



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101652821 B

(45) 授权公告日 2013.06.12

(21) 申请号 200880011066.3

H01F 41/02(2006.01)

(22) 申请日 2008.07.01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

174063/2007 2007.07.02 JP

WO 2006112403 A1, 2006.04.14,

WO 2006112403 A1, 2006.04.14,

WO 2006098204 A1, 2006.03.08,

CN 1251461 A, 2000.04.26,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.09.30

审查员 张健

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/001727 2008.07.01

(87) PCT申请的公布数据

W02009/004794 JA 2009.01.08

(73) 专利权人 日立金属株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉村公志 森本英幸 小高智织

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01F 1/053(2006.01)

B22F 3/24(2006.01)

C22C 38/00(2006.01)

H01F 1/08(2006.01)

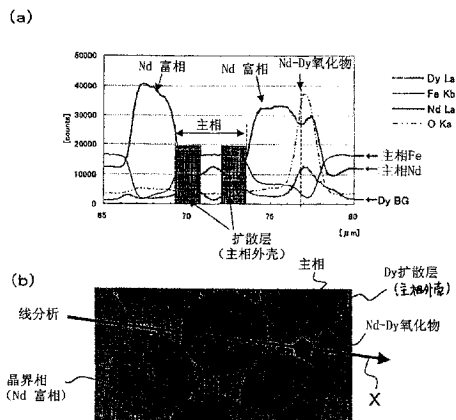
权利要求书3页 说明书27页 附图6页

(54) 发明名称

R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁及其制造方法

(57) 摘要

本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,在距磁铁体的表面深度 20 μm 的位置上的上述 R₂Fe₁₄B 型化合物晶粒具有在外壳部中厚度为 1nm 以上 2 μm 以下的 (RL_{1-x}RH_x)₂Fe₁₄B(0.2 ≤ x ≤ 0.75) 层。这里,轻稀土类元素 RL 是 Nd 和 Pr 中的至少 1 种,重稀土类元素 RH 是选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种。



1. 一种 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

具有 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体,该 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体,包含 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒作为主相,并含有重稀土类元素 RH,所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒含有轻稀土类元素 RL 作为主要的稀土类元素 R,其中,该轻稀土类元素 RL 为 Nd 和 Pr 中的至少 1 种,该重稀土类元素 RH 为选自 Dy、Ho 和 Tb 中的至少 1 种;

在距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置上的所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒,在其外壳部中具有平均厚度为 $2\mu m$ 以下的 RH 扩散层,该 RH 扩散层为 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B$ 层,其中 $0.2 \leq x \leq 0.75$;

且,在距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的所述表面深度 $500\mu m$ 的位置上的所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒,在其外壳部中具有平均厚度为 $0.5\mu m$ 以下的 RH 扩散层,

所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面为加工面,所述表面没有被含有重稀土类元素 RH 的金属层所覆盖。

2. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的厚度方向的尺寸为 $1mm$ 以上 $4mm$ 以下;

所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体整体的矫顽力和除去距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的所述表面厚度 $200\mu m$ 的表层区域时所得到的剩余部分的矫顽力之差 ΔH_{c1} 为 $150kA/m$ 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的厚度方向的尺寸超过 $4mm$;

距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的所述表面厚度 $1mm$ 的表层区域具有:距所述表面厚度 $500\mu m$ 的第 1 层部分,和与所述第 1 层部分相比位于所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体内部的厚度 $500\mu m$ 的第 2 层部分;

所述第 1 层部分的矫顽力和所述第 2 层部分的矫顽力之差 ΔH_{c2} 为 $300kA/m$ 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

在距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的所述表面深度 $500\mu m$ 的位置上的所述 RH 扩散层具有 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B$ 的组成,其中 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

在距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置和距所述表面深度 $500\mu m$ 的位置之间,所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒在外壳部中具有 RH 扩散层;

距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度越深,在所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的外壳部中的所述 RH 扩散层的厚度越薄。

6. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

所述 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B$ 层具有在至少 1 个晶粒内的 x 偏差在 10% 以内的定比组成。

7. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

在距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置上的所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的所述 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B$ 层具有所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的平均粒径的 20% 以下的厚度,其中 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

在距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置的所述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合

物晶粒中,所述 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 层的 RH 含量比晶粒中央部的 RH 含量大 6.0 质量%以上,其中 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

在位于距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $100 \mu\text{m}$ 以内的区域中的至少 1 个晶界三重点上具有 RH-RL-O 化合物。

10. 根据权利要求 9 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,其特征在于:

在位于距所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $100 \mu\text{m}$ 以内的区域中的至少 1 个所述 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒中,所述 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 层的 RH 含量,比在包围所述 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒的晶界层中除去所述 RH-RL-O 化合物的部分的 RH 含量大,比所述 RH-RL-O 化合物的 RH 含量小,其中 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 。

11. 一种 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:

包括:准备 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的工序 (a),该 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体具有 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒作为主相,所述 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒含有轻稀土类元素 RL 作为主要的稀土类元素 R,其中所述轻稀土类元素 RL 为 Nd 和 Pr 中的至少 1 种;

使重稀土类元素 RH 扩散到所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体内部的工序 (b),其中所述重稀土类元素 RH 选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种;和

将所述重稀土类元素 RH 扩散到内部后的所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表层部分在深度方向除去 $5 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下的工序 (c);

所述工序 (b) 包括:

将含有重稀土类元素 RH 的块体与所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体一同配置在处理室内的工序 (b1),其中所述重稀土类元素 RH 选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种;和

在所述块体与所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体相互分开间隔的状态下,通过将所述块体和所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体加热到 700°C 以上 1000°C 以下,将重稀土类元素 RH 从所述块体供给到所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面,并使所述重稀土类元素 RH 扩散到所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体内部的工序 (b2)。

12. 根据权利要求 11 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:

在所述工序 (b2) 中,不使所述块体和所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体相接触而配置在所述处理室内,且将它们的平均间隔设定为 0.1mm 以上 300mm 以下的范围内。

13. 根据权利要求 11 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:

在所述工序 (b2) 中,所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的温度和所述块体的温度的温度差为 20°C 以内。

14. 根据权利要求 11 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:

在所述工序 (b2) 中,将所述处理室内的气氛气体压力调整为 $10^{-5} \sim 500\text{Pa}$ 的范围内。

15. 根据权利要求 11 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:

在所述工序 (b2) 中,将所述块体和所述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的温度保持在 700°C 以上 1000°C 以下的范围内 10 分钟~ 600 分钟。

16. 根据权利要求 11 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:

在所述工序 (b2) 后还包括,进行在 700°C 以上 1000°C 以下的温度下进行 1 小时以上 60 小时以下的热处理的工序 (b3)。

17. 根据权利要求 16 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:
在配置了所述块体的所述处理室内,在将所述处理室内的气氛气体压力调整为 500Pa 以上的状态下实施所述工序 (b3)。

18. 根据权利要求 16 所述的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法,其特征在于:
在除去所述块体后的所述处理室内,或者在没有配置所述块体的其它处理室内实施所述工序 (b3)。

R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及作为主相具有将 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒 (R 为稀土类元素) 的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁及其制造方法,特别是,涉及含有轻稀土类元素 RL (Nd 和 Pr 中的至少 1 种) 作为主要的稀土类元素 R,并且,轻稀土类元素 RL 的一部分被重稀土类元素 RH (选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种) 置换的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁及其制造方法。

背景技术

[0002] 将 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物作为主相的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁是永久磁铁中具有最高性能的磁铁,这是公知,正在硬盘驱动器的音圈电动机 (VCM) 和混合车搭载用电动机等中的各种电动机,家电制品等中使用。当在电动机等中使用 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁时,为了与高温中的使用环境对应,要求优越的耐热性。

[0003] 作为提高 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的耐热性的一个方法是提高矫顽力,为了提高矫顽力,用将重稀土类元素 RH 作为原料进行配制,熔制得到的合金。当用该方法时,因为作为稀土类元素 R 用重稀土类元素 RH 置换含有轻稀土类元素 RL 的 $R_2Fe_{14}B$ 相的稀土类元素 R,所以提高了 $R_2Fe_{14}B$ 相的结晶磁各向异性 (决定矫顽力的本质的物理量)。但是,因为与 $R_2Fe_{14}B$ 相中的轻稀土类元素 RL 的磁矩处于与 Fe 的磁矩同一的方向相对,重稀土类元素 RH 的磁矩处于与 Fe 的磁矩相反的方向,所以越是用重稀土类元素 RH 置换轻稀土类元素 RL,剩余磁通密度 B_r 降低越多。

[0004] 另一方面,因为重稀土类元素 RH 是稀少的资源,所以希望削减它的使用量。根据这些理由,不优选用重稀土类元素 RH 置换全部轻稀土类元素 RL 的方法是。

[0005] 为了发现通过添加比较少量的重稀土类元素 RH,由重稀土类元素 RH 提高矫顽力的效果,提出了在包含许多轻稀土类元素 RL 的主相系统母合金粉末中添加包含许多重稀土类元素 RH 的合金·化合物等的粉末,进行成形·烧结的方案。当根据该方法时,因为重稀土类元素 RH 许多分布在 $R_2Fe_{14}B$ 相的晶界附近,所以可以高效率地提高主相外壳部中的 $R_2Fe_{14}B$ 相的结晶磁各向异性。因为 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的矫顽力发生机构是核生成型 (成核型),所以通过在主相外壳部 (晶界附近) 分布许多重稀土类元素 RH,提高整个晶粒的结晶磁各向异性,妨碍逆磁区的核生成,结果,提高了矫顽力。另外,因为在晶粒的中心部中,不产生由重稀土类元素 RH 进行的置换,所以也能够抑制剩余磁通密度 B_r 的降低。

[0006] 但是,当实际上试着实施该方法时,因为在烧结工序 (在工业规模中在 $1000^{\circ}C$ 到 1200° 中实施) 中重稀土类元素 RH 的扩散速度增大,所以重稀土类元素 RH 也扩散到晶粒的中心部,结果不容易得到期待的组织构造。

[0007] 进一步作为 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的别的矫顽力提高方法,正在研讨通过在烧结磁铁的阶段中用含有重稀土类元素 RH 的金属,合金,化合物等覆盖磁铁表面后,进行热处理,使其扩散,不怎么降低剩余磁通密度地恢复或提高矫顽力 (专利文献 1 ~ 5)。

[0008] 专利文献 1 揭示了通过在烧结磁铁体的被研削加工面上形成由 R' (R' 是 Nd, Pr, Dy, Ho, Tb 中的至少 1 种) 构成的薄膜层,此后在真空或非活性气体中施加热处理,由于薄

膜层和变质层的扩散反应使研削加工面的变质层成为重整层,使矫顽力恢复的情形。

[0009] 专利文献 2 揭示了通过一面在与微小磁铁的最表面上露出的晶粒的半径相当的深度以上形成金属元素 R(该 R 是 Y 和从 Nd, Dy, Pr, Ho, Tb 选出的稀土类元素中的至少 1 种或 2 种以上)的薄膜,一面使其扩散,因此,使加工变质损伤部分重整使 $(BH)_{\max}$ 恢复的情形。

[0010] 专利文献 3 揭示了在烧结磁铁的表面附近设置固有矫顽力比磁铁内部高的层的情形。该固有矫顽力高的层是通过溅射等在烧结磁铁的表面上形成由 Tb, Dy, Al, Ga 等材料构成的薄膜层后,通过热处理使上述材料扩散到烧结磁铁表面上形成的。

[0011] 专利文献 4 揭示了通过在 R-Fe-B 系磁铁表面上,用物理方法堆积含有从 Pr, Dy, Tb, Ho 选出的元素的膜,使其扩散浸透,得到高矫顽力或高剩余磁通密度的情形。

[0012] 专利文献 5 揭示了通过在厚度 2mm 以下的磁铁表面上形成将稀土类元素作为主体的化学相生长膜后进行热处理,稀土类元素扩散到磁铁内部,使表面附近的加工恶化层重整,恢复磁铁特性的情形。

[0013] 专利文献 6 揭示了用于恢复 R-Fe-B 系微小烧结磁铁和粉末的矫顽力的稀土类元素的吸附法。在该方法中,使吸附金属(Yb, Eu, Sm 等的沸点比较低的稀土类金属)与 R-Fe-B 系微小烧结磁铁和粉末混合后,一面搅拌一面进行用于在真空中均匀加热的热处理。通过该热处理,稀土类金属覆盖在磁铁表面上并且扩散到内部。又在专利文献 6 中,也记载着吸附沸点高的稀土类元素(例如 Dy)的实施方式。因为记载着在使用该 Dy 等的实施方式中,通过高频加热方式,选择地将 Dy 等加热到高温,但是例如 Dy 的沸点为 2560℃,将沸点 1193℃的 Yb 加热到 800 ~ 850℃和用通常的电阻加热不能够充分加热的情形,所以考虑将 Dy 加热到至少超过 1000℃的温度。进一步,记载着使 R-Fe-B 系微小烧结磁铁和粉末的温度保持在 700 ~ 850℃是令人满意的情形。

[0014] 专利文献 1:日本特开昭和 62-074048 号专利公报

[0015] 专利文献 2:日本特开 2004-304038 号专利公报

[0016] 专利文献 3:日本特开平 1-117303 号专利公报

[0017] 专利文献 4:日本特开 2005-11973 号专利公报

[0018] 专利文献 5:日本特开 2005-285859 号专利公报

[0019] 专利文献 6:日本特开 2004-296973 号专利公报

发明内容

[0020] 专利文献 1 到专利文献 5 中揭示的现有技术,都在烧结磁铁体表面上形成稀土类金属的覆盖膜,通过热处理使稀土类金属扩散到磁铁内部。结果,在磁铁表层区域(从表面到深度数十 μm 的区域)中,将在稀土类金属膜和烧结磁铁体的界面上的稀土类金属浓度的大浓度差作为驱动力,不可避免稀土类金属也扩散到主相中心部附近,剩余磁通密度 B_r 降低了。

[0021] 另外,如果根据这些现有技术,则对于例如厚度 3mm 以上的磁铁使稀土类金属扩散到磁铁体内部的深处是困难的,在磁铁体的表层部分和磁铁体的内部产生大的矫顽力差。

[0022] 即便在专利文献 6 中揭示的现有技术中,因为将 Dy 等稀土类金属加热到充分气化

的温度,形成薄膜,所以成膜速度比磁铁中的扩散速度压倒地高,在磁铁表面上形成厚的 Dy 膜。结果,与在专利文献 1~5 中揭示的现有技术同样,在磁铁体的表层区域中,不可避免 Dy 也扩散到主相中心部附近,剩余磁通密度 B_r 降低了。

[0023] 另外,因为用高频加热吸附原料和磁铁双方,所以只将稀土类金属加热到充分的温度而将磁铁保持在对磁特性没有影响的那种低温上是不容易的,磁铁限于难以感应加热的粉末状态或极微小的状态。

[0024] 进一步,在专利文献 1~6 的方法中,因为当成膜处理时在装置内部的磁铁以外的部分(例如真空室内壁)上也堆积大量稀土类金属,所以与作为贵重资源的重稀土类金属元素的省资源化背道而驰。

[0025] 本发明就是为了解决上述课题提出的,本发明的目的是提供重稀土类元素 RH 在主相晶粒内部几乎没有粒内扩散(到主相晶粒内部的体积扩散),只分布在外壳部(晶界附近),几乎不降低剩余磁通密度地直到磁铁内部提高了矫顽力的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁。

[0026] 本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁具有包含将含有轻稀土类元素 RL(Nd 和 Pr 中的至少 1 种)作为主要的稀土类元素 R 的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒作为主相,含有重稀土类元素 RH(选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种)的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体,在从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置上的上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒具有在外壳部中平均厚度为 $2\mu m$ 以下的 RH 扩散层($(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B(0.2 \leq x \leq 0.75)$ 层),并且,在从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的上述表面深度 $500\mu m$ 的位置上的上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒具有在外壳部中平均厚度为 $0.5\mu m$ 以下的 RH 扩散层。

[0027] 在优选实施方式中,上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的厚度方向的尺寸为 $1mm$ 以上 $4mm$ 以下,上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体整体的矫顽力和从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的上述表面除去厚度 $200\mu m$ 的表层区域时得到的剩余部分的矫顽力之差 ΔH_{cJ1} 为 $150kA/m$ 以下。

[0028] 在优选实施方式中,上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的厚度方向的尺寸超过 $4mm$,从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的上述表面厚度 $1mm$ 的表层区域具有从上述表面厚度 $500\mu m$ 的第 1 层部分和从上述上层部分位于上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体内部的厚度 $500\mu m$ 的第 2 层部分,上述第 1 层部分的矫顽力和上述第 2 层部分的矫顽力之差 ΔH_{cJ2} 为 $300kA/m$ 以下。

[0029] 在优选实施方式中,在从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $500\mu m$ 的位置上的上述 RH 扩散层具有 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B(0.2 \leq x \leq 0.75)$ 的组成。

[0030] 在优选实施方式中,在从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置和从上述表面深度 $500\mu m$ 的位置之间,上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒在外壳部中具有 RH 扩散层,从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度越深,在上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的外壳部中的上述 RH 扩散层的厚度越薄。

[0031] 在优选实施方式中,上述 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B$ 层具有在至少 1 个晶粒内的 x 偏差在 10% 以内的定比组成。

[0032] 在优选实施方式中,在从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置上的上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的上述 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B(0.2 \leq x \leq 0.75)$ 层具有上述

$R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的平均粒径的 20% 以下的厚度。

[0033] 在优选实施方式中,在从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置上的上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒中,上述 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层的 RH 含量比晶粒中央部的 RH 含量大 6.0 质量%以上。

[0034] 在优选实施方式中,在位于从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $100\mu m$ 以内的区域中的至少 1 个晶界三重点 (Grain boundary triple point) 上具有 RH-RL-O 化合物。

[0035] 在优选实施方式中,在位于从上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面深度 $100\mu m$ 以内的区域中的至少 1 个上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒中,上述 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层的 RH 含量,比在包围上述 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的晶界层中除去上述 RH-RL-O 化合物的部分的 RH 含量大,比上述 RH-RL-O 化合物的 RH 含量小。

[0036] 根据本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的制造方法包含准备好具有将含有轻稀土类元素 RL (Nd 和 Pr 中的至少 1 种) 作为主要的稀土类元素 R 的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒作为主相的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的工序 (a)、使重稀土类元素 RH (选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种) 扩散到上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体内部的工序 (b)、和沿深度方向只除去使上述重稀土类元素 RH 扩散到内部的上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表层部分 $5\mu m$ 以上 $500\mu m$ 以下的工序 (c),上述工序 (b) 包含将含有重稀土类元素 RH (选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种) 的块体和上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体一起配置在处理室内的工序 (b1)、和通过在 $700^\circ C$ 以上 $1000^\circ C$ 以下加热上述块体和上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体,从上述块体将重稀土类元素 RH 供给上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的表面,并使上述重稀土类元素 RH 扩散到上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体内部的工序 (b2)。

[0037] 在优选实施方式中,在上述工序 (b2) 中,将上述块体和上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体不接触地配置在上述处理室内,并且,将它们的平均间隔设定在 $0.1mm$ 以上 $300mm$ 以下的范围内。

[0038] 在优选实施方式中,在上述工序 (b2) 中,上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的温度和上述块体的温度的温度差在 $20^\circ C$ 以内。

[0039] 在优选实施方式中,在上述工序 (b2) 中,调整上述处理室内的气氛压力在 $10^{-5} \sim 500Pa$ 的范围内。

[0040] 在优选实施方式中,在上述工序 (b2) 中,保持上述块体和上述 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的温度在 $700^\circ C$ 以上 $1000^\circ C$ 以下的范围内 10 分钟 ~ 600 分钟。

[0041] 在优选实施方式中,进一步包含在上述工序 (b2) 后,在 $700^\circ C$ 以上 $1000^\circ C$ 以下的温度下进行 1 小时以上 60 小时以下的热处理的工序 (b3)。

[0042] 在优选实施方式中,在配置了上述块体的上述处理室内,调整上述处理室内的气氛压力在 $500Pa$ 以上的状态下实施上述工序 (b3)。

[0043] 在优选实施方式中,在除去了上述块体的上述处理室内,或者在没有配置上述块体的其它处理室内实施上述工序 (b3)。

[0044] 在本发明中,对通过用蒸镀扩散法 (上述工序 (b) 的方法) 使重稀土类元素 RH (选自 Dy, Ho 和 Tb 的至少 1 种) 从烧结磁铁体的表面扩散到内部,一方面矫顽力 H_{cJ} 上升一方面剩余磁通密度 B_r 降低的烧结磁铁体,除去接近该烧结磁铁体表面的部分 (以下,具有称

为“表层部分”的情形)。

[0045] 因为本发明中的烧结磁铁体具有将含有轻稀土类元素 RL(Nd 和 Pr 中的至少 1 种)作为主要的稀土类元素 R 的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒作为主相,所以用蒸镀扩散法从烧结磁铁体的表面扩散到内部的重稀土类元素 RH,经过 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的晶界相(富 R 相)扩散到 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒的外壳部。

[0046] 如果用蒸镀扩散法,则能够高效率地在主相粒子的外壳部中使重稀土类元素 RH 浓化,但是与在烧结磁铁体的表层部分中的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒中,位于比表层部分更深的部分中的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒比较,具有重稀土类元素 RH 扩散到接近晶粒内部的更中心部的区域的倾向。因此,在烧结磁铁体的表层部分中,与烧结体的内部比较剩余磁通密度 B_r 容易降低。

[0047] 在本发明中,除去扩散后的烧结磁铁体的表层部分。将在后面详细述说,但是如果用蒸镀扩散法,则因为重稀土类元素 RH 扩散浸透到烧结磁铁体内部更深的区域,所以即便除去磁铁体的表层部分,与除去前比较几乎不降低矫顽力。结果,可以得到与重稀土类元素 RH 的扩散处理前比较几乎不降低剩余磁通密度 B_r ,在从烧结磁铁体的表面到深的内部的广大范围内矫顽力 H_{cJ} 上升的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体。

附图说明

[0048] 图 1(a) 是表示根据本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的结晶组织的用 EPMA 进行的线分析结果的曲线图,(b) 是表示 (a) 的分析地方的模式图。

[0049] 图 2(a) 是从本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁(表层部分除去工序后)的磁铁体表面深度 $20\mu m$ 附近的剖面中的晶界三重点附近的 TEM 照片,(b) 是表示用 TEM 对与 (a) 的直线相当的部分进行线分析得到的结果的曲线图。

[0050] 图 3 是作为本发明的实施例的样品 A1 ~ A3 的 EPMA 线分析结果。

[0051] 图 4 是作为本发明的实施例的样品 B1 ~ B3 的 EPMA 线分析结果。

[0052] 图 5(a) 是本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁(表层部分除去前)的剖面的 $DyL\alpha$ 的特性 X 射线像,(b) 是本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁(表层部分除去后)的剖面的 $DyL\alpha$ 的特性 X 射线像。

[0053] 图 6(a) 和 (b),分别,是说明用于评价矫顽力变化的方法的模式图。

[0054] 图 7 是表示在本发明的实施例中使用的处理容器内的配置的剖面图。

[0055] 符号说明:

[0056] 2 烧结磁铁体

[0057] 4RH 块体

[0058] 6 处理室

[0059] 8Nb 制的网

具体实施方式

[0060] 在本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁中,在从磁铁体的表面深度 $20\mu m$ 的位置上的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物晶粒具有在它的外壳部中厚度为 $2\mu m$ 以下的 $(RL_{1-x}RH_x)_2Fe_{14}B(0.2 \leq x \leq 0.75)$ 层。这里,轻稀土类元素 RL 是 Nd 和 Pr 中的至少 1 种,

重稀土类元素 RH 是选自 Dy, Ho 和 Tb 中的至少 1 种。上述 x 不到 0.2 存在着不能够得到所要的提高矫顽力效果的可能性。另外在蒸镀扩散法中,直到 x 超过 0.75 使 RH 扩散到主相晶粒的外壳部中是困难的。

[0061] 上述“烧结磁铁体的表面”是指使重稀土类元素 RH 从烧结磁铁体的外部导入到内部后,通过除去该烧结磁铁体的表面区域形成的表面,即加工面(研削或研磨面)。所以,当“烧结磁铁体的表面”被金属和树脂等的薄膜覆盖时,不是覆盖膜的表面,而是如文字所说的那样,被膜覆盖的烧结磁铁体的表面是“烧结磁铁体的表面”。

[0062] 另外,在本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁中,在从烧结磁铁体的上述表面深度 500 μm 的位置上的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒在其外壳部中具有厚度为 0.5 μm 以下的 RH 扩散层(RH 浓化层)。

[0063] 通过在用蒸镀扩散法使重稀土类元素 RH 从 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁表面扩散到内部后,沿深度方向除去磁铁体的表层部分 5 μm 以上,得到本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁。

[0064] 首先,参照图 1 说明本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁中的结晶组织的详细情况。图 1(a) 是表示用电子线微分析器(Electron Probe Micro Analyzer:以下,称为“EPMA”)对从本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁(表层部分除去工序后)的磁铁体表面深度 20 μm 附近的剖面中的结晶组织进行线分析得到的结果的曲线图。另一方面,图 1(b) 是表示图 1(a) 中经过线分析的结晶组织的模式图。图 1(a) 表示对与图 1(b) 的箭头线 X 相当的部分进行了线分析的情形。图 1(a) 的曲线图的右端所示的水平(“主相 Fe”,“主相 Nd”,“Dy BG(背景:backland)”),分别表示在扩散处理前的主相中包含的 Fe、Nd、Dy 的强度。

[0065] 这里,“主相”是指 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒(R 是稀土类元素),“主相 Fe”是指 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒中的 Fe 的强度,“主相 Nd”是指 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒中的 Nd 的强度。

[0066] 根据图 1(a), (b) 可知,在主相的外壳部中存在着与主相的外壳部扩散处理前比较 Nd 量减少, Dy 量增加的化合物层(Dy 扩散层),它的厚度约为 1 μm 。该化合物层具有 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 的组成。

[0067] 主相中央部中的 Dy 量与图 1(a) 所示的“Dy BG”的水平一致。即,主相中央部的 Dy 量,不从扩散处理前的主相的 Dy 量增加,不能够检测出通过扩散从磁铁体的表面导入到主相中央部中的 Dy。另外,在晶界三重点的部分(由图 1(b) 的黑五角形所示的部分)中,存在着 Nd-Dy 氧化物。将在后面说明该 Nd-Dy 氧化物。

[0068] 下面参照图 2,更详细地说明上述 Dy 扩散层。

[0069] 图 2(a) 是从本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁(表层部分除去工序后)的磁铁体表面深度 20 μm 附近的剖面中的结晶组织(晶界三重点附近)的透过型电子显微镜(TEM) 照片。右下的三角形部分是晶界三重点,在三重点内部存在着 Nd-Dy 氧化物。在晶界三重点的上部存在着薄的晶界层,在晶界层的两侧存在着 Dy 浓度一定的扩散层。

[0070] 图 2(b) 是表示用 TEM 对与图 2(a) 的直线相当的部分进行线分析得到的结果的曲线图。尽管图 2(b) 的结果包含若干分析噪声,但是看到在主相外壳部的 Dy 扩散层的浓度中看不到倾斜,是 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 的大致定比组成(x 在至少 1 个晶粒内大致一定)。

[0071] 在上述 Dy 扩散层中,优选为, x 的偏差在 10% 以内。如后述的实施例所示,另外,通过用由 TEM 进行的点分析测定偏差,确认该 Dy 扩散层中的 x 的偏差在 10% 以内。

[0072] 参照图 1(a)、(b),图 2(a)、(b),详细地说明在本发明的烧结磁铁的深度 $20\mu\text{m}$ 附近的结晶组织,但是下面参照图 3 和图 4,说明在从本发明的烧结磁铁体的表面到深度方向 $0\sim 250\mu\text{m}$ 的区域中的剖面的组织。

[0073] 图 3 和图 4 是表示在本发明的实施例 1 中,在使 Dy 扩散到烧结磁铁体内部后,在除去它的表层部分前的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的深度 $0\sim 250\mu\text{m}$ 的区域中的 Dy 浓度的深度依赖性的曲线图。图 3 和图 4 的横轴表示从磁铁表面的深度,纵轴表示 Dy 浓度 (wt%), 这些曲线是对于上述区域的剖面,根据用 EPMA 进行的从表面沿深度方向的线分析的结果作成的。也对 Dy 以外的元素用 EPMA 进行线分析,但是在图 3 和图 4 中,为了简单起见,只表示 Dy 的浓度。

[0074] 图 3 和图 4 所示的数据的不同是对烧结磁铁体进行的 Dy 蒸镀扩散时的热处理条件,而其它条件相同。图 3 和图 4,分别,表示从在 $900^{\circ}\text{C}\times 120\text{min}$ 和 $850^{\circ}\text{C}\times 240\text{min}$ 的热处理条件下进行的 Dy 的蒸镀扩散的多个样品得到的数据。此外,在各热处理条件下,对扩散处理前的 Dy 含量为 0wt%、2.5wt%、5.0wt% 的烧结磁铁体得到数据。在图 3 和图 4 的各图中,从上顺序地表示 Dy 含量为 0wt%、2.5wt%、5.0wt% 的数据。此外,将在后面述说实施例 1 的详细情况。

[0075] 使用岛津制作所制作的 EPM1610,在下列的表 1 中所示的测定条件下用上述 EPMA 进行线分析。另外,用 FEI 公司制作的 CM200ST,在 1.5sec,步长 7nm 的测定条件下用上述 TEM 进行分析。

[0076] [表 1]

[0077]

步长	$0.2\mu\text{m}$
电子束电流	100nA
测定元素数	5 个元素
电子束直径	$1\mu\text{m}\Phi$
扫描时间	1 秒
加速电压	15kV

[0078] 如参照图 1(a)、(b),图 2(a)、(b) 而进行说明所示,在主相晶粒的外壳部上形成包含通过蒸镀扩散处理导入的重稀土类元素 RH 的层 (RH 扩散层),表示大致定比的组成。在图 3,图 4 中沿水平横方向延伸的虚线的水平 (高度) 表示在各样品的烧结磁铁体的 RH(Dy) 扩散层中包含的 Dy 量。此外,虚线的水平 (高度) 表示从用 EPMA 得到的 DyL α 的强度求得的 Dy 扩散层中的 Dy 浓度。

[0079] 图 3 和图 4 的基线分别与在扩散处理前的主相中包含的 Dy 量一致。在图 3 和图 4 中,峰值的高度大致与虚线所示的 Dy 扩散层的 Dy 浓度相当的部分与形成了 RH(Dy) 扩散

层的区域（主相外壳部）相当。另外，峰值处于基线上的部分是不存在或不能够检测出通过扩散处理导入的 Dy 的扩散层厚度薄的区域。换句话说，该区域与具有 Dy 没有扩散的主相粒子的内部或者不能够检测出 Dy 的薄的 Dy 扩散层的主相粒子或晶界相相当。

[0080] 峰值高度超过虚线高度的部分表示在粒子三重点上形成的 Nb-Dy 氧化物所处的区域。此外，与用 EPMA 同时测定的 Nd 和氧的浓度（未图示）一致地判断各个峰值与哪个部分一致。

[0081] 如果根据图 3，则在从磁铁体表面的深度约为 100 μm 以下的磁铁表层部分中，各个峰值的宽度也广阔，几乎没有峰值与基线一致的部分。这表示在直到约 100 μm 深度的磁铁表层部分中，Dy 扩散到各晶粒的中央部附近的主相很多。

[0082] 另外，随着向着磁铁内部，各个峰值宽度变小，在从约 100 μm 深度的内部看到很多峰值与基线一致的部分。这表示 Dy 的粒内扩散不到达晶粒的中央部附近的结晶相增加。

[0083] 进一步，在比深度约为 150 μm 的位置深的区域中，峰值几乎不存在。这表示 Dy 的粒内扩散变少用该分析不能够检测出 Dy 扩散层的厚度。此外，通过同时进行的 Nd 和 O 的分析，确认散布在该区域中的峰值是由在图 1(b) 中也能够看见的 Nd-Dy 氧化物引起的。

[0084] 这样，在本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁中，从烧结磁铁体的表面越深入，RH 扩散层（上述的 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层）越薄。

[0085] 在图 4 的例子中，粒内扩散显著的部分是表层部分（直到深度约 20 ~ 30 μm），在比深度 50 μm 附近的位置深的区域（烧结磁铁体的内部）中，不能够检测出能够在主相晶粒的外壳部中形成的 Dy 扩散层。认为这是因为在图 4 的例子中，与图 3 的例子比较扩散条件温度低时间长，所以晶界扩散比粒内扩散优先进行，粒内扩散没有这样显著地进行的缘故。

[0086] 上述的 Nd-Dy 氧化物等的 RL-RH 氧化物存在于本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的晶界三重点上。上述氧化物，优选存在于位于从烧结磁铁体的表面深度 100 μm 以内的区域中的至少 1 个的晶界三重点上，RH 含量比其它部分多。除去该氧化物的晶界层（RL-rich 层（富 RL 层））的 RH 量比 RL-RH 氧化物的 Dy 量和包围上述晶界相的主相外壳部的 RH 扩散相少。

[0087] 在本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体的晶界中，除去该 RL-RH 氧化物的部分几乎不存在重稀土类元素 RH，RH 浓度比 RH 扩散层小。与此相对，在专利文献 1 ~ 6 等的现有技术中，例如，如在专利文献 4 中记载的那样，在晶界上存在很多重稀土类元素 RH，而在主相内很少存在。认为产生与重稀土类元素 RH 存在的地方有关的这种不同的理由是与扩散过程的不同有关。

[0088] 另外，距烧结磁铁体表面深度 20 μm 的位置上的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒，晶粒的中央部和外壳部 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层的 Dy 含量之差与通过扩散导入的 Dy 量相当，优选为 6.0 质量%（6.0 质量%大致与上述组成式的 x 为 0.2 相当）。

[0089] 此外，在本发明中，在距除去表层部分后的烧结磁铁体表面深度 20 μm 的位置上，粒内扩散少，在 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒的外壳部上形成的 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层顶多只有 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒的平均粒径的 20% 以下的厚度。

[0090] 图 5(a) 表示图 3 中，关于扩散处理前的磁铁含有的 Dy 量为 50wt% 的样品，从扩散处理后的表面到深度约 80 μm 的部分的剖面中的 DyL α 的特性 X 射线像。当根据图 5(a)

时,看到在磁铁体的表层部分中进行着比较多的粒内扩散,这与图 3 的结果一致。晶界三重点的 DyL α 强度强的部分(图中白色部分)是 Nd-Dy 氧化物。

[0091] 图 5(b) 是与图 5(a) 相同从表面到深度 150 μm 除去磁铁表层部分后的剖面中的 DyL α 的特性 X 射线像。图 5(b) 与除去表层前的磁铁体的 150 ~ 230 μm 深度的 DyL α 特性 X 射线像相当。

[0092] 如图 5(b) 的样品那样,当除去表层部分直到深度约 150 μm 时,检测出的 Dy 的大部分是原来包含在扩散处理前的磁铁中的 Dy 和由晶界三重点的 Nd-Dy 氧化物引起的,能够几乎忽略 Dy 的粒内扩散。这也与图 3 的结果一致。

[0093] 如上述的那样,认为在 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁中,分布在主相外壳部(晶界附近)的重稀土类元素 RH 对提高矫顽力有帮助,但是扩散到晶粒的中心部的重稀土类元素 RH 对提高矫顽力几乎没有帮助。认为尽管在该 RH 扩散层中,通过提高结晶磁各向异性,大幅度地提高了矫顽力,但是因为重稀土类元素 RH 的磁矩具有与 Fe 的磁矩相反的方向,所以剩余磁通密度(B_r)降低了。因此,最终得到的整个磁铁的剩余磁通密度(B_r)也降低。

[0094] 如从图 3,图 4 和图 5(a) 看到的那样,接近磁铁体表面的部分的晶粒进行 Dy 到它的中心部的扩散,包含很多对提高矫顽力没有帮助使剩余磁通密度降低的无用的重稀土类元素 RH。但是,认为即便在接近该磁铁体表面的部分中,作为整个晶粒也提高了矫顽力。如也从到此为止的说明看到的那样,认为越在磁铁体内部进行,RH 扩散量越少,当然越在内部进行,提高矫顽力的效果也越小。

[0095] 所以,以往,本领域技术人员认为为了不更多地降低剩余磁通密度地提高矫顽力,使重稀土类元素 RH 只扩散到主相外壳部是重要的,而不考虑特别地除去通过专门使 Dy 扩散作为整个晶粒提高矫顽力的磁铁表层部分的重稀土类元素 RH 等。

[0096] 但是,虽然矫顽力提高,但本发明人敢于除去相对进行的粒内扩散的表层部分,结果与予想的相反,可以使整个磁铁的矫顽力 H_{cJ} 上升几乎不变地只抑制剩余磁通密度 B_r 的降低。

[0097] 因此,本发明人,为了知道除去表层部分到何种程度才能够抑制剩余磁通密度的降低,对表层部分的除去量(除去的表层部分的厚度)和除去表层部分后的烧结磁铁体的磁特性的关系进行了研究。结果,看到具体的除去量与扩散条件有关而不同,但是如果大量除去直到存在通过扩散导入到主相的中央部的 RH 所不存在的部分的深度,具体地说,直到距表面深度 20 μm 的位置的 RH 扩散层的厚度为 2 μm 以下的部分,则恢复因 RH 降低的剩余磁通密度。

[0098] 另外,根据这些研究结果,在图 3 和图 4 中,几乎看不到与磁铁内部的 Dy 扩散层相当的峰值,推测只是在晶界三重点上作为氧化物检测出 Dy 的部分处于 Dy 非常薄地扩散到主相晶粒的外壳部中的理想的状态。也在后面的实施例中表示了,但是在本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁中,即便在距烧结磁铁体表面比 500 μm 更深的位置上, $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒,在外壳部中具有 RH 扩散(浓化)层(优选组成为 $(\text{R}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$)), 它的平均厚度在 0.5 μm 以下。

[0099] 当除去比较多地进行 Dy 的粒内扩散的表层部分时,在主相外壳部中存在很多 Dy 扩散层。因此,能够得到几乎不降低剩余磁通密度地,大幅度地提高矫顽力的高特性 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁。

[0100] 当本发明的烧结磁铁体（除去了表层部分）的厚度方向（与面积最大的面垂直的反向）的尺寸（平均）在 1mm 以上 4mm 以下的范围中时，整个烧结磁铁体的矫顽力和从该烧结磁铁体的表面进一步除去厚度 200 μm 的表层区域时得到的剩余部分的矫顽力之差 ΔH_{cJ1} 在 150kA/m 以下。参照图 6(a) 说明这点。如图 6(a) 所示，当从烧结磁铁体 20 的上面和下面，分别，除去厚度 200 μm 的表层区域 20a, 20b 时，得到烧结磁铁体 20 的剩余部分 20c。该剩余部分 20c 的矫顽力和除去表层区域前的整个烧结磁铁体 20 的矫顽力之差 ΔH_{cJ1} 在 150kA/m 以下。

[0101] 另外，当烧结磁铁体的厚度方向的尺寸超过 4mm 时，当将从烧结磁铁体的表面厚度 1mm 的表层区域分成从上述表面厚度 500 μm 的第 1 层部分和从上述上层部分位于烧结磁铁体内部的厚度 500 μm 的第 2 层部分时，第 1 层部分的矫顽力和第 2 层部分的矫顽力之差 ΔH_{cJ2} 在 300kA/m 以下。参照图 6(b) 说明这点。如图 6(b) 所示，将烧结磁铁体 30 的厚度 1mm 的表层区域分成从表面厚度 500 μm 的第 1 层部分 30a 和从第 1 层部分 30a 位于烧结磁铁体 30 内部的厚度 500 μm 的第 2 层部分 30b。第 1 层部分 30a 的矫顽力和第 2 层部分 30b 的矫顽力之差 ΔH_{cJ2} 在 300kA/m 以下。

[0102] 此外，认为在专利文献 1 ~ 6 中揭示的现有技术都是在烧结磁铁体表面上形成稀土类金属的覆盖膜，通过热处理使稀土类金属扩散到磁铁内部，与本发明的蒸镀扩散法比较，即便在磁铁内部更深的位置上也在进行到主相晶粒中央部的粒内扩散。从而，认为在这些文献中记载的烧结磁铁体的表层部分中，通过重稀土类元素 RH 的粒内扩散，将 RH 扩散层的厚度大至 2 μm 以上。

[0103] 在假定即便将除去表层部分应用于这些烧结磁铁体，也在烧结磁铁体表面上形成稀土类金属的覆盖膜，通过热处理使稀土类金属扩散到磁铁内部的方法中，能够扩散重稀土类元素 RH 的深度比蒸镀扩散法浅，在实施例水平上为数十 μm 。因此，当除去烧结磁铁体的表层部分时，除去了大部分的特意导入的重稀土类元素 RH，难以得到提高矫顽力的效果。与此相对，如果根据蒸镀扩散法，则因为能够抑制粒内扩散，并将重稀土类元素 RH 导入到更深的磁铁体内部（深度数百 μm ~ 1000 μm 以上），所以即便除去磁铁体的表层部分，与除去前比较也几乎不降低矫顽力。

[0104] 下面，具体地说明表层部分的除去量。此外，如上述的那样，本说明书中的“除去量”是除去的表层部分的厚度，与将除去前的烧结磁铁体的表面作为基准时的深度相当。

[0105] 表层部分的除去量是例如在图 3 和图 4 中，优选除去扩散层的峰值的高度与基线一致的部分多的部分，即，直到出现很多重稀土类元素 RH 不扩散到主相晶粒中央部的部分的区域。在图 3 的磁铁中，优选除去距表面深度约 100 μm 的区域，在图 4 的磁铁中，除去距表面深度约 20 μm 的区域。

[0106] 因为重稀土类元素 RH 的扩散量和扩散速度，与扩散条件和原来的磁铁中的 RH 浓度差等有关，所以与其有关具体的优选除去量不同。优选以距除去表层后的烧结磁铁体的表面深度约 20 μm 位置上的具有 $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物晶粒的 RH 扩散层，即， $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层的平均厚度在 2 μm 以下的方式，决定要除去的表层部分的厚度。

[0107] 此外，在本发明中，距表面深度约 20 μm 位置上的 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层的平均厚度是在 10 点以上测定距表面深度 20 μm 位

置上的任意的主相晶粒的 $(\text{RL}_{1-x}\text{RH}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0.2 \leq x \leq 0.75$) 层的平均值。

[0108] 当在主相晶粒的外壳部中形成的 RH 扩散层的平均厚度超过 $2 \mu\text{m}$ 时,主相中的重稀土类元素 RH 不扩散的部分减少,不能够得到恢复剩余磁通密度的效果。如果 RH 扩散层的厚度在 $2 \mu\text{m}$ 以下,则存在例如 $1 \mu\text{m}$ 以上的重稀土类元素 RH 不扩散到主相晶粒中央部中的部分。RH 扩散层的厚度优选为 $1 \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。此外,只要在磁铁体的深度方向剖面中测定扩散层的厚度就行。当 RH 扩散层薄,用 EPMA 进行测定困难时 (RH 扩散层的厚度例如在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下时),可以用 TEM 进行测定。如果用 TEM。则如果是厚度约为 10nm 以上的 RH 扩散层就可以检测出来。从而,能够检测出的 RH 扩散层的厚度的下限为 10nm ,但是即便 RH 扩散层非常薄也具有提高矫顽力的效果,如以后的实施例所示的那样,可以说在与扩散处理前的烧结磁铁比较矫顽力提高的部分中,在主相晶粒的外壳部中存在着极薄的 RH 扩散层。

[0109] 在图 3 和图 4 中,更优选 RH 扩散层的峰值高度降低到基线,除去直到不能够检测出通过扩散处理导入的 Dy 的部分,即,处于重稀土类元素 RH 非常薄地扩散到主相晶粒的外壳部的理想状态下的部分。这时的 RH 扩散层的厚度在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。

[0110] 如果表层除去量在 $5 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下,则能够几乎保持矫顽力 H_{cJ} 不变地恢复剩余磁通密度 B_r 。表层除去量优选为 $20 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $50 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下。

[0111] 下面,用具体的实验数据,加上与现有技术的差别更详细地说明表层部分除去量和除去表层部分时的矫顽力的变化。

[0112] 表 2 表示对于 Dy 扩散方法不同的烧结磁铁体求得的表层部分的除去量和 Dy 扩散层的厚度的关系。作为 Dy 扩散方法,采用在本发明中使用的蒸镀扩散法和以往的扩散方法 (在堆积 Dy 膜后进行热处理)。

[0113] 用与制作后述的实施例 1 的样品 A1 的方法相同的方法制作了用蒸镀扩散法制作的样品。此后,通过用表面研磨机研削到表 2 所示的深度,除去作为样品的烧结磁铁体的表层部分 ($7\text{mm} \times 7\text{mm}$ 两面)。用 TEM 评价从研削后的磁铁体表面深度 $20 \mu\text{m}$ 位置上的 Dy 扩散层的厚度 (10 个点测定的平均值)。

[0114] 在用溅射法在烧结磁铁体的表面上堆积了厚度不同的 Dy 膜后,进行 $900^\circ\text{C} \times 120\text{min}$ 的热处理,制作了用以往的 Dy 扩散方法制作的样品。Dy 膜的厚度为 $15 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 。通过这样做关于扩散了 Dy 的烧结磁铁体,也如上述那样研削除去磁铁体表层部分后,测定 Dy 扩散层的厚度。

[0115] [表 2]

[0116]

除去量 (μm)	Dy扩散层厚度 (μm)			
	蒸镀扩散法	Dy 15 μm 成膜后热处理	Dy 3 μm 成膜后热处理	Dy 0.5 μm 成膜后热处理
0	1.8	2.5	2.2	1.5
2	1.8	2.5	2.2	1.5
5	1.5	2.2	2.0	1.0
50	1.3	2.2	1.0	不能检测出
100	1.0	2.2	0.5	不能检测出
200	0.5	2.1	0.1以下	不能检测出
500	0.3	1.8	不能检测出	不能检测出
1000	0.1以下	0.5	不能检测出	不能检测出

[0117] 关于各样品,在从烧结磁铁体除去表层部分前和除去后的各个烧结磁铁体中,用B-H示踪器(tracer)测定磁铁特性(剩余磁通密度 B_r ,矫顽力 H_{cJ})。下列的表3表示除去量和磁铁特性的关系。

[0118] [表3]

[0119]

除去量 (μm)	B_r [T]				H_{cJ} (kA/m)			
	蒸镀 扩散法	Dy 15 μm 成膜后 热处理	Dy 3 μm 成膜后 热处理	Dy 0.5 μm 成膜后 热处理	蒸镀 扩散法	Dy 15 μm 成膜后 热处理	Dy 3 μm 成膜后 热处理	Dy 0.5 μm 成膜后 热处理
0	1.38	1.36	1.37	1.39	1280	1250	1090	1010
2	1.38	1.36	1.37	1.39	1275	1245	1085	980
5	1.39	1.36	1.38	1.40	1275	1245	1080	950
50	1.39	1.36	1.40	1.40	1270	1240	1080	850
100	1.40	1.37	1.40	1.40	1270	1240	1020	850
200	1.40	1.37	1.40	1.40	1270	1230	900	850
500	1.40	1.38	1.40	1.40	1250	1180	850	850
1000	1.40	1.40	1.40	1.40	1185	1070	850	850

[0120] 如从表3所示的测定结果看到的那样,当在 $5\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下的范围内除去蒸镀扩散处理后的磁铁体的表层部分时,能够保持提高矫顽力 H_{cJ} 的效果不变地恢复剩余磁通密度 B_r 。另外,也看到除去量(除去的表层部分的厚度)不到 $5\mu\text{m}$ 时,难以得到由除去表层部分产生的恢复剩余磁通密度 B_r 的效果,当除去量超过 $500\mu\text{m}$ 时,损害由RH扩散处理产生提高矫顽力 H_{cJ} 的效果。此外,确认了从除去量 $5\mu\text{m}$ 的磁铁体中的表层深度 $20\mu\text{m}$ 的部分的扩散量,通过用与后述的实施例同样的TEM进行的点分析在 $x = 0.37$,形成 x 的偏差在10%以内的定比组成。

[0121] 关于除去蒸镀扩散处理后的磁铁体的表层部分 $5\mu\text{m}$ 得到的根据本发明的磁铁,从通过除去表层部分露出的表面(加工面)进一步除去 $200\mu\text{m}$ 的区域。这样得到的磁铁体(合计除去量单侧 $205\mu\text{m}$)的矫顽力与上述表3中的除去 $200\mu\text{m}$ 后的磁铁体的矫顽力大致相同,与除去 $5\mu\text{m}$ 后的磁铁体的矫顽力差 ΔH_{cJ1} 为 5kA/m 。如果用蒸镀扩散法,则能够使 ΔH_{cJ1} 在 150kA/m 以下,优选为 100kA/m 以下。

[0122] 与此相对,在磁铁体表面上堆积了Dy膜后,在通过热处理扩散Dy的方法中,当使Dy膜增厚(在上述实施例中厚度为 $15\mu\text{m}$)增多扩散量时,磁铁体表层部分中的主相晶粒内的Dy扩散层厚度超过 $2.0\mu\text{m}$ 。所以,为了令Dy扩散层厚度在 $2.0\mu\text{m}$ 以下使 B_r 恢复,需要除去磁铁体的表层部分 $500\mu\text{m}$ 以上。

[0123] 另一方面,如果使 Dy 膜减薄(在上述实施例中厚度为 3 μm)减少扩散量,则即便是 5 μm 以内的除去量也可以使 Dy 扩散层厚度在 2.0 μm 以下,保持提高矫顽力的效果不变地恢复 B_r 。但是,因为不能够使 Dy 扩散到磁铁体的深处,所以当研削磁铁体表层部分 500 μm 以上时,提高矫顽力的效果完全消失了。这时,在扩散处理后不除去表层部分的磁铁体和和在磁铁体的上面和下面两侧各除去表层部分 200 μm 的磁铁体的矫顽力差 ΔH_{cJ1} 为 190kA/m 变得非常大(图 6(a))。

[0124] 进一步如果使 Dy 膜减薄(在上述实施例中厚度为 0.5 μm)减少扩散量,则整个磁铁体的矫顽力提高效果非常小, Dy 扩散止于磁铁体的每个表层部分。所以,当也研削表层部分 50 μm 时,提高矫顽力的效果完全消失了。即便在 TEM 中也不能够检测出这时的 Dy 扩散层厚度,不存在扩散层。

[0125] 此外,上述的根据 ΔH_{cJ1} 的评价方法适合于磁铁体的厚度为 1mm ~ 4mm 的情形。

[0126] 当磁铁体的厚度超过 2mm(优选超过 4mm)时,除了上述那样的根据 ΔH_{cJ1} 的评价方法外,也能够进行下面说明的评价。

[0127] 这里,将从烧结磁铁体的表面厚度 1mm 的表层区域分成从上述表面厚度 500 μm 的第 1 层部分和从上述第 1 层部分位于烧结磁铁体内部的厚度 500 μm 的第 2 层部分,测定第 1 层部分的矫顽力和第 2 层部分的矫顽力之差 ΔH_{cJ2} (图 6(b))。将测定结果表示在下列的表 4 中。

[0128] [表 4]

[0129]

	蒸镀扩散法		15 μm 成膜后 热处理		3 μm 成膜后 热处理		0.5 μm 成膜后 热处理	
	H_{cJ}	ΔH_{cJ2}	H_{cJ}	ΔH_{cJ2}	H_{cJ}	ΔH_{cJ2}	H_{cJ}	ΔH_{cJ2}
磁铁体表面 侧 500 μm	1360	65	1390	100	1360	510	1330	480
磁铁体内部 侧 500 μm	1295		1290		850		850	

[0130] 如从表 4 的结果看到的那样,使用蒸镀扩散法制作的磁铁体和使形成了膜的 Dy 膜增厚(在上述实施例中为 15 μm)从而增多了扩散量的磁铁体,因为 Dy 扩散到磁铁体内部,所以 ΔH_{cJ2} 分别为 65kA/m, 100kA/m, 表层 500 μm 部分和其下面的 500 μm 部分的矫顽力差并没有这样地多(但是,如上述实施例那样,经过 15 μm 成膜后热处理的磁铁体,表层部分的扩散层厚度大, B_r 的降低显著),但是使 Dy 膜减薄(在上述实施例中为 3 μm 和 0.5 μm)从而减少了扩散量的磁铁体,因为 Dy 的扩散止于表层 200 μm 附近,所以 ΔH_{cJ2} 分别为 510kA/m, 480kA/m, 表层 500 μm 部分和其下面的 500 μm 部分的矫顽力差变得非常大。如果用蒸镀扩散法,则能够使 ΔH_{cJ2} 在 300kA/m 以下,优选为 200kA/m 以下。

[0131] 如以上说明的那样,如果用蒸镀扩散法,则难以引起烧结磁铁体表层部分的粒内扩散,并且,与以往的方法比较能够使重稀土类元素 RH 更深地扩散浸透到磁铁内部。所以,即便除去磁铁体的表层部分也不会损害提高矫顽力的效果地,可以只使剩余磁通密度 B_r 恢复。进一步能够使附着在蒸镀装置内的壁面等上的重稀土类元素 RH 少地进行扩散处理。与此相对,在以往的在烧结磁铁体的表面上形成重稀土类元素 RH 的覆盖膜后通过热处理使重稀土类元素 RH 扩散到磁铁体内部的方法中,当使 RH 扩散到磁铁体内部深处时需要增厚

RH 膜,这时,直到磁铁体内部粒内扩散变得显著,为了使扩散层在 $2\mu\text{m}$ 以下需要除去数百 μm 以上。另外,因为当要避免粒内扩散时,必须使膜厚薄,使扩散止于磁铁表层,所以当除去表层时损害提高矫顽力的效果。另外,不能避免在成膜装置的壁面上大量地附着重稀土类元素 RH,则在 RH 的成品率方面不优选。

[0132] 以下,详细述说蒸镀扩散法。

[0133] 在蒸镀扩散法中,通过将难以气化(升华)的重稀土类元素 RH 的块体和稀土类烧结磁铁体配置在处理室内极近的距离上,将双方加热到 700°C 以上 1000°C 以下,将 RH 块体的气化(升华)抑制到使 RH 膜的生长速度与 RH 的磁铁内部的扩散速度相比不是很大的程度,并使飞到烧结磁铁体表面的重稀土类元素 RH 快速地扩散到磁铁体内部。 700°C 以上 1000°C 以下的温度范围是几乎不产生重稀土类元素 RH 的气化(升华)的温度,但是也是使 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁中的稀土类元素活跃地发生扩散的温度。因此,可以与飞到磁铁体表面的重稀土类元素 RH 在磁铁体表面形成膜相比优先地促进到磁铁体内部的晶界扩散。

[0134] 如果用蒸镀扩散法,则以比重稀土类元素 RH 扩散到位于烧结磁铁体表面附近的主相中心部的速度(速率)高的速度使重稀土类元素 RH 扩散·浸透到磁铁内部。

[0135] 以往,为了 Dy 等的重稀土类元素 RH 的气化(升华),认为需要加热到超过 1000°C 的高温,并且认为 700°C 以上 1000°C 以下的加热不适合于在烧结体表面上析出 Dy。但是,如果根据本发明人的实验,则看到与以往的预测相反,即便在 700°C 以上 1000°C 以下也可以将重稀土类磁铁 RH 供给相对配置的稀土类磁铁并扩散到相对配置的稀土类磁铁中。

[0136] 如在专利文献 1~6 中记载的那样,在烧结磁铁体的表面上形成重稀土类元素 RH 的膜(RH 膜)后,通过热处理扩散到烧结磁铁体的内部的现有技术中,在与 RH 膜相接的磁铁体表层部分的区域中显著地进行“粒内扩散”,降低了剩余磁通密度。与此相对,在蒸镀扩散法中,在将 RH 膜的生长速率抑制得低的状态下,将重稀土类元素 RH 供给到烧结磁铁体的表面,并将烧结磁铁体保持在适于扩散的水平上,因此飞到磁铁体表面的重稀土类元素 RH 通过粒内扩散迅速地浸透到烧结磁铁体内部。因此,即便在磁铁体表层部分的区域中,比“粒内扩散”优先地产生“晶界扩散”,可以抑制剩余磁通密度 B_r 的降低,有效地提高矫顽力 H_{cJ} 。

[0137] 因为 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的矫顽力发生机构是成核(nucleation)型的,所以当主相外壳部中的结晶磁各向异性提高时,能够抑制在主相中的晶界相附近逆磁区的核生成,结果有效地提高了整个主相的矫顽力 H_{cJ} 。在蒸镀扩散法中,因为不仅在接近烧结磁铁体表面的区域中,而且在从磁铁表面深入的里面区域中,都能够在主相外壳部中形成重稀土类置换层,所以在整个磁铁中提高结晶磁各向异性,充分提高整个磁铁的矫顽力 H_{cJ} 。所以,用蒸镀扩散法导入了 RH 后除去了烧结磁铁体的表层部分的磁铁可以几乎不降低剩余磁通密度 B_r 地提高矫顽力 H_{cJ} 。

[0138] 在主相外壳部中作为要置换轻稀土类元素 RL 的重稀土类元素 RH,考虑到发生蒸镀扩散的容易性、成本等时,最优选 Dy。但是,因为 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的结晶磁各向异性,比 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的结晶磁各向异性高,具有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的结晶磁各向异性的约 3 倍的大小,所以当蒸镀扩散 Tb 时,能够最有效地实现不使烧结磁铁体的剩余磁通密度下降地提高矫顽力。当用 Tb 时,与用 Dy 的情形比较,优选在高温高真空度中进行蒸镀扩散。

[0139] 如从上述说明看到的那样,在本发明中,不一定需要预先在原料合金阶段中添加重稀土类元素 RH。即,准备好作为稀土类元素 R 含有轻稀土类元素 RL(Nd 和 Pr 中的至少一种)的公知的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁,使重稀土类元素 RH 从其表面扩散到磁铁内部。当在磁铁表面上只形成以往的重稀土类层时,即便提高扩散温度,使重稀土类元素 RH 扩散到磁铁内部的深处也是困难的,但是如果根据本发明,则通过重稀土类元素 RH 的晶界扩散,能够将重稀土类元素 RH 高效率地供给到位于烧结磁铁体内部深处的主相的外壳部。当然,本发明也可以应用于在原料合金阶段中添加重稀土类元素 RH 的 R-Fe-B 系烧结磁铁。但是,因为在原料合金阶段中添加大量重稀土类元素 RH,不能够充分地发挥本发明的效果,所以可以添加相对少量的重稀土类元素 RH。

[0140] 下面,参照图 7,说明蒸镀扩散法的优选的例子。图 7 表示烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 的配置例。在图 7 所示的例子中,在由高熔点金属材料构成的处理室 6 的内部,烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 分开预定间隔相对地配置。图 7 的处理室 6 备有保持多个烧结磁铁体 2 的部件和保持 RH 块体 4 的部件。在图 7 所示的例子中,用 Nb 制的网 8 保持烧结磁铁体 2 和上方的 RH 块体 4。保持烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 的构成,不限于上述例子,是任意的。但是,不应该采用遮断烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 之间的那种构成。在本专利申请中的“相对”意味着不遮断烧结磁铁体和 RH 块体之间而相互对面。另外,“相对配置”意味着不需要以主要的表面之间平行的方式进行配置。

[0141] 通过未图示的加热装置中加热处理室 6,使处理室 6 的温度上升。这时,将处理室 6 的温度调整到例如 $700^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$,优选 $850^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ 范围内。在该温度区域内,重稀土类金属 RH 的蒸气压很低,几乎不气化。如果根据以往的技术常识,则认为在这种温度范围内,不能够将从 RH 块体 4 蒸发的重稀土类金属 RH 供给到烧结磁铁体 2 的表面而成膜。

[0142] 但是,本发明人,通过不使烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 接触而接近配置,可以在烧结磁铁体 2 的表面上以每小时数 μm (例如 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}/\text{Hr}$) 的低速率析出重稀土类金属,而且,发现通过在与 RH 块体 4 的温度相同或更高的适当的温度范围内调节烧结磁铁体 2 的温度,能够使从气相析出的重稀土类金属 RH 保持原状深入扩散到烧结磁铁体 2 的内部。该温度范围是 RH 金属通过烧结磁铁体 2 的晶界相传输并向内部扩散的优选的温度区域,能够高效率地进行 RH 金属的缓慢析出和到磁铁体内部的急速扩散。

[0143] 在蒸镀扩散法中,因为如上述那样以低速率使轻微气化的 RH 析出到烧结磁铁体表面,所以不需要以由以往的气相成膜析出 RH 的方式,另外不需要将处理室内加热到超过 1000°C 的高温或在烧结磁铁体和 RH 块体上加上电压。

[0144] 在蒸镀扩散法中,如上述那样,抑制 RH 块体的气化·升华,并快速地使飞到烧结磁铁体表面上的重稀土类元素 RH 快速地扩散到磁铁体内部。为此,优选将 RH 块体的温度设定在 700°C 以上 1000°C 以下的范围内,并且,将烧结磁铁体的温度设定在 700°C 以上 1000°C 以下的范围内。

[0145] 优选将烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 的间隔设定在 $0.1\text{mm} \sim 300\text{mm}$ 上。该间隔更优选为 1mm 以上 50mm 以下,进一步优选为 20mm 以下,再进一步优选为 10mm 以下。如果能够维持以这种距离分离的状态,则烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 的配置关系既可以是上下也可以是左右,并也可以相互相对地移动地配置。但是,希望蒸镀扩散处理中的烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 的距离不变化。例如,不优选将烧结磁铁体收容在旋转滚筒中进行搅拌并处理的方

式。另外,如果气化的 RH 在上述那样的距离范围内则因为形成均匀的 RH 气氛,所以与相对的面面积无关,也可以是相互最小面积的面相对。

[0146] 如果根据本发明人的研究得知,当与烧结磁铁体 2 的磁化方向(c 轴方向)垂直地设置 RH 块体时,能够最高效率地使 RH 扩散到烧结磁铁体 2 的内部。认为这是因为当 RH 传输到烧结磁铁体 2 的晶界相扩散到内部时,磁化方向的扩散速度比其垂直方向的扩散速度大的缘故。推定磁化方向的扩散速度比它的垂直方向的扩散速度大的理由是由于基于结晶构造的各向异性不同。

[0147] 在以往的蒸镀装置的情形中,蒸镀材料供给部分周围的机构或滚筒等的被处理物的保持部件成为障碍,因为需要使电子线或离子与蒸镀材料供给部分碰撞,所以需要在蒸镀材料供给部分和被处理物之间设置相当的距离。因此,不如蒸镀扩散法那样,使蒸镀材料供给部分(RH 块体 4)与被处理物(烧结磁铁体 2)接近地进行配置。结果,认为是如果不将蒸镀材料加热到充分高的温度并使其充分气化,就不能够将蒸镀材料充分地供给到被处理物上。

[0148] 与此相对,在蒸镀扩散法中,不需要用于使蒸镀材料气化(升华)的特别机构,通过控制整个处理室的温度,能够使 RH 金属析出在磁铁表面上。此外,在本说明书中的“处理室”是广泛地包含配置烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4 的空间的处理室,如果也具有意味着热处理炉的处理室的情形,则也具有表示收容在这种处理室内的处理容器的情形。

[0149] 另外,在蒸镀扩散法中,RH 金属的气化量少,但是因为非接触并且近距离地配置烧结磁铁体 2 和 RH 块体 4,所以气化后的 RH 金属高效率地析出到烧结磁铁体表面上,附着在处理室内的壁面等上的量很少。进一步,如果处理室内的壁面是用 Nb 等的耐热合金和陶瓷等不与 RH 反应的材料制作的,则附着在壁面的 RH 金属再次气化,最终析出到烧结磁铁体表面上。因此,能够抑制作为贵重资源的重稀土类元素 RH 的无用的消费。

[0150] 在蒸镀扩散法中进行的扩散工序的处理温度范围内,因为不使 RH 块体熔融软化,而是使 RH 金属从其表面气化(升华),所以在一次处理工序中不会使 RH 块体的外观形状发生大的变化,可以重复使用。

[0151] 进一步,因为接近地配置 RH 块体和烧结磁铁体,所以在具有相同容积的处理室内可以搭载的烧结磁铁体的量增加,装载效率高。另外,因为不需要使用大型的装置,所以能够活用一般的真空热处理炉,可以避免制造成本的上升,实用性好。

[0152] 优选热处理时的处理室内为非活性气氛。本说明书中的“非活性气氛”包含真空或充满非活性气体的状态。另外,“非活性气体”例如是氩(Ar)等的稀有气体,但是如果是与 RH 块体和烧结磁铁体之间不发生化学反应的气体,则也可以包含在“非活性气体”中。使非活性气体的压力减压到比大气压低的值。当处理室内的气氛压力接近大气压时,难以将 RH 金属从 RH 块体供给到烧结磁铁体的表面,但是因为由从磁铁表面到内部的扩散速度约束扩散量,所以如果处理室内的气氛压力在 10^2Pa 以下则是足够的,即便在此之上地降低处理室内的气氛压力,也不会对 RH 金属的扩散量(矫顽力的提高度)产生大的影响。与压力相比,扩散量对烧结磁铁体的温度更敏感。

[0153] 飞到烧结磁铁体的表面的 RH 金属以气氛的热和磁铁界面中的 RH 浓度之差为驱动力,经过晶界相向磁铁内部扩散。这时, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的轻稀土类元素 RL 的一部分被从磁铁表面扩散浸透过来的重稀土类元素 RH 所置换。结果,在 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的外壳部中形成浓缩了

重稀土类元素 RH 的层。

[0154] 通过形成这种 RH 扩散层 (RH 浓化层), 使主相外壳部的结晶磁各向异性增高, 提高了矫顽力 H_{cJ} 。即, 因为通过使用少量的 RH 金属使重稀土类元素 RH 扩散浸透到磁铁内部的深处, 在主相外壳部中高效率地形成 RH 扩散层, 所以可以抑制剩余磁通密度 B_r 的降低, 并提高整个磁铁中的矫顽力 H_{cJ} 。

[0155] 如果根据在烧结磁铁体的表面上形成专利文献 1 ~ 6 等的重稀土类元素 RH 的膜 (RH 膜) 后, 通过热处理扩散到烧结磁铁体的内部的方法, 则在烧结磁铁体的表面上堆积 Dy 等的重稀土类元素 RH 的速度 (膜的生长速率) 与重稀土类元素 RH 扩散到烧结磁铁体的内部的速度 (扩散速度) 比较格外高。因此, 通过在烧结磁铁体的表面上形成厚度数 μm 以上的 RH 膜, 使重稀土类元素 RH 从作为固相的 RH 膜扩散到烧结磁铁体的内部。因为不是从气相而是从作为固相的 RH 膜供给的重稀土类元素 RH, 将在磁铁体和 RH 的界面上生成的大浓度梯度作为驱动力进行扩散, 所以不仅通过晶界扩散, 而且容易生成到位于磁铁体表层部分的区域的主相中心部的粒内扩散, 极大地降低了剩余磁通密度 B_r 。在主相内部重稀土类元素 RH 也进行粒内扩散, 使剩余磁通密度降低的区域成为烧结磁铁体的表层部分的例如厚度约 100 ~ 数百 μm 的区域, 需要至少除去它的一部分。

[0156] 但是, 如果根据蒸镀扩散法, 则推定从 RH 块体蒸发 (升华) 的 Dy 等的重稀土类元素 RH, 在与烧结磁铁体的表面冲击后, 不经过固相的 RH 膜从气相快速地直接扩散到烧结磁铁体的内部。所以, 认为 RH 不是如成膜后进行热处理的方法那样, 将在磁铁体和 RH 膜的界面上生成的大浓度梯度作为驱动力进行扩散, 而是根据称为化学亲和性的别的原理扩散到磁铁体内部。从该原理出发在蒸镀扩散法中, 在重稀土类元素 RH 扩散到位于磁铁体表层部分的区域中的主相中心部中前, 以更高的扩散速率通过晶界相浸透到烧结磁铁体内部的深处。结果, 得到本发明中揭示的蒸镀扩散法中特有的组织构造, 显著地提高了磁铁特性。即在蒸镀扩散法中, 具有即便在磁铁体表层部分的区域中, 也难以进行粒内扩散, 要除去厚度小那样的优点。另外, 因为 RH 扩散到浸透到烧结磁铁体内部的深处, 所以即便除去磁铁体表层部分在磁铁体内部还存在着只对提高矫顽力足够的 RH。因此, 也具有能够不损害提高矫顽力效果地恢复剩余磁通密度的优点。

[0157] 优选将扩散导入的 RH 含量与整个磁铁的重量比设定在 0.05% 以上 1.5% 以下的范围内。这是因为当超过 1.5% 时, 在烧结磁铁体内部的晶粒中也进行粒内扩散, 存在着即便除去表层部分也不能够抑制剩余磁通密度 B_r 的降低的可能性, 当不到 0.05% 时提高矫顽力 H_{cJ} 的效果变小的缘故。通过在上述的温度区域和压力下, 进行 10 ~ 180 分钟的热处理, 能够达到 0.1% ~ 1% 的扩散量。处理时间意味着 RH 块体和烧结磁铁体的温度在 700°C 以上 1000°C 以下和压力在 10^{-5}Pa 以上 500Pa 以下的时间, 不一定只表示使特定的温度, 压力保持一定的时间。

[0158] 进行 RH 扩散导入前的烧结磁铁的表面状态, 为使 RH 容易扩散渗透, 优选更接近金属状态, 可以事前进行酸洗净或等离子体处理等的活性化处理。但是, 在蒸镀扩散法中, 当重稀土类元素 RH 气化, 并在活性状态下覆盖在烧结磁铁体的表面上时, 以比形成固体层高的速度扩散到烧结磁铁体的内部。因此, 烧结磁铁体的表面例如也可以处于烧结工序后或切断加工完成后的进行氧化的状态下。因为在烧结时的收缩中存在各向异性, 所以 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁体一般在烧结后要进行调整尺寸的加工, 在蒸镀扩散法以外的方法中,

因为需要研磨 RH 膜成膜前的烧结磁铁体的表面除去表面的氧化层,所以经常在成膜前进行上述调整尺寸的加工。但是在蒸镀扩散法中具有如下优点,即,因为可以对烧结后的表面进行氧化的磁铁进行,所以具有能够兼而进行调整尺寸的加工和除去磁铁体表层部分。

[0159] 如果根据蒸镀扩散法,则因为能够使重稀土类元素 RH 主要经过晶界相进行扩散,所以通过调节处理时间,可以高效率地使重稀土类元素 RH 扩散到磁铁体内部更深的位置。

[0160] RH 块体的形状·大小没有特别的限定,既可以是板状,也可以是不定形(碎石状)。也可以在 RH 块体中存在许多微孔(直径约数 10 μm)。优选 RH 块体由包含至少 1 种重稀土类元素 RH 的 RH 金属或包含 RH 的合金形成。另外,RH 块体的材料的蒸气压越高,每单位时间的 RH 导入量越大,效率越高。包含重稀土类元素 RH 的氧化物,氟化物,氮化物等的蒸气压极端地低,在本条件范围(温度,真空度)内,几乎不发生蒸镀扩散。因此,即便从包含重稀土类元素 RH 的氧化物,氟化物,氮化物等形成 RH 块体,也不能够得到提高矫顽力的效果。

[0161] 下面,说明制造根据本发明的 R-Fe-B 系稀土类烧结磁铁的方法的优选的实施方式。

[0162] (实施方式)

[0163] [原料合金]

[0164] 首先,准备好含有 25 质量%以上 40 质量%以下的稀土类元素 RL、0.6 质量%~1.6 质量%的 B(硼)和余下部分 Fe 及不可避免的杂质的合金。也可以用 C(碳)置换 B 的一部分,也可以用其它的过渡金属元素(例如,Co 或 Ni)置换 Fe 的一部分(50 原子%以下)。该合金,根据种种目的,也可以含有约 0.01 ~ 1.0 质量%的选自 Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Hf, Ta, W, Pb 和 Bi 中的至少 1 种添加元素 M。

[0165] 通过适宜对原料合金的熔液利用例如薄带浇铸法(stripcast)进行急冷而制作原料合金。下面,说明用薄带浇铸法的急凝固合金的制作。

[0166] 首先,通过在氩气中进行高频熔解,使具有上述组成的原料合金熔融,形成原料合金的熔液。其次,在 1350 $^{\circ}\text{C}$ 左右下保持该熔液,然后用单滚筒法进行急冷,得到例如厚约 0.3mm 的片状合金铸块。在下次氢粉碎前,将这样制作的合金铸片粉碎成例如 1 ~ 10mm 大小的片状。此外,例如,在美国专利第 5,383,978 号说明书中揭示了用薄带浇铸法的原料合金的制造方法。

[0167] [粗粉碎工序]

[0168] 将粗粉碎成上述片状的合金铸片收容在氢炉内部。其次,在氢炉内部进行氢脆化处理(以下,存在着称为“氢粉碎处理”的情形)工序。当从氢炉取出氢粉碎后的粗粉碎合金粉末时,优选以粗粉碎合金粉不与大气接触的方式,进行在非活性气氛中取出的动作。这是因为如果这样做,则能够防止氧化·发热,抑制磁铁的磁特性降低的缘故。

[0169] 通过氢粉碎,将稀土类合金粉碎成约 0.1mm ~ 数 mm 大小,它的平均粒径在 500 μm 以下。在氢粉碎后,优选将脆化后的原料合金粉碎得更细并进行冷却。当比较高的温度状态不变地取出原料时,只要相对地加长冷却处理的时间就行。

[0170] [微粉碎工序]

[0171] 下面,用喷射研磨粉碎装置对粗粉碎粉实施微粉碎。在本实施方式中使用的喷射研磨粉碎装置中连接着旋流分级机(cycloneclassifier)。喷射研磨粉碎装置,接受用粗粉碎工序粗粉碎后的稀土类合金(粗粉碎粉)的供给,在粉碎机内进行粉碎。在粉碎机内

粉碎后的粉末经过旋流分级机汇集到回收罐中。这样,能够得到约 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ (典型的是 $3 \sim 5 \mu\text{m}$) 的微粉末。用于这种微粉碎的粉碎装置,不限于喷射研磨机,也可以是超微磨碎机和球磨机。当粉碎时,也可以用硬脂酸锌等的润滑剂作为助粉碎剂。

[0172] [冲压成形]

[0173] 在本实施方式中,与用上述方法制作的磁性粉末相对,例如在封闭混合器内添加·混合例如 $0.3\text{wt}\%$ 的润滑剂,用润滑剂覆盖合金粉末粒子的表面。其次,用公知的冲压装置在定向磁场中使用上述方法制作的磁性粉末成形。所加的磁场强度,例如为 $1.5 \sim 1.7$ 特斯拉(T)。另外,以使成形体的未烧结密度例如约为 $4 \sim 4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式设定成形压力。

[0174] [烧结工序]

[0175] 对上述粉末成形体,顺次地进行在 $650 \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内的温度下保持 $10 \sim 240$ 分钟的工序和此后,优选在比上述保持温度高的温度(例如, $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$) 中再次进行烧结的工序。当烧结时,特别是当生成液相时(当温度在 $650 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的范围内时),晶界相中的富 R 相开始熔融,形成液相。此后,进行烧结,形成烧结磁铁体。如上所述,因为在使烧结磁铁体的表面氧化的状态下也能够施加蒸镀扩散处理,所以在烧结工序后,也可以进行时效处理($400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$)。另外,也可以进行用于调整尺寸的研削。

[0176] [扩散工序]

[0177] 下面,使重稀土类元素 RH 高效率地扩散浸透到这样制作的烧结磁铁体中,提高矫顽力 H_{cJ} 。具体地说,在图 7 所示的处理室内配置包含重稀土类元素 RH 的 RH 块体和烧结磁铁体,通过加热,从 RH 块体将重稀土类元素 RH 供给到烧结磁铁体的表面,并使其扩散到烧结磁铁体的内部。

[0178] 在本实施方式中的扩散工序中,优选使烧结磁铁体的温度与块体的温度相同或在它以上。这里,烧结磁铁体的温度与块体的温度相同意味着两者的温度差在 20°C 以内。具体地说,优选将 RH 块体和烧结磁铁体的温度设定在 700°C 以上 1000°C 以下的范围内。另外,优选烧结磁铁体和 RH 块体的间隔,如上所述,为 $0.1\text{mm} \sim 300\text{mm}$,优选 $3\text{mm} \sim 100\text{mm}$,更优选为 $4\text{mm} \sim 50\text{mm}$ 。

[0179] 另外,如果蒸镀扩散工序时的气氛压力为 $10^{-5} \sim 500\text{Pa}$,则能够适当地进行 RH 块体的气化(升华),进行蒸镀扩散处理。为了高效率地进行蒸镀扩散处理,优选将气氛压力设定在 $10^{-3} \sim 1\text{Pa}$ 的范围内。另外,优选将 RH 块体和烧结磁铁体的温度保持在 700°C 以上 1000°C 以下的范围内的时间设定在 10 分钟 ~ 600 分钟的范围内。但是,保持时间意味着 RH 块体和烧结磁铁体的温度在 700°C 以上 1000°C 以下和压力在 10^{-5}Pa 以上 500Pa 以下的时间,不一定只表示使特定的温度,压力保持一定的时间。

[0180] 本实施方式中的扩散工序也可以对烧结磁铁体的表面状况不敏感地,在扩散工序前在烧结磁铁体的表面上形成由 Al, Zn 或 Sn 构成的膜。这是因为 Al, Zn 或 Sn 是低熔点金属,而且,如果量少则不会使磁铁特性恶化,也不会成为上述扩散的障碍。

[0181] 此外,块体,不需要由 1 种元素构成,也可以含有重稀土类元素 RH 和元素 X(选自 Nd, Pr, La, Ce, Al, Zn, Sn, Cu, Co, Fe, Ag 和 In 中的至少 1 种)的合金。这种元素 X,因为降低晶界相的熔点,所以能够期待促进重稀土类元素 RH 的晶界扩散的效果。通过在分开配置这种合金的块体和 Nd 烧结磁铁的状态下进行真空热处理,在磁铁表面上蒸镀重稀土类元素 RH 和元素 X 并且能够优先地经过成为液相的晶界相(富 Nd 相)扩散到磁铁内部。

[0182] 另外,因为当进行用于扩散的热处理时,使晶界相的 Nd, Pr 虽然微量但是气化,所以优选如果元素 X 是 Nd 和 / 或 Pr, 则能够补充蒸发后的 Nd 和 / 或 Pr。

[0183] 也可以在扩散处理后进行追加加热处理。追加加热处理,在扩散工序结束后,使 Ar 分压上升到约 500Pa 不使重稀土类元素 RH 蒸发,既可以照旧只进行热处理,也可以结束扩散工序后,不配置 RH 块地只进行再度热处理。处理温度优选为 700℃~1000℃,更优选为 800℃~950℃。另外,优选在扩散工序的热处理温度以下。

[0184] 这种追加加热处理对厚度 3mm 以上的烧结磁铁体特别有效。当烧结磁铁体变厚时,难以使重稀土类元素 RH 扩散到磁铁体中心部深处,结果也存在着即便在整个烧结磁铁体中提高矫顽力,在中心部矫顽力 H_{cJ} 也几乎不提高的情形。因而,在蒸镀扩散工序后在表层附近的晶界相中或多或少存在(如图 1 所示)对提高矫顽力 H_{cJ} 没有帮助的重稀土类元素 RH, 所以通过进行追加加热处理,能够进一步使这些重稀土类元素 RH 扩散到烧结磁铁体内部的主相中,结果,也提高了中心部的矫顽力 H_{cJ} 。

[0185] 因此,通过合并追加加热处理和除去表层部分的工序,能够提供即便在(例如 3mm 以上的)厚的烧结磁铁体中也几乎不降低剩余磁通密度 B_r , 能够直到中央部提高矫顽力 H_{cJ} 的磁铁。例如,当烧结磁铁体的厚度在 3mm 以上时,在烧结磁铁体的厚度方向上矫顽力最高部分 1mm 厚和最低部分 1mm 厚的矫顽力差 ΔH_{cJ3} 在 80kA/m 以上 200kA/m 以内。

[0186] 另外,需要时进行时效处理(400℃~700℃),但是当进行追加加热处理(700℃~1000℃)时,优选在其后进行时效处理。追加加热处理和时效处理也可以在同一处理室内进行。

[0187] [表层部分除去工序]

[0188] 热扩散处理后除去磁铁体表层部分。优选的除去量如上述那样因扩散处理条件而不同,但是如果将要除去的表层部分的厚度设定在 $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$, 则与扩散处理后的磁铁体相比能够不降低矫顽力 H_{cJ} 而恢复剩余磁通密度 B_r 。当除去的表层部分的厚度降低到 $5\mu\text{m}$ 时,因为余留重稀土类元素 RH 的粒内扩散显著的部分,所以不能够充分得到恢复剩余磁通密度 B_r 的效果。当除去的表层部分的厚度上升到 $500\mu\text{m}$ 时,尽管得到恢复剩余磁通密度 B_r 的效果,但是因为不能够充分得到提高矫顽力 H_{cJ} 的效果,所以与扩散处理后的磁铁体比较矫顽力 H_{cJ} 降低。

[0189] 所除去的表层部分的厚度的优选的范围为 $20\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$, 更优选的范围为 $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 。另外,除去表层部分的方法没有特别的限定,只要用通常的研削,研磨等方法除去表层部分就行。

[0190] 实用上,优选对表层部分除去工序后的烧结磁铁体实施表面处理。表面处理可以是公知的表面处理,例如能够进行蒸镀 Al 和电镀 Ni 的树脂涂装等的表面处理。也可以在表面处理前先进行喷沙处理、滚筒处理、刻蚀处理等公知的前处理。

[0191] 在用蒸镀扩散法使重稀土类元素 RH 扩散后,在除去表层部分前的烧结磁铁体的表面上,存在在烧结磁铁体的晶界上的轻稀土类元素 RL 通过与 RH 的相互扩散而浓缩,与气氛中的氧反应形成氧化物或氢氧化物存在于烧结磁铁体的表面上,在本发明中因为用蒸镀扩散法进行的扩散处理后,除去烧结磁铁体的表层部分 $5\mu\text{m}$ 以上,所以在除去表层后的烧结磁铁体表面上不存在这种 RL 氧化物或 RL 氢氧化物。

[0192] 此外,在本发明中,为了方便起见“烧结磁铁体”和“磁铁”指的是表层除去工序以

前的情形，“烧结磁铁”和“磁铁”指的是包含上述“烧结磁铁”，“磁铁”，需要时施加了上述表面处理等的情形。

[0193] 实施例

[0194] [实施例 1]

[0195] 首先,用薄带浇铸法用如表 5 所示的以 Dy 含量的目标组成分别为 0 质量%, 2.5 质量%, 5.0 质量%的方式配制的合金制作了厚度为 0.2 ~ 0.3mm 的合金薄片。在表 5 中的数值单位是 [质量%]。

[0196] [表 5]

[0197]

合金	Nd	Dy	B	Co	Cu	Al	Fe
Dy0%	32.0	0	1.0	0.9	0.1	0.2	ba l
Dy2.5%	29.5	2.5	1.0	0.9	0.1	0.2	ba l
Dy5.0%	27.0	5.0	1.0	0.9	0.1	0.2	ba l

[0198] 其次,将这些合金薄片充填在容器内,收容在氢处理装置内。而且,通过在氢处理装置内充满压力 500kPa 的氢气,在室温下由合金薄片吸收并收藏氢后,再释放出来。通过进行这种氢处理,使合金薄片脆化,制作了大小约 0.15 ~ 0.2mm 的不定形粉末。

[0199] 通过对用上述氢处理制作的粗粉碎粉末,作为助粉碎剂添加混合了 0.05wt% 的硬脂酸锌后,进行用喷射研磨装置的粉碎工序,制作了粉末粒径约 3 μ m 的微粉末。

[0200] 用冲压装置使这样制作的微粉末成形,制作了粉末成形体。具体地说,在所加的磁场中在磁场定向的状态下压缩粉末粒子,进行冲压成形。此后,从冲压装置拔出成形体,在真空炉中在 1020 $^{\circ}$ C 下进行 4 小时的烧结工序。这样一来,在制作了烧结体块后,通过对该烧结体块进行机械加工,得到 Dy 含量分别为 0 质量%, 2.5 质量%, 5.0 质量%, 厚度 3mm (磁化方向) \times 纵 7mm \times 横 7mm 的烧结磁铁体 (原材料 1 ~ 3)。

[0201] 用 0.3% 硝酸水溶液对这些烧结磁铁体进行酸洗,干燥后,配置在具有图 7 所示的构成的处理容器内。本实施例中使用的处理容器由 Mo 形成,备有支持多个烧结体的部件和保持 2 块 RH 块体的部件。将烧结磁铁体和 RH 块体的间隔设定为约 5 ~ 9mm。RH 块体由纯度 99.9% 的 Dy 形成,具有 30mm \times 30mm \times 5mm 的大小。

[0202] 下面,在真空热处理炉中在 1×10^{-2} Pa 的气氛压力, 900 $^{\circ}$ C 中加热图 7 的处理容器 120 分钟,进行热处理。此后,在压力 2Pa, 500 $^{\circ}$ C 下进行 120 分钟 (min) 的时效处理。

[0203] 此外,扩散处理,在下列 3 种条件 (扩散处理条件 A ~ C) 下进行。

[0204] [表 6]

[0205]

	扩散处理条件	除去的表层部分的厚度
A	900 $^{\circ}$ C \times 120min 的蒸镀扩散法	100 μ m
B	850 $^{\circ}$ C \times 240min 的蒸镀扩散法	50 μ m

C	用溅射法进行的 Dy 成膜 + 900°C × 120min 的成膜后热处理	100 μ m
---	---	---------

[0206] 下面,将对原材料 1 ~ 3 在扩散处理条件 A 下进行了扩散处理的样品,分别,标记为样品 A1 ~ A3。同样,将对原材料 1 ~ 3 在扩散处理条件 B 下进行了扩散处理的样品,分别,标记为样品 B1 ~ B3。扩散处理条件 C 是为了比较例进行的扩散处理的条件,将对原材料 1 在扩散处理条件 C 下进行了扩散处理的样品标记为样品 C1。

[0207] 此外,只要没有特别地表示,热处理温度意味着烧结磁铁体的温度和与它大致相等的 RH 块体的温度。

[0208] 对样品 A1 ~ A3,用 EPMA(岛津制作所制作的 EPM1610)对深度方向直到 0 ~ 250 μ m 深度的剖面进行从表面到中央部附近的线分析。其中,关于 Dy 的结果表示在图 3 中。如从图 3 看到的那样,在扩散处理后的样品 A1 ~ A3 中,直到深度 100 μ m 进行了粒内扩散。

[0209] 同样,对样品 B1 ~ B3,用 EPMA 对深度方向直到 0 ~ 250 μ m 深度的剖面进行从表面到中央部附近的线分析。其中,关于 Dy 的结果表示在图 4 中。如从图 4 看到的那样,在扩散处理后的样品 B1 ~ B3 中,直到深度 30 μ m 附近进行了粒内扩散。

[0210] 为了进行比较,对原材料 1 的表面,用溅射法堆积了厚度约 15 μ m 的 Dy 膜后,在与在样品 A1 的蒸镀扩散中的热处理温度和时间相同的条件下进行了热处理(样品 C1)。在样品 C1 中,直到深度 500 μ m 附近进行了粒内扩散。

[0211] 对这些样品,在扩散热处理后,进行通过用表面研磨机的研削除去表层部分的工序。具体地说,在单侧的表面上除去原材料,样品 A1 ~ A3 和样品 C1 的磁铁体表层部分(7mm×7mm 两面)直到约 100 μ m 的深度。另一方面,在单侧的表面上除去样品 B1 ~ B3 的磁铁体表层部分(7mm×7mm 两面)直到约 50 μ m 的深度。在除去表层部分前后的各个中,用 B-H 示踪器测定磁铁特性(剩余磁通密度 B_r , 矫顽力 H_{cJ})。将测定结果表示在表 7 中。

[0212] 另外,关于除去表层后的原材料,样品 A1 ~ A3, B1 ~ B3 和 C1,再次研削除去表层部分每次 200 μ m,将对它们用与上述同样的方法测定矫顽力得到的值和为进一步除去 200 μ m 前的矫顽力之差 ΔH_{cJ1} 表示在表 7 中。看到关于样品 A1 ~ A3 和 B1 ~ B3,磁铁的 ΔH_{cJ1} 在 200kA/m 以下,磁铁体表层部分和比深度 200 μ m 深的内部的矫顽力差小,但是关于样品 C1,磁铁的 ΔH_{cJ1} 为 150kA/m,磁铁体表层部分和比深度 200 μ m 深的内部的矫顽力差比较大。

[0213] [表 7]

[0214]

	Dy含量	除去表层部分前		除去表层部分后		进一步除去200 μm后	
		B _r [T]	H _ω [kA/m]	B _r [T]	H _ω [kA/m]	H _ω [kA/m]	ΔH _{ω1} [kA/m]
原材料1	0质量%	1.40	850	1.40	850	850	0
A1		1.38	1280	1.40	1270	1240	30
B1		1.39	1280	1.40	1270	1200	70
C1		1.36	1250	1.37	1220	1070	150
原材料2	2.5质量%	1.33	1380	1.33	1380	1380	0
A2		1.31	1860	1.33	1850	1810	40
B2		1.31	1800	1.33	1800	1710	90
原材料3	5.0质量%	1.27	1780	1.27	1780	1780	0
A3		1.25	2230	1.27	2225	2180	45
B3		1.26	2250	1.27	2240	2170	30

[0215] 如以上那样,用蒸镀扩散法进行扩散处理后,除去了表层部分的磁铁体(样品A1~A3和样品B1~B3),通过除去导致剩余磁通密度B_r若干降低的表层部分,得到剩余磁通密度不降低地大幅度提高矫顽力的烧结磁铁。与此相对,通过对溅射得到的Dy膜实施成膜后热处理,进行扩散的样品C1,即便除去表层部分也不能够恢复B_r。

[0216] 用EPMA分析·解析除去表层部分后的样品A1~A3和B1~B3的剖面组织(从除去表层部分后的磁铁体表面深度约20 μm附近)时,确认在主相的外壳部上,形成(Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B的定比组成的化合物(Dy扩散量)。在表8中表示这些Dy扩散层的厚度和组成(Dy浓度x)(扩散层的厚度是任意的主相晶粒的10点测定的平均)。此外,关于样品A1,从磁铁体表面深度约20 μm附近的一个主相晶粒中的Dy扩散量的用TEM在任意10点上得到的分析结果表示在表9中。当根据表9时,x的最大值为0.386,最小值为0.374,x值的偏差在10%以内。对于其它的样品A2,A3和样品B1~B3也同样地进行分析,确认x值的偏差在10%以内。另外,样品C1的从磁铁体表面深度约20 μm附近的剖面组织涉及Dy到主相中央部附近的扩散。

[0217] 进一步,用TEM分析·解析样品A1~A3和B1~B3的剖面组织(从除去表层部分后的磁铁体表面深度约500 μm附近)时,确认在主相的外壳部中形成平均厚度在0.5 μm以下(10点测定的平均)的(Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B(0.2 ≤ x ≤ 0.75)的组成的化合物(Dy扩散层)。

[0218] [表8]

[0219]

样品	Dy扩散层厚度 (μm)	D1晶粒中央部的Dy量 (质量%)	D2扩散层的Dy量 (质量%)	Dy导入量 (D1-D2) (质量%)	(Nd _{1-x} Dy _x) ₂ Fe ₁₄ B
A1	1	0	11.6	11.6	0.38
B1	0.8	0	10.0	10.0	0.26
C1	超过2 μm(扩散到主相中央部附近)	0	11.5	11.5	0.37

A2	1	2.4	12.0	9.6	0.47
B2	0.8	2.4	10.8	8.4	0.40
A3	0.9	5.2	14.0	8.8	0.52
B3	0.7	5.2	13.2	8.0	0.49

[0220] [表 9]

样品	Dy扩散层厚度 (μm)	D1晶粒中央 部的Dy量 (质量%)	D2扩散层 的Dy量 (质量%)	Dy导入量 (D1-D2) (质量%)	$(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
A1	1	0	11.6	11.6	0.380
			11.6	11.6	0.386
			11.3	11.3	0.374
			11.3	11.3	0.374
			11.6	11.6	0.380
			11.6	11.6	0.386
			11.6	11.6	0.382
			11.3	11.3	0.378
			11.6	11.6	0.380
11.6	11.6	0.382			

[0222] [实施例 2]

[0223] 首先,用薄带浇铸法用如表 10 所示地配制的合金制作厚度为 0.2 ~ 0.3mm 的合金薄片 D。

[0224] [表 10]

[0225]

合金	Nd	Dy	B	Co	Cu	Al	Fe
薄片 D	25.0	4.0	1.0	2.0	0.1	0.1	ba l

[0226] 用该合金薄片用与实施例 1 同样的方法,制作烧结体块。通过对该烧结体块进行机械加工,得到纵 20mm× 横 20mm 改变磁化方向的厚度到 3 ~ 7mm 的烧结磁铁体(原材料 4 ~ 6)。

[0227] 用 0.3% 硝酸水溶液对这些烧结磁铁体进行酸洗,干燥后,配置在具有图 7 所示的构成的处理容器内。该处理容器由 Mo 形成,备有支持多个烧结磁铁体的部件和保持 2 块 RH 块体的部件。将烧结磁铁体和 RH 块体的间隔设定为约 5 ~ 10mm。RH 块体由纯度 99.9% 的 Dy 形成,具有 30mm× 30mm× 5mm 的大小。

[0228] 下面,在真空热处理炉中在 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的气氛压力,900℃ 中对图 7 的处理容器进行 1 ~ 5 小时的热处理后,在压力 2Pa,500℃ 中进行 2 小时的时效处理。进一步,通过用表面研磨机研削烧结磁铁体的表层除去 50 μm ,得到参考材料 4 ~ 6。对这些参考材料测定磁铁特性(块特性)。进一步沿磁化方向将该参考材料切成宽度 1mm 的薄片,制作了纵 7mm× 横 7mm× 磁化方向的厚度 1mm 的烧结磁铁体后,测定各个磁铁特性(块特性)。

[0229] 另一方面,在真空热处理炉中不配置 RH 块体地在 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的气氛压力,900℃ 中对参考材料 4 ~ 6 进行 6 小时的追加热处理后,在压力 2Pa,500℃ 中进行 2 小时的时效处

理。进一步,通过用表面研磨机研削烧结磁铁体的表层除去 50 μm,得到实施例 4~6。此后,用与参考例 4~6 同样的方法评价块特性和薄片特性。

[0230] 在表 11 中表示了这些结果。此外,薄片特性的结果只表示在切成薄片的样品中矫顽力最高部分 (H_{cJ-max}) 和最低部分 (H_{cJ-min}),用 ΔH_{cJ3} 表示该矫顽力差。

[0231] [表 11]

[0232]

样品	磁铁厚度	块特性		薄片特性		
		B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	H_{cJ-max} (kA/m)	H_{cJ-min} (kA/m)	ΔH_{cJ3} (kA/m)
原材料4	3mm	1.38	1600	----	----	----
原材料5	5mm	1.38	1600	----	----	----
原材料6	7mm	1.38	1600	----	----	----
参考例4	3mm	1.38	2100	2140	1990	150
参考例5	5mm	1.38	1980	2080	1810	270
参考例6	7mm	1.38	1880	2050	1660	390
实施例4	3mm	1.38	2120	2150	2060	90
实施例5	5mm	1.38	2040	2090	1950	140
实施例6	7mm	1.38	2010	2070	1880	190

[0233] 从表 11,看到通过进行追加热处理提高矫顽力低的部分,减少了烧结磁铁体内的矫顽力差 (ΔH_{cJ3})。该矫顽力低的部分在无论哪个样品中都是烧结磁铁体的中央部 1mm,矫顽力最高部分是表层部分 1mm。进一步看到在 3mm 以上的磁铁中该矫顽力提高效果是特别有效的。

[0234] 进一步,关于参考例 4~6,实施例 4~6,每 500 μm 将表层 1mm 的特性 ($= H_{cJ-max}$) 切断一半,评价各个的特性。在表 12 中表示了它的结果。

[0235] [表 12]

[0236]

样品	磁铁厚度	表层1mm	(表层1mm的) 1/2切后		
		H_{cJ-max} (kA/m)	表层侧 500 μm (kA/m)	磁铁内部侧 500 μm (kA/m)	ΔH_{cJ2} (kA/m)
参考例4	3mm	2140	2160	2100	60
参考例5	5mm	2080	2120	2010	110
参考例6	7mm	2050	2110	1960	150
实施例4	3mm	2150	2160	2130	30
实施例5	5mm	2090	2120	2060	60
实施例6	7mm	2070	2120	2030	90

[0237] 从表 12 看到将表层部 1mm 分成 1/2 时的表层侧和磁铁内部侧的特性差 ΔH_{cJ2} 小

到 150kA/m 以下,用蒸镀扩散法 Dy 扩散到深处。关于在其它条件(厚度·扩散条件)下制作的样品也进行同样的评价,但是看到 ΔH_{cJ2} 不超过 300kA/m。

[0238] [实施例 3]

[0239] 用实施例 2 的原材料 5,在真空热处理炉中在 1×10^{-2} Pa 的气氛压力,800℃或 850℃中对图 7 的处理容器进行 5~10 小时的热处理后,在压力 2Pa,500℃中进行 2 小时的时效处理。进一步,通过用表面研磨机研削烧结磁铁体的表层除去 20 μm,得到实施例 7~8。

[0240] 对这些实施例测定磁铁特性(块特性)。进一步沿磁化方向将该实施例 7~8 切成宽度 1mm 的薄片,制作了纵 7mm×横 7mm×磁化方向厚度 1mm 的烧结磁铁体后,测定各个磁铁特性(薄片特性)。

[0241] 在表 13 中表示了这些结果。表 13 中的“800℃”的热处理进行 10 小时,“850℃”的热处理进行 5 小时。

[0242] [表 13]

样品	热处理温度	块特性		薄片特性		
		B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	H_{cJ-max} (kA/m)	H_{cJ-min} (kA/m)	ΔH_{cJ3} (kA/m)
[0243] 原材料5	---	1.38	1600	---	---	---
实施例7	800℃	1.38	2000	2030	1930	100
实施例8	850℃	1.38	2020	2060	1910	150

[0244] 如从表 13 看到的那样,通过降低热处理温度,延长热处理时间,能够减小烧结体内的矫顽力差(ΔH_{cJ3})。

[0245] [实施例 4]

[0246] 首先,用如表 14 所示地配制的合金用薄带浇铸法制作了厚度 0.2~0.3mm 合金薄片。

[0247] [表 14]

[0248]

合金	Nd	Pr	Dy	B	Co	Cu	Al	Fe
薄片 E	25.0	6.0	1.0	1.0	0.9	0.1	0.1	ba 1

[0249] 用该合金薄片用与实施例 1 同样的方法,制作烧结体块。通过对该烧结体块进行机械加工,得到纵 20mm×横 20mm×磁化方向 5mm 的烧结磁铁体(原材料 7)。

[0250] 用 0.3%硝酸水溶液对这些烧结磁铁体进行酸洗,干燥后,配置在具有图 7 所示的构成的处理容器内。该处理容器由 Mo 形成,备有支持多个烧结磁铁体的部件和保持 2 块 RH 块体的部件。将烧结磁铁体和 RH 块体的间隔设定为约 5~10mm。RH 块体由纯度 99.9%的 Dy 形成,具有 30mm×30mm×5mm 的大小。

[0251] 下面,在真空热处理炉中在 1×10^{-2} Pa 的气氛压力,900℃中对图 7 的处理容器进行 4 小时的热处理后,在压力 2Pa,500℃中进行 2 小时的时效处理,得到参考材料 7。对该参考

材料测定磁铁特性（块特性），进一步沿磁化方向将该参考材料切成宽度 1mm 的薄片，制作了纵 7mm×横 7mm×磁化方向 1mm 的烧结磁铁体后，测定各个磁铁特性（薄片特性）。

[0252] 另一方面，在真空热处理炉中不配置 RH 块体在 1×10^{-2} Pa 的气氛压力，900℃中对参考材料 7 进行 1～10 小时的追加加热处理后，在压力 2Pa，500℃中进行 2 小时的时效处理。进一步，通过用表面研磨机研削烧结磁铁体的表层除去 50 μm，得到实施例 7～9。此后，用与参考例 7 同样的方法评价块特性和薄片特性。在表 15 中表示了这些结果。

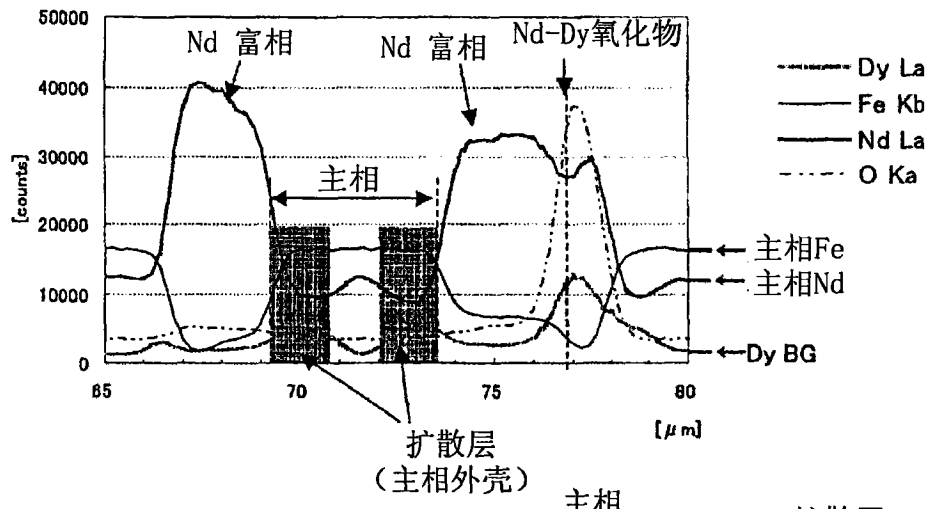
[0253] [表 15]

样品	追加加热 处理时间	块特性		薄片特性		
		B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	H _{cJ-max} (kA/m)	H _{cJ-min} (kA/m)	ΔH _{cJ3} (kA/m)
原材料7	(なし)	1.37	1150	---	---	---
[0254] 参考例5	(なし)	1.36	1450	1570	1260	310
实施例7	1hr	1.37	1470	1570	1300	270
实施例8	5hr	1.37	1520	1580	1410	170
实施例9	10hr	1.37	1550	1580	1490	90

[0255] 如从表 15 所示的测定结果看到的那样，通过延长热处理时间，即便是 5mm 厚的烧结磁铁体也能够减小烧结磁铁体内的矫顽力差 ΔH_{cJ3}。

[0256] 如果根据本发明，则因为能够在外壳部中高效率地形成浓缩了重稀土类元素 RH 的主相晶粒，所以能够提供兼备高剩余磁通密度和高矫顽力的高性能磁铁。

(a)



(b)

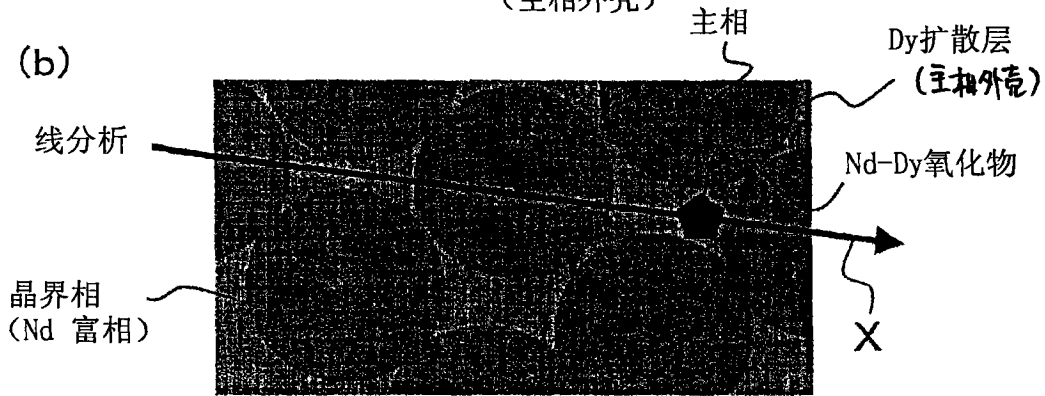


图 1

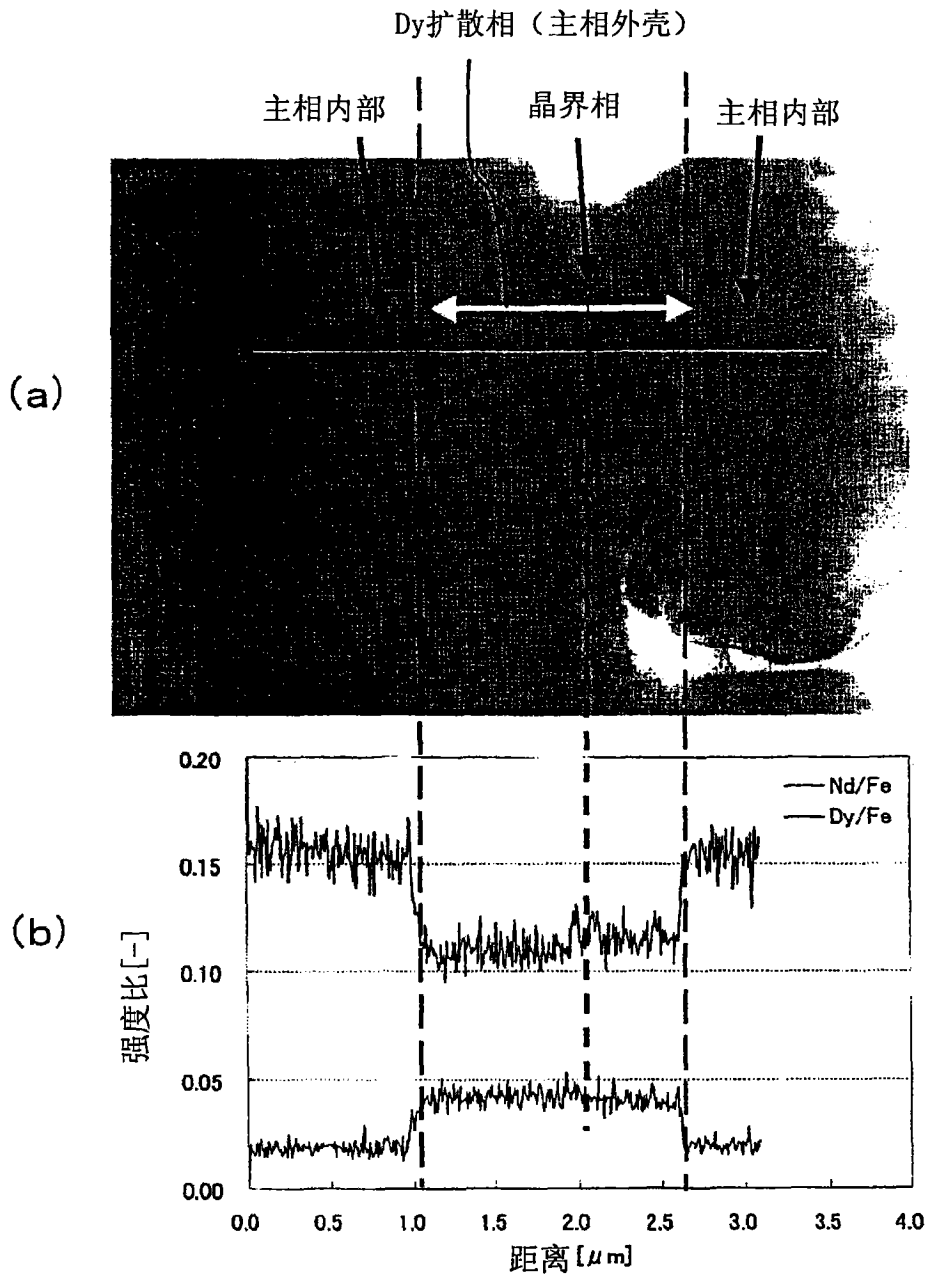


图 2

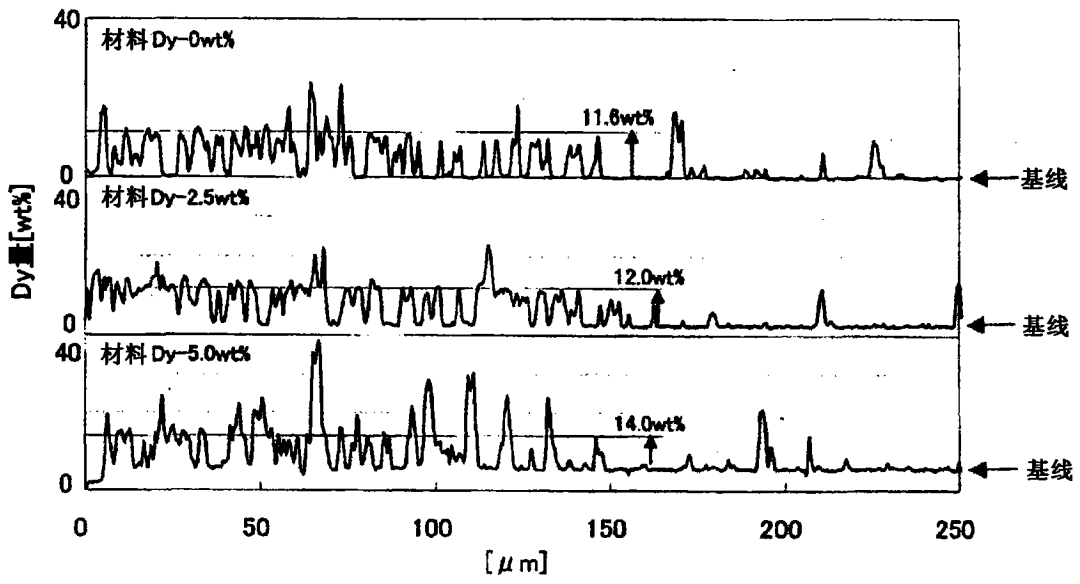


图 3

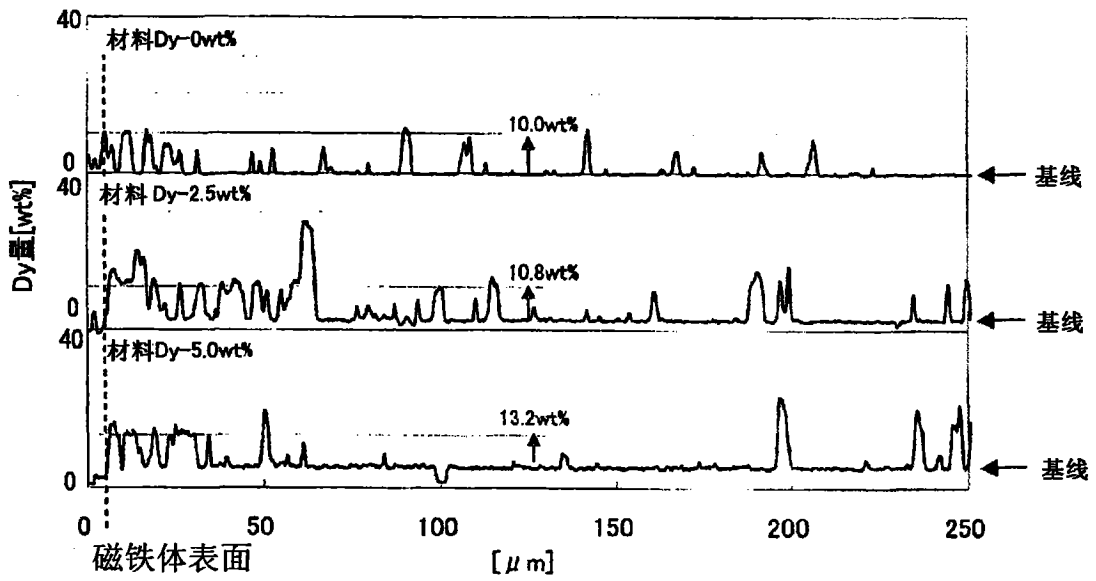
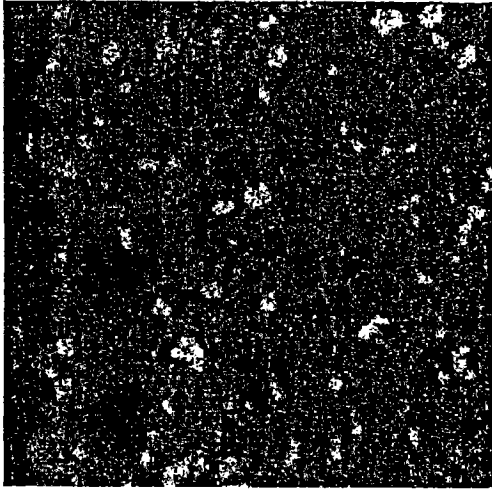


图 4

(a)



(b)

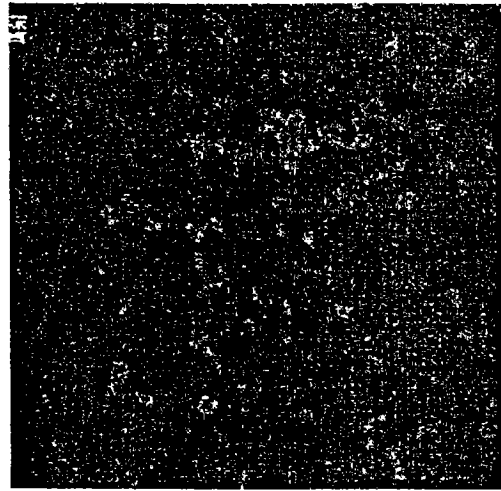


图 5

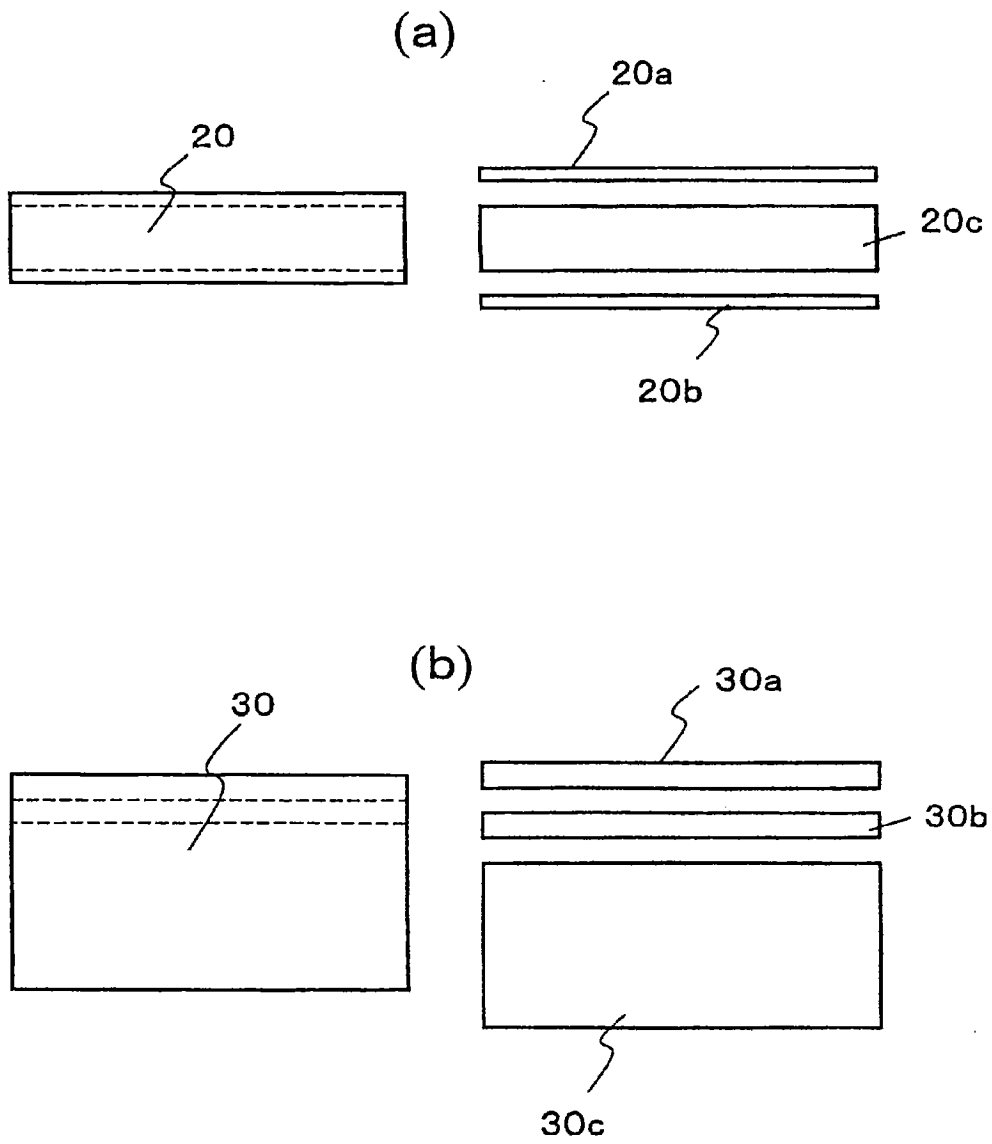


图 6

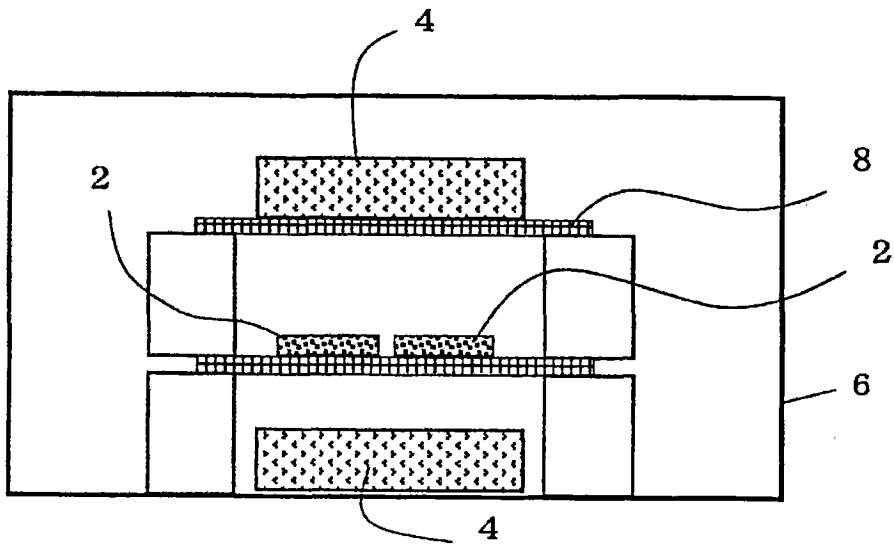


图 7