



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99125012.5

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1169165C

[22] 申请日 1999.10.14 [21] 申请号 99125012.5

[30] 优先权

[32] 1998.10.14 [33] JP [31] 307841/1998

[71] 专利权人 日立金属株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 内田公穗 川田常広

审查员 尉小霞

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

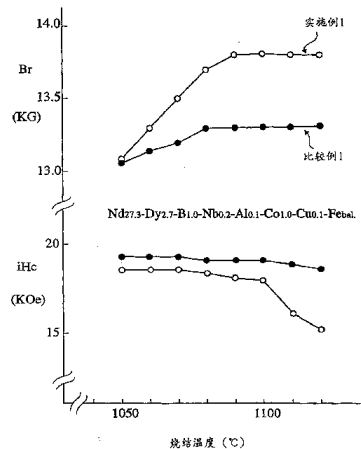
代理人 范明娥

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 8 页

[54] 发明名称 R-T-B 系烧结型永磁体

[57] 摘要

一种 R-T-B 系烧结型永磁体,按重量百分比具有如下组成,R:28-33%、B:0.5-2%、余量实质上是 T 和不可避免的杂质(R 是至少一种包括 Y 的稀土元素,必须含有选自 Dy、Tb 和 Ho 中的至少一种重稀土元素,T 是铁或铁和钴),具有包含所述重稀土元素的浓度比晶界相高的第一 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒、和所述重稀土元素的浓度比晶界相低的第二 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的组织。



1. 一种 R-T-B 系烧结型永磁体，按重量百分比具有如下组成，R: 28-33 %、B: 0.5-2 %、余量主要是 T 和不可避免的杂质，其中 R 是至少一种包括 Y 的稀土元素，必须含有选自 Dy、Tb 和 Ho 中的至少一种重稀土元素，T 是铁或铁和钴，其特征在于，具有包含所述重稀土元素的浓度比晶界相高的第一 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒、和所述重稀土元素的浓度比晶界相低的第二 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的组织。

2. 根据权利要求 1 的 R-T-B 系烧结型永磁体，其特征在于，按重量百分比具有如下组成，R: 28-33 %、B: 0.5-2 %、 M_1 : 0.01-0.6 %，余量主要是 T 和不可避免的杂质，其中 M_1 是选自 Nb、Mo、W、V、Ta、Cr、Ti、Zr 和 Hf 中的至少一种元素。

3. 根据权利要求 1 的 R-T-B 系烧结型永磁体，其特征在于，按重量百分比具有如下组成，R: 28-33 %、B: 0.5-2 %、 M_1 : 0.01-0.6 %， M_2 : 0.01-0.3 %，余量主要是 T 和不可避免的杂质，其中 M_1 是选自 Nb、Mo、W、V、Ta、Cr、Ti、Zr 和 Hf 中的至少一种元素， M_2 是选自 Al、Ga 和 Cu 中的至少一种元素。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的 R-T-B 系烧结型永磁体，其特征在于，按重量百分比，R 超过 31 %、但在 33 % 以下。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的 R-T-B 系烧结型永磁体，其特征在于，作为不可避免的杂质，按重量百分比含有 0.6 % 以下的氧、0.15 % 以下的碳、0.03 % 以下的氮、和 0.3 % 以下的钙。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的 R-T-B 系烧结型永磁体，其特征在于，作为不可避免的杂质，按重量百分比含有 0.25 % 以下的氧、0.15 % 以下的碳、0.15 % 以下的氮、和 0.3 % 以下的钙。

R-T-B 系统烧结型永磁体

5

技术领域

本发明涉及具有高的矫顽力、剩余磁通密度和最大磁能积的 R-T-B 系统烧结型永磁体。

背景技术

10

最大磁能积基本是 40MGOe 的 R-T-B 系统烧结型永磁体(R 是至少一种包括 Y 的稀土元素, T 是铁或铁和钴)已经大批量生产。作为调整 R-T-B 系统烧结型永磁体的合金组成的方法有单一法和掺合法。

单一法是指采用在熔炼/铸造阶段调整到 R-T-B 系统烧结型永磁体的主成分组成的铸锭, 通过粉碎、磁场成型、烧结和热处理, 以制造 R-T-B 系统烧结型永磁体的方法, 所得 R-T-B 系统烧结型永磁体进行所要求的机械加工和表面处理后供实际使用。

掺合法是指根据最终要求的 R-T-B 系统烧结型永磁体的主成分组成的配合比, 混合组成不同的 2 种或以上的 R-T-B 系统烧结型永磁体用合金粉末后, 通过必要的粉碎, 然后在磁场中成型、烧结、热处理和表面处理, 制造 R-T-B 系统烧结型永磁体的方法。

根据上述单一法, 比较容易获得高的矫顽力 iH_c , 但剩余磁通密度 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 低, 存在不适用于要求高 B_r 和高 $(BH)_{max}$ 的用途的问题。

作为已有的掺合法的适用例, 提出了配合 R 含量高的 R-T 系合金和 R 含量低的 R-T-B 系合金, 制成 R-T-B 系统烧结型永磁体(特开平 7-122413), 和在富 R 相及其周边偏析 Ga、C、O 的 R-T-B 系统烧结型永磁体(特开平 9-232121), 但是在适用于高 B_r 和高 $(BH)_{max}$ 的用途方面仍旧有改进的余地。特别是对磁性有大影响的重稀土元素它在主相晶粒的最佳浓度分布及其控制方法仍不十分明了。

30

发明内容

因此, 本发明的目的在于提供一种适用于要求高 B_r 和高 $(BH)_{max}$ 的用途的高性能 R-T-B 系统烧结型永磁体。

亦即，本发明的 R-T-B 系烧结型永磁体，按重量百分比具有如下组成，R 28-33%、B 0.5-2%、余量实质上是 T 和不可避免的杂质(R 是至少一种包括 Y 的稀土元素，必须含有选自 Dy、Tb 和 Ho 中的至少一种重稀土元素，T 是铁或铁和钴)，其特征在于，具有包含所述重稀土元素的浓度比晶界相高的第一 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒、和所述重稀土元素的浓度比晶界相低的第二 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的晶体组织。

根据本发明一个优选实施例的 R-T-B 系烧结型永磁体，按重量百分比具有如下组成，R: 28-33%、B: 0.5-2%、 M_1 : 0.01-0.6% (M_1 是选自 Nb、Mo、W、V、Ta、Cr、Ti、Zr 和 Hf 中的至少一种元素)，余量主要是 T 和不可避免的杂质。

根据本发明另一优选实施例的 R-T-B 系烧结型永磁体，按重量百分比具有如下组成，R: 28-33%、B: 0.5-2%、 M_1 : 0.01-0.6% (M_1 是选自 Nb、Mo、W、V、Ta、Cr、Ti、Zr 和 Hf 中的至少一种元素)， M_2 : 0.01-0.3% (M_2 是选自 Al、Ga 和 Cu 中的至少一种元素)，余量主要是 T 和不可避免的杂质。

根据本发明又一优选实施例的 R-T-B 系烧结型永磁体，按重量百分比具有如下组成，R 超过 31% 但在 33% 以下，作为不可避免的杂质含有 0.6% 以下的氧、0.15% 以下的碳、0.03% 以下的氮、和 0.3% 以下的钙。

根据本发明再一优选实施例的 R-T-B 系烧结型永磁体，按重量百分比具有如下组成，R 在 28-31%，作为不可避免的杂质含有 0.25% 以下的氧、0.15% 以下的碳、0.15% 以下的氮、和 0.3% 以下的钙。

本发明的 R-T-B 系烧结型永磁体通过如下方式获得，对例如稀土元素总量相同，除了重稀土元素(Dy 等)/轻稀土元素(Nd、Pr 等)的比例不同之外，组成实质相同的两种以上的合金粉末进行混合，进行磁场成型、烧结和热处理，然后根据需要进行机械加工、精加工(滚筒加工等)、和表面处理(镀 Ni 等)。重要的是根据所述两种以上的合金粉末的组成和 R-T-B 系烧结型永磁体的最终组成，选择最佳烧结条件，从而严格控制烧结体组织内的重稀土元素(Dy 等)的扩散状态。结果，关于 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒(基本是中心)和晶界相中的重稀土元素(Dy 等)的浓度分布，获得了含有重稀土元素(Dy 等)的浓度比晶界相高的 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒、和重稀土元素(Dy 等)的浓度比晶界相低的 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的结晶组织。

具有这种烧结体组织的 R-T-B 系烧结型永磁体，其矫顽力 iH_c 低于通过单一法获得的 R-T-B 系烧结型永磁体，但具有特别高的 Br 和 $(BH)_{max}$ 。这些结果和重稀土元素(Dy 等)的浓度分布的相关性仍旧不十分明确，但可以推定重稀土元素(Dy 等)的浓度比晶界相高的 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒有助于实现高 Br，

重稀土元素(Dy 等)的浓度比晶界相低的 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒有助于实现接近于单一法的高 iH_c 。

附图说明

5 图 1 是根据实施例 1 和对比例 1 的 R-T-B 系烧结型永磁体的烧结温度和磁性能(Br, iH_c)的关系曲线图。

图 2 是根据实施例 2 和对比例 2 的 R-T-B 系烧结型永磁体的烧结温度和磁性能(Br, iH_c)的关系曲线图。

10 图 3 是实施例 3 和对比例 3、4 的 R-T-B 系烧结型永磁体的烧结温度和磁性能(Br, iH_c)的关系曲线图。

图 4(a)是展示实施例 7 的 R-T-B 系烧结型永磁体结晶组织的示意图。

图 4(b)是展示实施例 7 的 R-T-B 系烧结型永磁体结晶组织中 Dy 的浓度分布的 EPMA 照片。

15 图 4(c)是展示实施例 7 的 R-T-B 系烧结型永磁体结晶组织中 Nd 的浓度分布的 EPMA 照片。

图 4(d)是展示实施例 7 的 R-T-B 系烧结型永磁体结晶组织中 Pr 的浓度分布的 EPMA 照片。

图 5 是实施例 7 的 R-T-B 系烧结型永磁体中的主相晶粒粒径分布的曲线图。

20 图 6 是展示对比例 5 的 R-T-B 系烧结型永磁体结晶组织的示意图。

图 7 是对比例 5 的 R-T-B 系烧结型永磁体中的主相晶粒粒径分布的曲线图。

具体实施方式

25 [1]R-T-B 系烧结型永磁体

(A) 组成

(a) 主成分

30 本发明的 R-T-B 系烧结型永磁体的组成是,按重量百分比由 R 28-33%、B 0.5-2%和余量 T 组成的主成分,和不可避免的杂质。另外,作为主成分最好含有 0.01-0.6wt%的 M_1 (选自 Nb、Mo、W、V、Ta、Cr、Ti、Zr 和 Hf 中的至少一种元素)和/或 0.01-0.3wt%的 M_2 (选自 Al、Ga 和 Cu 中的至少一种元素)。

(1) R 元素

R 元素是至少一种包含 Y 的稀土元素,必须含有 Dy、Tb 和 Ho 中的至

少一种重稀土元素。作为重稀土元素之外的稀土元素(含 Y), 列举有 Nd、Pr、La、Sm、Ce、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y。作为稀土元素 R, 也可以采用镧铈混合稀土和铈镨混合稀土这样的两种以上稀土元素的混合物。R 的含量是 28-33wt %。R 含量如果不足 28wt %, 则不能获得可以实用的高 iHc, 而如果超过 33wt % 则 Br 明显降低。

重稀土元素的总含量最好在 0.2-15wt % 的范围内。重稀土元素含量如果不足 0.2wt %, 则由于结晶组织中重稀土元素的分布所产生的磁性能提高的效果不充分。重稀土元素含量如果超过 15wt %, 则 R-T-B 系烧结型永磁体的 Br 和(BH)_{max} 大幅度降低。重稀土元素含量在 0.5-13wt % 更好。

10 (2) B

B 含量在 0.5-2wt %。B 含量如果不足 0.5wt %, 则难以获得可以实用的高 iHc, 而如果超过 2wt % 则 Br 的降低显著。

(3) T 元素

T 元素是单独的 Fe 或 Fe + Co。通过添加 Co 可以改善烧结型永磁体的耐蚀性, 同时提高居里点改善永磁体的耐热性。但是 Co 含量如果超过 5wt %, 则形成对 R-T-B 系烧结型永磁体磁性能有害的 Fe-Co 相, 同时 Br 和 iHc 降低。因此 Co 含量应在 5wt % 以下。另一方面, Co 含量如果不足 0.5wt %, 则耐蚀性改善的效果和耐热性提高的效果不充分。因此添加 Co 时, Co 含量最好在 0.5-wt %。

20 (4) M₁ 元素

M₁ 是选自 Nb、Mo、W、V、Ta、Cr、Ti、Zr 和 Hf 中的至少一种高熔点金属元素。通过 M₁ 元素的存在, 可以抑制烧结过程中因重稀土元素(Dy 等)扩散所产生的主相晶粒的过度生长, 可以稳定地获得接近于单一法的高 iHc。但是, 如果 M₁ 元素添加过剩, 则相反阻碍主相晶粒的正常生长, 导致 Br 的降低。因此, M₁ 元素的含量上限是 0.6wt %。另一方面, M₁ 元素的含量不足 0.01wt %, 则不能取得充分的添加效果。因此, M₁ 元素的含量最好是 0.01-0.6wt %。

(5) M₂ 元素

M₂ 元素是选自 Al、Ga 和 Cu 中的至少一种元素。通过添加微量的 Al 可以改善 R-T-B 系烧结型永磁体的 iHc 和耐蚀性, 但是 Al 含量如果超过 0.3wt %, 则 Br 下降较大, 所以 Al 含量应在 0.3wt % 以下。另一方面, Al 含量不

足 0.01wt % 则 iHc 和耐蚀性的改善效果不充分。

通过添加微量的 Ga 可以显著提高 R-T-B 系烧结型永磁体的 iHc，但是与 Al 相同，如果超过 0.3wt % 则 Br 大幅度下降，所以 Ga 含量应在 0.3wt % 以下，而且不足 0.01wt % 则不能取得 iHc 的有效提高。

- 5 Cu 的微量添加有助于改善烧结体的耐蚀性和提高 iHc。但是与 Al 和 Ga 一样，Cu 含量如果超过 0.3wt % 则 R-T-B 系烧结型永磁体的 Br 大幅度下降，而不足 0.01wt 则耐蚀性的改善和 iHc 的提高效果不充分。

如上所述，M₂ 元素的含量是 Al、Ga 或 Cu 中的任一种，其量为 0.01-0.3wt %。

- 10 (b) 不可避免的杂质

作为不可避免的杂质例如有氧、碳、氮、钙等。Ca 是在采用还原扩散法(采用还原剂(Ca)对稀土元素氧化物粉末进行还原，然后通过与其他主成分金属的相互扩散获得合金粉末的方法)制备重稀土元素含量不同的两种以上 R-T-B 系合金时作为不可避免的杂质混入的。

- 15 氧含量应在 0.6wt % 以下，碳含量应在 0.15wt % 以下，氮含量应在 0.15wt % 以下，钙含量应在 0.3wt % 以下。各个不可避免杂质的含量如果超过上述的各上限，则 R-T-B 系烧结型永磁体的磁性能降低。不可避免的杂质的优选含量是氧 0.25wt % 以下、碳 0.15wt % 以下、氮 0.03wt % 以下。不可避免的杂质的最好含量是氧 0.05-0.25wt 以下、碳 0.01-0.15wt % 以下、氮 0.02-0.15wt
- 20 % 以下。

作为具有这种含量的不可避免的杂质的 R-T-B 系烧结型永磁体的组成的具体例子列举如下。

- (i) 按重量百分比的组成，R 超过 31 % 但在 33 % 以下，氧在 0.6 % 以下，碳在 0.15 % 以下，氮在 0.03 % 以下，Ca 在 0.3 % 以下。采用例如干式成型法，杂质可以如下，氧 0.25-0.6 %，碳 0.01-0.15 %，氮 0.005-0.03 %。
- 25

(ii) 按重量百分比的组成，R 在 28-31 %，氧在 0.25 % 以下，碳在 0.15 % 以下，氮在 0.15 % 以下，Ca 在 0.3 % 以下。采用例如湿式成型法，杂质可以如下，氧 0.05-0.25wt %，碳 0.01-0.15 %，氮 0.02-0.15 %。

(B) 组织

- 30 本发明的 R-T-B 系烧结型永磁体的结晶组织具有 R₂T₁₄B 型主相晶粒和晶界相，所述 R₂T₁₄B 型主相晶粒至少含有(i)重稀土元素的浓度比晶界相高的

第一 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒、和(ii)重稀土元素的浓度比晶界相低的第二 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒。所述 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒还可以含有(iii)重稀土元素的浓度与晶界相基本相同的第三主相晶粒。这里， $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒中的重稀土元素的浓度是在 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的大致中心部(芯部)测定的，所谓 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的芯部是指从晶界深入 $1.0\mu\text{m}$ 以上的区域。作为重稀土元素最好是 Dy，也可以是 Tb 和/或 Ho 或者它们和 Dy 的混合物。

以摄影的结晶组织剖面照片中的 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒的总个数为 100%，第一 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒个数的比例最好是 1-35%，第二 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒个数的比例最好是 3-55%，第三 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒个数的比例最好是 96-10%。第一~第三 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒个数比例如果在上述范围之外，则 R-T-B 系烧结型永磁体难以具有高矫顽力 iH_c 、剩余磁通密度 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 。更好的是，第一 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒个数的比例是 3-30%，第二 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒个数的比例是 10-45%，第三 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒个数的比例是 87-25%。

15 [2] 制造方法

具有上述组织的本发明 R-T-B 系烧结型永磁体的制造，例如采用混合 Dy 等重稀土元素含量不同的 2 种以上 R-T-B 系合金粉末的所谓掺合法。此时，各个 R-T-B 系合金粉末的组成对各合金粉末中 R 元素总量是相同的。例如在 Nd + Dy 的情况，如以下实施例 1 所示，一方的合金粉末是 29.0% Nd + 1.0% Dy，另一方的合金粉末是 15.0% Nd + 15.0% Dy。就 R 元素以外的元素而言，各合金粉末最好实质相同，但 M_1 和/或 M_2 的含量可以存在若干差别。

例如混合两种合金粉末的情况，两者的 R 元素总量相同，同时第一合金粉末中的重稀土元素的含量是 0-10wt%，第二合金粉末中的重稀土元素含量超过 10wt% 但在 40wt% 以下。此时，第一合金粉末/第二合金粉末的重量配合比例最好在 70/30-95/5，在 80/20-90/10 更好。这样第一合金粉末和第二合金粉末之间的重稀土元素含量差越大，第一合金粉末和第二合金粉末之间的微粉碎性(微粉的粒径分布)的差异就越大，最终获得的 R-T-B 系烧结型永磁体的主相晶粒的粒径分布的宽度就越大，导致表示磁化强度 $(4\pi I)$ -磁场强度(H)的关系的退磁曲线的矩形性和 $(BH)_{\text{max}}$ 的劣化。

R-T-B 系合金粉末的微粉碎可以采用以惰性气体为媒介的喷射式磨等干

式粉碎法或球磨等湿式粉碎法进行。为了获得高的磁特性，优选在实质上不含氧(浓度：体积比在 1000ppm 以下)的惰性气体气氛中用喷射式磨进行微粉碎后，不与大气接触而直接在矿物油、合成油、植物油或它们的混合油中从惰性气体气氛下回收微粉，而得到的混合物(浆料)。通过使微粉与大气阻断，
5 可以抑制氧化和水分的吸附。作为矿物油、合成油或植物油，从脱油性和成型性来看，分馏点最好在 350 °C 以下，室温下动粘度最好是 10cSt 以下，5cSt 以下更好。

混合物(浆料)通过所要求的成型装置在磁场中湿法成型，通过干燥获得成型体。为了抑制氧化引起的磁性能劣化，在紧接成型后到放入烧结炉之前的时间内，应保存在油或惰性气体气氛中。也可以采用干法成型。干法成型时在惰性气体气氛中对干燥微粉混合物进行磁场成型。
10

湿法成型体烧结时，如果从常温急剧升温到烧结温度，则成型体中残留的矿物油、合成油或植物油与稀土元素发生反应生成稀土碳化物，导致获得的烧结磁体磁性能劣化。作为对策应在 100-500 °C 温度、 10^{-1} 托以下的真空度下保持 30 分钟或以上进行脱油处理。通过脱油处理可以充分除去成型体残留的矿物油、合成油或植物油。加热温度并不一定要恒温，只要在 100-500 °C 温度内即可。而且在 10^{-1} 托以下的真空度下从室温升温到 500 °C 的时间内升温速度应在 10 °C/分钟以下，在 5 °C/分钟以下更好，可以获得基本相同的脱油效果。
15

通过在惰性气体中、约 1000-1200 °C 温度下烧结成型体，制造 R-T-B 系烧结型永磁体。对获得的 R-T-B 系烧结型永磁体进行所要求的机械加工和表面处理。作为表面处理可以列举出镀 Ni 和电沉积环氧树脂涂层等。
20

以下通过实施例详细说明本发明，但是本发明并不限于此。

实施例 1

具有表 1 的主成分的熔炼合金 A 和熔炼合金 B 分别在惰性气体气氛中粗粉碎，通过筛选获得粒径在 500 μ m 以下的粗粉。把 87.9kg 的合金 A 粗粉和 12.1kg 的合金 B 粗粉投入 V 型混合机混合，获得 100kg 的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析，其主成分按重量百分比是 Nd 27.3 %、Dy 2.7 %、B 1.0 %、Nb 0.2 %、Al 0.1 %、Co 1.0 %、Cu 0.1 %，余量是 Fe，此混合粗粉中含有的杂质是 0.15wt % 的 O、0.01wt % 的 N、和 0.02wt % 的 C。
25
30

表 1

合金	组成(wt %)							
	Nd	Dy	B	Nb	Al	Co	Cu	Fe
A	29.0	1.0	1.0	0.2	0.1	1.0	0.1	余量
B	15.0	15.0	1.0	0.2	0.1	1.0	0.1	余量

在氧浓度为 10ppm 以下(体积比)的氮气气氛中对上述混合粗粉用喷射式磨进行粉碎, 制成平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ 的微粉。在氮气气氛中不与大气接触的状态下直接从矿物油(出光兴产(株)制造, 商品名: 出光超级溶胶 PA-30)中回收微粉, 获得微粉浆料。采用此微粉浆料在 10kOe 的磁场强度和 $1.0\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 的成型压力的条件下进行湿法压缩成型, 在约为 5×10^{-1} 托的真空中, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下对所得成型体加热 1 小时脱油之后, 接着在约为 3×10^{-5} 托、 $1050\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内分别烧结 2 小时, 冷却到室温获得烧结体。

在惰性气体气氛中对各烧结体进行各 1 次的 $900\text{ }^\circ\text{C} \times 2$ 小时和 $500\text{ }^\circ\text{C} \times 1$ 小时的热处理之后, 冷却到室温获得 R-T-B 系烧结型永磁体。测量 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的磁性能, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 烧结温度在 $1070\text{-}1110\text{ }^\circ\text{C}$ 时可获得永磁体的良好磁性能。特别是烧结温度是 $1090\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得了 13.8kG 的 Br、 18kOe 的 iHc 和 45.9MGOe 的 (BH)max, 烧结温度是 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得了 13.8kG 的 Br、 17.9kOe 的 iHc 和 45.7MGOe 的 (BH)max, Br 和 (BH)max 均较高。

分析上述烧结磁体的有代表性的烧结磁体组成, 主成分按重量百分比如下, Nd 27.3 %、Dy 2.7 %、B 1.0 %、Nb 0.2 %、Al 0.1 %、Co 1.0 %、Cu 0.1 %, 余量是 Fe, 不可避免的杂质是 0.17 % 的 O、0.05 % 的 N、和 0.07 % 的 C。

与下述实施例 7 同样地观察上述烧结磁体中有代表性的烧结磁体的断面组织, 测量主相晶粒($\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$)内(基本是中心部)和晶界相中的重稀土元素(Dy)的浓度。结果发现, $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 型主相晶粒由重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相高的第一主相晶粒、重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相低的第二主相晶粒和重稀土元素(Dy)的浓度与晶界相基本相同的第三主相晶粒构成。

对比例 1

采用具有表 2 的主成分的熔炼合金 C 进行粗粉碎, 除此之外均与实施例 1 相同。对此粗粉的组成(wt %)进行分析, 其主成分是 Nd 27.3 %、Dy 2.7 %、B 1.0 %、Nb 0.2 %、Al 0.1 %、Co 1.0 %、Cu 0.1 %, 余量是 Fe, 杂质是 O: 0.13 %、N: 0.008 %、C: 0.02 %。

表 2

合金	组成(wt %)							
	Nd	Dy	B	Nb	Al	Co	Cu	Fe
C	27.3	2.7	1.0	0.2	0.1	1.0	0.1	余量

与实施例 1 同样地对此粗粉进行微粉碎(平均粒径 4.1 μ m)、浆料化、磁场成型、脱油、烧结和热处理, 获得用单一法制成的对比例的烧结磁体。分析此烧结永磁体的组成(按重量计), 其主成分是 Nd 27.3 %、Dy 2.7 %、B 1.0 %、Nb 0.2 %、Al 0.1 %、Co 1.0 %、Cu 0.1 %, 余量是 Fe, 杂质是 O: 0.15 %、N: 0.04 %、C: 0.06 %。

测量 20 °C 时的磁性能, 结果如图 1 所示。图 1 中可见, iH_c 的水平在 19kOe 上下, B_r 在 13.3kG 以下, $(BH)_{max}$ 在 42.5MGOe 以下, 低于实施例 1 的 B_r 和 $(BH)_{max}$ 。而且在此对比例的烧结磁体的断面组织中未观察到重稀土元素 Dy 的浓度高于晶界相的主相晶粒。

实施例 2

除了采用具有表 3 的主成分的熔炼合金 D 和熔炼合金 E 之外, 其余与实施例 1 同样地进行粗粉碎。把 94kg 的合金 D 粗粉和 6kg 的合金 E 粗粉投入 V 型混合机混合, 获得 100kg 的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析, 其主成分按重量百分比是 Nd 22.4 %、Pr 8.9 %、Dy 1.2 %、B 1.0 %、Al 0.1 %、Ga 0.15 %, 余量是 Fe, 杂质是 O: 0.14 %、N: 0.01 %、C: 0.01 %。

表 3

合金	组成(wt %)						
	Nd	Pr	Dy	B	Al	Ga	Fe
D	23.2	9.3	-	1.0	0.1	0.15	余量
E	8.9	3.6	20.0	1.0	0.1	0.15	余量

在氧浓度为 500ppm 以下(体积比)的氮气气氛中对混合粗粉用喷射式磨进行粉碎, 制成平均粒径 4.1 μ m 的微粉。在 10kOe 的磁场强度和 1.5 吨/cm² 的成型压力的条件下对该微粉进行干法压制成型。在约为 3×10^{-5} 七、1040-1110 °C 范围内的各温度对所得成型体分别烧结 2 小时, 然后, 冷却到室温获得烧结体。

在惰性气体气氛中对各烧结体进行各 1 次的 900 °C \times 3 小时和 550 °C \times

1 小时的热处理之后, 冷却到室温获得 R-T-B 系烧结型永磁体。测量 20 °C 时的磁性能, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 烧结温度在 1050-1100 °C 时获得了永磁体的良好磁性能。特别是烧结温度是 1070 °C 时, 获得了 13.4kG 的 Br、16.3kOe 的 iHc 和 43.2MGOe 的 (BH)max, 烧结温度是 1080 °C 时, 获得了 5 13.4kG 的 Br、15.1kOe 的 iHc 和 43.3MGOe 的 (BH)max, Br 和 (BH)max 均较高。

分析上述烧结磁体的有代表性的烧结磁体组成, 主成分按重量百分比如下, Nd 22.4 %、Pr 8.9 %、Dy 1.2 %、B 1.0 %、Al 0.1 %、Ga 0.15 %, 余量是 Fe, 杂质是 O: 0.45 %、N: 0.02 %、C: 0.07 %。

10 与下述实施例 7 同样地观察上述烧结磁体中有代表性的烧结磁体的断面组织, 测量主相晶粒($R_2T_{14}B$)内(基本是中心部)和晶界相中的重稀土元素(Dy)的浓度。结果可知, $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒由重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相高的第一 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒、重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相低的第二 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒和重稀土元素(Dy)的浓度与晶界相基本相同的第三 $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒构成。

对比例 2

采用具有表 4 的主成分的熔炼合金 F 进行粗粉碎, 除此之外均与实施例 1 相同。对此粗粉的组成进行分析, 其主成分按重量百分比是 Nd 22.4 %、Pr 8.9 %、Dy 1.2 %、B 1.0 %、Al 0.1 %、Ga 0.15 %, 余量是 Fe, 杂质是 O: 20 0.14 %、N: 0.01 %、C: 0.02 %。

表 4

合金	组成(wt %)						
	Nd	Pr	Dy	B	Al	Ga	Fe
F	22.4	8.9	1.2	1.0	0.1	0.15	余量

与实施例 2 同样地对此粗粉进行微粉碎(平均粒径 4.0 μ m)、磁场成型、烧结和热处理, 获得单一法制成的对比例的烧结磁体。分析此烧结永磁体的组成, 其主成分按重量百分比是 Nd 22.4 %、Pr 8.9 %、Dy 1.2 %、B 1.0 25 %、Al 0.1 %、Ga 0.15 %, 余量是 Fe, 杂质是 O: 0.43 %、N: 0.03 %、C: 0.06 %。

测量 20 °C 时的磁性能, 结果如图 2 所示。从图 2 可见, iHc 的水平比实施例 2 稍高, 但 Br 降低到 12.9kG 以下, (BH)max 降低到 40.1MGOe 以下。

而且在该对比比例的烧结磁体的断面组织中未观察到重稀土元素 Dy 的浓度高于晶界相的主相晶粒。

实施例 3

除了采用具有表 5 的主成分的熔炼合金 G 和熔炼合金 H 之外，其余与
5 实施例 1 同样地进行粗粉碎。把 81.8kg 的合金 G 粗粉和 18.2kg 的合金 H 粗粉投入 V 型混合机混合，获得 100kg 的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析，其主成分按重量百分比是 Nd 19.14 %、Pr 5.34 %、Dy 6.00 %、B 0.97 %、Nb 0.29 %、Al 0.10 %、Co 2.00 %、Ga 0.08 %，Cu 0.10 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.14 %、N：0.01 %、C：0.02 %。

10

表 5

合金	组成(wt %)									
	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
G	22.29	6.21	2.00	0.97	0.35	0.10	2.00	0.08	0.1	余量
H	5.03	1.47	24.00	0.97	-	0.10	2.00	0.08	0.1	余量

与实施例 1 同样地对此混合粗粉进行微粉碎(平均粒径 4.2 μ m)、浆料化、
磁场压制成型。在约为 5×10^{-1} 托的真空中，200 $^{\circ}$ C 下对所得成型体加热 1
小时以脱油，接着在约为 2×10^{-5} 托、1060-1130 $^{\circ}$ C 温度范围内的各温度烧
15 结 2 小时后，冷却到室温。在惰性气体气氛中对获得的各烧结体进行各 1 次
的 900 $^{\circ}$ C \times 2 小时和 500 $^{\circ}$ C \times 1 小时的热处理之后，冷却到室温获得 R-T-B
系烧结型永磁体。测量 20 $^{\circ}$ C 时的磁性能，结果如图 3 所示。由图 3 可见，烧
结温度在 1070-1120 $^{\circ}$ C 时获得了永磁体的良好磁性能。特别是烧结温度是
1100 $^{\circ}$ C 时，获得了 12.7kG 的 Br、25.5kOe 的 iHc 和 38.8MGOe 的(BH)max，
20 烧结温度是 1110 $^{\circ}$ C 时，获得了 12.7kG 的 Br、25.3kOe 的 iHc 和 38.6MGOe
的(BH)max，Br 和(BH)max 均较高。

对上述永磁体中有代表性的永磁体组成进行分析，主成分按重量百分比
是 Nd 19.14 %、Pr 5.34 %、Dy 6.00 %、B 0.97 %、Nb 0.29 %、Al 0.10
%、Co 2.00 %、Ga 0.08 %，Cu 0.10 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.16 %、
N：0.05 %、C：0.07 %。

25 对烧结温度为 1100 $^{\circ}$ C 和 1110 $^{\circ}$ C 的条件下制备的上述永磁体断面组织，
与下述实施例 7 同样地测量主相晶粒($R_2T_{14}B$)内(基本是中心部)和晶界相中的
重稀土元素(Dy)的浓度。结果发现， $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒由重稀土元素(Dy)的

浓度比晶界相高的第一主相晶粒、重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相低的第二主相晶粒和重稀土元素(Dy)的浓度与晶界相基本相同的第三主相晶粒构成。

对比例 3

除了采用具有表 6 的主成分的熔炼合金 I 之外，其余均与实施例 1 同样地获得粗粉。对此粗粉的组成进行分析，其主成分按重量百分比是 Nd 19.14 %、Pr 5.34 %、Dy 6.00 %、B 0.97 %、Nb 0.29 %、Al 0.10 %、Co 2.00 %、Ga 0.08 %，Cu 0.10 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.12 %、N：0.01 %、C：0.01 %。

表 6

合金	组成(wt %)									
	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
I	19.14	5.34	6.00	0.97	0.29	0.10	2.00	0.08	0.1	余量

与实施例 1 同样地对此粗粉进行微粉碎(平均粒径 4.2 μ m)、浆料化和磁场成型。按与实施例 3 同样的条件进行脱油、烧结和热处理，获得单一法制成的对比例的烧结磁体。分析此烧结永磁体的组成，其主成分按重量百分比是 Nd 19.14 %、Pr 5.34 %、Dy 6.00 %、B 0.97 %、Nb 0.29 %、Al 0.10 %、Co 2.00 %、Ga 0.08 %，Cu 0.10 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.14 %、N：0.04 %、C：0.06 %。

测量 20 °C 时的磁性能，结果如图 3 所示。从图 3 可见，iHc 的水平在 25kOe 上下，Br 在 12.2kG 以下，(BH)max 在 35.7MGOe 以下，低于实施例 3。而且此对比例的烧结磁体的断面组织中未观察到重稀土元素 Dy 的浓度高于晶界相的主相晶粒。

对比例 4

除了分别采用具有表 7 的主成分的熔炼合金 J 和熔炼合金 K 之外，其余与实施例 1 同样地进行粗粉碎。把 81.8kg 的合金 J 粗粉和 18.2kg 的合金 K 粗粉投入 V 型混合机混合，获得 100kg 的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析，其主成分按重量百分比是 Nd 19.14 %、Pr 5.34 %、Dy 6.00 %、B 0.97 %、Nb 0.65 %、Al 0.10 %、Co 2.00 %、Ga 0.08 %，Cu 0.10 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.15 %、N：0.02 %、C：0.02 %。

表 7

组成(wt %)										
----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

合金	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
J	22.29	6.21	2.00	0.97	0.80	0.10	2.00	0.08	0.10	余量
K	5.03	1.47	24.00	0.97	-	0.10	2.00	0.08	0.10	余量

与实施例 1 同样地对此粗粉进行微粉碎(平均粒径 $4.1\mu\text{m}$)、浆料化和磁场成型。在约为 5×10^{-1} 托的真空中、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下对所得成型体加热 1 小时以脱油,接着在约为 2×10^{-5} 托、 $1060\text{-}1130\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的各温度烧结 2 小时后,冷却到室温。在惰性气体气氛中对获得的各烧结体进行各 1 次的 $900\text{ }^\circ\text{C} \times 2$ 小时和 $500\text{ }^\circ\text{C} \times 1$ 小时的热处理之后冷却到室温,获得掺合法制得的对比例的烧结型永磁体。测量 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的磁性能,结果如图 3 所示。由图 3 可见,烧结温度在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时获得了 12.1kG 的 Br、 25.4kOe 的 iHc 和 35.1MGOe 的 (BH)max, 烧结温度是 $1110\text{ }^\circ\text{C}$ 时,获得了 12.1kG 的 Br、 25.2kOe 的 iHc 和 35.0MGOe 的 (BH)max, Br 和 (BH)max 均较低。

10 分析此对比例的烧结磁体的组成,主成分按重量百分比是 Nd 19.14 %、Pr 5.34 %、Dy 6.00 %、B 0.97 %、Nb 0.65 %、Al 0.10 %、Co 2.00 %、Ga 0.08 %、Cu 0.10 %、余量是 Fe,杂质是 0.17 % 的 O、0.06 % 的 N、和 0.06 % 的 C。此对比例的烧结磁体的 Br 和 (BH)max 较低,考虑是因为 Nb 含量高达 0.65 %,所以烧结时主相晶粒的正常晶粒生长被抑制。

15 实施例 4

除了分别采用具有表 8 的主成分的熔炼合金 L 和熔炼合金 M 之外,其余与实施例 1 同样地进行粗粉碎。把 90.0kg 的合金 L 粗粉和 10.0kg 的合金 M 粗粉投入 V 型混合机混合,获得 100kg 的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析,其主成分按重量百分比是 Nd 22.83 %、Pr 6.37 %、Dy 1.30 %、B 1.05 %、Mo 0.13 %、Al 0.10 %,余量是 Fe,杂质是 O: 0.15 %、N: 0.01 %、C: 0.02 %。

表 8

合金	组成(wt %)						
	Nd	Pr	Dy	B	Mo	Al	Fe
L	23.85	6.65	-	1.05	0.15	0.10	余量
M	13.68	3.82	13.00	1.05	-	0.10	余量

除了采用此混合粗粉之外其余与实施例 1 同样地进行微粉碎(平均粒径 $4.0\mu\text{m}$)、浆料化、磁场成型。在约为 5×10^{-1} 托的真空中、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下对所得

成型体加热 1 小时以脱油，接着在约为 2×10^{-5} 托的真空中、1050-1100 °C 范围内的各温度烧结 2 小时后，冷却到室温。在惰性气体气氛中对获得的各烧结体进行各 1 次的 900 °C × 2 小时和 500 °C × 1 小时的热处理之后，冷却到室温获得 R-T-B 系烧结型永磁体。测量 20 °C 时的磁性能，结果烧结温度在 1060-1090 °C 时获得了永磁体的良好磁性能。特别是烧结温度是 1070 °C 时，获得了 13.9kG 的 Br、15.5kOe 的 iHc 和 46.5MGoe 的 (BH)max，烧结温度是 1080 °C 时，获得了 14.0kG 的 Br、15.3kOe 的 iHc 和 47.2MGoe 的 (BH)max，Br 和 (BH)max 均较高。

对上述永磁体中有代表性的永磁体组成进行分析，主成分按重量百分比是 Nd 22.83 %、Pr 6.37 %、Dy 1.30 %、B 1.05 %、Mo 0.13 %、Al 0.10 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.18 %、N：0.06 %、C：0.08 %。

对烧结温度为 1070 °C 和 1080 °C 的条件制备的上述永磁体断面组织，与下述实施例 7 同样地测量主相晶粒 ($R_2T_{14}B$) 内 (基本是中心部) 和晶界相中的重稀土元素 (Dy) 的浓度。结果可见， $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒由重稀土元素 (Dy) 的浓度比晶界相高的第一主相晶粒、重稀土元素 (Dy) 的浓度比晶界相低的第二主相晶粒和重稀土元素 (Dy) 的浓度与晶界相基本相同的第三主相晶粒构成。

实施例 5

除了分别采用具有表 9 的主成分的熔炼合金 N 和熔炼合金 O 之外，其余与实施例 1 同样地进行粗粉碎。把 80.0kg 的合金 N 粗粉和 20.0kg 的合金 O 粗粉投入 V 型混合机混合，获得 100kg 的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析，其主成分按重量百分比是 Nd 26.2 %、Dy 5.8 %、B 0.95 %、Nb 0.20 %、Al 0.1 %、Co 2.5 %、Cu 0.15 %、Ga 0.15 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.15 %、N：0.02 %、C：0.02 %。

表 9

合金	组成 (wt %)								
	Nd	Dy	B	Nb	Al	Co	Cu	Ga	Fe
N	29.0	3.0	0.95	-	0.10	2.50	0.15	0.15	余量
O	15.0	17.0	0.95	1.00	0.10	2.50	0.15	0.15	余量

在氧浓度为 500ppm 以下 (体积比) 的氮气气氛中对混合粗粉用喷射式磨进行粉碎，制成平均粒径 $4.2\mu\text{m}$ 的微粉。在 10kOe 的磁场强度和 $1.5 \text{ 吨}/\text{cm}^2$ 的成型压力的条件下对该微粉进行干法压制成型。在约为 3×10^{-5} 托的真空

中、1040-1100 °C 温度范围内的各温度下对所得成型体烧结 2 小时，然后冷却到室温。

在惰性气体气氛中对所得各烧结体进行各 1 次的 900 °C × 3 小时和 480 °C × 1 小时的热处理之后，冷却到室温获得 R-T-B 系烧结型永磁体。测量 20 °C 时的磁性能，烧结温度在 1050-1090 °C 时获得了永磁体的良好磁性能。特别是烧结温度是 1070 °C 时，获得了 12.5kG 的 Br、24.5kOe 的 iHc 和 37.5MGOe 的(BH)max，烧结温度是 1080 °C 时，获得了 12.5kG 的 Br、24.2kOe 的 iHc 和 37.4MGOe 的(BH)max，Br 和(BH)max 均较高。分析上述烧结磁体，主成分按重量百分比是，Nd 26.2 %、Dy 5.8 %、B 0.95 %、Nb 0.20 %、Al 0.1 %、Co 2.5 %、Cu 0.15 %、Ga 0.15 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.38 %、N：0.03 %、C：0.05 %。

对烧结温度为 1070 °C 和 1080 °C 的上述永磁体断面组织，与下述实施例 7 同样地测量主相晶粒($R_2T_{14}B$)内(基本是中心部)和晶界相中的重稀土元素(Dy)的浓度。结果可知， $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒由重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相高的第一主相晶粒、重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相低的第二主相晶粒和重稀土元素(Dy)的浓度与晶界相基本相同的第三主相晶粒构成。

实施例 6

除了分别采用具有表 10 的主成分的熔炼合金 P 和熔炼合金 Q 之外，其余与实施例 1 同样地进行粗粉碎。然后把 90.0kg 的合金 P 粗粉和 10.0kg 的合金 Q 粗粉投入 V 型混合机混合，获得 100kg 的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析，其主成分按重量百分比是 Nd 20.6 %、Pr 8.8 %、Dy 2.6 %、B 1.06 %、W 0.18 %、Al 0.05 %、Ga 0.17 %，余量是 Fe，杂质是 O：0.15 %、N：0.01 %、C：0.01 %。

表 10

合金	(wt %)							
	Nd	Pr	Dy	B	W	Al	Ga	Fe
P	21.70	9.30	1.0	1.06	0.20	0.05	0.17	余量
Q	10.50	4.50	17.00	1.06	-	0.05	0.17	余量

在氧浓度为 500ppm 以下(体积比)的氮气气氛中对混合粗粉用喷射式磨进行粉碎，制成平均粒径 4.2 μ m 的微粉。在 10kOe 的磁场强度和 1.5 吨/cm² 的成型压力的条件下对该微粉进行干法压制成型。在约为 3×10^{-5} 托的真空

中、1040-1100℃温度范围内的各温度下对所得成型体烧结2小时，然后冷却到室温。

在惰性气体气氛中对所得各烧结体进行各1次的900℃×3小时和550℃×1小时的热处理之后，冷却到室温获得R-T-B系烧结型永磁体。测量20℃时的磁性能，烧结温度在1050-1090℃时获得了永磁体的良好磁性能。特别是烧结温度是1070℃时，获得了13.2kG的Br、19.5kOe的iHc和41.8MGOe的(BH)max，烧结温度是1080℃时，获得了13.2kG的Br、19.3kOe的iHc和41.7MGOe的(BH)max，Br和(BH)max均较高。

分析上述烧结磁体中有代表性的永磁体组成，按重量百分比是，Nd 20.6%、Pr 8.8%、Dy 2.6%、B 1.06%、W 0.18%、Al 0.05%、Ga 0.17%，余量是Fe，杂质是O：0.50%、N：0.02%、C：0.06%。

对烧结温度为1070℃和1080℃的条件制备的上述永磁体断面组织，与下述实施例7同样地测量主相晶粒($R_2T_{14}B$)内(基本是中心部)和晶界相中的重稀土元素(Dy)的浓度。结果可知， $R_2T_{14}B$ 型主相晶粒由重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相高的第一主相晶粒、重稀土元素(Dy)的浓度比晶界相低的第二主相晶粒和重稀土元素(Dy)的浓度与晶界相基本相同的第三主相晶粒构成。

实施例7

除了分别采用具有表11的主成分的熔炼合金R和熔炼合金S之外，其余与实施例1同样地进行粗粉碎。把90.0kg的合金R粗粉和10.0kg的合金S粗粉投入V型混合机混合，获得100kg的混合粗粉。对混合粗粉的组成进行分析，其主成分按重量百分比是Nd 21.38%、Pr 7.12%、Dy 1.50%、B 1.03%、Al 0.08%、Co 2.00%、Ga 0.08%、Cu 0.1%，余量是Fe，杂质是O：0.14%、N：0.02%、C：0.02%。

表 11

合金	组成(wt %)								
	Nd	Pr	Dy	B	Al	Co	Ga	Cu	Fe
R	22.50	7.50	-	1.03	0.08	2.00	0.08	0.10	余量
S	11.25	3.75	15.00	1.03	0.08	2.00	0.08	0.10	余量

在氧浓度为10ppm以下(体积比)的氮气气氛中对上述混合粗粉用喷射式磨进行粉碎，制成平均粒径4.2μm的微粉。在氮气气氛中不与大气接触的状态下直接从矿物油(出光兴产(株)制造，商品名：出光超级溶胶PA-30)中回收

微粉。在 10kOe 的磁场强度和 1.0 吨/cm² 的成型压力的条件下对所得浆料进行压制成型。在约为 5×10^{-1} 托的真空中、200 °C 下对所得成型体加热 1 小时以脱油,接着在约为 3×10^{-5} 托、1040-1100 °C 温度范围内的各温度烧结 2 小时,冷却到室温。

- 5 在惰性气体气氛中对各烧结体进行各 1 次的 900 °C × 2 小时和 480 °C × 1 小时的热处理之后,冷却到室温获得 R-T-B 系烧结型永磁体。测量 20 °C 时的磁性能,烧结温度在 1060-1090 °C 时获得了永磁体的良好磁性能。特别是烧结温度是 1070 °C 时,获得了 13.9kG 的 Br、15kOe 的 iHc 和 46.5MGOe 的(BH)max,烧结温度是 1080 °C 时,获得了 14.0kG 的 Br、14.8kOe 的 iHc 和 47.2MGOe 的(BH)max, Br 和(BH)max 均较高。

分析上述烧结磁体的有代表性的烧结磁体组成,主成分按重量百分比如下, Nd 21.38 %、Pr 7.12 %、Dy 1.50 %、B 1.03 %、Al 0.08 %、Co 2.00 %、Ga 0.08 %, Cu 0.1 %,余量是 Fe,杂质是 O: 0.16 %、N: 0.06 %、C: 0.06 %。

- 15 采用 EPMA(电子探针微量分析仪; JEOL 制造, JXA-8800 型),按照如下条件分析上述烧结磁体中有代表性的烧结磁体的断面组织。

加速电压: 15kV

试样上所加电流: 约 4×10^{-8} A

每 1 个分析点的 X 射线照射时间(计数时间): 10msec

- 20 分析点数: 纵向(X)和横向(Y)总共 400 点

X 和 Y 方向的各分析点的间距: 0.12μm

面分析的面积: 0.12μm × 400 点 = 48μm 的矩形范围

- 25 通过按上述条件使射束聚焦为最小光点进行照射,测量 Dy、Nd 和 Pr 的浓度分布。分析 Dy、Nd 和 Pr 所用的光谱结晶是高灵敏度型的氟化锂(LiF)。本实施例的 R-T-B 系烧结型永磁体的结晶组织如图 4(a)所示。结晶组织具有 R₂T₁₄B 型主相晶粒 1 和晶界相 2,晶界相 2 的 3 重点 2'如黑色区域所示。而且图 4(a)的结晶组织中 Dy 的浓度分布如图 4(b)所示, Nd 的浓度分布如图 4(c)所示, Pr 的浓度分布如图 4(d)所示。正如从图 4(b)~(d)可见,可以认为晶界相中的 Nd、Dy 和 Pr 分布实质上是仅在 3 重点,但之所以这样说并不是意味着 Nd、Dy 和 Pr 仅分布在 3 重点,而是因为 3 重点之外结晶相非常薄,所以 Nd、Dy 和 Pr 的分布量非常少。
- 30

图 4(a)中, 结晶相的 3 重点是由富 R(Nd、Dy 和 Pr)相形成。从图 4(c)和(d)可见 Nd 和 Pr 存在于基本同一位置。而且从图 4(b)~(d)可见 Dy 也存在于与 Nd 和 Pr 基本相同的晶界相区域, 但是可见距晶界相 $1.0\mu\text{m}$ 以上的 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 型主相晶粒内的部分(芯部)也存在高浓度的 Dy。

5 从这些观察结果可知, 关于从晶界相到主相晶粒内的中心部的 Dy 浓度的分布, 有 3 种 Dy 浓度分布的图形。第一图形中, 主相晶粒内的芯部的 Dy 浓度高于晶界相。第二种图形中, 晶界相的 Dy 浓度高而主相晶粒内的芯部的 Dy 浓度低。第三种图形中, 从晶界相到主相晶粒中心部的 Dy 浓度分布是基本均匀的。图 4(b)中, 主相晶粒内的芯部的 Dy 浓度高于晶界相的第一主相晶粒有 6 个, 在其芯部的 Dy 浓度低于晶界相的第二主相晶粒有 15 个, 其芯部的 Dy 浓度与晶界相基本相同的第三主相晶粒有 19 个。图 4(b)~(d)中, 评价 Dy、Nd 和 Pr 浓度分布时, 应考虑制备显微镜观察用试样时所形成的孔隙的影响。而且图 4(a)~(d)不过是断面组织的一个例子, 确定 Dy 的浓度分布时必须对从多个视野的断面组织求得的数据进行平均。这样获得的本发
10 明的 R-T-B 系烧结型永磁体具有主相晶粒和晶界相中各有特征的 Dy 浓度分布。
15

上述永磁体中有代表性的主相晶粒的粒径分布如图 5 所示。图 5 的横轴表示主相晶粒的粒径范围, 例如“ $9\text{-}10\mu\text{m}$ ”意味着主相晶粒的粒径范围在“ $9\mu\text{m}$ 以上但不足 $10\mu\text{m}$ ”。对于主相晶粒的粒径, 采用光学显微镜(UFX-II
20 型, 尼康株式会社制造), 拍摄永磁体的任意断面的照片(放大 1000 倍), 利用
ブラネトロン社制造的图像处理软件(Image Pro.Plus(DOS/V))进行图像处理。图像处理中, 以测量的任意的各主相晶粒的面积为 S_1 , 再假设各主相晶粒的断面形状是圆形, 定义各主相晶粒粒径 d_1 为 $(4 \times S_1 \div \pi)^{1/2}$ 。纵轴的分布率(%)表示为各粒径范围内的主相晶粒个数 T_N 与测量视野中主相晶粒总数
25 T 的比例 $[(T_N/T) \times 100\%]$ 。

正如从图 5 可见, 本发明的永磁体中, 粒径不足 $2\mu\text{m}$ 的主相晶粒的分布率为 0%, 而且 $16\mu\text{m}$ 以上的主相晶粒的分布率是 5.8%。进一步的研究结果可知, 如果粒径不足 $2\mu\text{m}$ 的主相晶粒的分布率不足 5%, 而 $16\mu\text{m}$ 以上的主相晶粒的分布率为 10% 以下, 则可以实现永磁体的良好磁性能。进一步可
30 知, 如果粒径不足 $2\mu\text{m}$ 的主相晶粒的分布率在 3% 以下, 而 $16\mu\text{m}$ 以上的主相晶粒的分布率为 8% 以下则更好, 粒径不足 $2\mu\text{m}$ 的主相晶粒的分布率为 0

%, 而 $16\mu\text{m}$ 以上的主相晶粒的分布率为 6% 以下则特别好, 即使在 Nb 含量为 0.01-0.6 重量% 的情况, 也可以实现上述主相晶粒粒径分布。

对比例 5

除了采用具有表 12 的主成分的熔炼合金 T 之外, 其余与实施例 7 同样地进行粗粉碎。对粗粉的组成进行分析, 其主要成分按重量百分比是 Nd 21.38%、Pr 7.12%、Dy 1.50%、B 1.03%、Nb 0.70%、Al 0.08%、Co 2.00%、Ga 0.08%、Cu 0.1%, 余量是 Fe, 杂质是 O: 0.15%、N: 0.01%、C: 0.02%。

表 12

合金	组成(wt %)									
	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
T	21.38	7.12	1.50	1.03	0.70	0.08	2.00	0.08	0.10	余量

与实施例 7 同样地对此粗粉进行微粉碎(平均粒径 $4.1\mu\text{m}$)、浆料化、磁场成型、脱油、烧结和热处理, 获得单一法制成的对比例的烧结磁体。分析此烧结永磁体的组成, 其主要成分按重量百分比是 Nd 21.38%、Pr 7.12%、Dy 1.50%、B 1.03%、Nb 0.70%、Al 0.08%、Co 2.00%、Ga 0.08%、Cu 0.1%, 余量是 Fe, 杂质是 O: 0.17%、N: 0.05%、C: 0.07%。

测量 20°C 时的磁性能, 结果是 iH_c 的水平在 16kOe 上下, B_r 在 13.5kG 以下, $(BH)_{\text{max}}$ 在 44.0MGoe 以下, 低于实施例 7 的值。

图 6 是该烧结磁体的断面组织的示意图。结晶组织中的 3 表示孔隙, 其它标号与图 4(a) 相同。从图 6 中可以证实, 存在有从晶界相到主相晶粒中心部基本均匀的 Dy 浓度分布、和晶界相的 Dy 浓度高而主相晶粒内的中心部的 Dy 浓度低的分布的这样两种图形。具有与晶界相基本相同的 Dy 浓度分布的主相晶粒是 31 个, Dy 浓度低于晶界相的主相晶粒是 15 个。但是未观察到主相晶粒内的中心部的 Dy 浓度高于晶界相的分布。

与实施例 7 同样地评价该对比例的烧结磁体主相晶粒粒径分布, 结果如图 7 所示。从图 7 可知, 此烧结磁体中粒径在 $1\mu\text{m}$ 以上、不足 $2\mu\text{m}$ 的主相晶粒的分布率是 12.5%, 而且与图 5 的分布相比, 主相晶粒粒径分布整体向小粒径一侧大幅度偏移, 主相晶粒的生长不充分。由此可以判断 B_r 和 $(BH)_{\text{max}}$ 比实施例 7 要低。

为了制造本发明的永磁体, 作为配合的两种以上的 R-T-B 系烧结型永磁

体用合金，可以使用日本专利第 2665590 号、日本专利第 2745042 号等所列举的薄片状合金(带铸合金)。此薄片状合金(带铸合金)是通过诸如单辊法、双辊法或旋转盘法等金属熔液急冷法，对具有满足本发明要素的组成的合金熔液进行急冷、凝固，获得基本是柱状晶的均匀组织，而且所述柱状晶的短轴方向的平均晶粒是 3-20 μm 。为了获得高的 Br 和(BH) max ，最好在惰性气体(Ar 等)气氛中对薄片状合金进行 900-1200 $^{\circ}\text{C}$ \times 1-10 小时的热处理后并冷却到室温，以进行均匀化热处理，之后进行粉碎。

上述实施例中重稀土元素为 Dy，但是 Tb 或 Ho 的情况与 Dy 的情况相同，可以获得具有芯部内的 Tb 或 Ho 浓度高于晶界相的主相晶粒、具有与上述实施例同样高的 Br 和(BH) max 的 R-T-B 系烧结型永磁体。

上述实施例中，采用除了 R 总含量相同而构成 R 元素的 Dy、Nd 等比例不同之外，其它主成分均一致的两种 R-T-B 系合金粉末，或者采用同样的 R 总含量和构成 R 元素的 Dy、Nd 比例而且用高熔点金属元素(Nb 等)置换部分 Fe 之外，其它主成分均一致的两种 R-T-B 系合金粉末，通过混合，可以稳定地获得 R-T-B 系烧结型永磁体，其含有具有特征 Dy 浓度分布的主相晶粒，而且具有适合于高 Br 和(BH) max 用途的主相晶粒粒径分布。作为本发明的上述 R-T-B 系合金粉末也可以采用三种以上的 R-T-B 系合金粉末，而且这些 R-T-B 系合金粉末的混合也可以在微粉碎阶段进行。

如果对上述实施例的 R-T-B 系烧结型永磁体施以各种表面处理(镀镍和/或电沉积环氧树脂涂层等)，则可以适用于各种用途(音圈电机或 CD 拾音器等的致动器、或者旋转机等)。

本发明的 R-T-B 系烧结型永磁体，由于 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 型主相晶粒由重稀土元素(Dy 等)的浓度比晶界相高的第一 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 型主相晶粒、重稀土元素(Dy 等)的浓度比晶界相低的第二 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 型主相晶粒、和重稀土元素(Dy 等)的浓度与晶界相基本相同的第三 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 型主相晶粒构成，所以具有与单一法获得的 R-T-B 系烧结型永磁体同样程度高的 $i\text{H}_c$ ，同时具有更高的 Br 和(BH) max 。

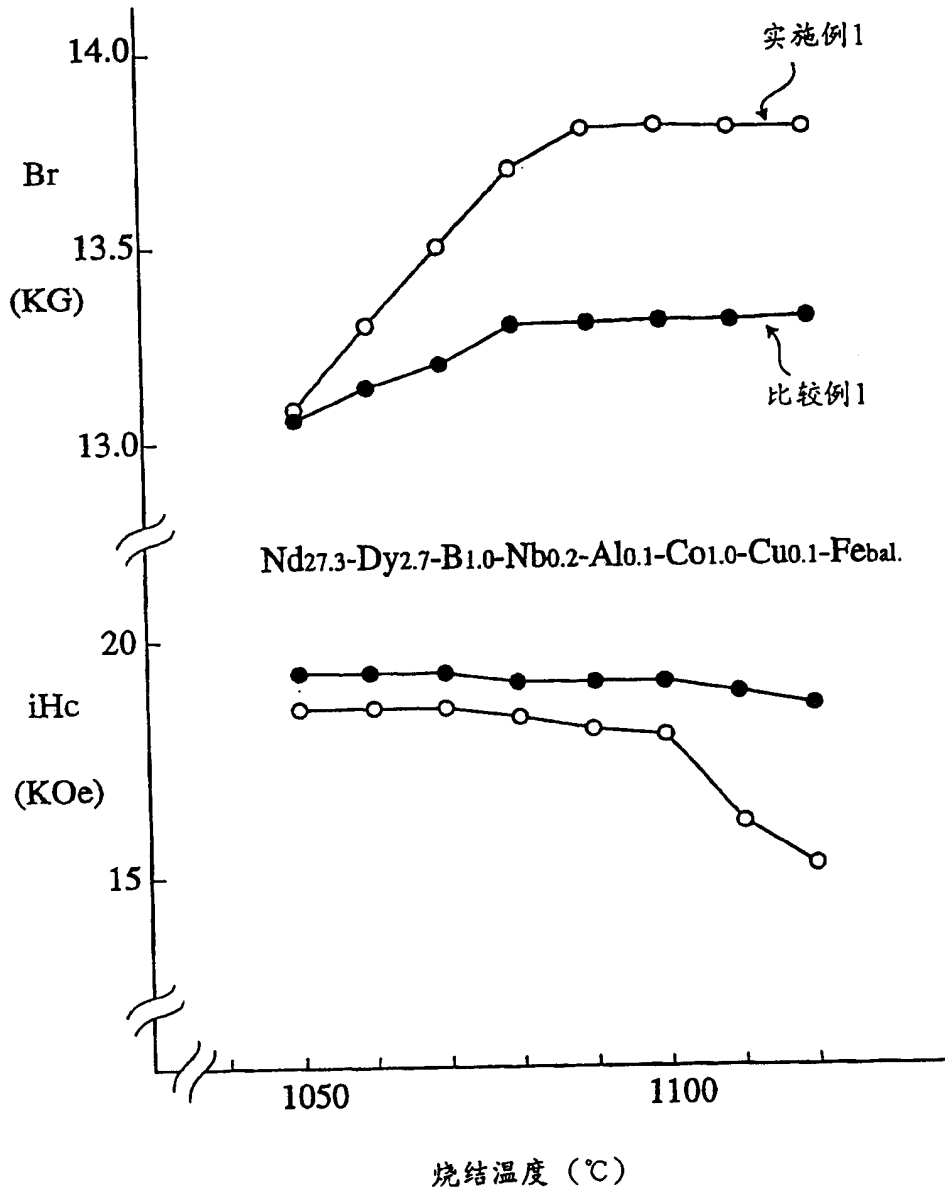


图 1

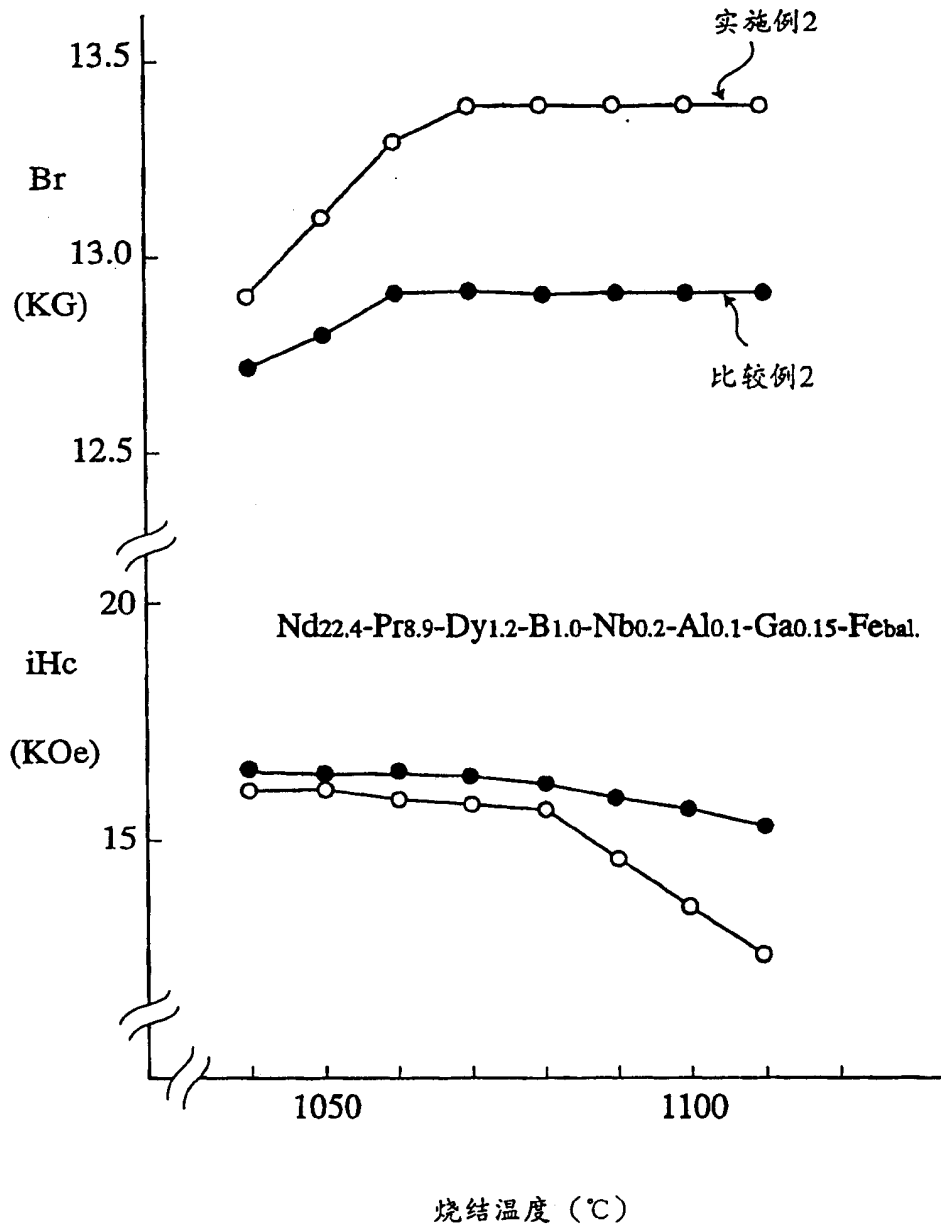


图 2

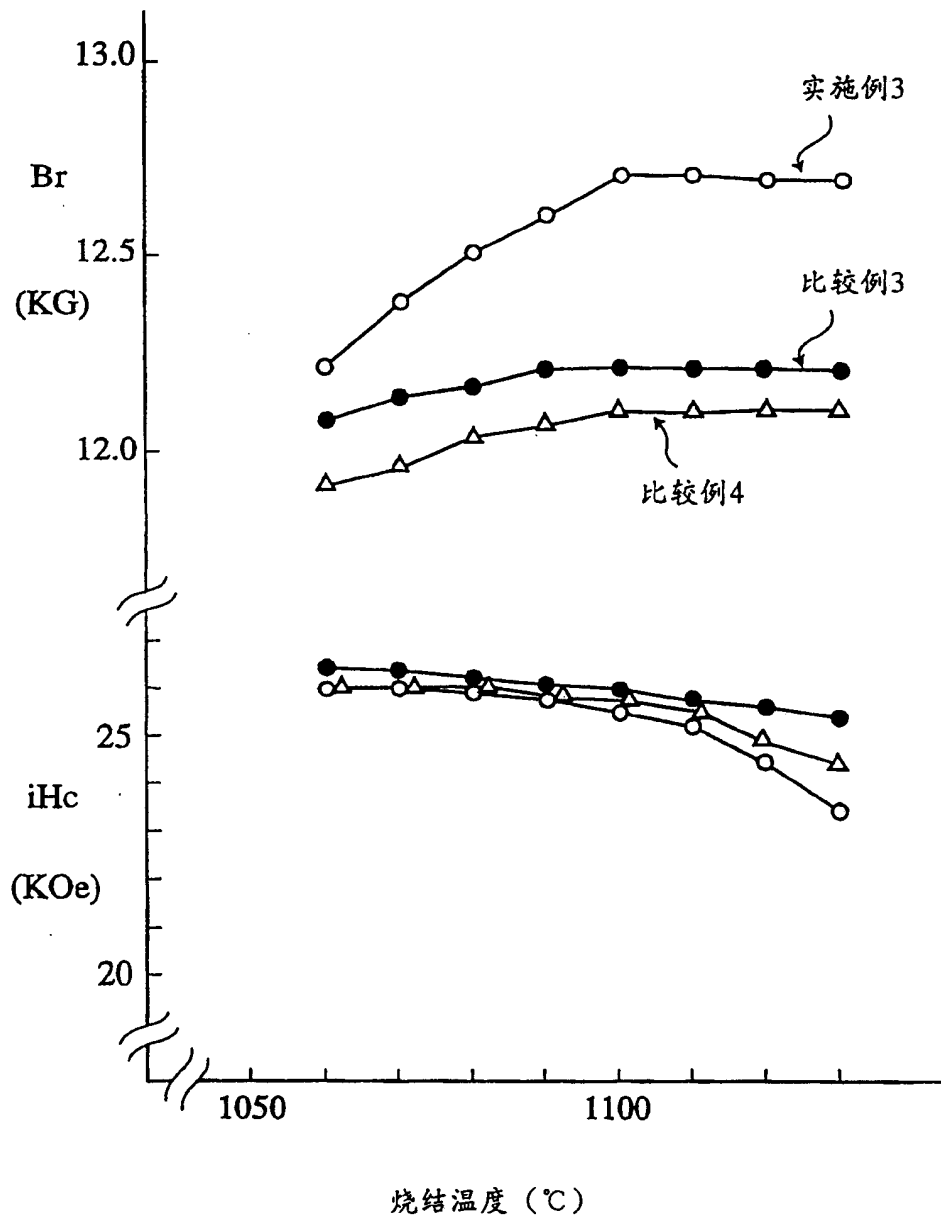


图 3

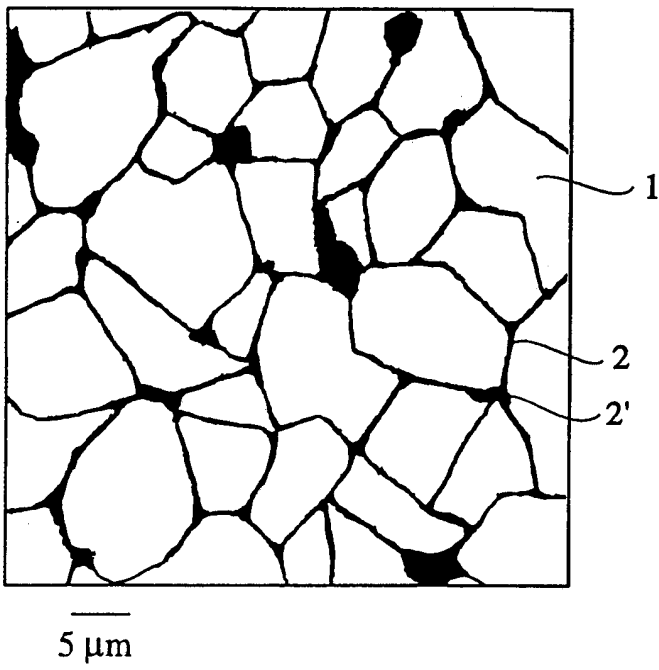


图 4(a)

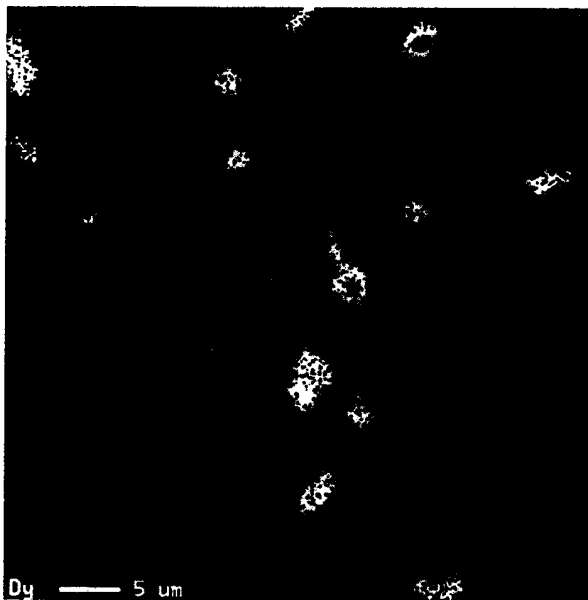


图 4(b)

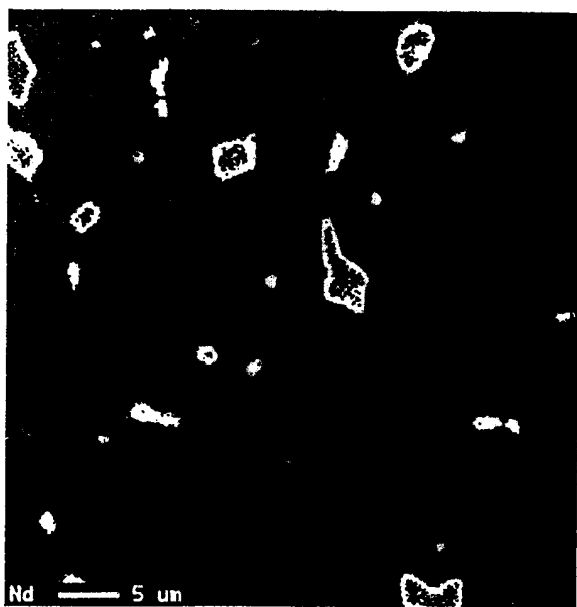


图 4(c)

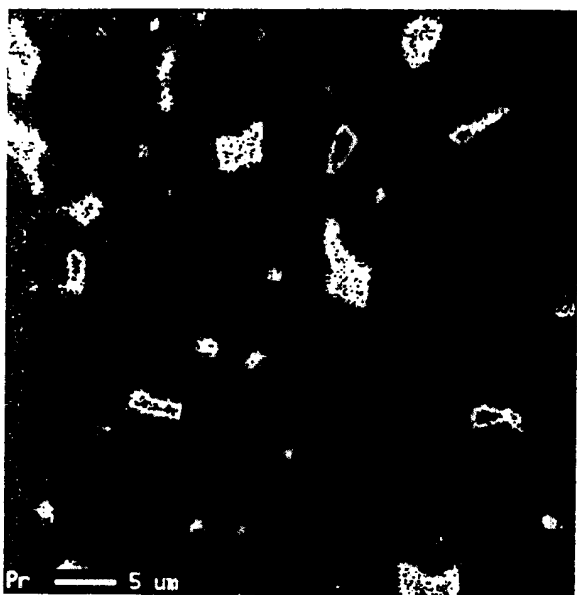


图 4(d)

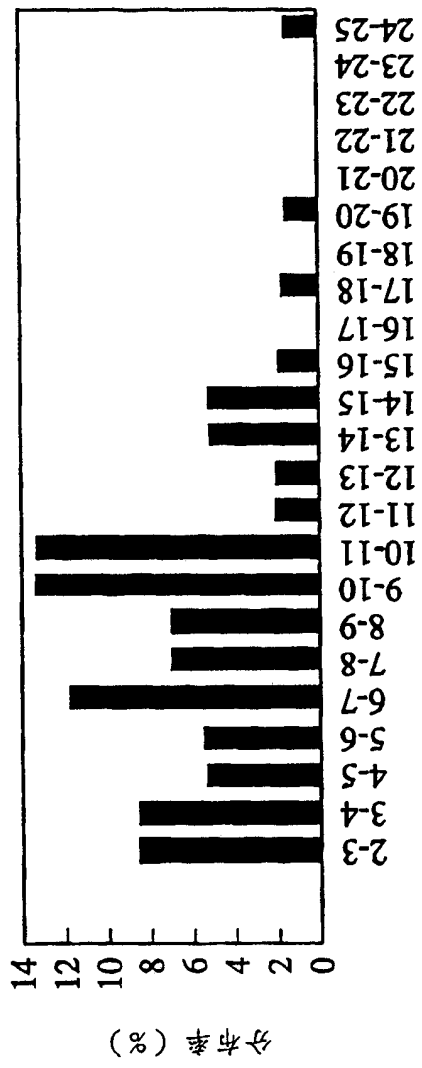


图 5

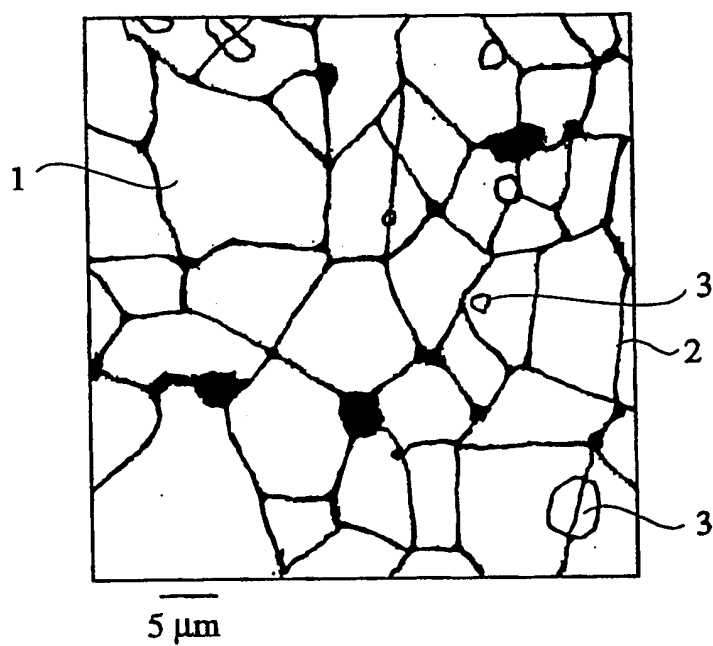


图 6

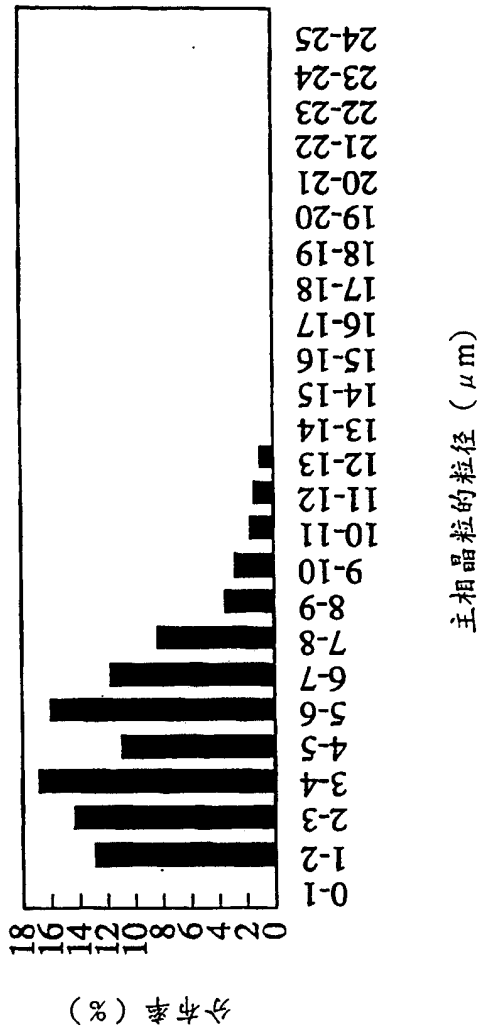


图 7