

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01F 1/08

H01F 41/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97198134.5

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1138285C

[22] 申请日 1997.7.25 [21] 申请号 97198134.5

[30] 优先权

[32] 1996. 8. 30 [33] JP [31] 249209/1996

[32] 1996. 9. 9 [33] JP [31] 261482/1996

[32] 1996. 9. 26 [33] JP [31] 277200/1996

[86] 国际申请 PCT/JP97/02579 1997.7.25

[87] 国际公布 WO98/09300 日 1998.3.5

[85] 进入国家阶段日期 1999.3.22

[71] 专利权人 住友特殊金属株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 菊井文秋 池上雅子 吉村公志

审查员 应志红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 耐蚀永磁体及其制备方法

[57] 摘要

一种即使在磁体经过盐水喷刷耐久实验时其初始磁性能也难以降低并且具有稳定的磁学性能、稳定的高耐磨性和稳定的耐腐蚀性的 R - Fe - B 永磁体以及制造该磁体的方法。在通过例如离子溅射法清洗该永磁体的表面以后，通过在 N<sub>2</sub> 中离子镀等薄膜形成方法在磁体表面上形成 Al 膜作为中间层，在该中间层的表面形成 AlN、TiN、或 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 膜，通过在 N<sub>2</sub> 中的离子反应镀等薄膜形成方法形成 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 膜。由于作为中间层形成的 Al 膜的作用作永磁体和基础 Ti 涂层的消耗薄膜，明显改善了 Ti 膜与磁体和 Al 膜的结合性。

ISSN 1008-4274

1、一种表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体，其中：  
在 R-Fe-B 磁体表面上，具有作为基础涂层的 Ti 涂层、作为中间层的 Al 涂层；以及作为最外层的 TiN 涂层、或 AlN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层， $0.03 < x < 0.70$ ，

所述的作为基础涂层的 Ti 涂层的厚度为  $0.1\mu\text{m}$  以上；

所述的作为中间层的 Al 涂层的厚度为  $0.1\mu\text{m}$  以上；

所述的作为最外层的 TiN 涂层、AlN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层的厚度为  $0.5\mu\text{m}$  以上。

2、如权利要求 1 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体，其中，所述的作为基础涂层的 Ti 涂层的厚度为  $0.1-3.0\mu\text{m}$ 。

3、如权利要求 1 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体，其中，所述的作为中间层的 Al 涂层的厚度为  $0.1-5.0\mu\text{m}$ 。

4、如权利要求 1 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体，其中，所述的作为最外层的 TiN 涂层、AlN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层的厚度为  $0.5-10\mu\text{m}$ 。

5、如权利要求 1 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体，其中，在所述的作为中间层的 Al 涂层与所述的作为最外层的 TiN 涂层之间的界面上形成  $Ti_{1-\alpha}Al_{\alpha}N_{\beta}$  层， $0 < \alpha < 1$ ， $0 < \beta < 1$ 。

6、如权利要求 1 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体，其中，在所述的作为中间层的 Al 涂层与所述的作为最外层的 AlN 涂层之间的界面上形成  $AlN_x$  层， $0 < x < 1$ 。

7、如权利要求 1 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体，其中，在所述的作为中间层 Al 涂层与所述的作为最外层的  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层之间的界面上形成  $Ti_{1-\alpha}Al_{\alpha}N_{\beta}$  层， $0.03 < \alpha < 1$ ， $0 < \beta < 1$ 。

8、一种表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体的制备方法，其中包括：

清洗含有作为其主晶相的四方相的 R-Fe-B 磁体的表面；

通过薄膜形成方法形成 Ti 涂层作为基础涂层；  
通过所述薄膜形成方法形成 Al 涂层作为中间层；以及  
通过薄膜形成方法形成 TiN 涂层、或 AlN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层作为最外层， $x=0.03-0.70$ ，  
所述的作为基础涂层的 Ti 涂层的厚度为  $0.1\mu m$  以上；  
所述的作为中间层的 Al 涂层的厚度为  $0.1\mu m$  以上；  
所述的作为最外层的 TiN 涂层、AlN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层的厚度为  $0.5\mu m$  以上。

9、如权利要求 8 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体的制备方法，其中，所述薄膜形成方法是离子镀。

10、如权利要求 8 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体的制备方法，其中，所述作为基础涂层的 Ti 涂层的厚度为  $0.1-3.0\mu m$ 。

11、如权利要求 8 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体的制备方法，其中，所述的作为中间层的 Al 涂层的厚度为  $0.1-5.0\mu m$ 。

12、如权利要求 8 所述的表现出优异的抗盐水喷刷性的耐蚀永磁体的制备方法，其中，所述的作为最外层的所述 TiN 涂层、AlN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层的厚度为  $0.5-10\mu m$ 。

## 耐蚀永磁体及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种具有耐蚀涂层的 R-Fe-B 永磁体,表现出高的磁学性能,突出的抗盐水喷刷性能、耐酸性、耐碱性、耐磨性和结合性,更具体地涉及一种耐蚀永磁体,及其制备方法,该永磁体具有非常稳定的磁学性能,表现出偏离初始磁学特性的很小的性能恶化,并表现出突出的抗盐水喷刷性能。

### 背景技术

已经提出的以 B 和 Fe 作为其主要成分的 R-Fe-B 永磁体(特开昭 No. S59-46008/1984 和特开昭 No. S59-89401/1984 的公报中),使用具有丰富资源的轻稀土元素,如 Nd 和 Pr,其中不含高成本的 Sm 或 Co,该永磁体提供了新型的高性能永磁体,其性能超过了传统稀土钴永磁体的最高性能。

上述磁性合金的居里温度一般在 300℃-370℃ 范围内。但是,通过用 Co 取代部分 Fe,获得了更高居里温度的 R-Fe-B 永磁体(特开昭 No. 59-64733/1984,特开昭 No. S59-132104/1984)。(在特开昭 No. 60-34005/1985 中)还提出了一种含 Co 的 R-Fe-B 稀土永磁体,其居里温度至少与上述的含 Co 的 R-Fe-B 稀土永磁体一样高,并具有更高的(BH)<sub>max</sub>,其中,为了提高温度特性,尤其是改善 iH<sub>c</sub>,在其中主要用 Nd 和 Pr 等轻稀土元素作为稀土元素(R)的含 Co 的 R-Fe-B 稀土永磁体的部分 R 中含有至少一种重稀土元素,如 Dy 或 Tb,从而在保持非常高的(BH)<sub>max</sub>(25MGOe 或更大)的同时,提高 iH<sub>c</sub>。

但是,仍然存在问题,在上述的用表现出突出的磁学性能的 R-Fe-B 磁学各向异性的烧结体制备的永磁体中,作为其主要成分,含有一种含有稀土元素和铁的活性化合物组分,因此,把这些永磁

体制成磁回路时，由于在磁体表面产生氧化物，磁回路输出降低并在磁回路之间诱发偏差，并且周围的设备被从磁体表面分离出的氧化物所污染。

因此，（在特公平 H3-74012/1991 中）提出了一种永磁体，其中，为了改善上述的 R-Fe-B 磁体的耐蚀性能，该磁体的表面用电镀或非电镀的方法涂敷了一个耐蚀镀层。但是，这种永磁体是一种多孔的烧结体，因此，在用这些镀层方法进行预镀过程中，酸性溶液或碱性溶液保留在气孔中，导致性能随时间而降低并导致腐蚀，以及该磁体耐化学腐蚀性的降低，因此在镀层过程中腐蚀磁体表面，从而降低了结合性和耐蚀性能。

即使提供了一种耐蚀镀层，在耐蚀试验中，其中，把试样在 60℃ 的温度下，90% 的相对湿度下暴露 100 小时，也证明其磁学性能是非常不稳定的，从其初始磁学性能降低 10% 或更大。

因此，为了改善 R-Fe-B 永磁体的耐蚀性能，（在特公平 5-15043/1993 中）提出了一种用离子镀或离子溅射法等向上述的磁体表面涂敷 AlN、Al、TiN 或 Ti 的方法。但是，AlN 和 TiN 涂层具有不同于 R-Fe-B 磁体的晶体结构、热膨胀系数和延展性，因此，结合性差，虽然 Al 和 Ti 的结合性和耐蚀性能良好，但是它们的耐磨性差。

为了解决这些问题，（在特开昭 63-9919/1988 的公报中）已经提出了用层叠的 Ti 和 TiN 薄膜涂敷 R-Fe-B 永磁体的表面。但是，Ti 和 TiN 涂层的晶体结构、热膨胀系数和延展性不同，所以结合性差，产生剥离，耐蚀性能降低。

由于这些原因，对于表现出与基体具有优异结合性的优异的耐蚀永磁体，（在特开平 6-349619/1994 中）提出了一种耐蚀永磁体，其中，在形成具有特定薄膜厚度的 Ti 涂层作为 R-Fe-B 永磁体表面上的基础膜之后，通过一种薄膜形成方法，在特定条件下，在引入 Ar 气和 N<sub>2</sub> 气的混合气体时，在该 Ti 涂层表面的特定薄膜厚度内，形成 N 浓度随着靠近表面而增大的 N 扩散层，然后，通过离子镀

等薄膜形成方法，在  $N_2$  气中，涂敷特定薄膜厚度的 TiN 涂层，（在特开平 7-249509/1995 中）提出了具有特定薄膜厚度的 Al 涂层作为基础薄膜的耐蚀永磁体。

但是，虽然上述耐蚀永磁体在  $80^\circ\text{C}$  的温度 90% 的相对湿度下的耐蚀试验中表出除了优异的耐蚀性能，但是，在严酷的耐蚀试验中，如盐水喷刷实验（在  $34^\circ\text{C}$ - $36^\circ\text{C}$  下，在 JIS Z2371 的实验条件下用 5% 的中性 NaCl 溶液进行的喷刷实验），防腐性能仍然不够。因此，需要抗盐水喷刷并且即使在盐水喷刷是严重仍然表现出足够的耐蚀性能的磁体，以用于，例如，暴露在大气中的波动器。

### 发明内容

本发明的一个目的是提供一种 R-Fe-B 永磁体及其制备方法，该永磁体表现出与 R-Fe-B 永磁体基础具有优异结合性、耐磨性和稳定的高磁学性能，以及即使在  $34$ - $36^\circ\text{C}$  的温度范围内，用 5% 的中性 NaCl 溶液进行的盐水喷刷实验（JIS Z2371）这样的严酷的耐蚀试验中也表现出从初始磁学性能下降非常小的性能，耐磨性和耐盐水喷刷性能。

为了实现表现出稳定的磁学性能 R-Fe-B 永磁体，本发明对在永磁体表面形成 AlN 涂层、TiN 涂层或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层的方法进行了各种研究，因为与基体表现出优异结合性的耐蚀涂层的耐磨性和抗盐水喷刷性能，在  $34$ - $36^\circ\text{C}$  的温度范围内经受 5% 的中性 NaCl 溶液的盐水喷雾时发生腐蚀所需的时间可以延长。因此，他们发现，当基础涂层仅为上述的 Ti 涂层或 Al 涂层时，R-Fe-B 磁体整体的电位“高”，位于存在 Nd 等的磁体内部的部分的电位非常“低”，因此，容易通过 AlN 涂层、或 TiN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层中的非常小的针孔发生腐蚀。

因此，本发明人对形成 AlN 涂层、TiN 涂层和  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层的方法进行了进一步的研究。结果发现，通过先在永磁体的表面上提供一个 Ti 涂层，然后提供一个 Al 涂层，作为 AlN 涂层、或 TiN 涂层或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层的基础，由于 Al 在电化学上电位略“低于”Ti，

该 Al 涂层成为 Ti 涂层的消耗层, 因此, 只要在基础涂层中的 Ti 涂层与 AlN 涂层、或 TiN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层之间存在作为中间层的 Al 涂层, 即使从表面层内的 AlN 涂层、或 TiN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层中的非常小的针孔发生腐蚀, 也不会立即穿透基础薄膜以及磁体的基础材料, 从而防护了在基础涂层中 Ti 涂层涂敷的 R-Fe-B 永磁体。

本发明人还发现导致本发明成功的另两个地方。首先, 他们发现通过在 Al 涂层上产生一个 AlN 涂层, 在 Al 和 AlN 之间的界面上产生  $AlN_x$ , 使得有可能明显改善在 Al 涂层与 AlN 涂层之间的结合性。其次, 他们发现通过在 Al 涂层上形成 AlN 涂层、或 TiN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层, 产生组成为  $Ti_{1-\alpha}Al_\alpha N_\beta$  (其中,  $0 < \alpha < 1$ ,  $0 < \beta < 1$ ) 的 Ti、Al 和 N 的复杂涂层, 其组成和薄膜厚度的变化取决于基体温度、偏置电压、薄膜形成速度和  $Ti_{1-x}Al_xN$  的组成等, 因此, 在 Al 涂层与 AlN 涂层、或 TiN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层之间的界面上产生  $AlN_x$ , 可以明显改善 Al 和 AlN 涂层之间的结合性。

更具体地, 本发明是一种永磁体及其制备方法, 该永磁体抗盐水喷刷, 其中, 通过一种薄膜形成方法, 在主晶相为四方相的 R-Fe-B 永磁体的清洁表面, 形成薄膜厚度为  $0.1-0.3\mu m$  的 Ti 涂层, 然后, 在 Ti 涂层上形成薄膜厚度为  $0.1-5\mu m$  的 Al 涂层, 在 Al 涂层上形成薄膜厚度为  $0.5-10\mu m$  的 AlN 涂层、或 TiN 涂层、或  $Ti_{1-x}Al_xN$  涂层 (其中,  $0.03 < x < 0.70$ )。

### 具体实施方式

现在详细描述本发明中的制备一种抗盐水喷刷的永磁体的方法的一个实施例, 其特征在于通过一种薄膜形成方法在其主晶相为四方相的 R-Fe-B 永磁体的清洁表面上形成一个 Ti 涂层, 然后, 通过在 Ti 涂层上形成一个 Al 涂层, 提供一个 AlN 涂层。

1) 例如, 使用一种电弧离子镀设备, 在把真空容器抽真空达到  $1 \times 10^{-3} Pa$  或更低的真空度后, 通过在  $10 Pa$  的 Ar 气压力和  $-500 V$  下用 Ar 离子轰击表面来清洗 R-Fe-B 磁体表面。然后, 在  $0.1 Pa$  的

Ar 气压力和-80V 的偏置电压下蒸发 Ti 靶, 通过电弧离子镀在磁体表面上形成薄膜厚度为 0.1-3.0 $\mu\text{m}$  的 Ti 涂层。

2) 然后, 在 0.1Pa 的 Ar 气压力和-50V 的偏置电压下, 蒸发 Al 靶, 通过电弧离子镀形成薄膜厚度为 1-5 $\mu\text{m}$  的 Al 涂层。

3) 然后, 用 Al 作为靶材, 在基体磁体温度保持在 250 $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  压力为 1Pa、和偏置电压为-100V 的条件下, 在 Al 涂层上形成某一特定厚度的 AlN 涂层。

下面详细描述制备抗盐水喷刷的永磁体的方法的一个实施例, 其特征在于在 R-Fe-B 永磁体表面上形成一个 Ti 涂层后, 通过在该 Ti 涂层上形成一个 Al 涂层, 提供一个 TiN 涂层。

1) 例如, 使用一种电弧离子镀设备, 在把真空容器抽真空达到  $1 \times 10^{-3}$ Pa 或更低的真空度后, 通过在 10Pa 的 Ar 气压力和-500V 下用 Ar 离子轰击表面来清洗 R-Fe-B 磁体表面。

然后, 在 0.1Pa 的 Ar 气压力和-80V 的偏置电压下蒸发 Ti 靶, 通过电弧离子镀在磁体表面上形成薄膜厚度为 0.1-3.0 $\mu\text{m}$  的 Ti 涂层。

2) 然后, 在 0.1Pa 的 Ar 气压力和-50V 的偏置电压下, 蒸发 Al 靶, 通过电弧离子镀形成薄膜厚度为 1-5 $\mu\text{m}$  的 Al 涂层。

3) 然后, 用 Ti 作为靶材, 在基体磁体温度保持在 250 $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  压力为 1Pa、偏置电压为-100V 和电弧电流为 100A 的条件下, 在 Al 涂层上形成特定厚度的 TiN 涂层。

下面详细描述制备抗盐水喷刷的永磁体的方法的一个实施例, 其特征在于在 R-Fe-B 永磁体表面上形成一个 Ti 涂层后, 通过在该 Ti 涂层上形成一个 Al 涂层, 提供一个  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层(  $0.03 < x < 0.70$  )。

1) 例如, 使用一种电弧离子镀设备, 在把真空容器抽真空达到  $1 \times 10^{-3}$ Pa 或更低的真空度后, 通过在 10Pa 的 Ar 气压力和-500V 下用 Ar 离子轰击表面来清洗 R-Fe-B 磁体表面。

然后, 在 0.1Pa 的 Ar 气压力和-80V 的偏置电压下蒸发 Ti 靶, 通过电弧离子镀在磁体表面上形成薄膜厚度为 0.1-3.0 $\mu\text{m}$  的 Ti 涂

层。

2) 然后, 在 0.1Pa 的 Ar 气压力和 -50V 的偏置电压下, 蒸发 Al 靶, 通过电弧离子镀形成薄膜厚度为 1-5 $\mu\text{m}$  的 Al 涂层。

3) 然后, 用  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  (其中,  $0.03 < x < 0.70$ ) 作为靶材, 在基体磁体温度保持在 250 $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  压力为 3Pa、偏置电压为 -120V 的条件下, 在 Al 涂层上形成特定厚度的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  (其中,  $0.03 < x < 0.70$ ) 涂层。

在本发明中, 关于形成结合在 R-Fe-B 永磁体表面上的 Ti 涂层、Al 涂层、AlN 涂层、或 TiN 涂层或者  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层的方法, 可以适当地选择离子镀或汽相沉积等已知的薄膜形成方法。但是, 由于涂层的精细程度、均匀性和涂层形成速度等因素, 离子镀和离子反应镀是优选的。

希望的是, 在涂层形成过程中, 基体磁体的温度设定在 200-500 $^{\circ}\text{C}$ 。在低于 200 $^{\circ}\text{C}$  的温度下, 与基体磁体的反应结合性不够, 而在高于 500 $^{\circ}\text{C}$  的温度下, 与室温 (+25 $^{\circ}\text{C}$ ) 的温度差增大, 在处理后的冷却过程中, 在涂层中产生细微的裂纹, 并且有部分从基体上剥离下来。因此基体磁体的温度设定在 200-500 $^{\circ}\text{C}$  的范围内。

在本发明中, 限制磁体表面上的 Ti 涂层的厚度在 0.1-3.0 $\mu\text{m}$  范围内的原因是厚度低于 0.1 $\mu\text{m}$  时与磁体的结合性不够, 而当厚度超过 3.0 $\mu\text{m}$  时, 虽然不存在效果问题, 但是基础涂层的成本增大, 成为不实用的并且是不希望的。因此, Ti 涂层的厚度为 0.1 $\mu\text{m}$ -3.0 $\mu\text{m}$ 。

此外, 在本发明中, 限制在 Ti 涂层表面上的 Al 涂层的厚度在 0.1-5 $\mu\text{m}$  范围内的原因是, 当厚度小于 0.1 $\mu\text{m}$  时, Al 难以均匀结合在 Ti 涂层的表面上, 在为中间层的效果不够, 而当厚度大于 5 $\mu\text{m}$  时, 虽然不存在效果问题, 但是中间层的成本增大, 这是不希望的。因此, Al 涂层的厚度为 0.1-5 $\mu\text{m}$ 。

限制 AlN 涂层、TiN 涂层或  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  (其中,  $0.03 < x < 0.70$ ) 的厚度在 0.5-10 $\mu\text{m}$  范围内的原因是, 当厚度小于 0.5 $\mu\text{m}$  时, AlN 涂层、TiN 涂层或  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层的抗盐水喷刷性和耐磨性不够, 而在或镀

大于  $10\mu\text{m}$  时，虽然不存在效果问题，但是制备成本增大，这是不希望的。

限制在  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层中的  $x$  值的原因是，在该值小于 0.03 时，在  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层中不能得到希望的性能（抗盐水喷刷性能、耐磨性），而当该值超过 0.70 时，没有实现性能的提高。

在本发明中的永磁体中所用的稀土元素 R 占组成的 10 原子% - 30 原子%，但是希望的是，或者含有选自 Nd、Pr、Dy、Ho 和 Tb 中的至少一种元素，或者除了这些元素之外，还含有选自 La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu 和 Y 中的至少一种元素。通常，有这些 R 元素的一种就足够了，但是在实践中，为了容易获得，可能使用两种或多种元素（稀土混合物金属，钕镨混合物等）。这种 R 也不必是纯稀土元素；其中含有在制造中不可避免的工业加工范围内的杂质是不成问题的。

在上述的永磁体中，R 是必需的元素。在低于 10 原子% 时，晶体结构变成与  $\alpha$ -铁结构相同的立方晶系，因此不能获得高的磁学性能，尤其是高的矫顽力。在超过 30 原子% 时，富 R 的非磁相增多，残余磁通量密度 (Br) 降低，不能获得表现出优异性能的永磁体。因此，希望 R 在 10-30 原子% 范围内。

在上述的永磁体中，B 是必需的元素。在低于 2 原子% 时，斜方结构成为主晶相，不能获得高的矫顽力 (iHc)。在超过 28 原子% 时，富 B 的非磁性相增多，残余磁通量密度 (Br) 降低，因此不能获得优异的永磁体。因此，希望 B 在 2-28 原子% 范围内。

在上述永磁体中，Fe 是必需的元素。在低于 65 原子% 时，残余磁通量密度 (Br) 降低。在超过 80 原子% 时，不能获得高的矫顽力。因此，希望 Fe 在 65-80 原子% 范围内。通过用 Co 代替部分 Fe，可以改善温度特性而不降低所得的磁体的磁学特性。另一方面，在 Co 的替代量超过 Fe 的 20% 时，磁学特性恶化，这是不希望的。当 Co 的替代量是 Fe 和 Co 总量的 5-15 原子% 时，与无替代时相比 Br 提高，且可以实现高的磁通密度，这是希望的。

除了 R、B 和 Fe 元素以外，在工业生产过程中的不可避免的杂质的存在是允许的。通过用 C、P、S 和 Cu 中的至少一种元素替代部分 B，即 C 为 4.0wt% 或更少，P 为 2.0wt% 或更少，S 为 2.0wt% 或更少，和/或 Cu 为 2.0wt% 或更少，例如，使替代的总量为 2.0wt% 或更少，有可能改善永磁体的生产率并降低成本。

为了改善矫顽力或退磁曲线的矩形特性或降低成本，也有可能向 R-Fe-B 永磁材料中加入 Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn 和 HF。至于这些添加剂的加入量的上限，为了使磁性材料的  $(BH)_{\max}$  为 20MGOe 以上，Br 必须至少为 9kG 或更大，所以，应该在可以满足该条件的范围内。

本发明的永磁体特征在于使其主晶相为具有四方晶体结构的化合物，其中，主晶相晶粒直径在 1-80 $\mu\text{m}$  范围内，含有体积百分比为 1-50% 范围内的非磁性相（不包括氧化物相）。

根据本发明的永磁体表现出矫顽力  $iH_c \geq 1\text{kOe}$ ，残余磁通量密度  $Br > 4\text{kG}$ ，最大能量输出  $(BH)_{\max} \geq 10\text{MGOe}$ ，且其最大值为 25MGOe 或更高。

#### 实施方案 1

破碎并细碾常见的铸块，然后经过模压成型、烧结和热处理，得到磁体试件，组成为 14Nd-0.5Dy-7B-78.5Fe，直径为 12mm，厚度为 2mm。其磁学特性列于表 1。

把一个真空容器抽真空至  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  或更低，在 10Pa 的 Ar 气压，-500V 下进行 20 分钟的表面溅射，清洗了磁体的表面。然后，在基体磁体温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ ，Ar 气压力为 0.1Pa，偏置电压为 -80V 下，使金属 Ti 靶经过电弧离子镀在磁体表面上形成厚度为 1 $\mu\text{m}$  的 Ti 涂层。

然后，在基体磁体温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ ，Ar 气压力为 0.1Pa，偏置电压为 -50V 下，用金属 Al 靶经过电弧离子镀在 Ti 涂层表面上形成厚度为 2 $\mu\text{m}$  的 Al 涂层。

然后，在基体磁体温度为 350℃，偏置电压为-100V 下，N<sub>2</sub> 气压力为 1Pa，使金属 Al 靶经过 2 小时的电弧离子镀在 Al 涂层表面上形成薄膜厚度为 2μm 的 AlN 涂层。

然后，在冷却之后，使其表面上带有 AlN 涂层的所得的永磁体经过在 35℃ 的温度下，用 5% 的中性 NaCl 溶液进行的喷刷实验（JIS Z2371），测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 2。

#### 对比方案 1

用与第一个实施方案相同组成的磁体试件，在与第一个实施方案相同的条件下，在该磁体试件上形成 3μm 的 Ti 涂层，然后，在与第一个实施方案相同的条件下，形成相同厚度（2μm）的 AlN 涂层，然后在与第一个实施方案相同的条件下进行盐水喷刷实验，，测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 2。

#### 对比方案 2

用与第一个实施方案相同组成的磁体试件，在与第一个实施方案相同的条件下，在该磁体试件上形成 3μm 的 Al 涂层，然后，在与第一个实施方案相同的条件下，形成相同厚度的 AlN 涂层，然后在与第一个实施方案相同的条件下进行盐水喷刷实验，，测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 2。

#### 实施方案 2

破碎并细碾常见的铸块，然后经过模压成型、烧结和热处理，得到磁体试件，组成为 15Nd-77Fe-8B，直径为 12mm，厚度为 2mm。其磁学特性列于表 3。

把一个真空容器抽真空至  $1 \times 10^{-3}$ Pa 或更低，在 10Pa 的 Ar 气压，-500V 下进行 20 分钟的表面溅射，清洗了磁体的表面。然后，在基体磁体温度为 280℃，Ar 气压力为 0.1Pa，偏置电压为-80V，电弧电流为 100A 下，使金属 Ti 靶经过电弧离子镀在磁体表面上形成厚度为 1μm 的 Ti 涂层。

然后，在基体磁体温度为 250℃，Ar 气压力为 0.1Pa，偏置电

压为-50V，电弧电流为 50A 下，用金属 Al 作为靶材，经过电弧离子镀在 Ti 涂层表面上形成厚度为 2 $\mu$ m 的 Al 涂层。

然后，在基体磁体温度为 350 $^{\circ}$ C，偏置电压为-100V，电弧电流为 100A，N<sub>2</sub>气压力为 1Pa 下，使金属 Ti 靶经过 2 小时电弧离子镀在 Al 涂层表面上形成薄膜厚度为 2 $\mu$ m 的 TiN 涂层。

然后，在冷却之后，使其表面上带有 TiN 涂层的所得的永磁体经过在 35 $^{\circ}$ C 的温度下，用 5% 的中性 NaCl 进行的喷刷实验（JIS Z2371），测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 4。

#### 对比方案 3

用与第二个实施方案相同组成的磁体试件，在与第二个实施方案相同的条件下，在该磁体试件上形成 3 $\mu$ m 的 Ti 涂层，然后，在与第二个实施方案相同的条件下，形成相同厚度（2 $\mu$ m）的 TiN 涂层，然后在与第二个实施方案相同的条件下进行盐水喷刷实验，测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 4。

#### 对比方案 4

用与第二个实施方案相同组成的磁体试件，在与第二个实施方案相同的条件下，在该磁体试件上形成 3 $\mu$ m 的 Al 涂层，然后，在与第二个实施方案相同的条件下，形成相同厚度的 AlN 涂层，然后在与第二个实施方案相同的条件下进行盐水喷刷实验，测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 4。

#### 实施方案 3

破碎并细碾常见的铸块，然后经过模压成型、烧结和热处理，得到磁体试件，组成为 15Nd-1Dy-76Fe-8B，直径为 12mm，厚度为 2mm。其磁学特性列于表 1。

把一个真空容器抽真空至  $1 \times 10^{-3}$ Pa 或更低，在 10Pa 的 Ar 气压，-500V 下进行 20 分钟的表面溅射，清洗了磁体的表面。然后，在基体磁体温度为 280 $^{\circ}$ C，Ar 气压力为 0.1Pa，偏置电压为-80V 下，使金属 Ti 靶经过电弧离子镀在磁体表面上形成厚度为 1 $\mu$ m 的 Ti 涂层。

然后，在基体磁体温度为 250℃，Ar 气压力为 0.1Pa，偏置电压为 -50V 下，用金属 Al 靶经过电弧离子镀在 Ti 涂层表面上形成厚度为 2μm 的 Al 涂层。然后，在基体磁体温度为 350℃，偏置电压为 -100V 下，N<sub>2</sub> 气压力为 1Pa，使 Ti<sub>0.45</sub>Al<sub>0.55</sub> 合金靶经过 2 小时的光弧离子镀，在 Al 涂层表面上形成薄膜厚度为 2μm 的 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层。所产生的涂层组成为 Ti<sub>0.45</sub>Al<sub>0.55</sub>N。

然后，在冷却之后，使其表面上带有 TiN 涂层的所得的永磁体经过在 35℃ 的温度下，用 5% 的中性 NaCl 进行的喷刷实验（JIS Z2371），测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 5。

#### 对比方案 5

用与第三个实施方案相同组成的磁体试件，在与第一个实施方案相同的条件下，在该磁体试件上形成 3μm 的 Ti 涂层，然后，在与第一个实施方案相同的条件下，形成相同厚度（2μm）的 Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N 涂层，然后在与第三个实施方案相同的条件下进行盐水喷刷实验，测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 6。

#### 对比方案 6

用与第三个实施方案相同组成的磁体试件，在与第一个实施方案相同的条件下，在该磁体试件上形成 3μm 的 Al 涂层，然后，在与第一个实施方案相同的条件下，形成相同厚度的 Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N 涂层，然后在与第三个实施方案相同的条件下进行盐水喷刷实验，测量发生腐蚀的时间。结果与磁学性能一起列于表 6。

表 1

	抗盐水喷刷试验前的磁学性能					
	时效处理后			表面处理后		
	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max( MGOe)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
实施方案 1	11.2	15.2	30.1	11.1	15.1	30.0
对比方案 1	11.3	15.3	30.2	11.3	15.2	30.1
对比方案 2	11.2	15.3	30.1	11.2	15.2	30.0

表 2

	盐水喷刷试验	磁学性能					
		盐水喷刷试验后 50 小时			磁学性能降低率		
	出现腐蚀 的时间(hr)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max (MGOe)
实施方案 1	50hr	11.1	14.9	29.9	<1	2.0	<1
对比方案 1	5hr	9.3	10.9	25.3	17.7	28.8	16.2
对比方案 2	15hr	10.1	13.3	26.6	10.8	13.1	11.6

抗盐水喷刷试验后的磁学性能-时效后的磁学性能

$$\text{磁学性能降低率} = \frac{\text{时效后的磁学性能}}{\text{抗盐水喷刷试验后的磁学性能}}$$

表 3

	抗盐水喷刷试验前的磁学性能					
	时效处理后			表面处理后		
	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
实施方案 2	11.2	17.3	30.5	11.1	17.3	30.5
对比方案 3	11.3	17.4	30.5	11.3	17.5	30.5
对比方案 4	11.2	17.3	30.5	11.2	17.2	30.5

表 4

	盐水喷刷试验	磁学性能					
		盐水喷刷试验后 50 小时			磁学性能降低率		
	出现腐蚀 的时间(hr)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max (MGOe)
实施方案 2	50hr	11.1	17.1	30.1	<1	1.2	<1
对比方案 3	5hr	9.7	13.4	25.6	14.2	23.0	16.1
对比方案 4	15hr	10.1	14.8	27.6	9.8	14.5	9.5

## 抗盐水喷刷试验后的磁学性能-时效后的磁学性能

$$\text{磁学性能降低率} = \frac{\text{时效后的磁学性能}}{\text{时效前的磁学性能}}$$

表 5

	抗盐水喷刷试验前的磁学性能					
	时效处理后			表面处理后		
	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max( MGOe)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
实施方案 3	11.2	16.0	30.0	11.1	16.0	30.0
对比方案 5	11.3	16.1	30.1	11.3	16.0	30.0
对比方案 6	11.2	16.0	30.0	11.2	16.0	30.0

表 6

	盐水喷刷试验  出现腐蚀 的时间(hr)	磁学性能					
		盐水喷刷试验后 50 小时			磁学性能降低率		
		Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max (MGOe)
实施方案 3	50hr	11.1	15.9	29.9	<1	<1	<1
对比方案 5	10hr	9.8	13.4	25.8	13.3	16.1	14.3
对比方案 6	20hr	10.3	14.6	27.8	8.0	9.4	7.3

## 抗盐水喷刷试验后的磁学性能-时效后的磁学性能

$$\text{磁学性能降低率} = \frac{\text{时效后的磁学性能}}{\text{时效前的磁学性能}}$$