

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6828027号
(P6828027)

(45) 発行日 令和3年2月10日(2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月22日(2021.1.22)

(51) Int. Cl.	F I
H01F 1/057 (2006.01)	H01F 1/057 170
C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/00 303D
C22C 33/02 (2006.01)	C22C 33/02 J
B22F 1/00 (2006.01)	B22F 1/00 Y

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2018-515999 (P2018-515999)	(73) 特許権者	516156075
(86) (22) 出願日	平成28年9月23日 (2016.9.23)		シアメン タングステン カンパニー リ
(65) 公表番号	特表2018-536278 (P2018-536278A)		ミテッド
(43) 公表日	平成30年12月6日 (2018.12.6)		中華人民共和国 361009 フジアン
(86) 国際出願番号	PCT/CN2016/099861		シアメン フーリー アンリン ロード
(87) 国際公開番号	W02017/054674		ナンバー 1005
(87) 国際公開日	平成29年4月6日 (2017.4.6)		
審査請求日	平成30年5月18日 (2018.5.18)		
(31) 優先権主張番号	201510625876.X		
(32) 優先日	平成27年9月28日 (2015.9.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		
(31) 優先権主張番号	201610827760.9		
(32) 優先日	平成28年9月18日 (2016.9.18)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 PrとWを複合含有するR-F e - B系希土類焼結磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

PrとWを複合含有するR - F e - B系希土類焼結磁石の製造方法であり、前記希土類焼結磁石はR₂F e₁₄B型主相を含み、Rは少なくともPrを含む希土類元素であり、原料成分は7wt%以上のPrと0.0005wt%~0.03wt%のWと0.1~0.8wt%のCuを含み、

前記希土類焼結磁石は、

前記原料成分の熔融液を急冷して急冷合金を製造する工程と、前記急冷合金を微粉に粉碎する工程と、前記微粉を磁場成形法で成形して成形体を製造する工程と、前記成形体を焼結する工程と、

を用いて製造されることを特徴とするPrとWを複合含有するR - F e - B系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項2】

Prの含有量は前記原料成分の7wt%~32wt%を占めることを特徴とする請求項1に記載のPrとWを複合含有するR - F e - B系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項3】

前記Rは少なくともNdとPrを含む希土類元素であることを特徴とする請求項1に記載のPrとWを複合含有するR - F e - B系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項4】

前記希土類焼結磁石の酸素含有量は2000ppm以下であることを特徴とする請求項

1 に記載の Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 5】

前記希土類焼結磁石の酸素含有量は 1000 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 6】

前記原料成分はさらに 2.0 wt % 以下の Co、Zr、V、Mo、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Ti、Cr、Si、S 又は P から選んだ少なくとも一種の添加元素、0.8 wt % 以下の Al、及び残量に Fe を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 7】

前記急冷合金は前記原料成分の熔融液をストリップキャスト法で、 10^2 / 秒以上、 10^4 / 秒以下の冷却速度で作られたものであり、前記微粉に粉碎する工程が粗粉碎と微粉碎を含み、前記粗粉碎は前記急冷合金を水素吸収して粗粉末を得る工程であり、前記微粉碎は前記粗粉末を気流粉碎する工程であることを特徴とする請求項 1 に記載の Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 8】

前記原料成分は 0.1 ~ 0.8 wt % の Al を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 9】

前記原料成分は 0.3 wt % ~ 2.0 wt % の Co、Zr、V、Mo、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Ti、Cr、Si、S 又は P から選んだ少なくとも一種の添加元素を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 10】

前記原料成分はさらに 2.0 wt % 以下の Co、Zr、V、Mo、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Ti、Cr、Si、S 又は P から選んだ少なくとも一種の添加元素、0.8 wt % 以下の Al、0.8 wt % ~ 0.92 wt % の B、及び残量に Fe を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は磁石の製造技術分野、特に Pr と W を複合含有する R - Fe - B 系希土類焼結磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

1983年のNd - Fe - B磁石の発明以来、Prは常にNdをほぼ同等の特性で置換しうる元素として注目されてきた。しかし、Prは自然界中における存在量が低く、比較的高価であった事と、金属Prが金属Ndよりも酸化速度が速い為に、嫌われ、利用は進まなかった。

【0003】

1990年代に入り、Pr - Nd (Didymium)合金の利用が進んだ。これは、精製中間原料として、低価格化が得られた為と思われる。しかし、応用は耐食性を気にしない核磁気共鳴装置(MRI)と異常な低コストを要求される吸着用磁石などに限られていた。Pr - Nd (Didymium)合金原料を使うと、純Ndの物と比較し、保磁力、角形性、耐熱性の何れも低下すると言うのが業界の常識であった。

【0004】

2000年代に入り、純Nd金属の高騰と共に低価格であるPr - Nd (Didymium)合金が注目を集める。低価格化の為にPr - Nd (Didymium)合金の純度を上げ、性能低下を防ぐ種々の改良がなされた。

10

20

30

40

50

【0005】

2005年頃には中国では、Pr-Nd(Didymium)合金を使った磁石は、純Nd金属を利用した磁石とほぼ同等の特性が得られるようになってきた。

【0006】

2010年代には、希土類金属の暴騰から低価格のPr-Nd(Didymium)合金の注目が一層高まるようになってきた。

【0007】

世界中の磁石会社が、Pr-Nd(Didymium)合金を使うようになり、Pr-Nd(Didymium)合金の純度や品質管理が一層高まってきた。Pr-Nd(Didymium)合金の高純度化と共に、磁石性能の高性能化と、耐食性の向上が得られるようになってきた。これは分離精製工程の不純物の減少と、酸化物/弗化物を金属に還元する工程でのスラグや炭素不純物の巻き込み減少の効果が効いている為と思われる。

10

【0008】

Pr₂Fe₁₄B化合物は、Nd₂Fe₁₄B化合物の約1.2倍の結晶磁気異方性を持つ為に、Pr-Nd(Didymium)合金を利用する事により、保磁力や耐熱性は向上する可能性がある。

【0009】

一方、2000年より、ストリップキャストイングと呼ばれる急冷合金の鑄造法と水素粉碎処理を組み合わせた、均一な微粉碎法が進み、磁石の保磁力や耐熱性は、向上する傾向にある。更に、密閉化による空気中の酸素汚染の回避や、潤滑剤/酸化防止剤の最適化により、炭素の汚染も少なくなり、総じて性能が向上する傾向がある。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明者はPrを利用したNd-Fe-B焼結磁石の一層の改良に全力で取り組んだ。その結果、最近のPr-Nd合金、純Pr金属を利用し、低酸素、低炭素磁石を作ると、結晶粒成長が早く、異常粒成長(AGG)が促進され、保磁力、耐熱性の向上が得られない問題にぶつかった。

【0011】

本発明の目的は従来技術の不足を克服し、PrとWを複合含有するR-Fe-B系希土類焼結磁石を提供して、従来技術に存在する前記の問題を解決する。磁石合金中に微量のWが存在する事により、問題が解決すると事を突き止め、発明を完成させた。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明が提供した技術方法は以下である。

【0013】

PrとWを複合含有するR-Fe-B系希土類焼結磁石であり、前記希土類焼結磁石はR₂Fe₁₄B型主相を含み、Rは少なくともPrを含む希土類元素であり、原料成分は2wt%以上のPrと0.0005wt%~0.03wt%のWを含み、前記希土類焼結磁石は、前記原料成分の熔融液を急冷して急冷合金を製造する工程と、前記急冷合金を微粉に粉碎する工程と、前記微粉を磁場成形法で成形して成形体を製造する工程と、前記成形体を焼結する工程から製造されることを特徴とする。

40

【0014】

本発明中に言及したwt%は質量パーセントである。

【0015】

希土類鉱物中の希土類元素は共生であり、採掘、分離、純化のコストが高いため、もし、希土類鉱物中の含有量が比較的多い希土類元素Prを利用して良く利用されるNdと一緒にNd-Fe-B系希土類焼結磁石を製造するならば、希土類焼結磁石のコストが低下するほか、希土類資源の総合利用にも実現できる。

【0016】

50

PrはNdと同じ希土類元素族であるが、以下の点が異なり（例えば、図1、図2、図3、図4と図5にしめすように、図1は公開報道によるものであり、図2、図3、図4と図5はBinary Alloy Phase Diagramsソフトウェアによるものである）、鑄造、粉碎、焼結、熱処理工程後、性能がPr非添加R-Fe-Bとは異なる焼結磁石体が出来る。

【0017】

希土類焼結磁石の原料成分にPrを含むと、以下の微妙変化が起きる。

【0018】

1、磁石合金の顕微組織が微妙に変化する。

Prの融点が低いので、鑄造組織に変化が起きる。また、PrはNdと比べて蒸気圧が低い為、溶解する時、溶解冷却する時の揮発物が少ないので、銅ロールとの熱接触が良くなると考えられる。

10

【0019】

2、水素粉碎性に微妙な変化が起きる。

NdはPrと比べ、水素化物の組成比や水素化物相の数が違う。結果として、Pr-Fe-B-W系急冷合金は割れやすい。

【0020】

3、粉碎時に微妙な変化が起きる。

1、2の結果で、粉碎性時に亀裂が入る結晶面や、不純物相の分布に変化が生じる。これは、PrはNdよりも活性なため、優先的に酸素、炭素源と反応すると考えられる。その結果、粒界にPrの酸化物、Prの炭化物を多く含む粉末が出来る。

20

【0021】

4、焼結時に微妙な変化が起きる。

1、2、3の結果で、微粉末が異なる事と、NdとPrの融点が異なる為に、焼結時の液相発生温度、液相の主相結晶表面の濡れ性等に微妙な変化を与え、焼結の性能が異なる。且つ、粒界相の成分も異なる。よって、最終的に出来た磁石の粒界相組織が異なる。その結果、ニュークリエション型の保磁力発生機構を持つ $R_2Fe_{14}B$ 型焼結磁石の保磁力、角形、耐熱性は大きな影響を受ける。

【0022】

一方、Pr元素はNdよりも高い温度依存性を持っているので、本発明は微量のW（0.0005wt%～0.03wt%）を添加してPr磁石の耐熱性を改善する。

30

【0023】

Pr-Fe-B系希土類焼結磁石の保磁力は反磁化ドメインの核形成で決まり、反磁化工程は不均一であり、粗粒子が先に反磁化し、細粒子が最後反磁化を実現するので、Pr含有の磁石に対して、極微量のWを添加し、微量Wのピン止め効果で、粒子の寸法、形状及び各粒子の表面状態を調整し、Prの温度依存性を弱める為、磁石の耐熱性や角型を向上する。

【0024】

Pr元素はNdと比べ、もっと高い温度依存性があり、本発明は微量のW（0.0005wt%～0.03wt%）を添加することで、Pr磁石の耐熱性を改善する。微量Wを添加した後、微量のWが結晶粒界へ偏析し、結果的に、Pr-Fe-B-W系磁石又はPr-Nd-Fe-B-W系はNd-Fe-B-W系とも異なり、更に良い磁石特性が得られる事を発見し、発明を完成させた。Pr-Fe-B-W系磁石又はPr-Nd-Fe-B-W系はNd-Fe-B-W系と比較し、更に磁石性能の中で、Hcj、SQ、耐熱性が向上する。

40

【0025】

また、Wは硬質元素であるので、軟質粒界相を硬くすることができ、潤滑作用を発揮するので、配向度を高くする効果がある。

【0026】

ここで説明したいのは、磁石の耐熱性（耐熱減磁性）は非常に複雑な現象である。教科

50

書の耐熱性は磁化に反比例し、保磁力に比例する概念である。

【0027】

しかし、マイクロ組織から見ると、実際の磁石中で保磁力は均一ではない。磁石表面と内部の保磁力も均一ではない。更にミクロ的に見ると、微細構造により異なる。これら、不均一な保磁力分布を表現する手段として角形(SQ)を使って代表させることが多い。

【0028】

しかし、実際の磁石の熱減磁はさらに複雑である。単にSQだけでも表せない。SQは磁気測定中、脱磁磁界を強制的に印加された時の測定値である。実際の磁石の熱減磁は、外部磁界ではなく、磁石自身が作った自己脱磁磁界により起きる事が多いからである。この自己脱磁磁界は磁石の形状、ミクロな組織構造に依存する。例えば、角型(SQ)が悪い磁石でも、熱減磁性が良い場合が発生する。よって、結論として、本発明は、実際の磁石の熱減磁を、利用環境下で測定して評価でき、単純にHcjの値やSQの値から単純には推測は出来ない事がわかった。

【0029】

Wの元素の由来は、現在利用する一つの希土類元素の製造方法に、石墨坩堝電解溝、円筒型石墨坩堝を陽極として使い、坩堝軸線に配置したタングステン(W)棒を陰極として使い、且つ石墨坩堝の底部がタングステン坩堝を使って希土類金属を収集する方法がある。前記の希土類元素(例えばNd)を製造する時、少量のWの混入が不可避である。もちろん、モリブデン(Mo)など他の高融点金属を陰極として使い、同時にモリブデン坩堝で希土類金属を収集して、Wを完全に含まない希土類元素を得ることもできる。

【0030】

そのため、本発明中、Wは原料金属(例えば、純鉄、希土類金属、Bなど)などの不純物であり、原料中の不純物の含有量によって本発明の使用原料を決めることができ、もちろん、Wを含まない原料を選択し、本発明に説明したW金属原料の添加方法を選択するのもいい。簡単に言うと、Wの源を考えなくてもいい、原料の中に必要な含有量のWを含めばいい。表1は異なる産地、異なる工場の金属Nd中のW元素の含有量を示している。

【0031】

【表1】

表1:異なる産地、異なる工場の金属Nd中のW元素含有量

金属Nd原料	純度	W濃度(ppm)
A	2N5	0
B	2N5	1
C	2N5	11
D	2N5	28
E	2N5	89
F	2N5	150
G	2N5	251

【0032】

表1中の2N5は99.5%の意味である。

【0033】

本発明において、R:28wt%~33wt%、B:0.8wt%~1.3wt%の含有量範囲は本業界の通常選択であるため、具体的な実施例に、R、Bの含有量範囲への試験や検証はない。

【0034】

好ましい実施形態において、Pr含有量は前記原料成分の2wt%~10wt%を占め

る。

【0035】

好ましい実施形態において、前記Rは少なくともNdとPrを含む希土類元素である。

【0036】

好ましい実施形態において、前記希土類焼結磁石の酸素含有量は2000ppm以下である。低酸素環境中で磁石の全ての製造工程を完成し、酸素含有量が2000ppm以下の低酸素含有量希土類焼結磁石は良い磁性能を持ち、微量のWの添加で、低酸素含有量のPrを含む磁石のHcj、角型と耐熱性の改善作用がもっと顕著になる。ここで説明したいのは、磁石の低酸素製造工程はすでに存在する技術であり、且つ本発明の実施例は全部低酸素製造方式を使用しているため、ここでは詳しく説明しない。

10

【0037】

また、製造工程中、少量のC、N及びその他の不純物の混入が不可避であるため、好ましい実施形態において、C含有量を出来るだけ0.2wt%以下、好ましくは0.1wt%以下、N含有量を0.5wt%以下に制御した方が好ましい。

【0038】

好ましい実施形態において、前記希土類焼結磁石の酸素含有量は1000ppm以下である。酸素含有量が1000ppm以下のPrを含有する磁石の粒子は異常成長を発生しやすいので、結果として、磁石のHcj、角型と耐熱性が悪くなり、微量のWの添加で、低酸素含有量のPrを含む磁石のHcj、角型と耐熱性の改善作用がもっと顕著になる。

【0039】

20

好ましい実施形態において、前記原料成分はさらに2.0wt%以下のZr、V、Mo、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Ti、Cr、Si、S或はPから選んだ少なくとも一種の添加元素、0.8wt%以下のCu、0.8wt%以下のAl、及び残量のFeを含む。

【0040】

好ましい実施形態において、前記急冷合金は前記原料成分の熔融液をストリップキャスト法で、 10^2 /秒以上、 10^4 /秒以下の冷却速度で作られたものであり、前記微粉に粉砕する工程が粗粉砕と微粉砕を含み、前記粗粉砕は前記急冷合金を水素吸収して粗粉末を得る工程であり、前記微粉砕は前記粗粉末を気流粉砕する工程である。

【0041】

30

好ましい実施形態において、前記希土類焼結磁石の平均結晶粒径は2~8 μ mである。

【0042】

Wが結晶粒界に均一に析出することでもたらす効果は、結晶粒界の多い、結晶粒径の小さい磁石に対してとても敏感であり、これは核発生型保磁力発生機構のあるNd系焼結磁石の特徴である。

【0043】

2~8 μ mの平均結晶粒径を持つR系焼結磁石に対し、Pr、Wを複合添加した後、微量Wの均一析出効果を通して、Prの温度依存性効果を弱くし、キュリー温度(Tc)、異向性、Hcj、角型を向上すると同時に、耐熱性や熱減磁も向上できる。

【0044】

40

平均結晶粒径が2 μ m未満の微細組織のある焼結磁石を製造することがとても難しい。これは、R系焼結磁石の微粉の粒径が2 μ m以下である場合、凝集し易くなり、粉末の成形性が悪くなり、配向度やBrが急速に下がる。また、成形体の密度が十分に向上しないため、磁束密度も急速に下がり、耐熱性のよい磁石が製造できない。

【0045】

平均結晶粒径が8 μ mを超える焼結磁石は結晶粒界の量が少なく、Pr、Wの複合添加による保磁力、耐熱性の向上効果も顕著ではない。これはWが粒界で均一に析出することによる効果が少ないからである。

【0046】

好ましい実施形態において、前記希土類焼結磁石の平均結晶粒径は4.6~5.8 μ m

50

である。

【0047】

好ましい実施形態において、前記原料成分は0.1~0.8wt%のCuを含む。低融点液相の増加でWの分布を改善した。本発明に、Wは粒界の分布がとても均一で、且つ、分布範囲がRリッチ相の分布範囲より広い、ほぼ全部のRリッチ相をカバーし、これはWがピン止め効果を発揮し、粒子の成長を妨げる証拠である。それで、Wの結晶細化、粒子寸法の分布改善、Prの温度依存性を弱化する作用を十分に発揮することができる。

【0048】

好ましい実施形態において、前記原料成分は0.1~0.8wt%のAlを含む。

【0049】

好ましい実施形態において、前記原料成分は0.3wt%~2.0wt%のZr、V、Mo、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Ti、Cr、Si、S或はPから選んだ少なくとも一種の添加元素を含む。

10

【0050】

好ましい実施形態において、Bの好ましい含有量は0.8wt%~0.92wt%である。Bの含有量が0.92wt%以下である時、急冷合金の結晶組織をより簡単に作ることができ、微粉をより簡単に作ることができる。Prを含有する磁石に対し、粒子の細化、粒子の寸法分布を改善することで、保磁力を有効に向上することができる。しかし、Bの含有量が0.8wt%より少ない時、急冷合金の結晶組織が細かくなりすぎて、非晶質相が混入し、磁束密度Brが下がる。

20

【0051】

本発明が提供するもう一つの技術方式は以下である。

【0052】

$R_2Fe_{14}B$ 型主相を含み、Rは少なくともPrを含む希土類元素であるPrとWを複合含有するR-Fe-B系希土類焼結磁石であり、その成分は1.9wt%以上のPrと0.0005wt%~0.03wt%のWを含み、前記原料成分の溶液を急冷して急冷合金を作る工程と、前記急冷合金を微粉に粉砕する工程と、前記微粉を成形法で成形して成形体を作り、前記成形体を焼結する工程とを用いて作られる。

【0053】

本発明が提供するもう一つの技術方式は以下である。

30

【0054】

PrとWを複合含有するR-Fe-B系希土類焼結磁石であって、前記希土類焼結磁石は $R_2Fe_{14}B$ 型主相を含み、且つ、以下の原料成分を含む。

【0055】

R: 2.8wt%~3.3wt%、Rは少なくともPrを含む希土類元素で、内、Prの含有量は原料成分の2wt%以上であり、B: 0.8wt%~1.3wt%、W: 0.0005wt%~0.03wt%、及び残量のTと不可避の不純物、前記Tは主にFeと1.8wt%以下のCoを含む元素であり、前記希土類焼結磁石の酸素含有量は2000ppm以下である。

【0056】

好ましい実施形態において、Tは2.0wt%以下のZr、V、Mo、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Ti、Cr、Si、S或はPから選んだ少なくとも一種の添加元素、0.8wt%以下のCu、0.8wt%以下のAlを含む。

40

【0057】

好ましい実施形態において、Tは0.1~0.8wt%のCu、0.1~0.8wt%のAlを含む。

【0058】

ここで説明したいのは、本発明に公開した数字範囲はこの範囲内のすべての点値を含む。

【図面の簡単な説明】

50

【0059】

【図1】Nd - Feの二次元相図。

【図2】Pr - Feの二次元相図。

【図3】Pr - Ndの二次元相図。

【図4】Pr - Hの二次元相図。

【図5】Nd - Hの二次元相図。

【図6】実施例1の焼結磁石のE P M A測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0060】

以下、実施例を用いて、本発明を詳しく説明する。

10

【0061】

実施例1から実施4までの焼結磁石はすべて以下の測定方法で測定する。

【0062】

磁石性能評価：焼結磁石は、中国計量院N I M - 1 0 0 0 0 H型のB Hトレーサーで磁石性能を測定する。

【0063】

磁束減衰率の測定：焼結磁石を180℃の環境で30分間保温し、その後、室温まで自然に冷却させ、磁束を測定する。測定の結果を加熱前の測定データと比べ、加熱前後の磁束減衰率を計算する。

【0064】

A G Gの測定：焼結磁石を水平方向に沿って研磨し、1 cm²ごとに含まれるA G Gの平均数を測定した。本発明においてA G Gは粒径が40 μmを超える異常成長結晶である。

20

【0065】

磁石結晶平均粒径測定：磁石をレーザー金相顕微鏡で2000倍に拡大して撮影し、撮影する時に測定面と視野が並行している。測定するとき、視野中心位置に長さ146.5 μmの直線を引き、直線を通る主相結晶の数を数え、磁石の平均結晶粒径を計算する。

【0066】

実施例1

原料配合工程：純度99.5%のNd、純度99.9%のPr、工業用Fe - B、工業用純Fe、純度99.5%のCo、純度99.5%のCuと純度99.99%のWを準備した。質量百分比wt%で計算する。

30

【0067】

Wの使用比率を精確に制御するため、実施例に使ったNd、Fe、Pr、Fe - B、CoとCuの中のW含有量は現有設備の測定限界以下である。Wは特別に添加したW金属によるものである。

【0068】

各元素の含有量を表2に示す。

【0069】

【表 2】

表2: 各元素の配合 (wt%)

序号	Nd	Pr	B	Co	Cu	W	Fe
比較例 1.1	31.9	1	0.9	1	0.2	0.01	残量
実施例 1.1	31.7	2	0.9	1	0.2	0.01	残量
実施例 1.2	30	5	0.9	1	0.2	0.01	残量
実施例 1.3	22	10	0.9	1	0.2	0.01	残量
実施例 1.4	12	20	0.9	1	0.2	0.01	残量
実施例 1.5	0	32	0.9	1	0.2	0.01	残量
比較例 1.2	12	20	0.9	1	0.2	0	残量

【0070】

表2の元素組成になるように、各組を10kgの原料を秤量、配合した。

【0071】

溶解工程：1つの配合後の原料をアルミナ製坩堝に入れ、高周波真空誘導溶解炉中で 10^{-2} Paの真空中で1500の温度まで真空溶解した。

【0072】

鑄造工程：真空溶解後の溶解炉にArガスを2万Paまで導入し、単ロール急冷法で鑄造する。 10^2 /秒 \sim 10^4 /秒の冷却速度で急冷合金を得る。急冷合金を600で20分保温熱処理した後、室温まで冷却する。

【0073】

水素粉碎工程：室温で、急冷合金を放置した水素粉碎炉を真空引きして、その後、水素粉碎炉に純度99.5%の水素を0.1MPa導入し、120分間放置したあと、真空引きをしながら温度を上げる。500の温度下で2時間真空引きを行った。その後冷却し、水素粉碎後の試料を取り出した。

【0074】

微粉碎工程：酸化ガス含有量が200ppm以下の雰囲気、粉碎室圧力が0.45MPaの圧力下で、水素粉碎後の粉末を気流粉碎して、微粉を作る。微粉の平均粒度は3.10 μ m (FSSS法)である。酸化ガスは酸素或は水分である。

【0075】

気流粉碎後の粉末にカプリ酸メチル (methyl caprylate) を添加する。添加量は混合後粉末重量の0.2%である。その後、V型混料機で十分に混合する。

【0076】

磁場中成形工程：直角配向型の磁場成型機を用い、1.8Tの配向磁界中、カプリ酸メチル (methyl caprylate) を添加した粉末を辺長が25mmの立方体になるように一次成形してから脱磁する。

【0077】

一次成形後の成形体は空気に触れないように密封し、二次成形機 (静水圧成形機) で二次成形を行った。

【0078】

焼結工程：各成形体は、焼結炉に運ばれて焼結した。焼結は 10^{-3} Paの真空下、200、900の各温度で2時間保持した後、1030で焼結し、その後Arガスを0.1MPaまで導入し、その後室温まで冷却した。

【0079】

10

20

30

40

50

熱処理工程：焼結体は、高純度 Ar ガス中で、500 で1時間熱処理を行い、その後室温まで冷却し、取り出した。

【0080】

加工工程：熱処理された焼結体を 15 mm、厚さ 5 mm の磁石に加工した。5 mm 方向は磁場配向方向である。

【0081】

比較例 1.1 - 1.2、実施例 1.1 - 1.5 の焼結体で作った磁石を磁性能測定して磁性能を評価する。実施例と比較例の磁石の評価結果は表 3 に示す。

【0082】

【表 3】

表3:実施例と比較例の磁性能の評価結果

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	磁通衰 減率(%)	AGG (個)	磁石の平均結 晶粒径(μm)
比較例 1.1	13.5	13.8	98.6	44.9	8.8	3	6.2
実施例 1.1	14.0	15.8	99.0	46.1	2.5	0	4.9
実施例 1.2	14.1	16.5	99.5	46.2	1.7	0	4.8
実施例 1.3	14.1	16.8	99.6	46.1	2.4	0	4.7
実施例 1.4	14.1	17.1	99.8	46.3	3.5	1	4.6
実施例 1.5	14.2	17.4	99.9	46.2	3.9	1	4.6
比較例 1.2	12.8	11.3	94.7	38.5	32.6	5	7.3

【0083】

実施過程において、比較例と実施例磁石の酸素含有量を 2000 ppm 以下に制御し、比較例磁石と実施例磁石の C 含有量を 1000 ppm 以下に制御する。

【0084】

結論として、本発明において、Pr の含有量が 2 wt % より小さい時、希土類資源総合利用の目的が実現できない。

【0085】

実施例 1.1 で作った焼結磁石を FE-EPMA (フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ) で測定した結果を図 6 に示す。

【0086】

図 6 から以下のことが観察される。R リッチ相は粒界に濃縮し、微量の W が粒界をピン止めし、AGG (結晶異常成長) の発生が減少し、ミクロやミクロの角度の保磁力が均一に分布し、磁石の耐熱性、熱減磁や角型が向上する。

【0087】

実施例 1.2 と実施例 1.5 にも、R リッチ相が粒界への濃縮し、微量の W が粒界をピン止めし、粒子の寸法を調整することが観察される。

【0088】

測定した実施例 1.1、実施例 1.2、実施例 1.3、実施例 1.4 と実施例 1.5 で作った焼結磁石において、分析後の Pr 成分の含有量はそれぞれ 1.9 wt %、4.8 wt %、9.8 wt %、19.7 wt % と 31.6 wt % である。

【0089】

実施例 2

原料配合工程：純度 99.5 % の Nd、純度 99.9 % の Fe-B、純度 99.9 % の Fe、純度 99.9 % の Pr、純度 99.5 % の Cu、Al と純度 99.999 % の W を準備した。質量百分比 wt % で計算する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

Wの使用比率を精確に制御するため、実施例に使ったNd、Fe、Fe-B、Pr、AlとCuの中のW含有量は現有設備の測定限界以下である。Wは特別に添加したW金属によるものである。

【 0 0 9 1 】

各元素の含有量を表4に示す。

【 0 0 9 2 】

【表4】

表4:各元素の配合(wt%)

序号	Nd	Pr	B	Cu	Al	Nb	W	Fe
比較例 2.1	21	10	0.85	0.8	0.2	0.2	0.0001	残量
実施例 2.1	21	10	0.85	0.8	0.2	0.2	0.0005	残量
実施例 2.2	21	10	0.85	0.8	0.2	0.2	0.002	残量
実施例 2.3	21	10	0.85	0.8	0.2	0.2	0.008	残量
実施例 2.4	21	10	0.85	0.8	0.2	0.2	0.03	残量
比較例 2.2	21	10	0.85	0.8	0.2	0.2	0.05	残量

10

20

【 0 0 9 3 】

表4の元素組成になるように、各組を10kgの原料を秤量、配合した。

【 0 0 9 4 】

溶解工程：1つの配合後の原料をアルミナ製坩堝に入れ、高周波真空誘導溶解炉中で 10^{-3} Paの真空中で1600の温度まで真空溶解した。

【 0 0 9 5 】

casting工程：真空溶解後の溶解炉にArガスを5万Paまで導入し、単ロール急冷法で castingする。 10^2 / 秒 ~ 10^4 / 秒の冷却速度で急冷合金を得る。急冷合金を500 30

【 0 0 9 6 】

水素粉碎工程：室温で、急冷合金を放置した水素粉碎炉を真空引きして、その後、水素粉碎炉に純度99.5%の水素を0.05MPa導入し、125分間放置したあと、真空引きをしながら温度を上げる。600の温度下で2時間真空引きを行った。その後冷却し、水素粉碎後の試料を取り出した。

【 0 0 9 7 】

微粉碎工程：酸化ガス含有量が100ppm以下の雰囲気、粉碎室圧力が0.41MPaの圧力で、水素粉碎後の粉末を気流粉碎して、微粉を作る。微粉の平均粒度は3.30μm(FSSS法)である。酸化ガスは酸素或は水分である。 40

【 0 0 9 8 】

気流粉碎後の粉末にカプリ酸メチル(methyl caprylate)を添加(カプリ酸メチ添加量は混合後粉末重量の0.25%である)し、その後、V型混料機で十分に混合する。

【 0 0 9 9 】

磁場中成形工程：直角配向型の磁場成型機を用い、1.8Tの配向磁界中、0.2ton/cm²の成型圧力下で、カプリ酸メチル(methyl caprylate)を添加した粉末を辺長が25mmの立方体になるように一次成形した。一次成形後は0.2Tの磁場中で脱磁する。

【 0 1 0 0 】

50

一次成形後の成形体は空気に触れないように密封し、二次成形機（静水圧成形機）で 1 t o n / c m^2 の圧力下で二次成形を行った。

【0101】

焼結工程：各成形体は、焼結炉に運ばれ焼結した。焼結は 10^{-2} Pa の真空下、 200 、 800 の各温度で1時間保持した後、 1010 で焼結し、その後 Ar ガスを 0.1 MPa まで導入し、その後室温まで冷却した。

【0102】

熱処理工程：焼結体は、高純度 Ar ガス中で、 520 で2時間熱処理を行い、その後室温まで冷却し、取り出した。

【0103】

加工工程：熱処理された焼結体を 15 mm 、厚さ 5 mm の磁石に加工した。 5 mm 方向は磁場配向方向である。

【0104】

比較例 2.1 - 2.2、実施例 2.1 - 2.4 の焼結体で作った焼結磁石を磁性能測定し、磁性能を評価する。実施例と比較例の磁石の評価結果は表5に示す。

【0105】

【表5】

表5 実施例と比較例の磁性能の評価結果

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	磁束衰減率 (%)	AGG (個)	磁石の平均 結晶粒径 (μm)
比較例 2.1	13.8	15.2	97.6	46.1	13.6	2	6.5
実施例 2.1	14.2	16.8	98.5	48.5	3.7	0	5.8
実施例 2.2	14.3	17.2	99.1	48.2	1.5	0	5.7
実施例 2.3	14.4	17.6	99.3	48.3	2.0	0	5.2
実施例 2.4	14.3	17.8	94.9	48.1	2.5	0	5.0
比較例 2.2	12.8	14.3	95.2	39.0	35.8	7	5.8

【0106】

実施工程において、比較例と実施例磁石の酸素含有量を 1000 ppm 以下に制御し、比較例磁石と実施例磁石の C 含有量を 1000 ppm 以下に制御する。

【0107】

結論として、以下のことが分かる。

【0108】

W の含有量が $0.0005 \text{ wt}\%$ 未満の時、 W の分布が不足で、 Pr 含有磁石の耐熱性能や熱減磁の改善作用を十分に発揮できない。 W の含有量が $0.03 \text{ wt}\%$ を超えるとき、（急冷合金片） SC 片中にアモルファスと等軸晶が形成され、磁石の飽和磁化と保磁力が下がり、高いエネルギーの磁石が作れない。

【0109】

測定した実施例 1.1、実施例 1.2、実施例 1.3、実施例 1.4 と実施例 1.5 で作った焼結磁石の分析値において、 Pr 成分の含有量はそれぞれ $1.9 \text{ wt}\%$ 、 $4.8 \text{ wt}\%$ 、 $9.8 \text{ wt}\%$ 、 $19.7 \text{ wt}\%$ と $31.6 \text{ wt}\%$ である。

【0110】

実施例 3

原料配合工程：純度 99.5% の Nd 、純度 99.9% の Fe-B 、純度 99.9 の F

10

20

30

40

50

e、純度99.9%のPr、純度99.5%のCu、Gaと純度99.999%のWを準備した。質量百分比wt%で計算する。

【0111】

Wの使用比率を精確に制御するため、実施例に使ったNd、Fe、Pr、Fe-B、CoとCuの中のW含有量は現有設備の測定限界以下である。Wは添加したW金属によるものである。

【0112】

各元素の含有量を表6に示す。

【0113】

【表6】

表6:各元素の配合(wt%)

序号	Nd	Pr	B	Cu	Ga	W	Fe
比較例 3.1	24.5	7	0.92	0.05	0.3	0.005	残量
実施例 3.1	24.5	7	0.92	0.1	0.3	0.005	残量
実施例 3.2	24.5	7	0.92	0.3	0.3	0.005	残量
実施例 3.3	24.5	7	0.92	0.5	0.3	0.005	残量
実施例 3.4	24.5	7	0.92	0.8	0.3	0.005	残量
比較例 3.2	24.5	7	0.92	0.9	0.3	0.005	残量
比較例 3.3	24.5	7	0.92	0.3	0.3	0	残量

【0114】

表6の元素組成になるように、各組を10kgの原料を秤量、配合した。

【0115】

溶解工程：1つの配合後の原料をアルミナ製坩堝に入れ、高周波真空誘導溶解炉中で 10^{-2} Paの真空中で1450の温度まで真空溶解した。

【0116】

鑄造工程：真空溶解後の溶解炉にArガスを3万Paまで導入し、単ロール急冷法で鑄造する。 10^2 /秒 $\sim 10^4$ /秒の冷却速度で急冷合金を得る。急冷合金を700で5分間保温熱処理し、その後室温まで冷却する。

【0117】

水素粉碎工程：室温で、急冷合金を放置した水素粉碎炉を真空引きして、其の後、水素粉碎炉に純度99.5%の水素を0.08MPa導入し、95分間放置したあと、真空引きをしながら温度を上げる。650の温度下で2時間真空引きを行った。その後冷却し、水素粉碎後の試料を取り出した。

【0118】

微粉碎工程：酸化ガス含有量が100ppm以下の雰囲気中で、粉碎室圧力が0.6MPaの圧力下で、水素粉碎後の粉末を気流粉碎して、微粉を作る。微粉の平均粒度は3.3 μ m(FSSS法)である。酸化ガスは酸素或は水分である。

【0119】

気流粉碎後の粉末にカプリ酸メチルを添加(カプリ酸メチル添加量は混合後粉末重量の0.1%である)し、其の後、V型混料機で十分に混合する。

【0120】

10

20

30

40

50

磁場中成形工程：直角配向型の磁場成型機を用い、2.0 Tの配向磁界中、0.2 ton/cm²の成型圧力下で、カプリ酸メチル(methyl caprylate)を添加した粉末を辺長が25 mmの立方体になるように一次成形した。一次成形後0.2 Tの磁場中で脱磁する。

【0121】

一次成形後の成形体は空気に触れないように密封し、二次成形機(静水圧成形機)で1.0 ton/cm²の圧力で二次成形を行った。

【0122】

焼結工程：各成形体は、焼結炉に運ばれ焼結した。焼結は10⁻³ Paの真空下、200、700の各温度で2時間保持した後、1020で2時間焼結し、その後Arガスを0.1 MPaまで導入し、その後室温まで冷却した。

【0123】

熱処理工程：焼結体は、高純度Arガス中で、560で1時間熱処理を行い、その後室温まで冷却し、取り出した。

【0124】

加工工程：熱処理された焼結体を15 mm、厚さ5 mmの磁石に加工した。5 mm方向は磁場配向方向である。

【0125】

磁石性能評価：焼結磁石は、中国計量院NIM-10000H型のBHトレーサーで磁石性能を測定する。

【0126】

比較例3.1-3.3、実施例3.1-3.4の焼結体で作った磁石を磁性能測定し、磁性能を評価する。実施例と比較例の磁石の評価結果を表7に示す。

【0127】

【表7】

表7 実施例と比較例の磁性能の評価結果

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	磁束衰減 率(%)	AGG (個)	磁石の平均結 晶粒径(μm)
比較例 3.1	13.8	15.7	97.8	45.5	5.6	0	5.1
実施例 3.1	14.2	16.5	98.9	47.0	2.5	0	5.1
実施例 3.2	14.2	16.6	99.3	47.4	1.3	0	5.2
実施例 3.3	14.2	17.0	99.5	47.8	1.8	0	5.4
実施例 3.4	14.2	16.8	99.1	47.2	2.9	0	5.3
比較例 3.2	13.8	15.5	97.3	46.3	5.1	3	6.0
比較例 3.3	13.8	16.1	97.7	45.2	12.7	7	6.2

【0128】

実施工程中、比較例と実施例磁石の酸素含有量を1500 ppm以下に制御し、比較例磁石と実施例磁石のC含有量を500 ppm以下に制御する。

【0129】

結論として、以下のことが分かる。Cuの含有量が0.1 wt%未満の時、SQが低い、これは、Cuには本質からSQを改善する効果がある。Cuの含有量が0.8 wt%を超える時、Hcj、SQが下がる。これは、Cuの過剰添加で、Hcjへの改善効果が飽和になり、他のマイナス作用が発生して、このような現象が起こる。

【0130】

Cuの含有量が0.1~0.8 wt%である時、粒界に分散しているCuが微量Wの耐

熱性能や熱減磁性能を改善する効果を促進することができる。

【0131】

実施例4

原料配合工程：純度99.8%のNd、工業用Fe-B、工業用純Fe、純度99.9%のCoと純度99.5%のAl、Crを準備した。質量百分比wt%で計算する。

【0132】

Wの使用比率を精確に制御するため、実施例に使ったFe、Fe-B、Pr、CrとAlの中のW含有量は現有設備の測定限界以下である。使用したNdの中にはWを含み、W原料の含有量はNd含有量の0.01%を占める。

【0133】

各元素の含有量を表8に示す。

【0134】

【表8】

表8 各元素の配合(wt%)

序号	Nd	Pr	B	Al	Cr	Fe
比較例 4.1	16	15.5	0.82	0.05	0.8	残量
実施例 4.1	16	15.5	0.82	0.1	0.8	残量
実施例 4.2	16	15.5	0.82	0.3	0.8	残量
実施例 4.3	16	15.5	0.82	0.5	0.8	残量
実施例 4.4	16	15.5	0.82	0.8	0.8	残量
比較例 4.2	16	15.5	0.82	0.9	0.8	残量

【0135】

表8の元素組成になるように、各組を10kgの原料を秤量、配合した。

【0136】

溶解工程：1つの配合後の原料をアルミナ製坩堝に入れ、高周波真空誘導溶解炉中で 10^{-3} Paの真空中で1650の温度まで真空溶解した。

【0137】

鑄造工程：真空溶解後の溶解炉にArガスを1万Paまで導入し、単ロール急冷法で鑄造する。 10^2 /秒 \sim 10^4 /秒の冷却速度で急冷合金を得る。急冷合金を450で80分間保温熱処理し、その後、室温まで冷却する。

【0138】

水素粉碎工程：室温で、急冷合金を放置した水素粉碎炉を真空引きして、其の後、水素粉碎炉に純度99.9%の水素を0.08MPa導入し、120分間放置したあと、真空引きをしながら温度を上げる。590の温度下で真空引きを行った。その後冷却し、水素粉碎後の試料を取り出した。

【0139】

微粉碎工程：酸化ガス含有量が50ppm以下の雰囲気、粉碎室圧力が0.45MPaの圧力下で、水素粉碎後の粉末を気流粉碎して、微粉を作る。微粉の平均粒度は $3.1\mu\text{m}$ (FSSS法)である。酸化ガスは酸素或は水分である。

【0140】

気流粉碎後の粉末にカプリ酸メチルを添加(カプリ酸メチルの添加量は混合後粉末重量

10

20

30

40

50

の0.22%である)し、その後、V型混料機で十分に混合する。

【0141】

磁場中成形工程：直角配向型の磁場成型機を用い、1.8Tの配向磁界中、0.4ton/cm²の成型圧力下で、カプリ酸メチル(methyl caprylate)を添加した粉末を辺長が25mmの立方体になるように一次成形した。一次成形後は0.2Tの磁場中で脱磁する。

【0142】

一次成形後の成形体は空気に触れないように密封し、二次成形機(静水圧成形機)で1.1ton/cm²の圧力で二次成形を行った。

【0143】

焼結工程：各成形体は、焼結炉に運ばれ焼結した。焼結は10⁻³Paの真空下、200、900の各温度で1.5時間保持した後、970で焼結し、その後Arガスを0.1MPaまで導入し、その後室温まで冷却した。

【0144】

熱処理工程：焼結体は、高純度Arガス中で、460で2時間熱処理を行い、その後室温まで冷却し、取り出した。

【0145】

加工工程：熱処理された焼結体を15mm、厚さ5mmの磁石に加工した。5mm方向は磁場配向方向である。

【0146】

比較例4.1-4.2、実施例4.1-4.4の焼結体で作った磁石を磁性能測定し、磁性能を評価する。実施例と比較例の磁石の評価結果を表9に示す。

【0147】

【表9】

表9 実施例と比較例の磁性能の評価結果

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	磁束衰減率 (%)	AGG (個)	磁石の平均結晶粒径(μm)
比較例 4.1	13.6	17.5	96.6	44.6	4.5	1	5.2
実施例 4.1	13.8	17.9	98.5	46.8	3.5	0	4.8
実施例 4.2	13.9	18.2	99.1	47.8	1.2	0	4.7
実施例 4.3	13.9	18.6	99.3	48.0	2.2	0	4.7
実施例 4.4	13.8	18.9	99.2	47.2	2.6	0	4.7
比較例 4.2	13.5	17.2	95.2	43.3	7.1	3	6.5

【0148】

実施工程において、比較例と実施例磁石の酸素含有量を1000ppm以下に制御し、比較例磁石と実施例磁石のC含有量を1000ppm以下に制御する。

【0149】

結論として、以下のことがわかる。Alの含有量が0.1wt%未満の時、Alの含有量が少ないので、作用が発揮しにくく、磁石の角形が低い。

【0150】

0.1wt%~0.8wt%のAlはWと一緒に微量Wの耐熱性能や熱減磁性能を改善する作用の発揮を高効率に促進することができる。

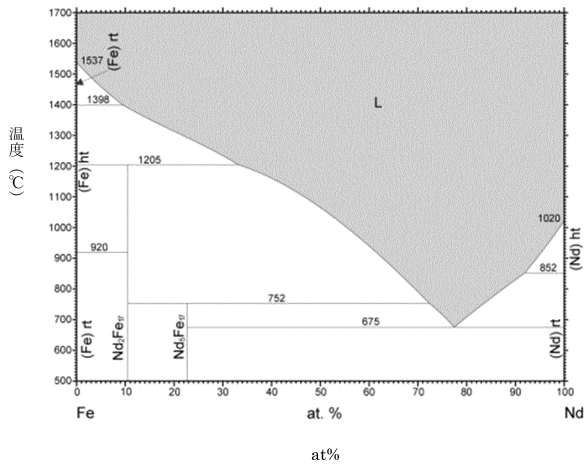
【0151】

Alの含有量が0.8wt%を超える時、加量のAlで磁石のBrや角型が急速に落ちる。

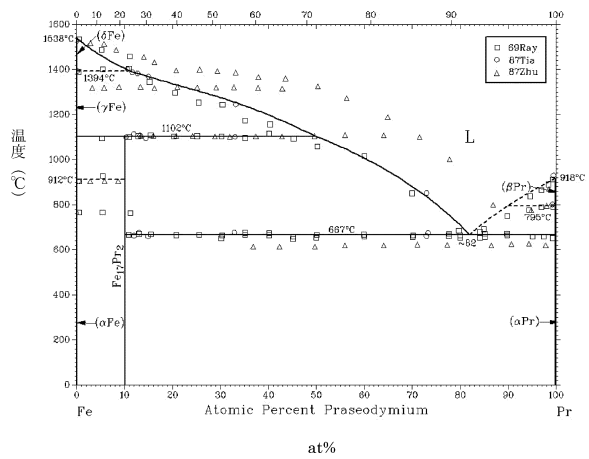
【0152】

前記実施例は本発明の具体的な実施例の更なる説明に使い、本発明は実施例に限らず、本発明の技術実質によって以上の実施例に対する簡単な修正、近等変化や修飾はすべて、本発明の技術案の保護範囲内に含まれる。

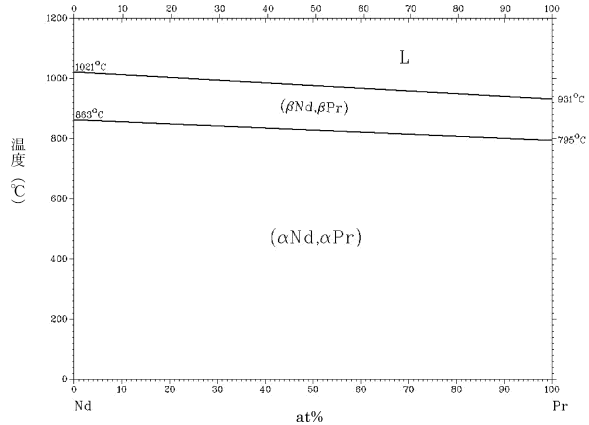
【図1】



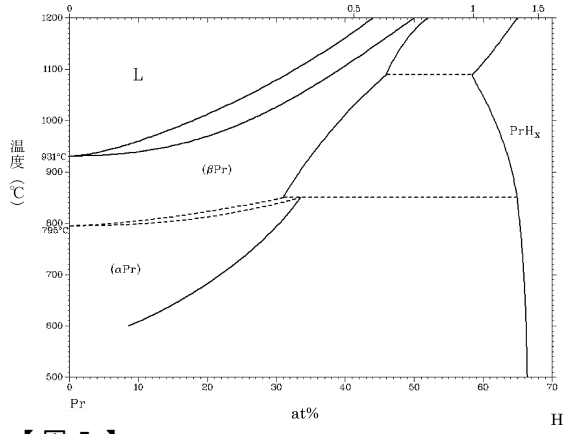
【図2】



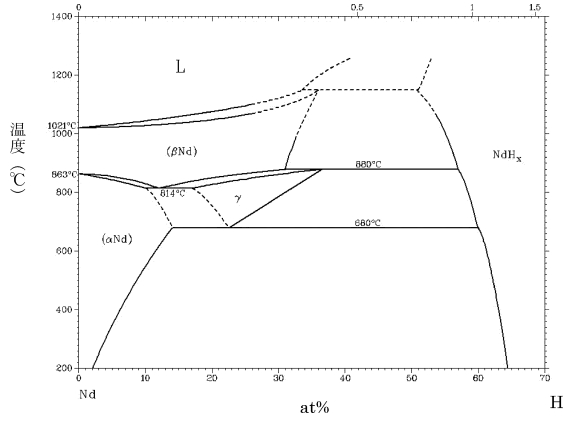
【図3】



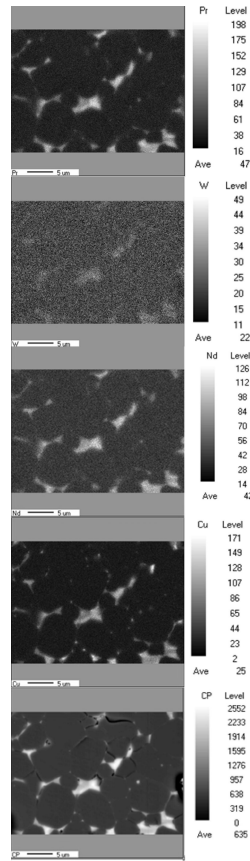
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

前置審査

(73)特許権者 519091753

福建省長汀金龍希土有限公司

Fujian Changting Golden Dragon Rare-Earth Co., Ltd.

中国福建省龍岩市長汀經濟開發区工業新区

Industrial New Developed Zone, Changting, Fujian Province, China

(74)代理人 100103894

弁理士 家入 健

(72)発明者 永田 浩

日本国東京都あきる野市雨間307-7

審査官 井上 健一

(56)参考文献 中国特許出願公開第103093916(CN, A)

特開2004-296848(JP, A)

国際公開第2013/125075(WO, A1)

特開2004-006767(JP, A)

特開2011-021269(JP, A)

国際公開第2007/063969(WO, A1)

特開平05-339684(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0091844(US, A1)

特表2017-517140(JP, A)

特表2017-531912(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 1/057

B22F 1/00

C22C 33/02

C22C 38/00