



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103646740 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201310571585. 8

H01F 41/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 01. 09

(30) 优先权数据

2008-004845 2008. 01. 11 JP

(62) 分案原申请数据

200980101615. 0 2009. 01. 09

(71) 申请人 因太金属株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 佐川真人 藤本尚辉

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

H01F 1/057 (2006. 01)

H01F 1/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

NdFeB 烧结磁体的制造方法和 NdFeB 烧结磁体

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供一种较以往矫顽和磁化曲线的矩形性更高的 NdFeB 烧结磁体的制造方法。本发明是在 NdFeB 烧结磁体基材的表面形成含有 Dy 和 / 或 Tb 的层后,加热至所述磁体基材的烧结温度以下的温度,由此进行通过所述磁体基材的晶界使所述层中的 Dy 和 / 或 Tb 扩散到所述磁体基材内部的晶界扩散处理的 NdFeB 烧结磁体的制造方法,其中,a)在所述磁体基材中所含的金属状态的稀土量为 12. 7at% 以上, b) 所述层是通过粉末的堆积而形成的粉体层, c) 所述粉体层含有 50mass% 以上的金属状态的 Dy 和 / 或 Tb。

试样编号	基体编号	粉体编号	稀土量(mg/cm ²)	H _{ci} (MA/m)
1	1	5	7.9	1.78
2	2	5	7.9	1.74
3	3	5	8.1	1.75
4	4	5	8.4	1.79
5	5	5	9.5	1.72
6	6	5	10.1	1.71
7	2	1	8.3	1.73
8	2	2	8.0	1.72
9	2	3	9.5	1.72
10	2	4	11.3	1.71
11	2	6	16.2	1.70
12	2	7	15.3	1.72
13	2	8	16.1	1.70
14	2	9	15.9	1.71
15	2	10	15.9	1.96
16	1	11	17.1	1.71
17	1	12	16.2	1.72
18	1	5	6.2	1.68
19	1	5	5.5	1.67
(比)1	(比)1	5	9.8	1.82
(比)2	(比)2	5	8.9	1.48
(比)3	(比)3	5	6.6	1.47
(比)4	(比)4	5	15.1	1.98

1. 一种 NdFeB 烧结磁体,是通过使用晶界扩散法的处理而使 Dy 和 / 或 Tb 晶界扩散的 NdFeB 烧结磁体,其特征在于,

磁体基材是具有 3.5mm 以上的厚度的板状磁体基材,

所述板状磁体基材中所含的金属状态的稀土量为 12.7at% 以上,

表示磁化曲线的矩形性的 SQ 值为 90% 以上,

其中,所述 SQ 值是指磁化曲线中从磁化最大值降低 10% 时的磁场的绝对值 H_k 除以矫顽磁力 H_{cJ} 的值 H_k/H_{cJ} 。

2. 根据权利要求 1 所述的 NdFeB 烧结磁体,其特征在于,在晶界附近和表面附近含有 Al。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 NdFeB 烧结磁体,其特征在于,在晶界附近和表面附近含有 Co 和 / 或 Ni。

NdFeB 烧结磁体的制造方法和 NdFeB 烧结磁体

[0001] 本申请是申请号:200980101615.0,申请日:2009.01.09,发明名称:“NdFeB 烧结磁体的制造方法和 NdFeB 烧结磁体”的申请(PCT/JP2009/000068)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有高矫顽磁力的 NdFeB 烧结磁体的制造方法和该 NdFeB 烧结磁体。

背景技术

[0003] NdFeB 烧结磁体,被预测作为混合动力汽车等的电动机用在今后的需求会日益扩大,这就期望进一步增大其矫顽磁力 H_{cJ} 。为了使 NdFeB 烧结磁体的矫顽磁力 H_{cJ} 增大,已知有用 Dy 和 Tb 置换 Nd 的一部分的方法,但问题是, Dy 和 Tb 的资源世界性地缺乏并且分布不均,另外这些元素的置换导致 NdFeB 烧结磁体的残留磁通密度 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 降低。

[0004] 在专利文献 1 中记述,为了降低以薄膜化等为目的而加工 NdFeB 烧结磁体的表面时所产生的矫顽磁力的降低,在加工 NdFeB 烧结磁体的表面被覆 Nd、Pr、Dy、Ho、Tb 之中至少一种。另外,在专利文献 2 中记述,通过在 NdFeB 烧结磁体的表面使 Tb、Dy、Al、Ga 之中至少 1 种扩散,从而抑制高温时产生的不可逆去磁。

[0005] 若通过溅射使 NdFeB 烧结磁体的表面附着 Dy 和 Tb,并以 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 加热,则几乎不会使磁体的 B_r 降低,却能够增大 H_{cJ} (非专利文献 1 ~ 3)。附着于磁体表面的 Dy 和 Tb 通过烧结体的晶界而被送入烧结体内部,从晶界扩散至主相 $R_2Fe_{14}B$ (R 为稀土元素)的各粒子的内部(晶界扩散)。这时,因为晶界的 R 富相经加热而液化,所以晶界中的 Dy 和 Tb 的扩散速度比从晶界扩散到主相粒子内部要快得多。利用该扩散速度的差,对于热处理温度和时间进行调整,从而能够实现的状态是,遍及烧结体整体,只是在与烧结体中的主相粒子的晶界最接近的区域(表面区域)Dy 和 / 或 Tb 的浓度高。因为 NdFeB 烧结磁体的矫顽磁力 H_{cJ} 由主相粒子的表面区域的状态决定,所以将使具有表面区域的 Dy 和 Tb 的浓度高的晶粒的 NdFeB 烧结磁体拥有高矫顽磁力。另外,若 Dy 和 Tb 的浓度变高,则磁体的 B_r 降低,但是这样的区域只有各主相粒子的表面区域,因此作为主相粒子整体来说, B_r 几乎没有降低。如此,能够制造出 H_{cJ} 大,与没有以 Dy 和 Tb 进行置换的 NdFeB 烧结磁体相比, B_r 没有太大变化的高性能磁体。该方法被称为晶界扩散法。

[0006] 作为利用晶界扩散法进行的 NdFeB 烧结磁体的工业性的制造方法,已经公开的方法有,将 Dy 和 Tb 的氟化物和氧化物微粉末层形成于 NdFeB 烧结磁体的表面并加热的方法,和在 Dy 和 Tb 的氧化物的粉末与氢化钙的粉末的混合粉末之中埋入 NdFeB 烧结磁体并进行加热的方法(非专利文献 4、5,专利文献 3)。

[0007] 此外,最近还发现的方法有,使 Dy 和 Tb 与其他的金属的合金粉末堆积在 NdFeB 烧结磁体表面(专利文献 4);使 Dy 和 Tb 的氟化物粉末和从 Al、Cu、Zn 中选出的一种以上的粉末的混合粉末堆积(专利文献 5),其后通过热处理来实现高矫顽磁力化。

[0008] 专利文献 1:特开昭 62-074048 号公报

- [0009] 专利文献 2 :特开平 01-117303 号公报
- [0010] 专利文献 3 :国际公开 W02006/043348 号手册
- [0011] 专利文献 4 :特开 2007-287875 号公报
- [0012] 专利文献 5 :特开 2007-287874 号公报
- [0013] 专利文献 6 :特开 2007-053351 号公报
- [0014] 专利文献 7 :特开 2006-303435 号公报
- [0015] 非专利文献 1 :K. T. Park 等,“对于 Nd-Fe-B 薄膜烧结磁体的矫顽磁力的金属被覆和加热的效果”,有关第 16 次稀土类磁体及其应用的国际会议会议记录,社团法人日本金属学会发行,2000 年,第 257-264 页 (K. T. Park et al., “Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets”, Proceedings of the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications(2000), pp. 257-264.)
- [0016] 非专利文献 2 :石垣尚幸等,“钕系微小烧结磁体表面改变质量和特性提高”,NEOMAX 技报,株式会社 NEOMAX 发行,2005 年,第 15 卷,第 15-19 页
- [0017] 非专利文献 3 :町田宪一等,“Nd-Fe-B 系烧结磁体的晶界改质和磁特性”,粉体粉末冶金协会平成 16 年春季大会讲演概要集,粉体粉末冶金协会发行,1-47A
- [0018] 非专利文献 4 :广田晃一等,“利用晶界扩散法进行的 Nd-Fe-B 系烧结磁体的高矫顽磁力化”,粉体粉末冶金协会平成 17 年春季大会讲演概要集,粉体粉末冶金协会发行,第 143 页
- [0019] 非专利文献 5 :町田宪一等,“晶界改质型 Nd-Fe-B 系烧结磁体的磁特性”,粉体粉末冶金协会平成 17 年春季大会讲演概要集,粉体粉末冶金协会发行,第 144 页
- [0020] 在上述现有技术中存在如下问题。
- [0021] (1) 专利文献 1 和 2 所述的方法矫顽磁力提高的效果低。
- [0022] (2) 通过溅射法和离子镀法使磁体表面附着含有 Dy 和 Tb 的成分的方法,处理费用高,不实用。
- [0023] (3) 将 DyF_3 和 Dy_2O_3 或 TbF_3 和 Tb_2O_3 的粉末涂布于磁体表面,从而使含有 Dy 和 Tb 的成分附着的方法(专利文献 3),虽然在处理费用低廉这一点上有利,但利用方法能够达到的矫顽磁力的值不太大。
- [0024] (4) 此外专利文献 4 和 5 的方法,与专利文献 3 和非专利文献 4 的方法相比并没有特别的优点,所得到的矫顽磁力的值仍小。
- [0025] 即,在(3)和(4)所示的现有技术中,使用资源上比 Tb 丰富得多的 Dy,针对于厚 3mm 以上磁极面积充分大的尺寸的实用性的用途,通过晶界扩散处理,使用不含 Dy 和 Tb 的基材(晶界扩散处理前的 NdFeB 烧结磁体),不可能获得 1.6MA/m 以上的矫顽磁力。
- [0026] 关于晶界扩散法,在至今为止所公开的文献中,对于厚 3mm 以上且具有充分大的磁极面积这样大小的 NdFeB 烧结磁体来说,基材中不含 Dy 和 Tb 时,未报告有 H_{cJ} 达到 1.5MA/m 的例子。在专利文献 3 的实施例 2 中示例是,对于厚 3mm 的磁体,通过借用 Dy 的氧氟化物粉末进行的晶界扩散,使 $H_{cJ}=1.47\text{MA/m}$ 的例子,但该例中基材含有 Tb 达 1at%。
- [0027] 在非专利文献 4 中,根据其中的曲线图读取到,厚 3mm 时,通过来自 TbF_3 的晶界扩散处理, $H_{cJ} \cong 1.2\text{MA/m}$ 。 DyF_3 与 TbF_3 相比,来自晶界扩散的高矫顽磁力化的效果格外地

小,因此利用 DyF_3 对相同的 3mm 的 NdFeB 烧结磁体实施晶界扩散处理时,所得到的 H_{cJ} 会比 1.2MA/m 小得多。在专利文献 4 中显示,对于厚 2mm 的不含 Dy 和 Tb 的 NdFeB 烧结磁体,实施利用含 Dy 达 15at% (约 30mass%) 的由 Nd、Dy、Al、Cu、B、Fe、Co 构成的合金粉末进行的晶界扩散处理,由此取得的结果是 $H_{cJ}=1.178\text{MA/m}$ 。在利用了含有 Dy 达 15at% (约 30mass%), 并添加有各种添加元素的合金粉末的实施例中,对于厚 2.5mm 的 NdFeB 烧结磁体来说,能够达到的 H_{cJ} 最大为 1.290MA/m。

[0028] 在专利文献 5 中,对于厚 2mm 的不含 Dy 的 NdFeB 烧结磁体,通过利用 DyF_3 粉末和 Al 的粉末的混合粉末进行的晶界扩散处理所得到的 H_{cJ} 为 1.003 ~ 1.082MA/m。对于厚 4mm 的不含 Dy 和 Tb 的 NdFeB 烧结磁体,通过利用 Zn 粉末和 DyF_3 粉末的混合粉末进行的晶界扩散法,所得到的 H_{cJ} 最高为 1.472MA/m。

[0029] 另外,无论是至今为止的哪个文献,对于厚 5mm 以上或 6mm 以上的比较厚的 NdFeB 烧结磁体来说,来自晶界扩散法的矫顽磁力增大效果都极小。因此例如在专利文献 6 中就提出,在厚的磁体的表面设置狭缝,从而使晶界扩散的效果抵达磁体深处想法,以及在专利文献 7 中提出,通过晶界扩散法,只使厚磁体的表面附近达到高矫顽磁力,并尝试提高磁体的耐热性。但是,专利文献 6 的想法其加工费和表面处理费的增大或机械的强度的降低等,会引起使用上的不利。另外专利文献 7 的提案在要求高度的可靠性的用途中无法使用。 NdFeB 烧结磁体的高矫顽磁力化,随着其向比较大型的电动机和发电机上的应用的扩大而重要性增加。在其应用中,厚 5mm 以上或 6mm 以上的磁体的需要广泛,应对这一需求成为极其重要的课题。

[0030] 此外,作为关于晶界扩散法的课题,对于比较厚的磁体不能进行磁化曲线的矩形性高的 NdFeB 烧结磁体的制作。矩形性之所以差是由于晶界扩散的效果无法均一地遍及磁体整体。即这是因为 Dy 和 Tb 的晶界扩散多在基材的表面附近,随着向内部的进展而越来越少。具有高矩形性是作为高品质的磁体无论如何都要具备的条件。

[0031] 本发明要解决的课题是,在 NdFeB 烧结磁体中,能够通过晶界扩散法,获得至今为止的技术所无法达到的高矫顽磁力,对于厚 4mm 以上的比较厚的磁体,可达成高矩形性,对于厚 5mm 以上或 6mm 以上的厚的 NdFeB 烧结磁体,也可以得到高矫顽磁力的方法。成为矫顽磁力的基准的目标是,使用作为稀土成分只由 Nd 或 Pr 构成,不含 Dy 和 Tb 的 NdFeB 烧结磁体基材,通过利用 Dy 的粉末的晶界扩散法,使 $H_{cJ} > 1.6\text{MA/m}$ 甚至 1.7MA/m

[0032] 因此 Dy 在资源上比 Tb 的存在丰富得多,所以根据本发明能够稳定生产高矫顽磁力 NdFeB 烧结磁体。本发明的成果对于 Tb 也能够适用,因此如果使用 Tb 实施本发明,则对于有更高的 H_{cJ} 要求的特殊性的用途来说,本发明也是有用的技术。另外,通过使用基材中放入 Dy 和 Tb 的磁体,能够根据用途而进一步增大 H_{cJ} 的值。通过应用本发明的方法,可以生产具有至今为止不可能的高 B_r 、高 H_{cJ} 相组合的 NdFeB 烧结磁体,并且也使 Dy 和 Tb 的资源性的问题得以解除。

[0033] (5) 作为再一个附加性的问题是,在晶界扩散处理后,除去为了实施晶界扩散法所形成的表面层的费用支出。若使用 Dy 和 Tb 的氟化物和氧化物,或者在晶界扩散处理中熔融或高熔点的 Dy 和 Tb 的合金来实施晶界扩散处理,则在晶界扩散处理后,在基材表面会形成残渣浮置层。该残渣对其后的表面形成处理有害,因此必须除去。在晶界扩散前进行精密的加工,在晶界扩散处理后为了再度除去浮置层而进行机械加工需要多余的费用而不为

优选。

发明内容

[0034] 用于解决上述课题而完成的本发明的 NdFeB 烧结磁体的制造方法的第一方式,是在 NdFeB 烧结磁体基材的表面形成含有 Dy 或 / 和 Tb 的层后,加热至所述磁体基材的烧结温度以下的温度,由此,使所述层中的 Dy 或 / 和 Tb 通过所述磁体基材的晶界扩散到所述磁体基材内部而进行晶界扩散处理的 NdFeB 烧结磁体的制造方法,其中,

[0035] a) 在所述磁体基材中所含的金属状态的稀土量为 12.7at% 以上,

[0036] b) 所述层是通过粉末的堆积而形成的粉体层,

[0037] c) 所述粉体层含有 50mass% 以上的金属状态的 Dy 或 / 和 Tb。

[0038] 在本发明中,“金属状态的稀土”意思是在 NdFeB 烧结磁体之中构成金属的稀土元素。在此所谓金属,是指纯金属、合金及含有作为母相的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的金属间化合物。稀土的氧化物、氟化物、碳化物、氮化物等具有离子键合性或共价键结合性的分配比化合物不包含在内。

[0039] “粉体层为 50mass% 以上的金属状态的 Dy 或 / 和 Tb”,包括粉体层全部是金属状态的 Dy 或 / 和 Tb 的情况,即粉体层由 100mass%Dy 或 / 和 Tb 构成的情况。

[0040] 所谓“金属状态的 Dy 或 / 和 Tb”,意思是为了晶界扩散处理而涂布于基材上的粉体层中,构成金属的 Dy 或 / 和 Tb。其中也是金属包含纯金属、合金及金属间化合物,这些稀土的氧化物、氟化物、碳化物、氮化物也不包含在内。这些稀土的氢化物或含有这些稀土的金属间化合物的氢化物是金属间化合物的一种,构成其的稀土视为金属。这些氢化物所含的氢大部分都在 Dy 和 Tb 开始向基材进行晶界扩散之前从粉体层中脱离。因此,在粉体层的组成的计算中,氢化物中的氢不纳入计算。还有,若以质量 % 表现组成,则稀土和氢的原子量的差极大,因此实际上在组成计算中,无论是纳入氢或不纳入氢,其计算值都几乎没有变化。

[0041] 对于 a) 的“金属状态的稀土量为 12.7at% 以上”的技术性的意义进行说明。NdFeB 磁体的主相是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物,在 Nd:Fe:B=2:14:1 的化学计量组成中,稀土量以原子比计为 $2/17=11.76\text{at}\%$ 。NdFeB 烧结磁体中除了主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相以外还存在 Nd 富相和 B 富相。本发明者发现,为了有效地发挥 NdFeB 烧结磁体的晶界扩散法的作用,就需要有充分量的金属状态的 Nd 富相存在于晶界中。在晶界扩散处理中,Dy 和 Tb 从大量含有形成于表面的 Dy 和 Tb 的层通过晶界,被送达烧结体基材的内部。为了提高以该晶界为通路的 Dy 和 Tb 的扩散速度,加速向基材深处的扩散,该 a) 的条件不可欠缺。若与主相的化学计量组成相比有过剩的金属状态的稀土量存在一定量以上,则在晶界扩散处理中会在晶界形成粗的熔融的 Nd 富相的通路,可以使 Dy 和 Tb 从表面附近向基材深处快速扩散。在本发明中,为了获得 1.6MA/m 或 1.7MA/m 以上的高矫顽磁力,作为基材所需要的金属状态的稀土的量为,从烧结体基材中所含的全部稀土量中,减去被氧化、碳化和氮化而变成稀土的氧化物、碳化物和氮化物的稀土量的量。本发明者发现,为了有效地发挥 NdFeB 烧结磁体的晶界扩散法的作用,该金属状态的稀土量需要为比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的作为化学计量组成的稀土量 11.76at% 约过剩 1at% 的 12.7at% 以上。若在基材中含有充分量的金属状态的稀土,则在晶界形成大量的 Nd 富相,晶界扩散得以有效地进行。其结果是,能够达成以现有的晶界扩散法所不可能达成

的高矫顽磁力,即使在厚的基材中晶界扩散法也变得有效。

[0042] 通过 NdFeB 烧结磁体基材的低氧化,可知基材自身的矫顽磁力增大,但是由该基材的低氧化带来的矫顽磁力增大量若比本发明的效果相比则相当小。在本发明中,通过晶界扩散法能够制作具有极大矫顽磁力的 NdFeB 烧结磁体,来自晶界扩散处理的矫顽磁力增大效果在厚的磁体中也会产生,即使在比较厚的磁体中也能够得到高的矩形性,这是由于在所使用的 NdFeB 烧结磁体基材中,大量含有金属状态的稀土,在晶界形成大量的 Nd 富相,由此涂布于基材表面的 Dy 和 Tb 容易发生晶界扩散,由这些元素带来的矫顽磁力增大效果渗透到基材内部很深处。

[0043] 在此,金属状态的稀土量以如下方式分析、计算。首先,对于 NdFeB 烧结磁体中所含的全部稀土量、氧量、碳量、氮量进行化学分析。这些氧、碳和氮分别形成 R_2O_3 、RC、RN (R 为稀土元素),从全部稀土量中减去因氧、碳、氮而脱离金属状态的稀土量并求出。其差为金属状态的稀土量。本发明者发现,如此求得的基材中的稀土量如上述为 12.7at% 以上时,对于不含 Dy 和 Tb 的基材,具有宽阔的磁极面积,比较厚达到厚度 3mm 以上时,通过利用 Dy 的晶界扩散处理,也能够得到 1.6MA/m 甚至 1.7MA/m 的高矫顽磁力。

[0044] 其次,对于 b) 的条件的技术性的意义进行说明。该条件是为了在工业上实施 NdFeB 烧结磁体的晶界扩散法所需要的。历来已知的溅射法生产率低,处理费用却过于昂贵,缺乏工业性的价值。将粉末涂布于基材表面的方法以滚镀法(barrel painting)(参照特开 2004-359873 号公报)为最佳。其他喷雾法等使用溶剂进行涂布的方法也可能。

[0045] 接着,对于 c) 的条件的技术性的意义进行说明。在至今为止的涉及晶界扩散法的文献中均未遗漏的是,涂布于基材表面的 Dy 或 Tb 的量很重要。本发明者认为,如果 a) 的条件得到满足,基材中存在充分量的金属状态的稀土,并在晶界存在大量的稀土富相,则若使基材表面堆积含有大量的金属状态的 Dy 和 Tb 的层,则大量的这上结金属通过晶界扩散到基材深处,其结果是能够实现的 NdFeB 烧结磁体具有至今为止都不能达成的高矫顽磁力,另外还可以实现厚磁体的高矫顽力化。为了使大量的金属状态的 Dy 和 Tb 堆积在基材表面,需要 c) 的条件。在此在不满足 a) 的条件的基材的表面大量堆积 Dy 和 Tb,这些金属的晶界扩散仍会极慢或只限于表面邻域,来自晶界扩散的高矫顽磁力化小,另外对厚的磁体也无效。在作为现有技术的专利文献 4 中,在全部实施例,基材中不含 Dy 和 Tb 时,经晶界扩散处理所达成的矫顽磁力为 1.290MA/m 以下,原因之一被推测为在粉体中所含的 Dy 量低达 15 ~ 20at% (约 30 ~ 38mass%)。

[0046] 本发明的 NdFeB 烧结磁体的制造方法的第二方式是,在第一方式的制造方法中,所述粉体层在所述磁体基材的表面每 1cm^2 为 7mg 以上。由此,能够在基材表面堆积大量的金属状态的 Dy 和 Tb,因此可以进一步实现高矫顽磁力化。

[0047] 本发明的 NdFeB 烧结磁体的制造方法的第三方式是,在第一或第二方式的制造方法中,所述粉体层含有 Al 达 1mass% 以上。由此,可实现 NdFeB 烧结磁体的更高矫顽磁力化。

[0048] 本发明的 NdFeB 烧结磁体的制造方法的第四方式是,在第一~第三任一种方式的制造方法中,所述粉体层含有 Co 和 / 或 Ni 合计 10mass% 以上。由此,能够在晶界扩散后对基材表面所形成的表面层赋予耐腐蚀性。即,由第四方式制造的 NdFeB 烧结磁体,其在晶界扩散后会形成附着在基材上的表面层,若在该表面层中含有一定量以上的 Co 和 Ni,则表面层可发挥基材的防腐效果。

[0049] 本发明的 NdFeB 烧结磁体的制造方法的第五方式是,在第一~第四任一种方式的制造方法中,使所述粉体层在晶界扩散处理中熔融。

[0050] 对于第五方式的 NdFeB 烧结磁体的制造方法的技术性的意义进行说明。本发明的各方式所使用的粉体其稀土的组成比均高(50% 以上,包括稀土 100% 的情况)为特征之一(第一方式的 c)。在 Nd 和 Dy 等的稀土元素中,若使 Fe、Co、Ni、Mn、Cr 等过渡元素,另外还有 Al 和 Cu 等金属元素的添加量增加,则熔点急速下降,在一定组成下形成共晶(共晶点),若超过该共晶点的组成而增加上述元素的添加量,则熔点上升。本发明者发现,在 NdFeB 烧结磁体的晶界扩散法中,对于不含 Dy 和 Tb 的基材进行只使用 Dy 的晶界扩散法时,为了得到 1.6MA/m 或 1.7MA/m 的高矫顽磁力,涂布的含 Dy 的粉体层优选为含纯 Dy 的高稀土组成,从而利用共晶现象使粉体层的全部或至少一半以上熔融。即,在晶界扩散处理时,作布于基材上的粉体层其与自身或基材的成分发生反应,达到共晶点周边的组成并熔融。在晶界扩散处理时,若涂布的含 Dy 的层成为这样的熔融状态,则涂布的层和从基材内部到达表面的存在于晶界的 Nd 富相以液体的状态连结,涂布层中的 Dy 被高效率地输送到基材内部。为了使上述的现象发生,需要涂布的粉体层为高稀土组成。在此,通过以粉体层为 50mass% 以上这样高的浓度含有金属状态的 Dy 和 / 或 Tb,在晶界扩散处理中的通常的处理温度下,粉体层熔融的液体其粘性便充分地高,因此不会从基材的表面流落。

[0051] 粉体层的组成也可以是纯 Dy。纯 Dy 的熔点为 1412℃,比 NdFeB 烧结磁体的烧结温度高,但涂布的 Dy 与基材的 Fe 等反应而熔点降低,在用于晶界扩散处理的加热温度 800 ~ 1000℃ 下,与 Fe 等形成共晶并熔融。

[0052] 作为涂布的粉体的组成,若在纯 Dy 中添加 Fe、Ni、Co、Mn、Cr、Al、Cu 等,则作为粉体层的熔点降低,随着添加量的增加而达到共晶点,若其后进一步增加添加量,则作为粉体层的熔点上升。粉体层的组成的优选范围是,相图上在共晶点的前后熔点处于 1000℃ 以下的组成范围

[0053] 在比共晶点高的 Dy 侧的组成下,即使熔点为 1000℃ 以上,如上述,粉体层与基材所含的 Fe 等成分元素形成共晶,熔点也会降低,因此涂布的粉体层在晶界扩散处理中(通常在 1000℃ 以下)熔融,高效率的 Dy 的扩散发生。若向 Dy 增加添加元素的量,超过共晶点,成为作为粉体层的熔点为 1000℃ 以上的组成,则粉体层在用于晶界扩散处理的加热中,晶界扩散温度在大约上限的 1000℃ 下,粉体层也不会全部熔融,会以含有固体成分的状态进行晶界扩散工序。

[0054] 为了通过晶界扩散法获得作为目标的高矫顽磁力,在晶界扩散处理工序中,涂布的粉体层不熔融而是粉体层直接残留的状态不太优选。通过适当调整含有 Dy 和 Tb 的粉体层的组成和加热条件等,在晶界扩散处理中使粉体层熔融,能够达成 NdFeB 烧结磁体的高矫顽磁力化,此外还能够在晶界扩散处理后使 NdFeB 烧结磁体基材表面所形成的表面层紧贴在基材上。若表面层容易从基材脱落,则实用上需要去除,但如果表面层紧贴在基材上,则能够直接使用,在表面层之上实施表面处理,因此能够削减机械加工的费用。另外,若使粉体层中含有 Ni 和 Co,则将使晶界扩散处理后所形成的表面层具有基材的防腐效果,能够削减表面处理费用。

[0055] 本发明的 NdFeB 烧结磁体的第一方式,是通过使用晶界扩散法的处理而使 Dy 和 / 或 Tb 晶界扩散的 NdFeB 烧结磁体,其中,

[0056] 磁体基材是具有 3.5mm 以上的厚度的板状磁体基材，

[0057] 所述板状磁体基材所含的金属状态的稀土量为 12.7at% 以上，

[0058] 表示磁化曲线的矩形性的 SQ 值为 90% 以上。

[0059] 在此 SQ 值由磁化曲线中从磁化最大值降低 10% 时的磁场的绝对值除以矫顽磁力 H_{cJ} 的值 H_k/H_{cJ} 定义。SQ 值为 90% 以上，意味着 Dy 和 / 或 Tb 进行晶界扩散至磁体基材的中心附近。之所以能够如此使用 3.5mm 这样厚的板状磁体基材而得到 90% 以上这样高的 SQ 值，是由于使磁体基材中所含的金属状态的稀土的量达到 12.7at% 以上，从而在晶界扩散处理时 Dy 和 / 或 Tb 会容易地扩散到晶界中。

[0060] 本发明的 NdFeB 烧结磁体的第二方式，是在第一方式的 NdFeB 烧结磁体中，在晶界附近和表面附近含有 Al。

[0061] 本发明的 NdFeB 烧结磁体的第三方式，是在第一或第二方式的 NdFeB 烧结磁体中，在晶界附近和表面附近含有 Co 和 / 或 Ni。

[0062] 利用第一方式的 NdFeB 烧结磁体的制造方法和第一方式的 NdFeB 烧结磁体，能够获得至今为止的方法所不能达成的高矫顽磁力且高残留磁化的 NdFeB 烧结磁体，此外，即使是在至今为止晶界扩散法所不能企及的厚的 NdFeB 烧结磁体中，也可以具有高矩形性，可以进行高矫顽磁力的 NdFeB 烧结磁体的生产。另外根据第 2 ~ 5 的方式的 NdFeB 烧结磁体制造方法和第 2 ~ 3 的方式的 NdFeB 烧结磁体，可以进一步进行性能的改良。

附图说明

[0063] 图 1 是表示在本发明的 NdFeB 烧结磁体的实施例 1 ~ 3 和比较例中用于 NdFeB 烧结磁体基材的组成的表。

[0064] 图 2 是表示在实施例 1 ~ 4 和比较例中使用的晶界扩散处理的粉末的组成的表。

[0065] 图 3 是表示对于实施例 1 和比较例的 NdFeB 烧结磁体测定矫顽磁力的结果的表。

[0066] 图 4 是表示对于实施例 2 和比较例的 NdFeB 烧结磁体，针对比较厚的（厚度 5 ~ 6mm）基材测定矫顽磁力和磁化曲线的矩形性的指标 SQ 值的结果的表。

[0067] 图 5 是表示测定使用含有 Al 的粉体进行晶界扩散处理（实施例 3）的 NdFeB 烧结磁体的矫顽磁力的结果的表。

[0068] 图 6 是表示在实施例 4 中用于晶界扩散处理的粉末的组成的表。

[0069] 图 7 是表示对于实施例 4 的 NdFeB 烧结磁体测定矫顽磁力和 SQ 值的结果的表。

具体实施方式

[0070] 本发明中使用的 NdFeB 烧结磁体基材以现有的 NdFeB 烧结磁体同样的方法制作。即，通过合金的熔解、粗粉碎、细粉碎、磁场定向、成形、烧结的工序制作。但是在烧结后的烧结体中，必须使金属状态的稀土量达到 12.7at% 以上，如此照顾到合金组成的调整以及工序中产生的稀土的优先的减少和杂质混入的防止等。在此所谓稀土的优先的减少，认为是由于将合金熔解时金属状态的稀土成分的蒸发和氧化或与坩埚发生反应而造成的减少，或者是在粉碎中 Nd 富相被粉碎得过于微细而无法被捕集容器捕集所造成的减少。可知在粉碎前后金属状态的稀土量会大幅减少。另外金属状态的稀土量由于在粉碎合金后，粉末中的稀土与杂质的化学反应也会导致减少。在此所谓杂质主要是氧、碳、氮。氧主要是通过合

金粉碎中和粉碎后的粉末的氧化而进入制品中,碳是通过用于粉末的润滑而添加的润滑剂残留而进入制品中,氮是通过粉末与空气中的氮反应而进入制品中。为了制作本发明所使用的烧结磁体基材,需要极力抑制工序中的金属状态的稀土量的减少,另外还需要极力抑制来自杂质元素的污染。如果不能做到,则必须预先增加合金中的稀土量。后述的实施例 1 中的编号 6 的基材就是稀土量低,因此极力抑制来自氧和碳的污染而制作成的例子,编号 5 的基材是不能降低工序中来自碳的污染,因此通过增加合金中的稀土量而将金属状态的稀土量调整到本发明的范围内的例子。

[0071] 合金中的稀土量的下限为,粉碎中的稀土量的减少量,和粉末中或粉碎后被氧、碳、氮所消耗掉的稀土量再加 12.7at%。如果合金中的稀土量多,则即使来自这些元素的污染多达一定程度仍能够实施本发明,但若过多,则作为 NdFeB 烧结磁体,磁化和最大磁能积降低,价值降低。实用上合金中的稀土量上限为 16at%。另外作为合金中的稀土的种类,虽然 Nd 是主要成分,但根据原料的情况,也可以用 Pr 来置换 Nd 的一部分。根据所要求的最终制品的矫顽磁力,能够由 Dy 和 Tb 置换 Nd 的一部分。

[0072] 如此制作的 NdFeB 烧结磁体通过机械加工而被加工成作为最终制品所要求的形状和尺寸。其后,在晶界扩散处理前进行化学性或机械性的表面洁净化。如此制作的 NdFeB 烧结磁体最终成为本发明所使用的基材。

[0073] 接着,对于为了进行晶界扩散处理而涂布于基材表面的粉体进行说明。本发明中使用的粉体需要含有金属状态的 Dy 或 / 和 Tb 达 50mass% 以上。粉体使用的是合金粉或混合粉。合金粉是预先制作 Dy 和 Tb 与其他金属的合金,其后进行粉碎。混合粉是 Dy 和 Tb 的纯金属粉末或此纯金属粉末与其他金属粉末的混合物。这些合金粉或混合粉也可以为了粉碎而进行氢化。可知若稀土或含有稀土的合金氢化则变脆,容易粉碎。这些金属或合金中所含的氢在为了进行晶界扩散处理前而在基材上涂布粉体之前,能够通过加热粉体来除去。但是,即使在粉体中有一部分氢残留,在为了进行晶界扩散处理而在基材上涂布粉体后,若进行加热,则在晶界扩散开始前,氢便会从粉体中脱离。作为粉体的组成,如此在晶界扩散前脱离的氢,和附着在粉体上的气体成分或用于粉体涂布而使用的树脂成分不纳入计算。

[0074] 作为涂布于基材表面的粉体的 Dy 和 Tb 以外的成分,适宜选择 Dy 和 Tb 以外的稀土元素 ;Fe、Co、Ni 等 3d 过渡元素 ;认为会改善 Al 和 Cu 等向合金基材的润湿性的元素 ;NdFeB 烧结磁体中也包含的 B 等。这些元素的添加量其调整方式为,在粉体涂布后,在晶界扩散处理中至少使粉体层的一半以上熔融。通过选择具有这样组成的粉体,能够达成本发明的目的。优选的粉体的粒径为 0.1 ~ 100 μm 。

[0075] 接着,对于粉体涂布方法进行说明。用于实施本发明的最佳的粉体涂布方法是滚镀(barrel painting)法(参照特开 2004-359873 号公报)。首先,在具有洁净的表面的 NdFeB 烧结磁体基材上形成粘合层。粘合层的厚度以 1 ~ 5 μm 为最佳。粘合层形成物质为具有粘合性的物质,只要是不会腐蚀基材表面的物质均可。最一般使用的是环氧树脂和石蜡等液状的有机物。使用环氧树脂等时不需要硬化剂。在该粘合层涂布方法中,在装满直径 0.5 ~ 1mm 的陶瓷或金属制的球(称为冲击介质 impact media)的容器中添加少量的液状有机物质,搅拌后投入上述基材,使容器整体振动,由此在基材表面形成粘合层。其次,在装满同样的冲击介质的容器中添加要涂布的粉末,搅拌后将形成有粘合层的基材投入容

器,使容器整体振动,从而在基材表面形成粉体层。如此涂布的粉体的量达每 1cm^2 的基材表面有 2mg 至 30mg 左右。本发明中通过在粘合层形成时调整冲击介质中所添加的液状物质的量,以及在粉体涂布时调整冲击介质中所添加的粉体的量,可使粉体量调整到一定固定量以上。涂布的粉体的量优选的范围是每 1cm^2 的基材表面有 5mg 以上、25mg 以下。为了防止粉末的氧化,优选粉体涂布工序在惰性气体中进行。

[0076] 粉体优选以尽可能高的密度涂布在基材上。若涂布的粉体为低密度,则在晶界扩散处理时,涂布的粉体不一定全部被基材吸收。这时在涂布的粉体之中,认为只有与基材稍有接触的粉体参与到晶界扩散中,而存在于粉体层的表面附近的粉体则没有发挥作用而被剩下。在本发明中实施的粉体涂布方法,其进行是在粉体层形成时,一边以冲击介质(陶瓷和金属制的小球)敲打粉体层,一边使粉体层成长,因此如此形成的粉体层会达到比较高的密度。作为高密度粉体层形成方法,另外还考虑这样一种方法,其是从例如以专利文献 4 所实施的方法所形成的粉体层之上,用橡胶板等将粉体层按压在基材上。

[0077] 接着,将涂布有含有 Dy 和 Tb 的粉体的基材放入加热炉中加热。加热炉的气氛为真空或高纯度的惰性气氛。随着炉的温度上升,吸附在粉体中的气体和冲击介质中使用的液状物质成分从粉体脱离。若进一步提高温度,则粉体中的氢脱离。其后从超过 700°C 时粉体与基材表面反应并开始发生晶界扩散。为了引起有效的晶界扩散,优选涂布的粉体熔化并与基材紧贴。为了达到这样的状态,需要 800°C 以上的加热。若温度超过 1000°C ,则不仅晶界扩散加快,晶内扩散也变得过快,从而不能形成只在晶界邻域使 Dy 和 Tb 达到高浓度这样的微细构造。因此,优选用于晶界扩散的加热温度在 1000°C 以下。标准的加热条件为 800°C 10 小时,或 900°C 3 小时。以这样的条件加热后,实施作为通常的烧结后热处理或时效处理已知的热处理。

[0078] 由上述工序制作的 NdFeB 烧结磁体超过由现有的晶界扩散法制作的 NdFeB 烧结磁体的性能的极限而具有高矫顽磁力、高残留磁化。另外,对于比较厚的磁体,通过晶界扩散处理也能够制作磁化曲线的矩形性高、高品质的 NdFeB 烧结磁体。此外,现有的晶界扩散法对于厚的磁体不能适用,但通过上述工序针对 5 ~ 6mm 厚的磁体也能够达成高矫顽磁力。即,在现有的方法中,对于厚的磁体,只有基材的表面附近被高矫顽磁力化,晶界扩散的效果达不到内部,因此磁化曲线的矩形性差。这是高矫顽磁力部分和低矫顽磁力部分混杂的磁体的典型的症状,被视为品质低的制品。根据本发明,即使 NdFeB 烧结磁体是比较厚的制品,磁化曲线的矩形性也高,也能够制作出高品质的制品。另外,以本发明的方法制作的 NdFeB 烧结磁体为了晶界扩散处理而涂布的粉体层在晶界扩散中熔化而紧贴在基材上,从而不需要地晶界扩散处理后除去表面层。为了晶界扩散处理而在粉体中添加 Ni 和 Co 时,在表面所形成的表面层对于基材具有防腐效果。

[0079] 实施例 1

[0080] 经采用了薄带铸造(strip casting)的合金制作、氢破碎、润滑剂混合及采用使用了氮气的喷射磨的微粉碎,制作 NdFeB 烧结磁体的粉末,在该粉末中混合润滑剂,进行磁场定向、成形和烧结各工序,制作组成不同的 10 种 NdFeB 烧结磁体块(基材)(图 1)。其中在图 1 的“基材编号”一栏中附加“(比)”的是比较例的基材,其以外(基材编号 1 ~ 6)是本实施例使用的基材。图 1 所示的组成是烧结后的烧结体的化学分析值。烧结体的组成是通过改变喷射磨粉碎时使用的氮气的纯度或添加的氧的量,并改变在喷射磨粉碎前后添加的润

滑剂的种类和量而使之改变。喷射磨粉碎后的微粉末的粒径无论哪种情况都要调整为,以激光衍射法测定的粒度分布的中央值(D_{50})达到 $5\mu\text{m}$ 。这 10 种烧结磁体均只由稀土 Nd 构成,作为最大磁能积最大的材质,是接近于各磁体制造商大量生产的 NdFeB 烧结磁体的组成。但是,这些磁体之中,基材编号 1~6 采取了使来自杂质的污染达到最小限度的办法而进行制作。另一方法,基材编号“(比)1~(比)4”具有接近市场销售的制品的组成。在图 1 中,MR 值表示金属状态的稀土量,根据烧结磁体的化学分析值计算。即,MR 值是从分析值的全部稀土量中减去被氧、碳、氮消耗的(被非金属状态化)的稀土量的值。在此,这些杂质元素将稀土分别作为 R_2O_3 、RC 和 RN 的化合物进行计算(R 表示稀土元素)。

[0081] 接下来,对于为了实施晶界扩散法而涂布于 NdFeB 烧结磁体基材的表面的粉体进行阐述。图 2 中显示实验使用的粉体的组成。还有,粉体编号上附加“(比)”的是比较例的粉体。粉体编号 1~6 和 13~15 是混合各成分元素的粉末而制作的。但是关于 Dy 使用氢化物 DyH_3 的粉末。 DyH_3 的氢在用于晶界扩散处理的加热时,以比晶界扩散开始的温度低的温度下被排出到系统外,因此氢作为不包含在粉体中的元素而进行各粉体的调合。 DyH_3 的粒径约 $30\mu\text{m}$,其他成分元素粉末的粒径为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。粉体编号 7~12 和“(比)1~(比)3”通过薄带铸造法制作厚 $80\mu\text{m}$ 薄的薄带合金,不进行氢破碎而将薄带直接投入喷射磨中进行微粉碎而获得。使微粉末的粒径中央值 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 。

[0082] 从图 1 的 10 种烧结体块上切割下长 $7\text{mm}\times$ 宽 $7\text{mm}\times$ 厚 3.5mm 的长方体试料,使厚度方向成为磁化方向,并进行晶界扩散的实验。粉体涂布以如下方式进行。在 200cm^3 的塑料制烧杯中放入直径 1mm 的氧化锆制小球 100cm^3 ,其中加入流动石蜡 $0.1\sim 0.5$ 并进行搅拌。其中投入 NdFeB 烧结磁体长方体试料,使烧杯接触振动机,由此在长方体试料的表面涂布粘合层(流动石蜡)。接着在 10cm^3 的玻璃瓶中放入直径 1mm 的不锈钢制小球 8cm^3 ,添加图 2 所示的粉末 $1\sim 5\text{g}$,将先涂布有粘合层的烧结体长方体试料投入其中。但是,这时对长方体试料的侧面(磁极面以外的面)实施塑料板制的遮蔽(masking),使磁体侧面不附着粉体。使放入有该被遮蔽而形成有粘合层的长方体度料的玻璃瓶与所述振动机接触,制作只在磁极面涂布有含有 Dy 的粉体的 NdFeB 烧结磁体。粉体涂布量在上述工序中通过添加流动石蜡和粉体的量而使之变化。

[0083] 粉体涂布仅限定在磁极面的理由如下。本发明以在比较大型的电动机上的应用为目的,因此必须是对具有大到一定程度的磁极面积的磁体有效的技术。可是由于磁化曲线测定器的情况导致磁极面积存在限制。因此,使用 7mm 角这样比较小的磁极面积的试料,但通过不在侧面涂布粉体,从而使之等同对于大的磁极面积实施晶界扩散法的实验时的状况。

[0084] 使涂布有粉体的试料其侧面之中的 1 面处于下侧而装载到钼板之上,在 10^{-4}Pa 的真空中加热。以 900°C 的加热温度进行 3 小时。其后急冷至室温附近,以 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 加热 2 小时,再度急冷至室温。关于如此制作的基材、粉体、粉体涂布量的各种组合的试料,其矫顽磁力的测定结果显示在图 3 中。

[0085] 由图 3 的结果可知,本发明的范围内的试料(试料编号 1~19),通过利用 Dy 进行的晶界扩散法而具有 1.6MA/m 以上的矫顽磁力,在涂布量达 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上的试料中,则具有有 1.7MA/m 以上的高矫顽磁力。NdFeB 烧结磁体基材中既不含 Dy 也不含 Tb,而且 3.5mm 这样比较厚且具有大的磁极面积的试料中,通过利用 Dy 进行的晶界扩散法也能够获得这么

大的矫顽磁力,这是现有技术达不到的。还确认到若涂布的粉末中含有金属状态的 Tb,则能够得到更大的矫顽磁力(试料编号 15)。若基材中所含的金属状态的稀土量在 12.7at% 以下,则无法获得 1.6MA/m 以上的高矫顽磁力,这由试验编号“(比)1~(比)4”可知。

[0086] 实施例 2

[0087] 对于比较厚的基材,进行与实施例 1 同样的实验。试料是磁极面一边为 7mm 的正方形,厚 5mm 或 6mm(记述在图 4 中)的长方体,磁化方向为厚度方向。与实施例 1 的情况同样,只将含有 Dy 的粉体涂布在磁极面上而对磁极面以外的面进行遮蔽,以实施例 1 同样的条件,以滚镀法进行粉体涂布。晶界扩散处理条件和时效处理温度与实施例 1 相同。图 4 中显示在以本发明的范围内的条件制作的试料,和以本发明的范围外制作的试料中,其磁特性的测定结果。在该图中,除矫顽磁力 H_{cJ} 以外,还显示可以作为残留磁通密度 B_r 、磁化降低 10% 时的减磁场 H_k 和磁化曲线的矩形性的指标使用的 H_k/H_{cJ} 的值。 H_k/H_{cJ} 由 SQ(Squerness) 的标记表示。

[0088] 由图 4 的结果可知,以本发明的方法制作的 NdFeB 烧结磁体(试料编号 20~25)无论厚度为 5mm 时还是 6mm 时,都能够具有 1.6MA/m 以上的高矫顽磁力。此外,这些试料的 SQ 值超过 90% 是突破性的。SQ 大的表示晶界扩散涉及到试料的中心部。厚度为 6mm 的试料,只在磁极面涂布含有 Dy 的粉体而能够制作 SQ 值大的试料,这表示涂布在表面的粉体中的 Dy 通过 900℃ 的加热而从两侧渗透了 3mm。这超越了历来的晶界扩散法中的常识。这表示如果满足本发明的条件,则 Dy 和 Tb 的晶界扩散会超越现有的常识而达到深处。

[0089] 作为比较例显示的试料编号“(比)5~(比)8”是涂布在基材上的粉体不满足本发明的条件的情况,试料编号“(比)9~(比)11”是关于 NdFeB 烧结磁体基材不满足本发明的条件的情况的实验结果。即试料编号“(比)5~(比)8”是涂布在基材上的粉体中的 Dy 或/和 Tb 的含量低的情况,经晶界扩散处理而达成的矫顽磁力和 SQ 值低。另外,试料编号“(比)9~(比)11”是使用的 NdFeB 烧结磁体基材中所含的金属状态的稀土量比 12.7at% 低的情况,经晶界扩散处理的试料具有比以本发明的条件制作的试料低的矫顽磁力和 SQ 值。这些结果表示,为了使涂布于基材的粉体层中的 Dy 和 Tb 渗透到基材深处,在比较厚的磁体中实现具有高矫顽磁力且大的 SQ 值的 NdFeB 烧结磁体,就必须满足本发明的条件、。

[0090] 实施例 3

[0091] 将不含 Al 的粉体(粉体编号 13~15)涂布于与实施例 1 的情况相同的基材上,以实施例 1 相同的条件进行晶界扩散的实验。结果显示在图 5 中。若比较实施例 1 和实施例 3 的结果,则可知在本发明中,涂布的粉体中含有 Al 的一方能够获得更高的矫顽磁力。Al 被推测为对于涂布的粉体熔融有效地发挥着作用。

[0092] 实施例 4

[0093] 在实施例 1~3 中,是在基材中不含 Dy 和 Tb 的情况下来展示本发明的有效性。在本实施例中,使用图 6 所示的组成的 NdFeB 烧结磁体,在基材中含有 Dy 的情况下,使试料的厚度为 3.5mm,粉体涂布条件、晶界扩散处理条件等均为实施例 1 相同的条件,以此条件制作试料并进行实验,显示其结果。图 7 中与基材中不含 Dy 的情况相比较,显示本实施例的结果。由图 7 所示,在本发明中若使用含有 Dy 的基材,则由基材中含有 Dy 带来的基材自身的矫顽磁力上升量被加到来自晶界扩散处理带来的矫顽磁力上升量上,能够得到极高性能的 NdFeB 烧结磁体。在基材中含有 Dy 时,若金属状态的稀土量高得不够充分,则仍得不到

大的晶界扩散的效果,这与基材中不含 Dy 和 Tb 的情况相同。在图 7 的试料编号 32 ~ 35 中,之所以能够获得极高的矫顽磁力和大的 SQ 值,是因为如图 6 所示,含有 Dy 的基材 11 和 12 双方均具有大的 MR 值。

[0094] 实施例 5

[0095] 对于实施例 1 的实验中制作的试料的一部分,进行耐腐蚀性的测试。作为第一组,为试料编号 3、5、6 的试料,作为第二组为试料编号 1、13 和未进行晶界扩散处理的 NdFeB 烧结磁体,进行将它们放置在 70℃ 的水蒸气饱和空气中的实验。经过 1 小时后,第二组的磁体中观察到锈,但第一组的磁体未观察到锈。经过 3 个小时后,全部的磁体上都可见锈的发生,但腐蚀的程度是第一组磁体这方比第二组磁体轻。第一组磁体在用于晶界扩散而涂布的粉体中含有 Ni 或 / 和 Co 合计 10% 以上,但第二组磁体未进行晶界扩散处理,或在用于晶界扩散而涂布的粉体中不含 Ni 也不含 Co。由本实施例的结果可知,在本发明的试料中,若在用于晶界扩散而涂布的粉体中含有 Ni 或 / 和 Co 为 10% 以上,则晶界扩散处理后表面层作为防腐膜发挥作用。虽然该防腐效果面对过于严酷的腐蚀环境并没有效果,但是其可在将磁体加工后,在保存中或表面处理前运输时,发挥防止运输中在磁体表面发生锈,从而作为制品作废的作用。

[0096] 另外,在以满足本发明的条件的方法制作的全部的试料中,确认到晶界扩散后的试料表面光滑,表面层强力附着在基材上,涂布于基材的粉体层在用于晶界扩散的加热中熔化。

[0097] 还有,在全部的实施例中,虽然使晶界扩散处理的温度和时间为 900℃ 和 3 小时,但是在 800 ~ 1000℃ 之间的温度下,并调整时间也能够得到良好的结果。

[0098] 上述各实施例的大部分表示的是使用 Dy 的实验结果,但 Dy 和 Tb 对于矫顽磁力的效果不同是基于 Dy₂Fe₁₄B 相和 Tb₂Fe₁₄B 相的结晶磁各向异性的差异,利用 Dy 进行实验的结果在使用 Tb 时也能够适用。两者的差别只反映在矫顽和的绝对值上,本实施例和比较例的效果的差别在使用 Dy、Tb 的任意一种时都能够同样获得(当然使用 Tb 的方法能够取得更好的结果。)。因此,由使用 Dy 的实验结果可认为能够充分地证实本发明的效果。

基材编号	Nd	Fe	B	Co	Al	Cu	O	C	N	MR值
1	14.20	77.06	6.08	0.98	0.65	0.092	0.37	0.41	0.15	13.40
2	14.13	77.08	6.08	1.02	0.65	0.092	0.45	0.37	0.13	13.32
3	14.20	76.83	5.90	1.04	0.63	0.082	0.81	0.40	0.11	13.14
4	13.68	78.13	5.99	0.66	0.60	0.092	0.36	0.39	0.10	12.95
5	14.19	77.04	5.89	0.77	0.63	0.092	0.41	0.82	0.15	12.94
6	13.25	79.09	5.91	0.44	0.57	0.112	0.28	0.24	0.12	12.71
(比)1	13.81	76.90	6.03	0.99	0.60	0.102	1.09	0.39	0.09	12.61
(比)2	14.10	76.51	5.93	1.01	0.58	0.092	0.77	0.88	0.14	12.57
(比)3	13.86	77.01	5.92	0.97	0.62	0.092	0.44	0.53	0.56	12.48
(比)4	13.67	76.52	5.82	1.02	0.52	0.081	1.99	0.33	0.03	11.99

图 1

粉体编号	Dy	Tb	Nd	Fe	Co	Ni	Al	Cu	B	
1	96	-	-	-	-	-	4.0	-	-	DyH ₃ 混合粉
2	86	-	-	-	10	-	4.0	-	-	DyH ₃ 混合粉
3	76	-	-	-	20	-	4.0	-	-	DyH ₃ 混合粉
4	70	-	-	-	20	-	10.0	-	-	DyH ₃ 混合粉
5	86	-	-	-	-	10.0	4.0	-	-	DyH ₃ 混合粉
6	81	-	-	-	10	5.0	4.0	-	-	DyH ₃ 混合粉
7	81	-	-	3.6	9.5	-	4.0	1.0	0.9	SC 粉碎粉
8	75	-	-	3.6	15.5	-	4.0	1.0	0.9	SC 粉碎粉
9	77	-	-	3.6	6.5	7.0	4.0	1.0	0.9	SC 粉碎粉
10	-	76	-	3.6	14.5	-	4.0	1.0	0.9	SC 粉碎粉
11	62	-	18	3.6	-	10.5	4.0	1.0	0.9	SC 粉碎粉
12	55	-	25	3.6	-	10.5	4.0	1.0	0.9	SC 粉碎粉
13	100	-	-	-	-	-	-	-	-	DyH ₃
14	90	-	-	-	10	-	-	-	-	DyH ₃ 混合粉
15	90	-	-	-	-	10.0	-	-	-	DyH ₃ 混合粉
(比)1	29	-	26	13.4	29.0	-	0.3	1.5	0.8	SC 粉碎粉
(比)2	23	-	10	28.0	11.2	16.8	10.0	-	1.0	SC 粉碎粉
(比)3	25	-	10	31.5	12.6	18.9	1.0	-	1.0	SC 粉碎粉

图 2

试料编号	基材编号	粉体编号	涂布量(mg/cm ²)	H _{0J} (MA/m)
1	1	5	7.9	1.78
2	2	5	7.8	1.74
3	3	5	8.1	1.75
4	4	5	8.4	1.73
5	5	5	9.5	1.72
6	6	5	10.1	1.71
7	2	1	8.3	1.73
8	2	2	8.0	1.72
9	2	3	9.5	1.72
10	2	4	11.3	1.71
11	2	6	16.2	1.70
12	2	7	15.3	1.72
13	2	8	16.1	1.70
14	2	9	15.9	1.71
15	2	10	15.8	1.96
16	1	11	17.1	1.71
17	1	12	18.2	1.72
18	1	5	6.2	1.68
19	1	5	5.5	1.67
(比)1	(比)1	5	8.3	1.52
(比)2	(比)2	5	8.9	1.48
(比)3	(比)3	5	8.6	1.47
(比)4	(比)4	5	15.1	1.36

图 3

试料编号	基材编号	厚度(mm)	粉体编号	涂布量(mg/cm ²)	B _r (T)	H _{cJ} (MA/m)	H _k (MA/m)	SQ值(%)
20	1	5	2	14.0	1.36	1.69	1.56	92.2
21	2	5	2	16.0	1.37	1.68	1.55	92.1
22	3	5	5	15.0	1.37	1.63	1.47	90.2
23	1	6	5	18.0	1.37	1.62	1.48	91.2
24	2	6	1	20.0	1.38	1.62	1.48	91.4
25	3	6	5	19.0	1.37	1.61	1.45	90.3
(比)5	1	5	(比)1	15.0	1.37	1.39	1.20	86.0
(比)6	3	5	(比)2	17.0	1.38	1.38	1.17	84.5
(比)7	2	6	(比)1	17.0	1.37	1.36	1.15	84.5
(比)8	2	6	(比)3	18.0	1.38	1.35	1.13	83.4
(比)9	(比)2	5	5	9.8	1.38	1.45	1.21	83.4
(比)10	(比)3	5	5	10.1	1.38	1.44	1.18	82.1
(比)11	(比)4	5	5	9.7	1.39	1.36	1.01	74.6

图 4

试料编号	基材编号	粉体编号	涂布量(mg/cm ²)	H _{cJ} (MA/m)
26	2	13	10.1	1.63
27	2	14	11.2	1.62
28	2	15	11.5	1.60

图 5

基材编号	Nd	Dy	Pr	Fe	B	Co	Al	Cu	O	C	N	MR值
11	10.52	0.48	3.19	77.10	5.96	1.01	0.56	0.09	0.53	0.42	0.15	13.25
12	10.71	1.00	2.41	77.18	5.91	1.00	0.70	0.09	0.41	0.43	0.16	13.32

图 6

试料 编号	基材 编号	厚度 (mm)	粉体 编号	涂布量 (mg/cm ²)	B _r (T)	H _{cJ} (MA/m)	H _k (MA/m)	SQ 值 (%)
29	1	3.5	1	9.2	1.33	1.80	1.62	90.1
30	2	3.5	2	9.7	1.34	1.82	1.64	90.1
31	3	3.5	9	8.9	1.36	1.70	1.54	90.3
32	11	3.5	5	9.1	1.30	2.09	1.94	92.9
33	11	3.5	9	8.8	1.32	2.03	1.89	93.2
34	12	3.5	5	9.5	1.27	2.29	2.14	93.3
35	12	3.5	9	10.2	1.29	2.21	2.06	93.4

图 7