

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7582002号
(P7582002)

(45)発行日 令和6年11月13日(2024.11.13)

(24)登録日 令和6年11月5日(2024.11.5)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 F 41/02 (2006.01)	H 0 1 F 41/02 G
H 0 1 F 1/057(2006.01)	H 0 1 F 1/057 1 7 0
B 2 2 F 3/00 (2021.01)	B 2 2 F 3/00 F
C 2 2 C 28/00 (2006.01)	C 2 2 C 28/00 A
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 3 D
請求項の数 2 (全14頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2021-49197(P2021-49197)	(73)特許権者	000005083
(22)出願日	令和3年3月23日(2021.3.23)		株式会社プロテリアル
(65)公開番号	特開2022-147793(P2022-147793		東京都江東区豊洲五丁目6番36号
	A)	(72)発明者	野澤 宣介
(43)公開日	令和4年10月6日(2022.10.6)		東京都港区港南一丁目2番70号 日立
審査請求日	令和6年1月15日(2024.1.15)		金属株式会社内
		審査官	久保田 昌晴
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 R - T - B系焼結磁石の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

R - T - B系焼結磁石素材（Rは希土類元素であり、Nd、PrおよびCeからなる群から選択された少なくとも1つを必ず含み、TはFe、Co、Al、Mn、およびSiからなる群から選択された少なくとも1つであり、必ずFeを含む。）を準備する工程と、前記R - T - B系焼結磁石素材の表面の少なくとも一部に、RL - RH - C - M系合金（RLは軽希土類元素のうちの少なくとも1つであり、Nd、PrおよびCeからなる群から選択された少なくとも1つを必ず含み、RHは、Tb、DyおよびHoからなる群から選択された少なくとも1つであり、Cはカーボンであり、Mは、Cu、Ga、Fe、Co、Ni、Al、Ag、Zn、Si、Snからなる群から選択された少なくとも1つである。）の少なくとも一部を付着させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、700 以上1100 以下の温度で加熱する拡散工程と、を含み、
前記R - T - B系焼結磁石素材は、Bに対するTのmol比[T] / [B]が14 . 0 超15 . 0 以下であり、
前記RL - RH - C - M系合金における、RLの含有量は50mass %以上95mass %以下であり、RHの含有量は45mass %以下（0mass %を含む）であり、Cの含有量は0 . 10mass %以上0 . 50mass %以下であり、Mの含有量は4mass %以上49 . 9mass %以下である、R - T - B系焼結磁石の製造方法。

【請求項2】

前記R - T - B系焼結磁石素材における、Bに対するTのmol比[T] / [B]が1

4.0超15.0以下である、請求項1に記載のR-T-B系焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はR-T-B系焼結磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

R-T-B系焼結磁石(Rは希土類元素であり、Tは主にFe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おり、ハードディスクドライブのボイスコイルモータ(VCM)、電気自動車用(EV、HV、PHVなど)モータ、産業機器用モータなどの各種モータや家電製品などに使用されている。R-T-B系焼結磁石は、各種モータ等の小型、軽量化を通じて、省エネルギー、環境負荷低減に貢献している。

10

【0003】

R-T-B系焼結磁石は、主として $R_2T_{14}B$ 化合物からなる主相と、この主相の粒界部分に位置する粒界相とから構成されている。主相である $R_2T_{14}B$ 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系焼結磁石の特性の根幹をなしている。

【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う問題がある。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。

20

【0005】

$R_2T_{14}B$ 型化合物相中の軽希土類元素(主にNd、Pr)を重希土類元素(主にDy、Tb)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。

【0006】

特許文献1には、R-T-B系合金の焼結磁石の表面にDy等の重希土類元素を供給しつつ、重希土類元素RHを焼結磁石の内部に拡散させることが記載されている。特許文献1に記載の方法は、R-T-B系焼結磁石の表面から内部にDyを拡散させて H_c 向上に効果的な主相結晶粒の外殻部にのみDyを濃化させることにより、 B_r の低下を抑制しつつ、高い H_c を得ることができる。

30

【0007】

特許文献2には、R-T-B系焼結体の表面に特定組成のR-Ga-Cu合金を接触させて熱処理を行うことにより、R-T-B系焼結磁石中の粒界相の組成および厚さを制御して H_c を向上させることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

40

【文献】国際公開第2007/102391号

【文献】国際公開第2016/133071号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、近年特に電気自動車用モータなどにおいて高価な重希土類元素の使用量を低減しつつ、更に B_r と H_c のバランスに優れた(B_r の低下を抑制しつつ、高い H_c の)R-T-B系焼結磁石を得ることが求められている。

【0010】

本開示の様々な実施形態は、重希土類元素の使用量を低減しつつ、 B_r と H_c の balan

50

スに優れた R - T - B 系焼結磁石の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示の R - T - B 系焼結磁石の製造方法は、例示的な実施形態において、R - T - B 系焼結磁石素材（R は希土類元素であり、Nd、Pr および Ce からなる群から選択された少なくとも 1 つを必ず含み、T は Fe、Co、Al、Mn、および Si からなる群から選択された少なくとも 1 つであり、必ず Fe を含む。）を準備する工程と、前記 R - T - B 系焼結磁石素材の表面の少なくとも一部に、RL - RH - C - M 系合金（RL は軽希土類元素のうちの少なくとも 1 つであり、Nd、Pr および Ce からなる群から選択された少なくとも 1 つを必ず含み、RH は、Tb、Dy および Ho からなる群から選択された少なくとも 1 つであり、C はカーボンであり、M は、Cu、Ga、Fe、Co、Ni、Al、Ag、Zn、Si、Sn からなる群から選択された少なくとも 1 つである。）の少なくとも一部を付着させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、700 以上 1100 以下の温度で加熱する拡散工程と、を含み、前記 R - T - B 系焼結磁石素材は、B に対する T の mol 比 $[T]/[B]$ が 14.0 超 15.0 以下であり、前記 RL - RH - C - M 系合金における、RL の含有量は 50 mass % 以上 95 mass % 以下であり、RH の含有量は 45 mass % 以下（0 mass % を含む）であり、C の含有量は 0.10 mass % 以上 0.50 mass % 以下であり、M の含有量は 4 mass % 以上 49.9 mass % 以下である。

10

【0012】

ある実施形態において、前記 R - T - B 系焼結磁石素材における、B に対する T の mol 比 $[T]/[B]$ が 14.0 超 15.0 以下である。

20

【発明の効果】

【0013】

本開示の実施形態によれば、重希土類元素の使用量を低減しつつ、 B_r と H_c のバランスに優れた R - T - B 系焼結磁石の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1A】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。

30

【図2】本開示による R - T - B 系焼結磁石の製造方法における工程の例を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

まず、本開示による R - T - B 系焼結磁石の基本構造について説明をする。R - T - B 系焼結磁石は、原料合金の粉末粒子が焼結によって結合した構造を有しており、主として $R_2T_{14}B$ 化合物粒子からなる主相と、この主相の粒界部分に位置する粒界相とから構成されている。

【0016】

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り、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1Aには、一例として長さ $5\mu m$ の矢印が大きさを示す基準の長さとして参考のために記載されている。図1Aおよび図1Bに示されるように、R - T - B 系焼結磁石は、主として $R_2T_{14}B$ 化合物からなる主相 12 と、主相 12 の粒界部分に位置する粒界相 14 とから構成されている。また、粒界相 14 は、図1Bに示されるように、2つの $R_2T_{14}B$ 化合物粒子（グレイン）が隣接する二粒子粒界相 14a と、3つの $R_2T_{14}B$ 化合物粒子が隣接する粒界三重点 14b とを含む。典型的な主相結晶粒径は磁石断面の円相当径の平均値で $3\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下である。主相 12 である $R_2T_{14}B$ 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る。したがって、R - T - B 系焼結磁石では、主相 12 である $R_2T_{14}B$ 化合物の存在比率を高めることによって B_r を向上させることができる。 $R_2T_{14}B$ 化

40

50

化合物の存在比率を高めるためには、原料合金中の R 量、T 量、B 量を、 $R_2T_{14}B$ 化合物の化学量論比 (R 量 : T 量 : B 量 = 2 : 14 : 1) に近づければよい。なお、 $R_2T_{14}B$ 化合物の B の一部は C で置換することが可能である。

また、主相である $R_2T_{14}B$ 化合物の R の一部を Dy、Tb、Ho などの重希土類元素で置換することによって飽和磁化を下げつつ、主相の異方性磁界を高められることが知られている。特に二粒子粒界相と接する主相外殻は磁化反転の起点となりやすいため、主相外殻に優先的に重希土類元素を置換できる重希土類拡散技術は、飽和磁化の低下を抑制しつつ効率的に高い H_cJ が得られる。

一方、二粒子粒界相 14a の磁性を制御することによっても、高い H_cJ が得られることが知られている。具体的には二粒子粒界相中の磁性元素 (Fe、Co、Ni 等) の濃度を下げることによって、二粒子粒界相を非磁性に近づけることで、主相同士の磁気的な結合を弱めて磁化反転を抑制することができる。

【0017】

本発明者は検討の結果、特許文献 2 に記載の方法は、重希土類元素の使用量を低減しつつ、高い H_cJ を有する R - T - B 系焼結磁石が得られるものの、拡散による B_r の低下が起こる場合があることがわかった。この B_r の低下は、拡散により磁石表面付近の R 量 (特に RL) が多くなることで、磁石表面付近における主相の体積比率が低下するためだと考えられる。これらの知見をもとに本発明者はさらに検討の結果、R - T - B 系焼結磁石素材表面から粒界を通じて磁石素材内部へ、狭い特定範囲の C を特定範囲の RL および M とともに拡散させることで、磁石表面付近の主相の体積比率の低下を抑制することが可能になることを見出した。これにより拡散による B_r の低下を抑制させることができるため、重希土類元素の使用量を低減しつつ、 B_r と H_cJ のバランスに優れた R - T - B 系焼結磁石を得ることができる。これは、磁石表面付近の粒界に存在する Fe と拡散によって導入された RL が、同じく拡散によって導入された C (B と置換可能な C) により主相を形成するからだと考えられる。

【0018】

本開示による R - T - B 系焼結磁石の製造方法は、図 2 に示すように、R - T - B 系焼結磁石素材を準備する工程 S10 と RL - RH - C - M 系合金を準備する工程 S20 とを含む。R - T - B 系焼結磁石素材を準備する工程 S10 と RL - RH - C - M 系合金を準備する工程 S20 との順序は任意である。

本開示による R - T - B 系焼結磁石の製造方法は、図 2 に示すように、更に、R - T - B 系焼結磁石素材表面の少なくとも一部に RL - RH - C - M 系合金の少なくとも一部を付着させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、700 以上 1100 以下の温度で加熱する拡散工程 S30 を含む。

【0019】

なお、本開示において、拡散工程前および拡散工程中の R - T - B 系焼結磁石を「R - T - B 系焼結磁石素材」と称し、拡散工程後の R - T - B 系焼結磁石を単に「R - T - B 系焼結磁石」と称する。

【0020】

(R - T - B 系焼結磁石素材を準備する工程)

R - T - B 系焼結磁石素材において、R は希土類元素であり、Nd、Pr および Ce からなる群から選択された少なくとも 1 つを必ず含み、T は Fe、Co、Al、Mn、および Si からなる群から選択された少なくとも 1 つであり、必ず Fe を含む。R の含有量は、例えば、R - T - B 系焼結磁石素材全体の 27 mass % 以上 35 mass % 以下である。T 全体に対する Fe の含有量が 80 mass % 以上であることが好ましい。

R が 27 mass % 未満では焼結過程で液相が十分に生成せず、焼結体を十分に緻密化することが困難になる可能性がある。一方、R が 35 mass % を超えると焼結時に粒成長が起こり、 H_cJ が低下する可能性がある。R は 28 mass % 以上 33 mass % 以下であることが好ましい。

【0021】

10

20

30

40

50

R - T - B系焼結磁石素材は例えば、以下の組成範囲を有する。

R : 27 ~ 35 mass %、

B : 0.80 ~ 1.20 mass %、

Ga : 0 ~ 1.0 mass %、

X : 0 ~ 2 mass % (XはCu、Nb、Zrの少なくとも一種)、

T : 60 mass %以上を含有する。

【0022】

好ましくは、R - T - B系焼結磁石素材において、Bに対するTのmol比 $[T]/[B]$ が14.0超15.0以下である。より高い H_c を得ることができる。本開示における $[T]/[B]$ とは、Tを構成する各元素(Fe、Co、Al、MnおよびSiからなる群から選択された少なくとも1つであり、Tは必ずFeを含み、T全体に対するFeの含有量が80 mass %以上)の分析値(mass %)をそれぞれの元素の原子量で除したものを求め、それらの値を合計したものの $[T]$ と、Bの分析値(mass %)をBの原子量で除したものの $[B]$ との比である。mol比 $[T]/[B]$ が14.0を超えるという条件は、主相($R_2T_{14}B$ 化合物)形成に使われるT量に対して相対的にB量が少ないことを示している。mol比 $[T]/[B]$ は14.3以上15.0以下であることがさらに好ましい。さらに高い H_c を得ることができる。Bの含有量はR - T - B系焼結体全体の0.9 mass %以上1.0 mass %未満が好ましい。

10

【0023】

R - T - B系焼結磁石素材は、Nd - Fe - B系焼結磁石に代表される一般的なR - T - B系焼結磁石の製造方法を用いて準備することができる。一例を挙げると、ストリップキャスト法等で作製された原料合金を、ジェットミルなどを用いて粒径 D_{50} が2.0 μ m以上5.0 μ m以下に粉砕した後、磁界中で成形し、900 以上1100 以下の温度で焼結することにより焼結体を作製して準備することができる。粒径 D_{50} が2.0 μ m以上5.0 μ m以下に粉砕することにより、高い磁気特性を得ることができる。好ましくは、粒径 D_{50} は、2.5 μ m以上4.0 μ m以下である。生産性の悪化を抑制した上で貴重なRHを削減しつつ、より B_r と H_c のバランスに優れたR - T - B系焼結磁石を得ることができる。なお、前記 D_{50} は、気流分散法によるレーザー回折法で得られる粒度分布において、小径側からの積算粒度分布(体積基準)が50%になる粒径である。また、 D_{50} は、例えば、Sympatec社製の粒度分布計測装置「HELOS & RODOS」を用いて、分散圧：4 bar、測定レンジ：R2、計測モード：HRLDの条件にて測定することができる。

20

30

【0024】

(RL - RH - C - M系合金を準備する工程)

前記RL - RH - C - M系合金において、RLは軽希土類元素のうちの少なくとも1つであり、Nd、PrおよびCeからなる群から選択された少なくとも1つを必ず含み、RHは、Tb、DyおよびHoからなる群から選択された少なくとも1つであり、Cはカーボンであり、Mは、Cu、Ga、Fe、Co、Ni、Al、Ag、Zn、Si、Snからなる群から選択された少なくとも1つである。RLの含有量は、RL - RH - C - M系合金全体の50 mass %以上95 mass %以下である。軽希土類元素は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Euなどが挙げられる。RHの含有量は、RL - RH - C - M系合金全体の45 mass %以下(0 mass %を含む)である。すなわち、RHは含有しなくてもよい。Cの含有量は、RL - RH - C - M系合金全体の0.10 mass %以上0.50 mass %以下である。Mの含有量は、RL - RH - C - M系合金全体の4 mass %以上49.9 mass %以下である。RL - RH - C - M系合金の典型例は、TbNdPrCCu合金、TbNdCePCCu合金、TbNdPrCCuFe合金、TbNdCGa合金、TbNdPrCGaCu合金、TbNdCGaCuFe合金、NdPrTbCCuGaAl合金などである。上記元素の他にMn、O、N等の不可避不純物等の元素を少量含有してもよい。

40

【0025】

50

R L + R H が 5 0 m a s s % 未満であると、R H、C および M が R - T - B 系焼結磁石素材内部に導入されにくくなり、 H_{cJ} が低下する可能性があり、9 5 m a s s % を超えると R L - R H - C - M 系合金の製造工程中における合金粉末が非常に活性になる。その結果、合金粉末の著しい酸化や発火などを生じる可能性がある。好ましくは、R L + R H の含有量は R L - R H - C - M 系合金全体の 7 0 m a s s % 以上 8 0 m a s s % 以下である。より高い H_{cJ} を得ることができる。

【0026】

R H が 4 5 m a s s % を超えると希土元素である重希土類元素の使用量を低減しつつ、 B_r と H_{cJ} のバランスに優れた R - T - B 系焼結磁石を得ることができない。好ましくは、R H の含有量は、R L - R H - C - M 系合金全体の 2 0 m a s s % 以下である。また、R L - R H - C - M 系合金における前記 R L および前記 R H の合計含有量は、R L - R H - C - M 系合金全体の 5 5 m a s s % 以上であることが好ましい。これにより、高い H_{cJ} を得ることができる。また、R L - R H - C - M 系合金における R L の含有量 (m a s s %) を [R L]、R H の含有量を [R H] とするとき、 $[R L] > 1.5 \times [R H]$ の関係を満足することが好ましい。これにより、より重希土類元素の使用量を低減しつつ、 B_r と H_{cJ} のバランスに優れた R - T - B 系焼結磁石を得ることができる。

10

【0027】

C が 0 . 1 0 m a s s % 未満であると、磁石表面付近の磁石表面付近の主相の体積比率の低下を抑制できない可能性があり、0 . 5 0 m a s s % を超えると、R L および B による H_{cJ} 向上効果が低下する可能性がある。好ましくは、C の含有量は、R L - R H - C - M 系合金全体の 0 . 2 0 m a s s % 以上 0 . 5 0 m a s s % 以下である。より B_r と H_{cJ} のバランスに優れた R - T - B 系焼結磁石を得ることができる。

20

【0028】

M が 4 m a s s % 未満であると R L、B および R H が二粒子粒界相に導入されにくくなり、 H_{cJ} が十分に向上しない可能性があり、4 9 . 9 m a s s % を超えると R L および B の含有量が低下し H_{cJ} が十分に向上しない可能性がある。好ましくは、M の含有量は、R L - R H - C - M 系合金全体の 7 m a s s % 以上 1 5 m a s s % 以下である。より高い H_{cJ} を得ることができる。好ましくは、前記 R L - R H - C - M 系合金の M は、C u、G a、F e の少なくとも 1 つを必ず含み、M 中の C u、G a、F e の含有割合は 8 0 % 以上であると、より高い H_{cJ} を得ることができる。

30

【0029】

R L - R H - C - M 系合金の作製方法は、特に限定されない。ロール急冷法によって作製してもよいし、鋳造法で作製してもよい。また、これらの合金を粉砕して合金粉末にしてもよい。遠心アトマイズ法、回転電極法、ガスアトマイズ法、プラズマアトマイズ法などの公知のアトマイズ法で作製してもよい。

【0030】

(拡散工程)

前述のように準備した R - T - B 系焼結磁石素材の表面の少なくとも一部に、準備した R L - R H - C - M 系合金の少なくとも一部を付着させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、7 0 0 以上 1 1 0 0 以下の温度で加熱する拡散工程を行う。これにより、R L - R H - C - M 系合金から R L、C、(R H) および M を含む液相が生成し、その液相が R - T - B 系焼結磁石素材中の粒界を経由して焼結素材表面から内部に拡散導入される。また、R L - R H - C - M 系合金による R - T - B 系焼結磁石素材への付着量は 1 m a s s % 以上 8 m a s s % 以下が好ましく、1 m a s s % 以上 5 m a s s % 以下がさらに好ましい。この範囲にすることにより、より確実に重希土類元素の使用量を低減しつつ、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。

40

【0031】

拡散工程における加熱する温度が 7 0 0 未満であると、高い H_{cJ} を得ることができない可能性がある。一方、1 1 0 0 を超えると H_{cJ} が大幅に低下する可能性がある。好ましくは、拡散工程における加熱する温度は 8 0 0 以上 1 0 0 0 以下である。より

50

高い H_c を得ることができる。また、好ましくは、拡散工程（700 以上1100 以下）が実施されたR - T - B系焼結磁石に対し、拡散工程を実施した温度から15 / 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_c を得ることができる。

【0032】

拡散工程は、R - T - B系焼結磁石素材表面に、任意形状のRL - RH - C - M系合金を配置し、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系焼結磁石素材表面をRL - RH - C - M系合金の粉末層で覆い、拡散工程を行うことができる。例えば、塗布対象の表面に粘着剤を塗布する塗布工程と、粘着剤を塗布した領域にRL - RH - C - M系合金を付着させる工程を行ってもよい。粘着剤としては、PVA（ポリビニルアルコール）、PVB（ポリビニルブチラル）、PVP（ポリビニルピロリドン）などが挙げられる。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 ~ 200 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。また、例えばRL - RH - C - M系合金を分散媒中に分散させたスラリーをR - T - B系焼結磁石素材表面に塗布した後、分散媒を蒸発させRL - RH - C - M系合金とR - T - B系焼結磁石素材とを付着させてもよい。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、RL - RH - C - M系合金の少なくとも一部がR - T - B系焼結磁石素材の少なくとも一部に付着していれば、その配置位置は特に問わない。

【0033】

（熱処理工程）

好ましくは、図2に示すように、拡散工程が実施された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、400 以上900 以下で、かつ、前記拡散工程で実施した温度よりも低い温度で熱処理を行う。熱処理は複数回行ってもよい。熱処理を行うことにより、より高い H_c を得ることができる。

【0034】

（R - T - B系焼結磁石）

本開示の製造方法により得られたR - T - B系焼結磁石は、R（Rは希土類元素であり、Nd、PrおよびCeからなる群から選択された少なくとも1つを必ず含む。）、T（TはFe、Co、Al、Mn、およびSiからなる群から選択された少なくとも1つであり、必ずFeを含む）、BおよびCを含有し、さらに、Cu、Ga、Ni、Ag、Zn、Snからなる群から選択された少なくとも1つを含有する。

【0035】

本開示のR - T - B系焼結磁石は、例えば、下記の組成を有し得る。

【0036】

R : 26 . 8 mass % 以上 31 . 5 mass % 以下、
B : 0 . 90 mass % 以上 0 . 97 mass % 以下、
C : 0 . 08 mass % 以上 0 . 30 mass % 以下、
M : 0 . 05 mass % 以上 1 . 0 mass % 以下（Mは、Ga、Cu、ZnおよびSiからなる群から選択された少なくとも1種である）、
M1 : 0 mass % 以上 2 . 0 mass % 以下（M1は、Al、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種）

残部T（TはFe又はFeとCo）、および不可避免の不純物からなる。

本開示は、重希土類元素の使用量を低減しつつ、 B_r と H_c のバランスに優れたR - T - B系焼結磁石を有することができる。そのため、特にTbは、R - T - B系焼結磁石全体の5 mass % 以下（0 mass % を含む）が好ましく、さらに1 mass % 以下が好ましく、さらに0 . 5 mass % 以下が好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、本開示の R - T - B 系焼結磁石は磁石表面から磁石内部に向かって R H (例えば T b) 濃度が漸減する部分を含んでもよい。磁石表面から磁石内部に向かって R H 濃度が漸減する部分を R - T - B 系焼結磁石は含むということは、R H の少なくとも一方が磁石表面から磁石内部に拡散された状態にあることを意味している。

【実施例】

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

10

実験例 1

[R - T - B 系焼結磁石素材 (磁石素材) を準備する工程]

表 1 の符号 1 - A に示す磁石素材の組成となるように、各元素を秤量しストリップキャスト法により鑄造し、厚み 0 . 2 ~ 0 . 4 mm のフレーク状の原料合金を得た。得られたフレーク状の原料合金を水素粉碎した後、550 まで真空中で加熱後冷却する脱水素処理を施し粗粉碎粉を得た。次に、得られた粗粉碎粉を気流式粉碎機 (ジェットミル装置) を用いて粉碎し、粒径 D 5 0 が 3 μ m の微粉碎粉 (合金粉末) を得た。なお、粒径 D 5 0 は、気流分散法によるレーザー回折法で得られた体積中心値 (体積基準メジアン径) である。

【 0 0 4 0 】

20

前記微粉碎粉を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。

【 0 0 4 1 】

得られた成形体を、真空中で 4 時間焼結 (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) した後急冷し、磁石素材を得た。得られた磁石素材の密度は 7 . 5 M g / m ³ 以上であった。得られた磁石素材の成分の結果を表 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 (I C P - O E S) を使用して測定した。なお、磁石素材の酸素量をガス融解 - 赤外線吸収法で測定した結果、すべて 0 . 2 m a s s % 前後であることを確認した。また、C (炭素量) は、燃焼 - 赤外線吸収法によるガス分析装置を使用して測定した結果、0 . 1 m a s s % 前後であることを確認した。表 1 における「 [T] / [B] 」は、T を構成する各元素 (ここでは F e 、 A l 、 S i 、 M n) に対し、分析値 (m a s s %) をその元素の原子量で除したものを求め、それらの値を合計したもの (a) と、B の分析値 (m a s s %) を B の原子量で除したもの (b) との比 (a / b) である。以下の全ての表も同様である。なお、表 1 の各組成および酸素量、炭素量を合計しても 1 0 0 m a s s % にはならない。これは、表に記載された元素以外の不純物元素を含むためである。その他表についても同様である。

30

【 0 0 4 2 】

【表 1】

符号	R-T-B系統結磁石素材組成(mass%)										[T]/[B]
	R		T					B			
	Nd	Pr	Fe	Co	Al	Mn	Si	B	Cu	Ga	
1-A	23.4	5.6	68.4	0.49	0.10	0.03	0.03	0.93	0.01	0.30	14.4

40

【 0 0 4 3 】

[R L - R H - C - M 系合金を準備する工程]

表 2 の符号 1 - a ~ 1 - e に示す R L - R H - C - M 系合金の組成となるように、各元素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

50

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RL-RH-C-M系合金を準備した。得られたRL-RH-C-M系合金の組成を表2に示す。

【0044】

【表2】

符号	RL-RH-C-M系合金組成(mass%)							
	RL		RH		C	M		
	Nd	Pr	Tb	Dy	C	Cu	Ga	Al
1-a	0.4	79.1	10.1	0.0	0.05	2.73	6.56	0.01
1-b	0.3	78.2	10.0	0.0	0.18	2.66	6.89	0.01
1-c	0.4	78.7	10.1	0.0	0.28	2.65	6.85	0.00
1-d	0.3	76.7	10.1	0.0	1.10	2.99	7.59	0.04
1-e	0.3	74.4	10.2	0.0	2.27	3.38	8.23	0.02

10

【0045】

20

[拡散工程]

表1の符号1-AのR-T-B系焼結磁石素材を切断、切削加工し、7.2mm×7.2mm×7.2mmの立方体とした。次に、R-T-B系焼結磁石素材にディッピング法により糖アルコール類を含有する粘着剤をR-T-B系焼結磁石素材の全面に塗布した。粘着剤を塗布したR-T-B系焼結磁石素材にRL-RH-C-M系合金粉末をR-T-B系焼結磁石素材の質量に対し3mass%付着させた。次に、真空熱処理炉を用いて900で10時間の条件で前記RL-RH-C-M系合金及び前記R-T-B系焼結磁石素材を加熱して拡散工程を実施した後、冷却した。その後、真空熱処理炉を用いて470以上530以下で3時間の条件で熱処理を実施した後、冷却した。

【0046】

30

[サンプル評価]

R-T-B系焼結磁石素材および得られたサンプル(熱処理後のR-T-B系焼結磁石)を、B-Hトレーサによって各試料の B_r 及び H_{cJ} を測定した。R-T-B系焼結磁石の B_r および H_{cJ} の測定結果、及び、R-T-B系焼結磁石の B_r 値(拡散後の B_r)からR-T-B系焼結磁石素材の B_r 値(拡散前の B_r)を差し引いた値を B_r として表3に示す。また、サンプルの成分を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結果を表4に示す。表3の通りR-T-B系焼結磁石素材であるサンプルNo. 1-1を用いてRL-RH-C-M系合金を拡散させたサンプルNo. 1-3~1-4の実施例は、いずれも拡散工程で高い H_{cJ} が得られているだけでなく、 B_r の低下が少ないことが分かる。よって、 B_r と H_{cJ} のバランスに優れた(B_r の低下を抑制しつつ、高い H_{cJ} の)R-T-B系焼結磁石が得られている。一方、C量が適正範囲以下のRL-RH-C-M系合金を拡散させたサンプルNo. 1-2の比較例は拡散工程で高い H_{cJ} が得られているものの B_r が大きく低下していることが分かる。また、C量が適正範囲以上のRL-RH-C-M系合金を拡散させたサンプルNo. 1-5および1-6の比較例は B_r の低下は少ないが、十分な H_{cJ} が得られていないことが分かる。

40

【0047】

50

【表 3】

サンプル No.	作製条件				Br (T)	ΔBr (T)	HcJ (kA/m)	備考
	R-T-B系 焼結磁石	RL-RH-C-M系 合金	RL-RH-C-M系 合金付着量	拡散工程				
	符号	符号	(mass%)					
1-1	1-A	-	-	-	1.45	-	-	比較例
1-2	1-A	1-a	3.2	900℃×10h	1.41	-0.04	1964	比較例
1-3	1-A	1-b	2.9	900℃×10h	1.43	-0.02	1947	実施例
1-4	1-A	1-c	3.1	900℃×10h	1.44	-0.01	1915	実施例
1-5	1-A	1-d	3.1	900℃×10h	1.44	-0.01	1889	比較例
1-6	1-A	1-e	2.9	900℃×10h	1.44	-0.01	1819	比較例

10

【0048】

【表 4】

サンプル No.	成分分析結果												
	Nd	Pr	Tb	Dy	Fe	Co	Al	Mn	Si	B	Cu	Ga	C
1-2	22.7	7.1	0.18	0.0	66.6	0.47	0.10	0.03	0.02	0.91	0.08	0.45	0.11
1-3	22.9	7.0	0.16	0.0	67.1	0.48	0.09	0.03	0.04	0.91	0.08	0.46	0.11
1-4	22.9	7.0	0.14	0.0	67.8	0.48	0.08	0.03	0.04	0.92	0.08	0.48	0.12
1-5	22.7	6.9	0.17	0.0	66.7	0.47	0.10	0.03	0.02	0.91	0.08	0.45	0.15
1-6	22.6	6.8	0.17	0.0	66.9	0.47	0.10	0.03	0.02	0.92	0.08	0.46	0.17

20

【0049】

実験例 2

[R - T - B 系焼結磁石素材（磁石素材）を準備する工程]

表 5 の符号 2 - A ~ 2 - B に示す磁石素材の組成となるように、各元素を秤量しストリップキャスト法により鑄造し、厚み 0 . 2 ~ 0 . 4 mm のフレーク状の原料合金を得た。得られたフレーク状の原料合金を水素粉碎した後、550 まで真空中で加熱後冷却する脱水素処理を施し粗粉碎粉を得た。次に、得られた粗粉碎粉を気流式粉碎機（ジェットミル装置）を用いて粉碎し、粒径 D 5 0 が 3 μ m の微粉碎粉（合金粉末）を得た。なお、粒径 D 5 0 は、気流分散法によるレーザー回折法で得られた体積中心値（体積基準メジアン径）である。

30

【0050】

前記微粉碎粉を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。

【0051】

得られた成形体を、真空中、1000 以上 1050 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 10 時間焼結した後急冷し、磁石素材を得た。得られた磁石素材の密度は 7 . 5 Mg / m³ 以上であった。得られた磁石素材の成分の結果を表 5 に示す。なお、表 5 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。なお、磁石素材の酸素量をガス融解 - 赤外線吸収法で測定した結果、すべて 0 . 2 mass % 前後であることを確認した。また、C（炭素量）は、燃焼 - 赤外線吸収法によるガス分析装置を使用して測定した結果、0 . 1 mass % 前後であることを確認した。

40

【0052】

50

【表 5】

符号	R-T-B系統結磁石素材組成(mass%)												[T]/[B]
	R			T					B				
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	Al	Mn	Si	B	Cu	Ga	Zr	
2-A	22.7	5.5	0.3	69.4	0.49	0.08	0.04	0.04	0.94	0.01	0.31	0.05	14.4
2-B	22.7	5.4	0.3	69.5	0.49	0.07	0.04	0.04	0.92	0.01	0.31	0.05	14.8

【 0 0 5 3 】

10

[R L - R H - C - M 系合金を準備する工程]

表 6 の符号 2 - a ~ 2 - e に示す R L - R H - C - M 系合金の組成および B を含まない合金の組成となるように、各元素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砕し R L - R H - C - M 系合金を準備した。得られた R L - R H - C - M 系合金の組成を表 6 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 6】

符号	RL-RH-C-M系合金組成(mass%)							
	RL		RH		C	M		
	Nd	Pr	Tb	Dy	C	Cu	Ga	Al
2-a	0.3	79.5	10.0	0.0	0.04	2.61	6.80	0.06
2-b	0.4	79.4	10.0	0.0	0.10	2.61	6.70	0.01
2-c	0.4	79.4	10.1	0.0	0.23	2.62	6.76	0.02
2-d	0.3	79.7	10.1	0.0	0.46	2.6	6.75	0.00
2-e	0.4	78.4	10.0	0.0	0.94	2.57	6.70	0.01

20

30

【 0 0 5 5 】

[拡散工程]

表 5 の符号 2 - A ~ 2 - B の R - T - B 系焼結磁石素材を切断、切削加工し、7 . 2 m m × 7 . 2 m m × 7 . 2 m m の立方体とした。次に、R - T - B 系焼結磁石素材にディッピング法により糖アルコール類を含有する粘着剤を R - T - B 系焼結磁石素材の全面に塗布した。粘着剤を塗布した R - T - B 系焼結磁石素材に R L - R H - C - M 系合金粉末を R - T - B 系焼結磁石素材の質量に対し 3 m a s s % 付着させた。次に、真空熱処理炉を用いて 9 0 0 で 1 0 時間の条件で前記 R L - R H - C - M 系合金及び前記 R - T - B 系焼結磁石素材を加熱して拡散工程を実施した後、冷却した。その後、真空熱処理炉を用いて 4 7 0 以上 5 3 0 以下で 1 時間の条件で熱処理を実施した後、冷却した。

40

【 0 0 5 6 】

[サンプル評価]

R - T - B 系焼結磁石素材および得られたサンプル（熱処理後の R - T - B 系焼結磁石）を、B - H トレーサによって各試料の B_r 及び H_c を測定した。R - T - B 系焼結磁石の B_r および H_c の測定結果、及び、R - T - B 系焼結磁石の B_r 値（拡散後の B_r ）から R - T - B 系焼結磁石素材の B_r 値（拡散前の B_r ）を差し引いた値を B_r として表 7

50

に示す。表 7 の通り R - T - B 系焼結磁石素材であるサンプル No. 2 - 1、サンプル No. 2 - 7 を用いて R L - R H - C - M 系合金を拡散させたサンプル No. 2 - 3 ~ 2 - 5、サンプル No. 2 - 9 ~ 2 - 10 の実施例は、いずれも拡散工程で高い $H_c J$ が得られているだけでなく、 B_r の低下が少ないことが分かる。よって、 B_r と $H_c J$ のバランスに優れた R - T - B 系焼結磁石が得られている。一方、C 量が適正範囲以下の R L - R H - C - M 系合金を拡散させたサンプル No. 2 - 2、No. 2 - 8 の比較例は拡散工程で高い $H_c J$ が得られているものの B_r が大きく低下しており、また、サンプル No. 2 - 6、サンプル No. 2 - 11 の比較例は、 B_r の低下は少ないが、十分な $H_c J$ が得られていないことが分かる。

【 0 0 5 7 】

10

【表 7】

サンプル No.	作製条件				Br (T)	ΔBr (T)	HcJ (kA/m)	備考
	R-T-B系 焼結磁石素材	RL-RH-C-M 系	RL-RH-C-M 系	拡散工程				
	符号	符号	(mass%)					
2-1	2-A	-	-	-	1.47	-	-	比較例
2-2	2-A	2-a	3.1	900℃×10h	1.42	-0.06	2041	比較例
2-3	2-A	2-b	3.1	900℃×10h	1.43	-0.05	2020	実施例
2-4	2-A	2-c	3.1	900℃×10h	1.43	-0.04	2009	実施例
2-5	2-A	2-d	3.0	900℃×10h	1.44	-0.04	1974	実施例
2-6	2-A	2-e	3.0	900℃×10h	1.45	-0.02	1923	比較例
2-7	2-B	-	-	-	1.47	-	-	比較例
2-8	2-B	2-a	3.1	900℃×10h	1.42	-0.05	2034	比較例
2-9	2-B	2-c	3.1	900℃×10h	1.43	-0.04	2035	実施例
2-10	2-B	2-d	3.0	900℃×10h	1.43	-0.04	2029	実施例
2-11	2-B	2-e	3.0	900℃×10h	1.44	-0.03	2010	比較例

20

【 0 0 5 8 】

1 2 R₂T₁₄B 化合物からなる主相

30

1 4 粒界相

1 4 a 二粒子粒界相

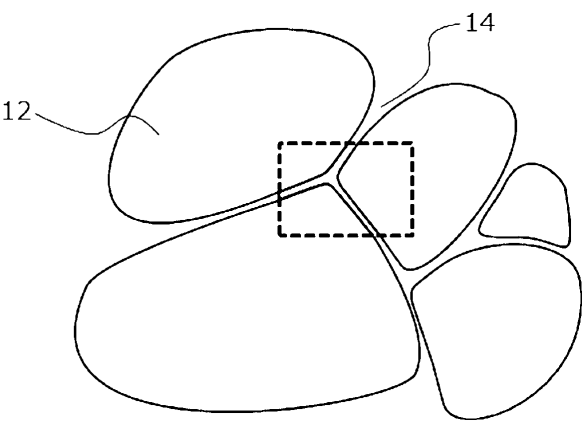
1 4 b 粒界三重点

40

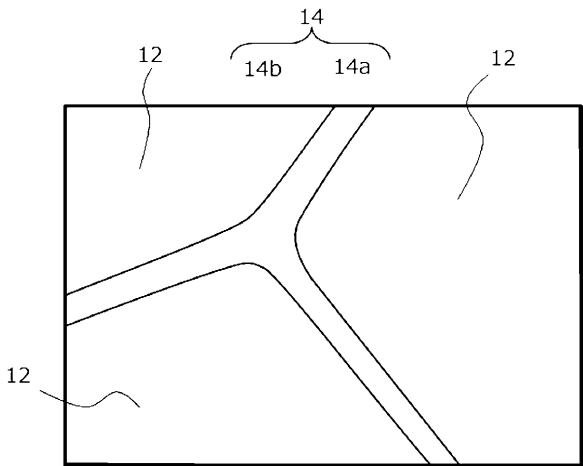
50

【図面】

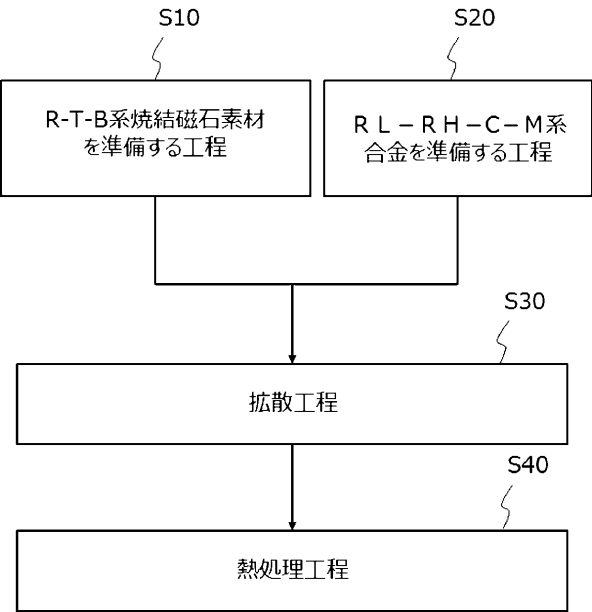
【図 1 A】



【図 1 B】



【図 2】



フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 2 2 C 38/00 3 0 4

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 0 2 0 1 8 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 5 - 0 5 7 8 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 9 4 5 9 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 9 3 1 7 4 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 2 4 8 8 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 F 1 / 0 5 7、4 1 / 0 2
B 2 2 F 3 / 0 0
C 2 2 C 2 8 / 0 0、3 8 / 0 0