

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-93967
(P2024-93967A)

(43)公開日 令和6年7月9日(2024.7.9)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 F 1/057(2006.01)	H 0 1 F 1/057 1 7 0	4 K 0 1 8
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 3 D	5 E 0 4 0
B 2 2 F 3/00 (2021.01)	B 2 2 F 3/00 F	
B 2 2 F 3/24 (2006.01)	B 2 2 F 3/24 B	
	B 2 2 F 3/24 K	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全15頁)		

(21)出願番号 特願2022-210643(P2022-210643)
(22)出願日 令和4年12月27日(2022.12.27)

(71)出願人 000005083
株式会社プロテリアル
東京都江東区豊洲五丁目6番36号
(74)代理人 100145403
弁理士 山尾 憲人
(74)代理人 100206140
弁理士 大釜 典子
(72)発明者 國吉 太
東京都江東区豊洲五丁目6番36号 日
立金属株式会社内
Fターム(参考) 4K018 AA27 BA18 BB04 BC12
CA04 CA34 CA44 DA31
FA08 FA11 KA45
5E040 AA04 AA19 BD01 CA01
NN01 NN06

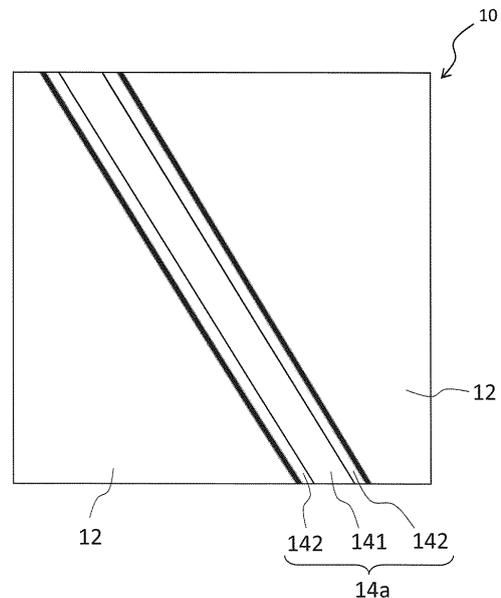
(54)【発明の名称】 R - T - B系焼結磁石

(57)【要約】

【課題】高い B_r と高い H_cj を有するR - T - B系焼結磁石を提供する。

【解決手段】R : 26.8 ~ 31.5質量% (Rは希土類元素であり、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種を含む)、M : 0.05 ~ 2.00質量% (MはGa、Cu、Zn、AlおよびSiからなる群から選択される少なくとも1種であり、Cuを必ず含む)、B : 0.84 ~ 0.94質量%、およびT : 61.5質量%以上 (Tは、FeとCoであり、質量比でTの90%以上がFeである) を含み、内部組織が、結晶粒と、隣接する2つの前記結晶粒の間に、第1相と、少なくとも、前記2つの結晶粒のいずれか一方と前記第1相との間に、前記第1相よりもCu濃度の高い第2相と、を含み、前記第2相は、2 ~ 20質量%の範囲でFを含み、かつ前記第1相のF濃度よりも高い、R - T - B系焼結磁石。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

R : 26.8 ~ 31.5 質量% (Rは希土類元素であり、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種を含む)、

M : 0.05 ~ 2.00 質量% (MはGa、Cu、Zn、AlおよびSiからなる群から選択される少なくとも1種であり、Cuを必ず含む)、

B : 0.84 ~ 0.94 質量%、および

T : 61.5 質量%以上 (Tは、FeとCoであり、質量比でTの90%以上がFeである) を含み、

内部組織が、

結晶粒と、

隣接する2つの前記結晶粒の間に、第1相と、

前記2つの結晶粒の一方または両方と前記第1相との間に、前記第1相よりもCu濃度の高い第2相と、を含み、

前記第2相は、2 ~ 20 質量%の範囲でFを含み、かつ前記第1相のF濃度よりも高い、R - T - B系焼結磁石。

【請求項 2】

前記2つの結晶粒の両方の各々と前記第1相との間に前記第2相を含む、請求項1に記載のR - T - B系焼結磁石。

【請求項 3】

前記第1相は、

R : 15 ~ 65 質量%、

M : 2 ~ 20 質量%、

F : 3 質量%以下 (0 質量%を含む)、および

T : 20 ~ 80 質量%を含み、

前記第2相は、

R : 15 ~ 65 質量%、

M : 2 ~ 20 質量%、

F : 2 ~ 20 質量%、および

T : 20 ~ 80 質量%を含む、請求項1に記載のR - T - B系焼結磁石。

【請求項 4】

表面から深さ200 μmまでの範囲で、前記NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種の濃度と、Cu濃度とが漸減する、請求項1に記載のR - T - B系焼結磁石。

【請求項 5】

Mは、Gaをさらに必ず含む、請求項1に記載のR - T - B系焼結磁石。

【請求項 6】

さらに、

Tb : 0 質量%超 0.10 質量%以下、および

Dy : 0 質量%超 0.20 質量%以下、からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載のR - T - B系焼結磁石。

【請求項 7】

以下の式(1)を満たす、請求項1 ~ 6のいずれか1項に記載のR - T - B系焼結磁石。

$$26.0 \text{ 質量\% } ([Nd] + [Pr] + [Ce] + [La] + [Dy] + [Tb]) - 12([O] + [C]) \leq 27.7 \text{ 質量\% } \quad (1)$$

ここで、[Nd]、[Pr]、[Ce]、[La]、[Dy]、[Tb]、[O]および[C]は、それぞれ、質量%で示すNd、Pr、Ce、La、Dy、Tb、OおよびCの含有量である。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本開示は、R - T - B系焼結磁石に関する。

【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1種であり、TはFeまたは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いる。このため、R - T - B系焼結磁石は、電気自動車（EV、HV、PHV）等の自動車分野、風力発電等の再生可能エネルギー分野、家電分野、産業分野等のさまざまなモータに使用されている。R - T - B系焼結磁石は、これらモータの小型・軽量化、高効率・省エネルギー化（エネルギー効率の改善）に欠かせない材料である。また、R - T - B系焼結磁石は、電気自動車用の駆動モータに使用されており、内燃機関エンジン自動車から電気自動車へ代替されることで、二酸化炭素等の温室効果ガスの削減（燃料・排ガスの削減）による地球温暖化防止にも寄与している。このように、R - T - B系焼結磁石は、クリーンエネルギー社会の実現に大きく貢献している。

10

【0003】

R - T - B系焼結磁石は、主として $R_2T_{14}B$ 型化合物からなる結晶粒と、この結晶粒の粒界部分に位置する粒界相とから構成されている（例えば特許文献1）。特許文献1は、 $R_2T_{14}B$ 主相結晶粒と、隣接する二つの $R_2T_{14}B$ 主相結晶粒間の二粒子粒界相とを含み、該二粒子粒界相の厚みは5nm以上500nm以下であり、かつ強磁性体とは異なる磁性を有する相からなることを特徴とする希土類焼結磁石を開示している。

20

結晶粒を構成する $R_2T_{14}B$ 型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系焼結磁石の特性を左右する。

【0004】

R - T - B系焼結磁石は、高温で保磁力 H_c （以下、単に「 H_c 」という）が低下するため不可逆熱減磁が起こるといった問題がある。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、高温下でも高い H_c を有する、すなわち室温においてより高い H_c を有することが要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】特開2014 - 209546号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

$R_2T_{14}B$ 型化合物中の軽希土類元素RL（主にNd、Pr）を重希土類元素RH（主にTb、Dy）で置換すると、 H_c が向上することが知られている。しかし、 H_c が向上する一方、 $R_2T_{14}B$ 型化合物相の飽和磁化が低下するために残留磁束密度 B_r （以下、単に「 B_r 」という）が低下してしまうという問題がある。また、特にTbは、もともと資源量が少ないうえ産出地が限定されている等の理由から、供給が不安定であり、価格変動するなどの問題を有している。そのため、Tbをできるだけ使用せず（使用量をできるだけ少なくして）、 B_r の低下を抑制しつつ、高い H_c を得ることが求められている。

40

【0007】

特許文献1に開示された希土類焼結磁石は、Tbなどの重希土類元素RHの使用量を低減しつつ、高温での H_c の低下を抑制できるとされているが、近年特に電気自動車用モータなどにおいては、 B_r と H_c のさらなる向上が求められている。

【0008】

そこで、本発明の一実施形態は、Tbなどの重希土類元素RHの使用量を低減しつつ、 B_r および H_c をさらに向上することのできるR - T - B系焼結磁石を提供することを

50

目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の態様1は、

R : 26.8 ~ 31.5 質量% (Rは希土類元素であり、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種を含む)、

M : 0.05 ~ 2.00 質量% (MはGa、Cu、Zn、AlおよびSiからなる群から選択される少なくとも1種であり、Cuを必ず含む)

B : 0.84 ~ 0.94 質量%、および

T : 61.5 質量%以上 (Tは、FeとCoであり、質量比でTの90%以上がFe 10
である) を含む、

内部組織が、

結晶粒と、

隣接する2つの前記結晶粒の間に、第1相と、

前記2つの結晶粒の一方または両方と前記第1相との間に、前記第1相よりもCu濃度の高い第2相と、を含む、

前記第2相は、2 ~ 20 質量%の範囲でFを含み、かつ前記第1相のF濃度よりも高い、R - T - B系焼結磁石である。

【0010】

本発明の態様2は、

さらに、前記2つの結晶粒の両方の各々と前記第1相との間に前記第2相を含む、態様1に記載のR - T - B系焼結磁石である。 20

【0011】

本発明の態様3は、

前記第1相は、

R : 15 ~ 65 質量%、

M : 2 ~ 20 質量%、

F : 3 質量%以下 (0 質量%を含む)、および

T : 20 ~ 80 質量%を含む、

前記第2相は、

R : 15 ~ 65 質量%、

M : 2 ~ 20 質量%、

F : 2 ~ 20 質量%、および

T : 20 ~ 80 質量%を含む、態様1または2に記載のR - T - B系焼結磁石であ 30

る。

【0012】

本発明の態様4は、

表面から深さ200 μmまでの範囲で、前記NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種の濃度と、Cu濃度とが漸減する、態様1 ~ 3のいずれか1つに記載のR - T - B系焼結磁石である。 40

【0013】

本発明の態様5は、

Mは、Gaをさらに必ず含む、態様1 ~ 4のいずれか1つに記載のR - T - B系焼結磁石である。

【0014】

本発明の態様6は、

さらに、

Tb : 0 質量%超0.10 質量%以下、および

Dy : 0 質量%超0.20 質量%以下、からなる群から選択される少なくとも1種を含む、態様1 ~ 5のいずれか1つに記載のR - T - B系焼結磁石である。 50

【0015】

本発明の態様7は、

以下の式(1)を満たす、態様1~6のいずれか1つに記載のR-T-B系焼結磁石である。

$$26.0 \text{ 質量\% } ([Nd] + [Pr] + [Ce] + [La] + [Dy] + [Tb]) - 12([O] + [C]) \quad 27.7 \text{ 質量\%} \quad (1)$$

ここで、[Nd]、[Pr]、[Ce]、[La]、[Dy]、[Tb]、[O]および[C]は、それぞれ、質量%で示すNd、Pr、Ce、La、Dy、Tb、OおよびCの含有量である。

【発明の効果】

10

【0016】

本開示の実施形態によれば、Tbなどの重希土類元素RHの使用量を低減しつつ、 B_r と H_{cJ} をさらに向上したR-T-B系焼結磁石を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1A】図1Aは、R-T-B系焼結磁石の一部を拡大して模式的に示す断面図である。

【図1B】図1Bは、図1Aの破線矩形領域内を更に拡大して模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、二粒子粒界を模式的に示す断面図である。

20

【図3A】図3Aは、実施例で作製したR-T-B系焼結体の断面観察のTEM写真である。

【図3B】図3Bは、図3Aの一部(四角で囲った部分)の拡大TEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明者は、R-T-B系焼結磁石において、重希土類の使用量を減らしつつ、磁気的特性(特に、 B_r と H_{cJ})を向上するために鋭意検討した。そして、特定の成分組成を満たすR-T-B系焼結磁石であって、結晶粒の間の粒界相が、第1相と、結晶粒と第1相との間に配置され、第1相よりもCu濃度の高い第2相と、を含み、第2相が2~20質量%の範囲でFを含み、かつ第1相のF濃度よりも高い、という構成を有することにより、優れた磁気的特性を有するR-T-B系焼結磁石が得られることを見出し、本願の実施形態に係る発明を完成するに至った。

30

【0019】

以下、実施形態に係るR-T-B系焼結磁石(以下単に「焼結磁石」と称することがある)について詳細に説明する。

【0020】

< R-T-B系焼結磁石 >

R-T-B系焼結磁石は、

R : 26.8 ~ 31.5 質量% (Rは希土類元素であり、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種を含む)、

40

M : 0.05 ~ 2.00 質量% (MはGa、Cu、Zn、AlおよびSiからなる群から選択される少なくとも1種であり、Cuを必ず含む)、

B : 0.84 ~ 0.94 質量%、および

T : 61.5 質量%以上 (Tは、FeとCoであり、質量比でTの90%以上がFeである)を含む。

【0021】

図1A、図1Bに示すように、焼結磁石10の内部組織は、主として $R_2T_{14}B$ 化合物からなる結晶粒12と、結晶粒12の間に位置する粒界相14と、を含む。

粒界相14は、隣接する2つの結晶粒12の間に存在する二粒子粒界相14aと2つ以上の二粒子粒界相14aが交わる粒界三重点14bとを含む。

50

【0022】

図2に示すように、実施形態に係る焼結磁石10では、二粒子粒界相14aが、第1相141と、2つの結晶粒12の一方または両方と第1相141との間に第2相142とを含んでいる。すなわち、互いにCu含有量が異なる第1相および第2相を有する。なお、第2相142は、2つの結晶粒12の一方と第1相141との間だけに形成されてもよいが、好ましくは2つの結晶粒12の両方の各々と、第1相141との間に形成される。

第2相142のCu濃度は、第1相141のCu濃度よりも高い。また、第2相142のF濃度は2～20質量%の範囲にあり、かつ第1相141のF濃度よりも高い。

【0023】

本発明者らは、焼結磁石10の二粒子粒界相14aが、上述のような第1相141と第2相142とを含む内部組織を備えていることにより、高い磁気特性を達成できていることを確認した。このような二粒子粒界相14aを備えることにより、高い磁気特性を実現できる理由は定かではないが、第2相142のF濃度が高いことにより、主相(結晶粒12)、第2相142、第1相141の格子整合性がよくなったためと考えられる。

第2相142に含まれるFは、焼結磁石10の原料に微量に含まれるF元素に由来するものであり得る。焼結磁石10の原料選定に際しては、例えば、F元素を含むリサイクル原料を選択することができる。また、焼結磁石10の原料中のF含有量が低すぎる場合は、F元素を積極的に添加してもよい。

【0024】

焼結磁石10が重希土類元素RHを含む場合は、従来よりも少ない含有量であることが望ましい。特に、重希土類元素RHの含有量は、

Tb：0質量%超0.10質量%以下、および

Dy：0質量%超0.20質量%以下、からなる群から選択される少なくとも1種、に制限されていることが好ましい。

実施形態に係る焼結磁石10は、上述するような内部組織を有することにより、重希土類元素RHであるTbおよびDyの含有量をそれぞれ0.10質量%以下および0.20質量%以下に抑制しても、優れた磁気特性を達成することができる。

【0025】

焼結磁石10は、以下の式(1)を満たすことが好ましい。

$$26.0 \text{ 質量\%} \left([Nd] + [Pr] + [Ce] + [La] + [Dy] + [Tb] \right) - 12 \left([O] + [C] \right) \leq 27.7 \text{ 質量\%} \quad (1)$$

ここで、[Nd]、[Pr]、[Ce]、[La]、[Dy]、[Tb]、[O]および[C]は、それぞれ、質量%で示すNd、Pr、Ce、La、Dy、Tb、OおよびCの含有量である。

なお、焼結磁石が、Nd、Pr、Ce、La、Dy、Tb、OおよびCのいずれか1種以上を含まない場合は、当該含まない元素の含有量は「0質量%」であるとして、式(1)に代入する。

【0026】

上記式(1)を満足するように、焼結磁石10中のR、OおよびCの含有量が調整されることによって、より高い B_r 及び H_c を得ることができる。なお、Cの含有量は、粉砕や成形時に添加される潤滑剤の添加量により調整され得る。

【0027】

式(1)に規定されているように、中辺の値は、26.0質量%以上27.7質量%以下であることが好ましく、26.0質量%以上27.5質量%以下であることがより好ましい。よりTbなどの重希土類元素RHの使用量を低減しつつ、高い B_r 及び H_c を得ることができる。

【0028】

二粒子粒界相14aに含まれる各相の成分組成について、

第1相141は、

R : 15～65質量%、

10

20

30

40

50

M : 2 ~ 20 質量%、
 F : 3 質量%以下 (0 質量%を含む)、および
 T : 20 ~ 80 質量%を含んでいることが好ましく、
 また、二粒子粒界相 1 4 a の第 2 相 1 4 2 は、
 R : 15 ~ 65 質量%、
 M : 2 ~ 20 質量%、
 F : 2 ~ 20 質量%、および
 T : 20 ~ 80 質量%を含んでいることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

このような成分組成を有する第 1 相 1 4 1 および第 2 相 1 4 2 は、いずれも、典型的には $R_6 T_{13} M$ の結晶構造を有し、 $R_6 T_{12.5} M_{1.5}$ などとも含み得る。そして、M として少なくとも Cu を含んでおり、第 2 相 1 4 2 における Cu 濃度が、第 1 相 1 4 1 の Cu 濃度より高くされている。第 1 相 1 4 1 および第 2 相 1 4 2 がこのような結晶構造を含むことにより、主相粒子 (結晶粒 1 2) 間の磁氣的相互作用が低減すると考えられる。

第 1 相 1 4 1 および第 2 相 1 4 2 中の元素濃度は、SEM-EDX または TEM-EDX 分析によって測定することができる。

【 0 0 3 0 】

第 1 相 1 4 1 の厚さは、好ましくは 10 nm ~ 500 nm であり、より好ましくは 20 nm ~ 300 nm である。このような範囲をとることにより、主相粒子 (結晶粒 1 2) 間の磁氣的相互作用低減の効果を得つつ、主相比率の低下による磁気特性の低下を抑制することが出来る。

第 2 相 1 4 2 の厚さは、好ましくは 0.5 nm ~ 10 nm であり、より好ましくは 1 nm ~ 5 nm である。このような範囲をとることにより、格子整合性改善の役割を満足しつつ、主相比率の低下による磁気特性の低下を抑制することが出来る。

【 0 0 3 1 】

焼結磁石 10 の各成分組成について詳述する。

【 0 0 3 2 】

(R : 26.8 ~ 31.5 質量%)

R は希土類元素であり、Nd および Pr からなる群から選択される 1 種または 2 種を含む。R の含有量は、26.8 ~ 31.5 質量%である。R の含有量が 26.8 質量%未満であると焼結時の緻密化が困難となる可能性があり、31.5 質量%を超えると主相比率が低下して B_r が低下する可能性がある。R の含有量は、好ましくは 26.8 ~ 30.0 質量%である。R の含有量がこのような範囲であれば、より高い B_r を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

(M : 0.05 ~ 2.00 質量%)

M は Ga、Cu、Zn、Al および Si からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、Cu を必ず含む。M の含有量 (Ga、Cu、Zn、Al および Si の含有量の合計) は、0.05 ~ 2.00 質量%である。M がこの範囲であると、温度係数が改善されて、高温において高い H_{cJ} を達成し得る。

焼結磁石 10 は、M として Cu を必ず含むが、さらに Ga を必ず含むことが好ましく、さらに H_{cJ} を向上し得る。

【 0 0 3 4 】

Cu は、結晶粒 1 2 と二粒子粒界相 1 4 a の両方に含まれている。特に、二粒子粒界相 1 4 a の第 2 相 1 4 2 における Cu 濃度が高く、後述するように、2 ~ 20 質量%の範囲で含むことができる。つまり、Cu は、焼結磁石 10 の第 2 相 1 4 2 で濃化している。第 1 相 1 4 1 も Cu を含んでいてもよいが、第 2 相 1 4 2 よりも Cu 濃度が低い。

Cu は、原料由来であってもよく、さらには、焼結工程後に行われる拡散工程で焼結体表面から拡散された Cu に由来してもよい。

【 0 0 3 5 】

(B : 0 . 8 4 ~ 0 . 9 4 質量 %)

Bの含有量は、0.84~0.94質量%である。焼結磁石10がBを本開示の範囲内で含有することにより、温度係数が改善し、高温下においても高い H_{cJ} を達成し得る。

【0036】

(T : 6 1 . 5 質量 % 以上)

Tは、FeとCoであり、質量比でTの90%以上がFeである。Coを含有することにより耐食性を向上させることができるが、Coの置換量がTの10質量%を超えると、高い B_r が得られない可能性がある。Tの含有量は、61.5質量%以上である。Tの含有量が61.5質量%未満であると、大幅に B_r が低下する可能性がある。好ましくは、Tが残部である。

10

【0037】

焼結磁石10は、ジジウム合金(Nd-Pr)、電解鉄、フェロボロンなどに通常含有される不可避的不純物としてCr、Mn、La、Ce、Sm、Ca、Mgなどを含有することができる。さらに、製造工程中に含有される不可避的不純物として、O(酸素)、N(窒素)およびC(炭素)などを例示できる。

また、実施形態に係る焼結磁石10は、1種以上の他の元素を含んでもよい。例えば、このような元素として、Ag、Zn、In、Sn、Ti、Ge、Y、H、F、P、S、V、Ni、Mo、Hf、Ta、W、Nb、Zrなどを少量(各々0.1質量%程度)含有してもよい。このような元素は、合計で例えば1.0質量%程度含まれてもよい。この程度であれば、高温において高い H_{cJ} を有するR-T-B系焼結磁石を得ることが十分に可能である。

20

【0038】

なお、これらの少量含まれる各元素のうち、Fは、焼結磁石10の二粒子粒界相14aの第1相141に必ず含まれる必須元素であるものの、結晶粒12には殆ど含まれないため、焼結磁石10の成分組成としては少量含まれる元素として扱われる。但し、上述したように、第2相142にFが所定量含まれていることは、二粒子粒界相14aをSEM-EDXまたはTEM-EDX分析することによって確認可能である。

第2相142と、必要に応じて第1相141とが、所定量でFを含有するように、原料にFを意図的に加えてもよい

【0039】

30

実施形態における焼結磁石10は、表面から深さ200 μ mまでの範囲で、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種の濃度が漸減していてもよい。これに加えて、表面から深さ200 μ mまでの範囲で、Cu濃度も漸減していてもよい。このような濃度分布を有する焼結磁石10は、焼結磁石10の製造時に、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種と、Cuとを含む拡散源を用いて、磁石表面から磁石内部に向かって拡散する工程を行うことで得られる。

なお、焼結磁石10の製造時に拡散工程を行うことで、得られる焼結磁石10の磁気特性を向上し得るものの、上述するような内部組織を有する焼結磁石10は、拡散工程を省略しても、十分に優れた磁気特性を有する焼結磁石10が得られる。

【0040】

40

表面から深さ200 μ mまでの範囲におけるNd、PrおよびCuの濃度は、焼結磁石10の断面において、磁石表面から磁石中央付近に向かって、深さ200 μ mまでの範囲を、エネルギー分散型X線分光方法(EDX)により線分析(ライン分析)することにより確認することができる。なお、表面に垂直な方向で且つその表面の端部から200 μ m以上離れた断面で測定するのが好ましい。また、ライン分析する際は、測定断面の外周から200 μ m以内の範囲を測定することにならないように、測定断面の端部から200 μ m以上離れた領域内で、表面(測定断面の外周)と直交する方向に測定を行う。

【0041】

< R - T - B系焼結磁石の製造方法 >

以下、本開示のR-T-B系焼結磁石の製造方法の実施形態を説明する。

50

【0042】

本実施形態における製造方法は、R - T - B系焼結体を準備する工程と、R - M合金を準備する工程と、第一の熱処理を実施する工程と、第二の熱処理を実施する工程と、を含み得る。第一の熱処理を実施する工程は、R - T - B系焼結体表面の少なくとも一部にR - M合金の少なくとも一部を接触させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、700 以上950 以下の温度で第一の熱処理を実施することにより、RおよびMを磁石内部に拡散させる工程である。第二の熱処理を実施する工程は、第一の熱処理が実施されたR - T - B系焼結磁石に対して、真空又は不活性ガス雰囲気中、450 以上750 以下の温度で、かつ前記第一の熱処理温度よりも低い温度で第二の熱処理を実施する工程である。以下、これらの各工程をより詳細に説明する。

10

【0043】

(R - T - B系焼結体を準備する工程)

まず、R - T - B系焼結体の組成を説明する。

【0044】

この工程で準備するR - T - B系焼結体は、例えば以下の組成を有する。

R : 26.6質量%以上31.3質量%以下 (Rは希土類元素であり、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種を含む)、

M : 0.05質量%以上2.00質量%以下 (MはGa、Cu、Zn、AlおよびSiからなる群から選択される少なくとも1種であり、Cuを必ず含む)、

B : 0.84質量%以上0.94質量%以下、

T : 61.5質量%以上 (Tは、FeとCoであり、質量比でTの90%以上がFeである) を含む。

20

残部はTおよび不可避的不純物であってもよい。

【0045】

次にR - T - B系焼結体の準備方法について説明する。

【0046】

まず、R - T - B系焼結磁石用合金を準備した後、この合金を例えば水素粉砕法などによって粗く粉砕する。

【0047】

R - T - B系焼結磁石用合金の製造方法を例示する。上述した組成となるように事前に調整した金属または合金を溶解し、鑄型に入れて凝固させるインゴット鑄造法により合金インゴットを得ることができる。また、上述した組成となるように事前に調整した金属または合金の溶湯を単ロール、双ロール、回転ディスク、または回転円筒鑄型等に接触させて急冷し、急冷凝固合金を作製するストリップキャスト法によって合金を作製してもよい。また、遠心鑄造法など、他の急冷法によってフレーク状の合金を製造してもよい。

30

【0048】

本開示の実施形態においては、インゴット法と急冷法のどちらの方法により製造された合金も使用することが可能であるが、ストリップキャスト法などの急冷法により製造された合金を用いることが好ましい。急冷法によって作製した合金の厚さは、通常0.03mm ~ 1mmの範囲にあり、フレーク形状である。合金溶湯は冷却ロールの接触した面 (ロール接触面) から凝固し始め、ロール接触面から厚さ方向に結晶が柱状に成長してゆく。急冷合金は、従来のインゴット鑄造法 (金型鑄造法) によって作製された合金 (インゴット合金) と比較して、短時間で冷却されているため、組織が微細化され、結晶粒径が小さい。また粒界の面積が広い。Rリッチ相は粒界内に大きく広がるため、急冷法はRリッチ相の分散性に優れる。このため水素粉砕法により粒界で破断し易い。急冷合金を水素粉砕することで、水素粉砕粉 (粗粉砕粉) のサイズを例えば1.0mm以下とすることができる。このようにして得た粗粉砕粉を、例えばジェットミルで粉砕する。

40

【0049】

本実施形態では、最終的に得られるR - T - B系焼結磁石が前出の式 (1) を満足するように、含有酸素量を制御することが好ましい。含有酸素量の制御は、粉砕の条件を調整

50

することで達成できる。なお、R - T - B系焼結磁石の含有酸素量は、0.05質量% [O] 0.30質量%であることが好ましい。ジェットミル粉砕は、窒素等の不活性雰囲気中で粉砕する。粉砕は、例えば加湿雰囲気中のジェットミルで粉砕してもよい。好ましくは、粉末粒子を小さくする（平均粒径が2.0 μm以上10.0 μm以下、さらに好ましくは、平均粒径が2.0 μm以上8.0 μm以下、さらに好ましくは、平均粒径が2.0 μm以上4.5 μm以下、さらに好ましくは平均粒径が2.0 μm以上3.5 μm以下）。粉末粒子を小さくすることにより、高いH_{cj}を得ることができる。

【0050】

R - T - B系焼結体の作製に用いる微粉末は、前記の各条件を満たしていれば、一種類の原料合金（単一原料合金）から作製してもよいし、二種類以上の原料合金を用いてそれらを混合する方法（ブレンド法）によって作製してもよい。

10

【0051】

好ましい実施形態では、磁場中プレスによって上記の微粉末から粉末成形体を作製した後、この粉末成形体を焼結する。磁場中プレスでは酸化抑制の観点から不活性ガス雰囲気中によるプレスまたは湿式プレスによって粉末成形体を形成する方が好ましい。特に湿式プレスは粉末成形体を構成する粒子の表面が油剤などの分散剤によって被覆され、大気中の酸素や水蒸気との接触が抑制される。このため、プレス工程の前後あるいはプレス工程中に粒子が大気によって酸化されることを防止または抑制することができる。このため、酸素含有量を所定範囲内に制御しやすい。磁場中湿式プレスを行う場合、微粉末に分散媒を混ぜたスラリーを用意し、湿式プレス装置の金型におけるキャビティに供給して磁場中でプレス成形する。

20

【0052】

次に、成形体を焼結してR - T - B系焼結体を得る。成形体の焼結は、好ましくは、温度950 ~ 1150 の範囲で行なう。焼結による酸化を防止するために、雰囲気中の残留ガスは、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスにより置換され得る。得られた焼結体に対しては、熱処理を行ってもよい。熱処理温度、熱処理時間などの熱処理条件は、公知の条件を採用することができる。

【0053】

なお、R - T - B系焼結体は成形などを行わず、例えば特開2006 - 19521などに記載されているPLP (Press - Less Process) 法など、公知の方法を用いてR - T - B系焼結体を準備してもよい。

30

【0054】

(R - M合金を準備する工程)

本実施形態では、RとMを含む合金をR - T - B系焼結体の表面から内部に拡散させる。このため、これらの拡散の対象とする元素を含有するR - M合金を準備する。

【0055】

まず、R - M合金の組成について説明する。R - M合金におけるRは希土類元素であり、NdおよびPrからなる群から選択される1種または2種を含む。好ましくは、RがR - M合金全体の65質量%以上100質量%以下であり、MはGa、Cu、Zn、AlおよびSiからなる群から選択される少なくとも1種であり、Cuを必ず含む。好ましくは、R - M合金全体の0質量%以上35質量%以下である。また、好ましくは、RはPrを必ず含有し、RにおけるPrの含有量はR - M合金全体の65質量%以上86質量%以下が好ましい。好ましくは、R - M合金のPrの含有量は、R全体の50質量%以上であり、更に好ましくは、R - M合金のPrの含有量は、R全体の65質量%以上である。Prを含有することにより粒界相中の拡散が進みやすくなるため、粒界拡散を促進させることが可能となり、より高いH_{cj}を得ることができる。

40

【0056】

R - M合金の形状およびサイズは、特に限定されず、任意である。R - M合金は、フィルム、箔、粉末、ブロック、粒子などの形状をとり得る。

【0057】

50

次に R - M 合金の作製方法を説明する。

【 0 0 5 8 】

R - M 合金は、一般的な R - T - B 系焼結磁石の製造方法において採用されている原料合金の作製方法、例えば、金型鑄造法やストリップキャスト法や単ロール超急冷法（メルトスピニング法）やアトマイズ法などを用いて準備することができる。また、R - M 合金は、前記によって得られた合金をピンミルなどの公知の粉碎手段によって粉碎されたものであってもよい。

【 0 0 5 9 】

（拡散工程）

前述の方法によって準備した R - T - B 系焼結体の表面の少なくとも一部に、R - M 合金の少なくとも一部を接触させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、700 以上 950 以下の温度で第一の熱処理を実施することにより、R や M を磁石内部に拡散させる拡散工程を行う。これにより、R - M 合金から R や M を含む液相が生成し、その液相を形成する元素が R - T - B 系焼結体中の粒界を經由して焼結体表面から内部に拡散導入される。

10

【 0 0 6 0 】

第一の熱処理温度が 700 未満であると、例えば R および M を含む液相量が少なすぎて高い H_{cJ} を得ることが出来ない。一方、950 を超えると H_{cJ} が低下する可能性がある。好ましくは、850 以上 950 以下である。より高い H_{cJ} を得ることができる。また、好ましくは、第一の熱処理（700 以上 950 以下）が実施された R - T - B 系焼結磁石を前記第一の熱処理を実施した温度から 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_{cJ} 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 6 1 】

第一の熱処理は、R - T - B 系焼結体表面に、任意形状の R - M 合金を配置し、公知の熱処理装置を用いて行うことができる。例えば、R - T - B 系焼結体表面を R - M 合金の粉末層で覆い、第一の熱処理を行うことができる。例えば、R - M 合金を分散媒中に分散させたスラリーを R - T - B 系焼結体表面に塗布した後、分散媒を蒸発させ R - M 合金と R - T - B 系焼結体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）、アルデヒドおよびケトンを例示できる。また、例えば、公知のスパッタ装置などにより、R - T - B 系焼結体表面に R - M 合金を成膜させ、第一の熱処理を行うことができる。また、重希土類元素 R H は、R - M 合金からだけでなく、R - M 合金と共に重希土類元素 R H のフッ化物、酸化物、酸フッ化物等を R - T - B 系焼結磁石表面に配置することにより重希土類元素 R H を導入してもよい。重希土類元素 R H のフッ化物、酸化物、酸フッ化物としては、例えば、 TbF_3 、 DyF_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 $TbOF$ 、 $DyOF$ が挙げられる。

30

【 0 0 6 2 】

また R - M 合金は、R - M 合金の少なくとも一部が R - T - B 系焼結体の少なくとも一部に接触していれば、その配置位置は特に問わない。

【 0 0 6 3 】

（第二の熱処理を実施する工程）

第一の熱処理が実施された R - T - B 系焼結体に対して、真空又は不活性ガス雰囲気中、400 以上 750 以下で、かつ、前記第一の熱処理を実施する工程で実施した温度よりも低い温度で熱処理を行う。本開示においてこの熱処理を第二の熱処理という。第二の熱処理を行うことにより、高い H_{cJ} を得ることができる。第二の熱処理が第一の熱処理よりも高い温度であったり、第二の熱処理の温度が 400 未満および 750 を超えたりする場合は、高い H_{cJ} を得られない可能性がある。

40

【実施例】

【 0 0 6 4 】

R - T - B 系焼結体が表 1 の No. A ~ D 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碎法に

50

より粗粉碎し粗粉碎粉を得た。次に、得られた粗粉碎粉に、潤滑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、平均粒径 D_{50} が $3 \mu\text{m}$ の微粉碎粉（合金粉末）を得た。

【0065】

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 系焼結体を得た。得られた R-T-B 系焼結体の密度は 7.5 Mg/m^3 以上であった。得られた R-T-B 系焼結体の成分の結果を表 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。また、O（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。以下、R-M 合金及び R-T-B 系焼結磁石の成分の結果も同様である。

10

【0066】

【表 1】

No.	R-T-B系焼結体の組成（質量%）								
	Nd	Pr	B	Co	Al	Cu	Ga	Zr	Fe
A	23.0	5.5	0.85	0.11	0.02	0.04	0.52	0.11	bal.
B	22.9	5.4	0.88	0.11	0.04	0.04	0.53	0.11	bal.
C	22.9	5.4	0.87	0.11	0.03	0.04	0.01	0.11	bal.
D	22.9	5.4	0.95	0.11	0.04	0.04	0.52	0.11	bal.

20

【0067】

R-M 合金がおよそ表 2 の No. a、b に示す組成となるように各元素の原料を秤量しそれらの原料を溶解して、単ロール超急冷法（メルトスピニング法）によりリボンまたはフレーク状の合金を得た。得られた合金を、乳鉢を用いてアルゴン雰囲気中で粉碎した後、目開き $425 \mu\text{m}$ の篩を通過させ、R-M 合金を準備した。得られた R-M 合金の組成を表 2 に示す。

30

【0068】

【表 2】

No.	R-M合金の組成（質量%）		
	Pr	Cu	Ga
a	90	10	0
b	90	3	7

40

【0069】

表 1 の No. A ~ D の R-T-B 系焼結体を切断、研削加工し、 $7.4 \text{ mm} \times 7.4 \text{ mm} \times 7.4 \text{ mm}$ の立方体とした。次に、No. A ~ D の R-T-B 系焼結体の全面に R-T-B 系焼結体 100 質量%に対して R-M 合金（No. a または b）を 3 質量% 散布した。拡散工程は、50 Pa に制御した減圧アルゴン中で、900 で 4 時間第一の熱処理を行った後室温まで冷却を行った。これにより、第一の熱処理が実施された R-T-B 系焼結磁石を得た。更に、第一の熱処理が実施された R-T-B 系焼結磁石に対して、50

50

Paに制御した減圧アルゴン中で、500 で1時間第二の熱処理を行った後室温まで冷却を行いR - T - B系焼結磁石 (No . 1 ~ 4) を作製した。

【 0 0 7 0 】

得られたR - T - B系焼結磁石におけるR量 (本実験例ではNd + Pr)、酸素量 (O)、炭素量 (C) および ([Nd] + [Pr] + [Ce] + [Dy] + [Tb]) - 1 2 ([O] + [C]) の値を表3に示す。なお、No . 1 ~ 3 はいずれも本開示の式1を満足していることを確認した。また、得られたR - T - B系焼結磁石に機械加工を施し、サンプルを7mm x 7mm x 7mmに加工し、BHトレサにより測定した。測定結果を表4に示す。また、No . 1 ~ 4 の磁石サンプルの各々について、いずれかの表面と平行で、かつ磁石の中央部付近を通る面で切断し、その断面において、磁石表面から磁石中央部付近までをEDXにより線分析 (ライン分析) をおこなった。全てのサンプルで、PrおよびCu濃度がそれぞれ磁石表面から深さ200 μmまでの範囲に向かって漸減している (徐々に濃度が低くなっている) ことを確認した。

10

【 0 0 7 1 】

また、No . 1 ~ 4 のR - T - B系焼結磁石の上記断面を、それぞれFE - TEM / WDX・EDX (電界放出型走査型電子顕微鏡 / 波長分散型X線分析・エネルギー分散型X線分析) により分析した。このとき、表面から拡散された元素の影響を排除するために、表面から3000 μm以上離れた位置で分析を行った。図3Aおよび図3Bは、No . 1 のR - T - B系焼結磁石の断面TEM写真である。

【 0 0 7 2 】

まず、倍率100万倍で断面をTEMで観察し、隣接する2つの結晶粒12の間の二粒子粒界相14aのTEM像を取得した (図3A)。なお、複数の二粒子粒界が確認できる場合は、いずれか1つの二粒子粒界を選択する。そして、隣接する2つの結晶粒12のいずれか一方の結晶粒12と、その結晶粒12と接する二粒子粒界相14aとの界面近傍を、さらに倍率800万倍で断面をTEM観察した (図3B)。図3BのTEM写真から分かるように、二粒子粒界14aは、結晶粒12よりも白っぽく写っている第1相141と、結晶粒12と第1相141との間に、黒く写っている帯状の第2相142とを含んでいた。

20

【 0 0 7 3 】

No . 2 および3も同様にTEM観察して、二粒子粒界相14aが、第1相141と第2相142とを含んでいることを確認した。No . 4 に関しては、二粒子粒界相14aは第1相141のみから構成されており、第2相142を確認することができなかった。

30

【 0 0 7 4 】

No . 1 ~ 3 について、TEM像で特定した第1相141および第2相142の各々についてEDXで点分析して、各相に含まれる元素量を特定した。No . 4 については、第1相141について、EDXで点分析した。点分析の結果を表4に示す。No . 1 ~ 3 のいずれも、第2相142のCu濃度が、第1相141のCu濃度よりも高いことが確認された。表4に示す様に、本開示の条件を満たすNo . 1 ~ 3 は、比較例 (No . 4) と比べて大きなBrの低下はなく、高いHcJが得られた。

【 0 0 7 5 】

【 表 3 】

40

No.	素材	拡散源	R - T - B系焼結磁石の組成 (質量%)											式1
			Nd	Pr	B	Co	Al	Cu	Ga	Zr	Fe	O	C	
1	A	a	22.3	7.6	0.84	0.10	0.05	0.33	0.49	0.11	68.2	0.10	0.12	27.3
2	B	a	22.1	6.8	0.87	0.10	0.04	0.22	0.41	0.11	69.4	0.10	0.12	26.3
3	C	b	22.1	7.3	0.86	0.10	0.04	0.11	0.20	0.11	69.2	0.10	0.12	26.8
4	D	a	22.1	6.5	0.95	0.10	0.04	0.21	0.41	0.11	69.6	0.11	0.12	25.9

【 0 0 7 6 】

50

【表 4】

No.	分析位置	点分析結果 (質量%)								Br	HcJ
		Fe	Nd	Pr	Co	Cu	Ga	O	F	T	kA/m
1	第1相	40.9	23.6	26.6	0.7	0.5	4.3	2.0	1.4	1.41	1779
	第2相	27.5	24.2	29.6	0.9	2.5	1.9	2.4	11.0		
2	第1相	46.2	21.7	24.6	0.5	0.6	4.0	1.6	0.8	1.43	1742
	第2相	32.4	21.3	27.0	1.4	3.6	3.7	3.0	7.6		
3	第1相	42.3	23.0	26.5	0.5	0.6	4.0	2.0	1.1	1.45	1625
	第2相	37.8	23.3	28.5	0.3	2.2	2.1	2.9	2.9		
4	-	32.5	24.0	29.6	0.6	1.9	1.8	3.4	6.2	1.47	1317

10

【符号の説明】

【0077】

10・・・R-T-B系焼結磁石

12・・・結晶粒

14・・・粒界相

14a・・・二粒子粒界相

141・・・第1相

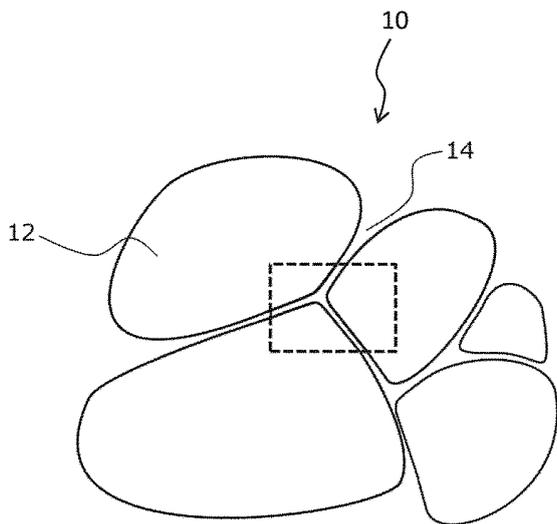
142・・・第2相

14b・・・粒界三重点

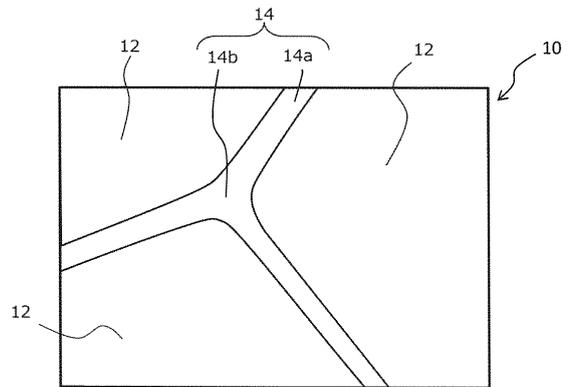
20

【図面】

【図1A】



【図1B】

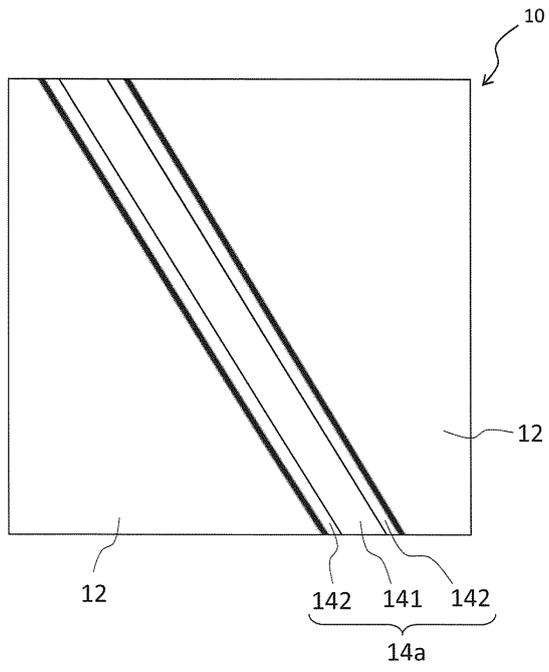


30

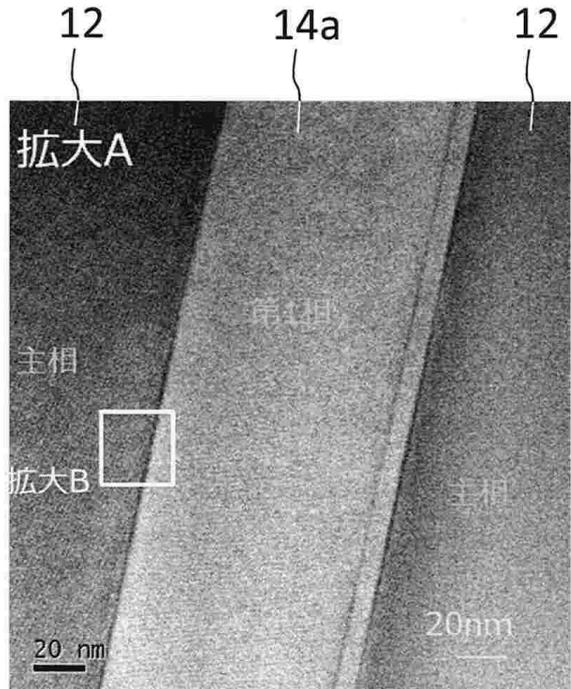
40

50

【図2】



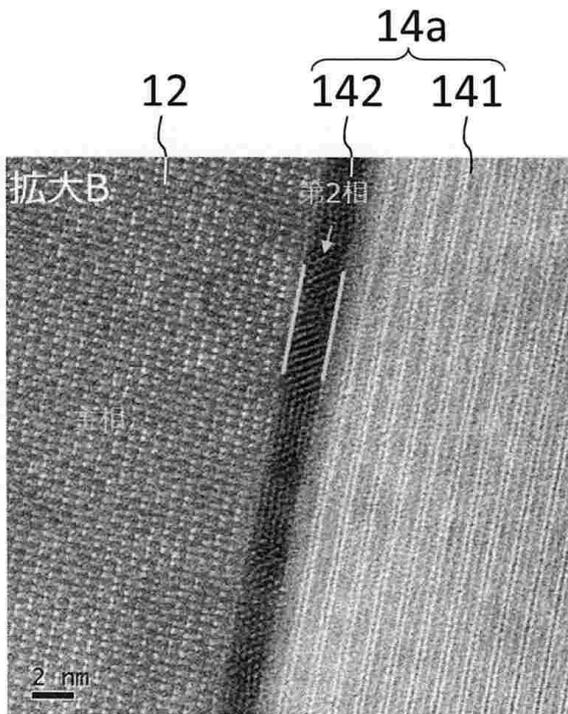
【図3A】



10

20

【図3B】



30

40

50