

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-62154

(P2019-62154A)

(43) 公開日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01F 41/02 (2006.01)	H01F 41/02 G	4K017
H01F 1/057 (2006.01)	H01F 1/057 170	4K018
C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/00 303D	5E040
B22F 9/04 (2006.01)	B22F 9/04 C	5E062
B22F 3/00 (2006.01)	B22F 9/04 E	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-187703 (P2017-187703)
 (22) 出願日 平成29年9月28日 (2017.9.28)

(71) 出願人 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二丁目15番17号
 日立金属株式会社磁性材料研究所内
 Fターム(参考) 4K017 AA04 BA08 BB18 CA07 DA04
 EA03

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) 【要約】

【課題】 R-T-B系焼結磁石の磁石特性を向上させる。

【解決手段】 本開示の R-T-B系焼結磁石の製造方法は、R-T-B系焼結磁石素材を準備する工程と、メルトスピニング法によって作製された Pr-Ga合金を準備する工程と、前記 Pr-Ga合金に前記 Pr-Ga合金の融点よりも 270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、前記 Pr-Ga合金の粉末から拡散源を得る工程と、前記 R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記 R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600 超 950 以下の温度で加熱することにより、前記拡散源から Pr及びGaを前記 R-T-B系焼結磁石素材の内部に拡散させる工程と、を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

R : 27.5 ~ 35.0 質量% (R は希土類元素うちの少なくとも一種であり、Nd を必ず含む)、

B : 0.80 ~ 0.99 質量%、

Ga : 0 ~ 0.8 質量%、

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

残部 T (T は Fe 又は Fe と Co) 及び不可避的不純物、

を含有する R - T - B 系焼結磁石素材を準備する工程と、

Pr - Ga 合金を準備する工程と、

前記 Pr - Ga 合金に前記 Pr - Ga 合金の融点よりも 270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、熱処理後の Pr - Ga 合金を粉砕することにより拡散源を得る工程と、

前記 R - T - B 系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記 R - T - B 系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600 超 950 以下の温度で加熱することにより、前記拡散源に含まれる Pr 及び Ga を前記 R - T - B 系焼結磁石素材の表面から内部に拡散する拡散工程と、

を含み、

前記 Pr - Ga 合金は、メルトスピニング法によって作製された合金である、R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 2】

R : 27.5 ~ 35.0 質量% (R は希土類元素うちの少なくとも一種であり、Nd を必ず含む)、

B : 0.80 ~ 0.99 質量%、

Ga : 0 ~ 0.8 質量%、

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

残部 T (T は Fe 又は Fe と Co) 及び不可避的不純物、

を含有する R - T - B 系焼結磁石素材を準備する工程と、

Pr - Ga 合金を粉砕して Pr - Ga 合金の粉末を準備する工程と、

前記 Pr - Ga 合金の粉末に前記 Pr - Ga 合金の粉末の融点よりも 270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、前記 Pr - Ga 合金の粉末から拡散源を得る工程と、

前記 R - T - B 系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記 R - T - B 系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600 超 950 以下の温度で加熱することにより、前記拡散源に含まれる Pr 及び Ga を前記 R - T - B 系焼結磁石素材の表面から内部に拡散する拡散工程と、

を含み、

前記 Pr - Ga 合金は、メルトスピニング法によって作製された合金である、R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 3】

前記 R - T - B 系焼結磁石素材は下記不等式 (1) を満足する、請求項 1 又は 2 に記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

$$[T] / 55.85 > 1.4 [B] / 10.8 \quad (1)$$

([T] は質量%で示す T の含有量であり、[B] は質量%で示す B の含有量である)

【請求項 4】

前記 R - T - B 系焼結磁石素材の Ga 量が 0 ~ 0.5 質量%である請求項 1 から 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 Pr - Ga 合金の Nd 含有量は不可避的不純物含有量以下である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

10

20

30

40

50

【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は希土類元素うちの少なくとも一種であり、Ndを必ず含む。TはFe又はFeとCoであり、Bは硼素である）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）、電気自動車用（EV、HV、PHVなど）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に使用されている。

10

【0003】

R - T - B系焼結磁石は、主として $R_2T_{14}B$ 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いる。主相である $R_2T_{14}B$ 化合物は高い飽和磁化と異方性磁界を持つ強磁性材料であり、R - T - B系焼結磁石の特性の根幹をなしている。

【0004】

高温では、R - T - B系焼結磁石の保磁力 H_c （以下、単に「 H_c 」という場合がある）が低下するため、不可逆熱減磁が起こる。そのため、特に電気自動車用モータに使用されるR - T - B系焼結磁石では、高い H_c を有することが要求されている。

20

【0005】

R - T - B系焼結磁石において、 $R_2T_{14}B$ 化合物中のRに含まれる軽希土類元素RL（例えば、NdやPr）の一部を重希土類元素RH（例えば、DyやTb）で置換すると、 H_c が向上することが知られている。RHの置換量の増加に伴い、 H_c は向上する。

【0006】

しかし、 $R_2T_{14}B$ 化合物中のRLをRHで置換すると、R - T - B系焼結磁石の H_c が向上する一方、残留磁束密度 B_r （以下、単に「 B_r 」という場合がある）が低下する。また、特にDyなどのRHは、資源存在量が少ないうえ、産出地が限定されているなどの理由から、供給が安定しておらず、価格が大きく変動するなどの問題を有している。

30

【0007】

特許文献1には、Dyの含有量を抑制しつつ保磁力の高いR - T - B系希土類焼結磁石が開示されている。この焼結磁石の組成は、一般に用いられてきたR - T - B系合金に比べてB量が相対的に少ない特定の範囲に限定され、かつ、Al、Ga、Cuのうちから選ばれる1種以上の金属元素Mを含有している。その結果、粒界に R_2T_{17} 相が生成され、この R_2T_{17} 相から粒界に形成される遷移金属リッチ相（ $R_6T_{13}M$ ）の体積比率が増加することにより、 H_c が向上する。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2013/008756号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1に開示されているR - T - B系希土類焼結磁石では、Dyの含有量を低減しつつ高い H_c が得られるものの、 B_r が大幅に低下するという問題があった。また、近年、電気自動車用モータ等の用途において更に高い H_c を有するR - T - B系焼結磁石が求められている。

50

【 0 0 1 0 】

本発明の様々な実施形態は、R Hの含有量を低減しつつ、高い B_r と高い H_{c_j} を有するR - T - B系焼結磁石の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本開示のR - T - B系焼結磁石の製造方法は、R : 27.5 ~ 35.0質量% (Rは希土類元素うちの少なくとも一種であり、Ndを必ず含む)、B : 0.80 ~ 0.99質量%、Ga : 0 ~ 0.8質量%、M : 0 ~ 2質量% (MはCu、Al、Nb、Zrの少なくとも一種)、残部T (TはFe又はFeとCo)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、Pr - Ga合金を準備する工程と、前記Pr - Ga合金に前記Pr - Ga合金の融点よりも270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、熱処理後のPr - Ga合金を粉砕することにより拡散源を得る工程と、前記R - T - B系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記R - T - B系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600 超950 以下の温度で加熱することにより、前記拡散源に含まれるPr及びGaを前記R - T - B系焼結磁石素材の表面から内部に拡散する拡散工程と、を含み、前記Pr - Ga合金は、メルトスピニング法によって作製された合金である。

10

【 0 0 1 2 】

本開示によるR - T - B系焼結磁石の製造方法は、もう一つの例示的な実施形態において、R : 27.5 ~ 35.0質量% (Rは希土類元素うちの少なくとも一種であり、Ndを必ず含む)、B : 0.80 ~ 0.99質量%、Ga : 0 ~ 0.8質量%、M : 0 ~ 2質量% (MはCu、Al、Nb、Zrの少なくとも一種)、残部T (TはFe又はFeとCo)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、Pr - Ga合金を粉砕してPr - Ga合金の粉末を準備する工程と、前記Pr - Ga合金の粉末に前記Pr - Ga合金の粉末の融点よりも270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、前記Pr - Ga合金の粉末から拡散源を得る工程と、前記R - T - B系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記R - T - B系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600 超950 以下の温度で加熱することにより、前記拡散源に含まれるPr及びGaを前記R - T - B系焼結磁石素材の表面から内部に拡散する拡散工程と、を含み、前記Pr - Ga合金は、メルトスピニング法によって

20

30

【 0 0 1 3 】

ある実施形態において、前記R - T - B系焼結磁石素材は下記不等式(1)を満足する。

$$[T] / 55.85 > 1.4 [B] / 10.8 \quad (1)$$

([T]は質量%で示すTの含有量であり、[B]は質量%で示すBの含有量である)

【 0 0 1 4 】

ある実施形態において、前記R - T - B系焼結磁石素材のGa量が0 ~ 0.5質量%である。

【 0 0 1 5 】

ある実施形態において、前記Pr - Ga合金のNd含有量は不可避免的不純物含有量以下である。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本開示の実施形態によると、メルトスピニング法によって作製されたPr - Ga合金を熱処理することにより得られた拡散源とR - T - B系焼結磁石素材とを処理容器内に配置し拡散工程を行うことにより、Pr - Ga合金粉末の均一化された組織を持つ粒子からPr及びGaを拡散させる。これにより、高い B_r と H_{c_j} を得ることができる。また、拡散にともなう磁気特性のばらつきを抑制し、磁気特性のばらつきに起因する B_r 及び H_{c_j} の低下を抑制できる。

50

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1A】本開示の実施形態において、用意されたR-T-B系焼結磁石素材の一部を模式的に示す断面図である。

【図1B】本開示の実施形態において、拡散源と接触した状態にあるR-T-B系焼結磁石素材の一部を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書において、希土類元素とは、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、及びランタノイドからなる群から選択された少なくとも1種の元素をいう。ここで、ランタノイドとは、ランタンからルテチウムまでの15の元素の総称である。

10

【0019】

また、本発明において、拡散工程及び拡散工程中のR-T-B系焼結磁石を「R-T-B系焼結磁石素材」と称し、拡散工程後のR-T-B系焼結磁石を単に「R-T-B系焼結磁石」と称する。

【0020】

本開示によるR-T-B系焼結磁石の製造方法の例示的な実施形態は、

1. R-T-B系焼結磁石素材(Rは希土類元素うちの少なくとも一種であり、Ndを必ず含む)を準備する工程と、

2. Pr-Ga合金を準備する工程と、

20

3. 前記Pr-Ga合金に前記Pr-Ga合金の融点よりも270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、熱処理後のPr-Ga合金を粉砕することにより拡散源を得る工程と、

4. 前記R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600 超950 以下の温度で加熱することにより、前記拡散源に含まれるPr及びGaを前記R-T-B系焼結磁石素材の表面から内部に拡散する拡散工程を含む。

【0021】

本発明において、前記Pr-Ga合金は、メルトスピニング法によって作製された合金である。

30

【0022】

また、本開示によるR-T-B系焼結磁石のもう一つの例示的な実施形態は、

1'. R-T-B系焼結磁石素材(Rは希土類元素うちの少なくとも一種であり、Ndを必ず含む)を準備する工程と、

2'. Pr-Ga合金を粉砕してPr-Ga合金の粉末を準備する工程と、

3'. 前記Pr-Ga合金の粉末に前記Pr-Ga合金の粉末の融点よりも270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、前記Pr-Ga合金の粉末から拡散源を得る工程と、

4'. 前記R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600 超950 以下の温度で加熱することにより、前記拡散源に含まれるPr及びGaを前記R-T-B系焼結磁石素材の表面から内部に拡散する拡散工程を含む。

40

【0023】

本開示において、前記合金は、メルトスピニング法によって作製された合金である。

【0024】

上記1~4と上記1'~4'との違いは、Pr-Ga合金に対して熱処理を行い、熱処理後のPr-Ga合金を粉砕することにより拡散源を得る場合(上記1~4)と、Pr-Ga合金を粉砕して得たPr-Ga合金の粉末に対して熱処理を行うことにより拡散源を得る場合(上記1'~4')との違いのみである。そのため、上記1~4について説明し、上記1'~4'の説明は省略する。

50

【0025】

以下、本開示の実施形態を説明する。なお、必要以上に詳細な説明は省略する場合がある。たとえば、既によく知られた事項の詳細説明や実質的に同一の構成に対する重複説明を省略する場合がある。これは、以下の説明が不必要に冗長になるのを避け、当業者の理解を容易にするためである。本発明者らは、当業者が本開示を十分に理解するために添付図面及び以下の説明を提供する。これらによって特許請求の範囲に記載の主題を限定することを意図するものではない。

【0026】

1. R - T - B系焼結磁石素材を準備する工程

Pr及びGaが拡散される対象のR - T - B系焼結磁石素材（Rは希土類元素うちの少なくとも一種であり、Ndを必ず含む）を準備する。

10

【0027】

R - T - B系焼結磁石素材は、

R：27.5～35.0質量%（Rは希土類元素うちの少なくとも一種であり、Ndを必ず含む）、

B：0.80～0.99質量%、

Ga：0～0.8質量%、

M：0～2質量%（MはCu、Al、Nb、Zrの少なくとも一種）、

残部T（TはFe又はFeとCo）及び不可避免的不純物、

20

【0028】

(R)

Rの含有量は27.5～35.0質量%である。Rが27.5質量%未満では焼結過程で液相が十分に生成せず、焼結体を十分に緻密化することが困難になる。一方、Rが35.0質量%を超えても本発明の効果を得ることができるが、焼結体の製造工程中における合金粉末が非常に活性になり、合金粉末の著しい酸化や発火などが生じる可能性があるため、35質量%以下が好ましい。Rは28質量%～33質量%以下であることがより好ましく、29質量%～33質量%以下であることがさらに好ましい。RHの含有量は、R - T - B系焼結磁石素材全体の5質量%以下が好ましい。本発明はRHを使用しなくても高い B_r と高い H_{cJ} を得ることができるため、より高い H_{cJ} を求められる場合でもRHの添加量を削減できる。

30

【0029】

(B)

Bの含有量は、0.80～0.99質量%である。Bの含有量を0.80～0.99質量%含有させたR - T - B系焼結磁石素材に対して、後述するPr - Ga合金を拡散させることにより、高い B_r と高い H_{cJ} を得ることができる。Bの含有量が0.80質量%未満であると B_r が低下する可能性があり、0.99質量%を超えると H_{cJ} が低下する可能性がある。また、Bの一部はCで置換できる。

【0030】

(Ga)

Pr - Ga合金の粉末からGaを拡散する前のR - T - B系焼結磁石素材におけるGaの含有量は、0～0.8質量%である。本発明は、Pr - Ga合金の粉末をR - T - B系焼結磁石素材に拡散させることによりGaを導入するため、R - T - B系焼結磁石素材のGa量は比較的少ない量（又はGaを含有しない）にする。Gaの含有量が0.8質量%を超えると、主相中にGaが含有することで主相の磁化が低下し、高い B_r を得ることができない可能性がある。好ましくはGaの含有量は、0.5質量%以下である。より高い B_r を得ることができる。

40

【0031】

(M)

Mの含有量は、0～2質量%である。MはCu、Al、Nb、Zrの少なくとも一種で

50

あり、0質量%であっても本発明の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。Cu、Alは積極的に添加してもよいし、使用原料や合金粉末の製造過程において不可避免的に導入されるものを活用してもよい。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。Mは好ましくは、Cuを必ず含み、Cuを0.05~0.30質量%含有する。Cuを0.05~0.30質量%含有することにより、よりH_{cj}を向上させることができるからである。

【0032】

(残部T)

残部はT (TはFe又はFeとCo)及び不純物である。ある実施形態において、Tは、不等式(1)を満足する。質量比でTの90%以上がFeであることが好ましい。Feの一部をCoで置換することができる。但し、Coの置換量が、質量比でT全体の10%を超えるとB_rが低下するため好ましくない。さらに、本発明のR-T-B系焼結磁石素材は、ジジム合金(Nd-Pr)、電解鉄、フェロボロンなどの合金中及び製造工程中に通常含有される不可避免的不純物並びに少量の上記以外の元素(上記R、B、Ga、M、T以外の元素)を含有してもよい。例えば、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Si、La、Ce、Sm、Ca、Mg、O(酸素)、N(炭素)、C(窒素)、Mo、Hf、Ta、Wなどをそれぞれ含有してもよい。

【0033】

好ましくは、本開示のR-T-B系焼結磁石素材は不等式(1)を満足する。

$$[T] / 55.85 > 14 [B] / 10.8 \quad (\text{不等式(1)})$$

【0034】

この不等式(1)を満足することにより、Bの含有量が一般的なR-T-B系焼結磁石よりも少なくなる。一般的なR-T-B系焼結磁石は、主相であるR₂T₁₄B相以外にFe相やR₂T₁₇相が生成しないよう[T]/55.85(Feの原子量)が14[B]/10.8(Bの原子量)よりも少ない組成となっている([T]は質量%で示すTの含有量であり、[B]は質量%で示すBの含有量である)。本開示の好ましい実施形態では、R-T-B系焼結磁石素材は、一般的なR-T-B系焼結磁石と異なり、[T]/55.85(Feの原子量)が14[B]/10.8(Bの原子量)よりも多くなるように不等式(1)で規定する。なお、本発明のR-T-B系焼結磁石素材におけるTはFeが主成分であるためFeの原子量を用いた。

【0035】

2. Pr-Ga合金を準備する工程

[Pr-Ga合金]

Pr-Ga合金のPrは、Pr-Ga合金の全体の65~97質量%である。このPrの30質量%以下をNdで置換することができ、Prの20質量%以下をDy及び/又はTbで置換することができる。GaはPr-Ga合金全体の3質量%~35質量%であり、Gaの50質量%以下をCuで置換することができる。Pr-Ga合金は、不可避免的不純物を含んでいても良い。なお、本発明における「Prの30%以下をNdで置換することができ」とは、Pr-Ga合金中のPrの含有量(質量%)を100%とし、そのうち30%をNdで置換できることを意味する。例えば、Pr-Ga合金中のPrが70質量%(Gaが30質量%)であれば、Ndを21質量%まで置換することができる。すなわち、Prが49質量%、Ndが21質量%となる。Dy、Tb、Cuの場合も同様である。

【0036】

Pr及びGaを上記範囲内としたPr-Ga合金の粉末を本発明の組成範囲のR-T-B系焼結磁石素材に対して後述する拡散工程を行うことにより、Gaを、粒界を通じて磁石内部の奥深くまで拡散させることができる。Prは、Nd、Dy及び/又はTbと置換することができるが、それぞれの置換量が上記範囲を超えるとPrが少なすぎるため、高

10

20

30

40

50

い B_r と高い H_c を得ることができない。好ましくは、前記 Pr - Ga 合金の Nd 含有量は不可避的不純物含有量以下（およそ 1 質量 % 以下）である。Ga は、50 % 以下を Cu で置換することができるが、Cu の置換量が 50 % を超えると H_c が低下する可能性がある。

【0037】

本開示において、Pr - Ga 合金は、メルトスピニング法によって作製されている。

【0038】

メルトスピニング法では、高速で回転する金属製冷却ロールの表面に合金の溶湯を噴射することにより、合金溶湯を冷却ロールの表面に接触させ、急凝固させる。適切な量の合金溶湯を冷却ロールの表面に接触させるため、内径が例えば 1 mm 程度に絞られたオリフィス（孔）を介して合金溶湯の噴射が行なわれる。形成される合金は、非晶質又は微結晶質である。また、形成される合金は、リボン状や鱗片状の薄帯を呈しており、その厚みは 10 μ m オーダー（100 μ m 未満）である。しかし、本開示では、後述するように、合金に対して熱処理を行うことにより、非晶質は結晶化し、また微結晶は粗大化して、最終的には、拡散源として好適な組織構造を持つに至る。

10

【0039】

Pr - Ga 合金の溶湯を、メルトスピニング法によって急凝固する場合、冷却速度を厳密に制御することは難しい。このため、Pr - Ga 合金を粉砕した後の Pr - Ga 合金の粉末を構成する粉末粒子は、粉末粒子ごとに組織の構造がばらつきやすい。具体的には、非晶質が形成されたり、平均結晶粒径が 1 μ m 以下の微結晶の粒子が形成されたりする。このような組織の構造および平均結晶粒径のばらつきが生じると、後述する拡散工程において、粒子を構成する相の溶融温度、および Pr 及び Ga を拡散源として供給するレートにばらつきが生じる。このようなばらつきは、最終的に磁石特性のばらつきを招来する。その結果、高い B_r と高い H_c を有さない R - T - B 系焼結磁石が得られる場合がある。

20

【0040】

このような課題を解決するため、本開示の実施形態では、以下に説明する熱処理を行う。

【0041】

3. 拡散源を得る工程

30

[Pr - Ga 合金の熱処理]

本開示の実施形態では、Pr - Ga 合金に前記 Pr - Ga 合金の融点よりも 270 低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行う。

【0042】

これにより、Pr - Ga 合金の粉末を構成する粉末粒子の結晶性を改質される。そして、前記 Pr - Ga 合金（熱処理後の Pr - Ga 合金）を粉砕することにより均一性に優れた拡散源を得ることができ、前記拡散源を用いることにより拡散工程における磁気特性のばらつきを抑制することができる。Pr - Ga 合金の粉砕は、ピンミル粉砕等の公知の粉砕方法により粉砕すればよく、粉砕後の粉末粒子のサイズは、300 μ m 以下（好ましくは 200 μ m 以下）であり得る。また、例えば熱処理の時間は 30 分以上 10 時間以下であり得る。このような拡散源は、金属間化合物相の平均結晶粒径が 3 μ m 超となる。好ましくは、拡散源における金属間化合物相の平均結晶粒径は 3.5 μ m 以上 20 μ m 以下である。ここで金属間化合物相とは、拡散源を構成する粉末粒子内における金属間化合物の結晶粒全体のことをいう。拡散源を構成する粉末粒子内における金属間化合物が複数種類ある場合は、一番含有量の多い金属間化合物の結晶粒全体のことをいう。

40

【0043】

Pr - Ga 合金の粉末に対する熱処理温度が前記 Pr - Ga 合金の粉末の融点より 270 低い温度未満であると、温度が低すぎるため合金の粉末を構成する粉末粒子の結晶性が改善しない可能性があり、融点を超えると粉末どうしが溶着して拡散工程を効率よくできない可能性がある。

50

【 0 0 4 4 】

この熱処理は、炉内の雰囲気調整することにより、熱処理後の拡散源における酸素含有量を0.5質量%以上4.0質量%以下にすることが好ましい。Pr-Ga合金の表面の全体を意図的に酸化させることにより、粉末粒子と大気との接触時間や湿度の差異などによって生じ得る粒子ごとの特性ばらつきを低減することができ、拡散工程における磁気特性のばらつきを更に低減することができる。また、大気中の酸素と接して発火する可能性が低減する。このため、拡散源の品質管理が容易になる。

【 0 0 4 5 】

拡散源は、実施形態において、粉末の状態にある。粉末状態にある拡散源の粒度は篩わけすることによって調整され得る。また、篩わけで排除される粉末が10質量%以内であれば、その影響は少ないので、篩わけせずに用いてもよい。

10

【 0 0 4 6 】

4. 拡散工程

前記R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を処理容器内に配置し、前記R-T-B系焼結磁石素材及び前記拡散源を真空又は不活性ガス雰囲気中、600超950以下の温度で加熱することにより、前記拡散源に含まれるPr及びGaを前記R-T-B系焼結磁石素材の表面から内部に拡散させる。これにより、拡散源からPrやGaを含む液相が生成し、その液相がR-T-B系焼結磁石素材中の粒界を経由して焼結素材表面から内部に拡散導入される。これにより、Prと共にGaを、粒界を通じてR-T-B系焼結磁石素材の奥深くまで拡散させることができる。熱処理の温度が600以下であると、PrやGaを含む液相量が少なすぎて高い H_c を得ることが出来ない可能性があり、950を超えると H_c が低下する可能性がある。また、好ましくは、拡散工程(600超950以下)が実施されたR-T-B系焼結磁石を拡散工程にて実施した温度から5/分以上の冷却速度で300まで冷却した方が好ましい。より高い H_c を得ることができる。さらに好ましくは、300までの冷却速度は15/分以上である。

20

【 0 0 4 7 】

拡散工程は、まず、R-T-B系焼結磁石素材及び拡散源を処理容器内に配置する。このとき、R-T-B系焼結磁石素材と拡散源とは、処理容器内で接触することが好ましい。例えば、R-T-B系焼結磁石素材表面を拡散源(粉末層)で覆い、拡散工程を行うことができる。例えば、拡散源を分散媒中に分散させたスラリーをR-T-B系焼結磁石素材表面に塗布した後、分散媒を蒸発させて拡散源とR-T-B系焼結磁石素材とを接触させてもよい。なお、分散媒として、アルコール(エタノール等)、アルデヒド及びケトンを例示できる。さらに、例えば、流動浸漬法を用いることにより、粘着剤が塗布されたR-T-B系焼結磁石素材に粉末状の拡散源を付着させる方法、R-T-B系焼結磁石素材に粉末状の拡散源を振り掛ける方法、などがあげられる。また、拡散源を収容した処理容器に振動、揺動、回転を与えたり、処理容器内で拡散源の粉末を流動させてもよい。

30

【 0 0 4 8 】

図1Aは、本開示によるR-T-B系焼結磁石の製造方法で使用され得るR-T-B系焼結磁石素材100の一部を模式的に示す断面図である。図面には、R-T-B系焼結磁石素材100の上面100a、及び側面100b、100cが示されている。本開示の製造方法に用いられるR-T-B系焼結磁石素材の形状及びサイズは、図示されているR-T-B系焼結磁石素材100の形状及びサイズに限定されない。図示されているR-T-B系焼結磁石素材100の上面100a、及び側面100b、100cは平坦であるが、R-T-B系焼結磁石素材100の表面は凹凸又は段差を有していても良いし、湾曲していてもよい。

40

【 0 0 4 9 】

図1Bは、拡散源を構成する粉末粒子30が表面に位置する状態のR-T-B系焼結磁石素材100の一部を模式的に示す断面図である。R-T-B系焼結磁石素材100の表面に位置する拡散源を構成している粉末粒子30は、不図示の粘着層を介して、R-T-B系焼結磁石素材100の表面に付着してもよい。そのような粘着層は、たとえば、R-

50

T - B系焼結磁石素材100の表面に塗布されて形成され得る。粘着層を利用すれば、R - T - B系焼結磁石素材100の向きを変え、法線方向が異なる複数の領域（例えば上面100aと側面100b）に対して拡散源の粉末を一つの塗布工程で簡単に付着させることができる。

【0050】

使用可能な粘着剤としては、PVA（ポリビニルアルコール）、PVB（ポリビニルブチラール）、PVP（ポリビニルピロリドン）などがあげられる。粘着剤が水系の粘着剤の場合、塗布の前にR1 - T - B系焼結磁石を予備的に加熱してもよい。予備加熱の目的は余分な溶媒を除去し粘着力をコントロールすること、及び、均一に粘着剤を付着させることである。加熱温度は60～100が好ましい。揮発性の高い有機溶媒系の粘着剤の場合はこの工程は省略してもよい。

10

【0051】

R - T - B系焼結磁石素材表面に粘着剤を塗布する方法は、どのようなものでも良い。塗布の具体例としては、スプレー法、浸漬法、ディスペンサーによる塗布などがあげられる。

【0052】

ある好ましい態様では、R - T - B系焼結磁石素材の表面全体（全面）に粘着剤が塗布されている。R - T - B系焼結磁石素材の表面全体ではなく、一部に付着させてもよい。特にR - T - B系焼結磁石素材の厚さが薄い（例えば2mm程度）場合は、R - T - B系焼結磁石素材の表面のうち、一番面積の広い一つの表面に拡散源の粉末を付着させるだけで磁石全体にPr及びGaを拡散させることができ、H_{cj}を向上させることができる場合がある。

20

【0053】

R - T - B系焼結磁石素材100の表面に接触している拡散源を構成する粉末粒子は、前述したように、均一性に優れた組織を有している。このため、後述する拡散のための加熱を行うと、拡散源に含まれるPr及びGaをR - T - B系焼結磁石素材の表面から内部に無駄なく効率的に拡散することができる。

【0054】

拡散源の磁石表面上への塗布量は、拡散源のGaの量がR - T - B系焼結磁石100質量%に対して、例えば0.1～1.0質量%（好ましくは、0.1～0.5質量%）の範囲内になるように設定され得る。

30

【0055】

なお、拡散源に含まれるPr及びGaの量は、粉末粒子のPr及びGaの濃度だけでなく、拡散源を構成する粉末粒子の粒度にも依存する。従って、Pr及びGaの濃度を一定にしたまま、拡散源を構成する粉末粒子の粒度を調整することによっても拡散されるPr及びGaの量を調整することが可能である。また拡散工程後、必要に応じてさらに400～800で10分～72時間の加熱処理を行ってもよい。

【0056】

また、上述したように1'～4'の説明は省略するが、1'～4'は、メルトスピニング法によって作製したPr - Ga合金をピンミル粉砕等の公知の方法で粉砕してPr - Ga合金の粉末を用意し、前記Pr - Ga合金の粉末に前記Pr - Ga合金の粉末の融点よりも270低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行う以外は、1～4と同じ方法で作製すればよい。

40

【実施例】

【0057】

実験例1

[R - T - B系焼結磁石素材の準備]

R - T - B系焼結磁石素材がおよそ表1のNo. A - 1及びA - 2に示す組成となるように各元素の原料を秤量し、ストリップキャスト法により合金を作製した。得られた各合金を水素粉砕法により粗粉砕し粗粉砕粉を得た。次に、得られた粗粉砕粉に、潤滑

50

剤としてステアリン酸亜鉛を粗粉碎粉 100 質量%に対して 0.04 質量%添加、混合した後、気流式粉碎機（ジェットミル装置）を用いて、窒素気流中で乾式粉碎し、粉碎粒径 D_{50} が $4 \mu\text{m}$ の微粉碎粉（原料合金粉末）を得た。前記微粉碎粉に、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を微粉碎粉 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。なお、成形装置には、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、真空中、1060 以上 1090 以下（サンプル毎に焼結による緻密化が十分起こる温度を選定）で 4 時間焼結し、R-T-B 系焼結磁石素材を得た。得られた R-T-B 系焼結磁石素材の密度は 7.5 Mg/m^3 以上であった。得られた R-T-B 系焼結磁石素材の成分の結果を表 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。以下表 2、表 4 も同様である。また、本発明の不等式（1）を満足する場合は「○」と、満足しない場合は「×」と記載した。なお、表 1 の各組成を合計しても 100 質量%にはならない。これは、表 1 に挙げた成分以外の成分（例えば O（酸素）や N（窒素）など）が存在するためである。

10

【0058】

【表 1】

No.	R-T-B系焼結磁石素材の組成(質量%)												不等式(1)
	Nd	Pr	Dy	Tb	B	Cu	Al	Ga	Zr	Nb	Co	Fe	
A-1	30.0	0.0	0.0	0.0	0.89	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	1.0	67.1	○
A-2	30.0	1.0	0.0	0.0	0.89	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	1.0	66.1	○

20

【0059】

〔拡散源を得る工程〕

表 2 に示す No. a-1 の Pr-Ga 合金をメルトスピニング法により作製して用意した。具体的には、80 kPa のアルゴン雰囲気としたチャンパー内にて、オリフィス径 0.8 mm の石英ノズル内で原料を高周波溶解した後、100 kPa のバックプレッシャーを印加して、溶湯を Cu ロール上へ噴射した。Cu ロール周速度は組成に応じて 10 ~ 40 m/s の範囲で行った。次に前記 Pr-Ga 合金に対して、500（No. a-1 の Pr-Ga 合金の融点である 580 よりも 80 低い温度）で 2 時間の熱処理を行い、熱処理後の Pr-Ga 合金をピンミル粉碎することにより、拡散源を得た。拡散源（合金粉末）の粒度は、200 μm 以下（篩いにより確認）であった。

30

【0060】

【表 2】

No.	Pr-Ga合金の組成(質量%)	
	Pr	Ga
a-1	89	11

【0061】

〔拡散工程〕

表 1 の No. A-1 及び A-2 の R-T-B 系焼結磁石素材を切断、研削加工し、7.4 mm x 7.4 mm x 7.4 mm の立方体とした。次に、No. A-1 の R-T-B 系焼結磁石素材において、配向方向に垂直な面（二面）に R-T-B 系焼結磁石素材 100 質量部に対して前記拡散源を 3 質量部（一面あたり 1.5 質量部）散布した。その後、50 Pa に制御した減圧アルゴン中で、900 で 4 時間加熱する拡散工程を行った。さらに拡散工程後の R-T-B 系焼結磁石及び No. A-2（拡散工程を行わなかった R-T-B 系焼結磁石素材）に対して、50 Pa に制御した減圧アルゴン中で、500 で 3 時間の第二の熱処理を行い R-T-B 系焼結磁石（No. 1 及び 2）を作製した。得られた R-T-B 系焼結磁石の No. 1 に対して、Pr-Ga 合金の濃化部を除去するため表面研削盤を用いて各サンプルの全面を 0.2 mm ずつ切削加工し、7.0 mm x 7.0 mm x 7.0 mm の立方体状のサンプルを得た。R-T-B 系焼結磁石の No. 2 に対しても同様の切削加工を施し、7.0 mm x 7.0 mm x 7.0 mm の立方体状のサンプルを得た。得られた No. 1 の R-T-B 系焼結磁石（拡散源を用いて Pr や Ga を拡散させたサン

40

50

ブル)の組成を、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ところ、No. 2 (No. 2は、拡散源を用いていないため、No. A-2と同じ組成)の組成と同等であった。

【0062】

[サンプル評価]

得られたサンプルを、B-Hトレーサによって B_r 及び H_{cJ} を測定した。測定結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

No.	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	備考
1	1.40	1520	本発明例
2	1.38	1250	比較例

10

【0064】

上述したようにNo. 1と2はほぼ同じ組成にも係らず、表3に示す通り本発明の実施形態 (No. 1)の方が高い B_r と高い H_{cJ} が得られている。

【0065】

実験例2

実験例1と同様にして、質量比でNd:24.0%、Pr:7.0%、B:0.86%、Cu:0.1%、Al:0.1%、Ga:0.2%、Co:0.8%、Fe:67.0%の組成のR-T-B系焼結磁石素材を作製した(不等式(1)は満足している)。前記R-T-B系焼結磁石素材の寸法は、厚さ5.0mm×幅7.5mm×長さ35mmであった。

20

【0066】

次に、表4に示す組成のPr-Ga合金を実験例1と同様にしてメルトスピニング法により作製して用意した。次に、前記Pr-Ga合金に対して、表4に示す条件(温度及び時間)で熱処理を行い(但し、No. 3は熱処理なし)、熱処理後のPr-Ga合金をピンミル粉砕することにより拡散源 (No. 3~16)を得た。拡散源(合金粉末)の粒度は、200 μ m以下(篩いにより確認)であった。また、得られた拡散源における金属間化合物相の平均結晶粒径を以下の方法により測定した。まず、拡散源を構成する粉末粒子の断面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察しコントラストから相別し、各相の組成をエネルギー分散X線分光(EDX)を用いて分析し金属間化合物相を特定した。次に画像解析ソフト(Scandium)を用いて、一番面積比率の高い金属間化合物相を一番含有量の高い金属間化合物相とし、当該金属間化合物相の結晶粒径を求めた。具体的には金属間化合物相における結晶粒の数及び結晶粒の全面積を画像解析ソフト(Scandium)を用いて求め、求めた結晶粒の全面積を結晶粒の数で割ることにより平均面積を求めた。そして数式1により得られた平均面積から結晶粒径Dを求めた。

30

【0067】

【数1】

40

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}$$

【0068】

ここで、Dは結晶粒径、Sは平均面積である。

【0069】

これらの作業を5回行い(5個の粉末粒子を調べ)、その平均値を求めることで拡散源における金属間化合物相の平均結晶粒径を求めた。結果を表4の平均結晶粒径に示す。なお、No. 3は拡散源に熱処理を行っていないため、金属間化合物相の結晶粒径が小さ

50

ぎて(1 μm以下の微小な結晶粒)測定することができなかった。

【0070】

次に、R-T-B系焼結磁石素材に粘着剤を塗布した。塗布方法は、R-T-B系焼結磁石素材をホットプレート上で60に加熱後、スプレー法でR-T-B系焼結磁石素材全面に粘着剤を塗布した。粘着剤としてPVP(ポリビニルピロリドン)を用いた。

【0071】

次に、粘着剤を塗布したR-T-B系焼結磁石素材に対して、表4のNo.3~16の拡散源を付着させた。拡散源を付着させたR-T-B系焼結磁石素材は、拡散源の種類ごと(No.3~16ごと)に50個ずつ準備した。付着方法は、容器に拡散源(合金粉末)を広げ、粘着剤を塗布したR-T-B系焼結磁石素材を常温まで降温させた後、容器内で拡散源をR-T-B系焼結磁石素材全面にまぶすように付着させた。

【0072】

次に、前記R-T-B系焼結磁石素材及び拡散源を処理容器内に配置し、900で8時間加熱することにより、前記拡散源に含まれるPr及びGaを前記R-T-B系焼結磁石素材の表面から内部に拡散する拡散工程を行った。拡散後のR-T-B系焼結磁石の中央部分から厚さ4.5mm×幅7.0mm×長さ7.0mmの立方体を切り出し、拡散源の種類ごと(No.3~16ごと)に10個ずつB-Hトレーサにより保磁力を測定し、得られた保磁力の最大値から保磁力の最小値を差し引いた値を磁気特性ばらつき(H_{cJ})として求めた。 H_{cJ} の値を表4に示す。

【0073】

【表4】

No.	Pr-Ga合金の粉末の組成(質量%)								融点 °C	熱処理		平均結晶粒径 μm	ΔH _{cJ} kA/m	備考
	Nd	Pr	Tb	Dy	Ga	Cu	Al	Co		温度 °C	時間 Hr			
No. 3	9.5	79	0	0	11	0	0.5	0	580	なし	-	-	51	比較例
No. 4	9.5	79	0	0	11	0	0.5	0	580	500	4	4.6	20	本発明例
No. 5	9.5	79	0	0	11	0	0.5	0	580	450	4	4.1	22	本発明例
No. 6	9.5	79	0	0	11	0	0.5	0	580	410	4	3.5	22	本発明例
No. 7	9.5	79	0	0	11	0	0.5	0	580	370	4	3.3	24	本発明例
No. 8	9.5	79	0	0	11	0	0.5	0	580	320	4	3.1	25	本発明例
No. 9	9.5	79	0	0	11	0	0.5	0	580	270	4	2.1	48	比較例
No. 10	5	74	0	0	20	1	0	0	710	500	4	3.6	24	本発明例
No. 11	5	89	0	0	5	1	0	0	620	460	4	3.4	25	本発明例
No. 12	5	85	0	0	7	3	0	0	530	430	4	4.5	21	本発明例
No. 13	5	84	0	0	9	1	1	0	610	460	4	4.0	22	本発明例
No. 14	5	81	0	0	8	1	0	5	610	480	4	3.8	24	本発明例
No. 15	5	75	10	0	7	3	0	0	620	500	4	4.0	27	本発明例
No. 16	5	75	0	10	7	3	0	0	630	500	4	4.0	26	本発明例

【0074】

表4に示すように、Pr-Ga合金の粉末に熱処理をしていないNo.3(比較例)及び熱処理温度が本開示の範囲外であるNo.9(比較例)と比べ本発明例(No.4~8、No.10~16)は、いずれも H_{cJ} が半分程度であり拡散工程における磁気特性のばらつきが抑制されている。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明によれば、高残留磁束密度、高保磁力のR-T-B系焼結磁石を作製することができる。本発明の焼結磁石は、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】

【0076】

- 30 拡散源を構成する粉末粒子
- 100 R-T-B系焼結磁石素材
- 100a R-T-B系焼結磁石素材の上面

10

20

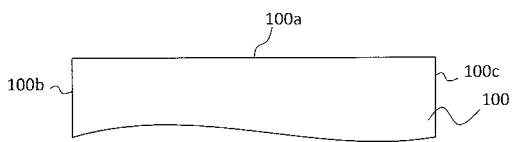
30

40

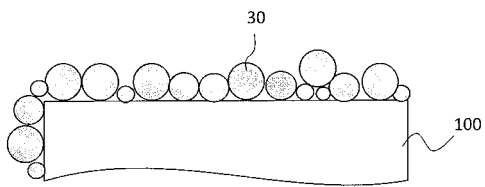
50

- 1 0 0 b R - T - B 系 焼 結 磁 石 素 材 の 側 面
- 1 0 0 c R - T - B 系 焼 結 磁 石 素 材 の 側 面

【 図 1 A 】



【 図 1 B 】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 2 2 C 33/02	(2006.01)		B 2 2 F	3/00		F
B 2 2 F 1/00	(2006.01)		C 2 2 C	33/02		H
C 2 2 C 28/00	(2006.01)		B 2 2 F	1/00		C
			C 2 2 C	28/00		A

Fターム(参考) 4K018 AA27 BA18 BB04 BC01 BD01 CA02 CA04 DA17 DA31 DA32
 KA45
 5E040 AA04 AA19 BD01 CA01 HB11 HB14 NN01
 5E062 CD04 CG02 CG03 CG07