

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101036202 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200580034184.2

C22C 38/00 (2006.01)

(22) 申请日 2005.11.17

H01F 1/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

333479/2004 2004.11.17 JP

(56) 对比文件

JP 特开平 11-97223 A, 1999.04.09, 说明书第 [0017] 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007.04.06

US 5183630 A, 1993.02.02, 全文.

JP 特开平 7-66032 A, 1995.03.10, 说明书第 [0023] 至 [0026] 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/021083 2005.11.17

CN 1295714 A, 2001.05.16, 全文.

US 20040189426 A1, 2004.09.30, 全文.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/054617 JA 2006.05.26

审查员 郑丽芬

(73) 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 榎户靖 西泽刚一 石坂力

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全 姚晖

(51) Int. Cl.

H01F 7/02 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

H01F 1/053 (2006.01)

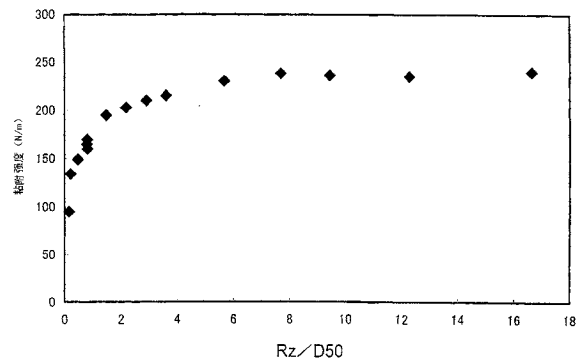
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

稀土类烧结磁铁

(57) 摘要

本发明提供一种提高磁铁主体和保护膜的粘附强度的技术。本发明的稀土类烧结磁铁具有由含有稀土类元素的烧结体组成的磁铁主体和在磁铁主体的表面上形成的保护膜,磁铁主体的平均结晶粒径 (D50) 和形成了保护膜的保护膜的磁铁主体的 10 点平均粗糙度 (Rz) 的比“Rz/D50”为 0.20 ~ 10.00。由此,可以获得保护膜的粘附强度高至 100N/m 以上、耐蚀性优异的稀土类烧结磁铁。



1. 一种稀土类烧结磁铁,其具有由含有稀土类元素的烧结体组成的磁铁主体和在所述磁铁主体的表面上形成的保护膜,其特征在于,所述磁铁主体的平均结晶粒径 D50 和形成有所述保护膜的所述磁铁主体的 10 点平均粗糙度 Rz 的比 $Rz/D50$ 为 $0.20 \sim 0.81$ 。

2. 权利要求 1 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述保护膜的粘附强度为 $100N/m$ 以上。

3. 权利要求 1 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述 $Rz/D50$ 为 $0.50 \sim 0.81$ 。

4. 权利要求 1 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述 D50 为 $2.0 \sim 15.0 \mu m$,所述 Rz 为 $1.5 \sim 20.0 \mu m$ 。

5. 权利要求 4 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述 Rz 为 $13.0 \mu m$ 以下。

6. 权利要求 4 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述 D50 为 $10.0 \mu m$ 以下。

7. 权利要求 1 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述保护膜是镀覆膜。

8. 权利要求 7 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述保护膜是电镀膜。

9. 权利要求 1 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述保护膜的厚度为 $1 \sim 50 \mu m$ 。

10. 权利要求 1 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述稀土类烧结磁铁是 R-T-B 系烧结磁铁,其中 R 是稀土类元素中的一种或二种以上,T 是 Fe 或者 Fe 和 Co,B 是硼。

11. 权利要求 1 或 10 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,至少含有 Nd 作为所述稀土类元素。

12. 权利要求 10 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述 R-T-B 系烧结磁铁含有 $25 \sim 37$ 重量%的 R、 $0.5 \sim 4.5$ 重量%的 B、 $0.02 \sim 0.5$ 重量%的 Al 和 Cu 中的一种或二种,剩余部分是 T。

13. 权利要求 10 记载的稀土类烧结磁铁,其特征在于,所述保护膜是 Ni 镀覆膜。

稀土类烧结磁铁

技术领域

[0001] 本发明涉及以 Nd-Fe-B 系永久磁铁为代表的稀土类烧结磁铁,特别涉及在其表面形成了保护膜 of 稀土类烧结磁铁。

背景技术

[0002] 稀土类永久磁铁由于磁特性优异,所以广泛应用,但是由于含有易于氧化的稀土类元素和铁作为主成分,所以耐蚀性比较低,磁特性因氧化而劣化。因此,正在进行在磁铁主体的表面上形成各种保护膜的研究。

[0003] 例如,在专利文献 1 中,公开了在形成有凹凸的磁铁主体的表面上具有通过电镀形成的电镀层和通过非电解镀覆形成的非电解镀层的永久磁铁。在专利文献 1 中,记载了通过将 R_{\max} 的值限定为 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围,可使磁铁主体和其表面形成的镀层的粘附性良好(根据引用文献 1, R_{\max} 是 JIS-B0610 定义的表面粗糙度的指标)。

[0004] 另外,在专利文献 2 中,公开了将磁铁主体的表面按照 JIS-B0601 规定的十点平均粗糙度计设定为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 的表面粗糙度,而且在磁铁主体的表面上形成保护膜,可以获得耐剥离性优异的保护膜。其根据是:在 $5 \mu\text{m}$ 以下时粘附性差,而在 $100 \mu\text{m}$ 以上时并不能特别地改善粘附性,反而产品价值下降。

[0005] 【专利文献 1】

[0006] 特开平 2-185004 号公报(权利要求书,第 5 页)

[0007] 【专利文献 2】

[0008] 特开平 7-66032 号公报(权利要求书)

发明内容

[0009] 专利文献 1、2 提出通过控制保护膜形成前的磁铁主体的表面粗糙度,可提高磁铁主体和保护膜的粘附强度。

[0010] 但是,例如将稀土系永久磁铁压入盒中使用时,由于压入时会施加剥离保护膜那样的应力,所以要求具有粘附强度更优异的保护膜的稀土类永久磁铁。

[0011] 本发明是基于这种技术课题而提出的,课题是提供一种提高磁铁主体和保护膜的粘附强度的技术。

[0012] 本发明者等鉴于保护膜的粘附结构,着眼于以下方面:保护膜和磁铁主体的结合与其说是化学结合,不如说是物理结合,保护膜的粘附强度不仅受到磁铁主体的表面粗糙度的影响,而且还受到位于保护膜和磁铁主体的界面的粒子大小的影响。于是,发现通过将磁铁主体的烧结体平均结晶粒径和 10 点平均粗糙度的比控制在规定范围内,可获得保护膜的粘附强度高且耐蚀性优异的稀土类烧结磁铁。

[0013] 即,本发明提供了一种稀土类烧结磁铁,其具有由含有稀土类元素的烧结体组成的磁铁主体和在磁铁主体的表面上形成的保护膜,其特征在于,磁铁主体的平均结晶粒径(以下,称为“结晶粒径 D50”、或者“D50”)和形成有保护膜 of 磁铁主体的 10 点平均粗糙度

(以下,称为“10点平均粗糙度Rz”、或者“Rz”)的比“Rz/D50”为0.20~10.00。本发明中的结晶粒径D50是通过将磁铁主体和保护膜的界面附近、具体地是从界面开始在约100 μ m以内存在的粒子的面积进行图像解析而求出。结晶粒径D50的更详细的测定方法、以及本发明中的10点平均粗糙度Rz的测定方法如后述的实施例中所示。

[0014] 保护膜要求致密而没有缺陷,以便防止氧的透过,同时还需要牢固地附着在稀土类烧结磁铁表面而具有高的粘附强度。根据其特征在于Rz/D50为上述范围内的本发明,可以获得100N/m以上的高粘附强度。本发明中的粘附强度是根据JIS-H8504得到的测定值。

[0015] 另外,通过将Rz/D50设定为0.20~6.00,可以获得保护膜的粘附强度优异,而且耐蚀性优异的稀土类烧结磁铁。

[0016] 在磁铁主体上形成的保护膜的品种没有特别限制,但是优选为镀覆膜。

[0017] 根据本发明,可以在不损害磁铁的耐蚀性的情况下获得牢固地粘附形成了保护膜的稀土类烧结磁铁。

附图说明

[0018] 图1是表示“Rz/D50”和粘附强度的关系的曲线。

具体实施方式

[0019] 下面,对本发明进行更加详细的说明。

[0020] <稀土类烧结磁铁>

[0021] 首先,对本发明对象的稀土类烧结磁铁进行说明。

[0022] 本发明优选适用于R-T-B系烧结磁铁。这是因为:由于R-T-B系烧结磁铁的耐蚀性差,所以需要形成保护膜。其中,R是稀土类元素中的一种或二种以上,T是Fe或者Fe和Co,B是硼。

[0023] 该R-T-B系烧结磁铁含有25~37重量%的稀土类元素(R)。在此,本发明中的R具有包括Y的概念,因此可从Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb以及Lu中选择1种、或2种以上。在R的量不足25重量%时,则成为R-T-B系烧结磁铁的主相的 $R_2T_{14}B$ 相的生成不充分而析出具有软磁性的 α -Fe等,导致顽磁力显著降低。另一方面,在R的量超过37重量%时,则作为主相的 $R_2T_{14}B$ 相的体积比率降低,导致剩磁通密度下降。此外,R与氧发生反应,含有的氧量增加,随之对产生顽磁力有效的R富集相减少,导致顽磁力的降低。因此,R的量设定在25~37重量%。优选的R的量为28~35重量%,更优选的R的量为29~33重量%。

[0024] 另外,本发明所适用的R-T-B系烧结磁铁含有0.5~4.5重量%的硼(B)。在B不足0.5重量%时,不能得到较高的顽磁力。另一方面,在B超过4.5重量%时,则出现剩磁通密度降低的倾向。因此,B的上限设定为4.5重量%。优选的B的量为0.5~1.5重量%,更优选的B的量为0.8~1.2重量%。

[0025] 本发明所适用的R-T-B系烧结磁铁可以含有3.0重量%以下(不含0重量%)的Co,优选为0.1~2.0重量%,更优选为0.1~1.0重量%,进一步优选为0.3~0.7重量%。尽管Co形成与Fe同样的相,但对居里温度的提高、对晶界相的耐蚀性的提高有效。

[0026] 另外,本发明所适用的R-T-B系烧结磁铁可以在0.02~0.5重量%的范围内含有

Al 以及 Cu 中的 1 种或 2 种。通过在该范围内含有 Al 以及 Cu 中的 1 种或 2 种,可以使得到的烧结磁铁的高顽磁力化、高耐蚀性化以及温度特性的改善成为可能。在添加 Al 时,优选的 Al 的量为 0.03 ~ 0.3 重量%,更优选的 Al 的量为 0.05 ~ 0.25 重量%。而且在添加 Cu 时,优选的 Cu 的量为 0.15 重量%以下(不含 0 重量%),更优选的 Cu 的量为 0.03 ~ 0.12 重量%。

[0027] 本发明所适用的 R-T-B 系烧结磁铁允许含有其它元素。例如可以使其适宜含有 Zr、Ti、Bi、Sn、Ga、Nb、Ta、Si、V、Ag、Ge 等元素。另一方面,优选的是竭力减低氧、氮、碳等杂质元素。尤其是损害磁特性的氧,其量优选设定为 5000ppm 以下,更优选设定为 3000ppm 以下。因为在含氧量较多时,作为非磁性成分的稀土类氧化物相增多,使磁特性下降。

[0028] 优选将本发明适用于 R-T-B 系烧结磁铁,也可以将本发明适用于其它的稀土类烧结磁铁。例如,也可以将本发明适用于 R-Co 系烧结磁铁。

[0029] R-Co 系烧结磁铁含有 R、选自 Fe、Ni、Mn 和 Cr 中的一种以上的元素和 Co。此时,优选还含有 Cu 或者选自 Nb、Zr、Ta、Hf、Ti 和 V 中的一种以上的元素,特别优选含有 Cu 和选自 Nb、Zr、Ta、Hf、Ti 和 V 中的一种以上的元素。其中特别是:以 Sm 和 Co 的金属间化合物、优选以 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 金属间化合物为主相,在晶界存在以 SmCo_5 系为主体的副相。具体的组成可以根据制造方法和要求的磁特性等适当选择,但优选的组成例如是:R:20 ~ 30 重量%,特别优选为 22 ~ 28 重量%左右,Fe、Ni、Mn 和 Cr 中的一种以上:1 ~ 35 重量%,Nb、Zr、Ta、Hf、Ti 和 V 中的一种以上:0 ~ 6 重量%,特别优选为 0.5 ~ 4 重量%左右,Cu:0 ~ 10 重量%,特别优选为 1 ~ 10 重量%左右,Co:剩余部分。

[0030] 以上,提到了 R-T-B 系烧结磁铁、R-Co 系烧结磁铁,但本发明并不妨碍在其它的稀土类烧结磁铁中的适用。

[0031] 稀土类烧结磁铁的结晶粒径 D50 越小,越易获得高的顽磁力。因此,结晶粒径 D50 优选为 2.0 ~ 15.0 μm ,更优选为 10.0 μm 以下。更优选的结晶粒径 D50 为 2.5 ~ 8.0 μm ,进一步优选为 2.5 ~ 6.0 μm 。

[0032] 但是,从获得高的剩磁通密度的观点考虑,结晶粒径 D50 优选为 3.5 ~ 15.0 μm ,进一步优选为 4.0 ~ 15.0 μm 。

[0033] <保护膜>

[0034] 本发明的稀土类烧结磁铁在稀土类烧结磁铁主体的表面上形成有保护膜。

[0035] 本发明中使用的保护膜没有特别限制,特别优选使用通过电镀形成的保护膜。作为电镀的材料,可以使用 Ni、Ni-P、Cu、Zn、Cr、Sn、Al 中的任何一种,也可以使用其它的材料,但最优选为 Ni。另外,这些材料也可以多层进行覆盖。通过电镀形成的保护膜是本发明的典型形态,但也可以用其它的方法设置保护膜。作为用其它的方法形成的保护膜,实用的是以非电解镀覆、铬酸盐光泽处理为首的化学转换处理和树脂涂敷膜的任何一种或者组合。保护膜的厚度需要根据稀土类烧结磁铁主体的大小、要求的耐蚀性水平等的不同而变化,可以适当设定在 1 ~ 100 μm 的范围。优选的保护膜的厚度为 1 ~ 50 μm ,更优选为 1 ~ 20 μm 。

[0036] <结晶粒径 D50 和 10 点平均粗糙度 Rz 的关系>

[0037] 下面,对作为本发明最特征部分的磁铁主体的结晶粒径 D50 和 10 点平均粗糙度 (Rz) 的关系进行说明。

[0038] 本发明中,将结晶粒径D50和10点平均粗糙度Rz的比、即“Rz/D50”设定为0.20~10.00。“Rz/D50”低于0.20时,保护膜粘附强度不足。另一方面,“Rz/D50”超过10.00时,虽然粘附强度良好,但是在保护膜上气孔增加,由于水分的浸透而易于在磁铁表面上产生腐蚀,所以耐蚀性变差。此外,为了使“Rz/D50”超过10.00,由于将表面变粗的工序而导致成本变高。

[0039] 形成保护膜后的“Rz/D50”在0.20~10.00范围时,可以得到表现出所希望的耐蚀性、且具有100N/m以上的粘附强度的稀土类烧结磁铁。

[0040] 但是,“Rz/D50”超过6.00时,通过控制“Rz/D50”来提高保护膜的粘附强度的效果存在饱和的趋势,而且耐蚀性开始慢慢下降。因此,要想以高水平兼备保护膜的粘附强度和耐蚀性,优选将“Rz/D50”设定为0.20~6.00,更优选设定为0.50~6.00。“Rz/D50”在2.00~6.00的范围内时,还可以获得200N/m以上的粘附强度。

[0041] 另外,当重视耐蚀性时,优选将“Rz/D50”设定为0.20~1.50。“Rz/D50”在0.20~1.50、进而为0.50~1.00的范围内时,如后述的实施例所示,表现出非常高的耐蚀性。

[0042] 如上所述,10点平均粗糙度Rz虽然需要根据结晶粒径D50的值决定,但是10点平均粗糙度Rz大到超过40.0 μ m的程度时,易于产生耐蚀性的劣化,所以结晶粒径D50为2.0~15.0 μ m左右时,10点平均粗糙度Rz优选设定为20.0 μ m以下。更优选的10点平均粗糙度Rz为1.5~20.0 μ m,进一步优选为1.5~13.0 μ m。

[0043] 通常,含有稀土类元素的磁铁主体较脆而易于破碎,但是本发明中由于在磁铁主体的表面上牢固地粘附保护膜来覆盖磁铁主体,所以即使施加外力也难以使磁铁主体破损。

[0044] 另外,有时要在具有规定空隙部分的部件的该空隙部分中通过压入来插入具有保护膜的稀土类烧结磁铁,此时,压入产生的应力发生作用而使保护膜剥离。但是,由于本发明的稀土类烧结磁铁中的保护膜的粘附强度是100N/m以上的高水平,所以对于施加的应力可以确保保护膜的粘附强度。

[0045] < 制造方法 >

[0046] 以下,对本发明的R-T-B系烧结磁铁的适合的制造方法按照工序顺序进行说明。

[0047] 原料合金可以在真空或不活泼气体中,优选的是在Ar气氛中,通过带坯连铸法(stripcast)、其它公知的熔解法来制作。带坯连铸法是将Ar气氛等非氧化性气氛中熔解得到的原料金属的金属溶液喷在旋转辊的表面上。被辊骤冷的金属溶液以薄板或者薄片(鳞片)状骤冷凝固。该骤冷凝固的合金具有结晶粒径为1~50 μ m的均匀组织。原料合金并不限于带坯连铸法,也可以用高频率诱导熔解等熔解法获得。另外,为了防止熔解后的偏析,例如可以将其倾倒在水冷铜板上使其凝固。此外,也可以将由还原扩散法得到的合金用作原料合金。

[0048] 要获得R-T-B系烧结磁铁时,也可以将使用以R₂T₁₄B晶粒为主体的合金(低R合金)、以及比低R合金含有更多R的合金(高R合金)的所谓混合法适用于本发明。

[0049] 原料合金被供给至粉碎工序。在采用混合法时,低R合金以及高R合金分别地或一起被粉碎。粉碎工序有粗粉碎工序和微粉碎工序。首先,将原料合金粗粉碎直到粒径为数百微米左右。粗粉碎优选使用捣碎机、颚式破碎机以及布朗磨机(Brownmill)等,在不活泼气体气氛中进行。在粗粉碎之前,通过使原料合金吸氢后释放出氢来进行粉碎是有效的。

释放出氢的处理是为了减少作为稀土类烧结磁铁的杂质氢而进行的。用于吸氢的加热保持的温度为 200℃ 以上, 优选为 350℃ 以上。保持时间根据与保持温度的关系、原料合金的厚度等的不同而不同, 但是至少设定为 30 分钟以上, 优选设定为 1 小时以上。释放出氢的处理在真空中或者 Ar 气流中进行。另外, 吸氢处理、释放出氢的处理不是必须的处理。也可以将该氢粉碎确定在粗粉碎工序而省略机械粗粉碎。

[0050] 粗粉碎工序后移至微粉碎工序。微粉碎主要使用喷磨机, 将粒径为数百微米左右的粗粉碎粉末制成平均粒径为 1.5 ~ 11.5 μm、优选为 2.5 ~ 7 μm、更优选为 3 ~ 7 μm 的粉末。喷磨机是将高压的惰性气体从狭窄的喷嘴放出使其产生高速的气流, 并由该高速的气流将粗粉碎粉末加速, 从而使粗粉碎粉末之间发生碰撞或者与靶材或容器壁发生碰撞而进行粉碎的方法。

[0051] 在使用混合法时, 2 种合金的混合时机并不受限制, 但在微粉碎工序中, 在分别粉碎低 R 合金和高 R 合金时, 将微粉碎后的低 R 合金粉末与高 R 合金粉末在氮气氛围中进行混合。低 R 合金粉末和高 R 合金粉末的混合比率以重量比计可以设定为 80 : 20 ~ 97 : 3 左右。在将低 R 合金和高 R 合金一起粉碎时, 混合比率也同样如此。另外, 为提高成形时的润滑性以及取向性, 在微粉碎时可以添加 0.01 ~ 0.3 重量% 左右的脂肪酸或脂肪酸的衍生物和烃, 例如作为硬脂酸系或油酸系的硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酰胺、油酰胺、亚乙基双异硬脂酰胺, 作为烃的石蜡、萘等。

[0052] 接着, 将得到的微粉末成形为规定形状。该成形是将微粉末供给至在外加规定磁场的状态下进行成形的磁场中成形。

[0053] 磁场中成形的成形压力可以设定在 0.3 ~ 3ton/cm² (30 ~ 300MPa) 的范围内。成形压力从成形开始到成形结束可以是恒定的, 也可以是逐渐增加或逐渐减小的, 或者也可以是不规则变化的。成形压力越低, 取向性越好, 但成形压力过低时成形体的强度不够, 在操作上会出现问题, 因此, 从这一点来考虑, 应从上述范围选择成形压力。磁场中成形所得到的成形体的最终相对密度通常为 50 ~ 60%。

[0054] 施加的磁场可以设定为 12 ~ 20kOe (960 ~ 1600kA/m) 左右。施加的磁场并不限于静磁场, 也可以设定为脉冲状的磁场。另外, 也可以并用静磁场和脉冲状磁场。

[0055] 接着, 将成形体在真空或惰性气体气氛中进行烧结。烧结温度需要根据组成、粉碎方法、平均粒径以及粒度分布的不同等诸条件进行调整, 但可以在 1000 ~ 1200℃ 烧结 1 ~ 10 小时左右。

[0056] 烧结后, 可以对得到的烧结体施以时效处理。该工序是控制顽磁力的重要工序。在分 2 个阶段进行时效处理时, 于 800℃ 左右、600℃ 左右保持规定时间是有效的。如果在烧结后进行 800℃ 左右下的热处理, 则顽磁力增大, 所以在混合法中特别有效。另外, 在 600℃ 左右的热处理可使顽磁力大大增加, 所以在用 1 阶段进行时效处理时, 施以 600℃ 左右的时效处理即可。

[0057] 经过以上处理的烧结体被切割为规定尺寸和形状。

[0058] 切割后, 在形成保护膜前, 在烧结体上进行用于控制表面粗糙度的处理。该处理是为了提高保护膜的粘附强度而进行的, 对烧结体进行加工以使烧结体的表面形成凹凸。优选的表面粗糙度根据结晶粒径 D50 而决定。具体地, 本发明中, 控制烧结体的表面粗糙度, 以使结晶粒径 D50 和 10 点平均粗糙度 Rz 的比、即“Rz/D50”在形成了保护膜的状态下为

0.20 ~ 10.00。

[0059] 烧结体表面的加工方法没有特别限制,但为了不损害磁铁特性,优选不进行化学加工而进行机械加工。作为机械加工,可列举出例如使用磨石的研磨处理等。

[0060] 如果获得了目标的表面状态,接着,就可以形成保护膜。保护膜的形成本可以根据保护膜的类别按公知的方法进行。例如,在进行电镀时,可以采用脱脂、水洗、浸蚀(例如硝酸)、水洗、电镀成膜、水洗、干燥的常规方法。可以进行脱脂处理、使用酸的化学浸蚀,并净化烧结体的表面。

[0061] 作为 Ni 的电镀中使用的电解液,可列举出不含氯化镍的瓦特电解液(即,将硫酸镍和硼酸作为主成分)、氨基磺酸电解液、硼氟酸盐电解液、溴化镍电解液等。但是,此时,由于阳极的溶解变少,所以优选向电解液中补充镍离子。镍离子优选作为硫酸镍或者溴化镍的溶液进行补充。

[0062] 实施例

[0063] 【实施例 1】

[0064] 用带坯连铸法制作具有下述组成的原料合金:26.5 重量% Nd-5.9 重量% Dy-0.25 重量% Al-0.5 重量% Co-0.07 重量% Cu-1.0 重量% B- 余量(.bal)Fe。

[0065] 接着,在室温下使原料合金吸氢,然后在 Ar 气氛中进行 600℃ ×1 小时的脱氢,从而进行氢粉碎处理。

[0066] 在进行了氢粉碎处理的合金中,混合 0.05 ~ 0.1% 的有助于提高粉碎性以及成形时的取向性的润滑剂。润滑剂的混合例如可以用诺塔混合机等进行 5 ~ 30 分钟左右。然后,在多个条件下进行微粉碎,获得粒径不同的多种粉碎粉末。另外,用喷磨机进行微粉碎。用激光衍射式粒度分布测定装置测定的粉碎粉末的粒径如表 1 所示。

[0067] 将得到的微粉碎粉末在磁场中成形。磁场中成形是在 15kOe (1200kA/m) 的磁场中在 1.4ton/cm²(140MPa) 的压力下进行。

[0068] 将得到的成形体在真空中升温至 1080℃ 并保持 4 小时以进行烧结。接着对得到的烧结体进行 800℃ ×1 小时和 560℃ ×1 小时(都是在 Ar 气氛中)的 2 阶段时效处理。

[0069] 通过将粒径不同的粉末在相同条件下进行烧结,可获得具有不同结晶粒径的烧结体。然后,使用磨石对烧结体进行研磨以形成各种表面粗糙度。之后,对各个烧结体进行 Ni 电镀。Ni 镀层的膜厚是 10 μm。形成 Ni 镀层后,测定 Ni 膜、即保护膜的粘附强度。另外,粘附强度按照 JIS-H8504 中记载的方法进行测定。

[0070] Ni 镀覆膜,即保护膜形成后,观察磁铁剖面,按照下面的顺序求出结晶粒径 D50 和 10 点平均粗糙度 Rz,根据各自的值计算出两者的比“Rz/D50”。其结果如表 1 所示。另外,“Rz/D50”和粘附强度的关系如图 1 所示。

[0071] <结晶粒径 D50>

[0072] 对磁铁剖面进行镜面研磨,使用偏振显微镜拍摄照片。用该照片通过图像解析测定磁铁主体和镀覆膜的界面附近的一个个粒子(从界面到深度方向 100 μm 以内范围内的粒子)的面积(100 μm × 100 μm 的视野),将粒子假定为圆计算其直径。由于得到的直径是二维的直径,所以将其假定为等大的球而获得三维的直径(使其为二维直径的 1.5 倍)。将其作为结晶粒径 D50。

[0073] <10 点平均粗糙度 Rz>

[0074] 对磁铁剖面进行镜面研磨,使用偏振显微镜观察磁铁主体和镀覆膜的界面,拍摄照片。使用该照片跟踪磁铁主体和镀覆膜的界面,获得粗糙度曲线。根据得到的粗糙度曲线,按照 JIS-B0601 中记载的方法测定 10 点平均粗糙度 Rz。

[0075] 另外,对以上的试样用盐水喷雾试验评价耐蚀性。盐水喷雾试验在 35℃ 的 5% NaCl 水溶液中浸渍 240 小时的条件下进行。该结果如表 1 所示。另外,表 1 中,○表示没有异常,△表示部分生锈,×表示整个面生锈。

[0076] 表 1

[0077]

No.	粉碎粉末粒径 (μm)	烧结体结晶 粒径 D50 (μm)	10 点平均 粗糙度 (μm)	Rz/D50	粘附强度 (N/m)	盐水喷雾 试验 (240h)	盐水喷雾 试验 (720h)
1*	5.6	7.3	1.1	0.15	95	○	-
2	5.7	7.4	1.6	0.22	134	○	○
3	5.9	7.6	3.6	0.47	149	○	○
4	5.7	7.4	5.9	0.80	165	○	○
5	10.7	13.6	11	0.81	170	○	○
6	3.2	4.3	3.5	0.81	160	○	○
7	3.3	4.4	6.5	1.48	195	○	△
8	5.6	7.2	15.7	2.18	203	○	△
9	4.0	5.2	15.1	2.90	210	○	△
10	3.1	4.1	14.8	3.61	215	○	△
11	2.3	3.1	17.6	5.68	230	○	△
12	2.4	3.3	25.4	7.70	238	△	-
13	2.4	3.2	30.2	9.44	236	△	-
14*	2.4	3.3	40.5	12.27	235	×	-
15*	3.2	4.2	69.9	16.64	240	×	-

[0078] * 是比较例

[0079] 如表 1 和图 1 所示,“Rz/D50”和粘附强度具有密切的关系,“Rz/D50”为 0.20 以上的试样 No. 2 ~ 15 都表现了 100N/m 以上的粘附强度。该比超过 0.60 时,可以获得 150N/m 以上的粘附强度。

[0080] 但是,如表 1 所示,“Rz/D50”超过 6.00 时,耐蚀性慢慢地下降,“Rz/D50”大到超过

10.00 的程度时,烧结磁铁的整个面生锈。另外,如图 1 所示,“Rz/D50”即使大到超过 6.00 的程度,随之产生的粘附强度提高效果也小。因此,“Rz/D50”的优选范围可以说为 0.20 ~ 6.00。

[0081] 为了确认“Rz/D50”的更优选的范围,将试样 No. 2 ~ 11 再浸渍在 35℃的 5% NaCl 水溶液中 480 小时(浸渍时间总计 = 720 小时),用肉眼确认烧结磁铁表面的变化。其结果如表 1 所示,在试样 No. 7 ~ 11 中部分生锈,与此相反,在试样 No. 2 ~ 6 中没有看到特别的变化。因此,可知通过将“Rz/D50”设定为 0.20 ~ 1.00,可以进一步提高耐蚀性。

[0082] 另外,将 D50 相同的试样 No. 6 和试样 No. 10 进行对比观察,结果试样 No. 10 与试样 No. 6(10 点平均粗糙度 :3.5 μm) 相比,不能均匀形成镀覆膜,镀覆膜的厚度较薄的地方生锈。试样 No. 6 与试样 No. 10 的镀覆膜的形成状态的不同起因于两者的 10 点平均粗糙度的不同。可以认为粘附强度高的试样 No. 10 的一方比试样 No. 6 的耐蚀性低是因为,试样 No. 10 的 10 点平均粗糙度大到了约 15.0 μm。10 点平均粗糙度为 15.0 μm 以上的试样 No. 8、9、11 也表现出与试样 No. 10 相同的耐蚀性。因此,10 点平均粗糙度设定为 13.0 μm 以下、更优选设定为 10.0 μm 以下,这在获得高的耐蚀性方面是有效的。

[0083] 【实施例 2】

[0084] 使用与实施例 1 相同的 9 种试样,进行高温高湿试验。在高温高湿试验中,在温度 80℃、相对湿度 90%的气氛中保持试样,确认经过 480 小时后的磁铁表面的生锈情况。其结果如表 2 所示。另外,表 2 中,○表示没有异常,△表示部分生锈,×表示整个面生锈。

[0085] 表 2

[0086]

No.	粉碎粉末粒径 (μm)	烧结体结晶粒径 D50 (μm)	10 点平均粗糙度 Rz (μm)	Rz/D50	粘附强度 (N/m)	高温高湿试验	Br (G)
16	5.7	7.4	1.6	0.22	134	○	12755
17	5.9	7.6	3.6	0.47	149	○	12773
18	5.7	7.4	5.9	0.80	165	○	12759
19	10.7	13.6	11	0.81	170	○	12783
20	3.2	4.3	3.5	0.81	160	○	12749
21	3.3	4.4	6.5	1.48	195	○	12764
22	3.1	4.1	14.8	3.61	215	△	12735
23*	2.4	3.3	40.5	12.27	235	×	12728
24*	3.2	4.2	69.9	16.64	240	×	12736

[0087] * 是比较例

[0088] 如表 2 所示,在“Rz/D50”超过 10.00 的试样 No. 23、24 中,烧结磁铁的整个面上生锈。与之对照,对于“Rz/D50”在 0.20 ~ 6.00 的范围内的试样 No. 16 ~ 22 来说,部分生锈或者在烧结磁铁表面没有看到变化。

[0089] 另外,使用 B-H 示踪剂测定试样 No. 16 ~ 24 的剩磁通密度 (Br)。其结果如表 2 所示,高温高湿试验结果良好的试样 No. 16 ~ 22 表现出比试样 No. 23、24 还高的剩磁通密度 (Br)。尤其对于“Rz/D50”在 0.50 ~ 1.50 的范围内的试样 No. 18 ~ 21 来说,可以兼具 150N/m 以上的粘附强度以及 12740G 以上的剩磁通密度 (Br)。试样 No. 18、19、20 中,虽然 D50 和 Rz 彼此有很大差异,但是“Rz/D50”大致一致,并且可以确认要想兼具高的耐蚀性以及高的磁特性,重要的是控制“Rz/D50”。

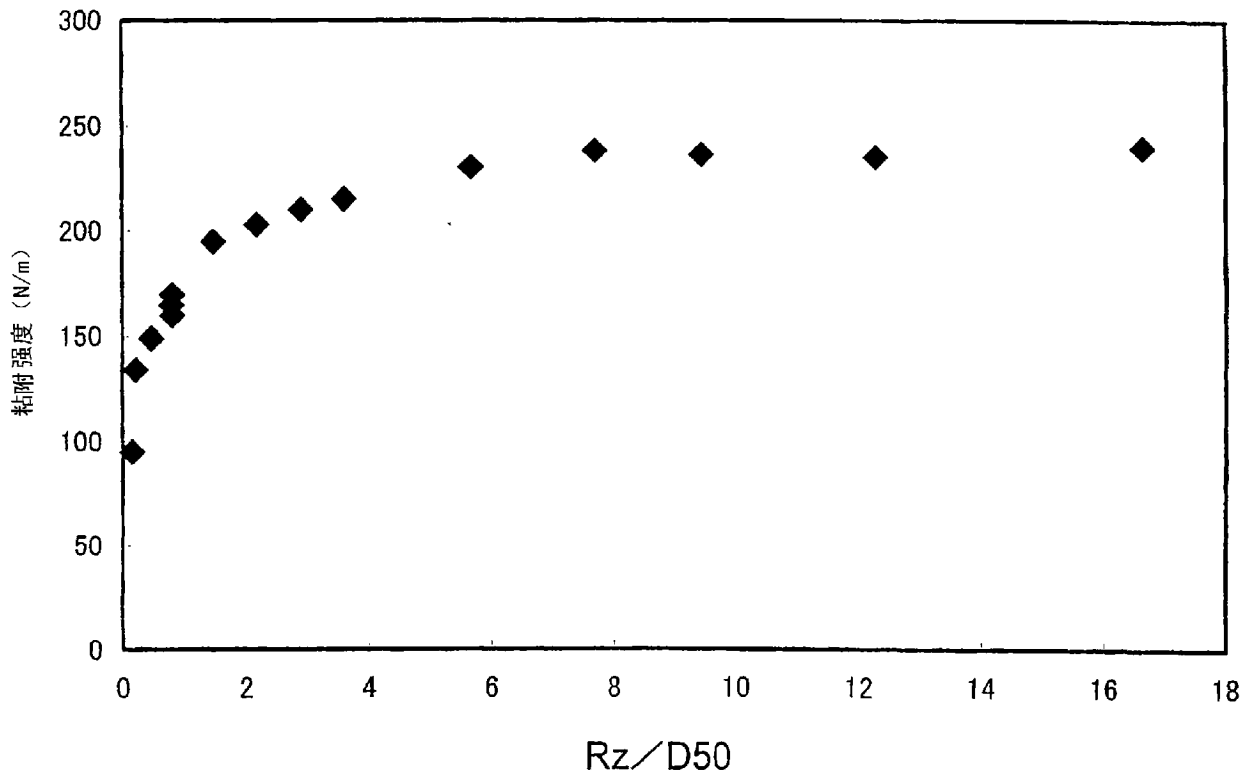


图1