

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7673074号
(P7673074)

(45)発行日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(24)登録日 令和7年4月25日(2025.4.25)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 F 1/057(2006.01)	H 0 1 F	1/057	1 7 0	
B 2 2 F 3/00 (2021.01)	B 2 2 F	3/00		F
B 2 2 F 3/24 (2006.01)	B 2 2 F	3/24		K
C 2 2 C 28/00 (2006.01)	C 2 2 C	28/00		A
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 3 D	
請求項の数 7 (全17頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2022-542453(P2022-542453)	(73)特許権者	521397223 福建省金龍稀土股分有限公司 中華人民共和国フージャンプロヴィンス ローンイエン チャンティンインダスト リアル・ニュー ディヴェロップドゾーン
(86)(22)出願日	令和3年1月20日(2021.1.20)	(73)特許権者	524440986 金龍稀土創新科技(廈門)有限公司 中華人民共和国 3 6 1 0 2 6 (福建) 自 由貿易試験区廈門片区海滄社区新大街 3 3号 2 0 4 - 3室
(65)公表番号	特表2023-510819(P2023-510819 A)	(74)代理人	100103894 弁理士 家入 健
(43)公表日	令和5年3月15日(2023.3.15)	(72)発明者	シー ダーウェイ 中華人民共和国 3 6 6 1 0 0 6 フジア ン, シアメン, チャイナ, シアメン, フ
(86)国際出願番号	PCT/CN2021/072896		
(87)国際公開番号	WO2021/147908		
(87)国際公開日	令和3年7月29日(2021.7.29)		
審査請求日	令和4年7月11日(2022.7.11)		
審判番号	不服2024-10564(P2024-10564/J 1)		
審判請求日	令和6年6月26日(2024.6.26)		
(31)優先権主張番号	202010070960.0		
(32)優先日	令和2年1月21日(2020.1.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関			
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 R - F e - B系焼結磁石のHR粒界拡散処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

R - F e - B系焼結成形体がHR粒界拡散処理されて得られたR - F e - B系焼結磁石のHR粒界拡散処理方法であって、前記R - F e - B系焼結成形体が、R₂F e₁₋₄B型主相を含有するとともに、

2 8 w t % ~ 3 3 w t % の R (前記 R は N d を含む少なくとも1種の希土類元素である) と、

0 . 8 3 w t % ~ 0 . 9 6 w t % の B と、

0 . 3 w t % ~ 1 . 2 w t % の M (前記 M は A l , C u , G a を含む) と、

6 5 . 2 w t % ~ 7 0 . 5 w t % の F e 、 又は F e 及び C o と、 を少なくとも含み、

前記HRがDy、Tb、Ho、Er、Tm、Y、Yb、Lu、Gdから選ばれる少なくとも1種であり、

前記R - F e - B系焼結成形体は、磁化方向及び複数の表面を有し、前記磁化方向に垂直な表面を配向面とし、前記配向面を除く表面を非配向面とし、

前記R - F e - B系焼結成形体の少なくとも1つの非配向面にHRを含む拡散源を付与し、HRを前記R - F e - B系焼結成形体に沿って前記磁化方向に垂直に粒界拡散させ、前記拡散源が付与された非配向面を拡散面とし、その後熱処理し、前記HR粒界拡散の前記拡散源が、HR - M合金であり、前記Mの含有量が2 w t % 以上3 0 w t % 以下であり、前記HR含有量が7 0 w t % 以上9 8 w t % 以下であり、

拡散方向に沿って、前記拡散面からの距離が近い点ほどHR含有量が高く、前記拡散面か

らの距離が $500 \mu\text{m}$ 以内の任意の 2 点における HR 含有量の比は $0.1 \sim 1.0$ であることを特徴とする、R - Fe - B 系焼結磁石の HR 粒界拡散処理方法。

【請求項 2】

前記 R - Fe - B 系焼結成形体は角型成形体であり、前記 R - Fe - B 系焼結成形体の 4 つの非配向面に HR を含む拡散源を付与することを特徴とする請求項 1 に記載の R - Fe - B 系焼結磁石の HR 粒界拡散処理方法。

【請求項 3】

前記拡散方向に沿って、前記拡散面からの距離が $500 \mu\text{m}$ 以内の任意の 2 点における HR 含有量の比は $0.2 \sim 1.0$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の R - Fe - B 系焼結磁石の HR 粒界拡散処理方法。

10

【請求項 4】

前記磁化方向に沿って、任意の 2 点における HR 含有量の比は $0.7 \sim 1.0$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の R - Fe - B 系焼結磁石の HR 粒界拡散処理方法。

【請求項 5】

前記焼結成形体は $0.05 \text{ wt} \% \sim 2.5 \text{ wt} \%$ の T をさらに含み、前記 T は Zn、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sb、Hf、Ta、W、O、C、N、S、F、P から選ばれる少なくとも 1 種の元素であることを特徴とする請求項 1 に記載の R - Fe - B 系焼結磁石の HR 粒界拡散処理方法。

【請求項 6】

前記 M が Ga、Al、Cu からなり、前記 Ga、Al、Cu の含有量の合計が $0.3 \text{ wt} \% \sim 0.8 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の R - Fe - B 系焼結磁石の HR 粒界拡散処理方法。

20

【請求項 7】

前記 R - Fe - B 系焼結成形体は角型成形体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の R - Fe - B 系焼結磁石の HR 粒界拡散処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類永久磁石材料の技術分野に関し、特に R - Fe - B 系焼結磁石及びその粒界拡散処理方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

Nd - Fe - B 系焼結磁石は、1980 年代に米国及び日本の科学者により発見されて以来、高い磁気エネルギー積及び高い残留磁束密度等の利点を有するため、現在、モータ、電気音響部品、コンピュータハードディスクドライブ (HDD)、軍事機器、磁気共鳴画像装置 (MRI)、マイクロ波通信技術、コントローラ、計器等に広く適用されている。

【0003】

近年では、高性能 Nd - Fe - B 系磁石への需要の増加に伴い、粒界拡散処理技術が関連研究者から注目や脚光を浴びている。粒界拡散処理技術は、Nd - Fe - B 系磁石の表面に重希土類元素を付着させ、高温処理工程により磁石の内部に拡散浸透させる技術である。この技術は、従来技術に比べて、より少ない量の重希土類元素で残留磁束密度をほぼ一定に保ったままに、磁石の保磁力を大幅に向上させることができる。

40

【0004】

粒界拡散処理は、最終的な磁石特性の改善効果が大きい、それ自体にも限界がある。H. Nakamura (『Coercivity distributions in Nd - Fe - B sintered magnets produced by the grain boundary diffusion process』J. Phys., D: Appl. Phys., 2011, 44 (6): 540) は、厚さが 14.5 mm の磁石表面に異なる量の TbF₃ 混合液を塗布し、試料を異なる深さで切り出して磁気特性を測定したところ、深さが 4 mm 程度では拡散処理後の磁石の保磁力が拡散処理前と同程度まで

50

低下し、即ち磁石内部への重希土類元素の拡散距離に限界があることを見出した。

【0005】

Niu Eら(『Anisotropy of grain boundary diffusion in sintered Nd-Fe-B magnet』Applied Physics Letters, 2014, 104(26))は、粒界拡散の浸透効果が配向方向及び非配向方向において異方性があることを見出した。この研究では、ジスプロシウム合金粉末を試料の全面、配向方向の試料端面、試料側端面に塗布して拡散させてそれぞれ比較してみると、拡散後の磁石角型性は拡散方向によって異なり、配向方向の拡散効果は非配向方向よりも格段に優れていることがわかった。

【0006】

特許CN101939804Aでは、粒界拡散異方性の特徴を無視して、磁化方向に垂直な非配向方向の粒界拡散深さ及びコアシェル構造の形成が不良であり、ほとんどの材料に対して実用的効果がない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑み、磁化方向に垂直な方向にHR粒界拡散を行うことにより得られ、加工が容易で、変形要因がなくなり、寸法が正確に制御でき、材料の歩留まりが大幅に向上したHR粒界拡散処理されたR-Fe-B系焼結磁石を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的を達成するために、本発明は次の技術的手段を採用する。

【0009】

R-Fe-B系焼結磁石であって、R-Fe-B系焼結成形体がHR粒界拡散処理されて得られたものであり、前記R-Fe-B系焼結成形体が $R_2Fe_{14}B$ 型主相を含有するとともに、

28wt%～33wt%のR(前記RはNdを含む少なくとも1種の希土類元素である)と、

0.83wt%～0.96wt%のBと、

0.3wt%～1.2wt%のM(前記MはAl、Cu、Ga、Bi、Sn、Pb、Inから選ばれる少なくとも1種である)と、

65.2wt%～70.5wt%のFe、又はFe及びCo(具体的には、Feの含有量は65.2wt%～70.5wt%となってもよいし、FeとCoとの2種の元素が互いに置換しかつそれらの含有量の合計は65.2wt%～70.5wt%となってもよい)と、を少なくとも含み、

前記HRがDy、Tb、Ho、Er、Tm、Y、Yb、Lu、Gdから選ばれる少なくとも1種であり、

前記R-Fe-B系焼結成形体は、磁化方向及び複数の表面を有し、磁化方向に垂直な表面を配向面とし、配向面を除く表面を非配向面とし、前記R-Fe-B系焼結成形体の少なくとも1つの非配向面にHRを含む拡散源を付与し、HRを前記R-Fe-B系焼結成形体に沿って磁化方向に垂直に粒界拡散させ、前記拡散源が付与された非配向面を拡散面とし、

前記拡散方向に沿って、拡散面からの距離が近い点ほどHR含有量が高く、拡散面からの距離が500 μ m以内の任意の2点におけるHR含有量の比は0.1～1.0である。ここで任意の2点におけるHR含有量の比を計算する際に、2点のうち該拡散面から最も距離が小さい点のHR含有量を比の分母とする。

【0010】

上記態様において、さらに、前記拡散方向に沿って、拡散面からの距離が500 μ m以内の任意の2点におけるHR含有量の比は0.2～1.0である。

【0011】

10

20

30

40

50

上記態様において、さらに、磁化方向に沿って、任意の2点におけるHR含有量の比は0.7~1.0であり、好ましくは、比は1.0又は1.0に近い。

【0012】

上記態様において、さらに、前記焼結成形体は0.05wt%~2.5wt%のTをさらに含み、前記TはZn、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sb、Hf、Ta、W、O、C、N、S、F、Pから選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0013】

上記態様において、さらに、前記MがGa、Al、Cuから選ばれる少なくとも1種であり、前記Ga、Al、Cuの含有量の合計が0.3wt%~0.8wt%である。

10

【0014】

上記態様において、さらに、前記HR粒界拡散の拡散源が、HR金属、酸化HR、HRフッ化水素酸、フッ化HR、水素化HR、酸フッ化HR、HR-M合金の少なくとも1種である。

【0015】

上記態様において、さらに、前記拡散源は、HR-M合金であり、ここで、Mの含有量が2wt%以上30wt%以下であり、前記HR含有量が70wt%以上98wt%以下である。ここで、Mが同様にAl、Cu、Ga、Bi、Sn、Pb、Inから選ばれる少なくとも1種である。

【0016】

上記態様において、さらに、前記R-Fe-B系焼結成形体は角型成形体である。

20

【0017】

本発明は、R-Fe-B系焼結磁石のHR粒界拡散処理方法をさらに開示し、前記R-Fe-B系焼結成形体が、磁化方向及び複数の表面を含み、磁化方向に垂直な表面を配向面とし、配向面を除く表面を非配向面とし、前記R-Fe-B系焼結成形体の少なくとも1つの非配向面にHRを含む拡散源を付与し、HRを前記R-Fe-B系焼結成形体に沿って磁化方向に垂直に粒界拡散させ、その後熱処理する。

【0018】

上記態様において、さらに、前記R-Fe-B系焼結成形体は角型成形体であり、前記R-Fe-B系焼結成形体の4つの非配向面にHRを含む拡散源を付与する。

30

【0019】

上記態様において、さらに、前記R-Fe-B系焼結成形体の製造は、前記R-Fe-B系焼結成形体の原料成分を熔融して急冷合金を得る工程と、前記急冷合金を水素粉砕し微粉砕して微粉末を得る工程と、前記微粉を磁場成形法により焼結させて前記R-Fe-B系焼結成形体を得る工程であって、前記R-Fe-B系焼結成形体が角型磁石であり、前記R-Fe-B系焼結成形体の4つの配向面にHRを含む拡散源を付与する工程とを少なくとも含む。

【0020】

本発明で言及されるwt%は、重量%である。

【0021】

本発明で開示された数値範囲は、この範囲の全ての点の値を含む。

40

【図面の簡単な説明】

【0022】

以下、本発明の実施例又は従来技術における技術的手段をより明確に説明するために、実施例又は従来技術の説明において必要となる図面を簡単に説明する。以下の説明における図面は、本発明の実施例に過ぎず、当業者であれば、創造的努力なしに、提供された図面から他の図面を導き出すこともできることは明らかである。

【図1】図1は角型成形体の磁化方向に垂直な表面の平面模式図であり、矢印が拡散方向を示すものである。

【図2】図2はR-Fe-B系焼結磁石の平面模式図である。

50

【図3】図3はR - F e - B系焼結磁石の他の平面模式図である。

【図4】図4は拡散面の平面模式図である。

【図5】図5は磁化方向に垂直に拡散させた焼結磁石の表面の近くのHR (T b) 元素の分布を対比して示す模式図である。図5 (a) は従来の焼結磁石であり、図5 (b) は本発明の実施例1の焼結磁石である。

【図6】図6は本発明の実施例1 . 1の焼結磁石のHR分布のE P M A評価結果である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の上記目的、特徴及び利点をより明確、明瞭にするために、以下、本発明を具体的な実施形態を参照してさらに詳細に説明するが、本発明の保護範囲は以下の実施例に限定されるものではなく、以下の実施例において具体的な条件を明記していない実験方法は、通常の条件に従うものである。

10

【0024】

ここで言及される拡散方向とは、R - F e - B系焼結磁石の1つの表面に拡散源を塗布、蒸着等により付着させる場合に、該表面に垂直で焼結中心に向かう方向を拡散方向とする。図1に示すように、前記R - F e - B系焼結成形体は角型成形体であり、前記R - F e - B系焼結成形体の4つの非配向面にHRを含む拡散源を付与し、矢印で示される方向が拡散方向である。

【0025】

本明細書に言及される磁気特性の評価工程、成分測定、保磁力の温度係数の測定の定義は以下の通りである。

20

磁気特性の評価工程：焼結磁石は、中国計量院のN I M - 2 0 0 C測定システムを用いて磁気特性の検出を行った。

成分測定：各成分は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (I C P - O E S) を用いて測定した。

酸素含有量は、ガス融解 - 赤外線吸収法によるガス分析装置を用いて測定した。

保磁力の温度係数 (2 0 ~ 6 0) : = H / T × 1 0 0 % 単位 : % / 。

F E - E P M A (電界放出型電子プローブマイクロアナライザ) による検出限界は1 0 0 p p m程度であり、F E - E P M A装置の最高分解能が3 n mに達した。

焼結磁石における「点」のHR含有量の測定：F E - E P M Aを用いて、「点」が存在する表面又は切断面の特定領域に作用して、領域内のHR含有量である、「点」のHR含有量を分析測定した。「点」が存在する表面又は切断面は、拡散方向に垂直な平面又は切断面であり、特定領域とは、長さが5 0 μ mの正方形領域であって、「点」が当該正方形領域の中点である。

30

測定点の選択は、焼結成形体が直方体をなし、6つの表面を有し、図2に示すように、A 3、A 4が磁化方向に垂直な配向面、A 1、A 2が磁化方向に平行な非配向面である。表面A 1に拡散源が塗布され、A 3に平行な方向に沿ってHRを拡散させるように熱処理される。点aは面A 1の任意の1点であり、点dは面A 1からの距離が5 0 0 μ mの点であって、点aと、点dとを結ぶ線が拡散方向と平行であり、点aと点dとを結ぶ線の1 / 3、2 / 3の位置を点b、点cとする。図3は拡散面に平行な面であり、点eは拡散面A 1からの距離が1 0 0 μ mであって磁化方向の中間位置にあり、磁化方向において、点gは配向面A 3からの距離が1 0 0 μ mであり、点fは点eと点gとの間の中点に位置する。図4に示すように、図中網掛部分は長さが5 0 μ mの正方形であり、正方形の中点が点aであり、正方形領域内のHR含有量をHR_aとして測定した。

40

【0026】

R - F e - B系焼結磁石であって、R - F e - B系焼結成形体がHR粒界拡散処理されて得られたものであり、前記R - F e - B系焼結成形体がR₂F e₁₄B型主相を含有するとともに、

2 8 w t % ~ 3 3 w t % の R (前記 R は N d を含む少なくとも1種の希土類元素であり、具体的には、2 8 w t %、2 9 w t %、3 0 w t %、3 1 w t %、3 2 w t % 又は 3 3

50

w t %であってもよい)と、

0.83 w t % ~ 0.96 w t %のB (具体的には、0.83 w t %、0.88 w t %、0.90 w t %、0.92 w t %、0.94 w t %又は0.96 w t %であってもよい)と、

0.3 w t % ~ 1.2 w t %のM (具体的には、0.3 w t %、0.5 w t %、0.7 w t %、0.8 w t %、0.9 w t %、1.0 w t %、又は1.2 w t %であってもよく、前記MはAl、Cu、Ga、Bi、Sn、Pb、Inから選ばれる少なくとも1種である)と、

65.2 w t % ~ 70.5 w t %のFe、又はFe及びCo (具体的には、Feの含有量は65.2 w t % ~ 70.5 w t %となっていてよいし、FeとCoとの2種の元素が互いに置換しあつそれらの含有量の合計は65.2 w t % ~ 70.5 w t %となっていてよい)と、を少なくとも含み、

前記HRがDy、Tb、Ho、Er、Tm、Y、Yb、Lu、Gdから選ばれる少なくとも1種であり、

前記R - Fe - B系焼結成形体は、磁化方向及び複数の表面を有し、磁化方向に垂直な表面を配向面とし、配向面を除く表面を非配向面とし、前記R - Fe - B系焼結成形体の少なくとも1つの非配向面にHRを含む拡散源を付与し、HRを前記R - Fe - B系焼結成形体に沿って磁化方向に垂直に粒界拡散させ、前記拡散源が付与された非配向面を拡散面とし、

前記拡散方向に沿って、拡散面からの距離が近い点ほどHR含有量が高く、拡散面からの距離が500 μm以内の任意の2点におけるHR含有量の比は0.1 ~ 1.0であり、具体的には、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9又は1.0であってもよく、両者の距離がほぼ重なる場合に、比は1.0である。ここで任意の2点におけるHR含有量の比を計算する際に、2点のうち該拡散面から最も距離が小さい点のHR含有量を比の分母とする。任意の2点は、2点を結ぶ線が拡散方向と平行であることを要求する。

【0027】

上記態様において、さらに、磁化方向に沿って、任意の2点におけるHR含有量の比は0.7 ~ 1.0であり、比は1.0又は1.0に近い。これは、磁石内部で磁化方向及び垂直磁化方向に沿う拡散競争が存在し、HR含有量が小さな揺らぎ分布を示すためである。

【0028】

上記態様において、さらに、前記焼結磁石は0.05 w t % ~ 2.5 w t %のTをさらに含み、前記TはZn、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sb、Hf、Ta、W、O、C、N、S、F、Pから選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0029】

上記態様において、さらに、前記HR粒界拡散の拡散源が、HR金属、酸化HR、HRフッ化水素酸、フッ化HR、水素化HR、酸フッ化HR、HR - M合金の少なくとも1種であり、上記拡散源は、粉末状であってもよいし、ターゲット材として製造されて、蒸着方式により成形体の表面に蒸着させてもよいし、他の形態であってもよい。

【0030】

上記態様において、さらに、前記拡散源は、HR - M合金であり、ここで、Mの含有量が2 w t %以上30 w t %以下であり、前記HR含有量が70 w t %以上98 w t %以下である。

【0031】

上記態様において、さらに、前記R - Fe - B系焼結成形体は角型成形体である。

【0032】

本発明は、R - Fe - B系焼結磁石のHR粒界拡散処理方法をさらに開示し、前記R - Fe - B系焼結磁石が、磁化方向に垂直な配向面と、配向面を除く表面である非配向面とを含み、前記R - Fe - B系焼結磁石の少なくとも1つの非配向面にHRを含む拡散源を

10

20

30

40

50

付与し、HRを前記R - Fe - B系焼結磁石における磁化方向に垂直方向に沿って粒界拡散させ、その後熱処理する。

【0033】

上記態様において、さらに、前記R - Fe - B系焼結成形体は角型成形体であり、前記R - Fe - B系焼結成形体の4つの非配向面にHRを含む拡散源を付与する。

【0034】

上記態様において、さらに、前記R - Fe - B系焼結磁石の製造は、前記R - Fe - B系焼結成形体の原料成分を溶融して急冷合金を得る工程と、前記急冷合金を水素粉碎し微粉碎して微粉末を得る工程と、前記微粉を磁場成形法により焼結させて前記R - Fe - B系焼結成形体を得る工程とを少なくとも含む。

10

【0035】

本発明において、製造方法における溶解過程については特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、配合した原料をアルミナ製の坩堝に入れ、高周波真空誘導溶解炉で 10^{-2} Pa ~ 10^{-3} Paの真空中で1500以下の温度で真空溶解する。

【0036】

製造方法における鑄造過程については特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、真空溶解後の溶解炉にArガスを導入してガス圧を3万~5万Paとした後、単ロール急冷法を用いて鑄造し、 10^2 /秒 ~ 10^4 /秒の冷却速度で急冷合金を得、急冷合金を500 ~ 600で60分~120分間保温熱処理し、その後室温まで冷却する。

20

【0037】

製造方法における水素粉碎過程については特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、急冷合金を入れた水素粉碎炉を室温で真空引きし、次いで、水素粉碎炉内に純度が99.5%の水素ガスを圧力が0.08MPa ~ 0.1MPaになるまで導入し、十分に水素を吸蔵させた後、真空引きしながら昇温し、500 ~ 650の温度で真空引きし、その後冷却し、水素粉碎後の粉末を取り出す。

【0038】

製造方法における微粉碎過程については特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、酸化性ガス含有量が100ppm以下の窒素ガス雰囲気下に、水素粉碎後の粉末を、粉碎室の圧力が0.38MPa ~ 0.42MPaの圧力で100min ~ 200minジェットミル粉碎して微粉末を得るとともに、必要に応じて分級機を用いて微粉末を分級する。酸化性ガスとは、酸素又は水分を意味する。

30

【0039】

製造方法における磁場成形過程については特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、粉碎した微粉末に有機添加剤を添加し、直角配向型の磁場成形機を用いて、1.8Tの配向磁場において、 0.4 ton/cm^2 の成形圧力で、上記カプリル酸メチルを添加した粉末を、一辺が50mmの立方体に一次成形し、一次成形後に0.2Tの磁場で減磁する。一次成形後の成形体が空気に触れないように密閉し、二次成形機（静水圧プレス成形機）を用いて 1.4 ton/cm^2 の圧力で二次成形を行った。

40

【0040】

製造方法における焼結過程については特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、各成形体を焼結炉に搬送して焼結し、焼結は 10^{-3} Paの真空下で、200 ~ 300及び500 ~ 800の温度でそれぞれ2時間保持した後、920 ~ 1050の温度で2時間焼結し、その後Arガスを導入してガス圧を0.1MPaにした後、室温まで冷却する。

【0041】

製造方法における熱処理過程については特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、460 ~ 600の温度で1~2時間熱処

50

理した後、室温まで冷却して取り出す。

【0042】

製造方法における拡散源を付与する方法についても特に限定されるものではなく、当業者の目的に応じて適宜選択することができる。例えば、蒸着方式を採用するか、又は粉末と有機溶媒とを混合して得られたスラリーを、表面に塗布する方式などを採用する。

【0043】

なお、粒界拡散は一般に700 ~ 1050 の温度で行われるが、この温度範囲は当業界の常套的な選択であるため、実施例では、上記温度範囲については試験検証を行っていない。

【実施例1】

【0044】

原料配合工程：純度が99.5%のNd、工業用Fe-B、工業用純Fe、純度が99.9%のCo、Zr、純度が99.5%のAl、Cu、Ga、Tiを準備し、重量%で配合した。

溶解工程：配合した原料をアルミナ製の坩堝に入れ、高周波真空誘導溶解炉で 10^{-2} Paの真空中で1500 の温度で真空溶解する。

鑄造工程：真空溶解後の溶解炉にArガスを導入してガス圧を5万Paとした後、単ロール急冷法を用いて鑄造し、 10^2 /秒の冷却速度で急冷合金を得、急冷合金を600 で60分間保温熱処理し、その後室温まで冷却する。

水素粉碎工程：急冷合金を入れた水素粉碎炉を室温で真空引きし、次いで、水素粉碎炉内に純度が99.5%の水素ガスを圧力が0.1MPaになるまで導入し、2時間放置した後、真空引きしながら昇温し、500 の温度で真空引きし、その後冷却し、水素粉碎後の粉末を取り出す。

微粉碎工程：酸化性ガス含有量が100ppm以下の窒素ガス雰囲気下に、水素粉碎後の粉末を、粉碎室の圧力が0.4MPaの圧力で2時間ジェットミル粉碎して微粉末を得る。酸化性ガスとは、酸素又は水分を意味する。

分級機を用いて、微粉碎後の微粉末の一部（微粉末の全重量の30%を占める）を分級し、粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の粉粒体を除去し、分級した微粉末と、残りの分級していない微粉末とを混合した。混合後の微粉末は、粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の粉末体積が全体の粉末体積の10%以下に減少した。

ジェットミル粉碎後の粉末に、混合後の粉末重量に対して0.2%となるようにカプリル酸メチルを添加し、V型ブレンダーで十分混合した。

磁場成形工程：直角配向型の磁場成形機を用いて、1.8Tの配向磁場において、 $0.4\text{ton}/\text{cm}^2$ の成形圧力で、上記カプリル酸メチルを添加した粉末を、一辺が50mmの立方体に一次成形し、一次成形後に0.2Tの磁場で減磁する。

一次成形後の成形体が空気に触れないように密閉し、二次成形機（静水圧プレス成形機）を用いて $1.4\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で二次成形を行った。

焼結工程：各成形体を焼結炉に搬送して焼結し、焼結は 10^{-3} Paの真空下で、200 及び800 の温度でそれぞれ2時間保持した後、1030 の温度で2時間焼結し、その後Arガスを導入してガス圧を0.1MPaにした後、室温まで冷却して焼結成形体を得る。

加工工程：焼結成形体を内周刃切断又はワイヤカット放電加工により加工し、デバイスの寸法が $18\text{mm} \times 39\text{mm} \times 50\text{mm}$ の直方体（50mmは磁化方向の長さである）になるように加工した。

粒界拡散処理：加工後の焼結成形体の4つの非配向面にTb水素化物の拡散源粉末を塗布し、真空雰囲気中で850 の温度で10h保持し、加工後の焼結成形体に沿って磁化方向に垂直にTbを粒界拡散させる。

熱処理工程：粒界拡散後の焼結成形体を高純度Arガス中で、500 の温度で1時間熱処理した後、室温まで冷却してから取り出し、Tb粒界拡散処理されたR-Fe-B系焼結磁石を得る。

10

20

30

40

50

後処理工程：拡散処理された R - F e - B 系焼結磁石を磁化方向に沿って複数の直方体に切断し、加工した最終製品寸法が 1 8 m m × 3 9 m m × 1 . 8 m m (1 . 8 m m は磁化方向の長さである) である。

【 0 0 4 5 】

表 1 における実施例 1 . 1 ~ 1 . 1 6 及び比較例 1 . 1 ~ 1 . 7 は、いずれも実施例 1 の方法で焼結成形体を製造し、これらの後続の粒界拡散処理、熱処理工程、拡散源の使用量が一致し、使用する原料成分の相違のみが異なるため、得られた焼結成形体の成分が異なり、得られた焼結磁石について、磁気特性の検出を直接行い、その磁気特性を評価する。各実施例及び各比較例の焼結成形体の成分を表 1 に示し、各実施例及び各比較例の焼結磁石の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 実施例 1. 1 ~ 1. 16 及び比較例 1. 1 ~ 1. 7 の焼結成形体の成分 (w t %)

番号	N d	B	A l	G a	C u	T i	C o	Z r	O	F e
比較例 1. 1	30. 5	1. 00	0. 08	0. 3	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 1	30. 5	0. 96	0. 08	0. 3	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 2	30. 5	0. 92	0. 08	0. 3	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 3	30. 5	0. 88	0. 08	0. 3	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 4	30. 5	0. 83	0. 08	0. 3	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
比較例 1. 2	30. 5	0. 8	0. 08	0. 3	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
比較例 1. 3	30. 5	0. 92	0. 08	0. 08	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 5	30. 5	0. 92	0. 08	0. 1	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 6	30. 5	0. 92	0. 08	0. 35	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 7	30. 5	0. 92	0. 08	0. 4	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 8	30. 5	0. 92	0. 08	0. 45	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 9	30. 5	0. 92	0. 08	1. 0	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
比較例 1. 4	30. 5	0. 92	0. 08	1. 3	0. 12	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
比較例 1. 5	30. 5	0. 92	0. 08	0. 1	0. 1	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
比較例 1. 6	30. 5	0. 92	0. 1	0. 08	0. 1	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 9	30. 5	0. 92	0. 08	0. 1	0. 2	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 10	30. 5	0. 92	0. 08	0. 2	0. 1	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 11	30. 5	0. 92	0. 2	0. 1	0. 08	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 12	30. 5	0. 92	0. 08	0. 2	0. 2	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 13	30. 5	0. 92	0. 08	0. 3	0. 3	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 14	30. 5	0. 92	0. 3	0	0	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 15	30. 5	0. 92	0	0. 3	0	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
実施例 1. 16	30. 5	0. 92	0. 3	0. 3	0. 2	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量
比較例 1. 7	30. 5	0. 92	0. 1	0. 1	0. 08	0. 1	0. 8	0. 1	0. 1	残量

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 実施例 1. 1 ~ 1. 16 及び比較例 1. 1 ~ 1. 7 の焼結磁石の特性評価

番号	HR _a (wt%)	HR _b (wt%)	HR _c (wt%)	HR _d (wt%)	HR _d / HR _a	HR _e (wt%)	HR _f (wt%)	HR _g (wt%)	120℃開放熱 減磁率(%)
比較例 1. 1	12.5	0.43	0.31	0.26	0.021	0.47	0.59	0.31	15
実施例 1. 1	8.58	4.97	2.25	0.86	0.100	4.65	4.73	5.01	2.7
実施例 1. 2	8.24	6.89	3.79	1.05	0.127	5.87	5.92	5.49	1.1
実施例 1. 3	8.45	6.91	4.05	1.23	0.145	6.33	5.97	6.09	1.5
実施例 1. 4	8.33	5.93	3.95	1.17	0.140	5.65	5.37	5.89	1.7
比較例 1. 2	9.33	5.95	2.09	1.12	0.120	5.77	5.69	5.95	12.9
比較例 1. 3	17.5	0.47	0.33	0.27	0.015	0.35	0.69	0.73	23
実施例 1. 4	8.33	5.93	3.95	1.17	0.140	5.88	5.67	5.97	1.7
実施例 1. 5	8.36	4.87	2.34	0.97	0.116	5.38	5.49	5.54	1.3
実施例 1. 6	8.22	6.01	4.33	1.56	0.189	5.96	6.03	6.14	2.1
実施例 1. 7	8.29	5.97	4.59	2.01	0.242	5.39	5.63	5.78	1.9
実施例 1. 8	8.33	6.05	4.77	2.31	0.277	4.97	5.09	5.13	2.3
実施例 1. 9	8.45	5.33	3.65	1.48	0.175	5.45	5.67	5.39	3.1
比較例 1. 4	8.54	5.99	4.29	1.38	0.162	5.87	5.79	5.65	11
比較例 1. 5	16.2	0.85	0.37	0.22	0.014	0.97	0.33	0.85	13
比較例 1. 6	19.1	0.79	0.42	0.37	0.019	0.69	0.57	0.31	17
実施例 1. 10	8.98	5.99	3.49	1.57	0.175	5.46	5.31	5.72	2.4
実施例 1. 11	8.93	5.94	3.77	1.65	0.185	5.83	5.61	5.79	2.1
実施例 1. 12	9.44	6.98	4.79	2.39	0.253	6.43	6.29	6.15	1.6
実施例 1. 13	8.38	6.95	4.67	2.45	0.292	4.19	4.27	4.23	1.9
実施例 1. 14	8.89	5.25	3.17	1.32	0.148	5.12	4.98	5.37	2.6
実施例 1. 15	9.32	5.33	3.48	1.42	0.152	5.29	5.35	5.61	2.9
実施例 1. 16	8.63	6.79	5.05	2.79	0.323	6.22	5.98	6.31	1.7
比較例 1. 7	15.3	1.44	0.78	0.33	0.022	1.13	0.71	1.58	17

【0047】

表 1 ~ 2 から明らかなように、比較例 1. 1 は実施例 1. 1 ~ 1. 4 に比べると、比較例 1. 1 の B 元素の含有量が 0.96 wt% 超のため、十分な準安定相を形成することができず、HR の垂直磁化方向への拡散を抑制することで、磁石特性が著しく低下し、耐熱減磁性が著しく不十分となる一方、比較例 1. 2 は実施例 1. 1 ~ 1. 4 に比べて、B 元素の含有量が低いが、HR の拡散効果が向上されるものの、2 ~ 17 軟磁性相の析出現象が存在するため耐熱減磁性が低下する。したがって、HR の垂直磁化方向への拡散を向上させるとともに、耐熱減磁性を向上させるためには、B 元素の含有量を適正範囲に制御する必要がある。

【0048】

比較例 1. 3、1. 5、1. 6、1. 7 では、Al、Ga、Cu の 3 元素の合計である M の含有量が 0.3 wt% 未満であり、M 含有量が少なすぎるため、従来の粒界希土類リッチ相が HR の非配向面への拡散を促進することができない。比較例 1. 4 では、Al、Ga、Cu の 3 元素の合計である M の含有量が 1.2 wt% 超であり、過剰量の M が 2 - 14 - 1 主相中に侵入して、磁石特性の劣化を招く。したがって、M 元素の含有量を 0.3 wt% ~ 1.2 wt% にすることにより、非配向面への拡散効果を高めるとともに、焼

結磁石の耐熱減磁性を大幅に向上させることができる。

【実施例 2】

【0049】

原料配合工程：純度が 99.5% の Nd、工業用 Fe - B、工業用純 Fe、純度が 99.9% の Co、Zr、純度が 99.5% の Al、Cu、Ga、Ti を準備し、重量% で配合した。

溶解工程：配合した原料をアルミナ製の坩堝に入れ、高周波真空誘導溶解炉で 10^{-3} Pa の真空中で 1450 の温度で真空溶解する。

鑄造工程：真空溶解後の溶解炉に Ar ガスを導入してガス圧を 3 万 Pa とした後、単口急冷法を用いて鑄造し、 10^4 / 秒の冷却速度で急冷合金を得、急冷合金を 500

10

で 120 分間保温熱処理し、その後室温まで冷却する。
水素粉碎工程：急冷合金を入れた水素粉碎炉を室温で真空引きし、次いで、水素粉碎炉内に純度が 99.5% の水素ガスを圧力が 0.08 MPa になるまで導入し、2 時間放置した後、真空引きしながら昇温し、650 の温度で真空引きし、その後冷却し、水素粉碎後の粉末を取り出す。

微粉碎工程：酸化性ガス含有量が 100 ppm 以下の窒素ガス雰囲気下に、水素粉碎後の粉末を、粉碎室の圧力が 0.42 MPa の圧力で 100 分間ジェットミル粉碎して微粉末を得る。

ジェットミル粉碎後の粉末に、混合後の粉末重量に対して 0.2% となるようにステアリン酸亜鉛を添加し、V 型ブレンダーで十分混合した。

20

磁場成形工程：直角配向型の磁場成形機を用いて、1.8 T の配向磁場において、0.4 ton/cm² の成形圧力で、上記ステアリン酸亜鉛を添加した粉末を、一辺が 50 mm の立方体に一次成形し、一次成形後に 0.2 T の磁場で減磁する。

一次成形後の成形体が空気に触れないように密閉し、二次成形機（静水圧プレス成形機）を用いて 1.4 ton/cm² の圧力で二次成形を行った。

焼結工程：各成形体を焼結炉に搬送して焼結し、焼結は 10^{-3} Pa の真空中で、300 及び 600 の温度でそれぞれ 2 時間保持した後、920 の温度で 2 時間焼結し、その後 Ar ガスを導入してガス圧を 0.1 MPa にした後、室温まで冷却して焼結成形体を得る。

加工工程：焼結成形体を内周刃切断又はワイヤカット放電加工により加工し、デバイスの寸法が 18 mm × 39 mm × 50 mm の直方体（50 mm は配向方向の厚さである）になるように加工した。

30

粒界拡散処理：加工後の焼結成形体の 4 つの非配向面に Tb を含む拡散源を付与し、真空雰囲気又は Ar ガス雰囲気中で 880 の温度で 8 h 保持し、加工後の焼結成形体に沿って磁化方向に垂直に Tb を粒界拡散させる。拡散源の付与方法：Tb を含む拡散源が合金ターゲットであり、非配向面に Tb を含む薄膜を物理気相成長法により堆積形成した。

熱処理工程：粒界拡散後の焼結成形体を高純度 Ar ガス中で、600 の温度で 1 時間熱処理した後、室温まで冷却してから取り出し、Tb 粒界拡散処理された R - Fe - B 系焼結磁石を得る。

後処理工程：拡散処理された R - Fe - B 系焼結磁石を磁化方向に沿って複数の直方体に切断し、加工した最終製品寸法が 18 mm × 39 mm × 1.8 mm（1.8 mm は配向方向の厚さである）である。

40

【0050】

表 3 における各実施例は、粒界拡散を行う際に、使用する拡散源が異なるが、各拡散源における Tb 元素の合計含有量が同じである以外に、実施例 2 の方法を用いて焼結成形体を製造して成分がいずれも同じである。実施例 2.4 では、M の含有量は 25 wt% であり、HR の含有量は 75 wt% である。各実施例の焼結成形体の成分を表 3 に示し、実施例 2.1 ~ 2.4 の焼結磁石の評価結果を表 4 に示す。

【表 3】

表 3 実施例 2. 1 ~ 2. 4 の焼結成形体の成分 (w t %)

元素	Nd	B	Al	Ga	Cu	Ti	Co	Zr	Fe
焼結磁石	30.5	0.92	0.08	0.2	0.12	0.1	0.8	0.1	残量

【表 4】

表 4 実施例 2. 1 ~ 2. 4 の焼結磁石の特性評価

番号	拡散源	HR _a (wt%)	HR _b (wt%)	HR _c (wt%)	HR _d (wt%)	HR _d /HR _a	120℃開放熱減磁率 (%)
実施例 2.1	Tb 金属	18.5	10.61	6.53	4.37	0.236	3.9
実施例 2.2	Tb 酸化物	23.7	15.87	10.57	6.41	0.270	3.6
実施例 2.3	Tb フッ化物	14.2	9.71	7.49	3.33	0.235	3.9
実施例 2.4	Tb-Al 合金	9.33	7.05	5.79	3.29	0.353	2.2

【0051】

実施例 2. 4 の焼結磁石では、HR の焼結磁石における磁化方向に垂直な拡散効果が著しく増加され、磁石の耐熱減磁性が大幅に向上されることが観察された。これは、HR - M 合金中の M 元素が、HR 元素の磁石表面から内部に向かって磁化方向に垂直に拡散させるのを有効に補助し、重希土類粒界拡散異方性の問題を有効に解決するためである。

【実施例 3】

【0052】

本実施例における焼結成形体の製造方法は実施例 2. 4 と同様であり、即ち粒界拡散を行う際に HR - M 合金を拡散源として用いた。以下の各実施例間の相違点は、HR - M 合における HR 含有量及び M 含有量が異なって、一方の非配向面 A 1 のみに拡散源を付与することにあるが、各拡散における Tb 元素の合計含有量が同じである。各実施例の拡散源の成分を表 5 に示し、実施例 3. 1 ~ 3. 6 の焼結磁石の評価結果を表 6 に示す。

【表 5】

表 5 実施例 3. 1 ~ 3. 6 の拡散源の成分 (w t %)

番号	Tb	Al	Cu	Ga
実施例 3.1	98.5	0.5	0.5	0.5
実施例 3.2	95	5	0	0
実施例 3.3	95	0	5	0
実施例 3.4	95	0	0	5
実施例 3.5	70	10	10	10
実施例 3.6	50	20	15	15

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6 実施例 3. 1 ~ 3. 6 の焼結磁石の特性評価

番号	HR _a (wt%)	HR _b (wt%)	HR _c (wt%)	HR _d (wt%)	HR _d /HR _a	120℃開放熱減磁率 (%)
実施例 3. 1	19. 6	12. 31	8. 98	4. 57	0. 233	3. 5
実施例 3. 2	9. 37	6. 35	4. 79	2. 97	0. 317	2. 8
実施例 3. 3	8. 97	5. 87	4. 33	2. 83	0. 315	2. 3
実施例 3. 4	8. 33	5. 12	3. 77	2. 56	0. 307	1. 9
実施例 3. 5	9. 12	6. 55	4. 87	3. 32	0. 364	1. 7
実施例 3. 6	6. 33	3. 76	1. 55	1. 33	0. 210	9. 7

【 0 0 5 3 】

実施例 2 から、M は H R 元素の磁化方向に垂直な方向に沿って表面から内部への拡散を有効に補助することが分かった。表 5 及び表 6 に合わせてみると、実施例 3 . 1 の拡散源に少量の M 元素のみが増加したことがわかり、したがって、実施例 2 . 1 に比べて、焼結磁石内の H R の磁化方向に垂直な拡散効果が僅かに向上され、実施例 3 . 2 ~ 3 . 5 では、M の含有量が適切であり、T b 内の磁化方向に垂直な拡散効果の向上がより顕著であるが、実施例 3 . 6 では、M 含有量が多すぎて H R 濃度が大きく希釈され、主相結晶粒の内部に M 元素が多量に取り込まれて、主相結晶粒の固有磁気特性が低下し、耐熱減磁性も低下した。

【 0 0 5 4 】

上記実施例は、本発明に係る技術的手段を説明するためのものであって、本発明を制限するものではなく、本発明の技術的思想に基づいて、上記実施例に簡単な変更、均等な変更、修正を加えたものであれば、本発明の技術的手段の範囲内に含まれる。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

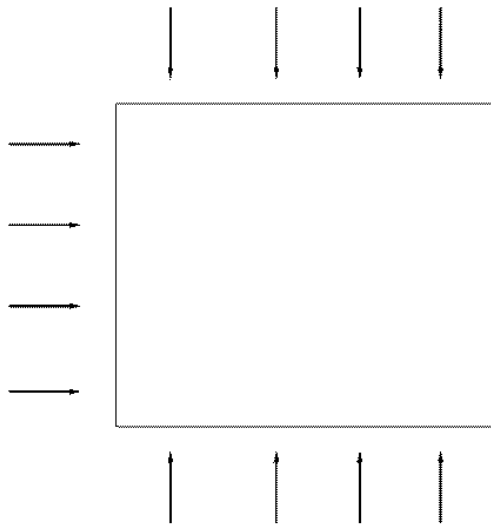


Fig. 1

【図 2】

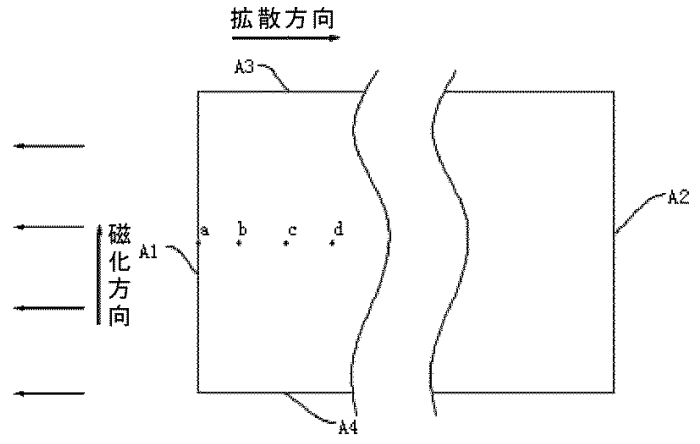


Fig. 2

【図 3】

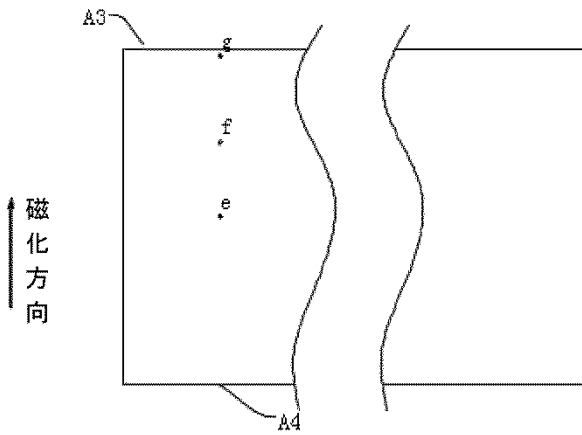


Fig. 3

【図 4】

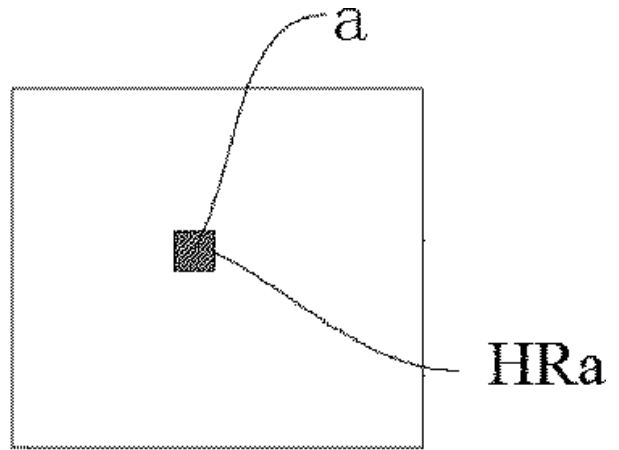


Fig. 4

10

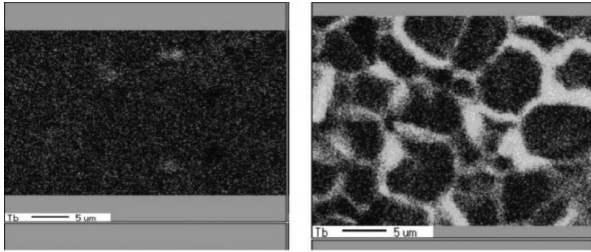
20

30

40

50

【図 5】

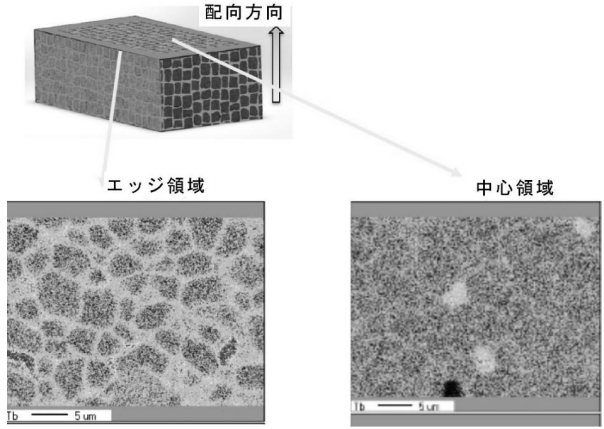


(a)

(b)

Fig. 5

【図 6】



10

Fig. 6

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 F 41/02 (2006.01)

F I

H 0 1 F 41/02

G

中国(CN)

ーリー ディストリクト, アンリン ロード, ナンバー 1 0 0 5

(72)発明者 ジョン クーシャン

中華人民共和国 3 6 6 3 0 0 フジアン, チャンティン ロンヤン, インダストリアル ニュー デ
ヴェロップト ゾーン

(72)発明者 ウー マオリン

中華人民共和国 3 6 1 0 0 6 フジアン, シアメン, チャイナ, シアメン, フーリー ディストリ
クト, アンリン ロード, ナンバー 1 0 0 5

合議体

審判長 岩間 直純

審判官 高 橋 徳浩

審判官 畑中 博幸

(56)参考文献

特開2009-254092号公報(JP, A)

特開2019-102708号公報(JP, A)

国際公開第2012/099188(WO, A1)

特開2010-135529号公報(JP, A)

特開2008-263179号公報(JP, A)

再公表特許第2011/070827(JP, A1)

特開2015-070142(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 F 1 / 0 5 7

H 0 1 F 4 1 / 0 2