(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2019-62152
(P2019-62152A)
(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 1/053	(2006.01)	H01F	1/053		4K018
H01F 1/057	(2006.01)	H01F	1/057	170	5E040
C22C 28/00	(2006.01)	C22C	28/00	A	5E062
B22F 1/00	(2006.01)	B22F	1/00	R	

審査請求 未請求　請求項の数 3　OL　（全 13 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-187699 (P2017-187699)
(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　BB05　BB06　BB18
CA03　DA04　EA03

最終頁に続く

(54)【発明の名称】拡散源

(57)【要約】　（修正有）
【課題】Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石の磁石特性を向上させる拡散源を提供する。
【解決手段】拡散源は、Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を必ず含む希土類元素Ｒ１を全体の４０質量％以上含有する合金の粉末であって、合金の粉末は、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成されており、粒子の断面は薄片形状である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を必ず含む希土類元素Ｒ１を全体の４０質量％以上含有する合金の粉末であって、
前記合金の粉末は、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成されており、
前記粒子の断面は薄片形状である、拡散源。
【請求項２】
前記合金の粉末は、ＲＨＲＬＭ１Ｍ２合金（ＲＨはＳｃ、Ｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｔｂ及びＤｙの少なくとも一方を必ず含む、ＲＬはＬａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｐｒ及びＮｄの少なくとも一方を必ず含む、Ｍ１、Ｍ２はＣｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌから選ばれる１種以上、Ｍ１＝Ｍ２でもよい）の粉末である、請求項１に記載の拡散源。
【請求項３】
前記合金の粉末は、ＲＨＭ１Ｍ２合金（ＲＨはＳｃ、Ｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｔｂ及びＤｙの少なくとも一方を必ず含む、Ｍ１、Ｍ２はＣｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌから選ばれる１種以上、Ｍ１＝Ｍ２でもよい）の粉末である、請求項１に記載の拡散源。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石（Ｒは希土類元素、ＴはＦｅ又はＦｅとＣｏ）の製造に用いられる拡散源に関する。
【背景技術】
【０００２】
$Ｒ_{2}Ｔ_{14}Ｂ$型化合物を主相とするＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石は、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。
【０００３】
Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石は、高温で固有保磁力$Ｈ_{cJ}$（以下、単に「$Ｈ_{cJ}$」と表記する）が低下するため、不可逆熱減磁が起こる。不可逆熱減磁を回避するため、モータ用等に使用する場合、高温下でも高い$Ｈ_{cJ}$を維持することが要求されている。
【０００４】
Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石は、$Ｒ_{2}Ｔ_{14}Ｂ$型化合物相中のＲの一部を重希土類元素ＲＨ（Ｄｙ、Ｔｂ）で置換すると、$Ｈ_{cJ}$が向上することが知られている。高温で高い$Ｈ_{cJ}$を得るためには、Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石中に重希土類元素ＲＨを多く添加することが有効である。しかし、Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石において、Ｒとして軽希土類元素ＲＬ（Ｎｄ、Ｐｒ）を重希土類元素ＲＨで置換すると、$Ｈ_{cJ}$が向上する一方、残留磁束密度$Ｂ_{r}$（以下、単に「$Ｂ_{r}$」と表記する）が低下してしまうという問題がある。また、重希土類元素ＲＨは希少資源であるため、その使用量を削減することが求められている。
【０００５】
そこで、近年、$Ｂ_{r}$を低下させないように、より少ない重希土類元素ＲＨによってＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石の$Ｈ_{cJ}$を向上させることが検討されている。例えば、重希土類元素ＲＨのフッ化物又は酸化物や、各種の金属Ｍ又はＭ合金をそれぞれ単独、又は混合して焼結磁石の表面に存在させ、その状態で熱処理することにより、保磁力向上に寄与する重希土類元素ＲＨを磁石内に拡散させることが提案されている。
【０００６】
特許文献１は、$Ｒ^{1}{}_{2}Ｔ_{14}Ｂ$型化合物を主相とする$Ｒ^{1}$－Ｔ－Ｂ系焼結体の表面に、$Ｒ^{2}$とＭを含有する合金の粉末を存在させる工程と、加熱処理によって合金粉末から$Ｒ^{2}$

元素を焼結体の内部に拡散させる工程とを含む希土類磁石の製造方法を開示している。ここで、Ｒ１はＳｃ及びＹを含む希土類元素から選ばれる１種又は２種以上の元素、ＴはＦｅ及び／又はＣｏである。また、$Ｒ^{2}$はＳｃ及びＹを含む希土類元素から選ばれる１種又は２種以上の元素、Ｍは、Ｂ、Ｃ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ等の金属元素である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２０１１－１４６６８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

特許文献１に開示されている製造方法では、$Ｒ^{2}$とＭを含有する合金の粉末として、急冷合金粉末が用いられている。この急冷合金粉末は、平均粒径が３μｍ以下の微結晶又は非晶質合金を含有している。

【０００９】

本開示は、Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を含む拡散源を用いる方法において、Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方をより均一に拡散することを実現する。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本開示による拡散源は、例示的な実施形態において、Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を必ず含む希土類元素Ｒ１を全体の４０質量％以上含有する合金の粉末であって、前記合金の粉末は、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成されており、前記粒子の断面は薄片形状である。

【００１１】

ある実施形態において、前記合金の粉末は、ＲＨＲＬＭ１Ｍ２合金（ＲＨはＳｃ、Ｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｔｂ及びＤｙの少なくとも一方を必ず含む、ＲＬはＬａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｐｒ及びＮｄの少なくとも一方を必ず含む、Ｍ１、Ｍ２はＣｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌから選ばれる１種以上、Ｍ１＝Ｍ２でもよい）の粉末である。

【００１２】

ある実施形態において、前記合金の粉末は、ＲＨＭ１Ｍ２合金（ＲＨはＳｃ、Ｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｔｂ及びＤｙの少なくとも一方を必ず含む、Ｍ１、Ｍ２はＣｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌから選ばれる１種以上、Ｍ１＝Ｍ２でもよい）の粉末である。

【発明の効果】

【００１３】

本開示の実施形態によれば、重希土類元素ＲＨを含む拡散源の組織が改質されているため、磁気特性のばらつきを抑制しつつＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石の$Ｈ_{cJ}$を向上させることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【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】

【００１５】

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。Ｒは希土類元素であり、Ｒ１は、Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を必ず含む希土類元素である。

【００１６】

本開示による拡散源の例示的な実施形態は、

(１)Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を必ず含む希土類元素Ｒ１を全体の４０質量％以上含有する合金の粉末である。

(２)前記合金の粉末は、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成されている。

(３)前記粒子の断面は薄片形状である。

【００１７】

拡散源が、平均結晶粒径３μｍ超の金属間化合物の粒子から構成されているため、特性のばらつきを抑制しつつＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石のH_{cJ}を向上させることが可能になる。

【００１８】

本開示において、拡散源は、メルトスピニング法及び／又はストリップキャスト法によって作製された合金を粉砕することにより得られた合金の粉末である。そのため、拡散源を構成する粉末の粒子の断面は薄片形状である。

【００１９】

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。

【００２０】

＜拡散源＞

［合金］

合金は、Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を必ず含む希土類元素Ｒ１を全体の４０質量％以上含有する合金である。合金の典型例は、ＲＨＭ１Ｍ２合金、及び、ＲＨＲＬＭ１Ｍ２合金である。以下、これらのＲＨ合金の例について説明する。

【００２１】

（ＲＨＭ１Ｍ２合金）

合金の例は、例えばＲＨＭ１Ｍ２合金（ＲＨはＳｃ、Ｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｔｂ及びＤｙの少なくとも一方を必ず含む、Ｍ１、Ｍ２はＣｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌから選ばれる１種以上、Ｍ１＝Ｍ２でもよい）である。

【００２２】

ＲＨＭ１Ｍ２合金の典型例は、ＤｙＦｅ合金、ＤｙＡｌ合金、ＤｙＣｕ合金、ＴｂＦｅ合金、ＴｂＡｌ合金、ＴｂＣｕ合金、ＤｙＦｅＣｕ合金、ＴｂＣｕＡｌ合金などである。

【００２３】

（ＲＨＲＬＭ１Ｍ２合金）

合金の他の例は、ＲＨＲＬＭ１Ｍ２合金（ＲＨはＳｃ、Ｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｔｂ及びＤｙの少なくとも一方を必ず含む、ＲＬはＬａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｐｒ及びＮｄの少なくとも一方を必ず含む、Ｍ１、Ｍ２はＣｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌから選ばれる１種以上、Ｍ１＝Ｍ２でもよい）である。ＲＨＲＬＭ１Ｍ２合金の典型例は、ＴｂＮｄＣｕ合金、ＤｙＮｄＣｕ合金、ＴｂＮｄＦｅ合金、ＤｙＮｄＦｅ合金、ＴｂＮｄＣｕＡｌ合金、ＤｙＮｄＣｕＡｌ合金、ＴｂＮｄＣｕＣｏ合金、ＤｙＮｄＣｕＣｏ合金、ＴｂＮｄＣｏＧａ合金、ＤｙＮｄＣｏＧａ合金、ＴｂＮｄＰｒＣｕ合金、ＤｙＮｄＰｒＣｕ合金、ＴｂＮｄＰｒＦｅ合金、ＤｙＮｄＰｒＦｅ合金などである。なお、合金は、上記のＲＨＭ１Ｍ２合金、及び、ＲＨＲＬＭ１Ｍ２合金に

限定されない。Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を必ず含む合金であって、希土類元素Ｒ１を全体の４０質量％以上含有する合金であれば、他の元素、及び不純物を含んでいてもよい。

【００２４】

本開示において、合金は、メルトスピニング法及び／又はストリップキャスト法によって作製される。

【００２５】

メルトスピニング法は、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、急冷凝固させる。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１ｍｍ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、リボン状の薄帯や鱗片状の薄帯を呈しており、その厚みは１０μｍオーダー（１００μｍ未満）である。

【００２６】

また、ストリップキャスト法は、回転するロール上に溶湯を流し、薄板状に急冷凝固させることにより、薄板状の合金を連続的に鋳造する方法である。形成される合金は薄板状を呈しており、その厚みは１００μｍオーダー（例えば１００μｍ～５００μｍ程度であり、例えば篩いにより確認する）である。

【００２７】

メルトスピニング法及び／又はストリップキャスト法により作製さた合金を粉砕して得られた合金の粉末（拡散源）における粒子の断面は薄片形状である。本開示における「粒子の断面は薄片形状である」とは、合金の粉末（拡散源）における粒子の断面を観察すると、薄片形状であることをいう。さらに本開示における薄片形状とは真円度の平均が０．７０以下であることをいう。本開示における真円度とは、対象となる図形（粉末粒子）の（４π×面積）を（周囲の長さの２乗）で割った値である。これらの計算を１０回行い（１０個の粉末粒子を調べ）、その平均値を求めることで真円度の平均値を求め、真円度の平均値が０．７０以下であるかどうか確認する。本開示における真円度は、円は１．００であり、形状が細長くなるにつれ値が小さくなる。

【００２８】

合金の溶湯を、メルトスピニング法及び／又はストリップキャスト法によって急冷凝固する場合、冷却速度を厳密に制御することは難しい。このため、合金を粉砕して得た粉末粒子は、粉末粒子ごとに組織の構造がばらつきやすい。例えば、粉末粒子内に生成される微小な結晶粒のサイズが粒子ごとに大きく変化し得る。具体的には、非晶質が形成されたり、平均結晶粒径が１μｍの粒子が形成されたり、平均結晶粒径が３μｍ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Ｄｙ、Ｔｂ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。

【００２９】

このような課題を解決するため、本開示の実施形態では、合金の粉末（拡散源）は、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成する。これにより、合金の粉末を構成する粉末粒子の結晶性を改質し、均一性に優れた拡散源を得ることができる。そして、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。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。また、拡散源を構成する合金粉末における全てが平均結晶粒径３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成されている必要は必ずしもない。拡散源（合金の粉末全体）の８０体積％以上は、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成されていれば本発明の効果を得ることができる。

【００３０】
このような構成にするためには、例えば以下に説明する熱処理を行う。
【００３１】
［合金の熱処理］
本開示のある実施形態では、メルトスピニング法により得た合金又は前記合金を粉砕して得た合金の粉末に対して、前記合金又は前記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。
【００３２】
なお、熱処理は、合金を熱処理し、熱処理後の合金を粉砕することにより拡散源を得る場合や、合金を粉砕して得た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があるため、いずれのタイミングで行ってもよい。また、粉砕はピンミル等の公知の粉砕方法を用いればよい。
【００３３】
この熱処理により拡散源を構成する合金の粉末は、平均結晶粒径が３μｍを超える粒子から構成される。例えば熱処理の時間は３０分以上１０時間以下であり得る。
【００３４】
合金又は合金の粉末に対する熱処理温度が前記合金又は前記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における金属間化合物の平均結晶粒径が３μｍ以下となり、結晶性が改質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処理を効率よくできない可能性がある。好ましくは、拡散源を構成する粉末粒子の平均粒径は３．５μｍ以上２０μｍ以下である。
【００３５】
また、本開示のある実施形態では、ストリップキャスト法により得た合金又は前記合金を粉砕して得た合金の粉末に対して、前記合金又は前記合金の粉末の融点よりも２３０℃低い温度以上、融点以下の温度で熱処理を行う。この熱処理により拡散源を構成する合金の粉末は、平均結晶粒径が３μｍを超える粒子から構成される。このように、メルトスピニング法とストリップキャスト法とで得た合金の違いにより好ましい熱処理範囲は異なる。
【００３６】
熱処理は、炉内の雰囲気を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。合金又は合金の粉末の表面の全体を意図的に酸化させることにより、得られた拡散源（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。
【００３７】
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。
【００３８】
また、粉末の状態にある拡散源は、必要に応じて、バインダと共に造粒され得る。
【００３９】
また、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成される拡散源を得るには、上述した熱処理以外の方法を用いてもよい。例えば、メルトスピニング法及び／又はストリップキャスト法で得られた合金に対する冷却条件や保持温度時間等を調整することにより、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子を得てもよい。
【００４０】
［拡散助剤］
合金又は前記合金の粉末に対して上記の熱処理を行うことによって作製された拡散源は、拡散助剤として機能する合金の粉末を更に含んでいても良い。このような合金の一例は

、ＲＬＭ１Ｍ２合金である。ＲＬはＬａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕからなる群から選ばれる１種以上であり、Ｐｒ及びＮｄの少なくとも一方を必ず含む、Ｍ１、Ｍ２はＣｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌから選ばれる１種以上であり、Ｍ１＝Ｍ２でもよい。ＲＬＭ１Ｍ２合金の典型例は、ＮｄＣｕ合金、ＮｄＦｅ合金、ＮｄＣｕＡｌ合金、ＮｄＣｕＣｏ合金、ＮｄＣｏＧａ合金、ＮｄＰｒＣｕ合金、ＮｄＰｒＦｅ合金などである。これらの合金の粉末は、上述の合金の粉末と混合して用いられる。複数種のＲＬＭ１Ｍ２合金粉末がＲＨ合金の粉末に混合されていてもよい。

【００４１】

ＲＬＭ１Ｍ２合金の粉末の作製方法は特に限定されない。急冷法又は鋳造法で作製される場合、粉砕性を良くするために、Ｍ１≠Ｍ２とし、例えば、ＮｄＣｕＡｌ合金、ＮｄＣｕＣｏ合金、ＮｄＣｏＧａ合金などの３元系以上の合金を採用することが好ましい。ＲＬＭ１Ｍ２合金粉末の粒度は、例えば２００μｍ以下であり、小さいものは１０μｍ程度である。

【００４２】

このように本開示の実施形態における拡散源は、合金の粉末の８０体積％以上は、平均結晶粒径が３μｍを超える金属間化合物の粒子から構成され、かつ、それ以外の２０体積％以上は、他の材料から形成された粉末を含んでいても良い。

【００４３】

拡散源をＲＬＭ１Ｍ２合金の粉末と混合して用いる場合、これらの粉末のみの混合では互いに均一に混ざり難いことがある。この理由は、合金の粉末は、一般に、ＲＬＭ１Ｍ２合金の粉末より相対的に粒度が小さいためである。このため、ＲＬＭ１Ｍ２合金の粉末と合金の粉末とバインダを造粒することが好ましい。このような造粒物を用いることによって、ＲＬＭ１Ｍ２合金の粉末と合金の粉末の配合比を粉末全体で均一にできるという利点がある。また、磁石表面に均一に存在させることが可能となる。

【００４４】

バインダとしては、乾燥、又は混合した溶剤が除去されたときに粘着、凝集することなく、拡散源を構成する粉末粒子がさらさらと流動性を持てるものが好ましい。バインダの例としては、ＰＶＡ（ポリビニルアルコール）などがあげられる。適宜、水などの水系溶剤や、ＮＭＰ（ｎ－メチルピロリドン）などの有機溶剤を用いて混合してもよい。溶剤は、後述する造粒の過程で蒸発し除去される。

【００４５】

バインダと共に造粒する方法はどのようなものであってもよい。例えば、転動造粒法、流動層造粒法、振動造粒法、高速気流中衝撃法（ハイブリダイゼーション）、粉末とバインダを混合し、固化後解砕する方法、などがあげられる。

【００４６】

本開示の実施形態に係る拡散源の使用方法について説明する。使用方法には以下の工程が含まれる。

１．Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材を用意する工程

２．拡散源を用意する工程

３．拡散工程

【００４７】

１．Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材を用意する工程

Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方である重希土類元素ＲＨ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、ＴはＦｅ又はＦｅとＣｏ）を用意する。Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材としては、公知の磁石母材を使用することができる。

【００４８】

Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材は、例えば以下の組成を有する。

希土類元素Ｒ：１２～１７原子％

Ｂ（Ｂ（ボロン）の一部はＣ（カーボン）で置換されていてもよい）：５～８原子％

添加元素Ｍ（Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍ

ｏ、Ａｇ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｐｂ、及びＢｉからなる群から選択された少なくとも１種）：０～５原子％

Ｔ（Ｆｅを主とする遷移金属元素であって、Ｃｏを含んでもよい）及び不可避不純物：残部

ここで、希土類元素Ｒは、主として軽希土類元素ＲＬ（Ｎｄ、Ｐｒから選択される少なくとも１種の元素）であるが、重希土類元素を含有していてもよい。なお、重希土類元素を含有する場合は、Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を含むことが好ましい。

【００４９】

上記組成のＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石母材は、任意の製造方法によって製造され得る。Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石母材は、焼結上がりの状態でもよいし、切削加工や研磨加工が施されていてもよい。Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石母材の形状及び大きさは任意である。

【００５０】

２．拡散源を用意する工程

上述した拡散源を用意する。拡散源については説明済みのため説明を省略する。

【００５１】

３．拡散工程

Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材及び拡散源をＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材の焼結温度以下の温度に加熱するため、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。

【００５２】

［配置］

Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材と拡散源とを接触させる形態は、どのようなものでも良い。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、粉末状の拡散源を収容した処理容器内にＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材をディッピングする方法、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。

【００５３】

図１Ａは、本開示によるＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材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。

【００５４】

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－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の向きを変えることなく、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。

【００５５】

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Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材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。

【００５６】

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。

【００５７】

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Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を拡散させることができ、ＨｃＪを向上させることができる場合がある。

【００５８】

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。また、ある実施形態として合金粒子の表面の全体が酸化されているため、粉末粒子は大気中の酸素と接して発火する可能性が低減し、かつ、大気雰囲気との接触による特性のばらつきも低減している。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Ｄｙ及びＴｂの少なくとも一方を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。

【００５９】

磁石表面上に位置する拡散源に含まれるＤｙ及びＴｂの少なくとも一方の量は、Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材に対して、質量比で例えば０．５～３．０％の範囲内になるように設定され得る。より高いH_{cJ}を得るために０．７～２．０％の範囲内になるように設定されてもよい。

【００６０】

なお、拡散源に含まれるＤｙ及びＴｂの少なくとも一方の量は、粉末粒子のＤｙ及びＴｂ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、Ｄｙ及びＴｂ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Ｄｙ及びＴｂの量を調整することが可能である。

【００６１】

[加熱処理]

拡散のための加熱処理の温度は、Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材の焼結温度以下（具体的には例えば１０００℃以下）である。また、拡散源がＲＬＭ１Ｍ２合金などの粉末を含む場合は、その合金の融点よりも高い温度、例えば５００℃以上である。熱処理時間は例えば１０分～７２時間である。また前記熱処理の後必要に応じてさらに４００～７００℃で１０分～７２時間の熱処理を行ってもよい。

【００６２】

このような加熱処理により、拡散源に含まれるＤｙ及びＴｂの少なくとも一方をＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材の表面から内部に拡散することができる。

【実施例】

【００６３】

（実験例１）

まず公知の方法で、組成比Ｎｄ＝２３．４、Ｐｒ＝６．２、Ｂ＝１．０、Ａｌ＝０．４、Ｃｕ＝０．１、Ｃｏ＝１．５、残部Ｆｅ（質量％）のＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材を作製した。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。

【００６４】

次に、およそ表１に示す組成になるように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、８０ｋＰａのアルゴン雰囲気としたチャンバー内にて、オリフィス径０．８ｍｍの石英ノズル内で原料を高周波溶解した後、１００ｋＰａ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１０～４０ｍ／ｓの範囲で行った。次に、前記合金に表１に示す条件（温度及び時間）で熱処理を行い（但し、Ｎｏ．１は熱処理なし）、熱処理後の合金をピンミル粉砕することにより拡散源（Ｎｏ．１～１３）を得た。拡散源（合金粉末）の粒度は、篩い分けを行った所、２００μｍ以下（篩いにより確認）であった。表１における合金の粉末の組成は、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。
また、拡散源の酸素含有量は、ガス融解－赤外線吸収法によるガス分析装置を使用して測定した。

【００６５】
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。

【００６６】
【数１】

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

【００６７】
ここで、Ｄは結晶粒径、Ｓは平均面積である。

【００６８】
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１の平均結晶粒径に示す。なお、Ｎｏ．１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すぎて（１μｍ以下の微小な結晶粒）測定することができなかった。

【００６９】
次に拡散源を構成する粉末粒子が薄片形状であるかどうか確認した。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、画像解析ソフト（Scandium）を用いて図形（粉末粒子）の（４π×面積）を（周囲の長さの２乗）で割った値を求めた。これらの計算を１０回行い（１０個の粉末粒子を調べ）、その平均値を求めることにより真円度の平均値を求めた。Ｎｏ．１～Ｎｏ．１３における真円度の平均値は０．４０～０．６０の範囲にあり、粒子の断面は薄片形状（０．７０以下）であることを確認した。

【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１のＮｏ．１～１３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．１～１３ごと）に５０個づつ準備した。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℃（焼結温度以下）で８時間加熱することにより、前記拡散源に含まれるＤｙ及びＴｂの少なくとも一方を前記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．１～１３ごと）に１０個づつ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（$\triangle H_{cJ}$）として求めた。$\triangle H_{cJ}$の値を表１に示す。

【００７３】

【表１】

No.	合金の粉末の組成(質量%)								融点	熱処理		平均結晶粒径	△HcJ	備考
										温度	時間			
	Nd	Pr	Tb	Dy	Cu	Al	Ga	Co	℃	℃	Hr	μm	kA/m	
No. 1	59.5	0	30	0	10	0.5	0	0	620	なし	-	-	68	比較例
No. 2	59.5	0	30	0	10	0.5	0	0	620	540	4	4.6	30	本発明例
No. 3	59.5	0	30	0	10	0.5	0	0	620	500	4	4.2	30	本発明例
No. 4	59.5	0	30	0	10	0.5	0	0	620	420	4	3.7	32	本発明例
No. 5	59.5	0	30	0	10	0.5	0	0	620	350	4	3.1	35	本発明例
No. 6	59.5	0	30	0	10	0.5	0	0	620	300	4	1.8	60	比較例
No. 7	44	20	20	0	15.2	0	0.8	0	560	400	4	4.0	34	本発明例
No. 8	54	20	10	0	15.2	0	0.8	0	520	400	4	4.3	33	本発明例
No. 9	22	20	0	42	15.2	0	0.8	0	690	500	4	3.9	30	本発明例
No. 10	27	20	42	0	10.2	0	0.8	0	680	500	4	3.9	31	本発明例
No. 11	27	20	29	0	23.2	0	0.8	0	700	500	4	3.6	36	本発明例
No. 12	0	0	85	0	15	0	0	0	780	600	4	4.0	38	本発明例
No. 13	60	0	25	0	13	0	0	2	660	450	4	3.5	31	本発明例

【００７４】

表１に示すように、合金の粉末に熱処理をしていないＮｏ．１（比較例）及び熱処理温度が本開示の範囲外であるＮｏ．６（比較例）と比べ本発明例（Ｎｏ．２～５、Ｎｏ．７～１３）は、いずれも$\triangle H_{cJ}$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】

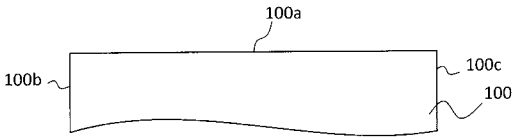
本開示の実施形態に係る拡散源は、より少ない重希土類元素ＲＨによってＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石のH_{cJ}を向上させることができるため、高い保磁力が求められる希土類焼結磁石の製造に使用され得る。

【符号の説明】

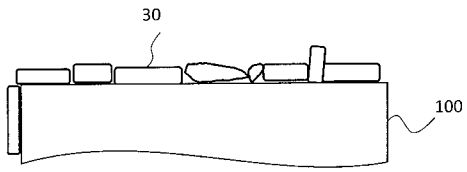
【００７６】

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
１００ｂ　Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材の側面
１００ｃ　Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石素材の側面

【図１Ａ】



【図１Ｂ】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
Ｃ２２Ｃ	*38/00*	*(2006.01)*	Ｃ２２Ｃ	38/00	３０３Ｄ	
Ｂ２２Ｆ	*3/00*	*(2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	3/00	Ｆ	
Ｂ２２Ｆ	*3/24*	*(2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	3/24	Ｋ	
Ｂ２２Ｆ	*9/04*	*(2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	9/04	Ｃ	

Ｆターム(参考) 4K018 AA27 BA20 BB01 BB04 BC01 DA11 FA06 FA08 FA11 FA12
KA45
5E040 AA20 BD01 CA01 HB15 HB17 NN01 NN06
5E062 CD04 CG02