



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102640238 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201080055297. 1 *B22F 1/00* (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 27 *B22F 1/02* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *C22C 38/00* (2006. 01)  
2009-279314 2009. 12. 09 JP *H01F 1/053* (2006. 01)  
*H01F 1/06* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *H01F 1/08* (2006. 01)  
2012. 06. 06

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2010/064611 2010. 08. 27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02011/070827 JA 2011. 06. 16

(73) 专利权人 爱知制钢株式会社  
地址 日本爱知县

(72) 发明人 本藏义信 三岛千里

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 金龙河 樊卫民

(51) Int. Cl.  
*H01F 41/02* (2006. 01)

(56) 对比文件  
JP 2000-96102 A, 2000. 04. 04, 说明书  
0005-0017 段.  
CN 101006534 A, 2007. 07. 25, 权利要求 1,  
说明书第 10 页 1-5 段, 实施例 2.  
JP 2001-76917 A, 2001. 03. 23, 全文.  
审查员 李娇娇

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称  
稀土类各向异性磁铁及其制造方法

(57) 摘要

本发明的稀土类各向异性磁铁的制造方法, 其特征在于, 具备: 成形工序, 对能生成作为稀土元素 (R)、硼 (B) 和过渡元素 (TM) 的正方晶化合物的  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的磁铁原料、与作为至少稀土元素 (R') 和 Cu 的供给源的扩散原料混合而成的混合原料进行加压成形, 得到成形体; 和扩散工序, 加热该成形体, 使至少 R' 和 Cu 向  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的表面或晶界扩散。根据该制造方法, 由于低熔点且高润湿性的扩散原料包围  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶, 因此, 能够在不会稀释磁铁原料原本能够显示出的磁化的情况下, 得到高矫顽力的稀土类各向异性磁铁。

1. 一种稀土类各向异性磁铁的制造方法,其特征在于,具备:

混合工序,得到将由作为稀土元素(以下表示为“R”)、硼(B)和过渡元素(以下表示为“TM”)的立方晶化合物且平均结晶粒径为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 的 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$ 型结晶的集合体粒子构成的粉末状磁铁原料、与作为至少稀土元素(以下表示为“R'”)和Cu的供给源的粉末状扩散原料混合而成的混合原料;

成形工序,对该混合原料加压,得到成形体;和

扩散工序,加热该成形体至 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ ,使至少R'和Cu向该 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$ 型结晶的表面或晶界扩散,

在将所述混合原料整体设为100质量%时,含有 $0.1 \sim 10$ 质量%的所述扩散原料,

所述成形工序包括:

预成形工序,将所述混合原料在冷环境或热环境下加压,得到预成形体;和

致密化工序,将该预成形体在热环境下加压,得到致密化的致密成形体,

该稀土类各向异性磁铁为由该致密成形体构成的稀土类各向异性致密磁铁。

2. 如权利要求1所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,所述致密化工序是兼作所述扩散工序的至少一部分的扩散致密化工序。

3. 如权利要求1或2所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,

所述磁铁原料由稀土类各向同性磁铁粉末构成,

所述制造方法还具备各向异性化工序,对所述致密成形体进行热加工,得到所述 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$ 型结晶的易磁化轴(c轴)一致为特定方向各向异性致密体,

所述稀土类各向异性磁铁为由该各向异性致密体构成的稀土类各向异性致密磁铁。

4. 如权利要求3所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,所述各向异性化工序是兼作所述扩散工序的至少一部分的扩散各向异性化工序。

5. 如权利要求1所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,所述磁铁原料由稀土类各向异性磁铁粉末构成,

所述预成形工序为在取向磁场中进行的磁场中成形工序。

6. 如权利要求5所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,所述稀土类各向异性磁铁粉末经过如下工序得到:

使作为所述磁铁原料的母合金吸氢而发生歧化反应的歧化工序、和

从该歧化工序后的母合金脱氢而使其再结合的再结合工序。

7. 如权利要求6所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,所述稀土类各向异性磁铁粉末如下得到:在所述歧化工序前,还经过在发生所述歧化反应的温度以下的低温范围内使所述母合金吸收氢的低温氢化工序。

8. 如权利要求1所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,在将整体设为100原子%时,所述磁铁原料具有R为 $11.6 \sim 12.7$ 原子%、B为 $5.5 \sim 7$ 原子%的组成。

9. 如权利要求1或8所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,在将所述扩散原料整体设为100原子%时,所述扩散原料含有 $2 \sim 43$ 原子%的Cu,且任选地含有 $2.6 \sim 64$ 原子%的Al。

10. 如权利要求1或8所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,所述稀土元素(R和/或R')为除镝(Dy)、铽(Tb)以及铥(Ho)之外的任意一种。

11. 如权利要求 1 或 8 所述的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其中,所述稀土元素包含钕 (Nd),且任选地含有镨 (Pr)。

12. 一种稀土类各向异性磁铁,其特征在于,通过权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的制造方法得到。

## 稀土类各向异性磁铁及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及磁特性优良的稀土类各向异性磁铁及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 由对稀土类磁铁粉末进行压缩成形而成的成形体或使该成形体烧结而成的烧结体构成的稀土类（各向异性）磁铁，发挥了非常高的磁特性。因此，期待将其应用于希望节能化和轻量化等的电器和汽车等各种设备。

[0003] 但是，为了扩大稀土类磁铁的利用，要求在高温环境下也发挥稳定的磁特性的高耐热性。为了实现该效果，正在积极地进行提高稀土类磁铁的矫顽力的研究开发。具体而言，目前，多数情况下进行使对矫顽力提高有效的镝（Dy）和铽（Tb）等稀有元素从稀土类磁铁的表面扩散。下述文献中具有与这些相关的记载。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1：日本特公平 6-82575 号公报

[0007] 专利文献 2：日本特开平 10-326705 号公报

[0008] 专利文献 3：日本特开 2001-76917 号公报

[0009] 专利文献 4：日本特开平 2005-97711 号公报

[0010] 专利文献 5：日本特开 2003-301203 号公报

[0011] 专利文献 6：日本特开 2000-336405 号公报

[0012] 专利文献 7：日本专利第 3452254（日本特开 2002-93610）号公报

[0013] 专利文献 8：日本特开 2010-114200 号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1：日本金属学会誌，第 72 卷，第 12 号（2008）1010-1014

### 发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 上述文献中介绍的内容均使用稀有且昂贵的 Dy 作为矫顽力提高元素，或在磁铁原料中直接含有矫顽力提高元素。

[0018] 本发明的目的在于，提供与这种现有的方法不同的、无需使用 Dy 等稀有元素而能够得到确保高磁化或高残留磁通密度等、并且能显示出高矫顽力的稀土类各向异性磁铁的制造方法、以及通过该制造方法得到的稀土类各向异性磁铁。

[0019] 用于解决问题的方法

[0020] 本发明人为了解决该问题而进行了深入的研究，反复试验，结果新发现，使用使生成  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的磁铁原料中混合存在由 R' 和 Cu 构成的扩散原料的混合原料而得到的烧结磁铁，显示出高残留磁通密度以及高矫顽力。通过进一步发展该成果，完成了以下所述的本发明。

[0021] 《稀土类各向异性磁铁的制造方法》

[0022] (1) 本发明的稀土类各向异性磁铁的制造方法,其特征在于,具备:混合工序,得到将能生成作为稀土元素(以下表示为“R”)、硼(B)和过渡元素(以下表示为“TM”)的正方晶化合物的 $R_2TM_4B_1$ 型结晶的磁铁原料、与作为至少稀土元素(以下表示为“R'”)和Cu的供给源的扩散原料混合而成的混合原料;成形工序,对该混合原料加压,得到成形体;和扩散工序,加热该成形体,使至少R'和Cu向该 $R_2TM_4B_1$ 型结晶的表面或晶界扩散。

[0023] (2) 根据本发明的制造方法,能得到不仅矫顽力、而且残留磁通密度等磁特性也优良的稀土类各向异性磁铁。而且,在扩散原料中无需使用稀有且昂贵的Dy等,可以使用由包含容易获得且比较廉价的Nd等的R'和Cu构成的扩散原料。因此,能够以低成本稳定地得到高磁特性的稀土类各向异性磁铁。

[0024] 但是,通过本发明的制造方法得到的稀土类各向异性磁铁,其显示出优良的磁特性的机理尚不明确。目前,考虑如下。首先,R'单体和Cu单体的熔点高,但它们的合金的熔点通常较低。特别是接近共晶组成的合金的熔点急剧降低。而且,该熔融合金对于正方晶化合物( $R_2TM_4B_1$ 型结晶)的润湿性非常高。因此,在加热混合原料时,在磁铁原料周围的扩散原料开始熔融,R'以及Cu光滑地覆盖作为主相的 $R_2TM_4B_1$ 型结晶的表面。另外,R'以及Cu也向该结晶间扩散,形成包围各结晶的晶界(将其适当称为“包围层”或“扩散层”)。

[0025] 其结果是,由R'以及Cu构成的包围层修复在 $R_2TM_4B_1$ 型结晶的表面上存在的变形,能够抑制在该表面附近的反向磁畴的产生。另外,该包围层使各个 $R_2TM_4B_1$ 型结晶孤立化,且阻隔由邻接的 $R_2TM_4B_1$ 型结晶产生的磁力相互作用。这样可以认为,根据本发明的制造方法,能够在不稀释磁铁原料原本具有的磁化的情况下,得到其矫顽力显著提高的稀土类各向异性磁铁。

[0026] (3) 磁铁原料的组成越接近形成 $R_2TM_4B_1$ 型结晶所需的理论组成,则磁铁原料所显示出的磁化越高。具体而言,磁铁原料优选为与R:11.8原子%(at%)、B:5.9原子%、TM:余量接近的组成(理论近似组成)。因此,本发明的磁铁原料,在将整体设为100原子%时,优选为R:11.6~12.7原子%、进一步为11.8~12.5原子%、更进一步为11.8~12.4原子%、B:5.5~7原子%、进一步为5.9~6.5原子%的理论近似组成。需要说明的是,R以及B以外的余量为TM,B的一部分可以置换成碳(C)。当然,磁铁原料或扩散原料也可以包括对稀土类各向异性磁铁的特性改善有效的元素即“改性元素”和成本上、技术上难以除去的“不可避免的杂质”。

[0027] (4) TM优选为原子序数21(Sc)~原子序数29(Cu)的3d过渡元素或原子序数39(Y)~原子序数47(Ag)的4d过渡元素中的一种以上。特别是, TM为第VIII族元素铁(Fe)、钴(Co)或镍(Ni),进一步优选为Fe。Co是对提高居里温度有效的元素,提高稀土类各向异性磁铁的耐热性。因此,在将稀土类各向异性磁铁整体设为100原子%时,可以含有0.5~5.4原子%的Co。此时,Co可以由磁铁原料或扩散原料的至少一个供给。此外,稀土类各向异性磁铁中可以含有少量的改性元素(Nb、Zr、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Mo等)。这些改性元素,在将稀土类各向异性磁铁整体设为100原子%时,优选为2.2原子%以下。

[0028] (5) 作为稀土元素(R、R'),以Nd为代表,但也可以含有Pr。这是由于,即使将磁铁原料和扩散原料中的Nd的一部分置换成Pr,对磁特性的影响也小,Nd与Pr混合存在的混合稀土类原料(钕镨混合物)能够比较廉价地获得。另外,Dy、Tb或Ho等矫顽力提高元

素由于为稀有元素且昂贵,因而优选抑制其使用。因此,本发明的磁铁原料或扩散原料优选不含有 Dy、Tb 以及 Ho。

[0029] “R”、“R'”作为代替具体的稀土元素名的称呼使用,只要没有特别说明,则是指所有稀土元素中的一种或两种以上,它们可以为相同种类也可为不同种类。本发明中,为了方便,将磁铁原料中含有的稀土元素设为“R”,将扩散原料中含有的稀土元素设为“R'”。但是,对于作为其终产物的稀土类各向异性磁铁进行观察时,为了方便,将构成磁铁的主相正方晶化合物(即  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶)的稀土元素表示为“R”,将扩散到该结晶的表面上或晶界中的稀土元素表示为“R'”。因此,为了方便,将在形成正方晶化合物时排出而形成晶界等的 R 表示为“R'”。

[0030] 具体而言,R 或 R' 为钇(Y)、镧系元素以及镧系元素中的一种以上,除了 Nd、Pr、Dy、Tb、Ho、Y 以外,以镧(La)、铈(Ce)、钐(Sm)、钆(Gd)、铒(Er)、铥(TM 元素)、镱(Lu) 为代表。

[0031] 《稀土类各向异性磁铁》

[0032] 本发明也可以理解为通过上述制造方法得到的稀土类各向异性磁铁。该稀土类各向异性磁铁可以为磁铁粉末粒子烧结而成的稀土类各向异性烧结磁铁,也可以为该磁铁粉末粒子致密地聚集而成的稀土类各向异性致密磁铁。

[0033] 《其他》

[0034] (1) 只要没有特别说明,则本说明书中所述的“ $x \sim y$ ”包括下限值  $x$  以及上限值  $y$ 。另外,本说明书中记载的各种下限值或上限值,可以任意组合而构成“ $a \sim b$ ”这样的范围。另外,可以将本说明书中记载的范围内包含的任意的数值设为用于设定数值范围的上限值或下限值。

[0035] (2) 本说明书中的平均结晶粒径依照 JIS G 0551 中的晶粒的平均直径  $d$  的求出方法。

## 具体实施方式

[0036] 列举发明的实施方式对本发明更详细地进行说明。需要说明的是,包括以下的实施方式在说明书中说明的内容,不仅适用于本发明的稀土类各向异性磁铁的制造方法,而且也可适用于通过该制造方法得到的稀土类各向异性磁铁。因此,可以在上述本发明的构成中添加从本说明书中任意选择的一个或两个以上的构成。此时,与制造方法有关的构成,如果作为方法限定产品理解,则也可以得到与产品相关的构成。需要说明的是,任意的实施方式是否最佳,根据对象、要求性能等而不同。

[0037] 《制造方法》

[0038] 本发明的稀土类各向异性磁铁的制造方法,至少具备混合工序、成形工序以及扩散工序。以下,对各工序进行详述。

[0039] (1) 混合工序

[0040] 本发明的混合工序是得到将能生成作为 R、B 和 TM 的正方晶化合物的  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的磁铁原料、与作为至少 R' 和 Cu 的供给源的扩散原料混合而成的混合原料的工序。由进行粉碎、分级等后的粉末构成的磁铁原料和扩散原料,可使用亨舍尔混合机、滚筒式混合机、球磨机等均匀地混合。该混合优选在抗氧化气氛(例如,惰性气体气氛或真空气氛)下

进行。

[0041] 对于磁铁原料而言,可以使用例如通过各种熔炼法(高频熔炼法、电弧熔炼法等)熔炼、铸造而成的铸锭材料和通过鳞片铸锭法制作的鳞片铸锭材料。其中,优选使用鳞片铸锭材料。其理由如下。

[0042] 为了得到非常高的残留磁通密度  $B_r$ , 优选使磁铁原料中的 R 量和 B 量接近  $R_2TM_{14}B_1$  化合物的化学计量组成(使其为理论近似组成)。但是,如果达到理论近似组成,则作为初晶的  $\alpha Fe$  容易残存。

[0043] 特别是在铸锭材料的情况下,铸造时的冷却速度慢,因此,容易残存软磁性  $\alpha Fe$  相。为了使该  $\alpha Fe$  相消失,需要延长浸湿时间,效率差,磁特性也容易劣化。相对于此,在鳞片铸锭材料的情况下,铸造时的冷却速度快,因此,软磁性  $\alpha Fe$  相几乎不残存,即使在残存的情况下也微小地分布。因此,在短浸湿时间内,能够使软磁性  $\alpha Fe$  相消失。

[0044] 另外,如果对鳞片铸锭材料进行均质化处理,则该晶粒的平均结晶粒径生长至约  $100 \mu m$  ( $50 \sim 250 \mu m$ ) 的优选的尺寸。如果对这样形成的鳞片进行粉碎,则得到没有形成  $\alpha Fe$  相而在晶界形成富 R 相的、由适当尺寸的晶粒构成的磁铁原料。

[0045] 扩散原料可以是至少含有 R' 和 Cu 的合金、化合物、进而可以是根据期望组成混合多种原料(包括各单体粉末)而成的物质。扩散原料优选为将铸锭材料或鳞片铸锭材料等进行氢粉碎或机械粉碎等而成的粉末状。在将混合原料整体设为 100 质量%时,扩散原料可以为 0.1~10 质量%,进一步为 1~6 质量%。扩散原料过少时,包围  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的包围层(扩散层)的形成变得不充分,过多时,稀土类各向异性磁铁的残留磁通密度降低。

[0046] 磁铁原料或扩散原料的至少一种可以为氢化物。氢化物是在单体、合金、化合物等上结合或固溶有氢的物质。需要说明的是,这些原料中的氢,最慢也随着扩散工序的进行而排出,接着,扩散原料发生熔融等而向磁铁原料中扩散。

[0047] (2) 成形工序

[0048] 成形工序是对装入模具的腔室等中的混合原料加压而得到期望形状的成形体的工序。此时的成形压力考虑成形体的期望密度和接下来的工序来确定,例如为  $1 \sim 10$  吨/ $cm^2$  ( $98 \sim 980MPa$ )。

[0049] 成形工序可以为一次成形也可以为多次成形。可以考虑后述工序的同时,选择成形次数。例如,如果是在成形工序后进行烧结工序的情况,则即使一次成形,烧结时粉末粒子之间也产生液相,因此,能够得到充分高密度的稀土类各向异性磁铁。即使在不进行成形体的烧结的情况下,通过进行多次成形,也能够毫不费力地得到高密度的稀土类各向异性磁铁。此时,加压气氛(温度)和加压装置等可以适当变更。具体而言,成形工序可以包括:预成形工序,将混合原料在冷环境或热环境下加压,得到预成形体;和致密化工序,将该预成形体在热环境下加压,得到致密化的致密成形体。如果考虑模具寿命等,则优选将在冷环境或温暖环境下进行低压成形后的预成形体在热环境下再成形而得到致密的成形体(致密成形体)。顺便说一下,热环境是指  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的再结晶温度以上的温度范围,冷环境是指接近室温或室温以下的温度范围,温暖环境是指它们之间的温度范围。

[0050] 在磁铁原料由稀土类各向异性磁铁粉末构成的情况下,成形工序或预成形工序优选为在取向磁场中进行的磁场中成形工序。由此,得到  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的易磁化轴(c轴)一致为特定方向的稀土类各向异性磁铁。

### [0051] (3) 扩散工序

[0052] 扩散工序是通过由混合原料构成的成形体进行加热而使至少由 R' 和 Cu 构成的扩散原料向  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的表面或晶界扩散的工序。首先,对于扩散原料而言,虽然也依赖于其总体组成,但一般来说为低熔点,对于  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的润湿性也优良。其次,扩散中具有表面扩散、晶界扩散或体扩散,但本发明中的扩散主要为表面扩散或晶界扩散。因此,扩散工序优选为将成形体加热至扩散原料熔融而发生表面扩散或晶界扩散的温度的工序。

[0053] 扩散工序在例如 400~900°C 的抗氧化气氛(真空气氛或惰性气氛等)中进行。加热温度过低时,无法进行扩散,过高时,导致  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的粗大化,因此不优选。对于适于此的扩散原料而言,例如,在将整体设定为 100 原子%时,含有 2~43 原子%的 Cu,且任选地含有 2.6~64 原子%的 Al。此时,加热温度优选为 600~850°C。另外,扩散原料还可以代替该 Al 或与 Al 一起包含 Co、Ni、Si、Mn、Cr、Mo、Ti、V、Ga、Zr、Ge、Fe 等。将扩散原料整体设为 100 原子%时,这些元素的总量优选为 5~64 原子%。

[0054] 但是,由于扩散工序只要是将成形体在预定温度范围内加热的工序即可,因此,在该温度范围进行的其他工序,也可以至少兼作扩散工序的一部分。例如,上述的致密化工序和下述的烧结工序或各向异性化工序可以兼作扩散工序的一部分,在本发明中将这样的情况分别称为扩散致密化工序、扩散烧结工序或扩散各向异性化工序。

### [0055] (4) 烧结工序

[0056] 将成形体进一步加热使其烧结时,得到稀土类各向异性烧结磁铁。特别是使在磁场中成形的成形体发生烧结的情况下,得到高磁特性、高强度、高耐热性的稀土类(各向异性)烧结磁铁。需要说明的是,在炉内使成形体发生烧结的情况下,为了抑制  $R_2TM_{14}B_1$  型晶粒的粗大化,烧结温度优选为 1100°C 以下,进一步优选为 1050°C 以下。此外,可以在烧结中利用 SPS(放电等离子烧结)。

### [0057] (5) 各向异性化工序

[0058] 各向异性化工序是用于对由各向同性的磁铁原料(稀土类各向同性磁铁粉末)构成的成形体赋予各向异性而得到稀土类各向异性磁铁的工序。具体而言,是对成形体实施使  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的易磁化轴(c 轴)一致为特定方向的加工的工序。此时,使  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的 c 轴取向为与施加加工应力的方向相同的方向。

[0059] 各向异性化工序中进行的加工为强加工,因此,优选热加工。另外,如果为热加工,则  $R_2TM_{14}B_1$  型结晶的结晶取向也容易一致。热加工中具有热挤出、热拉伸、热锻造、热轧制等,可以单独也可以将这些组合。需要说明的是,供于各向异性化工序的成形体为上述致密成形体时,得到各向异性致密体,其成为高密度且磁特性优良的稀土类各向异性致密磁铁。

### [0060] (6) 稀土类各向异性磁铁粉末

[0061] 稀土类各向异性磁铁粉末,例如通过对作为基质的磁铁合金(母合金)进行众所周知的氢处理而得到。氢处理包括:使母合金吸氢而发生歧化反应的歧化工序、和从该歧化工序后的母合金脱氢而使其再结合的再结合工序,称为 HDDR(氢化-分解(或者歧化)-解吸-再结合)(hydrogenation-decomposition(或 disproportionation)-desorption-recombination) 或 d-HDDR(动态-氢化-分解(或者歧化)-解吸-再结合)(dynamic-hydrogenation-decomposition(或 disproportionation)-desorption-recombination)。



[0062] 例如,在 d-HDDR 的情况下,歧化工序至少由高温氢化工序构成,再结合工序至少由脱氢工序(更详细而言控制排气工序)构成。以下,对氢处理的各工序进行说明。

[0063] (a) 低温氢化工序是以后述工序(高温氢化工序)中的氢化-歧化反应缓慢地进行的方式、在发生氢化-歧化反应的温度以下的低温范围内使磁铁合金充分地吸收并固溶氢的工序。更具体而言,低温氢化工序是将磁铁原料的磁铁合金在歧化反应温度以下(例如,600℃以下)的氢气气氛中保持、使磁铁合金吸藏氢的工序。通过预先进行该工序,使控制后续的高温氢化工序中的顺组织转变的反应速度变容易。

[0064] 氢气气氛的温度过大时,磁铁合金部分地发生组织转变,组织变得不均匀。此时的氢气压力没有特别限定,例如为约0.03MPa~0.1MPa。需要说明的是,氢气气氛可以为氢气与惰性气体的混合气体气氛。此时的氢气压力为氢气分压。这在高温氢化工序和控制排气工序中也同样。

[0065] (b) 高温氢化工序是对于磁铁合金进行氢化-歧化反应的工序。具体而言,高温氢化工序是将该低温氢化工序后的磁铁合金在0.01~0.06MPa下、750~860℃的氢气气氛中保持的工序。通过该高温氢化工序,低温氢化工序后的磁铁合金形成三相分解( $\alpha$  Fe相、RH<sub>2</sub>相、Fe<sub>2</sub>B相)的组织。此时,磁铁合金在低温氢化工序中已经吸藏氢,因此,在抑制氢气压力的状况下,能够平稳地进行组织转变反应。

[0066] 氢气压力过小时,反应速度低,残存未转变组织,从而导致矫顽力的降低。氢气压力过大时,反应速度高,导致各向异性化率的降低。氢气气氛的温度过低时,三相分解组织容易变得不均,从而导致矫顽力的降低。其温度过高时,晶粒发生粗大化,从而导致矫顽力的降低。需要说明的是,高温氢化工序不需要氢气压力或温度始终一定。例如,在反应速度降低的工序末期使氢气压力或温度的至少一种上升,调节反应速度,从而可以促进三相分解(组织稳定化工序)。

[0067] (c) 控制排气工序是使在高温氢化工序中三相分解后的组织发生再结合反应的工序。该控制排气工序中,在比较高的氢气压力下缓慢地进行脱氢,从而缓慢地进行再结合反应。更具体而言,控制排气工序是将高温氢化工序后的磁铁合金在氢气压力为0.7~6.0kPa下、750~850℃的氢气气氛中保持的工序。通过该控制排气工序,从上述三相分解中的RH<sub>2</sub>相中除去氢。这样组织发生再结合,从而得到Fe<sub>2</sub>B相的结晶取向发生转印而成的微小的R<sub>2</sub>TM<sub>4</sub>B<sub>1</sub>型结晶的氢化物(RFeBH<sub>x</sub>)。氢气压力过小时,急剧地除去氢,从而导致磁通密度的降低,过大时,上述逆转变变得不充分,矫顽力可能降低。处理温度过低时,逆转变反应无法适当地进行,过高时,导致晶粒的粗大化。需要说明的是,如果在大致相同温度下进行高温氢化工序和控制排气工序,则仅通过氢气压力的变更,容易地从高温氢化工序向控制排气工序转移。

[0068] (d) 强制排气工序是除去在磁铁合金中残留的氢、从而完成脱氢处理的工序。该工序对处理温度和真空度等没有特别的限定,优选在750~850℃的1Pa以下的真空气氛下进行。处理温度过低时,排气需要长时间,过高时,导致晶粒的粗大化。真空度过小时,残存氢,所得到的稀土类各向异性磁铁粉末的磁特性可能降低。如果在该工序后快速冷却,则晶粒的生长得到抑制而优选。

[0069] 强制排气工序不需要与控制排气工序连续地进行。在强制排气工序前,也可以加入将控制排气工序后的磁铁合金冷却的冷却工序。设置冷却工序时,可以将对于控制排气

工序后的磁铁合金的强制排气工序进行间歇处理。冷却工序的磁铁合金（磁铁原料）为氢化物，具有耐氧化性。因此，也可以将该磁铁原料暂时取出到大气中。

[0070] 这样得到的稀土类各向异性磁铁粉末的粒子由平均结晶粒径为  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  这样微小的  $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$  型结晶的集合体构成。需要说明的是，通过液体快速冷却法，也得到由约  $0.03 \mu\text{m}$  的微小的  $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$  型结晶的集合体构成的粒子，但该粒子为各向同性。因此，为了由各向同性磁铁粉末得到稀土类各向异性磁铁，可以进行上述各向异性化处理。

[0071] 顺便说一下，供于混合工序的磁铁原料优选平均粒径为  $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 。另外，扩散原料优选平均粒径为  $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 。平均粒径过小时，不经济，且处理变得困难。另一方面，平均粒径过大时，难以将两种原料均匀地混合。

[0072] 《用途》

[0073] 本发明的稀土类各向异性磁铁的用途没有限定，可以用于各种设备。如果使用该稀土类各向异性磁铁，则实现这些设备的节能化、轻量小型化、高性能化等。

[0074] 实施例

[0075] 列举实施例对本发明更具体地进行说明。

[0076] [ 实施例 1 ] ( 烧结法 : 试样 No. 1 以及试样 No. C1 )

[0077] 《试样的制造》

[0078] (1) 原料制备 ( 混合工序 )

[0079] 首先，将按照表 1 的试样 No. 1 所示组成 ( 理论近似组成 ) 称量的原料溶解，通过鳞片铸锭法铸造，得到磁铁合金 ( 母合金 )。将其在  $1.3\text{atm}$  的氢气气氛中保持，进行氢粉碎。将这样得到的粗粉末用气流粉碎机进一步粉碎，得到平均粒径  $5 \mu\text{m}$  的微粉。将其作为磁铁原料。

[0080] 接着，将按照 Nd80 质量 % - Cu10 质量 % - Al10 质量 % (Nd51.3 原子 % - Cu14.5 原子 % - Al34.2 原子 %) 称量的原料溶解，通过铰链式铸型法 ( ブックモールド法 ) 得到铸锭。将其在  $1.3\text{atm}$  的氢气气氛中保持，使其产生氢脆性。将其用湿式球磨机进一步粉碎，得到  $5 \mu\text{m}$  以下的微粉 ( 氢化物 )。将其作为扩散原料。然后，在惰性气体 (Ar) 气氛中通过混合机将上述磁铁原料和扩散原料均匀地混合 ( 混合工序 )，从而得到混合原料。将混合原料整体设为 100 质量 % 时，以 6 质量 % 的比例加入扩散原料。

[0081] (2) 成形工序 ( 磁场中成形工序 )

[0082] 将该混合原料装入模具中，外加  $25\text{kOe}$  ( $1990\text{kA/m}$ ) 的磁场，同时以  $1 \text{ 吨} / \text{cm}^2$  进行加压。由此，得到块状 (7mm 见方的立方体) 的成形体。

[0083] (3) 扩散工序以及烧结工序

[0084] 将该成形体在惰性气体气氛中升温至  $800^\circ\text{C}$  附近，加热 0.5 小时 ( 扩散工序 )。再将其在  $1000^\circ\text{C}$  下加热 1 小时而得到烧结体 ( 烧结工序 )。该烧结工序也是兼作扩散工序的一部分的扩散烧结工序。

[0085] (4) 时效工序

[0086] 将烧结工序后的烧结体在 Ar 气氛中快速冷却至室温范围。然后，将该烧结体在  $500^\circ\text{C}$  下加热 0.5 小时，进行时效处理。通过该热处理进行组织控制，得到磁特性优良的稀土类各向异性烧结磁铁。

[0087] (5) 作为比较试样，通过所谓的铸锭法，准备从初期开始含有 Cu 和 Al、且制备成表

1 的试样 No. C1 所示组成的磁铁合金。通过上述方法同样地制造仅使用由该磁铁合金构成的磁铁原料的（即不使用扩散原料）稀土类各向异性烧结磁铁。但是，将该情况下的烧结温度设为 1050℃。需要说明的是，在向该铸锭中添加了 Cu、Al 的情况下，使用于比较试样的制造的磁铁原料的组成为能得到高磁特性的稀土类各向异性烧结磁铁的最佳组成。关于下述实施例 2 以及实施例 3 的各比较试样也同样。

[0088] 《测定》

[0089] 将所得到的各稀土类各向异性烧结磁铁在约 3600kA/m(45kOe) 的磁场中磁化，使用 B-H 示踪物测定其磁特性。将其结果一并示于表 1。需要说明的是，通过 ICP(高频电感耦合等离子体:Inductively Coupled Plasma) 发光分光分析法，对试样 No. 1 的稀土类各向异性烧结磁铁的成分组成（总体组成）进行分析，结果为 Fe-13.7%Nd-5.9%B-0.6%Cu-1.4%Al(原子%)。

[0090] 《评价》

[0091] 由表 1 明确可知，使 NdCuAl 合金扩散的试样 No. 1，与磁铁原料中从初期开始含有 Cu 和 Al 的试样 No. C1 相比，矫顽力显著增高。

[0092] [实施例 2](热加工法:试样 No. 2 以及试样 No. C2)

[0093] (1) 原料的制备(混合工序)

[0094] 首先，得到将按照表 1 的试样 No. 2 所示组成（理论近似组成）称量的原料通过纽扣电弧法铸造而成的铸锭。使用该铸锭，通过由单辊进行的液体快速冷却法进行铸造，得到磁铁合金（母合金）。在惰性气体气氛中对其实施 800℃×10 分钟的热处理。由此，得到结晶粒径为 0.02~0.04 μm 的各向同性带状物。将其进一步用球磨机粉碎，得到平均粒径为 100 μm 的磁铁粉末。将其作为磁铁原料。接着，向该磁铁原料中加入与实施例 1 同样的扩散原料（6 质量%），与实施例 1 同样操作，得到混合原料。

[0095] (2) 成形工序以及扩散工序

[0096] 将该混合原料装入模具中，在室温范围（冷环境）内进行 3 吨/cm<sup>2</sup> 的加压。由此，得到块状（14mm 见方的立方体）的预成形体（预成形工序）。通过热压机，对该预成形体进行 700℃（热环境）×2 吨/cm<sup>2</sup>×10 秒的加压。这样，得到致密成形体（致密化工序）。在与该致密化工序相同的温度（700℃）下、惰性气体气氛中加热 5 分钟（扩散工序）。此时的致密成形体的密度为 7.5g/cm<sup>3</sup>。需要说明的是，致密化工序也是兼作扩散工序的一部分的扩散致密化工序。

[0097] (3) 各向异性化工序

[0098] 进一步在 750℃（热环境）×7 吨/cm<sup>2</sup> 下对该致密成形体进行热加工（挤出）。这样，得到板状各向异性致密体。需要说明的是，本实施例中，在各向异性化工序前结束扩散工序，但在扩散工序未结束的情况下，各向异性化工序也能够作为兼作扩散工序的一部分的扩散各向异性化工序发挥作用。

[0099] (4) 作为比较试样，也通过上述方法同样地制造仅由不使用扩散原料而按照表 1 的试样 No. C2 所示组成制备而成的磁铁原料构成的各向异性致密体。

[0100] 《测定以及评价》

[0101] 从板状各向异性致密体上切下 7mm 见方的立方体，得到稀土类各向异性致密磁铁。与实施例 1 同样地测定这样得到的各稀土类各向异性致密磁铁的磁特性，将其结果

一并示于表 1。由试样 No. 2 与试样 No. C2 的比较可知,与实施例 1 情况相同。

[0102] [ 实施例 3] ( 热压缩法 : 试样 No. 3 以及试样 No. C3)

[0103] (1) 原料的制备 ( 混合工序 )

[0104] 首先,将按照表 1 所示组成 ( 理论近似组成 ) 称量的原料溶解,通过磷片铸锭法进行铸造,得到磁铁合金 ( 母合金 )。将该磁铁合金在 1140℃ 的氩气气氛中保持 10 小时,使组织均质化 ( 均质化热处理工序 )。

[0105] 对氢粉碎后的磁铁合金实施氢化处理 (d-HDDR),得到粉末状的磁铁原料。此时的氢化处理如下进行。

[0106] 将上述磁铁合金投入处理炉中,在室温  $\times 0.1\text{MPa} \times 1$  小时的低温氢气气氛中保持 ( 低温氢化工序 )。接着,将磁铁合金以 780℃  $\times 0.03\text{MPa} \times 30$  分钟的条件保持 ( 高温氢化工序 ),再用 5 分钟升温至 840℃,并以 840℃  $\times 0.03\text{MPa} \times 60$  分钟的条件保持 ( 组织稳定化工序 )。这样,在调节反应速度的同时,发生磁铁合金分解成三相 (  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{RH}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}$  ) 的顺转变 ( 歧化工序 )。然后,从处理炉内排出氢气,将磁铁合金以 840℃  $\times 1\text{kPa} \times 90$  分钟的条件保持,从而使顺转变后的磁铁合金内发生生成  $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$  型结晶的逆转变 ( 控制排气工序 / 再结合工序 )。

[0107] 接着,将磁铁合金快速冷却 ( 第一冷却工序 )。将该磁铁合金以 840℃  $\times 30$  分钟  $\times 10^{-1}\text{Pa}$  以下的条件保持,完全脱氢 ( 强制排气工序 )。将这样得到的磁铁合金在惰性气体气氛中用乳钵粉碎后,进行粒度调节,得到粒径为 100  $\mu\text{m}$  的粉末状的磁铁原料。在该磁铁原料中加入与实施例 1 相同的扩散原料 (6 质量 %),与实施例 1 同样操作,得到混合原料。需要说明的是,此处使用的扩散原料的粉末的粒径为 7  $\mu\text{m}$  以下。

[0108] 需要说明的是,本说明书中所述的粉末粒子的平均粒径,通过 HELOS&RODOS 激光衍射式粒径分布测定装置测定 ( 以下同样 )。另外,上述磁铁粉末自身的矫顽力 (iHc) 为 0.8kOe (64kA/m),饱和磁化 (50kOe (3979kA/m) 中的值) 为 15.2kG (1.52T)。

[0109] (2) 成形工序以及扩散工序

[0110] 将该混合原料装入模具中,外加 25kOe (1990kA/m) 的磁场的同时,在室温范围 ( 冷环境 ) 下以 4 吨 /  $\text{cm}^2$  进行加压。由此,得到块状 (10mm 见方的立方体) 的预成形体 ( 预成形工序 / 磁场中成形工序 )。

[0111] 通过热压机,对该预成形体进行 700℃ ( 热环境 )  $\times 2$  吨 /  $\text{cm}^2 \times 10$  秒的加压。这样,得到致密成形体 ( 致密化工序 )。在与该致密化工序相同的温度 (700℃) 下、在惰性气体气氛中加热 5 分钟 ( 扩散工序 )。此时的致密成形体的密度为 7.5g /  $\text{cm}^3$ 。需要说明的是,致密化工序也是兼作扩散工序的一部分的扩散致密化工序。

[0112] (3) 作为比较试样,也通过上述方法同样地制造仅由不使用扩散原料而按照表 1 的试样 No. C3 所示组成制备而成的磁铁原料构成的致密成形体。

[0113] 《测定以及评价》

[0114] 从板状的致密成形体上切下 7mm 见方的立方体,得到稀土类各向异性致密磁铁。与实施例 1 同样地测定这样得到的各稀土类各向异性致密磁铁的磁特性,将其结果一并示于表 1。由试样 No. 3 与试样 No. C3 的比较可知,与实施例 1 和实施例 2 的情况相同。

[0115] 表 1

[0116]

试样 No.	稀土类磁铁的制法	扩散原料 的有无	磁铁原料的组成 (原子%)						磁性			
			Nd	Nb	B	Cu	Al	Fe	iHc (kA/m)	Br (T)	(BH) max (kJ/m <sup>3</sup> )	
1	烧结	有	12	—	6.2	—	—	—	—	1432	1.39	382
C1		无	14	—	6	0.1	0.5	余量	—	1035	1.39	358
2	热加工 (各向异性化)	有	12	—	6.2	—	—	—	—	1432	1.35	358
C2		无	13.4	—	5.4	0.1	2.4	余量	—	1114	1.35	342
3	热压缩 (致密化)	有	12	0.2	6.5	—	—	—	—	1385	1.31	318
C3		无	13.4	0.2	5.4	0.1	2.4	余量	—	1114	1.29	302

[0117] 扩散原料 :Nd80% -Cu10% -Al 10% (质量%)/Nd51.3% -Cu14.5% -Al34.2% (原子%)

[0118] 混合比例 :6 质量%