

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7687822号
(P7687822)

(45)発行日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(24)登録日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 F	1/057(2006.01)	H 0 1 F	1/057	1 5 0
B 2 2 F	3/00 (2021.01)	B 2 2 F	3/00	F
C 2 2 C	38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 3 D
		C 2 2 C	38/00	3 0 4
請求項の数 4 (全18頁)				
(21)出願番号	特願2020-204543(P2020-204543)	(73)特許権者	000003067	
(22)出願日	令和2年12月9日(2020.12.9)		T D K株式会社	
(65)公開番号	特開2022-91616(P2022-91616A)		東京都中央区日本橋二丁目5番1号	
(43)公開日	令和4年6月21日(2022.6.21)	(74)代理人	110001494	
審査請求日	令和5年11月2日(2023.11.2)		前田・鈴木国際特許弁理士法人	
		(72)発明者	古田 敦	
			東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T	
			D K株式会社内	
		(72)発明者	諏訪 孝裕	
			東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T	
			D K株式会社内	
		(72)発明者	工藤 光	
			東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T	
			D K株式会社内	
		審査官	後藤 嘉宏	
最終頁に続く				

(54)【発明の名称】 R－T－B系永久磁石

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
R₂T₁₄B化合物（Rは希土類元素、Tは遷移金属元素、Bはホウ素）からなる主相粒子と、粒界と、を含むR－T－B系永久磁石であって、
RはCeを含み、
前記R－T－B系永久磁石全体を100質量%として、
Coの含有量が0.50質量%以上3.00質量%以下であり、
前記R－T－B系永久磁石におけるRの合計含有量に対するCeの含有量が15質量%以上35質量%以下であり、
前記粒界はRリッチ相およびR－T相を含み、
前記R－T－B系永久磁石の一の断面において、前記粒界に対する前記R－T相の面積比率をS（R－T）として、S（R－T）が0.60以上0.85以下であるR－T－B系永久磁石。
【請求項2】
Gaの含有量が0質量%以上0.2質量%以下である請求項1に記載のR－T－B系永久磁石。
【請求項3】
LaおよびYを実質的に含まない請求項1または2に記載のR－T－B系永久磁石。
【請求項4】
前記R－T－B系永久磁石全体を100質量%として、

Rの合計含有量が30.00質量%以上34.00質量%以下、
Bの含有量が0.70質量%以上0.95質量%以下、
Coの含有量が0.50質量%以上3.00質量%以下、
Gaの含有量が0質量%以上0.60質量%以下、
Alの含有量が0.20質量%以上1.00質量%以下、
Cuの含有量が0質量%以上0.50質量%以下、
Zrの含有量が0.10質量%以上1.00質量%以下であり、
Feが実質的な残部であり、
前記R-T-B系永久磁石におけるRに対するCeの含有量が15質量%以上25質量%以下である請求項1～3のいずれかに記載のR-T-B系永久磁石。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、R-T-B系永久磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、RとしてCeを含むR-T-B系永久磁石であって、R-T相を所定の範囲内で含む磁石が記載されている。上記の特徴により、抗折強度が向上したR-T-B系永久磁石を得ることができる。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2018-174323号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一般的に、希土類元素の中ではCeのコストが低い。そのため、Ceを用いて十分な磁気特性、特に十分な保磁力(HcJ)を有する希土類磁石を得ることが求められている。

【0005】

本発明は、Ceを含む低コストな希土類磁石であって、HcJが高い希土類磁石を得ることを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明に係るR-T-B系永久磁石は、

R₂T₁₄B化合物(Rは希土類元素、Tは遷移金属元素、Bはホウ素)からなる主相粒子と、粒界と、を含むR-T-B系永久磁石であって、

RはCeを含み、

前記R-T-B系永久磁石におけるRの合計含有量に対するCeの含有量が15質量%以上35質量%以下であり、

前記粒界はRリッチ相およびR-T相を含み、

40

前記R-T-B系焼結磁石の断面において、前記粒界に対する前記R-T相の面積比率をS(R-T)として、S(R-T)が0.60以上0.85以下である。

【0007】

Gaの含有量が0質量%以上0.2質量%以下であってもよい。

【0008】

LaおよびYを実質的に含まなくてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1のSEM画像である。

【図2】比較例2のSEM画像である。

50

【図3】比較例3のSEM画像である。

【図4】比較例4のSEM画像である。

【図5】縦軸をHcJ、横軸をHaとしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を、実施形態に基づき説明する。本発明のR-T-B系永久磁石は、R-T-B系焼結磁石とすることができる。

【0011】

(組成)

R-T-B系焼結磁石の組成について説明する。Rは希土類元素である。Rはセリウム(Ce)を含む。RがCeを含むことで、原料コストが低下する。さらに、後述するR-T相を粒界に含みやすくなる。また、R-T-B系焼結磁石の原料コストおよびR-T-B系焼結磁石の磁気特性を好適に制御するため、Rとしてネオジム(Nd)およびプラセオジム(Pr)から選択される1種以上を含むことが好ましい。

【0012】

Tは、遷移金属元素である。Tは鉄族元素(鉄(Fe)、コバルト(Co)、およびニッケル(Ni))であってもよい。Tは、Feであってもよく、FeとCoとの組合せであってもよい。Bはホウ素である。

【0013】

さらに、R-T-B系焼結磁石は遷移金属元素以外の金属元素から選択される1種以上を含んでもよい。例えばアルミニウム(Al)およびガリウム(Ga)から選択される1種以上を含んでもよい。さらに、炭素(C)を含んでもよい。

【0014】

以下、R-T-B系焼結磁石における各元素の含有量について説明する。

【0015】

R-T-B系焼結磁石における各元素の含有量には特に制限はない。Rの合計含有量は、R-T-B系焼結磁石全体を100質量%として、30.00質量%以上34.00質量%以下であってもよく、32.00質量%以上34.00質量%以下であってもよい。なお、以下に示す各元素の含有量は、特に記載が無い限り、R-T-B系焼結磁石全体を100質量%とした場合の含有量である。

【0016】

Bの含有量は、0.70質量%以上0.95質量%以下であってもよく、0.80質量%以上0.90質量%以下であってもよい。

【0017】

Coの含有量は0.50質量%以上3.00質量%以下であってもよく、2.00質量%以上3.00質量%以下であってもよい。

【0018】

R-T-B系焼結磁石はGaを含んでもよく、Gaを含まなくてもよい。Gaの含有量は0質量%以上0.20質量%以下であってもよく、0質量%以上0.10質量%以下であってもよい。Gaの含有量が少ないほどS(R-T)(粒界に対するR-T相の面積比率)が小さくなる傾向にある。また、Gaの含有量が少ないほどHcJが向上する傾向にある。

【0019】

R-T-B系焼結磁石はAlを含んでもよく、Alを含まなくてもよい。Alの含有量は0.20質量%以上1.00質量%以下であってもよく、0.30質量%以上0.90質量%以下であってもよい。

【0020】

R-T-B系焼結磁石はTとして銅(Cu)を含んでもよく、Cuを含まなくてもよい。Cuの含有量は0質量%以上0.50質量%以下であってもよく、0質量%以上0.25質量%以下であってもよい。

10

20

30

40

50

【0021】

R-T-B系焼結磁石はTとしてジルコニウム（Zr）を含んでもよく、Zrを含まなくてもよい。Zrの含有量は0.10質量%以上1.00質量%以下であってもよく、0.40質量%以上0.60質量%以下であってもよい。

【0022】

Rの合計含有量に対するCeの含有量は15質量%以上35質量%以下である。15質量%以上25質量%以下であってもよい。Rの合計含有量に対するCeの含有量が上記の範囲内であることにより、後述するS（R-T）が0.60以上0.85以下となりやすくなる。その結果、HcJおよび後述するHcJ/Haが高くなりやすくなる。また、Rの合計含有量に対するCeの含有量が15質量%以上であることにより、原料コストが十分に低下しやすくなる。Rの合計含有量に対するCeの含有量が少なすぎる場合には、原料コストが十分に低下しない。他の希土類元素よりも低価格であるメリットが希土類元素を含む原料金属の種類を増やすことにより製造工程が煩雑になるデメリットに相殺されてしまうためである。

10

【0023】

重希土類元素の合計含有量は0質量%以上0.10質量%以下であってもよい。重希土類元素の含有量が多いほどHcJが上昇しやすくなるが高コストとなる。また、重希土類元素の含有量が多いほどBrが低下しやすくなる。重希土類元素とはGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luのことをいう。

【0024】

また、Rとしてイットリウム（Y）およびランタン（La）を実質的に含まないことが好ましい。YおよびLaを実質的に含まないとは、Rに対するYおよびLaの含有量が合計で0.5質量%以下であるという意味である。YおよびLaを実質的に含む場合には、後述するR-T相が形成されにくくなり、S（R-T）が0.60以上にしにくくなる。そして、R-T相によるHcJの向上効果が得られにくくなる。さらに、Yを含む場合には主相粒子の異方性磁界も低下しやすくなる。Laを含む場合には主相粒子の異方性磁界も低下しやすくなり、耐食性も低下しやすくなる。

20

【0025】

R-T-B系焼結磁石はCを含んでもよく、Cを含まなくてもよい。Cの含有量は0質量%以上0.3質量%以下であってもよい。

30

【0026】

FeはR-T-B系焼結磁石の構成要素における実質的な残部であってもよい。Feが実質的な残部であるとは、R, B, Co, Ga, Al, Cu, ZrおよびCからなる群以外に含まれる元素がFeおよび不可避的不純物のみであるという意味である。そして、不可避的不純物の含有量がR-T-B系焼結磁石に対して合計で0.5質量%以下（0を含む）であってもよい。

【0027】

（微細構造）

以下、R-T-B系焼結磁石1について、図面、特に図1を用いて説明する。なお、図1は後述する実施例1の断面を電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）で観察して得られた反射電子像である。FE-SEMで観察して得られた反射電子像のことを単にSEM画像と呼ぶ場合がある。

40

【0028】

R-T-B系焼結磁石1の一つの断面をSEMで観察すると、図1に示すように主相粒子11、および、粒界に存在する複数種の粒界相が見える。そして、複数種の粒界相は、それぞれ組成に応じた色の濃淡や結晶系に応じた形状を有する。

【0029】

例えば、FE-SEMに付属したエネルギー分散型X線分光器（EDS）、電子線マイクロアナライザ（EPMA）、透過電子顕微鏡（TEM）等を用いて各粒界相を点分析し組成を明らかにすることで、それらがどのような粒界相であるかを特定することができる。

50

【0030】

さらに各粒界相の結晶構造を透過電子顕微鏡（TEM）により確認してもよい。TEMにより各粒界相の結晶構造を確認することで、各粒界相をさらに明確に特定することができる。

【0031】

R-T-B系焼結磁石1は、図1のSEM画像に示すように、主相粒子11および主相粒子11の間に存在する粒界を含む。主相粒子11は、 $R_2T_{14}B$ 化合物からなる。 $R_2T_{14}B$ 化合物は、 $R_2T_{14}B$ 型の正方晶からなる結晶構造を有する化合物である。主相粒子11はSEM画像では黒色である。主相粒子11の大きさには特に制限はないが、円相当径が概ね $1.0\mu m \sim 10.0\mu m$ である。

10

【0032】

粒界は、多粒子粒界や二粒子粒界を含む。多粒子粒界とは3つ以上の主相粒子に囲まれた粒界であり、二粒子粒界とは隣り合う2つの主相粒子の間に存在する粒界である。

【0033】

粒界は、少なくとも2種類の粒界相を含む。図1では、R-T相13、および、Rリッチ相15を含む。なお、主相粒子11と、R-T相13と、Rリッチ相15と、でSEM画像での明るさを比較すると、主相粒子11が最も暗く、Rリッチ相15が最も明るい。

【0034】

R-T相13は、RとTとの含有比率が原子数比で概ね1:2である。具体的には、Rの含有量が20.0at%以上40.0at%以下であり、Tの含有量が55.0at%以上80.0at%以下である。そして、R-T相13に含まれるR、T以外の元素の含有量が合計10.0at%以下である。なお、R、TおよびR、T以外の元素の含有量は、酸素（O）、炭素（C）および窒素（N）を除いた含有量である。

20

【0035】

Rリッチ相15は、Rの含有量が40.0at%以上であり、Tの含有量がR-T相13よりも低い相を指す。Tの含有量は55.0at%以下であってもよい。なお、RおよびTの含有量は、O、CおよびNを除いた含有量である。

【0036】

R-T-B系焼結磁石の一の断面において、粒界に対するR-T相13の面積比率をS（R-T）として、S（R-T）が0.60以上0.85以下である。

30

【0037】

本発明者らは、低コストであるがNd、Prと比べてHcJを低下させる希土類元素であるCeを用いたR-T-B系焼結磁石において、S（R-T）を上記の範囲内とすることにより、HcJが向上することを見出した。S（R-T）が上記の範囲内である場合にHcJが向上するメカニズムが完全に解明されているわけではない。本発明者らは、以下に示すメカニズムを推察している。

【0038】

Rリッチ相15は主相粒子11の磁気分断を促進させる。その結果、Rリッチ相15を含むことでHcJを向上させることができる。

【0039】

R-T相13は主相粒子11よりもRの合計含有量に対するCeの含有量が大きくなりやすい。R-T相13が形成される際に主相粒子11からCeを排出させるためである。その結果、主相粒子11におけるCe以外のR、具体的にはNdの含有量が高くなる。そして、主相粒子11における異方性磁界が高くなる。

40

【0040】

上記のRリッチ相15とR-T相13とがS（R-T）が0.60以上0.85以下であるように含まれる場合には、主相粒子11の磁気分断を促進させる効果と主相粒子11からCeを排出させる効果とが両立する。その結果、高いHcJを有するR-T-B系焼結磁石になる。

【0041】

50

なお、粒界に対する R リッチ相 15 の面積比率には特に制限はないが、粒界における R - T 相 13 以外の部分が R リッチ相 15 であることが好ましい。具体的には、粒界に対する R リッチ相 15 および R - T 相 13 以外の相の面積割合が、10.0%以下(0%を含む)であることが好ましい。

【0042】

S (R - T) を算出するための SEM 画像の観察範囲の面積には特に制限はないが、S (R - T) を算出するために十分に広い範囲とする。例えば観察範囲の面積は 0.01 m^2 以上としてもよい。

【0043】

(製造方法)

以下、R - T - B 系焼結磁石を製造する方法の一例について説明する。R - T - B 系焼結磁石を製造する方法は、以下の工程を有する。

【0044】

- (a) R - T - B 系焼結磁石用合金 (原料合金) を作製する合金準備工程
- (b) 原料合金を粉砕する粉砕工程
- (c) 得られた合金粉末を成形する成形工程
- (d) 成形体を焼結し、R - T - B 系焼結磁石を得る焼結工程
- (e) R - T - B 系焼結磁石を時効処理する時効処理工程
- (f) R - T - B 系焼結磁石を加工する加工工程
- (g) R - T - B 系焼結磁石の粒界に重希土類元素を拡散させる粒界拡散工程
- (h) R - T - B 系焼結磁石に表面処理する表面処理工程

【0045】

[合金準備工程]

R - T - B 系焼結磁石用合金を準備する (合金準備工程)。以下、合金準備方法の一例としてストリップキャスティング法について説明するが、合金準備方法はストリップキャスティング法に限定されない。

【0046】

R - T - B 系焼結磁石の組成に対応する原料金属を準備し、真空または Ar ガスなどの不活性ガス雰囲気中で準備した原料金属を溶解する。その後、溶解した原料金属を鑄造することによって R - T - B 系焼結磁石の原料となる原料合金を作製する。なお、以下の記載では、1 合金法について説明するが、第 1 合金と第 2 合金との 2 合金を混合して原料粉末を作製する 2 合金法でもよい。

【0047】

原料金属の種類には特に制限はない。例えば、希土類金属、純鉄、純コバルト、さらにはフェロボロン (FeB) 等の化合物、希土類合金等の合金を使用することができる。原料金属を鑄造する鑄造方法には特に制限はない。例えばインゴット鑄造法やストリップキャスト法やブックモールド法や遠心鑄造法などが挙げられる。得られた原料合金は、凝固偏析がある場合は必要に応じて均質化処理 (溶体化処理) を行ってもよい。

【0048】

[粉砕工程]

原料合金を作製した後、原料合金を粉砕する (粉砕工程)。粉砕工程は、粒径が数百 μm ~ 数 mm 程度になるまで粉砕する粗粉砕工程と、粒径が数 μm 程度になるまで微粉砕する微粉砕工程との 2 段階で行ってもよいが、微粉砕工程のみの 1 段階で行ってもよい。

【0049】

(粗粉砕工程)

原料合金を粒径が数百 μm ~ 数 mm 程度になるまで粗粉砕する (粗粉砕工程)。これにより、原料合金の粗粉砕粉末を得る。粗粉砕は、例えば原料合金に水素を吸蔵させた後、異なる相間の水素吸蔵量の相違に基づいて水素を放出させ、脱水素を行なうことで自己崩壊的な粉砕を生じさせること (水素吸蔵粉砕) によって行うことができる。脱水素の条件には特に制限はないが、例えば $300 \sim 650^\circ\text{C}$ 、アルゴン (Ar) フロー中または真空

10

20

30

40

50

中で脱水素を行う。

【0050】

粗粉碎の方法は、上記の水素吸蔵粉碎に限定されない。例えば、不活性ガス雰囲気中で、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等の粗粉碎機を用いて粗粉碎を行ってもよい。

【0051】

高い磁気特性を有するR-T-B系焼結磁石を得るために、粗粉碎工程から後述する焼結工程までの各工程の雰囲気は、低酸素濃度の雰囲気とすることが好ましい。酸素濃度は、各製造工程における雰囲気の制御等により調節される。各製造工程の酸素濃度が高いと原料合金を粉碎して得られる合金粉末中の希土類元素が酸化してR酸化物が生成されてしまう。R酸化物は、焼結中に還元されず、R酸化物の形でそのまま粒界に析出する。その結果、得られるR-T-B系焼結磁石の保磁力H_cJが低下しやすくなる。そのため、例えば、各工程（微粉碎工程、成形工程）は酸素濃度を100ppm以下の雰囲気で実施することが好ましい。

【0052】

（微粉碎工程）

原料合金を粗粉碎した後、得られた原料合金の粗粉碎粉末を平均粒子径が数μm程度になるまで微粉碎する（微粉碎工程）。これにより、原料合金の微粉碎粉末を得ることができる。微粉碎粉末に含まれる粒子のD₅₀には特に制限はない。例えば、D₅₀が1.0μm以上10.0μm以下であってもよい。

【0053】

微粉碎は、粉碎時間等の条件を適宜調整しながら、例えば気流式粉碎機（ジェットミル）等の微粉碎機を用いて粗粉碎した粉末の更なる粉碎を行なうことで実施される。以下、ジェットミルについて説明する。ジェットミルは、高圧の不活性ガス（たとえば、Heガス、N₂ガス、Arガス）を狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により原料合金の粗粉碎粉末を加速して原料合金の粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットまたは容器壁との衝突を発生させて粉碎する微粉碎機である。

【0054】

原料合金の粗粉碎粉末を微粉碎する際には潤滑剤、例えば、有機物潤滑剤や固体潤滑剤を添加してもよい。有機物潤滑剤としては、例えばオレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。固体潤滑剤としては、例えばグラファイトなどが挙げられる。潤滑剤を添加することで、成形工程において磁場を印加した際に配向が生じやすい微粉碎粉末を得ることができる。有機物潤滑剤および固体潤滑剤は、いずれか一方のみを使用してもよいが、両方を混合して使用してもよい。

【0055】

〔成形工程〕

微粉碎粉末を目的の形状に成形する（成形工程）。成形工程では、微粉碎粉末を、磁場中に配置された金型内に充填して加圧することによって、微粉碎粉末を成形し、成形体を得る。このとき、磁場を印加しながら成形することで、微粉碎粉末の結晶軸を特定の方向に配向させた状態で成形することができる。得られる成形体は、特定方向に配向するので、より磁性の強い異方性を有するR-T-B系焼結磁石が得られる。成形時に、成形助剤を添加してもよい。成形助剤の種類には特に制限はない。上記の潤滑剤を用いてもよい。

【0056】

加圧時の圧力は、例えば30MPa以上300MPa以下としてもよい。印加する磁場は、例えば1.0T以上5.0T以下としてもよい。印加する磁場は静磁場に限定されず、パルス状磁場とすることもできる。また、静磁場とパルス状磁場とを併用することもできる。

【0057】

なお、成形方法としては、上記のように微粉碎粉末をそのまま成形する乾式成形のほか、微粉碎粉末を油等の溶媒に分散させたスラリーを成形する湿式成形を適用することもで

10

20

30

40

50

きる。

【0058】

微粉碎粉末を成形して得られる成形体の形状は特に限定されるものではなく、例えば直方体、平板状、柱状、リング状、C型等、所望とするR-T-B系焼結磁石の形状に応じた形状とすることができる。

【0059】

〔焼結工程〕

得られた成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、R-T-B系焼結磁石を得る（焼結工程）。焼結温度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要がある。焼結温度には特に制限はないが、例えば950℃以上1100℃以下としてもよい。焼結時間には特に制限はないが、例えば2時間以上10時間以下としてもよい。焼結時の雰囲気には特に制限はない。例えば、不活性ガス雰囲気としてもよく、100Pa未満の真空雰囲気としてもよい。

10

【0060】

〔時効処理工程〕

成形体を焼結した後、R-T-B系焼結磁石を時効処理する（時効処理工程）。焼結後、得られたR-T-B系焼結磁石を焼結時よりも低い温度でR-T-B系焼結磁石に時効処理を施す。

【0061】

時効処理では、時効温度は550℃以上650℃以下、時効時間は10分以上300分以下とする。RとしてCeを含み、Rの合計含有量に対するCeの含有量が15質量%以上35質量%以下である場合には、上記の条件で時効処理を行うことにより、S(R-T)を所定の範囲内としやすくなる。

20

【0062】

時効温度が低すぎる場合には、S(R-T)が大きくなりすぎる傾向にある。時効温度が高すぎる場合には、S(R-T)が小さくなりすぎる傾向にある。どちらの場合でもHcJを向上させることができない。また、時効温度が高すぎる場合には、SEM画像ではR-T相に見える明るさの相であっても、実際に点分析するとRとTとの存在比率が1:2から大きく離れておりR-T相ではない場合が多くなる。

【0063】

時効処理時の雰囲気には特に制限はない。例えば大気圧以上の圧力の不活性ガス雰囲気（例えば、Heガス、Arガス）としてもよい。また、時効処理工程は後述する加工工程の後に行ってもよい。

30

【0064】

〔加工工程〕

得られたR-T-B系焼結磁石は、必要に応じて所望の形状に加工してもよい（加工工程）。加工方法は、例えば切断、研削などの形状加工や、バレル研磨などの面取り加工などが挙げられる。

【0065】

〔粒界拡散工程〕

加工されたR-T-B系焼結磁石の粒界に対して、さらに重希土類元素を拡散させてもよい（粒界拡散工程）。粒界拡散の方法には特に制限はない。例えば、塗布または蒸着等により重希土類元素を含む化合物をR-T-B系焼結磁石の表面に付着させた後に熱処理を行うことで実施してもよい。また、重希土類元素の蒸気を含む雰囲気中でR-T-B系焼結磁石に対して熱処理を行うことで実施してもよい。粒界拡散により、R-T-B系焼結磁石のHcJをさらに向上させることができる。

40

【0066】

〔表面処理工程〕

以上の工程により得られたR-T-B系焼結磁石は、めっきや樹脂被膜や酸化処理、化成処理などの表面処理を施してもよい（表面処理工程）。これにより、耐食性をさらに向

50

上させることができる。

【0067】

なお、上記の製造方法では、加工工程、粒界拡散工程、表面処理工程を行っているが、これらの工程は必ずしも行う必要はない。

【0068】

以上のようにして得られるR-T-B系焼結磁石は、Ceを含みながらHcJが良好なR-T-B系焼結磁石となる。

【0069】

本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。例えば、永久磁石であってもよい。すなわち、Ceを所定の範囲内で含み、Rリッチ相およびR-T相を含み、かつ、S(R-T)が0.60以上0.85以下であれば、焼結磁石以外の永久磁石であってもよい。

【0070】

本発明のR-T-B系永久磁石は、一般的なR-T-B系永久磁石の用途に用いることができる。例えば、自動車の回転機などに用いることができる。

【実施例】

【0071】

以下、実施例により発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0072】

(合金準備工程)

原料合金として表1に示す組成の合金A～Fを準備した。なお、TREは希土類元素の合計含有量を意味する。表1に記載されていない希土類元素の含有量は合計で0.01質量%未満である。

【0073】

まず、所定の元素を有する原料金属を準備した。原料金属としては、それぞれ純度99.9%であるNd、Pr、Ce、Fe、Co、FeB、Al、Cu、ZrおよびGaを準備した。

【0074】

次に、これらの原料金属を、表1に示す組成の合金が得られるように秤量し、ストリップキャスト法により表1に示す組成の薄板形状の原料合金を準備した。そして、試料ごとに表2に示す合金を原料合金として選択した。

【0075】

(粉碎工程)

合金準備工程により得られた原料合金を粉碎し、合金粉末を得た。粗粉碎と微粉碎との2段階で粉碎を行った。粗粉碎は、水素吸蔵粉碎により行った。原料合金に対して水素を室温で吸蔵させた後、Arフロー中、600℃で5時間、脱水素を行った。粗粉碎により、数百μm～数mm程度の粒径の合金粉末を得た。

【0076】

微粉碎は、粗粉碎で得られた合金粉末100質量部に対して潤滑剤としてオレイン酸アミドを0.1質量部、添加し、混合した後にジェットミルを用いて高圧窒素ガス雰囲気中で行った。微粉碎は、合金粉末のD50が3.5μm程度となるまで行った。

【0077】

(成形工程)

粉碎工程により得られた混合粉末を磁場中で成形して成形体を得た。混合粉末を電磁石の間に配置された金型内に充填した後に、電磁石により磁場を印加しながら加圧して成形した。具体的には、混合粉末を2.2Tの磁場中、110MPaの圧力で圧粉成形した。磁場を印加する方向はプレス方向と垂直な方向とした。

【0078】

(焼結工程)

10

20

30

40

50

得られた成形体を焼結して焼結体を得た。焼結温度を 1000°C 、焼結時間を4時間として焼結体を得た。焼結時の雰囲気は真空雰囲気とした。

【0079】

(時効工程)

得られた焼結体に時効処理を行いR-T-B系焼結磁石を得た。時効処理は時効温度を表2に記載した温度とし、時効時間を1.5時間とした。

【0080】

(評価)

各実施例および比較例において最終的に得られたR-T-B系焼結磁石の組成が原料合金の組成と同一の組成、すなわち表1に示す組成となっていることは、蛍光X線分析法、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP法)、およびガス分析により組成分析することで確認した。

【0081】

各実施例および比較例の原料合金から作成されたR-T-B系焼結磁石の磁気特性をB-Hトレーサーを用いて測定した。磁気特性として、 $H_c J$ を室温で測定した。結果を表2に示す。 $H_c J$ は 1400 kA/m 以上を良好とした。

【0082】

以下、各R-T-B系焼結磁石の組成から算出される異方性磁界(H_a)の計算値の算出方法について説明する。

【0083】

まず、表1に記載した各合金の組成を原子%に換算する。換算した結果を表3に示す。

【0084】

次に、各合金の組成について希土類元素の合計含有量に対する各希土類元素の含有量の原子数比を算出する。算出した結果を表4に示す。

【0085】

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶、 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶など、Rが1種類である場合には、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の H_a の文献値が知られている。文献値を表4に示す。

【0086】

そして、各希土類元素を含む $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の H_a の文献値に各希土類元素の原子数比を掛け合わせて得られた値を合計することにより、各 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金の組成から算出される H_a の計算値が算出される。算出した結果を表4に記載する。また、表1、表2にも H_a の計算値を適宜記載している。

【0087】

本実施例では、 H_a の計算値に対する $H_c J$ の割合を算出した。すなわち、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 合金の H_a の計算値に対して実際に得られるR-T-B系焼結磁石の $H_c J$ の割合を評価した。結果を表2に記載する。 $H_c J/H_a$ は 28.00% 以上を良好とし、 29.75% 以上をさらに良好とした。 $H_c J/H_a$ が高いほど、効率的に保磁力が向上しているといえる。

【0088】

粒界に対するR-T相の面積比率 $S(R-T)$ の算出については、下記の方法で行った。

【0089】

まず、R-T-B系焼結磁石をエポキシ系樹脂に埋め込んだ。そして、R-T-B系焼結磁石を切断し、得られた断面を研磨した。研磨には市販の研磨紙を用いた。具体的には、番手が $180\sim 2000$ である市販の研磨紙を複数種類、準備した。そして、番手の低い研磨紙から順番に用いてR-T-B系焼結磁石の断面を研磨した。最後に、バフおよびダイヤモンド砥粒を用いて研磨した。なお、研磨時に水などの液体は用いなかった。粒界に含まれる成分が腐食することを避けるためである。

【0090】

得られた焼結体の断面にイオンミリング処理を行い、最表面の酸化膜や窒化膜等の影響

10

20

30

40

50

を取り除いた。次に、F E - S E Mを用いて焼結体の断面を観察した。観察倍率は1 0 0 0倍とした。観察により得られた反射電子像のコントラストから、主相粒子および粒界が含まれることを確認し、粒界（多粒子粒界）に複数種類の粒界相が含まれることを確認した。また、粒界相に対して適宜F E - S E Mに付属したE D Sによる点分析を行うことにより、比較例2以外の実験例では粒界にRリッチ相およびR-T相が含まれることを確認した。比較例2ではR-T相が含まれなかった。なお、点分析では、原料合金作製時に意図的に添加した元素、すなわち表1に記載した元素の含有量を分析した。そして、粒界に対するR-T相の面積比率 $S(R-T)$ を算出した。結果を表2に示す。なお、図1は実施例1の、図2は比較例2の、図3は比較例3の、図4は比較例4の、反射電子像である。
【0091】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

合金	単位:質量%											Ha (kOe)	Ha (kA/m)
	TRE	Nd	Pr	Ce	Co	B	Al	Cu	Zr	Ga	Fe		
A	33.00	20.99	5.41	6.60	2.00	0.83	0.50	0.05	0.50	0.00	63.12	62.79	4997
B	33.00	22.30	5.75	4.95	2.00	0.83	0.50	0.30	0.50	0.00	62.87	64.88	5163
C	33.00	17.05	4.40	11.55	2.00	0.83	0.50	0.30	0.50	0.00	62.87	56.55	4500
D	33.85	19.88	0.00	13.97	0.51	0.82	0.14	0.07	0.14	0.00	64.47	51.47	4096
E	33.00	20.99	5.41	6.60	2.00	0.83	0.50	0.14	0.50	0.20	62.83	62.79	4997
F	33.00	20.99	5.41	6.60	2.00	0.83	0.50	0.30	0.50	0.60	62.27	62.79	4997

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

試料	合金	Ce/TRE (質量比)	Ga	時効温度	S(R-T)	HcJ	Ha	HcJ/Ha
			[質量%]	[℃]		[kA/m]	[kA/m]	[%]
実施例1	A	0.20	0.00	550	0.79	1490	4997	29.82
実施例2	A	0.20	0.00	600	0.75	1522	4997	30.46
実施例3	A	0.20	0.00	650	0.64	1504	4997	30.10
比較例1	A	0.20	0.00	400	0.86	1279	4997	25.60
比較例2	A	0.20	0.00	900	0.00	1130	4997	22.62
実施例4	B	0.15	0.00	600	0.68	1536	5163	29.75
実施例2	A	0.20	0.00	600	0.75	1522	4997	30.46
実施例5	C	0.35	0.00	600	0.80	1426	4500	31.69
比較例3	D	0.41	0.00	600	0.91	1109	4096	27.07
実施例2	A	0.20	0.00	600	0.75	1522	4997	30.46
実施例6	E	0.20	0.20	600	0.65	1469	4997	29.40
比較例4	F	0.20	0.60	600	0.45	1362	4997	27.26

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

合金	単位:原子%										
	TRE	Nd	Pr	Ce	Co	B	Al	Cu	Zr	Ga	Fe
A	15.44	9.72	2.57	3.15	2.27	5.13	1.24	0.05	0.37	0.00	75.51
B	15.43	10.34	2.73	2.36	2.27	5.13	1.24	0.32	0.37	0.00	75.25
C	15.49	7.90	2.08	5.51	2.27	5.13	1.24	0.32	0.37	0.00	75.19
D	16.00	9.29	0.00	6.72	0.59	5.13	0.34	0.07	0.10	0.00	77.76
E	15.45	9.73	2.57	3.15	2.27	5.13	1.24	0.15	0.37	0.19	75.21
F	15.47	9.74	2.57	3.15	2.27	5.14	1.24	0.32	0.37	0.58	74.62

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

合金	Nd/TRE (原子数比)	Nd ₂ Fe ₁₄ B Ha(kA/m)	Pr/TRE (原子数比)	Pr ₂ Fe ₁₄ B Ha(kA/m)	Ce/TRE (原子数比)	Ce ₂ Fe ₁₄ B Ha(kA/m)	Haの計算値 (kA/m)
A	0.63	5330	0.17	6930	0.20	2390	4997
B	0.67	5330	0.18	6930	0.15	2390	5163
C	0.51	5330	0.13	6930	0.36	2390	4500
D	0.58	5330	0.00	6930	0.42	2390	4096
E	0.63	5330	0.17	6930	0.20	2390	4997
F	0.63	5330	0.17	6930	0.20	2390	4997

10

【0095】

(実施例1～3、比較例1、2)

実施例1～3および比較例1、2は全て用いた原料合金が同一であり、時効温度を変化させた点以外は同条件で実施した試料である。Haの計算値も全て同一である。

【0096】

Rの合計含有量に対するCeの含有量が15質量%以上35質量%以下であり、時効温度が550～650℃である実施例1～3はS(R-T)が0.60以上0.85以下であった。これに対し、時効温度が400℃と低い比較例1はS(R-T)が大きくなった。時効温度が900℃と高い比較例2はR-T相が含まれなかった。その結果、実施例1～3は比較例1、2と比較してHcJおよびHcJ/Haが高くなった。

20

【0097】

(実施例2、4、5、比較例3)

実施例4、5、比較例3は、実施例2について主にRの合計含有量に対するCeの含有量を変化させて実施した試料である。Ceの含有量が多いほどHaの計算値が低下する。

【0098】

Rの合計含有量に対するCeの含有量が15質量%以上35質量%以下である実施例4、5は、実施例2と同様にS(R-T)が0.60以上0.85以下であった。これに対し、Rの合計含有量に対するCeの含有量が多い比較例3はS(R-T)が大きくなった。その結果、比較例3は実施例2、4、5と比較してHcJ/Haが低くなった。

30

【0099】

図5は横軸をHa、縦軸をHcJとして実施例2、4、5、および、比較例3をプロットし、さらにHcJ/Ha=28.00%、29.75%の線を引いたグラフである。各実施例はHcJ/Haが大きいのに対し、比較例はHcJ/Haが小さい。

【0100】

(実施例2、6、比較例4)

実施例6、比較例4は、実施例2について主にGaの含有量を変化させて実施した試料である。Haの計算値は全て同一である。

【0101】

Gaの含有量が多いほどS(R-T)が小さくなった。S(R-T)が0.60以上0.85以下である実施例2、6はS(R-T)が小さい比較例4と比較してHcJおよびHcJ/Haが高くなった。

40

【符号の説明】

【0102】

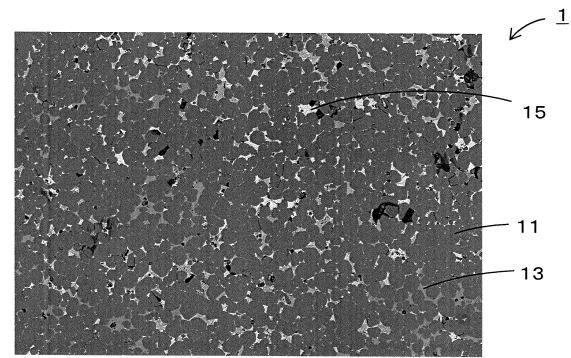
- 1・・・R-T-B系焼結磁石
- 11・・・主相粒子
- 13・・・R-T相
- 15・・・Rリッチ相

50

【図面】

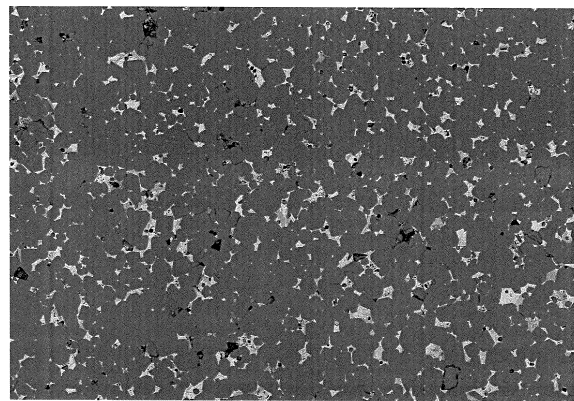
【図 1】

図1



【図 2】

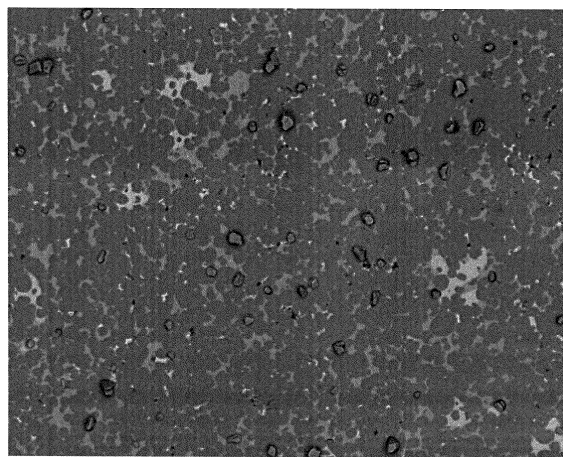
図2



10

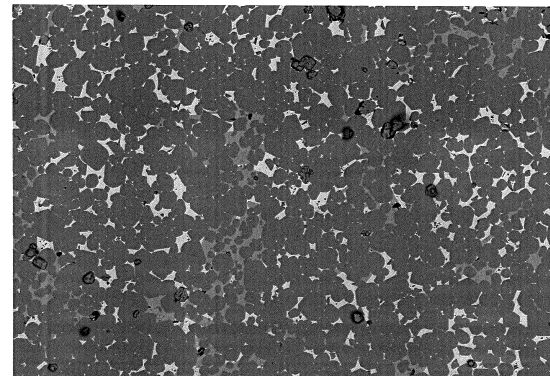
【図 3】

図3



【図 4】

図4



20

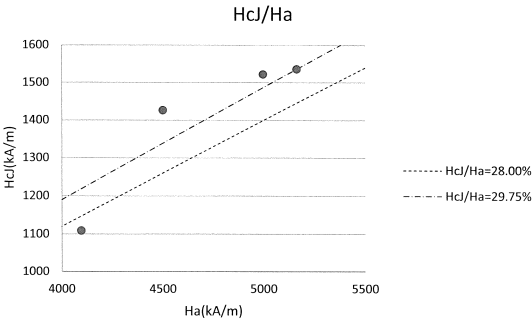
30

40

50

【図 5】

図 5



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 1 7 4 3 2 3 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 8 0 2 2 7 0 8 (C N , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 1 5 9 4 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 1 F | 1 / 0 5 7 |
| B 2 2 F | 3 / 0 0 |
| C 2 2 C | 3 8 / 0 0 |