



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101819840 A

(43) 申请公布日 2010.09.01

(21) 申请号 201010168160.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.06.24

H01F 1/057(2006.01)

(30) 优先权数据

H01F 41/02(2006.01)

2004-187178 2004.06.25 JP

H02K 15/03(2006.01)

2004-219492 2004.07.28 JP

2004-336847 2004.11.22 JP

(62) 分案原申请数据

200510079130.X 2005.06.24

(71) 申请人 株式会社日立制作所

地址 日本东京

(72) 发明人 小室又洋 佐通祐一

(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 岳耀锋

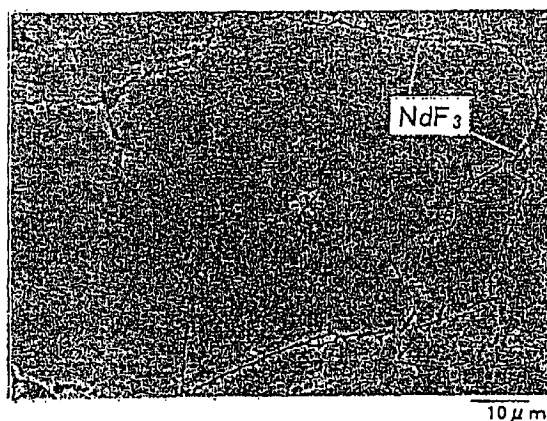
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 5 页

(54) 发明名称

稀土类磁铁以及永磁电动机

(57) 摘要

提供一种稀土类磁铁以及永磁电动机,该稀土类磁铁可以兼具高顽磁力和高剩磁通密度。该稀土类磁铁在作为R-Fe-B(R是稀土类元素)系磁铁的主相的Nd₂Fe₁₄B的表面或晶界的一部分上形成层状的晶界相,上述晶界相包含氟化物,该氟化物的厚度小于等于10μm,或者该氟化物的厚度大于等于0.1μm小于等于10μm,该氟化物的主相粒子覆盖率平均为大于等于50%。在使在上述晶界相中以片状形成的粉末的氟化物形成为层状之后,在规定的温度下真空熔化后,进行急冷。或者通过对上述主相和氟化物加热加压使该氟化物沿着上述晶界形成为层状进行制造。



1. 一种稀土类磁铁,其特征在于:

该稀土类磁铁具有 NdFeB 系磁粉和形成在上述磁粉的表面的一部分或整个表面上的氟化物膜,

上述磁粉的平均粉末直径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$,

上述氟化物膜的平均膜厚为 $1 \sim 100\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的稀土类磁铁,其特征在于:

上述氟化物膜以 BaF_2 , CaF_2 , MgF_2 , SrF_2 , LiF , LaF_3 , NdF_3 , PrF_3 , SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 , TbF_3 , DyF_3 , CeF_3 , HoF_3 , ErF_3 , TmF_3 , YbF_3 , PmF_3 中的任一种为主成分。

3. 根据权利要求 1 所述的稀土类磁铁,其特征在于:

上述氟化物膜含有氧。

4. 根据权利要求 1 所述的稀土类磁铁,其特征在于:

上述磁粉在表面具有富稀土类相,

上述富稀土类相的外侧形成有上述氟化物膜。

5. 根据权利要求 1 所述的稀土类磁铁,其特征在于:

上述磁粉是以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为主相。

6. 根据权利要求 1 所述的稀土类磁铁,其特征在于:

上述稀土类磁铁构成粘结磁铁。

7. 根据权利要求 1 所述的稀土类磁铁,其特征在于:

上述氟化物膜是使用含由氟化物的溶液形成的。

8. 一种稀土类磁铁,其特征在于:

上述稀土类磁铁具有 NdFeB 系磁粉和形成在上述磁粉的表面的一部分或整个表面上的氟化物膜,

上述氟化物膜以 TbF_3 或 DyF_3 中的某一种为主成分,

在上述在磁粉的表面具有富稀土类相,

在上述稀富土类相的外侧形成有上述氟化物膜,

上述磁粉的平均粉末直径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$,

上述氟化物膜的平均膜厚为 $1 \sim 100\text{nm}$ 。

9. 一种永磁电动机,其特征在于:

该永磁电动机使用了稀土类磁铁作为转子,

该稀土类磁铁具有 NdFeB 系磁粉和形成在上述磁粉的表面的一部分或整个表面上的氟化物膜,

上述磁粉的平均粉末直径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$,

上述氟化物膜的平均膜厚为 $1 \sim 100\text{nm}$ 。

稀土类磁铁以及永磁电动机

[0001] 本申请是申请号为 200510079130. X、申请日为 2005 年 6 月 24 日、发明名称为“稀土类磁铁及其制造方法以及永磁电动机”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及稀土类磁铁及其制造方法,特别涉及具有顽磁力(即矫顽力)增加和高能积(能量乘积)的稀土类磁铁及其制造方法。还涉及使用稀土类磁铁作为永磁电动机的转子的永磁电动机。

背景技术

[0003] 现有的包含氟化物的稀土类磁铁,例如在日本专利申请特开 2003-282312 号公报中有记述。在日本专利申请特开 2003-282312 号公报中记述的技术中,氟化物为粒状的晶界(晶粒边界)相,晶界相粒子的大小约为数 μm 。这种稀土类磁铁的显著特点是在提高顽磁力时能积低。

[0004] 专利文献 1:日本专利申请特开 2003-282312 号公报

发明内容

[0005] 在专利文献 1 中,添加了 NdFeB 烧结磁铁用粉末和氟化物 DyF_3 制作的烧结磁铁的磁气特性在表 3 中列出。在添加 5 重量%的 DyF_3 时,剩磁通密度(Br)值为 11.9kG,与不添加时的值(13.2kG)比较,减小约 9.8%。由于剩磁通密度减小,能积($(\text{BH})_{\text{MAX}}$)减小也明显。所以,尽管顽磁力增加,由于能积小,在需要高磁通的磁路中或需要高转矩的旋转机器等之中使用是困难的。

[0006] 另外,在专利文献 1 中,在 NdF_3 的场合使用自动乳钵将平均粒径 0.2 μm 的 NdF_3 粉末和 NdFeB 合金粉末混合,关于氟化物的形状未记述,烧结后的氟化物的形状为块状。

[0007] 本发明正是鉴于上述问题而完成的,其目的在于提供一种可以兼具高顽磁力和高剩磁通密度的稀土类磁铁及其制造方法。

[0008] 另外,其目的在于提供一种在永磁电动机的转子中使用该稀土类磁铁的永磁电动机。

[0009] 为达到上述目的,在本发明中,在晶界形成片状的氟化物,增加氟化物和主相的界面,减薄氟化物的厚度,或使氟化物成为铁磁性相。

[0010] 另外,在本发明中,为了在磁铁形成后使氟化物粉末的形状成为层状,将使用的氟化物的粉末形状成为片状。要形成片状,方法之一例是将氟化物熔化急冷。在熔化温度约 2000 $^{\circ}\text{C}$ 下真空熔化后,以 105 $^{\circ}\text{C}$ / 秒的急冷速度急冷。通过急冷,可以得到厚度小于等于 10 μm 纵横比大于等于 2 的片状。除了使用这种片状粉以外,还有对主相和氟化物加热加压使氟化物沿着晶界成为层状的成形方法。在氟化物成形后成为层状时,与成为块状或粒状相比,氟化物和主相的界面面积增加,沿着成形后的晶界形成。通过使氟化物变成层状,与块状相比,即使氟化物的混合量减小,也可以达到由于氟化物引起的磁性的提高。另外,

关于氟化物的铁磁化,可在氟化物中添加 Fe 或 Co 经过急冷过程而形成粉体或薄带。氟化物是顺磁性,在室温下磁化小。因此,在使氟化物在主相中混合时,剩磁通密度与混合量几乎成比例,剩磁通密度减小。剩磁通密度的减小,与能积的显著降低相联系。所以,在将磁铁的磁通密度设计得高的磁路中,现有的包含氟化物的磁铁的形成是很困难的,但在氟化物可以铁磁化时,即使氟化物的添加量相同时,也可以使饱和磁通密度及剩磁通密度的值由于氟化物的添加量而增加。另外,即使氟化物显示铁磁性,在氟化物本身的顽磁力不提高时,对主相的顽磁力或方形性有恶劣影响。要想在保持主相顽磁力的同时也确保方形性而使剩磁通密度提高,就必须提高氟化物的顽磁力。通过使氟化物本身的顽磁力提高到大于等于 1kOe,可以确保主相顽磁力及方形性而降低剩磁通密度的减小。对于具有这样的顽磁力的氟化物的形成可以应用融化氟化物和铁磁性体急冷的方法。急冷有单辊法和双辊法。

[0011] 如上所述,本发明是通过使氟化物在 NdFeB 的晶界上形成片状而可以兼具高顽磁力及高剩磁通密度。另外,因为可以得到可能在 100℃ -250℃ 的温度区域中使用的稀土类磁铁,所以可以应用于永磁电动机的转子。

附图说明

[0012] 图 1 示出 NdFeB-NdF₃ 磁铁的磁气特性和 NdF₃ 的关系。

[0013] 图 2 示出 NdFeB-NdF₃ 的顽磁力温度系数。

[0014] 图 3 示出 NdFeB-(Nd, Dy)F₃ 磁铁的磁气特性和 NdF₃ 的厚度关系。

[0015] 图 4 示出 NdFeB-NdF₃ 磁铁的磁气特性和 NdF₃ 的厚度的关系。

[0016] 图 5 示出 NdFeB-NdF₃ 磁铁的顽磁力温度系数。

[0017] 图 6 示出 NdFeB-(Nd, Dy)F₃ 磁铁的磁气特性和 NdF₃ 的厚度关系。

[0018] 图 7 为用于形成氟化物粉末的急冷装置。

[0019] 图 8 为使用包含氟化物的磁铁的转子。

[0020] 图 9 为包含氟化物的磁铁的剖面组织。

[0021] 图 10 示出 NdFeB-NdF₃ 磁铁的磁气特性和 NdF₃ 的晶界覆盖率的关系。

[0022] (附图标记说明)

[0023] 惰性气体气氛 101 ;氟化物(原料粉)102 ;钨电极 103 ;喷嘴孔 104 ;转辊(在箭头方向转动)105 ;闸板 107 ;包含氟化物的磁铁 201 ;轴 202

具体实施方式

[0024] 下面参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0025] < 实施例 1 >

[0026] NdFeB 合金是经过氢化脱氢处理的粒径约 100 μ m 的粉末,此粉末的顽磁力为 16kOe。在此 NdFeB 粉末中混合的氟化物是 NdF₃。利用图 7 的急冷装置对 NdF₃ 原料粉进行急冷而形成片状或条带状的粉末。在图 7 中,将原料粉 102 利用钨电极产生的电弧熔化而在惰性气体气氛 101 中熔化,打开闸板将熔化的 NdF₃ 从喷嘴孔 104 吹射到转辊 105 上。使用 Ar 作为惰性气体,使用 Cu 或 Fe 系材料作为转辊 105,向以 500 至 5000rpm 转动的转辊 105 上以 Ar 气加压并利用压差进行吹射。得到的 NdF₃ 粉末为片状,将此 NdF₃ 粉末和 NdFeB

粉末混合成为 NdF_3 为 10wt%。利用 10kOe 的磁场使此混合粉末取向,压缩并在 Ar 气中加热压缩成形。成形的条件为加热温度 700°C ,压缩压力 $3\text{--}5\text{t}/\text{cm}^2$,制作成为 $7\text{mm}\times 7\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的各向异性磁铁。制成的成形体的密度都是大于等于 $7.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。在成形的各向异性磁铁的各向异性方向上施加大于等于 30kOe 的脉冲磁场并在 20°C 下测定去磁曲线。

[0027] 其结果示于图 1。 NdF_3 的厚度是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒子的晶界处的 NdF_3 层的平均厚度。 NdF_3 的厚度,因粉末成形条件及加热压缩成形条件以及 NdFeB 粉末成形条件等而异。在图 1 中,为了改变 NdF_3 的厚度,将 NdF_3 粉末制作时的转辊的转速从 500 改变到 5000rpm 进行制作,并且还将粉碎的粉末利用筛网等分级。转速高压缩成形压力大时,可使 NdF_3 厚度变薄。在图 1 中, NdF_3 从 $0.01\ \mu\text{m}$ 变厚时, B_r (剩磁通密度)、 iH_c (顽磁力) 及 BH_{max} (能积) 的值具有增加的倾向。在 NdF_3 的厚度在 0.1 至 $10\ \mu\text{m}$ 范围内时 iH_c 显著增加, B_r 也增加。由于 NdF_3 存在于界面上,顽磁力增加,但变厚时减小可以推定为是由于 NdF_3 是顺磁体,粒子间的铁磁性耦合弱。 B_r 增加是由于在低磁场中磁通密度增加。

[0028] 对 NdF_3 厚度变为 $1.0\ \mu\text{m}$ 的磁铁的顽磁力的温度关系在大气中加热时测定的结果示于图 2。顽磁力的温度系数,在不添加 NdF_3 的磁铁中为 $5.0\% / ^\circ\text{C}$ 。通过对 NdF_3 进行加厚,顽磁力的温度系数减小。这一效果是 NdF_3 为 0.1mm 至 $10\ \mu\text{m}$,顽磁力的温度系数最小为 $3.4\% / ^\circ\text{C}$ 。这可以推定 NdF_3 防止主相的氧化,并且与高顽磁力引起的磁区稳定化有关系。图 1 示出氟化物对主相的平均覆盖率为约 50% 的结果,在 NdF_3 的厚度为 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 时,覆盖率变化时图 10 所示的覆盖率的依赖关系。覆盖率与氟化物粉末的混合状态、氟化物粉末的粒度、 NdFeB 粉末的粒度、 NdFeB 粉末的形状、取向磁场、取向时的压力、加热条件等参数及条件有关。在覆盖量增加时,顽磁力有增加的倾向。

[0029] < 实施例 2 >

[0030] 在实施例 1 中使用的 NdFeB 粉末用于粘结磁铁等。在实施例 2 中使用的 NdFeB 粉末是烧结用粉末,以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 作为主相,是在主相的晶界上生长富 Nd 相而成,粉末直径为 $5\ \mu\text{m}$ 。 $(\text{Nd}, \text{Dy})\text{F}_3$ 粉末,在小于等于 10^{-5}Torr 的真空度下引入真空之后,在氩气气氛中利用电弧熔化进行熔化后,将熔融金属加压喷射到在真空中转动的单辊表面上。此时的冷却速度为 $10^4\text{--}6^\circ\text{C} / \text{秒}$ 。由于急冷而形成的 $\text{NdF}_3\text{--}5\text{wt}\% \text{DyF}_3$ 粉 ($(\text{Nd}, \text{Dy})\text{F}_3$ 粉末) 中包含厚度小于等于 $10\ \mu\text{m}$ 、纵横比 (纵与横的比) 大于等于 2 的粉末。从这种 $(\text{Nd}, \text{Dy})\text{F}_3$ 粉末中除去厚的粉末,选出尽可能薄的 NdF_3 粉末,与 Nd-Fe-B 合金粉末混合。 $(\text{Nd}, \text{Dy})\text{F}_3$ 的混合量为约 10wt%。将混合粉末在磁场 (10kOe) 中成形 ($1\text{t}/\text{cm}^2$),在真空中在 1100°C 烧结。烧结体为 $10\times 10\times 5\text{mm}$,各向异性的方向为 5mm 的方向。将烧结磁铁在 30kOe 的磁场中在各向异性的方向上磁化后,在 20°C 测定去磁曲线。晶界的覆盖率平均为约 50%。

[0031] 其结果示于图 3。图 3 的磁气特性和 NdF_3 的厚度的关系与图 1 的倾向在定性上相等。就是说,在 NdF_3 的厚度 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 的范围内, B_r 、 iH_c 、 BH_{max} 全都比无添加的磁铁高。这表示由于 $(\text{Nd}, \text{Dy})\text{F}_3$ 可以高顽磁力化,去磁曲线的方形性提高, B_r 增加,其结果, $(BH)_{\text{max}}$ 增加。从这些结果可知,通过控制晶界覆盖率和晶界的氟化物厚度,可以达到烧结磁铁的高性能化。

[0032] < 实施例 3 >

[0033] NdFeB 合金是氢化脱氢处理的粒径约 $150\ \mu\text{m}$ 的粉末,此粉末的顽磁力为 12kOe。混合在此 NdFeB 粉末中的氟化物是 NdF_3 。将 NdF_3 原料粉粉碎成为平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 。将此

NdF₃ 粉末和 NdFeB 粉末混合成为 NdF₃ 为 10wt%。利用 10kOe 的磁场使此混合粉末取向，压缩并利用通电在 (1×10^{-5} Torr) 真空中加热压缩成形。加热温度为 700℃，压缩压力 3t/cm²，制作成为 7mm×7mm×5mm 的各向异性磁铁。制成的成形体的密度都是大于等于 7.4g/cm³。在成形的各向异性磁铁的各向异性方向上施加大于等于 30kOe 的脉冲磁场并在 20℃ 下测定去磁曲线。

[0034] 其结果示于图 4。NdF₃ 的厚度是主相的 Nd₂Fe₁₄B 粒子的晶界处的 NdF₃ 层的平均厚度。NdF₃ 的厚度，因 NdF₃ 粉末粉碎条件及加热压缩成形条件等而异。在图 4 中，NdF₃ 厚度在大于等于 1 μm 至 10 μm 范围内，Br、iHc、Bhmax 全部特性比无添加的磁铁高。在 NdF₃ 厚度大于等于 1 μm 时 iHc 显著增加，Br 也在 NdF₃ 厚度在 1 μm 至 10 μm 范围内时保持大于等于无添加的磁铁的值。NdF₃ 厚度在 1 μm 时的磁铁剖面的组织示于图 9。从 SEM(扫描电子显微镜)的分析结果可以确定 NdF₃ 的厚度，已确认沿着主相的晶界以大于等于 50% 的覆盖率形成 NdF₃。图 5 示出将图 4 的磁铁在大气中加热测定顽磁力的温度系数的结果。顽磁力的温度系数可通过加厚 NdF₃ 的厚度而减小。这一点，与图 2 的场合一样，可以推定 NdF₃ 防止主相的氧化，并且与高顽磁力引起的磁区稳定化有关系。

[0035] < 实施例 4 >

[0036] NdFeB 粉末是烧结用粉末，以 Nd₂Fe₁₄B 为主相的粉末直径为 5 μm。(Nd, Dy)F₃、Fe 的混合粉末在小于等于 10⁻²Torr 真空度下引入真空之后，在氩气气氛中利用双辊加热急冷压延而形成。此时的冷却速度为 10³℃ / 秒。由于急冷而形成的 NdF₃-5wt% DyF₃-Fe1wt% 粉末 (Fe-(Nd, Dy)F₃ 粉末) 中包含厚度小于等于 30 μm、纵横比 (纵与横的比) 大于等于 2 的粉末。将这种 Fe-(Nd, Dy)F₃ 粉末与 Nd-Fe-B 粉末混合。由于 Fe-(Nd, Dy)F₃ 粉末包含 Fe，在室温下显示铁磁性。并且，居里温度为 400℃，NdFeB 主相的居里温度更高。此外，Fe-(Nd, Dy)F₃ 粉末的 20℃ 的顽磁力为 3 ~ 10kOe，可以比不添加 Fe 的氟化物的顽磁力高。Fe-(Nd, Dy)F₃ 混合量为约 10wt%。将混合后的粉末在磁场 (10kOe) 中成形 (1t/cm²)，在真空中在 1100℃ 烧结。烧结体为 10×10×5mm，各向异性的方向为 5mm 的方向。将烧结磁铁在 30kOe 的磁场中在各向异性的方向上磁化后，在 20℃ 测定去磁曲线。晶界的覆盖率平均为约 50%。其结果示于图 6。图 6 的 Br、Bhmax 和 NdF₃ 的厚度的关系与图 3 的倾向定性相等。在 (Nd, Dy)F₃ 的厚度在 0.05 μm 至 10 μm 的范围内，Br、iHc、Bhmax 全都比无添加的磁铁高。这表示由于 (Nd, Dy)F₃ 可以高顽磁力化，去磁曲线的方形性提高，Br 增加，其结果，(BH)max 增加。从这些结果可知，通过控制晶界覆盖率和晶界的氟化物厚度，可以达到烧结磁铁的高性能化，通过使氟化物铁磁性化，可以进一步高顽磁力化。

[0037] < 实施例 5 >

[0038] 下面示出制作电动机用转子的示例。在图 8 中示出制作的转子的外观。在内转子的场合，在轴 202 的外周侧配置磁铁，将包含上述氟化物的磁铁 201 配置于轴 202 的外周侧。由于图 8 的转子应用了热去磁难、顽磁力的温度系数小的硬质磁性材料，可以得到反磁场强，感应电压与温度的关系小，一直到高温都稳定的输出。

[0039] < 实施例 6 >

[0040] 作为磁性粉末，采用以 Nd₂Fe₁₄B 为主相的粉末直径为 1-100 μm 的粉末，使用包含 NdF₃ 的溶液在磁性粉末表面的一部分或整个表面上形成晶态或非晶态的 NdF₃ 为主成分膜。NdF₃ 的膜厚平均为 1-100nm。在 NdF₃ 中即使混合 NdF₂，对磁性粉末的磁气特性也没有影

响。在这些氟化物层和磁性粉末的界面附近,存在含有稀土类元素的氧化物及作为微量杂质的含碳化合物也可以。作为氟化物,可以使用同样溶液的有:BaF₂, CaF₂, MgF₂, SrF₂, LiF, LaF₃, NdF₃, PrF₃, SmF₃, EuF₃, GdF₃, TbF₃, DyF₃, CeF₃, HoF₃, ErF₃, TmF₃, YbF₃, PmF₃。通过在以Nd₂Fe₁₄B主相的粉末表面上形成含有这些晶态或非晶态的氟化物成分的至少一种,可以得到顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或H_k增加、去磁曲线的方形性提高中的任何一种的效果。将形成上述氟化物层的磁性粉末与PPS(聚苯撑硫)等有机树脂混合制作成复合物,在磁场中成形,可成形为粘结磁铁。制成的粘结磁铁的磁气特性如表1所示。

[0041]

表1

粘结磁铁

氟化物	氟化物平均膜厚 (nm)	顽磁力 (kOe)	剩磁通密度 (T)	能积 (MGOe)	顽磁力温度系数 (%/°C)	剩磁通密度温度系数 (%/°C)
BaF ₂	10	15.0	1.00	19.5	-0.41	-0.09
CaF ₂	10	15.0	1.01	19.6	-0.41	-0.09
MgF ₂	10	15.0	1.01	19.5	-0.41	-0.09
SrF ₂	10	15.0	1.01	19.5	-0.41	-0.09
LiF	10	15.0	1.01	19.5	-0.41	-0.09
LaF ₃	10	15.0	1.01	19.6	-0.41	-0.09
NdF ₃	10	16.0	1.03	19.8	-0.39	-0.08
PrF ₃	10	22.0	1.02	19.7	-0.37	-0.09
SmF ₃	10	17.0	1.02	19.4	-0.39	-0.08
EuF ₃	10	16.0	1.01	19.5	-0.40	-0.09
GdF ₃	10	16.0	1.02	19.5	-0.40	-0.09
TbF ₃	10	32.0	1.01	20.1	-0.35	-0.08
DyF ₃	10	25.0	1.01	20.0	-0.34	-0.08
CeF ₃	10	16.0	1.00	19.3	-0.40	-0.09
HoF ₃	10	17.0	1.02	19.4	-0.40	-0.09
ErF ₃	10	15.5	1.02	19.4	-0.40	-0.09
TmF ₃	10	15.5	1.00	19.4	-0.41	-0.09
YbF ₃	10	16.0	1.00	19.2	-0.41	-0.09

[0042] < 实施例 7 >

[0043] 采用以 Nd₂Fe₁₄B 为主相的粉末直径为 1-100 μm 的粉末, 使用包含氟化物的溶液在磁性粉末表面的一部分或整个表面上形成晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜。将此磁性粉末在 1100°C 下加热, 并且还进行 500-600°C 的热处理使磁性粉的顽磁力增加。通过这一热处理, 可得到大于等于 10kOe 的顽磁力。通过上述热处理, 在磁性粉的表面附近形成富稀土类相, 在其外侧为以晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜。作为氟化物, 可以形成 :BaF₂,

CaF₂, MgF₂, SrF₂, LiF, LaF₃, NdF₃, PrF₃, SmF₃, EuF₃, GdF₃, TbF₃, DyF₃, CeF₃, HoF₃, ErF₃, TmF₃, YbF₃, PmF₃, 由于这些氟化物的形成,可以得到顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或Hk增加中的任何一种的效果。通过上述热处理,磁性粉表面的氧化物和氟化物的一部分发生反应,在氟化物内部混合氧,形成包含氧的氟氧化物。由于这一氟氧化物的形成,主相的氧浓度减小,其结果可实现剩磁通密度增加,方形性提高。在表面氧化物不存在时,也由于氟化物抑制磁粉表面的氧化,可以用作耐热温度高的粘结磁铁,制成的粘结磁铁的磁气特性如表 2 所示。

[0044]

表 2

粘结磁铁

氟化物	氟化物平均膜厚 (nm)	顽磁力 (kOe)	剩磁通密度 (T)	能积 (MGOe)	顽磁力温度系数 (%/°C)	剩磁通密度温度系数 (%/°C)
BaF ₂	50	25.0	1.05	27	-0.39	-0.09
CaF ₂	100	25.0	1.04	27.1	-0.39	-0.09
MgF ₂	100	25.0	1.04	27.1	-0.38	-0.09
SrF ₂	100	25.0	1.03	26.7	-0.37	-0.09
LiF	100	25.0	1.02	26.6	-0.38	-0.09
LaF ₃	100	25.0	1.02	26.8	-0.39	-0.09
NdF ₃	100	27.0	1.07	27.8	-0.32	-0.09
PrF ₃	100	29.0	1.06	27.1	-0.38	-0.09
SmF ₃	100	25.0	1.05	27.5	-0.39	-0.09
EuF ₃	100	26.0	1.05	27	-0.39	-0.09
GdF ₃	100	26.0	1.05	27.8	-0.38	-0.09
TbF ₃	100	40.0	1.04	29.5	-0.31	-0.08
DyF ₃	100	35.0	1.05	28.5	-0.3	-0.08
CeF ₃	100	25.1	1.02	26.4	-0.38	-0.09
HoF ₃	100	25.0	1.01	26.3	-0.39	-0.09
ErF ₃	100	25.2	1.02	26.4	-0.39	-0.09
TmF ₃	100	25.0	1.01	26.4	-0.39	-0.09
YbF ₃	100	25.2	1.02	26.4	-0.39	-0.09

[0045] < 实施例 8 >

[0046] 采用以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为主相的粉末直径为 1-100 μm 的粉末, 使用包含氟化物的溶液在磁性粉末表面的一部分或整个表面上形成晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜。该氟化物的厚度平均为 1-100nm。是否形成了以晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜, 可以通过 X 线衍射、SEM 组成分析、TEM (透射电子显微镜) 等分析判定。对覆盖有以晶态或非晶态氟化物为主成分的膜的磁粉施加磁场并使用压制机制作成形体。将此成形体在 900-1100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热, 并进行 500-700 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理使顽磁力增加。通过这一热处理, 可得到大于等于 10kOe 的顽磁力。在以晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜的厚度薄时, 在上述 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理中, 通过使氟化物层部分地聚集或破坏进行烧结。通过上述热处理, 在磁性粉的表面附近形成富稀土类相, 在其外侧为以晶态或非晶态的氟化物为主成分层。作为氟化物, 可以形成: BaF_2 , CaF_2 , MgF_2 , SrF_2 , LiF , LaF_3 , NdF_3 , PrF_3 , SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 , TbF_3 , DyF_3 , CeF_3 , HoF_3 , ErF_3 , TmF_3 , YbF_3 , PmF_3 , 这些氟化物形成富稀土类相或与稀土类氧化物的界面, 或者成为稀土类氧化物和氟化物的混合层。通过形成稀土类氧化物和氟化物的混合层, 可以得到与形成氟化物浓度小的氟化物同样的效果。由于形成这种包含氟元素的外周层, 可以防止内部的氧化, 可以得到顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或 H_k 增加中的任何一种的效果。制成的烧结磁铁的磁气特性如表 3 所示。

[0047]

表 3
烧结磁铁

氟化物	氟化物平均膜厚 (nm)	顽磁力 (kOe)	剩磁通密度 (T)	能积 (MGOe)	顽磁力温度系数 (%/°C)	剩磁通密度温度系数 (%/°C)
BaF ₂	50	30.0	1.2	32	-0.39	-0.09
CaF ₂	50	31.0	1.21	32.1	-0.38	-0.09
MgF ₂	50	31.0	1.22	32.2	-0.39	-0.09
SrF ₂	50	31.0	1.2	32.1	-0.38	-0.09
LiF	50	31.0	1.2	32.1	-0.39	-0.09
LaF ₃	50	30.0	1.2	32.1	-0.39	-0.09
NdF ₃	50	31.0	1.25	33.5	-0.34	-0.08
PrF ₃	50	33.0	1.22	32.5	-0.35	-0.09
SmF ₃	50	30.0	1.23	32.8	-0.37	-0.09
EuF ₃	50	30.0	1.21	32.3	-0.38	-0.09
GdF ₃	50	31.0	1.21	32.2	-0.36	-0.09
TbF ₃	50	38.0	1.22	32.5	-0.34	-0.08
DyF ₃	50	35.0	1.22	32.4	-0.33	-0.07
CeF ₃	50	30.0	1.2	31.5	-0.39	-0.09
HoF ₃	50	30.2	1.2	31.8	-0.39	-0.09
ErF ₃	50	30.1	1.2	31.8	-0.38	-0.09
TmF ₃	50	30.2	1.19	31.5	-0.39	-0.09
YbF ₃	50	30.3	1.18	31.4	-0.39	-0.09

[0048] < 实施例 9 >

[0049] 采用以 Nd₂Fe₁₄B 为主相的粉末直径为 1-100 μm 的粉末, 使用包含氟化物的溶液在磁性粉末表面的一部分或整个表面上形成晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜。该氟化物的厚度平均为 1-100nm。是否形成了以晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜, 可以通过 X 线衍射、SEM 组成分析、TEM 等分析判定。对覆盖有以晶态或非晶态氟化物为主成分的膜的磁粉施加磁场并使用压制机制成成形体。将此成形体在大于等于 1000°C 下加热, 并进行

500-600℃的热处理使顽磁力增加。通过这一热处理,可得到大于等于 10kOe 的顽磁力。以晶态或非晶态的氟化物为主成分的层在上述热处理后连续地以层状存在于磁粉的外周。通过上述热处理,在磁性粉的表面附近形成稀土类富相,在其外侧为以晶态或非晶态的氟化物为主成分的层。作为氟化物,可以形成:BaF₂, CaF₂, MgF₂, SrF₂, LiF, LaF₃, NdF₃, PrF₃, SmF₃, EuF₃, GdF₃, TbF₃, DyF₃, CeF₃, HoF₃, ErF₃, TmF₃, YbF₃, PmF₃, 这些氟化物形成富稀土类相或与稀土类氧化物的界面,或者成为稀土类氧化物和氟化物的混合层。通过形成稀土类氧化物和氟化物的混合层,可以得到与形成氟化物浓度小的氟化物同样的效果。由于形成包含这种氟元素的外周层,可以防止内部的氧化,可以得到顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或 H_k 增加中的任何一种的效果。通过对上述磁粉在 500-600℃的热处理时加压,可以得到烧制体。制成的烧制体的磁气特性如表 4 所示。

[0050]

表 4

烧制磁铁

氟化物	氟化物平均膜厚 (nm)	顽磁力 (kOe)	剩磁通密度 (T)	能积 (MGOe)	顽磁力温度系数 (%/°C)	剩磁通密度温度系数 (%/°C)
BaF ₂	100	30.0	1.14	28	-0.41	-0.09
CaF ₂	100	31.0	1.13	27.5	-0.4	-0.09
MgF ₂	100	31.0	1.13	27.4	-0.42	-0.09
SrF ₂	100	31.0	1.12	26.8	-0.39	-0.09
LiF	100	31.0	1.11	26.5	-0.38	-0.09
LaF ₃	100	31.0	1.12	26.8	-0.39	-0.09
NdF ₃	100	32.0	1.16	28.5	-0.35	-0.07
PrF ₃	100	32.0	1.15	28.3	-0.37	-0.08
SmF ₃	100	31.0	1.11	28.1	-0.39	-0.08
EuF ₃	100	31.0	1.12	27.6	-0.39	-0.08
GdF ₃	100	33.0	1.12	27.5	-0.38	-0.08
TbF ₃	100	39.0	1.14	28.9	-0.31	-0.08
DyF ₃	100	36.0	1.15	28.8	-0.29	-0.07
CeF ₃	100	30.0	1.13	27.4	-0.4	-0.09
HoF ₃	100	30.1	1.12	27	-0.41	-0.09
ErF ₃	100	30.0	1.12	27.1	-0.41	-0.09
TmF ₃	100	30.1	1.11	26.8	-0.41	-0.09
YbF ₃	100	30.2	1.12	26.9	-0.41	-0.09

[0051] < 实施例 10 >

[0052] 也可以对作为 2-14 相以外的主相的 2-17 相 (SmFeN 系, SmCo 系) 形成以晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜。使粉末直径为 1-10 μm 的 Sm₂Fe₁₇N₃ 粉末, 浸入到包含氟化物的溶液在粉末表面的一部分或整个表面上形成晶态或非晶态的氟化物为主成分的膜。磁粉表面的溶剂可在大于等于 100°C 的温度加热而除去, 该氟化物的厚度平均为 1-100nm。该

氟化物的厚度为 1-100nm。作为氟化物,可以形成:BaF₂, CaF₂, MgF₂, SrF₂, LiF₃, LaF₃, NdF₃, PrF₃, SmF₃, EuF₃, GdF₃, TbF₃, DyF₃, CeF₃, HoF₃, ErF₃, TmF₃, YbF₃, PmF₃。以这些氟化物覆盖的 SmFeN 或 SmCo 磁粉,与树脂混合射出或压缩成形可以得到粘结磁铁。

[0053] < 实施例 11 >

[0054] 采用以 Nd₂Fe₁₄B 为主相的粉末直径为 1-100 μ m 的粉末,使用用溶剂凝胶化了的 NdF₃ 在磁性粉末表面的一部分或整个表面上形成晶态或非晶态的 NdF₃ 为主成分的膜。在涂敷磁性粉末之际,选择使用对磁性粉末难以在磁性上或结构上造成影响溶剂。经涂敷形成的 NdF₃ 的膜厚平均为 1-10000nm。在 NdF₃ 中即使混合 NdF₂,对磁性粉末的磁气特性也没有影响。在这些氟化物层和磁性粉末的界面附近,存在包含稀土类元素的氧化物及作为微量杂质的含碳或氧的化合物也可以。作为氟化物,可以使用同样凝胶状物的有:BaF₂, CaF₂, MgF₂, SrF₂, LiF, LaF₃, NdF₃, PrF₃, SmF₃, EuF₃, GdF₃, TbF₃, DyF₃, CeF₃, HoF₃, ErF₃, TmF₃, YbF₃, LuF₃, LaF₂, NdF₂, PrF₂, SmF₂, EuF₂, GdF₂, TbF₂, DyF₂, CeF₂, HoF₂, ErF₂, TmF₂, YbF₂, LuF₂, YF₃, ScF₃, CrF₃, MnF₂, MnF₃, FeF₂, FeF₃, CoF₂, CoF₃, NiF₂, ZnF₂, AgF, PbF₄, AlF₃, GaF₃, SnF₂, SnF₄, InF₃, PbF₂, BiF₃。通过在以 Nd₂Fe₁₄B 主相的粉末表面上形成含有这些晶态或非晶态的氟化物成分的至少一种,可以得到顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或 Hk 增加、去磁曲线的方形性提高、抗蚀性提高、抑制氧化中的任何一种的效果。这些氟化物在 20℃ 下可以是铁磁性或非磁性中的任何一种。通过使用凝胶在磁性粉末表面上涂敷,与不使用凝胶与氟化物粉末混合的场合相比较,可以提高氟化物粉末的覆盖率。所以,上述的效果,与氟化物粉末混合的场合相比较,使用凝胶覆盖的场合表现明显。在氟化物中即使包含氧、母相的构成元素也可以维持上述效果。使形成上述氟化物层的磁性粉末与环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺亚胺树脂、凯尔酰亚胺树脂、马来酰亚胺树脂、聚苯撑醚树脂、聚苯撑硫单体,或环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺亚胺树脂、凯尔酰亚胺树脂、马来酰亚胺树脂等的有机树脂混合制作成为复合物,通过在磁场中或无磁场中成形可以成形为粘结磁铁。使用涂敷上述凝胶的 Nd₂Fe₁₄B 粉的粘结磁铁,与使用磁粉的效果一样,可以确认顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或 Hk 增加、去磁曲线的方形性提高、抗蚀性提高、抑制氧化中的任何一种的效果。可以认为,这些效果是由于通过形成氟化物层使磁区结构稳定、氟化物附近的各向异性增加、防止氟化物的磁粉的氧化而产生的。

[0055] < 实施例 12 >

[0056] 作为磁性粉末,采用以 Nd₂Fe₁₄B、Sm₂Fe₁₇N₃ 或 Sm₂Co₁₇ 为主相的粉末直径为 1-100 μ m 的粉末,使用包含 RE₃(RE 是稀土类元素)的凝胶状物的溶液在磁性粉末表面的一部分或整个表面上涂敷以晶态或非晶态的 RE₃ 为主成分的膜而形成。RE₃ 的膜厚平均为 1-10000nm。在 RE₃ 中即使混合 RE₂,对磁性粉末的磁气特性也没有影响。涂敷后将在凝胶制作中使用的溶剂除去。在这些氟化物层和磁性粉末的界面附近,存在包含稀土类元素的氧化物及作为微量杂质的含碳或氧的化合物、富稀土类相也可以。氟化物的组成在 RE_x(X = 1 ~ 3) 的范围内通过控制包含凝胶的溶液的组成及涂敷条件可以改变。通过在上述磁性粉末的表面上形成含有至少一种这些晶态或具有同等组成的非晶态的氟化物的成分,可以得到顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或 Hk 增加、去磁曲线的方形性提高、抗蚀性提高、抑制氧化中的任何一种的效果。使形成上述氟化物层的磁性

粉末与环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺亚胺树脂、凯尔酰亚胺树脂、马来酰亚胺树脂、聚苯撑醚树脂、聚苯撑硫单体,或环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺亚胺树脂、凯尔酰亚胺树脂、马来酰亚胺树脂等的有机树脂混合制作成为复合物,通过压缩或射出成形可以成形为粘结磁铁。或者通过使用型模的压缩成形、加热成形、挤压成形可以将上述氟化物层形成的磁性粉末制作成为磁性粉体积百分率 80% -99% 的成形磁铁。在此成形磁铁中,在晶界部分氟化物形成成为层状。使用涂敷上述凝胶的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 或 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁粉的粘结磁铁,与使用磁粉的效果一样,可以确认顽磁力的温度系数减小、顽磁力增大、剩磁通密度的温度系数减小或 H_k 增加、去磁曲线的方形性提高、抗蚀性提高、抑制氧化中的任何一种的效果。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 或 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁粉,在应用上添加各种的元素,在使用任何一种添加元素的场合都可以形成氟化物,可以确认上述效果。另外, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 或 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁粉,通过添加包含稀土类元素的金属系元素等等控制组织及结晶结构、晶界、粒径等。因此,利用对主相以外的添加元素及磁铁制作过程可形成主相以外的相。在 NdFeB 系的场合,存在硼化物及富稀土类相或富铁相等,但在形成这种相和这些氧化物的粉末的表面上也可以涂敷上述凝胶状物,可以形成层状的氟化物。

[0057] 包含至少一种稀土类元素的金属系磁粉,由于稀土类元素易于氧化,磁气特性改变。氟化物作为包含防止稀土类元素的氧化的层是有效的,所以可以期待在上述实施例中使用的氟化物层,对于包含稀土类元素的全部金属系磁粉的防止氧化的效果,在抑制腐蚀、抑制崩坏、腐蚀电位方面发挥效果。

[0058] 本发明,因为可以抑制 R-Fe-B (R 是稀土类元素) 系磁铁的能积的降低而提高顽磁力,作为在大于等于 100°C 的高温中使用的磁铁,特别是可以在永磁电动机中使用。在这种磁铁电动机中,例如,包含混合汽车的驱动用电动机、启动用电动机及汽车电动转向装置用电动机。

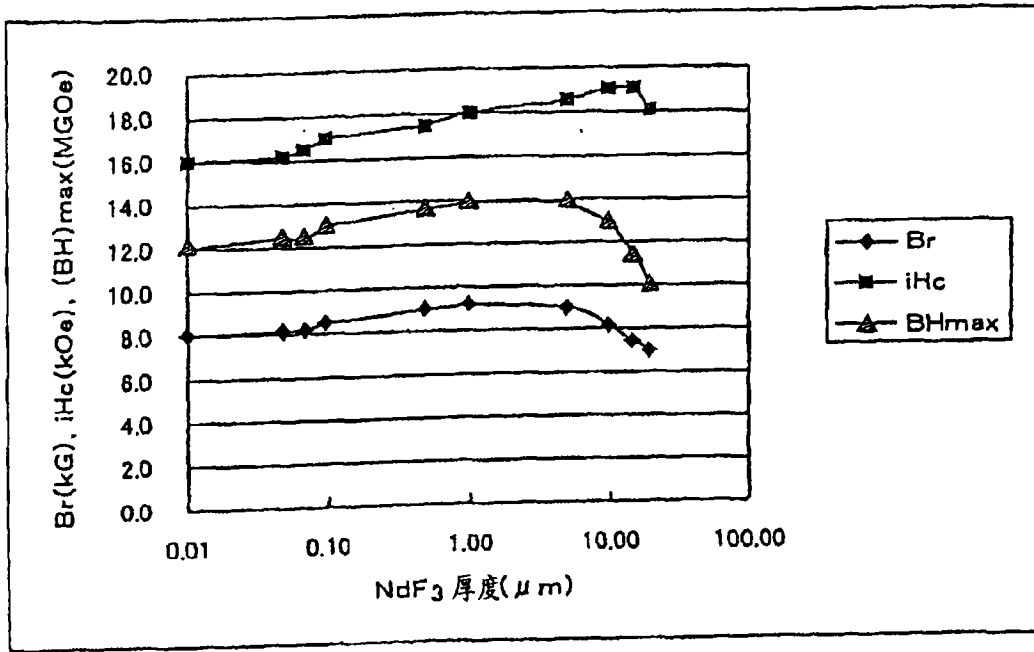


图 1

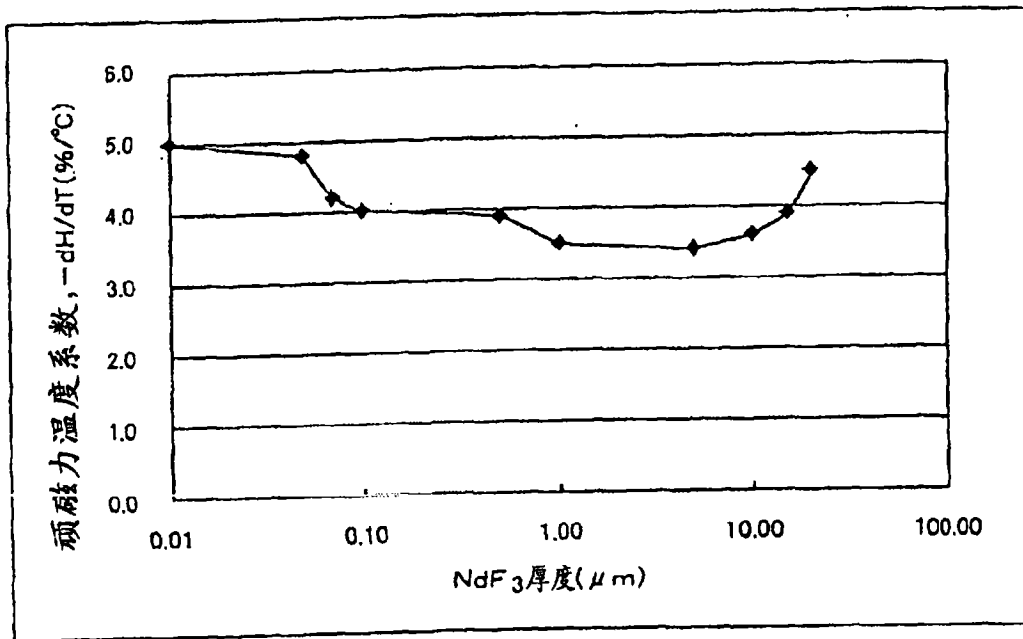


图 2

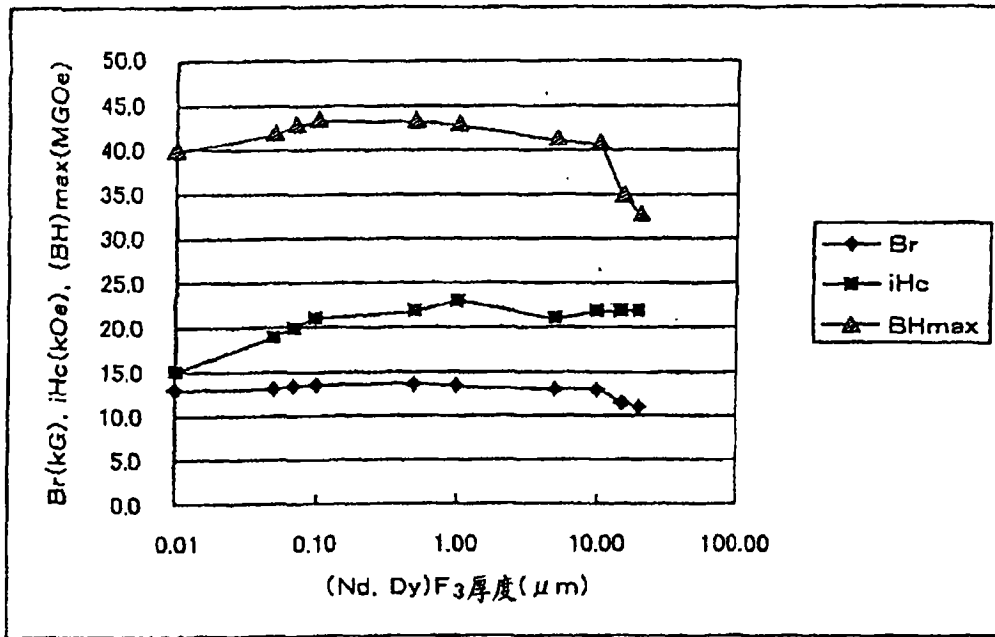


图 3

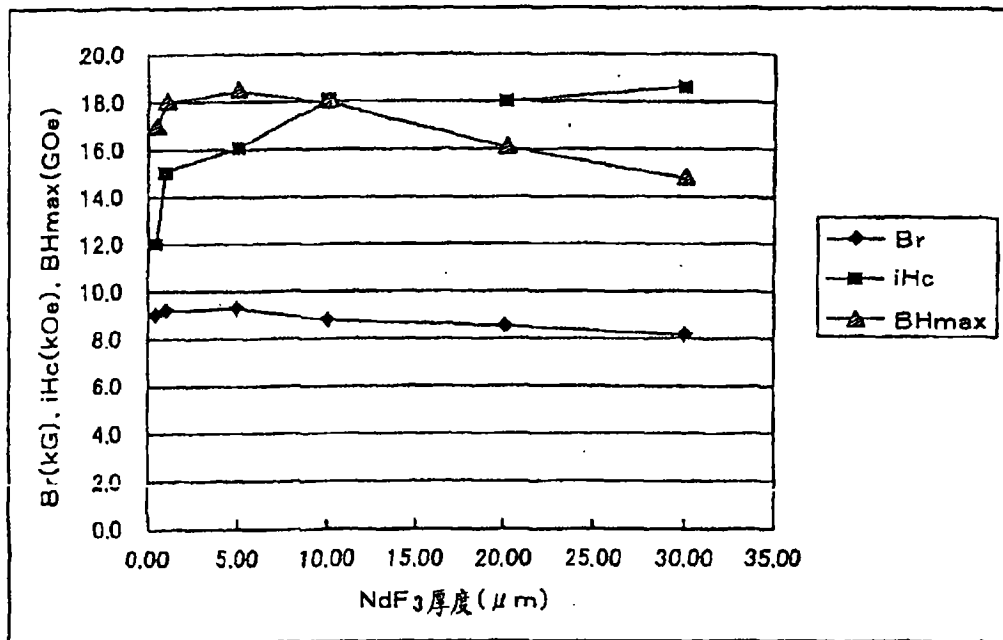


图 4

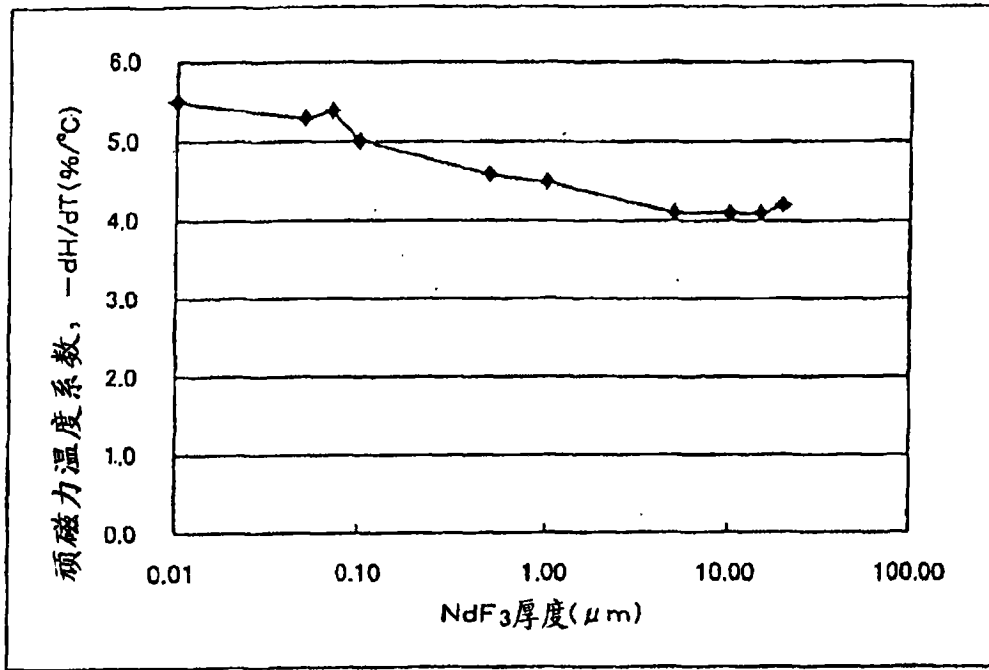


图 5

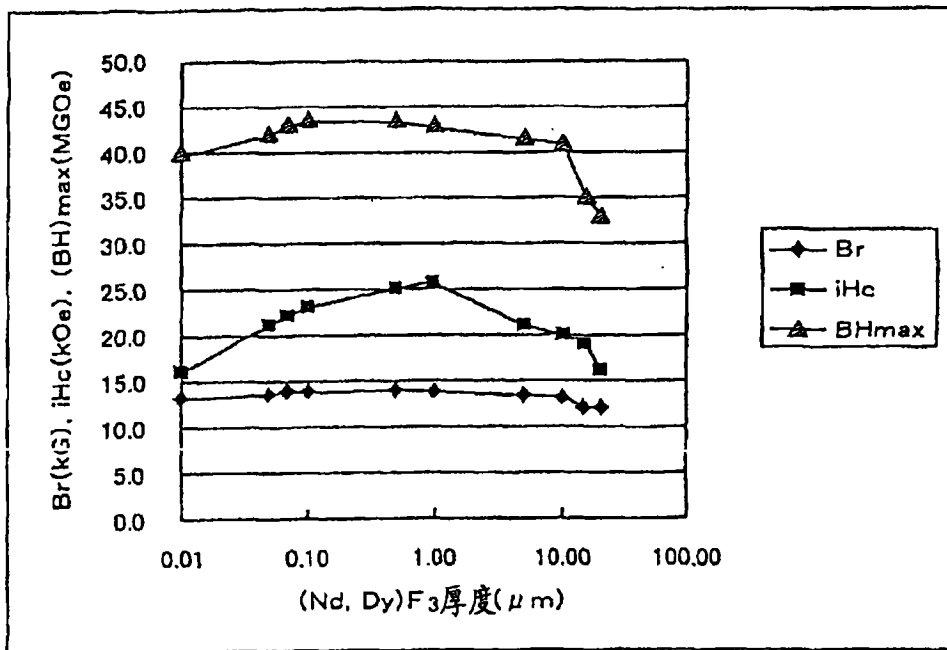


图 6

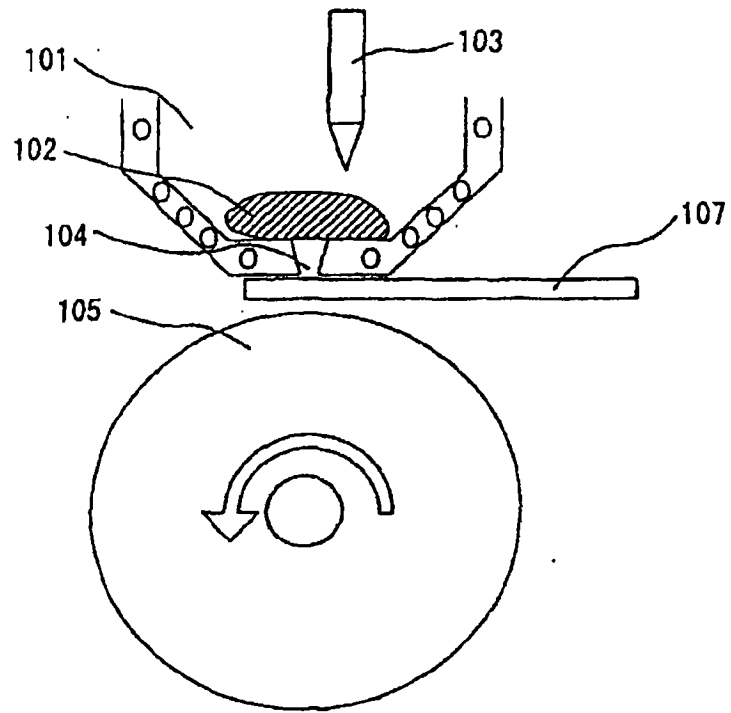


图 7

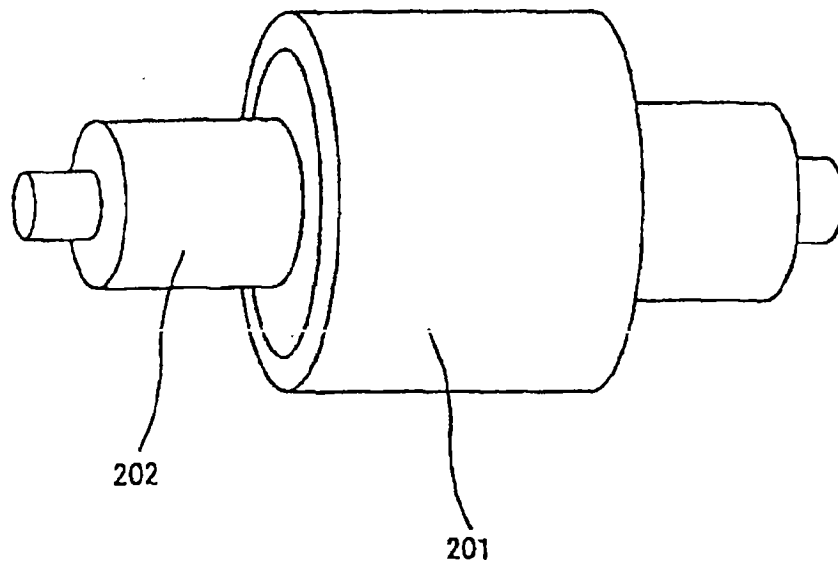


图 8

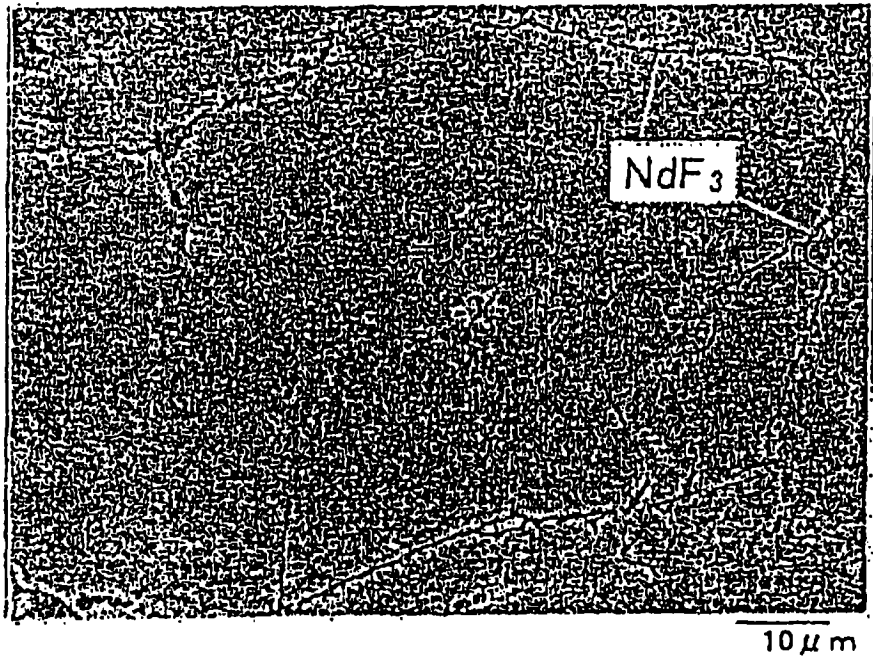


图 9

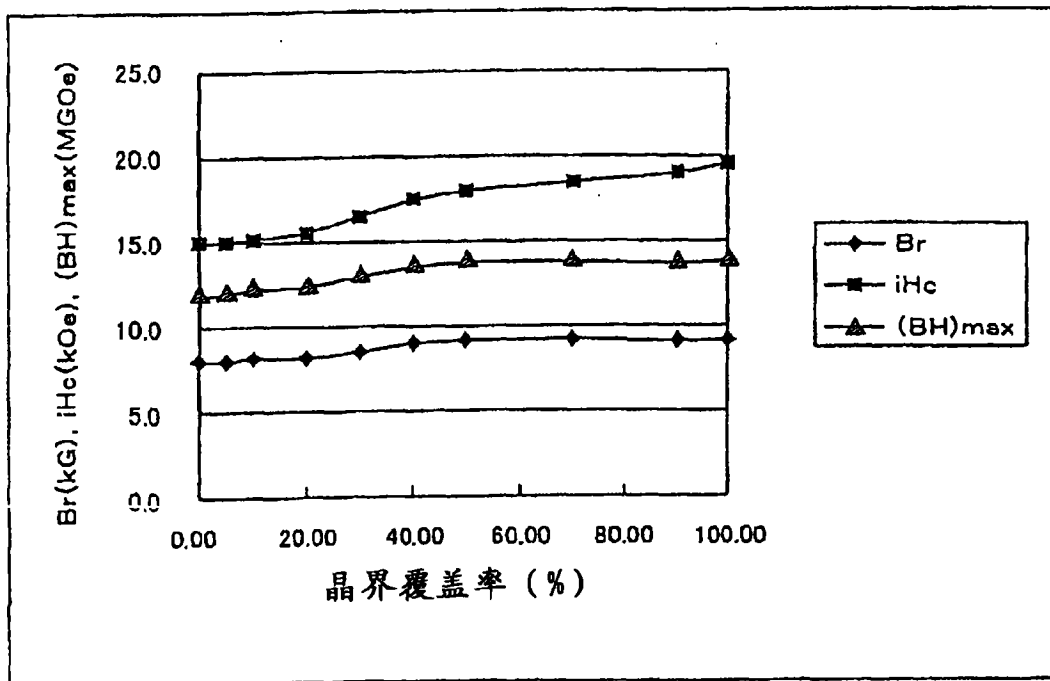


图 10