

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6573708号
(P6573708)

(45) 発行日 令和1年9月11日(2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日(2019.8.23)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 F 41/02 (2006.01)	HO 1 F 41/02 G
HO 1 F 1/057 (2006.01)	HO 1 F 1/057 170
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 303D
B 2 2 F 3/00 (2006.01)	B 2 2 F 3/00 F
C 2 2 C 33/02 (2006.01)	C 2 2 C 33/02 J
請求項の数 10 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2018-236880 (P2018-236880)	(73) 特許権者	310005618 煙台首鋼磁性材料株式有限公司 中華人民共和国山東省煙台市煙台福山高新 技術産業区永達街888号
(22) 出願日	平成30年12月19日(2018.12.19)	(74) 代理人	100139033 弁理士 日高 賢治
(65) 公開番号	特開2019-121792 (P2019-121792A)	(72) 発明者	彭衆傑 中華人民共和国山東省煙台市煙台福山高新 技術産業区永達街888号 煙台首鋼磁性 材料株式有限公司内
(43) 公開日	令和1年7月22日(2019.7.22)	(72) 発明者	劉曉通 中華人民共和国山東省煙台市煙台福山高新 技術産業区永達街888号 煙台首鋼磁性 材料株式有限公司内
審査請求日	平成30年12月19日(2018.12.19)		
(31) 優先権主張番号	201711491300.4		
(32) 優先日	平成29年12月30日(2017.12.30)		
(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】 R - F e - B系焼結磁性体の製造方法及びその製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

R - F e - B系焼結磁性体の製造方法であって、当該製造方法は下記(A) ~ (D)の行程を含み、

工程(A)

R 2 T 1 4 B化合物を主相とするR 1 - T - B - M 1焼結磁性体半製品を製造する工程であって、

R 1はSc及びYの希土類元素の少なくとも一種の元素から選択され、

TはFe及びCoの少なくとも一種の元素から選択され、

Bはホウ素であり、

M 1はTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Ni、Cu、Ag、Zn、Zr、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、Bi、S、Sb及びOからなる元素群の少なくとも一つの元素から選択され、

前記各元素は、質量百分率で、

25% R 1 40%、

0% M 1 4%、

0.8% B 1.5%、

その他はTであり、

工程(B)

焼結磁性体半製品の切断、研磨処理、表面洗浄処理を行って焼結磁性体基材を作成する

工程と、

工程（C）

前記焼結磁性体基材の表面に対する拡散源となるジスプロシウム薄膜又はテルビウム薄膜の形成工程であって、

表面洗浄処理後の前記焼結磁性体基材を密閉庫内へ投入し、

プラズマプレーガン内へ入り込むキャリアガス、反応ガス及び冷却ガスの流量及び密閉庫内のアルゴンガス圧と酸素含有量を調節し、

前記プラズマプレーガンのスプレー口と前記焼結磁性体基材の表面との間の距離を調節し、

キャリアガスの引導によりジスプロシウム又はテルビウムをプラズマトーチ内に送り込み、素早く吸熱した後に熔融し、表面張力及び電磁力の作用下において微小な球形液滴へと離散及び霧化させ、指定した位置、指定した形状に基づいて、前記焼結磁性体基材の表面に堆積させ、均一なジスプロシウム薄膜又はテルビウム薄膜を形成し、

10

工程（D）

拡散処理工程であって、

前記ジスプロシウム薄膜又は前記テルビウム薄膜を形成した前記焼結磁性体基材を分隔して真空焼結炉内に投入し、真空又は不活性ガス内において、前記焼結磁性体基材の焼結温度以下の温度下において吸収処理を行い、前記ジスプロシウム又は前記テルビウムを、粒界を経路として前記焼結磁性体基材の内部に拡散させる、

ことを特徴とする R - F e - B 系焼結磁性体の製造方法。

20

【請求項 2】

前記工程（B）において、前記焼結磁性体基材の厚さは 1 mm ~ 1.2 mm であり、前記洗浄処理には表面の脱脂、酸洗浄、活性化、イオン除去水洗浄、乾燥を含む、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の R - F e - B 系焼結磁性体の製造方法。

【請求項 3】

前記工程（C）において、前記ジスプロシウム又は前記テルビウムを 50 ~ 200 メッシュで篩にかけ、前記ジスプロシウム薄膜又は前記テルビウム薄膜の厚さは 5 ~ 200 μm であり、堆積した前記ジスプロシウム薄膜又は前記テルビウム薄膜の形状は点、線、面又はその他形状であり、堆積した線の幅は 1 mm 以上であり、堆積した円の直径は 1 mm 以上である、

30

ことを特徴とする請求項 1 に記載の R - F e - B 系焼結磁性体の製造方法。

【請求項 4】

前記ジスプロシウム薄膜又は前記テルビウム薄膜の厚さは 10 ~ 80 μm である、

ことを特徴とする請求項 3 に記載の R - F e - B 系焼結磁性体の製造方法。

【請求項 5】

前記工程（C）において、前記プラズマプレーガン内へ入り込む前記キャリアガス、

前記反応ガス及び前記冷却ガスの流量はそれぞれ 2 ~ 10 L / 分、8 ~ 20 L / 分、10 ~ 30 L / 分であり、前記密閉庫内の前記アルゴンガスの圧力は正常動作時において 0.1 kPa アルゴンガス圧 < 0.1 MPa に保持され、酸素含有量は 0 ~ 500 ppm に制御され、前記プラズマプレーガンのスプレー口から前記焼結磁性体基材の表面との間の距離は 5 ~ 20 mm であり、前記ジスプロシウムの粒子又は前記テルビウムの粒子がプラズマトーチ内に送られる速度は 5 ~ 20 g / 分である、

40

ことを特徴とする請求項 1 に記載の R - F e - B 系希土類焼結磁性体の製造方法。

【請求項 6】

前記工程（D）において、処理温度は 400 ~ 1000 であり、処理時間は 10 ~ 90 時間であり、前記真空焼結炉内の真空度は 10^{-2} Pa ~ 10^{-4} Pa であり、又は前記真空焼結炉内には 10 ~ 30 kPa のアルゴンガス保護雰囲気を用いる、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の R - F e - B 系希土類焼結磁性体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の R - F e - B 系焼結磁性体の製造方法に用いる製

50

造装置であって、

密閉庫を含み、

前記密閉庫にプラズマプレーガン及びアルゴンガス補給口を設け、前記プラズマプレーガンの直上にジスプロシウム又はテルビウムの貯蔵ホッパを設置し、

前記密閉庫の内部に輸送機構を設置し、前記輸送機構にコーティング待ちの焼結磁性体基材を載置し、前記輸送機構は前記プラズマプレーガンの直下に配置され、

前記密閉庫の内部に面反転機構を移動可能に設置し、前記面反転機構の面反転操作端は伸縮及び回転可能であり、

前記密閉庫の一方外側には真空システム及び電源・水冷システムが連結され、

前記密閉庫の他方外側にはアルゴンガス循環システム及びガス供給システムが連結され

10

、
前記アルゴンガス循環システム及び前記ガス供給システムは前記真空システムと共に前記密閉庫の内部圧力を制御する、

ことを特徴とする R - F e - B 系焼結磁性体の製造装置。

【請求項 8】

前記プラズマプレーガンはプラズマを噴射し、その構造は 3 層の耐高温石英管又はセラミック管からなり、各管の径のサイズを変化させることで 1 回の噴射幅を変更可能である、

ことを特徴とする請求項 7 に記載の R - F e - B 系焼結磁性体の製造装置。

【請求項 9】

前記アルゴンガス循環システムはアルゴンガスの濾過、洗浄及び圧縮を含む、

ことを特徴とする請求項 7 に記載の R - F e - B 系焼結磁性体の製造装置。

20

【請求項 10】

前記輸送機構はプレートリンクチェーン式であり、コーティング待ちの前記焼結磁性体基材の一面をコーティングした後に面反転機構によって反転させ、他面にコーティングが行われる、

ことを特徴とする請求項 7 に記載の R - F e - B 系焼結磁性体の製造装置。

【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であって、R - F e - B 系焼結磁性体の製造方法及びその製造装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

世界各国において、例えば風力発電、空調及び冷蔵庫用圧縮機、ハイブリッド動力、燃料電池及び純電動自動車といった新エネルギー産業の急速な発展及び技術の進歩に伴い、R - F e - B 系希土類焼結磁性体に対し、より高い性能が要求されている。特に、過酷な使用環境における磁石の保磁力についてより高い性能が要求され、保磁力を高めるために従来の方法では原材料の溶錬工程においてジスプロシウム又はテルビウムの純金属又は合金を添加していた。しかし、ジスプロシウム又はテルビウムの大部分が主相に入り込むことで、保磁力は明確に高まるものの、残留磁束密度は大きく減少してしまっていた。また近年の世界レベルでの希土類資源の枯渇が危惧され、ジスプロシウム又はテルビウムの価格が高騰していることから、製造コストの低減、重希土類元素使用量を削減しつつ、同時に磁石の高い磁性能を保証することは、N d - F e - B 系磁石の一つの重要な発展方向となっている。

40

【0003】

低重希土類、高保磁力の焼結 N d - F e - B 系材料の更なる研究に伴い、粒界拡散技術は大きく発展した。当該粒界拡散技術は主に人為的にジスプロシウム又はテルビウムを焼結 N d - F e - B 系磁石から粒界に沿って基材相へと拡散進入させ、且つ主相結晶粒辺縁に分布させるものを選択し、不均一領域の異方性を改善することで、保磁力が明確に高ま

50

り且つ残留磁束密度はほとんど減少することがなかった。粒界拡散技術は磁石の保磁力を高めると同時に磁石の残留磁束密度及び磁性能も低下させず、且つ重希土類の使用量も少なく、重大な実用的意義を有する。従って、この十数年来、粒界拡散の関連技術は多くの研究がなされ、ジスプロシウム又はテルビウムの磁石表面への堆積方法についても多くの研究がなされてきた。

【0004】

例えば、中国特許公開公報CN102768898Aには、ジスプロシウム又はテルビウムの酸化物、フッ化物又はオキシフッ化物をスラリーとして焼結磁性体表面へ塗布し、その後磁石に熱処理を行い、ジスプロシウム又はテルビウムを粒界に沿って焼結磁性体内部へ進入させる方法によって焼結磁性体の保磁力を高めることが開示されている。しかしながら、当該方法を用いて処理した後の磁石表面にはジスプロシウム又はテルビウムを含む粒子が大量に附着してしまい、洗浄しても表面には依然として一部が残留するため、材料の浪費を招いていた。且つ当該方法を用いると塗布するスラリーの厚さが不均一になり、熱処理後の磁石各所における保磁力も不均一になり、保磁力が高まらず、容易に減磁していた。

10

【0005】

また中国特許公開公報CN102969110A(日本特開2012-248827号)には、焼結磁性体を処理室へ投入し、処理室内にジスプロシウム又はテルビウムの少なくとも一つの蒸発材料を配置し、所定の温度に加熱し蒸発材料を蒸発させ、当該蒸発した蒸発材料を焼結磁性体表面へ附着させ、当該附着した蒸発材料のジスプロシウム又はテルビウムの金属原子を焼結磁性体内部の粒界及び/又は焼結磁性体主相粒内の粒界近傍に拡散させる蒸着拡散法が開示されている。しかしながら、当該方法では、焼結磁性体を蒸発材料であるジスプロシウム又はテルビウムと直接接触させることはできず、焼結磁性体を網棚又はその他支持体に置く必要があり、ジスプロシウム又はテルビウムの蒸気と焼結磁性体が反応する際、粒界層は融解状態となり、この条件下では、重力の作用により、焼結磁性体の網棚又はその他支持体と接触する部分に歪みが生じ、二次整形処理が必要となる。また、蒸着法を用いると、蒸発したジスプロシウム又はテルビウムの蒸気の一部が処理室の内壁及び磁石の支持体に凝着し、重金属の浪費だけでなく製造効率も低下してしまう。

20

【0006】

また中国特許公開公報CN101707107Aには、重希土類元素のジスプロシウム又はテルビウムの酸化物、フッ化物又はオキシフッ化物を用い、焼結磁性体をそこに埋没させた後に真空焼結炉内で熱処理する方法が開示されている。しかしながら、当該方法で処理した磁石表面にはジスプロシウム又はテルビウムを含む酸化物、フッ化物又はオキシフッ化物の粒子が大量に附着してしまい、洗浄しても表面には依然として一部が残留するため、材料の浪費を招いていた。且つ当該方法は固体粒子が焼結磁性体と直接接触し、高温下で拡散し、拡散した粒子と焼結磁性体が点接触し、焼結磁性体の異なる位置に拡散進入したジスプロシウム又はテルビウムが不均一となることから、熱処理後の焼結磁性体の各位置における保磁力が不均一になり、保磁力が高まらず、磁石の減磁も容易であった。

30

【0007】

更に中国特許公報CN201310209231Bには、熱吹付法で焼結磁性体表面にジスプロシウム又はテルビウムを吹き付ける方法が開示されている。しかしながら、当該方法では粒子の電離効果に差が生じ、焼結磁性体表面に吹き付ける粒子はいずれも粒径が大きくなり、外観が優れず、拡散後の焼結磁性体の均一性に影響を及ぼしてしまう。また、当該方法では大面積への吹き付けしか実現できず、焼結磁性体の局所への吹き付けは実現できないため、焼結磁性体の応用面から言えば、貴金属の利用率向上に不利である。その一方、ジスプロシウム又はテルビウムは酸化しやすい金属であり、本特許に記載のジスプロシウム線又はテルビウム線を吹付材料とすることは実現困難であり、実現できたとしても、莫大な加工コストがかかってしまう。また、ノズル内の陰極材料は消耗品であることから、設備の使用安定性も低減してしまうという問題があった。

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】中国特許公開公報CN102768898A

【特許文献2】中国特許公開公報CN102969110A

【特許文献3】中国特許公開公報CN101707107A

【特許文献4】中国特許公報CN201310209231B

【特許文献5】日本特開2012-248827号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

本発明の目的は、上記従来技術が有する問題を解決することを目的とし、R - F e - B系希土類焼結磁性体の新たな製造方法を提供することである。

【0010】

本発明のもう一つの目的は、上記従来技術が有する問題を解決することを目的とし、R - F e - B系希土類焼結磁性体の新たな製造方法を実現する製造装置を提供することである。

【0011】

本発明は主に、従来技術であるスラリー塗布法における材料の浪費、異なる領域において塗布厚が不均一となる問題を解消し、従来の蒸着法による焼結磁性体の歪み、二次整形工程、蒸着材料の低利用率という問題を解消し、更に拡散接触する材料の接触が不十分であり、性能の向上が不均一という課題を解消し、また吹付法では大面積にしか吹き付けできず、局所への吹き付けが実現できないといった課題を解消する。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するため、本発明は、R - F e - B系焼結磁性体の製造方法であって、当該製造方法は下記A ~ Dの行程を含み、

工程(A) R2T14B化合物を主相とするR1 - T - B - M1焼結磁性体半製品を製造する工程であって、

R1はSc及びYの希土類元素の少なくとも一種の元素から選択され、

TはFe及びCoの少なくとも一種の元素から選択され、

Bはホウ素であり、

M1はTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Ni、Cu、Ag、Zn、Zr、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、Bi、S、Sb及びOからなる元素群の少なくとも一つの元素から選択され、

前記各元素は、質量百分率で、

25% R1 40%、

0% M1 4%、

0.8% B 1.5%、

その他はTであり、

30

40

工程(B)焼結磁性体半製品の切断、研磨処理、表面洗浄処理を行って焼結磁性体基材を作成する工程と、

工程(C)前記焼結磁性体基材に対する拡散源となるジスプロシウム又はテルビウムの薄膜形成工程であって、

表面洗浄処理後の前記焼結磁性体基材を密閉庫内へ投入し、

プラズマプレーガン内へ入り込むキャリアガス、反応ガス及び冷却ガスの流量及び密閉庫内のアルゴンガス圧と酸素含有量を調節し、

前記プラズマプレーガンのスプレー口から前記焼結磁性体基材の表面との間の距離を調節し、

キャリアガスの引導によりジスプロシウム又はテルビウムをプラズマトーチ内に送り込

50

み、素早く吸熱した後に溶融し、表面張力及び電磁力の作用下において微小な球形液滴へと離散及び霧化させ、指定した位置、指定した形状に基づいて、前記焼結磁性体基材の表面に堆積させ、均一なジスプロシウム薄膜又はテルビウム薄膜を形成し、

工程(D)拡散処理工程であって、

前記ジスプロシウム薄膜又は前記テルビウム薄膜を形成した前記焼結磁性体基材の間を分隔し、真空焼結炉内に投入し、真空又は不活性ガス内において、前記焼結磁性体基材の焼結温度以下の温度下において吸収処理を行い、前記ジスプロシウム又は前記テルビウムを、粒界を経路として前記焼結磁性体基材の内部に拡散させる、

ことを特徴とする。

10

【0013】

さらには、工程(B)において、焼結磁性体基材の厚さは1mm~12mmであり、前記洗浄処理には表面の脱脂、酸洗浄、活性化、イオン除去水洗浄、乾燥を含む、ことを特徴とする。

【0014】

さらには、工程(C)において、前記ジスプロシウム又は前記テルビウムを50~200メッシュで篩にかけ、前記ジスプロシウム薄膜又はテルビウム薄膜の厚さは5~200μmであり、堆積したジスプロシウム薄膜又はテルビウム薄膜の形状は点、線、面又はその他形状であり、堆積した線の幅は1mmであり、堆積した円の直径は1mmである、ことを特徴とする。

20

【0015】

さらには、前記ジスプロシウム薄膜又はテルビウム薄膜の厚さは10~80μmである、ことを特徴とする。

【0016】

さらには、工程(C)において、プラズマプレーガン内へ入り込むキャリアガス、反応ガス及び冷却ガスの流量はそれぞれ2~10L/分、8~20L/分、10~30L/分であり、前記密閉庫内のアルゴンガスの圧力は正常動作時において0.1kPaアルゴンガス圧<0.1MPaに保持され、酸素含有量は0~500ppmに制御され、前記プラズマプレーガンのスプレー口から焼結磁性体基材表面との間の距離は5~20mmであり、前記ジスプロシウムの粒子又はテルビウムの粒子がプラズマトーチ内に送られる速度は5~20g/分である。

30

【0017】

さらには、工程(D)において、処理温度は400~1000であり、処理時間は10~90時間であり、前記真空焼結炉内の真空度は 10^{-2} Pa~ 10^{-4} Paであり、又は真空焼結炉内には10~30kPaのアルゴンガス保護雰囲気を用いる。

【0018】

本発明はR-Fe-B系焼結磁性体の製造方法の製造装置であって、密閉庫を含み、前記密閉庫にプラズマプレーガン及びアルゴンガス補給口を設け、プラズマプレーガンの直上にジスプロシウム又はテルビウムの貯蔵ホッパを対応して設置し、前記密閉庫内に輸送機構を設置し、輸送機構にコーティング待ちの焼結磁性体基材を載置し、輸送機構をプラズマプレーガンの直下に位置させ、密閉庫内に面反転機構を活動可能に設置し、面反転機構の面反転操作端は伸縮及び回転可能であり、密閉庫の一方の外側には真空システム及び電源・水冷システムが連結され、密閉庫の他方の外側にはアルゴンガス循環システム及びガス供給システムが連結され、アルゴンガス循環システム及びガス供給システムは真空システムと共に密閉庫内の内部圧力を制御する、ことを特徴とする。

40

【0019】

さらには、前記プラズマプレーガンはプラズマを噴射し、その構造は3層の耐高温石英管又はセラミック管からなり、各管の径のサイズを変化させることで1回の噴射幅を変更可能である、ことを特徴とする。

【0020】

50

さらには、前記アルゴンガス循環システムはアルゴンガスの濾過、洗浄及び圧縮を含む、ことを特徴とする。

【0021】

さらには、前記輸送機構はプレートリンクチェーン式であり、コーティング待ちの焼結磁性体基材の一面をコーティングした後に面反転機構によって反転され、他面にコーティングが行われる、ことを特徴とする。

【0022】

本発明の R - F e - B 系焼結磁性体の製造方法及びその製造装置は、従来技術と比べて突出した実質的特徴と顕著な進歩を有している。

1 . プラズマスプレーガンによってジスプロシウム又はテルビウムを R - F e - B 系焼結磁性体からなる焼結磁性体基材の表面に堆積させ、堆積形状は適宜に指定することができ、熱処理法によって焼結磁性体基材表面に堆積させたジスプロシウム又はテルビウムを高温下で粒界を経路として焼結磁性体基材内部へと拡散させることで、堆積した領域の焼結磁性体基材の保磁力を大きく高めることができ、従来の表面コーティング、真空蒸着、埋没拡散、熱吹付等の方法で行う粒界拡散処理と対比して、コーティング層の厚さは均一であり、焼結磁性体基材の結合強度は高く、外観に優れ、二次整形処理は必要なく、材料の利用率は高く、拡散後に得られる焼結磁性体の保磁力は均一である。

2 . ジスプロシウム粒子又はテルビウム粒子を微小な球形液滴へと離散及び霧化させることにより、コーティング領域を容易に指定することができ、焼結磁性体製品を性能が同一の状況で用いる場合、単片焼結磁性体基材に堆積させるジスプロシウム又はテルビウムの使用量を効果的に節約することができる。

3 . スプレーガンの構造は単純であり、構成部材は消耗せず、使用安定性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の製造装置の構造を示す図である。

【図2】焼結磁性体基材辺縁の1mm堆積領域を示す図である。

【図3】図2の焼結磁性体からサンプリングを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、図を用いて本発明の実施形態について説明するが、記載した具体的な実施形態は本発明を説明するためだけのものであり、本発明の範囲に制限を加えるものでもなく、また、当業者が本発明に基づいてなされた同等の置換、又は改良は、すべて本発明特許請求の範囲の保護範囲内に属するものである。

【0025】

本発明で用いる焼結磁性体の半製品及び焼結磁性体基材は業界で公知の従来技術であり、焼結磁性体基材へのコーティング処理用製造装置は、図1に示す通り、密閉庫(11)を含み、密閉庫(11)にプラズマスプレーガン(1)及びアルゴンガス補給口(8)を設け、プラズマスプレーガン(1)はプラズマを噴射し、その構造は3層の耐高温石英管又はセラミック管からなり、各管の径のサイズを変化させることで1回の噴射幅を変更可能であり、プラズマスプレーガン(1)の直上にジスプロシウム又はテルビウム粒子の貯蔵ホッパ(2)を対応して設置し、密閉庫(11)内に輸送機構(4)を設置し、輸送機構(4)はプレートリンクチェーン式であり、輸送機構(4)にコーティング待ちの焼結磁性体基材(5)を載置し、輸送機構(4)をプラズマスプレーガン(1)の直下に位置させ、同時に密閉庫(11)内に面反転機構(6)を取付け、面反転機構(6)の面反転操作端は伸縮及び回転可能であり、コーティング待ちの焼結磁性体基材(5)の一面はコーティングの完了後に面反転機構(6)によって反転され、他面にコーティングが行われ、密閉庫(11)の一方の外側には真空システム(7)及び電源・電源・水冷システム(10)が連結され、密閉庫(11)の他方の外側にはアルゴンガス循環システム(3)及びガス供給システム(9)が連結され、アルゴンガス循環システム(3)はアルゴンガス

10

20

30

40

50

の濾過、洗浄及び圧縮システムを含み、アルゴンガス循環システム(3)、ガス供給システム(9)が真空システム(7)と協同して密閉庫(11)内の圧力状態と工程の設定の一致を維持することで、密閉庫(11)の内部環境及び作業雰囲気を実効的に制御する。

【0026】

作業時には、プラズマブレーガン(1)内の誘導コイルに27.12MHzのラジオ波電流を入力し、電力は6000Wであり、スパーク放電器を用いてブレーガン内の作業ガスを活性化してプラズマを発生させ、粒子状のジスプロシウム又はテルビウムを貯蔵ホッパ(2)から落とし、キャリアガスによってプラズマトーチによって生じる熱プラズマ領域へと送り、ジスプロシウム又はテルビウムを熱プラズマ領域で素早く吸熱させた後に溶解し、表面張力及び電磁力の作用下において微小な球形液滴へと離散及び霧化させると共に、キャリアガスの流動下において、密閉庫(11)に入り込みコーティング待ちの焼結磁性体基材(5)の表面に堆積させ、均一なジスプロシウム薄膜又はテルビウム薄膜を形成する。コーティング待ちの焼結磁性体基材(5)は密閉庫(11)内の輸送機構(4)に密接して配置され、キャリアガス及び反応ガスの速度を選択して導入することで、コーティング待ちの焼結磁性体基材(5)表面へのジスプロシウム又はテルビウムの堆積速度を制御することができ、焼結磁性体基材(5)の一面への堆積が完了した後に、焼結磁性体基材(5)は面反転機構(6)によって反転され、他面への堆積が行われ、堆積後の焼結磁性体基材(5)を真空焼結炉内に投入し、400~1000で焼結磁性体基材(5)への吸収処理を行い、処理時間は10~90時間であり、真空焼結炉内の真空度は 10^{-2} Pa~ 10^{-4} Paであり、又は真空焼結炉内には10~30kPaのアルゴンガス保護雰囲気下で処理を行い、ジスプロシウム又はテルビウムを粒界に沿って焼結磁性体基材の内部粒界及び/又は主相粒内の粒界近傍に拡散させ、本発明の焼結磁性体を得る。

【0027】

以下の実施例はいずれも上記製造装置を用いる。

【0028】

実施例1

拡散源としてテルビウムを用いた焼結磁性体を製造する。まず、不活性ガス環境下で合金を溶錬し、当該合金は、質量%で、Ndを24.5%、Prを6%、Bを1%、Coを1.5%、Tiを0.1%、Alを0.5%、Cuを0.2%、Gaを0.2%含有し、余りはFeである。溶解した合金をスリップキャスト法によって鑄込み、厚さが0.2~0.5mmの合金薄片を製造した。この合金薄片を水素化処理し、ジェットミルにより平均粒度4 μ mの合金粒子を製造した。得られた合金粒子を2Tの磁界で配向成型し、続いてアイソスタティック成形を行い、圧縮半製品を得た。圧縮半製品を1050で4時間焼結し、その後480で3時間時効処理を行い、焼結磁性体半製品を得た。続いて、機械加工によって焼結磁性体半製品を20mm \times 16mm \times 1.8mmサイズの磁石に加工した。その後、脱脂、酸洗浄、活性化、イオン除去水洗浄、乾燥等の清掃処理を行った。上記によって得られた焼結磁性体基材をB1と表記する。

焼結磁性体基材B1を300枚、密閉庫内へ投入し、貯蔵ホッパ内に2Kgのテルビウム粉末を投入し、プラズマブレーガン内のキャリアガス、反応ガス及び冷却ガスの流量をそれぞれ2L/分、8L/分及び10L/分とし、真空システム及びアルゴンガス循環システムを調節し、作業時の密閉庫内のアルゴンガス圧を0.1kPa及び酸素含有量を500ppm以下にコントロールし、テルビウム粒子のキャリアガスによるプラズマトーチ内への送り込み速度は5g/分であり、粒子の粒度は50~100 μ mであり、重量をw1と表記する。プラズマブレーガンから焼結磁性体基材B1の表面までの距離を5mに保持し、キャリアガスの引導により、テルビウム粒子をプラズマトーチ内に送付し、素早く吸熱した後に溶解し、表面張力及び電磁力の作用下において微小な球形液滴へと離散及び霧化し、焼結磁性体基材B1の表面に厚さ10 μ mのテルビウムを堆積させ、一面への堆積完了後に焼結磁性体基材B1を反転させ、他面に厚さ10 μ mのテルビウムを堆積させた。着膜完成後に改めて貯蔵ホッパ内のテルビウム粉末の重量を計測し、その結果

を w_2 として表記する。

堆積処理後の焼結磁性体基材 B1 を真空焼結炉内に載置し、 900°C 、真空の条件下（圧力は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ の範囲内）で6時間処理し、その後 400°C で4時間時効処理を行い、アルゴンガスで室温まで冷却した。真空焼結炉の炉門を開き、実施例1に係る R - Fe - B 系焼結磁性体を得た。当該焼結磁性体は、テルビウムが内部粒界及び / 又は主相粒内の粒界近傍に拡散したものである。3個のサンプルを任意に抽出し、その性能を測定した。得られた焼結磁性体サンプルをそれぞれ S1、S2、S3 と表記する。磁性能の測定結果は、表1を参照されたい。

【0029】

表1．実施例1 焼結磁性体サンプルの磁性能

サンプル番号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH)max	Hk/Hcj
B1	13.77	15.39	45.22	0.98
S1	13.65	24.80	44.72	0.96
S2	13.58	25.11	44.17	0.97
S3	13.62	24.77	44.44	0.96

10

【0030】

比較例1として、テルビウムを合金内に含む焼結磁性体を製造する。まず、不活性ガス環境下で合金を溶錬し、当該合金は、質量%で、テルビウムを3.5%、Ndを21.8%、Prを5.5%、Bを0.98%、Coを1.1%、Tiを0.1%、Alを0.1%、Cuを0.2%、Gaを0.2%含有し、余りはFeである。溶融した合金をスリップキャスト法によって鑄込み、厚さが0.2~0.5mmの合金薄片を製造した。この合金薄片を水素化処理し、ジェットミルにより平均粒度 $4 \mu\text{m}$ の合金粒子を製造した。得られた合金粒子を2Tの磁界で配向成型し、続いてアイソスタティック成形を行い、圧縮半製品を得た。圧縮半製品を 1080°C で4時間焼結し、その後 500°C で3時間時効処理を行い、焼結磁性体半製品を得た。続いて、機械加工によって実施例1と同一サイズのサンプル品に加工した。得られた焼結磁性体サンプルをD1、D2、D3と表記する。磁性能の測定結果は、表2を参照されたい。

20

【0031】

表2．比較例1 焼結磁性体サンプルの磁性能

サンプル番号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH)max	Hk/Hcj
D1	13.60	24.82	44.36	0.98
D2	13.62	24.71	44.55	0.97
D3	13.57	25.36	44.21	0.96

30

【0032】

比較例2として、実施例1と同様の合金成分及び加工技術で製造した焼結磁性体基材を用い、同様に焼結磁性体基材を300枚取り、本実施例で用いた蒸着法によって焼結磁性体基材の表面に厚さ $10 \mu\text{m}$ のテルビウムを堆積し、蒸着後に実施例1と同様の拡散技術を実施し、焼結磁性体を得た。当該焼結磁性体は、テルビウムが内部粒界及び / 又は主相粒内の粒界近傍に拡散したものである。3件のサンプルを任意に抽出しその性能を測定した。得られた焼結磁性体サンプルをZ1、Z2、Z3と表記する。磁性能の測定結果は、表3を参照されたい。二度のテルビウムの重量の測定結果は、表4を参照されたい。

40

【0033】

表3．比較例2 焼結磁性体サンプルの磁性能

サンプル番号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH) _{max}	Hk/Hcj
Z1	13.59	24.52	44.43	0.95
Z2	13.63	24.31	44.25	0.97
Z3	13.60	24.76	44.31	0.94

【 0 0 3 4 】

表 4 . 実施例 1 及び比較例 2 のテルビウム消費重量

	実験前w1 (g)	実験後w2 (g)	原料消費率 (w1-w2)/w1 (%)
実施例1	2000	1950	2.5
比較例2	2000	815	59

10

【 0 0 3 5 】

以上各表において、Brは残留磁束密度、Hcjは保磁力、(BH)_{max}は最大エネルギー積、Hk/Hcjは減磁曲線の角形比を示す。

20

【 0 0 3 6 】

焼結磁性体B1と、実施例1に係る焼結磁性体S1、S2、S3の磁性能を対比すると、焼結磁性体S1、S2、S3は、焼結磁性体B1に比べて良好な磁性能を有していることが分かる。保磁力は15.39kOeからそれぞれ24.8kOe、24.71kOe及び25.36kOeへと上昇しており、保磁力は大幅に高まり、残留磁束密度、角形比及びエネルギー積は僅かに低下した。焼結磁性体S1、S2、S3を圧砕し均一に混合した後に成分分析を行った結果、そのテルビウム含有量は0.6質量%であった。

【 0 0 3 7 】

実施例1に係る各サンプルと比較例1の各サンプルとを対比すると、両者はいずれも同様の磁性能を奏するが、比較例1の各サンプルのテルビウム含有量は3.5質量%であるのに対し、実施例1に係る各サンプルのテルビウム含有量は0.6質量%である。即ち、実施例1に係る焼結磁性体は、重希土類元素の含有量を大きく削減し、原材料コストを低減させながら、比較例1と同様の磁性能を有することができる。

30

【 0 0 3 8 】

実施例1に係る各サンプルと比較例2の各サンプルの磁性能の各項目の数値は基本的にほぼ同じであり、誘導結合プラズマを用いたコーティング法によって蒸着法と同じ効果を奏することができるが、当該焼結磁性体を圧砕し均一に混合した後に成分分析を行った結果、焼結磁性体のテルビウム含有量は0.63%増加した。実施例1に係る各サンプルと比較例2の各サンプルとを対比すると、拡散進入するテルビウムの重量は略同等であるが、比較例2における材料消費率は実施例1における材料消費率よりも遙に大きいことが分かる。

40

【 0 0 3 9 】

実施例2

拡散源としてジスプロシウムを用いた焼結磁性体を製造する。まず、不活性ガス環境下で合金を溶錬し、当該合金は、質量%で、Ndを26%、Prを6.5%、Bを0.97%、Coを2%、Tiを0.1%、Alを0.7%、Cuを0.15%、Gaを0.2%含有し、余りはFeである。溶融した合金をスリップキャスト法によって鑄込み、厚さが0.2~0.5mmの合金薄片を製造した。この合金薄片を水素化処理し、ジェットミルにより平均粒度4.8μmの合金粒子を製造した。得られた合金粒子を2Tの磁界で配向成型し、続いてアイソスタティック成形を行い、圧縮半製品を得た。圧縮半製品を108

50

0 で4時間焼結し、その後520 で3時間時効処理を行い、焼結磁性体半製品を得た。続いて、機械加工によって焼結磁性体半製品を20mm×16mm×12mmサイズの磁石に加工した。最後に、脱脂、酸洗浄、活性化、イオン除去水洗浄、乾燥等の清掃処理を行った。上記によって得られた焼結磁性体基材をB2と表記する。

当該焼結磁性体基材B2を300枚、密閉庫内へ投入し、貯蔵ホッパ内に2Kgのジスプロシウム粉末を投入し、プラズマプレーガン内のキャリアガス、反応ガス及び冷却ガスの流量をそれぞれ10L/分、20L/分及び30L/分とし、真空システム及びアルゴンガス循環システムを調節し、作業時の密閉庫内のアルゴンガス圧を0.08MPa及び酸素含有量を500ppm以下にコントロールし、ジスプロシウム粒子のキャリアガスによるプラズマトーチ内への送り込み速度を20g/分とし、粒子の粒度は100~200µmであり、重量をw3と表記する。プラズマプレーガンから焼結磁性体基材B2の表面までの距離を20mmに保持し、焼結磁性体基材B2の表面に厚さ80µmのジスプロシウムを堆積させ、一面への堆積完了後に焼結磁性体基材B2を反転させ、他面に厚さ80µmのジスプロシウムを堆積させた。着膜完成後に改めて貯蔵ホッパ内のジスプロシウム粉末の重量を計測し、その結果をw4として表記する。

10

堆積処理後の焼結磁性体基材B2を真空焼結炉内に載置し、960、真空の条件下(圧力は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Paの範囲内)で84時間処理し、その後500で6時間時効処理を行い、アルゴンガスで室温まで冷却した。真空焼結炉の炉門を開き、実施例2に係るR-Fe-B系焼結磁性体を得た。当該焼結磁性体は、ジスプロシウムが内部粒界及び/又は主相粒内の粒界近傍に拡散したものである。3件のサンプルを任意に抽出しその性能を測定した。得られた焼結磁性体サンプルをそれぞれS4、S5、S6と表記する。磁性能の測定結果は、表5を参照されたい。

20

【0040】

表5 . 実施例2 焼結磁性体サンプルの磁性能

サンプル番号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH)max	Hk/Hcj
B2	13.26	16.60	42.40	0.96
S4	13.12	21.72	42.69	0.96
S5	13.10	21.80	42.54	0.97
S6	13.11	21.61	42.58	0.96

30

【0041】

比較例3として、ジスプロシウムを合金内に含む焼結磁性体を製造する。まず、不活性ガス環境下で合金を溶錬し、当該合金は、質量%で、ジスプロシウムを2.5%、Ndを21.5%、Prを7%、Bを0.95%、Coを1.1%、Tiを0.1%、Alを0.2%、Cuを0.15%、Gaを0.2%含有し、余りはFeである。溶融した合金をスリップキャスト法によって鑄込み、厚さが0.2~0.5mmの合金薄片を製造した。この合金薄片を水素化処理し、ジェットミルにより平均粒度4.5µmの合金粒子を製造した。得られた合金粒子を2Tの磁界で配向成型し、続いてアイソスタティック成形を行い、圧縮半製品を得た。圧縮半製品を1070で4時間焼結し、その後500で3時間時効処理を行い、焼結磁性体半製品を得た。続いて、機械加工によって実施例1と同一サイズのサンプル品に加工した。得られた焼結磁性体サンプルをD4、D5、D6と表記する。磁性能の測定結果は、表6を参照されたい。

40

【0042】

表6 . 比較例3 焼結磁性体サンプルの磁性能

サンプル番号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH) _{max}	Hk/Hcj
D4	13.01	21.65	42.05	0.95
D5	13.08	21.42	42.44	0.97
D6	13.10	21.36	42.55	0.96

【 0 0 4 3 】

比較例 4 として、実施例 2 と同様の合金成分及び加工技術で製造した焼結磁性体基材を用い、同様に焼結磁性体基材を 300 枚取り、本実施例で用いた蒸着法によって焼結磁性体基材の表面に一層の厚さ 80 μm のジスプロシウムを堆積し、蒸着後に実施例 2 と同様の拡散技術を実施し、焼結磁性体を得た。当該焼結磁性体は、ジスプロシウムが内部粒界及び / 又は主相粒内の粒界近傍に拡散したものである。3 件のサンプルを任意に抽出しその性能を測定した。得られた焼結磁性体サンプルを Z4 ~ Z6 と表記する。磁性能の測定結果は、表 7 を参照されたい。二度のジスプロシウムの重量の測定結果は、表 8 を参照されたい。

10

【 0 0 4 4 】

表 7 . 比較例 4 焼結磁性体サンプルの磁性能

サンプル番号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH) _{max}	Hk/Hcj
Z4	13.11	21.45	42.73	0.94
Z5	13.02	21.72	42.14	0.95
Z6	12.99	21.96	41.95	0.97

20

【 0 0 4 5 】

表 8 . 実施例 2 及び比較例 4 のジスプロシウムの消費重量

	実験前w3 (g)	実験後w4 (g)	原料消費率 (w1-w2)/w1 (%)
実施例1	2000	1940	3
比較例2	2000	795	60

30

【 0 0 4 6 】

焼結磁性体 B2 と、実施例 2 に係る焼結磁性体 S4、S5、S6 の磁性能を対比すると、焼結磁性体 S4、S5、S6 は、焼結磁性体 B2 に比べて良好な磁性能を有していることが分かる。保磁力は 16.6 kOe からそれぞれ 21.72 kOe、21.8 kOe 及び 21.61 kOe へと上昇しており、保磁力は大幅に高まり、残留磁束密度、角形比及びエネルギー積は僅かに低下した。焼結磁性体 S4、S5、S6 を圧砕し均一に混合した後成分分析を行った結果、焼結磁性体のジスプロシウム含有量は 0.85 質量%であった。

40

【 0 0 4 7 】

実施例 2 に係る各サンプルと比較例 3 の各サンプルを対比すると、両者はいずれも同様の磁性能を奏するが、比較例 2 の各サンプルのジスプロシウム含有量は 2.5 質量%であるのに対し、実施例 2 の各サンプルは 0.85 質量%である。即ち、実施例 2 に係る焼結磁性体は、重希土類元素の含有量を大きく削減し、原材料コストを低減させながら、比較例 1 と同様の磁性能を有することができる。

50

【 0 0 4 8 】

実施例 2 に係る各サンプルと比較例 4 の各サンプルの磁性能の各項目の数値は基本的にほぼ同じであり、プラズマコーティング法で蒸着法と同一の同様の効果を奏することができるが、当該焼結磁性体を圧砕し均一に混合した後に成分分析を行った結果、焼結磁性体のジスプロシウム含有量は 0 . 8 1 % 増加した。実施例 2 に係る各サンプルと比較例 4 の各サンプルとを対比すると、拡散進入するジスプロシウムの重量は略同等であるが、比較例 4 における材料消費率は実施例 2 における材料消費率よりも遙に大きいことが分かる。

【 0 0 4 9 】

実施例 3

実施例 3 は、拡散源としてテルビウムを用い、実施例 1 と同一の原材料成分、製造、加工、コーティング堆積、熱処理技術を用いて作成した焼結磁性体である。実施例 3 に係る焼結磁性体基材のサイズは 2 0 m m × 1 6 m m × 1 . 8 m m であり、磁化方向に垂直な二つの面の辺縁から 1 m m 幅の領域 (図 3 の斜線で示す部分) にのみに、テルビウムを堆積させ、拡散させたものである。図 2 に示すように、テルビウム拡散後のサンプルを長さ方向と幅方向に沿って 1 × 1 m m に切断し、高さは得られた焼結磁性体の厚さとする。サンプルの抽出箇所は図 3 に示す通りであり、そのサンプルを S 7、S 8、S 9、S 1 0、S 1 1、S 1 2 と表記する。サンプル S 7 及び S 8 はテルビウムを堆積した辺縁領域から抽出したものであり、サンプル S 9 ~ S 1 2 は未堆積領域から抽出したものである。磁性能の測定結果は、表 9 を参照されたい。

10

【 0 0 5 0 】

表 9 . 実施例 3 焼結磁性体サンプルの磁性能

20

サンプル番号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH)max	Hk/Hcj
B1	13.77	15.39	45.22	0.98
S7	13.66	24.81	44.53	0.95
S8	13.59	25.22	43.97	0.96
S9	13.76	15.42	45.12	0.97
S10	13.78	15.36	45.21	0.98
S11	13.71	15.59	44.68	0.96
S12	13.82	15.37	45.51	0.97

30

【 0 0 5 1 】

測定結果のデータから、テルビウムが拡散進入した焼結磁性体サンプル S 7、S 8 の保磁力は、拡散していない焼結磁性体サンプル S 9 ~ S 1 2 に比べて大きく上昇していることが分かる。

【 0 0 5 2 】

以上、本願発明の実施例について説明したが、これらは良好な実施例を示したものに過ぎず、本発明に対し如何なる形式上の制限を加えるものでもなく、実質的に本発明技術に基づいてなされた内容は、すべて本発明の保護範囲内に属するものである。

40

【 符号の説明 】

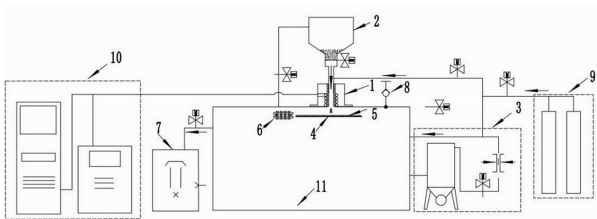
【 0 0 5 3 】

- 1 プラズマスプレーガン
- 2 貯蔵ホッパ
- 3 アルゴンガス循環システム
- 4 輸送機構
- 5 焼結磁性体基材
- 6 面反転機構
- 7 真空システム

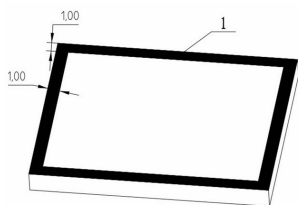
50

- 8 アルゴンガス補給口
- 9 ガス供給システム
- 10 電源・水冷システム
- 11 密閉庫

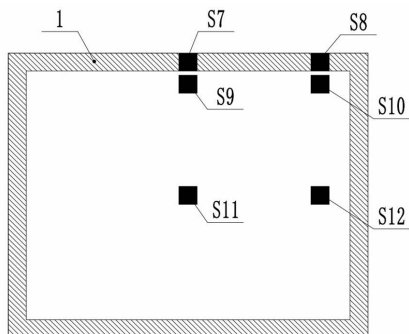
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 3 C	4/06 (2016.01)	C 2 2 C	33/02	K
C 2 3 C	4/134 (2016.01)	C 2 3 C	4/06	
C 2 3 C	4/18 (2006.01)	C 2 3 C	4/134	
C 2 3 C	10/28 (2006.01)	C 2 3 C	4/18	
		C 2 3 C	10/28	

審査官 田中 崇大

- (56)参考文献 特開2014-236221(JP,A)
 特開2007-273825(JP,A)
 特開2007-165607(JP,A)
 特表2018-528603(JP,A)
 特開2013-243346(JP,A)
 中国特許出願公開第102969110(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 8 / 0 0
 C 2 2 C 1 / 0 4 - 1 / 0 5
 5 / 0 0 - 2 5 / 0 0
 2 7 / 0 0 - 2 8 / 0 0
 3 0 / 0 0 - 3 0 / 0 6
 3 3 / 0 2
 3 5 / 0 0 - 4 5 / 1 0
 C 2 3 C 4 / 0 0 - 1 2 / 0 2
 H 0 1 F 1 / 0 0 - 1 / 1 1 7
 1 / 4 0 - 1 / 4 2
 4 1 / 0 0 - 4 1 / 0 4
 4 1 / 0 8
 4 1 / 1 0