



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202133199 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：109143575

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : H01F1/057 (2006.01)

C22C38/16 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/13 日本

2019-225356

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：久米哲也 KUME, TETSUYA (JP)；大橋徹也 OHASHI, TETSUYA (JP)；廣田晃
一 HIROTA, KOICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

稀土類燒結磁石

(57)摘要

解決手段為提供一種稀土類燒結磁石，其係包含 R(R 為稀土類元素的 1 種以上，Nd 為必要者)、T(T 為鐵族元素的 1 種以上之元素，Fe 為必要者)、B、 M^1 (M^1 為選自 Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi 的 1 種以上之元素)及 M^2 (M^2 為選自 Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta 的 1 種以上之元素)，並以 $R_2T_{14}B$ 相為主相的稀土類燒結磁石，其特徵為：上述 M^1 為 0.5~2 原子%，分別將上述 R、T、 M^2 、B 的原子百分率設為[R]、[T]、 $[M^2]$ 、[B]時，係滿足下述關係式(1)：

$$([T] / 14) + [M^2] \leq [B] \leq ([R] / 2) + ([M^2] / 2) \cdots (1)$$

且磁石中之總晶界相的 0.1~10 體積%為 $R_6T_{13}M^1$ 相。

本發明效果在於，根據本發明之稀土類燒結磁石，可獲得兼具高 Br 與高 H_{cJ} 之優良的磁特性。



202133199

【發明摘要】

【中文發明名稱】

稀土類燒結磁石

【中文】

解決手段為提供一種稀土類燒結磁石，其係包含R(R為稀土類元素的1種以上，Nd為必要者)、T(T為鐵族元素的1種以上之元素，Fe為必要者)、B、 M^1 (M^1 為選自Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi的1種以上之元素)及 M^2 (M^2 為選自Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta的1種以上之元素)，並以 $R_2T_{14}B$ 相為主相的稀土類燒結磁石，其特徵為：上述 M^1 為0.5~2原子%，分別將上述R、T、 M^2 、B的原子百分率設為[R]、[T]、 $[M^2]$ 、[B]時，係滿足下述關係式(1)：

$$([T] / 14) + [M^2] \leq [B] \leq ([R] / 2) + ([M^2] / 2) \cdots (1)$$

且磁石中之總晶界相的0.1~10體積%為 $R_6T_{13}M^1$ 相。

本發明效果在於，根據本發明之稀土類燒結磁石，可獲得兼具高Br與高 H_{cJ} 之優良的磁特性。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

稀土類燒結磁石

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種具有兼具高 B_r 與高 H_{cJ} 之優良的磁特性之稀土類燒結磁石。

【先前技術】

【0002】稀土類燒結磁石作為節能或高機能化所不可或缺之機能性材料，其應用範圍與生產量逐年擴大。稀土類燒結磁石當中，尤其是Nd系燒結磁石(下稱「Nd磁石」)具有高殘留磁通密度(下稱「 B_r 」)，而經使用於例如油電混合車或電動車之驅動用馬達、電動電力轉向用馬達、空調之壓縮機用馬達、硬碟驅動器之音圈馬達(VCM)等。如此，在各種用途的馬達中，係使用具有高 B_r 的Nd磁石，而例如為了使馬達進一步小型化，Nd磁石係要求更高的 B_r 。

【0003】另一方面，於高溫下稀土類燒結磁石的矯頑磁力(下稱「 H_{cJ} 」)會降低，而引起不可逆熱退磁。因此，尤以使用於電動車用馬達等車用取向的稀土類燒結磁石，便要求具有高 H_{cJ} 。

【0004】傳統上，為了增大Nd磁石的 H_{cJ} ，一般係添加Dy或Tb等的重稀土類元素，而基於添加此元素會導致 B_r 降低，或此等元素屬資源稀少者且較為昂貴等原因，其

未必為較佳之方法。

【0005】又，作為使Nd磁石的 H_{cJ} 增加之其他手法，已知有使結晶粒徑微細化。此手法主要係藉由縮小成形前之微粉碎時的微粉粒度，來進行燒結後之結晶粒徑的微細化者；已知在某一定的粒徑範圍， H_{cJ} 會隨著粒徑微細化而線性地增大。然而，進行一定程度以上的微細化時，會因微粉碎時的粉碎能力降低或微粉的反應性提升等而使微粉的雜質(主要為氧、氮)濃度增大，而有Nd磁石的 H_{cJ} 降低，或者即使可看出 H_{cJ} 增大時，亦不易藉由後述之晶界擴散法使 H_{cJ} 增大的問題。為了加以改善，亦有人提出將微粉碎時的粉碎氣體變更為He、Ar等惰性氣體的方法(專利文獻1)。

【0006】再者，作為增加Nd磁石的 H_{cJ} 之手法，亦已知有選擇性地使重稀土類元素(Dy、Tb等)聚集於Nd磁石中的晶界相之手法(下稱「晶界擴散法」)(專利文獻2)。此手法係藉由塗佈等手法使Dy或Tb等重稀土類元素化合物附著於磁石表面後，以高溫進行加熱處理之手法。僅於極接近Nd磁石中之主相粒子的晶界之區域形成Dy或Tb之濃度較高的組織，由此可抑制Br的降低同時獲得高 H_{cJ} 增大效果。

【0007】另外，近年來作為不使用Dy或Tb等重稀土類元素而提升 H_{cJ} 之手法，有人提出利用 $R_6Fe_{13}M$ 相(M為Si、Ga等元素)來控制磁石內晶界組織(專利文獻3、4)。此係使磁石組成中含有Si或Ga等M元素後，使X量(X為B及C)

僅含有低於主相之 $R_2Fe_{14}X$ 相之化學計量(stoichiometry)的量，而以將主相連續地被覆於磁石內部之晶界相的方式使 $R_6Fe_{13}M$ 相析出而使 H_{cJ} 增大之手法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開第2014/142137號

[專利文獻2]國際公開第2006/044348號

[專利文獻3]日本特開2018-56188號公報

[專利文獻4]國際公開第2013/191276號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】然而，就上述專利文獻1所提出之將微粉碎時的粉碎氣體變更為He、Ar等的惰性氣體之方法，若考量到與氮氣的價差，則不易進行工業生產。又，如上述專利文獻3所記載，為了抑制重稀土類元素用量並同時達成高 H_{cJ} ，亦有人提出對 $R_6Fe_{13}M$ 相析出型磁石進行晶界擴散處理；然，此時亦如專利文獻4所記載，磁石中的X量少於化學計量而較為缺乏，而存在Nd磁石的主相之 $R_2Fe_{14}X$ 相的形成量減少而導致Br降低的問題。因此，高Br與高 H_{cJ} 係處於互償關係，而不易兼具高Br與高 H_{cJ} 。

【0010】本發明係有鑑於上述課題而完成者，茲以在

上述Nd系燒結磁石中，可良好地達成兼具高Br與高H_{cJ}為目的。

[解決課題之手段]

【0011】本案發明人等為達成上述目的，著眼於Nd系燒結磁石的組成，尤為B量與Si或Ga等M元素對R₆T₁₃M相(T為鐵族元素，Fe為必要者；M為Si、Ga等元素)之析出所造成的影響與磁特性的關係而致力進行研究的結果發現，藉由將此等的元素量調整於適切的範圍內，可形成足量的R₂Fe₁₄X相(X為B及C)而達到高Br，同時在磁石組織中的晶界部分可使藉由晶界擴散法所產生的重稀土類濃縮相與所需最低限度量的R₆T₁₃M相析出而達成高H_{cJ}，而完成本發明。

【0012】從而，本發明係提供下述之稀土類燒結磁石。

[1]

一種稀土類燒結磁石，其係包含R(R為選自稀土類元素的1種以上之元素，Nd為必要者)、T(T為選自鐵族元素的1種以上之元素，Fe為必要者)、B、M¹(M¹為選自Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi的1種以上之元素)及M²(M²為選自Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta的1種以上之元素)，並以R₂T₁₄B相為主相的稀土類燒結磁石，其特徵為：包含0.5~2.0原子%的上述M¹，且分別將上述R、T、M²、B的原子百分率設為[R]、[T]、[M²]、[B]

時，係滿足下述關係式(1)：

$$([T] / 14) + [M^2] \leq [B] \leq ([R] / 2) + ([M^2] / 2) \cdots (1)$$

而且磁石中之總晶界相的0.1~10體積%係由 $R_6T_{13}M^1$ 相所佔有。

[2]

如[1]之稀土類燒結磁石，其中R的含量為12.5~16.0原子%，B的含量為5.5~8.0原子%， M^1 的含量為0.5~2.0原子%， M^2 的含量為0.5原子%以下。

[3]

如[1]或[2]之稀土類燒結磁石，其中O含量為0.1質量%以下，N含量為0.05質量%以下，C含量為0.07質量%以下。

[4]

如[1]~[3]中任一項之稀土類燒結磁石，其平均結晶粒徑為4 μm 以下。

[5]

如[1]~[4]中任一項之稀土類燒結磁石，其中在距稀土類燒結磁石的表面至少500 μm 以內，於上述主相粒子的表面附近的至少一部分存在 R^1 (R^1 為選自稀土類元素的1種以上之元素，構成一部分的上述R)濃度高於上述主相粒子之中心部的區域。

[6]

如[1]~[5]中任一項之稀土類燒結磁石，其中上述至少一部分的 R^1 係藉由晶界擴散而導入至燒結後的磁石。

[發明之效果]

【0013】根據本發明之稀土類燒結磁石，藉由調整元素組成，尤為 M^1 元素(M^1 為選自Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi的1種以上之元素)的含量，同時將R元素(R為選自稀土類元素的1種以上之元素，Nd為必要者)、T元素(T為選自鐵族元素的1種以上之元素，Fe為必要者)、 M^1 元素(M^1 為選自Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi的1種以上之元素)、 M^2 元素(M^2 為選自Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta的1種以上之元素)及B的含量的關係調整於特定的範圍而予以最佳化，可獲得兼具高Br與高 H_{cJ} 之優良的磁特性。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0014】本發明之稀土類燒結磁石係包含R(R為選自稀土類元素的1種以上之元素，Nd為必要者)、T(T為選自鐵族元素的1種以上之元素，Fe為必要者)、B、 M^1 (M^1 為選自Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi的1種以上之元素)、 M^2 (M^2 為選自Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta的1種以上之元素)。

【0015】上述R係如上述，為選自稀土類元素的1種以上之元素，Nd為必要者。R的含量不特別限制，基於抑制熔解之合金之 α -Fe的晶析或於燒結時促進正常的緻密化之觀點，較佳為12.5原子%以上，更佳為13.0原子%以上。

又，基於獲得高Br之觀點，較佳為16.0原子%以下，更佳為15.5原子%以下。

【0016】R中之Nd的比例不特別限定，較佳為全部R元素的60原子%以上，更佳為75原子%以上。又，Nd以外的R元素不特別限制，可較佳含有Pr、Dy、Tb、Ho、Ce、Y等。

【0017】上述T為選自鐵族元素，即Fe、Co、Ni的1種以上之元素，Fe為必要者。其係視為上述R、 M^1 、 M^2 及B以外的其餘部分者，較佳為70原子%以上80原子%以下。此外，Fe的含有比例較佳為稀土類磁石全體的70原子%以上85原子%以下，更佳為75原子%以上80原子%以下。

【0018】上述B不特別限制，基於使主相充分形成而確保Br之觀點，較佳含有5.5原子%以上，更佳含有5.8原子%以上，再更佳為6.0原子%以上。又，考量到B的含量過高時 $Nd_1Fe_4X_4$ 相(X為B、或B與C)的析出對Br所造成的影響，較佳為8.0原子%以下，更佳為7.0原子%以下，再更佳為6.5原子%以下。

【0019】上述 M^1 係如上述，為選自Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi的1種以上之元素，係形成 $R_6T_{13}M^1$ 相之元素。 M^1 的含量，基於獲得供確保良好的生產性之熱處理中的最佳溫度幅度之觀點，甚而抑制 H_{cJ} 的降低之觀點係取0.5原子%以上，較佳為0.8原子%以上，更佳為1.0原子%以上。又，基於獲得高Br之觀點係取2.0原子%以下，較佳為1.5原子%以下，更佳為

1.4原子%以下。換言之， M^1 量若未達0.5原子%，不易形成足量的 $R_6T_{13}M^1$ 相而無法獲得充分的 H_{cJ} ；另一方面，超過2.0原子%時，主相之 $R_2T_{14}B$ 相的形成量會減少而導致 Br 降低。

【0020】於此，在本發明之稀土類燒結磁石中，上述 $R_6T_{13}M^1$ 相係形成於晶界相，而磁石中之總晶界相的0.1~10體積%係由此 $R_6T_{13}M^1$ 相所佔有，更佳之佔有率為1.0~8.0體積%。此 $R_6T_{13}M^1$ 相在總晶界相中的佔有率若未達0.1體積%，無法獲得充分的 H_{cJ} ；另一方面超過10體積%時，則主相之 $R_2T_{14}B$ 相的形成量會減少而導致 Br 降低，在任一種情況下均無法達成本發明之目的。

【0021】上述晶界相中之 $R_6T_{13}M^1$ 相的體積比例可例如下求得。首先，藉由EPMA(電子束微分析儀)進行燒結磁石的組織觀察，由反射電子組成影像與半定量分析結果界定出 $R_6T_{13}M^1$ 相，並藉由影像處理測定磁石之總晶界相中所含之 $R_6T_{13}M^1$ 相的面積比例。此測定係針對燒結磁石的各個部位進行，只要將其平均值定義為體積比例即可。此測定數只要採用例如不同10處之影像中合計約1,000個粒子的平均即可。

【0022】上述 M^2 係如上述，為選自Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta的1種以上之元素，係基於獲得抑制燒結過程中的結晶粒的異常粒成長之效果的觀點而含有。 M^2 的含量不特別限制，基於防止由 M^2 元素形成之 M^2-B 相使 $R_2T_{14}B$ 相比率減少所引起的 Br 降低之觀點，較佳為0.5原子%以下，更

佳為0.3原子%以下，再更佳為0.2原子%以下。

【0023】於此，於本發明中，上述R、T、 M^2 及B的含量，在分別將此等的原子百分率設為[R]、[T]、 $[M^2]$ 及[B]時，係調整成滿足關係式(1)：

$$([T]/14) + [M^2] \leq [B] \leq ([R]/2) + ([M^2]/2) \cdots (1)$$

【0024】透過滿足此種關係，可獲得高Br與高 H_{cJ} 。其原因未必明瞭，但可如下推測。上述(1)式顯示B量含有多於化學計量。已知Ti、Zr、Nb等的 M^2 元素一般會與B形成 M^2-B_2 相，但本案發明人等致力研究的結果發現，依據稀土類燒結磁石的微細組織構造，在磁石中也會形成不穩定的 M^2-B 相；考量此情況，藉由添加形成與 M^2 元素的相形成所需之B量而想出上述(1)式。換言之，B量若少於 $([T]/14)+[M^2]$ ，主相之 $R_2T_{14}B$ 相無法充分形成而導致Br；而多於 $([R]/2)+([M^2]/2)$ 時則 $R_1T_4B_4$ 相會過度形成而同樣地導致Br降低，不易達成本發明之目的。

【0025】本發明之稀土類燒結磁石，除上述構成元素以外亦可含有O、N、C。此時，O的含量較佳為0.1質量%以下，更佳為0.08質量%以下。又，上述N的含量較佳為0.05質量%以下，更佳為0.03質量%以下。再者，上述C的含量較佳為0.07質量%以下，更佳為0.05質量%以下。C的含量超過0.07質量%時， H_{cJ} 會降低。O、N、C的含量若為上述範圍，可更確實地獲得良好的磁特性，尤為良好的 H_{cJ} 。此外，於本發明中，此等O、N、C的含量係愈少愈佳，惟通常此等元素為不易完全排除的無可避免之元素。

【0026】甚而，本發明之稀土類燒結磁石除上述元素以外，有時亦含有屬製造上無可避免之雜質的H、F、Mg、P、S、Cl、Ca等元素。此時，相對於上述之磁石的構成元素與無可避免之雜質的合計，以此等無可避免之雜質的總量計可容許至0.1質量%以下，惟此等無可避免之雜質的含量係以盡可能少為佳。

【0027】就本發明之稀土類燒結磁石，不特別限制，較佳使平均結晶粒徑為4 μm 以下，更佳之平均結晶粒徑為3.5 μm 以下。透過如此調整平均結晶粒徑，可更確實地獲得良好的磁特性，尤為良好的 H_{cJ} 。平均結晶粒徑的測定可例如依下列程序來進行。首先，將燒結磁石的剖面研磨至呈鏡面後，浸漬於例如Vilela試液(例如混合比係甘油：硝酸：鹽酸=3：1：2的混合液)等的蝕刻液而得到選擇性地蝕刻晶界相之剖面，並以雷射顯微鏡觀察此剖面。其次，基於所得觀察影像，以影像解析測定各個粒子的剖面積，算出等效圓形式之直徑。然後，基於各粒度所佔之面積分率的數據求出平均直徑。此外，平均直徑較佳採多處影像中的多數粒子的平均，例如，只要採不同20處之影像中合計約2,000個粒子的平均即可。

【0028】其次，就製造本發明之稀土類燒結磁石的方法加以說明。

製作本發明之稀土類燒結磁石之步驟基本上係與一般的粉末冶金法相同，不特別限制，但通常包含：熔解步驟，係將原料熔解而得到具有既定組成的原料合金；粉碎

步驟，係將原料合金粉碎而調製合金微粉末；成形步驟，係在施加磁場下對合金微粉末進行壓粉成形而得到成形體；及熱處理步驟，係對成形體進行熱處理而得到燒結體。

【0029】首先，於熔解步驟中，係以達既定組成的方式秤量作為各元素之原料的金屬或合金。秤量為既定的組成後，例如藉由高頻熔解將原料熔解，予以冷卻而製造原料合金。原料合金的鑄造，一般係採用澆鑄於平模或絞接式鑄模的熔解鑄造法或薄帶連鑄法。又，本發明亦可應用所謂的二合金法，其係個別製作接近Nd磁石主相之 $R_2Fe_{14}B$ 化合物組成的合金與在燒結溫度下作為液相助劑之富含R的合金，予以粗粉碎後進行秤量混合。惟，接近主相組成的合金，取決於鑄造時的冷卻速度或合金組成，容易晶析出 α -Fe相，因此，以使組織均一化並消除 α -Fe相為目的，較佳視需求在真空或者Ar環境中以700~1,200℃實施1小時以上的均質化處理。此外，以薄帶連鑄法製作接近主相組成的合金時，亦可省略均質化。對於作為液相助劑之富含R的合金，除上述鑄造法外，亦可應用所謂的液體驟冷法。

【0030】上述粉碎步驟可採用例如包含粗粉碎步驟與微粉碎步驟的多階段步驟。於粗粉碎步驟中，可採用例如顎式壓碎機、布朗研磨機、針磨機或者氫氣粉碎。此時，於本發明中，雖不特別限制，基於謀求O、N、C量的減少而獲得優良的磁特性之觀點，較佳採用氫氣粉碎。尤其是

藉由薄帶連鑄所製作的合金時，較佳應用氫氣粉碎，可獲得粗粉碎成一般為 $0.05\text{mm}\sim 3\text{mm}$ ，尤為 $0.05\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$ 的粗粉。

【0031】於上述微粉碎步驟中，可採用將上述粗粉使用藉由例如 N_2 、 He 、 Ar 等的非氧化性氣體氣流之噴射磨機予以粉碎的方法。於本發明中，在此微粉碎步驟係將上述粗粉微粉碎成較佳為 $0.2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。由於稀土類燒結磁石的 O 、 N 主要係由微粉碎步驟中混入，因此，為了調整稀土類燒結磁石中之 O 、 N 的含量而需控制噴射磨機環境。稀土類燒結磁石中之 O 含量的調整係藉由控制噴射磨機環境中的 O 量及露點來進行，係以使粉碎時之環境中的 O 量為 1ppm 以下、露點為 -60°C 以下為宜。

【0032】又，稀土類燒結磁石中的 N 含量可藉由例如(A)以採 He 、 Ar 氣體氣流之噴射磨機進行微粉碎的方法、(B)對 N_2 氣體氣流的噴射磨機中導入氫氣來進行微粉碎的方法，或者(C)使用含有氫氣的粗粉並以 N_2 氣體氣流的噴射磨機來進行微粉碎的方法來調整。此時，若為(B)或(C)之方法，藉由導入氫氣或者使用含有氫氣的粗粉，氫氣會優先吸附於藉由粉碎而生成的活性面，可阻礙氮氣的吸附，由此可減少稀土類燒結磁石中的 N 量。

【0033】於此，在原料合金之粗粉碎、微粉碎的一種或兩種步驟中，為了在次一步驟(在磁場中成形)中提升粉末的定向性，可適宜添加例如由飽和脂肪酸或者其酯所構

成的潤滑劑。此時，一般而言增加潤滑劑添加量對提升定向係屬有效，但會因源自潤滑劑的C而在稀土類燒結磁石中形成大量的R-CON相而導致 H_{cJ} 顯著降低，如此實屬兩難。因此，要提升定向時，較佳藉由上述方法(C)，對使用含有氫氣的粗粉經微粉碎的微粉進行潤滑劑的增量。由該微粉所製成的稀土類燒結磁石，於熱處理時，在內部所含有的氫氣脫離之際，透過該氫氣將化學吸附於微粉表面的潤滑劑藉由羰基還原反應等分解，進而藉由氫氣之裂解反應分解、離解成揮發性高的低級醇，研判藉此作用可減少殘留於稀土類燒結磁石中的C含量。

【0034】於上述成形步驟中，係一邊施加400~1,600 kA/m的磁場，使合金粉末朝易磁化軸方向定向，一邊以壓縮成形機進行壓粉成形。此時，較佳使成形體密度成為 $2.8\sim 4.2\text{g/cm}^3$ 。亦即，基於確保成形體的強度而獲得良好的取用處理性之觀點，成形體密度較佳為 2.8g/cm^3 以上。又，為提升成形後之成形體的強度，亦可添加PVA或脂肪酸等的黏結劑。另一方面，基於獲得充分的成形體強度，同時抑制加壓時粒子定向的雜亂而獲得合宜的Br之觀點，成形體密度較佳為 4.2g/cm^3 以下。又，為了抑制合金微粉的氧化，成形較佳於氮氣、Ar氣體等惰性氣體環境下進行。

【0035】於上述熱處理步驟中，係將成形步驟中所得之成形體在Ar氣體等的非氧化性環境中或高真空中進行燒結。藉由上述方法(C)，使用含有氫氣的粗粉時，為了抑

制伴隨成形體中氫氣的釋放(吸熱反應)而生之成形體的溫度降低，以及因溫度差而發生之裂痕的產生，係以在200~600℃保持5分鐘至10小時，且保持於非氧化性環境或者低真空環境中後進行燒成為佳。一般而言，前述燒結較佳於950℃~1,200℃的溫度範圍保持0.5~10小時而進行。接著，亦可對所得燒結體，以提高H_{cj}為目的而在低於前述燒結溫度的溫度下實施熱處理。此燒結後的熱處理可進行高溫熱處理與低溫熱處理之二階段的熱處理，亦可僅進行低溫熱處理。就高溫熱處理，較佳將燒結體以600~950℃的溫度進行熱處理；而就低溫熱處理，則較佳以400~600℃的溫度進行熱處理。

【0036】如此可獲得本發明之稀土類燒結磁石。此稀土類燒結磁石的平均結晶粒徑係如上述，可例如藉由雷射顯微鏡進行觀察而容易地測定。具體而言，可例如將磁石研磨並進行鏡面加工後，以硝酸腐蝕液或Vilela試液等腐蝕液將表面腐蝕後，由該面的反射電子影像，藉由影像解析而求得。

【0037】此外，將所得稀土類燒結磁石研磨成既定形狀後，實施所謂的晶界擴散處理，其係在使選自R¹之氧化物、R²之氟化物、R³之氧氟化物、R⁴之氫氧化物、R⁵之碳酸鹽、R⁶之鹼性碳酸鹽、R⁷之單質金屬或者合金的1種或2種以上(R¹~R⁷為選自稀土類元素的1種以上)之擴散源存在於上述稀土類燒結磁石表面的狀態下進行熱處理。上述擴散源對磁石表面的固定方法可採用將燒結磁石浸漬於含有

粉末狀擴散源的漿液中並塗佈該漿液，再進行乾燥之浸漬塗佈法、網版印刷法，或者濺鍍或PLD等的乾式成膜法等。晶界擴散熱處理的溫度係低於燒結溫度的溫度，較佳為700℃以上；基於獲得良好之燒結磁石的組織或磁特性之觀點，雖不特別限制，惟時間較佳為5分鐘~80小時，更佳為10分鐘~50小時。藉此晶界擴散處理使粉末中所含之上述 $R^1 \sim R^7$ 擴散至磁石中，可進一步增大 H_{cJ} 。此外，藉此晶界擴散而導入的稀土類元素，為了便於說明，係如上述採用 $R^1 \sim R^7$ ，然而晶界擴散後，均包含於本發明稀土類燒結磁石中的上述 R 成分。又，雖不特別限制，作為包含此 $R^2 \sim R^8$ 的上述擴散源，較佳使用含有選自Dy、Tb及Ho的1種以上之元素的金屬、化合物或金屬間化合物，藉此可更有效地增大 H_{cJ} 。

【0038】本發明之稀土類燒結磁石只要滿足上述元素組成及上述關係式(1)即可，上述 R 元素未必有包含藉由上述晶界擴散而導入的 R^1 (R^1 為藉由上述晶界擴散處理而導入之 $R^2 \sim R^8$ 元素的總稱)之必要；而基於獲得更良好的 H_{cJ} 之觀點，較佳包含藉由上述晶界擴散而導入的 R^1 。應用此晶界擴散處理之磁石，對於 R 元素係顯示特有的濃度分布。亦即，在距賦予上述擴散源的磁石表面至少500 μm 以內，於主相粒子的表面附近的至少一部分形成存在 R^1 濃度高於該主相粒子之中心部的區域之組織。

[實施例]

【0039】以下示出實施例、比較例更具體地說明本發明，惟本發明不受下述實施例所限制。

【0040】

[實施例1，2、比較例1，2]

使用Nd金屬、Pr金屬、Dy金屬、硼鐵合金、電解Co、Al金屬、Cu金屬、Ga金屬、Si金屬、Zr金屬及電解鐵(金屬皆為純度99%以上)，以成為既定比例的方式加以秤量、摻混，將此等原料熔解，藉由薄帶連鑄法進行鑄造，而得到厚度0.2~0.4mm的片狀原料合金。藉由使所得之片狀原料合金在氫氣加壓環境下進行氫氣脆化而得到粗粉碎粉。其次，對所得粗粉碎粉，添加相對於粗粉碎粉100質量%為0.20質量%之作為潤滑劑的硬脂酸並加以混合後，使用氣流式粉碎機(噴射磨機裝置)，在氫氣氣流中進行乾式粉碎，而得到粉碎粒徑(D₅₀)為2.8~3.0μm的微粉碎粉(合金粉末)。此外，微粉粒徑(D₅₀)為藉由採氣流分散法之雷射繞射法而得之體積基準中值徑。

【0041】將此微粉碎粉在惰性氣體環境中填充於成形裝置之模具，一邊在15kOe(1.19MA/m)的磁場中使其定向，一邊朝與磁場垂直的方向進行加壓成形。此時的成形體密度為3.0~4.0g/cm³。將所得成形體在600℃下保持於Ar環境中2小時後，於真空中、1,040℃以上1,080℃以下(依每個試樣選定可充分發生燒結所產生之緻密化的溫度)進行燒結5小時，而得到Nd磁石素材。所得Nd磁石素材的密度為7.5g/cm³以上。

【0042】針對所得Nd磁石素材，使用高頻感應耦合電漿原子發射光譜法(ICP-OES)進行金屬成分分析，並同時以紅外線吸收氣體分析進行氧、碳、氮的分析。將結果示於表1。此外，表1記載值為原子%。又，針對各Nd磁石素材，藉由雷射顯微鏡進行觀察來測定平均結晶粒徑。將其結果示於表2。進而，將此Nd磁石素材加工成大小15mm×7mm×12mm的長方體形狀而作成試樣，並藉由BH追蹤儀測定Br、H_{cJ}。將結果示於表2。

【0043】將此Nd磁石素材加工成大小20mm×20mm×2.2mm的長方體形狀後，浸漬於將平均粒徑0.5μm的氧化鋇粒子以質量分率50%與乙醇混合而成的漿液中並加以乾燥，而於Nd磁石素材表面形成氧化鋇之塗膜。其次，將形成有塗膜的Nd磁石素材在真空中、950℃加熱5小時後，實施以20℃/min的冷卻速度冷卻至200℃的高溫熱處理，使鋇進行晶界擴散。其次，以450℃加熱2小時後，實施以20℃/min的冷卻速度冷卻至200℃的低溫熱處理，而得到Nd燒結磁石。將所得之Nd燒結磁石的中心部切出成大小6mm×6mm×2mm的長方體形狀，藉由脈衝追蹤儀進行H_{cJ}的測定。將其結果示於表2。又，藉由EPMA進行此磁石片的組織觀察，由反射電子組成影像與半定量分析結果來界定R₆T₁₃M¹相，並藉由影像處理測定磁石之總晶界相中所含之R₆T₁₃M¹相的比例。將其結果示於表2。此外，表2中，滿足本發明之規定的項目係表示為○、未滿足的項目則表示為×

【 0044】

[表1]

	Nd	Pr	Fe	Co	Cu	Zr	Al	B	Si	Ga	O	N	C
比較例 1	11.38	3.15	76.96	0.50	0.63	0.14	0.20	5.51	0.12	0.73	0.32	0.08	0.24
比較例 2	11.38	3.16	76.91	0.49	0.62	0.14	0.20	5.62	0.12	0.73	0.28	0.09	0.27
實施例 1	11.37	3.14	76.86	0.49	0.62	0.14	0.17	5.75	0.12	0.72	0.28	0.09	0.27
實施例 2	11.36	3.15	76.71	0.49	0.62	0.14	0.20	5.84	0.12	0.73	0.29	0.09	0.25

(at%)

【 0045】

[表2]

	平均結晶粒徑 [μ m]	R ₆ T ₁₃ M ¹ 在 晶界相中所佔 的比例 [體積%]	式 (1)	M ¹ 含量	Br [kG]	晶界擴 散前H _{cJ} [kOe]	晶界擴 散後H _{cJ} [kOe]
比較例 1	3.6	18	×	○	13.31	19.6	28.3
比較例 2	3.5	12	×	○	13.54	18.8	28.6
實施例 1	3.6	7	○	○	13.81	17.5	28.4
實施例 2	3.6	3	○	○	13.92	15.6	28.8

【 0046】

[實施例 3~5、比較例 3， 4]

以與實施例 1 同樣的程序進行磁石的製作。此時，如表 3 所示，與實施例 1 相比刪減 Nd 量、Pr 量而使 Fe 量增加，進而如表 3 所示改變 B 量而製成磁石。針對所得各磁石，以與實施例 1 同樣的方式測定平均結晶粒徑、R₆T₁₃M¹ 相的佔有率、M¹ 含量、Br、H_{cJ}。將結果示於表 4。此外，表 4 中，滿足本發明之規定的項目亦表示為○、未滿足的項目則表示為×

【 0047】

[表3]

	Nd	Pr	Fe	Co	Cu	Zr	Al	B	Si	Ga	O	N	C
比較例 3	10.97	3.08	77.70	0.53	0.20	0.14	0.24	5.56	0.12	0.71	0.39	0.13	0.24
比較例 4	10.71	3.11	77.95	0.50	0.19	0.15	0.24	5.68	0.14	0.72	0.32	0.10	0.21
實施例 3	10.83	3.16	77.68	0.50	0.20	0.14	0.27	5.81	0.12	0.72	0.29	0.09	0.26
實施例 4	10.87	3.10	77.72	0.50	0.20	0.15	0.17	5.90	0.12	0.72	0.32	0.09	0.25
實施例 5	10.92	3.11	77.35	0.50	0.19	0.14	0.24	6.04	0.12	0.73	0.32	0.14	0.26

(at%)

【 0048 】

[表4]

	平均結晶粒徑 [μ m]	$R_6T_{13}M^1$ 在晶界相中所佔的比例 [體積%]	式 (1)	M^1 含量	Br [kG]	晶界擴散前 H_{cJ} [kOe]	晶界擴散後 H_{cJ} [kOe]
比較例 3	3.5	16	×	○	13.70	18.0	26.2
比較例 4	3.6	11	×	○	13.84	18.0	27.2
實施例 3	3.6	6	○	○	14.11	17.0	28.0
實施例 4	3.5	4	○	○	14.19	16.0	28.5
實施例 5	3.6	3	○	○	14.12	15.8	28.3

【 0049 】 若比較考察實施例 1~實施例 5 與比較例 1~比較例 4，可知滿足本發明中所規定的 M^1 含量後，進而滿足式 (1) 之條件時 (實施例 1~5)，可獲得高 Br 與高 H_{cJ} 。研判這是因為，透過多於化學計量地含有 B， $R_6T_{13}M^1$ 相的生成達所需最低限度，由此可抑制 Br 的降低，且可穩定地達成高 H_{cJ} 。另一方面，未滿足式 (1) 之條件而 B 少於化學計量時 (比較例 1~4)，可知藉由 $R_6T_{13}M^1$ 相的形成雖可達成高 H_{cJ} ，但主相之 $R_2T_{14}B$ 相的量減少而導致 Br 顯著降低。

【 0050 】

[實施例 6~9、比較例 5，6]

以與實施例 1 同樣的程序進行磁石的製作。此時，如表 5 所示，與實施例 1 相比刪減 Nd 量、Pr 量而使 Fe 量增加。針對所得各磁石，以與實施例 1 同樣的方式測定平均結晶

粒徑、 $R_6T_{13}M^1$ 相的佔有率、 M^1 含量、Br、 H_{cJ} 。將結果示於表4。此外，表4中，滿足本發明之規定的項目亦表示為○、未滿足的項目則表示為×

【 0051】

[表5]

	Nd	Pr	Fe	Co	Cu	Zr	Al	B	Si	Ga	O	N	C
比較例 5	11.03	2.93	78.31	0.49	0.18	0.14	0.24	5.91	0.02	0.00	0.35	0.08	0.31
實施例 6	10.92	3.01	77.98	0.65	0.19	0.15	0.22	5.85	0.05	0.28	0.33	0.11	0.27
實施例 7	10.91	3.03	77.92	0.54	0.18	0.14	0.22	5.85	0.02	0.46	0.34	0.11	0.27
實施例 8	11.07	3.00	77.60	0.51	0.19	0.14	0.22	5.81	0.05	0.75	0.31	0.11	0.26
實施例 9	11.17	3.04	77.08	0.52	0.19	0.14	0.22	5.82	0.05	1.13	0.30	0.11	0.23
比較例 6	11.02	3.03	76.505	0.5	0.19	0.15	0.22	5.83	0.02	1.7	0.30	0.11	0.22

(at%)

【 0052】

[表6]

	平均結晶粒徑 [μm]	$R_6T_{13}M^1$ 在晶界相中所佔的比例 [體積%]	式 (1)	M^1 含量	Br [kG]	晶界擴散前 H_{cJ} [kOe]	晶界擴散後 H_{cJ} [kOe]
比較例 5	3.5	0	○	×	14.32	14.8	24.7
實施例 6	3.6	2	○	○	14.27	16.4	27.1
實施例 7	3.6	3	○	○	14.23	16.4	27.3
實施例 8	3.6	5	○	○	14.12	16.0	27.7
實施例 9	3.5	9	○	○	14.02	16.2	28.4
比較例 6	3.5	14	○	×	13.72	16.3	28.5

【 0053】 若比較考察實施例6~實施例9與比較例5，6， M^1 元素的量較少時(比較例5)，無法形成 $R_6T_{13}M^1$ 相而無法獲得高 H_{cJ} ；另一方面， M^1 元素的量較多時(比較例6)，可知因 $R_6T_{13}M^1$ 相的形成量變多，導致主相量減少而使Br顯著降低。滿足式(1)與 M^1 含量此兩要件時，如實施例6~9，可獲得高Br與高 H_{cJ} 。

【 0054】 如以上所述，滿足本發明之要件的實施例1~9之磁石其晶界擴散後的 H_{cJ} 超過27kOe，可利用於電動

車等要求高耐熱性的用途。又，可獲得 B_r 亦高於 13.7kG 之特性，而能夠達到馬達的小型化。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種稀土類燒結磁石，其係包含R(R為選自稀土類元素的1種以上之元素，Nd為必要者)、T(T為選自鐵族元素的1種以上之元素，Fe為必要者)、B、M¹(M¹為選自Al、Si、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Pb、Bi的1種以上之元素)及M²(M²為選自Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta的1種以上之元素)，並以R₂T₁₄B相為主相的稀土類燒結磁石，其特徵為：包含0.5~2.0原子%的上述M¹，且分別將上述R、T、M²、B的原子百分率設為[R]、[T]、[M²]、[B]時，係滿足下述關係式(1)：

$$([T] / 14) + [M^2] \leq [B] \leq ([R] / 2) + ([M^2] / 2) \cdots (1)$$

而且磁石中之總晶界相的0.1~10體積%係由R₆T₁₃M¹相所佔有。

【請求項2】如請求項1之稀土類燒結磁石，其中R的含量為12.5~16.0原子%，B的含量為5.5~8.0原子%，M¹的含量為0.5~2.0原子%，M²的含量為0.5原子%以下。

【請求項3】如請求項1或2之稀土類燒結磁石，其中O含量為0.1質量%以下，N含量為0.05質量%以下，C含量為0.07質量%以下。

【請求項4】如請求項1或2之稀土類燒結磁石，其平均結晶粒徑為4μm以下。

【請求項5】如請求項1或2之稀土類燒結磁石，其中在距稀土類燒結磁石的表面至少500μm以內，於上述主相粒子的表面附近的至少一部分存在R¹(R¹為選自稀土類元

素的1種以上之元素，構成至少一部分的上述R)的濃度高於該主相粒子之中心部的區域。

【請求項6】如請求項5之稀土類燒結磁石，其中上述R¹係藉由晶界擴散而導入至燒結後的磁石。