



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103189943 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201180049051. 8

吉诺·赫尔卡克 托马斯·施雷弗

(22) 申请日 2011. 05. 13

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30) 优先权数据

10306166. 9 2010. 10. 25 EP

代理人 顾晋伟 冷永华

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 10

(51) Int. Cl.

H01F 41/02(2006. 01)

H01F 41/32(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/061608 2011. 05. 13

(56) 对比文件

CN 101640087 A, 2010. 02. 03,

US 5055142 A, 1991. 10. 08,

CN 1735947 A, 2006. 02. 15,

CN 1363101 A, 2002. 08. 07,

CN 1461486 A, 2003. 12. 10,

CN 1447354 A, 2003. 10. 08,

L. Castaldi et al. Growth and

characterization of NdFeB thin films.

《Journal of Magnetism and Magnetic Materials》. 2002, 第 242-245 卷 1284-1286.

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县丰田市

专利权人 国家科学研究中心

莱布尼茨固态和材料研究所

谢菲尔德大学

审查员 李婷婷

(72) 发明人 佐久间纪次 岸本秀史 加藤晃

庄司哲也 多米尼克·吉沃尔

诺拉·登普西

托马斯·格奥尔格·伍德科克

奥利弗·古特弗莱施

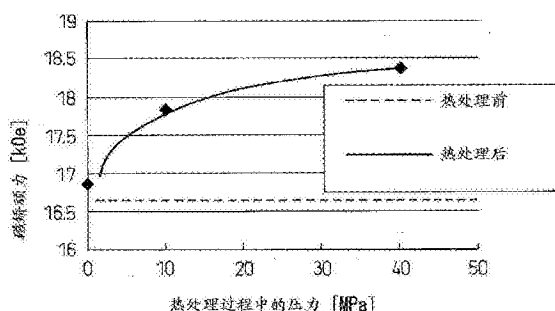
权利要求书3页 说明书13页 附图10页

(54) 发明名称

稀土磁体的制备方法

(57) 摘要

本发明的方法通过使用能够提高磁学特性、特别是磁矫顽力的热处理方法制备稀土磁体,所述稀土磁体以应用于微系统中的钕磁体(Nd₂Fe₁₄B)和钕磁体膜为代表。制备稀土磁体的方法包括:(a)对具有稀土磁体组成的熔融金属进行淬火以形成纳米结晶组织的淬火薄片;烧结所述淬火薄片;使所获得的烧结体经受取向处理;和在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下施加加压热处理。(b)在基材上沉积厚膜,在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下加压施加退火以使之晶化。优选地,向稀土磁体组成中添加能够降低晶界相能被扩散或流化的温度的元素。



1. 一种制备稀土磁体的方法,包括:

在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下对具有稀土磁体组成的制品施加加压热处理,

其中所述热处理的温度为高于所述晶界相的熔点或低共熔温度并且同时使得在所述热处理之后得到 300nm 以下的晶粒尺寸的温度,

其中所述稀土磁体组成由下面的组成式表示;并且向所述稀土磁体组成中添加能够与 R^1 合金化以及由此降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的元素,所述元素的量足够大以降低所述晶界相能被扩散或流化的温度并且足够小以不引起磁学特性和热加工性的劣化:



R^1 :一种或更多种包括 Y 在内的稀土元素,

M^1 :Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Cu、Cr、Hf、Mo、P、C、Mg 和 V 中的至少之一,

$$13 \leq v \leq 20,$$

$$w = 100 - v - x - y - z,$$

$$0 \leq x \leq 30,$$

$$4 \leq y \leq 20,$$

$$0 \leq z \leq 3.$$

2. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法,包括:

对具有稀土磁体组成的熔融金属进行淬火以形成具有纳米结晶组织的淬火薄片,烧结所述淬火薄片,

使所获得的烧结体经受取向处理,和

在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下对经取向处理的所述烧结体施加加压热处理;

其中稀土磁体呈块体的形式。

3. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法,包括:

在基材上沉积具有稀土磁体组成的膜,和

在足够高以使得晶界相能够扩散或流化以及同时足够低以防止晶粒粗化的温度下向所述膜施加加压热处理用于结晶;

其中稀土磁体呈膜的形式。

4. 根据权利要求 3 所述的制备稀土磁体的方法,其中所述加压通过利用所述基材与沉积在所述基材上的所述膜的热膨胀系数的差异来实现。

5. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法,其中在所述热处理期间施加的压力为 1 至 300MPa。

6. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法,其中所述热处理进行 1 分钟至 5 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法,其中所述热处理的温度为 450 至 700°C。

8. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法,其中向所述稀土磁体组成中添加 Ga。

9. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法,其中能够降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的所述元素为能够将所述晶界相的熔点或低共熔温度降低至比 Nd 的熔化温度

低的熔化温度的元素。

10. 根据权利要求 9 所述的制备稀土磁体的方法, 其中能够降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的所述元素选自 Al、Cu、Mg、Fe、Co、Ag、Ni 和 Zn。

11. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法, 其中, 在所述组成式 $R^1_v Fe_w Co_x B_y M^1_z$ 中, R^1 的量 v 为 $13 \leq v \leq 17$, B 的量 y 为 $5 \leq y \leq 16$ 。

12. 根据权利要求 1 所述的制备稀土磁体的方法, 其中所述稀土磁体的主相为 $Nd_2 Fe_{14} B$, 并且添加能够与所述晶界相的 Nd 合金化以及由此降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的元素, 所述元素的量足够大以降低所述晶界相能被扩散或流化的温度并且足够小以不引起磁学特性和热加工性的劣化。

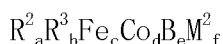
13. 根据权利要求 2 所述的制备稀土磁体的方法, 其中所述取向处理为热加工。

14. 一种制备稀土磁体的方法, 包括:

在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下对具有稀土磁体组成的制品施加加压热处理,

其中所述热处理的温度为高于所述晶界相的熔点或低共熔温度并且同时使得在所述热处理之后得到 300nm 以下的晶粒尺寸的温度,

其中所述稀土磁体组成由下面的组成式表示, 并且由主相和晶界相构成, 其中所述主相为 $(R^2 R^3)_2 (FeCo)_{14} B$, 所述晶界相为 $(R^2 R^3) (FeCo)_4 B_4$ 相与 $R^2 R^3$ 相; 并且向所述稀土磁体组成中添加能够与 R 合金化以及由此降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的元素, 所述元素的量足够大以降低所述晶界相能被扩散或流化的温度并且足够小以不引起磁学特性和热加工性的劣化:



R^2 : 一种或更多种包括 Y 在内、但不包括 Dy 和 Tb 的稀土元素,

R^3 : Dy 和 / 或 Tb,

M^2 : Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Cu、Cr、Hf、Mo、P、C、Mg、Hg、Ag 和 Au 中的至少之一,

$13 \leq a \leq 20$,

$0 \leq b \leq 4$,

$c = 100 - a - b - d - e - f$,

$0 \leq d \leq 30$,

$4 \leq e \leq 20$,

$0 \leq f \leq 3$ 。

15. 根据权利要求 14 所述的制备稀土磁体的方法, 包括:

对具有稀土磁体组成的熔融金属进行淬火以形成具有纳米结晶组织的淬火薄片, 烧结所述淬火薄片,

使所获得的烧结体经受取向处理, 和

在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下对经取向处理的所述烧结体施加加压热处理;

其中稀土磁体呈块体的形式。

16. 根据权利要求 14 所述的制备稀土磁体的方法, 包括:

在基材上沉积具有稀土磁体组成的膜, 和

在足够高以使得晶界相能够扩散或流化以及同时足够低以防止晶粒粗化的温度下向所述膜施加加压热处理用于结晶；

其中稀土磁体呈膜的形式。

17. 根据权利要求 16 所述的制备稀土磁体的方法,其中所述加压通过利用所述基材与沉积在所述基材上的所述膜的热膨胀系数的差异来实现。

18. 根据权利要求 14 所述的制备稀土磁体的方法,其中在所述热处理期间施加的压力为 1 至 300MPa。

19. 根据权利要求 14 所述的制备稀土磁体的方法,其中所述热处理进行 1 分钟至 5 小时。

20. 根据权利要求 14 所述的制备稀土磁体的方法,其中所述热处理的温度为 450 至 700℃。

21. 根据权利要求 14 所述的制备稀土磁体的方法,其中向所述稀土磁体组成中添加 Ga。

22. 根据权利要求 14 所述的制备稀土磁体的方法,其中能够降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的所述元素为能够将所述晶界相的熔点或低共熔温度降低至比 Nd 的熔化温度低的熔化温度的元素。

23. 根据权利要求 22 所述的制备稀土磁体的方法,其中能够降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的所述元素选自 Al、Cu、Mg、Fe、Co、Ag、Ni 和 Zn。

24. 根据权利要求 15 所述的制备稀土磁体的方法,其中所述取向处理为热加工。

稀土磁体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土磁体的制备方法,所述稀土磁体通常以应用于 MEMS(微机电系统)的钕磁体和钕磁体膜为代表。更具体而言,本发明涉及具有由纳米尺寸晶粒构成的结构的稀土磁体的制备方法。

背景技术

[0002] 稀土磁体,以应用于 MEMS(微机电系统)的钕磁体($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)和钕磁体膜为代表,作为具有高磁通密度的非常强的永磁体用于多种应用。为进一步增大磁矫顽力,晶粒尺寸正被减小到纳米尺度(数十到数百 nm)。

[0003] 在典型的烧结磁体(晶粒尺寸:数 μm 以上)中,众所周知,于烧结后施加热处理以增大磁矫顽力。例如,专利文献 1 和 2 中确认,当在不高于烧结温度的温度下施加老化热处理时,磁矫顽力可得到提高。

[0004] 然而,在由纳米尺寸的晶粒构成的磁体中是否会获得上述效应是未知的。也就是说,结构的细度被认为大大有助于磁矫顽力的增大,并因此由于使晶粒粗化的风险而尚未进行过热处理。

[0005] 在具有纳米结晶组织的稀土磁体中,通过热处理提高磁矫顽力是期望的。因此,需要建立最佳的热处理方法。

[0006] 相关技术

[0007] [专利文献]

[0008] [专利文献 1] 日本未审查专利公开案 6-207203

[0009] [专利文献 2] 日本未审查专利公开案 6-207204

发明内容

[0010] [本发明要解决的问题]

[0011] 本发明的一个目的是提供一种稀土磁体的制备方法,所述稀土磁体通常以应用于 MEMS(微机电系统)的钕磁体($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)和钕磁体膜为代表,其中使用能够提高磁学特性、特别是磁矫顽力的热处理方法。

[0012] 为达到上述目的,本发明提供了一种制备稀土磁体的方法,所述方法包括:

[0013] 在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下对具有稀土磁体组成的制品施加加压热处理。

[0014] 术语“加压”指所有施加压力或应力的方法。

[0015] 更具体而言,在一个实施方案中,本发明提供了一种制备呈块体的形式的稀土磁体的方法,所述方法包括:

[0016] 对具有稀土磁体组成的熔融金属进行淬火以形成具有纳米结晶组织的淬火薄片,

[0017] 烧结所述淬火薄片,

[0018] 使所获得的烧结体经受取向处理,和

[0019] 在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度下对经取向处理的所述烧结体施加加压热处理。

[0020] 在本发明的一个优选实施方案中,向稀土磁体组成中添加能够降低晶界相可被扩散或流化的温度的元素。

[0021] 通常,稀土磁体组成为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_7\text{Ga}$, 稀土磁体的主相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 并且添加能够与 Nd 合金化以及由此降低晶界相能被扩散或流化的温度的元素,所述元素的量足够大以产生降低所述晶界相能被扩散或流化的温度并且足够小以不引起磁学特性和热加工性的劣化的效果。

[0022] 优选地,所述取向处理为热加工。

[0023] 在另一实施方案中,本发明提供了一种制备呈膜的形式稀土磁体的方法,所述方法包括:

[0024] 在基材上沉积具有稀土磁体组成的膜,和

[0025] 在足够高以使得晶界相能够扩散或流化以及同时足够低以防止晶粒粗化的温度下向所述膜施加加压热处理用于结晶。

[0026] [发明效果]

[0027] 在本发明中,在加压下在足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒尺寸粗化的温度下施加热处理。在此处理后,不均匀地分布在于晶粒间形成的空隙中及三重点(triple point)处(即,三个或更多个晶粒接合的部分处)的晶界相重新分布到整个晶界以产生如下状态:其中纳米尺寸的主相晶粒被晶界相所覆盖以防止主相晶粒间的交换耦合并由此提高磁矫顽力。

附图说明

[0028] [图 1] 图 1 示意性地示出了通过单辊法制备淬火薄片的方法。

[0029] [图 2] 图 2 示意性地示出了将淬火薄片分离成非晶薄片和结晶薄片的方法。

[0030] [图 3] 图 3 示意性地示出了关于 (A) 常规的烧结磁体和 (B) 本发明的纳米结晶磁体因热处理所致的晶界相形态变化(移动)的比较。

[0031] [图 4] 图 4 示出了具有包含 Al 和 Cu 的组成的纳米结晶组织的稀土磁体在热处理前后的磁化曲线比较(参比例 1)。

[0032] [图 5] 图 5 示出了通过在不同温度下热处理,具有组成为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_7\text{Ga}$ 或组成为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_{6.8}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}$ 的纳米结晶组织的稀土磁体的磁矫顽力变化(%) (参比例 1)。

[0033] [图 6] 图 6 示出了具有纳米结晶组织的稀土磁体在不同时间的热处理前后的磁矫顽力(参比例 2)。

[0034] [图 7] 图 7 示出了具有纳米结晶组织的稀土磁体在不同加热速率下的热处理前后的磁矫顽力(参比例 3)。

[0035] [图 8] 图 8 示出了热处理前后纳米结晶组织的 TEM 图像(参比例 4)。在该图中,箭头指示热加工的加工方向。

[0036] [图 9] 图 9 示出了热处理前后纳米结晶组织的 HAADF 图像和 EDX 射线分析图表(参比例 4)。在该图中,箭头指示 EDX 射线分析所分析的部分。

[0037] [图 10] 图 10 示出了热处理前、不加压下热处理后和在 40MPa 的加压下热处理后

样品的磁化曲线（退磁曲线）。

[0038] [图 11] 图 11 示出了热处理前或热处理后（压力：0MPa、10MPa 或 40MPa）的磁矫顽力与热处理时的压力间的关系。

[0039] [图 12] 图 12 示出了 NdFeB 层的横截面 SEM 图像和矫顽力值。

[0040] [图 13] 图 13 示出了基材 - 膜曲率通过光学干涉分析法的测量。

[0041] [图 14] 图 14 示出了 NdFeB 和 Ta 覆盖层的横截面 SEM 图像。

[0042] [图 15] 图 15 示出了 NdFeB 层的矫顽力测量。

具体实施方式

[0043] 常规上，通过热处理提高磁矫顽力对于具有微米范围内的晶体结构的稀土磁体来说是有效的，但对于具有纳米结晶组织的稀土磁体要避免热处理，因为粗化晶粒结构的危险大。

[0044] 根据本发明，可提高磁矫顽力，同时防止因热处理所致的结构粗化。

[0045] 根据本发明，对具有构造为具有纳米结晶组织的稀土磁体组成并且已经受取向处理的稀土磁体施加热处理。这些要求将在下文描述。

[0046] 《第一实施方案》

[0047] < 组成 >

[0048] 稀土磁体组成的一个代表性实例由下面的组成式表示：

[0049] $R_v^1 Fe_w Co_x B_y M_z^1$

[0050] R^1 ：一种或更多种包括 Y 在内的稀土元素，

[0051] M^1 ：Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Cu、Cr、Hf、Mo、P、C、Mg 和 V 中的至少之一，

[0052] $13 \leq v \leq 20$ ，

[0053] $w = 100 - v - x - y - z$ ，

[0054] $0 \leq x \leq 30$ ，

[0055] $4 \leq y \leq 20$ ，

[0056] $0 \leq z \leq 3$ 。

[0057] 优选地，在组成式 $R_v^1 Fe_w Co_x B_y M_z^1$ 中， R^1 （一种或更多种包括 Y 在内的稀土元素）的量 v 为 $13 \leq v \leq 17$ ，B 的量 y 为 $5 \leq y \leq 16$ 。

[0058] 稀土磁体组成的另一代表性实例由下面的组成式表示，并且由主相 $((R^2 R^3)_2 (FeCo)_{14} B)$ 和晶界相 $((R^2 R^3) (FeCo)_4 B_4)$ 相与 $R^2 R^3$ 相）构成：

[0059] $R_a^2 R_b^3 Fe_c Co_d B_e M_f^2$

[0060] R^2 ：一种或更多种包括 Y 在内、但不包括 Dy 和 Tb 的稀土元素，

[0061] R^3 ：一种或更多种由 Dy 和 Tb 组成的重稀土元素，

[0062] M^2 ：Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Cu、Cr、Hf、Mo、P、C、Mg、Hg、Ag 和 Au 中的至少之一，

[0063] $13 \leq a \leq 20$ ，

[0064] $0 \leq b \leq 4$ ，

[0065] $c = 100 - a - b - d - e - f$ ，

[0066] $0 \leq d \leq 30$ ，

[0067] $4 \leq e \leq 20$ ，

[0068] $0 \leq f \leq 3$ 。

[0069] < 纳米结晶组织 >

[0070] 对具有稀土磁体组成的熔融金属进行淬火以形成具有由纳米晶组成的结构（纳米结晶组织）的淬火薄片。纳米结晶组织为其中晶粒为纳米尺寸的多晶结构。所述纳米尺寸为在 10 至 300nm 范围内的尺寸。

[0071] 淬火速率在适于使固化结构变为纳米结晶组织的范围内。如果淬火速率低于此范围，则固化结构变为粗晶体结构，并因此得不到纳米结晶组织。如果淬火速率高于此范围，则固化结构是非晶的，并因此得不到纳米结晶组织。

[0072] 用于淬火固化的方法无需受特别限制，但这优选通过使用图 1 中所示的单辊炉进行。当熔融合金从以箭头 (1) 的方向旋转的单辊 (2) 的外周表面上的喷嘴 (3) 喷出时，熔融合金被淬火并固化，并因此成为薄片 (4)。在单辊法中，淬火薄片通过因从薄片与之接触的辊的外周表面向外到薄片的自由（外）表面的单向固化而固化形成，并因此在薄片的自由表面（最后固化的部分）上形成低熔点相。薄片表面上低熔点相的存在对于低温烧结非常有利，因为在烧结步骤中于低温下发生烧结反应。与此方法相比，在双辊法中，由于固化从薄片的两个表面向薄片的中心部分进行，因而低熔点相不是形成在表面上而是形成在薄片的中心部分中。因此，在这种情况下，得不到薄片间的低温烧结效应。

[0073] 一般而言，在对熔融合金进行淬火以产生纳米结晶组织并避免产生粗晶体结构时，淬火速率往往波动到比适宜速率高的速率。因此，结果是，单独的淬火薄片或具有纳米结晶组织或具有非晶结构。在这种情况下，需要从具有不同结构的淬火薄片的混合物中选出纳米结晶组织的淬火薄片。

[0074] 因此，如图 2 中所示，通过使用低磁化磁体将淬火薄片分离成结晶薄片和非晶薄片。更具体而言，在淬火薄片 (1) 的集合中，非晶淬火薄片被所述磁体磁化并免于下落 (2)，而结晶淬火薄片不被所述磁体磁化并能够下落 (3)。

[0075] < 烧结 >

[0076] 烧结所产生的（如果需要，经分离的）纳米结晶组织淬火薄片。烧结的方法无需受特别限制，但必须在低温下在尽可能短的时间内进行以防止纳米结晶组织的粗化。因此，有必要在压力下进行烧结。通过在压力下进行烧结，烧结反应被加速并因此使得低温烧结成为可能，使得可维持纳米晶体结构。

[0077] 为防止烧结结构的晶粒粗化，加热至烧结温度的速率也优选是高的。

[0078] 从这些角度出发，优选通过加压下电流（电阻）加热进行的烧结，例如，常被称为“放电等离子烧结（SPS）”的烧结。在加压下，更多的电流可通过，使得烧结温度可降低，并可使温度在短时间内提升到烧结温度。因此，该技术在维持纳米结晶组织方面最有利。

[0079] 然而，烧结无需限于 SPS 烧结，而是还可通过使用热压来进行。

[0080] 作为一种类型的热压，也可以与高频加热和使用附接加热器的加热组合地使用标准压模机等。在高频加热中，通过使用绝缘模头 / 冲压工具将工件直接加热，或者在通过使用导电的模头 / 冲压工具加热模头 / 冲床后由经加热的模头 / 冲床将工件间接加热。在使用附接加热器的加热中，模头 / 冲压工具由筒形加热器、带式加热器等加热。

[0081] < 取向处理 >

[0082] 使所得烧结体经受取向处理。用于取向处理的代表性方法为热加工。特别地，优

选其中加工程度（即，烧结体厚度的减小）为 30% 以上、40% 以上、50% 以上、或 60% 以上的严重塑性变形。

[0083] 通过使烧结体经受热加工（例如，辊压、锻造、挤出加工），晶粒自身和 / 或晶粒中的晶体方向伴随滑动变形而旋转，并因此使得烧结体取向（织构发展）为易于磁化的方向（在六方或四方晶体的情况下，c 轴方向）上。当烧结体具有纳米结晶组织时，晶粒自身和 / 或晶粒中的晶体方向易于旋转并因此加速取向。结果是，获得具有高度取向的纳米尺寸晶粒的精细聚集体结构，并且获得剩余磁化强度显著提高、同时保持高的磁矫顽力的各向异性稀土磁体。另外，由于均匀晶体结构由纳米尺寸的晶粒组成，因而获得良好的方形度。

[0084] 然而，用于取向处理的方法不限于热加工，而是如果晶粒可被取向化并同时保持纳米晶体结构就可能足够了。例如，有这样的方法，其中在磁场中将各向异性的粉末（例如，经氢化 - 歧化 - 脱附 - 重组 (HDDR) 处理的粉末）压实成固体并然后在压力下烧结。

[0085] < 热处理 >

[0086] 在取向处理（其可包括烧结）后，施加加压热处理，此为本发明的特征性特点。在热处理过程中，经取向处理的烧结体的厚度减小不大，例如厚度的减小为 5% 以下、3% 以下、或 1% 以下。

[0087] 进行加压热处理以使得不均匀地主要分布于晶界的三重点 (triple point) 中的晶界相沿着整个晶界扩散或流化。加热中伴随加压，以便晶界相的扩散或流化可被加速，同时抑制热处理所致的晶粒生长。另外，由于伴随着加热的加压，不均匀地主要分布于主相的晶粒间的三重点中的晶界相可从三重点挤出，并因此可加速晶界相的扩散或流化。

[0088] 当晶界相不均匀地分布在三重点处时，在一些地方，相邻主相间的晶界相将不存在（或不以足够的量存在）。在这样的地方，跨经多个主相晶粒的交换耦合增大有效主相尺寸，结果是，磁矫顽力低。当相邻主相间存在足够量的晶界相时，相邻主相间的交换耦合被晶界相防止，因此，有效主相尺寸保持较小，使得可获得高磁矫顽力。

[0089] 加压热处理的温度为足够高以使得晶界相能够扩散或流化并且同时足够低以防止晶粒粗化的温度。通常，晶界相的熔点为使得晶界相能够扩散或流化的温度的指标。因此，例如，在钕磁体的情况下，热处理温度的下限在晶界相（例如，Nd-Cu 相）的熔点附近，而热处理温度的上限为允许主相（例如，Nd₂Fe₁₄B 相）不粗化的温度，即，例如 700℃。附带地，如下文所述，晶界相的熔点可通过加入添加元素来降低。更具体而言，例如，在钕磁体的情况下，热处理温度可从 450-700℃ 的范围选择。

[0090] 加压热处理过程中施加到烧结体的压力可为 1MPa 以上、5MPa 以上、10MPa 以上、或 40MPa 以上，并且为 100MPa 以下、150MPa 以下、200MPa 以下、或 300MPa 以下。加压热处理的时间可为 1 分钟以上、3 分钟以上、5 分钟以上、或 10 分钟以上，并且为 30 分钟以下、1 小时以下、3 小时以下、或 5 小时以下。即便当此保持时间为相当短的时间（例如，约 5 分钟）时也可获得对所述磁矫顽力的作用。

[0091] 结合图 3 对热处理的操作和作用进行描述。

[0092] 图 3 示出了关于 (A) 常规烧结磁体和 (B) 本发明的纳米结晶磁体 (1) 在热处理前的结构的照片、(2) 在热处理前的结构的示意性图像和 (3) 在热处理后的结构的示意性图像。在示意性图像 (2) 和 (3) 中，带阴影的晶粒和灰色晶粒在磁化方向上发生了反转。

[0093] 在常规烧结磁体 (A) 的情况下，在热处理前 (2)，晶界相不均匀地分布在晶粒边界

的三重点处,而在非三重点处的晶界中不存在晶界相或晶界相以非常小的量存在。因此,晶界无法用作对抗磁畴壁移动的势垒,并由于磁畴壁跨经晶粒边界移动到相邻的晶粒,因而得不到高磁矫顽力。在热处理后(3),晶界从三重点扩散或流化,并充分地渗透非三重点的晶界以覆盖整个晶粒。晶界相以足够的量存在于晶界中以防止磁畴壁的移动,并因此提高磁矫顽力。

[0094] 在本发明的纳米结晶磁体(B)的情况下,在热处理前(2),晶界不均匀地分布在晶粒边界的三重点处,而在非三重点的晶界中不存在晶界相或晶界相以非常小的量存在。因此,晶界无法用作对抗相邻晶粒间的交换耦合的势垒,并由于相邻晶粒一起通过交换耦合(2')相互作用而允许一个晶粒中的反磁化诱导相邻晶粒的反磁化,因而得不到高磁矫顽力。在热处理后(3),晶界相从三重点扩散或流化,并充分地渗透非三重点的晶界以覆盖整个晶粒。晶界相以足够的量存在于晶界中以防止相邻晶粒间的交换耦合(3'),并因此提高磁矫顽力。此外,由于纳米结晶组织,晶界相在非常短的时间内从三重点扩散或流化以覆盖晶粒,使得可大大缩短热处理时间。

[0095] <添加元素>

[0096] 在本发明的一个优选实施方案中,向稀土磁体组成中添加能降低晶界相的熔点的元素。作为典型的情况,当稀土磁体组成由式 $R^1_xFe_wCo_xB_yM^1_z$ 或 $R^2_aR^3_bFe_cCo_dB_eM^2_f$ 表示并且同时形成富Nd的晶界相时,例如当稀土磁体组成由式 $Nd_{15}Fe_{77}B_7Ga$ 表示并且稀土磁体由主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 和富Nd的晶界相组成时,向以上稀土磁体组成中添加能够与Nd合金化以及由此降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的元素,所述元素的量足够大以带来降低所述晶界相能被扩散或流化的温度的效应并且足够小以不引起磁学特性和热加工性的劣化。常规上已使用Ga作为具有减小晶粒尺寸、特别是抑制热加工过程中晶粒的生长的作用的元素。

[0097] 能够与Nd合金化以及由此降低晶界相能被扩散或流化的温度的元素的实例包括Al、Cu、Mg、Fe、Co、Ag、Ni和Zn。其中,优选添加Cu以降低晶界相的熔点。另外,即便Al的添加不会大大影响磁学特性,其以小量进行添加在大规模生产过程中也是优选的。这是因为其添加可降低优化热处理下的最佳温度(或可扩大温度范围)并进而扩大制备纳米结晶磁体的温度范围。待添加的此类添加元素的量可为0.05-0.5原子%,优选0.05-0.2原子%。

[0098] 下面与Nd的熔点对比地示出了上述元素与Nd的二元合金的低共熔温度(低共熔组成的熔点)。

[0099] Nd:1024°C(熔点)

[0100] Nd-Al:635°C

[0101] Nd-Cu:520°C

[0102] Nd-Mg:551°C

[0103] Nd-Fe:640°C

[0104] Nd-Co:566°C

[0105] Nd-Ag:640°C

[0106] Nd-Ni:540°C

[0107] Nd-Zn:630°C

[0108] 《第二实施方案》

[0109] < 沉积 >

[0110] 通过任何类型的方法如化学气相沉积 (CVD) 和物理气相沉积 (PVD) 在基材上沉积具有稀土磁体组成的膜。膜的厚度可为 0.50 μm 以上、1.00 μm 以上、2.00 μm 以上、或 3.00 μm 以上。此外,膜的厚度可为 1000 μm 以下、100 μm 以下、50 μm 以下、或者 10 μm 以下。

[0111] < 热处理 >

[0112] 在沉积膜后,施加加压热处理,此为发明的特征性特点。为此,可利用基材与其上沉积的膜的热膨胀系数的差异。

[0113] 加压热处理过程中施加到膜的压力可为 1MPa 以上、5MPa 以上、10MPa 以上、50MPa 以上、或 100MPa 以上,并且为 300MPa 以下、400MPa 以下、或 500MPa 以下。加压热处理的时间可为 1 分钟以上、3 分钟以上、5 分钟以上、或 10 分钟以上,并且为 30 分钟以下、1 小时以下、3 小时以下、或 5 小时以下。即便当此保持时间为相当短的时间(例如,约 5 分钟)时也可获得对所述磁矫顽力的作用。

[0114] 关于其他特点,例如稀土磁体组成、纳米结晶组织、添加元素,可参考对第一实施方案的描述。

[0115] 实施例

[0116] [参比例 1-4]

[0117] 在下面的参比例 1-4 中证实,与不涉及热处理的常规方法相比,在本发明的制备稀土磁体的方法中获得了具有提高的磁矫顽力的稀土磁体,即便在热处理不伴随加压时也如此。

[0118] [参比例 1]

[0119] 制备组成为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_7\text{Ga}_1$ 的纳米结晶稀土磁体以及组成包含 Al 和 Cu、即组成为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_{6.8}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}$ 的纳米结晶稀土磁体。最终得到的结构为由主相: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相和晶界相:富 Nd 相(Nd 或 Nd 氧化物)或 $\text{Nd}_1\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相构成的纳米结晶组织。Ga 富集于晶界相中以防止晶界的移动和抑制晶粒的粗化。Al 和 Cu 二者均与晶界相中的 Nd 合金化,并使得晶界相能够扩散或流化。

[0120] < 合金锭的制备 >

[0121] 称取预定量的 Nd、Fe、B、Ga、Al 和 Cu 的各自的原料,以给出上述两种组成,并在电弧熔炼炉中熔化以产生合金锭。

[0122] < 淬火薄片的制备 >

[0123] 使合金锭在射频炉中熔化,并通过将其喷出到如图 1 中所示铜制单辊的辊表面上来对所得熔融合金进行淬火。采用的条件如下。

[0124] 《淬火固化条件》

[0125] 喷嘴直径:0.6mm

[0126] 间隙:0.7mm

[0127] 喷射压力:0.4kg/cm³

[0128] 辊速:2,350rpm

[0129] 熔化温度:1450℃

[0130] < 分离 >

[0131] 在所得淬火薄片(4)中,如上所述,混合有纳米结晶薄片和非晶薄片。因此,如图2中所示,通过使用低磁化磁体将淬火薄片(4)分离成纳米结晶薄片和非晶薄片。更具体而言,在(1)的淬火薄片(4)中,非晶淬火薄片由软磁材料制成,因此易于被所述磁体磁化并免于下落(2),而纳米结晶淬火薄片由硬磁材料制成,因此不被所述磁体磁化并因此能够下落(3)。仅收集下落的纳米结晶淬火薄片并经受下面的处理。

[0132] < 烧结 >

[0133] 通过 SPS 在如下条件下烧结所得纳米结晶淬火薄片。

[0134] 《SPS 烧结条件》

[0135] 烧结温度 :570℃

[0136] 保持时间 :5 分钟

[0137] 气氛 : 10^{-2} Pa 真空

[0138] 表面压力 :100MPa

[0139] 如上,在烧结过程中施加 100MPa 的表面压力。此为大的表面压力,超过确保电流的为 34MPa 的初始表面压力。使用此大的表面压力,在 570℃ 的烧结温度和 5 分钟的保持时间下获得 98% (= $7.5\text{g}/\text{cm}^3$) 的烧结密度。与其中需要约 1100℃ 的高温来获得相同烧结密度的未加压常规烧结相比,烧结温度可大大降低。

[0140] 然而,通过使用单辊法,在淬火薄片的一个表面上形成低熔点相,并且这也有助于低温烧结。具体而言,主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 的熔点为 1150℃,而低熔点相的熔点为,例如 Nd 的 1021℃、 Nd_3Ga 的 786℃。

[0141] 也就是说,在此参比例中,通过组合因压力烧结的加压(表面压力:100MPa)所致的降低烧结温度的效应与因淬火薄片的一个表面上形成的低熔点相所致的降低烧结温度的效应,可实现上述 570℃ 下的低温烧结。

[0142] < 热加工 >

[0143] 作为取向处理,通过使用 SPS 装置在如下严重塑性变形条件下进行热加工。

[0144] 《热加工条件》

[0145] 加工温度 :650℃

[0146] 加工压力 :100MPa

[0147] 气氛 : 10^{-2} Pa 真空

[0148] 加工程度 :60%

[0149] < 热处理 >

[0150] 将所得严重塑性变形的材料切割成 2-mm 正方形形状,并经受在如下条件下的热处理。

[0151] 《热处理条件》

[0152] 保持温度 :在 300-700℃ 范围内变化

[0153] 从室温直到保持温度的加热速率 :120℃ / 分钟 (恒定)

[0154] 保持时间 :30 分钟 (恒定)

[0155] 冷却 :淬火 (具体而言,在手套箱中从热处理炉中取出样品并使其在手套箱中冷却至室温状态。)

[0156] 气氛 :Ar 气 (2Pa)

[0157] < 磁学性质评价 >

[0158] 在热处理前后通过 VSM 测量包含及不包含 Al 和 Cu 的每个样品的磁学特性。

[0159] 图 4 示出了作为典型实例的包含 Al 和 Cu 的稀土磁体在 600℃ 下的热处理前后的磁化曲线（退磁曲线）。可以看出，通过热处理，磁矫顽力从 16.6kOe 提高到 18.6kOe，提高了 2kOe。

[0160] 关于包含及不包含 Al 和 Cu 的样品，图 5 和表 1 中示出了磁矫顽力相对于热处理前的磁矫顽力的变化（%）与热处理温度之间的关系。在样品不包含 Al 和 Cu 的情况下，在 600–680℃ 的热处理温度范围内看到磁矫顽力因热处理的增大。增大比率最大为约 3%（约 0.5kOe）。另一方面，在样品包含 Al 和 Cu 的情况下，在 450–700℃ 的宽的热处理温度范围上看到磁矫顽力因热处理的增大。增大比率最大为约 13% 并且构成显著增长。

[0161] [表 1]

[0162] 表 1A :Nd₁₅Fe₇₇B₇Ga

[0163]

温度 (℃)	300	450	475	500	525	550	600	650	675	700
磁矫顽力 变化 (%)	98.3	91.6	90.5	90.5	90.8	92.7	100.3	102.3	101.2	94.9

[0164] 表 1B :Nd₁₅Fe₇₇B_{6.8}Ga_{0.5}Al_{0.5}Cu_{0.2}

[0165]

温度 (℃)	400	450	500	550	600	650	700	725
磁矫顽力 变化 (%)	97.8	101.5	104.1	107.9	112.2	112.4	102.1	95.8

[0166] 换句话说，通过 Al 和 Cu 的添加，其中磁矫顽力因热处理而增大的温度范围看起来扩大了，并且磁矫顽力的增量也提高了。这可归因于 Nd-Al 或 Nd-Cu 的低共熔温度显著低于 Nd 的熔点这一事实。即，认为通过向晶界相中引入 Al 和 Cu，晶界相的扩散或流化大大加速，并由此晶界相重新分布到主相 Nd₂Fe₁₄B 的晶粒边界和防止主相晶粒间的交换耦合，结果是，磁矫顽力得以增大。

[0167] [参比例 2]

[0168] 对已加工到热加工并包含 Al 和 Cu 的参比例 1 的样品在如下条件下施加热处理，通过 VSM 测量磁学特性，并检验热处理中的保持时间的效应。

[0169] 《热处理条件：不同保持时间》

[0170] 保持温度：600℃（恒定）

[0171] 从室温直到保持温度的加热速率：120℃ / 分钟（恒定）

[0172] 保持时间：在 10 秒至 30 分钟范围内变化

[0173] 冷却：淬火

[0174] 气氛：Ar 气 (2Pa)

[0175] 图 6 和表 2 中示出了热处理后的磁矫顽力与保持时间 (600℃ × t) 之间的关系。

还示出了热处理前的磁矫顽力。看到即使是 10 秒的短时间热处理,磁矫顽力也得到提高,此外,一直到 30 分钟的热处理,该效应几乎不改变。常规上,在晶粒尺寸为数十 μm 的烧结磁体的情况下,为获得显著效应,热处理中的保持时间必须为 1-10 小时。上述纳米结晶磁体的晶粒尺寸通常为约 100nm (0.1 μm),晶粒的表面积比烧结磁体小约 2 个数量级。出于这些原因,认为晶界相因热处理而扩散或流化并覆盖晶粒所需的时间大大缩短。

[0176] [表 2]

[0177] 表 2

[0178]

热处理中的保持时间 (分钟)		0.17	5	30
磁矫顽力 (kOe)	热处理后	18.6	18.7	18.6
	热处理前 (*)	15.9	16.3	16.5

[0179] (*) 热处理前的值当然与热处理无关,示出是为了确认热处理前样品间的变化程度。

[0180] [参比例 3]

[0181] 对已处理到热加工并包含 Al 和 Cu 的参比例 1 的样品在如下条件下施加热处理,通过 VSM 测量磁学特性,并检验加热速率的影响。

[0182] 《热处理条件:不同加热速率》

[0183] 保持温度:600℃ (恒定)

[0184] 从室温直到保持温度的加热速率:在 5-600℃ / 分钟范围内变化

[0185] 保持时间:30 分钟 (恒定)

[0186] 冷却:淬火

[0187] 气氛:Ar 气 (2Pa)

[0188] 图 7 和表 3 中示出了热处理后的磁矫顽力与加热到热处理温度的加热速率之间的关系。还示出了热处理前的磁矫顽力。在此范围内,因热处理提高磁矫顽力的效应对升温速率几乎不表现出依赖性。通常,当升温速率低时,这存在粗化结构的危险并被认为是不利的。从抑制结构粗化并且同时缩短加工时间的角度出发,优选较高的加热速率。

[0189] [表 3]

[0190] 表 3

[0191]

加热到热处理温度的加热速率 (℃/分钟)		5	120	600
磁矫顽力 (kOe)	热处理后	19.4	19.3	19.3
	热处理前 (*)	18.3	18.1	18.3

[0192] (*) 热处理前的值当然与热处理无关,示出是为了确认热处理前样品间的变化程度。

[0193] [参比例 4]

[0194] 对已处理到热加工并包含 Al 和 Cu 的参比例 1 中组成为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_{6.8}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}$ 的样品在如下条件下施加热处理,并通过 TEM(透射电子显微镜)观察(从 a 平面观察)热处理前后的结构。TEM 样品通过用 FIB(聚焦离子束)和离子减薄(ion-milling)加工为薄的薄片。

[0195] 《热处理条件》

[0196] 保持温度 :600℃

[0197] 从室温直到保持温度的加热速率 :120℃ / 分钟

[0198] 保持时间 :30 分钟

[0199] 冷却 :淬火

[0200] 气氛 :Ar 气 (2Pa)

[0201] 图 8 示出了热处理前后的 TEM 图像。热处理前,在许多部分中,相邻的主相晶粒在晶界处彼此直接接触而无晶界相的介入。相比之下,热处理后,结构改变,使得在许多部分中,晶界处存在非晶晶界相。主相的晶粒尺寸在热处理前后几乎无改变,而是基本上恒定的。

[0202] 图 9 示出了 HAADF 图像和 EDX 射线分析结果。在 HAADF 图像中,热处理前,晶界看起来是白色的,并认为是富 Nd 的组成。从 EDX 射线分析结果得到相同的推定。另一方面,热处理后晶界在 HAADF 图像中看起来是黑色的,揭示其中的电子密度减小。另外,在 EDX 射线分析中,与热处理前的组成相比,热处理后晶界相的组成不是富 Nd 的。

[0203] 这些观察结果表明,即使在热处理不伴随加压时,热处理后主相晶粒被晶界相的覆盖率也增大,晶界相的组成改变,并且结晶度也可改变。认为因热处理所致的此类晶界相改变防止主相晶粒间的磁交换耦合以及增大磁矫顽力。

[0204] [实施例 1]

[0205] 下面的实施例 1 中证实,根据本发明的其中热处理伴随加压的制备稀土磁体的方法获得了与不加压而进行热处理的情况相比具有提高的磁矫顽力的稀土磁体。

[0206] 制备组成为 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{77.4}\text{B}_{5.4}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}$ 的纳米结晶稀土磁体。最终得到的结构为由主相 : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相和晶界相 :富 Nd 相 (Nd 或 Nd 氧化物) 或 $\text{Nd}_1\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相构成的纳米结晶组织。Ga 富集于晶界相中以阻断晶界的移动并且抑制晶粒的粗化。Al 和 Cu 二者均与晶界相中的 Nd 合金化,并由此使得晶界相能够扩散或流化。

[0207] < 合金锭的制备 >

[0208] 称取预定量的 Nd、Fe、FeB、Ga、Al 和 Cu 的各自的原料以给出上述组成,并在电弧熔炼炉中熔化以产生合金锭。

[0209] < 淬火薄片的制备 >

[0210] 使合金锭在射频炉中熔化,并通过将其喷出到如图 1 中所示铜制单辊的辊表面上来对所得熔融合金进行淬火。采用的条件如下。

[0211] 《淬火固化条件》

[0212] 喷嘴直径 :0.6mm

[0213] 间隙 :0.7mm

[0214] 喷射压力 :0.7kg/cm³

[0215] 辊速 :2,350rpm

[0216] 熔化温度 :1450℃

[0217] < 分离 >

[0218] 在所得淬火薄片 (4) 中,如上所述,混合有纳米结晶薄片和非晶薄片。因此,如图 2 中所示,通过使用低磁化磁体将淬火薄片 (4) 分离成纳米结晶薄片和非晶薄片。更具体而言,在 (1) 的淬火薄片 (4) 中,非晶淬火薄片由软磁材料制成,因此易于被所述磁体磁化并免于下落 (2),而纳米结晶淬火薄片由硬磁材料制成,因此不被所述磁体磁化并因此能够下落 (3)。仅收集下落的纳米结晶淬火薄片并经受下面的处理。

[0219] < 烧结 >

[0220] 通过 SPS 在如下条件下烧结所得纳米结晶淬火薄片。

[0221] 《SPS 烧结条件》

[0222] 烧结温度 :570℃

[0223] 保持时间 :5 分钟

[0224] 气氛 : 10^{-2} Pa 真空

[0225] 表面压力 :100MPa

[0226] 如上,在烧结过程中施加 100MPa 的表面压力。此为大的表面压力,超过确保电流的为 34MPa 的初始表面压力。使用此大的表面压力,在 570℃ 的烧结温度和 5 分钟的保持时间下获得 98% (= $7.5\text{g}/\text{cm}^3$) 的烧结密度。与其中需要约 1100℃ 的高温来获得相同烧结密度的未加压常规烧结相比,烧结温度可大大降低。

[0227] 然而,通过使用单辊法,在淬火薄片的一个表面上形成低熔点相,并且这也有助于低温烧结。具体而言,主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 的熔点为 1150℃,而低熔点相的熔点为,例如 Nd 的 1021℃、 Nd_3Ga 的 786℃。

[0228] 也就是说,在此实施例,通过组合因压力烧结的加压 (表面压力 :100MPa) 所致的降低烧结温度的效应与因淬火薄片的一个表面上形成的低熔点相所致的降低烧结温度的效应,可实现上述 570℃ 下的低温烧结。

[0229] < 热加工 >

[0230] 作为取向处理,通过使用 SPS 装置在如下严重塑性变形条件下进行热加工。

[0231] 《热加工条件》

[0232] 加工温度 :650℃

[0233] 加工压力 :100MPa

[0234] 气氛 : 10^{-2} Pa 真空

[0235] 加工程度 (厚度的减小) :67%

[0236] < 热处理 >

[0237] 《热处理条件》

[0238] 保持温度 :525℃

[0239] 保持压力 :0MPa (不加压 (参比))、10MPa 或 40MPa

[0240] 从室温直到保持温度的加热速率 :120℃ / 分钟 (恒定)

[0241] 保持时间 :1 小时 (恒定)

[0242] 冷却 :使得在 SPS 中冷却

[0243] 气氛 :Ar 气 (2Pa)

[0244] < 磁学性质评价 >

[0245] 在热处理前后通过 VSM 测量各个样品的磁学特性。

[0246] 图 10 示出了热处理前、不加压的热处理后和在 40MPa 的加压热处理后样品的磁化曲线（退磁曲线）。另外，图 11 示出了热处理前或热处理（压力：0MPa、10MPa 或 40MPa）后的磁矫顽力与热处理时的压力之间的关系。从这些图看出，磁矫顽力因热处理而提高，并且在加压热处理的情况下，磁矫顽力比不加压的热处理有进一步提高。

[0247] < 实施例 2 >

[0248] 实施例 2 中证实热处理过程中加压对晶界相的挤出（推出）效应。

[0249] < 实验方法 >

[0250] 在 Si 基材上沉积 Ta 缓冲层，在 Ta 缓冲层上沉积厚度大致为 5 μm 的 NdFeB 层，并且在 NdFeB 层上沉积 Ta 覆盖层。所有沉积均使用高速率溅射在 450℃ 下进行。

[0251] 在 750℃ 下进行晶化热处理。其后，通过振动样品磁强计测量评价磁学特性并通过 SEM 观察微观结构。

[0252] < 实验结果 >

[0253] 图 12 和 15 示出了 NdFeB 层的横截面 SEM 图像和矫顽力测量结果。从该图可以看出，低矫顽力（18kOe）膜的缓冲层 - 基材界面质量差，并且磁性膜几乎从基材完全剥离。界面的退化归因于 Ta 层与基材之间的扩散。另一方面，高矫顽力（26kOe）膜的缓冲层 - 基材界面完好无损，以致膜刚性地附接到基材。

[0254] 基材与磁性膜的热膨胀系数差异加之退火工艺过程中磁性膜中的相变一起引起硬磁性膜中压缩应力的积聚。在其中磁性层从基材剥离的情况下，压缩应力被释放。附带地，通过光学干涉分析法进行的基材 - 膜曲率测量（图 13）表明，高矫顽力膜处在约 250MPa 的压缩应力下。

[0255] 在沉积后退火步骤过程中，富 Nd 相变为液体。完全粘附膜中的高压压缩应力水平引起一些富 Nd 相从硬磁层挤出，这进而在 Ta 覆盖层中产生纹路（图 14(a)）。另一方面，在部分释放膜中无显著的挤出发生（图 14(b)）。图 14(a) 和 14(b) 为 SEM 图像（二次电子图像）。引起表面纹路形成的富 Nd 相挤出还起到在固体 Nd₂Fe₁₄B 晶粒周围重新分布富 Nd 相的作用。

[0256] 磁矫顽力的改善可归因于不均匀地主要分布于主相晶粒间的三重点中的晶界相因压缩应力而从三重点挤出，由此晶界相的扩散或流化可得到加速的事实。

[0257] 工业实用性

[0258] 根据本发明，提供了稀土磁体的制备方法，所述稀土磁体通常以应用于微系统中的钕磁体（Nd₂Fe₁₄B）和钕磁体膜为代表，其中使用能够提高磁学特性、特别是磁矫顽力的热处理方法。

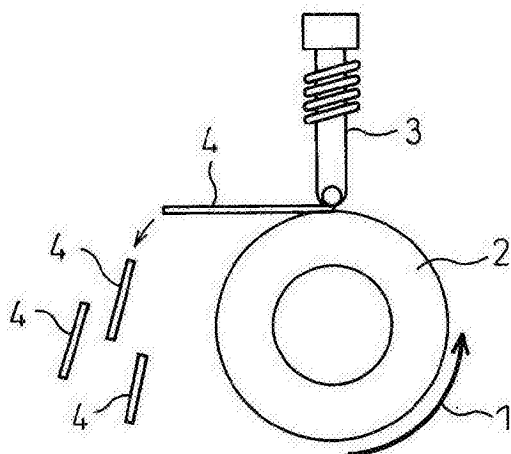


图 1

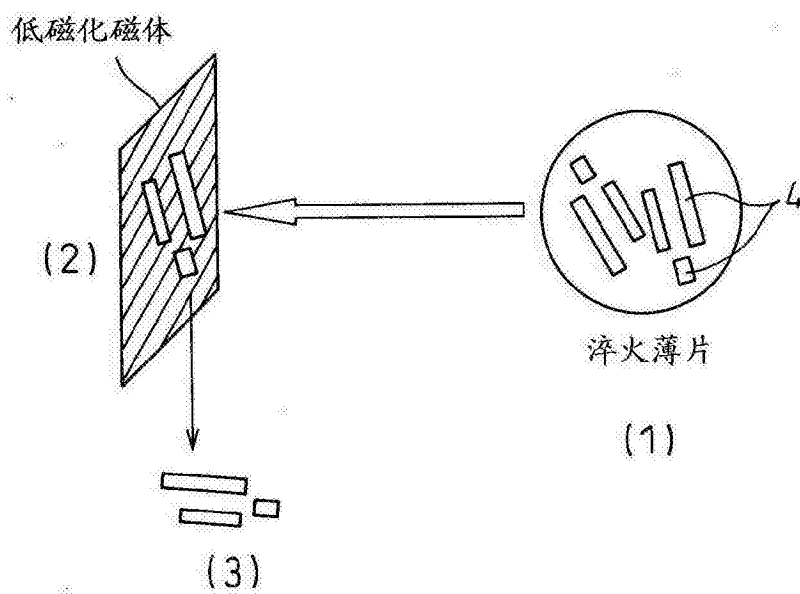


图 2

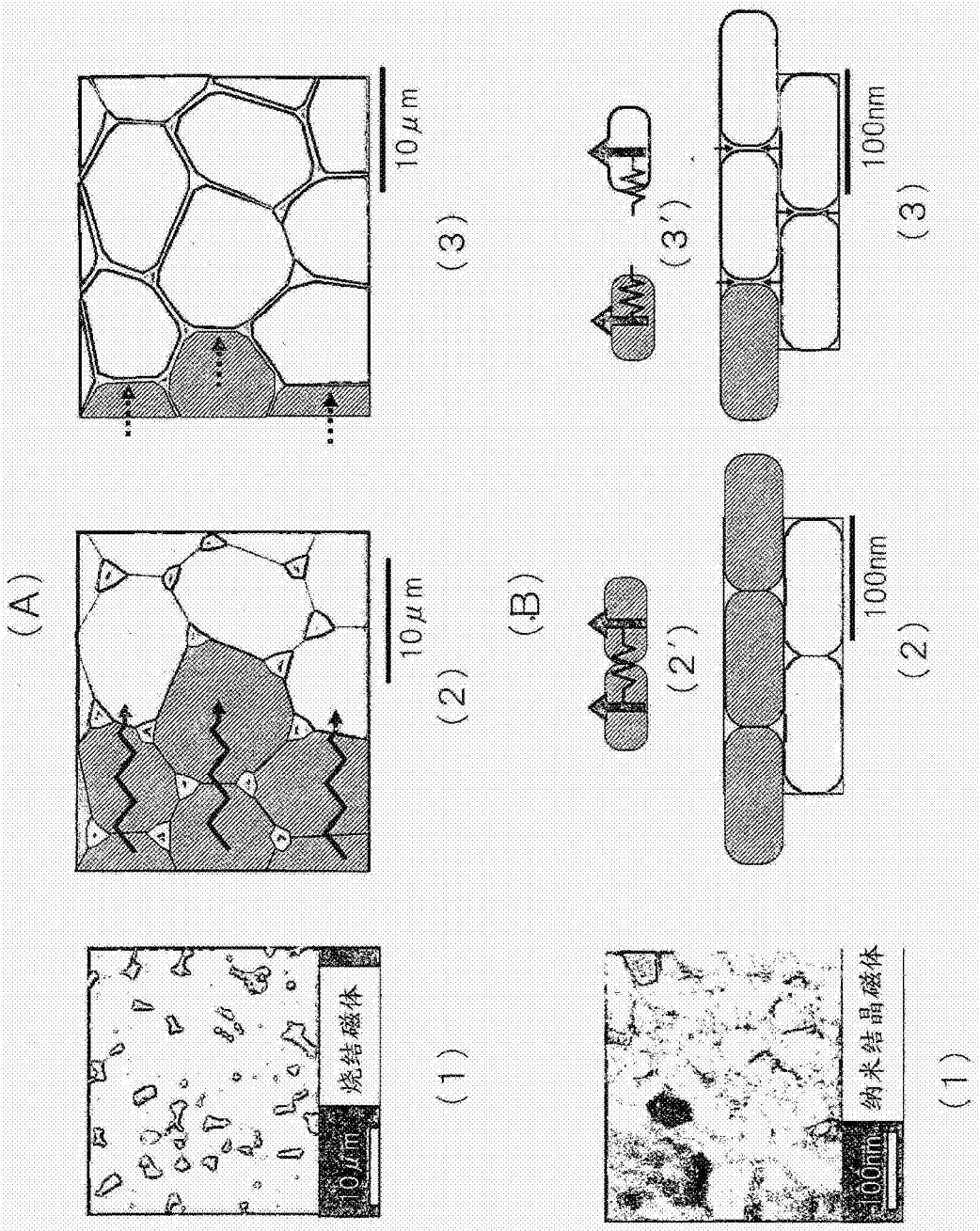


图 3

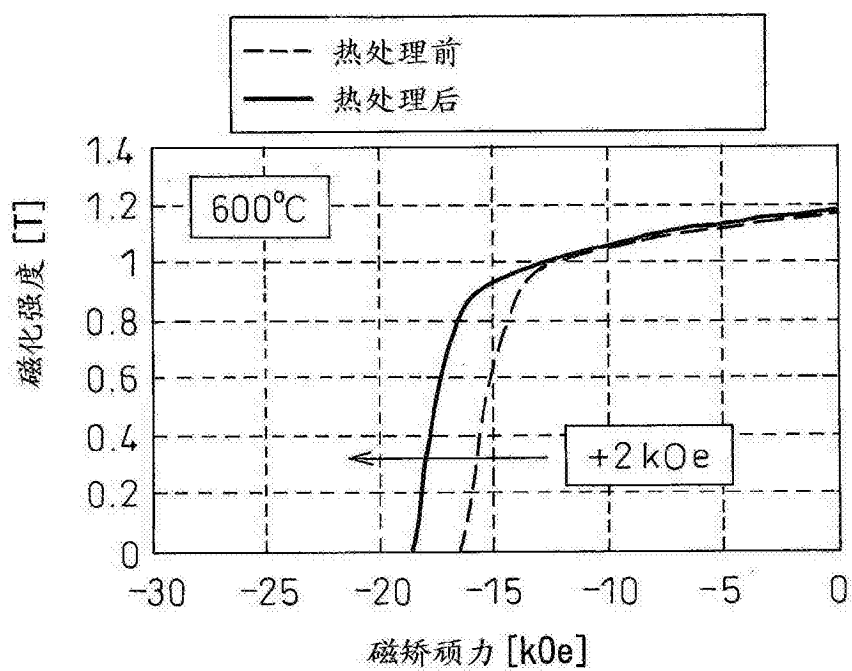


图 4

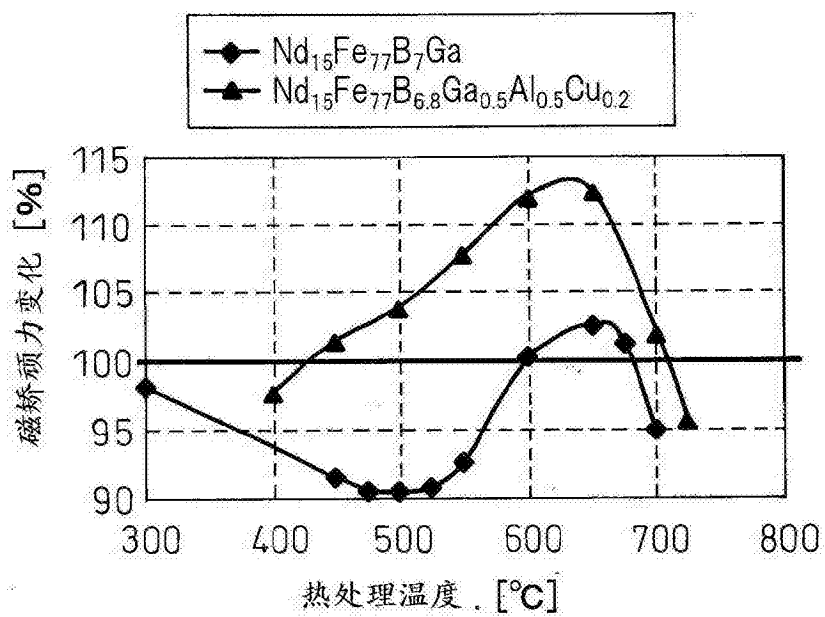


图 5

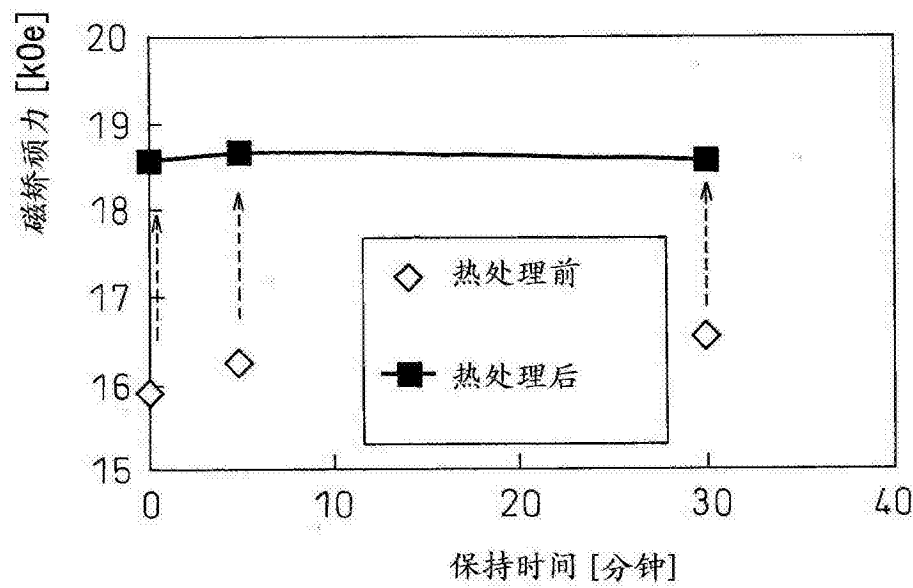


图 6

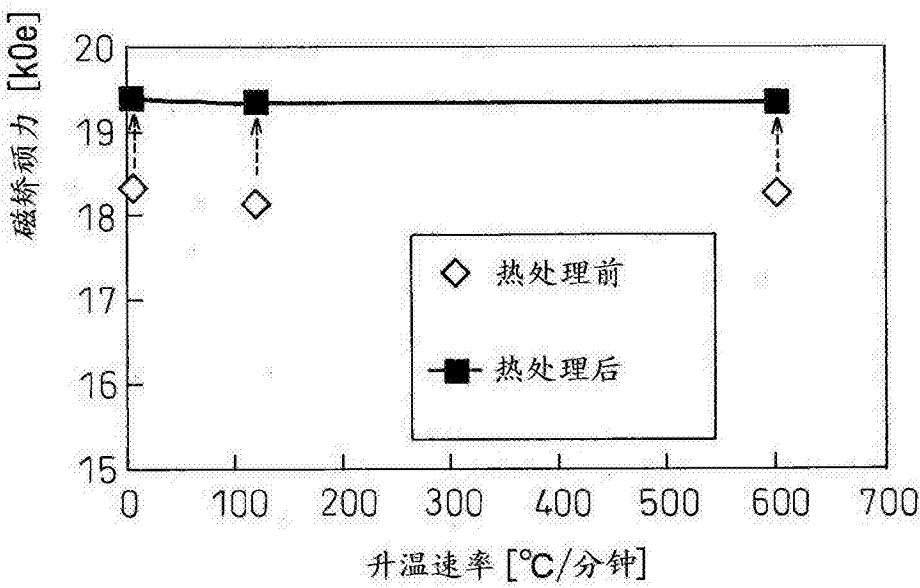


图 7

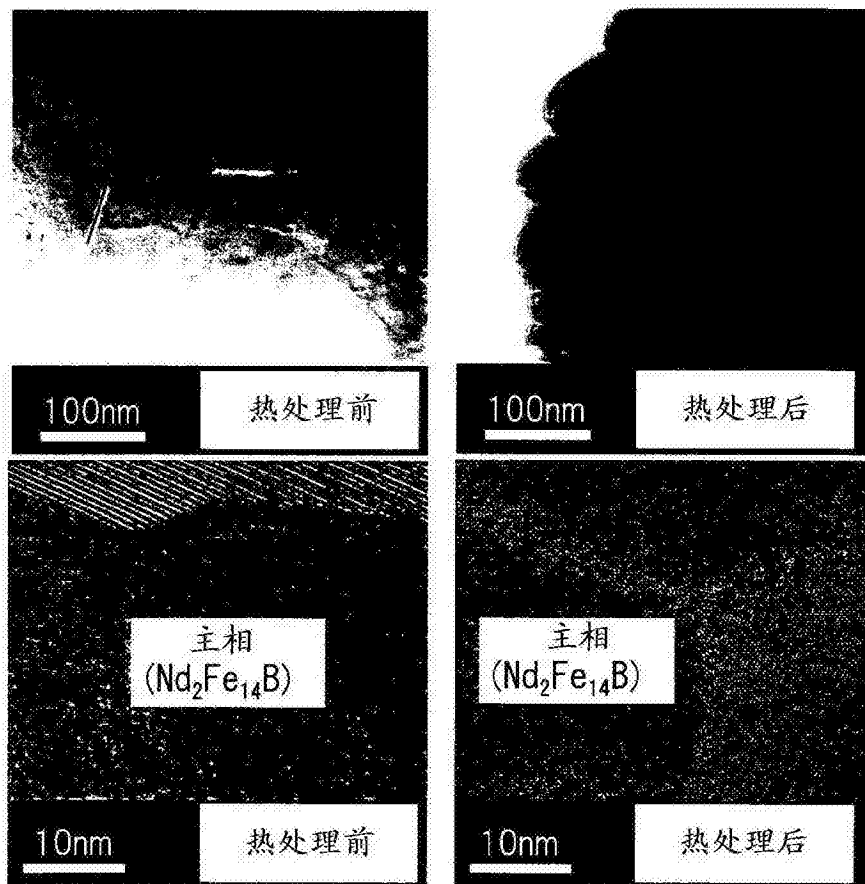


图 8

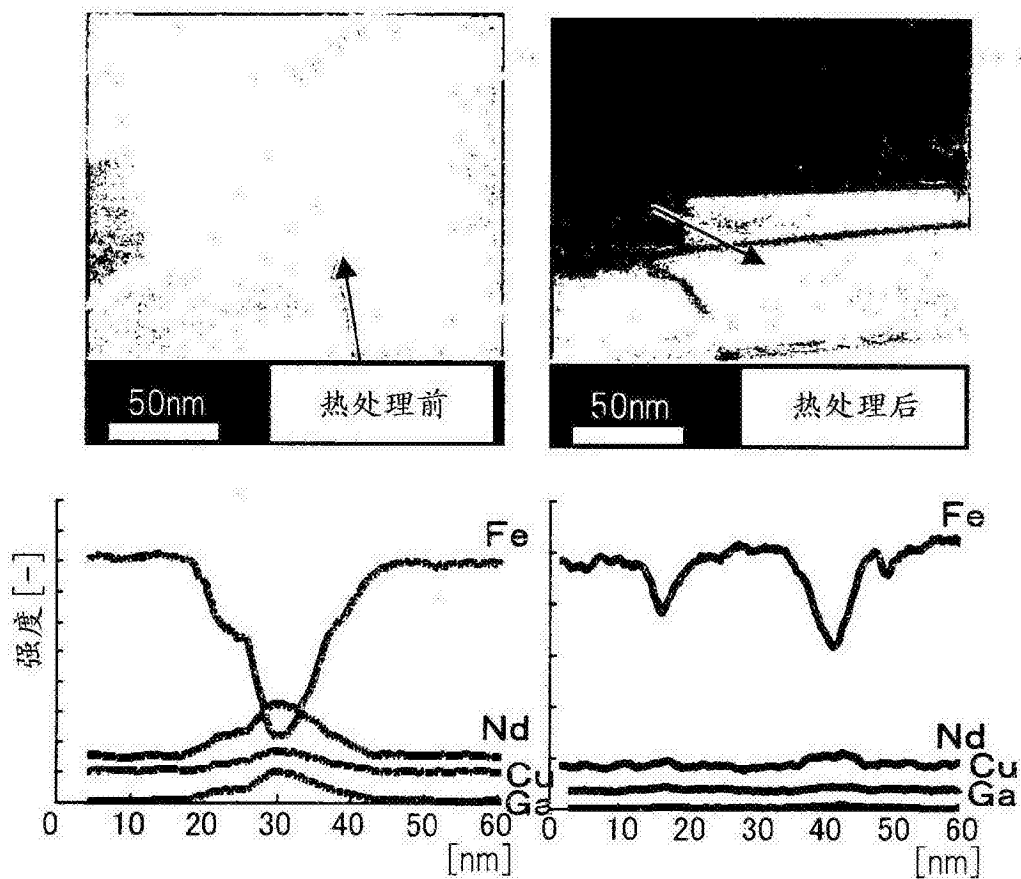


图 9

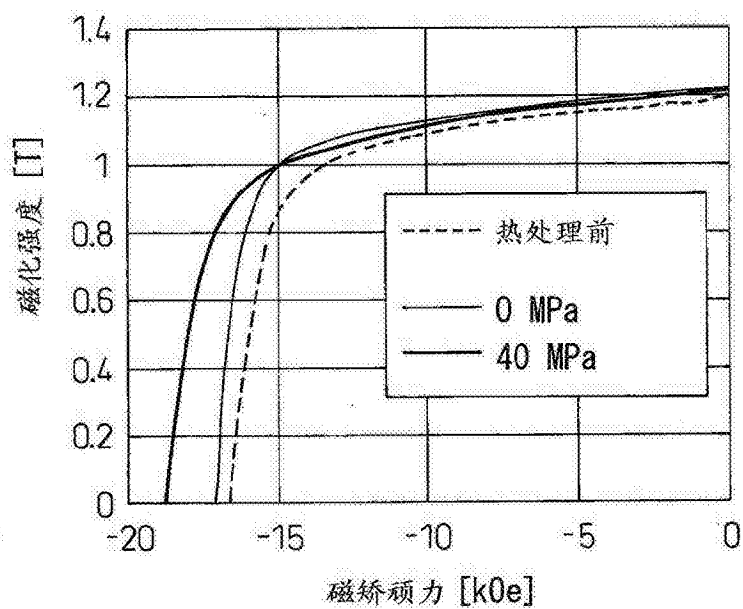


图 10

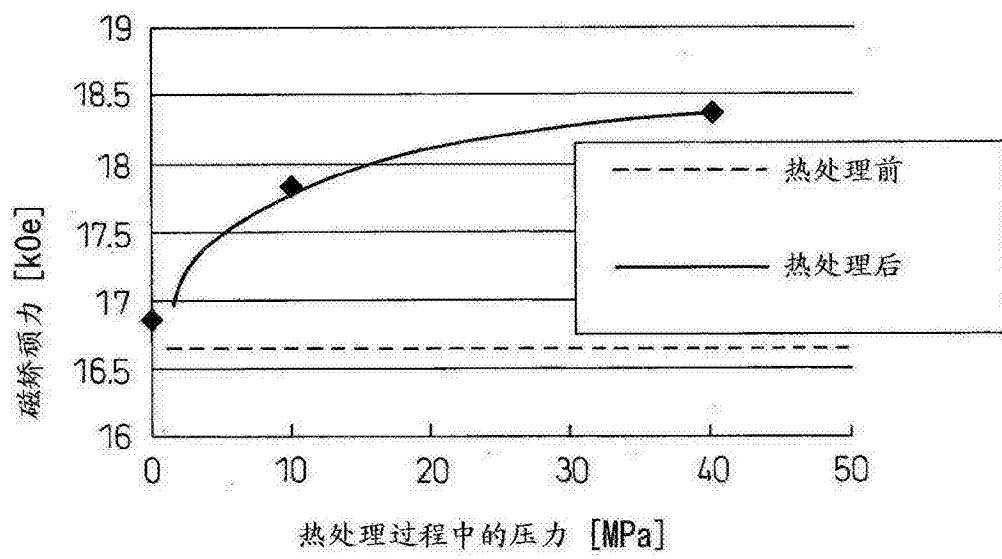


图 11

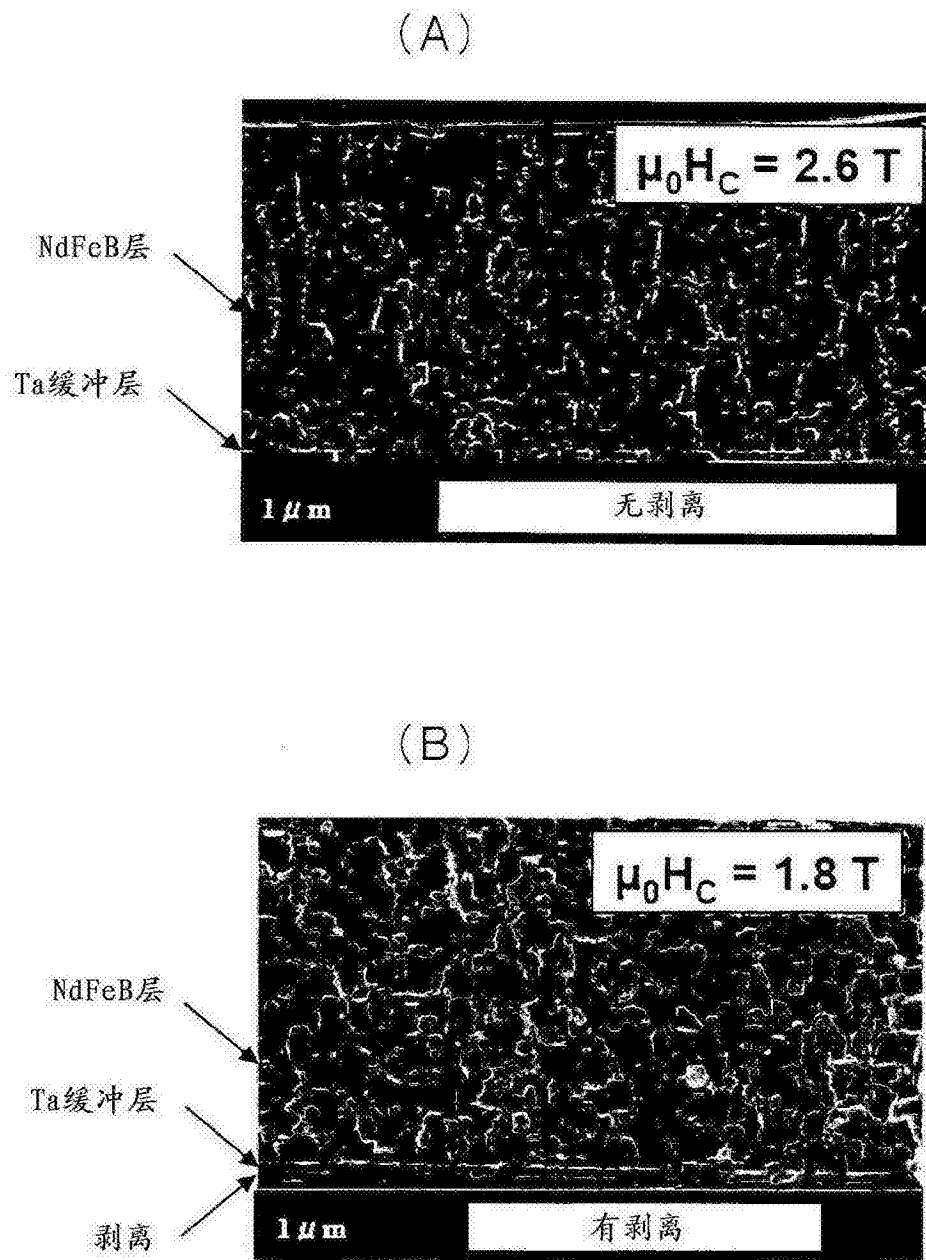


图 12

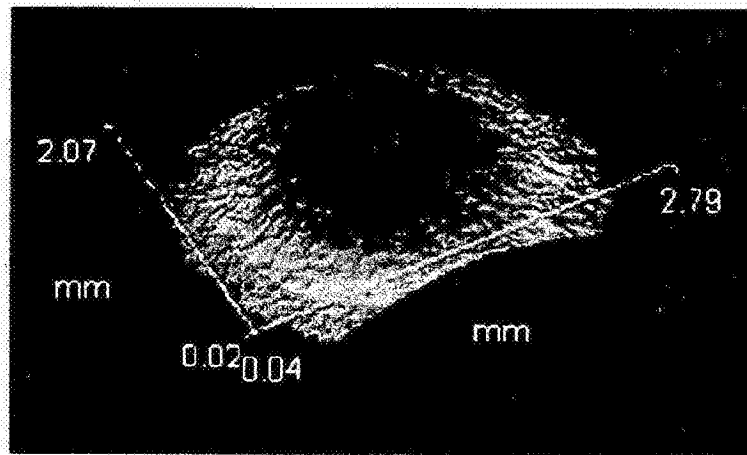
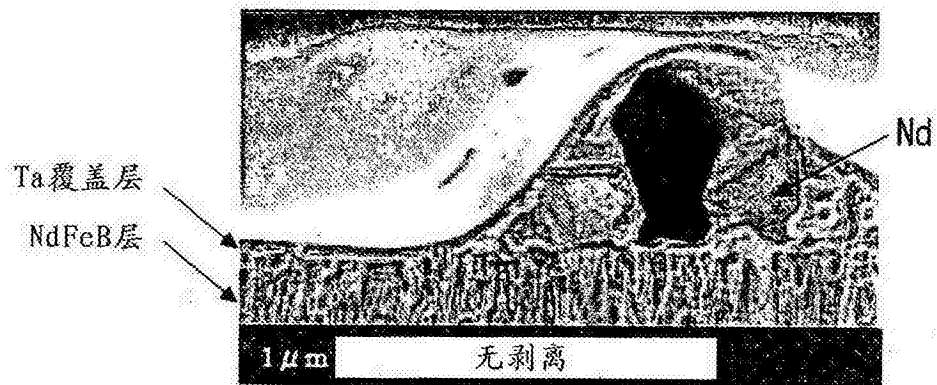


图 13

(A)



(B)

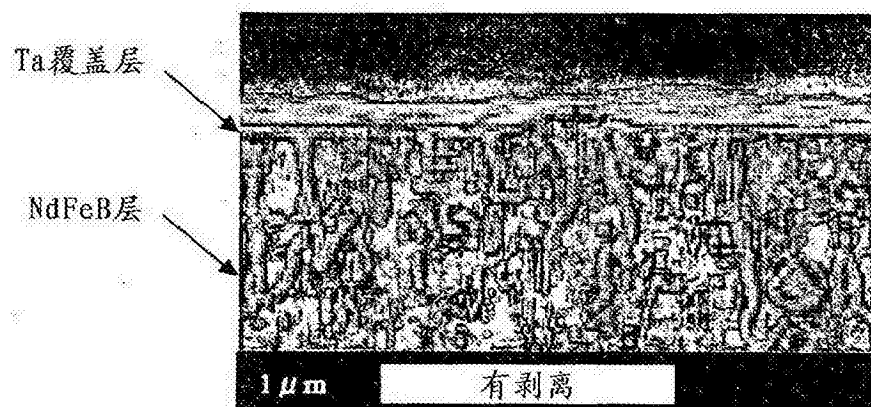


图 14

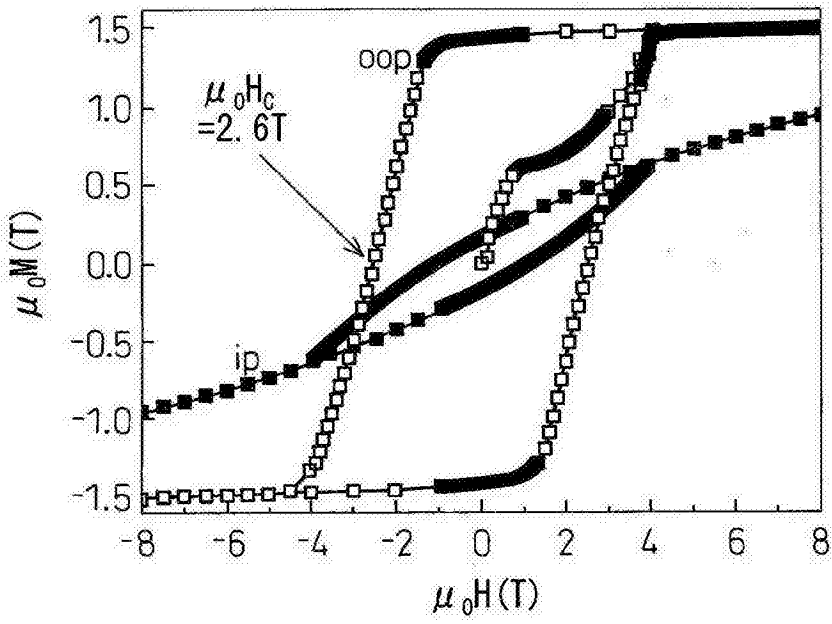


图 15