

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803393.0

H01F 1/04 (2006.01)

H01F 1/08 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

C22C 38/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1303622C

[22] 申请日 2002.11.18 [21] 申请号 02803393.0

[30] 优先权

[32] 2001.11.20 [33] JP [31] 354315/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012033 2002.11.18

[87] 国际公布 WO2003/044811 日 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.30

[73] 专利权人 株式会社新王磁材

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 西内武司 金清裕和 广泽哲

三次敏夫

[56] 参考文献

CN1303108A 2001.7.11

CN1186310A 1998.7.1

审查员 董 刚

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

权利要求书 3 页 说明书 48 页 附图 15 页

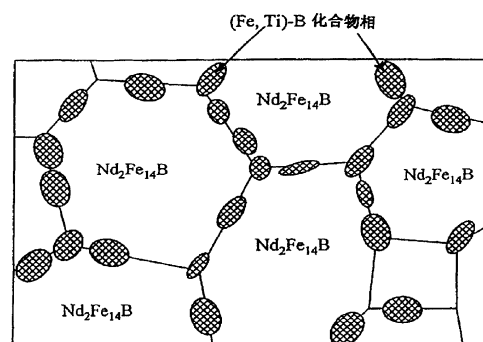
[54] 发明名称

稀土类粘结磁体用混合物以及使用该混合物的粘结磁体

[57] 摘要

一种含有稀土类合金粉末和粘结剂的稀土类粘结磁体用混合物，该稀土类合金粉末具有以 $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ 表示的组成，其中，T 是选自 Co 和 Ni 的至少一种元素；Q 是选自 B 和 C 的一种以上的元素，且必须含有 B 元素，R 是实质上不含 La 和 Ce 的至少一种稀土类元素，M 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的金属元素，且至少必须含有 Ti 元素，组成比 x、y、z 和 m 分别是： $10 < x \leq 20$ 原子%， $6 \leq y < 10$ 原子%， $0.1 \leq z \leq 12$ 原子% 和 $0 \leq m \leq 0.5$ ，且含有两种以上的强磁性结晶相的组织，其中，硬磁性相的平均结晶粒径在 10nm 以上、200nm 以下，软磁性相的平均结晶粒径在 1nm 以上、100nm 以下的范围内，而且所述软磁性相的平均结晶粒径比所述硬磁性相的平均结晶粒径更小，并且含有 2wt% 以上

的含钛纳米复合磁粉。



1. 一种稀土类粘结磁体用混合物，含有稀土类合金粉末和粘结剂，其特征在于，所述稀土类合金粉末具有以 $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ 表示的组成，其中，

T 是选自 Co 和 Ni 的至少一种元素；Q 是选自 B 和 C 的一种以上的元素，且必须含有 B 元素，R 是不包括 La 和 Ce 的至少一种稀土类元素，M 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的金属元素，且至少必须含有 Ti 元素，

组成比 x、y、z 和 m 分别是： $10 < x \leq 20$ 原子%， $6 \leq y < 10$ 原子%， $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%和 $0 \leq m \leq 0.5$ ，

且含有两种以上的强磁性结晶相的组织，其中，硬磁性相的平均结晶粒径在 10nm 以上、200nm 以下，软磁性相的平均结晶粒径在 1nm 以上、100nm 以下的范围内，而且所述软磁性相的平均结晶粒径比所述硬磁性相的平均结晶粒径更小，

且含有 2wt% 以上的含钛纳米复合磁粉。

2. 如权利要求 1 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述软磁性相存在于所述硬磁性相之间的晶界上。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述含钛纳米复合磁粉颗粒的宽长比在 0.3 以上、1.0 以下。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末含有 10wt% 以上的粒径 $53\mu\text{m}$ 以下的所述含钛纳米复合磁粉颗粒。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末含有 8wt% 以上的粒径 $38\mu\text{m}$ 以下的所述含钛纳米复合磁粉颗粒。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末含有 70wt% 以上的所述含钛纳米复合磁体粉

末颗粒。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末仅由所述含钛纳米复合磁体粉末颗粒组成。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末，在 300℃的加热温度下，在大气中放置 1 小时后的氧含量小于 0.24wt%。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末在大气中，在 400℃下放置 10 分钟后，由氧化造成的质量增加小于 0.26wt%。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述粘结剂含有热塑性树脂。

11. 如权利要求 10 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述热塑性树脂的软化点在 180℃以上。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末占所述稀土类合金粉末和所述粘结剂总质量的 60~99wt%。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，所述稀土类合金粉末通过将厚度 60 μm 以上、300 μm 以下的淬火合金粉碎制得粉末颗粒而得到。

14. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，含有偶联剂。

15. 使用如权利要求 1 或 2 所述的稀土类粘结磁体用混合物制造的粘结磁体。

16. 如权利要求 15 所述的粘结磁体，其特征在于，所述稀土类合金粉末的填充率在 60vol%以上。

17. 具有如权利要求 15 所述的粘结磁体的电力机械。

稀土类粘结磁体用混合物以及使用该混合物的粘结磁体

技术领域

本发明涉及稀土类粘结磁体用混合物以及使用该混合物的稀土类粘结磁体。

背景技术

现在，粘结磁体已经用于各种电机、执行元件、扬声器、计量仪表、变焦环等电力机械中。所谓粘结磁体，是将磁体用合金粉末(磁体粉末)和粘结剂(树脂或低熔点金属)混合，通过成型固化而制得的磁体。

一直以来，作为粘结磁体用磁体粉末，广泛使用 Magnequench International 公司(下面简称为“MQI 公司”)销售的 Fe-R-B 系磁体粉末，即所谓的 MQ 粉末。MQ 粉末一般是由组成式 $\text{Fe}_{100-a-b}\text{B}_a\text{R}_b$ (Fe 是铁、B 是硼、R 是选自 Pr、Nd、Dy 以及 Tb 中的至少一种稀土类元素)表示的、且该组成式中的 a 和 b 满足 $1 \text{ 原子}\% \leq a \leq 6 \text{ 原子}\%$ 和 $10 \text{ 原子}\% \leq b \leq 25 \text{ 原子}\%$ 的关系的、R 的含量 b 高的稀土类合金粉末。

以 MQ 粉末为代表的现有粘结磁体用合金粉末，是将熔融的原料合金(即“熔融合金”)经过淬火凝固而制得的。作为此熔融淬火法(即 melt-quenching)多使用单辊法(典型是熔融纺丝法)。单辊法是通过熔融合金与旋转的冷却辊的接触进行冷却凝固的方法。在使用此方法的情况下，淬火合金的形状为沿着冷却辊表面圆周速度的方向延展成薄带状。这样制成的淬火合金薄带，在热处理后，粉碎为例如平均粒径 $300 \mu\text{m}$ 以下(典型为大约 $150 \mu\text{m}$)、用于永久磁体的稀土类合金粉末。下面，仅将由熔融淬火法制得的上述稀土类合金粉末称为“现有淬火磁体粉末”，而不包括下述纳米级复合磁体粉末。

将现有淬火磁体粉末和树脂(在此包括橡胶或弹性体)混合，配制成粘结磁体用混合物(以下简称为“混合物”)。在该混合物中还混有润滑剂或偶联剂等添加剂。

将这样的混合物通过例如挤压成型、挤出成型或注射成型等成型

方法成型为所需形状,得到作为永久磁体的成型体(也称为“永久磁体”)的粘结磁体。并且,由挤压成型或挤出成型制造的粘结磁体,由于粘结剂的含量低,为了使磁体粉末可耐腐蚀,有时还会对其进行表面处理。

另外,近年来,用作粘结磁体的磁体粉末,渐渐使用铁基稀土类合金(特别是 Fe-R-B 系)的纳米复合磁体(也称为“交换弹性磁体”)粉末,因为它具有成本比较低廉的优点。Fe-R-B 系纳米复合磁体是由例如 Fe_3B 或 Fe_{23}B_6 等作为软磁性相的铁基硼化物微晶与作为硬磁性相的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的微晶均匀地分布在同一金属组织内,通过两者的相互交换作用而磁性结合的铁基合金永久磁体(例如参见特开 2000-244107 号公报)。

由于纳米复合磁体还含有软磁性相,通过软磁性相和硬磁性相之间的磁性结合(相互交换作用)而发挥出优异的磁特性。而由于有不含 Nd 等稀土类元素 R 的软磁性相的存在,作为整体将稀土类元素 R 的含量抑制在很低水平(典型地, R 的含量为 4.5 原子%)。而且,在降低磁体的制造成本、稳定地供给磁体方面也有很好的效果。且由于对氧有活性的 R 的含量低,耐腐蚀性也很优异。另外,该纳米复合磁体也是由熔融淬火法制造的。由预定的方法粉碎该纳米复合磁体,得到纳米复合磁体粉末。

但是,在使用上述合金粉末(磁粉)制造的现有稀土类粘结磁体用混合物中存在如下的问题。

在现有淬火磁体粉末(例如 MQ 粉末)中,为了得到有助于优异磁特性的均匀微细组织,有必要以高速对熔融合金淬火。例如,在由单辊法制造现有淬火磁体粉末时,使辊表面的圆周速度在 20m/s 以上,从而形成厚度 $50\mu\text{m}$ 以下(典型是 $20\sim 40\mu\text{m}$)的淬火合金(典型是薄带状)。

但是,将如此制得的淬火合金粉碎后得到的粉末,宽长比不足 0.3 的颗粒占大部分。由这样形状的粉末和粘结剂混合而制得的稀土类粘结磁体用混合物(下面称为“混合物”),在例如注射成型时的流动性差。因此,就会出现:需要在更高的温度和/或更高压下成型;所用树脂的种类、使用方法等都受到限制;为了确保流动性,磁体粉末的含量

受到限制等问题。并且成型为形状复杂的制品或者如特开平 11-206075 号公报中所述的具有磁体埋没型转子的 IPM(内恒磁)型电机这样的填充在很小间隙(例如 2mm)中的粘结磁体是很困难的。另外,在本说明书中,宽长比指的是颗粒的宽度方向上的尺寸 / 长度方向上的尺寸之比。

而且,由于使用现有淬火磁体粉末(例如 MQ 粉末)的混合物,磁粉在大气中容易氧化,且因注射成型时的加热而使磁体本身的特性劣化,最终得不到具有足够磁特性的粘结磁体。按照本发明人的研究,这种氧化,特别是在所含淬火磁体粉末粒径小于 $53\ \mu\text{m}$ 的情况下,会显著发生。

因此,在使用现有淬火磁体粉末用混合物制造粘结磁体的情况下,为了抑制成型时加热导致的氧化,需要限制成型温度,其结果,就牺牲了流动性等成型性能。

特别是,使用注射成型和挤出成型的混合物,在制造此混合物的工艺中,由于为使作为粘结剂的热塑性树脂熔融,需要加热,所以在制造工艺中,混合物中的磁粉会发生氧化,使得磁特性降低。

并且,当将注射成型后的成型体由一部分流道割断时,在成型体的割断部分,磁体粉末从树脂中露出,且磁粉自身就会露出割断的表面。这样,当有磁体粉末露出的部分时,就会产生这部分容易受腐蚀的问题。这个问题在树脂和磁体粉末的相容性(浸润性)不好的情况下就更加显著,不仅取决于材料的组合,而且取决于树脂和磁体粉末材料的混合工艺。即,由于现有淬火磁体粉末宽长比小,在混合物的制造工艺中难以均匀地混合,其结果是,制得的混合物树脂和磁体粉末的相容性不够,磁体粉末颗粒会露出。而磁体粉末的宽长比大时,在混合工序中由于剪切力的作用,磁体粉末容易被破坏而形成新表面,结果产生制得的混合物中磁体粉末容易氧化的问题。

另外,现有 Fe-R-B 系纳米复合磁体粉末,其稀土类元素的含量比较低,一般硬磁性相的体积分率小于 30%。因此其磁特性(例如矫顽力 H_{cj})比现有淬火磁体粉末(MQ 粉末等)低,在只用它们的混合物中难以形成具有足够磁特性的粘结磁体。例如就不能够得到硬盘驱动器(HDD)电机用的粘结磁体。因而,有必要将上述现有纳米复合磁体粉末和现

有淬火磁体粉末混合使用，其结果，不但完全排除了使用现有淬火磁体粉末的混合物所具有的上述问题，而且不再难以得到具有优异磁特性的粘结磁体。

发明内容

本发明鉴于以上各点，其主要的目的是提供一种稀土类粘结磁体用混合物，此种混合物除了能够抑制粘结磁体成型时由于加热而导致的磁特性的恶化，还能够改善流动性等成型性能，从而得到具有优异的磁特性和耐腐蚀性的稀土类粘结磁体。

按照本发明的稀土类粘结磁体用混合物，是一种含有稀土类合金粉末和粘结剂的稀土类粘结磁体用混合物，其特征在于，上述稀土类合金粉末具有以组成式 $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ (T是选自Co和Ni的至少一种元素、Q是选自B和C的至少一种元素，且必须含有B元素，R是实质上不含La和Ce的一种以上的稀土类元素，M是选自Ti、Zr和Hf的金属元素，且至少必须含有Ti元素，组成比x、y、z和m分别是： $10 < x \leq 20$ 原子%， $6 \leq y < 10$ 原子%， $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%和 $0 \leq m \leq 0.5$ 表示的组成，而且含有两种以上的强磁性结晶相，硬磁性相的平均结晶粒径在10nm以上、200nm以下，软磁性相的平均结晶粒径在1nm以上、100nm以下的范围内，而且具有上述软磁性相的平均结晶粒径比上述硬磁性相的平均结晶粒径更小的组织，含Ti的纳米复合磁体粉末颗粒的含量在2wt%以上。

在某实施方式中，上述软磁性相存在于上述硬磁性相的颗粒之间。

上述含有Ti的纳米复合磁体粉末颗粒，其宽长比优选在0.3以上、1.0以下的范围内。

上述稀土类合金粉末，优选含有10wt%以上的粒径在 $53\mu\text{m}$ 以下的上述含Ti纳米复合磁体粉末颗粒。

上述稀土类合金粉末，优选含有10wt%以上的粒径在 $38\mu\text{m}$ 以上的上述含Ti纳米复合磁体粉末颗粒。

上述稀土类合金粉末优选含有70wt%以上的上述含Ti纳米复合磁体粉末颗粒。

上述稀土类合金粉末优选实质上只由上述含Ti纳米复合磁体粉末

颗粒组成。

上述稀土类合金粉末,优选为在 300℃的加热温度下的大气中放置 1 小时后,其氧含量不到 0.24wt%。上述稀土类合金粉末优选为在 350℃的加热温度下的大气中放置 1 小时后,其氧含量在 0.20wt%以下。

优选为在大气中于 400℃下放置 10min 后,由氧化造成的质量增加不到 0.26wt%。

上述粘结剂也可含有热塑性树脂。上述粘结剂也可以含有热固性树脂和热塑性树脂。

上述热塑性树脂的软化点优选在 180℃以上。

上述稀土类合金粉末的含量优选为上述稀土类合金粉末和上述粘结剂合计质量的 60~99wt%。

上述稀土类合金粉末,优选为由厚度 60 μ m 以上、300 μ m 以下的淬火合金粉碎而制成的粉末颗粒组成。

上述稀土类合金粉末优选为由使用带状铸造法制得的淬火合金粉碎而制成的粉末颗粒组成。

优选为还含有偶联剂。

按照本发明的粘结磁体,使用上述任一种稀土类粘结磁体用混合物制造。按照优选的实施方式,稀土类粘结磁体由注射成型法制造。此时,上述稀土类合金粉末的填充率优选在 60vol%以上。

附图说明

图 1 为未添加 Ti 的 Nd-Fe-B 纳米复合磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 与硼浓度之间的关系示意图。在此图中,白色条表示 Nd 含量 10~14 原子%的试样的数据,黑色条表示 Nd 含量 8~10 原子%的试样的数据;

图 2 为添加了 Ti 的 Nd-Fe-B 纳米复合磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 与硼浓度之间的关系示意图。在此图中,白色条表示 Nd 含量 10~14 原子%的试样的数据,黑色条表示 Nd 含量 8~10 原子%的试样的数据;

图 3 为本发明的磁体中的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相和(Fe, Ti)-B 相的示意图;

图 4 为添加有 Ti 的情况下,以及用添加 Nd 等代替 Ti 的情况下,淬火凝固合金在结晶化过程中微细组织变化的示意图;

图 5(a)为用于本发明铁基稀土类合金磁体的淬火合金制造方法中的装置整体结构例剖面图；图 5(b)是进行淬火凝固部分的放大图；

图 6(a)为本发明所涉及的粉碎前的合金与粉碎后的粉末颗粒的立体示意图；图 6(b)为现有技术所涉及的粉碎前的合金与粉碎后的粉末颗粒的立体示意图；

图 7(a)为用于本发明的实施方式中的针式磨装置的结构示意图；图 7(b)为图 7(a)所示针式磨装置中的针的排列方式示意图；

图 8(a)为用于本发明的实施方式中的气体雾化装置的结构示意图；图 8(b)为用于此装置中的气体喷嘴的立体示意图；

图 9 为本发明的含 Ti 纳米复合磁粉和现有淬火磁体粉末的加热加重率示意图；

图 10 为由粒度分布不同的含 Ti 纳米复合磁粉形成的粘结磁体成型体密度的示意图；

图 11 为具有按照本发明实施方式得到的永久磁体转子模的步进电机 100 的分解结构立体示意图；

图 12(a)~(d)为按照本发明实施方式的粘结磁体整体成型型转子 200 及其成型工序的示意图；

图 13 为按照本发明实施方式的磁体埋设型转子 300 的结构示意图；

图 14(a)和(b)为按照本发明实施方式的转子-编码装置 411 的结构示意图；

图 15(a)和(b)为装有按照本发明实施方式的磁力辊 507 的电子照像用处理盒 501 的剖面结构示意图。

图 16(a)和(b)为使用本发明实施例 4、比较例 2 和 3 的混合物的粘结磁体，在相对湿度 90%的高温高湿下放置时的耐腐蚀性的评价结果，图 16(a)是质量增加率相对于放置时间所做的图；图 16(b)是磁通(Φ_{open})变化率相对于放置时间所做的图。

具体实施方式

按照本发明的稀土类粘结磁体用混合物，其所含的稀土类合金粉末(下面简称为“磁粉”)含有 2wt%以上的含钛纳米复合磁体粉末(下面

简称为“含钛纳米复合磁粉”)。

含钛纳米复合磁粉具有以组成式 $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ (T是选自Co和Ni的至少一种元素, Q是选自B和C的一种以上的元素, 且必须含有B元素, R是实质上不含有La和Ce的至少一种稀土类元素, M是选自Ti、Zr和Hf的至少一种金属元素, 且必须含有Ti元素, 组成比x、y、z和m分别是: $10 < x \leq 20$ 原子%, $6 \leq y < 10$ 原子%, $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%和 $0 \leq m \leq 0.5$)表示的组成, 而且具有: 含有两种以上的强磁性结晶相, 硬磁性相的平均结晶粒径在10nm以上、200nm以下, 软磁性相的平均结晶粒径在1nm以上、100nm以下的范围内, 而且上述软磁性相的平均结晶粒径比上述硬磁性相的平均结晶粒径更小的组织。含钛纳米复合磁粉, 在上述组成式中的组成比, 优选分别满足 $10 < x < 17$ 原子%、 $7 \leq y \leq 9.3$ 原子%、 $0.5 \leq z \leq 6$ 原子%, 更优选满足 $8 \leq y \leq 9.0$ 原子%。而当 $15 < x \leq 20$ 原子%时, 优选满足 $3.0 < z < 12$ 原子%。

由于含有本发明的混合物的含钛纳米复合磁粉具有上述的组成和组织, 所以, 通过硬磁性相和软磁性相因磁相互交换作用而发生的结合, 即使稀土类元素的含量比较低, 还是具有与现有淬火磁体粉末相当或者更高的优异磁特性, 特别是与 Fe_3B 相作为主相的现有纳米复合磁体粉末相比, 具有更为优异的磁特性(特别是矫顽力 H_{cj} 高)。具体说, 含有按照本发明的混合物的含钛纳米复合磁粉, 能够实现其最大磁能积 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 在 $70\text{kJ}/\text{m}^3$ 以上, 矫顽力 H_{cj} 在 $700\text{kA}/\text{m}$ 以上, 剩余磁通密度 B_r 在 0.7T 以上, 特别能够得到最大磁能积 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 在 $90\text{kJ}/\text{m}^3$ 以上, 矫顽力 H_{cj} 在 $800\text{kA}/\text{m}$ 以上, 剩余磁通密度 B_r 在 0.8T 以上(参见例如表3)。而由于含钛纳米复合磁粉能够很容易地得到现有纳米复合磁体粉末很难达到的 $480\text{kA}/\text{m}$ 以上的矫顽力(H_{cj}), 因此只用含钛纳米复合磁粉的混合物就能够广泛地供各种电机等使用。

这样, 由于含钛纳米复合磁粉具有与现有淬火磁体粉末同等以上的磁特性, 所以用含钛纳米复合磁粉代替现有淬火磁体粉末(例如MQ粉末)的混合物就能够发挥与现有混合物同等以上的磁特性。当然, 既可以将只含有含钛纳米复合磁粉的磁粉用作混合物, 也可以与现有淬火磁体粉末和/或现有纳米复合磁粉混合使用。并且, 本发明中的混

合物,还可根据降低成本等各种目的,混合铁氧体磁体粉末或 Sm-Fe-N 系磁体粉末。

如下述实施例所示,按照本发明的混合物,通过使含钛纳米复合磁粉的含量占全部磁粉质量的 2wt%以上,具有:注射成型或挤出成型时显示出优异的成型性和流动性,较容易得到有优异磁特性的粘结磁体等效果。更优选为,混合物中含钛纳米复合磁粉的含量占磁粉质量 5wt%以上。

如下文所详述,按照本发明的混合物所含的含钛纳米复合磁粉,由于 Ti 的作用,可通过以比现有淬火磁体粉末更缓慢的冷却速度($10^2 \sim 10^6$ °C / s)冷却熔融合金来制造。例如,即使辊表面圆周速度在 15m / s 以下时,也能够得到磁特性优异的合金。因而,即使用带状铸造法制造比现有的淬火合金更厚的(薄带)、例如 60 μ m 以上的淬火合金,也能够得到上述金属组织。由于带状铸造法批量生产性好,所以能够以较低廉的价格制造具有稳定磁特性的含钛纳米复合磁粉。

使用带状铸造法形成厚度为例如 60 μ m 以上、300 μ m 以下的淬火合金,通过使用例如针盘磨粉碎,使磁粉的平均粒径为 70 μ m,就能够很容易地得到由宽长比 0.3 以上、1.0 以下的颗粒组成的粉末。并且由于含钛纳米复合材料的淬火合金,是由比现有淬火合金更为微细的晶粒组成,所以容易沿着随机的方向破裂,并容易产生等轴的(宽长比接近 1)的粉末颗粒。因此,通过调节粉碎条件,能够很容易地得到由宽长比 0.4 以上的颗粒组成的粉末。

使用冷却速度比带状铸造法更慢($10^2 \sim 10^4$ °C / s)的雾化法(例如气体雾化法),也可以制造含钛纳米复合磁粉。如果使用雾化法,由于能够由熔融合金直接制造平均粒径 1~100 μ m 的、宽长比接近 1(球形)的含钛纳米复合磁粉,不需要使用微粉碎工序,所以批量生产性比带状铸造法更好。

由宽长比在 0.3 以上,更优选为 0.4 以上的颗粒形成的含钛纳米复合磁粉的混合物,与使用宽长比不足 0.3 的现有淬火磁体粉末的混合物相比,成型性和流动性都更为优异。通过使宽长比在 0.3 以上、1.0 以下的含钛纳米复合磁粉占混合物中全部磁粉 2wt%以上地混合,就能够改善流动性。为了得到更优异的流动性,优选为,混合物磁粉中,宽

长比 0.3 以上的含钛纳米复合磁粉的含量在 5wt%以上。

含钛纳米复合磁粉，不仅稀土类元素 R 的含量比较低，而且由于有分散开的小的硼化物相，包围住 $R_2Fe_{14}B$ 相，且 Ti 和硼的亲合性高，所以硼化物相的含钛量高于其它相的含钛量。其结果为，含钛纳米复合磁粉的抗氧化性优于现有淬火磁体粉末。

因此，如参照后面的表 1 所详细叙述的，由于含钛纳米复合磁粉的抗氧化性优异，即使在进行混合物成型的温度下(例如 300℃下)也难以氧化。并且，含有含钛纳米复合磁粉的混合物，在混合物的配制工序中不易受磁粉氧化的影响，可保持含钛纳米复合磁粉的优异磁特性。另外，如下述实施例所示，混合物的抗氧化性也是优异的。当含钛纳米复合磁粉和现有淬火磁体粉末和 / 或现有纳米复合磁粉混合使用时，优选为，在配制混合物时调节所用磁粉的混合比，使其在 300℃的加热温度下，在大气中放置 1 小时后的含氧量不到 0.24wt%。更优选为，配制使得在 350℃的加热温度下，在大气中放置 1 小时后的含氧量在 0.20wt%以下。

由于含钛纳米复合磁粉具有优异的抗氧化性，因此就能够将过去难以使用的熔点或软化点高的树脂(例如聚酰亚胺或液晶聚合物等各种高分子量级物质)或者熔点比过去更高的金属用作粘结剂。例如，即使使用软化点 180℃以上的、特别是如聚苯硫醚等软化点在 250℃以上的热塑性树脂，也能够得到磁特性和成型性优异的注射成型用混合物。另外，本说明书中的软化点，对结晶树脂和非结晶树脂，都是指由维卡软化点测试(例如 JIS K6870 中所述)求出的温度。并且在使用热固性树脂的情况下，也可使用比现有固化温度更高的固化树脂。而且由于磁粉本身的耐腐蚀性优异，即使在大气中进行热固化处理，磁体特性的劣化也极小。因此就没有必要在惰性环境下进行热固化处理，从而削减了工艺费用。而且，由于能够采用这样的耐热树脂，为了抑制在例如 HDD 等中很成问题的、由树脂涂膜等产生气体而进行的加热脱气工序，就可在更高的温度下进行，从而能够得到更加适用于 HDD 等的粘结磁体。

通过使用这种软化点或固化温度比过去更高的树脂，就能够改善粘结磁体的特性(耐热性、机械特性等)。从耐热氧化性的观点出发，当

混合使用含钛纳米复合磁粉和现有淬火磁体粉末和 / 或现有纳米复合磁粉混合时, 优选配制成: 在大气中于 400℃下放置 10min 后, 由氧化所引起质量增加不到 0.26wt% 的混合物。

由于现有淬火磁体粉末含有比较多的稀土类元素 R, 所以容易氧化, 结果, 粉末粒径越小, 由表面氧化导致的磁特性降低越显著, 反之, 含钛纳米复合磁粉因氧化导致磁特性降低的比例很小, 即使是比较小的颗粒(例如粒径小于 53 μm), 也几乎没有因氧化导致磁特性降低的情况。因此, 在例如混合物中所含的磁粉当中, 优选含钛纳米复合磁粉作为粒径 53 μm 以下的粉末颗粒成分。

并且, 如果考虑到磁粉的填充性, 优选含有 10wt% 以上的粒径 53 μm 以下的粉末颗粒, 更优选含有 20wt% 以上。再有, 为了得到高密度的成型体, 优选粒径 38 μm 以下的粉末颗粒含量在 8wt% 以上的磁粉混合物。粒径 53 μm 以下粉末颗粒的含量即使在 20wt% 以上, 只要它是含钛纳米复合磁粉, 就不会降低粘结磁体用磁粉的磁特性, 与含有同量的粒径 53 μm 以下粉末颗粒的现有淬火磁体粉末的粘结磁体用磁粉相比, 进一步提高了磁特性。

粘结磁体用磁粉一般是由最大粒径 500 μm 以下(典型是 300 μm 以下)的颗粒构成的, 为了提高磁粉的填充性, 优选含有一定程度的粒径 53 μm 以下, 特别是 38 μm 以下的颗粒。但是, 对现有淬火磁体粉末, 由于如上所述粒径小的颗粒会使其磁特性差, 则为了提高磁特性不得不牺牲填充性, 反之, 为了提高填充性又必须牺牲其磁特性。

反之, 由于含钛纳米复合磁粉即使粒径小的颗粒也具有优异的磁特性, 所以, 配制含有比较多的小颗粒(例如粒径 53 μm 以下)的磁粉也不会降低磁特性。例如, 配制具有如特开昭 63-155601 中所揭示的粒度分布的磁粉也不必牺牲其磁特性。另外, 可以根据要求将由如上所述方法制造的含钛纳米复合磁粉分级, 进行粒度分布的调节。

在使用含有含钛纳米复合磁粉制造混合物时, 即使在与现有淬火磁体粉末混合使用的情况下, 也可获得不仅改善了成型性、且改善了所制得的粘结磁体磁特性的效果。这不仅是含钛纳米复合磁粉和现有淬火磁体粉末磁特性上的不同, 而且是由于使用了含钛纳米复合磁粉, 使得能够降低混合物制造工艺、成型工艺等的温度, 结果, 能够抑制

混合物中因现有淬火磁体粉末氧化而造成的磁特性下降。即，本发明的混合物，不仅含钛纳米复合磁粉本身的抗氧化性优异，而且还能够抑制在制造粘结磁体时与含钛纳米复合磁粉一起混合使用的抗氧化性差的现有淬火磁体的粉末氧化。

由于含有含钛纳米复合磁粉的混合物得成型性、流动性优异，所以，能够降低在例如混炼工序中所用装置(例如捏合机)的负荷。因此，能够提高混合物的生产率，并降低制造成本。特别是由于能够进行树脂和磁粉的充分混炼(混合)，所以，树脂可充分覆盖磁粉颗粒的表面，从而能够得到耐腐蚀性优异的混合物。并且，还具有能够降低混炼时混合物中引入的杂质质量的优点。而且由于能够在更低的温度下混炼和成型，所以，也就能够抑制混炼、成型时的树脂劣化。为了改善树脂和磁粉的浸润性、混炼性、粘结强度，优选添加偶联剂。偶联剂既可以附着在磁粉的表面，也可以在与树脂混合时加入。通过添加偶联剂，能够进一步降低混炼扭矩，进一步发挥本发明的效果。

为了充分利用如上所述的含钛纳米复合磁粉所具有的优异磁性、抗氧化性以及改善成型性和流动性等所有的效果，优选含钛纳米复合磁粉占全部磁粉的 70wt%以上，最优选为只使用含钛纳米复合磁粉。

由于按照本发明的混合物的成型性优异，所以，能够降低成型体的孔隙率，得到磁粉填充率比过去更高的粘结磁体。并且，若将热固性树脂作为树脂使用，采用例如挤压成型法进行成型时，就能够很容易地得到磁粉填充率在 80vol%以上的粘结磁体。而若将热塑性树脂作为树脂使用，采用例如注射成型法进行成型时，就能够很容易地得到磁粉填充率在 60vol%以上的粘结磁体。因此，能够以超过过去粘结磁体所能达到的填充率成型，结果，也就提供磁特性比过去更为优异的粘结磁体。

下面详细说明本发明的稀土类粘结磁体用混合物。

[含钛纳米复合磁粉]

含钛纳米复合磁粉至少是按照本发明的稀土类粘结磁体用混合物中磁粉的一部分，它是通过将含 Ti 的 Fe-R-B 系熔融合金冷却，再凝固为淬火合金而形成的。该淬火凝固合金含有结晶相，根据需要进行加

热,还可进一步进行结晶化。

本发明人发现,通过在具有特定组成范围的铁基稀土类合金中添加钛,能够抑制在熔融合金冷却过程中容易产生的、作为阻碍出现优异的磁特性(特别是高的矫顽力和去磁曲线的优异矩形性能)原因的 α -Fe 相的析出和成长,使承担硬磁特性的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的结晶成长优先而均匀地进行。

在不添加 Ti 的情况下, α -Fe 相容易在 $Nd_2Fe_{14}B$ 相析出、成长之前析出和成长。因此,在完成了对淬火合金的结晶化热处理阶段后,软磁性的 α -Fe 相就变得粗大,从而不能得到优异的磁特性(特别是 H_{cj} 和矩形性)。

反之,在添加 Ti 的情况下,可认为: α -Fe 相的析出、成长的动力学性变慢,析出和成长需要时间,因此,在完成 α -Fe 相的析出和成长之前,就开始了 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的析出和成长。因此,在 α -Fe 相粗大化之前, $Nd_2Fe_{14}B$ 相在分散的状态下迅速成长。并且,还可以认为:在 $Nd_2Fe_{14}B$ 相中几乎不含有 Ti,而多数存在于铁基硼化物中或者存在于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和铁基硼化物相的界面,使铁基硼化物稳定。

即,在本发明的混合物中使用的含钛纳米复合磁粉,在因 Ti 的作用而使铁基硼化物或 α -Fe 相等软磁性相微细化的同时,还能够使 $Nd_2Fe_{14}B$ 相均匀地被分散,而且得到 $Nd_2Fe_{14}B$ 相体积分率高的纳米复合组织。结果,与未添加 Ti 的情况相比,增加了矫顽力和磁化程度(剩余磁通密度),提高了去磁曲线的矩形性,因此,使制得的粘结磁体具有优异的磁特性。

下面,更详细地说明在本发明的混合物中使用的含钛纳米复合磁粉。

至少在本发明的混合物中含有的含钛纳米复合磁粉,其组成可适当地用 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ 表示。在此 T 是选自 Co 和 Ni 的至少一种元素、Q 是选自 B(硼)和 C(碳)的一种以上的元素,且必须含有 B 元素, R 是实质上不含有 La 和 Ce 的至少一种稀土类元素, M 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的至少一种金属元素,且必须含有 Ti 元素。

规定组成比例的 x、y、z 和 m 分别优选为 $10 < x \leq 20$ 原子%, $6 \leq y < 10$ 原子%, $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%和 $0 \leq m \leq 0.5$ 。

含钛纳米复合磁粉，不管稀土类元素的组成比是否不足全体的 10 原子%，由于添加 Ti 就能保持与不添加 Ti 时同等水平的、或者增大的磁化性能(剩余磁通密度)，提高了去磁曲线的矩形性，发挥了预想外的效果。

在含钛纳米复合磁粉中，由于软磁性相的尺寸是微细的，所以，即使各个构成相由于相互交换作用而结合，使硬磁性的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外也存在着铁基硼化物或 α -Fe 之类的软磁性相，但作为合金整体，仍能够显示出优异的去磁曲线的矩形性。

含钛纳米复合磁粉可适当地含有具有与 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相同等或者更高饱和磁化率的铁基硼化物或 α -Fe。这种铁基硼化物是例如 Fe_3B (饱和磁化率 1.5T)或 $Fe_{23}B_6$ (饱和磁化率 1.6T)。在此，在 R 是 Nd 的情况下， $R_2Fe_{14}B$ 的饱和磁化率大约为 1.6T， α -Fe 的饱和磁化率是 2.1T。

通常，当 B 的组成比超过 10 原子%，而且在稀土类元素 R 的组成比 y 为 5 原子%以上、8 原子%以下时，会生成 $R_2Fe_{23}B_3$ ，但即使是使用在如此组成范围内的原料合金的情况下，由于如本发明所述地添加了 Ti，生成的就不是 $R_2Fe_{23}B_3$ 相，而是能够代之以生成 $R_2Fe_{14}B$ 相、 $Fe_{23}B_6$ 或 Fe_3B 等软磁性铁基硼化物相。即，通过添加 Ti，在能够增加 $R_2Fe_{14}B$ 相含量的同时，还能够使生成的铁基硼化物相磁化性能提高。

按照本发明人的实验首次明白：只在添加 Ti 的情况下，与添加 V、Cr、Mn、Nb、Mo 等其它种类的金属的情况不同，不发生磁化性能下降，反而提高磁化性能。且在添加 Ti 的情况下，与添加上述其它元素相比，去磁曲线的矩形性特别良好。

而且，这样添加 Ti 的效果，在 B 超过 10 原子%的情况下可得到显著的发挥。下面参照图 1 说明这一点。

图 1 是未添加 Ti 的 Nd-Fe-B 磁体合金的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 与 B 的含量之间关系的示意图。在此图中，白色条表示 Nd 含量在 10 原子%以上、14 原子%以下的试样的数据，黑色条表示 Nd 含量在 8 原子%以上、10 原子%以下的试样的数据。反之，图 2 是添加了 Ti 的 Nd-Fe-B 的磁体合金的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 和 B 的含量之间关系的示意图。在此图中，白色条表示 Nd 含量在 10 原子%以上、14 原子%以下的试样的

数据，黑色条表示 Nd 含量在 8 原子%以上、10 原子%以下的试样的数据。

由图 1 可知，在未添加 Ti 的试样中，尽管含有 Nd，在 B 增多至超过 10 原子%的情况下，最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 还是会降低。此降低的程度，在 Nd 含量为 8~10 原子%的情况下更大。过去就知道有这种趋势，但一直认为，在以 $Nd_2Fe_{14}B$ 相为主相的磁体合金中，将 B 的含量设定在 10 原子%以下即可。例如美国专利 4,836,868 号就揭示过 B 含量为 5~9.5 原子%的实施例，并表明：B 的优选范围是 4 原子%以上、不到 12 原子%，更优选的范围是 4 原子%以上、10 原子%以下的范围。

反之，在添加了 Ti 的试样中，如图 2 所示，可知，在 B 的含量超过 10 原子%的范围内，最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 得到提高。这种提高在 Nd 含量为 8~10 原子%的情况下特别显著。

这样，根据本发明，如果 B 含量超过 10 原子%，由于添加了 Ti 就能够获得磁特性劣化等现有技术常识所不能预期的效果。结果就得到了具有如上所述的优异特征的本发明混合物。

下面说明至少含有本发明的稀土类粘结磁体用混合物的含钛纳米复合磁粉的制造方法。

[含钛纳米复合磁粉用的淬火合金]

将以上述组成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (组成比 x、y、z 和 m 分别是 $10 < x \leq 20$ 原子%， $6 \leq y < 10$ 原子%， $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%以及 $0 \leq m \leq 0.5$)表示的铁基熔融合金在惰性环境下冷却，由其制造所含 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相占例如整体 60vol%以上的淬火合金。在淬火合金中 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的平均结晶粒径可以在例如 80nm 以下。如果对这样的淬火合金根据需要进行热处理，在淬火合金中残存的非晶质可以发生结晶化。

在熔融纺丝法或带状铸造法等使用冷却辊的实施方式中，上述熔融合金在 1.3kPa 以上压力的环境气体中冷却。由此，熔融合金不仅由于和冷却辊接触而淬火，而且在由冷却辊离开后，也会因受到环境气体造成的二次冷却效果而得到适当的冷却。

按照本发明人的实验，淬火时环境气体的压力优选控制在 1.3kPa 以上、但在常压(101.3kPa)以下，更优选控制在 10kPa 以上、90kPa 以

下,进一步优选的范围是 20kPa 以上、60kPa 以下。

在上述环境气体的压力下,辊表面圆周速度优选的范围是 4m/s 以上、50m/s 以下。如果辊表面速度小于 4m/s,淬火合金中 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的结晶颗粒就会变粗大。结果通过热处理使 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相生长得更大,磁特性可能会恶化。

根据实验,辊表面圆周速度的更优选范围是 5m/s 以上、30m/s 以下,更进一步优选的范围是 5m/s 以上、20m/s 以下。

另外,按照本发明的混合物中所含的含钛纳米复合磁粉的组成,k 可制造出在淬火合金中几乎没有析出粗大的 α -Fe 的、具有微细的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的组织或具有微细的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的组织和无定形相混合存在的组织。由此能够得到热处理后的铁基硼化物相等软磁性相呈微细分散的状态或者展薄状态存在于硬磁性相之间(晶界上)的高性能纳米复合磁体。在本说明书中,所谓“无定形相”,指的不仅是只由原子排列完全无序化部分构成的相,而且还包括包含结晶化前体、微晶(尺寸在几个纳米以下)或部分含有原子团的相。具体说来,凡是用 X 射线衍射或透射电子显微镜观察不能明确地认定结晶构造的相,都在广义上称为“无定形相”。

过去,若将具有类似于本发明混合物所含的含钛纳米复合磁粉组成(但不含 Ti)的熔融合金冷却,制造含有 60vol%以上的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的淬火合金时,由于得到 α -Fe 大量析出的合金组织,就会出现在随后的结晶化热处理时 α -Fe 粗大化的问题。当 α -Fe 等软磁性相粗大化时,磁特性会严重恶化,无论如何也得不到可实用的粘结磁体。

特别是在如本发明的混合物所含的含钛纳米复合磁粉组成的 B 含量比较多的情况下,由于熔融合金具有高的无定形生成能,所以,即使减慢熔融合金的冷却速度,也难以生成结晶相。因此,在充分地降低熔融合金的冷却速度地制造使 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的体积分数超过 60vol%的淬火凝固合金时,在现有技术中,在 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外还大量析出 α -Fe 或其前体,经随后的结晶化热处理, α -Fe 相继续变得粗大,使磁特性大幅度恶化。

由以上可知,现有的常识是,为了增大纳米复合磁体用原料合金的矫顽力,优选在提高熔融合金的冷却速度、使淬火凝固合金的大部

分属于无定形相的状态后，通过对其无定形相进行结晶化热处理形成均匀的微细化组织。这是因为，为了得到具有微细的结晶相分散开的合金组织的纳米复合物，人们认为，应该通过容易控制的热处理工序，由无定形相进行结晶化。

因此，曾经报道过这样的技术：在原料合金中添加无定形相生成能优异的 La，将此原料合金的熔融物淬火制造出以无定形相为主相的淬火凝固合金，然后，通过结晶化热处理，使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相两者都析出、成长，使各个相都成为几十纳米的微细相 (W. C. Chan 等人的《难熔金属对 $\alpha\text{-Fe} / \text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型纳米复合材料磁性能的影响》，IEEE, Trans. Magn. No.5, Intermag.99, Kyongju, Korea, pp.3265~3267, 1999)。另外，这篇论文认为，添加微量的 Ti 等高熔点金属元素(2 原子%)能够提高磁特性，作为稀土类元素的 Nd 的组成比，优选由 9.5 原子%增加到 11.0 原子%，使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相两者都实现微细化。添加上述高熔点金属，抑制了硼化物($\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}$ 或 Fe_3B)的生成，可以制造只由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相两相组成的磁体粉末用原料合金。

反之，在本发明的混合物所含的含钛纳米复合磁粉中，由于添加 Ti 的作用，在淬火凝固工序中能够抑制 $\alpha\text{-Fe}$ 相的析出。而且，能够得到在结晶化热处理工序中能生成铁基硼化物等软磁性相的、且通过抑制其粗大化可具有优异的磁特性的磁粉。

即，使用稀土类元素量比较少(例如 9 原子%以下)的原料合金，就能够制造磁化性能(剩余磁通密度)和矫顽力高、去磁曲线的矩形性都很优异的磁体粉末。

如上所述，含钛纳米复合磁粉用原料合金矫顽力的增加，是通过使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相在冷却工序中优先析出、成长，由此增加 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的体积分率，并抑制软磁性相的粗大化而实现的。并且，可以认为，磁化的增加是因为，通过 Ti 的作用，由存在于淬火凝固合金中的富含 B 的无定形相生成了强磁性的铁基硼化物等硼化物相，使得结晶化热处理后的强磁性相的体积分率增加。

根据需要，优选为对如上所述得到的原料合金进行结晶化热处理，形成含有 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、硼化物相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相三种以上结晶相的组织。在这样的组织中，通过调节热处理的温度和时间，可使 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

型化合物相的平均结晶粒径在 10nm 以上、200nm 以下，硼化物相和 α -Fe 相的平均结晶粒径在 1nm 以上、100nm 以下。 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的平均结晶粒径通常是在 30nm 以上，但根据条件不同会达到 50nm 以上。硼化物相和 α -Fe 相等软磁性相的平均结晶粒径多在 50nm 以下，还有的在 30nm 以下，更典型的只有几个 nm 大。

在含钛纳米复合磁粉用的原料合金中，最终的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相(硬磁性相)，其平均结晶粒径要大于 α -Fe 相或铁基硼化物相等软磁性相的平均结晶粒径。图 3 为这种原料合金的金属组织的示意图，由图 3 可知，相对较大的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相之间(晶界)分散地存在着微细的软磁性相。这样，即使 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相的平均结晶粒径就变得比较大，由于软磁性相的成长受到抑制，平均结晶粒径足够小，所以，各构成相通过相互交换作用发生磁结合，结果使软磁性相的磁化方向受到硬磁性相的约束，因此，作为合金的整体就能够显示出优异的去磁曲线矩形性。

在上述制造方法中容易生成硼化物的理由，可以认为是，在制造 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相占大半的凝固合金时，存在于淬火合金中的无定形相无论如何都会含有过量的 B，这样的 B 在结晶化热处理时容易和其它元素结合而析出、成长。但是，若这些 B 和其它元素结合，生成磁化值低的化合物，则作为合金的整体，磁化值就降低了。

按照本发明人的实验，只在添加 Ti 的情况下，和添加 V、Cr、Mn、Nd、Mo 等其它种类的金属时不同，不会发生磁化率下降，其磁化率反而上升。在添加 M(特别是 Ti)的情况下，与添加上述其它元素相比，去磁曲线的矩形性特别良好。由此可以认为，在抑制生成磁化率低的硼化物方面，Ti 起着特别重要的作用。特别是在制造含钛纳米复合磁粉所用的原料合金的组成范围内，在 B 和 Ti 比较少少的情况下，通过热处理容易析出具有强磁性的铁基硼化物相。可以认为，在此情况下，非磁性无定形相中所含的 B 混入铁基硼化物中的结果是，使得在结晶化热处理后残存的非磁性无定形相的体积分率减少，而强磁性的结晶相增加，如此就提高了剩余磁通密度 B_r 。

下面参照图 4 更详细地说明这一点。

图 4 是在添加 Ti 的情况下，以及添加 Nb 等代替 Ti 的情况下，在

淬火凝固合金的结晶化过程中微细组织变化的示意图。在添加 Ti 的情况下，即使在比 α -Fe 析出温度更高的温度范围内，各构成相的颗粒成长也受到抑制，从而维持了优异的硬磁特性。反之，在添加 Nb、V、Cr 等金属元素的情况下，在比 α -Fe 析出温度更高的温度范围内，各构成相的颗粒成长显著地进行，各构成相之间发生的相互交换作用减弱，结果，去磁曲线的矩形性就大幅度下降。

首先说明添加 Nb、Mo、W 的情况。在此情况下，如果在不析出 α -Fe 的比较低温度范围内进行热处理，就可能得到去磁曲线矩形性优异的良好硬磁特性。但是，据推测，在这样温度下进行热处理的合金中， $R_2Fe_{14}B$ 型微细结晶相分散地存在于无定形相中，没有形成纳米复合结构，因此，不能期待有高磁化率。而如果在更高的温度下进行热处理， α -Fe 相就会由无定形相中析出。此 α -Fe 相和添加 Ti 的情况不同，在析出以后，迅速地成长和粗大化。因此，使各构成相之间的交换结合减弱，去磁曲线的矩形性大幅度劣化。

另外，在添加 Ti 的情况下，通过热处理得到含有 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶相、铁基硼化物相、 α -Fe 相和无定形相的纳米复合结构，各个构成相均匀地微细化。且在添加 Ti 的情况下， α -Fe 相的成长受到抑制。

由于在添加 V 或 Cr 的情况下，这些添加金属在 Fe 中形成固溶体，与 Fe 形成反强磁性的结合，所以，大幅度地降低了磁化率。并且，在添加 V 或 Cr 的情况下，伴随着热处理发生的颗粒成长没有受到充分的抑制，所以去磁曲线的矩形性劣化。

这样，在只添加 Ti 的情况下，能适当地抑制 α -Fe 相的粗大化，形成强磁性的铁基硼化物。而且，作为熔融淬火时可以迟滞 Fe 的初晶（随后转变为 α -Fe 的 γ -Fe）的析出、容易生成过冷液体的元素，Ti 与 B 和 C 一起发挥了重要作用，所以，在熔融合金淬火时，即使在比较低的冷却速度，即大约 $10^2\text{ }^\circ\text{C} / \text{s} \sim 10^5\text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$ 的程度时， α -Fe 也不会大量析出，从而能够制造出 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶相和无定形相混合存在的淬火合金。因此，由于能够采用在各种熔融淬火法中特别适合于批量生产的带状铸造法，对于降低成本，这是极为重要的。

作为由熔融合金淬火得到原料合金的方法，不对由流出口或小孔流出的熔融物进行流量控制地使熔融物由浇口盘直接浇注到冷却辊上

的带状铸造法是一种低成本的制造方法。为了在通过带状铸造法也可以达到的冷却速度的范围内使 R-Fe-B 系稀土类合金的熔融物发生无定形化,通常必须添加 10 原子%以上的 B。在现有技术中大量添加 B 的情况下,由于在对淬火合金进行结晶化热处理后,除非磁性的无定形相以外,还析出粗大的 α -Fe 相和作为软磁性相的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相,所以不能得到均匀质地的微细结晶组织。其结果为,降低了强磁性相的体积分率,并由于磁化的降低和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相存在比率的下降,导致矫顽力的大幅度下降。但是,当添加 Ti 的时候,发生了如上所述的 α -Fe 相粗大化被抑制等现象,格外地提高了磁化性能。

另外,含有很多 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的淬火合金比含有很多无定形相的淬火合金,更容易得到最终磁特性高的淬火合金。在淬火合金中, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的体积分率优选为占全体的一半以上、具体为 60vol%以上。此 60vol%值是由 Mössbauer 分光法测定的。

下面对使用本发明中制造含钛纳米复合磁粉用合金所使用的辊式法中之一的熔融纺丝法、带状铸造法进行更具体的说明。

<熔融淬火装置>

在本实施方式中,用如图 5 所示淬火装置制造原料合金。为了防止含有容易氧化的稀土类元素 R、Fe 的原料合金氧化,在惰性气体的环境中实施合金制造工艺。作为惰性气体,可使用氦气或氩气等稀有气体或者氮气。由于氮气比较容易和稀土类元素 R 发生反应,所以优选使用氦气或氩气等稀有气体。

图 5 的装置包括一个能够保持真空或惰性气体环境,并能调节其压力的原料合金熔融室 1 和淬火室 2。图 5(a)是总体结构图,图 5(b)是部分放大图。

如图 5(a)所示,熔融室 1 包括在高温下使配合的原料 20 熔融,达到所需磁体合金的组成的熔融炉 3;在底部具有熔体流出口的熔体存储容器 4 和向熔融炉 3 供给配合原料并抑制大气进入的配合原料供给装置 8。熔体存储容器 4 用于储存原料合金的熔体 21,具有能够将熔体的流出温度维持在预定水平的加热装置(未图示)。

淬火室 2 设有能使由熔体流出口 5 流出的熔体 21 淬火凝固的旋转冷却辊 7。

在此装置中，熔融室 1 和淬火室 2 内的环境气体及其压力被控制在预定的范围内。为此，在装置的适当位置设有环境气体的供给口 1b、2b 和 8b 以及排气口 1a、2a 和 8a。特别是排气口 2a 与泵连接，用于将淬火室 2 内的绝对压力控制在 30kPa 至常压(大气压)的范围内。

熔融炉 3 可以倾斜，通过漏斗 6 适当地将熔体 21 注入到熔体储存容器 4 中。在熔体储存容器 4 中，由图上没有显示的加热装置加热熔体 21。

熔体储存容器 4 的熔体流出口 5 安装在熔融室 1 和淬火室 2 之间的壁上，使熔体储存容器 4 中的熔体 21 流到位于下面的冷却辊 7 的表面。熔体流出口 5 的孔径是例如 0.5~2.0mm。尽管当熔体的粘度很大时，熔体 21 很难流入熔体流出口 5 中，但在本实施方式中，由于保持淬火室 2 的压力低于熔融室 1，在熔融室 1 和淬火室 2 之间形成压力差，熔体 21 就能够顺利地流出。

从热传导的观点出发，冷却辊 7 是由铝合金、铜合金、碳钢、黄铜、W、Mo、青铜制造的。但是，从机械强度和经济性考虑，优选由 Cu、Fe 或含有 Cu 和 Fe 的合金制造。如果用铜和铁之外的材料制造冷却辊，由于淬火合金对冷却辊的剥离性不佳，淬火合金有可能会粘在辊子上，所以不选用。冷却辊 7 的直径为例如 300~500mm。安装在冷却辊 7 内的水冷装置的水冷能力根据单位时间内的凝固潜热和流出量计算出并进行调节。

按照如图 5 所示的装置，能够在 10~20min 的时间内将例如总共 10kg 的原料合金进行淬火凝固。如此形成的淬火合金，成为例如厚度 10~300 μm ，宽度 2mm~3mm 的薄合金带 22。

此时，调节薄合金带的厚度达到 60 μm 以上、300 μm 以下，然后根据需要，在通过热处理使淬火的凝固合金结晶化以后，将此合金粉碎，可以得到相对于全部粉末颗粒，宽长比(短轴方向的尺寸 / 长轴方向的尺寸)0.3 以上、1.0 以下的颗粒含量占 70wt%以上，粒径 53 μm 以下的颗粒占 10wt%以上的粉末。如此调节薄合金带的厚度，将其粉碎，就能够使宽长比在 0.3 以上、1.0 以下。在本申请说明书中的粒径由 JIS Z8801 的标准筛进行分类。

<熔融淬火法>

首先，制造以上述组成式表示的原料合金的熔体 21，储存在图 5 的溶解室 1 的熔体储存容器 4 中。然后，此熔体 21 经过熔体流出口 5 流到在减压氩气环境中的水冷辊 7 上，与冷却辊 7 接触而淬火、凝固。作为淬火凝固的方法，有必要使用能够高精度地控制冷却速度的方法。

在本实施方式的情况下，在熔体 21 冷却凝固时，冷却速度优选为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8 ^\circ\text{C} / \text{s}$ ，更优选为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 ^\circ\text{C} / \text{s}$ 。

熔融合金由冷却辊 7 冷却的时间，相当于由合金接触转动的冷却辊 7 外周表面到离开的时间，在此期间内，合金的温度降低，成为过冷液体的状态。然后，处于过冷状态的合金离开冷却辊 7，飞入惰性气体的环境中。因环境气体吸热，结果，合金在以薄带状飞行时，其温度进一步下降。在本实施方式中，环境气体的压力设定在由 30kPa～常压的范围内，所以环境气体的吸热效果很强的，能够使合金中的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物均匀而微细地析出并成长。另外，在原料合金中没有添加适量的 Ti 等元素 M 的情况下，在经历如上所述冷却过程的淬火合金中，由于 $\alpha\text{-Fe}$ 优先析出和成长，致使最终的磁特性劣化。

在本实施方式中，辊表面速度调节在 2m / s 以上、30m / s 以下的范围内，而且为了提高环境气体进行二次冷却的效果而将环境气体的压力设置在 30kPa 以上，这样制造出来的淬火合金，结晶粒径在 80nm 以下的微细 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相的含量在 60vol% 以上。

作为制造在本发明混合物中使用的含钛纳米复合磁粉时使用的熔融淬火法，并不限于以例子所示的对由流出口或小孔供给到冷却辊表面的熔融合金的流量进行控制的熔融纺丝法，可以使用不用流出口或小孔的带状铸造法等各种方法。并且，除了单辊法以外，也可以使用两个冷却辊的双辊法。

在上述淬火法中，带状铸造法的冷却速度比较低，为 $10^2 \sim 10^5 ^\circ\text{C} / \text{s}$ 。在本实施方式中，通过在合金中添加适量的 Ti，即使使用带状铸造法，也能够形成不含 Fe 初晶的组织占大半的淬火合金。由于带状铸造法的工程费用为其它熔融淬火法的一半以下，在大量制造淬火合金的情况下，比熔融纺丝法更为有效，是适合于批量生产的技术。在对原料合金不添加元素 M 的情况下，或者在添加 Cr、V、Mn、Mo、Ta 和 / 或 W 来代替 Ti 的情况下，即使使用带状铸造法制造淬火合金，由

于生成含有较多 Fe 初晶的金属组织,所以,无法形成所需的金属组织。

并且,在熔融纺丝法或带状铸造法当中,可以通过调节辊子的表面圆周速度来控制合金的厚度。通过调节辊子的表面圆周速度形成厚度 $60\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下范围的合金(典型是薄带状)时,由于这种合金是由上述微细的组织构成的,容易通过粉碎工序在各个方向上断裂,结果容易得到等轴形状(宽长比接近 1)的粉末颗粒。即,并不得到沿着一定方向平展的粉末颗粒,而是形成等轴形状,即接近球形的粉末颗粒。

反之,当加快辊子的表面圆周速度使合金的厚度薄于 $60\mu\text{m}$ 时,如同过去的淬火磁体一样,合金的金属组织有在与辊子的接触面相垂直的方向取向的趋势。因此,容易沿着此方向上破碎,由粉碎制得的粉末颗粒容易形成沿着与表面平行的方向平展的形状,从而容易生成宽长比不到 0.3 的粉末颗粒。

图 6(a)为按照本实施方式的磁体粉末制造方法的粉碎工序之前的合金 10 和粉碎工序后的粉末颗粒 11 的示意图。图 6(b)为现有淬火磁体粉末制造方法的粉碎工序前的薄合金带 12 和粉碎工序后粉末颗粒 13 的示意图。

如图 6(a)中所示,在本实施方式的情况下,粉碎前的合金 10 是由结晶粒径小的等轴晶体构成的,所以容易沿着随机的方向断裂,容易生成等轴的粉末颗粒 11。反之,在现有淬火合金的情况下,如图 6(b)中所示,容易在与薄合金带 12 表面几乎垂直的方向上断裂,所以颗粒 13 的形状是扁平的。

因此,将辊子表面圆周速度控制在 $2\text{m/s}\sim 20\text{m/s}$,优选在 $5\text{m/s}\sim 17\text{m/s}$,更优选在 $8\text{m/s}\sim 15\text{m/s}$ 的范围,将薄合金带的厚度调节在 $60\sim 300\mu\text{m}$ 的范围内,这样,就能够得到宽长比在 0.3 以上,优选 0.4 以上、1.0 以下,具有优异的磁特性的粉末。

<热处理>

在本实施方式中,在氩气环境中进行上述热处理。优选在升温速度 $0.08\sim 20^\circ\text{C/s}$,在 550°C 以上、 850°C 以下的温度中保持 30s 以上、20min 以下的时间后,冷却到室温。通过这样的热处理,使得在无定形相中析出和成长亚稳定相的微细结晶,形成纳米复合组织的结构。按

照本实施方式, 在开始热处理的时刻, 已有的微细 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶相占总体的 60vol%以上, 这样, 就抑制了 α -Fe 相或其它结晶相的粗大化, 使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶相以外的各个结构相(软磁性相)均匀地微细化。

当热处理的温度低于 550°C 时, 在热处理后仍残留许多无定形相, 根据淬火的条件, 矫顽力不能达到足够的水平。如果热处理温度超过 850°C , 各结构相的颗粒显著地成长, 剩余磁通密度 B_r 下降, 去磁曲线的矩形性变差。因此, 热处理温度优选在 550°C 以上和 850°C 以下, 更优选的热处理温度在 570°C 以上和 820°C 以下。

由于在本实施方式中, 环境气体具有二次冷却的效果, 所以, 在淬火合金中均匀而微细地析出足够量的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相。因此, 即使在不对淬火合金强行进行结晶化热处理的情况下, 淬火凝固的合金自身也能够充分地发挥其磁特性。所以结晶化热处理就并非必需的工序, 但优选还是进行此道工序, 以提高磁特性。而与过去比较, 即使低温度的热处理也能充分地提高磁特性。

为了防止合金氧化, 热处理的气体环境优选为惰性气体环境。也可以在 0.1kPa 以下的真空中进行热处理。

另外, 当在原料合金中添加碳的时候, 磁粉的抗氧化性得到进一步提高。在添加足够量的 C 的情况下, 对淬火合金的热处理也可以在大气环境下进行。

在热处理前的淬火合金中, 除了 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相和无定形相以外, 还可以含有 Fe_3B 相、 Fe_{23}B_6 和 $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相等亚稳定相。在此情况下, 由于添加 Ti 的效果, 通过热处理, $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相消失, 可以使与 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的饱和磁化同样或者具有更高的饱和磁化的铁基硼化物(例如 Fe_{23}B_6) 或 α -Fe 的结晶成长。

在本发明的混合物中所含的含钛纳米复合磁粉中, 即使最终存在有如 α -Fe 的软磁性相, 也会由于 Ti 的效果, 而抑制了其颗粒的成长, 使组织微细化。结果, 由于软磁性相和硬磁性相相互交换作用导致了磁性结合, 发挥了优异的磁特性。

热处理后的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相的平均结晶粒径, 必须使其单磁区结晶粒径在 300nm 以下, 优选在 10nm 以上、 200nm 以下, 更优选在 20nm 以上、 150nm 以下, 更进一步优选为在 20nm 以上、 100nm 以下。

反之,当硼化物相、 α -Fe 相的平均结晶粒径超过 100nm 时,在各构成相之间发生的相互交换作用减弱,去磁曲线的矩形性变差,因此,使 $(BH)_{\max}$ 降低。当其平均结晶粒径小于 1nm 时,就不能得到高的矫顽力。由上面可看出,硼化物相或 α -Fe 相等软磁性相的平均结晶粒径优选为在 1nm 以上、100nm 以下,更优选为 50nm 以下,进一步优选为在 30nm 以下。

另外,也可以在热处理前将淬火合金的薄带粗略切断或者进行粗粉碎,通过在热处理后将得到的合金粗粉末(或薄带)粉碎而制造磁粉,就可制造出含钛纳米复合磁粉。

<粉碎工序的说明>

在本发明的稀土类粘结磁体用混合物中,适合使用最大粒径 500 μm 以下,特别是 300 μm 以下的稀土类合金粉末。在用于挤压成型时,平均粒径优选在 50~200 μm 的范围内,更优选在 100~150 μm 的范围内。

磁粉的宽长比对混合物的流动性有影响。在本发明的混合物中含量 2wt%以上的含钛纳米复合磁粉,其宽长比优选在 0.3 以上、1.0 以下。当然,也可以与宽长比不到 0.3 的含钛纳米复合磁粉混合使用。为了得到流动性更优异的混合物,宽长比在 0.3 以上、1.0 以下的磁粉优选占磁粉整体 70%以上,更优选使用宽长比 0.3 以上、1.0 以下的含钛纳米复合磁粉占 70%以上的磁粉配制混合物。当然,也可以使用与 MQ 粉等宽长比不到 0.3 的粉末颗粒相混合的磁粉。

具有如上所述宽长比的含钛纳米复合磁粉,例如可以通过使用如图 7(a)所示的针盘磨装置等将厚度 60 μm 以上、300 μm 以下的薄合金带粉碎来制造。图 7(a)为用于本实施方式中的针盘磨装置一个例子的剖面示意图。此针盘磨装置 40 是一个针盘磨,配置有两片互相对置的、在单面上排列有多根针 41 的圆盘 42a 和 42b,且使得相对的针 41 彼此不相碰撞。圆盘当中的至少一个 42a 和 / 或 42b 以高速旋转。在图 7(a)的例子中,圆盘 42a 围绕着轴 43 旋转。旋转着的圆盘 42a,其正面图如图 7(b)所示。在图 7(b)的圆盘 42a 上,针 41 按照多个同心圆的方式排列。在固定的圆盘 42b 上,针 41 也是按照同心圆的方式排列。

需要用针盘磨粉碎的被粉碎物,由送入口 44 被送入两个对置圆盘

之间的间隙内，旋转的圆盘 42a 上的针 41 与静止圆盘 42b 上的针 41 发生碰撞，通过这种冲击来进行粉碎，粉碎而产生的粉末沿着箭头 A 的方向飞出，最终被收集到一处。

在本实施方式的针式磨装置 40 中，支持针 41 的圆盘 42a 和 42b 是用不锈钢制造的，而针 41 是由碳钢、陶瓷和碳化钨(WC)烧结体等超硬合金材料形成的。作为超硬合金材料，除了 WC 烧结体以外，还可以适当地使用 TiC、MoC、NbC、TaC、Cr₃C₂ 等。这样的超硬合金是由属于 IVa、V a 和 VIa 类的金属碳化物粉末与 Fe、Co、Ni、Mo、Cu、Pb 或 Sn 或者它们的合金结合而成的烧结体。

例如，如果使用上述针式磨装置进行粉碎，使得制得的平均粒径在 100 μ m 以下，就能够得到颗粒的宽长比在 0.3 以上、1.0 以下的粉末颗粒。并且，可通过分级得到粒径 53 μ m 以下、或 38 μ m 以下的粉末颗粒。

原料合金有粉碎得越细，其宽长比越接近 1.0 的倾向。宽长比越接近 1.0，改善填充性的效果就越高，宽长比优选在 0.4 以上、1.0 以下，更优选为在 0.5 以上、1.0 以下，最优选为 0.6 以上、1.0 以下。如后所述，用于本发明的含钛纳米复合磁粉，具有优异的抗氧化性，因此就具有，即使由如此过细的粉碎制造宽长比很高的粉末时，也几乎不会引起磁特性降低的优点。

适用于本实施方式的针式磨装置，并不限于在盘上装有针的针盘磨，也可以是例如在圆筒上安装针的装置。在使用针式磨装置时，具有：能够得到粒度分布近似于正态分布的粉末，容易调节平均粒径，而且批量生产性好等优点。

适用于本实施方式的针式磨装置，并不限于在盘上装有针的针盘磨，也可以是例如在圆筒上安装针的装置。在使用针式磨装置时，具有：能够得到粒度分布近似于正态分布的粉末，容易调节平均粒径，而且批量生产性好等优点。

<雾化法>

用于本发明的含钛纳米复合磁粉，可以用所能达到的冷却速度要比带状铸造法更缓慢的雾化法制造(参照本申请人的专利申请 2001-231560 号)。

在通过雾化法由具有上述组成的熔融合金制造含钛纳米复合磁粉时,可以使用气体雾化法、离心雾化法、旋转电极法、真空法或者冲击法等。在使用离心雾化法和旋转电极法的情况下,优选吹入高压气体以提高冷却速度。

下面参照图 8(a)和(b)说明使用气体雾化法的实施方式。

图 8(a)为适用于本实施方式的气体喷雾装置的结构示意图。如图所示的装置包括:其中储存有由高频加热或阻抗加热合金而熔融的熔融合金 51 的熔融槽 52,和通过气体喷雾形成磁粉(雾化粉)53 的喷雾室 54。在设置熔融槽 52 的熔融室和喷雾室 54 的内部,都适当地充满着惰性气体(氩气或氦气)。

在熔融槽 52 的底部有熔体流出口 55(流出口的直径 0.5~3.0mm),熔融合金 51 经过此熔体流出口 55 喷射到喷雾室 54 的内部。在熔体流出口 55 的下方,设有如图 8(b)所示的环状气体喷嘴 56,由此环状气体喷嘴 56 的许多小孔向着环的内侧猛烈地喷射冷却气体。结果,形成许多熔融合金的小液滴,由周围的气体不断吸热而淬火。由于淬火而凝固的金属小液滴,变成磁粉 53 被收集在气体喷雾装置内的底部。

在使用这样的气体喷雾装置的情况下,通过控制熔融合金的粘度或喷雾气体的能量,就能够调节粉末的粒度分布。

另外,在由气体喷雾法使无定形相生成能比较低的熔融合金淬火和凝固的情况下,在制造具有非晶质或微细结晶组织的粉末颗粒时,有必要在使粒径为例如 $20\mu\text{m}$ 以下的条件下进行喷雾。这是因为,所形成的粉末颗粒的粒径越小,各颗粒的表面积对体积之比就越大,冷却的效果就越高。如果按照现有技术,如果粒径增大,颗粒的内部没有足够的速度冷却,就会形成粗大化的结晶组织,,因此,致使磁特性变差。一旦发生这样的现象,特别是在纳米复合磁粉的情况下,磁特性的变差是很显著的。

由于按照本实施方式,即使在例如粉末粒径 $20\sim 100\mu\text{m}$ 这样大的情况下,也能实现以均匀而充分的速度使粉末颗粒由外到内的淬火,所以,就能制造出显示出优异磁特性的纳米复合磁粉。

[热处理]

与用上述气体喷雾装置制造的磁粉相反,在此后,优选为在氩气

(Ar)等惰性气体的环境中进行热处理。热处理工序的升温速度,优选在 $0.08^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上、 $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下,并在 500°C 以上、 800°C 以下的温度中保持 30s 以上、60min 以下,然后冷却到室温。通过这样的热处理,即使在由气体喷雾形成的粉末颗粒中还残留有无定形相的情况下,也能够得到几乎完全的结晶质组织。

为了防止合金氧化,热处理的环境气体优选是氩气或氮气等惰性气体。也可以在 1.3kPa 以下的真空中进行热处理。

另外,若原料合金中添有碳,磁粉的抗氧化性能进一步提高。在添加了足够量 C 的情况下,也可以在大气环境下对雾化粉末进行热处理。并且,本实施方式中的磁粉,在由雾化进行结晶化的阶段就已经有球形的形状,以后不进行机械的粉碎处理,因此,单位质量磁粉的表面积与众所周知的用机械粉碎的磁粉相比是非常小的。因此,在进行热处理或其它工序中,即使和大气接触也很难氧化,这是个有利点。

用于本发明的含钛纳米复合磁粉也可以使用由例如上述的熔融纺丝法和气体喷雾法组合的淬火法制造。

[限定组成的理由]

用于本发明的混合物的含钛纳米复合磁粉具有以如下组成式表示的组成: $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ (T 是选自 Co 和 Ni 的至少一种元素、Q 是选自 B 和 C 的一种以上的元素,且必须含有 B 元素, R 是实质上不含 La 和 Ce 的至少一种稀土类元素, M 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的金属元素,且至少必须含有 Ti 元素,组成比 x、y、z 和 m 分别是 $10 < x \leq 20$ 原子%, $6 \leq y < 10$ 原子%, $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%和 $0 \leq m \leq 0.5$)。

Q 既可以全部由 B(硼)构成,也可以由 B 和 C(碳)组合构成。相对于 Q 的总量, C 的原子含量优选在 0.25 以下。

Q 的组成比 x 在 10 原子%以下时,在淬火时的冷却速度比较低的 $10^2 \sim 10^5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 左右的情况下,制造 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结晶相和无定形相混合淬火合金是很困难的,即使在以后进行热处理也无法得到不到 $700\text{kA}/\text{m}$ 的 H_{cj} 。因此,在熔融纺丝法或带状铸造法中,减慢辊的表面圆周速度,制造具有宽长比为 0.3~1.0 的、且具有优异磁特性的磁粉是很困难的。而且在熔融淬火法中也不能采用工艺费用比较低的带状铸造法或雾化法,使得磁粉的制造成本升高。另外,当 Q 的组成比 x 超过

20 原子%时, 结晶化热处理后仍有残留的无定形相体积比增大, 同时, 构成相中具有最高饱和磁化的 α -Fe 存在的比例减小, 所以剩余磁通密度 B_r 就会下降。由以上可知, 优选为将 Q 的组成比 x 设定在 10 原子%以上、20 原子%以下。更优选的组成比 x 的范围是 10 原子%以上、17 原子%以下。由于铁基硼化物更有效地析出可能提高 B_r , 所以 x 的更优选范围在 10 原子%以上、14 原子%以下。当 $15 < x \leq 20$ 原子%时, 优选满足 $3.0 < z < 12$ 原子%。

R 是选自稀土类元素(包括 Y)的至少一种元素。当有 La 或 Ce 存在时, 会使矫顽力和矩形性变差, 所以优选实质上不含 La 和 Ce。但是, 当微量(0.5 原子%以下)的 La 或 Ce 作为不可避免混入的杂质而存在的情况下, 在磁特性上是没问题的。因此, 在含有 0.5 原子%以下的 La 或 Ce 的情况下, 可看作实质上不含 La 或 Ce。

更具体说, R 优选含有 Pr 或 Nd 作为必需的元素, 也可以用 Dy 和 / 或 Tb 替代一部分该必需元素。当 R 的组成比不到全体的 6 原子%时, 具有显示矫顽力所必需的 $R_2Fe_{14}B$ 型结晶结构的化合物相不能充分析出, 不能得到 700kA / m 以上的矫顽力 H_{cj} 。而当 R 的组成比 y 在 10 原子%以上时, 具有强磁性的铁基硼化物、 α -Fe 的含量下降, 与此同时, 磁粉的耐腐蚀性和抗氧化性下降, 难以得到符合本发明的效果。因此, 优选将稀土类元素 R 的组成比 y 调节到 6 原子%以上、不到 10 原子%的范围, 优选在 6 原子%以上、9.5 原子%以下。更优选的范围是 7 原子%以上、9.3 原子%以下, 进一步优选的范围是 8 原子%以上、9.0 原子%以下。

必须添加的金属元素 M 是 Ti, 还可以含有 Zr 和 / 或 Hf。由于 Ti 能够获得如上所述的效果, 所以是必需的元素, 有助于提高矫顽力 H_{cj} 和剩余磁通密度 B_r , 以及改善去磁曲线的矩形性, 提高最大磁能积 $(BH)_{max}$ 。

当金属元素 M 的组成比 z 不足全体的 0.1 原子%时, 不能充分显示添加 Ti 的效果, z 优选在 0.5 原子%以上。另外, 当金属元素 M 的组成比超过全体的 12 原子%时, 由于即使在热处理后残存的无定形相的体积比也会增加, 容易导致剩余磁通密度 B_r 下降。因此, 金属元素 M 的组成比优选在 0.1 原子%以上、12 原子%以下的范围。更优选 z

的范围下限是 0.5 原子%，进一步优选的下限是 1.0 原子%，更优选 z 的上限是 8.0 原子%。进一步优选的 z 的范围的上限是 6.0 原子%。

并且， Q 的组成比 x 越高，就越容易形成含有 Q (例如 B) 的无定形相，金属元素 M 的组成比 z 就更高，因此为优选。由此析出了磁化性高的软磁性铁基硼化物，并能够抑制生成的铁基硼化物颗粒的成长。具体说来，优选调节组成比，使得满足 $z/x \geq 0.1$ ，更优选满足 $z/x \geq 0.15$ 。

另外，由于 Ti 具有特别优选的作用，所以，金属元素必须包括 Ti 。在此情况下，相对于金属元素 M 总体， Ti 的比例(原子比)优选为 70% 以上，更优选为 90% 以上。

上述元素的其余部分为 Fe ，将一部分 Fe 用过渡金属元素(T) Co 或 Ni 中的一种或两种替代，也能够得到所需的硬磁特性。当 T 替代 Fe 的含量超过 50%(即 $m=0.5$) 时，不能得到 0.7T 以上的高剩余磁通密度 B_r 。因此，优选将替代量的范围限定在 0% 以上、50% 以下(即， $0 \leq m \leq 0.5$)。如果用 Co 替代一部分 Fe ，在提高去磁曲线的矩形性的同时， $R_2Fe_{14}B$ 相的居里温度升高，因此，耐热性提高。用 Co 替代 Fe 的用量的优选范围是 0.5% 以上、40% 以下。并且，含有少量的 Al 、 Si 、 Cu 、 Ga 、 Ag 、 Pt 、 Au 、 Pb 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Nb 、 Mo 、 W 不会使磁特性变差，其含量优选在 2 原子% 以下。

[磁粉的抗氧化性]

通过将用于本发明的稀土类粘结磁体用混合物的含钛纳米复合磁粉与现有淬火磁体粉末进行比较，来说明其抗氧化性。

在此，将含钛纳米复合磁粉与作为现有淬火磁体粉末的由 MQI 公司销售的 MQP-B 和 MQP-O(其中任何一种的最大粒径都在 $300 \mu m$ 以下)进行比较。另外，此含钛纳米复合磁粉的试样按照如下的方式制造。

首先，用与下述实施例 1 同样的方法制造淬火合金(且其组成为 Nd : 9 原子%; B : 11 原子%; Ti : 3 原子%; Co : 2 原子%，其余部分是 Fe 的合金，平均厚度: $70 \mu m$ ，标准偏差 σ : $13 \mu m$)，将其粉碎到 $850 \mu m$ 以下后，使用具有长度大约 500mm 均热带的热轧带钢机在氩气流下，以 $100mm/min$ 的传送速度，保持 $680^\circ C$ 的温度，向炉内以 $20g/min$ 的供给速度送入粉末，进行热处理，得到磁粉。使用上述针

盘磨将制得的磁粉粉碎成以体积为基准的含量大约为 30%的粒度分布的、宽长比 0.4 以上、1.0 以下的粉末，将其作为含钛纳米复合磁粉的试样 NCP-0。

表 1 表示各种磁粉在各个温度(23℃、300℃和 350℃)的大气中放置 1 小时后的含氧量和磁特性。磁特性是用振动式磁力计测定的。将在 23℃下测定的结果与在大气中分别于 300℃和 350℃下放置 1 小时后测定的结果一起显示。

如表 1 所示，MQP-B 在大气中放置 1 小时后的含氧量增加到 0.67wt%，在 350℃下放置 1 小时后含氧量增加到 1.93wt%。MQP-O 在 300℃下放置 1 小时后含氧量增加到 0.24wt%，在 350℃下放置 1 小时后含氧量增加到 0.59wt%。

反之，含钛纳米复合磁粉 NCP-O 在大气中在 300℃下放置 1 小时，含氧量仅增加 0.10wt%，在 350℃下放置 1 小时后的含氧量达到 0.20wt%，可知其抗氧化性优于现有淬火磁体粉末。

并且，图 9 表示各种磁粉用热天平测定的加热质量增加率的结果。且加热的环境是在大气中，升温速度是 10℃ / min。由图 9 可知，含钛纳米复合磁粉 NCP-0 因氧化而增加的质量低于 MQP-B 和 MQP-O，抗氧化性是优异的。

然后，如由表 1 的磁特性看，MQP-B 的磁特性显著地下降，例如 $(BH)_{\max}$ 在 300℃下放置 1 小时后降低到大约在 23℃放置 1 小时的 65%，在 350℃放置 1 小时降低到大约 30%。而对 MQP-O，其 $(BH)_{\max}$ 在 350℃放置 1 小时后降低到在 23℃下放置 1 小时的大约不到 80%。反之，对含钛纳米复合磁粉 NCP-0，在 350℃下放置 1 小时，其 $(BH)_{\max}$ 只降低到在 23℃下放置 1 小时的大约 90%。

因为含钛纳米复合磁粉的抗氧化性是如此优异，所以在制造粘结磁体的工艺中(例如混合物配制和 / 或热固化)难以氧化。因此对现有淬火磁体粉末(特别是 MQP-B)来说必需的用于抑制磁粉氧化的磁粉防锈处理就能够简化或者省略。而且，在使用现有淬火磁体粉末的情况下，为了抑制磁粉的氧化，必须在真空或者氩气等惰性气体中进行加热固化，而在使用含钛纳米复合磁粉时，就能够在大气中进行加热固化。即，由于使用了含钛纳米复合磁粉，所以，可以使粘结磁体的制造工

艺简化，从而降低成本。特别是由于现有淬火磁体粉末抗氧化性低，所以，难以适用于在例如 250~300℃ 的温度下与树脂进行混炼或成型的工序时所必须的注射成型用粘结磁体，而使用含钛纳米复合磁粉，就能够得到用注射成型制造的粘结磁体。在混合使用含钛纳米复合磁粉和现有淬火磁体粉末和 / 或现有纳米复合磁粉的情况下，为了充分发挥含钛纳米复合磁粉的优异抗氧化性的优点，优选使用混合比调节为：在 300℃ 下的大气中放置 1 小时后的含氧量不到 0.24wt% 的磁粉，更优选使用配制成上述含氧量在 0.2wt% 以下的磁粉。例如在考虑到各种转动机械或执行机械用磁体所要求的磁特性时，这些适于用作这些粘结磁体用混合物的磁粉，其磁特性优选为在最终状态下满足 $B_r \geq 0.7\text{T}$ 、 $(BH)_{\max} \geq 80\text{kJ} / \text{m}^3$ 、 $H_{cj} \geq 600\text{kA} / \text{m}$ 。在使用具有上述抗氧化性的磁粉时，在混合物和粘结磁体的制造工艺中，即使考虑到氧化的影响，也能够得到上述的磁特性。

表 1

磁粉	放置温度 (℃)	$(BH)_{\max}$ (kJ / m^3)	B_r (T)	H_{cj} (kA / m)	O_2 (%)
NCP-0	23	107.0	0.802	1009.7	0.02
	300	103.1	0.790	989.3	0.10
	350	96.1	0.774	1006.8	0.20
MQP-B	23	122.0	0.899	732.6	0.04
	300	79.3	0.762	686.8	0.67
	350	38.2	0.546	635.8	1.93
MQP-O	23	113.0	0.818	1007.6	0.04
	300	105.7	0.802	999.0	0.24
	350	88.5	0.744	977.4	0.59

用于本发明的混合物的含钛纳米复合磁粉，由于其组成和组织特征，所以具有其磁特性对粒径的依存性小的特征。含钛纳米复合磁粉的稀土类元素 R 的含量比较低，再加上不存在富含 R 的晶界相，小的硼化物相被分散以包围 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相，且 Ti 和硼的亲合性高，因此，硼化物相比其它的相含有更多的 Ti。其结果使得含钛纳米复合磁粉具有比现有淬火磁体粉末更优异的抗氧化性。

由于现有淬火磁体粉末含有比较多的稀土类元素 R，所以容易氧化，粒径越小，由粉末颗粒表面氧化所造成的磁特性的降低就越显著。作为一个例子，表 2 中显示了对 MQP-B 使用 JIS Z8801 标准筛进行分

级后的磁粉的不同粒度的磁特性。如表 2 所示, 对于 MQP-B(最大粒径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下), 粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特别是 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒的磁特性很低。如果由剩余磁通密度 B_r 看, 超过 $125\text{ }\mu\text{m}$ 、在 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒显示出最高值的剩余磁通密度 B_r (0.90T), 反之, 在 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒的剩余磁通密度 B_r (0.79T)降低到不足 90%。而由 $(BH)_{\max}$ 看, $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末颗粒的平均 $(BH)_{\max}$ ($38\text{ }\mu\text{m}$ 以下和超过 $38\text{ }\mu\text{m}$ 、不到 $53\text{ }\mu\text{m}$ 的值的算术平均值) 降低到 $85.5\text{kJ}/\text{m}^3$, 不到超过 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、不到 $212\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末颗粒的平均 $(BH)_{\max}$ (超过 $150\text{ }\mu\text{m}$, 不到 $180\text{ }\mu\text{m}$ 和超过 $180\text{ }\mu\text{m}$, 不到 $212\text{ }\mu\text{m}$ 的值的算术平均值) $114.6\text{kJ}/\text{m}^3$ 的 75%。

反之, 含钛纳米复合磁粉因氧化而导致磁特性降低的比例很低, 磁特性对粒径的依存性小, 作为一个例子, 表 3 显示出对纳米复合磁粉 NCP-0 用 JIS Z8801 标准筛测定磁粉时的粒度分布以及不同粒度的磁特性。如表 3 所示, 在纳米复合磁粉 NCP-0(最大粒径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下) 中, 其磁特性几乎不依存于粒径(颗粒度), 具有优异的磁特性。例如对于剩余磁通密度 B_r , 在 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒的剩余磁通密度 B_r (大约为 0.829T)大约为超过 $106\text{ }\mu\text{m}$ 、 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粉末粒子所显示出的剩余磁通密度 B_r 最高值 (0.845T) 的 98%以上的数值。并且, 对于 $(BH)_{\max}$, $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒的平均 $(BH)_{\max}$ 是 $104.6\text{kJ}/\text{m}^3$, 为超过 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、不到 $212\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末颗粒的平均 $(BH)_{\max}$: $106.6\text{kJ}/\text{m}^3$ 的 98%以上。对各种组成的含钛纳米复合磁粉进行同样评价的结果表明, 对于几乎所有的组成, $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下的纳米复合磁粉的粉末颗粒的平均 $(BH)_{\max}$ 具有超过 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、不到 $212\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末颗粒的平均 $(BH)_{\max}$ 值的 90%以上的值, 对于许多组成达到相当于 95%以上的值。

表 2

颗粒度 (μm)	MQP-B		
	$(BH)_{\max}$ (kJ / m^3)	H_{cj} (kA / m)	B_r (T)
<38	83.7	744	0.79
38~53	87.2	752	0.79
53~75	94.2	739	0.82
75~106	108.3	748	0.84
106~125	111.5	754	0.86
125~150	116.8	741	0.90
150~180	115.7	750	0.88
180~212	113.4	763	0.85
212~250	110.1	755	0.87
>250	112.9	752	0.88

表 3

颗粒度 (μm)	MQP-B			
	质量 (%)	$(BH)_{\max}$ (kJ / m^3)	H_{cj} (kA / m)	B_r (T)
<38	9.36	104.5	854.66	0.830
38~53	6.83	104.77	844.00	0.829
53~75	12.34	107.16	853.39	0.831
75~106	19.76	110.67	859.75	0.837
106~125	12.23	112.64	866.12	0.845
125~150	15.24	111.63	864.21	0.843
150~180	9.42	105.64	896.30	0.820
180~212	8.89	107.61	849.41	0.831
212~250	4.27	99.67	851.16	0.814
>250	1.65	88.44	844.64	0.800

这样，由于含钛纳米复合磁粉具有如此的和现有淬火磁体粉末同等以上的磁特性，所以，可以用作代替现有淬火磁体粉末(例如 MQ 粉末)的稀土类粘结磁体用混合物。而且，在使用含钛纳米复合磁粉时，能够得到具有如上所述各种优异特性的混合物。当然，只用含钛纳米复合磁粉构成粘结磁体用磁粉也可以，例如即使将上述 MQ 粉末中粒径小于 $53\mu\text{m}$ 的粉末颗粒换成含钛纳米复合磁粉也能够得到很大的效果。

下面以例子说明通过混入 $53\mu\text{m}$ 以下和 $38\mu\text{m}$ 以下的微颗粒来改善填充性能的实验结果。

首先, 制造如表 4 所示的具有各种粒度分布的纳米复合磁粉试样 NCP-1~NCP-5。NCP-1 磁粉是使用 $\Phi 0.5\text{mm}$ 的筛子由强力磨粉碎而制备的, 其它的 NCP-2~NCP-5 的磁粉是使用上述针式磨制备的, 其各个转速分别调节到 3000rpm、4000rpm、5000rpm 和 8000rpm。这些磁粉试样 NCP-1~NCP-5 用堆积密度计测定的堆积密度如表 5 所示。在表 5 表示各个磁粉试样中所含的粒径在 $53\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒的质量%和粒径在 $250\mu\text{m}$ 以上的粉末颗粒的质量%。

由表 5 结果可知, 粒径在 $53\mu\text{m}$ 以下的颗粒含量在 10wt%以上(严格讲是 9.5wt%以上)的试样 NCP-3~NCP-5, 其堆积密度高达 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 磁粉的填充性优异。用磁粉的堆积密度评价的磁粉填充性与粘结磁体用混合物粉末的填充性相关, 用填充性高的磁粉配制的混合物的粉末的填充性也很高。因此, 使用粒径 $53\mu\text{m}$ 以下的纳米复合磁粉含量为 10wt%的磁粉能够改善粘结磁体用混合物粉末的填充性和流动性, 从而得到高品质的成型体。

表 4

颗粒度 (μm)	wt%				
	NCP-1	NCP-2	NCP-3	NCP-4	NCP-5
<38	2.37	2.05	4.86	8.88	17.99
38~53	1.91	2.54	4.64	7.42	20.90
53~75	4.90	5.17	11.80	16.36	26.92
75~106	11.57	13.87	23.08	26.30	23.60
106~125	7.30	11.11	13.49	12.56	5.59
125~150	12.29	14.10	16.26	13.40	3.37
150~180	13.47	17.53	10.67	7.90	1.15
180~212	17.37	17.64	9.08	4.09	0.37
212~250	16.84	8.80	3.49	1.76	0.09
250~300	9.26	4.34	1.56	0.77	0.03
>300	2.72	2.87	1.03	0.50	0.00

表 5

试样#	Wt%		堆积密度 (g/cm^3)
	$53\mu\text{m}$ 以下	超过 $250\mu\text{m}$	
NCP-1	4.30	12.00	4.01
NCP-2	4.59	7.21	4.12
NCP-3	9.50	2.59	4.28
NCP-4	16.30	1.27	4.25
NCP-5	38.90	0.00	4.33

而且,为了提高成型密度,优选含有粒径 $38\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒。配制具有如表 6 所示粒度分布的含钛纳米复合磁粉 NCP-11~NCP-16,分别与 2wt%的环氧树脂混合,得到混合物。分别用各种混合物在成型压力 $980\text{MPa}(10\text{t}/\text{cm}^2)$ 下挤压成型,得到粘结磁体成型体。图 10 表示各个粘结磁体成型体的密度和用于各个混合物中的磁粉中的 $38\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒的含量。

表 6

颗粒度 (μm)	wt%					
	NCP-11	NCP-12	NCP-13	NCP-14	NCP-15	NCP-16
<38	2.1	4.9	9.4	11.6	15.0	18.0
38~53	2.5	4.6	6.8	11.0	23.2	20.9
53~75	5.2	11.8	12.3	14.4	26.0	26.9
75~106	13.9	23.1	19.8	20.3	22.4	23.6
106~125	11.1	13.5	12.2	13.5	6.1	5.6
125~150	14.1	16.3	15.2	10.4	2.9	3.4
150~180	17.5	10.7	9.4	9.0	2.2	1.2
180~212	17.6	9.1	8.9	6.9	1.7	0.4
212~250	8.8	3.5	4.3	2.1	0.5	0.1
250~300	4.3	1.6	1.7	0.8	0.1	0.0
>300	2.9	1.0	0.0	0.1	0.0	0.0

由图 10 可知, $38\mu\text{m}$ 以下粉末颗粒含量过低或者过高,成型体的密度都降低。作为种种研究的结果,为了得到高的成型体密度,优选使用粒径 $38\mu\text{m}$ 以下粉末颗粒的含量大约为 8wt%以上的磁粉。但当使用粒径 $38\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒的含量超过 16wt%的磁粉时,成型性反降低,也有可能不能得到具有高密度的高品位成型体。

另外,对挤压成型用混合物说明了磁粉的粒径和成型性的关系,可以说对于注射成型或挤出成型等其它成型用混合物也是同样的。

[混合物和磁体制造方法的说明]

将含有上述含钛纳米复合磁粉的粘结磁体用磁粉和树脂等粘结剂混合,制造粘结磁体用混合物。

注射成型用混合物是使用例如众所周知的混炼装置(例如捏合机或挤出机)将磁粉和热塑性树脂混炼来制造的。而挤压成型用混合物是使用例如由溶剂稀释的热塑性树脂和磁粉混合、除去溶剂来制造的。制

得的磁粉和树脂混合物根据需要进行破碎，使之达到预定的颗粒度。也可通过调节破碎条件使之成为颗粒状。还可以通过粉碎制得的粉末材料进行造粒。

为了提高磁粉的耐腐蚀性，可以对磁粉的表面预先进行化学处理等众所周知的表面处理。而且，为了改善磁粉的耐腐蚀性和与树脂的浸润性以及混合物的成型性，优选使用硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类、锆酸酯类等各种偶联剂。并且，为了提高混炼机或成型机与混合物的润滑性，且为了提高流动性，优选使用胶体二氧化硅等陶瓷超微颗粒、硬脂酸锌或硬脂酸钙、硬脂酸酰胺等润滑剂。也可以使用热稳定剂、阻燃剂、增塑剂等。

磁体用混合物可根据不同的成型方法而用于不同的用途，根据用途不同，适当地决定树脂的种类和磁粉的配合比例。作为树脂，可以使用例如环氧树脂、酚醛树脂或三聚氰胺树脂等热固性树脂，或者聚酰胺(尼龙 66、尼龙 6、尼龙 12 等)、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚苯硫醚等热塑性树脂，橡胶或弹性体，或者是它们的改性体、共聚物或混合物等。特别是能够使用至今还很难在工业规模上利用的软化点在 180℃ 以上的尼龙 6 或聚苯硫醚等高熔点树脂比较容易地制造混合物。

而且，通过使用含钛纳米复合磁粉能够改善成型性和流动性，所以，能够使用现在还难以使用的高粘度树脂。而且，由于磁粉难以被氧化，可以使用熔点或软化点高的以前不能使用的树脂(例如聚酰亚胺或液晶聚合物等，或者各种树脂的高分子量级制品)，所以能够改善粘结磁体的特性(耐热性等)。

并且，即使在使用热固性树脂的情况下，也能够使用在比过去更高的温度下固化的树脂。也可以将热固性树脂和热塑性树脂混合使用。如在 F. Yamashita 的《稀土磁体在小型电机工业中的应用》p.100~111，第 17 届稀土磁体及其应用国际研讨会会议记录，2002 年 8 月，Newark, Delaware, USA, G. C. Hadjipanayis 和 M. J. Bonder 编辑，Rinton 出版社出版(在下面称为“文献 Yamashita”)中所述，可以使用将热塑性树脂的粉末分散在热固性树脂(例如环氧树脂)中的材料。

作为成型的方法，可以举出挤压成型、压延成型、挤出成型以及

注射成型等。也可以将这些成型方法组合使用。如在上述文献 Yamashita 中所述，可以将挤压成型和压延成型组合使用。

在这些成型方法当中，尽管挤压成型、压延成型和挤出成型只能成型为形状比较简单的成型体，但由于成型时不需要相当高的流动性，所以能够提高磁体粉末的填充率。由于本发明的混合物含有含钛纳米复合磁粉，所以能够实现比过去更高的(例如超过 80%)的磁粉填充率，最大能够填充到 90%的程度。但是，过分提高填充率，用于磁粉之间充分粘结的树脂就会不足，从而导致粘结磁体的机械强度下降，在使用时有可能发生磁粉脱落，所以磁粉的填充率优选在 85%以下。并且，通过在挤压成型中使用本发明的混合物，还具有如下的有利点：能够减少成型体表面上形成的孔隙(砂眼)的数量，抑制对根据需要形成于表面的膜的不良影响，例如能够抑制针孔的形成。

由于按照本发明可提供流动性优异的混合物，所以特别适于用作注射成型用混合物，能够得到使用现有淬火磁体粉末时很难成型的形状很复杂的成型体。并且，由于可以比过去更高的填充率(例如超过 65vol%)来配制磁体粉末，所以能够提高磁体的磁特性。特别是本发明的混合物所含的含钛纳米复合磁粉，其抗氧化性优异，因此，即使使用软化点比较高的热塑性树脂或热塑性弹性体，在比较高的温度下进行注射成型，其磁特性也不会降低。另外，还有可能根据不同用途通过树脂涂布或电镀等方法在磁体表面上形成膜层。

并且，并不限于是注射成型，在使用压延成型、挤压成型和压延成型组合的分段成型法进行片状粘结磁体的成型的情况下，由于本发明的混合物所具有的优异流动性，也能够获得上述的优势。

[粘结磁体应用的例子]

如上所述，按照本发明的粘结磁体用混合物比使用现有淬火磁体粉末(例如 MQI 公司制造的商品名 MQP-B 的产品)制造的混合物具有更为优异的填充性(成型性)，同时还具有优异的耐热性，而且能够形成与使用过去的淬火磁体粉末制得的粘结磁体同等以上的磁特性，适用于各种用途。

参照图 11 说明在步进电机上的应用。

图 11 是具有永久磁体转子型步进电机 100 的分解结构立体示意

图。步进电机 100 具有转子 101 和设置在转子 101 周围的定子 102。转子 101 具有将外径 8mm 的外周面分成 10 个极并均匀磁化的粘结磁体。定子部分 102 包括外支架 102a 和 102b、使它们的背面互相接合的两个内支架 103、以及容纳在其间的磁化线圈 104a 和 104b。此步进电机 100 是，由与一个脉冲电流相对应的磁化线圈 104a 和 104b 产生的磁化力、使转子 101 只进行改变一个步进角的动作的、即所谓的 PM 型脉冲电机。

转子 101 所具有的磁体是采用按照如上所述本发明的填充性(成型性)优异的混合物制造的，在具有采用现有淬火磁体粉末的粘结磁体同等以上的磁特性的同时，机械特性也优异，且具有不用担心发生开裂的优异的可靠性。而且耐热性也优异。

具有这样由本发明的混合物形成的粘结磁体的步进电机，是小型、高性能的，而且具有优异的可靠性，适用于打印机或磁盘驱动装置等办公自动化机械或照像机、摄像机等音频视频机械中使用。

转子 101 能够用各种方法制造。例如可以由使用热固性树脂的混合物通过挤压成型制造，也可以由使用热塑性树脂的混合物通过注射成型或挤出成型来制造。下面参照图 12 说明转子 101 的制造方法的一个例子。

例如，在使用热固性树脂作为粘结剂的混合物的情况下，采用参照图 12(a)~(c)所说明的成型方法，就能够制造如图 12(d)所示的粘结磁体整体成型的转子 200。

如图 12(d)所示的转子 200 包括转子轴 205、设置在其周围的支架 208 和粘结磁体 210。粘结磁体 210 粘结在支架 208 的表面 212 上。

转子 200 用如图 12(a)~(c)所示的工艺制造。

首先，如图 12(a)所示，先将容纳有粉末状混合物 201 的加料盒 203 在模具 204 的上面一面滑动一面使混合物 201 填充到模腔 202 中。在模具 204 中将转子轴 205 和压入到其中心的支架 208 组合，敷设辅助部件 207 使之覆盖住转子轴 205，在模具 204 和其之间形成模腔 202。

然后如图 12(b)所示，通过上冲头 209 对混合物 201 进行挤压成型，使支架 208 和混合物 201 的成型体产生物理结合。

然后如图 12(c)中所示，将转子成型体从模具 204 中取出。由转子

轴 205 和支架 208 上简单地去掉辅助部件 207, 这样, 转子轴 205、支架 208 和粘结磁体 210 就实现了一体化。但是在这样的状态下粘结磁体 201 是混合物的成型体, 混合物中所含的热固性树脂还没有固化。

然后, 为了使粘结磁体 210 固化, 以及为了强化支架 208 和粘结磁体 210 在界面 212 上的结合, 使混合物在预定的温度下固化。固化温度和固化时间可根据使用的树脂适当地设定。

由于按照本发明的混合物含有耐热性优异的磁粉, 所以, 可以是适于在比过去更高的固化温度下固化的混合物。因此, 能够形成耐热性、机械性能和粘结强度都优于现有产品的粘结磁体 210。特别是, 由于按照本发明的混合物的磁粉本身的耐腐蚀性优异, 所以, 即使在大气中进行热固化处理, 磁体特性的劣化也极小。因此热固化处理不必一定在惰性气体环境下进行, 所以能够削减工程费用。

如果使用如上所述的成型方法, 在成型环状粘结磁体 210 的同时, 还能够使支架 208 和转子轴 205 与粘结磁体 210 形成一体, 所以能够以很高的生产率制造转子 200。

上面说明了将成型体从模具 204 中取出以后进行固化的例子, 但也可在模具 204 中设置加热机构, 在模具 204 中固化, 或在加压的状态下进行固化。而且不限于挤压成型, 也可通过注射成型制造粘结磁体整体成型的转子。

并且, 由于按照本发明的混合物具有比现有使用淬火磁体粉末的混合物更高的填充性(成型性和 / 或流动性), 所以能够确实地填充到很小的间隙(例如大约 2mm 宽)中。因此按照本发明的混合物, 适用于制造用在 IPM 型(内永久磁体型)电机中的磁体埋设型转子 300(参照图 13)。

如图 13 中所示的磁体埋设型转子 300 包括铁芯(例如直径 80mm, 厚 50mm)301、形成于铁芯 301 中心的转轴孔 302、以及形成于铁芯 301 周围的多个弧状磁体槽 304。在此设置了 8 个弧状磁体槽 304, 各磁体槽 304 成为具有第一槽(例如宽 3.5mm)304a 和第二槽(例如宽 1.8mm)304b 的双层结构。这些槽 304a 和 304b 中填充有本发明的混合物, 从而形成粘结磁体。在转子 300 的多个磁体槽 304 中, 互相对置地交替设置 S 极和 N 极, 组成定子(未图示), 从而得到 IPM 型电机。

粘结磁体的成型可以用各种方法进行。例如在使用含有热固性树脂的混合物的情况下，可以采用槽内挤压成型法(参照例如特开昭63-98108号公报)。在使用含有热塑性树脂的混合物的情况下，可以采用挤出成型或注射成型法。由于在无论采用哪一种成型方法的情况下，按照本发明的混合物都具有优异的填充性，所以能够在槽304a和304b中实现确实的填充，而且能够形成在具有优异的机械性能或耐热性的同时，还具有与现有同等以上的磁特性的粘结磁体。因此，能够制造具有比过去更高性能的高可靠性小型IPM型电机。

按照本发明的混合物，适用于制造具有如图14(a)所示的角度传感器(转动编码器)400的粘结磁体。

如图14(a)所示的转动编码器411包括：转动轴413、与转动轴413相连的转鼓416、具有结合在转鼓416的外周面上的多个粘结磁体415的转子414、和与转子414的外周面离开一段间距而设置的检测器417。只要检测器417能够检测出由转子414发出的磁通量变化，就没有特别的限定，例如可以使用孔穴元件、磁阻抗元件、磁阻抗效应元件等。并且，转动轴413连接着电机412。检测器17连接着图中未显示的计量部。

使用按照本发明的混合物制造的粘结磁体415呈例如图14(b)所示的圆柱状，沿着转鼓416的外周面交替地配置有N极和S极。粘结磁体415和转鼓416通过例如粘结剂等结合。转鼓416是用例如金属材料制造的，也可以不是磁性材料。

这样的转动编码器400按照如下的方式动作。当电机412的旋转轴413转动时，转子414相应于旋转轴的转动而转动。此时，配置在转子414外周面上的粘结磁体415在检测器417上形成的磁通的方向随着转子414的转动而变化。检测器417生成与此磁通方向变化相应的输出信号(电压的变化量或电流的变化量等)，输出到计量部(未图示)，如此就测量出电机2的转动量(角度)。

由于按照本发明的混合物具有优异的填充性(成型性、流动性)和与现有产品同等以上的磁特性，而且能够形成具有比过去更为优异的机械性能和耐热性的粘结磁体，因此，能够制造小型而且高性能的高可靠性角度传感器。不言而喻，作为转动编码器用磁体，也可以不采用

如图 14 所示配置的磁体,而是在转鼓 416 的外侧组装多极磁化的磁体。

而且,按照本发明的混合物适于形成参照图 15(a)和(b)说明的磁力辊用粘结磁体。

图 15(a)为电子照像用处理盒 501 结构的剖面示意图。处理盒 501 包括被驱动沿箭头 A 方向转动的感光鼓 510、使感光鼓 510 带电的带电辊 502、显像装置 511 和清洁装置 512,并组装成一体。

显像装置 511 包括装有调色剂 513 的显像容器 509,在显像容器 509 的开口处,与感光鼓 510 对置地装有能够转动的显像套管 506。显像装置 511 具有弹性片 514,此弹性片 514 和显像套管 506 相接,由显像套管 506 调节所载持输送的调色剂 513 的层厚。

图 15(b)为具有处理盒 501 的显像装置 511 的剖面结构示意图。

显像套管 506 由非磁性材料制成,通过轴承支持着显像容器 509,并使之能够转动。在显像套管(例如直径 10mm)506 内安装有磁力辊(例如直径 8.5mm)507。在磁力辊 507 的轴部 507a 形成一个缺口 507a-1,通过缺口 507a-1 与显像容器 509 的结合将磁力辊 507 固定。磁力辊 507 在与感光鼓 510 相对的位置上具有显像极 S1,在其它位置上具有 S2 极、N1 极以及 N2 极。

配置的磁体 508 包围住显像套管 506,在与显像套管 506 的间隙 g 处形成磁幕,由该磁幕将调色剂保持在间隙内,防止调色剂漏出。

由于磁力辊 507 是由按照本发明的混合物制造的,具有与过去的磁体同等以上的磁特性,而且机械性能和耐热性都很优异。因此,能够使磁力辊 507 和显像套管 506 比过去更加小型化,同时还能够提高性能。使用本发明的混合物制造的磁力辊也适用于复印机或激光打印机的显像装置或显像盒。

下面阐述本发明的实施例。

(实施例 1~3,比较例 1)

<制造磁体粉末>

将 5kg 按照 Nd: 8.9 原子%、B: 12.6 原子%、Ti: 3.0 原子%、C: 1.4 原子%、Nb: 1.0 原子%,其余是 Fe 的合金组成配合的原料放入坩埚,然后在保持 50kPa 的氩气环境中由高频感应加热得到熔融合金。

由使用带状铸造法制得的熔融合金制造淬火合金。具体说,将坩

坩倾斜,通过一个滑槽直接供给到以辊表面圆周速度 14m/s 转动的纯铜制冷却辊(直径 250mm)上,使熔融合金淬火。在向辊子供给熔体时,熔体在滑槽上分流成两条,此时调节熔体的供给速度和坩埚的倾角,使每条熔体达到 1.3kg/min 。

对制得的淬火合金,用测微计对 100 个铸片进行厚度测定,结果测得淬火合金的平均厚度是 $85\mu\text{m}$,标准偏差 σ 是 $13\mu\text{m}$ 。将制得的淬火合金粉碎到 $850\mu\text{m}$ 以下后,使用具有长度大约 500mm 的均热带的环带输送式炉,在氩气流下,以 100mm/min 的带输送速度将粉末以 20g/min 的供给速度送入保持在 780°C 的炉内进行热处理,得到磁粉。

将制得的磁粉用粉末 X 射线衍射的方法分析其结晶结构,结果确认本磁粉是由 $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 Fe_{23}B_6 相构成的含钛纳米复合磁粉。

然后参照图 7(a)和(b),如上所述,用针盘磨将制得的磁粉粉碎,得到具有如表 7 所示的粒度分布。另外,此粒度分布是使用 JIS SZ8801 的标准筛将 50g 粉末进行分级,由各种粒度的粉末的质量而求出的。

表 7

颗粒度 (μm)	wt%
<38	10.40
38~53	22.74
53~75	27.47
75~106	30.17
106~125	8.39
125~150	0.55
>150	0.28

对制得的 100 个磁粉颗粒用扫描电子显微镜测量其宽长比,结果全都是宽长比在 0.3 以上、1.0 以下的颗粒。

<制造混合物>

以表 8 所示的体积分率,将上述含钛纳米复合磁粉(真实密度 7.5g/cm^3)与通过分级得到的具有与表 7 同样的粒度分布的市售 MQP-O 粉末(真实密度 7.5g/cm^3)混合,制得粘结磁体用磁粉。将这样的粘结磁体用磁粉和尼龙 66(真实密度 1.1g/cm^3)用例如双螺杆混炼机进行混

炼,得到实施例1~3和比较例1的稀土类粘结磁体用混合物。由制得的混合物的真实密度($5.0\text{g}/\text{cm}^3$)求出混合物中磁粉的体积分率(磁粉填充率)是61%。

表 8

	含钛纳米复合磁粉	MQP-O
实施例 1	100%	—
实施例 2	70%	30%
实施例 3	2%	98%
比较例 1	—	100%

<评价>

对实施例和比较例的混合物进行如下评价。

(流动性评价)

使用熔融指数仪对实施例1~3和比较例1的混合物的熔体流动指数(MFR)进行评价。评价的条件设定为喷嘴直径2.095mm、挤出负荷是 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$, 熔融温度为 240°C 、 260°C 和 280°C 。且MFR值越高表示混合物的流动性越好。结果如表9所示。

(抗氧化性评价)

将各约5g的实施例1~3和比较例1的混合物在大气中、在 400°C 下放置10min后,测量由氧化而造成的质量增加(氧化增量)。氧化增量 $=$ (放置后的质量-放置前的质量)/(放置前的质量),用百分比表示。氧化增量越小表示抗氧化性越优异。结果如表9所示。

表 9

	MFR 值($\text{g}/10\text{min}$)			氧化增量 (%)
	240°C	260°C	280°C	
实施例 1	136	220	366	0.152
实施例 2	150	255	350	0.180
实施例 3	114	190	320	0.254
比较例 1	67	115	190	0.261

(注射成型体的特性评价)

将实施例1和比较例1的混合物,在表10所示的注射温度下,在断面 $2\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、高度(深度)60mm的模腔中进行注射成型,得到具

有扁平长尺形状的粘结磁体。此模腔形状就是比照如上所述的 IPM 电机的转子槽的形状。

将制得的粘结磁体在模腔深度的方向上切断分成三等分，得到 $2\text{mm} \times 10\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的磁体片。将这 3 个磁体片从注射成型浇口由近及远地分别称为 A、B 和 C。对这些磁体片施加与短边(2mm 的边)平行的 $3.2\text{MA} / \text{m}$ 以上的脉冲磁场，进行磁化，然后使用 BH 示踪仪测定各自的磁特性，测得结果如表 11 所示。

表 10

	注射温度 ($^{\circ}\text{C}$)	磁体片	B_r (T)	H_{cj} (kA / m)	$(BH)_{\max}$ (kJ / m^3)
实施例 1	260	A	0.500	994.2	49.4
		B	0.496	994.0	48.4
		C	0.497	997.5	48.9
	350	A	0.495	989.7	47.0
		B	0.493	990.3	47.1
		C	0.496	990.4	47.5
比较例 1	260	A	0.481	987.2	47.2
		B	0.472	992.6	42.8
		C	0.465	989.9	40.3
	350	A	0.433	993.1	40.7
		B	0.425	984.2	37.8
		C	0.414	988.8	35.1

由表 9 可知，含有 2wt% 的含钛纳米复合磁粉的实施例 3 的混合物比过去的只含 MQP-O 粉末的比较例 1 的混合物在流动性上有所改善。并且，由于含钛纳米复合磁粉的含量达到 70% 时，所以，氧化增量降低到 0.2wt% 以下，抗氧化性得到改善。而如果注意一下在 240°C 和 260°C 下的 MFR 值，可知，为使实施例 2 的混合物的值最高，在比较低的温度下可得到优异的流动性，优选含钛纳米复合磁粉的含量在 70wt% 以下。

由表 10 的结果可知，由于含有含钛纳米复合磁粉的实施例 1 的混合物，其流动性和抗氧化性都是优异的，所以，显示出与注射口距离无关的稳定的磁特性。即，能在狭窄的模腔中稳定地进行注射成型，同时，即使在 350°C 下进行成型的情况下，也未发现制得的粘结磁体出现因氧化而降低磁特性的情况。因此可认为：这种抗氧化性的提高，

除了因为用于本发明的含钛纳米复合磁粉的抗氧化性以外，也因为构成磁粉的各个颗粒被树脂充分覆盖的缘故。

另外，如表 9 所示，比较例 1 的混合物的流动性低，且氧化增量也达到 0.26wt%以上，抗氧化性变差。且由表 10 可知，离注射口越远，磁特性越差，混合物没有充分地填充到模腔中。在 350℃的注射温度下制得的磁体片，其磁特性明显地比在 260℃下成型的制品差，这是由于磁粉的氧化使磁特性下降。

(实施例 4、比较例 2 和 3)

<制造混合物>

只使用用于上述实施例 1~3 中的钛类纳米复合磁粉(真实密度 7.5g / cm³，粒度分布参照表 7)制造实施例 4 的混合物，分别使用市售的 MQP-B 粉末(MQI 公司制造，真实密度 7.6g / cm³)和市售的 MQP-O 粉末(MQI 公司制造，真实密度 7.5g / cm³)制造比较例 2 和比较例 3 的混合物。

具体说，将各磁粉与相当于制得的混合物 2wt%的环氧树脂(真实密度 1.2g / cm³，用甲乙酮稀释)混合，然后在氩气环境中，一面使甲乙酮挥发，一面进行混炼，得到实施例 4 以及比较例 2 和 3 的稀土类粘结磁体用混合物。由各个混合物的真实密度(6.9g / cm³)求出混合物中稀土类合金粉末的体积分率，在实施例 4 和比较例 3 的混合物中是 90%，在比较例 2 的混合物中是 89%。

<制造粘结磁体>

使用实施例 4、比较例 2、3 的混合物制造直径 10mm×高 7mm 的挤压成型粘结磁体，调节成型的压力使制得的磁体密度都是 5.9g / cm³，在氩气环境中，在 150℃下进行 1 小时的加热处理。

<评价>

对由实施例 4 和比较例 2、3 的混合物制造的粘结磁体的耐腐蚀性进行评价。具体说，将由 3.2MA / m 以上的脉冲磁场磁化的粘结磁体(各实施例、比较例中 n=3)放置在 80℃、相对湿度 90%的高温高湿下，求出因氧化导致的质量增加率([(放置后的质量-放置前的质量)÷(放置前的质量)]×100)和磁通量(Φ_{open})变化率([(放置后的磁通量-放置前的磁通量)÷(放置前的磁通量)]×100)。将所得结果(每个数据也是 n=3 平

均)对放置时间作图,如图 16(a)和(b)所示。

如实施例 4 所示,本实验的结果表明,使用本发明混合物的粘结磁体,与使用以 MQP-B、MQP-O 为代表的现有淬火合金磁体粉末的比较例 2 和比较例 3 混合物制造的粘结磁体相比,在高温高湿下放置造成的氧化不容易进行,而且磁特性也不容易降低。

(实施例 5, 比较例 4)

<制造磁体粉末>

将 5kg 按照 Nd: 8.5 原子%、B: 11.0 原子%、Ti: 2.5 原子%、C: 1.0 原子%、Co: 2.0 原子%,其余是 Fe 的合金组成配合的原料放入坩埚,然后在保持 50kPa 的氩气环境中,由高频感应加热得到熔融合金。

由使用带状铸造法制得的熔融合金制造淬火合金。具体说,将坩埚倾斜,通过一个滑槽直接供给到以辊表面圆周速度 15m / s 转动的纯铜制冷却辊(直径 250mm)上,使熔融合金淬火。在向辊子供给熔体时,熔体在滑槽上分流成两条,此时调节熔体的供给速度和坩埚的倾角,使每条熔体达到 1.3kg / min。

对制得的淬火合金,用测微计对 100 个铸片进行厚度测定,结果,淬火合金的平均厚度是 85 μ m,标准偏差 σ 是 11 μ m。将制得的淬火合金粉碎到 850 μ m 以下后,使用具有长度大约 500mm 的均热带的环带输送式炉,在氩气流下,以 100mm / min 的带输送速度将粉末以 20g / min 的供给速度送入保持在 720℃的炉内,进行热处理,得到磁粉。

将制得的磁粉用粉末 X 射线衍射法分析其结晶结构,结果确认本磁粉是由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_{23}B_6 构成的含钛纳米复合磁粉。

然后参照图 7,如上所述,用针盘磨将制得的磁粉粉碎,得到具有如表 11 所示的粒度分布。此粒度分布是使用 JIS SZ8801 的标准筛将 50g 粉末进行分级,由各种粒度的粉末的质量而求出的。

表 11

颗粒度 (μm)	wt%
<38	9.48
38~53	10.90
53~75	20.51
75~106	41.14
106~125	15.10
125~150	2.84
>150	0.03

对制得的 100 个磁粉颗粒用扫描电子显微镜测量其宽长比, 结果全都是宽长比在 0.3 以上、1.0 以下的颗粒。使用振动试样型磁力计 (VSM)测定的粉末的 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 是 $102\text{kJ} / \text{m}^3$ 。

<制造混合物>

使用 94wt%的上述含钛纳米复合磁粉(真实密度 $7.5\text{g} / \text{cm}^3$)、0.75wt%的钛酸酯类偶联剂(调味料精细化工(味の素ファインテクノ)公司制造的 KR-TTS) 作为偶联剂、0.5wt%的硬脂酰胺作为润滑剂、和 4.75wt%的尼龙 12 树脂粉末(真实密度 $1.1\text{g} / \text{cm}^3$)作为热塑性树脂制造实施例 5 的混合物。具体说, 一边加热搅拌含钛纳米复合磁粉一边将偶联剂喷雾进行偶联剂处理, 然后和润滑剂以及热塑性树脂混合, 使用连续挤出机在 170°C 的温度下制造混合物。

使用通过分级形成如表 11 所示粒度分布的市售 MQP13-9 粉末(真实密度 $7.5\text{g} / \text{cm}^3$, $(\text{BH})_{\text{max}}$ 是 $104\text{kJ} / \text{m}^3$ (和上述含钛纳米复合磁粉相同))代替上述含钛纳米复合磁粉, 采用和实施例 5 同样的方法制造混合物, 作为比较例 4。

使用实施例 5 和比较例 4 的混合物在 250°C 的注射温度下进行注射成型, 制造直径 15mm, 高度 5mm 的粘结磁体。

对制得的粘结磁体施加 $3.2\text{MA} / \text{m}$ 以上的脉冲磁场, 进行磁化, 然后, 使用 BH 示踪仪测定磁特性, 结果表明, 由实施例 5 的混合物制得的磁体, 其 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 是 $50.5\text{kJ} / \text{m}^3$, 可以说磁特性很优异。而由比较例 4 的混合物制得的磁体, 其 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 是 $48.8\text{kJ} / \text{m}^3$ 。

由以上的结果可知, 磁体粉末的磁特性没有变化的实施例 5 与比较例 4 的混合物尽管使用具有同样磁特性的粉末, 最终制得的粘结磁

体的特性还是有差别。可知，即使使用 $100\text{kJ} / \text{m}^3$ 的 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 比较低的磁粉，只要在混合物中含有偶联剂或润滑剂，还是能够很容易地制造出具有超过 $50\text{kJ} / \text{m}^3$ 的优异磁特性的注射成型粘结磁体。

由实施例 5 的混合物所制得的粘结磁体，比使用具有同等粉末磁特性的磁粉制造的比较例 4 的混合物制得的粘结磁体具有更优异的磁特性，可以认为，用于实施例 5 的含钛纳米复合磁粉，它所具有的组成和组织，在混炼或注射成型时，比用于比较例 4 的磁粉实质上更不容易发生磁粉的氧化，因此，用于比较例 4 的 MQ 粉末，在混炼时磁粉另产生破碎的新生面，所以更容易被氧化，反之，用于实施例 5 的含钛纳米复合磁粉，在混炼时具有优异的流动性，所以，不容易破碎，而且构成磁粉的各个颗粒完全被树脂所覆盖，结果就抑制了氧化的进行。

产业上利用的可能性

按照本发明，提供一种稀土类粘结磁体用混合物，能够抑制由于粘结磁体成型时的加热而造成的磁特性劣化，同时，还改善了流动性等，从而可得到具有优异的磁特性和耐腐蚀性的稀土类粘结磁体。

由于本发明的混合物的流动性优异，特别适于用作注射成型用混合物。

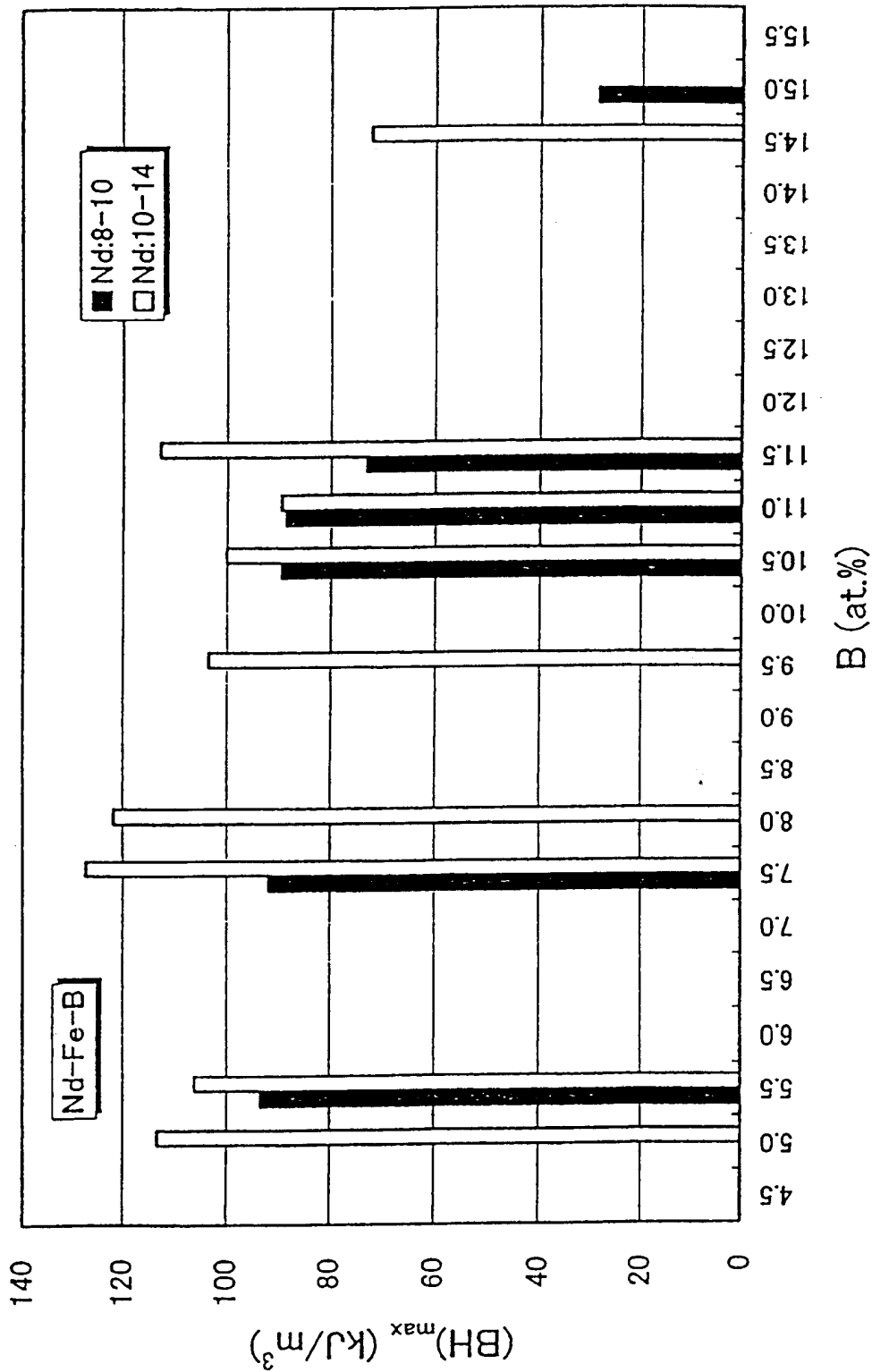


图 1

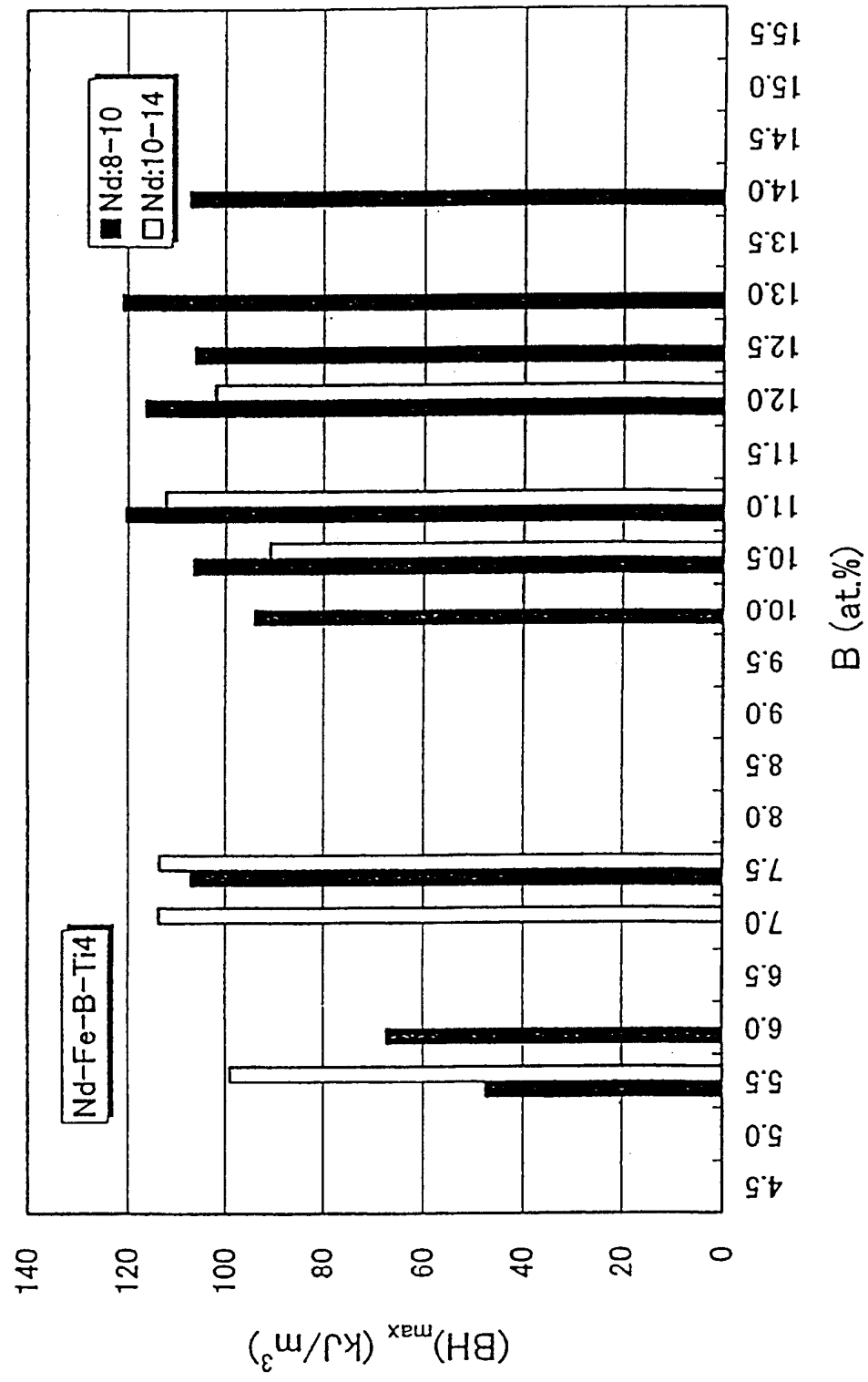


图 2

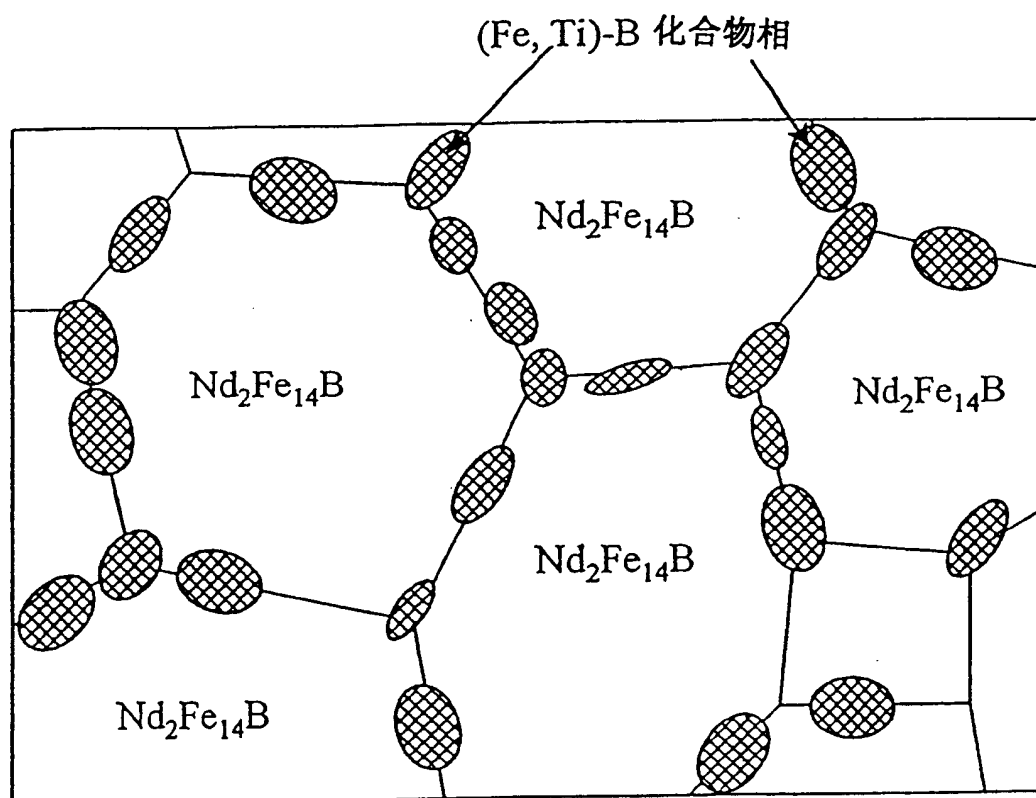


图 3

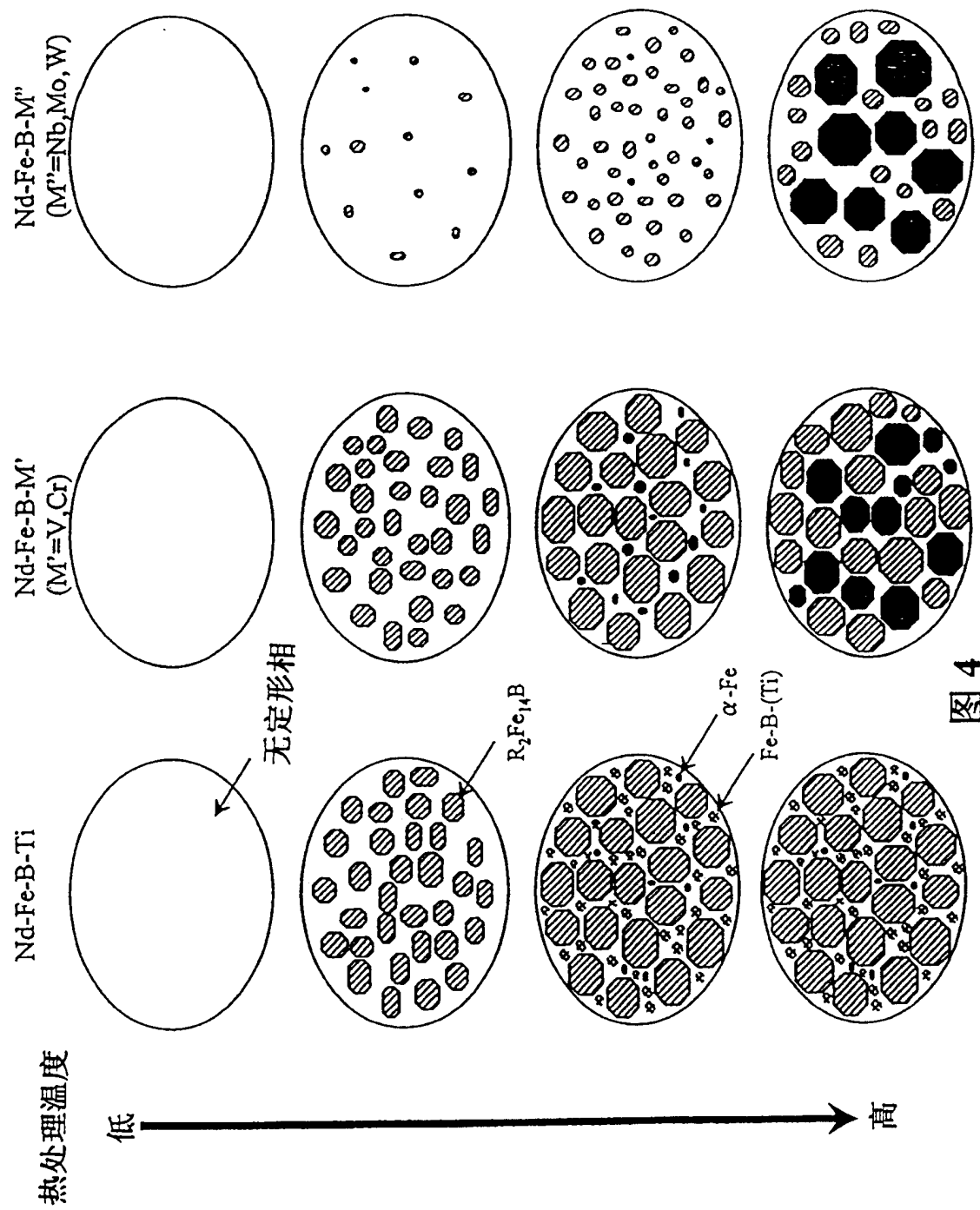


图 4

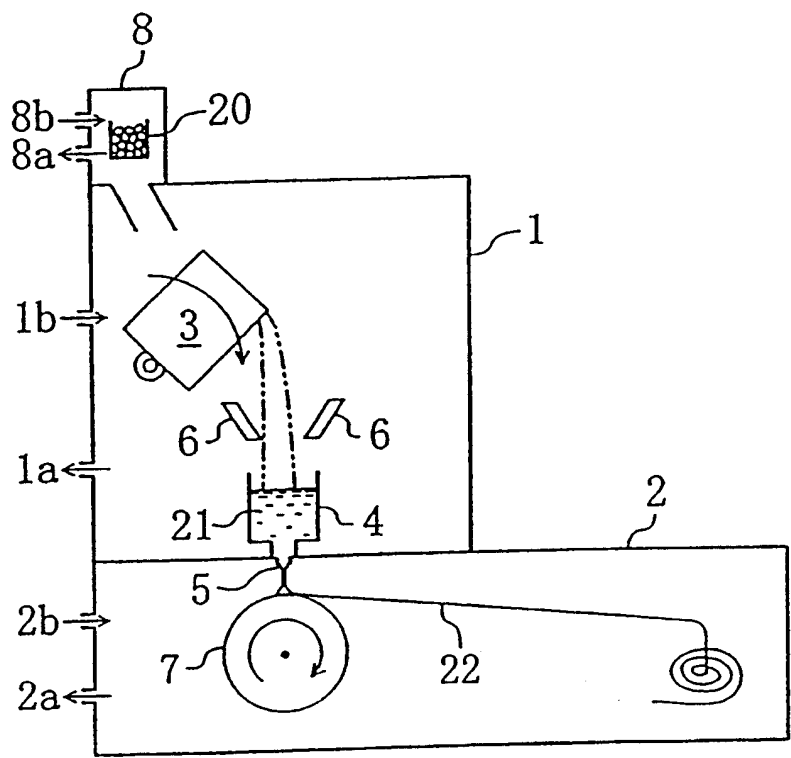


图 5a

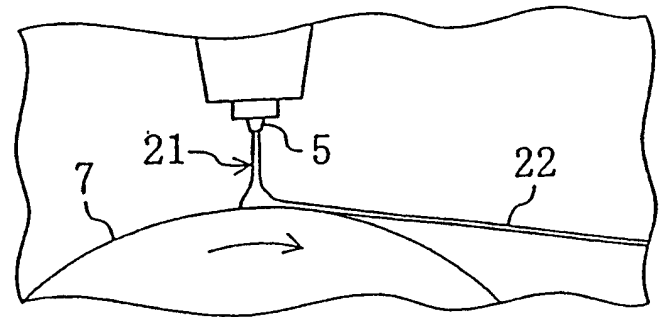


图 5b

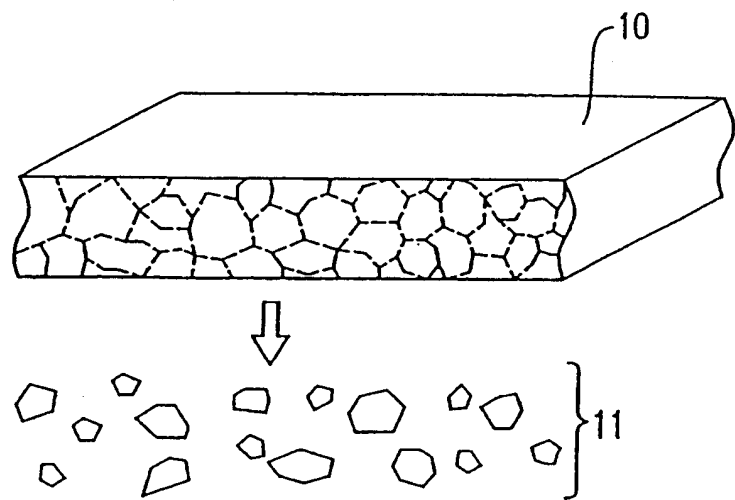


图 6a

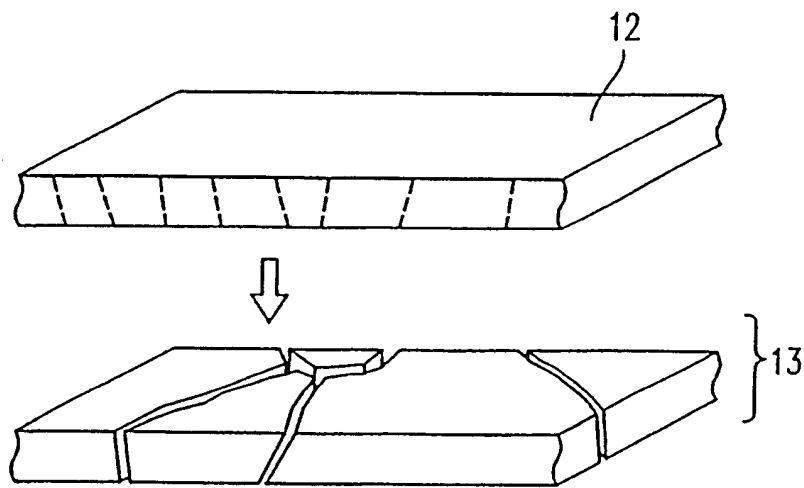


图 6b

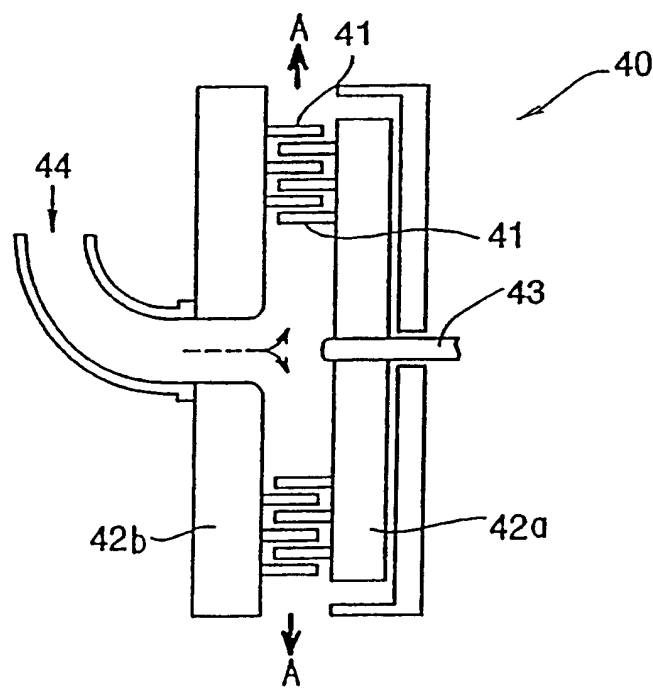


图 7 a

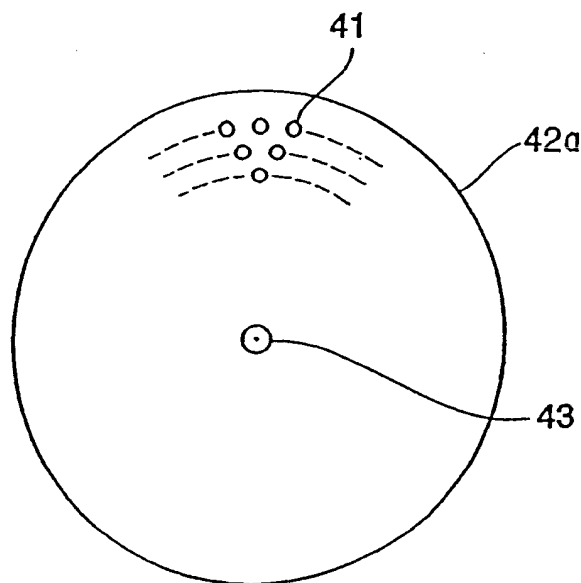


图 7 b

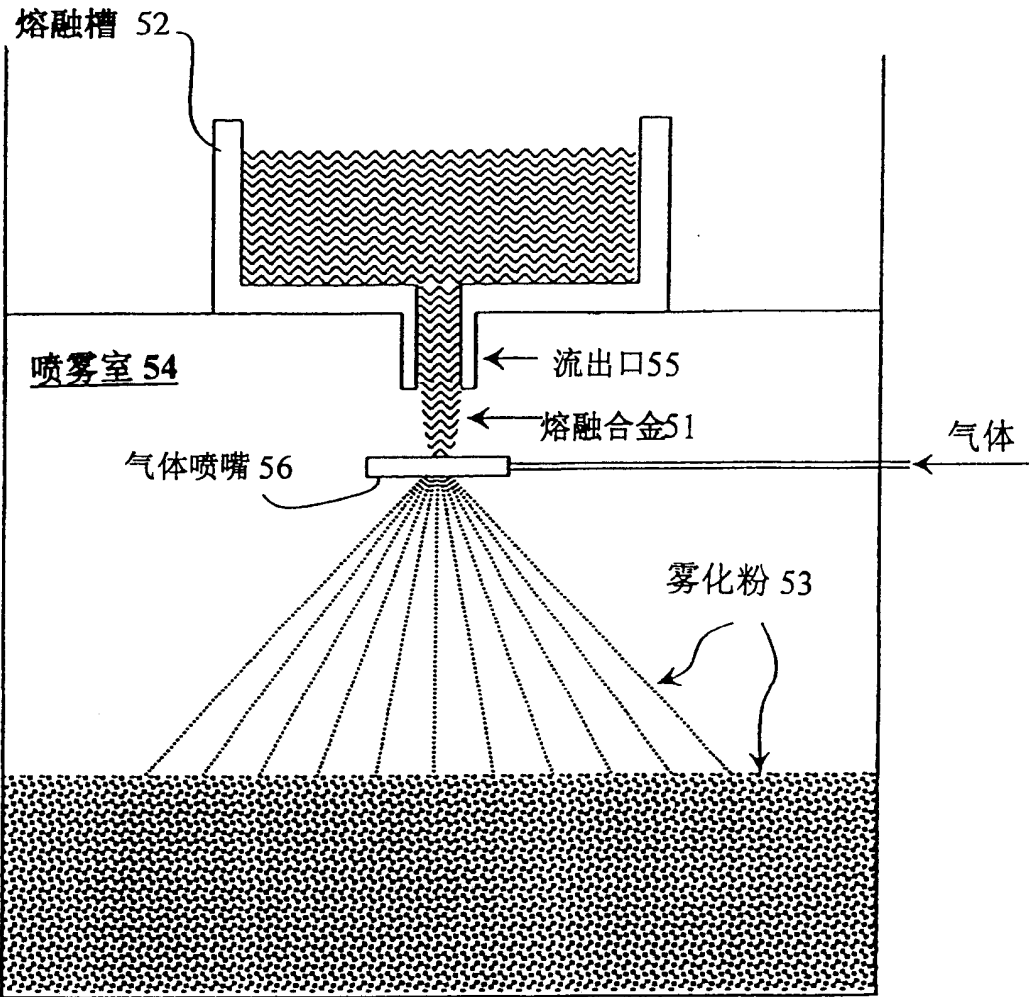


图 8a

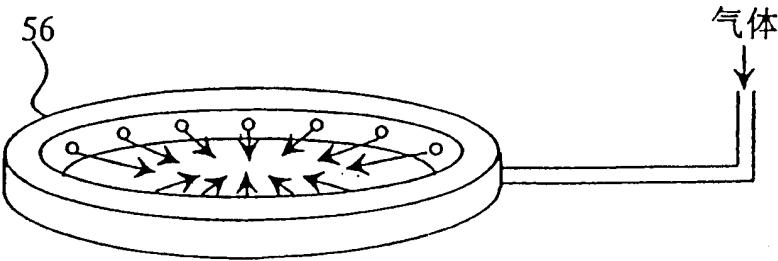


图 8b

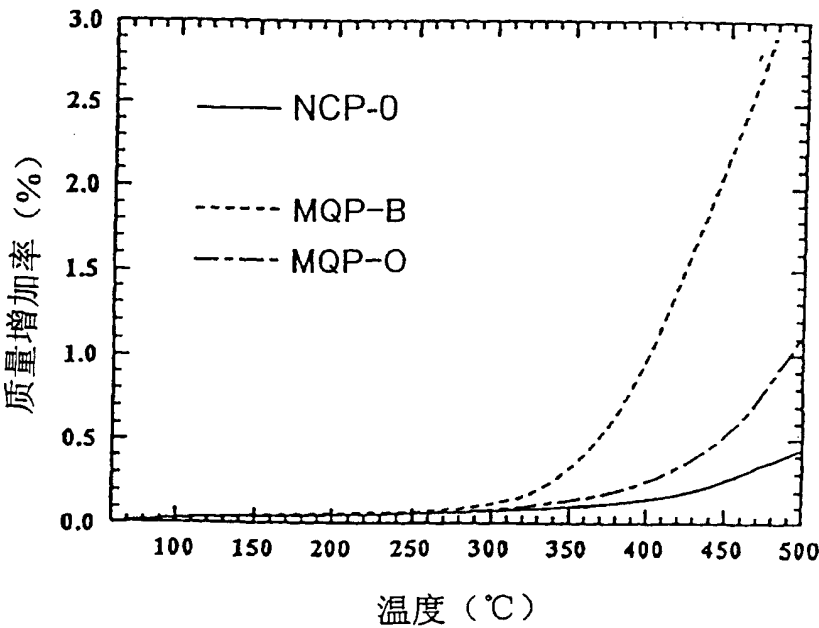


图 9

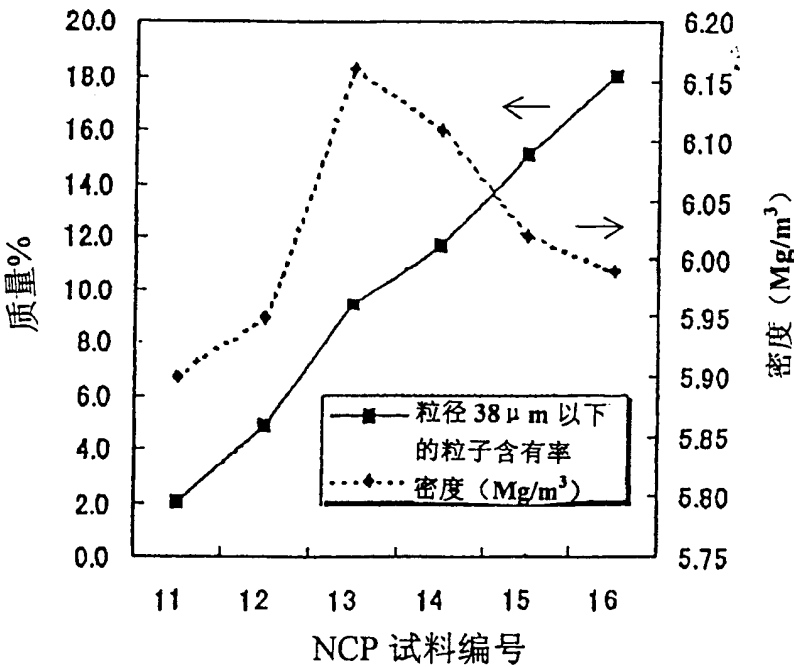


图 10

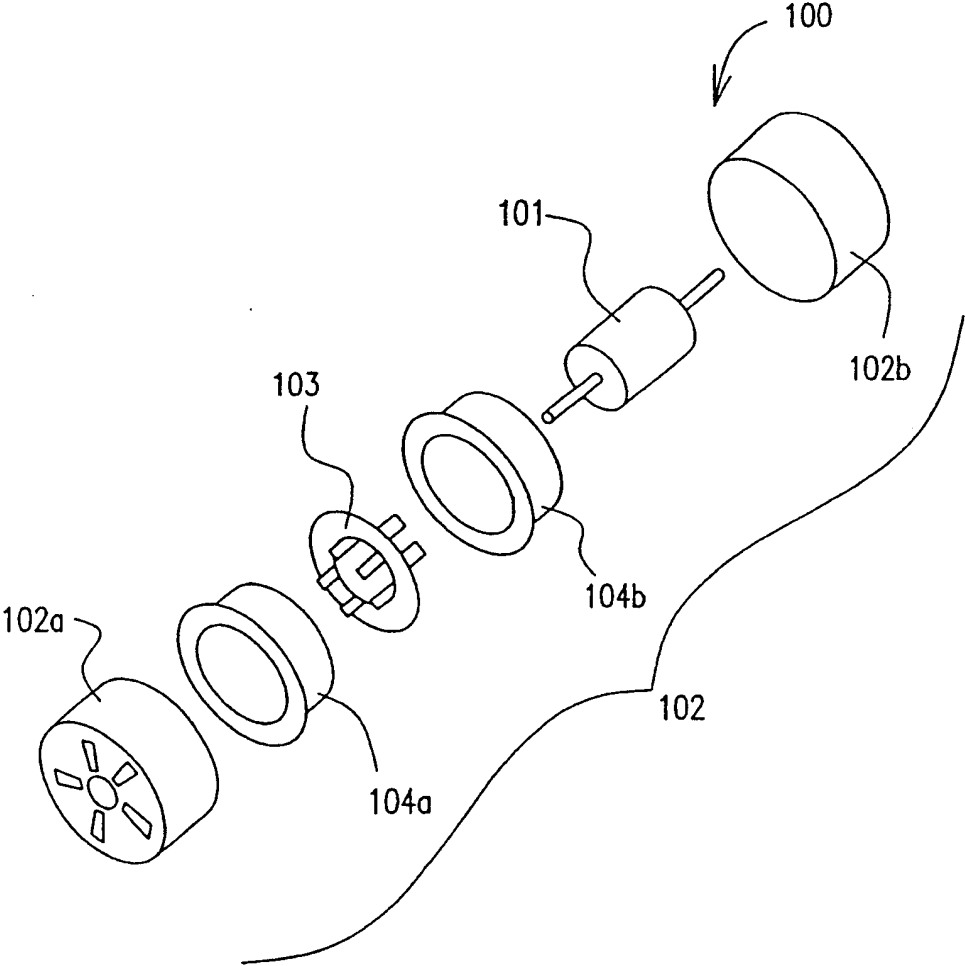


图 11

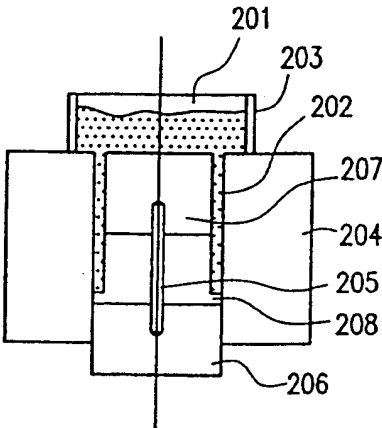


图 12a

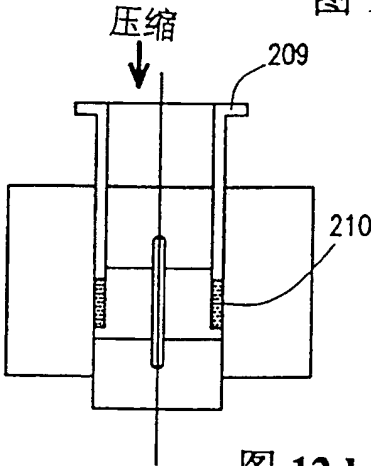


图 12b

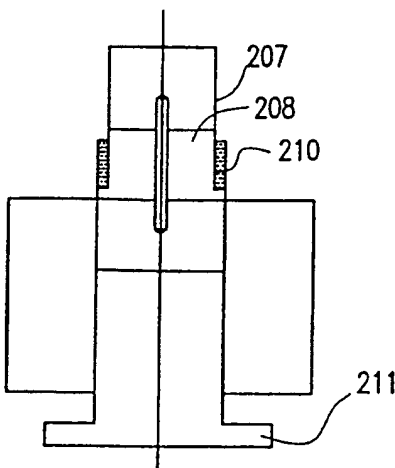


图 12c

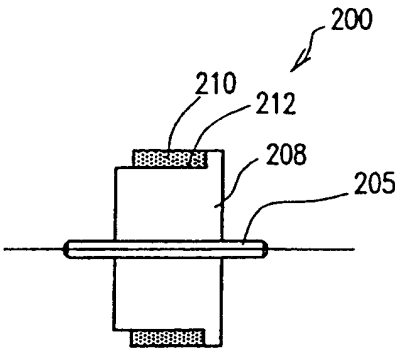


图 12d

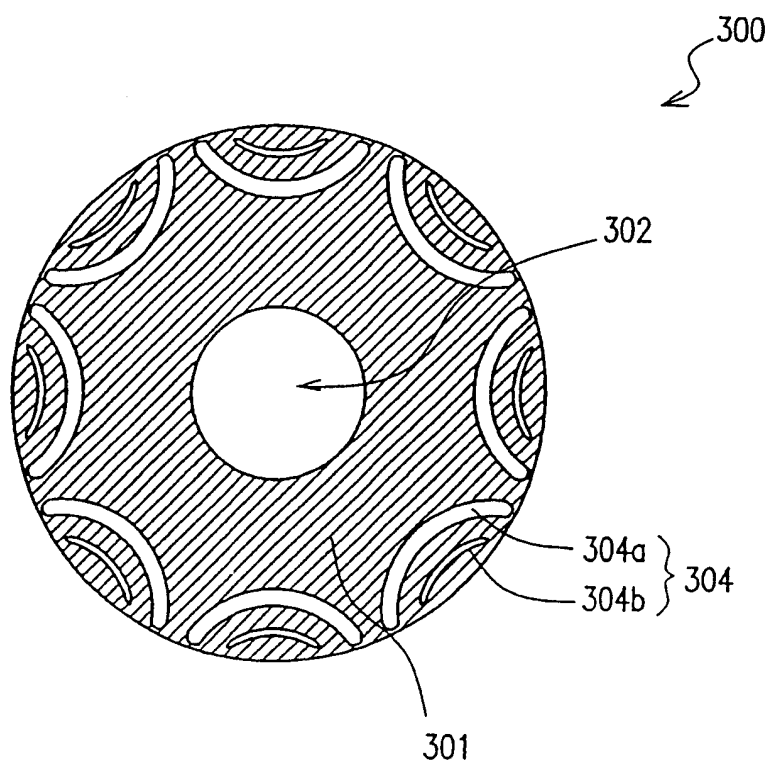


图 13

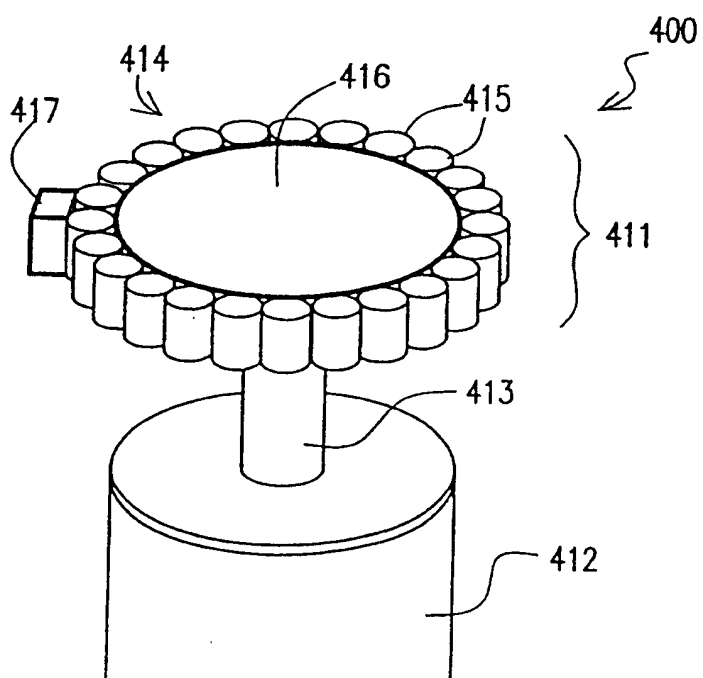


图 14a

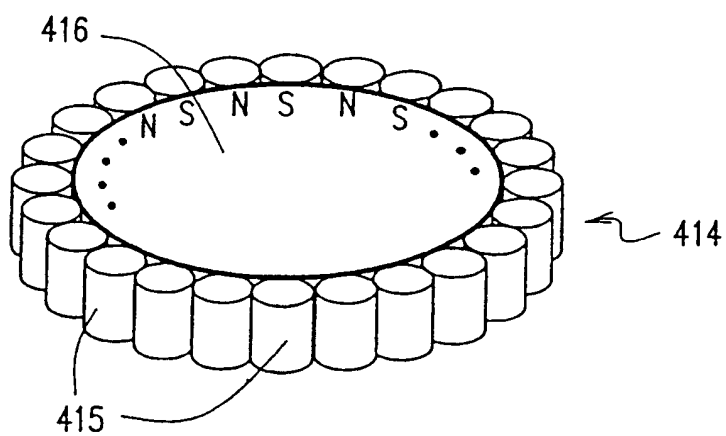


图 14b

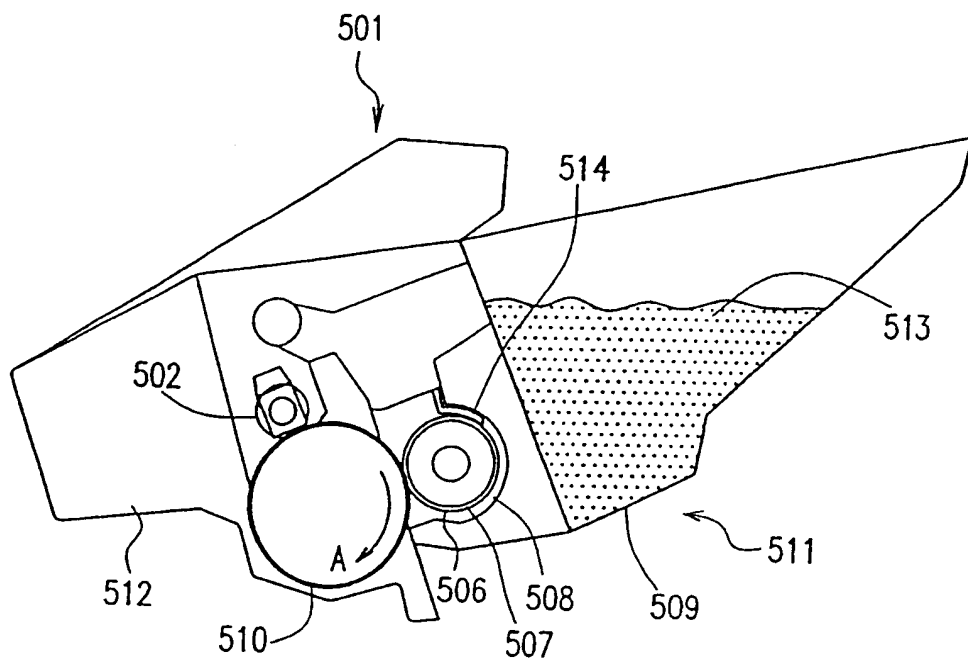


图 15a

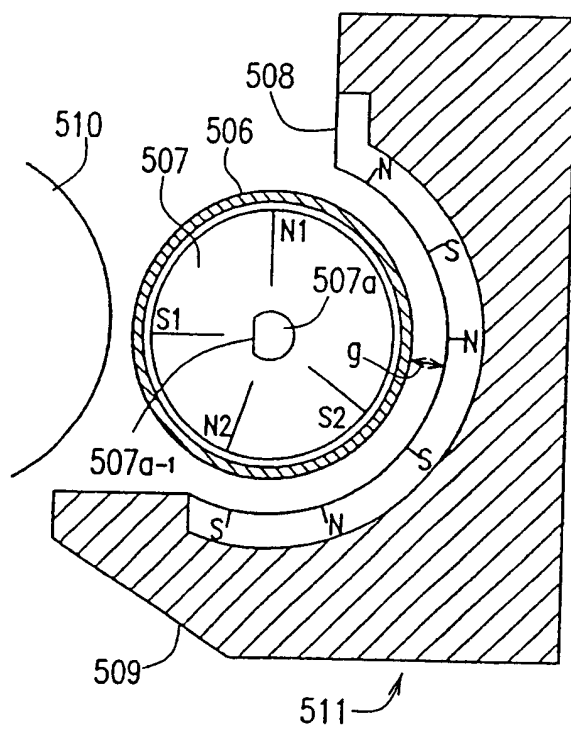


图 15b

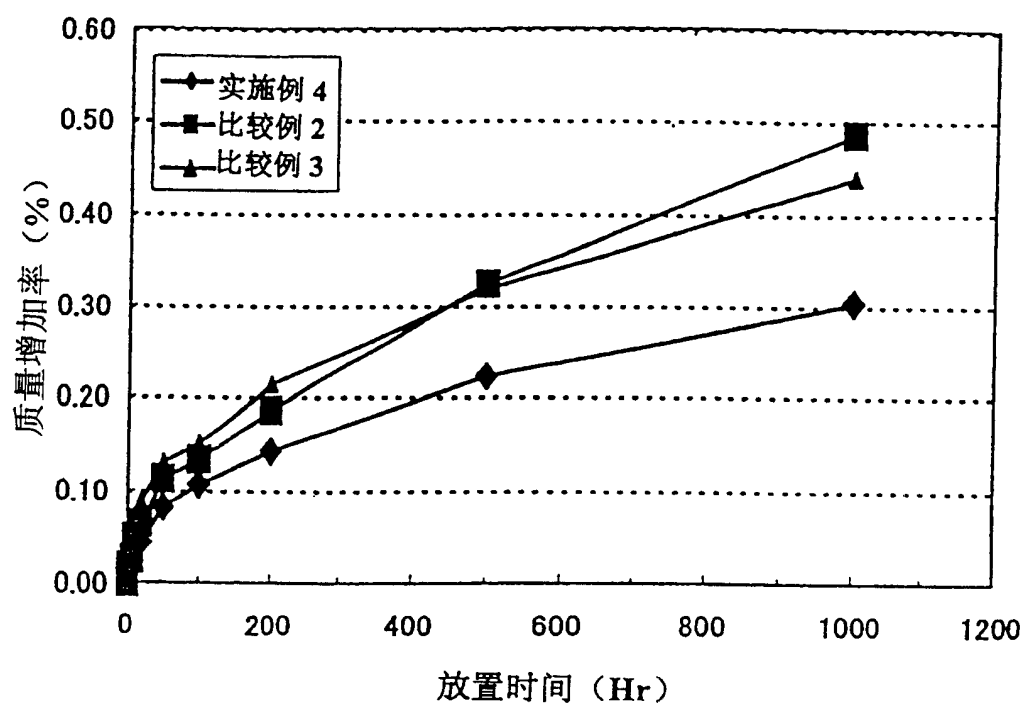


图 16a

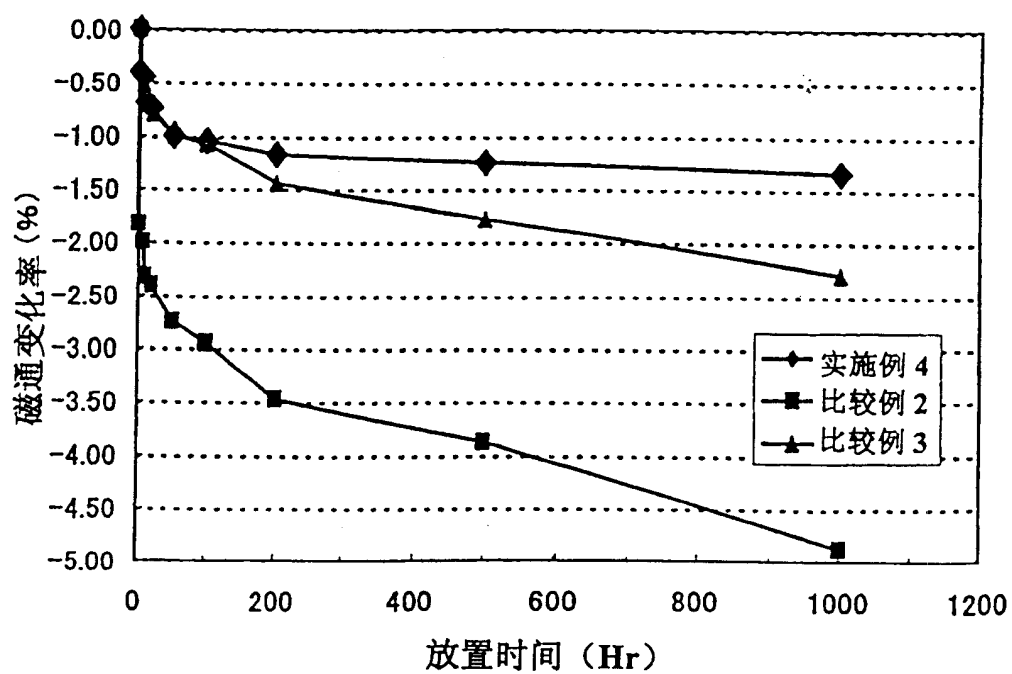


图 16 b