

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5999106号
(P5999106)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(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 1/04	H
HO 1 F 1/08 (2006.01)	HO 1 F 1/08	B
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 3 D
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00	Y
請求項の数 8 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-554335 (P2013-554335)
 (86) (22) 出願日 平成25年1月17日(2013.1.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/050780
 (87) 国際公開番号 W02013/108830
 (87) 国際公開日 平成25年7月25日(2013.7.25)
 審査請求日 平成27年9月18日(2015.9.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-8956 (P2012-8956)
 (32) 優先日 平成24年1月19日(2012.1.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (72) 発明者 國吉 太
 大阪府三島郡島本町江川2-15-17
 日立金属株式会社磁性材料研究所内
 (72) 発明者 石井 倫太郎
 大阪府三島郡島本町江川2-15-17
 日立金属株式会社磁性材料研究所内

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】

希土類元素の含有量によって定義されるR量が31質量%以上37質量%以下であるR-T-B系焼結磁石体を準備する工程と、

重希土類元素RH(DyおよびTbの少なくとも一方)および30質量%以上80質量%以下のFeを含有するRH拡散源を準備する工程と、

前記焼結磁石体と前記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室内に装入する工程と、

前記焼結磁石体と前記RH拡散源とを前記処理室内にて連続的または断続的に移動させながら、前記焼結磁石体および前記RH拡散源を700 以上1000 以下の処理温度

に加熱するRH拡散工程と、

を包含する焼結磁石の製造方法。

【請求項2】

前記焼結磁石体の有効希土類量が28質量%以上35質量%以下である請求項1に記載の焼結磁石の製造方法。

【請求項3】

前記処理温度は870 以上970 以下である請求項2に記載の焼結磁石の製造方法。

【請求項4】

前記RH拡散源には40質量%以上80質量%以下のFeが含まれる請求項1から3の

いずれかに記載の焼結磁石の製造方法。

【請求項 5】

前記 R H 拡散源には 40 質量%以上 60 質量%以下の Fe が含まれる請求項 1 から 4 のいずれかに記載の焼結磁石の製造方法。

【請求項 6】

前記 R H 拡散工程は、前記処理室を回転させる工程を含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の焼結磁石の製造方法。

【請求項 7】

前記 R H 拡散工程において、前記処理室を周速度 0.01 m/s 以上の速度で回転させる、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の焼結磁石の製造方法。

10

【請求項 8】

前記 R H 拡散工程における前記熱処理は、前記処理室の内部圧力を 10^{-2} Pa 以上大気圧以下に調整して行う、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、 $R_2T_{14}B$ 型化合物を主相として有する R - T - B 系焼結磁石 (R は希土類元素、 T は Fe を含む遷移金属元素) の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

$R_2T_{14}B$ 型化合物を主相とする R - T - B 系焼結磁石は、永久磁石の中で最も高性能な磁石として知られており、ハイブリッド車搭載用モータ等の各種モータや家電製品等に使用されている。R - T - B 系焼結磁石は、高温で保磁力が低下するため、不可逆熱減磁が起こる。不可逆熱減磁を回避するため、モータ用等に使用する場合、高温下でも高い保磁力を維持することが要求されている。

20

【0003】

R - T - B 系焼結磁石は、 $R_2T_{14}B$ 型化合物相中の R の一部を重希土類金属 R H で置換すると、保磁力が向上することが知られている。高温で高い保磁力を得るためには、R - T - B 系焼結磁石に重希土類金属 R H を多く添加することが有効である。しかし、R - T - B 系焼結磁石において、R として軽希土類元素 R L を重希土類元素 R H で置換すると、保磁力 (以下 H_{cJ}) が向上する一方、残留磁束密度 (以下 B_r) が低下してしまうという問題がある。また、重希土類元素 R H は希少資源であるため、その使用量を削減することが求められている。

30

【0004】

そこで、近年、 B_r を低下させることなく、かつ、より少ない重希土類元素 R H によって焼結磁石の H_{cJ} を向上させることが検討されている。

【0005】

特許文献 1 には、R - T - B 系焼結磁石体と重希土類元素 R H の金属または合金からなる R H 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室内に装入する工程と、R - T - B 系焼結磁石体と R H 拡散源とを処理室内で連続的または断続的に移動させながら、500 以上 850 以下の熱処理を 10 分以上行う R H 拡散工程とにより、 B_r を低下させることなく Dy や Tb の重希土類元素 R H を磁石素材の表面から内部に拡散させ、 H_{cJ} を向上させる R - T - B 系焼結磁石の製造方法が開示されている。

40

【0006】

特許文献 2 には、R - Fe - B 系合金の焼結磁石体表面に Dy 等の重希土類元素を供給しつつ、該表面から重希土類元素 R H を焼結磁石体の内部に拡散させる (以下「蒸着拡散」) という方法を開示している。特許文献 2 では、高融点金属材料からなる処理室の内部において、R - T - B 系焼結磁石体と R H バルク体とが所定間隔をあけて対向配置される。処理室は、複数の R - T - B 系焼結磁石体を保持する部材と、R H バルク体を保持する部材とを備えている。このような装置を用いる方法では、処理室内に R H バルク体を配

50

置する工程、保持部材と網を載せる工程、網の上に上方のRHバルク体を配置する工程、処理室を密閉して蒸着拡散を行う工程という一連の作業が必要となる。これらの技術により、少ないDyで B_r を低下させずに H_cJ を向上させてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開WO2011/007758号

【特許文献2】国際公開WO2007/102391号

【特許文献3】国際公開WO2009/107397号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1の方法によれば、500以上850以下という温度にも関わらず、RH拡散源がR-T-B系焼結磁石体と近接または接触するため、RH拡散源から重希土類元素RHが供給され、粒界を通じてその内部に拡散することができる。

【0009】

特許文献1の方法によれば、R-T-B系焼結磁石体の表面から重希土類元素RHを供給することができるが、前記温度範囲ではR-T-B系焼結磁石体内部への拡散速度が遅いため、R-T-B系焼結磁石体内部へ十分に重希土類元素RHを拡散するのに時間がかかってしまう。

20

【0010】

特許文献1の方法によれば、RH拡散源としてDyメタル若しくはTbメタルまたはDy量が70質量%超のDy合金若しくはTb量が70質量%超のTb合金からなるRH拡散源を用いた場合、850以上の処理温度でR-T-B系焼結磁石体とRH拡散源とが溶着するので、処理温度を高めることでR-T-B系焼結磁石体内部への拡散速度を速くすることができず、850を超えるRH拡散処理温度は採用できない。

【0011】

また、重希土類元素RH(DyおよびTbの少なくとも一方)および30質量%以上80質量%以下のFeを含有するRH拡散源を用いた場合、R-T-B系焼結磁石から染み出すNd、Prと反応しにくいので組成が変質することがないが、850以下のRH拡散処理温度では効率が悪く処理時間がかかってしまう。

30

【0012】

一方、特許文献2の方法によれば、処理室内において、R-T-B系焼結磁石体と重希土類元素RHからなるRHバルク体とを離間して配置する必要があるため、配置のための工程に手間がかかり、量産性に劣るといった問題がある。

【0013】

また、DyやTbの供給が昇華によってなされるため、R-T-B系焼結磁石体への拡散量を増加してより高い保磁力を得るには長時間を要し、特にTbは、飽和蒸気圧がDyよりも低いため、拡散量を多くすることが困難であった。

【0014】

40

また、特許文献2の方法は特許文献1の方法と比べ、RH拡散源がR-T-B系焼結磁石に拡散しやすい。特許文献3に開示されているように希土類元素、酸素、炭素および窒素の含有量を、それぞれ、X(質量%)、ZO(質量%)、ZC(質量%)、ZN(質量%)とし、 $ZO + ZC + ZN = Y$ (質量%)とするとき、 $25 < X < 40$ 、 $(0.114X - 3.17) < Y < (0.157X - 4.27)$ の関係式を満足し、かつ、 $0 < ZO < 0.5$ 、 $0 < ZC < 0.1$ 、 $0 < ZN < 0.1$ の関係式を満足するR-Fe-B系希土類焼結体を用いないと、RH拡散処理中R-Fe-B系焼結磁石体と治具とが溶着する問題があった。

【0015】

本発明の実施形態は、R-T-B系焼結磁石体(RH拡散工程実施前の磁石)内部に短

50

時間で重希土類元素 R H を拡散し、 B_r を低下させることなく H_{cJ} を向上することができる R - T - B 系焼結磁石の製造方法を提供することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の実施形態によれば、700 以上 1000 以下の広い温度域の R H 拡散工程でも R - T - B 系焼結磁石体と R H 拡散源とが溶着を起こさず、R - T - B 系焼結磁石体内部に重希土類元素 R H を拡散することができる R - T - B 系焼結磁石の製造方法を提供することができる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

本発明の一側面による R - T - B 系焼結磁石の製造方法は、希土類元素の含有量によって定義される R 量が 31 質量%以上 37 質量%以下である R - T - B 系焼結磁石体を準備する工程と、重希土類元素 R H (D y および T b の少なくとも一方) および 30 質量%以上 80 質量%以下の F e を含有する R H 拡散源を準備する工程と、前記焼結磁石体と前記 R H 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室内に装入する工程と、前記焼結磁石体と前記 R H 拡散源とを前記処理室内にて連続的または断続的に移動させながら、前記焼結磁石体および前記 R H 拡散源を 700 以上 1000 以下の処理温度に加熱する R H 拡散工程と、を包含する。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本開示の実施形態に係る R - T - B 系焼結磁石の製造方法によれば、R - T - B 系焼結磁石体内部に重希土類元素 R H を短時間で効率的に拡散し、 B_r を低下させずに H_{cJ} を大きく向上させることができる。

20

【 0 0 1 9 】

また、本開示の実施形態に係る R - T - B 系焼結磁石の製造方法によれば、700 から 1000 の高い温度域で R - T - B 系焼結磁石体と R H 拡散源とが溶着を起こさずに R H 拡散ができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】本発明の実施形態で使用される拡散装置の構成を模式的に示す断面図である。

【図 2】R H 拡散処理工程時におけるヒートパターンの一例を示すグラフである。

30

【図 3】本発明の実施形態および比較例の R H 拡散工程の H_{cJ} 向上効果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

本発明の実施形態に係る製造方法では、R - T - B 系焼結磁石体と R H 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室(または処理容器)内に装入し、それらを 700 以上 1000 以下の温度(処理温度)に加熱保持する。処理温度は 860 以上 970 以下の範囲に設定され得る。

【 0 0 2 2 】

このとき、例えば、処理室を回転または揺動させたり、処理室に振動を加えたりすることにより、R - T - B 系焼結磁石体と R H 拡散源とを前記処理室内にて連続的にまたは断続的に移動して、R - T - B 系焼結磁石体と R H 拡散源との接触部の位置を変化させたり、R - T - B 系焼結磁石体と R H 拡散源とを近接・離間させながら、重希土類元素 R H の気化(昇華)による供給と R - T - B 系焼結磁石体への拡散とを同時に実行するようにしてもよい(R H 拡散工程)。

40

【 0 0 2 3 】

ここで、ある実施形態における R - T - B 系焼結磁石体では、希土類元素の含有量によって定義される R 量が 31 質量%以上 37 質量%以下、有効希土類量(R 量(質量%) - ((6 × O 量(質量%) + 8 × C 量(質量%) + 10 × N 量(質量%))) が 28 質量%以上 35 質量%以下である。O 量は酸素の含有量、C 量は炭素の含有量、N 量は窒素の含有

50

量を意味する。

【0024】

本発明の実施形態によると、R量が31質量%以上37質量%以下であるR-T-B系焼結磁石体を700以上1000以下で連続的または断続的に重希土類元素RHと30質量%以上80質量%以下のFeとを含有するRH拡散源とともに移動させることで、処理室内でRH拡散源とR-T-B系焼結磁石体との接触点が増加し、重希土類元素RHをR-T-B系焼結磁石体内部に拡散させることができる。また、700以上1000以下という温度範囲が、R-T-B系焼結磁石においてRH拡散が促進される温度範囲であり、重希土類元素RHを焼結磁石体内部に拡散させやすい状況でRH拡散ができる。

【0025】

本発明の実施形態に係るR-T-B系焼結磁石体は、R量が31質量%以上37質量%以下であることで、R-T-B系焼結磁石体のRリッチ相の比率が高まり、粒界が広がる。このため、RH拡散時、磁石表面から粒界へ導入される重希土類元素RHの量が多くなり、短時間で保磁力向上効果が高まる。好ましくは、R量が31質量%以上34質量%以下である。

【0026】

R量が31質量%未満であると、もともと粒界のRリッチ相の比率が小さいため、磁石表面から粒界へのRH導入量が少なくなり、本発明の保磁力向上効果が得られない可能性がある。R量が37質量%を越えると焼結体表面に染み出す希土類量が多くなりすぎて溶着が発生する可能性がある。

【0027】

さらに、本発明の実施形態に係るR-T-B系焼結磁石体は、R量が31質量%以上37質量%以下、有効希土類量が28質量%以上35質量%以下であることで、R-T-B系焼結磁石体のRリッチ相の比率がさらに高まり、粒界が広がるので、RH拡散時、磁石表面から粒界への導入される重希土類元素RHの量が多くなり、短時間で保磁力向上効果が高まる。好ましくは、R量が31質量%以上34質量%以下、有効希土類量が28質量%以上32質量%以下である。

【0028】

また、R量が31質量%以上37質量%以下、有効希土類量が28質量%以上35質量%以下となることで、Rリッチ相中のR酸化物等のRH化合物が少なくなり、RH拡散時、磁石表面から粒界に導入される重希土類元素RHの量が多くなって保磁力向上効果が高まる。

【0029】

R量が31質量%未満であると有効希土類量を28質量%以上35質量%以下にしても、もともと粒界のRリッチ相の比率が小さいため、磁石表面から粒界へのRH導入量が少なくなり、本発明の実施形態に係る保磁力向上効果が得られない。R量が37質量%を越えると焼結体表面に染み出す希土類量が多くなりすぎて溶着が発生する。

【0030】

有効希土類量が28質量%未満であるとRリッチ相中の安定したR化合物が多くなり、RH拡散時、磁石表面へのRH導入量が少なくなって保磁力向上効果が小さい。一方、有効希土類量が35質量%を越えると焼結体表面に染み出す希土類量が多くなりすぎて溶着が発生する。

【0031】

RH拡散源は、重希土類元素RH(DyおよびTbの少なくとも1種)と、30質量%以上80質量%以下のFeとを含有する合金である。

【0032】

重希土類元素RHと30質量%以上80質量%以下のFeとからなる合金をRH拡散源とすることで、RH拡散工程時にRH拡散源が焼結磁石体から染み出すNd、Prにより変質することを抑制する。

【0033】

10

20

30

40

50

本発明の実施形態に係るRH拡散源はR-T-B系焼結磁石と反応しにくいので、700以上1000以下の温度でRH拡散処理を行っても、R-T-B系焼結磁石の表面に供給される重希土類元素RH(DyまたはTbの少なくとも一方)が供給過多とならない。これにより、RH拡散後の B_r の低下を抑えながら、十分に高い H_{cJ} を得ることができる。

【0034】

ここで、RH拡散源のFeの含有量が30質量%未満であると、RH相の体積率が高くなり、その結果、RH拡散処理中でR-T-B系焼結磁石体から染み出すNd、PrがRH拡散源に取り込まれ、Nd、PrがFeと反応してRH拡散源の組成がずれ、RH拡散源が変質してしまう。一方、Feの含有率が80質量%を超えると、RH含有量が20質量%よりも少なくなるため、RH拡散源からの重希土類元素RHの供給量が小さくなり、処理時間が非常に長くなるため量産には適しない。

10

【0035】

RH拡散源に含まれるFeの質量比率は好ましくは40質量%以上80質量%以下である。さらに好ましくは40質量%以上60質量%以下である。好ましい範囲ではRH拡散源中に含まれるDyFe₂等のRHFe₂化合物および/またはDyFe₃等のRHFe₃化合物の体積比率が90%以上となる。

【0036】

本発明の実施形態では、R-T-B系焼結磁石体とRH拡散源とが相対的に移動可能かつ近接または接触可能に処理室内に装入されていることで、RH拡散処理中、R-T-B系焼結磁石体から染み出すNd、PrによってR-T-B系焼結磁石体同士、R-T-B系焼結磁石体とRH拡散源、R-T-B系焼結磁石体と治具、との間で溶着が発生しない。

20

【0037】

また、R-T-B系焼結磁石体と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室内に装入し、連続的または断続的に移動させることができるので、R-T-B系焼結磁石体とRH拡散源とを所定位置に並べる載置の時間が不要となる。

【0038】

希土類元素とFeとの組合せでは、希土類元素がNd、Prの場合は組成比が1-2、1-3の化合物は生成しない。従って、RH拡散源を1-2、1-3の組成比とすることでRH拡散時にR-T-B系焼結磁石体からしみだしたNd、PrをRH拡散源が取り込むことが防止できるので、RH拡散源が変質せず、繰り返し使用できる。

30

【0039】

また、RH拡散処理でのR-T-B系焼結磁石体への重希土類元素RHの供給過多がなくなり、残留磁束密度 B_r の低下がなくなる。

【0040】

ここで、RH拡散工程においてR-T-B系焼結磁石体とRH拡散源とを処理室内において連続的または断続的に移動させる方法としては、R-T-B系焼結磁石体に欠けや割れを発生させることなく、RH拡散源とR-T-B系焼結磁石体との相互配置関係を変動させることが可能であれば、任意の方法を採用し得る。例えば、処理室を回転、揺動したり、外部から処理室に振動を加えたりする方法を採用できる。また、処理室内に攪拌手段を設けてもよい。

40

【0041】

R-T-B系焼結磁石の主相結晶粒の外殻部における結晶磁気異方性が高められると、磁石全体の保磁力 H_{cJ} が効果的に向上するとされている。本発明の実施形態では、R-T-B系焼結磁石体の表面に近い領域だけでなく、R-T-B系焼結磁石体表面から離れた内部の領域においても重希土類置換層を主相外殻部に形成することができるため、R-T-B系焼結磁石体全体にわたって主相外殻部で効率良く重希土類元素RHが濃縮された層を形成することにより、 H_{cJ} を向上させることが可能になると同時に、主相内部には重希土類元素RHの濃度の低い部分が残存するため、 B_r を殆ど低下させない。

50

【0042】

以下、本発明の実施形態に係るR-T-B系焼結磁石体に対して行う拡散処理工程を詳細に説明する。

【0043】

[R-T-B系焼結磁石体]

まず、本発明の実施形態では、重希土類元素RHの拡散の対象とするR-T-B系焼結磁石体を用意する。

【0044】

以下、本発明の実施形態によるR-T-B系焼結磁石を製造する方法の好ましい実施形態を説明する。

10

【0045】

[原料合金]

まず、25質量%以上40質量%以下の希土類元素Rと、0.6質量%以上1.6質量%以下のB(硼素)と、残部Fe及び不可避免的不純物とを含有する合金を用意する。Bの一部はC(炭素)によって置換されていてもよいし、Feの一部(Feの50原子%以下)は、Coによって置換されていてもよい。この合金は、種々の目的により、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の添加元素Mを0.01質量%以上1.0質量%以下含有していてもよい。

【0046】

20

ここで、希土類元素Rは、主として軽希土類元素RL(Nd、Pr)から選択される少なくとも1種の元素であるが、重希土類元素を含有していてもよい。なお、重希土類元素を含有する場合は、DyおよびTbの少なくとも一方を含むことが好ましい。

【0047】

上記の合金は、溶湯を例えばストリップキャスト法によって急冷して好適に作製され得る。以下、ストリップキャスト法による急冷凝固原料合金の作製を説明する。

【0048】

まず、上記組成を有する合金をアルゴン雰囲気中において高周波溶解によって熔融し、合金の溶湯を形成する。次に、この溶湯を1350程度に保持した後、単ロール法によって急冷し、例えば厚さ約0.3mmのフレーク状合金を得る。こうして作製したフレーク状の原料合金を、次の水素粉碎前に例えば1mm以上10mm以下の大きさに粉碎する。なお、ストリップキャスト法による原料合金の製造方法は、例えば、米国特許第5、383、978号明細書に開示されている。

30

【0049】

[粗粉碎工程]

上記のフレーク状の原料合金を水素炉の内部へ収容する。次に、水素炉の内部で水素粉碎処理を行う。水素粉碎処理で得られた後の粗粉碎粉を水素炉から取り出す際、粗粉碎粉が大気と接触しないように、不活性雰囲気下で取り出し動作を実行することが好ましい。そうすれば、粗粉碎粉が酸化・発熱することが防止され、焼結磁石の磁石特性の低下が抑制できるからである。粗粉碎粉は、非常に活性であり、大気中の取り扱いでは酸素量の増大が著しくなるので、窒素、Arなどの不活性ガス中で取り扱うことが望ましい。

40

【0050】

水素粉碎処理によって、フレーク状原料合金は0.1mm以上3mm以下の大きさに粉碎される。水素粉碎処理後、脆化した原料合金をより細かく解砕するとともに冷却することが好ましい。

【0051】

[微粉碎工程]

次に、粗粉碎粉に対してジェットミル粉碎装置を用いて微粉碎を行う。本実施形態で使用するジェットミル粉碎装置にはサイクロン分級機が接続されている。ジェットミル粉碎装置は、粗粉碎工程で粗く粉碎された粗粉碎粉の供給を受け、粉碎機内で粉碎する。粉碎

50

機内で粉碎された粉末はサイクロン分級機を経て回収タンクに集められる。こうして、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下(典型的にはF.S.S.S粒度で $3\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下)の微粉碎粉を得ることができる。このような微粉碎に用いる粉碎装置は、ジェットミルに限定されず、アトライタやボールミルであってもよい。微粉碎前にステアリン酸亜鉛などの潤滑剤を粉碎助剤として用いてもよい。粉碎助剤は多く入れるとC量が多くなるので、例えば 0.1 質量%以上 0.3 質量%以下添加・混合する。一般に、粉碎ガスとしては窒素ガスが用いられる。窒化を避けるため、HeやArガスなどの希ガスを用いてもよい。磁石中の酸素量を所定の範囲に抑えるため、酸素量が少ない雰囲気中で微粉碎したり、微粉碎後油剤に投入しスラリー状にしてもよい。

【0052】

10

[プレス成形]

本実施形態では、上記方法で作製された微粉碎粉に対し、潤滑剤を添加する。潤滑剤を添加しすぎるとC量が多くなるので、例えば 0.2 質量%以上 0.4 質量%以下添加・混合する。次に、上述の方法で作製した微粉碎粉を公知のプレス装置を用いて配向磁界中で成形し、成形体を作製する。印加する磁界の強度は、例えば $0.8\ \text{MA}/\text{m}$ 以上 $1.2\ \text{MA}/\text{m}$ 以下である。また、成形圧力は、成形体密度が例えば $4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $4.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下になるように設定される。好ましくは、プレス工程で微粉碎粉、成形体が大気と触れないように不活性ガス中でプレス工程を行う。

【0053】

[焼結工程]

20

上記の成形体に対して、 1000 以上 1200 以下の温度で焼結する。雰囲気は真空でもよいし、減圧アルゴン雰囲気で行ってもよい。また、昇温途中で真空から水素ガスを導入してもよい。焼結工程の後、熱処理(400 以上 1000 以下)や、寸法調整のための研削を行ってもよい。

【0054】

本発明の実施形態では、原料合金、粗粉碎、微粉碎、プレス、焼結の各工程中および各工程間の移動中でR量が 31 質量%以上 37 質量%以下になるようR-T-B系焼結磁石体を作製する。

【0055】

有効希土類量が 28 質量%以上 35 質量%以下に制御されるように焼結後のR-T-B系焼結磁石体は、O量を 0.05 質量%以上 0.5 質量%以下、C量を 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下、N量を 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下に制御する。

30

【0056】

O量は、粗粉碎粉の取り扱い雰囲気と微粉碎時の導入酸素量によって制御される。

【0057】

C量は、粉碎助剤の選定、粉碎助剤の投入量、潤滑剤の選定、潤滑剤の投入量によって制御される。

【0058】

N量は、粉碎ガスを窒素、アルゴン、ヘリウムまたは窒素とアルゴンの混合物のいずれとするかで制御される。

40

【0059】

[R-T-B系焼結磁石体の組成]

本発明の実施形態に係るR-T-B系焼結磁石体は、以下の組成からなる。

【0060】

R量： 31 質量%以上 37 質量%以下

B (Bの一部はCで置換されていてもよい)： 0.85 質量%以上 1.2 質量%以下

添加元素M (Al、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種)： $0\sim 2$ 質量%以下

T (Feを主とする遷移金属であって、Coを含んでいてもよい)および不可避不純物

50

: 残部

【0061】

ここで、Rは、希土類元素のうちNd、Pr、Dy、Tbの含有量である。主として軽希土類元素RLであるNd、Prから選択される少なくとも1種が含有されるが、重希土類元素RHであるDy、Tbの少なくとも一方を含有していてもよい。

【0062】

好ましくは、有効希土類量：28質量%以上35質量%以下にする。

【0063】

有効希土類量は、以下のようにして算出する。

【0064】

有効希土類量 = R量(質量%) - (6 × O量(質量%) + 8 × C量(質量%) + 10 × N量(質量%))

【0065】

ここで、O量、C量、N量に掛ける係数は、それぞれの不純物がつくる化合物(Nd₂O₃、Nd₂C₃、NdN)の重量倍より算出した係数である。

【0066】

[RH拡散源]

RH拡散源は、重希土類元素RH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。ボールやワイヤ形状を有する場合、その直径は例えば数mm～数cmに設定され得る。粉末の場合、その粒径は、例えば、0.05mm以上5mm以下の範囲に設定され得る。このように、RH拡散源の形状・大きさは、特に限定されない。

【0067】

RH拡散源は、Dy、Tb、Fe以外に本発明の実施形態に係る効果を損なわない限りにおいて、Nd、Pr、La、Ce、Zn、SnおよびCoからなる群から選択された少なくとも1種を含有してもよい。

【0068】

さらに不可避不純物として、Al、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Hf、Ta、W、Pb、SiおよびBiからなる群から選択された少なくとも1種を含んでいてよい。

【0069】

[攪拌補助部材]

本発明の実施形態では、R-T-B系焼結磁石体とRH拡散源に加えて、攪拌補助部材を処理室内に導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系焼結磁石体との接触を促進し、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系焼結磁石体へ間接的に供給する役割をする。さらに、攪拌補助部材は、処理室内において、R-T-B系焼結磁石体同士やR-T-B系焼結磁石体とRH拡散源との接触による欠けや溶着を防ぐ役割もある。

【0070】

攪拌補助部材は処理室内で運動しやすい形状にし、その攪拌補助部材をR-T-B系焼結磁石体とRH拡散源と混合して処理室の回転、揺動、振動を行うことが効果的である。ここで運動しやすい形状との例として、直径数百μmから数十mmの球状、楕円状、円柱状等が挙げられる。

【0071】

攪拌補助部材は、比重が焼結磁石体とほぼ等しくかつRH拡散処理中にR-T-B系焼結磁石体およびRH拡散と接触しても、反応しにくい材料から形成されることが好ましい。攪拌補助部材としてはジルコニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素並びに窒化硼素、または、これらの混合物のセラミックスから好適に形成され得る。また、Mo、W、Nb、Ta、Hf、Zrとを含む族の元素、または、これらの混合物からも形成されえる。

【0072】

10

20

30

40

50

〔 R H 拡散工程 〕

図 1 を参照しながら、本発明の実施形態による拡散処理工程の好ましい例を説明する。図 1 に示す例では、R - T - B 系焼結磁石体 1 および R H 拡散源 2 がステンレス製の筒 3 の内部に導入されている。また、図示していないが、ジルコニア球などを攪拌補助部材として筒 3 の内部に導入されていることが好ましい。この例では、筒 3 が「処理室」として機能する。筒 3 の材料は、ステンレスに限定されず、700 以上 1000 以下の温度に耐える耐熱性を有し、R - T - B 系焼結磁石体 1 および R H 拡散源 2 と反応しにくい材料であれば任意である。例えば、Nb、Mo、W またはそれらの少なくとも 1 種を含む合金を用いてもよい。筒 3 には開閉または取り外し可能な蓋 5 が設けられている。また筒 3 の内壁には、R H 拡散源と焼結磁石体とが効率的に移動と接触を行い得るように、突起物を設置することができる。筒 3 の長軸方向に垂直な断面形状も、円に限定されず、楕円または多角形、あるいはその他の形状であってもよい。図 1 に示す状態の筒 3 は排気装置 6 と連結されている。排気装置 6 の働きにより、筒 3 の内部は減圧され得る。筒 3 の内部には、不図示のガスボンベから Ar などの不活性ガスが導入され得る。

10

【 0073 〕

筒 3 は、その外周部に配置されたヒータ 4 によって加熱される。筒 3 の加熱により、その内部に収納された R - T - B 系焼結磁石体 1 および R H 拡散源 2 も加熱される。筒 3 は、中心軸の回りに回転可能に支持されており、ヒータ 4 による加熱中も可変モータ 7 によって回動することができる。筒 3 の回転速度は、例えば筒 3 の内壁面の周速度を毎秒 0 . 01 m 以上に設定され得る。回転により筒内の R - T - B 系焼結磁石体同士が激しく接触して欠けないよう、毎秒 0 . 5 m 以下に設定するのが好ましい。

20

【 0074 〕

図 1 の例では、筒 3 は回転するが、本発明は、このような場合に限定されない。R H 拡散工程中に筒 3 内で R - T - B 系焼結磁石体 1 と R H 拡散源 2 とが相対的に移動可能かつ接触可能であればよい。例えば、筒 3 は、回転することなく揺動または振動していてもよいし、回転、揺動および振動の少なくとも 2 つが同時に生じていてもよい。

【 0075 〕

次に、図 1 の処理装置を用いて行う R H 拡散処理の動作を説明する。まず、蓋 5 を筒 3 から取り外し、筒 3 の内部を開放する。複数の R - T - B 系焼結磁石体 1 および R H 拡散源 2 を筒 3 の内部に装入した後、再び、蓋 5 を筒 3 に取り付ける。排気装置 6 を接続して筒 3 の内部を真空排気する。筒 3 の内部圧力が十分に低下した後、排気装置 6 を取り外す。加熱後、必要圧力まで不活性ガスを導入し、モータ 7 によって筒 3 を回転させながら、ヒータ 4 による加熱を実行する。

30

【 0076 〕

拡散熱処理時における筒 3 の内部は不活性雰囲気であることが好ましい。本明細書における「不活性雰囲気」とは、真空、または不活性ガスを含むものとする。また、「不活性ガス」は、例えばアルゴン (Ar) などの希ガスであるが、焼結磁石体 1 および R H 拡散源 2 との間で化学的に反応しないガスであれば、「不活性ガス」に含まれ得る。不活性ガスの圧力は、大気圧以下であることが好ましい。筒 3 の内部における雰囲気ガス圧力が大気圧に近いと、例えば特許文献 1 に示された技術では、R H 拡散源 2 から重希土類元素 R H が焼結磁石体 1 の表面に供給されにくくなる。しかし、本実施形態においては、R H 拡散源 2 と R - T - B 系焼結磁石体 1 とが近接または接触しているため、 10^{-2} Pa 以上大気圧以下の圧力で R H 拡散ができる。また、真空度と重希土類元素 R H の供給量との相関は比較的小さく、真空度を更に高めても、重希土類元素 R H の供給量 (保磁力の向上度) に大きく影響しない。供給量は、雰囲気圧力よりも R - T - B 系焼結磁石体の温度に敏感である。

40

【 0077 〕

本実施形態では、重希土類元素 R H を含む R H 拡散源 2 と R - T - B 系焼結磁石体 1 とをいっしょに回転させつつ、加熱することにより、R H 拡散源 2 から重希土類元素 R H を R - T - B 系焼結磁石体 1 の表面に供給しつつ、内部に拡散させることができる。

50

【 0 0 7 8 】

拡散処理時における処理室の内壁面の周速度は、例えば 0.01 m/s 以上に設定され得る。回転速度が低くなると、R - T - B系焼結磁石体とRH拡散源との接触部の移動が遅くなり、溶着が発生しやすくなる。このため、拡散温度が高いほど、処理室の回転速度を高めることが好ましい。好ましい回転速度は、拡散温度のみならず、RH拡散源の形状やサイズによっても異なる。

【 0 0 7 9 】

本実施形態では、RH拡散源2およびR - T - B系焼結磁石体1の温度を 700 以上 1000 以下の範囲内に保持する。この温度範囲は、重希土類元素RHがR - T - B系焼結磁石体1の粒界を伝って内部へ拡散するのに好ましい温度領域である。

10

【 0 0 8 0 】

RH拡散源2は重希土類元素RHと30質量%以上80質量%以下のFeとからなり、 700 以上 1000 以下で重希土類元素RHが供給過多にならない。熱処理の時間は、例えば10分から72時間である。好ましくは1時間から12時間である。

【 0 0 8 1 】

また、RH拡散源2は、体積率で RHF_2 または RHF_3 が大部分を占める合金であるため、R - T - B系焼結磁石体1から染み出すNd、PrがRH拡散源2に取り込まれることもないので、その結果、RH拡散源の変質も起こりにくくなる。

【 0 0 8 2 】

処理温度が 1000 を超えると、RH拡散源2とR - T - B系焼結磁石体1とが溶着してしまふ問題が生じ易く、一方、処理温度が 700 未満では、処理に長時間を要する。

20

【 0 0 8 3 】

保持時間は、RH拡散処理工程をする際のR - T - B系焼結磁石体1およびRH拡散源2の投入量の比率、R - T - B系焼結磁石体1の形状、RH拡散源2の形状、および、RH拡散処理によってR - T - B系焼結磁石体1に拡散されるべき重希土類元素RHの量(拡散量)などを考慮して決められる。

【 0 0 8 4 】

RH拡散工程時における雰囲気ガスの圧力(処理室内の雰囲気圧力)は、例えば 10^{-2} Pa 以上大気圧以下の範囲内に設定され得る。

30

【 0 0 8 5 】

RH拡散工程後に、拡散された重希土類元素RHをより均質化する目的でR - T - B系磁石体1に対する第1熱処理を追加的に行っても良い。熱処理は、RH拡散源を取り除いた後、重希土類元素RHが実質的に拡散し得る 700 以上 1000 以下の範囲で行い、より好ましくは 870 から 970 の温度で実行される。この第1熱処理では、R - T - B系焼結磁石体1に対して重希土類元素RHの更なる供給は生じないが、R - T - B系焼結磁石体1において重希土類元素RHの拡散が生じるため、焼結磁石の表面側から奥深くに重希土類元素RHを拡散し、磁石全体として保磁力を高めることが可能になる。第1熱処理の時間は、例えば10分以上72時間以下である。好ましくは1時間以上12時間以下である。ここで、第1熱処理を行う熱処理炉の雰囲気圧力は、大気圧以下である。好ましいのは 100 kPa 以下である。

40

【 0 0 8 6 】

[第2熱処理]

また、必要に応じてさらに第2熱処理(400 以上 700 以下)を行うが、第2熱処理(400 以上 700 以下)を行う場合は、第1熱処理(700 以上 1000 以下)の後に行うことが好ましい。第1熱処理(700 以上 1000 以下)と第2熱処理(400 以上 700 以下)とは、同じ処理室内で行っても良い。第2熱処理の時間は、例えば10分以上72時間以下である。好ましくは1時間以上12時間以下である。ここで、第2熱処理を行う熱処理炉の雰囲気圧力は、大気圧以下である。好ましいのは 100 kPa 以下である。なお、第1熱処理を行わず、第2熱処理だけでもよい。

50

【 0 0 8 7 】

(実験例 1) (R 量限定による効果)

まず、表 1 の組成を有する焼結体を作製した。以下、前記焼結体の作製手順を説明する。まず、表 1 に記載の組成となるよう組成調整を行い、ストリップキャスト法により厚み 0 . 2 mm から 0 . 3 mm の合金薄片を作製した。次に、この合金薄片を容器に充填し、水素処理装置内に収容した。そして、水素処理装置内を圧力 5 0 k P a の水素ガスで満たすことにより、室温で合金薄片に水素吸蔵させた後、放出させた。このような水素処理を行うことにより、合金薄片を脆化し、大きさ約 0 . 1 5 mm から 2 mm の不定形粉末を作製した。

【 0 0 8 8 】

上記の水素処理により作製した粗粉碎粉末に対し粉碎助剤として 0 . 0 5 質量% のステアリン酸亜鉛を添加し混合した後、ジェットミル装置による粉碎工程を行うことにより、粉末粒径が約 3 μ m の微粉末を作製した。

【 0 0 8 9 】

こうして作製された微粉末をプレス装置により成形し、粉末成形体を作製した。具体的には、印加磁界中で粉末粒子を磁界配向した状態で圧縮し、プレス成形を行った。その後、成形体をプレス装置から抜きだし、真空炉により 1 0 4 0 $^{\circ}$ C で 4 時間の焼結工程を行った。こうして R - T - B 系焼結磁石体を作製した。

【 0 0 9 0 】

これを機械加工することにより 7 . 4 mm \times 7 . 4 mm \times 7 . 4 mm の立方体の R - T - B 系焼結磁石体を得た。このとき得られた焼結体の一部を用いて、成分値 (I C P) とガス量を測定した。得られた分析結果が表 1 である。分析は I C P 発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。

【 0 0 9 1 】

表 1 では、「 N o 」はサンプル番号を示している。「 T R E 」の欄には R 量を示している。「 T R E ' 」の欄には R 量から O、N、C 量を引いた有効希土類量を示している。有効希土類量は $TRE - (6 \times O \text{量} + 8 \times C \text{量} + 10 \times N \text{量})$ で求められた値である。表 2 の「周速度」の欄には、図 1 に示す筒 3 の内壁面の周速度が示されている。「 R H 拡散温度」の欄には、 R H 拡散処理中において保持される温度が示されている。「 R H 拡散時間」の欄は、 R H 拡散温度を保持した時間が示されている。「雰囲気圧力」は R H 拡散処理開始時の圧力を示している。「拡散前」の欄は、 R H 拡散処理前に測定した H_{cJ} 、 B_r の値が示されている。「拡散後」の欄は、 R H 拡散処理後に測定した H_{cJ} 、 B_r の値が示されている。作成した R - T - B 系焼結磁石体の R H 拡散前の磁気特性を B - H トレーサによって測定したところ、 H_{cJ} 、 B_r は熱処理 (5 0 0 $^{\circ}$ C) 後の特性で表 2 の通りとなった。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

(単位 質量%)

No.	TRE	Nd	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
1	305	30	05	285	020	002	008	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
2	31	305	05	284	030	002	008	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
3	32	315	05	300	020	002	008	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

【表 2】

No	拡散源			RH拡散条件				拡散前		拡散後	
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散 温度 (°C)	RH拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)	H _{cJ} (kA/m)	Br (T)	H _{cJ} (kA/m)	Br (T)
1	60		40	0.04	850	5	5	1000	1.4	1250	1.4
2	60		40	0.04	850	5	5	1020	1.39	1480	1.39
3	60		40	0.04	850	5	5	1030	1.37	1490	1.37

10

【0094】

次に、図1の装置を用いてRH拡散処理を実行した。筒の容積：128000mm³、RH拡散源の投入重量：50g、R-T-B系焼結磁石体の投入重量：50gであった。RH拡散源は直径3mm以下の不定形のものを用いた。

【0095】

RH拡散源は、表2に記載の所定の組成になるようにDy、Feを秤量し、高周波溶解炉で溶解した後、ロール表面速度が2m/秒で回転する銅製の水冷ロールに溶湯を接触させ急冷凝固合金を形成し、スタンプミル、水素粉碎などで粉碎し、ふるい目で3mm以下に粒度調整して作製した。

20

【0096】

拡散処理時における処理室の温度は、図2に示すように設定した。図2は、加熱開始後における処理室温度の変化(ヒートパターン)を示すグラフである。図2の例では、真空排気を行い、処理室内の圧力が十分に低下される。その後、アルゴンガスを復圧して処理室内の圧力が5Paに達した後、処理室を回転させながら、RH拡散温度(850)に達するまで昇温を行った。昇温中の圧力変動に対してはArガスの放出又は供給を適宜行い、5Paを維持した。昇温レートは約10/分であった。RH拡散温度に達した後、所定の時間だけ、その温度に保持した。その後、加熱を停止し、室温まで降温させた。その後、図1の装置からRH拡散源を取り出した後、残ったR-T-B系焼結磁石を拡散処理時と同じ雰囲気圧力で第1熱処理(850、5時間)を行ない、さらに拡散後の第2熱処理(500、1時間)を行なった。

30

【0097】

ここで、磁気特性はRH拡散処理後におけるR-T-B系焼結磁石体の各面を0.2mmずつ研削し、7.0mm×7.0mm×7.0mmの立方体に加工した後、B-Hトレーサにてその磁石特性を評価している。

【0098】

本発明の範囲内であるサンプル2、3と範囲外であるサンプル1について、RH拡散前と拡散後のB_r、H_{cJ}を表1にて示す。表1よりR量が31質量%以上であるサンプル2、3にRH拡散処理を行うと、B_rの低下がなく、H_{cJ}が460kA/m向上することがわかった。サンプル2、3はサンプル1と比べてTREが増えているので、拡散前のB_rの値が低くなっているが、RH拡散後、B_rは低下していない。RH拡散前とRH拡散後のH_{cJ}の差は本発明の範囲外のサンプル1ではH_{cJ}が向上したよりも大幅に向上している。なお、いずれのサンプルについてRH拡散工程中の溶着も発生しなかった。

40

【0099】

(実験例2)(RH拡散処理時間の違いによる効果)

まず、表3、4に記載の条件以外は、実験例1と同じ条件にてR-T-B系焼結磁石を作製した。表3の分析はICP発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。「拡散後のDy量」は、RH拡散後の焼結磁石に含まれるDy量が示されている。「溶着」の欄では、有はRH拡散工程後RH拡散源とR-T-B系焼結磁石体とが溶着したことを示している。

50

【 0 1 0 0 】

分析したところ、サンプル 4 は O 量が 0 . 2 質量 %、N 量が 0 . 0 3 質量 %、C 量が 0 . 0 8 質量 % であった。一方、サンプル 5 は O 量が 0 . 4 5 質量 %、N 量が 0 . 0 3 質量 %、C 量が 0 . 0 9 質量 % であった。これらを機械加工することにより 7 . 4 mm × 7 . 4 mm × 7 . 4 mm の立方体の R - T - B 系焼結磁石体を得た。

【 0 1 0 1 】

表 3 では、使用した R - T - B 系焼結磁石体の組成が示されている。なお、分析は I C P 発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。作成した R - T - B 系焼結磁石体の R H 拡散前の磁気特性を B - H トレーサによって測定したところ、 H_{cJ} 、 B_r は熱処理 (5 0 0) 後の特性で表 4 の通りとなった。

【 0 1 0 2 】

【表 3】

(単位 質量%)

No	TRE	Nd	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
4	31	30.5	0.5	28.9	0.20	0.03	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
5	31	30.5	0.5	27.3	0.45	0.03	0.09	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal

【 0 1 0 3 】

【表 4】

No	拡散源			RH拡散条件				溶着	拡散前		拡散後		拡散後の Dy 量 (質量%)
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散温度 (°C)	RH拡散時間 (hr)	雰囲気圧力 (Pa)		H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)	
4A	50		50	0.04	900	1	8	無	1020	1.39	1140	1.39	0.7
4B	50		50	0.04	900	2	8	無	1020	1.39	1280	1.39	0.9
4C	50		50	0.04	900	5	8	無	1020	1.39	1600	1.39	1.5
4D	50		50	0.04	900	12	8	無	1020	1.39	1680	1.39	1.8
4E	50		50	0.04	900	20	8	無	1020	1.39	1740	1.39	2.2
5A	50		50	0.04	900	1	8	無	1020	1.39	1070	1.39	0.7
5B	50		50	0.04	900	2	8	無	1020	1.39	1160	1.39	0.9
5C	50		50	0.04	900	5	8	無	1020	1.39	1270	1.39	1.5
5D	50		50	0.04	900	12	8	無	1020	1.39	1490	1.39	1.8
5E	50		50	0.04	900	20	8	無	1020	1.39	1600	1.39	2.2

【 0 1 0 4 】

R H 拡散処理時間の影響について、表 4 の通り R H 拡散処理時間を変えて R H 拡散処理を行ったところ、図 3 の通り、9 0 0 の R H 拡散工程では、本発明の範囲内であるサンプル 4 は 5 時間までは急激に H_{cJ} が向上し、5 時間以降もゆるやかに H_{cJ} が向上した (サンプル 4 A からサンプル 4 E)。一方、サンプル 5 は、処理時間に応じて H_{cJ} が向上しているが、サンプル 4 のように急激に H_{cJ} が向上しなかった (サンプル 5 A からサンプル 5 E)。サンプル 4 では 5 時間で達した H_{cJ} の値がサンプル 5 では 2 0 時間も時間がかかっていた。

【 0 1 0 5 】

一方で、拡散後の D y 量がサンプル 4 A から 4 E とサンプル 5 A から 5 E とで変わらない。本発明の実施形態に係る R - T - B 系焼結磁石体を用いると、R H 拡散処理により導入される重希土類元素 R H が短時間で磁石内部に拡散し、保磁力を向上させているのがわか

10

20

30

40

50

る。なお、いずれのサンプルについてもR H拡散工程中の溶着は発生しなかった。

【0106】

(実験例3)(R量と有効希土類量の範囲)

表5、6に記載の条件以外は、実験例1と同じ条件にてR-T-B系焼結磁石を作製した。表5の分析はICP発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。分析結果より、サンプル6から16のO量、N量、C量は表5に記載の値であった。表6の結果より、サンプル6から15ではいずれも B_r の低下がなく H_c が向上していた。本発明の範囲であるサンプル7からサンプル15はR H拡散処理後 H_c の値が560 kA/m以上向上した。サンプル16ではR H拡散処理後、R H拡散源とR-T-B系焼結磁石体およびR-T-B系焼結磁石体同士が溶着してしまった。

10

【0107】

【表5】

(単位 質量%)

No	TRE	Nd	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
6	31	30.5	0.5	27.7	0.40	0.03	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
7	31	30.5	0.5	28.1	0.35	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
8	31	30.5	0.5	29.6	0.10	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
9	31	30.5	0.5	29.9	0.05	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
10	32	31.5	0.5	28.8	0.40	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
11	32	31.5	0.5	29.7	0.20	0.05	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
12	34	33.5	0.5	31.9	0.20	0.03	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
13	36	35.5	0.5	33.9	0.20	0.03	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
14	36	35.5	0.5	34.5	0.10	0.03	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
15	37	36.5	0.5	35.0	0.20	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
16	37	36.5	0.5	35.6	0.10	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal

20

30

【0108】

【表 6】

No	拡散源			RH拡散条件				拡散前		拡散後	
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散 温度 (°C)	RH拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)	H _{cJ} (kA/m)	Br (T)	H _{cJ} (kA/m)	Br (T)
6	45		55	0.04	880	7	7	1020	1.39	1430	1.39
7	45		55	0.04	880	7	7	1020	1.39	1580	1.39
8	45		55	0.04	880	7	7	1020	1.39	1600	1.39
9	45		55	0.04	880	7	7	1020	1.39	1600	1.39
10	45		55	0.04	880	7	7	1030	1.37	1600	1.37
11	45		55	0.04	880	7	7	1030	1.37	1600	1.37
12	45		55	0.04	880	7	7	1040	1.33	1630	1.33
13	45		55	0.04	880	7	7	1050	1.28	1630	1.28
14	45		55	0.04	880	7	7	1050	1.28	1650	1.28
15	45		55	0.04	880	7	7	1050	1.26	1660	1.26
16	45		55	0.04	880	7	7	1050	1.26	-	-

10

20

【0109】

(実験例4)(RH拡散処理温度の範囲)

表7、8に記載の条件以外は、実験例1と同じ条件にてR-T-B系焼結磁石を作製した。表7の分析はICP発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。分析結果よりサンプル17、18のO量、N量、C量は表7に記載の値であった。

【0110】

【表7】

(単位 質量%)

No	TRE	Nd	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
17	32	31.5	0.5	300	0.20	0.02	0.08	0.99	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
18	32	31.5	0.5	27.7	0.50	0.05	0.1	0.99	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal

30

【0111】

サンプル17、18に対してRH拡散処理を異なる温度(600、700、800、870、900、970、1000、1020)で行ったときのB_r、H_c、溶着の有無を調べたところ表8の結果となった。

【0112】

【表 8】

No	拡散源			RH拡散条件				溶着	拡散前		拡散後	
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散 温度 (°C)	RH拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)		H _{cJ} (kA/m)	Br (T)	H _{cJ} (kA/m)	Br (T)
17A	50		50	0.05	600	5	6	無	1030	1.37	1060	1.37
17B	50		50	0.05	700	5	6	無	1030	1.37	1260	1.37
17C	50		50	0.05	800	5	6	無	1030	1.37	1330	1.37
17D	50		50	0.05	870	5	6	無	1030	1.37	1510	1.37
17E	50		50	0.05	900	5	6	無	1030	1.37	1600	1.37
17F	50		50	0.05	970	5	6	無	1030	1.37	1600	1.37
17G	50		50	0.05	1000	5	6	無	1030	1.37	1600	1.37
17H	50		50	0.05	1020	5	6	有	1030	1.37	-	-
18A	50		50	0.05	600	5	6	無	1030	1.37	1060	1.37
18B	50		50	0.05	700	5	6	無	1030	1.37	1070	1.37
18C	50		50	0.05	800	5	6	無	1030	1.37	1150	1.37
18D	50		50	0.05	870	5	6	無	1030	1.37	1360	1.37
18E	50		50	0.05	900	5	6	無	1030	1.37	1400	1.37
18F	50		50	0.05	970	5	6	無	1030	1.37	1400	1.37
18G	50		50	0.05	1000	5	6	無	1030	1.37	1400	1.37
18H	50		50	0.05	1020	5	6	有	1030	1.37	-	-
19A	100			0.05	600	5	6	無	1030	1.37	1070	1.37
19B	100			0.05	700	5	6	無	1030	1.37	1280	1.37
19C	100			0.05	800	5	6	無	1030	1.37	1350	1.37
19D	100			0.05	870	5	6	有	1030	1.37	-	-
19E	100			0.05	900	5	6	有	1030	1.37	-	-
19F	100			0.05	970	5	6	有	1030	1.37	-	-
19G	100			0.05	1000	5	6	有	1030	1.37	-	-
19H	100			0.05	1020	5	6	有	1030	1.37	-	-

【0113】

本発明の実施形態にあたるサンプル17Bから17Gと比較例であるサンプル18Bから18Gとを比べると、700 から1000 の範囲において、サンプル17Bから17G、18Bから18Gともに B_r の低下もなく、 H_{cJ} が向上しているが、同じRH拡散時間だとサンプル17Bから17Gの方がサンプル18Bから18Gより、 H_{cJ} が150 kA/m以上向上することがわかった。

【0114】

また、サンプル17Bから17G、18Bから18Gともに700 から1000 の範囲では溶着が発生しないことがわかった。一方、1020 でRH拡散処理を行った場合、本発明の実施形態に係るRH拡散源を用いたサンプル17H、18Hでは溶着が発生した。従って、1000 以下でRH拡散処理をする必要がある。

【0115】

また、本発明の実施形態に係るRH拡散源を用いても、600 でRH拡散処理を行った場合、保磁力向上効果は変わらなかった。従って、本発明の実施形態に係るRH拡散処理の温度は、700 以上1000 以下とするのが適正である。

【0116】

10

20

30

40

50

別の比較例として、サンプル19では、RH拡散源をDyからなる拡散源にかえたことを除きサンプル17と同じ条件にてRH拡散した。

【0117】

Dyからなる拡散源は、DyF₂を金属カルシウムで還元する金属熱還元法によりDyとし、スタンプミル、水素粉碎などで粉碎し、ふるい目で3mm以下に粒度調整をして作製した。

【0118】

RH拡散処理を異なる温度(600、700、800、870、900、970、1000、1020)で行ったときのB_r、H_{cj}、溶着の有無は表8の結果となった。Dyを拡散源として用いた場合、サンプル19Dから19Hに示すように870、900、970、1000、1020では溶着が発生した。

10

【0119】

サンプル17Aから17Hとサンプル19Aから19Hとを比べると、Dy-Fe合金を拡散源として用い、拡散処理を行ったサンプル17Aから17Hは700から1000の範囲では溶着が発生しなかったが、600、700、800でRH拡散処理を行った時のH_{cj}の値はいずれも小さかった。

【0120】

なお、Dyが100%であるDyメタルは酸化、発火の問題があり、拡散工程で使用するとき以外は不活性ガス中で管理する必要があり、作業性に困難が伴う問題もあり好ましくない。

20

【0121】

また、サンプル17と同一組成のR-T-B系焼結磁石体に蒸着拡散処理を行った。具体的には焼結磁石体を0.3%硝酸水溶液で酸洗し、乾燥させた後、特許文献2に記載の処理容器内に配置した。処理容器はMoから形成されており、複数のR-T-B系焼結体を支持する部材と、2枚のRHバルク体を保持する部材とを備えている。R-T-B系焼結磁石体とRHバルク体との間隔は5~9mm程度に設定した。RHバルク体は、純度99.9%のDyから形成され、30mm×30mm×5mmのサイズを有している。次に、前記処理容器を真空熱処理炉にて蒸着拡散処理を行った。処理条件は、1×10⁻²Paの圧力下で昇温し、900で5時間保持し、その後追加熱処理(900、5時間)、時効処理(500、1時間)を行ったところ、R-T-B系焼結磁石体と支持部材とが溶着してしまった。

30

【0122】

(実験例5)(RH拡散源の組成)

表9、表10に記載の条件以外は、実験例1と同じ条件にてR-T-B系焼結磁石を作製した。表9の分析はICP発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。分析結果よりサンプル20のO量、N量、C量は表9に記載の値であった。

【0123】

【表9】

(単位 質量%)

40

No	TRE	Nd	Pr	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
20	31	295	10	05	285	030	002	006	099	01	01	09	01	Bal

【0124】

【表 10】

No	拡散源			RH拡散条件				溶着	拡散前		拡散後	
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散 温度 (°C)	RH拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)		H _{cJ} (kA/m)	Br (T)	H _{cJ} (kA/m)	Br (T)
20A	70		30	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1620	1.385
20B	60		40	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1620	1.39
20C	50		50	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1620	1.39
20D	40		60	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1620	1.39
20E	25		75	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1380	1.39
20F	20		80	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1370	1.39
20G		70	30	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1900	1.385
20H		60	40	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1900	1.39
20I		50	50	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1900	1.39
20J		40	60	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1900	1.39
20K		25	75	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1500	1.39
20L		20	80	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1480	1.39
20M	30	30	40	0.06	920	4	4	無	1020	1.39	1750	1.39

10

20

【0125】

Dy : Fe または Tb : Fe の質量比が 70 : 30 から 20 : 80 の RH 拡散源を用いて範囲内で RH 拡散をしたところ、B_r の低下が 0.005 T までに抑えられ、H_{cJ} が 350 kA/m 以上向上した。Dy : Fe または Tb : Fe の質量比が 60 : 40 から 40 : 60 の RH 拡散源を用いたとき B_r の低下もなく、H_{cJ} が大きく向上していた。

【0126】

(実験例 6) (攪拌補助部材の効果)

ここで、直径 5 mm のジルコニア球を重量 50 g、攪拌補助部材として追加して RH 拡散処理、第 1 熱処理を行った以外は、実験 5 と同じ条件で RH 拡散処理を行い、磁気特性を評価したところ、表 11 の結果となった。表 11 の通り、サンプル 21A から 21M はサンプル 20A から 20M と比べて RH 拡散処理時間が半分になったにも関わらず、短時間で H_{cJ} の向上効果があり、かつ B_r がほとんど低下していないことがわかった。サンプル 21B、21N、21O、を比べても本発明の実施形態に係る効果は雰囲気圧力が変わっても同様の効果があることがわかった。欠けの発生もサンプル 20A から 20B と比べて抑制されていることがわかった。

30

【0127】

【表 1 1】

No	拡散源			RH拡散条件				溶着	拡散前		拡散後		攪拌補助部材
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散 温度 (°C)	RH拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)		H _{cJ} (kA/m)	Br (T)	H _{cJ} (kA/m)	Br (T)	
21A	70		30	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1620	1.385	有
21B	60		40	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1620	1.39	有
21C	50		50	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1620	1.39	有
21D	40		60	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1620	1.39	有
21E	25		75	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1380	1.39	有
21F	20		80	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1370	1.39	有
21G		70	30	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1900	1.385	有
21H		60	40	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1900	1.39	有
21I		50	50	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1900	1.39	有
21J		40	60	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1900	1.39	有
21K		25	75	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1500	1.39	有
21L		20	80	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1480	1.39	有
21M	30	30	40	0.06	920	2	4	無	1020	1.39	1750	1.39	有
21N	60		40	0.06	920	2	1	無	1020	1.39	1620	1.39	有
21O	60		40	0.06	920	2	1000	無	1020	1.39	1620	1.39	有

10

20

【0 1 2 8】

(実験例7)(雰囲気圧力の違いによる効果)

表 1 2、1 3 に記載の条件以外は、実験例 1 と同じ条件にて R - T - B 系焼結磁石を製作した。表 1 2 の分析は I C P 発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。分析結果よりサンプル 2 2 の O 量、N 量、C 量は表 1 2 に記載の値であった。RH 拡散時の雰囲気圧力の影響について、表 1 3 の通り種々の雰囲気圧力で RH 拡散処理を行ったところ、雰囲気圧力が 0 . 1 P a から 1 0 0 0 0 0 P a の間 (サンプル 2 2 A から 2 2 G) では、圧力に関係なく H_{cJ} が上がった。

30

【0 1 2 9】

【表 1 2】

(単位 質量%)

No	TRE	Nd	Pr	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
22	33	31.5	1.0	0.5	31.0	0.20	0.02	0.08	1.01	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal

【0 1 3 0】

40

【表 1 3】

No	拡散源			RH拡散条件					拡散前		拡散後	
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散 温度 (°C)	RH拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)	溶 着	HcJ (kA/m)	Br (T)	HcJ (kA/m)	Br (T)
22A	55		45	0.07	890	6	0.1	無	1035	1.35	1600	1.35
22B	55		45	0.07	890	6	0.2	無	1035	1.35	1600	1.35
22C	55		45	0.07	890	6	1	無	1035	1.35	1600	1.35
22D	55		45	0.07	890	6	3	無	1035	1.35	1600	1.35
22E	55		45	0.07	890	6	10	無	1035	1.35	1600	1.35
22F	55		45	0.07	890	6	100	無	1035	1.35	1600	1.35
22G	55		45	0.07	890	6	100000	無	1035	1.35	1600	1.35

10

【 0 1 3 1】

(実験例 8) (周速度の違いによる効果)

表 1 4、1 5 に記載の条件以外は、実験例 1 と同じ条件にて R - T - B 系焼結磁石を製作した。表 1 4 の分析は I C P 発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。分析結果よりサンプル 2 3 の O 量、N 量、C 量は表 1 4 に記載の値であった。

20

【 0 1 3 2】

R H 拡散時の処理装置の回転速度の影響について、表 1 5 の通り種々の雰囲気圧力で R H 拡散処理を行ったところ、周速度が 0 . 0 0 5 m / s (サンプル 2 3 A) では溶着が発生したが、0 . 0 1 m / s から 0 . 5 m / s の間 (サンプル 2 3 B から 2 3 F) では、大きな影響はなかった。

【 0 1 3 3】

【表 1 4】

(単位 質量%)

No	TRE	Nd	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
23	31	30.5	0.5	29.0	0.20	0.01	0.09	0.99	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal

30

【 0 1 3 4】

【表 1 5】

No	拡散源			RH拡散条件					拡散前		拡散後	
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH拡散 温度 (°C)	RH拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)	溶 着	HcJ (kA/m)	Br (T)	HcJ (kA/m)	Br (T)
23A	60		40	0.005	900	6	5	有	1020	1.39	-	-
23B	60		40	0.01	900	6	5	無	1020	1.39	1610	1.39
23C	60		40	0.04	900	6	5	無	1020	1.39	1610	1.39
23D	60		40	0.1	900	6	5	無	1020	1.39	1610	1.39
23E	60		40	0.2	900	6	5	無	1020	1.39	1610	1.39
23F	60		40	0.5	900	6	5	無	1020	1.39	1610	1.39

40

50

【 0 1 3 5 】

(実験例 9) (R - T - B 系焼結磁石体の組成の違いによる効果)

表 1 6、1 7 に記載の条件以外は、実験例 1 と同じ条件にて R - T - B 系焼結磁石を作製した。表 1 6 の分析は I C P 発光分析を用いたが、酸素、窒素、炭素の分析値はガス分析装置での分析結果である。分析結果より、サンプル 2 4 から 3 0 の O 量、N 量、C 量は表 1 6 に記載の値であった。RH 拡散処理時間の影響について、表 1 7 の通り、R - T - B 系焼結磁石体の R 量のうち Dy の比率を変えて RH 拡散処理を行ったところ、Dy 量が増えるに従い H_{cJ} の向上効果が小さくなった (サンプル 2 4 からサンプル 3 0)。

【 0 1 3 6 】

【表 1 6】

(単位 質量%)

No	TRE	Nd	Dy	TRE'	O	N	C	B	Al	Cu	Co	Ga	Fe
24	31	30.5	0.5	29.5	0.10	0.03	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
25	31	30	1	29.6	0.10	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
26	31	29.5	1.5	29.6	0.10	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
27	31	29	2	29.6	0.10	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
28	31	26.5	4.5	29.6	0.10	0.02	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
29	31	24	7	29.3	0.10	0.05	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal
30	31	21	10	29.5	0.10	0.03	0.08	1	0.1	0.1	0.9	0.1	Bal

10

20

【 0 1 3 7 】

【表 1 7】

No	拡散源			RH 拡散条件					拡散前		拡散後	
	Dy	Tb	Fe	周速度 (m/s)	RH 拡散 温度 (°C)	RH 拡散 時間 (hr)	雰囲気 圧力 (Pa)	溶着	H_{cJ} (kA/m)	Br (T)	H_{cJ} (kA/m)	Br (T)
24	45		55	0.03	920	7	15	無	1020	1.39	1430	1.39
25	45		55	0.03	920	7	15	無	1100	1.38	1500	1.38
26	45		55	0.03	920	7	15	無	1160	1.37	1650	1.37
27	45		55	0.03	920	7	15	無	1320	1.36	1700	1.36
28	45		55	0.03	920	7	15	無	1610	1.3	1940	1.3
29	45		55	0.03	920	7	15	無	1900	1.25	2180	1.25
30	45		55	0.03	920	7	15	無	2400	1.18	2620	1.18

30

40

【 0 1 3 8 】

なお、本発明の実施形態に係る拡散処理で実行可能なヒートパターンは、図 2 に示す例に限定されず、他の多様なパターンを採用することができる。また、真空排気は拡散処理が完了し、焼結磁石体が十分に冷却されるまで行ってもよい。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 9 】

本発明の実施形態によれば、高 B_r 、高 H_{cJ} の R - T - B 系焼結磁石を作製することができる。本発明の実施形態に係る焼結磁石は、高温下に晒されるハイブリッド車搭載用モータ等の各種モータや家電製品等に好適である。

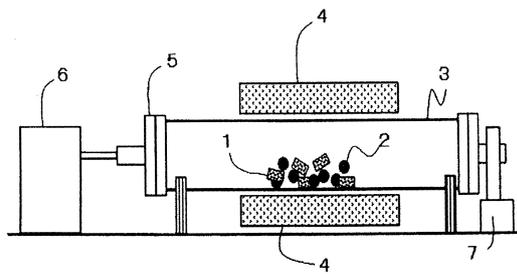
【符号の説明】

50

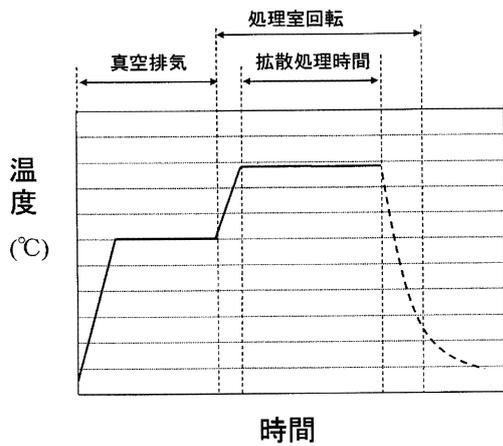
【 0 1 4 0 】

- 1 R - T - B 系焼結磁石体
- 2 R H 拡散源
- 3 ステンレス製の筒 (処理室)
- 4 ヒータ
- 5 蓋
- 6 排気装置

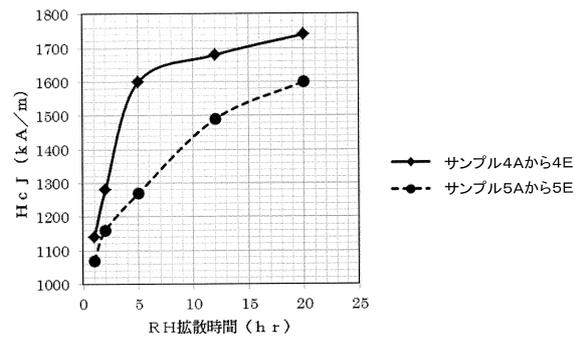
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 2 2 F	3/00	(2006.01)	B 2 2 F	3/00	F
B 2 2 F	9/08	(2006.01)	B 2 2 F	9/08	C

(72)発明者 山方 亮一
大阪府三島郡島本町江川2 - 1 5 - 1 7 日立金属株式会社磁性材料研究所内

審査官 五貫 昭一

(56)参考文献 国際公開第2012/008416(WO, A1)
特開2012-109369(JP, A)
特開2012-151286(JP, A)
特開2009-43776(JP, A)
国際公開第2011/007758(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 F 4 1 / 0 2
B 2 2 F 1 / 0 0
B 2 2 F 3 / 0 0
C 2 2 C 3 8 / 0 0
H 0 1 F 1 / 0 5 7
H 0 1 F 1 / 0 8
B 2 2 F 9 / 0 8