

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01F 1/08 (2006.01)

H01F 1/053 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680003392.0

[45] 授权公告日 2009年6月17日

[11] 授权公告号 CN 100501884C

[22] 申请日 2006.3.8

[21] 申请号 200680003392.0

[30] 优先权

[32] 2005.3.14 [33] JP [31] 070414/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/304509 2006.3.8

[87] 国际公布 WO2006/098204 日 2006.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.27

[73] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 加藤英治 石坂力

[56] 参考文献

JP5-21218A 1993.1.29

JP2004-304038A 2004.10.28

WO02/061769A1 2002.8.8

JP6-96928A 1994.4.8

JP62-206802A 1987.9.11

审查员 易方

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

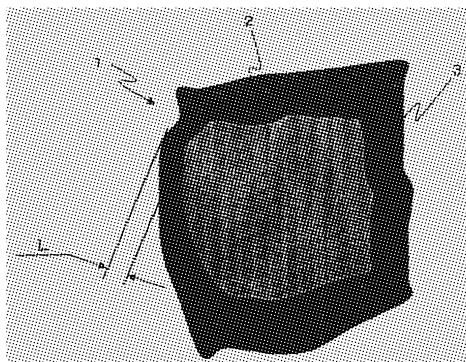
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称

R-T-B 系烧结磁体

[57] 摘要

本发明提供一种兼备高的剩磁通密度及高的顽磁力的 R-T-B 系烧结磁体。该 R-T-B 系烧结磁体为：包含具有包括内壳部(2)和包围内壳部(2)的外壳部(3)的芯-壳结构的主相晶粒(1)；内壳部(2)中的重稀土类元素的浓度比外壳部(3)周边的重稀土类元素的浓度低 10% 以上；在具有内壳部(2)及外壳部(3)的主相晶粒(1)中， $(L/r)_{ave}$  在 0.03 ~ 0.40 的范围内。其中，L：从主相晶粒(1)的周边到内壳部(2)的最短距离，r：主相晶粒(1)的当量圆直径， $(L/r)_{ave}$ ：该烧结体中存在的具有芯-壳结构的主相晶粒(1)的 L/r 的平均值。



1. 一种 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 由烧结体构成, 该烧结体含有  $R_2T_{14}B$  化合物作为主体, 且含有包括作为重稀土类元素的 Dy 及 Tb 中的至少 1 种、以及作为轻稀土类元素的 Nd 及 Pr 中的至少 1 种的晶粒作为主相;

包含具有包括内壳部和包围所述内壳部的外壳部的芯-壳结构的所述晶粒;

所述内壳部中的所述重稀土类元素的浓度比所述外壳部周边的所述重稀土类元素的浓度低 10% 以上;

在具有所述内壳部及所述外壳部的所述晶粒中,  $(L/r)_{ave}$  在 0.03~0.40 的范围内;

R: 包括 Y 的稀土类元素的 1 种或 2 种以上,

T: 以 Fe、或 Fe 和 Co 为必须成分的 1 种或 2 种以上的过渡金属元素,

L: 从所述晶粒的周边到所述内壳部的最短距离,

r: 所述晶粒的当量圆直径,

$(L/r)_{ave}$ : 该烧结体中存在的具有所述芯-壳结构的晶粒的  $L/r$  的平均值;

所述烧结体的组成为:

R: 25~37wt%,

B: 0.5~2.0wt%,

Co: 3.0wt% 以下,

余量: Fe 及不可避免的杂质;

R 含有 0.1~10wt% 的所述重稀土类元素。

2. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 所述内壳部的所述重稀土类元素的浓度为所述外壳部周边的所述重稀土类元素浓度的 20~90%。

3. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 在其断面上, 具有所述芯-壳结构的晶粒的粒子数相对于形成所述烧结体的全体晶粒的粒子数之比率为 20%以上。

4. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 对于所述轻稀土类元素, 所述内壳部的浓度比所述外壳部周边更高。

5. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于:  $(L/r)_{ave}$  为 0.06~0.30。

6. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于:  $(L/r)_{ave}$  为 0.10~0.25。

7. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 所述内壳部的所述重稀土类元素的浓度为所述外壳部周边的所述重稀土类元素浓度的 20~70%。

8. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 所述内壳部的所述重稀土类元素的浓度为所述外壳部周边的所述重稀土类元素浓度的 20~50%。

9. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 在其断面上, 具有所述芯-壳结构的晶粒的粒子数相对于形成所述烧结体的全体晶粒的粒子数之比率为 30~60%。

10. 根据权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体, 其特征在于: 在其断面上, 具有所述芯-壳结构的晶粒的粒子数相对于形成所述烧结体的全体晶粒的粒子数之比率为 60~90%。

## R-T-B 系烧结磁体

### 技术领域

本发明涉及 R-T-B (R 为包括 Y (钇) 的稀土类元素的 1 种或 2 种以上, T 为以 Fe、或 Fe 和 Co 为必须成分的 1 种或 2 种以上的过渡金属元素, B 为硼元素) 系烧结磁体。

### 背景技术

在稀土类永久磁体之中, R-T-B 系烧结磁体由于磁特性优良, 作为主要成分的 Nd 资源丰富且比较便宜, 所以广泛应用于各种电气设备。不过, 具有优良的磁特性的 R-T-B 系烧结磁体也存在若干应该解决的技术性课题。其中之一就是由于热稳定性低, 因而伴随着温度的上升, 顽磁力的下降明显。为此, 例如专利文献 1 (特公平 5-10806 号公报) 提出了如下的方案: 即通过添加以 Dy、Tb、Ho 为代表的重稀土类元素以提高室温下的顽磁力, 由此即使因升温而使顽磁力降低, 也可以使其维持在使用上不会产生故障的程度。使用这些重稀土类元素的  $R_2T_{14}B$  化合物与使用 Nd、Pr 等轻稀土类元素的  $R_2T_{14}B$  化合物相比, 各向异性磁场较高, 从而可以得到高的顽磁力。

R-T-B 系烧结磁体由烧结体构成, 该烧结体至少含有由  $R_2T_{14}B$  化合物构成的主相晶粒、和比该主相含有更多 R 的晶界相。关于对磁特性的影响较大的主相晶粒中的重稀土类元素的最优浓度分布及其控制方法的提案, 已被专利文献 2 (特开平 7-122413 号公报) 及专利文献 3 (特开 2000-188213 号公报) 所公开。

专利文献 2 提出了以下方案: 对于将以  $R_2T_{14}B$  晶粒 (R 为稀土类元素的 1 种或 2 种以上、T 为过渡金属的 1 种或 2 种以上) 为主体的主相和 R 富集相 (R 是稀土类元素的 1 种或 2 种以上) 作为主构成相的稀土类永磁体, 在该  $R_2T_{14}B$  的晶粒内使重稀土类元素至少在 3 个部位形成高浓度分

布。专利文献2的R-T-B系烧结磁体，是将以 $R_2T_{14}B$ 为主构成相的R-T-B系合金和至少含有1种重稀土类元素的R-T共晶的面积率在50%以下的R-T系合金分别进行粉碎并混合后、通过成形和烧结而得到的。该R-T-B系合金优选以 $R_2T_{14}B$ 晶粒为主构成相，推荐的组成为 $27\text{wt}\% \leq R \leq 30\text{wt}\%$ 、 $1.0\text{wt}\% \leq B \leq 1.2\text{wt}\%$ 、T：余量。

另外，专利文献3公开了显示出高的剩磁通密度以及高的最大能积的R-T-B系烧结磁体，其具有包含重稀土类元素的浓度比晶界相高的第1 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒、以及上述重稀土类元素的浓度比晶界相低的第2 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的组织。

专利文献3为了得到上述的组织，采用混合Dy等重稀土类元素的含量不同的2种以上的R-T-B系合金粉末的所谓混合法。此时，对于各R-T-B系合金粉末的组成，其R元素的合计量在各合金粉末中设定为一样。例如在Nd+Dy的情况下，1种合金粉末设定为 $29.0\%Nd + 1.0\%Dy$ ，另1种合金粉末设定为 $15.0\%Nd + 15.0\%Dy$ 。另外，对于R元素以外的元素，优选设定的是各合金粉末实质上一样。

根据专利文献2的R-T-B系烧结磁体，所得到的顽磁力（iHc）为14kOe左右，希望更进一步提高顽磁力。

另外，专利文献3所公开的方案，是为了使R-T-B系烧结磁体的剩磁通密度以及最大能积得以提高的有效技术。但是，不容易得到高顽磁力，也难以兼备高剩磁通密度以及高顽磁力。

专利文献1：特公平5-10806号公报

专利文献2：特开平7-122413号公报

专利文献3：特开2000-188213号公报

## 发明内容

本发明是基于这样的技术课题而完成的，其目的在于提供一种可以兼备高的剩磁通密度及高的顽磁力的R-T-B系烧结磁体。

为达到这样的目的，本发明涉及一种R-T-B系烧结磁体，其特征

在于：由烧结体构成，该烧结体含有  $R_2T_{14}B$  化合物作为主体，且含有包括作为重稀土类元素的 Dy 及 Tb 中的至少 1 种、以及作为轻稀土类元素的 Nd 及 Pr 中的至少 1 种的晶粒作为主相；包含具有包括内壳部和包围内壳部的外壳部的芯-壳结构的晶粒；内壳部中的重稀土类元素的浓度比外壳部周边的重稀土类元素的浓度低 10% 以上；在具有内壳部及外壳部的晶粒中， $(L/r)_{ave}$  在 0.03~0.40 的范围内。

R：包括 Y 的稀土类元素的 1 种或 2 种以上

T：以 Fe、或 Fe 和 Co 为必须成分的 1 种或 2 种以上的过渡金属元素

L：从晶粒的周边到内壳部的最短距离

r：晶粒的当量圆直径

$(L/r)_{ave}$ ：该烧结体中存在的具有芯-壳结构的晶粒的  $L/r$  的平均值

在本发明的 R-T-B 系烧结磁体中， $(L/r)_{ave}$  优选为 0.06~0.30，进一步优选为 0.10~0.25。

在本发明的 R-T-B 系烧结磁体中，优选内壳部的重稀土类元素的浓度为外壳部周边的重稀土类元素浓度的 20~95%。内壳部的重稀土类元素的浓度进一步优选为外壳部周边的重稀土类元素浓度的 20~70%，更优选为 20~50%。

另外，在本发明的 R-T-B 系烧结磁体中，为兼备高的剩磁通密度及顽磁力，优选在其断面上，具有芯-壳结构的晶粒的粒子数相对于形成烧结体的全体晶粒的粒子数之比率为 20% 以上。进一步优选具有芯-壳结构的晶粒的粒子数相对于形成烧结体的全体晶粒的粒子数量之比率为 30~60%。另外，在重视方形比的情况下，具有芯-壳结构的晶粒的粒子数的比率相对于形成烧结体的全体晶粒的粒子数之比率优选设定为 60~90%。

本发明的 R-T-B 系烧结磁体含有轻稀土类元素，但该轻稀土类元素优选的是内壳部的浓度比外壳部周边更高。

另外，本发明的 R-T-B 系烧结磁体优选的是，烧结体的组成为 R：

25~37wt%，B：0.5~2.0wt%，Co：3.0wt%以下，余量：Fe及不可避免的杂质，作为R，含有0.1~10wt%的重稀土类元素。

根据本发明，可以提供一种兼备高的剩磁通密度及高的顽磁力的R-T-B系烧磁体。

#### 附图说明

图1示意表示了本发明的具有内壳部及外壳部的主相晶粒。

图2示意表示了本发明的主相晶粒的重稀土类元素（例如Dy）的浓度分布的实例。

图3是表示使用EPMA、就实施例1所得到的烧结体的断面进行元素分布测定（mapping）的结果。

图4表示实施例1得到的烧结体的 $(L/r)_{ave}$ 和剩磁通密度(Br)及顽磁力(HcJ)之间的关系。

图5是表示在实施例2得到的烧结体的Dy（重稀土类元素）相对于稀土类元素的总量(TRE)的浓度分布(Dy/TRE)的图。

图6是表示实施例2得到的烧结体的Nd和Pr（轻稀土类元素）相对于稀土类元素的总量(TRE)的浓度分布((Nd+Pr)/TRE)的图。

图7是表示实施例3得到的烧结体的Dy（重稀土类元素）相对于稀土类元素的总量(TRE)的浓度分布(Dy/TRE)的图。

#### 符号说明

- 1 主相晶粒
- 2 内壳部
- 3 外壳部

#### 具体实施方式

##### <组织>

本发明的R-T-B系烧结磁体由烧结体构成，该烧结体至少含有由 $R_2T_{14}B$ 晶粒（R为包括Y的稀土类元素的1种或2种以上，T为以Fe、或

Fe和Co为必须成分的过渡金属元素的1种或2种以上，B为硼元素）构成的主相晶粒、和比该主相晶粒含有更多R的晶界相。另外，在主相晶粒之中，包含具有包括内壳部和包围内壳部的外壳部的结构的主相晶粒。

在这里，内壳部及外壳部根据重稀土类元素的浓度来确定。也就是说，内壳部与外壳部相比，重稀土类元素的浓度较低。

图1示意表示了具有内壳部2及外壳部3的主相晶粒1。如图1所示，外壳部3包围内壳部2。该内壳部2与外壳部3相比，重稀土类元素的浓度较低。图2示意表示了主相晶粒1中的重稀土类元素（例如Dy）的浓度分布，横轴表示主相晶粒的纵断面宽度方向，而纵轴表示重稀土类元素的浓度。在主相晶粒1中，以其周边的重稀土类元素的浓度为基准，以重稀土类元素浓度的降低低于10%的部分为外壳部3，以重稀土类元素浓度的降低在10%以上的部分为内壳部2。在图2中，重稀土类元素的浓度处于1.0~0.9范围内的部分构成外壳部3，而被外壳部3包围、且重稀土类元素的浓度在0.9以下的部分构成内壳部2。

在该由内壳部2及外壳部3构成的主相晶粒1中，外壳部3必须形成于从主相晶粒1的表面开始的预定区域。即本发明的特征在于： $(L/r)_{ave}$ 处于0.03~0.40的范围内。在这里，如图1所示，L是从主相晶粒1的周边到内壳部2的最短距离，r是主相晶粒1的当量圆直径。在此，所谓当量圆直径，是指面积与主相晶粒1的投影面积相同的圆的直径。因此，所谓 $L/r=0.03$ ，就是指外壳部3占有从假想为圆的主相晶粒1的表面、到主相晶粒1的直径的3%深度的区域。另外，所谓 $L/r=0.40$ ，就是指外壳部3占有从假想为圆的主相晶粒1的表面、到主相晶粒1的直径的40%深度的区域。此外， $(L/r)_{ave}$ 是在烧结体中存在的、具有内壳部2和外壳部3的主相晶粒1的 $L/r$ 的平均值。本发明的 $(L/r)_{ave}$ 设定为根据后述的实施例所记载的计算方法而求出的值。

在这里，为了提高顽磁力，要求主相晶粒1具有较高的各向异性磁场。各向异性磁场因所选择的稀土类元素的不同而不同。也就是说，使用重稀土类元素的 $R_2T_{14}B$ 化合物与使用轻稀土类元素的 $R_2T_{14}B$ 化合



物相比，其各向异性磁场较高。因此，如果只考虑顽磁力，就可以设计出仅以使用重稀土类元素的 $R_2T_{14}B$ 化合物为主相晶粒1的R-T-B系烧结磁体。但是，该R-T-B系烧结磁体存在以下问题。即，使用重稀土类元素的 $R_2T_{14}B$ 化合物的饱和磁化较低，为此，在剩磁通密度方面是不利的。于是，本发明如上述那样，通过将外壳部3设定为重稀土类元素的浓度较高的区域，使该区域各向异性磁场得以提高，从而可以确保较高的顽磁力。

主相晶粒1除重稀土类元素以外，还含有以Nd、Pr为代表的轻稀土类元素。使用轻稀土类元素的 $R_2T_{14}B$ 化合物与使用重稀土类元素的 $R_2T_{14}B$ 化合物相比，其饱和磁化较高。作为 $R_2T_{14}B$ 化合物全体的R的浓度本质上是均匀的。另外，在内壳部2中，重稀土类元素的浓度较低。因此，关于轻稀土类元素的浓度，内壳部2比外壳部3高，该内壳部2的饱和磁化得以提高，从而可以获得较高的剩磁通密度。

如上所述，本发明的主相晶粒1可以拥有具有高剩磁通密度的区域（内壳部2）及具有高顽磁力的区域（外壳部3）。

在本发明中，当 $(L/r)_{ave}$ 低于0.03时，则重稀土类元素浓度高的区域不足，从而顽磁力（ $H_cJ$ ）的值降低。另一方面，当 $(L/r)_{ave}$ 超过0.40时，则内壳部2变得过小，从而剩磁通密度（ $Br$ ）降低。于是，本发明将 $(L/r)_{ave}$ 设定为0.03~0.40。 $(L/r)_{ave}$ 优选为0.06~0.30，进一步优选为0.10~0.25。

在本发明中，随着内壳部2相对于外壳部3的重稀土类元素的比率不同，顽磁力及剩磁通密度发生变化。也就是说，如果内壳部2的重稀土类元素浓度较低，内壳部2和外壳部3的重稀土类元素的浓度差增大，则剩磁通密度降低。相反，如果内壳部2的重稀土类元素浓度较高，内壳部2和外壳部3的重稀土类元素的浓度差减少，则顽磁力降低。因此，在兼备顽磁力和剩磁通密度的本发明中，内壳部2中心的重稀土类元素的浓度优选为外壳部3周边的重稀土类元素浓度的20~95%。在兼备顽磁力及剩磁通密度方面，优选将内壳部2的重稀土类元素的浓度设定为

外壳部3周边的重稀土类元素浓度的20~70%。更优选将内壳部2的重稀土类元素的浓度设定为外壳部3周边的重稀土类元素浓度的20~50%。

在本发明中，全部的主相晶粒没有必要是由内壳部2及外壳部3构成的主相晶粒1，但为了获得上述的效果，应该以某种程度的比率存在于烧结体中。也就是说，在烧结体的断面上，具有图1所示结构的主相晶粒1的粒子数相对于形成烧结体的主相晶粒的粒子数的比率优选为20%以上。如果该比率低于20%，则由于导致剩磁通密度（Br）提高的本结构的主相晶粒1的比率较少，所以剩磁通密度（Br）提高的效果减少。如果从兼备剩磁通密度（Br）及顽磁力（HcJ）的角度考虑，则芯-壳结构的主相晶粒1的数量的比率设定为30~60%。此外，在本发明中，该比率设定为用后述的实施例所记载的计算方法求出的值。

理由虽然尚未明确，但主相晶粒1的比率将对R-T-B系烧结磁体的方形比产生影响。也就是说，如果具有本发明的内壳部2及外壳部3的主相晶粒1的数量增多，则可以使方形比得以提高。如果也考虑方形比，则主相晶粒1的比率优选为40%以上，进一步优选为60~90%。

#### <化学组成>

其次，就本发明的R-T-B系烧结磁体所优选的化学组成进行说明。这里所说的化学组成指的是烧结后的化学组成。

本发明的R-T-B系烧结磁体含有25~37wt%的稀土类元素（R）。

在此，本发明中的R具有包含Y（钇）的概念。因此，本发明的R可以从Y（钇）、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中选择1种或2种以上。

在R量低于25wt%时，成为R-T-B系烧结磁体主相的 $R_2T_{14}B$ 化合物的生成不充分而析出具有软磁性的 $\alpha$ -Fe等，导致顽磁力显著降低。另一方面，在R超过37wt%时，主相 $R_2T_{14}B$ 化合物的体积比率降低，剩磁通密度降低。另外，R与氧反应而使含有的氧量增加，随之对顽磁力的产生有效的R富集相减少，导致顽磁力的降低。因此，R的量设定为25~37wt%，优选的R量为28~35wt%，进一步优选的R量为29~33wt%。此

外，这里所说的R量包括重稀土类元素。

Nd和Pr的资源丰富且比较廉价，因此优选将作为R的主成分设定为Nd和Pr。另一方面，本发明的R-T-B系烧结磁体为了提高顽磁力而含有重稀土类元素。在此，所谓本发明的重稀土类元素是指Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中的1种或2种以上。其中，最为优选的是含有Dy以及Tb中的至少1种。因此，选择作为R的Nd和Pr中的至少1种、以及Dy及Tb中的至少1种，这些元素的总计设定为25~37wt%，优选设定为28~35wt%。另外，在该范围内，Dy及Tb中的至少1种的量优选设定为0.1~10wt%。Dy及Tb中的至少1种的含量可以根据偏重于剩磁通密度和顽磁力的哪一方而在上述范围内决定其含量。也就是说，在欲得到高的剩磁通密度的情况下，可以将Dy及Tb中的至少1种的量设定得低些，为0.1~4.0wt%，在欲得到高的顽磁力的情况下，可以将Dy及Tb中的至少1种的量设定得高些，为4.0~10wt%。

另外，本发明的R-T-B系烧结磁体含有0.5~2.0wt%的硼(B)。在B低于0.5wt%的情况下，不能得到高的顽磁力。另一方面，如果B超过2.0wt%，则剩磁通密度具有降低的倾向。因此，将上限设定为2.0wt%。优选B的量为0.5~1.5wt%，更优选B的量为0.8~1.2wt%。

本发明的R-T-B系烧结磁体可以在0.02~0.5wt%的范围内含有Al及Cu中的1种或2种。在该范围内，通过含有Al及Cu中的1种或2种，可以使所得到的R-T-B系烧结磁体实现高顽磁力化、高耐蚀性化、以及温度特性的改善。在添加Al的情况下，优选Al的量为0.03~0.3wt%，进一步优选Al的量为0.05~0.25wt%。另外，在添加Cu的情况下，优选Cu的量为0.01~0.15wt%，更优选Cu的量为0.03~0.12wt%。

本发明的R-T-B系烧结磁体可以含有3.0wt%以下的Co，优选含有0.1~2.0wt%，进一步优选含有0.3~1.5wt%。Co形成与Fe同样的相，但对居里温度的提高、晶界相耐蚀性的提高有效。

本发明的R-T-B系烧结磁体允许含有其它的元素。例如，可以适当含有Zr、Ti、Bi、Sn、Ga、Nb、Ta、Si、V、Ag、Ge等元素。另一方

面，优选极力降低氧、氮、碳等杂质元素。特别是损害磁特性的氧，优选将其含量设定为5000ppm以下。这是因为当氧含量较多时，作为非磁性成分的稀土类氧化物相增加，从而使磁特性降低。

#### <制造方法>

本发明的R-T-B系烧结磁体可以通过混合使用重稀土类元素含量不同的2种以上的原料合金来制作。

在此情况下，至少准备2种以 $R_2T_{14}B$ 化合物为主体的R-T-B合金，最好使这2种R-T-B合金的重稀土类元素含量不同。例如，可以列举出如下的(1)和(2)之类的实例。另外，也可以使用以 $R_2T_{14}B$ 化合物为主体的R-T-B合金和不含 $R_2T_{14}B$ 化合物的R-T合金。例如，可以列举出如下的(3)之类的实例。但是，如下的(1)~(3)只是一种例示，并不是对本发明的限定。

(1) 混合重稀土类元素含量不同的2种以上的R-T-B合金。除重稀土类元素含量以外，其余组成相同(%为wt%)。

具体实例：

31%Nd-0%Dy-2%Co-0.1%Cu-1.0%B-bal.Fe

26%Nd-5%Dy-2%Co-0.1%Cu-1.0%B-bal.Fe

(2) 混合重稀土类元素含量不同的2种以上的R-T-B合金。总稀土类量(Nd+Pr+重稀土类元素)相同，但组成中重稀土类元素的含量、Co、B量等不同(%为wt%)。

具体实例：

31%Nd-0%Dy-0%Co-0.2%Cu-1.2%B-bal.Fe

26%Nd-20%Dy-5%Co-0.2%Cu-0.8%B-bal.Fe

(3) 混合R-T-B合金和R-T合金之后使用(%为wt%)。

具体实例：

31%Nd-0%Dy-0%Co-0.1%Cu-1.3%B-bal.Fe

5%Nd-40%Dy-10%Co-0.1%Cu-0%B-bal.Fe

R-T-B合金及R-T合金都可以在真空或不活泼气体中，优选在Ar气

氛中，通过带坯连铸法、或其它公知的溶解法进行制造。

R-T-B合金除稀土类元素、Fe、Co及B以外，还含有Cu及Al作为构成元素。R-T-B合金的化学组成可以根据最终欲得到的R-T-B系烧结磁体的化学组成进行适当的决定，但优选设定的组成范围是25~40wt%R-0.8~2.0wt%B-0.03~0.3wt%Al-bal.Fe。在使用重稀土类元素含量不同的2种以上的R-T-B合金的情况下，重稀土类元素含量优选为相差5wt%以上（0%和5%，2%和8%等）。

另外，R-T合金除稀土类元素、Fe及Co以外，也可以含有Cu及Al。R-T合金的化学组成可以根据最终欲得到的R-T-B系烧结磁体的化学组成进行适当的决定，但优选设定的组成范围是26~70wt%R-0.3~30wt%Co-0.03~5.0wt%Cu-0.03~0.3wt%Al-bal.Fe。为得到上述的本发明的组织，在R-T合金中含有的稀土类元素优选为重稀土类元素。

原料合金可以各自或一同进行粉碎。粉碎工序一般分为粗粉碎工序以及微粉碎工序。

首先，原料合金在粗粉碎工序被粉碎至粒径数百 $\mu\text{m}$ 左右。粗粉碎优选使用捣磨机、颚式破碎机以及布朗磨机等，在不活泼气体保护气氛中进行。为使粗粉碎的程度得以提高，对其实施吸氢-脱氢处理后再进行粗粉碎是有效的。

经粗粉碎工序后移至微粉碎工序。将粒径数百 $\mu\text{m}$ 左右的粗粉碎粉微粉碎至平均粒径3~8 $\mu\text{m}$ 。此外，在微粉碎时可以使用喷射式粉碎机。

在原料合金于微粉碎工序各自进行粉碎的情况下，在氮气氛中混合微粉碎过的原料合金粉末。原料合金粉末的混合比率可以按重量比从50:50~97:3的范围内加以选择。在原料合金一同粉碎的情况下，混合比率也是同样的。在微粉碎时，通过添加0.01~0.3wt%左右的硬脂酸锌和油酰胺等添加剂，能够提高成形时的取向性。

其次，将原料合金的混合粉末进行磁场中成形。该磁场中成形可以在12~17kOe（960~1360kA/m）的磁场中、在0.7~2.0ton/cm<sup>2</sup>（70~200MPa）左右的压力下进行。

进行磁场中成形后，将其成形体在真空或不活泼气体气氛中进行烧结。烧结温度必须根据组成、粉碎方法、粒度和粒度分布的不同等诸条件加以调节，但可以在1000~1150℃烧结1~5小时左右。

另外，以高特性化为目的，为减少杂质数量，特别是为减少氧量，制造时也可以将从氢粉碎到放入烧结炉的氧浓度控制在100ppm左右。

烧结后，可以对得到的烧结体实施时效处理。该工序是控制顽磁力的重要工序。在分2段进行时效处理的情况下，于800℃附近和600℃附近保持预定的时间是有效的。在烧结后如果进行800℃附近的热处理，则顽磁力增大，因此对于混合法特别有效。另外，进行600℃附近的热处理，则顽磁力大大增加，因此在进行1段时效处理的情况下，只要进行600℃附近的时效处理即可。

#### 实施例 1

在Ar气氛中，通过高频溶解制造表1的a所示的2种原料合金(第1合金和第2合金)。

将制造的第1合金、第2合金按50:50的重量比混合后，使其在室温进行吸氢之后，在Ar气氛中实施600℃×1小时的脱氢处理。其次，在氮气气氛中用布朗研磨机进行粗粉碎。

在粗粉碎粉末中添加0.05%的硬脂酸锌作为粉碎助剂。之后，进行基于使用高压氮气的喷射式粉碎机的微粉碎，便得到平均粒径为4.5 μm的微粉碎粉末。

将得到的微粉末在15kOe (1200kA / m) 的磁场中用1.5ton / cm<sup>2</sup> (150MPa) 的压力进行成形而得到成形体。在真空中按照表2所示的各种条件对该成形体进行烧结，然后进行骤冷。接着对得到的烧结体实施850℃×1小时和600℃×1小时(均在Ar气氛中)的2段时效处理。

对于所得到的烧结体，使用B-H描绘器(tracer)测量剩磁通密度(Br)及顽磁力(HcJ)。对各个烧结磁体进行了组成分析，结果为

20%Nd-5%Pr-5%Dy-2%Co-0.1%Cu-1%B-bal.Fe。

另外，对于得到的烧结体的断面，在 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 的范围内，用EPMA（Electron Probe Micro Analyzer：电子探针显微分析）进行元素分布测定。其结果的一个实例如图3所示。此外，图3是在EPMA的元素分布测定图上描绘了晶界的图。晶界由于可以用元素分布测定图的对比度差来确定，所以在该部分上以描画实线的方式来表示。

根据元素分布测定的结果，以主相晶粒的周边部的Dy的特性X线强度作为Dy浓度的标准，将Dy浓度的降低低于10%的部分设定为外壳部，且将Dy浓度的降低在10%以上的部分设定为内壳部。在图3中，于内壳部及外壳部的边界上画出虚线。如图3所示，除了具有内壳部和外壳部的结构的主相晶粒以外，还存在不具有这种结构的主相晶粒。另外，也具有在结构中，其中心部的Dy浓度高的主相晶粒。

对于如以上那样进行观察的各烧结体，使用FIB（Focused Ion Beam：聚焦离子束）制作透射电子显微镜观察试料。从试料中随机地选择10个晶粒，通过使用透射电子显微镜的EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：能量分散X-射线光谱）进行元素分布测定分析和定量分析。此外，在该定量分析时，可以就最低10个的晶粒来进行，当然也可以选择10个以上的粒子进行定量分析。从根据元素分布测定分析结果确认的主相晶粒周边部向最短的内壳部，在线上进行定量分析，将从Dy浓度比周边部降低10%以上的部分开始的内侧作为内壳部，求出从周边部到该位置的最短距离（L）。另一方面，由具有内壳部及外壳部的各主相晶粒的断面积求出当量圆直径（r），就该主相晶粒计算出 $L/r$ 。然后，求出各烧结体的 $L/r$ 的平均值 $(L/r)_{\text{ave}}$ 。其结果如表1所示。另外，图4表示了 $(L/r)_{\text{ave}}$ 和剩磁通密度（Br）及顽磁力（HcJ）之间的关系。

如表2及图3所示，如果 $(L/r)_{\text{ave}}$ 减少，则顽磁力（HcJ）降低。相反，如果 $(L/r)_{\text{ave}}$ 增大，则剩磁通密度（Br）降低。如果 $(L/r)_{\text{ave}}$ 处于0.03~0.40的范围，则剩磁通密度（Br）及顽磁力（HcJ）

表现出较高的值。 $(L/r)_{ave}$  优选为 0.06~0.30, 进一步优选为 0.10~0.25。

表 1 wt%

原料合金		Nd	Pr	Dy	Co	Cu	B	Fe	配合比
a	第 1 合金	25	5	0	2	0.1	1	余量	50
	第 2 合金	15	5	10	2	0.1	1	余量	50
b	第 1 合金	23.5	5	1.5	2	0.1	1	余量	50
	第 2 合金	16.5	5	8.5	2	0.1	1	余量	50
c	第 1 合金	22	5	3	2	0.1	1	余量	50
	第 2 合金	18	5	7	2	0.1	1	余量	50
d	第 1 合金	20	5	5	2	0.1	1	余量	50
	第 2 合金	20	5	5	2	0.1	1	余量	50

表 2

试料 No.	$(L/r)_{ave}$	Br (kG)	HcJ (kOe)	烧结温度(°C)	烧结时间(hr)
1	0.025	13.75	20.53	1010	4
2	0.05	13.66	21.53	1020	4
3	0.20	13.62	21.74	1020	6
4	0.35	13.55	21.86	1030	4
5	0.45	13.43	22.30	1050	4

## 实施例 2

准备表 1 的原料合金 a~d 的 4 种组成的原料合金 (第 1 合金、第 2 合金), 除烧结条件设定为 1020°C×6 小时以外, 其余根据与实施例 1 同样的工艺制作烧结磁体。

测量所得到的烧结体的剩磁通密度 (Br) 及顽磁力 (HcJ)。各烧结磁体的组成分析的结果为: 20%Nd-5%Pr-5%Dy-2%Co-0.1%Cu-1%B-bal.Fe。

另外, 关于得到的烧结体的主相晶粒, 与实施例 1 同样地进行基于 EPMA 的元素分布测定分析以及基于使用透射电子显微镜的 EDS 的元



素分布测定分析和定量分析。再者，以EPMA元素分布测定分析结果为基础，求出包含在观察视场 $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ 范围内的主相晶粒的个数和芯-壳结构粒子的个数，计算出芯-壳结构粒子的个数的比率。

图5表示主相晶粒内的Dy（重稀土类元素）相对于稀土类元素的总量（TRE）的浓度分布（Dy / TRE）。图5的横轴表示主相晶粒内的位置，“0”表示主相晶粒的周边（或最外表面），“0.5”表示主相晶粒内的中心。如上所述，该浓度分布是本发明的10个或更多个具有内壳部及外壳部的结构的主相晶粒的平均值。

另外，纵轴以将主相晶粒的周边设定为1的指数来表示浓度。因此，例如，“0.8”表示Dy的浓度比周边降低20%。同样地，图6表示Nd+Pr（轻稀土类元素）相对于稀土类元素的总量（TRE）的浓度分布（(Nd+Pr) / TRE）。另外，表3表示在主相晶粒内的中心位置的Dy / TRE和（Nd+Pr） / TRE。

如表3、图5及图6所示，通过改变原料合金（第1合金、第2合金）中的轻稀土类元素（Nd、Pr）和重稀土类元素（Dy）的分配比率，可以改变主相晶粒内的轻稀土类元素（Nd、Pr）和重稀土类元素（Dy）的浓度分布。也就是说，无论哪一种试料，轻稀土类元素（Nd、Pr）随着移向主相晶粒的中心其浓度增大，相反，重稀土类元素（Dy）随着移向主相晶粒的中心其浓度减少，特别地，可以大大地改变重稀土类元素（Dy）在主相晶粒内的浓度差。

就与磁特性的关系而言，如果主相晶粒内的Dy浓度差增大，则剩磁通密度（Br）提高，如果主相晶粒内的Dy浓度差减小，则顽磁力（HcJ）提高。如试料No.13那样，主相晶粒的中心部的Dy的浓度在其浓度差较小而为“0.93”的情况下，就不会有本发明的芯-壳结构，从而剩磁通密度（Br）降低。在以兼备剩磁通密度（Br）及顽磁力（HcJ）为目的的本发明中，主相晶粒中心部的Dy浓度优选处于其周边的20~95%的范围内，更优选处于20~70%的范围内，最优选处于20~50%的范围内。

表 3

试料 No.	原料合金 稀土类元素含量(wt%)				(L/r) <sub>ave</sub>	Dy/TRE	Nd+Pr/ TRE	Br (kG)	HcJ (kOe)	芯-壳比率 (%)
	种类	Nd	Pr	Dy						
3	第 1 合金	25	5	0	0.20	0.09	1.14	13.62	21.74	65
	第 2 合金	15	5	10						
11	第 1 合金	23.5	5	1.5	0.19	0.30	1.14	13.51	22.50	73
	第 2 合金	16.5	5	8.5						
12	第 1 合金	22	5	3	0.20	0.60	1.14	13.48	23.10	82
	第 2 合金	18	5	7						
13	第 1 合金	20	5	5	0.00	0.93	1.09	13.33	23.50	0
	第 2 合金	20	5	5						

### 实施例 3

准备表4的原料合金e~g的3种原料合金（第1合金、第2合金），按表4所示的重量比混合后，除烧结条件设定为1050℃×4小时以外，其余采用与实施例1同样的工艺制作烧结磁体。所得到的各烧结磁体的组成分析的结果为：30%Nd-2%Dy-2%Co-0.4%Cu-0.2%Al-0.19%Zr-1%B-bal.Fe。

对于得到的烧结体，进行与实施例2同样的测量及方形比（Hk / HcJ）的测量。其结果如表5所示。另外，图7表示Dy（重稀土类元素）相对于稀土类元素的总量（TRE）的浓度分布（Dy / TRE）。此外，Hk是在磁滞回线的第2象限中，磁通密度成为剩磁通密度的90%时的外部磁场强度。

如表 5 及图 7 所示，可知当 Dy 的浓度差减少时，具有内壳部及外壳部的主相晶粒的比率增加。另外，在 Dy 的浓度差较小的情况下，方形比（Hk / HcJ）提高。因此，为要求特别高的方形比（Hk / HcJ），并兼备剩磁通密度（Br）及顽磁力（HcJ），具有本发明的芯-壳结构的主相晶粒的比率优选在 60~90%的范围内。

表 4

wt%

原料合金		Nd	Dy	Co	Cu	B	Al	Zr	Fe	配合比
e	第 1 合金	30	0	0	0	1.25	0.2	0.24	余量	80
	第 2 合金	30	10	10	2	0	0.2	0	余量	20
f	第 1 合金	29.9	1.1	0	0	1.11	0.2	0.21	余量	90
	第 2 合金	30	10	20	4	0	0.2	0	余量	10
g	第 1 合金	30	1.6	0	0	1.06	0.2	0.2	余量	95
	第 2 合金	30	10	40	8	0	0.2	0	余量	5

表 5

试料 No.	芯-壳 比率(%)	(L/r) <sub>ave</sub>	Dy/TRE	Nd/TRE	Br (kG)	HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)
20	23	0.31	0.13	1.14	13.47	18.02	89.4
21	45	0.22	0.34	1.12	13.36	17.95	93.3
22	78	0.14	0.64	1.14	13.33	18.44	96.5

#### 实施例 4

准备表6的原料合金h~j的3种原料合金（第1合金、第2合金），按表6所示的重量比混合后，除烧结条件设定为1050℃×4小时以外，其余用与实施例1同样的工艺制作烧结磁体。所得到的各烧结磁体的组成分析的结果为：21.2%Nd-9%Dy-0.6%Co-0.3%Cu-0.2%Al-0.17%Ga-1%B-bal.Fe。

对于得到的烧结体，进行了与实施例2同样的测量。其结果如表7所示。正如表7所示的那样，根据本发明，可以获得兼备剩磁通密度(Br)及顽磁力(HcJ)的磁体。

表 6

wt%

原料合金		Nd	Dy	Co	Cu	B	Al	Ga	Fe	配合比
h	第 1 合金	25	3.5	0	0	1.18	0.2	0.2	余量	85
	第 2 合金	0	40	4	2	0	0.2	0	余量	15
i	第 1 合金	23.6	4.7	0	0	1.11	0.2	0.19	余量	90
	第 2 合金	0	48	6	3	0	0.2	0	余量	10
j	第 1 合金	21.9	7.4	0	0	1.03	0.2	0.18	余量	97
	第 2 合金	0	60	20	10	0	0.2	0	余量	3

表 7

试料 No.	芯-壳比率(%)	(L/r) <sub>ave</sub>	Br (kG)	HcJ (kOe)
30	54	0.32	11.6	32.1
31	72	0.24	11.5	32.6
32	85	0.1	11.4	33.0

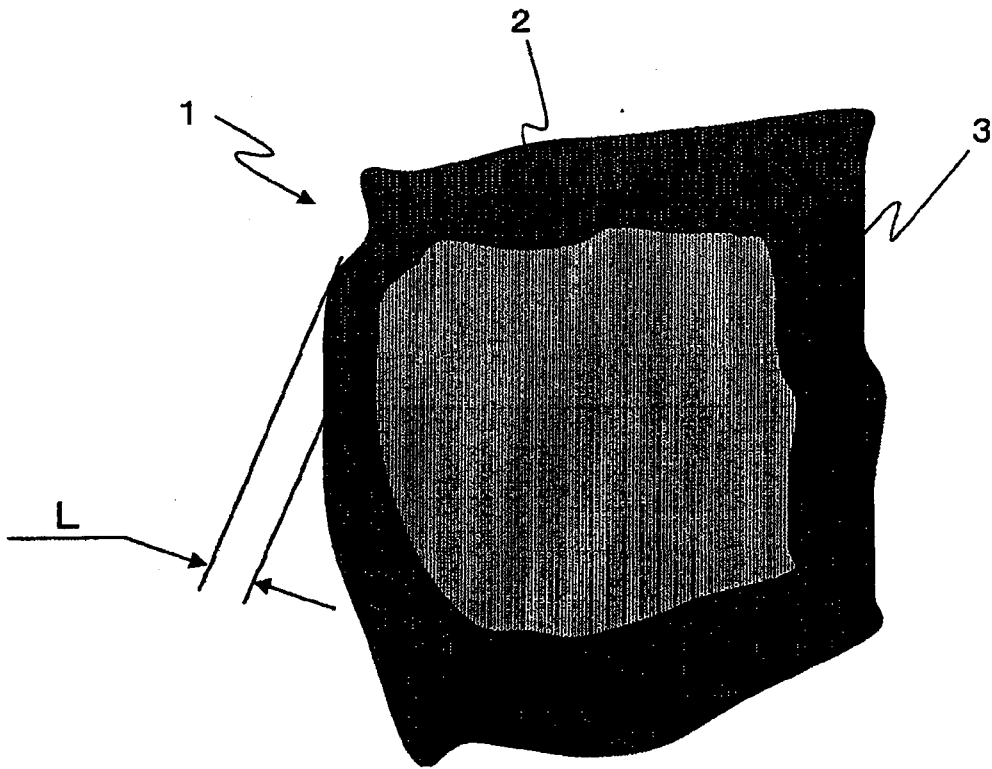


图 1

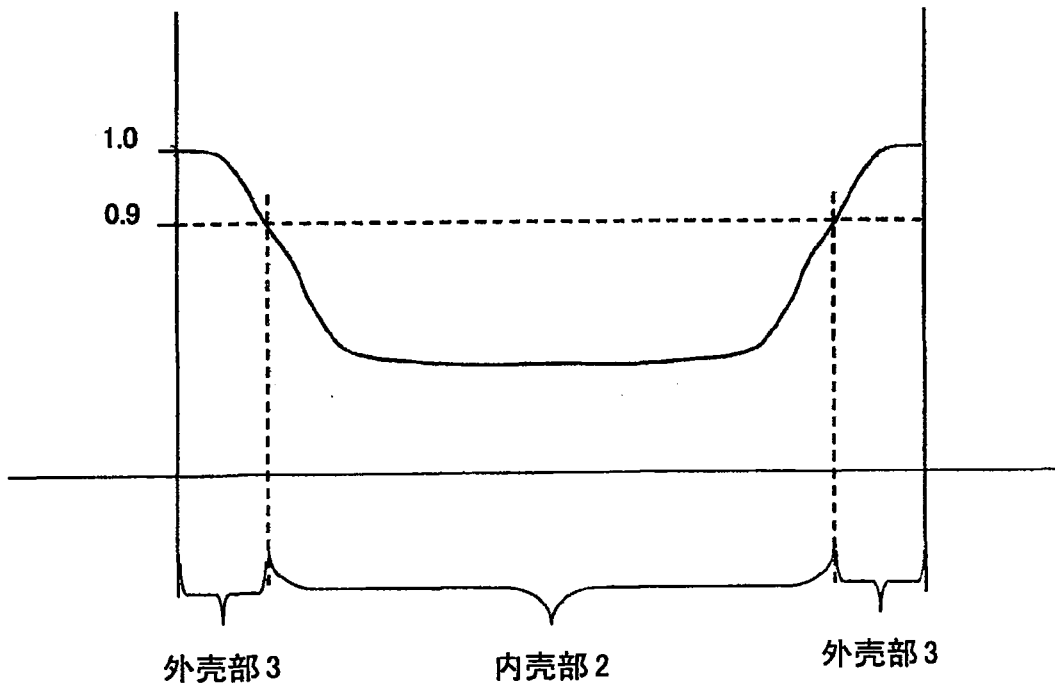


图 2

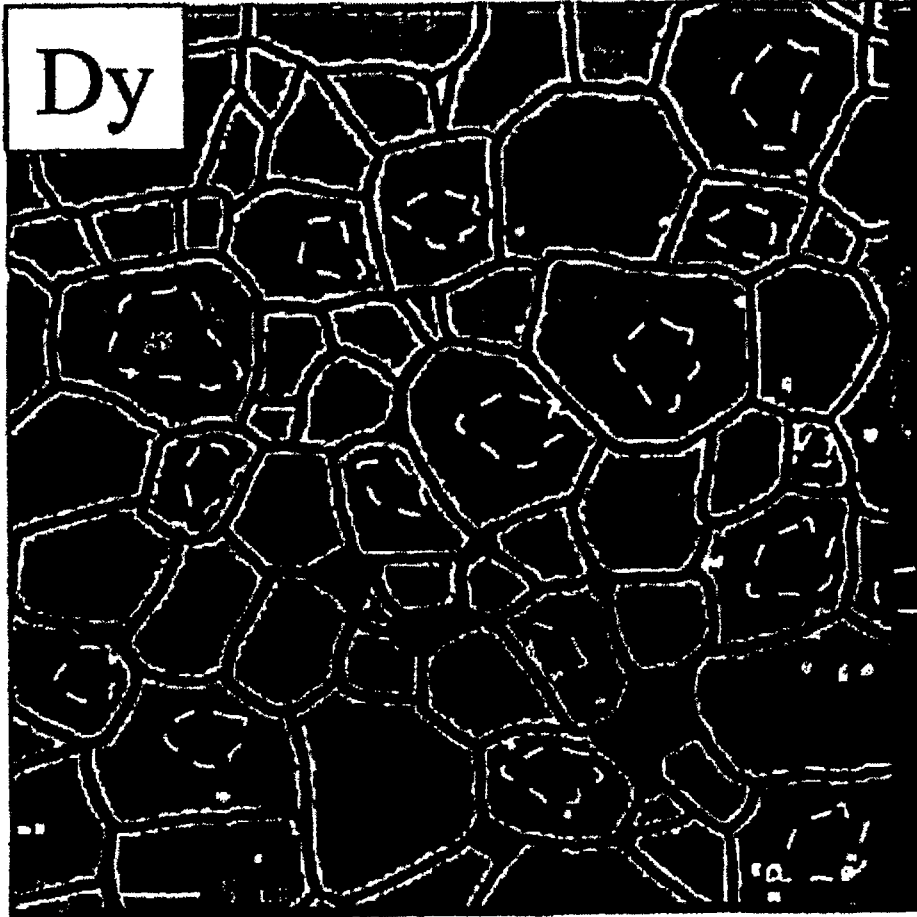


图 3

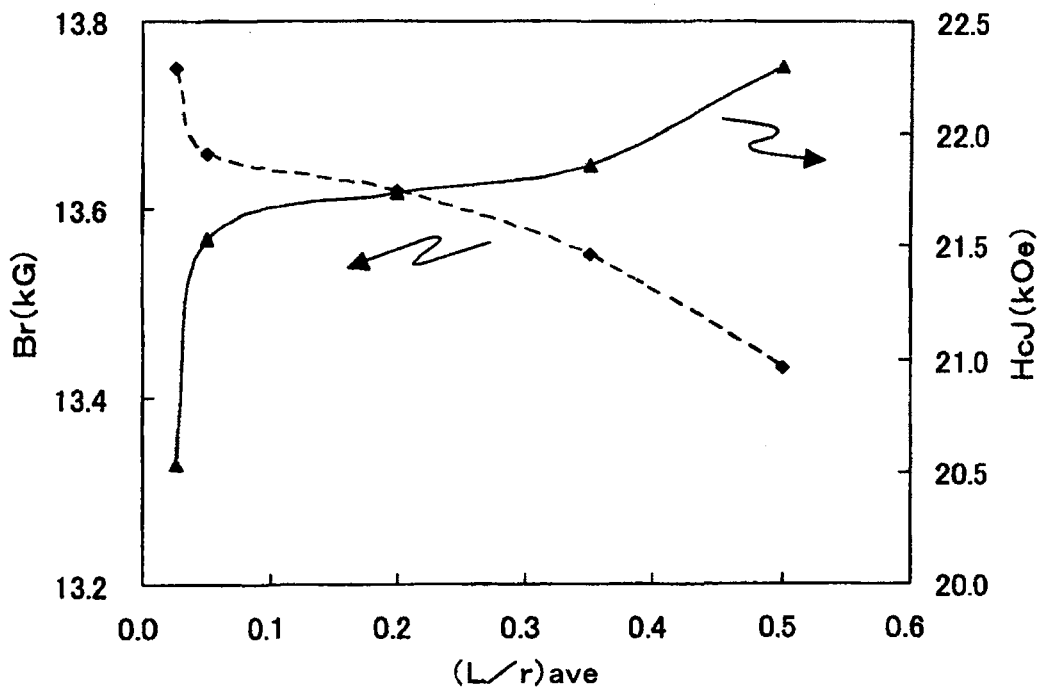


图4

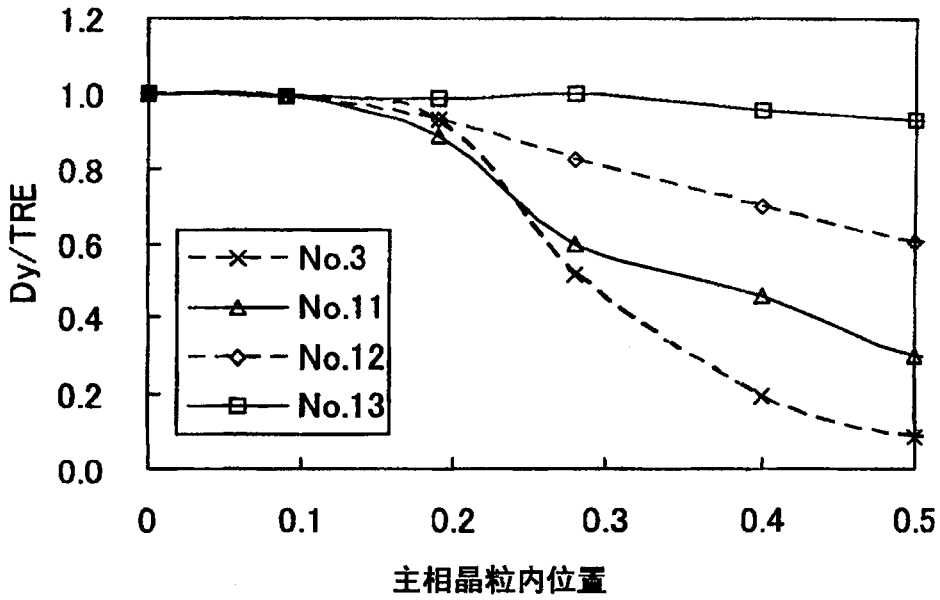


图5

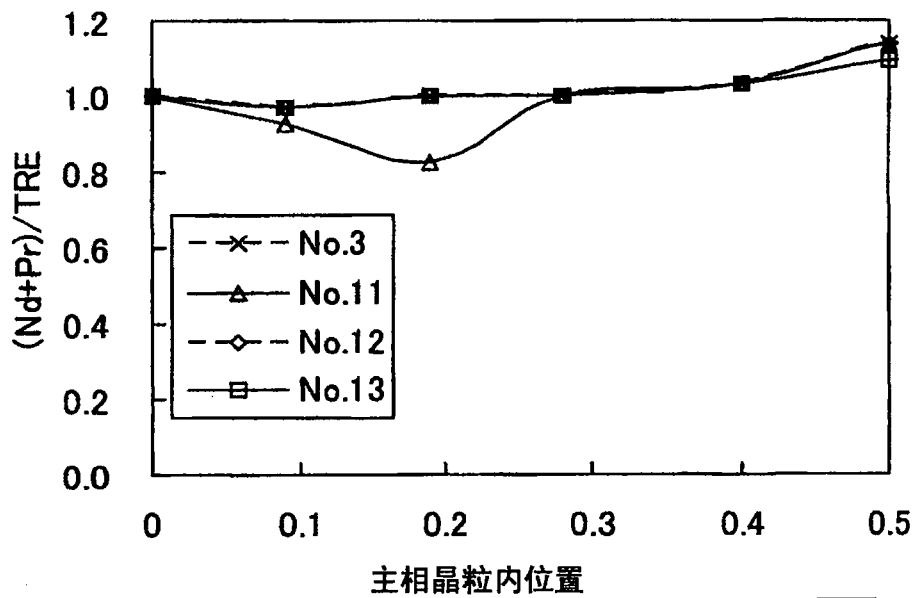


图6



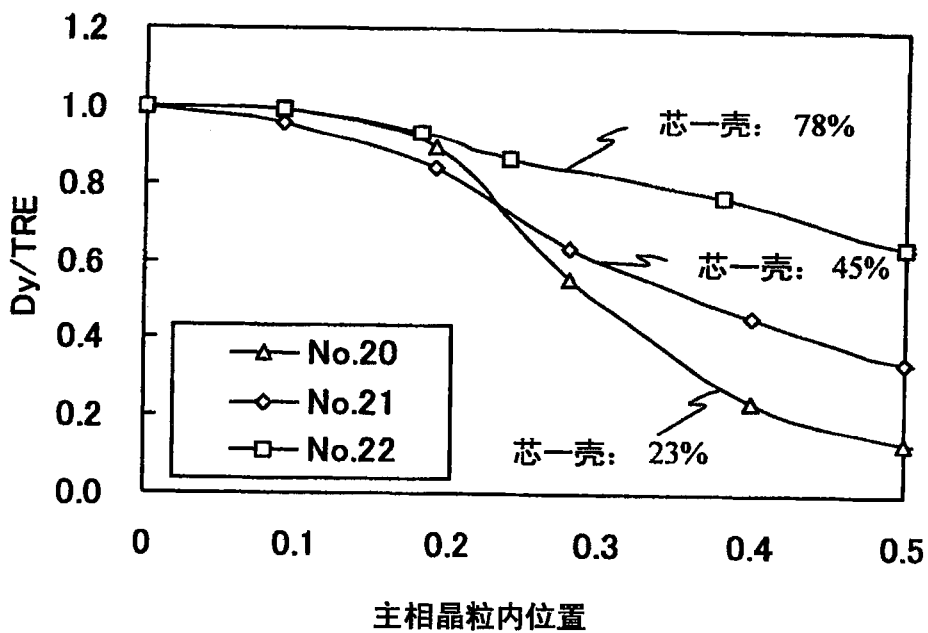


图7