



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104752049 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201410637626. 3

(22) 申请日 2014. 11. 10

(30) 优先权数据

10-2013-0168492 2013. 12. 31 KR

(71) 申请人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李在领 朴建愨 郑然骏

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01F 41/02(2006. 01)

H01F 1/057(2006. 01)

B22F 1/00(2006. 01)

B22F 3/10(2006. 01)

B22F 7/00(2006. 01)

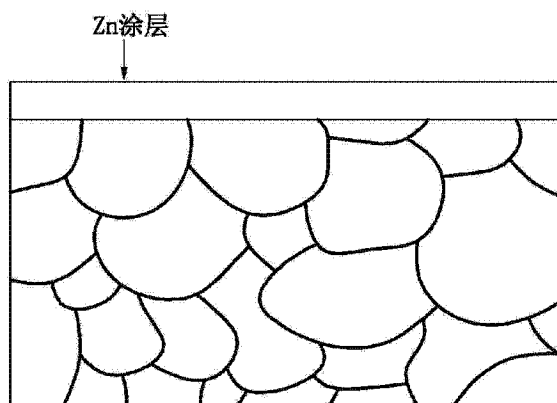
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

用于制备稀土磁体的方法

(57) 摘要

本发明公开的是一种制造稀土永久磁体的方法,其包括:获得NdFeB烧结磁体;将包括含Zn金属和含Tb或Dy的金属化合物的混合粉末施用到烧结磁体的表面上;且对混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热处理。



1. 一种制造稀土永久磁体的方法,包括:
获得 NdFeB 烧结磁体;
将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到所述烧结磁体的表面上;以及
对所述混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热处理。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 NdFeB 烧结磁体具有化学式 1 的组成:
[化学式 1]
$$\text{Re}_a\text{M}_b\text{Fe}_c\text{B}_d$$

其中 Re 是选自 Nd、Dy、Tb 和 Pr 的至少一种稀土金属,且 Re 主要包括 Nd;
M 是选自 Co、Al、Cu、Ga、Zr 和 Nb 的至少一种金属,
a 是 25 至 35 的实数,b 是 0 至 10 的实数,d 是 0.1 至 5 的实数,c 是余量,条件是 $a+b+c+d = 100$,且 a、b、c 和 d 分别表示每个元素的重量百分数。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合粉末还包括选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述混合粉末中,所述含 Zn 金属包括:Zn 金属粉末、包括 Zn 和稀土元素的合金粉末、第一金属和 Zn 的合金粉末、及其组合,所述第一金属是选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述混合粉末中,所述含 Tb 或 Dy 的金属化合物包括:Tb 金属粉末、Dy 金属粉末、Tb 氟化物、Tb 氢化物、Tb 氧化物、Dy 氟化物、Dy 氢化物、Dy 氧化物、Tb-过渡金属氟化物、Tb-过渡金属氢化物、Tb-过渡金属氧化物、Dy-过渡金属氟化物、Dy-过渡金属氢化物、Dy-过渡金属氧化物或其组合。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合粉末的 Zn 含量大于或等于约 0.3wt% 且小于或等于约 50wt%。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述混合粉末具有大于或等于约 1wt% 的 Zn 含量。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合粉末具有小于或等于约 10 μm 的平均粒径。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述混合粉末可具有范围为约 1 μm 至约 5 μm 的平均粒径。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合粉末是包括含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物、以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属的混合物。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合粉末通过将含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属铸成合金,且粉碎所得的合金而获得。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合粉末通过熔融含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属,且粉碎所得的合金而获得。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合粉末通过在大于或等于约 700°C 的温度下制造包括含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe

的至少一种金属的固溶体,且粉碎固化后获得的固化产物而获得。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到所述烧结磁体的表面上的步骤包括:将所述烧结磁体浸渍于在有机溶剂中含有所述混合粉末的混悬液中;从所述混悬液中移除所述混悬液附着于其表面的磁体;且干燥所述磁体。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到所述烧结磁体的表面上的步骤包括:将在有机溶剂中含有所述混合粉末的混悬液喷淋至所述烧结磁体的表面;且将其干燥。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到所述烧结磁体的表面上的步骤包括:在所述烧结磁体的表面上形成粘合层;获得所述混合粉末与金属或陶瓷冲击介质的混合物;将在其表面上具有所述粘合层的烧结磁体放置在所述混合物中;且将其振动和搅拌。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中对所述混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热处理的步骤在惰性气氛下或在高真空状态下进行。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述热处理在约 700°C 至约 950°C 的温度下进行。

19. 一种稀土烧结磁体,通过根据权利要求 1 所述的方法制造。

20. 根据权利要求 19 所述的磁体,其中所述磁体在根据 ASTM B117 的盐雾测试中具有大于或等于约 11 小时的耐腐蚀性。

用于制备稀土磁体的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2013 年 12 月 31 日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第 10-2013-0168492 号的优先权和利益,该申请的全部内容并入本文以供参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及制造稀土磁体的方法。该方法可包括对含 Zn 金属或其合金和稀土化合物例如氟化物的混合物施用于其表面上的磁体进行扩散用热处理。本发明还涉及通过本发明的方法制造的稀土磁体。

背景技术

[0004] 稀土永久磁体例如 Nd-Fe-B 类永久磁体具有优异的磁特性,且已被用于具有较高功率的较小电动机。此外,其功用在各种范围的应用中发展,例如用于各种家用电器和车辆的永久磁体。

[0005] 作为磁体的磁特性之一,剩余磁通密度可取决于 NdFeB 的主相部分、密度和磁取向程度。矫顽力可与磁体对抗外部磁场或热的耐久性有关。矫顽力可受到磁体晶体结构的微观结构影响。此外,较小的晶粒尺寸和晶界上的均匀分布可对矫顽力具有作用。为了增强 NdFeB 永久磁体的矫顽力,已建议用其他元素例如 Dy 或 Tb 代替 Nd 组分来增加磁各向异性能量。然而,例如 Dy 或 Tb 的元素很昂贵,使得对于永久磁体这样的制造成本不可避免地增加,因此价格竞争力可能降低。

[0006] 在相关技术中,为增加永久磁体的矫顽力,已开发出双合金法。在这种方法中,混合具有不同组成的两种不同合金粉末且使其在磁场下进行加压并进行烧结工艺以制造磁体。在双合金法中,将其中 Re 是 Nd 或 Pr 的 $Re_2Fe_{14}B$ 粉末以及包括 Dy、Tb 和另外的额外元素(例如 Al、Ti、Mo 或 Ho)的合金粉末进行混合以制备磁体。预期所得磁体提供高矫顽力,同时使剩余磁通密度的降低最小化,因为添加元素例如 Dy 和 Tb 在位于晶界附近时沿 $Re_2Fe_{14}B$ 的晶界大大减少。然而,在该方法中,Dy 和 Tb 在烧结过程中可能扩散到晶粒内部,使得不能获得预期结果。

[0007] 在相关技术中,已建议“晶界扩散法”作为用于增加矫顽力的方法,使 Dy 或 Tb 从 NdFeB 永久磁体的表面扩散到晶界中。在晶界扩散法中,Dy 或 Tb 附着于 NdFeB 烧结磁体的表面,且将所得磁体加热到例如 700°C 至 1000°C,使得 Dy 或 Tb 穿过烧结体的晶界并渗透到其中。结果,作为富稀土相的晶界相可存在于晶界上。另外,由于富 Nd 相的熔点可小于磁颗粒的熔点,且当其被加热到这样的温度时可熔融,Dy 和 Tb 可溶解在晶界上存在的液相中,因此它们可从烧结体的表面扩散到颗粒中。材料以液态可比固态扩散得快得多,因此通过熔融晶界扩散到烧结体中的速率可急剧增加。通过使用扩散速率的差异,可获得如下状态,即 Dy 和 / 或 Tb 的浓度仅在极其接近烧结体的主相颗粒的晶界的区域中升高,例如表面区域。如此,由于 Dy 和 / 或 Tb 的浓度增加,磁体的剩余磁通密度 (B_r) 可降低。然而,在由晶界扩散法制备的磁体中,具有增加浓度的 Dy 和 / 或 Tb 的区域可仅限于主相颗粒的表面

区域,因此磁体的剩余磁通密度的总值可几乎不降低。因此,由晶界扩散法制备的磁体可具有增强的矫顽力,但剩余磁通密度与不包括 Dy 或 Tb 的 NdFeB 烧结磁体相同。

[0008] 此外,在相关技术的晶界扩散法中,使用气相沉积或溅射将稀土金属例如 Yb、Dy、Pr 和 Tb 或金属例如 Al 和 Ta 施用于 Nd-Fe-B 磁体的表面以形成层,并且可以对具有该层的所得磁体进行热处理。或者,将稀土无机化合物例如氟化物或氧化物施用于烧结体的表面,然后对所得产物进行热处理。在晶界扩散法中,布置在烧结体表面上的元素例如 Dy 和 Tb 可经由烧结体晶界的路径扩散到烧结体内部。因此,Dy 或 Tb 可在主相的晶界附近大大浓缩,因此晶界扩散法可制造比双合金法具有更理想结构的磁体。此外,这样的结构可变换为剩余磁通密度的降低较少且矫顽力值较高。然而,由于晶界扩散法通常包括气相沉积和溅射,其在设施或工艺方面具有许多缺点且其生产率大大降低。因此,对于开发以低成本和高生产率在永久磁体中提供均匀地增强的矫顽力的方法仍存在迫切的需要。

[0009] 上述在该背景技术部分公开的信息仅用于增强对本发明背景的理解,因此其可能含有不构成在该国本领域普通技术人员已经知晓的现有技术的信息。

发明内容

[0010] 本发明公开的是具有增强的矫顽力和增加的耐腐蚀性且同时抑制剩余磁通密度劣化的稀土永久磁体的制造方法。此外,本发明提供通过本发明的方法制造的稀土永久磁体。

[0011] 在一方面,提供制造稀土永久磁体的方法。

[0012] 在示例性实施方式中,该方法可包括:

[0013] 获得 NdFeB 烧结磁体;

[0014] 将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到烧结磁体的表面上;以及

[0015] 对混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热处理。

[0016] 具体地,NdFeB 烧结磁体可具有化学式 1 的组成:

[0017] [化学式 1]

[0018] $Re_a M_b Fe_c B_d$

[0019] Re 可以是选自 Nd、Dy、Tb 和 Pr 的至少一种稀土金属,且 Re 主要包括 Nd ;M 可以是选自 Co、Al、Cu、Ga、Zr 和 Nb 的至少一种金属 ;a 是 25 至 35 的实数 ;b 是 0 至 10 的实数 ;d 是 0.1 至 5 的实数 ;c 是当 $a+b+c+d = 100$ 时的余量,且 a、b、c 和 d 各自分别表示各个元素基于 NdFeB 烧结磁体总重量的重量百分数 (wt%)。

[0020] 在某些示例性实施方式中,混合粉末还可包括选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属。

[0021] 在某些示例性实施方式中,在混合粉末中,含 Zn 金属可包括 Zn 金属粉末、包含 Zn 和稀土元素的合金粉末、第一金属和 Zn 的合金粉末。具体地,第一金属可以是选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属及其组合。

[0022] 在某些示例性实施方式中,在混合粉末中,含 Tb 或 Dy 的金属化合物可包括 Tb 金属粉末、Dy 金属粉末、Tb 氟化物、Tb 氢化物、Tb 氧化物、Dy 氟化物、Dy 氢化物、Dy 氧化物、Tb- 过渡金属氟化物、Tb- 过渡金属氢化物、Tb- 过渡金属氧化物、Dy- 过渡金属氟化物、

Dy- 过渡金属氢化物、Dy- 过渡金属氧化物或其组合。

[0023] 在某些示例性实施方式中,混合粉末可具有约 0.3wt% 至约 50wt% 的锌含量。具体地,混合粉末可具有大于或等于约 1wt% 的 Zn 含量。

[0024] 在某些示例性实施方式中,混合粉末可具有小于或等于约 10 μm 的平均粒径。具体地,混合粉末可具有范围为约 1 μm 至约 5 μm 的平均粒径。

[0025] 在某些示例性实施方式中,混合粉末可以是简单的混合物,其包括含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属。如本文所用的,术语“简单的混合物”是指可通过将混合物的组分例如手动地或物理地混合而获得的混合物。

[0026] 在某些示例性实施方式中,混合粉末可以是将含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属铸成合金且粉碎由此获得的合金而得的产物。

[0027] 在某些示例性实施方式中,混合粉末可以是将含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属熔融且粉碎由此获得的合金而得的产物。或者,混合粉末可以通过制备包括上述组分的固溶体且通过粉碎固化后的固化产物而得的产物。

[0028] 在某些示例性实施方式中,将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到烧结磁体的表面上的步骤可包括将烧结磁体浸渍于在混悬剂中含有混合粉末的混悬液;从混悬液中移除混悬液附着到其表面的磁体;以及干燥该磁体。

[0029] 在某些示例性实施方式中,将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到烧结磁体的表面上的步骤可包括将在混悬剂中含有混合粉末的混悬液喷淋至烧结磁体表面;以及将其干燥。

[0030] 在某些示例性实施方式中,将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到烧结磁体的表面上的步骤可包括:在烧结磁体的表面上形成粘合层;获得混合粉末与金属或陶瓷冲击介质的混合物;将其表面上具有粘合层的烧结磁体放置在混合物中;以及将其振动和搅拌。

[0031] 在某些示例性实施方式中,对混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热处理的步骤可在惰性气氛下或在高真空状态下进行。此外,热处理可以在约 700°C 至约 950°C 的温度下进行。具体地,热处理可以在约 750°C 至约 850°C 的温度下进行小于或等于约 9 小时的时间。

[0032] 另一方面,还公开了通过上述方法制造的烧结磁体。

[0033] 在某些示例性实施方式中,烧结磁体在按照 ASTM B 117 的盐雾测试中可具有大于或等于约 11 小时的耐腐蚀性。

[0034] 根据各个示例性实施方式,制造的稀土永久磁体可以通过本发明的方法以低成本和高生产率具有大大增强的矫顽力,而没有任何剩余磁通密度的损失。此外,获得的永久磁体可具有增加水平的耐腐蚀性,且磁体的损失可在用于去除氧化膜的随后工艺中最小化。具体地,根据示例性实施方式的晶界扩散法可对磁体提供增强的抗腐蚀特性,同时,本发明中制造的磁体可在矫顽力、剩余磁通密度、最大磁能积或退磁曲线中的边缘形成方面具有改善的磁特性。此外,尽管在相关技术中在晶界扩散法中使用其他材料,但是本发明的示例

性实施方式可使用价廉元素例如 Zn, 且可减少昂贵稀土元素例如 Tb、Dy 等的量, 从而以降低的制造成本制造高质量磁体。

附图说明

[0035] 现在将参考附图图示的本发明的某些示例性实施方式来详细地描述本发明的上述和其它特征, 下文给出的这些实施方式仅仅用于示例说明, 因此不是对本发明的限制, 其中:

[0036] 图 1 示意性地示出根据本发明示例性实施方式制备的示例性稀土永久磁体的横截面。

具体实施方式

[0037] 参考以下示例性实施方式并结合所附附图, 本公开内容的优点和特征及其实现方法将变得较明显。然而, 本公开内容可以以许多不同的形式实施, 且不被解释为限于本文阐述的实施方式; 相反, 提供这些实施方式以使本公开内容满足适用的法律要求。因此, 在一些实施方式中, 没有详细地解释公知的工艺技术, 以便避免使本发明的解释模糊。如果没有另外定义, 在本说明书中的所有术语(包括技术和科学术语)可以如本领域技术人员通常理解地定义。

[0038] 本文使用的术语仅仅是为了说明具体实施方式的目的而不是意在限制本发明。如本文所使用的, 单数形式“一个、一种(a、an)”和“该(the)”也意在包括复数形式, 除非上下文中清楚指明。还可以理解的是, 在说明书中使用的术语“包括(comprises 和 / 或 comprising)”是指存在所述特征、整数、步骤、操作、元件和 / 或部件, 但是不排除存在或添加一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、部件和 / 或其群组。如本文所使用的, 术语“和 / 或”包括一个或多个相关所列项目的任何和所有组合。

[0039] 除非特别说明或从上下文明显得到, 否则本文所用的术语“约”理解为在本领域的正常容许范围内, 例如在均值的 2 个标准偏差内。“约”可以理解为在所述数值的 10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05% 或 0.01% 内。除非另外从上下文清楚得到, 本文提供的所有数值都由术语“约”修饰。

[0040] 在一方面, 本发明提供制造稀土永久磁体的方法。

[0041] 在示例性实施方式中, 制造稀土永久磁体的方法可包括:

[0042] 获得 NdFeB 烧结磁体;

[0043] 将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到烧结磁体的表面上; 和

[0044] 对混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热处理。

[0045] 具体地, NdFeB 烧结磁体可具有化学式 1 的组成:

[0046] [化学式 1]

[0047] $Re_a M_b Fe_c B_d$

[0048] Re 可以是选自 Nd、Dy、Tb 和 Pr 的至少一种稀土金属, 且 Re 主要包括 Nd。M 可以是选自 Co、Al、Cu、Ga、Zr 和 Nb 的至少一种金属。a 是 25 至 35 的实数; b 是 0 至 10 的实数; d 是 0.1 至 5 的实数; c 是当 a、b、c 和 d 之和为 100 时的余量; 且 a、b、c 和 d 分别是各

个元素基于 NdFeB 烧结磁体总重量的重量百分数 (wt%)。

[0049] 在某些实施方式中, NdFeB 烧结磁体可以是市售的或以任何已知方法获得。

[0050] 在示例性实施方式中, NdFeB 烧结磁体可如下制备, 而不限制。可通过混合原材料来获得原材料混合物, 从而形成具有如上所述 NdFeB 烧结磁体组成的混合物。原材料可以是元素粉末、氧化物或盐例如碳酸盐或氢氧化物的形式, 均包括如上所述 NdFeB 烧结磁体组成中的至少一种金属元素。随后, 可将获得的原材料混合物放置到炉中, 例如高频熔融炉, 并在预定温度下熔融, 例如在约 1300°C 至约 1550°C 的温度, 从而提供根据薄带连铸法等可为片状形式的 NdFeB 合金。

[0051] 在某些示例性实施方式中, 若需要, 可使 NdFeB 合金进一步进行氢化和 / 或脱氢化, 然后可在惰性气氛下粗略地研磨且精细地粉碎, 例如, 使用喷磨机。粉碎粉末的尺寸可不受限制。粉碎粉末的平均尺寸可具体为约 3 μm 至 5 μm 。随后, 可在惰性气氛中于磁场下压制粉末以获得磁模制产品。

[0052] 在某些示例性实施方式中, 可使模制产品在真空下或在惰性气氛中进行烧结工艺或热处理, 以制备烧结磁体。粉末和烧结体的制备可在惰性气氛中或在真空下进行, 以使杂质例如碳、氧等的量最小化。当大量包括杂质时, 可能产生对磁特性的不利影响。

[0053] 在某些示例性实施方式中, 可将包括含 Zn 金属和含 Tb 或 Dy 的金属化合物的混合粉末施用到以上制备的烧结磁体的表面上。混合粉末还可包括可为金属粉末形式的至少一种金属, 其选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe。当使混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热处理时, 混合粉末中所含的稀土元素可扩散到烧结磁体中和 / 或烧结磁体的主相晶粒中以到达其晶界附近, 而 Zn 元素可基本上保持在烧结磁体的表面上。因为 Zn 可以是防止腐蚀的保护层, 所以可改善烧结磁体的表面的耐腐蚀性。此外, 热处理可提供用 Zn 涂覆磁体表面的效果, 因此磁体处理后的表面涂覆所需的其它原材料的量减少。另外, Zn 的熔融温度相当低, 而 Zn 的标准还原电势高于稀土元素和铁。因此, 在后续的热处理过程中, 熔融 Zn 可使稀土化合物或稀土粉末被还原成稀土金属。因此, 在高浓度下, 纯组分的稀土元素例如 Dy、Tb 等可高效地扩散到磁体晶界的内部。

[0054] 在某些示例性实施方式中, 在混合粉末中, 含 Zn 金属可包括 Zn 金属粉末、包含 Zn 和稀土元素的合金粉末、第一金属和 Zn 的合金粉末。具体地, 第一金属可以是选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属及其组合。包含 Zn 和稀土元素的合金粉末可由通式 $\text{Re}_a\text{M}_b\text{Zn}_c$ 来表示。在某些示例性实施方式中, Re 可以是 Nd、Dy、Tb、Pr、Ho 或其组合, M 可以是 Cu、Co、Sn、Al、Ni、Fe 或其组合。此外, a 可为约 0.01 至 99.99, 约 0.1 至 70, 或具体地约 10 至 50; b 可为约 0 至 50; c 可以是 a+b+c 为 100 时的余量, 且 a、b 和 c 是基于包含 Zn 和稀土元素的合金粉末总重量的重量百分数。在某些示例性实施方式中, 对于通式 $\text{Re}_a\text{M}_b\text{Zn}_c$ 的合金粉末, Re 的量可高于 NdFeB 烧结磁体中重稀土元素例如 Dy、Tb 等的总量。

[0055] 在某些示例性实施方式中, 在混合粉末中, 含 Tb 或 Dy 的金属化合物可包括 Tb 金属粉末、Dy 金属粉末、Tb 氟化物例如 TbF_3 等、Tb 氢化物例如 TbH_2 等、Tb 氧化物、Dy 氟化物例如 DyF_3 、 DyF 等、Dy 氢化物例如 DyH_2 等、Dy 氧化物、Tb- 过渡金属氟化物、Tb- 过渡金属氢化物、Tb- 过渡金属氧化物、Dy- 过渡金属氟化物、Dy- 过渡金属氢化物、Dy- 过渡金属氧化物或其组合。过渡金属可以是 Co、Ni 或 Fe。

[0056] 在某些示例性实施方式中, 在混合粉末中, Zn 以外的各个元素的量可不受限制, 但

是 Zn 含量可大于或等于约 0.3wt% 且小于或等于约 50wt%，或具体地，混合粉末可具有大于或等于约 1wt% 的 Zn 含量。在上述约 0.3wt% 至约 50wt% 的 Zn 含量范围内，可获得矫顽力的显著改善以及耐腐蚀性的增强。该改善可在对磁体表面的盐雾测试中测量。

[0057] 在某些示例性实施方式中，混合粉末可具有小于或等于约 10 μm 的平均粒径。或者，混合粉末可具有范围在约 1 μm 至约 5 μm 之间的平均粒径，或具体地约 2 μm 至约 3 μm 。通过使用粒径在上述范围内的粉末，混合粉末可均匀且密集地附着于待处理的磁体。在热处理后，包括大量 Zn 的表层可提供耐腐蚀性。因此，用于处理后涂覆的成本，或用于预处理例如涂覆之前的酸清洁的成本可减少。平均尺寸大于或等于约 1 μm 的粉末可有利于减少制造成本且防止腐蚀。包括具有亚微米尺寸的细 Zn 颗粒的混合粉末可易于氧化，因此可能需要在压力为 10^{-5} 托或更低的高真空状态下或在惰性气氛中进行用于晶界扩散的热处理。

[0058] 在某些示例性实施方式中，混合粉末可通过本领域中任何方法来制备而无限制。在示例性实施方式中，混合粉末可以通过将含 Zn 金属，含 Tb 或 Dy 的金属化合物例如金属、金属氟化物、金属氧化物、金属氢化物等，以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属以预定的混合比简单地混合来制备。

[0059] 在某些示例性实施方式中，混合粉末可通过将含 Zn 金属，含 Tb 或 Dy 的金属化合物例如金属、金属氟化物、金属氧化物、金属氢化物等，以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属铸成合金且粉碎所得合金来制备。铸成合金的操作可通过本领域中通常已知的方法进行。在示例性实施方式中，混合粉末可通过熔融含 Zn 金属、含 Tb 或 Dy 的金属化合物以及任选的选自 Cu、Co、Sn、Al、Ni 和 Fe 的至少一种金属来获得。或者，混合粉末可通过以下步骤获得：在大于或等于约 700°C 的温度下，制备含这些物质的固溶体；且粉碎固化产物。

[0060] 在某些示例性实施方式中，将如上述获得的混合粉末施用到烧结磁体的表面上的操作可通过本领域中通常已知的方法进行。具体地，混合粉末可通过，但不限于，喷淋法、使用混悬液、滚镀等施用到烧结磁体的表面上。在示例性实施方式中，可将上述混合粉末混悬在溶剂例如水、醇等中，且可将待处理的磁体浸渍在含混合粉末的混悬液中。随后，可从中取出磁体且使混悬液附于磁体表面的磁体干燥。或者，可将通过在上述溶剂中混悬混合粉末而获得的混悬液喷淋到磁体上。

[0061] 在某些示例性实施方式中，滚镀法可用于将获得的混合粉末施用到烧结磁体的表面上。在示例性实施方式中，粘合材料例如液体石蜡可施用到待处理的磁体的表面上，从而形成粘合层。混合粉末可与冲击介质例如具有约 1mm 平均直径且由金属或陶瓷制成的小球混合。粘合层形成于其上的磁体可被添加到混合粉末和冲击介质的所得混合物中，然后使其进行振动和 / 或搅拌。因此，混合粉末可通过冲击介质附于粘合层，且施用到待处理的磁体表面。

[0062] 根据本发明的各个示例性实施方式，可如上所述施用混合粉末，以避免在气相沉积或溅射中可能发生的膜形成工艺，如此可促进大量制造且可改善其生产率。另外，可在后续热处理过程中负载大量磁体而无需使其熔融在一起。

[0063] 在某些示例性实施方式中，混合粉末施用层的厚度可大于或等于约 5 μm ，且具体地，混合粉末施用层的厚度可小于或等于约 150 μm 。当混合粉末具有上述范围内的厚度时，可防止昂贵 Dy 粉末的浪费且可改善通过晶界扩散增加矫顽力的效果。

[0064] 可对混合粉末施用到其表面上的烧结磁体进行热式处理或热处理。在某些示例性实施方式中,热处理可以在惰性气体例如氮、氦、氩等的气氛中,或在小于或等于约 10^{-5} 托的高真空状态下进行。在某些示例性实施方式中,热处理可在约 700°C 至约 950°C 的温度下进行。在某些示例性实施方式中,热处理可进行约 1 小时至约 10 小时。在示例性实施方式中,热处理可在约 750°C 至 850°C 的温度下进行小于或等于约 9 小时的时间。在另外某些示例性实施方式中,在热处理之后,可迅速冷却磁体,且若需要,随后可使其进行额外的热处理。在示例性实施方式中,磁体可从热处理温度迅速冷却至室温,然后可将其再加热到约 500°C ,且随后迅速冷却至室温。在其他示例性实施方式中,磁体可从热处理温度缓慢冷却至约 600°C ,并从其迅速冷却至室温,然后可将其再加热到约 500°C ,随后迅速冷却至室温。这样的快速冷却处理可引起烧结磁体晶界精细结构的改善,从而进一步增强矫顽力。

[0065] 在某些示例性实施方式中,在热处理过程中,重稀土元素例如 Dy 和 / 或 Tb 在高浓度和高纯度下可以经由烧结磁体的晶界扩散。此外,热处理可对烧结磁体的表面提供 Zn 表面处理。

[0066] 当在将稀土无机化合物例如氟化物或氧化物的粉末施用到烧结体表面后对烧结体进行热处理时,可不需要气相沉积和溅射,因此可以有利地简化该工艺本身。然而,Dy 和 / 或 Tb 仅可经由给定无机粉末与磁体组分的替换而扩散,因此将 Dy 和 / 或 Tb 大量引入到磁体中较为困难,且可能几乎不增加矫顽力。然而,根据本发明的各个示例性实施方式,由于混合粉末中包含的 Zn 具有低熔点和高水平的标准还原电势,因此相比于使用无 Zn 粉末的情况,Dy 和 / 或 Tb 可以较大量地且均匀扩散到磁体中,从而可显著增加矫顽力。

[0067] 在使用晶界扩散法的相关技术中,将钙粉末或氢化钙粉末与包括 Dy 或 Tb 的氧化物或氟化物混合,且将所得粉末混合物施用于磁体。这种混合物可提供如下优点,即可引入较大量的 Dy 或 Tb。然而,钙粉末或氢化钙粉末可能不易处理,因此最终生产率可能几乎不增加。相反,由于如在本发明的各个示例性实施方式中所用的混合粉末不难处理,该工艺的生产率可大大增加。

[0068] 此外,在相关技术中,可使通过晶界扩散使用重稀土元素处理的磁体进一步进行用于去除磁体表面上形成的氧化物膜的工艺。然而,这样的工艺可引起扩散深度降低,其已被认为是晶界扩散法的问题之一。根据本发明的各个示例性实施方式,如图 1 所示,经处理的磁体可具有用 Zn 处理的表面,其可对磁体表面提供改善的耐腐蚀性或耐蚀刻性。因此,可在晶界扩散法之后去除氧化物层期间被去除的扩散的重稀土元素的量最小化。

[0069] 另一方面,提供 NdFeB 烧结磁体。NdFeB 烧结磁体可由上述制造方法制备。具体地,烧结磁体的表面可具有包括大量 Zn 的层,如图 1 示意性地示出。与未处理的烧结磁体相比,该烧结磁体可具有改善的耐腐蚀性或耐蚀刻性。在某些示例性实施方式中,本发明的烧结磁体可具有通过根据 ASTM B 117 的盐雾测试测得的大于或等于约 2 小时、大于或等于约 4 小时或具体地大于或等于约 6 小时的改善耐腐蚀性。

[0070] 下面的实施例更详细地示出本发明的示例性实施方式。然而,应当理解的是,本发明的范围并不限于这些实施例。

[0071] [实施例 1 ~ 10 和比较例 1 ~ 3]

[0072] [1] 烧结磁体的制造

[0073] 使用具有如下组成 A1 的 NdFeB 烧结磁体作为烧结磁体。

[0074] 表 1

[0075]

| | Nd | Pr | Dy | Tb | Fe | Co | B | Al | Cu | C | O | 备注 |
|-------------|----|----|----|----|----|----|---|-----|------|------|------|------------|
| Al (wt%) | 27 | 1 | 1 | 1 | 余量 | 2 | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.01 | 0.12 | 总计 100% |

[0076] 烧结磁体可如下制备。

[0077] 通过以表 1 中所列的量混合 Nd、Pr、Dy、Tb、Fe、Co、B、Al 和 Cu 来制备混合物。将混合物在约 1300°C 至 1550°C 的温度下在高频熔融炉中熔融，且通过薄带连铸法制备为 NdFeB 片。随后，将 NdFeB 片经由氢化和脱氢化粗略地研磨，且在惰性气氛中使用喷磨机粉碎至具有约 3 μm 至 5 μm 的尺寸。将粉碎的粉末使用磁场压模机制备为模制产品，且磁场方向与加压方向垂直。在真空下对模制产品进行烧结和热处理以获得烧结体。

[0078] [2] 晶界扩散

[0079] 通过将 Zn 金属粉末、Al 金属粉末、Cu 金属粉末、Dy 金属粉末、Co 金属粉末、TbH₂ 粉末和 TbF₃ 粉末以表 2 所列的组成比例进行混合来制备混合粉末。将混合粉末使用滚镀法施用到如 [1] 制备的磁烧结体的表面。在氩氛下在高于常压的压力在表 2 所列的温度和时间条件下，对混合粉末施用到其上的烧结体进行热处理。

[0080] 表 2

[0081]

| | 扩散金属 | 扩散稀土金属 | 混合粉末的混合比（基于重量） 扩散金属:扩散稀土金属 | 晶界扩散 | |
|--------|--------------|------------------|-------------------------------|---------|----------|
| | | | | 温度 (°C) | 时间 (hrs) |
| 实施例 1 | Zn | TbH ₂ | 10:90 | 800 | 4 |
| 实施例 2 | Zn | TbH ₂ | 1:99 | 800 | 4 |
| 实施例 3 | Zn50Al50 | TbH ₂ | 1:99 | 800 | 4 |
| 实施例 4 | Zn50Cu50 | TbH ₂ | 50:50 | 800 | 4 |
| 实施例 5 | Zn | TbF ₃ | 10:90 | 800 | 4 |
| 实施例 6 | Zn | TbF ₃ | 70:30 | 800 | 4 |
| 实施例 7 | Zn50Al50 | TbF ₃ | 30:70 | 800 | 4 |
| 实施例 8 | Zn50Cu50 | TbF ₃ | 50:50 | 800 | 4 |
| 实施例 9 | Dy20Zn80 | TbF ₃ | 50:50 | 800 | 4 |
| 实施例 10 | Dy20Co30Zn50 | TbF ₃ | 50:50 | 800 | 4 |
| 比较例 1 | 无 | TbH ₂ | 0:100 | 800 | 4 |
| 比较例 2 | 无 | TbF ₃ | 0:100 | 800 | 4 |
| 比较例 3 | 无 | 无 | 0:100 | 800 | 4 |

[0082] 磁性能的评价

[0083] [1] 剩余磁通密度、矫顽力和最大磁能积的测量

[0084] 根据振动样品磁强计 (VSM) 方法或 BH 环示踪法, 获得实施例 1 ~ 10 和比较例 1 ~ 3 的烧结磁体的磁滞曲线。所施加的最大磁场约为 2.5T 或更大, 且进行磁场的扫描 (sweeping) 以获得磁滞曲线和退磁曲线。根据获得的曲线, 测量剩余磁通密度和矫顽力, 且由此计算最大磁能积 (BH)。结果示于下表 3。

[0085] [2] 耐腐蚀性评价: 盐雾测试

[0086] 根据 ASTM B 117 评价耐腐蚀性, 且结果编辑于下表 3。

[0087] 表 3

[0088]

| | 磁特性 | | | 耐腐蚀性 |
|--------|---------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| | Br (kG) (剩余磁通密度) | iHc (kOe) (矫顽力) | BHmax (MGOe) 最大磁能积 | SST (h) (盐雾测试) |
| 实施例 1 | 12.9 | 21.8 | 43.2 | 14 |
| 实施例 2 | 12.9 | 21.8 | 43.2 | 14 |
| 实施例 3 | 12.8 | 19.4 | 43.1 | 14 |
| 实施例 4 | 12.7 | 19.9 | 42.9 | 14 |
| 实施例 5 | 12.8 | 23.4 | 42.9 | 14 |
| 实施例 6 | 12.8 | 23.4 | 42.9 | 16 |
| 实施例 7 | 12.8 | 22.6 | 42.9 | 16 |
| 实施例 8 | 12.7 | 22.5 | 42.7 | 16 |
| 实施例 9 | 12.8 | 23.6 | 42.8 | 12 |
| 实施例 10 | 12.7 | 23.7 | 42.8 | 12 |
| 比较例 1 | 12.6 | 18.5 | 42.7 | 10 |
| 比较例 2 | 12.7 | 18.3 | 42.6 | 10 |
| 比较例 3 | 12.8 | 16.5 | 42.8 | 10 |

[0089] 如表 3 所示, 实施例 1 ~ 10 的磁体可具有增强的矫顽力, 而没有剩余磁通密度的任何较大的降低。另外, 相比于比较例的磁体, 实施例的磁体可具有大大改善的耐腐蚀性。

[0090] 尽管本公开内容已结合目前被认为是实用的示例性实施方式进行了描述, 但应当理解的是, 本发明不限于所公开的实施方式, 而是相反, 意在涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等效布置。

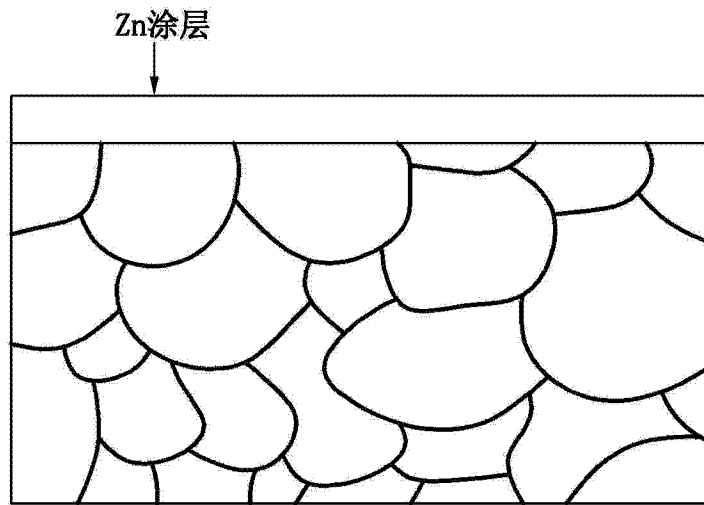


图 1