



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111739704 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 25

(21) 申请号 202010199666.X

(22) 申请日 2020.03.20

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111739704 A

(43) 申请公布日 2020.10.02

(30) 优先权数据  
2019-056142 2019.03.25 JP  
2019-176506 2019.09.27 JP

(73) 专利权人 株式会社博迈立铈  
地址 日本东京都

(72) 发明人 国吉太

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322  
专利代理师 龙淳

(51) Int.Cl.  
H01F 1/057 (2006.01)  
H01F 41/02 (2006.01)

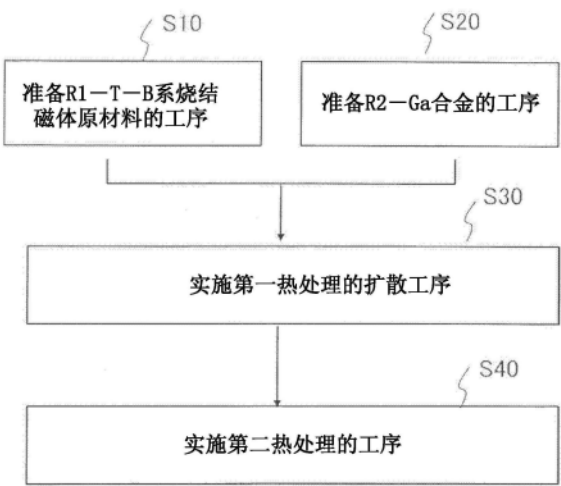
(56) 对比文件  
CN 104737244 A, 2015.06.24  
CN 107077965 A, 2017.08.18  
CN 108154988 A, 2018.06.12  
CN 109478452 A, 2019.03.15  
US 2015162117 A1, 2015.06.11  
WO 2018143230 A1, 2018.08.09

审查员 万琦萍

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称  
R-T-B系烧结磁体

(57) 摘要  
本发明的课题在于,提供一种降低Tb的使用量并且具有高 $B_r$ 和高 $H_{cJ}$ 的R-T-B系烧结磁体的制造方法。本发明的解决手段为一种R-T-B系烧结磁体,其剩磁通密度( $B_r$ )为1.47T以上,矫顽力( $H_{cJ}$ )为1900kA/m以上,并且含有Tb,Tb的含量为0.35mass%以下。



1. 一种R—T—B系烧结磁体,其特征在于:

由主要含有 $R_2T_{14}B$ 化合物颗粒的主相和位于该主相的晶界部分的晶界相构成,

所述R—T—B系烧结磁体的剩磁通密度 $B_r$ 为1.47T以上,矫顽力 $H_{cJ}$ 为1900kA/m以上,并且含有Tb,Tb的含量为0.30mass%以下,

所述R—T—B系烧结磁体含有RL,该RL为轻稀土元素中的至少一种,必须含有Nd和Pr,将RL的含量(mass%)设为[RL]、将氧的含量(mass%)设为[氧]时,

$26.5\text{mass}\% \leq ([RL]) - 6 \times [\text{氧}] \leq 28.8\text{mass}\%$ , 并且,  $0.07\text{mass}\% \leq [\text{氧}] \leq 0.15\text{mass}\%$ ,

所述R—T—B系烧结磁体包含:从磁体表面向磁体内部,Tb浓度逐渐减少的部分;从磁体表面向磁体内部,Pr浓度逐渐减少的部分;和从磁体表面向磁体内部,Ga浓度逐渐减少的部分。

## R—T—B系烧结磁体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种R—T—B系烧结磁体。

### 背景技术

[0002] R—T—B系烧结磁体(R为稀土元素中的至少一种,T主要为Fe,B为硼)已知为永磁体中最高性能的磁体,用于硬盘驱动器的音圈电动机(VCM)、电动汽车用(EV、HV、PHV等)电动机、工业机械用电动机等各种电动机以及家电产品等。

[0003] R—T—B系烧结磁体由主要含有 $R_2T_{14}B$ 化合物的主相和位于该主相的晶界部分的晶界相构成。作为主相的 $R_2T_{14}B$ 化合物是具有高饱和磁化和各向异性磁场的铁磁性材料,构成R—T—B系烧结磁体特性的根基。

[0004] R—T—B系烧结磁体存在高温下矫顽力 $H_{cJ}$ (以下,简称为“ $H_{cJ}$ ”)降低而发生不可逆热退磁的问题。因此,特别是用于电动汽车用电动机的R—T—B系烧结磁体中,要求在高温下也具有高 $H_{cJ}$ ,即,要求在室温具有更高的 $H_{cJ}$ 。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2007/102391号

[0008] 专利文献2:国际公开第2018/143230号

### 发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 已知将 $R_2T_{14}B$ 型化合物相中的轻稀土元素RL(主要是Nd、Pr)置换为重稀土元素RH(主要是Tb、Dy)时, $H_{cJ}$ 提高。然而,在 $H_{cJ}$ 提高的另一方面,会使 $R_2T_{14}B$ 型化合物相的饱和磁化降低,因此存在剩磁通密度 $B_r$ (以下,简称为“ $B_r$ ”)降低的问题。另外,特别是由于Tb原本资源量少,而且产地受限等原因,存在供给不稳定、价格发生变动等问题。因此,需要尽可能不使用Tb(尽量减少使用量)而抑制 $B_r$ 的降低,并且得到高 $H_{cJ}$ 。

[0011] 专利文献1中记载有一边向R—T—B系合金的烧结磁体的表面供给RH,一边使RH扩散至烧结磁体的内部的方法。专利文献1所记载的方法中,使RH从R—T—B系烧结磁体的表面向内部扩散,仅在对 $H_{cJ}$ 的提高有效的主相晶粒的外壳部使RH浓化,由此能够抑制 $B_r$ 的降低,并且得到高 $H_{cJ}$ 。

[0012] 专利文献2中记载有使RL和Ga与RH一同从R—T—B系烧结原材料表面通过晶界向磁体内部扩散的方法。通过专利文献2所记载的方法,能够使RH向磁体内部的扩散大幅度进行,能够降低RH的使用量,并且得到极高的 $H_{cJ}$ 。

[0013] 然而,近年来,特别是在电动汽车用电动机等中,要求降低RH,其中,特别是降低Tb的使用量,并且得到更高的 $B_r$ 和更高的 $H_{cJ}$ 。

[0014] 本发明的各种实施方式中,提供降低Tb的使用量并且具有高 $B_r$ 和高 $H_{cJ}$ 的R—T—B系烧结磁体的制造方法。

[0015] 用于解决技术问题的技术方案

[0016] 本发明的R—T—B系烧结磁体在例示的实施方式中,剩磁通密度( $B_r$ )为1.47T以上,矫顽力( $H_{cJ}$ )为1900kA/m以上,并且含有Tb,Tb的含量为0.35mass%以下。

[0017] 在一个实施方式中,含有RL(RL为轻稀土元素中的至少一种,必须含有Nd和Pr),将RL的含量(mass%)设为[RL]、将氧的含量(mass%)设为[氧]时, $26.5\text{mass}\% \leq ([\text{RL}]) - 6 \times [\text{氧}] \leq 28.8\text{mass}\%$ 。

[0018] 在一个实施方式中,包含从磁体表面向磁体内部,Tb浓度逐渐减少的部分。

[0019] 在一个实施方式中,包含从磁体表面向磁体内部,Pr浓度逐渐减少的部分。

[0020] 在一个实施方式中,包含从磁体表面向磁体内部,Ga浓度逐渐减少的部分。

[0021] 在一个实施方式中,Tb含量为0.30mass%以下。

[0022] 在一个实施方式中,将氧的含量(mass%)设为[氧]时, $0.01\text{mass}\% \leq [\text{氧}] \leq 0.15\text{mass}\%$ 。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明的实施方式,能够提供降低Tb的使用量并且具有高 $B_r$ 和高 $H_{cJ}$ 的R—T—B系烧结磁体的制造方法。

## 附图说明

[0025] 图1A为将R—T—B系烧结磁体的一部分放大并示意示出的剖面图。

[0026] 图1B为将图1A的虚线矩形区域内进一步放大并示意示出的剖面图。

[0027] 图2为示出根据本发明的R—T—B系烧结磁体的制造方法中的工序的例子的流程图。

[0028] 符号说明

[0029] 12…含有 $R_2T_{14}B$ 化合物的主相、14…晶界相、14a…二颗粒晶界相、14b…晶界三重

## 具体实施方式

[0030] 首先,对于根据本发明的R—T—B系烧结磁体的基本结构进行说明。R—T—B系烧结磁体具有原料合金的粉末颗粒通过烧结而结合的结构,由主要含有 $R_2T_{14}B$ 化合物颗粒的主相和位于该主相的晶界部分的晶界相构成。

[0031] 图1A为将R—T—B系烧结磁体的一部分放大并示意示出的剖面图,图1B为将图1A的虚线矩形区域内进一步放大并示意示出的剖面图。图1A中,作为一例,为了参考,记载长度 $5\mu\text{m}$ 的箭头作为表示大小的基准的长度。如图1A和图1B所示,R—T—B系烧结磁体由主要含有 $R_2T_{14}B$ 化合物的主相12和位于主相12的晶界部分的晶界相14构成。另外,晶界相14中,如图1B所示,包含2个 $R_2T_{14}B$ 化合物颗粒(晶粒)相邻接的二颗粒晶界相14a、和3个 $R_2T_{14}B$ 化合物颗粒相邻接的晶界三重重点14b。关于典型的主相结晶粒径,以磁体剖面的等效圆直径的平均值计为 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。作为主相12的 $R_2T_{14}B$ 化合物是具有高饱和磁化和各向异性磁场的铁磁性材料。因此,在R—T—B系烧结磁体中,通过提高作为主相12的 $R_2T_{14}B$ 化合物的存在比率,能够提高 $B_r$ 。为了提高 $R_2T_{14}B$ 化合物的存在比率,使原料合金中的R量、T量、B量接近 $R_2T_{14}B$ 化合物的化学计量比(R量:T量:B量=2:14:1)即可。

[0032] 如上所述,例如在专利文献2中,使RL(特别是Pr)和Ga与RH(例如Tb)一同从R—T—B系统烧结原材料表面(本发明中为R1—T—B系统烧结磁体原材料表面)通过晶界向磁体内部扩散。由此,能够使Tb向磁体内部的扩散大幅度进行,得到极高的 $H_{cJ}$ 。但是,本发明的发明人进行研究的发现,通过使Pr和Ga向磁体内部扩散,二颗粒晶界相的宽度变宽,存在因此使主相的体积比率降低、导致 $B_r$ 降低的情况。于是,本发明的发明人进行了进一步研究,结果发现,虽然为了使Tb的扩散大幅度进行从而得到高 $H_{cJ}$ ,Pr和Ga的扩散是有效的,但是需要使Pr和Ga的扩散量在必要最小限度。另外,由于Pr和Ga从R1—T—B系统烧结磁体表面通过晶界进行扩散,因而想到了是否可以通过控制R1—T—B系统烧结磁体原材料中的晶界(晶界的量、大小)来控制Pr和Ga向磁体内部的扩散量。基于这些见识并进行研究的发现,通过调节R1—T—B系统烧结磁体原材料所含的RLL(RLL为轻稀土元素中的至少一种,必须含有Nd)和氧量,以在将RLL的含量(mass%)设为[RLL]且将氧的含量(mass%)设为[氧]时,使其达到 $26.3\text{mass}\% \leq [\text{RLL}] - 6 \times [\text{氧}] \leq 28.6\text{mass}\%$ 的范围,并且,与Tb一同使Pr和Ga向R1—T—B系统烧结磁体原材料扩散时,能够使Pr和Ga不过剩地向磁体内部扩散,并且使Tb的扩散大幅度进行。

[0033] 由此得到的R—T—B系统烧结磁体的剩磁通密度( $B_r$ )为1.47T以上,矫顽力( $H_{cJ}$ )为1900kA/m以上,并且Tb含量为0.35mass%以下(优选Tb的含量为0.30mass%以下),能够降低Tb的使用量,并且具有极高的 $B_r$ 和极高的 $H_{cJ}$ 。另外,此时的R—T—B系统烧结磁体(扩散后)中的RL(RL为轻稀土元素中的至少一种,必须含有Nd和Pr)的量,在将RL的含量(mass%)设为[RL]且将氧的含量(mass%)设为[氧]时,成为 $26.5\text{mass}\% \leq [\text{RL}] - 6 \times [\text{氧}] \leq 28.8\text{mass}\%$ 的范围。

[0034] 其中,R—T—B系统烧结磁体的 $B_r$ 和 $H_{cJ}$ 的磁特性是指磁体整体的磁特性,例如能够利用B—H示踪器测定。当磁体较大而无法测定磁体整体的磁特性时,例如,也可以将磁体的角部(端部)加工成7mm见方(7mm×7mm×7mm)左右,利用B—H示踪器进行测定。此外,当磁体较小时,也可以将多个磁体叠放成7mm见方左右,利用B—H示踪器进行测定。另外,上述Tb含量、上述RL的含量和上述氧的含量,是指磁体整体的组成(平均组成),关于Tb和RL的含量,例如可以使用高频感应耦合等离子体发光光谱分析法(ICP—OES)对磁体整体进行测定。另外,关于氧含量,例如可以使用利用气体熔融—红外线吸收法的气体分析装置进行测定。

[0035] (R—T—B系统烧结磁体)

[0036] 本发明的R—T—B系统烧结磁体含有Tb,Tb的含量为0.35mass%以下(优选为0.30mass%以下)。此外,本发明的R—T—B系统烧结磁体包含从磁体表面向磁体内部Tb浓度逐渐减少的部分,包含从磁体表面向磁体内部Pr浓度逐渐减少的部分,包含从磁体表面向磁体内部Ga浓度逐渐减少的部分。包含从磁体表面向磁体内部Tb、Pr和Ga浓度逐渐减少的部分,表示Tb、Pr和Ga处于从磁体表面向磁体内部扩散的状态。关于“包含从磁体表面向磁体内部Tb、Pr和Ga浓度逐渐减少的部分”,例如能够通过利用能量分散型X射线光谱方法(EDX)对从R—T—B系统烧结磁体的任意剖面的磁体表面至磁体中央附近进行线分析(线性分析)来确认。关于Tb、Pr和Ga浓度,会根据测定部位在主相晶粒( $R_2T_{14}B$ 化合物颗粒)或在晶界、或者扩散前的R1—T—B系统烧结磁体原材料或扩散时产生的含Tb、Pr和Ga的化合物的种类以及有无,局部地存在Tb、Pr和Ga的浓度分别下降或上升的情况。但整体来说,Tb、Pr和Ga的浓度分别随着向磁体内部去逐渐减少(浓度逐渐降低)。因此,即使局部地存在浓度下降

或上升,只要从磁体表面向磁体内部在至少200 $\mu\text{m}$ 的深度,整体的Tb、Pr和Ga量分别逐渐减少,就属于本发明的“包含从磁体表面向磁体内部Tb、Pr和Ga浓度逐渐减少的部分”。

[0037] 此外,本发明的R—T—B系烧结磁体含有RL(RL为轻稀土元素中的至少一种,必须含有Nd和Pr中的至少一方),在将RL的含量(mass%)设为[RL]且将氧的含量(mass%)设为[氧]时,满足 $26.5\text{mass}\% \leq [\text{RL}] - 6 \times [\text{氧}] \leq 28.8\text{mass}\%$ 。以下,有时将“ $[\text{RL}] - 6 \times [\text{氧}]$ ”称为“R'”。上述R'低于26.5mass%时,Tb、Pr和Ga难以从磁体表面向磁体内部扩散, $H_{cJ}$ 有可能降低;超过28.8mass%时,Tb、Pr和Ga从磁体表面向磁体内部过剩地扩散, $B_r$ 有可能降低。优选上述R'为27.0mass%以上28.0mass%以下( $27.0\text{mass}\% \leq [\text{RL}] - 6 \times [\text{氧}] \leq 28.0\text{mass}\%$ )。这样能够具有更高的 $B_r$ 和更高的 $H_{cJ}$ 。另外,上述RL的含量(mass%)为R整体的含量的90mass%以上。RL的含量低于R整体的含量的90mass%时, $B_r$ 有可能降低。

[0038] 具有这样的特征的本发明的R—T—B系烧结磁体的剩磁通密度( $B_r$ ) 在1.47T以上,矫顽力( $H_{cJ}$ ) 在1900kA/m以上,在降低Tb的使用量的同时,具有非常高的 $B_r$ 和非常高的 $H_{cJ}$ 。

[0039] R—T—B系烧结磁体例如具有以下组成。含有:

[0040] R:26.8mass%以上31.5mass%以下(R为稀土元素中的至少一种,含有Tb和RL,RL的含量为R整体的含量的90mass%以上);

[0041] B:0.80mass%以上1.20mass%以下;

[0042] M:0.05mass%以上1.0mass%以下(M为选自Ga、Cu、Zn和Si中的至少一种);

[0043] M1:0mass%以上2.0mass%以下(M1为选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb和Bi中的至少一种);

[0044] 剩余部分T(T为Fe或者Fe和Co);和不可避免的杂质。

[0045] 其中,RL为轻稀土元素且必须含有Nd和Pr。另外,RL中的Nd和Pr的含量优选为RL整体的含量的90mass%以上。轻稀土元素可以列举La、Ce、Nd、Pr、Pm、Sm、Eu等。另外,作为不可避免的杂质,可以列举O(氧)、N(氮)、C(碳)等,但为了得到更高的 $B_r$ 和 $H_{cJ}$ ,将氧的含量(mass%)设为[氧]时,优选 $0.01\text{mass}\% \leq [\text{氧}] \leq 0.15\text{mass}\%$ 。

[0046] 另外,该R—T—B系烧结磁体在将T的含量(mass%)设为[T]、将B的含量(mass%)设为[B]时,优选满足下述式(1)。

[0047]  $[\text{T}]/55.85 > 14 \times [\text{B}]/10.8$  (1)

[0048] 满足该式(1)意味着B的含量少于 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 化合物的化学计量组成比,即,相对于用于形成主相( $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 化合物)的T量,B量相对少。通过满足式(1),能够得的更高的 $H_{cJ}$ 。

[0049] 本发明的R—T—B系烧结磁体的制造方法例如如图2所示,包括:准备R1—T—B系烧结磁体原材料的工序S10;准备R2—Ga合金的工序S20;使R2—Ga合金的至少一部分与R1—T—B系烧结磁体原材料表面的至少一部分接触,在真空或不活泼气体气氛中以700 $^{\circ}\text{C}$ 以上950 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度实施第一热处理,由此使R2和Ga扩散至磁体原材料内部的扩散工序S30;对实施第一热处理后的R—T—B系烧结磁体,在真空或不活泼气体气氛中,以450 $^{\circ}\text{C}$ 以上750 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度且低于上述第一热处理温度的温度实施第二热处理的工序S40。下面进行说明。

[0050] 此外,在本发明中,将扩散前和扩散中的R—T—B系烧结磁体称为“R1—T—B系烧结磁体原材料”,将扩散后的R—T—B系烧结磁体简称为“R—T—B系烧结磁体”。

[0051] (准备R1—T—B系烧结磁体原材料的工序)

[0052] 首先,对R1—T—B系烧结磁体原材料的组成进行说明。

[0053] 本发明的R1—T—B系烧结磁体原材料的特征在于,调节R1—T—B系烧结磁体原材料所含的RLL (RLL为轻稀土元素中的至少一种,必须含有Nd) 和氧量。具体而言,将RLL的含量(mass%)设为[RLL]且将氧的含量(mass%)设为[氧]时,设为 $26.3\text{mass}\% \leq [\text{RLL}] - 6 \times [\text{氧}] \leq 28.6\text{mass}\%$ 的范围。通过对这样的R1—T—B系烧结磁体原材料进行后述的扩散工序,Pr和Ga不会过剩地扩散至R1—T—B系烧结磁体原材料内部,并且能够使Tb的扩散大幅度进行。

[0054] R1—T—B系烧结磁体原材料具有例如以下的组成。包含:

[0055] R1:26.6mass%以上31.3mass%以下(R1为稀土元素中的至少一种,含有RLL,RLL的含量为R1整体的含量的90mass%以上);

[0056] B:0.80mass%以上1.20mass%以下;

[0057] M:0mass%以上1.0mass%以下(M为选自Ga、Cu、Zn和Si中的至少一种);

[0058] M1:0mass%以上2.0mass%以下(M1为选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb和Bi中的至少一种);

[0059] 剩余部分T(T为Fe或者Fe和Co);和不可避免的杂质。

[0060] 其中,RLL为轻稀土元素且必须含有Nd。另外,RLL中的Nd的含量优选为RLL整体的80mass%以上。轻稀土元素可以列举La、Ce、Nd、Pr、Pm、Sm、Eu等。另外,作为不可避免的杂质可以列举O(氧)、N(氮)、C(碳)等,但为了得到更高的 $B_r$ 和 $H_{cJ}$ ,将氧的含量(mass%)设为[氧]时,优选 $0.01\text{mass}\% \leq [\text{氧}] \leq 0.15\text{mass}\%$ 。

[0061] 该R1—T—B系烧结磁体原材料中,将T的含量(mass%)设为[T]且将B的含量(mass%)设为[B]时,优选满足下述式(1)。

[0062]  $[T]/55.85 > 14 \times [B]/10.8$  (1)

[0063] 满足该式(1)意味着B的含量少于 $R_2T_{14}B$ 化合物的化学计量组成比,即,相对于用于形成主相( $R_2T_{14}B$ 化合物)的T量,B量相对少。通过满足式(1),能够得的更高的 $H_{cJ}$ 。

[0064] 接下来,对R1—T—B系烧结磁体原材料的准备方法进行说明。R1—T—B系烧结磁体原材料能够采用以Nd—Fe—B系烧结磁体为代表的一般的R—T—B系烧结磁体的制造方法准备。举出一例,将利用带铸法等制作的原料合金使用喷射磨等粉碎成 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下,之后在磁场中进行成型,在 $900^\circ\text{C}$ 以上 $1100^\circ\text{C}$ 以下的温度进行烧结,由此能够准备。

[0065] 原料合金的粉碎粒径(通过利用气流分散式激光衍射法的测定所得到的体积中心值 $=D_{50}$ )低于 $3\mu\text{m}$ 时,制作粉碎粉非常困难,生产效率大幅度降低,因而不优选。另一方面,粉碎粒径超过 $10\mu\text{m}$ 时,最终得到的R—T—B系烧结磁体的结晶粒径过大,难以得到高 $H_{cJ}$ ,因而不优选。R1—T—B系烧结磁体原材料只要满足上述的各条件,既可以由一种原料合金(单一原料合金)制作,也可以使用两种以上的原料合金并通过将它们混合的方法(掺混法)制作。

[0066] (准备R2—Ga合金的工序)

[0067] 首先,对R2—Ga合金的组成进行说明。

[0068] R2—Ga合金中的R2为稀土元素中的至少两种,必须含有Tb和Pr。优选R2为R2—Ga合金整体的65mass%以上97mass%以下,Ga为R2—Ga合金整体的3mass%以上35mass%以下。R2中的Tb的含量优选为R2—Ga合金整体的3mass%以上24mass%以下。另外,R2中的Pr的含量优选为R2—Ga合金整体的65mass%以上86mass%以下。另外,可以将Ga的50mass%以

下用Cu和Sn中的至少一方置换。R2—Ga合金中可以含有不可避免的杂质。其中,本发明中的“可以将Ga的50%以下置换为Cu”,是指将R2—Ga合金中的Ga的含量(mass%)设为100%时,可以将其中的50%置换为Cu。优选R2—Ga合金的Pr的含量为R2整体的50mass%以上,更优选R2仅由Pr和Tb构成。通过含有Pr,晶界相中的扩散变得更容易进行,因此,能够使Tb更高效地扩散,能够得的更高的 $H_{cJ}$ 。

[0069] R2—Ga合金的形状和尺寸没有特别限定,可以是任意的。R2—Ga合金可以呈膜、箔、粉末、块、颗粒等的形状。

[0070] 接下来,对R2—Ga合金的准备方法进行说明。

[0071] R2—Ga合金可以通过一般在R—T—B系统烧结磁体的制造方法中采用的原料合金的制作方法、例如模具铸造法、带铸法、单辊超骤冷法(熔纺法)、雾化法等准备。另外,R2—Ga合金也可以是将由上述得到的合金利用销棒粉碎机等公知的粉碎装置粉碎后的物质。

[0072] (扩散工序)

[0073] 进行如下的扩散工序,即使上述R2—Ga合金的至少一部分与通过上述准备的R1—T—B系统烧结磁体原材料表面的至少一部分接触,在真空或不活泼气体气氛中以700℃以上950℃以下的温度实施第一热处理,由此使R2和Ga向磁体原材料内部扩散。由此,由R2—Ga合金生成含有Tb、Pr和Ga的液相,该液相经由R1—T—B系统烧结磁体原材料中的晶界,从烧结原材料表面向内部扩散导入。此时,优选使R1—T—B系统烧结磁体原材料中所含的RH的含量以0.05mass%以上0.35mass%以下这样的极为微量的范围增加。由此能够得的极高的 $H_{cJ}$ 提高效果。为了使R1—T—B系统烧结磁体原材料所含的Tb的含量增加0.05mass%以上0.35mass%以下,可以调整R2—Ga合金的量、处理时的加热温度、粒径(R2—Ga合金为颗粒状时)、处理时间等各种条件。这些之中,通过调节R2—Ga合金的量和处理时的加热温度,能够比较容易地控制RH的导入量(增加量)。此外,本说明书中“使Tb的含量增加0.05mass%以上0.35mass%以下”,意指在以mass%表示的含量中,其数值增加0.05以上0.35以下。例如,当扩散工序前的R1—T—B系统烧结磁体原材料的Tb的含量为0.50mass%、扩散工序后的R—T—B系统烧结磁体的Tb的含量为0.60mass%时,通过扩散工序使Tb的含量增加了0.10mass%。此外,关于是否使Tb和Dy中的至少一方的含量(RH量)增加0.05mass%以上0.35mass%以下,能够通过分别测定扩散工序前的R1—T—B系统烧结磁体原材料和扩散工序后的R—T—B系统烧结磁体(或第二热处理后的R—T—B系统烧结磁体)整体中的Tb的含量,求出扩散前后增加了多少Tb的含量,由此确认。另外,在扩散后的R—T—B系统烧结磁体表面(或第二热处理后的R—T—B系统烧结磁体表面)存在R2—Ga合金的浓化部时,通过切削加工等去除上述浓化部后测定RH量。

[0074] 第一热处理温度低于700℃时,含有Tb、Pr和Ga的液相量过少,无法得到高 $H_{cJ}$ 。另一方面,超过950℃时, $H_{cJ}$ 有可能降低。优选为850℃以上950℃以下。这样能够得的更高的 $H_{cJ}$ 。另外,优选将实施第一热处理(700℃以上950℃以下)后的R—T—B系统烧结磁体以5℃/分钟以上的冷却速度从实施上述第一热处理的温度冷却至300℃。这样能够得的更高的 $H_{cJ}$ 。至300℃的冷却速度更加优选15℃/分钟以上。

[0075] 第一热处理能够在R1—T—B系统烧结磁体原材料表面配置任意形状的R2—Ga合金,使用公知的热处理装置进行。例如,可以用R2—Ga合金的粉末层包覆R1—T—B系统烧结磁体原材料表面,进行第一热处理。例如,可以将使R2—Ga合金分散于分散介质中而成的浆料涂



布在R1—T—B系烧结磁体原材料表面,之后将分散介质蒸发,使R2—Ga合金与R1—T—B系烧结磁体原材料接触。其中,作为分散介质,可以例示醇(乙醇等)、醛和酮。另外,关于RH,不仅从R2—Ga合金导入,还可以使RH的氟化物、氧化物、氧氟化物等与R2—Ga合金一同配置在R—T—B系烧结磁体表面,导入RH。即,只要能够使RL和Ga与RH一起同时扩散,其方法没有特别限定。作为RH的氟化物、氧化物、氧氟化物,例如可以列举 $TbF_3$ 、 $DyF_3$ 、 $Tb_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Tb_4OF$ 、 $Dy_4OF$ 。

[0076] 另外,关于R2—Ga合金,只要R2—Ga合金的至少一部分与R1—T—B系烧结磁体原材料的至少一部分接触,则不限制其配置位置,优选将R2—Ga合金配置为至少与R1—T—B系烧结磁体原材料的相对于取向方向垂直的表面接触。这样能够更高效地使含有R2、Ga的液相从磁体表面向内部扩散导入。这种情况下,既可以仅在R1—T—B系烧结磁体原材料的取向方向与R2—Ga合金接触,也可以使R1—T—B系烧结磁体原材料的整个面与R2—Ga合金接触。

[0077] (实施第二热处理的工序)

[0078] 对实施第一热处理后的R1—T—B系烧结磁体原材料,在真空或不活泼气体气氛中、以 $450^{\circ}C$ 以上 $750^{\circ}C$ 以下、并且低于实施上述第一热处理的工序中的实施温度的温度进行热处理。在本发明中,将该热处理称为第二热处理。通过进行第二热处理,能够得的高 $H_{cJ}$ 。在第二热处理的温度高于第一热处理的温度、或者第二热处理的温度低于 $450^{\circ}C$ 以及超过 $750^{\circ}C$ 的情况下,有可能无法得到高 $H_{cJ}$ 。

[0079] 实施例

[0080] 实验例1

[0081] 以使R1—T—B系烧结磁体原材料大致成为表1的No.A~G所示组成的方式称量各元素的原料,通过带铸法制作合金。将所得到的各合金利用氢粉碎法进行粗粉碎,得到粗粉碎粉。接下来,向所得到的粗粉碎粉中,作为润滑剂,添加相对于粗粉碎粉100mass%为0.04mass%的硬脂酸锌,混合后,使用气流式粉碎机(喷射磨装置),在氮气流中进行干式粉碎,得到粉碎粒径 $D_{50}$ 为 $4\mu m$ 的微粉碎粉(合金粉末)。向上述微粉碎粉中,作为润滑剂添加相对于微粉碎粉100mass%为0.05mass%的硬脂酸锌,混合后,在磁场中进行成型,得到成型体。其中,成型装置使用磁场施加方向与加压方向正交的所谓直角磁场成型装置(卧式磁场成型装置)。将所得到的成型体在真空中以 $1060^{\circ}C$ 以上 $1090^{\circ}C$ 以下(对每个样品选定能够通过烧结充分发生致密化的温度)烧结4小时,得到R1—T—B系烧结磁体原材料。所得到的R1—T—B系烧结磁体原材料的密度为 $7.5Mg/m^3$ 以上。将所得到的R1—T—B系烧结磁体原材料的成分的结果示于表1。其中,表1中的各成分使用高频感应耦合等离子体发光光谱分析法(ICP—OES)进行测定。另外,0(氧)含量使用利用气体熔融—红外线吸收法的气体分析装置测定。其中,各成分为R1—T—B系烧结磁体原材料整体的成分(磁体整体的平均组成)的结果。以下,对于R2—Ga合金和R—T—B系烧结磁体的成分的结果也是同样。另外,将R1—T—B系烧结磁体原材料中的 $[RLL]-6\times[氧]$ 的值示于表1。其中,No.F和No.G以外的实验例(No.A~E)均在本发明的优选范围内( $26.3mass\%\leq[RLL]-6\times[氧]\leq 28.6mass\%$ )。

[0082] [表1]

[0083]

No.	R1—T—B系烧结磁体原材料的组成 (mass %)										[RL]—6×[氧]
	Nd	Pr	Tb	B	Co	Cu	Al	Ga	Fe	氧	
A	28.0	0.0	0.0	0.96	0.50	0.10	0.10	0.10	70.2	0.07	27.6
B	28.0	0.0	0.0	0.94	0.50	0.10	0.05	0.20	70.2	0.10	27.4
C	28.0	0.0	0.0	0.92	0.50	0.10	0.05	0.20	70.2	0.10	27.4
D	28.5	0.0	0.0	0.96	0.50	0.10	0.10	0.10	69.7	0.12	27.8
E	27.5	0.0	0.0	0.98	0.50	0.10	0.05	0.30	70.6	0.10	26.9
F	29.6	0.0	0.0	0.98	0.50	0.10	0.10	0.10	68.6	0.12	28.9
G	26.9	0.0	0.0	0.98	0.50	0.10	0.05	0.10	71.4	0.12	26.2

[0084] 以使R2—Ga合金大致成为表2的No.a所示组成的方式称量各元素的原料,将这些原料溶解,通过单辊超骤冷法(熔纺法)得到带状或薄片状的合金。将所得到的合金使用研钵在氩气氛中粉碎后,使其通过网眼425 $\mu$ m的筛子,准备R2—Ga合金。将所得到的R2—Ga合金的组成示于表2。其中,表2中的各成分使用高频感应耦合等离子体发光光谱分析法(ICP—OES)进行测定。

[0085] [表2]

[0086]

No.	R2—Ga合金的组成(mass %)			
a	Pr	Tb	Ga	Cu
	75.0	9.0	8.0	8.0

[0087] 将表1的No.A~G的R1—T—B系烧结磁体原材料裁断,进行磨削加工,制成7.4mm×7.4mm×7.4mm的立方体。接下来,在No.A~G的R1—T—B系烧结磁体原材料的整个面上,将R1—T—B系烧结磁体原材料以表3所示的扩散条件进行散布。表2的No.3表示对于No.B的R1—T—B系烧结磁体原材料100mass%散布2mass%R2—Ga合金(No.a)。另外,No.3表示将相同的扩散工序进行2次。因此,在No.3中,总计散布了4mass%。No.1~2、No.4~10中也同样记载。扩散工序中,在控制为50Pa的减压氩中,以900℃进行4小时的第一热处理,之后冷却至室温。由此,得到实施第一热处理后的R—T—B系烧结磁体。进而,对实施第一热处理后的R—T—B系烧结磁体,在控制为50Pa的减压氩中,以480℃进行3小时第二热处理,之后冷却至室温,制作R—T—B系烧结磁体(No.1~10)。将所得到的R—T—B系烧结磁体中的Tb量、RL(本实施例的情况下为Nd+Pr)、氧量和R'([RL]—6×[氧])示于表3。另外,对所得到的R—T—B系烧结磁体实施机械加工,将样品加工成7mm×7mm×7mm,利用BH示踪器进行测定。将测定结果示于表3。另外,利用EDX对从No.1~10的磁体剖面的磁体表面至磁体中央部附近进行线分析(线性分析)的结果,确认到在全部样品中,随着从磁体表面向磁体中央部去,Tb、Pr和Ga浓度分别逐渐减少(浓度逐渐变低)。

[0088] [表3]

[0089]

No.	R1-T-B系 烧结磁体原材料	扩散条件		磁特性		R-T-B系烧结磁体的组成				备注
		扩散源 附着量	附着 次数	$B_r$	$H_{cJ}$	Tb	RL	氧	R'	
		mass%	次	T	kA/m	mass%	mass%	mass%	mass%	
1	B	4	1	1.49	1910	0.18	28.5	0.11	27.8	本发明例
2	B	8	1	1.48	2050	0.30	28.7	0.11	28.0	本发明例
3	B	2	2	1.50	1930	0.20	28.5	0.11	27.8	本发明例
4	B	2	5	1.47	2100	0.34	28.9	0.11	28.2	本发明例
5	A	2	2	1.50	1910	0.18	28.5	0.07	28.1	本发明例
6	C	2	2	1.47	1980	0.20	28.9	0.13	28.1	本发明例
7	D	6	1	1.48	1940	0.28	29.2	0.12	28.5	本发明例
8	E	6	1	1.47	2000	0.28	28.0	0.12	27.3	本发明例
9	F	2	3	1.44	1990	0.28	30.2	0.12	29.5	比较例
10	G	2	3	1.47	600	0.28	27.2	0.14	26.4	比较例

[0090] 如表3所示,本发明例均得到 $B_r$ 为1.47T以上、 $H_{cJ}$ 为1900kA/m以上的高 $B_r$ 和高 $H_{cJ}$ 。相对于此,R'脱离了本发明的范围的No.9和10的比较例均未得到 $B_r$ 为1.47T以上、 $H_{cJ}$ 为1900kA/m以上的高 $B_r$ 和高 $H_{cJ}$ 。

[0091] 实施例2

[0092] 以使R1-T-B系烧结磁体原材料大致成为表4的No.H~P所示组成的方式称量各元素的原料,除此以外,与实施例1同样操作,制作R1-T-B系烧结磁体。将所得到的R1-T-B系烧结磁体原材料的成分的结果示于表4。

[0093] [表4]

[0094]

No.	R1-T-B系烧结磁体原材料的组成(mass%)										【RL】-6×【氧】
	Nd	Pr	Tb	B	Co	Cu	Al	Ga	Fe	氧	
H	25.2	3.5	0.0	0.95	0.20	0.10	0.10	0.10	69.9	0.13	27.9
I	25.0	3.5	0.0	0.95	1.00	0.10	0.10	0.10	69.3	0.09	28.0
J	28.7	0.0	0.0	0.95	0.50	0.05	0.10	0.10	69.6	0.15	27.8
K	28.7	0.0	0.0	0.95	0.50	0.30	0.10	0.10	69.4	0.10	28.1
L	29.0	0.0	0.0	0.95	0.50	0.50	0.10	0.10	68.9	0.13	28.2
M	28.7	0.0	0.0	0.95	0.50	0.1	0.2	0.10	69.5	0.10	28.1
N	28.7	0.0	0.0	0.95	0.50	0.1	0.3	0.10	69.4	0.09	28.2
O	29.1	0.0	0.0	0.95	0.50	0.1	0.10	0.5	68.8	0.11	28.4
P	28.7	0.0	0.0	0.95	0.50	0.1	0.10	0.7	69.0	0.17	27.7

[0095] 以使R2-Ga合金大致成为表5的No.b和c所示组成的方式称量各元素的原料,除此以外,与实施例1同样操作,准备R2-Ga合金。将所得到的R2-Ga合金的组成示于表5。

[0096] [表5]

[0097]

No.	R2-Ga合金的组成 (mass%)				
	Pr	Nd	Tb	Ga	Cu
b	74.0	-	14.0	9.0	3.0
c	49.0	20.0	15.0	8.0	8.0

[0098] 将表4的No.H~P的R1-T-B系烧结磁体原材料裁断,进行磨削加工,制成7.4mm×7.4mm×7.4mm的立方体,通过与实施例1同样的方法,以表6所示的扩散条件进行散布。其中,对No.H~P的R1-T-B系烧结磁体原材料散布No.b的R2-Ga合金,对No.H的R1-T-B系烧结磁体原材料散布No.c的R2-Ga合金。进而,扩散工序(第一热处理)和第二热处理也与实施例1同样地进行,得到R-T-B系烧结磁体(No.11~20)。将所得到的R-T-B系烧结磁体中的Tb量、RL、氧量和R'([RL]-6×[氧])示于表6。另外,对所得到的R-T-B系烧结磁体实施机械加工,将样品加工成7mm×7mm×7mm,利用BH示踪器进行测定。将测定结果示于表6。另外,利用EDX对从No.11~20的磁体剖面的磁体表面至磁体中央部附近进行线分析(线性分析),结果确认到在全部的样品中,随着从磁体表面向磁体中央部去,Tb、Pr和Ga浓度分别逐渐减少(浓度逐渐变低)。

[0099] [表6]

[0100]

No.	R1-T-B系烧结磁体原材料	扩散条件		磁特性		R-T-B系烧结磁体的组成				备注
		扩散源附着量	附着次数	B <sub>r</sub>	H <sub>cJ</sub>	Tb	RL	氧	R'	
		mass%	次	T	kA/m	mass%	mass%	mass%	mass%	
11	H	3.5	1	1.48	1960	0.25	29.2	0.14	28.4	本发明例
12	I	3.5	1	1.48	1930	0.25	29.0	0.11	28.3	本发明例
13	J	3.5	1	1.48	1920	0.26	29.2	0.16	28.2	本发明例
14	K	3.5	1	1.48	1960	0.27	29.2	0.11	28.5	本发明例
15	L	3.5	1	1.47	1990	0.25	29.5	0.14	28.7	本发明例
16	M	3.5	1	1.48	1940	0.23	29.2	0.11	28.5	本发明例
17	N	3.5	1	1.47	1950	0.20	29.2	0.11	28.5	本发明例
18	O	3.5	1	1.48	2040	0.30	29.6	0.15	28.7	本发明例
19	P	3.5	1	1.47	1980	0.25	29.2	0.17	28.2	本发明例
20	H	3.5	1	1.47	2010	0.28	29.2	0.14	28.4	本发明例

[0101] 如表6所示,本发明例均得到了B<sub>r</sub>为1.47T以上、H<sub>cJ</sub>为1900kA/m以上的高B<sub>r</sub>和高H<sub>cJ</sub>。

[0102] 产业上的可利用性

[0103] 根据本发明,能够制作高剩磁通密度、高矫顽力的R-T-B系烧结磁体。本发明的烧结磁体适合暴露在高温下的混合动力车搭载用电动机等各种电动机以及家电产品等。

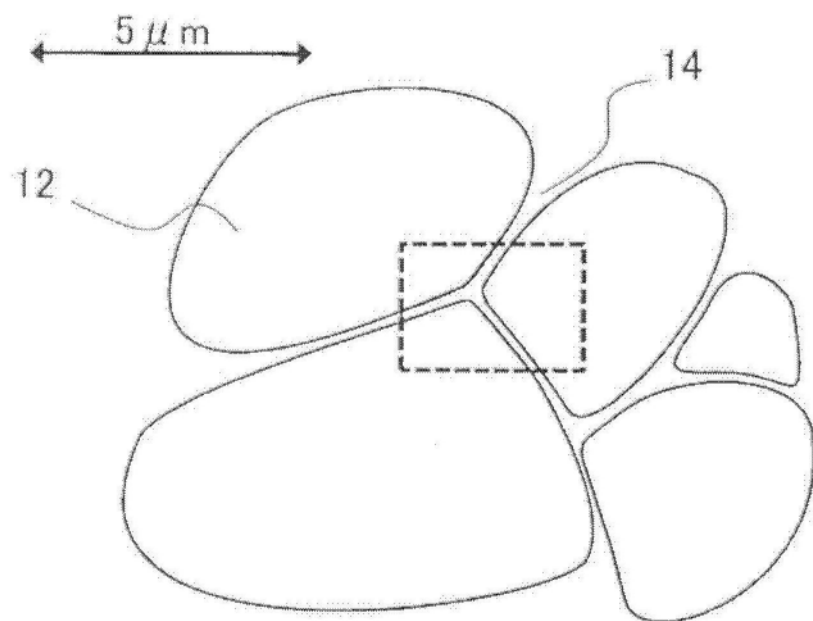


图1A

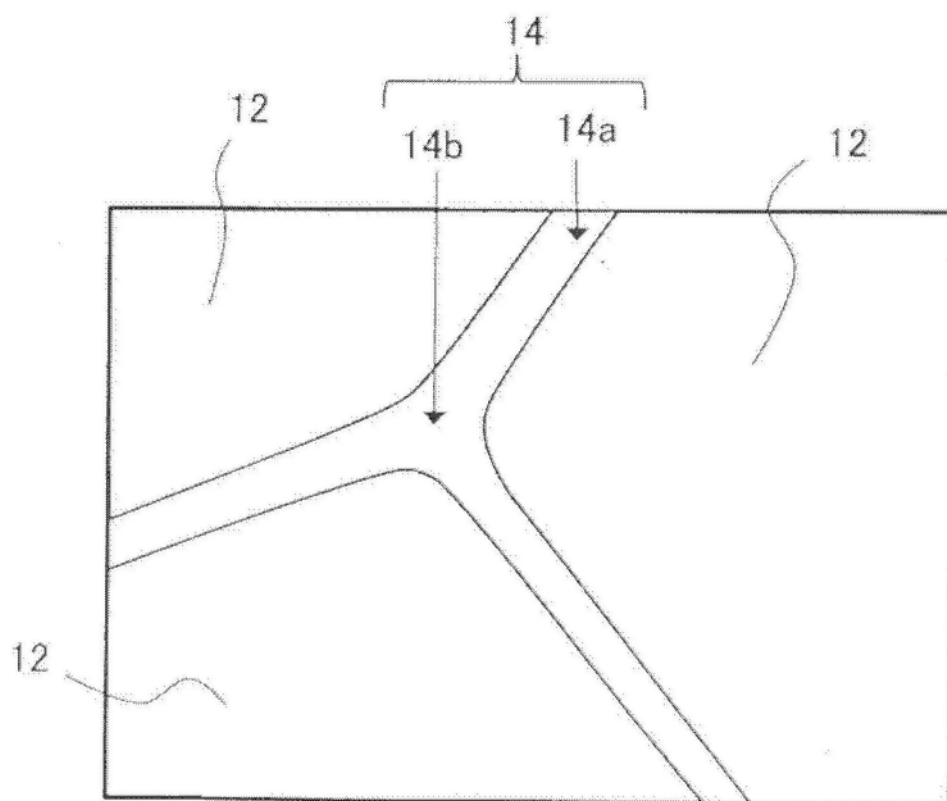


图1B

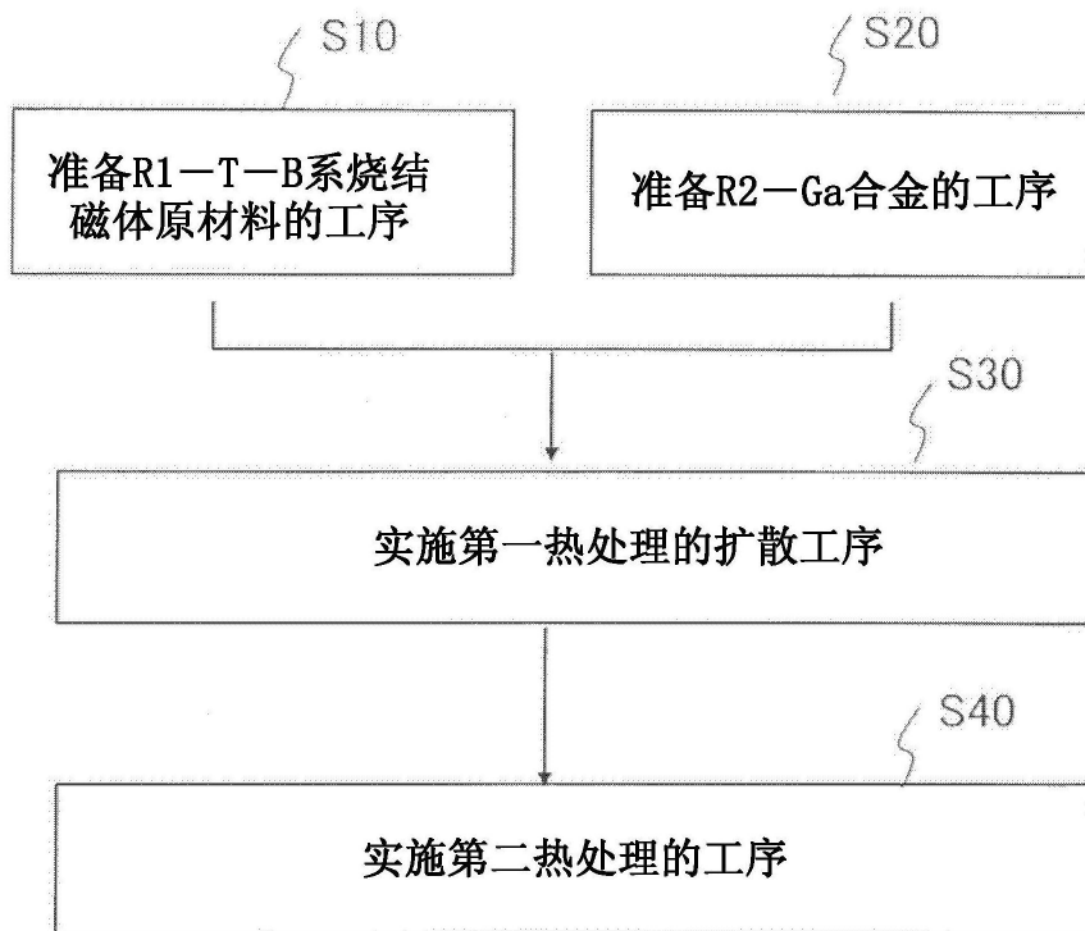


图2