

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6733398号
(P6733398)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月13日(2020.7.13)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 F 41/02 (2006.01)	HO 1 F 41/02 G
HO 1 F 1/057 (2006.01)	HO 1 F 1/057 170
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 303D
C 2 1 D 6/00 (2006.01)	C 2 1 D 6/00 B
B 2 2 F 3/00 (2006.01)	B 2 2 F 3/00 F
請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2016-146901 (P2016-146901)
 (22) 出願日 平成28年7月27日(2016.7.27)
 (65) 公開番号 特開2018-18911 (P2018-18911A)
 (43) 公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)
 審査請求日 平成31年3月4日(2019.3.4)

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区港南一丁目2番70号
 (74) 代理人 100101683
 弁理士 奥田 誠司
 (74) 代理人 100155000
 弁理士 喜多 修市
 (74) 代理人 100180529
 弁理士 梶谷 美道
 (72) 発明者 國吉 太
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内
 審査官 木下 直哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 R-T-B系焼結磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

R : 29.5質量%以上35.0質量%以下 (Rは希土類元素の少なくとも一種でありNd及びPrの少なくとも一方を必ず含む)、

B : 0.80質量%以上0.90質量%以下、

Ga : 0.1質量%以上0.8質量%以下、

M : 0質量%以上2質量%以下 (MはCu、Al、Nb、Zrの少なくとも一種)

残部T (Tは遷移金属元素の少なくとも一種でありFeを必ず含み、Feの10%以下をCoで置換できる) 及び不可避免的不純物を含有するR-T-B系焼結磁石素材を準備する工程と、

重希土類元素RH (RHは、Dy及びTbの少なくとも一種) を含むRH拡散源と、前記R-T-B系焼結磁石素材とを処理容器内に配置し、前記RH拡散源及び前記R-T-B系焼結磁石素材を760以上1000以下の温度で加熱する第一のRH拡散処理を実施する工程と、

前記第一のRH拡散処理後のR-T-B系焼結磁石素材に対し、750以上1000未満で、且つ、前記第一のRH拡散処理の温度よりも低い温度で加熱する第二のRH拡散処理を実施する工程と、

前記第二のRH拡散処理後のR-T-B系焼結磁石に対し、730以上850以下で、且つ、前記第二のRH拡散処理の温度よりも低い温度で加熱後、5 / 分以上の冷却速度で300まで冷却する高温熱処理を実施する工程と、

高温熱処理後の R - T - B 系焼結磁石に対し、440 以上 550 以下の温度で加熱する低温熱処理を実施する工程と、
を含む R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 2】

前記 R - T - B 系焼結磁石素材の M は Cu を必ず含み、Cu : 0.05 質量% 以上 0.30 質量% 以下である請求項 1 に記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 3】

前記 R - T - B 系焼結磁石素材は、R : 30.0 質量% 以上 34.0 質量% 以下である請求項 1 または 2 に記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 4】

前記 R - T - B 系焼結磁石素材は、B : 0.82 質量% 以上 0.88 質量% 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 5】

前記 R - T - B 系焼結磁石素材は、Ga : 0.2 質量% 以上 0.8 質量% 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 6】

前記高温熱処理を実施する工程における冷却速度は 15 / 分以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、R - T - B 系焼結磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

R - T - B 系焼結磁石 (R は希土類元素のうち少なくとも一種であり、Nd 及び Pr の少なくとも一方を必ず含む、T は遷移金属元素のうち少なくとも一種であり Fe を必ず含む) は、 $R_2T_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物からなる主相と、この主相の粒界部分に位置する粒界相とから構成されており、永久磁石の中で最も高性能な磁石として知られている。

【0003】

このため、ハードディスクドライブのボイスコイルモータ (VCM)、電気自動車 (EV、HV、PHV) 用モータ、産業機器用モータなどの各種モータや家電製品など多種多様な用途に用いられている。

【0004】

しかし、R - T - B 系焼結磁石は、高温になると保磁力 H_c (以下、単に「 H_c 」と記載する場合がある) が低下し、不可逆熱減磁が起こるといった問題がある。従って、電気自動車用モータのように、動作中に 100 ~ 160 のような高温に達する用途に R - T - B 系焼結磁石が使用される場合、動作中に H_c が低下し、モータの安定した動作が得られない恐れがある。そのため、高温下における H_c の低下が少ない、すなわち、R - T - B 系焼結磁石の H_c の温度係数の改善 (H_c の温度係数の絶対値を小さくすること) が求められている。

【0005】

特許文献 1 には、R1 (Y、Ce を含まない希土類元素の少なくとも一種) - T - B 系結晶層と (Y、Ce) - T - B 系結晶層を積層させることにより、 H_c の温度係数が改善されることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2014 - 216462

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、特許文献1に記載の方法では、R1-T-B系結晶層と(Y、Ce)-T-B系結晶層とをスパッタリング等により積層しなければならないため、コストがかかるとともに、量産が困難である。また、(Y、Ce)-T-B系結晶層を含有しているため、異方性磁界の低下が避けられず、高い H_{cJ} を得ることができない。

【0008】

本開示の実施形態は、 H_{cJ} の温度係数が改善され、高温において H_{cJ} の低下が少なく、且つ、高い H_{cJ} を得ることができるR-T-B系焼結磁石の製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示の限定的ではない例示的なR-T-B系焼結磁石の製造方法は、

R：29.5質量%以上35.0質量%以下（Rは希土類元素の少なくとも一種でありNd及びPrの少なくとも一方を必ず含む）、B：0.80質量%以上0.90質量%以下、Ga：0.1質量%以上0.8質量%以下、M：0質量%以上2質量%以下（MはCu、Al、Nb、Zrの少なくとも一種）、残部T（Tは遷移金属元素の少なくとも一種でありFeを必ず含み、Feの10%以下をCoで置換できる）及び不可避免的不純物を含有するR-T-B系焼結磁石素材を準備する工程と、重希土類元素RH（RHはDy及びTbの少なくとも一種）を含むRH拡散源と、前記R-T-B系焼結磁石素材とを処理容器内に配置し、760以上1000以下の温度で加熱する第一のRH拡散処理を実施する工程と、前記第一のRH拡散処理後のR-T-B系焼結磁石素材に対し、750以上1000未満で、且つ、前記第一のRH拡散処理の温度よりも低い温度で加熱する第二のRH拡散処理を実施する工程と、前記第二のRH拡散処理後のR-T-B系焼結磁石に対し、730以上850以下で、且つ、前記第二のRH拡散処理の温度よりも低い温度で加熱後、5 /分以上の冷却速度で300まで冷却する高温熱処理を実施する工程と、高温熱処理後のR-T-B系焼結磁石に対し、440以上550以下の温度で加熱する低温熱処理を実施する工程と、を含む。

20

【0010】

ある実施形態において、前記R-T-B系焼結磁石素材のMはCuを必ず含み、Cu：0.05質量%以上0.30質量%以下である。

30

【0011】

ある実施形態において、R-T-B系焼結磁石素材は、R：30.0質量%以上34.0質量%以下である。

【0012】

ある実施形態において、R-T-B系焼結磁石素材は、B：0.82質量%以上0.88質量%以下である。

【0013】

ある実施形態において、R-T-B系焼結磁石素材は、Ga：0.2質量%以上0.8質量%以下である。

40

【0014】

ある実施形態において、前記高温熱処理を実施する工程における冷却速度は15 /分以上である。

【発明の効果】

【0015】

本開示の実施形態によると、 H_{cJ} の温度係数が改善され、高温において H_{cJ} の低下が少なく、かつ、高い H_{cJ} を得ることができるR-T-B系焼結磁石の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

50

本発明者は、特定組成の R - T - B 系焼結磁石素材に対し、R H 拡散源から R - T - B 系焼結磁石素材に重希土類元素 R H を拡散させる第一の R H 拡散処理を実施した後に、前記第一の R H 拡散処理の温度よりも低い温度で加熱する第二の R H 拡散処理を実施し、さらに、前記第二の R H 拡散処理の温度よりも低い 730 以上 850 以下の温度に加熱後、5 / 分以上で 300 まで冷却する高温熱処理を実施した後、440 以上 550 以下の温度に加熱する低温熱処理を実施することにより、R - T - B 系焼結磁石の H_c」の温度係数が改善され、例えば 140 のような高温において H_c」の低下が少なく、高い H_c」を発現する R - T - B 系焼結磁石が得られることを見出した。

【0017】

以下、本開示の R - T - B 系焼結磁石の製造方法における各工程の詳細を説明する。なお、本開示において、第二の R H 拡散処理前及び第二の R H 拡散処理中の R - T - B 系焼結磁石を「R - T - B 系焼結磁石素材」と称し、第二の R H 拡散熱処理後の R - T - B 系焼結磁石を単に「R - T - B 系焼結磁石」と称する。

【0018】

[R - T - B 系焼結磁石素材を準備する工程]

R - T - B 系焼結磁石素材が以下に詳述する特定組成となるようにそれぞれの元素の金属又は合金（溶解原料）を準備し、ストリップキャスト法等によりフレーク状の原料合金を作製する。次に、前記フレーク状の原料合金から合金粉末を作製する。そして、合金粉末を成形して成形体を得る。得られた成形体を焼結することにより R - T - B 系焼結磁石素材を準備する。

【0019】

合金粉末の作製、合金粉末の成形及び成形体の焼結は、一例として以下のようにして行う。

ストリップキャスト法等によって得られたフレーク状の原料合金を水素粉碎し、例えば 1.0 mm 以下の粗粉碎粉を得る。次に、粗粉碎粉を不活性ガス中でジェットミル等により微粉碎し、例えば粒径 D₅₀（気流分散式レーザー回折法による測定で得られる体積中心値（体積基準メジアン径））が 3 ~ 5 μm の微粉碎粉（合金粉末）を得る。合金粉末は、1 種類の合金粉末（単合金粉末）を用いてもよいし、2 種類以上の合金粉末を混合することにより合金粉末（混合合金粉末）を得る、いわゆる 2 合金法を用いてもよく、公知の方法などを用いて本開示の実施形態の組成となるように合金粉末を作製すればよい。

【0020】

次に得られた合金粉末を磁界中で成形し、成形体を得る。成形は、金型のキャビティー内に乾燥した合金粉末を挿入し、成形する乾式成形法、及び金型のキャビティー内に合金粉末を含むスラリーを注入し、スラリーの分散媒を排出しながら合金粉末を成形する湿式成形法を含む公知の任意の成形方法を用いてよい。

【0021】

成形体を焼結することにより R - T - B 系焼結磁石素材を得る。成形体の焼結は公知の方法を用いることができる。なお、焼結時の雰囲気による酸化を防止するために、焼結は真空雰囲気中又は不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。不活性ガスは、例えばヘリウム又はアルゴン等を用いることが好ましい。

【0022】

次に、R - T - B 系焼結磁石素材の組成について説明する。R - T - B 系焼結磁石素材は、

R : 29.5 質量% 以上 35.0 質量% 以下（R は希土類元素の少なくとも一種であり Nd 及び Pr の少なくとも一方を必ず含む）、

B : 0.80 質量% 以上 0.90 質量% 以下、

Ga : 0.1 質量% 以上 0.8 質量% 以下、

M : 0 質量% 以上 2 質量% 以下（M は Cu、Al、Nb、Zr の少なくとも一種）

残部 T (T は遷移金属元素の少なくとも一種であり Fe を必ず含み、 Fe の 10 % 以下を Co で置換できる) 及び不可避免的不純物を含有する。

R 量、B 量、Ga 量をそれぞれ前記のような特定範囲とし、後述する第一の RH 拡散処理を実施する工程、第二の RH 拡散処理を実施する工程、高温熱処理を実施する工程、低温熱処理を実施する工程を行うことにより、 H_{cJ} の温度係数が改善され、高温において H_{cJ} の低下が少なく、かつ、高い H_{cJ} を発現する R - T - B 系焼結磁石を得ることができる。

【0023】

R は、希土類元素のうち少なくとも一種であり Nd 及び Pr の少なくとも一方を必ず含む。さらに少量の Dy、Tb、Gd 及び Ho のうち少なくとも一種を含有してもよく、その含有量は R - T - B 系焼結磁石全体の 5 質量% 以下であることが好ましい。R の含有量は、29.5 質量% 以上 35.0 質量% 以下である。R が 29.5 質量% 未満であると、焼結時の緻密化が困難になる恐れがあり、35.0 質量% を超えると、主相比率が低下して高い B_r を得ることができない恐れがある。R の含有量は好ましくは 30.0 質量% 以上 34.0 質量% 以下である。より高い B_r を得ることが出来るからである。

10

【0024】

B の含有量は、0.80 質量% 以上 0.90 質量% 以下である。B が 0.80 質量% 未満であると R_2T_{17} 相が生成されて高い H_{cJ} が得られず、0.90 質量% を超えると後述する第一の RH 拡散処理を実施する工程、第二の RH 拡散処理を実施する工程、高温熱処理を実施する工程、低温熱処理を実施する工程を全て行っても、 H_{cJ} の温度係数を改善することができず、また、高温において高い H_{cJ} を得ることができない。B の含有量は、好ましくは 0.82 質量% 以上 0.88 質量% 以下である。温度係数をより改善することができるからである。

20

【0025】

Ga の含有量は、0.1 質量% 以上 0.8 質量% 以下である。R、B を前記範囲内とし、さらに Ga の含有量を 0.1 質量% 以上 0.8 質量% 以下とすることにより、主相の粒界部分に位置する粒界相に R - T - Ga 相及び R - Ga 相を生成させて高い H_{cJ} を得ることができる。ここで、R - T - Ga 相とは、R : 15 質量% 以上 65 質量% 以下、T : 20 質量% 以上 80 質量% 以下、Ga : 2 質量% 以上 20 質量% 以下を含むものであり、例えば $La_6Co_{11}Ga_3$ 型結晶構造を有する $R_6Fe_{13}Ga$ 化合物が挙げられる。なお、R - T - Ga 相は前述の R、T 及び Ga 以外の他の元素を含んでもよく、例えば Al 及び Cu 等から選択される 1 つ以上の元素が挙げられる。また、R - Ga 相とは R 70 質量% 以上 95 質量% 以下、Ga 5 質量% 以上 30 質量% 以下、Fe 20 質量% 以下 (0 を含む) を含むものであり、例えば R_3Ga 化合物が挙げられる。

30

【0026】

Ga の含有量が 0.1 質量% 未満であると R - T - Ga 相及び R - Ga 相の生成量が少なすぎて高い H_{cJ} を得られない恐れがあり、0.8 質量% を超えると不要な Ga が存在することになり、主相比率が低下して B_r が低下する恐れがある。Ga の含有量は、好ましくは 0.2 質量% 以上 0.8 質量% 以下である。高温においてより高い H_{cJ} を得ることができるからである。

40

【0027】

M は Cu、Al、Nb、Zr の少なくとも一種であり、0 質量% であっても本開示の実施形態による効果を奏することができるが、Cu、Al、Nb、Zr の合計で 2 質量% 以下含有することができる。Cu、Al を含有することにより H_{cJ} を向上させることができる。また、Nb、Zr を含有することにより焼結時における結晶粒の異常粒成長を抑制することができる。好ましくは M は Cu を必ず含み、Cu を 0.05 質量% 以上 0.30 質量% 以下含有する。Cu を 0.05 質量% 以上 0.30 質量% 以下含有することにより、 H_{cJ} をより向上させることができるからである。

【0028】

残部 T は、遷移金属元素の少なくとも一種であり Fe を必ず含み、Fe の 10 % 以下を

50

Coで置換できる。Coを含有することにより、耐食性を向上させることができるが、Coの置換量がFeの10%を超えると高い B_r が得られない恐れがある。

さらに、R-T-B系焼結磁石素材は、ジジム合金(Nd-Pr)、電解鉄、フェロポロンなどに通常含有される不可避的不純物としてCr、Mn、Si、La、Ce、Sm、Ca、Mgなどを含有してもよい。また、製造工程中の不可避的不純物として、O(酸素)、N(窒素)、C(炭素)などを含有してもよい。さらに、不可避的不純物以外に、少量のTi、V、Ni、Mo、Hf、Ta、Wなどを含有してもよい。

【0029】

[第一のRH拡散処理を実施する工程]

重希土類元素RH(Dy及びTbの少なくとも一方)を含むRH拡散源と、上述したR-T-B系焼結磁石素材とを処理容器内に配置し、前記RH拡散源及び前記R-T-B系焼結磁石素材を760以上1000以下で加熱することにより、R-T-B系焼結磁石素材に対して、重希土類元素RHを拡散させる第一のRH拡散工程を実施する。

加熱する温度が760未満であると、重希土類元素RHのR-T-B系焼結磁石素材への供給量が少なすぎて高い H_c を得ることができない恐れがあり、1000を超えると、 B_r が大きく低下する恐れがある。加熱時間は、5分以上500分以下が好ましい。なお、R-T-B系焼結磁石素材は、研削等の機械加工をした後にRH拡散工程を行ってもよい。

第一のRH拡散処理を実施する工程は、重希土類元素RHをR-T-B系焼結磁石素材の表面から拡散し、 $R_2T_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物からなる結晶粒の外殻部に重希土類元素RHを濃化できる既知の方法を用いてよい。既知の方法として例えば、以下に詳述する参考文献1~3に記載される方法を例示する。

【0030】

(1)参考文献1:WO2007/102391号公報に記載の方法。

参考文献1に記載の方法は、R-T-B系焼結磁石素材とDy及びTbの少なくとも一方を含有するRH拡散源とをNb製の網等を介して離間して配置し、R-T-B系焼結磁石素材とRH拡散源とを所定温度に加熱することにより、前記RH拡散源からDy及びTbの少なくとも一方をR-T-B系焼結磁石素材の表面に供給しつつ、内部に拡散させる方法である。R-T-B系焼結磁石素材の加熱温度とRH拡散源の加熱温度は実質的に同じである。

【0031】

参考文献1に記載の方法を用いる場合、RH拡散源は、例えば、Dyメタル、DyFe合金、Tbメタル、TbFe合金などから選択される1つ以上である。RH拡散源の形状は、例えば、板状、球状など任意であり、大きさも特に限定されない。

R-T-B系焼結磁石素材及びRH拡散源を加熱する温度は、それぞれ、例えば、760以上1000以下であり、850以上1000以下が好ましい。また、処理容器内の雰囲気ガスの圧力は、 10^{-5} Pa以上500Pa以下が好ましい。なお、参考文献1における「雰囲気ガス」とは、真空又は不活性ガスを含むものとする。また、「不活性ガス」とは、例えば、アルゴン(Ar)などの希ガスであるが、焼結体、重希土類元素供給源と化学的に反応しないガス(例えば、窒素ガス)は「不活性ガス」に含まれ得る。

【0032】

(2)参考文献2:WO2012/008426号公報に記載の方法。

参考文献2に記載の方法は、R-T-B系焼結磁石素材とRH拡散源とを相対的に移動可能かつ近接または接触可能に処理容器内に挿入し、R-T-B系焼結磁石素材とRH拡散源とを処理容器内にて連続的または断続的に移動させながら、R-T-B系焼結磁石素材及びRH拡散源を加熱することにより、RH拡散源からDy及びTbの少なくとも一方をR-T-B系焼結磁石素材に拡散する方法である。R-T-B系焼結磁石素材の加熱温度とRH拡散源の加熱温度は実質的に同じである。

【0033】

参考文献2に記載された方法を用いる場合、RH拡散源は、重希土類元素RH(Dyや

10

20

30

40

50

T b等)と30質量%以上80質量%以下のFeとを含有する合金であり、その形態は、例えば、球状、線状、板状、ブロック状、粉末など任意である。ボール形状を有する場合、その直径は例えば数百 μm ~数十mmに設定することが好ましい。粉末の場合、その粒径は、例えば、5mm以下の範囲に設定することが好ましい。さらに、RH拡散源とR-T-B系焼結磁石素材に加え、攪拌補助部材を処理容器内へ装入することが好ましい。攪拌補助部材はRH拡散源とR-T-B系焼結磁石素材との接触を促進し、また攪拌補助部材に一旦付着した重希土類元素RHをR-T-B系焼結磁石素材へ間接的に供給する役割をする。さらに、攪拌補助部材は、処理容器内において、R-T-B系焼結磁石素材同士の接触による欠けを防ぐ役割もある。攪拌補助部材は、直径数百 μm から数十mmの球状、円柱状などが挙げられる。攪拌補助部材は、RH拡散工程中にR-T-B系焼結磁石素材及びRH拡散源と接触しても反応しにくい材料から形成されることが好ましく、例えば、ジルコニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素などが挙げられる。

10

【0034】

R-T-B系焼結磁石素材とRH拡散源を加熱する温度は、850 超1000 以下が好ましい。また、処理容器内の雰囲気ガスの圧力は、大気圧以下で実施でき、例えば0.001Paから大気圧の範囲内に設定することができる。

【0035】

(3) 参考文献3: WO2006/043348号公報に記載の方法。

参考文献3に記載の方法は、RH拡散源をR-T-B系焼結磁石素材の表面に存在させた状態で焼結温度よりも低い温度で加熱することで、前記RH拡散源からDy及びTbの少なくとも一方をR-T-B系焼結磁石素材に拡散させる方法である。

20

【0036】

参考文献3に記載された方法を用いる場合、RH拡散源は、Rの酸化物、フッ化物、酸フッ化物などが好ましい。RH拡散源は、粒子状であることが好ましく、その平均粒径は100 μm 以下が好ましい。

RH拡散源をR-T-B系焼結磁石素材の表面に存在させる方法としては、例えば、粒子状のRH拡散源をそのままR-T-B系焼結磁石素材の表面に吹き付ける方法、RH拡散源を溶媒に溶解した溶液をR-T-B系焼結磁石素材の表面に塗布する方法、RH拡散源を分散媒に分散させたスラリーをR-T-B系焼結磁石素材の表面に塗布する方法等があげられる。スラリーに用いる分散媒としては、例えばアルコール、アルデヒド、エタノール、ケトン等が挙げられる。

30

【0037】

R-T-B系焼結磁石素材とRH拡散源を加熱する温度は、焼結温度以下であり、具体的には900 が好ましい。焼結温度より高い温度であると、R-T-B系焼結磁石素材の組織が変質し、高い磁気特性が得られない場合又はR-T-B系焼結磁石素材が熱変形を引き起こす場合がある。また、処理容器内の雰囲気ガスの圧力は、大気圧以下であることが好ましい。

【0038】

[第二のRH拡散処理を実施する工程]

前記第一のRH拡散処理後のR-T-B系焼結磁石素材に対し、750 以上1000 未満で、且つ、前記第一のRH拡散処理の温度よりも低い温度で加熱する第二のRH拡散処理を実施する。第二のRH拡散処理を実施することにより、第一のRH拡散処理よりもRH拡散源からの重希土類元素RHの拡散を抑制しつつ、重希土類元素RHをR-T-B系焼結磁石素材の内部にまで拡散(磁石素材の表面付近だけでなく中心方向へ拡散)させることができ、高い H_c を得ることができる。第二のRH拡散処理の温度は、第一のRH拡散処理におけるR-T-B系焼結磁石素材の加熱温度よりも低く設定する。例えば、第一のRH拡散処理において900 でR-T-B系焼結磁石素材を加熱した場合は、第二のRH拡散処理はR-T-B系焼結磁石素材を900 未満で加熱する。好ましくは、第一のRH拡散処理の温度よりも10 以上低く設定して加熱する。第二のRH拡散処理を行うことにより、第一のRH拡散処理時にR-T-B系焼結磁石素材の表面付近に供

40

50

給された重希土類元素RHを、粒界を通じてR-T-B系焼結磁石素材の奥深く(中心部分)にまで拡散させることができる。第二のRH拡散処理におけるR-T-B系焼結磁石素材を加熱する温度が第一のRH拡散処理の温度を超えると、R-T-B系焼結磁石素材の表面付近において主相結晶粒の中心部にまで重希土類元素RHが拡散されて B_r が低下する恐れがある。また、第二のRH拡散処理の温度は、750未満であると、重希土類元素RHをR-T-B系焼結磁石素材の奥深くにまで拡散させることができず高い H_c を得ることができない恐れがあり、1000以上であると、第一のRH拡散処理の温度を超えることとなり、前記の通り B_r が低下する恐れがある。第二のRH拡散処理の圧力は200Pa以上2kPa以下に設定してもよい。これによりRH拡散源からの重希土類元素RHの供給がほとんどなくなり、R-T-B系焼結磁石素材内部への拡散のみが進行する。加熱時間は、5分以上300分以下が好ましい。

10

【0039】

[高温熱処理を実施する工程]

前記第二のRH拡散処理後のR-T-B系焼結磁石に対して、730以上850以下で、且つ、前記第二のRH供給拡散処理の温度よりも低い(第二のRH拡散処理におけるR-T-B系焼結磁石素材の加熱温度よりも低い)温度で加熱後、5/分以上の冷却速度で300まで冷却する高温熱処理を実施する。前記第一のRH拡散処理及び第二のRH拡散処理を実施し、更に前記高温熱処理と、後述する低温熱処理の両方を行うことにより、温度係数を改善し、高温において高い H_c を得ることができる。

【0040】

20

加熱時間は、5分以上500分以下が好ましい。さらに、本開示の実施形態の高温熱処理を実施する工程は、730以上850以下の温度に加熱後、5/分以上の冷却速度で300まで冷却する。冷却速度が5/分未満であると、温度係数が改善されず、高温において高い H_c を得ることができない。更に、後述する低温熱処理の温度よりも十分に低い温度である300まで冷却しなければ、温度係数が改善されず、高温において高い H_c を得ることができない。冷却速度は5/分以上であればよく、冷却速度が変動しても構わない。例えば、冷却開始直後は40/分程度の冷却速度で300に近づくにしたがって35/分や30/分などの冷却速度に変化してもよい。また、好ましくは、前記高温熱処理を実施する工程の冷却速度は15/分以上で300まで冷却する。温度係数をより改善することができるからである。

30

【0041】

[低温熱処理を実施する工程]

高温熱処理後のR-T-B系焼結磁石に対し、440以上550以下の温度に加熱する低温熱処理を実施する。低温熱処理工程の温度が440未満の場合はR-T-Ga相が生成されず、高い H_c を得ることができない恐れがあり、550を超えると、高温において高い H_c を得ることができない恐れがある。低温熱処理を実施する工程の温度は、好ましくは480以上550以下である。加熱時間は、5分以上500分以下が好ましい。また、440以上550以下に加熱後の冷却速度は特に問わない。

【0042】

上述した第一のRH拡散処理を実施する工程、第二のRH拡散処理工程を実施する工程、高温熱処理を実施する工程及び低温熱処理を実施する工程は、別々に行ってもよいし、連続して行ってもよい。例えば、第一のRH拡散処理を実施する工程及び第二のRH拡散処理を実施する工程を行った後、続けて高温熱処理を実施する工程を行ってもよい。さらに高温熱処理を実施する工程後、300まで冷却されたR-T-B系焼結磁石に対し、440以上550以下まで加熱することにより、高温熱処理を実施する工程に続けて低温熱処理を実施する工程を行っても本開示の実施形態の効果を奏することができる。

40

【0043】

得られたR-T-B系焼結磁石に磁石寸法の調整のため、研削などの機械加工を施してもよい。その場合、高温熱処理を実施する工程及び低温熱処理を実施する工程は機械加工前でも機械加工後でもよい。さらに、得られたR-T-B系焼結磁石に、表面処理を施し

50

てもよい。表面処理は既知の表面処理で良く、例えばAl蒸着や電気Niめっきや樹脂塗装などの表面処理を行うことができる。

【実施例】

【0044】

本発明を実験例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0045】

<実験例1>

ジジム合金、Ndメタル、Prメタル、フェロボロン合金、電解Co、Alメタル、Cuメタル、Gaメタル、フェロジルコニウム合金及び電解鉄を用いて（メタルはいずれも純度99%以上）、R-T-B系焼結磁石素材がおよそ表1の組成となるように各メタル及び合金を配合し、それらの原料を溶解してストリップキャスト法により鑄造し、厚み0.2~0.4mmのフレーク状の原料合金を得た。得られたフレーク状の原料合金を水素粉砕した後、550℃まで真空中で加熱、冷却する脱水素処理を施し、粗粉砕粉を得た。次に、得られた粗粉砕粉に、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を粗粉砕粉100質量%に対して0.04質量%添加、混合した後、ジェットミル装置を用いて、窒素気流中で乾式粉砕し、粒径D₅₀が4μmの微粉砕粉（合金粉末）を得た。なお、粒径D₅₀は、気流分散式によるレーザー回折法で得られた体積基準メジアン径である。

【0046】

前記合金粉末に、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を合金粉末100質量%に対して0.05質量%添加、混合した後、磁界中で成形し、成形体を得た。成形装置は、磁界印加方向と加圧方向とが直交する、いわゆる直角磁界成形装置（横磁界成形装置）を用いた。得られた成形体を、組成に応じて真空中で1070~1090℃で4時間保持して焼結し、R-T-B系焼結磁石素材を得た。R-T-B系焼結磁石素材の密度は7.5Mg/m³以上であった。得られたR-T-B系焼結磁石素材の成分の分析結果を表1に示す。なお、表1における各成分は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）を使用して測定した。また、O（酸素量）は、ガス融解-赤外線吸収法、N（窒素量）は、ガス融解-熱伝導法、C（炭素量）は、燃焼-赤外線吸収法、によるガス分析装置を使用して測定した。表1に示す様に、試料No.1~3、4~6、7~9は、それぞれ、B量が異なる以外はほぼ同じ組成である。

【0047】

【表1】

No.	R-T-B系焼結磁石素材の分析結果（質量%）												
	Nd	Pr	B	Co	Al	Cu	Ga	Zr	Fe	O	N	C	
1	22.5	7.6	0.88	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.08	0.04	0.09	本発明例
2	22.5	7.4	0.90	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.10	0.04	0.08	本発明例
3	22.6	7.5	0.96	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.10	0.03	0.09	比較例
4	24.0	8.0	0.85	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.11	0.04	0.09	本発明例
5	23.9	8.0	0.87	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.10	0.04	0.08	本発明例
6	24.0	8.2	0.92	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.12	0.04	0.09	比較例
7	25.3	8.5	0.83	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.15	0.03	0.09	本発明例
8	25.6	8.4	0.85	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.12	0.04	0.10	本発明例
9	25.5	8.5	0.93	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.11	0.04	0.08	比較例
10	22.5	7.0	0.89	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.08	0.03	0.08	本発明例
11	26.0	9.0	0.80	0.9	0.30	0.20	0.50	0.10	bal.	0.13	0.05	0.09	本発明例
12	23.9	7.9	0.87	0.9	0.30	0.20	0.50	0.00	bal.	0.11	0.05	0.09	本発明例
13	24.0	8.1	0.87	0.9	0.30	0.30	0.50	0.10	bal.	0.10	0.04	0.08	本発明例
14	23.8	7.9	0.87	0.9	0.30	0.05	0.50	0.10	bal.	0.11	0.04	0.09	本発明例
15	23.9	8.0	0.87	0.9	0.30	0.20	0.80	0.10	bal.	0.11	0.04	0.09	本発明例
16	24.0	8.0	0.87	0.9	0.30	0.20	0.10	0.10	bal.	0.09	0.04	0.09	本発明例
17	24.2	8.0	0.87	0.9	0.30	0.20	0.20	0.10	bal.	0.11	0.04	0.07	本発明例

【0048】

次に、得られた R - T - B 系焼結磁石素材に対し第一の R H 拡散処理を実施する工程を行った。R H 拡散源として、Dy を 60 質量% 含む複数個の Dy Fe 合金を用意した。前記 Dy Fe 合金は、1.5 mm ~ 2.5 mm であった。また、攪拌補助部材として、直径 5 mm のジルコニアの球を複数個用意した。

【0049】

得られた R - T - B 系焼結磁石素材と R H 拡散源と攪拌補助部材とを処理容器内へ装入し、処理室内を真空排気した後 Ar ガスを導入した。そして処理室内を加熱すると共に回転させ、前記第一の R H 拡散処理を行った。処理室は、毎秒 0.03 m の周速度で回転させ、R H 拡散源及び R - T - B 系焼結磁石素材を 900 に加熱して 4 時間保持した後、室温まで冷却した。前記第一の R H 拡散処理により、Dy を R - T - B 系焼結磁石素材に 0.4 質量% 導入した。第一の R H 拡散処理後の R - T - B 系焼結磁石素材に対し、温度を 870 にする以外は第一の R H 拡散処理と同様にして、第二の R H 拡散処理を実施した。

10

【0050】

次に、第二の R H 拡散処理後の R - T - B 系焼結磁石に対し高温熱処理を行った。高温熱処理は、R - T - B 系焼結磁石を 800 に加熱し 2 時間保持した後 R - T - B 系焼結磁石を室温まで冷却した。冷却は、炉内にアルゴンガスを導入することにより、平均冷却速度 15 / 分で 800 から 300 まで冷却した。300 未満から室温までは平均冷却速度 2 / 分で冷却した。なお、各平均冷却速度 (15 / 分及び 2 / 分) における冷却速度ばらつき (冷却速度の最高値と最低値の差) は 2 / 分以内であった。次いで、高温熱処理後の R - T - B 系焼結磁石に対し低温熱処理を行った。低温熱処理は、高温熱処理後の R - T - B 系焼結磁石を 500 に加熱し 2 時間保持した後室温まで 20 / 分の冷却速度で冷却した。なお、第一及び第二の R H 拡散処理における R H 拡散源と R - T - B 系焼結磁石素材の加熱温度、並びに、高温熱処理及び低温熱処理の加熱温度及び冷却速度は、R H 拡散源及び R - T - B 系焼結磁石に熱電対を取り付けて測定した。

20

【0051】

得られた R - T - B 系焼結磁石の磁気特性測定結果を表 2 に示す。表 2 における「 H_{c23} 」は、室温 (23) における H_{cJ} の値であり、「 $B_r 140$ 」は 140 における B_r の値であり、「 $H_{cJ} 140$ 」は 140 における H_{cJ} の値である。これら B_r 、 H_{cJ} の値は、低温熱処理工程後の R - T - B 系焼結磁石に機械加工を施し、サンプルを 7 mm x 7 mm x 7 mm に加工し、BH トレーサにより測定した。また、「 H_{cJ} 」は、「 $H_{cJ} 23$ 」の H_{cJ} の値から「 $H_{cJ} 140$ 」の H_{cJ} の値を引いた値であり、この値が小さいほど高温において H_{cJ} の低下が少ないことを示す。さらに、温度係数 (: 23 ~ 140) を以下のようにして求めた。

30

$$\text{温度係数} = (140 \text{ の } H_{cJ} - 23 \text{ の } H_{cJ}) / 23 \text{ の } H_{cJ} / (140 - 23) \times 100\%$$

温度係数の絶対値が小さいほど温度係数が改善されていることを示している。

【0052】

【表 2】

No.	磁気特性				温度係数	備考
	H _{cJ} 23°C	B _r 140°C	H _{cJ} 140°C	ΔH _{cJ}	β : 23-140°C	
	(kA/m)	(T)	(kA/m)	(kA/m)	%/°C	
1	1505	1.16	602	903	-0.51	本発明例
2	1642	1.17	601	1041	-0.54	本発明例
3	1726	1.20	579	1147	-0.57	比較例
4	1578	1.10	680	898	-0.49	本発明例
5	1714	1.12	668	1046	-0.52	本発明例
6	1822	1.13	635	1187	-0.56	比較例
7	1790	1.06	697	1093	-0.52	本発明例
8	1806	1.08	690	1116	-0.53	本発明例
9	1796	1.12	625	1171	-0.56	比較例
10	1626	1.17	595	1031	-0.54	本発明例
11	1876	1.03	700	1176	-0.54	本発明例
12	1701	1.16	661	1040	-0.52	本発明例
13	1713	1.16	671	1042	-0.52	本発明例
14	1696	1.16	660	1036	-0.52	本発明例
15	1721	1.15	675	1046	-0.52	本発明例
16	1653	1.16	620	1033	-0.53	本発明例
17	1703	1.16	662	1041	-0.52	本発明例

【0053】

表 2 に示すように、本発明の組成範囲及び製造方法で作製した試料 (No. 1、2、4、5、7、8、10~17) は、H_{cJ} の温度係数が改善され、高温において H_{cJ} の低下を少なく、かつ、高い H_{cJ} を得ることができる。例えば、試料 No. 1~3 は、B 量以外はほぼ同じ組成であるが、本発明の試料 No. 1、2 は、比較例の試料 No. 3 (B 量が本発明の範囲外) と比べて 140 °C において高い H_{cJ} が得られている。さらに、H_{cJ} 及び温度係数は、本発明の試料 No. 1、2 の方が比較例の試料 No. 3 よりも値が小さい (温度係数については絶対値)。試料 No. 4~6 及び 7~9 も同様である。また、本発明の試料 No. 10~17 は、ほぼ同じ組成の比較例は無いが、いずれも温度係数の絶対値が 0.54%/°C 以下 (0.54%/°C ~ 0.52%/°C) であり、表 2 における比較例試料 No. 3、6、9 (0.57%/°C ~ 0.56%/°C) と比べて温度係数の絶対値が小さい。

また、表 2 に示すように、B の範囲は、0.82~0.88 質量% (試料 No. 2、10、11 以外の本発明) が好ましく、温度係数の絶対値 (0.53%/°C ~ 0.49%/°C) が小さい。また、Ga 以外はほぼ同じ組成である試料 No. 12、15~17 に示すように、Ga の範囲は、0.2~0.8 質量% (試料 No. 12、15、17) が好ましく、高温 (140 °C) においてより高い H_{cJ} が得られている。

【0054】

< 実験例 2 >

ジジム合金、Nd メタル、Pr メタル、フェロボロン合金、電解 Co、Al メタル、Cu メタル、Ga メタル、フェロジルコニウム合金及び電解鉄を用いて (メタルはいずれも純度 99% 以上)、実験例 1 の試料 No. 5 と同じ組成となるように配合し、実験例 1 と同じ方法で R-T-B 系焼結磁石素材を得た。R-T-B 系焼結磁石素材の密度は 7.5 Mg/m³ 以上であった。また、得られた R-T-B 系焼結磁石素材の成分、ガス分析結果は、実験例 1 の試料 No. 5 と同等であった。さらに、得られた R-T-B 系焼結磁石素材に対し実験例 1 と同じ方法で第一の RH 拡散処理を実施する工程及び第二の RH 拡散処理を実施する工程を行った。

【0055】

第一の RH 拡散処理を実施する工程及び第二の RH 拡散処理を実施する工程後の R-T-B 系焼結磁石に対し、表 3 に示す条件で高温熱処理を実施する工程を行い、さらに高温熱処理後の R-T-B 系焼結磁石に対し、表 3 に示す条件で低温熱処理を実施する工程を

行った。表3における高温熱処理及び低温熱処理の温度()は、R-T-B系焼結磁石の加熱温度であり、保持時間(Hr)は、前記加熱温度の保持時間である。冷却速度(/分)は、前記保持時間経過後にR-T-B系焼結磁石を保持した温度から300 までの平均冷却速度を示している。また、高温熱処理及び低温熱処理のいずれも300 未満から室温までは平均冷却速度7 /分で冷却した。なお、平均冷却速度(保持した温度から300 まで、及び、300 未満から室温まで)における冷却速度ばらつき(冷却速度の最高値と最低値の差)は、2 /分以内であった。また、高温熱処理及び低温熱処理の加熱温度及び冷却速度は、R-T-B系焼結磁石に熱電対を取り付けて測定した。低温熱処理のR-T-B系焼結磁石に機械加工を施し、実験例1と同様の方法で、「H_{cj} 23 」、「B_r 140 」、「H_{cj} 140 」を測定し、実験例1と同様に「H_{cj}」及び温度係数を求めた。測定結果を表4に示す。

【0056】

【表3】

No.	高温熱処理			低温熱処理			
	温度(°C)	保持時間(Hr)	冷却速度(°C/min)	温度(°C)	保持時間(Hr)	冷却速度(°C/min)	
20	800	4	15	500	2	22	本発明例
21	750	4	15	500	2	22	本発明例
22	850	4	85	500	2	20	本発明例
23	850	4	5	500	2	22	本発明例
24	850	4	20	500	2	22	本発明例
25	850	4	43	500	2	21	本発明例
26	850	4	2	500	2	22	比較例
27	850	4	15	540	2	22	本発明例
28	850	4	15	450	2	21	本発明例
29	850	4	15	520	2	22	本発明例
30	850	4	15	400	2	23	比較例
31	700	4	15	500	2	22	比較例

【0057】

【表4】

No.	磁気特性			温度係数		
	H _{cj} 23°C	B _r 140°C	H _{cj} 140°C	ΔH _{cj}	β:23-140°C	
	(kA/m)	(T)	(kA/m)			
20	1714	1.16	669	1045	-0.52	本発明例
21	1696	1.16	662	1034	-0.52	本発明例
22	1716	1.16	675	1041	-0.52	本発明例
23	1687	1.16	631	1056	-0.54	本発明例
24	1709	1.16	668	1041	-0.52	本発明例
25	1711	1.16	668	1043	-0.52	本発明例
26	1661	1.15	590	1071	-0.55	比較例
27	1694	1.16	660	1034	-0.52	本発明例
28	1701	1.16	655	1046	-0.53	本発明例
29	1706	1.16	665	1041	-0.52	本発明例
30	1637	1.17	588	1049	-0.55	比較例
31	1642	1.16	592	1050	-0.55	比較例

【0058】

表4に示すように、R-T-B系焼結磁石素材を730 以上850 以下の温度に加熱後、5 /分以上で300 まで冷却する高温熱処理を行い、高温熱処理後のR-T-B系焼結磁石を440 以上550 以下の温度に加熱する低温熱処理を行った実施例(表4中の本発明)は、いずれも比較例と比べて、140 において高いH_{cj} が得られており、さらに、温度係数の絶対値が小さい。これに対し、高温熱処理の温度が本発明の範囲外である試料No. 31や高温熱処理を実施する工程における冷却速度が本発明の範囲

10

20

30

40

50

外である試料No. 26や低温熱処理の温度が本発明の範囲外である試料No. 30は、本発明と比べて H_c の温度係数の絶対値が大きく、さらに高温において高い H_c を得ることができない。また、表4に示すように、高温熱処理を実施する工程における冷却速度は、15 /分以上(試料No. 23以外の本発明)が好ましく、温度係数の絶対値(0.53% / ~ 0.52% /)が小さい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 2 2 F 1/00 (2006.01) B 2 2 F 1/00 E

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 0 4 3 0 3 9 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 4 3 6 9 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 8 2 1 7 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 F 4 1 / 0 2
H 0 1 F 1 / 0 5 7
B 2 2 F 1 / 0 0
B 2 2 F 3 / 0 0
C 2 1 D 6 / 0 0
C 2 2 C 3 8 / 0 0