

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利说明书

H01F 1/06

H01F 41/02

C22C 38/00

B22F 9/00

B22F 1/00

[21] ZL 专利号 01140696.8

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1198291C

[22] 申请日 2001.9.20 [21] 申请号 01140696.8

[30] 优先权

[32] 2000.9.20 [33] JP [31] 285679/2000

[71] 专利权人 爱知制钢株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 本藏義信 濱田典彦 三嶋千里

审查员 飞竹玲

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

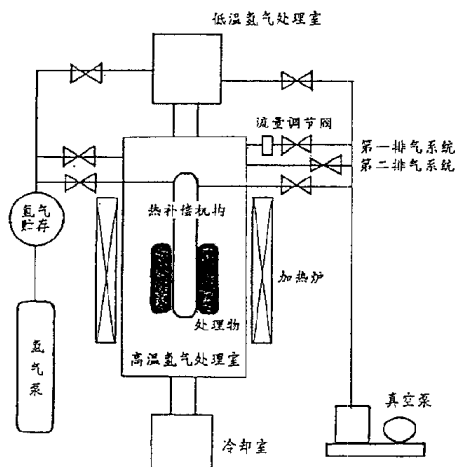
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 3 页

[54] 发明名称 各向异性磁粉的制造方法和各向异性磁粉的原料粉及塑胶磁石

[57] 摘要

本发明涉及一种能够获得具有优良永久减磁率的塑胶磁石各向异性磁粉末的制造方法。本发明的各向异性磁粉的制造方法是，对 RFeB 系材料 (R: 稀土类元素) 进行低温氢化工序，高温氢化工序及第 1 排气工序，制造其氢化物 RFeBH<sub>x</sub> 粉末，对这种由 RFeBH<sub>x</sub> 粉末 (各向异性磁粉的原料粉末) 组成的始原料混合由镉氢化物等组成的扩散粉末，并且，进行扩散热处理工序，脱氢工序，来得到顽磁力和各向异性化率优良的各向异性磁粉。由这种各向异性磁粉做成的塑胶磁石具有优良的永久减磁率。



1. 一种各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于, 此方法包括下述工序:

将以含有钇 Y 的稀土类元素 R 和硼 B 及铁为主要成分的 R FeB 系材料的氢化物 R FeB H<sub>x</sub> 粉和由选自镝 Dy、铽 Tb、钕 Nd 和镨 Pr 的 1 种以上的 R1 元素所组成的单体、合金、化合物或者是由所述单体、合金、化合物的氢化物做成的扩散粉进行混合的混合工序;

混合工序后, 将该 R1 元素均匀地扩散到该 R FeB H<sub>x</sub> 粉的表面及内部的扩散热处理工序;

该扩散热处理工序之后, 从混合粉中进行除去氢的脱氢工序。

2. 如权利要求 1 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于, 上述 R1 元素的合金及化合物或者是所述合金、化合物的氢化物是含有由 3d 过渡元素和 4d 过渡元素所构成的元素群内的 1 种以上的 TM 元素, 上述扩散热处理过程是将该 R1 元素和该 TM 元素一同均匀地扩散到该 R FeB H<sub>x</sub> 粉的表面及内部。

3. 如权利要求 1 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于, 上述 R FeB H<sub>x</sub> 粉是通过将 R FeB 系材料保持在 600℃ 以下的氢气氛围中的低温氢化工序, 和该低温氢化工序之后将 R FeB 系材料保持在氢气压力为 0.1~0.6 MPa 的 750~850℃ 的氢气氛围中的高温氢化工序, 和该高温氢化工序之后将 R FeB 系材料保持在氢气压力为 0.1~6.0 kPa 的 750~850℃ 的氢气氛围中的第 1 排气工序进行制造的。

4. 如权利要求 2 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于, 上述扩散粉末是镝氢化物粉末、镝钴粉末、钕氢化物粉末或钕钴粉末之中的一种。

5. 如权利要求 1 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于, 上述混合工序是把混合粉全体当作 100 摩尔%时, 上述扩散粉以 0.1~3.0 摩尔%进行混合的工序。

6. 如权利要求 1 或者权利要求 2 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于, 上述扩散热处理工序是在温度为 400~900℃ 的酸化防止氛围中进行的工序。

7. 如权利要求 1 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于上述 R FeB 系材料是以铁为主要成分, 该 R FeB 系材料全体作为 100% 原子时, 含有 11~15% 原子的 R 和 5.5~8% 原子的 B。

8. 如权利要求 7 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于, 上述 R 为钕 Nd。

9. 如权利要求 1 所述的各向异性磁粉的制造方法, 其特征在于上述 R FeB 系材料是含有镓 Ga 和铌 Nb 中的其一或者两者。

10. 塑胶磁石, 其特征为, 所述塑胶磁石是以剩余磁通量密度  $B_r$  和饱和磁通量密度  $B_s$  的比来表示的各向异性化率  $B_r / B_s$  为 0.75 以上, 并且, 由平均晶体粒径为  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  的各向异性磁粉来形成的, 所述塑胶磁石的永久减磁率为 15% 以下,

其中所述各向异性磁粉用以下方法来获得, 此方法包括下述工序:

将以含有钇 Y 的稀土类元素 R 和硼 B 及铁为主要成分的 R FeB 系材料的氢化物 R FeB H<sub>x</sub> 粉和, 由选自镝 Dy、铽 Tb、钕 Nd 和镨 Pr 的 1 种以上的 R1 元素所组成的单体、合金、化合物或者是由所述单体、合金、化合物的氢化物做成的扩散粉进行混合的混合工序;

混合工序后, 将该 R1 元素均匀地扩散到该 R FeB H<sub>x</sub> 粉的表面及内部的扩散热处理工序;

该扩散热处理工序之后, 从混合粉中进行除去氢的脱氢工序。

## 各向异性磁粉的制造方法和各向异性磁粉的原料粉及塑胶磁石

### 技术领域

本发明涉及于各向异性磁粉的制造方法，各向异性磁粉的原料粉和其制造方法以及塑胶磁石。

### 背景技术

磁石广泛应用在各种类型的发动机等及我们周围存在的很多机器上，根据现在产品轻薄短小化及机器的高效率化，要求提供更加强力的永久性磁石。这种永久性磁石中，令人注目的是以 $Nd_2Fe_{14}B$ 等为主要成分的稀土类磁石（RFeB系磁石），其用途范围广，有发展趋势。例如，在探讨研究中的作为汽车发动机机舱内设置的各种机器的电动机用磁石。但是，因为发动机机舱内的高温可超过 $100^{\circ}C$ ，对这种磁石，期待着有很高的耐热性。

然而，作为这种磁石原料的各向异性磁粉（RFeB系磁石粉末）对温度的依赖性（温度系数）高，耐热性差，特别是在高温区域的顽磁力下降高。而且，对其温度依赖性的改善存在着困难。

因此，可以考虑用具有很大顽磁力（ $iH_C$ ）的各向异性磁粉来制造磁石，既是在高温区域也能确保充分的顽磁力。象这样的各向异性磁粉及其制造方法展示在特开平9-165601号专利及特开平2000-96102号专利上。

具体来说，特开平9-165601号专利中，展示了制造出在RFeB系合金铸造中添加了微量Dy的铸块，根据HDDR（氢气处理法：hydrogenation-decomposition-desorption-recombination法），得到平均晶体粒径为 $0.05\sim 1\mu m$ 的各向异性磁粉的制造方法。

但是，本发明者实际进行制作这种各向异性磁粉时，因为只容许添加微量的Dy，得不到安定的顽磁力，批量生产困难。并且，用这种制造方法得到的各向异性磁粉的顽磁力为 $16kOe$ （ $1272kA/m$ ）程度。

一般，对各向异性磁粉希望的是顽磁力 $iH_C$ 和剩余磁通量密度（ $B_r$ ）与饱和磁通量密度（ $B_s$ ）的比来表示的各向异性化率（ $B_r/B_s$ ）两方都大。Dy等的添加对提高顽磁力是有效的，但是，它使HDDR反应钝化，导致各向异性化率降低。因此，企图两者都提高是困难的。

另外特开平2000-96102号专利中，展示了把Dy等的合金粉混合在制成的各向异性磁粉中，将其混合粉在真空或惰性气体氛围中进行热处理，在各向异性磁粉的表面上涂层Dy的各向异性磁粉的制造方法。这种方法，由于磁粉表面上

涂有适量的 Dy，顽磁力达到 18 k O e (1432 k A / m) 程度，能得到各向异性化率优良各向异性磁粉。

但是，这种制造方法是以 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 等所组成的各向异性磁粉为原料，在进行 Dy 的涂层过程中，难于控制氧化，引起经过涂层后的各向异性磁粉的性能和质量上的不稳定。其结果，由这种各向异性磁粉形成的磁石，在后述的永久减磁率上也能出现不稳定，得不到具有安定耐热性的永久磁石。

### 发明内容

本发明是以这些情况作为借鉴，即其目的是提供，提高具有顽磁力及永久减磁率优良的磁石的生产率，得到质量安定的各向异性磁粉的制造方法。并且，提供适合制造这种各向异性磁粉各向异性磁粉之原料粉和它的制造方法。而且提供永久减磁率优良的塑胶磁石。

(1) 本发明者，为了解决这个课题进行了深入地研究，反复进行试验的同时各种系统实验反复的结果，发现，RFeB 系材料的氢化物粉和含有 Dy 等的 R1 元素的扩散粉混合后，通过进行扩散热处理，且能抑制氧化，能得到 Dy 等均匀地扩散到表面及内部各向异性磁粉，开发出本发明的各向异性磁粉的制造方法。

本发明的各向异性磁粉的制造方法，其特征在于，将以含有钇(Y)的稀土类元素(R)和硼(B)及铁(Fe)为主要成分的 RFeB 系材料的氢化物(RFeBH<sub>x</sub>)粉和，由元素群镧(Dy)，(Tb)，钕(Nd)和镨(Pr)内的 1 种以上的元素(称为 R1 元素)所组成的单体，合金，化合物或者是由其(单体，合金，化合物)氢化物做成的扩散粉进行混合的混合工序，和混合工序后，将该 R1 元素均匀地扩散到该 RFeBH<sub>x</sub> 粉的表面及内部的扩散热处理工序，和该扩散热处理工序之后，从混合粉中进行除去氢的脱氢工序(第 2 排气工序)来组成。

混合工序中，RFeBH<sub>x</sub> 粉末和扩散粉末进行混合时，因为 RFeBH<sub>x</sub> 粉末含有氢，以原来的 RFeB 系粉末相比，R 及 Fe 处于不容易被氧化的状态。为此，在下一个扩散热处理工序中，氧化被充分抑制的状态下，Dy，Tb，Nd，Pr (R1 元素)将扩散到 RFeBH<sub>x</sub> 粉末的表面及内部。

而且，R1 元素向 RFeBH<sub>x</sub> 粉末内部的扩散，因为是向晶粒界的扩散和向晶粒内的扩散，进行快速，R1 元素被均匀地添加进去。

并且，由于作为原料粉的 RFeBH<sub>x</sub> 粉末难以被氧化，氧化防止的同时进行 R1 元素的扩散，能得到安定质量的顽磁力大的各向异性磁粉。这样，用这种方法得到的各向异性磁粉来形成塑胶磁石时，例如，可以得到永久减磁率大的塑胶磁石。

这里所说的永久减磁是指，样本(试料)磁石上最初着磁时的初期磁通量与把这个样本磁石在 120℃ 的大气氛围中放置 1000 小时后再着磁时的磁通量的差，

称为进行再着磁也不恢复的磁通量。因此，对永久减磁的初期磁通量的比例称为永久减磁率。

(2) 本发明者，在制造这种各向异性磁粉的基础上开发出合适的  $RFeBH_x$  粉，达到了本发明的各向异性磁粉的原料粉末的做成。

本发明的各向异性磁粉的原料粉，其特征为，是以含有钇(Y)的稀土类元素(R)和硼(B)及铁为主要成分的  $RFeB$  系材料的氢化物( $RFeBH_x$ )粉所组成，该  $RFeBH_x$  粉的平均晶体粒径为  $0.1\sim 1.0\mu m$ 。

采用由  $RFeBH_x$  粉组成的原料粉，例如，能容易地制造上述各向异性磁粉。

这里，平均晶体粒径取  $0.1\sim 1.0\mu m$ ，是因为平均晶体粒径未达  $0.1\mu m$  的  $RFeBH_x$  粉不容易制造。并且， $RFeBH_x$  粉末的平均晶体粒径超过  $1.0\mu m$  时，用其得到的各向异性磁粉的顽磁力将会下降。

平均晶体粒径是，用TEM(电子显微镜)进行观察，对构成  $RFeBH_x$  粉末的晶体粒进行2次元图像处理，假设具有与各晶体粒等面积的等价圆，以求出的其平均直径为平均晶体粒径。

上述的各向异性磁粉及这种各向异性磁粉的原料粉，对其粒形状及粒径没有特别限定，细粉末或粗粉末都可以。而且， $RFeB$  系材料为粉末状时，可以不必设置进行粉碎等的粉末化工序，当进行追加粉末工序时，能得到均匀粒径的各向异性磁粉和它的原料粉。

并且，本发明者，例如，用上述各向异性磁粉开发出具有优良永久减磁率的本发明的塑胶磁石。

本发明的塑胶磁石，其特征为，是以含有钇(Y)的稀土类元素(R)和硼(B)及铁为主要成分，以剩余磁通量密度( $B_r$ )和饱和磁通量密度( $B_s$ )的比来表示的各向异性化率( $B_r/B_s$ )为0.75以上，并且，由平均晶体粒径为  $0.1\sim 1.0\mu m$  的各向异性磁粉来形成，永久减磁率为15%以下。

这种塑胶磁石，因为是由晶体粒径微小，各向异性化率优良各向异性磁粉来组成，其磁性特性优良的同时，永久减磁率为15%以下，耐热性也好。

永久减磁率超过15%的塑胶磁石，其耐热性差，不适合于在高温环境下长期使用。

各向异性化率是以  $B_r$  和  $B_s$  的比来表示的， $B_s$  是根据各向异性磁粉的组成比例(体积%)来决定的。例如，各向异性磁粉只有  $Nd_2Fe_{14}B$  来组成的场合，针对  $B_s=1.6T$  为妥当的时，添加了  $Dy$  等后， $B_s$  由于铁氧体磁性的原因而降低，为此，设定  $B_s=1.4T$ 。

(4) 本发明者，在制造这种  $RFeBH_x$  粉的基础上也开发出比较合适的，本

发明的各向异性磁粉的原料粉末的制造方法。

即,本发明的各向异性磁粉之原料粉的制造方法,其特征在于,将以含有钇(Y)的稀土类元素(R)和硼(B)及铁为主要成分的 $RFeB$ 系材料保持在 $600^{\circ}C$ 以下的氢气氛围中的低温氢化工序,和该低温氢化工序之后将 $RFeB$ 系材料保持在氢气压力为 $0.1\sim 0.6MPa$ 的 $750\sim 850^{\circ}C$ 的氢气氛围中的高温氢化工序,和该高温氢化工序之后将 $RFeB$ 系材料保持在氢气压力为 $0.1\sim 0.6kPa$ 的 $750\sim 850^{\circ}C$ 的氢气氛围中的第一排气工序进行制造的。

经过控制在适当条件下的低温氢化工序,高温氢化工序及第1排气工序, $RFeB$ 系材料引起组织变态,达到晶体粒的均质微细化的同时,得到具有高的各向异性的 $RFeBH_x$ 粉。

以下,以本发明的实施形态例对本发明加以详细说明。

#### (1) $RFeB$ 系材料

$RFeB$ 系材料是以含有钇(Y)的稀土类元素(R)和硼(B)及铁(Fe)为主要成分的材料。具体来说,是以 $R_2Fe_{14}B$ 为主相的锭等。

R是含有Y的稀土类元素,R不限制为1种元素,可以是复数种类的稀土类元素的组合,也可以是以其它的元素来置换主要元素的一部分来组成。

作为R,除Y以外,从镧(La),铈(Ce),镨(Pr),钕(Nd),钐(Sm),钆(Gd),铽(Tb),镱(Dy),铥(Tm),镱(Lu)中选用1种以上比较好。

R特别是选用钕(Nd)为最合适。因为能得到具有磁性特性优良的 $Nd_2Fe_{14}B$ 等的 $NdFeB$ 系材料,并且,材料的供给也安定。

$RFeB$ 系材料,是以铁为主要成分, $RFeB$ 系材料全体作为100%原子(at%)时,含有 $11\sim 15at\%$ 的R和 $5.5\sim 8at\%$ 的B为最佳。

R的含量不满 $11at\%$ 时,则析出 $\alpha Fe$ 相,磁特性下降;R的含量超过 $15at\%$ 时, $Nd_2Fe_{14}B$ 相减少,磁特性下降。B的含量不满 $5.5at\%$ 时,则析出软磁性的 $R_2Fe_{17}$ 相,磁特性下降;B的含量超过 $8.0at\%$ 时,则 $Nd_2Fe_{14}B$ 相减少,磁特性下降。

$RFeB$ 系材料含有镓(Ga)和铌(Nb)中的一种为好。并且,进行两种复合添加时,更为好。

Ga对提高各向异性磁粉的顽磁力是有效果的元素。特别是,在 $RFeB$ 系材料全体作为100at%时,含有 $0.01\sim 2at\%$ 的Ga为较佳。

Ga的含量不满 $0.01at\%$ 时,得不到提高顽磁力的效果;超过 $2at\%$ 时,相反引起顽磁力的减少。

Nb对提高剩余磁通量密度 $B_r$ 是有效果的元素。特别是,在RFeB系材料全体作为100at%时,含有0.01~1at%的Nb为较佳。

Nb的含量不满0.01at%时,得不到提高剩余磁通量密度 $B_r$ 的效果;超过1at%时,则钝化高温氢化工序中的氢化反应。

当复合添加Ga和Nb时,能提高各向异性磁粉的顽磁力和各向异性化率,从而能增加最大能量积 $(BH)_{max}$ 。

RFeB系材料含有Co也比较好。Co对提高各向异性磁粉的居里点是有效果的元素。特别是,在RFeB系材料全体作为100at%时,含有20at%以下的Co为较佳。

另外,RFeB系材料含有Ti,V,Zr,Ni,Cu,Al,Si,Cr,Mn,Zn,Mo,Hf,W,Ta,Sn中的一种或2种以上的元素为较佳。含有这些元素,能改善由各向异性磁粉制作的磁石的顽磁力和矩形比。这样,这些元素合计在3at%以下为好。超过3at%时,则出现析出相,引起顽磁力下降。

RFeB系材料,例如,可用以种种溶解法(高频溶解法,核溶解法)铸成的锭或以铸钢法制作成的带材为原料使用。RFeB系材料最好是把锭或带材粉碎成粗粉末状或细粉末状,这样能均匀进行HDDR处理。这种粉碎可以采用一般的氢粉碎和机器粉碎等。

## (2) RFeBH<sub>x</sub>粉末

RFeBH<sub>x</sub>粉末是上述RFeB系材料的氢化物。但是,这个氢化物(RFeBH<sub>x</sub>)不只含有化和状态的氢,也含有固溶状态的氢。

RFeBH<sub>x</sub>粉末,如上所述,能经过对RFeB系材料实施所定的低温氢化工序,高温氢化工序及第1排气工序来得到。

作为RFeB系材料,使用粉末状的也可以,也可以在氢化物(RFeBH<sub>x</sub>)的制造途中或制造后,进行粉碎或追加粉末化工序。而且,粉末化工序也可以在后述的混合工序中进行。

以下,对本发明的各相异性磁粉的原料粉末(RFeBH<sub>x</sub>粉末)的制造方法加以说明。

### ① 低温氢化工序

低温氢化工序,是将RFeB系材料保持在600℃以下的氢气氛围中,使RFeB系材料进行收存氢的工序。通过这个低温氢化工序,使RFeB系材料收存氢,在其后的高温氢化工序中可容易地控制组织顺相变的反应速度。

氢气氛围设为600℃以下,是因为超过600℃时,引起RFeB系材料的部分



组织相变，形成组织不均匀。

氢气压力没有特别制约，如，为  $0.1\text{MPa}$  程度时，装置上及经济上都比较合适。

氢气压力也可以在  $0.03\sim 0.1\text{MPa}$  范围。氢气压力在  $0.03\text{MPa}$  以上时，可以缩短 RFeB 系材料收存氢所需要的时间，设定在  $0.1\text{MPa}$  以内，能进行比较经济的氢的收存。

这时的氢气氛围，并非只用氢气氛围，例如，也可以是氢气和惰性气体的混合气体氛围。在此混合气体氛围的场合，氢气压力应表示氢气的分压。这种场合，对高温氢化工序及第 1 排气工序也是一样的。

### ②高温氢化工序

高温氢化工序是，将低温氢化工序之后的 RFeB 系材料保持在氢气压力为  $0.1\sim 0.6\text{MPa}$  的  $750\sim 850^\circ\text{C}$  的氢气氛围中的工序。通过这个高温氢化工序，低温氢化工序之后的 RFeB 系材料的组织被分解为三相 ( $\alpha\text{Fe}$  相， $\text{RH}_2$  相， $\text{Fe}_2\text{B}$  相)。而且，RFeB 系材料在上述的低温氢化工序中，因为收存了氢，且可抑制高温氢处理时的氢气压力，使组织变相反应平稳进行。

这里，氢气压力为  $0.1\sim 0.6\text{MPa}$  范围，氢气压力未满足  $0.1\text{MPa}$  时，反应速度低，残存有未相变组织，招致顽磁力下降。一方面，氢气压力超过  $0.6\text{MPa}$  时，反应速度高，招致各相异性化率下降。

这时的氢气氛围的温度为  $750\sim 850^\circ\text{C}$  范围，温度未满足  $750^\circ\text{C}$  时，三相分解组织不均匀，招致所形成的各向异性磁粉的顽磁力下降。温度超过  $850^\circ\text{C}$  时，使晶体粒粗大，也招致顽磁力下降。

### ③第 1 排气工序

第 1 排气工序是，将高温氢化工序之后的 RFeB 系材料保持在氢气压力为  $0.1\sim 6\text{kPa}$  的  $750\sim 850^\circ\text{C}$  的氢气氛围中的工序。通过这个第 1 排气工序，从上述的三相分解中的  $\text{RH}_2$  相来除去氢，得到使  $\text{Fe}_2\text{B}$  相的晶体取向转化的多晶体再化合的氢化物 ( $\text{RFeBH}_x$ )。

这里，氢气压力为  $0.1\sim 6\text{kPa}$  范围，未满足  $0.1\text{kPa}$  时，招致 Br 的降低，氢完全被脱出，而得不到氧化防止效果。氢气压力超过  $6\text{kPa}$  时，上述的逆相变不足够，得不到形成各向异性磁粉时的高顽磁力。

温度为  $750\sim 850^\circ\text{C}$  范围，是为了回避晶体粒的粗大，且使逆相变确切地进行。

上述的高温氢化工序和第 1 排气工序在略为相同温度下进行，通过只改变氢气压力就能从高温氢化工序移动到第 1 排气工序。

### ④粉末化工序

粉末化工序是, 通过粉碎 R F e B 系材料或 R F e B 系材料的氢化物 (R F e B H x) 来获得 R F e B H x 粉末的工序。

这种粉碎, 可以采用乾式或湿式粉碎装置 (颚式破碎机, 盘形磨碎机, 球形磨碎机, 振动磨碎机等)。

这种 R F e B H x 粉末, 其平均粒径为 50~200  $\mu$  m 范围较佳。获取未满 50  $\mu$  m 的 R F e B H x 粉末不太经济, 超过 200  $\mu$  m 的 R F e B H x 粉末与扩散粉末不能进行均匀混合。并且, 平均粒径可以通过尺寸一定的孔进行分级 (后述的扩散粉末也同样)。

### (3) 扩散粉末

扩散粉末是, 由元素群 D y, T b, N d, P r (R1 元素) 内的 1 种以上的元素所组成的单体, 合金, 化合物或者是由其 (单体, 合金, 化合物) 氢化物组成的粉末。

这种 R1 元素的合金及化合物或者它们 (合金, 化合物) 的氢化物, 是含有由 3d 过渡元素和 4d 过渡元素所构成的元素群中的 1 种以上的元素 (T M 元素), 在扩散热处理过程, 将 R1 元素和 T M 元素一同均匀地扩散到 R F e B H x 粉的表面及内部为最佳。

用这些扩散粉末, 通过 R1 元素和 T M 元素的扩散, 能得到顽磁力的提高和永久减磁率的低下。又, 3d 过渡元素的原子序数是在原子序数 21 (S c) ~ 原子序数 29 (C u) 的范围, 4d 过渡元素是在原子序数 39 (Y) ~ 原子序数 47 (A g) 的范围, 特别是, 8 族的 F e, C o, N i 对提高磁特性是有效的。

而且, 扩散粉末, 可以将由 R1 元素的单体, 合金, 化合物及它们 (R1 元素的单体, 合金, 化合物) 的氢化物组成的粉末和, 由 T M 元素的单体, 合金, 化合物及它们 (T M 元素的单体, 合金, 化合物) 的氢化物组成的粉末分别准备, 也可以是把这些粉末已混合及添加好的粉末。又, 上述的化合物全部也含有金属性化合物。这里所说的氢化物也可以是以固溶状态含有氢的氢化物。

扩散粉末为镉氢化物粉, 镉钴粉, 钷氢化物粉或钷钴粉之中的一种较佳。特别是, 作为 R1 元素采用 D y 或 N d, 使所形成的各向异性磁粉的顽磁力得到提高, 又, 作为 T M 元素含有 C o, 能达到各向异性磁粉的居里点的提高。

扩散粉末, 其平均粒径为 0.1~500  $\mu$  m 范围较佳。获取未满 0.1  $\mu$  m 的扩散粉有困难, 一方面, 超过 500  $\mu$  m 的扩散粉末与 R F e B H x 粉末进行均匀混合有困难。特别是, 在 1~50  $\mu$  m 范围时, 能与 R F e B H x 粉末进行均匀混合。

扩散粉末, 可以将 R1 元素 (及 T M 元素) 的单体, 合金或化合物用一般的氢粉碎, 乾式或湿式粉碎装置 (颚式破碎机, 盘形磨机, 球形磨机, 振动磨机, 喷

气式磨机等)来获得。

采用氢粉碎比较有效率。因此,上述的扩散粉末由氢化物组成是更为最佳的。这是因为R1元素的单体,合金或化合物进行氢粉碎时,能自动地获得氢化物。

#### (4) 混合工序

混合工序是将RFeBH<sub>x</sub>粉末与扩散粉末进行混合的工序。这时的混合,可以用高速旋转搅拌(Henschel Mixer),摇动搅拌(Rocking Mixer),球形磨机等进行。

为了使各向异性磁石原材料与扩散粉末均匀地进行混合,适当的进行粉碎,分级等比较好。又,通过进行分级,容易进行塑胶磁石的成型。

这种混合工序在氧化防止氛围中进行时,能更加抑制各向异性磁粉的氧化。

这种混合工序,当混合粉全体当作100%摩尔(mol)时,扩散粉以0.1~3.0%摩尔(mol)进行混合时,比较合适。

通过确切调整两者的混合比例,能获得具有高顽磁力,高各向异性化率,永久减磁率优良的各向异性磁粉末。

#### (5) 扩散热处理工序

扩散热处理工序是,混合工序后将R1元素或TM元素均匀地扩散到RFeBH<sub>x</sub>粉末的表面及内部的热处理工序。

而且,R1元素起收氧剂的机能,抑制各向异性磁粉或者由其组成的磁石的氧化。因此,既是在高温的环境下使用磁石时,也能有效地抑制和防止由氧化引起磁石的性能下降。

这种扩散热处理工序,在温度为400~900℃的酸化防止氛围(例如,真空氛围)中进行比较好。

温度设为400~900℃范围,是因为未满400℃时,R1元素或TM元素的扩散速度慢,超过900℃时,招致晶体粒的粗大化。

#### (6) 脱氢工序

脱氢工序,是从经过扩散热处理工序后的混合粉末中除去氢的工序。

脱氢工序是在温度为750~850℃的1个大气压(1Pa)以下的真空氛围中进行的工序。

温度设为750~850℃范围,是因为未满750℃时,残留氢的除去速度降低,超过850℃时,招致晶体粒的粗大化。

上述的扩散热处理工序和脱氢工序在略为相同温度下进行,能容易地从扩散热处理工序进入脱氢工序。

气压设为1Pa以下,是因为气压超过1Pa时,氢残留下来,形成的各向异

性磁粉的顽磁力下降。

脱氢工序之后，进行速冷比较好，这样能防止晶体粒的增长。

#### (7) 其它

用前述的各向异性磁粉末能获得烧结磁石或塑胶磁石。特别是，塑胶磁石，可以通过在各向异性磁粉中添加混炼热硬化性胶，热可塑性胶，联结剂，滑剂等后，进行压缩成形，推出成形，挤压成形等进行制造。

#### 附图简述

图 1 所示为用于制造各向异性磁粉原料粉末等的氢气处理炉模式示意图。

图 2 所示为能将扩散粉末的混合工序，扩散热处理工序及脱氢工序作为一连工序进行的回转蒸馏甄炉装置模式示意图。

图 3 所示为用 E P M A 观察时的本发明一个实施例的各向异性磁粉表面的图像。

#### 具体实施方案

以下，本发明以实施例加以说明。

作为本发明的实施例（试料 N o. 1-1~5-3），即各向异性磁粉的原料粉末，各向异性磁粉及塑胶磁石是根据以下的方法制作的。

#### 实施例 1（试料 N o. 1-1~1-4）

##### (1) 各向异性磁性粉末的原料粉的制造

##### ① R F e B 系材料（供试料 A）

以表 1 所示的 A 的组成，定量称量原料合金或原料元素，使用高频溶解炉进行溶解，制作出 100 k g 的合金锭。又，表 1 为，当合金全体作为 100 a t %（原子）时，各元素的含量以 a t % 来表示的表。

其后，将这个合金锭在氩气（A r 气）氛围下进行于 1140℃ 保持 40 小时的热处理，使合金锭的组织均质化。并且，用颚式破碎机把均质化处理后的合金锭粉碎成平均粒径为 10mm 以下的粗粉末，将其作为 R F e B 系材料的供试料。

##### ② 低温氢化工序

取 10 k g 的经过粗粉碎的 R F e B 系材料（粗粉碎物），投入到如图 1 所示的氢处理炉的低温氢处理室内，密闭上。然后，在温度为室温，气压为 0.1 M P a，保持时间为 1 小时的低温氢化条件（这个条件对全部低温氢化工序同一）下保持。导入氢之前，低温氢处理室内抽成真空。

##### ③ 高温氢化工序

低温氢化工序之后，吸有氢的粗粉末不与大气接触，从低温氢处理室移向高温氢处理室，保持在如表 2 所示的高温氢化条件下。又，这个高温氢处理室内，设有氢气供给部分和氢气排气部分（第 1 排气系统和第 2 排气系统），加热器和热补偿机构，用这些设备通过对氢气氛围的调节，控制了组织顺相变反应的速度。

##### ④ 第 1 排气工序

接着高温氢化工序，从高温氢处理室通过第 1 排气系统排出氢等，保持在表 2 所示的排气条件下。这时，通过用第 1 排气系统中设有的流量调整阀（流量表）或上述的加热器调整氢气氛围，来控制逆组织顺相变反应的速度。其后，移到冷却室，冷却后，取出原料。

这样，就制造出供试料A的氢化物，将其作为各向异性磁粉的原料粉末RFeBH<sub>x</sub>。

这时得到的RFeBH<sub>x</sub>粉末的粒径与使用原料相比多少不同，为30μm~1mm范围。

## (2) 各向异性磁粉末的制造

### ①混合工序

在获得的RFeBH<sub>x</sub>粉末中，添加如表2所示的扩散粉末（平均粒径：5μm），在表2所示的条件下进行混合。又，表2所示的扩散粉末的添加比例是，RFeBH<sub>x</sub>粉末和扩散粉末合起来全体为100mol%（摩尔%）时的mol%（摩尔%）。又，表2中的「Dy(Nd)70Co30」是表示，扩散粉末全体为100at%时，Dy(Nd)和Co的含有比例各为70at%和30at%（以下，同样）。

这里使用的扩散粉末，是与上述的RFeB系材料一样的溶制方法制造出的锭来获得。

### ②扩散热处理工序

混合工序后，在10<sup>-2</sup>Pa以下的真空氛围中，以表2所示的热处理条件下进行扩散热处理工序。

### ③脱氢工序（第2排气工序）

接着扩散热处理工序，进行真空排气，在最终真空度为10<sup>-4</sup>Pa程度的状态下，进行表2所示的脱氢工序，除去(Dy)Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>x</sub>内残存下的氢。将脱氢工序后获得的试料在冷却室进行急冷却，获得各向异性磁粉末。

#### 实施例2（试料No.2-1）

根据铸钢方法制造出于实施例1同组成（组成A）的带材，将其作为供试料。对这个供试料，在表2所示的条件下进行于实施例1同样的工序，制造出各向异性磁粉。

#### 实施例3（试料No.3-1~3-3）

由表1所示的组成B来组成的RFeB系材料作为供试料，其外于实施例1进行的一样，根据表2所示的条件，用这个供试料制造出各向异性磁粉。

#### 实施例4（试料No.4-1~4-3）

由表1所示的组成C来组成的RFeB系材料作为供试料，其外与实施例1进行的一样，根据表2所示的条件，用这个供试料制造出各向异性磁粉。组成C，因含有Co，例如，用VSM（Vibrating Sample Magnetometer）测定试料No.4-1时，其居里点上升到350℃。

接着，为了于本发明的实施例进行比较，于实施例同样，制造了以下所示的

比较例 1~5 用的供试料。实施例与各各比较例在处理条件等方面有所不同。

比较例 1 (试料 No. C-1)

与实施例 1 不同的是, 不进行扩散粉末的添加和混合, 对 RFeB 系材料的供试料, 在表 3 所示的条件下, 按顺序进行低温氢化工序, 高温氢化工序, 第 1 排气工序, 脱氢工序, 制造出各向异性磁粉。

比较例 2 (试料 No. C-2)

与实施例 1 不同的是, 扩散粉末的添加比例超过 3 mol%, 添加比例为 4 mol%。其外与实施例 1 进行的一样。

比较例 3 (试料 No. C-3)

相对于实施例 1, 比较例 3 降低了扩散热处理工序和脱氢工序的氛围温度, 各设定为 350°C 和 700°C。

比较例 4 (试料 No. C-4)

相对于实施例 1, 比较例 4 提高了扩散热处理工序和脱氢工序的氛围温度, 各设定为 950°C 和 900°C。

比较例 5 (试料 No. C-5)

相对于实施例 1, 比较例 5 对始原料进行了改变, 制造出各向异性磁粉末。也就是说, 将具有与实施例 1 同样组织的 RFeB 系材料, 在表 3 所示的条件下, 按顺序进行低温氢化工序, 高温氢化工序, 第 1 排气工序, 脱氢工序后得到的粉末作为始原料粉末。

即, 不是由具有微细晶体粒的氢化物组成的粉末, 而是, 把不含有氢的具有微细晶体粒的粉末作为始原料。

其后, 对这种原料粉末, 在表 3 所示的条件下, 进行与实施例 1 (试料 No. 1-1) 同样的添加扩散粉的混合工序及扩散热处理工序, 制造出各向异性磁粉。

比较例 6 (试料 No. C-6)

与实施例 1 不同的是, 最初开始向 RFeB 系材料添加 Dy, 制造表 1 中的组成 D 的合金锭, 从这个合金锭得到的粉末作为原料粉末。对这种原料粉, 在表 3 所示的条件下, 按顺序进行高温氢化工序, 第 1 排气工序, 脱氢工序 (第 2 排气工序), 制造出各向异性磁粉。

比较例 7 (试料 No. C-7)

把比较例 6 的组成 D 改变为表 1 所示的组成 E, 和比较例 6 一样, 制造出各向异性磁粉。

塑胶磁石

用由上述的实施例及比较例获得的各向异性磁粉, 分别制造出各塑胶磁石。

即, 将各向异性磁粉在磁场 ( $1200 \text{ k A / m}$ ) 中, 进行温间成形, 制造出  $7 \text{ mm}$  角形的成形体, 在约为  $3600 \text{ k A / m}$  ( $45 \text{ k O e}$ ) 的磁场中着磁, 作为塑胶磁石。并且, 对各向异性磁粉添加相当于 3%重量的环氧固形树脂进行混合。

## 评价

### (1) 测定

上述的实施例及比较例获得的各向异性磁粉, 在室温中的最大能量积 ( $B H$ )  $m a x$ , 剩余磁通量密度  $B r$ , 顽磁力  $i H C$ , 各向异性化率  $B r / B s$  表示在表 4 上。这些磁特性是, 将各向异性磁粉分级为  $75 \sim 105 \mu m$  范围, 用  $V S M$  测定出的值。又, 饱和磁通量密度  $B s$ , 只有在没添加扩散粉末的比较例 1 的场合,  $B s = 1.6 \text{ T}$ , 其它场合, 一律为  $B s = 1.4 \text{ T}$ 。

并且, 对由各向异性磁粉制造的塑胶磁石, 求出了永久减磁率。这个永久减磁率是, 首先, 测定出在  $3600 \text{ k A / m}$  的磁场中着磁时的 (初期) 磁通量 (剩余磁通量密度), 接着, 在温度为  $120^\circ \text{C}$  的高温槽内保持 1000 小时后, 进行再着磁, 对此后的磁通量再次进行测定, 通过这些两磁通量来求出的。

而且, 对实施例 1 的试料  $N o. 1-1$  (表 2) 的各向异性磁粉, 进行  $E P M A$  (Electron Probe Microanalyser) 观察的结果如图 3 所示。图 3 是, 对其粉末 (测定粒度:  $75/106 \mu m$ ) 的  $D y$  进行分析, 表示  $E P M A$  的结果的图。这个观察是, 在粉末中加入树脂, 进行镜面研磨后进行的。

### (2) 结果

从表 4 中得到, 与本发明的实施例有关的各向异性磁粉也具有充分的顽磁力  $i H C$  和各向异性化率 (或剩余磁通量密度  $B r$ )。又, 由这种各向异性磁粉组成的塑胶磁石也具有十分低的永久减磁率。

一方面, 比较例 1 中, 因为没有添加扩散粉末, 各向异性磁粉不具有充分的顽磁力  $i H C$ , 而且, 由其组成的塑胶磁石的永久减磁率也大。

比较例 2, 各向异性磁粉的顽磁力  $i H C$  和其塑胶磁石的永久减磁率都比较好, 但是因为扩散粉的添加量多, 使各向异性化率下降, 得不到顽磁力和各向异性化率的同时提高。

比较例 3 及比较例 4 中, 由于扩散热处理工序及脱氢工序的处理温度不合适, 顽磁力显著低, 做成塑胶磁石时的永久减磁率也高。又, 比较例 4 中, 因各向异性磁粉末本身的顽磁力显著低下, 制造不成塑胶磁石。

比较例 5 中, 因为把脱氢工序完了为止的粉末作为始原料, 扩散粉末的混合, 扩散时, 没能达到充分抑制氧化。这样, 既是同批生产的各向异性磁粉, 位于上部的各向异性磁粉和位于下部的各向异性磁粉, 其磁特性有很大的变化。上部位

置的各向异性磁粉和下部位置的各向异性磁粉的磁特性各各表示在表 4 上。

并且，位于下部位置的各向异性磁粉，磁化曲线上出现弯曲处（Knick），一部分被氧化的现象得到了解明。也就是说，可以认为，各向异性磁粉表面上吸着的氧气，与磁粉末进行反应，稀土类元素被氧化，使得顽磁力  $i H C$  降低。

其结果解明，脱氢工序后添加扩散粉末，既是进行混合工序和扩散热处理工序，也防止不了氧化，而且，得不到质量安定的各向异性磁粉。

比较例 6，最初开始 R F e B 系材料中就含有 D y，进行表 3 所示的合适的 H D D R 处理后，顽磁力自身能够满足，但是，得到的磁粉各向同化， $B_r$  及  $B H_{m a x}$  也显著有了下降。

比较例 7，与比较例 6 相比，因为 D y 的添加量少， $B_r$  及  $B H_{m a x}$  能够得到满足，但是，由于顽磁力不够，形成永久减磁率显著差的磁粉末。

从图 3 所表示 E P M A 图像，可以看到，为 R 1 元素的 D y 均匀地扩散在各向异性磁粉的表面及内部。

下面，用图 2 所表示的装置制造各向异性磁粉时的状态，作为实施例 5 加以说明。

#### 实施例 5（试料 N o. 5-1）

用实施例 2 的带材所组成的供试料，在表 2 所示的条件下，进行与实施例 1 同样的工序。制造出各向异性磁粉的原料粉末（R F e B H x 粉末）。

然后，将这种 R F e B H x 粉末以原有的状态回收到图 2 所示的装置（回转蒸馏甄装置）的加料斗中，在表 2 所示的条件下，按顺序进行混合工序，扩散热处理工序，脱氢工序。

这个回转蒸馏甄炉装置，如图 2 所示，是由投入和回收原料粉末用的加料斗和，于这个加料斗一端相接的由电动机（图上没有表示）进行驱动的回转蒸馏甄和，在这个回转蒸馏甄的另一端维持回转蒸馏甄的同时，与真空泵相接的旋转接头和，对回转蒸馏甄进行加热用的加热器来组成。回转蒸馏甄，在中央处备有能容纳原料粉的回转炉，与回转炉的一端和加料斗之间相接的原料管，和与回转炉的另一端和旋转接头相接的排气管来组成。这些成为一体进行回转，原料粉末通过原料管插入，排出，并且，回转炉的排气通过排气管由真空泵进行。图上虽然没有表示，回转蒸馏甄的驱动电动机，加热电动机，真空泵等，是由计算机等组成的控制装置来进行控制，在设定的条件下，能进行各项工序。



表 1

R F e B 系材料	组成 ( a t % )							备注
	N d	G a	N b	B	C o	D y	F e	
A	12.5	0.3	0.2	6.4	—	—	残余	实施例 1 (锭) 实施例 2, 5 (带材) 比较例 1~5 (锭)
B	12.5	0.5	0.1	6.4	—	—	残余	实施例 3 (锭)
C	12.5	0.3	0.2	6.4	5.0	—	残余	实施例 4 (锭)
D	11.5	0.3	0.2	6.4	—	1.0	残余	比较例 6 (锭)
E	12.1	0.3	0.2	6.4	—	0.4	残余	比较例 7 (锭)

表 2

试样 No.	扩散粉末 (mol%)	高温氢化条件			第 1 排气条件			混合条件			扩散热处理条件			脱氢工序 (第 2 排气条件)		
		温度 (°C)	压力 (MPa)	时间 (小时)	温度 (°C)	压力 (MPa)	时间 (分)	温度 (°C)	Ar 气体 (MPa)	时间 (小时)	温度 (°C)	真空度 (Pa)	时间 (小时)	温度 (°C)	真空度 (Pa)	时间 (小时)
1	DyH <sub>2</sub> 1.0	820	0.03	8	820	1	240	室温	Ar 气体 0.1	1	800	~10 <sup>-4</sup>	0.5	800	~10 <sup>-4</sup>	0.5
	DyH <sub>2</sub> 0.1	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Nd70Co30 1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Dy70Co30 1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
2	DyH <sub>2</sub> 0.5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	DyH <sub>2</sub> 1.0	825	0.03	↑	825	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
3	NdH <sub>2</sub> 1.0	825	0.03	↑	825	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0.5	↑	↑	↑
	Dy70Co30 1.0	820	0.035	↑	820	2	↑	200	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
4	DyH <sub>2</sub> 1.0	820	0.04	↑	↑	1	↑	↑	↑	↑	↑	↑	1	↑	↑	1
	Nd70Co30 1.0	800	0.04	↑	800	3	↑	室温	↑	↑	↑	↑	0.5	↑	↑	↑
4-3	NdH <sub>2</sub> 1.0	108	0.045	↑	810	1	↑	150	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0.5
	DyH <sub>2</sub> 1.0	830	0.035	↑	830	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

低温氢化工序：室温×0.1MPa×1小时

表 3

试料 No.	扩散粉 (mol%)	高温氢化条件			第 1 排气条件			混合条件			扩散热处理条件			脱氢条件 (第 2 排气条件)		
		温度 (°C)	压力 (MPa)	时间 (小时)	温度 (°C)	压力 (MPa)	时间 (分)	温度 (°C)	压力 (MPa)	时间 (小时)	温度 (°C)	真空度 (Pa)	时间 (小时)	温度 (°C)	真空度 (Pa)	时间 (小时)
1 C-1	—	820	0.03	8	820	1	240	—	—	—	800	$\sim 10^{-4}$	0.5	$\sim 10^{-4}$	0.5	—
2 C-2	DyH <sub>2</sub> 4.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	室温	Ar 气体 0.1	1	↑	↑	↑	↑	↑	↑
3 C-3	DyH <sub>2</sub> 1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	350	↑	↑	700	↑	↑
4 C-4	DyH <sub>2</sub> 1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	950	↑	↑	900	↑	↑
5 C-5	DyH <sub>2</sub> 1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	800	↑	↑	800	↑	↑
6 C-6	—	860	0.08	↑	806	↑	↑	—	—	—	—	—	—	800	↑	1.0
7 C-7	—	↑	0.05	↑	↑	↑	↑	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑
比较例																

表 4

	试料 NO.	各向异性磁粉末				塑胶磁石	备注	
		最大能量积 (BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	剩余磁通量密 度 B <sub>r</sub> (T)	顽磁力 i H <sub>C</sub> (kA/m)	各向异性化率 B <sub>r</sub> /B <sub>s</sub>	永久减磁率 %		
实施例	1	1-1	258	1.16	1527	0.83	7	
		1-2	309	1.3	1320	0.92	9	
		1-3	288	1.27	1114	0.91	12	
		1-3	270	1.23	1416	0.87	9	
	2	2-1	282	1.24	1209	0.88	10	
	3	3-1	255	1.18	1511	0.84	8	
		3-2	301	1.32	1090	0.82	10	
		3-3	272	1.18	1479	0.84	8.2	
	4	4-1	278	1.22	1488	0.87	7.6	
		4-2	307	1.34	1106	0.84	9.2	
		4-3	271	1.22	1448	0.87	8.1	
	5	5-1	246	1.15	1511	0.82	10	
	比较例	1	C-1	298	1.32	986	0.82	18
2		C-2	159	0.9	1591	0.64	6	
3		C-3	199	1.12	398	0.8	20	
4		C-4	95	1.02	103	0.73	—	
5		C-5	239/207	1.13/1.04	1488 /1138	0.81/0.74	11/20	上部位置 /下部位置
6		C-6	95	0.74	1432	0.5	—	
7		C-7	239	1.15	1273	0.82	18	

---

根据本发明的各向异性磁粉的制造方法,各向异性磁粉的原料粉末和它的制造方法及塑胶磁石,能获得顽磁力优良各向异性磁粉,并且,能获得永久减磁力低的塑胶磁石。

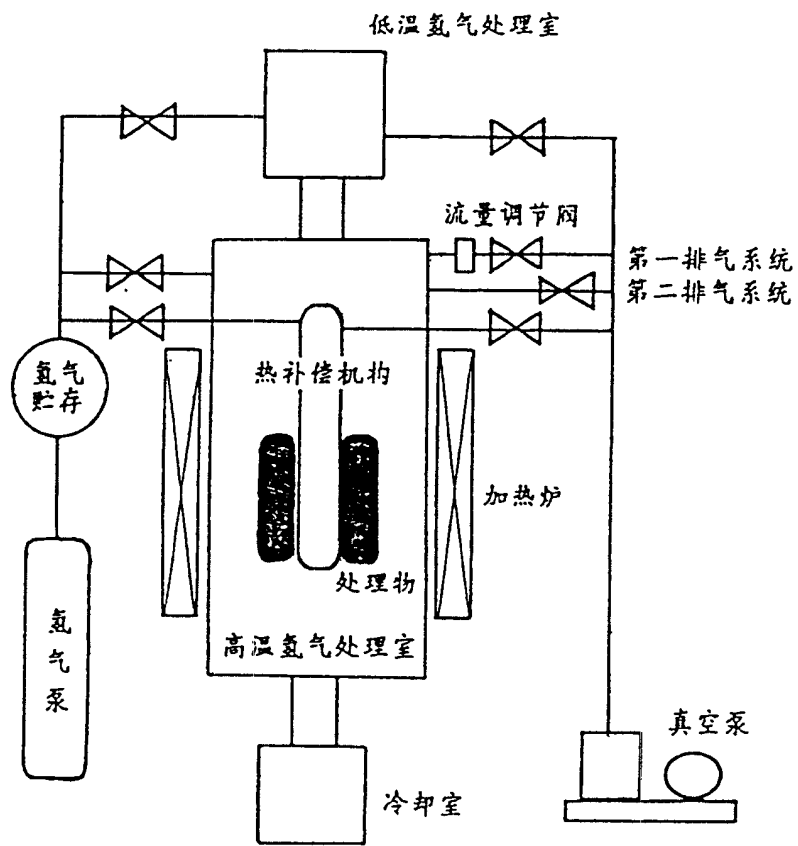


图 1

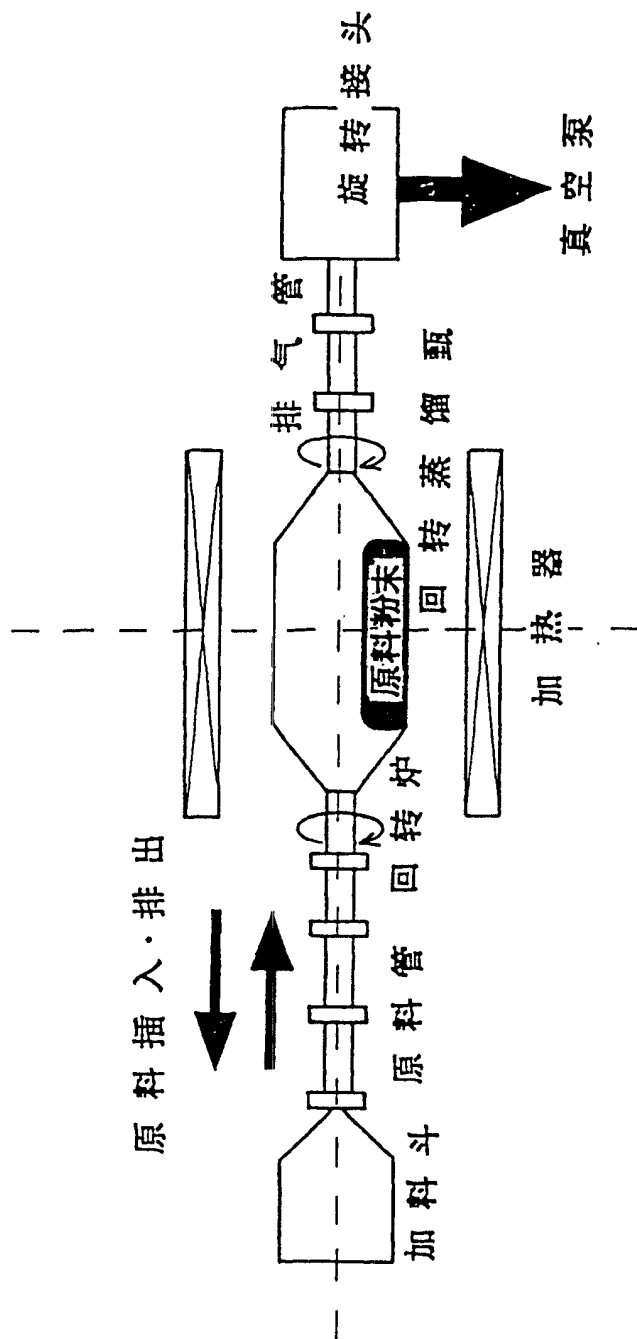


图 2

