

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年1月13日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004867 A1

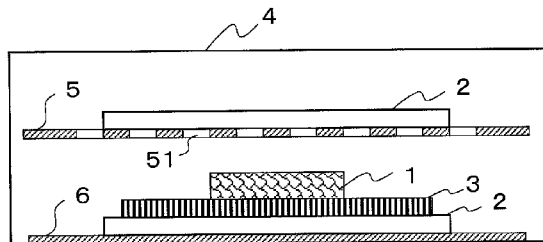
- (51) 国際特許分類:
H01F 41/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) H01F 1/053 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061629
- (22) 国際出願日: 2010年7月8日(08.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-163302 2009年7月10日(10.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.)
[JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦1丁目2-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小高 智織(ODAKA Tomoori) [JP/JP]; 〒6180013 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 Osaka (JP). 森本 英幸(MORIMOTO Hideyuki) [JP/JP]; 〒6180013 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 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 奥田 誠司(OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF R-FE-B-BASED RARE EARTH SINTERED MAGNET, AND STEAM CONTROL MEMBER

(54) 発明の名称: R-F e-B系希土類焼結磁石の製造方法および蒸気制御部材

[図1]



(57) Abstract: An R-Fe-B-based rare earth sintered magnet (1) is provided, which comprises, as the main phase, $R_2Fe_{14}B$ -type compound crystals that contain a light rare earth element RL (at least one element selected from Nd and Pr) as the main rare earth element R. A bulky body (2) is provided, which contains a heavy rare earth element RH (at least one element selected from the group consisting of Dy, Ho and Tb). Both the sintered magnet (1) and the bulky body (2) are placed in a treatment chamber (4) while interposing a steam control member (3) between the sintered magnet (1) and the bulky body (2). The interior of the treatment chamber (4) is heated to a temperature of 700 to 1000°C inclusive, so that the heavy rare earth element RH is diffused in the inside of the sintered magnet (1) while feeding the heavy rare earth element RH to the surface of the sintered magnet (1) from the bulky body (2) through the steam control member (3).

(57) 要約: 軽希土類元素RL (NdおよびPrの少なくとも1種) を主たる希土類元素Rとして含有する $R_2Fe_{14}B$ 型化合物結晶粒を主相として有するR-F e-B系希土類焼結磁石体1を用意する。重希土類元素RH (Dy、Ho、およびTbからなる群から選択された少なくとも1種) を含有するバルク体2を用意する。焼結磁石体1とバルク体2との間に蒸気制御部材3を介在させた状態で、焼結磁石体1およびバルク体2の両方を処理室4内に配置する。処理室4の内部を700°C以上1000°C以下に加熱することにより、バルク体2から蒸気制御部材3を介して重希土類元素RHを焼結磁石体1の表面に供給しつつ、重希土類元素RHを焼結磁石体1の内部に拡散させる。

WO 2011/004867 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

R－F e－B系希土類焼結磁石の製造方法および蒸気制御部材

技術分野

- [0001] 本発明は、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物結晶粒（Rは希土類元素）を主相として有するR－F e－B系希土類焼結磁石の製造方法に関し、特に、軽希土類元素R_L（N dおよびP rの少なくとも1種）を主たる希土類元素Rとして含有し、かつ、軽希土類元素R_Lの一部が重希土類元素R_H（D y、H o、およびT bからなる群から選択された少なくとも1種）によって置換されているR－F e－B系希土類焼結磁石の製造方法に関する。
- [0002] また、本発明は、R－F e－B系希土類焼結磁石の製造方法に好適に使用される蒸気制御部材に関する。

背景技術

- [0003] N d₂F e₁₄B型化合物を主相とするR－F e－B系の希土類焼結磁石は、永久磁石の中で最も高性能な磁石として知られており、ハードディスクドライブのボイスコイルモータ（VCM）や、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－F e－B系希土類焼結磁石をモータ等の各種装置に使用する場合、高温での使用環境に対応するため、耐熱性に優れ、高保磁力特性を有することが要求される。
- [0004] R－F e－B系希土類焼結磁石の保磁力を向上する手段として、重希土類元素R_Hを原料として配合し、溶製した合金を用いることが行われている。この方法によると、 $R_2Fe_{14}B$ 相の軽希土類元素R_Lが重希土類元素R_Hで置換されるため、 $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶磁気異方性（保磁力を決定する本質的な物理量）が向上する。しかし、軽希土類元素R_Lを重希土類元素R_Hで置換するほど、残留磁束密度B_rが低下してしまうことになる。
- [0005] 一方、重希土類元素R_Hは希少資源であるため、その使用量の削減が望まれている。これらの理由により、単純に軽希土類元素R_Lを重希土類元素R

Hで置換する方法は好ましくない。

[0006] 比較的少ない量の重希土類元素RHを添加することにより、重希土類元素RHによる保磁力向上効果を発現させるため、重希土類元素RHを多く含む合金・化合物などの粉末を、軽希土類元素RLを多く含む主相系母合金粉末に添加し、成形・焼結させることが提案されている。この方法によると、重希土類元素RHが $R_2Fe_{14}B$ 相における粒界近傍に多く分布することになるため、主相外殻部における $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶磁気異方性を効率よく向上させることが可能になるとされている。R-Fe-B系希土類焼結磁石の保磁力発生機構は核生成型（ニュークリエーション型）であるため、主相外殻部（粒界近傍）に重希土類元素RHが多く分布することにより、逆磁区の核生成が妨げられ、見かけ上結晶粒子全体の結晶磁気異方性が向上したように挙動する。その結果、保磁力が向上する。また、保磁力向上に寄与しない結晶粒の中心部では、重希土類元素RHによる置換が生じないため、残留磁束密度 B_r の低下を抑制することもできる。

[0007] しかしながら、実際にこの方法を実施してみると、重希土類元素RHが必ずしも主相の外殻付近に濃化させることができず、期待していた組織構造を得ることは容易でない。

[0008] R-Fe-B系希土類焼結磁石の別の保磁力向上手段として、焼結磁石の段階で重希土類元素RHを含む金属、合金、化合物等を磁石表面に被着後、熱処理、拡散させることによって、残留磁束密度をそれほど低下させずに保磁力を回復または向上させることが検討されている（特許文献1、特許文献2、および特許文献3）。

[0009] 特許文献1は、Ti、W、Pt、Au、Cr、Ni、Cu、Co、Al、Ta、Agのうち少なくとも1種を1.0原子%～50.0原子%含有し、残部R'（R'はCe、La、Nd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種）からなる合金薄膜層を焼結磁石体の被研削加工面に形成することを開示している。

[0010] 特許文献2は、小型磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当す

る深さ以上に金属元素R（このRは、YおよびNd、Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類元素の1種又は2種以上）を拡散させ、それによって加工変質損傷部を改質して（BH）_{max}を向上させることを開示している。

[0011] 特許文献3は、厚さ2mm以下の磁石の表面に希土類元素を主体とする化学気相成長膜を形成し、磁石特性を回復させることを開示している。

[0012] 特許文献4は、R-F e-B系微小焼結磁石や粉末の保磁力を回復または向上するための希土類元素の収着法を開示している。この方法では、収着金属（Yb、Eu、Smなどの沸点が比較的低い希土類金属）をR-F e-B系微小焼結磁石や粉末と混合した後、攪拌しながら真空中で均一に加熱するための熱処理が行われる。この熱処理により、希土類金属が磁石表面に被着するとともに、内部にも拡散する。また特許文献4には、沸点の高い希土類金属（例えばDy）を収着させる実施形態も記載されている。このDyなどを使用した実施形態においては、高周波加熱方式により、Dyなどを選択的に高温に加熱しているが、通常の抵抗加熱では十分に加熱することができないと記載されている。一方、R-F e-B系微小焼結磁石や粉末の温度は700～850℃に保つことが好ましいと記載されている。

[0013] 特許文献5は、板状のDy（Dyバルク体）と焼結磁石体とを対向させ、Dyバルク体から昇華したDyを焼結磁石体に供給しつつ、焼結磁石体の粒界を介して磁石体内部に拡散させる技術（蒸着拡散法）を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開昭62-192566号公報

特許文献2：特開2004-304038号公報

特許文献3：特開2005-285859号公報

特許文献4：特開2004-296973号公報

特許文献5：国際公開第2007/102391号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 特許文献 1、特許文献 2 および特許文献 3 に開示されている従来技術は、いずれも、加工劣化した焼結磁石表面の回復を目的としているため、表面から内部に拡散される金属元素の拡散範囲は、焼結磁石の表面近傍に限られている。このため、厚さ 3 mm 以上の磁石では、保磁力の向上効果がほとんど得られない。また、保磁力向上を目的として開示技術を実施した場合、後述の特許文献 4 と同様の問題が発生する。
- [0016] 一方、特許文献 4 に開示されている従来技術では、Dy などの希土類金属を十分に気化する温度に加熱し、成膜を行う結果、磁石表面上に厚い Dy 膜が形成される。その結果、磁石表層領域（表面から数十 μm の深さまでの領域）では、Dy 膜と焼結磁石体との界面における Dy の大きな濃度差を駆動力として、Dy が主相中にも拡散することを避けられず、表層付近の大きな領域で残留磁束密度 B_r が低下してしまう。
- [0017] また、特許文献 4 の方法では、成膜処理時に装置内部の磁石以外の部分（例えば真空チャンバーの内壁）にも多量に希土類金属が堆積するため、貴重資源である重希土類元素の省資源化に反することになる。
- [0018] 更に、Yb などの低沸点の希土類金属を対象とした実施形態においては、確かに個々の R-Fe-B 系微小磁石の保磁力は回復するが、拡散熱処理時に R-Fe-B 系磁石と収着金属が溶着したり、処理後お互いを分離することが困難であり、焼結磁石体表面に未反応の収着金属（RH）の残存が事実上避けられない。これは、磁石成形体における磁性成分比率を下げ磁石特性の低減を招くのみならず、希土類金属は本来非常に活性で酸化しやすいため、実用環境において未反応収着金属が腐食の起点になりやすく好ましくない。また、混合攪拌するための回転と真空熱処理を同時に行う必要があるため、耐熱性、圧力（気密度）を維持しながら回転機構を組み込んだ特別な装置が必要になり、量産製造時に設備投資や品質安定製造の観点で課題がある。また、収着原料に粉末を使用した場合は安全性の問題（発火や人体への有害性）や作製工程に手間がかかりコストアップ要因となる。

[0019] また、Dyを含む高沸点希土類金属を対象とした実施形態においては、高周波によって収着原料と磁石とを選択的にそれぞれ異なる所定温度に加熱する必要があるため、希土類金属のみを十分な温度に加熱し磁石を磁気特性に影響を及ぼさない程度の低温に保持することは容易ではなく、磁石は、誘導加熱されにくい粉末の状態が極微小なものに限られてしまう。

[0020] 特許文献5には、特許文献1から4の問題点を解決できる技術が開示されているが、蒸着拡散を行う際、焼結磁石体を保持する手段としてNbの網を用いることが開示されている。しかしながら、高温における長時間の使用により、Nb網が変形することがあり、また、保持部と接触する領域では重希土類元素を均一に供給・拡散できなくなるという問題もあった。

[0021] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、少ない量の重希土類元素RHを効率よく活用し、焼結磁石体表面の全体にわたって均一に重希土類元素RHを拡散させることができるR-F e-B系希土類焼結磁石の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0022] 本発明によるR-F e-B系希土類焼結磁石の製造方法は、軽希土類元素RL（NdおよびPrの少なくとも1種）を主たる希土類元素Rとして含有する $R_2Fe_{14}B$ 型化合物結晶粒を主相として有するR-F e-B系希土類焼結磁石体を用意する工程と、重希土類元素RH（Dy、Ho、およびTbからなる群から選択された少なくとも1種）を含有するバルク体を用意する工程と、前記R-F e-B系希土類焼結磁石体と前記バルク体との間に蒸気制御部材を介在させた状態で、前記R-F e-B系希土類焼結磁石体および前記バルク体の両方を処理室内に配置する工程と、前記処理室の内部を700℃以上1000℃以下に加熱することにより、前記バルク体から、前記蒸気制御部材を介して、重希土類元素RHを前記R-F e-B系希土類焼結磁石体の表面に供給しつつ、前記重希土類元素RHを前記R-F e-B系希土類焼結磁石体の内部に拡散させる工程とを包含し、前記蒸気制御部材は、上面および下面と、前記上面と前記下面との間を連通する複数の開口部と、前記複

数の開口部の各々を区画する壁部とを有し、前記壁部の厚さは0.5 mm以下、前記蒸気制御部材における各開口部の深さは、1 mm以上10 mm以下、前記蒸気制御部材における各開口部の面積をA [mm²]、深さをD [mm] とするとき、 D/A は、8 mm⁻¹以下の範囲内である。

[0023] 好ましい実施形態において、前記蒸気制御部材の前記上面によって前記R－F e－B系希土類焼結磁石体を支持し、前記蒸気制御部材の前記下面に対向するように配置した前記バルク体から、前記R－F e－B系希土類焼結磁石体の表面に前記重希土類元素RHを供給する。

[0024] 好ましい実施形態において、前記蒸気制御部材の前記R－F e－B系希土類焼結磁石体と接触する部分は、溶着防止膜によって被覆されている。

[0025] 好ましい実施形態において、前記蒸気制御部材はセラミックス材料から形成されている。

[0026] 好ましい実施形態において、前記蒸気制御部材の前記壁部は、前記上面および前記下面において、平坦な端面を有している。

[0027] 好ましい実施形態において、前記蒸気制御部材の前記複数の開口部は、前記壁部で4面が囲まれた直方体形状の空間によって構成されている。

[0028] 好ましい実施形態において、前記蒸気制御部材における前記複数の開口部は、ハニカム構造を形成するように配列されている。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、少ない量の重希土類元素RHを効率よく活用し、磁石体表面の全体にわたって均一に重希土類元素RHを拡散させることができる。

[0030] また、本発明で使用する蒸気制御部材は、耐熱性を有しており、変形しにくいいため、複数回の使用に耐えることができ、製造コストの低減、歩留まりの上昇に寄与する。更に、この蒸気制御部材は、焼結磁石体と溶着しにくいいため、蒸着拡散処理後の焼結磁石体を蒸気制御部材から取り上げるときにも、焼結磁石体の一部が欠けたり、崩れたりすることを防止できる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明によるR－F e－B系希土類焼結磁石の製造方法を説明するため

の図である。

[図2] (a) は、本発明の蒸気制御部材を示す平面図であり、(b) は、その断面図である。

[図3] 蒸気制御部材の働きを示す断面図である。

[図4] (a) から (d) は、それぞれ、RHバルク体、焼結磁石体、蒸気制御部材の配置構成の例を示す断面図である。

[図5] (a) は、測定プローブによって走査される部分を示す図であり、(b) は、N面およびS面で測定された表面磁束密度 B_g を示すグラフであり、(c) は、それらの表面磁束密度 B_g を示す他のグラフである。

[図6] 蒸気制御部材（壁部厚さ：1.1 mm）を用いた蒸着拡散工程の後における焼結磁石体の表面を示す写真である。

[図7] 本発明の効果を確認するために加熱、冷却した後における前記磁石の表面磁束密度 B_g の測定結果を示すグラフである。

[図8] 蒸気制御部材（壁部厚さ：0.45 mm）を用いて重希土類元素RHを拡散したサンプルについて、熱減磁処理後における表面磁束密度 B_g の測定結果を示すグラフである。

[図9] 蒸気制御部材（壁部厚さ：0.3 mm）を用いて重希土類元素RHを拡散したサンプルについて、加熱、冷却の処理後における表面磁束密度 B_g の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0032] 図1を参照しながら、本発明によるR-F e-B系希土類焼結磁石の製造方法を説明する。

[0033] 本発明では、まず、R-F e-B系希土類焼結磁石体1と、重希土類元素RHを含有するバルク体2を用意する。ここで、R-F e-B系希土類焼結磁石体1は、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物結晶粒を主相として有し、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物結晶粒は軽希土類元素RL（NdおよびPrの少なくとも1種）を主たる希土類元素Rとして含有する。一方、バルク体2は、重希土類元素RH（Dy、Ho、およびTbからなる群から選択された少なくとも1種）を含有す

る。バルク体 2 は、典型的には、重希土類元素 R H からなる金属である。以下、R - F e - B 系希土類焼結磁石体 1 を簡単に「焼結磁石体 1」と称し、バルク体 2 を「R H バルク体 2」と称する場合がある。

[0034] 次に、図 1 に示すように、焼結磁石体 1 と R H バルク体 2 との間に蒸気制御部材 3 を介在させた状態で、焼結磁石体 1 および R H バルク体 2 の両方を処理室 4 の内部に配置する。図 1 の例では、焼結磁石体 1 の下方および上方に、それぞれ、1 個の R H バルク体 2 を配置している。蒸気制御部材 3 は、下方の R H バルク体 2 と焼結磁石体 1 との間に挿入されており、上方の R H バルク体 2 は高融点金属プレート 5 によって支持されている。この高融点金属プレート 5 は、例えば M o などから形成された金属の板であり、開口部 5 1 が設けられている。高融点金属プレート 5 は、不図示の部材によって保持されている。

[0035] 下方の R H バルク体 2 は、処理室 4 と直接に接触することがないように、高融点金属台板（トレイ）6 の上に載せられている。高融点金属台板 6 も、高融点金属プレート 5 と同様に、M o などの高融点金属から形成されている。

[0036] 蒸気制御部材 3 は、例えば、図 2（a）、（b）に示すような構成を備えている。図 2（a）は、蒸気制御部材 3 の上面図、図 2（b）は、その断面図である。以下、蒸気制御部材 3 の構成を説明する。

[0037] 蒸気制御部材 3 は、図 2（a）に示すように、厚さ T 1、T 2 の壁部 3 1 が複数の開口部 3 2 をそれぞれ取り囲む形状を有している。図 2 に示す例では、壁部 3 1 が格子構造を形成し、多数の開口部 3 2 が X 方向および Y 方向に規則的に配列されている。Y 方向に延びる壁部 3 1 の厚さは T 1、X 方向に延びる壁部 3 1 の厚さは T 2、開口部 3 2 の Y 方向サイズ（「内径」と称する場合がある）は S 1、開口部 3 2 の X 方向サイズは S 2 である。典型的には、T 1 = T 2、S 1 = S 2 であるが、T 1 は T 2 と一致している必要はなく、また、S 1 が S 2 と一致している必要もない。開口部 3 2 の深さ D は、図 2（b）に示すように、壁部 3 1 の高さ（Z 方向のサイズ）に等しい。

蒸気制御部材 3 は、処理室 4 の内部に配置され、高温に加熱されるため、高い耐熱性を有している必要がある。また、蒸気制御部材 3 は、高温で焼結磁石体 1 と接するため、焼結磁石体 1 に含まれる元素と反応しにくい安定な材料から形成されていることが好ましい。

[0038] なお、図 2 では、開口部 3 2 が直方体の場合を例示しているが、例えば開口部が六角柱形状の場合や三角柱形状の場合でも本発明は実施可能である。

[0039] 蒸気制御部材 3 の役割については、後述する。

[0040] 再び図 1 を参照する。図 1 に示すように、焼結磁石体 1、RH バルク体 2、および蒸気制御部材 3 を処理室 4 の内部に配置した後、不図示の加熱装置により、処理室 4 の内部を 700℃以上 1000℃以下に加熱する。この加熱により、焼結磁石体 1 および RH バルク体 2 の温度は 700℃以上 1000℃以下に高められる。その結果、RH バルク体 2 から気化した原子が、蒸気制御部材 3 を介して、焼結磁石体 1 の表面に供給される。なお、図 1 の配置では、上方に位置する RH バルク体 2 からは、高融点金属プレート 5 の開口部 5 1 を介して重希土類元素 RH が焼結磁石体 1 の表面に供給され、重希土類元素 RH は焼結磁石体 1 の内部に拡散する。

[0041] 本発明の製造方法では、RH バルク体 2、および焼結磁石体 1 を 700℃以上 1000℃以下に加熱することにより、RH バルク体 2 を気化（昇華）させて、かつ、焼結磁石体 1 の表面に飛来した重希土類元素 RH を焼結磁石体内部に熱拡散させることができる。700℃以上 1000℃以下の温度範囲にすることで、RH バルク体の昇華が適量となり、焼結磁石体の表面に供給された重希土類元素 RH を実質的に成膜することなく焼結磁石体内部に速やかに粒界拡散させることが可能になる。

[0042] 本発明では、図 2 に示す構成の蒸気制御部材 3 を、図 1 に示すように焼結磁石体 1 と下方の RH バルク体 2 との間に配置している。この蒸気制御部材 3 は、上面で焼結磁石体 1 を支持するとともに、下方に位置する RH バルク体 2 から昇華した重希土類元素 RH を焼結磁石体 1 へ均一に供給する機能をも発揮する。

[0043] 図3は、蒸気制御部材3が下方に位置するRHバルク体2から昇華した重希土類元素RHを焼結磁石体1へ供給する様子を模式的に示す断面図である。蒸気制御部材3は、RHバルク体2と接触している必要は無く、図3の例のように、蒸気制御部材3の下面がRHバルク体2の上面から離間していてもよい。蒸気制御部材3の開口部32は、RHバルク体2の上面から昇華した重希土類元素RHを焼結磁石体1へ案内する。このため、RHバルク体2から昇華した重希土類元素RHが処理室4の内壁に付着して無駄に消費されることが防止され、選択的に供給できる。また、RHバルク体2から昇華した重希土類元素RHが蒸気制御部材3の多数の開口部32によって焼結磁石体1の表面に導かれるため、焼結磁石体1の中央部であっても、周辺部であっても、重希土類元素RHが均一に供給される。

[0044] 蒸気制御部材3の壁部31の厚さ T_1 、 T_2 が厚すぎると、後述するように、焼結磁石体1の表面に重希土類元素RHを供給できない部分が生じる。このため、 T_1 、 T_2 は、0.5mm以下であることが好ましく、0.4mm以下であることが更に好ましい。また、蒸気制御部材3の強度が十分に保たれるようであれば、壁部31の厚さ T_1 、 T_2 は0.1mm以上あればよい。また、 S_1 、 S_2 は、壁部31の強度に依存して適宜決定され得る。ただし、開口部32が小さすぎると、昇華した重希土類元素RHを供給しにくくなるため、 S_1 と S_2 によって形成される開口部の面積は、蒸気制御部材全体の面積に対する開口部の面積比が50%以上100%未満の範囲内に設定されることが好ましい。

[0045] また、個々の開口部の面積を A とするとき、この A に対する開口部32の深さ D の比率(D/A)が大きくなりすぎると、昇華した重希土類元素RHが開口部32の内壁に衝突する確率が高まり、スムーズに焼結磁石体1の表面に供給されにくくなる。このため、 D の単位を[mm]、 A の単位を[mm²]とする場合、 D/A が8[mm⁻¹]以下となるように D 、 A を設計する。さらに好ましくは D/A を0.07[mm⁻¹]以上5.95[mm⁻¹]以下となるように D 、 A を設計する。このとき、昇華した重希土類元素RHの平均

自由工程は、開口部 3 2 の深さ D よりも十分に大きくなる。拡散効率および変形の観点から、開口部 3 2 の深さ D は、1 mm 以上 10 mm 以下の範囲内に設定される。

[0046] 本実施形態における蒸気制御部材 3 の開口部 3 2 は、4 面が壁部 3 1 で囲まれた直方体形状を有している。開口部 3 2 の形状は、このような形状に限定されず、六角柱形状や他の形状であっても良い。開口部 3 2 は、X 方向および Y 方向に配列されている必要は無く、ハニカム構造を形成するように配列されていてもよい。

[0047] 蒸気制御部材 3 の材料は、1000℃の熱処理にも耐える熱的に安定な材料から選択される。蒸気制御部材 3 は、例えば、BN などの共有結合性のセラミックスや酸化物生成自由エネルギーの小さいジルコニア、カルシア、マグネシアなどを主成分としたセラミックス、または Mo、Ta、W、Nb、Zr、Hf などの高融点金属材料から好適に作製される。

[0048] 図示されている蒸気制御部材 3 の焼結磁石体 1 に接する面は、全体として平坦である。平板状の焼結磁石体 1 を安定に支持するためである。また、網を用いたときに発生する変形を防ぐことができる。

[0049] 開口部 3 2 の存在により、蒸気制御部材 3 と焼結磁石体 1 との間の接触面積が低減される。焼結磁石体 1 の希土類リッチな相（粒界相）は、高温で液相化するため、焼結磁石体 1 と蒸気制御部材 3 とが接触する部分で溶着が生じやすい。溶着が生じると焼結磁石体 1 を蒸気制御部材 3 から持ち上げるときに、焼結磁石体 1 にひび、割れ、欠けが発生するおそれがある。多数の開口部 3 2 を有する蒸気制御部材 3 によれば、接触面積の低減により、溶着は生じにくくなる。

[0050] 接触部分における溶着の問題を回避するため、蒸気制御部材 3 のうち、焼結磁石体 1 と接する部分を含む表面に対して、希土類酸化物粉末を塗布したり、固着・溶射することにより、溶着防止膜を形成してもよい。溶着防止膜は、希土類元素と反応しにくい材料（例えば、ジルコニア、希土類酸化物など）から好適に形成される。また、このような溶着防止膜を形成する代わり

に、希土類元素と反応しにくい酸化物の粒子を蒸気制御部材 3 上に塗布または散布し、その後に、蒸気制御部材 3 の上に焼結磁石体 1 を載せられるようにしてもよい。蒸気制御部材 3 の表面が重希土類元素 R H と反応しない材料から作製されているため、蒸気制御部材 3 の開口部 3 2 の内壁に付着した重希土類元素 R H は再び気化し、最終的には焼結磁石体 1 の表面に供給される。このため、貴重資源である重希土類元素 R H の無駄な消費を抑制することができる。また、蒸気制御部材 3 のうち、R H バルク体と接する部分を含む表面に対しても同様に溶着防止膜を形成してもよい。

[0051] 蒸気制御部材 3 の配置構成は、図 1 に示す例に限定されない。図 4 (a) ~ (d) は、種々の配置例を示す断面図である。

[0052] 図 4 (a) は、蒸気制御部材 3 が下方の R H バルク体 2 から離間している配置例を示している。図 4 (b) は、焼結磁石体 1 と上方の R H バルク体 2 との間にも蒸気制御部材 3 が配置されている例を示している。この例では、焼結磁石体 1、2 つの R H バルク体 2、および 2 つの蒸気制御部材 3 が積み重ねられている。図 4 (c) および図 4 (d) は、焼結磁石体 1 の下方にのみ R H バルク体 2 を配置した例を示している。

[0053] なお、図 1 の配置例では、高融点金属プレート 5 は、焼結磁石体 1 と接していない。このため、上方の R H バルク体 2 から昇華した重希土類元素 R H は、開口部 5 1 を介して容易に焼結磁石体 1 の表面（上面）に均一に供給され得る。もしも、この高融点金属プレート 5 が焼結磁石体 1 の上面と接するように配置されたならば、高融点金属プレート 5 における開口部 5 1 以外の部分が焼結磁石体 1 をマスクしてしまうため、マスクされた部分には重希土類元素 R H が供給されないという問題がある。

[0054] 以上のことから明らかなように、上方の R H バルク体 2 と焼結磁石体 1 とを接触または近接させるときは、図 1 に示す高融点金属プレート 5 の代わりに蒸気制御部材 3 を用い、図 4 (b) に示す配置例を採用することが好ましい。

[0055] なお、本明細書における「処理室」は、焼結磁石体 1、R H バルク体 2、

および蒸気制御部材 3 を配置した空間を広く含むものであり、熱処理炉の処理室を意味する場合もあれば、そのような処理室内に收容される処理容器を意味する場合もある。

[0056] 本発明では、前述のように、RHバルク体の気化・昇華を抑制しつつ、焼結磁石体の表面に飛来した重希土類元素RHを速やかに焼結磁石体内部に拡散させる。このためには、RHバルク体の温度は700℃以上1000℃以下の範囲内に設定し、かつ、焼結磁石体の温度は700℃以上1000℃以下の範囲内に設定することが好ましい。

[0057] 焼結磁石体 1 と蒸気制御部材 3 との間隔は、0 mm～10 mmに設定し、蒸気制御部材 3 とRHバルク体 2 の間隔は、0 mm～10 mmに設定する。前記間隔に設定することで気化した重希土類元素RHを無駄なく速やかに焼結磁石体に導入することができる。ここで、間隔が0 mmのときは、蒸気制御部材 3 が焼結磁石体 1 またはRHバルク体 2 に接している。焼結磁石体 1 とRHバルク体 2 の間隔は、20 mm以下に設定する。焼結磁石体 1 とRHバルク体 2 の間隔は、10 mm以下であることが好ましい。

[0058] また、本発明では、重希土類元素RHの気化量は少ないが、焼結磁石体 1 とRHバルク体 2 との間に蒸気制御部材 3 が配置されるため、気化した重希土類元素RHが焼結磁石体 1 の表面に効率よく供給され、処理室 4 内の壁面などに付着することが少ない。

[0059] 本発明で行う拡散工程の処理温度範囲では、RHバルク体 2 は熔融軟化せず、その表面から重希土類元素RHが気化（昇華）するため、一回の処理工程でRHバルク体の外観形状に大きな変化は生じず、繰り返し使用することが可能である。

[0060] さらに、本発明の好ましい実施形態（例えば図 4（b）の配置例参照）では、蒸気制御部材 3 を介してRHバルク体 2 と焼結磁石体 1 とを重ねて配置できるため、同じ容積を有する処理室 4 内に搭載可能な焼結磁石体 1 の量が増え、生産性が高い。また、大掛かりな装置を必要としないため、一般的な真空熱処理炉が活用でき、製造コストの上昇を避けることが可能であり、実

用的である。

- [0061] 熱処理時における処理室内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、または不活性ガス雰囲気を含むものとする。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、RHバルク体および焼結磁石体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、大気圧よりも低い値を示すように減圧される。処理室内の雰囲気圧力は、大気圧に近いとRHバルク体からの昇華が抑制され、重希土類元素RHが焼結磁石体の表面に供給されにくくなるが、例えば3Pa以下であれば充分である。それ以上処理室内の雰囲気圧力を下げても、重希土類元素RHの磁石内部への拡散量（保磁力の向上度）は大きくは影響されない。拡散量は、圧力よりも処理温度に敏感である。
- [0062] 焼結磁石体の表面に飛来した重希土類元素RHは、焼結磁石体の温度を前記範囲とすることで皮膜を形成することなく、磁石内部に粒界拡散する。このとき、 $R_2Fe_{14}B$ 相中の軽希土類元素RLの一部が、焼結磁石体表面から拡散浸透してきた重希土類元素RHによって置換される。その結果、 $R_2Fe_{14}B$ 相における外殻部に重希土類元素RHが濃化された部分が形成される。
- [0063] このような重希土類元素RHが濃化された部分の形成により、主相外殻部の結晶磁気異方性が高められ、保磁力 H_{cJ} が向上することになる。すなわち、少ない重希土類元素RHの使用により、磁石内部の奥深くにまで重希土類元素RHを拡散浸透させ、主相外殻部に効率的にRH濃化層を形成するため、残留磁束密度 B_r の低下を抑制しつつ、磁石全体にわたって保磁力 H_{cJ} を向上させることが可能になる。
- [0064] また、拡散するRHの含有量は、 $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石全体の質量比で0.05%以上1.5%以下の範囲に設定することが好ましい。1.5%を超えると、残留磁束密度 B_r の低下を抑制できなくなる可能性があり、0.05%未満では、保磁力 H_{cJ} の向上効果が小さいからである。処理時間は、RHバルク体および焼結磁石体の温度が700℃以上1000℃以下およ

び圧力が 1.0×10^{-5} Pa 以上 500 Pa 以下にある時間を意味し、必ずしも特定の温度、圧力に一定に保持される時間のみを表すのではない。

[0065] 焼結磁石体の表面状態は重希土類元素 R H が拡散浸透しやすいよう、より金属状態に近い方が好ましく、事前に酸洗浄やブラスト処理等の活性化処理を行った方がよい。ただし、本発明では、重希土類元素 R H が気化し、活性な状態で焼結磁石体の表面に被着すると、皮膜を形成せず焼結磁石体の内部に拡散する。このため、焼結磁石体の表面は、例えば焼結工程後や切断加工が完了した後の酸化が進んだ状態にあってもよい。

[0066] 本発明によれば、主として粒界相を介して重希土類元素 R H を拡散させることができるため、処理時間を調節することにより、磁石内部のより深い位置へ重希土類元素 R H を拡散させることが可能である。

[0067] R H バルク体の形状・大きさは特に限定されないが、板状が好ましい。R H バルク体に多数の微小孔（直径数 $10 \mu\text{m}$ 程度）が存在してもよい。D y、H o、T b の少なくともいずれかからなる重希土類元素 R H を含む酸化物、フッ化物、窒化物などは、その蒸気圧が極端に低くなり、本条件範囲（温度、真空度）内では、ほとんど蒸着拡散が起こらない。このため、重希土類元素 R H を含む酸化物、フッ化物、窒化物などから R H バルク体を形成しても、保磁力向上効果が得られない。

[0068] 本発明においては、焼結磁石体の上面および下面から重希土類元素 R H を拡散浸透させても良いし、焼結磁石体の一方の面から重希土類元素 R H を拡散浸透させても良い。

[0069] 蒸気制御部材の全面ではなく、特定領域のみに開口部を設ければ、焼結磁石体の表面の特定部分から重希土類元素 R H を拡散浸透させることが可能である。蒸気制御部材の構造を工夫することにより、例えば、焼結磁石体のうち重希土類元素 R H を拡散浸透させない部分を特別のマスキング層で覆うことなく、部分的に保磁力 H_{cJ} が向上した磁石を得ることができる。

[0070] 本発明の蒸着拡散工程を経た磁石に対して、さらに熱処理を行うと、保磁力 H_{cJ} をさらに向上させることができる。熱処理の処理温度、時間は、700

°C～1000°Cの温度で、10分～600分保持することが好ましい。

[0071] 熱処理は、拡散工程終了後、Ar分圧を10³Pa程度に上げて重希土類元素RHを蒸発させないようにし、そのまま熱処理のみを行ってもよいし、一度拡散工程を終了した後、RHバルク体を配置せずに前記条件で熱処理のみを行ってもよい。

[0072] 重希土類元素RHの拡散を施すことにより、R-Fe-B系希土類焼結磁石における抗折強度などの機械的強度が向上するため、実用上好ましい。これは、拡散時において、焼結磁石体に内在する歪の開放が起こったり、加工劣化層が回復したり、重希土類元素RHが拡散していくことにより、主相と粒界相との結晶整合性が向上した結果であると推測される。主相と粒界相との結晶整合性が向上すると、粒界が強化され、粒界破断に対する耐性が向上する。

[0073] 以下、本発明によるR-Fe-B系希土類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。

[0074] (実施形態)

[原料合金]

まず、25質量%以上40質量%以下の軽希土類元素RLと、0.6質量%～1.6質量%のB（硼素）と、残部Feおよび不可避免の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（50原子%以下）は、他の遷移金属元素（例えばCoまたはNi）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0.01～1.0質量%程度含有していてもよい。なお、重希土類元素RHを含んでいても良い。

[0075] 上記の合金は、原料合金の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合金の作製を説明する。

[0076] まず、上記組成を有する原料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、原料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。こうして作製した合金鑄片を、次の水素粉砕前に例えば1～10mmの大きさに粉砕する。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。

[0077] [粗粉砕工程]

上記のフレーク状合金鑄片を水素炉の内部へ収容する。次に、水素炉の内部で水素脆化处理（以下、「水素粉砕処理」と称する場合がある）工程を行う。水素粉砕後の粗粉砕合金粉末を水素炉から取り出す際、粗粉砕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、粗粉砕粉が酸化・発熱することが防止され、焼結磁石体の磁気特性の低下が抑制できるからである。

[0078] 水素粉砕によって、希土類合金は0.1mm～数mm程度の大きさに粉砕され、その平均粒径は500μm以下となる。水素粉砕後、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。比較的高い温度状態のまま原料を取り出す場合は、冷却処理の時間を相対的に長くすれば良い。

[0079] [微粉砕工程]

次に、粗粉砕粉に対してジェットミル粉砕装置を用いて微粉砕を実行する。本実施形態で使用するジェットミル粉砕装置にはサイクロン分級機が接続されている。ジェットミル粉砕装置は、粗粉砕工程で粗く粉砕された希土類合金（粗粉砕粉）の供給を受け、粉砕機内で粉砕する。粉砕機内で粉砕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、0.1～20μm程度（典型的には3～5μm）の微粉末を得ることができる。このような微粉砕に用いる粉砕装置は、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。粉砕に際して、ステアリン酸亜鉛などの

潤滑剤を粉砕助剤として用いてもよい。

[0080] [プレス成形]

本実施形態では、上記方法で作製された磁性粉末に対し、例えばロッキン
グミキサー内で潤滑剤を例えば0.3 wt %添加・混合し、潤滑剤で合金粉
末粒子の表面を被覆する。次に、上述の方法で作製した磁性粉末を公知のプ
レス装置を用いて配向磁界中で成形する。印加する磁界の強度は、例えば0
.8 ~ 1.2 MA/mである。また、成形圧力は、成形体のグリーン密度が
例えば4 ~ 4.5 g/cm³程度になるように設定される。

[0081] [焼結工程]

上記の粉末成形体に対して、650 ~ 1000℃の範囲内の温度で10 ~
240分間保持する工程と、その後、上記の保持温度よりも高い温度（例え
ば1000 ~ 1200℃）で焼結を更に進める工程とを順次行なうことが好
ましい。焼結時、特に液相が生成されるとき（温度が650 ~ 1000℃の
範囲内にあるとき）、粒界相中のRリッチ相が融け始め、液相が形成される
。その後、焼結が進行し、焼結磁石体が形成される。前述の通り、焼結磁石
体の表面が酸化された状態でも重希土類元素RH拡散処理を施すことができ
るため、焼結工程の後、時効処理（400℃ ~ 700℃）や寸法調整のため
の研削を行っても良い。

[0082] [重希土類元素RH拡散工程]

次に、こうして作製された焼結磁石体に重希土類元素RHを効率良く拡散
浸透させて、保磁力H_{co}を向上させる。具体的には、図1に示す処理室4内に
焼結磁石体1と、重希土類元素RHを含むRHバルク体2と、蒸気制御部材
3とを配置し、加熱により、蒸気制御部材3を介してRHバルク体2から重
希土類元素RHを焼結磁石体1の表面から供給し、同時に焼結磁石体1の内
部に拡散させる。

[0083] 本実施形態における拡散工程では、焼結磁石体1の温度をバルク体の温度
と同じにすることが好ましい。ここで、焼結磁石体1の温度がRHバルク体
2の温度と同じとは、両者の温度差が20℃以内にあることを意味するもの

とする。具体的には、RHバルク体2の温度を700℃以上1000℃以下の範囲内に設定し、かつ、焼結磁石体1の温度を700℃以上1000℃以下の範囲内に設定することが好ましい。また、前述したように焼結磁石体1と蒸気制御部材3との間隔は、0mm～10mmに設定し、蒸気制御部材3とRHバルク体2の間隔は、0mm～10mmに設定する。焼結磁石体1とRHバルク体2の間隔は、20mm以下に設定する。

[0084] また、拡散工程時における雰囲気ガスの圧力は、 10^{-5} ～500Paであれば、RHバルク体の気化（昇華）が適切に進行し、焼結磁石体表面に重希土類元素RHを供給することができる。RHバルク体の過剰な昇華や無駄な消費を抑えるためには、雰囲気ガスの圧力を 10^{-3} ～1Paの範囲内に設定することが好ましい。また、RHバルク体および焼結磁石体の温度を700℃以上1000℃以下の範囲内に保持する時間は、10分～600分の範囲に設定されることが好ましい。ただし、保持時間は、RHバルク体および焼結磁石体の温度が700℃以上1000℃以下および圧力が 10^{-5} Pa以上500Pa以下にある時間を意味し、必ずしも特定の温度、圧力に一定に保持される時間のみを表すものではない。

[0085] なお、RHバルク体2は、重希土類元素RHおよび元素X（Nd、Pr、La、Ce、Al、Zn、Sn、Cu、Co、Fe、Ag、およびInからなる群から選択された少なくとも1種）の合金を含有していてもよい。このような元素Xは、粒界相の融点を下げるため、重希土類元素RHの粒界拡散を促進する効果が期待できる。このような合金のバルク体2と焼結磁石体1とを離間配置した状態で真空熱処理することにより、重希土類元素RHおよび元素Xを焼結磁石体表面上に蒸着するとともに、優先的に液相となった粒界相（Ndリッチ相）を介して焼結磁石体内部へ拡散させることができる。

[0086] 拡散処理の後、前述の熱処理（700℃～1000℃）を行っても良い。また、必要に応じてさらに時効処理（400℃～700℃）を行うが、熱処理（700℃～1000℃）を行う場合は、時効処理はその後に行うことが好ましい。熱処理と時効処理とは、同じ処理室内で行っても良い。

[0087] 実用上、拡散後のR-F e-B系希土類焼結磁石に表面処理を施すことが好ましい。表面処理は公知の表面処理でよく、例えばAl蒸着や電気Niめっきや樹脂塗装などの表面処理を行うことができる。表面処理を行う前にはサンドブラスト処理、バレル処理、エッチング処理、機械研削等公知の前処理を行ってもよい。また、拡散処理の後に寸法調整のための研削を行っても良い。このような工程を経ても、保磁力向上効果はほとんど変わらない。寸法調整のための研削量は、1～300 μ m、より好ましくは5～100 μ m、さらに好ましくは10～30 μ mである。

実施例

[0088] [実施例1]

まず、Nd:23.3、Pr:6.0、Dy:2.5、B:0.99、Co:0.92、Cu:0.1、Al:0.24、残部:Fe(質量%)の組成を有するように配合した合金を用いてストリップキャスト法により厚さ0.2～0.3mmの合金鋳片を作製した。

[0089] 次に、この合金鋳片を容器内に充填し、水素処理装置内に收容した。そして、水素処理装置内を圧力500kPaの水素ガス雰囲気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、真空中で500℃に加熱し、水素の一部を放出させた。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、例えば、大きさ約0.15～0.5mmの粉末を作製した。

[0090] 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0.05wt%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。

[0091] こうして作製し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、成形を行った。その後、成形体をプレス装置から抜き出し、真空炉により1020℃で4時間の焼結工程を行った。こうして、焼結体ブロックを作製した後、この焼結体ブロックを機械的に加工することにより、厚さ3mm×縦25mm×横50mmの焼結磁石体を得た。

[0092] この焼結磁石体を0.3%硝酸水溶液で酸洗し、乾燥させた後、図1に示す構成を有する処理室内に配置した。本実施例では、以下の3種類の蒸発制御部材を用いた。

1) 壁部厚さ1.1mm、開口部5.3mm×5.3mm、主成分カルシウム・アルミネート ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 TiO_2)、高さ(深さ)3mm×縦100mm×横100mm

2) 壁部厚さ0.45mm、開口部1.4mm×1.4mm、主成分カルシウム・アルミネート ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 TiO_2)、高さ(深さ)3mm×縦100mm×横100mm

3) 壁部厚さ0.3mm、開口部1.4mm×1.4mm、主成分コーズライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、高さ(深さ)10mm×縦150mm×横150mm

[0093] RHバルク体は、純度99.9%のDyから形成され、50mm×50mm×5mmのサイズを有している。ここで、焼結磁石体と蒸気制御部材との間隔は0mmに、蒸気制御部材とRHバルク体の間隔は10mmに設定している。次に、上記3種類の蒸気制御部材を用い、図1の処理室を真空熱処理炉に配置して重希土類元素RH拡散処理を行った。具体的には、図1に示されないヒータによって処理室を加熱し、処理室内の温度を900℃に調整し、その状態に1.5時間保持した。なお、特に示さない限り、熱処理温度は焼結磁石体およびそれとほぼ等しいRHバルク体の温度を意味することとする。本実施例では、焼結磁石体との蒸気制御部材との間で溶着は生じず、焼結磁石体は破損することなくスムーズに蒸気制御部材上から取り上げることができた。

[0094] 拡散処理を行った後、時効処理(圧力2Pa、500℃で60分)を行った。

[0095] 次に、上記1)、2)、3)の蒸発制御部材を用いて拡散処理を行ったR-Fe-B系希土類焼結磁石の各サンプルについて、3MA/mのパルス着磁を行った後、評価のために120℃で2時間加熱して常温に冷却した。こ

の加熱処理によりR H元素の拡散が不十分なために H_{cJ} が低い部分は減磁が発生する。その後ガウスメータにより得られた測定サンプルの表面磁束密度を測定した。120℃で2時間加熱により、 H_{cJ} の低い部分は減磁され、磁束が小さくなる。表面磁束密度は、図5(a)に示すように、R-F e-B系希土類焼結磁石の表面(N極)における中央部をガウスメータの測定プローブで直線的に走査することによって測定された。また、同様に、R-F e-B系希土類焼結磁石の裏面(S極)でも、その中央部をガウスメータの測定プローブで直線的に走査することによって表面磁束密度を測定した。図5(b)は、N面およびS面における表面磁束密度の両方を示している。図5(c)は、図5(b)のS面における表面磁束密度を反転させるとともに、レベルを下方にシフトさせて表示したグラフである。

[0096] 図6は、上記1)の蒸気制御部材を用いて蒸着拡散を行ったサンプルを示す写真である。図6から明らかなように、焼結体表面に格子状の模様が観察される。この格子状の模様は、重希土類元素R Hの供給が蒸気制御部材の壁部によって阻害された領域に相当している。本発明の効果を確認するため加熱、冷却した後、表面磁束密度 B_g は、この格子状模様の位置で特に顕著に低下することになる。

[0097] 図7、8、9は、それぞれ、上記3種類の蒸気制御部材を用いて蒸着拡散を行ったサンプルについて得られた表面磁束密度 B_g の測定結果を示すグラフである。図7は上記1)の蒸気制御部材を用いて拡散処理を行ったR-F e-B系希土類焼結磁石のサンプルについて測定した結果である。図8は上記2)の蒸気制御部材を用いて拡散処理を行ったR-F e-B系希土類焼結磁石のサンプルについて測定した結果である。図9は上記3)の蒸気制御部材を用いて拡散処理を行ったR-F e-B系希土類焼結磁石のサンプルについて測定した結果である。ここで、図7から図9は、図5(a)から(c)に示すようにR-F e-B系希土類焼結磁石の表面(N極、S極)における中央部をガウスメータで測定したときの表面磁束密度 B_g の変化を表している(上部の B_g 波形がN極側、下部の B_g 波形がS極側)。図7から図9に

において、縦軸は B_g (mT) を示しており、図7から図9には B_g 波形の頂点における B_g 値をmT単位にて記載している。また、横軸は図5 (a) のようにガウスメータで測定したときの移動量 (mm) を示し、 B_g が最も高くなっている頂点2点間はR-F e-B系希土類焼結磁石の幅と対応している。

[0098] グラフにおいて、曲線の局所的低下部分は、熱処理によって他の部分よりも減磁が大きく発生した部分である。この部分は、R-F e-B系希土類焼結磁石の表面において、重希土類元素RHの供給・拡散が他の領域よりも少なかった領域（拡散不十分領域）となる。

[0099] 図7、8、9を比較すると明らかなように、壁部の厚さが1.1mmの蒸気制御部材を用いた場合、それよりも壁部の厚さが薄い蒸気制御部材を用いた場合よりも、表面磁束密度 B_g の位置による変動が激しい。壁部の厚さが0.5mm以下になると、表面磁束密度 B_g の位置による変動は緩やかになる。これは、蒸気制御部材の壁部が0.5mmよりも大きくなると、壁部によって重希土類元素RHの供給が妨げられるのに対して、壁部の厚さが0.5mm以下になると、壁部が重希土類元素RHの供給をほとんど妨げなくなることを意味している。蒸気制御部材の壁部の厚さが0.4mm以下になると、熱減磁の顕著な領域が観察されなくなり、焼結磁石体の表面に均等に重希土類元素RHが供給・拡散されることがわかる。

[0100] なお、上記の各サンプルについて、残留磁束密度 B_r 、固有保磁力 H_{cJ} を測定した。いずれのサンプルでも、残留磁束密度 B_r は、1.33T、固有保磁力 H_{cJ} は、1650~1700kA/Mの値が得られた。

[0101] [実施例2]

次に、個々の開口部の面積をAとするとき、この面積Aに対する開口部32の深さDの比率 (D/A) が磁石特性などに及ぼす効果を説明する。表1は、蒸気制御部材の材質、厚さ T_1 、 T_2 などの形状パラメータが異なる実施例および比較例を説明するための表である。これらの実施例および比較例は、表1に示すように蒸気制御部材を変えたことを除き、実施例1と同じ条

件にて焼結磁石体を作製し、拡散処理をした。

[0102] [表1]

No.	(蒸気制御部材) 材質	厚さT1 (mm)	厚さT2 (mm)	深さ(D) (mm)	面積(A) (mm ²)	D/A (mm ⁻¹)	表面磁束密度の 局所的低下量	重希土類元素RH 導入効率 (%)	変形の有無
1	実施例 コーゾライト (2MgO・2Al ₂ O ₃ ・5SiO ₂)	0.5	0.5	5	1.96	2.55	○	○	○
2	実施例	0.5	0.5	10	1.96	5.10	○	○	○
3	比較例	0.5	0.5	20	1.96	10.20	○	×	○
4	比較例	0.5	0.5	0.05	1.96	0.03	製作不可		
5	実施例	0.3	0.3	3	1.44	2.08	◎	○	○
6	実施例	0.3	0.5	10	1.68	5.95	◎	○	○
7	比較例	0.3	0.5	18	1.68	10.71	◎	×	○
8	比較例	0.8	0.8	7	9	0.78	×	○	○
9	比較例	1.0	1.5	10	30	0.33	×	○	○
10	比較例	2.2	2.2	12	56.25	0.21	×	◎	○
11	実施例 カルシウム・アルミネート (CaO・2Al ₂ O ₃ ・SiO ₂ ・TiO ₂)	0.45	0.45	6	1.96	3.06	○	○	○
12	実施例	0.45	0.45	9	1.96	4.59	○	○	○
13	比較例	0.7	0.7	10	7.84	1.28	×	○	○
14	比較例	0.7	0.7	20	7.84	2.55	×	×	○
15	実施例 格子状基板 (Mo)	0.3	0.3	7	100	0.07	◎	◎	○
16	実施例	0.5	0.5	7	100	0.07	○	◎	○
17	実施例	0.5	0.5	10	100	0.10	○	○	○
18	比較例	0.5	0.5	0.08	100	0.00	×	◎	×
18	比較例	1.0	1.0	3	100	0.03	×	◎	○
18	比較例	1.5	1.5	5	100	0.05	×	◎	○
19	比較例 φ0.3mm網 (Nb)	---	---	---	---	---	○	◎	×
20	比較例 φ1.0mm網 (Nb)	---	---	---	---	---	×	◎	×

5%未満 : ◎
10%未満 : ○
10%以上 : ×
80%以上 : ◎
60%以上 : ○
60%未満 : ×
変形なし : ○
変形あり : ×

[0103] 表1の「表面磁束密度の局所的低下量」は、前述した図5(a)に示す方法にて測定したR-F e-B系希土類焼結磁石の中央部の表面磁束密度と、中央部に近接する減磁が発生した部分の表面磁束密度とを求め、以下の式1

で示す演算によって得られた値である。

$$\left((R-F e-B \text{系希土類焼結磁石の中央部の表面磁束密度}) - (\text{近接する減磁が発生した部分の平均の表面磁束密度}) \right) / (R-F e-B \text{系希土類焼結磁石の中央部の表面磁束密度}) \times 100 \quad \cdots (\text{式} 1)$$

[0104] 表 1 では、表面磁束密度の局所的低下量が 5 % 未満を◎、10 % 未満を○、10 % 以上を×で表している。

[0105] また、表 1 における「重希土類元素 R H 導入効率」は、以下の式 2 で求められる。

$$(R H \text{バルク体から焼結磁石体への導入質量}) / (\text{拡散処理後の R H バルク体の減少質量}) \times 100 \quad \cdots (\text{式} 2)$$

[0106] 表 1 では、重希土類元素 R H の導入効率が 80 % 以上を◎、60 % 以上を○、60 % 未満を×で表している。

[0107] そして、表 1 における「変形」は、拡散処理後に目視で蒸気制御部材の変形の有無を示し、面ソリ、ねじれの変形が確認されなかった蒸気制御部材を○、変形が確認された蒸気制御部材を×で表している。

[0108] 表 1 より、本発明の実施例である N o. 1、2、5、6、11、12、15～17 のサンプルでは、表面磁束密度の局所的低下が少なく、R H 元素を効率よく焼結磁石体に導入し、かつ部材の変形が少ないことがわかる。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明による R-F e-B 系希土類焼結磁石の製造方法は、少ない量の重希土類元素 R H を効率よく活用し、磁石体表面の全体にわたって均一に重希土類元素 R H を拡散させることができる。

[0110] 本発明で使用する蒸気制御部材は、効果的に D y、H o、T b の少なくともいずれかからなる重希土類元素 R H を磁石表面に効率よく導入することができ、耐熱性を有しており、変形しにくいため、複数回の使用に耐えることができ、製造コストの低減、歩留りの上昇に寄与する。また、焼結磁石体と溶着しにくいため、R H 拡散処理後の焼結磁石体を蒸気制御部材から取り上げるときにも、焼結磁石体の一部が欠けたり、崩れたりすることを防止でき

る。

符号の説明

- [0111]
- | | |
|---|------------------|
| 1 | R－F e－B系希土類焼結磁石体 |
| 2 | R Hバルク体 |
| 3 | 蒸気制御部材 |
| 4 | 処理室（処理容器） |
| 5 | 高融点金属プレート |
| 6 | 高融点金属台板 |

請求の範囲

[請求項1]

軽希土類元素 R_L (Nd および Pr の少なくとも1種)を主たる希土類元素 R として含有する $R_2Fe_{14}B$ 型化合物結晶粒を主相として有する $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石体を用意する工程と、

重希土類元素 R_H (Dy 、 Ho 、および Tb からなる群から選択された少なくとも1種)を含有するバルク体を用意する工程と、

前記 $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石体と前記バルク体との間に蒸気制御部材を介在させた状態で、前記 $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石体および前記バルク体の両方を処理室内に配置する工程と、

前記処理室の内部を $700^{\circ}C$ 以上 $1000^{\circ}C$ 以下に加熱することにより、前記バルク体から、前記蒸気制御部材を介して、重希土類元素 R_H を前記 $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石体の表面に供給しつつ、前記重希土類元素 R_H を前記 $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石体の内部に拡散させる工程と、

を包含し、

前記蒸気制御部材は、

上面および下面と、

前記上面と前記下面との間を連通する複数の開口部と、

前記複数の開口部の各々を区画する壁部と、

を有し、

前記壁部の厚さは 0.5 mm 以下、

前記蒸気制御部材における各開口部の深さは、 1 mm 以上 10 mm 以下、

前記蒸気制御部材における各開口部の面積を $A\text{ [mm}^2\text{]}$ 、深さを $D\text{ [mm]}$ とすると、 D/A は、 8 mm^{-1} 以下の範囲内である $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石の製造方法。

[請求項2]

前記蒸気制御部材の前記上面によって前記 $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石体を支持し、前記蒸気制御部材の前記下面に対向するように配

置した前記バルク体から、前記 R－F e－B 系希土類焼結磁石体の表面に前記重希土類元素 R H を供給する請求項 1 に記載の R－F e－B 系希土類焼結磁石の製造方法。

[請求項3] 前記蒸気制御部材の前記 R－F e－B 系希土類焼結磁石体と接触する部分は、溶着防止膜によって被覆されている請求項 1 に記載の R－F e－B 系希土類焼結磁石の製造方法。

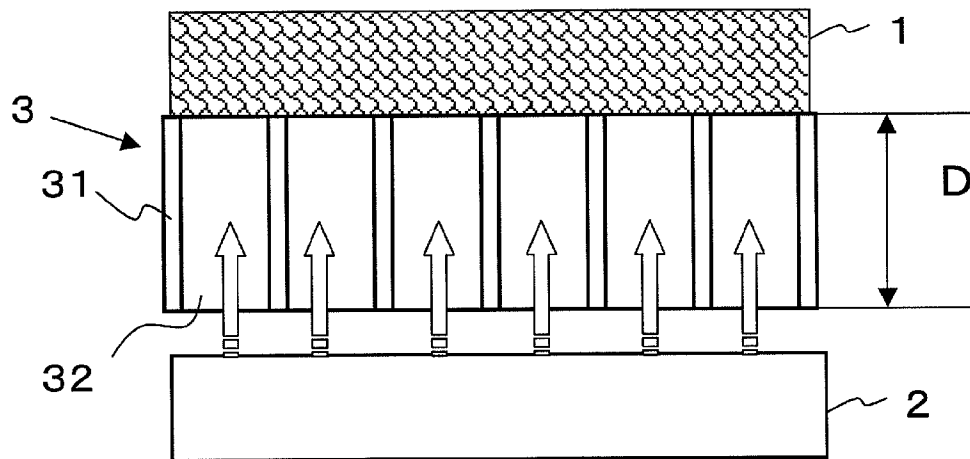
[請求項4] 前記蒸気制御部材はセラミックス材料から形成されている請求項 1 に記載の R－F e－B 系希土類焼結磁石の製造方法。

[請求項5] 前記蒸気制御部材は、前記上面および前記下面において、平坦な端面を有している請求項 1 に記載の R－F e－B 系希土類焼結磁石の製造方法。

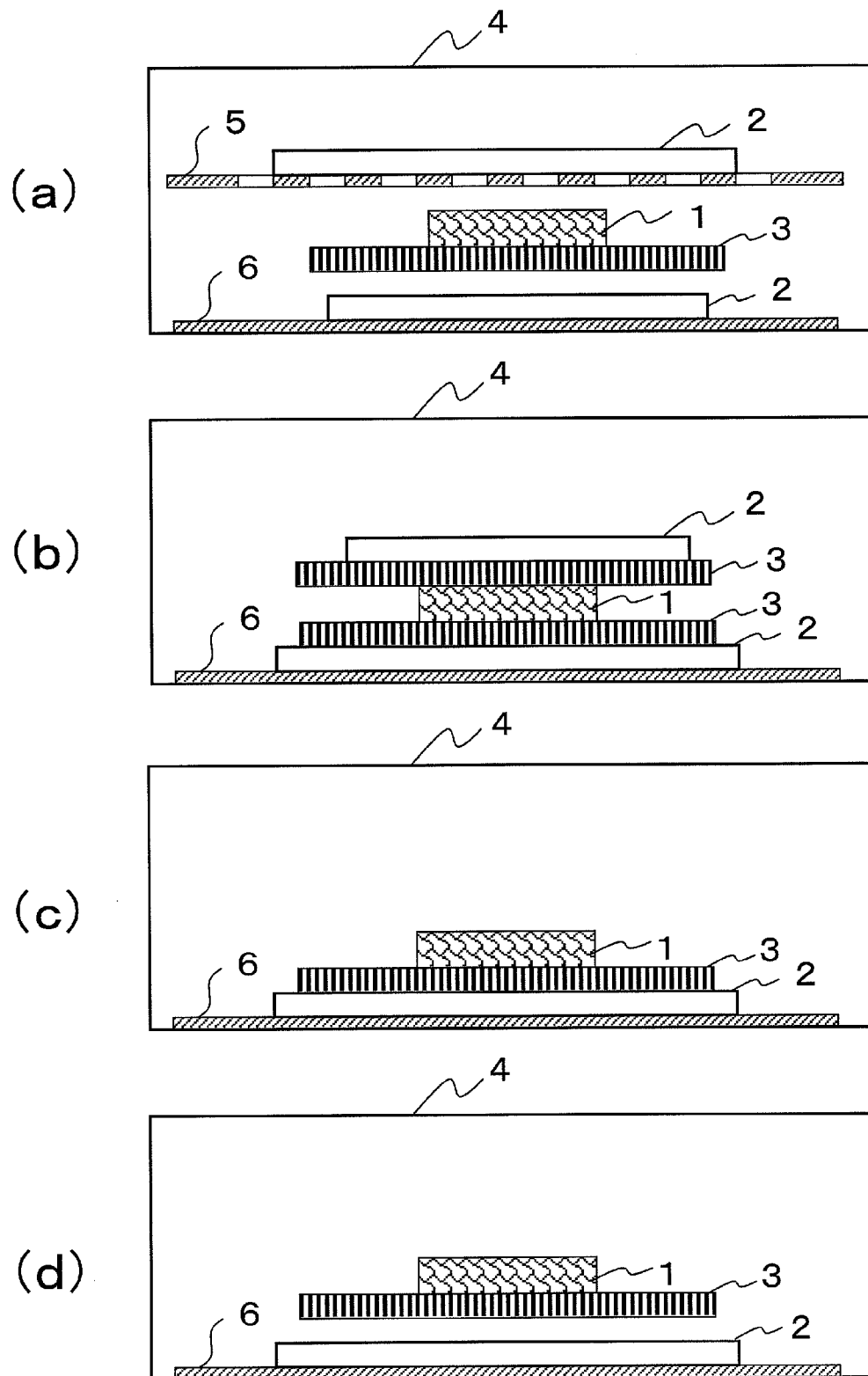
[請求項6] 前記蒸気制御部材の前記複数の開口部は、前記壁部で 4 面が囲まれた直方体形状の空間によって構成されている請求項 1 に記載の R－F e－B 系希土類焼結磁石の製造方法。

[請求項7] 前記蒸気制御部材の前記複数の開口部は、ハニカム構造を形成するように配列されている請求項 1 に記載の R－F e－B 系希土類焼結磁石の製造方法。

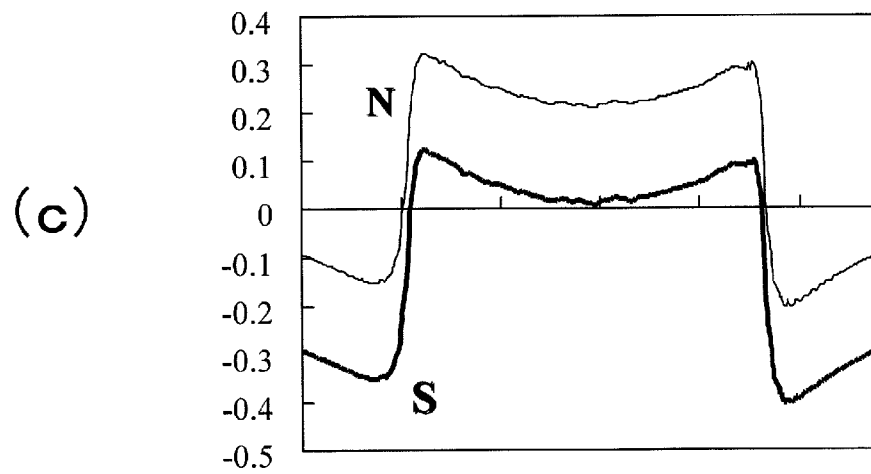
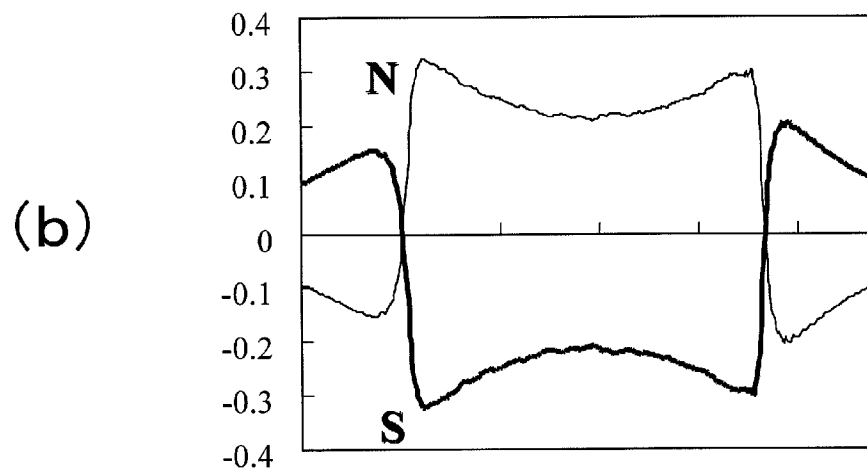
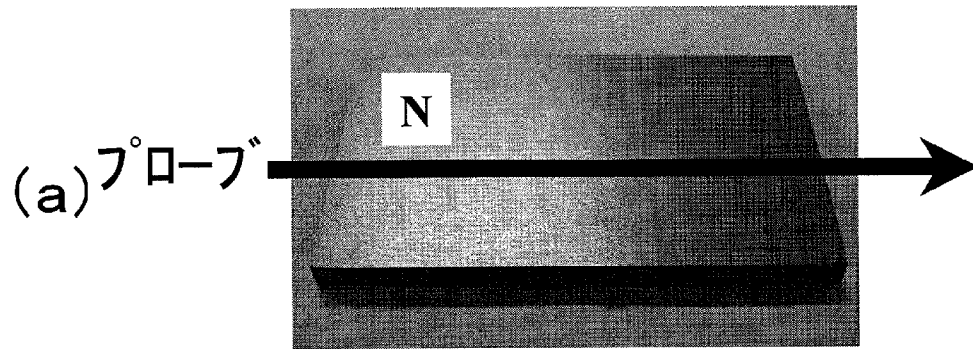
[図3]



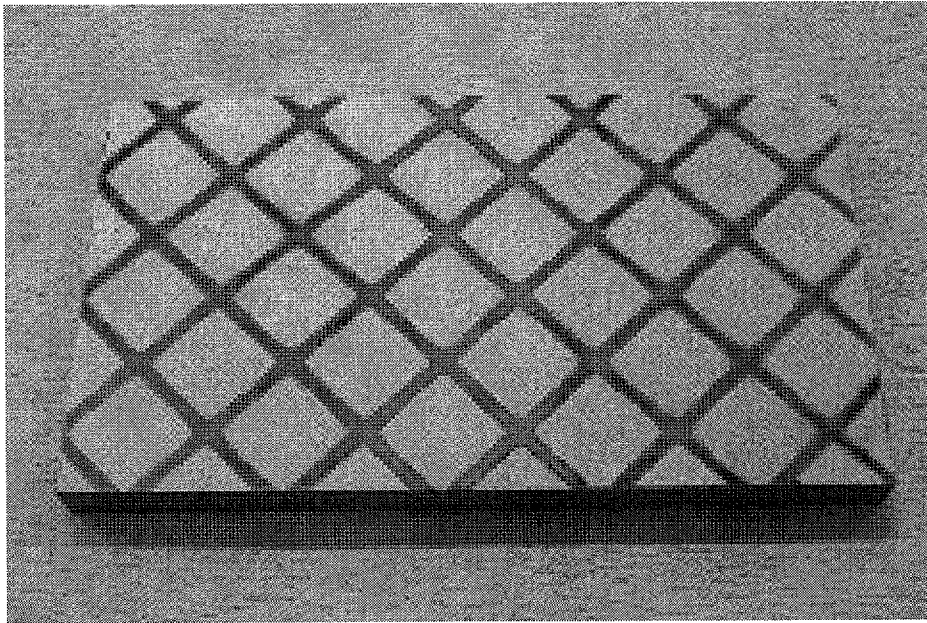
[図4]



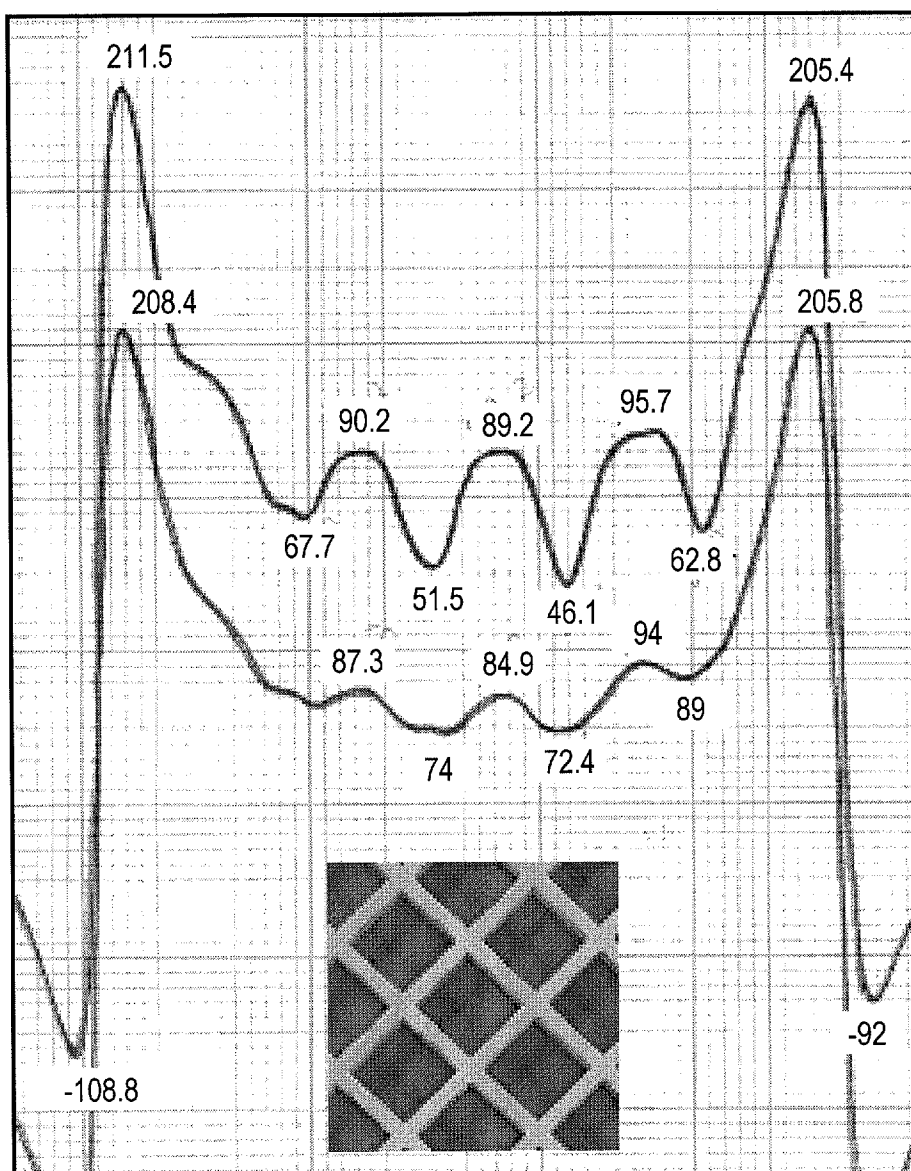
[図5]



[図6]

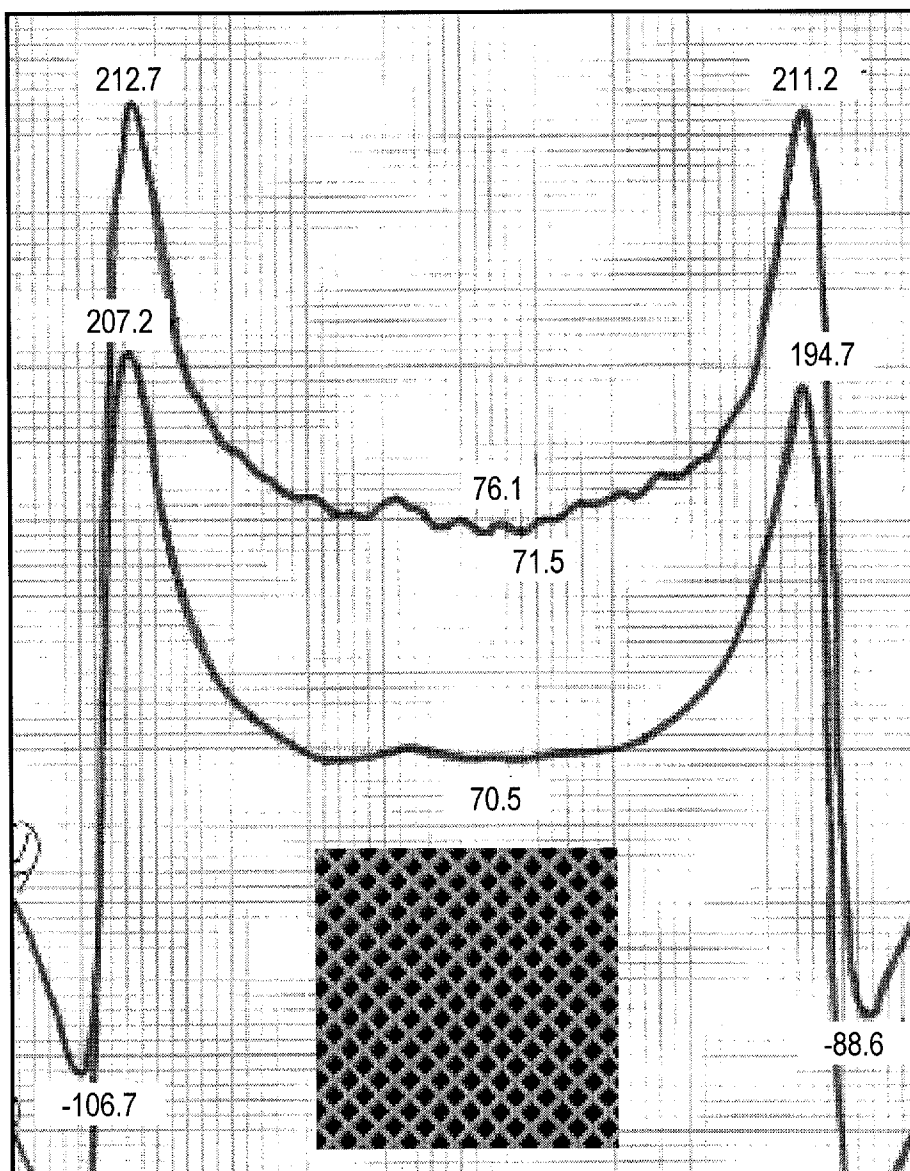


[図7]

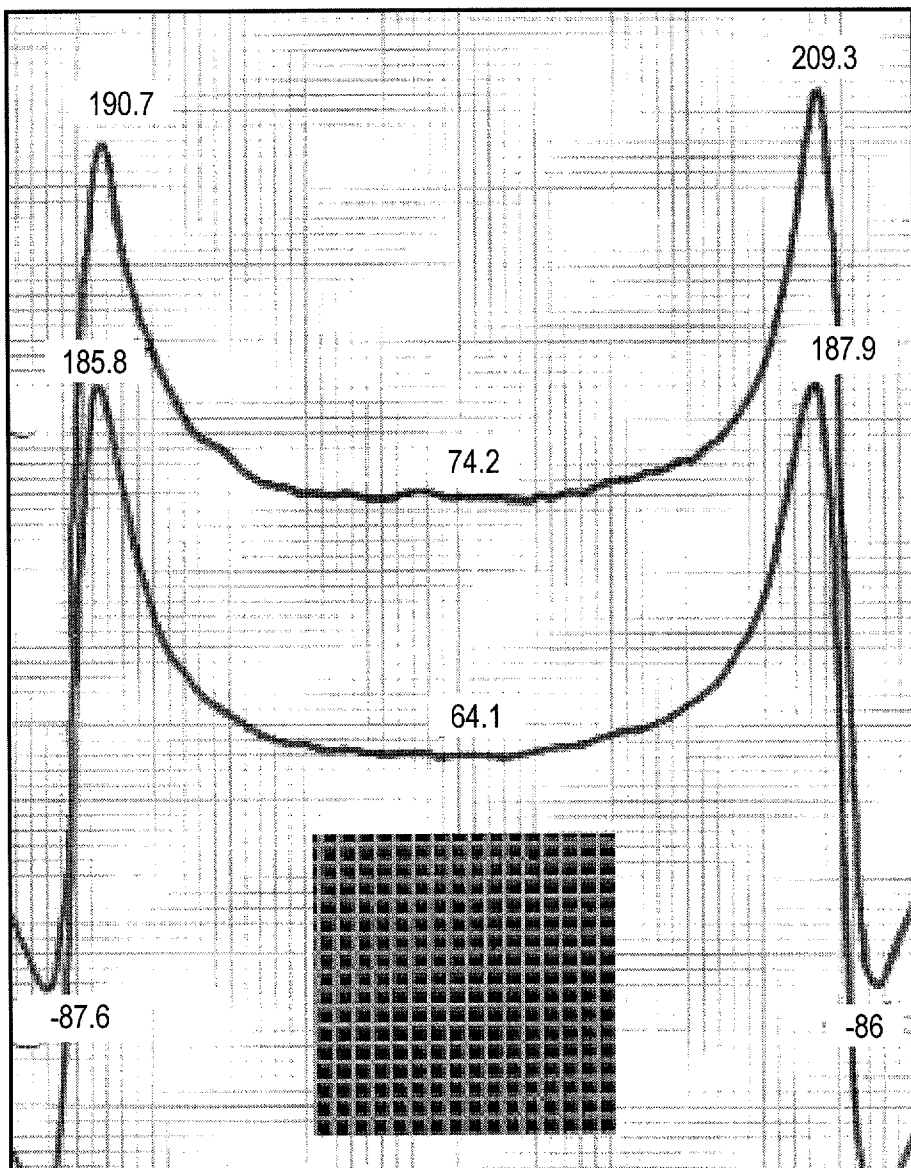


$$T1=T2=1.1\text{mm}$$

[図8]

 $T1 = T2 = 0.45\text{mm}$

[図9]

 $T1 = T2 = 0.3 \text{ mm}$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00
(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F41/02, B22F3/24, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/053, H01F1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-88191 A (Ulvac, Inc.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	WO 2009/057592 A1 (Ulvac, Inc.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 54-90216 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 17 July 1979 (17.07.1979), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2010 (04.10.10)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2010 (12.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2009/107397 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01F41/02 (2006.01)i, B22F3/24 (2006.01)i, C22C33/02 (2006.01)i, C22C38/00 (2006.01)i,
H01F1/053 (2006.01)i, H01F1/08 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01F41/02, B22F3/24, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/053, H01F1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-88191 A (株式会社アルバック) 2009.04.23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2009/057592 A1 (株式会社アルバック) 2009.05.07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 倍司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

5 R

3 8 5 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 54-90216 A (東芝セラミックス株式会社) 1979. 07. 17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
P, A	WO 2009/107397 A1 (日立金属株式会社) 2009. 09. 03, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7