



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103843081 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201280047635. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 09. 25

H01F 1/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B22F 1/00 (2006. 01)

2011-218589 2011. 09. 30 JP

B22F 1/02 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B22F 3/00 (2006. 01)

2014. 03. 28

B22F 3/10 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B22F 9/04 (2006. 01)

PCT/JP2012/074471 2012. 09. 25

G22C 1/04 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

G22C 33/02 (2006. 01)

W02013/047467 JA 2013. 04. 04

H01F 1/057 (2006. 01)

(71) 申请人 日东电工株式会社

H01F 41/02 (2006. 01)

地址 日本大阪

G22C 38/00 (2006. 01)

(72) 发明人 尾崎孝志 久米克也 奥野利昭

尾关出光 大牟礼智弘 太白启介

山本贵士

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

权利要求书2页 说明书13页 附图9页

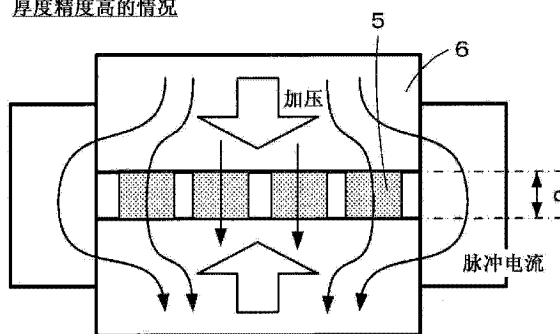
(54) 发明名称

稀土类永久磁铁和稀土类永久磁铁的制造方法

(57) 摘要

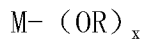
本发明提供一种通过提高湿式粉碎的粉碎性而使磁性能提高的稀土类永久磁铁和稀土类永久磁铁的制造方法。将粗粉碎的磁铁粉末和通式 M-(OR)_x (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种。R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基, 可以为直链也可以为支链。x 为任意的整数) 所示的有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎, 由此将所述磁铁原料粉碎而得到磁铁粉末, 并且使有机金属化合物附着到该磁铁粉末的粒子表面。然后, 通过将附着有有机金属化合物的磁铁粉末成形后进行烧结而制造永久磁铁(1)。

厚度精度高的情况



1. 一种稀土类永久磁铁,其特征在於,通过以下工序制造:

将磁铁原料和以下通式所示的有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎,由此将所述磁铁原料粉碎而得到磁铁粉末,并且使所述有机金属化合物附着到该磁铁粉末的粒子表面的工序,



式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种, R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基,可以为直链也可以为支链, x 为任意的整数,

通过将所述磁铁粉末成形而制作成形体的工序,和
将所述成形体烧结的工序。

2. 如权利要求 1 所述的稀土类永久磁铁,其特征在於,
所述通式中的 R 为烷基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类永久磁铁,其特征在於,
在制作所述成形体的工序中,

通过将所述磁铁粉末、所述有机溶剂和粘结剂树脂混合而制备浆料,
将所述浆料成形为片状,由此制作生片作为所述成形体。

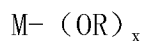
4. 如权利要求 3 所述的稀土类永久磁铁,其特征在於,
在烧结所述成形体前,将所述成形体在非氧化性气氛中在粘结剂树脂分解温度保持一定时间,由此使所述粘结剂树脂飞散除去。

5. 如权利要求 4 所述的稀土类永久磁铁,其特征在於,

在使所述粘结剂树脂飞散除去的工序中,将所述成形体在氢气气氛中或氢气与惰性气体的混合气体气氛中在 200°C ~ 900°C 保持一定时间。

6. 一种稀土类永久磁铁的制造方法,其特征在於,具有:

将磁铁原料和以下通式所示的有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎,由此将所述磁铁原料粉碎而得到磁铁粉末,并且使所述有机金属化合物附着到该磁铁粉末的粒子表面的工序,



式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种, R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基,可以为直链也可以为支链, x 为任意的整数,

通过将所述磁铁粉末成形而制作成形体的工序,和
将所述成形体烧结的工序。

7. 如权利要求 6 所述的稀土类永久磁铁的制造方法,其特征在於,
所述通式中的 R 为烷基。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的稀土类永久磁铁的制造方法,其特征在於,
在制作所述成形体的工序中,

通过将所述磁铁粉末、所述有机溶剂和粘结剂树脂混合而制备浆料,
将所述浆料成形为片状,由此制作生片作为所述成形体。

9. 如权利要求 8 所述的稀土类永久磁铁的制造方法,其特征在於,

在烧结所述成形体前,将所述成形体在非氧化性气氛中在粘结剂树脂分解温度保持一定时间,由此使所述粘结剂树脂飞散除去。

10. 如权利要求 9 所述的稀土类永久磁铁的制造方法,其特征在于,
在使所述粘结剂树脂飞散去除的工序中,将所述成形体在氢气气氛中或氢气与惰性气体的混合气体气氛中在 200℃~900℃保持一定时间。

稀土类永久磁铁和稀土类永久磁铁的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土类永久磁铁和稀土类永久磁铁的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,对于在混合动力汽车、硬盘驱动器等中使用的永磁电动机而言,要求小型轻量化、高输出功率化和高效率化。并且,在实现上述永磁电动机的小型轻量化、高输出功率化和高效率化时,对于埋设在永磁电动机中的永久磁铁,要求进一步提高磁特性。另外,作为永久磁铁,有铁氧体磁铁、Sm-Co 基磁铁、Nd-Fe-B 基磁铁、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 基磁铁等,特别是剩余磁通密度高的 Nd-Fe-B 基磁铁被用作永磁电动机用的永久磁铁。

[0003] 在此,作为永久磁铁的制造方法,一般使用粉末烧结法。在此,粉末烧结法中,首先将原料粗粉碎,并利用喷射式粉碎机(干式粉碎)或湿式珠磨机(湿式粉碎)进行微粉碎来制造磁铁粉末。然后,将该磁铁粉末放入模具中,从外部施加磁场的同时压制成形为所需的形状。然后,通过将成形为所需形状的固体形状的磁铁粉末在预定温度(例如,Nd-Fe-B 基磁铁为 $800^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$)下烧结来制造。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特开第 3298219 号公报(第 4 页、第 5 页)

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 另外,对于永久磁铁的磁特性而言,已知磁铁的磁特性遵循单畴微粒理论,因此,如果将烧结体的晶粒直径细化,则磁性能基本上会提高。并且,为了将烧结体的晶粒直径细化,需要将烧结前的磁铁原料的粒径也细化。

[0009] 在此,作为粉碎磁铁原料时使用的粉碎方法之一的湿式珠磨机粉碎是将磨珠(介质)填充到容器中并使其旋转,添加将原料混入溶剂中而得到的浆料,从而将原料磨碎并粉碎的方法。并且,通过进行湿式珠磨机粉碎,可以将磁铁原料粉碎到微小的粒径范围。但是,在现有技术中,即使在使用湿式珠磨机粉碎情况下,也难以将大部分磁铁原料粉碎至微小的粒径范围(例如 $0.1 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$)。

[0010] 本发明为了解决所述现有问题而创立,其目的在于提供一种稀土类永久磁铁和稀土类永久磁铁的制造方法,其在将磁铁原料进行湿式粉碎的情况下,通过在添加有特定的有机金属化合物的状态下进行湿式粉碎,能够提高湿式粉碎的粉碎性,结果能够使烧结后的晶粒直径细化,使磁性能提高。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 为了达成所述目的,本发明的稀土类永久磁铁的特征在于,通过以下工序制造:

[0013] 将磁铁原料和以下通式所示的有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎,由此将所述磁铁原料粉碎而得到磁铁粉末,并且使所述有机金属化合物附着到该磁铁粉末的粒

子表面的工序,

[0014] $M-(OR)_x$

[0015] (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种, R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基, 可以为直链也可以为支链, x 为任意的整数),

[0016] 通过将所述磁铁粉末成形而制作成形体的工序, 和

[0017] 将所述成形体烧结的工序。

[0018] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的特征在于, 所述通式中的 R 为烷基。

[0019] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的特征在于, 在制作所述成形体的工序中, 通过将所述磁铁粉末、所述有机溶剂和粘结剂树脂混合而制备浆料, 将所述浆料成形为片状, 由此制作生片作为所述成形体。

[0020] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的特征在于, 在烧结所述成形体前, 将所述成形体在非氧化性气氛中在粘结剂树脂分解温度保持一定时间, 由此使所述粘结剂树脂飞散除去。

[0021] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的特征在于, 在使所述粘结剂树脂飞散除去的工序中, 将所述成形体在氢气气氛中或氢气与惰性气体的混合气体气氛中在 200℃ ~ 900℃ 保持一定时间。

[0022] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的制造方法的特征在于, 具备:

[0023] 将磁铁原料和以下通式所示的有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎, 由此将所述磁铁原料粉碎而得到磁铁粉末, 并且使所述有机金属化合物附着到该磁铁粉末的粒子表面的工序,

[0024] $M-(OR)_x$

[0025] (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种, R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基, 可以为直链也可以为支链, x 为任意的整数),

[0026] 通过将所述磁铁粉末成形而制作成形体的工序, 和

[0027] 将所述成形体烧结的工序。

[0028] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的制造方法的特征在于, 所述通式中的 R 为烷基。

[0029] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的制造方法的特征在于, 在制作所述成形体的工序中, 通过将所述磁铁粉末、所述有机溶剂和粘结剂树脂混合而制备浆料, 将所述浆料成形为片状, 由此制作生片作为所述成形体。

[0030] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的制造方法的特征在于, 在烧结所述成形体前, 将所述成形体在非氧化性气氛中在粘结剂树脂分解温度保持一定时间, 由此使所述粘结剂树脂飞散除去。

[0031] 另外, 本发明的稀土类永久磁铁的制造方法的特征在于, 在使所述粘结剂树脂飞散除去的工序中, 将所述成形体在氢气气氛中或氢气与惰性气体的混合气体气氛中在 200℃ ~ 900℃ 保持一定时间。

[0032] 发明效果

[0033] 根据具有所述构成的本发明的稀土类永久磁铁, 在作为稀土类永久磁铁的制造工序的湿式粉碎的工序中, 将磁铁原料和有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎, 由此能够提高湿式粉碎的粉碎性。例如, 能够将大部分磁铁原料粉碎至微小的粒径范围(例如

0.1 μm ~ 5.0 μm)。结果,能够使烧结后的晶粒直径细化,能够提高磁性能。

[0034] 另外,通过添加含有 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等的有机金属化合物而使有机金属化合物附着于磁铁粉末的粒子表面,然后进行烧结,因此,在为了提高磁铁特性而添加 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等元素的情况下,可以有效地使各元素富集在磁铁的晶界。结果,可以提高永久磁铁的磁铁特性,并且各元素的添加量比以往的添加量少,因此可以抑制剩余磁通密度的降低。

[0035] 另外,可以容易地使有机金属化合物溶解于甲苯等通用溶剂,从而能够适当地进行在磁铁粉末的粒子表面的附着。

[0036] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁,作为添加到磁铁粉末中的有机金属化合物,使用由烷基构成的有机金属化合物,因此能够容易地进行有机金属化合物的热分解。结果,在进行煅烧时能够更可靠地降低成形体中的碳量。

[0037] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁,由将磁铁粉末、树脂粘结剂和有机溶剂混合而成的浆料形成生片,并由将该生片烧结而成的磁铁构成永久磁铁,因此烧结所引起的收缩变得均匀,由此不产生烧结后的翘曲、凹陷等变形,并且无压制时的压力不均,因此不需要以往进行的烧结后的修正加工,可以简化制造工序。由此,能够以高尺寸精度形成永久磁铁。另外,即使在将永久磁铁形成为薄膜的情况下,也可以在不使材料成品率降低的情况下防止加工工序数增加。

[0038] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁,在煅烧生片前,将生片在非氧化性气氛中在粘结剂树脂分解温度保持一定时间,由此使粘结剂树脂飞散除去,因此可以预先降低磁铁内含有的碳量。结果,可以抑制在烧结后的磁铁的主相内析出 αFe ,能够将磁铁整体致密地烧结,可以防止矫顽力降低。

[0039] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁,将混炼有粘结剂树脂的生片在氢气气氛中或氢气与惰性气体的混合气体气氛中进行煅烧,由此可以更可靠地降低磁铁内含有的碳量。

[0040] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁的制造方法,在作为稀土类永久磁铁的制造工序的湿式粉碎的工序中,将磁铁原料和有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎,由此能够提高湿式粉碎的粉碎性。例如,能够将大部分磁铁原料粉碎至微小的粒径范围(例如 0.1 μm ~ 5.0 μm)。结果,能够使烧结后的晶粒直径细化,能够提高磁性能。

[0041] 另外,通过添加含有 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等的有机金属化合物而使有机金属化合物附着于磁铁粉末的粒子表面,然后进行烧结,因此,在为了提高磁铁特性而添加 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等元素的情况下,可以有效地使各元素富集在磁铁的晶界。结果,可以提高所制造的永久磁铁的磁铁特性,并且各元素的添加量比以往的添加量少,因此可以抑制剩余磁通密度的降低。

[0042] 另外,可以容易地使有机金属化合物溶解于甲苯等通用溶剂,从而能够适当地进行在磁铁粉末的粒子表面的附着。

[0043] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁的制造方法,作为添加到磁铁粉末中的有机金属化合物,使用由烷基构成的有机金属化合物,因此能够容易地进行有机金属化合物的热分解。结果,在进行煅烧时能够更可靠地降低成形体中的碳量。

[0044] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁的制造方法,由将磁铁粉末、树脂粘结剂和

有机溶剂混合而成的浆料形成生片,并由将该生片烧结而成的磁铁构成永久磁铁,因此烧结所引起的收缩变得均匀,由此不产生烧结后的翘曲、凹陷等变形,并且无压制时的压力不均,因此不需要以往进行的烧结后的修正加工,可以简化制造工序。由此,能够以高尺寸精度形成永久磁铁。另外,即使在将永久磁铁形成为薄膜的情况下,也可以在不使材料成品率降低的情况下防止加工工序数增加。

[0045] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁的制造方法,在煅烧生片前,将生片在非氧化性气氛中在粘结剂树脂分解温度保持一定时间,由此使粘结剂树脂飞散除去,因此可以预先降低磁铁内含有的碳量。结果,可以抑制 α Fe 析出到烧结后的磁铁的主相内,能够将磁铁整体致密地烧结,可以防止矫顽力降低。

[0046] 另外,根据本发明的稀土类永久磁铁的制造方法,将混炼有粘结剂树脂的生片在氢气气氛中或氢气与惰性气体的混合气体气氛中进行煅烧,由此可以更可靠地降低磁铁内含有的碳量。

附图说明

[0047] 图 1 是表示本发明的永久磁铁的整体图。

[0048] 图 2 是将本发明的永久磁铁的晶界附近放大表示的示意图。

[0049] 图 3 是说明基于提高本发明的生片的厚度精度的烧结时的效果的图。

[0050] 图 4 是说明基于提高本发明的生片的厚度精度的烧结时的效果的图。

[0051] 图 5 是表示本发明的永久磁铁的制造工序的说明图。

[0052] 图 6 是表示本发明的永久磁铁的制造工序中、特别是生片的形成工序的说明图。

[0053] 图 7 是表示本发明的永久磁铁的制造工序中、特别是生片的加压烧结工序的说明图。

[0054] 图 8 是对于实施例 1 的永久磁铁示出湿式粉碎后的磁铁粉末的放大照片。

[0055] 图 9 是对于实施例 2 的永久磁铁示出湿式粉碎后的磁铁粉末的放大照片。

[0056] 图 10 是对于实施例 3 的永久磁铁示出湿式粉碎后的磁铁粉末的放大照片。

[0057] 图 11 是对于比较例 1 的永久磁铁示出湿式粉碎后的磁铁粉末的放大照片。

具体实施方式

[0058] 以下,参照附图对本发明的稀土类永久磁铁和稀土类永久磁铁的制造方法的一个实施方式进行详细说明。

[0059] [永久磁铁的构成]

[0060] 首先,对本发明的永久磁铁 1 的构成进行说明。图 1 是表示本发明的永久磁铁 1 的整体图。另外,图 1 所示的永久磁铁 1 具有扇形形状,但是永久磁铁 1 的形状根据冲裁形状而变化。

[0061] 本发明的永久磁铁 1 为 Nd-Fe-B 基磁铁。另外,各成分的含量为:Nd:27 ~ 40 重量%,B:1 ~ 2 重量%,Fe(电解铁):60 ~ 70 重量%。另外,为了提高磁特性,也可以少量含有 Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等其它元素。图 1 是表示本发明的永久磁铁 1 的整体图。

[0062] 在此,永久磁铁 1 例如为具有 0.05mm ~ 10mm(例如 4mm)的厚度的薄膜状的永久

磁铁。并且,如后所述,通过对由混炼粘结剂树脂而成为浆料状态的磁铁粉末形成的生片进行烧结来制作。

[0063] 另外,本发明的永久磁铁 1 中,如图 2 所示,通过在构成永久磁铁 1 的 Nd 晶粒 2 的晶粒的表面部分(外壳)处,生成 Nd 的一部分被 Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 等置换后的层 3 (以下称为外壳层 3),从而使 Dy 等富集在 Nd 晶粒 2 的晶界。图 2 是将构成永久磁铁 1 的 Nd 晶粒 2 放大表示的图。

[0064] 另外,本发明中 Dy 等的置换,如后所述,通过在将粉碎的磁铁粉末成形前添加含有 Dy 等的有机金属化合物来进行。具体而言,在将磁铁原料湿式粉碎时,在有机溶剂中添加 $M-(OR)_x$ (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种。R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基,可以为直链也可以为支链。x 为任意的整数) 所示的含有 M 的有机金属化合物(例如癸醇铈、十四烷醇铈、丁醇铈等),并在湿式状态下与磁铁粉末进行混合。

[0065] 此时,特别是在含有 Dy、Tb 作为 M 的情况下,能够使含有 Dy 或 Tb 的有机金属化合物分散在有机溶剂中,并使含有 Dy 或 Tb 的有机金属化合物有效地附着于 Nd 磁铁粒子的粒子表面。并且,在对添加有含有 Dy 或 Tb 的有机金属化合物的磁铁粉末进行烧结时,通过湿式分散而均匀附着于 Nd 磁铁粒子的粒子表面的该有机金属化合物中的 Dy 或 Tb 扩散侵入 Nd 磁铁粒子的晶体生长区域,从而进行置换,在 Nd 晶粒 2 的表面形成 Dy 层或 Tb 层作为外壳层 3。结果,能够使 Dy 或 Tb 富集在磁铁粒子的晶界。另外, Dy 层例如由 $(Dy_xNd_{1-x})_2Fe_{14}B$ 金属间化合物构成。并且,富集在晶界处的 Dy、Tb 可以抑制晶界反向磁畴的生成,由此能够实现矫顽力的提高。另外,通过使 Dy、Tb 的添加量比以往少,能够抑制剩余磁通密度的降低。

[0066] 另一方面,特别是在含有 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb (以下称为 Nb 等) 这样的高熔点金属元素作为 M 的情况下,能够使含有 Nb 等的有机金属化合物分散在有机溶剂中,并使含有 Nb 等的有机金属化合物均匀地附着于 Nd 磁铁粒子的粒子表面。结果,在烧结磁铁粉末时,通过湿式分散而均匀附着于 Nd 磁铁粒子的粒子表面的该有机金属化合物中的 Nb 等扩散侵入 Nd 晶粒的晶体生长区域,从而进行置换,在 Nd 晶粒 2 的表面形成高熔点金属层作为外壳层 3。另外,高熔点金属层例如由 NbFeB 金属间化合物构成。并且,涂布于 Nd 晶粒的表面的高熔点金属层在永久磁铁 1 的烧结时作为抑制 Nd 晶粒的平均粒径增加的所谓晶粒生长的手段发挥作用。结果,能够抑制烧结时晶粒的晶粒生长。

[0067] 另外, Nd 晶粒 2 的晶粒直径优选为 $0.1 \mu m \sim 5.0 \mu m$ 。通过使烧结体的晶粒直径细化,能够提高磁性能。特别是,如果使其晶粒直径为单磁畴粒径,则能够使永久磁铁 1 的磁性能显著提高。

[0068] 在此,作为满足上述 $M-(OR)_x$ (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种, R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基,可以为直链也可以为支链, x 为任意的整数) 的通式的有机金属化合物,有金属醇盐。金属醇盐由通式 $M-(OR)_n$ (M:金属元素、R:有机基团、n:金属或半金属的价数)。另外,作为形成金属醇盐的金属或半金属,可以列举: Nd、Pr、Dy、Tb、W、Mo、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ge、Sb、Y、镧系元素等。其中,本发明中特别使用 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb。

[0069] 另外,醇盐的种类没有特别限制,可以列举例如:甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐、异丙醇盐、丁醇盐、碳原子数 4 以上的醇盐等。但是,本发明中,如后所述,出于通过低温分解抑制残碳的目的,使用低分子量的醇盐。另外,碳原子数为 1 的甲醇盐容易分解且难以操作,另外,如后所述,使用醇盐作为湿式粉碎的分散剂,因此特别是优选使用 R 的碳链长为 2~16、更优选为 6~14、进一步优选为 10~14 的醇盐。具体而言,有碳链长为 4 的丁醇盐、碳链长为 6 的己醇盐、碳链长为 10 的癸醇盐、碳链长为 14 的十四烷醇盐等。

[0070] 另外,如果所使用的有机金属化合物的碳链长过长,则有机金属化合物难以溶解于甲苯等通用溶剂。特别是如果碳链长为 17 以上,则溶解性变差,难以使有机金属化合物均匀地附着于 Nd 磁铁粒子的表面。因此,为了使有机金属化合物均匀地附着于 Nd 磁铁粒子的表面,碳链长设为 16 以下、更优选设为 14 以下。

[0071] 另外,如果使用由烷基构成的有机金属化合物,则能够更容易地进行有机金属化合物的热分解。即,本发明中,特别是,作为添加到磁铁粉末中的有机金属化合物,优选使用 $M-(OR)_x$ (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种。R 为碳链长(烷基链长)为 2~16 的烷基,可以为直链也可以为支链。x 为任意的整数)所示的有机金属化合物。

[0072] 另外,如果在适当的烧结条件下将成形后的成形体烧结,则可以防止 M 向主相内扩散渗透(固溶化)。由此,本发明中,即使添加 M,也能够使由 M 得到的置换区域仅为外壳部分。结果,就晶粒整体而言(即、就烧结磁铁整体而言),成为核的 $Nd_2T_{14}B$ 金属间化合物相占高体积比例的状态。由此,可以抑制该磁铁的剩余磁通密度(使外部磁场的强度为 0 时的磁通密度)的降低。

[0073] 另外,本发明的永久磁铁 1 通过对由成为浆料状态的磁铁粉末形成的生片进行烧结来制作,作为烧结生片的方法,可以使用例如加压烧结。作为加压烧结,例如有热压烧结、热等静压(HIP)烧结、超高压合成烧结、气体加压烧结、放电等离子体(SPS)烧结等。但是,为了抑制烧结时磁铁粒子的晶粒生长,优选使用在更短时间且低温下进行烧结的烧结方法。另外,优选使用能够使烧结后磁铁中产生的翘曲减少的烧结方法。因此,特别是本发明中,优选使用上述烧结方法中的、作为沿单轴方向加压的单轴加压烧结并且通过通电烧结进行烧结的 SPS 烧结。

[0074] 在此,SPS 烧结是将内部配置有烧结对象物的石墨制的烧结模具沿单轴方向加压的同时进行加热的烧结方法。另外,对于 SPS 烧结而言,利用脉冲通电加热和机械加压来施加一般烧结中使用的热能和机械能,将基于脉冲通电的电磁能、被加工物本身放热和粒子间产生的放电等离子体能等综合作为烧结的驱动力。因此,与电炉等的气氛加热相比,能够更迅速地升温、冷却,并且能够在低的温度范围内进行烧结。结果,可以缩短烧结工序中的升温、保持时间,能够制作出抑制了磁铁粒子的晶粒生长的致密的烧结体。另外,烧结对象物在沿单轴方向被加压的状态下进行烧结,因此能够使烧结后产生的翘曲减少。

[0075] 另外,在进行 SPS 烧结时,将通过将生片冲裁成期望的产品形状(例如,图 1 所示的扇形形状)而得到成形体配置于 SPS 烧结装置的烧结模具内进行 SPS 烧结。并且,本发明中,为了提高生产率,如图 3 所示将多个(例如 10 个)成形体 5 同时配置于烧结模具 6 内进行 SPS 烧结。另外,图 3 所示的例子中,多个成形体 5 分别配置于一个空间,但也可以将每个成形体 5 配置于不同的空间。但是,即使在该情况下,在每个空间对成形体 5 进行加

压的各冲头也可以在各空间之间成为一体(即可以同时加压)的方式构成。在此,本发明中,如后所述,使生片的厚度精度相对于设计值为 $\pm 5\%$ 以内、更优选为 $\pm 3\%$ 以内、进一步优选为 $\pm 1\%$ 以内。结果,本发明中,如图3所示,即使在将多个(例如10个)成形体5同时配置于烧结模具6内进行烧结的情况下,也由于各成形体5的厚度d均匀,因此对于各成形体5而言,不产生加压值、烧结温度的偏差,从而能够适当地进行烧结。另一方面,生片的厚度精度低(例如相对于设计值为 $\pm 5\%$ 以上)时,如图4所示,在将多个(例如10个)成形体5同时配置于烧结模具6内进行烧结的情况下,由于各成形体5的厚度d存在偏差,因此产生每个成形体5的脉冲电流的通电不均衡,并且对于各成形体5而言,产生加压值、烧结温度的偏差,从而无法适当地进行烧结。

[0076] 另外,本发明中,作为在制作生片时混炼到磁铁粉末中的粘结剂树脂,使用聚异丁烯(PIB)、丁基橡胶(IIR)、聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯、聚苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)、2-甲基-1-戊烯聚合树脂、2-甲基-1-丁烯聚合树脂、 α -甲基苯乙烯聚合树脂、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯等。另外,为了赋予柔软性, α -甲基苯乙烯聚合树脂中优选添加低分子量的聚异丁烯。另外,作为粘结剂树脂,为了降低磁铁内含有的氧量,优选使用包含烃且具有解聚性、热分解性优良的聚合物(例如聚异丁烯等)。

[0077] 另外,为了使粘结剂树脂适当地溶解于甲苯等通用溶剂,作为粘结剂树脂,优选使用聚乙烯、聚丙烯以外的树脂。

[0078] 另外,为了在将浆料成形为片状时提高片的厚度精度,将粘结剂树脂的添加量设定为适当地填充磁铁粒子间的空隙的量。例如,添加粘结剂树脂后的浆料中粘结剂树脂相对于磁铁粉末和粘结剂树脂的总量的比率,设为4重量%~40重量%、更优选为7重量%~30重量%、进一步优选为10重量%~20重量%。

[0079] 另外,本发明中,利用珠磨机湿式粉碎将磁铁原料粉碎。另外,湿式粉碎中,一般使用有机溶剂作为混入磁铁原料的溶剂。因此,在制作生片时,例如通过在含有粉碎后的磁铁粉末的有机溶剂中添加粘结剂树脂,能够使磁铁粉末成为浆料状。在此,作为湿式粉碎中使用的有机溶剂,可以使用异丙醇、乙醇、甲醇等醇类,戊烷、己烷等低级烃类,苯、甲苯、二甲苯等芳香族类,乙酸乙酯等酯类,酮类,它们的混合物等,本发明中,如后所述,为了降低磁铁中含有的氧量,优选使用选自包含烃的有机化合物中的一种以上的有机溶剂。在此,优选使用选自包含烃的有机化合物中的一种以上的有机溶剂。在此,作为选自包含烃的有机化合物中的一种以上的有机溶剂,有甲苯、己烷、戊烷、苯、二甲苯、它们的混合物等。例如使用甲苯或己烷。另外,也可以是在有机溶剂中少量含有包含烃的有机化合物以外的有机化合物的构成。

[0080] 另外,本发明中,在利用珠磨机湿式粉碎将磁铁原料粉碎时,添加上述有机金属化合物(例如癸醇铈、十四烷醇铈、丁醇铈等)作为分散剂。由此,湿式粉碎的粉碎性提高,能够将大部分磁铁原料粉碎到微小的粒径范围(例如 $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$)。另外,在湿式粉碎的过程中,能够在将磁铁原料粉碎的同时使有机金属化合物均匀地附着于粉碎后的磁铁粉末的粒子表面。

[0081] 另外,也可以先使湿式粉碎后的磁铁粉末干燥,然后添加有机溶剂和粘结剂树脂,由此使磁铁粉末成为浆料状。但是,此时,关于添加到干燥后的磁铁粉末中的有机溶剂,优

选使用选自包含相同的烃的有机化合物中的一种以上的有机溶剂。

[0082] [永久磁铁的制造方法]

[0083] 以下,使用图 5 对本发明的永久磁铁 1 的制造方法进行说明。图 5 是表示本实施方式的永久磁铁 1 的制造工序的说明图。

[0084] 首先,制造包含规定分数的 Nd-Fe-B (例如, Nd :32.7 重量 %, Fe (电解铁) :65.96 重量 %, B :1.34 重量 %) 的锭。然后,用捣碎机或破碎机将锭粗粉碎为约 200 μm 的大小。或者,将锭熔融,通过薄带铸轧法制作薄片,并用氢粉碎法进行粗粉化。由此,得到粗粉碎磁铁粉末 10。

[0085] 然后,通过利用珠磨机的湿式法将粗粉碎磁铁粉末 10 微粉碎至规定范围的粒径(例如 0.1 μm ~ 5.0 μm),并且使磁铁粉末分散到溶剂中,制作分散溶液 11。另外,在进行粉碎时,在溶剂中添加含有 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 的有机金属化合物作为分散剂。

[0086] 另外,详细的利用湿式粉碎的粉碎条件如下所述。

[0087] • 粉碎装置 :珠磨机

[0088] • 粉碎介质 :用 $\phi 2\text{mm}$ 氧化锆珠粉碎 2 小时后,用 $\phi 0.5\text{mm}$ 氧化锆珠粉碎 2 小时。

[0089] 在此,作为进行溶解的有机金属化合物,优选使用对应于 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种。R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基,可以为直链也可以为支链。x 为任意的整数)的有机金属化合物(例如癸醇铈、十四烷醇铈、丁醇铈等)。另外,粉碎中使用的溶剂为有机溶剂,作为有机溶剂,如上所述,优选使用选自包含烃的有机化合物中的一种以上的有机溶剂。例如有甲苯、己烷、戊烷、苯、二甲苯、它们的混合物等,本发明中,特别是使用甲苯或己烷。另外,添加的有机金属化合物的量没有特别限制,但为了适当地发挥作为分散剂的作用、并且使有机金属化合物均匀地附着于磁铁粉末的粒子表面,相对于磁铁粉末为 0.1 份 ~ 10 份、优选为 0.2 份 ~ 8 份、更优选为 0.5 份 ~ 5 份(例如 1 份)。

[0090] 然后,在分散溶液 11 中进一步添加粘结剂树脂。由此,通过将在粒子表面均匀地附着有有机金属化合物的磁铁原料的微粉末、粘结剂树脂和有机溶剂混合而制备浆料 12。在此,作为粘结剂树脂,如上所述,优选使用包含烃且具有解聚性、热分解性优良的聚合物。例如使用聚异丁烯。另外,粘结剂树脂也可以以被溶剂稀释后的状态添加。另外,关于粘结剂树脂的添加量,如上所述,添加后的浆料中粘结剂树脂相对于磁铁粉末和粘结剂树脂的总量的比率,设为 4 重量 % ~ 40 重量 %、更优选为 7 重量 % ~ 30 重量 %、进一步优选为 10 重量 % ~ 20 重量 % 的量。另外,粘结剂树脂的添加在包含氮气、Ar 气、He 气等惰性气体的气氛中进行。

[0091] 接着,由制备的浆料 12 形成生片 13。作为生片 13 的形成方法,例如可以通过如下的方法等进行:将制备的浆料 12 以适当的方式根据需要涂布于隔片等支持基材 14 上并使其干燥。另外,涂布方式优选刮板法方式、模涂方式、逗号刮刀涂布方式等层厚控制性优良的方式。另外,为了实现高厚度精度,特别是优选使用层厚控制性优良的(即能够在基材上实现高精度的方式)模涂方式、逗号刮刀涂布方式。例如在以下实施例中使用了模涂方式。另外,作为支持基材 14,使用例如聚硅氧烷处理聚酯薄膜。另外,通过在 90°C \times 10 分钟的条件保持后、在 130°C \times 30 分钟的条件保持来进行生片 13 的干燥。另外,优选组合使

用消泡剂等从而充分地进行脱泡处理以使展开层中不残留气泡。

[0092] 以下使用图 6 对利用模涂方式的生片 13 的形成工序进行更详细的说明。图 6 是表示利用模涂方式的生片 13 的形成工序的示意图。

[0093] 如图 6 所示,模涂方式中使用的模头 15 通过使块体 16、17 相互重合而形成,通过块体 16、17 之间的间隙而形成狭缝 18、腔室(液池)19。腔室 19 与设置于块体 17 的供给口 20 连通。并且,供给口 20 与由定量泵(未图示)等构成的浆料供给系统连接,通过供给口 20 利用定量泵等将计量的浆料 12 供给到腔室 19。另外,供给到腔室 19 的浆料 12 被输送到狭缝 18,在均匀的压力下在单位时间以一定量沿宽度方向从狭缝 18 的排出口 21 根据预先设定的涂布宽度进行排出。另一方面,伴随涂布辊 22 的旋转,以预先设定的速度运送支持基材 14。结果,排出的浆料 12 以规定厚度涂布在支持基材 14 上。

[0094] 另外,在利用模涂方式的生片 13 的形成工序中,优选对涂布后的生片 13 的片厚度进行实际测量,并基于实际测量值来反馈控制模头 15 与支持基材 14 之间的间隙 D。另外,优选尽量使供给到模头 15 的浆料量的变动降低(例如抑制为 $\pm 0.1\%$ 以下的变动)、另外还优选尽量使涂布速度的变动降低(例如抑制为 $\pm 0.1\%$ 以下的变动)。由此,能够进一步提高生片 13 的厚度精度。另外,所形成的生片 13 的厚度精度相对于设计值(例如 4mm)调节为 $\pm 5\%$ 以内、更优选为 $\pm 3\%$ 以内、进一步优选为 $\pm 1\%$ 以内。

[0095] 另外,生片 13 的设定厚度优选在 0.05mm ~ 10mm 的范围内进行设定。厚度薄于 0.05mm 时,必须层叠多层,因此生产率降低。另一方面,厚度超过 10mm 时,为了抑制干燥时的发泡,需要降低干燥速度,生产率显著降低。

[0096] 另外,在干燥前沿与运送方向交叉的方向对涂布于支持基材 14 的生片 13 施加脉冲磁场。所施加的磁场的强度为 5000[0e] ~ 50000[0e]、优选为 10000[0e] ~ 20000[0e]。另外,使磁场取向的方向需要考虑由生片 13 形成的永久磁铁 1 所要求的磁场方向来确定,但优选为面内方向。

[0097] 接着,将由浆料 12 形成的生片 13 冲裁成期望的产品形状(例如图 1 所示的扇形形状),形成成形体 25。

[0098] 然后,将形成的成形体 25 在非氧化性气氛(特别是,在本发明中为氢气气氛或氢气与惰性气体的混合气体气氛)中在粘结剂树脂分解温度保持数小时(例如 5 小时),由此进行氢气中煅烧处理。在氢气气氛中进行时,例如煅烧中的氢气的供给量为 5L/分钟。通过进行氢气中煅烧处理,能够通过解聚反应等使粘结剂树脂分解为单体而飞散除去。即,进行使成形体 25 中的碳量降低的所谓脱碳。另外,在使成形体 25 中的碳量为 1500ppm 以下、更优选为 1000ppm 以下的条件下进行氢气中煅烧处理。由此,能够在之后的烧结处理中使永久磁铁 1 整体致密地烧结,并且不会降低剩余磁通密度、矫顽力。

[0099] 另外,基于粘结剂树脂分解产物和分解残渣的分析结果来确定粘结剂树脂分解温度。具体而言,收集粘结剂的分解产物,并选择如下的温度范围:未生成单体以外的分解产物,且在残渣的分析中也未检测到由残留的粘结剂成分的副反应产生的产物。粘结剂树脂分解温度根据粘结剂树脂的种类而不同,设为 200°C ~ 900°C、更优选为 400°C ~ 600°C (例如 600°C)。

[0100] 另外,可以接着将通过氢气中煅烧处理而煅烧得到的成形体 25 在真空气氛中保持,由此进行脱氢处理。脱氢处理中,使由氢气中煅烧处理生成的成形体 25 中的 NdH_3 (活

性度大)以 NdH_3 (活性度大) \rightarrow NdH_2 (活性度小) 方向逐步变化,由此使通过氢气中煅烧处理而活化的煅烧体 82 的活性度下降。由此,即使之后将通过氢气中煅烧处理煅烧后的煅烧体 82 转移到大气中时,也可以防止 Nd 与氧结合,不会降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0101] 接着,进行将通过氢气中煅烧处理煅烧后的成形体 25 烧结的烧结处理。本发明中,利用加压烧结进行烧结。作为加压烧结,例如有热压烧结、热等静压(HIP)烧结、超高压合成烧结、气体加压烧结、放电等离子体(SPS)烧结等。但是,本发明中,如上所述,为了抑制烧结时磁铁粒子的晶粒生长并且抑制烧结后磁铁中产生的翘曲,优选使用作为沿单轴方向加压的单轴加压烧结并且通过通电烧结进行烧结的 SPS 烧结。

[0102] 以下使用图 7 对利用 SPS 烧结的成形体 25 的加压烧结工序进行详细的说明。图 7 是表示利用 SPS 烧结的成形体 25 的加压烧结工序的示意图。

[0103] 如图 7 所示进行 SPS 烧结时,首先,将成形体 25 设置于石墨制的烧结模具 31 中。另外,关于上述氢气中煅烧处理,也可以在将成形体 25 设置于烧结模具 31 中的状态下进行。并且,将设置于烧结模具 31 中的成形体 25 保持在真空腔室 32 内,设置相同的石墨制的上部冲头 33 和下部冲头 34。然后,使用与上部冲头 33 连接的上部冲头电极 35 和与下部冲头 34 连接的下部冲头电极 36,施加低电压且高电流的直流脉冲电压 - 电流。与此同时,使用加压机构(未图示)分别从上下方向对上部冲头 33 和下部冲头 34 施加负荷。结果,设置于烧结模具 31 内的成形体 25 在被加压的同时进行烧结。另外,如上所述,本发明中,为了提高生产率,将多个(例如 10 个)的成形体同时配置于烧结模具 31 内进行 SPS 烧结。另外,图 7 所示的例子中,多个成形体 5 分别配置于一个空间,但也可以将每个成形体 5 配置于不同的空间。但是,即使在该情况下,在每个空间对成形体 5 进行加压的上部冲头 33、下部冲头 34 也可以在各空间之间成为一体(即可以同时加压)的方式构成。

[0104] 另外,具体的烧结条件如下所示。

[0105] 加压值 :30MPa

[0106] 烧结温度 :以 10°C / 分钟上升直至 940°C ,保持 5 分钟

[0107] 气氛 :数 Pa 以下真空气氛

[0108] 进行上述 SPS 烧结后进行冷却,再在 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下进行 2 小时热处理。并且,烧结的结果是制造出永久磁铁 1。

[0109] 实施例

[0110] 以下,对于本发明的实施例在与比较例进行比较的同时进行说明。

[0111] (实施例 1)

[0112] 实施例 1 为 Nd-Fe-B 基磁铁,合金组成以重量%计为 Nd/Fe/B = 32.7/65.96/1.34。另外,使用甲苯作为进行湿式粉碎时的有机溶剂。另外,在进行湿式粉碎时,相对于磁铁粉末添加 1 份作为有机金属化合物的癸醇铌($\text{Nb}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_5$)。另外,粉碎时,首先用 $\phi 2\text{mm}$ 氧化锆珠粉碎 2 小时,然后用 $\phi 0.5\text{mm}$ 氧化锆珠粉碎 2 小时。另外,作为制成浆料时添加的粘结剂树脂,使用聚异丁烯,制成添加后的浆料中树脂的比率为 16.7 重量%的浆料。然后,利用模涂方式在基材上涂布浆料,从而形成生片,并且冲裁成期望的产品形状。另外,其它工序为与上述 [永久磁铁的制造方法] 同样的工序。

[0113] (实施例 2)

[0114] 将进行湿式粉碎时添加的有机金属化合物设为十四烷醇铌($\text{Nb}(\text{OC}_{14}\text{H}_{29})_5$)。其它

条件与实施例相同。

[0115] (实施例 3)

[0116] 将进行湿式粉碎时添加的有机金属化合物设为丁醇铌($\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$)。其它条件与实施例相同。

[0117] (比较例 1)

[0118] 不添加有机金属化合物地进行湿式粉碎。其它条件与实施例 1 相同。

[0119] (比较例 2)

[0120] 将进行湿式粉碎时添加的有机金属化合物设为 1-二十烷醇铌($\text{Nb}(\text{OC}_{20}\text{H}_{41})_5$)。其它条件与实施例相同。

[0121] (实施例与比较例的比较)

[0122] 图 8 ~ 图 11 是对于实施例 1 ~ 3 和比较例 1 的永久磁铁示出湿式粉碎后的磁铁粉末的放大照片。另外,对于实施例 1 ~ 3 和比较例 1 的永久磁铁,测定各磁铁粉末的粒度分布,并计算出 D50 (中值粒径)。

[0123] 对实施例 1 ~ 3 和比较例 1 的各放大照片进行比较可知,与在湿式粉碎中未添加有机金属化合物的比较例 1 相比,在湿式粉碎中添加了有机金属化合物的实施例 1 ~ 3 可以将磁铁原料粉碎到微小的粒径。具体而言,实施例 1 ~ 3 中,D50 分别为 $1.7 \mu\text{m}$ 、 $2.0 \mu\text{m}$ 、 $3.7 \mu\text{m}$,可以将大部分磁铁原料粉碎成具有 $0.1 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ 的粒径的磁铁粉末。另一方面可知,比较例 1 中,D50 为 $8.0 \mu\text{m}$,无法将磁铁原料粉碎成具有 $0.1 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ 的粒径的磁铁粉末。

[0124] 结果,实施例 1 ~ 3 的永久磁铁与比较例 1 的永久磁铁相比,能够使烧结后的晶粒直径细化,能够提高磁性能。

[0125] 另外,比较例 2 中,无法使作为有机金属化合物的 1-二十烷醇铌溶解于甲苯。因此可知,如果有机金属化合物的碳链长过长,则有机金属化合物难以溶解于甲苯等通用溶剂。

[0126] 从以上结果可知,实施例 1 ~ 3 中,添加的有机金属化合物作为分散剂发挥作用,使湿式粉碎的粉碎性提高。特别是,如果使用取代基 R 的碳链长为 2 ~ 16 的有机金属化合物作为有机金属化合物,则能够使有机金属化合物均匀地附着于磁铁粒子的表面,并且能够将大部分磁铁原料粉碎成具有 $0.1 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ 的粒径的磁铁粉末。

[0127] 另外,比较实施例 1 ~ 实施例 3 可知,实施例 2 可以将磁铁原料粉碎到比实施例 3 更微小的粒径,并且实施例 1 可以将磁铁原料粉碎到比实施例 2 更微小的粒径。因此可知,与取代基 R 的碳链长为 4 的丁醇铌相比,如果使用取代基 R 的碳链长为 10 的癸醇铌、碳链长为 14 的十四烷醇铌,则能够进一步提高湿式粉碎的粉碎性。在此,湿式粉碎的粉碎性随所添加的有机金属化合物的取代基 R 的碳链长而变化,通过使碳链长为 2 ~ 16、更优选为 6 ~ 14、进一步优选为 10 ~ 14,能够提高其粉碎性。

[0128] 如以上说明所述,本实施方式的永久磁铁 1 和永久磁铁 1 的制造方法中,将粗粉碎后的磁铁粉末和通式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种。R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基,可以为直链也可以为支链。x 为任意的整数) 所示的有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎,由此将磁铁原料粉碎而得到磁铁粉末,并且使有机金属化合物附着于该磁铁粉末的粒子表面。然后,通过将附着有有机金属化合物的磁铁粉末成形后进行烧结,制造出永久磁铁 1。并且,在作为永久磁铁

的制造工序的湿式粉碎的工序中,通过将磁铁原料和有机金属化合物在有机溶剂中进行湿式粉碎,能够提高湿式粉碎的粉碎性。例如,能够将大部分磁铁原料粉碎到微小的粒径范围(例如 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$)。结果,能够使烧结后的晶粒直径细化,能够提高磁性能。

[0129] 另外,通过使用碳链长为 $2 \sim 16$ 的有机金属化合物,能够使有机金属化合物容易溶解于甲苯等通用溶剂,能够适当地进行在磁铁粉末的粒子表面的附着。

[0130] 另外,通过添加含有 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等的有机金属化合物而使有机金属化合物附着于磁铁粉末的粒子表面,然后进行烧结,因此,在为了提高磁铁特性而添加 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等元素的情况下,可以有效地使各元素富集在磁铁的晶界。结果,可以提高所制造的永久磁铁的磁铁特性,并且各元素的添加量比以往的添加量少,因此可以抑制剩余磁通密度的降低。

[0131] 另外,由磁铁粉末、粘结剂树脂和有机溶剂混合而成的浆料形成生片,并通过将该生片烧结来制造永久磁铁,因此所制造的永久磁铁中,烧结所引起的收缩变得均匀,由此不产生烧结后的翘曲、凹陷等变形,并且无压制时的压力不均,因此不需要以往进行的烧结后的修正加工,可以简化制造工序。由此,能够以高尺寸精度形成永久磁铁。另外,即使在将永久磁铁形成为薄膜的情况下,也可以在不使材料成品率降低的情况下防止加工工序数增加。

[0132] 另外,在通过烧结将生片烧结前,进行将生片在非氧化性气氛中在粘结剂树脂分解温度保持一定时间的煅烧处理,由此使所述粘结剂树脂飞散除去,因此可以预先降低磁铁内含有的碳量。结果,可以抑制 αFe 析出到烧结后的磁铁的主相内,能够将磁铁整体致密地烧结,可以防止矫顽力降低。

[0133] 另外,特别是,如果使用由烷基构成的有机金属化合物作为添加的有机金属化合物,则在氢气气氛中煅烧磁铁粉末时,能够在低温下进行有机金属化合物的热分解。由此,能够更容易地使磁铁粒子整体进行有机金属化合物的热分解。

[0134] 另外,煅烧处理中将混炼有粘结剂树脂的生片在氢气气氛中或氢气与惰性气体的混合气体气氛中在 $200^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 、更优选为 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 保持一定时间,因此能够更可靠地降低磁铁内含有的碳量。

[0135] 另外,本发明并不限于所述实施例,可以在不脱离本发明要旨的范围内进行各种改良、变形,这是毋庸置疑的。

[0136] 例如,磁铁粉末的粉碎条件、混炼条件、煅烧条件、烧结条件等并不限于上述实施例中记载的条件。例如,上述实施例中将磁铁粉末制成浆料状后制作生片并将生片烧结,由此制作永久磁铁,但也可以在使湿式粉碎后的磁铁粉末干燥后通过粉末烧结法进行烧结来制作永久磁铁。另外,也可以通过注射成形、压延成形、挤出成形等来形成成形体。另外,上述实施例中,利用模涂方式形成生片,但也可以使用其它方式(例如逗号刮刀涂布方式、注射成型、模具成型、刮板法方式等)形成生片。但是,优选使用能够将浆料高精度地涂布到基材上的方式。另外,烧结方法并不限定为加压烧结,也可以通过真空烧结来进行烧结。另外,上述实施例中使用湿式珠磨机作为将磁铁粉末湿式粉碎的手段,但也可以使用其它湿式粉碎方式。例如可以使用纳米均质机等。

[0137] 另外,上述实施例中在湿式粉碎后,在含有粉碎后的磁铁粉末的有机溶剂中添加粘结剂树脂,由此使磁铁粉末成为浆料状,但也可以先使湿式粉碎后的磁铁粉末干燥,然后

添加有机溶剂和粘结剂树脂,由此使磁铁粉末成为浆料状。但是,此时,关于添加到干燥后的磁铁粉末中的有机溶剂,优选使用选自包含相同的烃的有机化合物中的一种以上的有机溶剂。

[0138] 另外,本实施例中使用甲苯或己烷作为添加到磁铁粉末中的有机溶剂,但也可以为其它有机溶剂。例如可以为戊烷、苯、二甲苯、它们的混合物。

[0139] 另外,上述实施例 1、2 中使用癸醇铈、丁醇铈作为在湿式粉碎时添加到有机溶剂中的含有 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 等的有机金属化合物,但只要是 $M-(OR)_x$ (式中, M 包括 Nd、Al、Cu、Ag、Dy、Tb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W、Nb 中的至少一种。R 为包含碳链长为 2 ~ 16 的烃的取代基,可以为直链也可以为支链。x 为任意的整数) 所示的有机金属化合物,则可以为其它有机金属化合物。另外,作为 M,也可以为含有上述金属元素以外的元素的构成。

[0140] 另外,本发明中列举 Nd-Fe-B 基磁铁作为例子进行了说明,但也可以使用其它磁铁。另外,关于磁铁的合金组成,本发明中,使 Nd 成分大于化学计量组成,但也可以为化学计量组成。

[0141] 附图标记

[0142] 1 永久磁铁

[0143] 10 粗粉碎磁铁粉末

[0144] 11 分散溶液

[0145] 12 浆料

[0146] 13 生片

[0147] 25 成形体

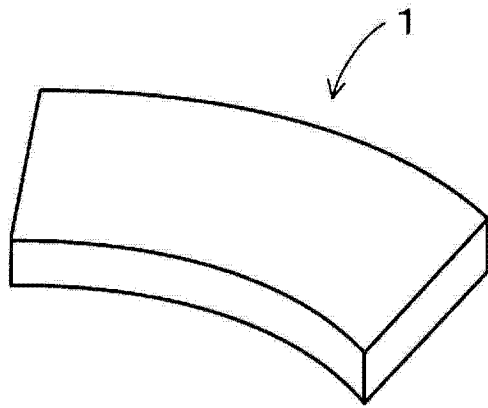


图 1

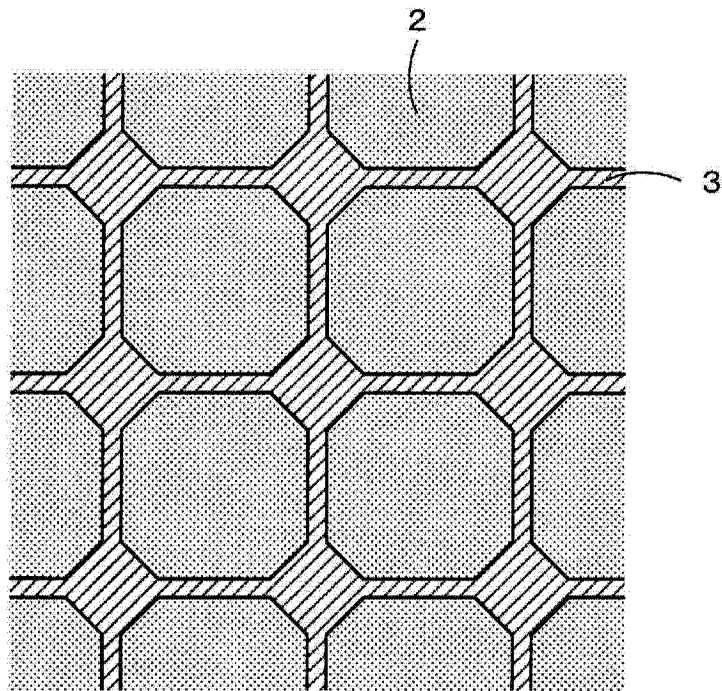


图 2

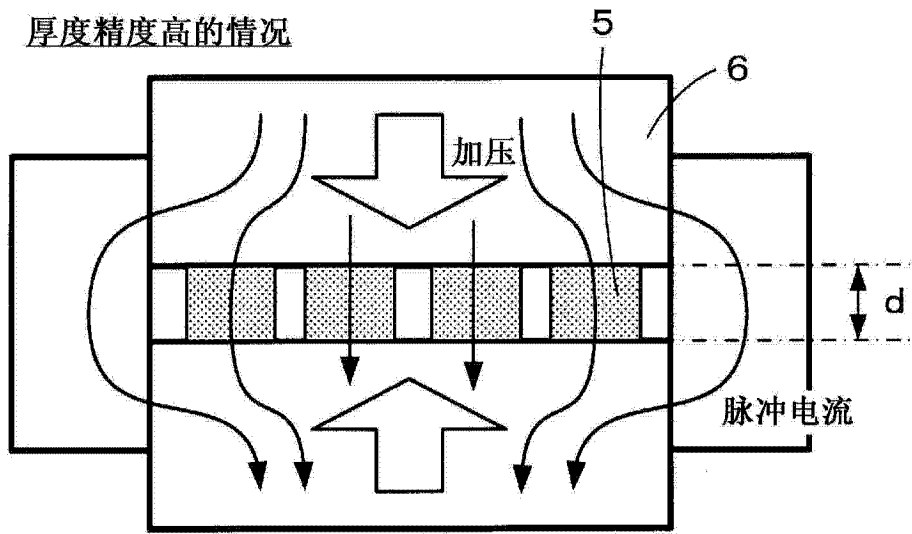


图 3

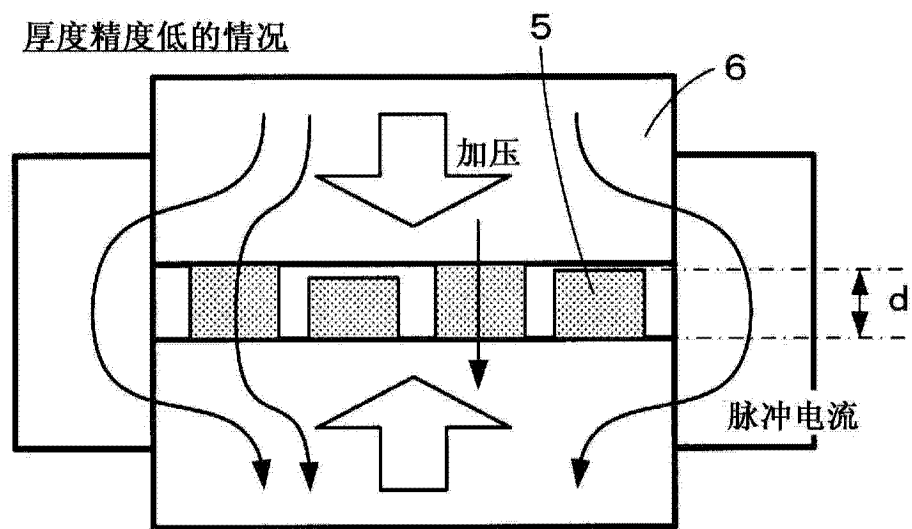


图 4

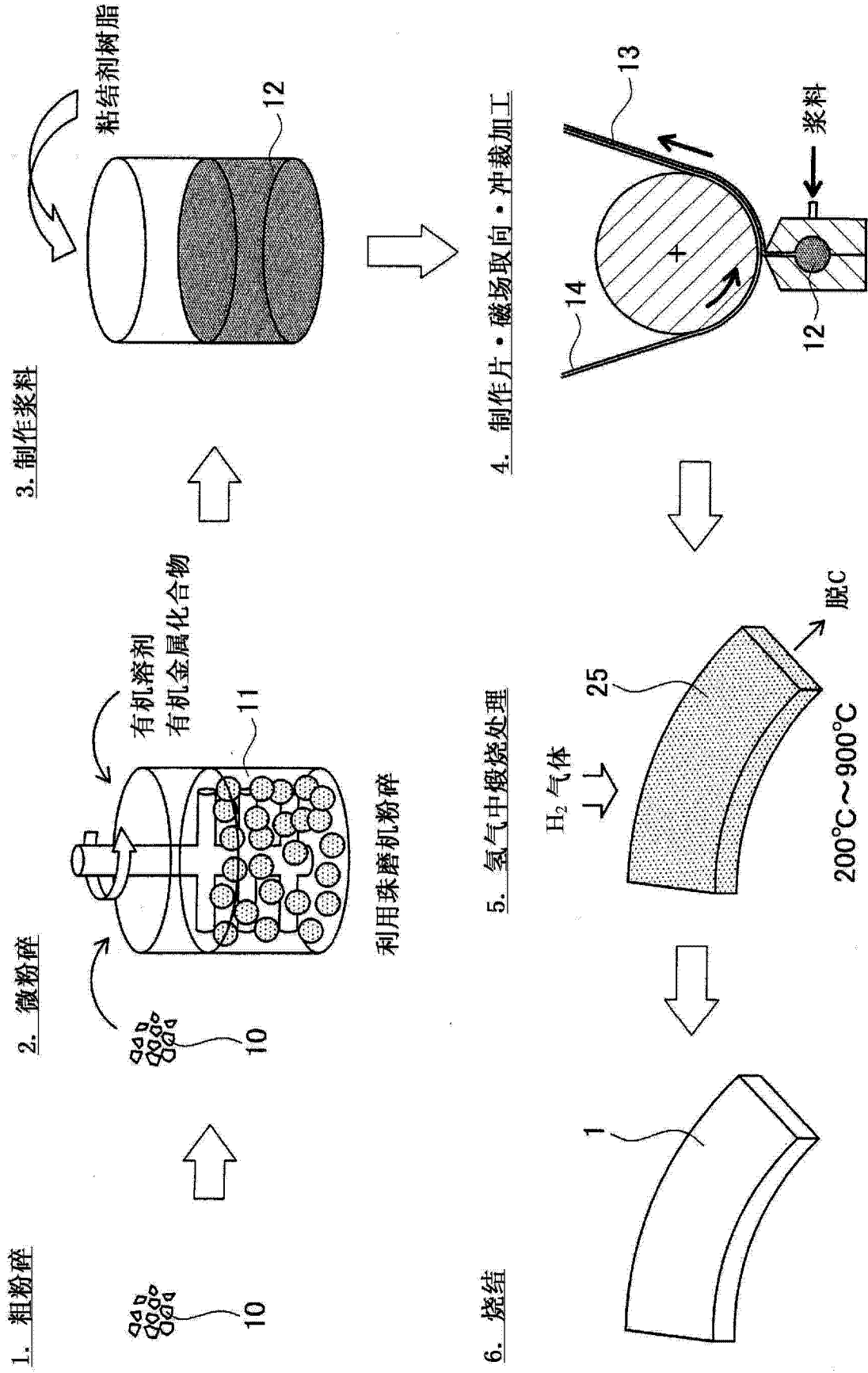


图 5

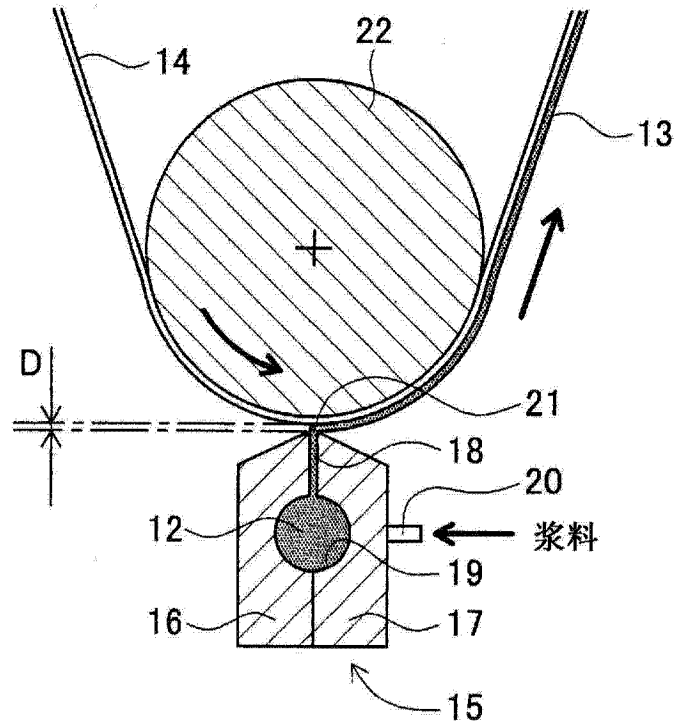


图 6

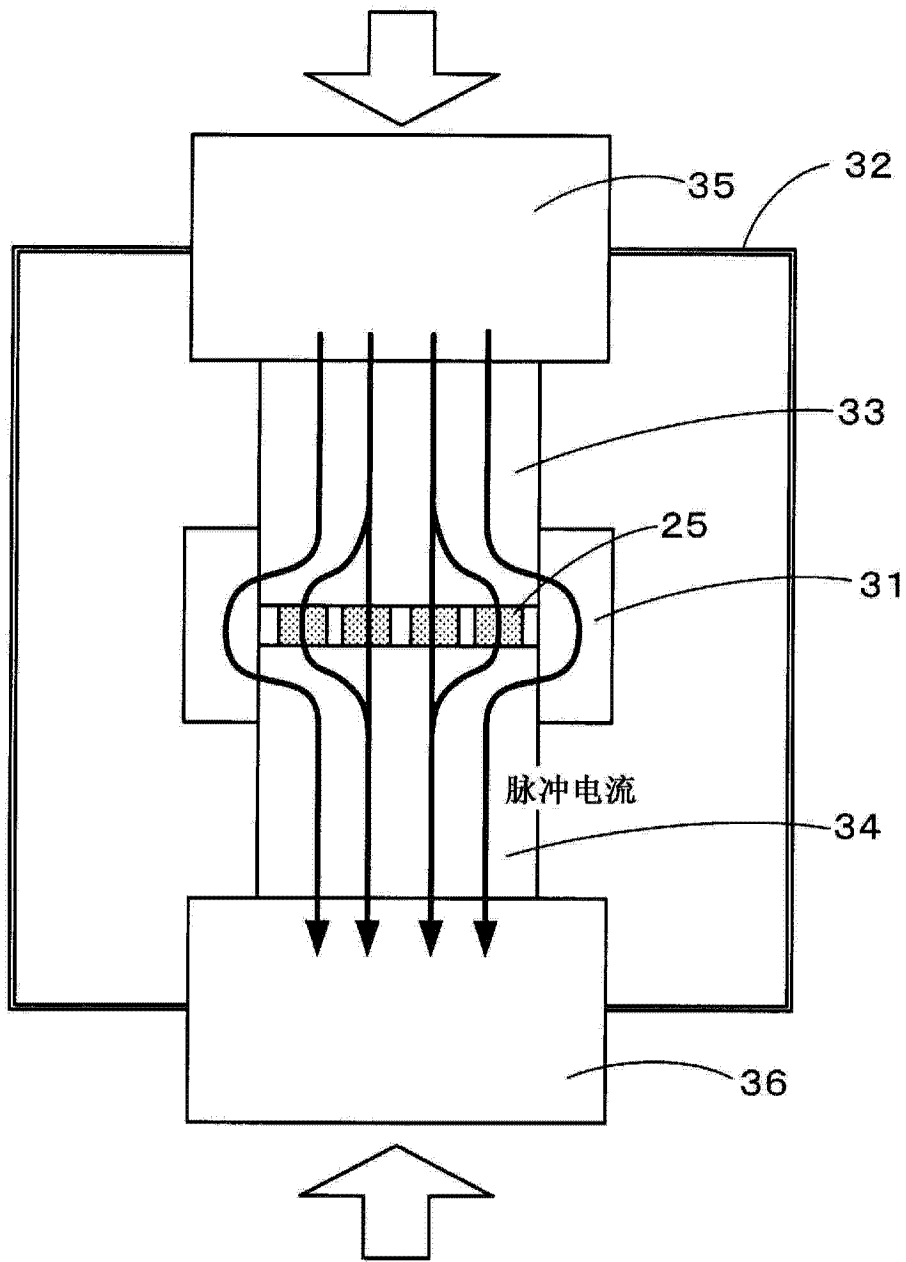
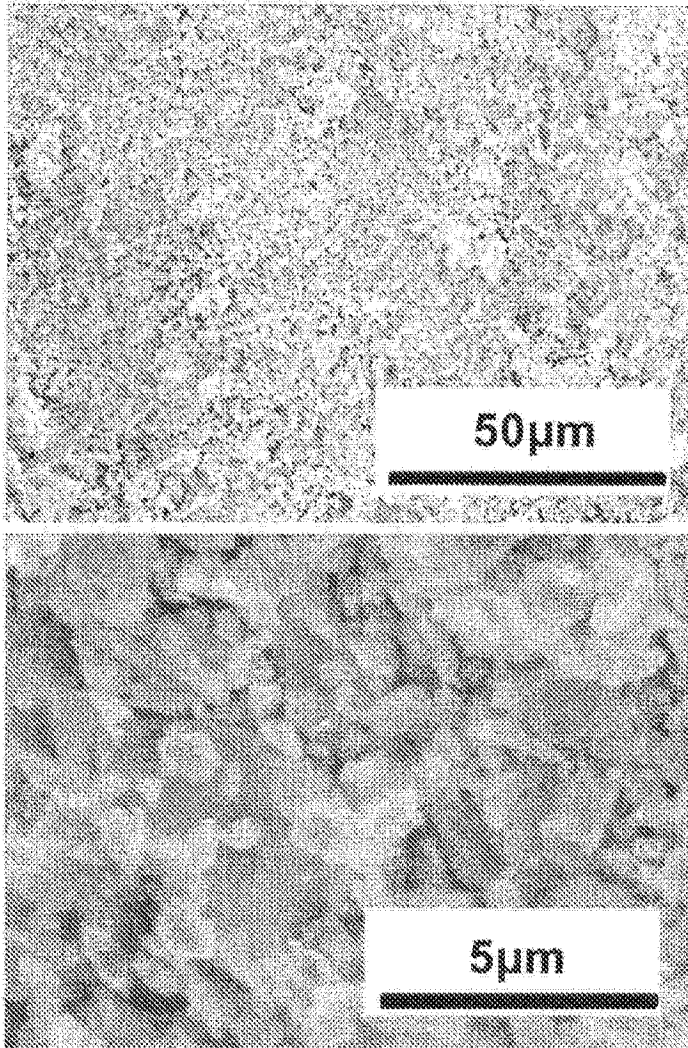


图 7

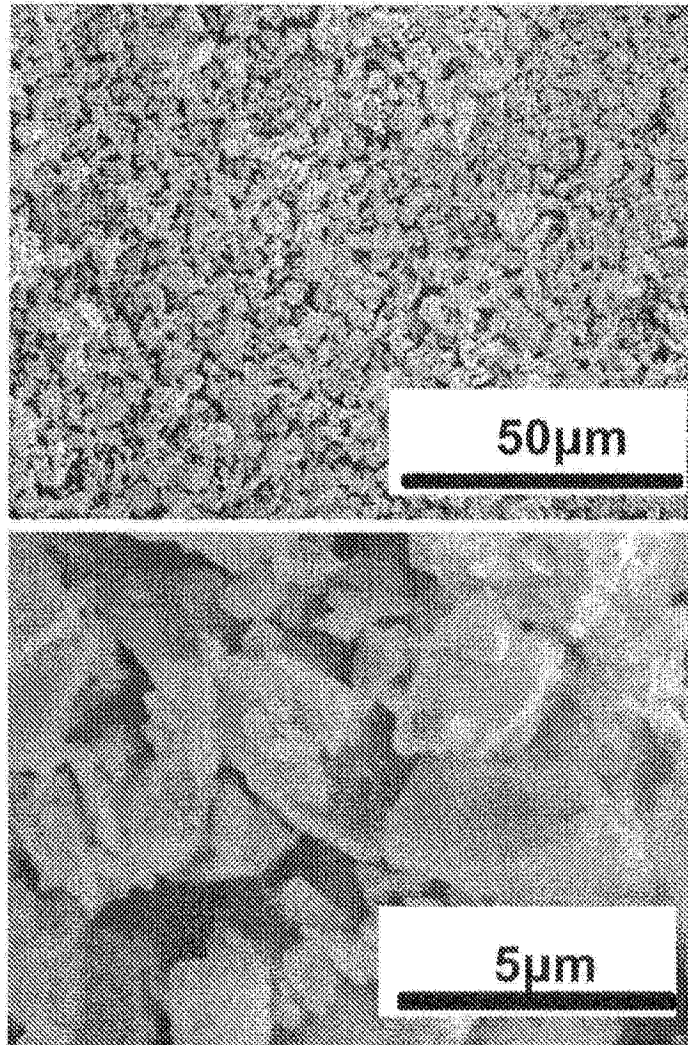
实施例1



D50: 1.7 μm

图 8

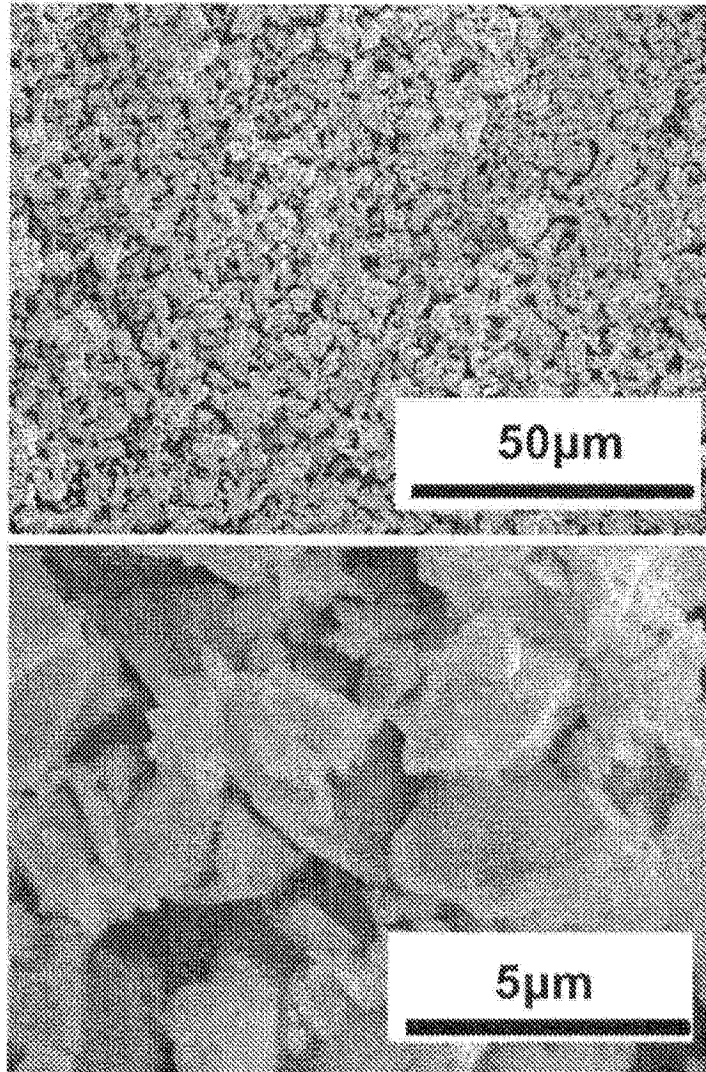
实施例2



D50:2.0µm

图9

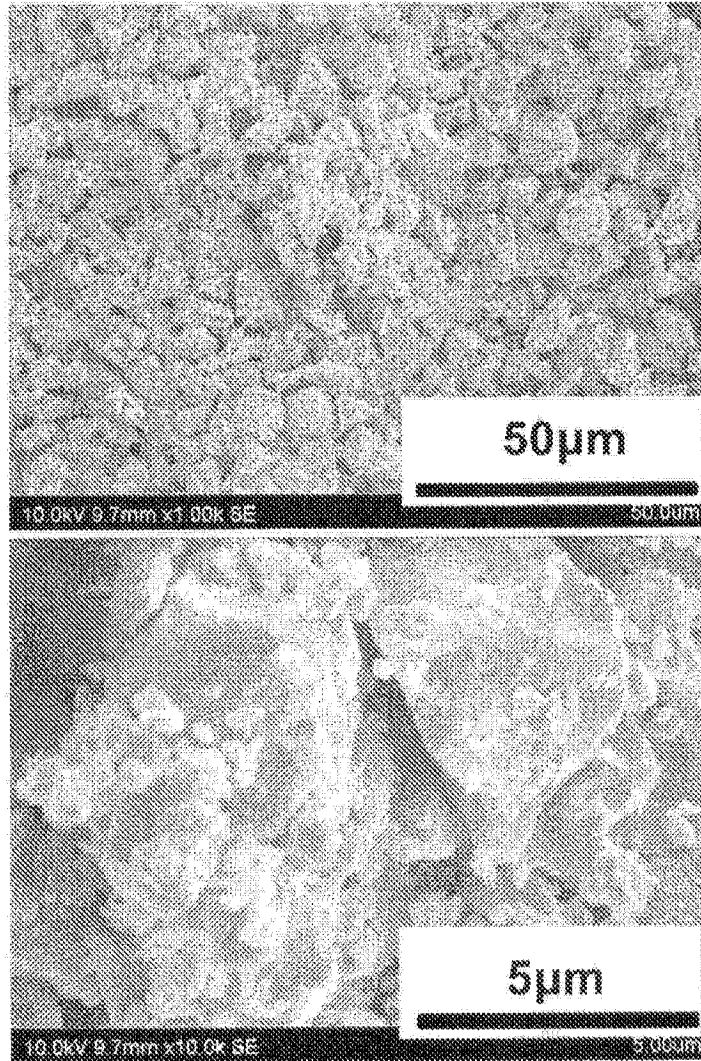
实施例3



D50: 3.7 μm

图 10

比较例1



D50:8.0µm

图 11