粉末を樹脂と混練して得られたコンパウンドを金型内で射出成形又は圧縮成形して得られる。

40

【0003】

この $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を含む希土類磁石は、粉砕が困難であって、粉砕効率が悪いという問題があった。これに対して、希土類磁石の水素吸蔵による崩壊性を利用した粉砕方

50

法がある。具体的には、所定組成の鑄造合金塊を1気圧の水素中に置き、所定圧力の水素ガスを供給して得られた崩壊合金粉を、100以上に加熱して脱水素処理する希土類磁石の製造方法が知られている(例えば、特許文献1参照。)。上記方法によれば希土類合金の粉碎を比較的容易に行うことができる。

【0004】

さらに、このNd₂Fe₁₄B相を含む希土類磁石は、化学的に活性な希土類元素を多量に含むため酸化による腐食が生じやすい。この場合、酸素は、Nd₂Fe₁₄B相よりも希土類元素が多く含まれるR-rich相に結びつきやすいことが知られている。R-rich相の酸化によって保磁力に重要な寄与をするR-rich相が減少するため、磁気特性の劣化が生じる。このため、Nd-Fe-B系の希土類磁石については含有する酸素量を非常に少なくするように製造工程において、極力酸素を排除する様々な工夫がなされている(例えば、非特許文献1参照。)。上記方法等によって従来の希土類磁石では、Nd₂Fe₁₄B相には酸素がほとんど含まれず、その含有量は多くとも0.2原子%以下であった。

10

【0005】

【特許文献1】特公平4-24401号公報

【非特許文献1】機能材料, Vol.16, No.6, pp29-34, (1996), 内田公穂

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

従来のNd-Fe-B系の希土類磁石は高性能であるが、さらに保磁力の高い磁石が必要とされている。また、従来の希土類磁石は製造工程において酸素を極力排除しているが、特に焼結型磁石では製造後に酸素を含んだ雰囲気中に曝されることによって腐蝕が生じやすい。

【0007】

そこで、本発明の第1の目的は、より保磁力が高いNd-Fe-B系の希土類磁石を提供することである。

【0008】

また、本発明の第2の目的は、耐腐蝕性に優れたNd-Fe-B系の希土類磁石を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る希土類磁石は、R₂T₁₄B相(RはNd, Pr, Dy, Tb, Hoの元素群から選ばれる1種以上、TはFe, Co, Niの元素群から選ばれる1種以上)を有する希土類磁石であって、

前記R₂T₁₄B相は、前記R₂T₁₄B相全体について酸素を0.3原子%~1.3原子%含有する。

【0010】

本発明者は、従来の酸素量が増えると磁気特性が劣化するという一般的な認識を覆して、R₂T₁₄B相に含まれる酸素量を0.3原子%~1.3原子%の範囲とすることによって、図3に示すように、希土類磁石の保磁力が高くなることを見出して本発明に至ったものである。このようにR₂T₁₄B相内に含まれる酸素量が0.3原子%~1.3原子%の範囲で保磁力のピークを示すことはこれまで知られておらず、本発明者が初めて見出したことである。なお、本発明のポイントは、希土類磁石全体の酸素含有量ではなく、R₂T₁₄B相内の酸素含有量が0.3原子%~1.3原子%の範囲にあることである。また、R₂T₁₄B相には酸素を含むRTBO化合物を含んでいてもよい。さらに、この希土類磁石は焼結型磁石だけでなく、ボンド磁石であってもよい。

40

【0011】

本発明に係る希土類磁石の製造方法は、R₂T₁₄B相(RはNd, Pr, Dy, Tb, Hoの元素群から選ばれる1種以上、TはFe, Co, Niの元素群から選ばれる1種

50

以上)を有する希土類合金の製造方法であって、

組成式 $R_x T_y B_z$ ($0.05 < x < 0.30$, $0.50 < y < 0.90$, $0.01 < z < 0.30$, $x + y + z = 1.00$) の希土類合金を作製する工程と、
水素ガスを含む雰囲気中で前記希土類合金を加熱する水素吸蔵工程と、
大気圧よりも低い圧力雰囲気中で前記希土類合金を加熱する水素放出工程と、
酸素ガスを含む雰囲気中で前記希土類合金を加熱する酸素拡散工程と
を含む。

【0012】

本発明者は、所定組成の希土類鑄造合金について水素吸蔵工程及び水素放出工程を行った後、酸素ガスを含む雰囲気中で希土類合金を加熱する酸素拡散工程を行うことによって、上述のように $R_2 T_{1.4} B$ 相内に酸素が 0.3 原子% ~ 1.3 原子% の範囲で含まれる希土類磁石を得ることができることを見出し、本発明に至ったものである。その作用について、図2を用いて説明する。図2は、酸素拡散工程において、マイクロクラック2から酸素が $R_2 T_{1.4} B$ 相1内へ拡散する様子を示す模式図である。本発明者は、水素吸蔵工程と水素放出工程で希土類合金にマイクロクラック2が生じ、図2に示すように、酸素ガスを含む雰囲気中で加熱することでそのマイクロクラック2から $R_2 T_{1.4} B$ 相1内へ適当な量の酸素3を導入することができることを見出した。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明に係る $R_2 T_{1.4} B$ 相を有する希土類磁石は、 $R_2 T_{1.4} B$ 相内に含まれる酸素量が該 $R_2 T_{1.4} B$ 相に対して 0.3 原子% ~ 1.3 原子% の範囲であり、従来に比べて酸素含有量が多いが、これによって、保磁力が高く、しかも耐蝕性を向上させた希土類磁石を得ることができる。

20

【0014】

また、主相の $R_2 T_{1.4} B$ 相に比べて希土類元素の含有量が高い *R-rich* 相をさらに含み、該 *R-rich* 相にはその一部に耐酸化性に優れた Co 元素が含まれるため、酸素拡散処理の際に *R-rich* 相が酸素と結びつくことを抑制でき、磁気特性の劣化を防ぐことができる。

【0015】

本発明に係る希土類磁石の製造方法によれば、水素吸蔵工程と水素放出工程で生じた $R_2 T_{1.4} B$ 相内のマイクロクラックに、酸素拡散工程で酸素が入り込み、該 $R_2 T_{1.4} B$ 相内に拡散していくため、酸素を効果的に $R_2 T_{1.4} B$ 相内に導入できる。これによって高い保磁力を有するとともに、優れた耐腐蝕性を有する $R_2 T_{1.4} B$ 相を有する希土類磁石を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の実施の形態に係る希土類磁石及びその製造方法について、添付図面を用いて説明する。

【0017】

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1に係る希土類磁石について説明する。この希土類磁石は、 $(Nd, Dy)_2 (Fe, Co)_{1.4} B$ 相を主相として有しており、主相よりも希土類元素の含有量が高い *R-rich* 相を第2相として有している。希土類磁石全体の組成比は、組成式 $Nd_{0.14} Dy_{0.01} Fe_{0.76} Co_{0.01} B_{0.08}$ で表される。また、主相の $(Nd, Dy)_2 (Fe, Co)_{1.4} B$ 相に含まれる酸素の含有量は、 $(Nd, Dy)_2 (Fe, Co)_{1.4} B$ 相において 0.3 ~ 1.3 原子% の範囲である。このように主相に含まれる酸素量が 0.3 ~ 1.3 原子% の範囲にあることによって、図3に示すように、保磁力が高い希土類磁石を得ることができる。この希土類磁石の具体例を試料1-1から試料1-6として後述する表1に示す。なお、この希土類磁石には、主相、第2相の他に主相よりもホウ素(B)の含有量が高い *B-rich* 相を第3相として含んでいても

40

50

よい。

【0018】

次に、この希土類磁石の製造方法について図1を用いて説明する。図1は、この希土類磁石の製造工程を示すフローチャートである。

(a) 高周波真空溶解炉にて $Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.76}Co_{0.01}B_{0.08}$ 合金を溶解し、水冷鋳型に鋳込んで厚さ10mmの板状の鋳造合金を作製した(S01)。

(b) 上記鋳造合金をジョークラッシャーにより粗粉碎後、水素炉を用いて水素分圧約1気圧(約102kPa)の水素ガス雰囲気中、100で5時間の水素吸蔵処理を行った(S02)。なお、ここでは1気圧は概ね100kPaと概算している。

(c) その後引き続き炉内を排気し、1Paの真空中、500で10時間の水素放出処理を行った(S03)。

(d) その後炉内に酸素ガスを導入して酸素分圧を100Paとし、処理温度として150～650の範囲で、表1に示す試料1-1から試料1-6の各条件下で10時間の酸素拡散処理を行って、種々の酸素含有量を有する希土類合金を得た(S04)。

(e) 各合金を窒素雰囲気中でディスクミルおよびジェットミルにより粉碎を行い、平均粒径4μmの粉末とした(S05)。

(f) 次に磁場プレス機を用いて成形圧力49MPa(500kgf/cm²)、印加磁場15kOeの条件で外径15mm×高さ15mmの円柱形に成形した(S06)。

(g) 成形品を真空加熱炉を用いて、1080で2時間の焼結処理を行った後、600で2時間の熱処理を行った(S07)。

(h) 以上の各処理によって希土類磁石を得た(S08)。

【0019】

得られた磁石試料の磁気特性を直流BHカーブトレーサにより測定した。また、磁石の主相の結晶構造をX線回折を用いて調べ、同相がR₂T₁₄B型であることを確認した。また、主相内の酸素量を電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)又はX線光電子分光法(XPS)により調べた。図3は、希土類磁石の主相であるR₂T₁₄B相内の酸素含有量と保磁力との関係を示す図である。図3から、R₂T₁₄B相内の酸素量が0.3原子%～1.3原子%の範囲である本発明の希土類磁石は、従来よりも高い保磁力が得られることがわかる。表1に各試料1-1～1-6の製造条件と磁気特性の調査結果を示す。表1の試料1-1～1-6に示すように本実施の形態では、30Pa～500Paの範囲内の酸素分圧であって、150～650の範囲内の温度で酸素拡散処理を行うことによって、R₂T₁₄B相内に0.3原子%～1.3原子%の範囲内の酸素を含有し、16.8kOe～18.2kOeの保磁力を有する希土類磁石が得られることがわかる。

【0020】

(比較例1)

比較例1の希土類磁石の製造方法について説明する。比較例1の希土類磁石の製造方法では、実施の形態1の希土類磁石の製造方法において酸素拡散処理を行わなかった場合(比較1-1)、酸素拡散処理を行ったものの1.3原子%を超える過剰な酸素がR₂T₁₄B相内に導入された場合(比較1-2, 比較1-3)についての酸素拡散処理条件と磁気特性の調査結果を表1に示す。表1から分かるように、比較1-1～1-3では、保磁力が14.8～16.4kOeと小さい。

【0021】

【表 1】

	酸素拡散 処理温度 (°C)	R ₂ T ₁₄ B 相内 の酸素量(at%)	磁気特性		
			保磁力 (kOe)	残留磁化 (kG)	最大エネルギー 積(MGOe)
試料 1-1	150	0.30	17.1	13.1	41.8
試料 1-2	200	0.52	18.0	13.1	41.9
試料 1-3	300	0.65	18.2	13.1	41.9
試料 1-4	400	0.78	18.0	13.1	41.9
試料 1-5	500	1.02	17.5	13.1	41.8
試料 1-6	600	1.31	16.8	13.1	41.5
比較 1-1	50	0.15	16.4	13.1	41.7
比較 1-2	670	1.62	15.8	13.0	41.0
比較 1-3	700	1.91	14.8	12.8	39.8

10

【0022】

(実施の形態 2)

本発明の実施の形態 2 に係る希土類磁石の製造方法について表 2 を用いて説明する。この希土類磁石の製造方法は、実施の形態 1 に係る希土類磁石の製造方法と比較すると、酸素拡散工程を除く各工程について同一の条件で行われているが、酸素拡散工程における酸素分圧と処理温度を表 2 に示すように種々変化させた点で相違する。

20

【0023】

この希土類磁石の製造方法は、図 1 に示す通りである。

(a) 高周波真空溶解炉にて $Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.76}Co_{0.01}B_{0.08}$ 合金を溶解し、水冷鋳型に鋳込んで厚さ 10 mm の板状の鋳造合金を作製した (S01)。

(b) 上記鋳造合金をジョークラッシャーにより粗粉碎後、水素炉を用いて水素分圧約 1 気圧 (約 102 kPa) の水素ガス雰囲気中、100 で 5 時間の水素吸蔵処理を行った (S02)。

(c) その後引き続き炉内を排気し、1 Pa の真空中、500 で 5 時間の水素放出処理を行った (S03)。

30

(d) その後炉内に酸素ガスを導入して酸素分圧を 30 ~ 500 Pa とし、150 ~ 650 で 2 時間の範囲で酸素拡散処理を行って、種々の酸素含有量を有する希土類合金を得た (S04)。

(e) 上記各希土類合金を窒素雰囲気中でディスクミルおよびジェットミルにより粉碎を行い、平均粒径 4 μm の粉末とした (S05)。

(f) 次に磁場プレス機を用いて成形圧力 49 MPa、印加磁場 15 kOe の条件で外径 15 mm × 高さ 15 mm の円柱形を成形した (S06)。

(g) 成形品を真空加熱炉を用いて、1080 で 2 時間の焼結処理を行った後、600 で 2 時間の熱処理を行った (S07)。

40

(h) 以上の各工程によって希土類磁石を得た (S08)。

【0024】

得られた磁石試料の磁気特性を直流 BHカーブトレーサにより測定した。また、磁石の主相の結晶構造を X 線回折を用いて調べ、同相が R₂T₁₄B 型であることを確認した。また、主相内の酸素量を電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) 又は X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。酸素拡散処理条件と R₂T₁₄B 相内の酸素量の関係を調べた結果を表 2 に示す。表 2 より、試料 2 - 1 ~ 2 - 5 の R₂T₁₄B 相内の酸素量は 0.3 原子% ~ 1.3 原子% の範囲であり、実施の形態 1 に係る希土類磁石と同様に高い保磁力を有する希土類磁石が得られる。

【0025】

50

(比較例2)

比較例2の希土類磁石の製造方法について説明する。この比較例2の希土類磁石の製造方法では、実施の形態2に係る希土類磁石の製造方法において酸素分圧が30 Paよりも低い場合(比較2-1)、処理温度が150よりも低い場合(比較2-2)、酸素分圧が500 Paよりも高い場合(比較2-3)、処理温度が650よりも高い場合(比較2-4)、酸素分圧が30 Paより低いと共に処理温度が150より低い場合(比較2-5)、酸素分圧が30 Paより低いと共に処理温度が650より高い場合(比較2-6)、酸素分圧が500 Paより高いと共に処理温度が150より低い場合(比較2-7)、酸素分圧が500 Paより高いと共に処理温度が650より高い場合(比較2-8)について、 $R_2T_{14}B$ 相内の酸素量の関係を調べた結果を表2に示す。表より比較2-1、2-2、2-5、2-7の場合、 $R_2T_{14}B$ 相内に導入される酸素が不足することがわかる。また、比較2-3では、 $R_2T_{14}B$ 相内に導入される酸素が過剰となる。また、比較2-4、2-6、2-8では著しい酸化が生じて $R_2T_{14}B$ 相に多量の酸素が入り込む。

10

【0026】

【表2】

	酸素拡散処理条件		$R_2T_{14}B$ 相内の酸素量(at%)	保磁力(kOe)
	酸素分圧(Pa)	処理温度(°C)		
試料2-1	30	200	0.31	17.2
試料2-2	30	650	0.82	18.0
試料2-3	1000	400	0.65	18.2
試料2-4	500	200	0.40	17.7
試料2-5	500	600	1.31	16.7
比較2-1	10	200	0.10	16.4
比較2-2	500	100	0.15	16.4
比較2-3	10000	500	1.41	16.3
比較2-4	100	700	1.83	15.0
比較2-5	10	50	0.08	16.5
比較2-6	10	700	1.61	15.8
比較2-7	10000	50	0.16	16.4
比較2-8	10000	700	2.21	12.8

20

30

【0027】

(実施の形態3)

本発明の実施の形態3に係る希土類磁石の製造方法について説明する。この希土類磁石の製造方法では、実施の形態1に係る希土類磁石の製造方法と比較すると、酸素拡散処理工程以外の各工程の条件は同じであるが、酸素拡散処理工程における条件が表3に示すように種々変化させている点で相違する。

40

【0028】

この希土類磁石の製造方法は、具体的には、以下の通りである。

(a) 高周波真空溶解炉にて $Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.76}Co_{0.01}B_{0.08}$ 合金を溶解し、水冷鋳型に鋳込んで厚さ10mmの板状の鋳造合金を作製した(S01)。

(b) 上記鋳造合金をジョークラッシャーにより粗粉碎後、水素炉を用いて水素分圧約1気圧(約102 kPa)の水素ガス雰囲気中、100で5時間の水素吸蔵処理を行った(S02)。

(c) その後引き続き炉内を排気し、1 Paの真空中、500で5時間の水素放出処理を行った。

50

(d) その後、雰囲気条件として、加熱炉内を1 Pa以下まで排気した後、次の4種類の条件についてそれぞれ400 で2時間の酸素拡散処理を行って、種々の酸素含有量を有する合金を得た(S04)。

(試料3-1) 窒素と酸素を99.9:0.1の割合で合わせた混合ガスを炉内に導入し、全圧1気圧(酸素分圧:100 Pa)の状態毎分0.5リットルの量を炉内に連続的に流す。この場合には窒素分圧は101200 Paである。

(試料3-2) アルゴンと酸素を99.9:0.1の割合で合わせた混合ガスを炉内に導入し、全圧1気圧(酸素分圧:100 Pa)の状態毎分0.5リットルの量を炉内に連続的に流す。この場合にはアルゴンの分圧は101200 Paである。

(試料3-3) 酸素を炉内に導入し、炉内の圧力を調整して酸素分圧を100 Paとする。この場合には雰囲気ガスとして酸素以外の成分を含まず、全圧も100 Paである。

(試料3-4) 窒素と酸素を1:9の割合で合わせた混合ガスを炉内に導入するとともに、炉内の圧力を調整して酸素分圧を100 Paとする。この場合には窒素分圧は約11.1 Paであり、全圧111.1 Paとなる。

(e) 各合金を窒素雰囲気中でディスクミルおよびジェットミルにより粉碎を行い、平均粒径4 μmの粉末とした(S05)。

(f) 次に磁場プレス機を用いて成形圧力49 MPa、印加磁場15 kOeの条件で外径15 mm x高さ15 mmの円柱形を成形した(S06)。

(g) 成形品を真空加熱炉を用いて、1080 で2時間の焼結処理を行った後、600 で2時間の熱処理を行った(S07)。

(h) 以上の各処理によって希土類磁石を得た(S08)。

【0029】

得られた磁石試料の磁気特性を直流BHカーブトレーサにより測定した。また、磁石の主相の結晶構造をX線回折を用いて調べ、同相が $R_2T_{14}B$ 型であることを確認した。また、主相内の酸素量を電子線プローブマイクロアナライザ(EPSMA)又はX線光電子分光法(XPS)により調べた。各試料の $R_2T_{14}B$ 相内の酸素量を調べた結果を表3に示す。表より、試料3-1に比べて試料3-2、試料3-3、試料3-4の含有酸素量が多くなることがわかった。いずれの条件も酸素分圧は100 Paで共通しているが、試料3-1の場合は酸素以外のガスとして使用している窒素が $R_2T_{14}B$ 相と結びつくため、酸素の拡散に影響が生じると考えられる。一方、試料3-2では、雰囲気ガスに酸素以外のガスとして不活性ガスであるアルゴンを用いており、アルゴンが $R_2T_{14}B$ 相と結びつくことはないため、酸素の拡散に影響が生じない。また、試料3-3では、雰囲気ガスが酸素のみであるため、 $R_2T_{14}B$ 相内への拡散が効率的に行われる。なお、試料3-4については酸素以外のガスとして窒素を用いているが、試料3-2、試料3-3とほぼ同等の含有酸素量が得られている。これは、混合ガス中の窒素の割合が10%と低いため、酸素の拡散にほとんど影響が生じなかったためと考えられる。これらのことから、酸素拡散処理における雰囲気ガスとしては酸素のみを用いることが好ましく、また、酸素と他のガスとの混合ガスを用いる場合には、他のガスとしては希土類合金と反応性を有しない希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン等)などの不活性ガスを用いることが好ましい。また、混合ガスに不活性ガス以外の希土類合金と反応性を有する不純物ガスを含む場合は、その不純物ガスの割合を酸素に対して10%以下とすることが好ましい。

【0030】

【表 3】

	酸素拡散処理条件			R ₂ T ₁₄ B 相 内酸素量 (at%)	保磁力 (kOe)
	全圧 (Pa)	酸素分圧 (Pa)	他のガス分圧 (Pa)		
試料 3-1	101300 (1 気圧)	100	101200 窒素	0. 4 3	1 7. 9
試料 3-2	101300 (1 気圧)	100	101200 アルゴン	0. 7 9	1 8. 1
試料 3-3	100	100	なし	0. 8 1	1 8. 0
試料 3-4	111.1	100	11.1 窒素	0. 7 7	1 8. 1

10

【 0 0 3 1 】

(実施の形態 4)

本発明の実施の形態 4 に係る希土類磁石の製造方法について説明する。この希土類磁石の製造方法は、実施の形態 1 に係る希土類磁石の製造方法と比較すると、表 4 に示すように、水素吸蔵工程の条件を種々変化させている点で相違する。この希土類磁石の製造方法では、水素吸蔵処理条件が適当であるため、R₂T₁₄B 相内に生じるマイクロクラックが適当に分布し、その後の酸素拡散工程において、酸素を効率よく R₂T₁₄B 相内に導

20

【 0 0 3 2 】

具体的には、この希土類磁石は以下の各工程で製造される。

(a) 高周波真空溶解炉にて Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.76}Co_{0.01}B_{0.08}合金を溶解し、水冷鋳型に鋳込んで厚さ 10 mm の板状の鋳造合金を作製した (S01)。

(b) 上記鋳造合金をジョークラッシャーにより粗粉碎後、水素炉を用いて水素分圧約 3 kPa ~ 1 気圧 (約 102 kPa) の水素ガス雰囲気中、表 4 に示すように 100 ~ 650 の範囲の種々の条件下で 5 時間の水素吸蔵処理を行った (S02)。

(c) その後引き続き炉内を排気し、1 Pa の真空中、500 で 5 時間の水素放出処理を行った (S03)。

30

(d) その後炉内に酸素を導入して酸素分圧 100 Pa とした後、400 で 1 時間、上記希土類合金を加熱した (S04)。

(e) 各合金を窒素雰囲気中でディスクミルおよびジェットミルにより粉碎を行い、平均粒径 4 μm の粉末とした (S05)。

(f) 次に磁場プレス機を用いて成形圧力 49 MPa、印加磁場 15 kOe の条件で外径 15 mm x 高さ 15 mm の円柱を成形した (S06)。

(g) 成形品を真空加熱炉を用いて、1080 で 2 時間の焼結処理を行った後、600 で 2 時間の熱処理を行った (S07)。

(h) 以上の工程によって希土類磁石を得た (S08)。

40

【 0 0 3 3 】

得られた磁石試料の磁気特性を直流 BH カーブトレーサにより測定した。また、磁石の主相の結晶構造を X 線回折を用いて調べ、同相が R₂T₁₄B 型であることを確認した。また、主相内の酸素量を電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) 又は X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。水素吸蔵処理条件と R₂T₁₄B 相内の酸素量の関係を調べた結果を表 4 に示す。表によれば試料 4-1 ~ 4-5 の R₂T₁₄B 相内の酸素量は該 R₂T₁₄B 相について 0.3 原子% ~ 1.3 原子% の範囲であり、これによって高い保磁力を有する希土類磁石を得ることができる。

【 0 0 3 4 】

さらに、この希土類磁石の製造方法の水素放出処理条件について説明する。この水素放

50

出処理条件としては、真空度 10 Pa 以下、温度 100 以上とすることが好ましい。真空度が 10 Pa よりも高いと希土類合金からの水素の放出が充分に行われず、 $R_2T_{14}B$ 相内に残留してしまう。また、温度が 100 よりも低いと水素の放出に長時間かかってしまう。

【0035】

(比較例4)

比較例4の希土類磁石の製造方法について説明する。比較例4では、実施の形態4の希土類磁石の製造方法の水素吸蔵工程において、水素分圧が 3 kPa よりも低い場合(比較4-1)、処理温度が 100 よりも低い場合(比較4-2)、水素分圧が 1 気圧(約 102 kPa) より高い場合(比較4-3)の各場合について行った。得られた希土類磁石の $R_2T_{14}B$ 相内の酸素量の関係を調べた結果を表4に示す。表4より、比較4-1、4-2では水素脆化の力が弱く $R_2T_{14}B$ 相に充分な量のマイクロクラックが入らないため、酸素拡散処理工程において $R_2T_{14}B$ 相内に酸素が充分に行き渡らない結果となる。また、比較4-3では、水素脆化の力が強すぎて $R_2T_{14}B$ 相に過剰なクラックが発生し、後の粉碎工程において著しく微粉化してしまい、所定の粒径(平均 4 μm)の粉末を得ることができなかった。

【0036】

【表4】

	水素吸蔵条件		$R_2T_{14}B$ 相内の 酸素量 (at%)	保磁力 (kOe)
	水素分圧 (kPa)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)		
試料4-1	3	100	0.30	17.1
試料4-2	3	650	0.39	17.6
試料4-3	10	300	0.55	18.0
試料4-4	102	100	0.81	17.9
試料4-5	102	650	0.95	17.7
比較4-1	1	300	0.09	16.5
比較4-2	102	20	0.15	16.3
比較4-3	300	300	—	—

【0037】

(実施の形態5)

本発明の実施の形態5に係る希土類磁石及びその製造方法について説明する。この希土類磁石は、実施の形態1に係る希土類磁石と比較すると、表5に示すように、各試料5-1~5-4の組成式が異なっている点で相違する。各試料の組成は、次の通りである。

(試料5-1) $\text{Nd}_{0.14}\text{Dy}_{0.01}\text{Fe}_{0.76}\text{Co}_{0.01}\text{B}_{0.08}$

(試料5-2) $\text{Nd}_{0.13}\text{Pr}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}\text{Fe}_{0.76}\text{Co}_{0.01}\text{B}_{0.08}$

(試料5-3) $\text{Nd}_{0.14}\text{Dy}_{0.01}\text{Fe}_{0.77}\text{B}_{0.08}$

(試料5-4) $\text{Nd}_{0.13}\text{Pr}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}\text{Fe}_{0.77}\text{B}_{0.08}$

【0038】

以上の4種類の組成について希土類磁石を作製した。作製方法は各希土類磁石とも共通して次の通りとした。

(a) 最初に原料を高周波真空溶解炉により溶解し、水冷鋳型に鋳込んで厚さ 10 mm の板状の鋳造合金をそれぞれ作製した(S01)。

(b) 次に上記鋳造合金をジョークラッシャーにより粗粉碎後、水素炉を用いて水素分圧約 1 気圧(約 102 kPa)の水素ガス雰囲気中、100 で5時間の水素吸蔵処理を行った(S02)。

(c) その後引き続き炉内を排気し、1 Pa の真空中、500 で5時間の水素放出処理

を行った (S03)。

(d) その後炉内に酸素ガスを導入して酸素分圧を 100 Pa とし、400 で 1 時間の酸素拡散処理を行った (S04)。

(e) 得られた希土類合金を窒素雰囲気中でディスクミルおよびジェットミルにより粉砕を行い、平均粒径 4 μm の粉末とした (S05)。

(f) 次に磁場プレス機を用いて成形圧力 49 MPa、印加磁場 15 kOe の条件で外径 15 mm × 高さ 15 mm の円柱形を成形した (S06)。

(g) 成形品を真空加熱炉を用いて、1080 で 2 時間の焼結処理を行った後、600 で 2 時間の熱処理を行った (S07)。

(h) 以上の各処理によって希土類磁石を得た (S08)。

10

【0039】

得られた磁石試料の主相の結晶構造を X 線回折を用いて調べ、同相が $R_2T_{14}B$ 型であることを確認した。また、主相内の酸素量を電子線プローブマイクロアナライザ又は X 線光電子分光法によって測定した。また、恒温恒湿槽を用いて温度 80 / 湿度 90 % の温湿度条件で 100 時間の加速経時による環境試験 (耐蝕性試験) を行った後、希土類磁石の重量変化を測定した。各希土類磁石の組成式、 $R_2T_{14}B$ 相内の酸素量、それに耐蝕性試験後の重量変化の結果を表 5 に示す。試料 5-1 ~ 5-4 に示すように、錆に由来する環境試験後の重さの増加量が本実施の形態では 5.1 ~ 11.7 mg と少ないことがわかる。また、Co 元素を含んだ場合の方が、含まない場合と比べて重量増加が少ない。

【0040】

20

(比較例 5)

比較例 5 の希土類磁石について説明する。この比較例 5 の希土類磁石では、実施の形態 5 の製造方法において、 $Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.77}B_{0.08}$ 合金について酸素拡散処理を行わなかった場合 (比較 5-1) の磁石の耐蝕性を調べた結果を表 5 に示す。表より、錆に由来する環境試験後の重さの増加量が比較 5-1 では 55.2 mg と多いことがわかる。

【0041】

【表 5】

	組成式	$R_2T_{14}B$ 相内の酸素量 (at%)	環境試験後の増加重量 (mg/cm ²)
試料 5-1	$Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.76}Co_{0.01}B_{0.08}$	0.65	5.1
試料 5-2	$Nd_{0.13}Pr_{0.01}Dy_{0.01}Fe_{0.76}Co_{0.01}B_{0.08}$	0.66	5.3
試料 5-3	$Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.77}B_{0.08}$	0.67	10.2
試料 5-4	$Nd_{0.13}Pr_{0.01}Dy_{0.01}Fe_{0.77}B_{0.08}$	0.67	11.7
比較 5-1	$Nd_{0.14}Dy_{0.01}Fe_{0.77}B_{0.08}$	0.15	55.2

30

40

【0042】

なお、上記実施の形態の各試料については $R_2T_{14}B$ 相中の酸素含有 % を表示したが、これらはいずれも化合物を形成している。即ち、酸素を含む $R_2T_{14}B$ 相は、 $RTBO$ 化合物の形態をとっており、その組成比は、下記表 6 から表 10 の右欄に示す通りである。なお、このような組成比は電子線プローブマイクロアナライザや X 線光電子分光法等によって測定することができる。

【0043】

【表 6】

	RTBO組成比			
	R	T	B	O
試料 1-1	0. 1 1 7 3	0. 8 2 1 1	0. 0 5 8 6	0. 0 0 3 0
試料 1-2	0. 1 1 7 0	0. 8 1 9 3	0. 0 5 8 5	0. 0 0 5 2
試料 1-3	0. 1 1 6 9	0. 8 1 8 2	0. 0 5 8 4	0. 0 0 6 5
試料 1-4	0. 1 1 6 7	0. 8 1 7 2	0. 0 5 8 4	0. 0 0 7 7
試料 1-5	0. 1 1 6 5	0. 8 1 5 2	0. 0 5 8 2	0. 0 1 0 1
試料 1-6	0. 1 1 6 1	0. 8 1 2 9	0. 0 5 8 1	0. 0 1 2 9

10

【 0 0 4 4 】

【表 7】

	RTBO組成比			
	R	T	B	O
試料 2-1	0. 1 1 7 3	0. 8 2 1 0	0. 0 5 8 6	0. 0 0 3 1
試料 2-2	0. 1 1 6 7	0. 8 1 6 8	0. 0 5 8 3	0. 0 0 8 1
試料 2-3	0. 1 1 6 9	0. 8 1 8 2	0. 0 5 8 4	0. 0 0 6 5
試料 2-4	0. 1 1 7 2	0. 8 2 0 2	0. 0 5 8 6	0. 0 0 4 0
試料 2-5	0. 1 1 6 1	0. 8 1 2 9	0. 0 5 8 1	0. 0 1 2 9

20

【 0 0 4 5 】

【表 8】

	RTBO組成比			
	R	T	B	O
試料 3-1	0. 1 1 7 1	0. 8 2 0 0	0. 0 5 8 6	0. 0 0 4 3
試料 3-2	0. 1 1 6 7	0. 8 1 7 1	0. 0 5 8 4	0. 0 0 7 8
試料 3-3	0. 1 1 6 7	0. 8 1 6 9	0. 0 5 8 4	0. 0 0 8 0
試料 3-4	0. 1 1 6 7	0. 8 1 7 2	0. 0 5 8 4	0. 0 0 7 6

30

【 0 0 4 6 】

【表 9】

	RTBO組成比			
	R	T	B	O
試料 4-1	0. 1 1 7 3	0. 8 2 1 1	0. 0 5 8 6	0. 0 0 3 0
試料 4-2	0. 1 1 7 2	0. 8 2 0 3	0. 0 5 8 6	0. 0 0 3 9
試料 4-3	0. 1 1 7 0	0. 8 1 9 0	0. 0 5 8 5	0. 0 0 5 5
試料 4-4	0. 1 1 6 7	0. 8 1 6 9	0. 0 5 8 4	0. 0 0 8 0
試料 4-5	0. 1 1 6 5	0. 8 1 5 8	0. 0 5 8 3	0. 0 0 9 4

40

【 0 0 4 7 】

【表 1 0】

	R T B O 組成比			
	R	T	B	O
試料 5-1	0. 1 1 6 9	0. 8 1 8 2	0. 0 5 8 4	0. 0 0 6 5
試料 5-2	0. 1 1 6 9	0. 8 1 8 1	0. 0 5 8 4	0. 0 0 6 6
試料 5-3	0. 1 1 6 9	0. 8 1 8 0	0. 0 5 8 4	0. 0 0 6 7
試料 5-4	0. 1 1 6 9	0. 8 1 8 0	0. 0 5 8 4	0. 0 0 6 7

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 8】

【図 1】本発明の実施の形態 1 に係る希土類磁石の製造方法のフローチャートである。

【図 2】酸素拡散工程においてマイクロクラックから酸素が R₂T₁₄B 相内に拡散する様子を示す模式図である。

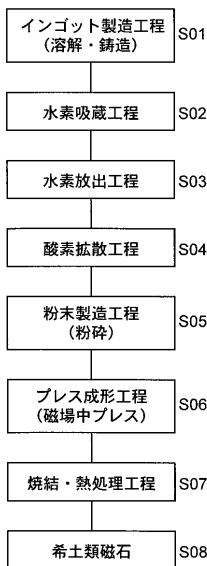
【図 3】R₂T₁₄B 相内の酸素量と保磁力との関係を示す図である。

【符号の説明】

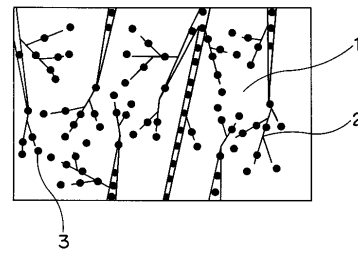
【 0 0 4 9】

- 1 R₂T₁₄B 相、 2 マイクロクラック、 3 酸素

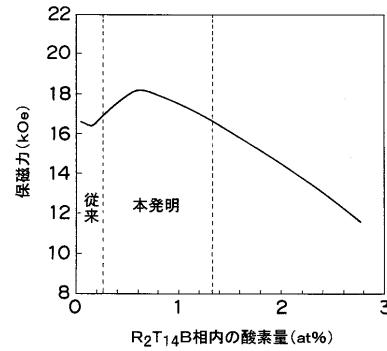
【図 1】



【図 2】



【図 3】



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 41/02 G

(72)発明者 荒木 健
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 曾根 孝典
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 信時 英治
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

審査官 右田 勝則

(56)参考文献 特開2002-175931(JP,A)
特開2003-017308(JP,A)
特公平04-024401(JP,B2)
特開2000-188213(JP,A)
特開2002-327255(JP,A)
特開2004-099932(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 F 1 / 0 5 3
B 2 2 F 9 / 0 4
C 2 2 C 3 3 / 0 2
C 2 2 C 3 8 / 0 0
H 0 1 F 1 / 0 8
H 0 1 F 4 1 / 0 2