

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4605013号  
(P4605013)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>HO 1 F 1/053</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 F 1/04	H
<b>HO 1 F 1/08</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 F 1/08	B
<b>C 2 2 C 38/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 38/00	3 O 3 D
<b>C 2 2 C 19/07</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 19/07	E

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-513043 (P2005-513043)	(73) 特許権者	000005083
(86) (22) 出願日	平成16年8月10日 (2004.8.10)		日立金属株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/011743		東京都港区芝浦一丁目2番1号
(87) 国際公開番号	W02005/015580	(74) 代理人	100101683
(87) 国際公開日	平成17年2月17日 (2005.2.17)		弁理士 奥田 誠司
審査請求日	平成19年6月26日 (2007.6.26)	(72) 発明者	富澤 浩之
(31) 優先権主張番号	特願2003-292194 (P2003-292194)		大阪府枚方市伊加賀北町7-62-408
(32) 優先日	平成15年8月12日 (2003.8.12)	(72) 発明者	松浦 裕
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京都府京都市左京区下鴨蓼倉町66-21

審査官 山田 倍司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 R-T-B系焼結磁石および希土類合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主相が  $R_2T_{14}B$  型化合物相を含む希土類焼結磁石であって、

27質量%以上32質量%以下の範囲内のR(Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む)と、

0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ(B、または、BとCとの混合物であり、質量%の計算においては原子数基準でBに換算される。)と、

0質量%超0.3質量%以下のZrと、

0.01質量%以上0.08質量%以下のGaと、

2.0質量%以下の添加元素M(Al、Cu、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素)と、

T(Fe、または、FeとCoとの混合物)と不可避不純物とからなる残部と、を含む、希土類焼結磁石。

【請求項2】

Qの集積相を実質的に有しない請求項1に記載の希土類焼結磁石。

【請求項3】

0.95質量%以下のQを含む、請求項2に記載の希土類焼結磁石。

【請求項4】

0.90質量%以上のQを含む、請求項3に記載の希土類焼結磁石。

10

20

## 【請求項 5】

減磁曲線における角形比 ( $H_k / H_c J$ ) が 0.9 以上である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の希土類焼結磁石。

## 【請求項 6】

主相が  $R_2 T_{14} B$  型化合物相を含む希土類焼結磁石用の原料合金であって、

27 質量%以上 32 質量%以下の範囲内の R (Nd、Pr、Tb および Dy からなる群から選択される少なくとも 1 種の希土類元素であって、Nd または Pr の少なくとも一方を必ず含む) と、

0.85 質量%以上 0.98 質量%以下の範囲内の Q (B、または、B と C との混合物) と、

0 質量%超 0.3 質量%以下の Zr と、

0.01 質量%以上 0.08 質量%以下の Ga と、

2.0 質量%以下の添加元素 (Al、Cu、In および Sn からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素) と、

T (Fe、または、Fe と Co との混合物) と不可避不純物とからなる残部と、を含む、希土類合金。

## 【請求項 7】

Q の集積相を実質的に有しない請求項 6 に記載の希土類合金。

## 【請求項 8】

0.95 質量%以下の Q を含む、請求項 7 に記載の希土類合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

本発明は、R - T - B 系焼結磁石およびその原料となる希土類合金に関する。

## 【背景技術】

高性能永久磁石として代表的な R - T - B 系焼結磁石 (「ネオジウム・鉄・ボロン系焼結磁石」と呼ばれることもある。) は、優れた磁気特性を有することから、各種モータ、アクチュエータなど様々な用途に使用されている。

R - T - B 系焼結磁石は、主に  $R_2 Fe_{14} B$  型結晶構造を有する化合物からなる主相 ( $R_2 Fe_{14} B$  化合物相)、R リッチ相、および B リッチ相から構成されている。R - T - B 系焼結磁石の基本的な組成は、例えば、米国特許第 4,770,723 号明細書および米国特許第 4,792,368 号明細書に記載されている。R - T - B 系焼結磁石は種々の磁石の中で最も高い最大磁気エネルギー積を有するものの、さらなる高性能化、特に、残留磁束密度の向上が望まれている。例えば、残留磁束密度を 1% 向上できるだけでも工業的な価値は高い。米国特許第 4,770,723 号および米国特許第 4,792,368 号の開示内容の全てを参考のために本明細書に援用する。

焼結磁石の残留磁束密度を高めるためには、焼結磁石の密度 (「焼結密度」ということがある。) を真密度に近づけることが必要である。そこで、R - T - B 系焼結磁石の密度を向上するために、焼結温度を高くする、あるいは、焼結時間を長くすると、焼結密度は上昇するものの、結晶粒が粗大になり、保磁力が低下するという問題が生じる。特に、局所的に巨大な結晶粒 (主相) が形成される「異常粒成長」が起こると、減磁曲線における角形比 ( $H_k / H_c J$ ) が低下し、実用上支障が生じる。

すなわち、R - T - B 系焼結磁石の保磁力を犠牲にすることなく焼結密度を高めることは困難であり、また、性能のバランスが取れる焼結条件が見つかったとしても、そのマージンは狭く、性能の優れた R - T - B 系焼結磁石を工業的に安定に製造することは非常に困難であった。

特開昭 61-295355 号公報および特開 2002-75717 号公報には、Ti や Zr などの硼化物を生成する元素を添加し、粒界に硼化物を析出させることによって、異常粒成長を抑制する技術が開示されている。特開昭 61-295355 号公報および特開 2002-75717 号公報に記載されている方法によると、結晶粒径が過大になるのを抑制しつつ、すなわち保磁力の低下を抑制しつつ、焼結密度を高めることができる。

10

20

30

40

50

しかしながら、上記特開昭61-295355号公報および特開2002-75717号公報に記載されている方法によると、焼結磁石中に、磁力を有しない硼化物相（Bリッチ相）が存在するために、磁性をつかさどる主相（ $R_2T_{14}B$ 型化合物相）の体積比率が低下する結果、残留磁束密度が低下する。

#### 【発明の開示】

本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、保磁力の低下を抑制し、且つ、主相の体積比率の低下を抑制することによって残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石を提供することにある。

本発明の希土類焼結磁石は、主相が $R_2T_{14}B$ 型化合物相を含む希土類焼結磁石であって、27質量%以上32質量%以下の範囲内のR（Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む）と、60質量%以上73質量%以下の範囲内のT（Fe、または、FeとCoとの混合物）と、0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ（B、または、BとCとの混合物であり、質量%の計算においては原子数基準でBに換算される。）と、0質量%超0.3質量%以下のZrと、2.0質量%以下の添加元素M（Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素）と、不可避不純物とを含む。

ある実施形態において、Qの集積相を実質的に有しない。

ある実施形態において、前記添加元素はGaを含み、0.01質量%以上0.08質量%以下の範囲内のGaを含む。

ある実施形態において、0.95質量%以下のQを含む。

ある実施形態において、0.90質量%以上のQを含む。

ある実施形態において、減磁曲線における角形比（ $H_k/H_cJ$ ）が0.9以上である。

本発明の希土類合金は、主相が $R_2T_{14}B$ 型化合物相を含む希土類焼結磁石用の原料合金であって、27質量%以上32質量%以下の範囲内のR（Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む）と、60質量%以上73質量%以下の範囲内のT（Fe、または、FeとCoとの混合物）と、0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ（B、または、BとCとの混合物）と、0質量%超0.3質量%以下のZrと、2.0質量%以下の添加元素（Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素）と、不可避不純物とを含む。

ある実施形態において、Qの集積相を実質的に有しない。

ある実施形態において、前記添加元素はGaを含み、0.01質量%以上0.08質量%以下の範囲内のGaを含む。

ある実施形態において、0.95質量%以下のQを含む。

本発明によると、硼化物相を生成させることなく、異常粒成長を抑制することができるので、保磁力の低下を抑制し、且つ、残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、試料1から6の減磁曲線を示す図である。

図2は、試料1と試料4について、焼結温度と磁気特性との関係を示すグラフである。

図3は、試料1を1080で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

図4は、試料1を1100で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

図5は、試料1を1120で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

図6は、試料4を1080で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

図7は、試料4を1100で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

図8は、試料4を1120で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

図9は、試料2の焼結磁石のEPMAによる反射電子像(BEI:各図中の左上)、および、組成像(Nd(図中右上)、B(図中左下)および添加元素Ti(図中右下))を示す図である。

図10は、試料3の焼結磁石のEPMAによる反射電子像(BEI:各図中の左上)、および、組成像(Nd(図中右上)、B(図中左下)および添加元素V(図中右下))を示す図である。

10

図11は、試料4の焼結磁石のEPMAによる反射電子像(BEI:各図中の左上)、および、組成像(Nd(図中右上)、B(図中左下)および添加元素Zr(図中右下))を示す図である。

図12は、試料5の焼結磁石のEPMAによる反射電子像(BEI:各図中の左上)、および、組成像(Nd(図中右上)、B(図中左下)および添加元素Nb(図中右下))を示す図である。

図13は、試料6の焼結磁石のEPMAによる反射電子像(BEI:各図中の左上)、および、組成像(Nd(図中右上)、B(図中左下)および添加元素Mo(図中右下))を示す図である。

図14は、比較試料の焼結磁石のEPMAによる反射電子像(BEI:各図中の左上)、および、組成像(Nd(図中右上)、B(図中左下)および添加元素Zr(図中右下))を示す図である。

20

図15は、試料7から20の磁気特性をB含有率について整理した結果を示すグラフであり、横軸はB含有率であり、縦軸は、上側が残留磁束密度Br、下側が保磁力HcJである。

図16は、焼結温度が1060および1080の2条件について、Zr含有率と磁気特性との関係を示すグラフである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

本発明者は、B含有率が0.98質量%以下の $R_2T_{14}$ B系希土類焼結磁石に、0.3質量%以下のZrを添加することによって、硼化物相を生成させることなく、異常粒成長を抑制することができることを見出し、本発明を想到するに至った。

30

本発明の実施形態による $R_2T_{14}$ B系希土類焼結磁石は、27質量%以上32質量%以下の範囲内の希土類元素R(Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む)と、60質量%以上73質量%以下の範囲内のT(Fe、または、FeとCoとの混合物)と、0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のBと、0質量%超0.3質量%以下のZrと、2.0質量%以下の添加元素M(Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素)と、不可避不純物とを含む。

Rは希土類元素であって、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種から選択される。ただし、Rは、NdまたはPrのいずれか一方を必ず含む。好ましくは、Nd-Dy、Nd-Tb、Nd-Pr-Dy、またはNd-Pr-Tbで示される希土類元素の組合わせを用いる。希土類元素のうち、DyやTbは、特に保磁力の向上に効果を発揮する。また、Rは純元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で、製造上不可避な不純物を含むものでも差し支えない。含有率は、27質量%未満では高磁気特性、特に高保磁力が得られず、32質量%を超えると残留磁束密度が低下するため、27質量%以上32質量%以下とする。

40

Tは、Feを必ず含み、その一部、好ましくは50%以下をCoで置換することができる。また、FeやCo以外の少量の遷移金属元素を含有することができる。Coは温度特性の向上、耐食性の向上に有効であり、通常は、10質量%以下のCoおよび残部Feの組合わせで用いる。含有率は、60質量%未満では残留磁束密度が低下し、73質量%を

50

超えると保磁力の低下を来たすので、60質量%以上73質量%以下とする。

Zrは、本発明の必須元素である。以下に実験例を示して説明するように、Zrは特有の効果を発揮する。Zrは主相の希土類サイトを置換して固溶し、結晶成長速度を低下させることによって、異常粒成長を抑制する。すなわち、特開昭61-295355号公報および特開2002-75717号公報に記載されているように、異常粒成長を抑制するためには硼化物が必要であるという従来の技術常識に反し、硼化物を析出させなくても異常粒成長を抑制できる、ということを実験者が初めて知見した。Zrを添加することによって、残留磁束密度を低下させる要因となる硼化物相を必要とせず、従来の組成では異常粒成長が起こるような温度および/または時間で焼結することが可能となり、微細組織を維持したままで焼結密度を高めることができる。本発明の実施形態によると、正方晶R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型結晶構造を有する主相が磁石体積の90%以上を占め、かつBリッチ相(Q集積相：例えばR<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>相)を実質的に含まない組織が得られる。

ここで、「実質的に含まない」とは、磁石の組織を、無作為に選択した10以上の部分についてEPM Aを用いて観察した結果、90%以上の部分において、Q集積組織が認められないことを意味し、また、「Q集積相が認められない」とは、EPM A(例えば島津製作所製EPM A(EPM 1610))を用いて条件(加速電圧：15kV、ビーム径：1μm、電流値：30nA(ファラデーカップ)、分光結晶：LSA200)で硼素(B)の蛍光X線像(B-K)を観察した際に、100μm×100μmの視野において、輝点が集中している部分(すなわち集積相と帰属される部分)の総面積が視野全体の5%未満の場合を言うものとする。

ただし、Zr含有率が0.3質量%を超えると、残留磁束密度が低下するので、その含有率は0.3質量%以下とする。また、過剰のBが存在すると硼化物相が形成されるので、硼化物相の形成を抑制するためにBの含有率を0.98質量%以下とする。なお、Bの一部をCに置換することができる。B、または、BとCとの混合物をQとしてあらわすと、Qの含有率(質量%)の計算においては、Bの一部を置換したCを原子数基準でBに換算して求めればよい。

添加元素Mは、Al、Cu、Ga、InおよびSnのうちの少なくとも1種の元素である。添加量は2.0質量%以下が好ましい。2.0質量%を超えると残留磁束密度が低下するためである。

添加元素の中でもGaは特有の効果を発揮する場合がある。後に実験例を示して説明するように、B(Q)の含有率が低くなると軟磁性のR<sub>2</sub>T<sub>17</sub>化合物が生成され、保磁力および残留磁束密度が低下することがある。このような組成範囲においてGaを極微量添加すると、軟磁性相の生成が抑制され、B含有率の広い範囲で保磁力および残留磁束密度が高い希土類焼結磁石が得られる。本発明は、Zr硼化物の生成を抑制するためにBを0.98質量%以下とする場合に特に有効である。

Gaの添加による効果は、B(Q)の含有率が0.95質量%以下の場合に顕著であり、また、B(Q)の含有率が0.90質量%以上の場合に顕著である。なお、Ga含有率が0.01質量%未満では上記の効果が得られないことがあり、また、分析による管理が困難となる。一方、Ga含有率が0.08質量%を超えると、残留磁束密度Brの低下を招く場合があるため好ましくない。

本発明では、上記元素以外に不可避的不純物を許容することができる。例えば、Feの原料から混入するMn、Crや、Fe-B(フェロボロン)から混入するAl、Siや、製造工程上不可避的に混入するH、NおよびOなどである。

また、焼結磁石においては、酸素：0.5質量%以下、窒素：0.2質量%以下、水素：0.01質量%以下であることが好ましい。このように酸素、窒素、および水素濃度の上限を制限することにより、主相比率を高めることができ、残留磁束密度Brを高めることができる。

本発明による実施形態のR-T-B系焼結磁石は公知の方法で製造され得る。例えば以下の方法で製造することができる。

まず、所定の組成を有する母合金の溶湯を例えば高周波溶解法で作製し、この溶湯を冷

10

20

30

40

50

却・凝固して合金（母合金）を作製する。母合金の組成は、希土類焼結磁石が上記の組成となるように調整する。合金（母合金）の製造は、公知の一般的な方法を採用して行うことができる。各種の合金製造方法の中でも、ストリップキャスト法などの急冷法が好適に用いられる。ストリップキャスト法によれば、例えば厚さ0.1 mm～5 mm程度の合金鋳片を得ることができる。

ストリップキャスト法などの急冷法の代わりに、遠心鑄造法を採用しても良い。また、溶解・合金化の工程に代えて、直接還元拡散法を用いて合金を作製しても良い。急冷法以外の方法で得られた凝固合金を母合金として用いた場合にも同じ効果を得ることが出来る。しかしながら、ストリップキャスト法のような急冷法に比べると、偏析が生じ易く、そのため合金組織中にZr硼化物等が析出することがあり、Zrを効率的に添加することが10  
難しい。また、Zr硼化物等が一旦析出すると、熱処理によって消失させることが困難であり、焼結後も残存する。従って、このような凝固合金から作製した焼結磁石は、急冷合金を用いた場合に比べ、主相体積比率が低くなり易く、その結果として残留磁束密度Brが小さくなることがある。

得られた合金を公知の方法によって平均粒径1～10 μmに粉碎する。このような合金の粉末は、粗粉碎工程と微粉碎工程の2種類の粉碎を行うことによって好適に作製され得る。粗粉碎は、水素吸蔵粉碎法や、ディスクミルなどを用いた機械的粉碎法によって行うことができる。また、微粉碎は、ジェットミル粉碎法、ボールミル、アトライターなどの機械的粉碎法によって行うことができる。

上記の粉碎によって得られた微粉碎粉は、公知の成形技術を用いて様々な形状の成形体に成形される。成形は、磁場中圧縮成形法を用いて行うことが一般的であるが、パルス配向した後静水圧成形やゴムモールド内で成形する方法を用いても良い。20

成形時の給粉の能率、成形密度の均一化、成形時の離型性などを向上させるために、脂肪酸エステルなどの液状潤滑剤やステアリン酸亜鉛などの固体状潤滑剤を微粉碎前の粉末および/または微粉碎後の粉末に添加してもよい。添加量は、合金粉末100重量部に対して、0.01重量部～5重量部が好ましい。

成形体は、公知の方法によって焼結することができる。焼結温度は1000～1180、焼結時間は1～6時間程度が好ましい。本発明による実施形態の合金は、Zrの添加により従来よりも高い温度で焼結することができるので、従来は温度ばらつきなどを考慮すると量産には採用することが困難であった、例えば、1100以上の焼結温度を採用30  
することができる。焼結後の焼結体には、必要に応じて熱処理（時効処理）を施す。熱処理条件は、例えば、温度400～600、時間1～8時間程度が好ましい。

以下、実験例を示して本発明を更に詳細に説明する。

#### （実験例1）

表1に示す各組成の磁石（試料1～6）を以下の手順で作製した。なお、表1に示した組成は、得られた焼結磁石の分析値であり、母合金の組成とは異なる。組成分析は、島津製作所製ICPおよび堀場製作所製ガス分析装置を用いて公知の方法で行った。

なお、表1においてFeを残部として表したが、残部はFeと微量の不可避不純物とを含む。後述する表3においても同じ。

本実験例の試料におけるBの含有量は、いずれの試料についても、R量およびT量に対する化学量論量にほぼ一致する。また、添加元素Mを無視して各相の体積比率を計算すると、主相（Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物相）：94.4%、Rリッチ相：2.5%、Bリッチ相：0.1%、R酸化物相（Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）：3.0%となる。40

所定の組成の母合金の溶湯を調製し、ストリップキャスト法を用いて、厚さが0.2から0.4 mm程度の合金鋳片を作製した。

得られた合金鋳片を常温で絶対圧力0.2 MPaの水素雰囲気中で2時間保持し、合金に水素を吸蔵させた。

水素吸蔵した合金を真空中にて約600で3時間保持した後、室温まで冷却した。

得られた合金は水素脆化により崩壊しているが、これをふるいに掛けることによって粉碎し、粒径が425 μm以下の粗粉末を得た。50

得られた粗粉末をジェットミル粉碎装置を用いて、窒素ガス雰囲気中で微粉碎した。得られた粉末の平均粒径は、いずれの試料についても、FSSS測定で $3.2\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 以下の範囲であった。

得られた粉末をプレス成形することによって、成形体を得た。ここでは、約1T(テスラ)の直角磁界を印加しながら、196MPaの圧力で成形した。

得られた成形体を種々の温度条件で約2時間焼結することによって、焼結体を得た。

得られた焼結体をAr雰囲気中、550で2時間の時効処理を施したものを、それぞれ焼結磁石の試料とし、磁気特性を評価した。

さらに、400にて不活性雰囲気中で熱消磁した後、金属組織観察および化学分析を行った。

[表1]

(質量%)

試料	Nd	Fe	Co	Al	Cu	Ga	M	B	O	C	N
No.1	29.5	残部	0.88	0.15	0.10	0.00	0.00	0.95	0.39	0.05	0.010
No.2	29.7	残部	0.89	0.15	0.10	0.03	Ti: 0.10	0.95	0.40	0.05	0.008
No.3	29.6	残部	0.88	0.16	0.10	0.03	V: 0.10	0.94	0.40	0.06	0.009
No.4	29.6	残部	0.88	0.15	0.10	0.03	Zr: 0.10	0.95	0.38	0.05	0.008
No.5	29.7	残部	0.90	0.15	0.10	0.03	Nb: 0.10	0.95	0.39	0.05	0.010
No.6	29.7	残部	0.89	0.15	0.10	0.03	Mo: 0.10	0.95	0.39	0.06	0.010

図1に各試料の減磁曲線を示す。ここで用いた試料の焼結条件は、1120、2時間である。

図1から明らかなように、添加元素Mを含まない試料1の角形性は著しく悪い。これは、以下に説明するように、試料1にとって、1120は焼結温度として高すぎるために、異常粒成長が起こったためである。添加元素Mとして、Ti、V、NbおよびMoを添加した試料2、3、5および6は、試料1よりも良好な角形性を有しているものの、Zrを添加した試料4には及ばない。試料4の減磁曲線の角形性は非常に良好である。この結果から、Zrが特異な効果を発揮していることがわかる。

次に、図2を参照しながら、試料1と試料4について、焼結温度と磁気特性との関係を説明する。図2は、横軸に焼結温度をとり、縦軸に、上から順に、角形比( $H_k/H_cJ$ )、保磁力 $H_cJ$ 、および残留磁束密度 $B_r$ をとったグラフである。角形性の指標としてここで用いた角形比( $H_k/H_cJ$ )の $H_k$ は、磁化が残留磁束密度 $B_r$ の90%となる時の外部磁界の値を示す。図2に示したグラフから、Zrを添加した試料4(図中)は添加元素を含まない試料1に比べ、良好な磁気特性が得られる焼結温度範囲の上限が約20上昇していることがわかる。その結果、焼結温度を1120(1393K)としても、角形比は0.9以上あり、非常に良好な角形性を有している。

次に、表2を参照しながら、焼結温度、角形性および異常粒成長の関係を説明する。なお、表2中の粒径欄の○は異常粒成長が無いことを示し、×は異常粒成長が有ることを示している。表2から分かるように、添加元素を含まない試料1は既に1100で異常粒成長が見られるとともに角形比( $H_k/H_cJ$ )の値も低いのに対し、Zrを添加した試料4では1120でも異常粒成長は認められず、且つ、角形比も0.9以上の高い値を

10

20

30

40

50

有している。また、試料 2、3、5 および 6 の結果からわかるように、他の添加元素 (Ti、V、Nb および Mo) も 1110 までは、異常粒成長を抑制する効果を有し、高い角形比を維持できるものの、1120 の結果をみると明らかなように、その効果は、Zr には及ばない。

[表 2]

試料	1040℃		1060℃		1080℃		1100℃		1120℃	
	粒径	Hk/ HcJ	粒径	Hk/ HcJ	粒径	Hk/ HcJ	粒径	Hk/ HcJ	粒径	Hk/ HcJ
No.1	○	0.966	○	0.967	○	0.965	×	0.880	×	0.086
No.2	○	0.977	○	0.978	○	0.975	○	0.975	×	0.529
No.3	○	0.968	○	0.961	○	0.970	○	0.962	×	0.871
No.4	○	0.972	○	0.969	○	0.972	○	0.979	○	0.908
No.5	○	0.974	○	0.980	○	0.972	○	0.967	×	0.488
No.6	○	0.974	○	0.982	○	0.979	○	0.975	×	0.307

粒径：○は異常粒成長無し、×は異常粒成長有り

次に、異なる温度で焼結した試料 1 および試料 4 の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を図 3 から図 8 に示す。図 3 から図 5 は、試料 1 を 1080、1100 および 1120 で焼結した場合、図 6 から図 8 は、試料 4 を 1080、1100 および 1120 で焼結した場合の観察結果を示している。

試料 1 では、図 3 からわかるように、1080 では異常粒成長はみられず、微細な結晶粒からなる良好な金属組織が形成されている。これに対し、焼結温度が 1100 の場合、図 4 からわかるように、既に異常粒成長によって生成された巨大な組織が観察されている。焼結温度が 1120 の図 5 では、さらに多くの巨大組織が観察されている。

一方、Zr を添加した試料 4 では、図 6 から図 8 からわかるように、異常粒成長が抑制されており、図 8 に示す焼結温度が 1120 の場合でも、実質的に巨大組織は認められない。

次に、図 9 から図 13 にそれぞれ試料 2 から 6 の焼結磁石 (焼結温度 1040) の EPM A による反射電子像 (BEI: 各図中の左上)、および、組成像 (Nd (図中右上)、B (図中左下) および添加元素 M (図中右下)) を示す。いずれの試料も B の含有率が 0.95 質量% と低いため、B の集積相 (偏析) は認められず、硼化物が形成されていないことが分かる。また、添加量が 0.1 質量% の添加元素 M (Ti、V、Nb および Mo) の集積相も認められない。なお、原子量が比較的小さい Ti については若干の偏析が認められる。

上記の結果から分かるように、B の含有量が少なく、且つ、添加元素 M の添加量が微量であれば、硼化物が析出しないことがわかる。さらに重要なことは、異常粒成長を抑制するためには硼化物が必要であるという従来の技術常識に反し、硼化物を析出させなくても異常粒成長を抑制できる、ということがわかったことである。

なお、比較のために、図 14 に、R (Nd: 20.3 質量%、Pr: 6.0 質量%、Dy: 5.0 質量%) : 31.3 質量%、Co: 0.90 質量%、Al: 0.20 質量%、Cu: 0.10 質量%、Zr: 0.07 質量%、B: 0.99 質量%、残部: Fe および不可避不純物の組成を有する焼結磁石を EPM A を用いて観察した結果を示す。図 14 からわかるように、B の含有率が高いこの焼結磁石には、Zr の集積相および B の集積相が形成されている。

このように、本発明によると、B 含有量が少ない組成に Zr を添加することによって、硼化物相を生成させることなく、異常粒成長を抑制することができる。従って、保磁力の低下を抑制し、且つ、主相の体積比率の低下を抑制することによって残留磁束密度を向上

10

20

30

40

50



させた R - T - B 系焼結磁石を得ることができる。

(実験例 2)

表 3 に示す組成の磁石を実験例 1 と同様の方法で作製した。ただし、ここでは焼結磁石中に含まれる酸素量を低減するために、微粉碎工程における雰囲気ガス中の酸素濃度を 50 ppm 以下に管理した。このようにして得られた試料 7 ~ 20 を種々の焼結温度で焼結することによって得られた磁石を評価した結果を表 4 に示す。表 4 に示す各項目の評価は実験例 1 と同様の方法で行った。

[表 3]

(質量%)

試料 No.	Nd	Fe	Co	Al	Cu	Zr	Ga	B	O	C	N
7	29.3	残部	0.88	0.16	0.09	-	-	1.02	0.22	0.06	0.011
8	29.4	残部	0.87	0.15	0.10	-	-	0.98	0.21	0.05	0.010
9	29.2	残部	0.88	0.15	0.09	-	-	0.96	0.22	0.06	0.010
10	29.2	残部	0.88	0.16	0.09	-	-	0.94	0.22	0.06	0.011
11	29.2	残部	0.89	0.16	0.10	-	-	0.90	0.21	0.07	0.010
12	29.3	残部	0.87	0.16	0.10	0.10	-	1.02	0.22	0.06	0.011
13	29.2	残部	0.90	0.15	0.10	0.08	-	0.99	0.22	0.06	0.010
14	29.1	残部	0.88	0.16	0.09	0.09	-	0.96	0.22	0.07	0.010
15	29.2	残部	0.89	0.16	0.09	0.09	-	0.93	0.21	0.06	0.011
16	29.2	残部	0.89	0.17	0.09	0.08	-	0.91	0.21	0.06	0.011
17	29.3	残部	0.88	0.12	0.10	0.09	0.04	0.97	0.22	0.05	0.009
18	29.3	残部	0.89	0.11	0.10	0.09	0.04	0.95	0.22	0.06	0.009
19	29.2	残部	0.89	0.14	0.10	0.08	0.04	0.93	0.21	0.06	0.010
20	29.3	残部	0.88	0.12	0.10	0.09	0.04	0.91	0.21	0.06	0.011

10

20

30

[表 4]

試料	集積相 有無		1020℃		1040℃		1060℃		1080℃	
	B	Zr	粒径	Hk/ HcJ	粒径	Hk/ HcJ	粒径	Hk/ HcJ	粒径	Hk/ HcJ
No.7	○	—	○	0.967	○	0.970	○	0.903	×	0.328
No.8	○	—	○	0.970	○	0.972	×	0.790	×	0.120
No.9	○	—	○	0.968	○	0.975	×	0.689	×	0.093
No.10	×	—	○	0.965	○	0.973	○	0.897	×	0.241
No.11	×	—	○	0.970	○	0.973	×	0.648	×	0.109
No.12	○	○*	○	0.968	○	0.972	○	0.972	○	0.964
No.13	○	○*	○	0.970	○	0.975	○	0.973	○	0.953
No.14	○	○*	○	0.972	○	0.973	○	0.971	○	0.933
No.15	×	×	○	0.968	○	0.973	○	0.974	○	0.940
No.16	×	×	○	0.968	○	0.974	○	0.974	○	0.934
No.17	○	○*	○	0.970	○	0.974	○	0.972	○	0.935
No.18	×	×	○	0.969	○	0.975	○	0.973	○	0.920
No.19	×	×	○	0.967	○	0.973	○	0.974	○	0.915
No.20	×	×	○	0.968	○	0.972	○	0.973	○	0.924

集積相有無：○は集積相無し、×は集積相有り、\*はB集積相と混在

粒径：○は異常粒成長無し、×は異常粒成長有り

表 4 の結果からわかるように、異常粒成長は、B 集積相や Zr 集積相の有無とは無関係に発生する。また、Zr の添加により、Zr の集積相の有無とは無関係に異常粒成長が抑制されていることがわかる。

焼結密度は、1020 で焼結した場合は、いずれの試料についても  $7.46 \sim 7.49 \text{ Mg m}^{-3}$  であり、真密度：約  $7.55 \text{ Mg m}^{-3}$  に対し、やや焼結不足である。これに対し、焼結温度が 1040 ~ 1080 の場合、いずれの試料についても、焼結密度は  $7.54 \sim 7.57 \text{ Mg m}^{-3}$  に達している。このことから、焼結温度が 1020 では焼結不足であり、残留磁束密度が低いことが問題となる。

従って、残留磁束密度の低下が問題とならない焼結密度を確保しつつ、異常粒成長や角形比の低下を抑制するためには、Zr を添加していない試料 7 から 11 については、好ましい焼結温度は 1040 の一条件しかないことになる。なお、試料 7 の角形比は 0.9 以上あるが、Hk および HcJ の値が小さいため好ましくない。これに対し、Zr を添加した試料 12 ~ 20 については、1080 の焼結温度においても異常粒成長の発生や角形比の低下が抑制されており、焼結温度範囲は 1040 ~ 1080 と高温側に拡大している。従って、試料 12 ~ 20 は、試料 7 ~ 11 よりも、工業的に安定に製造することができる。

次に、図 15 を参照しながら、B 含有率と磁気特性との関係を説明する。図 15 は試料 7 から 20 の磁気特性を B 含有率について整理した結果を示すグラフであり、横軸は B 含有率であり、縦軸は、上側が残留磁束密度 Br、下側が保磁力 HcJ である。

図 15 からわかるように、Zr を含まない試料 7 から 11 の残留磁束密度のピークは、B 含有率が 0.96 質量% 付近にある。これは、B 含有率が約 0.96 質量% を超えると、磁性に寄与しない B リッチ相 ( $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  化合物相) が増加するためである

10

20

30

40

50

。なお、保磁力はBリッチ相の影響を受けないので、B含有率が約0.96質量%を超えても低下しない。

一方、B含有率が約0.96質量%よりも少ないと、Bリッチ相は生成せず、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相が析出する。このNd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相は軟磁性相（主相は硬磁性相）であるため、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相が析出すると保磁力が急激に低下し、また、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相の析出によって主相の体積分率が低下するので残留磁束密度も低下する。

Zrを含む試料12～16では、保磁力の値は試料7～11よりも高いものの、B含有率が約0.96質量%よりも小さいと残留磁束密度は試料7～11と同様に低下する。また、残留磁束密度は、B含有率が約0.96質量%を超えると低下し、特に、B含有率が0.98質量%を超えるとZrを含まない試料7～11よりも低下量が大きくなる。これは、Zrを含む試料でBが過剰に存在すると、ZrB<sub>2</sub>、Zr-Nd-BまたはZr-Fe-BというZrを含む硼化物相が析出するためである。すなわち、Zrの添加は、異常粒成長を抑制することによって間接的に磁気特性を改善するが、磁気特性を直接的に向上する効果はなく、むしろ、B含有率が0.98質量%を超える組成範囲では、残留磁束密度を大幅に低下させることがわかる。

10

Zr添加に加えて、Gaを極微量（0.04質量%）添加した試料17～20では、B含有率が0.96質量%よりも小さい組成範囲における残留磁束密度の低下や保磁力の低下が解消され、残留磁束密度が最大となるB含有率の範囲が低含有率側に大幅に拡大し、焼結温度範囲も広く且つ磁気特性に優れた焼結磁石が得られる。Zr添加に加えてGaをさらに添加することによって得られるこの効果は、B含有率が0.95質量%以下において顕著である。

20

なお、図15にはB含有率が0.90質量%以上の結果を示しているが、B含有率が0.85質量%以上あれば、Zr添加効果およびGa添加効果は認められる。勿論、例示したように、B含有率が0.90質量%以上で0.98質量%以下であることが好ましい。

（実験例3）

実験例1と同様の方法で、Nd：22.0質量%、Pr：6.2質量%、Dy：2.0質量%、Co：1.8質量%、Cu：0.10質量%、B：0.94質量%、Ga0.05質量%、Zr：X（0～4）質量%、残部：Feおよび不可避不純物の組成を有する焼結磁石を、種々の焼結温度で作製し、磁気特性を評価した。なお、実験例3で作製した焼結磁石の酸素含有率は0.38～0.41質量%の範囲であった。

30

図16は、焼結温度が1060 および1080 の2条件について、Zr含有率と磁気特性との関係を示すグラフである。横軸はZr含有率で、縦軸は上から順に、H<sub>k</sub>（磁化が残留磁束密度B<sub>r</sub>の90%となる時の外部磁界の値）、保磁力H<sub>cJ</sub>および残留磁束密度B<sub>r</sub>である。

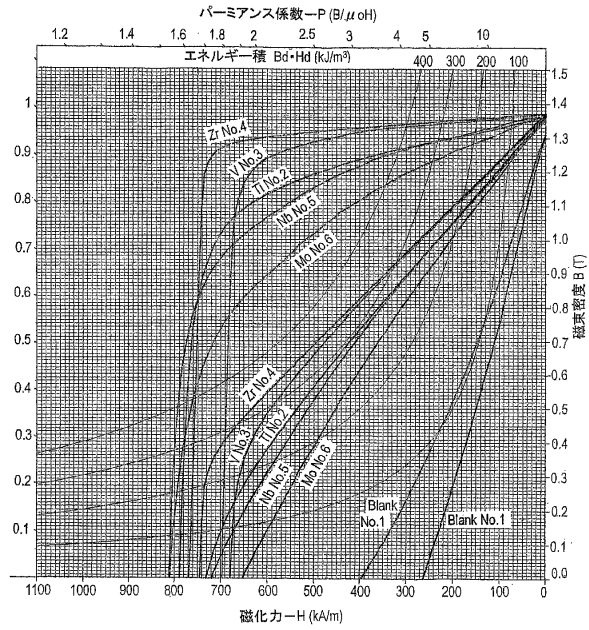
図16からわかるように、Zr含有率が0.01質量%という極微量であっても、焼結温度が高い場合の保磁力H<sub>cJ</sub>を改善する効果が認められる。一方、Zr含有率が0.3質量%を越えると残留磁化の低下が顕著となるので、Zr含有率は0.3質量%以下に調整することが好ましいことが分かる。

【産業上の利用可能性】

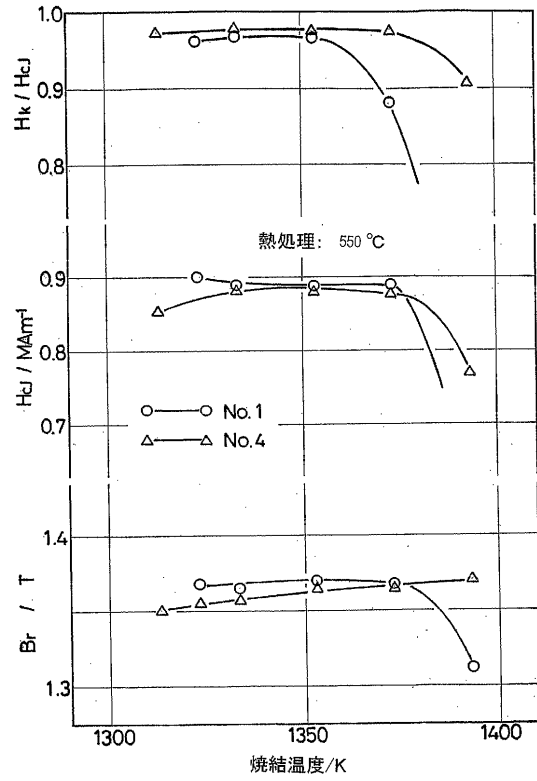
本発明によると、保磁力の低下を抑制し、且つ、残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石が得られる。本発明の希土類焼結磁石は、焼結温度のマーヅンが広いので、工業的に安定に製造することができる。本発明による希土類焼結磁石は、各種モータ、アクチュエータなど高性能化のニーズが高い用途に特に好適に用いられる。

40

【 図 1 】  
図1



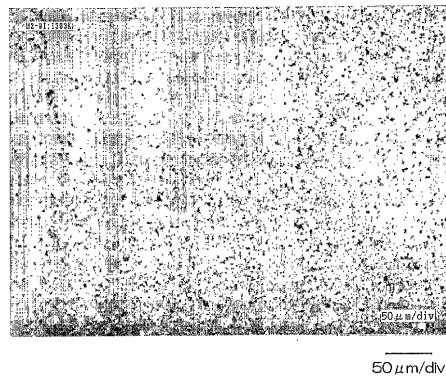
【 図 2 】  
図2



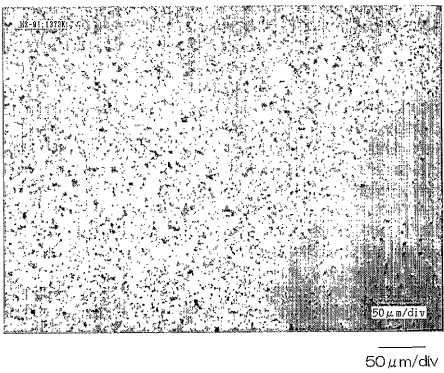
【 図 3 】  
図3



【 図 5 】  
図5



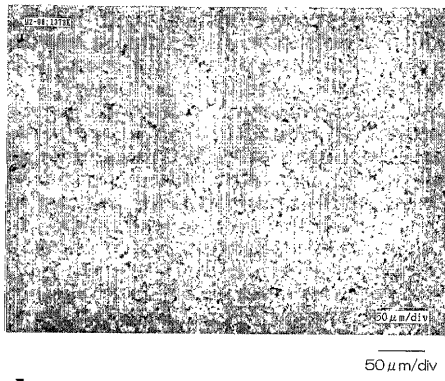
【 図 4 】  
図4



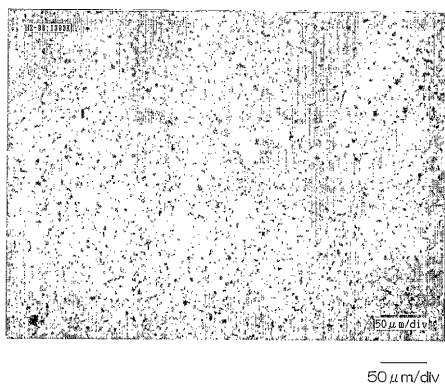
【 図 6 】  
図6



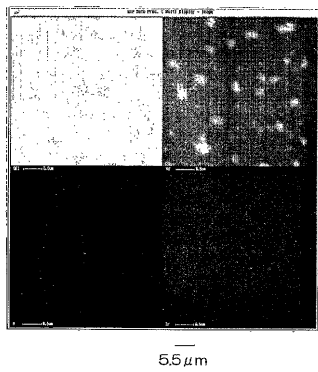
【図7】  
図7



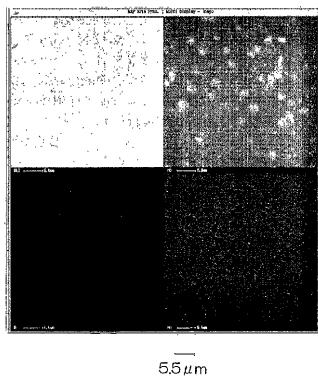
【図8】  
図8



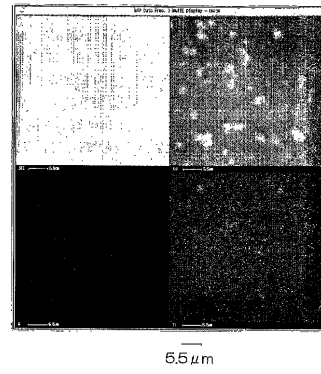
【図11】  
図11



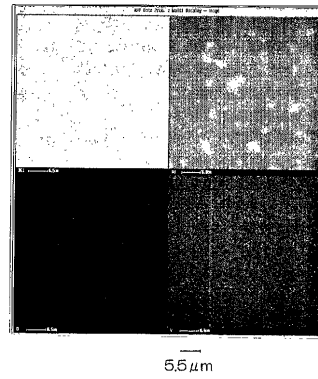
【図12】  
図12



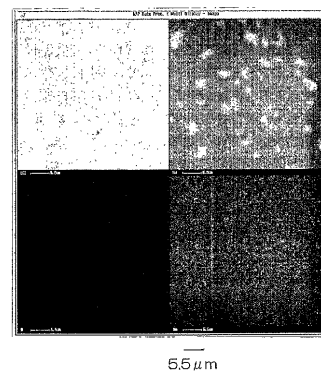
【図9】  
図9



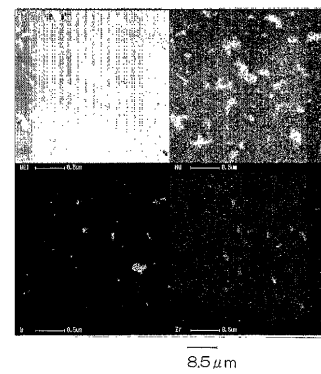
【図10】  
図10



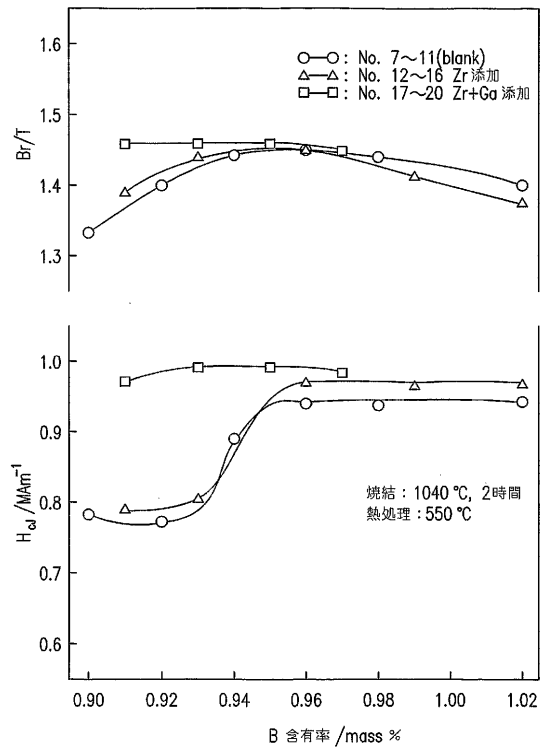
【図13】  
図13



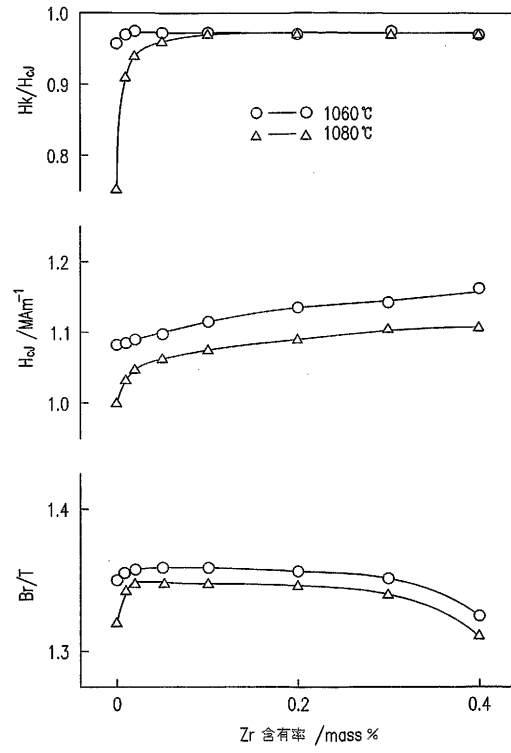
【図14】  
図14



【 15 】  
15



【 16 】  
16



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-064010(JP,A)  
特開平05-258928(JP,A)  
特開平06-220502(JP,A)  
特開平10-289813(JP,A)  
特開2002-075717(JP,A)  
特開平07-076708(JP,A)  
特開2000-188213(JP,A)  
特開平05-345947(JP,A)  
国際公開第2004/081954(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 1/00- 1/117  
1/40  
41/00-41/04