



(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 202132584 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：109139125

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl. : C22C38/00 (2006.01)

H01F1/057 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/11 日本

2019-203978

(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：吉成彰裕 YOSHINARI, AKIHIRO (JP)；飯田祐己 IIDA, HIROKI (JP)；廣田晃一
HIROTA, KOICHI (JP)；吉田三貴夫 YOSHIDA, MIKIO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

R—Fe—B 系燒結磁石

(57)摘要

本發明提供一種 R-Fe-B 系燒結磁石，其特徵係具有如下組成：含有 R(R 係選自稀土類元素之 1 種以上之元素，且 Nd 為必須)、B、M(M 係選自 Si、Al、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pt、Au、Hg、Pb、Bi 之至少 1 種)、X(X 係選自 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta 之至少 1 種)、C，並且其餘部分為 Fe、O 及不可避免之雜質，且係具有含有 $R_2Fe_{14}B$ 之主相及，與 R 濃度及 C 濃度較該主相更高之 R-C 相之粒界相的 R-Fe-B 系燒結磁石，且於磁石剖面之上述 R-C 相之面積比率超過 0 且 0.5% 以下。

藉由調整由 $R_2Fe_{14}B$ 之主相與粒界相所成之組織形態，可使以往為二律背反之特性的高 Br 與高 H_{cJ} 並存。



202132584

【發明摘要】

【中文發明名稱】

R - F e - B 系燒結磁石

【中文】

本發明提供一種 R-Fe-B 系燒結磁石，其特徵係具有如下組成：含有 R(R 係選自稀土類元素之 1 種以上之元素，且 Nd 為必須)、B、M(M 係選自 Si、Al、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pt、Au、Hg、Pb、Bi 之至少 1 種)、X(X 係選自 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta 之至少 1 種)、C，並且其餘部分為 Fe、O 及不可避免之雜質，且係具有含有 $R_2Fe_{14}B$ 之主相及，與 R 濃度及 C 濃度較該主相更高之 R-C 相之粒界相的 R-Fe-B 系燒結磁石，且於磁石剖面之上述 R-C 相之面積比率超過 0 且 0.5% 以下。

藉由調整由 $R_2Fe_{14}B$ 之主相與粒界相所成之組織形態，可使以往為二律背反之特性的高 Br 與高 H_{cJ} 並存。

【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】

R - F e - B 系燒結磁石

【技術領域】

【0001】本發明係有關抑制保磁力之降低，且提升殘留磁通密度之 R-Fe-B 系之稀土類燒結磁石。

【先前技術】

【0002】R-Fe-B 系燒結磁石(以下有時稱為 Nd 磁石)，作為省能源及高機能化不可或缺之機能性材料，其應用範圍及生產量正逐年擴大。例如，使用於油電混合車及電動車之驅動用馬達及電動方向盤用馬達、空調之壓縮機用馬達、硬碟驅動器之音圈馬達(VCM)等。該等各種用途中，R-Fe-B 系燒結磁石之高殘留磁通密度(以下，稱為 Br)成為大的優點，但例如為了將馬達進一步小型化，謀求更進一步提高 Br。

【0003】作為提高 R-Fe-B 系燒結磁石之 Br 之手法，過去以來已知有為了增加燒結磁石中的 $R_2Fe_{14}B$ 相之比率而減少 R 含量之方法及固熔於 $R_2Fe_{14}B$ 相並減少使 Br 降低之添加元素量之方法。

【0004】然而，已知藉由減低 R 及其他添加元素量，會降低與燒結磁石之耐熱性有關之保磁力(以下，稱為 H_{cJ})。尤其，R 元素量減少之情況，於伴隨液相之生成而

引起緻密化之 **R-Fe-B** 系燒結磁石之燒結步驟中，其燒結性降低同時亦有引起異常粒成長之風險。因此，於獲得更高特性之 **R-Fe-B** 系燒結磁石時必須抑制因減低 **R** 及其他添加元素量所致之 H_{cJ} 之降低，並且達成高 **Br**。雖一般已知為了抑制 H_{cJ} 之降低或使之增大可添加 **Dy** 及 **Tb** 等之重稀土類元素，但因該添加導致 **Br** 降低及因資源稀少而昂貴，故迄今提案關於 **Dy** 及 **Tb** 等之重稀土類元素之使用量減少之手法。

【0005】例如，於國際公開第 2013/191276 號(專利文獻 1)，提案藉由使 **B** 之含量低於化學計量組成，添加 0.1~1.0 質量 % 之 **Ga** 之同時，針對 **B**、**Nd**、**Pr**、**C**、**Ga** 之量比，將 $[B]/([Nd]+[Pr])$ 及 $([Ga]+[C])/[B]$ 之值調整為滿足特定關係，即使於 **Dy** 及 **Tb** 等之重稀土類元素之使用量減少之組成亦可獲得高 H_{cJ} 之燒結磁石。

【0006】又，於國際公開第 2004/081954 號(專利文獻 2)，提案藉由將 **B** 之含量設為化學計量組成程度，而抑制 $R_{1.1}Fe_4B_4$ 相之生成，藉此獲得具有高 **Br** 之燒結磁石。進而記載藉由含有 0.01~0.08 質量 % **Ga**，並藉由抑制於 **B** 低於化學計量組成之情況會導致 H_{cJ} 降低之 R_2Fe_{17} 相之析出，而可兼具高 **Br** 及高 H_{cJ} 。

【0007】又，於日本特開 2016-143828 號公報(專利文獻 3)，提案藉由形成具有 **R-Ga-C** 濃縮部之組織，使藉由原料之微粉粒徑之微細化提高 H_{cJ} 時，於為了抑制配向之降低而添加較多的潤滑劑之情況 H_{cJ} 亦不會降低，並獲得高

的 H_{cJ} 。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開第2013/191276號

[專利文獻2]國際公開第2004/081954號

[專利文獻3]日本特開2016-143828號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】然而，於上述專利文獻1所記載之磁石，因添加0.1質量%以上之Ga而使Dy及Tb等之重稀土類元素之使用量相對減少，藉此謀求 $R_2Fe_{14}B$ 相之飽和磁化之增大，另一方面因添加Ga而減少 $R_2Fe_{14}B$ 相之飽和磁化，故無法謀求Br充分提高。

【0010】又，於專利文獻2記載之技術，的確於氧濃度約0.4質量%之R-Fe-B系燒結磁石之情況，雖可獲得良好的磁特性，但關於燒結磁石中的氧濃度與磁特性之關係之記載不充分，其以下，尤其於0.2質量%以下之氧濃度其特性行為產生大幅變化，未必可達成兼具高Br及 H_{cJ} 。

【0011】進而，於專利文獻3記載之技術，因含有0.42~1.5質量%之比較多量之Ga，故 $R_2Fe_{14}B$ 相之飽和磁化減少，難以獲得高的Br。又，由於為了形成R-Ga-C濃縮部，而於通常的燒結步驟中具有以500~700℃保持特定時

間之保持步驟，故對生產性不利。

【0012】本發明係鑒於上述課題而完成者，其目的在於提供R-Fe-B系燒結磁石，針對R-Fe-B系燒結磁石，藉由調整並最適化其構成元素之量比及組織，而具有高的Br及安定的 H_{cJ} 。

[為了解決課題之手段]

【0013】本發明人等為達成上述目的，針對含有R(R為選自稀土類元素之1種以上之元素，且Nd為必須)、B、M(M為選自Si、Al、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pt、Au、Hg、Pb、Bi之1種以上之元素)、X(選自Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta之1種以上之元素)、C、O及Fe之R-Fe-B系燒結磁石，進行具有 $R_2Fe_{14}B$ 金屬間化合物之主相與粒界相之磁石組織積極檢討之結果，發現藉由由該主相及粒界相所成之組成具有下述特定之組織形態，可獲得高的Br及安定的 H_{cJ} ，因而完成本發明。

【0014】亦即，本發明係提供下述R-Fe-B系燒結磁石者。

[1]

一種R-Fe-B系燒結磁石，其特徵係具有如下組成：含有12.5~14.5原子%之R(R係選自稀土類元素之1種以上之元素，且Nd為必須)、5.0~6.5原子%之B、0.15~5.0原子%之M(M係選自Si、Al、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、

Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pt、Au、Hg、Pb、Bi之1種以上之元素)、0.02~0.5原子%之X(X係選自Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta之1種以上之元素)、0.1~1.6原子%之C，並且其餘部分為Fe、O及不可避免之雜質，且係含有 $R_2Fe_{14}B$ 金屬間化合物的主相與粒界相之R-Fe-B系燒結磁石，前述粒界相中具有R濃度及C濃度較前述主相更高之R-C相，且該R-Fe-B系燒結磁石之剖面中上述R-C相之面積比率超過0且0.5%以下。

[2]

如[1]之R-Fe-B系燒結磁石，其中上述R之含量為12.8~14.0原子%。

[3]

如[1]或[2]之R-Fe-B系燒結磁石，其中上述O之含量為0.1~0.8原子%。

[4]

如[1]~[3]中任一項之R-Fe-B系燒結磁石，其中上述C之含量為0.2~1.0原子%。

[5]

如[1]~[4]中任一項之R-Fe-B系燒結磁石，其中上述B之含量為5.2~5.9原子%。

[6]

如[1]~[5]中任一項之R-Fe-B系燒結磁石，其中含有超過0且0.1原子%以下之Ga作為上述M元素之一部分。

[7]

如[1]~[6]中任一項之R-Fe-B系燒結磁石，其中前述R-C相之C濃度與主相比較，高20原子%以上。

[發明效果]

【0015】依據本發明之R-Fe-B系燒結磁石，藉由調整 $R_2Fe_{14}B$ 金屬間化合物之主相及粒界相所成之組織形態，可兼具以往為二律背反之特性的高Br及高 H_{cJ} 。

【實施方式】

【0016】本發明之R-Fe-B系燒結磁石，係如上述，具有如下組成者：含有12.5~14.5原子%之R(R為選自稀土類元素之1種以上之元素，且Nd為必須)、5.0~6.5原子%之B、0.15~5.0原子%之M(M為選自Si、Al、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pt、Au、Hg、Pb、Bi之1種以上之元素)、0.02~0.5原子%之X(X為選自Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta之1種以上之元素)、0.1~1.6原子%之C，且其餘部分為Fe、O及不可避免之雜質。

【0017】構成本發明之燒結磁石之元素R，如上述，係選自稀土類元素之1種以上之元素，且Nd為必須。作為Nd以外之稀土類元素，較佳為Pr、La、Ce、Gd、Dy、Tb、Ho，更佳為Pr、Dy、Tb，特佳為Pr。R之中，必須成分的Nd之比例，較佳為R全體之60原子%以上，更佳為70原子%以上。

【0018】R之含有率，如上述為12.5~14.5原子%，較

佳為12.8~14.0原子%。若R之含有率未達12.5原子%，則於原料合金引起 α -Fe之晶析，即使實施均質化亦難以使該 α -Fe消失，且R-Fe-B系燒結磁石之 H_{cJ} 及角形性大幅降低。又，即使藉由較難產生 α -Fe晶析之薄帶澆鑄法製作原料合金之情況，因仍產生 α -Fe之晶析而使R-Fe-B系燒結磁石之 H_{cJ} 及角形性大幅降低。除此之外，因於燒結過程中具有促進緻密化之功能之主要的R成分所成之液相量變少故燒結性降低，且R-Fe-B系燒結磁石之緻密化變得不足。另一方面，若R之含量超過14.5原子%，則製作時雖無任何問題，但燒結磁石中之 $R_2Fe_{14}B$ 相之比例變低使Br降低。

【0019】本發明之燒結磁石，如上述，含有硼(B)5.0~6.5原子%。更佳之含量為5.2~5.9原子%，又更佳為5.3~5.7原子%。於本發明，B之含量與後述之C、X之含量一起成為決定為了獲得安定的 H_{cJ} 而必要的氧濃度之範圍之要因。若B之含量未達5.0原子%，則形成之 $R_2Fe_{14}B$ 相之比率變低且Br大幅降低，同時因形成 R_2Fe_{17} 相故 H_{cJ} 降低。另一方面，若B之含量超過6.5原子%，則形成富含B相，因磁石中之 $R_2Fe_{14}B$ 相之比率降低而產生Br降低。

【0020】本發明之燒結磁石，係如上述，含有Si、Al、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pt、Au、Hg、Pb、Bi之1種以上之元素作為M元素。M之含量，係如上述為0.15~5.0原子%，更佳為0.3~4.0原子%，又更佳為0.5~3.0原子%。若M之含量未達0.15原子%，則難以獲得充分的 H_{cJ} 。另一方面，M之含量

超過5.0原子%之情況，會有使降低Br之虞。且，雖無特別限定，但於M元素內，較佳含有Co、Cu、Al、Ga。

【0021】上述Co之含量，有影響居里溫度、耐腐蝕性、 H_{cJ} 之情況，只要考慮該等特性之均衡並設定即可。例如，基於因Co之含有獲得居里溫度及耐腐蝕性之提高效率之觀點，較佳為0.1原子%以上，更佳為0.5原子%以上。又，基於安定地獲得高 H_{cJ} 之觀點，Co之含量較佳為3.5原子%以下，更佳為2.0原子%以下。

【0022】上述Cu之含量，有對磁石製造之低溫熱處理之最適溫度及燒結處理時之燒結特性，進而對所得磁特性(Br、 H_{cJ})造成影響之情況，只要考慮該等特性之均衡並設定即可。例如，基於為了確保良好的量產性而適合進行之燒結後之低溫熱處理中獲得最適溫度幅度之觀點，較佳為0.05原子%以上，更佳為0.1原子%以上。又，基於獲得良好燒結性及高磁特性(Br、 H_{cJ})之觀點，較佳為0.5原子%以下，更佳為0.3原子%以下。

【0023】上述Al、Ga之含量，有對磁特性(Br、 H_{cJ})造成影響之情況，只要考慮Br、 H_{cJ} 之均衡並設定即可。例如，Al之含量，基於獲得充分的 H_{cJ} 之觀點，較佳為0.05原子%以上，基於獲得高Br之觀點，較佳為1.0原子%以下，更佳為0.5原子%以下。進而，上述Ga之含量，基於Br及 H_{cJ} 之均衡之觀點，較佳為超過0原子%，0.1原子%以下，更佳為0.05~0.1原子%。

【0024】本發明之燒結磁石，如上述含有選自Ti、

Zr、Hf、Nb、V、Ta之1種以上之元素作為X元素。藉由含有該等元素，可藉由形成之X-B相而抑制燒結時之異常粒成長。且，雖無特別限制，但較佳含有Zr作為該X之至少一元素。

【0025】X之含量，如上述為0.02~0.5原子%，較佳為0.05~0.3原子%，更佳為0.07~0.2原子%。若X之含量未達0.02原子%，則無法獲得於燒結過程抑制結晶粒之異常粒成長之效果。另一方面，於X之含量超過0.5原子%之情況，因形成X-B相而使為了形成 $R_2Fe_{14}B$ 相之B量減少，因 $R_2Fe_{14}B$ 相比率減少而Br降低，有因 R_2Fe_{17} 相形成而導致 H_{cJ} 大幅減少之虞。

【0026】又，本發明之燒結磁石含有之碳(C)之含量，如上述，為0.1~1.6原子%，較佳為0.2~1.0原子%。由於C係源自為了提高原料及磁場中成形之粉之配向而添加之潤滑劑等，故難以獲得C量未達0.1原子%之R-Fe-B系燒結磁石。另一方面，若C量超過1.6原子%之情況，因於燒結磁石中存在較多R-C相而使 H_{cJ} 顯著降低。

【0027】本發明之燒結磁石含有上述R、B、M、X及C，更含有作為其餘部分之Fe、O，該情況O之含量並無特別限制，但較佳為0.1~0.8原子%，更佳為0.2~0.5原子%。藉由如此調整O之含量，認為可良好的析出後述之R-C相等之特定相。

【0028】又，本發明之燒結磁石，除了上述元素以外，又含有作為不可避免雜質之H、N、F、Mg、P、S、

C1、Ca等之元素。該情況，相對於上述磁石之構成元素及該不可避免雜質之合計，不可避免雜質之合計雖可容許至0.1質量%以下，但該等不可避免雜質較佳儘可能減少。該等不可避免雜質中，尤其N之含量，基於獲得良好 H_{cJ} 之觀點，較佳為0.5原子%以下。

【0029】本發明之燒結磁石，係由上述元素組成所成，且含有作為主相之 $R_2Fe_{14}B$ 金屬間化合物及粒界相，進而具有R濃度及C濃度較粒界相中之主相更高的R-C相，於上述燒結磁石之剖面之R-C相之面積比率超過0，且0.5%以下者。藉由具有此等組織形態，可兼具高的Br及安定的 H_{cJ} 。其理由雖未必清楚，但可推測如下。

【0030】亦即，已知 $R_2Fe_{14}B$ 金屬間化合物之B之一部分可經C取代，但通常C為形成於結晶粒界三相點之雜質相的R-O-C相，幾乎無助於主相之形成。另一方面，嘗試藉由如本發明般降低R含量獲得高Br時，為了促進液相燒結必須降低雜質的O之含量。於該等低氧含量之條件，認為R-O-C相之形成量減少之同時，C之一部分可能形成 $R_2Fe_{14}C$ 、或R-C相。另一方面，已知以R及C作為主元素之化合物之熔點較R-Fe-B系燒結磁石之燒結溫度高，但發現燒結磁石組織所含之R-C相之含量與原料所含之C濃度相關。亦即，認為於R-C相之形成必須於較 $R_2Fe_{14}B$ 燒結磁石之燒結溫度更高的溫度，且R-C相主要形成於藉由高頻熔解等之原料合金之製作階段。而且，作為高熔點之R-C相所消耗之C無助於主相之形成，反而因消耗R而導致 H_{cJ}

降低。若如此考慮，本發明人等藉由極力減低合金原料所含之C量，而使R-Fe-B系燒結磁石所含之R-C相之量適當化，可達成兼具高Br及高H_{cJ}者。

【0031】此處，上述「於燒結磁石之剖面之R-C相之面積比率」，只要測定燒結磁石之任意剖面之特定區域之R-C相的面積比率即可。此情況，「任意剖面」可為切斷燒結磁石之任意部位之剖面，意指切斷燒結磁石之任意處之剖面均可達成上述面積比率。又，於該剖面之「特定區域」之尺寸，可根據測定機器等適宜設定，但為了可確實掌握磁石全體之狀態，較佳為面積15000μm²以上之區域，更佳為30000μm²以上之區域。又，於複數區域進行測定，將其平均值作為上述面積比率亦較佳。該情況，供於測定之複數區域之合計面積，期望設定為如上述之較佳面積。

【0032】於上述任意剖面之一區域之R-C相的面積比率，如上述為超過0且0.5%以下，但為了更確實獲得充分H_{cJ}，較佳為0.01%以上0.3%以下，更佳為0.01%以上0.27%以下。該R-C相之面積比率為0，亦即實質上不存在R-C相之情況，難以使高Br及安定的H_{cJ}並存，無法達成本發明之目的。另一方面，具有0.5%以上之面積比率之情況，因R-C相之形成而使對粒界相之形成必要之R量不足且H_{cJ}及角形性降低。

【0033】關於上述面積比率，可藉由SEM(掃描電子顯微鏡，Scanning Electron Microscope)，藉由觀察燒結磁石之剖面組織而確認。該情況，該組成之分析，可藉由附

屬於SEM裝置之EDS(能量分散形X射線分析裝置：Energy dispersive X-ray spectrometry)進行。一般對金屬表面之觀察有時使用濕式之機械研磨進行觀察剖面之前處理，但於本發明，為了去除最表面之氧化等之影響故使用FIB-SEM(聚焦離子束掃描電子顯微鏡：Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope)進行表面加工，直接於未暴露於大氣中可進行觀察及組成分析。接著，上述面積比率可藉由將所得之電子影像套入圖像解析軟體，並比較對比度及組成資訊而算出。

【0034】且，粒界相所含之上述R-C相，雖可少量含有R及C以外之O、Fe、Cu等，但實質上由R及C所成，且如上述，係R濃度及C濃度較主相更高之相。該R濃度並無特別限制，但為30原子%以上50原子%以下，較佳為35原子%以上45原子%以下。又，C濃度較佳為比主相高10原子%以上，更佳高20原子%以上。如此調整R-C相之R濃度及C濃度之情況，R-C相以良好狀態形成，可更確實且良好地達成本發明之目的。

【0035】接著，針對製造本發明之R-Fe-B系燒結磁石之方法，於以下說明。

製造本發明之R-Fe-B系燒結磁石時之各步驟，基本上，與通常之粉末冶金法相同，並無特別限制，但通常係包含熔解原料並獲得原料合金之熔融步驟，粉碎具有特定組成之原料合金而調製合金微粉末之粉碎步驟，藉由於施加磁場中使合金微粉末壓粉成形而獲得成形體之成形步

驟，熱處理成形體而獲得燒結體之熱處理步驟。

【0036】首先，於上述熔融步驟，以成為如上述本發明之特定組成之方式，秤量成為各元素之原料的金屬或合金，例如，藉由高頻熔解而熔解原料並冷卻而製造原料合金。此時，成為原料之金屬或合金必須使用熔融步驟後所得之原料合金之C濃度成為0.03質量%以下之C含量較少者，更佳期望使用0.01質量%以下之純度高的原料。原料合金之鑄造，一般採用注入平模及書型鑄模之熔解鑄造法及薄帶澆鑄法。又，分別製作接近作為R-Fe-B系合金之主相之 $R_2Fe_{14}B$ 化合物組成之合金及於燒結溫度為液相助劑之富含R合金，於粗粉碎後秤量混合之所謂二合金法亦可適用於本發明。但，與主相組成接近之合金，因依存於鑄造時之冷卻速度及合金組成而 α -Fe相較易晶析，故以組織均一化，消除 α -Fe相之目的，較佳根據需要於真空或Ar環境中於700~1200℃實施1小時以上之均質化處理。且，以薄帶澆鑄法製作與主相組成接近之合金之情況亦可省略均質化。關於作為液相助劑之富含R合金除了上述鑄造法以外，亦可採用所謂之液體急冷法。

【0037】上述粉碎步驟，例如可為包含粗粉碎步驟及微粉碎步驟之複數階段之步驟。於粗粉碎步驟，例如使用顎碎機、磨碎機、針磨機或氫化粉碎，藉由薄帶澆鑄製作之合金之情況，通常應用氫化粉碎，可獲得粗粉碎為例如0.05~3mm，尤其是0.05~1.5mm之粗粉。上述微粉碎步驟中，將上述粗粉碎步驟所得之粗粉例如使用噴射磨機粉碎

等之方法微粉碎成例如 $0.2\sim 30\mu\text{m}$ ，尤其是 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。且，於原料合金之粗粉碎、微粉碎之一者或二者之步驟中，可根據需求添加潤滑劑等添加劑，可將C含量調整至特定範圍。該情況，作為潤滑劑並未特別限制者，可例示以硬脂酸為代表之脂肪酸類、醇類、酯類、金屬皂等，潤滑劑以外，亦可添加碳黑、石蠟、聚乙烯醇等之烴類等作為C源。又，原料合金之粗粉碎步驟及微粉碎步驟，較佳為於氮氣、Ar氣體等之氣體環境中進行，亦可藉由控制氣體環境中之氧濃度，將O含量調整於特定範圍。

【0038】上述之成形步驟中，邊施加 $400\sim 1600\text{kA/m}$ 之磁場，將合金粉末配向至易磁化軸方向，邊藉由壓縮成形機壓粉成形。此時，較佳使成形體密度為 $2.8\sim 4.2\text{g/cm}^3$ 。基於確保成形體之強度並獲得良好可操作性之觀點，成形體密度較佳為 2.8g/cm^3 以上。另一方面，基於獲得充分的成形體強度同時確保良好的加壓時之粒子配向而獲得適當Br之觀點，成形體密度較佳為 4.2g/cm^3 以下。又，為了抑制合金微粉之氧化，成形較佳於氮氣、Ar氣體等之氣體環境下進行。

【0039】於上述熱處理步驟中，成形步驟所得之成形體於高真空中或Ar氣體等之非氧化性環境中予以燒結。一般前述燒結較佳於 $950^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍保持 $0.5\sim 5$ 小時而進行。前述燒結結束時之冷卻亦可藉氣體急冷(冷卻速度： $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上)、控制冷卻(冷卻速度： $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、爐冷之任一方法進行，所得之R-Fe-B系燒結磁石

之磁特性為相同。

【0040】接續用以燒結之上述熱處理，雖無特別限制，以提高 H_{cJ} 為目的，亦可於較前述燒結溫度低的溫度實施熱處理。該燒結後熱處理亦可進行高溫熱處理與低溫熱處理之2階段熱處理，亦可僅進行低溫熱處理。該燒結後熱處理之高溫熱處理，較佳以 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 之溫度熱處理燒結體，低溫熱處理較佳以 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行熱處理。此時之冷卻亦可以藉氣體急冷(冷卻速度： $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上)、控制冷卻(冷卻速度： $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、爐冷之任一方法進行，任一冷卻方法亦獲得具有同樣磁特性之R-Fe-B系燒結磁石。

【0041】又，將所得之R-Fe-B系燒結磁石研削成特定形狀，可於磁石表面塗佈或塗裝含有選自 R^1 之氧化物、 R^2 之氟化物、 R^3 之氧氟化物、 R^4 之氫氧化物、 R^5 之碳酸鹽、 R^6 之鹼式碳酸鹽、 R^7 之單元素金屬或合金之1種以上($R^1\sim R^7$ 係選自稀土類元素之1種以上，可相同，亦可分別相異)之粉末的漿料後，可於上述粉末存在於燒結磁石表面之狀態進行熱處理。該處理為所謂之粒界擴散法，粒界擴散熱處理之溫度較佳為較燒結溫度低的溫度，且為 350°C 以上，時間雖無特別限制，但基於獲得良好的燒結磁石之組織及磁特性之觀點，較佳為5分鐘~80小時，更佳為10分鐘~50小時。藉由該粒界擴散處理使上述粉末中所含之上述 $R^1\sim R^7$ 於磁石中擴散可謀求 H_{cJ} 之增大。且，藉由該粒界擴散而導入之稀土類元素，基於說明方便，雖如上述設

為 $R^1 \sim R^7$ ，但於粒界擴散後，均包含於上述本發明磁石中之上述 R 成分。

[實施例]

【0042】以下，顯示實施例、比較例，更具體說明本發明，但本發明並非限制於下述實施例者。

【0043】

[實施例 1]

秤量原料成表 1 之合金 A 之組成，於 Ar 氣體環境中以高頻感應爐熔解，藉由於水冷銅輥上使熔融合金冷卻之薄帶澆鑄法製作合金薄帶。此時合金所含之 C 量可藉由原料所含之 C 量而調整，例如可藉由於藉由電解製作之 Nd 金屬所含之 C 量及碳黑之添加而調整。接著，藉由將製作之合金薄帶進行利用氫化之粗粉碎獲得粗粉末，接著，於所得之粗粉末加入 0.1 質量 % 作為潤滑劑之硬脂酸並混合。

【0044】使上述粗粉末與潤滑劑之混合物利用氮氣流中之噴射磨機進行微粉碎成為平均粒徑約 $3.5\mu\text{m}$ 。此時，噴射磨機系內之氧濃度為 0ppm。接著，於氮氣環境中將微粉末填充至具備電磁石之成形裝置之鑄模中，於 15kOe (1.19MA/m) 之磁場中進行配向，同時於對於磁場垂直之方向進行加壓成形。

【0045】所得上述成形體於真空中以 1050°C 燒結 3 小時，冷卻至 200°C 以下後，以 900°C 進行 2 小時之高溫熱處理，以 500°C 進行 3 小時之低溫熱處理，獲得燒結體。所得

之燒結體之組成示於表2。且，藉由ICP分析測定金屬元素，藉由燃燒紅外線吸收法測定C，藉由惰性氣體熔解紅外線吸收法測定O。

【0046】

[比較例1]

秤量原料成表1之合金C之組成，與實施例1相同製作合金薄帶。接著，對製作之合金薄帶藉由氫化進行粗粉碎獲得粗粉末，接著，不於所得之粗粉末添加潤滑劑，而利用氫氣流中之噴射磨機進行微粉碎成為平均粒徑約 $3.5\mu\text{m}$ 。之後，與實施例1相同之方法進行成形、熱處理並獲得燒結體，與實施例1同樣分析組成。結果示於表2。

【0047】

[實施例2]

秤量原料成如表1之合金B之組成，與實施例1相同進行製作合金薄帶。接著，對製作之合金薄帶藉由氫化進行粗粉碎獲得粗粉末，接著，於所得之粗粉末加入0.05質量%作為潤滑劑之硬脂酸並混合。之後，以與實施例1相同之方法進行粉碎、成形、熱處理並獲得燒結體，與實施例1同樣分析組成。結果示於表2。

【0048】

[比較例2]

與實施例1相同，進行合金薄帶之製作、氫化粉碎、對粗粉末之潤滑劑混合。接著，將粗粉末與潤滑劑之混合物利用氫氣流中之噴射磨機微粉碎獲得平均粒徑約 $3.5\mu\text{m}$

之微粉末。此時，藉由適當調整噴射磨機內之氧濃度，使O含量多於實施例1之粉末。接著，所製作之微粉末以與實施例1相同之方法進行成形、熱處理，獲得燒結體，並以與實施例1同樣分析組成。結果示於表2。

【0049】將上述實施例1、2及比較例1、2所得之各燒結體之中心部切出18mm×15mm×12mm尺寸之長方體形狀獲得燒結磁石，且於表2一併記錄針對該各燒結磁石使用B-H追蹤計測定磁特性(B_r、H_{cJ})之結果。

【0050】又，使用聚焦離子束掃描式電子顯微鏡(FIB-SEM)(Scios；FEI公司製)及掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)(JEM-ARM200F；日本電子製)觀察上述各燒結磁石之組織，算出粒界相所含之R-C相之面積率。該分析結果一併記於表2。分析方法係首先利用FIB研削所得各試料之剖面之表面部，接著取得69×46μm方形之區域之反射電子圖像及二次電子圖像。於同區域藉由能量分散型X射線分析(EDS)對各圖像進行相同之對比度之各相之組成分析，進行各相之鑑定。接著，將所得之電子圖像套入圖像解析軟體，並比較對比度及先前獲得之組成資訊，算出R-C相之面積分率。且，於藉由FIB之表面加工後未暴露於大氣而直接進行一連串觀察及組成分析作業。針對該組織觀察之結果，係設為將5點之測定部位之結果予以平均之值。又，表3中以實施例1之R-C相之分析值作為代表予以記載。

【0051】

【表 1】

	[Nd] (at%)	[Fe] (at%)	[Co] (at%)	[B] (at%)	[Al] (at%)	[Cu] (at%)	[Zr] (at%)	[Ga] (at%)	[C] (at%)
合金 A	13.7	Bal.	1.1	5.5	0.5	0.2	0.07	0.1	0.04
合金 B	13.7	Bal.	1.1	5.5	0.5	0.2	0.07	0.1	0.19
合金 C	13.7	Bal.	1.1	5.5	0.5	0.2	0.07	0.1	0.45

【 0052】

【表 2】

	合金種類	[C] (at%)	[N] (at%)	[O] (at%)	R-C相之面積率 (%)	Br (T)	H _{cJ} (kA/m)	考慮配向降低之 估計 H _{cJ} (kA/m)
實施例 1	合金 A	0.42	0.2	0.2	0.23	1.46	1130	—
比較例 1	合金 C	0.45	0.3	0.2	0.98	1.43	1110	1190
實施例 2	合金 B	0.39	0.3	0.2	0.45	1.45	1120	1150
比較例 2	合金 A	0.36	0.1	0.6	0	1.46	700	—

【 0053】如表 1 及表 2 所示，R-C 相之面積率為超過 0~0.5% 之範圍之實施例 1、2 之燒結磁石，與比較例 1、2 比較，於 Br 及 H_{cJ} 具有優異的特性。針對比較例 1，因於燒結磁石製作時未添加潤滑劑故成形時之配向降低，且 Br 成為較低值，但已知於 R-Fe-B 系燒結磁石中配向愈降低 H_{cJ} 愈提高，具體而言以約 $-4 \times 10^{-4} \text{T}/(\text{kA/m})$ 之比率變動，若考慮此，則燒結磁石所含之 C 全部源自原料合金之比較例 1 的 H_{cJ}，較具有與實施例 1 相同程度之配向之情況所推定者更低 50kA/m 以上，可認定與實施例 1 相比有較大劣化。又，潤滑劑之添加量為 0.05wt% 之實施例 2 之 H_{cJ}，與考慮配向之降低之 H_{cJ} 的差為 50kA/m 以下，獲得良好 H_{cJ}。另一方面，燒結磁石中之 O 濃度較 C 濃度高，且不含 R-C 相之比較例 2，與實施例 1 相比 H_{cJ} 大幅降低。

【 0054】

【表 3】

		C (at%)	O (at%)	Fe (at%)	Cu (at%)	Nd (at%)
實施例 1	R-C相	45	5	9	1	40
	主相	16	1	70	0	11

【0055】如表3所示，藉由EDS分析實施例1所含的R-C相，及主相的 $R_2Fe_{14}B$ 相之結果，R-C相之R濃度及C濃度皆較主相高。又，R-C相之C濃度，如表3，與主相相比，高20原子%以上。針對此，認為由於R-C相所含之C包含試料表面之汙染物之值，故假設於主相亦存在同程度之汙染物，來自主相之增量為R-C相所含之C。

【0056】

[實施例3、4]

秤量原料成如表1之合金A之組成，與實施例1同樣製作合金薄帶。接著，對製作之合金薄帶藉由氫化進行粗粉碎獲得粗粉末，接著，所得粗粉末中不添加潤滑劑，而進行利用氮氣流中之噴射磨機進行微粉碎成為平均粒徑約 $3.5\mu m$ 。隨後，添加0.1wt%之表4所示之C源，接著，藉與實施例1同樣方法成形，進行熱處理獲得燒結體，並與實施例1同樣分析組成。結果示於表4。

【0057】

【表 4】

	合金種類	C源	[C] (at%)	[N] (at%)	[O] (at%)	R-C相之面積率 (%)	Br (T)	H _{cj} (kA/m)
實施例 3	合金A	碳黑	0.44	0.3	0.2	0.30	1.43	1200
實施例 4	合金A	石蠟	0.42	0.3	0.2	0.26	1.43	1210

【0058】如表4所示，添加與潤滑劑不同之C源之情

況，磁石所含之 R-C 相之面積率，皆可超過 0~0.5% 以下，且可達成與添加相同量潤滑劑之實施例 1 相同程度的面積率。又，該等磁特性，雖伴隨配向之惡化而 B_r 降低，但 H_{cJ} 伴隨配向之惡化而上升，較實施例 1 高約 80 kA/m，獲得基於配向與 H_{cJ} 之 $-4 \times 10^{-4} \text{T}/(\text{kA/m})$ 之關係而推定之 H_{cJ} ，於使用潤滑劑的硬脂酸以外之 C 源之情況亦可獲得良好的磁特性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種 R-Fe-B系燒結磁石，其特徵係具有如下組成：含有 12.5~14.5 原子 % 之 R (R 係選自稀土類元素之 1 種以上之元素，且 Nd 為必須)、5.0~6.5 原子 % 之 B、0.15~5.0 原子 % 之 M (M 係選自 Si、Al、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pt、Au、Hg、Pb、Bi 之 1 種以上之元素)、0.02~0.5 原子 % 之 X (X 係選自 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta 之 1 種以上之元素)、0.1~1.6 原子 % 之 C，並且其餘部分為 Fe、O 及不可避免之雜質，且係含有 $R_2Fe_{14}B$ 金屬間化合物的主相與粒界相之 R-Fe-B 系燒結磁石，前述粒界相中具有 R 濃度及 C 濃度較前述主相更高之 R-C 相，且該 R-Fe-B 系燒結磁石之剖面中上述 R-C 相之面積比率超過 0 且 0.5 % 以下。

【請求項2】如請求項1之 R-Fe-B 系燒結磁石，其中上述 R 之含量為 12.8~14.0 原子 %。

【請求項3】如請求項1或2之 R-Fe-B 系燒結磁石，其中上述 O 之含量為 0.1~0.8 原子 %。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之 R-Fe-B 系燒結磁石，其中上述 C 之含量為 0.2~1.0 原子 %。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之 R-Fe-B 系燒結磁石，其中上述 B 之含量為 5.2~5.9 原子 %。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之 R-Fe-B 系燒結磁石，其中含有超過 0 且 0.1 原子 % 以下之 Ga 作為上述 M 元素之一部分。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之R-Fe-B系燒結磁石，其中上述R-C相之C濃度與主相比較，高20原子%以上。