

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-235343

(P2008-235343A)

(43) 公開日 平成20年10月2日(2008.10.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01F 1/053 (2006.01)	H01F 1/04 H	4K017
C22C 33/02 (2006.01)	C22C 33/02 H	4K018
B22F 3/24 (2006.01)	B22F 3/24 K	5E040
C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/00 3O3D	5E062
B22F 9/04 (2006.01)	B22F 9/04 C	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-68823 (P2007-68823)
 (22) 出願日 平成19年3月16日 (2007.3.16)

(71) 出願人 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 永田 浩昭
 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】 希土類永久磁石及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 下記組成

Ra-T¹b-Bc (RはY及びScを含む希土類元素、T¹はFe及び/又はCo、a、b、cは原子百分率を示し、12 a 20、4.0 c 7.0、残部b。)

からなる焼結体に対し、

M¹d-M²e (M¹、M²はAl、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Biから選ばれる1種又は2種以上であるが、M¹とM²とは互いに相違する。0.1 e 99.9、残部d。)

からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、上記焼結体の表面に存在させた状態で、当該焼結体及び当該粉末を当該焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施す希土類永久磁石の製造方法。

【効果】 本発明によれば、生産性に優れると共に、高性能で、残留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させたR-Fe-B系焼結磁石を提供できる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記組成

$R a - T^1 b - B c$ (RはY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、 T^1 はFe及びCoのうちの1種又は2種、a、b、cは原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。12 a 20、4.0 c 7.0、残部b。)

からなる焼結体に対し、下記組成

$M^1 d - M^2 e$ (M^1 、 M^2 はAl、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Biから選ばれる1種又は2種以上であるが、 M^1 と M^2 とは互いに相違する。d、eは原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。0.1 e 99.9、残部d。)

10

からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、上記焼結体の表面に存在させた状態で、当該焼結体及び当該粉末を当該焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施して、当該粉末に含まれていた M^1 及び M^2 の1種又は2種以上の元素を上記焼結体の内部の粒界部、及び/又は、焼結体主相粒内の粒界部近傍に拡散させることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項 2】

$M^1 d - M^2 e$ (M^1 、 M^2 、d、eは上記の通り)の組成からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金を、平均粒子径500 μ m以下の粉末に粉碎して、有機溶媒もしくは水中に分散させて上記焼結体の表面に塗布し乾燥させた状態で、熱処理を施すことを特徴とする請求項1記載の希土類永久磁石の製造方法。

20

【請求項 3】

$M^1 d - M^2 e$ (M^1 、 M^2 、d、eは上記の通り)の組成からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、上記焼結体の表面に存在させた状態で、当該焼結体及び当該粉末を、当該焼結体の焼結温度 T_s に対し($T_s - 10$)以下200以上の温度で1分~30時間熱処理を施すことを特徴とする請求項1又は2記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項 4】

熱処理される焼結体の最小部の寸法が20mm以下の形状を有する請求項1乃至3のいずれか1項記載の希土類永久磁石の製造方法。

30

【請求項 5】

下記組成

$R a - T^1 b - B c$ (RはY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、 T^1 はFe及びCoのうちの1種又は2種、a、b、cは原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。12 a 20、4.0 c 7.0、残部b。)

からなる焼結体に、下記組成

$M^1 d - M^2 e$ (M^1 、 M^2 はAl、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Biから選ばれる1種又は2種以上であるが、 M^1 と M^2 とは互いに相違する。d、eは原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。0.1 e 99.9、d = 100 - e。)

40

からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、上記焼結体の表面に存在させた状態で、当該焼結体及び当該粉末を当該焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことにより、当該粉末に含まれていた M^1 及び M^2 のうちの1種又は2種以上の元素を当該焼結体の内部の粒界部、及び/又は、焼結体主相粒内の粒界部近傍に拡散させた、元の焼結体の磁石特性より保磁力を高めたことを特徴とする希土類永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、金属間化合物を使って、焼結磁石の残留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させた R - F e - B 系永久磁石及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

N d - F e - 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が広がったことに伴い、N d - F e - B 系磁石の高性能化が要求されている。

【0003】

磁石の性能の指標として、残留磁束密度と保磁力の大きさを挙げることができる。N d - F e - B 系焼結磁石の残留磁束密度増大は、N d₂F e₁₄B 化合物の体積率増大と結晶配向度向上により達成され、これまでに種々の改善が行われてきている。保磁力の増大に関しては、結晶粒の微細化を図る、N d 量を増やした組成合金を用いる、あるいは A l、G a など高保磁力化の効果のある元素を添加する等があるが、現在最も一般的な方法は D y や T b で N d の一部を置換した組成合金を用いることである。

【0004】

N d - F e - B 磁石の保磁力機構はニュークリエーションタイプであり、結晶粒界面での逆磁区の核生成が保磁力を支配すると言われている。一般に結晶粒の界面では結晶構造の乱れが生じるが、磁石の主相である N d₂F e₁₄B 化合物結晶粒の界面近傍では、深さ方向に数 n m 程度の結晶構造の乱れがあると結晶磁気異方性の低下を引き起こし、逆磁区の生成を助長して保磁力を低下させる（非特許文献 1）。N d₂F e₁₄B 化合物の N d を D y や T b 元素で置換することで、化合物相の異方性磁界は増大するため、保磁力を増大することができる。しかし通常の方法で D y や T b を添加した場合、主相の界面近傍だけでなく主相の内部まで D y や T b で置換されるため、残留磁束密度の低下が避けられない。更に、高価な T b や D y を多く使用しなければならないという問題があった。

【0005】

これに対し、N d - F e - B 磁石の保磁力を増大させるため、これまでも様々な試みが行われている。例えば、2 種類の組成の異なった合金粉末を混合、焼結して N d - F e - B 磁石を製造することもその 1 つである（2 合金法）。即ち、R₂F e₁₄B 主相（ここで、R は N d、P r を主体とする）からなる合金 A の粉末と、D y や T b をはじめとする種々の添加元素（D y、T b、H o、E r、A l、T i、V、M o 等）を含む合金 B の粉末を混合した後、微粉碎、磁界中成形、焼結、時効処理を経て、N d - F e - B 磁石を製作する。得られた焼結磁石は、R₂F e₁₄B 化合物主相結晶粒の中心部に D y や T b を含まず、結晶粒の粒界部近傍に D y、T b などの添加元素が偏在することで、残留磁束密度の低下を抑制しつつ、高い保磁力を得ることができる（特許文献 1、2）。しかし、この方法では、焼結中に D y や T b が主相粒内部に拡散していくため、粒界部近傍の D y、T b が偏在する厚みは 1 μ m 程度以上となり、逆磁区の核生成を生じる深さに比べて著しく厚くなってしまい、その効果はまだ十分とはいえない。

【0006】

最近、特定の元素を R - F e - B 焼結体の表面から内部へ拡散させて特性を向上させる手段がいくつか開発されている。例えば、蒸着やスパッタリング法を用いて、N d - F e - B 磁石表面に Y b、D y、P r、T b、などの希土類金属や A l、T a などを成膜した後、熱処理を行う方法や（特許文献 3 ~ 5、非特許文献 2、3）、焼結体表面にフッ化物や酸化物などの希土類無機化合物粉末を塗布した後、熱処理を施す方法などである（特許文献 6）。これらの手法を用いると、例えば焼結体表面に設置された D y や T b などの元素は、熱処理によって焼結体組織の粒界部を経路として焼結体の内部まで拡散していく。これにより、D y や T b を粒界部や焼結体主相粒内の粒界部近傍に極めて高濃度に濃化させることが可能であり、前述の 2 合金法の場合と比べてより理想的な組織形態となる。磁石特性もこの組織形態を反映して、残留磁束密度の低下抑制と高保磁力化が更に顕著に発現する。しかし、特に蒸着やスパッタリング法を用いる方法は、設備や工程などの観点か

10

20

30

40

50

ら量産するには問題点が多く、生産性が悪いという欠点があった。

【0007】

なお、本発明に関連する従来技術としては、下記のもの挙げられる。

【特許文献1】特公平5-31807号公報

【特許文献2】特開平5-21218号公報

【特許文献3】特開2004-296973号公報

【特許文献4】特開2004-304038号公報

【特許文献5】特開2005-11973号公報

【特許文献6】国際公開番号WO2006/043348A1

【非特許文献1】K. - D. Durstand H. Kronmuller, "THE CO
RCIVE FIELD OF SINTERED AND MELT-SPUNNd-Fe-BM
AGNETS", Journal of Magnetism and Magnetic Mat
erials 68 (1987) 63-75

10

【非特許文献2】K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa, "Ef
fect of Metal-Coating and Consecutive Heat Tre
atment on Coercivity of ThinNd-Fe-BSintered M
agnets", Proceedings of the Sixteen Internati
onal Workshop on Rare-Earth Magnets and Their A
pplications, Sendai, p. 257 (2000)

20

【非特許文献3】町田憲一、川寄尚志、鈴木俊治、伊東正浩、堀川高志、"Nd-Fe-
B系焼結磁石の粒界改質と磁気特性"、粉体粉末冶金協会講演概要集平成16年度春季大
会、p. 202

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述した従来の問題点に鑑みなされたもので、焼結体上に塗布、拡散処理す
る材料に金属間化合物を主体とする合金粉末を用いることによって、生産性に優れ、高性
能で、かつTbあるいはDyの使用量の少ない、又はTbあるいはDyを使用しない、残
留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させたR-Fe-B系焼結磁石及びその製
造方法を提供することを目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、かかる課題を解決するために、R-Fe-B系焼結体の表面に、粉碎し
易い金属間化合物相を主体とする合金粉末を塗布して拡散処理を施すことで、従来の方
法に比べて生産性に優れると共に、焼結体内部の主相粒の界面近傍に拡散合金の構成元素
を濃化させ、残留磁束密度の低下を抑制しつつ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。

【0010】

即ち、本発明は、以下の希土類永久磁石及びその製造方法を提供する。

請求項1：

40

下記組成

$R_a - T^1 b - B c$ (RはY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、
 T^1 はFe及びCoのうちの1種又は2種、a、b、cは原子百分率を示し、以下の範囲
を満たす。12 a 20、4.0 c 7.0、残部b。)

からなる焼結体に対し、下記組成

$M^1 d - M^2 e$ (M^1 、 M^2 はAl、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、
Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、
W、Pb、Biから選ばれる1種又は2種以上であるが、 M^1 と M^2 とは互いに相違する
。d、eは原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。0.1 e 99.9、残部d。)

からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、上記焼結体の表面に

50

存在させた状態で、当該焼結体及び当該粉末を当該焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施して、当該粉末に含まれていた M^1 及び M^2 の1種又は2種以上の元素を上記焼結体の内部の粒界部、及び/又は、焼結体主相粒内の粒界部近傍に拡散させることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

請求項2：

$M^1d - M^2e$ (M^1 、 M^2 、 d 、 e は上記の通り)の組成からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金を、平均粒子径 $500\mu m$ 以下の粉末に粉碎して、有機溶媒もしくは水中に分散させて上記焼結体の表面に塗布し乾燥させた状態で、熱処理を施すことを特徴とする請求項1記載の希土類永久磁石の製造方法。

請求項3：

$M^1d - M^2e$ (M^1 、 M^2 、 d 、 e は上記の通り)の組成からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、上記焼結体の表面に存在させた状態で、当該焼結体及び当該粉末を、当該焼結体の焼結温度 T_s に対し($T_s - 10$)以下 200 以上の温度で1分~30時間熱処理を施すことを特徴とする請求項1又は2記載の希土類永久磁石の製造方法。

請求項4：

熱処理される焼結体の最小部の寸法が $20mm$ 以下の形状を有する請求項1乃至3のいずれか1項記載の希土類永久磁石の製造方法。

請求項5：

下記組成

$Ra - T^1b - Bc$ (R は Y 及び Sc を含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、 T^1 は Fe 及び Co のうちの1種又は2種、 a 、 b 、 c は原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。 $12 \leq a \leq 20$ 、 $4 \leq b \leq 7$ 、 $0 \leq c \leq 7$ 、残部 b 。)

からなる焼結体に、下記組成

$M^1d - M^2e$ (M^1 、 M^2 は Al 、 Si 、 C 、 P 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ag 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pb 、 Bi から選ばれる1種又は2種以上であるが、 M^1 と M^2 とは互いに相違する。 d 、 e は原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。 $0 \leq d \leq 100$ 、 $0 \leq e \leq 99.9$ 、 $d + e = 100$ 。)

からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、上記焼結体の表面に存在させた状態で、当該焼結体及び当該粉末を当該焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことにより、当該粉末に含まれていた M^1 及び M^2 のうちの1種又は2種以上の元素を当該焼結体の内部の粒界部、及び/又は、焼結体主相粒内の粒界部近傍に拡散させた、元の焼結体の磁石特性より保磁力を高めたことを特徴とする希土類永久磁石。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、粉碎し易い金属間化合物を主体とする粉末を焼結体上に塗布、拡散処理することによって、生産性に優れると共に、高性能で、かつ Tb あるいは Dy の使用量の少ない、又は Tb あるいは Dy を使用しない、残留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させた $R - Fe - B$ 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】

【0012】

本発明は、焼結体上に金属間化合物を主体とする粉末を塗布、拡散処理することによって得られる、高性能で、かつ Tb あるいは Dy の使用量の少ない、又は Tb あるいは Dy を使用しない $R - Fe - B$ 系焼結磁石及びその製造方法に関するものである。

【0013】

本発明において、母材となる $Ra - T^1b - Bc$ 焼結体(以後、焼結体母材と称する)において、 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 、 Y

10

20

30

40

50

b及びLuが挙げられ、好ましくはNd、Prを主体とする。これらSc及びYを含む希土類元素は焼結体全体の12～20原子%、特に14～18原子%であることが好ましい。T¹はFe及びCoのうちの1種又は2種である。Bはボロン元素であり、焼結体全体の4～7原子%が好ましい。特に5～6原子%のときは拡散処理による保磁力の向上が大きい。なお、残部はT¹である。

【0014】

焼結体母材作製の合金は、原料金属あるいは合金を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモールドに鑄込む、あるいはストリップキャスト法により鑄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補助助剤となる希土類に富む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は、鑄造時の冷却速度や合金組成に依存して初晶の γ -Feが残存し易く、R₂Fe₁₄B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雰囲気中にて700～1,200℃で1時間以上熱処理する。又は、ストリップキャスト法により主相組成に近い合金を作ることにもできる。液相助剤となる希土類に富む合金については上記鑄造法のほかに、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。

10

【0015】

上記合金は、通常0.05～3mm、特に0.05～1.5mm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0.2～30μm、特に0.5～20μmに微粉碎される。

20

【0016】

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。焼結は真空又は不活性ガス雰囲気中、通常900～1,250℃、特に1,000～1,100℃で行われる。得られた焼結体は、正方晶R₂Fe₁₄B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%の希土類に富む相、0.1～10体積%の希土類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を含む。

30

【0017】

得られた焼結体ブロックは所定形状に研削加工することができる。本発明において焼結体内部に拡散するM¹及び/又はM²は焼結体表面より供給されるため、焼結体母材の最小部の寸法が大きすぎる場合、本発明の効果を達成できなくなる。そのため、最小部の寸法が20mm以下、好ましくは10mm以下、その下限は0.1mm以上であることが求められる。また、特に焼結体母材の最大部の寸法に上限はないが、200mm以下が望ましい。

【0018】

次いで、焼結体母材上に塗布して拡散処理させる材料としては、M¹d - M²eの組成からなる合金（以後、この合金を拡散合金と称する）の粉末を用いる。

ここでM¹、M²はAl、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Biから選ばれる1種又は2種以上である。M¹d - M²e合金において、M²は0.1～99.9原子%含有してよく、eは0.1～99.9であり、M¹はM²を除いた残部、即ち、dは残部である。

40

【0019】

これらの拡散合金は、窒素(N)、酸素(O)等の不可避的な不純物も含み得るが、許容量は合計量で4原子%以下とする。

【0020】

本発明の要点の一つは、この拡散合金材料が、組織中に金属間化合物相を70体積%以上含む点にある。もし拡散材料が単一金属や共晶合金などからなる場合は、粉碎しにくい

50

ため、下記に記すような微細粉末とするにはアトマイズ法など特殊な手法を用いなければならない。これに対し、金属間化合物相は一般的に硬く脆い性質を持つため、これを主体とする合金を拡散材料に用いれば、R - Fe - B系焼結磁石における合金作製や粉碎などの手段をそのまま適用して容易に微粉末を得ることができ、生産性の観点から極めて有効である。この拡散合金材料は、粉碎性に優れていることが好ましいため、金属間化合物相を70体積%以上、特に90体積%以上含んでいるのが好ましい。なおこの場合の体積%とは、合金組織断面に占める面積%で代替してよいものとする。

【0021】

上記 $M^1d - M^2e$ で表される金属間化合物相を70体積%以上含む拡散合金は、焼結体母材作製の合金と同じく、原料金属あるいは合金を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモールドに鑄込む、あるいはアーク溶解法やストリップキャスト法により鑄造することで得られる。この合金はブラウンミルや水素粉碎などの手段を用いて0.05~3mm、特に0.05~1.5mm程度に粗粉碎された後、更に例えばボールミル、振動ミルや高圧窒素を用いたジェットミルにより微粉碎される。この粉末の粒径は小さいほど拡散効率が高くなるので、その平均粒子径は500 μm 以下、好ましくは300 μm 以下、更に好ましくは100 μm 以下であることが好ましい。しかし、粒径が細かすぎる場合は、表面酸化の影響が大きく取り扱いも危険となるので、その平均粒子径の下限は、1 μm 以上であることが好ましい。なお、本発明において、平均粒子径は、例えばレーザー回折法などによる粒度分布測定装置等を用いて質量平均値 D_{50} （即ち、累積質量が50%になるときの粒子径又はメジアン径）などとして求めることができる。

10

20

【0022】

上記拡散合金の粉末を、当該焼結体母材の表面に存在させ、焼結体母材と拡散合金粉末は真空あるいはAr、He等の不活性ガス雰囲気中で焼結温度以下の温度にて熱処理される。以後、この処理を拡散処理と称する。拡散処理により拡散合金中の M^1 、 M^2 は焼結体内部の粒界部、及び/又は、焼結体主相粒内の粒界部近傍に拡散される。

【0023】

上記拡散合金の粉末を焼結体母材の表面上に存在させる方法としては、例えば粉末を有機溶剤あるいは水に分散させ、このスラリーに焼結体母材を浸した後に熱風や真空により乾燥させたり、あるいは自然乾燥させたりすればよい。この他にスプレーによる塗布等も可能である。なお、スラリー中における上記粉末の含有量は、1~90質量%とすればよく、特に5~70質量%とするのが好ましい。

30

【0024】

本発明の効果を有効に達成させるために、焼結体表面から距離1mm以下の焼結体を取り囲む塗布合金化合物からの元素の占有率は、空間内での平均的な値で、1容積%以上、好ましくは10容積%以上である。その上限は特に制限されないが、通常95容積%以下、特に90容積%以下である。

【0025】

拡散処理の条件は、拡散合金の種類や構成元素によって異なるが、 M^1 や M^2 が焼結体内部の粒界部や焼結体主相粒内の粒界部近傍に濃化するような条件が好ましい。拡散処理温度は焼結体母材の焼結温度以下である。処理温度の限定理由は以下の通りである。当該焼結体母材の焼結温度(T_s と称する)より高い温度で処理すると、(1)焼結体の組織が変質し、高い磁気特性が得られなくなる、(2)熱変形により加工寸法が維持できなくなる等の問題が生じるために、処理温度は焼結温度以下、好ましくは($T_s - 10$)以下とする。その下限は200以上、特に350以上とすることが好ましい。拡散処理時間は1分~30時間である。1分未満では拡散処理が完了せず、30時間を超えると、焼結体の組織が変質したり、不可避的な酸化や成分の蒸発が磁気特性に悪い影響を与えたり、あるいは M^1 や M^2 が粒界部や焼結体主相粒内の粒界部近傍だけに濃化せずに主相粒の内部まで拡散したりする問題が生じる。より好ましくは1分~10時間、更に好ましくは10分~6時間である。

40

50

【0026】

焼結体母材の表面に塗布された拡散合金の構成元素 M^1 や M^2 は、最適な拡散処理を施すことによって、焼結体組織のうち粒界面を主な経路として焼結体内部に拡散していく。これにより、 M^1 や M^2 が焼結体内部の粒界面、及び/又は、焼結体主相粒内の粒界面近傍に濃化した組織が得られる。

【0027】

以上のようにして得られた永久磁石は、 M^1 や M^2 の拡散によって組織内部の主相粒界面近傍の構造が改質され、主相粒界面の結晶磁気異方性の低下が抑制されたり、あるいは粒界面部に新たな相が形成されたりすることで、保磁力が向上する。また、これらの拡散合金元素は主相粒の内部までは拡散していないため、残留磁束密度の低下を抑制することができる。

10

更に、保磁力の増大効果を増すため、上記の拡散処理を施した磁石体に対して更に200～900の温度で時効処理を施してもよい。

【実施例】

【0028】

以下、本発明の具体的内容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。

【0029】

[実施例1、比較例1]

純度99質量%以上のNd、Fe及びCoメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解し、Cu鑄型に鑄込んで磁石合金を作製した。この合金をブラウンミルにて粉碎し、1mm以下の粗粉末とした。

20

【0030】

続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 $5.2\mu\text{m}$ に微粉碎した。得られた微粉末を20kOeの磁界中で配向させながら、約300kg/cm²の圧力で成形した。次いでこの成形体を真空焼結炉内に投入し、1,060で1.5時間焼結して焼結体ブロックを作製した。焼結体ブロックをダイヤモンドカッターにより、4mm×4mm×2mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥し、焼結体母材とした。その組成は、Nd_{16.0}Fe_{ba1}Co_{1.0}B_{5.3}であった。

30

【0031】

次に、純度99質量%以上のAl、Coメタルを用いて、Ar雰囲気中でアーク溶解し、組成が原子百分率でAl₅₀Co₅₀で、AlCoの金属間化合物相を主とする拡散合金を作製した。この合金を有機溶媒を用いたボールミルにより、粉末の質量中位粒径 $8.5\mu\text{m}$ に微粉碎した。なお、この合金はEPM A観察により、AlCo金属間化合物相が93体積%であった。

【0032】

上記拡散合金粉末15gをエタノール45gと混合した混濁液に超音波を印加しながら焼結体母材を30秒間浸した。引き上げた焼結体は熱風にて直ちに乾燥した。

【0033】

拡散合金粉末により覆われた焼結体に対し、真空中800で1時間という条件で拡散処理を施し、実施例1の磁石を得た。更に拡散合金粉末を存在させずに焼結体母材のみを同じく真空中800で1時間熱処理して比較例1とした。

40

【0034】

実施例1及び比較例1における焼結体母材と拡散合金の組成、拡散合金中に主として含まれる金属間化合物相、及び拡散処理温度、時間を表1に、また、それらの磁気特性を表2に示した。本発明による実施例1の磁石の保磁力は比較例1の磁石と比べて1170kAm⁻¹の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は20mTであった。

【0035】

【表 1】

	焼結体母材組成	拡散合金組成	金属間化合物	拡散処理温度(°C)	拡散処理時間
実施例 1	Nd _{16.0} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.3}	Al ₅₀ Co ₅₀	AlCo	800	1 時間
比較例 1	Nd _{16.0} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.3}	塗布なし	なし	800	1 時間

【0036】

【表 2】

	Br (T)	H _{cj} (kAm ⁻¹)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
実施例 1	1.305	1840	329
比較例 1	1.325	670	318

10

【0037】

[実施例 2、比較例 2]

純度 99 質量%以上の Nd、Fe 及び Co メタルとフェロボロンを用いて Ar 雰囲気中で高周波溶解し、Cu 鑄型に鑄込んで磁石合金を作製した。この合金をブラウンミルにて粉砕し、1 mm 以下の粗粉末とした。

20

【0038】

続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 5.2 μm に微粉砕した。得られた微粉末を 20 kOe の磁界中で配向させながら、約 300 kg/cm² の圧力で成形した。次いでこの成形体を真空焼結炉内に投入し、1,060 で 1.5 時間焼結して焼結体ブロックを作製した。焼結体ブロックをダイヤモンドカッターにより、50 mm × 50 mm × 15 mm 寸法（実施例 2 焼結体）と、50 mm × 50 mm × 25 mm 寸法（比較例 2 焼結体）に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥し、焼結体母材とした。その組成は、Nd_{16.0}Fe_{bal}Co_{1.0}B_{5.3}であった。

30

【0039】

次に、純度 99 質量%以上の Al、Co メタルを用いて、Ar 雰囲気中でアーク溶解し、組成が原子百分率で Al₅₀Co₅₀で、AlCo の金属間化合物相を主とする拡散合金を作製した。この合金を有機溶媒を用いたボールミルにより、粉末の質量中位粒径 8.5 μm に微粉砕した。なお、この合金は EPM A 観察により、AlCo 金属間化合物相が 92 体積%であった。

【0040】

上記拡散合金粉末 30 g をエタノール 90 g と混合した混濁液に超音波を印加しながら実施例 2、比較例 2 焼結体母材を 30 秒間浸した。引き上げた焼結体は熱風にて直ちに乾燥した。

40

【0041】

拡散合金粉末により覆われた焼結体に対し、真空中 850 で 6 時間という条件で実施例 2、比較例 2 の焼結体に拡散処理を施し、実施例 2、比較例 2 の磁石を得た。

【0042】

実施例 2 及び比較例 2 における焼結体母材と拡散合金の組成、拡散合金中に主として含まれる金属間化合物相、及び拡散処理温度、時間、母材最小部寸法を表 3 に、またそれらの磁気特性を表 4 に示した。実施例 2 の母材最小部が 15 mm の場合は、拡散処理の効果が大きく、保磁力は 1504 kAm⁻¹であったが、比較例 2 の母材最小部が 20 mm を超えて 25 mm のときには、拡散処理の効果がほとんどなく、保磁力の増大がほとんど見られなかった。

50

【 0 0 4 3 】

【 表 3 】

	焼結体母材組成	拡散合金組成	金属間化合物	拡散処理温度 (°C)	拡散処理時間	母材最小部 (mm)
実施例 2	$\text{Nd}_{16.0}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{Al}_{50}\text{Co}_{50}$	AlCo	850	6 時間	15
比較例 2	$\text{Nd}_{16.0}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{Al}_{50}\text{Co}_{50}$	AlCo	850	6 時間	25

【 0 0 4 4 】

【 表 4 】

	Br (T)	Hcj (kAm^{-1})	$(\text{BH})_{\text{max}}$ (kJ/m^3)
実施例 2	1.306	1504	328
比較例 2	1.306	710	309

10

【 0 0 4 5 】

[実施例 3 ~ 3 2]

実施例 1 と同様に、種々の焼結体母材に種々の拡散合金粉末を塗布し、種々の拡散処理温度、時間を施した。そのときの焼結体母材と拡散合金の組成、拡散合金中に主に含まれる金属間化合物相、金属間化合物量及び拡散処理の条件を表 5 に、磁気特性を表 6 に示す。なお、拡散合金中に含まれる金属間化合物相の量は、E P M A 観察により確認している。

20

【 0 0 4 6 】

【表5】

	焼結体母材	拡散合金	金属間化合物	金属間化合物量(体積%)	拡散処理温度(°C)	拡散処理時間
実施例 3	Nd _{16.0} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.4}	Mn ₂₇ Al ₇₃	Al ₁₁ Mn ₄	95	770	1 時間
実施例 4	Nd _{13.0} Pr _{3.0} Fe _{bal} Co _{3.0} B _{5.2}	Ni ₂₅ Al ₇₅	NiAl ₃	93	780	50 分
実施例 5	Nd _{15.3} Dy _{1.2} Fe _{bal} Co _{2.0} B _{5.3}	Cr _{12.5} Al _{87.5}	Al ₇ Cr	91	750	45 分
実施例 6	Nd _{15.0} Tb _{0.7} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.5}	Co ₃₃ Si ₆₇	CoSi ₂	94	840	2 時間
実施例 7	Nd _{17.0} Fe _{bal} Co _{1.5} B _{5.3}	Mn ₂₅ Al ₂₅ Cu ₅₀	Cu ₂ MnAl	87	750	3 時間
実施例 8	Nd _{15.2} Dy _{0.8} Tb _{0.3} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.4}	Fe ₅₀ Si ₅₀	FeSi	92	870	4 時間
実施例 9	Nd _{20.0} Fe _{bal} Co _{4.0} B _{5.3}	Fe _{49.9} Co _{0.1} Si ₅₀	FeSi	86	920	10 時間
実施例 10	Nd _{18.0} Fe _{bal} Co _{3.5} B _{4.2}	Ti ₅₀ C ₅₀	TiC	85	1040	28 時間
実施例 11	Nd _{16.0} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{6.8}	Mn ₆₇ P ₃₃	Mn ₂ P	71	350	5 分
実施例 12	Nd _{12.0} Fe _{bal} Co _{2.0} B _{6.0}	Ti ₅₀ Cu ₅₀	TiCu	82	640	5 時間
実施例 13	Nd _{16.0} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.5}	V ₇₅ Sn ₂₅	V ₃ Sn	79	920	2 時間
実施例 14	Nd _{16.0} Fe _{bal} B _{6.1}	Cr ₆₇ Ta ₃₃	Cr ₂ Ta	76	980	5 時間
実施例 15	Nd _{15.5} Fe _{bal} Co _{3.0} B _{5.4}	Cu ₇₅ Sn ₂₅	Cu ₃ Sn	84	580	3 時間
実施例 16	Pr _{16.0} Fe _{bal} Co _{6.5} B _{5.3}	Cu ₇₀ Zn ₁₅ Sn ₂₅	(Cu,Zn) ₃ Sn	73	520	5 時間
実施例 17	Nd _{17.0} Pr _{1.5} Fe _{bal} Co _{2.5} B _{5.2}	Ga ₄₀ Zr ₆₀	Ga ₂ Zr ₃	83	800	2 時間
実施例 18	Nd _{16.0} Fe _{bal} Co _{3.0} B _{5.3}	Cr ₇₅ Ge ₂₅	Cr ₃ Ge	84	820	4 時間
実施例 19	Nd _{14.6} Pr _{3.0} Dy _{0.8} Fe _{bal} Co _{2.0} B _{5.3}	Nb ₃₃ Si ₆₇	NbSi ₂	89	950	5 時間
実施例 20	Pr _{14.6} Dy _{1.0} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.4}	Al ₇₃ Mo ₂₇	Al ₈ Mo ₃	86	780	50 分
実施例 21	Nd _{16.0} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{6.4}	Ti ₅₀ Ag ₅₀	TiAg	85	740	2 時間
実施例 22	Nd _{15.2} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.3}	In ₂₅ Mn ₇₅	InMn ₃	75	570	8 時間
実施例 23	Nd _{15.4} Fe _{bal} B _{5.6}	Hf ₃₃ Cr ₆₇	HfCr ₂	85	940	4 時間
実施例 24	Nd _{16.3} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.6}	Cr ₂₀ Fe ₃₅ W ₂₀	Cr ₅ Fe ₁₁ W ₄	74	830	8 時間
実施例 25	Nd _{15.6} Yb _{0.2} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{4.8}	Ni ₅₀ Sb ₅₀	NiSb	78	680	2 時間
実施例 26	Nd _{16.4} Fe _{bal} Co _{5.0} B _{6.9}	Ti ₈₀ Pb ₂₀	Ti ₄ Pb	79	710	3 時間
実施例 27	Nd _{15.5} Fe _{bal} Co _{1.0} B _{5.3}	Mn ₂₅ Co ₅₀ Sn ₂₅	Co ₂ MnSn	77	650	6 時間
実施例 28	Nd _{16.2} Fe _{bal} Co _{0.7} B _{5.3}	Co ₆₀ Sn ₄₀	Co ₃ Sn ₂	78	870	30 分
実施例 29	Nd _{15.7} Fe _{bal} Co _{1.5} B _{5.5}	V ₇₅ Sn ₂₅	V ₃ Sn	82	970	6 時間
実施例 30	Nd _{14.5} Fe _{bal} Co _{0.5} B _{5.6}	Cr ₂₁ Fe ₃₂ Mo ₁₇	Cr ₆ Fe ₁₈ Mo ₅	73	850	10 時間
実施例 31	Nd _{15.0} Dy _{0.6} Fe _{bal} Co _{0.1} B _{4.1}	Bi ₄₀ Zr ₆₀	Bi ₂ Zr ₃	78	440	15 時間
実施例 32	Nd _{16.6} Fe _{bal} Co _{3.5} B _{6.4}	Ni ₅₀ Bi ₅₀	NiBi	70	210	1 分

10

20

30

【 0 0 4 7 】

40

【表 6】

	Br (T)	H _{ej} (kAm ⁻¹)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
実施例 3	1.303	1815	327
実施例 4	1.295	1847	320
実施例 5	1.290	1982	319
実施例 6	1.315	1902	334
実施例 7	1.282	1688	310
実施例 8	1.297	1815	324
実施例 9	1.190	1664	268
実施例 10	1.173	1258	260
実施例 11	1.246	1186	290
実施例 12	1.370	1473	350
実施例 13	1.305	1528	327
実施例 14	1.313	1401	329
実施例 15	1.312	1656	325
実施例 16	1.296	1449	317
実施例 17	1.236	1640	288
実施例 18	1.312	1576	330
実施例 19	1.247	1656	295
実施例 20	1.309	1775	320
実施例 21	1.295	1369	323
実施例 22	1.335	1290	340
実施例 23	1.331	1242	337
実施例 24	1.301	1178	322
実施例 25	1.263	1297	295
実施例 26	1.258	1098	292
実施例 27	1.314	1616	330
実施例 28	1.303	1703	322
実施例 29	1.311	1560	326
実施例 30	1.342	1210	342
実施例 31	1.227	1043	280
実施例 32	1.290	971	314

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 F 1/08 (2006.01)</i>	H 0 1 F	1/08		B
<i>H 0 1 F 41/02 (2006.01)</i>	H 0 1 F	41/02		G

(72)発明者 野村 忠雄

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

Fターム(参考) 4K017 AA04 BA08 BB06 BB13 CA07 DA04 EA03 EA09
 4K018 AA27 BA18 BB01 CA02 CA04 DA32 DA33 FA11 KA45
 5E040 AA04 AC05 BD01 CA01 HB03 NN01
 5E062 CD04 CG02