



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101689416 B

(45) 授权公告日 2012.10.03

(21) 申请号 200780052815.2

审查员 黄万国

(22) 申请日 2007.05.02

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009.11.02

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/059384 2007.05.02

(87) PCT申请的公布数据
W02008/139559 JA 2008.11.20

(73) 专利权人 日立金属株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 富泽浩之

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01F 1/053(2006.01)

H01F 1/08(2006.01)

G22C 38/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

R-T-B 系烧结磁体

(57) 摘要

本发明的 R-T-B 系烧结磁体含有稀土类元素 R :12 原子%以上、17 原子%以下, 硼 B :5.0 原子%以上、8.0 原子%以下, Mn :0.02 原子%以上、0.3 原子%以下, 过渡金属 T :余量。稀土类元素 R 是选自包括 Y(钇)的稀土类元素中的至少一种, 含有 Pr :0.2 原子%以上、10 原子%以下, 过渡金属 T 含有 Fe 作为主要成分。

1. 一种 R-T-B 系烧结磁体,其特征在于,含有:
稀土类元素 R:12 原子%以上、15 原子%以下,
硼 B:5.0 原子%以上、8.0 原子%以下,
Mn:0.02 原子%以上、0.2 原子%以下,
过渡金属 T:余量,其中,
稀土类元素 R 是选自包括 Y(钇)的稀土类元素中的至少一种,
含有 Pr:0.2 原子%以上、8 原子%以下,
过渡金属 T 含有 Fe 作为主要成分。
2. 如权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体,其特征在于:
作为稀土类元素 R,含有 Tb 和 Dy 的至少一种。
3. 如权利要求 1 所述的 R-T-B 系烧结磁体,其特征在于:
作为过渡金属 T,含有 Co:20 原子%以下。
4. 一种 R-T-M-B 系烧结磁体,其特征在于,含有:
稀土类元素 R:12 原子%以上、15 原子%以下,
硼 B:5.0 原子%以上、8.0 原子%以下,
Mn:0.02 原子%以上、0.2 原子%以下,
添加元素 M:5.0 原子%以下但不包括 0,
过渡金属 T:余量,其中,
稀土类元素 R 是选自包括 Y(钇)的稀土类元素中的至少一种,
含有 Pr:0.2 原子%以上、8 原子%以下,
过渡金属 T 含有 Fe 作为主要成分,
添加元素 M 是选自 Al、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、In、Sn、Bi、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta 和 W
中的至少一种。
5. 如权利要求 4 所述的 R-T-M-B 系烧结磁体,其特征在于:
作为稀土类元素 R,含有 Tb 和 Dy 的至少一种。
6. 如权利要求 5 所述的 R-T-M-B 系烧结磁体,其特征在于:
作为过渡金属 T,含有 Co:20 原子%以下。

R-T-B 系烧结磁体

技术领域

[0001] 本发明涉及 R-T-B(稀土类-铁-硼)系烧结磁体。

背景技术

[0002] R-T-B 系烧结磁体由于其优异的磁特性而被应用于各种电动机、驱动器等各种用途,是电子工程产业中不可缺少的材料。并且,从面向节能方面考虑,其用途日益扩大。

[0003] 近年来,混合动力汽车的驱动/发电用旋转机、和电梯的提升机用电动机等要求性能高于现有性能的用途迅速扩大,伴随着这种状况,所要求的性能也越来越高。

[0004] 本来,R-T-B 系烧结磁体的作为失去强磁性的温度的居里点为 300°C 左右,较低,所以存在容易发生不可逆热去磁的缺点。为了改善这种现象,采取了通过调节稀土类种类而提高矫顽力、以及如专利文献 1 等所记载的通过添加 Co 提高居里点等的对策。

[0005] 用于提高矫顽力的方法提出了几种方法。

[0006] 其一是例如在专利文献 2 中公开的技术,在稀土类元素中含有特定比例的 Dy、Tb 等重稀土类元素。在实用上,仅 Dy 和 Tb 两种有效。该方法通过提高提供磁性的磁体主相的各向异性磁场本身,提高磁体的矫顽力。

[0007] 其次,例如在专利文献 3、4 等中公开了通过 Al、Ga、Sn、Cu、Ag 等添加元素而提高矫顽力的方法。这些元素的详细机理尚不完全清楚,但是已知主要通过改变称为 R-rich 的晶界相的与高温区域的主相的润湿性等物性,改变微观组织,从而具有提高矫顽力的效果。

[0008] 而且,例如在专利文献 5 等中公开的 Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、W 等的添加元素具有下述作用,通过抑制烧结时的晶粒生长、结果使烧结体的金属组织微细化,由此提高矫顽力。

[0009] 另外,关于稀土类种类的选定,例如在非专利文献 1 等中公开了使用各种稀土类元素时的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的磁特性,可以参考该文献进行组成设计。例如,因为 Pr 的各向异性磁场的温度依赖性大于 Nd,所以即使提高室温的矫顽力,在超过 80°C 的温度区域,矫顽力反而小于 Nd,从耐热性的观点出发,能够推测其为反效果。

[0010] 在这些方法中,使用重稀土类的方法的磁通密度的降低较小,所以最为有效。而其它的方法的磁通密度的降低大,所以活用范围窄。就实用磁体而言,可以适当组合利用这些技术。

[0011] 专利文献 1:(日本)特开昭 59-64733 号公报

[0012] 专利文献 2:(日本)特开昭 60-34005 号公报

[0013] 专利文献 3:(日本)特开昭 59-89401 号公报

[0014] 专利文献 4:(日本)特开昭 64-7503 号公报

[0015] 专利文献 5:(日本)特开昭 62-23960 号公报

[0016] 非专利文献 1:Magnetization and magnetic anisotropy of $Nd_2Fe_{14}B$ measured on single crystals(S.Hirosawa et. al.)J. Appl. Phys., 59(1986)873-879

发明内容

[0017] 在稀土类元素中,Dy 和 Tb 等重稀土类元素稀有且价格昂贵,因此,如果大量使用,就会出现磁体的价格升高等问题。另外,因用途的迅速扩大,出现重稀土类元素的埋藏量和产地等资源方面的制约的问题。

[0018] 如上所述,其它的方法各自单独的效果并不那么大,并且通常任一种方法都会使磁体的磁通密度大幅度降低,因此,不使用重稀土类元素而提高矫顽力非常困难。

[0019] 本发明的目的在于确立一种与 Dy、Tb 等重稀土类元素的效果独立产生作用的、新的提高矫顽力的方法。

[0020] 本发明的 R-T-B 系烧结磁体含有稀土类元素 R :12 原子%以上、17 原子%以下,硼 B :5.0 原子%以上、8.0 原子%以下,Mn :0.02 原子%以上、0.3 原子%以下,过渡金属 T :余量,其中,稀土类元素 R 是选自包括 Y(钇)的稀土类元素中的至少一种,含有 Pr :0.2 原子%以上、10 原子%以下,过渡金属 T 含有 Fe 作为主要成分。

[0021] 在优选的实施方式中,作为稀土类元素 R,含有 Tb 和 Dy 的至少一种。

[0022] 在优选的实施方式中,作为过渡金属 T,含有 Co :20 原子%以下。

[0023] 本发明的 R-T-M-B 系烧结磁体含有稀土类元素 R :12 原子%以上、17 原子%以下,硼 B :5.0 原子%以上、8.0 原子%以下,Mn :0.02 原子%以上、0.3 原子%以下,添加元素 M :5.0 原子%以下但不包括 0,过渡金属 T :余量,其中,稀土类元素 R 是选自包括 Y(钇)的稀土类元素中的至少一种,含有 Pr :0.2 原子%以上、10 原子%以下,过渡金属 T 含有 Fe 作为主要成分,添加元素 M 是选自 Al、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、In、Sn、Bi、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta 和 W 中的至少一种。

[0024] 在优选的实施方式中,作为稀土类元素 R,含有 Tb 和 Dy 的至少一种。

[0025] 在优选的实施方式中,作为过渡金属 T,含有 Co :20 原子%以下。

[0026] 发明效果

[0027] 在 R-T-B 系烧结磁体中,通过必须添加 Pr、并添加规定范围量的 Mn,能够改善室温附近的矫顽力,并且即使在 80℃ 以上的高温区域,也能够得到高于现有磁体的矫顽力。并且,通过添加规定量的 Mn,在烧结磁体制造工序中,促进烧结反应,结果能够实现低温或短时间的烧结,烧结组织均质化,也能够提高去磁曲线的矩形性。

附图说明

[0028] 图 1 是表示 R-T-B 系烧结磁体中,各种稀土类 R 种类时的烧结磁体的矫顽力的温度变化的曲线图。

[0029] 图 2A 是表示 R-T-B 系烧结磁体中,对于 R = Nd+Pr 时,由于 Mn 添加量的差异而引起的烧结磁体的矫顽力的温度变化的行为差异的曲线图。

[0030] 图 2B 是将图 2A 的曲线部分放大的曲线图。

[0031] 图 3 是表示 Nd-Pr-Dy-Fe-Co-Al-Cu-Mn-B 烧结磁体中,Mn 添加量 x 与室温的矫顽力的关系的曲线图。

[0032] 图 4 是表示实施例的组成的表。

[0033] 图 5 是表示实施例的组成的表。

具体实施方式

[0034] 本发明的发明人发现：在磁体组成中，稀土类元素的一部分使用 Pr，并添加 Mn，由此能够提高室温下的矫顽力，同时能够抑制作为现有技术中使用 Pr 时的缺点的、80℃ 以上的温度区域内的矫顽力的降低。

[0035] 本发明的 R-T-B 系烧结磁体含有稀土类元素 R：12 原子%以上、17 原子%以下，硼 B：5.0 原子%以上、8.0 原子%以下，Mn：0.02 原子%以上、0.3 原子%以下，过渡金属 T：余量。

[0036] 稀土类元素 R 是选自包括 Y（钇）的稀土类元素中的至少一种，含有 Pr：0.2 原子%以上、10 原子%以下，此外，过渡金属 T 含有 Fe 作为主要成分。

[0037] 另外，为了获得各种效果，可以添加选自 Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、In、Sn、Bi、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta 和 W 中的至少一种的添加元素 M。

[0038] 迄今为止，已经认识到添加 Mn 的影响在于使居里点、各向异性磁场、磁化全部降低。另一方面，对于 Pr 而言，以 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的物性进行各种研究，已知：对于各向异性磁场，尽管在室温附近大于 Nd，但在 80℃ 附近发生逆转，磁化比 Nd 稍小等。

[0039] 但是，对于同时使用 Pr 和 Mn 时的效果，迄今为止尚完全未知。即，在以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相为主的磁体中，如果用 Mn 置换 Fe，矫顽力、磁化均降低，相对于此，本发明首次认识到在用 Pr 置换 Nd 的一部分时，矫顽力提高。并且，该技术与目前已知的提高矫顽力的方法完全独立地作用。

[0040] [组成]

[0041] 本发明中的稀土类元素的成分是为了获得本发明效果的重要的限定项目。为了表现 R-T-B 系烧结磁体的高性能，通常必须添加 Nd。在本发明中，为了提高矫顽力，R 以 Nd 为基础，并添加规定量的 Pr。

[0042] 关于 Pr 的量，如果 Pr 低于规定量，则不能获得本发明的效果，通过添加作为本发明的必需元素的 Mn，磁化、矫顽力均降低。如果 Pr 超过规定量，则剩余磁化的降低增大，并且超过 100℃ 的温度区域的矫顽力显著降低，因而不优选。另外，如果 Pr 量为规定量以上，则为了如下所述的通过添加 Mn 而提高矫顽力，必须添加大量的 Mn，此时，Mn 添加本身使矫顽力降低，因此，会出现效果相互抵消的问题。

[0043] Pr 的组成范围的下限优选为 0.2 原子%以上，更优选为 0.5 原子%以上。Pr 的上限优选为 10 原子%以下，更优选为 8.0 原子%以下。

[0044] R 的量如果在下述范围内，存在量越多矫顽力越高、同时剩余磁化减小的趋势。如果低于 12 原子%，则作为主相的 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 化合物的量减少，相应地生成例如 Fe 等软磁性相，矫顽力大幅度降低。另一方面，如果超过 17 原子%，则作为主相的 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 化合物的量减少，磁化降低，同时剩余的 R 以金属状态聚集于主相晶界，因而可能导致耐腐蚀性显著降低。因此，R 优选为 12 原子%以上、17 原子%以下，R 更优选为 12.5 原子%以上、15 原子%以下。

[0045] 对提高矫顽力有效的 Tb 和 Dy 的添加并不与本发明的技术相悖，因此可以根据必要的磁特性尤其是矫顽力，添加一种或两种。如果 Tb 和 Dy 的至少一种的合计置换量超过 6 原子%，则剩余磁化低于 1.1T，尤其是在考虑高温环境中的用途时，与 Sm-Co 磁体的性能相反。并且，如果大量使用 Tb 或 Dy，则磁体的原料费用也增高，根据该观点，相对于 Sm-Co 磁体的优越性降低，所以工业上有用的 Tb 和 / 或 Dy 的量为 6 原子%以下。并且，虽然包括 Y

的其它的稀土类元素在磁特性方面没有作用,但是可以作为不可避免的杂质含有。

[0046] 硼是形成 R-T-B 系烧结磁体的必须元素。通过其量决定作为主相的 $R_2T_{14}B$ 化合物的量。为了确保烧结磁体的矫顽力并获得大的磁化, B 的量至关重要。如果 B 的量为下述规定范围的量, 越多越容易获得大的矫顽力。另外, 因为 B 量少时的矫顽力以 B 的规定量为分界急剧减小, 所以工业上使 B 量不低于规定量特别重要。剩余磁化对应于 B 量, 量越多剩余磁化越小。如果 B 量低于 5.0 原子%, 则主相的量减少, 同时生成主相以外的软磁性化合物, 磁体的矫顽力下降。另一方面, 如果超过 8.0 原子%, 则主相的量减少, 磁体的磁化降低。因此, B 的量为 5.0 原子%以上、8.0 原子%以下。为了得到高性能磁体, 更优选的范围是 5.5 原子%以上、7.0 原子%以下。

[0047] 过渡金属 T 以 Fe 为基础, 含有 Mn 作为必需元素。在磁体合金中, 原则上 Mn 固溶于主相, 在 $R = Nd$ 时, 主相的磁化、各向异性磁场、居里点均与其量成比例地降低, 所以磁体的性能降低。因此, 在现有技术中尽可能降低 Mn 的量。另一方面, 在 $R = Pr$ 时, 在 Mn 量少的区域, 存在磁体的矫顽力稍微提高的组成范围, 在 $P = Pr+Nd$ 时, 作为 $R = Pr$ 时的缺点的高温区域的低矫顽力的缺点也得到解决。

[0048] 图 1 是对于各种稀土种类, 表示 Mn 量(一定) = 0.01 原子%时的 R-T-B 系烧结磁体的矫顽力的温度变化的曲线图。图中, 曲线 1 表示 $R = Nd$ 的试样 1 的特性, 曲线(虚线)4 表示 $R = Nd+Dy$ 的试样 4 的特性。可知与 $R = Nd$ 相比, 用 Dy 等重稀土类置换其一部分时的矫顽力在图示的温度范围整个区域内提高。此外, 曲线 2、3 表示 $R = Pr+Nd$ 的试样 2、试样 3 的特性。与 $R = Nd$ 的试样的矫顽力相比, 试样 2、3 在室温时的矫顽力与 Pr 置换量相对应地提高, 但该趋势在 80°C 以上逆转。在考虑在 80°C 以上的高温区域内使用磁体的情况下, Pr 置换产生反效果。另外, 在 Pr 量不同的试样 2 与试样 3 之间, 曲线 1 与曲线 2、3 的线的交点没有差异, 均位于 80°C 附近。

[0049] 图 2A 是示意性地表示 Mn 的添加对磁体的矫顽力带来的效果的曲线图。图 2B 是将图 2A 的曲线的一部分放大的曲线图。其中, 曲线 1、3 与图 1 所示的曲线 1、3 相同。曲线 5 表示将试样 3 的 Mn 量变更为 0.15 原子%的试样 5 的特性。在添加有极微量 Mn 的试样 5 中, 在整个温度区域均显示大于试样 3 的矫顽力, 结果, 与试样 1 相比矫顽力发生逆转的温度向更高的温度偏移。曲线 6 表示在 $R = Nd$ 的试样中添加有 Mn 的试样 6 的特性, 在任意温度下保磁力均降低。

[0050] 如果 Mn 的量超过 0.3 原子%, 则磁化的降低明显化, 并且, 矫顽力的降低也明显化, 因此, 设定为 0.3 原子%以下, 更优选不添加 Mn, 或者能够得到与 Mn :0.01 原子%以下时获得的矫顽力(室温)相比为同等以上的矫顽力的低于 0.02 原子%。

[0051] 另一方面, 如果 Mn 的量低于 0.02 原子%, 则不能获得本发明的效果, 优选 Mn 量的下限为 0.02 原子%。

[0052] 对于使用 Pr 时的 Mn 的效果, 机理尚不清楚, 但作为可能性, 可以列举两点。其一, 就 $R = Pr$ 而言, 通过特定量的 Mn 量发挥提高 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的各向异性磁场的作用, 这种作用例如在 $R = Y$ 中已被报告。其二, 与 Mn 是否存在于主相中无关, 有助于强磁性的主相与顺磁性的晶界相的界面的反应, 并带来例如改善润湿性和改善晶体的相容性的效果。目前尚不能判断哪一种观点正确, 或者是否存在其它因素。

[0053] 并且, 已知 Mn 具有通过微量添加促进烧结反应的在烧结磁体制造方面有利的特

征。通过 Mn 添加效果,通过更低温或者短时间内的烧结反应而得到的致密化进展,在晶粒显著生长前获得充分的烧结密度,并且,因为组织均匀,所以在磁特性方面能够得到去磁曲线的矩形性提高的效果。

[0054] 为了获得 Mn 所带来的烧结行为改善的效果,如果添加 0.02 原子%以上的 Mn,即可产生效果,更优选为 0.05 原子%以上。

[0055] 可以认为能够发挥烧结性改善效果且在成本方面有用的元素只有 Mn。其理由在于, Mn 是有效元素中唯一的实质上仅固溶于主相的元素。在现有技术中,作为用于改善烧结性的元素,可以列举 Al 和 Cu。但这些元素基于改善晶界相的物性的效果,仅间接地作用于作为主相的 $R_2T_{14}B$ 相的烧结反应。相对于此, Mn 直接作用于烧结反应。

[0056] 在 R-T-B 系烧结磁体中,为了改善磁特性和耐腐蚀性,有时用 Co 置换 Fe 的一部分。实施本发明时,添加 Co 不会妨碍本发明的效果,从获得居里点上升和耐腐蚀性提高等效果的观点出发,优选添加 Co。如果 Co 添加量超过 20 原子%,则磁化的降低显著,并且矫顽力降低,因此优选 Co 添加量的上限为原子%。

[0057] 添加元素 M 根据其作用效果分为 Al、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、In、Sn、Bi 的第一组和 Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W 的第二组。前者的第一组在磁体的金属组织中,主要存在于晶界,有助于晶界相与主相的相互作用。具体而言,发挥下述作用:降低晶界相的熔点,改善磁体的烧结行为,并改善主相与晶界相的润湿性,更有效地使晶界相熔入主相界面,结果提高磁体的矫顽力。这些元素中最有效地被使用的是 Al 和 Cu。另一方面,后者的第二组发挥下述作用:生成高熔点的析出物,使烧结组织微细化,提高矫顽力。但是,第一组和第二组的任何元素都不现示作为强磁性相的作用,所以如果添加量多,则磁体的磁化降低。因此,这些添加元素的最大量设定为所有元素的合计为 5 原子%以下,更优选为 2 原子%以下。

[0058] 其它的元素在本发明中没有限定,但与本发明的效果没有关系,并不排除其存在。例如氢、碳、氮、氧是制造工序上不可避免的,在本发明的实施例中分析也被检出。其中,碳和氮有时能够与 B 发生置换,但此时产生磁体的矫顽力降低等对磁特性的显著影响。可以认为在通常的烧结磁体中,碳和氮与氧同样,与稀土类反应而形成某种形态的碳化物、氮化物、氧化物,以不影响磁特性的形式存在。另外,氢和氮侵入主相的晶格之间,能够期待使居里点提高等效果,是独立于本发明的效果。F、Cl、Mg、Ca 等可能会在稀土类金属的精炼过程中混入,存在原样地混入磁体组成的可能性。P、S 可能含有在 Fe 原料中。另外, Si、Al 除了从作为原料来源的硼铁合金混入之外,还存在磁体用母合金的熔解时坩埚成分混入的可能性。

[0059] [制造方法]

[0060] 本发明能够采用 R-T-B 系烧结磁体的所有制造方法获得同样的效果,因此并不限定制造方法,以下,列举制造方法的一个例子。

[0061] [原料合金]

[0062] 能够采用各种方法制造,并且能够利用具有各种形态的原料合金。原料合金的代表例为铸块、薄带连铸合金、雾化粉末、通过还原扩散法制得的粉末和通过超急冷法制得的合金带等。这些原料合金不仅可以单独使用,也可以混合使用不同种类的原料合金。并且,还可以采用混合使用不同组成的合金的所谓双合金法。此时,为了同时获得高温区域的矫顽力的改善效果和烧结性改善效果,可以选择下述任一种方法:对于 Mn 和 Pr,将两种元素

添加于双方合金的方法、将两种元素添加于一方合金优选接近磁体合金组成的主相系合金中的方法。在仅以改善烧结性为目的时,可以使 Mn 和 Pr 分别含于不同的合金并将其混合,但有时高温区域的矫顽力改善效果降低。

[0063] 另外,以组织改善、元素分布改善、均质化等为目的,可以对母合金进行热处理。

[0064] [粉碎]

[0065] 粉碎工序也可以采用任意的办法。可以根据起始原料的性状选择,例如,在使用薄带连铸合金作为起始原料的情况下,大多经过粗粉碎-微粉碎的两阶段的工序。此时,粗粉碎可以采用机械式粉碎的方法、以及适用于稀土类合金的利用氢脆化的粉碎方法。所谓氢脆化法是将合金与氢气一起封入容器、使氢气侵入合金、利用伴随此时的合金的体积变化的变形进行粉碎的方法。就该方法而言,因为形成在粗粉末内含有大量氢的形态,所以通过根据需要对粗粉末进行加热,能够使多余的氢放出。

[0066] 而且,在粗粉碎后、微粉碎工序前,还可以使用例如筛子等,使其粒度为特定粒度以下。

[0067] 微粉碎通常为使用高速气流的喷射式粉碎机粉碎,但也可以采用机械式微粉碎的方法、使用分散介质的湿式球磨粉碎。另外,在粉碎时,可以预先添加粉碎助剂。特别用于提高微粉碎工序的粉碎效率非常有效。

[0068] 并且,关于原料合金的处理、粉碎粉的处理,为了制造高性能磁体,在非活性气氛中处理至关重要。所谓非活性气氛,至少对于常温下的处理,为氮气就足够了,但在进行例如 300℃ 以上的热处理时,必须使用氦气或氩气。

[0069] 粉碎粒度根据磁体的性能以及随后的成型工序中的处理方面的制约而确定。通常,使用气流分散式激光衍射法测得的 D50 粒径为 3 ~ 7 μm。该粒度反而是使用高速气流式的粉碎方法容易得到的粒度范围。其中,使用气流分散法测定微粉粒度是由于,微粉末是强磁性体,容易发生磁凝集的缘故。

[0070] [成型]

[0071] 在各向异性烧结磁体中,在磁场中形成微粉末,赋予磁体的磁各向异性。一般而言,将粉碎工序中得到的微粉末填入成型机的模孔,利用冲头构成空腔,同时从外部施加磁场,保持该状态通过冲头加压并成型,然后取出。在该工序中,为了提高磁场的取向、并提高模具润滑,原料的微粉末可以添加有润滑剂。该润滑剂有固体状和液体状,可以考虑各种因素选择。另外,为了使向模孔的填充容易进行等,可以适当造粒。

[0072] 另外,作为为了取向而施加的磁场,不仅可以是使用利用直流电源的静磁场,还可以使用例如利用电容放电的脉冲磁场、以及交流磁场。

[0073] 在本发明的组成体系中,通常使用 0.4MA/m 以上的磁场强度,优选使用 0.8MA/m 以上的磁场强度。而且,在成型后,作为去磁处理,可以施加逆磁场。通过去磁处理,使随后的成型体的处理中无剩磁,具有使处理容易进行的效果。

[0074] 并且,通过研究成型时的磁场施加的方向,能够制造各种取向状态的磁体。例如,就圆环状而言,能够实现轴向取向,此外还能够实现径向的辐射取向、以及具有多个磁极的各向异性取向。

[0075] 成型方法除了可以使用利用模具和冲头的方法之外,还可以使用利用橡胶模的方法。而且,可以分别进行成型和磁场施加。

[0076] [烧结]

[0077] 烧结工序可以在真空或者氩气气氛中进行。气氛的压力等可以任意设定。其中，可以在氩气气氛中进行烧结，但由于氩气的热传导优良，可能导致烧结炉的热效率降低。

[0078] 烧结通常在 1000℃~1100℃下进行 30 分钟~16 小时。因为就本发明的组成范围而言为液相烧结，所以并不需要那么高的温度。并且，可以在相同温度或不同温度下，分多次进行烧结。关于温度保持后的冷却，并不一定需要急冷或者徐冷，可以包括以下的热处理，组合适当的条件。

[0079] 在烧结后，测得本发明的磁体的比重为 7.3 以上，更优选为 7.4 以上。

[0080] 并且，也可以使用从外部施加压力同时升温的热压法、对成型体通电利用焦耳热造成过热的通电烧结法等粉末冶金法所使用的所有的烧结方法。在使用这些方法的情况下，烧结温度、时间不受上述限制。

[0081] [热处理]

[0082] 为了提高矫顽力，烧结结束后，可以在烧结温度以下进行热处理。并且，可以在相同温度进行或者改变温度进行多次该热处理。热处理时的冷却条件也可以选择各种条件。

[0083] 其中，在烧结结束获得足够的矫顽力时，不一定必须进行热处理。

[0084] [加工]

[0085] 烧结后的磁体有时处于接近最终形状的状态，但通常进行切断、研削、研磨等机械加工，最后加工成规定形状。其中，该加工只要在烧结后即可，可以在热处理前也可以在热处理后，还可以在多次热处理的中间进行。

[0086] [表面处理]

[0087] 本发明的组成体系的烧结磁体长期置于通常的环境中会生锈，所以适合进行覆盖表面的处理。例如使用树脂涂覆、金属电镀、蒸镀膜等，可以根据用途、要求性能、成本而选择适当的表面处理。

[0088] [磁化]

[0089] 本发明的磁体通常使用脉冲磁场磁化。通常从制品的组装方便出发，该工序大多在组装后进行，当然也可以将磁体单个磁化后组合装入制品。

[0090] 磁化方向当然应该考虑磁场中成型时的取向方向而确定，与该方向一致能够最初获得高性能磁体，但根据用途，并不一定必须使磁化方向与成型时的取向方向一致。

实施例**[0091] (实施例 1)**

[0092] 以纯度 99.5% 以上的 Pr、Nd、纯度 99.9% 以上的 Tb、Dy、电解铁、低碳硼铁合金为主，以纯金属的形态添加其它目的元素，使目的组成的合金熔解，采用薄带连铸法进行铸造，制得厚度为 0.3~0.4mm 的板状合金。

[0093] 以该合金为原料，在氢加压气氛中使其氢脆化，然后在真空中加热至 600℃，冷却后，使用筛子获得 425 μm 以下粒度的合金粗粉。向该粗粉添加混合以质量比计为 0.05% 的硬脂酸锌。

[0094] 接着，利用喷射式粉碎装置，在氮气流中进行干式粉碎，制得粒径 D50 为 4~5 μm 的微粉碎粉。此时，特别是在以氧量为目标的试样中，将粉碎气体中的氧浓度控制在 50ppm

以下。其中,该粒径是通过气流分散法的激光衍射法测得的值。

[0095] 使制得的微粉末在磁场中成型,制成成型体。此时的磁场是约为 0.8MA/m 的静磁场,施加压力为 98MPa。并且,磁场施加方向与加压方向正交。另外,特别是在以氧量为目标的试样中,尽可能地将从粉碎直至装入烧结炉的气氛设定为氮气气氛。

[0096] 接着,在真空中,在 1020 ~ 1080°C 的温度范围烧结该成型体 2 小时。烧结温度因组成而异,但均在能够获得烧结后的密度为 7.5Mg/m³ 的范围内选择较低的温度进行烧结。

[0097] 对制得的烧结体的组成进行分析,将结果表示于图 4。图 5 表示以图 4 的结果为基础,换算为原子%后的数值。其中,使用 ICP 进行该分析。其中,氧、氮、碳为气体分析装置中的分析结果。其中,任何试样利用溶解法的氢分析的结果,氢量均在 10 ~ 20ppm 的范围内。

[0098] 对于表以外的元素,有时除氢以外检测出 Si、Ca、Cr、La、Ce 等,Si 和 Al 同样主要从硼铁合金原料和合金熔解时的坩锅混入,Ca、La、Ce 从稀土类的原料混入。另外,Mn 和 Cr 可能从铁混入,无法使这些元素完全为 0。因此,例如试样 1 中的 Al,尽管事实上未添加,但是作为分析结果 Al 仍被检出。

[0099] 对制得的烧结体,在 Ar 气氛中以各种温度进行 1 小时的热处理,并将其冷却。热处理根据组成在各种温度条件下进行,并且有的改变温度最多进行 3 次热处理。对这些试样进行机械加工后,利用 B-HTracer 测定室温时的磁特性。并且,对相同的试样,测定 140°C 的磁特性。将其结果表示于表 1。

[0100] [表 1]

No.	B _r / T	H _{cj} / MA m ⁻¹	
		20°C	140°C
1	1.380	0.853	0.240
2	1.392	0.954	0.271
3	1.394	0.988	0.281
4	1.391	1.006	0.285
5	1.388	0.992	0.291
6	1.410	0.998	0.294
7	1.424	1.016	0.314
8	1.402	0.996	0.298
9	1.274	1.684	0.584
10	1.268	1.683	0.584
11	1.374	1.251	0.411
12	1.280	1.712	0.632
13	1.372	0.827	0.226
14	1.394	0.992	0.274
15	1.389	0.975	0.274
16	1.278	1.655	0.552
17	1.376	1.230	0.392
18	1.282	1.683	0.607
19	1.410	0.880	0.248
20	1.398	0.956	0.228

[0101]

[0102] 其中,将各组成的试样在各种热处理条件下的各自在室温时的矫顽力最大的试样作为评价对象。

[0103] 试样 No. 13 ~ 18 表示 Mn : 低于 0.02 原子% 的比较例, 与同时添加 Pr 和 Mn 的本发明的实施例 No. 1 ~ 12 相比, 140°C 的矫顽力低。

[0104] 试样 No. 19、20 表示作为稀土类金属仅为 Pr 或 Nd 的任一种的比较例。本发明中, 虽然其它元素的量不同, 但例如与 No. 4 相比, No. 19 的室温的矫顽力低, No. 20 的 140°C 的矫顽力低。

[0105] (实施例 2)

[0106] 在 $\text{Nd}_{13.5-A}\text{Pr}_A\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_x\text{B}_{6.0}$ (原子%) 组成的磁体中, 在 Pr 量 : A = 0、2、5、8、11 (原子%) 时, 将各种 Mn 值 x 的室温的矫顽力表示于图 3。其中, 本磁体使用与实施例 1 同样的制造方法制得。

[0107] 可知在 A = 0 时, 如果添加 Mn, 则矫顽力同样降低, 相对于此, 在用 Pr 置换稀土类的一部分时, 在特定量的 Mn 添加范围内, 矫顽力提高。

[0108] 在 Pr : A = 11 原子% 时, 即使添加 Mn, 也未见矫顽力的明显提高。

[0109] (实施例 3)

[0110] 制作 $\text{Nd}_{11.5}\text{Pr}_{1.0}\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_x\text{B}_{6.0}$ (原子%) 组成的磁体中各种 x 值的烧结磁体, 评价磁特性, 将评价结果表示于表 2。

[0111] [表 2]

No.	Mn 添加量 x / 原子%	密度 ρ / MGm^{-3}	磁特性		
			J_r / T	H_{cJ} / kAm^{-1}	H_k/H_{cJ}
21	0.01	7.34	1.337	1026	0.926
22	0.02	7.49	1.368	1122	0.971
23	0.05	7.51	1.372	1155	0.989
24	0.10	7.54	1.376	1134	0.987
25	0.15	7.53	1.372	1119	0.987
26	0.20	7.54	1.368	1105	0.988
27	0.25	7.54	1.363	1091	0.987
28	0.30	7.53	1.360	1074	0.988
29	0.40	7.54	1.351	1040	0.985
30	0.50	7.54	1.343	1008	0.988
31	0.60	7.54	1.335	981	0.983
32	0.80	7.53	1.316	908	0.978

[0112] 制造方法与实施例 1 同样进行, 对所有组成均在 1020°C 进行 2 小时烧制。另外, 磁特性的评价中, 求得 H_k 作为指标, 将 H_k/H_{cJ} 的值作为矩形性的指标。 H_k 是去磁场中磁化的值为 J_r 的 90% 时的去磁场的值, 可以判断 H_k/H_{cJ} 的值越接近于 1, 矩形性越好, 作为磁体越有用。

[0114] 根据表 2 可知, 如果 Mn 添加量为 0.02 原子% 以上, 则相同条件的烧结中磁体密度提高, 结果剩余磁化 J_r 、去磁曲线的矩形比 H_k/H_{cJ} 提高。另一方面, 如果 Mn 量超过 0.50 原子%, 则由于 Mn 添加导致主相的磁化降低, 所以剩余磁化 J_r 低于 Mn : 0.01 原子% 的试样 21。Mn : 0.02 原子% 以上 0.30 原子% 以下的范围是在相同烧结条件下能够获得期望的磁特性的组成范围。

[0115] 再者, 根据气体分析, 作为烧结磁体所含的不可避免的杂质, 含有氧 : 0.44 ~ 0.49 质量%、碳 : 0.035 ~ 0.043 质量%、氮 : 0.010 ~ 0.014 质量%、氢 : < 0.002 质量% 的范围。

另外,根据 ICP 分析,检出 Si 最大为 0.04 质量%,Cr、Ce、Ca 等为 0.01 质量%以下。

[0116] (实施例 4)

[0117] 采用与实施例 1 同样的方法,制得各种组成的烧结磁体。Mn 的添加量固定为 0.06 原子%,对于稀土类量、B 量、添加元素 M 的有无添加和添加量进行了各种改变,其中,作为添加元素 M,从第一组中选择 Al、Cu、Ga,从第二组中选择 Mo。将此时的磁体组成(分析值)表示于表 3,将磁特性表示于表 4。

[0118] [表 3]

No.	元素名												
	Nd	Pr	Tb	Dy	Fe	Co	Mn	Al	Cu	Ga	Mo	B	O
33	11.0	1.0			81.5		0.06	0.04	0.10			5.83	0.51
34	12.0	0.5			80.8		0.06	0.04	0.10			5.86	0.68
35	12.0	3.0			76.7		0.06	0.04	0.10			6.06	2.05
36	7.0	10.0			74.5		0.06	0.04	0.10			5.97	2.31
37	12.8	4.2			75.2		0.06	0.04	0.10			5.06	2.49
38	7.0	7.0			77.9		0.06	0.04	0.10	0.05		5.51	2.34
39	13.0	0.2			77.8		0.06	0.04	0.10	0.05		7.00	1.79
40	12.0	2.0			76.0		0.06	0.04	0.10			7.98	1.80
41	9.0	3.5		1.30	78.0		0.06	0.24	0.10			5.98	1.78
42	5.2	7.0		1.60	72.5	3.00	0.06	0.04	0.10		1.50	7.00	1.96
43	12.0	0.2		1.60	66.4	5.00	0.06	0.48	0.10		4.00	8.00	2.11
44	9.0	3.4		1.30	72.8	5.30	0.06	0.24	0.10	0.05		5.91	1.86
45	9.1	3.5		1.30	68.2	9.50	0.06	0.24	0.10	0.05		5.92	1.98
46	9.1	3.4		1.30	58.0	20.00	0.06	0.24	0.10			5.97	1.86
47	3.6	8.0		2.10	75.7	2.10	0.06	0.48				5.97	1.94
48	8.2	1.0		4.50	75.8	2.10	0.06	0.48		0.05		5.85	1.93
49	12.5	0.5	0.25	0.55	75.7	2.10	0.06	0.48				5.92	1.94
50	12.7	0.5	0.60		75.8	2.10	0.06	0.48				5.92	1.82

[0119]

[0120] [表 4]

[0121]

No.	磁特性	
	J_r / T	H_{cJ} / kAm^{-1}
33	1.457	712
34	1.459	705
35	1.351	885
36	1.275	912
37	1.206	622
38	1.349	770
39	1.401	916
40	1.332	971
41	1.377	1325
42	1.295	1726
43	1.167	2058
44	1.378	1312
45	1.372	1343
46	1.376	1308
47	1.311	1563
48	1.203	2314
49	1.384	1286
50	1.382	1298

[0122] 任何组成均表现出本发明的效果。

[0123] 其中,根据气体分析,作为烧结磁体所含的不可避免的杂质,含有碳:0.032 ~ 0.057 质量%、氮:0.010 ~ 0.027 质量%、氢:< 0.002 质量%的范围。另外,根据 ICP 分析,检出 Si 最大为 0.05 质量%,Cr、Ce、Ca 等为 0.01 质量%以下。

[0124] 产业上的可利用性

[0125] 本发明的烧结磁体能够广泛用于使用高性能的烧结磁体的各种用途。

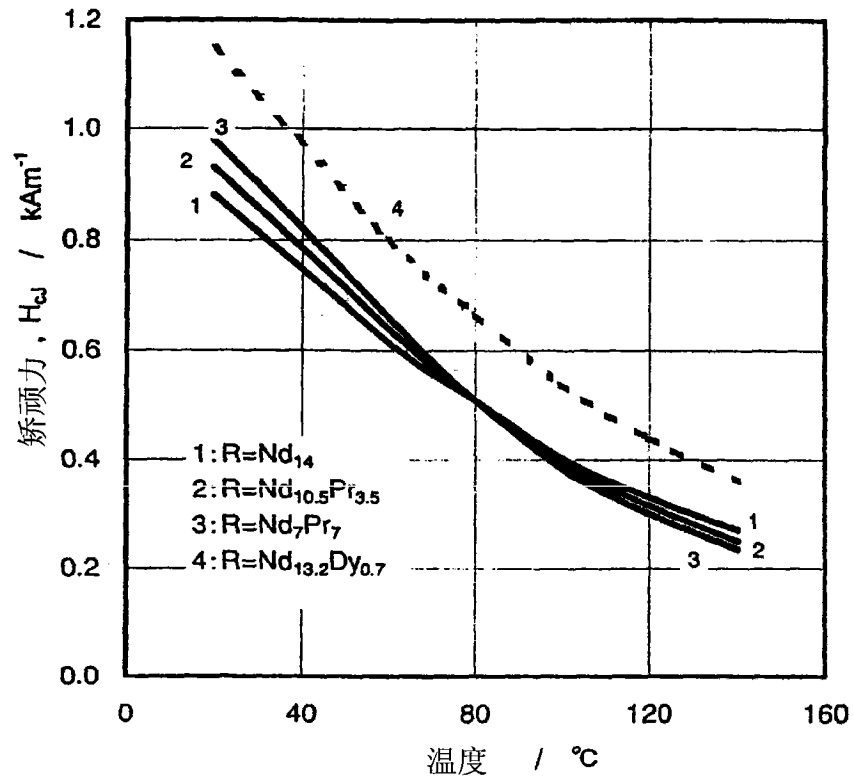


图 1

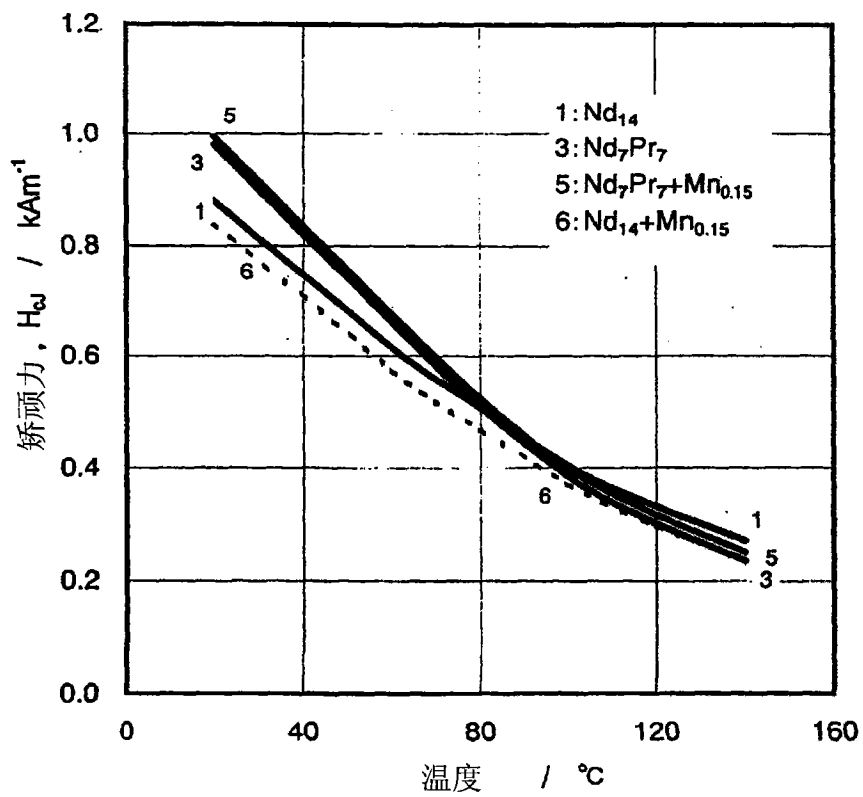


图 2A

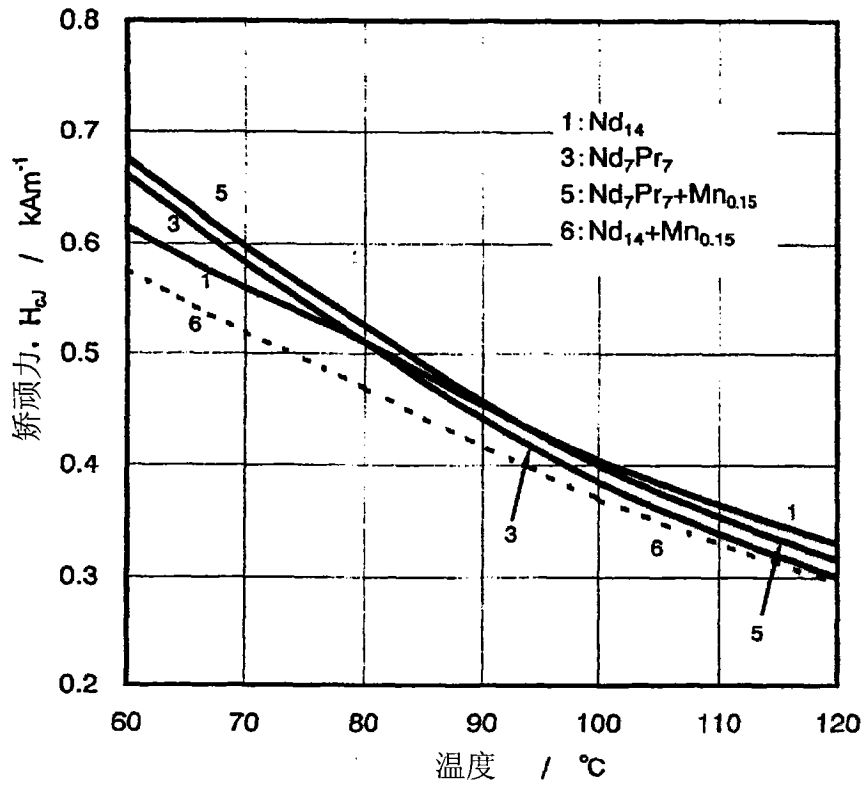


图 2B

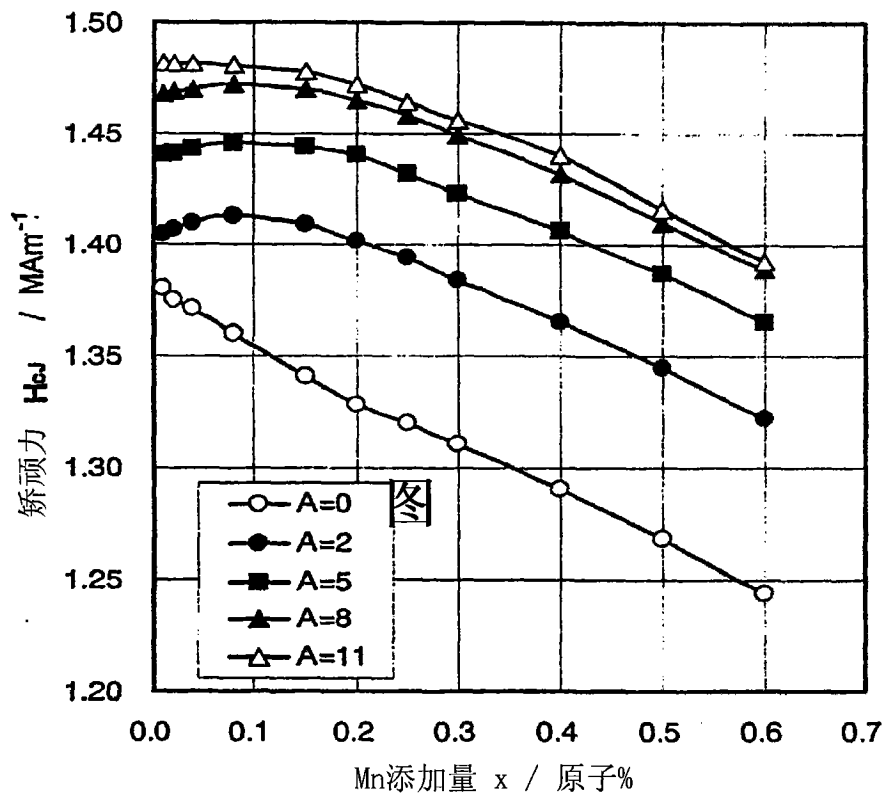


图 3

[质量%]

No.	元素名															O	
	Pr	Nd	Tb	Dy	Fe	Co	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Ga	Zr	B	C		N
1	2.50	28.50			66.9		0.02	0.00	0.00	0.00	0.01			0.98	0.038	0.003	0.430
2	2.60	28.30			66.9		0.02	0.00	0.00	0.00	0.30			0.98	0.040	0.003	0.420
3	2.50	28.50			66.7		0.02	0.00	0.00	0.15	0.03			0.98	0.038	0.003	0.430
4	5.30	25.00			67.2		0.05	0.00	0.00	0.10	0.20			0.99	0.042	0.002	0.410
5	8.00	23.10			62.0	3.10	0.04	0.00	0.00	0.10	0.25			0.98	0.039	0.002	0.440
6	7.45	22.30			62.0	3.50	0.08	0.01	0.00	0.10	0.24			0.98	0.051	0.003	0.190
7	5.50	22.40		1.60	66.7	1.50	0.06	0.01	0.01	0.08	0.22	0.05		0.95	0.043	0.003	0.180
8	3.50	24.50		1.55	66.8	1.50	0.18	0.00	0.01	0.09	0.24	0.05	0.05	0.95	0.041	0.003	0.170
9	11.20	14.90		5.00	64.8	2.00	0.15	0.01	0.00	0.11	0.24			0.98	0.031	0.002	0.450
10	15.00	11.20		4.95	64.7	2.00	0.14	0.00	0.01	0.09	0.22			1.00	0.029	0.002	0.430
11	12.60	15.90	1.05		66.1	2.00	0.12	0.01	0.00	0.13	0.24			0.99	0.052	0.003	0.180
12	10.20	15.10	1.00	3.15	66.0	2.00	0.09	0.01	0.01	0.15	0.25			0.98	0.049	0.003	0.170
13	2.50	28.50			66.7		0.01	0.00	0.00	0.01	0.04			0.99	0.036	0.002	0.420
14	5.20	25.00			67.6		0.01	0.00	0.00	0.10	0.20			0.98	0.040	0.002	0.440
15	8.00	23.10			62.0	3.10	0.01	0.00	0.00	0.10	0.23			0.99	0.039	0.002	0.440
16	11.20	14.90		5.00	64.9	2.00	0.00	0.01	0.00	0.11	0.24			0.98	0.031	0.002	0.450
17	12.60	15.90	1.05		66.1	2.00	0.01	0.01	0.00	0.13	0.24			0.99	0.052	0.003	0.180
18	10.20	15.10	1.00	3.15	66.5	2.00	0.00	0.01	0.01	0.15	0.25			0.98	0.049	0.003	0.170
19		30.70			67.1		0.05	0.00	0.00	0.10	0.22			0.99	0.042	0.003	0.420
20	31.10				67.0		0.05	0.01	0.00	0.10	0.20			0.98	0.040	0.002	0.450

图 4

[原子%]

		元素名																
No.	Pr	Nd	Tb	Dy	Fe	Co	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Ga	Zr	B	C	N	O	
1	1.16	12.87	0.00	0.00	78.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	5.91	0.21	0.014	1.75	
2	1.19	12.70	0.00	0.00	77.56	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.72	0.00	0.00	5.87	0.22	0.014	1.70	
3	1.16	12.88	0.00	0.00	77.84	0.00	0.02	0.00	0.00	0.15	0.07	0.00	0.00	5.91	0.21	0.014	1.75	
4	2.43	11.22	0.00	0.00	77.89	0.00	0.06	0.00	0.00	0.10	0.48	0.00	0.00	5.93	0.23	0.009	1.66	
5	3.75	10.59	0.00	0.00	73.39	3.48	0.05	0.00	0.00	0.10	0.61	0.00	0.00	5.99	0.21	0.009	1.82	
6	3.53	10.33	0.00	0.00	74.20	3.97	0.10	0.01	0.00	0.11	0.59	0.00	0.00	6.06	0.28	0.014	0.79	
7	2.54	10.09	0.00	0.64	77.63	1.65	0.07	0.01	0.01	0.08	0.53	0.05	0.00	5.71	0.23	0.014	0.73	
8	1.61	11.01	0.00	0.62	77.52	1.65	0.21	0.00	0.01	0.09	0.58	0.05	0.04	5.69	0.22	0.014	0.69	
9	5.15	6.70	0.00	1.99	75.21	2.20	0.18	0.01	0.00	0.11	0.58	0.00	0.00	5.88	0.17	0.009	1.82	
10	6.91	5.04	0.00	1.98	75.17	2.20	0.17	0.00	0.01	0.09	0.53	0.00	0.00	6.00	0.16	0.009	1.74	
11	5.79	7.14	0.43	0.00	76.63	2.20	0.14	0.01	0.00	0.13	0.58	0.00	0.00	5.93	0.28	0.014	0.73	
12	4.71	6.81	0.41	1.26	76.86	2.21	0.11	0.01	0.01	0.15	0.60	0.00	0.00	5.89	0.27	0.014	0.69	
13	1.16	12.89	0.00	0.00	77.94	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.10	0.00	0.00	5.98	0.20	0.009	1.71	
14	2.98	11.17	0.00	0.00	78.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.10	0.48	0.00	0.00	5.84	0.21	0.009	1.77	
15	3.75	10.59	0.00	0.00	73.40	3.48	0.01	0.00	0.00	0.10	0.56	0.00	0.00	6.05	0.21	0.009	1.82	
16	5.15	6.70	0.00	2.00	75.37	2.20	0.00	0.01	0.00	0.11	0.58	0.00	0.00	5.88	0.17	0.009	1.82	
17	5.80	7.15	0.43	0.00	76.73	2.20	0.01	0.01	0.00	0.13	0.58	0.00	0.00	5.94	0.28	0.014	0.73	
18	4.69	6.78	0.41	1.25	77.07	2.20	0.00	0.01	0.01	0.15	0.60	0.00	0.00	5.87	0.26	0.014	0.69	
19	0.00	13.76	0.00	0.00	77.69	0.00	0.06	0.00	0.00	0.10	0.53	0.00	0.00	5.92	0.23	0.014	1.70	
20	14.21	0.00	0.00	0.00	77.26	0.00	0.06	0.01	0.00	0.10	0.48	0.00	0.00	5.84	0.21	0.009	1.81	

图 5