

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2016年10月6日 (06.10.2016)



(10) 国际公布号  
WO 2016/155674 A1

- (51) 国际专利分类号:  
H01F 1/057 (2006.01)
- (21) 国际申请号:  
PCT/CN2016/078412
- (22) 国际申请日:  
2016年4月4日 (04.04.2016)
- (25) 申请语言:  
中文
- (26) 公布语言:  
中文
- (30) 优先权:  
201510153000.X 2015年4月2日 (02.04.2015) CN
- (71) 申请人: 厦门钨业股份有限公司 (XIAMEN TUNGSTEN CO., LTD.) [CN/CN]; 中国福建省厦门市湖里区安岭路1005号, Fujian 361009 (CN)。
- (72) 发明人: 永田浩 (NAGATA, Hiroshi); 中国福建省厦门市湖里区安岭路1005号, Fujian 361009 (CN)。 张建洪 (ZHANG, Jianhong); 中国福建省厦门市湖里区安岭路1005号, Fujian 361009 (CN)。
- (74) 代理人: 厦门市首创君合专利事务所有限公司 (SHOCHUANG JUNHE PATENT AGENT CO., LTD. XIAMEN); 中国福建省厦门市思明区长青路191号劳动力市场大厦五楼, Fujian 361012 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: HO AND W-CONTAINING RARE-EARTH MAGNET

(54) 发明名称: 一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁

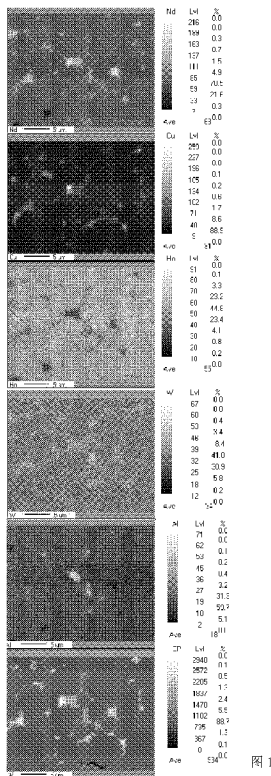


图1

(57) Abstract: Disclosed is a Ho and W-containing rare-earth magnet. The rare-earth magnet comprises a  $R_2Fe_{14}B$  type principal phase, and comprises the following raw material components: R: 28wt% to 33wt%, wherein R is a rare-earth element comprising Nd and Ho, and the content of Ho is 0.3wt% to 5wt%; B: 0.8wt% to 1.3wt%; W: 0.0005wt% to 0.03wt%, and the balance of T and inevitable purities, wherein T is an element mainly comprising Fe and/or Co. The rare-earth magnet mainly consists of a W-rich grain boundary phase and a Ho-rich principal phase; crystal grain growth of the Ho-containing magnet in a sintering process is constrained by the trace of W, thereby preventing AGG from occurring on the Ho-containing magnet, and obtaining a magnet with high coercivity and high heat resistance.

(57) 摘要: 本发明公开了一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁, 所述稀土磁铁含有  $R_2Fe_{14}B$  型主相, 并包括如下的原料成分: R: 28wt%~33wt%, R 为包括 Nd 和 Ho 的稀土元素, 其中, Ho 的含量为 0.3wt%~5wt%, B: 0.8wt%~1.3wt%, W: 0.0005wt%~0.03wt%, 以及余量为 T 和不可避免的杂质, 所述 T 为主要包括 Fe 和/或 Co 的元素。该稀土磁铁主要由富 W 晶界相和富 Ho 主相组成, 由微量 W 来抑制含 Ho 磁铁在烧结过程中的晶粒成长, 从而阻止含 Ho 磁铁发生 AGG, 得到高矫顽力、高耐热性的磁铁。

WO 2016/155674 A1

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG)。

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

## 一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁

### 技术领域

本发明涉及磁铁的制造技术领域，特别是一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁。

### 背景技术

烧结 Nd-Fe-B 系磁体具有优越的磁性能，在风力发电、核磁共振、汽车工业、计算机、航空航天、家用电器等方面获得广泛应用，而这导致作为烧结 Nd-Fe-B 系磁体主要原材料的 Nd 消耗过大。而 Ho 的存在量大，选择 Ho 部分替代磁铁中的金属 Nd，对实现稀土资源的综合利用，具有重要意义。同时，由于 Ho 可以显著改善 Nd-Fe-B 系磁体的矫顽力、温度稳定性等性能，选择工业生产中较易获得的低价材料 Ho 部分替代磁铁中的金属 Nd，可以降低高性能稀土磁体的综合生产成本。

李峰等在《添加 Gd 或 Ho 对烧结 Nd-Fe-B 磁体结构与性能的影响》（粉末冶金工业，第 21 卷第 5 期，2011 年 10 月）中描述到，添加 Ho 能显著改善材料的温度稳定性，较大幅度提高其内禀矫顽力，但剩磁有所下降，J-H 退磁曲线方形度有了明显的提高，并在一定程度上细化了磁体晶粒，使富 Nd 相分布均匀，减少了空洞等缺陷，使磁体更加致密。

刘湘涟在《添加 Ho 对烧结 Nd-Fe-B 永磁材料磁性能与温度稳定性的影响》（磁性材料与器件，2011 年 8 月）中描述到，适量 Ho 元素添加，可抑制 Nd-Fe-B 合金铸锭中  $\alpha$ -Fe 相的形成，促进  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  柱状晶的生长，使富 Nd 相分布比较均匀，使烧结 Nd-Fe-B 磁体具有比较高的致密化程度与良好的显微组织；另外，一定量的 Ho 添加可以提高内禀矫顽力，并改善磁铁的温度稳定性。张时茂等也在《添加 Gd、Ho 对烧结 Nd-Fe-B 磁体结构与性能的影响》（稀土，第 34 卷第 1 期，2013 年 2 月）中描述到相似内容。

综合以上内容，可以得出，在向磁铁中添加 Ho 之后，可以细化磁体晶粒，

使富 Nd 相分布均匀，改善磁铁烧结性能。

另一方面，Nd-Fe-B 系烧结磁铁的制造方法是逐渐改进的，举例来说，我国国内是从 2005 年以后，开始普及甩带片（SC 法）的，2010 年才正式量产。采用 SC 法将原料溶解铸造后就很容易制造出薄板合金，薄板合金内的结晶组织比较均一、细微，富 Nd 相也以  $\mu\text{m}$  为单位均一分布，将 SC 法与氢破法进行组合，可以得到平均粒径在  $10\mu\text{m}$  以下的细微粉末，同样可以显著地改善磁铁的烧结性能。

然而，对于烧结性能急剧改善的稀土磁铁而言，若是仅仅依靠结晶晶界中少量存在的杂质来抑制晶粒异常长大，极容易发生晶粒异常长大（AGG）。

## 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术之不足，提供一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，该稀土磁铁中，由微量 W 来抑制含 Ho 磁铁在烧结过程中的晶粒成长，从而阻止含 Ho 磁铁发生 AGG，得到高矫顽力、高耐热性的磁铁。

本发明提供的技术方式如下：

一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，所述稀土磁铁含有  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型主相，并包括如下的原料成分：

R: 28wt%~33wt%，R 为包括 Nd 和 Ho 的稀土元素，其中，Ho 的含量为 0.3 wt%~5wt%，

B: 0.8wt%~1.3wt%，

W: 0.0005wt%~0.03wt%，

以及余量为 T 和不可避免的杂质，所述 T 为主要包括 Fe 和 0~18wt%Co 的元素。

本发明中提及的稀土元素包括钷元素在内。

Ho 元素可使稀土磁铁的富 Nd 相分布均匀，从而改进磁铁的烧结性能，但对于烧结性能显著提高的稀土磁铁而言，极容易发生晶粒异常长大（AGG），因

此，在本发明中，选择使用微量 W 来抑制晶粒异常长大（AGG），由于 W 与主要构成元素的稀土元素、铁、硼的离子半径及电子构造不同，所以， $R_2Fe_{14}B$  主相中几乎不存在 W，微量 W 在熔融液的冷却过程中随着  $R_2Fe_{14}B$  主相的析出进行钉扎（Pinning effect）析出，钉扎晶界的迁移，从而阻止含 Ho 磁铁在烧结过程中发生 AGG，得到高矫顽力、高耐热性的磁铁。

另外，由于 W 为硬质元素，可使软质晶界相硬化，发挥润滑作用，同样起到了提高取向度的效果。

在目前所采用的稀土磁铁制备方法中，有采用电解槽，圆桶形石墨坩埚作阳极，坩埚轴线上配置钨（W）棒做阴极，且石墨坩埚底部用钨坩埚收集稀土金属的方式，在上述制备稀土元素（如 Nd）的过程中，不可避免有少量 W 混入其中。当然，也可以使用钼（Mo）等其他高熔点金属做阴极，同时使用钼坩埚收集稀土金属的方式，获得完全不含 W 的稀土元素。

因此，在本发明中，W 可以是原料金属（如纯铁、稀土金属、B 等）等的杂质，并根据原料中杂质的含量来选定本发明所使用的原料，当然，也可以选择不含有 W 的原料，而采用加入本发明所描述的添加 W 金属原料的方式。简而言之，只要稀土磁铁原料中含有必要量的 W 即可，不管 W 的来源为何。表 1 中举例显示了不同产地不同工场的金属 Nd 中的 W 元素含量。

表 1 不同产地不同工场的金属 Nd 的 W 元素含量

金属 Nd 原料	纯度	W 浓度(ppm)
A	2N5	0
B	2N5	1
C	2N5	11
D	2N5	28
E	2N5	89
F	2N5	150
G	2N5	251

表 1 中的 2N5 所代表的含义为 99.5%。

需要说明的是，本发明中提及的 R: 28wt%~33wt%、B: 0.8wt%~1.3wt% 的含量范围为本行业的常规选择，因此，在实施例中，没有对 R、B 的含量范围加以试验和验证。

在推荐的实施方式中，T 包括 2.0wt%以下的选自 Sn、Sb、Hf、Bi、V、Zr、Mo、Zn、Ga、Nb、Ni、Ti、Cr、Si、Mn、S 或 P 中的至少一种元素、0.8wt%以下的 Cu、0.8wt%以下的 Al、以及余量 Fe。

在推荐的实施方式中，所述稀土磁铁由如下的步骤制得：将所述稀土磁铁原料成分熔融液制备成稀土磁铁用合金的工序，所述稀土磁铁用合金是将原料合金熔融液用带材铸件法，以  $10^2\text{°C/秒}$  以上、 $10^4\text{°C/秒}$  以下的冷却速度冷却得到的；将所述稀土磁铁用合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序；将所述细粉用磁场成形法获得成形体，并在真空或惰性气体中对所述成形体进行烧结，获得氧含量在 1000ppm 以下的烧结稀土磁铁的工序。

另外，本发明选择在低氧环境中完成磁铁的全部制造工序，使 O 含量控制在一低水平，一般而言，具有较高氧含量（1000ppm 以上）的稀土磁铁可以减少 AGG 的产生，而较低氧含量（1000ppm 以下）的稀土磁铁虽然具有很好的磁性能，却容易产生 AGG，而本发明通过添加极微量的 W，在低氧含量磁铁中也同样实现了减少 AGG 的效果。

需要说明的是，由于磁铁的低氧制造工序已是现有技术，且本发明的所有实施例全部采用低氧制造方式，在此不再予以详细描述。

在推荐的实施方式中，所述稀土磁铁用合金是将原料合金熔融液用带材铸件法，以  $10^2\text{°C/秒}$  以上、 $10^4\text{°C/秒}$  以下的冷却速度冷却得到的，所述粗粉碎为所述稀土磁铁用合金吸氢破碎得到粗粉的工序，所述微粉碎为对所述粗粉进行气流粉碎的工序。

使用带材铸件法（SC 法）和氢破法联合处理获得粉末，进一步改善富 Nd 相分散性能，而 W 的存在，同样可以阻止经过上述工序制得的含 Ho 粉末在烧结

过程中发生 AGG，获得烧结性良好、矫顽力（H<sub>cj</sub>）、方形度（SQ）和耐热性较高的磁铁。

在推荐的实施方式中，所述稀土磁铁为 Nd-Fe-B 系烧结磁铁。

在推荐的实施方式中，所述稀土磁铁的结晶晶界中含有 40ppm 以上、3000ppm 以下的富 W 区域，所述富 W 区域占所述结晶晶界的至少 50 体积%。微量 W 在熔融液的冷却过程中随着 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相的析出进行钉扎（Pinning effect）析出，并在晶界中富集，从而充分发挥其作用。

在推荐的实施方式中，T 包括 0.1wt%~0.8wt% 的 Cu，分布在晶界中的 Cu 增加了低熔点液相，低熔点液相的增加改善了 W 的分布，本发明中，W 在晶界中分布相当均匀，且分布范围超过富 Nd 相的分布范围，基本包覆了整个富 Nd 相，可以认为是 W 发挥钉扎效果、阻碍晶粒长大的证据，在添加了适量 Cu 之后，含 Ho 磁铁在烧结过程中发生 AGG 的现象进一步减少。

在推荐的实施方式中，T 还包括 0.1wt%~0.8wt% 的 Al，Al 的添加使合金晶粒细化，同时使富 Nd 相和富 B 相的单个区域体积变小，部分 Al 进入富 Nd 相与 Cu 共同作用，改善富 Nd 相与主相之间的浸润角，使富 Nd 相和 W 极为均匀地沿边界分布，减少 AGG 发生。

在推荐的实施方式中，T 还包括选自 Sn、Sb、Hf、Bi、V、Zr、Mo、Zn、Ga、Nb、Ni、Ti、Cr、Si、Mn、S 或 P 中的至少一种元素，以上元素的总组成为稀土磁铁成分的 0.1wt%~2.0wt%。

在推荐的实施方式中，所述稀土磁铁由包括富 W 晶界相和富 Ho 主相的至少 2 种相组成。

本发明中涉及的所有数值范围包括这一范围内的所有点值。

与现有技术相比，本发明具有如下的特点：

1) 由于 W 与主要构成元素的稀土元素、铁、硼的离子半径及电子构造不同，所以，R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相中几乎不存在 W，W 在熔融液的冷却过程中，随着 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

主相的析出，向晶界中进行钉扎析出，形成富 W 相，从而防止 AGG 的产生，而由于 Ho 与 W 的关系就像水与油的关系一样，相互排斥，不能共存，因此，富 Ho 相会进入到主相中，形成  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的各向异性场的强度如下： $\text{Gd} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{Ho} < \text{Dy} < \text{Tb}$ )，可见， $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的形成可以提高磁铁的各向异性场。由此，在晶界富 W 相和主相富 Ho 相的共同作用下，磁铁矫顽力和各向异性场均得以显著提高。

2) 由于 W 为硬质元素，可使软质晶界相硬化，起到润滑剂的效果，提高取向度。

3) 添加有 Al、Cu 的实施方式中，可以使富 Nd 相和 W 极为均匀地沿边界分布，减少 AGG 发生。

4) Ho 的存在量大，为工业生产中可以获得的相对低价材料，本发明选择用 Ho 来部分替代磁铁中的金属 Nd，具有综合经济效果高、工业价值高的特点。

## 附图说明

图 1 为实施例一的实施例 2 的烧结磁体的 EPMA 检测结果。

## 具体实施方式

以下结合实施例对本发明作进一步详细说明。

实施例一至实施例四所获得的烧结磁铁均使用如下的检测方式测定。

磁性能评价过程：烧结磁铁使用中国计量院的 NIM-10000H 型 BH 大块稀土永磁无损测量系统进行磁性能检测。

磁通衰减率的测定：烧结磁铁置于  $180^\circ\text{C}$  环境中保温 30min，然后再自然冷却降温到室温，测量磁通，测量的结果和加热前的测量数据比较，计算加热前和加热后的磁通衰减率。

AGG 的测定：将烧结磁铁沿水平方向抛光，每  $1\text{cm}^2$  所包括的平均 AGG 数量，本发明中提及的 AGG 为粒径超过  $40\mu\text{m}$  的晶粒。

## 实施例 一



在原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、纯度 99.9%的 Ho、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、纯度 99.5%的 Cu、Al 和纯度 99.99%的 W，以重量百分比 wt%配制。

各元素的含量如表 2 所示：

表 2 各元素的配比

序号	Nd	Ho	B	Cu	Al	W	Fe
对比例 1	31.9	0.1	1.0	0.4	0.6	0.01	余量
实施例 1	31.7	0.3	1.0	0.4	0.6	0.01	余量
实施例 2	31	1	1.0	0.4	0.6	0.01	余量
实施例 3	29	3	1.0	0.4	0.6	0.01	余量
实施例 4	27	5	1.0	0.4	0.6	0.01	余量
对比例 2	26	6	1.0	0.4	0.6	0.01	余量

各序号组按照表 2 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 10Kg 的原料。

熔炼过程：每次取 1 份配制好的原料放入氧化铝制的坩锅中，在真空感应熔炼炉中在  $10^{-2}$ Pa 的真空中以 1600℃以下的温度进行真空熔炼。

铸造过程：在真空熔炼后的熔炼炉中通入 Ar 气体使气压达到 5.5 万 Pa 后，使用单辊急冷法进行铸造，以  $10^2$ ℃/秒~ $10^4$ ℃/秒的冷却速度获得急冷合金。

氢破粉碎过程：在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空，而后向氢破用炉内通入纯度为 99.5%的氢气至压力 0.09MPa，放置 2 小时后，边抽真空边升温，在 500℃的温度下抽真空 1.5 小时，之后进行冷却，取出氢破粉碎后的粉末。

微粉碎工序：在氧化气体含量 100ppm 以下的气氛下，在粉碎室压力为 0.4Mpa 的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 3.5μm。氧化气体指的是氧或水分。

在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯，辛酸甲酯的添加量为混合后粉末重量的 0.2%，再用 V 型混料机充分混合。

磁场成形过程：使用直角取向型的磁场成型机，在 1.8T 的取向磁场中，在  $0.2\text{ton}/\text{cm}^2$  的成型压力下，将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次成形成边长为 25mm 的立方体，一次成形后退磁。

为使一次成形后的成形体不接触到空气，将其进行密封，再使用二次成形

机（等静压成形机）进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在  $10^{-3}$ Pa 的真空下，在 200℃ 和 900℃ 的温度下各保持 2 小时后，以 1050℃ 的温度烧结 2 小时，之后通入 Ar 气体使气压达到 0.1Mpa 后，冷却至室温。

热处理过程：烧结体在高纯度 Ar 气中，以 620℃ 温度进行 1 小时热处理后，冷却至室温后取出。

加工过程：经过热处理的烧结体加工成  $\phi 15$ mm、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

实施例和比较例的磁铁的评价结果如表 3 中所示：

表 3 实施例和比较例的磁性能评价情况

序号	AGG (个)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	磁通衰减率 (%)
对比例 1	8	13.4	12.8	93.6	42.0	13.8
实施例 1	0	13.8	15.8	96.5	45.9	2.5
实施例 2	0	13.6	16.2	97.0	44.9	1.9
实施例 3	0	13.0	18.2	97.2	41.1	1.4
实施例 4	1	12.5	19.6	96.8	37.8	2.0
对比例 2	7	11.3	14.0	94.1	30.0	12.6

在整个实施过程中，将对比例磁铁和实施例磁铁的O含量控制在1000ppm以下。

从对比例与实施例可以看到，在Ho的含量小于0.3wt%之时，产生了大量AGG。

而在Ho的含量大于5wt%之时，则可导致Br降低，且急冷合金片的氢破处理效果变差，进而导致气流磨粉碎的过程中产生了大量的异常大颗粒，而这些异常大颗粒在烧结过程中同样形成了AGG。

对实施例2制成的烧结磁铁进行FE-EPMA（场发射电子探针显微分析）【日本电子株式会社（JEOL），8530F】检测，结果如图1中所示，可以观察到，富W相向晶界中进行钉扎析出，从而防止AGG的产生，而由于Ho与W的关系就像水与油的关系一样，相互排斥，不能共存，由此，富Ho相进入到主相中，形成 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，而 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的形成可以提高磁铁的各向异性场。由此，在晶界富W相和主相富Ho

相的共同作用下，磁铁矫顽力和各向异性场均得以显著提高。

同样地，对实施例1、3和4进行FE-EPMA检测，同样可以观察到，富W相向晶界中进行钉扎析出，钉扎晶界的迁移，从而防止AGG的产生，而富Ho相进入到主相中，形成 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，提高磁铁的各向异性场。

此外，实施例1至实施例4中，稀土磁铁的结晶晶界中含有40ppm以上、3000ppm以下的富W区域，该富W区域占结晶晶界的50体积%以上。

## 实施例 二

在原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、纯度 99.9%的 Ho、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、和纯度 99.99%的 W，以重量百分比来配制。

各元素的含量如表 4 所示：

表 4 各元素的配比

序号	Nd	Ho	B	W	Fe
对比例 1	31	1	0.8	0.0001	余量
实施例 1	31	1	0.8	0.0005	余量
实施例 2	31	1	0.8	0.002	余量
实施例 3	31	1	0.8	0.01	余量
实施例 4	31	1	0.8	0.03	余量
对比例 2	31	1	0.8	0.04	余量

各序号组按照表 4 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 10Kg 的原料。

熔炼过程：每次取 1 份配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中，在真空感应熔炼炉中在  $10^{-2}\text{Pa}$  的真空中以  $1500^\circ\text{C}$  以下的温度进行真空熔炼。

铸造过程：在真空熔炼后的熔炼炉中通入 Ar 气体使气压达到 4.8 万 Pa 后，使用单辊急冷法进行铸造，以  $10^2^\circ\text{C}/\text{秒} \sim 10^4^\circ\text{C}/\text{秒}$  的冷却速度获得急冷合金。

氢破粉碎过程：在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空，而后向氢破用炉内通入纯度为 99.5%的氢气至压力 0.09MPa，放置 2 小时后，边抽真空边升温，在  $540^\circ\text{C}$  的温度下抽真空 2 小时，之后进行冷却，取出氢破粉碎后的粉末。

微粉碎工序：在氧化气体含量 100ppm 以下的气氛下，在粉碎室压力为 0.45MPa 的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均

粒度为 3.6μm。氧化气体指的是氧或水分。

在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯，辛酸甲酯的添加量为混合后粉末重量的 0.2%，再用 V 型混料机充分混合。

磁场成形过程：使用直角取向型的磁场成型机，在 1.8T 的取向磁场中，在 0.2ton/cm<sup>2</sup> 的成型压力下，将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次成形成边长为 25mm 的立方体，一次成形后退磁，将成形体从空间取出，再向成形体施加另一磁场，对附着在成形体表面的磁粉进行第二次退磁处理。

为使一次成形后的成形体不接触到空气，将其进行密封，再使用二次成形机（等静压成形机）进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在 10<sup>-3</sup>Pa 的真空下，在 200℃和 700℃的温度下各保持 2 小时后，以 1050℃的温度烧结 2 小时，之后通入 Ar 气体使气压达到 0.1MPa 后，冷却至室温。

热处理过程：烧结体在高纯度 Ar 气中，以 600℃温度进行 1 小时热处理后，冷却至室温后取出。

加工过程：经过热处理的烧结体加工成 φ15mm、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

实施例和比较例的磁铁的评价结果如表 5 中所示：

表 5 实施例和对比例的磁性能评价情况

序号	AGG (个)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	磁通衰减率 (%)
对比例 1	10	13.1	13.9	94.2	40.4	17.0
实施例 1	0	13.8	14.6	96.6	46.0	1.8
实施例 2	0	14.0	14.8	96.9	47.5	1.6
实施例 3	1	13.9	14.7	97.0	46.9	1.5
实施例 4	2	13.8	14.6	96.5	45.9	1.8
对比例 2	3	12.8	10.9	87	35.6	7.8

经检测，实施例1至实施例4中，稀土磁铁的结晶晶界中含有40ppm以上、3000ppm以下的富W区域，该富W区域占结晶晶界的50体积%以上。

在整个实施过程中，将对比例磁铁和实施例磁铁的O含量控制在1000ppm以

下。

从对比例与实施例可以看到，在W的含量小于5ppm之时，W的分布不足，晶界中没有足量的阻止晶粒成长的物质，产生大量的AGG。

而在W的含量大于300ppm之时，会产生一部分的WB<sub>2</sub>相，可导致Br降低，急冷合金片的氢破处理效果变差，进而导致气流磨粉碎的过程中产生了大量的异常大颗粒，而这些异常大颗粒在烧结过程中同样形成了AGG。

同样地，对实施例1、2、3和4进行FE-EPMA检测，同样可以观察到，富W相向晶界中进行钉扎析出，钉扎晶界的迁移，从而防止AGG的产生，而富Ho相进入到主相中，形成Ho<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B，提高磁铁的各向异性场。

**实施例 三**

在原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、纯度 99.9%的 Ho、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、纯度 99.99%的 W、和纯度 99.5%的 Zr、Ga、Nb、Mn、Si、Cr、Cu、Mo，以重量百分比来配制。

各元素的含量如表 6 所示：

表 6 各元素的配比

序号	Nd	Ho	B	W	Zr	Ga	Nb	Mn	Si	Cr	Mo	Cu	Fe
对比例 1	31	1	0.85	0.02	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.05	余量
实施例 1	31	1	0.85	0.02	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	余量
实施例 2	31	1	0.85	0.02	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.4	余量
实施例 3	31	1	0.85	0.02	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.6	余量
实施例 4	31	1	0.85	0.02	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.8	余量
对比例 2	31	1	0.85	0.02	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.9	余量

各序号组按照表 6 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 10Kg 的原料。

熔炼过程：每次取 1 份配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中，在真空感应熔炼炉中在 10<sup>-2</sup>Pa 的真空中以 1500℃以下的温度进行真空熔炼。

铸造过程：在真空熔炼后的熔炼炉中通入 Ar 气体使气压达到 4.5 万 Pa 后，使用单辊急冷法进行铸造，以 10<sup>2</sup>℃/秒~10<sup>4</sup>℃/秒的冷却速度获得急冷合金。

氢破粉碎过程：在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空，而后向氢破

用炉内通入纯度为 99.5% 的氢气至压力 0.085MPa，放置 2 小时后，边抽真空边升温，在 540℃ 的温度下抽真空 2 小时，之后进行冷却，取出氢破粉碎后的粉末。

微粉碎工序：在氧化气体含量 100ppm 以下的气氛下，在粉碎室压力为 0.4MPa 的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 3.2 $\mu$ m。氧化气体指的是氧或水分。

在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯，辛酸甲酯的添加量为混合后粉末重量的 0.2%，再用 V 型混料机充分混合。

磁场成形过程：使用直角取向型的磁场成型机，在 1.8T 的取向磁场中，在 0.2ton/cm<sup>2</sup> 的成型压力下，将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次形成边长为 25mm 的立方体，一次成形后退磁，将成形体从空间取出，再向成形体施加另一磁场，对附着在成形体表面的磁粉进行第二次退磁处理。

为使一次成形后的成形体不接触到空气，将其进行密封，再使用二次成形机（等静压成形机）进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在 10<sup>-3</sup>Pa 的真空下，在 200℃ 和 700℃ 的温度下各保持 2 小时后，以 1040℃ 的温度烧结 2 小时，之后通入 Ar 气体使气压达到 0.1MPa 后，冷却至室温。

热处理过程：烧结体在高纯度 Ar 气中，以 600℃ 温度进行 1 小时热处理后，冷却至室温后取出。

加工过程：经过热处理的烧结体加工成  $\phi$ 15mm、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

实施例和比较例的磁铁的评价结果如表 7 中所示：

表 7 实施例和对比例的磁性能评价情况

序号	AGG (个)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ(%)	(BH)max (MGOe)	磁通衰减率 (%)
对比例 1	1	13.7	14.3	95.4	44.8	1.8
实施例 1	0	14.0	14.5	96.5	47.3	1.5
实施例 2	0	13.9	14.6	96.7	46.7	1.6
实施例 3	0	13.8	14.6	96.9	46.1	1.6

实施例 4	0	13.8	14.3	96.0	45.7	1.8
对比例 2	6	13.5	12.8	93.2	42.5	16.7

经检测，实施例1至实施例4中，稀土磁铁的结晶晶界中含有40ppm以上、3000ppm以下的富W区域，该富W区域占结晶晶界的50体积%以上。

在整个实施过程中，将对比例磁铁和实施例磁铁的O含量控制在1000ppm以下。

从对比例与实施例可以看到，在Cu的含量小于0.1wt%之时，由于原料的纯度高、杂质少，以致形成了少量AGG。

而在Cu的含量大于0.8wt%之时，会导致磁铁Br降低，且由于Cu是低熔点元素，可导致AGG的大量发生。

同样地，对实施例1、2、3和4进行FE-EPMA检测，同样可以观察到，富W相向晶界中进行钉扎析出，钉扎晶界的迁移，从而防止AGG的产生，而富Ho相进入到主相中，形成 $Ho_2Fe_{14}B$ ，提高磁铁的各向异性场。

**实施例 四**

在原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、纯度 99.9%的 Ho、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、纯度 99.5%的 Cu、Al、Zr 和纯度 99.99%的 W，以重量百分比来配制。

各元素的含量如表 8 所示：

表 8 各元素的配比

序号	Nd	Ho	B	Zr	Cu	Al	W	Fe
对比例 1	29	3	0.95	0.1	0.1	0.05	0.005	余量
实施例 1	29	3	0.95	0.1	0.1	0.1	0.005	余量
实施例 2	29	3	0.95	0.1	0.1	0.3	0.005	余量
实施例 3	29	3	0.95	0.1	0.1	0.5	0.005	余量
实施例 4	29	3	0.95	0.1	0.1	0.8	0.005	余量
对比例 2	29	3	0.95	0.1	0.1	0.9	0.005	余量

各序号组按照表 8 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 10Kg 的原料。

熔炼过程：每次取 1 份配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中，在真空感应熔炼炉中在  $10^{-2}Pa$  的真空中以 1500℃ 以下的温度进行真空熔炼。

铸造过程：在真空熔炼后的熔炼炉中通入 Ar 气体使气压达到 6 万 Pa 后，使用单辊急冷法进行铸造，以  $10^2\text{°C/秒} \sim 10^4\text{°C/秒}$  的冷却速度获得急冷合金，将急冷合金在  $700\text{°C}$  进行 5 小时的保温热处理，然后冷却到室温。

氢破粉碎过程：在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空，而后向氢破用炉内通入纯度为 99.5% 的氢气至压力 0.1MPa，放置 2 小时后，边抽真空边升温，在  $540\text{°C}$  的温度下抽真空 2 小时，之后进行冷却，取出氢破粉碎后的粉末。

微粉碎工序：在氧化气体含量 100ppm 以下的气氛下，在粉碎室压力为 0.5MPa 的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为  $3.7\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯，辛酸甲酯的添加量为混合后粉末重量的 0.15%，再用 V 型混料机充分混合。

磁场成形过程：使用直角取向型的磁场成型机，在 1.8T 的取向磁场中，在  $0.2\text{ton/cm}^2$  的成型压力下，将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次形成边长为 25mm 的立方体，一次成形后退磁，将成形体从空间取出，再向成形体施加另一磁场，对附着在成形体表面的磁粉进行第二次退磁处理。

为使一次成形后的成形体不接触到空气，将其进行密封，再使用二次成形机（等静压成形机）进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在  $10^{-3}\text{Pa}$  的真空下，在  $200\text{°C}$  和  $900\text{°C}$  的温度下各保持 2 小时后，以  $1020\text{°C}$  的温度烧结 2 小时，之后通入 Ar 气体使气压达到 0.1MPa 后，冷却至室温。

热处理过程：烧结体在高纯度 Ar 气中，以  $550\text{°C}$  温度进行 1 小时热处理后，冷却至室温后取出。

加工过程：经过热处理的烧结体加工成  $\phi 15\text{mm}$ 、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

实施例和对比例的磁铁的评价结果如表 9 中所示：



表 9 实施例和对比例的磁性能评价情况

序号	AGG (个)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ(%)	(BH)max (MGOe)	磁通衰减率 (%)
对比例 1	2	13.3	17.0	95.4	42.2	1.9
实施例 1	0	13.2	17.5	96.7	42.1	1.8
实施例 2	0	13.1	18.4	96.8	41.5	1.6
实施例 3	0	13.0	19.5	97.2	41.1	1.6
实施例 4	0	12.9	21.0	95.9	39.9	1.8
对比例 2	5	12.5	16.9	93.5	36.5	10.4

经检测，实施例1至实施例4中，稀土磁铁的结晶晶界中含有40ppm以上、3000ppm以下的富W区域，该富W区域占结晶晶界的50体积%以上。

在整个实施过程中，将对比例磁铁和实施例磁铁的O含量控制在1000ppm以下。

从对比例与实施例可以看到，在Al的含量小于0.1wt%之时，由于原料的纯度高、杂质少，以致形成了少量AGG。

而在Al的含量大于0.8wt%之时，过量的Al会导致磁铁Br急速下降，且由于Al是低熔点元素，可导致AGG的大量发生。

同样地，对实施例1、2、3和4进行FE-EPMA检测，同样可以观察到，富W相向晶界中进行钉扎析出，钉扎晶界的迁移，从而防止AGG的产生，而富Ho相进入到主相中，形成 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，提高磁铁的各向异性场。

上述实施例仅用来进一步说明本发明几种具体的实施方式，但本发明并不局限于实施例，凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均落入本发明技术方案的保护范围内。

#### 工业实用性

本发明一种含有Ho和W的稀土磁铁，主要由富W晶界相和富Ho主相组成，由微量W来抑制含Ho磁铁在烧结过程中的晶粒成长，从而阻止含Ho磁铁发生AGG，得到高矫顽力、高耐热性的磁铁，具有良好的工业实用性。

## 权 利 要 求 书

1. 一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，所述稀土磁铁含有  $R_2Fe_{14}B$  型主相，其特征在于，包括如下的原料成分：  
R: 28wt%~33wt%，R 为包括 Nd 和 Ho 的稀土元素，其中，Ho 的含量为 0.3 wt%~5wt%，  
B: 0.8wt%~1.3wt%，  
W: 0.0005wt%~0.03wt%，  
以及余量为 T 和不可避免的杂质，所述 T 为主要包括 Fe 和 0~18wt%Co 的元素。
2. 根据权利要求 1 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：T 包括 2.0wt%以下的选自 Sn、Sb、Hf、Bi、V、Zr、Mo、Zn、Ga、Nb、Ni、Ti、Cr、Si、Mn、S 或 P 中的至少一种元素、0.8wt%以下的 Cu、0.8wt%以下的 Al、以及余量 Fe。
3. 根据权利要求 2 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于，所述稀土磁铁由如下的步骤制得：将所述稀土磁铁原料成分熔融液制备成稀土磁铁用合金的工序；将所述稀土磁铁用合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序；将所述细粉用磁场成形法获得成形体，并在真空或惰性气体中对所述成形体进行烧结，获得氧含量在 1000ppm 以下的烧结稀土磁铁的工序。
4. 根据权利要求 3 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：所述稀土磁铁用合金是将原料合金熔融液用带材铸件法，以  $10^2$ °C/秒以上、 $10^4$ °C/秒以下的冷却速度冷却得到的，所述粗粉碎为所述稀土磁铁用合金吸氢破碎得到粗粉的工序，所述微粉碎为对所述粗粉进行气流粉碎的工序。
5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：所述稀土磁铁为 Nd-Fe-B 系烧结磁铁。
6. 根据权利要求 5 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：所述稀

土磁铁的结晶晶界中含有 40ppm 以上、3000ppm 以下的富 W 区域，所述富 W 区域占所述结晶晶界的至少 50 体积%。

7. 根据权利要求 5 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：T 包括 0.1wt%~0.8wt%的 Cu。
8. 根据权利要求 5 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：T 包括 0.1wt%~0.8wt%的 Al。
9. 根据权利要求 6 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：T 还包括选自 Sn、Sb、Hf、Bi、V、Zr、Mo、Zn、Ga、Nb、Ni、Ti、Cr、Si、Mn、S 或 P 中的至少一种元素，以上元素的总组成为稀土磁铁成分的 0.1wt%~2.0wt%。
10. 根据权利要求 1 所述的一种含有 Ho 和 W 的稀土磁铁，其特征在于：所述稀土磁铁由包括富 W 晶界相和富 Ho 主相的至少 2 种相组成。

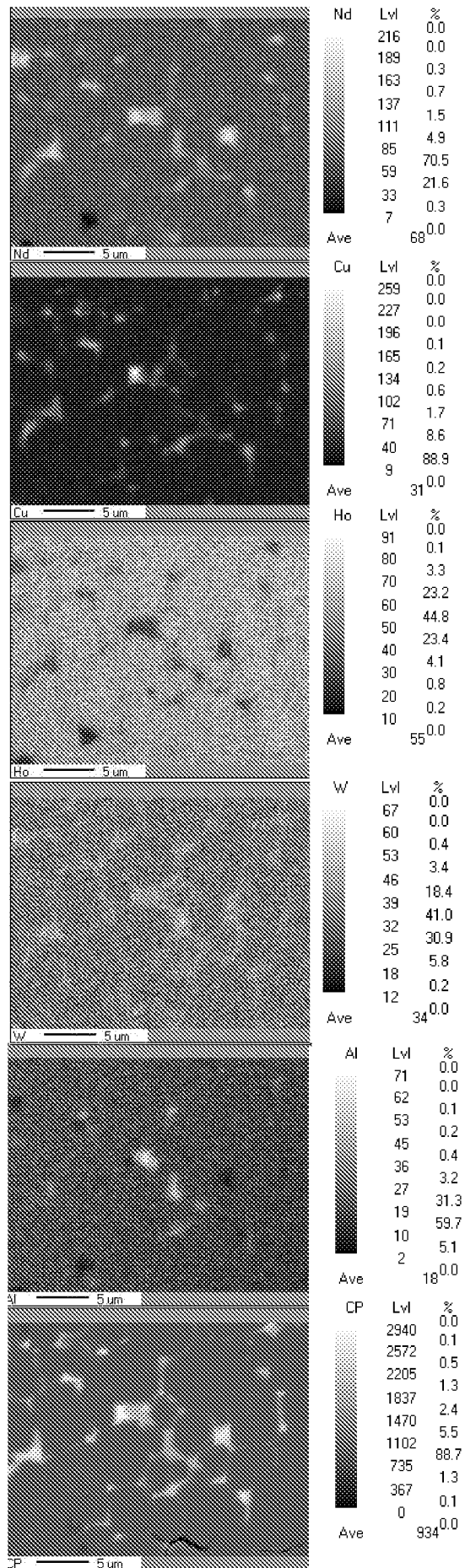


图 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/078412**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 1/057 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F 1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNKI: rare earth, holmium, tungsten, neodymium, Ho, W, Nd, rare, earth, magnetic

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008223052 A (DAIDO STEEL CO., LTD. et al.), 25 September 2008 (25.09.2008), the whole document	1-10
X	CN 103426578 A (BYD COMPANY LIMITED), 04 December 2013 (04.12.2013), description, paragraphs 0005-0007, 0030 and 0032	1-5, 7, 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

**12 July 2016 (12.07.2016)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
 State Intellectual Property Office of the P. R. China  
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
 Haidian District, Beijing 100088, China  
 Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer

**CHANG, Shasha**

Telephone No.: (86-10) **010-62089298**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2016/078412**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008223052 A	25 September 2008	None	
CN 103426578 A	04 December 2013	CN 103426578 B	27 April 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/078412

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01F 1/057 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>											
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>H01F 1</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>CNABS, VEN, CNKI 磁, 稀土, 钇, 钆, 铈, Ho, W, Nd, rare, earth, magnetic</p>											
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008223052 A (DAIDO STEEL CO LTD等) 2008年 9月 25日 (2008 - 09 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103426578 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) [说明书第0005段至第0007段, 说明书第0030段、0032段]</td> <td>1-5、7、8</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	JP 2008223052 A (DAIDO STEEL CO LTD等) 2008年 9月 25日 (2008 - 09 - 25) 全文	1-10	X	CN 103426578 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) [说明书第0005段至第0007段, 说明书第0030段、0032段]	1-5、7、8
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求									
A	JP 2008223052 A (DAIDO STEEL CO LTD等) 2008年 9月 25日 (2008 - 09 - 25) 全文	1-10									
X	CN 103426578 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) [说明书第0005段至第0007段, 说明书第0030段、0032段]	1-5、7、8									
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>											
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>											
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期										
	2016年 7月 12日										
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员										
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	常莎莎										
传真号 (86-10) 62019451	电话号码 (86-10) 010-62089298										

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/078412

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
JP	2008223052	A	2008年 9月 25日	无			
CN	103426578	A	2013年 12月 4日	CN	103426578	B	2016年 4月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)