

(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
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157451 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/08 (2006.01) H01F 41/02 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) B22F 9/04 (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01) C22C 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058741
- (22) 国際出願日: 2014年3月27日(27.03.2014)
- (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 2013-071834 2013年3月29日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 國吉 太(KUNIYOSHI, Futoshi); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP). 石井 倫太郎(ISHII, Rintaro); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立

金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP). 西内 武司(NISHIUCHI, Takeshi); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP). 川田 常宏(KAWATA, Tsunehiro); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP).

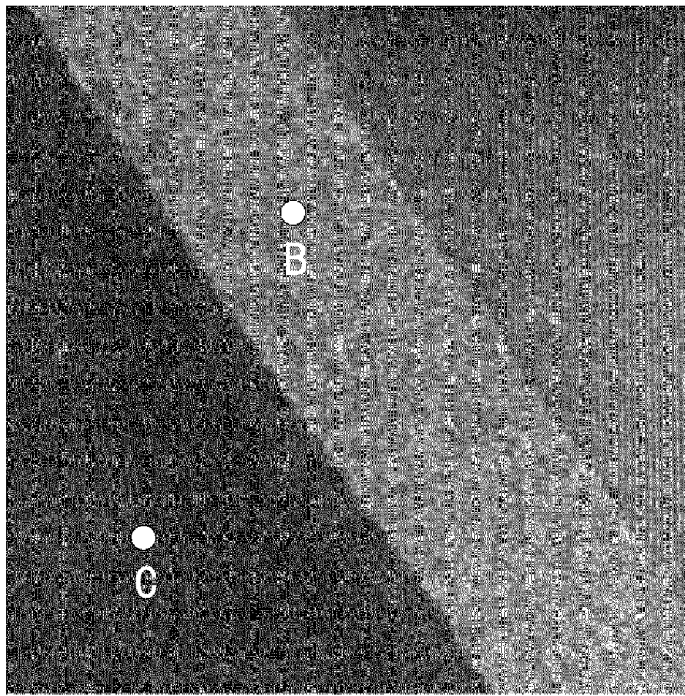
(74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

(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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: R-T-B-BASED SINTERED MAGNET

(54) 発明の名称: R-T-B系焼結磁石



J-490K-1.tif
TEM Mode: Imaging

5 μ m
HV=200kV
Direct Mag. 400000x

(57) Abstract: The present invention provides an R-T-B-based sintered magnet that is high in B_r and H_{cJ} without using Dy. The R-T-B-based sintered magnet has a $Nd_2Fe_{14}B$ -type compound as a main phase, and includes the main phase, a first grain boundary present between two main phases, and a second grain boundary present between three or more main phases, the R-T-B-based sintered magnet comprising 29.0 to 31.5 mass% R, 0.86 to 0.90 mass% B, 0.4 to 0.6 mass% Ga, and 0.5 mass% or less of Al (including 0 mass%), the balance being made up of T and unavoidable impurities.

(57) 要約: Dy を使用せずに、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。 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物を主相とし、前記主相と、二つの主相間に存在する第一の粒界と、三つ以上の主相間に存在する第二の粒界とを有する R-T-B 系焼結磁石であって、R: 29.0 質量%以上 31.5 質量%以下、B: 0.86 質量%以上 0.90 質量%以下、Ga: 0.4 質量%以上 0.6 質量%以下、Al: 0.5 質量%以下 (0 質量%を含む)、残部 T および不可避免の不純物からなる R-T-B 系焼結磁石。



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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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－T－B系焼結磁石

技術分野

[0001] 本発明は、R－T－B系焼結磁石に関する。

背景技術

[0002] $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物を主相とするR－T－B系焼結磁石（Rは希土類元素のうち少なくとも一種でありNdを必ず含む、Tは遷移金属元素でありFeを必ず含む）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、ハイブリッド自動車用、電気自動車用や家電製品用の各種モータ等に使用されている。

[0003] しかし、R－T－B系焼結磁石は、高温で保磁力 H_c 」（以下、単に「 H_c 」）と記載する場合がある）が低下し、不可逆熱減磁が起こる。そのため、特にハイブリッド自動車用や電気自動車用モータに使用される場合、高温下でも高い H_c 」を維持することが要求されている。

[0004] 従来、 H_c 」向上のために、R－T－B系焼結磁石に重希土類元素（主としてDy）が多量に添加されていたが、残留磁束密度 B_r 」（以下、単に「 B_r 」）と記載する場合がある）が低下するという問題があった。そのため、近年、R－T－B系焼結磁石の表面から内部に重希土類元素を拡散させて主相結晶粒の外殻部に重希土類元素を濃化して B_r 」の低下を抑制しつつ、高い H_c 」を得る方法が採られている。

[0005] Dyは、産出地が限定されている等の理由から、供給が不安定であったり、価格が変動するなどの問題を有している。そのため、Dyなどの重希土類元素をできるだけ使用せずにR－T－B系焼結磁石の H_c 」を向上させる技術が求められている。

[0006] 特許文献1には、通常のR－T－B系合金よりもB濃度を低くするとともにAl、Ga、Cuのうちから選ばれる1種以上の金属元素Mを含有させることにより R_2T_{17} 相を生成させ、該 R_2T_{17} 相を原料として生成させた遷移

金属リッチ相 ($R_6T_{13}M$) の体積率を十分に確保することにより、 D_y の含有量を抑制しつつ、保磁力の高い $R-T-B$ 系希土類焼結磁石が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2013/008756号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献1は、 B 濃度を従来よりも大幅に低下させているため、主相の存在比率が低くなり、 B_r が大幅に低下するという問題があった。また、 H_cJ は向上しているものの、近年の要求を満足するには不十分である。

[0009] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、 D_y を使用せずに、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ことを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の態様1は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物を主相とし、前記主相と、二つの主相間に存在する第一の粒界と、三つ以上の主相間に存在する第二の粒界とを有する $R-T-B$ 系焼結磁石であって、

R ：29.0質量%以上31.5質量%以下 (R は Nd および/または Pr)、

B ：0.86質量%以上0.90質量%以下、

Ga ：0.4質量%以上0.6質量%以下、

Al ：0.5質量%以下 (0質量%を含む)、

残部が T (T は遷移金属元素であり Fe を必ず含む) および不可避免の不純物からなることを特徴とする $R-T-B$ 系焼結磁石である。

[0011] 本発明の態様2は、態様1において、

Cu ：0.05質量%以上0.20質量%以下、

をさらに含むことを特徴とする R-T-B 系焼結磁石である。

[0012] 本発明の態様 3 は、態様 1 または 2 において、

B : 0.87 質量%以上 0.89 質量%以下、

であることを特徴とする R-T-B 系焼結磁石である。

[0013] 本発明の態様 4 は、態様 1 ~ 3 のいずれかにおいて、前記第一の粒界に、

R : 70 質量%以上 95 質量%以下、Ga : 5 質量%以上 30 質量%以下、

Fe : 20 質量%以下 (0 を含む) を含む R-Ga 相が存在することを特徴とする R-T-B 系焼結磁石である。

[0014] 本発明の態様 5 は、態様 2 または態様 2 を引用する態様 3 において、前記

第一の粒界に、R : 70 質量%以上 95 質量%以下、Ga : 5 質量%以上 3

0 質量%以下、Fe : 20 質量%以下 (0 を含む) を含む R-Ga 相および

前記 R-Ga 相の Ga の一部が Cu で置換された R-Ga-Cu 相が存在することを特徴とする R-T-B 系焼結磁石である。

[0015] 本発明の態様 6 は、態様 1 ~ 5 のいずれかにおいて、 $R_6Fe_{13}Ga_1$ から

なる R-T-Ga 相が存在しない第一の粒界を含むことを特徴とする R-T-B 系焼結磁石である。

発明の効果

[0016] 本発明により、Dy を使用せずに、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ことができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例の試料 No. 14 の FE-TEM による組織観察結果を示す写真である。

[図2]図 1 の点線で囲んだ部分を拡大した写真である。

[図3]実施例の試料 No. 2 の FE-TEM による組織観察結果を示す写真である。

[図4]図 3 の点線で囲んだ部分を拡大した写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、例えば

、前記本発明の態様1または態様2に示すように、R、B、Gaの含有量を最適化することにより、Dyを使用しなくても、高い B_r と高い H_{cJ} を有するR-T-B系焼結磁石が得られることを見出した。そして、得られたR-T-B系焼結磁石を解析した結果、二つの主相間に存在する第一の粒界（以下、「二粒子粒界」と記載する場合がある）に、Cuを含有しない場合はR-Ga相が、Cuを含有する場合はR-Ga相およびR-Ga-Cu相が存在することを知見し、さらに、詳細に解析した結果、R-T-Ga相が存在しない第一の粒界が含まれていることを知見した。

[0019] 第一の粒界にR-Ga相あるいはR-Ga相およびR-Ga-Cu相が存在すること、さらには、R-T-Ga相が存在しない第一の粒界が含まれていることにより、Dyを使用しなくても、高い B_r と高い H_{cJ} が得られるメカニズムについては、未だ不明な点もある。現在までに得られている知見を基に本発明者らが考えるメカニズムについて以下に説明する。以下のメカニズムについての説明は本発明の技術的範囲を制限することを目的とするものではないことに留意されたい。

[0020] R-T-B系焼結磁石は、主相である $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物の存在比率を高めることにより B_r を向上させることができる。 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物の存在比率を高めるためには、R量、T量、B量を $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物の化学量論比に近づければよいが、 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物を形成するためのB量が化学量論比を下回ると、粒界に軟磁性の R_2T_{17} 相が析出し H_{cJ} が急激に低下する。しかし、磁石組成にGaが含有されていると、 R_2T_{17} 相の代わりにR-T-Ga相が生成され、 H_{cJ} の低下を抑制することができる。

[0021] 当初、R-T-Ga相の生成により H_{cJ} の低下が抑制されるのは、 H_{cJ} の急激な低下を招く R_2T_{17} 相がなくなるとともに、生成されたR-T-Ga相が磁性を有していないかあるいは磁性が極めて弱いからであると想定していたが、R-T-Ga相も若干の磁性を有しており、粒界、特に H_{cJ} を担う二粒子粒界にR-T-Ga相が多く存在すると、 H_{cJ} 向上の妨げになっていることが分かった。また、R-T-Ga相の生成とともに、Cuを含有しない

場合は R-Ga 相が生成され、Cu を含有する場合は R-Ga 相および R-Ga-Cu 相が生成されていることが分かった。

[0022] そこで、二粒子粒界において、R-T-Ga 相の生成を極力抑えつつ、R-Ga 相あるいは R-Ga 相および R-Ga-Cu 相を生成させることができれば、さらに H_{cJ} を向上させることができると想定した。また、R-T-Ga 相の生成を抑制するために、 R_2T_{17} 相の生成を抑制した結果、B 量は主相の存在比率が大きく低下しない程度の量となるため、 B_r の低下も抑制できると想定した。しかしながら、R-T-Ga 相の生成を抑制し過ぎると、R-Ga 相あるいは R-Ga 相および R-Ga-Cu 相を生成することができない。そこで、R 量と B 量とを適切な範囲にすることによって R_2T_{17} 相の析出量を調整するとともに、Ga 量を R_2T_{17} 相の析出量に応じた最適な範囲にすることによって、R-T-Ga 相の生成を極力抑えつつ、R-Ga 相あるいは R-Ga 相および R-Ga-Cu 相を生成させることができ、その結果、R-T-B 系焼結磁石全体において二粒子粒界に R-Ga 相あるいは R-Ga 相および R-Ga-Cu 相が存在し、さらに、R-T-Ga 相が存在しない二粒子粒界が多く存在するという組織を得ることができると考えられる。これによって、R-T-Ga 相による H_{cJ} 向上の妨げが低減され、かつ、主相の存在比率の低下が抑制されるため、高い B_r と高い H_{cJ} を有する R-T-B 系焼結磁石を得ることができると考えられる。

[0023] [R-T-B 系焼結磁石の組成]

本発明の 1 つの実施形態に係る R-T-B 系焼結磁石は、

R : 29.0 質量%以上 31.5 質量%以下 (R は Nd および / または Pr) 、

B : 0.86 質量%以上 0.90 質量%以下、

Ga : 0.4 質量%以上 0.6 質量%以下、

Al : 0.5 質量%以下 (0 質量%を含む) 、

残部 T (T は遷移金属元素であり Fe を必ず含む) および不可避免の不純物からなる。

あるいは、

R : 29.0質量%以上31.5質量%以下 (RはNdおよび／またはPr)、

B : 0.86質量%以上0.90質量%以下、

Ga : 0.4質量%以上0.6質量%以下、

Cu : 0.05質量%以上0.20質量%以下、

Al : 0.5質量%以下 (0質量%を含む)、

残部T (Tは遷移金属元素でありFeを必ず含む) および不可避免の不純物からなる。

[0024] 本発明は、R量、B量、Ga量をそれぞれ前記のような範囲で組み合わせることにより、高い B_r と高い H_{cJ} が得られるという効果を奏することができる。R量、B量、Ga量のいずれかが上記範囲からはずれると、R-T-Ga相の生成が抑制され過ぎ、R-T-B系焼結磁石全体において、二粒子粒界にR-Ga相あるいはR-Ga相およびR-Ga-Cu相が生成されなくなったり、逆にR-T-Ga相が存在しない二粒子粒界が少なくなり (R-T-Ga相が存在する二粒子粒界が支配的となり)、高い B_r と高い H_{cJ} が得られなくなる。

[0025] RはNdおよび／またはPrである。Rの含有量は29.0質量%以上31.5質量%以下とする。Bの含有量は0.86質量%以上0.90質量%以下とする。Bの含有量は好ましくは0.87質量%以上0.89質量%以下である。Gaの含有量は0.4質量%以上0.6質量%以下とする。残部Tは遷移金属元素であり、Feを必ず含む。Fe以外の遷移金属元素としてはCoが挙げられる。ただし、Coの置換量が10%を超えると B_r が低下するため好ましくない。さらに少量のV、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wなどを含有してもよい。

[0026] 前記各元素に加え、Cuを0.05質量%以上0.20質量%以下含有させてもよい。Cuを含有させることで、二粒子粒界にR-Ga相とともにR-Ga-Cu相が生成される。R-Ga-Cu相の生成により、R-Ga相

のみの場合に比べて H_{0J} がさらに向上する。 Cu の含有量は、好ましくは 0.08 質量%以上 0.15 質量%以下である。さらに、通常含有される程度の Al を含有してもよい。公知の効果を奏する範囲として、 0.5 質量%以下（ 0 質量%を含む）、好ましくは 0.3 質量%以下とする。

[0027] 本発明において、 $R-T-Ga$ 相とは、 R ： 15 質量%以上 65 質量%以下（好ましくは、 R ： 40 質量%以上 65 質量%以下）、 T ： 20 質量%以上 80 質量%以下、 Ga ： 2 質量%以上 20 質量%以下（ R ： 40 質量%以上 65 質量%以下の場合、 T ： 20 質量%以上 55 質量%以下であってよく、 Ga ： 2 質量%以上 15 質量%以下であってよい）を含むものであってよく、例えば $R_6Fe_{13}Ga_1$ 化合物が挙げられる。より詳細に言えば、 $R-T-Ga$ 相とは、 R ： 15 質量%以上 65 質量%以下（好ましくは、 R ： 40 質量%以上 65 質量%以下）、 T ： 20 質量%以上 80 質量%以下、 Ga ： 2 質量%以上 20 質量%以下（ R ： 40 質量%以上 65 質量%以下の場合、 T ： 20 質量%以上 55 質量%以下であってよく、 Ga ： 2 質量%以上 15 質量%以下であってよい）を含むものであれば、全体が、 $R_6Fe_{13}Ga_1$ 化合物からなる、または $R_6Fe_{13}Ga_1$ 化合物を含むものであってもよい。なお、 $R-T-Ga$ 相は、前述の R 、 T および Ga 以外の他の元素を含んでもよい。このような他の元素として、例えば Al および Cu 等から選択される1つ以上の元素を含んでもよい。また、 $R-Ga$ 相とは、 R ： 70 質量%以上 95 質量%以下、 Ga ： 5 質量%以上 30 質量%以下、 Fe ： 20 質量%以下（ 0 を含む）を含むものであってよく、例えば R_3Ga_1 化合物が挙げられる。より詳細に言えば、 $R-Ga$ 相とは、 R ： 70 質量%以上 95 質量%以下、 Ga ： 5 質量%以上 30 質量%以下、 Fe ： 20 質量%以下（ 0 を含む）を含むものであれば、全体が、 R_3Ga_1 化合物からなる、または R_3Ga_1 化合物を含むものであってもよい。さらに、 $R-Ga-Cu$ 相とは、前記 $R-Ga$ 相の Ga の一部が Cu で置換されたものであってよく、例えば $R_3(Ga, Cu)_1$ 化合物が挙げられる。より詳細に言えば、 $R-Ga-Cu$ 相とは、前記 $R-Ga$ 相の Ga の一部が Cu で置換されたものであれば、全体が、

$R_3(Ga, Cu)_1$ 化合物からなる、または $R_3(Ga, Cu)_1$ 化合物を含むものであってもよい。

[0028] [R-T-B系焼結磁石の製造方法]

R-T-B系焼結磁石の製造方法の一例を説明する。R-T-B系焼結磁石の製造方法は、合金粉末を得る工程、成形工程、焼結工程、熱処理工程を有する。以下、各工程について説明する。

[0029] (1) 合金粉末を得る工程

前記組成となるようにそれぞれの元素の金属または合金を準備し、これらをストリップキャスティング法等を用いてフレーク状の合金を製造する。得られたフレーク状の合金を水素粉砕し、粗粉砕粉のサイズを例えば1.0 mm以下とする。次に、粗粉砕粉をジェットミル等により微粉砕することで、例えば粒径D50（気流分散法によるレーザー回折法で得られた値（メジアン径））が3～7 μm の微粉砕粉（合金粉末）を得る。なお、ジェットミル粉砕前の粗粉砕粉、ジェットミル粉砕中およびジェットミル粉砕後の合金粉末に助剤として公知の潤滑剤を使用してもよい。

[0030] (2) 成形工程

得られた合金粉末を用いて磁界中成形を行い、成形体を得る。磁界中成形は、金型のキャビティー内に乾燥した合金粉末を挿入し、磁界を印加しながら成形する乾式成形法、金型のキャビティー内に該合金粉末を分散させたスラリーを注入し、スラリーの分散媒を排出しながら成形する湿式成形法を含む既知の任意の磁界中成形方法を用いてよい。

[0031] (3) 焼結工程

成形体を焼結することにより焼結磁石を得る。成形体の焼結は既知の方法を用いることができる。なお、焼結時の雰囲気による酸化を防止するために、焼結は真空雰囲気中または雰囲気ガス中で行うことが好ましい。雰囲気ガスは、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを用いることが好ましい。

[0032] (4) 熱処理工程

得られた焼結磁石に対し、磁気特性を向上させることを目的とした熱処理

を行うことが好ましい。熱処理温度、熱処理時間などは公知の条件を採用することができる。得られた焼結磁石に磁石寸法の調整のため、研削などの機械加工を施してもよい。その場合、熱処理は機械加工前でも機械加工後でもよい。さらに、得られた焼結磁石に、表面処理を施してもよい。表面処理は、公知の表面処理で良く、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。

実施例

[0033] 本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0034] 純度99.5質量%以上のNd、電解鉄、電解Co、Al、Cu、Gaおよびフェロボロン合金を用いて、焼結磁石の組成が表1に示す各組成となるように配合し、それらの原料を溶解してストリップキャスト法により鑄造し、厚み0.2～0.4mmのフレーク状の合金を得た。得られたフレーク状の合金に水素加圧雰囲気中で水素脆化させた後、550℃まで真空中で加熱、冷却する脱水素処理を施し、粗粉碎粉を得た。次に、得られた粗粉碎粉に、粗粉碎粉100質量%に対して、潤滑剤として0.04質量%のステアリン酸亜鉛を添加、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、粒径D50（メジアン径）が4μmの微粉碎粉（合金粉末）を得た。なお、粉碎時の窒素ガス中の酸素濃度は50ppm以下に制御した。また、粒径D50は、気流分散法によるレーザー回折法で得られた値である。

[0035] 得られた合金粉末を分散媒と混合しスラリーを作製した。溶媒にはノルマルドデカンを用い、潤滑剤としてカプリル酸メチルを混合した。スラリーの濃度は合金粉末70質量%、分散媒30質量%とし、潤滑剤は合金粉末100質量%に対して0.16質量%とした。前記スラリーを磁界中で成形して成形体を得た。成形時の磁界は0.8MA/mの静磁界で、加圧力は5MPaとした。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。

[0036] 得られた成形体を、真空中、 1020°C で4時間焼結し、焼結磁石を得た。焼結磁石の密度は 7.5 Mg/m^3 以上であった。得られた焼結体に、 800°C で2時間保持した後室温まで冷却し、次いで 500°C で2時間保持した後室温まで冷却する熱処理を施した。熱処理後の焼結磁石に機械加工を施し、縦7 mm、横7 mm、厚み7 mmの試料を作製し、B-Hトレースによって各試料の B_r 及び H_{cJ} を測定した。測定結果を表1に示す。

[0037] [表1]

試料 No.	焼結磁石の組成(質量%)							B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	備考
	Nd	B	Ga	Cu	Co	Al	Fe			
1	28.50	0.88	0.50	—	0.50	0.28	69.34	1.41	700	比較例
2	29.00	0.85	0.50	—	0.50	0.28	68.87	1.36	890	比較例
3	29.00	0.86	0.50	—	0.50	0.28	68.86	1.39	1230	本発明例
4	29.00	0.89	0.50	—	0.50	0.28	68.83	1.40	1290	本発明例
5	29.00	0.90	0.50	—	0.50	0.28	68.82	1.40	1240	本発明例
6	29.00	0.91	0.50	—	0.50	0.28	68.81	1.41	1050	比較例
7	30.00	0.85	0.50	—	0.50	0.28	67.87	1.34	1100	比較例
8	30.00	0.86	0.50	—	0.50	0.28	67.86	1.37	1365	本発明例
9	30.00	0.88	0.50	—	0.50	0.28	67.84	1.38	1400	本発明例
10	30.00	0.90	0.50	—	0.50	0.28	67.82	1.39	1365	本発明例
11	30.00	0.91	0.50	—	0.50	0.28	67.81	1.39	1150	比較例
12	31.50	0.85	0.50	—	0.50	0.28	66.37	1.31	1420	比較例
13	31.50	0.86	0.50	—	0.50	0.28	66.36	1.33	1580	本発明例
14	31.50	0.88	0.50	—	0.50	0.28	66.34	1.35	1650	本発明例
15	31.50	0.90	0.50	—	0.50	0.28	66.32	1.36	1550	本発明例
16	31.50	0.91	0.50	—	0.50	0.28	66.31	1.36	1240	比較例
17	32.00	0.89	0.50	—	0.50	0.28	65.83	1.34	1300	比較例
18	32.24	0.88	0.50	—	0.50	0.28	65.60	1.33	1300	比較例
19	31.00	0.89	0.50	—	0.50	0.28	66.83	1.36	1530	本発明例
20	31.00	0.89	0.50	0.05	0.50	0.28	66.78	1.36	1590	本発明例
21	31.00	0.89	0.50	0.10	0.50	0.28	66.73	1.36	1610	本発明例
22	31.00	0.89	0.50	0.20	0.50	0.28	66.63	1.36	1600	本発明例
23	31.00	0.89	0.30	—	0.50	0.28	67.03	1.36	1320	比較例
24	31.00	0.89	0.40	—	0.50	0.28	66.93	1.36	1510	本発明例
25	31.00	0.89	0.60	—	0.50	0.28	66.73	1.35	1540	本発明例
26	31.00	0.89	0.70	—	0.50	0.28	66.63	1.34	1400	比較例

[0038] 表1から明らかなように、Nd:29.0質量%以上31.5質量%以下、B:0.86質量%以上0.90質量%以下、Ga:0.4質量%以上0.6質量%以下の範囲にすることによって、高い B_r と高い H_{cJ} を有するR-

T-B系焼結磁石が得られることが分かる。また、Cuを0.05質量%以上0.20質量%以下含有することにより（試料No. 20～22）、Cuを含有しない場合（試料No. 19）に比べ、 H_{cJ} がさらに向上していることが分かる。さらに、Bは0.88質量%近傍が最も B_r および H_{cJ} に優れていることから、B量は0.87質量%以上0.89質量%以下が好ましいと考えられる。

[0039] 表1における試料No. 14（本発明例）と試料No. 2（比較例）について、FE-TEM（電界放射型透過電子顕微鏡）による組織観察を行った。その結果を図1～図4に示す。図1と図2が試料No. 14（本発明例）の組織観察結果を示す写真であり、図3と図4が試料No. 2（比較例）の組織観察結果を示す写真である。図2は図1の点線で囲んだ部分を拡大した写真であり、図4は図3の点線で囲んだ部分を拡大した写真である。また、図1～図4におけるA～Fの点について、EDS（エネルギー分散型X線分光法）による組成分析を行った。その結果を表2に示す。

[0040] [表2]

点	EDSによる組成分析結果(質量%)					備考
	Nd	Ga	Co	Al	Fe	
A	59.3	4.7	0.9	1.2	31.6	本発明例
B	78.3	7.0	1.4	0.8	4.1	本発明例
C	37.3	0.0	0.8	0.8	59.1	本発明例
D	80.8	9.4	2.0	0.8	1.8	比較例
E	60.6	3.8	0.6	0.9	31.6	比較例
F	38.2	0.0	0.6	0.8	58.2	比較例

[0041] 図1において、点Aの部分は三つ以上の主相間に存在する第二の粒界（粒界多重点）であり、点線で囲んだ部分は二つの主相と二つの主相間に存在する第一の粒界（二粒子粒界）とを示しており、図2の通り、点Bが二粒子粒界、点Cが主相（ $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物）である。また、図3において、点Dの部分は粒界多重点であり、点線で囲んだ部分は二つの主相と二粒子粒界とを示しており、図4の通り、点Eが二粒子粒界、点Fが主相である。

[0042] 表2に示す結果から、本発明例である試料No. 14において、点A（粒

界多重点)には $R-T-Ga$ 相($Nd_6Fe_{13}Ga_1$ 化合物)が存在しており、点B(二粒子粒界)には $R-Ga$ 相(Nd_3Ga_1 化合物)が存在しており、点Cは主相であることが分かる。すなわち、本発明による $R-T-B$ 系焼結磁石は、第一の粒界に $R-Ga$ 相が存在していることが分かる。また、点Bの Fe の含有量が20%以下であることから考えて、点Bには $R-T-Ga$ 相が存在していない、つまり、 $R-T-Ga$ 相が存在しない第一の粒界が含まれていることが分かる。

[0043] また、表2に示す結果から、比較例である試料No. 2において、点D(粒界多重点)には $R-Ga$ 相(Nd_3Ga_1 化合物)が存在しており、点E(二粒子粒界)には $R-T-Ga$ 相($Nd_6Fe_{13}Ga_1$ 化合物)が存在しており、点Cは主相であることが分かる。すなわち、比較例による $R-T-B$ 系焼結磁石は、第一の粒界に $R-Ga$ 相が存在しておらず、 $R-T-Ga$ 相が存在していることが分かる。試料No. 14の B_r は1.35 T、 H_{cJ} は1650 kA/mであり、試料No. 2の B_r は1.36 T、 H_{cJ} は890 kA/mである。すなわち、本発明によれば、 B 量が主相の存在比率を大きく低下させてない程度の量であるため、 B_r の低下が抑制され、高い B_r が得られているとともに、 H_{cJ} 向上の妨げになっている $R-T-Ga$ 相が存在しない第一の粒界が含まれているため、高い H_{cJ} が得られていると考えられる。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明による $R-T-B$ 系焼結磁石は、ハイブリッド自動車用や電気自動車用モータに好適に利用することができる。

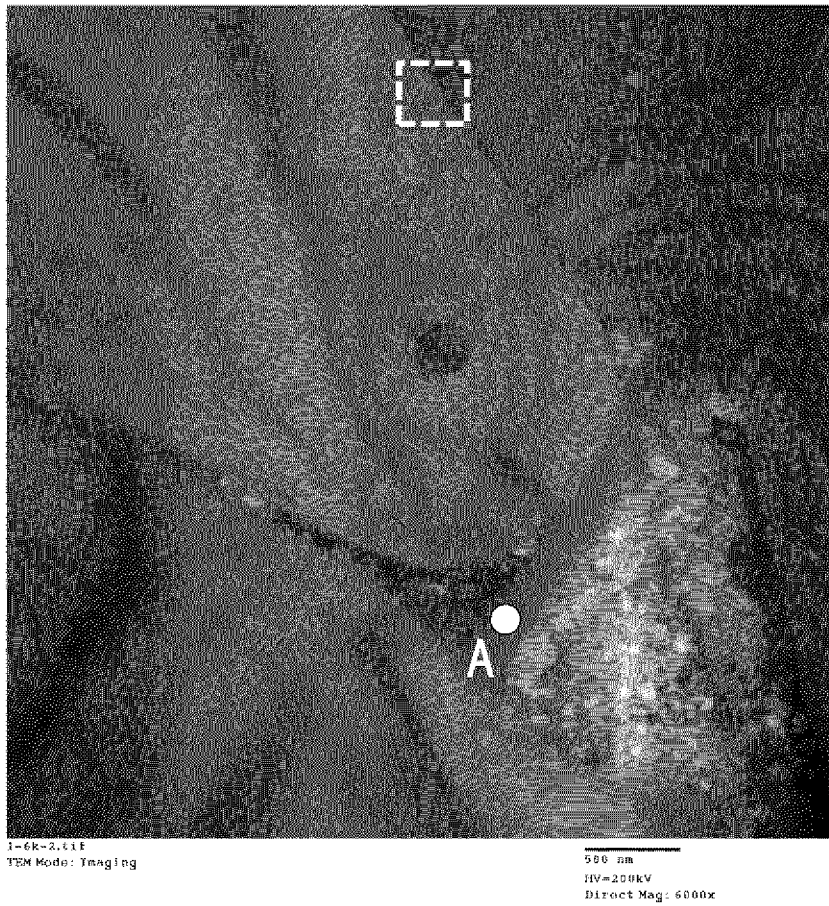
[0045] 本出願は、出願日が2013年3月29日である日本国特許出願、特願第2013-071834号を基礎出願とする優先権主張と伴う。特願第2013-071834号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

請求の範囲

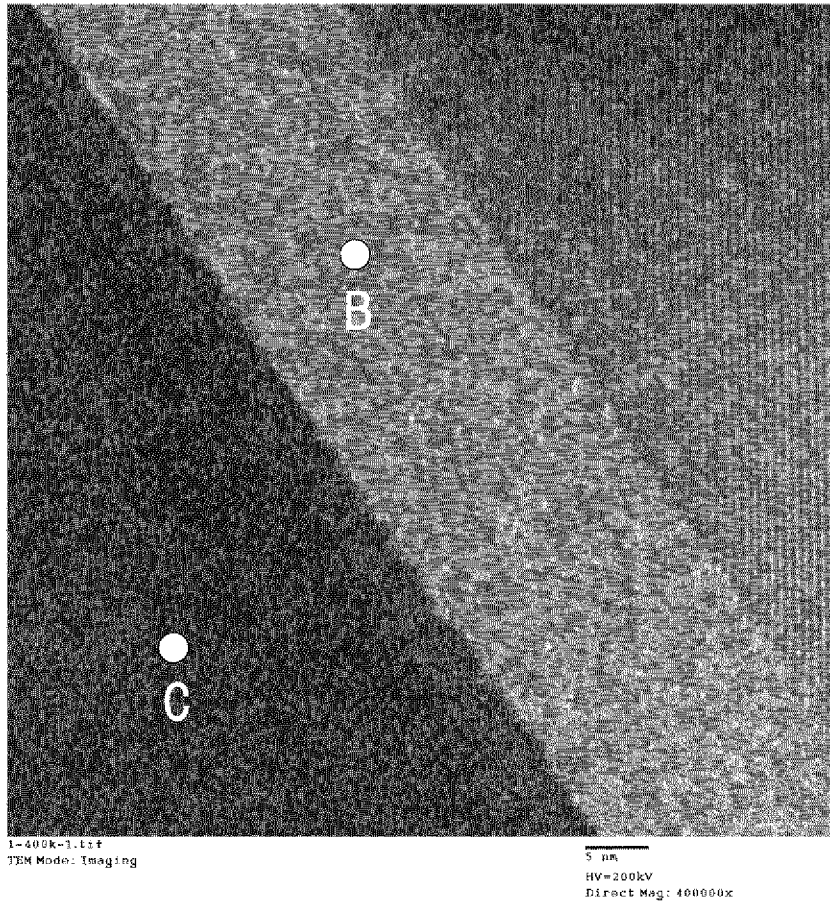
- [請求項1] $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物を主相とし、前記主相と、二つの主相間に存在する第一の粒界と、三つ以上の主相間に存在する第二の粒界とを有する R-T-B 系焼結磁石であって、
R : 29.0 質量%以上 31.5 質量%以下 (R は Nd および / または Pr) 、
B : 0.86 質量%以上 0.90 質量%以下、
Ga : 0.4 質量%以上 0.6 質量%以下、
Al : 0.5 質量%以下 (0 質量%を含む) 、
残部が T (T は遷移金属元素であり Fe を必ず含む) および不可避免的不純物からなることを特徴とする R-T-B 系焼結磁石。
- [請求項2] Cu : 0.05 質量%以上 0.20 質量%以下、
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の R-T-B 系焼結磁石。
- [請求項3] B : 0.87 質量%以上 0.89 質量%以下
であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の R-T-B 系焼結磁石。
- [請求項4] 前記第一の粒界に、R : 70 質量%以上 95 質量%以下、Ga : 5 質量%以上 30 質量%以下、Fe : 20 質量%以下 (0 を含む) を含む R-Ga 相が存在することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の R-T-B 系焼結磁石。
- [請求項5] 前記第一の粒界に、R : 70 質量%以上 95 質量%以下、Ga : 5 質量%以上 30 質量%以下、Fe : 20 質量%以下 (0 を含む) を含む R-Ga 相および前記 R-Ga 相の Ga の一部が Cu で置換された R-Ga-Cu 相が存在することを特徴とする請求項 2 または請求項 2 を引用する請求項 3 に記載の R-T-B 系焼結磁石。
- [請求項6] $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}_1$ からなる R-T-Ga 相が存在しない第一の粒界を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の R-T

－ B 系焼結磁石。

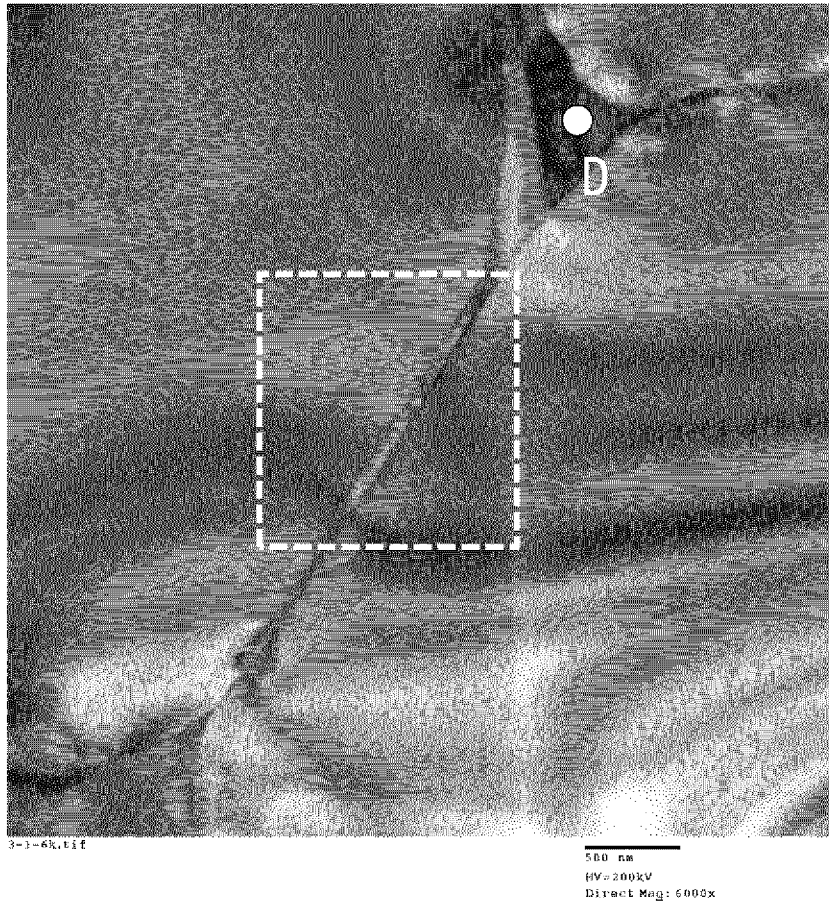
[図1]



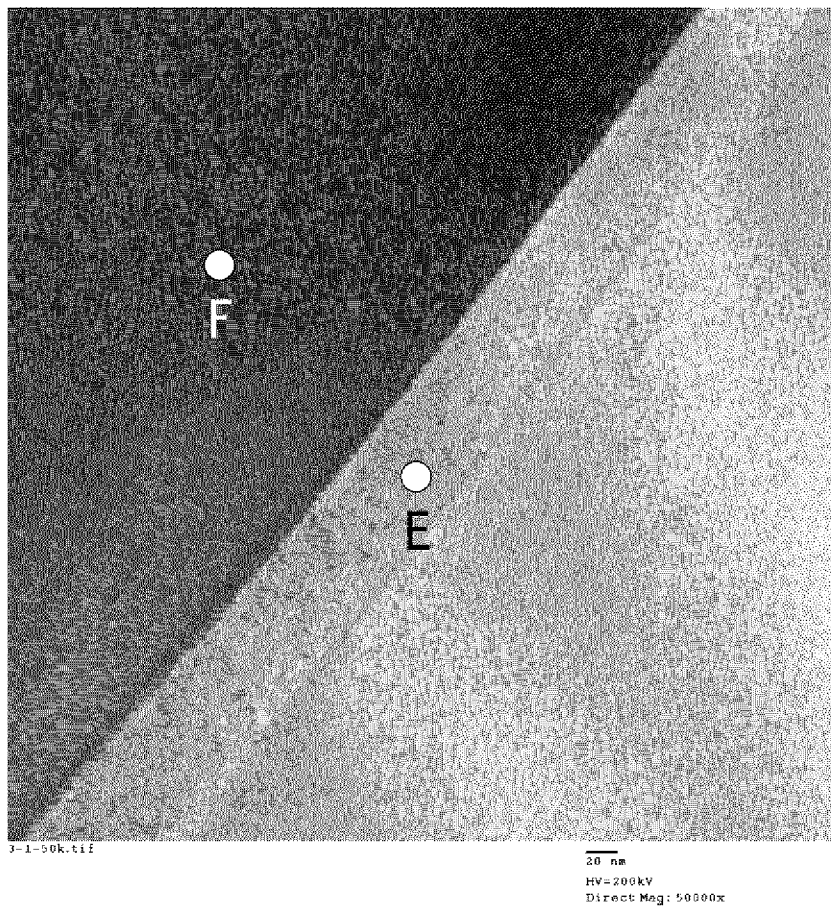
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/08(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i, B22F9/04(2006.01)n, C22C33/02(2006.01)n

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)

H01F1/08, C22C38/00, H01F1/057, H01F41/02, B22F9/04, C22C33/02

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2009-231391 A (Hitachi Metals, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-6
P,X	WO 2013/054842 A1 (TDK Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), paragraphs [0009], [0010], [0021] to [0029]; fig. 2	1-3
P,A	paragraphs [0009], [0010], [0021] to [0029]; fig. 2 & WO 2013/054845 A1 & WO 2013/054847 A1 & WO 2013/054854 A1	4-6

☐ 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
20 June, 2014 (20.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F1/08(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i,
B22F9/04(2006.01)n, C22C33/02(2006.01)n

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. H01F1/08, C22C38/00, H01F1/057, H01F41/02, B22F9/04, C22C33/02

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	J P 2 0 0 9 - 2 3 1 3 9 1 A（日立金属株式会社） 2 0 0 9 . 1 0 . 0 8 全文，第1図 （ファミリーなし）	1 - 6

☒ 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

2 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

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100-8915
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）

五貫 昭一

5 D

9 3 6 8

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

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
P, X	WO 2013/054842 A1 (TDK株式会社) 2013.04.18 段落[0009][0010][0021]－[0029], 第2図	1－3
P, A	段落[0009][0010][0021]－[0029], 第2図 & WO 2013/054845 A1 & WO 2013/054847 A1 & WO 2013/054854 A1	4－6