



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110323019 B

(45) 授权公告日 2021.03.26

(21) 申请号 201910238251.6

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2019.03.27

H01F 1/057 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110323019 A

(56) 对比文件

CN 1501411 A, 2004.06.02

(43) 申请公布日 2019.10.11

CN 107077965 A, 2017.08.18

(30) 优先权数据

JP 2016027643 A, 2016.02.18

2018-062776 2018.03.28 JP

US 2003130129 A1, 2003.07.10

(73) 专利权人 TDK株式会社

审查员 钟健

地址 日本东京都

(72) 发明人 藤原真理子 三轮将史

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

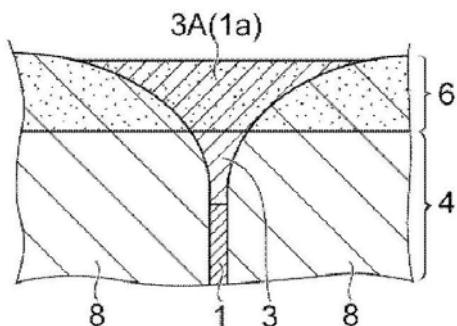
权利要求书5页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

R-T-B系烧结磁铁

(57) 摘要

R-T-B系烧结磁铁(2)含有稀土元素R、过渡金属元素T、B、Ga及O,烧结磁铁(2)具备磁铁素体(4)和覆盖磁铁素体(4)的氧化层(6),磁铁素体(4)包含含有 $R_2T_{14}B$ 的结晶的主相颗粒(8)、和位于主相颗粒(8)之间且含有R的晶界相(1),氧化层(6)包含含有R、T、Ga及O的多个氧化物相(3A),氧化物相(3A)满足与各元素的含量(单位:原子%)有关的下式(1)及下式(2),氧化层(6)中的氧化物相(3A)覆盖磁铁素体(4)中的晶界相(1)。
 $0.3 \leq [R]/[T] \leq 0.5 \dots \dots (1)$
 $0.2 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7 \dots \dots (2)$



1. 一种R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述R-T-B系烧结磁铁含有稀土元素R、过渡金属元素T、B、Ga及O，

所述R-T-B系烧结磁铁中，作为R含有Nd及Pr中的至少一种，

所述R-T-B系烧结磁铁中，作为T含有Fe及Co中的至少Fe，

所述R-T-B系烧结磁铁具备磁铁素体和覆盖所述磁铁素体的至少一部分的氧化层，

所述磁铁素体包含：

含有 $R_2T_{14}B$ 的结晶的多个主相颗粒、和

位于至少两个所述主相颗粒之间且含有R的晶界相，

所述氧化层包含含有R、T、Ga及O的多个氧化物相，

所述氧化物相中的R的含量为[R]原子%，

所述氧化物相中的Fe及Co的含量的合计为[T]原子%，

所述氧化物相中的Ga的含量为[Ga]原子%，

所述氧化物相中的O的含量为[O]原子%，

所述氧化物相满足下述式(1)及下述式(2)，

所述氧化层中所含的至少一部分的所述氧化物相覆盖所述磁铁素体中所含的至少一部分所述晶界相，

$$0.3 \leq [R]/[T] \leq 0.5 \cdots \cdots (1)$$

$$0.2 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7 \cdots \cdots (2),$$

所述氧化物相还满足下述式(2-1)，

$$0.4 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7 \cdots \cdots (2-1)。$$

2. 根据权利要求1所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述R-T-B系烧结磁铁中，作为R进一步含有选自Sc、Y、La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中的至少一种稀土元素。

3. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述R-T-B系烧结磁铁中，作为T含有Fe及Co这两者。

4. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述氧化层覆盖所述磁铁素体的整体。

5. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述磁铁素体的仅一部分被所述氧化层覆盖。

6. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述烧结磁铁还具备覆盖所述磁铁素体或所述氧化层的表面的至少一部分的其它层，

所述其它层为金属层或树脂层。

7. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述主相颗粒仅由 $R_2T_{14}B$ 的结晶构成。

8. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述晶界相中的R的含量高于所述主相颗粒中的R的含量。

9. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，

所述磁铁素体具备多个位于相邻的2个所述主相颗粒之间的二颗粒晶界以及多个至少被三个所述主相颗粒包围的晶界多重点。

10. 根据权利要求1所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述磁铁素体中所含的所述晶界相中的R的含量为[R']原子%，
所述磁铁素体中所含的所述晶界相中的Fe及Co的含量的合计为[T']原子%，
所述磁铁素体中所含的至少一部分所述晶界相是含有R、T及Ga且满足下式(1')的富过渡金属相，
至少一部分所述富过渡金属相由所述氧化物相覆盖，
 $0.3 \leq [R']/[T'] \leq 0.5 \cdots \cdots (1')$ 。
11. 根据权利要求10所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富过渡金属相中作为过渡金属元素T仅含有Fe。
12. 根据权利要求10所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富过渡金属相中作为过渡金属元素T含有Fe及Co这两者。
13. 根据权利要求10所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述磁铁素体含有Ga。
14. 根据权利要求10所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富过渡金属相为含有 $R_6T_{13}Ga$ 的相。
15. 根据权利要求10所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富过渡金属相为仅由 $R_6T_{13}Ga$ 构成的相。
16. 根据权利要求14或15所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述 $R_6T_{13}Ga$ 为 $Nd_6Fe_{13}Ga$ 。
17. 根据权利要求10所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述磁铁素体中所含的至少一部分所述晶界相是至少含有R且 $[R']/[T']$ 大于0.5的富R相。
18. 根据权利要求17所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富R相中，作为过渡金属元素T仅含有Fe。
19. 根据权利要求17所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富R相中，作为过渡金属元素T含有Fe及Co这两者。
20. 根据权利要求17所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富R相中，不含过渡金属元素T。
21. 根据权利要求17所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富R相含有0。
22. 根据权利要求17所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述富R相不含有0。
23. 根据权利要求17所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述磁铁素体中所含的一部分所述晶界相是与所述富过渡金属相及所述富R相不同的其它相。
24. 根据权利要求23所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述其它相为稀土氧化物相。
25. 根据权利要求24所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述稀土氧化物相为含有R的氧化物的相。

26. 根据权利要求24所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述稀土氧化物相为仅由R的氧化物构成的相。
27. 根据权利要求24所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
将所述磁铁素体中所含的所述晶界相中的O的含量表示为[0']原子%,
所述稀土氧化物相中的[0']/[R']大于所述富R相中的[0']/[R']。
28. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述氧化物相满足下式(1-1),
 $0.32 \leq [R]/[T] \leq 0.48$ (1-1)。
29. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述氧化物相还满足下述式(2-2),
 $0.45 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.59 \dots \dots$ (2-2)。
30. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述氧化层包含:
多个被氧化的所述主相颗粒、和
多个作为被至少三个被氧化的所述主相颗粒包围的晶界相的晶界多重点,
包含所述氧化物相的所述晶界多重点的数量m相对于在所述氧化层的表面露出的所有
的所述晶界多重点的数量M的比例m/M为0.2以上且0.7以下。
31. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述氧化层中,作为晶界相,除所述氧化物相之外,含有由位于磁铁素体的表面的富R
相的氧化形成的富R氧化物相。
32. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述主相颗粒的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。
33. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述烧结磁铁中的所述主相颗粒的体积的比例的合计值为85体积%以上且低于100体
积%。
34. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述氧化层的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。
35. 根据权利要求1或2所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
所述R-T-B系烧结磁铁中的R的含量为30质量%以上且33质量%以下,
所述R-T-B系烧结磁铁中的B的含量为0.72质量%以上且0.95质量%以下,
所述R-T-B系烧结磁铁中的Ga的含量为0.4质量%以上且1.5质量%以下。
36. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
R的含量为30.0~32.5质量%。
37. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
总稀土元素R中所占的Nd及Pr的比例的合计为80~100原子%。
38. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
总稀土元素R中所占的Nd及Pr的比例的合计为95~100原子%。
39. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁,其中,
B的含量为0.75~0.93质量%。

40. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁还含有0~1.0质量%的Al。
41. 根据权利要求40所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
Al的含量为0.2~0.5质量%。
42. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁还含有0~1.0质量%的Cu。
43. 根据权利要求42所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
Cu的含量为0.2~0.5质量%。
44. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁中的Co的含量为0~3.0质量%。
45. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁中的Co的含量为0.5~2.0质量%。
46. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁进一步含有0.05~0.3质量%的C。
47. 根据权利要求46所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
C的含量为0.1~0.25质量%。
48. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁中的O的含量为0.03~0.4质量%。
49. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁中的O的含量为0.05~0.3质量%。
50. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁中的O的含量为0.05~0.25质量%。
51. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁进一步含有0~0.15质量%的N。
52. 根据权利要求35所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述烧结磁铁中，除去了R、B、Al、Cu、Co、Ga、C、O、N的余部中的Fe以外的元素的含量的
合计相对于烧结磁铁的总质量为5质量%以下。
53. 根据权利要求52所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
作为所述余部，含有0~1.5质量%的Zr。
54. 根据权利要求52所述的R-T-B系烧结磁铁，其中，
作为所述余部，含有0.03~0.25质量%的Zr。
55. 一种R-T-B系烧结磁铁，其中，
所述R-T-B系烧结磁铁含有稀土元素R、过渡金属元素T、B、Ga及O，
所述R-T-B系烧结磁铁中，作为R含有Nd及Pr中的至少一种，
所述R-T-B系烧结磁铁中，作为T含有Fe及Co中的至少Fe，
所述R-T-B系烧结磁铁具备磁铁素体和覆盖所述磁铁素体的至少一部分的氧化层，
所述磁铁素体包含：
含有R₂T₁₄B的结晶的多个主相颗粒、和
位于至少两个所述主相颗粒之间且含有R的晶界相，

所述氧化层包含含有R、T、Ga及O的多个氧化物相，
所述氧化物相中的R的含量为[R]原子%，
所述氧化物相中的Fe及Co的含量的合计为[T]原子%，
所述氧化物相中的Ga的含量为[Ga]原子%，
所述氧化物相中的O的含量为[O]原子%，
所述氧化物相满足下述式(1)及下述式(2)，
所述氧化层中所含的至少一部分的所述氧化物相覆盖所述磁铁素体中所含的至少一部分所述晶界相，

$$0.3 \leq [R]/[T] \leq 0.5 \cdots \cdots (1)$$

$$0.2 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7 \cdots \cdots (2),$$

所述氧化层包含：
多个被氧化的所述主相颗粒、和
多个作为被至少三个被氧化的所述主相颗粒包围的晶界相的晶界多重点，
包含所述氧化物相的所述晶界多重点的数量m相对于在所述氧化层的表面露出的所有所述晶界多重点的数量M的比例m/M为0.2以上且0.7以下。

R-T-B系烧结磁铁

技术领域

[0001] 本发明涉及一种至少含有稀土元素(R)、过渡金属元素(T)及硼(B)的R-T-B系烧结磁铁。

背景技术

[0002] R-T-B系烧结磁铁具有优异的磁特性,因此,在搭载于混合动力车、电动汽车、电子设备或家电制品等的发动机或促动器等中被使用。对发动机等中所使用的R-T-B系烧结磁铁,要求即使在高温的环境下也具有高的矫顽力。

[0003] 作为提高R-T-B系烧结磁铁的高温下的矫顽力(HcJ)的方法,已知有用Dy或Tb等重稀土元素取代构成 $R_2T_{14}B$ 相的轻稀土元素(Nd或Pr)的一部分,提高 $R_2T_{14}B$ 相的磁各向异性。近年来,需要大量的重稀土元素的高矫顽力型的R-T-B系烧结磁铁的需求正在迅速地扩大。

[0004] 但是,重稀土元素作为资源偏在于特定的地区,其产出量受限制。因此,重稀土元素与轻稀土元素相比更为昂贵,其供给量不稳定。因此,谋求即使在重稀土元素的含量小的情况下、也在高温下具有高的矫顽力的R-T-B系烧结磁铁。

[0005] 例如下述专利文献1中公开有:通过使R-T-B系烧结磁铁中的B的比例与化学计量比相比降低而抑制B-rich相($R_{1.1}Fe_4B_4$)的生成,提高剩余磁通密度(Br),通过对烧结磁铁的Ga的添加而抑制软磁性相(R_2Fe_{17} 相)的生成,抑制矫顽力的降低。

[0006] 另外,下述专利文献2中公开有:通过使R-T-B系烧结磁铁中的B的比例与化学计量比相比降低、且将Zr、Ga、Si等元素添加于烧结磁铁而使Br提高,且抑制磁特性的偏差。

[0007] 专利文献1:国际公开2004/081954号小册子

[0008] 专利文献2:日本特开2009-260338号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 与重稀土元素的有无无关,R-T-B系烧结磁铁中所含的稀土元素R为反应性的高的元素,因此,容易被氧化。因此,以稀土元素R为必须的R-T-B系烧结磁铁在高温的或多湿的环境下容易地腐蚀,其质量容易减少。

[0011] 本发明的目的在于,提供一种耐腐蚀性优异的R-T-B系烧结磁铁。

[0012] 用于解决问题的技术方案

[0013] 本发明的一方面的R-T-B系烧结磁铁为含有稀土元素R、过渡金属元素T、B、Ga及O的R-T-B系烧结磁铁,R-T-B系烧结磁铁中作为R含有Nd及Pr中的至少一种,R-T-B系烧结磁铁中作为T含有Fe及Co中的至少Fe,R-T-B系烧结磁铁具备磁铁素体和覆盖磁铁素体的至少一部分的氧化层,磁铁素体含有:含有 $R_2T_{14}B$ 的结晶的多个主相颗粒、和至少位于两个主相颗粒之间且含有R的晶界相,氧化层包含含有R、T、Ga及O的多个氧化物相,氧化物相中的R的含量为[R]原子%,氧化物相中的Fe及Co的含量的合计为[T]原子%,氧化物相中的Ga的含量为[Ga]原子%,氧化物相中的O的含量为[O]原子%,氧化物相满足下式(1)及下式(2),氧

化层中所含的至少一部分氧化物相覆盖磁铁素体中所含的至少一部分晶界相。

[0014] $0.3 \leq [R]/[T] \leq 0.5$ (1)

[0015] $0.2 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7$ (2)

[0016] 氧化物相可以还满足下式 (2-1)。

[0017] $0.4 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7$ (2-1)

[0018] 氧化层可以含有多个被氧化的主相颗粒、和多个至少被三个被氧化的主相颗粒包围的晶界相即晶界多重点,包含氧化物相的晶界多重点的数m相对于在氧化层的表面露出的全部的晶界多重点的数M的比例m/M可以为0.2以上且0.7以下。

[0019] R-T-B系烧结磁铁中的R的含量可以为30质量%以上且33质量%以下,R-T-B系烧结磁铁中的B的含量可以为0.72质量%以上且0.95质量%以下,R-T-B系烧结磁铁中的Ga的含量可以为0.4质量%以上且1.5质量%以下。

[0020] 磁铁素体中所含的晶界相中的R的含量可以为[R']原子%,磁铁素体中所含的晶界相中的Fe及Co的含量的合计可以为[T']原子%,磁铁素体中所含的至少一部分晶界相可以是可含有R、T及Ga,且满足下式(1')的富过渡金属相,至少一部分富过渡金属相可以由氧化物相覆盖。

[0021] $0.3 \leq [R']/[T'] \leq 0.5$ (1')

[0022] 根据本发明,可以提供耐腐蚀性优异的R-T-B系烧结磁铁。

附图说明

[0023] 图1A是本发明的一个实施方式的R-T-B系烧结磁铁的示意性的立体图,图1B是图1A所示的R-T-B系烧结磁铁(磁铁素体及氧化层)的截面的示意图(b-b线方向的箭头方向剖面图)。

[0024] 图2是图1A所示的R-T-B系烧结磁铁(氧化层)的表面的一部分(区域II)的示意性的放大图。

[0025] 图3是图1B所示的R-T-B系烧结磁铁(磁铁素体及氧化层)的截面的一部分(区域III)的示意性的放大图。

[0026] 图4A、图4B、图4C、及图4D是表示形成R-T-B系烧结磁铁的氧化层及氧化物相的过程的示意图。

[0027] 图5是沿R-T-B系烧结磁铁的制造方法中所实施的时效处理工序、裂纹导入热处理工序及氧化热处理工序的时间体系的温度的轮廓。

[0028] 图6是本发明的实施例4的R-T-B系烧结磁铁(氧化层及磁铁)的断面的照片(用扫描型电子显微镜拍摄的照片)。

[0029] 图7是本发明的实施例4的R-T-B系烧结磁铁(氧化层)的表面的照片(用扫描型电子显微镜拍摄的照片)。

[0030] 符号说明

[0031] 1a……晶界多重点、2……R-T-B系烧结磁铁、2cs……烧结磁铁的截面、3……富过渡金属相、3A……氧化物相、4……磁铁素体、5……富R相、5A……富R氧化物相、6……氧化层、7……裂痕、8……主相颗粒、A1……第一时效处理、A2……第二时效处理、A3……裂纹导入热处理工序、0……氧化热处理工序、T1……第一温度、T2……第二温度、T3……裂纹导入

温度、 T_0 ……氧化温度、 t_1 ……第一时效处理的时间、 t_2 ……第二时效处理的时间、 t_3 ……裂纹导入热处理工序的时间

具体实施方式

[0032] 以下,一边参照附图,一边对本发明的优选的实施方式进行说明。在附图中,对同等构成要素标注同等标记。本发明并不限定于下述实施方式。以下记载的“烧结磁铁”均意指“R-T-B系烧结磁铁”。

[0033] (烧结磁铁)

[0034] 本实施方式的烧结磁铁至少含有稀土元素(R)、过渡金属元素(T)、硼(B)、镓(Ga)及氧(O)。

[0035] 烧结磁铁作为稀土元素R含有钕(Nd)及镨(Pr)中的至少一种。烧结磁铁可以含有Nd及Pr这两者。烧结磁铁除Nd或Pr之外,可以进一步含有其它稀土元素R。其它稀土元素R可以为选自钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、及镥(Lu)中的至少一种。

[0036] 烧结磁铁作为过渡金属元素T含有铁(Fe)及钴(Co)中的至少Fe。烧结磁铁可以含有Fe及Co这两者。

[0037] 图1A是本实施方式的长方体状的烧结磁铁2的示意性的立体图,图1B是烧结磁铁2的截面2cs的示意图。图2是烧结磁铁2(氧化层6)的表面的一部分(区域II)的放大图。图3是烧结磁铁2的截面2cs的一部分(区域III)的放大图。烧结磁铁2的形状并不限定于长方体。例如,烧结磁铁2的形状可以为选自圆弧段形、C字形、瓦形、平板、圆柱及弓形中的一种。

[0038] 烧结磁铁2具备磁铁素体4和覆盖磁铁素体4的至少一部分的氧化层6。烧结磁铁2可以由磁铁素体4和氧化层6构成。氧化层6可以换称为保护层。如后所述,氧化层6通过在烧结磁铁2的制造过程中将磁铁素体4的表面进行氧化而形成。将位于磁铁素体的表面的晶界相作为起点而烧结磁铁的腐蚀容易进行。但是,通过磁铁素体4由氧化层6覆盖,从而氧或水等腐蚀性物质不易经由晶界相而侵入于磁铁素体4的内部。其结果,磁铁素体4的腐蚀被抑制,且烧结磁铁2整体的耐腐蚀性提高。氧化层6可以覆盖磁铁素体4的整体。通过磁铁素体4的整体由氧化层6覆盖,烧结磁铁2的耐腐蚀性进一步提高。在仅对烧结磁铁2的表面的一部分要求耐腐蚀性的情况下,可以仅磁铁素体4的一部分被氧化层6覆盖。

[0039] 烧结磁铁2可以还具备覆盖磁铁素体4或氧化层6的表面的至少一部分的其它层。其它层例如可以为电镀层等金属层、或树脂层。

[0040] 如图3所示,磁铁素体4具备相互烧结的多个(无数)的主相颗粒8。主相颗粒8包含 $R_2T_{14}B$ 的结晶。主相颗粒8可以仅由 $R_2T_{14}B$ 的结晶(单晶或多晶)构成。主相颗粒8除R、T及B之外,可以含有其它元素。主相颗粒8内的组成可以为均匀。主相颗粒8内的组成也可以为不均匀。例如,主相颗粒8中的R、T及B各自的浓度分布可以具有梯度。

[0041] 磁铁素体4包含位于至少两个主相颗粒8之间且含有R的晶界相1。晶界相1中的R的含量(单位:原子%)有高于主相颗粒8中的R的含量的倾向。磁铁素体4可以具备多个二颗粒晶界。二颗粒晶界为位于相邻的2个主相颗粒8之间的晶界相1。磁铁素体4可以具备多个晶界多重点。晶界多重点为至少被三个主相颗粒8包围的晶界相1。

[0042] 至少一部分晶界相1可以为富过渡金属相3。至少一部分晶界相1可以为富R相5。

[0043] 富过渡金属相3是至少含有R、T及Ga、且满足下式(1')的晶界相1。

[0044] $0.3 \leq [R']/[T'] \leq 0.5$ (1')

[0045] $[R']$ 为磁铁素体4中所含的晶界相1中的R的含量。 $[T']$ 为磁铁素体4中所含的晶界相1中的Fe及Co的含量的合计。 $[R']$ 及 $[T']$ 各自的单位是原子%。富过渡金属相3中的 $[R']/[T']$ 小于富R相5中的 $[R']/[T']$ 。富过渡金属相3中作为T可以仅含有Fe及Co中的Fe。富过渡金属相3中作为T可以含有Fe及Co这两者。

[0046] 通过磁铁素体4含有Ga，容易形成满足上述式(1')的富过渡金属相3。即，通过磁铁素体4含有Ga，容易形成与R相比相对地含有大量的T的富过渡金属相3。在不含有Ga的现有的R-T-B系烧结磁铁中，难以形成满足上述式(1')的富过渡金属相3。

[0047] 富过渡金属相3可以为含有 $R_6T_{13}Ga$ 的相。富过渡金属相3可以为仅由 $R_6T_{13}Ga$ 构成的相。 $R_6T_{13}Ga$ 例如可以为 $Nd_6Fe_{13}Ga$ 。通过磁铁素体4含有富过渡金属相3，烧结磁铁2的矫顽力容易提高。

[0048] 富R相5为至少含有R的晶界相1，富R相5中的 $[R']/[T']$ 高于富过渡金属相3中的 $[R']/[T']$ 。即，富R相5中的 $[R']/[T']$ 大于0.5。富R相5中，作为过渡金属元素T，可以仅含有Fe及Co中的Fe。富R相5中，作为过渡金属元素T可以含有Fe及Co这两者。富R相5中，可以不含过渡金属元素T。富R相5可以含有0。富R相5可以不含有0。

[0049] 稀土元素R与过渡金属元素T相比容易被氧化。因此，R的含量相对于T的含量的比率高的富R相5与富过渡金属相3相比容易被氧化。但是，磁铁素体4作为晶界相1，通过含有不仅富R相5、而且含有与富R相5相比更难以被氧化的富过渡金属相3，晶界相1的氧化容易被抑制，经由晶界相1的磁铁素体4的腐蚀容易得到抑制。

[0050] 一部分晶界相1可以为与富过渡金属相3及富R相5不同的其它相。其它相例如可以为稀土氧化物相。稀土氧化物相为仅由含有R的氧化物的相、或R的氧化物构成的相。磁铁素体4中所含的晶界相1中的O的含量表示为 $[0']$ 原子%，稀土氧化物相中的 $[0']/[R']$ 大于富R相5中的 $[0']/[R']$ 。

[0051] 氧化层6包含含有R、T、Ga及O的多个氧化物相3A。氧化物相3A中的R的含量为 $[R]$ 原子%。氧化物相3A中的Fe及Co的含量的合计为 $[T]$ 原子%。氧化物相3A中的Ga的含量为 $[Ga]$ 原子%。氧化物相3A中的O的含量为 $[0]$ 原子%。氧化物相3A满足下式(1)及下式(2)。氧化层6中所含的至少一部分氧化物相3A覆盖磁铁素体4中所含的至少一部分晶界相1。

[0052] $0.3 \leq [R]/[T] \leq 0.5$ (1)

[0053] $0.2 \leq [0]/([R]+[T]+[Ga]+[0]) \leq 0.7$ (2)

[0054] 氧化物相3A通过位于磁铁素体4的表面附近的富过渡金属相3的至少一部分被氧化而形成。如上所述，稀土元素R与过渡金属元素T相比容易被氧化，但R的含量相对于T的含量的比率低的富过渡金属相3与富R相5相比难以被氧化。通过该富过渡金属相3的氧化而形成的氧化物相3A与富R相5相比，也相对于腐蚀性物质的稳定性高，耐腐蚀性优异。另外，通过富过渡金属相3的氧化而形成的氧化物相3A与通过富R相5的氧化而形成的富R氧化物相5A相比，相对于腐蚀性物质的稳定性高，耐腐蚀性优异。如上所述，通过耐腐蚀性优异的氧化物相3A覆盖磁铁素体4中所含的晶界相1，能抑制对经由晶界相1的磁铁素体4内的氧及水等腐蚀性物质的侵入。其结果，能抑制磁素体中的晶界相1及主相颗粒8的腐蚀，烧结磁铁2整体的耐腐蚀性提高。

[0055] $[R]/[T]$ 的范围意指例如通过富过渡金属相3的氧化而形成的氧化物相3A的组成的范围。 $[R]/[T]$ 过大时, 容易被氧化的R的含量的比例高, 氧化物相3A难以具有充分的耐腐蚀性。氧化层6中的氧化物相3A通过磁铁素体4中的富过渡金属相3的氧化而形成, 因此, 为了形成 $[R]/[T]$ 小的氧化物相3A, 磁铁素体4中的R的含量必须小。但是, 磁铁素体4中的R的含量过小时, 烧结磁铁2难以具有充分的磁特性。即, $[R]/[T]$ 过小时, 磁铁素体4中的R的含量也过小, 因此, 烧结磁铁2难以具有充分的磁特性。

[0056] $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 过小时, 氧化物相3A不被充分地氧化, 因此, 氧化物相3A难以具有充分的耐腐蚀性。例如, $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 为0.05以下的情况下, 氧化层6与形成于磁铁素体4的表面的自然氧化膜几乎相同, 难以充分地抑制烧结磁铁2的腐蚀。换句话说, 如果不将磁铁素体4的表面积极地进行氧化, 则难以形成 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 为0.2以上的氧化层6。 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 过大时, 伴随氧化层6的形成而磁铁素体4自身过度地被氧化, 损害烧结磁铁2的磁特性(例如矫顽力)。

[0057] 由于烧结磁铁2的耐腐蚀性容易提高, 因此, 氧化物相可以还满足下式(1-1)。

$$0.32 \leq [R]/[T] \leq 0.48 \quad (1-1)$$

[0059] 由于烧结磁铁2的耐腐蚀性容易提高, 因此, 氧化物相可以还满足下式(2-1)或(2-2)。

$$0.4 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7 \quad (2-1)$$

$$0.45 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.59 \quad (2-2)$$

[0062] 如图3所示, 氧化层6可以含有多个被氧化的主相颗粒8、和多个至少被三个被氧化的主相颗粒8包围的晶界相即晶界多重点1a。在氧化层6的表面露出的全部的晶界多重点1a(M 个晶界多重点1a)中的含有氧化物相3A的晶界多重点1a的数 m 的比例(m/M)可以为0.2以上且0.7以下。换句话说, 磁铁素体4可以含有多个至少被三个主相颗粒8包围的晶界相1即晶界多重点, 位于磁铁素体4的表面的全部的晶界多重点中的由氧化层6中的氧化物相3A覆盖的晶界多重点的个数的比例可以为0.2以上且0.7以下。

[0063] 在氧化层6的表面露出的全部的晶界多重点1a所占的氧化物相3A的个数的比例(m/M)越高, 位于磁铁素体4的表面的晶界多重点(晶界相1)越容易被氧化层6中的氧化物相3A覆盖。而且, 如上所述, 通过富过渡金属相3的氧化而形成的氧化物相3A与富R氧化物相5A等其它晶界多重点相比难以被氧化, 耐腐蚀性优异。因此, 在磁铁素体4的表面由氧化物相3A覆盖的晶界多重点(晶界相1)的个数的比例(m/M)越高, 烧结磁铁2的耐腐蚀性越容易提高。

[0064] 如图3所示, 位于磁铁素体4的表面的富过渡金属相3的至少一部分或全部可以由氧化层6中的氧化物相3A覆盖。氧化物相3A通过处于磁铁素体4的表面的富过渡金属相3的至少一部分氧化而形成。其结果, 富过渡金属相3容易由氧化物相3A覆盖。如上所述, 富过渡金属相3及氧化物相3A的任一个均与富R相5及富R氧化物相5A相比耐腐蚀性优异, 因此, 通过富过渡金属相3被氧化物相3A覆盖的结构处于烧结磁铁2的表面附近, 烧结磁铁2的耐腐蚀性容易提高。

[0065] 如上所述, 氧化层6作为晶界相, 可以含有与氧化物相3A组成不同的相。例如, 氧化层6作为晶界相, 除氧化物相3A之外, 可以含有富R氧化物相5A。(参照图3。) 富R氧化物相5A由位于磁铁素体4的表面的富R相的氧化形成。

[0066] 在一个主相颗粒8中被氧化的部分(主相氧化物)可以属于氧化层6。在一个主相颗粒8中没有被氧化的部分可以属于磁铁素体4。整体地被氧化的主相颗粒8可以包含在氧化层6中。

[0067] 主相颗粒8的平均粒径没有特别限定,例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。烧结磁铁2中的主相颗粒8的体积的比例的合计值没有特别限定,例如可以为85体积%以上且低于100体积%。

[0068] 氧化层6的厚度例如可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。氧化层6越厚,烧结磁铁2的耐腐蚀性越容易提高,氧化层6越厚,越容易损害烧结磁铁2的磁特性。

[0069] 上述的主相颗粒8、磁铁素体4的晶界相1、及氧化层6的晶界相(例如晶界多重点1a)各自的组成可以通过利用能量分散型X射线分光(EDS)器分析烧结磁铁2的表面或截面2cs来进行特定。

[0070] 磁铁素体4中所含的主相颗粒8、富过渡金属相3、及富R相5能基于组成的不同而客观且明确地识别。主相颗粒8、富过渡金属相3、及富R相5在用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄的烧结磁铁2的截面2cs(磁铁素体4的截面)的图像中,基于颜色的对比度而进行识别。有在磁铁素体4中所含的一个二颗粒晶界或一个晶界多重点中仅存在富过渡金属相3、富R相5及其它相中的一种相的倾向。但是,磁铁素体4中所含的一个二颗粒晶界或在一个晶界多重点中,可以存在富过渡金属相3、富R相5及其它相中的两种以上的相。

[0071] 磁铁素体4及氧化层6基于组成的不同而客观且明确地被识别。如图6所示,磁铁素体4及氧化层6在用SEM拍摄的烧结磁铁2的截面2cs的图像中,基于颜色的对比度而进行识别。

[0072] 氧化层6中所含的主相颗粒8(主相氧化物)、氧化物相3A及富R氧化物相5A基于组成的不同而客观且明确地被识别。被氧化的主相颗粒8、氧化物相3A及富R氧化物相5A在用SEM拍摄的烧结磁铁2的表面或截面2cs的图像中,基于颜色的对比度而进行识别。有在氧化层6中所含的一个二颗粒晶界或一个晶界多重点中仅存在氧化物相3A及富R氧化物相5A及其它相中的一种相的倾向。但是,在氧化层6中所含的一个二颗粒晶界或在一个晶界多重点中,可以存在氧化物相3A及富R氧化物相5A及其它相中的两种以上的相。

[0073] 烧结磁铁2的整体的具体的组成以下进行说明。但是,烧结磁铁2的组成的范围并不限定于以下。在可得到起因于上述的氧化层6中的氧化物相3A的本发明的效果的限度内,烧结磁铁2的组成可以脱离以下的组成的范围。

[0074] 烧结磁铁中的R的含量可以为30~33质量%。烧结磁铁作为R含有重稀土元素的情况下,也包含重稀土元素,全部的稀土元素的合计的含量可以为30~33质量%。R的含量为该范围时,磁铁素体及氧化层各自容易具有上述的特征,另外,存在可得到高的剩余磁通密度及矫顽力的倾向。R的含量过小时,难以形成主相颗粒($\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$),容易形成具有软磁性的 $\alpha\text{-Fe}$ 相,其结果,有矫顽力降低的倾向。另一方面,R的含量过大时,有主相颗粒的体积比率变低、剩余磁通密度降低的倾向。由于主相颗粒的体积比率升高,剩余磁通密度容易提高,因此,R的含量可以为30.0~32.5质量%。由于剩余磁通密度及矫顽力容易提高,因此,总稀土元素R中所占的Nd及Pr的比例的合计可以为80~100原子%或95~100原子%。

[0075] 烧结磁铁中的B的含量可以为0.72~0.95质量%。B的含量比 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 表示的主相的组成的化学计量比更小,通过为上述范围内,抑制富B相的生成,容易形成满足上述式(1')

的富过渡金属相(例如 $R_6T_{13}Ga$)，容易形成满足上述式(1)及(2)的氧化物相。其结果，烧结磁铁的耐腐蚀性及剩余磁通密度容易提高。B的含量过小时，有 R_2T_{17} 相容易析出、矫顽力降低的倾向。另一方面，B的含量过多时，难以形成满足上述式(1')的富过渡金属相(例如 $R_6T_{13}Ga$)，难以形成满足上述式(1)及(2)的氧化物相。另外，B的含量过多时，有矫顽力降低的倾向。由于剩余磁通密度及矫顽力容易提高，因此，B的含量可以为0.75~0.93质量%。

[0076] 烧结磁铁中的铝(A1)的含量可以为0~1.0质量%、或0.2~0.5质量%。烧结磁铁中的Cu的含量可以为0~1.0质量%、或0.2~0.5质量%。通过A1及Cu各自的含量为上述范围，磁铁素体及氧化层各自容易具有上述的特征，烧结磁铁的矫顽力、耐腐蚀性及温度特性容易提高。

[0077] 烧结磁铁中的Co的含量可以为0~3.0质量%或0.5~2.0质量%。Co与Fe同样地，可以为构成主相颗粒($R_2T_{14}B$ 的结晶粒)的过渡金属元素T。通过烧结磁铁含有Co，烧结磁铁的居里温度容易提高。另外，通过烧结磁铁含有Co，晶界相的耐腐蚀性容易提高，烧结磁铁整体的耐腐蚀性容易提高。特别是通过Co的含量为0.5~2.0质量%，磁铁素体及氧化层各自容易具有上述的特征，烧结磁铁的耐腐蚀性容易提高。

[0078] Ga的含量可以为0.1~5.0质量%。通过Ga的含量为0.1~5.0质量%，容易形成满足上述式(1')的富过渡金属相(例如 $R_6T_{13}Ga$)，容易形成满足上述式(1)及(2)的氧化物相。其结果，烧结磁铁的耐腐蚀性及剩余磁通密度容易提高。Ga的含量过小时，难以形成满足上述式(1')的富过渡金属相(例如 $R_6T_{13}Ga$)，难以形成满足上述式(1)及(2)的氧化物相。另外，Ga的含量过小时，有矫顽力降低的倾向。Ga的含量过大时，有饱和磁化降低、剩余磁通密度降低的倾向。由于剩余磁通密度及矫顽力容易提高，因此，Ga的含量可以为0.4~1.5质量%。

[0079] 烧结磁铁可以含有碳(C)。烧结磁铁中的C的含量可以为0.05~0.3质量%。C的含量过小时，有矫顽力降低的倾向。C的含量过大时，有矩形比(Hk/HcJ)降低的倾向。Hk为对应于剩余磁通密度Br的90%的磁场。由于矫顽力及矩形比容易提高，因此，C的含量可以为0.1~0.25质量%。

[0080] 烧结磁铁中的O的含量可以为0.03~0.4质量%。O的含量过小时，有烧结磁铁的耐腐蚀性降低的倾向。O的含量过大时，有矫顽力降低的倾向。耐腐蚀性及矫顽力容易提高，因此，O的含量可以为0.05~0.3质量%、或0.05~0.25质量%。

[0081] 烧结磁铁可以含有氮(N)。烧结磁铁中的N的含量可以为0~0.15质量%。N的含量过大时，有矫顽力降低的倾向。

[0082] 从烧结磁铁中除去了上述的元素的余部可以为仅Fe、或Fe及其它元素。由于烧结磁铁具有充分的磁特性，因此，余部中的Fe以外的元素的含量的合计相对于烧结磁铁的总质量可以为5质量%以下。

[0083] 烧结磁铁中，作为余部(其它元素)，例如可以含有锆(Zr)。烧结磁铁中的Zr的含量可以为0~1.5质量%、或0.03~0.25质量%。Zr在烧结磁铁的制造过程(烧结工序)中抑制主相颗粒(结晶粒)的异常成长，使烧结磁铁的组织均匀且微细，从而提高烧结磁铁的磁特性。

[0084] 烧结磁铁中，作为不可避免的杂质，可以含有选自锰(Mn)、钙(Ca)、镍(Ni)、硅(Si)、氯(Cl)、硫(S)及氟(F)中的至少一种。烧结磁铁中的不可避免的杂质的含量的合计值

可以为0.001~0.5质量%。

[0085] 具有上述的技术的特征的烧结磁铁2即使在不含有重稀土元素的情况下,也可以在高温下具有充分高的矫顽力。但是,为了进一步提高高温下的烧结磁铁2的矫顽力,烧结磁铁2可以含有重稀土元素。例如,烧结磁铁2中的重稀土元素的含量的合计可以为0质量%以上且1.0质量%以下。重稀土元素可以为选自钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、及镥(Lu)中的至少一种。

[0086] 以上的烧结磁铁整体的组成例如可以通过荧光X射线(XRF)分析法、高频感应耦合等离子体(ICP)发光分析法、及惰性气体熔融-非分散型红外线吸收(NDIR)法而进行特定。

[0087] 本实施方式的烧结磁铁可以适用于发动机或促动器等。例如,烧结磁铁在混合动力汽车、电动汽车、硬盘驱动器、磁性共振图像装置(MRI)、智能手机、数码照相机、薄型TV、扫描仪、空调器、热泵、冰箱、吸尘器、洗衣烘干机、电梯及风力发电机等各种各样的领域中被利用。

[0088] (烧结磁铁的制造方法)

[0089] 以下,说明上述的烧结磁铁的制造方法。

[0090] 由含有构成上述的烧结磁铁的各元素的原料金属,通过薄带连铸法等制作原料合金。原料金属至少可以含有稀土元素R、过渡金属元素T、B及Ga。原料金属例如可以为稀土元素的单体(金属单体)、含有稀土元素的合金、纯铁、硼铁、或含有它们的合金。以与所期望的烧结磁铁的组成一致的方式称量这些原料金属。另外,作为原料合金,可以制作组成不同的多个合金。

[0091] 将上述的原料合金进行粉碎,制作原料合金粉末。可以将原料合金在粗粉碎工序及微粉碎工序的两个阶段中进行粉碎。在粗粉碎工序中,例如可以使用捣碎机、颚式破碎机、或布朗磨等粉碎方法。粗粉碎工序可以在惰性气体气氛中进行。使氢吸附于原料合金之后,可以将原料合金进行粉碎。即,作为粗粉碎工序,可以进行氢吸附粉碎。在粗粉碎工序中,将原料合金粉碎至原料合金的粒径成为数百 μm 左右。在接续粗粉碎工序的微粉碎工序中,将经过粗粉碎工序的原料合金进一步粉碎至其平均粒径成为1~10 μm 。在微粉碎工序中,例如可以使用气流粉碎机。

[0092] 可以将原料合金不在粗粉碎工序和微粉碎工序的两个阶段中进行粉碎。例如可以仅进行微粉碎工序。另外,使用多种原料合金的情况下,可以将各原料合金分别地粉碎后,进行混合。

[0093] 将用上述的方法得到的原料合金粉末在磁场中进行成型而得到成型体。例如,一边对模具内的原料合金粉末施加磁场,一边用模具将原料合金粉末进行加压,由此得到成型体。模具对原料合金粉末产生的压力可以为30~300MPa。施加于原料合金粉末的磁场的强度可以为950~1600kA/m。

[0094] 在烧结工序中,使上述的成型体在真空或惰性气体气氛中烧结,得到烧结体(磁铁素体)。烧结条件可以根据作为目的的烧结磁铁的组成、原料合金的粉碎方法及粒度等而适当设定。烧结温度例如可以为1000~1100°C。就烧结时间而言,进行1~24小时即可。

[0095] 本实施方式的烧结磁铁具备的特征的氧化层如下所述,通过烧结工序后的二阶段的时效处理工序、时效处理工序后的清洗工序和清洗工序后的氧化热处理工序而最初形成。为了可靠地形成满足上述式(1)及式(2)的氧化物相并进一步提高烧结磁铁的耐腐蚀

性,优选实施烧结工序后的二阶段的时效处理工序、时效处理工序后的清洗工序、清洗工序后的裂纹导入热处理工序、以及裂纹导入热处理工序后的氧化热处理工序。时效处理工序后,将磁铁素体进行加工而调整磁铁素体的尺寸后,可以实施清洗处理工序。以下,基于图4A、图4B、图4C及图4D,对从时效处理工序至氧化热处理工序的过程进行说明。

[0096] 图4A是经过在烧结工序后所实施的第一次的时效处理(第一时效处理)的磁铁素体的表面附近的截面。经过第一时效处理的磁铁素体由位于主相颗粒8和主相颗粒8之间的晶界相1构成。

[0097] 图4B是经过接续第一时效处理的第二时效处理的磁铁素体的表面附近的截面。在第二时效处理中,在磁铁素体的表面露出的晶界相1的至少一部分成为上述的富过渡金属相3(例如R₆T₁₃Ga)。

[0098] 在清洗工序中,将经过第二时效处理的磁铁素体的表面进行清洗。在清洗工序后的氧化热处理工序中,一边将被清洗的磁铁素体进行加热,一边将磁铁素体的表面进行氧化。其结果,如图4D所示,形成覆盖磁铁素体4的表面的氧化层6。氧化层6包含通过在磁铁素体4的表面露出的富过渡金属相3的氧化而形成的氧化物相3A。该氧化物相3A覆盖磁铁素体4中所含的晶界相1(例如、没有被氧化而残存于磁铁素体4的表面的富过渡金属相3)。

[0099] 如上所述,富过渡金属相3与R的含量大的富R相5相比更难以被氧化。因此,为了使富过渡金属相3可靠地氧化并形成具有充分的厚度的氧化层6,优选在清洗工序后实施裂纹导入热处理工序,在裂纹导入热处理工序后实施氧化热处理工序。如图4C所示,在裂纹导入热处理工序中,形成从富过渡金属相3的表面延长至内部的微细的裂痕7(crack)。裂纹导入热处理工序后,在氧化热处理工序中将磁铁素体的表面进行氧化。在氧化热处理工序中,容易向形成于富过渡金属相3的裂痕7内导入氧,因此,不仅富过渡金属相3的表面容易被氧化,而且内部也容易被氧化。其结果,容易形成氧化物相3A,容易形成具有充分的厚度的氧化层6,磁铁素体4中的晶界相1(例如富过渡金属相3)容易被氧化层6中的氧化物相3A覆盖。即使不经过裂纹导入热处理工序也形成厚的氧化层6的情况下,在氧化热处理工序中磁铁素体4自身容易被过度地氧化,容易损害烧结磁铁的磁特性(例如矫顽力)。即,为了一边抑制磁铁素体4的过度的氧化、一边促进富过渡金属相3的氧化而形成充分厚的氧化层6,优选通过裂纹导入热处理工序将裂痕7形成为富过渡金属相3。

[0100] 沿时效处理工序、裂纹导入热处理工序及氧化热处理工序的温度的时间体系的轮廓示于图5。时效处理工序、裂纹导入热处理工序及氧化热处理工序的详细如下所述。

[0101] 在二阶段的时效处理工序中,将磁铁素体在真空或惰性气体气氛中进行加热。惰性气体气氛可以为氩(Ar)等稀有气体。在第一时效处理A1中,将磁铁素体在第一温度T1下进行加热。在第二时效处理A2中,将磁铁素体在第二温度T2下进行加热。在裂纹导入热处理工序A3中,将磁铁素体在温度T3(裂纹导入温度T3)下进行加热。在氧化热处理工序O中,将磁铁素体在氧化温度T_O下进行加热。第一温度T1优选高于第二温度T2。第二温度T2优选高于裂纹导入温度T3。氧化温度T_O优选高于裂纹导入温度T3,优选低于第二温度T2。如上所述的各温度间的关系成立的情况下,容易形成具有充分的厚度的氧化层,氧化层中的氧化物相容易覆盖磁铁素体中的晶界相(例如富过渡金属相)。第一时效处理A1后,可以将磁铁素体的温度从T1降低至低于T2的温度(例如室温)。第二时效处理A2后,将磁铁素体的温度从T2降低至低于T3的温度(例如室温)后,可以实施清洗工序。裂纹导入热处理工序A3后,可以

将磁铁素体的温度从T3降低至低于To的温度(例如室温)。

[0102] 第一时效处理的第一温度T1可以为700~1000℃。第一时效处理的时间t1(将磁铁素体在第一温度T1下连续加热的时间)可以为1~5小时。第一温度T1及第一时效处理的时间t1为上述范围外的情况下,有矫顽力降低的倾向。

[0103] 第二时效处理的第二温度T2可以为500~600℃。第二温度T2低于500℃的情况下,与富R相相比,更难以形成富过渡金属相,在氧化热处理工序0中难以形成氧化层及氧化物相。第二温度T2超过600℃的情况下,与富R相相比容易过量地形成富过渡金属相,烧结磁铁的剩余磁通密度(Br)容易降低。第二时效处理的时间t2(将磁铁素体在第二温度T2下连续加热的时间)可以为1~5小时。第二时效处理的时间t2越长,在氧化层的表面露出的全部的晶界多重点中的含有氧化物相的晶界多重点的个数的比例越容易增加。t2低于1小时的情况下,富难以形成过渡金属相,在氧化热处理工序0中难以形成氧化层及氧化物相。t2超过5小时的情况下,与富R相相比容易过量地形成富过渡金属相,烧结磁铁的剩余磁通密度(Br)容易降低。

[0104] 裂纹导入热处理工序的裂纹导入温度T3可以为250~500℃,优选可以为300~500℃,更优选可以为300~400℃。裂纹导入温度T3过低的情况下,在富过渡金属相中难以形成裂痕,在氧化热处理工序中富过渡金属相难以被氧化。其结果,氧化物相中的 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 容易变得低于0.2。裂纹导入温度T3过高的情况下,在裂纹导入热处理工序中产生液相,因此,难以形成裂痕。其结果,氧化物相中的 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 容易变得低于0.2。裂纹导入热处理工序的时间t3(将磁铁素体在裂纹导入温度T3中连续加热的时间)可以为10~60分钟。t3过短的情况下,在富过渡金属相中难以形成裂痕,在氧化热处理工序中富过渡金属相难以被氧化,难以形成氧化物相。其结果,氧化物相中的 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 容易变得低于0.2。t3过长的情况下,在磁铁素体表面过量地产生裂痕,容易损害磁特性。

[0105] 氧化热处理工序的氧化温度To可以为300~450℃。氧化温度To越高,越有磁铁素体容易被氧化、氧化层的厚度增加的倾向。氧化温度To过低的情况下,富过渡金属相3难以被氧化,因此,难以形成氧化物相3A,难以形成具有充分的厚度的氧化层6。氧化温度To过高的情况下,伴随氧化层6的形成而磁铁素体4自身容易过度地被氧化,容易损害烧结磁铁2的磁特性(例如矫顽力)。氧化热处理工序的时间to(将磁铁素体在氧化温度To下连续加热的时间)可以为5~120分钟。to越长,有氧化层6越厚的倾向。to过短的情况下,富过渡金属相3难以被氧化,因此,难以形成氧化物相3A,难以形成具有充分的厚度的氧化层6。to过长的情况下,伴随氧化层6的形成而磁铁素体4自身容易过度地被氧化,容易损害烧结磁铁2的磁特性(例如矫顽力)。

[0106] 在氧化热处理工序中,优选在氧分压为0.1~20kPa的气氛中将磁铁素体进行加热。氧分压越高,越有磁铁素体容易被氧化、氧化层的厚度增加的倾向。氧分压过低的情况下,富过渡金属相3难以被氧化,因此,难以形成氧化物相3A,难以形成具有充分的厚度的氧化层6。氧分压过高的情况下,伴随氧化层6的形成而磁铁素体4自身容易过度地被氧化,容易损害烧结磁铁2的磁特性(例如矫顽力)。未实施裂纹导入热处理工序的情况下,即使在氧分压高的气氛中将磁铁素体进行加热,富过渡金属相也难以被氧化,难以形成氧化物相。其结果,氧化物相中的 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 容易变得低于0.2。氧化热处理工序的气氛可

以由氧及水蒸气中的至少任意种和惰性气体构成。惰性气体可以为氩等稀有气体、或氮。

[0107] 如上所述,优选在时效处理工序后实施清洗工序,在清洗工序后实施裂纹导入热处理工序,在裂纹导入热处理工序后实施氧化热处理工序。但是,也可以在时效处理工序后实施清洗工序,不经过裂纹导入热处理而在清洗工序后实施氧化热处理工序。在清洗工序中,锈(自然氧化膜)等杂质从磁铁素体的表面被除去。在清洗工序中,例如可以用酸溶液清洗磁铁素体的表面。但是,由盐酸或硫酸等非氧化性的酸产生的氢容易吸附于磁铁素体,容易使磁铁素体变脆。因此,为了抑制来自酸的氢的产生,优选使用作为氧化性的酸的硝酸(HNO_3)的溶液。在清洗工序中,继用酸进行的清洗之后,可以进行超声波清洗。杂质、或用于清洗的酸通过超声波清洗而被除去。为了抑制伴随超声波清洗的磁铁素体的污染或氧化,超声波清洗优选在纯水中进行。假使在裂纹导入热处理工序后实施清洗工序的情况下,在裂纹导入热处理工序中所形成的裂痕部分通过酸清洗溶解而消失,在氧化热处理工序中难以形成具有充分的厚度的氧化层。

[0108] 通过以上的方法,可得到本实施方式的烧结磁铁。

[0109] [实施例]

[0110] 以下,通过实施例对本发明进一步详细地进行说明,但本发明并不受这些例任何限定。

[0111] [烧结磁铁的制作]

[0112] (实施例1) 利用薄带连铸法,作为原料合金,由原料金属制作合金A。合金A的组成被调整为下述表1所示的组成。

[0113] 使氢吸附于上述的原料合金之后,在Ar气氛中将原料合金在600℃下加热1小时而进行脱氢,由此得到原料合金粉末。即进行氢粉碎处理。从氢粉碎处理至下述的烧结工序的各工序在氧浓度低于100ppm的非氧化的气氛下实施。

[0114] 将作为粉碎助剂的油酸酰胺添加于原料合金粉末,将它们进行混合。通过油酸酰胺的添加量的调整而调整最终的烧结磁铁中的C的含量。在接续的微粉碎工序中,使用气流粉碎机,将原料合金粉末的平均粒径调整为 $3.5\mu\text{m}$ 。在接下来的成型工序中,将原料合金粉末填充于模具内。然后,一边对模具内的原料粉末施加 1200kA/m 的磁场,一边将原料粉末以 120MPa 加压,由此得到成型体。

[0115] 在烧结工序中,通过在真空中将成型体在 1050°C 下加热4小时后冷却,得到烧结体(磁铁素体)。

[0116] 烧结体的尺寸的调整后,作为时效处理工序,实施第一时效处理和接续第一时效处理的第二时效处理。在第一时效处理及第二时效处理的任一个中,将烧结体在Ar气氛中进行加热。在第一时效处理及第二时效处理的任一个中,Ar气氛的气压为大气压。第二时效处理后,将烧结体进行加工,将烧结体的尺寸调整为 $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。在实施例1中,未实施裂纹导入热处理工序。

[0117] 在第一时效处理中,将烧结体在 900°C 下加热1小时。

[0118] 在第二时效处理中,在 500°C 下将烧结体进行加热。第二时效处理的时间 t_2 (将磁铁素体在 500°C 下连续加热的时间)示于下述表1。

[0119] 在接续第二时效处理及烧结体的加工的清洗工序中,将烧结体浸渍于硝酸的水溶液中2分钟。水溶液中的硝酸的浓度为2质量%。接着,通过使用有纯水的超声波清洗,从烧

结体中除去硝酸等杂质。

[0120] 在接续清洗工序的氧化热处理工序中,将烧结体在350℃的氧化气氛中加热60分钟。氧化气氛中的氧分压为1kPa。60分钟的加热后,将烧结体自然地冷却。

[0121] 通过以上的方法,得到实施例1的烧结磁铁。为了进行后述的组成分析及耐腐蚀性的评价,制作了完全相同的多个实施例1的烧结磁铁。

[0122] (实施例2~11)在实施例2~11中,作为原料合金,制作了下述表1及表2所示的合金。实施例2~11各自的第二时效处理的时间t2示于下述表2。在实施例2~11中,在第一时效处理及第二时效处理之后将烧结体进行加工,在烧结体的加工后实施清洗工序,在清洗工序后实施裂纹导入热处理,在裂纹导入热处理后实施氧化热处理工序。

[0123] 在实施例2~11各自的裂纹导入热处理中,在下述表2所示的裂纹导入温度T3下将烧结体加热10分钟。

[0124] 除以上的事项之外,用与实施例1同样的方法,制作了实施例2~11各自的烧结磁铁。

[0125] (比较例1)在比较例1中,未实施清洗工序、裂纹导入热处理工序及氧化热处理工序。

[0126] 除以上的事项之外,用与实施例1同样的方法,制作了比较例1的烧结磁铁。

[0127] [烧结磁铁的截面的分析]

[0128] 用以下的方法,分析各实施例及比较例1的烧结磁铁的截面的组成。

[0129] 将烧结磁铁相对于其表面垂直地切断。用离子铣削去烧结磁铁的断面,除去形成于断面的氧化物等杂质。接着,将烧结磁铁的断面的一部分区域用扫描电子显微镜(SEM)和能量分散型X射线光谱(EDS)仪进行分析。所分析的区域为位于烧结磁铁的表面附近的区域,换句话说,所分析的区域为烧结磁铁的断面中的位于断面的外缘(外周部)的附近的区域。作为SEM,使用了Hitachi High-Technologies Corporation制的肖特基扫描电子显微镜“SU5000”。

[0130] 用SEM拍摄的本发明的实施例4的烧结磁铁的断面的照片示于图6。

[0131] 图6所示的断面的分析的结果,确认实施例4的烧结磁铁具有以下的特征。

[0132] 如图6所示,烧结磁铁具备磁铁素体4和覆盖磁铁素体的整体的氧化层6。

[0133] 磁铁素体4含有Nd、Pr、Fe、Co、B、Ga、Cu、Al及O。磁铁素体4含有多个主相颗粒8和位于主相颗粒8之间的晶界相。测定主相颗粒8及晶界相各自中的各元素的含量(单位:原子%)。主相颗粒8含有 $R_2T_{14}B$ 的结晶。R为Nd及Pr。T为Fe及Co。晶界相至少含有R,晶界相中的R的含量高于主相颗粒8中的R的含量。一部分晶界相是含有R、T及Ga、且满足下式(1')的富过渡金属相3。一部分晶界相为上述的富R相5。

[0134] $0.3 \leq [R'] / [T'] \leq 0.5$ (1')

[0135] $[R']$ 为磁铁素体4中所含的晶界相中的R(Nd及Pr)的含量。

[0136] $[T']$ 为磁铁素体4中所含的晶界相中的Fe及Co的含量的合计。

[0137] 如图6所示,氧化层6含有被氧化的主相颗粒8和位于被氧化的主相颗粒8之间的多个氧化物相3A。氧化物相3A含有R、T、Ga及O。氧化物相3A满足下式(1)及(2)。

[0138] $0.3 \leq [R] / [T] \leq 0.5$ (1)

[0139] $0.2 \leq [O] / ([R] + [T] + [Ga] + [O]) \leq 0.7$ (2)

- [0140] [R]为氧化物相3A中的R(Nd及Pr)的含量。
- [0141] [T]为氧化物相3A中的Fe及Co的含量的合计。
- [0142] [Ga]为氧化物相3A中的Ga的含量。
- [0143] [O]为氧化物相3A中的O的含量。
- [0144] 如图6所示,氧化层6中所含的氧化物相3A覆盖磁铁素体4中所含的晶界相(富过渡金属相3)。
- [0145] 如图6所示,氧化层6中,作为位于被氧化的主相颗粒8之间的晶界相,也含有上述的富R氧化物相5A。氧化层6中所含的富R氧化物相5A覆盖磁铁素体4中所含的晶界相(富R相5)。
- [0146] 已确认:实施例4以外的实施例的烧结磁铁的全部也具有与实施例4同样的上述的特征。
- [0147] [烧结磁铁的表面的分析]
- [0148] 用以下的方法,将各实施例及比较例1的烧结磁铁的最表面(即氧化层的表面)的组成用上述的SEM及EDS个别地进行分析。作为一例,用SEM拍摄的实施例4的烧结磁铁的最表面的照片示于图7。图7中颜色浓的部分为被氧化的主相颗粒,图7中颜色淡的部分为位于主相颗粒之间的晶界相(晶界多重点)。
- [0149] EDS的测定条件的详细如下所述。
- [0150] 活时间(Live time):60秒
- [0151] 实时:96.6秒
- [0152] 处理时间:6
- [0153] 能量范围:20keV
- [0154] 通道数:2048
- [0155] 每通道的能量:10eV
- [0156] 加速电压:15kV
- [0157] 倍率:2500
- [0158] 工作距离:11.5mm
- [0159] 试样倾斜角:0度
- [0160] 将烧结磁铁的最表面(氧化层的表面)中的扩大为2500倍的一个视野内的组成用EDS进行分析。将存在于视野内的全部的晶界多重点各自中的O、Nd、Pr、Fe、Co及Ga各自的含量(单位:原子%)用EDS进行测定。存在于视野内的各晶界多重点为在氧化层的表面露出的晶界相,为被三个以上的被氧化的主相颗粒包围的区域。基于这些测定结果,算出各晶界多重点中的[R]/[T]及[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])。计量存在于视野内的全部的晶界多重点中的[R]/[T]处于下述式(1)的范围内、且[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])处于下式(2)的范围内的晶界多重点的个数m。另外,计量存在于视野内的全部的晶界多重点的个数M。以下,将氧化层中所含的晶界多重点中的满足下式(1)及下式(2)两者的晶界多重点记为“富T晶界”。
- [0161] $0.3 \leq [R]/[T] \leq 0.5$ (1)
- [0162] $0.2 \leq [O]/([R]+[T]+[Ga]+[O]) \leq 0.7$ (2)
- [0163] 算出全部的富T晶界的[R]/[T]的平均值。实施例1~11各自的[R]/[T]的平均值示于下述表2及表3。但是,比较例1的情况下,满足上述式(1)及上述式(2)两者的晶界多重点

(富T晶界)不存在,因此,算出仅满足上述式(1)的晶界多重点的[R]/[T]的平均值。比较例1的结果也示于下述表2及表3。

[0164] 算出富T晶界的个数m相对于视野内的总的晶界多重点的个数M的比例m/M。实施例1~11及比较例1各自的m/M示于下述表2。

[0165] 算出全部的富T晶界中的O、Nd、Pr、Fe、Co及Ga各自的含量的平均值。实施例1~11各自的富T晶界中的O、Nd、Pr、Fe、Co及Ga各自的含量的平均值示于下述表3。表3所示的组成为处于实施例1~11各自的氧化层的晶界多重点的氧化物相的平均的组成。比较例1的情况下,满足上述式(1)及下式(2)这两者的晶界多重点(富T晶界)不存在,因此,算出仅满足上述式(1)的晶界多重点中的O、Nd、Pr、Fe、Co及Ga各自的含量的平均值。比较例1的结果也示于下述表3。

[0166] 由实施例1~11各自的富T晶界中的O、Nd、Pr、Fe、Co及Ga各自的含量的平均值算出实施例1~11各自的 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 。实施例1~11各自的 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 示于下述的表2及表3。比较例1的情况下,满足上述式(1)及下式(2)这两者的晶界多重点(富T晶界)不存在,因此,由仅满足上述式(1)的晶界多重点中的O、Nd、Pr、Fe、Co及Ga各自的含量的平均值算出比较例1的 $[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])$ 。比较例1的结果也示于下述表2及表3。

[0167] [耐腐蚀性的评价]

[0168] 通过饱和压力锅试验(Pressure Cooker Test:PCT)评价实施例1~11及比较例1各自的烧结磁铁的耐腐蚀性。在PCT中,在作为0.2MPa、温度120℃、湿度100%RH的环境下将各烧结磁铁放置1000小时。测定1000小时后的各烧结磁铁的重量的减少量。实施例1~11各自的烧结磁铁的每单位表面积的重量减少量 ΔW (单位:mg/cm²)示于表2。 ΔW 越小,烧结磁铁的耐腐蚀性越优异。如下述表1所示,比较例1的烧结磁铁在PCT中会显著地腐蚀,在到达1000小时之前崩坏。

[0169] [表1]

[0170]

表1	T.RE(Nd+Pr)	Nd	Pr	B	Co	Cu	Ga	Al	Fe
单位	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%
合金A	31	24.8	6.2	0.86	2	0.5	1	0.2	64.44
合金B	30.5	24.4	6.1	0.82	1	0.5	0.5	0.5	66.18
合金C	33	26.4	6.6	0.78	2	0.5	1	0.2	62.52
合金D	32	25.6	6.4	0.72	2	0.5	1.5	0.2	63.08
合金E	30	24	6	0.92	0.5	0.2	0.4	0.5	67.48
合金F	30.5	24.4	6.1	0.95	0.5	0.2	0.4	0.5	66.95

[0171] [表2]

[0172]

表 2	原料合金	第一时效处理	第二时效处理 t2	裂纹导入热处理工序 T3	氧化热处理工序	[R]/[T]	[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])	m/M	ΔW (mg/cm ²)
比较例 1	合金 A	实施	30 分钟	-	无	0.44	0.05	0.00	崩坏
实施例 1	合金 A	实施	30 分钟	-	实施	0.37	0.23	0.28	0.72
实施例 2	合金 A	实施	30 分钟	300°C	实施	0.32	0.59	0.28	0.24
实施例 3	合金 A	实施	30 分钟	400°C	实施	0.34	0.52	0.25	0.22
实施例 4	合金 A	实施	30 分钟	500°C	实施	0.40	0.21	0.39	0.68
实施例 5	合金 B	实施	30 分钟	300°C	实施	0.39	0.48	0.42	0.18
实施例 6	合金 C	实施	30 分钟	300°C	实施	0.43	0.51	0.45	0.2
实施例 7	合金 D	实施	30 分钟	300°C	实施	0.45	0.49	0.48	0.17
实施例 8	合金 E	实施	30 分钟	300°C	实施	0.45	0.51	0.15	0.28
实施例 9	合金 F	实施	30 分钟	300°C	实施	0.37	0.46	0.12	0.25
实施例 10	合金 A	实施	60 分钟	300°C	实施	0.48	0.45	0.56	0.18
实施例 11	合金 A	实施	120 分钟	300°C	实施	0.47	0.51	0.68	0.16

[0173]

[表3]

表 3	单位:原子%								-	-	
	[O]	[Nd]	[Pr]	[Fe]	[Co]	[Ga]	[R] ([Nd]+[Pr])	[T] ([Fe]+[Co])	总计	[R]/[T]	[O]/([R]+[T]+[Ga]+[O])
比较例 1	4.90	19.90	7.70	61.00	2.20	4.30	27.60	63.20	100.00	0.44	0.05
实施例 1	22.80	14.20	5.80	52.70	1.80	2.70	20.00	54.50	100.00	0.37	0.23
实施例 2	59.00	7.00	2.50	29.00	1.10	1.40	9.50	30.10	100.00	0.32	0.59
实施例 3	52.30	8.30	3.40	33.20	1.30	1.50	11.70	34.50	100.00	0.34	0.52
实施例 4	20.90	15.50	6.10	52.40	2.00	3.10	21.60	54.40	100.00	0.40	0.21
实施例 5	48.10	10.50	3.50	34.70	1.20	2.00	14.00	35.90	100.00	0.39	0.48
实施例 6	51.20	10.20	3.90	31.50	1.10	2.10	14.10	32.60	100.00	0.43	0.51
实施例 7	49.00	10.70	4.40	32.10	1.20	2.60	15.10	33.30	100.00	0.45	0.49
实施例 8	50.80	10.70	4.00	31.60	1.00	1.90	14.70	32.60	100.00	0.45	0.51
实施例 9	46.00	10.10	3.90	36.70	1.30	2.00	14.00	38.00	100.00	0.37	0.46
实施例 10	45.10	12.50	4.60	34.60	1.20	2.00	17.10	35.80	100.00	0.48	0.45
实施例 11	51.20	10.60	4.30	30.80	1.10	2.00	14.90	31.90	100.00	0.47	0.51

[0175]

工业上的可利用性

[0176] 本发明的R-T-B系烧结磁铁其耐腐蚀性优异,因此,例如适用于搭载于混合动力车或电动汽车的发动机。

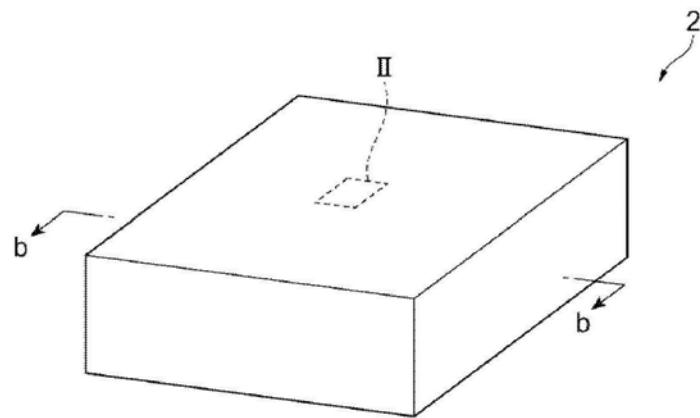


图1A

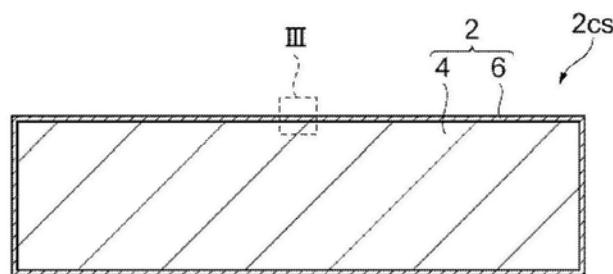


图1B

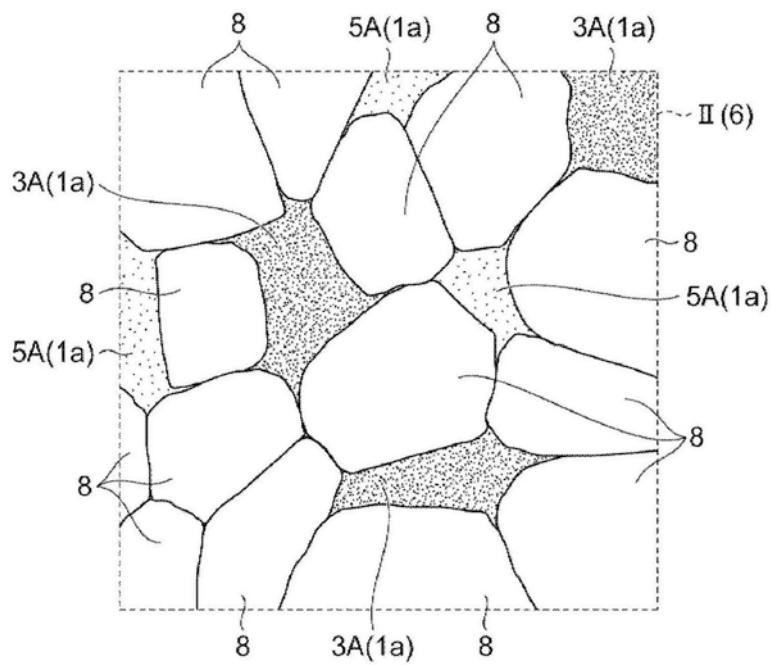


图2

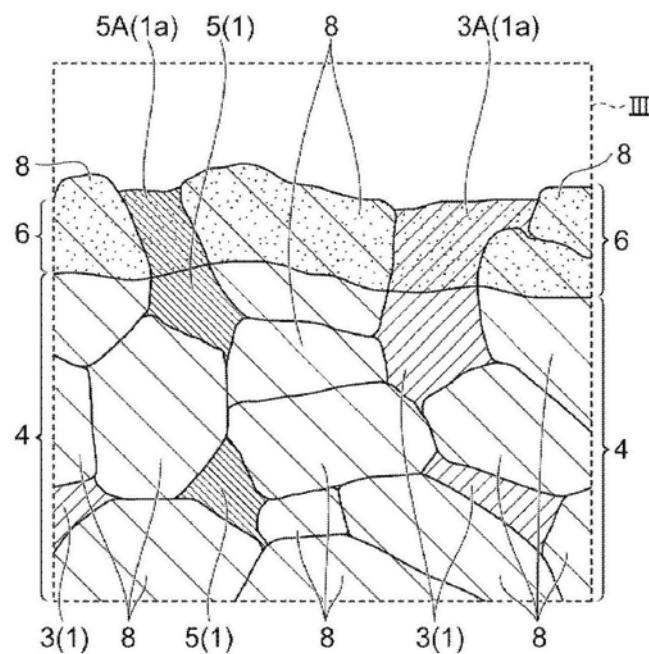


图3

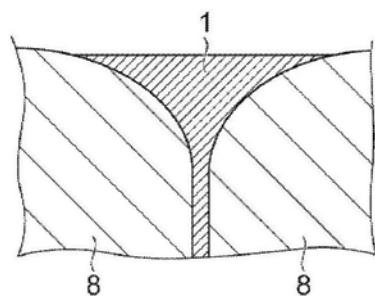


图4A

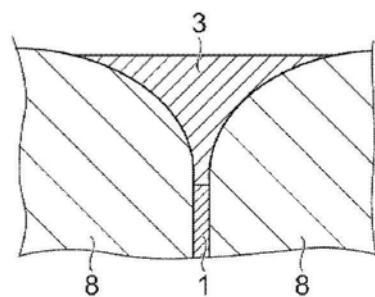


图4B

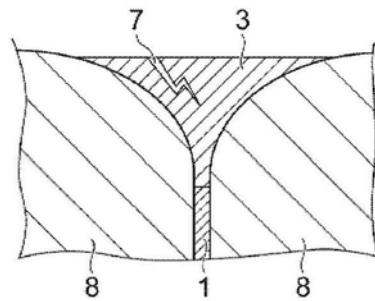


图4C

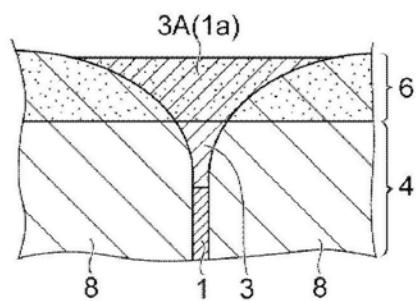


图4D

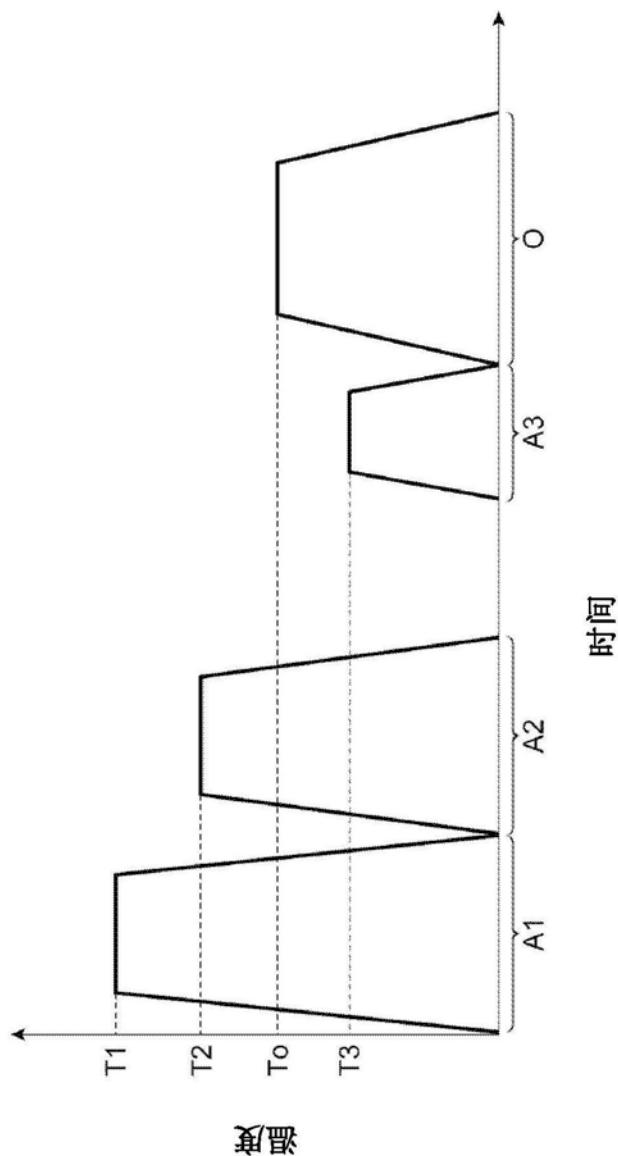


图5

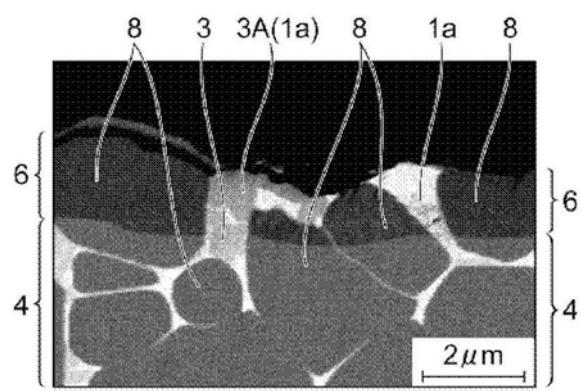


图6

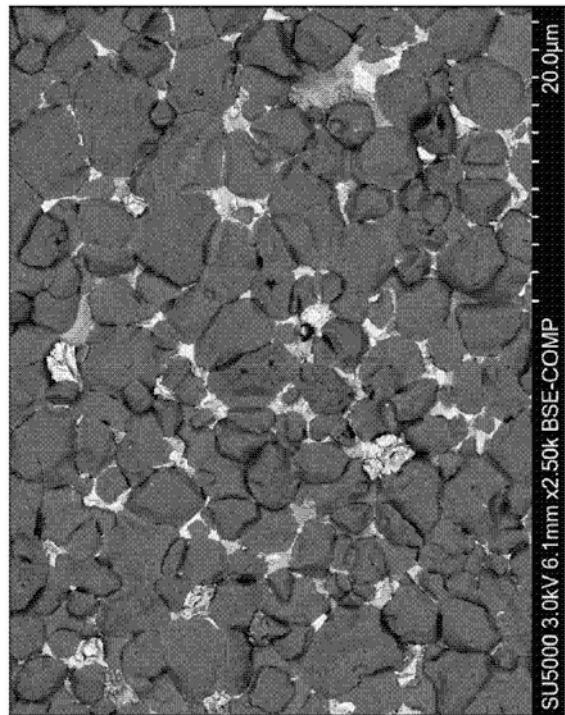


图7