[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01F 1/08
H01F 1/04 C22C 38/00
C22C 38/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03801312.6

[43] 公开日 2005 年 1 月 26 日

[11] 公开号 CN 1572004A

[22] 申请日 2003.9.30 [21] 申请号 03801312.6
[30] 优先权
[32] 2002. 9.30 [33] JP [31] 287033/2002
[32] 2003. 3.28 [33] JP [31] 092891/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2003/012488 2003.9.30
[87] 国际公布 WO2004/029996 日 2004.4.8
[85] 进入国家阶段日期 2004.4.15
[71] 申请人 TDK 株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 石坂力 西泽刚一 日高徹也
福野亮 藤川佳则

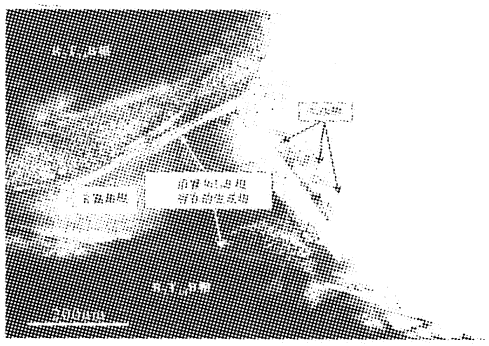
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 陈建全

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 24 页

[54] 发明名称 R－T－B 系稀土类永久磁铁

[57] 摘要

一种烧结体，其包含由 $R_2T_{14}B$ 相(R 是稀土类元素之中的 1 种或 2 种以上，但稀土类元素是含有 Y 的概念、T 是以 Fe 或以 Fe 和 Co 为必需的 1 种或 2 种以上的过渡金属元素)组成的主相、以及比主相含有更多 R 的且存在片状或针状的生成物的晶界相。 根据该烧结体，能够将磁特性的降低控制在最小限度且抑制晶粒的长大并能够改善烧结温度幅。



ISSN1008-4274

1．一种 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，该 R-T-B 系稀土类永久磁铁由含有下列成分的烧结体构成：由 $R_2T_{14}B$ 相（R 是稀土类元素之中的 1 种或 2 种以上，但稀土类元素是含有 Y 的概念、T 是以 Fe 或以 Fe 和 Co 为必需的 1 种或 2 种以上的过渡金属元素）组成的主相、以及比所述主相含有更多 R 的且存在片状或针状的生成物的晶界相。

2．根据权利要求 1 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，所述生成物沿着 $R_2T_{14}B$ 相存在。

3．根据权利要求 1 或 2 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，所述生成物的长轴直径和短轴直径之比的平均值在 5 以上。

4．根据权利要求 3 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，所述生成物的长轴直径在 30～600nm 的范围、短轴直径在 3～50nm 的范围。

5．根据权利要求 1 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，所述烧结体含有 Zr，所述生成物具有富集 Zr 的组成。

6．根据权利要求 5 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，所述生成物在短轴直径方向 Zr 和 R 具有周期性的组成波动。

7．根据权利要求 1 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，所述烧结体中的氧含量为 2000ppm 以下。

8．根据权利要求 1 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，所述烧结体的组成为：R：28～33 重量%、B：0.5～1.5 重量%、Al：0.03～0.3 重量%、Cu：0.3 重量%以下但不包括 0、Zr：0.05～0.2 重量%、Co：4 重量%以下但不包括 0、以及剩余部分实质上为 Fe。

9．根据权利要求 8 所记载的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，在所述烧结体中 Zr 的含量为 0.1～0.15 重量%。

R-T-B 系稀土类永久磁铁

技术领域

本发明涉及以 R（R 是稀土类元素之中的 1 种或 2 种以上，但是稀土类元素是含有 Y 的概念）、T（T 是以 Fe 或以 Fe 和 Co 为必需的至少 1 种以上的过渡金属元素）以及 B（硼）为主成分的 R-T-B 系稀土类永久磁铁。

背景技术

在稀土类永久磁铁中，由于 R-T-B 系稀土类永久磁铁磁特性优异、主成分 Nd 资源丰富且比较便宜，因此需求逐年增加。

为了提高R-T-B系稀土类永久磁铁的磁特性的研究开发正在大力地进行。例如，在特开平 1-219143 号公报中报道：在 R-T-B 系稀土类永久磁铁中通过添加 0.02～0.5 原子%的 Cu 可以提高磁特性，热处理条件也可以改善。但是，特开平 1-219143 号公报中所记载的方法，对于得到高性能磁铁所要求那样的高磁特性、具体地对于得到比较高的矫顽力（HcJ）以及剩余磁通密度(Br)是不充分的。

在此，由烧结得到的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的磁特性有时依存于烧结温度。另一方面，对于工业生产规模，在烧结炉内的整个区域使加热温度均匀是困难的。因此，对于 R-T-B 系稀土类永久磁铁，即使烧结温度波动仍要求得到所希望的磁特性。这里，称能够得到所希望的磁特性的烧结温度范围为烧结温度幅。

为了将 R-T-B 系稀土类永久磁铁制成更高性能的永久磁铁，有必要使合金中的氧含量降低。但是，在使合金中的氧含量降低时，于烧结工序中容易引起异常晶粒长大，矩形比（也称为方形比）降低。这是因为合金中的氧所形成的氧化物抑制晶粒的长大。

在此，作为提高磁特性的手段，研讨了在含有 Cu 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁中添加新元素的方法。在特开 2000-234151 号公报中报道，为了得到高的矫顽力以及剩余磁通密度，添加 Zr 和/或 Cr。

同样，在特开 2002-75717 号公报中报道，通过使含有 Co、Al、Cu 并含有 Zr、Nb 或 Hf 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁中微细的 ZrB 化合物、NbB 化合物或 HfB 化合物（以下称 M-B 化合物）均匀分散地析出来，抑制烧结过程的晶粒长大，改善磁特性和烧结温度幅。

根据特开 2002-75717 号公报，通过分散析出 M-B 化合物可以扩大烧结温度幅。但是，在特开 2002-75717 号公报所公开的实施例 3-1 中，烧结温度幅为较窄的 20℃左右。因此，对于批量生产的烧结炉等，为了提高磁特性，希望进一步扩大烧结温度幅。又，为了得到充分宽的烧结温度幅，增加 Zr 的添加量是有效的。但是，伴随 Zr 添加量的增多，剩余磁通密度降低，不能得到作为本来目的的高特性。

发明内容

因此，本发明的目的在于，提供能够将磁特性的降低控制到最小限度且抑制晶粒的长大并能够进一步改善烧结温度幅的 R-T-B 系稀土类永久磁铁。

本发明者发现，在含有 Zr 的预定组成的 R-T-B 系稀土类永久磁铁中的三相点晶界相内或 2 晶粒的晶界相内存在特定的生成物的场合，得到烧结过程中 $R_2T_{14}B$ 相（作为晶粒存在）的长大被抑制、烧结温度幅能够在适当的范围内扩大。

本发明是基于以上的发现，提供一种 R-T-B 系稀土类永久磁铁，其特征在于，该 R-T-B 系稀土类永久磁铁由含有下列成分的烧结体构成：由 $R_2T_{14}B$ 相（R 是稀土类元素之中的 1 种或 2 种以上，但稀土类元素是含有 Y 的概念、T 是以 Fe 或以 Fe 和 Co 为主体的至少 1 种以上的过渡金属元素）组成的主相、和比主相含有更多 R 的且存在片状或针状的生成物的晶界相。

对于本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，生成物在晶界相内并沿着 $R_2T_{14}B$ 相存在是重要的。

本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的生成物，其最长的直径（长轴直径）和以与其垂直的线段截取的直径（短轴直径）之比（=长轴直径/短轴直径）的平均值在 5 以上较为理想。生成物的长轴直径在 30～600nm、短轴直径在 3～50nm 的范围为宜。

对于本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，烧结体中含有 Zr、生成物具有富集 Zr 的组成较为理想。该生成物在短轴直径方向其 Zr 和 R 具有周期性的组成波动。

使晶界相内存在片状（即板状）或针状的生成物所引起的烧结温度幅的扩大效果，于烧结体中的氧含量在 2000ppm 以下的场合较为显著。

对于本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，组成优选为：R：28～33 重量%、B：0.5～1.5 重量%、Al：0.03～0.3 重量%、Cu：0.3 以下（不包括 0）、Zr：0.05～0.2 重量%、Co：4 重量%以下（不包括 0）、以及剩余部分实质上为 Fe 构成。

又，对于本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，使其在 0.1～0.15 重量%的范围内含有 Zr 更为理想。

附图说明

图 1 是表示根据第 1 实施例（类别 A）的永久磁铁的三相点晶界相内存在的生成物的 EDS（能量分散型 X 射线分析装置）分布图。

图 2 是表示根据第 1 实施例（类别 A）的永久磁铁的 2 晶粒晶界相内存在的生成物的 EDS 分布图。

图 3 是根据第 1 实施例（类别 A）的永久磁铁的三相点晶界相附近的 TEM（透射式电子显微镜）照片。

图 4 是根据第 1 实施例（类别 A）的永久磁铁的三相点晶界相附近的 TEM 照片。

图 5 是根据第 1 实施例（类别 A）的永久磁铁的 2 晶粒界面附近的

TEM 照片。

图 6 是表示生成物的长轴直径与短轴直径的计测方法的图。

图 7 是根据第 1 实施例（类别 A）的永久磁铁的三相点晶界相附近的 TEM 高分辨率照片。

图 8 是根据第 1 实施例（类别 A）的永久磁铁的三相点晶界相附近的 STEM（Scanning Transmission Electron Microscope：扫描透射电子显微镜）照片。

图 9 是表示根据图 8 所示的生成物的 STEM-EDS 的线分析结果的图。

图 10 是表示第 1 实施例中类别 A～C 使用的低 R 合金以及高 R 合金的化学组成的图表。

图 11 是根据第 1 实施例（类别 B）的永久磁铁的 TEM 照片。

图 12 是表示第 1 实施例（类别 A）使用的添加 Zr 的低 R 合金的 EPMA（Electron Probe Micro Analyzer：电子探针显微分析装置）测绘（面分析）结果的照片。

图 13 是表示在第 1 实施例（类别 B）使用的添加 Zr 的高 R 合金的 EPMA 测绘（面分析）结果的照片。

图 14 是表示存在于永久磁铁中三相点晶界相内的稀土类氧化物的 TEM 照片。

图 15 是表示在第 1 实施例得到的类别 A～C 的永久磁铁的氧含量、氮含量、以及在类别 A、类别 B 的永久磁铁观察到的生成物的尺寸的图表。

图 16 是表示在第 1 实施例得到的永久磁铁的烧结温度与剩余磁通密度（Br）的关系曲线。

图 17 是表示在第 1 实施例得到的永久磁铁的烧结温度与矫顽力（HcJ）的关系曲线。

图 18 是表示在第 1 实施例得到的永久磁铁的烧结温度与矩形比（Hk/HcJ）的关系曲线。

图 19 是表示在第 1 实施例（类别 A）得到的永久磁铁中的生成物的测定结果的图。

图 20 是表示在第 1 实施例（类别 B）得到的永久磁铁中的生成物的测定结果的图。

图 21 是表示在第 2 实施例用于类别 D～G 的低 R 合金以及高 R 合金的化学组成、以及在第 1 实施例得到的永久磁铁的烧结体的组成的图表。

图 22 是表示在第 2 实施例得到的类别 D～G 的永久磁铁的氧含量、氮含量、以及在类别 D～G 的永久磁铁观察到的生成物的尺寸的图表。

图 23 是表示在第 3 实施例使用的低 R 合金以及高 R 合金的组合、以及得到的永久磁铁的组成的图表。

图 24 是表示在第 3 实施例得到的永久磁铁的磁特性的图表。

具体实施方式

以下，就本发明的实施的形态进行说明。

首先，就本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的组织进行说明。

＜组织＞

大家知道，根据本发明得到的 R-T-B 系稀土类永久磁铁由至少含有 $R_2T_{14}B$ 相（R 是稀土类元素之中的 1 种或 2 种以上，但稀土类元素是含有 Y 的概念、T 是以 Fe 或以 Fe 和 Co 为必需的过渡金属元素的 1 种或 2 种以上）组成的主相、以及比主相含有更多 R 的晶界相的烧结体构成。

本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，含有作为烧结体的晶界相的三相点晶界相以及 2 晶粒的晶界相。该三相点晶界相以及 2 晶粒的晶界相内存在具有以下特征的生成物。

后述的第 1 实施例的类别 A 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的三相点晶界相存在的生成物、以及 2 晶粒晶界相存在的生成物的 EDS（能量分散型 X 射线分析装置）的分布图示于图 1 和图 2。又，以下的图 3～图 9 也是观察后述的第 1 实施例的类别 A 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的图。

从图 1 和图 2 可知，该生成物含有富集 Zr 以及作为 R 的 Nd 和作为 T 的 Fe。又，在 R-T-B 系稀土类永久磁铁含有 Co 和 Cu 的场合，生成物中有时也含有 Co 和 Cu。

图 3 和图 4 是第 1 实施例（类别 A）的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的三相点晶界相附近的 TEM（透射式电子显微镜）照片、图 5 是表示类别 A 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的 2 晶粒界面附近的 TEM 照片。正如图 3～图 5 的 TEM 照片所示那样，该生成物具有片状或针状的形态。该形态的判断根据烧结体的剖面的观察。因此，由这一观察区别该生成物是片状或是针状是困难的，因此称为片状或针状。该片状或针状的生成物，长轴直径为 30～600nm、短轴直径为 3～50nm、轴比（长轴直径/短轴直径）为 5～70。又，生成物的长轴直径与短轴直径的计测手法示于图 6。

图 7 是类别 A 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的三相点晶界相附近的 TEM 高分辨率照片。该生成物如以下说明的那样，在短轴直径方向（图 7 的箭头方向）具有组成的周期性波动。

图 8 表示生成物的 STEM（Scanning Transmission Electron Microscope：扫描透射电子显微镜）照片。又，图 9 表示跨越图 8 所示生成物的 A-B 之间由 EDS 进行线分析时根据 Nd-L α 线和 Zr-L α 线的谱线强度变化表示的 Nd 以及 Zr 的浓度分布。如图 9 所示那样可知，该生成物在 Zr 的高浓度区 Nd（R）的浓度低；反之，在 Zr 的低浓度区 Nd（R）的浓度高，Zr 和 Nd（R）显示相关的周期性的组成波动。

对于 2 种不同的制造方法得到的 R-T-B 系稀土类永久磁铁进行生成物的观察。具体地，是后述的第 1 实施例的类别 A 以及类别 B。这里，作为 R-T-B 系稀土类永久磁铁的制造方法存在 2 种方法，即以与所要求的组成相一致的单一合金作为初始原料的方法（以下称单一法）、以及以具有不同组成的多种合金作为初始原料的方法（以下称混合法）。混合法典型地是以 $R_2T_{14}B$ 相为主体的合金（低 R 合金）、以及比低 R 合金含有更多 R 的合金（高 R 合金）作为初始原料。这里有 2 种制造方法

都遵循混合法。这 2 种制造方法是在低 R 合金中添加 Zr（类别 A）、以及在高 R 合金中添加 Zr 的方法（类别 B）。类别 A 以及类别 B 使用的低 R 合金以及高 R 合金的化学组成如图 10 所示那样。

上述的生成物的分析结果，对于由类别 A 以及类别 B 得到的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的试样是共同的。这里，比较类别 A 的生成物和类别 B 的生成物的结果表示如下。首先，对于构成生成物的组成，二者没有太大的差异。又，关于生成物的尺寸，短轴直径基本上相同，但是类别 A 的生成物的长轴直径较长的多一些，因此轴比较大（参考后述的图 15）。又，观察生成物的存在状态时，在类别 A 如图 3 和图 4 所示沿着 $R_2T_{14}B$ 相表面那样存在，或如图 5 所示进入 2 晶粒界面那样地存在；与此相比，在类别 B 如图 11 所示那样，多见以侵入 $R_2T_{14}B$ 相表面那样地存在。

就类别 A 以及类别 B 之间产生以上那样的差异的理由，参照生成物的形成过程，加以分析。

图 12 表示类别 A 使用的添加 Zr 的低 R 合金的 EPMA（Electron Probe Micro Analyzer：电子探针显微分析装置）元素测绘（面分析）结果。又，图 13 表示类别 B 使用的添加 Zr 的高 R 合金的 EPMA 元素测绘（面分析）结果。如图 12 所示那样，类别 A 使用的添加 Zr 的低 R 合金至少由 Nd 含量不同的 2 相构成。但是，该低 R 合金中 Zr 均匀分布，没被浓缩到特定的相中。

但是，如图 13 所示那样，类别 B 使用的添加 Zr 的高 R 合金，在 Nd 浓度高的部位，Zr 与 B 共同以高的浓度存在。

这样，类别 A 的 Zr 在原料合金中相当均匀地分布，于烧结过程在晶界相（液相）中浓缩，从液相开始生成核，直到晶粒长大。这样，由于从成核开始晶粒长大，因此容易成为向晶粒容易长大方向伸长的生成物。由此认为，类别 A 的 Zr 具有非常大的轴比。另一方面，在类别 B 的场合，在原料合金阶段形成富集 Zr 的相，因此于烧结过程液相内的 Zr 浓度不容易升高。而且推测，以已经存在的富集 Zr 的相为核而长大，

因此不能自由长大，故类别 B 的 Zr 使得轴比不容易变大。

因此，为了该生成物更有效地发挥作用，以下 3 点是重要的：

（1）在原料阶段，Zr 在 $R_2T_{14}B$ 相、富集 R 相等固溶或在相内微细地析出；

（2）通过烧结过程的液相生成，形成生成物；

（3）生成物的长大（高轴比化）不受妨碍，自由长大。

正如后述的第 1 实施例所示那样，由于本生成物的存在，在抑制剩余磁通密度的降低的同时，能够扩大烧结温度幅。

本生成物能够扩大烧结温度幅的原因在现阶段尚不清楚，但是可作以下的分析。

氧含量在 3000ppm 以上的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，由于稀土类氧化物相的存在，可以抑制晶粒的长大。该稀土类氧化物相的形态如图 14 所示那样，接近球形。在不添加 Zr 而降低氧含量的场合，氧含量在 1500～2000ppm 附近能够得到较高的磁特性。但是，在这种场合，其烧结温度范围极窄。进一步将氧含量降低到 1500ppm 以下的场合，烧结时的晶粒长大显著，很难得到较高的磁特性。降低烧结温度、长时间进行烧结可能得到高的磁特性，但是工业上并不实用。

对此，考虑 Zr 添加系的行为。在通常的 R-T-B 系稀土类永久磁铁即使添加 Zr，也看不到抑制晶粒长大那样的效果，伴随添加量的增加剩余磁通密度降低。但是，对于添加 Zr 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，在减低氧含量的场合，在较宽的烧结温度范围能够得到高的磁特性，与氧含量相比，通过添加微量的 Zr 就可充分发挥抑制其晶粒长大的效果。

综上所述可以说，Zr 的添加效果在减少氧含量、所形成的稀土类氧化物相的量显著减少的场合才能显示出来。即可以认为，稀土类氧化物相承担的作用可以由 Zr 形成生成物来代替。

又，如后述的第 1 实施例所示那样，本生成物具有各向异性的形态，最长的直径（长轴直径）和以与其垂直的线段截取的直径（短轴直径）之比即轴比（=长轴直径/短轴直径）极大，具有与稀土类氧化物那样的

各向同性的形态（例如球形，此时的轴比大致为 1）有很大差异的形态。因此，本生成物与 $R_2T_{14}B$ 相接触的几率很高的同时，生成物的表面积比球形的稀土类氧化物的大。故可以认为，本生成物更能抑制晶粒长大所必需的晶界移动，因此通过少量地添加 Zr 来扩大烧结温度范围。

从以上的观点可以判断，由于生成物的轴比大，所以类别 A 即使少量添加 Zr 仍能够有效地获得其效果。

如以上说明的那样，通过使含有 Zr 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁中的三相点晶界相内或 2 晶粒的晶界相内存在富集 Zr 的轴比较大的生成物，能够抑制烧结过程中 $R_2T_{14}B$ 相的长大，改善烧结温度幅。因此，根据本发明，能够容易地进行大型磁铁的热处理并能够容易地进行大型热处理炉等的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的稳定的制造。

又，由于生成物的轴比大，少量添加 Zr 即可发挥充分的效果，因此不会引起剩余磁通密度的降低，能够制造高磁特性的 R-T-B 系稀土类永久磁铁。这一效果，在降低合金中以及制造工序中的氧浓度的场合可以充分地发挥。

＜化学组成＞

其次，就本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的理想的化学组成进行说明。这里所说的化学组成是指烧结后的化学组成而言。

本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁含有 25～35 重量%的 R。

这里，R 是从 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu 以及 Y 之中选择的 1 种或 2 种以上。当 R 含量不足 25 重量%时，成为稀土类永久磁铁的主相的 $R_2T_{14}B_1$ 相的生成不充分。因此，具有软磁性的 α-Fe 等析出，矫顽力显著下降；另一方面，当 R 含量超过 35 重量%时，主相 $R_2T_{14}B_1$ 的体积比率下降，剩余磁通密度降低。又，当 R 含量超过 35 重量%时，R 与氧反应，含有的氧量增加，随之对发生矫顽力有效的 R 富集相减少，导致矫顽力的降低。因此，R 量确定在 25～35 重量%。优选的 R 量为 28～33 重量%，更优选的 R 量为 29～32 重量%。

Nd 的资源丰富，比较便宜，因此作为稀土类元素的主成分选择 Nd 较为理想。又，含有 Dy 使各向异性磁场增加，因此对使矫顽力提高是有效的。因此， R 选择 Nd 以及 Dy，Nd 以及 Dy 的合计优选为 25～33 重量%。而且，在该范围 Dy 的量优选为 0.1～8 重量%。根据重视剩余磁通密度以及矫顽力的各自程度，将 Dy 的量确定在上述范围内为宜。即，在欲得到高的剩余磁通密度的场合，Dy 量优选为 0.1～3.5 重量%、在欲得到高矫顽力的场合，Dy 量优选为 3.5～8 重量%。

又，本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁含硼（B）0.5～4.5 重量%。在 B 不足 0.5 重量%的场合，不能得到高的矫顽力；但是在 B 超过 4.5 重量%的场合，存在剩余磁通密度降低的倾向。因此，上限定为 4.5 重量%。优选的 B 含量为 0.5～1.5 重量%，更优选的 B 含量为 0.8～1.2 重量%。

本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，能够在 0.02～0.6 重量%的范围内含有 Al 以及 Cu 的 1 种或 2 种。通过在该范围内使其含有 Al 以及 Cu 的 1 种或 2 种，所得到的永久磁铁的高矫顽力化、高耐蚀性化以及温度特性的改善成为可能。在添加 Al 的场合，优选的 Al 量为 0.03～0.3 重量%，更优选的 Al 量为 0.05～0.25 重量%。又，在添加 Cu 的场合，Cu 量在 0.3 重量%以下（不包括 0），优选的 Cu 量在 0.15 重量%以下（不包括 0），更优选的 Cu 量为 0.03～0.08 重量%。

本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，为了象上述那样使其生成富集 Zr 的生成物，在 0.03～0.25 重量%的范围内含有 Zr 较为理想。为了力求 R-T-B 系稀土类永久磁铁的磁特性提高，在降低氧含量时 Zr 发挥抑制烧结过程的晶粒异常长大的效果，使烧结体的组织均匀且细小。因此，Zr 在氧含量低的场合其效果显著。Zr 的优选含量为 0.05～0.2 重量%，更优选的含量为 0.1～0.15 重量%。

本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的氧含量在 2000ppm 以下。在氧含量多时，作为非磁性成分的稀土类氧化物相增多，使磁特性降低。在此，本发明将烧结体中含有的氧量确定在 2000ppm 以下，优选在

1500ppm 以下，更优选在 1000ppm 以下。但是，单纯地使氧含量降低会减少具有抑制晶粒长大效果的氧化物相，但是，单纯地使氧含量降低会减少具有抑制晶粒长大效果的氧化物相，在烧结时于获得充分密度升高的过程中容易引起晶粒长大。在此，本发明使 R-T-B 系稀土类永久磁铁中以预定量含有烧结过程中能发挥抑制晶粒异常长大效果的元素 Zr。

本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁含 Co 为 4 重量%以下（不包括 0），优选为 0.1～2.0 重量%，更优选为 0.3～1.0 重量%。Co 形成与 Fe 同样的相，对居里温度的提高和晶界相的耐蚀性的提高有效果。

＜制造方法＞

其次，就根据本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的适宜的制造方法进行说明。

在本实施形态中，就使用以 $R_2T_{14}B$ 相为主体的合金（低 R 合金）以及比低 R 合金含有更多 R 的合金（高 R 合金）制造本发明的 R-T-B 系稀土类永久磁铁的方法，加以表述。

首先，通过将原料金属在真空中或惰性气体中最好是在 Ar 保护气氛中进行带坯连铸（strip casting），得到低 R 合金以及高 R 合金。

在低 R 合金中除了 R、Fe、Co 以及 B 外，能够使其含有 Cu 以及 Al。又，在高 R 合金中除了 R、Fe、Co 以及 B 外，也能够使其含有 Cu 以及 Al。在此，使低 R 合金以及高 R 合金中的任何合金含有 Zr 都可以。但是，如前述那样，使低 R 合金中含有 Zr 时，生成物的轴比较大，颇为理想。

制作低 R 合金以及高 R 合金后，将它们的各原料合金分别地或一起粉碎。粉碎工序有粗粉碎工序与细粉碎工序。首先，将各原料合金粗粉碎到颗粒直径数百 μm 左右。粗粉碎用捣碎机、颚式破碎机、布朗粉碎机（ブラウンミル）等在惰性保护气体中进行为宜。为了使粗粉碎性提高，使其吸氢后进行粗粉碎较为有效。又，进行吸氢后使氢放出再进行粗粉碎也可以。

粗粉碎工序后，移至细粉碎工序。细粉碎主要使用喷磨机，颗粒直

径数百μm左右的粗粉末被粉碎到平均颗粒直径3～5μm。喷磨机是将高压的惰性气体（例如氮气）从狭窄的喷嘴放出使其发生高速的气体流，并由该高速的气体流加速粗粉碎粉末，使其发生粗粉碎粉末之间相互冲撞、以及与靶或容器壁的冲撞而进行粉碎的方法。

在细粉碎工序，当低R合金以及高R合金分别进行粉碎的场合，将经过细粉碎的低R合金粉末以及高R合金粉末在氮气氛中进行混合。低R合金粉末以及高R合金粉末的混合比率，其重量比在80：20～97：3左右即可。同理，低R合金粉末以及高R合金粉末一起粉碎的场合的混合比率，也是其重量比在80：20～97：3左右即可。在细粉碎时，通过添加0.01～0.3重量%左右的硬脂酸锌等添加剂，能够得到在成型时取向性较高的细粉。

接着，将低R合金粉末以及高R合金粉末构成的混合粉末充填到由电磁铁抱围着的模具内，施加磁场使结晶轴成取向状态在磁场中成形。该磁场中成形，在12.0～17.0kOe的磁场中以0.7～1.5t/cm^{2}左右的压力进行即可。

在磁场中成形后，其成形体在真空中或惰性保护气体中烧结。烧结温度根据组成、粉碎方法、粒度与粒度分布的不同等诸条件进行调整是必要的，在1000～1100℃烧结1～5小时即可。

烧结后，可以对得到的烧结体施以时效处理。时效处理在控制矫顽力上是重要的。在分2段进行时效处理的场合，于600℃附近和800℃附近进行预定时间的保温是有效的。在烧结后进行800℃附近的热处理时矫顽力增大，因此混合法尤其有效。又，因为在600℃附近的热处理时矫顽力有很大增加，因此以1段进行时效处理的场合，施以600℃附近的时效处理即可。

（实施例）

其次，列举具体的实施例更详细地说明本发明。

＜第1实施例＞

1）原料合金

由带坯连铸法制作图 10 所示的组成的原料合金（低 R 合金以及高 R 合金）。又，类别 A 在低 R 合金中含有 Zr；类别 B 在不含 B 的高 R 合金中含有 Zr。不含 Zr 的类别 C 是对于本发明的比较例。

2）氢粉碎工序

对原料合金在室温下使其吸氢后于 Ar 保护气氛中进行 600℃×1 小时的脱氢，实施氢粉碎处理。

为了得到高磁特性，在本实施例中将烧结体的氧含量控制在 2000ppm 以下，因此从氢粉碎处理（粉碎处理后的回收）到烧结（投入烧结炉）的各工序的保护气氛控制在不足 100ppm 的氧浓度。

3）混合-粉碎工序

通常进行粗粉碎和细粉碎的 2 段粉碎，但在本实施例中省略粗粉碎工序。

在进行细粉碎之前，作为有利于粉碎性的提高以及成形时取向性的提高的添加剂，添加 0.05%的硬脂酸锌，以图 10 所示的类别 A、类别 B、以及类别 C 的组合将低 R 合金以及高 R 合金在螺旋式混合搅拌机（诺塔混合器）混合 30 分钟。又，类别 A～C 的任何一种中低 R 合金以及高 R 合金的混合比率均为 90：10。

然后，用喷磨机进行细粉碎直到平均颗粒直径为 5.0μm。

4）成形工序

将得到的细粉末在 14.0kOe 的取向磁场中以 1.2t/cm^2 的压力进行成形，得到成形体。

5）烧结、时效工序

将该成形体在真空中于 1010～1090℃烧结 4 小时后骤冷。接着，对得到的烧结体施以 800℃×1 小时与 550℃×2.5 小时（均在 Ar 保护气氛中）的 2 段时效处理。

将得到的永久磁铁的化学组成记载于图 10 的烧结体组成的栏中。又，各永久磁铁的氧含量、氮含量示于图 15，其氧含量在 1000ppm 以

下、氮含量在 500ppm 以下，均为较低的数值。

对于得到的永久磁铁，由 B-H 描绘器测定磁特性，其结果示于图 15～图 18。又，在图 15～图 18 中，Br 表示剩余磁通密度、HcJ 表示矫顽力。又，矩形比（Hk/HcJ）是磁性能的指标，表示磁滞回线的第 2 象限中的矩形张开程度。又，Hk 是在磁滞回线的第 2 象限中的磁通密度成为剩余磁通密度的 90%时的外部磁场强度。

参考图 15 以及图 16，比较剩余磁通密度(Br)，不添加 Zr 的类别 C 在各个烧结温度均显示出高的数值。另一方面，类别 A 也显示与类别 C 大致相同程度的值。根据类别 A，能够将由于添加 Zr 引起的剩余磁通密度(Br)的降低抑制在最小限度，在 1030～1070℃的烧结温度范围能够得到 13.9kG 以上的值。

其次，参考图 15 以及图 17，就矫顽力（HcJ）进行比较，类别 A 在各个烧结温度都得到比类别 B 以及类别 C 更高的值。具体地，类别 A 在 1030～1070℃的烧结温度范围能够得到 13.0 kOe 以上的值。

接着，参考图 15 以及图 18，就矩形比（Hk/HcJ）进行比较，类别 A 在各个烧结温度都得到比类别 B 以及类别 C 更高的值。具体地，类别 A 在 1030～1070℃的烧结温度范围能够得到 95%以上的值。与此相比，类别 C 在 1090℃的烧结温度下矩形比（Hk/HcJ）降低到 40%以下，不能说对工业生产是实用的材料。

从以上可以说，根据类别 A 的 R-T-B 系稀土类永久磁铁具有 40℃以上的烧结温度幅。

又，对于在 1050℃的烧结的 R-T-B 系稀土类永久磁铁，测定了上述生成物的尺寸，此时类别 A 的测定结果示于图 19，类别 B 的测定结果示于图 20。又，关于类别 A 的生成物以及类别 B 的生成物，其长轴直径、短轴直径、以及轴比的各平均值示于图 15。又，观察用试样由离子铣削法制作，并由日本电子株式会社制作的 JEM-3010 进行观察。可以看出，类别 A 以及类别 B 的轴比（长轴直径/短轴直径）均超过 10、生成物具有轴比大的片状（即板状）或针状的形态。在低 R 合金中添加

Zr 的类别 A，长轴直径（平均值）超过 300nm，并且具有超过 20 的高的轴比。又，从不含有 Zr 的类别 C 中没有观察到生成物。

探讨了生成物与磁特性的关系。含有生成物的类别 A 以及类别 B 比不含有生成物的类别 C 在各烧结温度的矫顽力（HcJ）以及矩形比（Hk/HcJ）都高。类别 C 的矫顽力（HcJ）以及矩形比（Hk/HcJ）之所以低，是由于在烧结组织中含有异常长大的粗大晶粒（构成 $R_2T_{14}B$ 相）的缘故。在类别 A 以及类别 B 的烧结组织中却没有观察到粗大的晶粒。

比较一下含有生成物的类别 A 以及类别 B，生成物的长轴直径长且轴比大的类别 A 显示高的矫顽力（HcJ）以及矩形比（Hk/HcJ）。又，类别 A 比类别 B 的烧结温度幅也宽。结果，生成物的长轴直径优选在 200nm 以上，更优选在 300nm 以上。又，同样地，轴比优选在 15 以上，更优选在 20 以上。

＜第 2 实施例＞

1）原料合金

由带坯连铸法制作图 21 所示的 4 种低 R 合金以及 2 种高 R 合金。

2）氢粉碎工序

对原料合金在室温下使其吸氢后于 Ar 保护气氛中进行 600℃×1 小时的脱氢的氢粉碎处理。

为了得到高磁特性，在本实验中将烧结体的氧含量抑制在 2000ppm 以下，因此从氢粉碎处理（粉碎处理后的回收）到烧结（投入烧结炉）的各工序的保护气氛都控制在不足 100ppm 的氧浓度。

3）混合-粉碎工序

在进行细粉碎之前，添加 0.08%的油酸丁酯，以图 21 所示的类别 D～G 的组合将低 R 合金以及高 R 合金在螺旋式混合搅拌机进行 30 分钟的混合。又，类别 D～G 的任何类别中，低 R 合金以及高 R 合金的混合比率均为 90：10。

然后，用喷磨机进行细粉碎到平均颗粒直径 4.1μm。

4）成形工序

将得到的细粉末在 17.0kOe 的取向磁场中以 1.2t/cm^2 的压力进行成形，得到成形体。

5）烧结、时效工序

将该成形体在真空中于 1010～1090℃烧结 4 小时后骤冷。接着，对得到的烧结体施以 800℃×1 小时与 550℃×2.5 小时（均在 Ar 保护气氛中）的 2 段时效处理。

对得到的永久磁铁进行与第 1 实施例同样的测定。其结果示于图 22。类别 D～G（烧结温度=1050℃）的氧含量均在 1000ppm 以下、氮含量均在 500ppm 以下。又，无论哪一种试样都观察到富集 Zr 的生成物，平均长轴直径在 250～450nm 的范围、平均短轴直径在 10～20nm 范围，其平均轴比显示超过 15 的值。

对 Zr 量为 0.11 重量%的类别 D 以及 Zr 量为 0.15 重量%的类别 E 进行比较，其剩余磁通密度（Br）相同。另一方面，Zr 含量较多的类别 E 即使在 1090℃的烧结温度，矩形比（Hk/HcJ）仍得到 95%以上的值。与此相比，类别 D 在 1090℃的烧结温度，矩形比（Hk/HcJ）降低到 50%以下的值，能够确认 Zr 对晶粒异常长大的抑制效果。

与类别 E 相比，Dy 含量较多的类别 F 以及类别 G，表示磁特性平衡的一个指标“Br(kG)+0.1×HcJ(kOe)；（无因次）”的值，显示与类别 E 同等的 15.6 以上的较高的数值、并且与类别 E 相比其矫顽力（HcJ）提高。即，类别 F 在烧结温度 1030～1090℃的范围内能够得到 Br(kG)+0.1×HcJ(kOe)=15.8、以及 15.0kOe 以上的矫顽力（HcJ）。类别 G 在烧结温度 1030～1090℃的范围内能够得到 Br(kG)+0.1×HcJ(kOe)=15.6、以及 16.50kOe 以上的矫顽力（HcJ）。并且，类别 F 在 1030～1090℃的范围、以及类别 G 在 1030～1070℃的范围可能得到 95%以上的矩形比（Hk/HcJ）。而且知道，类别 F 以及类别 G 都具有 40℃以上的烧结温度幅，以较高的烧结温度幅能够稳定地得到较高的磁特性。

＜第 3 实施例＞

以带坯连铸法制作 2 种低 R 合金、2 种高 R 合金，按照图 23 所示的组合得到 2 种 R-T-B 系稀土类永久磁铁。对于类别 H，低 R 合金与高 R 合金的混合比率为 90：10。另一方面，对于类别 I，低 R 合金与高 R 合金的混合比率为 80：20。将图 23 所示的低 R 合金和高 R 合金与实施例 1 一样地进行氢粉碎。氢粉碎处理后添加 0.05 重量%的油酸丁酯，将低 R 合金和高 R 合金按照图 23 所示的组合在螺旋式混合搅拌机内混合 30 分钟。然后由喷磨机细粉碎至平均颗粒直径 4.0μm。将得到的粉末以第 1 实施例同样的条件在磁场中成形后对类别 H 在 1070℃、对类别 I 在 1020℃分别进行 4 小时的烧结。接着分别对类别 H 和类别 I 进行 800℃×1 小时和 550℃×2.5 小时的 2 段时效处理。将得到的烧结体的组成、氧含量以及氮含量示于图 23，将磁特性示于图 24。而且，为便于比较，将第 2 实施例制作的类别 D～G 的磁特性也一并示于图 24。

正如类别 D～I 所示那样，即便使构成元素变化时，仍然能够得到 13.8kG 以上的剩余磁通密度（Br）、13.0kOe 以上的矫顽力（HcJ）、以及 95%以上的矩形比（Hk/HcJ）。

如以上详述那样，根据本发明能够得到将磁特性的降低控制在最小限度且抑制晶粒的长大、并能够进一步改善烧结温度幅的 R-T-B 系稀土类永久磁铁。

图1

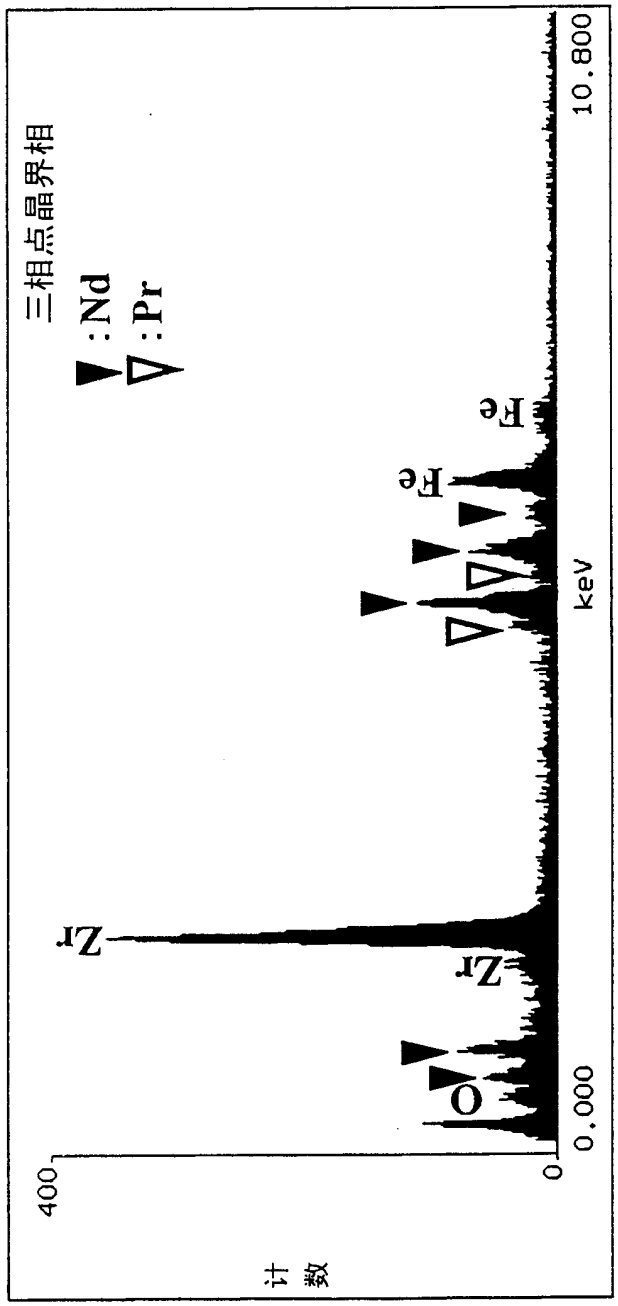


图2

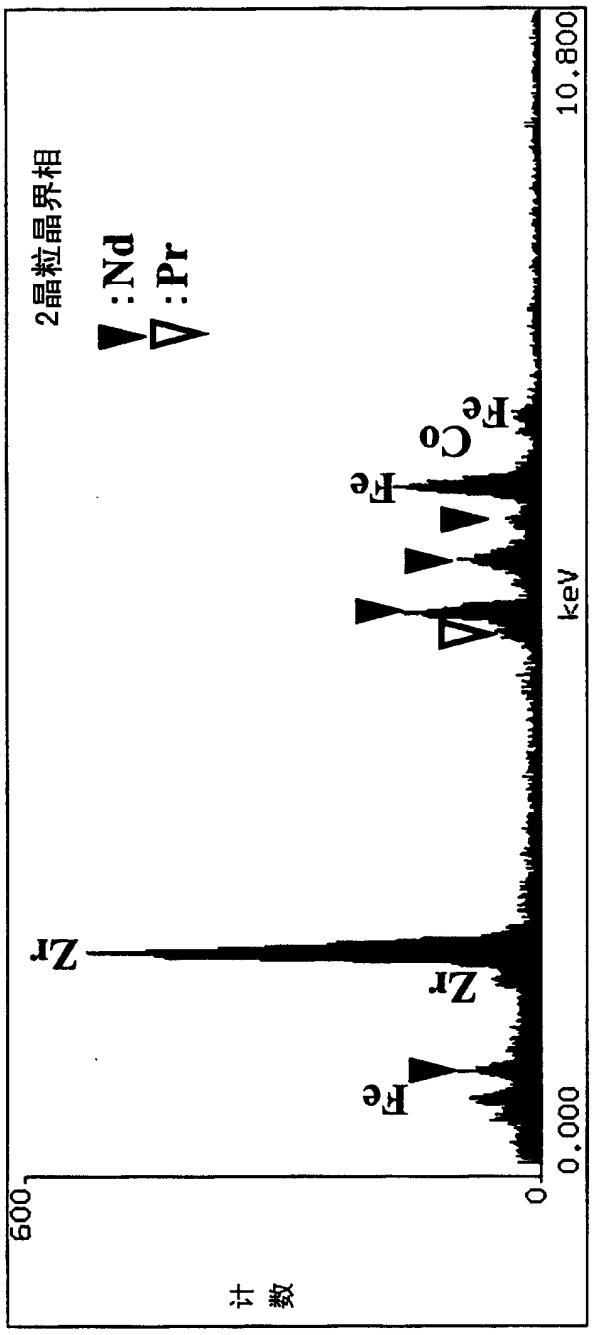


图 3

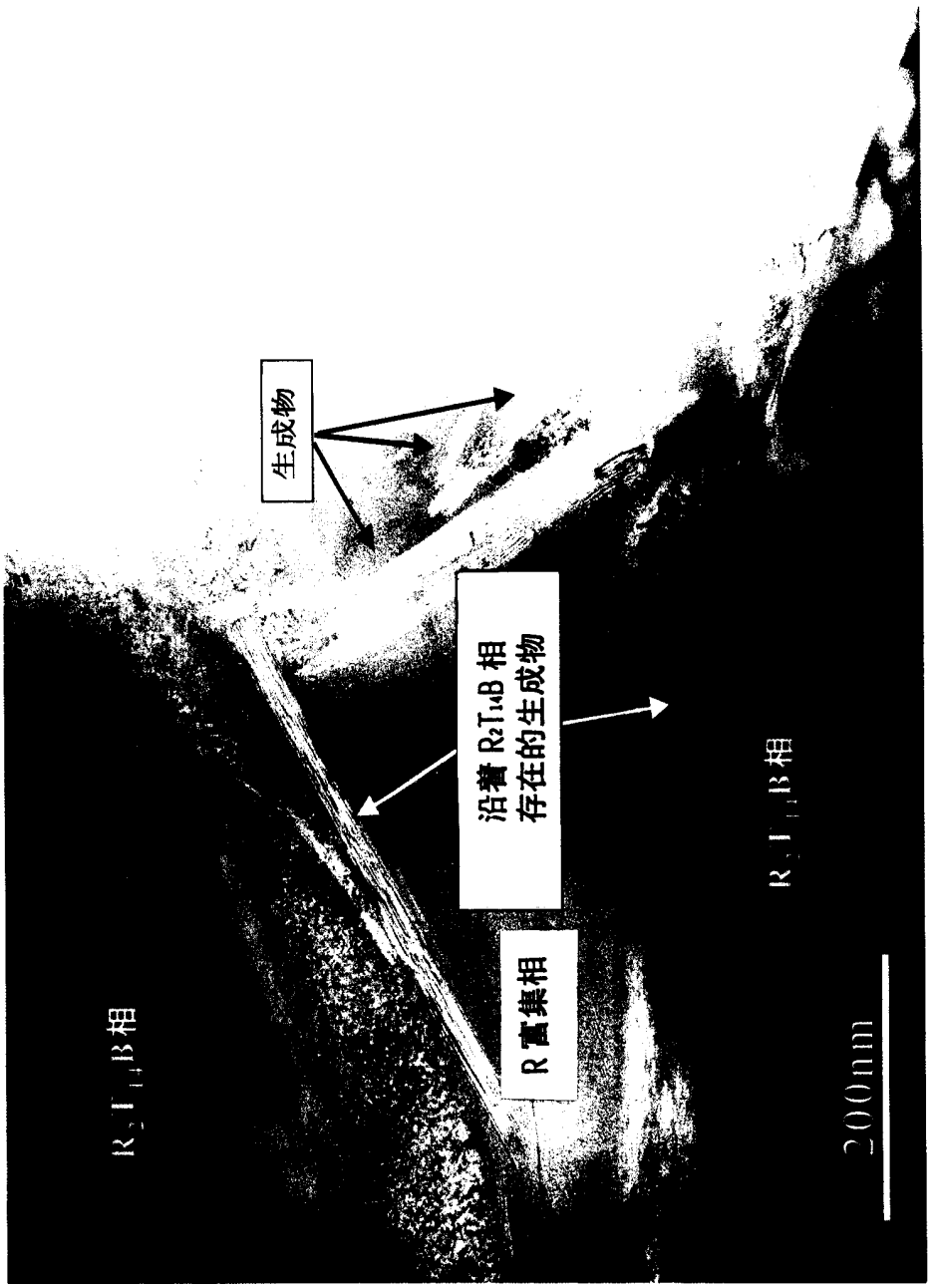


图 4

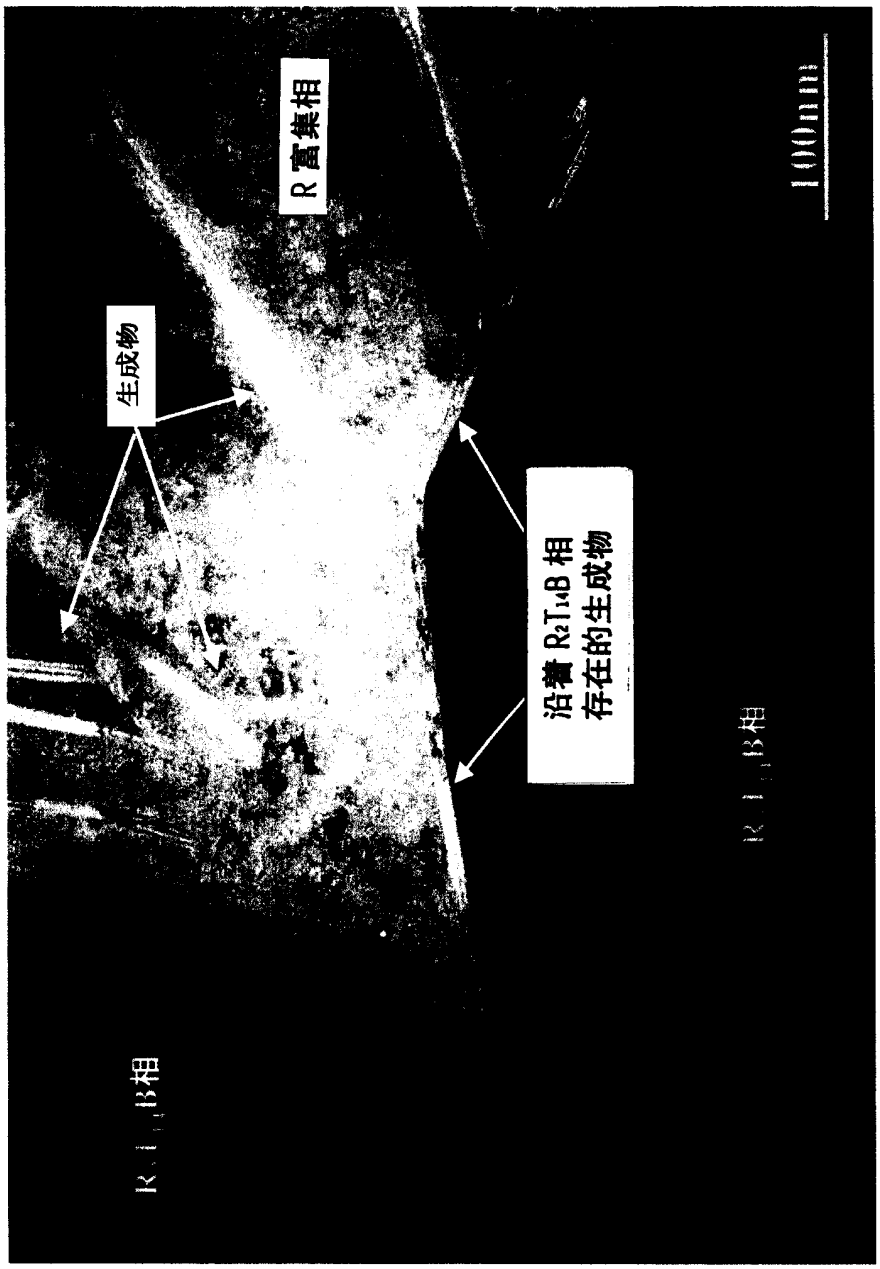


图 5

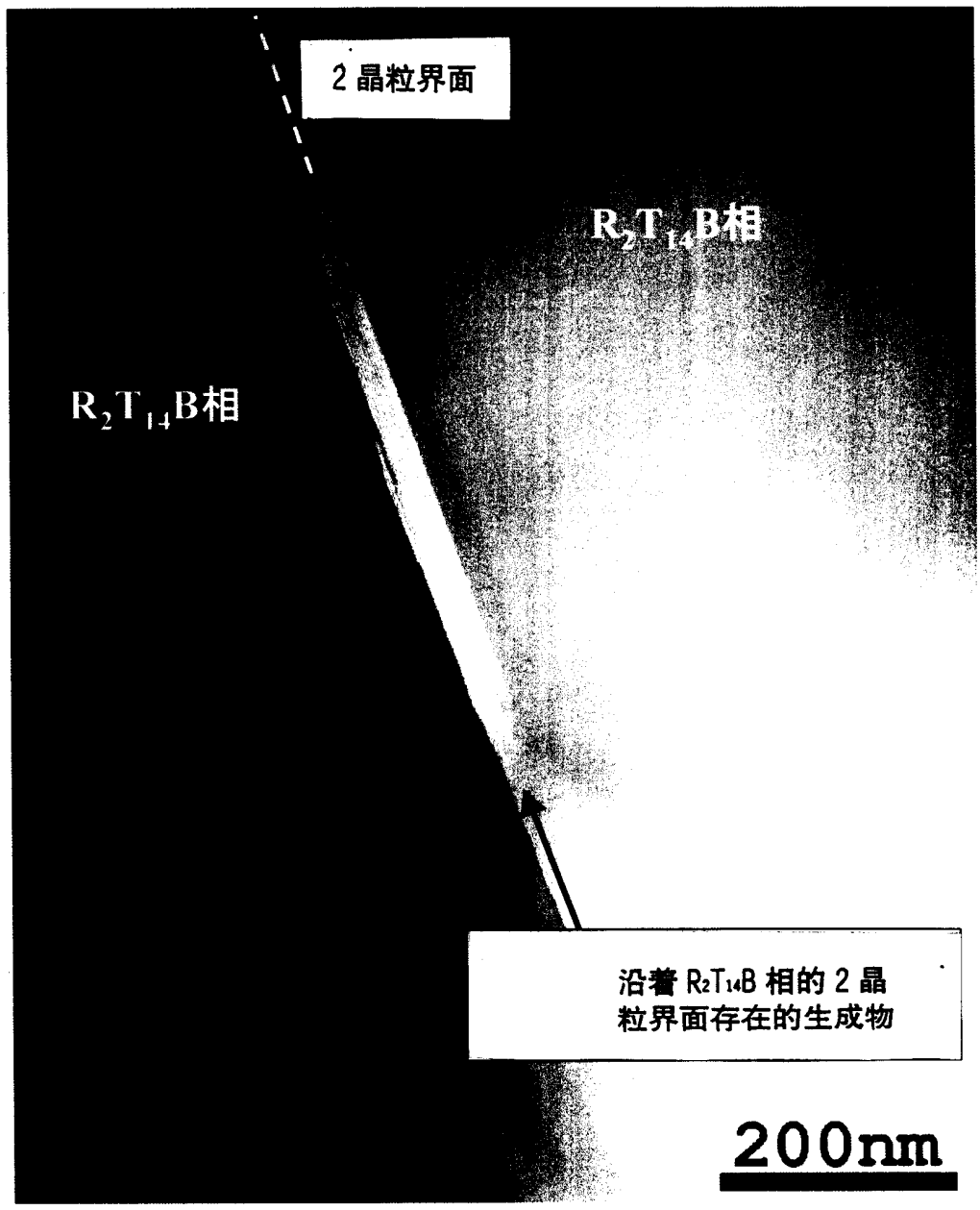


图 6

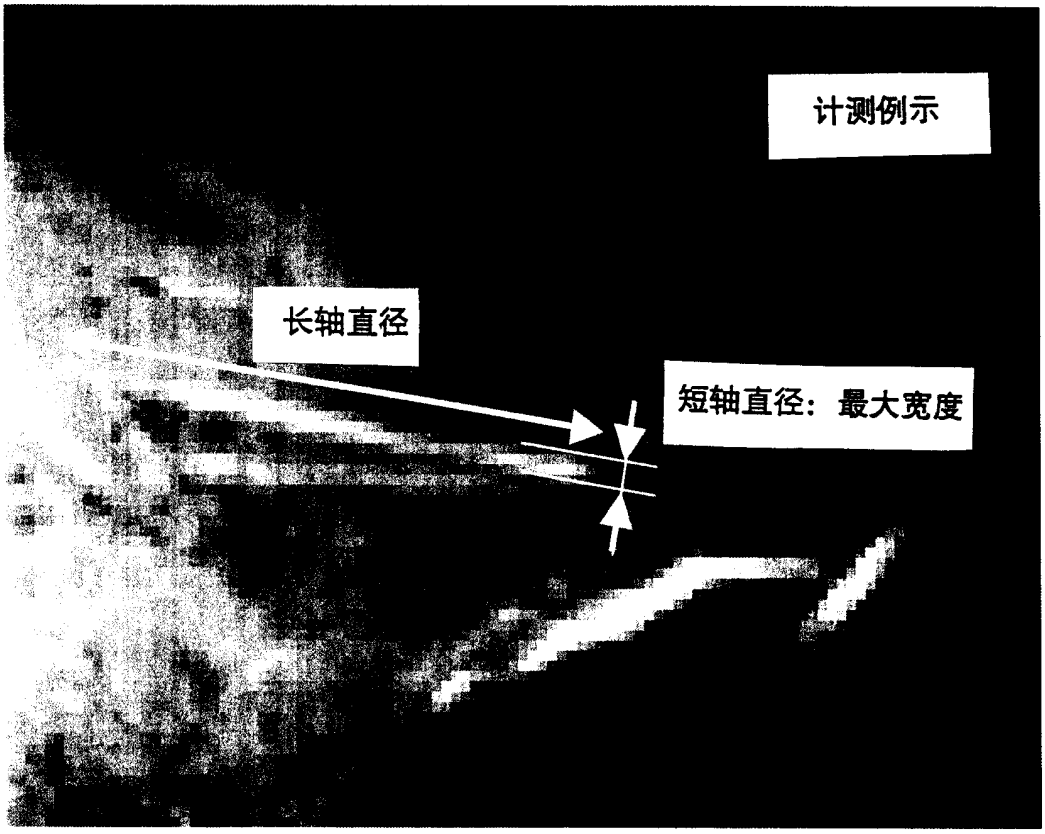


图 7

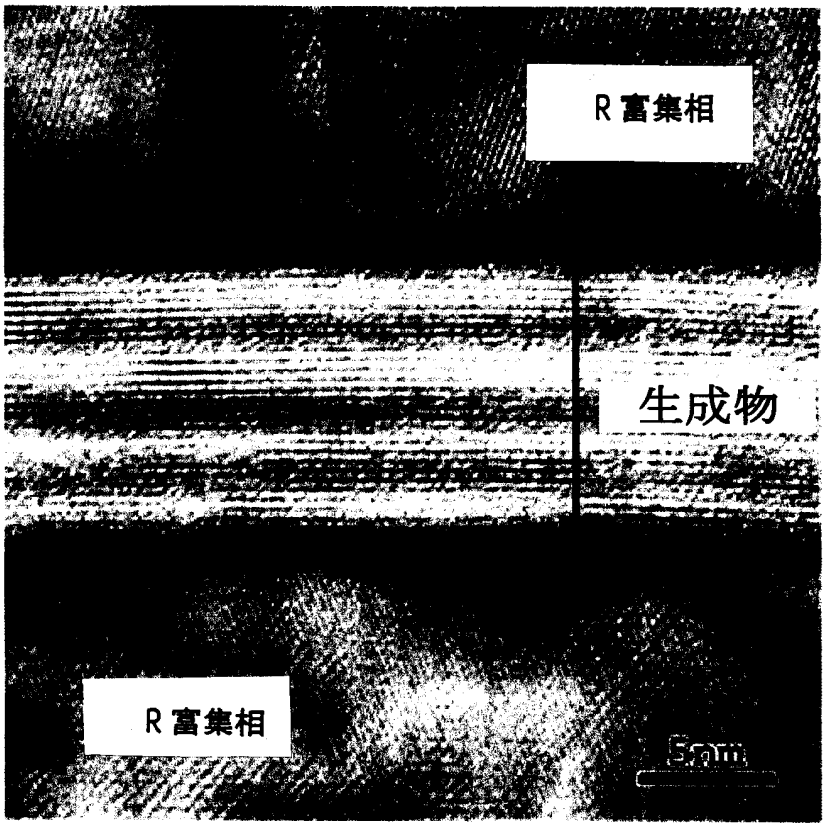


图 8

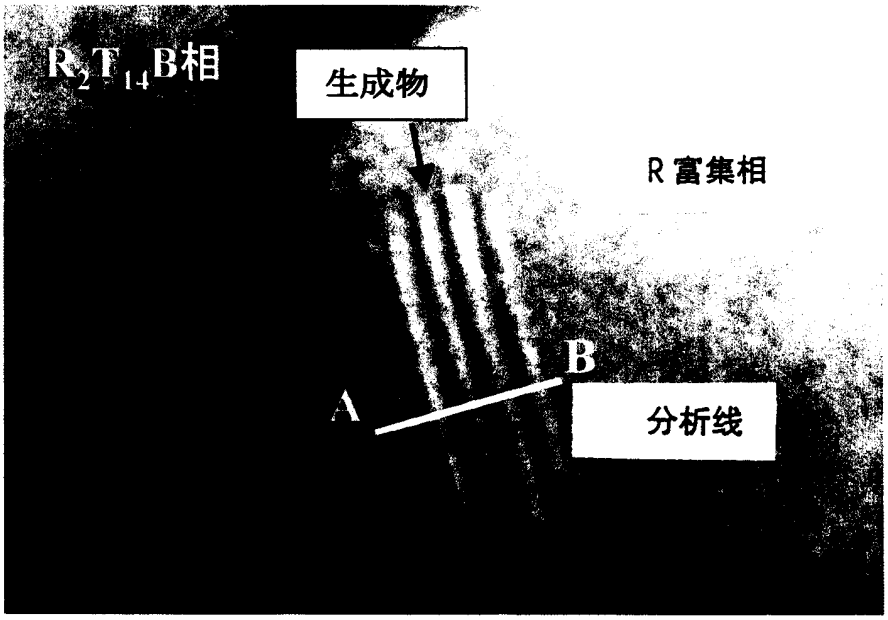


图9

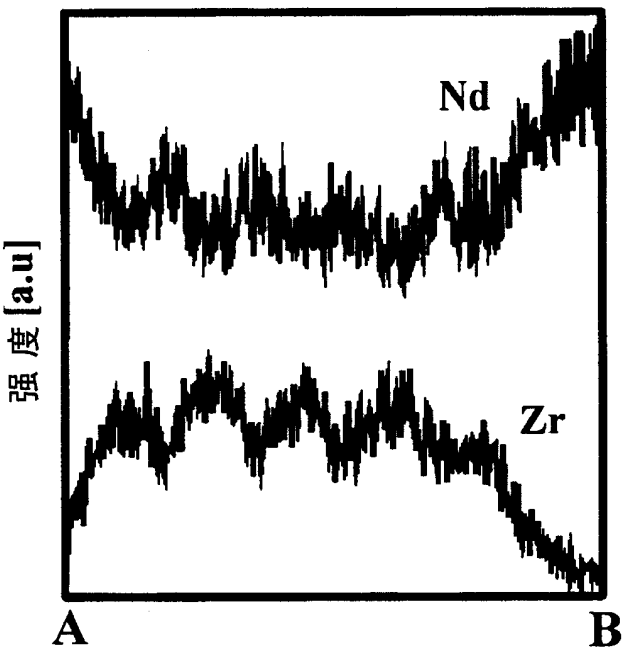


图10

类别		Nd（重量%）	Pr（重量%）	Dy（重量%）	Co（重量%）	Cu（重量%）	Al（重量%）	B（重量%）	Zr（重量%）	Fe
A	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	0.11	余量
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	余量
	烧结体组成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0.10	余量
B	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	—	余量
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	0.5	2.0	余量
	烧结体组成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.1	0.10	余量
C	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	—	余量
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	余量
	烧结体组成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	—	余量

图 11

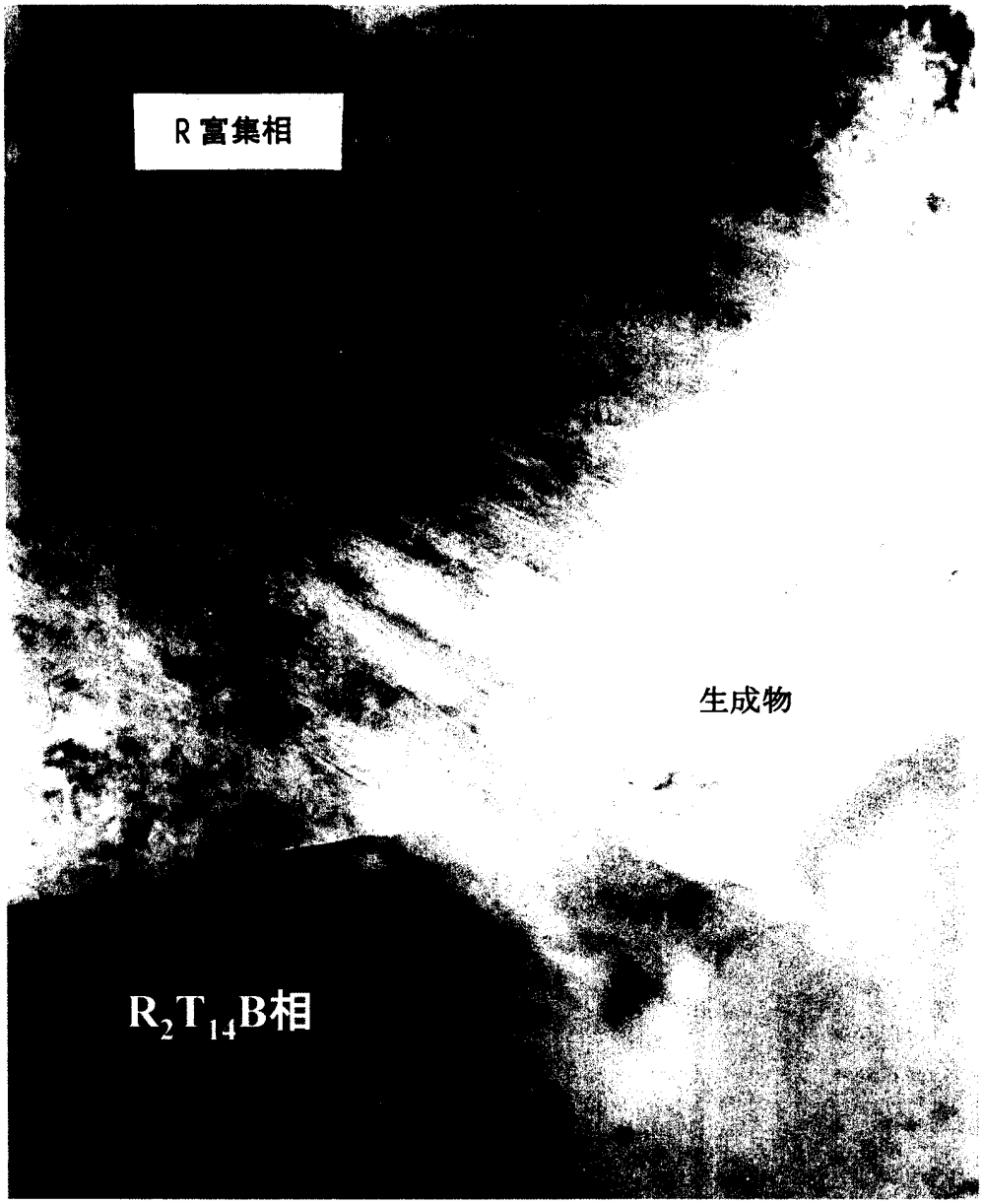


图 12

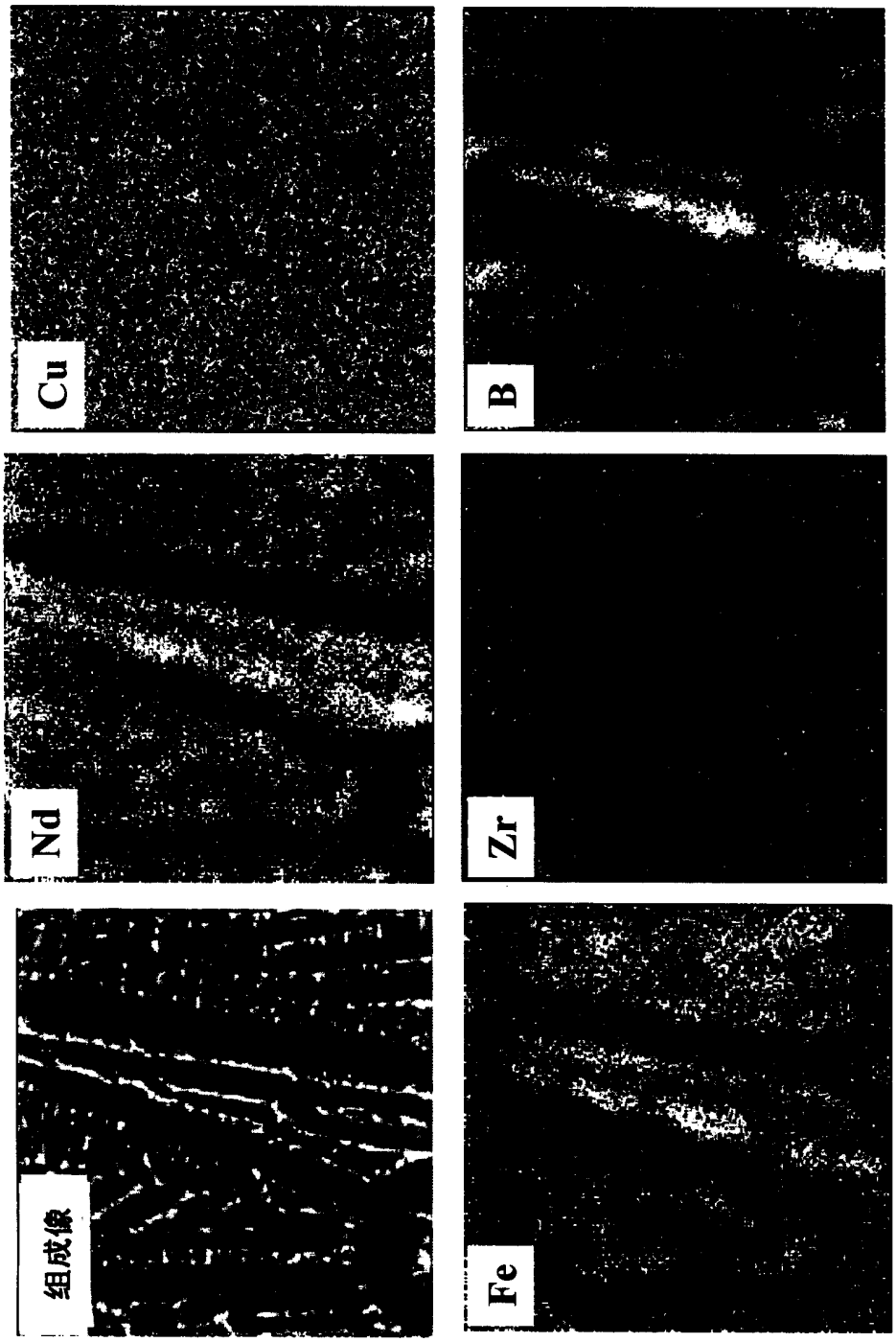


图 13

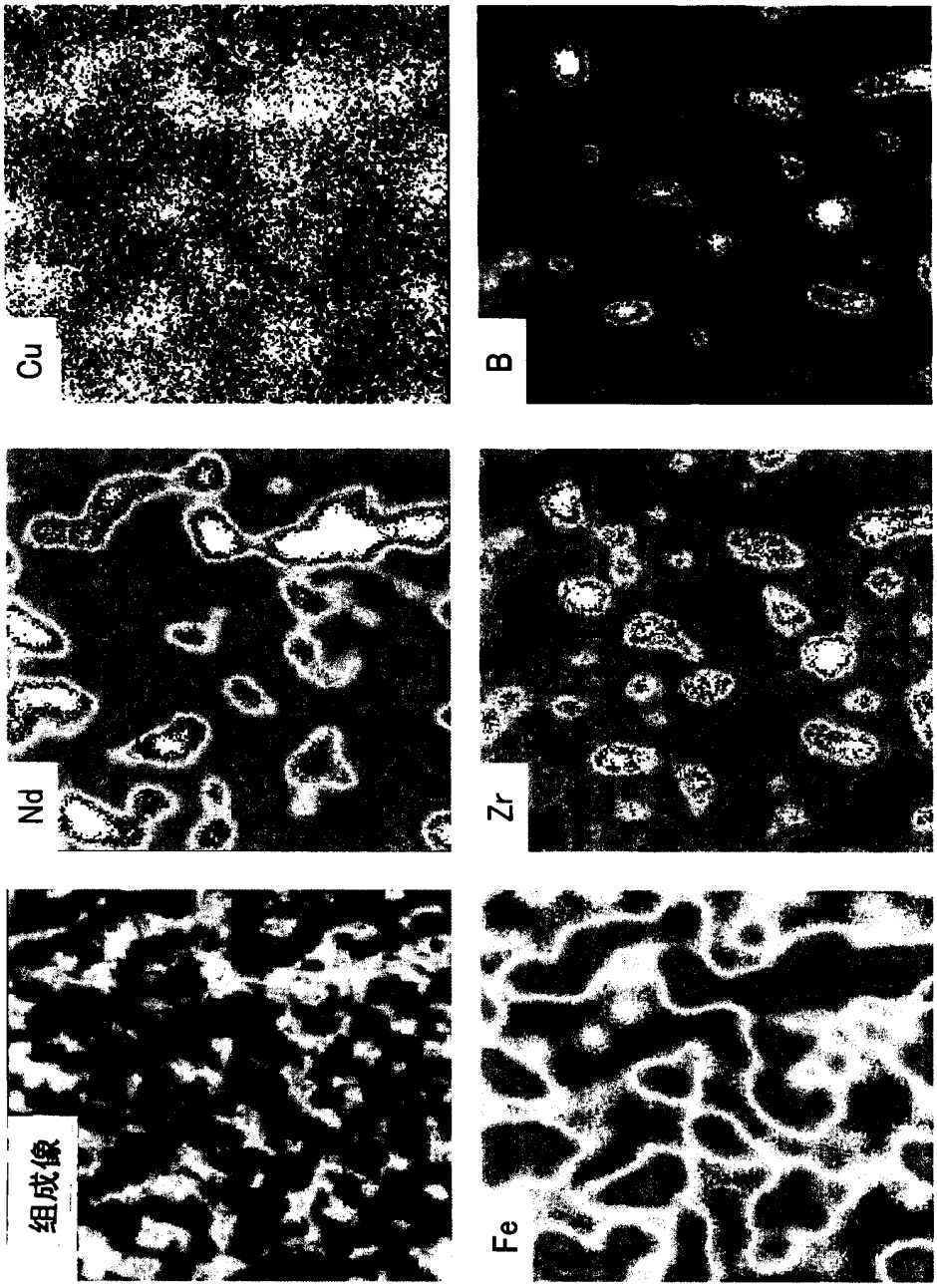


图 14

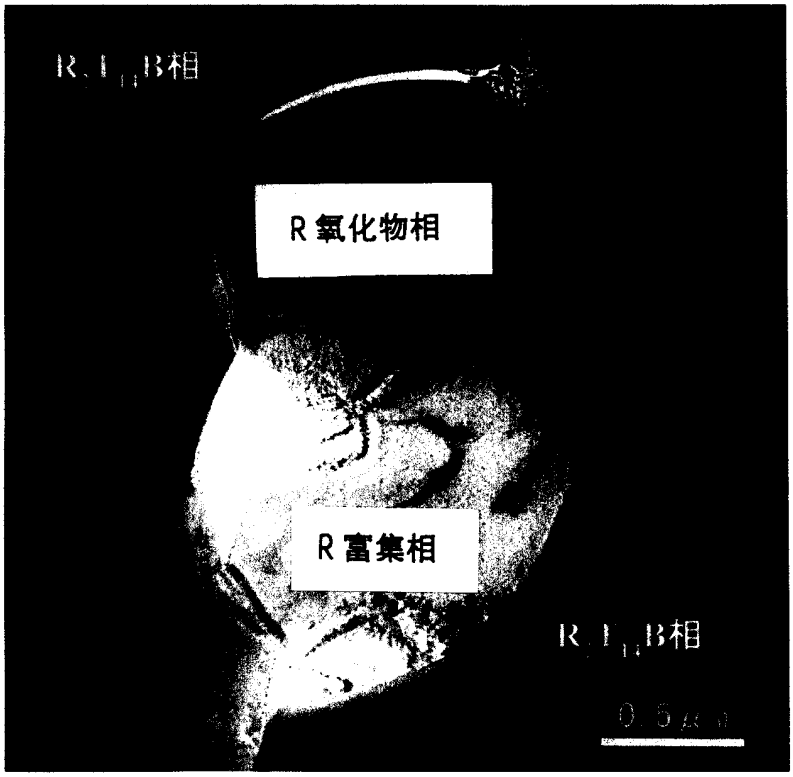


图15

类别	Zr 添加方法	Zr 添加量（重量%）	O_2 [ppm]	N_2 [ppm]	生成物的尺寸（平均）			烧结温度 [℃]	Br [kG]	HcJ [kOe]	Hk／HcJ [%]
					长轴直径 [nm]	短轴直径 [nm]	轴比				
A	低R合金	0.1	670	350	310	15	22.7	1010	13.81	12.56	86.3
								1030	13.92	13.26	96.1
								1050	13.93	13.52	97.0
								1070	13.95	13.62	96.3
								1090	13.90	13.42	96.0
B	高R合金		850	300	166	15	11.2	1010	13.84	12.24	86.3
								1030	13.85	12.34	88.7
								1050	13.87	13.20	91.5
								1070	13.90	13.18	90.1
								1090	13.75	12.56	75.3
C	—	0	720	320	生成物			1010	13.85	11.87	84.2
								1030	13.91	12.22	85.6
								1050	13.93	13.15	88.7
								1070	14.03	12.92	51.7
								1090	14.01	12.13	39.1

图16

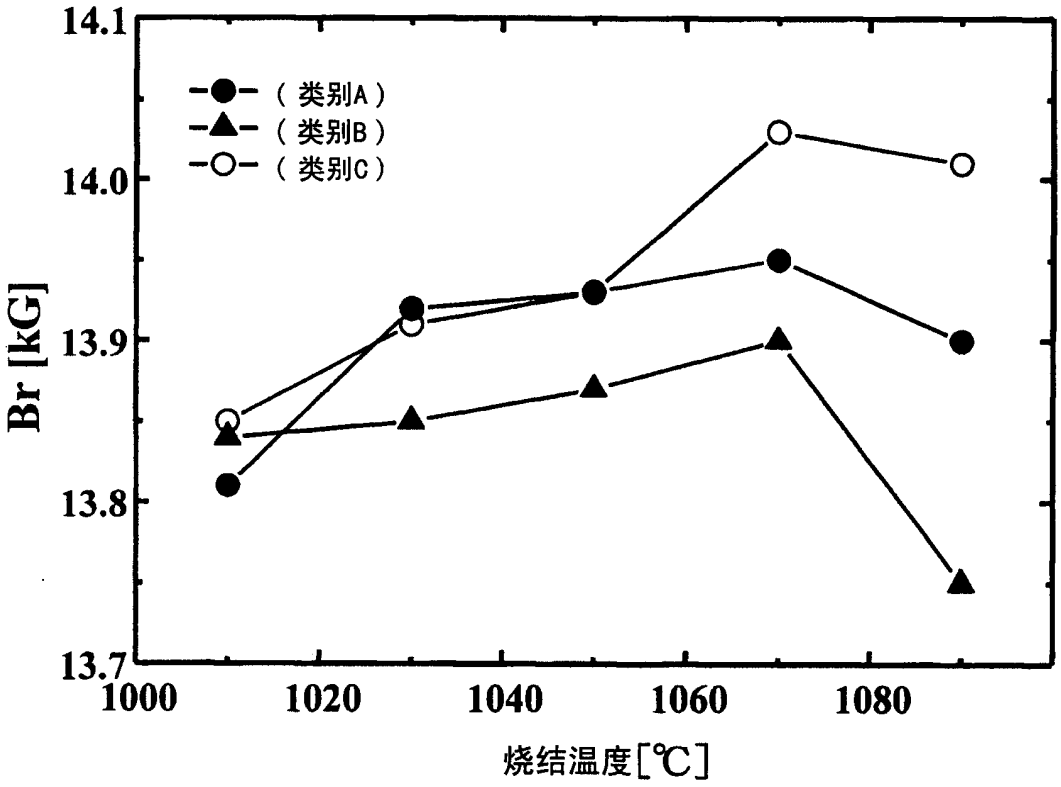

14.1
14.0
13.9
13.8
13.7
Br [kG]
1000
1020
1040
1060
1080
烧结温度[℃]
（类别A）
（类别B）
（类别C）

图17

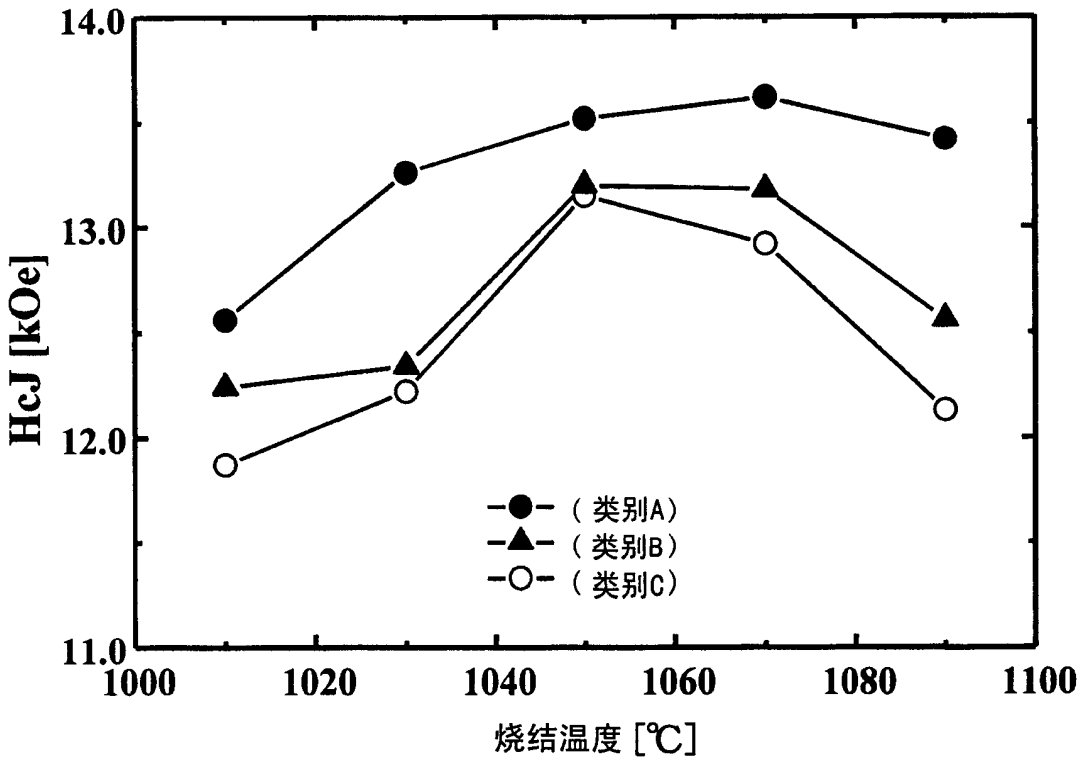

14.0
13.0
12.0
11.0
HcJ [kOe]
1000
1020
1040
1060
1080
1100
烧结温度 [℃]
(类别A)
(类别B)
(类别C)

图18

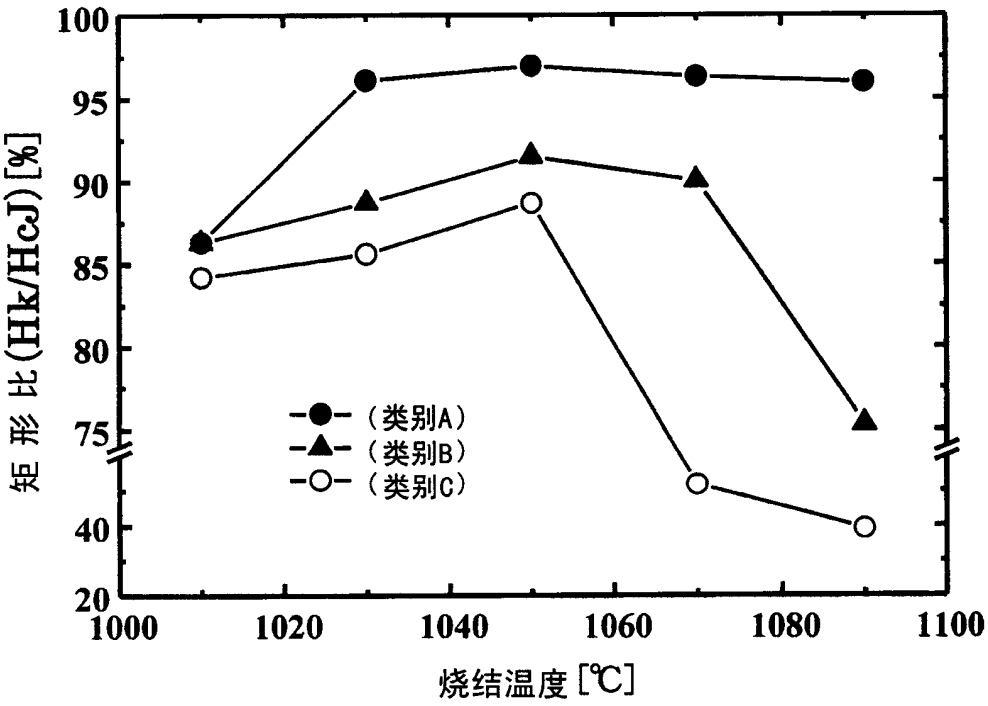

100
95
90
85
80
75
40
20
1000
1020
1040
1060
1080
1100
矩形比(Hk/HcJ)[%]
烧结温度[℃]
(类别A)
(类别B)
(类别C)

图19

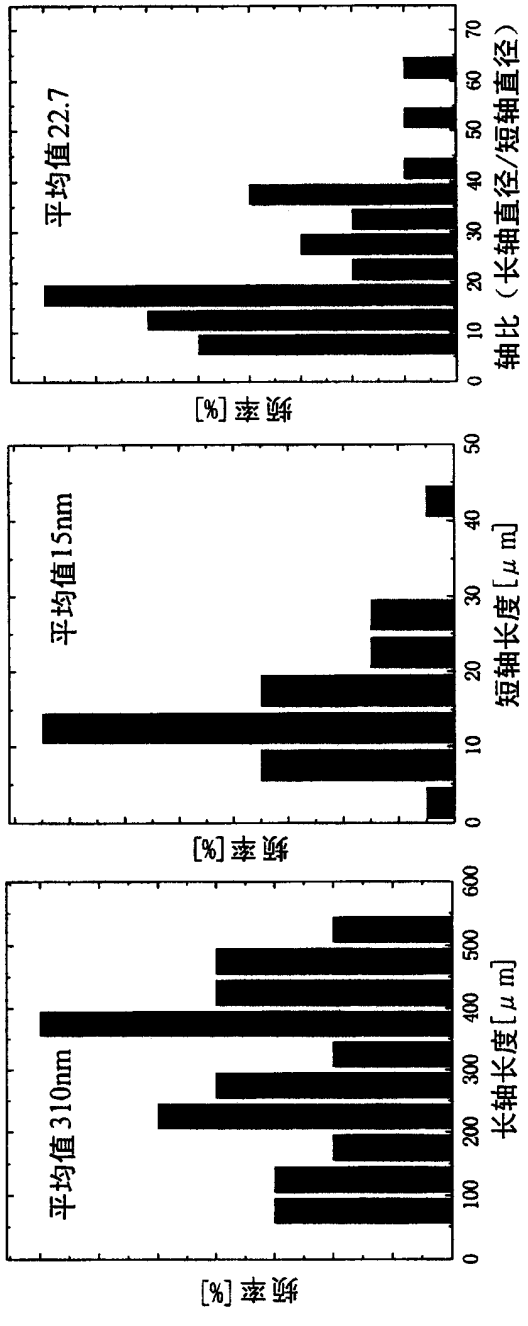


图20

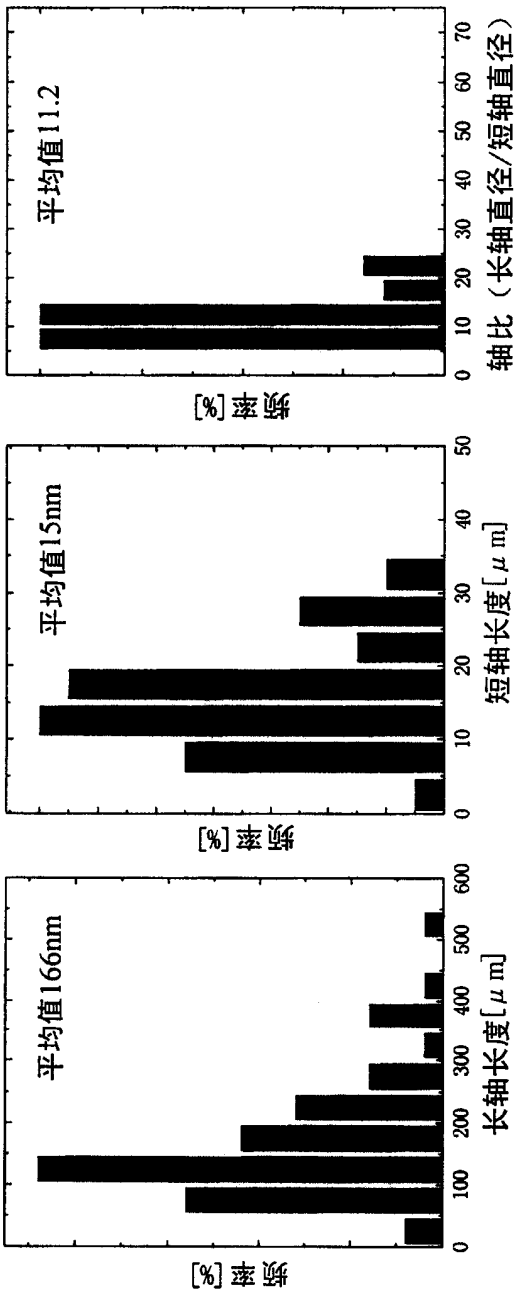

平均值166nm
频率[%]
长轴长度[μm]
0
100
200
300
400
500
600
平均值15nm
频率[%]
短轴长度[μm]
0
10
20
30
40
50
平均值11.2
频率[%]
轴比（长轴直径/短轴直径）
0
10
20
30
40
50
60
70

图21

类别		Nd（重量%）	Pr（重量%）	Dy（重量%）	Co（重量%）	Cu（重量%）	Al（重量%）	B（重量%）	Zr（重量%）	Fe
D	低R合金	23.6	6.0	0.3	–	0.05	0.23	1.1	0.12	余量
	高R合金	40.6	–	–	5.0	0.05	0.23	–	–	余量
	烧结体组成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0.11	余量
E	低R合金	23.6	5.7	0.4	—	0.05	0.18	1.1	0.15	余量
	高R合金	40.6	–	–	5.0	0.05	0.23	–	–	余量
	烧结体组成	25.0	5.1	0.4	0.5	0.05	0.19	1.0	0.15	余量
F	低R合金	22.5	6.2	1.2	—	0.05	0.23	1.1	0.20	余量
	高R合金	40.6	–	–	5.0	0.05	0.23	–	—	余量
	烧结体组成	24.0	5.6	1.1	0.5	0.05	0.23	1.0	0.18	余量
G	低R合金	22.7	5.0	1.5	—	0.05	0.23	1.1	0.16	余量
	高R合金	34.3	–	6.0	5.0	0.05	0.15	–	—	余量
	烧结体组成	23.9	4.5	2.0	0.5	0.05	0.22	1.0	0.15	余量

图22

类别	O_2 [ppm]	N_2 [ppm]	烧结温度 [℃]	Br [kG]	HcJ [kOe]	Hk／HcJ [%]	Br+0.1×HcJ [无因次]	析出物的尺寸（平均）		
								长轴直径 [nm]	短轴直径 [nm]	轴比
D	620	440	1010	14.35	10.83	88.6	15.4	280	13	18.8
			1030	14.36	14.31	95.0	15.8			
			1050	14.44	14.28	97.0	15.9			
			1070	14.44	13.15	95.2	15.8			
			1090	14.52	10.96	44.0	14.9			
E	580	380	1010	14.33	11.55	88.0	15.5	330	15	23.1
			1030	14.40	14.37	95.6	15.8			
			1050	14.30	14.41	96.4	15.9			
			1070	14.43	14.05	97.5	15.8			
			1090	14.38	13.22	96.0	15.7			
F	870	420	1010	14.18	13.51	87.3	15.5	410	18	24.4
			1030	14.27	15.37	95.3	15.7			
			1050	14.28	15.42	96.1	15.8			
			1070	14.28	15.40	98.2	15.8			
			1090	14.28	15.31	97.9	15.7			
G	550	360	1010	13.90	15.31	95.6	15.4	300	15	21.9
			1030	13.90	17.07	97.8	15.6			
			1050	13.90	17.18	97.9	15.6			
			1070	13.91	17.22	97.8	15.6			
			1090	13.92	16.83	72.1	15.6			

图23

类别		Nd [重量%]	Pr [重量%]	Dy [重量%]	Co [重量%]	Cu [重量%]	Al [重量%]	B [重量%]	Zr [重量%]	O_2 [ppm]	N_2 [ppm]	Fe
H		27.9	—	0.1	—	0.03	0.05	1.1	0.08	—	—	余量
		35.1	—	—	2.0	0.03	0.05	—	—	—	—	余量
		28.3	—	0.1	0.2	0.03	0.05	1.0	0.07	720	360	余量
I		23.7	6.0	0.2	—	0.30	0.25	1.6	0.30	—	—	余量
		40.6	—	—	20.0	0.30	0.25	—	—	—	—	余量
		26.9	4.8	0.2	4.0	0.30	0.25	1.3	0.24	980	450	余量

图24

类别	Br [kG]	HcJ [kOe]	Hk／HcJ [%]
H	14.62	13.10	98.0
I	13.88	15.30	96.0
D	14.44	13.15	95.2
E	14.43	14.05	97.5
F	14.28	15.40	98.2
G	13.91	17.22	97.8