



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102027552 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200880129181. 0

H01F 41/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 14

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010. 11. 12

CN 1386146 A, 2002. 12. 18,

CN 1934660 A, 2007. 03. 21,

JP 2002006562 X, 2002. 01. 24,

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/058873 2008. 05. 14

审查员 常莎莎

(87) PCT申请的公布数据

W02009/139055 JA 2009. 11. 19

(73) 专利权人 日立金属株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 宫尾幸光 中村勉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01F 1/053 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

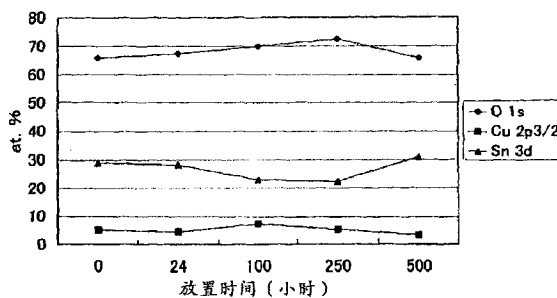
(54) 发明名称

稀土类永久磁铁

(57) 摘要

本发明的课题是提供一种改善了粘接性的稀土类永久磁铁。作为其解决方法的本发明的稀土类永久磁铁是具有叠层镀膜的稀土类永久磁铁, 镀膜的最表层为膜厚 0.1 μm ~ 2 μm 的 SnCu 合金镀膜, 所述 SnCu 合金镀膜的组成为 Sn 35 质量% ~ 小于 55 质量%、其余部分为 Cu, 该 SnCu 合金镀膜的下层具有 2 层以上的基底镀膜, 该基底镀膜至少含有 Ni 镀膜及 Cu 镀膜, 该基底镀膜中紧邻 SnCu 合金镀膜的下面为 Ni 镀膜。采用本发明的稀土类永久磁铁制作的接合结构体, 在与硅酮类粘接剂的组合中具有良好的初期粘接强度, 即使在耐湿性试验后粘接强度的降低也小。

放置时间(30°C×70%)与表面氧化量



1. 稀土类永久磁铁,其具有叠层镀膜,其特征在于,镀膜的最表层为膜厚 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 的SnCu合金镀膜,所述SnCu合金镀膜的组成为Sn 35质量%~小于55质量%、其余部分为Cu,所述SnCu合金镀膜的下层具有2层以上的基底镀膜,该基底镀膜至少含有Ni镀膜及Cu镀膜,所述基底镀膜中的紧邻SnCu合金镀膜的下面为Ni镀膜。

2. 权利要求1所述的稀土类永久磁铁,其中,所述基底镀膜中的Cu镀膜的膜厚为 $3\mu\text{m}\sim 17\mu\text{m}$ 。

3. 权利要求1所述的稀土类永久磁铁,其中,所述基底镀膜中的Ni镀膜的膜厚为 $2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 。

4. 权利要求1所述的稀土类永久磁铁,其特征在于,所述SnCu合金镀膜上还具有化学处理膜。

5. 权利要求1所述的稀土类永久磁铁,其特征在于,所述稀土类永久磁铁的形状为环状。

6. 接合结构体,其是权利要求1所述的稀土类永久磁铁通过硅酮类粘接剂与其他部件接合而得到的。

## 稀土类永久磁铁

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有镀膜的稀土类永久磁铁。特别是涉及具有粘接性改善了的镀膜的稀土类永久磁铁。

### 背景技术

[0002] R-Fe-B 系永久磁铁 (R : 包含 Y 的稀土类元素) 等稀土类永久磁铁, 由于具有高的磁性, 现在已在各种领域中使用。近几年来, 其需要量正在增加。

[0003] 但是, R-Fe-B 系永久磁铁由于含有反应性高的稀土类元素 R, 在大气中易被氧化、腐蚀, 当未进行任何表面处理地使用时, 由于一点酸或碱或水分等的存在, 从表面进行腐蚀而生锈, 与此同时招致磁铁特性的劣化或波动。另外, 当生锈的磁铁组装在磁路等装置中时, 锈发生飞散, 有污染周边部件的可能。鉴于所述问题, 作为稀土类永久磁铁的表面处理, 在专利文献 1 等公开了一种通过 Ni 镀膜、Cu 镀膜或它们的组合的防锈处理, 已得到广泛采用。

[0004] 可是, 最外层表面上具有 Ni 镀膜的稀土类永久磁铁与其他部件通过粘接剂进行接合的接合结构体组装在各种装置中时, 要求 Ni 镀膜与所述其他部件通过粘接剂有强的粘接性。但是, Ni 镀膜由于表面上生成的钝性被膜的影响, 根据使用状况, 与树脂被膜或铝被膜相比粘接性差, 粘接不良的问题时有发生。

[0005] 为了解决该问题, 专利文献 2 中提出把 Ni 镀膜的表面用有机羧酸进行酸洗的技术。该技术作为使 Ni 镀膜粘接性恢复的方法是优良的。

[0006] 然而, 采用专利文献 2 提出的方法粘接的接合结构体, 当在耐湿性试验环境下放置时, 粘接强度降低。特别是作为粘接剂采用硅酮类粘接剂时, 该强度降低变得显著。

[0007] 专利文献 3 及专利文献 4 中公开了一种在含稀土类元素的磁铁表面实施单层的 Cu 镀敷或单层的 Ni 镀敷后, 进行 Cu 合金镀敷, 可得到具有高的磁特性及耐腐蚀性优良的稀土类磁铁的技术。

[0008] 然而, 该专利文献未考虑粘接性的改善, 也未公开提高粘接性的基底镀膜的构成及 Cu 合金被膜的组成。

[0009] 专利文献 1 : 特开平 1-321610 号公报

[0010] 专利文献 2 : 特开 2003-193273 号公报

[0011] 专利文献 3 : 特开 2007-273503 号公报

[0012] 专利文献 4 : 特开 2007-273556 号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 近几年来, 电器、汽车用电气部件中多数采用通过粘接剂把磁铁与其他部件加以接合的接合结构体。因此, 这种接合结构体必须保证粘接强度的长期可靠性。因此, 不仅磁铁与其他部件刚粘接后的粘接强度, 而且在设想粘接后的接合结构体用轮船运送等的比较

高温高湿的环境状态下运送后使用的场合的粘接强度等也要得到保证。例如,对于供给电子仪器、电气部件等使用的耐湿性试验(80°C ×90% RH)后的粘接强度,要求制定标准的场合正在增加。

[0015] 因此,本发明的目的是提供一种耐腐蚀性优良,具有耐湿性试验等加速试验后,粘接强度也不降低的可粘接被膜的稀土类永久磁铁。

[0016] 解决课题的手段

[0017] 鉴于这一点,对即使进行耐湿性试验等加速试验粘接强度也不降低的可粘接被膜进行研究。

[0018] 结果,本发明人发现,最表层具有特定组成及薄的特定膜厚的 SnCu 合金镀膜的磁铁即使供给耐湿试验后的粘接强度也不降低。

[0019] 但是,已经判明由于所述 SnCu 合金镀膜薄,易受基底被膜的影响,当基底被膜的表面粗糙度大时,因磁铁表面的凹凸的作用,有得不到目标粘接强度的可能。

[0020] 于是,本发明人发现,基底被膜含有平滑性优良的 Cu 镀膜,再在紧邻所述 SnCu 合金镀膜的下部形成作为 Ni 镀膜的多层镀膜,可以解决所述问题,从而完成了本发明。

[0021] 基于所述发现提出的本发明稀土类永久磁铁,其具有叠层镀膜,其特征在于,镀膜的最表层为膜厚 0.1 μm ~ 2 μm 的 SnCu 合金镀膜,所述 SnCu 合金镀膜的组成为 Sn 35 质量% ~ 小于 55 质量%、其余部分为 Cu,所述 SnCu 合金镀膜的下层具有 2 层以上的基底镀膜,该基底镀膜的构成为至少含有 Ni 镀膜及 Cu 镀膜,所述基底镀膜中紧邻 SnCu 合金镀膜的下面为 Ni 镀膜。

[0022] 作为更优选的方案,提出下列构成。

[0023] 稀土类永久磁铁,其中,所述基底镀膜中的 Cu 镀膜的膜厚为 3 μm ~ 17 μm。

[0024] 稀土类永久磁铁,其中,所述基底镀膜中的 Ni 镀膜的膜厚为 2 μm ~ 8 μm。

[0025] 另外,本发明的稀土类永久磁铁,其特征在于,在所述稀土类永久磁铁中,在所述 SnCu 合金镀膜上还具有化学处理膜。

[0026] 另外,本发明的稀土类永久磁铁,其特征在于,形状为环状。

[0027] 另外,本发明的接合结构体是所述稀土类永久磁铁通过硅酮类粘接剂接合其他部件的接合结构体。

[0028] 发明效果

[0029] 按照本发明,提供一种在成膜于稀土类永久磁铁表面的 2 层以上的叠层镀膜上具有 SnCu 合金镀膜的稀土类永久磁铁,所述 2 层以上的叠层镀膜至少含有 Ni 镀膜及 Cu 镀膜,采用粘接剂将所述稀土类永久磁铁与其他部件加以粘接而得到的接合结构体在耐湿性试验后还能保持高的粘接强度。

## 附图说明

[0030] 图 1 是显示粘接强度测定工具的俯视图及侧视图。

[0031] 图 2 是显示压缩抗剪强度测定时的状态的立体说明图。

[0032] 图 3 是显示实施例 19 中的 SnCu 合金镀膜的表面氧化的变化的曲线图。

[0033] 符号的说明

[0034] 1 粘接强度测定用座

- [0035] 2 环型烧结磁铁体  
[0036] 3 粘接强度测定用工具

### 具体实施方案

[0037] 本发明的稀土类永久磁铁,在至少含有 Ni 镀膜及 Cu 镀膜的 2 层以上的叠层基底镀膜上具有 SnCu 合金镀膜,其特征在于,镀膜的最表层为 SnCu 合金镀膜。

[0038] SnCu 合金镀膜的基底必须为至少 2 层以上的镀膜。在本发明中,为了提高被膜的耐腐蚀性及平滑性,采用含 Ni 镀膜及 Cu 镀膜的组合被膜。

[0039] 通过进行平滑性高的 Cu 镀敷,并在其上进行耐氧化性高的 Ni 镀敷,作为 SnCu 合金镀敷的基底被膜,能够得到平滑而耐氧化性高的叠层被膜。在平滑而耐氧化性高的叠层被膜上把成膜的 SnCu 合金镀膜的膜厚控制在特别薄的范围,能够得到突起的发生少的 SnCu 合金镀膜。具有这种被膜的磁铁体,即使采用粘接剂粘接在其他部件上,也不产生突起造成的被膜剥离,仍能够具有高的粘接强度。

[0040] 表面上具有粘接性得到提高的被膜的本发明稀土类永久磁铁的效果,产生作为基底所层叠的各种被膜的特性,所述组合系首次得到。

[0041] 下面对本发明加以详细说明。

[0042] SnCu 合金镀膜的组成为 Sn 35 质量% (22.3 原子%) ~ 小于 55 质量% (39.5 原子%)、优选 40 质量% ~ 50 质量%。当 Sn 低于 35 质量%时,由于 Cu 的比例增加,氧化或腐蚀变得容易。而 Sn 为 55 质量%以上时,伴随着 Sn 比例的增加,被膜本身硬度急剧降低,易擦伤被膜。

[0043] 所述组成的 SnCu 合金镀膜的脆性大,伴随着膜厚的增加,被膜内部发生剥离,或被膜的表面产生突起,在操作时,该突起发生剥离,进而容易产生以突起作为起点形成大的被膜剥离的问题。当膜厚大于  $2\mu\text{m}$  时,有被膜剥离或产生突起的可能。因此,使 SnCu 合金镀膜的膜厚在  $2\mu\text{m}$  以下。另外,由于 SnCu 合金为非磁性的,为了有效利用稀土类永久磁铁本来的磁特性,优选 SnCu 合金镀膜的膜厚尽可能薄。SnCu 合金镀膜的粘接性改善,只要膜厚在  $0.1\mu\text{m}$  以上就能获得效果,而更希望在  $0.2\mu\text{m}$  以上。

[0044] 由于本发明的 SnCu 合金镀膜薄,所得到的 SnCu 合金镀膜的表面粗糙度与基底的叠层镀膜的表面粗糙度类似,当基底镀膜的表面粗糙度粗的场合变粗,在 SnCu 合金镀膜上易生成突起。因此,希望基底镀膜平滑。基底镀膜的平滑性,希望表面粗糙度  $R_{\text{max}}$  为  $0.5\sim 15\mu\text{m}$ ,更希望  $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、尤其希望  $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0045] SnCu 合金镀膜的基底镀膜,希望为能保持平滑性的种类及膜厚。

[0046] 只要是平滑性高的被膜则可选择任意的镀膜,其中,Cu 镀敷,因其镀敷液的种类也多,易得到平滑的被膜,故采用 Cu 镀膜。

[0047] Cu 镀膜在大气中易氧化变色。因此,当在 Cu 镀膜上进行 Ni 镀敷时,可以阻止因变色及氧化引起的 Cu 镀膜的耐腐蚀性降低,而且能得到由 SnCu 合金镀膜产生的耐腐蚀性改善,是优选的。因此,在紧邻 SnCu 合金镀膜下形成 Ni 镀膜。

[0048] 在 Cu 镀膜上成膜的 Ni 镀膜的膜厚,希望是既保持基底的 Cu 镀膜的平滑性又能够进一步防止 Cu 镀膜的氧化的膜厚。

[0049] 作为 SnCu 合金镀膜的基底镀膜之一例,示出了当形成 Ni 镀层 -Cu 镀层 -Ni 镀层

的 3 层膜时的合适的膜厚范围。

[0050] 希望从磁铁体的表面侧依次形成 Ni (最好是磁铁体被镀膜覆盖的下限膜厚与工业生产有利的上限膜厚)、Cu (膜厚范围:  $3 \sim 17 \mu\text{m}$ )、Ni (膜厚范围:  $2 \sim 8 \mu\text{m}$ ) 镀层。

[0051] 当 Cu 镀膜的膜厚小于  $3 \mu\text{m}$  时,不能使位于 Cu 镀膜下层的基底 Ni 镀膜的凹凸结构充分平滑,当大于  $17 \mu\text{m}$  时,叠层镀膜的总厚度变厚,工业生产上不利。

[0052] 基底镀膜的最上层(3 层膜最表层)的 Ni 镀膜的膜厚低于  $2 \mu\text{m}$  时,保护紧邻的下层 Cu 镀膜不受腐蚀或氧化的防锈效果降低,当大于  $8 \mu\text{m}$  时,在 Ni 镀膜成长的同时,被膜表面的凹凸加大,表面粗糙度变大。

[0053] 其次,作为 SnCu 合金镀膜的基底镀膜,示出了当形成 Cu 镀层-Ni 镀层的 2 层膜时的合适的膜厚范围。

[0054] 希望从磁铁体的表面侧依次形成 Cu (膜厚范围:  $3 \sim 17 \mu\text{m}$ )、Ni (膜厚范围:  $2 \sim 8 \mu\text{m}$ ) 镀层。

[0055] 当 Cu 镀膜的膜厚小于  $3 \mu\text{m}$  时,通过镀敷前处理加以粗糙化的磁铁体的表面结构不能用 Cu 镀层加以平滑化,当大于  $17 \mu\text{m}$  时,叠层的镀膜的总厚度变厚,工业生产上不利。

[0056] 基底镀膜的最上层(2 层膜最表层)的 Ni 镀膜的膜厚低于  $2 \mu\text{m}$  时,保护紧邻的下层 Cu 镀膜不受腐蚀或氧化的防锈效果降低,当大于  $8 \mu\text{m}$  时,由于 Ni 镀膜的原有结构而使表面粗糙度变大。

[0057] 还有,在本发明中,镀膜的膜厚最好在粘接面进行测定。

[0058] SnCu 合金镀膜与 Cu 镀膜的膜厚比(SnCu 合金镀膜膜厚/Cu 镀膜的膜厚)希望为  $0.006 \sim 0.67$ ,更希望的比例为  $0.011 \sim 0.67$ 。当小于  $0.006$  时,SnCu 合金镀膜的膜厚过薄,有不利于粘接性改善的可能。当大于  $0.67$  时,SnCu 合金镀膜的膜厚过厚,有磁特性降低或 SnCu 合金镀膜易发生剥离的可能。另外,Ni 镀膜与 Cu 镀膜的膜厚之比(Ni 镀膜的膜厚/Cu 镀膜的膜厚)希望为  $0.12 \sim 2.67$ ,更希望的比例为  $0.3 \sim 1.0$ 。当小于  $0.12$  时,Ni 镀膜的膜厚过薄,有提高耐腐蚀性的效果减弱的可能。当大于  $2.67$  时,Ni 镀膜的膜厚过厚,有 Cu 镀膜所产生的平滑化的效果减弱的可能。

[0059] SnCu 合金镀敷的镀浴,只要是形成具有权利要求 1 中记载的组成范围的被膜的液组成的镀浴,可以使用公知的镀浴。例如,焦磷酸浴、氰浴、酸性浴等。还有,不使用剧毒的氰的 SnCu 合金镀敷技术已在特开 2004-10907 号公报中作了介绍,优选使用这种浴。

[0060] 关于 SnCu 合金镀敷的条件,可以采用能控制为具有权利要求 1 中记载的组成范围及膜厚的被膜的任意条件。

[0061] 镀敷方法,可适当采用筒镀、挂镀,但进行镀敷的磁铁体为环形,进行电镀时,希望用挂镀。挂镀易于控制环外径与内径流动的电流值,在外径部与内径部形成的镀膜的膜厚易达到均匀。当 SnCu 合金镀敷通过电镀进行时,电流密度可根据镀敷液的种类、筒镀、挂镀等镀敷方式加以适当选择,但优选  $0.1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ ,更优选  $0.5\text{A}/\text{dm}^2 \sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0062] 在所述 SnCu 合金镀膜上最好采用磷酸三钠等进行化学处理。化学处理条件,例如,最好在浓度为  $10\text{g}/\text{L} \sim 30\text{g}/\text{L}$ 、液温  $20^\circ\text{C}$  的磷酸三钠溶液中,将最表层具有 SnCu 合金镀膜的稀土类永久磁铁浸渍后进行洗涤、干燥。通过进行这种化学处理,能够不使粘接性降低,抑制 SnCu 合金镀膜的变色。另外,也可采用磷酸进行化学处理。把稀释至以磷酸离子换算为  $1 \sim 80\text{g}/\text{L}$  的溶液加热至  $30 \sim 60^\circ\text{C}$ ,把最表层具有 SnCu 合金镀膜的稀土类永久磁

铁浸渍 30 秒~5 分左右,生成化学被膜。

[0063] 在进行 SnCu 合金镀敷前,通过对基底镀膜用酸进行活化处理,使基底镀膜与 SnCu 合金镀膜的附着性进一步提高,能够进行稳定的生产。采用碱处理有脱脂效果,但活化不充分,另外,碱用水难以洗净,易在表面作为残渣残留,SnCu 合金镀膜与基底镀膜之间有时发生剥离,必须注意。作为酸,优选盐酸或硫酸。盐酸的浓度优选 10 体积%~50 体积%。当低于 10 体积%时,不能充分活化,当大于 50 体积%时,因 Ni 镀膜或 Cu 镀膜的变色(表面变性)而粘接性有降低的可能。

[0064] 使用硫酸时也最好在与盐酸同等的浓度范围内使用。

[0065] 作为盐酸、硫酸以外的酸,可以合适地使用作为有机酸的草酸、磷酸等。特别是在 SnCu 合金镀敷中使用焦磷酸类的镀敷液时,当用于活化的酸采用磷酸、多磷酸时,即使酸活化后不用水洗直接送至镀敷工序,对后工序的 SnCu 合金镀敷液的影响也小,能够形成与基底镀膜的附着性良好的 SnCu 合金镀膜。

[0066] 下面,示出 SnCu 合金镀膜的基底镀膜所希望的形态。

[0067] 作为基底镀膜的 Cu 镀膜形成时,可以选择焦磷酸浴、硫酸浴、氰浴、非电解浴、或特许第 3972111 号公报或特许第 4033241 号公报中记载的含 Fe 离子螯合剂的镀浴。采用焦磷酸浴的电镀 Cu,导电性及柔软性、延展性优良,膜的覆盖能力良好。因此,采用焦磷酸浴的电镀能够合适地用于环状物的镀敷。在这里,所谓膜的覆盖能力,表示镀敷被覆原材料的能力,例如,直至被镀敷物的凹部或环状磁铁的内径部等电流密度变低的部分的镀层的附着能力。

[0068] 另外,采用焦磷酸浴的电镀,无孔隙结构(セル構造),平滑性优良,能够确保在其上进行镀敷的 SnCu 合金镀层的平滑性。

[0069] 特许第 3972111 号公报及特许第 4033241 号公报中记载的电镀 Cu 具有光泽,能够在 R-Fe-B 系稀土类磁铁上直接形成非常致密的膜。

[0070] 当采用焦磷酸 Cu 浴进行电镀时,优选作为其基底含有导电性保护层。由于焦磷酸 Cu 浴的浴中含大量游离的 Cu 离子,当 R-Fe-B 系磁铁直接浸渍在焦磷酸浴中时,通过构成磁铁表面的 Fe 等贱金属与电贵金属 Cu 之间的置换镀敷反应,在磁铁的表面有形成附着性差的 Cu 被膜的可能。因此,作为采用焦磷酸 Cu 浴的镀膜的基底,在 R-Fe-B 系磁铁体表面上可直接形成附着性优良的镀膜的电镀 Ni 被膜是所希望的。电镀 Ni 的镀敷液组成管理简便,被膜的膜厚易于控制。虽然也可使用氰浴的电镀 Cu,但安全性必须注意。

[0071] 当采用特许第 3972111 号公报及特许第 4033241 号公报中记载的方法时,基底镀层未必是必要的。通过配合镀敷液产生的与 Fe 离子的螯合稳定度常数高的螯合剂,在稀土类磁铁表面能够形成附着性优良的铜镀膜。

[0072] 特别是对环状磁铁采用电镀时,电流难以流向环状磁铁的内径部,内径部上形成的镀膜有变薄的倾向,由于镀敷液的腐蚀作用,被膜的附着性有时变差,当使用本镀敷液时,由于镀敷液对磁铁体无腐蚀,可以抑制成为磁铁体与镀膜剥离原因的粘接强度的下降,是合适的。

[0073] Ni 镀敷,只要是电镀,可以采用瓦特浴、氨基磺酸浴、中性浴等镀浴。另外,也可以进行膜厚均匀性高的非电解镀敷。

[0074] Ni 镀敷、Cu 镀敷的镀敷方法,可根据镀敷品的形状、重量、大小选择筒镀、挂镀等。

[0075] 但是,稀土类永久磁铁为环状,在进行电镀时,优选挂镀。挂镀易控制环的外径部与内径部流动的电流,在外径部与内径部形成的镀膜的膜厚易达到均匀。在选择电镀时,其电流密度可取决于镀敷液的种类、镀敷方法,优选  $0.1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ ,更优选  $0.5\text{A}/\text{dm}^2 \sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0076] 作为磁铁的镀敷前处理,可以采用任意的的方法,也可以选择硝酸与其他酸的混合酸、硫酸、盐酸、有机酸等,或电解蚀刻法。

[0077] 本发明只要是可镀敷的磁铁即可,公知的稀土类永久磁铁均适用。

[0078] 由于稀土类永久磁铁的线膨胀系数,例如,在 R-Fe-B 系磁铁的场合, C// 方向为  $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、而在 C  $\perp$  方向为  $-1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,非常小,故与线膨胀系数大的铁系材料(例如,铁的线膨胀系数为  $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )等其他部件,采用环氧类粘接剂等硬度高的粘接剂进行粘接,制造接合结构体时,在加热固化时由于因线膨胀系数差产生的应力,磁铁有时发生破裂。该现象在向 R-Fe-B 系环状磁铁的内径插入铁系材料的座,涂布粘接剂,作为马达用转子时显著,在粘接剂加热固化时,线膨胀系数大的铁系材料发生膨胀,引起磁铁破裂。作为其对策,作为粘接剂广泛采用硬度低的硅酮类粘接剂。

[0079] 在工业上多数采用在较短时间内加热固化的加成反应型硅酮类粘接剂。硅酮类粘接剂吸收这样的应力,磁铁不易发生破裂。但是,采用硅酮类粘接剂制造的接合结构体,由于高温高湿环境粘接强度急剧降低,特别是在磁铁体的最表层具有 Ni 镀膜的稀土类永久磁铁的场合,该降低显著。最表层具有本发明的 SnCu 合金镀膜的稀土类永久磁铁,采用硅酮类粘接剂与其他部件粘接的接合结构体,解决了此问题,即使在耐湿性试验后粘接强度降低也小,可保证长期而稳定的粘接强度。

[0080] 另外,作为接合结构体,即使在粘接前,供给耐湿试验后进行粘接,测定粘接强度,与未供给耐湿试验的相比,强度也未降低。

[0081] 作为了解粘接性好的指标之一,可以采用润湿性评价。该评价方法,是采用润湿张力试验液调查试验体表面润湿性的方法,该指数越高,一般粘接性越好。本发明的稀土类永久磁铁,采用粘接剂与其他部件粘接后,即使实施所述耐湿性试验,粘接强度不仅不降低,而且在与其他部件粘接前即使表面发生氧化的场合,通过加热处理,粘接性也能容易恢复。在本发明的稀土类永久磁铁不与其他部件粘接而长期保管,镀膜表面的润湿性处于降低的状态下,实施  $150^\circ\text{C} \times 90$  分的加热处理时,例如,采用和光纯药制造的润湿张力试验液进行评价时,确认评价该润湿性的指数,相对加热处理前的  $40\text{mN}/\text{m}$ ,加热处理后恢复到  $73\text{mN}/\text{m}$ 。由此可知本发明的稀土类永久磁铁,通过加热处理,可保持粘接性的时间能够更长。

[0082] 作为构成本发明的稀土类永久磁铁的磁铁体(磁铁原材料)之一例,对采用 R-Fe-B 系永久磁铁的粉末冶金法的制造方法加以介绍。其组成,例如,可以举出,使主要成分 R 和 Fe 和 B 的合计为 100 质量%, R 为 24 质量%~34 质量%(R 为包含 Y 的稀土类元素的至少 1 种,一定含有 Nd 及 Pr 的至少 1 种)、B 为 0.6 质量%~1.8 质量%、其余部分为 Fe 的组成。Fe 的一部分也可用 Co 取代,另外,也可含有约 3 质量%以下的 Al、Si、Cu、Ga、Nb、Mo、W 等添加元素。

[0083] 当 R 小于 24 质量%时,磁特性之中,剩余磁通密度  $B_r$ 、矫顽力  $H_{cJ}$  降低。另外,当大于 34 质量%时,烧结体内部的稀土类丰富的相的量增多,并且形态也变得粗大,耐腐蚀性降低。B 小于 0.6 质量%时,对作为主相的  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的形成所必要的 B 量不足,生成具有软

磁性性质的  $R_2Fe_{14}$  相, 矫顽力下降。另一方面, 当 B 量大于 1.8 质量% 时, 作为非磁性相的 B 丰富的相增加, 剩余磁通密度  $B_r$  下降。

[0084] 粉碎分为粗粉碎与细粉碎, 粗粉碎优选采用捣碎机、颚式破碎机、布朗粉碎机、盘式粉碎机等或采用氢吸附法进行。微粉碎优选采用射流粉碎机、振动磨机、球磨机等进行。为了防止氧化, 任一种都优选采用有机溶剂或惰性气体, 在非氧化气氛中进行。粉碎粒度优选为  $2 \sim 8 \mu\text{m}$  (F. S. S. S.)。当小于  $2 \mu\text{m}$  时, 由于磁粉的活性高, 容易发生氧化。烧结时变形大, 磁特性也恶化。当大于  $8 \mu\text{m}$  时, 烧结后得到的结晶粒径变大, 容易引起磁通反转, 招致矫顽力下降。

[0085] 在磁场中进行成型。磁场强度优选  $159\text{kA/m}$  以上, 更优选  $239\text{kA/m}$  以上。当小于  $159\text{kA/m}$  时, 磁粉的取向不充分, 得不到必要的磁特性。成型压力希望为  $0.5 \sim 2$  吨 /  $\text{cm}^2$ 。当低于  $0.5$  吨 /  $\text{cm}^2$  时, 成型体的强度弱, 易损坏。另外, 当大于  $2$  吨 /  $\text{cm}^2$  时, 磁粉的取向混乱, 磁特性下降。烧结优选在真空或氩气氛中, 于  $1000 \sim 1150^\circ\text{C}$  进行。当低于  $1000^\circ\text{C}$  时, 烧结不足, 得不到必要的密度, 磁特性下降。当大于  $1150^\circ\text{C}$  时, 由于过度烧结, 发生变形及磁特性下降。

[0086] 烧结后进行热处理及加工。而加工也可在热处理前进行。

[0087] 实施例

[0088] 下面通过实施例更详细地说明本发明。还有, 本发明并不限于此来进行解释。

[0089] (磁铁的制作)

[0090] 实施例 1

[0091] 采用公知的方法制作以  $(\text{Nd}, \text{Dy})_2(\text{Fe})_{14}\text{B}$  型金属间化合物作为主相的 Nd-Dy-Fe-Al-B 系烧结磁铁体。该烧结磁铁体在室温下的磁特性为:  $B_r = 1.2\text{T}$  ( $12\text{kG}$ )、 $H_{cJ} = 1989\text{kA/m}$  ( $25\text{kOe}$ )、 $(\text{BH})_{\text{max}} = 280\text{kJ/m}^3$  ( $35\text{MG0e}$ )。其次, 把所述烧结磁铁体加工成  $30\text{mm} \times 15\text{mm} \times 3\text{mm}$  的长方体形状后实施滚筒研磨。

[0092] 将所述研磨后的烧结磁铁体于水溶性防锈剂中浸渍后加热至约  $60^\circ\text{C}$ , 进行干燥。对这样得到的试样, 作为镀敷前处理, 用 5 体积% 的混酸的硝酸进行第 1 前处理, 然后用过氧化氢 10 体积%、醋酸 25 体积% 的混酸进行第 2 前处理, 然后, 按以下的顺序形成 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜。

[0093] [第 1 层 Ni 镀膜]

[0094] 镀敷浴: 瓦特浴 (硫酸 Ni 300g/L, 氯化 Ni 50g/L, 硼酸 50g/L)

[0095] 浴温:  $50^\circ\text{C}$

[0096] 电流密度:  $1\text{A/dm}^2$

[0097] 膜厚:  $3 \mu\text{m}$

[0098] 成膜后水洗

[0099] [第 2 层 Cu 镀膜]

[0100] 镀浴: 焦磷酸 Cu 浴 (焦磷酸 Cu 80g/L, 金属 Cu 30g/L, 焦磷酸钾 300g/L, 氨 2ml/L, 光泽剂 (奥野制药ピロトツブ PC) 1ml/L)

[0101] 浴温:  $55^\circ\text{C}$

[0102] 电流密度:  $1\text{A/dm}^2$

[0103] 膜厚:  $7 \mu\text{m}$

- [0104] 成膜后水洗
- [0105] [第3层 Ni 镀膜]
- [0106] 镀浴:瓦特浴(硫酸 Ni 300g/L,氯化 Ni 50g/L,硼酸 50g/L,光泽剂(糖精系)10ml/L)
- [0107] 浴温:50℃
- [0108] 电流密度:1A/dm<sup>2</sup>
- [0109] 膜厚:5 μm
- [0110] 成膜后水洗
- [0111] 具有按上法成膜的 Ni-Cu-Ni 3层镀膜的烧结磁铁体表面上,按下列条件形成 SnCu 合金镀膜,得到本发明的稀土类永久磁铁。
- [0112] [SnCu 合金镀膜]
- [0113] 镀浴:焦磷酸亚锡 20g/L、焦磷酸 Cu 10g/L、焦磷酸钾 180g/L、光泽剂、阳离子表面活性剂、表面张力调节剂、浴稳定剂等
- [0114] 浴温:20℃
- [0115] 电流密度:1A/dm<sup>2</sup>
- [0116] 膜厚:1 μm
- [0117] 成膜后水洗干燥
- [0118] SnCu 合金镀膜的组成为 Cu : Sn = 55 : 45 质量%。
- [0119] 实施例 2
- [0120] 除使 SnCu 合金镀膜的膜厚为 0.1 μm 以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。
- [0121] 实施例 3
- [0122] 除使 SnCu 合金镀膜的膜厚为 0.2 μm 以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。
- [0123] 实施例 4
- [0124] 除使 SnCu 合金镀膜的膜厚为 2 μm 以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。
- [0125] 实施例 5
- [0126] 除使 Ni-Cu-Ni 3层镀膜的膜厚构成中 Ni 膜厚为 5 μm、Cu 膜厚为 12 μm、Ni 膜厚为 8 μm,SnCu 合金镀膜的膜厚为 0.1 μm 以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。
- [0127] 实施例 6
- [0128] 除使 Ni-Cu-Ni 3层镀膜的膜厚构成中 Ni 膜厚为 5 μm、Cu 膜厚为 12 μm、Ni 膜厚为 8 μm,SnCu 合金镀膜的膜厚为 0.2 μm 以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。
- [0129] 实施例 7
- [0130] 除使 Ni-Cu-Ni 3层镀膜的膜厚构成中 Ni 膜厚为 1 μm、Cu 膜厚为 3 μm、Ni 膜厚为 2 μm,SnCu 合金镀膜的膜厚为 2 μm 以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0131] 实施例 8

[0132] 采用与实施例 1 同样的方法制造具有多层镀膜的稀土类永久磁铁后,于磷酸三钠 10g/L 溶液中浸渍 3 分钟,水洗、干燥进行化学处理。

[0133] 实施例 9

[0134] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 65 : 35 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0135] 实施例 10

[0136] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 60 : 40 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0137] 实施例 11

[0138] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 50 : 50 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0139] 实施例 12

[0140] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 47 : 53 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0141] 实施例 13

[0142] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 46 : 54 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0143] 实施例 14

[0144] 采用与实施例 1 同样的方法形成 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜,然后,于 10 体积%硫酸中浸渍、水洗。

[0145] 然后,在具有按上法成膜的 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜的烧结磁铁体表面,采用与实施例 1 同样的条件,形成 SnCu 合金镀膜,得到本发明的稀土类永久磁铁。

[0146] 实施例 15

[0147] 采用与实施例 1 同样的方法形成 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜,然后,于 10 体积%硫酸中浸渍、水洗。

[0148] 然后,在具有按上法成膜的 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜的烧结磁铁体表面,采用与实施例 1 同样的条件,形成 SnCu 合金镀膜,得到本发明的稀土类永久磁铁。

[0149] 实施例 16

[0150] 采用与实施例 1 同样的方法,形成 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜,然后,用水稀释,于将 pH 调节至 1.3 的多磷酸中浸渍。然后,除在不进行水洗的情况下进行 SnCu 合金镀敷以外,采用与实施例 1 同样的条件,形成 SnCu 合金镀膜,得到本发明的稀土类永久磁铁。

[0151] 实施例 17

[0152] 在实施例 1 中准备的烧结磁铁体表面,采用特许第 4033241 号公报中记载的方法,形成膜厚 17  $\mu$ m 的 Cu 镀膜,然后,在 Cu 镀膜表面按下列条件,形成 Ni 镀膜。

[0153] [第 2 层 Ni 镀膜]

[0154] 镀浴:瓦特浴(硫酸 Ni 300g/L,氯化 Ni 50g/L,硼酸 50g/L,光泽剂(糖精系)10ml/L)

[0155] 浴温:50°C

[0156] 电流密度 :1A/dm<sup>2</sup>

[0157] 膜厚 :5 μ m

[0158] 成膜后水洗

[0159] 在具有按上法成膜的 Ni-Cu 2 层镀膜的烧结磁铁体表面,按下列条件形成 SnCu 合金镀膜,得到本发明的稀土类永久磁铁。

[0160] [SnCu 合金镀膜]

[0161] 镀浴 :添加焦磷酸亚锡 20g/L、焦磷酸 Cu 10g/L、焦磷酸钾 180g/L、光泽剂、阳离子表面活性剂、表面张力调节剂、浴稳定剂等

[0162] 浴温 :20℃

[0163] 电流密度 :1A/dm<sup>2</sup>

[0164] 膜厚 :1 μ m

[0165] 成膜后水洗干燥

[0166] SnCu 合金镀膜的组成为 Cu : Sn = 55 : 45 质量%。

[0167] 参考例

[0168] 除对与实施例 1 中使用的烧结磁铁体同样的烧结磁铁体,采用与实施例 1 同样的方法实施前处理,按与实施例 1 同样的方法形成第 1 层的 Ni 镀膜,然后,使膜厚为 12 μ m 以外,采用与实施例 1 同样的方法,形成第 2 层的 Cu 镀膜,制得具有 Ni-Cu 2 层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0169] 在具有按上法成膜的 Ni-Cu 2 层镀膜的烧结磁铁体表面,按实施例 1 同样的条件形成 SnCu 合金镀膜,得到具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0170] 比较例 1

[0171] 除使 SnCu 合金镀膜的膜厚为 4 μ m 以外,采用与实施例 1 同样的方法,制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0172] 比较例 2

[0173] 除使 SnCu 合金镀膜的膜厚为 3.5 μ m 以外,采用与实施例 1 同样的方法,制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0174] 比较例 3

[0175] 除使 SnCu 合金镀膜的膜厚为 0.05 μ m 以外,采用与实施例 1 同样的方法,制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0176] 比较例 4

[0177] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 80 : 20 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。由于 Cu 的比例高,为了防止变色,用苯并三唑进行防锈处理。

[0178] 比较例 5

[0179] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 67 : 33 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。由于制得的膜中铜的成分多,色调为黄铜色,因此用 10 体积%硫酸洗涤、水洗后,用苯并三唑进行防锈处理。

[0180] 比较例 6

[0181] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 40 : 60 质量%以外,

采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0182] 比较例 7

[0183] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 30 : 70 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0184] 比较例 8

[0185] 除调节 SnCu 合金镀敷液的组成,使被膜的组成为 Cu : Sn = 10 : 90 质量%以外,采用与实施例 1 同样的方法制作具有多层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0186] 比较例 9

[0187] 采用与实施例 1 同样的方法制作具有 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜的稀土类永久磁铁,用 10 体积%硫酸洗涤、水洗后,再用 10 质量%苛性钠洗涤、水洗,然后进行干燥。

[0188] 比较例 10

[0189] 采用与实施例 1 同样的方法,形成 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜,然后,于 3g/L 的草酸溶液(20℃)中浸渍 3 分钟,水洗后进行干燥。

[0190] 比较例 11

[0191] 除对与实施例 1 中使用的烧结磁铁体同样的烧结磁铁体,采用与实施例 1 同样的方法实施前处理,采用与实施例 1 同样的方法,形成第 1 层的 Ni 镀膜,使膜厚为 12 μm 以外,采用与实施例 1 同样的方法,形成第 2 层的 Cu 镀膜,制得具有 Ni-Cu 2 层镀膜的稀土类永久磁铁。

[0192] 然后,用 10 体积%硫酸洗涤、水洗后,用苯并三唑进行防锈处理。

[0193] 比较例 12

[0194] 采用与实施例 1 同样的方法,形成 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜。

[0195] 然后,用添加了硫酸镍、硫酸铜、pH 调节剂及光泽剂等添加剂的镀敷液形成膜厚 2 μm 的 Cu-Ni 合金镀膜。被膜的组成为 Ni28 质量%(其余部分为 Cu)。

[0196] 比较例 13

[0197] 采用与实施例 1 同样的方法,形成 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜,

[0198] 然后,用添加了氰化亚铜、亚铁氰化铁、罗谢尔盐、另外调节了 pH 的镀敷液,形成膜厚 2 μm 的 Cu-Fe 合金镀膜。被膜的组成为 Fe 13 质量%(其余部分为 Cu)。

[0199] 粘接性试验

[0200] 用实施例 1 ~ 实施例 17、参考例、比较例 1 ~ 比较例 13 中制作的磁铁,用硅酮类粘接剂(東レ・ダウコーニング制造的 SE1750 : 加成反应型硅酮类粘接剂),粘接在 SUS 304 制的座上,制成接合结构体。固化条件为 150℃ × 90 分钟(温度用接触型温度计测定磁铁温度),每 1 条件制作 10 个接合结构体。其中,5 个在粘接后马上测定压缩抗剪强度,其余 5 个在高温高湿 80℃ × 90% × 24 小时的耐湿性试验后测定压缩抗剪强度(任何一个接合结构体都在降至室温的状态下测定压缩抗剪强度)。压缩抗剪强度采用 TOYO BALDWIN(TENSILON UTM-I-5000C) 进行测定。压缩速度为 1.5mm/min。另外,对试验后的剥离面的粘接剂状态,以及有无发生伴随试验的操作伤痕,用肉眼加以观察。试验结果示于表 1 及表 2。还有,表中的粘接强度(压缩抗剪强度)各用 5 个测定值的平均值表示。

[0201] 关于实施例 1 ~ 实施例 17 以及参考例的磁铁,不管是刚粘接后、还是耐湿性试验后均显示良好的粘接强度,另外,由于粘接剂的剥离方式为全面凝聚破坏,本发明的稀土类

永久磁铁,即使采用粘接剂与其他部件粘接后进行耐湿性试验,发现粘接强度的降低也小。另外,在试验后,供给试验的其它部分(粘接面以外)未产生伤痕。

[0202] 关于比较例 1、2 的磁铁,被膜的脆性大,不管是粘接后、还是耐湿性试验后,均发现 SnCu 合金镀膜被破坏,SnCu 合金镀膜发生部分剥离。

[0203] 关于比较例 3 的磁铁,刚粘接后的粘接强度高,粘接剂的剥离方式也为全面凝聚破坏,但耐湿性试验后,磁铁侧的界面发生剥离,粘接强度降低。因此,当 SnCu 合金镀膜的膜厚为  $0.05\ \mu\text{m}$  时,未确认粘接性的提高效果。

[0204] 关于比较例 4、5 的磁铁,刚粘接后的粘接强度高,粘接剂的剥离方式也为全面凝聚破坏,但耐湿性试验后,粘接强度急剧降低,形成粘接剂不在磁铁表面残留的界面剥离。

[0205] 关于比较例 6、7、8 的磁铁,粘接性无问题,但因粘接等操作而产生伤痕。这种伤痕招致镀膜的破损及尺寸精度的降低等,稀土类永久磁铁的产品价值下降,成为大量生产时操作烦杂的重要原因。

[0206] 关于比较例 9、10、11 的磁铁,刚粘接后的粘接强度高,粘接剂的剥离方式也为全面凝聚破坏,但耐湿性试验后,粘接强度降低,形成粘接剂不在磁铁侧残留的界面剥离。

[0207] 关于比较例 12、13 的磁铁,刚粘接后的粘接强度较高,粘接剂的剥离方式也为全面凝聚破坏,但耐湿性试验后,形成磁铁侧的粘接剂界面剥离,粘接强度降低。

[0208] 从以上的结果可知,仅把特定的 SnCu 合金镀膜与基底被膜进行组合,耐湿性试验后,粘接强度不降低。

[0209]

[表 1]

	镀膜的条件				刚粘接后		耐湿性试验 (80°C × 90% × 24 小时) 后		有无发生 操作伤痕
	膜构成	Sn(质量%)	SnCu 膜厚 μm	后处理	粘接强度 MPa	剥离方式	粘接强度 MPa	剥离方式	
实施例 1	Ni-Cu-Ni	45	1	无	5.1	粘接剂全面凝聚	4.9	粘接剂全面凝聚	无
实施例 2	Ni-Cu-Ni	45	0.1	无	5.2	粘接剂全面凝聚	5.0	粘接剂全面凝聚	无
实施例 3	Ni-Cu-Ni	45	0.2	无	4.9	粘接剂全面凝聚	4.7	粘接剂全面凝聚	无
实施例 4	Ni-Cu-Ni	45	2	无	4.7	粘接剂全面凝聚	4.6	粘接剂全面凝聚	无
实施例 5	Ni-Cu-Ni	45	0.1	无	5.2	粘接剂全面凝聚	5.0	粘接剂全面凝聚	无
实施例 6	Ni-Cu-Ni	45	0.2	无	4.9	粘着剂全面凝聚	4.8	粘接剂全面凝聚	无
实施例 7	Ni-Cu-Ni	45	2	无	5.0	粘接剂全面凝聚	4.9	粘接剂全面凝聚	无
实施例 8	Ni-Cu-Ni	45	1	磷酸三钠	5.2	粘接剂全面凝聚	4.7	粘接剂全面凝聚	无
实施例 9	Ni-Cu-Ni	35	1	无	4.8	粘接剂全面凝聚	4.7	粘接剂全面凝聚	无
实施例 10	Ni-Cu-Ni	40	1	无	5.0	粘接剂全面凝聚	4.9	粘接剂全面凝聚	无
实施例 11	Ni-Cu-Ni	50	1	无	5.4	粘接剂全面凝聚	5.2	粘接剂全面凝聚	无
实施例 12	Ni-Cu-Ni	53	1	无	5.2	粘接剂全面凝聚	4.7	粘接剂全面凝聚	无
实施例 13	Ni-Cu-Ni	54	1	无	4.8	粘接剂全面凝聚	4.6	粘接剂全面凝聚	无
实施例 14	Ni-Cu-Ni (硫酸)	45	1	无	5.3	粘接剂全面凝聚	5.1	粘接剂全面凝聚	无
实施例 15	Ni-Cu-Ni (硫酸)	45	1	无	6.6	粘接剂全面凝聚	6.1	粘接剂全面凝聚	无
实施例 16	Ni-Cu-Ni (多磷酸)	45	1	无	5.0	粘接剂全面凝聚	4.9	粘接剂全面凝聚	无
实施例 17	Cu-Ni	45	1	无	5.2	粘接剂全面凝聚	5.0	粘接剂全面凝聚	无
参考例	Ni-Cu	45	1	无	5.5	粘接剂全面凝聚	5.0	粘接剂全面凝聚	无

[0210]

[表 2]

比较例	镀膜的条件				刚粘接后		耐湿性试验 (80°C×90%×24小时)后		有无发生 操作伤痕
	膜构成	Sn(质量%)	SnCu 膜厚 μm	后处理	粘接强度 MPa	剥离方式	粘接强度 MPa	剥离方式	
比较例1	Ni-Cu-Ni	45	4	无	4.0	膜的部分剥离	3.7	膜的部分剥离	无
比较例2	Ni-Cu-Ni	45	3.5	无	4.3	膜的部分剥离	3.9	膜的部分剥离	无
比较例3	Ni-Cu-Ni	45	0.05	无	5.0	粘接剂全面凝聚	3.0	磁铁侧面剥离	无
比较例4	Ni-Cu-Ni	20	1	苯并三唑	5.1	粘接剂全面凝聚	1.3	磁铁侧面剥离	无
比较例5	Ni-Cu-Ni	33	1	苯并三唑	4.6	粘接剂全面凝聚	2.5	磁铁侧面剥离	无
比较例6	Ni-Cu-Ni	60	1	无	5.0	粘接剂全面凝聚	4.0	粘接剂全面凝聚	有 细微伤痕
比较例7	Ni-Cu-Ni	70	1	无	5.3	粘接剂全面凝聚	4.7	粘接剂全面凝聚	有
比较例8	Ni-Cu-Ni	90	1	无	5.2	粘接剂全面凝聚	4.5	粘接剂全面凝聚	有
比较例9	Ni-Cu-Ni	0	0	硫酸+苛性钠	4.7	粘接剂全面凝聚	1.5	磁铁侧面剥离	无
比较例10	Ni-Cu-Ni	0	0	草酸	4.7	粘接剂全面凝聚	1.2	磁铁侧面剥离	无
比较例11	Ni-Cu	0	0	苯并三唑	5.0	粘接剂全面凝聚	1.5	磁铁侧面剥离	无
比较例12	Ni-Cu-Ni	Ni 28质量%的Cu-Ni合金镀膜 2μm成膜, 无后处理			4.5	粘接剂全面凝聚	2.5	磁铁侧面剥离	无
比较例13	Ni-Cu-Ni	Fe 20质量%的Cu-Fe合金镀膜 2μm成膜, 无后处理			4.8	粘接剂全面凝聚	1.8	磁铁侧面剥离	无

[0211] 采用公知的方法, 制作以  $(Nd, Dy)_2(Fe)_{14}B$  型金属间化合物作为主相的 Nd-Dy-Fe-Al-B 系具有径向取向的环型烧结磁铁体。该永久磁铁体在室温下的磁特性为:  $B_r = 1.2T(12kG)$ 、 $H_{cJ} = 1989kA/m(25kOe)$ 、 $(BH)_{max} = 280kJ/m^3(35MG0e)$ 。对所述环型烧结磁铁体实施加工, 得到外径 40mm×内径 33mm×高 13.5mm 的磁铁材料。将其于防锈剂中浸渍并干燥后, 采用与实施例 1 同样的条件实施镀敷, 得到了在 Ni-Cu-Ni 3 层镀膜 (各层的膜

厚与实施例 1 同样) 的上层具有膜厚  $1\ \mu\text{m}$  的 SnCu 合金镀膜的本发明的环型烧结磁铁体。关于 SnCu 合金镀膜的膜厚, 测定磁铁的内径部分。

[0212] 在所述最表层具有 SnCu 合金镀膜的本发明的环型烧结磁铁体的内径部分, 粘接用直径  $32.9\text{mm}$  的 SUS 304 制造的粘接强度测定用座, 制成 10 个本发明的接合结构体。还有, 粘接剂采用硅酮类粘接剂 (東レ・ダウコーニング制造的 SE1750), 进行  $150^\circ\text{C} \times 90$  分钟加热固化。

[0213] 比较例 14

[0214] 除作为粘接剂, 采用加热固化型环氧类粘接剂, 进行  $150^\circ\text{C} \times 90$  分钟加热固化外, 制作与实施例 18 同样的接合结构体。

[0215] 评价试验

[0216] 固化后对各个接合结构体进行目视确认的结果是, 实施例 18 的环型接合结构体中未发生破裂, 而比较例 14 因线膨胀系数差而发生破裂。目视结果示于表 3。

[0217] 实施例 18 的接合结构体中, 5 个在粘接后立即测定压缩抗剪强度, 其余 5 个在高温高湿  $80^\circ\text{C} \times 90\% \times 24$  小时耐湿性试验后测定压缩抗剪强度。还有, 压缩抗剪强度, 采用 TOYO BALDWIN (TENSILON UTM-I-5000C) 进行测定。压缩速度为  $1.5\text{mm}/\text{min}$ 。另外, 对试验后的剥离面粘接剂状态进行了观察。

[0218] 压缩抗剪强度的测定按如下进行, 在只固定环型烧结磁铁体的图 1 所示的粘接强度测定工具 3 上, 放置所述环型烧结磁铁 2 与粘接强度测定用座 1 构成的接合结构体, 如图 2 所示, 在空白箭头方向施加一定压力。结果表明, 在所述耐湿性试验后粘接强度的降低也小, 剥离面成为粘接剂的凝聚破坏面。还有, 表中的粘接强度 (压缩抗剪强度) 表示各 5 个测定值的平均值。

[0219] [表 3],

[0220]

	刚粘接后		耐湿性试验 ( $80^\circ\text{C} \times 90\% \times 24$ 小时)后		磁铁有无破裂
	粘接强度 MPa	剥离方式	粘接强度 MPa	剥离方式	
实施例 18	5.3	粘接剂全面凝聚	4.8	粘接剂全面凝聚	无
比较例 14	—	—	—	—	有

[0221] 另外, 再制作与实施例 18 同样的接合结构体 5 个, 供给  $80^\circ\text{C} \times 90\% \times 1000$  小时耐湿性试验后, 与所述同样测定压缩抗剪强度。

[0222] 供给所述耐湿性试验的接合结构体的粘接强度 (5 个压缩抗剪强度测定值的平均值) 为  $4.3\text{MPa}$ , 与实施例 18 进行的耐湿性试验 ( $80^\circ\text{C} \times 90\% \times 24$  小时) 后的粘接强度  $4.8\text{MPa}$  相比, 其粘接强度降低也是轻微的。另外, 确认了剥离的面的粘接剂的剥离方式, 全部样品为粘接剂的凝聚破坏。

[0223] 另外, 所述耐湿性试验后的稀土类永久磁铁, 未观察到镀膜的剥离、镀膜的气孔等, 显示良好的耐腐蚀性。

[0224] 实施例 19

[0225] 将实施例 18 制作的最表层具有 SnCu 合金镀膜的本发明的环型烧结磁铁体供给

30℃ × 70% × 500 小时的耐湿性试验后,在其内径部分粘接用直径 32.9mm 的 SUS304 制作的粘接强度测定用座,制作 10 个本发明的接合结构体。还有,粘接剂采用硅酮类粘接剂(東レ・ダウコーニング制造的 SE1750),进行 150℃ × 90 分钟加热固化。

[0226] 耐湿性试验中采用的 30℃ × 70% 的条件,是根据日本国埼玉县熊谷市 2004 年~2006 年的 6 月~8 月的平均气温与平均湿度(25.4℃、70.6%)决定的。

[0227] 从 0 小时经过 500 小时的 SnCu 合金镀层的表面氧化变化,通过采用 XPS(岛津制作所制造,ESCA-850),分析经过 0 小时、24 小时、250 小时、500 小时后的表面分析,进行调查。结果示于图 3。如从图 3 可知那样,从 0 小时至 500 小时,未进行表面氧化。

[0228] 另外,对粘接后的 5 个试样、80℃ × 90% × 24 小时耐湿性试验后的 5 个试样,分别测定压缩抗剪强度。

[0229] 抗剪强度的测定结果取 5 个试样的平均值。

[0230] 结果表明粘接后的抗剪强度为 4.9MPa。耐湿性试验后的抗剪强度为 4.8MPa,抗剪强度几乎未降低。目视确认的结果表明,剥离面即使在粘接后或耐湿性试验后,也形成粘接剂的全面凝聚破坏。

[0231] 以上的结果表明,最表层具有 SnCu 合金镀膜的本发明的环型烧结磁铁体的稳定的耐氧化性,阻止了在暴露于腐蚀性环境场合时的粘接强度的降低。

[0232] 实施例 20

[0233] 将实施例 18 制作的最表层具有 SnCu 合金镀膜的本发明的环型烧结磁铁体供给 80℃ × 90% × 24 小时耐湿性试验后,在其内径部分粘接用直径 32.9mm 的 SUS304 制作的粘接强度测定用座,制作 10 个本发明的接合结构体。还有,粘接剂,用硅酮类粘接剂(東レ・ダウコーニング制造的 SE1750),进行 150℃ × 90 分钟加热固化。

[0234] 对粘接后的 5 个试样、80℃ × 90% × 24 小时耐湿性试验后的 5 个试样,分别测定压缩抗剪强度。

[0235] 抗剪强度的测定结果取 5 个试样的平均值。

[0236] 结果表明粘接后的抗剪强度为 5.0MPa。耐湿性试验后的抗剪强度为 4.9MPa,抗剪强度几乎未降低。目视确认的结果表明,剥离面即使在粘接后或耐湿性试验后,也形成粘接剂的全面凝聚破坏。

[0237] 实施例 21

[0238] 采用公知的方法制作以  $(\text{Nd}, \text{Dy})_2(\text{Fe})_{14}\text{B}$  型金属间化合物作为主相的 Nd-Dy-Fe-Al-B 系具有径向取向的环型烧结磁铁体。该永久磁铁体在室温下的磁特性为:  $B_r = 1.2\text{T}(12\text{kG})$ 、 $H_{cJ} = 1989\text{kA/m}(25\text{kOe})$ 、 $(\text{BH})_{\max} = 280\text{kJ/m}^3(35\text{MG0e})$ 。对所述环型烧结磁铁体实施加工,得到外径 40mm × 内径 33mm × 高 13.5mm 的磁铁材料。将其于防锈剂中浸渍并干燥后,实施镀敷。

[0239] 当进行镀敷的稀土类永久磁铁为环状时,电流易集中在环的外径部。该倾向在环型磁铁的轴向长度对直径之比越长时越显著,内径部上形成的镀膜的膜厚有变薄的倾向。

[0240] 实施例 21 中,为了确保所述环型磁铁的内径部的膜厚,采用特开 2001-73198 中公开的装置,依次采用与实施例 1 同样的条件进行镀敷。装置准备多台,准备各自的镀敷液。在装置间使进行镀敷的磁铁材料以润湿的状态移动。SnCu 合金镀膜的膜厚,在内径部测定的结果为  $1\mu\text{m}$ 。其组成为 Cu : Sn = 55 : 45 质量%。

[0241] 在所述环型磁铁体的内径部,粘接用直径 32.9mm 的 SUS304 制作的粘接强度测定用座,制作 10 个本发明的接合结构体。还有,粘接剂采用硅酮类粘接剂(東レ・ダウコーニング制造的 SE1750),进行 150℃ ×90 分钟加热固化。

[0242] 目视确认固化后的接合结构体的结果是环型烧结磁铁体未发生破裂。

[0243] 制作的接合结构体中 5 个试样在粘接后马上测定压缩抗剪强度,其余 5 个试样在高温高湿 80℃ ×90% ×24 小时耐湿性试验后测定压缩抗剪强度。还有,压缩抗剪强度采用 TOYO BALDWIN(TENSILONUTM-I-5000C) 进行测定。压缩速度为 1.5mm/min。另外,对试验后的剥离面的粘接剂状态进行了观察。

[0244] 压缩抗剪强度的测定按如下进行,在只固定环型烧结磁铁体的图 1 所示的粘接强度测定工具 3 上,放置所述环型烧结磁铁 2 与粘接强度测定用座 1 构成的接合结构体,如图 2 所示,在空白箭头方向施加一定压力。结果表明,耐湿性试验前的粘接强度为 5.2MPa,耐湿性试验后的粘接强度为 5.0MPa。所述耐湿性试验后的粘接强度降低小,剥离面成为粘接剂的凝聚破坏面。还有,粘接强度(压缩抗剪强度)表示各 5 个试样测定值的平均值。

[0245] 特开 2001-73198 中记载的方法,通过在环型磁铁内径部也配置阳极,对内径侧与外形侧的镀层膜厚比加以积极控制,对于轴向长度对直径之比大的环型磁铁也能适用,与本发明的方法进行组合,可以确保粘接性。

[0246] 产业上的利用可能性

[0247] 本发明能够提供一种具有采用粘接剂与其他部件粘接后即使进行耐湿性试验,粘接强度降低也小的镀膜的稀土类永久磁铁;特别是环状磁铁与其他部件用硅酮类粘接剂粘接时,粘接时也不发生破裂,具有长期可靠的粘接改善效果的粘接结构体,产业上的利用可能性大。

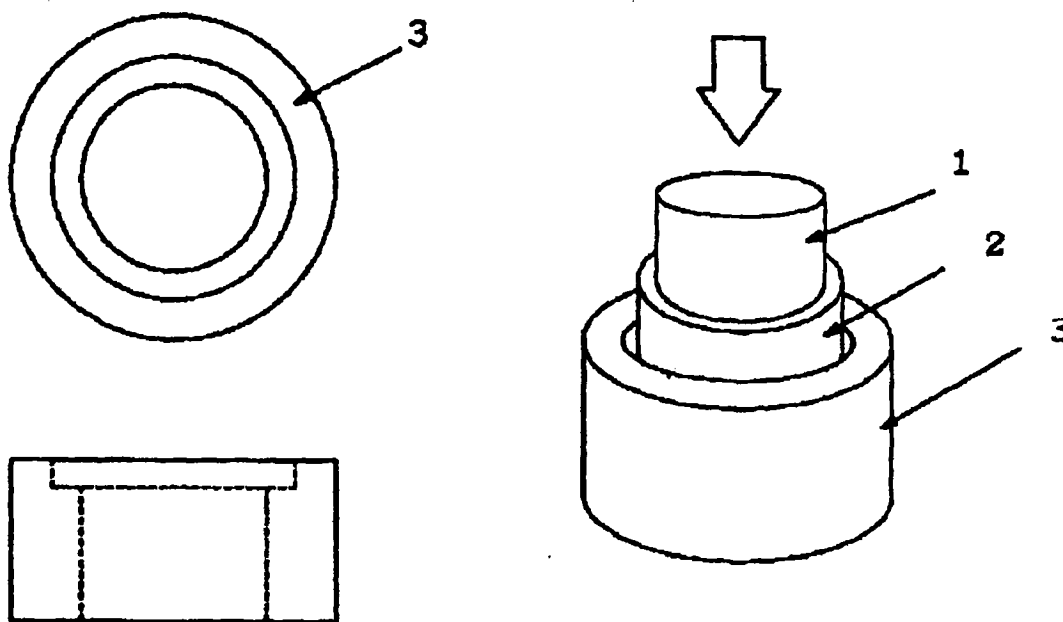


图 1

图 2

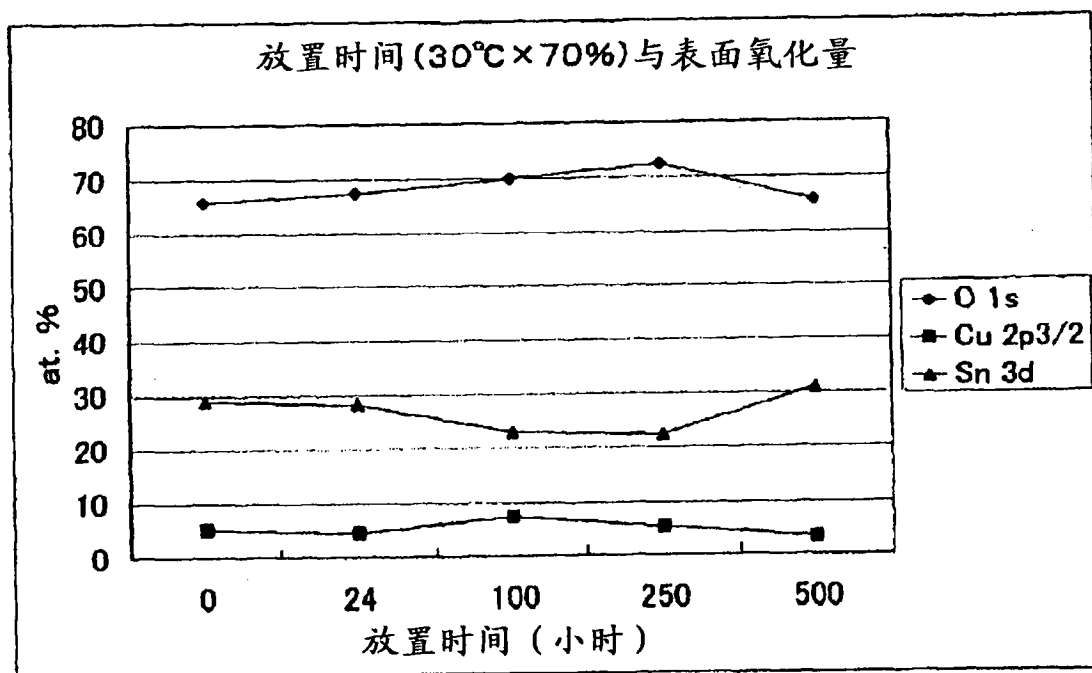


图 3