(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105190802 A
(43)申请公布日 2015.12.23

(21)申请号 201480014387.4
(22)申请日 2014.03.12
(30)优先权数据
2013-049618 2013.03.12 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/056396 2014.03.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/142137 JA 2014.09.18
(71)申请人 因太金属株式会社
地址 日本岐阜县
(72)发明人 宇根康裕 久保博一 佐川真人
杉本谕 松浦昌志 中村通秀
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01F 41/02(2006.01)
B22F 1/00(2006.01)
B22F 3/00(2006.01)
B22F 3/02(2006.01)
B22F 9/04(2006.01)
C22C 33/02(2006.01)
C22C 38/00(2006.01)
H01F 1/057(2006.01)
H01F 1/08(2006.01)

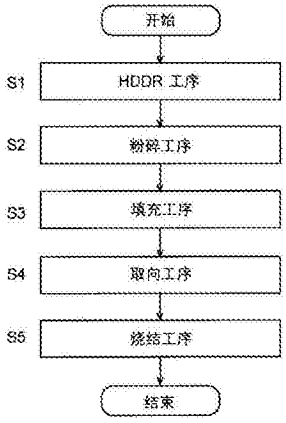
权利要求书1页 说明书10页 附图20页

(54)发明名称

RFeB系烧结磁体的制造方法和利用其制造的RFeB系烧结磁体

(57)摘要

本发明目的在于提供一种以高取向度制造主相晶粒的粒径为1μm以下且粒度分布的均匀性高的RFeB系烧结磁体的方法。一种RFeB系烧结磁体制造方法,其中,使用RFeB系合金的粉末,制作利用磁场进行了取向的有形体,并进行烧结,所述RFeB系合金的粉末是将内部形成有RFeB系晶粒的晶粒微细化粗粉粒进行粉碎而得到的、由显微镜图像以圆当量直径进行分析得到的粒度分布的平均值为1μm以下的粉末,以面积比计前述晶粒的90%以上处于相互分离的状态,所述RFeB系晶粒的根据由显微镜图像求出的圆当量直径得到的粒度分布的平均值为1μm以下。该合金粉末由于晶粒彼此分离,因此制造高取向度的RFeB系烧结磁体成为可能。



CN 105190802 A

1. 一种 RFeB 系烧结磁体的制造方法，其特征在于，使用 RFeB 系合金的粉末，制作利用磁场进行了取向的有形体，并进行烧结，所述 RFeB 系合金的粉末是对内部形成有 RFeB 系晶粒的晶粒微细化粗粉粒进行粉碎而得到的、根据由显微镜图像求出的圆当量直径得到的粒度分布的平均值为 1μm 以下的粉末，以面积比计所述晶粒的 90％以上处于相互分离的状态，所述 RFeB 系晶粒的根据由显微镜图像求出的圆当量直径得到的粒度分布的平均值为 1μm 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的 RFeB 系烧结磁体的制造方法，其特征在于，将所述 RFeB 系合金粉末填充在模具的模腔中，利用磁场使其取向而不对该 RFeB 系合金粉末施加机械压力，由此来制作所述有形体，不对该有形体施加机械压力地烧结该有形体。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 RFeB 系烧结磁体的制造方法，其特征在于，所述 RFeB 系合金粉末是通过对原料合金的粗粉实施 HDDR 法而制作的所述晶粒微细化粗粉粒。

4. 根据权利要求 3 所述的 RFeB 系烧结磁体的制造方法，其特征在于，所述原料合金为利用熔体旋淬法制作的合金。

5. 根据权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的 RFeB 系烧结磁体的制造方法，其特征在于，将所述晶粒微细化粗粉粒利用氢破碎法进行破碎后，通过使用氦气的喷磨法进行粉碎。

6. 根据权利要求 5 所述的 RFeB 系烧结磁体的制造方法，其特征在于，在 100 ～ 300℃下进行 1 ～ 10 小时的利用所述氢破碎法的处理。

7. 根据权利要求 1 ～ 6 中任一项所述的 RFeB 系烧结磁体的制造方法，其特征在于，向所述 RFeB 系合金粉末中混合包含比该 RFeB 系合金粉末的稀土类的含有率更高的材料的粉末。

8. 一种 RFeB 系烧结磁体，其特征在于，成为主相的 $R_2Fe_{14}B$ 的颗粒的平均粒径为 1μm 以下、取向度为 95％以上。

9. 根据权利要求 8 所述的 RFeB 系烧结磁体，其特征在于，由 RFeB 系烧结磁体的包含取向轴的截面 BSE 图像求出的、与晶粒的最长轴垂直的轴的长度 b 相对于晶粒的最长轴的长度 a 之比 b/a 为 0.45 以上。

RFeB 系烧结磁体的制造方法和利用其制造的 RFeB 系烧结磁体

技术领域

[0001] 本发明涉及以 $Nd_2Fe_{14}B$ 为首的 RFeB 系（“R”为包括 Y 的、Nd 等稀土类元素。典型而言以 $R_2Fe_{14}B$ 表示，但 R、Fe 以及 B 的比存在若干浮动。）烧结磁体的制造方法和利用其制造的 RFeB 系烧结磁体。

背景技术

[0002] RFeB 系烧结磁体为通过使 RFeB 系合金的粉末取向、烧结而制造的永久磁体。该 RFeB 系烧结磁体在 1982 年由佐川等发现，其具有明显凌驾于当时的永久磁体的高的磁特性，具有能够由稀土类、铁以及硼这样比较丰富且廉价的原料进行制造的特长。

[0003] 预想 RFeB 系烧结磁体今后在混合动力汽车、电动汽车的马达用的永久磁体等中的需要愈发扩大。然而，不得不预计到汽车在严苛的负担下的使用，对于其马达也必须保证在高温度环境（例如 180℃）下的工作。因此要求能够抑制由于温度的上升导致磁化强度（磁力）的减少、具有高矫顽力的 NdFeB 系烧结磁体。

[0004] 对于 NdFeB(R = Nd) 系烧结磁体，为了使矫顽力提高，迄今为止采用了将磁体中包含的 Nd 的一部分用 Dy 或 / 和 Tb（以下，称为 R^H）取代的方法。但是，R^H 稀少，并且出产地域集中，有时由于出产国的意愿切断供给、或价格上升，因此难以稳定地供给。进而也有由于 Nd 被 R^H 取代而烧结磁体的剩余磁通密度下降这样的问题。

[0005] 不使用 R^H 而使 NdFeB 系烧结磁体的矫顽力提高的方法之一，有减小 NdFeB 系烧结磁体内部作为主相 ($Nd_2Fe_{14}B$) 的晶粒（以下，将其称为“主相晶粒”）的粒径的方法（非专利文献 1）。广泛已知的是，无论何种强磁性材料（或亚铁磁体），通过减小内部的晶粒的粒径，矫顽力都增大。

[0006] 为了减小 RFeB 系烧结磁体内部的主相晶粒的粒径，以往进行了减小作为 RFeB 系烧结磁体的原料的合金粉末的粒径。但是，在一般用于制作合金粉末的、利用了氮气的喷磨粉碎中，难以将平均粒径减小至低于 3μm。

[0007] 作为晶粒的微细化的手段之一，已知 HDDR 法。HDDR 法是通过将粒径数百 μm ～ 20mm 左右的 RFeB 系合金的块或粗粉（以下，将它们统称为“粗粉”）在 700 ～ 900℃的氢气氛中加热 (Hydrogenation)，由此将该 RFeB 系合金分解 (Decomposition) 为 RH_2（稀土类 R 的氢化物）、Fe_2B、Fe 的 3 相，在维持该温度的状态下将气氛由氢气切换为真空，从而使氢从 RH_2 相放出 (Desorption)，由此使原料合金粗粉的各粒内的各相发生再结合反应 (Recombination)。由此，可以得到内部形成有平均径为 1μm 以下的 RFeB 系的相（晶粒）的粗粉粒（以下，称为“晶粒微细化粗粉粒”）。以下，将如此形成晶粒微细化粗粉粒的处理称为“晶粒微细化处理”。专利文献 1 记载了使用通过利用了氮气的喷磨对 HDDR 处理后的晶粒微细化粗粉粒进行粉碎而得到的粉末制造烧结磁体。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :日本特开 2010-219499 号公报

[0011] 专利文献 2 :国际公开 WO2006/004014 号

[0012] 专利文献 3 :国际公开 WO2008/032426 号

[0013] 专利文献 4 :美国专利公开公报 2010/0172783 号

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1 :宇根康裕、佐川真人,“結晶粒微細化による NdFeB 焼結磁石の高保磁力化(由晶粒微细化导致 NdFeB 烧结磁体的高矫顽力化)”,日本金属学会志,第 76 卷、第 1 号 (2012)12-16、特集“永久磁石材料の現状と将来展望(永久磁体材料的现状与将来展望)”

[0016] 非专利文献 2 :日立金属技报 Vol.27(2011)pp.34-41“HDDR 磁粉の短時間ホットプレス法で得られた Nd-Fe-B 系微結晶磁石の組織と保磁力 (HDDR 磁粉的以短时间热压法得到的 Nd-Fe-B 系微结晶磁体的组织和矫顽力)”

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 通过对原料合金粗粉进行 HDDR 处理,晶粒微细化粗粉粒成为在内部形成有 1μm 以下的晶粒的、100μm ～数 mm 的晶粒聚集体。如此,一个颗粒成为晶粒聚集体,因此在通常的 HDDR 工艺中各晶粒的取向轴不一致,成为各向同性。虽然通过控制原料合金的组成、HDDR 处理中的气氛也可制作出各向异性的产物,但与烧结磁体比较,取向度的误差大。因此,专利文献 1 中记载的利用氮气将 HDDR 处理后的合金粗粉进行喷磨粉碎并烧结的方法会产生如下所示的几个问题。

[0019] (1) 由于平均粒径 3μm 以下的粉碎是困难的,因此大量混入未被粉碎至单晶的、作为晶粒聚集体的粒径数 μm 的多晶颗粒。由此,粒度分布变宽,因此存在低温下烧结的细颗粒和高温下烧结的粗糙颗粒,因此不能进行最适宜的烧结温度下的均匀的液相烧结。

[0020] (2) 混入的多晶颗粒为各向同性,因此即使在磁场中进行取向处理,也不能使多晶颗粒内的各晶粒的取向轴一致。即使在使用各向异性原料的情况下,与用不进行 HDDR 处理而进行喷磨粉碎的粉末制作的现有的烧结磁体相比较,在取向上存在误差。

[0021] (3) 由于微细的单一结晶颗粒(由单晶形成的颗粒)和比其粒径大的多晶颗粒混合存在,因此有助于液相烧结的富稀土类相的组织变得不均匀。因此液相烧结变得不均匀,出现烧结密度降低,产生异常粒生长之类的问题。另外,烧结磁体中的富稀土类相的分散变差而矫顽力降低。

[0022] 另外也研究了通过对 HDDR 处理后的粉体以热压法进行固化来提高取向度(非专利文献 2),但是存在生产性差、磁特性不如烧结磁体良好等问题。

[0023] 本发明要解决的课题在于,提供一种以高取向度制造主相晶粒的平均粒径为 1μm 以下且粒度分布大致均匀的 RFeB 系烧结磁体的方法。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 为了解决上述课题而作出的本发明的 RFeB 系烧结磁体制造方法的特征在于,

[0026] 使用 RFeB 系合金的粉末,制作利用磁场进行了取向的有形体,并进行烧结,所述 RFeB 系合金的粉末是对内部形成有 RFeB 系晶粒的晶粒微细化粗粉粒进行粉碎而得到的、

根据由显微镜图像求出的圆当量直径得到的粒度分布的平均值为1μm以下的粉末，以面积比计前述晶粒的90％以上处于相互分离的状态，所述RFeB系晶粒的根据由显微镜图像求出的圆当量直径得到的粒度分布的平均值为1μm以下。

[0027] 此处“圆当量直径”是指，对于利用电子显微镜等显微镜得到的图像（显微镜图像）中的合金粉末的各颗粒，与通过图像解析求出的面积值S相当的圆的直径D（即$D=2\times(S/\pi)^{0.5}$）。“以面积比计90％以上”是指单晶颗粒总体的面积相对于包含单晶颗粒和多晶颗粒的粉末总体的面积的比。需要说明的是，在计算得出的圆当量直径、面积比具有波动（误差）的情况下，其波动与上述范围重合时，其也被包括在本发明中。

[0028] 另外，“制作有形体”是指使用RFeB系合金粉末，制作具有与最终产品相同或相近的形状的物品（将其称为“有形体”）。该有形体可以为将RFeB系合金粉末加压成型成与最终产品相同或相近的形状的成型体，也可以为将RFeB系合金粉末填充在具有与最终产品相同或相近的形状的模腔的容器（模具）中的（不进行加压成型）物品（参照专利文献2）。

[0029] 另外，在有形体为利用加压成型而成的成型体的情况下，“进行了取向的有形体”可以是将RFeB系合金粉末成型后进行了取向的成型体、进行了取向后成型的成型体、同时进行取向和成型而得到的成型体的任一者。

[0030] 在有形体不进行加压成型地将RFeB系合金粉末填充在模具中的情况下，理想的是不对有形体（即，模具内的RFeB系合金粉末）施加机械压力地进行烧结。如此，通过在有形体的制作和烧结的过程中不对RFeB系合金粉末施加机械压力，由此能够得到矫顽力高、且由于能够容易地处理粒径小的RFeB系合金粉末从而最大磁能积高的RFeB系烧结磁体（参照专利文献2）。

[0031] 本发明的烧结磁体制造方法中，通过将晶粒微细化处理后的晶粒微细化粗粉粒粉碎成与其内部形成的微细晶粒的平均粒径相同的1μm以下，大半（显微镜图像中以面积比计为90％以上）变为单晶颗粒。通过将如此得到的合金粉末利用磁场使其取向，能够制造主相晶粒的平均粒径为1μm以下且高取向度的RFeB系烧结磁体。另外，本发明中由于未粉碎的多晶颗粒变少而粒度分布变窄，因此能够进行均匀性高的液相烧结。

[0032] 具有上述特征的RFeB系合金粉末可以如下得到：对原料合金的粗粉实施HDDR法（晶粒化处理）制作晶粒微细化粗粉粒，将该晶粒微细化粗粉粒通过加氢破碎法进行破碎后，通过使用氦气的喷磨法进行粉碎。

[0033] HDDR法中，不仅将原料合金内的晶粒以均匀的粒度分布进行微细化，并且在再结合反应时，在经微细化的晶粒间富稀土类相以高均匀性分散。由此，在加氢破碎、喷磨粉碎时，容易将多晶颗粒粉碎为单晶颗粒，能够得到平均粒径为1μm以下且粒度分布均匀的粉末。另外，在晶粒微细化粗粉粒和将其粉碎得到的RFeB系合金粉末中，能够使富稀土类相以高的均匀性分散，在由该RFeB系合金粉末制作的烧结磁体中的主相晶粒间也能够使富稀土类相以高的均匀性分散。通过使富稀土类相存在于主相晶粒间，能够减弱主相晶粒间的磁结合性。由此，富稀土类相在主相晶粒间存在时，即使对磁体整体施加逆磁场而一部分的主相晶粒磁场反转，由于磁场反转向相邻的颗粒的传导受到抑制，因此烧结磁体的矫顽力仍提高。

[0034] 进行利用HDDR法的处理之前的原料合金粗粉也可以使用通过薄带铸造法制作的

合金（“薄带铸造”合金）的粗粉，但是更理想的是使用通过熔体旋淬法制作的合金（称为“熔体旋淬合金”）的粗粉。此处薄带铸造法为通过将原料合金的熔液倾注到辊、盘等旋转体的表面而使该熔液急冷的方法；熔体旋淬法是通过使这样的熔液从喷嘴喷出到旋转体的表面，从而比薄带铸造法更加急速地进行冷却（超急冷）的方法。薄带铸造合金具有粒径为数十 μm 以上的晶粒，其中层（lamella，薄板）状的富稀土类相以 4 ～ 5 μm 的间隔的方式形成，而熔体旋淬合金具有粒径为 10nm ～数 μm 的晶粒，富稀土类相以填埋晶粒之间的间隙的方式均匀地分散。由于这样的富稀土类相的形态的差异，在对薄带铸造合金进行 HDDR 处理时，由于富稀土类相未侵入至处于邻接的层彼此的中间附近的主相晶粒的粒间，因此存在被富稀土类相包围的晶粒和未被包围的晶粒，富稀土类相的分散不完全，而在对熔体旋淬合金进行 HDDR 处理时，能够得到富稀土类相在晶粒间均匀且微细地分散的晶粒微细化粗粉粒。并且，通过将对该晶粒微细化粗粉粒进行微粉碎的合金粉末用作原料，能够制造富稀土类相以高均匀性存在于主相晶粒间的 RFeB 系烧结磁体。

[0035] 根据本发明的 RFeB 系烧结磁体制造方法，能够制造主相晶粒的平均粒径为 1 μm 以下、取向度为 95％以上的 RFeB 系烧结磁体。

[0036] 发明的效果

[0037] 本发明的烧结磁体制造方法中，通过将对原料合金粗粉实施 HDDR 法等晶粒化处理而得到的晶粒微细化粗粉粒按照使其内部形成的微细晶粒相互分离的方式进行粉碎，进行单晶颗粒化，并且利用磁场使其取向，使其烧结，由此能够得到现有的晶粒化处理和氮气喷磨粉碎的组合所得不到的主相晶粒的平均粒径为 1 μm 以下、取向度高、并且粒度分布均匀地接近的 RFeB 系烧结磁体。

附图说明

[0038] 图 1 为表示本发明的烧结磁体制造方法的实施例中工序的流程的图。

[0039] 图 2 为本实施例中使用的薄带铸造合金块的研磨面的背散射电子图像。

[0040] 图 3 为表示本实施例中的 HDDR 工序时的温度历程和压力历程的图表。

[0041] 图 4 为本实施例中的 HDDR 后粗粉碎粉的二次电子图像 (a)、和该 HDDR 后粗粉碎粉的粒度分布 (b)。

[0042] 图 5 为将本实施例中的 HDDR 后粗粉碎粉进行 He 喷磨粉碎而得到的合金粉末（实施例 1）的二次电子图像 (a)、和该合金粉末的粒度分布 (b)。

[0043] 图 6 为将本实施例中的 HDDR 后粗粉碎粉进行 He 喷磨粉碎而得到的合金粉末（实施例 2）的二次电子图像 (a) 和该合金粉末的粒度分布 (b)。

[0044] 图 7 另一批次的 HDDR 后粗粉碎粉的二次电子图像 (a)、和该 HDDR 后粗粉碎粉的粒度分布 (b)。

[0045] 图 8 为以本实施例的 4 倍的吞吐量将 HDDR 后粗粉碎粉进行 He 喷磨粉碎而得到的合金粉末（比较例 1）的二次电子图像 (a)、和该合金粉末的粒度分布 (b)。

[0046] 图 9 为不使用 HDDR 粗粉制作的合金粉末（比较例 2）的二次电子图像 (a)、和该合金粉末的粒度分布 (b)。

[0047] 图 10 为 4 种合金粉末的二次电子图像。

[0048] 图 11 为本实施例和比较例的 NdFeB 系烧结磁体的磁化强度曲线的图表。

[0049] 图 12 为本实施例和比较例的 NdFeB 系烧结磁体的包含取向轴的截面的背散射电子图像。

[0050] 图 13 为使本实施例和比较例的 NdFeB 系烧结磁体沿磁极面垂直地断裂时的断裂面的二次电子图像。

[0051] 图 14 为表示本实施例和比较例的 NdFeB 系烧结磁体的主相晶粒的粒度分布的图表。

[0052] 图 15 为本实施例中使用的熔体旋淬 (MS) 合金块的断裂面中的背散射电子图像。

[0053] 图 16 为本实施例中得到的、对 MS 合金块进行了 HDDR 处理的 HDDR 后块的断裂面的背散射电子图像 (a) 和通过分析该图像求得的该 HDDR 后块内的颗粒的粒度分布 (b)。

[0054] 图 17 为将 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块 (a)、(b)，以及将 SC 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块 (c) 的研磨截面的背散射电子图像。

[0055] 图 18 为通过将 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块利用加氢破碎法和喷磨法进行粉碎而得到的 HDDR 后粗粉碎粉的二次电子图像 (a) 和该合金粉末的粒度分布 (b)。

[0056] 图 19 为通过将 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后粗粉碎粉而制作的烧结磁体的断裂面的二次电子图像。

[0057] 图 20 为通过将 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后粗粉碎粉而制作的烧结磁体的研磨截面的二次电子图像。

[0058] 图 21 为通过将 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后粗粉碎粉而制作的烧结磁体的断裂面的二次电子图像 (a)、和主相晶粒的粒度分布 (b)。

具体实施方式

[0059] 以下，针对本发明的烧结磁体制造方法的实施例，参照附图进行说明。

[0060] 实施例

[0061] 本实施例的烧结磁体制造方法，如图 1 所示，具有 HDDR 工序 (步骤 S1)、粉碎工序 (步骤 S2)、填充工序 (步骤 S3)、取向工序 (步骤 S4) 以及烧结工序 (步骤 S5)5 个工序。以下，针对这些工序进行说明。

[0062] 首先，使用以下的表 1 所示的组成的薄带铸造 (SC) 合金块，制作原料合金粗粉 (以下，称为“SC 合金粗粉”)。

[0063] [表 1]

[0064] 表 1 本实施例中使用的原料合金 (SC 合金) 粗粉的组成

[0065]

Nd	Pr	B	Cu	Al	Co	Fe
26.35	4.07	1.00	0.10	0.28	0.92	余量

[0066] 将该 SC 合金粗粉的颗粒的背散射电子 (Back Scattered Electron :BSE) 图像示于图 2。图 2 的图像中，显现出对比度的不同的 3 个相。这 3 个相中的白色部分为稀土类的含量比合金粒中的主相 ($R_2Fe_{14}B$) 多的富稀土类相。

[0067] 另外，该合金粗粉的含氧量为 88±9ppm、含氮量为 25±8ppm。

[0068] 作为 HDDR 工序的前阶段，将图 2 的 SC 合金粗粉暴露在氢气中，使氢原子吸存于 SC

合金粗粉中。此时，氢原子也被吸存于主相中，但是主要被吸存于富稀土类相中。如此，通过使氢主要被吸存于富稀土类相中，富稀土类相体积膨胀，SC 合金粗粉脆化。

[0069] 图 3 为表示 HDDR 工序中的温度历程和压力历程的图表。本实施例的 HDDR 工序中，通过将上述 SC 合金粗粉在 950℃、100kPa 的氢气氛中加热 60 分钟，从而将 SC 合金粗粉内的 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物（主相）分解 (Decomposition) 成 NdH_2、Fe_2B、Fe 的 3 相（图中的“HD”）。接着，保持氢气氛的状态下使温度下降至 800℃后，以将温度维持在 800℃的状态流通 10 分钟 Ar 气体。其后，通过采用真空气氛以 800℃维持 60 分钟，从而使氢从 NdH_2 相中放出 (Desorption)，Fe_2B 相与 Fe 相发生再结合反应 (Recombination)（图中的“DR”）。如此，通过对 SC 合金粗粉实施 HDDR 处理，得到属于多晶颗粒的晶粒微细化粗粉粒。需要说明的是，该 HDDR 工序中，HD 处理后使温度从 950℃降低至 800℃，这是为了防止 DR 工序形成的微细晶粒的粒生长。

[0070] 图 4 的 (a) 为通过对图 2 的 SC 合金粗粉实施图 3 的 HDDR 处理而得到的晶粒微细化粗粉粒的二次电子像 (Secondary Electron Image ;SEI) 图像。图 4 的 (b) 为从该 SEI 图像提取各晶粒的轮廓线，求出每个晶粒的被该轮廓线包围的部分的面积值 S，分别算出相当于该面积值 S 的圆的直径（圆当量直径）D（即 $D = 2\times(S/\pi)^{0.5}$），以粒度分布的形式表示。需要说明的是，图中的“$D_{ave.} = 0.60\pm0.18\ \mu m$”表示晶粒粒径的平均值为 0.60 μm、标准偏差为 0.18 μm。

[0071] 粉碎工序中，首先，将晶粒微细化粗粉粒的聚集体（粉末）暴露在氢气中，使氢吸存于该晶粒微细化粗粉粒中并使其脆化。接着，以机械粉碎机进行粗破碎，添加混合作为粉碎助剂的有机润滑剂。将如此得到的粗粉（以下，称为“HDDR 后粗粉碎粉”）导入氦气循环式喷射粉碎系统 (NIPPON PNEUMATIC MFG.CO.,LTD. 制造，以下称为“He 喷磨”)，粉碎该 HDDR 后粗粉碎粉。氦气可以取得与氮气相比快约 3 倍的高速气流。因此，通过原料被加速为高速并反复冲撞，现有的氮气喷磨中不可能的粉碎至平均粒径 1 μm 以下成为可能。如此地粉碎 HDDR 后粗粉碎粉后，添加有机润滑剂进行混合。由此，使微粉末的颗粒彼此的摩擦降低，对模具的高密度填充、磁场取向变得容易。

[0072] 图 5 的 (a) 为通过将该 HDDR 后粗粉碎粉在室温下充分进行氢吸存处理后，导入至粉碎压力 0.7MPa 的 He 喷磨中而得到的合金粉末的 SEI 图像。图 4 的 (a) 与图 5 的 (a) 比较时，图 4 的 (a) 中晶粒彼此未分离，但是图 5 的 (a) 中，它们变为相互分离的状态。图 5 的 (b) 为将该图 5 的 (a) 的 SEI 图像中的各颗粒的圆当量直径以粒度分布的形式表示的图表（后述图 6 ～图 9 的粒度分布也同理）。该图 5 的 (b) 的粒度分布的平均值和标准偏差为 0.57 μm、0.21 μm。另外，该合金粉末中，虽然进行了上述粉碎工序中的处理，但未被粉碎至单晶颗粒的未粉碎多晶颗粒的比率以面积比计为 10％。将该图 5 的合金粉末作为“实施例 1”的合金粉末。

[0073] 图 6 的 (a) 为通过使图 4 的 HDDR 后粗粉碎粉在 200℃下吸存氢 5 小时后，导入至粉碎压力 0.7MPa 的 He 喷磨而得到的合金粉末的 SEI 图像 ;图 6 的 (b) 为该粒度分布，其平均值和标准偏差为 0.56 μm、0.19 μm。另外，该合金粉末中的未粉碎多晶颗粒的比率以面积比计为 3％。将该图 6 的合金粉末作为“实施例 2”的合金粉末。可知实施例 2 的合金粉末与实施例 1 的合金粉末相比减少了 0.8 μm 以上的颗粒的比率，被粉碎得更细。即，通过在 200℃下吸存氢，粉碎性比在室温下进行氢吸存处理的实施例 1 提高。

[0074] 接着，作为第 1 比较例，使进行了利用 HDDR 法处理的另一批次的 HDDR 后粗粉碎粉（图 7）在室温下吸存氢后，按照以第 1 和第 2 实施例的 4 倍的吞吐量使粉末通过的方式导入至粉碎压力 0.7MPa 的 He 喷磨，由此制作合金粉末。图 8 的 (a) 为该合金粉末的 SEI 图像、图 8 的 (b) 为其粒度分布，该粒度分布的平均值和标准偏差为 0.70μm、0.33μm。

[0075] 图 8 的 (a) 的合金粉末中，如以虚线包围的部分所示，与第 1 和第 2 实施例相比残留有更多未粉碎多晶颗粒。该合金粉末中的未粉碎多晶颗粒的比率为 30%。将该图 8 的合金粉末作为“比较例 1”的合金粉末。

[0076] 接着，作为第 2 的比较例，将不进行 HDDR 工序、仅通过吸存氢和 He 喷磨制作合金粉末时的结果示于图 9。该合金粉末为通过使 SC 合金粗粉在室温下吸存氢，将其粗粉碎制作平均粒径为数百 μm 的粗粉后，使用粉碎压力 0.7MPa 的 He 喷磨以与第 1 和第 2 实施例相同条件进行微粉碎而得到的。图 9 的 (a) 为该合金粉末的 SEI 图像、图 9 的 (b) 为其粒度分布，该粒度分布的平均值和标准偏差为 0.95μm、0.63μm。将该合金粉末作为“比较例 2”的合金粉末。

[0077] 在不经过 HDDR 工序而仅通过吸存氢和 He 喷磨制作合金粉末的情况下，如图 9 的 (b) 所示，其粒度分布变得非常宽。即，合金粉末为粒径大的合金粉末颗粒与粒径小的合金粉末颗粒混合存在的粉末（图 9 的 (a)）。

[0078] 图 10 为将这些实施例 1 和 2、比较例 1 和 2 的合金粉末的 SEI 图像进行比较的图。直接比较各 SEI 图像时可知，实施例 1 和 2 的合金粉末与比较例 1 和 2 的合金粉末相比基本均匀地得到了粒径小的颗粒。

[0079] 从由 HDDR 后粗粉碎粉制作的实施例 1、实施例 2 以及比较例 1 的合金粉末按照下述顺序制造 NdFeB 系烧结磁体。首先，在各合金粉末中混合有机润滑剂，将各合金粉末以 3.6g/cm^{3}的填充密度填充在规定的模具的模腔中（填充工序），不对模腔内的合金粉末施加机械压力，施加 2 次约 5T 的交流脉冲磁场、1 次直流脉冲磁场（取向工序）。将由此进行了取向的合金粉末连同模具一起放入烧结炉内，然后不对合金粉末施加机械压力，通过在 880℃下进行 2 小时的真空加热使其烧结（烧结工序）。通过将如此得到的烧结体进行机械加工，制造直径 9.8mm、长度 6.5mm 的圆柱状的烧结磁体。

[0080] 将由上述 3 种的合金粉末制造的 NdFeB 系烧结磁体的磁特性示于表 2 中。

[0081] [表 2]

[0082] 表 2 实施例和比较例的 NdFeB 系烧结磁体的磁特性

[0083]

	Hcj	Br/Js	HK	SQ
	kOe	%	kOe	%
实施例 1	12.0	95.2	10.8	90.3
实施例 2	12.1	95.4	11.3	93.4
比较例 1	11.8	94.4	10.9	92.2

[0084] 该磁特性利用 Pulse BH Tracer(Nihon Denji Sokki Co.,Ltd. 制）测定。需要说明的是，表中的 H_{cj}为矫顽力、B_r/J_s为取向度、H_K为从残余磁化强度至磁化强度降低 10% 时的磁场的绝对值、SQ 为矩形比 (H_K除以 H_{cj}的值）。这些数值越大，意味着越可以得到良好的磁体特性。进而，将利用 Pulse BH Tracer 测定的磁化强度曲线 (J-H 曲线）的第 1 象限的图表示于图 11。

[0085] 如表 2 和图 11 的曲线图所示，实施例 1 和 2 的烧结磁体可以得到 95％以上这样的高取向度 B_r/J_s。另一方面，由比较例 1 的合金粉末制造的烧结磁体（以下，称为“比较例 1 的烧结磁体”）的取向度 B_r/J_s不足 95％。可知这是因为未粉碎多晶颗粒大量地（多于 10％）残留，为了得到高取向度 Br/Js，减少该未粉碎多晶颗粒所占的面积比（比率）是必需的。

[0086] 另外，比较实施例 1 与实施例 2 时，实施例 2 可以得到更高的矩形比 SQ。认为这是因为微粉碎工序中的氢吸存工序不在室温下进行，而是边加热边进行的缘故。

[0087] 加热温度不足 100℃时，由于主相和富稀土类相的两相中吸存了氢，因此膨胀均大。因此，不易产生主相与富稀土类相之间的变形、不易产生裂纹。另一方面，加热温度超过 300℃时，富稀土类相变为 RH_2这样的结构，氢吸存量下降。因此，可以认为主相与富稀土类相间的变形变小。另外，加热时间不足 1 小时则影响小；超过 10 小时则在生产上不优选。根据以上的理由，理想的是将氢吸存工序中的加热温度设为 100 ～ 300℃、将加热时间设为 1 ～ 10 小时。

[0088] 图 12 为这些 3 种烧结磁体以及由比较例 2 的合金粉末制造的烧结磁体的包含取向轴的截面的 BSE 图像，图 13 为使这 4 种烧结磁体的磁极面（圆形的面）垂直地断裂时的断裂面的 SEI 图像，图 14 为表示由该断裂面的 SEI 图像利用图像处理而得到的、烧结磁体中的主相晶粒的圆当量直径的粒度分布的图表。需要说明的是，图 12 中的白色部分为富稀土类 (Nd) 相。

[0089] 根据图 12，可以说本实施例中的主相晶粒如下所述地具有扁平性低这样的特征。

[0090] 扁平性以包含取向轴的晶粒的截面的最长轴 (a) 和与其垂直的轴的长度 (b) 之比 (b/a) 表示，该值越小意味着越为扁平。假定在为同一粒径的情况下，b/a 值接近于 1 意味着比表面积小、晶粒间界小，因此具有需要的富稀土类相少即可的有利点。另外还具有为了使矫顽力提高而使重稀土类元素 (Dy、Tb) 向烧结磁体的晶界扩散（例如参照专利文献 3）时，扩散路径变短这样的利点。

[0091] 由图 12 求得的 b/a 值在本实施例 1 中为 0.65±0.17(0.48 ～ 0.82)、在本实施例 2 中为 0.62±0.17(0.45 ～ 0.79)。与此相对，专利文献 4 记载的、作为能够减小粒径的磁体而已知的热塑性加工磁体中，由该文献的 Figure 9 估算的 b/a 值为 0.23±0.08。该差别是因为，热塑性加工磁体中为了使取向度提高而对晶粒施加应力以致于主相晶粒相对取向轴变为扁平，而本发明中无需附加那样的应力。如此，根据本实施例，能够得到比热塑性加工磁体的扁平性更低的 NdFeB 系磁体。

[0092] 由图 14 的粒度分布可知，实施例 1、2 以及比较例 1 的烧结磁体中，可以得到主相晶粒的平均粒径为 1 μm 以下、标准偏差为 0.4 μm 以下这样的致密且均匀的微细结构。另一方面，比较例 2 的烧结磁体中，得到了主相晶粒的平均粒径为 1.39 μm、标准偏差为 0.51 μm 这样的粒度分布宽的结果。由这些结果可知，利用 HDDR 法使氢吸存于形成有微小晶粒的粗粉、并以 He 喷磨进行粉碎的方法对于制造具有主相晶粒的粒径为 1 μm 以下的均匀的微细结构的烧结磁体是非常有效的。

[0093] 接着，对于具有以下的表 3 所示的组成、平均厚度为 15 μm 的薄片状的熔体旋淬 (MS) 合金块，利用与上述 SC 合金块的情况相同的方法实施 HDDR 工序和粉碎工序，由此制作合金粉末，对通过与上述实施例 1 和 2 相同的方法由得到的合金粉末制作 NdFeB 系烧结磁

体的实验（实施例 3）的结果进行说明。将本实施例中使用的 MS 合金块的断裂面的背散射电子图像示于图 15。由背散射电子图像求得的该 MS 合金块中的晶粒的平均粒径为 20nm。

[0094] [表 3]

[0095] 表 3 本实施例中使用的原料合金（MS 合金）粗粉的组成

[0096]

Nd	Pr	B	Cu	Al	Co	Fe
24.1	7.81	1.01	0.10	0.24	0.92	余量

[0097] 实施例 3 中，将对 MS 合金块进行了 HDDR 处理的块（HDDR 后块）经断裂的断裂面的电子显微镜照片示于图 16 的 (a)，并且将该 HDDR 后块内的颗粒的粒度分布利用上述图像分析而求得的结果示于图 16 的 (b)。根据这些结果，该 HDDR 后块的平均粒径（圆当量直径）与上述 SC 合金的例子 (0.60μm) 相比更小，为 0.53μm。

[0098] 接着，对于将 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块的研磨截面的背散射电子图像，将以不同倍率拍摄的 2 张照片示于图 17 的 (a)、(b)。并且，将以上述 SC 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块的研磨截面的背散射电子图像的照片示于图 17 的 (c)。对于以 SC 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块，残留有与图 2 所示的原料合金块的组织对应的、以白色表示的富稀土类相的层组织，与此相对，在将 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块的研磨截面中的背散射电子图像中，未观察到富稀土类相的层组织的这样的组织，富稀土类相在各晶粒的周围呈点状地均匀地分布。通过使用将富稀土类相如此在各晶粒的周围均匀地分散的 HDDR 后块粉碎而得到的 HDDR 后粗粉碎粉，能够制造富稀土类相在主相晶粒的周围以高均匀性存在的 RFeB 系烧结磁体。

[0099] 分别将利用加氢破碎法和喷磨法对以 MS 合金块作为原料合金块的 HDDR 后块进行粉碎的 HDDR 后粗粉碎粉的电子显微镜照片示于图 18 的 (a)、将其粒度分布的图表示于图 18 的 (b)。根据图 18 的 (a) 可知，可以得到基本没有未粉碎多晶颗粒的 HDDR 后粗粉碎粉。合金粉末的平均粒径为 0.73μm。

[0100] 通过与由将 SC 合金作为原料合金块的 HDDR 后粗粉碎粉制造的 NdFeB 系烧结磁体相同的方法，由该 HDDR 后粗粉碎粉制造 NdFeB 系烧结磁体。分别将得到的 NdFeB 系烧结磁体的断裂面的电子显微镜照片示于图 19、将研磨截面的电子显微镜照片示于图 20。图 19 和图 20 中，下图均为以上图的 2 倍的倍率拍摄的图像。另外，将基于断裂面的电子显微镜照片（图 21 的 (a)。但是，拍摄的断裂面上的位置与图 19 不同）利用图像解析求得的粒度分布示于图 21 的 (b)。根据断裂面的电子显微镜照片和粒度分布，制造的 NdFeB 系烧结磁体中的主相晶粒的平均粒径为 0.80μm。从研磨截面的显微镜照片来看，表示富稀土类相的白色图像呈点状地分布，可以说在 NdFeB 系烧结磁体中，富稀土类相也以高均匀性分散。

[0101] 需要说明的是，本实施例的合金粉末如上所述，除了向模具的模腔填充粉末，其后不施加机械压力进行取向、烧结的制造方法之外，也可以使用使填充在模具的模腔中的粉末取向后，利用加压机将粉末压缩成型，使该压缩成型体烧结的制造方法。

[0102] 另外，作为用于提高 RFeB 系烧结磁体的矫顽力的方法之一，有分别制作以 $R_2Fe_{14}B$ 系合金作为主要成分的主相系合金的粉末和由稀土类的含有率比主相系合金更高的材料形成的富稀土类相系合金的粉末，将它们混合并使其烧结的“二合金法”，该主相系合金粉

末可以使用本实施例的合金粉末。二合金法中，通过主相系合金粉末所含有的稀土类元素R使用包含Nd和/或Pr的轻稀土类元素R^L，晶界相系合金粉末所含有的稀土类元素使用Tb、Dy以及Ho中的1种或多种组成的重稀土类元素R^H，能够在主相晶粒的周围形成R^H浓化的组织。由此，与由1种合金制作的、具有相同组成的RFeB系烧结磁体相比，可以得到高磁化强度。另外，通过精密混合主相系合金粉末与比其粒径小的富稀土类相系合金粉末，能够使富稀土类在主相系合金粉末间相均匀地分散，由此能够使矫顽力提高。

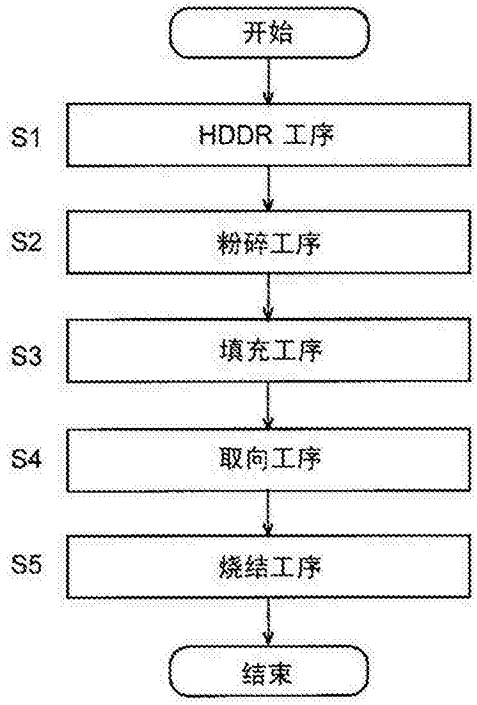


图 1

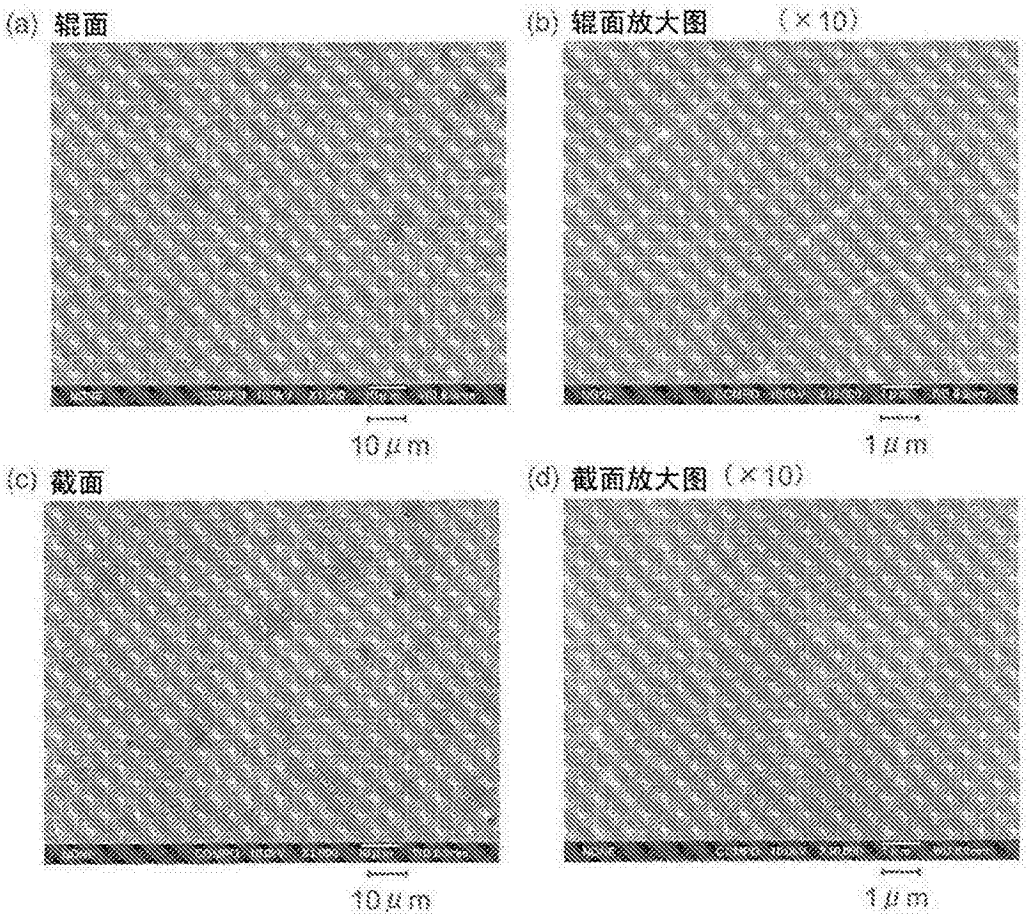


图 2

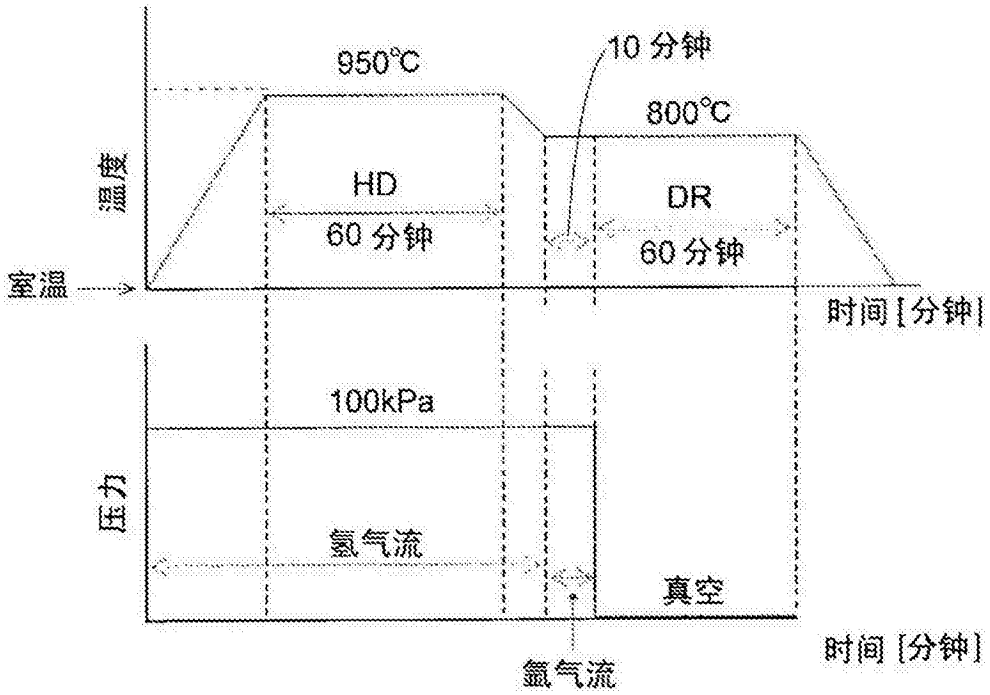
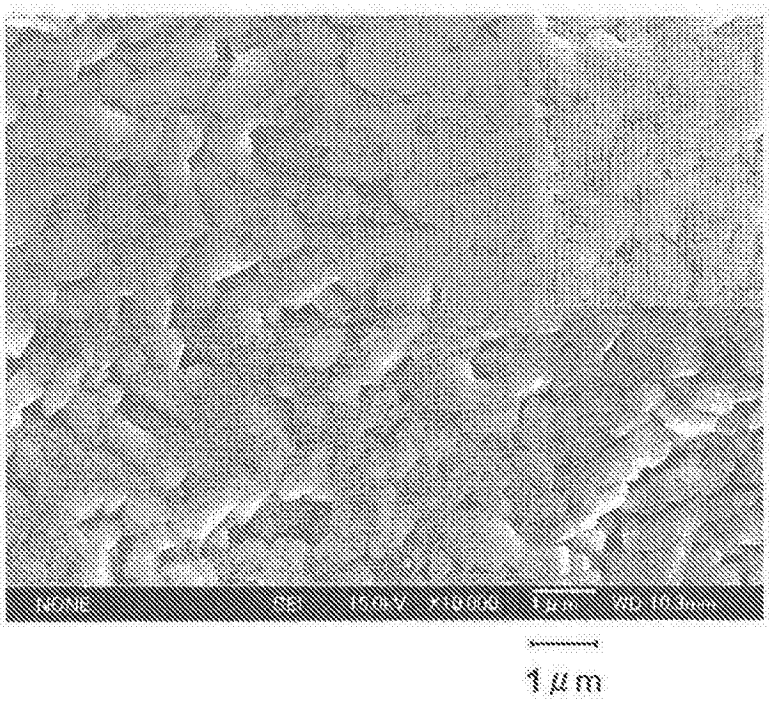

950℃
10 分钟
800℃
温度
HD
60 分钟
DR
60 分钟
室温
时间 [分钟]
100kPa
压力
氢气流
真空
时间 [分钟]
氩气流

图 3

(a)


1 μm

(b)

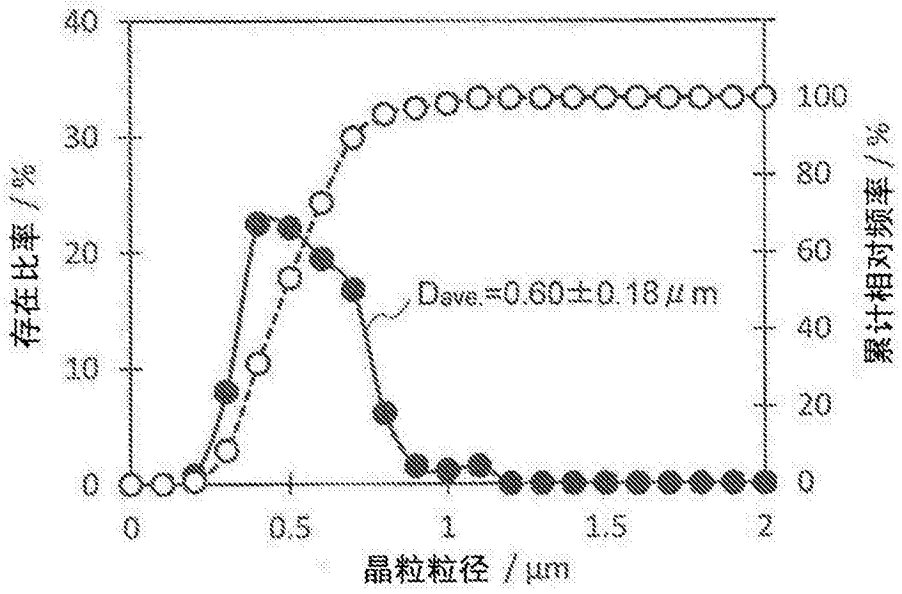
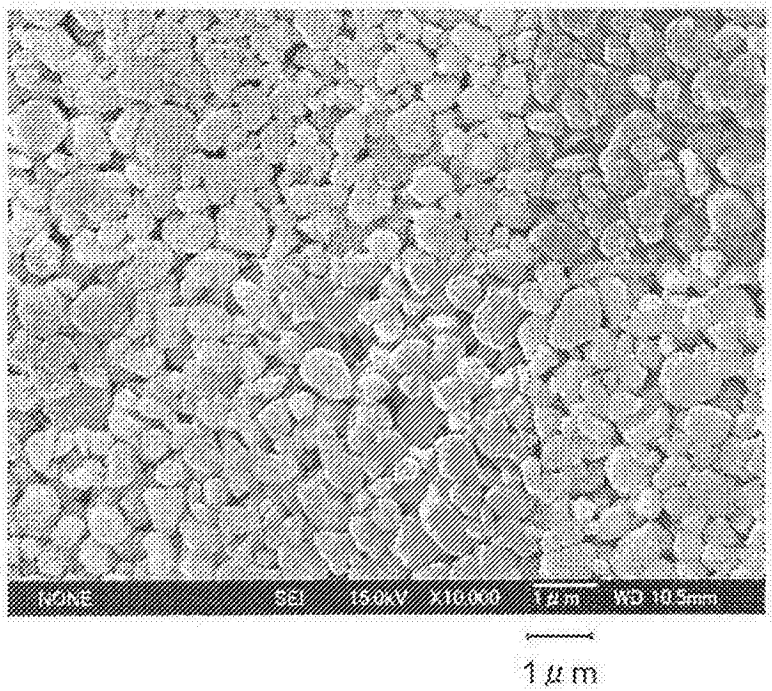

40
30
20
10
0
存在比率 / %
100
80
60
40
20
0
累计相对频率 / %
Dave.=0.60±0.18 μm
0
0.5
1
1.5
2
晶粒粒径 / μm

图 4

(a)


1 μ m

(b)

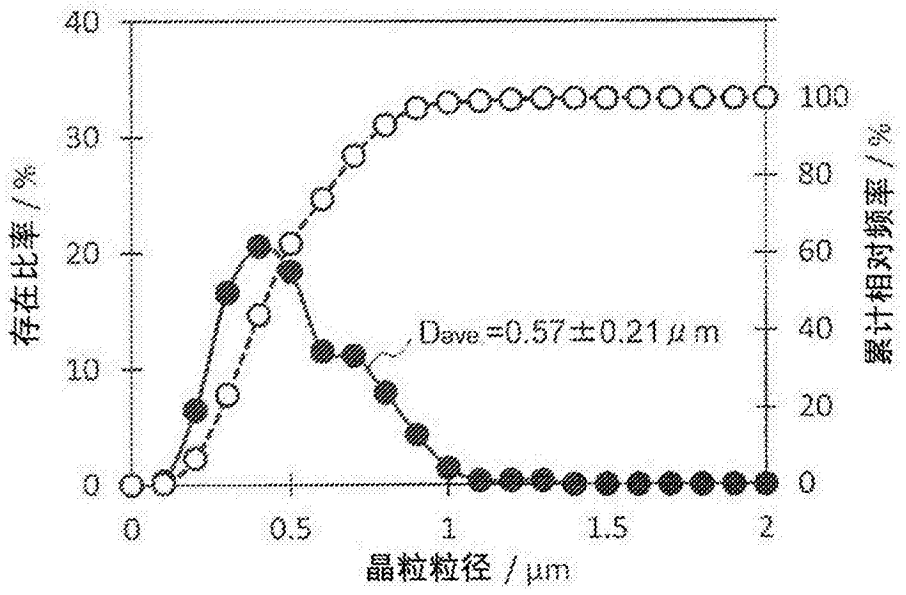
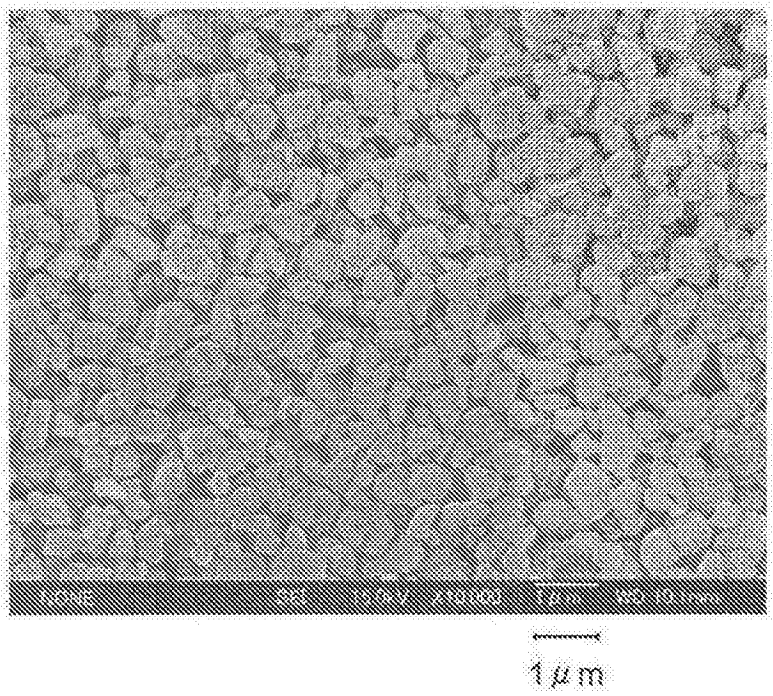

40
30
20
10
0
存在比率 / %
100
80
60
40
20
0
累计相对频率 / %
Dave =0.57±0.21 μ m
0
0.5
1
1.5
2
晶粒粒径 / μm

图 5

(a)


1 μ m

(b)

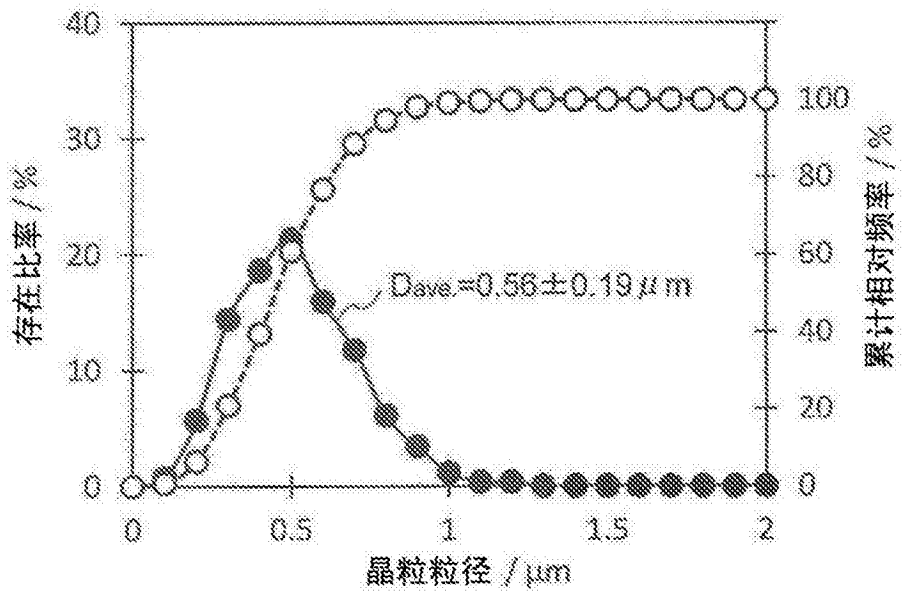
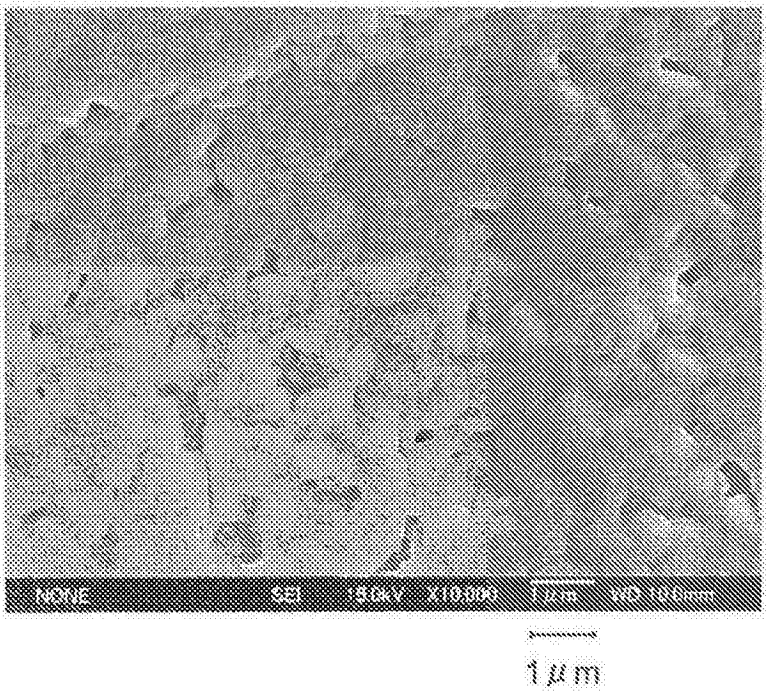

40
30
20
10
0
存在比率 / %
100
80
60
40
20
0
累计相对频率 / %
Dave.=0.56±0.19 μ m
0
0.5
1
1.5
2
晶粒粒径 / μm

图 6

(a)


1 μm

(b)

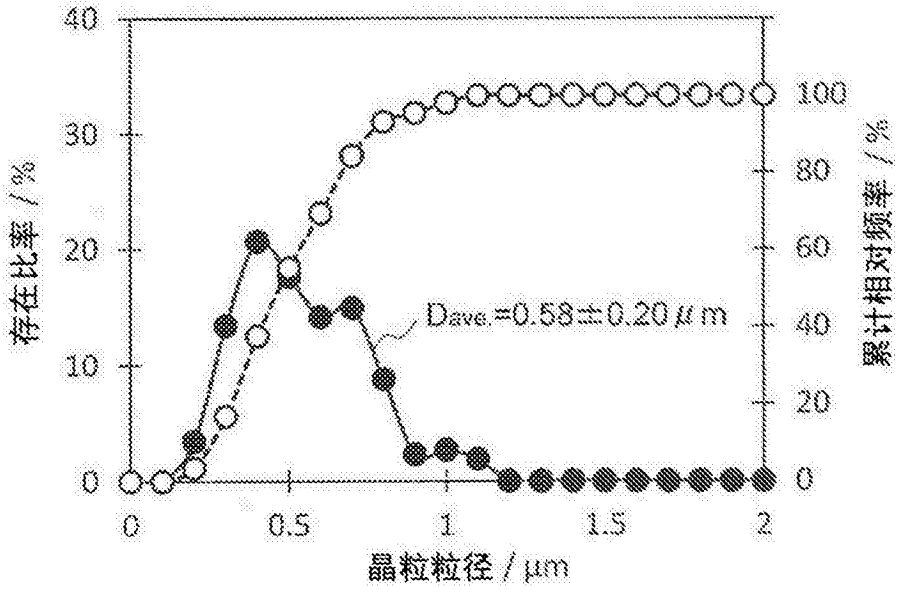
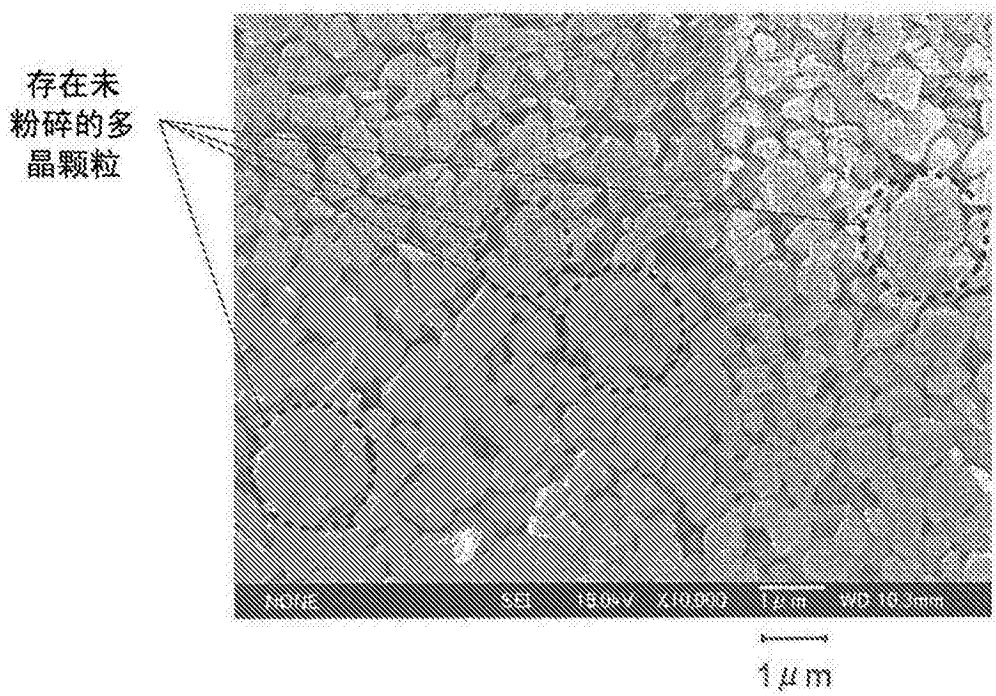

40
30
20
10
0
存在比率 / %
100
80
60
40
20
0
累计相对频率 / %
Dave.=0.58±0.20 μm
0
0.5
1
1.5
2
晶粒粒径 / μm

图 7

(a)


存在未
粉碎的多
晶颗粒
1 μ m

(b)

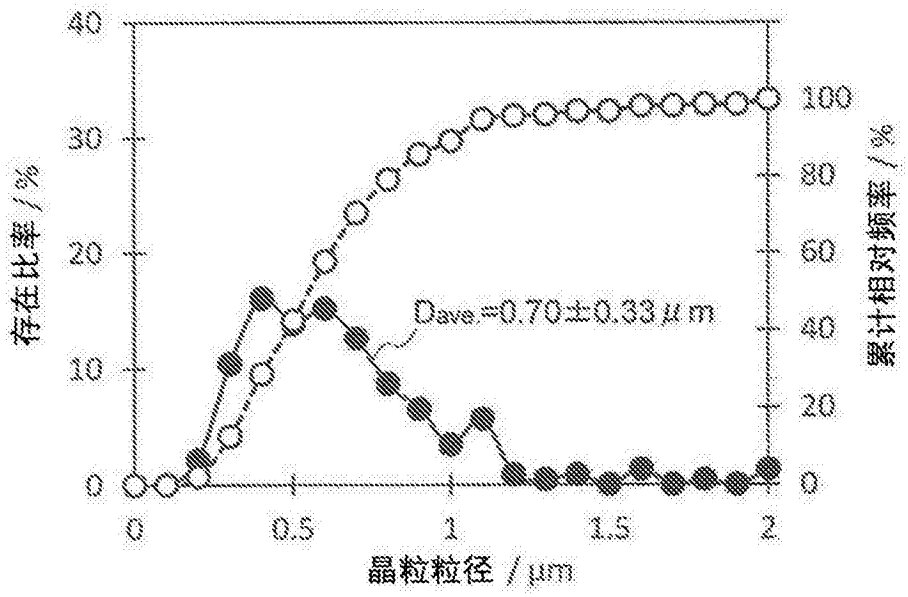
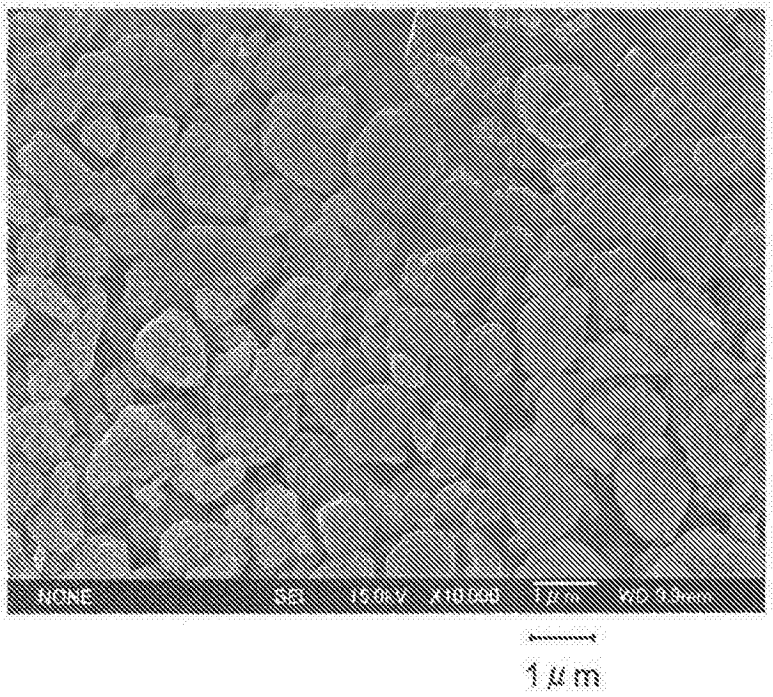

存在比率 / %
累计相对频率 / %
晶粒粒径 / μm
Dave.=0.70±0.33 μ m
0
10
20
30
40
0
20
40
60
80
100
0
0.5
1
1.5
2

图 8

(a)


1 μm

(b)

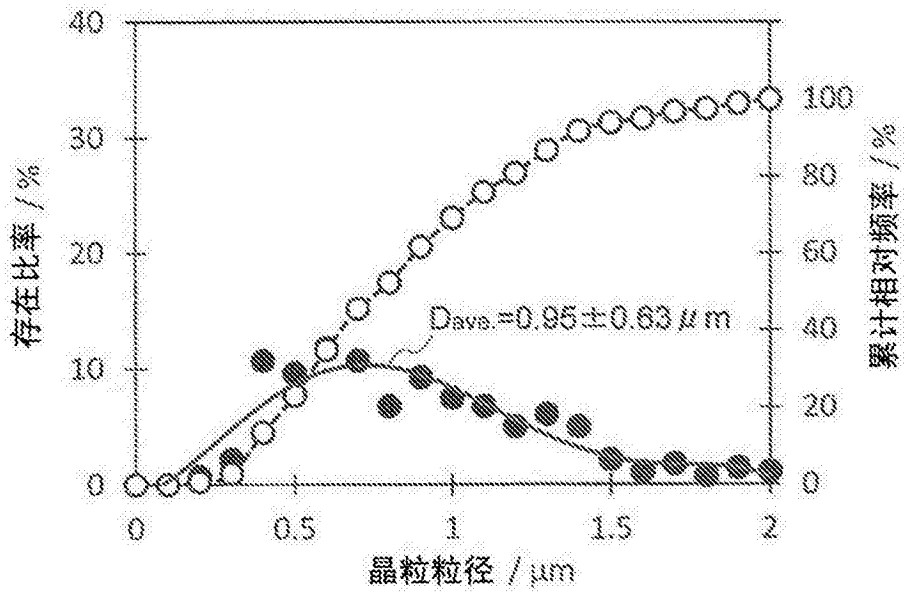

40
30
20
10
0
存在比率 / %
100
80
60
40
20
0
累计相对频率 / %
Dave.=0.95±0.63 μm
0
0.5
1
1.5
2
晶粒粒径 / μm

图 9

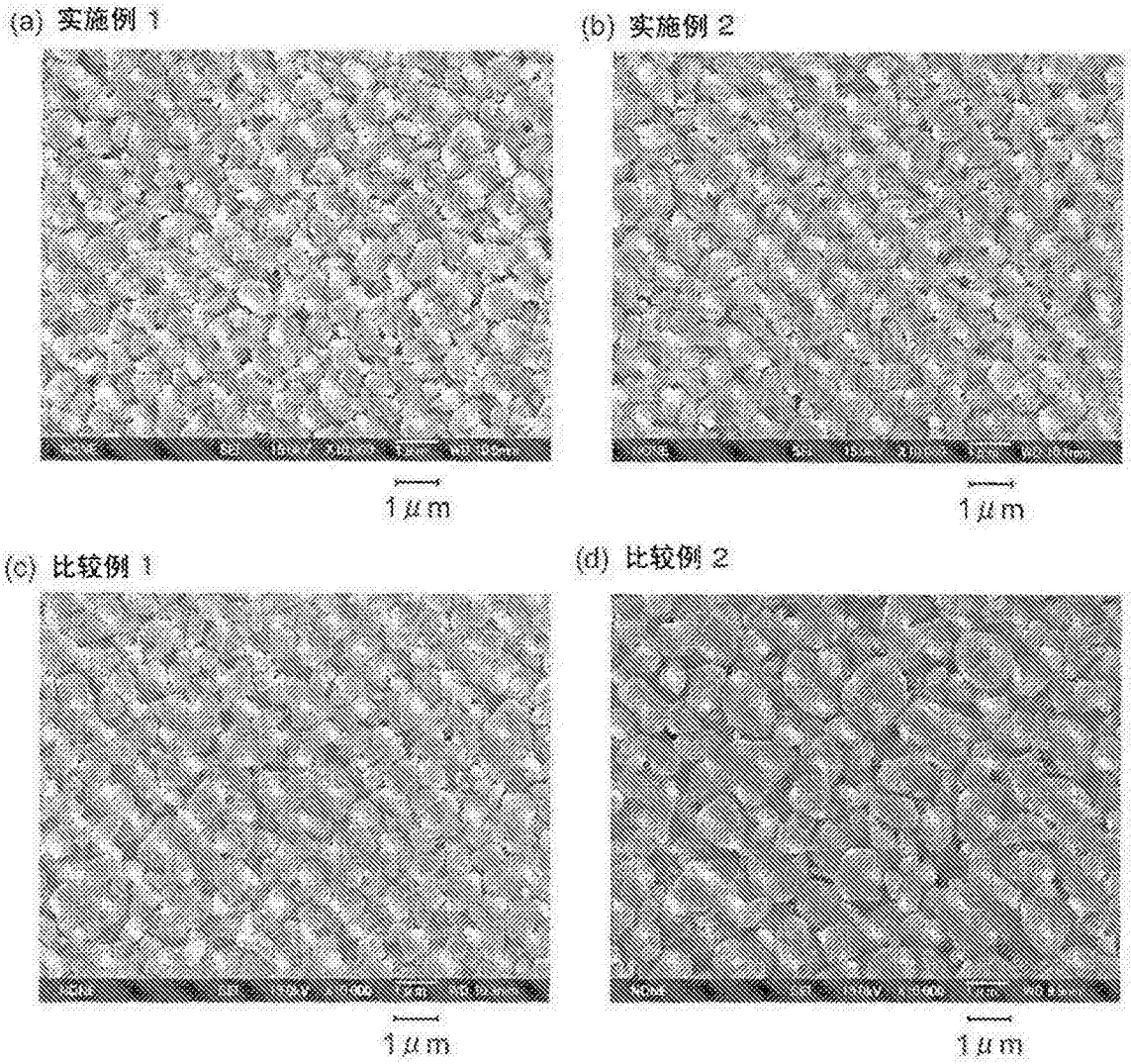


图 10

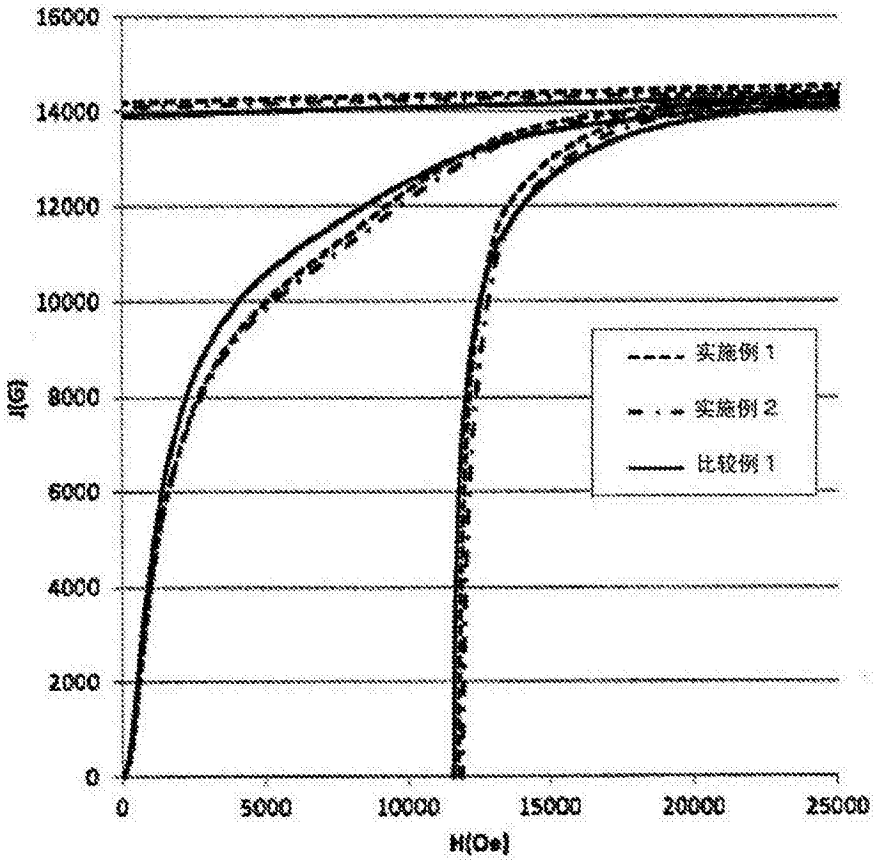

16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
4πI(G)
0
5000
10000
15000
20000
25000
H(Oe)
实施例1
实施例2
比较例1

图 11

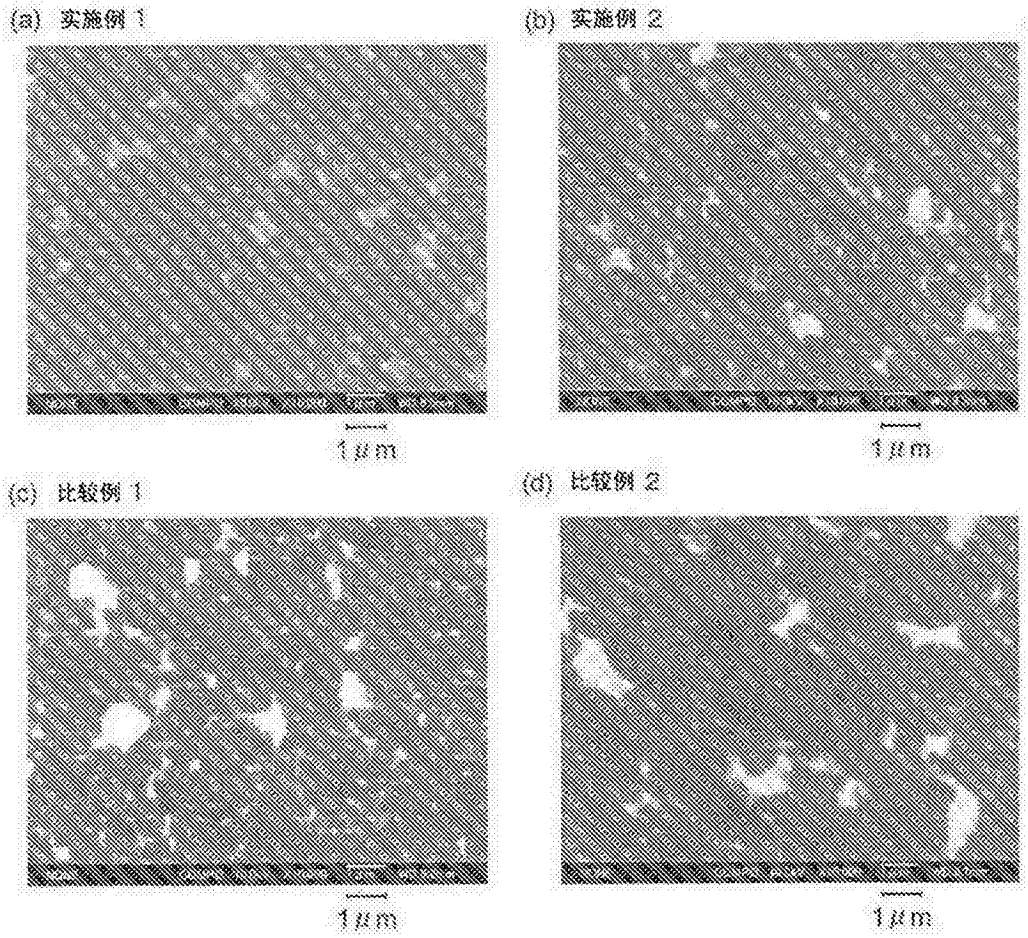


图 12

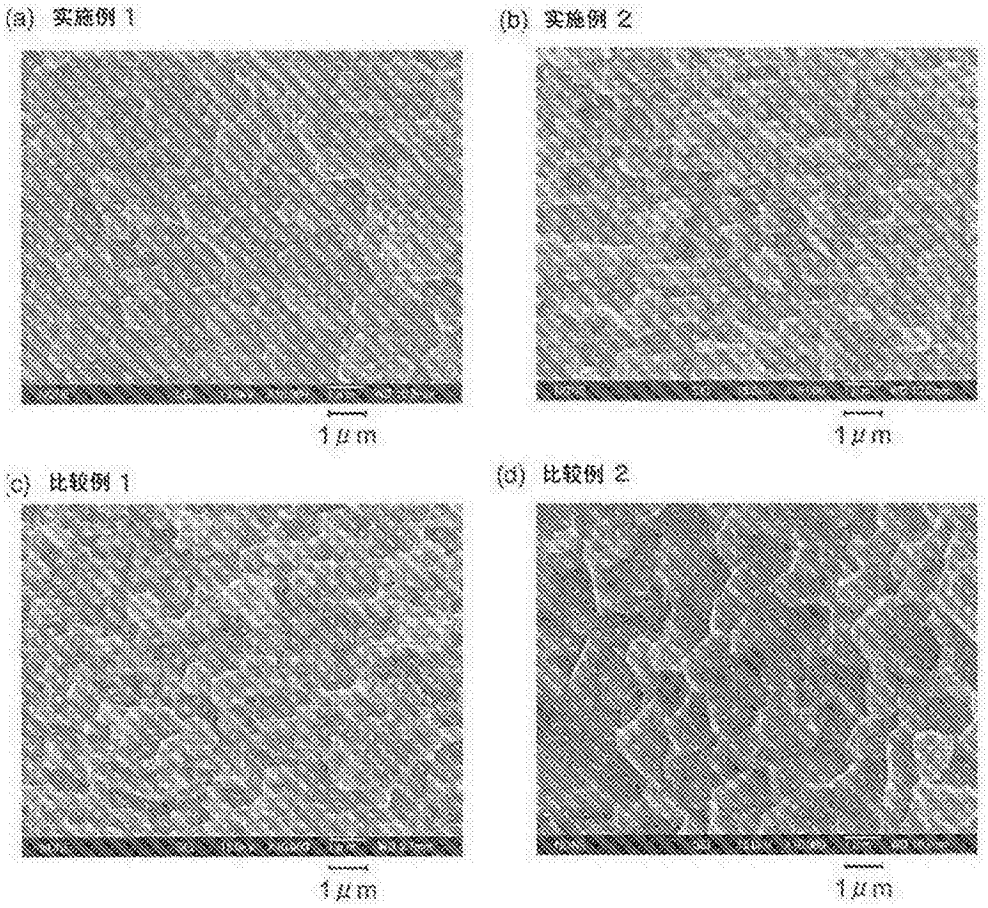


图 13

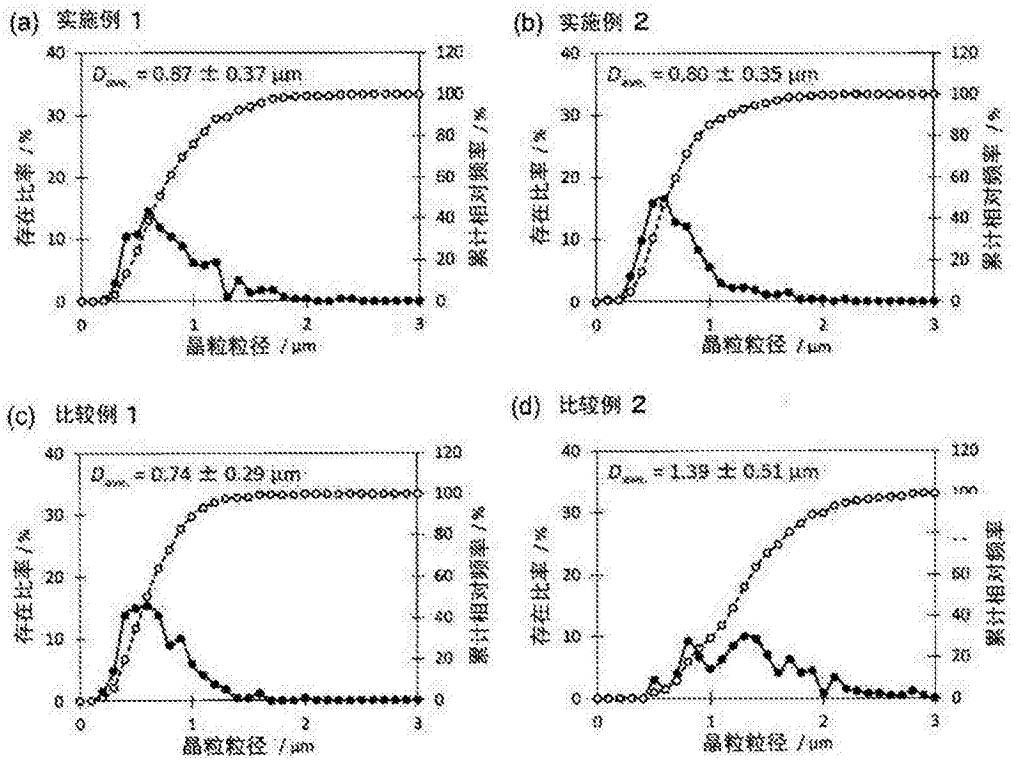

(a) 实施例 1
$D_{av.}$ = 0.87 ± 0.37 μm
(b) 实施例 2
$D_{av.}$ = 0.80 ± 0.35 μm
(c) 比较例 1
$D_{av.}$ = 0.74 ± 0.29 μm
(d) 比较例 2
$D_{av.}$ = 1.39 ± 0.51 μm
存在比率 / %
累计相对频率 / %
晶粒粒径 / μm

图 14

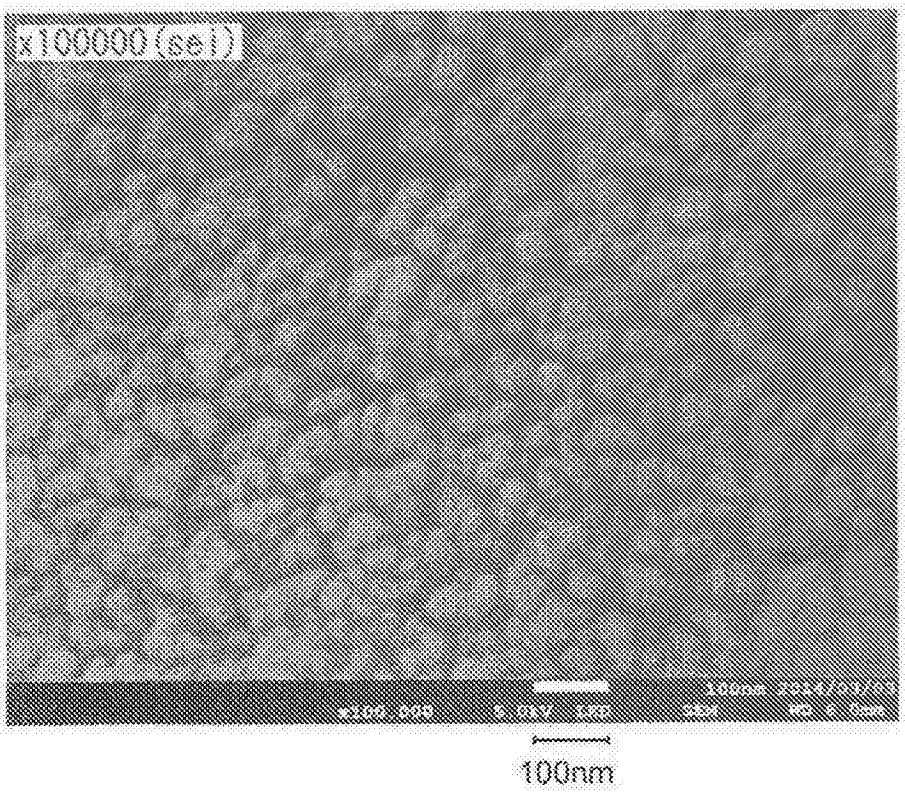

x100000 (sei)
100nm

图 15

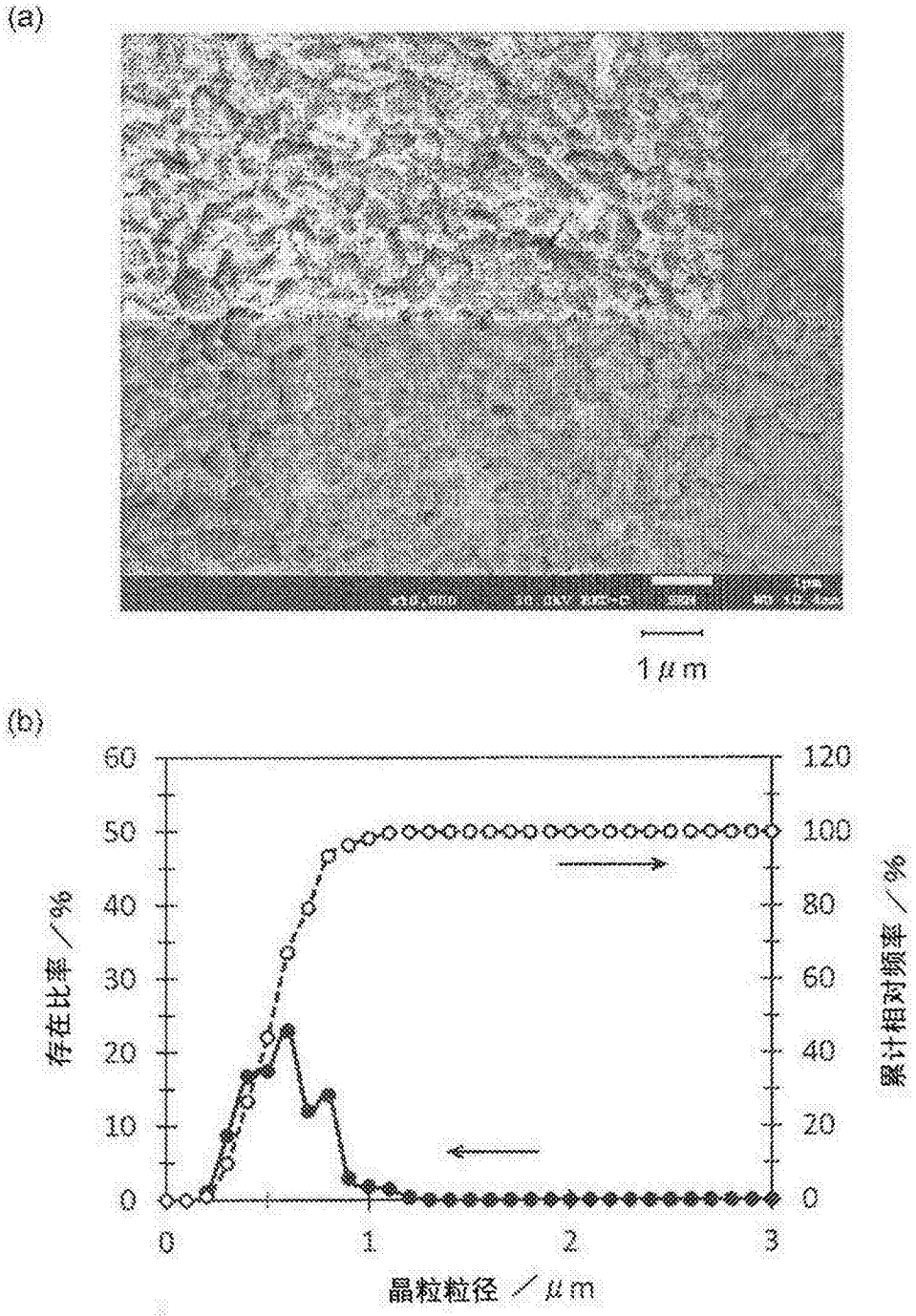
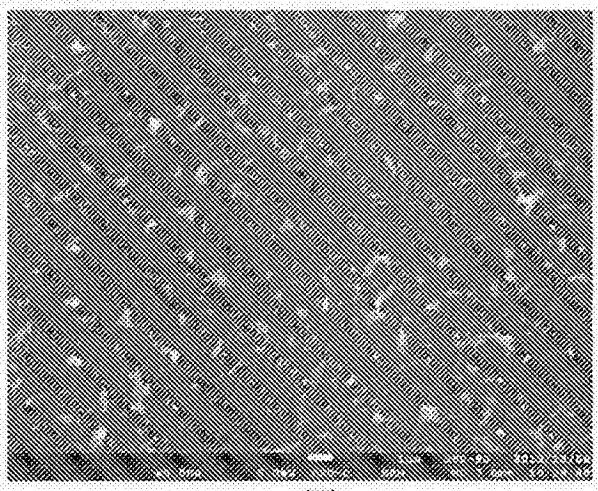
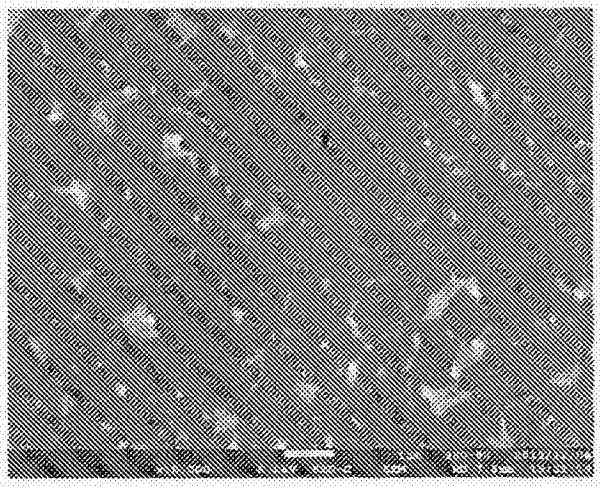

(a)
1 μm
(b)
存在比率／%
累计相对频率／%
晶粒粒径／μm
0
10
20
30
40
50
60
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3

图 16

(a) 起始原料=MS合金块



(b) 起始原料=MS合金块



(c) 起始原料=SC合金块

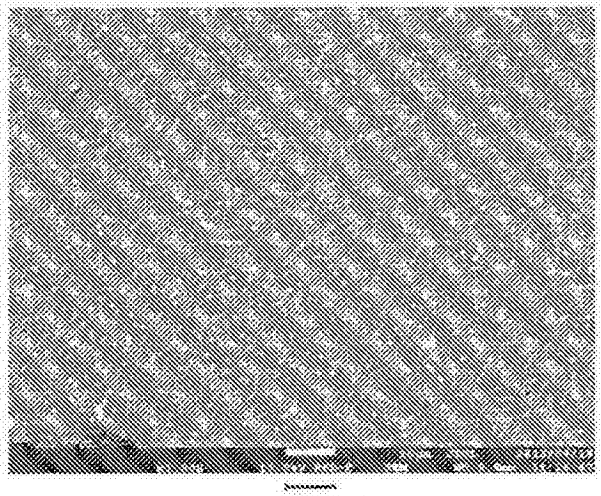


图 17

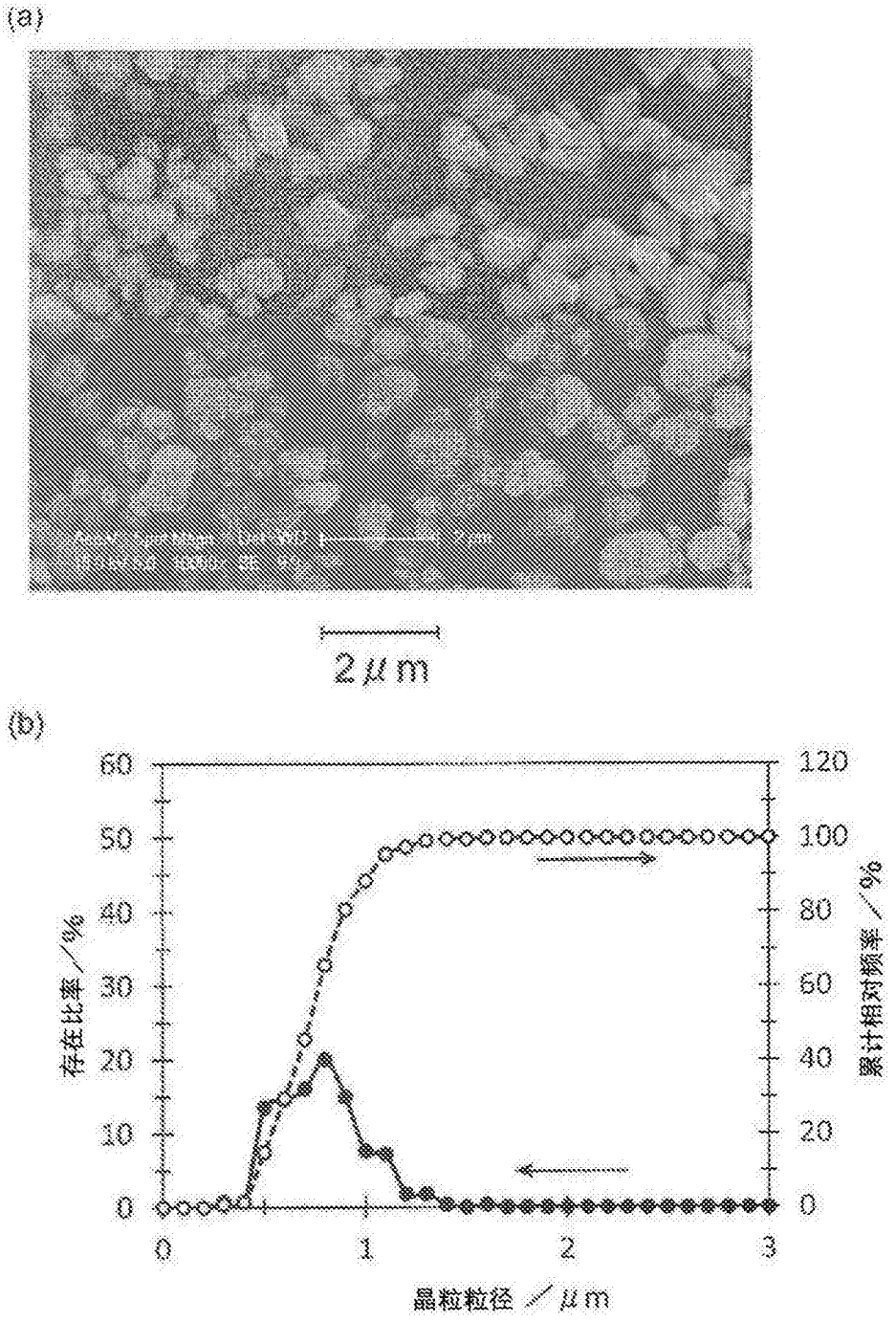
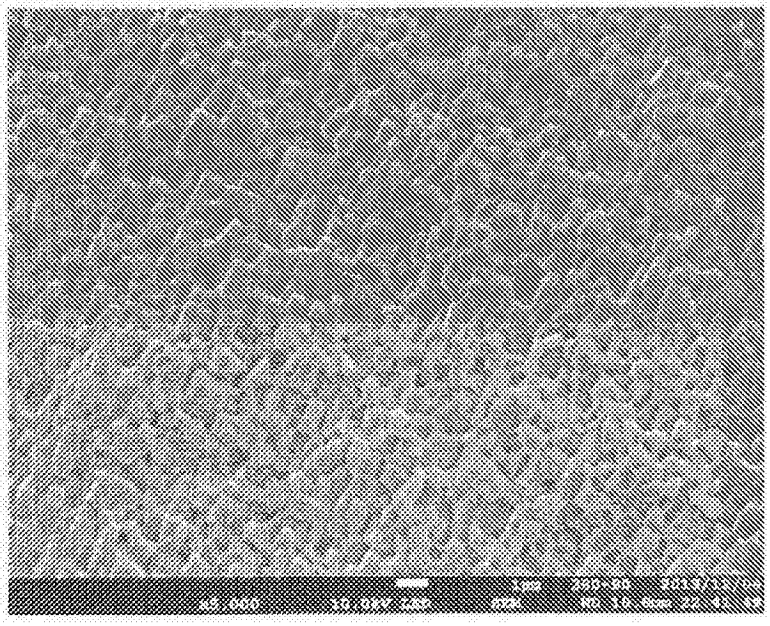

(a)
2μm
(b)
存在比率／%
累计相对频率／%
晶粒粒径／μm
0
10
20
30
40
50
60
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3

图 18



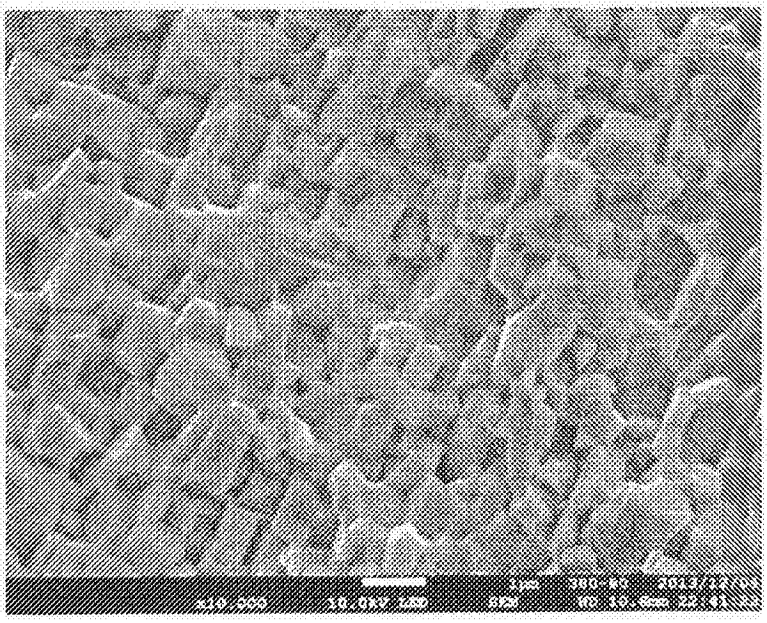
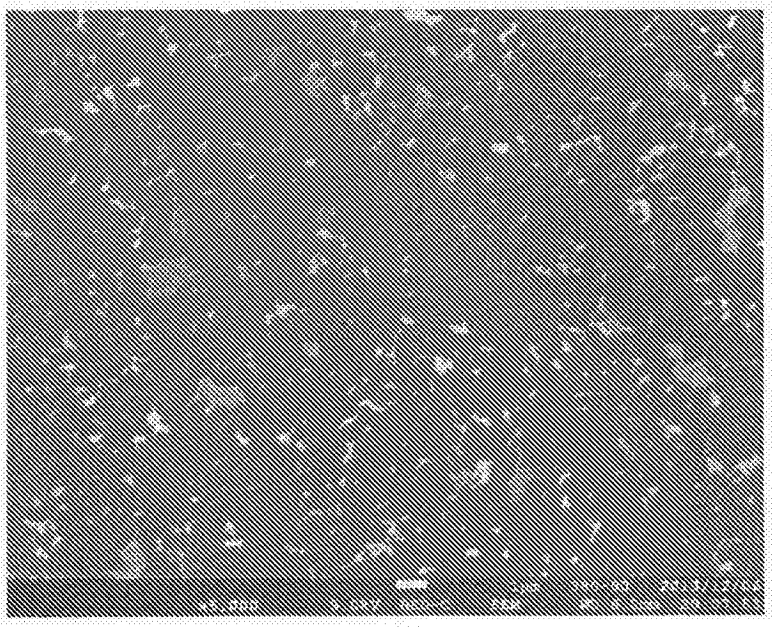


图 19



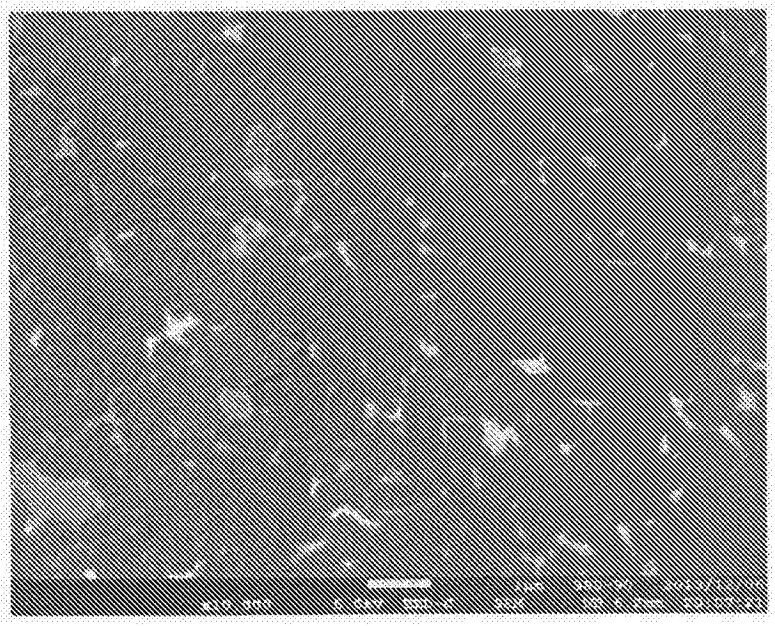
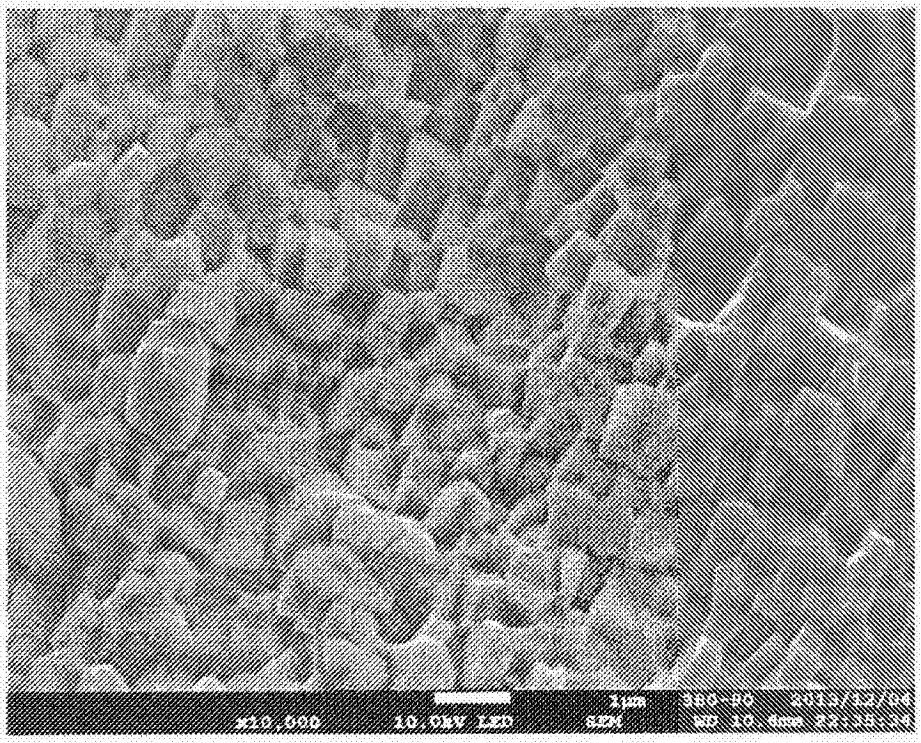


图 20

(a)


1μm

(b)

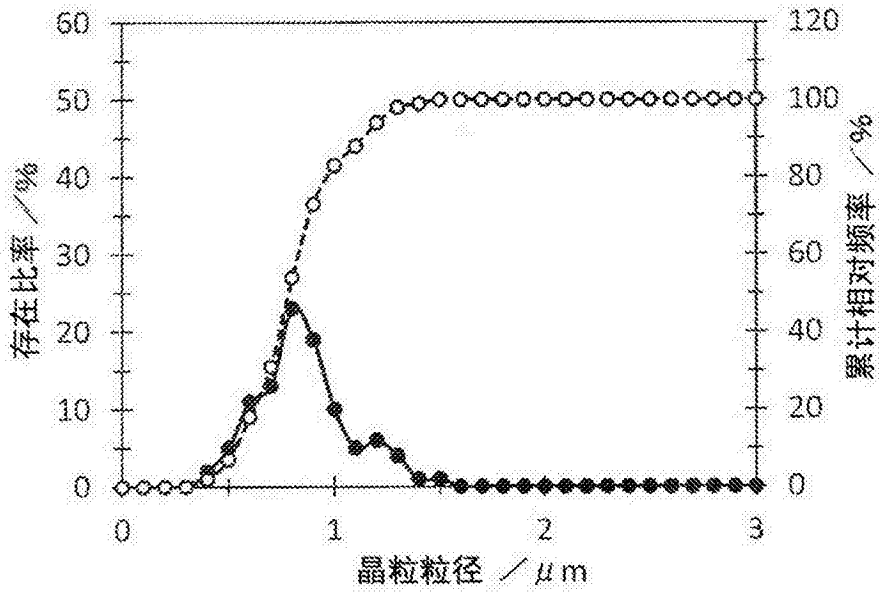

60
50
40
30
20
10
0
存在比率／%
120
100
80
60
40
20
0
累计相对频率／%
0
1
2
3
晶粒粒径／μm

图 21