

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803319.4

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1308475C

[22] 申请日 2003.2.4 [21] 申请号 03803319.4

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 5 [33] JP [31] 28207/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/001143 2003.2.4

[87] 国际公布 WO2003/066922 日 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.5

[73] 专利权人 株式会社新王磁材

地址 日本大阪府

[72] 发明人 富泽浩之 金子裕治 小高智织

[56] 参考文献

JP 6 - 124824A 1994.5.6

CN 12511464A 2000.4.26

JP 8 - 13078A 1996.1.16

WO 02/18078 A2 2002.3.7

JP6 - 124824 A 1994.5.6

JP8 - 13078 A 1996.1.16

WO 02/18078A2 2002.3.7

审查员 彭 敏

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

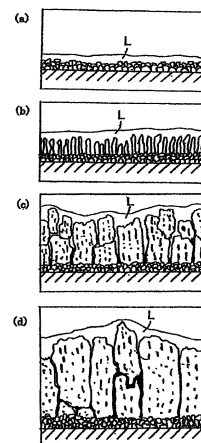
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称

稀土类 - 铁 - 硼系磁体用合金、粉末和用它制成的烧结磁体

[57] 摘要

本发明涉及稀土类 - 铁 - 硼系合金粉末及其制造方法, 使 Dy 等重稀土类元素在主相中存在的浓度相对高于晶界相中的浓度, 且易于烧结。本发明的稀土类 - 铁 - 硼系磁体用合金, 包括内部分散有富稀土相的多个 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶的主相, 其中, R 是选自稀土类元素和钷的至少一种元素, 上述主相所含 Dy 和/或 Tb 的浓度高于其在晶界相中的浓度。



1. 一种稀土类-铁-硼系磁体用合金，其特征在于，
含有内部分散有富稀土相的多个 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶作为主相，其中，
R 是选自稀土类元素和钷中的至少一种元素，
5 所述主相所含的 Dy 和 / 或 Tb 的浓度高于它们在晶界相中的浓度，
 α -Fe 相的比率在 5 体积%以下。
2. 如权利要求 1 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金，其特征在于，
Dy 和 / 或 Tb 的含量是合金全体的 2.5 质量%以上、15 质量%以下，稀
10 土类元素的浓度在 27 质量%以上、35 质量%以下。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金，其特征
在于，主相中的 Dy 和 / 或 Tb 的比率是合金全体中的 Dy 和 / 或 Tb 的
比率的 1.03 倍以上。
15
4. 权利要求 1~3 中任一项所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金的粉
末。
5. 由权利要求 4 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金的粉末制得的
20 烧结磁体，其特征在于，
含有 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶作为主相，其中，R 是选自稀土类元素和钷中
的至少一种元素，
所述主相所含的 Dy 和 / 或 Tb 的浓度高于它们在晶界相中的浓度。
- 25 6. 如权利要求 5 所述的烧结磁体，其特征在于，
稀土类元素的浓度在 27 质量%以上、35 质量%以下，
Dy 和 / 或 Tb 的含量是合金全体的 2.5 质量%以上、15 质量%以下。
7. 如权利要求 5 或 6 所述的烧结磁体，其特征在于，
30 主相内的 Dy 和 / 或 Tb 的比率是合金全体中的 Dy 和 / 或 Tb 的比
率的 1.03 倍以上。

8. 一种稀土类-铁-硼系磁体用合金的制造方法，其特征在于，
包括：准备稀土类-铁-硼系合金熔液的工序；和通过冷却所述熔液制作凝固合金的工序，
- 5 所述制造凝固合金的工序包括：
通过使所述合金熔液与冷却件接触来冷却所述合金熔液，制成含有内部分散有富稀土相的多个 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶作为主相的凝固合金层的工序，其中，R 是选自稀土类元素和钇中的至少一种元素，
所述形成凝固合金层的工序包括：
- 10 在与所述冷却件接触的一侧形成第一组织层之后，通过再向所述第一组织层上再供给所述合金熔液，形成所述 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶在所述第一组织层上成长的第二组织层，
在形成所述第一组织层时，以 10°C / 秒以上、 1000°C / 秒以下，过冷却在 100°C 以上、 300°C 以下的条件下对合金熔液进行冷却，
- 15 在形成所述第二组织层时，在 1°C / 秒以上、 500°C / 秒以下的条件下冷却合金熔液，
在所述凝固合金层中，所述主相所含的 Dy 和 / 或 Tb 的浓度高于它们在晶界相中的浓度，
 $\alpha\text{-Fe}$ 相的比率在 5 体积%以下。
- 20 9. 如权利要求 8 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金的制造方法，其特征在于，Dy 和 / 或 Tb 的含量是合金全体的 2.5 质量%以上、15 质量%以下，稀土类元素的浓度在 27 质量%以上、35 质量%以下。
- 25 10. 如权利要求 8 或 9 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金的制造方法，其特征在于，主相中的 Dy 和 / 或 Tb 的比率是合金全体中的 Dy 和 / 或 Tb 的比率的 1.03 倍以上。
- 30 11. 如权利要求 8 或 9 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金的制造方法，其特征在于，所述第二组织层中的 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶短轴方向的平均尺寸在 $20\mu\text{m}$ 以上，长轴方向的平均尺寸在 $100\mu\text{m}$ 以上。

12. 如权利要求 8 或 9 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金的制造方法，其特征在于，所述富稀土相以平均 $10\mu\text{m}$ 以下的间隔分散在所述 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶的内部。

5

13. 如权利要求 8 或 9 所述的稀土类-铁-硼系磁体用合金的制造方法，其特征在于，所述凝固合金层利用离心铸造法形成。

10 14. 一种烧结磁体用磁体粉末的制造方法，其特征在于，包括准备用权利要求 8~13 中任一项所述的方法制成的稀土类-铁-硼系磁体用合金的工序和粉碎所述合金的工序。

15 15. 一种烧结磁体的制造方法，其特征在于，包括：
准备权利要求 4 所述的稀土类-铁-硼系磁体合金的粉末的工序；
在取向磁场中压制所述粉末制作成型体的工序；以及
烧结所述成型体的工序。

稀土类-铁-硼系磁体用合金、粉末和用成它制的烧结磁体

技术领域

- 5 本发明涉及稀土类-铁-硼系合金和烧结磁体及其制造方法。

背景技术

- 10 代表性的高性能永久磁体稀土类-铁-硼系稀土磁体(下文有时也称之为“R-Fe-B系磁体”)具有以三元正方晶系化合物 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶相为主相的组织,表现出优异的磁体特性。在本发明中,R是选自稀土类元素和钇的至少一种元素,部分的Fe或B可由其它元素替代。

- 15 该R-Fe-B系磁体与烧结磁体和粘结磁体有很大的区别。烧结磁体是在压制装置中使R-Fe-B系磁体用合金细粉(平均粒径数 μm)压制成型,然后烧结而制成。而粘结磁体通常是在压制装置中使R-Fe-B系磁体用合金粉末(粒径为如 $100\mu m$ 左右)和粘结树脂的混合物通过压制成型制成。

- 用于制造该R-Fe-B系磁体的粉末是通过将R-Fe-B系磁体用合金粉碎而制成的。在现有技术中,这样的R-Fe-B系磁体用合金是采用模铸法中的铸锭法或采用冷却辊使合金熔液淬冷的带材铸造法制成的。

- 20 在由铸锭法制得的合金中,由于组织内残存着以 α -Fe形式存在的由熔液中缓慢冷却析出的Fe的一次晶体,从而具有显著降低了粉碎效率、降低了最终所得磁体的矫顽力的问题。为解决该问题,必须进行固溶化处理,以便使Fe从由铸锭法得到的合金中消失。固溶化处理是在超过 $1000^{\circ}C$ 的高温下长时间进行的热处理,它会导致生产率降低、制造成本上升的问题。而在对由铸锭法得到的合金粉末进行烧结的过程中,由于局部存在着应成为液相的低熔点相,所以当未提高烧结温度或未延长烧结时间时,就不能得到充分的烧结密度。结果就会使主相的结晶颗粒在烧结工序中粗化成长,难以得到高矫顽力的烧结磁体。

- 25 反之,在由带材铸造法制得的合金中,由于利用冷却辊等使合金熔液淬冷、凝固,因此使结晶组织微细化。由此得到烧结工序中应成

为液相的低熔点晶界相均匀而微细地分布的淬冷合金。当合金中均匀而微细地分布着晶界相时，在经合金粉碎得到的粉末颗粒中，提高了主相和晶界相的接触概率，迅速进行利用烧结工序使晶界相转化为液相的烧结工艺。由此就可使烧结温度降低，烧结时间缩短，得到抑制了结晶颗粒的粗化，并显示出高矫顽力的烧结磁体。而带材铸造法，可使淬冷合金中几乎不析出 α -Fe，所以它具有无需固溶化处理的优点。

但由于带状铸造合金的结晶组织非常细，所以难于使各粉末颗粒粉碎至单晶颗粒。而在粉末颗粒为多晶的情况下，就会减小磁各向异性，这样，即使在磁场中进行粉末取向和压制成型，也不能得到主相取向度高、剩磁大的烧结磁体。

另一方面，在现有技术中，在原料合金中添加 Dy 以提高 R-Fe-B 系烧结磁体的耐热性，使之在高温下也可保持高矫顽力。Dy 是一种稀土元素，它显示出提高 R-Fe-B 系烧结磁体主相的 $R_2Fe_{14}B$ 相的各向异性磁场的效果。但由于 Dy 是稀有元素，而今后随着电动汽车应用的发展，一旦用于电动汽车用电机等中的高耐热磁体的需求扩大，使得 Dy 资源紧张，结果就有可能使原料价格增加。因此，市场对降低高矫顽力磁体中的 Dy 用量的技术开发有很强需求。但是，在带状铸造合金的情况下，即使为提高矫顽力等而添加了 Dy 等重稀土类元素，还是存在着这些重稀土类元素也会分布到晶界相中，以致降低了主相中的重稀土类元素的浓度的问题。Dy 等重稀土类元素可定位于主相中，有可能具有带来前所未有的磁体特性的效果。在合金熔液的淬冷速度足够低的情况下，Dy 有进入主相并稳定存在于主相中的趋势，而在带材铸造法等冷却速度相对较快的情况下，当合金熔液凝固时，没有足够的时间使其由晶界部分向主相内扩散。因此，也可考虑延缓合金熔液的冷却速度，使 Dy 在主相中浓缩的方法，但是，一旦延缓了合金熔液的冷却速度，就会如铸锭合金中所述，使结晶颗粒粗化，出现生成 α -Fe 的问题。

鉴于上述情况，本发明的目的在于提供一种使 Dy 等重稀土类元素在主相中存在的浓度相对高于晶界相中的浓度，且易于烧结的稀土类-铁-硼系合金粉末及其制造方法。

本发明的另一个目的是提供形成上述粉末的原料合金和由上述粉

末制成的烧结磁体及其制造方法。

发明内容

5 本发明的稀土类-铁-硼系磁体用合金，包括内部分散有富稀土相的多个 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶的主相，其中，R 是选自稀土类元素和钇中的至少一种元素，上述主相所含 Dy 和 / 或 Tb 的浓度高于其在晶界相中的浓度。

在优选实施方式中，Dy 和 / 或 Tb 的含量占合金整体的 2.5 质量%以上、15 质量%以下。

10 在优选实施方式中，主相中的 Dy 和 / 或 Tb 的比率是合金整体中的 Dy 和 / 或 Tb 的比率的 1.03 倍以上。

在优选实施方式中， α -Fe 相的比率在 5 体积%以下。

在优选实施方式中，稀土类元素的浓度在 27 质量%以上、35 质量%以下。

15 本发明的稀土类-铁-硼系磁体用合金粉末由上述任一种合金粉碎而得。

本发明的烧结磁体由上述稀土类-铁-硼系磁体用合金粉末制得。

20 本发明的稀土类-铁-硼系磁体用合金的制造方法，包括准备稀土类-铁-硼系合金熔液的工序和通过冷却上述熔液制作凝固合金的工序，制造上述凝固合金的工序包括通过使上述合金熔液与冷却件接触冷却上述合金熔液，制成包括内部分散有富稀土相的多个 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶（R 是选自稀土类元素和钇中的至少一种元素）的主相的凝固合金层的工序，在该凝固合金层中，上述主相所含 Dy 和 / 或 Tb 的浓度高于晶界相中的浓度。

25 在优选实施方式中，Dy 和 / 或 Tb 的含量占合金整体的 2.5 质量%以上、15 质量%以下。

在优选实施方式中，主相中 Dy 和 / 或 Tb 的比率是合金整体中的 Dy 和 / 或 Tb 的比率的 1.03 倍以上。

30 在优选实施方式中，形成上述凝固合金层的工序包括在与上述冷却件接触侧形成第一组织层以后，通过再向上述第一组织层上再供给上述合金熔液，形成上述 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶在上述第一组织层上成长的第

二组织层。

在优选实施方式中，在形成上述第一组织层时，以 10°C / 秒以上、 1000°C / 秒以下，过冷却在 100°C 以上、 300°C 以下的条件下对合金熔液进行冷却，在形成上述第二组织层时，在 1°C / 秒以上、 500°C / 秒以下的条件下进行冷却。形成上述第二组织层时的合金熔液的冷却速度慢于形成上述第一组织层时的合金熔液的冷却速度。

在优选实施方式中，上述 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶短轴方向的平均尺寸在 $20\mu\text{m}$ 以上，长轴方向的平均尺寸在 $100\mu\text{m}$ 以上。

在优选实施方式中，上述富稀土类相以平均 $10\mu\text{m}$ 以下的间隔分散在上述 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶的内部。

上述凝固合金中所含 $\alpha\text{-Fe}$ 相的比率在 5 体积%以下。

上述凝固合金中稀土类元素的浓度，在 27 质量%以上、35 质量%以下。

在优选实施方式中，通过离心铸造法形成上述凝固合金层。

按照本发明的烧结磁体用磁体粉末的制造方法包括准备由上述任一种方法制成的稀土类-铁-硼系磁体用合金的工序和粉碎上述合金的工序。

按照本发明的烧结磁体制造方法包括准备上述稀土类-铁-硼系磁体合金粉末的工序，在取向磁场中压制上述粉末制作成型体的工序，以及烧结上述成型体的工序。

附图说明

图 1 (a) ~ (d) 为制造本发明的磁体粉末时所用的稀土类-铁-硼系磁体用合金的金属组织形成过程的剖面示意图。

图 2 (a) ~ (c) 为由带材铸造法制成的稀土类-铁-硼系磁体用合金的金属组织形成过程的剖面示意图。

图 3 (a) ~ (d) 为由现有的铸锭法制成的稀土类-铁-硼系磁体用合金的金属组织形成过程的剖面示意图。

图 4 为本发明的烧结磁体的实施例和比较例的磁化特性示意图，横轴为加在烧结磁体上的磁化磁场的强度，纵轴为磁化率。

图 5 为按照本发明的稀土类-铁-硼系磁体用合金的偏光显微镜照

片，显示出与冷却件接触的面的附近的组织断面。

图 6 为按照本发明的稀土类-铁-硼系磁体用合金的偏光显微镜照片，显示出厚度方向中央部分的组织断面。

5 具体实施方式

本发明人发现，在评价具有各种组织形态的稀土类-铁-硼系磁体用合金中的 Dy 浓度分布时，在具有如图 1 (d) 所示的金属组织的稀土类-铁-硼系磁体用合金中，存在于主相 ($R_2Fe_{14}B$ 型结晶) 中的 Dy 浓度高于晶界相中的浓度。

10 图 1 (d) 为按照本发明的稀土类-铁-硼系磁体用合金的金属组织的示意图。该合金具有在较大的柱状结晶的内部分散了微细的富稀土相 (图中黑点所示区域) 的结构。这样，可通过稀土类-铁-硼系合金熔液与冷却件的接触使合金熔液冷却、凝固而得到含有许多内部分散着富稀土相的柱状结晶的合金。合金采用相对于 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶的化学计
15 量量，与富 R 成份相应地含有过量的 R 的、且添加有对应于所需的各种元素的组成。例如，当以 $R1_{x1}R2_{x2}T_{100-x1-x2-y-z}Q_yM_z$ (质量比) 表示稀土类-铁-硼系磁体用合金凝固合金的组成时，R1 为选自除下述 R2 之外的稀土类元素和钪的至少一种元素，T 为 Fe 和 / 或 Co，Q 为选自 B (硼) 或 C (碳) 的至少一种元素，R2 为选自 Dy 或 Tb 中的至少一种元素，
20 M 为选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W 和 Pb 中的至少一种元素。且部分的 B 可由 N、Si、P 和 / 或 S 替代。当 x、z 和 y 表示质量比时，优选为分别满足 $27 \leq x1+x2 \leq 35$ ， $0.95 \leq y \leq 1.05$ ， $2.5 \leq x2 \leq 15$ ，以及 $0.1 \leq z \leq 2$ 。

下面参照图 1 (a) ~ (d) 详细说明上述合金的优选制造方法。

25 首先，如图 1 (a) 所示，通过合金熔液 L 与冷却件 (如铜制冷却板或冷却辊) 的接触，在与冷却件接触的一侧，形成薄薄的含微细一次晶体 ($R_2Fe_{14}B$) 的第一组织层。此后，或在形成第一组织层的同时，再向第一组织层上供给上述合金熔液，在第一组织层上成长为柱状结晶 ($R_2Fe_{14}B$ 型结晶) (图 1 (b))。该柱状结晶是通过一边继续供给熔
30 液，一边在低于初始冷却速度的状态下冷却合金熔液。结果如图 1 (c) 所示，较缓慢地供给的合金熔液中的稀土类元素在尚未扩散到位于下

方的大柱状结晶的晶界时即发生凝固，长大为内部分散了富稀土相的柱状结晶。这样，通过使凝固初期形成一次晶体时的冷却速度相对较快，而放缓其后结晶成长时的冷却速度，最终就可得到含有如图 1 (d) 所示的粗大柱状结晶的第二组织层。

- 5 由于第二组织层在刚凝固后的高温的第一组织层上冷却，所以，即使不采用特别方法，仅通过调节熔液供给量就可使第二组织层的冷却速度低于第一组织层的冷却速度。

- 10 在形成微细的一次晶体集合体的第一组织层时，优选在 $10^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 以上、 $1000^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 以下，过冷却在 100°C 以上、 300°C 以下的条件下进行合金熔液的冷却。利用过冷却可抑制 Fe 的一次晶体的析出。另一方面，在形成第二组织层时，优选一边供给熔液，一边在 $1^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 以上、 500°C 以下的条件下进行合金熔液的冷却。

- 15 由于可通过改变向冷却件上供给熔液的速度调节冷却速度，所以为制得上述合金组织，采用可调节熔液供给量的冷却方法是很重要的。具体而言，为得到本发明的合金组织，优选为均匀而少量地逐渐向冷却件（铸模等）上供给熔液。因此，优选采用使熔液形成液滴，然后再分散和喷雾的冷却方法。例如，可采用向熔液流喷射气体的喷雾方法，或利用离心力分散液滴的方法。

- 20 在本发明冷却熔液方法中，另一个重要之处在于，以高回收率回收在冷却件上生成的熔液液滴（高效用于形成凝固合金）。为提高回收率，优选使用通过向平板状冷却件或水冷铸模喷射气体而喷出熔液液滴的方法，或使熔液液滴喷洒在旋转的圆鼓状冷却件内壁上的方法（离心铸造法）等。还可采用利用旋转电极法生成熔液液滴，再堆积在冷却件上的方法。重要之处在于，在与冷却件接触的流体区域中形成晶核以后，较缓慢地向其上供给熔融合金。这样就能实现冷却时的放热量与熔液供给量之间的平衡，得到上述特殊的金属组织。

- 25 通过上述的冷却方法，就能长成短轴方向平均尺寸在 $20\mu\text{m}$ 以上，长轴方向的平均尺寸在 $100\mu\text{m}$ 以上的大型柱状结晶。柱状结晶内部分散的富稀土相的平均间隔优选在 $10\mu\text{m}$ 以下。

- 30 具有上述组织结构的凝固合金不能由带材铸造法或合金铸锭法等现有方法得到。下面说明由现有方法制成的稀土类-铁-硼系磁体用合金

的凝固合金（凝固合金）的结晶生长过程。

首先，参照图 2 (a) ~ (c) 说明由带材铸造法实现结晶生长的过程。由于带材铸造法的冷却速度快，所以与高速旋转的冷却辊等冷却件的外侧接触的合金熔液 L 由接触面开始急速冷却，进而凝固。为得到较高冷却速度，需减少合金熔液 L 的量，而从带状铸造装置的结构上看，并不能实现熔液的逐次供给。结果导致冷却件上的熔液 L 的厚度不能因冷却过程而增加，而是大致一定，在该具有一定厚度的熔液 L 的内部，从与冷却件的接触面开始，结晶成长急速进行。由于冷却速度快，所以柱状结晶的短轴方向尺寸如图 2 (a) ~ (c) 所示地减小，最终所得凝固合金的金属组织为微细组织。不能使富稀土相存在于柱状组织的内部，而是分散在晶界上。由于带状铸造合金中的晶粒尺寸太小，所以具有结晶方向的取向区域小、各粉末颗粒磁各向异性降低的问题。

然后参照图 3 (a) ~ (d) 说明现有技术的铸锭法的结晶成长过程。由于铸锭法的冷却速度较慢，所以与冷却件接触的合金熔液 L 从接触面开始缓慢冷却、凝固。在处于静止状态的熔液 L 的内部，首先在与冷却件接触的面上生成 Fe 的一次晶体，然后如图 3 (b) 和 (c) 所示，不断生长出 Fe 的枝晶。最终通过包晶反应形成 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶相，但其内部还残留着降低磁体特性的 α -Fe 相。凝固合金的金属组织粗大，还存在着体积比超过 5% 的 α -Fe 相。为减少 α -Fe，需要进行均化处理。具体而言，需要使铸锭法合金中的 α -Fe 相或 R_2Fe_{17} 相等扩散，尽可能消除上述相，形成实质上由 $R_2Fe_{14}B$ 相和富 R 相这两相构成的组织。均化热处理一般是在除氮气之外的不活泼气体环境或真空中，在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度下进行 1~48 小时。该均化处理产生了制造成本增加的问题。另一方面，为抑制 α -Fe 的生成，需使原料合金中所含稀土类的含量高于化学计算量足够的程度，但存在着当稀土类含量增加时，会降低最终所得的磁体的剩磁率，以及耐腐蚀性变差的问题。

另外，本发明所用的稀土类-铁-硼系磁体用合金凝固合金（参照图 1）具有即使其稀土类含量近于化学计量比，也不容易产生 α -Fe 的优点。因此，有可能使稀土类含量低于现有技术。而由于用于本发明的合金具有内部分散了富稀土相的多个柱状结晶的金属组织结构，所以制造

粉末时，使得容易形成液相的富稀土相易于出现在粉末颗粒的表面。结果就能在更低于现有技术的温度下，在短时间内完成充分的烧结，从而抑制烧结时的晶粒生长。而由于柱状结晶内分散着微细的富稀土相，所以也减少了粉碎工序中富稀土相因形成超细粉末而损失的概率。

5 且如上所述，根据本发明中所用的合金，与晶界相相比，所添加的 Dy 或 Tb 更易于聚集在主相中。这是由于合金熔液的冷却速度小于采用带材铸造法时的情况，Dy、Tb 更易进入主相中。因此，在本发明的优选实施方式中，即使将作为稀缺资源之一的 Dy 或 Tb 的浓度设定在 2.5 质量%以上、15 质量%以下的范围内，其添加效果也和现有带状
10 铸造合金中 Dy 或 Tb 的浓度设定在 3.0 质量%以上、16 质量%以下时的情况大致相同。

 由于如上所述按照如图 1 所示的方法制成的合金提高了粉末的烧结性，且使 Dy 等稀缺资源有效地发挥了作用，所以能够廉价地提供矫顽力优异的烧结磁体。且由于不会发生铸锭合金中所产生的问题，即
15 生成 α -Fe 和烧结困难的问题，也解决了随着固溶处理而产生的制造成本增加的问题。具体而言，能使稀土类元素的浓度处于 27 质量%以上、35 质量% 以下的范围内，能将热处理前的凝固合金（铸造态）中所含的 α -Fe 相的比率控制在 5 体积%以下。因此，就无需现有铸锭合金中必需的对凝固合金的热处理。

20 而且，由于按照本发明的优选实施方式，即使在粉末平均粒径较大时，也很少出现由通常的淬冷法制成的合金粉末的各粉末颗粒呈多晶的现象，实现了较高的磁各向异性，所以能使所得烧结磁体的磁化特性更好。通过设定较大的平均粉末粒径，提高了粉末的流动性。且由于相对减小了单位质量粉末颗粒的总表面积，所以降低了微粉碎粉
25 氧化反应的活性。其结果就是减少了因氧化而浪费的稀土类元素量，也使得制得的磁体特性不易变差。

实施例

 以下表 1 所示组成为目标，用本发明的方法（离心铸造法）、带材铸造法和铸锭法等 3 种方法制造稀土类-铁-硼系磁体用合金凝固合金。
30 将由上述 3 种方法得到的合金分别称为合金 A、合金 B 和合金 C。且在适用于本发明的合金中，Dy 和 Tb 表现出几乎同样的性能，因此仅

说明添加 Dy 的实施例。

表 1

Nd	Pr	Dy	B	Co	Al	Cu	Fe
15.0	5.0	10.0	1.0	0.9	0.3	0.1	余量

表 1 中的数值为上栏所示元素在合金中的质量比率。

- 5 本实施例中由离心铸造法制成的合金，是利用离心力将上述组成的熔液（约 1300℃）飞散向旋转的圆筒状冷却件的内侧，在冷却件的内表面上冷却、凝固而制成的。而由带材铸造法制成的合金，是使上述组成的熔液（约 1400℃）与以 1m / 秒的圆周速度旋转的水冷冷却辊（铜制）的外表面接触，经淬冷、凝固而得到的。所得淬冷合金为厚度 0.2mm 的铸片。而由铸锭法制成的合金，是将上述组成的熔液（约 1450℃）注入水冷的铁铸模中，经缓慢冷却而得到的。所得铸锭合金的厚度约 25mm。

在本实施例中，对由上述方法制造的合金 A～合金 C 进行氢脆处理（粗粉碎），然后进行利用喷射磨的微粉碎。

- 15 氢脆处理按如下方法进行。首先将原料合金封入氢处理炉中，炉内经真空置换后，用 0.3MPa 的氢气充满，进行了 1 小时的加压处理（氢贮藏处理）。然后再将氢处理炉内抽成真空，在该状态下进行 3 小时的 400℃ 热处理，由此施行了由合金中释放多余氢气的处理（脱氢处理）。

- 20 在用喷射磨进行粉碎时，将 0.6MPa 的氮气用作了粉碎气体。粉碎气体中的氧浓度为 0.1 体积%。

而在将脆化处理后的合金投入喷射磨时，通过调节各合金的供给量，制作了合金 A～合金 C 的各两种粒度分布的微粉碎粉。

在取向磁场中使如上所述制成的各种微粉压制成型，制得成型体。在所有情况下，成型工序都在如下所示的同样条件下进行。

- 25 取向磁场强度：1.0MA / m；

对粉末施加的压力：98MPa；

取向磁场方向：垂直于加压方向。

在各种温度下对如上所述制成的成型体进行烧结，得到烧结体。在经时效处理（520℃，1 小时）之后，分析各烧结体（烧结磁体）的

成份。分析结果如表 2 所示。表 2 中的“粉碎粒度”为 FSSS 平均粒径。

表 2

		Nd	Pr	Dy	Fe	Co	Al	Cu	B	O
合金 A 本发明		15.1	4.95	9.95	66.5	0.91	0.25	0.10	1.00	0.03
粉碎粒度 3.1 μm	细粉	14.9	4.90	10.06	66.8	0.91	0.26	0.10	1.00	0.30
	烧结体	14.9	4.90	10.06	66.9	0.92	0.25	0.10	1.00	0.32
3.6 μm	细粉	15.0	4.92	10.08	66.8	0.92	0.24	0.11	1.01	0.28
	烧结体	14.9	4.91	10.09	66.8	0.92	0.24	0.10	1.00	0.29
合金 B (SC)		15.2	4.98	9.98	66.3	0.89	0.24	0.09	0.99	0.03
2.8 μm	细粉	14.6	4.86	9.92	67.0	0.90	0.25	0.10	1.00	0.31
	烧结体	14.7	4.88	9.91	66.9	0.90	0.24	0.09	1.00	0.32
3.4 μm	细粉	14.7	4.89	9.94	66.8	0.89	0.24	0.09	0.99	0.29
	烧结体	14.7	4.89	9.94	66.9	0.90	0.24	0.09	1.00	0.30
合金 C (铸锭)		15.1	4.99	9.93	66.4	0.92	0.25	0.10	1.00	0.03
3.2 μm	细粉	14.5	4.83	9.95	66.9	0.93	0.24	0.10	1.00	0.29
	烧结体	14.5	4.85	9.95	67.0	0.93	0.25	0.10	1.00	0.30
3.6 μm	细粉	14.6	4.85	9.97	66.8	0.92	0.25	0.09	1.00	0.27
	烧结体	14.6	4.86	9.96	66.8	0.93	0.25	0.10	1.00	0.29

表 2 中的数值表示对应元素的组成（质量比）。具体而言，表 2 表示使用合金 A~C 制成的两种不同粒度的粉末的合金、细粉和烧结体的组成。通过了解各阶段的组成，就能把握粉碎工序前后的组成变动。

由表 2 可知，在本发明的合金 A 的情况下，细粉中的 Nd 浓度或 Dy 浓度高于合金 B 和 C 中的浓度。这表明合金中的 Nd 和 Dy 不易在氢脆处理工序和利用喷射磨实施粉碎的工序时损失。

发明人认为其原因如下。在现有的带状铸造合金（合金 B）和铸锭合金（合金 C）中，Nd 等轻稀土类元素以高于 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶的化学计量比的浓度存在于晶界中，而在主相的晶粒内，则由 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶的化学计量比决定其浓度。另一方面，特别是在合金 B 中，Dy 等重稀土类元素广泛分布在晶界相和主相中。而氢脆使得稀土类元素浓度高的晶界部分膨胀，以致易于由该部分破裂，因此，氢脆和微粉碎工序中产生的超细粉（粒径在 $0.5\mu\text{m}$ 以下）来自晶界，含有较多的 Nd 或 Dy。且在本实施例中，由于是利用喷射磨在回收粉末时除去这些超细粉，结果使得 Nd 或 Dy 易损失。

反之，由于在使用合金 A 的情况下，在较粗大的主相晶粒的内部分散着富稀土相，使得存在于柱状结晶之间的晶界相（富 R 相）相对减少。特别是晶界中几乎不存在重稀土类元素，而是都浓缩在主相中。由此发明人认为，在合金 A 中，在氢脆处理和利用喷射磨的粉碎工序中，超细粉少，Nd 或 Dy 因含于超细粉的形态而流失的比例相对减少。

表 3 表示使用上述合金 A~C 制成的烧结磁体的磁体特性。

表 3

合金	粉碎粒度 (μm)	烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	密度 (mg/m^3)	B_r (T)	H_cB (kA/m)	H_J (kA/m)	$(BH)_{\text{max}}$ (kJ/m^3)
A1	3.1	1040	7.4	1.17	895	2300	261
A2	3.1	1050	7.5	1.18	903	2370	266
A3	3.1	1060	7.6	1.20	918	2340	275
A4	3.6	1040	7.2	1.15	888	2110	255
A5	3.6	1060	7.5	1.19	919	2290	274
A6	3.6	1080	7.6	1.21	935	2320	283
B1	2.8	1040	7.5	1.15	875	2240	253
B2	2.8	1050	7.6	1.17	890	2230	262
B3	3.4	1040	7.5	1.12	845	2180	237
B4	3.4	1050	7.6	1.14	860	2180	245
C1	3.2	1060	7.3	1.14	872	1970	249
C2	3.2	1080	7.6	1.19	911	1980	271
C3	3.6	1070	7.2	1.13	873	1820	247
C4	3.6	1090	7.5	1.17	903	1840	264

表 3 中的 A1~A6 为由合金 A 的粉末制成的烧结磁体，这些合金粉末的平均粒径和烧结温度各不相同。B1~B4 为由合金 B 的粉末制成的烧结磁体，C1~C4 为由合金 C 的粉末制成的烧结磁体。

由表 3 可知，使用合金 A 制成烧结磁体时与用合金 C 制成烧结磁体时相比，可在低烧结温度下显示出高密度和优异的磁体特性。这说明合金 A 的粉末比合金 C 的粉末更易烧结。

且即使在合金 A 粉末的平均粒径大于合金 B 粉末的平均粒径时，用合金 A 粉末制成的烧结磁体与用合金 B 制成的烧结磁体相比，也显示出较高的剩余磁通密度 B_r 。这是由于合金 A 的主相尺寸与合金 B 的主相尺寸相比较，因此即使在合金 A 的粉末粒径相对较大时，也能提高粉末颗粒的磁各向异性，提高烧结磁体的磁取向度。

分别评价烧结磁体 A6 和烧结磁体 B2 的磁化特性。图 4 为磁化特性示意图，横轴为施加在烧结磁体上的磁化磁场的强度，纵轴表示磁化率。由图 4 可知，与烧结磁体 B2 相比，烧结磁体 A6 改善了磁化特性。发明人认为，这是由于合金 A 中的主相尺寸大于合金 B 中的主相尺寸，组织均匀，所以易于磁化。

5 然后测定主相和烧结磁体整体的所含上述烧结磁体中的稀土类元素的原子数比率。

表 4、表 5 和表 6 分别表示烧结磁体 A3、B1 和 C2 的测量结果。各表中的数值为主相或烧结磁体整体中的所含稀土类元素中 Nd、Pr 和 Dy 所占的原子数比率（下文简记为“比率”）。

表 4

	Nd	Pr	Dy
仅主相	50.3	17.2	32.5
烧结体整体	51.6	17.4	31.0

表 5

	Nd	Pr	Dy
仅主相	51.5	17.5	31.0
烧结体整体	51.6	17.6	30.9

表 6

	Nd	Pr	Dy
仅主相	51.1	17.1	31.8
烧结体整体	51.4	17.5	31.1

由上述表 4、表 5 和表 6 可知，主相中的 Dy 比率在合金 A 的烧结磁体中为最高。如表 4 所示，烧结磁体整体中的 Dy 比率为 31.0，反之，含于仅主相中的 Dy 比率为 32.5，与 31.0 相比高 4%以上。这说明主相中的 Dy 浓度高于晶界相中的 Dy 浓度，主相中的 Dy 被浓缩。合金 B 的表 5 中不能反映出该现象。之所以产生这种差异，是因为在利用带材铸造法制造合金 B 时，合金熔液的冷却速度太高，Dy 均匀分布在主相和晶界相无区别的广泛范围内，而在制造合金 A 的工序中，熔液的冷却速度较慢，Dy 可扩散到主相中，稳定地存在于主相中。

在本发明的优选实施方式中，主相中的 Dy 和 / 或 Tb 具有为合金或烧结磁体整体中 Dy 和 / 或 Tb 比率的 1.03 倍以上的比率。为能有效利用 Dy 和 / 或 Tb 提高矫顽力，更优选为主相中 Dy 和 / 或 Tb 具有为合金或烧结磁体整体中 Dy 和 / 或 Tb 的比率的 1.05 倍以上的比率。

5 图 5 和图 6 为按照本发明的稀土类-铁-硼系磁体用合金凝固合金的偏光显微镜照片。图 5 表示与冷却件接触的面的附近的组织断面，图 6 表示厚度方向中央部分的组织断面。各图上方表示冷却面，下方表示自然冷却面（自由面）。由图可知，在距离接触面 100 μm 左右的区域内，形成了微细的结晶组织（第一组织层），而在距离接触面 100 μm 左右的
10 内侧区域（第二组织层）形成了大的柱状结晶。而在自由面附近，部分区域可观察到微细组织，但大部分为粗大结晶。合金铸片的厚度为 5~8mm，其大部分由粗大的柱状结晶的第二组织层构成。在第一组织层和第二组织层交界处，根据区域不同，存在清晰部分和不清晰部分。

在比较稀土类含量不同的合金试样的组织结构时，发明人发现稀
15 土类元素浓度越高，合金的结晶尺寸越小。

在观察粗大晶粒的组成的成像时，可确认分散着富稀土相。凝固合金中稀土类含量越高，就能观察到更多的分散在粗大晶粒中的富稀土相。且观察不到 $\alpha\text{-Fe}$ 相。

粉碎该合金成粉末时，优选将 FSSS 平均粒径控制在 3.0 μm 以上、
20 5.0 μm 以下的范围内。由此，通过粉碎合金以得到大于现有技术的平均粒径，由此就能提高烧结磁体的剩余磁通密度 B_r ，并能降低含氧浓度。

产业可应用性

根据本发明，使得尺寸大于淬冷合金的主相中浓缩了 Dy 和 / 或
25 Tb，有效增加了矫顽力。且即使凝固合金中所含主相尺寸较大，也不会生成 $\alpha\text{-Fe}$ ，从而提高了粉末的烧结性能。由此大幅降低了烧结磁体的制造成本。

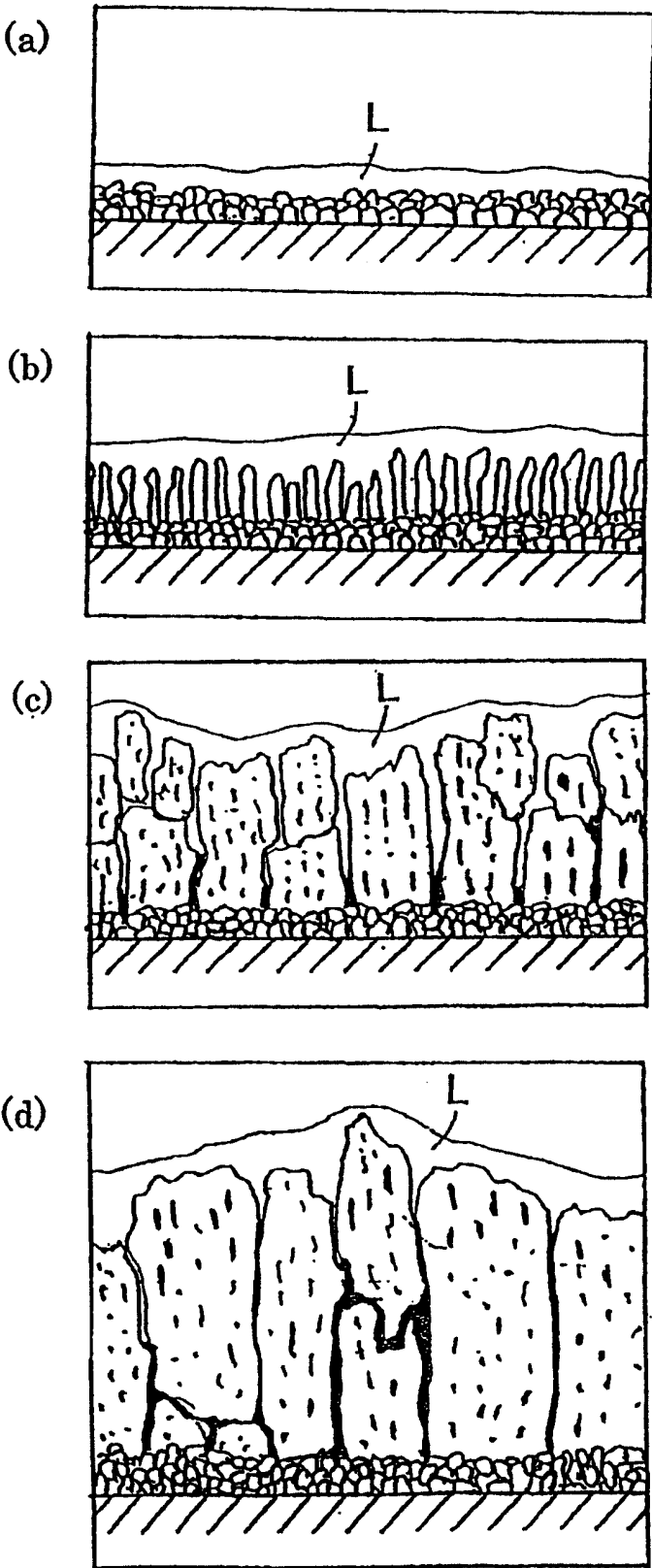


图1

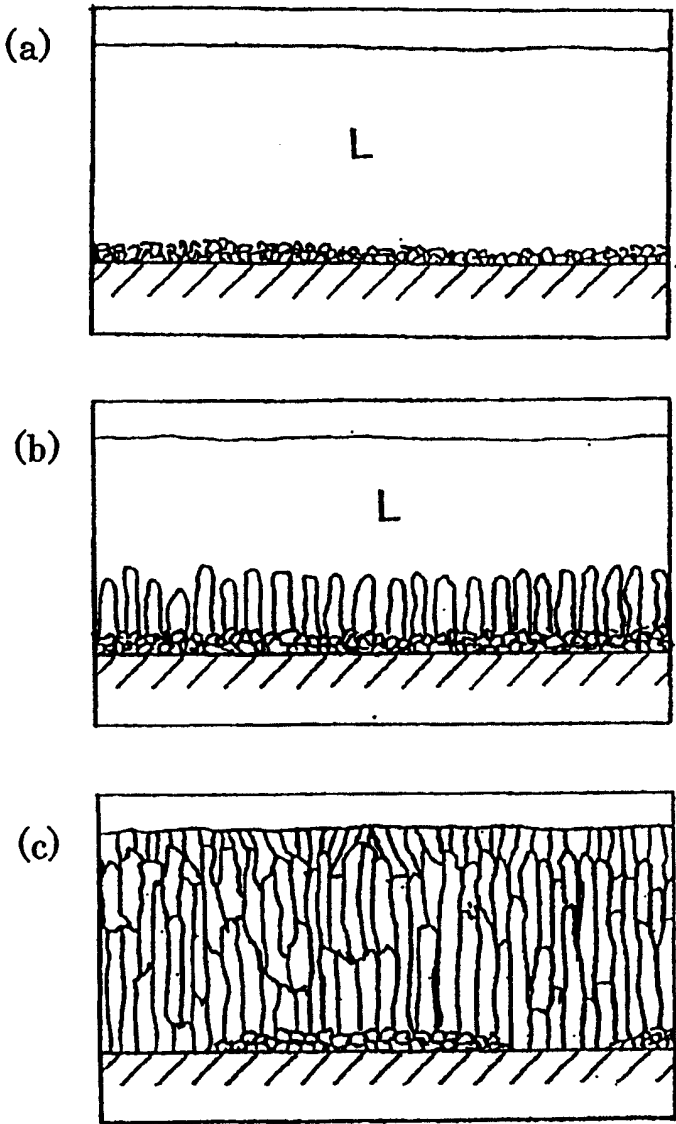


图2

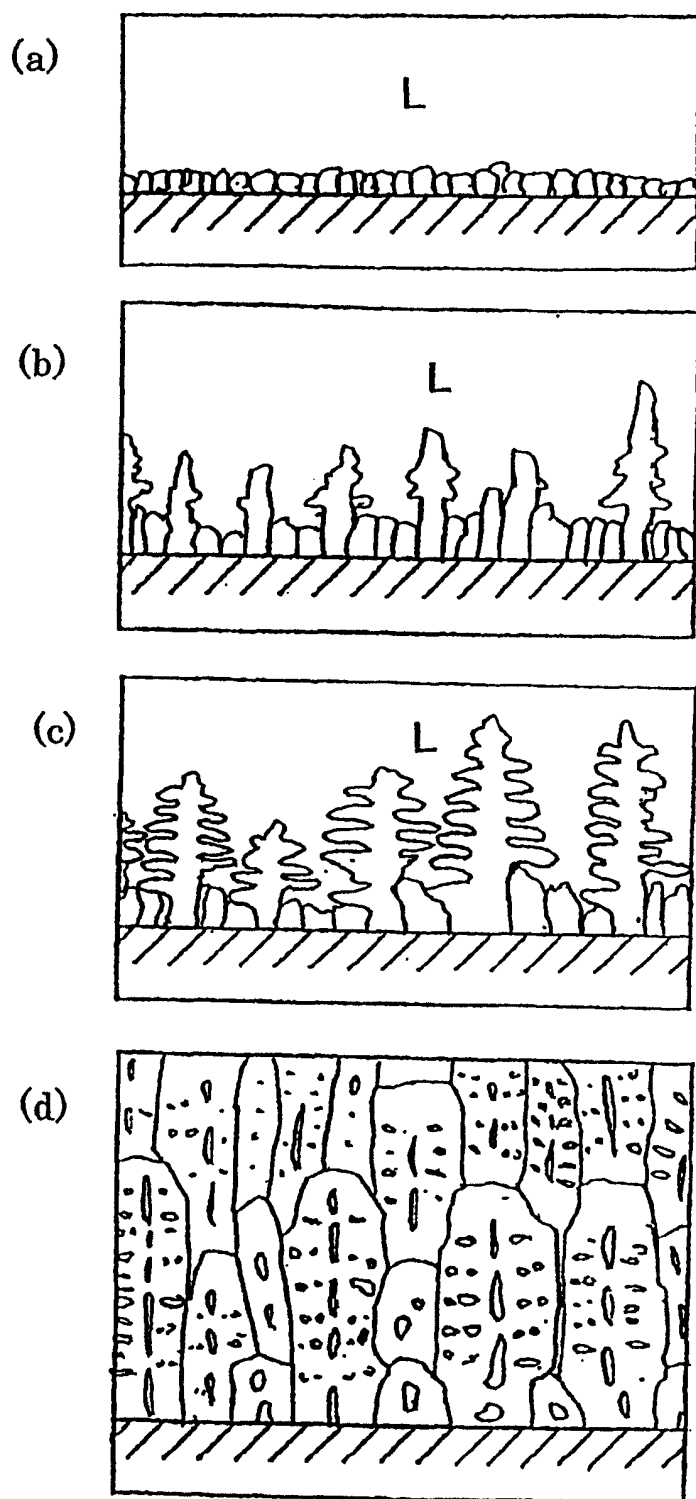


图3

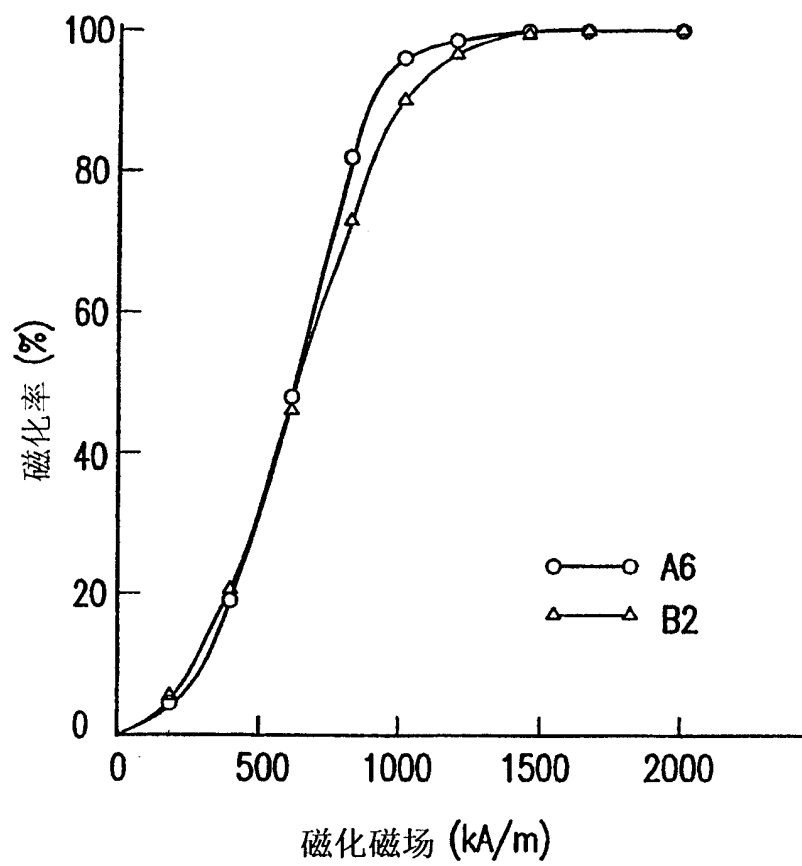


图4

冷却面

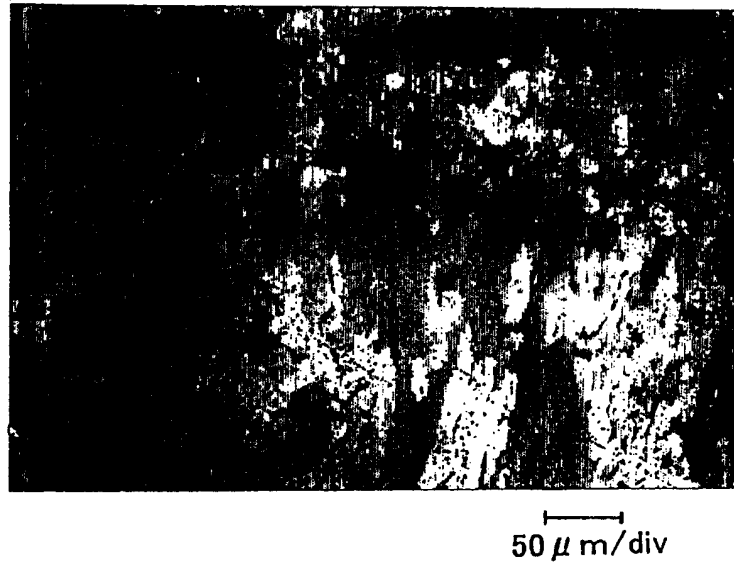


图5

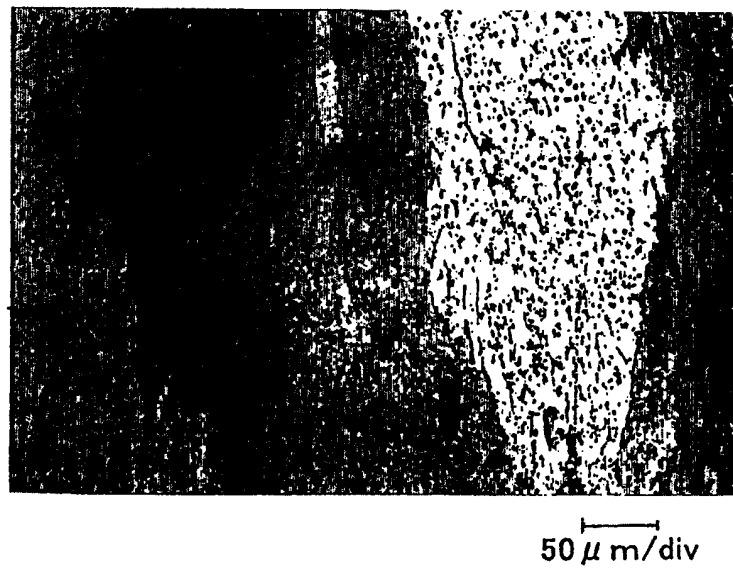


图6