

(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
2015年10月8日 (08.10.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/149685 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01F 1/08 (2006.01) H01F 1/057 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/075512
- (22) 国际申请日: 2015年3月31日 (31.03.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410126926.5 2014年3月31日 (31.03.2014) 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)。 喻荣 (YU, Rong); 中国福建省厦门市湖里区安岭路 1005 号, Fujian 361009 (CN)。 蓝琴 (LAN, Qin); 中

国福建省厦门市安岭路 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,

[见续页]

(54) Title: W-CONTAINING R-FE-B-CU SINTERED MAGNET AND QUENCHING ALLOY

(54) 发明名称: 一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁及急冷合金

(57) Abstract: Provided is a W-containing R-Fe-B-Cu sintered magnet and quenching alloy. The sintered magnet contains an R₂Fe₁₄B-type main phase, R being at least one rare earth element comprising Nd or Pr; the crystal grain boundary of the rare-earth magnet contains a W-rich area above 0.004 at% and below 0.26 at%, and the W-rich area accounts for 5.0 vol%-11.0 vol% of the sintered magnet. The sintered magnet uses a minor amount of W pinning crystal to segregate the migration of the pinned grain boundary in the crystal grain boundary to effectively prevent abnormal grain growth and obtain significant improvement. The crystal grain boundary of the quenching alloy contains a W-rich area above 0.004 at% and below 0.26 at%, and the W-rich area accounts for at least 50 vol% of the crystal grain boundary.

(57) 摘要: 提供一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁及急冷合金。烧结磁铁含有 R₂Fe₁₄B 型主相, 所述的 R 为包括 Nd 或 Pr 的至少一种稀土元素, 所述稀土磁铁的结晶晶界中含有 0.004at% 以上、0.26at% 以下的富 W 区域, 所述富 W 区域占所述烧结磁铁的 5.0 体积%-11.0 体积%。该烧结磁铁通过微量的 W 钉扎结晶物在结晶晶界中偏析钉扎晶界的迁移, 可以有效防止晶粒异常长大的产生, 获得显著的改善效果。急冷合金的结晶晶界中含有 0.004at% 以上、0.26at% 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%。

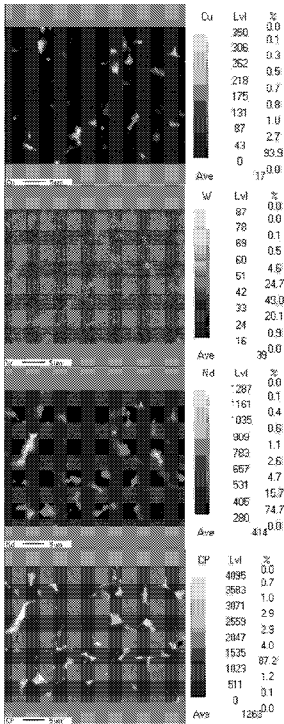


图 3 / FIG.3



WO 2015/149685 A1



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, 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 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁及急冷合金

技术领域

本发明涉及磁铁的制造技术领域，特别是涉及一种在结晶晶界相中含微量 W 的低氧含量稀土烧结磁铁及急冷合金。

背景技术

近年来，作为稀土烧结磁体（含 $R_2Fe_{14}B$ 型主相）制法的 3 大新技术被快速运用于量产技术工序中，具体如下：

1、低氧含量磁体制造工序：尽可能降低磁铁中使烧结性能变差、矫顽力劣化的氧含量；

2、原料制造工序：以甩带法为代表制出的原料合金，其至少一部分使用急冷法制造；

3、通过添加微量 Cu，可以在更宽的温度范围内进行热处理获得高矫顽力，并缓和矫顽力和冷却速度的依存性（来源于 JP2720040 等的公开报道）。

将上述 3 种量产新技术进行组合，通过结晶晶界中的富 Nd 相量增加和分散性提高的加成作用，可以较易达到非常高的性能。

然而，由于在低氧含量磁铁中添加了 Cu，导致烧结过程中低熔点液相增加，在烧结性能明显提高的同时，容易发生晶粒异常长大（AGG）、并使方形度（SQ）显著降低的缺点。

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 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，该烧结磁铁通过微量的 W 钉扎结晶物在结晶晶界中均一偏析钉扎（Pinning effect）晶界的迁移，可以有效防止晶粒异常长大（AGG）的产生，获得显著的改善效果。

本发明提供的技术方案如下：

一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，所述烧结磁铁含有 $R_2Fe_{14}B$ 型主相，所述的 R 为包括 Nd 或 Pr 的至少一种稀土元素，其特征在于：所述稀土磁铁的结晶晶界中具有 W 含量为 0.004at% 以上、0.26at% 以下的富 W 区域，所述富 W 区域在所述结晶晶界相中呈均一分散的分布，并占所述烧结磁铁的 5.0 体积%~11.0 体积%。

本发明中，结晶晶界为烧结磁铁中除主相 ($R_2Fe_{14}B$) 以外的部位。

在推荐的实施方式中，所述烧结磁铁由包括如下成分的原料制成：

R: 12at%~15.2at%，

B: 5at%~8at%，

W: 0.0005at%~0.03at%，

Cu: 0.05at%~1.2at%，

X: 5.0at% 以下、X 为选自 Al、Si、Ga、Sn、Ge、Ag、Au、Bi、Mn、Nb、Zr 或 Cr 中的至少 1 种元素，在 X 包括 Nb 和/或 Zr 之时，Nb 和 Zr 的总含量在 0.20at% 以下，

余量为 0at%~20at% 的 Co、Fe、以及不可避免的杂质，

所述杂质包括 O，且所述烧结磁铁的 O 含量为 0.1 at%~1.0at%。

本发明中所述的 at% 为原子百分比。

本发明所提及的稀土元素选自 Nd、Pr、Dy、Tb、Ho、La、Ce、Pm、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、Lu 或钷元素中的至少一种。

由于受检测设备的限制，在以往的研究中，对于痕量元素的测试结果准确性难以保证。近年来，随着检测技术的提升，出现了更精准的检测设备，如电感耦合等离子质谱仪 ICP-MS、场发射电子探针显微分析 FE-EPMA 等设备。其中，ICP-MS (型号 7700x, Agilent) 可检测 10ppb 含量的元素。FE-EPMA (型号 8530F, JEOL) 通过场发射电子枪，在大电流工作仍可保证极细的电子束，最高分辨率达到 3nm，对于微区元素含量的检测限达到 100ppm 左右。

本发明与以往添加量较多的 Zr、Hf、Mo、V、W、Nb 等高熔点金属（多限定为 0.25at%左右）原料所获得急冷合金中会产生非晶质相及各向同性急冷相，使结晶取向度变差、导致 Br、(BH) max 显著降低的趋势不同，本发明含有微量的 W，即 0.03at%以下的含有量，由于其为非磁性元素，稀释效果较少，且急冷后的磁体合金中几乎不含有非晶质相和各向同性急冷相，因此，本发明中 W 的微量含有完全不会降低 Br、(BH) max，反而还会使 Br、(BH) max 提高。

从现有文献报道提供的状态来看，W 在主要原料 Fe 中具有较大的固溶限，所以，熔融液中的微量 W 能均匀溶解。而由于 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，W 在熔融液的冷却过程中，随着 $R_2Fe_{14}B$ 主相的析出，向结晶晶界浓缩。在原料配比组成时，按稀土类多于主相合金的成分进行设计，所以结晶晶界稀土 (R) 含量较多，也就是说，富 R 相（亦称为富 Nd 相）中含有绝大部分的 W（经 FE-EPMA 检测验证，微量含有的 W 绝大部分存在结晶晶界中），W 溶入晶界之后，由于 W 元素与稀土类元素、Cu 的亲合性较差，晶界中富稀土类相中的 W 在冷却过程中析出分离，在达到晶界的凝固温度 500~700℃左右时，由于处于 B、C、O 扩散速度较慢的区域，不容易形成大颗粒的 W_2B 、WC、WO 化合物，W 以微小并且均一分散的方式实现析出。在将原料合金粉碎之后，进入成形烧结工序，主相晶粒会在烧结过程中长大，但是，由于结晶晶界中存在的 W 钉扎 (Pinning effect) 晶界的迁移，可以有效防止晶粒异常长大 (AGG) 的产生，对于 SQ、Hcj 性能的提升起到非常好效果。钉扎 (Pinning effect) 晶界迁移的原理用图 1 举例说明，图 1 中的黑点代表 W 钉扎结晶物，2 代表合金溶液，3 代表晶粒，箭头表示晶粒生长方向，由图 1 中所见，W 钉扎结晶物在晶粒生长过程中，积聚在晶粒生长方向的表面上，隔断了晶粒与外部的物质迁移过程，从而阻碍晶粒长大。

同样地，稀土类金属间化合物 $R_2Fe_{14}B$ 也由于 W 微小且均一的析出，防止 AGG 的发生，使所制得磁铁的方形度 (SQ) 提升。再者，由于分布在晶界中的

Cu 增加了低熔点液相，低熔点液相的增加促进了 W 的迁移，从图 3 的 EMPA 结果可以看到，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，完全包覆了整个富 Nd 相，可以认为是 W 发挥钉扎效果、阻碍晶粒长大的证据。

再者，以往的方式中，由于添加量较多的 Zr、Hf、Mo、V、W、Nb 等高熔点金属，会出现高熔点金属的硼化物相，这些硼化物相的硬度非常高，非常硬，会使加工性能急剧劣化。而本发明中的 W 由于含有量非常微量，几乎不会出现高熔点金属硼化物相、就算出现但是也只是微乎其量的存在，所以几乎没有加工劣化。

需要说明的是，在目前较多采用的稀土制备方法中，有采用石墨坩埚电解槽，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。

在本发明中，W 也可以是原料（如纯铁、稀土金属、B 等）等的杂质，其根据原料中杂质的含量选定本发明所使用的原料；当然，也可以选择 W 含量在现有设备的检测限以下（可视为不含有 W）的原料（如纯铁、稀土金属、B 等），采用加入本发明所描述含量的 W 金属原料的方式。简而言之，只要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 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	小于检测限
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，R: 12at%~15.2at%、B: 5 at%~8at%、余量为 0at%~20at%的 Co 和 Fe 等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、Fe 和 Co 的含量范围加以试验和验证。

另外，本发明需要在低氧环境中完成磁铁的全部制造工序，使 O 含量控制在 0.1at%~1.0at%，才能获得本发明所声称的效果，一般而言，具有较高氧含量（2500ppm 以上）的稀土磁铁可以减少 AGG 的产生，而较低氧含量（2500ppm 以下）的稀土磁铁虽然具有很好的磁性能，却容易产生 AGG，而本发明仅含有极微量的 W 和少量的 Cu，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，X 的含量在 2.0at%以下。

在推荐的实施方式中，所述的烧结磁铁由如下的工序制得：将烧结磁铁原料成分熔融液以 $10^2\text{°C/秒} \sim 10^4\text{°C/秒}$ 的冷却速度制备成烧结磁铁用合金的工序；将烧结磁铁用合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序；用磁场成形法获得成形体，并在真空或惰性气体中以 $900\text{°C} \sim 1100\text{°C}$ 的温度对所述成形体进行烧结后获得。烧结温度采用 $900\text{°C} \sim 1100\text{°C}$ 的温度为本行业的常规选择，因此，在实施例中，没有对烧结温度的范围加以试验和验证。

通过上述的方式，在晶界中提高 W 的分散度，使方形度超过 95%，提高磁铁的耐温性能。

我们经过研究发现，提高 W 分散度的方法有如下几种：

1) 调节烧结磁铁成分熔融液制成烧结磁铁用合金的冷却速度，冷却速度越高，W 的分散度越好；

2) 控制烧结磁铁成分熔融液的粘度, 粘度越小, W 的分散度越好;

3) 调节烧结后的冷却速度, 冷却速度越快, 造成的晶格缺陷减少, W 的分散度越高。

本发明中, 主要通过控制熔融液冷却速度来获得提高 W 的分散度。

在推荐的实施方式中, 所述烧结磁铁的 B 含量优选为 5.0at%~6.5at%。由于过多量的 B 容易与 W 反应, 形成的硼化物相, 这些硼化物相的硬度非常高, 非常硬, 会使加工性急剧劣化, 同时, 由于形成了大颗粒的硼化物相 (WB₂ 相), W 在结晶晶界中均一钉扎 (Pinning effect) 晶界迁移的效果也受到影响, 因此, 适当降低 B 含量, 可降低硼化物相的形成, 充分发挥 W 的均一钉扎 (Pinning effect) 效果。通过 FE-EPMA 分析, 在 B 量大于 6.5at% 之时, 会在结晶晶界中产生较多含 B 的 R(T,B)₂ 型相, 而在 B 含量为 5.0at%~6.5at% 之时, 产生了含 W 的 R₆T₁₃X (X=Al、Cu、Ga 等) 型相, 这个相的产生使矫顽力和方形度变优, 并具有弱磁性, W 有利于 R₆T₁₃X 型相产生, 并提高其稳定性。

在推荐的实施方式中, 所述烧结磁铁的 Al 含量优选为 0.8at%~2.0at%, 根据 FE-EPMA 的分析, 当 Al 为 0.8~2.0at% 时, 会生成含 W 的 R₆T₁₃X (X=Al、Cu、Ga 等) 型相, 这个相的产生使矫顽力和方形度变优, 并具有弱磁性, Al 有利于 R₆T₁₃X 型相产生, 并提高其稳定性。

需要说明的是, 本发明中提及的不可避免的杂质还包括在原料中或者在制造过程中不可避免混入的少量 C、N、S、P 及其他杂质, 因此, 本发明中提及的所述烧结磁铁在制作过程中, 最好将 C 含量控制在 1at% 以下, 更优选在 0.4at% 以下, N 含量则控制在 0.5at% 以下, S 含量则控制在 0.1at% 以下, P 含量则控制在 0.1at% 以下。

在推荐的实施方式中, 所述粗粉碎为烧结磁铁用合金吸氢破碎、得到粗粉的工序, 所述微粉碎为粗粉气流粉碎的工序, 还包括从微粉碎后的粉末中除去粒径 1.0μm 以下的至少一部分, 由此使粒径 1.0μm 以下的粉末体积减少至全体粉

未体积的 10%以下的工序。

在推荐的实施方式中，还包括将所述烧结磁体进行 RH（重稀土元素）晶界扩散处理的工序。晶界扩散一般在 700℃~1050℃ 的温度下进行，这一温度范围为本行业的常规选择，因此，在实施例 1 中，没有对上述温度范围加以试验和验证。

在对上述烧结磁铁实施晶界扩散时，微量的 W 可以在结晶晶界中产生非常微小的 W 结晶，不会阻碍 RH 的扩散，所以，扩散速度非常快。另外，由于含有适量的 Cu，所以形成了低熔点的富 Nd 相、可发挥进一步促进扩散的效果。所以，本发明的磁铁通过 RH 的晶界扩散，可以获得非常高的性能，得到飞跃性的提高效果。

在推荐的实施方式中，所述的 RH 选自 Dy 或 Tb 中的至少一种。

在推荐的实施方式中，还包括时效处理的步骤：对所述烧结磁铁在 400℃~650℃ 的温度进行时效处理。

在推荐的实施方式中，还包括二段时效处理的步骤：对所述烧结磁铁在 800℃~950℃ 的温度下进行 1 小时~2 小时的一级热处理之后，再对所述烧结磁铁在 450℃~660℃ 的温度下进行 1 小时~4 小时的二级热处理。

在推荐的实施方式中，所述烧结磁铁的 O 含量为 0.1 at%~0.5at%。在上述的区间内，O、W、Cu 配比达到了最佳配比，烧结磁铁的耐热性能高，磁铁在动态工作条件下的稳定性高，不存在 AGG 的时候，氧含量低，H_{cj} 升高。

在推荐的实施方式中，所述烧结磁铁的 Ga 含量为 0.05 at%~0.8at%。

本发明的另一目的在于提供一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁用急冷合金。

一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁用急冷合金，其特征在于：所述急冷合金的结晶晶界中具有 W 含量在 0.004at%以上、0.26at%以下的富 W 区域，所述富 W 区域在所述结晶晶界中呈均一分散的分布，并占所述结晶晶界的至少 50 体积%。

与现有技术相比，本发明具有如下的特点：

1) 本发明基于背景技术中 3 种量产磁铁技术提高所制磁铁的性能, 悉心进行了与微量元素相关的研究, 通过抑制烧结时的 AGG 来提高磁铁的 SQ、Hcj、Br、(BH)max, 结果表明, 微量的 W 钉扎结晶物在结晶晶界中均一钉扎(Pinning effect)晶界的迁移, 可以有效防止晶粒异常长大(AGG)的产生, 并可以获得显著的改善效果。

2) 本发明中所含有的 W 的含量非常微量、并均一分散, 几乎不会出现高熔点大颗粒金属硼化物相、就算出现但是也只能微乎其量的存在, 所以几乎没有加工劣化。

3) 本发明含有微量的 W (非磁性元素), 即 0.03at%以下的含有量, 稀释效果较少, 另外, 急冷后的磁体合金中完全不含有非晶质相和各向同性急冷相, 经 FE-EPMA 检测, 微量含有的 W 大部分存在结晶晶界中, 所以本发明中 W 的微量含有完全不会降低 Br、(BH) max, 反而还会使 Br、(BH) max 提高。

4) 在本发明的组份中含有微量 Cu、W, 使得晶界中的高熔点【如 WB_2 相(熔点 $2365^{\circ}C$) 等】金属间化合物相无法生成, 而产生较多如 RCu (熔点 $662^{\circ}C$)、 RCu_2 (熔点 $840^{\circ}C$)、Nd-Cu 共晶合金 (熔点 $492^{\circ}C$) 等的低熔点相, 作为结果, 在晶界扩散温度下结晶晶界中除 W 相外几乎全部溶解, 晶界扩散的效率极佳, 方形度和矫顽力以前所未有的程度增加, 方形度更是达到 99%以上, 从而获得了耐热性能良好的高性能磁铁。这里的 WB_2 相包括 WFeB 合金、WFe 合金、WB 合金等。

5) 微量的 W 可以促进 $R_6T_{13}X$ (X=Al、Cu、Ga 等) 型相的形成, 这个相的产生使矫顽力和方形度变优, 并具有弱磁性。

附图说明

图 1 为 W 钉扎 (Pinning effect) 晶界迁移的原理示意图。

图 2 为实施例一的实施例 3 的急冷合金片的 EPMA 检测结果。

图 3 为实施例一的实施例 3 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。

各实施例中提及的 BHH、磁性能评价过程、AGG 测定的定义如下：

BHH 为(BH)max 和 Hcj 的总和，是磁铁综合性能的评价标准之一。

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。

AGG 测定：将烧结磁铁沿垂直于取向方向的方向抛光，每 1cm² 所包括的平均 AGG 数量，本发明中提及的 AGG 为粒径超过 40μm 的晶粒。

各实施例中提及的 FE-EPMA 检测的检测限为 100ppm 左右，检测条件如下：

元素	分光晶体	CH 谱仪通道	分析线	加速电压	探针电流	标样
Cu	LiFH	CH-3	Lα	20kv	50nA	Cu 单质
Nd	LiFH	CH-3	Lα	20kv	50nA	NdP ₅ O ₁₄
W	LiFH	CH-4	Lα	20kv	50nA	W 单质

FE-EPMA 设备最高分辨率达到 3nm，在上述检测条件下，分辨率也可达到 50nm。

实施例一

原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、Dy、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、纯度 99.9%的 Co 和纯度 99.5%的 Cu、Al，纯度为 99.999%的 W，以原子百分比 at% 配制。

为准确控制 W 的使用配比，该实施例中，所选用的 Nd、Dy、Fe、B、Al、Cu 和 Co 中的 W 含量在现有设备的检测限以下，W 的来源为额外添加的 W 金属。

各元素的含量如表 2 所示：

表 2 各元素的配比 (at%)

序号	Nd	Dy	B	W	Al	Cu	Co	Fe
1	13.5	0.5	6	3*10 ⁻⁴	1	0.1	1.8	余量

2	13.5	0.5	6	5×10^{-4}	1	0.1	1.8	余量
3	13.5	0.5	6	0.002	1	0.1	1.8	余量
4	13.5	0.5	6	0.01	1	0.1	1.8	余量
5	13.5	0.5	6	0.02	1	0.1	1.8	余量
6	13.5	0.5	6	0.03	1	0.1	1.8	余量
7	13.5	0.5	6	0.05	1	0.1	1.8	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 100Kg 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，在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa 的真空中以 1500°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 5 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，将急冷合金在 600°C 进行 60 分钟的保温热处理，然后冷却到室温。

对实施例 3 制成的急冷合金的 Cu、Nd 和 W 等成分进行 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 2 中所示，可以观察到，W 以较高的分散度分布在富 R 相中。

对实施例 2、3、4、5 和 6 的急冷合金片进行 FE-EPMA 检测，富 W 区域在结晶晶界中呈均一分散的分布，并占合金结晶晶界的至少 50 体积%，其中，富 W 区域是 W 含量为 0.004at% 以上、0.26at% 以下的区域。

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 500°C 的温度下抽真空，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 以下的氮气气氛下，在粉碎室压力为 0.4MPa 的压力下对氢破粉碎后的粉末进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 $4.5\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

使用分级器对部分微粉碎后的细粉（占细粉总重量 30%）分级，除去粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉粒，再将分级后的细粉与剩余未分级的细粉混合。混合后的细粉中，粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉末体积减少至全体粉末体积的 10% 以下。

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 0.4ton/cm² 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，一次成形后在 0.2T 的磁场中退磁。

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）在 1.4ton/cm² 的压力下进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在 10⁻³Pa 的真空下，在 200℃和 800℃的温度下各保持 2 小时后，以 1030℃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 460℃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 1~7 烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测，评定其磁特性。实施例磁铁的评价结果如表 3、表 4 中所示：

表 3 实施例的显微结构评价情况

序号	晶界相中的平均 W 量 (at%)	磁铁中富 W 相的比例 (vol%)	WB ₂ 相	非晶质相	各向同性相	AGG 数
1	0.002	4.8	无	无	无	23
2	0.004	5.0	无	无	无	2
3	0.018	7.4	无	无	无	1
4	0.090	9.5	无	无	无	0
5	0.168	9.8	无	无	无	0
6	0.255	11.0	无	无	无	0
7	0.440	13.2	有	有	有	0

表 3 中的非晶质相和各向同性相考察的是急冷合金中的非晶质相和各向同

性相。

表 3 中的富 W 相是 0.004at%以上、0.26at%以下的区域。

表 4 实施例的磁性能评价情况

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	BHH
1	12.84	9.43	78.43	36.34	45.77
2	14.22	16.71	96.74	47.23	63.94
3	14.16	17.23	98.96	46.78	64.01
4	14.12	17.65	99.93	46.57	64.22
5	14.06	17.79	99.95	46.76	64.55
6	14.01	17.56	98.84	46.14	63.7
7	13.16	13.28	94.56	39.86	53.14

在整个实施过程中，特别注意控制 O、C 和 N 的含量，将上述 O、C 和 N 三种元素分别磁铁中的含量控制在 0.1~0.5at%、0.3at%以下和 0.1at%以下。

作为结论我们可以得出：本发明中，在磁铁中 W 含量小于 0.0005at%之时，由于 W 含量过少，难以发挥钉扎效果，而原料中 Cu 的存在，容易引起 AGG，导致 SQ 和 Hcj 降低，相对地，在 W 含量超过 0.03at%之时，会产生一部分的 WB₂ 相，使方形度、磁性能降低，另外，其所获得的急冷合金中会产生非晶质相及各向同性急冷相，使磁铁性能急剧降低。

对实施例 3 制成烧结磁铁的 Cu、Nd 和 W 等成分进行 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 3 中所示，可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎（Pinning effect）晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

同样地，对实施例 2、4、5 和 6 进行 FE-EPMA 检测，同样可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎（Pinning effect）晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

实施例二

在原料配制过程：准备纯度 99.9%的 Nd、Pr、Tb、纯度 99.9%的 B、纯度 99.9%

的 Fe、纯度 99.999%的 W 和纯度 99.5%的 Cu、Al，以原子百分比 at%配制。

为准确控制 W 的使用配比，该实施例中，所选用的 Nd、Pr、Tb、Fe、B、Al 和 Cu 中的 W 含量在现有设备的检测限以下，W 的来源为额外添加的 W 金属。

各元素的含量如表 5 所示：

表 5 各元素的配比 (at%)

序号	Nd	Pr	Tb	B	W	Al	Cu	Fe
1	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	0.03	余量
2	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	0.05	余量
3	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	0.1	余量
4	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	0.3	余量
5	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	0.5	余量
6	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	0.8	余量
7	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	1.2	余量
8	9.7	3	0.3	5	0.01	0.4	1.5	余量

各序号组按照表 5 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 100Kg 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，在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa 的真空中以 1500°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 3 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，将急冷合金在 600°C 进行 60 分钟的保温热处理，然后冷却到室温。

对实施例 2~7 的急冷合金片进行 FE-EPMA 检测，富 W 区域在结晶晶界中呈均一分散的分布，并占合金结晶晶界的至少 50 体积%，其中，富 W 区域是 W 含量为 0.004at% 以上、0.26at% 以下的区域。

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 125 分钟后，边抽真空边升温，在 500°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。

在微粉碎工序：在氧化气体含量 100ppm 以下的气氛下，在粉碎室压力为

0.41MPa 的压力下对氢破粉碎后的粉末进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 4.30 μm 。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 0.25%，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 0.3ton/cm² 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，一次成形后在 0.2T 的磁场中退磁。

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）在 1.0ton/cm² 的压力下进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在 10⁻³Pa 的真空下，在 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下各保持 3 小时后，以 1020 $^{\circ}\text{C}$ 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 620 $^{\circ}\text{C}$ 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 1~8 的烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测，评定其磁特性。实施例磁铁的评价结果如表 6 和表 7 中所示：

表 6 实施例的显微结构评价情况

序号	晶界中的平均 W 量 (at%)	磁铁中富 W 相的比例 (vol%)	WB ₂ 相	非晶质相	各向同性相	AGG 数
1	0.090	10.0	无	有	有	14
2	0.088	10.1	无	无	无	2
3	0.092	10.0	无	无	无	1
4	0.092	9.98	无	无	无	0
5	0.091	9.95	无	无	无	0

6	0.093	10.0	无	无	无	0
7	0.092	10.2	无	无	无	1
8	0.090	10.0	无	有	有	5

表 6 中的非晶质相和各向同性相考察的是急冷合金中的非晶质相和各向同性相。

表 6 中的富 W 相是 0.004at%以上、0.26at%以下的区域。

表 7 实施例的磁性能评价情况

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	BHH
1	14.14	14.34	89.56	45.32	59.66
2	14.34	18.67	98.02	48.26	66.93
3	14.23	19.23	98.45	47.74	66.97
4	14.17	20.03	99.56	47.28	67.31
5	14.06	20.38	99.67	46.76	67.14
6	14.02	20.68	99.78	46.46	67.14
7	14.01	20.23	99.71	46.32	66.55
8	13.59	16.76	94.23	43.12	59.88

在整个实施过程中，特别注意控制 O、C 和 N 的含量，将上述 O、C 和 N 三种元素分别磁铁中的含量控制在 0.1~0.5at%、0.4at%以下和 0.2at%以下。

作为结论我们可以得出：Cu 含量小于 0.05at%之时，矫顽力的热处理温度依存性会变大，磁铁性能降低，相对地，在 Cu 含量大于 1.2at%之时，由于 Cu 的低熔点现象，AGG 的产生量也会增加，即使 W 的钉扎（Pinning effect）效应也难以阻止 AGG 大量形成，由此可知，在低氧含量磁铁中，存在合适的 Cu、W 范围。

同样地，对实施例 2~7 进行 FE-EPMA 检测【日本电子株式会社（JEOL），8530F】，作为检测结果，可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎（pinning effect）晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

实施例三

在原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、纯度

99.9%的 Co、纯度 99.5%的 Cu 和纯度 99.999%的 W，以原子百分比 at%配制。

为准确控制 W 的使用配比，该实施例中，所选用的 Nd、Fe、B、Cu 和 Co 原料中的 W 含量在现有设备的检测限以下，W 的来源为额外添加的 W 金属。

各元素的含量如表 8 所示：

表 8 各元素的配比 (at%)

Nd	B	W	Cu	Co	Fe
15	6	0.02	0.2	0.3	余量

按照表 8 中元素组成进行配制，称量、配制了 700Kg 的原料。

熔炼过程：取配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中，在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa 的真空中以 1500°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 5 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，将急冷合金在 600°C 进行 60 分钟的保温热处理，然后冷却到室温。

对急冷合金片进行 FE-EPMA 检测，富 W 区域在结晶晶界中呈均一分散的分布，并占合金结晶晶界的至少 50 体积%，其中，富 W 区域是 W 含量为 0.004at% 以上、0.26at% 以下的区域。

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 97 分钟后，边抽真空边升温，在 500°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：将氢破粉碎后的粉末分成 7 份，将每份粉末分别在氧化气体含量 10~3000ppm 以下的气氛下，在粉碎室压力为 0.42MPa 的压力下对各份氢破粉碎后的粉末进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 $4.51\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

在各份气流磨粉碎后的粉末中分别添加辛酸甲酯，辛酸甲酯的添加量为混合后粉末重量的 0.1%，再用 V 型混料机充分混合。

磁场成形过程：分别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形成边长为 25mm 的立方体，一次成形后在 0.2T 的磁场中退磁。

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）在 $1.4\text{ton}/\text{cm}^2$ 的压力下进行二次成形。

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°C 和 700°C 的温度下各保持 2 小时后，以 1020°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 900°C 温度进行 1 小时的一级热处理后，再在 500°C 的温度下进行 1 小时的二级热处理，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。

热减磁的测定：烧结磁铁置于 150°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。

实施例 1~7 的烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测，评定其磁特性。实施例磁铁的评价结果如表 9 和表 10 中所示：

表 9 实施例的显微结构评价情况

序号	微粉碎 工序气 体的 O_2 含量 (ppm)	微粉碎 工序气 体的 H_2O 含量 (ppm)	晶界中的 平均 W 量 (at%)	磁铁中 富 W 相 的比例 (vol%)	WB_2 相	AGG 数	磁铁中 O 含量 (at%)
1	5	5	0.188	10.0	无	9	0.08
2	28	22	0.180	10.1	无	1	0.1
3	52	42	0.185	10.1	无	0	0.3
4	261	86	0.190	10.2	无	0	0.5
5	350	150	0.185	10.0	无	0	0.8
6	1000	250	0.186	10.0	无	1	1
7	2000	1000	0.180	10.1	无	5	1.2

表 9 中的富 W 相是 0.004at%以上、0.26at%以下的区域。

表 10 实施例的磁性能评价情况

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	BHH	磁通衰减 率 (%)
1	12.37	8.52	79.5	28.56	37.08	46.8
2	13.24	14.8	98.1	41.26	56.06	0.8
3	13.25	15.1	99.67	41.43	56.53	0.9
4	13.27	16.4	99.78	41.67	58.07	0.9
5	13.31	16.8	99.85	41.87	58.67	12.7
6	13.24	15.8	98.25	41.23	57.03	13.8
7	13.04	13.5	82.45	38.45	51.95	18.3

在整个实施过程中，特别注意控制 C 和 N 的含量，将上述 C 和 N 三种元素分别磁铁中的含量控制在 0.2at%以下和 0.25at%以下。

作为结论我们可以得出：即使有适量的 W、Cu 的存在，在磁铁的 O 含量小于 0.1at%之时，其超过了 W 钉扎效果的界限，处于非常容易发生 AGG 的状态，所以仍旧会发生 AGG 现象，使磁铁性能急剧降低。相对地，即使有适量的 W、Cu 的存在，在磁铁的 O 含量超过 1.0at%之时，氧含量的分散性开始变差，产生了氧含量较多与氧含量较少的地方，由于不均匀所以增加了 AGG 的产生，使矫顽力和方形度降低。

同样地，对实施例 2~6 进行 FE-EPMA 检测【日本电子株式会社 (JEOL)，8530F】，作为检测结果，同样可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎 (Pinning effect) 晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

实施例四

原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、Dy、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、纯度 99.9%的 Co 和纯度 99.5%的 Cu、Al，纯度为 99.999%的 W，以原子百分比 at% 配制。

为准确控制 W 的使用配比，该实施例中，所选用的 Nd、Dy、B、Al、Cu、Co 和 Fe 中的 W 含量在现有设备的检测限以下，W 的来源为额外添加的 W 金属。

其含量如表 11 所示：

表 11 各元素的配比 (at%)

序号	Nd	Dy	B	W	Al	Cu	Co	Fe
1	13.5	0.5	5	0.005	1	0.4	1.8	余量
2	13.5	0.5	5.5	0.005	1	0.4	1.8	余量
3	13.5	0.5	6.0	0.005	1	0.4	1.8	余量
4	13.5	0.5	6.5	0.005	1	0.4	1.8	余量
5	13.5	0.5	7.0	0.005	1	0.4	1.8	余量
6	13.5	0.5	7.5	0.005	1	0.4	1.8	余量
7	13.5	0.5	8.0	0.005	1	0.4	1.8	余量

各序号组按照表 11 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 100Kg 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，在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa 的真空中以 1550°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 2 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，将急冷合金在 800°C 进行 10 分钟的保温热处理，然后冷却到室温。

对实施例 1~7 的急冷合金片进行 FE-EPMA 检测，富 W 区域在结晶晶界中呈均一分散的分布，并占合金结晶晶界的至少 50 体积%，其中，富 W 区域是 W 含量为 0.004at% 以上、0.26at% 以下的区域。

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 120 分钟后，边抽真空边升温，在 500°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 0.6MPa 的压力下对氢破粉碎后的粉末进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 $4.5\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

使用分级器对部分微粉碎后的细粉（占细粉总重量 30%）进行分级，除去粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉粒，再将分级后的细粉与剩余未分级的细粉混合。混合后

的细粉中，粒径 1.0 μm 以下的粉末体积减少至全体粉末体积的 2%以下。

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/cm² 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，一次成形后在 0.2T 的磁场中退磁。

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）在 1.0ton/cm² 的压力下进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在 10⁻³Pa 的真空下，在 200°C 和 800°C 的温度下各保持 2 小时后，以 1040°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 400°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 ϕ 15mm、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

实施例 1~7 烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测，评定其磁特性。实施例磁铁的评价结果如表 12 和表 13 中所示：

表 12 实施例的显微结构评价情况

序号	晶界中的平均 W 量(at%)	磁铁中富 W 相的比例 (vol%)	WB ₂ 相	非晶质相	各向同性相	AGG 数
1	0.040	9.1	无	无	无	0
2	0.045	9.2	无	无	无	0
3	0.042	9.1	无	无	无	0
4	0.040	9.2	无	无	无	0
5	0.045	9.0	无	无	无	1
6	0.042	9.1	无	无	无	1
7	0.045	9.0	有	有	有	2

表 12 中的非晶质相和各向同性相考察的是急冷合金中的非晶质相和各向同性相。

表 12 中的富 W 相是 0.004at%以上、0.26at%以下的区域。

表 13 实施例的磁性能评价情况

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	BHH
1	13.85	17.7	99.4	44.8	62.5
2	13.74	17.5	99.62	44.1	61.6
3	13.62	18.2	99.67	43.31	61.51
4	13.5	17.8	99.78	42.5	60.3
5	13.4	16.6	99.85	41.83	58.43
6	13.26	16.6	98.25	41.04	57.64
7	13.14	16.6	98.24	40.32	56.92

在整个实施过程中，特别注意控制 O、C 和 N 的含量，将上述 O、C 和 N 三种元素分别磁铁中的含量控制在 0.1~0.5at%、0.3at%以下和 0.1at%以下。

对实施例 1~7 进行 FE-EPMA 检测【日本电子株式会社 (JEOL), 8530F】，作为检测结果，可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎 (pinning effect) 晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

结论：通过 FE-EPMA 分析，在 B 量大于 6.5at%之时，较多含 B 的 $R(T,B)_2$ 型相会在结晶晶界中产生，而在 B 含量为 5at%~6.5at%之时，产生了含 W 的 $R_6T_{13}X$ (X=Al、Cu 等) 型相，这个相的产生使矫顽力和方形度变优，并具有弱磁性，W 有利于 $R_6T_{13}X$ 型相产生，并提高其稳定性。

实施例五

原料配制过程：准备纯度 99.5%的 Nd、Dy、工业用 Fe-B、工业用纯 Fe、纯度 99.9%的 Co 和纯度 99.5%的 Cu、Al，纯度为 99.999%的 W，以原子百分比 at% 配制。

为准确控制 W 的使用配比，该实施例中，所选用的 Nd、Dy、B、Al、Cu、Co 和 Fe 中的 W 含量在现有设备的检测限以下，W 的来源为额外添加的 W 金属。

各元素的含量如表 14 所示：

表 14 各元素的配比 (at%)

序号	Nd	Dy	B	W	Al	Cu	Co	Fe
1	13.5	0.5	6.0	0.01	0.1	0.1	1.8	余量
2	13.5	0.5	6.0	0.01	0.2	0.1	1.8	余量
3	13.5	0.5	6.0	0.01	0.5	0.1	1.8	余量
4	13.5	0.5	6.0	0.01	0.8	0.1	1.8	余量
5	13.5	0.5	6.0	0.01	1.0	0.1	1.8	余量
6	13.5	0.5	6.0	0.01	1.5	0.1	1.8	余量
7	13.5	0.5	6.0	0.01	2.0	0.1	1.8	余量

各序号组按照表 14 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 100Kg 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，在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa 的真空中以 1500°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 5 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，将急冷合金在 700°C 进行 5 分钟的保温热处理，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 120 分钟后，边抽真空边升温，在 600°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粉末进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 $5.0\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

对部分微粉碎后的细粉（占细粉总重量 30%）过筛，除去粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉粒，再将过筛后的细粉与剩余未过筛的细粉混合。混合后的细粉中，粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉末体积减少至全体粉末体积的 10% 以下。

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/cm² 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，一次成形后在 0.2T 的磁场中退磁。

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）在 1.0ton/cm² 的压力下进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在 10⁻³Pa 的真空下，在 200℃和 800℃的温度下各保持 2 小时后，以 1060℃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 420℃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 1~7 烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测，评定其磁特性。实施例磁铁的评价结果如表 15 中所示：

表 15 实施例的显微结构评价情况

序号	晶界中的平均 W 量(at%)	磁铁中富 W 相的比例 (vol%)	WB ₂ 相	非晶质相	各向同性相	AGG 数
1	0.091	10.1	无	无	无	2
2	0.090	10.1	无	无	无	1
3	0.090	10.0	无	无	无	0
4	0.090	10.0	无	无	无	0
5	0.093	10.0	无	无	无	0
6	0.091	10.0	无	无	无	1
7	0.095	10.0	有	有	有	2

表 15 中的非晶质相和各向同性相考察的是急冷合金中的非晶质相和各向同性相。

表 15 中的富 W 相是 0.004at%以上、0.26at%以下的区域。

表 16 实施例的磁性能评价情况

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	BHH
1	14.02	14.2	98.2	45.67	59.87
2	13.91	14.7	98.1	45.17	59.87
3	13.79	15.4	99.67	44.37	59.77
4	13.67	17.4	99.78	43.63	61.03
5	13.6	17.9	99.85	43.15	61.05
6	13.41	19.2	98.25	41.89	61.09
7	13.2	20.4	82.45	40.7	61.1

在整个实施过程中，特别注意控制 O、C 和 N 的含量，将上述 O、C 和 N 三种元素分别磁铁中的含量控制在 0.1~0.5at%、0.3at%以下和 0.1at%以下。

对实施例 1~7 进行 FE-EPMA 检测【日本电子株式会社 (JEOL), 8530F】，作为检测结果，可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎 (pinning effect) 晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

结论：根据 FE-EPMA 的分析，当 Al 为 0.8~2.0%时，会生成含 W 的 $R_6T_{13}X$ (X=Al、Cu 等) 型相，这个相的产生使矫顽力变优，并具有弱磁性，W 有利于 $R_6T_{13}X$ 型相产生，并提高其稳定性。

实施例六

将实施例一制得的各组烧结体分别加工成 $\phi 15\text{mm}$ 、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

晶界扩散处理过程：将各组烧结体加工成的磁铁洗净，表面洁净化后，分别使用 Dy 氧化物和 Tb 氟化物按 3:1 比例配制成的原料，全面喷雾涂覆在磁铁上，将涂覆后的磁铁干燥，在高纯度 Ar 气体气氛中，以 850°C 的温度扩散热处理 24 小时。

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。结果如表 17 中所示：

表 17 实施例的矫顽力评价情况

序号	Hcj (kOe)
1	17.20
2	25.22
3	26.63
4	26.52
5	26.32
6	26.20
7	19.02

从表 17 中可以看到，本发明中的微量 W 在结晶晶界中产生非常微小的 W 结晶，不会阻碍 Dy、Tb 的扩散，所以，扩散速度非常快。另外，由于含有适量的 Cu，所以形成了低熔点的富 Nd 相、可发挥进一步促进扩散的效果。所以，本发明的磁铁通过 Dy、Tb 的晶界扩散，可以获得非常高的性能。

实施例七

在原料配制过程：准备纯度 99.9% 的 Nd、Dy、Tb、纯度 99.9% 的 B、纯度 99.9% 的 Fe、和纯度 99.5% 的 Cu、Co、Nb、Al、Ga，以原子百分比 at% 配制。

为准确控制 W 的使用配比，该实施例中，所选用的 Dy、Tb、Fe、B、Cu、Co、Nb、Al 和 Ga 中的 W 含量在现有设备的检测限以下，所选用的 Nd 中则含有 W，W 元素的含量为 0.01at%。

各元素的含量如表 18 所示：

表 18 各元素的配比 (at%)

序号	Nd	Dy	Tb	B	Cu	Co	Nb	Al	Ga	Fe
1	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	0.02	余量
2	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	0.05	余量
3	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	0.12	余量
4	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	0.25	余量
5	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	0.3	余量
6	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	0.5	余量

7	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	0.8	余量
8	13.7	0.6	0.2	6.0	0.2	1.7	0.1	1.0	1.0	余量

各序号组按照表 18 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 100Kg 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，在高频真空感应熔炼炉中在 10^2Pa 的真空中以 1500°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 3.5 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，将急冷合金在 550°C 进行 10 分钟的保温热处理，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 0.085MPa，放置 160 分钟后，边抽真空边升温，在 520°C 的温度下抽真空，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 10ppm 以下的气氛下，在粉碎室压力为 0.42MPa 的压力下对氢破粉碎后的粉末进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 $4.28\mu\text{m}$ 。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 0.25%，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 $0.3\text{ton}/\text{cm}^2$ 的成型压力下，将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次形成边长为 25mm 的立方体，一次成形后在 0.2T 的磁场中退磁。

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）在 $1.0\text{ton}/\text{cm}^2$ 的压力下进行二次成形。

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 300°C 和 800°C 的温度下各保持 3 小时后，以 1030°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 600°C 温度进行 2 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 $\phi 10\text{mm}$ 、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

实施例 1~8 的烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测，评定其磁特性。实施例磁铁的评价结果如表 19 和表 20 中所示：

表 19 实施例的显微结构评价情况

序号	晶界中的平均 W 量 (at%)	磁铁中富 W 相的比例 (vol%)	WB ₂ 相	非晶质相	各向同性相	AGG 数
1	0.088	10.0	无	无	无	8
2	0.089	10.1	无	无	无	1
3	0.090	10.0	无	无	无	0
4	0.093	10.01	无	无	无	0
5	0.092	9.98	无	无	无	0
6	0.090	9.99	无	无	无	1
7	0.090	10.1	无	无	无	1
8	0.089	10.0	无	有	有	1

表 19 中的非晶质相和各向同性相考察的是急冷合金中的非晶质相和各向同性相。

表 19 中的富 W 相是 0.004at%以上、0.26at%以下的区域。

表 20 实施例的磁性能评价情况

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	BHH
1	12.95	17.54	91.24	41.08	58.62
2	13.01	18.48	98.00	41.47	59.95
3	13.30	20.20	99.10	43.34	63.54
4	13.25	21.05	99.07	43.01	64.06
5	13.28	20.15	98.87	43.21	63.16
6	13.20	19.80	99.01	42.69	62.49
7	13.10	19.80	99.21	42.04	61.84
8	12.85	19.00	95.13	40.46	59.46

在整个实施过程中，特别注意控制 O、C 和 N 的含量，将上述 O、C 和 N 三

种元素分别磁铁中的含量控制在 0.1~0.5at%、0.4at%以下和 0.2at%以下。

作为结论我们可以得出：Ga 含量小于 0.05at%之时，矫顽力的热处理温度依存性会变大，磁铁性能降低，相对地，在 Ga 含量大于 0.8at%之时，由于 Ga 为非磁性元素，导致 Br、(BH) max 降低。

同样地，对实施例 1~8 进行 FE-EPMA 检测【日本电子株式会社 (JEOL), 8530F】，作为检测结果，可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎 (pinning effect) 晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

实施例八

在原料配制过程：准备纯度 99.9%的 Nd、Dy、Gd、Tb、纯度 99.9%的 B、纯度 99.9%的 Fe、和纯度 99.5%的 Cu、Co、Nb、Al、Ga，以原子百分比 at%配制。各元素的含量如表 5 所示。

为准确控制 W 的使用配比，该实施例中，所选用的 Dy、Gd、Tb、Fe、B、Cu、Co、Nb、Al 和 Ga 中的 W 含量在现有设备的检测限以下，所选用的 Nd 中则含有 W，W 元素的含量为 0.01at%。

各元素的含量如表 21 所示：

表 21 各元素的配比 (at%)

序号	Nd	Dy	Gd	Tb	B	Cu	Co	Nb	Al	Ga	Fe
1	12.1	1	0.4	0.8	6.0	0.2	1.1	0.07	1.2	0.1	余量
2	12.1	1	0.4	0.8	6.0	0.2	1.1	0.11	1.2	0.1	余量
3	12.1	1	0.4	0.8	6.0	0.2	1.1	0.14	1.2	0.1	余量
4	12.1	1	0.4	0.8	6.0	0.2	1.1	0.20	1.2	0.1	余量
5	12.1	1	0.4	0.8	6.0	0.2	1.1	0.25	1.2	0.1	余量

各序号组按照表 21 中元素组成进行配制，分别称量、配制了 100Kg 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，在高频真空感应熔炼炉中在 10⁻²Pa 的真空中以 1450℃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 10²℃/秒~10⁴℃/秒的冷却速度获得急冷合金，将

急冷合金在 800℃进行 5 分钟的保温热处理，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 0.09MPa，放置 150 分钟后，边抽真空边升温，在 600℃的温度下抽真空，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 30ppm 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粉末进行气流磨粉碎，得到细粉，细粉的平均粒度为 4.1μm。氧化气体指的是氧或水分。

在气流磨粉碎后的粉末中添加硬脂酸铝，硬脂酸铝的添加量为混合后粉末重量的 0.05%，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 0.3ton/cm² 的成型压力下，将上述添加了硬脂酸铝的粉末一次形成边长为 25mm 的立方体，一次成形后在 0.2T 的磁场中退磁。

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）在 1.0ton/cm² 的压力下进行二次成形。

烧结过程：将各成形体搬至烧结炉进行烧结，烧结在 10⁻³Pa 的真空下，在 200℃和 800℃的温度下各保持 3 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 480℃温度进行 2 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 φ10mm、厚度 5mm 的磁铁，5mm 方向为磁场取向方向。

实施例 1~5 的烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测，评定其磁特性。实施例磁铁的评价结果如表 22 和表 23 中所示：

表 22 实施例的显微结构评价情况

序号	晶界中的平均 W 量 (at%)	磁铁中富 W 相的比例	WB ₂ 相	非晶质相	各向同性相	AGG 数
----	------------------	-------------	-------------------	------	-------	-------

		(vol%)				
1	0.089	9.99	无	无	无	1
2	0.088	9.98	无	无	无	0
3	0.091	10.0	无	无	无	0
4	0.093	10.01	无	无	无	0
5	0.092	10.02	无	有	有	0

表 23 中的非晶质相和各向同性相考察的是急冷合金中的非晶质相和各向同性相。

表 23 中的富 W 相是 0.004at%以上、0.26at%以下的区域。

表 23 实施例的磁性能评价情况

序号	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)	BHH
1	12.30	22.8	95.16	37.2	60.0
2	12.28	22.9	95.57	36.8	59.7
3	12.24	23.9	99.30	36.4	60.3
4	12.22	23.8	99.01	36.4	60.2
5	11.75	18.4	85.25	33.7	52.0

在整个实施过程中，特别注意控制 O、C 和 N 的含量，将上述 O、C 和 N 三种元素分别磁铁中的含量控制在 0.1~0.5at%、0.4at%以下和 0.2at%以下。

作为结论我们可以得出：在 Nb 含量大于 0.2at%之时，由于 Nb 的含量升高，在急冷合金片中观察到了非晶质相，而由于非晶质相的存在，导致 Br、Hcj 降低。

与添加 Nb 的情形相同，申请人通过试验得知，Zr 的含量也应当控制在 0.2at% 以下。

同样地，对实施例 1~5 进行 FE-EPMA 检测【日本电子株式会社 (JEOL), 8530F】，作为检测结果，可以观察到，W 以较高的分散度均一钉扎 (pinning effect) 晶界的迁移，防止 AGG 的形成。

上述实施例仅用来进一步说明本发明的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

本发明中所含有的 W 的含量非常微量、并均一分散，可以促进 $R_6T_{13}X$ ($X=Al$ 、 Cu 、 Ga 等) 型相的形成，有效防止晶粒异常长大 (AGG) 的产生，会使 Br、(BH) max 提高，并可以获得显著的改善效果，同时避免出现高熔点大颗粒金属硼化物相的加工劣化，具有良好的工业实用性。

权利要求书

1. 一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，所述烧结磁铁含有 $R_2Fe_{14}B$ 型主相，所述的 R 为包括 Nd 或 Pr 的至少一种稀土元素，其特征在于，所述稀土磁铁的结晶晶界中具有 W 含量为 0.004at% 以上、0.26at% 以下的富 W 区域，所述富 W 区域在所述结晶晶界中呈均一分散的分布，并占所述烧结磁铁的 5.0 体积%~11.0 体积%。
2. 根据权利要求 1 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于，所述磁铁由包括如下成分的原料制成：

R: 12at%~15.2at%，

B: 5at%~8at%，

W: 0.0005at%~0.03at%，

Cu: 0.05at%~1.2at%，

X: 5.0at% 以下、X 为选自 Al、Si、Ga、Sn、Ge、Ag、Au、Bi、Mn、Nb、Zr 或 Cr 中的至少 1 种元素，在 X 包括 Nb 和/或 Zr 之时，Nb 和 Zr 的总含量在 0.20at% 以下，

余量为 0at%~20at% 的 Co、Fe、以及不可避免的杂质，

所述杂质包括 O，且所述烧结磁铁的 O 含量为 0.1 at%~1.0at%。
3. 根据权利要求 2 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于：X 的含量在 2.0at% 以下。
4. 根据权利要求 3 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于，由如下的步骤制得：将烧结磁铁原料成分熔融液以 10^2 °C/秒~ 10^4 °C/秒的冷却速度制备成烧结磁铁用合金的工序；将烧结磁铁用合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序；用磁场成形法获得成形体，并在真空或惰性气体中以 900°C~1100°C 的温度对所述成形体进行烧结后获得。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于：所述烧结磁铁的 B 含量优选为 5at%~6.5at%。
6. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于：所述烧结磁铁的 Al 含量优选为 0.8at%~2.0at%。
7. 根据权利要求 4 所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于：所述粗粉碎为烧结磁铁用合金吸氢破碎、得到粗粉的工序，所述微粉碎为粗粉气流粉碎的工序，还包括从微粉碎后的粉末中除去粒径 1.0 μ m 以下的至少一部分，由此使粒径 1.0 μ m 以下的粉末体积减少至全体粉末体积的 10%以下的工序。
8. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于：还包括将所述烧结磁体进行 RH 晶界扩散处理的工序，所述的 RH 选自 Dy 或 Tb 中的至少一种。
9. 根据权利要求 8 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于，还包括时效处理的步骤：对所述烧结磁铁在 400 $^{\circ}$ C~650 $^{\circ}$ C 的温度进行时效处理。
10. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于：所述烧结磁铁的 O 含量为 0.1 at%~0.5at%。
11. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 中所述的一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁，其特征在于：所述烧结磁铁的 Ga 含量为 0.05 at%~0.8at%。
12. 一种含 W 的 R-Fe-B-Cu 系烧结磁铁用急冷合金，其特征在于：所述急冷合金的结晶晶界中具有 W 含量为 0.004at%以上、0.26at%以下的富 W 区域，所述富 W 区域在所述结晶晶界中呈均一分散的分布，并占所述结晶晶界的至少 50 体积%。

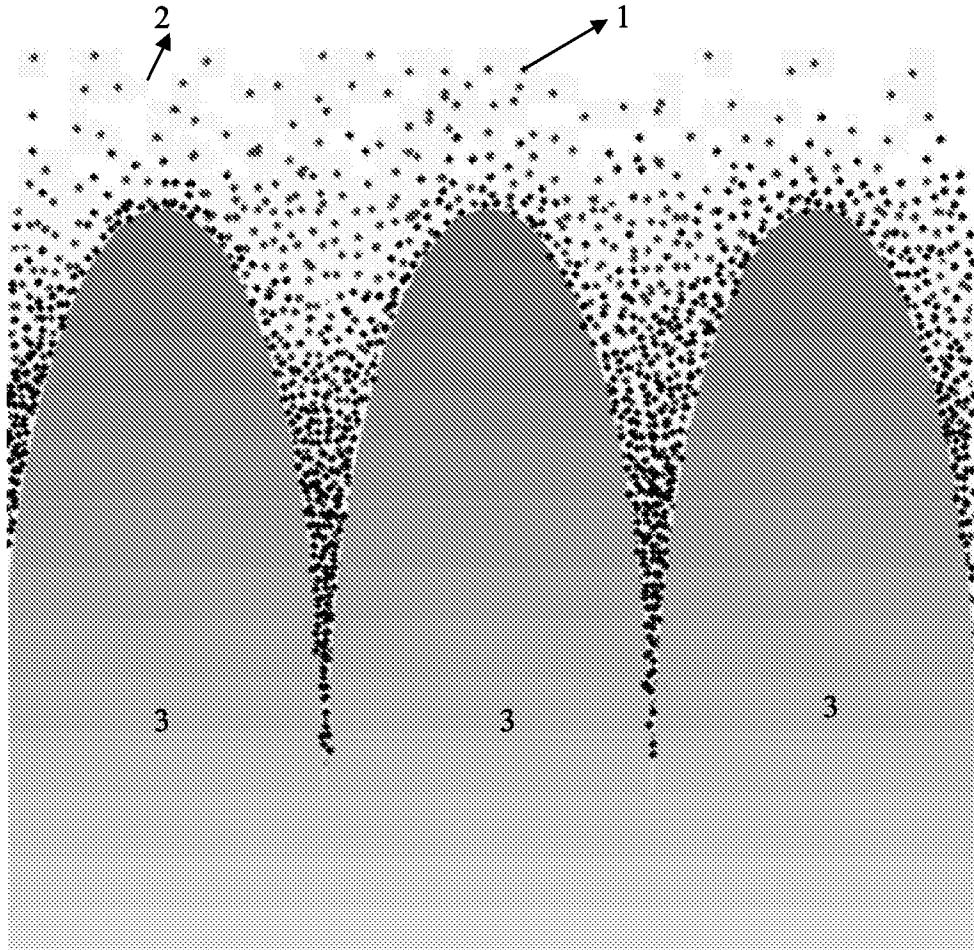


图 1

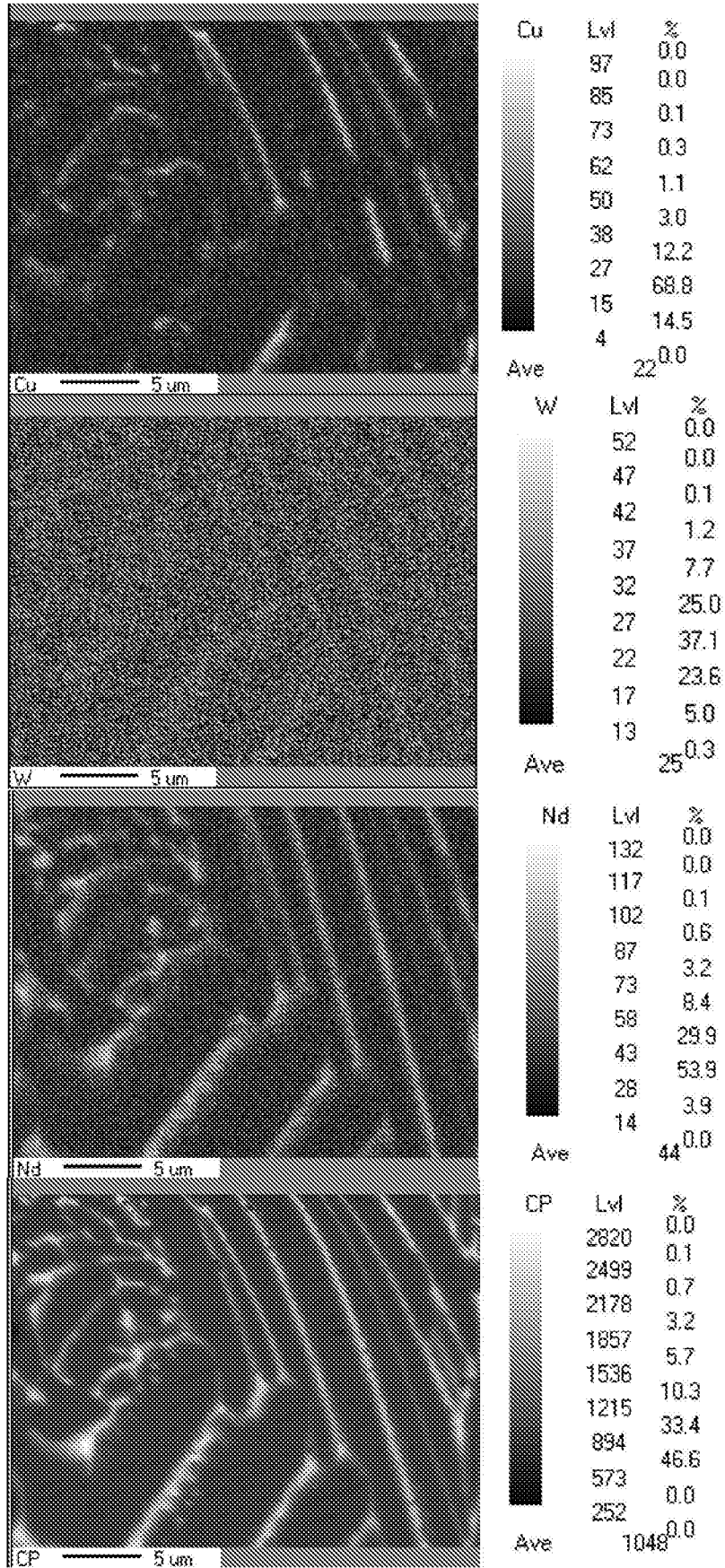


图 2

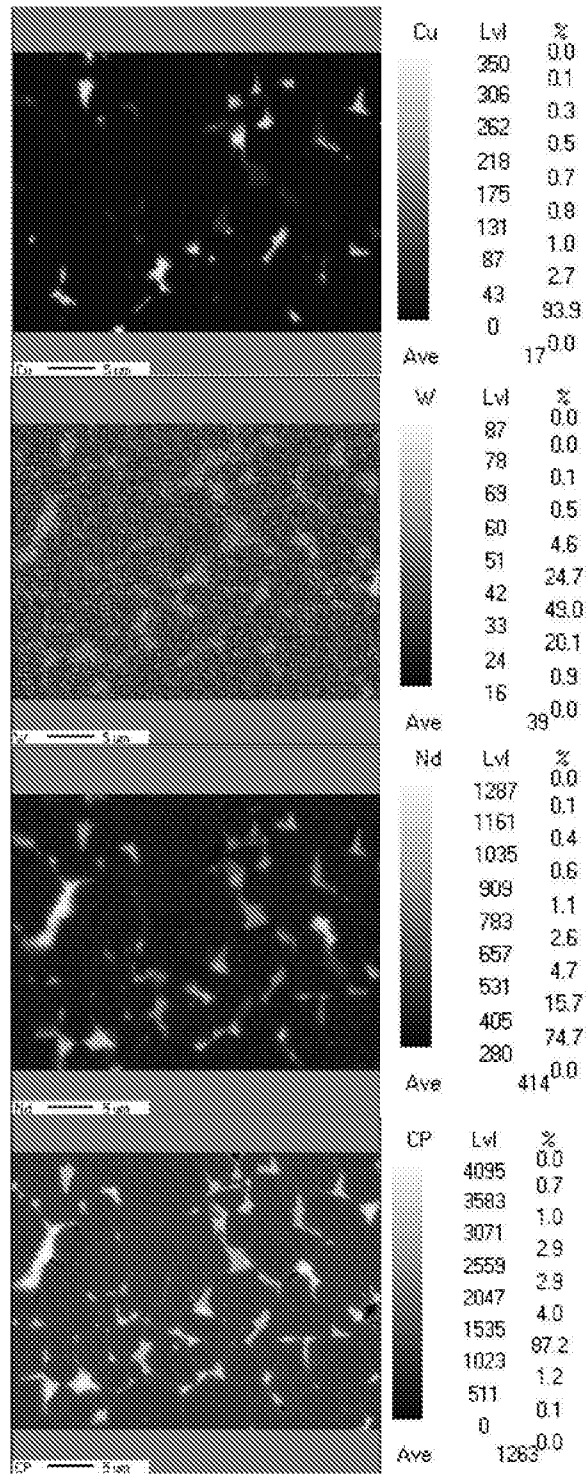


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/075512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 1/08 (2006. 01) i; 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, CNTXT: W; Cu; magnet+; rare earth; sinter+; quench+; cool+; alloy; tungsten; copper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101320609 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 10 December 2008 (10.12.2008) the whole document	1-12
A	CN 102511071 A (NITTO DENKO CORP.) 20 June 2012 (20.06.2012) the whole document	1-12

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>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
20 June 2015

Date of mailing of the international search report
06 July 2015

Name and mailing address of the ISA
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
WANG, Nanye
Telephone No. (86-10) 62089300

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/075512

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101320609 A	10 December 2008	CN 101320609 B	28 July 2010
CN 102511071 A	20 June 2012	US 2012182107 A1	19 July 2012
		TWI 374462 B	11 October 2012
		JP 2011228656 A	10 November 2011
		KR 20120049358 A	16 May 2012
		TW 201212065 A	16 March 2012
		IN 201202868 P4P4	17 May 2013
		WO 2011125589 A1	13 October 2011
		EP 2503570 A1	26 September 2012
		US 8491728 B2	23 July 2013
		EP 2503570 B1	21 January 2015
		KR 1189856 B1	10 October 2012
		CN 102511071 B	03 April 2013
		JP 4923148 B2	25 April 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/075512

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01F 1/08(2006.01)i; 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, CNTXT:磁; 烧结; 稀土; 急冷; 合金; 钨; w; 铜; cu; magnet+; rare earth; sinter+; quench+; cool+; alloy; tungsten; copper</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>CN 101320609 A (浙江大学) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102511071 A (日东电工株式会社) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 全文</td> <td>1-12</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	CN 101320609 A (浙江大学) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 全文	1-12	A	CN 102511071 A (日东电工株式会社) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求									
A	CN 101320609 A (浙江大学) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 全文	1-12									
A	CN 102511071 A (日东电工株式会社) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 全文	1-12									
<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>“&” 同族专利的文件</p>											
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2015年 6月 20日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2015年 7月 6日</p>										
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>受权官员</p> <p>王南野</p> <p>电话号码 (86-10)62089300</p>										

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/075512

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)
CN	101320609	A	2008年 12月 10日	CN	101320609	B	2010年 7月 28日
CN	102511071	A	2012年 6月 20日	US	2012182107	A1	2012年 7月 19日
				TWI	374462	B	2012年 10月 11日
				JP	2011228656	A	2011年 11月 10日
				KR	20120049358	A	2012年 5月 16日
				TW	201212065	A	2012年 3月 16日
				IN	201202868P4	P4	2013年 5月 17日
				WO	2011125589	A1	2011年 10月 13日
				EP	2503570	A1	2012年 9月 26日
				US	8491728	B2	2013年 7月 23日
				EP	2503570	B1	2015年 1月 21日
				KR	1189856	B1	2012年 10月 10日
				CN	102511071	B	2013年 4月 3日
				JP	4923148	B2	2012年 4月 25日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)